

Flyveaske til betonproduktion – påvirkning af luftindblanding

Flyveaske fra kulbaseret produktion af el og varme anvendes i vidt omfang til fremstilling af beton. Imidlertid kan mængde og egenskaber af flyveaskens restkulstof føre til variation af luftindblandingen i beton og dermed ændre betonens egenskaber

Af Kim Vestergaard Pedersen, Anker Jensen og Kim Dam-Johansen, Institut for Kemiteknik, DTU og Bo Sander, Elsam Engineering A/S

Ca. 25% af verdens elproduktion kommer fra kulfyrede kraftværker, der hovedsageligt er baseret på suspensionsfyring. Kraftværkskul indeholder i størrelsesorden 10 vægt% uorganiske forbindelser, der under forbrænding omdannes til bundaske og flyveaske, hvor sidstnævnte bidrager med omkring 90 vægt% [1]. Anvendelse af flyveaske fra forbrænding af kul er af stor betydning, både ud fra et miljømæssigt og et økonomisk synspunkt. Flyveaske indeholder tungmetaller, hvilket ved deponering giver risiko for forurening af grundvand. Dette i kombination med afgifter på deponering har medført en stor interesse for at anvende flyveasken industrielt. I dag anvendes en stor del af flyveasken inden for produktion af beton. Imidlertid kan flyveaske i visse tilfælde have en negativ indflydelse på luftindblandingen i beton, hvormed betonens bearbejdélighed og styrke over for frostsprængning reduceres.

Denne artikel omhandler et eksamensprojekt udført i foråret 2004 på Institut for Kemiteknik, DTU [2]. Projektet blev iværksat for at afklare problematikken, og arbejdet fortsætter i et ph.d.-projekt.

Beton

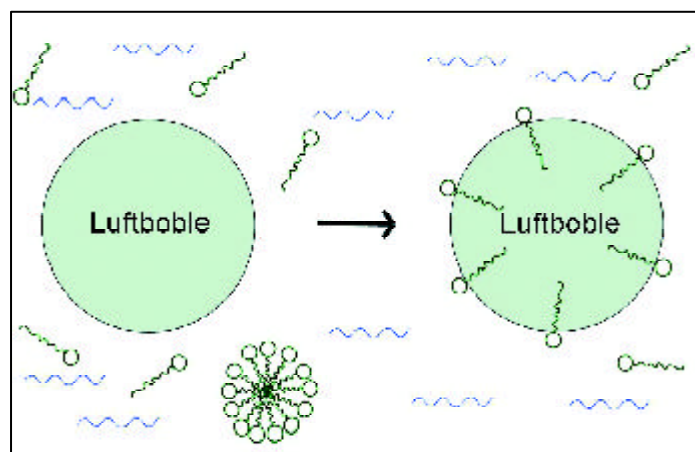
Den primære komponent i beton er cement som ved reaktion med vand hærder til en stenlignende masse. Derudover tilsættes kemikalier, også kaldet additiver, samt forskellige tilslag i form af sand, sten og flyveaske.

Flyveaske udviser puzzolane egenskaber, dvs. at det reagerer med vand og calciumhydroxid (fra cementen) og danner et produkt med cementlignende egenskaber. For den friskblandede beton medfører tilsætning af flyveaske en øget støbelighed og

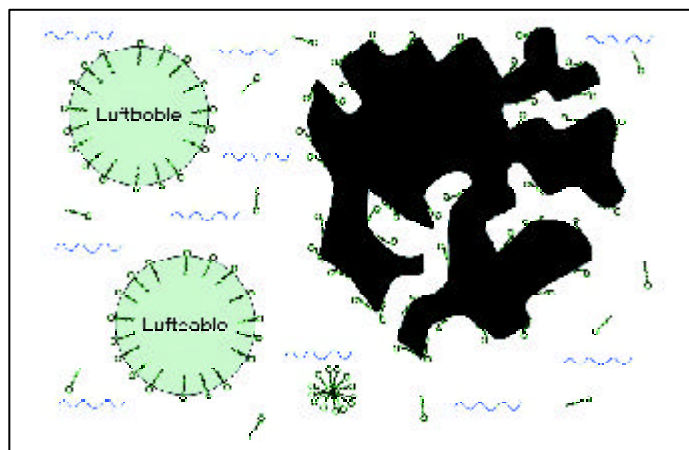
en reduceret varmeudvikling ved hydrering, mens der for den hærdede beton opnås større styrke og resistens over for aggressive miljøer. For beton-producenten er det forbundet med økonomiske fordele delvist at erstatte cement med flyveaske, da flyveaske er væsentligt billigere end cement. Der tilsættes typisk 15-35 vægt% flyveaske til vejrbestandigt beton, men op til 70 vægt% flyveaske kan anvendes i beton til f.eks. fortøve, vægge og parkeringspladser.

