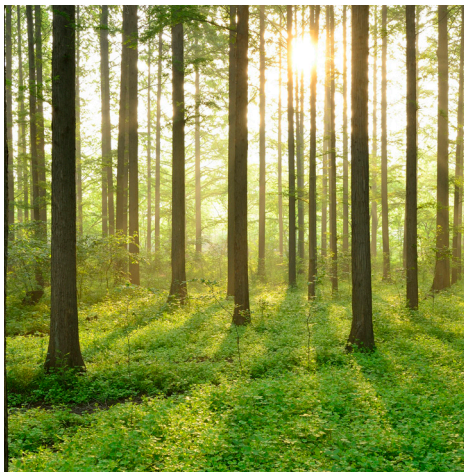


# MINIMERING AV VÄTGASRELATERADE RISKER FRÅN AVFALLELDADA CFB-PANNOR

RAPPORT 2020:719



ASKPROGRAMMET





# **Minimering av vätgasrelaterade risker från avfallseldade CFB-pannor**

SIXTEN DAHLBOM

KENT DAVIDSSON

INGE JOHANSSON

ANNA JONASSON

HAAKON MARIUS VATTEN RUI

ROLF SJÖBLOM

SOFIE ÖSTREM

ISBN 978-91-7673-719-4 | © Energiforsk december 2020

Energiforsk AB | Telefon: 08-677 25 30 | E-post: kontakt@energiforsk.se | www.energiforsk.se



## Förord

Denna rapport är slutrapportering av projekt 2019-014 Minimering av vätgasrelaterade risker från Avfallseldade CFB-pannor inom Askprogrammet som bedrivs av Energiforsk. Askprogrammet verkar för att kunskap tas fram för att stimulera användningar av askor så att ingen eller ringa risk för hälsa och miljö på kort eller lång sikt föreligger.

Projektet har undersökt vad som påverkar vätgasbildning från flygaskor och ett av syftena med projektet är att öka medvetenheten och kunskapen kring att vätgas kan bildas vid lagring och hantering av flygaskor från avfallsförbränningsanläggningar.

Arbetet har genomförts av huvudprojektledare Inge Johansson på RISE tillsammans med Sixten Dahlbom, RISE, Kent Davidsson, RISE, Inge Johansson, RISE, Anna Jonasson, E.ON, Haakon Marius Vatten Rui, NOAH, Rolf Sjöblom, Tekedo och Sofie Östrem, Linköpings Universitet.

Projektet har följts av en referensgrupp bestående av:  
Karin Karlfeldt Fedje, Renova,  
Peter Ottosson, Kraftringen,  
Per Tunberg, Mälarenergi,  
Johan Fahlström, Ragn-Sells,

Stockholm november 2020

**Helena Sellerholm**  
**Områdesansvarig**  
**Termisk energiomvandling, Energiforsk AB**

Här redovisas resultat och slutsatser från ett projekt inom ett forskningsprogram som drivs av Energiforsk. Det är rapportförfattaren/-författarna som ansvarar för innehållet.

## Sammanfattning

**Det finns driftparametrar som påverkar reaktiviteten på flygaskan från avfallseldade CFB-pannor. Det finns också goda skäl att tänka ett par varv extra kring säkerhetsfrågor i miljöer där dessa askor kommer i kontakt med, eller har kommit i kontakt med, vatten!**

Det är tidigare känt att askor från avfallseldade CFB-pannor kan bilda vätgas när de kommer i kontakt med vatten. Det övergripande syftet med projektet har varit att minska de vätgasrelaterade arbetsmiljöriskerna förknippade med dessa flygaskor samt att öka kunskapsnivån kring de vätgasrelaterade riskerna generellt. Projektet har undersökt vilka driftparametrar och mekanismer som kan påverka vätgasbildningen både sett till mängd och hastighet, undersökt mängden metalliskt aluminium i askor/beläggningar i pannan samt att genomfört en grovriskanalys för en tänkt logistikkedja med båt. Undersökningarna har fokuserats till P14 och P15 vid E.ON:s Händelöverk.

Resultaten visade bland annat att det i litteraturen finns väldigt lite information direkt relaterad till frågeställningen i CFB-pannor. Istället får slutsatser och teorier byggas kring litteratur som hanterar närliggande frågeställningar i andra miljöer.

De experimentella resultaten indikerar att det finns en skillnad i reaktivitet i flygaskan mellan de båda pannorna och att val av bäddmaterial är en driftparameter som tycks kunna påverka reaktiviteten. Vid inblandning av ilmenit i bäddmaterialet tycktes den maximala vätgasbildningen sjunka och/eller bli mer fördröjd i tiden. De övriga driftfall som studerades var: dellast, varierande tillsats av ammoniak i SNCR systemet samt lagring/åldring av aska i NID-filtret (rökgasreningen) när en del av filtret är ur drift. Det finns indikationer på att dessa driftfall också kan ha påverkan, men dataunderlaget är för litet för att med säkerhet fastslå något. Det tycks dock svårt att förutom med bäddmaterial påverka reaktiviteten med bibehållen funktion i driften i övrigt.

Ask/beläggningsprover från olika delar av pannorna visade att halten metalliskt aluminium i ekonomiser är fullt jämförbar med de efter NID-filtret och därmed är det stor risk för vätgasbildning vid våt rengöring av dessa delar. God ventilation och utbildningsinsatser för att öka medvetenheten är viktiga rekommendationer för att minska/hantera risken.

Slutsatserna från grovriskanalysen logistikkedjan lyfter faran med att generalisera vätgasbildningen från askorna eftersom den varierar så kraftigt. Det är också viktigt att ta hänsyn till att vätgasbildningen kan vara fördröjd och inte initieras förrän askan utsätts för mekanisk bearbetning. Den mekaniska bearbetningen utgör också en risk utifrån att den kan initiera gnistbildning. Denna gnistbildning kan i sin tur agera som tändkälla för bildad gas.

## Summary

**There are operating parameters that affect the hydrogen formation from APC-residues generated in waste fired CFB-boilers. There are also reasons to be careful and take extra consideration to safety aspects in environments where the APC-residue has been exposed to water.**

It is well known that if the APC-residues generated from waste fired CFB-boilers are exposed to water; hydrogen gas is formed. The overall aim of the project has been to decrease the work environment hazards related to hydrogen formation from these APC-residues. Another aim has also been to increase the general knowledge related to these hydrogen related hazards. This has been accomplished by exploring which operating parameters and general mechanisms that affect the hydrogen formation from the APC-residues. Both total amount of gas formed as well as the velocity of the gas formation has been of interest. The APC-residues used in this project have been from P14 and P15 at the waste-to-energy plant Händelöverket, owned and operated by E.ON.

In literature there are almost no publications on the hydrogen gas formation from APC residues generated by waste fired CFB boilers. There are some related to waste fired grate boilers though. Conclusions and theories from literature data must be put together from results regarding similar materials in totally different environments.

The experimental results indicate a difference in the hydrogen formation from APC-residues originating from P14 and P15. The bed material used in the boilers is also one of the operational parameters that seems to affect the reactivity of the APC-residue. The introduction of a share of Ilmenite in the bed material seems to have lowered the amount of hydrogen gas formed, alternatively it delayed the formation. Other operational conditions that was considered was a decreased thermal load, lowered amount of ammonia added to reduce NO<sub>x</sub>, and storage/aging of ash in the NID-reactor while it was not running on full capacity. There are indications that these conditions also affect the reactivity, however there are too few data available to make specific conclusions. In general, it seems difficult to control the reactivity of the APC-residue while keeping normal production in the plant.

In fouling samples, from different parts of the boilers, levels of metallic aluminium fully comparable to those in the APC-residue were detected. Thus, there is a significant risk of hydrogen formation when using wet cleaning methods during maintenance stops. Proper ventilation and education are two of the recommendations to mitigate the risks.

A potential logistic chain for APC-residues, based on ship transports, was risk assessed. Since the hydrogen formation differs greatly between different ash deliveries, an important conclusion was that it is hazardous to generalise the results, especially by using average hydrogen formation rates. Another conclusion was that consideration must be made for the fact that the hydrogen formation might be delayed and might not arise until the APC-residue is treated mechanically.

# Innehåll

<b>1</b>	<b>Bakgrund</b>	<b>8</b>
1.1	Problemställningar	8
1.2	Syfte och mål med projektet	9
1.3	Händelö	9
1.3.1	P14 och P15	9
1.3.2	Bäddmaterial	11
<b>2</b>	<b>Metod och genomförande</b>	<b>12</b>
2.1	Generellt	12
2.2	Litteraturgenomgång	12
2.3	Experimentella Delar	13
2.3.1	Kvantifiering av vätgasbildningspotential	13
2.3.2	pH-mätning	15
2.4	Mängd metalliskt aluminium	15
2.4.1	ICP-SFMS	16
2.4.2	Provtagningspunkter	16
2.5	Driftförhållanden	17
2.6	Risikanalys logistikkedjan	17
2.6.1	Riskworkshop	17
<b>3</b>	<b>Vad kan påverka utvecklingen av vätgas - en litteraturgenomgång</b>	<b>19</b>
3.1	Generellt	19
3.2	Slutsatser från den tidigare rapporten "Gasbildning i aska"	19
3.3	Om aluminium	20
3.3.1	Om aluminium i bränslet	20
3.3.2	Om aluminium vid olika temperaturer	20
3.4	Aluminium i pannmiljö	21
3.4.1	Frågan om smältning och dess betydelse	21
3.4.2	Reduktion av oxider av kisel och järn samt även titan	22
3.4.3	Effekten av åldring i en deponi	22
3.5	Tolkning och diskussion AV litteratursökningen	22
<b>4</b>	<b>Resultat och diskussion</b>	<b>24</b>
4.1	Maximal vätgasutveckling och reaktivitet	24
4.1.1	Aska/rökgasreningsrest efter NID reaktorn	24
4.1.2	Aska/beläggningar inne i pannan	26
4.1.3	Reaktivitet vid normaldrift för P14 och P15	27
4.1.4	Ilmenit som bäddmaterial	29
4.1.5	Flygaska från driftstörningar i NID-reaktor	30
4.1.6	Påverkan från ammoniakdosering	31
4.1.7	Dellast 32	
4.2	pH-värde vid reaktivitet med H <sub>2</sub> O	33



4.3	Mängd metalliskt aluminium	34
4.3.1	Metalliskt aluminium i flygaskan	34
4.3.2	Metalliskt aluminium i aska/beläggningar i pannan	35
4.4	Risker vid revision i överhettar och ekonomiserdelar	36
4.4.1	Modell för vätgaskoncentrationen i ett tomdrag/ekonomiserdrag	36
4.4.2	Praktisk tillämpning av modellen	37
4.4.3	Rekommendationer för att minska riskerna	39
4.5	Risker i logistikkedjan	40
4.5.1	Generellt	40
4.5.2	Beskrivning av logistikkedjan	40
4.5.3	Identifierade risker och skyddsåtgärder	41
4.5.4	Generella rekommendationer	42
4.5.5	Diskussion	43
<b>5</b>	<b>Slutsatser</b>	<b>44</b>
5.1	Ny kunskap i litteraturen	44
5.2	Driftparametrars påverkan på askornas reaktivitet	45
5.3	Risker och riskhantering	45
5.3.1	Risk för vätgasbildning vid revisionsstopp	45
5.3.2	Risker i samband med en tänkt logistikkedja via fartyg	46
<b>6</b>	<b>Rekommendationer till framtida arbete</b>	<b>47</b>
<b>7</b>	<b>Referenser</b>	<b>48</b>
<b>Bilaga A</b>	<b>Litteraturgenomgång – Vad kan påverka utvecklingen av vätgas?</b>	<b>50</b>
<b>Bilaga B</b>	<b>Provtagningspunkter vid revision 2019 och 2020</b>	<b>76</b>
<b>Bilaga C</b>	<b>Driftförhållanden under provtagning av askprover</b>	<b>78</b>
<b>Bilaga D</b>	<b>Deltagare i riskanalys för logistikkedjan</b>	<b>80</b>
<b>Bilaga E</b>	<b>Kort beskrivning av logistikkedjan</b>	<b>81</b>
<b>Bilaga F</b>	<b>Dokumentation från riskanalys logistikkedja</b>	<b>84</b>

# 1 Bakgrund

## 1.1 PROBLEMSTÄLLNINGAR

Det är sedan tidigare känt att askor från avfallseldade cirkulerande fluidiserade bädd (CFB) pannor kan utveckla vätgas när de kommer i kontakt med vatten. Det mest konkreta exemplet är den explosion som skedde i ett bergrum i Norrköping 2004. Detta ledde också till en omfattande studie "Gasbildning i aska"[1] som undersökte tänkbara mekanismer för gasutvecklingen. Denna rapport gav rekommendationer om hur riskerna kan minskas men också rekommendation om att regelbundet mäta metalliskt aluminium (alternativt gasbildningspotential) i askorna.

Det har sedan explosionen i Norrköping förekommit tillbud hos företag som behandlar CFB flygaska där askan har börjat brinna med öppen låga. NOAH har undersökt reaktiviteten vidare och sett att vätgasbildningshastigheten exempelvis är kraftigt beroende av temperaturen. Det har också konstaterats att reaktiviteten skiljer sig åt mellan askor från olika förbränningsanläggningar men också mellan olika askor från en och samma anläggning. En ökad förståelse för kopplingar mellan pannans drift och reaktiviteten på askan var en av projektets drivkrafter.

I samband med revisionsstopp har E.ON noterat gasutveckling från de beläggningarna som tvättats bort från olika delar av pannan. Personal hos E.ON har sett aktivitet i form av gasbubblor i containrar som samlar upp materialet efter rengöring, och aktiviteten har pågått under en relativt lång tid. Detta skulle kunna utgöra en arbetsmiljörisk vid revisionerna och även här behövde kunskapen ökas för att hantera och minska dessa risker.

Vid behandling av flygaska undersöks nu nya logistiklösningar där en större del av transporten ska ske med båt för att minska klimatavtrycket (från transporterna). Eftersom de båttransporter som sker idag (från Danmark) gäller flygaskor från rostereldade anläggningar, behöver säkerhetsfrågor kring transporten av CFB-flygaskor belysas.

Sammantaget resulterar grundproblemet med gasutbildningen från CFB aska i en rad praktiska problemställningar både hos anläggningsägarna och hos efterföljande aktörer som hanterar askan. Detta projekt var tänkt att bidra med kunskap som kan öka förståelsen gällande faktorer som påverkar gasutvecklingen samt att minska riskerna vid hanteringen.

## 1.2 SYFTE OCH MÅL MED PROJEKTET

Syftet med projektet är att öka kunskapsnivån kring vätgasrelaterade risker samt att minska främst arbetsmiljörisken vid hantering av flygaskor/beläggningar från CFB-pannor.

Mål med projektet är:

- Att identifiera eventuella driftparametrar på pannan som har en inverkan på reaktiviteten av flygaskan.
- Att genom en litteraturstudie sammanställa/uppdatera ny information om vätgasrelaterade risker med flygaska, ge ökad förståelse hur vätgasbildningen kan ske, samt eventuell inverkan som kisel kan ha i sammanhanget.
- Att undersöka risken för vätgasrelaterade problem från beläggningar/i samband med revision samt att ge rekommendationer för att minska dessa risker.
- Att identifiera vätgasrelaterade risker i samband med lagring och fartygstransport och att ge rekommendationer för att minska dessa.
- Att identifiera viktiga kunskapsbrister som kan adresseras genom vidare arbete inom området.

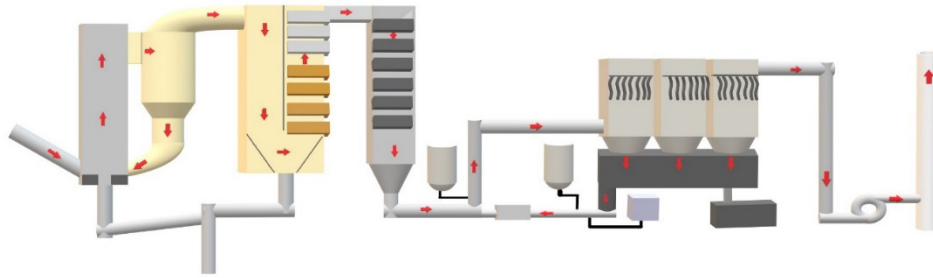
## 1.3 HÄNDELÖ

Händelöverket är E.ON:s huvudproduktionsanläggning i Norrköping som producerar el, värme till fjärrvärme (Norrköping och Söderköping) samt processånga till kringliggande industrier. Anläggningen genererar årligen drygt 300 GWh el och ca 1000 GWh fjärrvärme och nästan 500 GWh processånga. Anläggningen har fem förbränningslinjer med olika teknik. Ur projektets synvinkel är det dock Panna 14 (P14) och Panna 15 (P15) som är avfallseldade cirkulerande fluidiserade bädd (CFB)-pannor som är av intresse. En kortare beskrivning av dessa ges därför nedan.

### 1.3.1 P14 och P15

P14, som togs i drift 2002, är den första renodlade avfallspannan (hushållsavfall samt verksamhetsavfall) vid Händelöverket. Pannan levererades av Kvaerner (idag Valmet) och är på 75 MW termisk effekt. Ångdata är 65 bar och 450°C.

P15 är också en renodlad avfallspanna som levererades av Foster Wheeler 2010. Den har något högre effekt, 85 MW och ångdata är 65 bar och 450°C.



Figur 1 Bilden illustrerar pannkonstruktionen för panna P14 i genomskärning, inklusive rökgasreningen. De röda pilarna visar flödesriktningen i pannan.[3]

Figur 1 ger en schematisk bild av P14 där avfall från bränsleberedningen matas in i eldstaden. I eldstaden torkar bränslet för att sedan förgasas och förbränns. I eldstaden finns det en sandbädd som gör att förbränningsluften fördelas jämnt och säkrar en god omblandning av det inkommande avfallet. Temperaturen i eldstaden är 850-900 °C. Tyngre inert material samt delar av askan som bildas kommer att sjunka till botten i pannan och matas ut som bottenaska. Lättare partiklar kommer att ryckas med rökgasen till cyklonen. I cyklonen avskiljs partiklar från rökgasen genom centrifugalkraften och faktorer som storlek på cyklonen och gashastigheten påverkar vilken storlek på partiklar som avskiljs. Partiklar som avskiljs i cyklonen förs via ett sandlås tillbaka till bädden i eldstaden.

Efter cyklonen går rökgasen vidare genom ett tomdrag där gastemperaturen typiskt kyls från 900°C till 700°C innan den i tur och ordning passerar överhettar-, kokar- och ekonomiserdelen. Efter ekonomisern är gastemperaturen normalt ca 170°C innan gasen går vidare till gasreningen. I takt med att gasen kyls och tvärsnittsytan som gasen passerar förändras kommer hastighetsförändringar på gasen leda till att tyngre askpartiklar inte längre kan dras med i gasflödet. De som separeras ut i tomdrag och överhettardelen förs sedan samman med bottenaskan medan det som separeras senare kommer utgöra en del av flygaskan.

Rökgasreningen består av en NID-reaktor<sup>1</sup> där aktivt kol och kalk injiceras i rökgasen. Tillsatskemikalierna reagerar med sura komponenter (t.ex. saltsyra (HCl), tungmetaller (bl.a. kvicksilver) och organiska föroreningar som dioxiner. Rökgasen passerar ett textilfilter där tillsatskemikalierna och aska avskiljs varefter rökgasen leds vidare till skorstenen.

Det som avskiljs i textilfiltret innehåller en hel del oreagerade tillsatskemikalier för att minska den totala kemikalieförbrukningen så recirkuleras delar av detta material medan resterande del förs till en asksilo.

Principerna för P15 är desamma som för P14. P15 har dock initialt något lägre gasflöde och en horisontell rökgaskanal som inrymmer överhettare och kokare.

Pannorna matas med material från samma bränsleberedning och får ur det perspektivet anses elda likadant bränsle.

<sup>1</sup> NID står för Novel integrated desulphurisation och är ett varumärke som ägs av GE (tidigare ABB/Alstom)

### 1.3.2 Bäddmaterial

Det vanligast förekommande bäddmaterialet i CFB-pannor är kiselsand och består till största delen av kiseldioxid ( $\text{SiO}_2$ ). Det är ett inert material som möjliggör värmeöverföring till bränslepartiklar och även i viss mån mekaniskt påverkar bränslet. Ett annat bäddmaterial som användes under projektets gång var ilmenit. Ilmenit är en mineral bestående till största delen av järn och titan ( $\text{FeTiO}_3$ ) med magnetiska egenskaper som används som ett syrebärande bäddmaterial vilket bidrar till ökad syresättning under förbränningen [2].

CFB-pannorna på Händelöverket är normalt i drift med främst kiselsand. P15 var i drift med enbart kiselsand som bäddmaterial medan P14 i början av projektet var i drift med kiselsand för att senare in i projektet successivt fasa ut en viss andel kiselsand mot ilmenit.

## 2 Metod och genomförande

### 2.1 GENERELLT

Projektet har varit uppdelat i tre primära arbetspaket. Det första arbetspaketet avsåg att utreda kopplingen mellan olika driftparametrar och reaktiviteten på askan. Denna del har genomförts som ett examensarbete av Sofie Östrem vid Linköpings universitet. Detta arbete har publicerats i form av en examensarbetsrapport [3]. Stora delar av detta kommer också redovisas i denna rapport för att sätta det i samband med det övriga arbetet i projektet. Eftersom examensarbetet har varit en del av detta större projekt och Sofie är medförfattare till denna rapport görs enbart undantagsvis referenser till examensarbetsrapporten. Läsaren rekommenderas dock att läsa examensarbetet separat då det också innehåller en litteraturstudie om flygaskas påverkan på miljö och hälsa som inte inkluderats i denna rapport.

Det andra arbetspaketet har innehållit en litteraturgenomgång för att se vilken ökad kunskap som har tillkommit sedan gasbildning i aska publicerades 2006 och om den kunskapen kan tillämpas i detta projekt. Arbetspaketet har också inkluderat provtagning och analys på material som inhämtats vid revisionsstopp. Detta material är från olika delar av pannan och analyserna bidrar med kunskap kring risker vid revisionsarbetet.

Det sista arbetspaketet har fokuserat på riskbedömningar av en tänkt ny logistikkedja för flygaska som inkluderar båttransport.

Utöver ovanstående tillkommer naturligtvis projektledning/administration och rapportskrivning.

### 2.2 LITTERATURGENOMGÅNG

Den litteraturgenomgång som har gjorts i projektet har skett dels genom användandet av vetenskapliga databaser såsom Scopus och dels genom genomgång av olika tekniska rapporter.

Sökningen har inriktats på litteratur publicerad efter 2005 då den värmeforskrappport "Gasbildning i aska" [1] som publicerades i början av 2006 redan har sammanfattat de rön som fanns i litteraturen fram till 2005.

## 2.3 EXPERIMENTELLA DELAR

Syftet med de experimentella studierna var dels att undersöka mängden metalliskt aluminium i beläggningar från olika delar av pannan och dels att generera kunskap om vilka driftparametrar som eventuellt kan påverka reaktiviteten hos askan. De experimentella studierna bestod framför allt av kvantifiering av gasutveckling och utfördes med två metoder framtagna av NOAH.

Mätningarna av gasutveckling har skett dels i laboratoriet på E.ON Händelöverket (flygaskor) och dels hos NOAH (aska/beläggningar från olika delar av pannan). För mätningarna på Händelöverket har NOAH bistått med utrustning samt upplärning. I samband med reaktivitetsbestämningarna analyserades också askornas pH-värde i kontakt med vatten, initialt samt efter 30 minuter.

Totalhalter på delar av flygaskorna samt alla uttagna prover från beläggningar i pannan har bestämts av ALS Scandinavia AB med ICP-SFMS.

Den magnetiska andelen i askorna bestämdes via magnetisk separation. Analysen tillhandahölls av Improbéd™. Den magnetiska andelen har sedan använts som indikation på hur mycket ilmenit som funnits i bäddmaterialet.

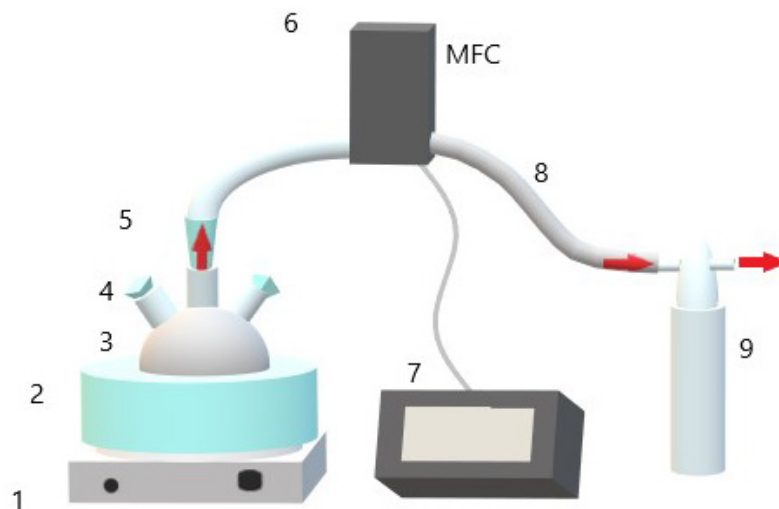
### 2.3.1 Kvantifiering av vätgasbildningspotential

Metoderna innebär primärt att mäta den gasflödes hastighet som uppstår från vätgasbildningen samt en maximal vätgasutvecklingspotential. Detta sker med en volymflödesmätare för gas (Bronkhorst EL-FLOW FG-201CV) med en mätosäkerhet på  $\leq 0,6\%$  och ett datainsamlingsystem (Keysight, DAQ970A) som loggar mätvärdena.

#### *Reaktivitet med H<sub>2</sub>O*

Figur 2 visar försöksuppställningen för reaktivitetsförsöken. En magnetomrörare placerades i en trehalsad rundkolv innan 100 g flygaska vägdes upp direkt i kolven för att minimera överföringsförluster. Rester utanpå och i kolvens mynning torkades bort innan en av de yttre glashalsarna förslöts med glaspropp. Mittenhalsen kopplades till gasflödesmätaren, detta munstycke innehöll bomull som ett filter för att förhindra att smuts och fukt följer med den bildade gasen till gasflödesmätaren. För att minimera gasläckage preparerades halsarna med vakuumsfett. Kolven placerades därefter i ett tempererat vattenbad (40°C).

Magnetomrörning samt loggning av data från gasflödesmätaren startades varefter 300 ml kranvatten från ett mätglas tillsattes till kolven med askprovet. Den tredje halsen förslöts direkt efter vattentillsatsen. Gasutvecklingen registrerades sedan under 30 minuter med en upplösning om ett mätvärde per sekund.



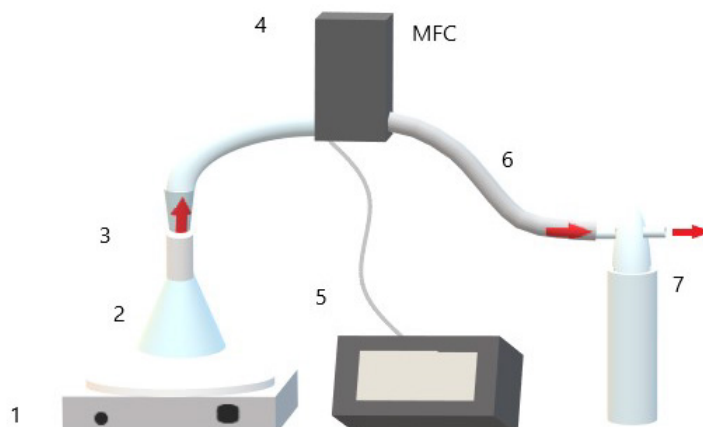
**Figur 2** Uppsättningen av laborationen där reaktivitet med vatten undersöks. De röda pilarna visar flödet på den producerade vätgasen. 1. Magnetomrörare med värmeplatta, 2. Vattenbad, 3. Rundhalskolv med 3 halsar, 4 Glasproppar, 5. Munstycke, 6. Volymflödesmätare, 7. Datainsamlingssystem, 8. Utgående slang, 9. Gastvättflaska

#### *Maximal vätgasutveckling*

Den experimentella uppsättningen för bestämning av maximal gasbildningspotential visas i Figur 3. 4 g flygaska vägdes upp direkt i E-kolven för att motverka överföringsförluster. Alla rester av flygaska runt om och i mynningen på E-kolven torkades av. En magnet placerades i E-kolven för omrörning. Datainsamlingen och magnetomrörningen startades. Därefter tillsattes 50 ml 9 M NaOH från en mätcylinder. E-kolvens mynning kopplades raskt till volymflödesmätaren. Kolven vreds något varv för att säkerställa att uppsättningen var tät för att motverka gasläckage, varefter en klämma fästes mellan munstycket och E-kolven för ytterligare förslutning. Viktigt att notera här är att munstycket är preparerat med vakuumsfett för att motverka gasläckage.

