



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) **CH** **699 016 B1**

(51) Int. Cl.: **C23G** 1/26 (2006.01)
C23F 14/02 (2006.01)

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) **PATENTSCHRIFT**

(21) Anmeldenummer:	01431/09	(73) Inhaber:	Ateco Services AG, Weidenweg 17 4310 Rheinfelden (CH)
(22) Anmeldedatum:	30.01.2009	(72) Erfinder:	Vernier, Marc Philippe, 4410 Liestal (CH)
(43) Anmeldung veröffentlicht:	06.08.2009	(74) Vertreter:	Vossius & Partner, Nadelberg 3 4051 Basel (CH)
(30) Priorität:	01.02.2008 EP EP08150974.7	(86) Internationale Anmeldung:	PCT/EP 2009/051074
(24) Patent erteilt:	29.10.2010	(87) Internationale Veröffentlichung:	WO 2009/095475
(45) Patentschrift veröffentlicht:	29.10.2010		

(54) **Verwendung einer wässrigen neutralen Reinigungslösung und Verfahren zur Entfernung von Rougingbelägen auf rostfreien Stählen.**

(57) Die Erfindung betrifft Verfahren zur Entfernung von Belägen und Ablagerungen auf rostfreien Oberflächen, insbesondere auf rostfreien metallischen Oberflächen, wie sie in Prozess- und Produktionsanlagen in der pharmazeutischen, Lebensmittel- und biotechnologischen Industrie Verwendung finden, sowie wässrige Reinigungslösungen enthaltend ein Reduktionsmittel und mindestens einen Komplexbildner zur Anwendung in diesen Verfahren.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Verfahren zur Entfernung von Oberflächenveränderungen, die auf Oberflächen von rostfreien metallischen Materialien in Form von Belägen und Ablagerungen aus oxidischem Eisen auftreten, insbesondere auf Oberflächen von rostfreien Stählen, wie sie in Prozess- und Produktionsanlagen in der pharmazeutischen, Lebensmittel- und biotechnologischen Industrie häufig Verwendung finden, sowie wässrige Reinigungslösungen enthaltend ein Reduktionsmittel und einen Komplexbildner zur Verwendung in diesen Verfahren.

[0002] Prozess-/Produktionsanlagen, die bei der Herstellung und Weiterverarbeitung von pharmazeutischen Wirkstoffen, pharmazeutischen galenischen Formen, biotechnologisch hergestellten Wirkstoffen, Lebensmitteln etc. Anwendung finden, sowie Systeme und Anlagen, die bei der Herstellung und Verteilung dieser Produkte eingesetzt werden, sowie Systeme und Anlagen, die mit Reinstwasser, gereinigtem Wasser und Reinstdampf betrieben werden, sind in der Regel aus rostfreien Stählen basierend auf Edelstahllegierungen gefertigt. Als Beispiele seien genannt Rührbehälter, Vorlagebehälter, Lagerbehälter, Fermenter, Trockner, Abfüllanlagen, Autoklaven, Sterilisationsbehälter, Gefriertrockner, Waschmaschinen, CIP-Anlagen, Reinstwassererzeuger, Reinstdampferzeuger, Verteilungen für die Medien (gereinigtes Wasser, Reinstwasser, Reinstdampf, Produkte) etc.

[0003] Trotz der Verwendung von hochwertigen Werkstoffen wie z.B. rostfreien Stählen (z.B. CrNiMo-Stähle der Güteklasse AISI 316L, AISI 316Ti oder AISI 904L) lassen sich in der Regel nach einiger Zeit farbliche Veränderungen der medienberührten Oberflächen beobachten, die in der pharmazeutischen Industrie auch unter der Bezeichnung «Rouging» bekannt sind, sowie Verfrachtungen von typisch braun-roten Partikeln bis zum Endprodukt bzw. der Produktendstelle.

[0004] Oberflächenveränderungen auf rostfreien metallischen Oberflächen können in sehr unterschiedlicher Ausprägung auftreten. Es handelt sich dabei vielfach um Niederschläge oxidischer Eisenverbindungen, die in Form feiner rot-brauner Partikel aus Eisenoxid oder Eisenhydroxid auftreten können und in der Regel Anteile von Cr, Ni und Mo enthalten. Diese Partikel weisen in der Regel eine pulverförmige Konsistenz auf und haften daher nur lose an der Oberfläche an. Sie sind daher leicht mechanisch abwaschbar, hinterlassen aber oft eine sichtbare Verfärbung der metallischen Oberflächen. In anderen Ausprägungen treten diese Oberflächenveränderungen in Form anhaftender Beläge oder als Ablagerungen auf, die dann nicht mehr mechanisch entfernt werden können, sondern einer chemischen Behandlung unterzogen werden müssen. Diese so neu entstehenden Oberflächenschichten können ein Farbenspektrum von Gelb, Blau, Rot, Braun bis hin zu Schwarz aufweisen.

[0005] Das Auftreten dieser Oberflächenveränderungen birgt insbesondere im Bereich der Arzneimittelherstellung sowie der lebensmittelverarbeitenden Industrie die Gefahr von unerwünschten Kontaminationen durch sich ablösende Schwermetallpartikel, welche in andere Systeme verteilt werden und damit die Reinheit und die Qualität der Herstellungs- bzw. Prozessprodukte negativ beeinträchtigen können.

[0006] Diese Oberflächenveränderungen können, abhängig von Betriebsintensität und -bedingungen, bereits einige Monate nach Inbetriebnahme einer Anlage erstmals auftreten. In anderen Fällen kann es Jahre dauern, bis solche Veränderungen erstmals beobachtet werden können.

[0007] Was die Entstehung dieser unter der Bezeichnung «Rouging» bekannten Oberflächenveränderungen angeht, so gibt es zurzeit noch keine gesicherten wissenschaftlichen Untersuchungsergebnisse. Nach der zurzeit gängigen Lehrmeinung handelt es sich bei dem beobachteten Rougingphänomen um die selektive Zerstörung der chromoxidreichen Passivschicht der medienberührten Edelstahloberflächen unter Bildung einer eisenoxidreichen Korrosionsschicht, wobei als zusätzlicher Effekt die Entstehung und Verfrachtung von Korrosionspartikeln im System auftritt.

[0008] Besagtes Rougingphänomen ist damit charakterisiert durch das Auftreten einer typischen Eisenoxid- bzw. Eisenhydroxidschicht auf der Oberfläche des Edelmetallmaterials, wobei diese typischen Hämatit- bzw. Magnetit-schichten Cr, Ni und Mo eingelagert enthalten, was auf eine schichtweise Auflösungstendenz des Edelmetallmaterials hindeutet. Die Rougingsschichten betragen in der Regel zwischen 0.1–10 µm, wobei nur die dünneren Beläge als Rougekontaminationen zu bezeichnen sind, massivere Beläge dagegen eher Rostkontaminationen entsprechen.

[0009] Es hat sich gezeigt, dass die beschriebenen Veränderungen verstärkt in Systemen auftreten, die mit Reinstwasser bzw. medienführendem Reinstwasser oder mit Reinst(wasser)dampf betrieben werden, wobei erhöhte Temperaturen den Prozess der Oberflächenveränderung zu beschleunigen scheinen. Ebenfalls beeinflusst wird die Ausbildung dieser Oberflächenveränderungen von den in den jeweiligen Systemen vorliegenden atmosphärischen Bedingungen, den vorliegenden Medienverhältnissen (z.B. pH < 7), der Werkstoffqualität (Legierungszusammensetzung) sowie der Oberflächengüte. Je nach Betriebszeit und -bedingungen entstehen verschieden starke Beläge/Ablagerungen.

[0010] Auslöser der Rougingbildung ist offenbar eine durch die oben genannten Parameter bedingte lokale Depassivierung der Chromoxidschutzschicht der Edelstahloberflächen, ausgelöst durch den Zusammenbruch besagter Schutzschicht an diskreten Oberflächenpunkten, sowie das Fehlen einer für eine Repassivierung ausreichenden Menge an Sauerstoff.

[0011] Begünstigt wird dieser Mechanismus der lokalen Depassivierung durch die erheblich reduzierte Menge an gelöstem Sauerstoff in heissen Wässern (WFI >70°C bzw. Dampf) sowie durch eine stark erhöhte Ionenlösekapazität, bedingt durch die Reinheit besagter Wässer.

[0012] Die erhöhten Temperaturen führen unter anderem dazu, dass vermehrt Eisenatome an die Oberfläche diffundieren und mit dem dort vorliegenden Sauerstoff unter Oxid- und Hydroxidbildung reagieren.

[0013] Um einen störungsfreien Neuaufbau der chromoxidreichen Passivschicht zu ermöglichen sowie das Risiko einer Verschleppung von sich ablösenden Schwermetallpartikeln sowie das Risiko einer Kontamination der in den Prozess-/Produktionsanlagen hergestellten Produkte zu reduzieren, ist eine vollständige Entfernung und Beseitigung der eisenoxidreichen Rouging- bzw. Rostkontaminationsschichten erforderlich unter gleichzeitiger Schonung der Edelstahloberflächen. Diese Beläge/Ablagerungen müssen daher periodisch abgereinigt werden unter Verwendung von mechanischen oder nasschemischen Reinigungsverfahren bzw. Kombinationen davon.

[0014] Mechanische Reinigungsverfahren, bei denen die lose an der Oberfläche anhaftenden Partikel z.B. mit Hilfe von Wischtüchern entfernt werden, beschränken sich in der Regel auf leicht zugängliche Bereiche. Eine Entfernung der dauerhafteren Verfärbungen sowie anhaftender Beläge und Ablagerungen kann damit nicht erreicht werden. Bei den nasschemischen Reinigungsverfahren sollen die Beläge/Ablagerungen chemisch abgelöst werden. Dazu werden gegenwärtig nahezu ausschliesslich Reinigungslösungen eingesetzt, die anorganische Säuren enthalten.

[0015] Reinigungsverfahren auf der Basis neutraler Reinigungslösungen, wie sie gelegentlich für die Entfernung von Rostablagerungen auf Kalt- oder Heisswasser führenden Leitungssystemen und Behältnissen aus Schwarzstählen vorgeschlagen wurden, würden bisher für eine Anwendung bei der Entfernung von Rougingablagerungen auf medienberührten Edelstahloberflächen nicht in Betracht gezogen. Solche neutralen Reinigungsmittel sind z.B. in der US-P 6 310 024, US-P 5 587 142, US-P 4 789 406 beschrieben für die Reinigung von Boilern, Durchlauferhitzern etc. zur Entfernung von Rost- und/oder Kalkablagerungen.

