

Technical Bulletin

provided by



Copyright by Henkel 2003. All rights reserved.
Data shown is typical, and should not be construed
as limiting or necessarily suitable for design. Actual
data may vary from those shown herein.

ERFAHRUNGSBERICHT ZU EINER ENTROUGUNGSOPERATION EINES WFI-LEITUNGSSYSTEMS IN EINEM PHARMAZEUTISCHEN BETRIEBSSYSTEM

Aufsatz Nr. 26 / Rev. 00

Dr. -Ing. Georg Henkel
Dipl.-Ing. Benedikt Henkel

*The component's
value is assured
by its surface*



ERFAHRUNGSBERICHT ZU EINER ENTROUGUNGSOPERATION EINES WFI-LEITUNGSSYSTEMS IN EINEM PHARMAZEUTISCHEN BETRIEBSSYSTEM

1. Einleitung/Problemstellung
2. Spezifische Aufgabenstellung samt Darstellung des Vorzustandes
3. Erläuterungen zum Rougingphänomen und zum Mechanismus der Rougingbildung
4. Grundlegende Gedanken zum chemischen und physikalischen Reinigungsprinzip des Entrougens
5. Ausführungen zum Reinigungsprozess in Verbindung mit den labortechnischen Untersuchungen
6. Darstellung der praktischen Reinigungsabwicklung samt Zeitplan
7. Prüfungs-, Kontroll- und Dokumentationsarbeiten
8. Darstellung der Reinigungsergebnisse
9. Maßnahmen zur Endreinigung und Passivierung zum neuen Betriebsbeginn
10. Schlussbemerkungen samt Ausblick auf das Verhalten des Systems für den zukünftigen Betrieb

1. Einleitung/Problemstellung:

Apparatesysteme zur Erzeugung, Lagerung und Verteilung von WFI-Wasser (aqua purifikata) bzw. Reinstdampf im pharmazeutischen Anlagenbetrieb bestehen im Allgemeinen aus mehrstufigen Destillen, Verdampfern, Lagerbehältern, Rohrleitungssystemen samt Fittings, diversen Armaturen und entsprechenden Pumpenaggregaten aus Edelstahllegierungen der Werkstofftypen DIN 1.4404/1.4435 (AISI 316 L) oder ähnlich. Die medienberührten Oberflächen sind entweder metallblank (Ra 0,5 ... 0,8 µm) oder aber elektrochemisch poliert (Ra 0,25 ... 0,4 µm) und die Schweißnahtausführung ist mittels WIG-Orbitalverfahren ausgeführt, wobei die Schweißnahtparameter neben den Colorierungsgrenzen in der Wärmeeinflusszone (HEZ) vor allem auch die Schweißnahtbelegung, die Schweißnahtmakrogeometrie (Über-/Unterwölbung), die Schweißnahtmikrogeometrie (Risse, Poren etc.) sowie den zulässigen Deltaferritgehalt in der Schweißnaht zwingend definieren.

Alle verwendeten Materialien und alle Installationsvorgänge sind dabei mittels Zeugnissen/Protokollen dokumentiert und eindeutig nachprüfbar belegt.

Trotz dieser eindeutigen und fachgerechten Randbedingungen nach den geltenden Regeln des Standes der Technik mehren sich im Lauf der Zeit Klagen über Störungen des Betriebsablaufs in Systemen zur Herstellung, Lagerung und Verteilung von heißen WFI-Wässern (> 81° C) bzw. von Reinstdampf in Form von mehr oder minder starken rougeartigen Belegungen der medienberührten Edelstahloberflächen sowie durch die Verfrachtung von typisch braunroten Partikeln bis zum Endprodukt bzw. zu der Produktendstelle. Analysen haben dabei zweifelsfrei ergeben, dass es sich bei diesen Partikeln um typischen Eisenrost mit Begleitern wie Cr, Ni und Mo handelt - also praktisch um Auflösungsstoffe des Edelstahlmaterials. Auch die Analyse der gleichfarbigen Oberflächenbeläge ergab erwartungsgemäß die analoge Materialstruktur mit entsprechender Fe-Dominanz. Bei dem auftretenden Rougingphänomen handelt es sich also unzweifelhaft um eine zunächst unerklärliche flächige Korrosion des Edelstahlmaterials verbunden mit einer recht störenden Generation von Korrosionspartikeln (eisenreicher Rost) in das benetzende Medium (WFI-Wasser bzw. Dampf).

