

Es ist kein Schwefel

Die Entstehung krebserregender und umwelttoxischer Chromate (Chrom (VI)-Verbindungen) durch Anwendung alkali- und/oder erdalkalimetallhaltiger Hochtemperaturdämmungen (Isolierungen)



Chromate am Arbeitsplatz

Stephan Efficowicz
Volkan Parlak
Markus Sommer
Ferdy de Smet

Chromate am Arbeitsplatz

Entstehung krebserregender und umwelttoxischer Chrom (VI)-Verbindungen (Calcium- und/oder Natriumchromat) durch die Verwendung alkali- bzw. erdalkalimetallhaltiger Hochtemperatur-Dämmstoffe und -systeme (Isolierungen)



Abb.1: wärmegeämmter Gasmotor



Abb.2: abisolierter Turbolader



Abb.3: positiver Cr(VI)-Schnelltest nach Abisolierung eines Turboladers

Vorwort

Es ist kein Schwefel

Chromate sind chemische Verbindungen, die das Chromation (CrO_4^{2-}) enthalten. Dieses Anion besteht aus einem Chromatom, das in der Oxidationsstufe +6 vorliegt, umgeben von vier Sauerstoffatomen.

Chromate sind typischerweise lebhaft gefärbt und finden Verwendung in Farbstoffen, Pigmenten und in der Industrie für Korrosionsschutzbeschichtungen.

Alle Chromate und andere Chrom(VI)-verbindungen (mit Ausnahme des wasserunlöslichen Bariumchromats) sind stark giftig, wassergefährdend, krebserzeugend (karzinogen) und teilweise auch mutagen bzw. reprotoxisch.

Während Chromat in Farben und Beschichtungen gezielt eingesetzt wurde und unter Anwendung besonderer Schutzmaßnahmen immer noch verwendet wird, ist die Chromatentstehung bei der Verwendung alkali- und/oder erdalkalimetallhaltiger Hochtemperaturdämmstoffe (ugs. „Isolierungen“ bzw. „Isoliersysteme“) ungewollt und basiert auf einer zwar logisch und wissenschaftlich nachvollziehbaren, bislang aber eher unbemerkten und somit unglücklichen thermo-chemischen Hochoxidation von Chrom (III)-Verbindungen, die sich hauptsächlich in Legierungen von Edelstählen finden, mit Alkali- und/oder Erdalkalimetalloxiden, die Bestandteil fast aller gängigen Dämmstoffe sind und seit dem Verbot von Asbest als Isoliermaterial für Temperaturbereiche von ca. 250°C bis 750°C eingesetzt werden, zu sechswertigen Chromverbindungen, also Chromaten.

Die durch diesen Prozess entstandenen gelblichen pulvrigen Ablagerungen wurden in der Vergangenheit oft für Schwefel gehalten.

Trotz intensiver Netzrecherche finden sich keinerlei Hinweise auf Schwefelablagerungen bei der Verwendung von Isolierungen, was wiederum die Schlussfolgerung zulässt, dass diese „Behelfsdiagnose“ logisch und akzeptabel klingt; zum einen darf man Schwefelpulver als nicht stark gesundheitsgefährdend ansehen und da sich in der Nähe isolierter Bereiche auch immer ein Verbrennungsmotor befand, hat sich die Industrie mit dieser Erklärung zufriedengegeben.

Dass man Schwefel, dessen Schmelzpunkt bei 112,8°C und Siedepunkt bei 444,6°C beträgt, auch auf Anwendungen fand, deren Dauerbetriebstemperatur weit über dem Siedepunkt von Schwefel lagen, hat nicht zwangsläufig zu kritischen Nachfragen geführt.

Wann genau herausgefunden wurde, dass es sich bei den Rückständen, die freigesetzt werden, wenn man mit gebrauchten Isolierungen hantiert, nicht um Schwefelpulver, sondern um das krebserregende und umwelttoxische Calciumchromat (CaCrO_4) oder Natriumchromat (Na_2CrO_4) handelt, ist nicht genau bekannt.

Chromate sind sechswertige Chromverbindungen (auch als Chrom (VI)-Verbindungen bezeichnet), oft wird auch nur von „Chrom (VI)“ gesprochen und nur wenige wissen, dass ein Chromat immer das Ergebnis einer chemischen Verbindung zweier Elemente ist, die erst zueinander finden müssen und genauer betrachtet auch als solche bezeichnet werden müssten (CALCIUMChromat, NATRIUMChromat, BLEIChromat etc.).

Bis heute werden Chromate aber eher mit Chrom, als mit seinen Verbindungen in Zusammenhang gebracht.

Mit dem Wissen von heute hätte man vielleicht früher auf die Gesundheits- und Umweltschäden reagieren können, denn erste Hinweise auf Chromate in Verbindung mit Hochtemperaturdämmstoffen gab es bereits in den 1990ern, in Form einer besonderen Mitteilung der amerikanischen Firma Babcock und Wilcox, die im Jahre 1994 schreibt:

„Die ursprüngliche Version dieses „Plant Service Bulletins (PSB-43)“ wurde im April 1990 herausgegeben, um Eigentümer und Betreiber von Kesseln und Dampferzeugern zu warnen, dass bestimmte chromhaltige Materialien unter bestimmten Betriebsbedingungen hexavalentes Chrom Chrom (Cr+ 6), ein Karzinogen, erzeugen können.

...

Die ursprüngliche Ausgabe der PSB-43 bezog sich nur auf chromhaltige feuerfeste Materialien. Dieses aktualisierte Bulletin umfasst auch andere chromhaltige Materialien wie Kunststoffe, Isolierungen und Textilien“. (Anlage CAA_001)

Die Verwendung eines „chromhaltigen Materials“ hat also zur Bildung von „Chrom (VI)“ geführt. Der Übeltäter war schnell gefunden, schließlich enthielt das verwendete Isoliermaterial auch „bis zu 3% Cr₂O₃“, die klassische Chrom (III)-Verbindung, die auch in handelsüblichen Edelstahllegierungen zu finden ist.

Allerdings enthalten die betroffenen Isoliermaterialien auch Feuerfeste Materialien, Fasern, Aluminosilikat („refractories, fibers, alumino silicate“), eine Materialmischung, für die sich der namhafte und weltweit operierende Hersteller sogar eine eigene „CAS-Nummer“ hat anlegen lassen.

Schaut man sich diese CAS-Nummer einmal näher an, besteht dieser Materialkomplex u.a. aus 45-80% „...Amorphen Glasfasern, hergestellt aus Siliciumdioxid und Aluminiumoxid und einer Reihe von Oxiden wie Zirkoniumdioxid, Eisenoxid, Titanoxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, anderen Erdalkalioxiden einschließlich Natriumoxid, Kaliumoxid und Bariumoxiden“.

Das entstandene „Chrom (VI)“ wurde nicht als Chrom (VI)-Verbindung (Chromat) benannt und wenn, dann auf den Chromgehalt des Dämmstoffes minimiert, während man den Gehalt an Alkali- und/oder Erdalkalimetallen (bis heute) nicht beachtet (hat).

Mittlerweile sind die damals verwendeten Dämmstoffe zwar ohne Chrom (III)-Verbindungen erhältlich, allerdings zeigen sich bis heute bei der Verwendung der o.g. „amorphen Glasfasern“ Chromatbildungen wenn die Materialien auf chromhaltigen Heißeilen eingesetzt werden, da sich der Anteil der Alkali- und Erdalkalimetalle, insbesondere Calciumoxid nicht verändert hat!

Endgültige Klarheit über die Chromatbildung bei alkali- und/oder erdalkalimetallhaltigen Isolationsmaterialien in Verbindungen mit chromhaltigen Heißeilen hätte aber spätestens mit der Publikation des Patentes „Heating equipment structure“ der japanischen Firma Toshiba im Jahre 2015 herrschen müssen (Anlage CAA_002).

Hier heißt es in der Patentbeschreibung u.a.:

„Herkömmlicherweise wurde Asbest als wärmeisolierendes Material für eine Brennkammer verwendet.

Asbest ist weit verbreitet, weil es sich hervorragend zur Wärmeisolierung (Wärmerückhaltevermögen), Hitzebeständigkeit, Korrosionsbeständigkeit, elektrische Isolierung und dergleichen eignet und kostengünstig ist.

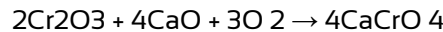
Es wird jedoch nicht mehr verwendet wegen der hohen Wahrscheinlichkeit von Gesundheitsschäden.

Gegenwärtig wird als wärmeisolierendes Material für eine Brennkammer oder ähnliches ein wärmeisolierendes Material verwendet, das hauptsächlich aus Kalziumsilikat (einem Mischoxid aus Kalziumoxid und Siliziumoxid) verwendet.

Der Grund dafür ist, dass Kalziumsilikat sicher ist und eine hervorragende Wärmedämmung (Wärmerückhaltevermögen), Hitzebeständigkeit und Korrosionsbeständigkeit aufweist und kostengünstig ist.

Es wurde jedoch darauf hingewiesen, dass sich sechswertiges Chrom bilden kann, wenn ein wärmeisolierendes Material mit einem chromhaltigen Metall in Kontakt kommt wie z. B. rostfreiem Stahl in einer Brennkammer oder ähnlichem (z. B. Nicht-Patentliteratur).

Das heißt, die Oberflächenschicht aus Cr₂O₃ von rostfreiem Stahl oder ähnlichem und die Kalziumkomponente des Wärmedämmstoffs reagieren wie folgt und bilden sechswertiges Chrom.



Die Bildung von sechswertigem Chrom ist nicht auf Biomasse-Verbrennungsöfen beschränkt, sondern kommt in vielen Hochtemperaturanlagen vor, z. B. in Müllverbrennungsanlagen, thermischen Stromerzeugungsanlagen, Hochtemperaturteilen von Rohrleitungen und chemischen Anlagen.

Das heißt, wenn ein chromhaltiges Bauteil mit einem kalziumhaltigen Wärmedämmstoff in Berührung kommt, kann sich sechswertiges Chrom bilden. Dieses Phänomen (Bildung von sechswertigem Chrom) tritt verstärkt bei einem Metallteil mit hohem Chromgehalt auf.

Dieses Phänomen ist nicht auf ein calciumhaltiges Wärmedämmmaterial beschränkt, sondern wird auch bei einem kalium-, magnesium- und natriumhaltigen Wärmedämmmaterial beobachtet und Natrium.

Der international bekannte Turbinenhersteller Toshiba hat also bereits im Jahre 2011 erkannt, was bis heute gerne angezweifelt wird, nämlich die Chromatentstehung, wenn alkali- und/oder erdalkalimetallhaltige Isoliermaterialien mit chromhaltigen Heißeilen in Verbindung kommen.

Um diese Behauptung darzustellen, wurden einige Versuche durchgeführt und dokumentiert und zwar unter Benennung der eingesetzten Dämmstoffe, wie

Calcium-Silikat-Dämmmaterial (calciumhaltig),

Mineralwolle (calcium- und natriumhaltig) und

Perlit (natriumhaltig)

Alle drei Dämmstoffe wurden mit einer chromhaltigen Metallplatte gemeinsam über einen längeren Zeitraum erhitzt und anschließend wurde die Kontaktfläche zwischen Dämmstoff und Metallplatte analysiert. In allen drei Fällen wurden Chromate in gelblicher Pulverform nachgewiesen, die sich aus den Alkali- bzw. Erdalkalimetall- sowie Chromverbindungen gebildet haben.

Ziel des o.g. Patentes war, ein Verfahren bereitzustellen, welches chromhaltige Heißeile so beschichtet, dass eben keine Chromate entstehen!

Man mag es den „alten Zeiten“ und den damaligen noch eingeschränkten Recherche-Möglichkeiten zuschreiben, dass die Erkenntnisse nicht schon wesentlich früher zu der Kenntnis geführt haben, dass der Kontakt chromhaltiger Heißeile mit alkali- und/oder erdalkalimetallhaltigen Dämmstoffen früher oder später zur Bildung gesundheits- und umweltschädlicher Probleme führt.

Die Autoren dieser Publikation bemühen sich in ihren unterschiedlichen Arbeitsbereichen mit unterschiedlicher Intensität seit Jahren, der Chromatentstehung bei Verwendung heutiger Dämmstoffe insbesondere auf Motoren, Turbinen und Abgaselementen die nötige Aufmerksamkeit zu geben und setzen sich insbesondere für den Schutz von Mensch und Umwelt ein.

Es bleibt zu hoffen, dass mit wachsendem Wissensstand auch das Verständnis entsteht, dass nach jahrzehntelanger Unwissenheit, aber auch mit einer gewissen und leider bewussten Ignoranz von Dämmstoff-, Motoren- und Turbinenherstellern und deren verbundenen Servicefirmen nun endlich Maßnahmen ergriffen werden müssen, die die zukünftige Chromatentstehung minimieren, bestenfalls sogar verhindern.

Man kann davon ausgehen, dass weltweit zehntausende Blockheizkraftwerke, Klein- und Großkraftwerke, stationäre und mobile Energieerzeugungsanlagen kontaminiert sind.

Alleine in Deutschland werden über zehntausend Blockheizkraftwerke betrieben, die u.a. auch in öffentlichen Gebäuden und Institutionen, Wohnanlagen oder auch als Nahenergieversorger betrieben werden. Die Anzahl von Dampf- und Gasturbinen alleine in Deutschland liegt ebenfalls im vierstelligen Bereich. All diese Anlagen sind mindestens calciumhaltig, in vielen Fällen zusätzlich auch natrium- und kaliumhaltig gedämmt.

Da sich die feinen Chromate auch leicht verwirbeln lassen, ist noch gar nicht abzuschätzen, welche Bereiche außerhalb der Anlagen ebenfalls kontaminiert wurden.

Auch darf angemerkt werden, dass kontaminierte Dämmstoffe, insbesondere in textiler Form, jahrzehntelang falsch entsorgt wurden, denn chromatbehaftete Abfälle müssen gekennzeichnet und als Sondermüll speziell entsorgt werden.

Möge diese Ausarbeitung dazu dienen, der Chromatproblematik die nötige Aufmerksamkeit zu geben, die zu dem Ergebnis führt, dass kurzfristig Personal und die Standorte vor weiteren Chromatexpositionen und -immissionen geschützt werden und die zukünftige Chromatentstehung minimiert, bestenfalls verhindert wird.

Die europäische Richtlinie 2004/37/EG in aktueller Fassung, die hierauf aufbauende GefStoffV, sowie diverse TRGS' müssen endlich angewendet werden, ob es den Herstellern heutiger Dämmstoffe, Motoren und Turbinen gefällt oder nicht.

Der Asbestskandal vor einigen Jahrzehnten sollte gezeigt haben, wozu es führt, wenn erste Hinweise aus welchen Gründen auch immer ignoriert werden und ein Problem kommt immer zur Unzeit, denn es gibt ihn nicht, den idealen Moment für ein Problem.

Arbeits- und Umweltschutz ist eine Verpflichtung für die Zukunft und muss heute beginnen.

Die Autoren im Dezember 2023

Inhaltsangabe

Vorwort – Es ist kein Schwefel

- 1) (thermo-)chemischer Hintergrund
- 2) Charakteristik heutiger Dämmstoffe
- 3) Hochtemperaturdämmungen in der Energieerzeugung
- 4) Chromatentstehung auf Motoren/Turbinen
- 5) Differenzierung Großkraftwerk/Blockheizkraftwerk
- 6) Chromate am Arbeitsplatz
- 7) Unzureichende Informationen der Hersteller
- 8) Substitution
- 9) Charakteristik Substitute
- 10) Ungeeignete Substitute
- 11) Gesundheitsschädigung durch Chromate
- 12) Umweltschädigung durch Chromate
- 13) Maßnahmen am Arbeitsplatz
- 14) Dekontamination
- 15) Aufklärung/Prävention
- 16) Quellenangaben, Bildnachweis, rechtliches
- 17) Impressum

Kapitel 1

(thermo-)chemischer Hintergrund

Die hier im Mittelpunkt stehenden Chrom (VI)-Verbindungen

Calciumchromat (CaCrO_4) bzw.

Natriumchromat (Na_2CrO_4)

entstehen, wie bereits im Vorwort erwähnt, aufgrund einer thermo-chemischen Hochoxidation von Chrom (III)-Verbindungen (Cr_2O_3) mit der Alkalimetallverbindung Natriumoxid (Na_2O) oder der Erdalkalimetallverbindung Calciumoxid (CaO) in einem bestimmten Temperaturfenster zwischen 250°C und 800°C , bei Temperaturen zwischen 900°C und 1.200°C lösen sich die entstandenen Chromate wieder (thermisch) auf (Abb.4):

HIGHLIGHTS

- CaO results in Cr(III) being oxidized to $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$ annealed at $200\text{--}400^\circ\text{C}$.
- Most of $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$ would be reduced into Cr_2O_3 over 400°C .
- Part of CaCrO_4 is reduced to $\text{Ca}(\text{CrO}_2)_2$ at $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$.
- $\text{Ca}(\text{CrO}_2)_2$ is oxidized reversibly to CaCrO_4 annealed at 1200°C over 1 h.

GRAPHICAL ABSTRACT

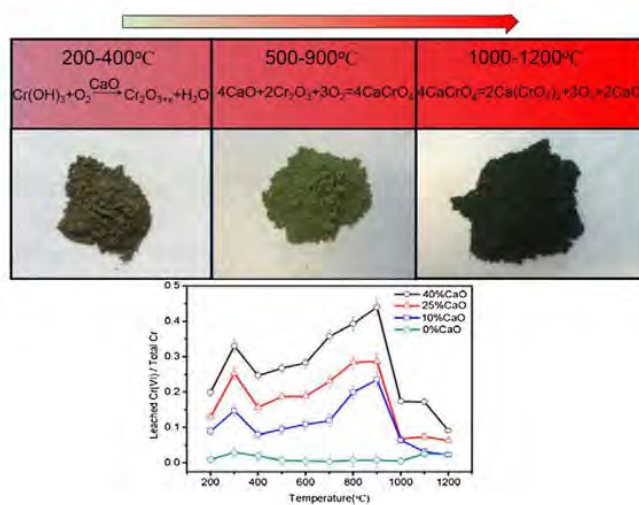


Abb. 4: temperaturabhängige Calciumchromatentstehung.

Mao, Gao, Deng et al. Schreiben in „The role of temperature on Cr(VI) formation and reduction during heating of chromium-containing sludge in the presence of CaO “ (*Anlage CA003*) u.a.:

„Das Ergebnis zeigte, dass CaO die Cr(III)-Oxidation förderte, sein Einfluss ist jedoch stark von der Erhitzungstemperatur abhängig, wobei das Ausmaß des Effekts mit der Temperatur variiert. Von $200\text{--}400^\circ\text{C}$ erleichterte das Vorhandensein von CaO die Bildung des Cr(VI)-haltigen Zwischenprodukts $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$ bei der Dehydratisierung von Chromhydrat, während sich $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$ bei Temperaturen über 400°C zersetzt, wobei ein Teil von Cr(VI) zu Cr(III) reduziert wird. Bei 500 bis 900°C reagierte Cr(III) mit CaO und bildete ein auslaugbares CaCrO_4 -Produkt. Dieses Produkt war stabil, und eine längere Erhitzungszeit verringerte die Cr(VI)-Menge nicht signifikant.“

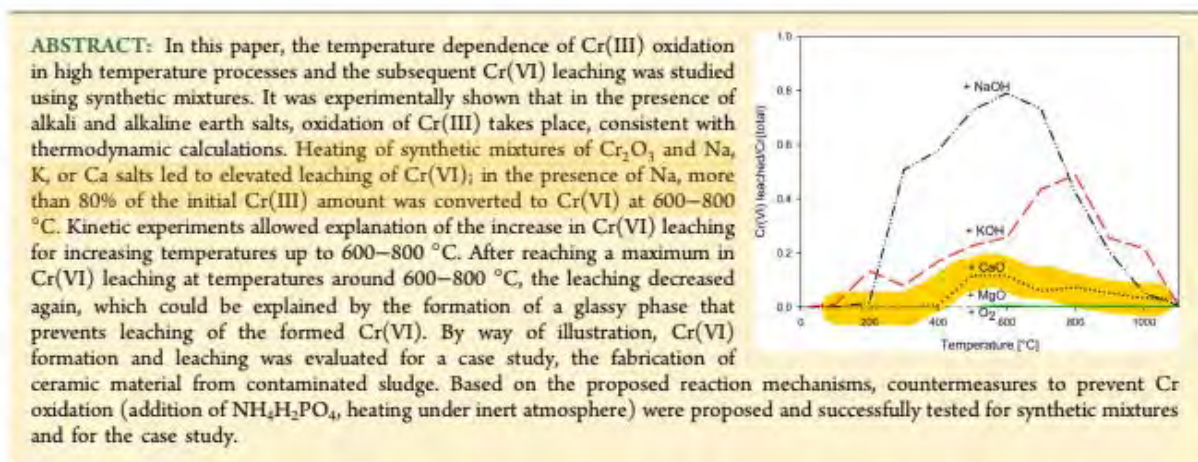
Verbinnen, Billen et al. schreiben zu dem selben Thema in „Heating Temperature Dependence of Cr(III) Oxidation in the Presence of Alkali and Alkaline Earth Salts and Subsequent Cr(VI) Leaching Behavior“ (*Anlage CAA004*) wie folgt:

„In diesem Beitrag wurde die Temperaturabhängigkeit der Cr(III)-Oxidation in Hochtemperaturprozessen und die anschließende Cr(VI)-Auslaugung anhand synthetischer Mischungen untersucht. Experimentell wurde gezeigt, **dass in Gegenwart von Alkali- und Erdalkalisalzen eine Oxidation von Cr(III) stattfindet**, die mit den thermodynamischen Berechnungen übereinstimmt.