[0016] EP 1 621 521 sowie EP 1 300 368 offenbart die Verwendung neutraler Reinigungsmittel zur Entfernung von Belägen aus Kaltwasser führenden Systemen, insbesondere Wasserversorgungseinrichtungen wie z.B. Trinkwasserbehältern. Rougingablagerungen auf medienberührten Edelstahloberflächen von mit Reinstwasser betriebenen Prozess-/Produktionsanlagen weisen eine andere Qualität auf als die im oben genannten Stand der Technik beschriebenen Rost- und Kalkablagerungen, die auf aus Schwarzstählen gefertigten oder auf nicht-metallischen Oberflächen auftreten. In der Praxis hat sich die vollständige Beseitigung von Rougingbelägen auf Edelstahloberflächen als extrem aufwendig und schwierig erwiesen, was zu der gängigen Lehrmeinung geführt hat, dass eine Verwendung von starken und hochkonzentrierten Mineralsäuren zwingend notwendig ist, ungeachtet der bekannten zahlreichen Nachteile.

[0017] Die Verwendung von konzentrierten Mineralsäuren kann nämlich bei unsachgemässer Handhabung z.T. erhebliche Gefahren mit sich bringen, sowohl was den Transport als auch die Verwendung als Bestandteil der Reinigungslösung selbst betrifft. Neben der korrosiven und stark ätzenden Wirkung einer Säure wie konzentrierte Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure können auch ihre Dämpfe massive Reizungen der Atmungsorgane hervorrufen.

[0018] Auch organische Säuren, z.B. Oxalsäure und/oder Zitronensäure werden teilweise zum Abreinigen der Beläge/Ablagerungen eingesetzt. Organische Säuren verfügen jedoch nicht über das Aufschlussvermögen von hochkonzentrierten Mineralsäuren, sodass oft auch Mischungen organischer und anorganischer Säuren verwendet werden. Diesen Säuremischungen werden teilweise noch Komplexbildner, z.B. EDTA oder NTA, zugegeben. Ein grosser Nachteil solcher Säuremischungen besteht darin, dass diese nicht spezifisch die Beläge/Ablagerungen in Form von oxidischen Eisenverbindungen entfernen, sondern auch die in der Legierung des rostfreien Stahles zusätzlich enthaltenen Schwermetalle teilweise in Lösung bringen. Bei unsachgemässer Handhabung besteht somit die Gefahr, dass die Oberfläche der Prozess-/Produktionsanlagen angegriffen wird und dadurch die Oberflächeneigenschaften nachteilig beeinflusst werden. Darüber hinaus enthalten diese Reinigungslösungen nach Gebrauch in der Regel einen hohen Schwermetallanteil, so dass die Lösungen anschliessend aufwändig und fachgerecht entsorgt werden müssen.

[0019] Um diese Nachteile zu kompensieren, wurden in der praktischen Anwendung die bei der Rougingdekontamination verwendeten Reinigungslösungen mit spezifischen Zusätzen versehen, um die negativen Wirkungen der konzentrierten Mineralsäuren auf die Edelstahloberflächen abzumildern sowie komplexe Protokolle zur Prozessführung und -kontrolle ausgearbeitet, um eine minimale Verweildauer der Reinigungslösung auf den Edelstahloberflächen bei maximaler Reinigungswirkung zu erreichen, wie dies z.B. im «Technical Bulletin» der Fa. Henkel (Aufsatz Nr. 26/ Rev, 00, 2003) beschrieben ist.

[0020] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein einfaches und schonendes sowie in der Prozessführung leicht zu kontrollierendes Verfahren zur vollständigen Entfernung von auf oxidischen Eisenverbindungen beruhenden Rougingbelägen auf medienberührten Oberflächen aus rostfreien metallischen Materialien, insbesondere auf Oberflächen von Materialien aus rostfreien Chrom/Nickel-Stählen, insbesondere aus rostfreien Chrom/Nickel/Molybdän-Stählen, insbesondere aus rostfreien Chrom/Nickel- und/oder Chrom/Nickel/Molybdän-Stählen der Güteklasse AISI 304 (*1.4301), AISI 304L (1.4307, 1.4306), AISI 316 (1.4401), AISI 316L (1.4404, 1.4435), AISI 316 Ti (1.4571) und AISI 904L (1.4539). [*1,xxxx = nach DIN 10027-2] zur Verfügung zu stellen, insbesondere aber ein Verfahren zur Entfernung von Oberflächenveränderungen auf Oberflächen von aus besagten Materialien gefertigten Prozess- und Produktionsanlagen, insbesondere von Prozess- und Produktionsanlagen, die mit Reinstwasser bzw. medienführendem Reinstwasser oder mit Reinst(wasser)dampf betrieben werden und z.B. in der pharmazeutischen, Lebensmittel- und biotechnologischen Industrie Anwendung finden und das die bekannten Nachteile der zurzeit mehrheitlich verwendeten Verfahren vermeidet.

[0021] Diese Aufgabe konnte überraschenderweise durch den Einsatz neutraler wässriger Reinigungslösungen gelöst werden, welche ein Reduktionsmittel in Kombination mit mindestens einem Komplexbildner enthalten und ein Arbeiten im neutralen pH-Bereich ermöglichen.

[0022] In einer spezifischen Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur vollständigen Entfernung von auf oxidischen Eisenverbindungen beruhenden Rougingbelägen auf Oberflächen, insbesondere auf medienberührten Oberflächen, aus rostfreien metallischen Materialien, insbesondere auf medienberührten Oberflächen von Materialien aus rostfreien Chrom/Nickel-Stählen, insbesondere aus rostfreien Chrom/Nickel/Molybdän-Stählen, insbesondere aus rostfreien Chrom/Nickel- und/oder Chrom/Nickel/Molybdän-Stählen der Güteklasse AISI 304 (*1.4301), AISI 304L (1.4307, 1.4308), AISI 316 (1.4401), AISI 316L (1.4404, 1.4435), AISI 316 Ti (1.4571) und AISI 904L (1.4539). [*1.xxxx = nach DIN 10027-2].

[0023] Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur vollständigen Entfernung von auf Rouging basierenden Oberflächenveränderungen auf rostfreien metallischen Materialien, insbesondere auf medienberührten rostfreien metallischen Materialien, insbesondere auf Materialien aus rostfreien Chrom/Nickel-Stählen der oben genannten Güteklassen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man besagte Oberflächen mit einer wässrigen Lösung, enthaltend ein Reduktionsmittel und mindestens einen Komplexbildner im neutralen pH-Bereich, behandelt sowie die besagte Reinigungslösungen zur Verwendung in einem solchen Verfahren. Ebenfalls umfasst von der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Repassivierung von selektiv zerstörten chromoxidreichen Passivschichten auf Edelstahloberflächen, insbesondere auf medienberührten Edelstahloberflächen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man die auf besagten Oberflächen gebildeten Rougingablagerungen mit einer wässrigen Lösung, enthaltend ein Reduktionsmittel und mindestens einen Komplexbildner bei neutralen pH-Werten, behandelt und besagte Ablagerungen vollständig entfernt und anschliessend mit einer wässrigen Lösung, enthaltend ein Oxidationsmittel und vorzugsweise mindestens einen Komplexbildner, behandelt, welche die den rostfreien Stahl schützende Passivschicht aufzubauen vermag.

[0024] Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Vermeidung von Kontaminationen von Herstellungs- bzw. Prozessprodukten, die in Prozess- und Produktionsanlagen hergestellt werden, welche aus rostfreien metallischen Materialien gefertigt sind, insbesondere aus rostfreien Stählen, insbesondere aus rostfreien Chrom/Nickel-Stählen, insbesondere aus rostfreien Chrom/Nickel/Molybdän-Stählen, insbesondere aus rostfreien Chrom/Nickel und/oder Chrom/Nickel/Molybdän-Stählen der Güteklasse AISI 304 (*1.4301), AISI 304L (1.4307, 1.4306), AISI 316 (1.4401), AISI 316L (1.4404, 1.4435), AISI 316 Ti (1.4571) und AISI 904L (1.4539). [*1.xxxx = nach DIN 10027-2], vorzugsweise aber in Prozess- und Produktionsanlagen, die mit Reinstwasser bzw. medienführendem Reinstwasser oder mit Reinst(wasser)dampf betrieben werden, insbesondere bei erhöhten Temperaturen im Bereich von 40°C bis 90°C, insbesondere in einem Bereich von 50°C bis 85°C. Besagte Kontaminationen werden durch Partikel oder Bestandteile, insbesondere durch oxidische Eisenverbindungen enthaltende Partikel oder Bestandteile verursacht, die sich von der veränderten Oberfläche ablösen und sich dann in den Prozess- und Produktionsanlagen sowie den angeschlossenen Systemen verteilen können. Das erfindungsgemässe Verfahren ist dabei insbesondere dadurch gekennzeichnet, dass besagte Prozess- und Produktionsanlagen mittels einer ein Reduktionsmittel und mindestens einen Komplexbildner enthaltenden wässrigen Reinigungslösung behandelt werden, die Veränderungen von den behandelten Oberflächen abgelöst und in Lösung gebracht werden und anschliessend zusammen mit der Reinigungslösung aus dem System entfernt werden.

[0025] Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung einer wässrigen Reinigungslösung, enthaltend ein Reduktionsmittel und mindestens einen Komplexbildner, zum Entfernen von Rougingbelägen auf Oberflächen, insbesondere auf medienberührten Oberflächen rostfreier Stähle, ausgewählt aus der Gruppe der Chrom/Nickel- und Chrom/Nickel/Molybdän-Stähle im neutralen pH-Bereich, insbesondere in einem pH-Bereich von etwa pH 4.5 bis etwa pH 9.0, insbesondere von etwa pH 6.0 bis etwa pH 8.0, insbesondere von etwa pH 6.5 bis etwa pH 7.5. Besagte Rougingbeläge weisen üblicherweise eine Schichtdicke zwischen 0.1 µm und 10 µm, insbesondere zwischen 0.4 µm und 0.8 µm auf.

[0026] In einer spezifischen Ausführungsform der erfindungsgemässen und hierin beschriebenen Verwendung ist besagter Rougingbelag zusammengesetzt aus Eisenoxid- und/oder Eisenhydroxidschichten, die Cr und/oder Ni und/oder Mo eingelagert enthalten, wobei es sich bei besagten oxidischen Eisenverbindungen um oxidisch gebundenes Eisen handelt, insbesondere um Fe(II)-, Fe(III)- und/oder Fe(II)/Fe(III)-Oxide oder -Hydroxide mit Bestandteilen an Cr, Ni und/oder Mo.

[0027] In einer weiteren spezifischen Ausführungsform der erfindungsgemässen und hierin beschriebenen Verwendung handelt es sich bei den zu reinigenden Stählen um solche der Güteklassen AISI 304 (*1.4301), AISI 304L (1.4307, 1.4306), AISI 316 (1.4401), AISI 316L (1.4404, 1.4435), AISI 316 Ti (1.4571) und AISI 904L (1.4539). [*1.xxxx = nach DIN 10027-2], wobei besagte Stähle kaltgewalzte, geschliffene, gebeizte oder elektropolierte Stähle sein können, insbesondere Stähle mit einer Oberflächenrauheit von Ra < 3.0 µm.

