

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 50156/2022 (51) Int. Cl.: C23G 1/02 (2006.01)
(22) Anmeldetag: 11.03.2022 C23G 1/08 (2006.01)
(45) Veröffentlicht am: 15.05.2025 C23G 1/24 (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen: WO 2017029405 A1 DE 102015114481 A1 US 2010078040 A1 WO 9117124 A1 US 2020024751 A1	(73) Patentinhaber: HENKEL BET Holding GmbH 3830 Waidhofen an der Thaya (AT)
	(74) Vertreter: Dr. Müllner Dipl.-Ing. Katschinka OG, Patentanwaltskanzlei 1010 Wien (AT)

(54) Verfahren zur Entfernung eisenoxidischer Ablagerungen

(57) Bei dem Verfahren zur Entfernung eisenoxidischer Ablagerungen wie Rouging, Golding und Blacking von Edelstahl wird eine Lösung von Alkaliformiat und Alkalisulfit mit dem Edelstahl in Kontakt gebracht. Erfindungsgemäß ist das Alkali zumindest überwiegend Kalium und ist das Alkalisulfit ein Alkalihydrogensulfit, wodurch nahezu neutrale pHWerte von 5-7 bei dennoch guter Wirkung möglich werden. Vorzugsweise ist in der Lösung zusätzlich eine Hydroxycarbonsäure enthalten, insbesondere Milchsäure oder Glycolsäure.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung eisenoxidischer Ablagerungen wie Rouging, Golding und Blacking von Edelstahl, wobei eine Lösung von Alkaliformiat und Alkalisulfit mit dem Edelstahl in Kontakt gebracht wird.

[0002] Die bekannteste Art der Korrosion ist das Rosten von Eisen. Um diese Reaktion zu unterbinden, werden Stähle mit einem Chromanteil von mindestens ca. 10% legiert. Auch diese rostfreien Stähle oder auch Edelstähle können korrodieren, wobei man deren Korrosionsprodukte als "Golding", "Rouging" oder "Blacking" bezeichnet. Diese rostfreien Stähle mit der beginnenden Nummerierung 1.40, 1.41, 1.42, 1.43, 1.44, 1.45, 1.46 besitzen für ihre speziellen Einsatzgebiete weitere Legierungsbestandteile. Als Beispiel führen Molybdänzusätze von > 2% zu einer erhöhten Korrosionsbeständigkeit gegenüber Chlorid. Ein Ni-Cr-Anteil von 30% im Werkstoff zeichnet sich durch eine hohe Korrosionsbeständigkeit gegenüber starken Säuren wie z. B. Schwefelsäure aus.

[0003] Auch wenn diese Edelstähle korrosionsbeständig sind, ist eine Korrosion durch das führende Medium mit kumulativen Effekten nicht ausgeschlossen und nur eine Frage der Zeit. Zum Beispiel wird heißer, deionisierter Wasserdampf zum Sterilisieren von Produktionsanlagen der pharmazeutischen Industrie, aber auch in der Medizintechnik zum Sterilisieren von chirurgischen Instrumenten verwendet. Es entsteht Flächenkorrosion an den entsprechenden Einlässen der Behälter, oder es bilden sich an den sterilen Metallgegenständen ganzflächig irisierende Anlauffarben aus. Wasser für Injektionszwecke wird bei 80°C u.a. mit Ozon entkeimt, gefiltert und als Grundlage jeder wässrigen Medizin verwendet. Es gelten die Bestimmungen der EMA in Europa für die Einhaltung der Wasserqualität im steril-medizinischen Bereich, wodurch nur "purified Water" oder WFI in allen Produktionsschritten der verarbeitenden pharmazeutischen Industrie verwendet werden darf. Weitere kumulative Effekte führen bei der Verwendung von heißem, hochreinem Wasser in Edelstahlanlagen zu weiteren Korrosionsarten (wie z. B. Kontaktkorrosion, Spannungsrißkorrosion). In der Biotechnologie wird zusätzlich viel mit Chloriden bei Temperaturen von 30-60°C gearbeitet, was eine Korrosionsquelle ist. Z.B. dient Guanidinchlorid zur Denaturierung bzw. Entfaltung von Proteinen. Halogenide führen bei rauen Edelstahloberflächen zur vermehrten Lochkorrosion. Des Weiteren kommt es bei feinmaschigen Filtern oder auch Chromatographiesäulen wegen wenig guter Spülbarkeit zu Spaltkorrosion. In Bioreaktoren, aber auch in der Lebensmittelindustrie (z.B. Bier) findet vermehrt Biokorrosion statt. Sowohl in der Lebensmittelindustrie als auch in den Küchen der Gastronomie führen u.a. salzhaltige Stoffgemische, Temperaturen bis zum Siedepunkt, organische Säuren und auch Mikroorganismen zu fast allen möglichen Korrosionsarten der verwendeten Materialien aus Edelstahl.

