



**TEKNOLOGISK
INSTITUT**

Gregersensvej
DK-2630 Taastrup
Telefon 72 20 20 00
Telefax 72 20 20 19

info@teknologisk.dk
www.teknologisk.dk

Ammoniak i flyveaske

Bestemmelse af afdampningshastigheden

Udført for:
Emineral A/S
Nefovej 50
9310 Vodskov

Udført af:
Jørn Bødker
Claus Pade

Taastrup, 30. juni 2006

Titel: Ammoniak i flyveaske
Bestemmelse af afdampningshastigheden

Forfatter: Jørn Bødker
Claus Pade

Reproduktion af dele af rapporten er tilladt, hvis kilde angives.

Indhold

1. Indledning og formål	2
2. Resultater	3
2.1 Forsøgsopstilling og udførelse af forsøg	3
2.1.1 Fremstilling og forberedelse af prøveemner	3
2.1.2 Test i klimakammer	4
2.2 Resultater	5
2.2.1 Analyser af cement og flyveaske	5
2.2.2 Ammoniakkoncentration	6
3. Diskussion	8
4. Konklusion	12

1. Indledning og formål

Formålet med projektet er at undersøge afdampningshastigheden af ammoniak fra beton, hvor der er anvendt flyveaske. Flyveasken indeholder ammonium som stammer fra de-NOX anlægget på kraftværket.

Der er gennemført en række forsøg i klimakammer for at undersøge afdampningshastigheden af traditionel beton samt fra letklinkerbeton.

Der er endvidere gennemført forsøg med tilsætning af ekstra ammonium samt med beton med forskellige vand/cement tal for på denne måde at få et billede af de potentielle indeklimaproblemer ved anvendelse af forskellige betontyper i en bygning.

Denne rapport indeholder også resultaterne fra tidligere undersøgelser rapporteret i "Ammoniak i flyveaske, Fase 2: Indeklima" dateret 1. september 2006.

2. Resultater

2.1 Forsøgsopstilling og udførelse af forsøg

2.1.1 Fremstilling og forberedelse af prøveemner

I laboratoriet blev der udstøbt prøveemner med dimensionerne 40 x 40 x 10 cm. Emnerne blev udstøbt i en form, der er fremstillet af polycarbonat (plexiglas), og formen er før støbnin-gen smurt med et tyndt lag mineraloliebaseret formolie.

Der er gennemført to testserier. I første serie indgik to betonprøver med vand/cementtal på 0,6 og med nedenstående recepter opgivet i kg/m³:

	Uden fly- veaske	Med fly- veaske
Cement , Aalborg Portland Rapid	299	247
Flyveaske	-	63
0-4 mm sand, Svogerslev kl P	730	730
4 -16 mm sten, Svogerslev kl P	1103	1103
Plastificeringsmiddel (Conplast EAE)	0,2	0,5
Vand	178	166
Luftindhold	2%	2%

Efterfølgende er der gennemført yderligere en serie hvori der indgik 4 betonprøver.

Den første betonprøve i anden testserie havde samme sammensætning som ovenstående prøve mrk "med flyveaske" blot var der tilsat ekstra ammonium i form af ammoniumsulfat svarende til at flyveasken indeholdt 200 mg/kg ammonium. Ammoniumsulfat blev opløst i vand og tilsættes til betonen sammen med det øvrige vand til blandingen.

I den anden betonprøve blev der anvendt et relativt lavt vand/cement tal på 0,42 og følgende sammensætning:

	Med flyveaske og lavt vand/cementtal
Cement , Aalborg Portland Rapid	309
Flyveaske	63
RN 0/4 A	693
Søsten 4 - 8	331
Søsten 8 - 16	837
Superplast Glenium C 151	0,53
Vand	143
Luftindhold	1,6%

Også i denne prøve med lavt vand/cementtal tilsættes ammonium svarende til at flyveasken indeholder i alt 200 mg/ kg

Den 3. og 4 betonprøve er prøver af letklinkerbeton, hvor der til den 4. prøve tilsættes ammonium svarende til at flyveasken indeholder 200 mg/kg. Letklinkerbetonemnerne blev fremstillet ved at placere en 31,2 kg blanding i en form med dimensionerne 40 x 40 x 10 cm. Betonen blev manuelt ved hjælp af en rulle presset ned i formen.