[0028] In einer weiteren spezifischen Ausführungsform der erfindungsgemässen und hierin beschriebenen Verwendung handelt es sich bei den zu reinigenden Stählen um solche, deren Oberflächen Reinstwasser bzw. medienführendem Reinstwasser oder Reinst(wasser)dampf ausgesetzt sind, wobei es sich bei besagtem Reinstwasser um

- a. gereinigtes Wasser (Aqua Purificata (AP)) mit einer Leitfähigkeit von # 4,3 µS bei 20°C (Ph. Eur.) oder # 4,7 µS bei 25°C (USP 25) handelt;

- b. hochgereinigtes Wasser (Aqua valde purificata) mit einer Leitfähigkeit von # 2,1 μS bei 25°C handelt;
- c. Wasser für Injektionszwecke (Aqua ad iniectionabilia) mit einer Leitfähigkeit von # 1,1 μS bei 20°C (Ph. Eur.) oder # 1,3 μS bei 25°C (USP 25) handelt;

und besagter Reinst(wasser)dampf eine Leitfähigkeit von # 5,0 μS aufweist.

[0029] In einer weiteren spezifischen Ausführungsform der erfindungsgemässen und hierin beschriebenen Verwendung enthält die Reinigungslösung mindestens 2 verschiedene Komplexbildner sowie gegebenenfalls eine zusätzliche Substanz, die sowohl komplexbildende als auch reduzierende Eigenschaften aufweist, wie z.B. Oxalsäure oder eines ihrer Salze.

[0030] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft daher eine wässrige Reinigungslösung zur Verwendung in einem Verfahren zum Entfernen von Rougingbelägen auf medienberührten Oberflächen rostfreier Stähle ausgewählt aus der Gruppe der Chrom/Nickel- und/oder Chrom/Nickel/Molybdän-Stähle, insbesondere von Stählen der oben genannten Güteklassen, im neutralen pH-Bereich, dadurch gekennzeichnet, dass besagte Reinigungslösung ein Reduktionsmittel und mindestens 2 verschiedene Komplexbildner enthält, sowie gegebenenfalls eine zusätzliche Substanz, die sowohl komplexbildende als auch reduzierende Eigenschaften aufweist, wie z.B. Oxalsäure oder eines ihrer Salze.

[0031] In einer spezifischen Ausführungsform wird als Reduktionsmittel eine salzartige reduzierende Sauerstoffverbindung eingesetzt, insbesondere eine reduzierende Sauerstoffverbindung ausgewählt aus der Gruppe der Schwefel-, Stickstoff- und Phosphorsauerstoffverbindungen, insbesondere eine reduzierende Schwefelsauerstoffverbindung wie z.B. Dithionit oder Disulfit.

[0032] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird als Komplexbildner eine Säure, ausgewählt aus der Gruppe der Phosphonsäuren, Phosphonocarbönsäuren, Hydroxysäuren, Iminosuccinylsäuren, Essigsäuren und Citronensäuren oder eines ihrer Salze, eingesetzt, insbesondere eine Phosphonsäure, ausgewählt aus der Gruppe der Hydroxyalkan- und Alkylenphosphonsäuren, insbesondere eine 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), eine Aminotri(methylenphosphonsäure) (ATMP), eine Hexamethylen-diaminotetra(methylenphosphonsäure) (HDTMP), eine Diethylentriaminopenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) oder eines ihrer Salze, oder eine 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure oder eines ihrer Salze.

[0033] In einer weiteren spezifischen Ausführungsform wird als Komplexbildner eine Iminosuccinylsäure oder eines ihrer Salze eingesetzt, insbesondere aber eine Iminodisuccinylsäure oder eines ihrer Salze.

[0034] Die Konzentration von Reduktionsmittel und Komplexbildner in der erfindungsgemäss zu verwendenden Reinigungslösung liegt jeweils in einem Bereich von 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-%, insbesondere in einem Bereich von 0,2 Gew.-% bis 0,8 Gew.-%.

[0035] Eine weitere spezifische Ausführungsform der vorliegenden Erfindung findet die hierin beschriebene erfindungsgemässe Verwendung einer wässrigen Reinigungslösung, enthaltend ein Reduktionsmittel und mindestens einen Komplexbildner zur Vermeidung von Kontaminationen von Herstellungs- bzw. Prozessprodukten, die in mit Reinstwasser bzw. medienführendem Reinstwasser oder mit Reinst(wasser)dampf betriebenen Prozess- und Produktionsanlagen hergestellt werden, insbesondere von Kontaminationen, die durch sich von der veränderten Oberfläche ablösende Partikel oder Bestandteile, insbesondere durch oxidische Eisenverbindungen enthaltende Partikel oder Bestandteile, verursacht werden, im Rahmen eines Verfahrens statt, das sich dadurch kennzeichnet, dass man besagte Oberflächen besagter Prozess- und Produktionsanlagen mittels einer ein Reduktionsmittel und mindestens einen Komplexbildner enthaltenden wässrigen Reinigungslösung behandelt, die Veränderungen von den behandelten Oberflächen ablöst, diese in Lösung bringt und zusammen mit der Reinigungslösung aus dem System entfernt.

[0036] Nachfolgend werden bestimmte der im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendeten Begriffe näher erläutert.

[0037] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung gilt für die Verwendung der Singularformen «ein», «eine» und «der», «die», «das», dass auch Mehrzahlaspekte mit umfasst sind, es sei denn, dass aus dem Gesamtkontext eine andere Interpretation zwingend ist. Sofern daher beispielsweise Bezug genommen wird auf «eine Verbindung», «ein Reduktionsmittel», «ein Komplexbildner» etc., so schliesst dies die Verwendung von zwei oder mehreren Verbindungen, zwei oder mehreren Reduktionsmitteln, zwei oder mehreren Komplexbildnern etc. mit ein.

[0038] Unter dem Begriff «Medien» sollen im Rahmen der vorliegenden Erfindung im weitesten Sinne Reinstwasser sowie unter Verwendung von Reinstwasser hergestellte Reaktions-, Nähr- und/oder sonstige medienführenden wässrigen Lösungen verstanden werden, wie sie in Prozess- und Produktionsanlagen, die bei der Herstellung und Weiterverarbeitung von pharmazeutischen Wirkstoffen, pharmazeutischen galenischen Formen, biotechnologisch hergestellten Wirkstoffen, Lebensmitteln etc., eingesetzt werden.

[0039] Unter «Reinstwasser» sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung hochgereinigte Wässer zu verstehen, die eine Leitfähigkeit im Bereich von # 1,0 μS und # 5,0 μS aufweisen, gemessen bei einer Temperatur zwischen 20°C und 25°C. Insbesondere soll unter Reinstwasser verstanden werden:

CH 699 016 B1

- a. gereinigtes Wasser (Aqua Purificata (AP)) mit einer Leitfähigkeit von # 4,3 μS bei 20°C (Ph. Eur.) oder # 4,7 μS bei 25°C (USP 25);
- b. hochgereinigtes Wasser (Aqua valde purificata) mit einer Leitfähigkeit von # 2,1 μS bei 25°C;
- c. Wasser für Injektionszwecke (Aqua ad iniectionabilia) mit einer Leitfähigkeit von # 1,1 μS bei 20°C (Ph. Eur.) oder # 1,3 μS bei 25°C (USP 25).

[0040] Unter «Reinstdampf oder «Reinst(wasser)dampf» ist Wasserdampf zu verstehen, der u.a. für Sterilisationszwecke verwendet wird, hergestellt durch Destillation von aufbereitetem Trinkwasser mit einer Leitfähigkeit von # 5,0 μS bei 25°C oder von Aqua Purificata (AP) mit einer Leitfähigkeit von # 2,1 μS bei 25°C oder # 4,7 μS bei 25°C (USP 25) oder von hochgereinigtem Wasser (Aqua valde purificata) mit einer Leitfähigkeit von # 2,1 μS bei 25°C oder von WFI (Water for Injection) mit einer Leitfähigkeit von # 1,1 μS bei 20°C (Ph. Eur.) oder # 1,3 μS bei 25°C (USP 25), und der eine Leitfähigkeit von # 5,0 μS aufweist.

[0041] Unter «Oberflächenveränderungen» soll im Rahmen der vorliegenden Erfindung in der allgemeinsten Ausgestaltung jede strukturelle Veränderung rostfreier metallischer Oberflächen, insbesondere aber Oberflächen rostfreier Stähle, insbesondere rostfreier Stähle, ausgewählt aus der Gruppe der Chrom/Nickel- und/oder Chrom/Nickel/Molybdän-Stähle, insbesondere von Stählen der Güteklassen AISI 304 (*1.4301), AISI 304L (1.4307, 1.4306), AISI 316 (1.4401), AISI 316L (1.4404, 1.4435), AISI 316 Ti (1.4571) und AISI 904L (1.4539). [*1.xxxx = nach DIN 10027-2] verstanden werden, die auf Veränderungen der Passivschicht besagter Oberflächen basieren, wodurch sich neue eisenoxidreiche Schichten auf der metallischen Oberfläche aufbauen können, die im Gegensatz zu einer intakten Passivschicht in der Regel mit farblichen Veränderungen einhergehen.

[0042] Insbesondere handelt es sich dabei um kaltgewalzte, geschliffene, gebeizte oder elektropolierte Stähle der genannten Güteklassen mit einer Oberflächenrauheit von $R_a < 3.0 \mu\text{m}$.

[0043] Rostfreie Stähle dieser Stahlgüte, insbesondere aber CrNi- oder CrNiMo-Stähle der Güteklassen AISI 304 (*1.4301), AISI 304L (1.4307, 1.4306), AISI 316 (1.4401), AISI 316L (1.4404, 1.4435), AISI 316 Ti (1.4571) und AISI 904L (1.4539). [*1.xxxx = nach DIN 10027-2] finden in erster Linie Anwendung im Apparatebau für die chemische Industrie und die Textilveredelung, die lebensmittelverarbeitende Industrie sowie Transport- und Lagerbehälter für aggressive Medien, Papiermassenanlagen, Geräte für Photoentwicklung usw.

[0044] In einer spezifischeren Ausgestaltung soll insbesondere im Zusammenhang mit rostfreien Cr/Ni-Stählen und/oder CrNiMo-Stählen unter dem Begriff «Oberflächenveränderungen» strukturelle Veränderungen der chromoxidreichen Passivschicht der metallischen Oberfläche verstanden werden, die darauf beruhen, dass sich das Cr/Fe-Verhältnis zu Ungunsten des Chrom-Anteiles reduziert, wodurch das Eisen eine neue zusätzliche eisenoxidreiche Schicht aufbauen kann.

