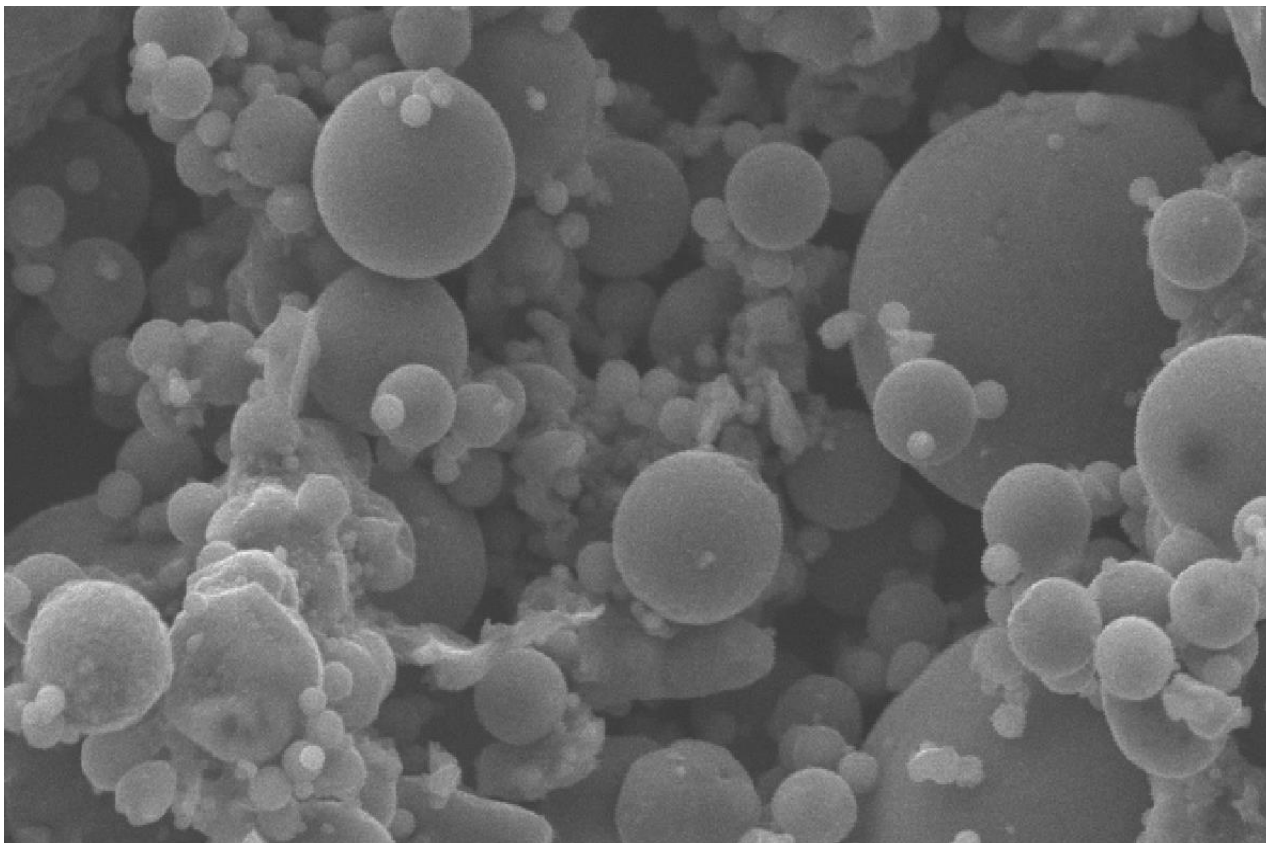


3.5.1 Flyveaske

Af Nicolai Bech, Vattenfall og Claus Pade, Teknologisk Institut



Figur 1. Mikroskopbillede af flyveaske. Diameteren af den store kugleformede partikel øverst til højre er ca. 20 μm (en halvtredsendedel millimeter)

Flyveaske er et biprodukt fra kulfyrede kraftværker.

Flyveaske er et puzzolan, der bidrager til betonens tæthed og styrke. Flyveaske anvendes også ved produktion af cementklinker og som bestanddel af cement.

