



Informationsschreiben

Chromat-Expositionen in Kraftwerken

Bildung krebserzeugender Chrom(VI)-Verbindungen auf Oberflächen thermisch beanspruchter chromhaltiger Stähle durch Kontakt mit alkali-/erdalkalimetallhaltigen Isoliermaterialien und Montagepasten

Stand: 13.04.2023

Situation

In Kraftwerken wurden auf Oberflächen von Anlagenbauteilen aus chromhaltigen Stählen, die im Betrieb unter hohen Prozesstemperaturen stehen und direkten Kontakt mit alkali-/erdalkalimetallhaltigen Materialien (Isolierungen aus Mineralwolle und Montagepasten) haben, Chrom(VI)-Verbindungen (Chromate) nachgewiesen. Gegenüber diesen Chromaten können Industrieisolierer und weitere Beschäftigte ausgesetzt sein, wenn entsprechende Bauteile abisoliert oder demontiert werden.

Seit dem Frühjahr 2022 geht ein bundesweiter Arbeitskreis mehrerer Bundesländer und Unfallversicherungsträger durch messtechnische und empirische Ermittlungen an entsprechend betroffenen Arbeitsplätzen und fachliche Recherche dieser Problematik nach. Erste Ergebnisse liegen bereits vor.



Chromat-Bildung

Im Temperaturbereich von ca. 150 bis 1100 °C kann es in Gegenwart von Luftsauerstoff an den Berührungsflächen von chromhaltigen Stählen mit alkali-/erdalkalimetallhaltigen Materialien wie Isoliermaterialien aus Mineralwolle oder Montagepasten zur einer Festphasenreaktion kommen, bei der das im Stahl enthaltene Chrom mit den Alkali- und Erdalkalimetallen zu krebserzeugenden Chromaten reagiert. Die beiden chromatbildenden Hauptakteure sind das Alkalimetall Natrium und das Erdalkalimetall Calcium, die als Oxide und Silikate in unterschiedlichen Anteilen in Mineralwollen vorkommen. Calciumhaltige Kalkseife ist Hauptbestandteil von Montagepasten. Aber auch die anderen Alkali-/Erdalkalimetalle Magnesium und Kalium bilden als krebserzeugend eingestufte Chromate. Die entstehenden Chromate können als gelber Belag auf den Oberflächen betroffener Bauteilen sichtbar werden, wobei die Abwesenheit eines gelben Belags kein Garant für die Abwesenheit von Chromaten ist. Ebenso können sich die Chromate an den Fasern der anliegenden Isoliermaterialien ablagern, wobei zu beachten ist, dass viele Sorten von Mineralwollen von sich aus gelbstichig erscheinen.

Gefahrstoff Chromate

Chromate sind (mit Ausnahme des hier irrelevanten Bariumchromats) als krebserzeugend der Kategorie 1B (H350) eingestuft. Sie sind zudem haut- und atemwegssensibilisierend. Beim Eindringen des Feststoffes in auch sehr kleine Hautverletzungen können lokale Geschwüre auftreten. Bei oraler Aufnahme wirken sie akut toxisch. Aufgrund der angenommenen Expositionssituationen steht die chronische Einwirkung der Chromate auf die Atmungsorgane und der direkte Kontakt über die Haut im Vordergrund der hier betrachteten Gefährdung der Beschäftigten.

Vorkommen

In Kraftwerksanlagen, an Generatoren und großen Motoren, Prozessanlagen der chemischen Industrie und generell überall dort, wo die vier Ausgangsbedingungen

- chromhaltiger Stahl
- alkali-/erdalkalimetallhaltige Isoliermaterialien oder Montagepasten
- thermische Belastung
- Sauerstoff der Umgebungsluft



über lange Betriebszeiten dauerhaft zusammentreffen, muss mit der unerwünschten Bildung von Chromaten gerechnet werden. Zur Bildung der Chromate ist zwingend ein direkter Materialkontakt zwischen der Stahloberfläche und dem alkali-/erdalkalimetallhaltigen Material notwendig. Je länger dieser Kontakt bestand, desto weiter kann diese unerwünschte Reaktion fortgeschritten sein.

Chromhaltige Stähle werden aufgrund der höheren Kosten gegenüber herkömmlichem Stahl nur dort verbaut, wo die thermische, physikalische oder chemische Anforderung an die Anlagenbauteile dies erfordert. Daher ist immer nur ein anlagenspezifischer Anteil der Bauteile einer Anlage betroffen. Betroffen sein können alle entsprechenden Anlagenbauteile, wie zum Beispiel Turbinengehäuse, Rohrleitungen, Verbindungsstücke, Flansche, Ventile, Hitzeschilde, Abgasableitungen, Krümmer und Katalysatoren. Die Chrom-Gehalte der Stähle variieren dabei stark. Das Ausmaß der Chromat-Bildung steigt mit dem Chrom-Gehalt.

