



Ein Behälter im Frühstadium der Korrosion mit „Golding“.

Nachhaltiges Derouging für die Prozessindustrie

# Das Ende der goldenen Zeit

Bilder: Berathern

PROFI-GUIDE	Branche	Pharma	● ● ●	ENTSCHEIDER-FACTS	<b>Für Betreiber</b>
		Food	● ● ●		
		Kosmetik	● ● ●		
		Chemie	● ● ●		
	Funktion	Planer	●		
		Betreiber	● ● ●		
		Einkäufer			
	Manager				

- Auch nichtrostende Stähle neigen zu Korrosion, eine spezielle Art ist das sogenannte Rouging. Dieses führt zwar nicht unmittelbar zu Schäden, kann aber trotzdem gefährlich für den Prozess sein. Denn die abgelagerten Korrosionsprodukte können sich lösen und damit das Produkt verunreinigen.
- Der Anbieter hat ein Verfahren entwickelt, bei dem ein umweltfreundliches Derouging-Medium zum Einsatz kommt. Dieses ermöglicht das selektive Eliminieren des Rougings und ist auch für die CIP-Reinigung im Sprühverfahren geeignet.

**Die Autoren:**

Dr. Michael Göbel,  
Geschäftsführer  
Alexander Pohl,  
Betriebschemiker,  
Berathern

**Rot heißt Stopp:** Auf Oberflächen der austenitischen nichtrostenden Stähle in Rohrleitungen, Installationen und Behältern der pharmazeutischen Prozessindustrie, die in längerem Kontakt mit warmgehaltenen gereinigten Wässern stehen, sind häufig gelbe bis rötliche Korrosionsprodukte zu beobachten. Das auftretende sogenannte Rouging [1-3], mit der Bildung von kristallinen Eisenoxiden mit Eisen in dreiwertiger Oxidationsstufe, sollten Betreiber aufgrund problematischer Sicherheits- und Produktrelevanz periodisch vollkommen entfernen. Moderne milde Derougingverfahren reinigen betroffene Edelstahloberfläche selektiv, umweltfreundlich und nachhaltig. Solche Verfahren ermöglichen Anwendern gleich zwei Vorteile: Einerseits eliminieren sie die Korro-

sion vollständig; andererseits können sie mit dem erzeugten quasi Neuzustand der gereinigten Anlage einen deutlichen Mehrwert erreichen.

**Entstehung des Korrosionssystems**

Die Korrosion eines nichtrostenden austenitischen Stahls, üblicherweise vom Typ CrNiMo, die zur Ausbildung des sogenannten Rougings führt, ist ein komplexer Vorgang, der von den gegebenen Systembedingungen abhängig ist. Sie setzen sich im Allgemeinen aus dem Elektrolyten Wasser, dem Werkstoff selbst mit seinen Legierungsbestandteilen, der Oberflächenqualität des Werkstoffes sowie den Prozessparametern Druck, Temperatur und Zeit etc. zusammen. Ionenfreies Wasser hat

bei einer Temperatur von 25 °C und einem Druck von 1.013 mbar definitionsgemäss einen pH-Wert von 7. Bei diesen Systembedingungen liegt das Wasser minimal dissoziiert vor, wobei die Stoffmengenkonzentration  $c$  an freien Protonen  $H_3O^+$  die der konjugierten Base  $OH^-$  mit je  $10^{-7}$  mol/L entspricht. Es ist ein amphoterer Stoff mit einem Redoxpotential von  $E_0 = 0$  mV und kann somit erstmal keine Reaktion mit einem nichtrostenden Stahl eingehen. Das Wasser besitzt des Weiteren als polares Lösungsmittel die Eigenschaft, viele feste, flüssige und gasförmige Stoffe zu lösen. Die Eigenschaften des Wassers verändern sich allerdings selbst beim Auflösen geringster Mengen an bestimmten Gasen drastisch. Speziell beim Auflösen von Kohlendioxid  $CO_2$  aus der Atmosphäre reagiert es zu Kohlensäure und es kommt zu

Das Verfahren eliminiert in einem frühen Stadium die Korrosionsprodukte vollständig und stellt quasi den Neuzustand der gereinigten Anlage wieder her.

einer pH-Wert Absenkung des  $H_2O$ . Die Löslichkeit von Gasen nimmt in der Regel mit zunehmenden Druck zu und mit steigender Temperatur ab. Sauerstoff hingegen löst sich molekular, wobei aber eine Erhöhung des Redoxpotentials beobachtet wird. Das Redoxpotential  $E_0$  einer wässrigen Lösung nimmt mit abnehmenden pH-Werten in der Regel zu. Überschreitet das Redoxpotential als Beispiel den Wert bei dem elementares Eisen zur zweiwertigen Oxidationsstufe oxidiert werden kann, so handelt es sich bei Metallen um Korrosion. Wasser fungiert hierbei als Elektrolyt eines galvanischen Elementes aus Sauerstoff und Eisen des nichtrostenden Stahls. Die entstehenden primären Eisen(II)-verbindungen sind in reinem Wasser gut löslich und verteilen sich als Ionen unterstützt durch ihre Diffusionseigenschaft in einem Reinstwasser-Kreislauf problemlos.