Diese Vorgänge schaffen in mehrfacher Hinsicht Unsicherheit und Verwirrung bei den produktionsverantwortlichen Betriebsingenieuren, zumal die Effekte einerseits eindeutige Korrosionseffekte darstellen und andererseits die Vorgaben für WFI-Wässer gemäß der geltenden Pharmakopöe bis dato eher großzügig gestaltet erscheinen, was nicht zuletzt daran gelegen sein dürfte, dass die Arzneibücher zu einer Zeit verfasst wurden, als messtechnisch viele Spurendetails noch nicht sicher erfassbar waren. Tatsache ist jedenfalls, dass die beschriebenen Kontaminationen im Reinprodukt nicht FDA-konform sind und so in der Regel bei FDA-Inspektionen beanstandet werden.

Aus dieser Situation ergibt sich eine ganze Reihe von Problemstellungen. Aus wissenschaftlicher Sicht bzw. zum Verhalten für zukünftige Anlagenkonzeptionen sind zunächst die Mechanismen für die Rougingbildung zu ermitteln und ist gegebenenfalls auf neue, gesichert beständige Edelstahlmaterialien auszuweichen. Für bestehende (meist recht umfangreiche) Anlagensysteme ist ein gangbarer technischer Weg zu suchen, die Systeme temporär zu reinigen, um gesicherte Produktionsabläufe zu gewährleisten.

Während die Mechanismen der Rougingbildung in einem separaten Bericht untersucht wurden, soll an dieser Stelle auf die praktische Möglichkeit und die Prinzipien einer temporären Reinigungsmöglichkeit im Detail eingegangen werden. Dabei ist grundsätzlich davon auszugehen, dass es sich bei dem beobachteten Rougingphänomen um die selektive Zerstörung der chromoxidreichen Passivschicht unter Bildung einer eisenoxid-reichen Korrosionsschicht mit dem zusätzlichen Effekt der Generation/Verfrachtung von Korrosionspartikeln im System handelt.

2. **Spezifische Aufgabenstellung samt Darstellung des Vorzustandes:**

Rougingbehaftete Edelstahloberflächen von Mat. 1.4404/1.4435 zeigen den typischen Zustand, dass auf der medienberührten Edelstahloberfläche i. A. eine braunrote (Ablagerungs-/Anlagerungs-) Schicht vorliegt, welche in der Regel und je nach Glattheit der Edelstahloberfläche (Ra-Wert) weitgehend mechanisch abwischbar ist (Bild 1, 2).

Dabei ist signifikant, dass die mikroskopische Betrachtung der mechanisch abgewischten Oberfläche zeigt, dass an diskreten Stellen punktförmige Korrosionsstellen in der Art von Korrosionskeimpunkten zurückbleiben. Diese Stellen sind Ausgangspunkte allfällig neuer Rougingbildungen und dazuhin ein typisches Indiz dafür, dass erkannte Rougingoberflächen zum Teil aus lokal produzierten und zum Teil aus angelagerten Korrosionspartikelverfrachtungen bestehen, wobei der Bildungsmechanismus bekannterweise von mehreren Parametern (Temperatur, Medium, Legierung u. v. a. Zeit) signifikant beeinflusst wird.

Die Wirkungen der strömungsbedingten Schubspannungen an der medienberührten Edelstahloberfläche verursachen dabei zwar Partikelverfrachtungen - nicht aber die Entfernung der Rougingschicht.

Aufgabenstellung einer nachhaltigen Reinigung des Systems ist insohin die sichere An-/Auflösung der eisenoxidreichen Kontaminationsschicht und der rückstandsfreie Abtransport der Substanzen unter sicherer Vermeidung einer Beschädigung der Edelstahloberfläche und die Schaffung einer neugebildeten chromoxidreichen Passivschicht mit einer möglichst lange währenden Resistenz gegen die neuerliche Bildung einer Rougingschicht. Dabei ist allerdings zwingend darauf hinzuweisen, dass der Reinigungsmechanismus nur die ursächlichen Konsequenzen der entstandenen flächigen Korrosion entfernen kann - nicht aber die Ursachen. Aus diesem Grunde kann

der Reinigungsprozess die Tatsache einer neuerlichen zeitfunktionellen Rougingbildung nicht prinzipiell beeinflussen.

Die Beeinflussung der zeitfunktionellen Neukontamination kann nur insofern systemgünstig erfolgen, als **alle** Restkorrosionskeime sicher entfernt werden und eine völlige Repassivierung der Oberfläche gesichert wird, wodurch die Neukontamination entsprechend zeitverzögert werden kann.

Diese chemisch-physikalischen Reinigungsmechanismen bedingen spezifische Maßnahmen unter Vermeidung einer negativen Beeinträchtigung der verbleibenden Edelstahloberfläche und sind v. a. bei elektrochemisch polierten Oberflächen günstiger zu erreichen.

