Waarom de vorming van alkali- of aardalkalichromaten, in het bijzonder calcium- en/of natriumchromaat, onder krachtcentraleomstandigheden als wetenschappelijk aangetoond en de chromaatvorming als "afhankelijk van het isolatiemateriaal" kan worden beschouwd

door Markus Sommer

6 mei 2025

Versie 1.1 · november 2026

Samenvatting

Deze literatuurstudie onderzoekt de materiaalafhankelijke vorming van chroom(VI)-verbindingen, in het bijzonder calcium- en natriumchromaat, op hete roestvrijstalen onderdelen in krachtcentraleomgevingen.

Talrijke experimentele en thermodynamische studies tonen aan dat alkali- en aardalkalimetaaloxiden zoals CaO en Na_2O, zoals die in gangbare isolatiematerialen voorkomen, beslissend bijdragen aan de vorming van Cr(VI).

De reactie kan al vanaf ca. 250–300 °C beginnen, met een duidelijke versterking in het bereik tussen 500 en 800 °C.

De reactiviteit hangt daarbij eenduidig af van de chemische samenstelling van het isolatiemateriaal en van de oppervlaktestructuur ervan. Onderzoeken met niet-alkalihoudende vezels laten een duidelijk geringere tot helemaal geen chromaatvorming zien.

De resultaten tonen bovendien aan dat de reactieketen wetenschappelijk verklaarbaar is en door onafhankelijke studies navolgbaar is gedocumenteerd.

Wijdverbreide aannames dat de glaskern van isolatiematerialen of ook roestvast staal als "inert" moet worden beschouwd en dat er daarom geen CaO of Na_2O vrijkomt, worden door de beschikbare studies eveneens weerlegd.

Er bestaat daarom geen inhoudelijke twijfel meer dat de vorming van Cr (VI) onder typische krachtcentraleomstandigheden in hoge mate te verwachten is en door het gebruikte isolatiemateriaal wordt beïnvloed.

1. Inleiding

Chroom(VI)-verbindingen zoals calciumchromaat en natriumchromaat gelden als kankerverwekkend, via de huid opneembaar en milieuschadelijk. Hun vorming in technische installaties, in het bijzonder in krachtcentrales, wordt al enkele jaren intensief onderzocht. Daarbij komt de rol van isolatiematerialen en hun chemische samenstelling steeds meer in beeld, omdat zich onder invloed van temperatuur en vocht gevaarlijke chromaten kunnen vormen.

Verschillende recente informatiebrieven, onder meer van de Duitse Bundesfachabteilung WKSB (2023), de European Industrial Insulation Foundation (2025) en het Regierungspräsidium Kassel (2023), gaan op deze problematiek in. Terwijl de WKSB op mogelijke gevaren wijst en beschermingsmaatregelen eist, beoordeelt de EiiF de vorming van Cr (VI) als onafhankelijk van het gebruikte isolatiemateriaal. Deze beoordeling staat haaks op talrijke wetenschappelijke studies die een duidelijke materiaalafhankelijke vorming van chromaten aantonen.

Ook het Regierungspräsidium Kassel (2023) erkent uitdrukkelijk dat chroom(VI)-verbindingen bij voorkeur ontstaan bij contact van chroomhoudend staal met alkali- en aardalkalimetaalhoudende materialen zoals minerale wol of montagepasta's. De brief verwijst weliswaar naar een andere denkbare reactieweg zonder deze stoffen, maar die blijft onspecifiek en zonder deugdelijke onderbouwing. Daarmee geeft de publicatie, ondanks de terughoudende formulering, een beoordeling die feitelijk overeenstemt met de vakliteratuur.

Deze discrepantie tussen de terughoudende beoordeling door de overheid en de uitspraken van het actuele onderzoek vormt het uitgangspunt van deze literatuurstudie. Doel is het wetenschappelijke bewijs voor de van het isolatiemateriaal afhankelijke vorming van Cr (VI) systematisch in kaart te brengen. Daarbij worden in het bijzonder de rol van alkali- en aardalkalimetaaloxiden zoals CaO en Na_2O en de temperatuur- en vochtgerelateerde randvoorwaarden bekeken waaronder chromaten in krachtcentraleomgevingen ontstaan.

