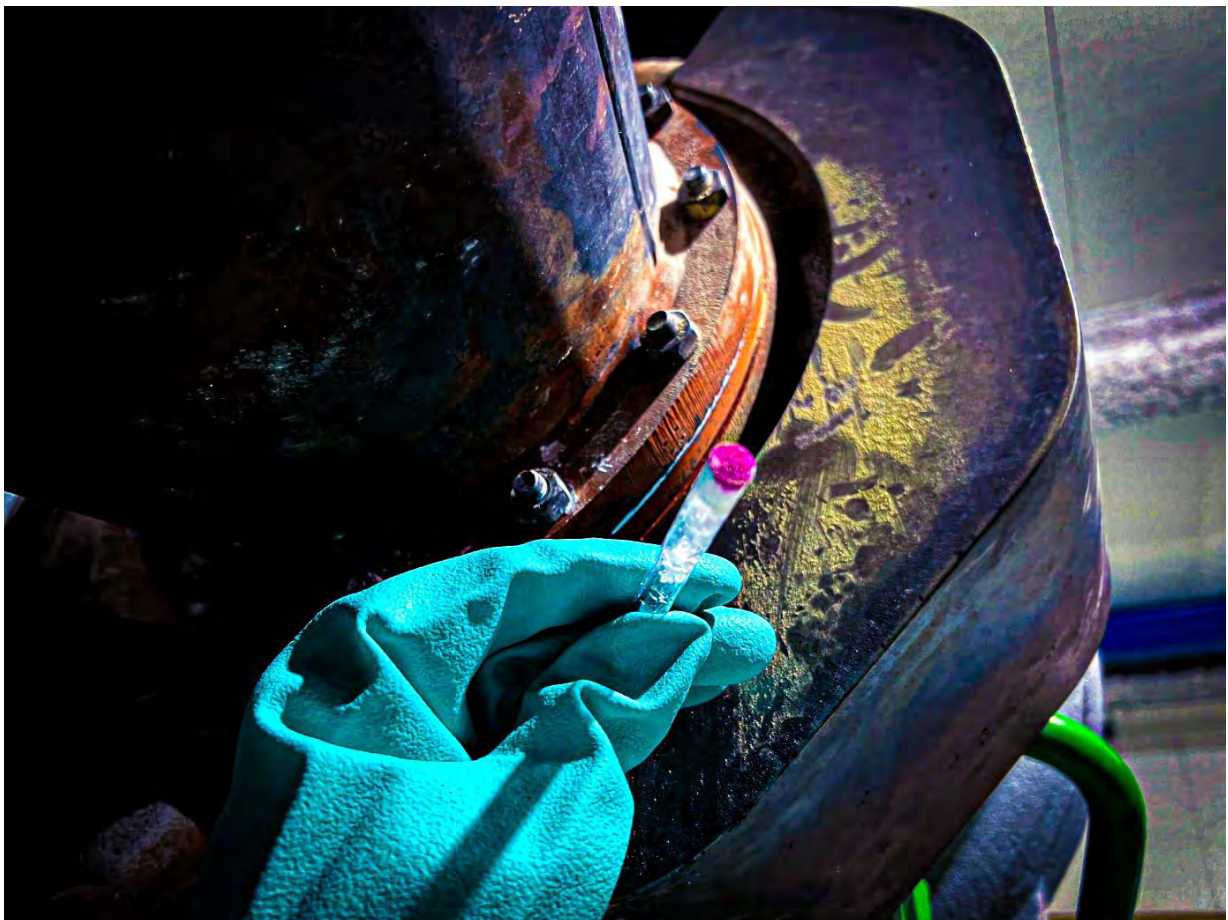


# Het is geen zwavel

De vorming van kankerverwekkende en voor het milieu giftige chromaten (chrom(VI)verbindingen) door het gebruik van isolatie bij hoge temperatuur die alkali- en/of aardalkalimetalen bevat (isolatie)



## Chromaten op de werkplek\*

Stephan Efficowicz  
Volkan Parlak  
Markus Sommer  
Lloyd Hopes

# Chromaten op de werkplek

Vorming van kankerverwekkend en milieutoxisch chroom (VI)-verbindingen (calcium- en/of natriumchromaat) door het gebruik van isolatiematerialen en -systemen (isolatie) voor hoge temperaturen die alkali- of aardalkalimetalen bevatten



Fig.1: Thermisch geïsoleerde gasmotor



Fig.2: Gestripte turbocompressor

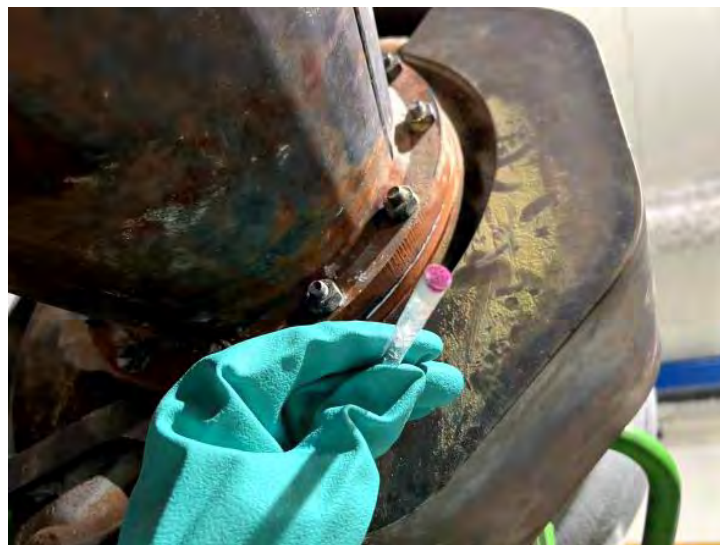


Fig.3: Positieve Cr(VI) sneltest na strippen van een turbolader

## Voorwoord

# Het is geen zwavel

Chromaten zijn chemische verbindingen die het chromaat-ion ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) bevatten. Dit anion bestaat uit een chroomatoom in de oxidatietoestand +6, omgeven door vier zuurstofatomen.

Chromaten hebben meestal heldere kleuren en worden gebruikt in kleurstoffen, pigmenten en in de industrie voor anticorrosiecoatings.

Alle chromaten en andere chroom(VI)verbindingen (met uitzondering van het in water onoplosbare bariumchromaat) zijn zeer giftig, gevaarlijk voor water, kankerverwekkend en in sommige gevallen mutageen of giftig voor de voortplanting.

Hoewel chromaat specifiek werd gebruikt in verven en coatings en nog steeds wordt gebruikt met speciale beschermende maatregelen, is de vorming van chromaat bij het gebruik van isolatiematerialen bij hoge temperaturen die alkali- en/of aardalkalimetalen bevatten (ugs. "isolaties" of "isolatiesystemen") is onbedoeld en berust op een logische en wetenschappelijk begrijpelijke, maar tot nu toe tamelijk onopgemerkte en daarom ongelukkige thermochemische hoge oxidatie van chroom(III)verbindingen, die voornamelijk voorkomen in legeringen van roestvrij staal, met alkali- en/of aardalkalimetaaloxiden, die deel uitmaken van bijna alle gangbare isolatiematerialen en sinds het verbod op asbest worden gebruikt als isolatiemateriaal voor temperatuurbereiken van ca. 250°C tot 750°C, tot zeswaardige chroomverbindingen, d.w.z. chromaten.

De geelachtige poederachtige afzettingen die dit proces oplevert, werden in het verleden vaak aangezien voor zwavel.

Ondanks intensief netwerkonderzoek is er geen bewijs van zwavelafzetting bij het gebruik van isolatie, wat weer tot de conclusie leidt dat dit niet het geval is.

"geïmproviseerde diagnose" klonk logisch en acceptabel; aan de ene kant kan zwavelpoeder niet als zeer gevaarlijk voor de gezondheid worden beschouwd en aangezien er altijd een verbrandingsmotor in de buurt van geïsoleerde gebieden was, nam de industrie genoegen met deze verklaring.

Het feit dat zwavel, met een smeltpunt van 112,8 °C en een kookpunt van 444,6 °C, ook werd aangetroffen in toepassingen waarvan de continue bedrijfstemperatuur ver boven het kookpunt van zwavel lag, leidde niet noodzakelijkerwijs tot kritisch onderzoek.

Het is niet precies bekend wanneer is ontdekt dat de residuen die vrijkomen bij het hanteren van gebruikte isolaten geen zwavelpoeder zijn, maar het kankerverwekkende en milieutoxische calciumchromaat ( $\text{CaCrO}_4$ ) of natriumchromaat ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ).

Chromaten zijn zeswaardige chroomverbindingen (ook bekend als chroom(VI)verbindingen), die vaak gewoon "chroom(VI)" worden genoemd en weinig mensen beseffen dat een chromaat altijd het resultaat is van een chemische combinatie van twee elementen die elkaar eerst moeten vinden en als zodanig moeten worden beschreven (CALCIUMchromaat, SODIUMchromaat, enz.).

Tot op de dag van vandaag worden chromaten echter meer geassocieerd met chroom dan met chroomverbindingen.

Met de kennis van vandaag was het misschien mogelijk geweest om eerder te reageren op de gezondheids- en milieuschade, omdat de eerste aanwijzingen voor chromaten in verband met isolatiematerialen voor hoge temperaturen al in de jaren 90 beschikbaar waren, in de vorm van een speciale mededeling van het Amerikaanse bedrijf Babcock and Wilcox uit 1994:

"De oorspronkelijke versie van dit "Plant Service Bulletin (PSB-43)" werd uitgegeven in april 1990 om eigenaren en exploitanten van stoomketels en stoomgeneratoren te waarschuwen dat bepaalde chromhoudende materialen onder bepaalde bedrijfsomstandigheden zwaarwaardig chroom (Cr+ 6), een kankerverwekkende stof, kunnen produceren.

...

De oorspronkelijke uitgave van PSB-43 verwees alleen naar chromhoudende vuurvaste materialen. Dit bijgewerkte bulletin heeft ook betrekking op andere chromhoudende materialen zoals kunststoffen, isolatie en textiel". (*Bijlage CAA\_001*)

Het gebruik van een "chromhoudend materiaal" leidde daarom tot de vorming van "chrom(VI)". De boosdoener werd snel gevonden, want het gebruikte isolatiemateriaal bevatte ook "tot 3% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", de klassieke chroom(III)-verbinding die ook voorkomt in commercieel verkrijgbare roestvrijstalen legeringen.

De isolatiematerialen in kwestie bevatten echter ook vuurvaste materialen, vezels en aluminosilicaat ("vuurvaste materialen, vezels, aluminosilicaat"), een mengsel van materialen waarvoor de bekende en wereldwijd opererende fabrikant zelfs een eigen "CAS-nummer" heeft laten maken.

Als je dit CAS-nummer nader bekijkt, bestaat dit materiaalcomplex voor 45-80% uit "...amorfe glasvezels gemaakt van siliciumdioxide en aluminiumoxide en een aantal oxiden zoals zirkoniumdioxide, ijzeroxide, titaniumoxide, magnesiumoxide, calciumoxide, andere aardalkalioxiden waaronder natriumoxide, kaliumoxide en bariumoxide".

Het resulterende "chrom(VI)" werd niet benoemd als een chroom(VI)-verbinding (chromaat) en als dat wel zo was, dan werd het geminimaliseerd tot het chroomgehalte van het isolatiemateriaal, terwijl het gehalte aan alkali- en/of aardalkalimetalen werd (en nog steeds wordt) genegeerd.

Hoewel de isolatiematerialen die toen werden gebruikt nu verkrijgbaar zijn zonder chroom(III)verbindingen, treedt chromaatvorming ook nu nog op wanneer de bovengenoemde "amorfe glasvezels" worden gebruikt op hete chromhoudende onderdelen, omdat het aandeel van alkali- en aardalkalimetalen, met name calciumoxide, niet is veranderd!

Definitieve duidelijkheid over de vorming van chromaat in isolatiematerialen die alkali- en/of aardalkalimetalen bevatten in combinatie met chromhoudende hete delen had echter uiterlijk moeten zijn bereikt met de publicatie van het patent "Heating equipment structure" door het Japanse bedrijf Toshiba in 2015 (bijlage CAA\_002).

Hier staat onder andere in de patentbeschrijving:

"Traditioneel werd asbest gebruikt als warmte-isolerend materiaal voor een verbrandingskamer.

Asbest wordt veel gebruikt omdat het uitstekend is voor thermische isolatie (warmte vasthouden), hittebestendigheid, corrosiebestendigheid, elektrische isolatie en dergelijke, en goedkoop is.

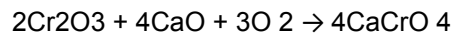
Het wordt echter niet meer gebruikt vanwege de grote kans op schade aan de gezondheid.

Momenteel wordt een warmte-isolerend materiaal dat voornamelijk bestaat uit calciumsilicaat (een gemengd oxide van calciumoxide en siliciumoxide) gebruikt als warmte-isolerend materiaal voor een verbrandingskamer en dergelijke.

De reden hiervoor is dat calciumsilicaat veilig is en een uitstekende thermische isolatie (warmtebehoud), hittebestendigheid en corrosiebestendigheid heeft en bovendien kosteneffectief is.

Er is echter op gewezen dat zeswaardig chroom zich kan vormen wanneer een warmte-isolerend materiaal in contact komt met een chroomhoudend metaal zoals roestvrij staal in een verbrandingskamer of iets dergelijks (bijv. niet-gepatenteerde literatuur).

Dit betekent dat de oppervlaktelaag van Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> van roestvast staal of iets dergelijks en de calciumcomponent van het thermische isolatiemateriaal als volgt reageren en zeswaardig chroom vormen.



De vorming van zeswaardig chroom is niet beperkt tot biomassaverbrandingsovens, maar komt voor in veel installaties met een hoge temperatuur, bijv. in afvalverbrandingsinstallaties, thermische centrales, onderdelen van pijpleidingen met een hoge temperatuur en chemische installaties.

**Dit betekent dat als een chroomhoudende component in contact komt met een calciumhoudend thermisch isolatiemateriaal, er zeswaardig chroom kan ontstaan. Dit fenomeen (vorming van zeswaardig chroom) komt vaker voor bij een metalen component met een hoog chroomgehalte.**

**Dit fenomeen is niet beperkt tot een calciumhoudend thermisch isolatiemateriaal, maar wordt ook waargenomen bij een thermisch isolatiemateriaal dat kalium, magnesium, natrium en natrium bevat.**

De internationaal bekende turbinefabrikant Toshiba erkende al in 2011 wat vandaag de dag nog steeds vaak in twijfel wordt getrokken, namelijk de vorming van chromaat wanneer isolatiematerialen die alkali- en/of aardalkalimetalen bevatten in contact komen met hete chroomhoudende onderdelen.

Om deze claim aan te tonen, werden een aantal tests uitgevoerd en gedocumenteerd, waarbij de gebruikte isolatiematerialen werden genoemd, zoals

Calcium silicaat isolatie materiaal (met calcium),

minerale wol (met calcium en natrium) en

perliet (met natrium)

Alle drie isolatiematerialen werden gedurende langere tijd samen met een chroomhoudende metalen plaat verwarmd en vervolgens werd het contactoppervlak tussen het isolatiemateriaal en de metalen plaat geanalyseerd. In alle drie de gevallen werden chromaten gedetecteerd in geelachtige poedervorm, die gevormd waren uit alkali- of aardalkalimetalen en chroomverbindingen.

Het doel van het bovengenoemde octrooi was om een proces te ontwikkelen waarmee hete chroomhoudende onderdelen zodanig worden gecoat dat er geen chromaten worden gevormd!

Het kan aan de "oude tijd" en de toen nog beperkte onderzoeksmogelijkheden worden toegeschreven dat de bevindingen niet veel eerder tot het inzicht hebben geleid dat het contact van chroomhoudende hete onderdelen met isolatiematerialen die alkali- en/of aardalkalimetalen bevatten, vroeg of laat tot de vorming van problemen leidt die schadelijk zijn voor de gezondheid en het milieu.

De auteurs van deze publicatie spannen zich in hun verschillende werkgebieden al jaren in, met wisselende intensiteit, om de nodige aandacht te besteden aan de vorming van chromaten bij het gebruik van de huidige isolatiematerialen, met name op motoren, turbines en uitlaatelementen, en zetten zich in het bijzonder in voor de bescherming van mens en milieu.

Het is te hopen dat, naarmate de kennis toeneemt, ook het inzicht groeit dat er, na tientallen jaren van onwetendheid, maar ook met een zekere en helaas opzettelijke onwetendheid van de kant van isolatie-, motor- en turbinefabrikanten en hun bijbehorende servicebedrijven, nu eindelijk maatregelen moeten worden genomen om de toekomstige vorming van chromaat te minimaliseren of in het beste geval zelfs te voorkomen.

Aangenomen kan worden dat wereldwijd tienduizenden warmtekrachtcentrales, kleine en grote elektriciteitscentrales, stationaire en mobiele energiecentrales besmet zijn.

Alleen al in Duitsland zijn er meer dan tienduizend warmtekrachtcentrales in bedrijf, onder andere in openbare gebouwen en instellingen, wooncomplexen en als lokale energieleveranciers. Het aantal stoom- en gasturbines ligt alleen al in Duitsland in de orde van vier cijfers. Al deze centrales zijn geïsoleerd met ten minste calcium en in veel gevallen ook met natrium en kalium.

Omdat de fijne chromaten ook gemakkelijk kunnen rondwarrelen, is het nog niet mogelijk om in te schatten welke gebieden buiten de fabrieken ook besmet zijn.

