

Viele Betreiber von Reinstmedienanlagen sehen in wahrstem Sinne rot, wenn sie an die roten und braunen Korrosionsprodukte in Destillationsanlagen bzw. schwarzen in Reinstdampf- Erzeugern denken. Das Rouging entsteht in erster Linie in den Erzeugeranlagen, von wo aus es in das Verteilernetz getragen wird. Mit einem intelligenten Anlagendesign lassen sich diese Verfärbungen jedoch wirkungsvoll minimieren.



Integrierte Maßnahmen

Wirksame Anti-Rouging-Konzepte für Pharmawasser- und Pharmadampfanlagen

HANS HERMANN LETZNER

Das Rouging in Destillationsanlagen und Reinstdampf-Erzeugern hat in aller Regel keinen Einfluss auf die analytische Qualität des produzierten Pharmawassers oder des Reinstdampf-kondensates. Die Grenzwerte der Arzneibücher für Schwermetalle werden eingehalten. Dennoch fordern Vertreter der Aufsichtsbehörden aktive Maßnahmen zur Verhinderung bzw. Minimierung von Rouging. Im Hinblick auf die Arzneimittelsicherheit muss im Rahmen einer Risikoanalyse der Eintrag von Schwermetallpartikel ins Endprodukt bewertet werden. Im Rahmen eines umfassenden GMP-Konzeptes werde folgende Forderungen gestellt:

- Berücksichtigung im Lastenheft, bei der Planung einer Neuanlage,
- Risikoanalyse,
- regelmäßige Inspektionen,
- De-Rouging-Maßnahmen bei Befund,
- konkrete Maßnahmenpläne und betriebs-spezifische Strategien.

Zudem ist der Einfluss der Beläge auf qualitätsrelevante Messwertaufnehmer wie Leitfähigkeits- und TOC-Messung im Rahmen der PQ und über den Lebenszyklus zu berücksichtigen.

Die Korrosionsform Rouging ist auch ein Kostenaspekt. So müssen Destillationskolonnen und Wärmetauscher, aber auch

Pumpen, Behälter, Rohrleitungen usw. mit erhöhtem Aufwand gereinigt werden. Überdies entsteht ein erheblicher Wartungsaufwand durch den Austausch von Dichtungen und Ventilmembranen in den Ringleitungen. Bei Messstellen, wie etwa zur Leitfähigkeitsmessung oder TOC-Überwachung kommt überdies noch ein erhöhter Kalibrierungsaufwand hinzu. Weitere Nachteile sind Ausfallzeiten der Erzeuger und der Versorgungssysteme, die Reduzierung der Lebensdauer der Erzeugeranlagen sowie die Ablagerungen auf Wärmetauscher-oberflächen, auch in Verbindung mit Kieselsäureablagerungen, die den Wärmeaustausch reduzieren.

Rouging in Erzeugeranlagen

Beim Rouging-Workshop der ISPE (International Society For Pharmaceutical Engineering) nannten 50 Fachleute im September 2006 Faktoren für Rouging: CO₂, Temperatur, Stickstoff, Sauerstoff, Partikelverschleppung, Ozon, Speisewasser, Materialauswahl sowie das Sanitisierungsverfahren.

Der Autor macht mit etwa 300 Destillationsanlagen und Reinstdampferzeugern die Erfahrung, dass die Faktoren CO₂ und Temperatur sehr großen Einfluss in den Erzeugeranlagen haben. Da bei einer Stickstoffüberlagerung im WFI-Ringleitungsnetz kein Sauerstoff für den Erhalt der Passivschicht zur Verfügung steht, sind solche Systeme in aller Regel besonders stark betroffen. Kohlensäure ist trotz einer CO₂-Falle auf dem Speichertank und weiterer

entsprechender Maßnahmen im gereinigten Wasser in Spuren enthalten und verursacht eine weitere pH-Wert-Absenkung. Sie führt so zu einer weiteren Depassivierung und erhöht die Metalllöslichkeit.

Höhere Temperaturen beschleunigen die Diffusion von Eisen in Richtung Passivschicht, Wasser wirkt mit zunehmender Temperatur immer mehr als Säure. Das Rouging und die Gefahr anderer Korrosionserscheinungen nimmt in Abhängigkeit von der Temperatur zu. In Destillationsanlagen ist die erste Stufe, aufgrund der Temperatur von bis zu 180°C, immer am stärksten betroffen. Die letzte Stufe sieht immer besser aus, hier betragen die Temperaturen 100 bis 105°C.

Wichtige Gegenmaßnahmen

Zunächst müssen eisenhaltige oder andere korrosionsfördernde Verunreinigungen ausgeschlossen sein, denn sie sind lokale Schwachstellen. Ebenfalls entscheidend ist der Einsatz der richtigen Werkstoffe, fachmännisch ausgeführte Schweißnähte und die gründliche Reinigung. Beim Schweißen wandert Eisen im Schmelzbad bei Temperaturen von 1200°C an die Oberfläche. Das richtige Ausgangsmaterial, die Auswahl des Schweißgases und die Temperaturführung des Schweißgerätes können hohe Delta-Ferrit-Werte verhindern. Schweißnähte sollten einen Delta-Ferrit-Wert kleiner drei Prozent haben.