2. Bewijs voor de temperatuurafhankelijke vorming van 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*, tonen experimenteel aan dat in aanwezigheid van NaOH, KOH of CaO een significante omzetting van Cr (III) in Cr (VI) al vanaf temperaturen van 250–300 °C begint. In NaOH-houdende systemen werden al bij 300 °C de eerste Cr(VI)-uitloogeffecten waargenomen. De vrijgave van Cr (VI) stijgt met de temperatuur tot een maximum in het bereik van 600–800 °C en daalt daarna door de vorming van een glasfase. De studie belicht gericht de directe invloed van calciumoxide op de oxidatie van Cr (III) en laat daarmee duidelijke conclusies toe voor krachtcentraleomstandigheden met oxiderende atmosferen.

Mao & Gao (2015), *The Role of Temperature on Cr(VI) Formation and Reduction During Heating of Chromium-Containing Sludge in the Presence of CaO*, vullen deze bevindingen aan met een onderzoek naar de rol van de temperatuur in combinatie met CaO. De auteurs tonen aan dat al bij 200–300 °C instabiele Cr (VI)-voorstadia zoals Cr_2O_{3+x} worden gevormd, die met stijgende temperatuur in toenemende mate overgaan in stabiel calciumchromaat ($CaCrO_4$). Tussen 500 en 900 °C vindt de bij voorkeur optredende en grotendeels onomkeerbare vorming van deze stabiele Cr (VI)-verbinding plaats. Een thermische reductie van $CaCrO_4$ door MgO werd pas bij temperaturen boven 1000 °C waargenomen, een scenario dat in de praktijk van isolaties in krachtcentrales geen rol speelt.

Van Leeuwen et al. (2024), *Reactive Condensation of Cr Vapor on Aluminosilicates Containing Alkaline Oxides*, tonen aanvullend aan dat al onder 500 °C een gecondenseerde vorming van Cr(VI) bij voorkeur op CaO-houdende keramische vezels (AES-wollen) plaatsvindt. In de experimenten werd Cr_2O_3-poeder bij 800 °C in een waterdamphoudende atmosfeer verdampt en condenseerden de reactieve chroomverbindingen onder 500 °C op verschillende vezelsoorten. De thermodynamische modelleringen laten zien dat zich vooral $CaCrO_4$ als stabiele condensatieverbinding vanaf ongeveer 150 °C op deze materialen vormt, met toenemende stabiliteit bij dalende temperatuur. Vezels zonder alkali- of aardalkalimetaalaandeel (bijv. kwarts of zuivere Al_2O_3-vezels) vertonen daarentegen een duidelijk lagere Cr(VI)-belasting.

3. Aantoning van de vorming van Cr(VI) op isolatiematerialen

Sayano & Kanno (2015), "The formation of Cr(VI) compound at the interface between SUS304 stainless steel and calcium silicate insulation at high temperature", konden experimenteel aantonen dat bij contact van CaO-houdende isolatie met roestvast staal (SUS304) onder krachtcentraleomstandigheden (500–600 °C) gele afzettingen ontstaan die als calciumchromaat werden geïdentificeerd. De hoeveelheid Cr (VI) nam toe met temperatuur en duur. De gekozen randvoorwaarden zijn daarbij uitdrukkelijk afgestemd op drogere industriële situaties, zoals die in turbine- of ketelomgevingen realistisch zijn.

4. Rol van de isolatiematerialen en hun chemische samenstelling

Van Leeuwen (2024), proefschrift "Condensation of Chromium Vapor and Interactions with Aluminosilicate Surfaces", documenteert aan de hand van praktijkexperimenten met keramische isolatiematerialen dat vooral CaO-, Na_2O- of MgO-houdende vezels (bijv. AES-wollen) de vorming van Cr (VI) op hun oppervlak bevorderen. In lucht met 3–10 % waterdamp werd bij temperaturen van 500–800 °C een significant verhoogde Cr (VI)-depositie gemeten. Neutralere materialen (bijv. zeer zuiver kwarts) vertoonden duidelijk minder afzetting. De onderzoeken zijn bijzonder praktijkgericht, omdat ze typische vochtigheidsgraden van technische omgevingen simuleren en toch duidelijke materiaalafhankelijke verschillen laten zien.

