

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 50513/2023 (51) Int. Cl.: **C23G 1/26** (2006.01)
(22) Anmeldetag: 28.06.2023 **C23G 1/08** (2006.01)
(43) Veröffentlicht am: 15.09.2024 **C23F 14/02** (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
DE 102015114481 A1
EP 3851558 A1
CN 1696351 A
US 2015368592 A1
DE 102007015085 A1
CN 103422105 A

(71) Patentanmelder:
HENKEL BET Holding GmbH
3830 Waidhofen an der Thaya (AT)

(74) Vertreter:
Kliment & Henhapel Patentanwälte OG
1010 Wien (AT)

(54) **REINIGUNGSLÖSUNG SOWIE VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG**

(57) Die Erfindung betrifft eine wässrige Reinigungslösung zum Entfernen von Rouging-Belägen, enthaltend:

- zumindest ein Oxidationsmittel, wobei das zumindest eine Oxidationsmittel ein Salz der Peroxodischwefelsäure ist;
- zumindest einen Komplexbildner, der geeignet ist, Eisen(II)-Ionen und/oder Eisen(III)-Ionen zu komplexieren;
- zumindest einen Katalysator, wobei der zumindest eine Katalysator ein Salz der Flusssäure ist.

Außerdem werden im Rahmen der Erfindung Verwendungen der erfindungsgemäßen Reinigungslösung sowie Verfahren zur Herstellung einer solchen Reinigungslösung angegeben.

Z U S A M M E N F A S S U N G

Die Erfindung betrifft eine wässrige Reinigungslösung zum Entfernen von Rouging-Belägen, enthaltend:

- 5 - zumindest ein Oxidationsmittel, wobei das zumindest eine Oxidationsmittel ein Salz der Peroxodischwefelsäure ist;
- zumindest einen Komplexbildner, der geeignet ist, Eisen(II)-Ionen und/oder Eisen(III)-Ionen zu komplexieren;
- zumindest einen Katalysator, wobei der zumindest eine Katalysator
10 ein Salz der Flusssäure ist.

Außerdem werden im Rahmen der Erfindung Verwendungen der erfindungsgemäßen Reinigungslösung sowie Verfahren zur Herstellung einer solchen Reinigungslösung angegeben.

15

REINIGUNGSLÖSUNG SOWIE VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

GEBIET DER ERFINDUNG

5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine wässrige Reinigungslösung zum Entfernen von Rouging-Belägen, die sich auf medienberührten Oberflächen von korrosionsbeständigen, nichtrostenden Stählen bilden können. Außerdem werden im Rahmen der Erfindung Verwendungen der erfindungsgemäßen Reinigungslösung sowie Verfahren zur Herstellung
10 einer solchen Reinigungslösung angegeben.

STAND DER TECHNIK

Korrosionsbeständige, nichtrostende Stähle, die beispielsweise mit einem hohen Anteil von zumindest 11,5% Chrom legiert sind, können im Einsatz nach Kontakt mit bestimmten Medien, insbesondere mit heißen
15 Reinwässern und/oder mit Reindampf, nach einer gewissen Betriebszeit dennoch korrodieren. Die sich dabei bildenden Korrosionsprodukte werden als „Rouging“ bezeichnet.

Insbesondere bei Produktionsanlagen beispielsweise in der pharmazeutischen Industrie, der Bioprozessindustrie sowie der
20 Halbleiterindustrie, als auch bei Anlagen oder Produkten der Medizintechnik, die laufend wiederkehrend mittels Heißdampf und/oder mit Hilfe spezieller Chemikalien sterilisiert werden müssen, können sich je nach Anwendungsfall nach einer gewissen Betriebsdauer,
25 medienberührten Oberflächen an sich korrosionsbeständiger, nichtrostender Stähle Korrosionsprodukte in Form von Rouging-Belägen bilden, die regelmäßig entfernt werden müssen.

Insbesondere Reinstwasser in WFI (englisch: „Water for Injection“)-Qualität, das in den vorgenannten Pharma-, Bioprozess-, Halbleiter-
30 und/oder Medizintechnikanlagen eingesetzt wird, verhält sich gegenüber Edelstahloberflächen von Rohrleitungen und Behältern sehr aggressiv. Die damit einhergehenden Korrosionseffekte bzw. Rouging-Beläge, die sich an den Medienberührten Oberflächen solcher Anlagen oder Anlagenteile zeigen, werden noch weiter verstärkt, wenn

entgaste, erwärmte Reinstwasserqualitäten oder damit erzeugter Reinstdampf in solchen Anlagen befördert werden.

Je nach ihrer Beschaffenheit und Färbung können solche Rouging-Beläge gemäß der von der American Society of Mechanical Engineers (kurz: ASME) erstellten Richtlinie für Bioprocessing Equipment (BPE) in die folgenden Rouge-Klassen 1, 2 oder 3 unterteilt werden (siehe ASME BPE Guideline, Appendix D):

- Rouge-Klasse 1: Die partikelförmigen Rouging-Beläge bestehen aus diversen Eisenoxiden, vorwiegend Hämatit (Fe_2O_3) mit geringen Anteilen an Fe(II)-Oxiden oder -Hydroxiden, und sind leichter durch Abwischen entfernbar als andere Beläge. Solche Rouging-Beläge gemäß Rouge-Klasse 1 sind überwiegend orange, orange-rot oder braun gefärbt.
- Rouge-Klasse 2: Rouging-Beläge der Rouge-Klasse 2 bestehen hauptsächlich aus Eisen(III)-oxid, Hämatit (Fe_2O_3), sowie Chrom- und/oder Nickeloxiden und Kohlenstoff, kommen meist sowohl in partikulärer, als auch in oberflächengebundener Form vor, und sind nur teilweise abwischbar. Das Farbspektrum solcher Rouging-Beläge reicht von Orangerot über Blau und Lila bis hin zu Grau. Zur Entfernung von Rouging-Belägen gemäß Rouge-Klasse 2 ist der Einsatz von geeigneten Reinigungskemikalien erforderlich.
- Rouge-Klasse 3: Rouging-Beläge gemäß Rouge-Klasse 3 bestehen hauptsächlich aus Eisen(II,III)-oxid, Magnetit bzw. Fe_3O_4 , und kommen als oberflächengebundene Schichten vor, die nicht mehr abwischbar sind. Insbesondere bei Einsatz in Reindampfsystemen bis 180°C können sich sehr feste, geschlossene rote bis blau-schwarze Oxid-Schichten ausbilden. Derartige besonders stabile Rouging-Beläge gemäß Rouge-Klasse 3, die Eisen(II,III)-oxid enthalten, können meist nur durch herkömmliche Ätzverfahren entfernt werden, wobei die darunter liegende Stahloberfläche dabei beschädigt bzw. aufgeraut wird. Besonders nachteilig ist dies bei elektropolierten Oberflächen, da sich Rouging-Beläge auf mittels Ätzverfahren aufgerauten Oberflächen besonders rasch wieder ausbilden können.

Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, scheint sich beim Rouging offenbar die medienberührte korrosionsbeständige

Stahloberflächenschicht von einer Chromoxid-reichen Passivschicht in eine Eisenoxid-reiche Rougingsschicht umzuwandeln, wobei dieser Vorgang als „Rouge-Inversion“ bezeichnet wird. Die sich bildenden Rouging-Beläge sind also ein flächiger Korrosionseffekt, wobei die
5 zuvor intakte, Chrom-Oxid reiche Passivschicht einer korrosionsbeständigen Stahloberfläche aufgrund der Umgebungsbedingungen, wie beispielsweise durch Kontakt mit heißem Reinwasser lokal beginnend kollabiert und es damit zu einer verstärkten Eisenoxidbildung als Korrosionseffekt auf der
10 Stahloberfläche kommt.

Zudem können sich Rougingpartikel durch Strömungsvorgänge von ihrem ursprünglichen Entstehungsort ablösen und an andere Stellen innerhalb einer Produktionsanlage transportiert und dort erneut abgelagert werden.

15 Aus dem Stand der Technik sind bereits unterschiedliche Reinigungsmittel zum Entfernen von Rouging-Belägen bekannt. Beispielsweise ist aus der Druckschrift EP 3 269 844 A1 eine wässrige Reinigungslösung aus mehreren Komponenten zum Entfernen von sogenannten Blackingbelägen auf entsprechend medienberührten
20 Oberflächen nichtrostender Stähle bekannt. Unter dem gewählten Begriff „Blackingbeläge“ werden hartnäckig anhaftende Magnetitschichten verstanden, die dunkel gefärbt sind und damit Rouging-Belägen der Rouge-Klasse 3 entsprechen. Die vorgeschlagene Reinigungslösung besteht unter anderem aus einer organischen Säure
25 in Form einer gesättigten Dicarbonsäure oder Hydroxycarbonsäure, wobei vorzugsweise Oxalsäure eingesetzt wird, weiters einem Oxidationsmittel, das vorzugsweise Wasserstoffperoxid ist, sowie einem anorganischen Fluorid, insbesondere Ammoniumbifluorid.