3. Erläuterungen zum Rougingphänomen und zum Mechanismus der Rougingbildung:

Vielfältige Versuchsreihen und Analysen mittels Auger und ESCA haben den Mechanismus der Passivschichtbildung auf austenitischen CrNi- bzw. CrNiMo-Stählen mit Bildung einer ca. 2 - 5 nm dicken, stabilen chromoxidreichen Matrixschicht mit Anteilen von Fe und Fe_nO_m (Verhältnis Cr:Fe > 1,5 bzw. Cr-Oxid: Fe-Oxid > 3) erklärt, wobei die auslösende Funktion für die Schichtbildung in der thermodynamischen Tatsache gelegen ist, dass bei Raumbedingungen Chromatome wesentlich größere Affinitäten zu Sauerstoff (O) besitzen als die anderen Legierungsatome (Ni, Mo, Fe etc.) und hieraus die Antriebskraft für den Diffusionsprozess von Chromatomen an die Edelstahloberfläche und die damit verbundene Chromoxidbildung nachvollziehbar begründet ist.

Die Analyse dieser chromoxidreichen Passivschicht zeigt, dass unmittelbar an der Oberfläche vor allem Chrom und Chromoxide bzw. Chromhydroxide vorliegen mit geringen Einlagerungen von Fe, Fe-Oxid und Fe-Hydroxid. Ni und Mo finden sich in detektierbarer Menge erst in Tiefen ab 1 nm. Dieser Umstand ist thermodynamisch mittels der bekannten Redoxpotentiale von Cr und Fe einerseits und Ni und Mo andererseits erklärbar.

Die Elemente Kohlenstoff (C) und Sauerstoff (O) werden mittels der Augeranalyse ebenfalls erfaßt. Beim O-Gehalt stellt sich der Tiefenverlauf in typischer Peakform dar, wobei die quantitativen Mengen nahezu ausnahmslos in oxidischer Form vorliegen. Der ermittelte C-Anteil (und hier ist v. a. auf C-freie Präparation der Proben zu achten) ist im Tiefenverlauf ebenfalls deutlich abnehmend, wobei C überwiegend ungebunden vorliegt. Ein typisches Augerdiagramm von 1.4435 ist im Bild 3 im Anhang.

Im Praxisbetrieb verhält sich die oben erläuterte Passivschicht des CrNi-Stahles in der Regel absolut neutral zum berührenden Medium und im bezug auf das darunterliegende eisenmatrixdominierte Stahlmaterial wie eine typische Halbleiterschicht. Dies bedeutet, dass die Schicht zwar elektronendurchgängig ist, aber jeden Ionentransport unterbindet, wodurch allfällige Korrosionsstromkreise im Sinne der elektro-chemischen Grundbedingungen unterbunden werden.

Diese Gesetzmäßigkeiten einer neutralen Passivschicht werden in all den Praxisfällen aufrechterhalten, in denen durch permanentes O-Angebot der dynamische Ab- und Aufbau der Passivschicht gewährleistet wird - also ständig Repassivierungsverhältnisse gewährleistet werden.

Bei Betriebsverhältnissen mit (starken) Reduktionsmitteln, wie etwa heiße Natronlauge bzw. konzentriertes Formaldehyd etc., zeigen sich relativ rasch typische lokale Zusammenbrüche der schützenden chromoxidreichen Passivschicht und nachfolgende lokale bis flächige Korrosionswirkungen. Dies ist dadurch erklärbar, dass die Fe-dominierte Festkörpermatrix klarerweise ohne Schutz durch die geschlossene Chromoxidpassivschicht zur Eisenhydroxidbildung also zur Korrosionsbildung neigt.

Ein vollkommen anderer aber im Endeffekt gleichsinniger Versuch zeigt sich bei der Erhitzung von Edelstahl in sauerstoffhaltiger Umgebung. Ab einem Temperaturniveau von ca. 400 bis 450° C zeigt es sich, dass die chromoxiddominierte Passivschicht durch zunehmende Eisenoxidbildung zu einer eisenoxiddominierten Oberflächenmatrix invertiert und sohin praktisch eine typische Oberflächenkorrosionsschicht erzeugt wird. Ein typisches Beispiel hierfür ist die Wärmeeinflusszone (HEZ) bei Schweißnähten in sauerstoffhaltiger Atmosphäre.

Dabei ist von fundamentaler Bedeutung, dass bei beiden Versuchsreihen eisenoxiddominierte Oberflächenschichten entstanden sind, welche eine Repassivierung, also eine neuerliche Bildung einer Chromoxidschutzschichtbildung definitiv verhindern. Um eine neuerliche Chromoxidschutzschicht bilden zu können, muss vorher z.B. durch geeignete chemische Methoden (z.B. Beizen) die Eisenoxidkontamination völlig entfernt werden.