Ved forbrænding af pulveriseret kul dannes en finkornet aske, der opfanges i filtre i skorstenen. Ellers ville asken "flyve" væk med røgen og forurene omgivelserne. Heraf navnet flyveaske.

3.5.1.1 Hvad er flyveaske

Ifølge EN 450-1 "Flyveaske til beton" er flyveaske et fint pulver, der i hovedsagen består af kugleformede glaspartikler, dannet ved forbrænding af pulveriseret kul.

Flyveasken tilbageholdes ved elektrostatisk eller mekanisk udfældning af askepartikler fra røggassen i anlæg fyret med kul eller kul/biomasse.

Flyveaske består især af SiO_2 og Al_2O_3 , hvoraf det reaktive indhold af SiO_2 bestemt efter EN 197-1 (cementstandarden) skal være mindst 25% af asken. På grund af deres kemiske sammensætning som følger af brændselsvalget betegnes de danske flyveasker som silikatrige ("silicious"; engelsk betegnelse).

3.5.1.2 Historisk udvikling

Fra 1930'erne har der i USA og Europa været bestræbelser på at finde anvendelse for de store mængder flyveaske, som den stigende energiproduktion ved afbrænding af kul medførte. Det blev blandt andet undersøgt, om flyveaske kunne anvendes som råmateriale til byggematerialeindustrien.

I USA blev der fx anvendt flyveaske til delvis erstatning for cement ved byggeriet af Hungry Horse Dam i Montana i 1948-53. Der blev brugt ca. 2,5 mio. m^3 beton til byggeriet med et flyveaskeindhold på godt 50 kg pr. m^3 .

Før 1973 anvendte kraftværkerne i Danmark næsten udelukkende olie som brændsel, men efter oliekrisen i 1973 begyndte en hurtig omstilling på kraftværkerne fra olie til kul som primært brændsel.

Det betød, at mængden af flyveaske voksede næsten eksplosivt fra nogle få tusind tons til et niveau på ca. 1 million tons i løbet af 80'erne.

4K Beton var blandt de første, der så muligheden i brugen af flyveaske til betonproduktion. Flyveaske anvendtes således blandt andet på Renseanlæg Lynetten allerede i midten af 1970erne.

Midt i halvfjerdserne startede også forhandlinger mellem ELSAM/ELKRAFT og F.L. Smidt/Aalborg Portland A/S om samarbejde omkring en sådan nyttiggørelse af danske kraftværkers flyveaske. Dette resulterede i dannelsen af DANASKE i/s i 1978.

Aalborg Portland A/S' engagement skyldtes interesse i at udnytte asken både som råmateriale (i stedet for ler) i cementproduktionen og til fremstilling af flyveaskecement. Det betød også, at der i Danmark ikke opstod en interesse modsætning mellem brug af flyveaske og brug af cement. I andre lande – fx i Sverige – kæmpede cementproducenterne med succes imod brug af flyveaske.

Samtidig med DANASKE i/s' start påbegyndtes en salgskampagne overfor landets betonfabrikker.

Dette medførte en udbredt anvendelse af flyveaske ved betonfremstilling i Danmark.

Aalborg Portland A/S sendte i begyndelse af 1980erne en flyveaskecement med et flyveaskeindhold på ca. 25% på markedet. De danske betonprodukter havde således muligheden for at vælge mellem at bruge en flyveaskecement eller selv at tilsætte flyveaske.

I 1995 ophørte Aalborg Portland A/S med produktion af flyveaskecement til fordel for nye typer blandede cementer (med pulveriseret kalksten) hvilket dog indebar, at det