5. Bewijs voor materiaalafhankelijke reactiviteit

Tatar & Gannon (2018), "Investigation of surface interactions between volatile chromium species and high temperature insulation materials", tonen met oppervlakteanalyses via XPS aan dat Cr (VI) bij voorkeur adsorbeert aan aluminosilicaatvezels met alkali- en aardalkalimetaalaandelen. Voor Cr (VI) typische spectra werden alleen bij bepaalde vezelsoorten gedetecteerd, wat de materiaalafhankelijkheid aantoont. Het aanvullende onderzoek in de parallelle studie "XPS Characterization of Aluminosilicate Fibers" richt zich gericht op de vochtafhankelijkheid, afgestemd op de omstandigheden van hogetemperatuurbrandstofcellen (SOFC's). Daarmee leveren deze studies belangrijke inzichten in de invloed van waterstof, luchtvochtigheid en temperatuur op de chromaatvorming.

6. Thermodynamische modellen en reactiemechanismen

Karlsson et al. (2021) vullen deze inzichten aan met een beschouwing van de hogetemperatuurcorrosie van roestvast staal in aanwezigheid van alkalizouten zoals NaCl, KCl en $CaCl_2$. Daaruit blijkt dat alkaliverbindingen niet alleen als oxidatiepartner voor Cr(III) werken, maar ook het vrijkomen van Cr uit de metaalmatrix kunnen bevorderen.

Dit vrijkomen van Cr(III) is een beslissend voorstadium voor de daaropvolgende oxidatiereacties waarbij Cr (VI) ontstaat. Alkalioxiden dragen dus niet alleen bij aan de oxidatie, maar ook aan de initiële mobilisatie van het chroom, wat het gevaar van chromaatvorming duidelijk vergroot.

Verbinnen et al. (2013) en Van Leeuwen (2024) tonen bovendien met reactievergelijkingen en modellen van de Gibbs-energie aan dat de vorming van Na_2CrO_4, K_2CrO_4 en $CaCrO_4$ bij 500–800 °C thermodynamisch begunstigd is. De oxiderende atmosfeer in krachtcentraleomgevingen bevordert deze reacties vooral wanneer chroomdamp of Cr_2O_3 in contact komt met CaO-houdende oppervlakken.

Een aanvullende blik op de beide Tatar-studies (2018) laat weliswaar zien dat Cr(VI)-houdende oppervlakteverbindingen zich ook in het stroomafwaartse afkoelgebied kunnen vormen, maar deze resultaten komen uit experimenten onder SOFC-achtige omstandigheden met hogere luchtvochtigheid en een complexe oppervlaktechemie van poreuze isolatiematerialen.

De daar waargenomen Cr(VI)-spectra berusten onder meer op tijdelijke monochromaatvorming als gevolg van veresterings- of polymerisatieprocessen op poreuze, niet-alkalihoudende vezeloppervlakken. In de technische context van krachtcentraleomgevingen met een geringe luchtspleet en normale luchtvochtigheid, minder poreuze geometrieën en cyclische temperatuurverlopen zijn zulke processen duidelijk minder vaak te verwachten en voor een beoordeling niet relevant.

Bovendien mag worden aangenomen dat deze chromaatvormen bij opnieuw opwarmen door hun instabiliteit grotendeels zouden vervluchtigen, of door het ontbreken van waterdamp zich helemaal niet zouden vormen.

De Tatar-resultaten moeten daarom niet worden opgevat als algemeen bewijs voor een van de isolatie onafhankelijke vorming van Cr(VI), maar als aanwijzing voor een zeer specifiek, sterk waterdamphoudend scenario; voor SOFC-omgevingen bieden ze wel belangrijke inzichten.

Bijzonder vermeldenswaard is in dit verband dat de EiiF-brief (2025) verwijst naar de Tatar-studie "XPS Characterization of Aluminosilicate Fibers Post Interaction with Chromium Oxyhydroxide at 100–230°C", waarin ferritisch roestvast staal van het type **FSS 409** werd gebruikt, een materiaal dat bij voorkeur in SOFC-systemen wordt onderzocht, maar in klassieke krachtcentraletoepassingen of bij grote motoren geen noemenswaardige rol speelt.