Udendørs betonkonstruktioner i Danmark udsættes for temperatursvingninger omkring frysepunktet, hvilket kan give anledning til frostsprængninger. Disse kan delvist forhindres ved at blande luft i betonen, typisk 5-6 vol%. Mængden af luft kontrolleres ved tilsætning af additiver i form af overfladeaktive stoffer (luftindblandingsmidler, LIM), som er vandige opløsninger af naturlige og syntetiske ioniske og ikke-ioniske tensider. Hermed stabiliseres luften som små bobler (< 250 µm) i den friskblandede beton (figur 1). I tilfælde af manglende LIM, ville boblerne samle sig i større luftbobler, og betonen mister sin resistens over for fryseskader.

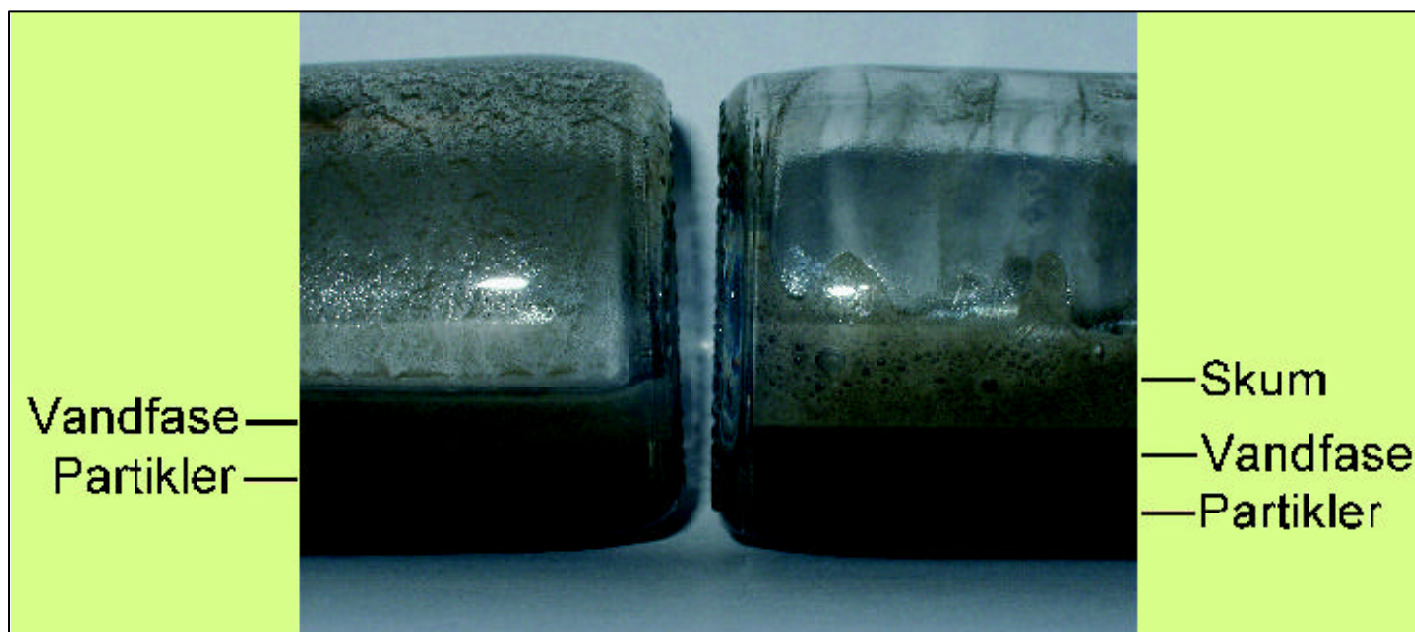
Tilsætning af flyveaske til beton kan, afhængig af askens kvalitet, påvirke luftindblandingen [4]. I stedet for at LIM bidrager til stabilisering af grænsefladen mellem luft og vand, adsorberes de delvist på flyveasken. Adsorptionen skyldes restkulstoffet i flyveasken, der sammenholdt med den uorganiske/mineralske del af flyveasken har en upolær overflade, der giver mulighed for vekselvirkning og derved adsorption af den hydrofobe del af LIM. Desuden har kulstoffet ofte et stort overfladeareal (op til 400 m²/g) sammenlignet med de mineralske