Er moet ook worden opgemerkt dat verontreinigde isolatiematerialen, vooral in textielvorm, decennialang verkeerd zijn afgevoerd, omdat chromaathoudend afval moet worden gelabeld en afgevoerd als speciaal afval.

Moge dit document dienen om het chromaatprobleem de nodige aandacht te geven die ertoe leidt dat het personeel en de locaties op korte termijn worden beschermd tegen verdere chromaatblootstelling en -immissie en dat toekomstige chromaatvorming tot een minimum wordt beperkt of in het beste geval wordt voorkomen.

De huidige versie van de Europese Richtlijn 2004/37/EG, het daarop gebaseerde Besluit Gevaarlijke Stoffen (GefStoffV) en diverse TRGS'en moeten uiteindelijk worden toegepast, of de fabrikanten van de huidige isolatiematerialen, motoren en turbines dat nu leuk vinden of niet.

Het asbestschandaal van een paar decennia geleden had moeten laten zien wat er gebeurt als de eerste aanwijzingen om wat voor reden dan ook worden genegeerd en een probleem altijd op het verkeerde moment komt, omdat er niet zoiets bestaat als het ideale moment voor een probleem.

Arbeidsveiligheid en milieubescherming zijn een verplichting voor de toekomst en moeten vandaag beginnen.

De auteurs in december 2023

# Samenvatting

Voorwoord - Het is geen zwavel

- 1) (thermo)chemische achtergrond
- 2) Kenmerken van de huidige isolatiematerialen
- 3) Isolatie bij hoge temperaturen in energieopwekking
- 4) Chromaatvorming op motoren/turbines
- 5) Onderscheid tussen grote elektriciteitscentrales/warmtekrachtkoppelingscentrales
- 6) Chromaten op de werkplek
- 7) Onvoldoende informatie van fabrikanten
- 8) Vervanging
- 9) Kenmerk Vervanging
- 10) Ongeschikte vervangers
- 11) Schade aan de gezondheid door chromaten
- 12) Milieuschade door chromaten
- 13) Maatregelen op de werkplek
- 14) Ontsmetting
- 15) Verduidelijking/preventie
- 16) Bronnen, beeldcredits, juridische informatie
- 17) Afdruk

# Hoofdstuk 1

## (thermo)chemische achtergrond

De chroom(VI)-verbindingen die hier centraal staan

Calciumchromaat ( $\text{CaCrO}_4$ ) of  
natriumchromaat ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ )

worden, zoals reeds vermeld in het voorwoord, gevormd door een thermochemische hoge oxidatie van chroom(III)verbindingen ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) met de alkalimetaalverbinding natriumoxide ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) of de aardalkalimetaalverbinding calciumoxide ( $\text{CaO}$ ) in een bepaald temperatuurvenster tussen  $250^\circ\text{C}$  en  $800^\circ\text{C}$ . Bij temperaturen tussen  $900^\circ\text{C}$  en  $1200^\circ\text{C}$  lossen de gevormde chromaten weer (thermisch) op (Fig. 4):

### HIGHLIGHTS

- $\text{CaO}$  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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  over  $400^\circ\text{C}$ .
- Part of  $\text{CaCrO}_4$  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  $\text{CaCrO}_4$  annealed at  $1200^\circ\text{C}$  over 1 h.

### GRAPHICAL ABSTRACT

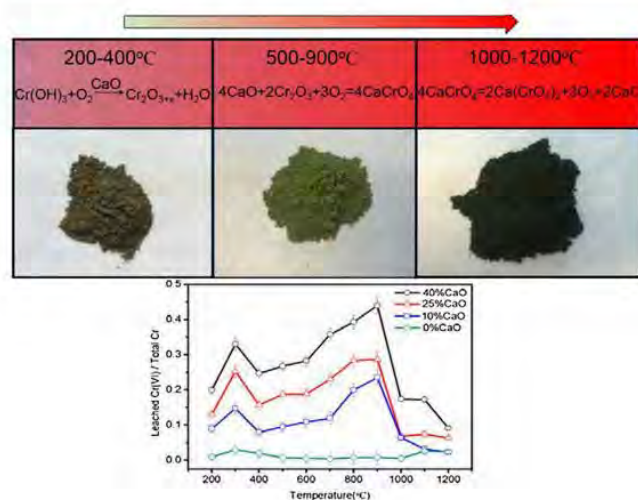


Fig. 4: Temperatuursafhankelijke calciumchromaatvorming.

Mao, Gao, Deng et al. brief in "The role of temperature on Cr(VI) formation and reduction during heating of chromium-containing sludge in the presence of  $\text{CaO}$ " (*Bijlage CA003*) et al:

**"Het resultaat toonde aan dat  $\text{CaO}$  de oxidatie van Cr(III) bevorderde, maar de invloed ervan is sterk afhankelijk van de verhittingstemperatuur, waarbij de mate van elect varieert met de temperatuur. Van  $200\text{--}400^\circ\text{C}$  vergemakkelijkte de aanwezigheid van  $\text{CaO}$  de vorming van het Cr(VI)-bevattende tussenproduct  $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$  in de dehydratie van chroomhydraat, terwijl bij temperaturen boven  $400^\circ\text{C}$   $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$  ontbond, waarbij een deel van Cr(VI) gereduceerd werd tot Cr(III). Bij  $500$  tot  $900^\circ\text{C}$  reageerde Cr(III) met  $\text{CaO}$  om een uitloogbaar  $\text{CaCrO}_4$  product te vormen. Dit product was stabiel en een langere verhittingstijd verminderde de hoeveelheid Cr(VI) niet significant."**



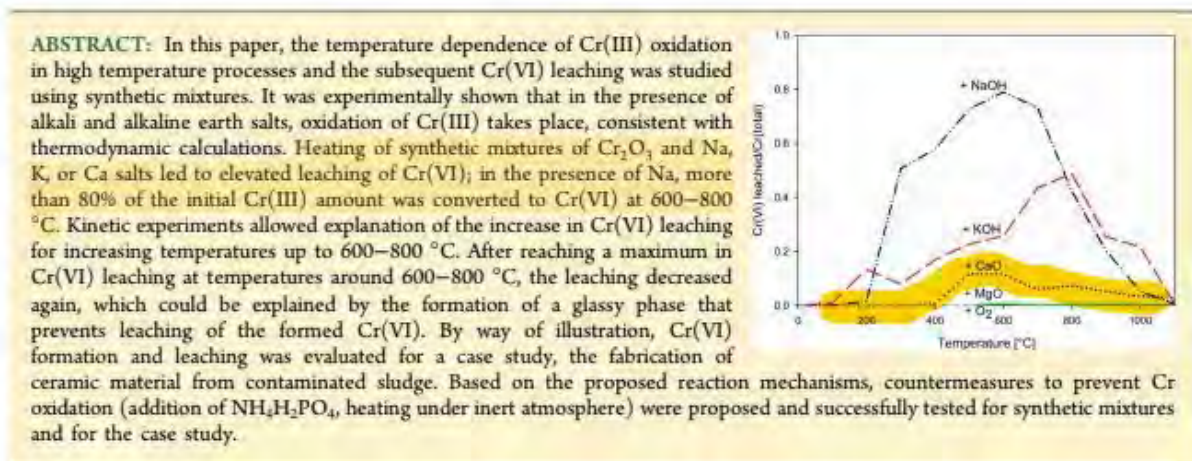
Verbinnen, Billen et al. schrijven over hetzelfde onderwerp in "Heating Temperature Dependence of Cr(III) Oxidation in the Presence of Alkali and Alkaline Earth Salts and Subsequent Cr(VI) Leaching Behaviour" (*Bijlage CAA004*) als volgt:

"In dit artikel werd de temperatuurafhankelijkheid van Cr(III)-oxidatie in processen bij hoge temperatuur en de daaropvolgende Cr(VI)-uitloging onderzocht met behulp van synthetische mengsels. Experimenteel werd aangetoond **dat in aanwezigheid van alkali- en aardalkalimetaalzouten oxidatie van Cr(III) plaatsvindt**, wat overeenkomt met de thermodynamische berekeningen.

**De verhitting van synthetische mengsels van Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en Na, K of Ca zouten leidde tot verhoogde uitloging van Cr(VI); in aanwezigheid van Na bij 600-800 °C werd meer dan 80% van de oorspronkelijke hoeveelheid Cr(III) omgezet in Cr(VI).**

Fig. 5 toont de verschillende niveaus van uitloging van Cr(VI) met de verschillende alkali- en aardalkalimetalen:

Fig.5: Verschillende Cr(VI)-uitloging, afhankelijk van het alkali-/alkalimetaal



De twee bovenstaande onderzoeken naar de vorming van chromaten in aanwezigheid van onder andere natrium en/of calcium, die vanuit verschillende invalshoeken zijn ontstaan, worden ondersteund door de wetenschappelijke uitwerking

"De vorming van Cr(VI)-verbinding op het grensvlak tussen metaal en warmte-isolerend materiaal en de aanpak om de vorming te voorkomen door het solgelproces" van Sayano, Kanno et al. (*bijlage CAA005*) werd niet alleen bevestigd, maar expliciet gespecificeerd voor isolatiematerialen die alkali- of aardalkalimetalen bevatten.

Het kan als volgt worden samengevat:

**Er is waargenomen dat zeswaardig chroom [Cr(VI)] oxide wordt gevormd op het contactoppervlak tussen Cr-houdende metalen en warmte-isolerende materialen bij hoge temperaturen.**

**Geelachtige reactieproducten werden bevestigd op de contactoppervlakken van de warmte-isolerende materialen en geïdentificeerd als Cr(VI)-verbindingen.**

De invloed van de temperatuur van de warmtebehandeling, de tijd en het metaal Cr-gehalte op de hoeveelheid Cr(VI) werd onderzocht.

**De hoeveelheid Cr(VI)-verbinding nam toe met de temperatuur van de warmtebehandeling, de tijd en het metaal Cr-gehalte. De verbindingen die gevormd werden als resultaat van de reactie waren CaCrO<sub>4</sub> en Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> voor respectievelijk calcium- en natriumhoudende thermische isolatiematerialen.**

## 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,<sup>†</sup> Hiroshi KANNO,<sup>\*</sup> Shuichi INAGAKI,<sup>\*\*</sup> Masashi TAKAHASHI<sup>\*</sup> and Mitsuaki YOSHIDA<sup>\*\*</sup>

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

<sup>\*</sup>Power and Industrial Systems R&D Center, Toshiba Corp., 2-4 Suehiro-cho, tsurumi-ku, Yokohama 230-0045, Japan

<sup>\*\*</sup>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<sub>4</sub> and Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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]

Fig.6: Isolatiemateriaal dat calcium en natrium bevat, geeft aanleiding tot chromaten

Samenvattend kan dus worden geconcludeerd dat er geen twijfel over bestaat dat zowel wetenschappelijk als technisch gezien **de vorming van kankerverwekkende en milieutoxische chroom(VI)-verbindingen** zoals bijv.

**Calciumchromaat (CaCrO<sub>4</sub>)** en/of

**Natriumchromaat (Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>)**

**is te verwachten als gevolg van het gebruik van isolatiematerialen die alkali- en/of aardalkalimetalen bevatten, die worden gebruikt op hete chroomhoudende onderdelen** zoals motoren, turbines, pijpleidingen of andere apparaten **bij temperaturen tussen 250°C en <750°C** over een langere periode en dat deze chromaten meestal worden aangetroffen in gelige stofdeeltjes, waarbij de chromaten ook werden gedetecteerd als er nog geen gelige afzettingen waren gevormd.

## Hoofdstuk 2

### Kenmerken van de huidige isolatiematerialen

Het bekendste isolatiemateriaal is ongetwijfeld de veelgebruikte **minerale wol**, die ook wordt gebruikt **als isolatie bij hoge temperaturen**.

Minerale wol is in elke energiecentrale te vinden op pijpleidingen, machines en andere technische apparatuur.

Het wordt vaak in verschillende lagen op de hete onderdelen aangebracht en vervolgens bedekt met een omhulsel van plaatstaal:



Fig. 7: Isolatie van krachtcentrale



Fig. 8: Isolatie van krachtcentrale

Op de website van een grote fabrikant ([www.isover.de](http://www.isover.de)) lezen we:

### Hoe wordt minerale wol gemaakt?

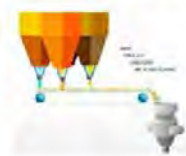
Minerale wol wordt gemaakt van 95% minerale grondstoffen zoals kwartszand, kalk, soda en ijzererts, maar ook van gerecyclede materialen zoals gebruikt glas. Dit laatste vormt het grootste deel van de glaswolmix en is afkomstig van de recycling van verpakkingsglas en vlakglas. In het geval van ISOVER glaswol, bijvoorbeeld, kan het aandeel gebruikt glas oplopen tot 80 procent.

#### 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 im 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.

Fig.9: Productie van minerale wol

Het technische informatieblad van een andere fabrikant ([www.rockwool.de](http://www.rockwool.de)) bevat de chemische samenstelling van zijn minerale wol:

|  |  |
|--|--|
| 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 (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O+CaO+MgO+BaO) von über 18 Gewichtsprozent und die eine der Nota Q Bedingungen erfüllen.

Fig.10: Gegevensblad minerale wol (uittreksel)

De samenstelling is als volgt gedefinieerd:

"Kunstmatig geproduceerde, niet-gerichte glasachtige (silicaat) vezels met een gehalte aan **alkali- en aardalkalimetaaloxiden (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O+CaO+MgO+BaO)** van meer dan **18 gewichtspercenten...**"

De auteurs zijn zich ervan bewust dat de fabrikant, die zelf schrijft dat "opvallend gekleurde (vooral gelige) afzettingen van chroom(VI)verbindingen aan de binnenkant van zijn producten verschenen tijdens de demontage", goed op de hoogte is van het onderzoek (bijlage CAA005), maar het ontstaansproces liever omschrijft als "nog niet definitief opgehelderd", maar deze verwijzing moet hier slechts als een zijdelingse opmerking worden opgevat.

Na bestudering van de website van de eerstgenoemde fabrikant en analyse van het bovengenoemde gegevensblad, kunnen we echter samenvatten dat **minerale wol**, het belangrijkste **isolatiemateriaal dat wereldwijd wordt gebruikt, voor bijna een vijfde bestaat uit alkali- en aardalkalimetaaloxiden!**

Het genoemde oude of gerecyclede glas is ook het gebruikelijke "**soda lime glas**" en **kalk is** niets anders dan **calcium** en **natrium is** niets anders dan **natrium**.

Een andere vorm van isolatie is de zogenaamde "isolatiematras", die meestal gemaakt is van glasweefsel en in afgewerkte vorm eigenlijk op een matras lijkt.

Na het snijden en stikken wordt de glasweefselmantel gevuld met verschillende isolatiematerialen en vervolgens in een of meer lagen gemonteerd, bijvoorbeeld op turbines.

Isolatiematrassen werden meer dan honderd jaar geleden gemaakt; de twee foto's tonen de productie van asbestmatrassen. Pas jaren later werd ontdekt dat asbest weliswaar een uitstekend isolatiemateriaal was, maar helaas ook zeer schadelijk voor de gezondheid. Het kostte duizenden mensen die direct of indirect in contact kwamen met asbestvezels het leven:



Fig11: Productie van asbestmatrassen rond 1920



Fig11: Productie van asbestmatrassen rond 1920

Tot in de 21e eeuw zijn sommige productietechnieken en gereedschappen niet noemenswaardig veranderd en nog steeds in gebruik.

Met het verbod op asbest zijn de vroegere asbesthoudende materialen vervangen (gesubstitueerd) door andere materialen, zijn de isolerende vezels, d.w.z. isolatiewol, grotendeels vervangen door de bovengenoemde minerale wol en bestaat het huidige omhulsel nu uit glasvezels en niet langer uit de gevaarlijke asbestvezels. "Glasweefsel".

Isolatiematrassen van glasweefsel worden gebruikt om gas- en stoomturbines te isoleren (met isolatiediktes tot enkele honderden millimeters in meerlaagse ontwerpen), maar ook motoren en eenheden met kleinere en vaak slechts eenlaagse ontwerpen:



Fig12: Motorisolatie met isolatiematten



Fig13: Isolerend uitlaatgebied matrassen

Maar voor de isolerende weefsels geldt dezelfde chemische samenstelling als voor de minerale wol die al is beschreven, omdat het basismateriaal, de zogenaamde "E-glas", onder andere ook uit 15-20% calciumoxide bestaat!

Baunetzwissen.de" schrijft bijvoorbeeld:

"Silicaatglas wordt bijna uitsluitend gebruikt in de bouw. Meestal gaat het om **soda-kalk-silicaatglas**, dat al door de Egyptenaren werd gebruikt en in essentie bestaat uit de basismaterialen **kwartzand**, **kalk** en **soda**.

Het gesmolten glas bestaat uit siliciumoxide ( $\text{SiO}_2$ ), **calciumoxide** ( $\text{CaO}$ ), **natriumoxide** ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), **magnesiumoxide** ( $\text{MgO}$ ) en aluminiumoxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )." Verder

staat er:

"De samenstelling heeft een grote invloed op de viscositeit van de smelt en dus op hoe het glas kan worden verwerkt. Afhankelijk van de samenstelling wordt de glasbatch gesmolten bij een temperatuur tussen  $1.300^\circ\text{C}$  en  $1.600^\circ\text{C}$ ."