Nachteilig an der aus EP 3 269 844 A1 bekanntgewordenen
30 Reinigungslösung ist jedoch, dass die sich beim Reinigungsvorgang insbesondere beim Einsatz von Oxalsäure bildenden Kalzium- und Magnesium-Salze schwer löslich sind. Bei der Reinigung von Dampfsystemen mit dieser Reinigungslösung ist daher ein vorgeschalteter, zusätzlicher Entkalkungsschritt der zu reinigenden
35 Produktionsanlage mit Salpetersäure erforderlich, was allerdings aufwändig ist. Weiters ist bei der aus EP 3 269 844 A1 bekanntgewordenen Reinigungslösung von Nachteil, dass durch die

Verwendung von Dicarbonsäure oder Hydroxycarbonsäure, insbesondere von Oxalsäure, in Kombination mit einem anorganischen Fluorid, insbesondere Ammoniumbifluorid, das bei den herrschenden niedrigen pH-Werten von weniger als 2 ($\text{pH} < 2$) zerfällt, eine Beizlösung
5 bereitgestellt wird, die in unerwünschter Weise damit behandelte Edelstahloberflächen ätzt. Die Neubildung von Rouging-Belägen auf mittels Ätzverfahren aufgerauten Stahloberflächen wird somit beschleunigt. Außerdem ist diese Reinigungslösung nur für den einmaligen Einsatz geeignet und kann nach Entfernung der
10 Korrosionsschicht nicht wiederverwendet werden. Die Entsorgung der verunreinigten Beizlösung ist jedoch teuer und aus Umweltschutzgründen problematisch.

Die Druckschrift WO 2008/119533 A1 betrifft ein Verfahren zum Entfernen von Korrosionsschichten, das als Derouginglösung verwendet
15 werden kann. Der Korrosionsentferner enthält sowohl einen biologischen Komplexbildner, als auch ein Puffersystem mit einer organischen Säure, die so zusammengemischt werden, dass der pH-Wert des Korrosionsentferners zwischen etwa 3 und 6 liegt.

Nachteilig ist dabei unter anderem, dass dieser Korrosionsentferner nach Entfernung der Korrosionsschicht einen antikorrosiven
20 Schutzfilm auf der behandelten Metalloberfläche ausbildet, weshalb das aus WO 2008/119533 A1 bekannt gewordene Verfahren für Reinigungsaufgaben insbesondere in der Pharma-, Bioprozess- oder Halbleiterindustrie nicht geeignet ist.

Die Druckschrift DE 10 2015 114 481 A1 betrifft eine wässrig-neutrale Derouginglösung, die Natriumsulfit oder Kaliumsulfit als Reduktionsmittel sowie eine multieffiziente Säure enthält, die einen
25 Auflösungseffekt sowie einen komplexbildenden Effekt gegenüber Metall(II)-Ionen verursacht. Die Derouginglösung kann als
30 zusätzliches Reduktionsmittel Natriumthioglycolat und/oder Ascorbinsäure enthalten.

Der Einsatz von gesundheitsschädlichem, giftigem und sensibilisierend wirkendem (H317) Natriumthioglycolat als
35 Bestandteil einer solchen Derouginglösung ist nicht nur aus Umweltschutzgründen nachteilig, sondern entspricht auch nicht mehr den aktuellen Sicherheitsanforderungen für den Einsatz gattungsgemäßer Reinigungslösungen zum Entfernen von Rougingbelägen.

Für den Fall, dass als zusätzliches Reduktionsmittel Ascorbinsäure der Derouinglösung beigemischt wird, so werden die reduktiven Eigenschaften der Ascorbinsäure hier von den reduktiven Reaktionsbedingungen der anderen Komponenten überlagert. Zum
5 Entfernen von hartnäckig anhaftenden Rougingbelägen gemäß Rouge-Klasse 3 ist die aus DE 10 2015 114 481 A1 bekannt gewordene Derouinglösung jedenfalls nicht geeignet.

Außerdem ist aus der Druckschrift US 2010/0078040 A1 ein Verfahren zur Nutzung einer wässrigen Reinigungslösung zum Entfernen von
10 Rougingbelägen auf nichtrostenden Stählen bekannt geworden, wobei als Komplexbildner beispielsweise Methylglycin oder Ethanolglycin verwendet werden können. Die Herstellung und Handhabung dieser Reinigungslösung ist jedoch kompliziert: Die Zugabe des Komplexbildners erfolgt erst später, nachdem zuvor ein anorganisches
15 Reduktionsmittel, welches vorzugsweise Dithionit oder Disulfit enthält, der wässrigen Lösung beigemischt wurde. Um die Reinigungswirkung zu erhöhen, sollte die wässrige Reinigungslösung auf die zu entfernende Korrosionsschicht in einer Sauerstoff-freien Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoffüberlagerung,
20 aufgesprüht werden. Außer der komplizierten Handhabung ist weiters von Nachteil, dass diese Reinigungslösung reduktiv wirkt und zum Entfernen von festhaftenden Rougingbelägen gemäß Rouge-Klasse 3 nicht geeignet ist.

Zusammenfassend weisen die bisher aus dem Stand der Technik bekannt
25 gewordenen, herkömmlichen Reinigungslösungen zum Entfernen von Rougingbelägen zumindest die folgenden Nachteile auf: Teilweise werden zur Herstellung solcher herkömmlicher Reinigungslösungen Reduktionsmittel verwendet, die instabil sind, weshalb deren Lagerhaltung aufwendig und teuer ist. Insbesondere unter sauren
30 Bedingungen können die aus dem Stand der Technik bekannt gewordenen Reinigungslösungen ätzend wirken bzw. eine unerwünschte Beizwirkung entfalten, wobei die zu reinigenden Stahloberflächen aufgrund von ablaufenden, unerwünschten Ätzprozessen chemisch angegriffen werden und sich nach der Reinigung umso rascher wieder neue Rougingbeläge
35 auf den medienberührten Stahloberflächen ausbilden. Überdies weisen die aus dem Stand der Technik bekannt gewordenen Reinigungslösungen

bzw. Reinigungsverfahren Nachteile hinsichtlich der Arbeitssicherheit für die damit hantierenden Personen auf.

AUFGABE DER ERFINDUNG

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, die vorgenannten Nachteile des
 5 Stands der Technik zu überwinden und eine wässrige Reinigungslösung
 zum Derouging, also zum Entfernen von Rouging-Belägen der Rouge-
 Klasse 3 auf korrosionsbeständigen, nichtrostenden Stählen
 anzugeben, die zuverlässig und selektiv gebildete Rouging-Beläge
 löst, ohne die darunterliegenden Stahloberflächen zu ätzen bzw.
 10 diese durch Säureangriff aufzurauen. Außerdem soll eine wässrige
 Reinigungslösung zum Derouging angegeben werden, die im Vergleich zu
 herkömmlichen Reinigungslösungen sowohl einfacher herzustellen, zu
 lagern, als auch zu verwenden ist. Weiters ist es Aufgabe der
 Erfindung, Verwendungen der erfindungsgemäßen Reinigungslösung sowie
 15 Verfahren zur Herstellung einer solchen Reinigungslösung angeben.

DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

Zur Lösung der vorgenannten erfindungsgemäßen Aufgabe wird eine
 wässrige Reinigungslösung zum Entfernen von Rouging-Belägen
 angegeben, wobei die Reinigungslösung folgendes enthält:

- 20 - zumindest ein Oxidationsmittel, wobei das zumindest eine
 Oxidationsmittel ein Salz der Peroxodischwefelsäure ist;
- zumindest einen Komplexbildner, der geeignet ist, Eisen(II)-Ionen
 und/oder Eisen(III)-Ionen zu komplexieren;
- zumindest einen Katalysator, wobei der zumindest eine Katalysator
 25 ein Salz der Flusssäure ist.

Neben den vorgenannten Inhaltsstoffen enthält die wässrige
 Reinigungslösung zumindest einen Anteil an Wasser. Je nach
 Anwendungsfall kann die erfindungsgemäße Reinigungslösung als
 gebrauchsfertiges Einkomponentensystem mit einem vergleichsweise
 30 größeren Anteil an Wasser bereitgestellt werden, wobei die
 vorgenannten Bestandteile bereits in einer verdünnten wässrigen
 Reinigungslösung vorliegen. Eine gebrauchsfertige Reinigungslösung
 bietet den Vorteil der einfachen und sicheren Handhabung und ist

ohne weitere Dosierungs- oder Mischungsschritte sofort einsatzbereit für die Reinigung von Rouging-Belägen.

Alternativ dazu kann die erfindungsgemäße Reinigungslösung auch in Form eines Konzentrats mit einem vergleichsweise geringeren Anteil an Wasser bereitgestellt werden, welches vor Gebrauch noch durch dosierte Zugabe von Wasser entsprechend verdünnt wird. In diesem Fall bildet die erfindungsgemäße Reinigungslösung in einer Formulierung als Konzentratlösung eine erste Komponente eines Mehrkomponentensystems, die mit Wasser als zweiter Komponente in geeigneter Weise verdünnt werden muss, um eine gebrauchsfertige Reinigungslösung zum Entfernen von Rouging-Belägen zu erhalten. Das Bereitstellen einer erfindungsgemäßen Reinigungslösung als Konzentratlösung bietet den Vorteil, dass zur Reinigung insbesondere von großen Produktionsanlagen ein vergleichsweise geringeres Volumen an konzentriertem Reinigungsmittel vor Ort bereitgestellt werden muss als dies bei einer bereits gebrauchsfertig verdünnten Reinigungslösung mit einem höheren Wasseranteil der Fall ist.

