

2018:00924 - Åpen

Rapport

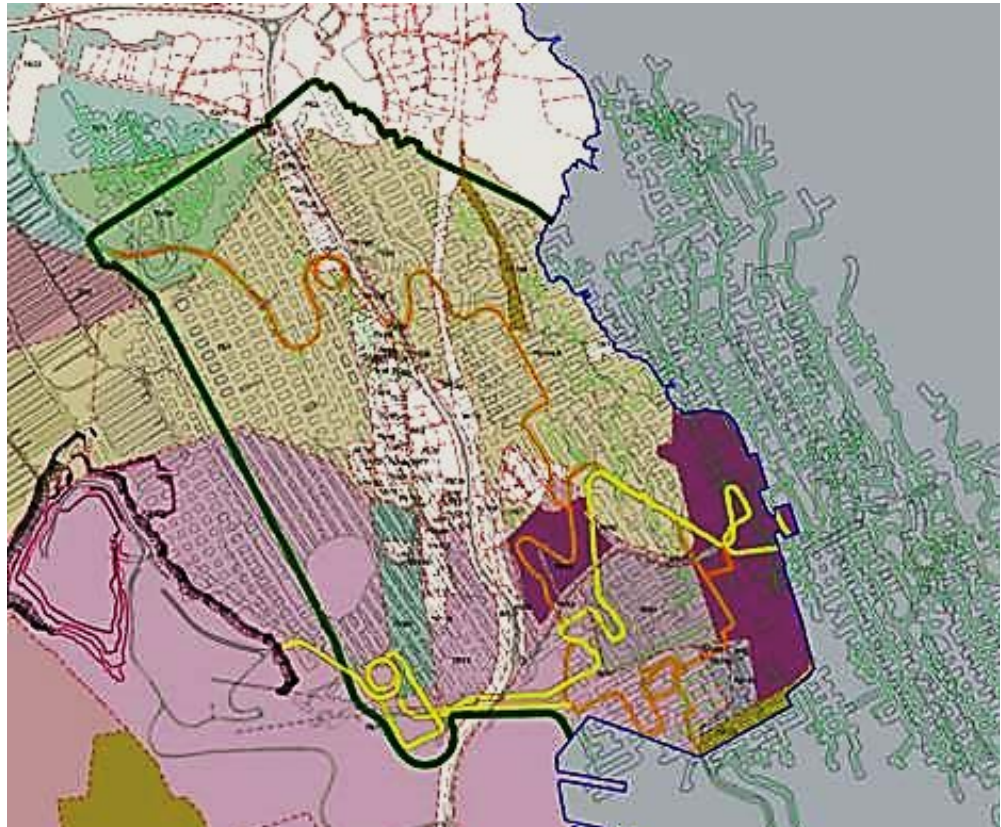
Teoretisk vurdering av gassdannelse fra avfall

Filterkaker fra flyveaske lagret i kalksteingruver

Forfatter(e)

Astrid Bjørgum

Bjarte Øye, Herman Kolderup



SINTEF Industri

Postadresse:
Postboks 4760 Torgarden
7465 Trondheim

Sentralbord: 73593000

info@sintef.no

Foretaksregister:
NO 919 303 808 MVA

Rapport

Teoretisk vurdering av gassdannelse fra avfall

Filterkaker fra flyveaske lagret i kalksteingruver

EMNEORD:Sjøppelforbrenning;
Flyveaske;
Avfallsbehandling;
Lagring; Gassutvikling;
Gruve; Kalkstein**VERSJON**

1.0

DATO

2018-09-17

FORFATTER(E)Astrid Bjørgum
Bjarte Øye, Herman Kolderup**OPPDRAGSGIVER(E)**

NOAH AS

OPPDRAGSGIVERS REF.

Terje Ulltang

PROSJEKTNR

102018286

ANTALL SIDER OG VEDLEGG:

21+ vedlegg

SAMMENDRAG

SINTEF har vurdert utvikling av brennbar gass fra flyveaske fra søppelforbrenningsanlegg som benytter ristbrennere. Utviklingen er vurdert etter at asken er passivisert og stabilisert i form av gips.

Basert på tilgjengelig informasjon er det usikkert om lagring av slik avfallsgips i gruver medfører at det dannes lommer med gass i taket av bergrommet. Det er vanskelig å si noe om tidsaspektet, men på grunn av lav temperatur forventes svært langsomme hydrolysereaksjoner og gassutvikling. Datagrunnlaget er ikke tilstrekkelig til å foreta estimat av gassutviklingen.

UTARBEIDET AV
Astrid Bjørgum

SIGNATUR

**KONTROLLERT AV**
Ole S. Kjos

SIGNATUR

GODKJENT AV
Daniel Blücher

SIGNATUR

**RAPPORTNR**
2018:00924**ISBN**
978-82-14-06862-7**GRADERING**
Åpen**GRADERING DENNE SIDE**
Åpen

Historikk

VERSJON	DATO	VERSJONSBEKRIVELSE
0.1	2018-06-04	Foreløpig rapport

0.2	2018-06-13	Revidert utgave
-----	------------	-----------------

0.3	2018-06-20	Revidert rapport
-----	------------	------------------

0.4	2018-09-07	Forslag til endelig rapport
-----	------------	-----------------------------

1.0	2018-09-17	Endelig rapport
-----	------------	-----------------

Innholdsfortegnelse

1	Innledning	4
1.1	Rester fra forbrenning av avfall	4
1.2	Avfallsforbrenning.....	4
1.3	Aske fra forbrenningsanlegg	5
2	Hydrogenutvikling fra avfall	9
2.1	Korrosjon av stål	9
2.2	Korrosjon av aluminium	10
2.3	Aluminium i flyveaske for deponering i gruveganger	13
2.4	Hydrogenutvikling fra flyveaske.....	13
2.4.1	Flyveaske fra forbrenningsanlegg med ristforbrennere	14
2.4.2	Flyveaske fra Cycled Fluidised Bed reaktor (CFB)	15
2.5	Hydrogenutvikling fra filterkake basert på flyveaske fra forbrenningsanlegg med ristforbrennere.....	15
3	Spredning av gass fra avfallsdeponi i gruen	16
3.1	Rammebetingelser	16
3.2	Transport av gass i lagringsrom i gruen i gruen	18
4	Konklusjon	20
5	Referanser	21

BILAG/VEDLEGG

[Skriv inn ønsket bilag/vedlegg]

1 Innledning

1.1 Rester fra forbrenning av avfall

NOAH behandler og deponerer uorganisk avfall, som blir klassifisert som farlig avfall, fra blant annet galvanisk-, metallurgisk- og offshoreindustri, avfallsforbrenning, samt fra forurenset masse fra opprydningsprosjekter.

I dette prosjektet er filterkaker av uorganisk farlig avfall, som hovedsakelig består av flyveaske fra ristbrennere, vurdert. Filterkaken inneholder også mindre andel avfall fra annen industri. Den alkaliske flyveasken blir slemmet opp med vann og nøytralisert med fortynnet svovelsyre fra Kronos Titan. Svovelsyren har en konsentrasjon på ca. 20 % og inneholder toverdigg jern, Fe (II). Syren nøytraliserer den alkaliske asken, og slutt-pH ender i områder pH 8-10, mens gips feller ut.

Dette arbeidet omhandler en teoretisk vurdering av mulig gassdannelse fra avfallet lagret i kalksteinsgruver fylt med sjøvann. Slik gassdannelse kan skje ved at uedle metaller, spesielt aluminium, reagerer med sjøvann som trenger inn i gruen. Hovedfokuset her er å avdekke hvordan gassdannelse oppstår, og hvordan gassen transporteres i vannfasen i og rundt deponiet på lang sikt.

1.2 Avfallsforbrenning

Ved avfallsforbrenning er hovedsakelig to teknologier brukt:

- Cycled Fluidised Bed-reaktor (CFB), hvor avfallet blir fluidisert og brent ved lavere temperatur enn i ristbrennere, rundt 800 °C. Fordelen med CFB er at metoden gir god blanding og uniform temperatur og dermed høy termisk effektivitet.
- Ristbrennere, som kan ha både fast eller bevegelig rist. Forbrenningstemperatur er typisk 1100 - 1200 °C. Denne teknologien er svært fleksibel mht. størrelse og form på avfallet.

Begge teknologiene produserer bunn- og flyveaske, CFB betydelig større fraksjon flyveaske enn ristbrennere. Flyktige bestanddeler som tungmetaller går typisk i flyveasken, mens bestanddeler med høyt smelte- og kokepunkt ender opp i bunnasken.

På grunn av forbrenningsteknologien, kan flyveasken fra CFB inneholde elementært aluminium. Flyveaske fra ristbrennere kan ifølge NOAH også inneholde elementært aluminium, men i mindre mengder enn i CFB-aske.

Bunnaske fra ristbrennere kan også inneholde aluminium, og dette skiller fra aluminium i flyveaske ved at det typisk foreligger som biter på noen få millimeters størrelse som stammer fra aluminiumsavfall som profiler o.l. Dette residuet har også vesentlig mindre spesifikk overflate og er derfor mindre reaktivt enn aluminium i flyveaske.

Dansk ristovnsaske distribuert fra Horsens, har vært levert for undersøkelser hos SINTEF Molab. Norske eksempler på ristovnsasker er asker fra Trondheim avfallsforbrenningsanlegg, som brenner restavfall fra hele Midt-Norge, samt Haraldrud og Klemetsrud avfallsforbrenningsanlegg i Oslo, hvor Haraldrud tar husholdningsavfall og Klemetsrud tar en blanding av næringsavfall og husholdningsavfall.