Sammensætning af beton til letklinkerbeton til fyldning af 16 liters form er

	Kg per form	Kg/m ³
Cement , Aalborg Portland Basis	4,8	300
Flyveaske	0,4	25
Maxit 0/4 knæk	1,78	111
Oksbøl 0/4	29,34	1830
Superplast MC 500	0,03	1,9
Vand	3,34	209

Efter 24 timer afformes prøveemnerne, og de placeres i hver sit klimakammer.

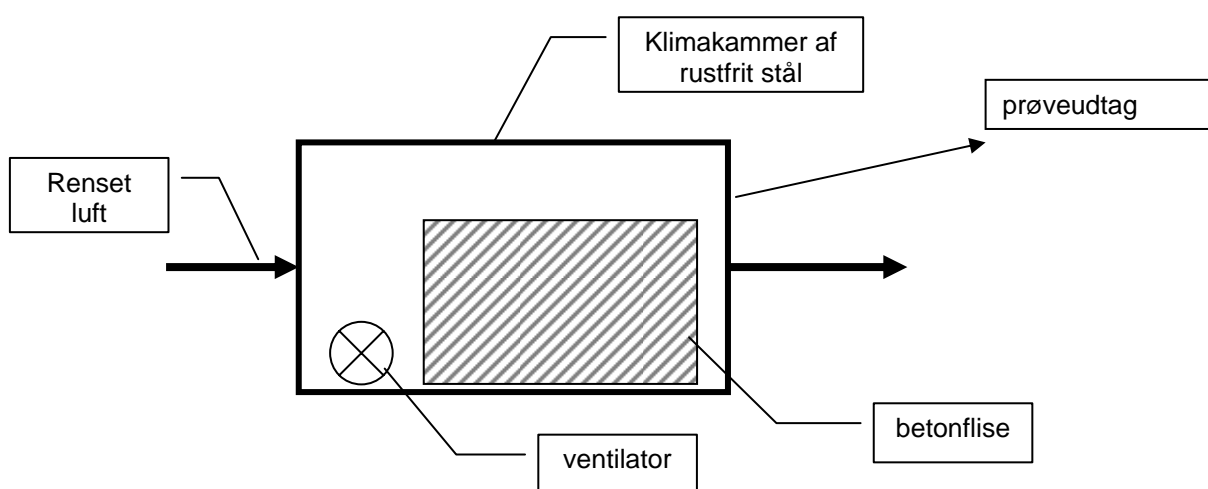
2.1.2 Test i klimakammer

De kvantitative bestemmelser blev gennemført ved klimakammermåling i henhold til EN 13419 ”Building Products – Determination of the emission of volatile organic compounds. Part 1: Emission test chamber method”.

Forsøgsbetingelserne er i øvrigt som nedenfor beskrevet:

Klimakammer:	225 l poleret rustfrit stål
Temperatur:	$23 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$
Relativ fugtighed:	$45 \pm 5\% \text{ RH}$
Luftskifte i klimakammer:	$0,5 \pm 0,005 \text{ h}^{-1}$
Lufthastighed:	$0,15 \pm 0,05 \text{ m/s}$
Eksponeret overflade:	$0,32 \text{ m}^2$

I kammeret er placeret en lille ventilator, som sikrer, at de dampe, der afgives fra prøveemnet, blandes fuldstændigt op i hele klimakammerets volumen.



Skitse af forsøgsopstilling

Gennem en to måneders periode blev der udtaget prøver af luften i kammeret. Prøverne blev udtaget på svovlsyre imprægnerede prøverør, som efterfølgende blev analyseret for ammonium i laboratoriet.

Der blev udtaget prøver relativt ofte i begyndelsen af prøveperioden og sjældnere senere i prøveperioden.

