

# Rouging und Blacking in pharmazeutischen Anlagen

Reinstampf- und Reinstwasseranlagen wie auch Tanks und Leitungen, die heisse alkalische Medien (zum Beispiel NaOH) beinhalten, zeigen je nach den spezifischen Systembedingungen verschiedene Ausprägungen des sogenannten «Rouging». Dabei handelt es sich um eine spezielle Korrosionsart der in diesen Systemen überwiegend verwendeten nichtrostenden Stähle. Schwarze Verfärbungen durch Korrosion ergeben sich in der Regel in Systemen, die mit Reinstampf beaufschlagt sind. Diese werden wegen ihrer Farbe «Blacking» genannt.

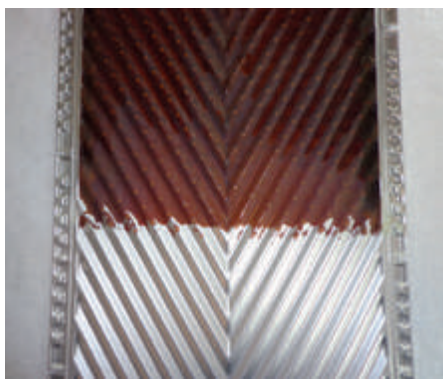


Abb. 1: Plattenwärmetauscher mit Rouging (oben) und nach dem Derouging (unten)

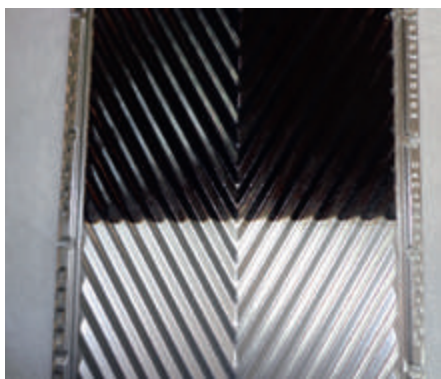


Abb. 2: Plattenwärmetauscher mit Blacking (oben) und nach dem Deblacking (unten)

Im vorliegenden Artikel wird die allgemeine Entstehung dieser Korrosionsarten skizziert und dabei eine Abgrenzung des Rougings gegenüber dem bei deutlich höheren Temperaturen entstehenden Blacking gemacht. Nach der Vorstellung von Methoden zur Charakterisierung und zum Monitoring des Zustandes eines von Korrosion betroffenen Systems werden schliesslich spezifisch wirksame selektive Reinigungsverfahren allgemein diskutiert.

## Betroffene Systeme und verwendete Werkstoffe

In der pharmazeutischen Produktion findet die Gruppe der nichtrostenden Stähle einen sehr weiten Einsatzbereich. Die Einsatzbarkeit steht und fällt jedoch mit der Stabilität des schützenden Passivfilms, welcher sich bereits an Luftfeuchtigkeit ausbildet und im jeweiligen Korrosionssystem ausreichend widerstandsfähig sein muss. Das relevante Korrosionssystem setzt sich aus dem Werkstoff des nichtrostenden Stahls (häufigster Typ: CrNiMo), der chemischen Zusammensetzung des flüssigen Mediums (Stoffmengenkonzentration, pH-Wert, Redoxpotential etc.), der umgebenden Atmosphäre

(N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> etc.) und den spezifischen Betriebsparametern (Temperatur, Druck etc.) zusammen. Es lässt sich feststellen, dass insbesondere in Reinstwasser- und Reinstdampfsystemen, die bei erhöhter Temperatur ( $\vartheta = 80 - 120\text{ °C}$ ) betrieben werden, mit zunehmender Betriebszeit Korrosionsreaktionen stattfinden, deren Korrosionsprodukte visuell in Form von roten Rouging- oder auch schwarzen Blacking-Belägen zu beobachten sind (Abb. 1–2).

## Allgemeine Entstehungstheorie

Die in diesen Systemen vorliegenden Betriebsparameter führen zu einer Änderung der Werkstoffbeständigkeit, wobei die Stabilität des Passivfilms in einen Grenzbereich gerät. In der Folge kann es zu einer Destabilisierung und dem Abbau des Passivfilms kommen, wodurch erst die Korrosion des Grundwerkstoffs im Aktivbereich auf einem niedrigen Niveau möglich wird. Hierbei lässt sich feststellen, dass jede real betriebene Installation aufgrund ihrer spezifischen Systemeigenschaften ihre individuelle Korrosionsausprägung zeigt. Die in der Literatur<sup>[1]</sup> zeitweise vorgenommene Einteilung der

Korrosionserscheinungen in verschiedene Klassen oder Typen ist vor dem Hintergrund der unzähligen Einflussparameter hier eher nicht angebracht. Schon aus der Praxis heraus ist zu beobachten, dass in den Dampfsystemen deutlich dunklere Beläge entstehen, als in den wässrigen Systemen.