Gasutvecklingen registrerades sedan fram till dess hastigheten avtagit till 0,3 ( $\pm$  0,1) ml/min. Vid den nivån anses allt reaktivt aluminium vara förbrukat och försöket avslutades.





Figur 3 Uppsättningen av laborationen där maximala gasutvecklingen undersöks. De röda pilarna visar flödet av den producerade vätgasen. 1. Magnetomrörare med värmeplatta, 2. E-kolv, 3. Munstycke, 4. Volymflödesmätare, 5. Datainsamlingssystem, 6. Slang, 7. Gastvättflaska

### 2.3.2 pH-mätning

pH mättes manuellt med en pH-elektrod i försöken med reaktivitet med vatten. Mätning gjordes i början av reaktionen samt efter 30 minuter, detta för att dokumentera skillnader i pH under försökets gång. pH efter 30 minuter mättes i rundhalskolven kopplad till gasflödesmätaren medan pH vid start av reaktionen mättes i ett separat kärl med samma förhållanden (1:3) av aska och vatten. På så sätt kunde inverkan på mätningarna av gasflödet minimeras eftersom volymflödesmätaren påverkades om glasproppen togs bort för pH-mätning.

## 2.4 MÄNGD METALLISKT ALUMINIUM

Mängden metalliskt aluminium beräknades utifrån volymen på den maximala gasutvecklingen enligt *ekvation 1*, där  $m_{Al}$  är massa metalliskt aluminium (Al). Denna beräkning baseras på antagandet att all gas som produceras är vätgas samt att trycket antagits vara normalt atmosfärstryck.  $m_{Al}$  beräknades till vikt-% utifrån totala mängden aska, d.v.s. 4 g. [4]

$$\frac{2 \cdot V_{H_2} P M_{Al}}{3 \cdot R T} = m_{Al} \quad (\text{Ekv. 1})$$

$V_{H_2}$  = Volym vätgas

$P$  = Gstryck 1 atm = 101 325 Pa

$M_{Al}$  = Molmassa för Al = 26,98 g/mol

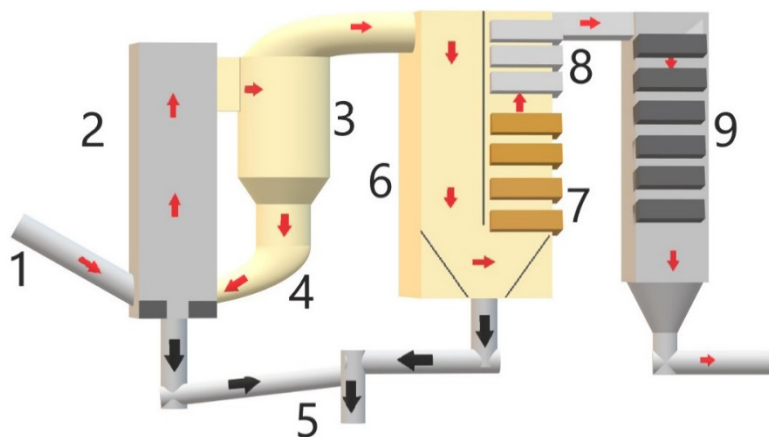
$R$  = Gaskonstanten = 8,314 J/(mol\*K)

$T$  = Temperatur = 293,2 Kelvin

### 2.4.1 ICP-SFMS

Induktivt kopplad plasma och masspektroskopi med sektorinstrument (ICP-SFMS) är en metod där detektion av isotoper och grundämnen, framför allt metalljoner i både oorganiska och organiska komponenter kan detekteras trots mycket låga detektionsgränser. Tekniken bygger på att provet förblandas med en lösning (exempelvis salpetersyra) eller behandlas via laserablation och gas. Provet introduceras sedan till en plasma bestående av elektroner och positivt laddade argonjoner som gör att molekylerna bryts och blir till positivt laddade atomer. Därefter används magnetiska och elektrostatiske sektorer för att separera atomer efter dess massa. Detta sektorinstrument är mycket högupplöst med låg detektionsgräns och kan separera partiklar till mycket små masskillnader, på nivån pg/l [5][6]. Analysen utfördes av ALS enligt SS EN ISO 17294-2: 2016 samt EPA metod 200.8:1994.

### 2.4.2 Provtagningspunkter



Figur 4 Bilden illustrerar pannkonstruktionen för P14. De röda pilarna illustrerar flödet i pannan och de svarta pilarna illustrerar flödet på bottenaskan. 1. Bränsleinmatningen, 2. Eldstaden, 3. Cyklon, 4. Sandlås/tertiäröverhettare, 5. Askklassificerare och bottenasksystem, 6. Tomdrag, 7. Primär- och sekundäröverhettare, 8. Kokytor, 9. Ekonomiser.[3]

De flesta prover som tagits vid revision är från kring överhettar- och ekonomisersektionerna (nr 7 och 9 i Figur 4) på P14. Vid revisionen i oktober 2019 togs även prover nedströms ekonomisern och på två positioner uppströms textiltfiltret (reaktorböj och reaktorskruv). Vid revisionen i april 2020 togs även prover från eldstadens frontvägg, strax efter cyklonen och i övergången från tomdrag till överhettare.

Vid revision i september 2019 togs prover från ekonomisersektionen på P15.

För en komplett lista över proverna tagna vid revision se Bilaga B.

För en lista över prover tagna på flygaskan se Bilaga C.

För bestämningen av driftförhållandenas påverkan på reaktiviteten har prover främst tagits i recirkulationsflödet innan mixern i NID-reaktorn. Proven har tagits i en genomföring avsedd för provtagning.

## 2.5 DRIFTFÖRHÅLLANDEN

Ett av syftena med projektet var att studera hur olika driftförhållanden eventuellt påverkar reaktiviteten på flygaskan. Mindre störningar i driften förekommer kontinuerligt, men för att störningarna eventuellt ska kunna ge tydliga utslag i askkvaliteten så behöver avvikelserna från normaldrift pågå en längre tid. P14 och P15 vid Händelö är båda baslastpannor och möjligheten att medvetet introducera större varaktiga driftstörningar begränsas av både ekonomi och miljötillstånd. De driftförhållanden som potentiellt kan påverka flygaskan och som har kunnat inkluderas i projektet är följande:

- **Dellast:** Dellast innebar driftfall då pannan var i drift med endast 2 bränsleinmatningar istället för normalt 3 under förbränning av avfall. Vid 2 bränsleinmatningar för P14 produceras normalt 40–45 MW, högre än 55 MW blir det för varmt efter cyklonerna där följderna kan bli högre halter CO. Vid 2 bränsleinmatningar för P15 produceras normalt 60 MW, överskrider det 70 MW kan samma störning ske och högre halter CO kan produceras.
- **Bäddmaterial:** Bäddmaterialet i P14 byttes delvis ut under projektets gång från kiselsand till ilmenit.
- **Ammoniakdosering:** Ammoniak doseras till rökgaserna för att reducera NO<sub>x</sub>. Ammoniakdoseringen minskades från 0,95 l/MWh till 0,5 l/MWh och sedan vidare till 0,25 l/MWh och slutligen stängdes den helt (0 l/MWh).
- **Skillnad mellan P14 och P15:** Pannorna använde i stort sett samma bränsle så eventuella skillnader i reaktivitet mellan askorna från pannorna beror dels på konstruktion och ev. andra skillnader som dosering av kemikalier.
- **Normaldrift:** Pannorna gick utan signifikanta anmärkningar och producerade en effekt motsvarande P14 ≥ 70 MW och P15 ≥ 80 MW. Resultaten från detta driftfall utgör referens mot vilken de övriga resultaten jämförs för att undersöka skillnader i askans reaktivitet.
- **Avstängd NID-reaktor:** Halva NID-reaktorn för P15 var avstängd under vissa dagar vid förbränning av olja/flis vilket innebar att cirkulationen av flygaskan i den delen avstannar.

## 2.6 RISKANALYS LOGISTIKKEDJAN

### 2.6.1 Riskworkshop

Under en dag samlades representanter från industri, konsultbolag och RISE för att tillsammans definiera den tänkta logistikkedjan samt riskbedöma denna. Industrirepresentanterna bestod av representanter från förbränningsanläggningar (med kunskap inom askhantering, arbetsmiljö och ATEX<sup>2</sup>), representanter från en mottagningsanläggning (med kunskap inom askhantering och sjötransport) samt en konsult med expertis inom vätgasbildningsmekanismer i aska. (för deltagarförteckning se Bilaga D).

<sup>2</sup> ATEX kommer från franskans Atmosphere Explosible och härstammar från två europeiska direktiv angående utrustningar som används i explosiv atmosfär samt arbetssäkerhet i motsvarande miljö.

Dagen inleddes med en sammanfattning av kunskap kring reaktivitet i flygaska som framkommit i projektets litteraturstudie. Därefter definierades logistikkedjan för att slutligen riskanalysera densamma.

#### *Logistikkedjan*

Logistikkedjan definierades med hjälp av närvarande expertis inom området. Huvuddelen baserades på befintliga hanteringslösningar i förbrännings- och mottagningsanläggningar, tillägget var framförallt hantering via båttransport mellan förbrännings- och mottagningsanläggningen.

#### *Grovriskanalys*

En grovriskanalys, eller på engelska hazard identification (HazId) är en övning där folk med olika kompetenser och funktioner samlas och på ett systematiskt sätt går igenom en process, ett system eller procedurer för att identifiera risker. En grovriskanalys utförs ofta tidigt i ett projekt och utgör därför ett underlag vid en senare, mer detaljerad design. Till följd av det ofta bristfälliga underlag som finns tidigt i projekt hålls riskanalysen på en hög nivå och fokus läggs på stora risker så som brand, explosion eller betydande utsläpp. Fokus i denna riskanalys lades, i enlighet med beskrivningen av projektet, på risker kopplade till aluminium och vätgasbildning.

Som underlag till riskanalysen fanns:

- Gruppens gemensamma kompetens.
- Brännbarhetsområde och lägsta antändningsenergi för vätgas.
- Sammanfattning av i projektet genomförd litteraturstudie (se avsnitt 3 samt Bilaga A).
- Material från interna bakgrundsstudier inom NOAH kring faktorer som påverkar vätgasbildningen. *"Noen faktorer som påvirker CFB gassutvikling. [7].*

Arbetet under workshopen dokumenterades fortlöpande i en mall avsedd för ändamålet. I mallen dokumenterades: "Hot/fara", "Orsak", "Konsekvens", "Befintliga barriärer/skydd", "Riskvärdering" samt "Rekommendationer".

Ett av målen med riskvärderingen var att belysa de risker som analysgruppen tyckte var av störst dignitet. För att göra detta gjordes en riskvärdering, vilken inte utgick från i förväg bestämda kriterier, utan istället från personliga värderingar. Den skala som användes var L (låg), M (medel) och H (hög).

## 3 Vad kan påverka utvecklingen av vätgas - en litteraturgenomgång

### 3.1 GENERELLT

I detta kapitel ges en kort sammanfattning av den litteraturgenomgång som gjorts i projektet. Sammanfattningen har begränsats till det som bedömts mest relevant i relation till projektmålen. För den vetgirige finns en utförligare redogörelse av litteraturgenomgången i Bilaga A. Den fullständiga referenslistan finns också i samma bilaga.

### 3.2 SLUTSATSER FRÅN DEN TIDIGARE RAPPORTEN "GASBILDNING I ASKA"

Eftersom detta projekt är avsett att komplettera kunskapen som togs fram i [1] inkluderas inte den litteratur som där sammanfattats i denna rapport. Studien undersökte bland annat askor som genererats från olika bränslen och olika förbränningstekniker. För att underlätta för läsaren ges dock de huvudsakliga slutsatserna från "Gasbildning i aska" nedan:

- För fluidbäddpannor (BFB/CFB) var gasbildningspotentialen i vändschakts-, cyklon och filteraskor betydligt högre än i bottenaskorna. För rosterpannor var förhållandet det omvända för alla utom en anläggning.
- Alla askor från bibränsleeldade pannor hade låg vätgasbildningspotential och samtliga flygaskor med en potential på över 10 liter/kg kom från avfallseldade pannor.
- Vätgas var den huvudsakliga gasen som bildades även om små mängder aceton, furan och bensen också detekterades. Sannolikt fanns det i något fall också små mängder metan.
- Av undersökta metaller (järn, koppar, bly och aluminium) var det aluminium som gav det huvudsakliga bidraget till gasbildningen;
- En filteraska som lagrats under förhållande med god syretillgång uppvisade signifikant lägre vätgasbildningspotential.
- Totalhaltsanalyser av aluminium i aska är inte ett relevant mått på gasbildningen då det enbart är det metalliska aluminiumet som leder till gasbildning.
- Aluminiumpartiklar kan passera genom förbränningen utan att smälta eller bilda ett tjockt oxidskikt;
- Utifrån termodynamiska jämvikter är aluminiumoxid den mest stabila formen under de förhållanden som gäller i en panna.

Observera att punkt 7 ska läsas som att aluminiumpartiklar KAN passera genom en eldstad utan att smälta. Detta redovisas även i [4]. Genomgången som redovisas i resten av detta kapitel pekar dock på att detta i första hand gäller folie som kan ryckas med i rökgasströmmen. Övrigt ingående aluminium smälter dock i de flesta fall i eldstaden.

Rekommendationerna i [1] innebär bland annat att man ska ombesörja en god ventilation så snart en aska befuktats.

### 3.3 OM ALUMINIUM

#### 3.3.1 Om aluminium i bränslet

Aluminium är näst järn den metall som utvinns mest i världen, och år 2016 var världsprодукtionen 58,8 miljoner ton[9]. Till detta kommer stora mängder återvunnen metall som redan år 2010 bidrog till 37 % av den totala användningen[10]. I användningen ingår tillämpningar som kanske inte alltid är uppenbara, exempelvis utnyttjande i form av en mycket tunn folie som utgör spärrskikt mot luftsyre mellan pappersskikten i juiceförpackningar.

Ren aluminium är mycket duktil (plastiskt deformierbar, deformierbar utan att spricka) och valsas i kommersiella kvaliteter ner till tjocklekar omkring 0,01 mm, för exempelvis juiceförpackningar. Men aluminium (oftast i form av olika legeringar) kan också gjutas till färdiga produkter. Grytor och lock är exempel på produkter som kan innehålla omkring 10 % kisel. Ofta ligger dock legeringshalterna på en slags mellannivå och exempelvis engångsburkar kan innehålla ca. 0,5 – 1 % vardera av kisel, järn, mangan och magnesium. Eftersom aluminium inte är smidbart så som järn/stål, får egenskaperna påverkas genom att i första hand styra sammansättningen av legeringsämnen. Det finns massor med aluminiumkvaliteter med olika legeringshalter för olika ändamål. Detta innefattar korrosionsbeständiga legeringar, vilka innehåller 0,5 – 1,5 % av vardera järn och mangan[10]. Aluminium används sällan vid förhöjda temperaturer, och därför har heller inte något påträffats beträffande de olika legeringarnas egenskaper i eldstadsmiljö.

De olika halterna av legeringsämnen har betydelse inte bara för hur de olika kvaliteterna utnyttjas i sina respektive tilltänkta användningar, utan man kan inte utesluta att det kan finnas skillnader också när det gäller uppträdandet i pannmiljö. Kännedom om legeringshalter är också viktigt för att man ska kunna bedöma om t. ex. metalliskt kisel bildats i eldstaden eller om kiselmetallen varit med från början men bara kommit att separera från mikrostrukturen till större och lättidentifierade korn i samband med att aluminiumet smält i pannan.

Mycket av egenskaperna hos de olika legeringarna kan utläsas ur motsvarande fasdiagram, och diagrammen för aluminium och kisel samt aluminium och järn presenteras och diskuteras i Bilaga A. Här kan nämnas att legering med järn bara kan ge en obetydlig sänkning av smältpunkten, medan legering med 11,7 vikt% kisel sänker smältpunkten, som är 660 °C för ren aluminium till 577 °C.

#### 3.3.2 Om aluminium vid olika temperaturer

Ett viktigt skäl till aluminiummetallens popularitet är att den inte rostar och inte behöver målas så som exempelvis järn. Detta beror på att oxidationen med luftsyre eller vatten vid rumstemperatur ger upphov till ett tunt (storleksordningen 10 nm tjockt) oxidskikt ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) som är så tätt att syre inte kan tränga igenom och fortsätta oxidera materialet. Oxidskiktet är stabilt i ett pH-område mellan 4–9 men vid pH

utanför detta område kan aluminium oxideras av vatten under utveckling av vätgas. I fallet flygaska är det de basiska förhållandena i askan som kommer att ha stor påverkan på vätgasbildningen.

Aluminiummetallens starka tendens till oxidation innebär att den kan vara mycket reaktiv vid högre temperaturer. Enligt litteraturen kan aluminium i kontakt med torr luft fortfarande vara skyddad av ett oxidskikt, medan kontakt med vatten kan leda till snabba reaktioner. Vid förhöjda temperaturer reagerar aluminium med oxider av bland annat kisel, järn och titan, varvid dessa omvandlas till metallisk form, medan oxider av kalium, natrium och kalcium inte reduceras till metall.

### 3.4 ALUMINIUM I PANNMILJÖ

Målet med projektet har varit att öka kunskapen kring vätgasbildning i aska från CFB-pannor. De uppgifter som påträffats i litteraturen rör främst rosteraskor. Hur väl de slutsatser som finns kring rosteraskors vätgasbildning gäller askor från CFB-pannor är osäkert och bör tolkas med försiktighet. Det finns också naturligtvis stora osäkerheter i variationer på bränsle, anläggningar och metodiker som också spelar in vid tolkning av resultaten. Förhoppningsvis kan ändå de exempel som påträffats ge en inblick i hur aluminium kan förhålla sig i pannmiljö, och vad som det kan vara klokt att vara observant på.

#### 3.4.1 Frågan om smältning och dess betydelse

Temperaturerna i en eldstad för förbränning av avfall ska som minst hålla 850 °C under 2 sekunder, det vill säga temperaturen överstiger med stor marginal smältpunkten för aluminium som är 660 °C.

Visst kan det, som i [1] och [4], tänkas att bitar av tunn aluminiumfolie kan ryckas med av rökgasströmmen och ändå undgå att smälta. Dock är en oregelbunden form inte något entydigt bevis på att en partikel inte smält eftersom det i en panna sker kollisioner hela tiden. Sådana kollisioner kan tänkas ändra formen på oxidskalet som omger en smält partikel. Ofta förekommer äggformade aluminiumpartiklar i askan, vilket tyder på att innanmätet varit smält (se detaljer i Bilaga A). Små partiklar i vätskeform tenderar att vara runda eller äggformade till följd av ytspänningen. Typiskt kan sådana partiklar vara omgivna med ett oxidskikt med en tjocklek på något eller några tiotals mikrometer och detta oxidskikt har högre smältpunkt. Källorna som påträffats redovisar mikrostrukturer som tydligt kan konstateras innehålla aluminium som har varit smält (se Bilaga A).

Förekomst av smälta har en stor betydelse för reaktiviteten. Till skillnad från vad som är fallet i det skyddande oxidskiktet så sker diffusion genom smälta mycket snabbt. Detta innebär att partiklar med aska eller bäddmaterial som kolliderar med en partikel med smälta kan komma att tränga innanför det tunna oxidskiktet och därmed komma i direkt kontakt med det smälta aluminiumet inuti. Visserligen innebär detta en oxidation av aluminium till oxidfas, men denna har andra egenskaper än det nyss nämnda skyddande skiktet, och består sannolikt också av blandoxid. Den reducerade metallen kan diffundera genom aluminiummetallen och bilda nya partiklar, i fallet med kisel, bestående av ren kiselmetall.



I andra fall kan en partikel med smält aluminium ha kommit att bli innesluten i smält oxidmaterial. Av ytspänningsskäl kan aluminiumpartikeln i detta fall fortfarande behålla sin äggform. När oxidpartikeln sedan snabbkyls – i askutmatningen eller i rökgasgången – kan det bildas små kristaller omgivna av glas i oxidmaterialet. "Glas" här och på andra ställen i denna rapport avser det som i andra publikationer typiskt kallats amorft material. Exempelvis innehåller våtutmatad bottenaska typiskt omkring 50 % glasfas [11].

### 3.4.2 Reduktion av oxider av kisel och järn samt även titan

Källorna har redovisat att aluminiumpartiklarna i många fall innehåller metalliskt kisel, metallisk legering med aluminium, kisel och järn samt ibland också metalliskt titan. Några kvantitativa bestämningar har inte påträffats, men undersökningar har visat (se Bilaga A) att omvandlingarna ibland varit omfattande. Oxider av dessa ämnen har således reducerats till motsvarande metalliska former.

### 3.4.3 Effekten av åldring i en deponi

Effekten av åldring har i huvudsak studerats avseende bottenaska som legat i tio år i en askdeponi i Bayern i Tyskland [8]. Två olika fall kan urskiljas: (1) askpartiklar som har varit och är inbäddade i en glasmatris (eller rättare sagt en glaskerammatris), och (2) askpartiklar som bara haft sitt hölje av aluminiumoxid. En glaskeram är ett glas som även innehåller kristallina partiklar.

Aluminiummetallpartiklar som varit inbäddade i glas har i huvudsak skyddats av glaset. Det är glaset som korroderat / omvandlats, och det är först när tjockleken på "glästäckningen" minskat till i något fall mindre än några tiotals mikrometer som även aluminiummetallen påverkats.

Aluminiumpartiklar med "bara" sitt oxidskikt har typiskt genomgått "vittring" på ytan så att det bildats ett poröst och gelartat ytskikt, och ovanpå detta små kristaller med olika kalciumhydratfaser.

## 3.5 TOLKNING OCH DISKUSSION AV LITTERATURSÖKNINGEN

De halter av legeringsämnen som finns i aluminium i avfallsbränslen är alldeles för låga för att förklara de halter som påvisats av främst metalliskt kisel och metalliskt järn (som föreligger i legering med aluminium och kisel) i askpartiklar med aluminiummetall. Även metalliskt titan kan förekomma. Slutsatsen är således att dessa sannolikt uppkommit genom reduktion av dessa ämnes oxider med aluminium. Reaktionerna har skett i kontakt med smält aluminium.

Dessa reaktioner i eldstadsmiljö kan förväntas ha betydelse för hur vätgas genereras efter det att aska kontaktats med vatten. Inga uppgifter har påträffats beträffande hur förekomstformerna för järn och titan påverkar reaktiviteten. Det är välkänt att aluminium bildar ett skyddande oxidskikt, men att detta löses upp och frilägger metallen för vätgasutveckling vid höga pH-värden i vattenlösning. Men både aluminium [12] och kisel [13][14] studeras för användning för generering av vätgas i exempelvis fordon, där man tänkt sig att den bildade vätgasen ska



användas i bränsleceller. I båda fallen förefaller bildning av stabila oxidskikt vara det viktigaste tekniska hindret. Enligt [8] är emellertid utvecklingen av vätgas från metalliskt kisel mycket långsammare i en miljö med aska och vatten.

En del av aluminiummetallpartiklarna är inneslutna i en skyddande glasmatrix. I sådana fall förväntas gasutvecklingen utebli ända till dess att skyddsskiktet korroderat och aluminiummetallen blivit tillgänglig för korrosion.

Skillnader i egenskaper kan förväntas innebära att gasutvecklingen avtar olika snabbt för olika metalliska faser, och även för aluminiumkorn med och utan glasmatrix. En avklingning av vätgasutvecklingen till en låg nivå innebär inte nödvändigtvis att avklingningen fortsätter enligt samma mönster.

Exemplet ovan från aska som legat i tio år i en askdeponi pekar på att en viss potential för vätgasutveckling kan finnas kvar efter en lång tid. Det bör tilläggas att det saknas uppgift om ifall askorna verkligen varit fuktiga under hela denna tid. Upplag som utvecklar värme tenderar ju att bli torra.

Litteraturgenomgången ger inte några kvantitativa besked om effekten av de olika mekanismer som identifierats. Däremot kan förhoppningsvis informationen leda till vaksamhet med avseende på tänkbara mekanismer som kan påverka genereringen av vätgas. Detta innebär inte nödvändigtvis att mekanismerna måste kartläggas. Det kan också vara ändamålsenligt att helt enkelt följa utvecklingen och laga efter läge.

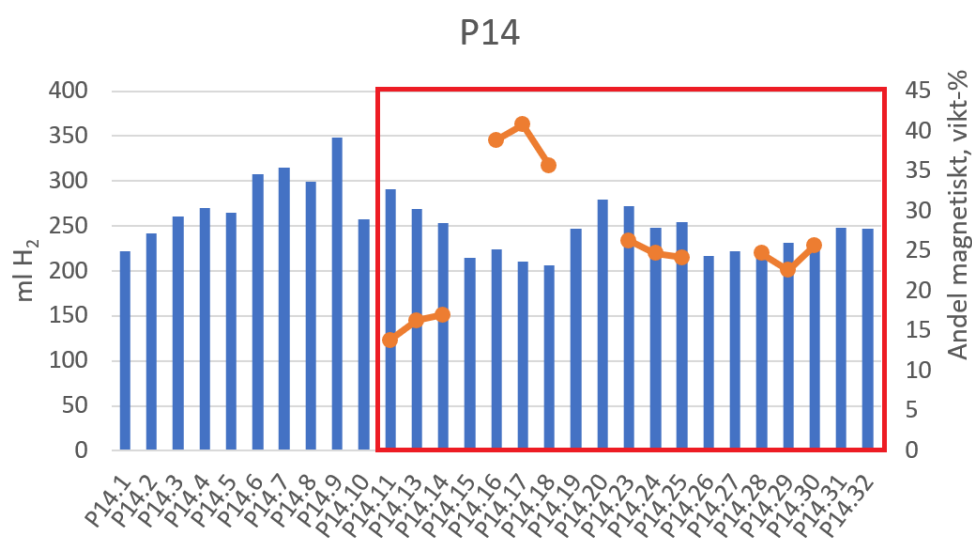
Det kan tilläggas att vätgas inte är den enda brännbara gas som kan tänkas bildas från aluminium. Aluminium kan nämligen också bilda aluminiumkarbid, som vid kontakt med vatten kan ge upphov till metangas. Halten metan i gas från aska har emellertid konstaterats vara låg när det undersökts. Detta stämmer med en uppgift om att metangasbildningen går trögt vid rumstemperatur, men snabbt om man värmer. Ingen uppgift har påträffats beträffande halten karbid i aska.

## 4 Resultat och diskussion

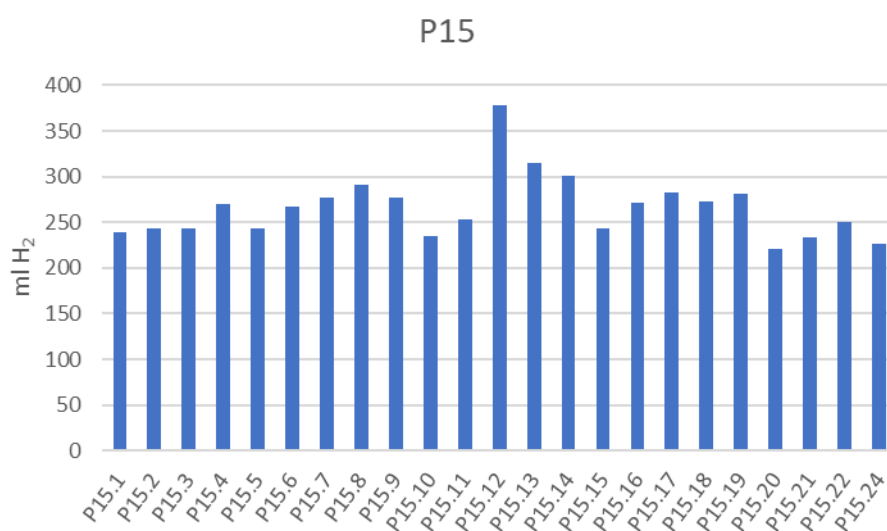
### 4.1 MAXIMAL VÄTGASUTVECKLING OCH REAKTIVITET

#### 4.1.1 Aska/rökgasreningsrest efter NID reaktorn

Resultaten från bestämningen av den maximala vätgasbildningen (för metod se avsnitt 2.3.1) redovisas här nedan i Figur 5 och Figur 6.