[0045] Diese neue eisenoxidreiche Oberfläche ist im Gegensatz zu einer intakten Passivschicht in der Regel durch farbliche Veränderungen visuell gut erkennbar, wobei das Farbspektrum von Gelb, Orange, Rot, Beige, Braun, Grau bis hin zu Schwarz reicht, teilweise aber auch erst nach mechanischem Abwischen sichtbar.

[0046] Unter «oxidischem Eisen» oder «oxidischen Eisenverbindungen» sollen im Rahmen der vorliegenden Erfindung Eisen(III)-Oxide, Eisen(II, III)-Oxide und Eisen(II)-Oxide verstanden werden, wie z.B. Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO sowie Eisenhydroxide oder Eisen(III)-Oxidhydrate. Bei Letzteren handelt es sich um eine Gruppe von Stoffen, die sich vom Eisen(III)-Oxid ableiten lassen und eine unterschiedliche Hydratation aufweisen. Beispielfhaft genannt seien an dieser Stelle $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

[0047] Bei den auf besagten rostfreien metallischen Materialien auftretenden Oberflächenveränderungen handelt es sich in erster Linie um Niederschläge oxidischer Eisenverbindungen, die in Form feiner rot-brauner Partikel aus Eisenoxid oder Eisenhydroxid auftreten können oder aber in Form anhaftender Beläge oder Ablagerungen, wobei das in besagten Partikeln, Belägen oder Ablagerungen vorhandene oxidische Eisen in der Regel als schwer lösliches dreiwertiges Fe(III) vorliegt. Im Gegensatz zu den in einer pulverförmigen Konsistenz vorliegenden partikulären Oberflächenveränderungen, die sich leicht mechanisch, z.B. durch Abwischen, entfernen lassen, handelt es sich bei den zuvor genannten Belägen und Ablagerungen um dauerhaft anhaftende Oberflächenveränderungen, die nicht mehr mechanisch entfernt werden können. Diese so neu entstehenden Oberflächenschichten können ein Farbspektrum von Gelb, Blau, Rot, Braun bis Schwarz aufweisen.

[0048] Zu den zuvor genannten Oberflächenveränderungen gehören insbesondere die unter dem Schlagwort «Rouging» bekannten, oxidische Eisenverbindungen enthaltenden Beläge und Ablagerungen auf rostfreien metallischen Oberflächen, insbesondere auf Oberflächen rostfreier Stähle, wie z.B. CrNi- oder CrNiMo-Stählen, insbesondere auf rostfreien Oberflächen aus CrNiMo-Stählen der Güteklasse der Güteklassen AISI 304 (*1.4301), AISI 304L (1.4307, 1.4306), AISI 316 (1.4401), AISI 316L (1.4404, 1.4435), AISI 316 Ti (1.4571) und AISI 904L (1.4539). [*1.xxxx = nach DIN 10027-2], wie sie in Produktions- und Prozessanlagen und -systemen zu finden sind, die mit Reinstwasser oder Reinstdampf betrieben werden und insbesondere in der pharmazeutischen und lebensmittelverarbeitenden Industrie Verwendung finden.

[0049] Der Begriff «Rouging», «Rougingbelag», «Rougingablagerung» wird hierin synonym verwendet. Unter «Rouging» soll dabei eine besondere Form oxidischer Ablagerungen verstanden werden, wie sie auf Edelstahloberflächen auftreten, insbesondere auf Oberflächen aus austenitischen Edelstahllegierungen in heissen WFI-Anlagensystemen bzw. in Reinstdampfsystemen, und die typischerweise aufgebaut sind aus Eisenoxid bzw. Eisenhydroxid-dominierten Schichten, die typischerweise Cr, Ni und Mo bzw. deren Oxide eingelagert enthalten. Diese porösen und partikelbildenden eisenoxidreichen Rougingschichten, die in der Regel eine Schichtdicke zwischen 0.1–10 µm haben und den Charakter einer flächigen Korrosion aufweisen, treten dabei an die Stelle der ursprünglich vorhandenen chromoxidreichen, dichten und festen Passivschichten. Dabei sind nur die dünneren Beläge als Rougekontaminationen zu bezeichnen, während die ebenfalls zu beobachtenden massiveren Beläge dagegen eher Rostkontaminationen entsprechen und vom eigentlichen Rougingphänomen unabhängig, sekundäre Erscheinungen darstellen.

[0050] Die den Rougingbelag bildenden Substanzen sind in erster Linie Eisenoxide (FeO, Fe₂O₃) bzw. Eisenhydroxide, wie z.B. Fe(OH)₂ bzw. Fe(OH)₃.

[0051] Die Entstehung der typischen «Rougingbeläge» auf Edelstahloberflächen ist eng verknüpft und damit abhängig von den verwendeten Materialien und den thermodynamischen Bedingungen, welchen diese Materialien ausgesetzt sind, «Rouging» tritt fast ausschliesslich auf Oberflächen von Materialien aus rostfreien Chrom/Nickel-Stählen, insbesondere aus rostfreien Chrom/Nickel/Molybdän-Stählen, insbesondere aus rostfreien Chrom/Nickel/Molybdän-Stählen der Güteklasse AISI 304 (* 1.4301), AISI 304L (1.4307, 1.4306), AISI 316 (1.4401), AISI 316L (1.4404, 1.4435), AISI 316 Ti (1.4571) und AISI 904L (1.4539). [*1.xxxx = nach DIN 10027-2] auf, und unter Bedingungen, die eine lokale Depassivierung der Chromoxidschutzschicht auf besagten Oberflächen begünstigt.

[0052] Dazu gehört, beispielsweise, das Vorliegen von Reinstwasser und/oder Reinstdampf bei einer Temperatur von >70°C und einem pH-Wert von < 7.

[0053] Besonders hartnäckige und schwer zu entfernende Ablagerungen treten bei Verwendung folgender Wasser- und Dampfqualitäten auf:

- a. gereinigtes Wasser (Aqua Purificata (AP)) mit einer Leitfähigkeit von # 4,3 µS bei 20°C (Ph. Eur.) oder # 4,7 µS bei 25°C (USP 25);
- b. hochgereinigtes Wasser (Aqua valde purificata) mit einer Leitfähigkeit von # 2,1 µS bei 25°C;
- c. Wasser für Injektionszwecke (Aqua ad iniectionabilia) mit einer Leitfähigkeit von # 1,1 µS bei 20°C (Ph. Eur.) oder # 1,3 µS bei 25°C (USP 25);
- d. Reinst(wasser)dampf, hergestellt durch Destillation von aufbereitetem Trinkwasser mit einer Leitfähigkeit von # 5,0 µS bei 25°C oder von Reinstwasser gemäss a)–c).

[0054] Als «Reduktionsmittel» werden insbesondere Verbindungen eingesetzt, die ein Redoxpotential aufweisen, das ausreichend hoch ist, um die Oberflächenveränderungen reduktiv aufzulösen, insbesondere aber ein Redoxpotential, das ausreicht, um das in den Oberflächenveränderungen oxidisch gebundene Fe(III) in lösliches Fe(II) umzuwandeln. In einer spezifischen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als Reduktionsmittel Verbindungen eingesetzt, die ein Redoxpotential im Bereich von –0.4 E°/V bis –2.0 E°/V, insbesondere von –0.5 E°/V bis –1.5 E°/V, insbesondere von –0.6 E°/V bis –1.2 E°/V, insbesondere von –0.7 E°/V bis –1.0 E°/V, aufweisen bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode, gemessen in einer Konzentration von 1 mol/Liter und bei einer Temperatur von 25°C.

[0055] Alle individuellen Zahlenwerte, die in den oben genannten Bereich von –0.4 E°/V bis –2.0 E°/V fallen, hier aber nicht spezifisch genannt sind, sollen ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sein.

[0056] In einer spezifischen Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens kann eine salzartige reduzierende Sauerstoffverbindung, insbesondere eine salzartige reduzierende anorganische Sauerstoffverbindung, insbesondere eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe der Schwefel-, Stickstoff- und Phosphorsauerstoffverbindungen, als Reduktionsmittel in der Reinigungslösung eingesetzt werden. Als Beispiele solcher anorganischer reduzierender Schwefelsauerstoffverbindungen sind insbesondere Sulfit, Bisulfit und Dithionit zu nennen sowie deren Salze, insbesondere deren Natriumsalze.

[0057] Als «Komplexbildner» können an sich bekannte, handelsübliche Verbindungen eingesetzt werden, die in der Lage sind, Eisenionen, insbesondere Eisen(II)-Ionen, in Lösung zu komplexieren und darüber hinaus inert sind gegenüber der Wirkung des in der Reinigungslösung enthaltenen Reduktionsmittels oder aber eine ausreichend hohe Kurzzeitstabilität gegenüber besagtem Reduktionsmittel aufweisen, sodass sie ihre Funktion als Komplexbildner für den für die Reinigung notwendigen Zeitraum wahrnehmen können.

[0058] Beispiele solcher Komplexbildner, die in einer spezifischen Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens Anwendung finden können, sind Säuren, ausgewählt aus der Gruppe der Phosphonsäuren, Hydroxysäuren, Carbonsäuren, Iminosuccinylsäuren, Essigsäuren und Citronensäuren oder eines ihrer Salze.

[0059] Die vorliegende Erfindung basiert auf der überraschenden Erkenntnis, dass es möglich ist, durch die kombinierte Verwendung von als Reduktionsmittel bzw. als Komplexbildner fungierenden Verbindungen in einer wässrigen Reinigungslösung Oberflächenveränderungen auf rostfreien metallischen Materialien vollständig zu entfernen. Bei besagten Oberflächenveränderungen handelt es sich insbesondere um oxidische Eisenverbindungen, die sich auf metallischen Oberflächen, insbesondere auf metallischen Oberflächen aus rostfreien Materialien ausbilden. Bei besagten rostfreien Materialien handelt es sich z.B. um rostfreie Stähle, insbesondere um rostfreie Stähle mit einer Cr-Ni-Stahlgüte, insbesondere einer Cr-Ni-Mo-Stahlgüte, die aufgrund des Molybdän-Gehaltes eine gute Korrosionsbeständigkeit aufweisen sowie verbesserte mechanische Eigenschaften bei hohen Temperaturen im Verhältnis zu anderen Stahlgüten ohne Molybdän.

[0060] In den zur Entfernung dieser Oberflächenveränderungen einsetzbaren Reinigungsmitteln kommen erfindungsgemäss Reduktionsmittel, insbesondere anorganische Reduktionsmittel zum Einsatz, die in neutraler wässriger Lösung über ein grosses Aufschlussvermögen gegenüber oxidischen Eisenverbindungen, insbesondere gegenüber oxidischen Eisenverbindungen aus schwerlöslichem oxidischem dreiwertigen Fe(III) verfügen.