Je nach Zusammensetzung einer solchen Konzentratlösung sowie abhängig von den jeweiligen Lagerbedingungen, insbesondere abhängig von der jeweiligen Lagertemperatur, kann die Konzentratlösung gegebenenfalls eine vergleichsweise hohe Viskosität aufweisen, als Suspension mit pastöser Konsistenz vorliegen, oder als gesättigte Lösung mit einem festen Bodenkörper beispielsweise in Form von kristallinen Niederschlägen bereitgestellt werden. Sobald eine solche Konzentratlösung mit der entsprechenden Menge an zusätzlichem Wasser verdünnt wird, lösen sich allfällige Inhomogenitäten wie ein Bodenkörper bzw. Niederschlag gegebenenfalls unter Rühren der verdünnten Reinigungslösung wieder auf und es steht eine gebrauchsfertige Reinigungslösung mit homogener Zusammensetzung zur Verfügung.

Aufgrund der vereinfachten Lagerhaltung und Logistik kann der Einsatz der erfindungsgemäßen Reinigungslösung als Reinigungsmittelkonzentrat, das erst vor Ort durch entsprechende Zugabe von Wasser gebrauchsfertig verdünnt wird, Kostenvorteile bieten und eine besonders wirtschaftliche und effiziente Anlagenreinigung ermöglichen.

In seiner Grundformulierung kann die erfindungsgemäße wässrige Reinigungslösung bestehen aus:

- einem Anteil an Wasser;
- zumindest ein Oxidationsmittel, wobei das zumindest eine Oxidationsmittel ein Salz der Peroxodischwefelsäure ist;
- zumindest einen Komplexbildner, der geeignet ist, Eisen(II)-Ionen und/oder Eisen(III)-Ionen zu komplexieren;
- zumindest einen Katalysator, wobei der zumindest eine Katalysator ein Salz der Flusssäure ist.

In bevorzugten weiteren Ausführungen der Erfindung, die in den abhängigen Ansprüchen sowie in der folgenden Beschreibung dargelegt sind, kann die wässrige Reinigungslösung darüber hinaus noch weitere Bestandteile bzw. Inhaltsstoffe enthalten.

Erfindungsgemäß ist das zumindest eine Oxidationsmittel ein Salz der Peroxodischwefelsäure. Die Peroxodischwefelsäure $H_2S_2O_8$ wirkt stark oxidierend. Ihre Salze, die Peroxodisulfate, sind meist außerordentlich leicht in Wasser löslich und werden als starke Oxidationsmittel eingesetzt.

Beispielsweise seien hier Kaliumperoxodisulfat (Kaliumpersulfat, $K_2S_2O_8$), Natriumperoxodisulfat (Natriumpersulfat, $Na_2S_2O_8$) und Ammoniumperoxodisulfat (Ammoniumpersulfat, $(NH_4)_2 S_2O_8$) als Salze der Peroxodischwefelsäure genannt, die im Rahmen der Erfindung als Oxidationsmittel in der Reinigungslösung eingesetzt werden können.

Das beispielhaft genannte Alkalimetallsalz Natriumpersulfat weist in vorteilhafter Weise eine sehr hohe Löslichkeit von rund 550 g/l (bei 20°C) in Wasser auf. Außerdem bietet Natriumpersulfat den Vorteil einer hohen Temperaturstabilität und guten Lagerfähigkeit, da die Schmelztemperatur von Natriumpersulfat bei rund 180°C liegt und eine thermische Zersetzung dieser Salzverbindung erst ab dieser Temperatur erfolgt. Einhergehend mit der hohen Temperaturstabilität wird im Falle des Einsatzes von Natriumpersulfat als Oxidationsmittel eine kontrollierte Freisetzung des Oxidationsmittels in der wässrigen Reinigungslösung ermöglicht.

Im Vergleich dazu beginnt das beispielhaft genannte Ammoniumsalz Ammoniumpersulfat bereits bei Temperaturen von rund 120°C, sich

thermisch zu zersetzen und ist daher weniger lagerfähig. Allerdings bietet Ammoniumpersulfat ebenfalls den Vorteil einer sehr hohen Löslichkeit von rund 620 g/l (bei 20°C) in Wasser.

5 Aufgrund der jeweils hohen Löslichkeiten in Wasser bieten sich sowohl Natriumpersulfat, als auch Ammoniumpersulfat an, als Oxidationsmittel insbesondere zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Reinigungslösung als Konzentratlösung mit einem niedrigen Wasseranteil eingesetzt zu werden.

10 Im Vergleich dazu weist Kaliumpersulfat eine geringere Löslichkeit von rund 50 g/l (bei 20°C) in Wasser auf. Der Einsatz von Kaliumpersulfat als Oxidationsmittel bietet sich daher insbesondere zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Reinigungslösung in einer gebrauchsfertigen, verdünnten Formulierung mit einem höheren Wasseranteil an.

15 Erfindungsgemäß enthält die Reinigungslösung zumindest einen Komplexbildner, der geeignet ist, Eisen(II)-Ionen und/oder Eisen(III)-Ionen zu komplexieren.

20 Je nach individueller Reinigungsaufgabe können unterschiedliche Komplexbildner zum Komplexieren der Eisen(II)-Ionen und/oder Eisen(III)-Ionen eingesetzt werden.

Als Komplexbildner können beispielsweise Ascorbinsäure oder Aminosäuren dienen. In vorteilhafter Weise sind diese Komplexbildner jeweils natürlich vorkommende Substanzen, die biologisch gut abbaubar sind.

25 Alternativ dazu können als Komplexbildner beispielsweise Salze der Methylglycindiessigsäure (kurz: MGDA; $C_7H_8NNa_3O_6$), insbesondere das Trinatriumsalz der Methylglycindiessigsäure, welches stabile Chelatkomplexe mit Kationen mit einer Ladungszahl von mindestens +2 bildet, eingesetzt werden.

30 Ebenso können Salze der Iminodibernsteinsäure, die Iminodisuccinate (kurz: IDS) genannt werden, als Komplexbildner eingesetzt werden. Beispielsweise sei hier Tetranatriumiminodisuccinat (auch: Iminodisuccinat-Tetranatriumsalz; $C_8H_7NNa_4O_8$), ein Natriumsalz der Iminodibernsteinsäure, als möglicher Komplexbildner genannt, der
35 geeignet ist, Eisen(II)-Ionen und/oder Eisen(III)-Ionen zu komplexieren.

Auch diese genannten Komplexbildner zeichnen sich jeweils durch gute Bioabbaubarkeit und gute Umweltverträglichkeit aus.

Die erfindungsgemäße Reinigungslösung enthält zumindest einen Katalysator, wobei der zumindest eine Katalysator ein Salz der Flusssäure ist.

Die Salze der Fluorwasserstoffsäure bzw. Flusssäure (HF) werden als Fluoride bezeichnet, sind meist besonders gut in Wasser löslich und weisen eine gute Lagerstabilität auf. Je nach Verfügbarkeit können unterschiedliche Fluoride als Katalysator im Rahmen der Erfindung eingesetzt werden.

Beispielsweise können Ammoniumfluorid (NH_4F) oder Ammoniumbifluorid (Ammoniumhydrogendifluorid; NH_4HF_2) als saure Ammoniumsalze der Flusssäure als Katalysator in der Reinigungslösung eingesetzt werden. Alternativ können beispielsweise Kaliumfluorid (KF) oder Kaliumhydrogendifluorid (KHF_2) als Kaliumsalze der Flusssäure als Katalysator in der Reinigungslösung eingesetzt werden. Ebenso können beispielsweise Natriumfluorid (NaF) oder Natriumhydrogendifluorid (NaHF_2) als Natriumsalze der Flusssäure als Katalysator in der Reinigungslösung dienen. Die vorgenannten, jeweils in Frage kommenden Fluoride unterscheiden sich in ihrer Katalysatorwirkung etwas voneinander.

Aufgrund der Temperaturstabilität und guten Lagerfähigkeit kann es vorteilhaft sein, wenn bei der erfindungsgemäßen Reinigungslösung das zumindest eine Oxidationsmittel ein Metallsalz der Peroxodischwefelsäure, vorzugsweise Kaliumpersulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) oder Natriumpersulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), ist.

Um besonders hartnäckig bzw. fest anhaftende Rouging-Beläge der Rouge-Klasse 3 reinigen zu können, kann es vorteilhaft sein, wenn die erfindungsgemäße Reinigungslösung zumindest ein weiteres Oxidationsmittel, vorzugsweise Wasserstoffperoxid (H_2O_2), enthält.

Mögliche weitere Oxidationsmittel, die in einer wässrigen Reinigungslösung gemäß der Erfindung enthalten sein oder dieser beigemischt werden können, um deren Reinigungswirkung zu erhöhen, sind beispielsweise Cer(IV)-Salzverbindungen, oder Ozon (O_3).

Besonders vorteilhaft kann es sein, wenn die erfindungsgemäße Reinigungslösung Wasserstoffperoxid enthält bzw. gegebenenfalls

Wasserstoffperoxid der erfindungsgemäßen Reinigungslösung beigemischt wird.