Beiden Beispielen ist außerdem gleich, dass durch entsprechend veränderte Oberflächenumgebungsbedingungen auch signifikant geänderte thermodynamische Bedingungen einhergehen. Durch diese geänderten Verhältnisse verändern sich vor allem die Affinitätsrelationen von Fe zu O dramatisch, d.h. Eisenatome diffundieren vermehrt an die Oberfläche und bilden hierbei das werkstofftechnisch instabile Korrosionsprodukt Eisenoxid bzw. Eisenhydroxid.

Das Rougingphänomen stellt nun bekannterweise eine typische Eisenoxid- bzw. Eisenhydroxidschicht auf der Oberfläche des Edelstahlmaterials dar, wobei in diese typischen Hämatit- bzw. Magnetitschichten gemäß Analyse eindeutig Cr, Ni und Mo eingelagert sind, was wiederum auf eine klare schichtenweise Auflösungstendenz des Edelstahlmaterials hindeutet. Die Rougingschichten bewegen sich dabei gemäß messtechnischer Auswertung zeitbedingt zwischen 0,1 - 10 µm, wobei dünnere Beläge berechtigt mit Rouge-, dickere Belege aber eher mit Rostkontamination bezeichnet werden, wobei vor allem bei dickeren Belägen zwischen am Ort gewachsenem Eisenoxid und angeschwemmtem bzw. strömungsbedingt angelagertem Belag unterschieden werden kann. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt allerdings auch die Tendenz zur Generation von Korrosionspartikeln deutlich zu.

Der Mechanismus der Rougingbildung erklärt sich nach eingehenden Untersuchungen in der Form, dass offenbar in entsprechenden Medienverhältnissen (z.B. $\text{pH} < 7$) an diskreten Oberflächenpunkten durch den Zusammenbruch der Chromoxidschutzschicht (lokale Depassivierung) und fehlende Sauerstoffmenge für eine Repassivierung quasi ideale Bedingungen für eine Eisenoxid- bzw. Eisenhydroxidbildung geschaffen werden.

Hintergrund für diesen Mechanismus ist zum einen, dass heiße Wässer ($\text{WFI} > 70^\circ \text{C}$ bzw. Dampf) sowohl erheblich reduzierte gelöste O-Mengen enthalten und zum anderen aufgrund der Reinheit ein erhebliches Maß an Ionenlösekapazität haben. Weiters ist von Bedeutung, dass durch das deutlich erhöhte Temperaturniveau plötzlich auch vermehrt Eisenatome an die Oberfläche diffundieren und die reduzierte Affinitätsbarriere von Fe zu O unter Oxid- und Hydroxidbildung zum Tragen kommt.

Diese thermodynamischen Gegebenheiten und Hintergründe erklären das Rougingphänomen als zunächst lokales und später zunehmend flächiges Depassivierungsphänomen durch Veränderung der thermodynamisch bedingten Diffusionsmechanismen und Affinitätsrelationen, also sozusagen durch eine entsprechend ungünstige Kombinationswirkung bei eisenmatrixdominierten Chromnickelmolybdänstahllegierungen vom Typ AISI 316L oder ähnlich.

4. **Grundlegende Gedanken zum chemischen und physikalischen Reinigungsprinzip des Entrougens:**

Wie bereits angedeutet bedingt der störungsfreie Neuaufbau einer chromoxidreichen Passivschicht die völlige Entfernung der diesen chemischen Prozess be- bzw. verhindernden eisenoxidreichen Korrosionsproduktschicht. Zudem ist von Bedeutung, dass diese Entfernung der Eisenoxidkontamination neben der Forderung einer restlosen Beseitigung auch die Bedingungen einer für die Oberfläche schonenden Dekontamination erfüllen muss.

Aus rein chemischer Sicht wären nämlich einfache Beizverfahren auf der Basis HF + HNO₃ durchaus geeignet die Eisenoxide bzw. Eisenhydroxide rückstandsfrei umzusetzen und zu entfernen, wobei allerdings bei eher komplizierten Anlagensystemen kaum zu verhindern wäre, dass durch Überdehnung des Reinigungsparameters "Kontaktzeit" die Edelstahloberfläche durch lokale Überbeizung (beginnende IK-Korrosion) unbedingt nachteilig in Mitleidenschaft gezogen werden würde, wodurch eine Neukontamination eher begünstigt werden würde.