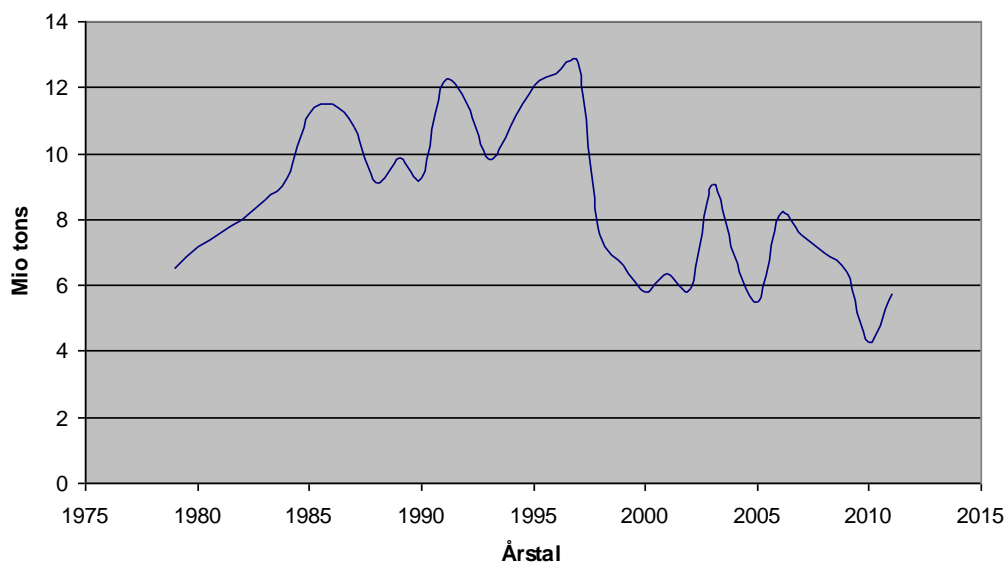
direkte forbrug af flyveaske hos betonproducenterne steg næsten tilsvarende den mængde flyveaske, som havde været i flyveaskecementen..

Indtil udgangen af 2001 havde DANASKE i/s omsat i alt ca. 9,7 millioner tons flyveaske.

I forbindelse med, at Aalborg Portland ved årsskiftet 2001 udgik af ejerkredsen, skiftede DANASKE navn til Eminent A/S ejet ligeligt af Energi E2 A/S og Elsam Kraft A/S.

3.5.1.3 Råmaterialer

I Danmark anvendes der kul fra forskellige verdensdele til fremstillingen af de primære produkter el og varme. Men for bl.a. at kunne fremstille askeprodukter, der er salgbare, blandes kul af forskellig oprindelse, således at de rigtige askeparametre opnås.



Figur 2. Kulforbrugsudvikling i Danmark, kilde: Energistyrelsen 2011

Kul er organiske sedimenter dannet i Kultiden (350 → 285 mio. år siden) ved geologisk omdannelse af træ uden tilgang af ilt. Kuls primære egenskab er brændværdien, dvs. den energimængde kullet har ved el- og varmeproduktion.

En stor del af den fremtidige el- og varmeproduktion må forudses at basere sig på en samtidig forbrænding af kul og biomasse i de danske kraftvarmeverker. Dette vil dels reducere mængden af flyveaske dels øge mængden af flyveaske fra en kombineret afbrænding af kul og biomasse – den såkaldte samfyringsaske.

For danske forhold er de væsentligste biomasser halm og træ, men det må forventes, at flere andre typer biomasse kan komme på tale, som fx spildevandsslam, piletræ, faste gyllefraktioner m.v. Det vil yderligere medvirke til at nedbringe kulforbruget.

3.5.1.4 Produktion af flyveaske

Flyveasken dannes ved kullet's forbrænding i fyrrummet, hvor den enkelte kulpartikels ikke brændbare elementer ved temperaturer på 1.200 °C til 1.600 °C smelter og sintrer sammen til små kugleformede partikler.

Disse partikler udskilles fra røggassen i elektrostatiske filtre eller posefiltre og betegnes som flyveaske. Fra filtrene blæses asken over i store siloer, hvorfra den sendes til betonproducenterne med pulvertransportbiler

3.5.1.5 Mineralsk og kemisk sammensætning

Den kemiske og den mineralogiske sammensætning af flyveasken bestemmes af dels de mineraler, der er indlejret i kullet, og dels de små rester af de bjergarter, som kullet er indlejret i.

De vigtigste mineraler i kullet er lerarter, jernsulfider og forskellige karbonater. Disse mineraler udgør op til 95 % af den uorganiske del af det mineralske indhold i kul. Andre mineraler omfatter kvarts og forskellige jernoxider og hydroxider.