Wasserstoffperoxid ist leicht verfügbar, eine weitgehend stabile Flüssigverbindung aus Wasserstoff und Sauerstoff, und wirkt gegenüber den meisten Stoffen als ein sehr starkes Oxidationsmittel, das als solches heftig mit Substanzen wie etwa Kupfer, Messing, Kaliumiodid reagiert und somit als starkes Bleich- und Desinfektionsmittel fungiert. In wässriger Lösung mit einer geringen, verdünnten Konzentration unter 8 Gew.-% Wasserstoffperoxid sind nur allgemeine Sicherheitsregeln zur Handhabung zu beachten.

Vorteilhaft kann durch die Zugabe von zumindest einem weiteren Oxidationsmittel, vorzugsweise von Wasserstoffperoxid als weiterem Oxidationsmittel, die Reinigungswirkung der erfindungsgemäßen Reinigungslösung zum Entfernen von fest anhaftenden Korrosionsschichten weiter erhöht werden.

In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung kann bei der wässrigen Reinigungslösung der zumindest eine Katalysator ein Metallsalz der Flusssäure, vorzugsweise Kaliumhydrogendifluorid (KHF_2) oder Natriumhydrogendifluorid (NaHF_2), sein.

Metallsalze der Flusssäure sind lagerungsstabil und meist leicht löslich.

Kaliumhydrogendifluorid ist ein stabiles Kaliumsalz der Flusssäure mit einem Schmelzpunkt von rund 240°C sowie einer hohen Löslichkeit von rund 180 g/l (bei 20°C) in Wasser. Kaliumhydrogendifluorid hat weiters den Vorteil, auch bei hohen Prozesstemperaturen von beispielsweise 80°C der Reinigungslösung, die bei der Entfernung von Rouging-Belägen eingestellt werden können, nicht zu zerfallen und den pH-Wert der Reinigungslösung nicht zu senken.

Natriumhydrogendifluorid als hygroskopisches Natriumsalz der Flusssäure hat einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt bei rund 160°C und eine niedrigere Löslichkeit von rund 33 g/l (bei 20°C) in Wasser.

Beide Alkalimetallsalze der Flusssäure bieten den Vorteil, dass der pH-Wert der Reinigungslösung auch bei höheren Katalysator-Konzentrationen konstant bleibt, sodass mit der erfindungsgemäßen Reinigungslösung auch im schwach sauren bis pH-neutralen Bereich bei

pH-Werten beispielsweise von pH = 5,0 bis pH = 7,0 gearbeitet werden kann.

Um eine möglichst schonend wirkende Reinigungslösung gemäß der Erfindung bereitzustellen, kann der zumindest eine Komplexbildner
5 zumindest eine Aminosäure, vorzugsweise Glycin $\text{HOOC-CH}_2\text{-NH}_2$,
enthalten oder sein.

Der Einsatz von einer oder mehrerer Aminosäuren als Komplexbildner in einer erfindungsgemäßen Reinigungslösung bietet den Vorteil, dass Aminosäuren entsprechend der Schichtstärke der zu entfernenden
10 Korrosionsrückstände bzw. Rouging-Beläge erforderlichenfalls auch
entsprechend hochkonzentriert eingesetzt werden können, ohne dabei den pH-Wert der Reinigungslösung merklich zu verändern.

Aminosäuren wie beispielsweise Glutamin oder Glycin wirken als vergleichsweise schwache Komplexbildner für Eisen(III)-Ionen (Fe^{3+})
15 und können vorteilhaft in erfindungsgemäßen Reinigungslösungen zur
Entfernung schwacher Rougingbeläge vorzugsweise der Rouge-Klasse 2 eingesetzt werden.

Der Einsatz einer solchen erfindungsgemäßen Reinigungslösung mit
zumindest einer Aminosäure als Komplexbildner bietet den Vorteil
20 einer äußerst schonenden Entfernung von Rouging-Belägen bei
gleichzeitig geringstmöglichen Nebenwirkungen für die zu reinigenden
Edelstahloberflächen. Eine unerwünschte, aggressive Ätzung des zu
reinigenden Grundmaterials kann bei ordnungsgemäßer Anwendung der
erfindungsgemäßen Reinigungslösung in dieser milden Formulierung
25 praktisch ausgeschlossen werden.

Glutamin weist im Vergleich zu Glycin eine höhere
Komplexbildungskonstante auf. Die Löslichkeit von Glutamin in Wasser
(bei 20°C) beträgt rund 35 g/l. Glycin ist als kleinste und
einfachste Aminosäure insofern bevorzugt als Komplexbildner für die
30 erfindungsgemäße Reinigungslösung, da eine thermische Zersetzung von
Glycin erst bei Temperaturen von rund 230°C einsetzt und Glycin
daher besonders stabil gelagert werden kann. Darüber hinaus weist
Glycin vorteilhaft eine hohe Löslichkeit von rund 250 g/l (bei 20°C)
in Wasser auf.

35 In dieser Ausführungsvariante der Erfindung, bei der zumindest eine
Aminosäure als Komplexbildner für die Herstellung der wässrigen

Reinigungslösung eingesetzt wird, kann eine Reinigungslösung zur besonders schonenden Entfernung von Rouging-Belägen insbesondere der Rouge-Klasse 2 bereitgestellt werden, die einen pH-Wert von 4,0 bis 8,0, vorzugsweise einen pH-Wert von 5,0 bis 7,0, aufweist.

5 Der schwach saure bis im Wesentliche neutrale pH-Bereich dieser Reinigungslösung weist klare Vorteile in Bezug zur Arbeitssicherheit beim Hantieren mit einer solchen Reinigungslösung auf.

Besonders zweckmäßig kann sein, wenn gemäß dieser Ausführungsvariante der Erfindung eine gebrauchsfertige

10 Reinigungslösung als Einkomponentensystem bereitgestellt wird, welche Reinigungslösung die folgende Zusammensetzung aufweist:

- von 80 bis 90 Gew.% Wasser,
- von 1 bis 4 Gew.%, vorzugsweise von 2 bis 3 Gew.%, zumindest eines Salzes der Peroxodischwefelsäure, vorzugsweise
- 15 Kaliumpersulfat oder Natriumpersulfat,
- von 1 bis 4 Gew.%, vorzugsweise von 2 bis 3 Gew.%, zumindest eines Salzes der Flusssäure, vorzugsweise Kaliumhydrogendifluorid oder Natriumhydrogendifluorid,
- von 8 bis 12 Gew.%, vorzugsweise von 9 bis 11 Gew.%, zumindest
- 20 einer Aminosäure, vorzugsweise Glycin.

Diese gebrauchsfertige Reinigungslösung dient zur schonenden Entfernung von Rouging-Belägen und ist besonders praktisch und sicher in der Handhabung. Wie vorhin bereits im Detail erläutert weist diese Reinigungslösung eine sehr hohe Temperaturstabilität und

25 lange Lagerfähigkeit auf, da die angeführten Inhaltsstoffe jeweils stabil lagerfähig sind. Als Einkomponentensystem kann diese erfindungsgemäße Reinigungslösung beispielsweise vor Ort in einer Pharma-, Bioprozess-, Halbleiter- oder Medizintechnikanlage bereitgestellt werden, um bedarfsweise zur Entfernung von Rouging-

30 Belägen in Anlagenteilen verwendet zu werden.

Alternativ zum vorgenannten Einkomponentensystem kann es insbesondere für Anwendungen, bei denen große Mengen an Reinigungslösung zum Entfernen von Rouging-Belägen erforderlich sind, aus logistischen sowie wirtschaftlichen Gründen vorteilhaft

35 sein, die erfindungsgemäße Reinigungslösung als

Zweikomponentensystem einzusetzen, wobei die konzentrierte Reinigungslösung, also das Reinigungslösungskonzentrat, vor dem Verdünnen mit Wasser folgende Zusammensetzung aufweist:

- von 10 bis 20 Gew. % Wasser,
- 5 - von 8 bis 18 Gew. %, vorzugsweise von 10 bis 16 Gew. %, zumindest eines Salzes der Peroxodischwefelsäure, vorzugsweise Kaliumpersulfat oder Natriumpersulfat,
- von 8 bis 18 Gew. %, vorzugsweise von 10 bis 16 Gew. %, zumindest eines Salzes der Flusssäure, vorzugsweise Kaliumhydrogendifluorid
10 oder Natriumhydrogendifluorid,
- von 54 bis 64 Gew. %, vorzugsweise von 56 bis 62 Gew. %, zumindest einer Aminosäure, vorzugsweise Glycin.

Der Transport einer solchen konzentrierten Reinigungslösung, also nur der des Reinigungslösungskonzentrats als erster Komponente eines
15 Zweikomponentensystems, ist einfacher und kostengünstiger als beim Einsatz einer gebrauchsfertigen Reinigungslösung als Einkomponentensystem. Das Reinigungslösungskonzentrat wird in eine Pharma-, Bioprozess-, Halbleiter- oder Medizintechnikanlage geliefert und dort bereitgestellt, wobei vorteilhaft nur ein
20 verringertes Lagervolumen vor Ort erforderlich ist. Bedarfsweise kann das Reinigungslösungskonzentrat vor Ort entsprechend mit Wasser verdünnt werden, um eine gebrauchsfertige Reinigungslösung zum Entfernen von Rouging-Belägen zu erhalten. Beim Verdünnen des Reinigungslösungskonzentrats mit Wasser lösen sich allfällige
25 Niederschläge im Konzentrat auf und es wird eine homogene Reinigungslösung erhalten, die einsatzfertig ist. In zweckmäßiger Weise kann das Reinigungslösungskonzentrat während der Beimengung von Wasser gerührt werden. Ein weiterer Vorteil ist die Erhöhung der Lagerstabilität der konzentrierten Reinigungslösung aufgrund des
30 geringeren Wasseranteils.

