

(19)



(11)

**EP 3 122 863 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**14.03.2018 Patentblatt 2018/11**

(51) Int Cl.:  
**C11D 11/00** <sup>(2006.01)</sup> **C11D 3/39** <sup>(2006.01)</sup>  
**C11D 3/395** <sup>(2006.01)</sup>

(21) Anmeldenummer: **15726856.6**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/AT2015/050073**

(22) Anmeldetag: **24.03.2015**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2015/143468 (01.10.2015 Gazette 2015/39)**

**(54) VERFAHREN ZUM REINIGEN VON ANLAGEN**

METHOD FOR CLEANING SYSTEMS

PROCÉDÉ POUR LE NETTOYAGE D'INSTALLATIONS

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorität: **26.03.2014 AT 2172014**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**01.02.2017 Patentblatt 2017/05**

(73) Patentinhaber: **Thonhauser GmbH**  
**2372 Gießhübl (AT)**

(72) Erfinder:  
• **HERZOG, Daniel**  
**A-3002 Purkersdorf (AT)**

• **THONHAUSER, Philip**  
**A-2372 Giesshübl (AT)**

(74) Vertreter: **Ellmeyer, Wolfgang**  
**Häupl & Ellmeyer KG**  
**Patentanwaltskanzlei**  
**Mariahilfer Strasse 50**  
**1070 Wien (AT)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A1- 2 764 776 WO-A1-02/31098**  
**WO-A1-2005/044968 WO-A2-02/23993**  
**DE-A1-102006 060 204 GB-A- 1 510 452**

**EP 3 122 863 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reinigen von Anlagen unter gleichzeitiger Detektion des Reinheitsgrades der Anlage.

## STAND DER TECHNIK

**[0002]** Bei sogenannten "CIP"-Anwendungen, d.h. bei der "Clean-in-place"-Reinigung von z.B. Schank- oder Getränkeabfüllanlagen, üblicherweise mittels wässriger Lösungen starker Oxidationsmittel, stellt sich das allgemeine Problem der Detektion des Reinheitsgrades der gereinigten Anlage. Zu diesem Zweck werden den Lösungen Farbindikatoren zugesetzt, bei denen bei Austritt aus der Anlage ein Farbumschlag zu beobachten ist, solange darin oxidierbare (in der Regel organische) Verunreinigungen enthalten sind. Vorzugsweise kommt hierfür Permanganat als starkes Oxidationsmittel zum Einsatz, das gleichzeitig ein Farbindikatorsystem bereitstellt. In EP 1.343.864 A1 und EP 1.730.258 A1 (entspricht WO 2005/044968 A1) offenbart auch die Anmelderin wasserlösliche, Permanganat enthaltende Reinigungs- und Desinfektionsmittel, in denen neben Permanganat ein zweites Oxidationsmittel verwendet wird, das mitunter als Haupt-Oxidationsmittel dient, während dem Permanganat vorwiegend Indikatorfunktion zukommt.

**[0003]** Oftmals, z.B. bei Verwendung von Permanganat als einziges Oxidationsmittel, d.h. bei hohen Konzentrationen des Indikators, ist es jedoch schwierig, anhand des Farbumschlags zu erkennen, ob sich noch oxidierbare Rückstände in der Anlage befinden, weswegen häufig weitaus mehr Reinigungslösung verbraucht wird als notwendig.

**[0004]** Zur Lösung dieses Problems wurde z.B. in DE 10 2006 060 204 A1 ein Reinigungsverfahren vorgeschlagen, das eine Rezyklierung des Indikatormittels zur Wiederverwendung als Oxidationsmittel umfasst. Als bevorzugte Reinigungs- und Indikatormittel werden jene genannt, die in den oben zitierten Anmeldungen der Anmelderin offenbart werden. In bevorzugten Ausführungsformen sieht DE 10 2006 060 204 A1 vor, einen Farbwert der Reinigungszusammensetzung nach Austritt aus der Anlage zu messen und mit ihrem Farbwert vor Eintritt zu vergleichen. Sobald die Werte im Wesentlichen, d.h. im Rahmen eines bestimmten Toleranzbereichs, übereinstimmen, kann die Anlage als ausreichend gereinigt angesehen werden. Falls nicht, müssen gemäß Absatz [0020] ein oder mehrere Reinigungsschritte wiederholt werden, was impliziert, dass es sich dabei um ein diskontinuierliches Reinigungsverfahren handelt, das durch das Passieren von Indikatorlösung durch die Anlage unterbrochen wird. Zur Bestimmung der Farbwerte kann beispielsweise eine digitale Kamera, z.B. ein "Photo Eye" der Anmelderin, eingesetzt werden.

**[0005]** Der Nachteil eines solchen Verfahrens gemäß DE 10 2006 060 204 A1 besteht darin, dass die zu vergleichenden Werte, d.h. der nach Austritt aus der zu rei-

nigenden Anlage gemessene Farbwert und der Referenzwert des Indikatormittels vor Eintritt, unter unterschiedlichen Bedingungen gemessen werden, wie dies nachstehend näher ausgeführt wird, und nicht unmittelbar vergleichbar sind. Die vorliegende Erfindung soll dieses Problem lösen.

## OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

**[0006]** Dieses Ziel erreicht die Erfindung durch Bereitstellung eines Verfahrens zum Reinigen einer Anlage, umfassend das Hindurchleiten einer zumindest ein Oxidationsmittel umfassenden Reinigungszusammensetzung zum Oxidieren von Verunreinigungen sowie das Hindurchleiten einer Indikatorzusammensetzung zum Detektieren des Reinheitszustands der Anlage durch Beobachten einer Farbveränderung der Indikatorzusammensetzung, wozu Farbwerte derselben an einer oder mehreren Stellen, zumindest aber nach deren Austritt aus der Anlage, bestimmt und mit einem Sollwert verglichen werden, wobei

- a) eine farbindikatorhaltige Reinigungszusammensetzung eingesetzt wird, die gleichzeitig als Indikatorzusammensetzung dient; und
- b) die Zusammensetzung kontinuierlich durch die Anlage geleitet wird; und wobei das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass:
  - c) die Farbwerte  $F$  der Zusammensetzung nach deren Austritt aus der Anlage in festgelegten zeitlichen Intervallen bestimmt werden;
  - d) aus in zwei aufeinander folgenden Bestimmungen erhaltenen Farbwerten Differenzen  $\Delta F$  gebildet werden;
  - e) vor Inbetriebnahme der reinen Anlage die Farbwerte so lange bestimmt werden, bis eine Differenz  $\Delta F$  von 0 festgestellt wird, wonach der zuletzt gemessene Farbwert als inhärenter Anlagenwert  $F_A$  definiert wird und eine maximal tolerierbare Abweichung von diesem Wert als Sollwert  $\Delta F_A$  für die Reinigung festgelegt wird; und
  - f) die Reinigung der Anlage nach deren Betrieb so lange durchgeführt wird, bis die Differenz  $\Delta F_R$  zweier aufeinander folgender Farbwerte  $F_R$  gleich oder kleiner  $\Delta F_A$  ist, was die Reinheit der Anlage anzeigt.