Samtidigt med kullet's forbrænding smelter hovedparten af det mineralske materiale og størkner i den efterfølgende afkølingsproces gennem røgvejene til en glasagtig, amorf partikelform. I flyveasken udgør glasfasen fra 60 til 85 %. Den væsentligste krystallinske fase er mullit, som stammer fra smeltingen af aluminium-silikat mineraler, samt kvarts og jernoxider.

Ofte beskriver man ikke flyveaskens sammensætning med udgangspunkt i de faktisk forekommende amorfe glasmasser eller mineraler, men ved en overordnet kemisk beskrivelse baseret på vanlig laboratorieanalyse. En sådan analyse er fastsat i standarder, og for flyveaske anvises samme standard - EN 196-2 - som for cement.

På Eminerals hjemmeside kan man finde en varedeklaration for de fleste af de flyveasker, der leveres i Danmark.

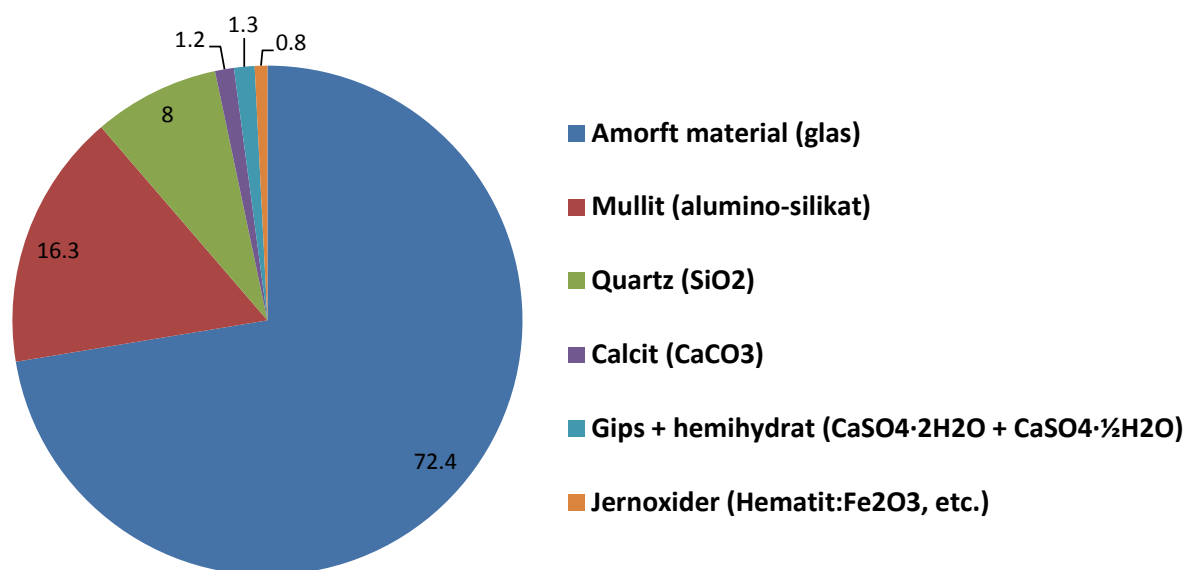
Komponent	Masse%, min	Masse% maks
SiO₂	36	59
Al₂O₃	20	35
Fe₂O₃	3	19
CaO	1	12
MgO	0,7	4,8
K₂O	0,5	6
Na₂O	0,1	3,5
SO₃	0,1	2
TiO₂	0,5	1,8
Uforbrændt	0,5	5

Tabel 1. Overordnet kemisk analyse af flyveaske

Herudover indeholder flyveaske mindre koncentrationer af sporstoffer, se 0. Som forventet kan der ikke identificeres spor af organisk materiale som fx PAH, dioxiner og furaner. Det skyldes de høje fyrrumstemperaturer.

Omkring 1 % af flyveasken er opløselig i vand. Det er især alkaliske sulfater, såvel som spor af fri kalk.