2.2 Resultater

2.2.1 Analyser af cement og flyveaske

Ammonium-/ammoniak-indholdet i flyveaske samt i den anvendte RAPID og BASIS cement blev bestemt ved kemisk analyse udført på analyselaboratoriet på Avedøreværket.

Måling af ammoniakindholdet i flyveaske og cement blev foretaget på en Ammoniak-måler ThermoRussel Model RL250 med ammoniumselektiv elektrode.

Tabel 1: Indhold af ammoniak/ammonium i flyveaske og i cement

	mg/kg ammoniak/ ammonium
Avedøre værket, tredob- belt bestemmelse	63, 64 og 68 Gennemsnit 65
RAPID® cement, dobbelt bestemmelse	5 -10
BASIS cement, dobbelt bestemmelse	5 -10

2.2.2 Ammoniakkoncentration

De kemiske analyser af ammoniumindholdet på opsamlingsrørene blev foretaget af Eurofins Danmark A/S.

I nedenstående tabeller 2, 3 og 4 er angivet den målte afdampningshastighed fra betonprøverne med vand/cement tal 0,6.

Tabel 2: Kildestyrke (flux). Vand/cementtal er 0,6 og der er ikke anvendt flyveaske

Dage efter udstøbning	Flux i $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{time}$
2	80
4	58
11	45
28	30
59	27

Tabel 3: Kildestyrke (flux). Vand/cementtal er 0,6, og der er anvendt flyveaske med et ammoniumindhold på 65 mg/kg.

Dage efter udstøbning	Flux i $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{time}$
2	304
4	163
11	83
28	33
59	37

Tabel 4: Kildestyrke (flux). Vand/cementtal er 0,6, og der er anvendt flyveaske med et ammoniumindhold på 65 mg/kg. Herudover er der tilsat ammoniumsulfat opløst i vand svarende til et samlet indhold af ammonium i flyveasken på 200 mg/kg

Dage efter udstøbning	Flux i $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{time}$
2	865
4	548
15	220
32	105
58	20

I nedenstående tabel er angivet den målte afdampningshastighed fra betonprøven med vand/cement tal 0,42. Også til denne betonprøve er der tilsat opløst ammoniumsulfat svarende til et samlet ammoniumindhold i flyveasken på 200 mg/kg.

Tabel 4: Kildestyrke (flux). Vand/cementtal er 0,42 og der er tilsat ekstra ammoniumsulfat

Dage efter udstøbning	Flux i $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{time}$
2	770
4	443
15	162
32	66
58	28

I nedenstående tabel er angivet den målte afdampningshastighed fra to letklinkerbeton prøver. Betonsammensætningerne af de to prøver er ens; men til den sidste prøve blev der tilsat ammonium svarende til ammoniumindhold i flyveasken på 200 mg/kg.

Tabel 5: Kildestyrke i $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{time}$ (flux) for letklinkerbeton

Dage efter udstøbning	Ingen ekstra ammonium	Med ekstra ammonium
2	688	1269
4	473	662
15	171	224
32	44	60
58	<5	<3

Efter 58 dage kan der ikke måles ammoniakafdampning fra letklinkerbetonprøverne og "<" i ovenstående tabel betyder at afdampningen er mindre end 5 henholdsvis 3 mikrogram pr kvadratmeter pr time, som er detektionsgrænsen for målingerne.

3. Diskussion

Hvis man forudsætter, at ammoniakken i betonen er jævnt fordelt i betonen, at fordampningen er styret af diffusion gennem betonen, og at denne diffusion er konstant, kan der opstilles en model over fordampningshastigheden, som involverer en andengrads partiel differentiaalligning. Løsning af denne ligning viser, at fluxen er proportional med tiden opløftet til $-1/2$. (Se fx Bird, Stewart and Lightfoot: Transport Phenomena, Wiley and Son Inc. 1960)