Dabei ist zu beachten, dass chemische Beizverfahren von folgenden Parametern kennzeichnend beeinflusst werden:

- .) Chemikalienkonzentration
- .) Eisengehalt
- .) Temperatur
- .) Zeit

Bei gegebener Beizmittelkonzentration (HF, HNO₃) und gegebenem Eisengehalt (z.B. < 8 g/ltr.) ergibt sich eine thermodynamisch und apparatetechnisch machbare untere Temperatur von ca. 20° C mit steigender Tendenz, wobei für jedes Temperaturniveau eine entsprechende Zeitperiode gültig wird, z.B. für T = 25° C eine Mindestwirkzeit von t = 45 min und eine Maximalwirkzeit von t = 90 min.

Dies bedeutet, dass unter 45 min die Reinigungsleistung noch nicht ausreichend ist und ab 90 min bereits lokal mit oberflächenschädigenden Überbeizungen zu rechnen ist. Bei zunehmendem Temperaturniveau wird diese Zeitspanne zunehmend enger.

Die bezeichnete Überbeizung äußert sich dabei in einem zunehmenden Korngrenzenangriff (Dipol: Korn - Korngrenze mit der Korngrenze als auflösende Anode) wobei die Oberfläche mikroskopisch aufraut und für den späteren Wirkeinsatz eindeutig nachteilig verändert wird.

Nachdem eher kompliziert verzweigte anlagentechnische Systeme die rasche gesicherte Ein- und Ausbringung und auch die Temperaturkonstanz der chemischen Beizmittel nicht sicher gewährleisten lassen, scheiden diese Reinigungschemikalien aus Anlagensicherheitsgründen aus.

Insohin war es Aufgabe, chemische und physikalische Reinigungsprinzipien zu erarbeiten, die eine schonende und aber sichere Dekontamination klar erfüllen können.

Die chemische Aufgabe für das Reinigungsmittel ist, die eisenoxidreiche Kontamination in einem praxisrelevanten Parameterbereich (Konzentration, Temperatur, Zeit) an- und aufzulösen bzw. umzusetzen und rückstandsfrei abtransportierbar zu machen und dabei chemische Verhältnisse für eine sichere Neupassivierung sowie mikrogeometrische Verhältnisse ohne jegliche Aufrauung zurückzulassen.

Diese chemische Aufgabe wurde in umfangreichen Labortests auf der Basis H_2SO_4 , H_3PO_4 mit entsprechenden Chelatzusätzen und Inhibitoren erarbeitet, wobei für das Generalprodukt HC 1106 eine Reihe von Parameterbereichen pro spezifischem Anwendungsfall erarbeitet wurden.

Die Aufgabe der physikalischen Reinigungsoperation (rückstandsfreier Abtransport der chemisch transportbereitgemachten Substanzen) erfolgt unter Ausnutzung strömungsbedingter Schubspannungen der Flüssigkeitspartikel an der medienberührten Rohrwand, wobei neben den turbulenten Strömungsverhältnissen vor allem auch die geeignete Einstellung der Viskosität der Reinigungslösung optimale Wandschubspannungsverhältnisse zu sichern hat.

5. **Ausführungen zum Reinigungsprozess in Verbindung mit den labortechnischen Untersuchungen:**

Anhand vorgegebener Originalmusterstücke aus dem rougingbehafteten WFI-System (hier Triclamp-gekoppelte Thermometerhüllen) wurde die Qualität und die Quantität der Rougingkontamination und die Qualität der gegebenen Edelstahloberfläche ermittelt.

Die Art bzw. die Qualität der Kontamination war eine eindeutige Hämatit/Fe-Hydroxidschicht mit Einlagerungen von Cr, Ni und Mo entsprechend den Legierungsanteilen von DIN 1.4404.

Die Schichtdicke (Quantität) der Rougingkontamination wurde im Mittel mit ca. 3 μm (0,5 - 5 μm) ermittelt, womit über die Gesamtoberfläche des Systems die Gesamtlösekapazität für die Reinigungschemikalien (Menge) ermittelt werden konnte.

Die Qualität der Edelstahloberfläche war kaltgezogen und gebeizt (Rohr) bzw. mechanisch geschliffen (Armaturen, Pumpen, Behälter etc.). Die mittlere Rauigkeit lag bei ca. $R_a = 0,6 - 1 \mu m$, gemessen mit Hommel-Tester T-1000 ($l_t = 4,8 \text{ mm}$). Die mikroskopische Beurteilung der Oberfläche zeigte, dass speziell in Schleifriefentälern recht hartnäckige und nachteilige Rougingkontaminationen vorlagen. Dieser eminente Nachteil ist bei elektropolierten Edelstahloberflächen nicht zu beobachten, weshalb elektropolierte Oberflächen bei gleichem Material sowohl stark reduzierte Rougingneigung wie v. a. wesentlich erleichtertes Reinigungsverhalten zeigen.