**[0007]** Gemäß diesem Verfahren der vorliegenden Erfindung dient nicht der hierin als  $F_B$  bezeichnete Basis-Farbwert der gleichzeitig als Indikatorzusammensetzung dienenden Reinigungszusammensetzung vor dem Eintritt in die zu reinigende Anlage als Bezugswert für die Bestimmung der Reinheit der Anlage. Vielmehr wird gemäß vorliegender Erfindung, sozusagen zur "Kalibrierung" des Verfahrens, die Anlage zunächst bis zum Erhalt eines konstanten Farbwegs mit der Zusammensetzung durchspült. Die Konstanz des  $F_A$  genannten, anlagenspezifischen Farbwegs zeigt an, dass keine oxidier-

baren Verunreinigungen mehr in der Anlage enthalten sind.

**[0008]** Im Gegensatz zu den Ausführungen in DE 10 2006 060 204 A1 kann jedoch dieser Farbwert gar nicht dem Basiswert der Zusammensetzung vor dem Einleiten in die Anlage entsprechen. Die Erfinder haben nämlich überraschenderweise festgestellt, dass es in jenen Anlagen, auf die sich die Erfindung hauptsächlich bezieht, d.h. Schank- oder Getränkeabfüllanlagen, zu einem nicht unbeträchtlichen Abbau des Permanganats während des Passierens der Anlage kommt.

**[0009]** Ohne sich auf eine bestimmte Theorie festlegen zu wollen, nehmen die Erfinder an, dass dies auf eine Kontamination des für die Bereitung der Zusammensetzung (aus Konzentraten oder Stammlösungen) verwendeten Wassers sowie mitunter auch der in der Anlage enthaltenen Luft zurückzuführen ist. Speziell im Falle des vorzugsweise als Farbindikator verwendeten, hochempfindlichen Permanganats ist dieser Effekt zu beobachten: Mit Permanganat als Indikator ist es möglich, organische Verunreinigungen in Mengen von < 0,5 mg pro Liter nachzuweisen.

**[0010]** Darüber hinaus haben die Erfinder festgestellt, dass dieser "Selbstabbau" temperaturabhängig ist und zudem auch noch stark von der Größe der Anlage, d.h. von deren inneren Oberfläche und der Verweilzeit darin, sowie natürlich von der Genauigkeit bei der Bereitung der Zusammensetzung abhängt.

**[0011]** Es hat sich weiters gezeigt, dass die in den eingangs zitierten früheren Anmeldungen der Anmelderin beschriebene Kaskade des Abbaus von Permanganat zu Braunstein, besonders bei Zusammenwirken mit einem weiteren Oxidationsmittel, wie z.B. Persulfat oder Hypochlorit, von selbst weiterläuft, sobald sie durch Kontakt mit auch nur geringsten Mengen an oxidierbaren organischen Verunreinigungen einmal in Gang gesetzt wurde. In Abwesenheit von (weiteren) Verunreinigungen ist die Reaktionsgeschwindigkeit zwar deutlich geringer, aber eben nicht null.

**[0012]** Daraus folgt eben, dass die Differenz zwischen  $F_B$  und  $F_A$  in der Realität niemals null sein kann und darüber hinaus noch in Abhängigkeit von mehreren Parametern mehr oder weniger stark schwankt. Der Einfluss des "Selbstabbaus" des Indikators innerhalb der Anlage wird durch die vorliegende Erfindung, wie oben beschrieben, nun gänzlich beseitigt.

**[0013]** Um auch weitere der oben beschriebenen Einflüsse auszuschalten, umfasst das Verfahren der vorliegenden Erfindung vorzugsweise, dass der inhärente Anlagenwert  $F_A$  in Schritt c)

- bei unterschiedlichen Temperaturen der Zusammensetzung und/oder
- mit unterschiedlichen Indikatorkonzentrationen und/oder
- an unterschiedlichen Tagen

mehrfach bestimmt wird und ein Mittelwert gebildet wird,

der als inhärenter Anlagenwert  $F_A$  herangezogen wird, aus dem der Sollwert  $\Delta F_A$  berechnet wird.

**[0014]** So kann etwa vor Inbetriebnahme der Anlage nach einer nachweislich gründlichen Reinigung der Wert für  $F_A$  unter Verwendung unterschiedlicher Wassertemperaturen mehrfach bestimmt werden, wie sie innerhalb der natürlichen Schwankungsbreite während der entsprechenden Jahreszeit oder über das gesamte Kalenderjahr - liegen, um so den Temperatureinfluss herauszumitteln. Oder es können Ungenauigkeiten beim Vermischen der üblicherweise im Handel erhältlichen Konzentrate für die Reinigungszusammensetzung herausgemittelt werden, indem die Einwaage z.B. in 1%-Schritten um  $\pm 5$  Gew.-% variiert wird und die jeweiligen Farbwerte bestimmt und zur Mittelwertberechnung herangezogen werden. Durch die Durchführung der Messungen an unterschiedlichen Tagen, vorzugsweise im Abstand von mehreren Tagen oder Wochen, können z.B. auch Einflüsse der Reinheit des Wassers und der Umgebungsluft in den Mittelwert einfließen gelassen werden.

**[0015]** Um Leerläufe der Anlage zwischen den Mehrfachbestimmungen zu vermeiden, werden diese vorzugsweise jeweils im Zuge der Reinigungsvorgänge nach zwischenzeitlichem Betrieb der Anlage durchgeführt. Beispielsweise kann in der Praxis bei jeder routinemäßigen Reinigung der Anlage, die z.B. 1x pro Woche erfolgt, zumindest während der ersten Monate des Betriebs der Anlage der Farbwert der austretenden Zusammensetzung bis zur Konstanz gemessen werden, so dass im Lauf der Zeit ein immer genauerer Mittelwert für  $F_A$  erhalten wird, in dem Temperatur-, Luft- und Konzentrationschwankungen bzw. -einflüsse berücksichtigt sind.

**[0016]** In bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens kann zusätzlich in Schritt c) bei jeder der Mehrfachbestimmungen des inhärenten Anlagenwerts  $F_A$  unter denselben Temperatur- bzw. Konzentrationsbedingungen auch jeweils ein Basis-Farbwert  $F_B$  der Zusammensetzung ohne Passage der Anlage bestimmt werden, der mit dem jeweils erhaltenen Wert für  $F_A$  in Beziehung gesetzt wird, um so im Lauf der Zeit in iterierender Weise eine immer genauere allgemeine Korrelation zwischen  $F_B$  und  $F_A$  zu erhalten.

**[0017]** Dieser Wert für  $F_B$  dient jedoch nicht, wie im Stand der Technik, als Bezugspunkt für die Festlegung des Sollwerts, sondern stellt lediglich eine Alternative oder vorzugsweise auch eine Ergänzung zu den oben beschriebenen Mehrfachbestimmungen dar. Anstatt im Lauf der Zeit einen immer genaueren Mittelwert für  $F_A$  zu erhalten, in dem Temperatur- und andere Einflüsse berücksichtigt sind, kann gemäß dieser bevorzugten Ausführungsform der Erfindung das "Herausmitteln" dieser Einflüsse ad hoc erfolgen. Nach mehrmaliger, insbesondere oftmaliger, Durchführung der Schritte a) bis e) und dem daraus resultierendem Erhalt einer zuverlässigen Korrelation zwischen  $F_B$  und  $F_A$  braucht für eine bestimmte Anlage in Schritt c) nur noch der Basis-Farbwert

$F_B$  bestimmt zu werden, während der inhärente Anlagenwert  $F_A$  aus der Korrelation zwischen  $F_B$  und  $F_A$  berechnet werden kann. Dies vereinfacht und beschleunigt daher das Verfahren der Erfindung deutlich und sorgt gleichzeitig für hohe Genauigkeit bei der Reinheitsbestimmung.