Das Erhitzen von synthetischen Gemischen aus Cr₂O₃ und Na-, K- oder Ca-Salzen führte zu einer erhöhten Auslaugung von Cr(VI); in Gegenwart von Na wurden **bei 600-800 °C mehr als 80 % der ursprünglichen Cr(III)-Menge in Cr(VI) umgewandelt**.

Abb. 5 zeigt, wie unterschiedlich hoch die Cr(VI)-Auslaugung mit den unterschiedlichen Alkali- bzw. Erdalkalimetallen stattfindet:

Abb.5: unterschiedliches Cr(VI)-Leaching, abhängig vom Alkali-/Erdalkalimetall



Die aus unterschiedlichen Gesichtspunkten heraus entstandenen beiden oberen Studien zur Chromatentstehung in der Gegenwart von u.a. Natrium und/oder Calcium werden durch die wissenschaftliche Ausarbeitung

„The formation of Cr(VI) compound at the interface between metal and heat-insulating material and the approach to prevent the formation by sol-gel process“ von Sayano, Kanno et al. (*Anlage CAA005*) nicht nur bestätigt, sondern explizit auf alkali- bzw. erdalkalimetallhaltige Dämmstoffe präzisiert.

Es wird wie folgt zusammengefasst:

Es wurde beobachtet, dass an der Kontaktfläche zwischen Cr-haltigen Metallen und wärmeisolierenden Materialien bei erhöhten Temperaturen sechswertiges Chrom [Cr(VI)]-Oxid entsteht.

Gelbliche Reaktionsprodukte wurden auf den Kontaktflächen der wärmeisolierenden Materialien bestätigt und als Cr(VI)-Verbindungen identifiziert.

Der Einfluss von Wärmebehandlungstemperatur, -zeit und Metall-Cr-Gehalt auf die Menge von Cr(VI) wurde untersucht.

Die Menge der Cr(VI)-Verbindung stieg mit der Wärmebehandlungstemperatur, -zeit und Metall-Cr-Gehalt. Die Verbindungen, die als Ergebnis der Reaktion entstanden, waren CaCrO₄ und Na₂CrO₄ für jeweils calcium- bzw. natriumhaltige Wärmedämmstoffe.

The formation of Cr(VI) compound at the interface between metal and heat-insulating material and the approach to prevent the formation by sol-gel process

Akio SAYANO,[†] Hiroshi KANNO,^{*} Shuichi INAGAKI,^{**} Masashi TAKAHASHI^{*} and Mitsuaki YOSHIDA^{**}

Power and Industrial Systems R&D Center, Toshiba Corp., 8 Shinsugita-cho, Isogo-ku, Yokohama 235-8523, Japan

^{*}Power and Industrial Systems R&D Center, Toshiba Corp., 2-4 Suehiro-cho, tsurumi-ku, Yokohama 230-0045, Japan

^{**}Thermal & Hydro Power Systems & Services Division, Toshiba Corp., 2-4 Suehiro-cho, tsurumi-ku, Yokohama 230-0045, Japan

Most heating apparatuses include Cr-containing metals and heat-insulating materials that are often placed in contact with each other. It was observed that hexavalent chromium [Cr(VI)] oxide occurred at the contact interface between Cr-containing metals and heat-insulating materials at elevated temperatures. Yellowish reaction products were confirmed on the contact surfaces of the heat-insulating materials and were identified as Cr(VI) compounds. The effect of heat-treatment temperature, time and metal Cr content on the amount of Cr(VI) was investigated. The amount of Cr(VI) compound increased as the heat-treatment temperature, time and metal Cr content increased. The compounds that occurred as a result of the reaction were CaCrO_4 and Na_2CrO_4 for heat-insulating materials containing Ca and Na, respectively. The sol-gel coating technique was used to prevent the formation of Cr(VI) compounds. Al_2O_3 -based coating films were formed on the surfaces of SUS304 metals by a dipping process. The coated metals were placed on the heat-insulating materials and these specimens were heat-treated at 873 K for 5,000 h. As a result, the formation of Cr(VI) was almost completely prevented by the coating film. It was concluded that the Al_2O_3 -based coating films effectively suppressed the diffusion of Cr.

©2015 The Ceramic Society of Japan. All rights reserved.

Key-words : Hexavalent chromium, Cr-containing metal, Heat-insulating material, Contact, Sol-gel coating, Diffusion, Reaction

[Received January 8, 2015; Accepted June 13, 2015]

Abb.6: calcium- und natriumhaltiges Dämmmaterial lassen Chromate entstehen

Zusammenfassend lässt sich also schlussfolgern, dass zweifellos behauptet werden darf, dass sowohl wissenschaftlich, als auch technisch **die Entstehung krebserregender und umwelttoxischer Chrom (VI)-Verbindungen** wie z. B..

Calciumchromat (CaCrO_4) und/oder

Natriumchromat (Na_2CrO_4)

durch die Verwendung alkali- und/oder erdalkalimetallhaltiger Dämmstoffe, die auf chromhaltigen Heißeilen wie Motoren, Turbinen, Rohrleitungen oder anderen Apparaten bei Temperaturen zwischen 250°C und <750°C über einen längeren Zeitraum eingesetzt werden, zu erwarten ist und dass sich diese Chromate größtenteils in gelblichen Stäuben zeigen, wobei die Chromate auch dann nachgewiesen wurden, wenn sich noch keine gelblichen Ablagerungen gebildet haben.

Kapitel 2

Charakteristik heutiger Dämmstoffe

Der bekannteste Dämmstoff ist sicherlich die weit verbreitete **Mineralwolle**, die auch als **Hochtemperaturisolierung** eingesetzt wird.

Die Mineralwolle finden wir in jedem Kraftwerk auf Rohrleitungen, Maschinen und anderen technischen Anlagen.

Sie wird oft mehrlagig auf die Heiteile aufgebracht und anschließend mit einem Blechmantel versehen:



Abb. 7: Kraftwerksisolierung



Abb. 8: Kraftwerksisolierung

Auf der Internetpräsenz eines großen Herstellers (www.isover.de) lesen wir:

Wie wird Mineralwolle hergestellt?

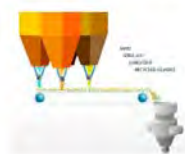
Für die Herstellung von Mineralwolle kommen zu 95 % mineralische Rohstoffe wie Quarzsand, Kalk, Soda und Eisenerz sowie Recyclingmaterialien wie Altglas zum Einsatz. Letzteres hält bei Glaswolle den größten Anteil am Gemenge und stammt aus Behälterglas- und Flachglasrecycling. Bei der ISOVER Glaswolle zum Beispiel kann der Altglasanteil bis zu 80 Prozent betragen.

Wie wird Mineralwolle hergestellt?

Für die Herstellung von Mineralwolle kommen zu 95 % mineralische Rohstoffe wie Quarzsand, Kalk, Soda und Eisenerz sowie Recyclingmaterialien wie Altglas zum Einsatz. Letzteres hält bei Glaswolle den größten Anteil am Gemenge und stammt aus Behälterglas- und Flachglasrecycling. Bei der ISOVER Glaswolle zum Beispiel kann der Altglasanteil bis zu 80 Prozent betragen. Auch im Werk anfallende Schnittreste werden der Produktion wieder zugeführt. Der Energiebedarf für das Produktionsverfahren vermindert sich durch den Einsatz von Recyclingstoffen.

Die Produktionsschritte: Vom Rohstoff zum Dämmstoff

Zusammensetzung des Gemenges



Das Gemisch aus Sand, Natriumcarbonat, Kalk und recyceltes Glas wird gewogen und automatisch dosiert.

Abb.9: Herstellung Mineralwolle

Dem technischen Datenblatt eines weiteren Herstellers (www.rockwool.de) entnehmen wir die chemische Zusammensetzung seiner Mineralwolle:

Verwendetes Material nach Hochtemperaturbetrieb:

Hersteller von Dampf- und Gasturbinen sowie Betreiber von Kraftwerken und Industrieanlagen haben festgestellt, dass auf Anlagenteilen aus Edelstahl auffällig gefärbte (v. a. gelbliche) Ablagerungen von Chrom(VI)-Verbindungen auftraten. Auch an den zur Dämmung verwendeten Materialien inkl. der Mineralwolle wurden derartige Ablagerungen gefunden. Ursprung und Entstehung dieser Chrom(VI)-Verbindungen sind noch nicht abschließend geklärt, wobei in den untersuchten Fällen als Chromquelle nur Edelstahl in Frage kam. Wissenschaftliche Untersuchungen haben gezeigt, dass Chrom bei höheren Temperaturen in Verbindung mit Sauerstoff sowie Wasserdampf flüchtige Chrom(VI)-Verbindungen bilden kann. Es ist daher nicht auszuschließen, dass Chrom(VI)-Ablagerungen auch bei mit Edelstahldraht versteppter Mineralwolle auftreten können, sofern dieser Draht hohen Temperaturen ausgesetzt ist.

Chrom(VI) wird als humankarzinogen eingestuft und unterliegt gesetzgeberischen Regulierungen. Bei einem Auftreten von auffällig gefärbten (z.B. gelblichen) Ablagerungen auf der Mineralwolle sind die weiteren Informationen des Abschnitts 8 zu beachten.

Weitere Informationen dazu in Abschnitt 8

ABSCHNITT 3: Zusammensetzung/Angaben zu Bestandteilen

3.1. Stoffe

Name	Produktidentifikator	%	Einstufung gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [CLP]
Steinwolle (1)	(EG-Nr.) 926-099-9	95 - 100	Nicht eingestuft

(1) Künstlich hergestellte, ungerichtete glasige (Silikat-) Fasern mit einem Anteil an Alkali- und Erdalkalimetalloxiden (Na₂O+K₂O+CaO+MgO+BaO) von über 18 Gewichtsprozent und die eine der Nota Q Bedingungen erfüllen.

Abb.10: Datenblatt Mineralwolle (Auszug)

Die Zusammensetzung ist wie folgt definiert:

„Künstlich hergestellte, ungerichtete glasige (Silikat-) Fasern mit einem Anteil an **Alkali- und Erdalkalimetalloxiden (Na₂O+K₂O+CaO+MgO+BaO)** von über **18 Gewichtsprozent**...“

Den Autoren ist bekannt, dass der Hersteller, der selbst darüber schreibt, dass auf der Innenseite seiner Produkte bei dessen Demontage „auffällig gefärbte (v.a. gelbliche) Ablagerungen von Chrom (VI)-Verbindungen auftraten“, durchaus Kenntnis von der Untersuchung (Anlage CAA005) hat, es aber vorzieht, den Entstehungsprozess als „noch nicht abschließend geklärt“ bezeichnet, aber dieser Hinweis sei hier nur als Randnotiz zu verstehen.

Wir können aber nach Studium der Webseite des zuerst erwähnten Herstellers bzw. nach Auswertung des o.g. Datenblattes zusammenfassend feststellen, dass **Mineralwolle**, als hauptsächlich **weltweit eingesetzter Dämmstoff** u.a., aber fast **zu einem Fünftel aus Alkali- bzw. Erdalkalimetalloxiden besteht!**

Auch bei dem erwähnten Alt- bzw. Recyclingglas handelt es sich um die gängigen „**Kalk-Natrongläser**“ und **Kalk** ist nichts anderes als **Calcium** bzw. **Natron** nichts anderes als **Natrium**.

Eine weitere Form von Isoliersystemen sind die sog. „Isoliermatratzen“, die in der Regel aus einem Glasgewebe bestehen und in gefertigter Form tatsächlich an Matratzen erinnern.

Die Glasgewebeumhüllung wird nach Zuschnitt und Vernähung mit unterschiedlichen Dämmstoffen verfüllt und anschließend ein- oder mehrlagig z. B. auf Turbinen montiert.

Bereits vor über hundert Jahren wurden Isoliermatratzen gefertigt, die beiden Bilder zeigen die Fertigung von Asbestmatratzen. Erst Jahre später musste man feststellen, dass Asbest zwar ein ausgezeichneter, leider aber auch ein sehr gesundheitsschädlicher Dämmstoff war, der zigtausenden Menschen, die mit den Asbestfasern direkt oder indirekt in Verbindung gekommen sind, das Leben gekostet hat:



Abbl: Fertigung von Asbestmatratzen um 1920



Abbl: Fertigung von Asbestmatratzen um 1920

Bis ins 21. Jahrhundert haben sich einige Fertigungstechniken und auch das eine oder andere Werkzeug nicht bedeutend geändert und kommen immer noch zur Anwendung.

Mit dem Asbestverbot wurden die bisherigen asbesthaltigen Materialien durch andere Materialien ersetzt (substituiert), die Dämmfasern, also Isolationswollen sind weitestgehend durch die o.g. Mineralwolle ersetzt worden und das heutige Ummantelungsgewebe besteht nun aus Glasfasern und nicht mehr aus den gefährlichen Asbestfasern, der Fachmann bezeichnet diese Stoffe als „Isoliergewebe“ bzw. pauschal als „Glasgewebe“.

Mit Isoliermatratzen aus Glasgewebe werden sowohl Gas- und Dampfturbinen (mit Dämmdicken von bis zu mehreren hundert Millimetern in mehrlagiger Ausführung), als auch Motoren und Aggregate mit geringeren und oft nur einlagigen Ausführungen isoliert:



Abb12: Motorenisolierung mit Isoliermatten



Abb13: Isoliermatratzen Abgasbereich

Aber auch bei den Isoliergeweben gilt die gleiche chemische Zusammensetzung wie bei der bereits beschriebenen Mineralwolle, denn das Basismaterial, das sog. „E-Glas“ besteht ebenfalls u.a. aus 15-20% Calciumoxid!

So schreibt „baunetzwissen.de“ u.a.:

„Im Bauwesen werden fast ausschließlich Silikatgläser verwendet. Meistens das Kalk-Natron-Silikatglas, das bereits bei den Ägyptern verwendet wurde und im Wesentlichen aus den Grundstoffen Quarzsand, Kalk und Soda besteht.

Die Glasschmelze setzt sich aus Siliciumoxid (SiO_2), **Calciumoxid** (CaO), **Natriumoxid** (Na_2O), **Magnesiumoxid** (MgO) und Aluminiumoxid (Al_2O_3) zusammen.“

Weiter heißt es:

„Die Zusammensetzung hat einen wesentlichen Einfluss auf die Viskosität in der Schmelze und damit darauf, wie das Glas verarbeitet werden kann. Je nach Zusammensetzung wird das Glasgemenge bei 1.300°C bis 1.600°C geschmolzen.“

Dem Satz


„Die Schmelztemperatur wird dabei mit den Alkalien gesenkt, denn die Schmelztemperatur von reinem SiO_2 beträgt ca. 1.700°C .“

muss hierbei eine besondere Bedeutung zugestanden werden, denn **die Zugabe von Alkalien und Erdalkalien** erlaubt den Herstellern eine Massenproduktion zu **wesentlich besseren Bedingungen und Kosten**, wenn z.B. **Calcium und/oder Natrium** bei der für die Herstellung von Dämmmaterialien erforderlichen sog. „Glasschmelze“ dem eigentlichen Hauptbestandteil der Isolierprodukte, nämlich dem **Siliciumoxid beigemischt werden**.

Einfach ausgedrückt könnte man also sagen, **dass die Herstellung von Isolierprodukten durch die Mitverwendung alkalischer oder erdalkalischer Oxide wesentlich günstiger wird.**

Im Hochtemperaturbereich werden sog. „Calcium-Silikat-Produkte“ eingesetzt, auch als „CMS-Faser“ (Calcium-Manesium-Silikat-Faser) oder „EAS-Wolle“ (Erdalkalische Silikatfaser-) bezeichnet.

Die chemische Zusammensetzung (Anlage: CAA_007) lautet wie folgt:

 THERMAL CERAMICS									
Data sheet		Metric information							
Superwool [®] Blanket									
	Superwool Plus Blanket	Superwool HT [®] Blanket							
	1200				1300				
	weiß				weiß				
	64	80	96	128	160	64	96	128	160
Klassifikationstemperatur, °C	1200				1300				
Farbe	weiß				weiß				
Dichte, kg/m ³	64	80	96	128	160	64	96	128	160
Wärmedämmfähigkeit gem. ASTM C-201, W/mK									
bei 200°C	0.06	0.06	0.05	0.05	0.04	-	0.05	0.04	-
bei 400°C	0.11	0.09	0.09	0.08	0.07	-	0.10	0.08	-
bei 600°C	0.18	0.15	0.14	0.12	0.11	-	0.19	0.14	-
bei 800°C	0.29	0.24	0.21	0.18	0.16	-	0.32	0.23	-
bei 1000°C	0.42	0.36	0.29	0.25	0.23	-	0.48	0.34	-
bei 1200°C	-	-	-	-	-	-	0.69	0.48	-
Zugfestigkeit gem. EN 1094-1, kPa	30	45	55	75	90	30	50	75	95
Permanente lineare Schrumpfung gem. EN 1094-1, %									
nach 24 Stunden isothermischer Erwärmung, %									
bei 1200°C	1								
bei 1300°C					<1				
Chemische Zusammensetzung, %									
SiO ₂	62 - 68				70 - 80				
CaO+MgO	-				15 - 25				
CaO	26 - 32								
MgO	1 - 2								
Andere Oxide	<1				<3				

Contact

Europe:
 Telephone: +44 (0) 151 334 4030
 E-mail: marketing.tc@morganplc.com

North America:
 Telephone: +1 (706) 796 4200
 E-mail: northamerica.tc@morganplc.com

South America:
 Telephone: +54 (11) 4373 4439
 E-mail: marketing.tc@morganplc.com

Asia:
 Telephone: +65 6595 0000
 E-mail: asia.mic@morganplc.com

Abb.15: Superwool, technische Daten

Zusammenfassend bedeutet es also, dass **alle heute eingesetzten Dämmstoffe für den Temperaturbereich von 250°C bis >750°C**

mit mindestens 15-20% Massenanteil aus alkali- bzw. erdalkalimetallhaltigen Stoffen hergestellt werden!

Kapitel 3

Hochtemperaturdämmungen in der Energieerzeugung

Ob der Gasmotor im Blockheizkraftwerk, der Dieselmotor beim Notstromaggregat, oder die Gas- oder Dampfturbine in Versorgungskraftwerken, Energieerzeugung bedeutet Wärme und Wärme sollte genutzt werden, denn Wärmeverlust bedeutet Energieverlust und Energie ist teuer.

Wo immer konventionelle Energie erzeugt wird, werden wir Wärmedämmungen finden, mal mehr und mal weniger, aber ohne die ugs. „Isolierung“ wäre die Energieerzeugung, sieht man „von den Erneuerbaren“ einmal ab, nicht effektiv.

Die Wärmeisolierung dient manchmal nur als Hitze- und Verbrennungsschutz, in der Regel sorgt sie aber dafür, dass die Wärme bestens genutzt wird.

Insbesondere in der modernen Abgastechnik wäre die Umsetzung der heutigen Abgasnormen gar nicht denkbar, weil die Betriebstemperatur auch ein Bestandteil der sog. „SCR-Technik“ (selektive katalytische Reduktion) ist, denn die Schadstoffe der Abgase werden regelgerecht verbrannt und gefiltert und die dafür benötigten Temperaturen kommen direkt aus dem Verbrennersystem und die Isolierung sorgt dafür, dass die Temperaturen auch im System verbleiben.

Bei Blockheizkraftwerken nutzt man die sog. „KWK-Technik“, die „Kraft-Wärme-Kopplung“, der Gasmotor treibt Generatoren an, die Energie erzeugen und mit der Abwärme der Motoren können ganze Werke und Siedlungen geheizt werden.

Turbinen und Motoren erreichen im Höchstbetrieb Temperaturen von über 500°C, bei der Gasturbine können es auch um die 1.000°C werden.

Wären Turbinen nicht optimal gedämmt, würden sich die Gehäusematerialien beim Abkühlen nach dem Abschalten viel zu schnell „verziehen“, weil der Temperaturabfall die vorher durch Wärme ausgedehnten Materialien belasten würde und das wichtige Innenleben innerhalb der Turbinen mehr oder weniger zerstören würde.

Um den Abkühleffekt so sanft und lang wie möglich zu gestalten, werden Turbinen mit den unterschiedlichsten Dämmstoffen und -dicken gedämmt.

Die heutigen Gasmotoren und -turbinen sollen in den nächsten Jahrzehnten bestenfalls auf Wasserstoffbetrieb umgestellt werden, aber unabhängig vom Versorgungsmedium – an den Betriebstemperaturen wird sich nichts ändern und somit auch nichts an der Wärmedämmung.

Kapitel 4 Chromatentstehung auf Motoren/Turbinen

Im Jahre 2022 präsentiert „gas.info“ Österreichs ambitionierte Transformationspläne:

„Bis 2040 soll Erdgas in der Energieerzeugung in Wien vollständig von klimaneutralen Energieträgern abgelöst werden. Am Gelände des Kraftwerks Donaustadt wird deshalb aktuell **eine der größten Gasturbinen Österreichs** umgebaut.“

2023 wollen Wien Energie, RheinEnergie, Siemens Energy und VERBUND im Rahmen eines Betriebsversuchs erstmals Wasserstoff für die Energieerzeugung beimengen.

Dieser Versuch ist der weltweit erste dieser Art an einer kommerziell genutzten **Gas- und Dampfturbinen-Anlage** in dieser Leistungsklasse.