Auf Basis dieser festgestellten Bedingungen wurden im Labor folgende Reinigungsparameter ermittelt und definiert:

- 5.1. Reinigungsmittelkomposition für HC 1106 auf der Basis H_2SO_4 , H_3PO_4 .
Konzentrationsverhältnis,
spezifisches Gewicht,
Eisenaufnahmekapazität (Menge),
Vermeidung von jeglichen Oberflächenangriffen
für Material 1.4404 oder besser bzw. Dichtmaterial EPDM
- 5.2. zulässiger Eisengehaltsrahmen zur Vermeidung von Rekontaminationsprozessen
beim Entleeren des Systems
- 5.3. Temperaturbereich $60^\circ C \pm 10^\circ C$
- 5.4. Zeitspanne: minimal 3 h
- 5.5. maximal 10 h

Hierbei ist sicherzustellen, dass die untere Zeitgrenze schon einwandfreie Reinigung garantiert und die obere Zeitgrenze zum einen sicher praxisrelevant für das Anlagensystem ist und zum anderen hierbei noch keinerlei detektierbare Anlageschädigung beobachtet werden kann, wobei ausreichende Sicherheit zu berücksichtigen ist.

Weiters ist sicherzustellen, dass neben der Beständigkeit aller Anlage-komponenten des Systems auch ausnahmslos alle Hilfskomponenten für die Ein- und Ausbringung der Reinigungschemikalien technisch und umwelttechnisch völlig unbedenklich gestaltet werden. Die ausgebrachten wässrigen Spülmittelreste sind gemäß den gesetzlichen Gegebenheiten zu entsorgen (Säuren, Schwermetalle).

Die gereinigte Oberfläche muss unzweifelhaft so beschaffen sein, dass eine sichere Passivierungsmöglichkeit mit sauerstoffhaltigem Reinwasser bzw. mit sauerstoffspendenden Säuren (z.B. 5 % HNO_3 , < 20 ppm Cl⁻) gegeben ist. Dies bedingt rückstandsfrei gereinigte Edelstahloberflächen mit einer Generationsgrenze von ionischen Verunreinigungen, welche meßbar sind mittels Leitfähigkeitsänderungen von qualifiziertem Reinwasser als Spülwasser.

Die Zusammenstellung all dieser Parameterdaten im Rahmen eines Reinigungsprogramms stellte die Arbeitsbasis für die Reinigungsoperation in praxi dar.

6. Darstellung der praktischen Reinigungsabwicklung samt Zeitplan:

Zunächst wurden anhand der Leitungspläne die notwendigen Chemikalienmengen entsprechend der im Labor vorgeprüften Zusammensetzung vorbereitet; ebenso die entsprechenden Anschlussverbindungen (Flansche, Triclamps etc.) sowie die Schlauchverbindungen zum Befüllen, Entleeren, zwischenzeitlichem Entlüften und stichleitungsweisem Entleeren und Freispülen.

In Abstimmung mit den verantwortlichen Kundenvertretern wurden die einzelnen Abwicklungsschritte sowie die notwendigen Parameterprüfstellen (Temperaturen, Strömungsflüsse etc.) festgelegt und im Detail anhand der Leitungspläne trocken durchgespielt.

Die praktische Abwicklung erfolgte sodann:

- 6.1. Befüllung des Systems mit ca. 1.000 ltr. RO-Wasser von 14° C.
30 min Kreislaufführung über die systemeigenen Pumpen.
Systementlüftung, Prüfung auf allfällige Leckagen und entsprechende Abdichtungen, Prüfung des Strömungsflusses, Prüfung der gegebenen Durchströmung aller Teilkreise.
Entleerung des Systems.
Zeitdauer gesamt: 1 Stunde

- 6.2. Befüllung des Systems mit ca. 1.000 ltr. HC 1106 von 25° C.
Kreislaufführung über die systemeigenen Pumpen.
Aufheizung der Reinigungschemikalien über die systemeigene Lagertankheizung auf 60° C (Dauer ca. 30 min).

Protokollführung betreffend der Menge der Reinigungschemikalien im System über die Tankfüllmenge und der Systemtemperaturen an fünf repräsentativ verteilten Thermofühlern im Ringleitungssystem. Monitoring der Parameterdaten im 15 Minutenzyklus.

Entlüftung des Systems an den vorgegebenen Positionen und entsprechende Dokumentation dieser Maßnahmen.

Der Reinigungszyklus wurde entsprechend der Laboreinstellwerte dreimal unterbrochen, um an vorher festgelegten repräsentativen Stellen visuelle Prüfungen betreffend der Belagssituation durchzuführen.

Diese Prüfungsmaßnahmen erfolgten nach 60 min, 180 min und 240 min, wobei nach 240 min die Reinigungsarbeiten erfolgreich beendet werden konnten. Entleerung des Systems unter weitgehender Rückgewinnung der Reinigungskemikalien.