Figur 1. Stabilisering af luftboble i beton med LIM. Det ses, at tensiderne adsorberes på grænsefladen mellem luftboblerne og væskefase [3] med den polære ende i væskefasen (cirkel) og den hydrofobe ende pegende ind mod luften (grøn hale).



Figur 2. Kompetitiv adsorption af LIM i vand/luft-grænsefladen og på restkulstoffets overflade i betonblandinger [4]. Størrelsesforholdet stemmer ikke overens, da mikroporer i kulstofpartiklerne er en faktor 10⁶ mindre end luftboblerne.

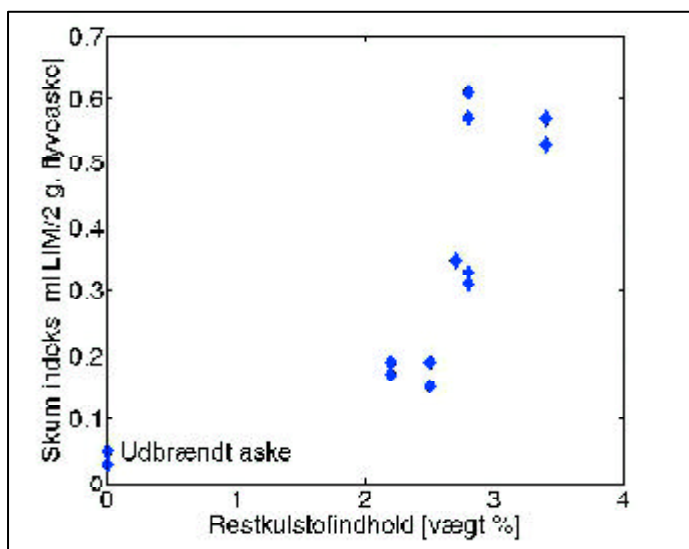


Figur 3. Skumindekstesten, hvor en suspension af cement, flyveaske (forhold 4:1) og vand tilsættes små mængder af et kommercielt LIM. For hver mængde der tilsættes rystes beholderen kraftigt. Ved testens endepunkt opnår skummet stabilitet, og den tilsatte mængde af LIM afhænger af flyveaske kvaliteten. Venstre: ingen LIM tilsat. Højre: endepunkt for testen.

partikler ($0,7-0,8 \text{ m}^2/\text{g}$). Adsorptionen foregår ved en kompetitiv mekanisme (figur 2), der fører til en lavere koncentration af fri LIM i den friskblandede beton.

Skumindekstest

Flyveaskekvaliteten bestemmes oftest, mht. påvirkning af luftindblanding i beton, ved en skumindekstest. Ved tilsætning af LIM til en suspension af cement og flyveaske opstår der skumdannelse, som ved en given tilsat mængde bliver stabil (figur 3). Den tilsatte mængde LIM (typisk fratrullet en blindværdi for ren cement) kan relateres til flyveaskens kvalitet. For asker med høj adsorptionsevne og derved lav kvalitet, skal der tilsættes større mængder LIM, før skummet er stabilt, end ved asker af høj kvalitet. Testen er ikke standardiseret, hvilket betyder, at det kan være svært at sammenligne resultater fra de forskellige laboratorier. Det skyldes til dels, at vurderingen af skumstabilitet er afhængig af den person, der udfører testen, samt at koncentration og kemisk sammensætning af kommercielt LIM varierer.

