

Die Reinigungsgleichung

Ein rechenbares Modell für die industrielle Teilereinigung:
vom Sinnerschen Kreis zur Bestimmungsgleichung

Tomasz Benert

Grundlagenpapier, Fassung 1.3, September 2026

In Zusammenarbeit mit der KI Claude (Anthropic) erarbeitet

Kurzfassung. Der Sinnersche Kreis beschreibt die Reinigung seit den 1950er-Jahren über vier gegeneinander austauschbare Faktoren (Temperatur, Zeit, Chemie, Mechanik), sagt aber nicht, zu welchem Kurs getauscht wird. Dieses Papier liefert den Kurs. Die Faktoren addieren sich nicht, sie verstärken einander; wir rechnen deshalb multiplikativ. Der Schmutzabtrag wird als Kinetik erster Ordnung genähert, die Temperatur nach Arrhenius, Chemie und Mechanik als Potenzgesetze mit einer Grundwirkung, die verhindert, dass ein fehlender Faktor den Prozess rechnerisch anhält. Das Produkt ergibt die Reinigungsgeschwindigkeit k ; die Aufgabe ist mit $k \cdot t \geq A$ erfüllt, wobei $A = \ln(m_0/m_{\text{zul}})$ Verschmutzungsgrad und Sauberkeitsanforderung in einer Zahl zusammenfasst. Logarithmiert wird aus dem Produkt eine Summe: der Sinnersche Kreis als Gleichung, samt Tauschverhältnissen. Die Werkstoffseite greift an drei getrennten Stellen an: Der Verschmutzungsgrad setzt A , die Verschmutzungsart bestimmt die Exponenten, Werkstoff und Materialstärke begrenzen das erlaubte Fenster. Gerechnet wird nicht gegen einen Absolutwert, sondern gegen einen bekannten funktionierenden Punkt, in der Praxis die Vorgabe des Chemielieferanten. Dadurch kürzt sich die unbekannte Grundgeschwindigkeit k_0 heraus, und die Rechnung kommt ohne eigene Messreihe aus.

Diese Gleichung ist eine Näherung mit begrenztem Gültigkeitsfenster, kein Gesetz. Das Papier benennt durchgehend, wo sie bricht, gibt einen Versuchsplan mit 29 Proben, der die Parameter *und* die Tragfähigkeit der Annahmen prüft, und schreibt einen Sicherheitszuschlag vor. Ohne ihn verfehlt bei realistischer Streuung rund die Hälfte der Teile das Ziel.

Inhaltsverzeichnis

1	Zweck, Geltungsbereich und ehrliche Grenzen	3
1.1	Was für eine Sauberkeit gemeint ist	3
1.2	Was das Papier leistet und was nicht	4
2	Ausgangslage: der Sinnersche Kreis	4
2.1	Was er sagt	4
2.2	Was ihm fehlt	5
2.3	Was die Literatur hergibt und was sie bestreitet	5
3	Baustein 1: die Abklingkurve	6
3.1	Prüfbarkeit mit Vorsicht	7

4 Baustein 2: die Reinigungsaufgabe A	7
5 Baustein 3: die vier Faktoren als Gesetze	8
5.1 Temperatur: Arrhenius	8
5.2 Chemie: abnehmender Ertrag	9
5.3 Mechanik: Wandschubspannung	9
5.4 Mechanik im Betrieb: das Verhältnis zweier Verfahrensarten	10
5.5 Zeit: der einzige lineare Faktor	11
6 Die Reinigungsgleichung	12
6.1 Grundwirkungen: warum kein Faktor auf null geht	12
6.2 Die vollständige Gleichung	12
6.3 Die logarithmische Form: Sinner als Summe	13
6.4 Was die Produktform voraussetzt und wie weit sie trägt	13
6.5 Austauschregel, Empfindlichkeit und Reserve	13
7 Der Bezugspunkt: rechnen ohne eigene Messreihe	14
7.1 Der Kunstgriff: nicht gegen null rechnen, sondern gegen einen funktionierenden Punkt	15
7.2 Vom Erfüllungsgrad zum Restschmutz	15
7.3 Was der Kunstgriff kostet: drei ehrliche Einschränkungen	15
8 Die Werkstoff- und Verschmutzungsseite	17
8.1 Drei getrennte Rollen	17
8.2 Verschmutzungsart: der Parametersatz	17
8.3 Werkstoff: das erlaubte Fenster	18
8.4 Materialstärke: Aufheizverzug und Badabkühlung	18
9 Drei Erweiterungen, ohne die das Modell in der Praxis scheitert	20
9.1 Wiederanschmutzung: die Badbelastung	20
9.2 Mischverschmutzung: der Knick	22
9.3 Schwellen: wo das Modell springt	23
10 Der Sonderfall Aluminium: Beizen als zweite Bedingung	23
10.1 Warum das Beizen kein fünfter Faktor ist	23
10.2 Die Beizgleichung	24
10.3 Die drei Zahlen und wie sicher sie sind	24
10.4 Die Hebelumkehr	25
10.5 Das Beizen verbessert die Entfettung	25

10.6 Der gemeinsame Bereich und wann es ihn nicht gibt	26
11 Die Auslegungsaufgabe	28
11.1 Streuung und Sicherheitszuschlag	28
11.2 Auslegungsregel	28
12 Durchgerechnetes Beispiel	29
13 Versuchsplan: die Parameter im eigenen Betrieb bestimmen	31
14 Was das Modell nicht kann	32
14.1 Wo es im eigenen Fenster bricht	33
15 Nächste Schritte	34
A Symbolverzeichnis	35
B Herleitung des Aufheizverlusts	35
Quellen und weiterführende Literatur	36

1 Zweck, Geltungsbereich und ehrliche Grenzen

Dieses Papier beantwortet eine Frage, die in jedem Betrieb täglich gestellt und fast immer nach Gefühl entschieden wird: *Wie stelle ich Temperatur, Zeit, Konzentration und Mechanik ein, damit ein bestimmtes Teil mit einer bestimmten Verschmutzung sicher sauber wird, und zwar so günstig wie möglich?*

Der **Geltungsbereich** ist die wässrige industrielle Teilereinigung vor einer Oberflächenbehandlung: Entfettung, Zwischenreinigung, Vorbehandlung vor Beschichtung, Galvanik oder Klebung. Tauch- und Spritzverfahren sind erfasst; für Ultraschall gilt der Rahmen, aber nicht das Mechanikglied. Kavitation ist keine Wandschubspannung (Abschnitt 5.4). Die Lösemittelreinigung folgt anderen Gesetzen und ist hier nicht behandelt.

1.1 Was für eine Sauberkeit gemeint ist

Das Modell rechnet mit **filmischer Restverschmutzung als Flächenmasse in mg/m^2** : Öl, Fett, Emulsionsreste, wasserlösliche Salze.

Für partikuläre technische Sauberkeit nach VDA 19.1 / ISO 16232 gilt dieses Papier nicht. Dort ist die Zielgrösse keine Masse, sondern die Partikelanzahl je Grössenklasse, in aller Regel zusätzlich mit einer Grösstpartikelgrenze. Beide Grössen sind nicht ineinander umrechenbar: Ein Bauteil kann jede gravimetrische Grenze einhalten und an einem einzigen zu grossen Span scheitern. Der Grund ist ein anderer Ablösemechanismus. Die Haftkraft eines Partikels wächst etwa mit seinem Durchmesser, die angreifende Strömungskraft mit dessen Quadrat, weshalb grosse Partikel zuerst weggehen. Die Restmasse fällt daher schneller als die Restanzahl, und der grösste verbliebene Partikel folgt wieder einem eigenen Verlauf. Für partikuläre Anforderungen sind aus diesem Papier nur die *Richtungen* übertragbar: Mechanik und Abschattung beherrschen das Ergebnis, Chemie und Temperatur sind fast wirkungslos.

1.2 Was das Papier leistet und was nicht

Es leistet: eine geschlossene Gleichung, die die Faktoren richtig gewichtet, die Tauschverhältnisse angibt und die Werkstoffgrenzen als Nebenbedingungen einbaut.

Es leistet nicht: belastbare absolute Minuten ohne eigene Messung. Die Gleichung enthält sechs Parameter (k_0 , a , b , E_A , κ_0 , μ_0), die *keine Naturkonstanten* sind. Sie hängen von der Kombination aus Schmutz, Reiniger und Oberfläche ab und müssen gemessen werden. Die Zahlen in Abschnitt 8.2 sind *geschätzte Startwerte für die Versuchsplanung*, keine Auslegungsdaten.

Zur Entstehung. Dieses Papier ist in Zusammenarbeit mit der KI Claude (Anthropic) entstanden: Herleitung, Recherche und Formulierung wurden im Dialog erarbeitet, die fachliche Auswahl und die Verantwortung für das Ergebnis liegen beim Verfasser. Jede Zahl wurde nachgerechnet: die Rechenbeispiele gegen den Programmcode des zugehörigen Rechners, die Stoff- und Normangaben gegen die im Quellenverzeichnis genannten Arbeiten. Wo sich eine zunächst plausibel klingende Angabe nicht belegen liess, steht sie nicht mehr in diesem Papier.

Neu in Fassung 1.3. Die Rechnung für abgeschattete Stellen (Sackloch, $\tau = 0$) ist gestrichen; sie war die einzige Extrapolation des Modells und ist im Rechner nicht mehr enthalten (Abschnitt 6.1). Das Restverhältnis ist um die Badbelastung ergänzt (Abschnitt 9.1). Und die Lieferantenreserve, die der Rechner für sein Urteil annimmt, ist benannt (Abschnitt 7.3).

In einem Satz: Das Modell sagt zuverlässig, *welcher Hebel wie viel bringt und wo noch Reserve ist*. Was es absolut liefert, ist nur so gut wie die Messreihe, mit der es kalibriert wurde, und gilt nur in einem begrenzten Fenster um diesen Kalibrierpunkt.

Diesen Kalibrierpunkt muss man allerdings nicht selbst messen. Nimmt man die Vorgabe des Chemielieferanten als Referenz, kürzt sich k_0 heraus und die Rechnung wird ohne Labor benutzbar, mit einer Einschränkung, die Abschnitt 7 offen ausweist.

2 Ausgangslage: der Sinnersche Kreis

2.1 Was er sagt

Herbert Sinner (1900–1988), Tensidchemiker und Leiter der Waschmittel-Anwendungstechnik bei Henkel, fasste die Reinigung in vier Einflussgrössen zusammen: **Chemie** (Reiniger und Konzentration), **Mechanik** (Strömung, Spritzdruck, Ultraschall), **Temperatur** und **Zeit**. Dargestellt wird das als Kreisdiagramm mit vier Sektoren. Die Kernaussage: Die Faktoren sind voneinander abhängig, aber in ihrer Grösse gegeneinander veränderbar. Wer einen zurücknimmt, muss einen anderen erhöhen. Das ist richtig und die Erfahrung bestätigt es täglich.

2.2 Was ihm fehlt

Es gibt keine Gleichung. Der Kreis sagt *dass* man tauschen kann, aber nicht *zu welchem Kurs*. Ob 10 °C mehr fünf Minuten ersetzen oder fünfzehn, ob doppelte Konzentration die halbe Zeit spart oder nur ein Fünftel davon, darauf gibt das Bild keine Antwort. Genau diese Antwort braucht man beim Auslegen einer Anlage.

Und die übliche additive Lesart ist irreführend. Das Kreisdiagramm mit konstanter Fläche legt nahe, die vier Anteile ergäben stets dieselbe Gesamtsumme. Als Bild für die Austauschbarkeit ist das brauchbar, als Rechenvorschrift falsch: Verdoppelte Konzentration verdoppelt die Wirkung nicht, und die Wirkungen addieren sich nicht, sie **verstärken einander**. Wer Temperatur und Mechanik gleichzeitig anhebt, gewinnt das Produkt der Einzelfaktoren, nicht deren Summe. Deshalb rechnen wir multiplikativ.

Was daraus ausdrücklich *nicht* folgt: dass ein fehlender Faktor den Prozess anhält. Heißes Wasser ohne Reiniger reinigt: wasserlösliche Salze vollständig, dünne Ölfilme teilweise. Ein ruhendes Bad ohne Umwälzung reinigt ebenfalls, nur langsam. Eine reine Produktform aus Potenzgesetzen würde für Konzentration null oder Strömung null die Reinigungsgeschwindigkeit null vorhersagen, also *niemals sauber*. Das ist falsch, und Abschnitt 6.1 korrigiert es.

2.3 Was die Literatur hergibt und was sie bestreitet

Die Bausteine sind seit Jahrzehnten untersucht, aber die Befundlage ist uneinheitlicher, als es dem Modell lieb sein kann. Das gehört an den Anfang, nicht ins Kleingedruckte.

Für ein exponentielles Abklingen spricht Kissa (1978): Für partikuläre Verschmutzung auf Textil misst er eine Reaktionsordnung von 1,1, also nahezu erste Ordnung. Auch die JAOCS-Reihe zur Detergency-Kinetik findet für Tristearin formal erste Ordnung.

Gegen ein einfaches exponentielles Abklingen sprechen mehrere Befunde, die man kennen muss:

- Kissa selbst hält fest, dass der Geschwindigkeitskoeffizient mit fortschreitender Waschzeit *fällt*, das Abklingen also von der ersten Ordnung abweicht. Schott (1976) begründet das: Die Bindungsstärken sind verteilt, das locker Gebundene geht zuerst, der Rest wird immer schwerer entfernbar. Ein einzelnes k ist deshalb immer ein Mittelwert über den betrachteten Abschnitt.
- Für geschlossene, lösliche Beläge setzt die neuere Modellierung **nullte Ordnung** an: Die Schichtdicke nimmt linear ab, weil die angreifbare Grenzfläche konstant bleibt. Diffusionsgetriebene Spülvorgänge folgen einem $\sqrt{t}$ -Gesetz.
- Für gealterten Ölschmutz auf harten Oberflächen ist ein **Zweiraten-Modell** nötig, und die Gesamtgeschwindigkeit hängt sehr stark vom **pH** ab.
- Die JAOCS-Arbeit findet, dass rund **90 % des Abtrags** nicht durch die Strömung geschehen, sondern durch die über die Oberfläche wandernde Grenzfläche zwischen Luft und Badflüssigkeit beim Aus- und Eintauchen (Dupré-Mechanismus), ein Anteil, der von der Verweilzeit *unabhängig* ist und den dieses Modell nicht enthält. *Zum Geltungsbereich dieses Befunds siehe unten*; er gilt für flüssige Ölfilme, und auf Bearbeitungsfette lässt er sich nicht übertragen.
- In der CIP-Technik ist ein **Konzentrationsoptimum** belegt, oberhalb dessen die Reinigung wieder schlechter wird, sowie eine **kritische Wandschubspannung**, unterhalb derer haftende Beläge praktisch nicht abgetragen werden.

Der Dupré-Befund wäre, wenn er allgemein gälte, ein Angriff auf die Auslegungsgleichung selbst. Ein Abtrag, der beim Durchtritt durch die Badoberfläche geschieht und nicht von der Verweilzeit abhängt, liesse sich mit $k \cdot t \geq A$ nicht beschreiben. Man legte dann die falsche Grösse aus. Deshalb gehört sein Geltungsbereich benannt:

Er gilt für flüssige Ölfilme. Ein wandernder Meniskus kann einen dünnen, beweglichen Ölfilm aufrollen und mitnehmen; das ist die Grenzflächenmechanik, die die Arbeit beschreibt. Ein bei Raumtemperatur festes Fett (Bearbeitungsfett, Zieh fett, Konservierungsfett) kann er nicht abstreifen, weil dort nichts fliesst, was mitgenommen werden könnte. Die betriebliche Erfahrung in der Metallverarbeitung ist eindeutig: Fette lassen sich durch blosses Ein- und Austauschen nicht entfernen.

Und beim Spritzen gibt es den Mechanismus überhaupt nicht. Dort tritt das Teil nie durch eine Badoberfläche. Ein Befund aus dem Tauchversuch lässt sich auf die Spritzentfettung nicht übertragen.