Figur 5 Maximal vätgasutveckling P14. De blå staplarna avläses på vänster axel och illustrerar den maximala vätgasbildningen i milliliter utifrån 4 g aska och 50 ml 9 M NaOH för 29 askprover från P14. Höger axel representerar den orangea markeringen i vikt-% magnetisk andel i askan, d.v.s. ilmenit. Observera att inringade området illustrerar de askprover som tagits då ilmenit tagits i bruk.



Figur 6 Maximal vätgasutveckling P15. Resultaten presenteras som maximal vätgasbildningen i milliliter utifrån 4 g aska och 50 ml 9 M NaOH för 23 askprover från P15.

Vätgasutvecklingen varierade för P14 mellan 206 ml H<sub>2</sub> (P14.18) till 348 ml H<sub>2</sub> (P14.9) och innebär en differens på 142 ml H<sub>2</sub>. För P15 var motsvarande resultat 220 ml (P15.20) och 378 ml (P15.12). Medelvärdena totalt sett är likartade mellan de två pannorna med 254 ml för P14 och 266 ml för P15.

Det är svårt att entydigt förklara olika trender som till synes kan utläsas ur figurerna. Exempelvis indikeras det en stigande maximal vätgasbildningspotential i de nio första proverna i P14. Driftförhållandena under denna tid har varit relativt stabila utan några större driftstörningar och kalkdoseringen har varit stabil. En tänkbar förklaring skulle då vara att inkommande aluminium från bränslet har ökat under denna period. Det kan delvis styrkas med att en liknande, men inte lika tydlig, trend kan ses i proverna från P15. Notera att prov 1–9 på P14 och P15 är tagna samma dagar med undantag för prov 2.

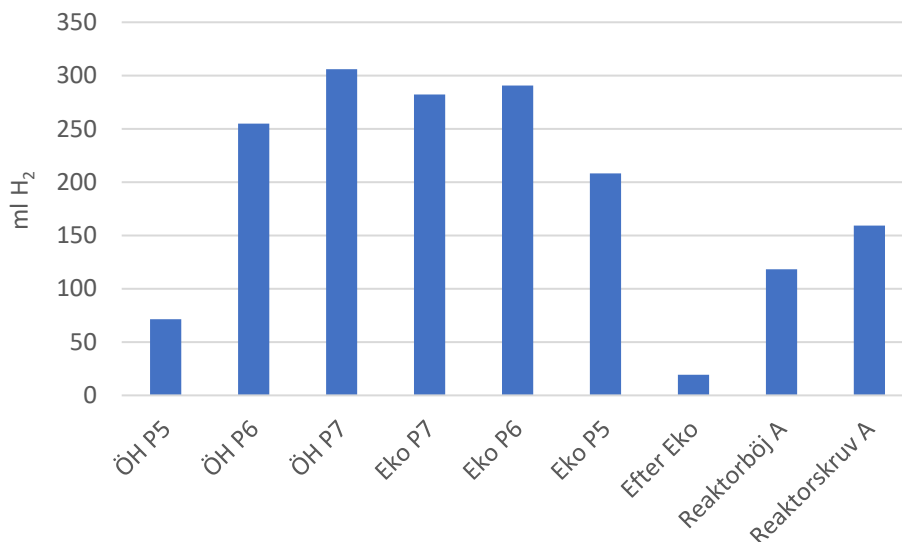
En påverkan som framträder i trenden är att bäddmaterialet tycks ha betydelse för den totala vätgasbildningspotentialen. En trend med sjunkande maximal vätgasutveckling kan ses när ilmenit börjar tillsättas som bäddmaterial. Notera att nivåerna av magnetiskt material i figuren inte enbart kommer avse ilmenit utan andelen magnetiskt material totalt (så det inkluderar magnetiskt skrot som kommer med avfallet in). Största delen av detta bedöms dock vara ilmenit. De lägsta uppmätta värdena sammanfaller också med den period då det var högst inblandning av ilmenit. Hur stor påverkan är går inte riktigt att fastslå, den fallande nivån i punkt 10 (före tillsats av ilmenit) och 11 är sannolikt beroende på förändringar i bränslet då en liknande trend syns på P15 som fortsatt använde kiselsand. Om hänsyn tas att vätgasbildningspotentialen i askorna från P15 under de första tio proverna i de flesta fall var lägre än motsvarande prover från P14 så vänder detta efter introduktionen av ilmenit. Det hade varit en intressant jämförelse att se om förhållandena hade återgått efter en utfasning av ilmenit men det fanns tyvärr ingen möjlighet att genomföra i projektet.

En annan möjlig faktor som kan påverka är just pannkonstruktionen där en trend när samma bäddmaterial används är att askan från P15 har lägre maximal vätgasbildningspotential än askan från P14. Det skulle dock behövas fler jämförande mätningar för att fastslå.

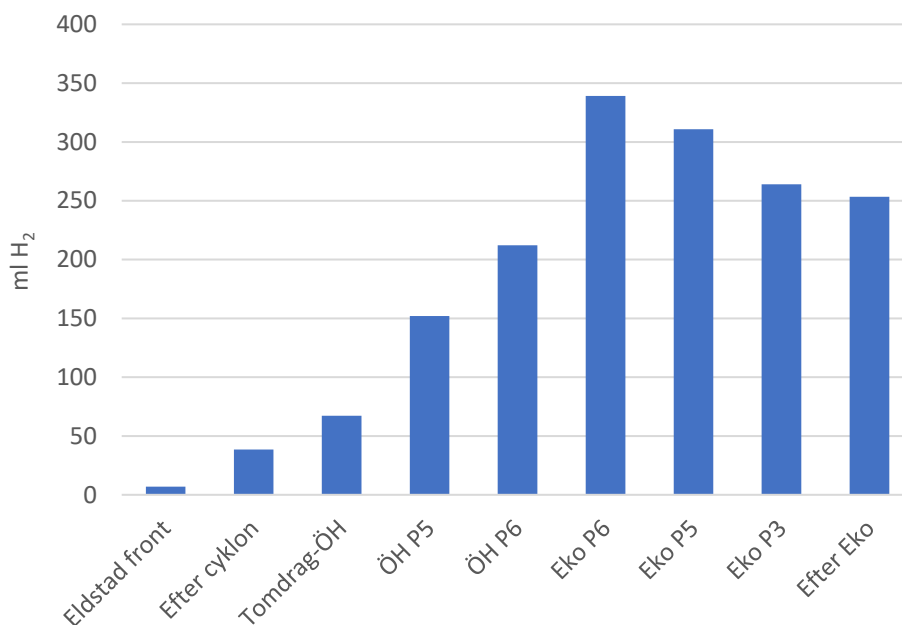
Det finns även osäkerhet i labmetoden och homogeniteten på de uttagna proverna. Vid ett test där delprover från samma huvudprov analyserades var skillnaden i maximal vätgasbildningspotential mindre än 5%.

#### 4.1.2 Aska/beläggningar inne i pannan

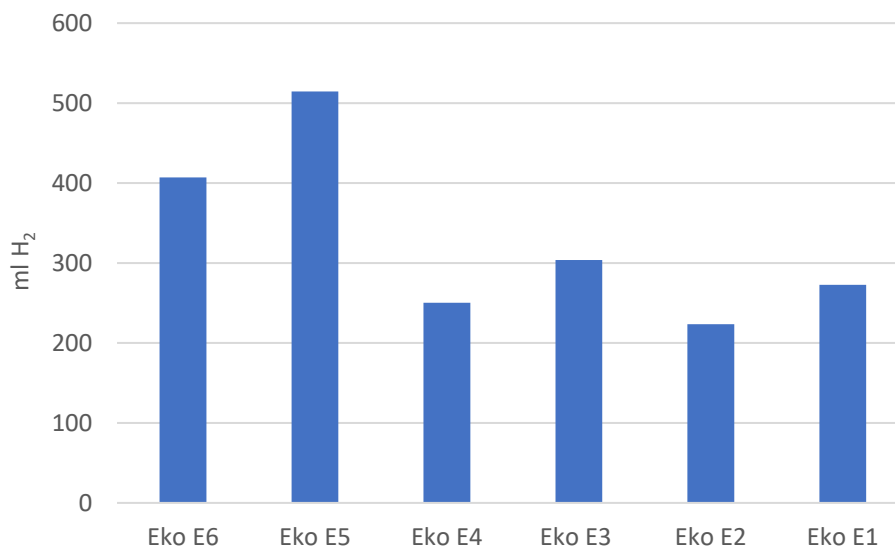
Den maximala vätgasutvecklingen från ask/beläggningsprover tagna från olika delar av pannorna (P14 och P15) redovisas i Figur 7 - Figur 9.



Figur 7 Maximal vätgasbildning ask/beläggningsprover från P14 revisionsstopp oktober 2019. Proven är presenterade i ordning efter rökgasflödets riktning. P5, P6 etc står för vilket plan (plan 5 etc) i anläggningen provtagningen skett vid. Gasbildningen beräknad på ett prov om 4 gram.



Figur 8 Maximal vätgasbildning, prover från P14 revisionsstopp april 2020. Proven är presenterade i ordning efter rökgasflödets riktning där första provet tagits i eldstaden och sista efter ekonomisern. P5, P6 etc står för vilket plan (plan 5 etc) i anläggningen provtagningen skett vid. Gasbildningen beräknad på ett prov om 4 gram.



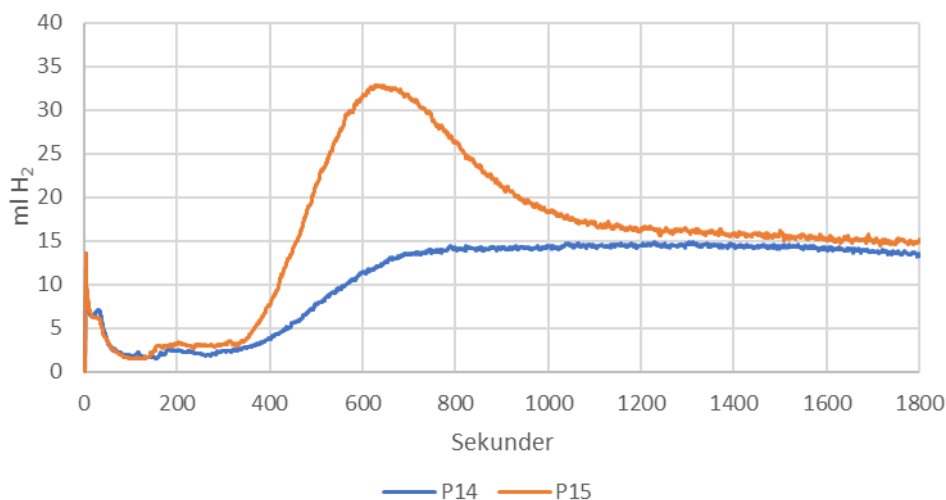
**Figur 9** Maximal vätgasbildning från ask/beläggingsprover från revisionsstopp P15 september 2019. Proven är presenterade i ordning efter rökgasflödets riktning. E6, E5 etc står för vilket plan (plan 6 etc) i anläggningen provtagningen skett vid. Gasbildningen beräknad på ett prov om 4 gram.

Resultaten från de maximala gasutvecklingsmätningarna visar att proverna från senare delen av överhettarna (räknat i rökgasriktningen och P14) och ekonomiserdelarna har motsvarande eller i något fall även högre maximal vätgasbildning än vad flygaskorna efter NID-reaktorn har (se avsnitt 4.1.1).

Proven som togs tidigare i pannan (se Figur 8) har dock betydligt lägre gasbildningspotential än proverna från senare delen av pannan. Detta kan eventuellt bero på att de exponerats för en högre temperatur under en längre tid än beläggningarna senare i pannan. Oxidationen av aluminium är temperaturberoende och ökar med temperaturen.

#### 4.1.3 Reaktivitet vid normaldrift för P14 och P15

I Figur 10 presenteras resultaten från mätningarna på askornas reaktivitet i vatten. De presenterade kurvorna representerar medelvärdet för prover från normaldrift av P14 och P15. Projektet har valt att definiera normaldrift som fullast (P14 $\geq$ 70 MW respektive P15 $\geq$ 80 MW) samt utan signifikanta driftstörningar.



Figur 10 Askornas reaktivitet med vatten. Resultaten presenteras i form av medelvärde på de resultat från flygaskans vätgasbildning vid reaktion med vatten under 30 min från P14 (20 askprover) och P15 (15 askprover), som klassificerats som normaldrift (P14≥70 MW respektive P15≥80 MW).

Den initiala toppen någon sekund efter starten är en konsekvens av metodiken när sista halsen på rundkolven försluts med glasproppen induceras ett litet gasflöde som får detektorn att reagera

Vid en första anblick visar resultaten en tydlig skillnad i askornas reaktivitet mellan P14 och P15. Askorna från P15 har initialt (första 10–15 minuterna) en betydligt högre vätgasutveckling för att sedan avta och närma sig den för askan från P14. Maximum för vätgasbildningshastigheten uppnås vid 32 ml/min för P15 medan motsvarande för P14 är 15 ml/min (se Figur 10, se även Bilaga C för resultat från de enskilda mätningarna). Denna skillnad kan inte direkt förklaras med ett högre innehåll av metalliskt aluminium/högre vätgasbildningspotential i askorna från P15. En högre andel metalliskt aluminium leder inte automatiskt till en kraftig initial ökning av reaktiviteten. Notera att detta är maximum relaterat till den medelvärdesbildade vätgasbildningshastigheten, det fanns enskilda mätningar med högre vätgasbildningshastighet.

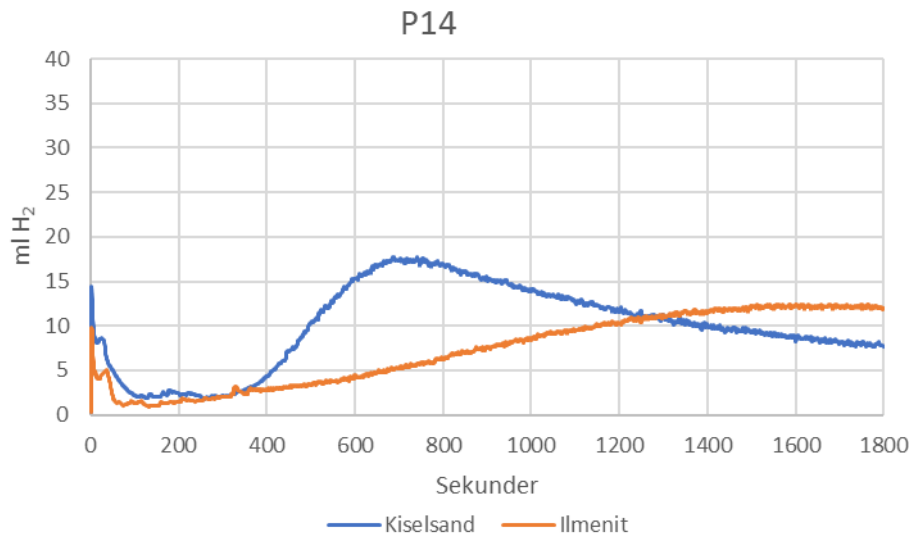
Skillnaden mellan pannorna består främst i skillnaderna i rökgaspassagen för överhettare och kokytor som i P14 är vertikal medan den i P15 är horisontell. Preliminära beräkningar visar också på en något lägre gashastighet i P15 än i P14. Detta skulle dock sannolikt leda till en längre uppehållstid i P15 vilket normalt borde öka chansen att aluminium oxideras.

En annan klar skillnad är att P14 under delar av sin normaldrift hade delvis ett annat bäddmaterial. Bäddmaterialet tycks ha en klar inverkan vilket belyses i avsnitt 4.1.4. Där diskuteras också eventuella mekanismer som kan ligga bakom det hela.

Eftersom pannorna kommer från två olika leverantörer finns det också andra konstruktionsmässiga skillnader. En sådan är exempelvis cyklonerna som kan ha olika avskiljningsgrad/cut-off. Detta påverkar partikelstorleksfördelningen vilket i sin tur kan påverka reaktiviteten.

#### 4.1.4 Ilmenit som bäddmaterial

Figur 11 visar skillnaden i askans reaktivitet med vatten under driftperioder med två olika bäddmaterial.

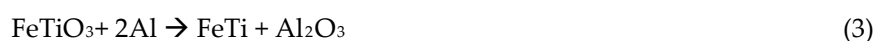
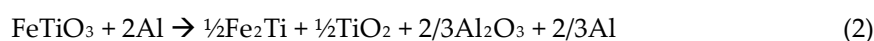
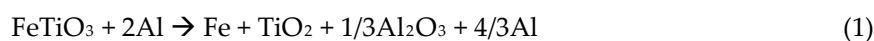


Figur 11 Skillnader i reaktivitet vid drift med olika bäddmaterial. Den orangea kurvan representerar medelvärdet för P14 från reaktivitet med vatten då pannan var i drift med ilmenit som bäddmaterial (19 askprover). Den blå kurvan representerar referenskurvan och är medelvärdet för P14 från reaktivitet med vatten då pannan var i drift med kiselsand som bäddmaterial (10 askprover).

Det kan ses en tydlig skillnad i askornas reaktivitet, den blå kurvan (kiselsand) har en högsta vätgasbildningshastighet på 17 ml/min medan motsvarande för den orangea kurvan är 12 ml/min. Skillnaden i den maximala vätgasbildningshastigheten i detta fall är dock underordnad profilerna på kurvorna. Vid drift med kiselsand stiger vätgasbildningshastigheten signifikant snabbare än vid drift med ilmenit. Den når också en topp för att sedan avta medan reaktionshastigheten med ilmenit långsamt ökar och ingen tydlig avklingning hinner detekteras inom de 30 minuter försöket pågår. Notera också att resultaten i grafen representerar en medelvärdesbildad kurva utifrån ett antal prov. Enskilda prover har haft en högre vätgasbildningshastighet.

Reaktiviteten i P14 då uteslutande kiselsand används påminner också mer om reaktiviteten i P15 (se Figur 10) vilket är en ytterligare indikation på att ilmenit har en inverkan på reaktiviteten. Effekten är ju också tydligare/mer entydig än effekten på den maximala vätgasbildningspotentialen (se avsnitt 4.1.1)

Detta är inte heller helt oväntat då det i litteraturen rapporterats att reaktion mellan värmebehandlad smält aluminium och ilmenit kan äga rum genom ett flertal reaktioner, se reaktion 1–3 nedan [15].

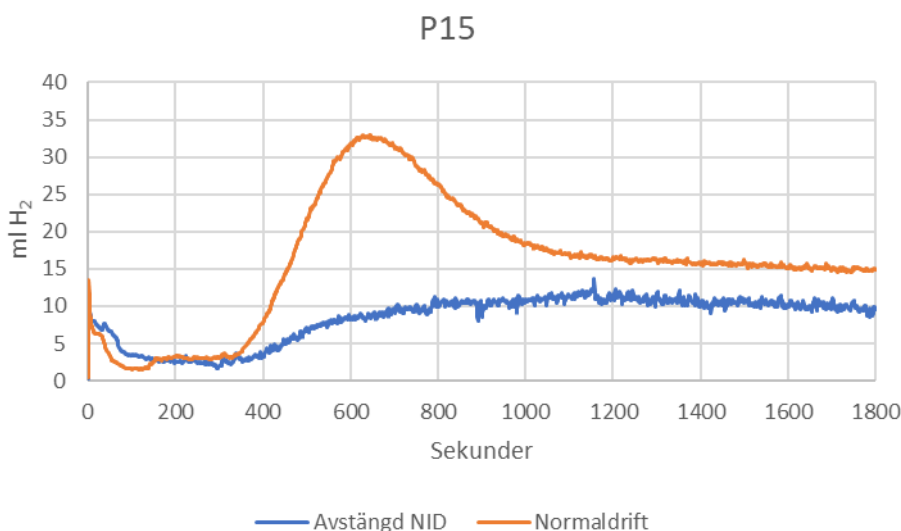


Vad dessa reaktioner har gemensamt är att ilmenit avger syre som i sin tur oxiderar aluminium till aluminiumoxid. Eftersom största delen av aluminiumet i eldstaden högst sannolikt har ett oxidskikt kring det smälta aluminiumet, som beskrivs i avsnitt 3.4.1, skyddar det från reaktion, men med hög turbulens i pannan stöter den relativt reaktiva ilmenit mekaniskt mot aluminiumpartiklarna och på så sätt kan viss del av oxidskiktet rubbas. Vid hög temperatur reagerar ilmenit samt aluminium och beroende på förutsättningarna bildas olika produkter. Dessa reaktioner påverkas naturligtvis också av tillgången och förhållandet mellan aluminium och ilmenit.

Om dessa reaktioner sker inne i eldstaden i en CFB-panna med ilmenit som bäddmaterial betyder det att aluminiumet som förs med rökgaserna vidare mot rökgasreningen i större utsträckning har oxiderat, eventuellt bildat ett tätare oxidskikt. Följderna av detta kan vara förklaringen till det som observeras i Figur 11, att det tar längre tid för den alkaliska miljön att luckra upp oxidskiktet runt partiklarna. Både ett eventuellt ökat oxidskikt och förekomsten av aluminiumrika järn och titanföreningar skulle kunna ha en bromsande inverkan på vätgasbildningshastigheten

#### 4.1.5 Flygaska från driftstörningar i NID-reaktor

Figur 12 visas hur reaktiviteten i askan påverkats av lagring i P15 NID reaktor under 5-12 h.



Figur 12 Påverkan på reaktiviteten från avstängd NID-reaktor. Den blå kurvan baseras på medelvärdet av 3 askprover (reaktivitet med vatten) med aska från P15. Askorna är tagna dagen efter att NID-reaktorn varit avstängd. Den orangea kurvan representerar P15 under normaldrift.

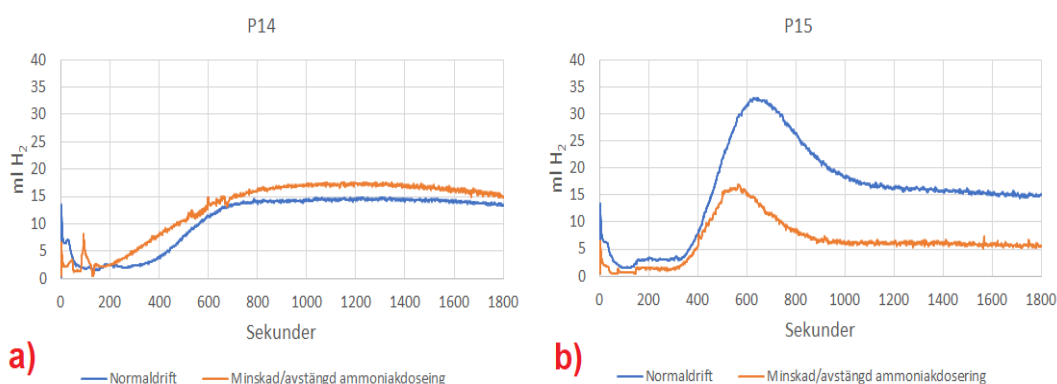
Vid förbränning av olja eller biobränsle är rökgasflödet lägre och då kopplas vid behov ena halvan av NID-reaktorn bort. Det betyder att flygaskan som vanligtvis cirkulerar i den delen stannas upp och blir liggandes tills pannan eldas med avfall och den nedstängda delen av reaktorn åter startas. Figur 12 visar medelvärdeskurvan (blå kurvan) från tre prover vars aska legat stilla i NID-reaktorn under 5–12 h. Denna kurva visar en tydlig minskning i



vätgasbildningshastigheten jämfört med referenskurvan (orangea kurvan), och uppnår maximal vätgasbildningshastighet vid 11 ml/min. Eftersom lagringsmiljön i NID reaktorn innehåller fukt påbörjar oxidationen av det metalliska aluminiumet i flygaskan redan i NID-reaktorn. Detta är också i linje med tidigare resultat från litteraturen som visat på motsvarande effekt vid lagring i närvaro av syre och fukt [1]

#### 4.1.6 Påverkan från ammoniakdosering

Resultaten i Figur 13 illustrerar skillnaden i askornas reaktivitet mellan minskad ammoniakdosering och normaldrift.



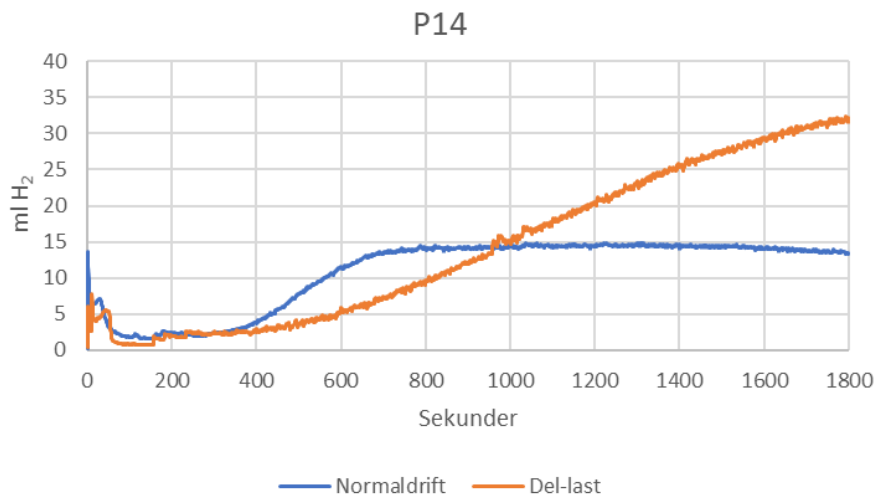
**Figur 13** Askors reaktivitet med vatten vid olika ammoniakdosering i pannan. a) Den orangea kurvan representerar medelvärdet för P14 (P14.31–32) och den blå kurvan är medelvärdeskurvan för P14 i normaldrift och är referenskurva. b) Den orangea kurvan representerar medelvärdet för P15 (P15.21–23) och den blå kurvan är medelvärdeskurvan för P15 i normaldrift och är referenskurva.

För P14 finns det ingen synbar skillnad medan det för P15 var en lägre reaktivitet när ammoniakdoseringen var avstängd. Delar, men inte hela, av denna skillnad kan förklaras med att andelen metalliskt aluminium (den maximala gasbildningen) var lägre i askorna de dagarna som ammoniakdoseringen var avstängd i P15.

Teoretiskt skulle ammoniak tillsats kunna ge ett högre pH i askan vilket då skulle kunna påverka reaktiviteten. Ett högre pH luckrar lättare upp aluminiumoxidskiktet och därmed kan mer metalliskt aluminium oxideras och bilda vätgas. Det innebär att en högre ammoniakdosering borde leda till högre reaktivitet i askan vilket också är det vi ser i Figur 13. Samtidigt är det för få mätpunkter för att med säkerhet kunna dra slutsatser kring denna påverkan. Det syns inte heller någon effekt i P14. pH vid reaktivitetstesterna avvek inte heller från det referensfallen de dagar pannan gick på lägre dosering av ammoniak.

#### 4.1.7 Dellast

Figur 14 illustrerar skillnaden i reaktivitet mellan askor genererade vid full- respektive dellast. Kurvorna representerar medelvärdet för gasbildningshastigheten i relation till tiden mätningarna pågått.



Figur 14 Den orangea kurvan representerar medelvärdet av 3 askprover (P14.20–22) då P14 varit i drift med dellast. Den blå kurvan representerar P14 i normaldrift.