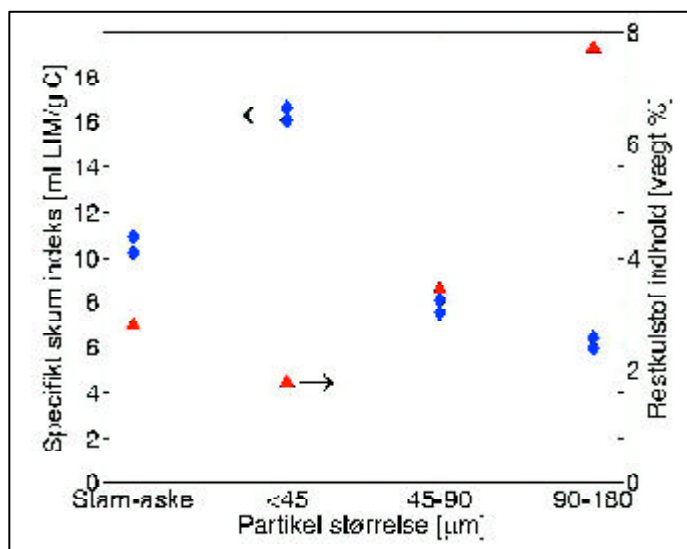


Figur 4. Sammenligning af skumindeks og restkulstofindhold. Da 2 gram flyveaske indgår i testen, opgives resultatet som ml LIM pr. 2 gram flyveaske. Restkulstofindhold er bestemt på en ELTRA-analysator.

Undersøgelse af flyveasker

Problemet med korrekt luftindblanding i flyveaskebeton har ført til krav omkring askens restkulstofindhold. Ifølge EN 450-1 er det i Danmark tilladt at anvende en flyveaske med op til 5 vægt% glødetab i beton. I de senere år har det vist sig, at restkulstofbestemmelse alene ikke er fyldestgørende som indikation for flyveaskekvaliteten (figur 4). Skumindekstesten er udført med dobbeltbestemmelse på 6 flyveasker fra 3 forskellige danske kulfyrede kraftværker samt en fuldstændig udbrændt aske. Resultaterne viser, at asker med et højt restkulstofindhold har tendens til at have et højt skumindeks, og specielt i tilfældet med den udbrændte flyveaske opnås et skumindeks tæt på 0 ml LIM/2 g flyveaske. Det bekræfter, at det er restkulstoffet, der primært påvirker luftindblanding. Resultaterne viser imidlertid også, at to flyveasker med samme restkulstofindhold kan have meget forskelligt skumindeks, og det tyder på, at kulstoffets egenskaber varierer.

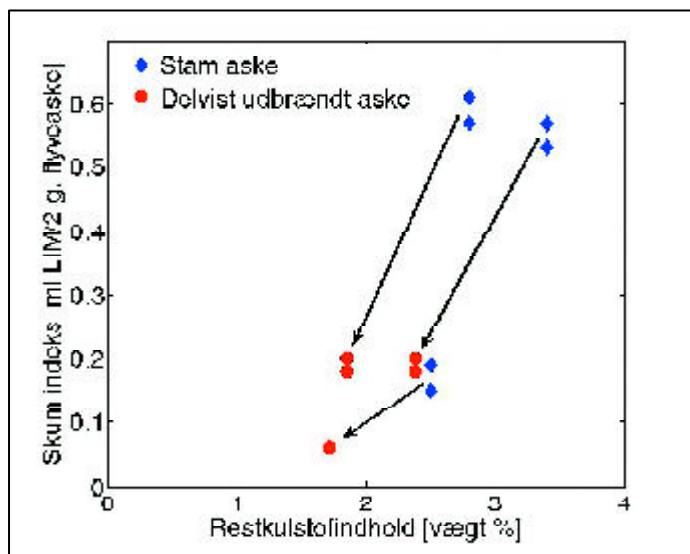
Restkulstoffets adsorptionsevne af LIM afhænger bl.a. af partikelstørrelse. Skumindekset er målt på fraktioneret aske og



Figur 5. Specifikt skumindeks målt på en størrelsesfraktioneret flyveaske. Resultatet er omregnet, så det svarer til ml LIM pr. gram kulstof i askeprøven. ▲ Restkulstofindhold, " Specifikt skumindeks.

omregnet til ml LIM adsorberet pr. gram kulstof i flyveasken (figur 5). Resultaterne viser et øget restkulstofindhold i den grove partikelfraktion, hvilket skyldes, at kokspartikler oftest findes som større partikler sammenlignet med de mineralske partikler i en flyveaske.