Für den Anwendungsbereich dieses Papiers (Entfettung, überwiegend Öle und Fette, Tauchen wie Spritzen) bleibt $k \cdot t \geq A$ damit tragfähig. Wo dünne, flüssige Ölfilme im Tauchbad gereinigt werden, ist die Rechnung dagegen konservativ: Ein Teil der Arbeit geschieht beim Austauschen, den das Modell der Verweilzeit zuschreibt. Das ist die Richtung, in der ein Modellfehler verzeihlich ist.

Ehrliche Einordnung. Wir erfinden keine Physik, aber wir setzen auch nicht einfach Gesichertes zusammen. Wir wählen eine *einfache Form, die über ein begrenztes Fenster brauchbar ist*, und benennen, wo sie bricht. Integrierte Reinigungsmodelle dieser Art gibt es in der Geschirrspüler- und CIP-Technik bereits; neu ist hier die Aufbereitung für die industrielle Teilereinigung mit den Werkstoffgrenzen als Nebenbedingungen.

3 Baustein 1: die Abklingkurve

Wir nehmen an, dass die Ablöserate proportional zur noch vorhandenen Schmutzmenge ist:

$$\frac{dm}{dt} = -k \cdot m \quad \implies \quad \boxed{m(t) = m_0 \cdot e^{-kt}} \quad (1)$$

m_0 ist der Schmutz zu Beginn (in mg/m^2), $m(t)$ der Rest nach der Zeit t , und k die **Reinigungsgeschwindigkeit** in min^{-1} . Alles, was Temperatur, Chemie und Mechanik bewirken, steckt in diesem einen k . Das ist der Trick, der die Sache überschaubar macht.

Gültigkeitsbereich dieser Annahme. Sie trifft zu, solange der Schmutz als voneinander unabhängige Einzelmengen vorliegt: aufgerissene Ölinseln, einzelne Partikel, adsorbierte Restschichten. Sie trifft *nicht* zu, solange ein geschlossener Film die Fläche vollständig bedeckt. Dann ist die angreifbare Grenzfläche konstant und damit die Rate ebenfalls, das Abklingen ist zunächst **linear** (nullte Ordnung), nicht exponentiell. Bei diffusionsbestimmter Ablösung ergibt sich ein $\sqrt{t}$ -Verlauf.

Ein Verlauf über eine ganze Dekade Schmutzabtrag durchläuft daher meist mehrere Regime: $500 \text{ mg}/\text{m}^2$ Ziehöl entsprechen etwa $0,5 \mu\text{m}$ Filmdicke, $5 \text{ mg}/\text{m}^2$ nur noch wenigen Molekülschichten. **Der Parametersatz gilt je Regime, nicht über die ganze Kurve.** Kalibrieren Sie im Zweifel in der letzten Dekade vor dem Zielwert. Dort entscheidet sich die Taktzeit.

3.1 Prüfbarkeit mit Vorsicht

Trägt man $\ln m$ über t auf, muss eine Gerade herauskommen. Tut sie das nicht, ist das Grundmodell für diesen Fall zunächst **widerlegt**. Die Erweiterungen aus Abschnitt 9 können es retten, aber nur unter einer Bedingung:

Ein zusätzlicher Parameter muss unabhängig gemessen oder unabhängig plausibel sein, etwa die Badfracht für die Badbelastung m_∞ oder eine bekannte zweite Schmutzkomponente für die Mischverschmutzung. Wird ein Parameter allein deshalb eingeführt, weil die Kurve sonst nicht passt, ist das Modell nicht bestätigt, sondern nur angepasst. **Fünf Messpunkte tragen höchstens zwei freie Parameter.** Die Familie $m(t) = m_\infty + \sum_i A_i e^{-k_i t}$ hat mit zwei Termen deren fünf und fittet damit jede monoton fallende Kurve. Das wäre keine Prüfung, sondern Interpolation.

Und eine Kurvenform allein erlaubt *keine* eindeutige Diagnose: Ein Plateau kann Wiederanschmutzung sein, eine irreduzible Restschicht oder die Nachweisgrenze der Messung. Ein Knick kann Mischverschmutzung sein, ein Regimewechsel des Ablösemechanismus oder eine Verteilung von Bindungsstärken. Die Diagnose braucht immer ein zweites, unabhängiges Argument.

4 Baustein 2: die Reinigungsaufgabe A

Stellt man Gleichung (1) nach der Bedingung um, dass am Ende höchstens der zulässige Restschmutz m_{zul} übrig sein darf:

$$m_0 e^{-kt} \leq m_{\text{zul}} \quad \implies \quad k \cdot t \geq \underbrace{\ln\left(\frac{m_0}{m_{\text{zul}}}\right)}_A \quad (2)$$

A nennen wir die **Reinigungsaufgabe**. Sie ist dimensionslos und fasst zwei Dinge in einer Zahl zusammen, die man sonst getrennt diskutiert: wie schmutzig das Teil ankommt und wie sauber es weg muss. Das Produkt $k \cdot t$ ist die **erbrachte Reinigungsleistung**.

Tabelle 1 Die Reinigungsaufgabe A für typische Fälle

Fall	m_0 [mg/m ²]	m_{zul} [mg/m ²]	A
Leichte Ölhaut, einfache Anforderung	200	20	2,30
Übliche Zwischenreinigung	500	50	2,30
Vorbehandlung vor Beschichtung	500	5	4,61
Stark verölt, hohe Anforderung	1000	5	5,30

Daraus folgt unmittelbar eine Aussage, die dem Bauchgefühl widerspricht, *wenn* die Kinetik erster Ordnung zutrifft: Nicht die absolute Schmutzmenge zählt, sondern das Verhältnis von Anfangs- zu Endzustand. Die doppelte Schmutzmenge erhöht die Aufgabe nur um $\ln 2 = 0,69$, bei $A = 4,6$ also um rund 15 %, nicht um 100 %. Umgekehrt wiegt die *Anforderung* schwer: Wer den Grenzwert von 50 auf 5 mg/m² senkt, verdoppelt die Aufgabe von 2,30 auf 4,61.

Vorsicht, das ist eine Folge der Annahme, kein gemessener Befund. Bei dicken, geschlossenen Filmen, wo die Rate von der Fläche und nicht von der Menge bestimmt wird, gilt stattdessen $t \propto (m_0 - m_{\text{zul}})$: doppelte Ölmenge, doppelte Zeit. Die verbreitete Praxiserfahrung, dass stark verölte Teile spürbar länger brauchen als die logarithmische Rechnung sagt, ist deshalb ernst zu nehmen und nicht als Irrtum abzutun. Prüfen Sie in Reihe 0, welcher Fall bei Ihnen vorliegt: Ergibt m über t eine Gerade im *normalen* Diagramm statt $\ln m$ über t , rechnen Sie mit der Differenz, nicht mit dem Verhältnis.

5 Baustein 3: die vier Faktoren als Gesetze

5.1 Temperatur: Arrhenius

$$k \propto \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad \text{bzw. bezogen auf } T_0: \quad \frac{k}{k_0} = \exp\left[-\frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (3)$$

$R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol K})$ ist die Gaskonstante, T die *absolute* Temperatur in Kelvin.

Zur Schreibweise: Absolute Temperaturen und die Gaskonstante stehen in Kelvin, weil die Gleichung von Arrhenius es so verlangt. **Temperaturunterschiede sind dagegen durchgehend in °C angegeben.** Eine Differenz von 10 °C und eine von 10 K sind dieselbe Zahl, und °C ist die Einheit, die am Bad abgelesen wird.

E_A ist eine *scheinbare Aktivierungsenergie*, also eine gefittete Zahl, welche die gemeinsame Temperaturabhängigkeit von Schmutzviskosität, Diffusion, Tensidwirkung und Grenzflächen-spannung zusammenfasst. Sie ist *keine* molekulare Energiebarriere und darf nicht so gedeutet werden. Insbesondere kann sie selbst temperaturabhängig sein. Der Arrhenius-Plot ist dann gekrümmt, und die gemessene Steigung hängt davon ab, in welchem Bereich man misst. Wird der *Abtransport* geschwindigkeitsbestimmend, sinkt E_A auf den Wert der Wasserviskosität, also rund 15 bis 20 kJ/mol.

In der Praxis kennt man das als **RGT-Regel**: pro 10 °C etwa doppelte Geschwindigkeit. Das ist dieselbe Aussage, nur genähert, mit $Q_{10} = \exp[E_A \cdot 10/(RT(T + 10))]$:

Tabelle 2 Umrechnung zwischen Aktivierungsenergie und der vertrauten RGT-Regel (bei 50 °C)

E_A [kJ/mol]	Q_{10} je +10 °C	Einordnung	typisch für
30	1,40	schwach	dünflüssige Öle, abtransportbestimmt
45	1,65	mittel	Emulsionen, Kühlschmierstoffe
60	1,95	klassische RGT-Regel	Fette, allgemeine Entfettung
80	2,44	stark	zähe, polymerisierte Rückstände

Merkwert: $E_A \approx 62 \text{ kJ/mol}$ **entspricht bei 50 °C exakt der Faustregel „doppelte Geschwindigkeit je 10 °C“.** Wer keine gemessene Aktivierungsenergie hat, rechnet damit. **Aber:** Q_{10} ist selbst temperaturabhängig. Bei festem $E_A = 62 \text{ kJ/mol}$ beträgt es 2,09 bei 40 °C und nur noch 1,76 bei 85 °C. Über diese Spanne von 45 °C rechnet man mit einem festen Q_{10} vom unteren Rand am oberen Ende deshalb um 19 % zu optimistisch, und über die ganze Strecke aufsummiert um deutlich mehr. In diesem Papier wird deshalb durchgehend mit Arrhenius gerechnet, nicht mit konstantem Q_{10} .

Die Temperatur ist der Faktor mit dem *grössten praktischen Hebel*, nicht weil die Funktionsform

besonders wäre, sondern weil eine Anhebung um 10 °C in dieser Anwendung meist billig ist und meist noch Reserve hat. Über das nutzbare Fenster von 40 bis 90 °C wirkt der Arrhenius-Term wie ein sehr steiles Potenzgesetz mit einem Exponenten in der Größenordnung $E_A/(RT)$, also rund 20.

5.2 Chemie: abnehmender Ertrag

$$\frac{k}{k_0} = \left(\frac{c}{c_0} \right)^a, \quad a \approx 0,2 \dots 0,6 \quad (4)$$

Der Exponent a liegt deutlich unter eins: abnehmender Ertrag. Bei $a = 0,5$ bringt doppelte Konzentration nur den Faktor $\sqrt{2} = 1,41$, also 41 % mehr Geschwindigkeit, nicht 100 %.

Das ist eine Anpassung, keine Herleitung, und der Grund ist *nicht* die CMC. Die kritische Mizellbildungskonzentration technischer Tenside liegt bei 0,01 bis 1 g/l. Ein Bad mit 2 % Reiniger enthält rund 6 g/l Tensid und liegt damit *eine bis knapp drei Größenordnungen über* der CMC. Wäre die CMC die Ursache des abnehmenden Ertrags, müsste a in jedem realen Bad null sein, was die empfohlenen Werte sofort widerlegen würde.

Die tatsächlichen Ursachen sind: begrenzte **Emulgier- und Aufnahmekapazität** des Bades, **Alkalitätsverbrauch** und, bei starker Chemie, der Übergang zur **abtransportbestimmten** Ablösung, bei der mehr Reiniger nichts mehr beschleunigt. Ein Potenzgesetz bildet das über etwa eine Verdopplung bis Vervierfachung der Dosierung brauchbar ab, darüber hinaus nicht.

Es gibt ein Optimum, nicht nur eine Sättigung. In der CIP-Technik ist gut belegt, dass die Reinigungsgeschwindigkeit oberhalb einer bestimmten Laugenkonzentration wieder *abnimmt*. Ein Potenzgesetz mit $a \geq 0$ kann das grundsätzlich nicht darstellen. Wer über die übliche Dosierung hinausgeht, muss messen statt rechnen. Zusätzlich erhöht Überdosierung Ausschleppung, Spülwasserbedarf, Schaum und Werkstoffangriff: Kosten, welche die Gleichung nicht enthält.

5.3 Mechanik: Wandschubspannung

$$\frac{k}{k_0} = \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^b, \quad b \approx 0,3 \dots 1,0 \quad (5)$$

τ ist die Wandschubspannung, also die Kraft, mit der die Strömung an der Oberfläche zerrt (in N/m²). Sie ist im Betrieb selten direkt messbar; als Ersatzgrößen dienen: bei Tauchen mit Umwälzung die Strömungsgeschwindigkeit mit $\tau \propto v^{1,8}$, beim Spritzen näherungsweise der Düsendruck, beim Ultraschall die Leistungsdichte in W/l oberhalb der Kavitationsschwelle.

Zwei Einschränkungen und eine Warnung zu den Ersatzgrößen.

Erstens gibt es bei fest haftenden Belägen eine **kritische Schubspannung** τ_{krit} : Darunter wird praktisch nichts abgetragen, darüber setzt der Abtrag ein. In der Hygiene- und CIP-Technik ist das ein etabliertes Prüfkriterium; das Potenzgesetz bildet es nicht ab. *Erhalten Sie in Ihrer Messreihe ein b deutlich über 1, ist das in der Regel kein echter Exponent, sondern das Zeichen, dass Sie in der Nähe von τ_{krit} messen.* Fahren Sie dann zwei Stufen höher.

Zweitens ist bei löslichen Verschmutzungen die Ablösung oft abtransportbestimmt; dann hängt die Geschwindigkeit vom Konzentrationsprofil in der Grenzschicht ab und nicht in einfacher Weise von der Wandschubspannung. Ein b unter 0,3 ist ein Hinweis darauf.

Die Ersatzgrößen sind Annahmen, keine Umrechnungen. Wer b aus einer Reihe über die Strömungsgeschwindigkeit bestimmt, misst die Steigung über $\ln v$ und muss $\tau \propto v^{1,8}$ unterstellen. Jeder Fehler darin geht voll in b ein. Geben Sie deshalb immer an, über welche Grösse gemessen wurde. Ultraschall ist ein Sonderfall: Kavitation ist keine Wandschubspannung, sondern ein schwellen- und frequenzabhängiger Vorgang, der im Becken durch die stehende Welle räumlich sehr ungleich verteilt ist. Ein aus Ultraschallversuchen gewonnenes b ist auf keine andere Anlage übertragbar.

5.4 Mechanik im Betrieb: das Verhältnis zweier Verfahrensarten

In der Gleichung steht τ/τ_0 , ein Verhältnis. Das ist der Grund, warum die Mechanik trotz der eben genannten Einschränkungen benutzbar bleibt: **Man braucht τ nie als Zahl, sondern immer nur den Faktor zwischen zwei Anlagenzuständen.** Ein Betrieb, der weder Wandschubspannung noch Strömungsgeschwindigkeit misst, kann trotzdem sagen, ob getaucht oder gespritzt wird, und genau das genügt.

Praktisch heisst das: An die Stelle einer Messgrösse tritt eine Leiter von Verfahrensarten, deren Sprossen als Vielfache eines gewählten Bezugspunkts angegeben werden. Bezugspunkt der Leiter ist das übliche Spritzen.

Tabelle 3 Mechanikstufen als Vielfache von τ_0 (Bezug: übliches Spritzen)

Verfahrensart	τ/τ_0	typisch
Tauchen, ruhendes Bad	0,05	keine Umwälzung, nur Konvektion
Tauchen mit Umwälzung	0,20	Pumpe, Düsenstock im Becken
Tauchen mit Warenbewegung	0,41	Heben und Senken, Drehen, Rütteln
Spritzen	1,00	Bezugspunkt
Spritzen, hoher Druck	2,00	mehr Druck oder mehr Düsen
Hochdruck, gerichtet	4,00	Lanze, Punktstrahl

Woher die drei Tauchsprossen stammen. Sie sind nicht geschätzt, sondern aus einer Betriebsvorgabe zurückgerechnet. Für Fett und Bearbeitungsfett (also die Schmutzart mit $b = 0,60$ und $\mu_0 = 0,20$) gilt gegenüber dem Spritzen die Erfahrung: Tauchen mit Warenbewegung kostet die 1,5-fache Zeit, mit Umwälzung die 2,0-fache, im ruhenden Bad die 3,0-fache. Nach τ aufgelöst ergibt das

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \left(\frac{1/\zeta - \mu_0}{1 - \mu_0} \right)^{1/b}, \quad \zeta = \text{Zeitfaktor},$$

und damit genau die drei Werte der Tabelle. Die drei Spritzsprossen sind weiterhin geschätzt; belastbar ist dort die Rangfolge, nicht der Absolutwert.