Mit dem Versuch wollen die Kooperationspartner wichtige Erkenntnisse für die Umstellung von **Kraft-Wärme-Kopplungsanlagen** auf grüne Quellen gewinnen.

Der Umbau der Turbine ist der erste Meilenstein des Projekts. Die Gasturbine selbst ist damit bereit für die Beimengung von Wasserstoff.“

Grünes Kraftwerk: Wiener Gasturbine bereit für Wasserstoff



Abb.16: Gasturbine in Österreich

Unternehmen Karriere Digital Center Presse

 Unser Fokus Energy & Storage Marine

[Home](#) > [Unternehmen](#) > [Pressemittellungen](#) > [Nachricht](#)

Donnerstag, 4. November 2021

H2-ready: MAN-Gasmotoren ermöglichen Wasserstoffeinsatz in Kraftwerken

Gasbetriebene Viertaktmotoren von MAN Energy Solutions sind ‚H2-ready‘ und können im stationären Betrieb mit einem Wasserstoffanteil im Gasgemisch von bis zu 25 Volumenprozent betrieben werden. MAN-Kunden können die für den Kraftwerkeinsatz relevanten Gasmotoren 35/44G TS, 51/60G und 51/60G TS ‚H2-ready‘ konfigurieren lassen, sind damit für einen Wasserstoffhochlauf in der Stromerzeugung vorbereitet und können den CO₂-Ausstoß ihrer Anlagen weiter senken. Die Wasserstofffähigkeit der MAN-Motoren von bis zu 25 Volumenprozent entspricht der Level-B-Definition des H₂-Readiness-Standards des europäischen Verbands der Motorenkraftwerksindustrie, EUGINE. Mit Power-to-X Kraftstoffen wie synthetischem Erdgas (synthetic natural gas – SNG) können MAN-Motoren zudem schon heute vollständig klimaneutral betrieben werden.

2021 meldet „MAN Energy“, dass man „H2-ready“ ist (Abb.17)



Abb. 18: „H2-ready“-Gasmotor der MAN (Quelle: <https://www.man-es.com/de/unternehmen/pressemitteilungen/press-details/2021/11/04/h2-ready-man-gasmotoren-ermoglichen-wasserstoffeinsatz-in-kraftwerken>)

Und auch einer der Weltmarktführer für Gasmotoren in Österreich, die Firma INNIO Jenbacher lässt bereits 2019 mitteilen:



Bild: E&M

KWK

zurück

Jenbacher setzt auf Wasserstoff

Der BHKW-Hersteller Innio Jenbacher arbeitet an Motoren, die mit reinem Wasserstoff oder Methanol betrieben werden können. Bis 2021 sollen die ersten Aggregate betriebsbereit sein.

Schon jetzt gilt Jenbacher als Spezialist für die Verbrennung von Sondergasen und hat auch viele Aggregate in Biogasanlagen installiert. Jetzt will man diese Kompetenzen auf die Verbrennung von

Wasserstoff und anderen aus Strom gewonnenen Treibstoffen (sogenannter E-Fuels) erweitern. Details dazu präsentierte das Unternehmen in seinem Werk in Jenbach. Zur Realisierung gibt es eine For-

Unabhängig von der Einspeisung mit Gas, Dampf oder Wasserstoff, die Motoren- und Turbinentechnik entwickelt sich stetig weiter, man geht mit der Zeit.

Was auf den Bildern aber für den Fachmann klar erkenntlich ist:

Die Isoliertechnik hat sich -gewollt oder ungewollt- seit den 1980er Jahren im Gegensatz zu allen anderen Komponenten NICHT weiterentwickelt, denn bis heute werden die gleichen Materialien wie vor 40 Jahren eingesetzt:

alkali- und/oder erdalkalimetallhaltige Dämmstoffe

und deren Verwendung führt, wie auf den vorherigen Seiten beschrieben, zur Bildung krebserregender und umwelttoxischer Chrom (VI)-Verbindungen, insbesondere Calcium- und/oder Natriumchromat, weil die Dämmstoffe im Laufe der Zeit durch Abrieb und Alterung alkali- und/oder erdalkalimetallhaltige Oxide freisetzen, die die Chromatentstehung triggern.

Die bereits beschriebenen Temperaturen, die die Chromatentstehung unterstützten, entsprechen den Dauertemperaturen der gedämmten Maschinen, Turbinen und Motoren!

Die bislang beschriebenen Erkenntnisse werden mittlerweile auch von Maschinen- und Turbinenherstellern bestätigt, die nachfolgenden Bilder zeigen positive Chrom(VI)-Tests aus unterschiedlichsten Bereichen der Industrie.

Der sog. „Chrom(VI)-Test“ gilt als relativ sicher, weil er sich eines speziellen chemischen Verfärbungseffektes bedient.

Es gibt ein Chemikaliengemisch, welches ausschließlich in Verbindung mit Chromaten farblich reagiert, indem es zu einer purpurnen Verfärbung kommt (kolorimetrischer Test/Spektrophotometrie).

In der [Encyclopedia of Analytical Science \(Zweite Auflage\)](#), 2005 lesen wir hierzu:

UV-sichtbare Spektrophotometrie

Die UV-sichtbare [Spektrophotometrie](#) ist eine etablierte Technik zur selektiven Bestimmung von Cr(VI) mit guter Nachweisleistung. Die Standardmethode zur selektiven Bestimmung von Cr(VI) basiert auf der Bildung eines rot-violett gefärbten Komplexes mit 1,5- Diphenylcarbazid unter sauren Bedingungen, der spektrophotometrisch bei 540 nm nachgewiesen werden kann .

Die Praxis hat gezeigt, dass es eher zu falsch negativen Cr(VI)-Tests kommt, als zu falsch positiven Cr(VI)-Testergebnissen; falsch negative Tests können sich ergeben, wenn z. B. andere Substanzen die Chrom (VI)-Stäube überlagern und keine chemische Verbindung hergestellt werden kann.

Chrom (VI)-Nachweis bei Verwendung alkali- /erdalkalimetallhaltiger Wärmedämmungen:

Gasturbinen (Abb. 21-23):



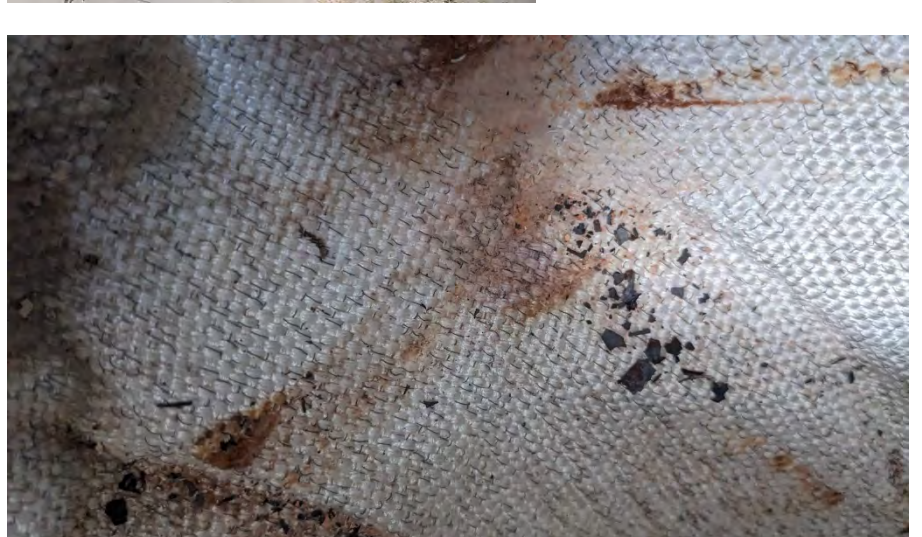
Dampfturbinen (Abb. 24-26):



Boots- und Industriemotoren (Abb. 27-29):



Gasmotoren (Blockheizkraftwerke; Abb. 36-37, 39-40):



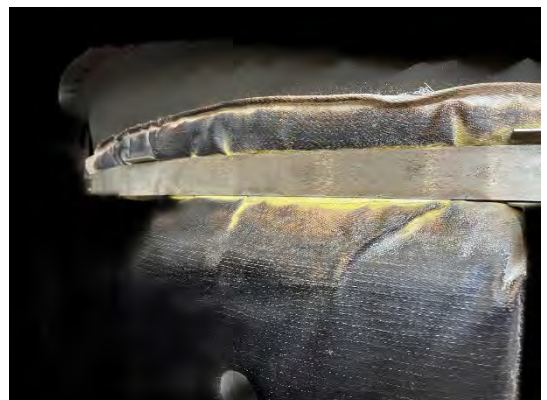
Auch aus den Isolierelementen gelöste Glasfasern zeigen Chromatkontaminierung, obwohl keine gelblichen Stäube erkennbar sind. (Abb.42)



Abb. 43 zeigt Eindrücke aus einem Blockheizkraftwerk. Nach Abnahme der in Verwendung
gewesenen Isolationselemente zeigen sich sehr große Expositionen von Calciumchromat:



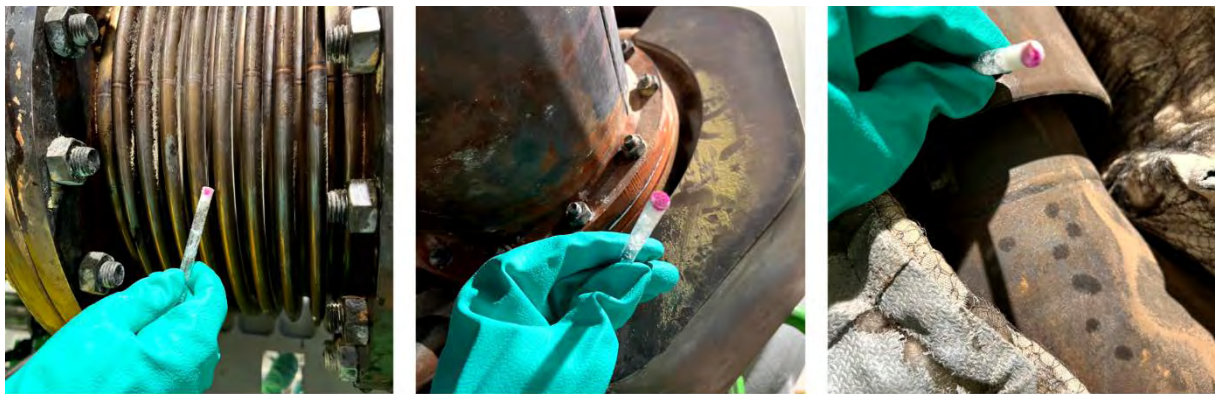
Wärmeableitende Halter/Träger, die mit dem Heißteil
direkt verbunden sind, leiten die Objekttemperatur
direkt nach außen und erhitzen selbst die Oberfläche
der Isolielemente so stark, dass sich selbst auf der
Außenseite einer Isolierung krebserregende Alkali-
/Erdalkalimetall-Chromate (je nach Alkali- bzw.
Erdalkalimetallgehalt des Isoliermaterials (Abb. 41)



Die nachfolgenden Bilder zeigen, dass die Chromatentstehung, speziell bei vibrierenden Teilen, kein seltenes Problem darstellt, sondern fast überall zu erwarten ist, wo Hitze, Chrom-Verbindungen und Oxide von Alkali- und/oder Erdalkalimetallen aufeinandertreffen; dieses Problem tritt großflächig und weltweit auf!

Hat man den Entstehungsprozess erst einmal verinnerlicht und auch soweit verstanden, werden sich beim Auftreten von Chrom (VI)-Verbindungen, insbesondere Calciumchromat, auf dem ersten, manchmal aber auch erst auf dem zweiten Blick, immer eine Chrom-Alkali-/Erdalkalimetall- und eine Wärmequelle finden.

Calcium- und/oder Natriumchromat kommen in der Natur nicht eigenständig vor, sie sind **IMMER** das Ergebnis einer vorausgegangenen thermochemischen Reaktion!



Hohe Calciumchromatkonzentration auf fast allen Motorenheißteilen eines Gasmotors (Abb.44)

Kapitel 5

Differenzierung Großkraftwerk/Blockheizkraftwerk

Während sich in Großkraftwerken die wärmegeämmten Bereiche in weiträumigen Gebäuden befinden, sind Blockheizkraftwerke oft in Containerräumen installiert.

Die Chromatentstehung ist zwar überall gegeben, wo chromhaltige Heißeile mit alkali- bzw. erdalkalimetallhaltigen Isolationsmaterialien gedämmt sind, allerdings wird sich die konzentrierte Luftbelastung durch Chromate aufgrund der hohen und weiten Räume anders darstellen, als in kleineren und engen Räumen.

Bei Blockheizkraftwerken, die oft in geschlossenen Containern aufgebaut sind, kann es vorkommen, dass der Arbeitsplatz-Grenzwert, der bei Chromaten und somit fast allen Chrom (VI)-Verbindungen bei lediglich 1 Mikrogramm/m³ festgelegt wurde, oft um das zehntausendfache überschritten wird!

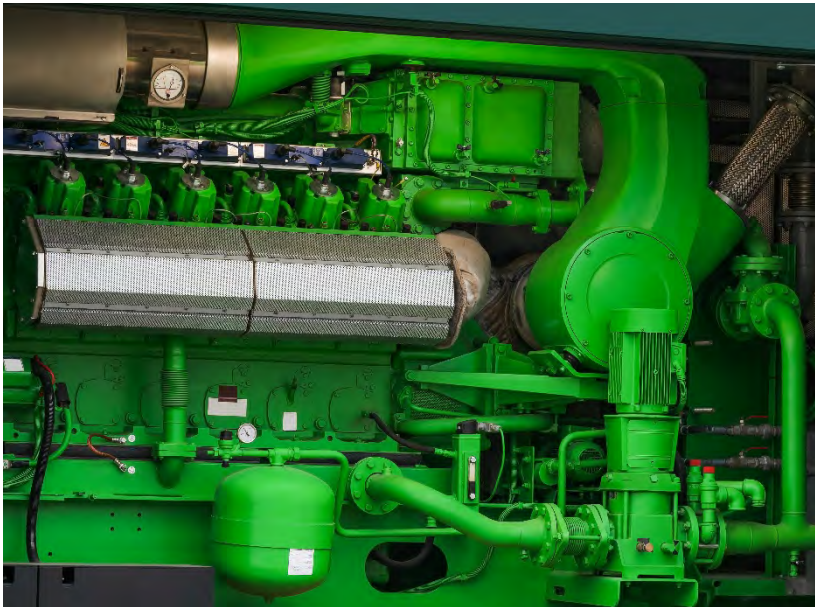


Abb.45: Gasmotor im engen Containereinbau (Blockheizkraftwerk)

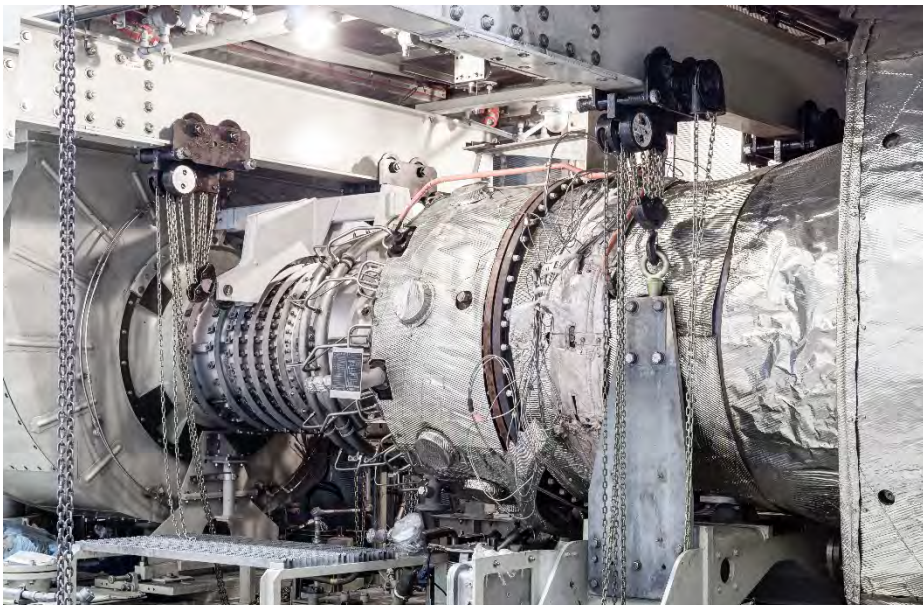


Abb.46: Gasturbine im Gebäude (Großkraftwerk)

Kapitel 6 Chromate am Arbeitsplatz

Chromate können überall dort entstehen, wo es wärmegeämmte Heiteile gibt und die Information vieler Hersteller, die mittlerweile etwas offener mit der Problematik umgehen und die Chromatentstehung wenigstens „unter gewissen Umständen“ „an vereinzelten Anlagen in geringen Mengen“ einräumen, bemühen sich permanent, darauf hinzuweisen, dass die Chromate nur dann freigesetzt werden, wenn mit den Isolierelementen hantiert wird.

Diese Aussagen sind leider falsch!

Wenn Chromate zwischen der Wärmedämmung und dem Heißteil eintreten, ist die Freisetzung der krebserregenden Stäube am Arbeitsplatz während des Motoren- oder Turbinenbetriebs förmlich vorprogrammiert.

Alleine durch die sog. „Thermodynamik“ bzw. „Wärmeleitung“ (das Fließen von thermischer Energie (Wärme) aufgrund eines Temperaturunterschiedes) und gemäß dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik erfolgt der Wärmefluss immer in Richtung geringerer Temperatur.

Der Fachmann spricht in diesem Falle davon, dass der Motor oder die Turbine „bläst“, auch aus dem einfachen Grund, dass die Isolierelemente keinen hermetischen Mantel bilden und es Fugen zwischen den einzelnen Elementen gibt.

Abb. 47 zeigt deutlich, wie sich an geplatzten Nähten der äußeren Isoliergewebesicht bereits gelbliche Chromate gebildet haben, aber das Bild zeigt auch die Möglichkeit des reinen Wrmeaustritts im Übergangsbereich zwischen metallischer und textiler Isolierung, der unzureichend gedämmt ist. Abb. 48 zeigt Faserabrieb an der Turboladerisolierung, die gelösten Fasern finden sich oben links am Motorenrahmen wieder.



Abb.47: Chromate auf der Oberfläche textiler Isolierungen



Abb.48: thermodynamische Faserwirbelung

Wie man auf Abb.49 deutlich erkennt, ist die Chromatbelastung überall auf der BHKW-Anlage präsent; alleine in Deutschland werden über 10.000 Blockheizkraftwerke betrieben!

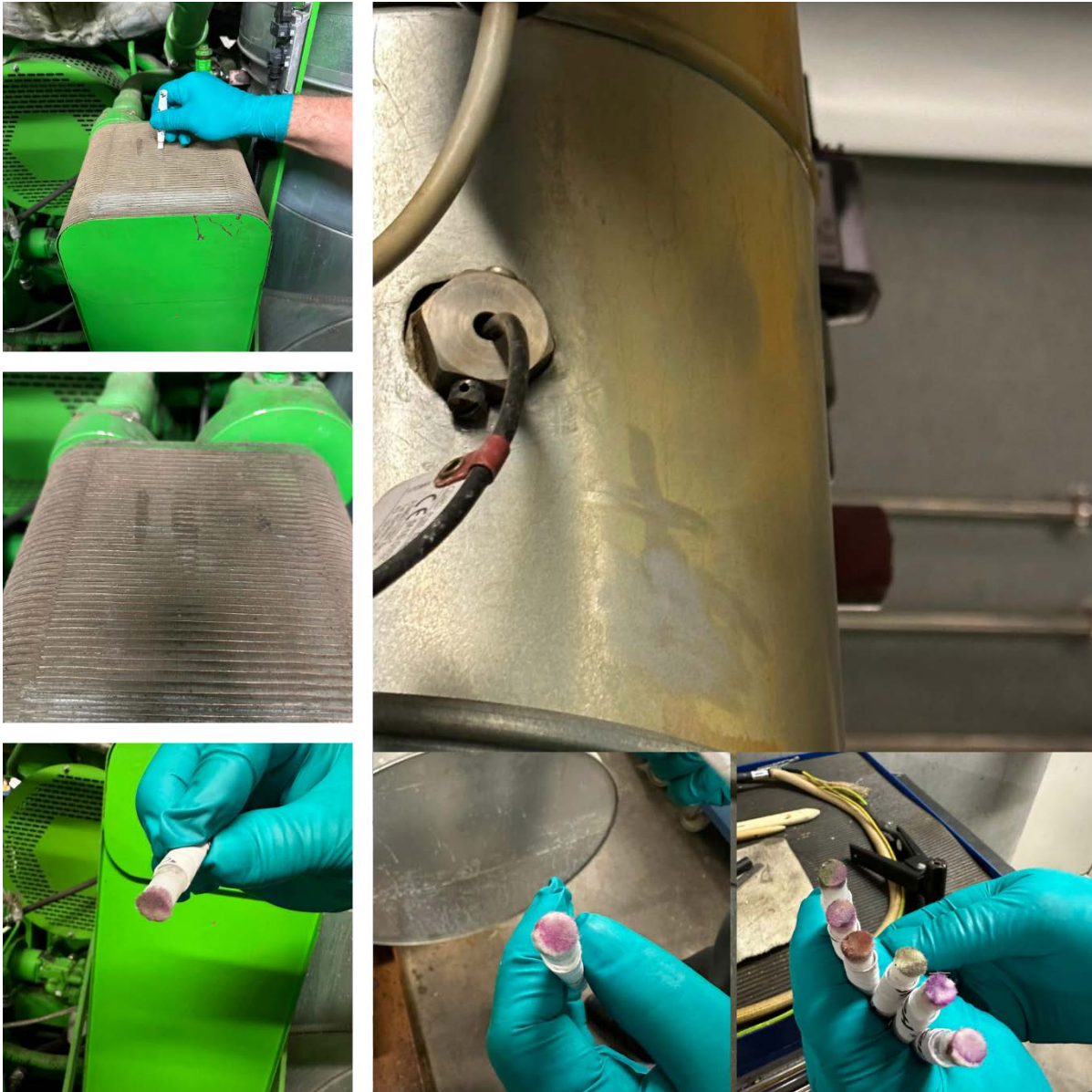


Abb.49: Chromatnachweise in einer BHKW-Anlage auch auf nicht isolierten Bauteilen

Kapitel 7

Unzureichende Informationen der Hersteller

Die Entstehung von Calciumchromat bei der Verwendung calciumhaltiger Hilfs- bzw. Betriebsstoffe, die mit chromhaltigen Bauteilen bei Temperaturen über 250°C in Verbindung kommen, ist Herstellern und Betreibern bekannt.