**[0018]** Der Sollwert  $\Delta F_A$ , der auf Grundlage des zunächst bei der "Kalibrierung" der Anlage bestimmten, inhärenten Anlagenwerts  $F_A$  ermittelt wird und als Bezug für die Messung während der folgenden Reinigungsvorgänge dient, ist nicht speziell eingeschränkt und kann in Abhängigkeit von mehreren Faktoren variieren. Dazu zählen vor allem der Verwendungszweck der Anlage selbst, z.B. ob diese für Getränke oder andere Lebensmittel bzw. nicht für Lebensmittel dient, die Häufigkeit der Reinigung, die zum Erreichen eines bestimmten Reinheitsgrades notwendigen Kosten und der dafür benötigte Zeitaufwand, aber auch die Zuverlässigkeit des inhärenten Anlagenwerts  $F_A$ . Letztere hängt vor allem davon ab, ob der Wert auf Mehrfachbestimmungen beruht, falls ja, von deren Anzahl und davon, welche Einflüsse dabei im Mittelwert berücksichtigt wurden (z.B. Temperatur, Wasserqualität etc.).

**[0019]** Beispielsweise kann die letzte Differenz  $\Delta F$  größer null vor Erreichen der Wertekonstanz als Sollwert  $\Delta F_A$  vorgegeben werden, oder auch eine bestimmte prozentuelle Abweichung vom inhärenten Anlagenwert  $F_A$ , z.B. 95 % davon oder dergleichen. Da das erfindungsgemäße Verfahren vor allem eine Einsparung von Reinigungszusammensetzung bewirkt, kann als Sollwert mitunter eine relativ große Abweichung von  $F_A$  vorgegeben werden, solange dies z.B. ohne Verletzung einschlägiger Hygienebestimmungen möglich ist.

**[0020]** Zur Bestimmung der Farbwerte wird gemäß vorliegender Erfindung vorzugsweise eine digitale Kamera und zur Berechnung der Differenzwerte  $\Delta F$  eine Farbvergleichssoftware eingesetzt, z.B. eine Software, die zur Umrechnung der von der Kamera aufgenommenen Farben in RGB-Werte (sofern die Kamera nicht direkt RGB-Werte aufnimmt) und Vergleich dieser RGB-Werte imstande ist, z.B. durch ein Vektorsubtraktionsverfahren, wobei der Betrag des Differenzvektors für die jeweilige Differenz  $\Delta F$  steht.

**[0021]** Die farbindikatorhaltige Reinigungszusammensetzung umfasst in bevorzugten Ausführungsformen Permanganat als Farbindikator sowie zumindest ein weiteres Oxidationsmittel, dessen Oxidationspotenzial über jenem von Permanganat liegt, wie dies eingangs beschrieben wurde, besonders bevorzugt Peroxodisulfat, Hypochlorit oder ein Gemisch davon, v.a. aufgrund der hohen Empfindlichkeit und starken Oxidationswirkung solcher Systeme. Es können aber auch andere Indikatoren als Permanganat bzw. Kombinationen mit Oxidationsmittel(n) eingesetzt werden, z.B. z.B. Kaliumiodid, Dichromat oder Dichlorphenolindophenol in Kombination mit Wasserstoffperoxid oder Ferroin für Persulfat.

**[0022]** Weiters sei erwähnt, dass hierin unter "Farbwert" nicht notwendigerweise ein RGB-Wert zu verste-

hen ist. Das Prinzip der Erfindung funktioniert mit sämtlichen physikalischen Daten, die Rückschlüsse auf die Konzentration der Manganionen-Spezies in der aus der Anlage austretenden Reinigungszusammensetzung - und damit in weiterer Folge auf die Menge der bei der soeben erfolgten Passage der Anlage oxidierten Verunreinigungen - zulässt. Dazu zählen beispielsweise auch photometrisch gemessene Extinktionswerte, der Brechungsindex oder auch der pH-Wert der aus der Anlage austretenden Reinigungszusammensetzung.

**[0023]** Weiters sei ausdrücklich festgestellt, dass das Prinzip der Erfindung nicht nur mit Differenzwerten, sondern durchaus auch mit anderen Relationen zwischen zwei zeitlich aufeinander folgenden Farbwertsmessungen funktioniert. Anstelle von Differenzen können beispielsweise auch Quotienten der beiden zuletzt erhaltenen Messwerte gebildet werden, in welchem Fall Konstanz der Reinigungszusammensetzung nicht bei einem Differenzwert von 0, sondern bei einem Quotienten von 1 vorläge. Der Sollwert kann jedoch auch in diesem Fall eine prozentuelle Abweichung davon sein, z.B. ein Wert von 0,95 oder von 1,05 - je nachdem, ob der Farbwert bei der Annäherung an den konstanten inhärenten Anlagenwert  $F_A$  zu- oder abnimmt. Siehe hierzu auch die Ausführungen in den späteren Beispielen, insbesondere im Zusammenhang mit den Fig. 5 und 6.

**[0024]** Die oben erläuterten alternativen Ausführungsformen sind jedenfalls als äquivalent anzusehen und sollen ebenfalls im Schutzbereich der Erfindung liegen.

## KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

**[0025]** Nachstehend werden Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung anhand von Beispielen unter Bezugnahme auf die sechs beiliegenden Zeichnungen näher beschrieben. Davon sind die Fig. 1 bis 4 schematische Darstellungen dreier verschiedener Ausführungsformen des Verfahrens der Erfindung, und die Fig. 5 und 6 sind grafische Darstellungen von in einem Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens gemessenen Farbwerten.

## DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0026]** Eine einfachste Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in Fig. 1 dargestellt. Aus einem Vorratsbehälter 1 für die Reinigungszusammensetzung wird diese kontinuierlich durch eine zu reinigende Anlage 2 geleitet, wonach sie einen Sensor 3 passiert, in dem in regelmäßigen Intervallen Farbwerte und deren Differenzen bestimmt werden. Die Länge des Zeitintervalls hängt dabei maßgeblich von der Größe der Anlage und der damit verbundenen Verweilzeit der Zusammensetzung in der Anlage - vom Eintritt bis zum Wiederaustritt - ab. Bei einer Getränkeabfüllanlage mittlerer Größe kann die Verweilzeit beispielsweise rund 15 min betragen, in welchem Fall die Bestimmung des Farbwerts beispielsweise alle 2 min oder alle 5 min erfolgen kann.

**[0027]** Aus diesen Messwerten  $F_i$  für den Farbwert werden laufend Differenzen  $\Delta F_i$  zwischen unmittelbar nacheinander gemessenen Werten gebildet, und die Messung (zumindest) so lange durchgeführt, bis eine Differenz von null gemessen wird, d.h. der aktuelle Messwert dem zuletzt gemessenen entspricht und dadurch ein konstanter Farbwert erreicht ist. Dieser zeigt die Reinheit der Anlage an und wird als inhärenter Anlagenwert  $F_A$  definiert, was jenen Wert darstellt, der mit einer definierten Reinigungszusammensetzung unter den gegebenen Umständen (Temperatur, Luftverhältnisse) erreichbar ist.