1.3 Aske fra forbrenningsanlegg

Selv om problemstillingen her utelukkende dreier seg om flyveaske, gis i det følgende en oversikt over analyser av både bunnaske og flyveaske fra Klemetsrud og Haraldrud avfallsforbrenningsanlegg i Oslo.

Prøvetaking av aske ble gjort høsten 2013 på følgende måte:

- Flyveaske Klemetsrud: Prøvene inkluderer filterstøv og nedfall fra brennkammer Linje 2. Et Prøvetaking hver andre time, i alt 4 prøver som ble blandet før analyse. Total mengde 10 liter.
- Bunnaske Klemetsrud: Prøvetaking med spade fra Linje 3, en prøve per time i 8 timer, som så ble blandet. Total mengde 10 liter.
- Flyveaske Haraldrud: Prøvetaking direkte fra lastebil, utført med bøtte festet til en lang stang.
- Bunnaske Haraldrud: Samme som Klemetsrud.

I mange tilfeller vil slike forbrenningsanlegg levere både flyveaske og bunnaske som farlig avfall. Et eksempel på analyser av hovedelementer i aske fra forbrenningsanlegg i Oslo er vist i Figur 1 - Figur 4.

XRD¹-analyser [1] på bunnaskene viser et innhold på 2 % metallisk aluminium, typisk biter > 1 mm, som også i mindre grad bidrar til hydrogendannelse (mens det ikke ble funnet andre metaller i uoksidert form (deteksjonsgrensen ligger typisk på en posent). Grunnene til dette er nok komplekse, en årsak er at aluminium har et beskyttende oksidlag, en annen er at aluminium opptrer i massive biter av profiler o.l. som ikke rekker å brenne opp.

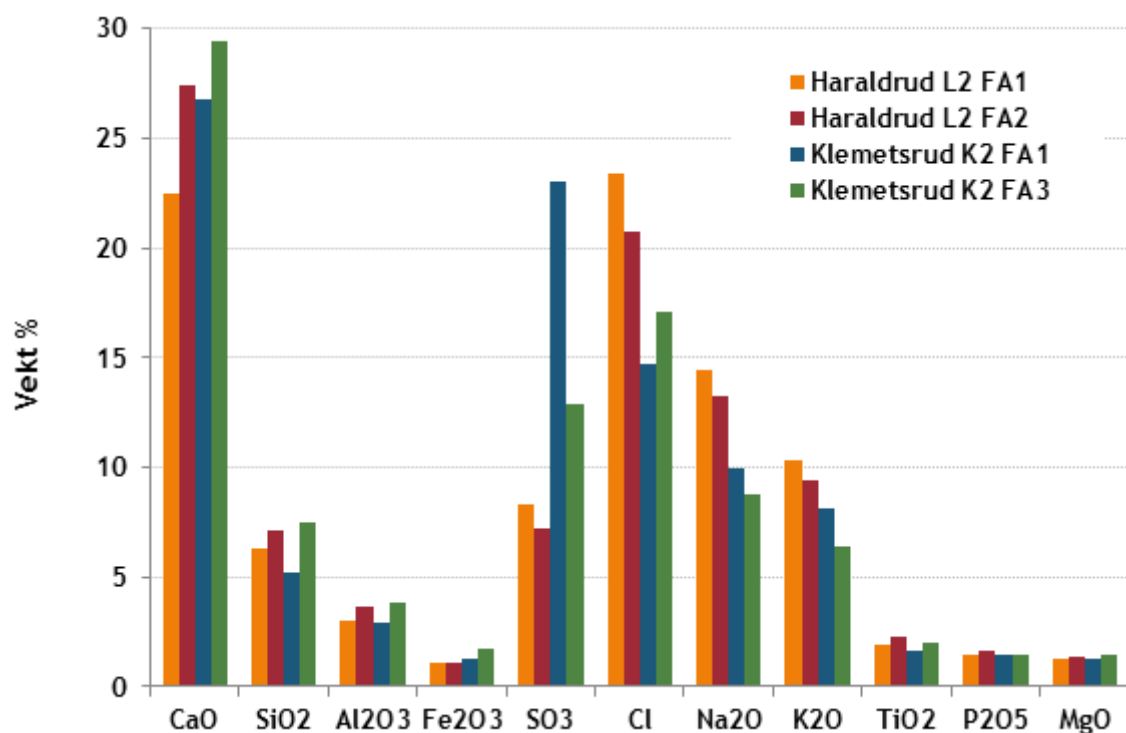
Begge forbrenningsanleggene har bevegelige ristbrennere (samme som Horsens, forøvrig), og her er spørsmålet om hvor mye uforbrent materiale som faller gjennom risten og ned i bunnasken. Bunnaskene inneholder også 15-23 vekt % klorider, noe som kan gi økt korrosjon av elementært aluminium i askene. Andre metaller, typisk sink og bly, foreligger gjerne som tynne sjikt etter galvanisering, eller som oksider i malingsbelegg. Typiske innhold av sink og bly i flyveaske fra Haraldrud og Klemetsrud var 1,6 – 3,5 vekt % Zn og 0,2 - 0,4 vekt % Pb.

Siden det er en kompleks affære å holde full oversikt over alle bestanddeler i avfallet og hvordan de oppstår, er det en trygg tilnærming å legge til grunn at avfallet inneholder mindre mengder metallisk aluminium, og så vurdere den teoretiske gassdannelsen ut fra dette.

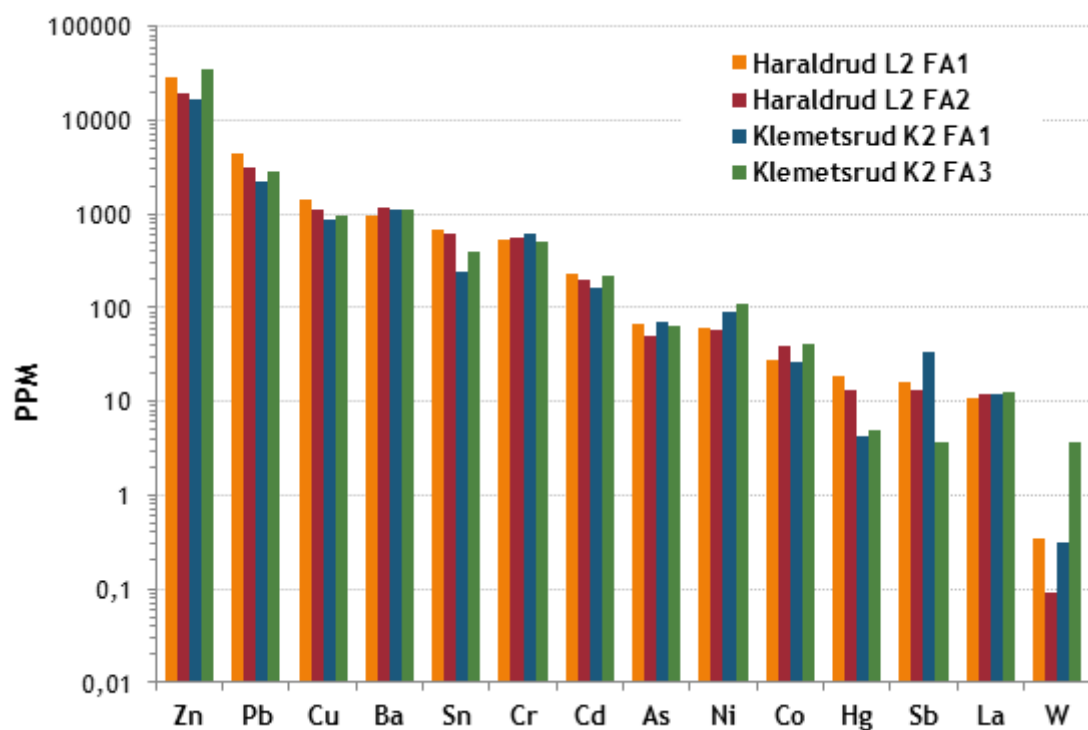
XRD på flyveasker fra Haraldrud og Klemetsrud, Oslo er vist i. Hovedfaser er Anhydritt (CaSO₄), hemihydrat (CaSO₄ · ½ H₂O), sylvitt (KCl) og halitt (NaCl). Små mengder kalsiumaluminat og kalsiumkarbonat. Observasjon av elementært aluminium er usikker, men mulig treff på FA3 fra Klemetsrud (d=2,02, liten skulder). SINTEF Molab har gjennomført XRD- og XRF²-analyser filterkake basert på flyveaske fra Horsens i Danmark som også har ristbrennere [2]. XRF-analysen viste mindre mengder aluminiumoksid (1,5 vekt %). Elementært aluminium ble ikke rapportert. Dette skyldes at innholdet ligger under deteksjonsgrensen [3]. Elementært aluminium ble heller ikke påvist ved XRD, men analysen viste at bøhmitt (AlO(OH)) var en av komponentene i flyveasken.

¹ XRD: Røntgendiffraksjon, en analysemetode hvor røntgenstråler blir sendt in mot f.eks et pulver og spres i mange retninger. Spredningsmønsteret blir analysert for å bestemme krystallstrukturer i materialet.