[0061] Generell lassen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung Verbindungen als Reduktionsmittel einsetzen, die in der Lage sind, die in den zuvor beschriebenen Oberflächenveränderungen vorliegenden mehrwertigen unlöslichen oxidischen Metalle, insbesondere aber oxidisches dreiwertiges Fe(III), in leichter lösliche Formen wie z.B. Fe(II) umzuwandeln, soweit derartige Verbindungen im jeweiligen Fall unter Beachtung wasserrechtlicher Vorschriften einsetzbar sind. Besagte Reduktionsmittel weisen insbesondere ein Redoxpotenzial auf, das in einem Bereich zwischen etwa $-0.4 \text{ E}^\circ/\text{V}$ bis $-2.0 \text{ E}^\circ/\text{V}$, insbesondere von $-0.5 \text{ E}^\circ/\text{V}$ bis $-1.5 \text{ E}^\circ/\text{V}$, insbesondere von $-0.6 \text{ E}^\circ/\text{V}$ bis $-1.2 \text{ E}^\circ/\text{V}$, insbesondere von $-0.7 \text{ E}^\circ/\text{V}$ bis $-1.0 \text{ E}^\circ/\text{V}$ liegt, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode gemessen in einer Konzentration von 1 mol/Liter und bei einer Temperatur von 25°C .

[0062] In einer spezifischen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kommen als anorganische Reduktionsmittel insbesondere aber salzartige, reduzierende anorganische Sauerstoffverbindungen einschliesslich, ohne aber darauf beschränkt zu sein, reduzierende Sauerstoffverbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der Schwefel-, Stickstoff- und Phosphorsauerstoffverbindungen, zur Anwendung. Als Beispiele anorganischer reduzierender Stickstoffsauerstoffverbindungen sind insbesondere Nitrit zu nennen. Auch Hydrazin kann als Reduktionsmittel eingesetzt werden.

[0063] In einer weiteren spezifischen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als Reduktionsmittel insbesondere reduzierende Schwefelsauerstoffverbindungen eingesetzt, wie z.B. Dithionit und/oder Disulfit und/oder Sulfit und/oder Bisulfit und/oder Thiosulfat. Die überwiegend Fe(III)-haltigen Beläge/Ablagerungen werden unter Reduktion des Fe(III) in das leichter komplexierbare Fe(II) überführt und so aufgelöst und/oder in farblose Krusten umgewandelt, die leichter abgesprengt werden als die ursprünglichen Beläge/Ablagerungen.

[0064] Es hat sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung gezeigt, dass insbesondere Dithionit und Disulfit (Pyrosulfit) oder Mischungen diese Verbindungen in neutraler wässriger Lösung über ein grosses Aufschlussvermögen gegenüber oxidischen Eisenverbindungen verfügen.

[0065] Dithionitlösungen und Disulfitlösungen bzw. Mischungen dieser Lösungen sind somit, ähnlich wirksam wie Mischungen aus Salzsäure und Inhibitoren oder anderen anorganischen oder organischen Säuren. Aufgrund der pH-neutralen Anwendungsmöglichkeit und ihres reduzierenden Charakters sind die erfindungsgemässen Mittel jedoch auch für die Behandlung von rostfreien Stählen uneingeschränkt einsetzbar. Beläge aus oxidischen Eisenverbindungen Werden damit durch die erfindungsgemässen Mittel schonend von Metalloberflächen aus röstfreiem Stahl, wie sie z.B. in Prozess- und Produktionsanlagen einschliesslich Leitungen oder Behälteroberflächen vorliegen, entfernt, womit sich deren Lebensdauer und deren Funktion deutlich steigern lässt.

[0066] Dies betrifft insbesondere auch die Oberflächen nicht-metallischer Bestandteile besagter Prozess- und Produktionsanlagen, wie z.B. Ventile, Dichtungen, etc. die aufgrund von Verschleppungen ebenfalls Ablagerungen aus oxidischen Eisenverbindungen aufweisen können.

[0067] Weiterhin sind die Gefahren beim Transport und der Verwendung der erfindungsgemässen Reinigungslösung oder deren Bestandteile deutlich niedriger als bei der Verwendung von Salzsäure und/oder anderen anorganischen oder organischen Säuren. Das bei der Reaktion mit den oxidischen Eisenverbindungen final entstehende Sulfat ist toxikologisch und ökologisch unproblematisch. Als technische Chemikalien sind Dithionit und Pyrosulfit, u.a. als Natriumdithionit bzw. als Natriumdisulfit (Natriumpyrosulfit), kostengünstig zu erwerben und damit wirtschaftlich in der Anwendung.

[0068] Als mögliche Austauschstoffe für die reduzierenden Schwefelsauerstoffverbindungen Dithionit und Disulfit bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens sind ferner auch Salze von reduzierenden sauren Stickstoffsauerstoffverbindungen, z.B. Nitrit, oder reduzierenden Säuren Phosphorsauerstoffverbindungen, z.B. Phosphite oder Hypophosphite, zu nennen. Auch Hydrazin kann als Reduktionsmittel eingesetzt werden.

[0069] In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kommt somit ein Dithionit oder Disulfit oder einer Kombination aus Dithionit und Disulfit als anorganisches Reduktionsmittel in der Reinigungslösung zur Anwendung.

[0070] Es hat sich ferner gezeigt, dass die Wirkung des Reduktionsmittels, d.h. insbesondere des Dithionits/Disulfits, im Sinne einer Entfernung der eisenoxidischen Beläge/Ablagerungen verbessert wird, wenn der Reinigungslösung ausserdem ein oder mehrere Komplexbildner zugesetzt werden.

[0071] Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung bestimmter, an sich bekannter Komplexbildner, die in der Lage sind, Komplexe mit höher-valenten Metallionen zu bilden, insbesondere aber mit Fe(III) und insbesondere Fe(II).

[0072] Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbaren Komplexbildner sollten darüber hinaus inert sein gegenüber der reduzierenden Wirkung der in der Behandlungslösung vorliegenden Reduktionsmittel unter den dort vorherrschenden Bedingungen oder aber eine Kurzzeitstabilität gegenüber besagten Reduktionsmitteln aufweisen, die ausreichend ist, um für den Zeitraum der Behandlung die volle Funktionsfähigkeit besagter Komplexbildner zu garantieren.

[0073] Es kann daher vorteilhaft sein, den Komplexbildner erst zeitversetzt zum Reduktionsmittel der Reinigungslösung beizumischen, und zwar zu einem Zeitpunkt, wenn bereits ein Teil der oxidisch gebundenen Metalle durch das Reduktionsmittel aus den Oberflächenveränderungen herausgelöst und in eine für den Komplexbildner geeignete Form überführt wurde.

[0074] In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird daher der Komplexbildner der Reinigungslösung zeitversetzt beigemischt, nachdem die Behandlung bereits begonnen hat, insbesondere aber mindestens 10 min, vorzugsweise mindestens 20 min, vorzugsweise mindestens 30 min und bis zu 1 Stunde nach Behandlungsbeginn.

[0075] Alternativ kann auch der Komplexbildner, nachdem er verbraucht oder durch die Wirkung des Reduktionsmittels in seiner Wirkung beeinträchtigt ist, durch Zugabe von frischem Komplexbildner im Verlaufe des Reinigungsverfahrens ersetzt werden.

[0076] Beispiele solcher Komplexbildner, die in einer spezifischen Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens Anwendung finden können, sind Säuren, ausgewählt aus der Gruppe der Phosphonsäuren, Hydroxysäuren, Carbonsäuren, Iminosuccinylsäuren, Essigsäuren und Citronensäuren, oder eines ihrer Salze.

[0077] Als Komplexbildner, die für eine Verwendung im Rahmen des erfindungsgemässen Verfahrens geeignet sind, können hier beispielhaft insbesondere Verbindungen genannt werden, welche Phosphonsäuregruppen, ggf. in Salzform, aufweisen wie z.B. Hydroxyalkanphosphonsäure oder eines ihrer Salze, insbesondere aber 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) oder eine Alkylenphosphonsäure, insbesondere aber Aminotri(methylenphosphonsäure) (ATMP), Hexamethylen-diaminotetra(methylenphosphonsäure) (HDTMP) oder Diethylentriaminopenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) und/oder Verbindungen, welche Succinylsäuregruppen, ggf. in Salzform, aufweisen wie z.B. Iminosuccinylsäure, insbesondere aber Iminodisuccinylsäure.

[0078] Die an sich bekannten Komplexbildner vom Phosphonsäuretyp haben bei ihrer Verwendung zur Entfernung von Belägen und Ablagerungen auf rostfreien Oberflächen in pharmazeutischen, Lebensmittel- und biotechnologischen Anlagen den Vorteil, dass sie toxisch unbedenklich sind.

[0079] Weitere Beispiele von Verbindungen, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Komplexbildner eingesetzt werden können, ohne jedoch auf diese beschränkt zu sein, betreffen Verbindungen vom Hydroxy(poly)carbonsäuretyp, insbesondere Hydroxypolycarbonsäuren mit 2–4 Carboxylgruppen wie z.B. Zitronensäure, Weinsäure oder Apfelsäure oder eines ihrer Salze.

[0080] Ebenfalls Verwendung finden können Verbindungen vom Essigsäuretyp, insbesondere aber Di-, Tri- oder Tetraessigsäuren, insbesondere aber eine Isorin-N,N-diessigsäure (ISDA), Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Propylendiamintetraessigsäure (PDTA), Nitritotriessigsäure (NTA) oder eines ihrer Salze.

[0081] In einer weiteren spezifischen Ausführungsform handelt es sich bei besagtem Komplexbildner somit um eine Carbonsäure, insbesondere um eine Aminocarbonsäure oder um eine Phosphonocarbonsäure, insbesondere eine Phosphonotricarbonsäure, insbesondere um eine Phosphonobutantricarbonsäure wie z.B. eine 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure oder um eines ihrer Salze.

[0082] Weiterhin können in dem erfindungsgemässen Verfahren Natriumnitrat oder Ethanol-diglycin als Komplexbildner eingesetzt werden.

[0083] Bei den Salzen, die in den zuvor beschriebenen Reinigungslösungen Verwendung finden können, handelt es sich in erster Linie um die Alkalisalze der dort genannten Säuren, insbesondere um deren Lithium-, Natrium-, Kalium-, Rubidium- und Caesiumsalze, insbesondere aber um deren Natrium- und Kaliumsalze.

[0084] Durch die Anwesenheit der Komplexbildner wird verhindert, dass die Umsetzung des oxidischen Eisens mit dem Reduktionsmittel zur Ausbildung von Krusten führt. Es zeigte sich dabei, dass die Komplexbildner den Ablöseprozess der Bestandteile des oxidischen Eisens von der rostfreien Metalloberfläche deutlich verbessern. Vorzugsweise wird daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Reinigungslösung eingesetzt, die eine Kombination von Reduktionsmittel und mindestens einem, insbesondere aber zwei oder mehr Komplexbildner enthalten, die unterschiedlichen Substanzklassen angehören, sowie gegebenenfalls ein Puffer.

