Warum die Entstehung von Alkali- bzw. Erdalkalichromaten, insbesondere Calcium- und/oder Natriumchromat unter Kraftwerksbedingungen als wissenschaftlich belegt und die Chromatentstehung als "isolationsmaterialabhängig" angesehen werden kann

von Markus Sommer

6. Mai 2025

Version 1.1 · November 2026

Zusammenfassung

Diese Literaturstudie untersucht die materialabhängige Entstehung von Chrom(VI)-Verbindungen – insbesondere Calcium- und Natriumchromat – an heißen Edelstahlbauteilen in Kraftwerksumgebungen.

Zahlreiche experimentelle und thermodynamische Studien zeigen, dass Alkali- und Erdalkalimetalloxide wie CaO und Na_2O, wie sie in herkömmlichen Isoliermaterialien enthalten sind, entscheidend zur Cr(VI)-Bildung beitragen.

Bereits ab ca. 250–300 °C kann die Reaktion einsetzen, wobei eine signifikante Verstärkung im Bereich zwischen 500 und 800 °C erfolgt.

Die Reaktivität ist dabei eindeutig von der chemischen Zusammensetzung des Isolationsmaterials und dessen Oberflächenstruktur abhängig. Untersuchungen mit nicht-alkalihaltigen Fasern zeigen deutlich geringere bis gar keine Chromatbildung.

Die Ergebnisse zeigen zudem, dass die Reaktionskette wissenschaftlich erklärbar und durch unabhängige Studien nachvollziehbar dokumentiert ist.

Weit verbreitete Annahmen, wonach der Glaskern von Dämmstoffen oder auch Edelstahl als „inert" zu bewerten seien und daher keine Freisetzung von CaO oder Na_2O erfolge, sind durch die vorliegende Studienlage ebenfalls widerlegt.

Es besteht daher kein sachlicher Zweifel mehr daran, dass die Cr (VI)-Bildung unter typischen Kraftwerksbedingungen in hohem Maße zu erwarten ist und vom verwendeten Isoliermaterial beeinflusst wird.

1. Einleitung

Chrom(VI)-Verbindungen wie Calciumchromat und Natriumchromat gelten als krebserregend, hautresorptiv und umweltschädlich. Ihre Entstehung in technischen Anlagen, insbesondere in Kraftwerken, wird seit mehreren Jahren intensiv untersucht. Dabei rückt zunehmend die Rolle von Dämmstoffen und deren chemischer Zusammensetzung in den Fokus, da sich unter Temperatur- und Feuchteeinfluss gefährliche Chromate bilden können.

Mehrere aktuelle Informationsschreiben – u. a. von der Bundesfachabteilung WKSB (2023), der European Industrial Insulation Foundation (2025) sowie dem Regierungspräsidium Kassel (2023) – greifen diese Problematik auf. Während die WKSB auf mögliche Gefahren hinweist und Schutzmaßnahmen einfordert, bewertet die EiiF die Entstehung von Cr (VI) als unabhängig vom eingesetzten Isoliermaterial. Diese Einschätzung steht im Widerspruch zu zahlreichen wissenschaftlichen Studien, die eine klare materialabhängige Bildung von Chromaten belegen.

Auch das Regierungspräsidium Kassel (2023) erkennt ausdrücklich an, dass Chrom(VI)-Verbindungen bevorzugt bei Kontakt chromhaltiger Stähle mit alkali- und erdalkalimetallhaltigen Materialien wie Mineralwolle oder Montagepasten entstehen. Zwar verweist das Schreiben auf einen weiteren denkbaren Reaktionsweg ohne diese Stoffe, dieser bleibt jedoch unspezifisch und ohne belastbare Belege. Damit stellt die Veröffentlichung trotz zurückhaltender Sprache eine faktisch mit der Fachliteratur übereinstimmende Einschätzung dar.