Gemäß einer weiteren Ausführungsvariante der Erfindung kann in einer besonders wirksamen Reinigungslösung, die auch dazu geeignet ist, Rouging-Beläge der Rouge-Klasse 3 zu entfernen, der zumindest eine Komplexbildner Ascorbinsäure (mit der Summenformel $C_6H_8O_6$; IUPAC-
35 Nomenklatur: (5R)-5-[(1S)-1,2-Dihydroxyethyl]-3,4-dihydroxy-5-hydrofuran-2-on) sein oder Ascorbinsäure enthalten.

Insbesondere zur wirksamen Ablation von Dampfrouge-Schichten der Rouge-Klasse 3, das auf medienberührten Oberflächen von Edelstahl fest anhaftet, kann die erfindungsgemäße Reinigungslösung eingesetzt werden, bei der Ascorbinsäure (Vitamin C) als Komplexbildner

5 fungiert. Ascorbinsäure ist ein ausgezeichnete Komplexbildner für Eisen(II)-Ionen (Fe^{2+}) und weist die Fähigkeit auf, auch Eisen(III)-Ionen (Fe^{3+}) in einer sogenannten inner-sphere-Reaktion zu Eisen(II)-Ionen (Fe^{2+}) zu reduzieren. Vorteilhaft kann die Ascorbinsäure selbst dann wieder beispielsweise durch Wasserstoffperoxid (H_2O_2) oxidiert

10 werden und danach im Wesentlichen verlustfrei oder nur mit vergleichsweise geringem Verbrauch (make-up) erneut eingesetzt werden. Der Einsatz von Ascorbinsäure als Komplexbildner in einer erfindungsgemäßen Reinigungslösung ist daher nicht nur besonders effektiv für die Reinigung besonders fest anhaftender

15 Korrosionsschichten bzw. von Rouging-Belägen gemäß Rouge-Klasse 3, sondern kann in besonders nachhaltiger Weise gegebenenfalls auch mehrfach recycelt werden, was besonders wirtschaftlich sowie umweltschonend ist.

In dieser Ausführungsvariante der Erfindung kann eine

20 Reinigungslösung mit Ascorbinsäure als Komplexbildner bereitgestellt werden, die einen pH-Wert von 1,0 bis 5,0, vorzugsweise einen pH-Wert von 1,5 bis 4,5, aufweist.

Zur Entfernung starker Rougingbeläge der Rouge-Klasse 3, beispielsweise Dampfrouge, erweist sich diese Reinigungslösung als

25 sehr effizient.

Besonders zweckmäßig kann sein, wenn gemäß dieser Ausführungsvariante der Erfindung eine gebrauchsfertige Reinigungslösung als Einkomponentensystem die folgende Zusammensetzung aufweist:

- 30 - von 82 bis 97,5 Gew.% Wasser,
- von 0,5 bis 4 Gew.%, vorzugsweise von 1 bis 3 Gew.%, zumindest eines Salzes der Peroxodischwefelsäure, vorzugsweise Kaliumpersulfat oder Natriumpersulfat,
- von 0 bis 4 Gew.%, vorzugsweise von 0,5 bis 3 Gew.%, eines
- 35 weiteren Oxidationsmittels, vorzugsweise Wasserstoffperoxid,

- von 0,5 bis 4 Gew.%, vorzugsweise von 1 bis 3 Gew.%, zumindest eines Salzes der Flusssäure, vorzugsweise Kaliumhydrogendifluorid oder Natriumhydrogendifluorid,
- von 1,5 bis 6 Gew.%, vorzugsweise von 2 bis 5 Gew.%,
5 Ascorbinsäure.

Zur Entfernung starker Rougingbeläge der Rouge-Klasse 3, beispielsweise Dampfrouge, erweist sich diese gebrauchsfertige Reinigungslösung als sehr effizient. Um die Reinigungswirkung noch weiter zu erhöhen, kann die Reinigungslösung gegebenenfalls bis zu
10 4 Gew.% eines weiteren Oxidationsmittels enthalten. Vorzugsweise kann Wasserstoffperoxid in einem vergleichsweise geringen Anteil von bis zu 4 Gew.%, vorzugsweise von 0,5 bis 3 Gew.%, als weiteres Oxidationsmittel in der Reinigungslösung enthalten sein. Aus Sicherheitsgründen kann ein Anteil des weiteren Oxidationsmittels,
15 vorzugsweise Wasserstoffperoxid, gegebenenfalls auch erst später der gebrauchsfertigen wässrigen Reinigungslösung beigemischt werden.

Insbesondere für Anwendungen, bei denen große Mengen an Reinigungslösung zum Entfernen von Rouging-Belägen erforderlich sind, kann es bei dieser Ausführungsvariante der Erfindung
20 vorteilhaft sein, die erfindungsgemäße Reinigungslösung als Zweikomponentensystem einzusetzen, wobei die konzentrierte Reinigungslösung vor dem Verdünnen mit Wasser folgende Zusammensetzung aufweist:

- von 10 bis 20 Gew.% Wasser,
- 25 - von 16 bis 26 Gew.%, vorzugsweise von 18 bis 24 Gew.%, zumindest eines Salzes der Peroxodischwefelsäure, vorzugsweise Kaliumpersulfat oder Natriumpersulfat,
- von 16 bis 26 Gew.%, vorzugsweise von 18 bis 24 Gew.%, zumindest eines Salzes der Flusssäure, vorzugsweise Kaliumhydrogendifluorid
30 oder Natriumhydrogendifluorid,
- von 38 bis 48 Gew.%, vorzugsweise von 40 bis 46 Gew.%, Ascorbinsäure.

Es wird auf die zuvor genannten Vorteile und vorteilhaften Wirkungen verwiesen.

Aus Sicherheitsgründen kann es in einer Weiterbildung der Erfindung zweckmäßig sein, wenn die konzentrierte Reinigungslösung frei von Wasserstoffperoxid ist. Vorteilhaft wird in dieser Variante der Erfindung die Lagerfähigkeit der konzentrierten Reinigungslösung insbesondere bei Lagerung bei höheren Temperaturen in schlecht temperierbaren Lagerstätten verbessert.

Die eingangs genannte erfindungsgemäße Aufgabe wird auch dadurch gelöst, indem eine erfindungsgemäße Reinigungslösung nach einem der Ansprüche 5 bis 7, bei der der zumindest eine Komplexbildner zumindest eine Aminosäure, vorzugsweise Glycin $\text{HOOC-CH}_2\text{-NH}_2$, enthält oder ist, zum Entfernen von Rouging-Belägen enthaltend Eisen(III)-oxid bei einer Reinigungstemperatur von 20 bis 60°C, vorzugsweise bei einer Reinigungstemperatur von höchstens 50°C, verwendet wird.

Wie eingangs bereits dargelegt, werden solche Rouging-Beläge, die Eisen(III)-oxid hauptsächlich in Form von Hämatit Fe_2O_3 enthalten, als Rouge-Klasse 2 bezeichnet.

Die genannten moderaten Anwendungstemperaturen bieten Vorteile in Hinblick auf die Arbeitssicherheit bei der Handhabung der erfindungsgemäßen Reinigungslösung.

Besonders kostengünstig und effizient kann die Verwendung einer konzentrierten Reinigungslösung nach Anspruch 8 sein, die durch Zugabe von Wasser auf einen Anteil von 80 bis 90 Gew.% Wasser in der verdünnten Reinigungslösung eingestellt wird, um mit dieser verdünnten, gebrauchsfertigen Reinigungslösung Rouging-Beläge enthaltend Eisen(III)-oxid bei einer Reinigungstemperatur von 20° bis 60°C, vorzugsweise bei einer Reinigungstemperatur von höchstens 50°C, zu entfernen.

Wie vorhin bereits erläutert dient die Verwendung eines Konzentrates durch Reduktion der Anzahl von Transporten zur Vereinfachung der Logistik, aber auch zur Erhöhung der Lagerstabilität der konzentrierten Reinigungslösung aufgrund des geringeren Wasseranteils.

Die eingangs genannte erfindungsgemäße Aufgabe wird außerdem auch dadurch gelöst, indem eine erfindungsgemäße Reinigungslösung nach einem der Ansprüche 9 bis 11, bei der der zumindest eine Komplexbildner Ascorbinsäure enthält oder ist, zum Entfernen von

Rouging-Belägen enthaltend Eisen(II,III)-oxid bei einer Reinigungstemperatur von 20° bis 80°C, vorzugsweise bei einer Reinigungstemperatur von 30° bis 70°C, verwendet wird.