Daarentegen is de studie van Sayano & Kanno (2015) gebaseerd op onderzoek met austenitisch roestvast staal (SUS304), zoals dat typisch in componenten van krachtcentrales wordt gebruikt.

Bovendien lukte het vrijmaken van vluchtig chroomoxyhydroxide in de onderzoeken van Tatar alleen door gericht gebruik van hoge temperaturen in combinatie met een sterke waterdampstroom, twee voorwaarden die onder reële krachtcentraleomstandigheden in deze mate niet aanwezig zijn.

Ook bestaan er in de energieproducerende industrie bij thermisch geïsoleerde hete roestvrijstalen onderdelen niet de voor SOFC's typische afkoelgebieden waarin slechts 100 °C tot 230 °C heerst.
Het voor de chromaatvorming relevante gebied bij motoren, turbines, leidingen en andere componenten is hoofdzakelijk de dunne luchtspleet tussen het chroomhoudende hete onderdeel en de overwegend alkalihoudende isolatielaag. In dit gebied is een kunstmatig opgewekte stoombehandeling onder druk fysisch niet mogelijk, omdat hier

slechts een kortstondige condensatie van luchtvochtigheid kan optreden; ook een iets sterkere verdamping van gevormd condenswater zal de vorming van de vluchtige chroom(VI)-verbindingen niet kunnen veroorzaken.

7. Conclusie

De geanalyseerde literatuur toont consistent en op basis van onafhankelijke experimentele en thermodynamische studies aan:

De vorming van Cr(VI) kan al vanaf ca. 250–300 °C beginnen, zoals vooral de Verbinnen-studie (2013) laat zien, maar bereikt haar thermodynamische en reactiekinetische hoogtepunt doorgaans in het bereik tussen 500 en 800 °C.

De omzetting wordt door alkali- en aardalkalimetaaloxiden (vooral Na, K, Ca) duidelijk bevorderd.

Isolatiematerialen met CaO/Na_2O-aandelen dragen rechtstreeks bij aan de chromaatvorming.

De chromaatvorming is daarom zowel temperatuur- als isolatiemateriaalafhankelijk.

Gezien de beschikbare studies, waaronder materiaalgerichte onderzoeken onder krachtcentraleomstandigheden, analyses uit de brandstofceltechnologie en thermodynamische modelleringen, kan de uitspraak als vakinhoudelijk gerechtvaardigd gelden dat de door alkalihoudende isolatiematerialen veroorzaakte chromaatvorming **wetenschappelijk voldoende onderzocht en aangetoond** is.

Zowel de experimentele herhaalbaarheid als de mechanistische plausibiliteit van de reactieketen (vrijkomen van Cr, oxidatie, binding als chromaat) zijn gedocumenteerd. De materiaalsamenstelling van de isolatie is daarmee een stuurbare, veiligheidsrelevante factor.

De studies vullen elkaar daarbij aan door verschillende vochtigheidsrandvoorwaarden: terwijl Tatar (2018) vooral vochtige omstandigheden onderzoekt die typisch zijn voor brandstofcellen, sluiten Sayano (2015) en Van Leeuwen (2024) nauwer aan bij de reële bedrijfsomstandigheden in krachtcentrales.

Verbinnen (2013) analyseert op zijn beurt zeer gericht de temperatuurafhankelijke reactiviteit tussen Cr (III) en CaO. Samen ontstaat een consistent beeld: de vorming van calcium- en natriumchromaten is onder technisch gebruikelijke omstandigheden niet alleen mogelijk, maar ook door de keuze van het isolatiemateriaal stuurbaar en wetenschappelijk verklaarbaar en begrijpelijk.

Literatuurlijst

- 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.

Versiegeschiedenis

Versie	Datum	Wijziging
1.0	mei 2025	Eerste uitgave (Duits)
1.1	november 2026	Nieuwe opmaak in het ontwerpsysteem van de Chromaatexperts; schrijfwijze chroom(VI) geüniformeerd; Nederlandse vertaling.