**[0028]** Basierend auf diesem Leitwert wird eine maximal zulässige Abweichung  $\Delta F_A$  definiert, die bei der nächsten Reinigung der Anlage nach deren Betrieb zu erreichen ist, um die Anlage als ausreichend rein angehen zu können. Wie oben erwähnt, hängt die Größe dieses Sollwerts von diversen Überlegungen und Gegebenheiten ab. Beispielsweise kann die zuletzt gemessene Differenz  $>0$  als Sollwert  $\Delta F_A$  herangezogen werden. Dies würde bedeuten, dass nach dem erfindungsgemäßen Verfahren die Spülung der Anlage einige Minuten früher beendet werden könnte, was Materialkosten (für die Reinigungszusammensetzung), Energie und Zeit spart.

**[0029]** Vorzugsweise wird jedoch, falls die Reinheitsanforderungen dies zulassen, eine größere Differenz als  $\Delta F_A$  festgelegt, um das Einsparungspotenzial zu erhöhen, z.B. eine Differenz zwischen  $F_A$  und jenem Wert, der vor dem kompletten letzten Durchlauf der Anlage gemessen wurde, d.h. beispielsweise zu dem 15 min vor Erreichen der Nulldifferenz gemessenen Wert, oder, wie bereits erwähnt, eine prozentuelle Abweichung von  $F_A$ .

**[0030]** Um die Zuverlässigkeit des inhärenten Anlagenwerts  $F_A$  zu erhöhen, wird dieser vorzugsweise mehrfach bestimmt: Sei es mehrmals am selben Tag, z.B. mit unterschiedlichen Temperaturen des zur Bereitung der Reinigungszusammensetzung verwendeten Wassers und/oder leicht variierenden Konzentrationen der Reinigungszusammensetzung, oder auch an verschiedenen Tagen, um neben den genannten Parametern auch die Einflüsse der Umgebungsluft miteinzubeziehen.

**[0031]** Insbesondere wird über einen bestimmten Zeitraum bei jeder Reinigung der Anlage zunächst der Wert für  $F_A$  bestimmt. Auf diese Weise wird für  $F_A$  ein Durchschnittswert erhalten, in dem mehrere Variablen Berücksichtigung gefunden haben, so dass man immer sicherer sein kann, bei Abbruch des Reinigungsvorgangs nach Messung einer Farbwertsdifferenz  $< \Delta F_A$  die Anlage tatsächlich hinreichend gereinigt zu haben.

**[0032]** Die Länge dieses "bestimmten Zeitraums" hängt natürlich von der Häufigkeit der Reinigung und diversen anderen Gegebenheiten ab. Bei einer wöchentlich stattfindenden Reinigung kann beispielsweise mehrere Monate oder auch ein ganzes Jahr lang jeweils der  $F_A$ -Wert bestimmt werden, um einen repräsentativen Mittelwert zu erhalten.

**[0033]** Auf diese Weise wird gemäß vorliegender Er-

findung der Selbstabbau der Reinigungszusammensetzung in der Anlage bei der Beurteilung der Anlagenreinheit berücksichtigt, was nach dem Stand der Technik bisher niemals der Fall war.

**[0034]** Fig. 2 zeigt eine bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens aus Fig. 1, in der parallel zu der Leitung durch die Anlage 2 eine Bypassleitung B vorgesehen ist, durch die die Reinigungszusammensetzung - mittels Betätigung der in der Zeichnung mit Bezugszeichen 4 und 4' angedeuteten Dreiwegventile geleitet werden kann, ohne zunächst die Anlage selbst zu passieren.

**[0035]** Eine solche Anordnung ermöglicht die Bestimmung eines so genannten Basis-Farbwegs  $F_B$ , ähnlich wie in DE 10 2006 060 204 A1. Allerdings wird  $F_B$  gemäß vorliegender Erfindung im Gegensatz zum Stand der Technik nicht vor Eintritt in die Anlage von einem eigenen Sensor, sondern von demselben, der Anlage nachgeschalteten Sensor 3 gemessen wie im Verlauf der eigentlichen Reinigung. Und weiters dient im Verfahren der Erfindung  $F_B$  nicht als Sollwert bei der Reinigung, sondern lediglich zur genaueren Bestimmung des inhärenten Anlagenwerts  $F_A$  bzw. der darauf basierenden Differenz  $\Delta F_A$ .

**[0036]** Durch Messung des Basis-Farbwegs  $F_B$  vor Beginn jedes Reinigungsvorgangs, können tagesaktuelle Schwankungen wie Wassertemperatur, Konzentration, Wasser- und Luftreinheit Berücksichtigung finden. Letztere insbesondere dadurch, dass bei einer Ausführungsform gemäß Fig. 2 die Reinigungszusammensetzung beim Passieren der Bypassleitung B eine bestimmte Zeit lang sowohl mit der Umgebungsluft als auch mit dem Leitungssystem in Kontakt stand, was einen erheblich zuverlässigeren Vergleichswert ergibt als bei Messung von  $F_B$  vor Eintritt in die Anlage - oder gar völlig unabhängig von der Anlage, wie dies in DE 10 2006 060 204 A1 offenbart wird.

**[0037]** Der so gemessene Basis-Farbweg  $F_B$  kann weiters mit  $F_A$  verglichen werden, vorzugsweise mit einem jeweils am selben Tag gemessenen Wert für  $F_A$ , um so mit der Zeit eine immer genauere Korrelation zwischen  $F_B$  und  $F_A$  zu erhalten, die beispielsweise eine definierte Berechnungsformel oder eine daraus abgeleitete Kalibrierkurve sein kann. Nach ausreichend häufiger Bestimmung beider Werte, z.B. wöchentlich während eines ganzen Jahres, kann in der Folge aus einem gemessenen Wert für  $F_B$  aus der erhaltenen Korrelation mit hoher Präzision ein zugehöriger Wert für  $F_A$  abgeschätzt werden, ohne diesen eigens bestimmen zu müssen. Und zwar ein Wert für  $F_A$ , in dem tagesaktuelle Schwankungen (siehe oben) bereits berücksichtigt sind.

**[0038]** In Fig. 3 ist eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens schematisch dargestellt, bei der im Gegensatz zur Ausführungsform aus den Fig. 1 und 2 die aus der Anlage austretende Zusammensetzung nicht zur Gänze abgeführt (und mitunter verworfen) wird, sondern zumindest teilweise rezykliert und mit frischer Reinigungszusammensetzung vermischt wird. Mit 4 ist wiederum ein Dreiwegventil angedeutet, mittels dessen das

Verhältnis zwischen rezyklierter und zu verworfender Reinigungszusammensetzung einstellbar ist.

**[0039]** In Fig. 4 ist eine ähnliche Variante wie in Fig. 2 mit Bypass dargestellt, bei der zusätzlich zur Anordnung aus Fig. 3 in einem Bypass-Kreislauf B zwischen den Ventilen 4 und 4' der Basis-Farbwert  $F_B$  der Reinigungszusammensetzung an Sensor 3 gemessen und wiederum mit dem inhärenten Anlagenwert  $F_A$  in Beziehung gesetzt werden kann. Nach Bestimmung des Basis-Farbwerts  $F_B$  wird der Bypass B weggeschaltet, so dass die Reinigungszusammensetzung wie in Fig. 3 dargestellt geführt wird. Mittels Ventil 4" ist erneut das Verhältnis zwischen rezyklierter und zu verworfender Reinigungszusammensetzung einstellbar.