Wie eingangs bereits dargelegt, werden solche Rouging-Beläge, die hauptsächlich Eisen(II,III)-oxid in Form von Magnetit bzw. Fe_3O_4 enthalten, als Rouge-Klasse 3 bezeichnet. Die Eisen(II,III)-oxid reichen Rouging-Beläge bilden besonders fest oberflächengebundene Schichten vor, die nicht mehr abwischbar sind.

Die im Vergleich zum Einsatz von herkömmlichen Reinigungslösungen moderaten Anwendungstemperaturen bieten im Falle der Verwendung der erfindungsgemäßen Reinigungslösung Vorteile im Hinblick auf die Handhabung und Arbeitssicherheit.

Besonders kostengünstig und effizient kann die Verwendung einer konzentrierten Reinigungslösung nach Anspruch 12 oder 13 sein, die durch Zugabe von Wasser auf einen Anteil von 82 bis 97,5 Gew.% Wasser in der verdünnten Reinigungslösung eingestellt wird, um mit dieser verdünnten, gebrauchsfertigen Reinigungslösung Rouging-Beläge enthaltend Eisen(II,III)-oxid bei einer Reinigungstemperatur von 20° bis 80°C, vorzugsweise bei einer Reinigungstemperatur von 30° bis 70°C, zu entfernen. Gegebenenfalls können der zuvor bereits durch Wasserzugabe verdünnten Reinigungslösung anschließend bis zu 4 Gew.% Wasserstoffperoxid als weiteres Oxidationsmittel zugesetzt werden, um dadurch die Reinigungswirkung der verdünnten, gebrauchsfertigen Reinigungslösung weiter zu steigern. Dabei ist allerdings zu beachten, dass die Reinigungslösung als Konzentrat ohne weiteres Oxidationsmittel meist länger haltbar ist als nach der Zugabe beispielsweise von Wasserstoffperoxid H_2O_2 .

Um gemäß der Erfindung aus einer konzentrierten Reinigungslösung nach Anspruch 8 eine gebrauchsfertige Reinigungslösung nach einem der Ansprüche 5 bis 7 herzustellen, wird ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung einer Reinigungslösung angegeben, welches die folgenden Schritte umfasst:

- Bereitstellen einer konzentrierten Reinigungslösung nach Anspruch 8;

- Verdünnen der konzentrierten Reinigungslösung mit Wasser, bis ein Anteil von 80 bis 90 Gew.% Wasser in der verdünnten Reinigungslösung eingestellt wird.

Es wird hier nochmals auf die bereits oben genannten Vorteile bei der Verwendung eines Reinigungsmittelkonzentrats verwiesen - insbesondere die vereinfachte Logistik sowie eine erhöhte Lagerstabilität des Konzentrats.

In einer alternativen Verfahrensvariante gemäß der Erfindung kann aus einer konzentrierten Reinigungslösung nach Anspruch 12 oder 13 eine gebrauchsfertige Reinigungslösung nach einem der Ansprüche 9 bis 11 hergestellt werden, wobei das erfindungsgemäße Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

- Bereitstellen einer konzentrierten Reinigungslösung nach Anspruch 12 oder 13;
- Verdünnen der konzentrierten Reinigungslösung mit Wasser, bis ein Anteil von 82 bis 97,5 Gew.% Wasser in der verdünnten Reinigungslösung eingestellt wird;
- Gegebenenfalls Beimischen von bis zu 4 Gew.% Wasserstoffperoxid in die verdünnte Reinigungslösung.

20

WEGE ZUR AUSFÜHRUNG DER ERFINDUNG

Im Folgenden werden einige Ausführungsbeispiele angegeben, um mit erfindungsgemäßen Reinigungslösungen Rouging-Beläge zu entfernen.

Beispiel A: pH-neutrales Dampfderouging dünner Rouging-Beläge

Bei diesem Beispiel wurde eine Venenklemme, also ein Medizintechnikprodukt, das mit einem homogen-flächigen Rouging-Belag mit schwarzer Verfärbung gemäß Rouge-Klasse 3 überzogen war, mit einer erfindungsgemäßen Reinigungslösung gereinigt.

Zur Herstellung der Reinigungslösung wurden in 87 g Wasser 2 g Kaliumhydrogendifluorid KHF_2 , 2 g Kaliumpersulfat $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und 9 g Glycin bei Raumtemperatur von rund 25°C gelöst. Die gebrauchsfertige Reinigungslösung hatte einen pH-Wert von 5,3. Die Reinigungslösung wurde auf 50°C erhitzt und anschließend wurde die schwarz verfärbte Venenklemme in diese erhitzte Reinigungslösung eingelegt. Nach 15

min Reinigungsdauer wurde die Venenklemme der Reinigungslösung entnommen und die dunklen Rouging-Beläge waren restlos von der Venenklemme entfernt. Der pH-Wert der gebrauchten Reinigungslösung nach Entnahme der Venenklemme wurde mit pH-Werten von 4,8 bis 4,9
5 ermittelt. Die verwendete Reinigungslösung enthielt 87 Gew.-% Wasser, 2 Gew.-% Kaliumhydrogendifluorid KHF_2 , 2 Gew.-% Kaliumpersulfat $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und 9 Gew.-% Glycin.

Beispiel B: Dampferouging starker Rouging-Beläge

Bei diesem Beispiel wurde ein Werkstoffmuster aus einer Behälterwand
10 einer bei rund 140°C betriebenen Dampfleitung, die mehr als 20 Betriebsjahre im Einsatz einer Pharmaproduktionsanlage war, mit einer erfindungsgemäßen Reinigungslösung gereinigt. Das zu reinigende Werkstoffmuster wies auf der mit Dampf beaufschlagten Innenseite kristalline, oberflächengebundene Magnetitbeläge auf,
15 somit also Rouging-Beläge gemäß Rouge-Klasse 3, die hauptsächlich aus Eisen(II,III)-oxid, Magnetit bzw. Fe_3O_4 , bestehen.

Zur Herstellung der Reinigungslösung wurden in 85 g Wasser 2 g Kaliumhydrogendifluorid KHF_2 , 2 g Kaliumpersulfat $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und 5 g Ascorbinsäure bei Raumtemperatur von rund 25°C restlos aufgelöst.
20 Anschließend wurde die Lösung mit 6 g einer 35-%igen Wasserstoffperoxid (H_2O_2)-Lösung versetzt. Die gebrauchsfertige Reinigungslösung hatte einen pH-Wert von 4,3.

Die gebrauchsfertige Reinigungslösung wurde auf 80°C erhitzt und
25 anschließend wurde das Werkstoffmuster der mit Magnetitbelägen verunreinigten Dampfleitung in diese erhitzte Reinigungslösung eingelegt. Nach 60 min Reinigungsdauer wurde das Werkstoffmuster der Reinigungslösung entnommen und die Rouging-Beläge waren restlos entfernt. Die mit Dampf beaufschlagte Innenseite der Dampfleitung
30 war metallisch-blank gereinigt. Die gebrauchte Reinigungslösung hatte nach Entnahme des Werkstücks einen pH-Wert von 2,7.

Die verwendete Reinigungslösung enthielt 89 Gew.-% Wasser, 2 Gew.-% Kaliumpersulfat $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 2 Gew.-% Kaliumhydrogendifluorid KHF_2 , 2 Gew.-% Wasserstoffperoxid H_2O_2 und 5 Gew.-% Ascorbinsäure.

35

Beispiel C: Dampferouging starker Rouging-Beläge

Bei diesem Beispiel wurde ein Werkstoffmuster eines Plattenwärmetauschers gereinigt. Sowohl auf der Dampfseite, also der mit Heißdampf beaufschlagten Seite des Plattenwärmetauschers, als auch auf der der Dampfseite gegenüberliegenden, mit Wasser beaufschlagten Wasserseite des zu reinigenden Werkstoffmusters waren nicht abwischbare, fest anhaftende Rouging-Beläge der Rouge-Klasse 3 vorhanden. Die fest anhaftenden Rouging-Beläge auf der Dampfseite („Dampfrouge“) sowie auf der Wasserseite des Plattenwärmetauschers hatten jeweils eine pulvrige Oberflächenstruktur.

Für die Reinigungslösung, die im Beispiel C verwendet wurde, wurden etwa die halben Konzentrationen der zuvor im Beispiel B eingesetzten Reinigungslösung verwendet.

Zur Herstellung der Reinigungslösung wurden in 3700 g Wasser 40 g Kaliumhydrogendifluorid KHF_2 , 40 g Kaliumpersulfat $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und 100 g Ascorbinsäure bei Raumtemperatur von rund 25°C restlos aufgelöst. Anschließend wurde die Lösung mit 120 g einer 35%-igen Wasserstoffperoxid (H_2O_2)-Lösung versetzt. Die gebrauchsfertige Reinigungslösung hatte einen pH-Wert von 4,0.

Die gebrauchsfertige Reinigungslösung wurde auf 70°C erhitzt und anschließend wurde das Werkstoffmuster des mit Magnetit-Belägen verunreinigten Plattenwärmetauschers in diese erhitzte Reinigungslösung eingelegt. Nach 60 min Reinigungsdauer wurde das Werkstoffmuster der Reinigungslösung entnommen und die Rouging-Beläge waren bis auf einige wenige lokale Stellen sonst restlos entfernt. Die gebrauchte Reinigungslösung war orange gefärbt und hatte nach Entnahme des Werkstücks einen pH-Wert von 2,5.