Insbesondere bei calciumhaltigen sog. „Montagepasten“ wurden nach einer bestimmten Zeit Chromate an Schrauben, Muttern und allen möglichen Flanschverbindungen festgestellt. Da zwischen zwei verschraubten Bauteilen oder in Zwischenräumen auch calciumhaltiges Dichtungsmaterial verwendet wird, kam es logischerweise auch in diesen Bereichen zur Ablagerung von Chromaten, speziell von Calciumchromat.

Die Hersteller solcher Pasten haben das Problem allerdings schnell erkannt, verstanden und auch ebenso schnell reagiert.

Bereits 2021/2022 haben die beiden Marktführer „Molyslip“ und „DuPont“ calciumfreie Montagepasten auf dem Markt eingeführt und teilweise ihre calciumhaltigen Pasten zurückgenommen.

Motorenhersteller und Servicebetriebe haben die Veränderungen angenommen und mittlerweile umgesetzt.



MOLYSLIP

MOLYSLIP BRINGT KALZIUMFREIE ANTI-SEIZE-REIHE AUF DEN MARKT, UM NEUE INDUSTRIESTANDARDS FÜR GESUNDHEIT UND SICHERHEIT ZU ERFÜLLEN

Der globale Schmierstoffhersteller Molyslip hat alle Kalziumverbindungen aus seinem gesamten Sortiment an Anti-Seize-Schmiermitteln entfernt, um sicherzustellen, dass seine Produkte für den Bediener in allen Umgebungen sicher sind.*

Durch die Entfernung von Kalzium aus Ceramslip und Ferroslip ist Molyslip das erste Unternehmen, das ein 100% kalziumfreies Anti-Seize-Sortiment anbietet. Der Schritt beseitigt jedes Risiko der Exposition gegenüber Karzinogenen aus Anti-Seize-Verbindungen, die bei Hochtemperatur-Betriebsbedingungen gefunden wurden, während die hohe Leistung, die Molyslip-Kunden mit seinen Produkten verbindet, beibehalten wird.

„Unser Hauptziel ist immer die Sicherheit unserer Kunden.“ Andrew Cunningham, kaufmännischer Leiter bei Molyslip haben das große Glück, hochmoderne Labors mit Chemikern zu haben, die auf dem Gebiet der Schmierstofftechnologie führend sind. Wir können daher schnell reagieren, wenn Sicherheitsprobleme wie Cr(VI) auftauchen. Unsere Prioritäten sind zweifelsfrei – das beste Produkt für den Job, aber niemals auf Risiko für unsere Benutzer.“ Er fügt hinzu: „Viele Anti-Seize-Schmiermittel auf dem Markt enthalten immer noch Kalzium, aber ich bin stolz darauf, dass unsere Kunden unser Molyslip-Sortiment beruhigt verwenden können.“

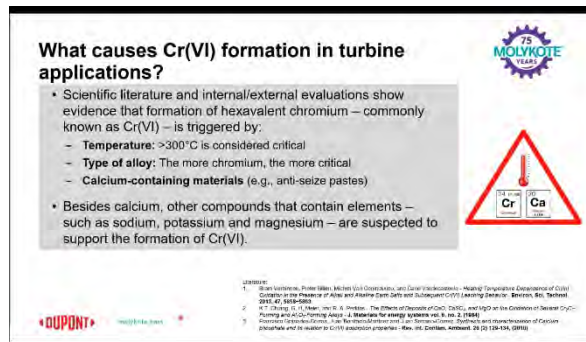
Calcium wurde traditionell als Anhaftstoff bei hoher Temperatur verwendet. Sowohl Ceramslip als auch Ferroslip profitieren von der Änderung der Formel, bei der Kalzium durch neuere Additivtechnologie ersetzt wurde, was unseren Produkten eine höhere Leistungsfähigkeit verleiht.

* Wie im jüngsten Safety Bulletin von Energy UK hervorgehoben, kann hitzeempfindliches sechswertiges Chrom Cr(VI) auftreten, wenn 3 spezifische Parameter gleichzeitig erfüllt sind:

- Calciumbasiertes Produkt ist vorhanden
- Temperaturen über 300 °C
- Chromat ist vorhanden

Energy UK, Sicherheitsbulletin für sechswertiges Chrom, September 2019.

Abb.50: Informationsschreiben der Fa. Molyslip



75th Anniversary MOLYCOTE

What causes Cr(VI) formation in turbine applications?

- Scientific literature and internal/external evaluations show evidence that formation of hexavalent chromium – commonly known as Cr(VI) – is triggered by:
 - **Temperature:** >300°C is considered critical
 - **Type of alloy:** The more chromium, the more critical
 - **Calcium-containing materials** (e.g., anti-seize pastes)
- Besides calcium, other compounds that contain elements – such as sodium, potassium and magnesium – are suspected to support the formation of Cr(VI).

WARNING:

- Cr(VI) is known to form when calcium compounds and other hexavalent chromium compounds are present in Airless and Airless Spray Coatings and Solvent Cr(VI) Leaking Devices. See the Safety Data Sheet for details.
- Cr(VI) is known to form when Cr(VI) is present in the presence of Cr(VI), Cr(VI) and Cr(VI) in the presence of Cr(VI).
- Cr(VI) is known to form when Cr(VI) is present in the presence of Cr(VI).

DUPONT | **MOLYCOTE**

Abb.51: Chromatentstehung bei Montagepasten (Fa. Dupont)

Im Dezember 2023 informiert die MAN ihre Kunden über das „...Vorhandensein von Calciumchromat ... in den Bereichen Abgastrakt, Abgasnachbehandlung, sowie Komponenten für Isolation und Hitzeschutz...“ (Anlage CAA_008)

Weiter heißt es, „Die Stäube bzw. Ablagerungen entstehen durch chromhaltige Edelstähle in Kontakt mit calciumhaltigen Stoffen wie z.B. Isolierstoffen oder Anti-Seize Pasten und hoher thermischer Belastung.“

Wir lesen weiter:

„Unter bestimmten Bedingungen kann während des Betriebs Calciumchromat CaCrO_4 aus vorhandenen Komponenten entstehen. Diese sind:

- Cr-haltige Stähle (z.B. an Abgasanlagen) in Kontakt mit
- Calciumhaltige Verbindungen (z.B. in Isoliermatten oder Montagepasten)
- bei Temperaturen $> 300^\circ\text{C}$ und bei Vorhandensein von Sauerstoff

Aufgrund dieser Voraussetzungen ist mit dem Auftreten von Cr(VI)-Verbindungen bevorzugt an – aber nicht begrenzt auf – Komponenten im Bereich des Abgastrakts oder der Abgasnachbehandlung zu rechnen.

Insbesondere bei Arbeiten an diesen Komponenten im Rahmen von Reparatur oder Wartung sind hier geeignete Schutzmaßnahmen zu treffen.

Calciumchromat lässt sich wie folgt identifizieren (siehe Beispielbilder) :

- Ablagerungen auf Bauteilen in Form eines gelblichen, gelben oder orangen Rückstands
- Kristalline Partikel oder Stäube mit gelblicher, gelber oder oranger Farbe die sich vom Bauteil lösen können“

MAN Truck & Bus SE Technische Information Service Information	
Service Mitteilung	
Thema: Auftreten von hexavalentem Chrom - Cr(VI) Verbindungen in Borse	
Vorbereitung: 13.12.2023	
Ursache: <ul style="list-style-type: none"> • Als Verursacher, die auf die Ursache eingewirkt • Abgabe 	
Betroffene Systeme: <ul style="list-style-type: none"> • Dieselmotor des MAN Truck & Bus SE in den Fahrzeugen Cr(VI) - Freisetzung 	
Betroffene Komponenten: <ul style="list-style-type: none"> • Abgasrohr, Abgasrohrhalterung, sowie Gasschleifer, Gasschleiferhalterung und Hitzeschutz 	
Erkennung: <ul style="list-style-type: none"> • In Form von einem gelblich orangefarbenen bis orange-braunen Rückstand (Cr(VI) Verbindungen) auf Bauteilen • Abgabe von Cr(VI) Verbindungen in Form von Staubpartikeln (Cr(VI) Verbindungen) in die Luft • Abgabe von Cr(VI) Verbindungen in Form von Staubpartikeln (Cr(VI) Verbindungen) in die Luft • Abgabe von Cr(VI) Verbindungen in Form von Staubpartikeln (Cr(VI) Verbindungen) in die Luft 	
Vermeidung/Abmilderung: <ul style="list-style-type: none"> • Vermeidung von Cr(VI) Verbindungen in Form von Staubpartikeln (Cr(VI) Verbindungen) in die Luft • Vermeidung von Cr(VI) Verbindungen in Form von Staubpartikeln (Cr(VI) Verbindungen) in die Luft • Vermeidung von Cr(VI) Verbindungen in Form von Staubpartikeln (Cr(VI) Verbindungen) in die Luft 	
Abgabe von Cr(VI) Verbindungen: <ul style="list-style-type: none"> • Abgabe von Cr(VI) Verbindungen in Form von Staubpartikeln (Cr(VI) Verbindungen) in die Luft • Abgabe von Cr(VI) Verbindungen in Form von Staubpartikeln (Cr(VI) Verbindungen) in die Luft • Abgabe von Cr(VI) Verbindungen in Form von Staubpartikeln (Cr(VI) Verbindungen) in die Luft 	
Cr(VI) Verbindungen: <ul style="list-style-type: none"> • Cr(VI) Verbindungen in Form von Staubpartikeln (Cr(VI) Verbindungen) in die Luft • Cr(VI) Verbindungen in Form von Staubpartikeln (Cr(VI) Verbindungen) in die Luft • Cr(VI) Verbindungen in Form von Staubpartikeln (Cr(VI) Verbindungen) in die Luft 	
Abgabe von Cr(VI) Verbindungen: <ul style="list-style-type: none"> • Abgabe von Cr(VI) Verbindungen in Form von Staubpartikeln (Cr(VI) Verbindungen) in die Luft • Abgabe von Cr(VI) Verbindungen in Form von Staubpartikeln (Cr(VI) Verbindungen) in die Luft • Abgabe von Cr(VI) Verbindungen in Form von Staubpartikeln (Cr(VI) Verbindungen) in die Luft 	
Abgabe von Cr(VI) Verbindungen: <ul style="list-style-type: none"> • Abgabe von Cr(VI) Verbindungen in Form von Staubpartikeln (Cr(VI) Verbindungen) in die Luft • Abgabe von Cr(VI) Verbindungen in Form von Staubpartikeln (Cr(VI) Verbindungen) in die Luft • Abgabe von Cr(VI) Verbindungen in Form von Staubpartikeln (Cr(VI) Verbindungen) in die Luft 	
Abgabe von Cr(VI) Verbindungen: <ul style="list-style-type: none"> • Abgabe von Cr(VI) Verbindungen in Form von Staubpartikeln (Cr(VI) Verbindungen) in die Luft • Abgabe von Cr(VI) Verbindungen in Form von Staubpartikeln (Cr(VI) Verbindungen) in die Luft • Abgabe von Cr(VI) Verbindungen in Form von Staubpartikeln (Cr(VI) Verbindungen) in die Luft 	
Abgabe von Cr(VI) Verbindungen: <ul style="list-style-type: none"> • Abgabe von Cr(VI) Verbindungen in Form von Staubpartikeln (Cr(VI) Verbindungen) in die Luft • Abgabe von Cr(VI) Verbindungen in Form von Staubpartikeln (Cr(VI) Verbindungen) in die Luft • Abgabe von Cr(VI) Verbindungen in Form von Staubpartikeln (Cr(VI) Verbindungen) in die Luft 	

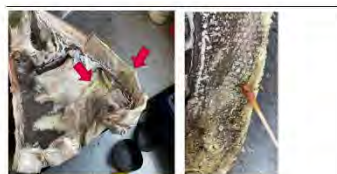


Bild 1: Dämmmatte eines Abgassturbläses mit positivem Cr(VI) -Schnelltest



Bild 2: Verschraubte Sensoren an isoliertem Abgasrohr mit positivem Cr(VI)-Schnelltest

Wenn Sie bei Arbeiten an Anlagen der Vorlast haben, dass Calciumchromat, present ist oder finden sie entsprechende Rückstände vor, sollten Sie:

- sich entsprechend den lokal geltenden Arbeitsschutzvorschriften für den Umgang mit Cr(VI)-Verbindungen verhalten
- die betroffenen Bauteile sowie kontaminierte Arbeitsmittel (MSA, Putzbrush, etc.) entsprechend den lokal geltenden vorläufigen Bestimmungen fachgerecht entsorgen

Im Folgenden einige generelle Vorsichtsmaßnahmen – ohne Anspruch auf Vollständigkeit:

- Personliche Schutzmaßnahmen:**
- Einatmen von Stäuben vermeiden
 - Berührung mit Augen und Haut vermeiden
 - Atemschutzmaske mit für Cr(VI)-Verbindungen freigegebenen Filter tragen
 - Schutzhandschuhe tragen (z.B. 3-fach Nitril / Handschuhe)
 - Schutzkleidung tragen
- Technische Schutzmaßnahmen und Verhaltensregeln:**
- Staub nicht unnötig aufwehen. Das Abblasen z.B. Reinigungszwecken ist nicht zulässig
 - Cr(VI)-Stäube an Motorbauteilen vor bzw. nach der Demontage mit einem industrietauglichen Auffangbehälter
 - Vorabklärung: Der Hersteller ist vom Hersteller für die Verwendung mit Cr(VI) freigegeben
 - Demontierte Motorbauteile mit Cr(VI) beschrifteten Stäuben vorsichtig (ohne große Aufwirbelung) in einen verschließbaren gesondert gekennzeichneten Behälter bzw. Filialsack zu geben

Abb.52: Warnung vor CaCrO_4 , MAN SE

Die Warnmeldung schließt mit der Aufforderung:

*„Um die Gefahr des erneuten Auftretens von Cr(VI)-Verbindungen zu vermindern dürfen für Montagearbeiten ausschließlich für den Einsatzfall geeignete **calciumfreie Montagepasten verwendet werden.**“*

Hygienische Maßnahmen und Verhaltensregeln:

- Während der Demontagearbeiten keine Nahrungsmittel zu sich nehmen.
- Nach Beendigung und vor den Pausen Hände gründlich mit Seife reinigen.
- Verschmutzte Arbeitskleidung sofort wechseln.

Verbot calciumhaltiger Montagepasten Um die Gefahr des erneuten Auftretens von Cr(VI)-Verbindungen zu vermindern dürfen für Montagearbeiten ausschließlich für den Einsatzfall geeignete calciumfreie Montagepasten verwendet werden.

Bitte nehmen Sie die Informationen dieser Service-Mitteilung zur Kenntnis und geben Sie diese an Ihre Kunden und Mitarbeiter weiter. Bis zu einer Aktualisierung der Produktdokumentation empfehlen wir einen Ausdruck dieser Service-Mitteilung als Einleger der Motordokumentation beizulegen.

MAN Truck & Bus SE
Marine Service Support
Vogelweiherstr. 33
90441 Nürnberg
Germany

Abb.52: MAN-Warnung, nur calciumfreie Montagepaste zu verwenden.

Dem Anwender stellt sich die Frage, warum es ein Verbot calciumhaltiger Montagepasten gibt, aber calciumhaltige Isolierung weiterhin verwendet werden sollen.

Ohne die Gefahr durch chromathaltige Verschraubungen kleinreden zu wollen, aber in welchem Verhältnis stehen partielle und gering staubintensive Einbrennungen zu leicht freizusetzenden inhalativen Stäuben?

Entstandene Chromate durch die Verwendung calciumhaltiger Pasten lassen sich leicht lokalisieren, was für die calciumhaltigen Isolierungen leider so nicht gilt (weiträumige Exposition und kontaminierte Faserstäube ./ lokale Ablagerungen).

Empfehlungen zur Bewältigung des deutlich größeren Problems finden sich leider nicht, einen etwas anderen Weg geht die Firma Innio in Jenbach, einer der größten Hersteller von BHKW-Motoren, hat aber auch keine Lösung parat, die Entstehung der gefährlichen Chromate zu verhindern.

Der Motorenhersteller aus Österreich bestätigt die Chromatentstehung durch die bereits thermochemische Hochoxidation von Chrom (III)-Verbindungen zur krebserregenden Chrom (VI)-Verbindung Calciumchromat:

„Chrom-6 (Chrom in der Oxidationsstufe 6, kurz Cr-6) bildet sich aus chromhaltigen Stählen in Gegenwart von Kalzium (z.B. aus dem Isolationsmaterial) und Sauerstoff bei Temperaturen über 400 °C. Cr-6 kann in sehr geringen Konzentrationen als gelbliches Pulver auf den betreffenden Motorenteilen oder im Isolationsmaterial gefunden werden. Cr-6 liegt in Form eines nicht flüchtigen Pulvers vor.“

Mit den Abbildungen auf der sog. „technischen Anweisung“ widerspricht sich der Motorenhersteller selbst, die als „geringe Konzentrationen“ von gelbem Pulver sind mehr als deutlich zu erkennen, sowohl auf der Innenseite des Isolierelementes, als auch auf der Außenseite des isolierten Bauteils.

4 Zusätzliche Informationen

Allgemeine Hinweise

Das Isolationsmaterial an Gasmotoren unterliegt aufgrund der mechanischen und thermischen Beanspruchung im Motorbetrieb einem Alterungsprozess. Dies zeigt sich zum einen daran, dass bei der Demontage von Isolationsmaterial nach längerem Betrieb feine Glasnadeln an den entsprechenden Motorteilen (z.B. Abgasstrang, Turbolader, ...) sichtbar werden. Zum anderen kann es im Laufe der Zeit zu chemischen Reaktionen kommen, die zur Bildung des Gefahrstoffes Chrom-6 führen können.

Chrom-6 (Chrom in der Oxidationsstufe 6, kurz Cr-6) bildet sich aus chromhaltigen Stählen in Gegenwart von Kalzium (z.B. aus dem Isolationsmaterial) und Sauerstoff bei Temperaturen über 400 °C. Cr-6 kann in sehr geringen Konzentrationen als gelbliches Pulver auf den betreffenden Motorenteilen oder im Isolationsmaterial gefunden werden. Cr-6 liegt in Form eines nicht flüchtigen Pulvers vor.

Um die Belastung der Atemluft möglichst gering zu halten, müssen die in dieser Anweisung beschriebenen Arbeitsweisen genau eingehalten werden (z.B. das Aufwirbeln von Stäuben bei Arbeiten mit gebrauchtem Isolationsmaterial muss unbedingt verhindert werden).



Cr-6 Ablagerungen auf einem Kompensator (gelbliches Pulver)

Cr-6 Ablagerungen im Isolationsmaterial (gelbliches Pulver)

Alle sechswertigen Chromverbindungen sind toxisch und auch krebserregend.

Abb.54: Calciumchromat auf Bauteilen und Isolierelementen (Fa. Innio, Jenbach)

Der folgende Hinweis ist somit mehr als zutreffend:

„Um die Belastung der Atemluft möglichst gering zu halten, müssen die in dieser Anweisung beschriebenen Arbeitsweisen genau eingehalten werden (z.B. das Aufwirbeln von Stäuben bei Arbeiten mit gebrauchtem Isolationsmaterial muss unbedingt verhindert werden).“

Im weiteren Verlauf der Anweisung an die Endverbraucher wird die sog. „Neutralisierung“ der Chromate so dargestellt, als gäbe es nichts normaleres und alltäglicheres, als krebserregende und extrem umwelttoxische Schwermetallverbindungen mit Hilfe einer Sprühflasche zu neutralisieren.

In Kapitel 8) „Dekontamination“ wird auf dieses Thema noch einmal genau eingegangen werden.

Die durchaus als fahrlässig einzuschätzenden „Anweisungen“ stehen im krassen Gegensatz zu geltenden Arbeitsschutzvorschriften, insbesondere auf Basis der EU-Direktive 2004/37/EG, die Basis für die deutsche Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) ist, sowie den insgesamt neun(!) anzuwendenden „Technischen Richtlinien für Gefahrstoffe“ (TRGS) in Bezug auf Calciumchromat.