Montagepasten werden zur Abdichtung von unter Druck stehenden Passflächen und zur Reduzierung der Anzugswerte an Schraubverbindungen eingesetzt, um die hohen Anforderungen an die Dichtigkeit dieser Bauteilverbindungen zu erfüllen, die bei der Prozessierung heißer oder überkritischer Phasen gestellt werden. Die aus den Montagepasten gebildeten Chromate können aufgrund ihres Volumenbedarf aus den Spalten der Passflächen herausquellen, auf der Anlagenoberfläche auskristallisieren und bei der Demontage freigesetzt werden.

Betroffene Beschäftigte und Expositionssituationen

Abisolierungen und Demontagen, bei denen es zu einer Chromat-Exposition kommen kann, werden in den Kraftwerken oft durch Beschäftigte von Industriedienstleistern, also Fremdfirmen, ausgeführt. Da beim Entfernen thermisch gealterter Mineralwollen mit einer Freisetzung von chromatbelasteten Faserstäuben in die Atemluft zu rechnen ist, wird vermutet, dass insbesondere Industrieisolerer exponiert sein können. Im Anschluss an die Abisolierung können durch Tätigkeiten an Bauteilen mit chromatbelasteten Oberflächen weitere Beschäftigte wie Beispiel Mitarbeiter technischer Prüforganisationen exponiert werden. Verbleiben chromatbelastete Fasern und Stäube im Arbeitsbereich oder werden sie in andere Arbeitsbereiche verschleppt, wird gegebenenfalls auch das Stammpersonal des Anlagenbetreibers

nach Abschluss der eigentlichen Wartungs- und Instandsetzungsmaßnahmen belastet.

Erste Erkenntnisse

Arbeitsplatzmessungen nach TRGS 402 der GefStoffV konnten durch beteiligte Messstellen der Arbeitsgruppe bereits nachweisen, dass Industriemaschinen beim Abisolieren entsprechender Anlagenbauteile Chromaten ausgesetzt sind. Dabei wurde auch der aktuell geltende risikobezogene Beurteilungsmaßstab für Chrom(VI) von $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ im Schichtmittel überschritten. Dabei ist zu beachten, dass die Beschäftigten aufgrund des Umgangs mit Mineralwolle geeignete persönliche Schutzausrüstung inklusive partikelfiltrierenden Halbmasken der Klasse 3 (sogenannte FFP3-Masken) trugen. Durch stationäre Messungen wurde die Verbreitung chromatbelasteter Stäube durch Luftströmungen aufgezeigt. Wisch- und Materialproben von betroffenen Oberflächen wurden ebenfalls positiv auf Chromate analysiert.

Die Problematik der Chromat-Bildung ist den Herstellern der Kraftwerksanlagen durchaus bekannt, jedoch nicht unbedingt bei allen Anlagenbetreibern. Verschiedene Hersteller geben dazu interne, direkt an ihre Kunden adressierte oder auch öffentlich Informationen bekannt, die neben dem Hinweis auf die mögliche Gefährdung Maßnahmen zum Entfernen der Chromat-Beläge und Schutz der Beschäftigten beschreiben. Über die Bekanntheit der Problematik in der chemischen Industrie oder anderen möglicherweise betroffenen Gewerke wie zum Beispiel Redereien, deren Schiffsmotoren betroffen sein können, bestehen aktuell keine Erkenntnisse.

Aktuelle Empfehlungen zu Schutzmaßnahmen

Unabhängig einer vollständigen Gefährdungsermittlung durch den Arbeitgeber und der daraus abzuleitenden Schutzmaßnahmen werden nachfolgende Hinweise gegeben, wenn mit einer Exposition gegenüber chromatbelasteten Fasern und Stäuben zu rechnen ist. Die Maßnahmen ergeben sich größtenteils bereits aus den Maßnahmen, die zum Schutz vor der Faserstaubfreisetzung aus Mineralwolle ergriffen werden müssen. Beim Umgang mit Mineralwolle sind des Weiteren in Abhängigkeit ihres Alters die Anforderungen der TRGS 521 zu beachten.



Substitution

Von den oben genannten vier Ausgangsbedingungen plus die Kontaktzeit besteht nur Einfluss auf die Wahl der eingesetzten Isoliermaterialien und Montagepasten. Der Chrom-Gehalt der Anlagenbauteile ergibt sich zwingend aus den technischen Anforderungen. Bereits verbaute Mineralwollen und Montagepasten, die durch aktuelle Arbeiten freigelegt werden, sind ebenfalls nicht substituierbar. Sollen zukünftig andere Produkte ausgewählt werden, ist für deren Einsatz eine neue Gefährdungsbeurteilung erforderlich und zu beachten, dass von diesen nachweislich eine geringere beziehungsweise keine andere Gefährdung ausgeht.