[0085] In einer weiteren erfindungsgemässen Ausführungsform kann besagte wässrige Reinigungslösung zusätzlich weitere Bestandteile enthalten, ausgewählt aus der Gruppe der Puffersalze, Netzmittel, Stabilisatoren und/oder weiterer Reduktionsmittel, die gelöst, emulgiert oder als suspendierte Feststoffe eingebracht vorliegen können.

[0086] Das erfindungsgemässe Verfahren wird in, einem pH-Bereich von etwa 4,0 bis etwa 10,0, insbesondere von etwa 4,5 bis etwa 9,5, insbesondere von etwa 6,0 bis etwa 8,0, insbesondere von etwa 6,5 bis etwa 7,5 durchgeführt.

[0087] Um den pH-Wert der Reinigungslösung im gewünschten Bereich konstant zu halten, werden der Reinigungslösung in der Regel ausserdem Puffer zugesetzt, und zwar insbesondere Puffer auf der Basis unbedenklicher Salze von schwachen Mineralsäuren. Geeignete Puffersysteme zur Einstellung eines gewünschten pH-Werts können einschlägigen chemischen Nachschlagewerken entnommen werden. Für die Einstellung eines neutralen pH-Werts ist insbesondere das System Hydrogencarbonat/Kohlensäure gut geeignet. Andere Puffersysteme können jedoch ebenfalls eingesetzt werden.

[0088] Es hat sich ferner gezeigt, dass die Wirkung einer wässrigen Reinigungslösung, enthaltend ein Reduktionsmittel, d.h. insbesondere Dithionit oder Disulfit oder eine Kombination aus Dithionit und Disulfit, und mindestens einen, insbesondere aber mindestens zwei, Komplexbildner, d.h. insbesondere Verbindungen vom Phosphonat- und/oder Succinat-Typ, im Sinne einer schonenden Entfernung der eisenoxidischen Beläge/Ablagerungen von rostfreien metallischen Oberflächen verbessert wird, wenn der Reinigungslösung ausserdem Carbonsäuren und/oder deren Salze zugesetzt werden, wie z.B. Oxalsäure und/oder deren Salze. Die zusätzliche Verwendung solcher Carbonsäuren und/oder deren Salzen verstärken die Entfernung oxidischer Eisenverbindungen auf den zu behandelnden rostfreien Oberflächen, indem diese Carbonsäuren und oder Carbonate sowohl komplexierende als reduzierende Wirkungen entfalten können.

[0089] Die zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens benötigten chemischen Komponenten können in einer beliebigen geeigneten Form in die wässrige Reinigungslösung eingebracht werden, d.h. als getrennte oder vorgemischte Feststoffe, als Lösungen und Konzentrate oder als Pasten oder Gele. Die Zubereitung der Reinigungslösung kann vor deren Inkontaktbringen mit den zu behandelnden Ablagerungen erfolgen, die Reinigungslösung kann jedoch auch in situ in den zu behandelnden Einrichtungen, z.B. in einem Produktionsbehälter oder in einem Leitungssystem, zubereitet werden, indem die einzelnen Bestandteile zu unterschiedlichen Zeitpunkten zugegeben werden.

[0090] Diese Alternative ist dann zu berücksichtigen, wenn eine zweistufige Verfahrensführung vorgesehen ist, wobei in einer ersten Stufe, der Reduktionsstufe, eine Behandlung der Oberflächenveränderungen mit einer das Reduktionsmittel enthaltenden ersten Reinigungslösung I und in einer sich daran anschliessenden zweiten Stufe, einer Komplexierungsstufe, eine Behandlung mit einer zweiten Reinigungslösung II erfolgt, welche mindestens einen Komplexbildner enthält, der in der Lage ist, mit zweiwertigen Eisen-Ionen eine lösliche Komplexverbindung einzugehen. Alternativ kann der Komplexbildner auch direkt oder zeitversetzt in situ der Reinigungslösung I zugegeben werden.

[0091] Das Reduktionsmittel und der Komplexbildner können, wie angegeben, der Reinigungslösung vorab oder aber in situ beigemischt werden, wobei diese jeweils in einem Konzentrationsbereich von 0,025 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere in einem Konzentrationsbereich von 0,05 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere in einem Konzentrationsbereich von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere in einem Konzentrationsbereich von 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere in einem Konzentrationsbereich von 0,25 Gew.-% bis 1 Gew.-%, insbesondere in einem Konzentrationsbereich von 0,25 Gew.-% bis 0.5 Gew.-%, insbesondere in einem Konzentrationsbereich von 0,5 Gew.-% bis 1.5 Gew.-% in der Reinigungslösung vorliegen.

[0092] Es hat sich gezeigt, dass besonders gute Reinigungsleistungen erreicht werden können, wenn Reduktionsmittel und Komplexbildner in der Reinigungslösung in einem Konzentrationsverhältnis von 6% Reduktionsmittel/10% Komplexbildner, insbesondere in einem Konzentrationsverhältnis von 5% Reduktionsmittel/8% Komplexbildner, insbesondere in einem Konzentrationsverhältnis von 3% Reduktionsmittel/5% Komplexbildner, insbesondere in einem Konzentrationsverhältnis von 1.5% Reduktionsmittel/2.5% Komplexbildner, insbesondere in einem Konzentrationsverhältnis von 0.6% Reduktionsmittel/1% Komplexbildner, insbesondere in einem Konzentrationsverhältnis von 0.5% Reduktionsmittel/0.8% Komplexbildner insbesondere in einem Konzentrationsverhältnis von 0.3% Reduktionsmittel/0.5% Komplexbildner, insbesondere in einem Konzentrationsverhältnis von 0.15% Reduktionsmittel/0.25% Komplexbildner, insbesondere in einem Konzentrationsverhältnis von 0.1% Reduktionsmittel/0.2% Komplexbildner vorliegen.

[0093] In einer spezifischen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine Reinigungslösung eingesetzt, die ein Reduktionsmittel, wie z.B. Dithionit oder Disulfit oder eine Kombination aus Dithionit oder Disulfit oder eines ihrer Salze und mindestens eine, vorzugsweise aber mindestens zwei komplexbildende Substanzen enthält, wie z.B. Phosphonsäure und/oder eine Verbindung, welche Succinylsäuregruppen enthält, oder eines ihrer Salze. Bei Reinigungslösungen, die mindestens zwei komplexbildende Substanzen enthalten, handelt es sich dabei vorzugsweise um chemisch unterschiedliche Substanzen.

[0094] In einer weiteren spezifischen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine Reinigungslösung eingesetzt, die Dithionit oder Disulfit oder eine Kombination aus Dithionit oder Disulfit oder eines ihrer Salze als anorganisches Reduktionsmittel und eine Phosphonsäure und eine Verbindung, welche Succinylsäuregruppen enthält, oder eines ihrer Salze, als Komplexbildner enthält.

[0095] In einer weiteren spezifischen Ausführungsform besteht die Reinigungslösung aus Dithionit oder einem seiner Salze und einer Kombination aus Phosphonsäure und Iminosuccinylsäure, oder einem ihrer Salze, sowie gegebenenfalls einem Puffer, in einer weiteren spezifischen Ausführungsform besteht die Reinigungslösung aus Dithionit oder einem seiner Salze und einer Kombination aus Phosphonsäure und Iminosuccinylsäure, oder einem ihrer Salze, sowie Oxalsäure oder einem ihrer Salze sowie gegebenenfalls einem Puffer.

[0096] Bei der oben genannten Phosphonsäure handelt es sich insbesondere um eine Phosphonobutantricarbonsäure oder um eines ihrer Salze, und bei der Iminosuccinylsäure um eine Iminodisuccinylsäure oder um eines ihrer Salze.

[0097] In einer weiteren spezifischen Ausführungsform liegt das Reduktionsmittel und der Komplexbildner in einem Konzentrationsverhältnis von 0.7% Reduktionsmittel/1,0% Komplexbildner, insbesondere in einem Konzentrationsverhältnis von 0.3% Reduktionsmittel/0.5% Komplexbildner vor, sofern die Reinigungslösung nur einen Komplexbildner enthält, bzw. in einem Konzentrationsverhältnis von 3% Reduktionsmittel/8% Komplexbildner, insbesondere 0.5% Reduktionsmittel/1.5% Komplexbildner, insbesondere 0.6% Reduktionsmittel/1.1% Komplexbildner, insbesondere 0.25% Reduktionsmittel/0.75% Komplexbildner, insbesondere in einem Konzentrationsverhältnis von 0.3% Reduktionsmittel/0.6% Komplexbildner vorliegen, sofern die Reinigungslösung zwei verschiedene Komplexbildner enthält.

[0098] in einer weiteren spezifischen Ausführungsform kann die Reinigungslösung noch zusätzlich zwischen 0.01% und 0.5%, insbesondere zwischen 0.04% und 0.2%, insbesondere zwischen 0.05% und 0.1%, einer Verbindung enthalten, die sowohl komplexierende als auch reduzierende Eigenschaften aufweist.

[0099] Die Behandlung der oxidische Eisenverbindungen enthaltenden Beläge und Ablagerungen auf rostfreien metallischen Oberflächen, insbesondere auf Oberflächen rostfreier Stähle, erfolgt vorzugsweise in einem Temperaturbereich von etwa 20°C bis etwa 98°C, insbesondere in einem Temperaturbereich von etwa 40°C bis etwa 90°C, insbesondere in einem Temperaturbereich von etwa 50°C bis etwa 80°C, insbesondere in einem Temperaturbereich von etwa 60°C bis etwa 85°C, insbesondere in einem Temperaturbereich von etwa 70°C bis etwa 80°C, und bei einem pH-Wert von etwa 4.0 bis etwa 10.0, insbesondere von etwa 4.5 bis etwa 9.5, insbesondere von etwa 6.0 bis etwa 8.0, insbesondere von etwa 6.5 bis etwa 7.5.

[0100] In einer spezifischen Ausführungsform ist das erfindungsgemässe Verfahren so ausgelegt, dass die rostfreien metallischen Oberflächen, insbesondere die Oberflächen rostfreier Stähle, je nach Stärke und Umfang der Ablagerungen, für einen Zeitraum von etwa 30 Minuten bis 12 Stunden, insbesondere für einen Zeitraum von 60 Minuten bis 8 Stunden, insbesondere für einen Zeitraum von 1.5 bis 6 Stunden, insbesondere für einen Zeitraum von 2 bis 5 Stunden, insbesondere für einen Zeitraum von 3 bis 4 Stunden, insbesondere für einen Zeitraum von 1,5 bis 2 Stunden mit der wässrigen Reinigungslösung in Kontakt bleiben.