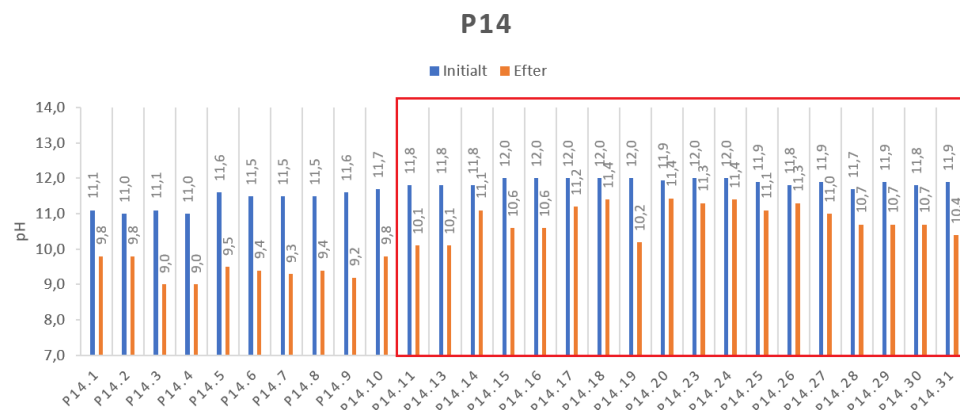
Det kan observeras en tydlig skillnad mellan kurvorna i figur 14. Maximal vätgasbildningshastighet när P14 körs under normaldrift uppnår 15 ml/min medan motsvarande för dellast är 31 ml/min vid 30 min med en fortsatt ökande hastighet. Värt att notera är att hastigheten vid dellast inte ännu har stagnerat efter 30 minuter. De maximala hastigheterna ovan är baserade på medelvärden från alla data för respektive driftfall, högre hastigheter har uppmätts i enskilda fall.

Vid dellast ökar uppehållstiden i eldstaden eftersom det blir ett lägre gasflöde. Det lägre gasflödet gör också att sandcirkulationen mellan eldstad och cyklon i princip avstannar och pannan övergår till att bli en bubblande bädd. Denna förändring påverkar också temperaturprofilen i eldstaden/pannan. En hypotes är att aluminium därmed också skulle få längre uppehållstid och i högre grad oxideras. Samtidigt borde aluminiumpartiklarna (eller dropparna) utsättas för mindre krokar/nötning av bäddmaterial högre upp i eldstaden vilket borde motverka en ökad oxidation. Till viss del skulle denna hypotes kunna förklara resultaten då ett tjockare oxidlager/mer oxiderat material bör ge en lägre initial reaktivitet. Dock var andelen metallisk aluminium i proverna med dellast i den högre skalan av proven för P14 vilket kan vara en delförklaring till att den i slutänden når högre vätgasbildningshastighet än för normallast. Sannolikt är där dock fler påverkansfaktorer och dataunderlaget är för litet för att man ska kunna dra entydiga slutsatser.

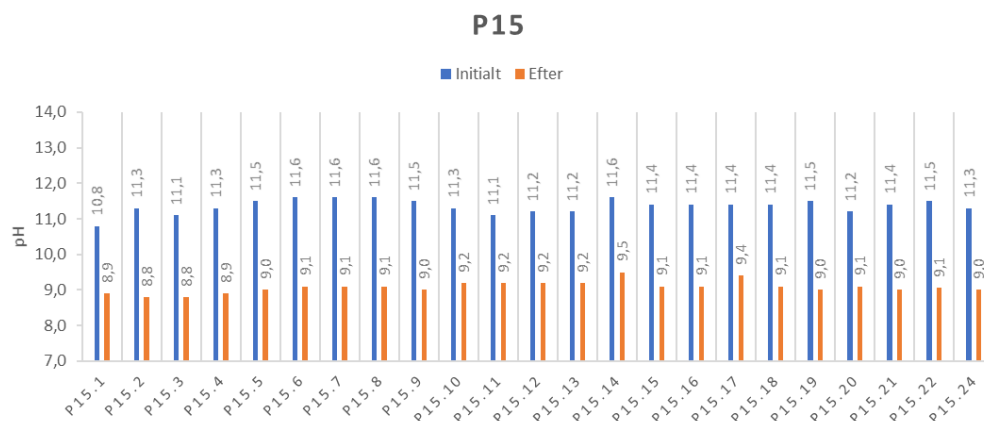
## 4.2 pH-VÄRDE VID REAKTIVITET MED H<sub>2</sub>O

Figur 15 illustrerar de uppmätta pH-värdena som erhöles när flygaskan från P14 reagerade med kranvatten. De blå staplarna indikerar det initiala pH-värdet och de orangea pH-värdet efter 30 minuter. Generellt har det initiala pH-värdet varierat mellan 11,0–12,0. Efter 30 minuter har pH sjunkit till mellan 9,0 och 11,4.

Även pH-värdena för P15 (Figur 16) varierar en del. pH-värdet initialt är generellt lägre än för P14, initialt pH 10,8–11,6, för att sedan sjunka till pH 8,8–9,5 efter 30 minuter.



Figur 15 pH-värdet på flygaskan för P14 under reaktivitetsbestämningen. "Initialt" representerar de blå staplarna och visar det pH-värde som mättes precis när aska blandades med vatten. "Efter" representerar de orangea staplarna och visar det pH-värde som mättes efter 30 min. Observera att den röda rutan indikerar askprover då ilmenit används i bädden.



Figur 16 pH-värdet på flygaskan för P15. "Initialt" representerar de blå staplarna och visar det pH-värde som mättes precis när aska blandades med vatten. "Efter" representerar de orangea staplarna och visar det pH-värde som askan i vatten har efter 30 min.

Det höga pH-värdet som askproverna har vid reaktion med vatten är karaktäristiskt för flygaskor från avfallsseldande pannor. Alkaliniteten i askan kommer delvis från askpartiklarna från bränslet, men också från den i rökgasreningen tillsatta kalken. Vid en jämförelse mellan det initiala pH-värdet och den tillförda kalkmängden för en enskild panna följde dessa inte varandra helt. Om däremot jämförelsen görs mellan P14 och P15 så har P14 en markant högre kalktillsats (50–150% högre mätt i kg/MWh) vilket skulle kunna förklara de högre initiala pH-värdena.

pH-värdena för flygaskorna innan och efter reaktion med vatten visar att efter 30 min har pH-värdet sjunkit med 2–2,5 enheter. Att pH sjunker beror på flera reaktioner, varav vätgasbildningen från aluminium är en av dem. Hur mycket som beror på denna reaktion är dock svårt att säga då det inte finns motsvarande referensprov på aska utan något metalliskt aluminium att jämföra med. Dock var pH-skillnaden lägre i de prover där ilmenit använts i bäddmaterialet, vilket också överensstämmer med att det bildades mindre vätgas i dessa prover.

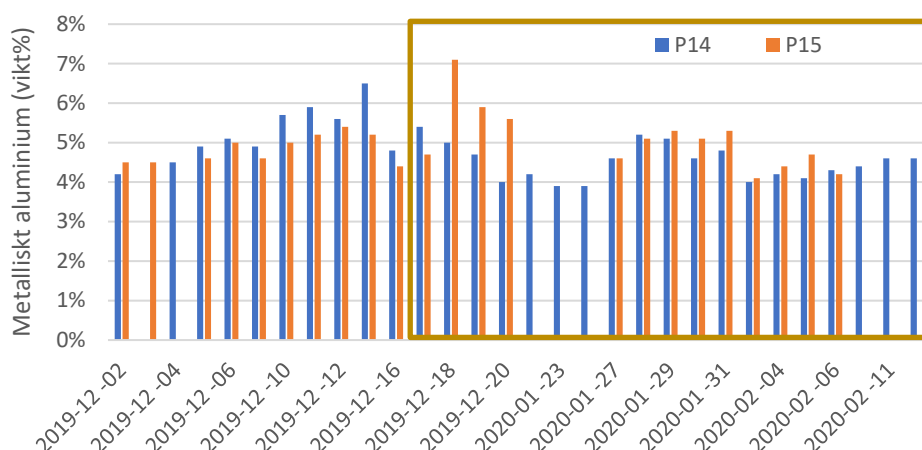
Ett högt pH kan indikera en högre produktion vätgas eftersom den basiska omgivningen löser upp oxidskiktet. Dock visade generellt askorna från P15 upp en något högre maximal gasbildning och framförallt snabbare gasbildningsförlopp än askan från P14 (speciellt under perioden med ilmenit). Det är något förvånande då samtidigt pH har varit signifikant lägre i de flesta av proven från P15.

### 4.3 MÄNGD METALLISKT ALUMINIUM

#### 4.3.1 Metalliskt aluminium i flygaskan

Mängden metalliskt aluminium i flygaskan från P14 och P15 som presenteras i Figur 17. är generellt sett lika mellan anläggningarna. Något resultat sticker dock ut från genomsnittet, framför allt prov P15.12 där mängden metalliskt aluminium uppnår 7,1 % vilket är den högsta beräknade halten metalliskt aluminium i aska efter NID-filtret under projektets gång. Askan från P14 insamlad samma dag uppvisade inte lika hög mängd metallisk Al.

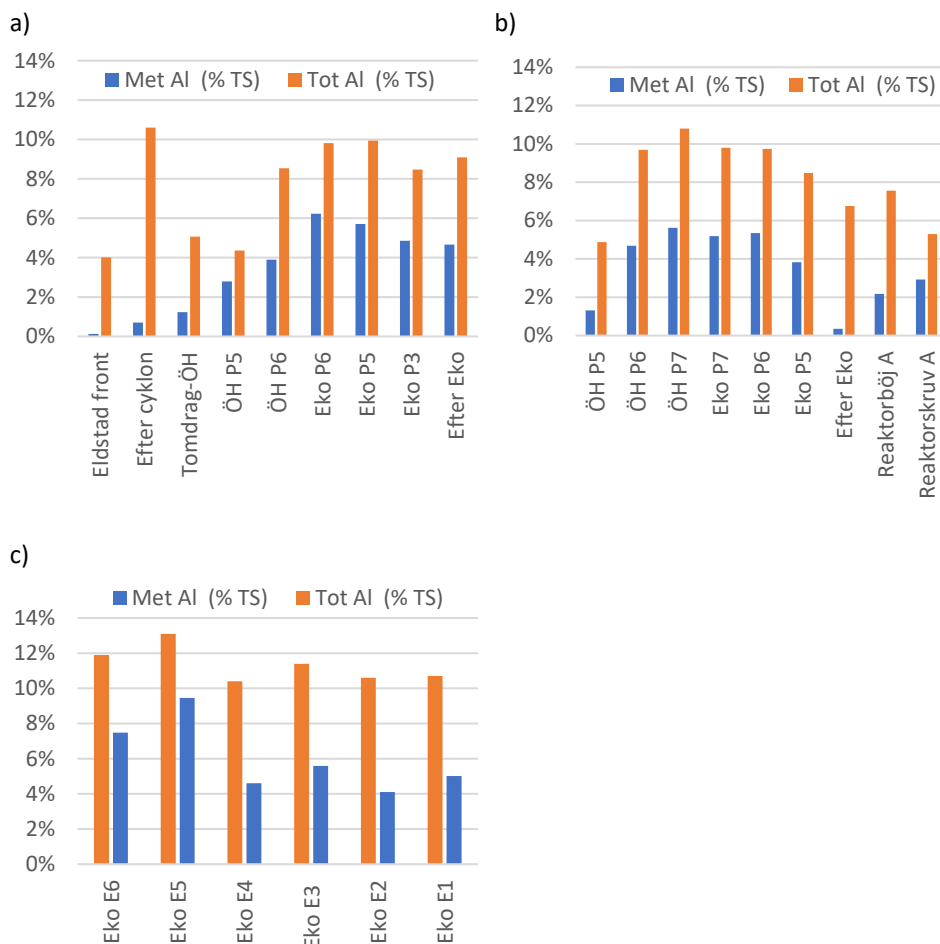
Eftersom den maximala vätgasbildningen används för att bestämma den metalliska aluminiumhalten i provet så följer värdena i Figur 17 precis samma trender som den maximala gasbildningen i avsnitt 4.1.1.



Figur 17 Metalliskt aluminium i askorna från P14 och P15 under provperioden. Orange ruta indikerar när inblandning av ilmenit har använts i P14.

### 4.3.2 Metalliskt aluminium i aska/beläggningar i pannan

Figur 18 illustrerar mängden metalliskt aluminium i ask/beläggningssprover i relation till det totala aluminiuminnehållet i proven. Den metalliska aluminiumhalten är beräknad från den maximala gasutvecklingen och visar således samma trender som de resultaten (se avsnitt 4.1.2). Resultaten indikerar att närmare eldstaden föreligger en mindre andel av det totala aluminiumet i metallisk form. Det verkar också som att den totala aluminiumhalten i beläggningarna är lägre i början av pannan (eldstad, tomdrag, tertiäröverhettare) dock med undantag för provet taget strax efter cyklonen som hade en hög total aluminiumhalt (dock låg metallisk andel). Orsaken till de lägre halterna av aluminium i främre delen av pannan har inte kunnat fastställas, men en teori är att temperaturen påverkar hur lätt aluminium har att fastna i beläggningarna. Det är också baserat på ett väldigt begränsat dataunderlag så det kan inte heller uteslutas att observationerna beror på tillfälligheter eller osäkerheter i provtagning.



Figur 18 Mängden metalliskt aluminium samt totalhalten aluminium i askor/beläggningar från P14 och P15. a) representerar prover tagna från P 14 vid revisionsstopp i april 2020, b) representerar prover tagna vid revisionsstopp i P14 oktober 2019. c) representerar prover tagna vid revisionsstopp i P15 september 2019. Proverna är presenterade i ordning efter hur rökgasflödet passerar punkterna.

## 4.4 RISKER VID REVISION I ÖVERHETTAR OCH EKONOMISERDELAR

### 4.4.1 Modell för vätgaskoncentrationen i ett tomdrag/ekonomiserdrag

Rent matematiskt kan en modell ställas upp för vilken koncentration som kan finnas i en bestämd volym vid en bestämd tid. Detta är inte enbart tillämpligt för ett tomdrag/ekonomiserdrag utan är även tillämpligt för andra volymer såsom ett asklager eller ett transportutrymme.

Modellen beskriver hur koncentrationen varierar från noll till en konstant slutkoncentration i en behållare med given volym, askmassa, produktion av vätgas och frånflöde av gas. Modellen antar också perfekt omblandning i den givna volymen och tar därmed inte hänsyn till koncentrationsskillnader beroende på att gasen kanske genereras vid en speciell punktkälla. Den tar inte heller hänsyn till utrymmen med dåligt genomflöde och därmed dålig blandning.

*Väte-massbalans över behållaren*

Vätgasansamlingen i behållaren = produktionen - utflödet av vätgas:

$$\frac{dv_b}{dt} = \frac{dv_{prod}}{dt} - \frac{dv_{ut}}{dt}, \quad (\text{Ekv. 2})$$

där  $v$  = volym  $H_2$  och index  $b$ ,  $prod$  och  $ut$  betecknar behållare, producerad respektive utgående.

Utgående volymflöde vätgas beror på utgående volymflöde gas och koncentrationen av vätgas i detta flöde eller i behållaren:

$$\frac{dv_{ut}}{dt} = c \frac{dv_{gas}}{dt}, \quad (\text{Ekv. 3})$$

där  $c$  = koncentrationen vätgas (volym vätgas/behållarens volym) och index  $gas$  betecknar utgående gas. Genom division med behållarens volym,  $V$ , fås med Ekvation 1 och 2:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dv_{prod}}{dt} - c \frac{1}{V} \frac{dv_{gas}}{dt}. \quad (\text{Ekv. 4})$$

Om vätgasproduktionen och utflödet av gas är konstanta, kan Ekvation 3 uttryckas

$$\frac{dc}{dt} = K1 + cK2, \quad (\text{Ekv. 5})$$

där  $K1 = (1/V)dv_{prod}/dt$  och  $K2 = -(1/V)dv_{gas}/dt$ .  $K1$  och  $K2$  är tidskonstanter.  $K1$  är hur lång tid det tar att producera volymen  $V$  av vätgas.  $-K2$  är hur lång tid det tar att evakuera volymen  $V$ . Ekvation 4 kan skrivas:

$$\frac{dc}{K2c + K1} = dt, \quad (\text{Ekv. 6})$$

som efter integration blir

$$\frac{1}{K2} \ln(K2c + K1) = t + C, \quad (\text{Ekv. 7})$$

där  $C$  ges av begynnelsevärdet  $c(0) = 0$ :

$$C = \frac{1}{K2} \ln K1. \quad (\text{Ekv. 8})$$

Alltså blir  $c(t)$ :

$$c = \frac{e^{(K_2 t + \ln K_1)} - K_1}{K_2} = \frac{K_1}{K_2} (e^{K_2 t} - 1) \quad (\text{Ekv.9})$$

Slutkoncentrationen, koncentrationen när  $t \rightarrow \infty$ , blir  $-K_1/K_2 = (dv_{\text{prod}}/dt)/(dv_{\text{gas}}/dt)$ . Enklare uttryckt så blir slutkoncentrationen vätgasproduktionen dividerad med utflödet.

#### 4.4.2 Praktisk tillämpning av modellen

Sett till parametrarna i modellen så är den påverkansgrad vi har olika. Utflödet är en parameter som kan kontrolleras med forcerad ventilation. Vätgasproduktionen däremot är svårare att kontrollera eftersom den beror på askans egenskaper med avseende på innehåll och form av metalliskt aluminium, hur basisk askan är samt sannolikt en rad andra parametrar. Bildning av en alkalisk lösning förutsätter fukt så tillförsel av vatten är en kritisk parameter. När man väl har metalliskt aluminium i en basisk lösning så är temperaturen en viktig parameter för hur snabb vätgasutvecklingen blir.

I avsnitt 4.1.2 redovisades att askan/beläggningarna inne ifrån överhettardelarna och speciellt ekonomiserpaketet hade högst vätgasbildningspotential (eller alternativt uttryckt, de högsta halterna av metalliskt aluminium) som var fullt jämförbara med de i askan efter NID-reaktorn.

Tyvärr hann projektet inte utföra reaktivitetstester på ask/beläggningarna från pannan. För att få en uppfattning om hur mycket ventilation som krävs för att undvika nå upp till det explosiva området för luft-vätgas i ekonomiserpassagen antas reaktiviteten vara den genomsnittliga gasbildningshastigheten för P14:s askprover efter NID-reaktorn<sup>3</sup>.

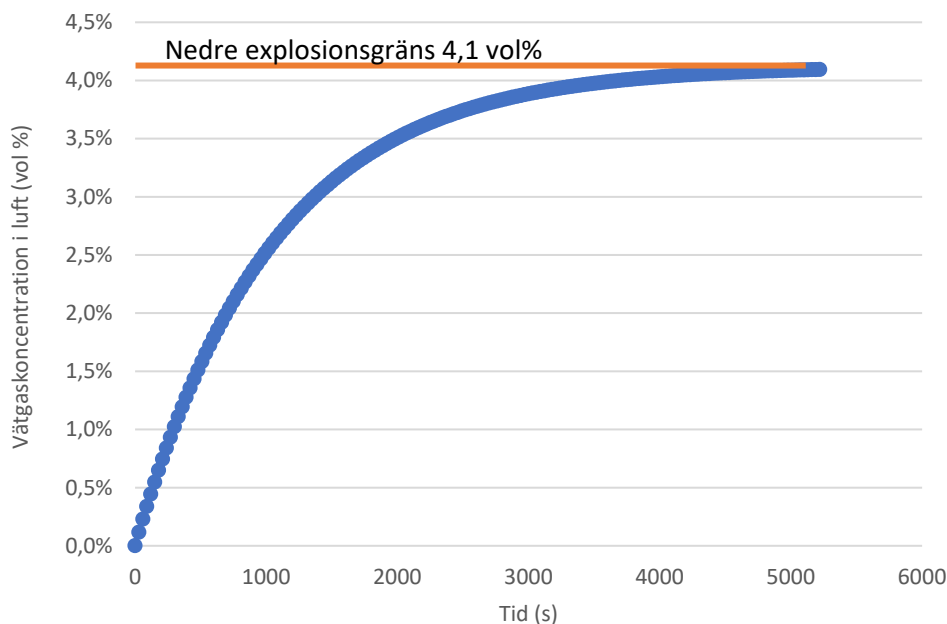
Vi får då följande:

- Volym för rökgaskanalen ekonomiserdelen ca 300 m<sup>3</sup>.
- Ask-/beläggningens mängd (uppskattad) ca 4700 kg<sup>4</sup>.
- Vätgasbildning 0,000025 m<sup>3</sup>/(kg\*s) eller 0,01169 m<sup>3</sup>/s med hänsyn tagen till askmängden.

Då kan man beräkna att det minsta ventilationsflöde som behövs för att hålla vätgaskoncentrationen i luft under den explosiva gränsen är ca 0,285 m<sup>3</sup>/s (1 030 m<sup>3</sup>/h). Av flera olika anledningar kommer dock detta inte i realiteten att vara en tillräcklig ventilation.

<sup>3</sup> En av slutsatserna från riskanalysen av logistikkedjan är att inte generalisera gasbildningshastigheter utan att undersöka varje aska. Antagandet som gjort i beräkningsexemplet ovan ska inte ses som en rekommendation att avvika från den slutsatsen.

<sup>4</sup> Bygger på antagandet att det befunnits sig ett beläggningsslag om 2 mm på ytan motsvarande de 39 000 m tub som sammanlagt finns i ekopaketen i ekonomiserstapeln i P14, och att beläggningens densitet är 500 kg/m<sup>3</sup>.



**Figur 19** Den genomsnittliga vätgaskoncentrationen i rökgaskanalen i ekonomiserdelen som funktion av tid. Utvecklingen förutsätter ett ventilationsflöde om  $0,285 \text{ m}^3/\text{s}$ .

I Figur 19 illustreras den genomsnittliga koncentrationsökningen vid det givna ventilationsflödet. Som synes nås en nivå precis strax under explosionsgränsen efter 4500-5000 sekunder (dvs strax under 1,5 timme). Viktigt då att notera att det är den genomsnittliga koncentrationen. I volymen närmast den container/behållare som samlar upp blandningen av vatten och aska/beläggningar efter rengöringen kommer koncentrationen vara avsevärt högre och mycket kraftigare ventilation krävs! Ur en risksynpunkt måste verksamhetsutövaren fastställa säkerhetsmarginalen mot (nedre) explosionsgränsen, praxis inom processindustrin är att aldrig överskrida 25% av den lägre explosionsgränsen (LEL). Detta måste beaktas, och säkerställas, i varje enskilt fall då det exempelvis kan finnas volymer med dåligt genomflöde där kan vätgashalten lokalt kan nå högre halter även om man i en mät punkt registrerar mindre än 25% av LEL.

Skulle man göra samma räkneövning fast ta bort ventilationen helt så skulle samma volym nå explosionsgränsen redan efter storleksordningen 15 minuter, i detta räkneexempel. Det är därför extremt viktigt att säkerställa god ventilation direkt från när det finns risk för vätgasbildning.

Det ska betonas att där finns så mycket osäkerheter i beräkningarna att de inte ska användas för dimensionering av ventilationen i sig- däremot ses som en indikation på hur viktigt det är med god ventilation!



#### 4.4.3 Rekommendationer för att minska riskerna

När våt rengöring av en CFB panna används vid revisionsstopp måste god ventilation säkerställas innan arbetet påbörjas. Det är också viktigt att tillse att den ventilationen fortgår även tider då inget arbete sker på positionen (så länge där finns vatten/askblandning kvar som kan generera vätgas). Det bör finnas rutiner/checklista så att kontroll av ventilationen utförs innan någon personal återgår till arbete i området efter exempelvis nattvila. Eventuellt borde även gaslarm användas som personskydd. Eftersom det bildas vätgas är det också viktigt att undvika tändkällor/gnistbildning i området.

En annan faktor kopplad till risksituationen ovan är medvetandegörandet om riskerna med vätgasbildningen. Det behövs utbildning om riskerna och det gäller såväl anläggningens egen personal som de entreprenörer som är inne och arbetar under revisionsstoppen. En möjlig väg är att inkludera det i den säkerhetsutbildning som på många anläggningar är obligatorisk för att få arbeta inne på anläggningen.

Risken med vätgasbildning i samband med revisionsstopp är starkt förknippad med användningen av våta rengöringsmetoder, medvetenheten om dessa risker är också högre vid de anläggningar som använder våt rengöring. Erfarenhetsåterkoppling till anläggningar som idag använder torr rengöring är viktig då de kanske i framtiden byter till våt rengöring av en eller annan anledning.

Det finns också alternativ till våt rengöring som kan undersökas. Både sandblästring och blästring med kolsyra/kolsyreis är metoder som finns tillgängliga på marknaden. Dessa är dock förknippade med andra arbetsmiljörisker och det bör göras en riskvärdering för de olika alternativen.

För att öka kunskapen ytterligare kring problematiken vore det värdefullt att under ett eller flera revisionsstopp mäta och följa vätgaskoncentrationen i närheten av punkter med vatten/askblandningar. Detta vore också önskvärt för att säkra att man når en tillräcklig ventilation. En vanlig praxis i säkerhetssammanhang är att nivåerna aldrig bör överstiga 25% av lägsta koncentrationen för brännbarhetsområdet (LEL- Lower Explosion Limit).

## 4.5 RISKER I LOGISTIKKEDJAN

### 4.5.1 Generellt

I projektet har vi arbetat med bestämningar av reaktivitet och maximal gasutveckling i laboratorieskala. Dessa försök görs på små mängder aska. 1 ton aska som innehåller 7,1% metalliskt aluminium kan teoretiskt utveckla nästan 95 m<sup>3</sup> vätgas. Skalas detta om till den fulla mängden flygaska från P14 och P15 så blir det tydligt att det är vätgasmängder och potentiella risker med dessa som ska hanteras med respekt.

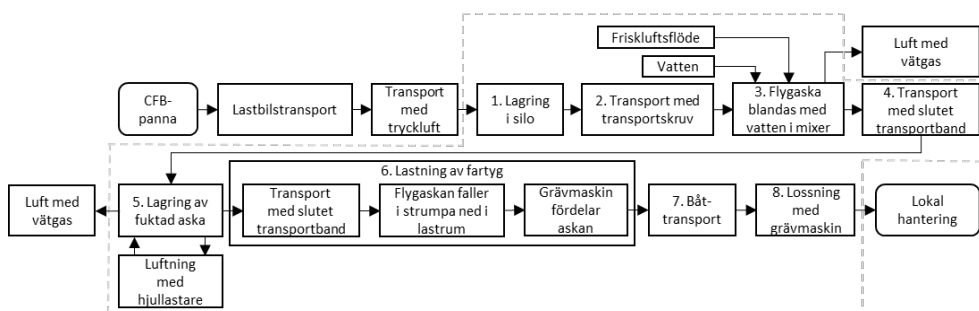
### 4.5.2 Beskrivning av logistikkedjan

Inledningsvis diskuterades två möjliga hanteringar; en hantering med torr aska hela vägen från förbränningsanläggning till mottagare och en hantering där askan fuktas före hantering och lastning på fartyg. Slutligen nåddes en konsensus om att utesluta fartygstransport med torr aska av följande skäl:

- Transporter med torr aska förväntas blir dyra;
- Transporter med torr aska kommer att damma, vilket inte är önskvärt ur ett perspektiv med fokus på kring- och arbetsmiljö; och
- Risker kopplade till vätgasbildning från askan finns kvar (om askan kommer i kontakt med vatten).

Arbetet gick vidare med att definiera en tänkt logistikkedja där askan fuktas före transport med fartyg, ett processflödesdiagram (PFD) presenteras i Figur 20. I samband med en övergång till fartygstransport är strategin att bygga en i Sverige centralt placerad transporthub, till vilken aska fraktas med lastbil för att där fuktas, lagras och senare lastas på fartyg.

Den generella bedömningen är att hantering i möjligaste mån måste ske i slutna system/inomhus; detta för att säkerställa minimal påverkan på kringmiljö.



Figur 20. Processflödesdiagram för en logistikkedja där askan fuktas innan lastning på fartyg. Numreringen av de olika blocken används som referens i riskanalysen och den streckade linjen visar på gränserna för/omfattning av riskanalysen. För en utförligare beskrivning av de olika stegen, se Bilaga E.

### 4.5.3 Identifierade risker och skyddsåtgärder

Dokumentation från riskanalysen återfinns i sin helhet i Bilaga F. I följande text belyses utvalda delar av riskanalysen.

Fokus för den genomförda riskanalysen var risker kopplade till vätgasbildning från flygaska, endast i undantagsfall har andra risker noterats. Det måste således noteras att riskanalysen ej gör anspråk på att vara heltäckande.