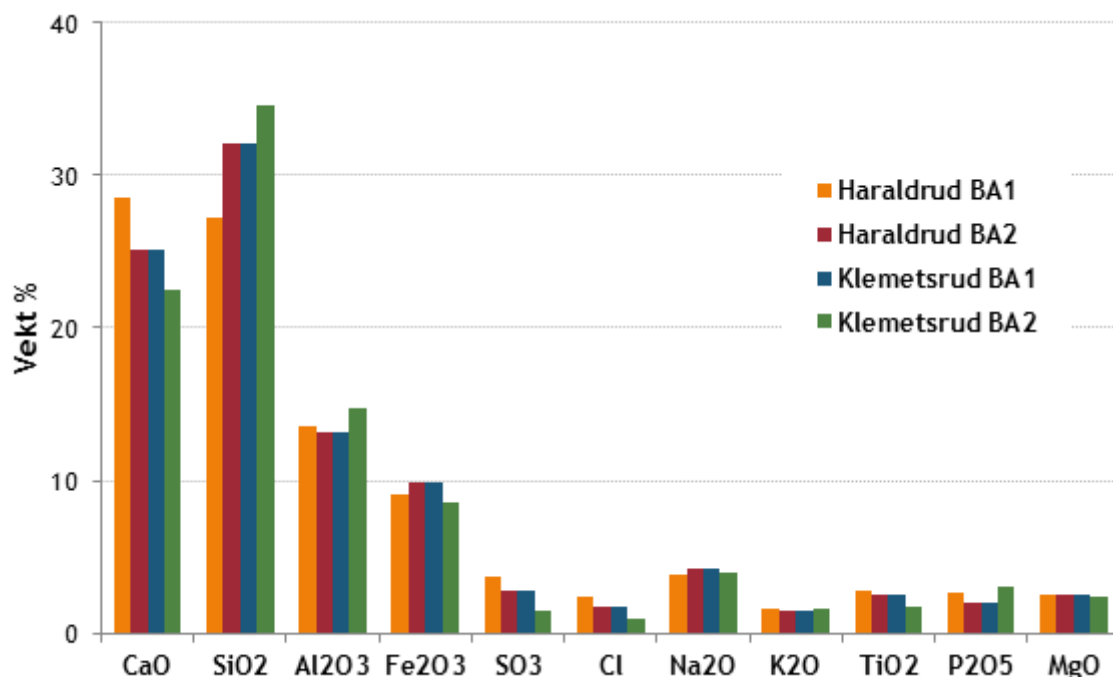
² XRF: Røntgenfluorescens. Prøven bestråles med røntgenstråler som sender ut fluorescensstråling med karakteristisk bølgelengde for hvert grunnstoff.



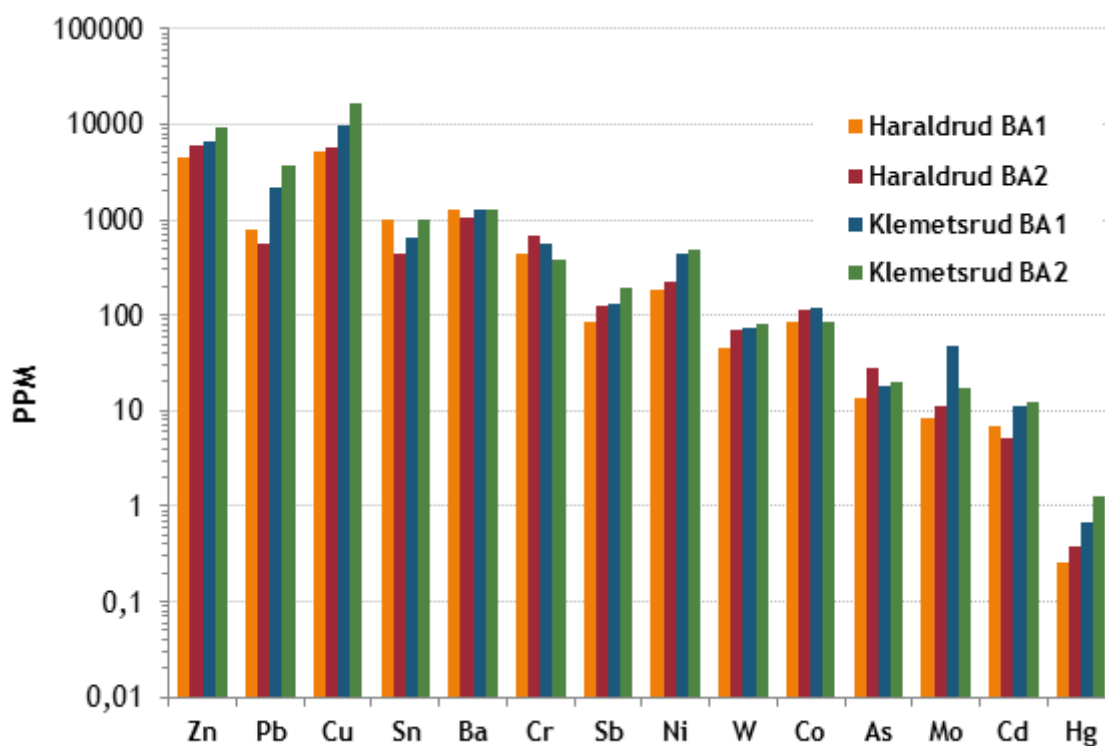
Figur 1. Hovedelementer i flyveasker fra Oslo [1]



Figur 2. Sporelementer i flyveasker fra Oslo [1]

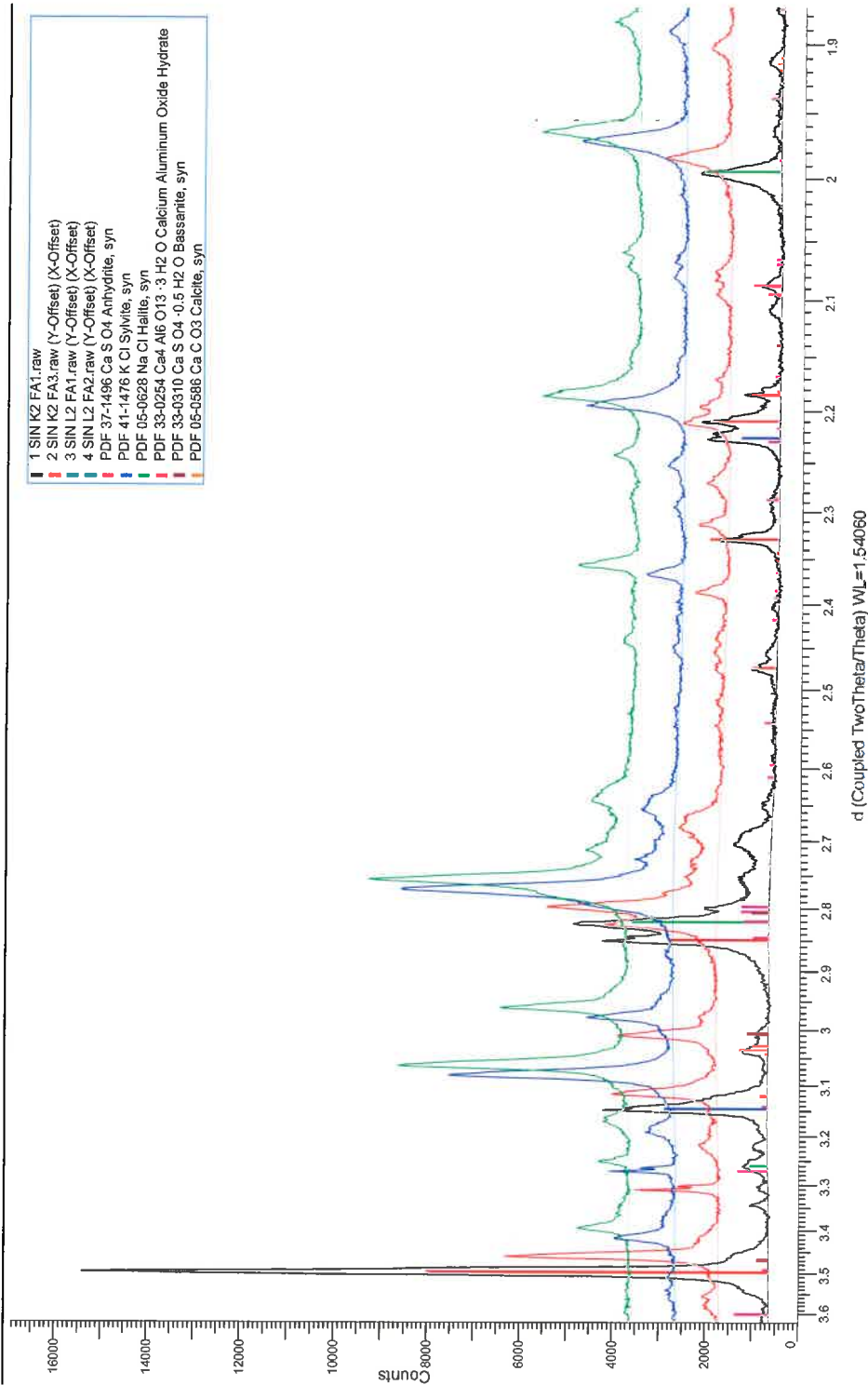


Figur 3. Hovedelementer i bunnasker fra Oslo [1]



Figur 4 Sporelementer i bunnasker fra Oslo [1]

Haraldrud and Klemetsrud Fly ashes

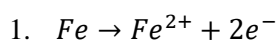


Figur 5. XRD på flyveaske fra Haraldrud og Klemetsrud, Oslo [1]. Hovedfaser er Anhydritt (CaSO₄), hemihydrat (CaSO₄ · ½ H₂O), sylvitt (KCl) og halitt (NaCl). Små mengder kalsiumaluminat og kalsiumkarbonat. Observasjon av elementært aluminium er usikker, men mulig treff på aske 1-4 for en liten skulder ved Al – d = 2,02. Elementært aluminium skal også ha en topp ved d = 2,34, men den er ikke synlig. Toppen her blir maskert av en av hovedfasene, anhydritt – CaSO₄

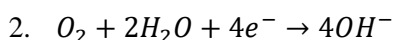
2 Hydrogenutvikling fra avfall

2.1 Korrosjon av stål

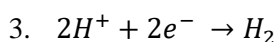
Korrosjonsreaksjoner for metall inkluderer både anodisk oppløsning av metall som for eksempel jern og stål



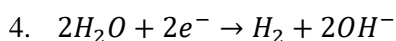
og en katodisk reduksjonsreaksjon som avhenger av miljøet. Så lenge luft er tilstede, er reduksjon av oksygen dominerende.



