

Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt
und ländliche Räume, Dezernat 70
Herr Karsten Fels
Hamburger Chaussee 25
24220 Flintbek

IFEM Untersuchung 4222019 der Partikelproben HKW-Wedel 1-3 vom 25.7.2019, Erläuterung der Ergebnisse

Zusammenfassung

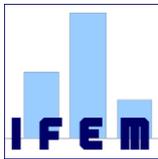
Zur Untersuchung standen eine "frische Probe aus dem Schornstein" sowie drei in der Umgebung des HKW genommene Proben zur Verfügung. Die hier als Referenz betrachtete Probe aus dem Schornstein weist zwar morphologisch und hinsichtlich der Zusammensetzung mit den bisher verwendeten Referenzproben aus 2016 und 2017 Ähnlichkeiten auf, erstmals wurden hier aber auch weitere, bisher nicht beschriebene Phasen beobachtet:

Abweichend von den älteren Referenzproben wurden vor allem Phasen beobachtet, die durch hohe Gehalte an Aluminium, Schwefel und Sauerstoff auffallen, bei gleichzeitig niedrigem Gehalt an Calcium. Die analytisch ermittelte Zusammensetzung dieser Phasen weist auf die Stöchiometrie von Aluminiumsulfat hin.

Weiterhin wurden Bereiche mit hohen Nickelgehalten zusammen mit Schwefel und Sauerstoff beobachtet sowie Partikel, die auf den Eintrag von Edelstahl in den Verbrennungsprozess hinweisen.

Diese Ergebnisse sind insbesondere ungewöhnlich, da aufgrund der Rauchgasentschwefelung die Bindung des Schwefels an Calcium zu erwarten ist und zudem aufgrund üblicher mineralischer Bestandteile von Steinkohle kein reaktiv verfügbares Aluminium erwartet werden kann.

Dr. Rudolf Hünert
Hamburg, 12.8.2019



Untersuchungsverfahren

Die analytische Elektronenmikroskopie nutzt den Umstand, dass der zur Betrachtung und Abbildung einer Probe verwendete Elektronenstrahl die untersuchte Probe zur Emission von Röntgenstrahlung anregt, weshalb man das Verfahren auch als Röntgenfluoreszenzanalyse mit Anregung durch Elektronenstrahl bezeichnet (EDX-Analyse, Energy Dispersive X-ray fluorescence analysis).

Es liegt in der physikalischen Natur des Verfahrens, dass nicht nur sehr kleine Proben abgebildet werden können, sondern auch ganz gezielt einzelne Teilbereiche einer Probe analytisch charakterisiert werden können. Da für die Untersuchung ein Elektronenstrahl verwendet wird müssen elektrisch nicht leitende Oberflächen vorbehandelt werden, um Aufladung während der Untersuchung zu vermeiden. Im vorliegenden Fall geschah dies durch Aufspütern einer Palladium-Schicht. Die sonst allgemein übliche Verwendung von Gold empfiehlt sich aufgrund der Interferenz mit Schwefel für die untersuchte Art von Proben nicht.

Die Untersuchung erfolgte mit einem Elektronenmikroskop Zeiss EVO MA-25 mit LS-Upgrade unter Verwendung eines Doppeldetektor-EDX-Systems X-Flash 5010 der Firma Bruker Nano, Berlin (Auflösung $< 125\text{eV MnK}\alpha$).

Ergebnisse der einzelnen Proben

Referenzprobe LLUR vom 10.5.2019 (HKW-Wedel, Schornstein)

Die untersuchte Probe weist zwar durchaus die für das HKW bereits bekannten feinen silikatische Schmelzkügelchen auf, auffällig ist aber vor allem das Fehlen der bislang beobachteten größeren Kristallite als Ca/S/O, wie sie aufgrund der Entschwefelung ja auch zu erwarten wären.