Mineralogisk består flyveaske som ovenfor nævnt primært af en amorf (ikke krystallinsk) glasfase samt af en række krystallinske mineraler og normalt 2-4% uforbrændt kul .



Figur 3. Typisk mineralogisk sammensætning af dansk flyveaske bestemt ved kvantitativ røntgendiffraktion. (Uforbrændt kul kan ikke bestemmes ved denne analysemetode, men indgår som en del af det amorfe materiale)

3.5.1.6 Samfyringsaske

EN 450-1 omfatter muligheden for at producere flyveaske til betonfremstilling ved at samforbrænde kul og biomasse under nærmere angivne forudsætninger.

Der er i standarden foreskrevet en række betingelser, der skal opfyldes, herunder et maksimum på indfyringsgraden af biomasse samt krav om, hvilke biomassebrændsler, der kan godkendes.

EN 450-1 tillader op til 50% på massebasis af rent træ. Rent træ har normalt et askeindhold på omkring 0,5 % og bidrager derfor kun i mindre grad til den samlede askesammensætning.

Der skal udføres initialtest for at eftervise, at samfyringsasken er anvendelig til betonformål, og den omfattende autokontrolprocedure sikrer, at der en indgående kontrol med, hvad der samfyres med og i hvilke mængder.

3.5.1.7 Fysiske parametre

En af fordelene ved flyveaskes anvendelse til betonformål har direkte at gøre med askepartiklernes meget lille størrelse og runde form.

Når asken fra det pulveriserede kul smelter i fyrrummet dannes der kugleformede partikler. Oftest vil de være som massive kugler, men der dannes også en anden type partikler, der er hule kugleskaller (nærmest som små "jule-glaskugler"). I fagsproget kaldes de cenosfærer (fra latin "tomme kugler").

Cenosfærer medvirker til at give flyveasken en lavere densitet end man kunne forvente ud fra mineralogien.

Egenskab	Enhed	Interval
Partikel densitet	kg/m ³	2.000 – 2.500
Bulk densitet	kg/m ³	800 – 1.100
Middel korn størrelse d₅₀	µm	10 - 30
Specifik overflade areal	cm ² /g	10.000 – 50.000

Tabel 2. Fysiske parametre for flyveaske

Flyveaskes finhed svarer til cements, men partikelstørrelsesfordelingen er anderledes.

Indholdet af perfekte kugleformede partikler er størst i de fine fraktioner, mens de grovere fraktioner indeholde en del irregulære eller porøse partikler. I den normale kontrolprocedure bestemmes alene andelen af flyveaske, der passerer 45 µm sigten, som et mål for sigtekurven.

3.5.1.8 Miljø- og arbejdsmiljømæssige egenskaber

Ved håndtering af flyveaske på kraftværket, ved opbevaring, under transport og på anden vis, skal der tages hensyn til støvemissioner, sporstofindhold, udludning og afgivelse af gasformige stoffer. Vigtige informationer om den rigtige håndtering af flyveaske kan findes i sikkerhedsdatabladet for flyveaske, der fx kan findes på Eminerals hjemmeside.

3.5.1.8.1 Støvemission

Flyveasken anbefales altid håndteret i lukkede systemer og udgør dermed ikke nogen fare. Det er kun ved utilsigtede udslip eller spild, at et muligt arbejdsmiljøproblem kan opstå.

Der foreligger grænser for det tilladelige indhold af støvpartikler i den luft, der findes i arbejdslokaler. Under en grænse på 10 mg/ m³ er man ikke udsat for farlige påvirkninger. Det er derfor også et spørgsmål om passende udluftning i de lokaler, hvor der arbejdes med flyveaske.

3.5.1.8.2 Sporstofindhold

I lighed med naturligt forekommende mineraler indeholder flyveaske en del sporstoffer.