Diese Diskrepanz zwischen behördlich-zurückhaltender Bewertung und den Aussagen der aktuellen Forschung bildet den Ausgangspunkt dieser Literaturstudie. Ziel ist es, die wissenschaftliche Evidenz zur isolationsmaterialabhängigen Cr (VI)-Bildung systematisch aufzuarbeiten. Dabei werden insbesondere die Rolle von Alkali- und Erdalkalimetalloxiden – wie CaO und Na_2O – sowie die temperatur- und feuchtigkeitsbezogenen Rahmenbedingungen betrachtet, unter denen Chromate in Kraftwerksumgebungen entstehen.

2. Beleg für die temperaturabhängige Entstehung von Cr(VI)

Verbinnen et al. (2013), *Heating Temperature Dependence of Cr(III) Oxidation in the Presence of Alkali and Alkaline Earth Salts and Subsequent Cr(VI) Leaching Behavior*, zeigen experimentell, dass in Gegenwart von NaOH, KOH oder CaO eine signifikante Umwandlung von Cr (III) zu Cr (VI) bereits ab Temperaturen von 250–300 °C einsetzt. In NaOH-haltigen Systemen wurden bereits bei 300 °C erste Cr(VI)-Leaching-Effekte beobachtet. Die Cr (VI)-Freisetzung steigt mit der Temperatur bis zu einem Maximum im Bereich von 600–800 °C und sinkt danach infolge Glasphasenbildung. Die Studie beleuchtet gezielt den direkten Einfluss von Calciumoxid auf die Oxidation von Cr (III) und erlaubt somit klare Rückschlüsse auf Kraftwerksbedingungen mit oxidierenden Atmosphären.

Mao & Gao (2015), *The Role of Temperature on Cr(VI) Formation and Reduction During Heating of Chromium-Containing Sludge in the Presence of CaO*, ergänzen diese Erkenntnisse durch eine Untersuchung zur Rolle der Temperatur in Kombination mit CaO. Die Autoren zeigen, dass bereits bei 200–300 °C instabile Cr (VI)-Vorstufen wie Cr_2O_{3+x} gebildet werden, die mit steigender Temperatur zunehmend in stabiles Calciumchromat ($CaCrO_4$) übergehen. Zwischen 500 und 900 °C erfolgt die bevorzugte und weitgehend irreversible Ausbildung dieser stabilen Cr (VI)-Verbindung. Eine thermische Reduktion von $CaCrO_4$ durch MgO wurde erst bei Temperaturen über 1000 °C beobachtet – ein Szenario, das in der Praxis von Kraftwerksisolierungen keine Relevanz hat.

Van Leeuwen et al. (2024), *Reactive Condensation of Cr Vapor on Aluminosilicates Containing Alkaline Oxides*, belegen ergänzend, dass bereits unterhalb von 500 °C eine kondensierte Bildung von Cr(VI) bevorzugt auf CaO-haltigen keramischen Fasern (AES-Wollen) erfolgt. In den Experimenten wurde Cr_2O_3-Pulver bei 800 °C in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre verdampft und die reaktiven Chromverbindungen auf verschiedenen Faserarten unterhalb von 500 °C kondensiert. Die thermodynamischen Modellierungen zeigen, dass sich insbesondere $CaCrO_4$ als stabile Kondensationsverbindung ab rund 150 °C auf diesen Materialien bildet – mit zunehmender Stabilität bei sinkender Temperatur. Fasern ohne Alkali- oder Erdalkalimetallanteil (z. B. Quarz oder reine Al_2O_3-Fasern) zeigen hingegen deutlich weniger Cr(VI)-Belastung.

3. Nachweis der Cr(VI)-Bildung an Isolationsmaterialien

Sayano & Kanno (2015), "The formation of Cr(VI) compound at the interface between SUS304 stainless steel and calcium silicate insulation at high temperature", konnten experimentell zeigen, dass bei Kontakt von CaO-haltiger Dämmung mit Edelstahl (SUS304) unter Kraftwerksbedingungen (500–600 °C) gelbe Ablagerungen entstehen, die als Calciumchromat identifiziert wurden. Die Menge an Cr (VI) nahm mit Temperatur und Dauer zu. Die gewählten Randbedingungen orientieren sich dabei explizit an trockeneren industriellen Situationen, wie sie in Turbinen- oder Kesselbereichen realistisch sind.