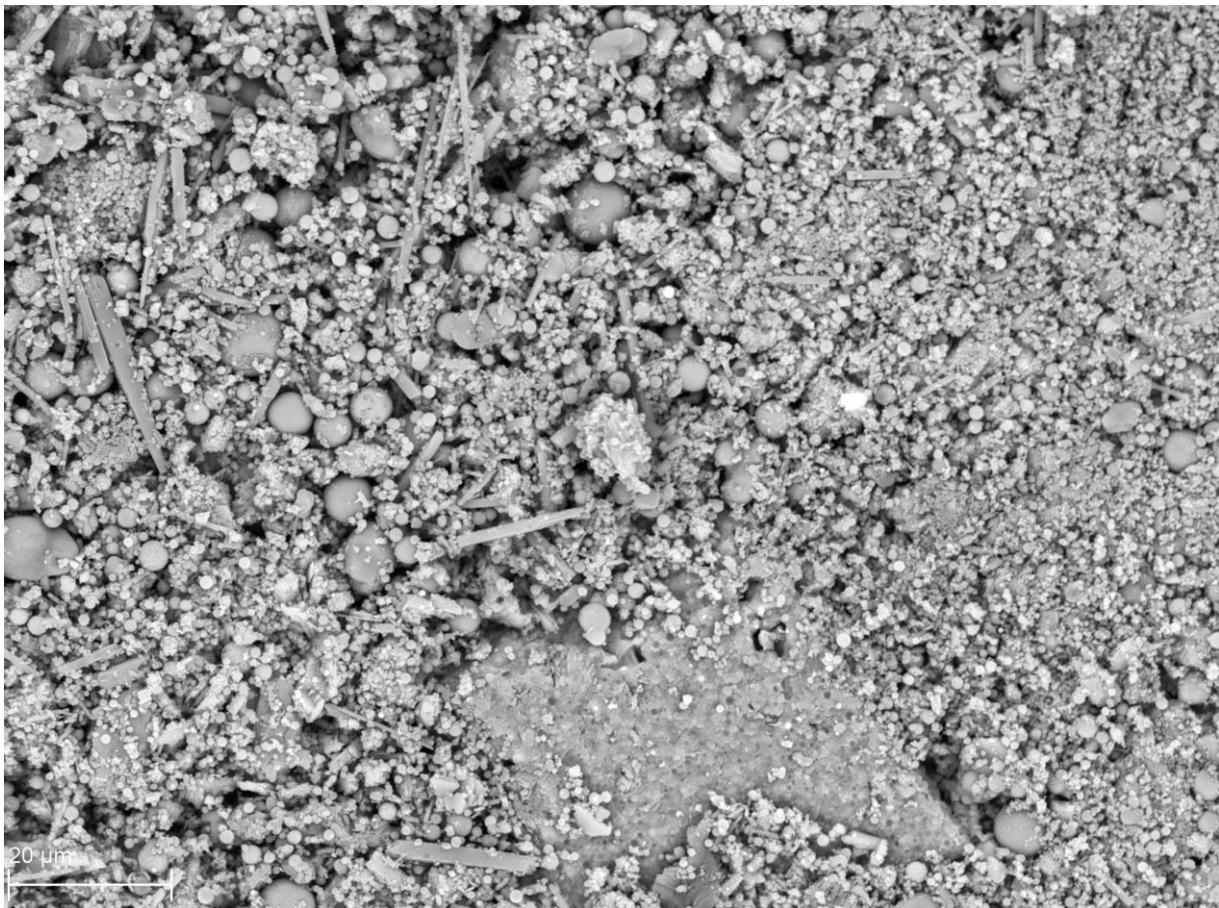


Abb. 108753, typ. Morphologie der Probe, Vergr. 2000x

Besonders auffällig sind die eher nadelförmigen Bestandteile, deren Analyse besonders hohe Gehalte an Al/S/O belegt:

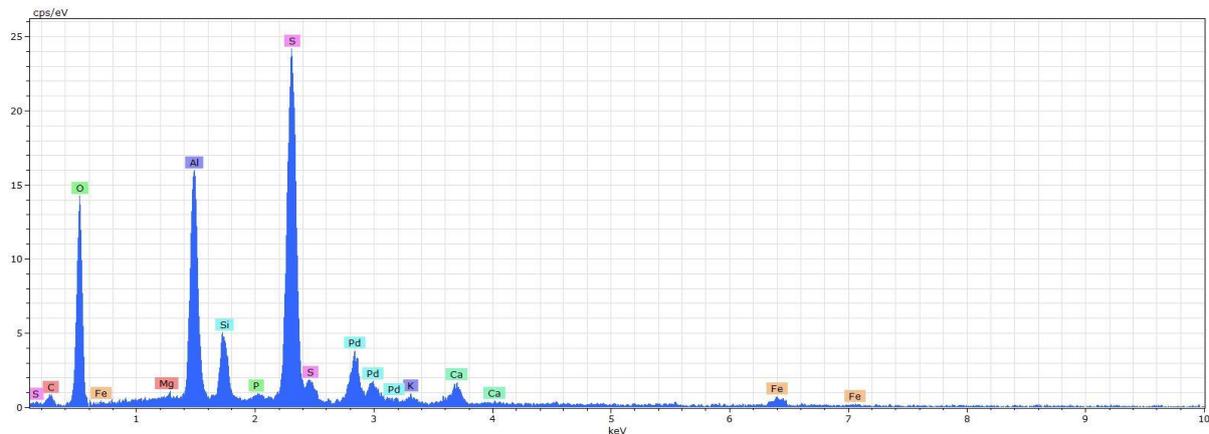


Abb. 108753A2, Analyse der nadelförmigen Bestandteile

Da die EDX-Analyse eine reine Element-Analyse ist, kann keine Aussage über die kristalline Struktur der Probe getroffen werden. Die Quantifizierung der Analyse zeigt aber, dass die Elemente Al, S und O in dem stöchiometrischen Verhältnis vorliegen, wie es für Aluminiumsulfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) charakteristisch ist. Dies ist kein Nachweis, dass es sich tatsächlich um Aluminiumsulfat handelt, impliziert aber, dass eine weitergehende Charakterisierung sinnvoll wäre.