Die Zeitfaktoren gelten für Fett, nicht für alles. Da b und μ_0 von der Schmutzart abhängen, fällt derselbe Sprung bei anderen Verschmutzungen anders aus. Im ruhenden Bad gegenüber

dem Spritzen: dünnes Öl 2,3-fach, Fett und Wachs 3,0-fach, eingetrocknete Emulsion 3,9-fach, Polierpaste 5,0-fach, ausgehärtetes Polymer 6,2-fach. Das ist gewollt: Ein zähes Polymer leidet stärker unter fehlender Bewegung als ein dünner Ölfilm.

Der Bezugspunkt der Leiter ist nicht der Bezugspunkt der Auslegung. Die Leiter ist an das Spritzen geknüpft, weil sie sonst keinen festen Nullpunkt hätte. Die *Vorgabe des Chemie-lieferanten* dagegen ist in aller Regel für das ruhende Tauchbad geschrieben: Steht im Merkblatt „zehn Minuten bei 60 °C“, so ist damit Tauchen ohne Warenbewegung gemeint. Für den Erfüllungsgrad ist deshalb $\tau_{\text{Vorgabe}} = 0,05$ der richtige Bezug und nicht 1,00. Wer hier das Spritzen einsetzt, rechnet sich um rund ein Drittel zu günstig.

Zwei Stufen, ein Verhältnis. Und die Reihenfolge darf keine Rolle spielen. Weil μ_0 ein *absoluter* Boden ist (was ohne jede Anströmung noch abgeht), gehört er an $\tau = 0$ und nicht an den jeweils gewählten Bezugspunkt. Das Mechanikglied ist deshalb als Quotient zweier Auswertungen derselben Kurve zu bilden:

$$f_M = \frac{g(\tau_{\text{ist}})}{g(\tau_{\text{Vorgabe}})}, \quad g(\tau) = \mu_0 + (1 - \mu_0) \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^b. \quad (6)$$

Schreibt man stattdessen $f_M = \mu_0 + (1 - \mu_0) (\tau_{\text{ist}}/\tau_{\text{Vorgabe}})^b$ (also den Boden am Bezugspunkt statt bei null), so ist derselbe physikalische Sprung hin und zurück nicht mehr derselbe: Vom Spritzen ins ruhende Bad käme der Faktor 2,49 heraus, zurück aber 0,30 statt des Kehrwerts 0,40. Mit Gleichung (6) gilt $f_M(\text{hin}) \cdot f_M(\text{zurück}) = 1$ für jedes Paar von Stufen, und $f_M = 1$ am Bezugspunkt bleibt erhalten.

Die Zahlen der Leiter sind nicht die Wirkung. Die Sprossen sind Werte für τ/τ_0 ; was davon beim Ergebnis ankommt, entscheidet erst das Mechanikglied mit b und μ_0 . Der Unterschied ist gross und wird leicht überlesen:

Schritt	Sprosse (τ/τ_0)	Faktor auf k
ruhendes Bad $\rightarrow$ Umwälzung	$\times 3,9$	1,4 ... 1,5
Umwälzung $\rightarrow$ Warenbewegung	$\times 2,1$	1,2 ... 1,4
Warenbewegung $\rightarrow$ Spritzen	$\times 2,5$	1,3 ... 1,7
Spritzen $\rightarrow$ Hochdruck	$\times 4,0$	1,6 ... 2,6

(Spanne für $b = 0,4 \dots 0,8$ bei $\mu_0 = 0,2$.) Der Sprung vom ruhenden Bad zum Spritzen verdreifacht die Reinigungsgeschwindigkeit. Er versechzehnfacht sie nicht, obwohl die Sprossen um den Faktor 20 auseinanderliegen.

Und es sind keine echten Wandschubspannungen. Zwischen einem ruhenden Bad und einem Spritzstrahl liegen in Wirklichkeit mehrere Zehnerpotenzen in τ . Die Leiter ist so gestaucht, dass die *Wirkungen* der Erfahrung entsprechen; sie taugt deshalb nicht dazu, Schubspannungen abzuschätzen. Wer eigene Werte hat, soll sie einsetzen. Und wer zwischen zwei Anlagen *derselben* Verfahrensart vergleicht, umgeht die Leiter ganz: Dort ist das Verhältnis der Strömungsgeschwindigkeiten hoch 1,8 die bessere Zahl.

Über Verfahrensgrenzen hinweg ist die Leiter am schwächsten. Ultraschall taucht in ihr bewusst nicht auf (siehe die Warnung oben), und der Sprung von Tauchen zu Spritzen ändert nicht nur τ , sondern auch den Ein- und Austauschvorgang, den das Modell gar nicht kennt.

5.5 Zeit: der einzige lineare Faktor

Die Zeit steht in Gleichung (2) ausserhalb von k und wirkt daher linear: doppelte Zeit, doppelte Leistung. **Bezogen auf die relative Verstellung** (Verdopplung gegen Verdopplung) ist sie

damit wirksamer als Chemie (Exponent a) und Mechanik (Exponent b).

Mit der Temperatur ist sie so *nicht* vergleichbar: „doppelte Temperatur“ ist keine sinnvolle Grösse, und wie Temperatur und Zeit gegeneinander stehen, hängt allein davon ab, wie viele Grad man verstellen darf. Genau deshalb ist die richtige Frage nicht „welcher Faktor ist stärker“, sondern „welcher Faktor hat im erlaubten Fenster noch Reserve“ (Abschnitt 6.5).

6 Die Reinigungsgleichung

6.1 Grundwirkungen: warum kein Faktor auf null geht

Ein reines Potenzgesetz sagt für $c \rightarrow 0$ oder $\tau \rightarrow 0$ die Reinigungsgeschwindigkeit null voraus, also *nie sauber*. Das ist falsch und widerspricht überdies der eigenen Schmutztabelle, in der für wasserlösliche Salze $a \approx 0$ steht. Wir geben deshalb jedem der beiden Faktoren eine **Grundwirkung**: den Anteil der Wirkung, der auch ohne diesen Faktor übrig bleibt.

$$f_C(c) = \kappa_0 + (1 - \kappa_0) \left(\frac{c}{c_0} \right)^a, \quad f_M(\tau) = \mu_0 + (1 - \mu_0) \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^b \quad (7)$$

κ_0 ist die Wirkung von reinem heissem Wasser (typisch $0,05 \dots 0,3$, bei wasserlöslichem Schmutz nahe 1), μ_0 die Wirkung im ruhenden Bad (typisch $0,1 \dots 0,3$). Am Referenzpunkt $c = c_0$, $\tau = \tau_0$ sind beide genau 1, die Kalibrierung ändert sich also nicht.

Abgeschattete Stellen liegen ausserhalb des Modells. In Sacklöchern, unter Überlappungen und an Kontaktstellen im Korb ist die Strömung praktisch null. Rechnerisch fiel die Wirkkurve dort auf μ_0 zurück; diese Zahl ist aber nicht nachmessbar, weil ein wirklich stehendes Volumen in einer laufenden Anlage nicht vorkommt. Sie wäre die einzige Extrapolation im ganzen Modell: Überall sonst wird gegen die Lieferantenvorgabe verglichen, und alles Unbekannte kürzt sich dabei heraus (Abschnitt 7). Am toten Ende kürzt sich nichts. Dieses Papier rechnet solche Stellen deshalb nicht, und der Rechner tut es auch nicht. Sie sind durch Warenträger, Teilelage, Drehen oder gezielte Düsen zu lösen, nicht durch Zeit.

6.2 Die vollständige Gleichung

$$k = k_0 \cdot \underbrace{\left[\kappa_0 + (1 - \kappa_0) \left(\frac{c}{c_0} \right)^a \right]}_{\text{Chemie}} \cdot \underbrace{\exp \left[-\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]}_{\text{Temperatur}} \cdot \underbrace{\left[\mu_0 + (1 - \mu_0) \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^b \right]}_{\text{Mechanik}} \quad (8)$$

und die Bedingung für einen erfolgreichen Reinigungsschritt lautet

$$k(T, c, \tau) \cdot t \geq A = \ln \left(\frac{m_0}{m_{\text{zul}}} \right) \quad (9)$$

Das ist **die Reinigungsgleichung**. Alles Weitere ist entweder ihre Auswertung oder eine Korrektur an ihr.

6.3 Die logarithmische Form: Sinner als Summe

Im Bereich, in dem die Grundwirkungen klein gegen die Potenzglieder sind (also nahe und oberhalb des Referenzpunktes), wird aus dem Produkt beim Logarithmieren eine Summe:

$$\ln k_0 + \underbrace{a \ln \frac{c}{c_0}}_{\text{Chemie}} - \underbrace{\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}_{\text{Temperatur}} + \underbrace{b \ln \frac{\tau}{\tau_0}}_{\text{Mechanik}} + \underbrace{\ln t}_{\text{Zeit}} \geq \ln \left(\frac{m_0}{m_{\text{zul}}} \right) \quad (10)$$

Das ist der Sinnersche Kreis als Gleichung. Jeder Faktor ist ein Summand, jeder trägt mit seinem eigenen Gewicht bei, und die Summe muss einen Mindestwert erreichen. Das Kreisbild hatte also recht, aber nur im Logarithmus, und nur mit den Gewichten a , b und E_A/R , die es selbst nie genannt hat.

6.4 Was die Produktform voraussetzt und wie weit sie trägt

Die Produktform behauptet, dass die Wirkung eines Faktors nicht davon abhängt, wo die anderen stehen. Das ist im Allgemeinen **falsch**. Gleichung (10) ist die Entwicklung erster Ordnung von $\ln k$ um den Referenzpunkt; a , b und E_A sind die drei Steigungen in diesem Punkt. Nahe am Referenzpunkt ist das eine gute und sehr brauchbare Näherung. Über grosse Verstellwege trägt sie nicht.

Die wichtigsten bekannten Kopplungen:

- **a hängt von T ab.** Nichtionische Tenside haben ihr Wirkoptimum nahe dem Trübungspunkt und verlieren darüber wieder. Die Temperaturwirkung ist dort *nicht monoton*, und Arrhenius kann ein Maximum grundsätzlich nicht abbilden.
- **b hängt von T ab.** Über dem Erweichungs- oder Schmelzpunkt des Schmutzes wechselt der Ablösemechanismus von kohäsivem Bruch zu viskosem Abscheren: b springt.
- **τ hängt von T ab.** Bei festem Pumpenbetriebspunkt ändert die Badviskosität die Wand-schubspannung mit. *Wer T verstellt, verstellt τ unbeabsichtigt mit.* Ein Versuchsplan, der „alles andere fest“ hält, hält τ nicht fest.
- **E_A hängt von τ ab.** Wird der Abtransport bestimmend, sinkt die scheinbare Aktivierungsenergie auf 15 bis 20 kJ/mol.
- **c und pH sind gekoppelt.** Bei alkalischen Reinigern steckt die pH-Wirkung unausgesprochen im Exponenten a .

Praktische Regel für das Gültigkeitsfenster. Ein Parametersatz gilt für etwa $\pm 15^\circ\text{C}$ in der Temperatur, Faktor 2 in der Konzentration und Faktor 3 in der Mechanik um den Kalibrierpunkt. Ausserhalb ist neu zu kalibrieren. Der Versuchsplan in Abschnitt 13 prüft ausdrücklich, ob die Kopplungen im gewählten Fenster vernachlässigbar sind.

6.5 Austauschregel, Empfindlichkeit und Reserve

Tabelle 4 beantwortet die Frage aus Abschnitt 1 in Zahlen: Was kostet es, die Reinigungszeit zu halbieren? Tabelle 5 stellt daneben, was eine Verdopplung je Stellschraube einbringt.

Tabelle 4 Was eine *Halbierung der Reinigungszeit* kostet ($a = 0,5$, $b = 0,8$, $\kappa_0 = 0,15$, $\mu_0 = 0,2$, $E_A = 62 \text{ kJ/mol}$)

Stellschraube	nötige Änderung	Bewertung
Temperatur	+10,0 °C ab 50 °C +11,3 °C ab 70 °C	meist die billigste Lösung, oft vom Werkstoff verboten <i>der Kurs verschlechtert sich nach oben hin</i>
Mechanik	Schubspannung $\times 2,8$	Umbau der Anlage, aber dauerhaft
Chemie	Konzentration $\times 4,7$	meist unmöglich oder unwirtschaftlich

Tabelle 5 Wirkung einer Verdopplung auf die erbrachte Reinigungsleistung $k \cdot t$

Stellschraube	Änderung	Faktor auf $k \cdot t$
Temperatur	+10 °C ab 50 °C	2,00
Zeit	$\times 2$	2,00
Mechanik	$\times 2$	1,59
Chemie	$\times 2$	1,35

Die Zeile *Temperatur* ist mit den übrigen nicht unmittelbar vergleichbar: Sie zeigt eine absolute Verstellung um 10 °C, die übrigen eine Verdopplung. Bei +20 °C stünde dort 3,84, bei +5 °C 1,42.

Die Zeile *Mechanik* gilt für eine Anlage, deren Bezugspunkt beim Spritzen liegt ($\tau_0 = 1,00$). Sie ist die einzige Zeile, die vom Ausgangspunkt abhängt: Aus einem ruhenden Tauchbad heraus bringt dieselbe Verdopplung nur 1,20 statt 1,59, und für eine Halbierung der Zeit wären dort $\times 7,0$ statt $\times 2,8$ nötig. Je näher eine Anlage am Stillstand fährt, desto mehr Reinigung kommt ohnehin aus Chemie und Wärme, und desto weniger bringt mehr Strömung.

Empfindlichkeit ist nicht Reserve. Ein grosser Exponent sagt, dass sich k stark ändert, *wenn* man den Faktor ändert. Er sagt nicht, dass man ihn ändern kann. Was ein Faktor tatsächlich beitragen kann, ist

$$\text{Reserve} = \ln \frac{f(\text{Höchstwert im erlaubten Fenster})}{f(\text{aktueller Wert})}$$

also Empfindlichkeit mal verfügbarem Verstellweg.

Beispiel. Eine Anlage darf von 60 auf 75 °C, von 2 auf 8 % dosieren, und die Pumpe hat noch 20 % Luft:

Temperatur 0,97 Chemie 0,62 Mechanik 0,12

Die Mechanik hat unter den drei Faktoren in k den zweithöchsten Exponenten und die mit Abstand kleinste Reserve. Rechnen Sie die Reserve für alle vier Faktoren aus, bevor Sie entscheiden. Die Spalte „empfindlichster Faktor“ in Tabelle 9 ist nur der Startpunkt dieser Rechnung.

7 Der Bezugspunkt: rechnen ohne eigene Messreihe

Abschnitt 1 hat eingeräumt, was das Papier nicht leisten kann: belastbare absolute Minuten ohne eigene Messung. Der Grund ist eine einzige Zahl: die Grundgeschwindigkeit k_0 . Sie hängt von der Kombination aus Schmutz, Reiniger und Oberfläche ab, sie ist keine Naturkonstante, und kein Betrieb kennt sie.

Dieser Abschnitt zeigt den Ausweg. Er ist kein neues Stück Physik, sondern ein Kunstgriff der Ingenieurpraxis, und er ist der Grund, warum aus der Gleichung überhaupt ein benutzbares Werkzeug werden konnte.

7.1 Der Kunstgriff: nicht gegen null rechnen, sondern gegen einen funktionierenden Punkt

Jeder Betrieb hat bereits einen Punkt, von dem er weiss, dass er trägt: die **Vorgabe des Chemielieferanten**. Sie steht im technischen Merkblatt, sie nennt Temperatur, Konzentration und Zeit, und sie ist eine Zusage: Wer so fährt, bekommt saubere Teile.