De zin


***"De smeltemperatuur wordt verlaagd met de alkaliën, want de smeltemperatuur van zuiver  $\text{SiO}_2$  is ongeveer  $1.700^\circ\text{C}$ ."***

**Door alkaliën en aardalkalimetalen toe te voegen**, kunnen fabrikanten onder **veel betere omstandigheden en tegen veel lagere kosten** massaproducten maken als bijvoorbeeld **calcium en/of natrium worden toegevoegd** aan het eigenlijke hoofdbestanddeel van de isolatieproducten, namelijk **siliciumoxide**, in de zogenaamde "**glassmelt**" die nodig is voor de productie van isolatiematerialen.

Simpel gezegd kan worden gezegd **dat de productie van isolatieproducten veel gunstiger wordt als er alkali- of aardalkalioxiden worden gebruikt.**

In het hogetemperatuurbereik worden zogenaamde "calciumsilicaatproducten" gebruikt, ook bekend als "CMS-vezel" (calcium-magnesiumsilicaatvezel) of "EAS-wol" (aardalkalimetaalvezel). silicaatvezel).

De chemische samenstelling (bijlage: CAA\_007) is als volgt:



THERMAL CERAMICS

Data sheet

Metric information

## Superwool<sup>®</sup> Blanket

|  | Superwool Plus Blanket |      |      |      |      | Superwool HT <sup>®</sup> Blanket |      |      |     |
|--|------------------------|------|------|------|------|-----------------------------------|------|------|-----|
|  | 1200                   |      |      |      |      | 1300                              |      |      |     |
|  | weiß                   |      |      |      |      |                                   |      |      |     |
|  | 64                     | 80   | 96   | 128  | 160  | 64                                | 96   | 128  | 160 |
| Klassifikationstemperatur, °C                    | 1200                   |      |      |      |      | 1300                              |      |      |     |
| Farbe  | weiß                   |      |      |      |      |                                   |      |      |     |
| Dichte, kg/m <sup>3</sup>                        | 64                     | 80   | 96   | 128  | 160  | 64                                | 96   | 128  | 160 |
| Wärmeleitfähigkeit 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 Schwindung gem. ENV 1094-1, % |                        |      |      |      |      |                                   |      |      |     |
| nach 24 Stunden isothermischer Erwärmung, %      |                        |      |      |      |      |                                   |      |      |     |
| bei 1200°C                                       | 1                      |      |      |      |      |                                   |      |      |     |
| bei 1300°C                                       |                        |      |      |      |      | <1                                |      |      |     |
| Chemische Zusammensetzung, %                     |                        |      |      |      |      |                                   |      |      |     |
| SiO <sub>2</sub>                                 | 62 - 68                |      |      |      |      | 70 - 80                           |      |      |     |
| CaO  | -                      |      |      |      |      | 18 - 25                           |      |      |     |
| MgO  | 26 - 32                |      |      |      |      | -                                 |      |      |     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | 3 - 7                  |      |      |      |      | -                                 |      |      |     |
| Andere Oxide                                     | <1                     |      |      |      |      | <3                                |      |      |     |

**Contact**

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

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

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

**Asia:**  
Telephone: +65 6595 0000  
E-mail: [asia.mc@morganplc.com](mailto:asia.mc@morganplc.com)

Fig.15: Superwool, technische gegevens

Samengevat betekent dit dat **alle isolatiematerialen die vandaag gebruikt worden voor het temperatuurbereik van 250°C tot >750°C**

**met ten minste 15-20 massaprocent alkali- of aardalkalimetaalhoudende materialen!**



## Hoofdstuk

# Isolatie bij hoge temperaturen in energieopwekking

Of het nu gaat om de gasmotor in een warmtekrachtcentrale, de dieselmotor in een noodstroomgenerator of de gas- of stoomturbine in elektriciteitscentrales, energie opwekken betekent warmte en warmte moet worden benut, want warmteverlies betekent energieverlies en energie is duur.

Overal waar conventionele energie wordt opgewekt, vinden we thermische isolatie, soms meer en soms minder, maar zonder de zogenaamde "isolatie" zou energieopwekking niet effectief zijn, afgezien van "hernieuwbare energiebronnen".

De thermische isolatie dient soms alleen als bescherming tegen warmte en verbranding, maar meestal zorgt het ervoor dat de warmte op de best mogelijke manier wordt gebruikt.

Met name in de moderne uitlaatgastecnologie zou de implementatie van de huidige uitlaatgasnormen ondenkbaar zijn, omdat de bedrijfstemperatuur ook een component is van de zogenaamde "SCR-technologie" (selectieve katalytische reductie), omdat de verontreinigende stoffen in de uitlaatgassen worden verbrand en gefilterd in overeenstemming met de voorschriften en de temperaturen die hiervoor nodig zijn rechtstreeks uit het verbrandingssysteem komen en de isolatie ervoor zorgt dat de temperaturen ook in het systeem blijven.

Warmtekrachtkoppelingscentrales maken gebruik van de zogenaamde "WKK-technologie", de "warmtekrachtkoppeling", de gasmotor drijft generatoren aan die energie produceren en de afvalwarmte van de motoren kan worden gebruikt om hele fabrieken en woonwijken te verwarmen.

Turbines en motoren bereiken temperaturen van meer dan 500°C bij maximale werking en gasturbines kunnen temperaturen van rond de 1.000°C bereiken.

Als turbines niet optimaal geïsoleerd waren, zouden de materialen van de behuizing veel te snel "kromtrekken" wanneer ze afkoelden na te zijn uitgeschakeld, omdat de temperaturredaling de materialen die eerder door warmte waren uitgezet, zou belasten en het belangrijke binnenwerk in de turbines min of meer zou vernietigen.

Om het koelingseffect zo zacht en lang mogelijk te maken, worden turbines geïsoleerd met een grote verscheidenheid aan isolatiematerialen en -diktes.

De huidige gasmotoren en -turbines zullen de komende decennia in het beste geval worden omgebouwd naar werking op water, maar ongeacht het voedingsmedium - de bedrijfstemperaturen zullen niet veranderen en dus ook de thermische isolatie niet.

## Hoofdstuk

# Chromaatvorming op motoren/turbines

In 2022 presenteert "gas.info" de ambitieuze transformatieplannen van Oostenrijk:

"In 2040 moet aardgas bij de energieopwekking in Wenen volledig zijn vervangen door klimaatneutrale energiebronnen. **Een van de grootste gasturbines van Oostenrijk wordt daarom momenteel omgebouwd op de locatie van de elektriciteitscentrale Donaustadt.**

In 2023 willen Wien Energie, RheinEnergie, Siemens Energy en VERBUND voor het eerst waterstof voor energieopwekking toevoegen als onderdeel van een operationele proef.

Deze test is wereldwijd de eerste in zijn soort op een commerciële **gas- en stoomturbine-installatie** in deze vermogensklasse.

Met deze proef willen de samenwerkingspartners belangrijke inzichten verwerven voor de omschakeling van **warmtekrachtcentrales** naar groene bronnen.

De ombouw van de turbine is de eerste mijlpaal in het project. De gasturbine zelf is nu klaar voor de toevoeging van waterstof."

## Grünes Kraftwerk: Wiener Gasturbine bereit für Wasserstoff



Fig.16: Gasturbine in Oostenrijk

Unternehmen Karriere Digital Center Presse

 **MAN Energy Solutions** Unser Fokus Energy & Storage Marine

[Home](#) > [Unternehmen](#) > [Pressemitteilungen](#) > [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 Kraftwerkseinsatz 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 CO<sub>2</sub>-Ausstoß ihrer Anlagen weiter senken. Die Wasserstofffähigkeit der MAN-Motoren von bis zu 25 Volumenprozent entspricht der Level-B-Definition des H<sub>2</sub>-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.

In 2021 kondigt "MAN Energy" aan dat het "H2-ready" is (Afb. 17).



Fig. 18: De "H2-ready" gasmotor van MAN (bron: <https://www.man-es.com/de/unternehmen/pressemitteilungen/presse-details/2021/11/04/h2-ready-man-gasmotoren-maken-waterstof-gebruik-in-krachtcentrales-mogelijk>)

En een van de wereldmarktleiders voor gasmotoren in Oostenrijk, INNIO Jenbacher, heeft al aangekondigd in 2019 van start te gaan:



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 Know-how auf die Weltverteilung aus

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

Ongeacht of gas, stoom of waterstof aan het net wordt toegevoerd, de motor- en turbinetechnologie evolueert voortdurend en gaat met zijn tijd mee.

Dit is echter duidelijk herkenbaar voor de expert op de foto's:

***Isolatietechnologie is - opzettelijk of onopzettelijk - NIET geëvolueerd sinds de jaren 1980, in tegenstelling tot alle andere componenten, omdat vandaag nog steeds dezelfde materialen worden gebruikt als 40 jaar geleden:***

***Isolatiematerialen die alkali- en/of aardalkalimetalen bevatten***

***en het gebruik ervan leidt, zoals beschreven op de vorige pagina's, tot de vorming van kankerverwekkende en voor het milieu giftige chroom(VI)verbindingen, met name calcium- en/of natriumchromaat, omdat de isolatiematerialen na verloop van tijd door slijtage en veroudering oxiden afgeven die alkali- en/of aardalkalimetalen bevatten, die de vorming van chromaat in gang zetten.***

De hierboven beschreven temperaturen die de vorming van chromaat ondersteunen, komen overeen met de continue temperaturen van de geïsoleerde machines, turbines en motoren!

De tot nu toe beschreven bevindingen zijn nu ook bevestigd door machine- en turbinefabrikanten; de volgende afbeeldingen tonen positieve chroom(VI)-testen uit een groot aantal industriële sectoren.

De zogenaamde "chroom(VI)-test" wordt als relatief veilig beschouwd omdat deze gebruik maakt van een speciaal chemisch verkleuringseffect.

Er is een mengsel van chemicaliën dat alleen op kleur reageert in combinatie met chromaten, wat resulteert in een paarse verkleuring (colorimetrische test/spectrofotometrie).

In de [Encyclopedia of Analytical Science \(Second Edition\)](#), 2005, lezen we hierover:

UV-zichtbare spectrofotometrie

UV-zichtbare [spectrofotometrie](#) is een gevestigde techniek voor de selectieve bepaling van Cr(VI) met goede detectieprestaties. De standaardmethode voor de selectieve bepaling van Cr(VI) is gebaseerd op de vorming van een roodviolet gekleurd complex met 1,5-difenylcarbazine onder zure omstandigheden, dat spectrofotometrisch wordt gedetecteerd bij 540 nm kan worden gedetecteerd.

De praktijk heeft uitgewezen dat vals-negatieve Cr(VI)-tests eerder voorkomen dan vals-positieve Cr(VI)-testresultaten; vals-negatieve tests kunnen bijvoorbeeld voorkomen als er andere stoffen over het chroom(VI)-stof heen liggen en er geen chemische verbinding kan worden vastgesteld.

Chroom(VI)-detectie bij gebruik van thermische isolatie die alkali-/alkalimetalen bevat:

gasturbines (Afb. 21-23):



stoomturbines (Afb. 24-26):



Boot- en industriemotoren (afb. 27-29):



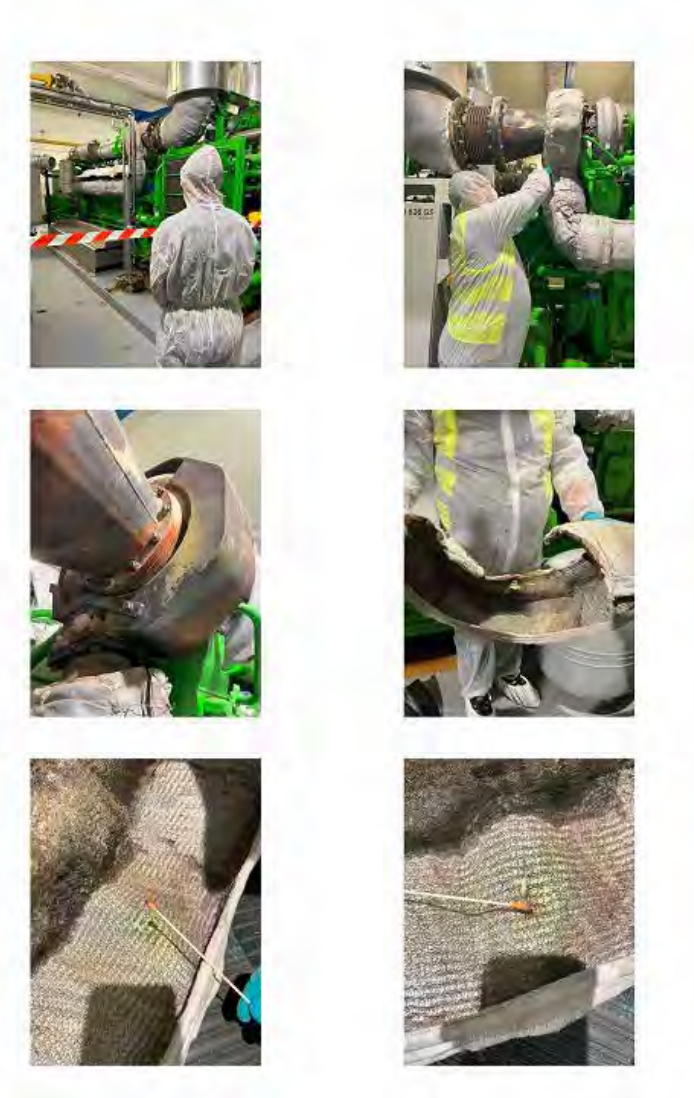
Gasmotoren (warmtekrachtcentrales; afb. 36-37, 39-40):



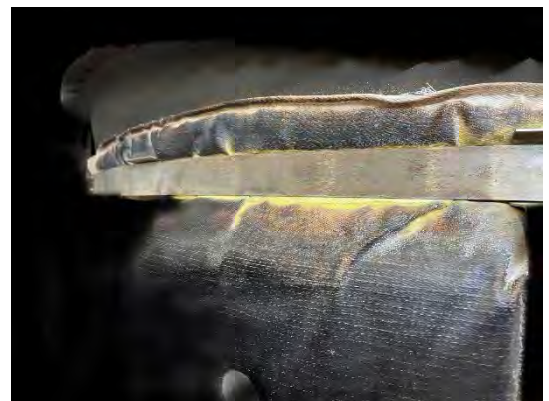
Glasvezels verwijderd van de isolatie-elementen vertonen ook chromaatvervuiling, hoewel er geen geelachtige stofjes zichtbaar zijn. (Afb. 42)



Fig. 43 toont indrukken van een warmtekrachtcentrale. Na het verwijderen van de gebruikte isolatie-elementen zijn zeer grote blootstellingen van calciumchromaat te zien:



Warmteverspreidende houders/dragers, die rechtstreeks verbonden zijn met het hete deel, geleiden de objecttemperatuur rechtstreeks naar buiten en verhitten zelfs het oppervlak van de isolerende elementen zodanig dat er kankerverwekkende alkalimetalaaldeeltjes kunnen ontstaan aan de buitenkant van de isolatie. /Alkalische aardmetaalchromaten (afhankelijk van het gehalte aan alkali- of aardalkalimetalen in het isolatiemateriaal (Afb. 41)





De volgende afbeeldingen laten zien dat chromaatvorming, vooral bij trillende onderdelen, geen zeldzaam probleem is, maar bijna overal te verwachten is waar hitte, chroomverbindingen en oxiden van alkali- en/of aardalkalimetalen met elkaar in contact komen; dit probleem doet zich op grote schaal en wereldwijd voor!

Als je eenmaal het formatieproces hebt geïnternaliseerd en begrepen, zul je bij chroom(VI)-verbindingen, vooral calciumchromaat, op het eerste gezicht, maar soms pas op het tweede gezicht, altijd een chroomalkali/alkalisch aardmetaal en een warmtebron aantreffen.

Calcium- en/of natriumchromaat komen niet onafhankelijk voor in de natuur, ze zijn **ALTIJD** het resultaat van een voorafgaande thermochemische reactie!



Hoge concentratie calciumchromaat op bijna alle hete motoronderdelen van een gasmotor (Afb. 44)

## Hoofdstuk Onderscheid tussen grote elektriciteitscentrales/warmtekrachtkoppelingcentrales

Terwijl de thermisch geïsoleerde ruimtes in grote energiecentrales zich in ruime gebouwen bevinden, worden warmtekrachtcentrales vaak geïnstalleerd in containerkamers.

Hoewel chromaatvorming een gegeven is wanneer hete chroomhoudende onderdelen geïsoleerd zijn met isolatiematerialen die alkali- of aardalkalimetalen bevatten, zal de geconcentreerde luchtvervuiling door chromaten anders zijn dan in kleinere en smallere ruimtes vanwege de hoge en brede ruimten.

In warmtekrachtcentrales, die vaak in gesloten containers worden gebouwd, kan het gebeuren dat de grenswaarde op de werkplek, die is vastgesteld op slechts 1 microgram/m<sup>3</sup> voor chromaten en dus voor bijna alle chroom(VI)-verbindingen, vaak tienduizend keer wordt overschreden!