#### Riskvärdering

Under workshopen identifierades 16 olika risker; tio av dessa bedömdes med avseende på sannolikhet samt konsekvens för hälsa, miljö och egendom. Resultatet av riskvärderingen redovisas i Figur 21.

		Hälsa			Egendom			Miljö					
		L	M	H	L	M	H	L	M	H			
Sannolikhet	H		4.1 5.2	3.1		4.1	3.1 5.2			3.1 4.1 5.2			
	M			5.1			5.1			5.1			
	L	1.1 6.1 6.2	2.1 8.1 8.3		2.1 6.1 6.2 8.3	1.1 8.1				2.1 8.1 8.3	6.1 6.2	1.1	
		L	M	H	Konsekvens			L	M	H	Konsekvens		

Figur 21: Resultat från riskvärdering uppdelat i de tre kategorierna hälsa, egendom och miljö. L = Låg, M= Medel och H = Hög.

De risker som värderades som mest potenta var:

- 3.1: Vätgasbildning i mixern med ivägskjutande föremål och allvarlig skada på person eller död som konsekvens.
- 4.1: Vätgasbildning på transportband med skada på person som konsekvens.
- 5.1: Vätgasbildning under lagring av fuktad flygaska med ackumulering av vätgas och senare antändning av densamma. Skada på person och egendom som konsekvens.
- 5.2: Frisättning av vätgas i samband med luftning av fuktad aska. Lokal brand och eventuellt personskada som konsekvens.

Risk 5.3 ligger utanför projektets omfattning, men anses ändå värd att belysa:

- 5.3: Bildning av arsin i samband med hantering av askan. Arsin är ett mycket giftigt gasformigt ämne som bl. a. bildas i sur miljö i en blandning av zinkpulver och ett prov med arsenik i oxidform. Det finns litteraturuppgifter som visar att liknande arsinbildning kan ske med metalliskt aluminium i alkalisk miljö [16].

#### 4.5.4 Generella rekommendationer

Från den genomförda workshopen kan ett antal generella rekommendationer ges:

- Minimera närvaro i området och undvik all onödig närvaro.
- Beakta askans höga pH vid val av material för hantering och lagring av askan, till exempel är aluminium direkt olämpligt.
- Minimera oavsiktlig fukt vid hantering av torr aska. Fukt kan till exempel förekomma i tryckluft som används vid transport av aska eller vandra bakåt i processen från mixern. Säkerställ också att det går att stänga av processavsnitt från varandra.
- Arbeta aktivt med ATEX (klassningsplaner, utrustning, etcetera) och minimera antalet tändkällor, beakta även statisk elektricitet (handboken SEK 433 ger vägledning inom statisk elektricitet).
- Tillse att det finns instruktioner för uppstart, drift och nedstängning av processen. Tillse att instruktionerna även täcker fel/avvikelser och underhåll. Säkerställ kompetens och riskmedvetenhet hos personal.
- Håll rent, kör alltid tomt i utrustning innan den lämnas samt håll hanterad mängd till ett minimum (till exempel lager av torr aska).
- När layout görs skall placering av utrustning beaktas. Där så är möjligt bör till exempel mixern placeras åtskild från askupplaget.
- Tryckavlasta (alternativt designa för att klara explosion), till säker plats, all utrustning där en tryckupbyggnad är möjlig.
- Tillse att ventilationen alltid är tillräcklig för att säkerställa en tillräcklig marginal till lower explosion limit (LEL). Praxis är <25 % av LEL, det vill säga högst ~1 % vätgas i luft. Säkerställ tillräcklig ventilation genom att kontinuerligt mäta vätgaskoncentrationen i utrustning och lokal(er).
- Varje aska skall ses som unik och vätgasbildningspotential skall bedömas från fall till fall – Generalisera inte.<sup>5</sup>
- För att hantera exempelvis elbortfall rekommenderas att förse lokalen med ventilationsluckor med "öppet" som sitt felsäkra läge. Ventilationsluckorna bör vara möjliga att öppna utan att personal ska behöva gå in i lokalen.
- Utarbeta en strategi för att hantera en brand i askan i samband med luftning av densamma.

---

<sup>5</sup> Det är verksamhetsutövarens ansvar att vidtaga tillräckliga åtgärder för att skydda egendom, hälsa och miljö. I detta fall handlar det om att ha tillräcklig kännedom om vätgasbildningen från askan och dimensionera system/ventilation med mera med en tillräcklig säkerhetsmarginal. För att få denna kunskap rekommenderas verksamhetsutövaren följa egenskaperna under en tillräcklig tid för att få tillräckligt beslutsunderlag. Data som publicerats i denna rapport är inte tillräckligt underlag och inte heller generaliserbart till andra anläggningar. Vid exempelvis större byten av bränsleleverantörer kan nya data behöva tas fram för att bekräfta att det ligger inom de säkerhetsmarginaler som önskas.

#### 4.5.5 Diskussion

Fokus i arbetet har varit att: 1. definiera en logistikedja med fartyg; och 2. undersöka risker med vätgasbildning kopplade till den definierade logistikedjan. Projektet är som helhet i ett tidigt skede och det finns därför ingen exakt design eller placering av processen; detta är faktorer som påverkar resultatet av genomfört arbete.

När flygaska från CFB-pannor kommer i kontakt med vatten bildas ofrånkomligt vätgas. Mängden och reaktionshastigheten varierar från aska till aska och det är riskabelt att generalisera. Rekommendationen är därför att karaktärisera varje enskild aska på ett tillfredställande sätt. I detta sammanhang är det också viktigt att belysa att vätgasbildningen kan vara fördröjd och exempelvis börja först när askan bearbetas mekaniskt.

Under arbetet identifierades en risk som inte var kopplade till vätgasbildning. Den risken handlar om bildning av den mycket giftiga gasen arsin [16]. Med detta sagt finns det med stor sannolikhet fler risker som inte identifierats, vilket inte heller var projektets mål.

## 5 Slutsatser

### 5.1 NY KUNSKAP I LITTERATUREN

Detaljerade slutsatser från litteraturgenomgången ges i Avsnitt 3.5.

Generellt finns det väldigt lite vetenskapliga arbeten publicerade kring gasbildning från flygaska för CFB-pannor (i alla fall på svenska och engelska vilka är de språk som inkluderats i denna litteraturgenomgång). I de fall det finns publikationer inriktade just på avfallsaskor så gäller de nästan uteslutande askor från roosterpannor. Ingen av de publikationer som påträffats har heller varit inriktad mot vätgasrelaterade risker.

Däremot ger litteraturen information om vilka typer av kemiska reaktioner som kan förekomma med metalliskt aluminium, samt hur sådan metallfas kan förhålla sig till såväl resten av askan som vatten. Aluminium i bränslet förekommer i olika former och kan vara legerat på lite olika sätt, vilket gör att de kan förväntas uppträda olika.

Det mesta av aluminiumet i en eldstad förekommer i smält form och undgår att oxideras i högre omfattning genom det skyddande oxidskikt som snabbt bildas på ytan.

Aluminiummetallpartiklarna kan penetreras av andra partiklar så att aluminium kan reagera med dem och bildar nya legeringar eller andra metaller. Man har observerat kisel, järn och titan i metallisk form. Dessa nya ämnen reagerar också med vatten, men i andra och troligen långsammare tidsskalor.

Aluminiumpartiklarna kan förekomma som fria eller inbakade i sintrad aska. I det senare fallet blir aluminiumet inte tillgängligt för reaktion med vatten förrän åtminstone en del av det skyddande skiktet försvunnit och aluminiummetallen frilagts. Slutsatsen är att man kan förvänta sig att gasutvecklingen kan (1) förekomma i olika tidsskalor, och (2) vara fördröjd. Observera att detta är generella tendenser utifrån studier av rosterpannor, och att situationen kan vara annorlunda för fluidbäddpannor samt inte minst variera mellan olika askor.

De två mätmetoder (mätning av vätgasutveckling i alkalisk miljö samt slipning av yta med mätning av ytandel aluminiummetall) som finns för bestämning av metalliskt aluminium har inbyggda osäkerheter. Hur stora osäkerheterna är går dock inte att fastslå eftersom det inte i dessa material finns något "facit" att jämföra med. En del försök har dock gjorts och rapporterats som visar att även om det exempelvis kan bildas annat än vätgas när askorna kommer i kontakt med vatten så utgörs största delen av vätgas.

## 5.2 DRIFTPARAMETRARS PÅVERKAN PÅ ASKORNAS REAKTIVITET

Det är tydligt från projektet att det finns driftparametrar eller anläggningsparametrar som påverkar reaktiviteten på askorna. Den tydligaste inverkan hade bäddmaterialet där driftfallen med ilmenit hade såväl lägre andel metalliskt aluminium i askan som en långsammare ökning i vätgasutveckling under försöken.

Att askans reaktivitet har minskat efter en tids lagring i fuktig miljö visades också tydligt i försöken där prover tog när ena kammaren i NID-reaktorn hade stått stilla.

Både lasten på pannan och dosering av ammoniak (SNCR) verkar påverka reaktiviteten. Dock är det väldigt få mätningar och resultaten är inte entydiga så inga definitiva slutsatser bör dras i nuläget.

Överraskande nog verkade inte pH i askan (inom de variationer som fanns i P14 och P15) påverka reaktiviteten på askan.

Det fanns tydliga skillnader i reaktiviteten mellan askan från P14 och P15 där P15 generellt hade en snabbare initial ökning av vätgasbildningen. Storlekskillnaden är osäker då P14 vid större delen av försöken hade ilmenit i bädden vilket påverkar resultaten och jämförbarheten.

## 5.3 RISKER OCH RISKHANTERING

### 5.3.1 Risk för vätgasbildning vid revisionsstopp

Analys av den maximala vätgasbildningen från askor och beläggningar från P14 och P15 visade att det generellt var hög vätgasbildningspotential i ekonomiserdelen, men även i delar av överhettarna. Nivåerna var fullt jämförbara med, och ibland även högre än i askproverna efter rökgasreningen. Även om det inte gjordes några reaktivitetsanalyser i vatten på dessa prover så finns det tidigare erfarenheter av gasbildning vid uppsamling av vatten och aska/beläggningar vid rengöring.

Hänsyn bör tas till detta vid revisioner och god ventilation bör säkerställas (vilket är i linje med tidigare rekommendationer i litteraturen). Förloppet för att nå explosivt område i frånvaro av ventilation beror naturligtvis på storleken på behållaren, mängden aska och vatten, men det handlar potentiellt lokalt om minuter och inte timmar. Det bör därför finnas säkerhetsprotokoll som säkerställer att inget arbete utförs om det inte finns god ventilation och att den ventilationen har pågått en stund innan arbetet påbörjas. En vanlig industripraxis är att tillse att nivåerna minst är under 25% av LEL, i detta fall då under 1,0 vol% vätgas i luft. Detta värde påverkas dock av hur väl källan för vätgasbildningen kan ventileras, om det exempelvis finns volymer med dålig genomströmning/omblandning. Därför måste varje verksamhetsutövare själva analysera och ta fram riktlinjer för vad som ska anses vara god ventilation på deras anläggning. Notera också att det är viktigt att använda rätt gasmätare då vissa kan få interferenser med exempelvis CO.

Dessa riktlinjer bör också tillämpas vid underhållsarbete på NID-reaktorn om den inte har tömts helt på material innan. Det finns också potentiellt vätgasrelaterade risker vid de tillfällen då ena delen av NID-reaktorn stängs av under drift.

Utbildning är en viktig faktor för att medvetandegöra och minska riskbeteenden. Såväl anläggningens personal som entreprenörer som arbetar i områden som är berörda bör utbildas om riskerna. Även anläggningar som idag inte använder våt rengöring bör höja medvetandet kring dessa risker så att de inte förbises om de i framtiden skulle byta till våt rengöring.

Ett alternativ är också att ur ett säkerhetsperspektiv (såväl som ur ekonomiskt perspektiv) utvärdera torra rengöringsmetoder såsom sandblästring eller blästring med kolsyreis.

### 5.3.2 Risker i samband med en tänkt logistikedja via fartyg

Fokus i arbetet har varit att: 1. definiera en logistikedja med fartyg; och 2. undersöka risker med vätgasbildning kopplade till den definierade logistikedjan. Projektet är som helhet i ett tidigt skede och det finns därför ingen exakt design eller placering av processen; detta är faktorer som påverkar resultatet av genomfört arbete.

När flygaska från CFB-pannor kommer i kontakt med vatten bildas ofrånkomligt vätgas. Mängden och reaktionshastigheten varierar från aska till aska och det är riskabelt att generalisera. Rekommendationen är därför att karaktärisera varje enskild aska på ett tillfredställande sätt. I detta sammanhang är det också viktigt att belysa att vätgasbildningen kan vara fördröjd och börja först när askan bearbetas mekaniskt. Den mekaniska bearbetningen kan också vara den faktor som genererar den gnista eller energi som gör att gasen tänds.

Under arbetet identifierades en risk som inte var kopplade till vätgasbildning. Den risken handlar om bildning av den mycket giftiga gasen arsin. Med detta sagt finns det med stor sannolikhet fler risker som inte identifierats, vilket inte heller var projektets mål.



## 6 Rekommendationer till framtida arbete

Även om det finns fortsatt intressanta forskningsfrågor är sannolikt de viktigaste framtida arbetena kring frågan knutna direkt till anläggningarna/branschen. Det handlar om att medvetandegöra om riskerna och tillse att det finns rutiner och utbildningar på plats som gör att riskerna blir hanterbara. Det handlar om att verksamhetsutövarna måste ta ställning till vad som ska betraktas som god ventilation (troligen i form av vilken högsta vätgaskoncentration i luft som kan accepteras) vid de delar där risk för vätgasbildning föreligger. Det handlar också om att säkerställa en erfarenhetsöverföring även till anläggningar som idag kanske inte har samma risksituation för att de exempelvis inte använder våt rengöring vid revisionsstopp.

Med det sagt finns det också forskningsrelaterade frågor som kan leda till bättre förståelse och i längden även påverka aktiviteten på anläggningarna/ parterna i logistikkedjan.

Det fanns förhoppningar tidigt i projektet att kunna analysera askor och beläggningar med SEM-EDX. Det rymdes dock slutligen inte i projektet men vore intressant att undersöka vidare. Informationen som erhålls ur sådana analyser skulle kunna bidra till förståelsen om skillnader mellan sådana askor som har en hög vätgasbildning och sådana med en lägre eller fördröjd vätgasbildning. Även reaktivitetsbestämningar i vatten för aska/beläggningar från olika pannedelar hade varit intressant att utföra.

Ur säkerhetssynpunkt är det viktigt att kunna mäta och se hur koncentrationen av vätgas är runt olika punkter där askan utsatts för vatten. Detta är kanske extra relevant vid revisionsarbeten med våt rengöring av pannan. Det behöver mätas vid flera punkter och vid flera tillfällen för att generera kunskap om hur mycket ventilation som behövs. Det ger också ett underlag för var en vätgasmätning bör placeras för att eventuellt vara lämplig för att styra en fläkt. Denna lokalisering kan dock också sannolikt tas fram genom beräkningar (CFD).

För att öka kunskapen om specifik inverkan av olika driftparametrar på reaktiviteten behövs mer data. Detta projekt har bidragit med en start kring detta men mer data både från Händelöverket och andra anläggningar behövs för att få en tydligare bild.

Det är tydligt från litteraturgenomgången att området vetenskapligt är dåligt belyst just avseende vätgasbildning i avfallseldade CFB-askor. Om det görs framtida vetenskapliga studier för att öka kunskapen inom detta område så kan det vara intressant ur kommunikationssynpunkt att även försöka publicera resultat i en eller flera vetenskapliga artiklar. Detta påverkar inte verksamhetsutövarna direkt, men bidrar till kunskapsspridning utanför Sveriges gränser.

## 7 Referenser

- [1] Maria Arm och Johanna Lindeberg, Åsa Rodin och Anna Öhrström, Rainer Backman, Marcus Öhman och Dan Boström. Gasbildning i aska. Värmeforsk, Miljöriktig användning av askor 957, Februari 2006.
- [2] Lind, Fredrik, Corcoran, Angelica, Andersson, Bengt-Åke, Thunman, Henrik, 12,000 hours of operation with oxygen-carriers in industrial relevant scale, VGB powerTech7, 2018.
- [3] Östrem, Sofie. Påverkansfaktorer på vätgasrelaterad reaktivitet hos CFB-flygaskor, Examensarbete i Industriell bioteknik och Produktion, Linköpings universitet, LITH-IFM-A-EX--20/3815-SE. (2020)  
Url: <http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:liu:diva-169880>
- [4] Jones F., Sahlin E., Dahl., Björklund M., Forsell J. och Jonasson A. Potentialen att nyttiggöra metallisk aluminium ur flygaska från avfallseldade fluidiserade bädd-pannor. SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut (nu RISE), Dnr 2016-004098, daterad 2017-02-27.
- [5] Ashok, K., Singh, PhD., Engineering Nanoparticles, Chapter 4 – Experimental Methodologies for the characterization of Nanoparticles, 2016, Academic press
- [6] ALSglobal, Analystekniker, 2020 <https://www.alsglobal.se/Om-ALS-life-sciences/analystekniker#icpsfms> (Hämtad 2020-03-03)
- [7] Rui Haakon, Noen faktorer som påverkar CFB gassutvikling, projektpresentation från internt arbetsmaterial hos NOAH, (2020)
- [8] S. Heuss-Alsbichler, G. Magel, K.T. Fehr. Abiotic hydrogen production in fresh and altered MSWI-residues: Texture and microstructure investigation. Waste Management 30 (2010) 1871–1880.
- [9] Brown, T.J.; Idoine, N.E.; Raycraft, E.R.; et al. (2018). World Mineral Production: 2012–2016. British Geological Survey. ISBN 978-0-85272-882-6.
- [10] Mark E. Schlesinger. Aluminum Recycling. CRC Press 2017.
- [11] J Giro-Paloma, V Ribas-Manero, A Maldonado-Alameda, J Formosa and J M Chimenos. Use of municipal solid waste incineration bottom ash and crop by-product for producing lightweight aggregate. Materials Science and Engineering 251 (2017) 012126, pp. 1-8.
- [12] J M Olivares-Ramírez, Á Marroquín de Jesús, O Jiménez-Sandoval and R C Pless. Hydrogen Generation by Treatment of Aluminium Metal with Aqueous Solutions: Procedures and Uses. Chapter 3 in D Minić, ed. Hydrogen Energy. Intec Open Limited, 2012.  
<https://www.intechopen.com/books/hydrogen-energy-challenges-and-perspectives>.

- [13] P Brack, S E Dann, K G U Wijayantha, P Adcock and S Foster. An assessment of the viability of hydrogen generation from the reaction of silicon powder and sodium hydroxide solution for portable applications. *International Journal of Energy Research*, 41, 2017 pp. 220-228.
- [14] P Brack, M Chillman, K G U Wijayantha, P Adcock, S Foster and S E Dann. Activation of silicon towards hydrogen generation by pelletisation. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 704, pp. 146-151, 2017.
- [15] Khoshhal, R., Soltanieh, M. and Boutorabi, M. A., Investigation on the reactions sequence between synthesized ilmenite and aluminum, *Journal of Alloys and Compounds*, 628, 113–120, 2015.
- [16] Burguera M, Burguera J L, Brunetto M R, de la Guardia M and Salvador A. Flow-injection atomic spectrometric determination of inorganic arsenic(III) and arsenic(V) species by use of an aluminium column arsine generator and cold-trapping arsine collection. *Analytica Chimica Acta*, 261, pp. 105–113, 1991

## Bilaga A Litteraturgenomgång – Vad kan påverka utvecklingen av vätgas?

Denna bilaga utgör en komplettering till kapitlet med samma rubrik. Där beskrivs bl. a. bakgrund, syfte och tidigare arbeten i Sverige. I denna bilaga beskrivs bl. a. bakgrundskemi samt ges utförligare information kring de referenser som påträffats. Bilder återpubliceras i den mån materialet är fritt, t.ex. genom Wikimedia Commons. Tyvärr måste läsaren i de flesta fall hänvisas till de ursprungliga publiceringarna. Referenserna i denna del är också fristående nummerade, vilket innebär att ett referensnummer från huvudrapporten inte refererar till samma referens som motsvarande nummer i denna bilaga.

### ALUMINIUM OCH BRÄNSLE

#### Inledning

Kunskap om aluminiums kemiska egenskaper har betydelse dels för att man ska kunna utesluta att aluminium i metallisk form kan bildas i eldstaden, dels för att förstå hur bl. a. metalliskt kisel kan bildas. Det har också betydelse för förståelsen att metalliskt aluminium i bränslet består av legeringar där även andra grundämnen ingår, och att halterna av dessa kan uppvisa stora variationer mellan olika kvaliteter.

#### Om aluminium

Aluminium är ett lätt ämne (atomvikt 26,98) som i naturen vanligtvis förekommer med oxidationstalet +III. Det är det tredje vanligaste ämnet i jordskorpan, se Tabell 1.6 i [1]. Ämnet hör till de allra mest elektropositiva, se Tabell 21.1 i [2] och kan därför användas för att reducera många metalloxider till motsvarande metaller, inklusive kisel och järn samt titan[2-3]. Omvänt är det bara ett fåtal metaller, inklusive natrium och magnesium, se Avsnitt 3.5 i [4], samt kalium, se Kapitel 15 i [5], som kan reducera aluminium i aluminiumoxid till metalliskt aluminium.

Många försök har gjorts med att renframställa aluminium genom reaktioner med kol och klor/klorid vid höga temperaturer, men ingen av dessa metoder används kommersiellt i dag.[4] I stället framställs aluminium elektrolytiskt ur saltsmälta vid hög temperatur.

Om aluminiumoxid får reagera med kol vid hög temperatur bildas aluminiumkarbid samt  $\text{Al}_2\text{O}$  och Al i gasfas, se Avsnitt 3.5 i [4]. Aluminiumkarbid kan även bildas vid "medelhög" temperatur enligt sidan 228 i [6]. I närvaro av klor bildas även klorider med varierande oxidationstal för aluminium.[7] Denna variation kan användas för att renframställa aluminium ur en legering (Avsnitt 3.5 i [4]). Vid 1 000 – 1 400 °C sker följande reaktion:



Vid 600 – 800 °C går den emellertid åt andra hållet:

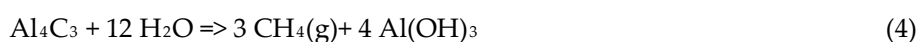


Termodynamiska beräkningar baserade på data i [8] pekar på att AlCl och AlCl<sub>2</sub> är minst lika flyktiga i pannmiljö som KCl, se även [9].

En sådan flyktighet kan dock motverkas av att vid ca 700 °C kan aluminiumtriklorid reagera med aluminiumoxid och bilda aluminiumkloridoxid enligt följande formel[10]:



Den ovan nämnda aluminiumkarbiden kan enligt Avsnitt 23-2c i [2] reagera med vatten och bilda metan enligt följande vid rumstemperatur:



Enligt [11], sidan 102, går denna reaktion trögt vid rumstemperatur, men snabbare med varmt vatten.

Flera av reaktionerna som redovisats ovan har utnyttjats för framställning av aluminium i pilotskala och kommersiellt. Fråga har ställts om sådana reaktioner också skulle kunna ge upphov till aluminium spontant. I några få fall har man publicerat upptäckter av aluminium i metallform som bildats i naturen[12-14]. Resultaten är dock omtvistade.

Slutsatsen är att man bör vara observant på att medan oxidationstalet III är det enda (förutom 0) som förekommer för aluminium runt rumstemperatur så kan kemin vara betydligt mera komplicerad och kanske också oväntad vid högre temperaturer.

Det är emellertid välkänt att aluminiummetall reagerar med vatten vid rumstemperatur varvid vätgas bildas enligt följande formel:



Enligt ett Pourbaixdiagram i [15] ska korrosionen gå långsamt i pH-intervallet ca 4,0 – 8,5 p. g. a. passivering. Pourbaixdiagrammen är dock "dimensionerade" för ganska långsamma korrosionsförlopp, och rapporteringar om vätgasutveckling i askor hänvisar ofta till minst ett par enheter högre värden.

Kemilitteraturen ger lite olika upplysningar beträffande hur aluminium förhåller sig till vatten vid förhöjd temperatur. Här följer ett refererat från [16].

Ren aluminium oxideras snabbt av rent vatten vid 180 °C (d.v.s. under vätgasutveckling), och för aluminiumlegeringar kan det gå långsammare. Det bildas inte bara oxid på ytan utan även i korngränserna, vilket leder till att strukturen expanderar och faller sönder. Effekten är betydligt svagare för legeringar med 0,5 – 1,0 % järn och nickel. Aluminiummetall bör inte användas vid temperaturer över 180 °C.

Aluminium i form av smälta reagerar våldsamt med vatten, även i små kvantiteter.

Referens [2] ger dock i Avsnitt 24-3b ett kanske något annorlunda intryck:

*Aluminium är en ganska oädel metall ... men som nämndes i 16e skyddas i många fall dess yta mot kemiska angrepp genom att ett oxidskikt med en tjocklek av omkring 0,01 mikrometer snabbt bildas i vatten och luft. Skiktet är genomskinligt samt mycket tätt, hårt och vidhäftande. ...*

*Även vid upphettning i luft skyddar oxidskiktet. Härigenom och genom den stora värmeledningsförmågan sker förbränning med låga först vid hög temperatur eller om metallen är finfördelad. ...*

*Basiska och många tillräckligt sura lösningar löser det spontant bildade tunna oxidskiktet och angriper metallen under vätgasutveckling. ...*

Utgående från referatet ovan skulle man kunna förmoda att aluminium i avfall inte skulle klara sig genom en eldstad utan att oxideras fullständigt, medan citatet öppnar för motsatsen.

Slutsatsen i denna rapport är att man behöver undersöka kritiskt hur det ligger till i verkligheten. Litteraturgenomgången ger dock upplysningar om vad man bör vara uppmärksam på.

Ett exempel på detta är vad som sägs i referatet om att reaktionsbenägenheten kan vara större för ren aluminium jämfört med aluminium som innehåller legeringsämnen. Särskilt påpekas att tillsats av nickel och järn är positivt. En annan källa[2] anger att "tillsats av främmande element till en metall minskar i allmänhet dennas korrosionsbeständighet". Referens [17] indikerar att tillsats av zink och mangan kan vara positivt medan tillsats av kisel, koppar och järn kan vara negativt. För magnesium gäller att lite kan vara positivt medan mycket kan vara negativt. Uppgifterna i [17] gäller i förhållande till vattenlösning.

Ingen källa har påträffats som anger olika legeringsämnes betydelse för oxidskiktets beständighet i en pannmiljö, men det är rimligt att förmoda att de har betydelse även där. Därför kan det vara lämpligt att som ett första steg inventera vilka legeringar som används till vilka produkter och hur dessa ingår i det avfall som eldas. Ett annat skäl är naturligtvis att man vill ha kunskap om varifrån t. ex. det metalliska kisel kommer, som finns inneslutet i aluminium som passerat igenom en eldstad.

### **Om aluminiumlegeringar och deras förekomst i bränslet**

Det som vi i dagligt tal talar om och betraktar som aluminium består ofta inte bara av grundämnet aluminium, utan innehåller även andra grundämnen, d.v.s. aluminiumet i fråga är egentligen en aluminiumlegering. Legeringar får olika egenskaper beroende på vilka andra ämnen än huvudämnet som tillsatts i smältan, samt på hur den stelnade smältan hanterats med avseende på termisk påverkan och mekanisk bearbetning.

Legeringar av aluminium och andra konstruktionsmetaller saluförs i enlighet med vissa specifikationer som ofta återfinns i standarder. Det finns flera system för att beskriva dessa olika kvaliteter. Aluminium Association i USA redovisar ca. 100 olika kvaliteter för gjutna produkter och ca. 200 för bearbetade. I det senare fallet tillkommer ca 1000 olika förfaranden för härdning. (Alla kvaliteter är naturligtvis

gjutna från början, men de som anges som bearbetade är först gjutna och därefter bearbetade). Härdning innebär termisk behandling eller mekanisk deformation eller bådadera. Aluminium kan emellertid inte påverkas genom härdning alls på samma sätt som järn.