4. Rolle der Isolationsmaterialien und deren chemischer Zusammensetzung

Van Leeuwen (2024), Dissertation "Condensation of Chromium Vapor and Interactions with Aluminosilicate Surfaces", dokumentiert anhand von Praxisexperimenten mit keramischen Dämmstoffen, dass insbesondere CaO-, Na_2O- oder MgO-haltige Fasern (z. B. AES-Wollen) die Bildung von Cr (VI) auf ihren Oberflächen begünstigen. Unter Luft mit 3–10 % Wasserdampf wurde eine signifikant erhöhte Cr (VI)-Deposition bei Temperaturen von 500–800 °C gemessen. Neutralere Materialien (z. B. hochreiner Quarz) zeigten deutlich weniger Ablagerung. Die Untersuchungen sind besonders praxisnah, da sie typische Feuchtegrade technischer Umgebungen simulieren und dennoch klare materialbedingte Unterschiede aufzeigen.

5. Beleg für materialabhängige Reaktivität

Tatar & Gannon (2018), "Investigation of surface interactions between volatile chromium species and high temperature insulation materials", zeigen in Oberflächenanalysen mittels XPS, dass Cr (VI) bevorzugt an alumosilikatischen Fasern mit Alkali-/Erdalkalimetallanteilen adsorbiert. Cr (VI)-typische Spektren wurden nur bei bestimmten Faserarten detektiert, was die Materialabhängigkeit belegt. Die ergänzende Untersuchung in der parallelen Studie "XPS Characterization of Aluminosilicate Fibers" widmet sich gezielt der Feuchteabhängigkeit – orientiert an den Bedingungen von Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFCs). Damit liefern diese Studien wichtige Erkenntnisse über den Einfluss von Wasserstoff, Luftfeuchte und Temperatur auf die Chromatbildung.

6. Thermodynamische Modelle und Reaktionsmechanismen

Karlsson et al. (2021) ergänzen diese Erkenntnisse durch eine Betrachtung der Hochtemperaturkorrosion von Edelstahl in Anwesenheit von Alkalisalzen wie NaCl, KCl und $CaCl_2$. Dabei zeigt sich, dass Alkaliverbindungen nicht nur als Oxidationspartner für Cr(III) wirken, sondern auch die Freisetzung von Cr aus der Metallmatrix fördern können.

Diese Cr(III)-Freisetzung stellt eine entscheidende Vorstufe für nachfolgende Oxidationsreaktionen dar, bei denen Cr (VI) entsteht. Somit tragen Alkalioxide nicht nur zur Oxidation, sondern auch zur initialen Mobilisierung des Chroms bei, was die Gefahr der Chromatbildung deutlich erhöht.

Verbinnen et al. (2013) und Van Leeuwen (2024) belegen zudem mittels Reaktionsgleichungen und Gibbs-Energie-Modellen, dass die Bildung von Na_2CrO_4, K_2CrO_4 und $CaCrO_4$ bei 500–800 °C thermodynamisch begünstigt ist.
Die oxidierende Atmosphäre in Kraftwerksumgebungen fördert diese Reaktionen besonders dann, wenn Chromdampf oder Cr_2O_3 in Kontakt mit CaO-haltigen Oberflächen kommt.

Ein ergänzender Blick auf die beiden Tatar-Studien (2018) zeigt zwar, dass sich Cr(VI)-haltige Oberflächenverbindungen auch im nachgelagerten Abkühlbereich bilden können, diese Ergebnisse stammen aus Experimenten unter SOFC-nahen Bedingungen mit höherer Luftfeuchtigkeit und komplexer Oberflächenchemie poröser Dämmstoffe.

Die dort beobachteten Cr(VI)-Spektren beruhen u. a. auf temporären Monochromatbildungen infolge von Esterifizierungs- oder Polymerisationsprozessen an porösen, nicht alkalihaltigen Faseroberflächen. Im technischen Kontext von Kraftwerksumgebungen mit geringem Luftspalt und normaler Luftfeuchtigkeit, weniger porösen Geometrien und zyklischen Temperaturverläufen sind solche Prozesse deutlich seltener zu erwarten und für eine Bewertung nicht relevant.