Skumindekset viser, at restkulstoffet i den grove partikelfraktion udviser den laveste adsorptionsevne, formentlig fordi diffusion sætter begrænsninger for transport af LIM ind i partiklen. Sod, der har en meget lille partikelstørrelse, har et lettilgængeligt overfladeareal, hvor LIM hurtigt kan adsorberes. Det er bl.a. derfor, at sod mistænkes for at bidrage til en dårlig flyveaskekvalitet [6].



Figur 6. Skumindeks målt på flyveasker, der er termisk behandlet i en fixed bed reaktor, gradvist opvarmet til 510°C i en 10 vol% O₂-gasstrøm.

Endelig spiller overfladekemi en rolle for flyveaskekvaliteten. I nærværende projekt blev skumindekstest udført på tre delvist udbrændte flyveasker. Den termiske behandling blev udført i en fixed bed reaktor, der gradvist blev opvarmet til 510°C i en 10 vol% O₂ gasstrøm. Figur 6 viser, hvordan delvis udbrænding reducerer adsorptionen med omkring 65%. Det interessante i dette forsøg er, at den lavere adsorption er frem-

Swagelok

- vælg en sikker leverandør Swagelok www.hytor.dk

Lad dig
inspirere

www.buch-holm.dk *Buch & Holm*

Teknisk oversættelse – kemi og kemiteknik
Forskrifter – Datablade – Vejledninger – Afhandlinger
Engelsk – Fransk – Italiensk – Norsk

Tetralix
Postboks 323 • 2830 Virum
Tlf.: 4583 5438 • Fax: 4583 5448 • e-mail: mail@tetralix.dk

udkommer næste gang
29. september 2005

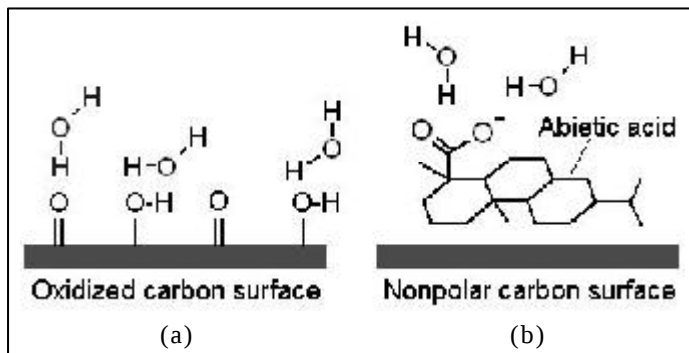
Mistral
Nitrogen for all LCMS Systems

BRUKER
AB Applied Biosystems
VARIAN
POLYGEN
microgram
ThermoFinnigan
KRATOS ANALYTICAL
A SIBURG GROUP COMPANY

• Bødker Balles Gård 15E • DK-8000 Århus C • Tlf. 70 10 10 88 • E-mail: polygen@polygen.dk

kommet ved et restkulstofindhold, der kun er reduceret med 29-34 vægt%. Årsagen kan være destruktion af små restkulstofpartikler, ændring i restkulstoffets tilgængelige overfladeareal samt dets overfladekemi.