**Tabell A- 1 System för beteckning av aluminiumkvaliteter för gjutna produkter.**

Huvudsakligt legeringselement	Beteckning
≥ 99,00 % Al	1XX.X
Cu	2XX.X
Mn	3XX.X
Si	4XX.X
Mg	5XX.X
Zn	7XX.X
Sn	8XX.X

**Tabell A- 2 System för beteckning av aluminiumkvaliteter för bearbetade produkter.**

Huvudsakligt legeringselement	Beteckning
≥ 99,00 % Al	1XXX
Cu	2XXX
Mn	3XXX
Si	4XXX
Mg	5XXX
Mg+ Si	6XXX
Zn	7XXX
Annat element	8XXX

De båda huvudtyperna av kvaliteter har ytterligare indelning som framgår av Tabell A- 1 och A- 2 [15].

Ytterligare specifikationer för de olika legeringarna ges av siffror som ersätter de olika X:en i Tabellerna 1 och 2. De högsta halter av kisel som förekommer är 23,0 % för kvaliteter för gjutning, och 13,5 % för kvaliteter för bearbetade produkter.[15] Även generellt sett är halterna av legeringsämnen betydligt högre i kvaliteterna avsedda för gjutning[15], där också kisel dominerar som legeringsämne. Enligt [5] ingår kisel nästan alltid i halter om 7 – 17 %.

En ytterligare indelning av aluminiumkvaliteter kan göras utgående från möjligheterna till härdning, d. v. s. i härdbara respektive icke härdbara kvaliteter.[5] Aluminium kan inte härdas på samma sätt som stål, d. v. s. genom värmning och snabbkylning. Ren aluminium (d. v. s. legeringar med > 99 % Al) och många, men inte alla, aluminiumlegeringar kan "härdas" genom kallbearbetning. Vidare kan vissa legeringar härdas genom en viss typ av värmebehandling, d. v. s. genom s. k. utskiljningshärdning.

Aluminiumlegeringar kan ges starkt varierande egenskaper och används också inom mycket vida användningsområden. Det är därför inte alldeles enkelt att hitta allmänna redogörelser för hur olika legeringar förekommer i olika produkter. Den bästa källan som påträffats för denna rapport är en bok om återvinning av aluminium[6].

Tabell A- 3 Exempel på aluminiumlegeringar i gjutna produkter, som kan tänkas förekomma i hushållsavfall. Enligt [6].

Kod*	Användning	Si %	Fe %	Cu %	Mn %	Mg %	Cr %	Zn %	Övriga %
360.0	grytor och lock	9,0–10,0	1,3	0,60	0,35	0,40–0,60		0,50	0,5 Ni

Tabell A- 4 Exempel på aluminiumlegeringar i bearbetade produkter, som kan tänkas förekomma i hushållsavfall. Folie används hos konsumenter dels i form av folie, dels i pressad form, brickor, såsom i matlådor (typ sådana som man säljer ostkaka i). "Engångsburk" avse burk för dryck. Uppgifter enligt [6] om inte annat anges.

Kod	Användning	Si %	Fe %	Cu %	Mn %	Mg %	Cr %	Zn %	Övriga %
1050	folie	0,25	0,40	0,05	0,05	0,05		0,05	0,05 V
1100	folie	0,95 Si + Fe		0,050–0,20	0,05			0,10	
1175	folie	0,15 Si + Fe		0,10	0,02	0,02		0,04	0,03 Ga; 0,05 V
1200 <sup>a</sup>	folie inkl. laminerad <sup>bd</sup>			0,05	0,05			0,10	0,05 Ti
3003	köksredskap	0,60	0,7	0,05–0,20	1,0–1,5			0,10	
3004	engångsburk	0,30	0,70	0,25	1,0–1,15	0,80–1,3		0,25	
3104	engångsburk <sup>b</sup>	0,60	0,80	0,05–0,25	0,80–1,4	0,80–1,3		0,25	0,05 Ga; 0,05 V; 0,10 Ti
5005	redskap, apparater	0,30	0,70	0,20	0,20	0,50–1,1	0,10	0,25	
5182	lock till burk <sup>c</sup>	0,20	0,35	0,15	0,20–0,50	4,0–5,0	0,10	0,25	0,10 Ti
6063	möbler	0,20–0,60	0,35	0,10	0,10	0,45–0,90	0,10	0,10	0,10 Ti
8006 <sup>a</sup>	folie, bricka <sup>b</sup>	0,40	1,2–2,0	0,30	0,30–1,0	0,10		0,10	
8079 <sup>a</sup>	laminerad folie <sup>bd</sup>	0,050–0,30	0,7–1,3	0,05				0,10	

\* Svarar mot viss kvalitet enligt industristandard

a) Data för denna kvalitet är hämtade från [18].

b) Enligt [19] beträffande användningen.

c) Enligt [6] och [19] beträffande användningen

d) Folie laminerad med papper och plast[19]. Sådana förpackningar kan göras syretäta och används t. ex. för juice och kaffe.

OBS! Data från [6] om ej annat anges.



Boken tar inte upp återvinning av aluminium ur askor. Däremot diskuteras återvinning av aluminium från allehanda tillämpningar. Enligt [6], Figur 1.1, som citerar OECD [20], utgörs i dag så mycket som ca 37 % av det aluminium som används av återvunnet material.

En av de frågor som noga måste beaktas i samband med återvinning är halterna av legeringsämnen. Typiskt tillsätts bara ett fåtal legeringsämnen till en viss kvalitet, och om kvaliteterna blandas i samband med återvinning så begränsas användbarheten, åtminstone såvida man inte kan späda med tillräckligt mycket av jungfruligt material. Exempelvis kan metall från återvunna aluminiumburkar inte utan vidare användas för tillverkning av nya burkar eftersom lock och burk innehåller olika legeringsämnen.

Därför redovisar boken[6] ett särskilt klassificeringssystem för återvunnen aluminium, men ger också detaljer om vilka kvaliteter (enligt systemet i Tabellerna A - 1 och A -2 ovan) som ofta används för olika tillämpningar. Exempel på aluminiumlegeringar som kan förekomma i hushållsavfall har sammanställts från [6] och redovisas i Tabell A -3 för gjutna produkter och i Tabell A -4 för bearbetade produkter.

Som framgår av tabellerna kan man förvänta sig låga legeringshalter i de typer av föremål som förekommer i sorterat bränsle, d. v. s. totalhalter legeringsämnen under ett par viktprocent. I enstaka fall kan dock gjutgoods förekomma med betydligt högre halter av främst kisel.

Det är således möjligt att mäta halter av legeringsämnen på ingående bränsle, och jämföra dem med de hos aluminium i motsvarande aska. Det finns åtminstone tre faktorer som kan tänkas påverka halterna av legeringsämnen i aska:

- "Relikt" legeringsämne som är kvar i oförändrad halt från före förbränningen
- "Relikt" legeringsämne som anrikats till följd av preferentiell oxidation av aluminium under förbränningen
- Ämne som tillförts från omgivningen av en aluminiumpartikel, som reducerats av aluminium till oxidationstalet 0, och som kommit att ingå som nytt "legeringsämne" i aluminiumfasen.

Att alternativ (3) ovan är fullt möjligt framgår av att man arbetat med processer för att legera ren aluminium med kisel genom reduktion av kiselhaltigt material i oxidform. Detta avser dels fältspat [21-22], dels kiseldioxid[23]. Ett skäl för detta är att det är betydligt lättare att framställa aluminium jämfört med kisel. Fältspater består av fasta lösningar mellan följande idealsammansättningar:  $KAlSi_3O_8$ ,  $NaAlSi_3O_8$  och  $CaAl_2Si_2O_8$ .

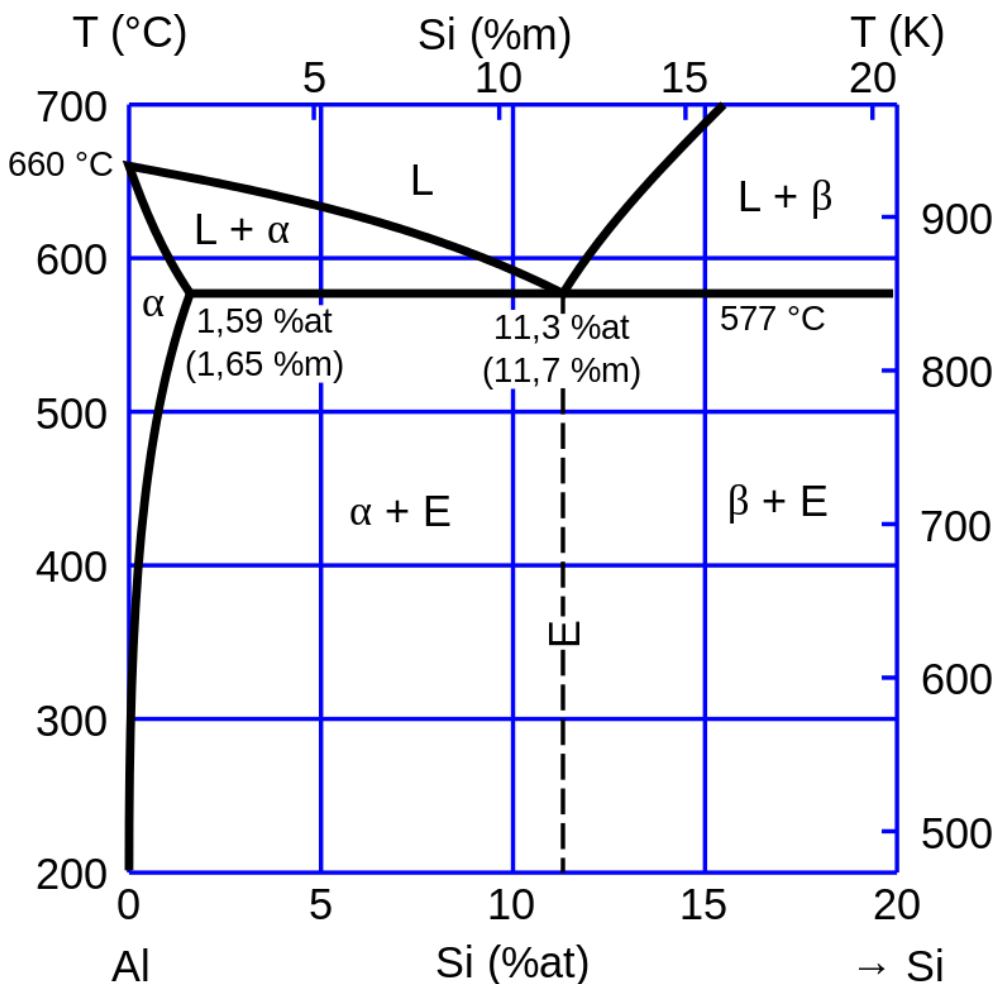
Hur avfall som innehåller aluminium i metallisk form ingår i bränslet beror av ett antal faktorer. Först handlar det naturligtvis om källsorteringen, men härutöver sker även sortering i anläggningar såväl före som efter förbränningen. Metalliskt aluminium är inte magnetiskt, men är en mycket god elektrisk ledare. Därför kan bl. a. järn först bortsorteras med konstanta magnetfält, och därefter metalliskt aluminium med hjälp av fluktuerande magnetiska fält, vilka inducerar motströmmar och därmed samverkande/motverkande magnetiska fält i metallen. Denna s.k. virvelströmsteknik innebär i praktiken att föremål med aluminium

kastas iväg från det band och den trumma som de befinner sig på. Metoden innebär en stark växelverkan med stora föremål och en liten med små.

Graden av neddelning och separation beror även på den tilltänkta typen av förbränningsanläggning. Beredningen av bränslet är mera omfattande för fluidbäddpannor jämfört med rosterpannor, och dessutom väljer man i allmänhet olika bränslekvaliteter för det ena och det andra.

Förutsättningarna kan alltså vara väsentligt olika för olika fall, och det är viktigt att inte övertolka uppgifter i litteraturen. De kan vara till stor hjälp för identifiering av vad man ska hålla ögonen på, men kan ha en begränsad relevans för enskilda fall.

#### Fasförhållanden för kisel och järn i aluminium



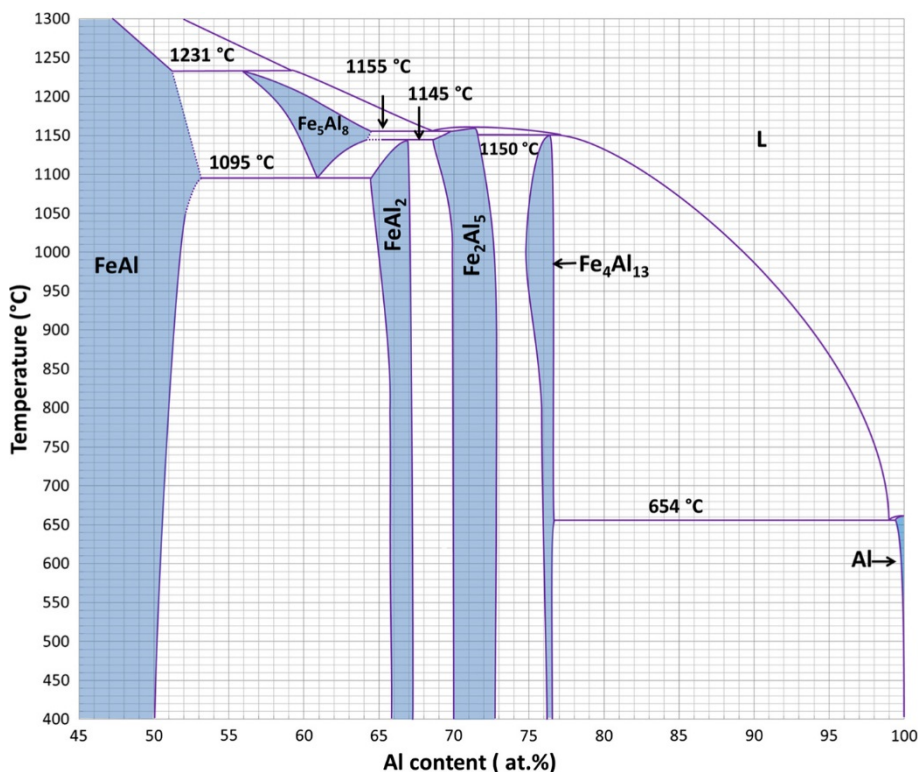
Figur A - 1 Fasdiagram för den aluminiumrika delen av systemet aluminium – kisel. Ämnena är angivna i atomprocent. För den övriga delen av diagrammet kan nämnas att det saknas intermediära faser och att lösligheten för aluminium i kisel är obetydlig. Diagrammet är hämtat från Wikimedia commons, se [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Diagramme\\_binaire\\_al\\_si\\_fonderie.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Diagramme_binaire_al_si_fonderie.svg), samt enligt [https://commons.wikimedia.org/wiki/Commons:GNU\\_Free\\_Documentation\\_License,\\_version\\_1.2](https://commons.wikimedia.org/wiki/Commons:GNU_Free_Documentation_License,_version_1.2).

De ämnen som finns i bränslet i höga halter och som kan reduceras från oxidform till metallisk form av aluminium är kisel och järn samt titan.

De metallurgiska och med detta också de materialtekniska egenskaperna hos aluminium legerat med kisel ges till stor del av fasdiagrammet, se Figur A- 1. För en redogörelse över hur fasdiagram ska tolkas hänvisas till Avsnitt 13-5f i [2].

Diagrammet innebär att en smälta med 12,6 % kisel i aluminium stelnar vid 577 °C och bildar då en finkorning struktur med ömsom ren kisel, ömsom aluminium med 1,65 % kisel. En smälta med 12,6 % kisel i aluminium sägs ha eutektisk sammansättning. De 1,65 procenten är just lösligheten för kisel i fast aluminium vid den eutektiska smälttemperaturen som ju är 577 °C. Den är hela 83 °C lägre än smälttemperaturen för ren aluminium som ligger på 659,7 °C. Lösligheten för aluminium i kisel i fast form är mycket låg.

Fasdiagram för systemet järn – aluminium visas i Figur A - 2. Den del av systemet som visas innehåller följande faser:  $\text{Fe}_5\text{Al}_8$ ,  $\text{FeAl}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , and  $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ . Vidare ligger eutektikat i systemet  $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$  - Al vid bara ca. 1 % järn. Dessutom antyder diagrammet att lösligheten för järn i (fast) aluminium är hög i förhållande till halten vid eutektisk sammansättning.



Figur A - 2 Fasdiagram för den aluminiumrika delen av systemet järn – aluminium. Diagrammet är hämtat från [24]. Figuren publiceras här i enlighet med följande besked i [24]: "This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made."

Detta innebär (enligt diagrammet) att järnet återfinns i form av järnrika faser med höga smältpunkter, som löst i aluminiumfas, och i form av stelnad smälta med eutektisk sammansättning och smältpunkt bara några grader under det för ren aluminium. I den stelnade smältan finns det nästan bara aluminiumfas i vilken det mesta eller en stor del av järnet (i den eutektiska sammansättningen) föreligger som ingående i aluminiumfasen i form av fast löslighet.

I praktiken bör detta innebära att om järn i oxidform reduceras av aluminium i en eldstad, så kommer järnet i huvudsak att bilda nya metalliska faser i vilka såväl järn som aluminium ingår.

Det kan tilläggas att även andra element, t. ex. kisel, kan komma att ingå i de faser som bildas.

## OM METALLISKT ALUMINIUM I EN ELDSTAD

### Om betydelsen av smälta

Förhållandena för en partikel eller ett föremål som innehåller aluminium i metallisk form varierar kraftigt med typ av pannanläggning, destination för aska (d. v. s. t. ex. om den faller som bottenaska eller flygaska), samt med typ av bränsle. Generella beskrivningar kring detta återfinns t. ex. i [25] och återges inte här.

En annan infallsvinkel kan vara att ställa sig frågan när ämnen är mest reaktiva. Ofta krävs transport av olika specier för att reaktioner ska kunna komma till stånd. Sådan transport går mycket snabbt i gasfas, snabbt också i vätska, och oftast långsamt i fast fas. I det senare fallet sker transport ofta genom spalter, korngränser och andra anomaliteter.

Ett exempel på långsam transport i fast fas är transport av syre genom aluminiumoxid. Eftersom aluminiumoxiden är tät, bildar redan ett tunt skikt med oxid ett gott skydd gentemot fortsatt oxidation.

Man kan också tänka sig att om metalliskt aluminium i en eldstad skulle reducera oxider av kisel och järn, men inte vara i smält tillstånd, så skulle legeringar med järn och kisel, vilka är mera högsmltande än aluminium, kunna bildas på ytan av aluminiumet och hindra ytterligare reaktion. Om aluminiumet däremot skulle vara i smält form, så finns det möjligheter för sådana faser att utvecklas inåt i det smälta aluminiumet.

Det material som omger en aluminiumpartikel i en eldstad, varierar naturligtvis med ett antal variabler (bränsle, panntyp, o. s. v.), men generellt kan sägas att det ofta är sintrat, d. v. s. man kan konstatera efter uttag att materialet i fråga har delvis varit i smält form i eldstaden. Detta inkluderar glasfas, som kort kan beskrivas som ett halvsmält tillstånd eller som en underkyld vätska. Att ett material är glasformigt innebär att atomerna har närordning, men inte fjärrordning, medan kristallint innebär såväl närordning som fjärrordning, det senare över vanligen många tiotals nanometer (> 0,01 mikrometer; minsta atomavstånd är av storleksordningen en tiondels nanometer). Glasformigt hette tidigare amorft.

En viktig fråga i sammanhanget är alltså om temperaturen under en förbränning kan antas vara tillräckligt hög och upphettningen tillräckligt långvarig för att aluminium ska smälta och därmed övergå till en rimligen betydligt mera reaktiv form.

Ett kort svar på denna fråga kunde vara att det i Sverige krävs [26] att gasen i en eldstad där man eldar avfall ska hålla minst 850 °C under minst 2 sekunder. Enligt föregående avsnitt krävs som mest att aluminiummetallen upphettas till 660 °C för att helt ha övergått till flytande fas.

Detta kan gälla flygaska, men en stor del av askan faller som bottenaska. Enligt [27-28] är ligger temperaturen i en fluidbäddpanna på 800 – 950 °C Referens [29] anger att temperaturen på ytan som mest kan uppgå till hela 1 400 °C.

Detta visar att åtminstone en del av aluminiumet i bränslet smälter under förbränningen. Förhållandena kan emellertid variera starkt för olika partiklar och föremål, och det är naturligtvis fullt möjligt för vissa av dessa, och särskilt då större enheter med t. ex. tunn folie att kunna transporteras genom en eldstad utan att smälta.

Otvetydiga bevis för att en aluminiumpartikel smält kan erhållas från undersökningar av mikrostrukturen, se nästa stycke. Enligt [30-31] smälter dock inte allt aluminium vid förbränning av avfall.

### Kemiska reaktioner med aluminium i eldstaden

Informationssökningen visar på att det är främst i två länder som man ingående har studerat hur metalliskt aluminium uppträder i en eldstad, nämligen i Tyskland och Japan. I det följande fokuseras på Tyskland, bl. a. av språkskäl, men Japan tas också upp eftersom resultaten därifrån kan bekräfta dem från Tyskland.

Materialet från Tyskland härrör huvudsakligen från borrhärningar från deponin Waldering i Bayern där man lagt upp både bottenaskor och rökgasrengöingsprodukter.[32] Källan anger att man kunnat identifiera metalliskt kisel i många av proverna och att kristallerna uppvisar en likartad form. De uppträder tillsammans med metalliskt aluminium och legeringar mellan aluminium och kisel.

Exempel på detta återfinns i figur 6 i [33], som visar ett par kiselkristaller med ett största mått av ca. 0,05 mm. Intill dem ligger ett område som identifierats som legering med aluminium, kisel och järn (d. v. s. metalliskt material). Kislet och legeringarna omges med aluminiumhydroxid, som kan antas vara en vittringsprodukt. De centrala delarna av provet bedöms emellertid vara relativt opåverkade av åldring.

I publikationen [32] har detta tolkats som att elementärt kisel bildats genom följande typer av disproportioneringsreaktioner:



och



Som närmare diskuterats ovan är en troligare förklaring att aluminium i pannan smält och reagerat med järn och kisel i omgivningen till att bilda kiselmetall samt aluminium-kisel-järnlegering (antagligen flera faser tillsammans).

Ett kanske tydligare fall avseende frågan om aluminium smält i eldstaden återfinns i [33], där man undersökt färsk bottenaska som genererats i Tyskland. figur 2D i [33] visar en rund (d. v. s. antagligen sfärisk) partikel med metalliskt aluminium som omges av vad man skulle kunna kalla en glaskeram, d. v. s. ett glas som innehåller en stor andel små kristaller (kristalliter) med en längd på några tiotals mikrometer. Aluminiumpartikeln har en diameter på omkring 0,15 mm. Inne i aluminiumpartikeln finns kristaller som identifierats bestå av en legering av kisel och järn.

I [33], se även [34-35], liksom i denna rapport, görs tolkningen att tillväxten av legeringarna skett i en smälta med aluminium som huvudelement.

Samma källa, d. v. s. [33] redovisar också ett fall, fortfarande med bottenaska, där en partikel med metalliskt aluminium i pannmiljö har reagerat med omgivningen i endast ringa omfattning. Figur 2A i [33] visar en aluminiumpartikel (d. v. s. metallisk) som inte är inbakad i något glas med kristalliter. Partikeln är äggformad och har en största storlek på ca 1 mm samt omges av ett oxidskikt på några tiotals mikrometer. Den förefaller inte ha genomgått annat än en viss oxidation på ytan.

Från samma källa finns också ett exempel där sådana äggformade partiklar med metalliskt aluminium bakats in i en glasmatris innehållande kristalliter, vilket visas i figur 2B i [33]. Partikeln har ett största mått på ca 0,5 mm. Även i detta fall förefaller aluminiumpartikeln vara relativt opåverkad, men det förekommer mönster i aluminiumet som skulle kunna bestå av någon reaktionsprodukt, t. ex. aluminiumhydroxid. Det kan noteras att oxidskiktet kring denna inbakade partikel är mycket tunt och betydligt tunnare än det i figur 2A i [33].

Enligt [33] består den omgivande bottenaskan till ca 30 % av förglasat och sintrat material.

Att partiklarna med aluminiummetall har sfärisk form eller äggform indikerar att de varit i vätskeform och intagit denna form för att minimera ytspänningsenergin.

Uppgifterna ovan från Tyskland bekräftas i stora drag av motsvarande material från Japan [36-37]. Dessa senare tas därför upp bara kortfattat i det följande.

Från Referens [36]: Askan är tagen från en rosterpanna med våtutmatning. Askan består av aggregat som sintrat i pannan och där den slutliga stelningen ägde rum vid kontakten med vatten. Ett ytskikt på agglomeraten har stelnat mycket snabbt.

Undersökningar av en snittyta visar att aluminiumet har varit smält och att det tagit upp främst kisel och järn. Mikrosondanalysen visar att ett område bestod av 90 % kiselmetall och att andra områden bestod av metall med aluminium, järn och kisel. I något fall observerades även ett metalliskt område med aluminium, kisel och titan.



Författarna konstaterade att en stor del av de metalliska områdena hade en aluminiumhalt i intervallet 90–95 %, och bedömde därför prognosen som god för att vätgas skulle kunna utvecklas vid kontakt med vatten.

Från Referens [37]: Även i detta fall handlade det om våtutmatade aggregat av aska från rostpannor i Japan, och även här beskrev man ett tunt ytskikt med material som stelnat mycket snabbt. Mikrosondanalyser och andra analyser indikerade tre typer av sammansättning hos de områden som bildats med ämnen i metallisk form: en med hög halt aluminium samt kisel, en med en hög halt av kisel samt aluminium, och en med aluminium, kisel och järn (i den ordningen).

### Hur omfattande är oxidationen av aluminium i en eldstad?

Ovan har redovisats att en del av den aluminiummetall som finns i bränslet har smält och reagerat med omgivande material. Kisel och järn i oxidform har reducerats och bildat legering med aluminium. Kisel har även reducerats till att bilda partiklar med huvudsakligen metalliskt kisel. Även oxid av titan har reducerats till metallisk form. I andra fall har aluminiumpartiklar bara fått ett tunt oxidskikt. Droppformen antyder att materialet ändå sannolikt har smält i eldstaden.

Reduktionen av oxider av järn och kisel innebär naturligtvis att motsvarande mängd aluminiummetall oxideras till aluminiumoxid ( $Al_2O_3$ ). Men aluminiummetall i eldstaden oxideras även av syre, liksom av vatten och eventuellt också av oxider av kol.

Inga uppgifter har påträffats som anger den relativa betydelsen av dessa alternativ. Vidare avser uppgifterna som återges ovan bara enstaka partiklar och prover, och ger därför inte något närmare besked om vad som egentligen händer i stort, d. v. s. hur omfattande oxidationen är eller vilka parametrar som den styrs av.

Frågan om graden av oxidation har fått ökad betydelse under senare år i och med det ökade fokuset på återvinning, och det har också kommit ut ett antal publikationer avseende oxidation av aluminium vid förhöjd temperatur, se nedan. Det förefaller emellertid som att flera av dessa avser betingelser i laboratorieugnar och liknande. Dessa skiljer sig dock avsevärt från dem i en eldstad i en avfallsförbränningsanläggning, bl. a. beträffande vattenhalten i eldstadsatmosfären.

Som framgår av beskrivningen av kemin ovan kan man vidare förvänta sig att oxidationen kan vara starkt beroende av miljön. Detta synsätt redovisas även i [19]. Därför fokuseras i det följande på Referenserna [19,38-40]), se även [41], där man eldat ett "hushållsavfallsliknande" bränsle dopat med aluminiumavfall i en rosterpanna med en kapacitet på 9,5 ton avfall per timme. Genomloppstiden för bränslet i eldstaden var 4–6 timmar.

Rapporterna[19,38,39] handlar om hur stor andel av ingående aluminium som kan tänkas återvinnas under olika förutsättningar, inklusive, t. ex. att diminuera finfraktionen (krossa kornen i finfraktionen så att de blir mindre) och sålunda frilägga aluminiumpartiklar så att de blir tillgängliga för återvinning. Här återges[19] bara sådana delar av resultaten som kopplar till hur stor andel av

ingående aluminium som oxiderats, respektive återstår i metallisk form. Dessa summerar inte till 100 % p. g. a. diverse "förluster" såsom t. ex. aluminium som bildat vätgas efter befuktningen vid våtutmatningen.