$$F = K / \sqrt{t}$$

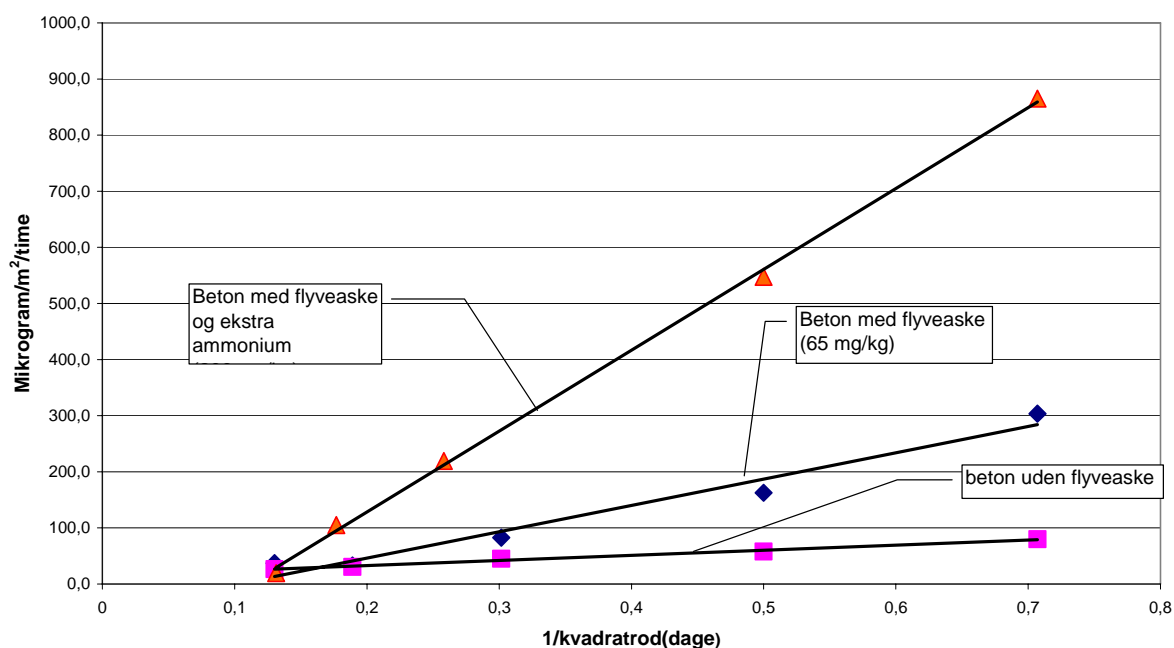
Hvor:

F er flux i $\mu\text{g}/\text{time}/\text{m}^2$

K er en konstant

t er tiden i dage

I nedenstående figur er afbildet fluxen af ammoniak fra de tre betonprøver med vandcementtallet 0,6. Fluxen er afbildet som funktion af 1 divideret med kvadratroden af tiden.



Figur 3.1 Flux afbildet som funktion af 1 divideret med kvadratroden af tiden. Beton med vand/cementtal 0,6