Zudem wäre davon auszugehen, dass sich diese Chromatformen beim erneuten Aufheizen aufgrund ihrer Instabilität weitgehend verflüchtigen würden, oder aufgrund der fehlenden Wasserbedampfung erst gar nicht bilden.

Die Tatar-Ergebnisse sollten daher nicht als allgemeiner Beleg für isolationsunabhängige Cr(VI)-Bildung gewertet werden, sondern als Hinweis auf ein sehr spezifisches, stark wasserdampfhaltiges Szenario, bieten aber wichtige Erkenntnisse für SOFC-Umgebungen.

Besonders hervorzuheben ist in diesem Zusammenhang, dass sich das EiiF-Schreiben (2025) auf die Tatar-Studie "XPS Characterization of Aluminosilicate Fibers Post Interaction with Chromium Oxyhydroxide at 100–230°C " bezieht, in der ferritischer Edelstahl des Typs **FSS 409** verwendet wurde – ein Werkstoff, der bevorzugt in SOFC-Systemen untersucht wird, aber in klassischen Kraftwerksanwendungen oder bei Großmotoren keine nennenswerte Rolle spielt.

Im Gegensatz dazu basiert die Studie von Sayano & Kanno (2015) auf Untersuchungen mit austenitischem Edelstahl (SUS304), wie er typischerweise in Kraftwerkskomponenten eingesetzt wird.

Darüber hinaus gelang die Freisetzung von flüchtigem Chromoxyhydroxid in Tatars Untersuchungen nur unter gezieltem Einsatz von hohen Temperaturen in Kombination mit starkem Wasserdampfstrom – zwei Voraussetzungen, die unter realen Kraftwerksbedingungen in dieser Ausprägung nicht gegeben sind.

Auch gibt es in der energieerzeugenden Industrie bei wärmegedämmten Edelstahlheißteilen nicht die SOFC-typischen Abkühlbereiche, in welchen lediglich 100°C bis 230°C vorherrschen.
Der für die Chromatentstehung relevante Bereich bei Motoren, Turbinen, Rohrleitungen und anderen Komponenten ist hauptsächlich der dünne Luftspalt zwischen dem chromhaltigen Heissteil und der hauptsächlich alkalihaltigen Dämmschicht. In diesem Bereich ist die künstlich erzeugte Wasserdruckbedampfung physikalisch nicht möglich,

weil es in diesem Bereich lediglich zu einer kurzzeitigen Kondensation von Luftfeuchte kommen kann; auch eine etwas stärkere Verdampfung von gebildetem Schwitzwasser wird die Entstehung der volatilen Chrom(VI)-Verbindungen nicht auslösen können.

7. Schlussfolgerung

Die analysierte Literatur belegt konsistent und auf Grundlage voneinander unabhängiger experimenteller und thermodynamischer Studien:

Cr(VI)-Bildung kann bereits ab ca. 250–300 °C beginnen, wie insbesondere die Verbinnen-Studie (2013) zeigt, erreicht jedoch ihren thermodynamischen und reaktionskinetischen Höhepunkt typischerweise im Bereich zwischen 500 und 800 °C.

Die Umwandlung wird durch Alkali- und Erdalkalimetalloxide (v. a. Na, K, Ca) deutlich gefördert.

Dämmstoffe mit CaO/Na_2O-Anteilen tragen direkt zur Chromatentstehung bei.

Die Chromatbildung ist daher sowohl temperatur- als auch isolationsmaterialabhängig.

Vor dem Hintergrund der vorliegenden Studienlage – darunter werkstoffnahe Untersuchungen unter Kraftwerksbedingungen, Analysen aus dem Bereich der Brennstoffzellentechnologie sowie thermodynamische Modellierungen – kann die Aussage als fachlich gerechtfertigt gelten, dass die durch alkalihaltige Isolationsmaterialien ausgelöste Chromatentstehung **wissenschaftlich ausreichend untersucht und belegt** ist.