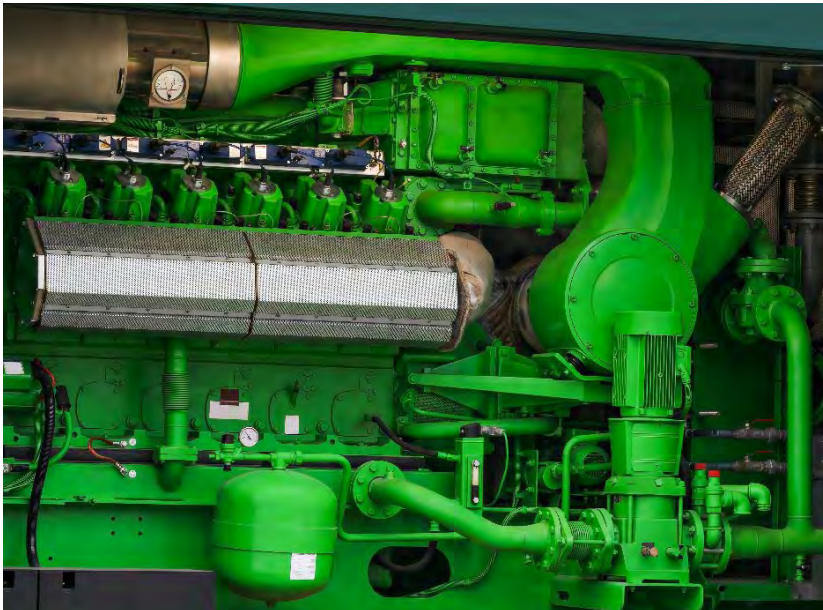
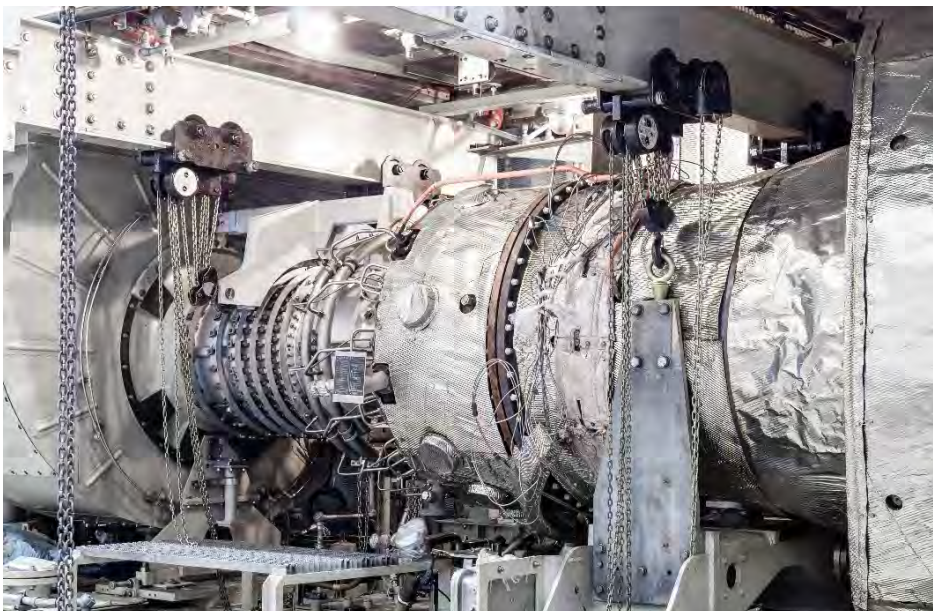


Fig.45: Gasmotor in een kleine containerinstallatie (warmtekrachtkoppeling)



Afb.46: Gasturbine in het gebouw (grote energiecentrale)

## Hoofdstuk Chromaten op de werkplek

Chromaten kunnen overal worden gevormd waar thermisch geïsoleerde hete onderdelen zijn en de informatie van veel fabrikanten, die nu iets opener zijn over het probleem en de vorming van chromaten op zijn minst "onder bepaalde omstandigheden" "in kleine hoeveelheden in geïsoleerde systemen" toegeven, proberen er voortdurend op te wijzen dat de chromaten alleen vrijkomen wanneer de isolerende elementen worden gehanteerd.

Helaas zijn deze beweringen onjuist!

Als chromaten opgesloten zitten tussen de thermische isolatie en het hete onderdeel, is het vrijkomen van kankerverwekkende stof op de werkplek tijdens de werking van de motor of turbine vrijwel voorgeprogrammeerd.

Alleen de zogenaamde "thermodynamica" of "warmtegeleiding" (de stroom van thermische energie (warmte) als gevolg van een temperatuurverschil) en volgens de tweede wet van de thermodynamica vindt de warmtestroom altijd plaats in de richting van de lagere temperatuur.

In dit geval noemen experts de motor of turbine "blazend", ook om de eenvoudige reden dat de isolerende elementen geen hermetische mantel vormen en er openingen zijn tussen de afzonderlijke elementen.

Fig. 47 laat duidelijk zien hoe er zich al geelachtige chromaten hebben gevormd op de barstnaden van de buitenste isolerende stoflaag, maar de afbeelding laat ook zien dat er mogelijk pure warmtelekage is in het overgangsgebied tussen de metalen en textiele isolatie, die onvoldoende geïsoleerd is. Fig. 48 toont vezelslijtage op de turboladerisolatie, de losgeraakte vezels zijn linksboven op het motorframe te vinden.



Fig.47: Chromaten op het oppervlak van textielisolatieFig.



48: Thermodynamische vezelturbulentie

Zoals duidelijk te zien is in Fig. 49, is chromaatvervuiling overal aanwezig op de WKK-installatie; alleen al in Duitsland zijn er meer dan 10.000 WKK-installaties in bedrijf!

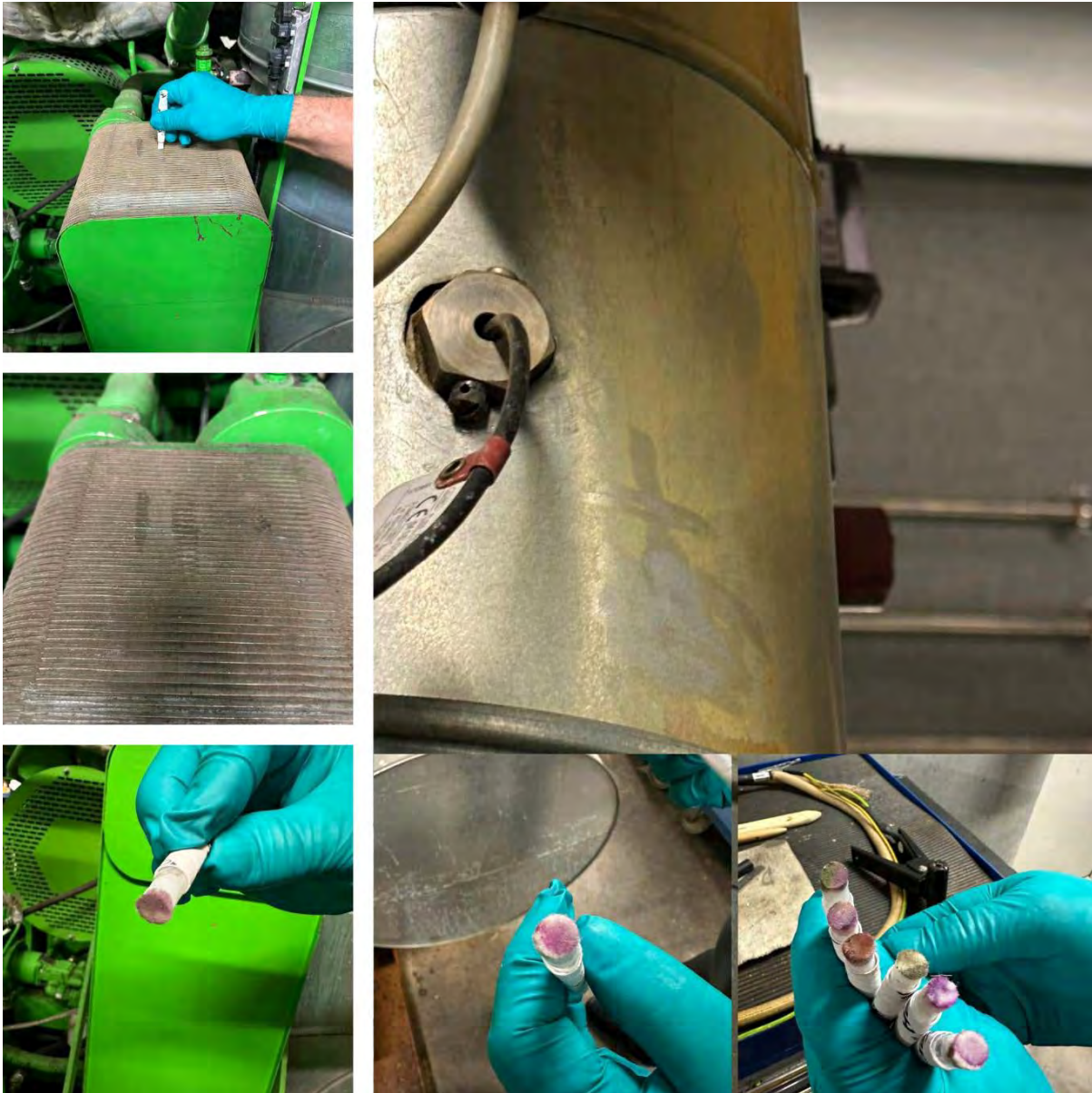


Fig.49: Chromaatdetectie in een WKK-installatie, zelfs op niet-geïsoleerde onderdelen

# Hoofdstuk 7

## Onvoldoende informatie van fabrikanten

De vorming van calciumchromaat bij het gebruik van calciumhoudende hulp- of bedrijfsmaterialen die in contact komen met chroomhoudende onderdelen bij temperaturen boven 250°C is bekend bij fabrikanten en operators.

Op schroeven, moeren en allerlei flensverbindingen werden na verloop van tijd chromaten aangetroffen, vooral bij zogenaamde "montagepasta's" die calcium bevatten. Aangezien calciumhoudend afdichtingsmateriaal ook wordt gebruikt tussen twee geboute onderdelen of in spleten, is het logisch dat chromaten, met name calciumchromaat, zich ook op deze plaatsen afzetten.

De fabrikanten van dergelijke pasta's herkenden en begrepen het probleem echter snel en reageerden net zo snel.

De twee marktleiders "Molyslip" en "DuPont" hebben al calciumvrije montagepasta's op de markt gebracht in 2021/2022 en hebben hun calciumhoudende pasta's gedeeltelijk teruggetrokken.

Motorfabrikanten en servicebedrijven hebben de veranderingen geaccepteerd en inmiddels geïmplementeerd.



Fig. 50: Informatiebrief van Molyslip

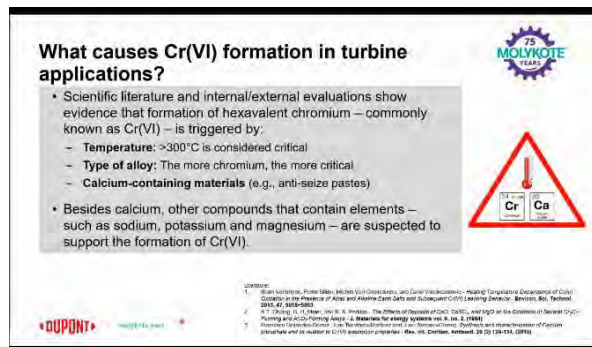


Fig. 51: Chromaatvorming in montagepasta's (Dupont)

In december 2023 informeert MAN zijn klanten over de "...aanwezigheid van calciumchromaat ... in het uitlaatgaskanaal, de uitlaatgasnabehandeling en componenten voor isolatie en hittebescherming ...". (*Bijlage CAA\_008*)

Verder staat er: "Het stof of de afzettingen worden veroorzaakt door chroomhoudend roestvast staal dat in contact komt met calciumhoudende stoffen zoals isolatiemateriaal of anti-seize pasta's en hoge thermische belastingen."

We lezen verder:

"Onder bepaalde omstandigheden kan calciumchromaat CaCrO<sub>4</sub> worden gevormd uit bestaande componenten tijdens het gebruik. Deze zijn

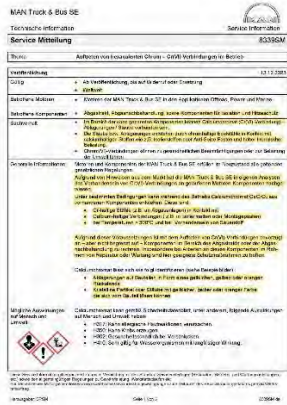
- Cr-bevattend staal (bijv. op uitlaatsystemen) in contact met
- Calciumhoudende verbindingen (bijv. in isolatiematten of montagepasta's)
- bij temperaturen > 300°C en in aanwezigheid van zuurstof


Door deze omstandigheden is het voorkomen van Cr(VI)-verbindingen bij voorkeur te verwachten op - maar niet beperkt tot - componenten in het gebied van het uitlaatkanaal of de uitlaatgasnabehandeling.

Er moeten geschikte beschermende maatregelen worden genomen, vooral wanneer aan deze onderdelen wordt gewerkt tijdens reparatie of onderhoud.


Calciumchromaat kan als volgt geïdentificeerd worden (zie voorbeeldafbeeldingen):

- Afzetting op onderdelen in de vorm van een gelig, geel of oranje residu
- Kristallijne deeltjes of stof met een gelige, gele of oranje kleur die los kunnen komen van de component".





**afb.1** Deelmatrize van een Aggregatdräher mit positivem Cr(VI)-Strahlrest



**afb.2** Verschraude Sensoren an isolierten Abgasrohr mit positivem Cr(VI)-Strahlrest

Worm Sie bei Arbeiten an Anlagen der Vorstufe haben dass Calciumchromat (Cr(VI))-Strahlrest ist oder findet 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 Hilfsmittel (z.B. Putzlücher, etc.) entsprechend den lokal geltenden rechtlichen Bestimmungen fachgerecht entsorgen

In Folgenden einige generelle Vorichtsmaßnahmen - ohne Anspruch auf Vollständigkeit:

**Persönliche Schutzmaßnahmen**

- Einatmen von Stäuben vermeiden
- Berührung mit Augen und Haut vermeiden
- Atemschutzmaske mit für Cr(VI)-Verbindungen freigegebenem Filter tragen
- Sich umschütten (Handen) z.B. in einem Handwaschbecken
- Schutzbrille tragen

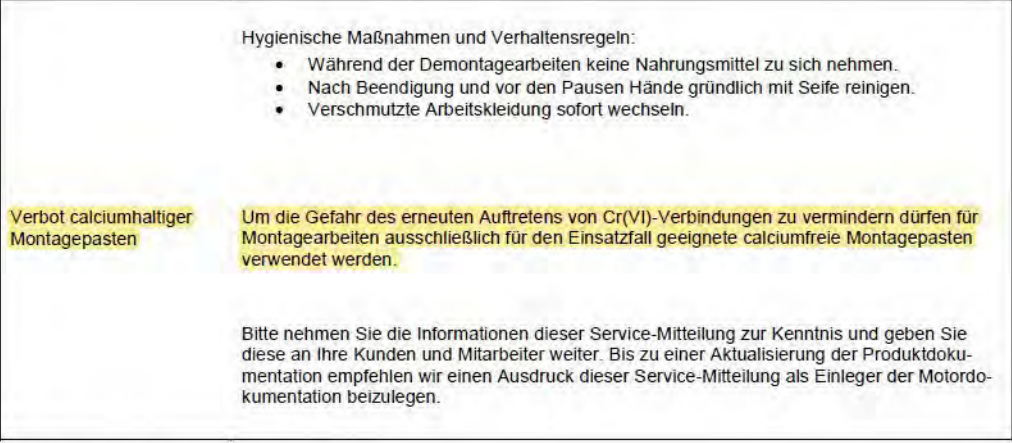
**Technische Schutzmaßnahmen und Verhaltensregeln**

- Staub nicht ungeschützt abblasen. Das Abblasen zu Reinigungszwecken ist nicht zulässig
- Cr(VI)-Stäube an Motorbauteilen vor bzw. nach der Demontage mit einem industriellen Staubsauger aufheben
- Verwenden Sie einen industriellen Staubsauger ist vom Hersteller für die Verwendung mit Cr(VI) freigegeben
- Die kontaminierte Werkstücke mit Cr(VI) bedecktem Stäuben vorsichtig (ohne große Aufwirbelung) in einen verschlossenen gelbes Gefäß (z.B. Metallbehälter) geben

Afb.52: Waarschuwing voor CaCrO<sub>4</sub>, MAN SE

Het waarschuwingsbericht wordt afgesloten met het verzoek:

*"Om het risico op herhaling van Cr(VI)-verbindingen te minimaliseren, mogen voor montagewerkzaamheden alleen calciumvrije montagepasta's worden gebruikt die geschikt zijn voor de toepassing."*



Hygienische Maßnahmen und Verhaltensregeln:

- Während der Demontearbeiten 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

Afb.52: MAN waarschuwing om alleen calciumvrije montagepasta te gebruiken.

De gebruiker wordt geconfronteerd met de vraag waarom er een verbod is op calciumhoudende montagepasta's, maar waarom calciumhoudende isolatie wel gebruikt mag blijven worden.

Zonder het gevaar van chromaathoudende schroefverbindingen te willen minimaliseren, wat is de relatie tussen gedeeltelijk stoken met een lage intensiteit en gemakkelijk vrijkomend inhaleerbaar stof?

Chromaten als gevolg van het gebruik van calciumhoudende pasta's kunnen gemakkelijk gelokaliseerd worden, wat helaas niet het geval is voor calciumhoudende isolaties (uitgebreide blootstelling en verontreinigd vezelstof / lokale afzettingen).