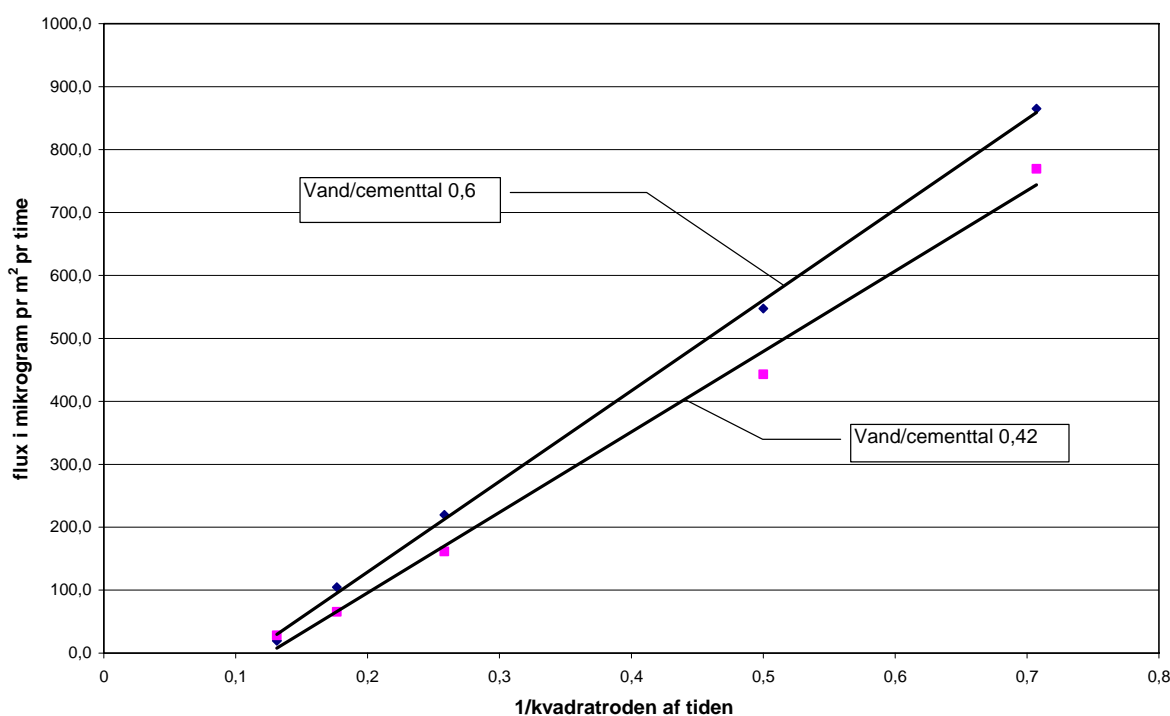
Man må forvente, at ikke alle forudsætninger for den ovenfor beskrevne model kan holde. Fx må man forvente, at fugtigheden i betonen påvirker diffusionshastigheden i betonen. Modellen gælder ligeledes kun såfremt, der ikke sker en nævneværdig reduktion af ammoniakkoncentrationen i centrum af betonemnet i prøveperioden.

På trods af de ovennævnte forbehold ser det ud som om modellen er en relativ god beskrivelse af forløbet. Man skal dog bemærke at den matematiske model forudsiger, at linierne går gen-

nem origo, hvilket ikke er tilfældet i ovenstående afbildning. Dette kan muligvis tolkes, som at koncentrationen af ammonium i centrum af betonprøverne begynder at aftage sidst i forsøget og/eller, at betonen med tiden udvikler større tæthed og dermed lavere diffusionskoefficient for ammoniak.

Figuren viser tydeligt at afdampningen af ammoniak fra ensartede betoner er proportional med ammoniumindholdet.

I et forsøg på at belyse vand/cementtallets betydning for ammoniakfordampningen er der gennemført forsøg med en beton med et relativt lavt vand/cementtal. I nedenstående afbildning ser man fluxen af ammoniak fra en beton med lavt vand/cementtal sammenlignet med en beton med et højt vand/cementtal. De to betoner indeholder samme mængde flyveaske med den samme ammoniakkoncentration.