Während sämtliche Regelungen für die Sicherheit am Arbeitsplatz vorschreiben, dass die Arbeitsprozesse und Maßnahmen so zu gestalten sind, dass die Gefahren für direkt und indirekt betroffene Mitarbeiter und externe Personen nicht nur zu minimieren, sondern bestenfalls auszuschließen sind, und im Rahmen einer vorgeschriebenen Gefährdungsbeurteilung auch eine Substitutionsprüfungspflicht besteht, bekommt der Empfänger des Ratgebers das Gefühl, dass Maßnahmen, die ein wenig ans tägliche Fensterputzen erinnern, völlig ausreichen, um wieder beste Arbeitsbedingungen zu erzielen:

Durch den Einsatz einer speziellen Reduktionslösung ("Chrom-6-Neutralisator") wird Cr-6 fast vollständig in das wesentlich weniger gefährliche Chrom der Oxidationsstufe 3 (kurz Cr-3) umgewandelt. Durch den Einsatz der Reduktionslösung wird das Belastungsrisiko in zweifacher Hinsicht reduziert:

- Durch die Benetzung der potenziell kontaminierten Motorenteile mit der Reduktionslösung wird der anhaftende Staub gebunden und kann nicht mehr aufgewirbelt werden (deutlich reduzierte Staubbelastung in der Umgebungsluft).
- Durch die chemische Reaktion (Umwandlung von Cr-6 in das deutlich weniger gefährliche Cr-3) wird die chemische Gefährdung im Falle einer Exposition deutlich reduziert.

Cr-3 ist zum Beispiel in vielen Lebensmitteln enthalten. Die täglichen Aufnahmemengen in Europa liegen im Allgemeinen in einem Bereich, in dem kein Gesundheitsrisiko zu erwarten ist. Ob Cr-3 überhaupt ein essenzielles Spurenelement für den Menschen darstellt, ist nicht abschließend geklärt. Da die mögliche Konzentration von Cr-3 nach Anwendung der Reduktionslösung weit unter den gültigen Grenzwerten (Arbeitsplatzgrenzwerte) liegt, kann eine Gesundheitsgefährdung durch Cr-3 ausgeschlossen werden.



Im Gegensatz zu Cr-6 ist Cr-3 **nicht** krebserregend.

Abb.55: „Neutralisieren von Cr6“

„Fast vollständig“ ist dabei genauso vage dargestellt wie „deutlich reduziert“ und der Lebensmittelhinweis zu Chrom (III)-Verbindungen ignoriert die Tatsache, dass Chrom (III)-Verbindungen im industriellen Bereich wenig gemein mit den Spurenelementen des täglichen Lebens haben und dass Arbeiten mit Chrom (III)-Verbindungen „abflussfrei“ auszuführen sind und weder im Normalmüll, noch ins normale Abwasser geleitet werden dürfen.

Wie bei der MAN, fehlt auch bei Innio der Hinweis auf Substitutionsprüfung der chromatauslösenden Quelle (calciumhaltige Isolierung), „Abgenutztes oder beschädigtes Isolationsmaterial sollte so bald wie möglich ersetzt werden“, aber selbst von der Wiederverwendung kontaminierter Dämmelemente wird nicht zwingend abgeraten, obwohl jedem, der nun die Calciumchromatentstehung bei der Verwendung calciumhaltiger Isolationselemente versteht, schnell auffallen müsste, dass die erneute (und vermutlich vermehrte) Chromatentstehung wieder auftritt.

Der „Neutralisierung“ darf somit maximal zugestanden werden, die Arbeitsbedingungen ein wenig zu entschärfen, sie entspricht aber keinesfalls den Vorschriften der o.g. EU-Direktive bzgl. der Maßnahmen, gefährliche Schadstoffe am Arbeitsplatz zu verhindern.

Im Rahmen einer Netzrecherche zu den Arbeitsplatzgrenzwerten bei Chrom-Verbindungen lesen wir u.a.:

„ÄNDERUNG DES ARBEITSPLATZGRENZWERTES FÜR CHROM-VERBINDUNGEN NACH ACGIH

Die Amerikanische Konferenz der Industriehygieniker (American Conference of Governmental Industrial Hygienists, ACGIH) teilte im März 2018 mit, dass sie ihre vorgeschlagene Änderung des Arbeitsplatzgrenzwertes für Chrom-Verbindungen angenommen hat. Die Änderung wurde in der Ausgabe 2018 der Publikation Arbeitsplatzgrenzwerte und biologische Belastungsindizes (BEIs) veröffentlicht. Der neue Arbeitsplatzgrenzwert beträgt 0,0002 mg/m³ für einatembare sechswertige Chrom-Verbindungen, was eine 250-fache Reduzierung des bisherigen Arbeitsplatzgrenzwertes von 0,05 mg/m³ bedeutet. Der neue Arbeitsplatzgrenzwert für Chrom-Verbindungen enthält einen Grenzwert von 0,003 mg/m³ für einatembare Chrom(III)-Verbindungen, was eine 167-fache Senkung gegenüber dem bisherigen Arbeitsplatzgrenzwert von 0,5 mg/m³ bedeutet.“

Bei allen Bemühungen, mit der Einhaltung von Arbeitsplatzgrenzwerten zu argumentieren, darf vor allem ein Punkt nicht in Vergessenheit geraten:

„Die Einhaltung des Arbeitsplatzgrenzwertes (AGW) entbindet nicht vom Minimierungsgebot der Gefahrstoffverordnung ([GefStoffV](#)). Das Ziel des Arbeitsschutzes ist es, die Exposition gegenüber Gefahrstoffen so weit wie möglich zu reduzieren bzw. zu eliminieren und nicht nur den AGW einzuhalten.“ (Quelle: kom.net – Arbeitsschutz NRW)

Gemäß TRGS 900 (Anlage: CAA011) bzw. TRGS 910 (Anlage: CAA012) gelten folgende Arbeitsplatzgrenzwerte:

Calciumoxid: 1 mg/m³

Chrom (III)-Verbindungen: 2mg/m³

Chrom (VI)-Verbindungen: 1µg/m³

Die „Neutralisierung“ wandelt zwar Cr (VI)-Verbindungen in weniger gefährliche Cr (III)-Verbindungen um, aber die Quelle der Entstehungen von krebserregenden Stäuben ist die thermochemische Reaktion von Chrom (III)-Verbindungen mit Calciumoxiden.

Wie wenig der österreichische Gasmotorenhersteller seinen eigenen Angaben traut, zeigt die Anweisung, dass eigentlich alle Arbeiten vor und nach der Demontage nur in voller Schutzkleidung durchzuführen sind:

5 Arbeitsanweisung

Vorgeschriebene persönliche Schutzausrüstung für Arbeiten mit Cr-6 (PSA Cr-6)

- Schutzmaske (staubdichte Atemschutzmaske, FFP-3)
- Schutzhandschuhe
- Einweg-Overall
- Schutzbrille

Anmerkung zu den Schutzhandschuhen

Für die (De-) Montagearbeiten müssen die Handschuhe einen mechanischen Schutz aufweisen. Der Chemikalienschutz ist in diesem Fall von untergeordneter Bedeutung. Um Kontaminationen zu vermeiden, müssen diese Handschuhe vor Beginn der Arbeiten an den gereinigten Maschinenteilen gegen neue Schutzhandschuhe ausgetauscht und entsorgt werden.

Demontage von gebrauchtem Isolationsmaterial

Vorgeschriebene persönliche Schutzausrüstung (PSA): PSA Cr-6

Bei der Demontage von gebrauchtem Isolationsmaterial ist darauf zu achten, dass eine Staubbildung so weit wie möglich vermieden wird. Das Isolationsmaterial muss vorsichtig entfernt werden, um Staubbildung zu vermeiden. Um die Staubbildung zu reduzieren, kann das Isolationsmaterial bereits während der Demontage mit einer Reduktionslösung besprüht werden.

Behandlung des Isolationsmaterials bei geplanter Wiederverwendung

Vorgeschriebene persönliche Schutzausrüstung (PSA): PSA Cr-6

Wenn das Isolationsmaterial nach Abschluss der Wartungsarbeiten wiederverwendet werden soll, wird das Material abgelegt und großflächig mit Reduktionslösung besprüht. Anschließend wird das Material zusammengelegt, in einen großen PE-Sack verpackt und bis zur Wiederverwendung idealerweise außerhalb des Arbeitsbereichs gelagert.

Soll das Isolationsmaterial entsorgt werden, ist das gleiche Verfahren wie oben beschrieben anzuwenden. Der PE-Sack muss gemäß den lokalen Vorschriften als Abfall gekennzeichnet werden.

Die Bodenfläche, auf der das Isolationsmaterial zur Behandlung abgelegt wurde, muss mit feuchten Tüchern gereinigt werden.

Reinigung der kontaminierten Motorteile

Vorgeschriebene persönliche Schutzausrüstung (PSA): PSA Cr-6

Alle potenziell kontaminierten Motorteile werden mit der (Druckpump-) Sprühflasche ausreichend mit der Reduktionslösung benetzt. Nach einer Einwirkzeit von 15 Minuten werden die Teile mit feuchten Tüchern gereinigt. Diese Tücher können über den Restmüll entsorgt werden.

Beseitigung von Staub, der bei der Demontage von Isolationsmaterial entsteht

Vorgeschriebene persönliche Schutzausrüstung (PSA): PSA Cr-6

Haben sich bei der Demontage des Isolationsmaterials Staub oder Glasfasernadeln in der unmittelbaren Umgebung abgesetzt, werden diese ebenfalls mit Reduktionslösung benetzt und anschließend mit feuchten Tüchern aufgewischt. In diesem Fall muss die Reaktionszeit nicht abgewartet werden. Soll der Staub mit einem Staubsauger aufgesaugt werden, muss dieser der Klasse H entsprechen.

Abb.56: keine Wartungsarbeiten ohne Schutzkleidung

Wie widersprüchlich alle gut gemeinten Ratschläge sind, zeigt besonders der Punkt

„Behandlung des Isolationsmaterials bei geplanter Wiederverwendung

Vorgeschriebene persönliche Schutzausrüstung (PSA): PSA Cr-6

Wenn das Isolationsmaterial nach Abschluss der Wartungsarbeiten wiederverwendet werden soll, wird das Material abgelegt und großflächig mit Reduktionslösung besprüht. Anschließend wird das Material zusammengelegt, in einen großen PE-Sack verpackt und bis zur Wiederverwendung idealerweise außerhalb des Arbeitsbereichs gelagert.

Soll das Isolationsmaterial entsorgt werden, ist das gleiche Verfahren wie oben beschrieben anzuwenden. Der PE-Sack muss gemäß den lokalen Vorschriften als Abfall gekennzeichnet werden.

Die Bodenfläche, auf der das Isolationsmaterial zur Behandlung abgelegt wurde, muss mit feuchten Tüchern gereinigt werden.“

Zum einen sollen also die demontierten Teile möglichst außerhalb des Arbeitsplatzes gut zwischenverpackt und -gelagert werden, nachdem sie vorher „besprüht“ wurden und so nach eigener Aussage „fast vollständig“ „deutlich reduziert“, sprich dekontaminiert sein, zum anderen kann man dasselbe Material aber auch gerne wiederverwenden, dabei aber weiterhin die volle Schutzkleidung tragen.

Arbeiten an/mit gereinigten Maschinenteilen

Vorgeschriebene persönliche Schutzausrüstung (PSA): PSA laut Arbeitsauftrag

Die Maschinenteile gelten nach der Reinigung als frei von Verunreinigungen. Die für die jeweiligen Servicearbeiten vorgeschriebene persönliche Schutzausrüstung (PSA) ist erforderlich.

Montage von gebrauchtem Isoliermaterial

Vorgeschriebene persönliche Schutzausrüstung (PSA): PSA Cr-6

Das Isolationsmaterial wird so montiert, dass eine Staubbildung möglichst vermieden wird. Zur Verringerung der Staubbildung ist das Isolationsmaterial gegebenenfalls auch bei der Montage mit Reduktionsmittel leicht anzuspühen.



Abgenutztes oder beschädigtes Isolationsmaterial sollte so bald wie möglich ersetzt werden.

Abb. 57: erneute Montage chromatkontaminierter Teile

Möglicherweise immer noch teilweise kontaminierte Isolationselemente werden also auf aufwändig gereinigte Motorenheißeile neu montiert. Die Elemente sind nach wie vor calciumhaltig, sind bereits durch Alterung und Gebrauch längst nicht mehr so widerstandsfähig und treffen erneut auf Chrom (III)-Verbindungen der Legierungen.

Erschwerend kommt hinzu:

Auf den Innenseiten der gebrauchten Isolationsteilen befinden sich jetzt sogar offene Chrom(III)-Verbindungen aus der „Neutralisierung“, Calciumoxid ist immer noch zu 20% im Isolationsmaterial enthalten und die erneute Calciumchromatentstehung wird sich wiederholen.

Das Ziel der Gefahrstoffverordnung wird nicht erreicht!

Auch der amerikanische Motorenhersteller **Caterpillar** meldet **Chromatablagen** auf seinen Webseiten oder bietet den Download (Anlage: *CAA013 (englisch)/CAA014(deutsch)*) der Warnhinweise an (Für Deutschland: Fa. Zeppelin):



Illustration 1
Exhaust system examples of yellow residual deposits

g06515618

If such yellow residual deposits are found on the engine, engine component parts, or associated equipment or package, Caterpillar recommends following local regulations and guidelines and good hygiene and safe work practices. Precautionary examples are listed below:

- Avoid creation of airborne dust containing the yellow deposits. If generation of airborne dust cannot be avoided, it is advisable to use a face shield or goggles and a negative pressure half mask respirator with P-100 cartridges (or equivalent).
- Wear personal protective equipment to prevent skin and eye exposure. Wear cut proof nitrile gloves and a disposable protective suit.
- Wash hands and face with soap and water prior to eating, drinking, smoking or during rest room breaks to prevent ingestion of any yellow powder.
- Avoid release of the residual deposits to the environment. All waste generated during the repair process including cleaning towels, and used Personal Protective Equipment (PPE) need to be collected and stored in a proper container pending disposal as hazardous waste.

In the event that hexavalent chromium is discovered, Caterpillar recommends following all local guidelines and wearing the correct PPE during the decontamination and removal process.

There are multiple methods of cleaning material that can be considered. Once such method is to utilize a solution consisting of 10% citric acid, 10% ascorbic acid and 80% distilled water to convert the hexavalent chromium powder to a trivalent chromium state.

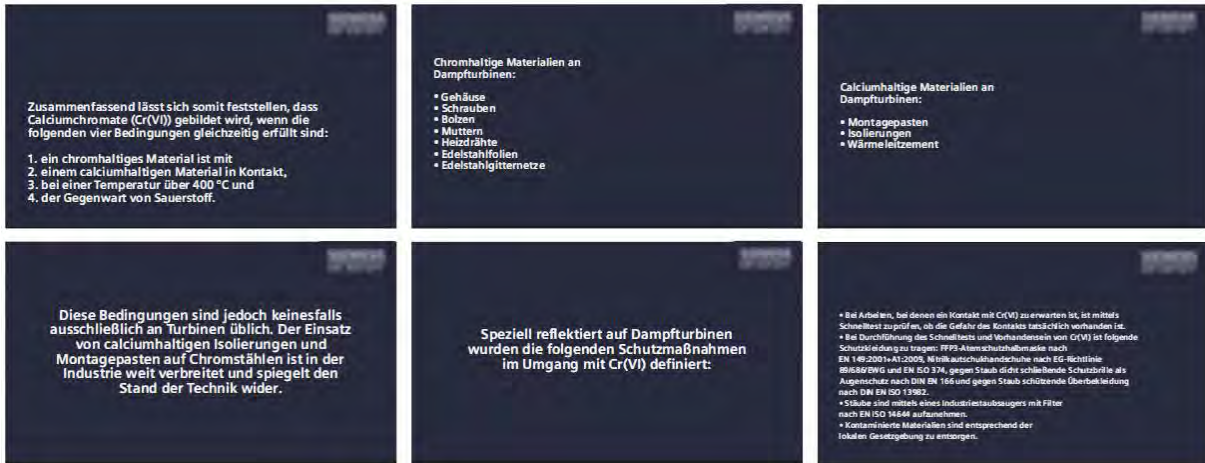
Special care should be taken to prevent agitating the powder and creating airborne dust.

Abb.58: Caterpillar-Hinweis „Chrom (VI)“

Der amerikanische Konzern, zu dem auch der Turbinenhersteller **SOLAR** gehört und dessen **Baumaschinen** weltweit bekannt sind, stellt **Gas-, Diesel und neuerdings auch H2-ready-Motoren** her, die **alle mit calciumhaltigen Dämmsystemen ausgestattet sind**.

Textile Systeme haben den gleichen Aufbau wie bereits beschrieben, metallische Systeme sind modular aufgebaut, hier führt der Abrieb der inneren **Schutzfolien aus Edelstahl (Cr3-haltig)**, die **unterschiedliche Dämmstoffe (CaO-haltig)** ummanteln, zur zwangsläufigen **Bildung der sechswertigen Chrom-Verbindung Calciumchromat**.

Im Herbst 2021 macht der deutsche Turbinenbauer **Siemens Energy** auf einem Kraftwerkskolloquium die **Chromatproblematik im Turbinenbau** publik:



Dem Satz „Diese Bedingungen sind jedoch keinesfalls ausschließlich an Turbinen üblich. Der Einsatz von calciumhaltigen Isolierungen und Montagepasten auf Chromstählen ist in der Industrie weit verbreitet und spiegelt den Stand der Technik wider.“ ist nichts hinzuzufügen.

Wir erinnern uns an die Abbildung 16 und werfen einen Blick auf die Mengen eingesetzter calciumhaltiger Isolationsmatten:

Grünes Kraftwerk: Wiener Gasturbine bereit für Wasserstoff



Es ist nicht unüblich, dass in Großkraftwerken tausende sog. „Isoliermatratzen“ im Einsatz sind und jede Matratze besteht aus calciumhaltigen Geweben, die direkt oder indirekt Kontakt zu chromhaltigen Heißeilen haben.

Beim Turbinenbau kommt erschwerend hinzu, dass die Energierzeuger zusätzlich über eine sog. „Begleitheizung“ verfügen, die mit calciumhaltigen „Wärmeleitcement“ auf dem chromhaltigen Gehäuse befestigt ist.

Auch wenn nicht chromhaltige Heiteile mit calciumhaltigen Isoliermaterialien gedämmt werden, ist die Calciumchromatentstehung nicht ausgeschlossen, denn oft sind die bereits calciumhaltigen Materialien edelstahldrahtverstrkt. Die calciumhaltigen Garne und Fasern werden um chromhaltige Drähte (Seelen) gezwirnt um den Fasern mehr Stabilität zu geben.

Ebenfalls eingesetzt werden Drahtgestricke, die Vibrationen absorbieren sollen, um den Abrieb der empfindlicheren Garne und Fasern einzudämmen.

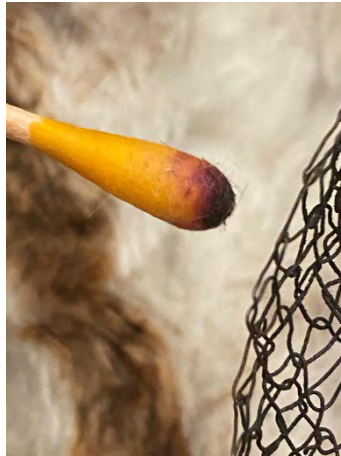


Abb. 60-64:
Chromablagerungen auf Isoliermatratzen

Aus den vorherigen Seiten wird also erkennbar, dass -sehr vereinfacht dargestellt-

calciumhaltige Produkte wie z. B. Montagepasten oder thermische Isolierungen auf, also im Kontakt mit chromhaltigen Heiteilen (Motoren, Turbinen, Abgasleitungen und -systemen, Baumaschinen, Aggregaten und anderen Maschinen bei Isolierungen; Schrauben, Muttern, Verschraubungen, Flanschverbindungen bei Montagepasten) bei Betriebstemperaturen von über 250°C, bevorzugt im Temperaturbereich bis 750/800°C, zur Bildung der krebserregenden und umweltschädlichen Chrom (VI)-Verbindung Calciumchromat führen!

Mit dieser Tatsache muss sich „der Markt“, also die Hersteller von Isoliermaterialien (Dämmstoffen), Montagepasten, Motoren- und Turbinenhersteller, Kraftwerks- und Blockheizkraftwerksbetreiber, sowie Isolierunternehmen, Serviceunternehmen und deren angeschlossenen Subunternehmern bzw. Dienstleistern auseinandersetzen.

Die Hersteller von Montagepasten haben diesen thermochemischen Effekt der Chromatentstehung verstanden, akzeptiert und kurzfristig Substitute im Sinne der EU-Direktive 2004/37/EG und der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) bereitgestellt (calciumfreie Montagepasten).

Warum aber fällt es den Motoren- und Turbinenherstellern, den Dmmstoffherstellern bzw. den Isolier- und Serviceunternehmen so schwer,

- a) der Problematik proaktiv zu begegnen und lückenlos aufzuklären bzw.
- b) einer „Salomitaktik“ folgend nur unzureichend zu informieren und vor allem
- c) Substitute anzubieten?

Man darf annehmen, dass die mit der Chromatproblematik einhergehenden Kosten für Dekontamination und Substitution im zwei- wenn nicht sogar dreistelligen Millionenbereich liegen werden, denn weltweit sind zigtausende Turbinen, Blockheizkraftwerke und auch hunderttausende Nutzfahrzeuge in Betrieb. Wer für diese Kosten aufzukommen hat, wird die Zukunft zeigen.

Die Isolierbranche gilt weltweit als innovationstrge, sämtliche Marktaktivitäten und Produktionslinien sehen materielle Veränderungen nicht vor, die „Rezeptur“ der Dämmstoffe hat sich seit mehr als vier Jahrzehnten kaum geändert.