Helaas zijn er geen aanbevelingen om het veel grotere probleem op te lossen. Het bedrijf Innio in Jenbach, een van de grootste fabrikanten van WKK-motoren, pakt het iets anders aan, maar heeft ook geen oplossing om de vorming van gevaarlijke chromaten te voorkomen.

De motorfabrikant uit Oostenrijk bevestigt de vorming van chromaat door de reeds thermochemische hoge oxidatie van chroom(III)verbindingen tot de kankerverwekkende chroom(VI)verbinding calciumchromaat:

*"Chroom-6 (chroom in oxidatietoestand 6, afgekort Cr-6) wordt gevormd uit chroomhoudend staal in de aanwezigheid van calcium (bijvoorbeeld uit het isolatiemateriaal) en zuurstof bij temperaturen boven 400 °C. Cr-6 kan in zeer lage concentraties gevonden worden als een geelachtig poeder op de relevante motoronderdelen of in het isolatiemateriaal. Cr-6 is aanwezig in de vorm van een nietvluchtig poeder."*

Met de illustraties op de zogenaamde "technische instructies" spreekt de motorfabrikant zichzelf tegen, de "lage concentraties" geel poeder zijn meer dan duidelijk herkenbaar, zowel aan de binnenkant van het isolerende element als aan de buitenkant van het geïsoleerde onderdeel.

#### 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 Motorteilen 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.

*Afb.54: Calciumchromaat op componenten en isolerende elementen (Innio, Jenbach)*

De volgende informatie is daarom meer dan accuraat:

*"Om blootstelling aan de ademplucht tot een minimum te beperken, moeten de in deze instructies beschreven werkmethoden strikt worden opgevolgd (bijv. het opdwarrelen van stof bij het werken met gebruikt isolatiemateriaal moet tot elke prijs worden vermeden)."*



In de verdere instructies aan eindgebruikers wordt de zogenaamde "neutralisatie" van chromaten voorgesteld alsof er niets normaler en gewoner is dan het neutraliseren van kankerverwekkende en extreem milieugiftige zware metaalverbindingen met behulp van een spuitfles.

Hoofdstuk 8) "Ontsmetting" gaat dieper in op dit onderwerp.

De "instructies", die zeker als nalatig kunnen worden beschouwd, staan in schril contrast met de geldende gezondheids- en veiligheidsvoorschriften op het werk, met name op basis van EU-richtlijn 2004/37/EG, die de basis vormt voor de Duitse verordening inzake gevaarlijke stoffen (GefStoffV), evenals de negen(!) geldende "Technische richtlijnen voor gevaarlijke stoffen" (TRGS) met betrekking tot calciumchromaat.

Terwijl alle veiligheidsvoorschriften op de werkplek voorschrijven dat werkprocessen en -maatregelen zo moeten worden ontworpen dat de risico's voor direct en indirect betrokken werknemers en externe personen niet alleen tot een minimum worden beperkt, maar in het beste geval worden geëlimineerd, en er ook een verplichting is om een vervangingstest uit te voeren als onderdeel van een voorgeschreven risicobeoordeling, krijgt de ontvanger van de gids het gevoel dat maatregelen die een beetje doen denken aan het dagelijks glazenwassen van ramen, volledig voldoende zijn om weer de beste werkomstandigheden te bereiken:

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.

Fig.55: "Neutralisatie van Cr6".

"Bijna volledig" is net zo vaag als "aanzienlijk verminderd" en de voedselinformatie over chroom(III)-verbindingen gaat voorbij aan het feit dat chroom(III)-verbindingen in de industriële sector weinig gemeen hebben met de sporenelementen in het dagelijks leven en dat werkzaamheden met chroom(III)-verbindingen "afvoerloos" moeten worden uitgevoerd en niet bij het normale afval of in het normale afvalwater terecht mogen komen.

Net als bij MAN ontbreekt ook bij Innio de verwijzing naar vervangingstests van de chromaatveroorzakende bron (calciumhoudende isolatie): "Versleten of beschadigd isolatiemateriaal moet zo snel mogelijk worden vervangen", maar zelfs het hergebruik van vervuilde isolatie-elementen wordt niet per se ontmoedigd, hoewel iedereen die nu de vorming van calciumchromaat bij het gebruik van calciumhoudende isolatie-elementen begrijpt, zich snel moet realiseren dat de hernieuwde (en vermoedelijk verhoogde) vorming van chromaat opnieuw plaatsvindt.

De "neutralisatie" kan daarom hoogstens worden toegestaan om de arbeidsomstandigheden een beetje te verlichten, maar voldoet op geen enkele manier aan de bepalingen van de hierboven genoemde EU-richtlijn met betrekking tot maatregelen ter voorkoming van gevaarlijke verontreinigende stoffen op de werkplek.

Als onderdeel van een netwerkonderzoek naar de grenswaarden voor beroepsmatige blootstelling aan chroomverbindingen lazen we onder andere

#### **"WIJZIGING VAN DE GRENSWAARDE VOOR BEROEPSMATIGE BLOOTSTELLING AAN CHROOMVERBINDINGEN VOLGENS ACGIH**

De American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) kondigde in maart 2018 aan dat het zijn voorgestelde wijziging van de grenswaarde voor beroepsmatige blootstelling aan chroomverbindingen had aangenomen. De wijziging werd gepubliceerd in de 2018-editie van de publicatie Occupational Exposure Limits and Biological Exposure Indices (BEI's). De nieuwe grenswaarde voor beroepsmatige blootstelling is 0,0002 mg/m<sup>3</sup> voor inhaleerbare zeswaardige chroomverbindingen, wat een 250-voudige verlaging is ten opzichte van de vorige grenswaarde van 0,05 mg/m<sup>3</sup>. De nieuwe grenswaarde voor beroepsmatige blootstelling aan chroomverbindingen bevat een grenswaarde van 0,003 mg/m<sup>3</sup> voor inhaleerbare chroom(III)-verbindingen, wat een 167-voudige verlaging is ten opzichte van de vorige grenswaarde voor beroepsmatige blootstelling van 0,5 mg/m<sup>3</sup>."

Ondanks alle inspanningen om te pleiten voor het naleven van grenswaarden voor beroepsmatige blootstelling, mag één punt in het bijzonder niet worden vergeten:

"Het voldoen aan de grenswaarde voor beroepsmatige blootstelling (OEL) ontslaat je niet van de minimalisatieverplichting van de verordening gevaarlijke stoffen ([GefStoffV](#)). Het doel van gezondheid en veiligheid op het werk is om de blootstelling aan gevaarlijke stoffen zoveel mogelijk te verminderen of te elimineren en niet alleen om te voldoen aan de grenswaarde voor beroepsmatige blootstelling." (Bron: kom.net - Arbeitsschutz NRW)

Volgens TRGS 900 (Bijlage: CAA011) en TRGS 910 (Bijlage: CAA012) zijn de volgende grenswaarden voor beroepsmatige blootstelling van toepassing:

Calciumoxide:                      mg/m<sup>3</sup>

Chroom(III)-verbindingen:      2mg/m<sup>3</sup>

Chroom(VI)-verbindingen: 1µg/m<sup>3</sup>

Hoewel "neutralisatie" Cr(VI)-verbindingen omzet in minder gevaarlijke Cr(III)-verbindingen, is de bron van de vorming van kankerverwekkend stof de thermochemische reactie van chroom(III)-verbindingen met calciumoxiden.

Hoe weinig de Oostenrijkse fabrikant van gasmotoren zijn eigen verklaringen vertrouwt, blijkt wel uit de instructie dat alle werkzaamheden voor en na de demontage alleen mogen worden uitgevoerd in volledig beschermende kleding:

## 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 Glasfasern 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.

Fig.56: Geen onderhoudswerkzaamheden zonder beschermende kleding

Hoe tegenstrijdig alle goedbedoelde adviezen zijn, blijkt vooral uit het punt

### **"Behandeling van het isolatiemateriaal met gepland hergebruik**

Verplichte persoonlijke beschermingsmiddelen (PPE): PBM Cr-6

Als het isolatiemateriaal na de onderhoudswerkzaamheden opnieuw gebruikt moet worden, wordt het materiaal neergelegd en over een groot oppervlak bespoten met een reductieoplossing. Het materiaal wordt dan opgevouwen, verpakt in een grote PE-zak en opgeslagen, idealiter buiten het werkgebied, totdat het hergebruikt wordt.

Volg dezelfde procedure als hierboven beschreven als het isolatiemateriaal moet worden afgevoerd. De PE-zak moet worden gelabeld als afval in overeenstemming met de plaatselijke voorschriften.

Het vloeroppervlak waarop het isolatiemateriaal is geplaatst voor behandeling moet worden gereinigd met vochtige doeken."

Eenzijds moeten de gedemonteerde onderdelen daarom goed worden verpakt en indien mogelijk buiten de werkplek worden opgeslagen, nadat ze vooraf zijn "besproeid" en dus volgens het bedrijf "bijna volledig" "aanzienlijk verminderd", d.w.z. gedecontamineerd, maar anderzijds kan hetzelfde materiaal ook opnieuw worden gebruikt, maar nog steeds met volledige beschermende kleding aan.

#### **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 anzuspülen.



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

Fig. 57: Hermonter van met chromaat verontreinigde onderdelen

Isolatie-elementen die mogelijk nog gedeeltelijk verontreinigd zijn, worden daarom opnieuw gemonteerd op uitgebreid gereinigde hete motoronderdelen. De elementen bevatten nog steeds calcium, zijn niet meer zo bestendig door veroudering en gebruik en worden opnieuw blootgesteld aan chroom(III)verbindingen in de legeringen.

Om het nog erger te maken:

**Aan de binnenkant van de gebruikte isolatiedelen zitten nu zelfs olene chroom(III)verbindingen van de "neutralisatie", calciumoxide zit nog voor 20% in het isolatiemateriaal en de hernieuwde vorming van calciumchromaat zal zich herhalen.**

**Het doel van de verordening gevaarlijke stoffen is niet bereikt!**

De Amerikaanse motorfabrikant **Caterpillar maakt** op zijn website ook **melding van chromaatafzettingen** of biedt de download (bijlage: CAA013 (Engels)/CAA014(Duits)) van de waarschuwingsberichten (voor Duitsland: 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.

Afb.58: Rupsbericht "Chroom (VI)".

**Het Amerikaanse bedrijf**, dat ook eigenaar is van **turbinefabrikant SOLAR** en waarvan de **bouwmachines** wereldwijd bekend zijn, produceert **gas-, diesel- en sinds kort ook H2-ready motoren, die allemaal zijn uitgerust met calciumhoudende isolatiesystemen.**

Textielsystemen hebben dezelfde audau als reeds beschreven, metalen systemen hebben een modulaire structuur, hier leidt de slijtage van de binnenste **beschermfolies gemaakt van roestvrij staal (dat Cr3 bevat)**, die **verschillende isolerende materialen (die CaO bevatten)** omhullen, onvermijdelijk tot de **vorming van de zeswaardige chroomverbinding calciumchromaat.**

In het najaar van 2021 zal de Duitse turbinefabrikant **Siemens Energy** het **chromaatprobleem in de turbinebouw** onder de aandacht brengen op een colloquium voor energiecentrales:



De zin "Deze omstandigheden zijn echter geenszins exclusief voor turbines. Het gebruik van calciumhoudende isolaties en montagepasta's op chroomstaal is wijdverspreid in de industrie en weerspiegelt de stand van de techniek." er valt niets toe te voegen.

We roepen Figuur 16 in herinnering en bekijken de gebruikte hoeveelheden calciumhoudende isolatiematten:

## Grünes Kraftwerk: Wiener Gasturbine bereit für Wasserstoff



Het is niet ongewoon dat duizenden zogenaamde "isolatiematrassen" in gebruik zijn in grote elektriciteitscentrales, en elke matras bestaat uit calciumhoudende stoffen die direct of indirect in contact komen met hete chroomhoudende onderdelen.

Een extra complicerende factor bij de bouw van turbines is dat de energiegeneratoren ook een zogenaamd "spoorverwarmingssysteem" hebben, dat aan de chroomhoudende behuizing is bevestigd met calciumhoudend "warmtegeleidend cement".

Zelfs als niet-chroomhoudende hete delen worden geïsoleerd met calciumhoudende isolatiematerialen, kan de vorming van calciumchromaat niet worden uitgesloten, omdat de materialen die al calcium bevatten vaak worden versterkt met roestvrij staal draad. De calciumhoudende garens en vezels worden om chroomhoudende draden (kernen) gedraaid om de vezels meer stabiliteit te geven.

Gebreid gaas wordt ook gebruikt om trillingen te absorberen om slijtage van de gevoeligeren garens en vezels te verminderen.

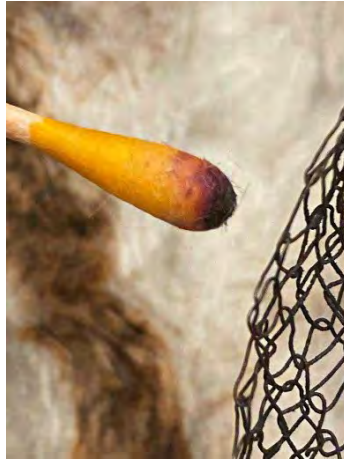


Fig. 60-64:  
Chromaatafzettingen op isolerende matrassen

Op de vorige pagina's is daarom te herkennen dat - in zeer vereenvoudigde termen

**calciumhoudende producten zoals montagepasta's of thermische isolatie, d.w.z. in contact met hete chroomhoudende onderdelen (motoren, turbines, uitlaatpijpen en -systemen, bouwmachines, aggregaten en andere machines in het geval van isolatie; schroeven, moeren, schroefverbindingen, flensverbindingen in het geval van montagepasta's) bij bedrijfstemperaturen van meer dan 250 °C, bij voorkeur in het temperatuurbereik tot 750/800 °C, leiden tot de vorming van de kankerverwekkende en milieuschadelijke chroom(VI)-verbinding calciumchromaat!**

De "markt", d.w.z. de fabrikanten van isolatiematerialen, montagepasta's, motor- en turbinefabrikanten, exploitanten van elektriciteitscentrales en warmtekrachtkoppelingcentrales, evenals isolatiebedrijven, servicebedrijven en hun bijbehorende onderaannemers en dienstverleners, moeten dit feit onder ogen zien.

De fabrikanten van montagepasta's hebben dit thermochemische effect van chromaatvorming begrepen en geaccepteerd en hebben kortetermijnvervangers geleverd in overeenstemming met EU-richtlijn 2004/37/EG en de verordening inzake gevaarlijke stoffen (GefStoffV) (calciumvrije montagepasta's).

Maar waarom is het zo moeilijk voor motor- en turbinefabrikanten, isolatiefabrikanten en isolatie- en servicebedrijven?

- a) om het probleem proactief aan te pakken en om volledige opheldering en
- b) het volgen van "salamitactieken" en vooral het geven van onvoldoende informatie.
- c) substituten aanbieden?

Aangenomen mag worden dat de kosten voor sanering en vervanging in verband met het chromaatprobleem in de orde van grootte van twee, zo niet driecijferige miljoenen zullen liggen, aangezien er wereldwijd tienduizenden turbines, warmtekrachtcentrales en honderdduizenden bedrijfsvoertuigen in bedrijf zijn. Alleen de tijd zal leren wie voor deze kosten moet opdraaien.

De isolatie-industrie wereldwijd wordt beschouwd als traag in het innoveren, alle marktactiviteiten en productielijnen voorzien niet in materiaalveranderingen, het "recept" van isolatiematerialen is al meer dan vier decennia nauwelijks veranderd.

De oplossing "geen calcium - geen calciumchromaat" stelt de huidige isolatiematerialenindustrie voor onoplosbare taken, want zoals beschreven in een van de vorige hoofdstukken, verlaagt de toevoeging van alkali- of aardalkalimetalen de temperatuur voor het smeltproces van de huidige (calciumhoudende) standaard isolatiematerialen! De smeltfabrieken van de huidige fabrikanten zijn eenvoudigweg niet ontworpen voor de productie van alkali- of aardalkalimetaalvrije isolatiematerialen; een hele toeleveringsketen die al tientallen jaren zelfvoorzienend is, goed samenwerkt en elkaar daarbij adviseert, zou instorten. Alle hoofdrolspelers zitten op een spreekwoordelijk dood spoor. Vooral calciumvrije isolatiematerialen en -systemen zijn beschikbaar, dus vervanging zou zeker mogelijk zijn, maar niet binnen de gevestigde toeleveringsketens.



## Hoofdstuk Vervanging

Alkali- en aardalkalimetaalvrije isolatiematerialen lossen het chromaatprobleem in motor- en turbine-isolatie op en zijn beschikbaar als vervanging, ze kunnen alleen niet worden geproduceerd door de huidige leveranciers van de isolatiematerialen die momenteel in gebruik zijn.

Motor- en turbinefabrikanten krijgen echter technisch "advies" van de huidige isolatiefabrikanten en krijgen voortdurend te horen dat er geen calciumvrije isolatiematerialen verkrijgbaar zijn. Deze bewering is onjuist en vertegenwoordigt niet de huidige stand van de techniek; het is slechts een beschermende bewering van de huidige fabrikanten om een op handen zijnde paradigmaverschuiving (nog steeds) te voorkomen.

De fabrikant van montagepasta's die voorheen calcium bevatten, verandert zijn productie- en mengsysteem enigszins en zal vervolgens calciumvrije montagepasta's presenteren.

De fabrikanten en verwerkers van calciumhoudende isolatiematerialen kunnen het "mengsysteem" niet veranderen omdat - zoals reeds beschreven - het weglaten van calcium- en/of natriumoxide een ander smeltproces zou vereisen.