Overfladen af restkulstof er typisk af upolær karakter, så det tiltrækker den hydrofobe del af LIM-molekylet ved dispersionskræfter (figur 7.b) [7]. Ved termisk behandling i et oxidativt miljø introduceres oxider på overfladen af kulstoffet (figur 7.a). Disse oxider bevirker, at overfladen bliver mere polær,



Figur 7. Principtegning af overfladekemi på restkulstof. (a) Polær overflade der danner hydrogenbindinger med vand. (b) Upolær overflade der kan adsorbere LIM [7].

hvorved vandmolekylerne tiltrækkes. Hydrogenbinder mellem vandmolekylerne og oxiderne er væsentligt stærkere end de dispersionskræfter LIM-molekylerne kan bidrage med, hvilket medfører, at de fortrænges fra restkulstoffets overflade. Flyveaskens evne til at adsorbere LIM reduceres derfor.

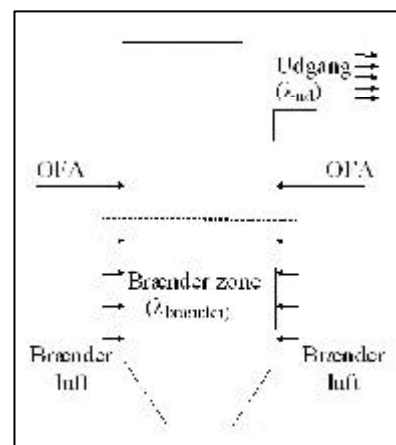
Termisk efterbehandling er således en metode til at forbedre kvaliteten og derved salgbarheden af en flyveaske. Overfladekemien indflydelse på flyveaskekvaliteten er også blevet påvist i litteraturen, hvor ozonbehandling af flyveasker reducerede adsorptionen af LIM [8]. Efterfølgende er det bevist, at adsorptionskapaciteten kunne gendannes ved at opvarme askerne til 1000°C i en heliumatmosfære, idet introducerede oxider udtrives fra overfladen af kulstoffet ved høje temperaturer.

Fuldskaletforsøg

Moderne højeffektive og miljøvenlige kraftværker med lav-NO_x-teknologi kan utilsigtet føre til, at den dannede flyveaske påvirker luftindblandingen negativt i beton [7]. Tiltag for at reducere NO_x-emissionen har medført, at luften tilsættes trinvis i fyrrummet under forbrændingsprocessen, så peaktemperaturen bliver lavere og der opstår et lokalt reducerende miljø. Disse betingelser kan på en gang øge soddannelsen og medføre, at oxiderne på overfladen af restkulstoffet uddrives. Derved dannes et restprodukt med høj adsorptionsevne over for LIM. Selvom kulstoffet på et senere tidspunkt under forbrændingsprocessen oplever et oxidativt miljø, er det måske ikke tilstrækkeligt til at genintroducere oxider på overfladen samt at nedbryde den dannede sod. Tilstanden vil yderligere forværres, hvis der er områder i fyrrummet, hvor den senere tilsatte forbrændingsluft ikke blandes tilstrækkeligt op med røggassen [7].

I forbindelse med eksamensprojektet blev der udført fuldska-

Figur 8. Skematisk illustration af kedlen på Nordjyllandsværket, blok 3. Den trinvis tilsætning af luft foregår til dels nede ved brænderne, hvor lufttilsætningen kan inddeles i primær luft (inkl. kulpartikler), sekundær, tertiær luft samt OBA-luft (Over Burner Air). Længere oppe i kedlen tilsættes OFA-luft (Over Fire Air).



laforsoeg på Nordjyllandsværket, blok 3, for at undersøge hvordan lufttilsætningen i fyrrummet påvirker flyveaskekvaliteten. En skematisk illustration af kedlen er vist i figur 8, og forsøgsplanen ses i tabel 1. I forsøget blev det totale iltoverskud i fyrrummet samt forholdet mellem OFA og brænderluft varieret, hvorefter flyveasken blev opsam-

let fra første sektion i det østlige elektrofilter.

Drift	O _{2,ud} [vægt%]	Brænder luft OFA [kg/kg]	λ _{normal}	λ _{as}
A	+0	17	1,05	1,15
B	+1	5	0,96	1,22
C	+1	16	1,15	1,22
D (normal)	+0	11	1,05	1,15

Tabel 1. Gennemsnitlige driftsbetingelser under forsøg. Værdierne i O_{2,ud}-kolonnen svarer til koncentrationen af O₂ i udgangen af kedlen ift. normal drift. Lasten på anlægget lå overvejende mellem 90 til 100%.