Nimmt man diesen Punkt als Referenz (T_0, c_0, τ_0, t_0) , dann heisst die Zusage in der Sprache dieses Papiers schlicht

$$k_0 \cdot t_0 = A \quad (11)$$

Setzt man das in Gleichung (8) ein und teilt den Ist-Zustand durch den Soll-Zustand, verschwindet k_0 vollständig:

$$E = \frac{k \cdot t}{k_0 \cdot t_0} = \underbrace{\left[\kappa_0 + (1 - \kappa_0) \left(\frac{c}{c_0} \right)^a \right]}_{\text{Chemie}} \cdot \underbrace{\exp \left[-\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]}_{\text{Temperatur}} \cdot \underbrace{\left[\mu_0 + (1 - \mu_0) \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^b \right]}_{\text{Mechanik}} \cdot \underbrace{\frac{t}{t_0}}_{\text{Zeit}} \quad (12)$$

E nennen wir den **Erfüllungsgrad**. Er sagt, welchen Anteil der zugesagten Reinigungsleistung die Anlage heute tatsächlich erbringt. $E = 1$ heisst: genau auf der Vorgabe. $E = 0,41$ heisst: 41 % der nötigen Arbeit. $E = 1,8$ heisst: 80 % Reserve.

In Gleichung (12) steht keine einzige Grösse mehr, die man messen müsste. Sechs Zahlen aus dem Betrieb (drei aus dem Merkblatt, drei von der Anlage) und die Verfahrensart genügen. Das ist der ganze Trick, und er ist derselbe, den die Sterilisationstechnik seit den 1920er-Jahren mit dem F_0 -Wert benutzt: nicht die absolute Abtötung berechnen, sondern die gelieferte gegen die geforderte stellen.

7.2 Vom Erfüllungsgrad zum Restschmutz

E ist eine Verhältniszahl. Sie lässt sich in die Grösse übersetzen, nach der im Betrieb gefragt wird (*um welchen Faktor liegt der Restschmutz über dem Zielwert?*), und zwar exakt, ohne Näherung. Mit $m(t) = m_0 e^{-kt}$, $k t = E \cdot A$ und $m_{\text{zul}} = m_0 e^{-A}$ folgt

$$\frac{m(t)}{m_{\text{zul}}} = \frac{e^{-EA}}{e^{-A}} = e^{(1-E)A} \quad (13)$$

Die Formel zeigt sofort, warum kleine Abweichungen so hart durchschlagen: Der Erfüllungsgrad geht linear ein, aber im *Exponenten*. Bei einer anspruchsvollen Aufgabe ($m_0 = 500$, $m_{\text{zul}} = 1 \text{ mg/m}^2$, also $A = 6,21$) macht ein Erfüllungsgrad von 0,414 bereits den Faktor $e^{0,586 \cdot 6,21} = 38,2$ aus. *Zum Nachrechnen:* Die 0,414 gehören zu dünnflüssigem Öl ($E_A = 38 \text{ kJ/mol}$, $a = 0,5$, $\kappa_0 = 0,15$) bei der oben genannten Abweichung. Mit dem Merkwert $E_A = 62 \text{ kJ/mol}$ aus Abschnitt 5.1 stünde dort 0,317 und ein Faktor 70. Die Wahl der Verschmutzungsart schlägt also stark durch.

7.3 Was der Kunstgriff kostet: drei ehrliche Einschränkungen

Erstens: Die Vorgabe sitzt nicht auf der Grenze. Gleichung (12) unterstellt, dass die Lieferantenvorgabe gerade eben ausreicht. Das ist mit Sicherheit falsch. Jeder Lieferant baut

eine Reserve ein, sonst hätte er ständig Reklamationen. Die Rechnung ist dadurch *systematisch pessimistisch*, und zwar genau um diese verschwiegene Reserve:

Tabelle 6 Wirkung einer verschwiegenen Lieferantenreserve R . Vorgabe 60°C / $3,0\%$ / 120 s , gefahren 50°C / $2,0\%$ / 90 s , Mechanik unverändert; dünnflüssiges Öl mit $E_A = 38\text{ kJ/mol}$, $a = 0,5$, $\kappa_0 = 0,15$; daraus $A = 6,21$ und $E = 0,414$. Tatsächlich gilt dann $\text{Rest/Ziel} = e^{(1-E R) A}$.

Reserve R des Lieferanten	Rechnung sagt	tatsächlich
keine ($1,0\times$)	$38,2\times$ über Ziel	$38,2\times$
$1,2\times$	$38,2\times$ über Ziel	$22,8\times$
$1,5\times$	$38,2\times$ über Ziel	$10,5\times$
$2,0\times$	$38,2\times$ über Ziel	$2,9\times$
$3,0\times$	$38,2\times$ über Ziel	unter dem Ziel

Für ein Warnwerkzeug ist das die richtige Richtung: Eine Anlage wird nie fälschlich freigegeben. Es heisst aber auch, dass das Vielfache eine **Warnstufe ist und keine Messung**. Der zugehörige Rechner zieht daraus eine Konsequenz: Seine Zahlen bleiben roh, sein Urteil (Grün, Gelb, Rot) legt aber eine angenommene Reserve von $R = 1,5$ zugrunde. Grün heisst $E \geq 1$, Gelb heisst $E \cdot R \geq 1$, Rot darunter. Ohne diese Annahme stünde bei drei Grad zu kalt bereits *Ziel nicht erreicht*, und ein Werkzeug, das im Normalbetrieb immer Rot zeigt, wird nicht mehr beachtet. R ist eine Setzung; wer die Zusage des eigenen Lieferanten kennt, setzt sie ein.

Zweitens: A bleibt geschätzt, aber E hängt nicht daran. Die Ausgangsver Verschmutzung m_0 kennt niemand genau, und Gleichung (13) hängt exponentiell an ihr. Der Erfüllungsgrad selbst dagegen enthält A überhaupt nicht:

Tabelle 7 Dieselbe Anlage, vier Annahmen über die Ölmenge

angenommenes m_0 [mg/m ²]	A	Rest/Ziel	Erfüllungsgrad E
200 (leichte Ölhaut)	5,30	$22,3\times$	41,4 %
500 (üblich)	6,21	$38,2\times$	41,4 %
1000 (Ziehteil)	6,91	$57,3\times$	41,4 %
2000 (konserviert)	7,60	$86,0\times$	41,4 %

Der Prozentwert ist die belastbare Zahl, das Vielfache die verständliche. Ein Faktor 10 in einer geschätzten Eingangsgrösse ergibt einen Faktor 3,9 im Vielfachen, und ändert am Erfüllungsgrad keine Stelle. Wer eine Zahl zitieren will, zitiere den Erfüllungsgrad; das Vielfache sagt nur, in welcher Grössenordnung man sich bewegt.

Drittens: Nur k_0 kürzt sich, die Exponenten nicht. a , b und E_A stehen in Gleichung (12) unverändert drin. Sie müssen weiterhin gewählt werden (über die Verschmutzungsart nach Tabelle 9), und jeder Fehler darin geht voll ins Ergebnis. Der Kunstgriff beseitigt die *Kalibrierung*, nicht die *Modellwahl*.

Der Bezugspunkt muss zur Aufgabe passen. Gleichung (12) setzt voraus, dass Soll und Ist *dieselbe* Reinigungsaufgabe betreffen: dasselbe Teil, derselbe Schmutz, dieselbe Anforderung. Wer die Vorgabe für Ziehöl gegen einen Prozess mit eingebranntem Rückstand stellt, vergleicht zwei verschiedene Parametersätze und bekommt eine Zahl ohne Bedeutung. Ebenso muss der Referenzpunkt *gültig* sein: Nach einem Reinigerwechsel, einem Badwechsel oder einem Umbau an der Strömung ist die alte Vorgabe kein Bezugspunkt mehr.

8 Die Werkstoff- und Verschmutzungsseite

8.1 Drei getrennte Rollen

Das zu reinigende Teil ist keine fünfte Stellschraube. Es greift an drei strukturell verschiedenen Stellen ein, und das Auseinanderhalten dieser drei Rollen ist der wichtigste Gedanke dieses Abschnitts:

Eigenschaft	wirkt auf	Bedeutung
Verschmutzungsgrad	m_0 , damit auf A	Setzt die Höhe der Aufgabe: unter der Annahme erster Ordnung nur logarithmisch, also schwach.
Verschmutzungsart	k_0 , a , b , E_A , κ_0 , μ_0	Bestimmt, <i>welcher Hebel überhaupt greift</i> . Der ganze Parametersatz wechselt mit der Schmutzart.
Werkstoff und Materialstärke	Nebenbedingungen	Setzen <i>Grenzen</i> des erlaubten Fensters ($T_{\max}$, pH, $\tau_{\max}$) und über die Wärmeträgheit einen Zeitverlust. Sie beeinflussen die Geschwindigkeit nicht, sondern verbieten Einstellungen.

Tabelle 8 Die drei Rollen der Werkstoffseite

8.2 Verschmutzungsart: der Parametersatz

Verschmutzungsart	E_A [kJ/mol]	a Chemie	b Mechanik	empfindlichster Faktor
Dünnflüssiges Öl, Kühlschmierstoff	30–45	0,4–0,6	0,3–0,5	Chemie und Temperatur
Fett, Wachs, Zieh fett (fest)	50–80	0,3–0,5	0,5–0,7	Temperatur (Schmelzschwelle!)
Polymerisiert, eingebrannt	60–90	0,2–0,4	0,8–1,0	Mechanik und Zeit
Polierpaste (Fett + Feststoff)	40–60	0,3–0,5	0,7–0,9	Mechanik und Temperatur
Späne, Staub, lose Partikel	0–10	0,0–0,2	0,9–1,2	Mechanik allein
Salze, wasserlöslich	10–20	≈ 0	0,3–0,5	Zeit und Wassermenge
Zunder, Korrosionsprodukte	50–70	0,7–1,0	0,2–0,4	Chemie (Säure)
Biofilm	40–60	0,4–0,7	0,6–0,9	Chemie und Mechanik

Tabelle 9 Startwerte für die Versuchsplanung

Herkunft dieser Zahlen. Bitte lesen. Die Werte sind **geschätzt, nicht gemessen**. Eine veröffentlichte, nach Schmutzart aufgeschlüsselte Sammlung von Aktivierungsenergien und Potenzgesetz-Exponenten für die wässrige Teilereinigung existiert nach unserer Kenntnis nicht; die verfügbaren Zahlen stammen aus der Molkerei-CIP-Technik und aus der Textilwäsche und sind nicht übertragbar. Die Tabelle gibt daher die *Rangfolge der Empfindlichkeiten* wieder, wie sie sich aus dem Mechanismus plausibel ergibt. **Wo Ihre Messung von der Tabelle abweicht, gilt Ihre Messung.**

Nur zwei Zeilen lassen sich unabhängig plausibilisieren: Für wasserlösliche Salze ergibt sich die Aktivierungsenergie im Wesentlichen aus der Temperaturabhängigkeit der Wasserviskosität und liegt daher bei 15 bis 20 kJ/mol; für rein mechanisch abzulösende Partikel ist sie nahe null. *Ein gemessener Wert deutlich unter 15 kJ/mol ist ein Hinweis darauf, dass der Vorgang nicht vom Ablösen, sondern vom Abtransport bestimmt wird.* Ein b über 1 ist ein Hinweis auf eine kritische Schubspannung im Messbereich, kein echter Exponent.

Lesehilfe: Bei loser Verschmutzung steht $a \approx 0$. Kein Reiniger der Welt hilft gegen Späne, nur Strömung. Bei Zunder steht $b \approx 0,3$. Bürsten hilft kaum, die Säure macht die Arbeit. Wer den falschen Hebel zieht, verbraucht Geld ohne Wirkung.

8.3 Werkstoff: das erlaubte Fenster

Tabelle 10 nennt die Grenzen, innerhalb derer die Stellgrößen überhaupt bewegt werden dürfen. Sie sind keine Empfehlung, sondern eine Verbotszone: Wer sie überschreitet, reinigt zwar schneller, beschädigt aber das Teil.

Werkstoff	pH	$T_{\max}$	Mechanik	kritisch
Stahl, unlegiert	2–14	90°C	hoch	Flugrost nach dem Spülen
Edelstahl	2–14	90°C	hoch	Chloride meiden (Lochfrass)
Verzinkter Stahl	8–11	65°C	mittel	über pH 11 Zinkabtrag
Aluminium, nicht angreifend	8,5–10,5	60°C	mittel	Beizangriff, Mattierung
Aluminium, Beizentfettung	<i>eigenes Fenster, siehe Abschnitt 10</i>			
Buntmetall (Cu, Ms)	8–11	60°C	mittel	Anlaufen; Ammoniak und Amine meiden
Magnesium	9–11	50°C	niedrig	sehr enges Fenster
Kunststoff, Verbund	6–9	50°C	niedrig	Spannungsrisse durch Tenside
Dünnblech < 0,5 mm	–	–	niedrig	Verformung, Verhaken im Korb

Tabelle 10 Werkstoffgrenzen: Richtwerte für die *nicht angreifende* Reinigung. Im Zweifel gilt die Freigabe des Chemielieferanten, nicht diese Tabelle. Bei der Beizentfettung von Aluminium ist der Angriff der Zweck und nicht der Schaden; dort gelten pH 12 bis 13,5 und bis 70°C (alkalisch) beziehungsweise pH 1 bis 3 (sauer), siehe Abschnitt 10.

Damit wird aus der Reinigungsgleichung eine *Optimierung unter Nebenbedingungen*.

8.4 Materialstärke: Aufheizverzug und Badabkühlung

Ein dickes Teil ist beim Eintauchen kalt und reinigt in den ersten Minuten langsamer, als die Badtemperatur verspricht:

$$T(t) = T_{\text{Bad}} - (T_{\text{Bad}} - T_{\text{Start}}) e^{-t/\theta}, \quad \theta = \frac{\rho c_p s}{2\alpha} \quad (14)$$

mit Materialstärke s , Dichte ρ , spezifischer Wärmekapazität c_p und Wärmeübergangskoeffizient α (bewegtes wässriges Bad: $300 \dots 1000 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$). Anhang B leitet den Zeitverlust her:

Der Aufheizverzögerung kostet zwischen einer halben und knapp zwei Zeitkonstanten reine Reinigungszeit, je nach Temperaturdifferenz, bei 40°C genau $1,61 \cdot \theta$ (Anhang B). Für 10 mm Stahl bei $\alpha = 300 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ ist $\theta \approx 60 \text{ s}$, der Verlust also rund **anderthalb Minuten**. Für 1 mm Blech sind es zehn Sekunden, also nichts.

Tabelle 11 Zeitkonstante θ [s] für Stahl ($\rho c_p = 3,61 \text{ MJ}/(\text{m}^3\text{K})$)

Materialstärke	1 mm	3 mm	10 mm	20 mm
$\alpha = 300 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ (ruhiges Bad)	6	18	60	120
$\alpha = 1000 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ (stark bewegt)	2	5	18	36

Gültigkeitsgrenze: Die Tabelle gilt nicht überall. Die Formel ist die Blockkapazitätsnäherung. Sie setzt voraus, dass das Bauteil innen näherungsweise temperaturgleich ist, also $\text{Bi} = \alpha s/(2\lambda) \leq 0,1$ mit der Wärmeleitfähigkeit λ des Werkstoffs. Ausgerechnet:

Werkstoff (λ in $\text{W}/(\text{mK})$)	gültig bis s bei $\alpha = 300$	bei $\alpha = 1000$
Aluminium (200)	133 mm	40 mm
Stahl unlegiert (50)	33 mm	10 mm
Edelstahl (15)	10 mm	3 mm
Kunststoff (0,2)	0,1 mm	gar nicht

Für Kunststoffe ist die Formel unbrauchbar: Dort heizt sich die Oberfläche schnell auf, der Kern bleibt lange kalt, und die massgebende Zeit ist die Wärmeleitzeit $s^2/(4\alpha)$ mit der Temperaturleitfähigkeit α . Der Faktor 2 im Nenner gilt für beidseitig umspülte Teile; für Vollteile und flach aufliegende Teile entfällt er.