Tabell A- 5 . Försökseldning med hushållsavfallsliknande bränsle dopat med metalliskt aluminium samt resultat avseende utvinningsbar respektive oxiderad metall. Utvinningen har skett med avancerade metoder. Data från [19] om ej annat anges.

Försök nr.	Användning	Lege- ring nr <sup>a</sup>	Godstjocklek, mm	Utvinningsbart som metall, vikt-%	Oxiderat under förbränningen, vikt-%
1	Burk för dryck <sup>b</sup>	3104	0,09–0,15	80	9
	Dito lock <sup>c</sup>	5182	0,22–0,25		
2	Brickor <sup>d</sup>	8006	0,05	51	17
3	Folie	1200	0,012 och 0,042	27 <sup>f</sup>	59
	Polylaminerad folie <sup>e</sup>	1200	0,010 och 2·0,012		
	Polylaminerad folie <sup>e</sup>	8079	2·0,012 och 0,038		

a) Kemiska sammansättningar för de olika legeringarna återfinns i Tabell 4.

b) 83 % av vikten för burk + lock [6]

c) 17 % av vikten för burk + lock [6]

d) Mått: 132 x 107 x 30 mm<sup>3</sup>

e) Laminering med papper och polyeten samt med "lim" och "vax"

Försöken avsåg[19] fyra förbränningskampanjer. En av dessa var utan dopning och där bränslet hade en halt av aluminiummetall som uppgick till 0,73 viktsprocent. I de tre försöken med dopning var den totala halten aluminiummetall 3,7 (burkar), 3,2 (brickor) och 4,0 (folie) viktsprocent.

Försöksbetingelser samt resultat från försöken[19] finns sammanställda i Tabell A - 5. Det bör noteras, vilket också påpekas i Referens [19], att siffrorna för utvinningsbart respektive oxiderat är osäkra.

Det framgår emellertid tydligt i tabellen att det sker en avsevärd oxidation av aluminium under förbränningen samt att denna andel är högre för tunnare gods. Av texten i rapporten[19] framgår också att laminerad folie oxideras i mindre grad jämfört med "oskyddad".

## ÅLDNING OCH GASUTVECKLING

### Exempel med åldrad aska

#### Uppgifter från Tyskland

Ett exempel avser aska som legat i en deponi i Bayern i Tyskland under cirka tio år.[33] Askan är bottenaska från en rostpanna samt rökgasreningsprodukt, och deponin innehåller enbart aska. Arbetet hade föranletts av att deponin genererade vätgas fortfarande efter tio år samtidigt som tidigare studier hade indikerat att vätgasutveckling avstannar efter bara några månader. Det lär ha varit den



allmänna uppfattningen att utvecklingen av vätgas över lång tid kan försummas, även om enstaka studier hade pekat på att vätgasutveckling pågick även efter många år.

Uppträdandet pekar på att det skulle kunna vara olika mekanismer som dominerar i olika skeden. Enligt Referens [33] har fyra olika sådana mekanismer identifierats för korrosion av partiklar i aska som innehåller aluminium i metallisk form. De är som följer:

Alternativ 1 kan observeras på åldrade såväl som icke åldrade prover. Den innebär att en aluminiumpartikel omges med en krans av aluminiumhydroxid. Ett exempel på denna mekanism visas i figur 3A i [33]. Korrosion av denna typ kan observeras i såväl färskas som åldrade prover.

Alternativ 2, innebär att den yttre delen av kransen med aluminiumhydroxid reagerat vidare med ämnen som tillförts, förmodligen genom porvattnet, så att t. ex. följande faser bildats, se även figur 3C i [33]:

hydrocalumit	$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
monosulfat	$\{\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\}_2(\text{SO}_4)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
ettringit	$\{\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6\}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 26\text{H}_2\text{O}$

Observera att dessa faser innehåller klorid och sulfat, d. v. s. korrosionen påverkas av salthalten i porvattnet. Ibland går aluminiumhydroxiden i stället i lösning, så som den har gjort i figur 6 i [33].

Alternativen 3 och 4. Dessa mekanismer uppträder i samband med att järnrik fas blivit primärt utskild inne i en aluminiumpartikel. Detta kan skapa förutsättningar för selektiv oxidation av den ena eller andra faser.

Vilka mekanismer för korrosion, d. v. s. vätgasutveckling, som dominerar beror således inte bara på egenskaperna hos aluminiumpartikeln, se tidigare avsnitt, utan också på den kemiska omgivningen, se nästföljande avsnitt.

Figurerna 3A i [33] och 87 i [42] visar upplösning av glasfas som omger en aluminiumpartikel. Aluminiumfasen med sin krans (enligt den förra figuren) av aluminiumoxidhydroxid skyddas fortfarande av glasfasen. Men den är under viss upplösning, och när aluminiumpartikeln friläggs kan den komma i direkt kontakt med porvatten, vilket kan antas leda till en kraftig ökning av genereringen av vätgas (enligt formel 5 ovan).

#### Uppgifter från Japan samt Kina och USA

Uppgifterna från Tyskland i föregående stycke bekräftas i stora drag av motsvarande från några andra länder. De tas därför bara upp kortfattat i det följande.

Från Referens [36]: Redan efter åldring i vatten under 20 dygn uppvisar proverna liknande korrosionsmönster som ovan. Korrosionsprodukterna innehöll förutom syre huvudsakligen aluminium samt kisel, kalcium och järn, Räknet i procent av halten aluminium fanns det 2–10 % kisel och 2–9 % kalcium, samt relativt låga halter järn, utom i en punkt där halten var ca 30 %.

Författarna [36] gör en detaljerad analys av korrosionsprodukter och fasförhållanden i dessa. Detta redovisas dock inte i denna rapport. I stället konstateras[36] att vätgasutvecklingen startar redan vid våtutmatningen och så snart askan kommit i kontakt med vatten. Efter sådan under 20 dygn hade avsevärda mängder korrosionsprodukter bildats på och runt aluminiumpartiklarna. Dessa hindrade dock inte att vätgas bildades, men fördröjde däremot gasutvecklingen. Korrosionsprodukterna innehöll ett tätt nätverk av spalter, vilka medgav en viss, men tillräcklig, kommunikation med det omgivande vattnet.

Den höga alkaliniteten, med pH högre än 12 konstaterades i Referens [36] vara en nyckelparameter för initiering av korrosionen och vätgasutvecklingen. Man fann också att pH i omgivande vatten var något högre efter varje test jämfört med före, vilket indikerar att det föreligger en viss uthållighet i processen. (Detta var ju angeläget för författarna att påpeka eftersom arbetet handlade om produktion av vätgas ur aska).

Från Referens [37]: Denna publikation är mycket lik Referens [36] (se raderna ovan), men innehåller ett bredare provmaterial och ytterligare mätningar. Proverna kommer från tre rostpannor i stället för som enligt ovan en, men åldringen i vatten har också i detta fall skett under 20 dygn.

Även här görs tolkningen att aluminiumet har varit smält i eldstaden samt reagerat med omgivande ämnen så att metalliska faser med aluminium, kisel och järn bildats. Bildningen av korrosionsprodukter har också skett på ett likartat sätt. Publikationen[37] visar att vätgasutvecklingen inte är monoton, utan att den avtar något efter ca en vecka. Man observerade också påtagliga variationer mellan prover som beretts och åldrats på ett likartat sätt, och drog slutsatser att detta berodde på individuella variationer mellan de 15 gram stora proverna.

Man konstaterade vidare[37] att det höga pH-värdet var viktigt för en snabb utveckling av vätgas. Författarna fann också att det fanns en skillnad i kemisk sammansättning mellan å ena sidan korrosionsproduktlagret närmast aluminiumet, vilket bar tydliga spår från sammansättningen hos den underliggande metallen, och å andra sidan det yttre och mera omvandlade lagret som hade en mera utjämnad kemisk sammansättning. Det senare pekar på ett kemiskt utbyte med det omgivande vattnet.

Från Referens [43]: Som också framgår av titeln handlar denna publikation inte om utveckling av vätgas från aska, utan om korrosion av glasfas i bottenaska från en rostpanna i Franklin, USA. Borrningar utfördes i en deponi med bara aska så att prover erhöles med följande åldrar: 1, 10, 13–14 och 20 år. Ingenstans i artikeln påträffas någon redovisning av korrosionsförhållandena nära metalliska ämnen i aska, och därför återges inte heller innehållet här.

Det förtjänar emellertid att nämnas att man jämfört korrosionen för sådant glas som ingått i bränslet, d. v. s. vanligt sodaglas, med glas som bildats genom reaktioner i askan i eldstaden. I publikationen konstateras[43] att sodaglaset är betydligt beständigare. Enligt slutsatserna, som hänvisar till figur 1 i rapporten beror detta på att det glas som bildas i eldstaden har betydligt högre halter av (oxider av) natrium och kalium och lägre halter kisel jämfört med glaset från

bränslet. Enligt figuren förefaller emellertid den viktigaste skillnaden vara att det senare innehåller betydligt högre halter aluminium.

Det är välkänt i glaslitteraturen[44] att korrosionsbeständigheten hos ett glas hänger samman med halter av ämnen som förstärker nätverket (såsom kisel) och de som öppnar upp det (såsom natrium och kalium). Aluminium intar här en mellanställning eftersom det kan koordinera fyra syreatomer och passa bra in i ett silikatnätverk, samt i andra fall sex atomer och passa in på ett mera flexibelt sätt i många typer av strukturer.

### Miljöns betydelse

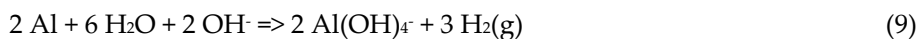
Många metaller som enligt de termodynamiska förutsättningarna kan reagera med vatten under vätgasutveckling, samt med luftsyre, kan ändå vara utomordentligt beständiga. En vanlig orsak till detta är att det bildas skyddande och tätande oxidskikt som hindrar kemisk kommunikation mellan metallen i fråga och omvärlden, miljön. Företeelsen benämns passivering.

Järn rostar visserligen i fuktig miljö kring neutrala pH-värden, men är beständigt när det används som armeringsjärn i betong. Då skyddar betongens höga pH-värde ända tills karbonatiseringen, som sker genom inverkan av luftens koldioxid, skapar en neutral miljö kring järnet.

Aluminium skyddas av ett mycket tätt oxidskikt kring neutrala pH-värden, men korroderar i stället vid förhöjda pH-värden enligt reaktionerna:



Genom reaktionerna (8) friläggs aluminiummetall så att den kan bilda vätgas enligt ekvation (5) ovan, eller snarare, med hänsyn till det höga pH-värdet enligt följande:



På liknande sätt kan upplösning vid höga pH-värden också äga rum för kiseldioxid. [45-46] Enligt [33] är denna reaktion emellertid mycket trögare i askmiljö. Kiselpartiklar har legat opåverkade samtidigt som närliggande aluminiumpartiklar genomgått omfattande omvandling.

Även järn kan uppvisa ett motsvarande beteende som aluminium, men detta ger sig bara till känna vid mycket höga pH-värden.

Även om ämnen såsom oxider och hydroxider av aluminium, kisel, kalium och natrium går i lösning vid höga pH-värden, så gäller detta inte för alla element som ingår i höga halter i askor. Detta gäller främst oxider och hydroxider av kalcium och magnesium, samt, som sagt, också järn.

I vissa fall kanske en aska är föremål för perkolerande jonsvagt vatten så att skyddsskikt går i lösning ändå. I andra fall kanske det bildas skyddande skikt, men att dessa är genomsläppliga så att korrosionen ändå kan komma till stånd.

Till viktiga faktorer hör också att ask kan komma att förändras över tid genom diverse processer. En viktig sådan är karbonatisering, som kan leda till en sänkning av pH och en med detta sammanhängande minskning av korrosionshastigheten.

För det fall att en aluminiumpartikel är innesluten i glas kan det vara korrosionsförhållandena för glasfasen som är avgörande. Glas kan uppvisa mycket stora olikheter när det gäller att motstå korrosion. Glas som bildas vid vulkanisk verksamhet kan i vissa fall vara extremt beständiga i naturliga miljöer. Man skiljer mellan mörka och ljusa glas, vilka ofta inte är lösliga i varandra i smält tillstånd och där ljusa glas innehåller betydligt mera oxid av kisel.[47] Ljusa glas är också, generellt sett, mera svårösliga och korrosionsbeständiga.[47] Ett exempel på ljusa glas är obsidian (som dock ibland kan ha mörk färg), som vid sidan av flinta användes av stenåldersfolken för eggverktyg. Korrosionshastigheten för mörkt glas kan vara så låg som någon mikrometer per tusen år i naturlig miljö.[48]

Aska kan innehålla höga halter av glas, över 50 %[49], och korrosionsegenskaperna kan vara mycket starkt varierande beroende på betingelserna när glaset bildades, bl. a. följande: bränsle, rökgasrening, bäddmaterial, uttagpunkt, temperaturer och tider.

Något motsvarande kan sägas om utvecklingen av askkemin efter uttag, och hur detta kan tänkas påverka korrosionen av aluminium och det glas det ofta kan vara inneslutet i.

I motsats till många vulkaniska glas är emellertid glas i askor, antagligen till följd av deras betydande halter av oxider av natrium och kalium, ofta ganska reaktiva. I [43] konstaterades att vanligt sodaglas var mycket stabilare än det askglas som testades. Ett antal omvandlingar sker i askor efter uttag och så snart de tagit upp fukt från omgivningen. Detta upptag är inte nödvändigtvis beroende av tillsats av fritt vatten. Aska är ofta hygroskopisk p. g. a. att den innehåller salter som tar upp vatten från luften; detta även om luften inte är fuktigt. Eftersom upptagningsförmågan avtar med ökad utspädning av det porvatten som bildas initialt, avstannar denna process ofta efter ett tag så att det finns porvatten men inte full vattenmättnad. Av ytspänningsskäl förekommer detta företrädesvis i kontakterna mellan kornen.

En vanlig observation är att pH i sådant porvatten avtar efter en tid även i ett slutet kärl, d. v. s. till följd av inre omvandlingar. I kontakt med luft sker dessutom oxidation och, som nämnts ovan, även karbonatisering.

Den senare reaktionen leder till sänkt pH-värde och – åtminstone i allmänhet – till minskad korrosionshastighet såväl för glas som för aluminiummetall.

Upptaget av koldioxid och bildning av främst kalciumkarbonat är dock oftast inte likformig, och pH-sänkningen i ett provvatten kan ske med starkt varierande hastighet beroende på de exakta betingelserna. Luft innehåller bara 0,04 % koldioxid, vilket ger en låg drivkraft för diffusion och ett ofta långsamt upptag. Diffusion av en gas sker mycket snabbare i en annan gas jämfört med i en vätska. Därför är askans struktur avgörande för hur koldioxid blir tillgänglig. Karbonatisering sker därför snabbare när det finns en öppen porositet. Men askan

måste ändå innehålla fritt vatten för annars kommer inte själva karbonatiseringsreaktionen till stånd. Ytterligare detaljer kring detta, inklusive referenser, finns i Referenserna [50-51]

## DISKUSSION OCH SLUTSATSER

### Vissa kvarstående osäkerheter och kunskapsbrister

#### Om pannmiljöer och åldringsmiljöer

Den kanske viktigaste kunskapsbristen som visat sig är att det allra mesta som framkommit gäller rostpannor, medan fokus för projektet ligger på pannor med Cirkulerande Fluidiserande Bädd (CFB). Skillnaderna är inte obetydliga, och kanske viktigast är att kemin i eldstaden styrs inte bara av de askbildande ämnen utan också av bäddsanden.

Men det finns naturligtvis också andra viktiga skillnader såsom bränslets sammansättning, inklusive hur ingående aluminium är legerat, temperaturer och tider, rökgasrening och uttagspunkter.

Slutsatsen av detta är att man nog inte kan räkna med att det blir på samma sätt i den "egna" eldstaden som i de som beskrivs i denna rapport. Däremot kan de olika exemplen och resultaten utgöra ett viktigt underlag för vad man ska vara uppmärksam på i specifika fall.

Något motsvarande gäller även för åldringsmiljöer. De flesta redogörelser kring detta som påträffats gäller deponimiljöer. Dessa är inte närmare beskrivna i källorna, men man kan förmoda att de avsett skyddade förhållanden med ringa tillgång till koldioxid och syre från luften samt måttlig perkolation av vatten.

Som närmare beskrivs i ovan kan vätgasutvecklingen variera kraftigt med skillnader i förutsättningarna för åldring. Det bör således observeras att rapporten kan ge exempel, men att utfallet kan bli väldigt olika under olika förutsättningar. Återigen kan därför konstateras att rapportens viktigaste nytta troligen består i att ge exempel på vad man ska vara uppmärksam på i specifika fall.

#### Om betydelsen av tillståndet för askbildande ämnen och bäddsand

Det konstateras ovan att aggregationstillståndet för aluminium sannolikt har en stor betydelse för hur det reagerar i eldstaden, och det konstateras att smält aluminium är mycket mera reaktivt än aluminium i fast fas. I litteraturen om vätgasutveckling ur askor har mycket lite, om något, påträffats beträffande betydelsen av aggregationstillstånd för det omgivande materialet.

Man bör kunna vänta sig att interaktionen med smält aluminium är mycket starkare om även det omgivande materialet är smält, helt eller delvis, och om det skyddande skiktet av aluminiumoxid kunnat penetreras, antingen genom kemiska reaktioner med omgivningen, eller genom påkänningar från kolliderande partiklar.

Det finns naturligtvis en omfattande litteratur kring hur askbildande ämnen och bäddmaterial bildar smälta, respektive inte gör det, och hur detta påverkar

bildning av aggregat och påslag. Situationen är komplicerad, bl. a. genom att det bildas glas som ibland kan ha en låg viskositet och liknande egenskaper som smälta.

Det kan tilläggas att det kan krävas bara en liten andel "smält" material för att öka reaktiviteten medan det krävs en hel del smälta, kanske minst 15–20 %, för att partiklar ska klumpa ihop sig.

Slutsatsen i denna rapport är att det finns god anledning att anta att förekomst av smälta och glas hos askbildande ämnen samt bäddmaterial i en eldstad kan ha en stor inverkan på om och hur aluminiumpartiklar påverkas. Det kan också antas att sådana effekter varierar kraftigt med sammansättning hos bränslet typ av pannanläggning, temperaturer och tider, uttagspunkt och rökgasrening. Rekommendationen i denna rapport är därmed att man bör hålla sådana effekter i minnet i varje enskilt fall.

#### Om mätmetoder för metalliskt aluminium

Två metoder har påträffats för mätning av halten aluminium i aska och agglomerat:

1. Tillsats av natriumhydroxid och mätning av volymen utvecklad vätgas, och
2. Slipning av yta och mätning av andel yta med aluminiummetall

Mätning av utvecklad vätgas är den helt dominerande metoden, medan metoden med andel metallyta bara har påträffats i Referens [36].

Det finns ett antal felkällor med vätgasmetoden:

- Aluminium reagerar med vatten och bildar vätgas så snart askan blir fuktig, t. ex. till följd av innehåll av hygroskopiskt salt och kontakt med luft.
- Aluminium kan oxidera utan att bilda vätgas, t. ex. genom reaktion med luftsyre. Detta alternativ kan innebära ett dubbelt fel genom att volymen gas påverkas dels av att syre åtgår, dels av utebliven utveckling av vätgas.
- Annat i askan kan ha konsumerat syre, alternativt bildat vätgas
- Aluminium som ligger inbakad i glasfas kanske inte reagerar.
- Aluminium kan ingå i förening / legering med kisel och / eller järn och därför inte vara tillräckligt reaktivt

Dessutom kan aluminium naturligtvis ha oxiderats i eldstaden.

För metoden med mätning av andel yta är felkällorna antagligen färre, men här kan det t. ex. vara svårt att ta hänsyn till sammansättningar hos legeringar med aluminium som kan ha bildats i eldstaden.

Slutsatsen är att man ska vara medveten om att de halter som uppmäts för aluminium i askor kan vara behäftade med betydande osäkerheter.

### Om identifiering av aluminiumkarbid

Några källor visar att utvecklingen av metan från aluminiumkarbid är betydligt långsammare än den för vätgas. Detta säger dock inte så mycket om potentialen på lite längre sikt. Det förefaller som att det krävs höga temperaturer för en effektiv bildning av aluminiumkarbid, men även temperaturer under ca. 1000 °C förefaller kunna vara tillräckliga. Det krävs också förhöjd temperatur för att utvecklingen av metan ska ske med någon nämnvärd hastighet.

Det kan tilläggas att aluminiumkarbid inte utan vidare upptäcks vid en undersökning med energidispersiv röntgenspektroskopi p. g. a. att kol är ett så lätt element (aluminiumkarbid har den kemiska formeln  $Al_4C_3$ ).

### **Ytterligare resultat och slutsatser**

#### Aluminium i bränslet

Huvuddelen av det aluminium som ingår i bränslet är olegerat eller låglegerat, men högre halter av legeringsämne kan förekomma för gjutgods och främst med kisel. Sådana högre halter är ovanliga i rent hushållsavfall, men kan variera i industriavfall beroende på källan.

Tjockleken hos aluminiumet kan variera från 0,01 mm (folie) och uppåt.

#### Ieldstaden

Temperaturen i eldstaden är tillräckligt hög för att smälta såväl aluminium med eutektisk sammansättning (smältpunkt 577 °C, 12,6 vikt-% kisel) som ren aluminium (med smältpunkt 660 °C). Hur stor del av aluminiumet som verkligen smälter beror på de specifika betingelserna för just det aktuella föremålet.

Vid upphettning oxiderar aluminium varvid ett skyddande skikt bildas. Aluminium reagerar dock häftigt med vatten vid hög temperatur. En hel del av ingående aluminium kan oxideras på detta sätt, tunt gods betydligt mer än tjockare.

I eldstaden kan åtminstone smält aluminium reagera med omgivande oxider av kisel och järn (samt titan), vilka då får valensen noll. Båda har en viss löslighet i aluminiumsmälta, kisel mer än järn, och vid reaktionen bildas det bl. a. blandfaser inne i aluminiumfasen. Det förekommer också att faser av ren kisel bildas (lösligheten av aluminium i kisel är låg). Utseendet hos motsvarande mikrostrukturer visar att det varit smält aluminium som reagerat.

Hög kiselhalt i aluminiumet kan ha någon eller några av följande orsaker:

- Aluminiumet i bränslet innehöll höga halter av kisel.
- Aluminium har oxiderats preferentiellt jämförts med kisel, vilket lett till anrikning.
- Aluminium har reducerat kisel från omgivande oxidmaterial till metallisk form.

Troligen är alla tre av dessa mekanismer verksamma.



I den tidigare rapporten som sammanställts inom ramen för Askprogrammet [52] redovisades ett tre elementaranalyser avseende punkter på aluminiumpartiklar i mikrostrukturen. De innehöll 5,6, 9,9 respektive 4,7 % kisel. Dessa värden är höga med tanke på att huvuddelen av det aluminium som hamnar i avfallet har varit valsat, och således kan förväntas ha betydligt lägre nivåer av kisel. Som också framgår av redovisningen i Kapitel 2, så är värdena ändå inte orimliga om aluminiumet skulle härröra från gjutgods. Detta skulle i så fall ha krossats, en omständighet som i så fall skulle kunna förklara kantigheten. (Det finns även andra förklaringar till kantigheten, t. ex. kollisioner med andra partiklar).

En mindre del av det smälta aluminiumet kan bilda karbid med formeln  $Al_4C_3$ .

Det är troligt att reaktionsmönstret för aluminium i en eldstad också hänger samman med aggregationstillståndet för omgivande material, d. v. s. det sker betydligt mera omvandlingar om också omgivande material innehåller smälta eller glas.

#### I samband med åldring

Aska som innehåller aluminium i metallisk form kan komma att avge vätgas omedelbart efter befuktning. Befuktning kan ske antingen direkt med vatten (såsom efter en våtutmatning), eller indirekt genom att hygroskopiska salter tar upp vatten från luften.

Gasen kan även innehålla låga andelar av metan från sönderdelning av aluminiumkarbid med vatten; halterna är dock låga.[52-54]

Gasutvecklingen är kraftigt pH-beroende genom att det uppstår ett skyddsskikt med aluminium(hydr)oxid som går i lösning först vid höga pH-värden. Det finns vidare uppgifter om att korrosionen går snabbare vid närvaro av salt.

Vissa aluminiumpartiklar kan vara inneslutna i oxidmaterial, bl. a. glasfas. I sådana fall kan korrosionen av aluminium ofta inte komma till stånd förrän metallen blottlagts genom upplösning av oxidskiktet.

Åldringsprocesser i askan leder till bl. a. pH-sänkning, vilken i sin tur leder till långsammare gasutveckling för eventuellt kvarvarande aluminium i metallisk form.

Det är svårt att utgående från data från vissa fall, samt teori, dra några långtgående slutsatser om hur det kan tänkas bli i andra fall. Det kan också vara tveksamt att utgående från en avstannande gasutveckling dra slutsatser att gasutveckling inte kan komma till stånd senare, särskilt om förhållandena ändras.

(Detta gäller även utveckling av metan från aluminiumkarbid, där reaktionshastigheten är lägre jämfört med den för vätgas, åtminstone generellt sett. Metan är visserligen lättare än luft, liksom vätgas, men skillnaden är betydligt mindre.)

Metalliskt kisel som bildats till följd av reaktion mellan kisel i oxidform och aluminium kan förväntas bilda vätgas långsammare än aluminium.



Aluminium i metallisk form i aska i en deponi har genererat vätgas fortfarande efter ca 10 år.

## REFERENSER

- 1 Enghag P. Encyclopedia of the elements. Wiley-VCH 2004.
- 2 Gunnar Hägg. Allmän och oorganisk kemi. Alqvist och Wiksell 1966.
- 3 Aluminothermic Processes. In Gerhartz et. al. Editors. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, Fifth, completely revised edition, Volume A1. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1985.
- 4 Aluminum. In Gerhartz et. al. Editors. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, Fifth, completely revised edition, Volume A1. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1985.
- 5 Enghag Per. Jordens grundämnen och deras upptäckt. Byggstenar för marken och vattnet – luften och livet. Industrilitteratur, 2000.
- 6 Mark E. Schlesinger. Aluminum Recycling. CRC Press 2017.
- 7 Aluminium compounds. In Kirk-Othmer, Editor. Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, New York 1963.
- 8 Knacke O, Kubaschewski O och Hesselmann K, Editors. *Thermodynamical properties of inorganic substances I*. Springer-Verlag, 1991. ISBN 0-387-54014-8.
- 9 Sjöblom, R. Hypoteser och mekanismer för bildning av beläggningar innehållande zink och bly i samband med förbränning av returträflis. Värmeforsk, Miljö- och förbränningsteknik 734, mars, 2001.
- 10 Aluminium Compounds. In Gerhartz et. al. Editors. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, Fifth, completely revised edition, Volume A1. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1985.
- 11 A. J. Berry, Qualitative inorganic analysis. Cambridge at the University Press, 1938.
- 12 Werner H. Paar, Chi Ma, Dan Topa, Franz J. Culetto, Vera F. M. Hammer, Yunbin Guan, Richard S. W. Braithwaite. Discovery of native aluminum on Variscan metagranitoids in Upper Carinthia, Austria: natural or anthropogenic origin? *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali* (2019) 30:167–184.
- 13 M. A. Korzhinsky, S. I. Tkachenko and K. I. Shmulovich. Native Al and Si formation. *NATURE · VOL 375 · 15 JUNE 1995*.
- 14 Vesselin M. Dekov, Vasil Arnaudov, Frans Munnik, Tanya B. Boycheva, and Saverio Fiore. Native aluminum: Does it exist? *American Mineralogist*, Volume 94, pages 1283–1286, 2009.