Der Vergleich zweier Summenanalysen (108752A1 und 108753A1) mit der Analyse der nadelförmigen Bestandteile zeigt zudem, dass in den Al/S/O reichen Phasen der Gehalt an Ca signifikant abfällt:

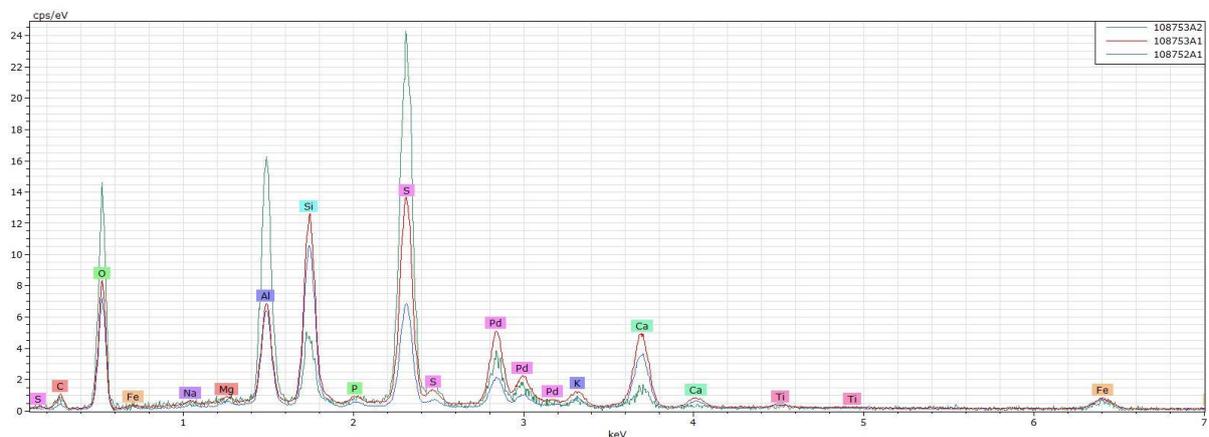


Abb. 108754A: Overlay der Summenanalysen 108752A1 und 108753A1 mit der Analyse der nadelförmigen Bestandteile 108753A2

Diese Art von nadelförmigen, überwiegend aus Al/S/O bestehenden Bestandteilen war in den bisher zugrunde gelegten Referenzproben (WF16-00741, WF17-00534 und WF17-00628) aus den Jahren 2016 und 2017 nicht beobachtet worden. Es wurde zudem nicht erwartet, dass es in Gegenwart der Rausgasentschwefelung, in der Schwefel ja gezielt an Kalk gebunden werden soll, zur Ausbildung solcher Phasen kommt.

LLUR-Partikelproben aus der Umgebung (Proben 1-3)

Diese Proben waren von Herrn Fels, LLUR direkt auf REM-Probenträgern in der Umgebung des HKW gesammelt worden. Anders als die Probe aus dem Schornstein waren diese Proben für eine unbekannte Zeit atmosphärischen Einflüssen ausgesetzt.

Probe 1

Die auf dem Träger gesammelten Partikel weisen eine Struktur auf, die zwar die bekannten silikatischen Schmelzkugeln erkennen lässt, wobei diese aber keineswegs als strukturbestimmend angesehen werden können:

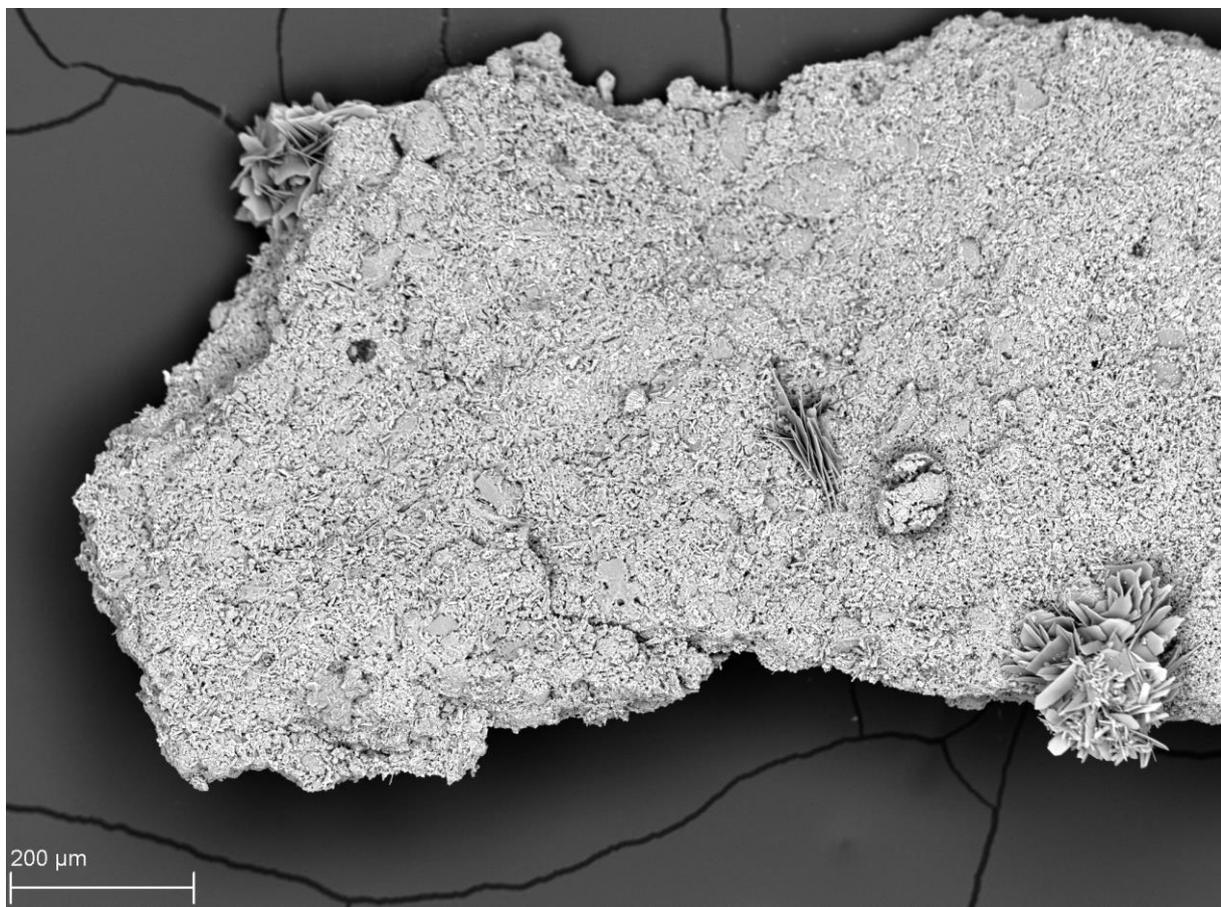


Abb. 108757, Partikel 1, Übersicht, Vergr. 50x

Neben den nadelförmigen Bestandteilen fallen hier vor allem die "aus feinen Blättern" bestehende filigranen "Aufwachsungen" auf. Es fällt schwer sich vorzustellen, dass derart feine Strukturen den Weg "durch dem Schornstein" auf die Objekte der Umgebung des HKW "so scheinbar" unbeschadet überstanden haben. Dies fällt umso mehr auf, da es auch Partikel gibt, wo diese Morphologie sogar überwiegt:

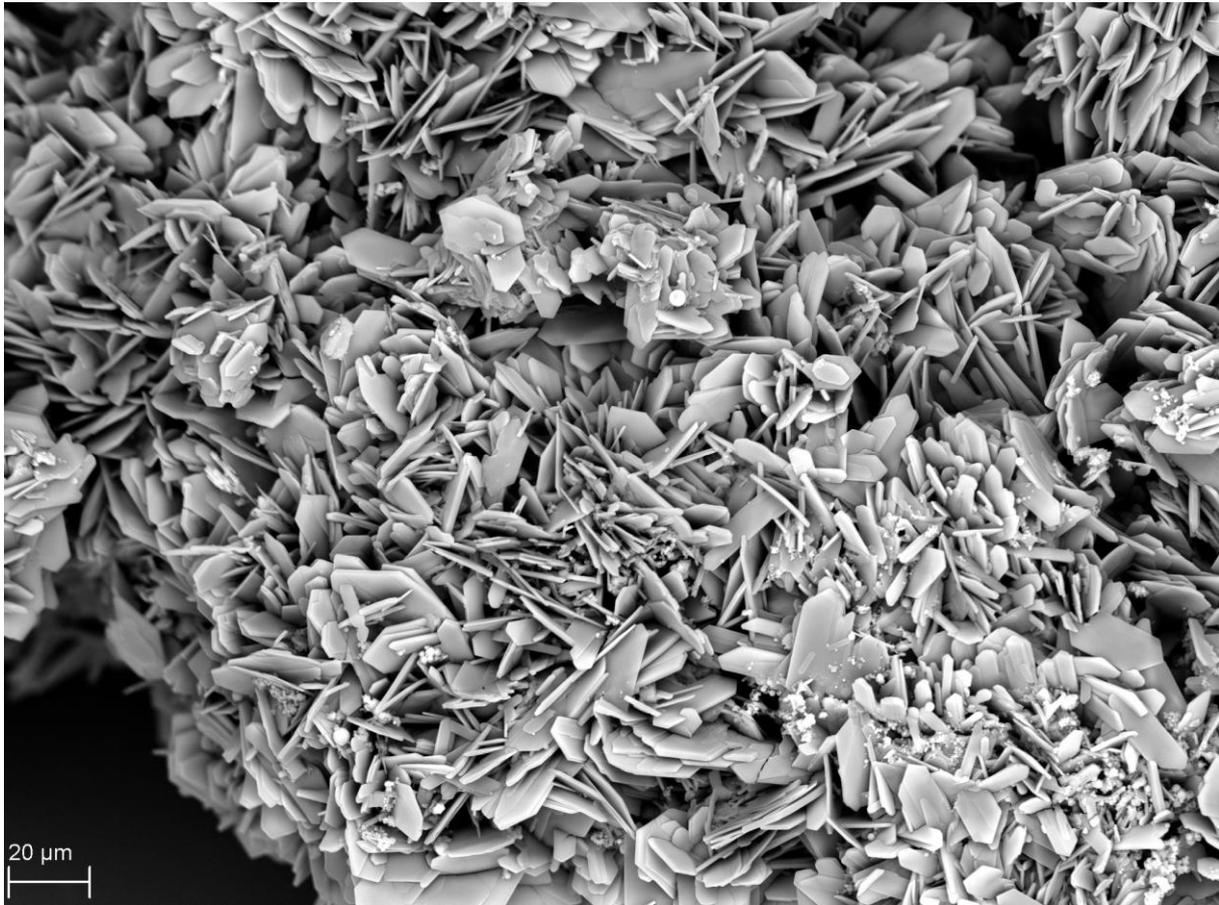


Abb. 108760, weiteres Partikel, Vergr. 1000x

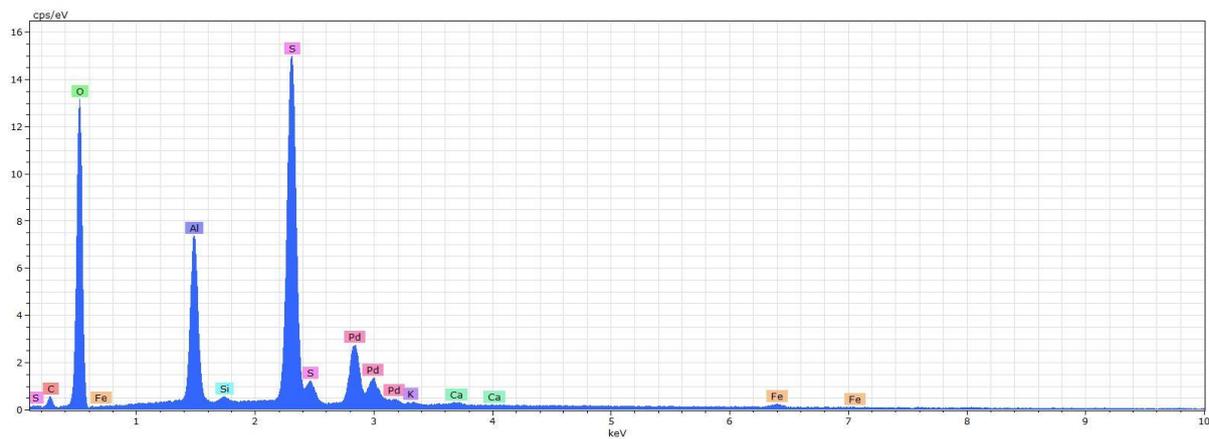


Abb. 108760A1, Analyse aus Abb. 108760

Die Analyse der Zusammensetzung dieser Strukturen impliziert wiederum das stöchiometrische Verhältnis von Aluminiumsulfat. Es könnte vermutet werden, dass die Al/S/O-reiche Phase im Verbrennungsprozess zunächst als wasserfreie Phase vorliegt ("noch nadeliger Habitus"), der durch Aufnahme von Wasser aus der Luft erst zu einem späteren Zeitpunkt die filigrane Blattstruktur ausbildet. Da Aluminiumsulfat

hygroskopisch ist und ein Mol Aluminiumsulfat bis zu 18 Mol Wasser als Kristallwasser aufnehmen kann scheint eine solche sekundäre Reaktion durchaus denkbar, sie müsste aber ggfs. durch gezielte Versuche verifiziert werden.

Probe 2

Die Probe weist ganz ähnliche Strukturmerkmale und chem. Zusammensetzung wie Probe 1 auf, weshalb dies hier nicht zusätzlich im Detail wiederholt wird.