Figur 9 viser en god overensstemmelse mellem restkulstof og driftsbetingelser i fyrrummet. F.eks. blev aske C genereret under de mest oxidative betingelser i kedlen, og det afspejles i det lave restkulstofindhold. Aske A er ikke helt repræsentativ for de aktuelle driftsbetingelser, da der under opsamlingen skete en ændring i brænderluft/OFA-forholdet fra 17 kg/kg til 6 kg/kg, hvilket kan være årsag til den øgede mængde restkulstof i asken. Mht. LIM-adsorption er der for tre af driftsbetingelserne en god sammenhæng mellem askernes restkulstof og skumindeks, hvilket tyder på at restkulstoffets egenskaber ikke er påvirket.

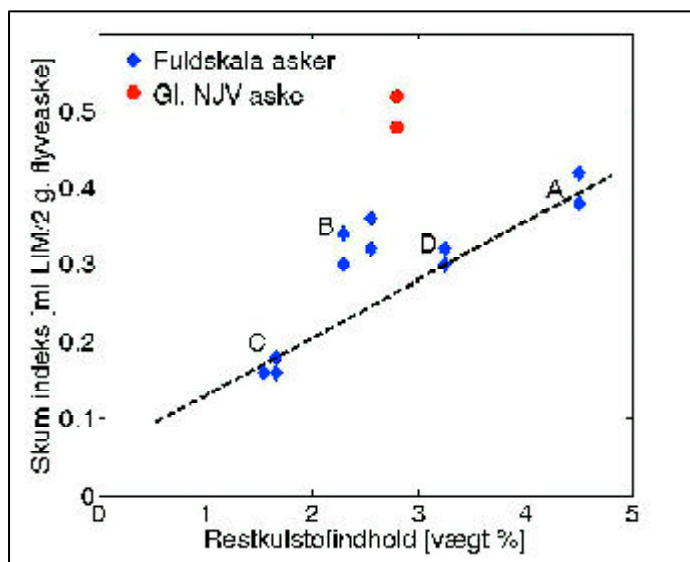
Kun ved lave støkiometriske forhold i brænderzonen (drift B) udviser restkulstoffet en højere adsorptionsevne af LIM (6.3-7.4 ml LIM/g C) end de andre asker (4,2-5,4 ml LIM/g C). Dette kan muligvis relateres til en uddrivning af oxider fra kulstoffets overflade eller soddannelse.

En tidligere undersøgt flyveaske er også medtaget i figur 9. Det har ikke været muligt at opdrive driftsdata for asken, men

AAS · ICP/MS
UV-VIS · LC/MS
GC/MS · FT-IR/NIR

Ny FT-IR?
- Så er det også os!

Thermo
FISHER SCIENTIFIC CORPORATION
48 16 62 00 · Gydevang 17-19 · 3450 Allerød



Figur 9. Skumindeks målt på flyveasker fra fuldskalaforbrænding.

det ses tydeligt, at kulstoffet i asken udviser endnu større adsorptionskapacitet af LIM (8,6-9,3 g LIM/g C) end askerne produceret under drift B, der ellers er fremkommet under meget brændselsrige betingelser. Da de er produceret ud fra forskellige kulstoffer, tyder det på, at dette også påvirker flyveaske-kvaliteten.

Konklusion

Skumindeksforsøg udført på flyveasker fra danske kulfyrede kraftværker bekræfter, at restkulstof i asken påvirker luftindblandingen i beton, og at dette restkulstof kan have varierende adsorptionskapacitet af luftindblandingsmidler. Flyve-

askens kvalitet kan relateres til forbrændingsbetingelserne i kedlen og anvendte kulstoffer. Det er bl.a. vist, at restkulstoffet i en flyveaske produceret under lave støkiometriske forhold udviser større adsorptionskapacitet af luftindblandingsmidler. I de fleste tilfælde observeres der dog, at en ændring i forbrændingsbetingelserne primært påvirker mængden af restkulstof og ikke dets egenskaber. Samlet set vil en løsning på problemet kunne findes ved at ændre forbrændingsbetingelserne, valg af kulstype eller ved implementering af efterbehandlingsmetoder.