Die verwendete Reinigungslösung enthielt 94,5 Gew.% Wasser, 1 Gew.% Kaliumpersulfat $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 1 Gew.% Kaliumhydrogendifluorid KHF_2 , 1 Gew.% Wasserstoffperoxid H_2O_2 und 2,5 Gew.% Ascorbinsäure.

Die gebrauchte Reinigungslösung wurde anschließend nochmals auf 60°C erwärmt und das vorgereinigte Werkstoffmuster des Plattenwärmetauschers nochmals während einer Reinigungsdauer von 120 min in die erhitzte Reinigungslösung eingelegt. Nach erneuter Entnahme des Werkstoffmusters aus der Reinigungslösung zeigte sich,

dass auch die zuvor noch vorhandenen lokal anhaftenden Rouging-Beläge nun nach der zweiten Reinigung zufriedenstellend gereinigt waren.

In der gebrauchten Reinigungslösung wurde zusätzlich ein weiteres
5 Werkstoffmuster ein Rohrabschnitt einer (Schwarz-)Dampfleitung mit
außenseitigen Rouging-Belägen sowie mit innenseitigen „Dampfrouge“-
Belägen jeweils der Rouge-Klasse 3 gereinigt. Die Reinigung dieses
weiteren Werkstoffmusters erfolgte ebenfalls bei einer Temperatur
der gebrauchten Reinigungslösung von 60°C während einer
10 Reinigungsdauer von 120 min. Nach erfolgter Reinigung dieses
Werkstoffmusters waren die fest anhaftenden Rouging-Beläge auf
beiden Seiten der Dampfleitung komplett abgereinigt. Eine optische
Kontrolle mittels Mikroskop zeigte metallisch-blanke Oberflächen auf
beiden Seiten der Dampfleitung.

15

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Wässrige Reinigungslösung zum Entfernen von Rouging-Belägen,
5 enthaltend:
- zumindest ein Oxidationsmittel, wobei das zumindest eine Oxidationsmittel ein Salz der Peroxodischwefelsäure ist;
 - zumindest einen Komplexbildner, der geeignet ist, Eisen(II)-Ionen und/oder Eisen(III)-Ionen zu komplexieren;
 - 10 - zumindest einen Katalysator, wobei der zumindest eine Katalysator ein Salz der Flusssäure ist.
2. Reinigungslösung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das zumindest eine Oxidationsmittel ein Metallsalz der
15 Peroxodischwefelsäure, vorzugsweise Kaliumpersulfat ($K_2S_2O_8$) oder Natriumpersulfat ($Na_2S_2O_8$), ist.
3. Reinigungslösung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reinigungslösung zumindest ein
20 weiteres Oxidationsmittel, vorzugsweise Wasserstoffperoxid (H_2O_2), enthält.
4. Reinigungslösung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der zumindest eine Katalysator ein
25 Metallsalz der Flusssäure, vorzugsweise Kaliumhydrogendifluorid (KHF_2) oder Natriumhydrogendifluorid ($NaHF_2$), ist.
5. Reinigungslösung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der zumindest eine Komplexbildner
30 zumindest eine Aminosäure, vorzugsweise Glycin ($HOOC-CH_2-NH_2$), enthält oder ist.

6. Reinigungslösung nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reinigungslösung einen pH-Wert von 4,0 bis 8,0 , vorzugsweise einen pH-Wert von 5,0 bis 7,0 , aufweist.
- 5 7. Reinigungslösung nach einem der Ansprüche 5 oder 6, mit der Zusammensetzung:
- von 80 bis 90 Gew.% Wasser,
 - von 1 bis 4 Gew.%, vorzugsweise von 2 bis 3 Gew.%, zumindest eines Salzes der Peroxodischwefelsäure, vorzugsweise
10 Kaliumpersulfat oder Natriumpersulfat,
 - von 1 bis 4 Gew.%, vorzugsweise von 2 bis 3 Gew.%, zumindest eines Salzes der Flusssäure, vorzugsweise Kaliumhydrogendifluorid oder Natriumhydrogendifluorid,
 - von 8 bis 12 Gew.%, vorzugsweise von 9 bis 11 Gew.%, zumindest
15 einer Aminosäure, vorzugsweise Glycin.
8. Konzentrierte Reinigungslösung nach einem der Ansprüche 5 oder 6, mit der Zusammensetzung:
- von 10 bis 20 Gew.% Wasser,
 - 20 - von 8 bis 18 Gew.%, vorzugsweise von 10 bis 16 Gew.%, zumindest eines Salzes der Peroxodischwefelsäure, vorzugsweise Natriumpersulfat,
 - von 8 bis 18 Gew.%, vorzugsweise von 10 bis 16 Gew.%,
25 zumindest eines Salzes der Flusssäure, vorzugsweise Kaliumhydrogendifluorid,
 - von 54 bis 64 Gew.%, vorzugsweise von 56 bis 62 Gew.%, zumindest einer Aminosäure, vorzugsweise Glycin.
9. Reinigungslösung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch**
30 **gekennzeichnet, dass** der zumindest eine Komplexbildner Ascorbinsäure ((5R)-5-[(1S)-1,2-Dihydroxyethyl]-3,4-dihydroxy-5-hydrofuran-2-on) enthält oder ist.

10. Reinigungslösung nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reinigungslösung einen pH-Wert von 1,0 bis 5,0, vorzugsweise einen pH-Wert von 1,5 bis 4,5, aufweist.
- 5 11. Reinigungslösung nach einem der Ansprüche 9 oder 10, mit der Zusammensetzung:
- von 82 bis 97,5 Gew.% Wasser,
 - von 0,5 bis 4 Gew.%, vorzugsweise von 1 bis 3 Gew.%, zumindest eines Salzes der Peroxodischwefelsäure, vorzugsweise
10 Kaliumpersulfat oder Natriumpersulfat,
 - von 0 bis 4 Gew.%, vorzugsweise von 0,5 bis 3 Gew.%, zumindest eines weiteren Oxidationsmittels, vorzugsweise Wasserstoffperoxid,
 - von 0,5 bis 4 Gew.%, vorzugsweise von 1 bis 3 Gew.%, zumindest
15 eines Salzes der Flusssäure, vorzugsweise Kaliumhydrogendifluorid oder Natriumhydrogendifluorid,
 - von 1,5 bis 6 Gew.%, vorzugsweise von 2 bis 5 Gew.%, Ascorbinsäure.
- 20 12. Konzentrierte Reinigungslösung nach einem der Ansprüche 9 oder 10, mit der Zusammensetzung:
- von 10 bis 20 Gew.% Wasser,
 - von 16 bis 26 Gew.%, vorzugsweise von 18 bis 24 Gew.%,
25 zumindest eines Salzes der Peroxodischwefelsäure, vorzugsweise Natriumpersulfat,
 - von 16 bis 26 Gew.%, vorzugsweise von 18 bis 24 Gew.%,
zumindest eines Salzes der Flusssäure, vorzugsweise
Kaliumhydrogendifluorid,
 - von 38 bis 48 Gew.%, vorzugsweise von 40 bis 46 Gew.%,
30 Ascorbinsäure.
13. Konzentrierte Reinigungslösung nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die konzentrierte Reinigungslösung frei

von einem weiteren Oxidationsmittel, vorzugsweise frei von Wasserstoffperoxid, ist.

14. Verwendung einer Reinigungslösung nach einem der Ansprüche 5
5 bis 7 zum Entfernen von Rouging-Belägen enthaltend Eisen(III)-oxid bei einer Reinigungstemperatur von 20° bis 80°C, vorzugsweise bei einer Reinigungstemperatur von höchstens 50°C.
15. Verwendung einer konzentrierten Reinigungslösung nach
10 Anspruch 8 nach Verdünnen mit Wasser auf einen Anteil von 80 bis 90 Gew.% Wasser in der verdünnten Reinigungslösung, zum Entfernen von Rouging-Belägen enthaltend Eisen(III)-oxid bei einer Reinigungstemperatur von 20° bis 60°C, vorzugsweise bei einer Reinigungstemperatur von höchstens 50°C.
- 15
16. Verwendung einer Reinigungslösung nach einem der Ansprüche 9
bis 11 zum Entfernen von Rouging-Belägen enthaltend
Eisen(II,III)-oxid bei einer Reinigungstemperatur von 20° bis
80°C, vorzugsweise bei einer Reinigungstemperatur von 30° bis
20 70°C.
17. Verwendung einer konzentrierten Reinigungslösung nach
Anspruch 12 oder 13 nach Verdünnen mit Wasser auf einen Anteil
von 82 bis 97,5 Gew.% Wasser in der verdünnten
25 Reinigungslösung, wobei gegebenenfalls der mit Wasser verdünnten Reinigungslösung bis zu 4 Gew.% zumindest eines weiteren Oxidationsmittels, vorzugsweise Wasserstoffperoxid, zugesetzt sind, zum Entfernen von Rouging-Belägen enthaltend
Eisen(II,III)-oxid bei einer Reinigungstemperatur von 20° bis
30 80°C, vorzugsweise bei einer Reinigungstemperatur von 30° bis 70°C.
18. Verfahren zur Herstellung einer Reinigungslösung nach einem der Ansprüche 5 bis 7, umfassend die folgenden Schritte:

- Bereitstellen einer konzentrierten Reinigungslösung nach Anspruch 8;
 - Verdünnen der konzentrierten Reinigungslösung mit Wasser, bis ein Anteil von 80 bis 90 Gew.% Wasser in der verdünnten Reinigungslösung eingestellt wird.
- 5
19. Verfahren zur Herstellung einer Reinigungslösung nach einem der Ansprüche 9 bis 11, umfassend die folgenden Schritte:
- Bereitstellen einer konzentrierten Reinigungslösung nach Anspruch 12 oder 13;
 - Verdünnen der konzentrierten Reinigungslösung mit Wasser, bis ein Anteil von 82 bis 97,5 Gew.% Wasser in der verdünnten Reinigungslösung eingestellt wird;
 - Gegebenenfalls Beimischen von bis zu 4 Gew.% zumindest eines weiteren Oxidationsmittels, vorzugsweise Wasserstoffperoxid, in die verdünnte Reinigungslösung.
- 10
- 15

5

GEÄNDERTE PATENTANSPRÜCHE

1. Wässrige Reinigungslösung zum Entfernen von Rouging-Belägen, enthaltend zumindest einen Komplexbildner, um Eisen(II)-Ionen und/oder Eisen(III)-Ionen zu komplexieren,
- 10 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reinigungslösung weiterhin enthält:
- zumindest ein Oxidationsmittel, wobei das zumindest eine Oxidationsmittel ein Salz der Peroxodischwefelsäure ist;
 - zumindest einen Katalysator, wobei der zumindest eine
- 15 Katalysator ein Salz der Flusssäure ist.
2. Reinigungslösung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das zumindest eine Oxidationsmittel ein Metallsalz der Peroxodischwefelsäure, vorzugsweise Kaliumpersulfat oder
- 20 Natriumpersulfat, ist.
3. Reinigungslösung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reinigungslösung zumindest ein weiteres Oxidationsmittel, vorzugsweise Wasserstoffperoxid,
- 25 enthält.
4. Reinigungslösung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der zumindest eine Katalysator ein Metallsalz der Flusssäure, vorzugsweise
- 30 Kaliumhydrogendifluorid oder Natriumhydrogendifluorid, ist.
5. Reinigungslösung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der zumindest eine Komplexbildner zumindest eine Aminosäure, vorzugsweise Glycin, enthält oder
- 35 ist.

6. Reinigungslösung nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reinigungslösung einen pH-Wert von 4,0 bis 8,0 , vorzugsweise einen pH-Wert von 5,0 bis 7,0 , aufweist.

5

7. Reinigungslösung nach Anspruch 5 oder 6, mit der Zusammensetzung:

- von 80 bis 90 Gew.% Wasser,
- von 1 bis 4 Gew.%, vorzugsweise von 2 bis 3 Gew.%, zumindest eines Salzes der Peroxodischwefelsäure, vorzugsweise Kaliumpersulfat oder Natriumpersulfat,
- von 1 bis 4 Gew.%, vorzugsweise von 2 bis 3 Gew.%, zumindest eines Salzes der Flusssäure, vorzugsweise Kaliumhydrogendifluorid oder Natriumhydrogendifluorid,

10

- von 8 bis 12 Gew.%, vorzugsweise von 9 bis 11 Gew.%, zumindest einer Aminosäure, vorzugsweise Glycin.

15

8. Konzentrierte Reinigungslösung nach Anspruch 5 oder 6, mit der Zusammensetzung:

- von 10 bis 20 Gew.% Wasser,
- von 8 bis 18 Gew.%, vorzugsweise von 10 bis 16 Gew.%, zumindest eines Salzes der Peroxodischwefelsäure, vorzugsweise Natriumpersulfat,
- von 8 bis 18 Gew.%, vorzugsweise von 10 bis 16 Gew.%, zumindest eines Salzes der Flusssäure, vorzugsweise Kaliumhydrogendifluorid,
- von 54 bis 64 Gew.%, vorzugsweise von 56 bis 62 Gew.%, zumindest einer Aminosäure, vorzugsweise Glycin.

20

25

- 30 9. Reinigungslösung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der zumindest eine Komplexbildner Ascorbinsäure enthält oder ist.

10. Reinigungslösung nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reinigungslösung einen pH-Wert von 1,0 bis 5,0, vorzugsweise einen pH-Wert von 1,5 bis 4,5, aufweist.
- 5 11. Reinigungslösung nach Anspruch 9 oder 10, mit der Zusammensetzung:
- von 82 bis 97,5 Gew.% Wasser,
 - von 0,5 bis 4 Gew.%, vorzugsweise von 1 bis 3 Gew.%, zumindest
10 eines Salzes der Peroxodischwefelsäure, vorzugsweise Kaliumpersulfat oder Natriumpersulfat,
 - von 0 bis 4 Gew.%, vorzugsweise von 0,5 bis 3 Gew.%, zumindest
eines weiteren Oxidationsmittels, vorzugsweise Wasserstoffperoxid,
 - von 0,5 bis 4 Gew.%, vorzugsweise von 1 bis 3 Gew.%, zumindest
15 eines Salzes der Flusssäure, vorzugsweise Kaliumhydrogendifluorid oder Natriumhydrogendifluorid,
 - von 1,5 bis 6 Gew.%, vorzugsweise von 2 bis 5 Gew.%, Ascorbinsäure.
- 20 12. Konzentrierte Reinigungslösung nach Anspruch 9 oder 10, mit der Zusammensetzung:
- von 10 bis 20 Gew.% Wasser,
 - von 16 bis 26 Gew.%, vorzugsweise von 18 bis 24 Gew.%,
25 zumindest eines Salzes der Peroxodischwefelsäure, vorzugsweise Natriumpersulfat,
 - von 16 bis 26 Gew.%, vorzugsweise von 18 bis 24 Gew.%,
zumindest eines Salzes der Flusssäure, vorzugsweise Kaliumhydrogendifluorid,
 - von 38 bis 48 Gew.%, vorzugsweise von 40 bis 46 Gew.%,
30 Ascorbinsäure.
13. Konzentrierte Reinigungslösung nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die konzentrierte Reinigungslösung frei

von einem weiteren Oxidationsmittel, vorzugsweise frei von Wasserstoffperoxid, ist.

14. Verwendung einer Reinigungslösung nach einem der Ansprüche 5
5 bis 7 zum Entfernen von Rouging-Belägen enthaltend Eisen(III)-oxid bei einer Reinigungstemperatur von 20° bis 80°C, vorzugsweise bei einer Reinigungstemperatur von höchstens 50°C.
- 10 15. Verwendung einer konzentrierten Reinigungslösung nach
Anspruch 8 nach Verdünnen mit Wasser auf einen Anteil von
80 bis 90 Gew.% Wasser in der verdünnten Reinigungslösung, zum
Entfernen von Rouging-Belägen enthaltend Eisen(III)-oxid bei
15 einer Reinigungstemperatur von 20° bis 60°C, vorzugsweise bei
einer Reinigungstemperatur von höchstens 50°C.
16. Verwendung einer Reinigungslösung nach einem der Ansprüche 9
bis 11 zum Entfernen von Rouging-Belägen enthaltend
Eisen(II,III)-oxid bei einer Reinigungstemperatur von 20° bis
20 80°C, vorzugsweise bei einer Reinigungstemperatur von 30° bis
70°C.
17. Verwendung einer konzentrierten Reinigungslösung nach
Anspruch 12 oder 13 nach Verdünnen mit Wasser auf einen Anteil
25 von 82 bis 97,5 Gew.% Wasser in der verdünnten
Reinigungslösung, wobei gegebenenfalls der mit Wasser
verdünnten Reinigungslösung bis zu 4 Gew.% zumindest eines
weiteren Oxidationsmittels, vorzugsweise Wasserstoffperoxid,
zugesetzt sind, zum Entfernen von Rouging-Belägen enthaltend
30 Eisen(II,III)-oxid bei einer Reinigungstemperatur von 20° bis
80°C, vorzugsweise bei einer Reinigungstemperatur von 30° bis
70°C.
18. Verfahren zur Herstellung einer Reinigungslösung nach einem
35 der Ansprüche 5 bis 7, umfassend die folgenden Schritte:

- Bereitstellen einer konzentrierten Reinigungslösung nach Anspruch 8;
 - Verdünnen der konzentrierten Reinigungslösung mit Wasser, bis ein Anteil von 80 bis 90 Gew.% Wasser in der verdünnten Reinigungslösung eingestellt wird.
- 5
19. Verfahren zur Herstellung einer Reinigungslösung nach einem der Ansprüche 9 bis 11, umfassend die folgenden Schritte:
- Bereitstellen einer konzentrierten Reinigungslösung nach Anspruch 12 oder 13;
 - Verdünnen der konzentrierten Reinigungslösung mit Wasser, bis ein Anteil von 82 bis 97,5 Gew.% Wasser in der verdünnten Reinigungslösung eingestellt wird;
 - Gegebenenfalls Beimischen von bis zu 4 Gew.% zumindest eines weiteren Oxidationsmittels, vorzugsweise Wasserstoffperoxid, in die verdünnte Reinigungslösung.
- 10
- 15