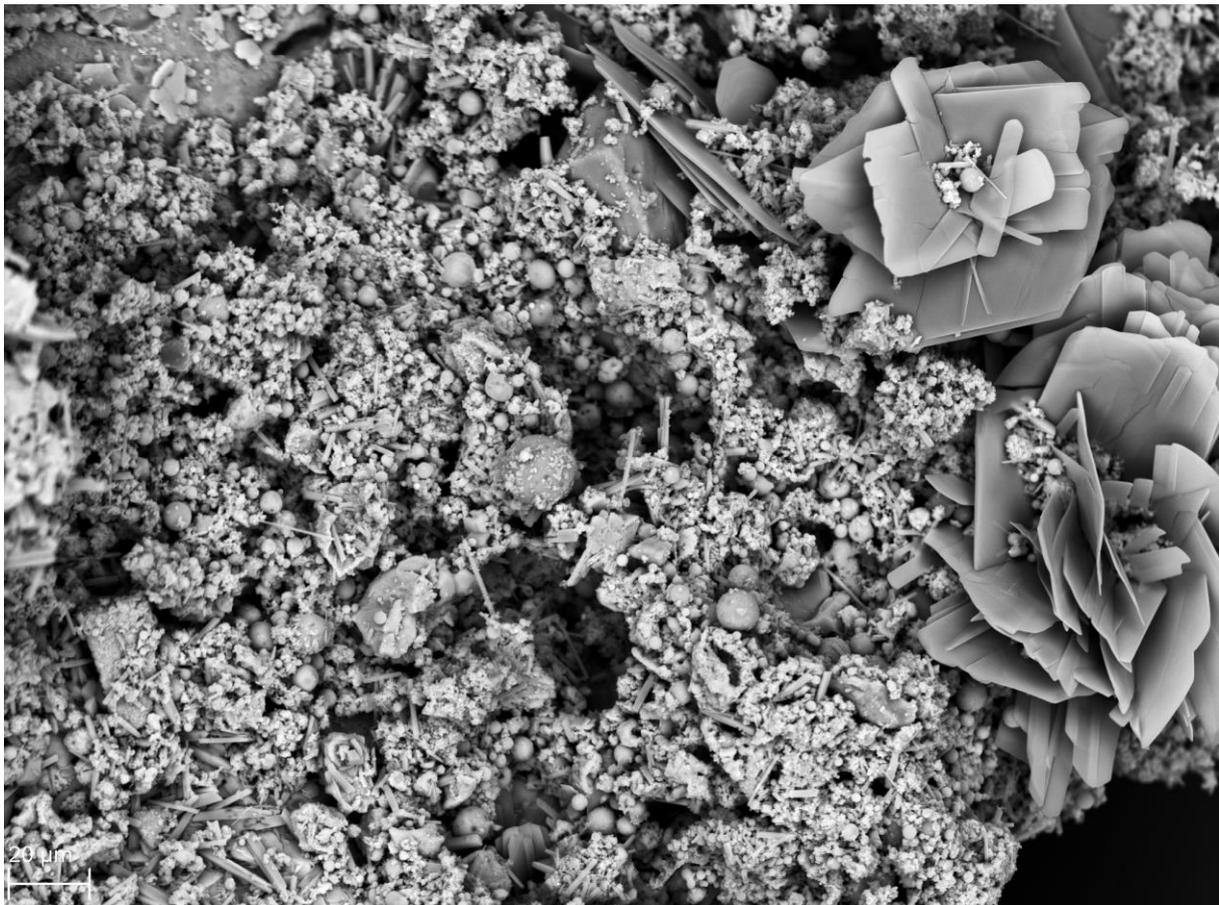


Abb. 108764, typ. Struktur der Probe 2 mit silikatischen Schmelzkügelchen, Nadeln und "Blättern", Vergr. 1000x

Auch bei dieser Probe weisen die nadel- und blattförmigen Strukturen auffällig hohe Gehalte an Al/S/O bei gleichzeitig niedrigem Gehalt an Ca auf. Weiterhin fielen bei der Probe aber auch optisch grünlich erscheinende Bereiche auf:

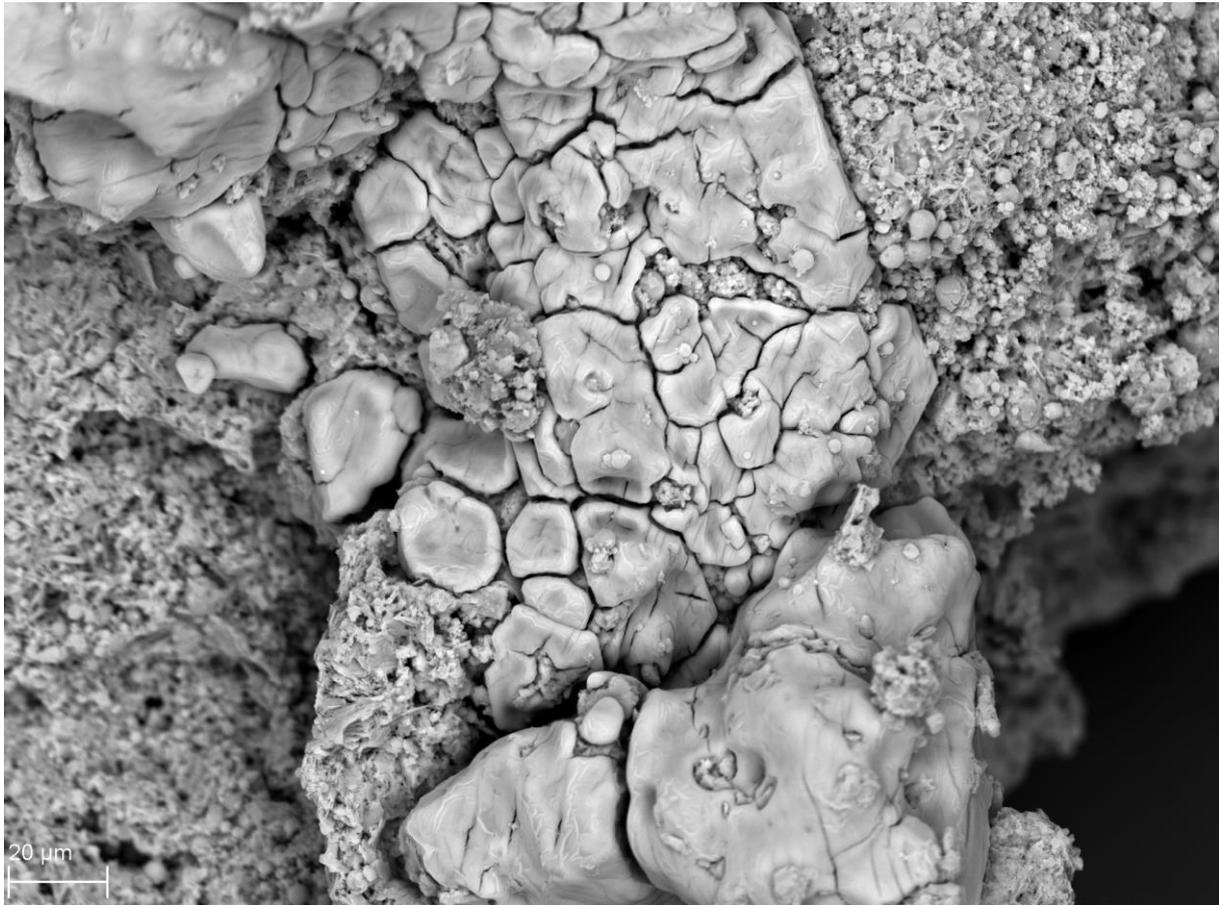


Abb. 108766, optisch grünlicher Bereich der Probe, Vergr. 1200x

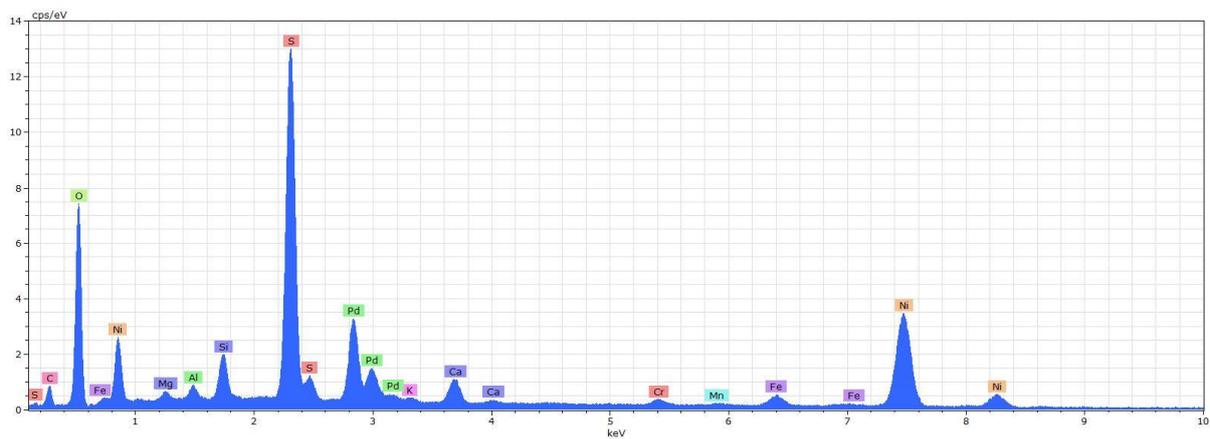


Abb. 108766A1 Analyse des grünlichen Bereichs

Die Analyse der grünlichen Bereiche zeigt bis ca. 29 % Ni (Gew.%) in Gegenwart von überwiegend Schwefel und Sauerstoff und die Morphologie dieser Teilbereiche könnte auf einen Schmelzfluss oder ein nachträgliches Auswaschen hinweisen.

Probe 3

Auch diese Probe weist durch silikatische Schmelzkügelchen gekennzeichnete Bereiche auf, sie enthält aber durchaus auch andere Strukturmerkmale:

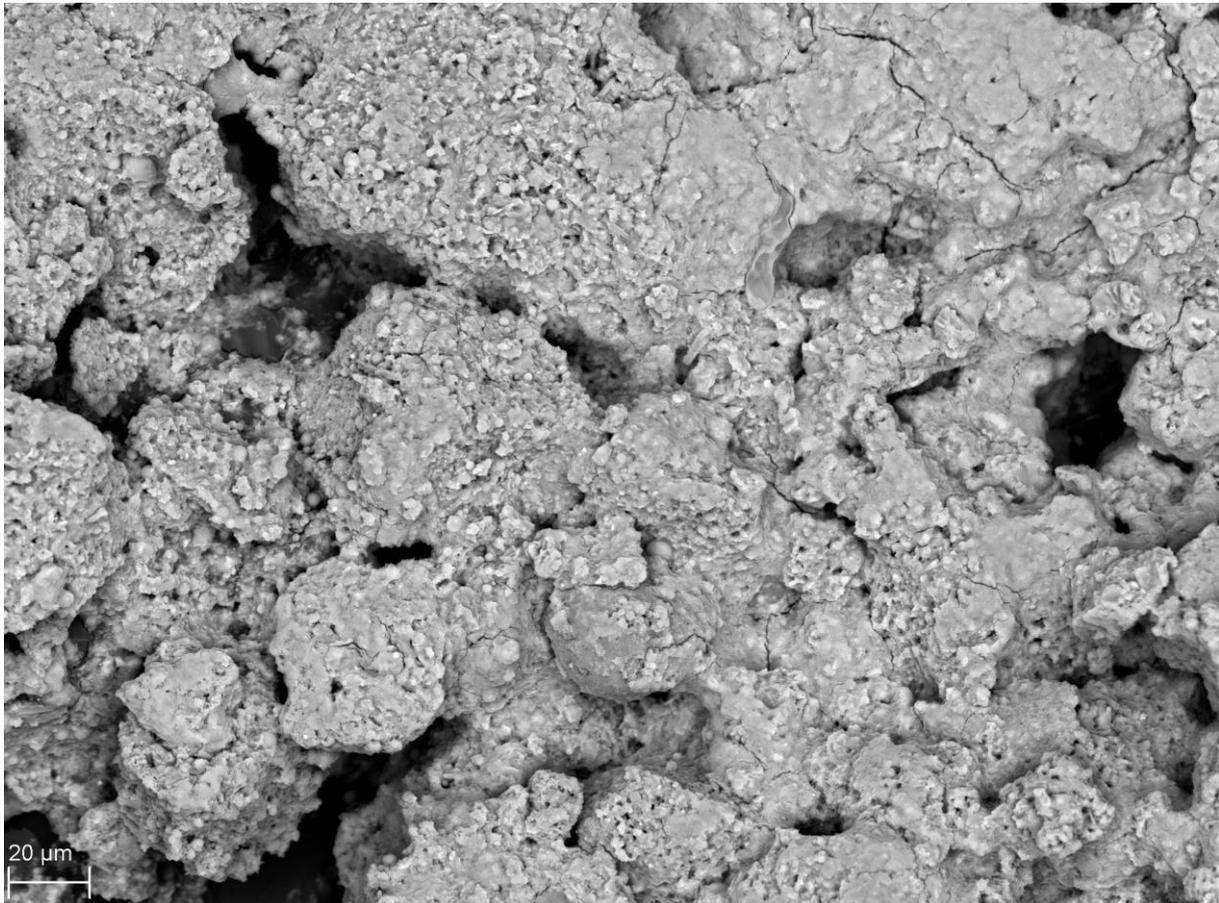


Abb. 108771, typ. Partikelstruktur der Probe, Vergr. 1000x

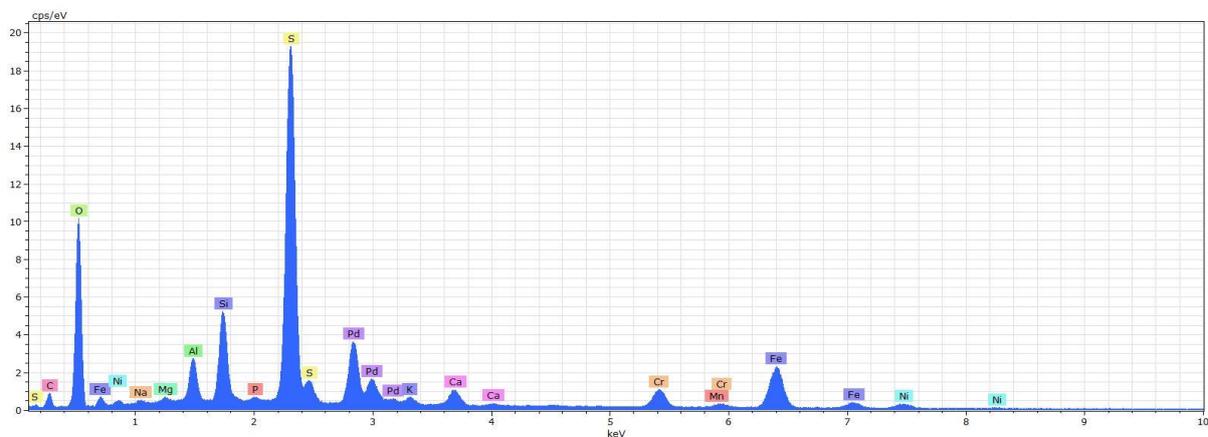
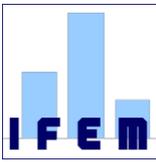


Abb. 108771A1, Analyse des Partikels



Die Analyse dieser Partikelart belegt zwar durchaus auch die für das HKW zu erwartenden silikatischen Bestandteile, auffällig sind aber vor allem die hohen Gehalte an Schwefel und Sauerstoff sowie an Eisen, Chrom und Nickel (zusammen ca. 18 Gew.%), was auf den Eintrag von Edelstahl hinweist. Ebenfalls auffällig ist auch bei dieser Probe der niedrige Gehalt an Calcium bei zugleich hohem Schwefel-Gehalt.