Zeitdauer gesamt: 4 ½ Stunden.

6.3. Frei- und Reinspüloperationen:

Die Frei- und die Reinspülung des Systems erfolgte in mehreren Stufen mittels RO-Wasser (Leitfähigkeit = 0,5 µS/cm, T = 14° C), wobei die Reinspülung zu dem Zeitpunkt abgebrochen wurde, als das auslaufende Spülwasser eine Leitfähigkeit = 0,7 µS/cm erreicht hatte. Hernach vollständige Entleerung des Systems.

Zeitdauer gesamt: 4 Stunden.

Die Gesamtreinigungsdauer für das vorgegebene System - ca. 350 m Rohrleitung 1,5", Lagertank 15.000 ltr., WFI-Kühler etc., mit einem Gesamtleitungsvolumen von ca. 400 ltr. - wurde sohin dank der optimalen Vorarbeiten mit knapp 10 Stunden ermittelt.

Von den Reinigungskemikalien und von den diversen Stufen der Reinspülungswässer wurden Proben zur analytischen Auswertung des Metallgehaltes etc. entnommen.

7. Prüfungs-, Kontroll- und Dokumentationsarbeiten:

Gemäß Festlegung mit den Kundenvertretern wurden vor Reinigungsbeginn verschiedene Leitungsstellen (an 5 verschiedenen Positionen) festgelegt und an diesen der Rougingbelagszustand gemeinsam begutachtet. Die Rougingbildung wurde an diesen Stellen fotografisch dokumentiert – Bild 1, 2,

Auftragskonform vereinbart war, dass diese Rougingauflagen durch die Reinigungsoperation **völlig** entfernt werden müssen (metallblankes Aussehen) und die Edelstahloberfläche mikroskopisch (Ra-Wert) **nicht** aufgeraut werden darf bzw. visuell nicht mattiert werden darf.

Nach erfolgter Reinigung wurde an den o.g. Positionen die visuelle Prüfung gemeinsam mit den Kundenvertretern durchgeführt, wobei übereinstimmend völlig gereinigte, metallblanke Oberflächen konstatiert werden konnten. Diese Oberflächenergebnisse wurden ebenfalls fotografisch dokumentiert – Bild 4, 5.

Prüfungen und Kontrollen samt Dokumentation:

vorher:

Chemikalien HC 1106 (spez. Gewicht, Temperatur)
RO-Wasser (Leitfähigkeit, Temperatur)
Leitungsführung
Dichtheit
Strömungsverhältnisse (v)
Rauheiten der Edelstahloberflächen (Ra)
visuelle und endoskopische Prüfung der Rougekontaminationen (Fotos)

während der Reinigung bzw. während der geplanten Unterbrechungen:

Chemikalien HC 1106 (spez. Gewicht, Temperatur, Menge)
Dichtheit
Strömungsverhältnisse (v)
visuelle Prüfung an den vorher definierten Positionen (5 Positionen)

während der Reinspülung:

RO-Wasser (Leitfähigkeit, Temperatur, ph-Wert)
Dichtheit
Strömungsverhältnisse (v)
chemische Probenahmen

nach Abschluss der Spülarbeiten:

Chemikalienproben des gebrauchten HC 1106 (Metallgehalt, spez. Gewicht, Temperatur, Menge)
RO-Wasserproben (Leitfähigkeit)
Rauheit der Edelstahloberfläche (Ra)
visuelle und endoskopische Prüfung der Oberflächenreinheit (Fotos).

Alle diese Dokumentationsdaten sind im Arbeitsprotokoll für den Kunden zusammengefasst.

8. **Darstellung der Reinigungsergebnisse:**

Die finale Prüfung der Reinigung/Freispüloperation hat ergeben, dass das gesamte Edelstahlleitungssystem samt allen Komponenten komplett und mikroskopisch rein im völligen Einklang mit den Labordaten von allen Rougingbelägen freigespült wurde und eine neuerliche, ordnungsgemäße Repassivierung der chromoxidreichen Passivschicht erfolgt ist.

Die fotografische Darstellung (vorher/nachher) bestätigt dieses Ergebnis ebenso wie die videoskopische Prüfung.

Die Ra-Prüfung hat darüber hinaus gezeigt, dass die Edelstahloberflächen keinerlei mikroskopischen Angriff bzw. keinerlei Aufrauung erfahren haben.

Die Spülergebnisse zeigen, dass das System von allen (sauren) Reinigungsresten rückstandsfrei freigespült wurde.