[0101] Alle individuellen Zahlenwerte, die in die oben definierten Bereiche fallen, hier aber nicht spezifisch genannt sind, sollen ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sein.

[0102] In einer weiteren spezifischen Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens befinden sich die zu reinigenden rostfreien metallischen Oberflächen in Prozess- und/oder Produktionsanlagen, insbesondere in Prozess- und/oder Produktionsanlagen, die mit Reinstwasser und/oder Reinstdampf, insbesondere mit heissem Reinstwasser und/oder Reinstdampf bei Temperaturen von mehr als 60°C, betrieben werden. Zur Reinigung besagter Prozess- und Produktionsanlagen werden die zu reinigenden Behälter und Vorrichtungen mit der erfindungsgemässen Reinigungslösung gefüllt und der pH-Wert in einem Bereich von pH 4.0 bis pH 8.0, insbesondere in einem Bereich von pH 6.0 bis pH 8.0 eingestellt. Man lässt dann die Reinigungslösung bei einer Temperatur von 50°C bis 95°C, insbesondere von 60°C bis 90°C, insbesondere von 70°C bis 85°C für einen Zeitraum von 1.0 h bis 5 h, insbesondere von 1,5 h bis 3.0 h lang auf die zu reinigenden Oberflächen einwirken. Die Reinigungslösung kann dabei z.B. unter Verwendung der in den Behältnissen vorhandenen Rühr- oder Strömungseinrichtungen oder durch Einsatz externer Zirkulationspumpen durch das System bewegt werden, wobei langsame Fließgeschwindigkeiten bevorzugt sind.

[0103] Alle individuellen Zahlenwerte, die in die oben definierten Bereiche fallen, hier aber nicht spezifisch genannt sind, sollen ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sein.

[0104] Durch periodische Entnahme von Proben aus der Reinigungslösung lässt sich mit Hilfe an sich bekannter Verfahren überprüfen, ob das Reduktionsmittel noch in einer wirksamen Konzentration vorliegt, So kann beispielsweise durch Verwendung einer Methylenblaulösung einfach überprüft werden, ob noch ausreichende Mengen an Reduktionsmittel in der Reinigungslösung vorliegen. Ist dies der Fall, so kommt es zu einer gut sichtbaren Entfärbung der Methylenblaulösung. Ist dagegen die Konzentration an Reduktionsmittel suboptimal, so wird das Methylenblau nicht entfärbt, und es muss gegebenenfalls Reduktionsmittel zugesetzt werden.

[0105] Der Endpunkt eines Reinigungsprozesses kann mittels Eisengehaltmessungen (z.B. kolorimetrisch) bestimmt werden. Erreicht der Eisengehalt in der Reinigungslösung nach einer bestimmten Einwirkzeit einen stabilen Wert, kann der Reinigungsprozess beendet werden.

[0106] Dazu wird zunächst die Reinigungslösung entfernt und die gereinigten Behälter und Vorrichtungen anschliessend mit reingespült.

[0107] Eine Repassivierung der Edelstahloberflächen kann mittels einer wässrigen Lösung, enthaltend ein Oxidationsmittel, insbesondere eine sauerstoffspendende Säure (wie z.B. HNO₃; <20 ppm Cl oder Wasserstoffperoxid), welche die den rostfreien Stahl schützende Passivschicht aufzubauen vermag und gegebenenfalls mindestens einen Komplexbildner und/oder unter Verwendung von sauerstoffhaltigem Reinstwasser, insbesondere von sauerstoffhaltigem Reinstwasser mit einer Leitfähigkeit von 0,5 µS/cm und bei einer Temperatur von 10°C–20°C, insbesondere von 12°C bis 15°C, vorzugsweise bei 14°C durchgeführt werden.

[0108] Da das verwendete Reinstwasser entsprechend der Herstellung die natürliche Fracht an gelöstem O₂ enthält, kann die notwendige chromoxidreiche Passivschicht aufgebaut.

[0109] Abschliessend erfolgt eine Freispülung unter Verwendung von Reinstwasser im Durchspülverfahren, bis der Leitwert des ausfliessenden Wassers einen akzeptablen Wert erreicht hat. Vorzugsweise liegt dieser Wert bei $<0.7 \mu\text{S}/\text{cm}$.

[0110] Wenn die Beläge/Ablagerungen von Einzelteilen, z.B. einzelne Rohrstücke oder Armaturen, entfernt werden sollen, die der Anlage oder Einrichtung entnommen werden können, kann das erfindungsgemässe Verfahren auch so durchgeführt werden, dass man die von den Belägen/Ablagerungen zu befreienden, ausmontierten Teile in ein Bad einer erfindungsgemässen Reinigungslösung legt.

[0111] Besonders gute Reinigungsergebnisse lassen sich auch im Sprühverfahren (über z.B. Sprühkugeln, C(leaning)l(n)P(lace) Sprüheinrichtungen) erhalten, das vorzugsweise unter einer inerten Atmosphäre durchgeführt wird und ebenfalls Bestandteil der vorliegenden Erfindung ist. Inerte Reaktionsbedingungen lassen sich durch Begasung der zu reinigenden Systeme mit inerten Gasen, wie z.B. Stickstoff oder Edelgasen, herstellen.

[0112] Ebenfalls Bestandteil der vorliegenden Erfindung ist eine Reinigungslösung zur Anwendung in dem erfindungsgemässen Verfahren, das die hierin zuvor offenbarte Zusammensetzung aufweist.

Beispiele

[0113] Beispiele, die die Wirkungen des erfindungsgemässen Verfahrens am Beispiel von Belägen/Ablagerungen aus oxidischen Eisenverbindungen (Rouging) auf der Oberfläche von rostfreien Stählen beschreiben, sind im Folgenden näher beschrieben.

Beispiel 1:

[0114] Verwendete Substanzen bzw. Agenzien:

Verwendet werden Musterplättchen von Rohren aus rostfreiem Stahl (AISI 316L), welche aus einem pharmazeutischen Rohrleitungssystem für die Verteilung von heissem Reinstwasser (WFI) stammen und mit einer starken oxidischen Eisenschicht (Rouging) beaufschlagt sind.

Die oxidische Eisenschicht (Rouging) setzt sich in diesem Beispiel chemisch überwiegend aus schwerlöslichen Fe(III)-Verbindungen zusammen.

Zum Entfernen des Rouging von der Metalloberfläche wird eine frisch angesetzte 3%ige Lösung von festem Natriumdithionit in Wasser, die zusätzlich 5% 2-Phosphonobutan 1,2,4-tricarbonsäure Natriumsalz (PBTC- Na_4), 3% Tetranatriumiminodisuccinat und 1% eines Natriumhydrogencarbonat/Kohlensäurepuffers enthält, verwendet.

[0115] Versuchsdurchführung:

Ein Musterplättchen einer Grösse von $4 \times 5 \text{ cm}$ wird in 500 ml der oben genannten Dithionitlösung gegeben. Die Lösung (pH-Wert (Anfang) ca. 8) wird bei $60\text{--}80^\circ\text{C}$ 4 h lang bei geringer Drehzahl gerührt. Nach der Einwirkzeit werden 10 mL der Lösung entnommen und auf ihren Eisengehalt hin analysiert.

Ergebnis: Die oxidische Eisenschicht (Rouging) hat sich stark reduziert. Es bleibt nur noch ein schwacher Restbelag übrig. Der Eisengehalt der Lösung beträgt nach 4 h Einwirkzeit $4,2 \text{ mg/L}$ Eisen. Der pH-Wert ändert sich während der Reaktion leicht: pH (Ende) ca. 7.

Eine weitere Verbesserung des Ergebnisses lässt sich dadurch erreichen, dass der oben genannten Dithionitlösung ca. 0,5 % Kaliumoxalat zugegeben wird.

[0116] Vergleich zu dem bisher angewendeten Verfahren:

Eine Reaktionslösung, die 15% Phosphorsäure und 2% Citronensäure enthält und einen pH-Wert von < 1 aufweist, zeigt bei sonst gleichen Versuchsbedingungen (wie Reaktionszeit und -temperatur) keine wesentliche Veränderung des Belages auf der Oberfläche. Der Eisengehalt der Lösung beträgt nach 4 h Einwirkzeit $0,7 \text{ mg/L}$ Eisen.

Beispiel 2

[0117] Verwendete Substanzen bzw. Agenzien:

Verwendet werden kurze Rohrabschnitte von Rohren aus rostfreiem Stahl (AISI 316L), welche aus einem pharmazeutischen Rohrleitungssystem für die Verteilung von heissem Reinstwasser (WFI) stammen und mit einer starken oxidischen Eisenschicht (Rouging) beaufschlagt sind. Die oxidische Eisenschicht (Rouging) setzt sich in diesem Beispiel chemisch überwiegend aus schwerlöslichen Fe(III)-Verbindungen zusammen. Versuchsdurchführung: Zum Entfernen des Rouging von der Metalloberfläche wird eine frisch angesetzte 0,5%ige Lösung von festem Natriumdithionit in Wasser, die zusätzlich 1% 2-Phosphonobutan 1,2,4-tricarbonsäure Natriumsalz (PBTC- Na_4), 0,5% Tetranatriumiminodisuccinat, 0,1% Kaliumoxalat und 0,2% eines Natriumhydrogencarbonat/Kohlensäurepuffers enthält, verwendet.

[0118] Versuchsdurchführung:

Ein Rohrstück mit einer Breite von 5 cm und einem Durchmesser von 7 cm wird in 250 ml der oben genannten Dithionitlösung gegeben. Die Lösung (pH-Wert (Anfang) ca. 7,5) wird bei 70°C 5 h lang bei geringer Drehzahl gerührt. Nach der Einwirkzeit werden 10 mL der Lösung entnommen und auf ihren Eisengehalt hin analysiert.

Ergebnis: Die oxidische Eisenschicht (Rouging) hat sich stark reduziert. Es bleibt nur noch ein schwacher Restbelag in Form eines schwarzen Abriebes (Fe(II/III)-Verbindungen) übrig. Der Eisengehalt der Lösung beträgt nach 5 h Einwirkzeit $21,4 \text{ mg/L}$ Eisen, Der pH-Wert ändert sich während der Reaktion leicht: pH (Ende) ca. 8,5.

Beispiel 3:

[0119] Verwendete Substanzen bzw. Agenzien:

Verwendet wird ein 300-Liter-Ansatzbehälter aus rostfreiem Stahl (AISI 316L), welcher in der pharmazeutischen Produktion eingesetzt wird und mit einer oxidischen Eisenschicht (Rouging) beaufschlagt ist. Diese Schicht ist mit einem weissen Wischtuch abreibbar und verfärbt dieses nach dem Abwischen des Belages stark rot.