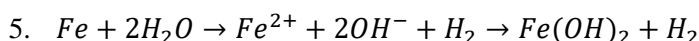
I sure miljø er hydrogenutvikling dominerende:



Hydrogenutvikling kan også skje i O₂-frie, alkaliske og nøytrale miljø:

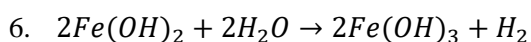


Total korrosjonsreaksjon for Fe ved anaerobe forhold:

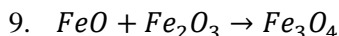
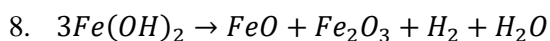
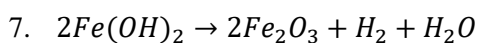


Hvor raskt denne korrosjonsprosessen går, avhenger av miljøet. For eksempel avtar korrosjonshastigheten med avtagende temperatur. Utfelling av hydroksid (eller oksid) på metalloverflaten beskytter også metallet mot korrosjon og derved reduseres korrosjonshastigheten.

Toverdig jern som i jernhydroksid (Fe(OH)₂) er ustabil i alkalisk miljø, og oksideres helt eller delvis til treverdig jern. Oksidasjonsprosessen kan føre til utvikling av hydrogen:

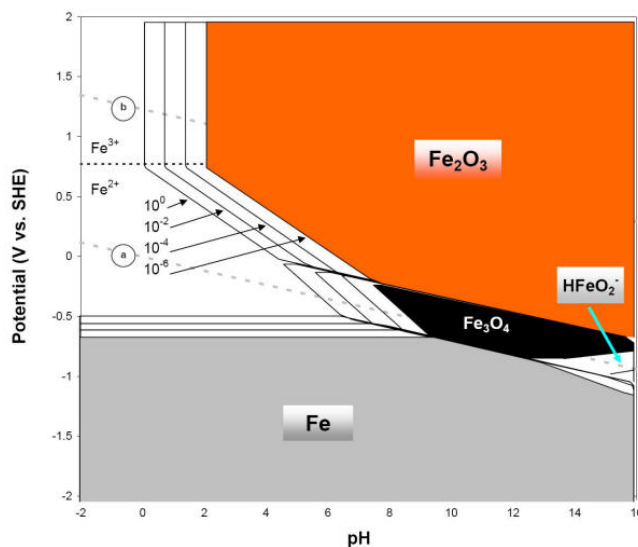


I tørrere miljø omdannes hydroksid til oksid, hematitt (Fe₂O₃) og/eller magnetitt (Fe₃O₄), og hydrogen:



Potensial/pH- eller Pourbaix-diagram basert på termodynamiske betraktninger, benyttes ofte for en første vurdering av korrosjon ved bruk av materialer i nye miljø selv om korrosjonsreaksjoner også avhenger av kinetiske forhold. Pourbaix diagrammet for jern i Figur 6 [5] viser at treverdig jern, og dermed hematitt og magnetitt er stabile i alkalisk miljø.

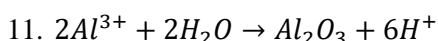
Det bør utføres testing for å verifisere om to-verdig jern i alkalisk miljø ved lav temperatur (som ved deponering), fører til utvikling av hydrogen.



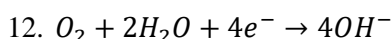
Figur 5. Pourbaix-diagram for systemet jern-vann ved 25°C. Diagrammet illustrerer effekten av løst jern i vannfasen (1, 0,01, 10⁻⁴, til 10⁻⁶ mol/l). (a) og (b) korresponderer til reduksjonsreaksjonen, henholdsvis hydrogenutvikling og spaltning av oksygen

2.2 Korrosjon av aluminium

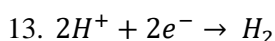
Aluminium er ett av de minst edle metallene vi har, og foreligger av den grunn i oksidert tilstand i naturen. Metallisk aluminium har likevel god korrosjonsbestandighet som skyldes at en tynn, beskyttende oksidfilm dannes umiddelbart på metalloverflaten:



Oksidasjon av aluminium er en elektrokjemisk reaksjon. Dette betyr at elektronene som utvikles anodisk forbrukes katodisk. Reduksjonsreaksjonen er som regel spaltning av oksygen:



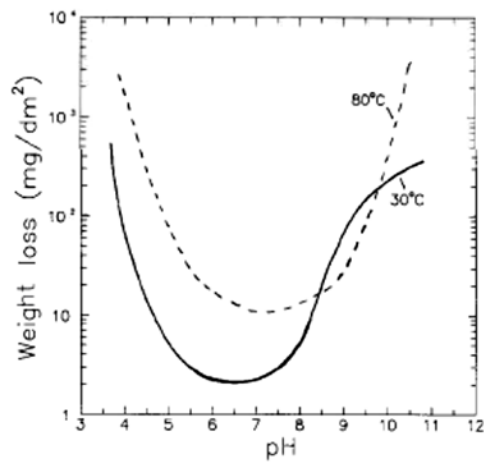
eller utvikling av hydrogengass:



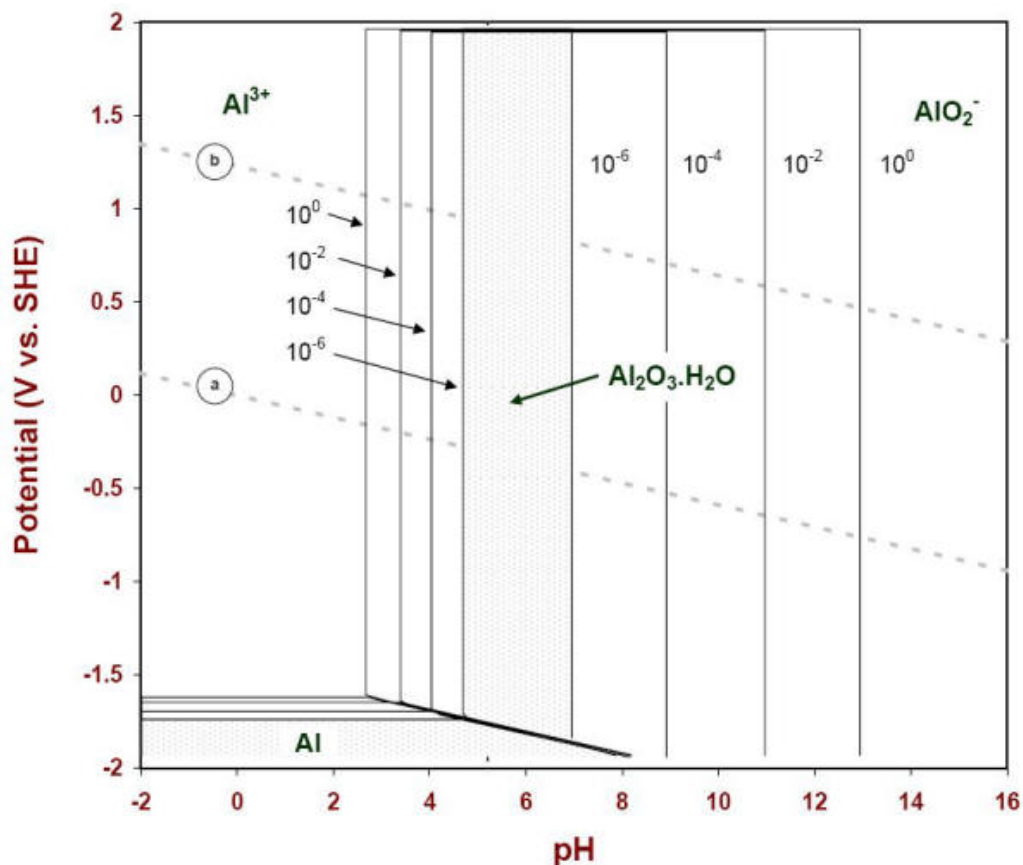
Så lenge oksygen er tilstede, er reduksjon av oksygen den dominerende katodereaksjonen.

Aluminiumoksid er et av de mest stabile oksidene som finnes, men oksidet er amfotært, noe som betyr at det er ustabil i surt og basisk miljø. Dette kommer tydelig fram i Figur 7, der glatta vekttingsdata fra en måneds eksponering av ren-aluminium i 3 % NaCl med varierende pH er vist [4] ved to ulike temperaturer (30 og 80 °C). Temperaturen i gruveganger vil være lavere (rundt 10 °C). Det forventes at korrosjonshastigheten avtar med avtagende temperatur.