**[0040]** Optional - und daher in Klammern dargestellt - kann in dieser Anordnung aus Fig. 4 ein zusätzlicher Sensor 3' vorgesehen sein, der ähnlich wie in DE 10 2006 060 204 A1 einen weiteren Basis-Farbwert  $F_B$  vor Eintritt in die Anlage misst. Dieser Wert kann ebenfalls in Korrelation mit entweder  $F_A$  oder  $F_B$  oder mit beiden gesetzt werden, um die Genauigkeit der Kalibrierung noch weiter zu erhöhen. Das Verfahren der Erfindung funktioniert jedoch auch ohne solchen zweiten Sensor bestens.

**[0041]** In den Fig. 5 und 6 schließlich werden Kurven gezeigt, die durch Auftragen von Messwerten bei einer Verfahrensführung und Messanordnung wie in Fig. 1 dargestellt erhalten wurden. Konkret wurde mit einem Photometer die Extinktion einer von der Anmelderin vertriebenen Reinigungszusammensetzung (TM Desana) nach Austritt aus der Anlage 2 alle 12 Sekunden gemessen, und das bei zwei unterschiedlichen Temperaturen, nämlich bei Raumtemperatur, d.h. ca. 20 °C, und bei 40 °C, und bei unterschiedlichen Detektionswellenlängen. Der Anlage wurde in diesen Beispielen eine künstliche organische Verunreinigung, nämlich mit einem Malz-Extrakt imprägnierte Mikrokügelchen, zugesetzt, wonach die Anlage mit der Reinigungszusammensetzung gereinigt und beobachtet wurde, wie sich dabei die Zusammensetzung nach Austritt aus der Anlage im Zeitverlauf veränderte.

**[0042]** Fig. 5 zeigt die Ergebnisse der Messungen bei beiden Temperaturen sowie bei 535 nm Wellenlänge, d.h. die Änderung der Violettfröbung aufgrund von Permanganat, die ein Maß für das Vorhandensein von Mangan(VII) in der Zusammensetzung darstellt. Bei beiden Temperaturen war ein ähnlicher Verlauf festzustellen: Nach Zugabe der Verunreinigung fiel der Gehalt an Mangan(VII) vom als Startpunkt aufgetragenen inhärenten Anlagenwert  $F_A$ , der in diesem Fall bei einer Extinktion von etwa 0,1 lag, abrupt auf ein Minimum ab, erholte sich aber rasch - aufgrund der kleinen Dimensionen der Testanlage bereits nach wenigen Sekunden - wieder und näherte sich dann langsam wieder dem Ausgangswert  $F_A$  an.

**[0043]** Bei Raumtemperatur (karoförmige Messpunkte) hatte die Reinigungszusammensetzung bereits nach etwa 1 min wieder rund 95 % des Ausgangswerts, d.h. von  $F_A$ , erreicht und näherte sich von da an nahezu asym-

ptotisch an diesen an. Bei 40 °C (quadratische Messpunkte) war dies erst nach etwa 4 min der Fall.

**[0044]** Dies liegt einerseits daran, dass bei der höheren Temperatur die Reste der verschmutzten Mikrokügelchen, die an schwer zugänglichen Stellen der Anlage (z.B. Hinterschnidungen, Verzweigungen) zurückgelieben sind, stärker mit Mangan(VII) reagieren als bei der niedrigeren Temperatur, allerdings auch daran, dass der "Selbstabbau" bei der höheren Temperatur in stärkerem Ausmaß abläuft, d.h. die zuvor erwähnte, nach Kontakt mit auch nur geringsten Mengen an oxidierbaren organischen Verunreinigungen von selbst ablaufende Kaskade des Abbaus von Permanganat zu Braunstein.

**[0045]** Für beide Messreihen in Fig. 5 ist ein Differenzwert  $\Delta F$  eingezeichnet, d.h.  $\Delta F_{RT}$  bzw.  $\Delta F_{40^\circ C}$ , der jeweils etwa 5 % der ursprünglichen Extinktion, d.h. von  $F_A$ , entspricht und der als Sollwert  $\Delta F_A$  für die hier verwendete Anlage herangezogen werden kann. In der Praxis würden ja i) die an schwer zugänglichen Stellen zurückbleibenden Verunreinigungen aus Komponenten eines in der Anlage im Normalbetrieb durchgeführten Verfahrens bestehen, die als solche das Verfahren selbst nicht sonderlich stören könnten (zumindest solange es sich nicht um leicht verderbliche Lebensmittel handelt), speziell, da ii) diese Restverunreinigungen in der Regel ja nur in äußerst geringen Mengen enthalten sind, die aber ausreichen, um den Selbstabbau des Permanganats in Gang zu setzen.

**[0046]** Die hier exemplarisch gezeigte Anlage so lange weiter zu reinigen, bis  $F_A$  tatsächlich wieder erreicht worden wäre, würde jedenfalls stundenlang dauern und wäre damit höchst unwirtschaftlich. Durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung ist es jedoch möglich, sehr genau abzuschätzen, wie lange die Reinigung der Anlage sinnvollerweise durchgeführt werden sollte.

**[0047]** Es sei erneut darauf hingewiesen, dass der hier als Startpunkt aufgetragene inhärente Anlagenwert  $F_A$  in der Praxis nicht jenem Extinktionswert entspricht, der mit der Reinigungszusammensetzung vor Passieren der Anlage erhalten werden würde. Aufgrund der Selbstabbaus des Indikators ist dies sogar ausgeschlossen, d.h. es ist unvermeidlich, dass sich diese beiden Werte voneinander unterscheiden.

**[0048]** In Fig. 6 sind die Werte des Versuchs bei 40 °C erneut aufgetragen. Zusätzlich sind jedoch auch gleichzeitig gemessene Extinktionswerte bei 435 nm aufgetragen, die die zeitliche Änderung der Mengen an grün gefärbten Mangan(VI)-Spezies widerspiegeln. Es ist klar zu erkennen, dass die beiden Verläufe - logischerweise - entgegengesetzt sind: Bei Schmutzzusatz nimmt abrupt die Menge an Mangan(VII) ab und jene an Mangan(VI) zu, im Verlauf des Reinigungsvorgangs nähern sich beide jedoch wieder den Ausgangsmengen an. Für beide sind entsprechende  $\Delta F$ -Werte eingezeichnet, d.h.  $\Delta F_{Mn(VII)}$  und  $\Delta F_{Mn(VI)}$ , die beide als Sollwert  $\Delta F_A$  bei der Reinigung dienen können.

**[0049]** Dabei ist gut erkennbar, dass  $\Delta F_A$  je nach Art des gemessenen Farbwerts einen positiven oder nega-

tiven Wert haben kann. Ausschlaggebend ist daher lediglich der Betrag dieser Differenz, d.h. das Ausmaß der Farbwerts- und somit der Konzentrations-änderung der Reinigungszusammensetzung, nicht aber das Vorzeichen.