[0004] Generell beobachtet man die Korrosionsprodukte des Edelstahls mit der Bezeichnung "Blacking" in der Dampfphase oberhalb von 100°C ganzflächig an den betreffenden Metalloberflächen oder direkt am Flüssigkeitsstand in Form eines Ringes an einer Behälterwand in blauburgund-schwarzer Farbe. Hierbei kristallisiert hauptsächlich der Spinell Magnetit FeFe_2O_4 und auf den Schweißnähten in geringem Maße der Spinell Chromit FeCr_2O_4 aus. "Rouging" beobachtet man generell in allen heißen wässrigen Flüssigkeitssystemen von 50°C bis 100°C, aber auch als Oxidationsprodukt von "Blacking" gemäß der Reaktion $2 \text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow 3 \text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ oberhalb von 100°C. Hauptbestandteil ist der in trigonaler Kristallform aufwachsende Hämatit Fe_2O_3 in allen Rottönen. "Golding" findet man vorwiegend in allen kalten wässrigen Systemen von 20°C-50°C in Form diverser Eisenoxidhydrate FeO(OH) in gold-gelb-braunen Farbtönen. "Golding" sind Hydratationsprodukte des Rougings gemäß der Reaktion: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{FeO(OH)}$ und können dementsprechend nur in wässrigen Systemen auftreten. Hauptbestandteil des "Goldings" sind die Mineralien Goethit, Limonit, Lepidokrokit oder mit Chlorid-Einschluss der Akaganeit FeO(OH), Cl .

[0005] Unabhängig vom speziellen Einsatzgebiet sind Korrosionsrückstände unerwünscht und auch verboten. Hierbei können chemische, pharmazeutische oder lebensmittelverarbeitende Industrieanlagen mit Hilfe eines nasschemischen Verfahrens ihren Neuwert zurückverlangen, indem

die Korrosion vor dem Verteilen der Korrosionsprodukte gestoppt und aus dem System eliminiert wird. Idealerweise erfolgt dies zu einem Zeitpunkt, zu dem noch kein markanter Materialangriff erfolgte und die Elektropolitur des Grundwerkstoffes noch erhalten ist. Mit diesem Verfahren werden die unterschiedlichsten Korrosionsprodukte nasschemisch selektiv in Lösung gebracht und fachmännisch entsorgt.

[0006] Generell lassen sich mit Derougingmedien alle Eisenoxide mit dreiwertigem Eisen (also Rouging und Golding) restlos auflösen, wobei Blacking bestehend aus zwei- und dreiwertigem Eisen mit diesen Medien nur zum Teil entfernt werden kann. Hierfür ist meist ein zusätzlicher Prozessschritt notwendig, aber im Falle der alleinigen Anwesenheit bzw. der exakten Charakterisierung von Blacking kann ein einzelner Prozessschritt genügen.

[0007] Ein Verfahren der eingangs genannten Art ist aus WO 2017/029405 A1 bekannt. Gemäß dieser Schrift wird in Beispiel 1 und 3 eine Lösung wie folgt hergestellt: Man gibt zu 79 kg Wasser 8 kg 50%-iger NaOH und 7 kg einer 85%-igen Ameisensäure zu. Dann werden 5 kg festes Natriumsulfit zugegeben. Der pH-Wert ist dann etwa 6. Schließlich werden unmittelbar vor der Anwendung nochmals 1 bis 2 kg 85%-iger Ameisensäure zugegeben, bis sich ein pH-Wert von 4,5 oder 4,1 einstellt.