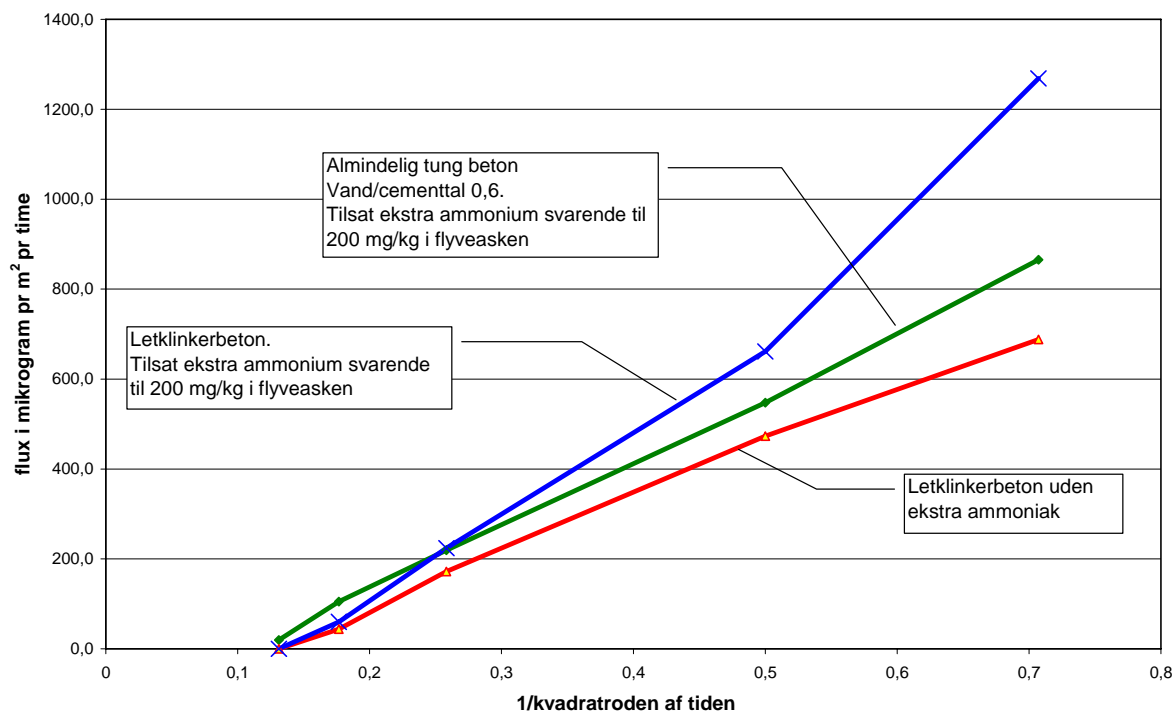
Figur 3.2 Flux afbildet som funktion af 1 divideret med kvadratroden af tiden. Sammenligning af beton med højt og lavt vand/cementtal.

Man kunne måske forvente at afdampningen fra en beton med lavt vand/cementtal ville have været kraftigere end fra en beton med højt vand/cementtal idet koncentrationen af ammonium i væsken på en beton med lavt vand/cementtal må forventes at være højere og dermed også give anledning til en kraftigere fordampning. Man ser imidlertid af ovenstående afbildning, at dette ikke er tilfældet, idet betonen med det høje vand/cementtal giver den kraftigste afdampning af ammoniak i den første del af forsøget.

Dette skyldes sandsynligvis at betonen med lavt vand/cementtal er tættere, og at der derfor er en lavere diffusionskoefficient for ammoniak i denne beton.

Tætheden af betonen har tilsyneladende stor betydning for afdampningshastigheden, og man kunne derfor forvente at afdampningen af ammoniak fra letklinkerbeton ville adskille sig væ-

sentligt fra afdampningen fra traditionel beton. I nedenstående figur er afbildet fordampningen fra letklinkerbeton med og uden ekstra ammonium. Til sammenligning er vist afdampningen fra traditionel beton med vand/cementtal 0,6.



Figur 3.3 Flux afbildet som funktion af 1 divideret med kvadratroden af tiden. Sammenligning af letklinkerbeton med traditionel beton.

Ved sammenligning af afdampningen fra letklinkerbeton og traditionel beton i figur 3.3 skal man være opmærksom på at flyveaske og dermed ammoniumindholdet i letklinkerbetonen er lavere end i den traditionelle beton. I den traditionelle beton er flyveaskeindholdet ca. 63 kg pr m³ medens det i letklinkerbetonen kun er ca. 25 kg pr m³.

Af figur 3.3 ser man tydeligt at afdampning fra letklinkerbeton sammenlignet med afdampningen fra traditionel beton er kraftig i begyndelsen af forsøget, men at den klinger meget hurtigere af.