**[0050]** Die Erfindung stellt somit offenkundig ein neues Verfahren bereit, mittels dessen Anlagen, wie z.B. Schank- oder Abfüllanlagen, auf deutlich wirtschaftlichere Weise gereinigt werden können als nach dem Stand der Technik.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Reinigen einer Anlage, umfassend das Hindurchleiten einer zumindest ein Oxidationsmittel umfassenden Reinigungszusammensetzung zum Oxidieren von Verunreinigungen sowie das Hindurchleiten einer Indikatorzusammensetzung zum Detektieren des Reinheitszustands der Anlage durch Beobachten einer Farbveränderung der Indikatorzusammensetzung, wozu Farbwerte derselben an einer oder mehreren Stellen, zumindest aber nach deren Austritt aus der Anlage, bestimmt und mit einem Sollwert verglichen werden, wobei

- a) eine farbindikatorhaltige Reinigungszusammensetzung eingesetzt wird, die gleichzeitig als Indikatorzusammensetzung dient; und
- b) die Zusammensetzung kontinuierlich durch die Anlage geleitet wird;

**dadurch gekennzeichnet, dass:**

- c) die Farbwerte  $F$  der Zusammensetzung nach deren Austritt aus der Anlage in festgelegten zeitlichen Intervallen bestimmt werden;
- d) aus in zwei aufeinander folgenden Bestimmungen erhaltenen Farbwerten Differenzen  $\Delta F$  gebildet werden;
- e) vor Inbetriebnahme der reinen Anlage die Farbwerte so lange bestimmt werden, bis eine Differenz  $\Delta F$  von 0 festgestellt wird, wonach der zuletzt gemessene Farbwert als inhärenter Anlagenwert  $F_A$  definiert wird und eine maximal tolerierbare Abweichung von diesem Wert als Sollwert  $\Delta F_A$  für die Reinigung festgelegt wird; und
- f) die Reinigung der Anlage nach deren Betrieb so lange durchgeführt wird, bis die Differenz  $\Delta F_R$  zweier aufeinander folgender Farbwerte  $F_R$  gleich oder kleiner  $\Delta F_A$  ist, was die Reinheit der Anlage anzeigt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der inhärente Anlagenwert  $F_A$  in Schritt c)

- bei unterschiedlichen Temperaturen der Zusammensetzung und/oder
- mit unterschiedlichen Indikatorkonzentrationen und/oder
- an unterschiedlichen Tagen

mehrfach bestimmt wird und ein Mittelwert gebildet wird, der als inhärenter Anlagenwert  $F_A$  herangezogen wird, aus dem der Sollwert  $\Delta F_A$  berechnet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mehrfachbestimmungen von  $F_A$  jeweils im Zuge der Reinigungsvorgänge nach zwischenzeitlichem Betrieb der Anlage durchgeführt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt c) bei jeder der Mehrfachbestimmungen des inhärenten Anlagenwerts  $F_A$  unter denselben Temperatur- bzw. Konzentrationsbedingungen auch jeweils ein Basis-Farbwert  $F_B$  der Zusammensetzung ohne Passage der zu reinigenden Anlage bestimmt wird, der mit dem erhaltenen Wert für  $F_A$  in Beziehung gesetzt wird, um iterierend eine allgemeine Korrelation zwischen  $F_B$  und  $F_A$  zu erhalten.

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach mehrmaliger Durchführung der Schritte a) bis e) in Schritt c) nur noch der Basis-Farbwert  $F_B$  bestimmt und der inhärente Anlagenwert  $F_A$  aus der Korrelation zwischen  $F_B$  und  $F_A$  berechnet wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Bestimmung der Farbwerte eine digitale Kamera und zur Berechnung der Differenzwerte  $\Delta F$  eine Farbvergleichssoftware eingesetzt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die farbindikatorhaltige Reinigungszusammensetzung Permanganat als Farbindikator sowie zumindest ein weiteres Oxidationsmittel, dessen Oxidationspotenzial über jenem von Permanganat liegt, umfasst.

8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** als weiteres Oxidationsmittel Peroxodisulfat, Hypochlorit oder ein Gemisch davon eingesetzt wird.

## Claims

1. A method for cleaning a system, comprising conducting through a cleaning composition comprising at least one oxidizing agent for oxidizing impurities,

as well as conducting through an indicator composition for detecting the state of cleanliness of the system by monitoring a color change of the indicator composition, to which end color values thereof are determined at one or more positions, but at least after its exit from the system, and compared to a setpoint value, wherein

- a) a cleaning composition containing a color indicator is used, which simultaneously serves as the indicator composition;
- b) the composition is conducted continuously through the system;

#### characterized in that:

- c) the color values  $F$  of the composition after its exit from the system are determined at fixed time intervals;
- d) differences  $\Delta F$  are calculated between color values obtained from two consecutive determinations;
- e) before putting into operation the clean system, color values are determined until a difference  $\Delta F$  of 0 is determined, whereafter the color value measured last is defined as an inherent system value  $F_A$  and a maximum tolerable deviation from said value is specified as a setpoint value  $\Delta F_A$  for cleaning; and
- f) cleaning of the system after its operation is carried out until the difference  $\Delta F_A$  between two consecutive color values  $F_R$  is equal to or smaller than  $\Delta F_A$ , which shows that the system is clean.

2. The method according to claim 1, **characterized in that** the inherent system value  $F_A$  in step c) is determined multiple times

- at different temperatures of the composition and/or
- at different indicator concentrations and/or
- on different days

and that a mean value is determined which is used as the inherent system value  $F_A$ , from which the setpoint value  $\Delta F_A$  is calculated.

3. The method according to claim 2, **characterized in that** the multiple determinations of  $F_A$  are each conducted in the course of cleaning procedures after interim operation of the system.

4. The method according to claim 2 or 3, **characterized in that**, in step c), during each of the multiple determinations of the inherent system value  $F_A$  under the same temperature or concentration conditions, additionally a basic color value  $F_B$  of the composition

is determined without passage through the system to be cleaned and is correlated with the respective value of  $F_A$  in order to obtain a general correlation between  $F_B$  and  $F_A$ .

5. The method according to claim 4, **characterized in that**, after repeated conduction of the steps a) to e), only the basic color value  $F_B$  is determined in step c) and the inherent system value  $F_A$  is calculated from the correlation between  $F_B$  and  $F_A$ .
6. The method according to any one of the claims 1 to 5, **characterized in that** a digital camera is used for determining the color values and a color comparison software is used for calculating the difference values  $\Delta F$ .
7. The method according to any one of the claims 1 to 6, **characterized in that** the cleaning composition containing a color indicator comprises permanganate as the color indicator and comprises at least one further oxidizing agent, the oxidizing potential of which is higher than that of permanganate.
8. The method according to claim 7, **characterized in that** peroxodisulfate, hypochlorite, or a mixture thereof is used as said further oxidizing agent.