Der Lösung „Kein Calcium – kein Calciumchromat“ stellt wiederum die jetzige Dmmstoffindustrie vor unlösbare Aufgaben, denn wie in einem der vorherigen Kapitel beschrieben, senkt die Zugabe von Alkali- bzw. Erdalkalimetallen die Temperatur für das Schmelzverfahren heutiger (calciumhaltiger) Standarddmmstoffe! Die heutigen Schmelzanlagen der Hersteller sind für die Herstellung alkali- bzw. erdalkalimetallfreier Dämmstoffe schlicht und ergreifend nicht ausgelegt; eine ganze, seit Jahrzehnten sich selbst versorgende und gut zusammenarbeitende und sich dabei gegenseitig beratende Lieferkette würde zusammenbrechen. Alle Protagonisten stecken in einer sprichwörtlichen Sackgasse. Insbesondere calciumfreie Isoliermaterialien und -systeme sind zwar verfügbar und somit wäre eine Substitution durchaus möglich, nur halt nicht innerhalb der gewachsenen Lieferketten.

Kapitel 8

Substitution

Alkali- und erdalkalimetallfreie Dämmstoffe lösen die Chromatproblematik bei Motoren- und Turbinenisolierungen und stehen als Substitution zur Verfügung, sie können nur nicht von den heutigen Lieferanten der zur Zeit im Gebrauch befindlichen Isolationsmaterialien hergestellt werden.

Motoren- und Turbinenhersteller werden aber von den heutigen Dämmstoffherstellern technisch „beraten“ und bekommen permanent mitgeteilt, dass calciumfreie Dämmstoffe nicht verfügbar sind. Diese Aussage ist falsch und stellt nicht den heutigen Stand der Technik dar; sie ist lediglich eine Schutzbehauptung heutiger Hersteller, um einen anstehenden Paradigmenwechsel (noch) zu verhindern.

Der Hersteller von bislang calciumhaltigen Montagepasten stellt ein wenig sein Herstell- und Mischsystem um und präsentiert im Anschluß calciumfreie Montagepasten.

Die Hersteller und Verarbeiter calciumhaltiger Dämmstoffe können das „Mischsystem“ nicht ändern, weil -wie bereits beschrieben- das Weglassen von Calcium- und/oder Natriumoxid ein anderes Schmelzverfahren erfordern würde.

Wir erinnern uns an die Zitate aus Kapitel 2:

„Die Zusammensetzung hat einen wesentlichen Einfluss auf die Viskosität in der Schmelze und damit darauf, wie das Glas verarbeitet werden kann. Je nach Zusammensetzung wird das Glasgemenge bei 1.300°C bis 1.600°C geschmolzen.“,

den Satz:

„Die Schmelztemperatur wird dabei mit den Alkalien gesenkt, denn die Schmelztemperatur von reinem SiO_2 beträgt ca. 1.700°C.“

und der Erklärung:

„Im Bauwesen werden fast ausschließlich Silikatgläser verwendet. Meistens das **Kalk-Natron-Silikatglas**, das bereits bei den Ägyptern verwendet wurde und im Wesentlichen aus den Grundstoffen Quarzsand, Kalk und Soda besteht.

Die Glasschmelze setzt sich aus Siliciumoxid (SiO_2), **Calciumoxid** (CaO), **Natriumoxid** (Na_2O), **Magnesiumoxid** (MgO) und Aluminiumoxid (Al_2O_3) zusammen.“

Das Substitut o.g. Materialien darf also nicht die alkali- und erdalkalimetallhaltigen Inhaltsstoffe

Calciumoxid (CaO),

Natriumoxid (Na_2O) und

Magnesiumoxid (MgO)

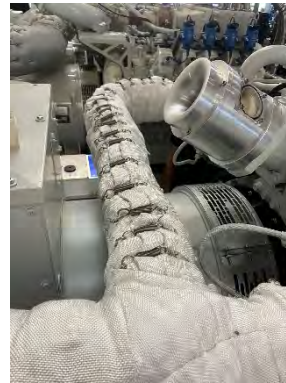
enthalten, um die Entstehung von Calcium-, Natrium- und/oder Magnesiumchromat zu verhindern, aber weiterhin aus Quarzsand (SiO_2) und Aluminiumoxid (Al_2O_3) bestehen.

Auch eine chromhaltige Edelstahl Drahtverstärkung mit Cr_2O_3 ist weiterhin möglich, denn die Chrom (III)-Verbindungen haben durch das Fehlen aller Alkali- und/oder Erdalkalimetallverbindungen keinen chromatrelevanten Reaktanten mehr!

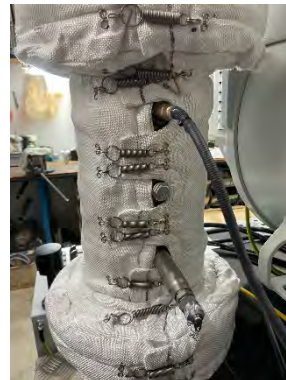
Kapitel 9 Charakteristik Substitute

Bereits im Jahre 2021 präsentiert die polnische Firma Kavarmat, die sich seit dreißig Jahren mit der Herstellung textiler Isolierungen beschäftigt, ein völlig alkali- und erdalkalimetallfreies Material namens „#Bergkristall“ als Hochtemperaturgewebe bzw. fasermatte, welches ausschließlich aus einem Misch aus Quarzsand und Aluminiumoxid besteht.

Im Gegensatz zu den heutigen E-Glas (mit 15-20% CaO-Anteil)- oder ECR-Glas (mit 20-25% CaO-Anteil) ist das „#Bergkristall-Gewebe“ calcium- und natriumfrei, temperaturbeständig bis 800°C und hat noch einen weiteren Vorteil, denn es juckt und staubt nicht und ist, wie die nachfolgenden Bilder zeigen, geeignet, Motoren, Turbinen und Rohrleitungen alkali- und erdalkalimetallfrei zu dämmen:



*Abb. 66/Abb.67
Abgasleitung BHKW
Calciumfrei isoliert*



*Abb. 68/Abb.69
Abgasleitung BHKW
Calciumfrei isoliert*



*Abb. 70/Abb.71
Abgasleitung BHKW
Calciumfrei isoliert*

Die #Bergkristall-Produktlinie umfasst auch Gewebe, die auch mit wasser- und ölabweisenden Beschichtungen versehen sind, die Imprägnierungen der calciumfreien textilen Isolierungen sind in der Regel Grüntönen gehalten, damit sich diese auch farblich von calciumhaltigen Isoliersystemen unterscheiden, die meistens graue Beschichtungen haben.



Abb.75-77: Kavarmat-Coatings (#green)



Parallel zu den alkali- und erdalkalimetallfreien Isoliergeweben, sind auch Quarzglasfasermatten verschiedenen Dämmdicken entwickelt worden.

Abb. 72: #Bergkristall, calciumfrei

Kavarsil
the masterpiece of thermal insulation

in



SiO₂

silica-based mineral wool fibers made of high-quartz rock crystal

See the difference

Due to its excellent insulating properties, silica-based fibers are used for high-temperature insulation. These are combined with calcium silicates and used as so-called 'silica-based wool'. The so-called 'SiO₂ wool' also consists of 100% silica compounds. All of these mineral products are of course NOT suitable for protecting humans (H) or components in technical systems.

Unfortunately, the term 'Silica wool' has established itself in the insulation market, even if these are only partly made of silica.

SiO₂ wool is a high-temperature insulation material consisting of 100% pure silica fibers and contains NO calcium compounds and thus offers the certainty that the calcium content of the insulation is 0%.

SiO₂ wool is a high-temperature insulation material consisting of 100% pure silica fibers and contains NO calcium compounds and thus offers the certainty that the calcium content of the insulation is 0%.



Mit einem reinen Edelstahl-Feingewebe, welches ausschließlich aus gewebten Drähten besteht, wird ein weiteres, völlig alkali- erdalkalimetallfreies Gewebe angeboten.

Abb.74: KavarSteel, Edelstahlgewebe

Die #Bergkristall-Faser ist auch Bestandteil eines Composite-Filzes, der unter dem Produktnamen „#PROTEKTO“ vermarktet wird.

Er besteht aus zwei Komponenten; eine alkali-/erdalkalimetallfreie Fasermatte (#Bergkristall), vernadelt mit einer bislang standardmäßig eingesetzten Glasfasernadelmatte.

Hierbei fungiert die Schicht aus der #Bergkristall-Faser als sog. „Chromatblocker“, die auf Edelstahlheißteile montiert werden kann, ohne dass Chromate entstehen können, anschließend kann kostengünstig (calciumhaltig) weitergedämmt werden.

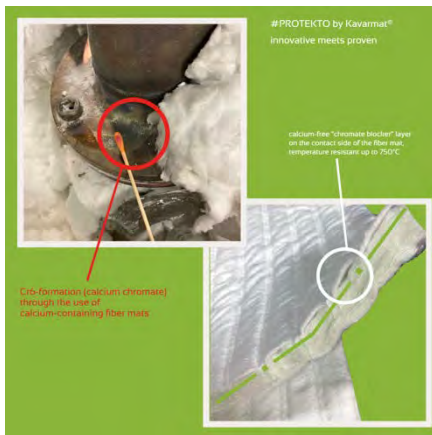


Abb.78: #PROTEKTO



Abb.73: #PROTEKTO

Anlage CAA016 – Technische Eigenschaften #pure by Kavarmat

Anlage CAA017 – Technische Eigenschaften #PROTEKTO by Kavarmat

Insbesondere bei mehrlagigen Rohrleitungsisolierungen im Kraftwerksbereich kann der Chromatblocker eingesetzt werden, weitere Anwendungsbereiche sind großflächige Anlagen wie Kessel und Behälter, die bislang mit der calcium- und natriumhaltigen Mineralwolle gedämmt wurden.

Da die calciumhaltigen Isoliermaterialien keinen direkten Kontakt mit chromhaltigen Heiteilen haben, da ja die alkali- und erdalkalimetallfreie Materialseite am Objekt anliegt, ist eine Chromatbildung weitestgehend ausgeschlossen, auch wenn calciumhaltige Glasfasern durch die Vernadelung und das Abrollen der Composite-Matte auf der Kontaktseite in geringen Mengen vorhanden sind.



Abb.79: calciumfreie Kontaktschicht



Abb. 80: Chromatblocker

Die Abb.xx-xx lassen den Schichtaufbau deutlich erkennen; die direkt auf dem Bauteil aufgebrachte und alkali- und erdalkalimetallfreie Faserkomponente lässt keine Chromatbildung zu, da sie keine chemischen Elemente enthält, die mit den Chromverbindungen reagieren (hochoxidieren) können.

Das Dmmfilz-Composite kann auch dort eingesetzt werden, wo sonst sog. „Calcium-Silikatprodukte“ eingesetzt wurden, indem eine Lage eines Hochtemperatur-Dämmstoffes, oft mit einem Calciumgehalt von bis zu 40/45%, als erste Dmmstofflage verwendet wurde. Da die Kontaktschicht alkali-/erdalkalimetallfrei ist, kann kein Chromat entstehen.

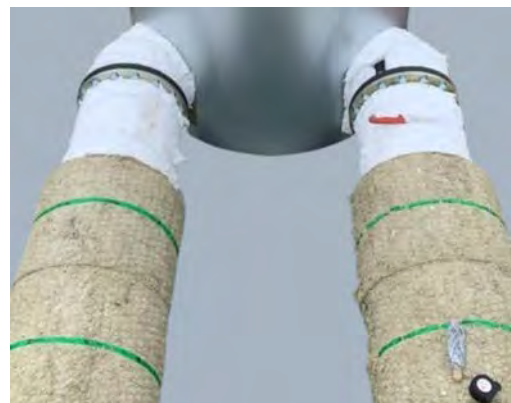


Abb.81: Industrieisolierung mit Chromatblocker

Zusammenfassend gesagt ist die Substitution heutiger und somit alkali- bzw. erdalkalimetallhaltiger Dämmstoffe möglich.

Bei den neuen und innovativen Dämmstoffen wird auf eine Beimischung sämtlicher Alkali- und/oder erdalkalimetallhaltiger Oxide, insbesondere Calciumoxid und Natriumoxid gänzlich verzichtet.

Die Behauptung, dass es keine ugs. „calciumfreie“ Isolationsmaterialien gibt, ist also falsch, sie sind lediglich nicht bei den bisherigen Marktführern erhältlich.

Die Chromatproblematik wurde weder von den Motoren- und Turbinenherstellern, noch von den Produzenten heutiger Dämmstoffe mit dem nötigen Ernst behandelt.

Es liegt die Vermutung nahe, dass sich alle betroffenen Protagonisten gegenseitig schlecht beraten haben und man hat es wohl versäumt, außerhalb der gewachsenen Lieferketten zu denken.

Im Gegensatz zu den bereits substituierten Montagepasten wurde die Substituierung insbesondere calciumhaltiger Dämmstoffe und Isoliersysteme nie ernsthaft als notwendig betrachtet.

Zum einen wurden die entstandenen Chromate viel zu lange als Schwefelrückstände gehalten, zum anderen hat man wohl die thermochemische Chromat-Entstehung und die sich daraus ergebenden Konsequenzen nicht ausreichend hinterfragt und beachtet.

Zu guter Letzt muss man schlussfolgern, dass man „das bisschen gelbliche Pulver“ nicht als die Gefahr identifiziert, die sie in Wirklichkeit ist.

Calcium- und Natriumchromat sind nicht nur krebserregende, sondern auch umwelttoxische Substanzen (H350 – kann Krebs erzeugen und H410 – chronisch umweltschädlich mit langfristigen Folgen für Wasserorganismen); gefährlich für Mensch und Umwelt.

Es ist nicht nur das Expositionsrisiko, also der inhalative oder orale Aufnahmeweg zu beachten, sondern auch das dermale Risiko für den Menschen – in allen drei Formen können Krankheiten ausgelöst werden, die man ggf. noch nicht einmal mit Chrom (VI)-Verbindungen assoziiert.

Es gibt keinen Schwellenwert, also eine akzeptable Exposition, für Chromate am Arbeitsplatz, folglich muss – in Anlehnung an die Gefahrstoffverordnung, die auf europäische Arbeitsschutzgesetze, insbesondere der EU-Direktive 2004/37/EG beruht – die Verbreitung der Stäube und Ablagerung nicht nur minimiert, sondern möglichst verhindert werden und deshalb sieht die sog. „Gefährdungsbeurteilung“ eine Substitutionsprüfungspflicht zwingend vor.

Ist eine Substitution technisch und wirtschaftlich darstellbar, muss diese, gemäß dem überall geltendem „S-T-O-P“-Prinzip, durchgeführt werden.

Hierbei ist es unerheblich, ob (salopp ausgedrückt) der bisherige Lieblingslieferant eine Lösung hat oder nicht.

Das bisherige Verhalten am Arbeitsplatz wie z. B. mangelnde Schutzausrüstung oder fehlende Substitution etc. sind unverzüglich zu ändern, ob es der Maschinenraum eines Bootes, das Blockheizkraftwerk im Keller eines Krankenhauses oder einer Behörde, die Biogasanlage o.ä. ist, denn:

Es ist kein Schwefel!

Kapitel 10

Ungeeignete Substitute

Calciumfreie Isolationsgewebe (Silikatgewebe) sind nicht neu, nur wurden sie immer lediglich als Hitzeschutzabdeckungen oder ähnliches für ruhende Teile verwendet und sind somit auch nur für solche Zwecke geeignet.

Die Silikatgewebe werden unter den Markennamen „Siltemp“ oder „Hitemp“ oder „Silica-Gewebe“ angeboten und kommen oft aus fernöstlichen Ländern.

Die tatsächliche Reinheit bzgl. Alkali- oder Erdalkalimetallgehalt wird auch nicht immer seitens der Lieferanten bestätigt.

Die Reißfestigkeit und Vernähbarkeit und somit die Eignung als Ummantelung für Isolationsrissen- und/oder Matratzen sind materialtechnisch einfach nicht gegeben.

Es ist ebenfalls nicht ausreichend, mit den o.g. Standardgeweben calciumhaltige Isolationsmaterialien (Superwool/Biowolle) zu ummanteln, um die Chromatentstehung zu verhindern, selbst wenn man das Silikatgewebe mit Edelstahlrahtgaze zu „schützen“ versucht.

Schon nach wenigen Betriebsstunden hat sich das Gewebe verschlissen und der Chromatentstehungsprozess wird sogar noch verstärkt, denn jetzt treffen Chromanteile des Heißeils und Chromanteile der Edelstahlrahtgaze mit den erhöhten Calciumanteilen des inliegenden Dämmmaterials zusammen.



Die Abbildung zeigt, wie sich trotz calciumfreier Kontaktseite die gelblichen Chromatverbindungen entstanden sind.

Grund hierfür sind die geplatzten Nähte, die der schwachen mechanischen Beständigkeit des Standard-silikatgewebes geschuldet sind.

Das calciumhaltige (40% CaO) ist nun nicht mehr geschützt und so können die Fasern des Inlets mit den Chrom-Verbindungen aus dem Drahtgestrick und/oder dem Heißeil reagieren.

Abb.82: Siltemp/Superwool-Kombi

Ein weiterer Ansatz der Industrie, insbesondere der heutigen Marktführer, wäre die Imprägnierung der calciumhaltigen Glasgewebe mit calciumfreien Verbindungen, zum Beispiel Vermiculite-Verbindungen.

Prinzipiell ist dieser Ansatz nachvollziehbar, allerdings wird hierbei ein wichtiger Aspekt nicht berücksichtigt; der Abrieb durch vibrierende Heißeile und die damit verbundene sog. „Alterung“.

Da die Imprägnierung nur minimal ist, bietet sie auch nur eine minimale Barriere zwischen Chrom und Calcium/Natrium.

Wenn Abriebkräfte auf diese Imprägnierung einwirken, wird es nur eine Frage der Zeit sein, wann sich diese Barriere mechanisch auflöst und die Calciumanteile erneut freigesetzt werden.

Weil bei den stark belasteten Teilen immer damit gerechnet werden muss, dass sich Beschädigungen im Innenbereich ergeben, ist es in der Gesamtbetrachtung nur als fahrlässig zu bezeichnen, wenn man lediglich die Innenseite der Dämmelemente mit einer leichten (alkali- und erdalkalimetallfreier) Imprägnierung versieht, den Gewebemantel und die erste Lage des innenliegenden Dämmstoffs aber immer noch calcium- und/oder natriumhaltig gestaltet.

Bei ruhenden Teilen mag dieser Aufbau gelingen und die Chromatentstehung verringern, bei stark vibrierenden Teilen wie Motoren oder Turbinen, kann man von solchen Versuchen nur abraten, weil es nur eine Frage der Zeit sein wird, bis der Innenmantel beschädigt ist und somit seine eigenen Alkali-/Erdalkalimetallanteile freilegt, oder den alkali-/erdalkalimetallhaltigen inneren Dämmstoff nicht mehr vor Kontakt mit den Heißeilen schützen kann.

Die Versuche, auf die sich die Anbieter berufen, wurden lediglich über einen Zeitraum von einer Woche getestet!

Kapitel 11

Gesundheitsschädigung durch Chromate

Chrom (VI) und seine Verbindungen (Chromate) sind krebserregende, teilweise als mutagene, reprotoxische und vollumfänglich umweltschädliche gefährliche Substanzen in folgende Gefahrstoffklassen eingestuft:

Chrom (VI) als Chrom-Trioxid (CrO₃) (EC-Nr. 606-053-1; CAS 18540-29-9)

H317 – kann Hautreizungen verursachen

H350 – karzinogen 1B

H400 – sehr giftig für Wasserorganismen

H410 – sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristigen Folgen

Quelle: <https://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/notification-details/130199/658697>

Chrom (VI) als Calciumchromat (CaCrO₄) (EC-Nr. 237-366-8; CAS 13765-19-0)

H302 – gesundheitsschädlich bei Verschlucken

H350 – karzinogen 1B

H400 – sehr giftig für Wasserorganismen

H410 – sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristigen Folgen

Quelle: <https://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/52650>

Chrom (VI) als Natriumchromat (CrNa₂O₄) (EC-Nr. 231-889-5; CAS 18540-29-9)

H330 – Lebensgefahr beim Einatmen

H350 – karzinogen 1B

H340 – mutagen 1B

H360 FD – repro 1B - Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann das Kind im Mutterleib schädigen.

H400 – sehr giftig für Wasserorganismen

H410 – sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristigen Folgen

Quelle: <https://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/notification-details/69660/1708906>

Chrom (VI) und seine Verbindungen gehören somit allesamt in die Kategorie der sog. „KMR-Schadstoffe“ (kanzerogen, mutagen und/oder reprotoxisch), vor allem aber einheitlich als Karzinogen IB eingestuft!

Erkrankungen in Verbindung mit Chrom-Verbindungen werden im Dokument „Merkblatt zur BK Nr. 1103: Erkrankungen durch Chrom oder seine Verbindungen (Bek. des BMA vom 25.2.1981 im BArbBl Heft 4/1981)“ zusammengefasst (Anlage: CAA_021)

Schon in den 1970er Jahren wurden Untersuchungen zur Karzinogenität von Chrom (VI)-Verbindungen vorgenommen; diese werden in der Neuzeit durch weitere Untersuchungen bestätigt.

Im o.g. Merkblatt der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (baua) heißt es u.a.:

„II. Pathophysiologie

Chrom oder seine Verbindungen werden vorwiegend über den Atemtrakt, zum geringeren Teil über die Haut und gelegentlich über den Magen-Darm-Trakt aufgenommen.

Nach heutiger Erkenntnis wird sechswertiges Chrom unmittelbar nach der Aufnahme in die dreiwertige Stufe umgewandelt.