Die oxidische Eisenschicht (Rouging) setzt sich in diesem Beispiel chemisch überwiegend aus schwerlöslichen Fe(III)-Verbindungen zusammen.

[0120] Versuchsdurchführung:

Zum Entfernen des Rouging von der Behälteroberfläche wird eine frisch angesetzte 0,25%ige Lösung von festem Natriumdithionit in Wasser, die zusätzlich 0,5% 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure Natriumsalz (PBTC-Na₄), 0,25% Tetranatriumiminodisuccinat, 0,05% Kaliumoxalat und 0,1% eines Natriumhydrogencarbonat/Kohlensäurepuffers enthält, verwendet.

[0121] Versuchsdurchführung:

Der Ansatzbehälter wird mit 300 Liter der oben genannten Dithionitlösung komplett gefüllt. Die Lösung (pH-Wert (Anfang) ca. 7,5) wird bei 75°C 1,5 h lang einwirken gelassen. Die Reinigungslösung wird über eine Zirkulationspumpe zirkuliert. Nach der Einwirkzeit werden 10 mL der Lösung entnommen und auf ihren Eisengehalt hin analysiert. Der Behälter wird anschliessend mit Wasser reingespült und eine Wischprobe mit einem weissen Wischtuch durchgeführt.

[0122] Ergebnis:

Die oxidische Eisenschicht (Rouging) ist vollständig entfernt. Der Eisengehalt der Lösung beträgt nach der Einwirkzeit 0,65 mg/L Eisen. Der pH-Wert ändert sich während der Reaktion leicht: pH (Ende) ca. 7,0. Das Wischtuch bleibt nach dem Abwischen der Behälteroberfläche vollständig weiss.

Das Vorliegen einer wirksamen Dithionitkonzentration kann durch die Entfärbung einer Methylenblaulösung einfach überprüft werden. Ist zu wenig Dithionit in der Lösung, so wird das Methylenblau nicht entfärbt. Damit eignet sich Methylenblau zur Verfolgung des Reinigungsprozesses (Derougingprozesses), in dem man eine abgepumpte Teilmenge in regelmässigen Abständen testet.

Der Endpunkt eines Reinigungsprozesses (Derougingprozesses) kann mittels Eisengehaltsmessungen (z.B. kolorimetrisch) bestimmt werden. Erreicht der Eisengehalt in der Reinigungslösung nach einer bestimmten Einwirkzeit einen stabilen Wert, kann der Reinigungsprozess beendet werden.

Beispiel 4:

[0123] Verwendete Substanzen bzw. Agenzien:

Verwendet wird ein 750-Liter-Ansatzbehälter aus rostfreiem Stahl (AISI 316L) mit CIP-Sprüheinrichtung, welcher in der pharmazeutischen Produktion eingesetzt wird und mit einer oxidischen Eisenschicht (Rouging) beaufschlagt ist. Diese Schicht ist mit einem weissen Wischtuch abreibbar und verfärbt dieses nach dem Abwischen des Belages stark rot.

Die oxidische Eisenschicht (Rouging) setzt sich in diesem Beispiel chemisch überwiegend aus schwerlöslichen Fe(III)-Verbindungen zusammen.

Zum Entfernen des Rouging von der Behälteroberfläche wird eine frisch angesetzte 0,25%ige Lösung von festem Natriumdithionit in Wasser, die zusätzlich 0,5% 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure Natriumsalz (PBTC-Na₄), 0,25% Tetranatriumiminodisuccinat, 0,05% Kaliumoxalat, 0,1% Oxalsäure und 0,1% eines Natriumhydrogencarbonat/Kohlensäurepuffers enthält, verwendet.

[0124] Versuchsdurchführung:

Der Ansatzbehälter sowie die für die CIP-Sprüheinrichtung benötigten Rohrleitungen mit Umwälzpumpe werden vollständig mit gasförmigem Stickstoff gespült. 150 Liter der oben genannten Dithionitlösung werden in den inertisierten Ansatzbehälter eingefüllt. Die Lösung (pH-Wert (Anfang) ca. 7,5) wird bei 75°C 45 Minuten lang über die Umwälzpumpe und die Rohrleitungen zirkuliert. Die Behälterwand wird dabei permanent über die CIP-Sprühkugel mit der Dithionitlösung benetzt. Während der gesamten Reinigungszeit bleibt der Ansatzbehälter mit Stickstoff inertisiert. Nach der Reinigungszeit werden 10 mL der Lösung entnommen und auf ihren Eisengehalt hin analysiert. Der Behälter wird anschliessend mit Wasser reingespült und eine Wischprobe mit einem weissen Wischtuch durchgeführt.

[0125] Ergebnis:

Die oxidische Eisenschicht (Rouging) ist vollständig entfernt. Der Eisengehalt der Lösung beträgt nach der Einwirkzeit 1,23 mg/L Eisen. Der pH-Wert ändert sich während der Reaktion leicht: pH (Ende) ca. 7,0. Das Wischtuch bleibt nach dem Abwischen der Behälteroberfläche vollständig weiss.

Patentansprüche

1. Verwendung einer wässrigen Reinigungslösung, enthaltend ein Reduktionsmittel und mindestens einen Komplexbildner zur vollständigen Entfernung von Rougingbelägen auf medienberührten Oberflächen rostfreier Edelstähle ausgewählt aus der Gruppe der Chrom/Nickel- und Chrom/Nickel/Molybdän-Stähle im neutralen pH-Bereich.

2. Verwendung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei besagten Edeltählen um solche der Güteklassen AISI 304 (*1.4301), AISI 304L (1.4307, 1.4306), AISI 316 (1.4401), AISI 316L (1.4404, 1.4435), AISI 316 Ti (1.4571) und AISI 904L (1.4539) [*1.xxxx = nach DIN 10027-2] handelt.
3. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Rougingbelag eine Schichtdicke zwischen 0.1 µm–10 µm aufweist und/oder dass es sich bei besagten Edeltählen um kaltgewalzte, geschliffene, gebeizte oder elektropolierte Stähle mit einer Oberflächenrauheit von Ra < 3.0 µm handelt.
4. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei besagten medienberührten Oberflächen um solche handelt, die Reinstwasser und/oder Reinst(wasser)dampf ausgesetzt sind, und/oder Oberflächen, die auf Reinstwasser basierenden Medien ausgesetzt sind.
5. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass besagte Reinigungslösung mindestens 2 verschiedene Komplexbildner enthält.
6. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass besagte Reinigungslösung zusätzlich eine Substanz enthält, die sowohl komplexbildende als auch reduzierende Eigenschaften aufweist.
7. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet dass es sich bei besagtem Reduktionsmittel um Dithionit oder Disulfit handelt.
8. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Komplexbildner eine Säure, ausgewählt aus der Gruppe der Phosphonsäuren, Phosphonocarbonsäuren, Hydroxysäuren, Iminosuccinylsäuren, Essigsäuren und Citronensäuren, oder eines ihrer Salze eingesetzt wird, insbesondere eine Phosphonsäure, ausgewählt aus der Gruppe der Hydroxyalkan- und Alkylphosphonsäuren, insbesondere eine 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), eine Aminotri(methylenphosphonsäure) (ATMP), eine Hexamethyldiaminotetra(methylenphosphonsäure) (HDTMP) eine Diethylentriaminopenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP), oder eines ihrer Salze, oder eine 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure oder eines ihrer Salze und/oder eine Di- oder Triessigsäure oder eines ihrer Salze.
9. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sowohl das Reduktionsmittel als auch der Komplexbildner in der Behandlungslösung in einem Konzentrationsbereich von 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-%, oder in einem Konzentrationsbereich von 0,2 Gew.-% bis 0.8 Gew.-%, oder in einem Konzentrationsbereich von 0.1 Gew.-% bis 0.5 Gew.-% vorliegt.
10. Wässrige Reinigungslösung, enthaltend ein Reduktionsmittel und mindestens einen Komplexbildner zum vollständigen Entfernen von Rougingbelägen auf medienberührten Oberflächen rostfreier Edeltähle, ausgewählt aus der Gruppe der Chrom/Nickel- und Chrom/Nickel/Molybdän-Stähle im neutralen pH-Bereich, dadurch gekennzeichnet, dass sowohl das Reduktionsmittel als auch der Komplexbildner in der Reinigungslösung in einem Konzentrationsbereich von 0,5 Gew.-% bis 1.5 Gew.-%, oder in einem Konzentrationsbereich von 0.1 Gew.-% bis 1 Gew.-%, oder in einem Konzentrationsbereich von 0,2 Gew.-% bis 0.8 Gew.-%, oder in einem Konzentrationsbereich von 0.1 Gew.-% bis 0.5 Gew.-% vorliegt.
11. Wässrige Reinigungslösung gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass Reduktionsmittel und Komplexbildner in einem Konzentrationsverhältnis von 0.6 Gew.-% Reduktionsmittel/1.0 Gew.-% Komplexbildner, oder in einem Konzentrationsverhältnis von 0.3 Gew.-% Reduktionsmittel/0.5 Gew.-% Komplexbildner, oder in einem Konzentrationsverhältnis von 0.15 Gew.-% Reduktionsmittel/0.25 Gew.-% Komplexbildner, oder in einem Konzentrationsverhältnis von 0.1 Gew.-% Reduktionsmittel/0.2 Gew.-% Komplexbildner vorliegen.
12. Wässrige Reinigungslösung gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens zwei verschiedene Komplexbildner enthält und Reduktionsmittel und Komplexbildner in einem Konzentrationsverhältnis von 0.6 Gew.-% Reduktionsmittel/1.1 Gew.-% Komplexbildner, oder in einem Konzentrationsverhältnis von 0.3 Gew.-% Reduktionsmittel/0.6 Gew.-% Komplexbildner vorliegen.
13. Reinigungslösung gemäss einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie Dithionit oder Disulfit oder eines ihrer Salze als anorganisches Reduktionsmittel und eine Phosphonsäure und/oder eine Di- oder Triessigsäure oder eines ihrer Salze als Komplexbildner enthält, sowie gegebenenfalls zusätzlich Oxalsäure.
14. Reinigungslösung gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei besagter Phosphonsäure um eine Phosphonotricarbonäure, insbesondere um eine 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonäure oder um eines ihrer Salze handelt.
15. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei besagter Reinigungslösung um eine Reinigungslösung nach einem der Ansprüche 10 bis 14 handelt.
16. Verfahren zur vollständigen Entfernung von auf Rouging basierenden Oberflächenveränderungen auf rostfreien metallischen Materialien aus Chrom/Nickel/Molybdän-Stählen, dadurch gekennzeichnet, dass man besagte medienberührte Oberflächen rostfreier Edeltähle mit einer der in den Ansprüchen 10 bis 14 definierten Reinigungslösungen behandelt.