[0008] Gemäß Beispiel 4 wird eine Lösung mit pH 4,5 im Tauchverfahren bei 70°C 2 Stunden lang einwirken gelassen oder bei 70°C 1 Stunde lang einwirken gelassen. Im Sprühverfahren wird eine Lösung mit pH 4,1 bei 80°C 4 Stunden lang einwirken gelassen, bei 80°C 2 Stunden lang einwirken gelassen.

[0009] Der Idee, unmittelbar vor der Anwendung nochmals Ameisensäure zuzugeben, dürfte zu grunde liegen, dass dadurch Schwefeldioxid SO_2 freigesetzt wird (siehe die Formeln 3 und 4 auf Seite 5), ähnlich wie bei Kohlensäure durch Säurezugabe Kohlendioxid CO_2 freigesetzt wird. Durch Schwefeldioxid werden dann die zu entfernenden Eisenverbindungen reduziert (Formel 5 auf Seite 5) und anschließend durch Ameisensäure in Lösung gebracht. Die Tatsache, dass aus Sulfit erst bei einem pH-Wert unter 4,8 Schwefeldioxid durch Dehydrierung freigesetzt wird, erklärt, dass im Patentanspruch dieser Schrift pH-Werte bis 4,8 beansprucht sind.

[0010] Aus den chemischen Formeln auf Seite 5 ergibt sich, dass mit "Alkalisulfit" das normale, neutrale oder sekundäre Sulfit gemeint ist: Na_2SO_3 (Formel 2 auf Seite 5). NaOH und Ameisensäure reagiert zu Natriumformiat (Formel 1 auf Seite 5). Somit ist die Verwendung von Alkaliformiat und Alkalisulfit bekannt, was durch den Oberbegriff von Patentanspruch 1 zum Ausdruck kommt.

[0011] Nachteilig bei dieser Derouginglösung ist, dass sie einerseits relativ stark sauer ist, was sowohl von der Arbeitssicherheit her als auch von der Umweltfreundlichkeit beim Entsorgen her problematisch ist; der relativ niedrige pH-Wert wird durch einen Überschuss an Ameisensäure bewirkt. Diese überschüssige Ameisensäure verdunstet zum Teil während der Anwendung auf Grund der hohen Arbeitstemperatur von 70° oder 80°, was ebenfalls ein Problem bezüglich der Arbeitssicherheit darstellt. Man muss daher mit geschlossenen Systemen und einer Schutzatmosphäre arbeiten, was aber eine visuelle In-Prozesskontrolle unmöglich macht. Es ist daher eine komplexe Begleitanalytik notwendig.

[0012] Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, diese Nachteile zu beseitigen.

[0013] Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren der eingangs genannten Art erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass das Alkali zumindest überwiegend Kalium ist, dass das Alkalisulfit ein Alkalihydrogensulfit ist und dass der pH-Wert 5-7 beträgt.

[0014] Erfindungsgemäß wird als Sulfit ein Hydrogensulfit, auch primäres oder saures Sulfit oder Bisulfit genannt, verwendet, und nicht wie beim bekannten Verfahren ein normales Sulfit (auch neutrales oder sekundäres Sulfit genannt), also AHSO_3 statt A_2SO_3 (wobei A für Alkali steht), insbesondere KHSO_3 statt K_2SO_3 (wenn Kalium als Alkali verwendet wird).

[0015] Obwohl die Alkali-Kationen an den Reaktionen nicht teilnehmen, haben die Erfinder in zahlreichen Versuchen festgestellt, dass die Verwendung von ausschließlich Natrium als Alkali

bei einem pH-Wert von über 5 kein befriedigendes Ergebnis liefert, wenn aber Kalium als Alkali verwendet wird, ist das Ergebnis akzeptabel. Es ist entscheidend, dass zumindest der Großteil von Alkali, also zumindest 50 Mol-%, Kalium ist. Es ist aber möglich, dass ein Teil Natrium ist, was klarer Weise einen Kostenvorteil bringt. Der Grund dafür könnte sein, dass die Kaliumsalze wesentlich besser wasserlöslich sind als die Natriumsalze.