Der größte Teil des aufgenommenen Chroms wird relativ schnell, und zwar hauptsächlich über die Nieren, ausgeschieden.

Verbindungen des sechswertigen Chroms führen durch Inhalation zu Reizerscheinungen im Bereich der oberen Luftwege. Nekrosen an der unverletzten Haut sind selten; jedoch können bei Eindringen sechswertiger Chromverbindungen an kleinen Hautverletzungen schlecht heilende Ulcera entstehen.

Durch Sensibilisierung kommen allergische Kontaktekzeme zustande. Die toxischen Wirkungen sind im Wesentlichen auf die in saurem Milieu stark oxidierenden Eigenschaften dieser Substanz und die damit verbundenen zellschädigenden Reaktionen zurück zu führen.

Durch länger dauernde Einwirkung von sechswertigen Chromaten können maligne Tumoren der Atemwege entstehen; sie werden bisher überwiegend in den chromatherstellenden Betrieben sowie in der Chromatpigmentindustrie beobachtet.

Die Inhalation des dabei anfallenden Chromatstaubs stellt vermutlich die Ursache der Krebsbildung dar.

Die krebserzeugende Wirkung scheint von der Löslichkeit der jeweiligen Chrom(VI)-Verbindung abzuhängen.

Dabei wird den schwerer löslichen Verbindungen wie Zinkchromat, Calciumchromat, Strontiumchromat und Chrom-III-Chromat die kanzerogene Wirksamkeit zugeschrieben.

Alkalichromate, Bleichromat und Chromsäure sind dagegen wahrscheinlich nicht oder nur schwach kanzerogen.“

Sehr verständlich werden die gesundheitlichen Schädigungen durch Chrom (VI)-Verbindungen in der Ausarbeitung

„Die Pathobiochemie des Chroms“

von Nele Schumacher (FH Münster; Anlage: CAA_019) erklärt.

Nele Schumacher ist u.a. VDI Förderpreisträgerin für ihre Masterarbeit im Fachbereich Chemieingenieurwesen im Jahre 2016.

Im Kapitel 3 „Chrom im menschlichen Körper“ lesen wir:

3.1. Überblick

Im Körper:

Trivalentes Cr[III] und hexavalentes Cr[VI]
elementares Cr nicht relevant

Cr[III] und Cr[VI] haben unterschiedliche chemische und biologische Eigenschaften

Generelle Regel: Cr[VI] ist weitaus giftiger als Cr[III]

Im Körper: spontane Reduktion von Cr[VI] zu Cr[III]
Schädigung durch Oxidation
Cr[VI] kann leicht Zellmembranen durchdringen
Cr[III] kann Zellmembranen nicht durchdringen

Im Kapitel 4 „Toxische Effekte auf den Menschen - 4.1. Akute orale Toxizität“ wird die letale Dosis von Cr[VI] mit 50-70 mg pro Kilogramm Körpergewicht angegeben.

Bei einem erwachsenen Menschen mit einem Gewicht von ca. 80-90 kg wäre die letale Dosis (oral) mit ca. 5,1 Gramm und ist somit erschreckend gering.

Man versteht schnell, warum es bei Chrom (VI) und seinen Verbindungen keinen Schwellenwert gibt, sondern den extrem niedrigen Toleranzwert von lediglich einem Mikrogramm je Kubikmeter Atemluft.

Aufgrund des hohen Oxidationspotentials von Chrom (VI)-Verbindungen drohen „chronische Geschwüre und akute Kontaktentzündungen“ (dermales Risiko).

Auch der sog. „Maurerkrätze“ liegen Hauterkrankungen durch den dermalen Kontakt mit Chrom (VI)-Verbindungen zugrunde:

Wikipedia beschreibt die Maurerkrätze auch als „...Chromatallergie, auch ...oder Zementkrätze, ist eine allergische Hautreaktion, die bei dermale Kontakt mit chemischen Verbindungen aus der Gruppe der Chromate auftritt. Diese Ausprägungsform einer Allergie zählt zu den allergischen Kontaktekzemen.“



Unter „Effekte durch respiratorische Exposition“ schreibt Schumacher:

- Nasenschleimhautentzündung, Bronchitis
- Reizung des Respirationstraktes
- Geschwüre am und Perforation der Nasenscheidewand,

sowie als Langzeitfolgen werden saisonaler Krebs und ein erhöhtes Lungenkrebsrisiko angegeben.

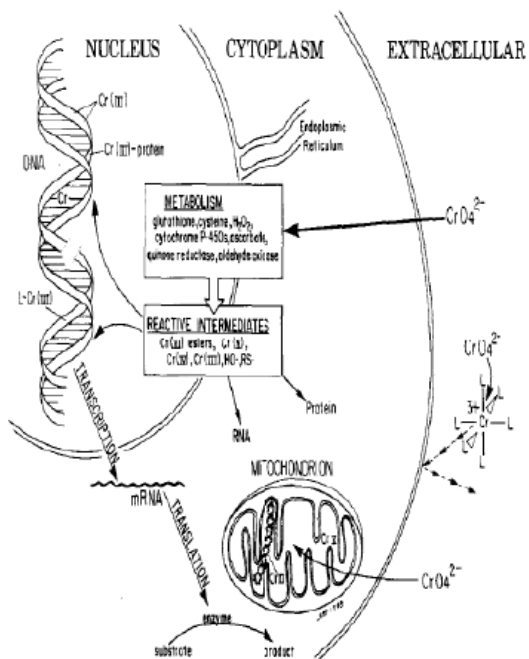
Im Kapitel 4. „Toxische Effekte auf den Menschen“ heißt es weiter:

4.4 Mutagenität und Karzinogenität

- äußere Cr[III]-Zufuhr: keine genotoxische Effekte
- äußere Cr[VI]-Zufuhr: **DNA-Schäden, Genmutation, chromosomale Abweichungen und Mutationen**
- Aber: Genotoxische Effekte nur bei Anwesenheit von Reduktionsmitteln!
- ...
- **Latenzzeit: 5- 58 Jahre (im Durchschnitt 25 Jahre)**

4.5. Aufnahme-Reduktionsmodell

Cr[VI] kann als tetraedrisches CrO_4^{2-} die Zellwände durchdringen



Was die wenigsten wissen, ist der Umstand, dass es eigentlich die Chrom (III)-Verbindung ist, welche die Gefahr der Karzinogenität/Gentoxität auslöst.

Hierbei handelt es sich um die Chrom (III)-Verbindungen, die intrazellulär als Chrom (VI)-Verbindung eingedrungen sind und körpereigen erst zu Chrom (V)-, anschließend zu Chrom (IV)- und schlussendlich zu Chrom (III)-Verbindungen herunteroxidiert wurden.

Während Chrom (III)-Verbindungen nicht intrazellulär aufgenommen werden können, was man als Schutzvorkehrung des menschlichen Körpers betrachten kann, ist es ausgerechnet die Tragik des eigenen menschlichen Abwehrsystems, die den natürlichen Schutz umgeht.

Abb.84: intrazelluläres Eindringen Cr(VI)

5. Zusammenfassung

Cr[III]

- ▶ Extrazellulär:
 - ▶ kaum toxisch
 - ▶ Wichtiges Spurenelement
- ▶ Intrazellulär: mutagen und karzinogen wirkend!

Cr[VI]

- ▶ Extrazellulär:
 - ▶ Toxisch durch hohes Oxidationspotenzial
- ▶ Intrazellulär:
 - ▶ Nicht toxisch, wenn keine Reduktionsmittel vorhanden sind
 - ▶ Reduktion zu Cr[III]

▶ 18

Abb.85_Zusammenfassung Cr(III)/Cr(VI);extra- bzw. intrazellulär

Die intrazelluläre Aufnahme von Cr(VI)-Verbindungen und deren Reduktion zu Cr(III)-Verbindungen kann zu sog. „DNA-Doppelstrangbrüchen“ führen.

Obwohl auch hier das körpereigene System Reparaturmechanismen bereitstellt, werden diese durch die Präsenz reduzierter Cr (III)-Verbindungen beeinträchtigt und können so mutagene und vor allem karzinogene Folgen haben!

Die Anlagen CAA_021: Einfluss von Mangan und Chromat... und CAA_020: DNA Fragmentierung Exposition... beschreiben deutlich, wie und welche DANN-Schädigungen durch die Aufnahme von Cr(VI)-Verbindungen entstehen.

Die beiden wissenschaftlichen Ausarbeitungen sind verständlich gefasst, aber auch sehr komplex, so dass für diesen Leitfaden lediglich ein Teilabschnitt aus CAA021 zitiert wird und als Abschluss dieses Kapitels dienen soll:

„Chrom(VI) wird nach der Aufnahme über Ein- und Zweielektronensysteme zu Chrom(III) reduziert, wobei diese Reaktionen unter Beteiligung der Reduktionsmittel Ascorbat und Glutathion durchgeführt werden. Die entstandenen Chrom-Intermediate (Chrom(V), Chrom(IV), Chrom(III)) sind in der Lage, mit der DNA Addukte zu bilden und diese dadurch zu schädigen.

Hierbei zeigt Chrom(III) eine hohe Affinität zur DNA, wobei zusätzlich Querverbindungen mit Molekülen wie Ascorbat, Glutathion, Histidin und Cystein entstehen können.

Dabei zeigen die ternären Chrom-DNA-Addukte mit Ascorbat ein hohes mutagenes Potential. Chrom(III) bindet dabei hauptsächlich an das Phosphatrückgrat der DNA, wobei ebenfalls Verbindungen über N7-Guanin bekannt sind (zusammengefasst in Eastmond et al.2008 sowie Wise und Wise 2012).

Die ternären DNA-Addukte führen während der Replikation zu verstärkten Basenfehlpaarungen, wobei die Proteinkomplexe der mismatch repair zur Reparatur an diese DNA-Addukte binden, die Replikationsgabel blockieren und ein DNA-DSB generiert wird.

Es konnte bereits festgestellt werden, dass mismatch repair-profiziente Zellen zu einer erhöhten Induktion von DNA-DSB beitragen, während mismatch repair-defiziente Zellen keine DNA-DSB unter Einfluss von Chromat generieren (Reynolds et al. 2007, zusammengefasst in Zhitkovich et al. 2005, Salnikow und Zhitkovich 2008 sowie Wise und Wise 2012).

Bei der Reduktion von Chrom(VI) zu dessen Intermediaten werden zudem ROS generiert, welche die Zelle schädigen können (zusammengefasst in Zhitkovich 2005).

Die entstandenen DNA-DSB können über die Reparaturwege NHEJ, HR, SSA und MMEJ behoben werden, wobei es bereits Hinweise auf inhibierende Effekte von Chrom(VI) auf die nahezu fehlerfreie HR gibt, wodurch die genomische Stabilität gefährdet sein könnte (Browning et al. 2016).

Zudem konnte bereits gezeigt werden, dass eine chronische Exposition von Chrom(VI)-Verbindungen zu einer Hypermethylierung von Reparaturgenen, wie beispielsweise des Gens hMLH1 der mismatch repair, führt und somit deren Expression inhibiert (Takahashi et al. 2005, Hu et al. 2018).

Die mismatch repair-Defizienz führt zur sogenannten Mikrosatelliten (MS)-Instabilität. MS sind sich oft wiederholende DNA-Abschnitte von ungefähr 6 Basenpaaren, wobei Instabilität durch Fehlpaarungen sowie einem Defekt in der mismatch repair ausgelöst wird.

Die Folgen sind das vermehrte Auftreten von Mutationen und dem damit verbundenen erhöhten Risiko einer Tumorentstehung (Hirose et al. 2002, Takahashi et al. 2005, zusammengefasst in Karran 1996 sowie Wise und Wise 2012).

Außerdem wurde durch Chrom(VI) die Entstehung von Chromosomenaberrationen und Mikronuklei mit ganzen Chromosomen sowie mit Fragmenten beobachtet.

Chrom(VI)-Verbindungen können somit als aneugen und klastogen betrachtet werden (Benova et al. 2002, zusammengefasst in Salnikow und Zhitkovich 2008).

Neben den genotoxischen und mutagenen Wirkungen konnten auch reproduktionstoxische und kanzerogene Mechanismen von Chrom(VI) festgestellt werden.

Vor allem beruflich exponierte Menschen sind Chrom-Verbindungen ausgesetzt, wobei Chrom(VI) eine verminderte Fertilität bei Arbeitern in der Stahlindustrie hervorrief (Hjollund et al. 2000). Zudem wurde ein verstärktes Auftreten von Lungenkarzinomen sowie Tumoren des Nasenepithel und der Nasennebenhöhlen durch Chrom(VI) beobachtet (zusammengefasst in Zhitkovich 2005 und Eastmond et al. 2008).

Aufgrund dieser Erkenntnisse stufte die International Agency of Research on Cancer (IARC) Chrom(VI) als krebserzeugend beim Menschen in Gruppe 1 ein (IARC 1990).

Kapitel 11

Umweltschädigung durch Chromate

Das Bundesministerium für Gesundheit schreibt auf seiner Webseite unter dem Link:

[https://www.bundesgesundheitsministerium.de/service/publikationen/details/aufbereitung-von-mit-chrom-belastetem-rohwasser-fuer-die-oeffentliche-trinkwasserversorgung#:~:text=Der%20Grenzwert%20f%C3%BCr%20Chrom%20\(gesamt,Risiko%20f%C3%BCr%20Krebsf%C3%A4lle%20steigt.](https://www.bundesgesundheitsministerium.de/service/publikationen/details/aufbereitung-von-mit-chrom-belastetem-rohwasser-fuer-die-oeffentliche-trinkwasserversorgung#:~:text=Der%20Grenzwert%20f%C3%BCr%20Chrom%20(gesamt,Risiko%20f%C3%BCr%20Krebsf%C3%A4lle%20steigt.)

„Chrom der Oxidationsstufe VI (Chrom (VI)) ist im Trinkwasser geogenen Ursprungs und kommt in mehreren Regionen Deutschlands in nennenswerten Konzentrationen vor.

Es ist genotoxisch und wird als krebserregend eingestuft.

Der Grenzwert für Chrom (gesamt) beträgt in der Trinkwasserverordnung derzeit 50 µg/l (0,050 mg/l).

Neuere wissenschaftliche Erkenntnisse lassen den Schluss zu, dass bereits ab einer Konzentration von 0,3 µg/l Chrom (VI) im Trinkwasser das Risiko für zusätzliche Krebsfälle steigt.“

„Eurofins Umwelt“ schreibt (Abb.86: „Giftiges Chrom (VI) im Trinkwasser“):



Giftiges Chrom (VI) im Trinkwasser

Eurofins Umwelt etabliert neues Messverfahren im ng/L-Bereich.

In natürlichen Gewässern kommt Chrom in drei-(III) und sechswertiger (VI) Form vor. Während Chrom (III) als essenzielles Spurenelement gilt, das beispielsweise für den Glukose-Stoffwechsel benötigt wird, ist Chrom (VI) toxisch und wird vom Umweltbundesamt (UBA) als krebserregend und erbgutschädigend eingestuft. Der Chromgehalt in Gewässern ist teilweise natürlich, kann aber auch durch Eintrag von Schadstoffen verursacht werden. Letztere können zum Beispiel durch die industrielle Verwendung von Chrom bei der Herstellung von Batterien und Edelmetallen, bei der Chromgerbung von Leder oder durch unsachgemäße Sanierungen freigesetzt werden. Aber auch das Ausbringen von Düngemitteln in der Landwirtschaft ist als Ursache denkbar.

Empfehlung: <0,3 µg/l

Im aktuellen Gutachten „Potentielle Schädlichkeit von Chrom im Trinkwasser“ des UBA wird eine Chrom (VI)-Konzentration im Trinkwasser von < 0,3 µg/l empfohlen.

Grenzwert senken?

Dieser empfohlene Grenzwert wurde anhand mehrerer epidemiologischer Studien sowie durch Langzeitstudien zur Tumorbildung bei Ratten und Mäusen nach oraler Aufnahme von Chrom (VI) im Trinkwasser ermittelt und findet international bereits eine breite fachliche Zustimmung. Derzeit gibt die deutsche Trinkwasserverordnung noch einen Grenzwert für Gesamtchrom [Chrom(III) + Chrom (VI)] von 50 µg/l vor. Es wird allerdings auf Seiten des Bundesministeriums für Gesundheit (BMG), des UBA, der Trinkwasserkommission und der zuständigen Länderbehörden diskutiert, diesen, entsprechend der Empfehlung des obigen Gutachtens, deutlich zu senken und separate Chrom (III)- und Chrom (VI)-Grenzwerte einzuführen.

Analytik sinnvoll

Da hauptsächlich das oral aufgenommene Chrom (VI) ein Gefährdungspotenzial darstellt, ist es sehr sinnvoll, die Chrom (VI)-Konzentration im Trinkwasser zu analysieren.

Chromate sind wie Arsen, Cadmium, Cobalt und andere Schadstoffe als Sonderabfall der Gruppe HP 7 eingestuft.

Die „LAGA – Bund-/Ländergemeinschaft Abfall“ schreibt u.a.

„Abfälle sind als gefährlich einzustufen, wenn sie eine oder mehrere gefahrenrelevante Eigenschaften HP 1 bis HP 15 aufweisen (Nr. 2.2.1 der Einleitung des Abfallverzeichnisses der AVV) oder bestimmte persistente organische Schadstoffe (POP) oberhalb der Konzentrationsgrenzen nach Anhang IV der POP-V enthalten (vgl. Nr. 2.2.3 der Einleitung des Abfallverzeichnisses der AVV).“

In der Bekanntmachung der europäischen Kommission, (Anlage: CAA_023)

Technischer Leitfaden zur Abfalleinstufung (2018/C 124/01)

heißt es

„Bei dieser Bekanntmachung handelt es sich um einen technischen Leitfaden zu bestimmten Aspekten der Richtlinie 2008/98/EG über Abfälle (im Folgenden „Abfallrahmenrichtlinie“) (1) und zur Entscheidung 2000/532/EG der Kommission über ein Abfallverzeichnis (im Folgenden „Abfallverzeichnis“) in den 2014 und 2017 geänderten Fassungen (2). Er soll insbesondere den nationalen Behörden, auch auf lokaler Ebene, sowie den Unternehmen Erläuterungen und Orientierungshilfen zur korrekten Auslegung und Anwendung der einschlägigen EU-Rechtsvorschriften in Bezug auf die Einstufung von Abfällen bieten, z. B. bei Genehmigungsfragen. Der Leitfaden behandelt daher die Identifizierung von gefahrenrelevanten Eigenschaften, die Bewertung, ob der Abfall eine gefahrenrelevante Eigenschaft aufweist, und letztendlich die Frage der Einstufung des Abfalls als gefährlich oder nicht gefährlich.“

Bislang, und somit seit Jahrzehnten, sind textile Isolierungen unter dem Abfallschlüssel „101103“ entsorgt worden.

Der richtige Abfallschlüssel für chromatkontaminierte Abfälle wäre aber „160902“!

Die beiden Abfallschlüssel unterscheiden sich nicht nur numerisch, sondern auch kategorisch; während „10 11 03“ – „Glasfaserabfall“ der Kategorie „ANH“ zugeordnet ist, gehört der Abfallschlüssel „16 09 02“ – „Chromate...“ zur Kategorie „AH“.

ANH bedeutet „Absolutely Non Hazardous“ – also absolut ungefährlich, bedeutet AH „Absolutely Hazardous“ – also absolut gefährlich!

Selbst wenn man den Chromatgehalt für gering erachten würde, ist er nicht exakt zu bestimmen und erfüllt, auch aufgrund des definitiven Gehaltes an Calciumoxid, zumindest der sicherheitsrelevanten Einstufung „MH“ – „Mirror hazardous“ (Spiegeleintrag) einzuordnen.

Chromatkontaminierte Isolationsmaterialien, die außerdem Chrom (III)-haltige Verbindungen und offene Calciumoxidverbindungen aufweisen, müssen kennzeichnungspflichtig entsorgt werden, was bis heute nicht geschehen ist; hier ist eine unverzügliche Anweisung zu empfehlen, denn bislang landen alle abisolierten Isoliersysteme im normalen Bauschutt, was eine gezielte Umweltverschmutzung darstellt!

Kapitel 12

Maßnahmen am Arbeitsplatz

Basis aller Maßnahmen am Arbeitsplatz hinsichtlich der Gefährdung durch krebserregende und reprotoxische Substanzen ist die Gefahrstoffverordnung (GefStoffV), deren Basis die EU-Direktive 2004/37/EG in ihrer neuesten Fassung ist.

Die GefStoffV wird im Jahre 2024 in einer überarbeiteten Form veröffentlicht und insbesondere den Schutz der Arbeitnehmer vor krebserregenden bzw. anderen gefährlichen Stoffen priorisiert.

Spätestens mit den Warnmeldungen der Firmen Innio, MAN, Caterpillar, Siemens und anderer Unternehmen und Verbände, sollte jedem Arbeitgeber bzw. Betreiber von energieerzeugenden Anlagen, die über alkali- und/oder erdalkalimetallhaltige Isolationssysteme verfügen, klar sein, dass die bisherigen Praktiken unverzüglich zu ändern sind!

Die Berufsgenossenschaft „BG ETEM“ war die erste deutsche Berufsgenossenschaft, die ihre Mitglieder über die Chromatgefährdung am Arbeitsplatz informiert hat:

<https://www.bgetem.de/arbeitsicherheit-gesundheitsschutz/brancheninformationen/energieversorgung/kraftwerke-und-heizwerke/fachveroeffentlichungen/moegliche-chrom-vi-exposition>

Die Fachinformation finden Sie unter Anlage: CAA_O24: BG ETEM.