Der zweite Effekt: **Die Charge kühlt das Bad.**

$$\Delta T_{\text{Bad}} = \frac{m_{\text{Teil}} c_{p,\text{Teil}} (T_{\text{Bad}} - T_{\text{Teil}})}{m_{\text{Bad}} c_{p,\text{Bad}} + m_{\text{Teil}} c_{p,\text{Teil}}} \quad (15)$$

800 kg Stahl mit 20°C in ein 1000l-Bad von 60°C ergibt $\Delta T = -3,2^\circ\text{C}$, über die RGT-Regel rund 20 % Geschwindigkeitsverlust. Bei 200 kg in 2000l sind es nur $0,4^\circ\text{C}$ und damit 3 %, eine Frage des Verhältnisses, nicht der absoluten Menge.

Der Verlust ist vorübergehend, wenn die Heizung ihn aufholt. Massgebend ist nicht die Absenkung, sondern wie lange sie anhält. Nachzuführen ist die Wärme, die das kalte Teil aufnimmt: $m_{\text{Teil}} c_{p,\text{Teil}} (T_{\text{Bad}} - T_{\text{Teil}})$, nicht die Badabsenkung. Im Beispiel mit 800 kg Stahl sind das 4,1 kWh: Eine 40-kW-Heizung liefert das in 6 Minuten nach, eine 10-kW-Heizung erst in 25. Die Heizleistung gehört damit zu den Auslegungsgrößen, auch wenn sie in der Reinigungsgleichung nicht vorkommt. Bei knapper Heizung ist die zweite Charge kälter als die erste und die dritte noch kälter.

9 Drei Erweiterungen, ohne die das Modell in der Praxis scheitert

Drei Beobachtungen bringen das Grundmodell in der Praxis zu Fall. Alle drei hinterlassen eine Spur in der Abklingkurve, und Abbildung 1 zeigt, wie diese Spuren aussehen, und warum sie nicht eindeutig sind.

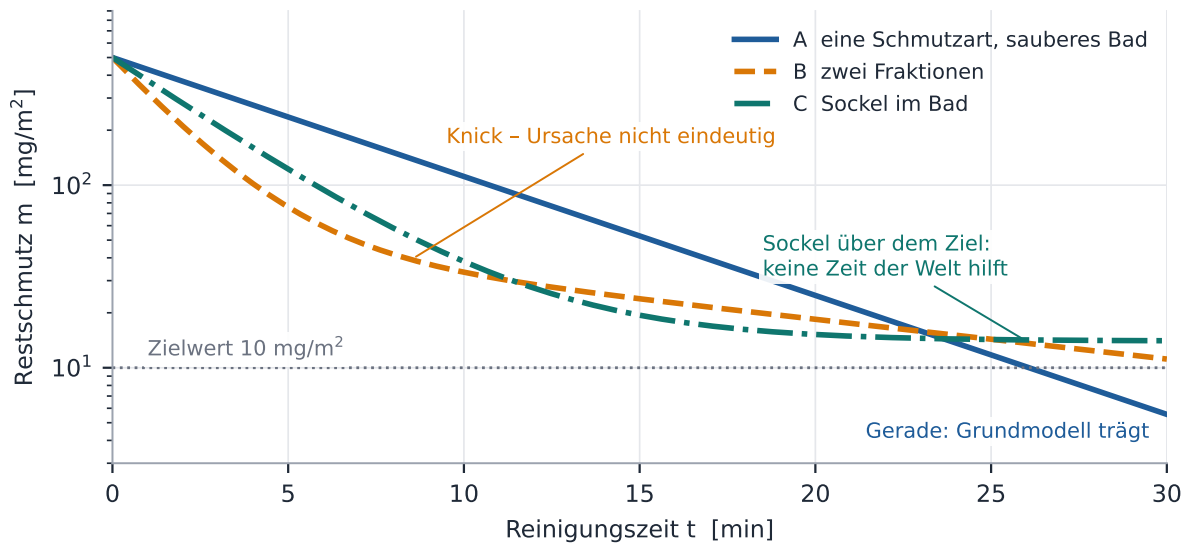


Abbildung 1 Die halblogarithmische Auftragung des Restschmutzes über der Zeit ist das Diagnosewerkzeug, aber kein eindeutiges: Eine Gerade bestätigt das Grundmodell; ein Knick *kann* Mischverschmutzung sein oder ein Regimewechsel; ein Plateau *kann* Wiederanschmutzung sein oder die Nachweisgrenze der Messung. Die Diagnose braucht immer ein zweites, unabhängiges Argument.

9.1 Wiederanschmutzung: die Badbelastung

Ein Bad wird im Betrieb selbst schmutzig. Ab einer gewissen Schmutzfracht lagert sich wieder ab, was gerade abgelöst wurde. Die Kurve läuft dann gegen eine Badbelastung m_∞ :

$$m(t) = m_\infty + (m_0 - m_\infty) e^{-kt} \quad \Rightarrow \quad A_{\text{erf}} = \ln \frac{m_0 - m_\infty}{m_{\text{zul}} - m_\infty} \quad (16)$$

Einer von drei Fällen, in denen längere Zeit prinzipiell nicht hilft. Die beiden anderen sind die kritische Wandschubspannung und eine irreduzible Restschicht (Abschnitt 9). Nähert sich m_∞ dem Zielwert, explodiert die nötige Aufgabe; erreicht m_∞ den Zielwert, ist sie unlösbar, bei jeder Temperatur, Konzentration und Dauer. Dann hilft nur Badpflege: Ölabscheider, Filtration, Teilaustausch, Badwechsel.

Tabelle 12 Wirkung der Badbelastung ($m_0 = 500$, $m_{zul} = 10 \text{ mg/m}^2$, $k = 0,3 \text{ min}^{-1}$)

Badbelastung m_∞ [mg/m ²]	A_{erf}	nötige Zeit [min]
0 (frisches Bad)	3,91	13,0
5	4,60	15,3
8	5,51	18,4
9,5	6,89	23,0
10	unlösbar, Bad pflegen	

m_∞ ist keine Konstante. Die Badbelastung ist die Gleichgewichtslage zwischen Ablösung und Wiederablagerung und hängt an der Schmutzfracht des Bades, die durch das Reinigen selbst steigt. Bei grosser Beladung (viel Teilefläche, wenig Badvolumen) ist m_∞ am Ende einer Charge höher als am Anfang; die Rechnung mit festem m_∞ unterschätzt dann die nötige Zeit. Zudem hängt m_∞ von Konzentration und Temperatur ab, weil beide die Emulgierkapazität bestimmen. Er ist also kein unabhängiger Zusatzparameter.

Faustregel statt Formel: Solange m_{zul} mehr als das Dreifache von m_∞ beträgt, kostet die Badbelastung rund ein Zehntel mehr Zeit, ärgerlich, aber bezahlbar. Unterhalb des Anderthalbfachen wird es steil, und beim Gleichstand ist die Aufgabe durch Zeit überhaupt nicht mehr lösbar.

Und das Restverhältnis mit Sockel. Gleichung (13) gilt nur für das saubere Bad. Mit $s = m_\infty/m_{zul}$ und der erweiterten Aufgabe A_{erf} aus Gleichung (16) gilt exakt

$$\frac{m(t)}{m_{zul}} = s + (1 - s) e^{(1-E) A_{\text{erf}}} \quad (17)$$

Der Anteil unterhalb des Sockels wird nie abgetragen, gleich wie lange das Bad läuft. Das wirkt in beide Richtungen, gerechnet für $m_0 = 500$, $m_{zul} = 1 \text{ mg/m}^2$, also $A_{\text{erf}} = 8,5$: Bei $s = 0,9$ und $E = 0,8$ liegt der Rest beim 1,45-fachen des Ziels, nicht beim 5,5-fachen, das die Formel ohne Sockel ausgäbe; und bei $E = 1,2$ bleibt er beim 0,92-fachen statt beim 0,18-fachen, weil unter 0,9 nichts geht. Wer den Sockel in A einrechnet, aber nicht in das Verhältnis, ist unter der Vorgabe zu pessimistisch und über der Vorgabe zu optimistisch.

Was die Literatur dazu hergibt und was nicht

Der Mechanismus ist unstrittig und wird in der Fachliteratur übereinstimmend beschrieben: Je mehr Öl im Bad gehalten wird, desto mehr Tensid ist damit gebunden und steht dem Teil nicht mehr zur Verfügung; beim Ausfahren durch die Badoberfläche kommt die Wiederbeölung hinzu. Für emulgierende Tauchreiniger wird als Aufnahmekapazität eine Grössenordnung von 8 bis 10 Volumenprozent Öl genannt, bis die Emulsion gesättigt ist und das Bad verworfen werden muss. Demulgierende, also spaltende Systeme arbeiten zielgemäss bei 0,05 bis 1 g/l und damit rund zwei Zehnerpotenzen darunter, weil das Öl laufend abgeschieden wird.

Die Zahl, die dieses Modell braucht, gibt es in der Literatur nicht. Gesucht wäre der Zusammenhang *Ölfracht im Bad* $\rightarrow$ *nötige Behandlungszeit*. Publiziert ist er nirgends. Es existiert ein kontrollierter Vergleich zwischen frischem und gealtertem Bad bei *fester* Zeit (dort sinkt die Ausbeute sichtbar), aber keine Untersuchung, um wie viel die Zeit zu verlängern wäre. Die betrieblichen Grenzwerte für den Ölgehalt, die man findet, streuen um mehr als den Faktor 10 (3000 ppm bis 6 %) und taugen nicht als Auslegungsgrundlage; die Fachliteratur sagt selbst, ein allgemeingültiger Grenzwert existiere nicht und die tragbare Fracht sei je Prozess zu bestimmen.

Die Branche steuert deshalb gar nicht über die Zeit, sondern über Trendgrößen (Verhältnis von Gesamt- zu freier Alkalität, Konzentratverbrauch je Tag, Ölsplatttest) und wechselt dann das Bad. Genau darin liegt die Lücke, die m_∞ schliesst: Er übersetzt den Badzustand in die einzige Grösse, die in der Taktplanung zählt.

Warum die Nachdosierung eine wirtschaftliche Grenze hat

In der Praxis wird eine steigende Badbelastung durch Nachdosieren eines Entfettungsverstärkers aufgefangen, eines Tensidkonzentrats, das getrennt vom Alkalitätsträger dosiert wird. Das wirkt an zwei Stellen zugleich: Es erhöht die Wirkrate über f_C , und es erhöht die Emulgierkapazität, senkt also m_∞ . Beide Wirkungen lassen nach, während der Bedarf wächst, und daraus folgt die Grenze, ohne dass ein zusätzlicher Parameter nötig wäre.

Für Fett und Wachs ($\kappa_0 = 0,10$, $a = 0,40$), ausgehend von $m_\infty = 8$ bei $m_{\text{zul}} = 10$ und unter der Annahme, dass die doppelte Dosis die doppelte Kapazität schafft:

Dosis	m_∞	Zeit gespart	Zusatznutzen je weiterer Dosiseinheit
$\times 1,5$	5,3	27 %	54 Prozentpunkte
$\times 2$	4,0	38 %	22 Prozentpunkte
$\times 3$	2,7	49 %	9 Prozentpunkte
$\times 5$	1,6	59 %	4 Prozentpunkte
$\times 8$	1,0	66 %	2 Prozentpunkte

Der Grenznutzen bricht zwischen der doppelten und der dreifachen Dosis zusammen. Das ist keine Faustregel, sondern folgt aus der Struktur: f_C hat einen Exponenten unter 1 (bei Fett bringt die doppelte Dosis nur +29 %), während A_{erf} gegen unendlich läuft, sobald m_∞ an den Zielwert heranrückt. Zwei nachlassende Hebel gegen einen explodierenden Bedarf. Wo genau der Schnitt liegt, entscheidet der Preisvergleich; die einzige publizierte Entscheidungsregel dazu ist grob und lautet: Bad wechseln, sobald die Summe der Nachdosierungen der ursprünglichen Ansatzmenge entspricht.

9.2 Mischverschmutzung: der Knick

$$m(t) = m_A e^{-k_A t} + m_B e^{-k_B t} \quad (18)$$

Beispiel: 450 mg/m² schnelle Fraktion ($k_A = 0,5$) plus 50 mg/m² langsame ($k_B = 0,05$), beide in min⁻¹. Bis 90 % der Verschmutzung entfernt sind, vergehen 6,9 Minuten. Bis 99 % entfernt sind, sind es 46 Minuten.

Die letzten neun Prozent brauchen fast sechsmal so lange wie die ersten neunzig. Wer eine Reinigungszeit aus dem Verhalten am Anfang hochrechnet, unterschätzt sie bei Mischverschmutzung dramatisch. Und wer die Zeit verlängert, bekämpft dabei ausschliesslich die langsame Fraktion. Oft wäre ein anderer Reiniger für genau diese Fraktion der weit billigere Weg.

9.3 Schwellen: wo das Modell springt

- **Schmelzpunkt des Schmutzes.** Unterhalb passiert fast nichts, oberhalb sehr viel. Bei Wachsen und Ziehfetten ist das Erreichen des Schmelzpunkts wichtiger als jede weitere Optimierung: 5 °C können den Unterschied zwischen Ausschuss und Erfolg ausmachen.
- **Konzentrationsoptimum.** Bei manchen Reiniger-Schmutz-Paaren durchläuft die Geschwindigkeit ein Maximum; darüber wirkt mehr Chemie *negativ*. Das ist keine Sättigung, sondern eine Umkehr, und keine Formel dieses Papiers erfasst sie.
- **Kritische Wandschubspannung.** Darunter wird ein haftender Belag praktisch nicht abgetragen, darüber setzt der Abtrag ein.
- **Kavitationsschwelle beim Ultraschall.** Darunter wirkt nur die schwache Strömung, darüber setzt die eigentliche Reinigungswirkung schlagartig ein.

10 Der Sonderfall Aluminium: Beizen als zweite Bedingung

Bei Aluminium vor der Pulverbeschichtung ist die Entfettung fast nie nur Entfettung. Das Bad greift den Werkstoff an und trägt ihn ab: die **Beizenentfettung**. Der Abtrag ist dabei kein Nebeneffekt, sondern Zweck: Die mikrokristalline **Deformationsschicht** aus dem Strangpressen oder Walzen muss weg, damit die Konversionsschicht gleichmässig aufwächst.

Damit laufen zwei Vorgänge in einem Becken, sie teilen sich eine Taktzeit, und sie wollen Verschiedenes.

10.1 Warum das Beizen kein fünfter Faktor ist

Das ganze bisherige Papier steht auf einem Satz, der beim Reinigen stimmt:

Mehr ist besser. Länger, heisser, konzentrierter schadet der Sauberkeit nie. Es kostet nur Geld und Durchsatz. Deshalb gibt es in Gleichung (9) nur *eine* Richtung: $\geq$.

Beim Beizen gilt dieser Satz nicht. Zu wenig Abtrag lässt die Deformationsschicht stehen, die Haftung leidet, und Filiformkorrosion wird begünstigt. Zu viel Abtrag kostet Aluminium, Masshaltigkeit und Optik, füllt das Bad mit Schlamm und ist bezahlt. Das Beizen hat ein **Fenster**, keine Richtung.

Ein Fenster lässt sich nicht in k hineinmultiplizieren. Der Beizabtrag gehört deshalb nicht in Gleichung (8), sondern **als zweite, eigenständige Bedingung daneben**:

$$\underbrace{k(T, c, \tau) \cdot t \geq A}_{\text{Sauberkeit}} \quad \text{und} \quad \underbrace{G_{\min} \leq G(T, c, \text{pH}) \cdot t \leq G_{\max}}_{\text{Beizabtrag}} \quad (19)$$

Beide über *derselben* Zeit t . Daraus entsteht die eigentlich interessante Frage, die getrennt geprüft niemand beantworten kann: *Gibt es überhaupt eine Taktzeit, bei der beide erfüllt sind?*

10.2 Die Beizgleichung

Anders als der Schmutz nimmt das Metall nicht exponentiell ab: Es ist unerschöpflich. Die angreifbare Grenzfläche bleibt konstant, der Abtrag verläuft im technisch relevanten Fenster **linear mit der Zeit**:

$$G \text{ [g/m}^2\text{]} = r_0 \cdot \underbrace{\exp\left[-\frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]}_{\text{Temperatur}} \cdot \underbrace{\left(\frac{c}{c_0}\right)^n}_{\text{Konzentration}} \cdot \underbrace{f_{\text{pH}}}_{\text{nur saurer Weg}} \cdot t \quad (20)$$

r_0 ist die Abtragsrate am Referenzpunkt in g/(m² min).