Sporstof	Flyveaske
Antimon	0,5 → 45
Arsen	0,6 → 460
Barium	600 → 2.300
Bly	20 → 1.000
Cadmium	0,2 → 12
Chrom	25 → 400
Kobolt	35 → 125
Kobber	33 → 620
Nikkel	40 → 500
Kviksølv	0,1 → 4
Thallium	0,1 → 45
Vanadin	75 → 625
Zink	50 → 1.500

Tabel 3. Typisk indhold af sporstoffer i mg/kg (ppm) i flyveaske

Det skal bemærkes, at tabellen blot er vejledende, idet kuls indhold af sporstoffer varierer meget afhængigt af mine- og brydningsforhold. Med forfinede metoder kan stort set alle grundstoffer findes i såvel flyveaske som i almindelig jord. Undersøgelser af flyveaske fra samfyring med biomasse udviser ikke markante ændringer i sporstofindholdet.

3.5.1.8.3 Udludning

Kun en mindre del - omkring 1% - af de tilstedeværende sporstoffer er vandopløselige, hvilket betyder, at hovedparten af sporstofferne er bundet i det amorfe silikatglas.

Udludning af de vandopløselige sporstoffer kan have en miljømæssig negativ effekt.

Der kan ikke registreres udludning af organiske stoffer alene af den årsag, at de stort set ikke forekommer i flyveasken.

3.5.1.8.4 Afgivelse af gasformige stoffer

På grund af flyveaskens dannelse forekommer der som udgangspunkt ikke afgivelse af gasformige stoffer i forbindelse med flyveasken udover et meget beskedent indhold af vanddamp.

DeNOx anlæg på moderne kulfyrede kraftværker anvender ammoniak til fjernelse af kvælstofoxider. Da der anvendes et lille overskud af ammoniak, vil der altid være ammoniak adsorberet på overfladen af askepartiklerne – om end i små mængder.

Frigivelse af ammoniak fra betonen kan give arbejdsmiljømæssige ulemper – fx hvis man bruger flyveaske til støbning af jordfugtig beton i lukkede rum – der dog normalt kan løses med en effektiv udluftning.

Ammoniakken har ingen holdbarheds- eller styrkemæssige effekter på den færdige beton.

3.5.1.9 Anvendelse af flyveaske til betonfremstilling

Flyveaske anvendes i stort omfang til betonfremstilling i Danmark. Færdigblandet beton uden flyveaske er et særsyn. Ofte udgør flyveaske op til 35-40 % af det totale pulverindhold i betoner med styrkeklasse C20 eller lavere, mens der i styrkeklasse C35 og højere typisk anvendes flyveaskeindhold på 15-20 %.

3.5.1.9.1 Flyveaskes reaktivitet

Glasfasen i flyveaske er pozzolanreaktiv, hvilket vil sige, at den reagerer med calciumhydroxid som dannes ved hydratiseringen af cement og danner bindemiddel.

Det betyder, at pozzolanreaktionen først starter efter nogen hærdetid. Der er usikkerhed om, hvor gammel betonen skal være, før flyveasken for alvor begynder at danne bindemiddel, hvilket måske kan skyldes forskelle i reaktivitet ("kvalitet") af de flyveasker, som er blevet undersøgt.

Resultater for danske betoner viser, at reaktionen starter, mens betonen er mellem 3 og 14 døgn gammel. Styrkeudviklingen i flyveaskebeton fortsætter længe (typisk i flere år) efter at styrkeudviklingen i ren Portland cement beton reelt er ophørt .

3.5.1.10 Indflydelse på egenskaber af frisk og hærdnende beton

I Danmark indgår flyveaske i henhold til DS 2426 i beregningen af vand/cement forhold med en k-faktor på 0,5. Der skal altså 2 kg flyveaske til at erstatte 1 kg cement for at få samme holdbarhed.

Det betyder et øget pulverindhold, og enten skal pastamængden øges (og sandindholdet reduceres almindeligvis tilsvarende) eller også fastholdes pastamængden, hvilket betyder, at flyveaske skal reducere både mængden af cement og vand med et lavere vandindhold i betonen til følge.

Hvis man har samme pastamængde i en flyveaskebeton og en cementbeton, vil man få et lavere vandindhold i flyveaskebetonen, hvilket resulterer i en højere viskositet – betonen er mere tykflydende (Ref: Håndbog for sammensætning af SCC). Sætmålet eller flydemålet kan dog fastholdes ved at tilsætte mere plastificerende eller superplastificerende tilsætningsstof i flyveaskebetonen.