[0016] Kurz zusammengefasst: Durch die Verwendung von Kalium als Alkali wird es möglich, das bekannte Verfahren bei höheren pH-Werten auszuführen.

[0017] Das Verhältnis aus K und Na ist so eingestellt, dass die Löslichkeit des Alkalihydrogen-carbonats im Bereich von 25 bis 1,8 Gew.-% nicht überschritten wird.

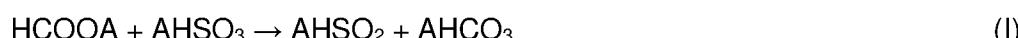
[0018] Auf Grund des relativ hohen pH-Bereichs von 5-7, der während der Reaktion oft auch noch steigt, etwa auf 6-7, wird die Möglichkeit der visuellen Prozesskontrolle ohne Gefahr für die Umwelt und des Prozesses möglich, insbesondere im Tauchverfahren.

[0019] Überraschender Weise wurde gefunden, dass auch bei diesen höheren pH- Werten Schwefeldioxid gebildet wird, was für das Derouging essentiell ist.

[0020] Ohne an diese Theorien gebunden zu sein, vermuten die Erfinder folgende zwei Mechanismen:

[0021] A) Mechanismus 1

[0022] In einem pH-Bereich von 5 bis 7 erfolgt eine Reduktion des Oxidationsmittels Hydrogen-sulfit zu Hydrogenhyposulfit, also zu AHSO_2 (im Beispiel, wo Alkali für Kalium steht, also zu KHSO_2):



[0023] Hydrogenhyposulfit ist ein hochreaktives Reduktionsmittel, die Reaktivität wird somit stark erhöht, d.h. es genügen weniger konzentrierte Lösungen oder kürzere Einwirkzeiten, um die Ablagerungen zu entfernen.

[0024] So wie aus Sulfit durch Ansäuern auf einen pH-Wert auf unter 4,8 Schwefeldioxid freigesetzt wird, wird aus Hyposulfit durch Ansäuern Schwefelmonoxid freigesetzt, jedoch schon ab einem pH-Wert von 7:



[0025] Und Schwefelmonoxid reagiert sofort weiter zu Schwefeldioxid, z.B. mit Luftsauerstoff:



[0026] Somit entsteht zusätzlich auch Schwefeldioxid, ebenfalls ein hochreaktives Reduktionsmittel.

[0027] Die Bildung von Alkalihydrogencarbonat AHCO_3 gemäß Formel (I) ist günstig. Alkalihydrogencarbonat AHCO_3 bildet sich im pH-Wertbereich von 5-7 aus Alkaliformiat darüber hinaus auch durch Reaktion mit Sauerstoff im Wasser, aber auch mit Luftsauerstoff in zum Teil gefluteten Behältern:



[0028] Durch Verwendung des Reduktionsmittels Alkaliformiat wird bei dessen Oxidation erzwungen, dass es in ein Alkalihydrogencarbonat umgewandelt wird.

[0029] Alkalihydrogencarbonat ist günstig, weil es weiter in Kohlendioxid umgewandelt wird:



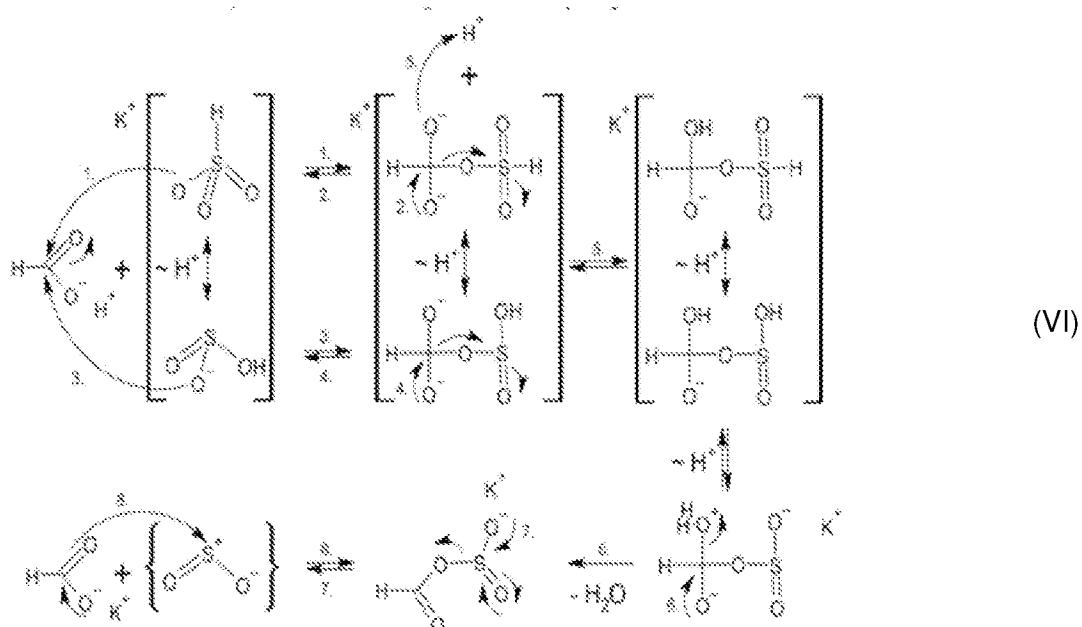
[0030] Dadurch entsteht beim Zerstäuben eine Schutzgasatmosphäre, sodass das Derouging-medium im Sprühverfahren sauerstoffunempfindlich ist. Es wird also nicht nur Sauerstoff verbraucht, sondern auch CO_2 gebildet.

[0031] Infolge des Verbrauchs des Sauerstoffs wird eine Oxidation des (Hydrogen-)Hyposulfits

zum (Hydrogen-)Sulfit und weiter zum (Hydrogen-)Sulfat weitgehend verhindert, das Gleichgewicht liegt auf der Seite des (Hydrogen-)Hyposulfits.

B) Mechanismus 2

[0032] Ein anderer Mechanismus, der ebenfalls vermutet wird, ist, dass die Bildung von leicht wasserlöslichem SO₂ im pH-Bereich von 5-7 in Anwesenheit eines Alkaliformiats auch katalytisch erfolgen kann:



[0033] Es ist günstig, wenn die Lösung zusätzlich eine Hydroxycarbonsäure oder Aminosäure enthält, beispielsweise in einer Menge von 0,2 bis 3 Gew.-%. Dadurch werden die Eisenionen vom Reaktionsgeschehen abtransportiert. Diese Hydroxycarbonsäure oder Aminosäure kann von Anfang an in der Lösung enthalten sein, was das Verfahren anwendungsfreundlich macht. Bevorzugt sind Milchsäure und Glycolsäure, möglich sind aber auch Citronensäure, Ascorbinsäure und Glycin.

[0034] Geeignete Konzentrationen sind beispielsweise:

9,35 mol-% Kaliumformiat

2,35 mol-% Kaliumhydrogensulfit

1,66 mol-% Milchsäure

Oder:

0,19 mol-% Kaliumformiat

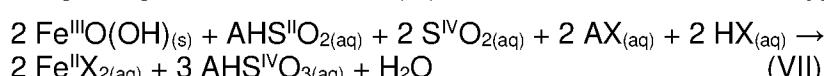
0,04 mol-% Kaliumhydrogensulfit

0,034 mol-% Milchsäure

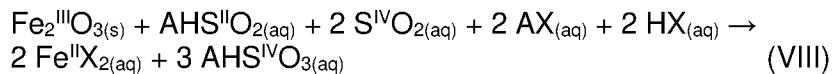
[0035] Hohe Konzentrationen werden im Sprühverfahren eingesetzt, niedrige im Tauchverfahren.