Pourbaix-diagrammet for aluminium i Figur 8 [5, 6] viser at oksydsjiktet har en inhiberende effekt på korrosjon av aluminium i nøytralt miljø. I marint miljø kan imidlertid kloridioner gjøre oksidet ustabil og føre til lokal korrosjon på aluminium. Basert på Pourbaix-diagrammet alene vil det være naturlig å anta at aluminium har høy korrosjonshastighet alkalisk miljø.



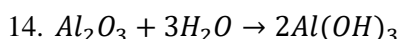
Figur 6. Effekt av pH og temperatur på korrosjon av aluminium. Glatta vekttapsdata for ren-aluminium etter en måned eksponering i 3 % NaCl [4]



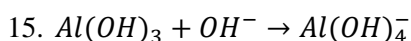
Figur 7. Pourbaix-diagram for systemet aluminium-vann ved 25°C [6]. Diagrammet illustrerer effekt av mengde løst aluminium i vannet (1, 0,01, 10⁻⁴, til 10⁻⁶ mol/l). (a) og (b) korresponderer til reduksjonsreaksjonen, henholdsvis hydrogenutvikling og spaltning av oksygen

Erfaringsdata viser imidlertid at aluminium er et velegnet materiale i marine miljø og har i flere tiår vært i bruk som konstruksjonsmateriale i bruksbåter [7]. Eksponering av aluminium i naturlig sjøvann ved temperaturer på om lag 10 °C ved SINTEFs sjøvannslaboratorium i Trondheim har vist korrosjonshastigheter på 10 µm/år eller lavere avhengig av legeringsmateriale [8, 9].

Ved eksponering i surt eller alkalisk miljø korroderer aluminium jevnt på hele overflaten. Den passive oksidfilmen destabiliseres og en gelaktig hydroksidfilm dannes på overflaten:

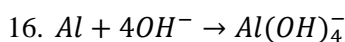


I alkaliske miljø kan hydroksidfilmen løses kjemisk:

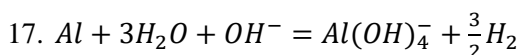


$\text{Al}(\text{OH})_4^-$ er anslått å være det dominerende anionet i alkaliske løsninger [10].

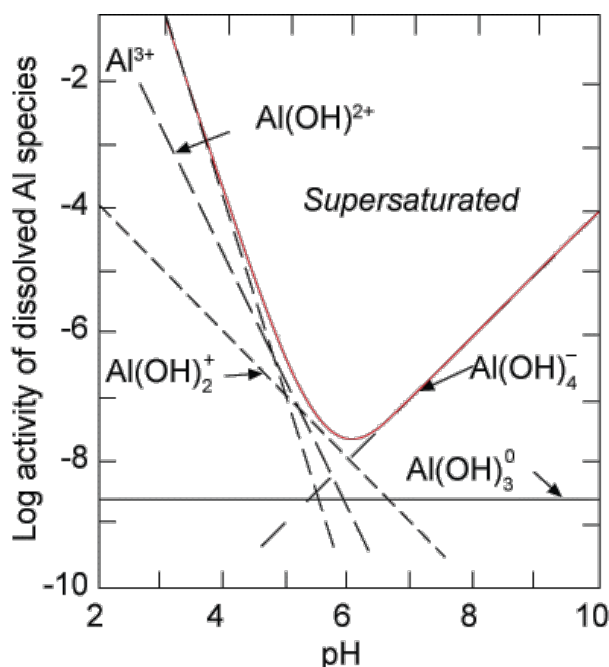
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$ kan også dannes ved direkte oksidasjon av aluminium:



Total korrosjonsreaksjon for av aluminium i alkalisk miljø kan dermed uttrykkes:



som viser at hydrogengass utvikles ved reduksjon av vann samtidig som aluminium oksideres. Effekt av pH på løselighet av $\text{Al}(\text{OH})_3$ og aluminium løst som Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, og $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ er vist i Figur 9. $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ danner komplekser med kloridioner.

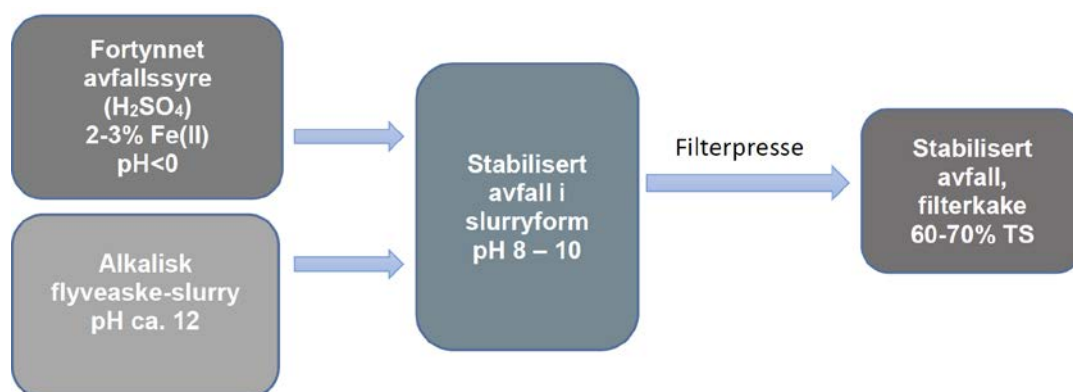


Figur 8. Løselighet av $\text{Al}(\text{OH})_3$ som funksjon av pH [10]

2.3 Aluminium i flyveaske for deponering i gruveganger

Flyveaske fra forbrenningsanlegg med ristbrennere nøytraliseres med Fe^{2+} -holdig Kronosyre til pH i området 8 - 10 [11]. Flytskjema for nøytraliseringsprosessen er vist i Figur 10. Flyveasken er i utgangspunktet mer alkalisk (rundt pH 11 – 12) på grunn av høyt innhold av kalsiumhydroksid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), men også en del natriumhydroksid (NaOH). Kalsium og natrium i asken foreligger også som karbonater. I nøytraliseringsprosessen reagerer kalsiumforbindelsene med svovelsyre og danner gips (CaSO_4) samtidig som toverdige jern (Fe^{2+}) utfelles som jernhydroksid. Nøytralisert avfall har pH 8 – 10 og har fortsatt høyt innhold av CaCO_3 . Dette viser at behandlet avfall i likhet med flyveaske har høy bufferkapasitet (evne til å motstå endring i pH) [12]. Dette betyr også at gipsen vil være stabil ved lagring over tid. Undersøkelser utført av NGI [13] konkluderer også med at behandling av flyveaske i NOAH's anlegg fører til en varig kjemisk stabilisering av metaller. Det forventes ingen negativ effekt på veggene i graven ved deponering av alkaliske filterkaker i kalkstein gruver.

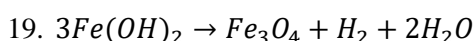
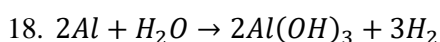
Nøytralisert avfall inneholder om lag 70 % vann (tørrestoffinnhold 30 %), og må av den grunn avvannes før deponering i gruveganger. Storskala avvanningsforsøk i filterpresse har gitt et avfall med tørrestoffinnhold på om lag 65 %. Avvannet filterkake har en tetthet på 1400 - 1600 kg/m^3 [11]. Analyser av stabiliserte filterkaker [11] viser at hoveddelen består av mineraler som inneholder elementene Ca, S, Si, Fe, Cl, Al, Na, Mg, K og Zn. Innhold av elementært (metallisk) aluminium er ikke angitt. Mottatte opplysninger [14] viser at totalinnholdet av aluminium i flyveaske fra anlegg med ristbrenner er ca. 2 %, men mye av dette er oksidert. Resterende deler av fritt metall vil også oksideres i nøytraliseringsprosessen slik at dette innholdet blir lavere i filterkaken.



Figur 9. Flytskjema for nøytraliseringsprosessen av flyveaske med Kronosyre og etterfølgende avvanning [11, 12]

2.4 Hydrogenutvikling fra flyveaske

Ved mottak av flyveaske og håndtering av denne hos NOAH er det registrert hydrogenutvikling når asken kommer i kontakt med vann (eller syre). Opptil 40 m^3 pr tonn aske er målt [12]. Dette kan skyldes to ulike mekanismer:

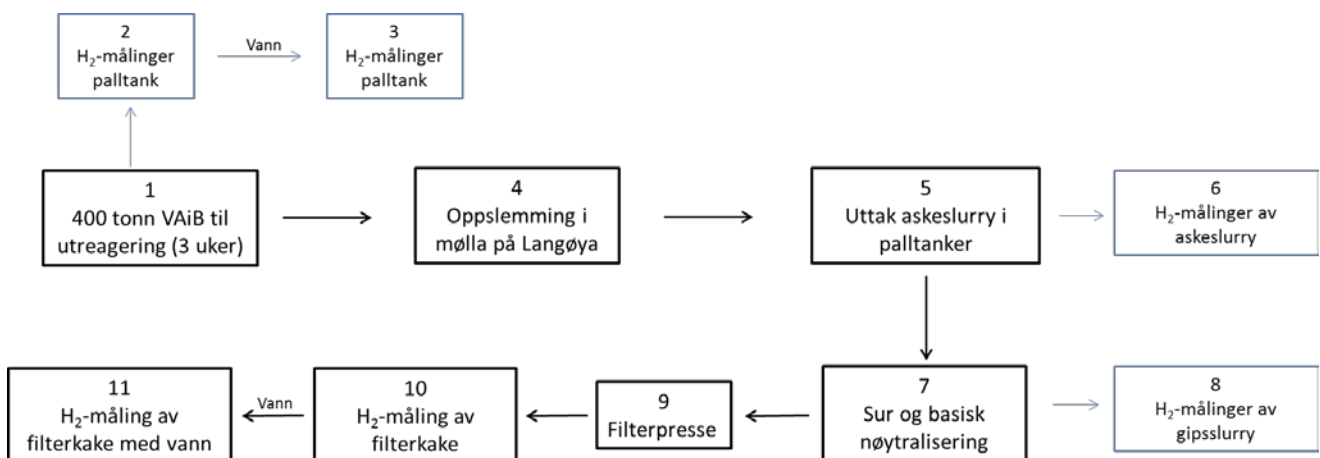


Basert på disse erfaringene benyttes alltid fukting av flyveaske med vann for å oksidere mest mulig av aluminium i asken før nøytralisering med syre. Ved bruk av fortynnet og riktig mengde syre vil bufferkapasiteten i flyveasken føre til at høy pH (pH 8 – 10) opprettholdes i nøytraliseringsprosessen. Erfaringer fra NOAH [15] viser at ikke alt jern oksideres i nøytraliseringsprosessen. Faren for dannelse av hydrogen ved hydrolyse av toverdig jern (ligning 19 over) er i henhold til tidligere undersøkelser [16] minimal ved temperaturer under 60 °C.