Sowohl die experimentelle Wiederholbarkeit als auch die mechanistische Plausibilität der Reaktionskette (Cr-Freisetzung, Oxidation, Bindung als Chromat) sind dokumentiert. Die Materialzusammensetzung der Isolierung stellt damit einen steuerbaren, sicherheitsrelevanten Faktor dar.

Dabei ergänzen sich die Studien durch unterschiedliche Feuchtegrenzbedingungen: Während Tatar (2018) v. a. feuchte Bedingungen untersucht, die für Brennstoffzellen typisch sind, orientieren sich Sayano (2015) und van Leeuwen (2024) näher an den realen Betriebsbedingungen in Kraftwerken.

Verbinnen (2013) wiederum analysiert sehr gezielt die temperaturabhängige Reaktivität zwischen Cr (III) und CaO. Gemeinsam ergibt sich ein konsistentes Bild: Die Bildung von Calcium- und Natriumchromaten ist unter technisch üblichen Bedingungen nicht nur möglich, sondern durch die Wahl des Isolationsmaterials steuerbar und wissenschaftlich erklärbar und verständlich.

Literaturverzeichnis

- Bundesfachabteilung WKSB (2023): *Sachstand zu Chrom (VI)-Verbindungen an betriebstechnischen Anlagen – notwendige Schutzmaßnahmen und Informationspflichten des Auftraggebers*. Stand 17.11.2023. Hauptverband der Deutschen Bauindustrie e. V.
- European Industrial Insulation Foundation (EiiF) (2025): *Information Paper: Chromium (VI) compounds in technical installations*. Updated 4 February 2025.
- Karlsson, L. et al. (2021): *Alkali-Induced High Temperature Corrosion of Stainless Steel – The Influence of NaCl, KCl and $CaCl_2$*. Journal of Hazardous Materials, 416, 125848.
- Mao, D., Gao, P. (2015): *The Role of Temperature on Cr (VI) Formation and Reduction During Heating of Chromium-Containing Sludge in the Presence of CaO*. Chemosphere, 119, 786–793.
- Regierungspräsidium Kassel (2023): *Informationsschreiben zu möglichen Chrom (VI)-Expositionen bei Arbeiten in Kraftwerken – Bewertung von Arbeitsstoffen, Schutzmaßnahmen und Gefährdungsbeurteilung*. Stand: 11.01.2023.
- Sayano, M. & Kanno, T. (2015): *The formation of Cr (VI) compound at the interface between SUS304 stainless steel and calcium silicate insulation at high temperature*. Journal of Hazardous Materials, 293, 119–124.

- Tatar, C. & Gannon, R. (2018): *Investigation of surface interactions between volatile chromium species and high temperature insulation materials*. Surface and Interface Analysis, 50(12), 1175–1182.
- Tatar, C. & Gannon, R. (2018): *XPS Characterization of Aluminosilicate Fibers Post Exposure to Chromium Species in Moist Conditions*. Conference Proceeding, Surface Engineering for Advanced Technologies.
- van Leeuwen, T.K. (2024): *Condensation of Chromium Vapor, Generated in High-Temperature Environments, and Interactions with Aluminosilicate Surfaces*. Dissertation, Colorado School of Mines.
- van Leeuwen, T. K., Guerrero, A., Dowdy, R., Satritama, B., Rhamdhani, M. A., Will, G., & Gannon, P. (2024): *Reactive Condensation of Cr Vapor on Aluminosilicates Containing Alkaline Oxides*. Journal of The Electrochemical Society, 171(9), 091501. https://doi.org/10.1149/1945-7111/ad7061
- Verbinnen, B. et al. (2013): *Heating Temperature Dependence of Cr (III) Oxidation in the Presence of Alkali and Alkaline Earth Salts and Subsequent Cr (VI) Leaching Behavior*. Journal of Hazardous Materials, 262, 121–129.

Versionsverlauf

Version	Datum	Änderung
1.0	Mai 2025	Erstfassung
1.1	November 2026	Neusatz im Gestaltungssystem der Chromatexperten; Schreibweise Chrom(VI) vereinheitlicht.