[0036] Folgende Reaktionen finden erfindungsgemäß statt (A steht für Alkali, X für das Salz der Hydroxycarbonsäure, also z.B. für Lactat):

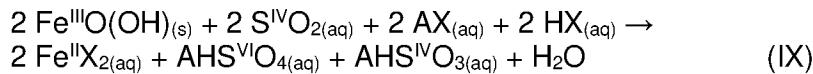
"Degolding"-Reaktion I mit Fe(III)-Reduktion, Oxidation von Hyposulfit zu Hydrogensulfit



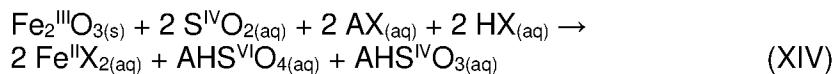
"Derouging"-Reaktion I mit Fe(III)-Reduktion, Oxidation von Hyposulfit zu Hydrogensulfit



"Degolding"-Reaktion II mit Fe(III)-Reduktion, Oxidation von Schwefeldioxid zu Hydrogensulfat



"Derouging"-Reaktion II mit Fe(III)-Reduktion Oxidation von Schwefeldioxid zu Hydrogensulfat



[0037] Nach diesen Reaktionen entsteht zum Teil als Produkt wieder das eingesetzte Edukt Hydrogensulfit. Dies stellt einen deutlichen wirtschaftlichen Vorteil zu bisherigen Derougingmedien dar.

NACHHALTIGKEIT

[0038] Mit der einmaligen Anwendung des Derouging-Mediums in Konzentrationsbereichen von 2 Gew.-% im Flutverfahren oder der zehnmaligen Anwendung in Konzentrationsbereichen von 20 Gew.-% im Sprühverfahren ist dieser Prozess mit den eingesetzten Lebensmittelzusatzstoffen ökonomisch wie ökologisch. Als Produkt entsteht ein Gemisch aus pH-neutralen ungefährlichen Salzen (Alkalihydrogencarbonate, überschüssiges Alkaliformiat, Alkalihydrogensulfate, Fe(II)X₂ z.B. Eisen(II)dilactat, Eisen(II)diformiat, CO₂). Die ungiftigen Eisenverbindungen erhöhen als Beispiel die Produktivität der oberen Schichten der Ozeane. Kaliumverbindungen und CO₂ steigern die Photosyntheseleistung der Pflanzen. Hydrogencarbonate sind Ausgangsstoff für Muscheln und Schnecken. Generell ist mit der Verwendung dieser Lebensmittelzusatzstoffe und den resultierenden Produkten von einem wesentlichen Vorteil für die Gesundheit, Sicherheit und Umwelt auszugehen.

[0039] An Hand der folgenden Vergleichsversuche wird die vorliegende Erfindung näher erläutert.

[0040] Verglichen wird eine Derouging-Lösung gemäß den Beispielen 1, 3 und 4 der WO 2017/029405 A1 ("Lösung B") und eine erfindungsgemäße Derouging-Lösung ("Lösung A").

[0041] Die "Lösung A" wird aus zwei Komponenten hergestellt, "Komponente A und Komponente B".

[0042] Herstellung 100 kg "Komponente A" (Dichte = 1,535 g/cm³):

[0043] 93,8 kg einer 75% Kaliumformiatlösung werden mit 6,2 kg einer 80% Milchsäurelösung vermischt.

[0044] Herstellung 100 kg "Komponente B" (Dichte = 1,305 g/cm³):

[0045] 11,8 kg einer 80% Milchsäurelösung werden mit 13,1 kg Wasser verdünnt. Diese Verdünnung wird mit 34 kg einer 45% Kaliumsulfitlösung vermischt, und diese Mischung wird mit 41,1 kg einer 38% Natriumhydrogensulfitlösung vermischt.