Auch der deutsche „Fachverband Biogas“ weist auf die Gefährdungen hin:

<https://www.biogas.org/edcom/webfvb.nsf/id/de-bq-etem-chromvi-exposition>

Was bedeutet nun der Wissensstand von 2024 für den zukünftigen Umgang mit alkali- und/oder erdalkalimetallhaltigen Isolierungen bzw. das Betreten von Anlagen, die mit diesen gedämmt sind?

Dass Blockheizkraftwerke, Motoren, Notstromaggregate, örtliche Energieversorger, Gas- und Dampfturbinen, sowie Teilbereiche im Automotive-Sektor (Abgasanlagen, SCR-Technik, Katalysatoren etc.) je nach Umfang der alkali- und/oder erdalkalimetallhaltigen Dämmungen mehr oder weniger mit krebserregenden Chrom (VI)-Verbindungen (Chromaten, insbesondere Calciumchromat) kontaminiert sind, darf mittlerweile als bekannt vorausgesetzt werden, auch wenn es allen Protagonisten schwerfällt, diesen Sachverhalt zu akzeptieren bzw. zuzugeben.

Substitution(sprüfung) – Das „S“ des STOP-Systems

Ein Problem kommt immer zur Unzeit; es gibt ihn nicht, den perfekten Moment.

Die bis hierhin geschilderten Dinge zeigen deutlich, dass Arbeitgeber und Betreiber verpflichtet sind, zukünftig umzudenken und unverzüglich Sofortmaßnahmen zu ergreifen haben.

Wie sehen diese Maßnahmen aber aus?

Laut Arbeitsschutzgesetz (ArbSchG) und Gefahrstoffverordnung (GefStoffV), sowie den anzuwendenden Technischen Richtlinien für Gefahrstoffe (TRGS) haben alle Maßnahmen nach dem sog. „S-T-O-P-Prinzip“ zu erfolgen:

„BGN Branchenwissen“ schreibt zu den anzuwendenden Maßnahmen:

„Der Arbeitgeber hat bei zusätzlichen Schutzmaßnahmen die Maßnahmen nach dem STOP-Prinzip festzulegen, sodass die durch einen Gefahrstoff bedingte Gefährdung der Gesundheit und Sicherheit der Beschäftigten beseitigt oder auf ein Minimum reduziert wird. Dazu ist bevorzugt eine Substitution durchzuführen. Insbesondere sind Tätigkeiten mit Gefahrstoffen zu vermeiden oder Gefahrstoffe durch Stoffe oder Gemische oder auch Verfahren zu ersetzen, die unter den jeweiligen Verwendungsbedingungen für die Gesundheit und Sicherheit der Beschäftigten nicht oder weniger gefährlich sind. Die Prüfung der Substitutionsmöglichkeiten ist in der TRGS 600 beschrieben.“

S – Substitution

T – Technische Maßnahmen

O – Organisatorische Maßnahmen

P – Persönliche Maßnahmen

Das STOP-Prinzip beschreibt die Rangfolge von Schutzmaßnahmen, es wird auch als „STOP-Hierarchie“ bezeichnet.

Substitutionsprüfung und Substitution

Die Substitution ("S") ist die wirksamste Schutzmaßnahme. Sie bezeichnet den Ersatz eines Gefahrstoffes oder eines Verfahrens durch einen Gefahrstoff oder Verfahren mit einer insgesamt geringeren Gefährdung.

Sie **steht deshalb an erster Stelle des STOP-Prinzips**. Näheres regeln die TRGS 600 und stoffspezifische TRGS zu Ersatzlösungen.

Im Rahmen der Gefährdungsbeurteilung hat der Arbeitgeber gemäß [GefStoffV](#) die Möglichkeiten einer Substitution zu beurteilen, indem er eine sog. Substitutionsprüfung durchführt.

Das Ergebnis der Prüfung auf Möglichkeiten einer Substitution ist gem. [GefStoffV](#) und [TRGS 600](#) zu dokumentieren.

Die GefStoffV sieht vor, dass als erstes die sog. „Gefährdungsbeurteilung“ für den betroffenen Arbeitsplatz neu anzufertigen bzw. zu modifizieren ist.

Die Gefährdungsbeurteilung stellt eine pragmatische Einschätzung der allgemeinen Arbeitsbedingungen dar und hat das Ziel, Gefahren für Mensch und Umwelt zu erkennen und diese zu minimieren, bestenfalls gänzlich zu verhindern.

Diese Gefahren sind in dieser Broschüre bereits benannt, nämlich die Gefährdung durch die Entstehung krebserregender und umwelttoxischer Chromate, insbesondere Calciumchromat, zu verhindern.

Für die Entstehung von Calcium- und/oder Natriumchromat sind calcium- und/oder natriumhaltige Dämmstoffe verantwortlich, deren Alkali- bzw. Erdalkalioxide thermochemisch mit Chromverbindungen reagieren und sechswertige Chromverbindungen entstehen lassen.

Die Gefährdungsbeurteilung, die in der Regel von sog. „SiFa“-Fachkräften (SiFa: Fachkraft für Arbeitssicherheit) durchgeführt wird, kommt also zu der Einschätzung, dass die Gefährdung von Isoliersystemen ausgeht, die auf den energieerzeugenden Anlagen angebracht sind.

Da diese calciumhaltigen Isolierungen das Calciumchromat entstehen lassen, wird die Substitutionsprüfung zur Fragestellung führen, ob die heutigen, calciumhaltigen Isolierungen, durch neue, calciumfreie Isolierungen zu substituieren sind, damit die logische Schlussfolgerung

Kein Calcium – Kein Calciumchromat

Kein Natrium – Kein Natriumchromat

erfüllt wird.

Da es alkali- und erdalkalimetallfreie Isolationssysteme gibt, die Substitution technisch und wirtschaftlich darstellbar sind, kommt die Substitutionsprüfung zu dem Ergebnis, dass die bislang alkali- und/oder erdalkalimetallhaltigen Isolierungen durch alkali- und erdalkalimetallfreie Isolationssysteme zeitnah zu ersetzen sind.

Bis zur Durchführung der Substitution, also dem Austausch bzw. Ersatz der calciumhaltigen Isolationssysteme, sind aber die verbleibenden „T-O-P“-Maßnahmen anzuwenden, denn es gilt immer, das Inhalationsrisiko bzw. dermale Kontaktisiko für Mitarbeiter und unbeteiligte Dritte zu verhindern!

Technische Maßnahmen – Das „T“ des STOP-Systems

So lange die durch die heutigen Isolationssysteme kontaminierten Energieerzeuger in Betrieb sind, müssen bis zur anstehenden Substitution durch alkali- und erdalkalimetallfreie Isolierungen Maßnahmen ergriffen werden, die das inhalative Expositionsrisiko und das dermale Kontaktisiko für Mitarbeiter und Servicepersonal verringern.

Eine dieser Maßnahmen kann z. B. die Schaffung sog. „geschlossener Systeme“ sein.

„Hierbei muss das geschlossene System so aufgebaut sein, dass während des Betriebs der Anlage zwischen dem Gefahrstoffe enthaltenden Innenraum und der Umgebung keine betriebsmäßige offene Verbindung besteht.

Ist ein geschlossenes System technisch nicht möglich und besteht eine erhöhte Gefährdung der Beschäftigten, müssen für diese Tätigkeiten weitere Schutzmaßnahmen nach dem Stand der Technik und entsprechend des STOP-Prinzips getroffen werden, welche die Gefährdung ausschließen bzw. falls dies nicht möglich ist, so weit wie möglich verringern.

...

In der Rangfolge der technischen Schutzmaßnahmen stehen nach den geschlossenen Systemen die Lüftungstechnischen Maßnahmen und Absaugungen an zweiter Stelle.

Da Absaugungen an der Entstehungs- oder Austrittsstelle von Gefahrstoffen meist nur in unmittelbarer Nähe der Emissionsquelle effektiv sind, sind Absaugungen weniger wirksam als geschlossene Systeme. Dabei ist der bestimmungsgemäße Gebrauch sicherzustellen.“

Organisatorische Maßnahmen – das „O“ des STOP-Systems

Organisatorische („O“) Schutzmaßnahmen sind zu veranlassen, wenn durch (noch nicht erfolgte) Substitution oder (trotz Ausschöpfung aller) technischen Maßnahmen das Schutzziel (noch) nicht erreicht werden kann (konnte).

Organisatorische Maßnahmen gewährleisten, dass Schutzmaßnahmen nachhaltig ausreichend sind. Hierzu gehören beispielsweise Wartungspläne und Begehungen sowie Arbeitszeitregelungen zur Reduzierung der Exposition oder Minimierung wechselseitiger Belastungen.

Unabhängig vom STOP-Prinzip sind organisatorische Schutzmaßnahmen zu ergreifen, um die Gefährdung der Beschäftigten auf ein Minimum zu reduzieren, z. B. Erstellung von Betriebsanweisungen und Durchführung von Unterweisungen.

Persönliche Schutzmaßnahmen – das „P“ des STOP-Prinzips

Persönliche ("P") Schutzmaßnahmen wie z. B. das Tragen von Atemschutz stehen an **letzter Stelle des STOP-Prinzips**.

Sie sind einzusetzen, wenn Gefährdungen nicht durch in der Rangfolge höher stehender Schutzmaßnahmen ausreichend reduziert werden können.

Persönliche Schutzmaßnahmen werden z. B. bei **kurzzeitigen Tätigkeiten mit hoher Exposition eingesetzt oder auch bei unregelmäßiger oder nur gelegentlicher Exposition oder als vorübergehende Maßnahme bis technische oder organisatorische Maßnahmen umgesetzt wurden.**

Quelle: <https://vorschriften.bgn-branchenwissen.de/daten/tr/trgs500/5.htm>

Auch wenn der Ratschlag der Motoren- und Turbinenhersteller, komplette Schutzkleidung bei Servicearbeiten an den Energieerzeugern zu tragen, durchaus richtig ist, kann diese Maßnahme nicht zum Dauerzustand erklärt werden.

Allerdings kommen die Hersteller mit diesen Warnhinweisen erst einmal ihrer Informationspflicht gegenüber ihren Kunden nach.

Wenn man aber bedenkt, dass der Einbau einer in Aufbau und Materialzusammensetzung seit den 80er Jahren nicht mehr weiterentwickelten Wärmedämmung dazu führt, dass Motorräume, in denen Motoren mit einem Stückpreis von durchaus mehreren hunderttausend Euro betrieben werden, nach neuesten Erkenntnissen als mit krebserregenden und umwelttoxischen Gefahrstoffen kontaminiert bezeichnet werden können, dann stellt sich die Frage, ob man bei aller Innovationsträgheit und Selbstzufriedenheit der Branche, die Gefahren für Mensch und Umwelt nicht schon etwas früher hätte erkennen müssen.

Welche Konsequenzen sich auch der thermochemischen Chromatentstehung ergeben, zeigt das letzte Kapitel dieses Leitfadens.

Kapitel 13

Dekontamination

Um die Gefahr der inhalativen oder dermalen Aufnahme von Chromaten zu verhindern, müssen die Motoren und angeschlossene Anlagenteile, die mit alkali- / erdalkalimetallhaltigen Isolationsmaterialien gedämmt waren, „abisoliert“ werden, d. h. die bislang angebrachten Wärmedämmungen werden demontiert.

Mit Beginn der Demontage weiß man noch nicht, ob und wo die Chromate, insbesondere Calciumchromat, entstanden sind.

Grundsätzlich muss man davon ausgehen, dass zwischen jedem calciumhaltigen Dämmelement und chromhaltigen Heißteil auch Calciumchromat freigesetzt werden kann.

Insofern ist es zwangsläufig erforderlich, dass während aller Revisionsarbeiten volle Schutzkleidung zu tragen ist:

- Schutzbrille
- Atemschutzmaske FFP3
- Ganzkörperschutzanzug mit abgeklebten Nähten
- Arbeitsschuhüberzüge
- Nitrilhandschuhe

Die Übergänge des Schutzanzugs zu den Hand- bzw. Arbeitsschuhen sind zusätzlich abzukleben:



Abb.87: Volle Arbeitsschutzkleidung vor Aufnahme der Deinstallations- und Dekontaminationsarbeiten

Warum die Schutzkleidung so elementar wichtig ist, zeigen die folgenden Seiten mehr als deutlich

Um weitere Expositionen zu verhindern, wird der Bodenbereich mit Folien abgedeckt.

Die Folien dienen gleichzeitig dazu, die abmontierten Dämmelemente später so einzuwickeln, dass sie bei der späteren Entsorgung sicher in die gekennzeichneten Abfallbags aufbewahrt werden können.

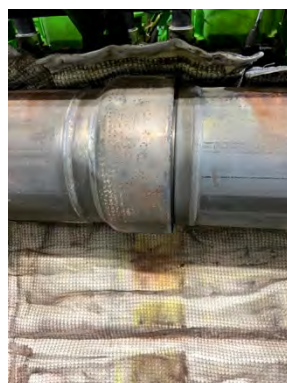
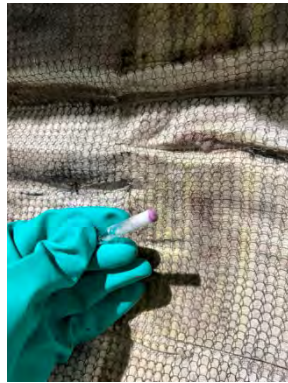


Abb.87-95: Deinstallation dekontaminierter, calciumhaltiger Wärmedämmungen

Nachdem alle Dämmelemente staubarm demontiert wurden, wird der immer noch kontaminierte Motorenbereich gründlich abgesaugt (H-Sauger).

Anschließend müssen alle Heißeile gründlich gereinigt werden, den sie enthalten immer noch Calciumoxid- und vor allem krebserregende Chromatstäube.

Wird dieser Reinigungsvorgang nicht vorgenommen, würden die Chromate wieder bei Inbetriebnahme des Motors entstehen!

Es gibt Überlegungen, die kontaminierten Oberflächen mit Lasertechnik zu behandeln, so dass keine offenliegenden Expositionen mehr vorhanden sind, hierzu wird später in einer Sonderausgabe berichtet, wenn erste Erfahrungen mit dieser Technik vorliegen.

Die nachfolgenden Bilder zeigen die momentan angewendete, konventionelle Methode mit sog. „Neutralisationsflüssigkeit“

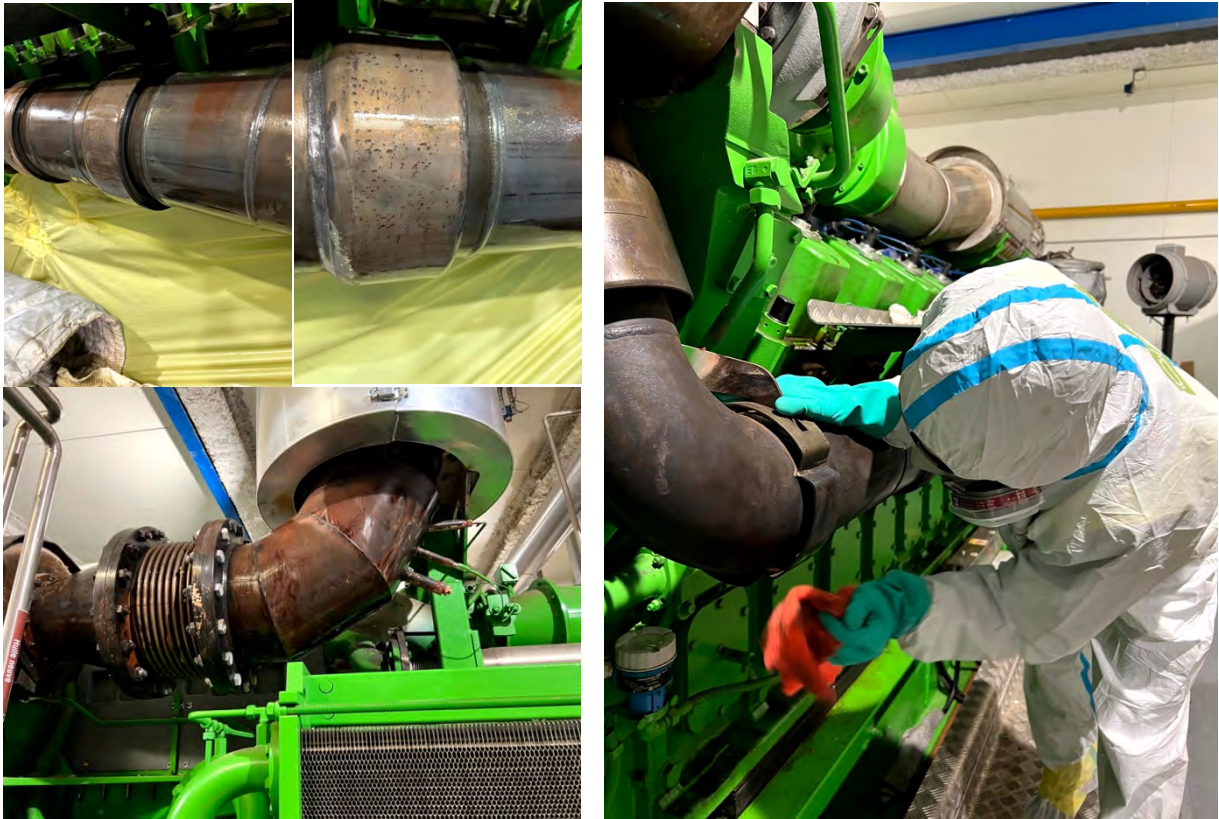


Abb.97-100: Dekontamination von Anlagenteilen

Wenn alle Motorenheißeile gründlich gereinigt sind und anschließende Chrom (VI)-Tests negativ sind, andere Bauteile gründlichst gesäubert und staubfrei sind, gilt der Motor als dekontaminiert und die Substitution, also die Montage alkali- und erdalkalimetallhaltiger Isolierelemente kann beginnen.

Mit Abschluss der Substitution gilt der Arbeitsplatz wieder als begehbar und stellt keine Gefährdung für Mensch und Umwelt mehr dar.

Alle demontierten alten Isolationselemente, sowie alle Hilfsmittel und die getragene Schutzkleidung werden fachgerecht und somit als Sondermüll gekennzeichnet entsorgt.



Abb.101:Entsorgung

Das Maßnahmenpaket kann wieder angepasst werden und die Anlage kann wieder in den Normalbetrieb gehen, ohne dass es zu Gefährdungen Dritter kommt.

Kapitel 14

Aufklärung/Prävention

Noch immer wissen die wenigsten Betroffenen, wie Mitarbeiter, Servicepersonal u.a. die direkten Kontakt mit kontaminierten Isolationselementen haben, dass sie krebserregenden und umwelttoxischen Substanzen ausgesetzt sind bzw. waren.

Dieser Leitfaden versucht, an das Verantwortungsbewusstsein aller Protagonisten zu appellieren, die bisher praktizierte „Salamitaktik“ aufzugeben und die Chromatproblematik endlich offen anzusprechen.

Sechswertige Chromverbindungen sind krebserregend und umwelttoxisch.

Die Erkrankungen, die mit Chromatexpositionen einhergehen können, sind tückisch und können vielfältig sein und nicht immer wird man den direkten Zusammenhang erkennen.

Insbesondere die chromatbedingte DNA-Schädigung kann zu Mutagenen und Karzinogenen führen, hier muss die Ärzteschaft sensibilisiert werden.

Personal welches mit Chromaten Kontakt hatte (oder bis heute hat), muss allumfänglich informiert werden, um Vorsorge betreiben zu können bzw. Behandlungen einzuleiten.

Es versteht sich aber auch von selbst, dass jeder Mitarbeiter, der Chromaten ausgesetzt war oder immer noch ist, in einem Expositionsverzeichnis aufgeführt ist, auch um seine „Chromatjahre“ dokumentieren zu können.

Der heutige Wissensstand muss dazu führen, dass sich alle beteiligten eingestehen, dass die Zeit gekommen ist, Aufklärung und Prävention zu betreiben, ob es denen, die für die viel zu lang unerkannte Gefährdung wissenschaftlich oder unwissentlich verantwortlich sind und/oder waren, gefällt oder nicht, denn:

Es ist kein Schwefel!

Kapitel 15

Quellenangaben, Bildnachweise, Rechtliches

Dieser Leitfaden wird im Januar 2024 auf der Webseite chromatexperten.de unter dem Menüpunkt „Leitfaden“ zum Download angeboten; dort finden sich auch alle Abbildungen, sowie die zitierten Quellen, Studien und andere Dokumente, auch die Warnmeldungen der Motorenhersteller bzw. genannte Datenblätter, Vorschriften u.ä.

Die Ausarbeitung wird laufend aktualisiert und ergänzt, sobald neue Erkenntnisse oder Informationen vorliegen und erhebt daher keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Die beteiligten Autoren haben ihr Fachwissen nach bestem Wissen und Gewissen einfließen lassen, um einen umfangreichen Ratgeber für alle Betroffenen zur Verfügung zu stellen.

Fragen und Anregungen, aber auch Korrekturhinweise können jederzeit an info@chromatexperten.de gesendet werden.

Die verwendeten Bilder wurden mit Erlaubnis der Eigentümer verwendet.

Impressum

Autoren (chromatexperten.de):

Stephan Efficowicz, Arbeitsschutz

www.as-efinowicz.de

Volkan Parlak, Entsorgung

www.metal-recycling.eu

Ferdy de Smet, Cr6-Analytik und Labor

www.seefbv.com

Markus Sommer, Isoliertechnik

www.cleansulation.com