## Chemische Klassifizierung und Betriebsparameter

Durch die Ausbildung individueller Korrosionsprodukte lassen sich diese unter Beurteilung der Betriebsbedingung eindeutig in Rouging und Blacking unterscheiden. Die Hauptunterscheidung in Rouging und Blacking macht schon alleine deshalb Sinn, da die Endprodukte der Korrosionsreaktion völlig andere sind. Während beim Rouging als Hauptkomponente der rote Hämatit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in einer trigonalen Kristallklasse (Korund-Typ) mit Hilfe der Pulver-XRD charakterisiert werden kann, findet man beim Blacking vorwiegend den schwarzen Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), der in kubisch-flächenzentrierter Form (Spinnell-Typ) kristallisiert.

Aus praktischer Erfahrung entsteht unter normalem Atmosphärendruck unterhalb von  $\vartheta = 80\text{ °C}$ , also in flüssigen wässrigen Systemen, ausschliesslich Rouging. Oberhalb einer Betriebstemperatur von  $\vartheta = 120\text{ °C}$ , also in der Dampfphase des Wassers, bildet sich dagegen ausschliesslich Blacking. Im Temperaturbereich von 80 bis 120 °C bilden sich mischkristalline Phasen aus Hämatit und Magnetit aus, die in den Farbtönen von rot, burgund, blau bis schwarz zu beobachten sind. Die Bildungstemperaturen der diversen Erscheinungsformen der Korrosion verschieben sich entsprechend, falls der Parameter Druck im Korrosionssystem vom Atmosphärendruck abweicht.

### Korrosionsvorgänge im fortgeschrittenen Stadium

Die beobachtbaren Korrosionsarten eines nichtrostenden Stahls stellen keinen abgeschlossenen Vorgang dar, sondern schreiten in der Regel auch nichtlinear fort. Mit zunehmender Reaktionszeit lassen sich im Allgemeinen sowohl unterhalb des Rougings als auch des Blackings visuell matt erscheinende Stellen beobachten, welche mit abnehmender Oberflächenreflexion die erhöhte Rauigkeit des betroffenen Werkstoffes anzeigen. Hierbei handelt es sich um eine gleichmässige Flächenkorrosion, die durch das Herauslösen von Eisenionen in zunächst zweiwertiger Oxidationsstufe aus der Werkstoffmatrix verursacht wurde. Mit der Ausprägung der Korrosion als Rouging wird die dreiwertige Oxidationsstufe des Eisens erreicht.

Bei geringeren oxidativen Bedingungen kommt es hingegen zur Entstehung des Blackings, in dem neben der dreiwertigen auch die zweiwertige Oxidationsstufe des Eisens vorliegt. Speziell beim Rouging entstehen zuerst sehr kleine ( $d < 0,1 \mu\text{m}$ ) Partikel, die sich entweder unmittelbar an der Werkstoffoberfläche ablagern oder auch direkt in den Wasservolumenstrom freigesetzt werden. Die Dicke der vorwiegend abwischbaren



Abb. 3: Reaktionsbehälter mit Rouging

gelb-roten Beläge nimmt dabei stetig zu. Im Unterschied dazu bilden sich beim Blacking direkt aufwachsende nicht abwischbare schwarze Magnetit-Phasen aus. Mit zunehmender Schichtdicke des Rougings und auch des Blackings nimmt die Wahrscheinlichkeit von grösseren Partikelablösungen zu, welche in Folge als Kristallisationskeime die Ausfällung weiterer Partikel begünstigen. Sowohl beim Rouging wie auch beim Blacking können schliesslich mobile Korrosionsprodukte alle Stellen eines betroffenen Systems erreichen. Im fortgeschrittenen Stadium liegt somit eine Verbreitung und Verteilung der zunächst lokal auftretenden Korrosionsprodukte vor, die bei ent-



Abb. 4: Reaktionsbehälter nach dem Derouging

sprechenden Bedingungen des sich neu aufbauenden Korrosionssystems wiederum Korrosion initiieren können.

### Monitoring eines von Korrosion betroffenen Anlagensystems

Die periodische Überprüfung des Oberflächenzustands in solchen Systemen gibt Aufschluss über das Ausmass der Korrosion. Die Kontrolle einer Anlage ausschliesslich über die messbaren Ionen im Wasser (zum Beispiel elektrische Leitfähigkeit, Ionenchromatografie, Atomabsorptionsspektroskopie, optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma) liefert automatisch einen augenscheinlichen besseren

**weisstechnik**  
a schunk company

Joining Forces in  
Containment Solutions.

Besuchen Sie uns auf der Powtech 2016 in Nürnberg vom 19. bis 21. April, in Halle 3, Stand 449.