Hier gibt es (als einzige Stelle im ganzen Modell) einen echten Betriebsmesswert. QUALICOAT schreibt den Beizabtrag vor und verlangt den Nachweis durch Differenzwägung eines Bleches. Der Betrieb kennt seinen Wert also bereits aus der letzten Prüfung. Aus *einem* gemessenen Punkt bei bekannten Bedingungen wird r_0 , und mit r_0 lässt sich jede andere Einstellung hochrechnen, derselbe Bezugspunkt-Kunstgriff wie in Abschnitt 7, nur mit einer Messung, die es wirklich gibt.

Die Anforderung nach QUALICOAT gilt über *alle* Beizschritte zusammen:

Tabelle 13 Geforderter Mindestabtrag $G_{\min}$

Fall	Abtrag über alle Beizschritte
Standard	$\geq 1,0 \text{ g/m}^2$
SEASIDE (Meeresklima)	$\geq 2,0 \text{ g/m}^2$
SEASIDE, letzter Beizschritt allein	$\geq 0,5 \text{ g/m}^2$

Für die Obergrenze $G_{\max}$ gibt es keine Norm. Weder QUALICOAT noch GSB nennen eine; GSB verzichtet ausdrücklich darauf. Die einzige veröffentlichte Fensterangabe, die sich finden liess, lautet 0,5...4,0 g/m². $G_{\max}$ ist deshalb eine *betriebliche Festlegung* und muss als solche gekennzeichnet bleiben: Sie folgt aus Masshaltigkeit, Optik und Materialkosten des eigenen Teilespektrums, nicht aus einem Regelwerk.

10.3 Die drei Zahlen und wie sicher sie sind

$E_A = 50 \text{ kJ/mol}$, **und zwar für beide Wege.** Für Aluminium in verdünnter Natronlauge zwischen 15 und 45 °C werden 45...51 kJ/mol gemessen. Über alle Legierungen, Konzentrationen und Temperaturbereiche hinweg streut die Literatur allerdings weit, von rund 40 bis über 90 kJ/mol. Der Wert ist ein Mittelwert, keine Naturkonstante, und gehört deshalb als *Eingabefeld* in jede Auswertung. Die verbreitete Behauptung, saures Beizen reagiere schwächer auf Temperatur, liess sich nicht belegen; die einzige gefundene direkte Gegenüberstellung an derselben Legierung zeigt sogar den umgekehrten Trend. Eine Zahl zu nennen, die eine unbelegte Richtung behauptet, wäre schlechter als keine Unterscheidung.

$n = 1,0$: **Die Konzentration geht linear ein.** Halbe Laugenkonzentration, halbe Beizrate; dazu ist die Praxisliteratur eindeutig. Das ist der auffälligste Unterschied zur Reinigung, wo der Exponent a deutlich unter eins liegt.

f_{pH} : **der einzige nicht geschätzte Term im ganzen Papier.** Aluminium wird auch sauer gebeizt, unter pH 4, mit Fluorid. Angreifend wirkt der undissoziierte Fluorwasserstoff, und wie

viel davon frei vorliegt, folgt allein aus dem pH-Wert und dem pK_s der Flusssäure (3,17):

$$\text{Anteil HF} = \frac{1}{1 + K_s \cdot 10^{\text{pH}}}, \quad f_{\text{pH}} = \frac{\text{Anteil HF}(\text{pH})}{\text{Anteil HF}(\text{pH}_0)} \quad (21)$$

Tabelle 14 Anteil des angreifenden freien Fluorwasserstoffs

pH	2,0	3,0	4,0	5,0
Anteil HF	94 %	60 %	13 %	1,5 %

Das begründet die Betriebsregel „je tiefer, desto besser“, und liefert ihre Grenze gleich mit. Unter pH 2 sind bereits 94 % aktiv. Ein pH von 1 statt 2 bringt noch sechs Prozent mehr Wirkung, für den doppelten Säureeinsatz und den entsprechenden Anlagenverschleiss. Diese Zahl steht in keinem Merkblatt und ist ohne die Rechnung nicht zu haben.

10.4 Die Hebelumkehr

Aus $n = 1,0$ gegen $a \approx 0,5$ folgt eine Aussage, die den Erfahrungssätzen der Entfettung direkt widerspricht, und die deshalb im Betrieb regelmässig übersehen wird:

Tabelle 15 Wirkung derselben Verstellung auf beide Bedingungen (ab 60 °C; Reinigung mit $E_A = 60 \text{ kJ/mol}$, $a = 0,5$, $\kappa_0 = 0,15$, $b = 0,8$, $\mu_0 = 0,2$)

Verstellung	Faktor auf den Beizabtrag	Faktor auf die Reinigung
+10 °C	1,69	1,88
Konzentration $\times 2$	2,00	1,35
Zeit $\times 2$	2,00	2,00
Mechanik $\times 2$	–	1,59*

*Bezugspunkt Spritzen ($\tau_0 = 1,00$); aus einem ruhenden Tauchbad heraus stünde dort 1,20.

Beim Reinigen ist die Chemie der schwächste Hebel, beim Beizen der stärkste. Wer die Dosierung halbiert, verliert ein Viertel der Reinigungswirkung. Das sieht man den Teilen kaum an. Er verliert aber die *Hälfte* des Beizabtrags, und das steht im Prüfbericht. Dieselbe Anlage, dasselbe Bad, zwei gegenläufige Regeln.

10.5 Das Beizen verbessert die Entfettung

Löst sich das Metall unter dem Schmutz auf, verliert der Schmutz seine Haftung, unabhängig davon, was der Reiniger tut. Diese Wirkung ist **mechanisch**, nicht chemisch, und gehört deshalb ins Mechanikglied. Zwei Entscheidungen dabei, beide begründet:

Additiv, nicht multiplikativ. Das Ablösen von unten wirkt auch im ruhenden Bad, wo $\tau = 0$ ist. Ein Faktor auf τ ergäbe dort null, und das wäre falsch. Mit der relativen Abtragsrate $\rho = G/G_0$ und dem Anteil p , den das Ablösen von unten am Bezugspunkt an der mechanischen Wirkung hat, gilt

$$\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)_{\text{wirksam}} = \frac{\frac{\tau}{\tau_0} + \gamma \rho}{1 + \gamma}, \quad \gamma = \frac{p}{1 - p} \quad (22)$$

γ **folgt aus einem Anteil, nicht aus einer Messung.** Steht die Anlage auf der Vorgabe, ist $\tau/\tau_0 = 1$ und $\rho = 1$, und der Ausdruck ergibt exakt 1. Der Baustein kürzt sich am Bezugspunkt vollständig heraus. Er braucht, wie der Rest des Modells, keine Kalibrierung.

Ein zu kaltes Beizbad verliert doppelt. Der Reiniger wird langsamer, und zusätzlich lässt der Beizangriff nach: Die Mechanik fällt mit. Diese Kopplung ist der Grund, warum ein Beizfettungsbad empfindlicher auf Temperaturabfall reagiert, als die Reinigungsgleichung allein vorhersagt.

10.6 Der gemeinsame Bereich und wann es ihn nicht gibt

Legt man beide Bedingungen aus Gleichung (19) auf dieselbe Zeitachse, entstehen drei Angaben: ab wann die Reinigung stimmt, von wann bis wann der Abtrag stimmt, und die Überschneidung.

Die Reinigungsbedingung liefert eine *untere* Schranke, die Beizbedingung ein *beidseitig* begrenztes Fenster. Der gemeinsame Bereich ist

$$t \in \left[\max\left(t_{\text{sauber}}, \frac{G_{\min}}{G/t}\right), \frac{G_{\max}}{G/t} \right] \quad (23)$$

und dieser Bereich kann **leer** sein. Dann liegt die kürzeste Zeit, die für die Sauberkeit nötig wäre, bereits über der längsten, die der Abtrag noch erlaubt. Am Takt zu drehen hilft dann nicht mehr; es muss eine der beiden anderen Stellgrößen bewegt werden. Welche das ist und in welche Richtung, ist weniger offensichtlich, als es aussieht.

Getrennt geprüft sieht jede der beiden Bedingungen für sich lösbar aus. Man verlängert die Zeit und wundert sich, dass es nicht besser wird, und zwar gerade dann, wenn man am dringendsten eine Antwort bräuchte. Erst nebeneinander auf einer Zeitachse ist die Lage überhaupt zu sehen.

Abbildung 2 zeigt beide Schranken über den beiden Stellgrößen. Der Vergleich der zwei Felder ist die eigentliche Aussage dieses Abschnitts, und in einem Punkt widerspricht er dem, was man erwartet.

Die Konzentration entscheidet, ob es den gemeinsamen Bereich überhaupt gibt. Sie geht in den Beizabtrag linear ein und in die Reinigung nur mit dem Exponenten $a < 1$ (Abschnitt 10.4). Mehr Chemie verkürzt deshalb die *erlaubte* Zeit schneller, als sie die *nötige* verkürzt. Ab einem bestimmten Punkt gibt es keine Taktzeit mehr, die beides erfüllt, im gerechneten Fall bei 6,2 %. Diese Richtung gilt für alle Verschmutzungen, die bei Aluminium in Frage kommen, denn $n = 1,0$ liegt über ihrem Exponenten a . Der Grenzfall in Tabelle 9 ist Zunder mit a bis 1,0: Dort wandern beide Schranken gleich schnell, und die Konzentration verliert ihre Sonderrolle.

Bei der Temperatur hängt die Richtung von der Verschmutzung ab. Sie verschiebt beide Schranken, aber nicht gleich stark: Massgebend ist, welche der beiden Aktivierungsenergien grösser ist. Bei Fett und eingebrannten Rückständen (E_A über 50 kJ/mol) schliesst ein kaltes Bad das Fenster, im Bild unter 53 °C. Bei dünnflüssigem Öl (E_A um 38) ist es umgekehrt: Dort *öffnet* Abkühlen das Fenster und Aufheizen schliesst es.

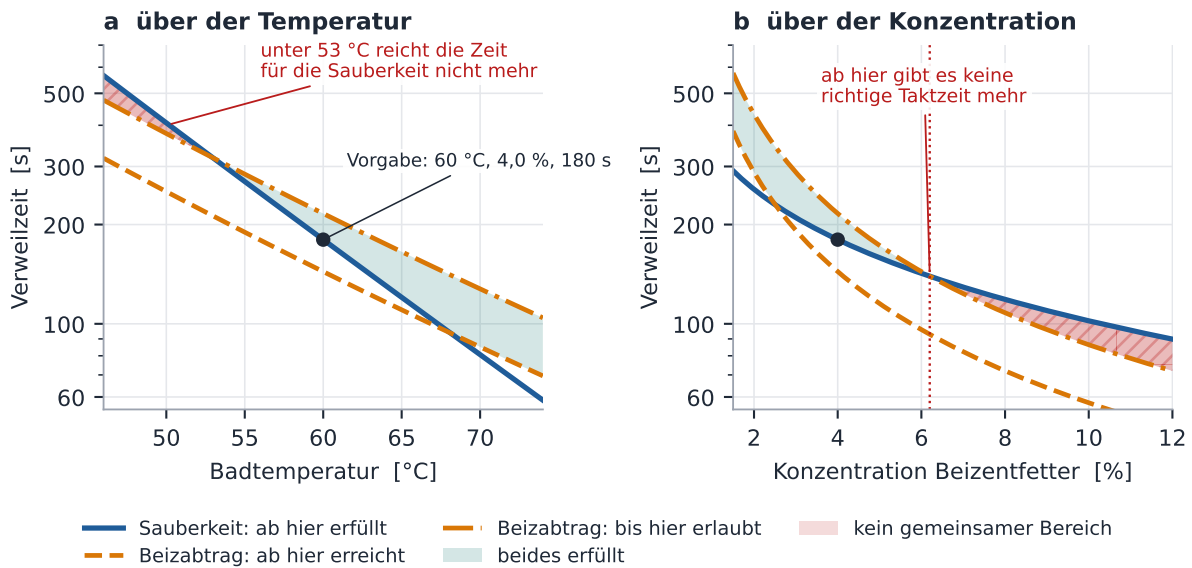


Abbildung 2 Beide Bedingungen über den zwei Größen, mit denen man sie bewegen kann. Grün: Zeiten, die beides erfüllen. Rot schraffiert: Es gibt keine. Gerechnet für ein Beizentfettungsbad mit $2,5 \text{ g/m}^2$ Abtrag je Durchgang, SEASIDE-Anforderung ($G_{\min} = 2,0$), betrieblicher Obergrenze $G_{\max} = 3,0$ und einer festen Fettschmutzung ($E_A = 65 \text{ kJ/mol}$, $a = 0,4$, $b = 0,6$). Die Zahlen stammen aus dem Rechner selbst, nicht aus einer Nachbildung.

Damit ist eine verbreitete Erwartung falsch. Sparen an der Chemie verschärft das Problem *nicht*: Es verschiebt die Untergrenze nach hinten, das geforderte Gramm kommt später, aber der gemeinsame Bereich wird dabei *grösser*. Was ihn schliesst, ist die Überdosierung, und zusammen mit ihr alles, was allein die Reinigung verlängert: schmutzigere Ware, ausgefallene Umwälzung, abgeschattete Stellen. Diese wirken auf die Sauberkeitsschranke und lassen die Beizschranken unberührt.

Was an diesem Baustein geschätzt ist. Erstens E_A (siehe oben): Inhibierte Beizentfetter, deren Zusätze den Abtrag begrenzen, reagieren zudem schwächer auf Temperatur, als Gleichung (20) annimmt; die Rechnung überschätzt dann den Gewinn durch mehr Wärme. Zweitens der Anteil p (angesetzt mit 40 % alkalisch, 25 % sauer): Dafür gibt es keine belastbare Messreihe; er ändert nur, wie stark eine Abweichung *zusätzlich* auf die Reinigung durchschlägt. Drittens $G_{\max}$.

Nicht erfasst sind gelöstes Aluminium im Bad (es bremst nachweislich, weshalb nach einem Badwechsel der Referenzwert neu zu messen ist), Fremdionen im sauren Bad und die Frage, ob der Zusammenhang zwischen zu geringem Abtrag und Filiformkorrosion mehr ist als plausibel. Er wird in der Branche seit Jahren kontrovers diskutiert; das Papier formuliert deshalb „begünstigt“ und nicht „verursacht“.

11 Die Auslegungsaufgabe

$$\begin{array}{ll}
 \text{minimiere} & K_E(T) + K_C(c) + K_M(\tau) + K_t \cdot t & (\text{Kosten je Charge}) \\
 \text{unter} & k(T, c, \tau) \cdot t \geq S \cdot A & (\text{Sauberkeit mit Zuschlag}) \\
 & T \leq T_{\max}, \quad \text{pH} \in [\text{pH}_{\min}, \text{pH}_{\max}] & (\text{Werkstoff}) \\
 & \tau \leq \tau_{\max} & (\text{Teilegeometrie}) \\
 & t \leq t_{\text{Takt}} & (\text{Durchsatz})
 \end{array} \quad (24)$$

Im Regelfall ist die Sauberkeitsbedingung mit Gleichheit erfüllt, ausser die Verweilzeit ist ohnehin durch die Fördertechnik nach unten gebunden. Dann sind Temperatur und Konzentration die freien Grössen und werden bis an die Bedingung heruntergefahren.

11.1 Streuung und Sicherheitszuschlag

Die Gleichung rechnet mit *einer* Zahl für m_0 und *einer* für k . Beide streuen: m_0 hängt von Werkzeugstandzeit, Teilelage und Wartezeit bis zur Reinigung ab, k von Badalter, Chargengrösse und Position im Korb.

Abbildung 3 trägt den Ausschuss über dem Sicherheitsfaktor auf.