#### Revendications

1. Procédé pour nettoyer un système, comprenant le passage d'une composition de nettoyage comprenant au moins un agent oxydant pour oxyder des contaminations, ainsi que le passage d'une composition indicatrice pour détecter l'état de propreté du système moyennant l'observation d'un changement de couleur de la composition indicatrice, l'observation consistant à déterminer des valeurs chromatiques de la composition indicatrice à un ou plusieurs positions, mais au moins après sa sortie du système, et à les comparer avec une valeur désirée;

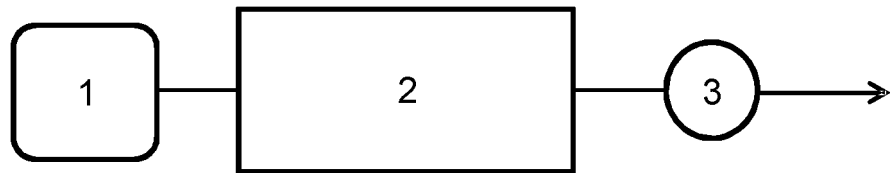
- a) une composition de nettoyage contenant un indicateur de couleur, qui en même temps sert de composition indicatrice, étant employée; et
- b) la composition étant passée dans le système de manière continue;

#### caractérisé en ce que:

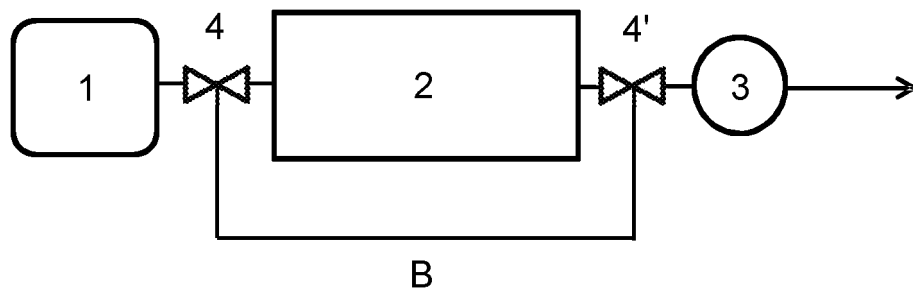
- c) les valeurs chromatiques  $F$  de la composition sont déterminées, après la sortie de celle-ci du système, dans des intervalles de temps prédéfinies;
- d) des différences  $\Delta F$  obtenues à partir de deux déterminations successives sont formées;
- e) avant le démarrage du système propre les



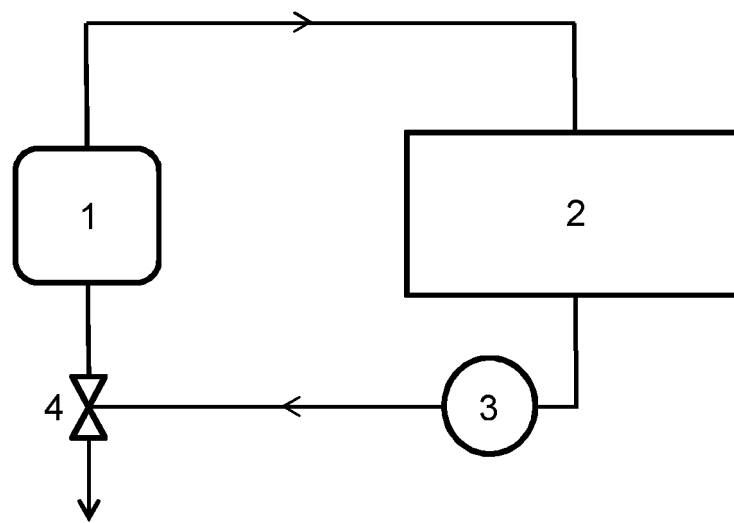
- valeurs sont déterminés jusqu'à ce qu'une différence  $\Delta F$  de 0 soit déterminée, après quoi la valeur chromatique mesurée en dernier est définie comme valeur intrinsèque du système  $F_A$  et une déviation tolérée maximale de cette valeur est définie comme valeur désirée  $\Delta F_A$  pour le nettoyage; et
- f) le nettoyage du système est effectué après le démarrage de ce dernier jusqu'à ce que la différence  $\Delta F_R$  entre deux valeurs chromatiques successives  $F_R$  soit égale ou inférieure à  $\Delta F_A$ , ce qui indique la propreté du système.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la valeur intrinsèque du système  $F_A$  est mesurée plusieurs fois dans l'étape c)
- à de températures différentes de la composition et/ou
  - avec des concentrations indicatrices différentes et/ou
  - dans des journées différentes
- et une valeur moyenne est formée, qui est utilisée comme valeur intrinsèque du système  $F_A$  à partir de laquelle est calculée la valeur désirée  $\Delta F_A$ .
3. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** les déterminations multiples de  $F_A$  sont à chaque fois effectuées lors des opérations de nettoyage, après le fonctionnement intermédiaire du système.
4. Procédé selon les revendications 2 ou 3, **caractérisé en ce que** dans l'étape c), lors de chaque détermination multiple de la valeur intrinsèque du système  $F_A$ , est déterminée, sous les mêmes conditions de température et/ou de concentration, également une valeur chromatique de base  $F_B$  de la composition sans passage dans le système à nettoyer, qui est corrélée avec la valeur  $F_A$  obtenue, pour obtenir par itération une corrélation générale entre  $F_B$  et  $F_A$ .
5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce qu'**après effectuation multiple des étapes a) à e), lors de l'étape c) est déterminée uniquement la valeur chromatique de base  $F_B$  et calculée la valeur intrinsèque du système  $F_A$  à partir de la corrélation entre  $F_B$  et  $F_A$ .
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** pour déterminer les valeurs chromatiques est employée une caméra numérique et pour calculer les différences  $\Delta F$  est employé un logiciel de comparaison de couleur.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la composition de nettoyage contenant un indicateur de couleur comprend du permanganate comme indicateur de couleur ainsi qu'au moins un autre agent oxydant, dont le potentiel d'oxydation est supérieur à celui du permanganate.
8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** comme autre agent oxydant est employé du peroxydisulfate, de l'hypochlorite ou un mélange de ceux-ci.