We herinneren ons de citaten uit hoofdstuk 2:

"De samenstelling heeft een grote invloed op de viscositeit van de smelt en dus op hoe het glas kan worden verwerkt. Afhankelijk van de samenstelling wordt de glasbatch gesmolten bij 1.300°C tot 1.600°C.",

de zin:

**"De smeltemperatuur wordt verlaagd met de alkaliën, want de smeltemperatuur van zuiver SiO<sub>2</sub> is ongeveer 1.700°C."**

en de uitleg:

"Silicaatglas wordt bijna uitsluitend gebruikt in de bouw. Meestal gaat het om **soda-kalk-silicaatglas**, dat al door de Egyptenaren werd gebruikt en in essentie bestaat uit de basismaterialen **kwartzand**, **kalk** en **soda**.

Het gesmolten glas bestaat uit siliciumoxide (SiO<sub>2</sub>), **calciumoxide** (CaO), **natriumoxide** (Na<sub>2</sub>O), **magnesiumoxide** (MgO) en aluminiumoxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)."

De vervanger voor de bovengenoemde materialen mag daarom geen alkali- en aardalkalimetalen bevatten.

**Calciumoxide** (CaO),

**natriumoxide** (Na<sub>2</sub>O) en

**magnesiumoxide** (MgO)

om de vorming van calcium-, natrium- en/of magnesiumchromaat te voorkomen, maar bestaat nog steeds uit kwartzand (SiO<sub>2</sub>) en aluminiumoxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Chroomhoudende roestvrij staal draadversterking met Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is ook nog steeds mogelijk, omdat de chroom(III)verbindingen geen chromaatrelevante reactanten meer hebben door de afwezigheid van alle alkali- en/of aardalkalimetaalverbindingen!

## Hoofdstuk Øenmerk Vervanging

In 2021 zal het Poolse bedrijf Kavarmat, dat al dertig jaar textielisolatie produceert, een volledig alkali- en aardalkalimetaalvrij materiaal genaamd "#Bergkristall" presenteren als een weefsel of vezelmat voor hoge temperaturen, dat uitsluitend bestaat uit een mengsel van kwartszand en aluminiumoxide.

In tegenstelling tot de huidige E-glas (met 15-20% CaO-gehalte) of ECR-glas (met 20-25% CaO-gehalte), is de "#Bergkristall-Gewebe" calcium- en natriumvrij, temperatuurbestendig tot 800°C en heeft nog een voordeel, omdat het niet kriebelt of stof doet ontstaan en, zoals de volgende afbeeldingen laten zien, geschikt is voor het isoleren van motoren, turbines en pijpleidingen zonder alkali- of aardalkalimetalen:



*Fig. 66/Fig.67 WKK-  
uitlaatpijp geïsoleerd  
calciumvrij*



*Afb. 68/Fig.69  
Afvoerleiding WKK-  
eenheid geïsoleerd  
calciumvrij*



*Afb. 70/Fig.71  
Rookgaspijp WKK  
geïsoleerd calciumvrij*

De productlijn #Bergkristall omvat ook weefsels met water- en olieafstotende coatings. De impregnaties van de calciumvrije textielisolaties zijn meestal in groene tinten om ze te onderscheiden van calciumhoudende isolatiesystemen, die meestal grijze coatings hebben.

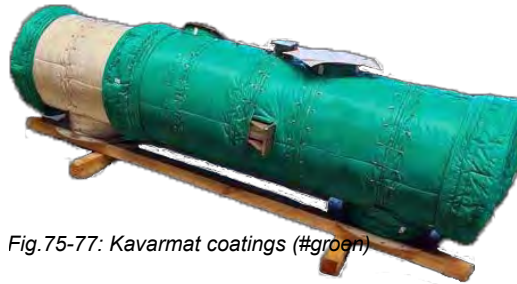


Fig.75-77: Kavarmat coatings (#groen)



Naast de alkali- en aardalkalimetalaalvrije isolerende weefsels zijn er ook matten van kwartsglasvezels.

ave ook ontwikkeld in verschillende isolatiediktes.

Afb. 72: #Bergkristall, calciumvrij



Met een fijnmazig gaas van zuiver roestvrij staal, dat uitsluitend bestaat uit geweven draden, wordt nog een volledig alkali-alkalivrij gaas aangeboden.

Fig.74: KavarSteel, gaas van roestvrij staal

De #Bergkristall-vezel is ook een bestanddeel van een composietvilt dat op de markt wordt gebracht onder de productnaam "#PROTEKTO".

Het bestaat uit twee componenten; een alkali-/alkalimetavrije vezelmat (#Bergkristall), genaald met een glasvezelnaaldmat die voorheen standaard werd gebruikt.

Hier fungeert de laag #rotskristalvezel als een zogenaamde "chromaatblokker", die op roestvrijstalen hete onderdelen kan worden aangebracht zonder de vorming van chromaten en vervolgens tegen lage kosten verder kan worden geïsoleerd (met calcium).



Afb.78: #PROTEKTO



Afb.73: #PROTEKTO

System CAA016 - Technische eigenschappen #pure by Kavarmat System CAA017

- Technische kenmerken #PROTEKTO van Kavarmat

De chromaatblokker kan met name worden gebruikt voor meerlaagse isolatie van pijpleidingen in energiecentrales. Andere toepassingsgebieden zijn grootschalige systemen zoals boilers en tanks, die voorheen werden geïsoleerd met calcium- en natriumhoudende minerale wol.

Aangezien de calciumhoudende isolatiematerialen niet in direct contact komen met hete chroomhoudende onderdelen, aangezien de alkali- en aardalkalimetaalvrije zijde van het materiaal in contact is met het object, is chromaatvorming grotendeels uitgesloten, zelfs als er kleine hoeveelheden calciumhoudende glasvezels aanwezig zijn aan de contactzijde als gevolg van het naaldvonken en afrollen van de composietmat.



Fig.79: Calciumvrije contactlaag

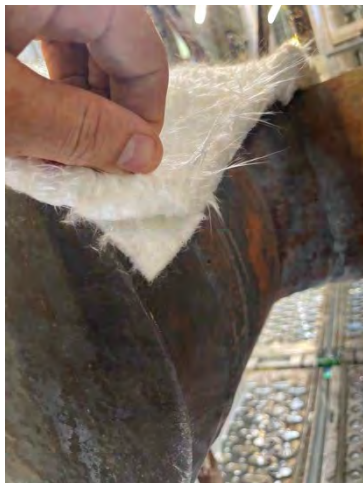


Fig. 80: Chromaatblokker

Fig. 79-80 laten duidelijk de laagopbouw zien; de vezelcomponent, die direct op de component wordt aangebracht en vrij is van alkali en aardalkalimetalen, staat de vorming van chromaat niet toe, omdat deze geen chemische elementen bevat die kunnen reageren (sterk oxideren) met de chroomverbindingen.

Het isolerende viltcomposiet kan ook worden gebruikt waar anders zogenaamde "calciumsilicaatproducten" werden gebruikt, door een laag van een isolatiemateriaal voor hoge temperaturen, vaak met een calciumgehalte tot 40/45%, te gebruiken als eerste isolatielaag. Aangezien de contactlaag geen alkali- of aardalkalimetalen bevat, is het mogelijk om wordt er geen chromaat gevormd.



Afb. 81: Industriële isolatie met chromaatblokker

Samengevat is de vervanging van huidige isolatiematerialen die alkali- of aardalkalimetalen bevatten mogelijk.

De nieuwe en innovatieve isolatiematerialen bevatten geen alkali- en/of aardalkalimetaaloxiden, in het bijzonder calciumoxide en natriumoxide.

De bewering dat er geen "calciumvrije" isolatiematerialen bestaan is dus onjuist, ze zijn gewoon niet verkrijgbaar bij de huidige marktleiders.

Het chromaatprobleem werd noch door de motor- en turbinefabrikanten, noch door de producenten van de huidige isolatiematerialen met de nodige ernst behandeld.

Het is redelijk om aan te nemen dat alle betrokken hoofdrolspelers elkaar slecht advies hebben gegeven en er waarschijnlijk niet in zijn geslaagd om buiten de gevestigde toeleveringsketens te denken.

In tegenstelling tot de reeds vervangen montagepasta's werd de vervanging van calciumhoudende isolatiematerialen en isolatiesystemen in het bijzonder nooit serieus nodig geacht.

Eenzijds werden de resulterende chromaten veel te lang als zwavelresidu bewaard en anderzijds werden de thermochemische vorming van chromaat en de daaruit voortvloeiende gevolgen waarschijnlijk onvoldoende onderzocht en in aanmerking genomen.

Tot slot moet worden geconcludeerd dat "het kleine geelachtige poeder" niet wordt geïdentificeerd als het gevaar dat het werkelijk is.

Calciumchromaat en natriumchromaat zijn niet alleen kankerverwekkend, maar ook giftig voor het milieu (H350 - kan kanker veroorzaken en H410 - chronisch schadelijk voor het milieu met langdurige gevolgen voor in het water levende organismen); gevaarlijk voor mens en milieu.

Er moet niet alleen rekening worden gehouden met het blootstellingsrisico, d.w.z. de inademing of orale inname, maar ook met het huidrisico voor mensen - in alle drie de vormen kunnen ziekten worden veroorzaakt die misschien niet eens in verband worden gebracht met chroom(VI)verbindingen.

Er is geen drempelwaarde, d.w.z. een aanvaardbaar blootstellingsniveau, voor chromaten op de werkplek, dus - in overeenstemming met het Besluit Gevaarlijke Stoffen, dat is gebaseerd op de Europese wetgeving inzake veiligheid en gezondheid op het werk, met name EU-richtlijn 2004/37/EG - moet de verspreiding van stof en afzettingen niet alleen tot een minimum worden beperkt, maar ook zoveel mogelijk worden voorkomen.

Als vervanging technisch en economisch haalbaar is, moet dit gebeuren volgens het universeel geldende "S-T-O-P" principe.

Het is irrelevant of (om het bot te zeggen) de vorige favoriete leverancier een oplossing heeft of niet.

Het eerdere gedrag op de werkplek, zoals het niet dragen van beschermende uitrusting of het niet vervangen enzovoort, moet onmiddellijk worden veranderd, of het nu gaat om de machinekamer van een boot, de warmtekrachtcentrale in de kelder van een ziekenhuis of een instantie, de biogasinstallatie of iets dergelijks, omdat:

**Het is geen zwavel!**

## Hoofdstuk 10 Ongeschikte vervangingsmiddelen

Calciumvrije isolerende weefsels (silicaatweefsels) zijn niet nieuw, maar ze zijn ooit alleen gebruikt als hittebeschermende afdekkingen of iets dergelijks voor stationaire onderdelen en zijn daarom alleen geschikt voor dergelijke doeleinden.

Silicaatweefsels worden verkocht onder de merknamen "Siltemp" of "Hitemp" of "Silica fabric" en komen vaak uit landen in het Verre Oosten.

De werkelijke zuiverheid wat betreft het gehalte aan alkali- of aardalkalimetalen wordt ook niet altijd bevestigd door de leveranciers.

De scheurweerstand en naaibaarheid en dus de geschiktheid als hoes voor isolerende kussens en/of matrassen zijn eenvoudigweg niet gegeven in termen van materiaaltechnologie.

Het is ook niet voldoende om calciumhoudend isolatiemateriaal (superwol/biowol) te omhullen met de bovengenoemde standaardweefsels om de vorming van chromaat te voorkomen, zelfs niet als wordt geprobeerd om het silicaatweefsel te "beschermen" met roestvrijstalen gaas.

Na slechts enkele bedrijfsuren is het weefsel versleten en wordt het chromaatvormingsproces zelfs versterkt, omdat het chroomgehalte van het hete gedeelte en het chroomgehalte van het gaas van roestvrij staaldraad nu in contact komen met het verhoogde calciumgehalte van het isolatiemateriaal binnenin.



De afbeelding laat zien hoe de geelachtige chromaatverbindingen werden gevormd ondanks de calciumvrije contactzijde.

De reden hiervoor zijn de gebarsten naden, die te wijten zijn aan de zwakke mechanische weerstand van het standaard silicaatweefsel.

Het calciumhoudende (40% CaO) is nu niet langer beschermd en de vezels van de inlaat kunnen reageren met de chroomverbindingen uit het gebreide gaas en/of het hete deel.

Fig. 82: Combinatie Siltemp/Superwol

Een andere benadering van de industrie, vooral van de huidige marktleiders, zou zijn om de calciumhoudende glasweefsels te impregneren met calciumvrije verbindingen, bijvoorbeeld vermiculietverbindingen.

In principe is deze aanpak begrijpelijk, maar met één belangrijk aspect wordt hier geen rekening gehouden: de slijtage die wordt veroorzaakt door het trillen van hete onderdelen en de zogenaamde "slijtage" die hiermee gepaard gaat. "Vergrijzing".

Omdat de impregnering slechts minimaal is, biedt het ook slechts een minimale barrière tussen chroom en calcium/natrium.

Als deze impregnering door schurende krachten wordt aangetast, is het slechts een kwestie van tijd voordat deze barrière mechanisch oplost en de calciumcomponenten weer vrijkomen.

Aangezien het altijd te verwachten is dat er schade zal optreden aan de binnenkant van onderdelen die zwaar worden belast, kan het over het geheel genomen alleen als nalatig worden omschreven als alleen de binnenkant van de isolatie-elementen wordt voorzien van een lichte (alkali- en aardalkalivrije) impregnering, terwijl de weefselmantel en de eerste laag van het interne isolatiemateriaal nog calcium en/of natrium bevatten.

Bij stationaire onderdelen kan dit succesvol zijn en de vorming van chromaat verminderen, maar bij sterk trillende onderdelen zoals motoren of turbines kunnen we dergelijke tests alleen maar afraden, omdat het slechts een kwestie van tijd is voordat de binnenmantel beschadigd raakt en zo zijn eigen alkali-/alkalimetaalcomponenten blootlegt, of het alkali-/alkalimetaalhoudende binnenisolatiemateriaal niet langer kan beschermen tegen contact met de hete onderdelen.

De proeven waarnaar de aanbieders verwijzen, werden slechts gedurende een week getest!



## Hoofdstuk 11

### Schade aan de gezondheid door chromaten

Chroom(VI) en zijn verbindingen (chromaten) zijn geclassificeerd als kankerverwekkende, gedeeltelijk mutagene, reprotoxische en volledig milieuschadelijke gevaarlijke stoffen in de volgende gevarenklassen:

Chroom (VI) als chroomtrioxide ( $\text{CrO}_3$ ) (EC-nr. 606-053-1; CAS 18540-29-9)

H317 - Kan huidirritatie veroorzaken H350 -  
kankerverwekkend 1B H400 - zeer giftig voor in het water  
levende organismen

H410 - zeer giftig voor in het water levende organismen, met langdurige gevolgen

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

Chroom (VI) als calciumchromaat ( $\text{CaCrO}_4$ ) (EC-nr. 237-366-8; CAS 13765-19-0)

H302 - Schadelijk bij opname door de mond H350 -  
kankerverwekkend 1B H400 - zeer giftig voor in het water  
levende organismen

H410 - zeer giftig voor in het water levende organismen, met langdurige gevolgen

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

Chroom (VI) als natriumchromaat ( $\text{CrNa}_2\text{O}_4$ ) (EC-nr. 231-889-5; CAS 18540-29-9)

H330 - dodelijk bij inademing H350 -  
kankerverwekkend 1B H340 - mutageen 1B  
H360 FD - repro 1B - Kan de vruchtbaarheid schaden. Kan het ongeboren  
kind schaden. H400 - zeer giftig voor in het water levende organismen

H410 - zeer giftig voor in het water levende organismen, met langdurige gevolgen

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

Chroom (VI) en zijn verbindingen behoren daarom allemaal tot de categorie van zogenaamde "CMR-verontreinigende stoffen" (kankerverwekkend, mutageen en/of reprotoxisch), maar bovenal uniform geclassificeerd als kankerverwekkende stof 1B!

Ziekten in verband met chroomverbindingen zijn samengevat in het document "Merkblatt zur BK Nr. 1103: Erkrankungen durch Chrom oder seine Verbindungen (Bek. des BMA vom 25.2.1981 im BArbBl Heft 4/1981)" (Bijlage: CAA\_021).

Al in de jaren zeventig van de vorige eeuw zijn er onderzoeken gedaan naar de kankerverwekkendheid van chroom(VI)-verbindingen; deze zijn in de moderne tijd door verdere onderzoeken bevestigd.

In de bovengenoemde folder van het Federaal Instituut voor Veiligheid en Gezondheid op het Werk (baua) staat onder andere:

"II Pathofysiologie

Chroom of chroomverbindingen worden voornamelijk geabsorbeerd via de luchtwegen, in mindere mate via de huid en af en toe via het maagdarmkanaal.

Volgens de huidige kennis wordt zeswaardig chroom onmiddellijk na absorptie omgezet in driewaardig chroom.

Het grootste deel van het geabsorbeerde chroom wordt relatief snel uitgescheiden, voornamelijk via de nieren.

Inademing van zeswaardige chroomverbindingen leidt tot irritatie van de bovenste luchtwegen. Necrose op onbeschadigde huid is zeldzaam; er kunnen echter slecht genezende zweren ontstaan als zeswaardige chroomverbindingen kleine huidbeschadigingen binnendringen.

Sensibilisatie leidt tot allergisch contacteczeem. De toxische effecten zijn voornamelijk te wijten aan de sterk oxiderende eigenschappen van deze stof in een zure omgeving en de daarmee gepaard gaande celbeschadigende reacties.