### Vom Golding zum Rouging

Bei vollständiger Oxidation entsteht zunächst das nahezu wasserunlösliche Eisen(III)-oxidhydroxidhydrat Limonit  $FeOOH \cdot n H_2O$  mit amorpher Struktur, welches sich gleichmässig in Form feinsten Partikel mit gelbem Farbton auf der Edelstahloberfläche ablagert. Bei dieser Redoxreaktion fungiert die Säure als Katalysator und verbraucht sich nicht. Entsprechend den Prozessparametern Zeit und Temperatur können diese agglomerierten Partikel kristalline Schichten aufbauen. In diesem Frühstadium der Korrosion können Betreiber häufig eine goldgelbe Färbung des nichtrostenden Stahls beobachten, das als Phänomen „Golding“ bekannt ist. Durch Dehydratation des Limonits entsteht zunächst das ebenfalls gelb-braune, wasserunlösliche, kristalline Eisen(III)-oxidhydroxid Goethit  $FeOOH$ . Unter weiterer Wasserabspaltung wandelt sich der Goethit in das rote, praktisch wasserunlösliche, kristalline Eisen(III)-oxid Hämatit  $Fe_2O_3$  um. Die Edelstahloberfläche verfärbt sich zunehmend rötlich und es entsteht mehrheitlich nichtwischbares Rouging. Erfolgt diese Reaktion direkt an gelben Goethitpartikeln, so bilden sich die klassischen wischba-





Wischprobe mit alkoholfeuchtem Tuch vor einem Derouging.

ren Rougingpartikel aus. Goethit und Hämatit sind nachweislich die kristallinen Hauptbestandteile des Rougings. Keine Reaktion läuft hierbei alleine und vollständig ab, sodass in der Praxis alle Formen und Farben von dreiwertigen Eisen(III)oxidhydroxidhydraten zu beobachten sind. Aufgrund der unterschiedlichen und wechselnden Systembedingungen und der Vielzahl an möglichen kristallinen Verbindungen ist jeder Korrosionsvorgang einzigartig.

### Auswirkungen auf Werkstoff und Produkt

Haben sich Korrosionsprodukte als wischbare oder nichtwischbare Ablagerung erst einmal gebildet, so besteht die Gefahr von produktgefährdenden und damit ökonomischen Folgen. In der pharmazeutischen Industrie beispielsweise sind Korrosionsrückstände auf der Oberfläche oder im Produkt nicht zugelassen oder unterliegen streng limitierten, gesetzlich festgelegten Grenzwerten [4, 5]. Des Weiteren ist in der Folge mit anfänglich nur optisch erkennbarem Angriff des Werkstoffs zu rechnen. Zunehmend kann sich dann jedoch die Rauigkeit der Oberfläche verändern und damit die Oberflächenqualität insgesamt verschlechtern. Mit der zunehmenden Rauigkeit nimmt auch die wahre Oberfläche des Werkstoffs zu, was in der Folge den Korrosionsvorgang weiter beschleunigen kann. Im fortgeschrit-

Klarer Unterschied: Ein Reaktionsbehälter vor und nach erfolgtem Derouging.



tenen Stadium des Korrosionsprozesses ist auch eine Loch- und Spaltkorrosion möglich, die dann eine gravierendere Schädigung eines installierten Anlagensystems nicht mehr ausschließen lässt.

### Mögliche Korrekturmaßnahmen

Treten solche Veränderungen am Werkstoff auf, lassen Betreiber in der Regel Wischproben nehmen. Mittels einer Risikoanalyse lässt sich dann die Dringlichkeit einer Intervention abschätzen. Mit einem chemischen Derouging, das das vollständige Eliminieren der Korrosionsprodukte des nichtrostenden Stahls gewährleisten muss, lässt sich im Frühstadium des Korrosionsvorganges der Ausgangszustand der betroffenen Anlage wiederherstellen und die Gefahr einer Kontamination von wertvollen Produkten bannen. Durch die Ablation der Eisenoxide profitieren die Oberflächen am Ende durch das Stoppen der Korrosion und nachfolgende Repassivierung durch den Aufbau eines neuen defektfärmeren Passivfilms. Ein unvollständiges Derouging kann hingegen in der Folge zu einem temporärem, deutlich erhöhten Partikelauflaufen im System führen [6] und verhindert gleichzeitig die vollständige Erneuerung eines schützenden Passivfilms [7].

### Die nachhaltige umweltfreundliche Lösung

Beratherm hat für das Derouging ein Reinigungsverfahren mit abschließender Passivierung entwickelt: Bei einer vom Anbieter garantierten Materialbeständigkeit gegenüber allen in den betroffenen Anlagen eingesetzten Werkstoffen führt das Verfahren zu einem selektiven Eliminieren des Rougings. Dabei kommt das Derouging-Medium Beradent [8] mit hoher Umweltverträglichkeit aller Komponenten und sämtlicher Edukte auf Basis von Lebensmittelzusatzstoffen zum Einsatz. Die unkomplizierte Verwendung des Mediums in normaler Umgebungsatmosphäre ermöglicht das Optimieren des Verfahrens als CIP-Reinigung im Sprühverfahren mit minimiertem Mengenansatz. Dies führt zusammen mit kurzen Behandlungszeiten zu hocheffizienten und damit kostengünstigen Derouging-Operationen. ●



Das Literaturverzeichnis, einen Link zum Unternehmen sowie weitere Beiträge zur Reinigungstechnik finden Sie unter [www.pharma-food.de/1701pf601](http://www.pharma-food.de/1701pf601) – einfach den QR-Code scannen.