Beton	Cement:Flyveaske (vol:vol)	Pasta (l/m ³)	SP (kg/m ³)	Flydemål (mm)	Flydespænding (Pa)	Plastisk viskositet (Pa·s)
A	60:40	300	1.17	570	44	11
B	50:50	300	1.51	565	46	22
C	40:60	300	1.60	580	41	28

Tabel 4. Rheologiske parametre af SCC med varierende forhold mellem cement og flyveaske. Fra "Håndbog for sammensætning af SCC"

Den forøgede viskositet kan være en fordel; i hvert fald for beton med højere vand/cement forhold, idet det giver en mere stabil beton. Ved lave v/c-tal kan det imidlertid være en ulempe, idet betonen bliver for sej og tung at arbejde med. Denne situation kan dog ofte afhjælpes ved at øge mængden af pasta i beton, hvorved mængden af vand i betonen også øges og viskositeten af betonen reduceres (mere tyndtflydende), mens den gode stabilitet af pastaen bibeholdes.

Flyveaskebeton er ofte nemmere at pumpe end cementbeton og responderer typisk også bedre på vibrering. Begge dele skyldes sandsynligvis en kombination af et normalt højere pastaindhold i flyveaskebeton samt en "kuglelejeeffekt" forårsaget af flyveaskepartiklernes kugleform.

3.5.1.11 Luftindhold

Indholdet af uforbrændt kul i flyveaske påvirker kraftigt behovet for luftindblandende tilsætningsstof i en beton – formentlig fordi kullet med sin store finhed virker som "aktivt kul" og optager og inaktiverer luftindblandingsmidlet.

Anvendelse af flyveaske i luftindblandet beton stiller derfor krav om god styring af betonproduktionen og variationer i flyveaskens kulindhold kan påvirke luftindholdet i betonen.

Kvaliteten af den indblandede luft (luftporefordelingen) i flyveaskebeton er imidlertid ofte af højere kvalitet end i cementbeton, og flyveaskebetoner med god luftporestruktur klarer både frysetest og er frostsikre i konstruktioner.

3.5.1.12 Afbindingstid

Flyveaskebeton har ofte en lidt længere afbindingstid end en cementbeton på grund af det lavere cementindhold.

3.5.1.13 Varmeudvikling

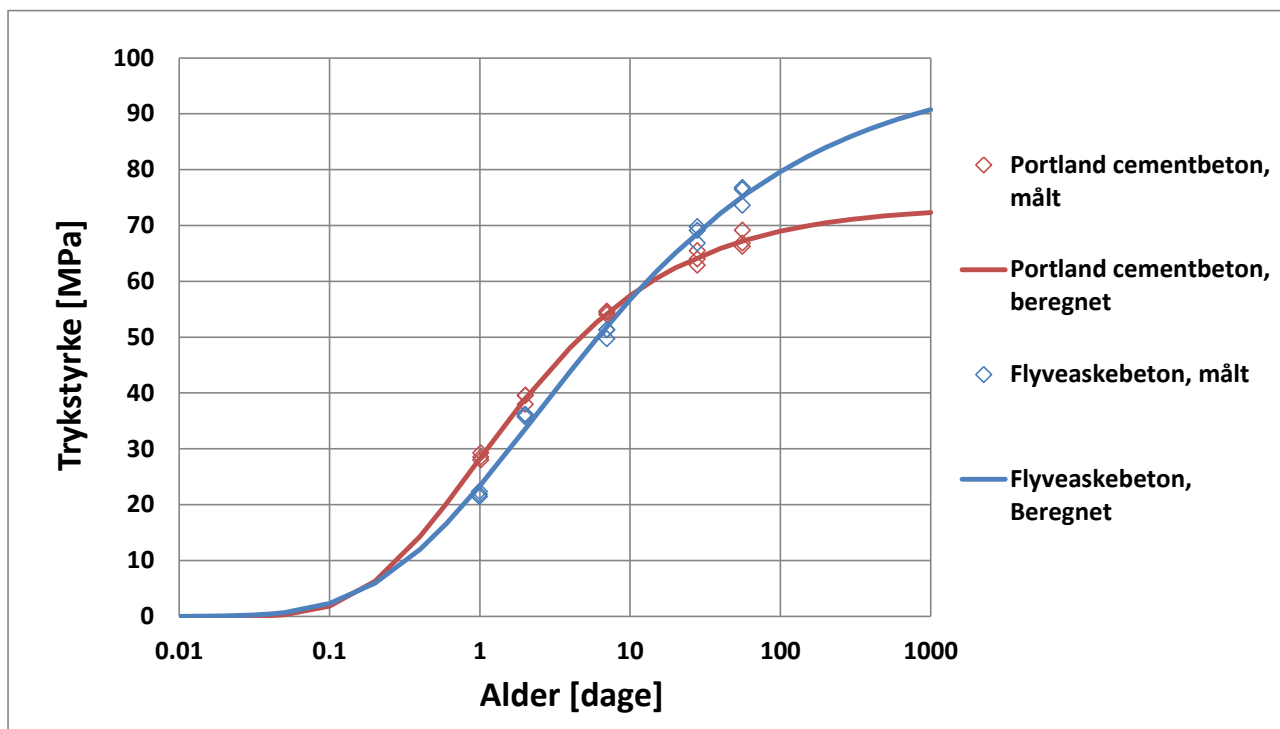
Da cementindholdet i flyveaskebeton er mindre end i en cementbeton, vil varmeudviklingen være mindre, da flyveaske kun udvikler varme i begrænset omfang og over længere tid.