Langdurige blootstelling aan zeswaardig chromaat kan kwaadaardige tumoren van de luchtwegen veroorzaken; tot nu toe zijn deze voornamelijk waargenomen in chromaatproducerende bedrijven en in de chromaatpigmentindustrie.

Inademing van het chromaatstof dat tijdens het proces ontstaat, is waarschijnlijk de oorzaak van het ontstaan van kanker.

Het carcinogene effect lijkt af te hangen van de oplosbaarheid van de betreffende chroom(VI)-verbinding.

Aan de minder oplosbare verbindingen zoals zinkchromaat, calciumchromaat, strontiumchromaat en chroom III-chromaat wordt het kankerverwekkende effect toegeschreven.

Alkalichromaten, loodchromaat en chroomzuur zijn daarentegen waarschijnlijk niet of slechts zwak kankerverwekkend."

De gezondheidsrisico's van chroom(VI)-verbindingen worden heel duidelijk uitgelegd in de uitwerking

"De pathobiochemie van chroom"

door Nele Schumacher (Hogeschool Münster; Bijlage: CAA\_019).

Nele Schumacher is een van de winnaars van de VDI-sponsorprijs voor haar masterscriptie in de chemische technologie in 2016.

In hoofdstuk 3 "Chroom in het menselijk lichaam" lezen we:

### 3.1 Overzicht

In het lichaam: Driewaardig Cr[III] en zeswaardig Cr[VI] elementair Cr niet relevant

Cr[III] en Cr[VI] hebben verschillende chemische en biologische

eigenschappen Algemene regel: Cr[VI] is veel giftiger dan Cr[III]

In het lichaam: spontane reductie van Cr[VI] tot Cr[III] Schade door oxidatie Cr[VI] kan gemakkelijk doordringen in celmembranen Cr[III] kan niet doordringen in celmembranen

In hoofdstuk 4 "Toxische effecten op de mens - 4.1. Acute orale toxiciteit" wordt de dodelijke dosis Cr[VI] gegeven als 50-70 mg per kilogram lichaamsgewicht. Acute orale toxiciteit wordt de letale dosis van Cr[VI] gegeven als 50-70 mg per kilogram lichaamsgewicht.

Voor een volwassen mens van ongeveer 80-90 kg zou de dodelijke dosis (oraal) ongeveer 5,1 gram zijn, wat alarmerend laag is.

Het is gemakkelijk te begrijpen waarom er geen drempelwaarde is voor chroom(VI) en zijn verbindingen, maar de extreem lage tolerantiewaarde van slechts één microgram per kubieke meter ademlucht.

Door het hoge oxidatievermogen van chroom(VI)-verbindingen bestaat er een risico op "chronische zweren en acute contactontsteking" (huidrisico).

Huidaandoeningen veroorzaakt door huidcontact met chroom(VI)verbindingen liggen ook ten grondslag aan de zogenaamde "metselaarschurft":

Wikipedia beschrijft metselwerkschurft ook als "...chromaatalergie, ook ...of cementschurft, is een allergische huidreactie die optreedt bij huidcontact met chemische verbindingen uit de chromaatgroep. Deze vorm van allergie wordt geclassificeerd als allergische contactdermatitis."



Schumacher schrijft onder "Effecten van ademhalingsblootstelling":

- Ontsteking van het neusslijmvlies, bronchitis
- Irritatie van de luchtwegen
- Zweren op en perforatie van het neustussenschot,

seizoensgebonden kanker en een verhoogd risico op longkanker worden gerapporteerd

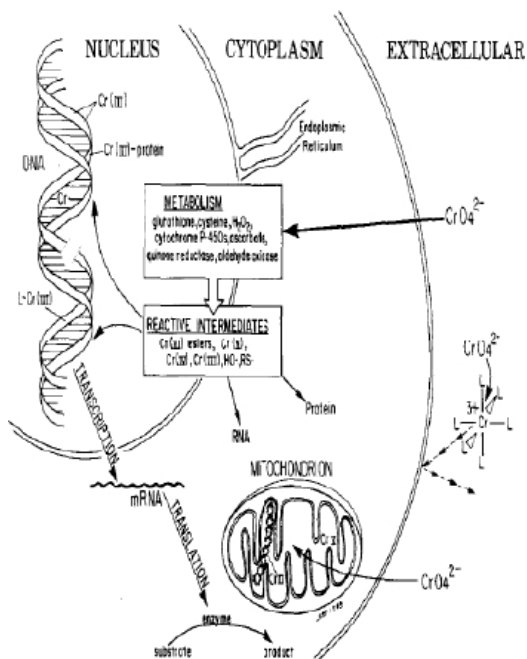
als langetermijneffecten. Hoofdstuk 4 "Toxische effecten op mensen" gaat verder:

#### 4.4 Mutageniteit en carcinogeniteit

- externe Cr[III] inname: geen genotoxische effecten
- Externe Cr[VI] inname: **DNA-schade, genmutatie, chromosonale afwijkingen en mutaties**
- Maar: Genotoxische effecten alleen in aanwezigheid van reductiemiddelen!
- ...
- **Latentietijd: 5- 58 jaar (gemiddeld 25 jaar)**

#### 4.5 Reductiemodel voor insluiting

Cr[VI] kan de celwanden binnendringen als tetrahedral CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>



Wat weinig mensen zich realiseren is dat het eigenlijk de chroom(III)-verbinding is die het risico op carcinogeniteit/genotoxiciteit veroorzaakt.

**Dit zijn de chroom(III)verbindingen die intracellulair zijn binnengedrongen als chroom(VI)verbindingen en door het lichaam eerst zijn geoxideerd tot chroom(V), dan tot chroom(IV) en uiteindelijk tot chroom(III)verbindingen.**

*Hoewel chroom(III)verbindingen niet intracellulair geabsorbeerd kunnen worden, wat gezien kan worden als een beschermende maatregel van het menselijk lichaam, is het juist de tragedie van ons eigen menselijke afweersysteem dat de natuurlijke bescherming omzeilt.*

Fig.84: Intracellulaire penetratie van 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

Fig.85\_Samenvatting Cr(III)/Cr(VI);extra- of intracellulair

De intracellulaire opname van Cr(VI) verbindingen en hun reductie tot Cr(III) verbindingen kan leiden tot zogenaamde "DNA dubbelstrengsbreuken".

Hoewel het lichaamseigen systeem hier ook voor herstelmechanismen zorgt, worden deze door de aanwezigheid van gereduceerde Cr(III)-verbindingen aangetast en kunnen ze dus mutagene en vooral kankerverwekkende gevolgen hebben!

De bijlagen CAA\_021: Invloed van mangaan en chromaat... en CAA\_020: Blootstelling aan DNA-fragmentatie... beschrijven duidelijk hoe en welke DNA-schade wordt veroorzaakt door de inname van Cr(VI)-verbindingen.

De twee wetenschappelijke artikelen zijn duidelijk geschreven, maar ook erg complex, zodat slechts een deel uit CAA021 wordt geciteerd voor deze gids en zal dienen als conclusie van dit hoofdstuk:

"Na opname wordt chroom(VI) gereduceerd tot chroom(III) via één- en twee-elektron-systemen, waarbij deze reacties worden uitgevoerd met medewerking van de reductiemiddelen ascorbaat en glutathion. De resulterende chroom-tussenproducten (chroom(V), chroom(IV), chroom(III)) kunnen adducten vormen met het DNA en het daardoor beschadigen. Chroom(III) vertoont een hoge affiniteit met DNA, waarbij extra crosslinks met moleculen zoals ascorbaat, glutathion, histidine en cysteine kunnen worden gevormd.

De ternaire chroom-DNA adducten met ascorbaat vertonen een hoog mutageen potentieel. Chroom(III) bindt zich voornamelijk aan de fosfaatruigengraat van het DNA, waarbij ook verbindingen via N7-guanine bekend zijn (samengevat in Eastmond et al. 2008 en Wise and Wise 2012).

De ternaire DNA-adducten leiden tot meer base-mismatches tijdens de replicatie, waarbij de eiwitcomplexen van het mismatch-herstel zich binden aan deze DNA-adducten voor herstel, de replicatievork blokkeren en een DNA DSB wordt gegenereerd.

Het is al vastgesteld dat mismatch reparatie-pro ciënte cellen bijdragen aan een verhoogde inductie van DNA-DSB, terwijl mismatch reparatie-de ciënte cellen geen DNA-DSB genereren onder invloed van chromaat (Reynolds et al. 2007, samengevat in Zhitkovich et al. 2005, Salnikow en Zhitkovich 2008 en Wise en Wise 2012).

De reductie van chroom(VI) tot zijn tussenproducten genereert ook ROS, die de cel kunnen beschadigen (samengevat in Zhitkovich 2005).

De resulterende DNA DSB's kunnen worden gerepareerd via de NHEJ, HR, SSA en MMEJ herstelroutes, hoewel er al aanwijzingen zijn voor remmende effecten van chroom(VI) op de bijna defectvrije HR, wat de genomische stabiliteit in gevaar zou kunnen brengen (Browning et al. 2016).

Daarnaast is al aangetoond dat chronische blootstelling aan chroom(VI)-verbindingen leidt tot hypermethylering van reparatiegenen, zoals het hMLH1-gen van mismatchreparatie, en daarmee de expressie ervan remt (Takahashi et al. 2005, Hu et al. 2018).

Het defect in mismatch repair leidt tot instabiliteit van microsatellieten (MS). MS zijn frequent herhalende DNA-segmenten van ongeveer 6 basenparen, waarbij instabiliteit wordt veroorzaakt door mismatches en een defect in mismatch-herstel.

De gevolgen zijn het verhoogde aantal mutaties en het daarmee samenhangende verhoogde risico op de ontwikkeling van tumoren (Hirose et al. 2002, Takahashi et al. 2005, samengevat in Karran 1996 en Wise and Wise 2012).

Bovendien is waargenomen dat chroom(VI) chromosoomafwijkingen en micronuclei met hele chromosomen en fragmenten veroorzaakt.

Chroom(VI)verbindingen kunnen daarom worden beschouwd als aneugenetisch en clastogeen (Benova et al. 2002, samengevat in Salnikow en Zhitkovich 2008).

Naast de genotoxische en mutagene effecten zijn ook reproductietoxiciteit en carcinogene mechanismen van chroom(VI) geïdentificeerd.

Vooraf beroepsmatig blootgestelde mensen worden blootgesteld aan chroomverbindingen, waarbij chroom(VI) verminderde vruchtbaarheid veroorzaakt bij werknemers in de staalindustrie (Hjollund et al.).

2000). Daarnaast werd een verhoogde incidentie van longcarcinomen en tumoren van het neusepitheel en de bijholten door chroom(VI) waargenomen (samengevat in Zhitkovich 2005 en Eastmond et al. 2008).

Op basis van deze bevindingen heeft het Internationaal Agentschap voor Kankeronderzoek (IARC) chroom(VI) ingedeeld als kankerverwekkende stof van groep 1 voor mensen (IARC 1990).

## Hoofdstuk 11

### Milieuschade door chromaten

Het Federale Ministerie van Volksgezondheid schrijft op zijn website:

"Chroom met oxidatietoestand VI (chrom (VI)) is van geogene oorsprong in drinkwater en komt in significante concentraties voor in verschillende regio's in Duitsland.

Het is genotoxisch en is geclassificeerd als kankerverwekkend.

De grenswaarde voor chroom (totaal) in de Drinkwaterverordening is momenteel 50 µg/l (0,050 mg/l).

Recente wetenschappelijke bevindingen suggereren dat het risico op extra kankergevallen toeneemt vanaf een concentratie van 0,3 µg/l chroom(VI) in drinkwater."

"Eurofins Umwelt" schrijft (Afb. 86: "Toxisch chroom (VI) in drinkwater"):



## 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.

Net als arseen, cadmium, kobalt en andere verontreinigende stoffen, worden chromaten gecategoriseerd als gevaarlijk afval in groep HP 7.

De "LAGA - Bund-/Ländergemeinschaft Abfall" schrijft onder andere

**"Afval wordt als gevaarlijk ingedeeld als het een of meer gevaarlijke eigenschappen HP 1 tot HP 15 heeft** (nr. 2.2.1 van de inleiding tot de lijst van afvalstoffen van de WSR) of bepaalde persistente organische verontreinigende stoffen (POP's) bevat die de concentratiegrenswaarden in bijlage IV van de POP-V overschrijden (zie nr. 2.2.3 van de inleiding tot de lijst van afvalstoffen van de WSR)."

In de mededeling van de Europese Commissie, (Bijlage: CAA\_023)

### **Technische leidraad voor de indeling van afvalstoffen in categorieën (2018/C 124/01)**

er staat

"Deze mededeling is een technische leidraad voor bepaalde aspecten van Richtlijn 2008/98/EG betreffende afvalstoffen (hierna "de richtlijn" genoemd). (hierna "kaderrichtlijn afvalstoffen" genoemd) (1) en Beschikking 2000/532/EG van de Commissie tot vaststelling van een lijst van afvalstoffen (hierna "afvalstoffenlijst" genoemd), zoals gewijzigd in 2014 en 2017 (2). Het is met name bedoeld om uitleg en richtsnoeren te verstrekken aan nationale autoriteiten, ook op lokaal niveau, en bedrijven over de juiste interpretatie en toepassing van de relevante EU-wetgeving met betrekking tot de indeling van afvalstoffen, bijvoorbeeld voor vergunningskwesties. De leidraad behandelt daarom de identificatie van gevaarlijke eigenschappen, de beoordeling of het afval een gevaarlijke eigenschap heeft en uiteindelijk de vraag of het afval al dan niet als gevaarlijk moet worden gecategoriseerd."

**Tot nu toe, en dus decennialang, werd textielisolatie ingedeeld onder de afvalcode "101103".**

**De juiste afvalcode voor chromaatvervuild afval zou echter "160902" zijn!**

De twee afvalcodes verschillen niet alleen numeriek, maar ook categorisch; terwijl "10 11 03" - "Glasvezelafval" is toegewezen aan de categorie "ANH", behoort de afvalcode "16 09 02" - "Chromaten..." tot de categorie "AH".

**ANH staat voor "Absolutely Non Hazardous", wat AH "Absolutely Hazardous" betekent - dus absoluut gevaarlijk!**

Zelfs als het chromaatgehalte als laag zou worden beschouwd, kan het niet exact worden bepaald en voldoet het ten minste aan de veiligheidsrelevante classificatie "MH" - "Spiegel gevaarlijk" - mede vanwege het definitieve gehalte aan calciumoxide.

**Met chromaat verontreinigde isolatiematerialen, die ook chroom(III)houdende verbindingen en olene calciumoxideverbindingen bevatten, moeten worden afgevoerd op voorwaarde van etikettering, wat nog niet is gebeurd; een onmiddellijke instructie is hieraan te bevelen, omdat tot nu toe alle gestripte isolatiesystemen bij het normale bouwafval terechtkomen, wat een opzettelijke milieuvervuiling is!**



## Hoofdstuk 12

### Maatregelen op de werkplek

De verordening gevaarlijke stoffen (GefStoffV), die gebaseerd is op de nieuwste versie van EU-richtlijn 2004/37/EG, vormt de basis voor alle maatregelen op de werkplek met betrekking tot de risico's van kankerverwekkende en reprotoxische stoffen.

Een herziene versie van de GefStoffV zal in 2024 worden gepubliceerd en zal met name prioriteit geven aan de bescherming van werknemers tegen kankerverwekkende en andere gevaarlijke stoffen.

**Ten laatste met de waarschuwingen van Innio, MAN, Caterpillar, Siemens en andere bedrijven en verenigingen, zou het duidelijk moeten zijn voor elke werkgever of exploitant van energieopwekkende installaties die isolatiesystemen hebben die alkali- en/of aardalkalimetalen bevatten, dat de huidige praktijken onmiddellijk moeten worden veranderd!**

De beroepsvereniging "BG ETEM" was de eerste Duitse beroepsvereniging die haar leden informeerde over chromaatgevaaren op de werkplek:

<https://www.bgetem.de/arbeitssicherheit-bescherming-van-de-gezondheid/industrie-informatie1/energievoorziening/krachtcentrales-en-verwarmingsinstallaties/speciale-publicaties/mogelijk-chroom-vi-blootstelling>

De technische informatie is te vinden in bijlage: CAA\_024: BG ETEM. Het

Duitse "Fachverband Biogas" wijst ook op de gevaren:

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

**Wat betekent de huidige kennis in 2024 voor de toekomstige omgang met isolatie die alkali- en/of aardalkalimetalen bevat en voor het betreden van installaties die met deze materialen geïsoleerd zijn?**

**Het feit dat warmtekrachtcentrales, motoren, noodstroomaggregaten, lokale energieleveranciers, gas- en stoomturbines, evenals onderdelen van de automobielsector (uitlaatsystemen, SCR-technologie, katalysatoren, enz.) in meer of mindere mate verontreinigd zijn met kankerverwekkende chroom(VI)verbindingen (chromaten, met name calciumchromaat), afhankelijk van de omvang van de alkali- en/of aardalkalimetaalhoudende isolatie. Afhankelijk van de mate van alkali- en/of aardalkalimetaalhoudende isolatie kan nu worden aangenomen dat ze in meer of mindere mate verontreinigd zijn met kankerverwekkende chroom(VI)verbindingen (chromaten, vooral calciumchromaat), zelfs als alle hoofdrolspelers het moeilijk vinden om dit feit te accepteren of toe te geven.**

## Substitutie (test) - De "S" van het STOP-systeem

Een probleem komt altijd op het verkeerde moment; het perfecte moment bestaat niet.