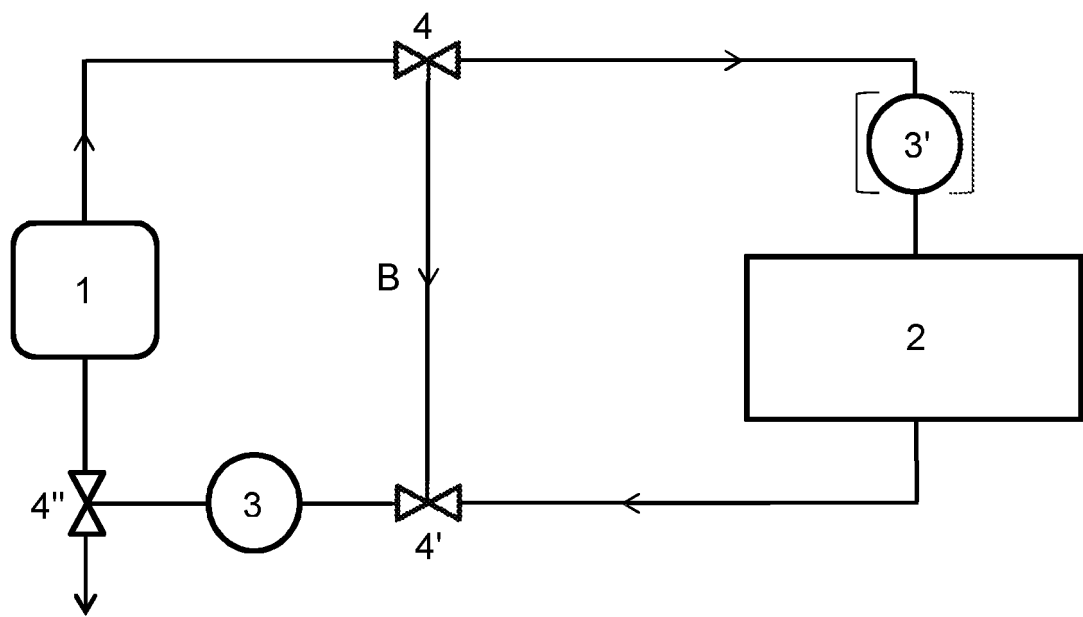
**Figur 1**



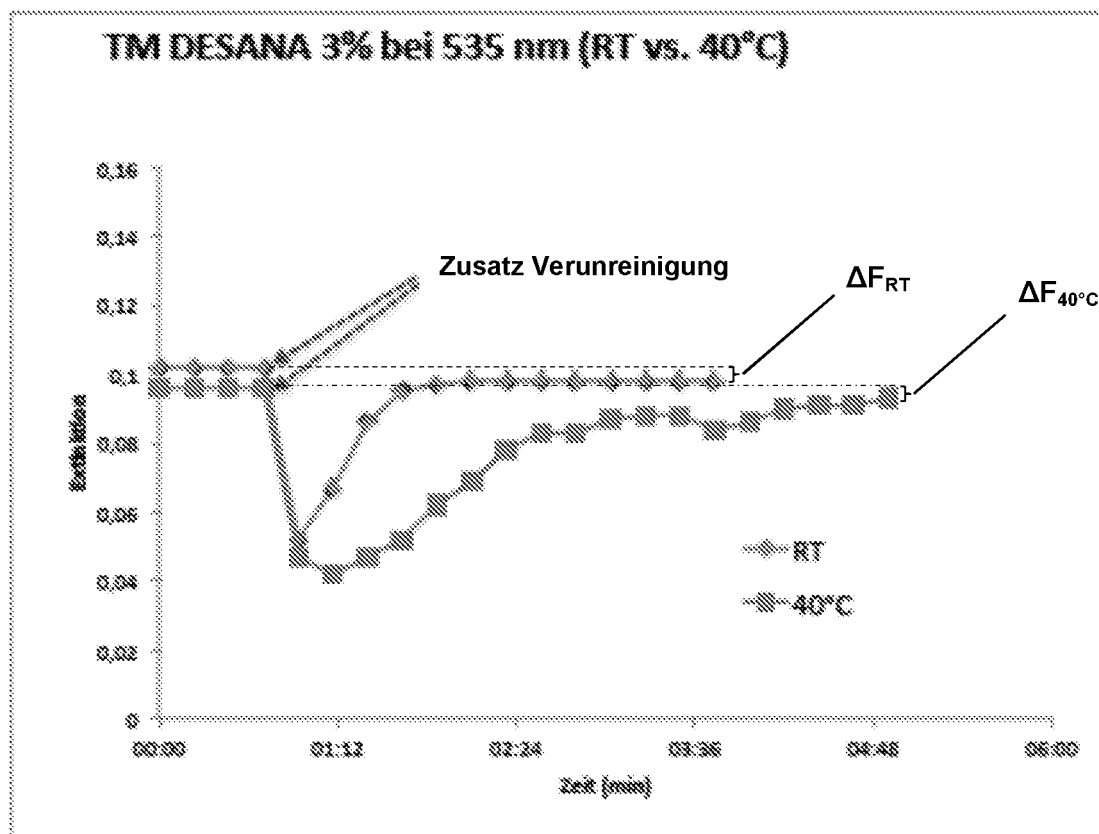
Figur 2



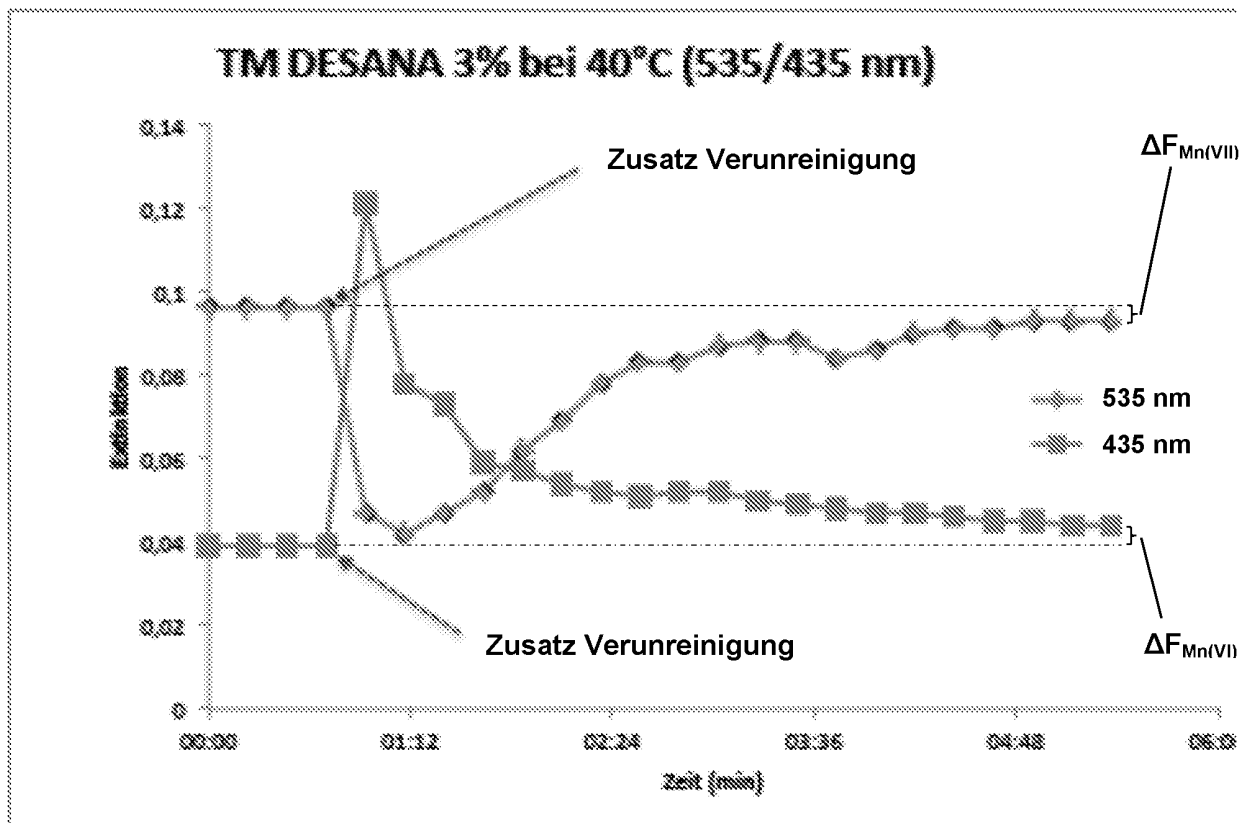
Figur 3



**Figur 4**



Figur 5



Figur 6

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- EP 1343864 A1 [0002]
- EP 1730258 A1 [0002]
- WO 2005044968 A1 [0002]
- DE 102006060204 A1 [0004] [0005] [0008] [0035]  
[0036] [0040]