9. **Maßnahmen zur Endreinigung und zur Repassivierung für den neuen Betriebsbeginn:**

Die Freispülung des sauren Reinigungsmediums HC 1106 erfolgte ausnahmslos mittels RO-Wasser (Leitfähigkeit 0,5 µS/cm, Temperatur = 14° C) und zwar unter dem Aspekt der unendlichen Verdünnung im Durchspülverfahren so lange, bis der Leitwert des ausfließenden Wassers < 0,7 µS/cm angezeigt hat.

Nachdem das verwendete RO-Wasser entsprechend der Herstellung die natürliche Fracht an gelöstem O₂ enthalten hat, wurde während der Freispülzeit, entsprechend den Laboranalysen an Vergleichsstücken samt ESCA/Auger-Messungen, die notwendige chromoxidreiche Passivschicht aufgebaut, die das System für einen neuen, ungestörten Einsatz als WFI-Lagerungs- und Verteilungssystem nutzen lassen.

10. **Schlussbemerkungen samt Ausblick auf das Verhalten des Systems für den zukünftigen Betrieb:**

Die detaillierten Ausführungen haben gezeigt, dass die gestellte technische Aufgabe zur völligen Entrougung und Neupassivierung eines kompletten WFI-Leitungssystems aus Mat. 316L bei entsprechend sorgfältiger Vorbereitung in relativ kurzer Zeit erfolgreich abgewickelt werden kann, wobei die Oberflächenqualität der Edelstahlkomponenten keinesfalls nachteilig beeinflusst wurde, sodass das Leitungssystem für die WFI-Lagerung und -Verteilung in einem ungestörten Betrieb wieder ohne Einschränkungen genutzt werden kann.

Allerdings ist dabei zu beachten, dass der Reinigungs- und Repassivierungsprozess ausschließlich die Folgen des Rougingphänomens und keinesfalls die Ursachen beseitigen konnte, welche im neuerlichen Betriebssystem unverändert vorhanden sind. Trotz der rückstandsfreien Reinigung ist also davon auszugehen, dass der Rougingprozess zeitbedingt wieder auftritt und insohin innerhalb ca. 4 - 6 Jahren eine neuerliche Reinigungsspülung einzuplanen sein wird.

Für weitere Auskünfte stehen wir Ihnen gern zur Verfügung

Technical Bulletin

Procedures for the treatment of metal surfaces

- ▶ Electrochemical polishing
- ▶ Electrochemical and chemical deburring
- ▶ Chemical polishing
- ▶ Chemical pickling
- ▶ Passivation
- ▶ Derouging and professional repassivation

All services can be carried out on the premises of the customer

Development and supply of

- ▶ chemicals for pickling, electropolishing and passivation of metal surfaces
- ▶ chemicals for derouging and repassivation of stainless steel surfaces
- ▶ turnkey constructions/equipments for the chemical and electrochemical surface treatment of metals

Technical consultation

- ▶ for the surface treatment of
 - Stainless steel (i.e. 1.4435 / 1.4404 / 316l, 1.4539 / 904l, etc.)
 - Nickel and Nickel Alloys (i.e. Alloy 59, Hastelloy, Inconel)
 - Aluminium
 - Copper
 - Niobium
 - Titanium
 - Zirkonium
 - C-steel
- ▶ for apparatus, tubes and fittings in the food, beverage, chemical, cosmetic and pharmaceutical industries, bio and medical technology, plant, refrigeration and heat technology
- ▶ for surface treatment specifications for apparatus and tube systems
- ▶ concerning corrosion of stainless steel

Further services

- ▶ Colouring of stainless steel
- ▶ Clean room treatment
- ▶ Waste water technology
- ▶ Research & Development

We are member of VDMA, EHEDG und ISPE

For further information please contact us

info@henkel-epol.com
www.henkel-epol.com



Certified according to EN ISO 9001:2000
Certificate no : A06/0007



HENKEL Beiz- und Elektropolieretechnik
GmbH & Co. KG
Stoissmühle 2
A – 3830 Waidhofen / Thaya
Tel : + 43 (0) 28 42 / 543 31 - 0*
Fax : + 43 (0) 28 42 / 543 31 - 30
info@henkel-epol.at
www.henkel-epol.com

HENKEL Beiz- und Elektropolieretechnik
GmbH & Co. KG
An der Autobahn 12
D – 19306 Neustadt-Glewe
Tel : + 49 (0) 387 57 / 66 - 0*
Fax : + 49 (0) 387 57 / 66 - 122
info@henkel-epol.com
www.henkel-epol.com

HENKEL Kémiai és Elektrokémiai
Felületkezelő Kft
H – 9172 Györzámoly, Központi Major
Tel : + 36 (0) 96 / 352 - 035
Fax : + 36 (0) 96 / 585 - 035
info@henkel-epol.hu
www.henkel-epol.com

*The component's
value is assured
by its surface*