E-mail-adresser

Kim Vestergaard Pedersen: kvp@kt.dtu.dk

Anker Jensen: aj@kt.dtu.dk

Referencer

1. Sander, B., Elsam Engineering, personlig kommunikation (2005)
2. Kim Vestergaard Pedersen, Application of Fly Ash in Concrete, CHEC, Institut for Kemiteknik, DTU, 2004.
3. Hewlett, P.C. Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 4th ed. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1998. p. 844.
4. Wesche, K. Fly Ash in Concrete: Properties and Performance, 1st ed. E & FN Spon, London, 1991. p. 115.
5. Hachmann, L., Burnett, A., Gao, Y., Hurt, R.H., Suuberg, E.M. (1998) Surfactant adsorptivity of solid products from pulverized coal combustion under controlled conditions. *Twenty-Seventh Symposium on Combustion/The Combustion Institute*, 2965-2971.
6. Gao, Y., Shim, H., Hurt, R.H. and Suuberg, E.M. (1997) Effects of Carbon on Air Entrainment in Fly Ash Concrete: The Role of Soot and Carbon Black, *Energy & Fuels*, 11, 457-462.
7. Gao, Y., Külaots, I., Chen, X., Suuberg, E.M., Hurt, R.H. and Veranth, J.M. (2002) The effect of solid fuel type and combustion conditions on residual carbon properties and fly ash quality, *Proceedings of the Combustion Institute*, 29, 475-483.
8. Gao, Y., Külaots, I., Chen, X., Aggerwal, R., Mehta, A., Suuberg, E.M. and Hurt, R.H. (2001) Ozonation for the chemical modification of carbon surfaces in fly ash, *Fuel*, 80, 765-768.

Ph.d.-projekt

Produktion af bioethanol

I ph.d.-projektet vurderedes muligheden for at implementere det Danske Bioethanol Koncept på biomasseaffald fra udviklingslande med specifik fokus på Østafrika. Ud fra en teknisk-økonomisk vurdering af det Danske Bioethanol Koncept, der delvist er udviklet på DTU, blev den samlede produktionspris for bioethanol (produceret på baggrund af hvedehalm) estimeret til 0,32 USD/L (2,56 DKK/L). En sensitivitetsanalyse for konceptet viste, at prisen på råvaren havde en stor indflydelse på de endelige produktionsomkostninger.

Ved introduktionen af de nye typer af biomasse, f.eks. bagasse, rishalm, kaffeskaller og sisal pulp, skabtes nye udfordringer for konceptets processer. Det skyldtes til dels variation i den strukturelle sammensætning af de valgte biomassetyper. Det blev vist, at der er stort potentiale for at udnytte især bagasse og rishalm i konceptet. Ved at anvende mikrobiologiske udviklingsmetoder på produktionsstammerne blev den specifikke ethanolproduktion fra xylose forbedret i en størrelsesorden på 10%-40%.

Frank Haagensen, BioCentrum-DTU, EMAB

Ph.d.-projekt

Undersøgelse af elasticiteten i bløde gummiagtige materialer

Der er i projektet gennemført undersøgelser af elasticiteten i bløde gummiagtige materialer. Materialerne er fremstillet ved reaktion mellem di- og multifunktionelle kædemolekyler. Arbejdet inkluderer eksperimentelle målinger af såvel statiske elasticitetsmoduler som frekvensafhængige moduler under små oscillerende deformationer.

Der er udviklet matematiske modeller, som gør det muligt at tune materialer til specifikke anvendelser. Herunder er der gennemført undersøgelser af den relative betydning af permanente

kemiske krydsbindinger ift. kædeindviklinger. Kædeindviklingerne er rubricerede i fangede og låste, og der redegøres for betydningen af disse to bidrag til elasticiteten.

De mekaniske egenskaber af hyperforvredne polymere netværk undersøges eksperimentelt og teoretisk.

Endelig sættes arbejdet i et bredere perspektiv mhp. anvendelser af polymere netværk til fremstilling af elektroaktive kunstige muskler.

Anne Ladegaard Larsen, Institut for Kemiteknik, DTU