Wat tot nu toe beschreven is, toont duidelijk aan dat werkgevers en exploitanten hun aanpak in de toekomst moeten heroverwegen en onmiddellijk actie moeten ondernemen.

Maar hoe zien deze maatregelen eruit?

Volgens de ArbStoffV (ArbStoffG) en de Verordening Gevaarlijke Stoffen (GefStoffV), evenals de toepasselijke Technische Richtlijnen voor Gevaarlijke Stoffen (TRGS), moeten alle maatregelen worden uitgevoerd volgens het zogenaamde "S-T-O principe":

"BGN Branchenwissen" schrijft over de toe te passen maatregelen:

"In het geval van aanvullende beschermingsmaatregelen moet de werkgever de maatregelen bepalen in overeenstemming met het STOP-principe, zodat het risico voor de gezondheid en veiligheid van de werknemers als gevolg van een gevaarlijke stof wordt geëlimineerd of geminimaliseerd. Hiertoe moet prioriteit worden gegeven aan vervanging. In het bijzonder moeten activiteiten met gevaarlijke stoffen worden vermeden of moeten gevaarlijke stoffen worden vervangen door stoffen of mengsels of processen die niet of minder gevaarlijk zijn voor de gezondheid en veiligheid van werknemers onder de respectieve gebruiksomstandigheden. Het onderzoek naar vervangingsmogelijkheden wordt beschreven in TRGS 600."

S - Vervanging

T - Technische maatregelen

O - Organisatorische maatregelen

P - Persoonlijke maatregelen

**Het STOP-principe beschrijft de prioriteitsvolgorde van beschermingsmaatregelen. "STOP-hiërarchie". Vervangingscontrole en substitutie**

**Vervanging** ("S") is de meest effectieve beschermingsmaatregel. Het beschrijft de vervanging van een gevaarlijke stof of proces door een gevaarlijke stof of proces met een algemeen lager risico.

Het is daarom de eerste prioriteit van het STOP-principe. Verdere details zijn geregeld in TRGS 600 en stofspecifieke TRGS over vervangende oplossingen.

Als onderdeel van de risicobeoordeling moet de werkgever de vervangingsmogelijkheden beoordelen in overeenstemming met de [verordening inzake gevaarlijke stoffen](#) door een zogenaamde vervangingstest uit te voeren.

Het resultaat van de test voor vervangingsopties moet worden gedocumenteerd in overeenstemming met [GefStoffV](#) en [TRGS 600](#).

Het GefStoffV bepaalt dat eerst de zogenaamde "risicobeoordeling" voor de betreffende werkplek moet worden opgesteld of aangepast.

De risicobeoordeling is een pragmatische evaluatie van de algemene werkomstandigheden en is bedoeld om gevaren voor mens en milieu te identificeren en deze tot een minimum te beperken, of in het beste geval helemaal te voorkomen.

Deze gevaren worden al genoemd in deze brochure, namelijk het voorkomen van de vorming van kankerverwekkende en milieutoxische chromaten, met name calciumchromaat.

Isolatiematerialen die calcium en/of natrium bevatten, zijn verantwoordelijk voor de vorming van calcium- en/of natriumchromaat, waarvan de alkali- of aardalkalioxiden thermochemisch reageren met chroomverbindingen om zeswaardige chroomverbindingen te vormen.

De risicobeoordeling, die meestal wordt uitgevoerd door zogenaamde "SiFa"-specialisten (SiFa: specialist voor arbeidsveiligheid), komt daarom tot de conclusie dat het gevaar afkomstig is van isolatiesystemen die zijn geïnstalleerd op de energieopwekkende systemen.

Aangezien deze calciumhoudende isolaten calciumchromaat produceren, zal de substitutietest leiden tot de vraag of de huidige calciumhoudende isolaten moeten worden vervangen door nieuwe, calciumvrije isolaten, zodat de logische conclusie kan worden getrokken.

Geen calcium - Geen calciumchromaat  
Geen natrium - Geen natriumchromaat

is vervuld.

Aangezien er technisch en economisch haalbare isolatiesystemen zonder alkali- en aardalkalimetalen bestaan, concludeert de substitutietest dat de isolatiesystemen die momenteel alkali- en/of aardalkalimetalen bevatten, in de nabije toekomst vervangen moeten worden door isolatiesystemen zonder alkali- en aardalkalimetalen.

Echter, totdat de vervanging is uitgevoerd, d.w.z. de vervanging of omwisseling van de calciumhoudende isolatiesystemen, moeten de resterende "T-O-P" maatregelen worden toegepast, omdat het altijd belangrijk is om het risico van inademing of huidcontact voor werknemers en niet-betrokken derden te voorkomen!

## Technische maatregelen - De "T" van het STOP-systeem

Zolang de energiegeneratoren die vervuild zijn door de huidige isolatiesystemen in bedrijf zijn, moeten er maatregelen worden genomen om het risico op blootstelling door inademing en het risico op huidcontact voor werknemers en onderhoudspersoneel te verminderen totdat ze vervangen zijn door isolatie zonder alkali- en aardalkalimetalen.

Een van deze maatregelen zou het creëren van zogenaamde "gesloten systemen" kunnen zijn.

"Het gesloten systeem moet zo ontworpen zijn dat er tijdens de werking van het systeem geen operationele open verbinding is tussen het inwendige dat gevaarlijke stoffen bevat en de omgeving.

Als een gesloten systeem technisch niet mogelijk is en er sprake is van een verhoogd risico voor werknemers, moeten voor deze activiteiten volgens de stand van de techniek en in overeenstemming met het STOP-principe verdere beschermende maatregelen worden genomen die het risico wegnemen of, als dit niet mogelijk is, zoveel mogelijk beperken.

...

In de ranglijst van technische beschermingsmaatregelen komen ventilatie- en afzuigsystemen op de tweede plaats na gesloten systemen.

Aangezien afzuigsystemen op de plaats van oorsprong of lozing van gevaarlijke stoffen meestal alleen effectief zijn in de onmiddellijke nabijheid van de emissiebron, zijn afzuigsystemen minder effectief dan gesloten systemen. Het beoogde gebruik moet worden gewaarborgd."

## Organisatorische maatregelen - de "O" van het STOP-systeem

Organisatorische ("O") beschermingsmaatregelen moeten worden genomen als de beschermingsdoelstelling niet kan (of kon) worden bereikt door (alsnog) vervanging of (ondanks uitputting van alle) technische maatregelen.

Organisatorische maatregelen zorgen ervoor dat beschermingsmaatregelen op de lange termijn voldoende zijn. Deze omvatten bijvoorbeeld onderhoudsplannen en inspecties, evenals werktijdenregelingen om de blootstelling te verminderen of wederzijdse stress te minimaliseren.

**Ongeacht het STOP-principe moeten er organisatorische beschermingsmaatregelen worden genomen om het risico voor werknemers tot een minimum te beperken, bijv. het opstellen van bedieningsinstructies en het uitvoeren van instructies.**

## Persoonlijke beschermingsmaatregelen - de "P" van het STOP-principe

Persoonlijke ("P") beschermingsmaatregelen, zoals het dragen van ademhalingsbescherming, komen **als laatste in het STOP-principe**.

**Ze moeten worden gebruikt als de gevaren niet voldoende kunnen worden beperkt door beschermende maatregelen van een hogere rangorde.**

Persoonlijke beschermingsmaatregelen worden bijvoorbeeld **gebruikt voor kortdurende activiteiten met hoge blootstelling of ook voor onregelmatige of slechts incidentele blootstelling of als tijdelijke maatregel totdat technische of organisatorische maatregelen zijn geïmplementeerd.**

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

Zelfs als het advies van motor- en turbinefabrikanten om volledige beschermende kleding te dragen bij het onderhoud van stroomgeneratoren absoluut correct is, kan deze maatregel niet permanent worden verklaard.

Met deze waarschuwingen vervullen fabrikanten echter in de eerste plaats hun plicht om hun klanten te informeren.

Als je echter bedenkt dat de installatie van thermische isolatie die sinds de jaren tachtig niet verder is ontwikkeld in termen van constructie en materiaalsamenstelling, ertoe leidt dat motorcompartimenten waarin motoren met een stuksprijs van enkele honderdduizenden euro's worden gebruikt, volgens de laatste bevindingen kunnen worden omschreven als vervuild met kankerverwekkende en milieutoxische gevaarlijke stoffen, dan rijst de vraag of de gevaren voor mens en milieu niet wat eerder hadden moeten worden onderkend, ondanks de inertie van de industrie ten aanzien van innovatie en zelfgenoegzaamheid.

Het laatste hoofdstuk van deze gids laat de gevolgen zien van thermochemische chromaatvorming.

## Hoofdstuk 13 Ontsmetting

Om het risico op inademing of opname van chromaten door de huid te voorkomen, moeten de motoren en aangesloten systeemonderdelen die geïsoleerd waren met isolatiematerialen die alkali-/alkalimetalen bevatten, worden "gestript", d.w.z. dat de eerder aangebrachte thermische isolatie moet worden verwijderd.

Wanneer de ontmanteling begint, is het nog niet bekend of en waar de chromaten, vooral calciumchromaat, zich hebben gevormd.

In principe moet worden aangenomen dat calciumchromaat ook kan vrijkomen tussen elk calciumhoudend isolatie-element en een chroomhoudend warm deel.

Het is daarom essentieel dat volledige beschermende kleding wordt gedragen tijdens alle inspectiewerkzaamheden:

Veiligheidsbril Stofmasker

FFP3

Beschermingspak voor het hele lichaam met getapete

naden Werkschoenovertrekken Nitril handschoenen

De overgangen tussen het beschermende pak en de handschoenen of werkschoenen moeten ook worden afgeplakt met tape:

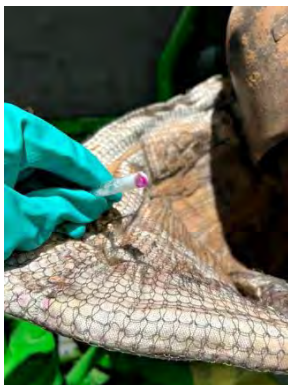


Fig.87: Volledige beschermende kleding voor aanvang van de de-installatie- en decontaminatiewerkzaamheden

De volgende pagina's laten meer dan duidelijk zien waarom beschermende kleding zo fundamenteel belangrijk is

Om verdere blootstelling te voorkomen, wordt het vloeroppervlak afgedekt met folie.

De folies worden ook gebruikt om de gedemonteerde isolatie-elementen in te wikkelen, zodat ze veilig kunnen worden opgeborgen in de gelabelde afvalzakken voor latere verwijdering.



Afb.87-95: De-installatie van ontsmette thermische isolatie die calcium bevat

Nadat alle isolatie-elementen met een minimum aan stof zijn gedemonteerd, wordt de motorruimte, die nog steeds verontreinigd is, grondig gestofzuigd (H stofzuiger).

Alle hete onderdelen moeten vervolgens grondig worden gereinigd, omdat ze nog steeds calciumoxide en vooral kankerverwekkende chromaatstof bevatten.

Als dit reinigingsproces niet wordt uitgevoerd, zullen de chromaten bij het starten van de motor weer verschijnen!

Er wordt overwogen om de besmette oppervlakken met lasertechnologie te behandelen zodat er geen open blootstelling meer is; hierover zal later in een speciale uitgave worden gerapporteerd wanneer de eerste ervaringen met deze technologie beschikbaar zijn.

De volgende afbeeldingen tonen de conventionele methode die momenteel wordt gebruikt met zogenaamde "neutralisatievloeistof".

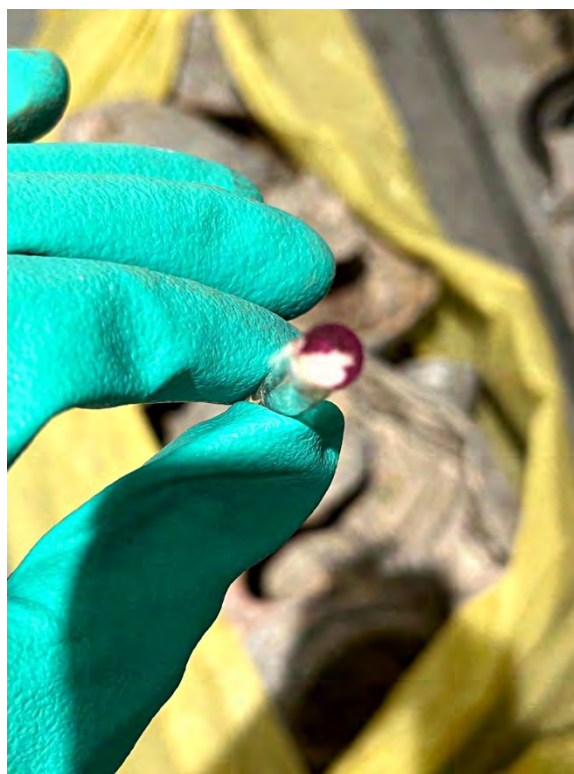


Fig. 97-100: Ontsmetting van systeemonderdelen

Zodra alle hete onderdelen van de motor grondig zijn gereinigd en de chroom(VI)-tests negatief zijn, en andere onderdelen grondig zijn gereinigd en stofvrij zijn, wordt de motor als gereinigd beschouwd en kan de vervanging beginnen, d.w.z. de installatie van isolatie-elementen die alkali- en aardalkalimetalen bevatten.

Zodra de vervanging is voltooid, wordt de werkplek weer als toegankelijk beschouwd en vormt deze niet langer een risico voor mens of milieu.

**Alle gedemonteerde oude isolatie-elementen, evenals al het gereedschap en de gedragen beschermende kleding, worden professioneel afgevoerd en dus als gevaarlijk afval bestempeld.**



Afb.101: Verwijdering

***Het pakket maatregelen kan opnieuw worden aangepast en het systeem kan weer normaal functioneren zonder derden in gevaar te brengen.***



## Hoofdstuk Verduidelijking/preventie

Tot op de dag van vandaag realiseren maar heel weinig van de getroffen, zoals werknemers, servicepersoneel en anderen die direct contact hebben met besmette isolatie-elementen, zich dat ze blootgesteld zijn of zijn geweest aan kankerverwekkende en milieutoxische stoffen.

Deze gids probeert een beroep te doen op het verantwoordelijkheidsgevoel van alle hoofdrolspelers om de "salamitactiek" die tot nu toe werd toegepast, op te geven en het chromaatprobleem eindelijk openlijk aan te pakken.

Zeswaardige chroomverbindingen zijn kankerverwekkend en giftig voor het milieu.

De ziekten die in verband kunnen worden gebracht met blootstelling aan chromaat zijn verraderlijk en kunnen velerlei zijn en het directe verband wordt niet altijd onderkend.

Vooraf DNA-beschadiging door chromaten kan leiden tot mutagene en carcinogene stoffen en de medische wereld moet zich bewust worden van dit probleem.

Personeel dat in contact is (geweest) met chromaten moet volledig worden geïnformeerd om voorzorgsmaatregelen te kunnen nemen of een behandeling te kunnen starten.

Het spreekt echter ook voor zich dat elke werknemer die aan chromaten is blootgesteld of nog steeds wordt blootgesteld, in een blootstellingsregister wordt opgenomen, ook om hun blootstelling tot een minimum te beperken.  
om de "chromaatjaren" te kunnen documenteren.

De huidige stand van kennis moet ertoe leiden dat alle betrokkenen toegeven dat het tijd is voor opheldering en preventie, of degenen die bewust of onbewust verantwoordelijk zijn en/of waren voor het gevaar dat veel te lang onopgemerkt is gebleven het nu leuk vinden of niet, omdat:

**Het is geen zwavel!**

## Hoofdstuk

# Bronnen, beeldcredits, juridische informatie

Deze gids kan in januari 2024 worden gedownload op de website [chromatexperten.de](http://chromatexperten.de) onder het menu-item "Guide"; daar vindt u ook alle illustraties, evenals de geciteerde bronnen, studies en andere documenten, waaronder de waarschuwingen van de motorfabrikanten of genoemde gegevensbladen, voorschriften, enz.

Dit rapport wordt voortdurend bijgewerkt en aangevuld wanneer nieuwe bevindingen of informatie beschikbaar komen en maakt daarom geen aanspraak op volledigheid.

De betrokken auteurs hebben naar eer en geweten hun expertise ingebracht om een uitgebreide gids te bieden voor alle betrokkenen.

Vragen, suggesties en correcties kunnen te allen tijde worden gestuurd naar [info@chromatexperten.de](mailto:info@chromatexperten.de).

De gebruikte afbeeldingen zijn gebruikt met toestemming van de eigenaren.

Afdruk

Auteurs (chromatexperten.de):

Stephan Effinowicz, Arbeidsveiligheid

[www.as-effinowicz.de](http://www.as-effinowicz.de)

Volkan Parlak, Afvalverwijdering

[www.metal-recycling.eu](http://www.metal-recycling.eu)

Lloyd Hopes, Motor onderhoudsmonteur

[www.hopesgeneration.co.uk](http://www.hopesgeneration.co.uk)

Markus Sommer, Isolatietechniek

[www.cleansulation.com](http://www.cleansulation.com)

\*\*\*

Speciale dank voor de inzichten in  
laboratoriumanalysetechnologie

Ferdy de Smet, SEEF B.V.

[www.seefbv.com](http://www.seefbv.com)