Wer auf $k \cdot t = A$ auslegt, legt so aus, dass rund die Hälfte der Teile das Ziel verfehlt. Das ist keine Übertreibung, sondern eine Eigenschaft des Mittelwerts: Der rechnerische Punkt ist per Definition die Mitte der Verteilung. Simuliert mit 300 000 Teilen und log-normal verteiltem m_0 und k :

Streuung (m_0 / k)	$S = 1,0$	$S = 1,2$	$S = 1,4$	$S = 1,6$
realistisch (40 % / 15 %)	49,3 %	13,9 %	2,3 %	0,3 %
schlechter Fall (60 % / 25 %)	49,2 %	24,7 %	10,5 %	4,0 %

Zwei Korrekturen sind zwingend.

1. **A aus dem oberen Rand der m_0 -Verteilung bilden**, nicht aus dem Mittelwert. Messen Sie m_0 an mindestens zehn Teilen und setzen Sie das 90 %-Quantil ein.
2. **Einen Sicherheitsfaktor auf die Zeit legen:** $t_{\text{Auslegung}} = S \cdot A/k$ mit $S = 1,4$ bei gut bekanntem k und moderater Streuung, $S = 1,6 \dots 1,8$ bei unsicherem k oder harter Folge eines Fehlteils.

Das entspricht typischerweise einem Zuschlag von 40 bis 80 % auf die rechnerische Mindestzeit. Das klingt viel und ist die Folge davon, dass die Gleichung Mittelwerte beschreibt und die Fertigung Einzelteile liefert.

11.2 Auslegungsregel

Abbildung 4 zeigt, was daraus für einen konkreten Fall folgt. Bemerkenswert ist dort weniger die Kurvenschar als der senkrechte Strich bei 60 °C: Für Aluminium reicht die Zeit auch mit doppelter Chemie und doppelter Mechanik nicht. Hier begrenzt der Werkstoff, nicht die Chemie. Das ist der Regelfall, sobald die Temperatur gedeckelt ist.

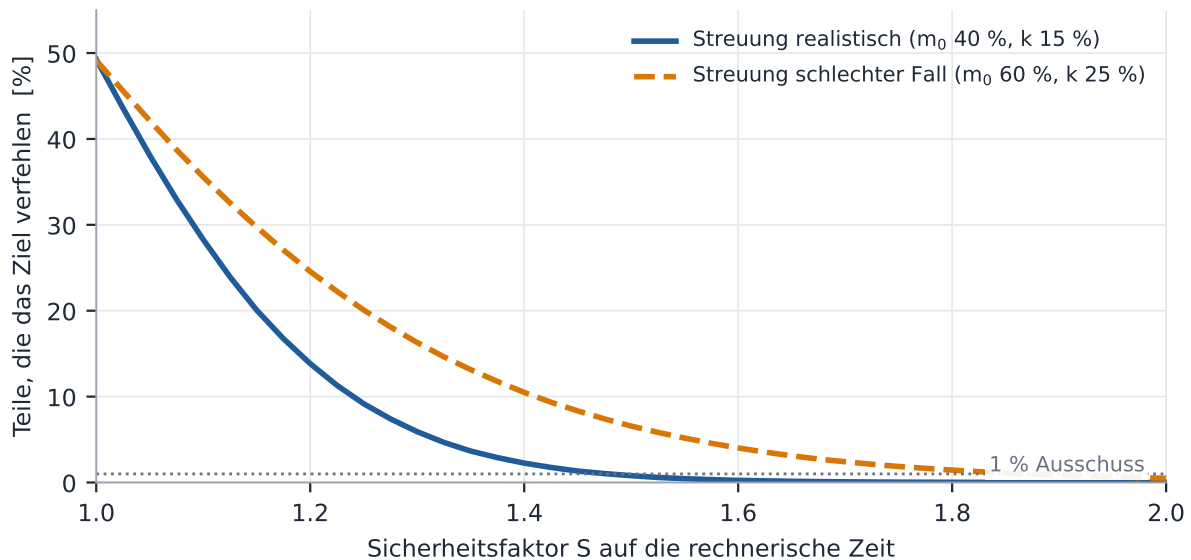


Abbildung 3 Anteil der Teile, die den Zielwert verfehlen, über dem Sicherheitsfaktor. Ohne Zuschlag liegt er unabhängig von der Streuung bei rund 50 %: Die Streuung bestimmt nur, wie schnell die Kurve fällt.

Fahre die Temperatur so hoch, wie der Werkstoff erlaubt. Erhöhe dann die Mechanik bis zur Grenze der Teilegeometrie. Setze die Chemie auf den vom Lieferanten empfohlenen Wert und darüber hinaus nur, wenn Messungen einen Nutzen zeigen. Die Zeit ergibt sich als Rest, multipliziert mit dem Sicherheitsfaktor.

Aber prüfe zuerst die Reserve (Abschnitt 6.5): Ein Faktor am Anschlag bringt nichts, egal wie gross sein Exponent ist. *Ausnahme zur Regel:* Ist die Taktzeit frei (Chargenbetrieb, Nachtlauf) und Energie teuer, kehrt sich alles um. Dann ist Zeit der billigste Faktor überhaupt.

12 Durchgerechnetes Beispiel

Aufgabe: Bauteil mit 500 mg/m^2 Ziehöl, gefordert sind 5 mg/m^2 vor der Pulverbeschichtung, also $A = \ln 100 = 4,61$. **Ausgangslage:** 50°C , 2% Reiniger, mässige Umwälzung, im Versuch gemessen $k_0 = 0,05 \text{ min}^{-1}$. **Parameter:** $E_A = 62 \text{ kJ/mol}$, $a = 0,5$, $b = 0,8$, $\kappa_0 = 0,15$, $\mu_0 = 0,2$. **Sicherheitsfaktor** $S = 1,4$.

Die Kalibrierung liegt hier auf *mässiger Umwälzung*, auf der Leiter von Tabelle 3 also bei $\tau_0 = 0,20$. Diese Angabe war früher entbehrlich und ist es seit Gleichung (6) nicht mehr: Was eine Verdopplung der Mechanik bringt, hängt davon ab, *von wo* verdoppelt wird, und zwar in der Richtung, die man zunächst nicht erwartet: Aus einem fast stehenden Bad heraus bringt sie *weniger* als aus einem bereits kräftig angeströmten. Der Grund ist die Grundwirkung. Im ruhenden Bad kommen 73 % der Reinigung ohne jede Strömung zustande, aus Chemie und Wärme; verdoppelt wird dort also nur das übrige gute Viertel. Beim Spritzen sind es umgekehrt 80 %, die an der Strömung hängen. Die Zahlen für $b = 0,8$ und $\mu_0 = 0,2$:

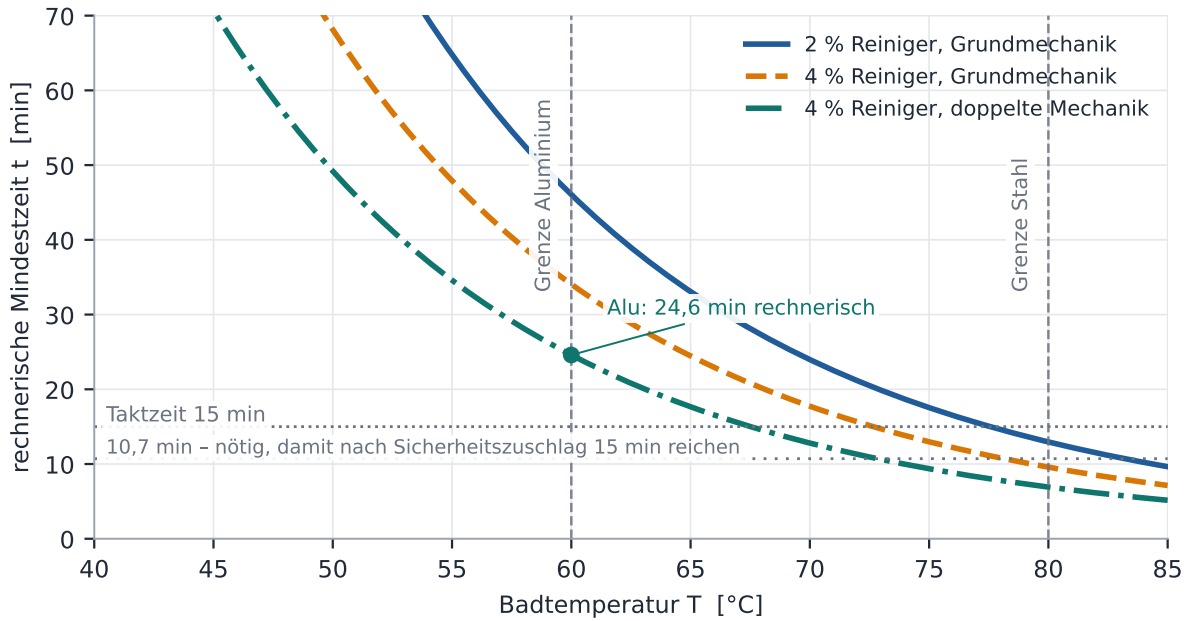


Abbildung 4 Rechnerische Mindestzeit über der Badtemperatur für $A = 4,61$, mit echtem Arrhenius und Grundwirkungen. Die untere gepunktete Linie zeigt, was rechnerisch nötig ist, damit nach dem Sicherheitszuschlag ($S = 1,4$) die Taktzeit von 15 min eingehalten wird. Für Aluminium reicht es bei 60°C auch mit doppelter Chemie und doppelter Mechanik nicht: Der Werkstoff, nicht die Chemie, ist hier der begrenzende Faktor.

Verdopplung der Anströmung ab ...	Faktor auf k	davon strömungsabhängig
Tauchen, ruhendes Bad	1,20	27 %
Tauchen mit Umwälzung	1,39	52 %
Tauchen mit Warenbewegung	1,49	66 %
Spritzen	1,59	80 %
Hochdruck	1,69	92 %

In einem ruhigen Tauchbad ist mehr Umwälzung also der schwächste aller Hebel: Dort helfen Wärme und Chemie. Das ist kein Rechenartefakt, sondern die Aussage, die dieses Glied überhaupt zu machen hat.

Einstellung	k [min^{-1}]	rechnerisch	ausgelegt
Ausgangslage 50°C , 2 %, Grundmechanik	0,050	92,1 min	128,9 min
+20 °C auf 70°C	0,192	24,0 min	33,6 min
zusätzlich 2 → 4 % Reiniger	0,260	17,7 min	24,8 min
zusätzlich doppelte Mechanik	0,359	12,8 min	17,9 min
<i>Dasselbe Teil, aber aus Aluminium, nur 60°C zulässig (Tabelle 10):</i>			
+10 °C auf 60°C , 4 %, doppelte Mechanik	0,187	24,6 min	34,4 min

Zwei Aussagen aus einem Beispiel. *Erstens:* Der Werkstoffwechsel von Stahl auf Aluminium kostet knapp 12 Minuten Taktzeit, obwohl Chemie und Mechanik bereits verdoppelt sind und die Temperatur bis an die Werkstoffgrenze gefahren wird. *Zweitens:* Der Sicherheitszuschlag frisst die scheinbar gelöste Aufgabe wieder auf, aus 12,8 Minuten rechnerisch werden 17,9 Minuten Auslegung, und eine Taktzeit von 15 Minuten ist damit *gerissen*, nicht eingehalten. Die Formel sagt beides *vor* dem Anlagenbau.

13 Versuchsplan: die Parameter im eigenen Betrieb bestimmen

Zwei Blöcke, 29 Proben, ein bis zwei Arbeitstage. Bestimmt wird der Parametersatz für *eine* Kombination aus Schmutz, Reiniger und Werkstoff.

Messgrösse. Restschmutz in mg/m^2 . Geeignet: Gravimetrie nach Extraktion (genau, langsam), Fluoreszenzmessung von Ölresten (schnell, für Reihenmessungen ideal). Der Wasserbruchtest ist nur qualitativ und *nicht* ausreichend. **Geben Sie Blindwert und Nachweisgrenze des Verfahrens an:** Bei m_{zul} im Bereich weniger mg/m^2 und 100 cm^2 Probenfläche sind das 0,05 mg absolut, an der Grenze üblicher Analysenwaagen. Ohne Blindwert ist der untere Teil der Kurve nicht auswertbar, und dort entscheidet sich die Auslegung.

Block 1: Modellprüfung (7 Proben). Feste Bedingungen, Restschmutz nach 1, 2, 4, 8, 16 Minuten, dazu **zwei Wiederholungen bei 4 Minuten**. In m über t auftragen. Die Wiederholpunkte liefern die Messstreuung; *nur eine Abweichung, die grösser ist als diese Streuung, zählt als Widerlegung der Geraden*. Bestimmen Sie m_0 an mindestens drei Parallelproben und weisen Sie dessen Streuung aus. Diese Prüfung zuerst: Sie kann das Grundmodell widerlegen, und das soll sie können.

Block 2: die Exponenten (22 Proben, vollständiger Faktorplan). Variieren Sie **nicht** jeden Faktor einzeln. Fahren Sie einen 2^3 -Plan in T , c und τ (je zwei Stufen, alle acht Kombinationen) plus **drei Wiederholungen im Zentralpunkt**. Je **Bedingung zwei Zeitpunkte**, aus dem Grund, der im übernächsten Kasten steht. Deshalb sind es $8 \times 2 + 3 \times 2 = 22$ Proben und nicht 11. Stufen so weit auseinander, wie das Werkstofffenster erlaubt, etwa $T = 45/65^\circ\text{C}$, $c = 1,5/6\%$, τ im Verhältnis 1:4. Auswertung: lineare Regression von $\ln k$ über $\ln(c/c_0)$, $(1/T - 1/T_0)$ und $\ln(\tau/\tau_0)$.

Die Steigungen sind *nicht* a und b . Hier wird am häufigsten falsch gerechnet. Die Grundwirkungen aus Abschnitt 6.1 dämpfen die Steigung am Bezugspunkt:

$$\left. \frac{d \ln f_C}{d \ln(c/c_0)} \right|_{c_0} = a(1 - \kappa_0), \quad \left. \frac{d \ln f_M}{d \ln(\tau/\tau_0)} \right|_{\tau_0} = b(1 - \mu_0)$$

Die Regression liefert also a' und b' ; daraus folgt $a = a'/(1 - \kappa_0)$ und $b = b'/(1 - \mu_0)$.

Wer diesen Schritt auslässt, setzt einen zu kleinen Exponenten in eine Gleichung ein, die κ_0 und μ_0 bereits enthält: Die Grundwirkung zählt dann doppelt. Im oben vorgeschlagenen Messbereich sind das rund 15% zu wenig bei der Chemie und 13% bei der Mechanik. Nur E_A ist nicht betroffen: Der Temperaturterm ist rein multiplikativ und hat keine Grundwirkung. Bestimmen Sie deshalb κ_0 und μ_0 *zuerst* und rechnen Sie danach zurück.

Warum kein Ein-Faktor-Plan. Ein Plan, der immer nur einen Faktor bei festen anderen variiert, misst konstruktionsbedingt nur Haupteffekte und kann Wechselwirkungen *grundsätzlich nicht entdecken*. Er würde damit genau die Separierbarkeit voraussetzen, die das Modell behauptet, ein Zirkelschluss. Der 2^3 -Plan kostet dieselbe Probenzahl und liefert zusätzlich alle drei Zweifach-Wechselwirkungen sowie einen Krümmungstest.

Ist eine Wechselwirkung deutlich grösser als die Streuung der Zentralpunkte, gilt die Produktform in diesem Fenster nicht, und die Parameter sind nur am Referenzpunkt brauchbar. Weicht der Mittelwert der Zentralpunkte deutlich vom Mittel der acht Ecken ab, liegt eine Schwelle im untersuchten Bereich.

k nie aus einer einzigen Messung nach fester Zeit bestimmen. Ist das Abklingen nicht exakt exponentiell (und nach Abschnitt 3 ist es das im Regelfall nicht), ist ein solches Ein-Punkt- k systematisch verzerrt, und zwar bei den schnellen Bedingungen stärker als bei den langsamen. Nachgerechnet an einer Mischverschmutzung mit wahrem Verhältnis $k(70^\circ\text{C})/k(50^\circ\text{C}) = 4,00$: Bei Messung nach fester Zeit von 8 Minuten kommt ein Verhältnis von 1,57 heraus, E_A **wird um 67 % zu klein**, und a und b werden gemeinsam mit nach unten gezogen. Damit wäre genau die Rangfolge der Hebel verfälscht, die das Papier als Kernaussage anbietet.