En rapport fra NOAH [17] oppsummerer resultater fra måling av hydrogenutvikling i ulike trinn ved håndtering av flyveaske (60 % fra CFB-basert forbrenningsanlegg):

- Fukting av 400 tonn aske (3 uker lagring)
- Askelurry etter sur og basisk nøytralisering med bruk av Kronosyre og ren svovelsyre
- Filterkaker avvannet i filterpresse
- Filterkake eksponert i vann

Flytskjema for undersøkelsen er vist i Figur 11. Gipsfilterkake basert på ristovnsaske fra Horsens er også inkludert. Analysen inkluderer imidlertid ikke askelurry med flyveaske fra Horsens.



Figur 10. Sjematisk beskrivelse av prosessen og målinger i NOAHs undersøkelse [17]

2.4.1 Flyveaske fra forbrenningsanlegg med ristforbrennere

Undersøkelsen viste at hydrogenutviklingen fra filterkake basert på flyveaske fra Horsens er lav [14]. Dette er i overensstemmelse både med tidligere undersøkelser ved NOAH og kvantitative gassutviklingstester nylig utført ved Molab [18, 19] av filterkake av ristovnsaske fra Horsens. Den samme filterkaken eksponert i 0,5M H₂SO₄ viste rask gassutvikling som stabiliserte fort (1500 ml/kg etter 2 timer), mens eksponering i 1M NaOH viste liten gassutvikling (29 ml/kg etter 2 timer eksponering).

Den høye gassutviklingen ved tilsats av svovelsyre ble antatt å skyldes CO₂-utvikling fra karbonat i filterkaken. Kvalitativ bestemmelse av gass-sammensetning [20] viste lavt innhold av hydrogen, 0,02 % H₂. For øvrig viste analysen at gassfasen inneholdt: 86,2 % N₂, 3,4 % O₂ og 7,8 % CO₂.

Eksponering i saltvann viste veldig langsom gassutvikling, ca. 40 ml/kg etter 3 uker eksponering. Dette er som forventet da innholdet av salt i slike filterkaker er større enn i sjøvann. Av den grunn forventes det heller

ikke at salt som skyldes innblanding med sjøvann i deponiet vil ha innvirkning på hydrogenutvikling fra avfallet.

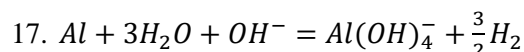
2.4.2 Flyveaske fra Cycled Fluidised Bed reaktor (CFB)

Både CFB-baserte gipsslurry og filterkaker i NOAH's undersøkelse [14] viste høy hydrogenutvikling etter tilsats av syre som avtok over tid uavhengig av nøytraliseringsmetode. Hydrogenutviklingen var generelt noe lavere fra filterkaker enn fra gipsslurry. Resultatene viste ingen klar effekt hverken av nøytraliseringsmetode (sur eller basisk) eller av Fe^{2+} -innholdet i Kronosyre sammenlignet med ren svovelsyre. At svovelsyre uten jern ikke hadde noen innvirkning, tyder på at syren har større effekt på hydrogenutvikling enn oksidasjon av overskudd Fe^{2+} fra Kronosyre. Det ble antatt at syren enten fjerner oksidfilmen på aluminiumpartikler i avfallet eller at større mengder aluminium kan løses ut i vannfasen som Al^{3+} og/eller $Al(OH)_4^-$ på grunn av økt volum ved tilsats av syre.

Årsaken til hydrogenutvikling er trolig at syre destabiliserer den beskyttende oksidfilmen på aluminiumspartiklene i avfallet, og på den måten øker hydrogenutviklingen. Den høge bufferkapasiteten i avfallet gjør at likevekten mellom aluminium metall og løste aluminiumforbindelser stabiliseres over tid, og at gassutviklingen dermed avtar.

2.5 Hydrogenutvikling fra filterkake basert på flyveaske fra forbrenningsanlegg med ristforbrennere

Det antas at absolutt alt elementært aluminium tilstede i filterkaken oksyderes over tid uavhengig av aluminiumpartiklenes størrelse og form. Korrosjonsreaksjonen i det alkaliske miljøet følger ligning 17 (kapittel 2.2):



som betyr at pr mol aluminium som oksyderes, vil 3/2 mol hydrogengass dannes. Tabell 1 nedenfor viser beregnet hydrogenutvikling i 100 tonn filterkake. Beregningene er utført ved å anta:

- Tettheten for filterkake: 1500 kg/dm³
- Tre konsentrasjoner av elementært Al: 0,1, 0,2 og 0,5 %
- Standard temperatur og trykk: molvolum for ideell gass på 22,414 liter

Tabell 1. Beregnet maksimal hydrogenutvikling fra 100 tonn filterkake basert på flyveaske fra ristebrenner ved atmosfæretrykk

Al i filterkaken			Hydrogenutvikling	
[%]	[kg]	[kmol]	[kmol]	[m ³]
0,1	100	3,7	5,55	124
0,2	200	7,4	11,1	249
0,5	500	19	28	620

Mottatt informasjon [14] viser at flyveaske fra ristforbrenningsanlegg inneholder omtrent 2 % aluminium, men mye av dette er oksidert. Innholdet av elementært aluminium i filterkaker produsert fra flyveaske fra slike anlegg er ukjent. Al-innhold gitt i Tabell 1, er basert på en antagelse om at omtrent 10 % av elementært

aluminium i flyveaske fortsatt foreligger i uoksidert tilstand i filterkaken, og dermed kan føre til hydrogenutvikling ved deponering. Beregningene er videre basert på fullstendig oksidasjon av Al til Al-hydrat. Hvor rask denne oksidasjonsprosessen skjer, er ikke kjent. Dette er noe som bør undersøkes nærmere.

Selv om det er kjent at jern er tilstede i både flyveaske og filterkaker fra ristforbrenningsanlegg, er det ikke kjent hvor mye av dette som elementært, eventuelt toverdigg jern (Fe^{2+}), og dermed kan føre til hydrogenutvikling ved deponering. Det er ikke tatt hensyn til eventuell oksidasjon av jern i beregningene over.

Basert på dette, anbefaler vi videre undersøkelser av avfall fra ristforbrenningsanlegg:

- XRD-analyse for å bestemme mengde elementært Al og Fe i filterkaker
- Måle hydrogenutvikling fra filterkaker over tid for å kunne anslå hastigheten av hydrogendannelse i ved deponering

3 Spredning av gass fra avfallsdeponi i gruve

3.1 Rammebetingelser

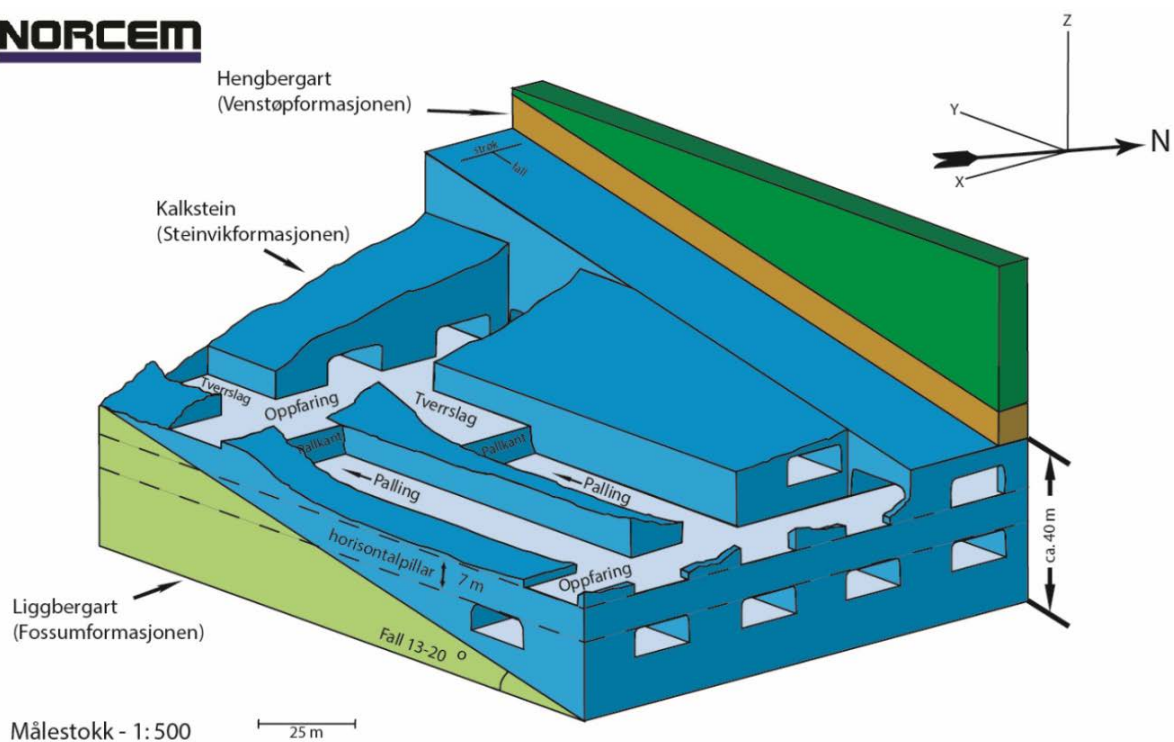
Dalen gruve ved Brevik er stor med komplekse system av gruveganger tilknyttet store bergrom/magasiner. Avfallet er planlagt lagret i Steinvikaformasjonen under kote 0 som er havnivå. Gruveområdene for lagring i denne formasjonen vil være der det er benyttet brytningssystemet som er vist i figur 12 [12].