Oberflächen von Naturumlauf-Verdampfern zeigen weniger Ablagerungen als Fall-

Der Autor ist Inhaber der Letzner Pharmawasseraufbereitung GmbH, Hückeswagen. Tel. +49 (0) 21 92/8 38 83

WISSENSWERTES

Was ist Rouging?

film-Verdampfer. Deren Wärmetauscherflächen stehen ständig unter dem Flüssigkeitsspiegel, sodass die Inhaltsstoffe im Spurenbereich gleichmäßig im Speisewasser verteilt sind. Dagegen stehen Fallfilm-Verdampfer in der Stillstandzeit trocken. So werden Spuren im Wasserfilm in die Oberfläche gebrannt.

Demister werden bei manchen Herstellern zur Tröpfchenabscheidung eingesetzt, obwohl die FDA seit Jahren deren Einsatz kritisiert. Spuren der Inhaltsstoffe des Wassertropfens bleiben im Demister zurück. Über Monate und Jahre reichern sich die Ionen hier an und bilden ein Korrosionspotenzial.

Darüber hinaus gibt es weitere Maßnahmen, mit deren Hilfe sich das Rouging reduzieren lässt. Dazu zählt:

- Die Reduzierung der Verdampferemperatur auf der ersten Kolonne (Destillationsanlagen mit maximal 145 °C statt 180 °C, Reinstdampfzeuger mit maximal 125 °C bis 135 °C statt 150 °C. Anmerkung: Die Anlagen werden größer, um die gleiche Leistung zu erzielen.

- Die quantitative Entfernung von Kohlendioxid-Spuren vor der ersten Verdampferstufe. Das bedeutet die thermische Entgasung vor der Einspeisung in den Reinstdampfzeuger bzw. vor der Einspeisung in die erste Kolonne der Destillationsanlage. Anmerkung: Die thermische Entgasung ist einer Membranentgasung vorzuziehen. Bei der thermischen Entgasung fallen keine zusätzlichen Betriebskosten an. Testanlagen basierend auf Membranentgasung zeigen keine ausreichende Effektivität.

- Der Verzicht auf Stickstoff-Überlagerung im WFI-Verteilssystem und Ozon im Speisewasser sowie die

Rouging ist eine Form von Korrosion. Die beim Abwischen mit einem weißen Tuch gefundenen Partikel sind Eisenoxide, u.a. Hämatit und Magnetit. Neue Anlagen können bereits nach wenigen Wochen starke Verfärbungen zeigen. Diese sind erkennbar an Komponenten, wie:

- Schaugläser der Destillationskolonnen,
- Leitfähigkeitsmesssonden,
- Teflonschlauch zur Versorgung des TOC-Gerätes,

- TOC-Gerät (UV-Bestrahlungskammer),
- Ventil-Membranen,
- Ringleitungspumpen,
- Sprühkugeln,
- Rouging-Inspektionsrohre.

Erkennbar werden sie auch, wenn der so genannte Weißtuchtest bereits beim Durchfließen von wenigen Litern Destillat durch ein vor eine Zapfstelle gehaltenes Tuch eine rote Verfärbung zeigt.

- Speisewasseraufbereitung durch Umkehrosmose- und Elektrodeionisationsanlagen mit hoher Rückhalterate, auch für kolloidales Eisen und Mangan.

De-Rouging-Maßnahmen

Die De-Rouging-Maßnahme hat in Abhängigkeit von den Monitoring- oder Wartungs-/Inspektionsergebnissen zu erfolgen. Sehr hilfreich ist es, wenn bereits im Lastenheft für die notwendigen Anschlüsse z.B. am Reinstdampfzeuger gesorgt wurde.

Die Gesamtkonstruktion sollte das Fluten mit Säuren gestatten. Ein leichtes Ausspülen der Chemikalien ist über tottraumarme Komponenten zu ermöglichen. Mit Inspektionsrohren sollte im Labortest die Basis für die richtige Prozedur erarbeitet werden. Typische Beizverfahren basieren auf HF und HNO₃ in Abhängigkeit vom Eisengehalt, der Konzentration, Temperaturen und der Zeit. Alternativ werden H₃PO₄, H₂SO₄ mit Chelatzusätzen und Inhibitoren bei 60 °C eingesetzt.

Eine Anlagen-Konstruktion, die eine leichte Demontage der Kolonne und der Wärmetauscher ermöglicht, gestattet die

Durchführung der Maßnahme im Beizbecken des Herstellers. Die Chemikalien kommen somit beim Betreiber nicht zum Einsatz. Auch ein integrierter Rouge-Sensor nach dem LPR-Verfahren (Linearer Polarisationswiderstand) ist sinnvoll. Der Sensor gestattet die Steuerung des Anlagenbetriebes bei einer Temperatur, bei dem die Passivschicht nicht abgebaut wird.

Fazit

Rouging lässt sich nicht immer verhindern, aber erheblich minimieren. Auch die Häufigkeit von aufwändigen De-Rouging-Maßnahmen kann erheblich minimiert werden – vorausgesetzt, es wurde bereits bei der Planung der Destillationsanlage oder des Reinstdampfzeugers diese Art der Korrosion berücksichtigt und wirkungsvolle Gegenmaßnahmen integriert. Eine Nachrüstung ist zum Teil auch bei bestehenden Anlagen möglich. ■

process.de

Zusätzliche Informationen
unter www.process.de

InfoClick
284294