En massebalance over tilført mængde ammonium til betonprøverne og fordampet mængde ammoniak i forsøgsperioden viser, at praktisk talt hele ammoniakmængden er fordampet fra letklinkerbetonprøverne inden for den første to-måneders periode. Tilsvarende er der på to måneder fordampet ca. 1/4 af ammoniakken fra de traditionelle betoner. Disse masseballancer er behæftet med relativ stor usikkerhed, idet der ikke er kontrol over fordampningsforløbet de første 1 - 2 døgn efter udstøbning.

Masseballancerne viser at en væsentlig del af den samlede ammoniak i betonemnerne er fordampet efter 2 måneder. Dette støtter hypotesen om at en dalende ammoniakkoncentration i midten af betonprøverne er årsag til at den matematiske model ($\text{flux} = K/\sqrt{t}$) ikke kan benyttes til at beskrive afdampningen sidst i prøveperioden.

Den højeste ammoniak afdampning finder man blandt de testede betonemner fra en beton med vand/cementtal på 0,6, hvor der er tilsat ekstra ammonium svarende til at der i flyveasken er 200 mg/kg ammonium. Rent teoretisk kan man beregne ammoniakkoncentrationen i et lokale, der er opført af denne beton.

Idet det forudsættes, at lokalet har et areal/volumen forhold på $1,4 \text{ m}^2/\text{m}^3$ og et luftskifte på 0,5 gange i timen kan koncentrationen af ammoniak to måneder efter støbning af betonen beregnes til ca. $100 \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Letklinkerbetonerne afgiver ammoniakken relativt hurtigt og afdampningen fra letklinkerbeton vil to måneder efter opførelsen af et byggeri være meget lav, i størrelsesorden mindre end $5 - 10 \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Der er ingen anerkendte grænseværdier for den acceptable ammoniakafgivelse fra beton eller for den acceptable ammoniakkoncentration i indeklimaet.

Ofte vælger man i forbindelse med vurdering af indeklime at anvende 1/100 del af den arbejds-hygiejniske grænseværdi, hvilket i dette tilfælde er $140 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Det finske normsæt for indeklime FiSIAQ opererer med tre indeklimaklasser. I de to mest restriktive klasser (S1 og S2) accepterer man $30 \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$. I den mest lempelige indeklimaklasse (S3) accepterer man højst $40 \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ (S3).

Den teoretisk beregnede ammoniakkoncentration i et lokale opført af beton med flyveaske indeholdende 200 mg/kg ammonium vil, to måneder efter at betonen er støbt, være mindre end 1/100 af den arbejds-hygiejniske grænseværdi. Dette er langt under lugttærsklen for ammoniak.

Da afdampningen fortsætter at aftage, må man forvente at også de restriktive krav fra FiSIAQ vil kunne overholdes relativ kort tid efter at bygningen er opført.

Afdampningen af letklinkerbeton er hurtig, og man må forvente, at koncentrationen af ammoniak i et standardrum, hvor væggene er støbt af letklinkerbeton, vil være langt under selv de restriktive FiSIAQ krav inden to måneder efter støbning af letklinkerbetonen, selvom der anvendes flyveaske med 200 mg ammonium pr kg.

4. Konklusion

- Afdampningen af ammoniak fra beton er alt andet lige proportional med mængden af ammonium i betonen.
- Beton med lavt vand/cementtal afgiver ammoniak langsommere end beton med højt vand/cementtal.
- Letklinkerbeton afgiver relativt hurtigt ammoniakken fra flyveasken, men denne afgivelse aftager hurtigt, og efter 2 måneder er ammoniakafgivelse helt uden betydning.
- Traditionel beton afgiver ammoniak langsommere end letklinkerbeton, og der vil efter to måneders afdampning stadig være en stor del af ammoniakken tilbage i betonen.
- Koncentrationen af ammoniak i en bygning opført med de betoner, der er testet, vil inden ibrugtagning af byggeriet være under 1/100 af den arbejdsmiljømæssige grænseværdi. Koncentrationen af ammoniak vil endvidere være væsentligt under lugtgrænsen.