Flyveaskebeton vil derfor med fordel kunne anvendes til konstruktioner, hvor betonens varmeudvikling giver risiko for udvikling af termorevner, eller der er krav til betonens max temperatur.

3.5.1.14 Indflydelse på styrkeudvikling

Flyveaskebetoner har typisk en langsommere tidlig styrkeudvikling, men kan opnå store styrker på langt sigt.

Den relativt langsomme styrkeudvikling af flyveaskebeton kan være en ulempe ved støbninger hvor der er krav til høje tidlige styrker, og den lavere varmeudvikling kan give problemer under kolde vejrforhold.



Figur 4. Styrkeudvikling af flyveaskebeton og ren Portland cementbeton, ækvivalent v/c-tal 0,40. De beregnede kurver er bedste tilpasning til funktionen $\sigma = \sigma_{\infty} \cdot \text{EXP}(-\tau/t)^q$. (Dansk Ekspertcenter for Konstruktioner til infrastrukturen)

3.5.1.15 Standarder og CE-mærkning

Indtil 1995 kunne der leveres flyveaske til betonindustrien uden henvisning til en europæisk standard. Det var dog ikke udokumenterede produkter, der blev leveret.

Prøvningssomfanget var ganske omfattende og baseret på aftalte industrinormer. Der blev udført analyser af både kemiske og fysiske parametre.

I september 1994 blev den første version af den europæiske flyveaskestandard offentliggjort.

I 2005 offentliggjordes en ny version af EN 450-1 (den foreligger nu i en 3. udgave, fra 2012), der nu gav mulighed for, at der sammen med kullet kunne forbrændes visse udvalgte biomassebrændsler, og samtidig under nærmere angivne forudsætninger kunne produceres flyveaske fra denne samfyring egnet til betonproduktion.

Med den nye standard blev der også indført dels et omfattende kontrolsystem med krav om ekstern certificering og CE-mærkning.

3.5.2 Litteratur

- [1] Flyveaske og beton, Beton-Teknik, 1978
- [2] Handbook on flyash in concrete, Verlag Bautechnik, 2010
- [3] Håndbog for sammensætning af SCC, SCC-konsortiet, Teknologisk Institut 2007
- [4] Eminerals hjemmeside: www.emineral.dk
- [5] Et kraftværks hjemmeside: www.vattenfall.dk
- [6] DS/EN 450-1, Flyveaske til beton – Del 1: Definition, specifikationer og overensstemmelseskriterier
- [7] Fly Ash in Cement and Concrete, by Richard Helmuth, Portland Cement Association, Skokie, Illinois 60077, USA 1987