**weisstechnik**

Weiss Umwelttechnik • Weiss Klimatechnik  
Weiss Pharmatechnik

**vötschtechnik**

Vötsch Industrietechnik  
Umweltsimulation • Wärmetechnik

[www.weiss-pharma.com](http://www.weiss-pharma.com)

Zustand, da unlösliche Partikel hierbei nicht mit erfasst werden. So sind in regelmässigen Abständen ausgeführte Wipe-tests mit weissen alkoholfeuchten fusselfreien Tüchern eine gute Möglichkeit den Zustand des Rougings zu verfolgen. Dabei können Protokolle mit Wischmustern und Fotografien erstellt werden, die dann die Entwicklung der Korrosion in der jeweiligen Anlage dokumentieren. Die Sachlage beim Blacking ist im Prinzip genau gleich, mit dem Unterschied, dass es erst im fortgeschrittenen Korrosionszustand nachweisbare Partikel bildet, die im Erzeuger als dicke kristalline pulverige Oberflächen charakterisierbar sind.

### Selektive Reinigung von Rouging und Blacking

Im Hinblick auf die durch zunehmende Flächenkorrosion steigende Partikel-fracht stellt ein periodisches Derouging bzw. Deblacking in jedem Fall die beste Massnahme dar, um das schnellere Fortschreiten der Korrosion zu stoppen. Mit den heute verfügbaren modernen Derouging- bzw. Deblackingmedien ist eine vollständige, schonende und selektive Entfernung möglich. Hierbei sollten auch die Anforderung an die Nachhaltigkeit der Reinigungschemikalien in Bezug

auf Sicherheit, Gesundheit und Umwelt voll erfüllt sein.

Medien, die als Beispiel eine Stickstoffüberlagerung benötigen, sind in den meisten Fällen eher als nachteilig einzustufen, da für die sichere Prozessführung als auch für den Reinigungserfolg in der industriellen Praxis nicht immer garantiert werden kann. Im Allgemeinen ist beim Derouging ein reduktives Medium und beim Deblacking ein oxidatives Medium das Mittel zur Wahl. In beiden Fällen wird durch korrektes Einstellen des Redoxpotentials und mit Hilfe geeigneter Komplexbildner eine selektive Redoxreaktion gewährleistet. Eine Reduktion vom dreiwertigen zum elementaren Eisen während des Derougings oder eine Oxidation des elementaren Eisens beim Deblacking sind als mögliche Nebenreaktionen daher ausgeschlossen. Gute Behandlungsmedien liegen vollständig dissoziiert vor, so dass durch Leitfähigkeitsspülen zum Abschluss der Behandlungen die Sicherheit gegeben wird, dass sämtliche Chemikalien wieder aus dem System entfernt worden sind.

Es versteht sich von selbst, dass die chemische Behandlung vollständig dokumentiert werden muss. Dazu gehören die Zertifikate sämtlicher eingesetz-

ter Chemikalien. Eine Fotodokumentation und entsprechende Ergebnisse von Wipe-Tests an den gereinigten Oberflächen stellen dann noch eine wichtige Ergänzung zum Protokoll dar.

Durch solche spezifische Reinigungen kann die Wiederherstellung einer intakten passiven Oberfläche erreicht werden, so dass damit auch eine Werterhaltung der metallisch-blank gereinigten Anlage einhergeht.

Literatur: [1] Tverberg, J.C. and J.A. Ledden, «Rouging of Stainless Steel in WFI and High Purity Water Systems», Proceedings of Tube 2000, Düsseldorf, 2000

Autoren: Dr.-Ing. M. Göbel, B. Sc. A. Pohl, Beratherm AG, Pratteln, Schweiz

Bilder: Beratherm AG

### Weitere Informationen

Dr. M. Göbel  
Beratherm AG  
Zehntenstrasse 54  
CH-4133 Pratteln  
m.gobel@beratherm.ch



**Der Wägebzug**

## PRÄZISION UND SICHERHEIT IN DER FORSCHUNG **AKKURAT**

In modernen Forschungslaboratorien werden immer effektivere Medikamente entwickelt. Damit verbunden ist eine zunehmende Gesundheitsgefährdung der Labormitarbeiter durch den Umgang mit hochaktiven Substanzen. Beim Abwiegen müssen diese Substanzen offen verarbeitet werden. Ein wirksamer Schutz des Labormitarbeiters muss also sichergestellt werden.

Hochauflösende Mikrowaagen benötigen eine absolut erschütterungsfreie und zugluftgeschützte Umgebung. Der Wägebzug AKKURAT ermöglicht präzises und sicheres Arbeiten mit hochwirksamen Substanzen und bietet dabei ausgezeichnete Ergonomie und Komfort.

Die vollständig schwingungsentkoppelte und stossgedämpfte Arbeitsplatte gewährleistet eine schnelle und genaue Kalibrierung beim Einsatz hochempfindlicher Mikrowaagen. Das auf Funktion und Ergonomie fokussierte Design erfüllt höchste Qualitäts- und Sicherheitsansprüche – bestätigt durch den German Design Award 2016.

WALDNER AG Technocenter · Tunnelstrasse 5 · 8732 Neuhaus (SG) · Schweiz · Telefon +41 55 653 50 00 · info@waldner-ag.ch · www.waldner-ag.ch