Technisch-organisatorische Maßnahmen

- Anwendung staubarmer Arbeitstechniken
- Befeuchtung der Mineralwollen zur Vermeidung von Staubbildung
- Entfernung von sichtbare Ablagerungen und Reinigung der Baustellenbereiche mit geeigneten Industriesaugern der Staubklasse H, keine Reinigung durch Fegen oder Kehren
- Folieneinhausungen der Baustellenbereiche zur Unterbindung der Ausbreitung von Stäuben, Abdeckung von Gitterrostböden
- Einige Hersteller der Kraftwerkanlagen empfehlen die Behandlung der chromatbelasteten Oberflächen mit sauren Lösungen aus Zitronen- und Ascorbinsäure zur Reduktion der krebserzeugenden Chrom(VI)- zu Chrom(III)-Verbindungen, die jedoch immer noch als toxisch eingestuft sind. Zur Wirksamkeit dieses Vorgehens bestehen seitens der Arbeitsgruppe keine Erkenntnisse. Es wird darauf hingewiesen, dass auch beim Umgang mit Säuren entsprechende Arbeitsschutzmaßnahmen zu treffen sind.

Persönliche Schutzausrüstung (PSA)

- geeigneter Atemschutz, mindestens partikelfiltrierenden Halbmasken der Klasse 3 (sogenannte FFP3-Masken)
- Schutzanzug Typ 5 (EN ISO 13982-1) mit Kapuze, der so zu tragen ist, dass er Haut und Kleidung der Beschäftigten vor den möglicherweise chromatbelasteten Stäuben ausreichend schützt



- geeignete Vollsichtbrille, die das Eindringen der möglicherweise chromatbelasteten Stäube zum Augenbereich wirksam verhindert
- geeignete Schutzhandschuhe nach TRGS 401
- Beim Ablegen der PSA ist der Atemschutz als letzter Schritt abzulegen, um beim Ablegen aufgewirbelte Stäube nicht einzuatmen. Anzug und Handschuhe sind nach einmaligem Gebrauch aufgrund der zu vermutenden Kontamination zu entsorgen. Die Schuhe sollten mit dem Industriesauger abgesaugt werden. Die Brille ist nass zu reinigen.

Aktivitäten der Arbeitsgruppe

Die Arbeitsgruppe wird sich mit folgenden Aufgaben auch 2023 und 2024 weiterhin mit der Thematik beschäftigen.

- Messtechnische Ermittlungen bezüglich der Belastung von Beschäftigten und der Arbeitsbereiche
- Ermittlung der chemischen Identität der gebildeten Chromat-Verbindungen
- Ermittlung der anlagenspezifischen Bedingungen auf die Chromat-Bildung (Chromgehalt der betroffenen Bauteile, Zusammensetzung der Isoliermaterialien und Montagepasten, Prozesstemperaturen, Kontaktzeiten der Reaktionspartner)
- Erhebung des aktuellen Kenntnisstands der betroffenen Gewerke sowie deren derzeitigen Umgang mit möglicherweise chromatbelasteten Anlagenbauteilen und Isoliermaterialien
- Beschreibung des notwendigen Schutzniveaus

Kontakt

Regierungspräsidium Kassel
Fachzentrum Produktsicherheit und Gefahrstoffe
Hessische Ländermessstelle für Gefahrstoffe
E-Mail: gefahrstoffe@rpks.hessen.de



Quellen

- Technische Regel für Gefahrstoffe 516 „Tätigkeiten mit krebserzeugenden Metallen und ihren Verbindungen“, Nr. 3.3.4; Ausgabe Oktober 2017, Fassung vom 14.06.2021
- Technische Regel für Gefahrstoffe 521 „Abbruch-, Sanierungs- und Instandhaltungsarbeiten mit alter Mineralwolle“; Ausgabe Februar 2008, Stand: 25.03.2008
- Technische Regel für Gefahrstoffe 910 „Risikobezogenes Maßnahmenkonzept für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen“; Ausgabe Februar 2014, zuletzt geändert und ergänzt: 01.07.2022
- GESTIS Stoffdatenbank Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung: Calciumchromat, Natriumchromat, Kaliumchromat; <https://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp>, zuletzt abgerufen am 03.06.2022
- Trebbels, R: Reduktion der Chromfreisetzung aus metallischen Interkonnektoren für Hochtemperaturbrennstoffzellen durch Schutzschichtsysteme. Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment; 2009 (49)
- Sayano, A et al.: 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. Journal of the Ceramic Society of Japan; 2015, 123 (8): 677-684
- Verbinnen, B et al: Heating Temperature Dependence of Cr(III) Oxidation in the Presence of Alkali and Alkaline Earth Salts and Subsequent Cr(VI) Leaching Behavior. Environmental Science & Technology; 2013, 47 (11): 5858-5863
- <https://www.eneria.fr/en/hexavalent-chromium-or-chromium-6-cr-6-on-engines>, zuletzt abgerufen am 03.06.2022
- <https://www.energy-uk.org.uk/files/docs/EnergyUKHexavalentChromiumSummary.pdf> (Stand September 2019), zuletzt abgerufen am 03.06.2022