[0046] Die Zusammensetzung der erhaltenen Lösungen ist nun wie folgt (alle Anteile auf Zehntel Prozent gerundet):

Komponente A:

Kaliumformiat	70,3%
Milchsäure	5,0%
Wasser	24,7%

Komponente B:

Natriumhydrogensulfit	15,6% (entsprechend 12,0% Sulfit)
Kaliumsulfit	15,3% (entsprechend 7,8% Sulfit)
Milchsäure	9,4%
Wasser	59,7%

[0047] Darin enthalten ist 19,8% Sulfit.

[0048] Für die Herstellung der "Lösung A" wird nun über eine Mischung über Volumenanteile gearbeitet.

[0049] Es wird 5,3 Liter Wasser (entspricht 5,3 kg) vorgelegt. Anschließend wird 1 l Komponente A (entspricht 1,535 kg) zugegeben und gemischt. Nun wird 1 l Komponente B (entspricht 1,305 kg) zugegeben und ebenfalls gemischt. Dies ergibt 8,14 kg.

[0050] Darin enthalten ist $1,305 \text{ kg} \cdot 19,8\% = 0,258 \text{ kg}$ Sulfit. Dies entspricht 3,2%. Bei der Lösung gemäß WO 2017/029405 A1 ("Lösung B") ist der Sulfitgehalt ebenfalls 3,2%.

[0051] Die Versuche mit "Lösung A" und "Lösung B" wurden bei gleicher Prozesstemperatur (70°C und 40°C) und ortstreuen Rouging-Werkstoffmustern durchgeführt, wobei die minimale Einwirkzeit bis zum Erfolg auf jeweils drei verschiedenen Werkstoffmustern bestimmt wird, um die Wirksamkeit zu vergleichen. Weiterführend wird der pH-Wert der Lösung B (pH = 4,5 im Tauchverfahren) auf den der erfindungsgemäßen Lösung A (pH = 5,4) gebracht (als "Lösung C" bezeichnet) und wie eben beschrieben verfahren.

[0052] Wenn nach 300 min Einwirkzeit kein Erfolg erzielt wird, gilt das als Versagen ("n.i.O." in der folgenden Tabelle), wenn gar keine Wirkung erzielt wird, ist das als "k.R." bezeichnet.

Werkstoffmuster:

W1: Werkstoff:1.4571, Behälterwand [BW], nichtwischbares Rouging)

W2: Werkstoff:1.4435, Sekundärseite Dampfleitung [SDL], nichtwischbares Rouging)

W3: Werkstoff:1.4404, Plattenwärmetauscher [PWT], wischbares Rouging)

[0053] Messwerte

	1	2	3	4	5	6
Lösung	A	B	C	A	B	C
Temperatur	70°C	70°C	70°C	45°C	45°C	45°C
pH	5,4	4,5	5,4	5,4	4,5	5,4
W1 t [min]	10	5	45	240	n.i.O.	k.R.
W2 t [min]	16	7	40	n.i.O.	n.i.O.	k.R.
W3 t [min]	6	6	30	135	135	k.R.

[0054] Man sieht bei 70°C eine gewisse Überlegenheit von Lösung B gegenüber Lösung A, was aber mit einem geringeren pH-Wert erkauft wird. Hebt man bei Lösung B den pH-Wert auf den der erfindungsgemäßen Lösung A an, ist die erfindungsgemäße Lösung A deutlich überlegen. Noch deutlicher wird es bei 45° (was allerdings für keine der Lösungen eine optimale Temperatur ist), wo Lösung A bei Werkstoff W1 besser als Lösung B ist und bei Werkstoff W3 gleich gut. Werkstoff W2 lässt sich bei 45° mit keiner der drei Lösungen säubern.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung eisenoxidischer Ablagerungen wie Rouging, Golding und Blacking von Edelstahl, wobei eine Lösung von Alkaliformiat und Alkalisulfit mit dem Edelstahl in Kontakt gebracht wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Alkali zumindest überwiegend Kalium ist, dass das Alkalisulfit ein Alkalihydrogensulfit ist, dass der pH-Wert 5-7 beträgt und dass in der Lösung zusätzlich Milchsäure enthalten ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass in der Lösung zusätzlich eine Aminosäure, insbesondere Glycin, enthalten ist.

Hierzu keine Zeichnungen