Prinsipielt består metoden av en nedre del hvor det drives tilnærmet normal rom-og-pilar-brytning. Bredden av rommene er 14 m med høyde 8 m, og det settes igjen kvadratiske eller rektangulære pilarer med bredde 13 m mellom rommene. Den nedre delen er adskilt fra øvre del med en horisontalpilar. Her drives det 14 m x 8 m rom mellom heng og ligg i forekomsten. I delene nærmest ligger (gruvas såle/gulv) drives deler av rommene ytterligere ned, til en høyde på 15 m. Dette gir en total utvinning på ca. 30% av kalksteinen. Denne brytningssystemet er benyttet i alle deler av gruva som er yngre enn 1976. I følge NGI ga metoden god bergmekanisk stabilitet slik at det aller meste av arealene her anses som sikre uten ytterligere og omfattende bergsikring.

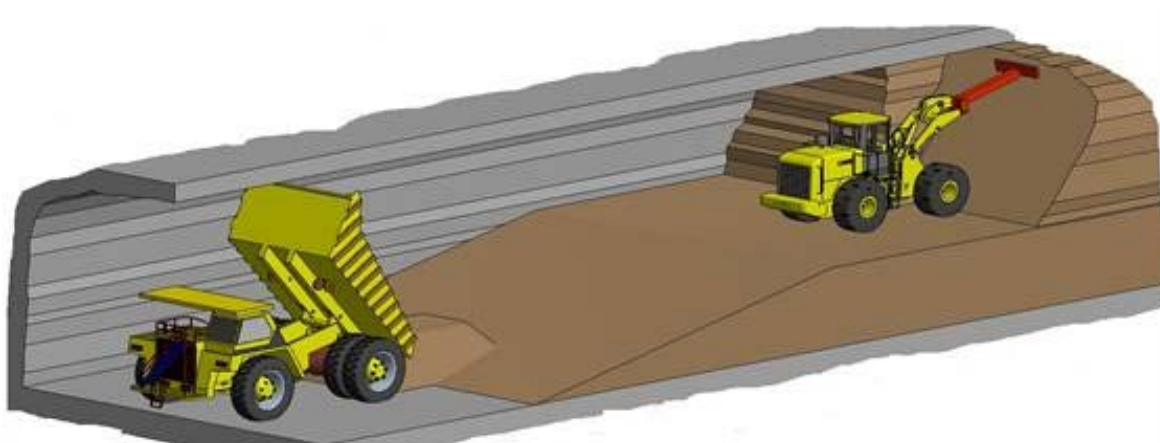
Oppfylling av bergrommene er tenkt utført med lastebiler av type dumper. I tillegg benyttes en anleggsmaskin til å komprimere massen som vist på figur 13.

Figur 14 viser en oversikt over gruveområdene i formasjonen Steinvika under kote 0 til høyre i grønt der det viste brytningssystemet har vært benyttet. Som man ser ligger mesteparten av dette området under Eidangerfjorden. Deponeringen vil starte på dybde ca. 400 m under Eidangerfjorden.

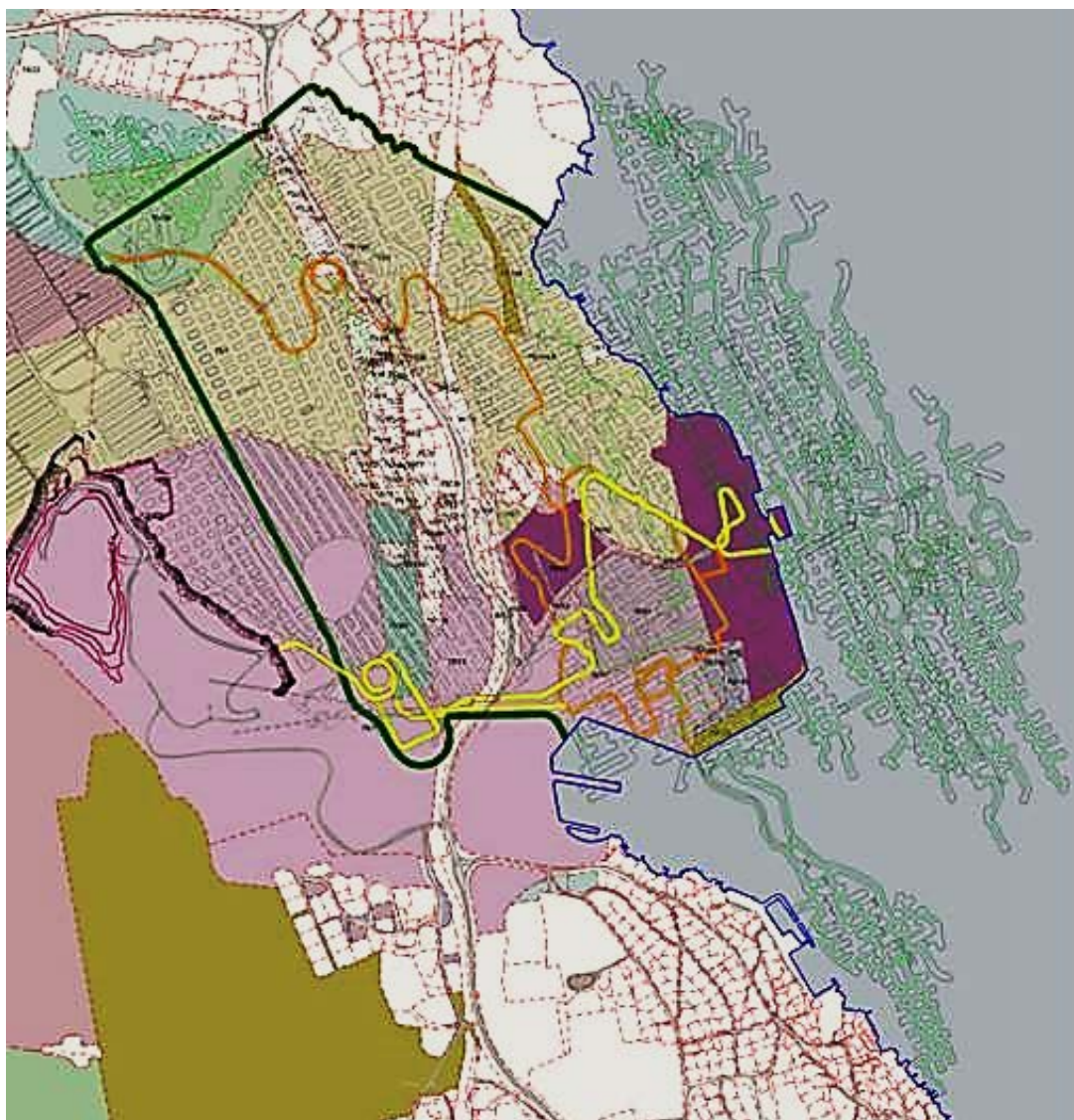
NORCEM



Figur 11. Prinsippskisse av modifisert rom-og-pilarbrytningsmetode som har vært i bruk i Dalen gruve siden 1976



Figur 12. Metode for oppfylling av gruve fra ligg (gulv) til heng (tak)



Figur 13. Gruveområdene for deponi er vist med grønt til høyre i figuren

3.2 Transport av gass i lagringsrom i gruen i gruen

Materialet som er planlagt lagret i gruen vil bestå av avfallsgips med tørrstoffinnhold på 67 – 70 %. Avfallsgipsen inneholder passivert flyveaske der mesteparten av metallisk aluminium er oksidert. Asken er reagert kjemisk med tynnnsyre (avfallssyre) fra Kronos Titan. Denne syren inneholder 20 % svovelsyre og to-verdig jern og noe tre-verdig jern i form av sulfat. Man vil få noe gassdannelse over tid fra slikt materiale både før og etter at lagerrommene i gruen er fylt med sjøvann. Gassmengden vil imidlertid være meget begrenset på grunn av den metoden NOAH benytter til behandling flyve-asken som er vist i figur 11.

I det følgende gis en oversikt over mekanismer for frigivelse av gass fra deponert materiale som med tiden vil stå under sjøvann i gruen. Gassutviklingen vil her skje langsomt på grunn av lav temperatur.