Abhilfe: zwei Zeitpunkte je Bedingung, so gelegt, dass beide im gleichen Restschmutzbereich liegen (etwa 30 % und 10 % Rest).

Reihenfolge randomisieren, Bad überwachen. Über einen Arbeitstag steigt die Badfracht und mit ihr die Badbelastung m_∞ . Wer die Punkte der Reihe nach abarbeitet, verwechselt jeden Faktoreffekt mit der Badalterung. Arbeiten Sie in zufälliger Reihenfolge und wiederholen Sie den Zentralpunkt zu Beginn, in der Mitte und am Ende. Driften diese drei Werte, ist die Badalterung grösser als der gesuchte Effekt: Bad wechseln, Tag aufteilen.

Und geben Sie zu jedem Parameter ein Vertrauensintervall an, nicht nur den Punktschätzer. Ein Bestimmtheitsmass ohne Fehlerabschätzung sagt bei so wenigen Punkten nichts aus. Restschmutzmessungen streuen je nach Verfahren um 10 bis 30 %.

Die Grundwirkungen κ_0 und μ_0 bestimmt man mit je einer Zusatzprobe: einmal reines heisses Wasser ohne Reiniger, einmal ruhendes Bad ohne Umwälzung. Wo das im Betrieb nicht darstellbar ist, rechnen Sie konservativ mit $\kappa_0 = 0,1$ und $\mu_0 = 0,15$.

14 Was das Modell nicht kann

- Es beschreibt den **Anfangsbereich dicker, geschlossener Filme** nicht richtig. Dort ist die Rate flächen-, nicht mengenbestimmt.
- Es erfasst den **Ein- und Austauschvorgang** nicht. In Laborversuchen entfielen rund 90 % des Abtrags auf die beim Durchtritt durch die Badoberfläche wandernde Grenzfläche zwischen Luft und Flüssigkeit. Praktisch heisst das: Bei *flüssigen Ölfilmen im Tauchbad* kann mehrfaches Ein- und Austauschen wirksamer sein als längeres Verweilen. Diesen Hebel kennt das Modell nicht, und es rechnet dort konservativ. *Der Befund ist eng begrenzt:* Ein wandernder Meniskus rollt einen beweglichen Ölfilm auf, streift aber kein bei Raumtemperatur festes Fett ab. Bearbeitungs-, Zieh- und Konservierungsfette lassen sich durch Ein- und Austauschen nicht entfernen. Beim Spritzen gibt es den Mechanismus gar nicht, weil das Teil keine Badoberfläche durchtritt.
- Es kennt das **Alter der Verschmutzung** nicht. Angetrocknetes, teiloxidiertes oder polyme-

risiertes Öl hat eine andere Kinetik als frisch aufgebracht: k kann um eine Größenordnung fallen. In der Praxis ist die Liegezeit zwischen Bearbeitung und Reinigung oft die grösste Einzelursache für schwankende Ergebnisse. Bei der Kalibrierung konstant halten und dokumentieren.

- Es enthält den **pH-Wert in der Reinigungsgleichung nicht als Faktor**, sondern nur als Werkstoffgrenze. Bei alkalischen Reinigern steckt die pH-Wirkung unausgesprochen im Exponenten a . *Ausnahme:* im Beizabtrag des sauren Weges (Abschnitt 10) steht der pH ausdrücklich drin.
- Es kennt **Wasserhärte und Badleitfähigkeit** nicht.
- Es kennt **Schaum** nicht, bei vielen Reinigern die eigentliche Obergrenze für Dosierung und Mechanik in Spritzanlagen.
- Es sagt **nichts über die Reinigerauswahl** und erfasst **Spülen und Trocknen nicht**. Von den **chemischen Reaktionen am Grundwerkstoff** ist genau eine erfasst: der Beizabtrag an Aluminium (Abschnitt 10), und zwar als eigene Bedingung, nicht als Teil von k . Passivierung, Wasserstoffaufnahme, Beizen anderer Werkstoffe und die Wirkung gelösten Aluminiums bleiben aussen vor.
- Es ist **ortsunabhängig** formuliert. Reale Teile haben lokale Unterschiede, die man nur durch Aufteilung in Zonen abbilden kann, mindestens Sichtfläche und ungünstigste Stelle. Die ungünstigste Stelle selbst rechnet das Modell bewusst nicht: $\tau = 0$ läge ausserhalb des belegten Bereichs der Wirkkurve (Abschnitt 6.1).
- Es gilt **nicht für partikuläre Sauberkeit** nach VDA 19.1 / ISO 16232.

14.1 Wo es im eigenen Fenster bricht

Die Liste oben nennt, was das Modell nicht *enthält*. Die folgenden Punkte sind unangenehmer: Dort ist es innerhalb seines eigenen Geltungsbereichs *falsch*. Jeder ist an der genannten Stelle bereits eingeräumt; hier stehen sie beisammen, damit niemand sie überliest.

- **Das Gültigkeitsfenster** ist eng: etwa $\pm 15^\circ\text{C}$ in der Temperatur, Faktor 2 in der Konzentration, Faktor 3 in der Mechanik um den Kalibrierpunkt (Abschnitt 6.4). Ausserhalb gilt der Parametersatz nicht mehr.
- **Die Faktoren sind gekoppelt**, die Produktform ist deshalb im Allgemeinen falsch: Fünf bekannte Kopplungen stehen in Abschnitt 6.4. Die Gleichung ist die Entwicklung erster Ordnung um den Referenzpunkt, nicht mehr.
- **Das Konzentrationsoptimum** kann ein Potenzgesetz mit $a \geq 0$ grundsätzlich nicht darstellen (Abschnitt 5.2). Oberhalb der üblichen Dosierung ist zu messen, nicht zu rechnen.
- **Die kritische Wandschubspannung** bildet das Mechanikglied nicht ab. Darunter wird ein haftender Belag praktisch nicht abgetragen, auch nicht mit mehr Zeit.
- **Ultraschall** hat weder eine Sprosse auf der Mechanikleiter noch einen übertragbaren Exponenten; die Kavitationsschwelle ist ein Sprung, kein Potenzgesetz.
- **Ein einzelnes k ist immer ein Mittelwert** über den betrachteten Abschnitt, weil die Bindungsstärken verteilt sind (Schott 1976). Über eine ganze Dekade Schmutzabtrag trifft es an keinem Ende genau.
- **Im Beizteil** hat die Obergrenze $G_{\max}$ keine Norm hinter sich, und der Anteil p des Ablösens von unten ist ohne Messreihe angesetzt (Abschnitt 10).

15 Nächste Schritte

1. **Block 1 an einem realen Fall messen.** Sieben Proben genügen, um zu sehen, ob das Grundmodell trägt. Der einzige Schritt ohne Vorleistung, und der einzige, der das Modell widerlegen könnte. Dass sich mit dem Modell rechnen lässt, ersetzt diese Prüfung nicht; es erhöht ihren Wert.
2. **Den Beizteil an eigenen Prüfberichten gegenrechnen.** Anders als beim Restfett existiert hier ein echter Betriebsmesswert. Wer über mehrere QUALICOAT-Prüfungen hinweg Temperatur, Konzentration und Zeit mitschreibt, kann Gleichung (20) an eigenen Zahlen prüfen, ohne einen einzigen zusätzlichen Versuch. Das ist die billigste Modellprüfung, die dieses Papier zu bieten hat.
3. **Badpflege einbeziehen.** Die Badbelastung m_∞ bleibt der wirtschaftlich wichtigste Parameter überhaupt und zugleich der am seltensten bestimmte. Solange sie geschätzt statt gemessen wird, ist jede Auslegung nahe am Zielwert unsicher.

A Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
m_0	mg/m ²	Schmutzmenge zu Beginn
m_{zul}	mg/m ²	zulässiger Restschmutz
m_∞	mg/m ²	Badbelastung durch Wiederanschmutzung
A	–	Reinigungsaufgabe, $\ln(m_0/m_{\text{zul}})$
E	–	Erfüllungsgrad, $(k t)/(k_0 t_0)$; Anteil der zugesagten Leistung
S	–	Sicherheitsfaktor auf die Zeit
k	min ⁻¹	Reinigungsgeschwindigkeit
k_0	min ⁻¹	Reinigungsgeschwindigkeit im Referenzpunkt
t	min	Reinigungszeit
T	K	absolute Badtemperatur
E_A	J/mol	<i>scheinbare</i> Aktivierungsenergie
R	8,314 J/(mol K)	allgemeine Gaskonstante
Q_{10}	–	Faktor der Geschwindigkeit je +10 °C (temperaturabhängig)
c	Masse-% oder g/l	Reinigerkonzentration; im Verhältnis c/c_0 durchgehend dieselbe Einheit
a	–	Exponent der Chemie
κ_0	–	Grundwirkung der Chemie (Wirkung ohne Reiniger)
τ	N/m ²	Wandschubspannung
b	–	Exponent der Mechanik
μ_0	–	Grundwirkung der Mechanik (Wirkung ohne Strömung)
θ	s	Zeitkonstante der Bauteilaufheizung
s	m	Materialstärke
α	W/(m ² K)	Wärmeübergangskoeffizient
λ	W/(m K)	Wärmeleitfähigkeit des Werkstoffs
Bi	–	Biot-Zahl, $\alpha s/(2\lambda)$; Gültigkeitsmass des Blockmodells
<i>nur im Beizteil, Abschnitt 10</i>		
G	g/m ²	Beizabtrag, über alle Beizschritte zusammen
$G_{\text{min}}, G_{\text{max}}$	g/m ²	untere (Norm) und obere (betrieblich) Fenstergrenze
r_0	g/(m ² min)	Abtragsrate im Referenzpunkt, aus der Prüfung
n	–	Exponent der Konzentration beim Beizabtrag; $n = 1,0$
K_s	–	Säurekonstante der Flusssäure, $\text{p}K_s = 3,17$
ρ	–	Abtragsrate relativ zum Referenzpunkt, G/G_0
p	–	Anteil des Ablösens von unten an der mechanischen Wirkung
γ	–	$p/(1-p)$; Gewicht des Ablösens von unten im Mechanikglied

B Herleitung des Aufheizverlusts

Mit der Näherung $k(T)/k(T_{\text{Bad}}) = Q_{10}^{(T-T_{\text{Bad}})/10}$ und dem Aufheizverlauf $T(t) = T_{\text{Bad}} - \Delta T_0 e^{-t/\theta}$ ergibt sich mit $\beta = \frac{\ln Q_{10}}{10} \Delta T_0$:

$$\Delta t_{\text{Verlust}} = \int_0^\infty \left[1 - \frac{k(T(t))}{k(T_{\text{Bad}})} \right] dt = \int_0^\infty \left[1 - e^{-\beta e^{-t/\theta}} \right] dt = \theta \int_0^\beta \frac{1 - e^{-u}}{u} du = \theta \cdot \text{Ein}(\beta) \quad (25)$$

Für grosse β gilt $\text{Ein}(\beta) \approx \ln \beta + \gamma$ mit der Euler-Mascheroni-Konstante $\gamma = 0,5772$.

Der Verlust wächst nur logarithmisch mit der Temperaturdifferenz. Kaltes Eintauchen ist also

Tabelle 16 Zeitverlust in Vielfachen der Zeitkonstante θ (bei $Q_{10} = 2$)

ΔT_0 [°C]	β	$\Delta t_{\text{Verlust}}/\theta$
10	0,69	0,59
20	1,39	1,02
30	2,08	1,35
40	2,77	1,61
50	3,47	1,83

weniger schlimm, als man vermuten würde, solange die Zeitkonstante klein bleibt. Entscheidend ist θ , und θ hängt linear von der Materialstärke ab.

Hinweis zur Genauigkeit: Für diese Abschätzung wird Q_{10} als konstant angenommen, obwohl es selbst temperaturabhängig ist. Über eine Aufheizspanne von 40 °C unterschätzt das den Verlust, nachgerechnet gegen echten Arrhenius um 0,3 %, für die Abschätzung also unerheblich. Die geschlossene Form selbst wurde gegen eine direkte Simulation desselben Temperaturverlaufs geprüft und stimmt mit ihr exakt überein; das ist eine Prüfung der Algebra, nicht des Modells.

Quellen und weiterführende Literatur

- Sinnerscher Kreis, Grundlagen und Historie: https://de.wikipedia.org/wiki/Sinnerscher_Kreis
- E. Kissa: *Kinetics and Mechanisms of Detergency*, Textile Research Journal, 1978: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/004051757804800705>
- H. Schott: *Limitations in Studying the Kinetics of Fabric Detergency*, Textile Research Journal, 1976, die einschlägige kritische Arbeit zur Anwendbarkeit einfacher Ratengesetze: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/004051757604600614>
- *Kinetic studies of detergency I: Analysis of cleaning curves*, JAOCS: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02822456>
- *Kinetic studies of detergency II: Effect of age, temperature, and cleaning time on rates of soil removal*, JAOCS, Quelle für den Dupré-Mechanismus mit rund 90 % Anteil am Abtrag: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02822457>
- T. Sandle: *Making cleaning better: Sinner's Circle and beyond* (Erweiterung um Schmutz- und Oberflächenfaktoren nach Wilson und Fryer): <https://www.rssl.com/insights/life-science-pharmaceuticals/making-cleaning-better-sinners-circle-and-beyond/>
- CIP-Modellierung mit Ablösung und Wiederablagerung, Food and Bioproducts Processing: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960308502703386>
- *On the nature of the optimum cleaning concentration for dairy fouling*, Beleg für das Konzentrationsoptimum: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0023643818310016>
- *Critical wall shear stress for the EHEDG test method*, kritische Wandschubspannung: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0255270103001016>
- *The Fluid Mechanics of Cleaning and Decontamination of Surfaces*, Annual Review of Fluid Mechanics: <https://www.annualreviews.org/content/journals/10.1146/annurev-fluid-022820-113739>
- RGT-Regel und Arrhenius-Zusammenhang: <https://de.wikipedia.org/wiki/RGT-Regel>

- Technische Sauberkeit, Prüfnormen VDA 19.1 und ISO 16232: <https://www.rjl-microanalytic.de/en/restschmutzanalyse-technische-sauberkeit-vda-19-iso-16232/pruefnormen-pruefvorschriften-restschmutz-technische-sauberkeit/>
- Sauberkeitscode CCC nach VDA 19 / ISO 16232, warum Partikelanzahl und nicht Masse: https://www.crownindservices.com/pdfs/Understanding%20the%20Component%20Cleanliness%20Code%20or%20CCC%20of%20VDA%2019%20_%20ISO%2016232%20-%20Crown%20March%202018.pdf

Zusätzlich für den Beizteil (Abschnitt 10)

- QUALICOAT, Vorschriften Ausgabe 2024: geforderter Mindestabtrag, zulässige Beizfolgen und die Ermittlung des Abtrags durch Differenzwägung.
- GSB AL 631 fordert ebenfalls einen Mindestabtrag und verzichtet ausdrücklich auf eine Obergrenze.
- M. Miadoková, V. Molnárová-Plchová: Kinetik der Auflösung von Aluminium in Natronlauge, *Chemical Papers* 39 (1985), mit der Linearität des Abtrags über die Zeit und Aktivierungsenergien im Bereich 45...51 kJ/mol.
- POLYSURFACES / Polymedia, Ein- und Zweikomponenten-Beizverfahren: freies Fluorid, Badtemperatur und Fremdionen als die drei bestimmenden Größen des sauren Beizens.
- Zum pK_s der Flusssäure nennen gängige Tabellenwerke 3,17 bis 3,20; der Unterschied verschiebt die HF-Anteile um höchstens zwei Prozentpunkte.
- JOT / Springer, Hüllweck u. a., zu Filiformkorrosion und Beizabtrag; zugleich Beleg dafür, dass dieser Zusammenhang in der Branche umstritten ist.