Potensielle kilder for gassutvikling etter at NOAH har behandlet asken er rest-innhold av aluminium metall og aluminiumforbindelser som kan hydrolysere ved tilførsel av vann. Aluminium vil danne hydrogen, og muligens små mengder aluminiumkarbid metan og aluminiumnitrid ammoniakk (påvisning av dette fra ristovnsaske er imidlertid ikke verifisert). Restinnholdet er høyst sannsynlig her så lavt at gassutviklingen ikke vil representere noen fare. Hvis man vil dokumentere denne påstanden enda bedre anbefaler vi at NOAH utfører flere forsøk med spesifikke mengdemålinger av disse gassene som funksjon av tid over en lengre tidsskala basert på representative prøver med passivisert og stabilisert flyveaske. Flere forsøk basert på aske fra forskjellige kilder er her nødvendig både for å få en god oversikt over variasjonene og for å vise at man får reproducerbare resultater.

En meget liten mengde av de nevnte kildene for gassutvikling kan ligge innkapslet og ganske beskyttet i nøytrale forbindelser som oksid og sulfatforbindelser. Aluminiumpartikler vil eksempelvis ha et beskyttende oksid lag som reduserer hydrolysehastigheten. Derfor kan det ta meget lang før siste rest av i utgangspunktet meget små mengder tilført metallisk aluminium er hydrolysert (omdannet til aluminiumhydroksid, aluminiumoksid og hydrogen). Grovere partikler har relativt mindre overflate i forhold til volum og hydrolyseres derfor langsommere enn fine partikler. I kaldt vann kan fullstendig hydrolyse ta flere år.

Gassene som utvikles inne i det porøse avfallet vil først være løst i vann. Løseligheten avhenger av hvor dypt avfallet er lagret. Ved et trykk på en atmosfære er løseligheten av hydrogen kun ca. $0,02 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2/\text{m}^3$ vann. Ved 3 – 400 m dybde er den imidlertid økt til ca. $0,5 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2/\text{m}^3$ vann.

Etter hvert kan det oppstå mikrobobler i avfallet slik at små gassbobler fester seg på partiklene i deponiet. Boblene kan vokse inntil oppdriften blir så sterk at de beveger opp mot henget (taket) av deponiet. Boblene vil først løse seg i vannet. Dersom vannet i deponiet fra ligg til heng blir mettet, vil gassbobler kunne bli samlet opp under hengene i bergrommene og danne gasslommer. Med så små mengder det her er snakk om er det imidlertid sannsynlig at gassen vil bli absorbert inn i kalksteinformasjonene i gruen. Denne påstanden er imidlertid ikke eksperimentelt verifisert. Dette kan eventuelt gjøres ved å måle spesifikke opptak av de nevnte gassene, fortrinnsvis hydrogen og metan, i representative formasjonsprøver tatt i gruen der lagringen av avfallsgipsen er planlagt. Det forutsettes at målingene utføres under aktuelle trykk- og temperaturforhold på lagringsstedet.

Masseoverføring av gass gjennom porene i avfallsgipsen vil trolig kun skje ved molekylær diffusjon, som er en meget langsom prosess. Derfor vil det ta lang tid før vann med oppløst gass inne i gipsen blander seg med gruvevann utenom deponi. Det vil heller skje at vannet i porene i gipsen etter hvert mettes med gass og at porene deretter oppnår et innhold av fri gass. Etter lang tid vil oppdriftskrefter føre til at deler av den frie gassen slippes ut i form av bobler som igjen løser seg opp i omgivende gruvevann. Det er usikkert om deler av gruvevannet rundt deponiområdet vil bli mettet med gass. Selv små forskjeller i tetthet på gruvevannet kan her gi transport av løst gass ved hjelp av konveksjon slik at gruvevannet aldri blir mettet. Tetthetsforskjellene kan skyldes små endringer i temperatur og i konsentrasjoner av løste salter.

Hvis gruvevannet rundt deponiene derimot er tilnærmet helt stillestående, kan gasskonsentrasjonene her bli fortennet så langsomt at vannet lokalt blir mettet med gass. Da vil nye gassbobler ikke løse seg, men samles opp under hengene i bergrommene slik at det dannes gasslommer.

For å få kunnskap om det kan dannes gasslommer trengs fysisk simulering av gipsdeponi. Dette bør helst skje i stor laboratorie- eller pilotskala. En stor tank vil her kunne benyttes. I bunnen deponeres noen tonn stabilisert gipsavfall. Deretter fylles tanken opp med vann. Taket på tanken bør skråne slik at all gass samles opp i et av hjørnene og derved blir enklere å måle. Som nevnt ovenfor behøves det mange forsøk der man måler og analyserer gassen som utvikles over lang tid.

4 Konklusjon

Basert på gjennomgang av tilgjengelig informasjon er det usikkert om det vil dannes lommer med gass i bergrom der man har lagret stabilisert flyveaske i form av gips. Det er vanskelig å si noe om tidsaspektet, men på grunn av lav temperatur forventes svært langsomme hydrolysereaksjoner og gassutvikling. Datagrunnlaget er ikke tilstrekkelig til å foreta estimat av gassutviklingen over tid.

Basert på dette foreslås det å gjøre noen tilleggsundersøkelser for å sikre forholdet rundt deponering av avfall fra ristovnsaske i gruveganger:

- Måle opptak av hydrogen og metan i representative formasjonsprøver tatt i graven der lagringen av avfallsgipsen er planlagt
- Utføre XRD-analyse for å bestemme mengde elementært Al og Fe i filterkaker
- Måle hydrogenutvikling fra filterkaker over tid for å kunne anslå hastigheten av hydrogenutvikling ved deponering
- Fysisk simulering av gassutvikling fra gipsdeponi i større skala
- Utføre forsøk for å se om to-verdig jern utvikler hydrogengass ved lav temperatur i alkalisk miljø

5 Referanser

1. Øye, B., *Characterisation of MSWI ashes I* (p. 5). 2014-08-10, FME Bioenergy Innovation Centre CenBio.
2. Brekke, B., *Analyse av filterkake, innledende tester*. 02.05.2018, SINTEF Molab, 70069 Rev. 1.
3. Nenseter, B., *e-mail angående svar på forespørsel om XRD- og XRF-analyser av filterkake basert på flyveaske fra Horsens* 2018-06-10.
4. Bjørgum, A., *Corrosion of Aluminium in Chloride Solutions containing Carbon Dioxide, Bicarbonate, Copper and Hydrogen Sulfide*. 1993, Universitetet i Trondheim. p. 117.
5. Deltombe, E., Vanleugenhaghe, C., Pourbaix, M., *Aluminium*. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution, ed. M. Pourbaix. 1974, Houston, Texas: National Association of Corrosion Engineers.
6. Roberge, P.R., *Corrosion Engineering: Principles and Practice*. 2008: McGraw.Hill.
7. Lunder, O., *ALUMARIN – UTVIKLING AV KOSTNADSEFFEKTIVE BRUKSBÅTER I ALUMINIUM: KORROSJON OG KORROSJONSBESKYTTELSE*. 2004-12-22, SINTEF Report F08085.
8. Nisancioglu, K., *Corrosion and protection of aluminium alloys in seawater*, in *Corrosion behaviour and protection of copper and aluminium alloys in seawater*, D. Féron, Editor. 2007, Published for the European Federation of Corrosion by Woodhead Publishing Limited: Cambridge, England. p. 145 - 155.
9. Bjørgum, A., A.L. Dons, J. Voje, J.S. Mæland, *Corrosion of AlMgSi foundry alloys in natural seawater*. *Aluminium*, 2005. **81**(9): p. 798-801.
10. Lanmuir, D., *Aqueous environmental geochemistry*. 1997, Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall.
11. Okkenhaug, G., *Stabiliseringsprosess - filterkake*. 2018.
12. Slinde, G.A., Pabst, T., Sivasithamparam, N., Worren, A., Okkenhaug, G., Myrvang, A., Rui, I., Breedveld, G., Aarset, A., Kaynia, A., Pettersen, A., French, H., *Miljørisikovurdering - Underjordisk deponering av farlig avfall i Brevik*. 2015-06-19, NGI.
13. *Løselighet av metaller i stabilisert flyveaske*. 2016-01-27: NGI Notat.
14. Ulltang, T., Okkenhaug, G., *Informasjon mottatt på prosjektmøte*. 2018-06-08.
15. Ulltang, T., Marki, T., *Informasjon fra NOAH*. 2018-09-13.
16. Linnenbom, V.J., *The reaction between iron and water in the absence of oxygen*. *J. Elchem. Soc.*, 1958. **105**(6): p. 322-324.
17. Jensen, M.B., *Hydrogenutvikling fra gipsfilterkaker fra CFB-aske, Rev. 1*. 2018-02-16, NOAH.
18. Nenseter, B., *Gassutvikling, innledende tester og videre studier av gipsmateriale mrk. «Filterkake, 23.01.18, Prøve 1»*. 25.01.2018, SINTEF Molab, 70069, Rev. 0.
19. Nenseter, B., *Gassutvikling, innledende tester og videre studier av gipsmateriale mrk. «Filterkake, 23.01.18, Prøve 1» og «Filterkake, TP002, CFB-fri aske, Horsens, 14.02.18»*. 15.04.2018, SINTEF Molab, 70069 Rev. 1.
20. Peters, T., *TP002 Horsens CFB fri aske 14/02-18*. 2018-04-06, SINTEF Notat.



Teknologi for et bedre samfunn

www.sintef.no