- 15 Aluminium Alloys. In Gerhartz et. al. Editors. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, Fifth, completely revised edition, Volume A1. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1985.
- 16 Aluminium and aluminium alloys. In Kirk-Othmer, Editor. Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, New York 1963.
- 17 N. L. Sukiman, X. Zhou, N. Birbilis, A.E. Hughes, J. M. C. Mol, S. J. Garcia, X. Zhou and G. E. Thompson. Durability and Corrosion of Aluminium and Its Alloys: Overview, Property Space, Techniques and Developments. In Edited by Zaki Ahmad. Aluminium Alloys - New Trends in Fabrication and Applications. ISBN: 978-953-51-0861-0. eBook (PDF) ISBN: 978-953-51-6272-8. Copyright year: 2012. <https://www.intechopen.com/books/aluminium-alloys-new-trends-in-fabrication-and-applications>.
- 18 International Alloy Designations and Chemical Composition Limits for Wrought aluminum and wrought aluminum alloys. The Aluminum Association, USA.
- 19 Laura Biganzoli , Leopoldo Gorla, Simone Nessi, Mario Grosso. Volatilisation and oxidation of aluminium scraps fed into incineration furnaces. Waste Management 32 (2012) 2266–2272.
- 20 OECD (Organization for Economic Cooperation and Development). Materials case study 2: Aluminium. In OECD Global Forum on Environment. October 25, 2010.
- 21 Jan Stubergh. METHOD FOR THE PRODUCTION OF SILICIUM METAL, SILUMIN AND ALUMINIUM METAL. Patent i Kanada Publication No. 1995/033870.
- 22 A. Olsen and T. Vinsand, Vestfold College; J.R. Stubergh. Formation Of Aluminum-Silicon Alloys From Feldspars-Determination Of Silicon, Light, And Heavy Elements In Silumin By Scanning Electron Microscopy. Metallurgical and Materials Transactions B, Volume 27, Issue 4, August 1996 (ASM-TMSSpringer). Återpublicerat av ASM International, <https://www.asminternational.org>.
- 23 Mikhail P. Kuz'min , Leonid M. Larionov, Marina Yu. Kuz'mina, Victor V. Kondratiev, and Alina S. Kuz'mina; Paul K. Chu and Abdul M. Qasim; Jia Q. Ran. NEW METHODS OF OBTAINING Al-Si ALLOYS USING AMORPHOUS MICROSILICA. International Journal of Metalcasting/Volume 14, Issue 1, 2020.
- 24 Xiaolin Li, Anke Scherf, Martin Heilmaier, and Frank Stein. The Al-Rich Part of the Fe-Al Phase Diagram. Journal of Phase Equilibria and Diffusion Vol. 37 No. 2 2016.
- 25 Christensen T. H. Solid waste technology and management. Wiley 2011.
- 26 Naturvårdsverkets föreskrifter om avfallsförbränning. NFS 2002:28 konsoliderad.

- 27 Zintl F och Ljungdahl B. Alternativa bäddmaterial i FB/CFB-pannor. Svensk Fjärrvärme. Forskning och Utveckling. TPS 2004:3.
- 28 K.C.K. Lai, .M.C. Lo and, T.T.Z. Liu. Review of MSW thermal treatment technologies. Proceedings of the International Conference on Solid Waste 2011. Moving Towards Sustainable Resource Management, Hong Kong SAR, P.R. China, 2 - 6 May 2011. Pp 317-321.
- 29 Brosch B, Scherer V and Wirtz S. Simulation of municipal solid waste incineration in grate firing systems with a particle based novel Discrete Element Method. VGB PowerTech ½, 2014, pp. 75 – 83.
- 30 More aluminium packaging recovered from incinerator bottom ashes than expected! Fact sheet from European Aluminium Association, February 2014.
- 31 Jones F., Sahlin E., Dahl., Björklund M., Forsell J. och Jonasson A. Potentialen att nyttiggöra metallisk aluminium ur flygaska från avfallseldade fluidiserade bädd-pannor. SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut (nu RISE), Dnr 2016-004098, daterad 2017-02-27.
- 32 Magel, G., Unzcitig, H., Hcuss-Assbichler, S. and Fehr, K T., Abiotic H<sub>2</sub>-generation in a landfill example of Waldering. (German title: Abiotische H<sub>2</sub>-Produktion in MV-Monodeponien am Beispiel Waldering.) BayForrest-Forschungsvorhaben FI88, Bayerischer Forschungsverbund Abfallsforschung und Reststoffverwertung 12. pp. 393-411, 2000).
- 33 S. Heuss-Aßbichler, G. Magel, K.T. Fehr. Abiotic hydrogen production in fresh and altered MSWI-residues: Texture and microstructure investigation. Waste Management 30 (2010) 1871–1880.
- 34 S. Heuss-Aßbichler & A.L. Huber. Release of Hydrogen Gas During the Transport of MSWI bottom Ash (in German). Proceedings 13th Recy & DepoTech 2016 - Recycling & Waste Processing, Waste- & Resource Management, Landfill Technology & Site Remediation - Montanuniversität Leoben, Austria, 8-11 November 2016, pp 811-814.
- 35 S. Heuss-Assbichler & A.L. Huber. Wasserstoffbildung in MV-Reststoffdeponien. Abfallforschungstage 2004. www.wasteconsult.de. Available at <http://www.wasteconsult.net/downloads>.
- 36 Amirhomayoun Saffarzadeh, Nithiya Arumugam, Takayuki Shimaoka. Aluminum and aluminum alloys in municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash: A potential source for the production of hydrogen gas. International Journal of Hydrogen Energy 41 (2016) 820 - 831.
- 37 Arumugam Nithiya, Amirhomayoun Saffarzadeh, Takayuki Shimaoka. Hydrogen gas generation from metal aluminum-water interaction in municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash. Waste Management 73 (2018) 342–350.
- 38 Laura Biganzoli. Aluminium recovery from MSWI bottom ash. Doctoral dissertation. Politecnico di Milano. Department of civil and environmental

- engineering. Doctoral programme in environmental and infrastructure engineering, 2012.
- 39 Laura Biganzoli and Mario Grosso. Aluminium recovery from waste incineration bottom ash, and its oxidation level. *Waste Management & Research* 31(9) 954– 959, 2013.
- 40 Laura Biganzoli, Aamir Ilyas, Martijn van Praagh, Kenneth M. Persson, Mario Grosso. Aluminium recovery vs. hydrogen production as resource recovery options for fine MSWI bottom ash fraction. *Waste Management* 33 (2013) 1174–1181.
- 41 Mario Grosso, Laura Biganzoli, Lucia Rigamonti. A quantitative estimate of potential aluminium recovery from incineration bottom ashes. *Resources, Conservation and Recycling* 55 (2011) 1178– 1184.
- 42 Claudia Speiser. Exothermer Stoffumsatz in MVA-Schlackedeponien: Mineralogische und geochemische Charakterisierung von Müllverbrennungsschlacken, Stoff- und Wärmebilanz. Akademisk avhandling. Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie Lehrstuhl für Hydrogeologie, Hydrochemie und Umweltanalytik der Technischen Universität München. 2001.
- 43 Yunmei Wei, Amirhomayoun Saffarzadeh, Takayuki Shimaoka, Chun Zhao, Xuya Peng, Junmin Gao. Geoenvironmental weathering/deterioration of landfilled MSWI-BA glass. *Journal of Hazardous Materials* 278 (2014) 610– 619.
- 44 Le Bourhis E. *Glass. Mechanics and technology*. WILEY-VCH, 2008.
- 45 P Brack, S E Dann, K G U Wijayantha, P Adcock and S Foster. An assessment of the viability of hydrogen generation from the reaction of silicon powder and sodium hydroxide solution for portable applications. *International Journal of Energy Research*, 41, 2017 pp. 220-228.
- 46 P Brack, M Chillman, K G U Wijayantha, P Adcock, S Foster and S E Dann. Activation of silicon towards hydrogen generation by pelletisation. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 704, pp. 146-151, 2017.
- 47 Shoji S, Nanzyo M and Dahlgern R. A. *Volcanic ash soils. Genesis, properties and utilization*. *Developments in soil science* 21. Elsevier 1993.
- 48 Jercinovic M J and Ewing R C. Corrosion of geological and archaeological glasses. In Clark D E and Zaitis B K, editors. *Corrosion of glass, ceramics and ceramic superconductors. Principles, testing, characterization and applications*. Noyes publications, 1992. Pages 346-347.
- 49 J Giro-Paloma, V Ribas-Manero, A Maldonado-Alameda, J Formosa and J M Chimenos. Use of municipal solid waste incineration bottom ash and crop by-product for producing lightweight aggregate. *Materials Science and Engineering* 251 (2017) 012126, pp. 1-8.

- 50 Sjöblom, R., Zietek, A., Gaude, E., Fagerqvist, J. and Karlfeldt Fedje, K. Stabilization of lead in incineration fly ash by ageing and carbonation in contact with moisture and air. *International Journal of Sustainable Development and Planning*. Vol. 11, Nr 5, pp. 683-693, 2016.
- 51 Sjöblom R. Stabilisering av bly i flygaska från avfallsförbränning genom åldring och karbonatisering i kontakt med fukt och luft. *Avfall Sverige Rapport 2017:03*, 2017.
- 52 Maria Arm och Johanna Lindeberg, Åsa Rodin och Anna Öhrström, Rainer Backman, Marcus Öhman och Dan Boström. Gasbildning i aska. *Värmeforsk, Miljöriktig användning av askor 957*, Februari 2006.
- 53 Sven Hagemann, Vijen Javeri, Heinz Sprenger och Udo Ziesche. Gasfreisetzung aus chemisch-toxischen Abfällen in Untertagedeponien. *Gesellschaft für Anlagen und Reaktorsicherheit (GRS) mbH*. Januari 2006.
- 54 Aschen aus der Müllverbrennung - Baustoff auf Deponien oder Abfall zur Ablagerung? *Bayerisches Landesamt für Umweltschutz*, 2005.

## Bilaga B Provtagningspunkter vid revision 2019 och 2020

### P15 HÖSTREVISION 2019-09-27

Tabell B- 1 Provtagningspunkter i P15 vid höstrevison september 2019

Datum	Vikt (g)	Märkning	Beskrivning
2019-09-27	72	E001	Prov från luckorna, ekonomiser E001
2019-09-27	73	E002	Prov från luckorna, ekonomiser E002
2019-09-27	74	E003	Prov från luckorna, ekonomiser E003
2019-09-27	80	E004	Prov från luckorna, ekonomiser E004
2019-09-27	60	E005	Prov från luckorna, ekonomiser E005
2019-09-27	30	E006	Prov från luckorna, ekonomiser E006

### P14 HÖSTREVISION 2019-10-10

Tabell B- 2 Provtagningspunkter i P14 vid höstrevisonen oktober 2019.

Datum	Vikt (g)	Märkning	Beskrivning
2019-10-10	606	Reaktorskruv A-sidan	Prov från reaktorskruv, A-sida
2019-10-10	190	Reaktorböj A-sidan	Prov från reaktorböj, A-sida
2019-10-10	467	Nedströms eko (ny port)	Prov från väggarna/golvet i kanalen nedströms eko, vid nya stora porten, innan rökgasreningen.
2019-10-10	344	ÖH-stapel plan 5+	Prov från luckorna, öh-stapel plan 5+
2019-10-10	528	ÖH-stapel plan 6	Prov från luckorna, öh-stapel plan 6
2019-10-10	265	ÖH-stapel plan 7	Prov från luckorna, öh-stapel plan 7
2019-10-10	374	Eko plan 5	Prov från luckorna, ekonomiser plan 5
2019-10-10	414	Eko plan 6	Prov från luckorna, ekonomiser plan 6
2019-10-10	332	Eko plan 7	Prov från luckorna, ekonomiser plan 7

### P14 VÅRREVISION 2020-04-16

Tabell B- 3 Provtagningspunkter i P14 vid vårrevision 2020.

Datum	Vikt (g)	Märkning	Beskrivning
2020-04-16	330	Eldstad frontvägg plan 6 P14 20-04-16	Prov/hårda beläggningar som satt fast på frontväggen i eldstaden.
2020-04-16	297	P14 "balkong" ovanför cyklon på väg till tomdrag. Plan 9 20-04-16	Beläggningar från övergången ovanför centrumröret, från främst vänster men även höger sida, innanför manluckorna.
2020-04-16	498	P14 övergång tomdrag-öh plan 3 (närmre öh) 20-04-16	Övergången mellan tomdrag och överhettare, längst ned där det vänder, från väggen längst ned i överhettarstapeln.
2020-04-16	257	P14 öh-stapel plan 5 vä 20-04-16	Prov från luckan och tuberna, vänster sida vid manluckan, plan 5, öh-stapel.
2020-04-16	129	P14 öh-stapel plan 6 20-04-16	Prov från luckan och tuberna, båda sidorna vid manluckan, plan 6, öh-stapel.
2020-04-16	150	P14 Eko plan 6 20-04-16	Prov från luckorna och tuberna, ekonomiser plan 6
2020-04-16	122	P14 Eko plan 5 20-04-16	Prov från luckorna och tuberna, ekonomiser plan 5
2020-04-16	390	P14 Botten av eko plan 3 20-04-16	Längst ned i ekonomisern, i böjen där det finns en stor lucka. Fanns mycket material liggande i böjen. Därifrån går det en kanal bort rökgasreningen.
2020-04-16	317	P14 Efter eko (gången, stora dörren) innan RGR. 20-04-16	Prov från väggarna/golvet i kanalen nedströms eko, vid nya stora porten, innan rökgasreningen.

## Bilaga C Driftförhållanden under provtagning av askprover

Tabell C - 1 Driftförhållande under provtagning av askprover

Datum	Provnummer	P14 Max. ml/min H <sub>2</sub>	P15 Max. ml/min H <sub>2</sub>	Driftförhållande P14	Driftförhållande P15
2019-12-02	P14.1, P15.1	16	29	Normaldrift (73,8 MW)	Normaldrift (83,4 MW)
2019-12-03	P15.2		15		Efter avstäng NID
2019-12-04	P14.2	7		Efter avstängd NID, <70 MW	Avstängd NID
2019-12-05	P14.3, P15.3	25	18	Normaldrift (73,9 MW)	Efter avstäng NID, <80 MW
2019-12-06	P14.4, P15.4	21	18	Normaldrift (74,2 MW)	Normaldrift (85 MW)
2019-12-09	P14.5, P15.5	14	38	Normaldrift (74 MW)	Normaldrift (84,9 MW)
2019-12-10	P14.6, P15.6	27	40	Normaldrift (72,6 MW)	Normaldrift (84,5 MW)
2019-12-11	P14.7, P15.7	34	41	Normaldrift (73,9 MW)	Normaldrift (84,8 MW)
2019-12-12	P14.8, P15.8	20	40	Normaldrift (73,9 MW)	Normaldrift (85 MW)
2019-12-13	P14.9, P15.9	30	49	Normaldrift (72,2 MW)	Normaldrift (84,9 MW)
2019-12-16	P14.10, P15.10	8	36	Normaldrift (72 MW)	Normaldrift (84,7 MW)
2019-12-17	P14.11, P14.12, P15.11	7	29	Ilmenit (73,1 MW)	Normaldrift (84,9 MW)
2019-12-18	P14.13, P15.12	5	29	Ilmenit (73,7 MW)	Normaldrift (84,2 MW)
2019-12-19	P14.14, P15.13	7	32	Ilmenit (74,2 MW)	Normaldrift (82,8 MW)
2019-12-20	P14.15, P15.14	6	10	Ilmenit <70 MW	Efter avstäng NID <80 MW
2020-01-22	P14.16	19		Normaldrift (72,6 MW)	
2020-01-23	P14.17	19		Normaldrift (72,7 MW)	Avstängd
2020-01-24	P14.18	19		Normaldrift (72,7 MW)	Avstängd
2020-01-27	P14.19, P15.15	16	27	Normaldrift (73 MW)	Normaldrift (85 MW)
2020-01-28	P14.20, P14.21, P14.22, P15.16	28, 35, 35	48	Del-last (73,5–64 MW)	Normaldrift (84,9 MW)
2020-01-29	P14.23, P15.17	21	46	<70 MW	Normaldrift (85 MW)
2020-01-30	P14.24, P15.18	18	37	Normaldrift (72,3 MW)	Normaldrift (85 MW)
2020-01-31	P14.25, P15.19	24	41	Normaldrift (73,4 MW)	Normaldrift (83,6 MW)
2020-02-03	P14.26, P15.20	28	43	Normaldrift (70,8 MW)	Normaldrift (84,9 MW)
2020-02-04	P14.27, P15.21	15	49	Normaldrift (71,6 MW)	Sänkt ammoniakdosering
2020-02-05	P14.28, P15.22, P15.23	20	6, 12	Normaldrift (72,4 MW)	Avstängd ammoniakdosering
2020-02-06	P14.29, P15.24	20	37	Normaldrift (70,6 MW)	Normaldrift (84,8 MW)
2020-02-10	P14.30	26		Normaldrift (74,2 MW)	
2020-02-11	P14.31	34		Avstängd ammoniakdosering, <70 MW	



<b>Datum</b>	<b>Provnummer</b>	<b>P14 Max. ml/min H<sub>2</sub></b>	<b>P15 Max. ml/min H<sub>2</sub></b>	<b>Driftförhållande P14</b>	<b>Driftförhållande P15</b>
2020-02-12	P14.32	34		Avstängd ammoniak dosering, <70 MW	

## Bilaga D Deltagare i riskanalys för logistikkedjan

Tabell D - 1 Deltagare i riskanalysen för en båtburen logistikkedja

Namn	Företag	Kompetensområde	Roll
Anna Jonasson	Eon	Avsättning för askor, strategiska askfrågor	Sakkunnig
Erkki Ahola	Eon	Arbetsmiljö Händelöverket, jobbar med ATEX	Sakkunnig
Hans Hansen	NOAH	Logistikansvarig NOAH Norge/Sverige/Danmark	Sakkunnig
Harald Svensson	Stockholmexergi	Askansvarig	Sakkunnig
Jens Nerén	Mälarenergi	Inköp försörjning bränslen, avsättning för rejekt/aska	Sakkunnig
Jonas Wibom	Ragn-Sells	Affärsutvecklingsansvarig/askprojekt	Sakkunnig
Kristian Peders	NOAH	Kommersiellt ansvarig för NOAHs verksamhet	Sakkunnig
Peter Lundbäck	Eon	Logistik eon, aska från Händelöverket	Sakkunnig
Rolf Sjöblom	Tekedo	Strukturkemist	Sakkunnig
Sixten Dahlbom	RISE	Projektledare, kemitekniker, metodstöd för riskanalys	Ordförande och sekreterare

## Bilaga E Kort beskrivning av logistikedjan

### CFB-PANNA, LASTBILSTRANSPORT OCH LOSSNING MED TRYCKLUFT

Dessa steg är endast med för att ge en bättre förståelse och en mer heltäckande bild av transportflödet (och ingår inte i riskanalysen). Flygaska från CFB-pannor transporteras redan i dag med lastbil till befintlig mottagningsanläggning (Figur E - 1). Skillnaden mot en ny logistikedja med fartygstransport är att mottagningsanläggningen kommer att vara placerad på en annan ort; därför anses den tänkta logistikedjan med fartyg inte utgöra en förändring för denna hantering.



Figur E - 1 Lossning av aska från lastbil. Foto: Kristian Peders

### LAGRING I SILO OCH TRANSPORT TILL BEFUKTNING

Efter transport och lossning förvaras den torra flygaskan under en begränsad tid i en silo, därefter transporteras askan med transportskruv till befuktning i en mixer.

### BEFUKTNING AV ASKA

Från transportskruv faller askan genom en strumpa ner i en mixer i vilken den blandas med vatten; vid blandningen med vatten är bildning av vätgas att förvänta.

Olika mixertyper samt olika sätt att köra utrustningen (kontinuerligt, satsvist) kan tänkas. I detta arbete utgick vi från en kontinuerlig paddelmixer i vilken 20-25 % vatten blandas in, en bild av en sådan mixer ses i Figur E - 2.

Till mixern transporteras torr flygaska, vatten och friskluft (forcerad ventilation), från mixern transporteras fuktad aska och en blandning mellan friskluft, vätgas och dammpartiklar.

Hantering av den utgående gasblandningen med partikelinnehåll var under workshopen inte känd och behandlades inte vidare. Beroende på slutligt teknikval varierar riskbilden, varför denna del måste beaktas och riskbedömas i ett senare skede.



Figur E - 2 Mixer för att blanda aska och vatten. Foto: Kristian Peders

### TRANSPORT MED TRANSPORTBAND OCH LAGRING AV FUKTAD ASKA

Efter att askan befuktats i mixern faller den via en strumpa ned på ett slutet transportband. Askan transporteras sedan till ett upplag där den typiskt lagras i 1 till 2 veckor innan vidare hantering (Figur E - 3). För att begränsa damning och påverkan på kringmiljö sker all hantering i slutna system och/eller inomhus.

När fuktad aska ligger upplagd bildas en hård yta som enligt gruppens uppfattning hindrar bildad vätgas från att lämna askan. För att säkerställa god luftning av askan måste denna vändas vid ett par tillfällen, något som sker förmedelst hjullastare.



Figur E - 3 Foto på asklager i Danmark. Foto: Kristian Peders

### LASTNING AV FARTYG

Vid lastning av fartyg skopas (eller skruvas) askan upp på ett slutet transportband för transport till fartyget. I transportbandets slut faller askan i en strumpa ned i lastrummet, slutligen fördelar en grävmaskin askan jämt i lastutrymmet.

## FARTYGSTRANSPORT

Efter avslutad lastning avgår fartyget snarast. Sjötransport regleras av IMO och där relevanta regelverk (bland annat ställs krav på ventilation och gasmätning). I sammanhanget är det relevant att nämna *DSC/Circ.27 Explosion in a Cargo Hold Loaded with Recycled Aluminium*, detta cirkulär berör just risken kopplad till vätgasbildning från en aluminiuminnehållande produkt.

## LOSSNING AV FARTYG OCH LOKAL HANTERING

Lossning av fartyget sker med en grävmaskin som skopar upp askan i dumpers, askan transporteras och tippas sedan på ett lokalt lager innan vidare hantering.

## Bilaga F Dokumentation från riskanalys logistikkedja

ID	Hot/fara	Orsak	Konsekvens	Befintliga barriärer/skydd	Rekommendationer
1.1	Vätgas bildas vid lagring av flygaska i silon.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vätgas bildas när askan kommer i kontakt med vatten (askan är hygroskopisk och porvatten kan räcka för vätgasbildning).</li> <li>- Fukt kommer in i silon, silons konstruktion är inte helt tät, korrosion kan/kommer att uppstå om aluminiumdelar finns (askan har högt pH).</li> <li>- Transport av flygaska med tryckluft som inte avfuktats.</li> <li>-Fukt/vatten kvar i/tar sig in i transportbil.</li> <li>- Vattenånga från mixern går baklänges in i silon när skruven och silo är tomma.</li> <li>- Om silon är i direkt anslutning till pannan kan vatten ta sig in pga fel i processutrustning.</li> </ul>	<p>Vätgas ansamlas i koncentrationer som är innanför brännbarhetsområdet (stort brännbarhetsområde) -&gt; Vätgasen antänds (låg antändningsenergi) -&gt; Tryckökning och värmeutveckling -&gt; Stora skador på silon, störningar i produktion + spridning av aska över större område (skada på miljön)</p> <p>Lokal brand med viss spridning.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Viss ventilation finns i silo -&gt; Viss vätgasbildning kan hanteras (LEL nås inte).</li> <li>- I de fall aska transporteras till silon genom att blåsas används stora luftflöden som under tiden blåsning sker ger en utspädning av eventuell vätgas (LEL nås inte).</li> <li>- Strul i processen kan ge tidig indikation på att fukt kommer till silon med askan (från processen).</li> </ul> <p>Erfarenheten från samtliga samlade är att vätgasexplosion i silo inte skett i deras anläggningar.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Beräkna mängd vatten som krävs för att generera farliga vätgaskoncentrationer.</li> <li>- Materialval i silo (undvik aluminium; aska har högt pH).</li> <li>- Använd avfuktad luft för transport.</li> <li>- Gasmätning i silon.</li> <li>- Design av silo för att klara en vätgasexplosion (sprängluckor etc.)</li> <li>- Förhindra att vattenånga från mixern kan komma in i silon.</li> <li>- Minimera tändkällor.</li> <li>- Instruktioner som belyser faran med vätgasbildning och vad som skall ske när indikation om strul kommer från processen.</li> <li>- Gör en riktig zonindelning (ATEX) och använd endast rätt godkänd utrustning i respektive zon.</li> </ul>

ID	Hot/fara	Orsak	Konsekvens	Befintliga barriärer/skydd	Rekommendationer
2.1	Vätgas bildas vid transport i skruv (eller annan sluten transportlösning) mellan silo och mixer.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vätgas bildas när askan kommer i kontakt med vatten.</li> <li>- Ånga från mixern går baklänges in i skruven (speciellt i fall med kontinuerlig drift). Extra troligt när skruven står still (vid stopp) eller när den är tom.</li> </ul>	<p>Vätgas ansamlas i koncentrationer som är innanför brännbarhetsområdet (stort brännbarhetsområde) -&gt; Vätgasen antänds (låg antändningsenergi) -&gt; Tryckökning och värmeutveckling -&gt; Tryckstöt förstör skruv, trolig spridning av tryck är mot mixern där strumpan för nedfall av aska förväntas släppa.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- När skruven går framåt och är "full" är det svårt för vattenånga (eller vätgas) från mixern att gå genom skruven.</li> <li>- Liten gasvolym i skruven ger begränsade konsekvenser.</li> <li>- Skruven är öppen i anslutningarna (eller med strumpa), vilket ger visst utrymme för tryck att fortplanta sig.</li> <li>- Undertryck i mixern; forcerad ventilation i denna.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vid stopp skall skruven köras tom på aska.</li> <li>- Möjlighet att stänga bort skruven från mixern skall finnas i slutet på skruven (t.ex. ett spjäll).</li> <li>- Gör konstruktion sådan att eventuell vätgas inte går mot silon (utan mot mixern) [Ofta är detta naturligt då skruven skruvar "uppåt"].</li> <li>- Riktig ventilation/avlufning i högsta punkt av skruven. Överväg möjligheten att även koppla skruven till mixerns forcerade ventilationssystem (fläkt).</li> <li>- Gör en riktig zonindelning (ATEX) och använd endast rätt godkänd utrustning i respektive zon.</li> <li>- Överväg design av skruv för att klara en vätgasexplosion (sprängluckor etc.). Avlastning skall vara till säker plats.</li> <li>- Minimera närvaro i området.</li> <li>- Minimera tändkällor, rotationshastighet kan vara en sak att beakta.</li> </ul>

ID	Hot/fara	Orsak	Konsekvens	Befintliga barriärer/skydd	Rekommendationer
3.1	Vätgas bildas i mixern.	<p>- Vätgas bildas när askan kommer i kontakt med vatten. I mixern sker detta avsiktligt.</p> <p>- Bortfall av ventilation.</p>	<p>Vätgas ansamlas i koncentrationer som är innanför brännbarhetsområdet (stort brännbarhetsområde) -&gt; Vätgasen antänds (låg antändningsenergi) -&gt; Tryckökning och värmeutveckling -&gt; Ivägskjutande föremål -&gt; Skada på person (allvarlig skada eller död) + produktionsstörning och ekonomisk skada.</p>	<p>- Normalt är uppehållstiden för aska kort i en kontinuerlig blandare.</p>	<p>- Ventilation! Tillse att processen är under LEL genom gasmätning och styrning. För varje aska är det viktigt att bestämma gasutvecklingspotential (för att få designande data). Utifrån varje anläggnings riskkriterier och design måste också krav på ingående utrustning bestämmas (jfr. SIL).</p> <p>- Fläkt för forcerad ventilation bör placeras före mixer för att minska risk för brännbar gasblandning i fläkt.</p> <p>- Minimera tändkällor.</p> <p>- Design av mixer för att klara en vätgasexplosion (sprängluckor etc.). Avlastning skall ske till säker plats.</p> <p>- Minimera närvaro i området.</p> <p>- Gör en riktig zonindelning (ATEX) och använd endast rätt godkänd utrustning i respektive zon.</p> <p>- Hantering av utgående luft med vätgas hanterades inte i riskanalysen, risker från detta system måste särskilt beaktas vidare.</p> <p>- Beakta skydd i funktionsbeskrivningen - t.ex. stoppa inmatning vid stopp av ventilation, vid &gt; XX % av LEL</p> <p>- Överväg behov av parallella fläktar för att säkerställa ventilation.</p> <p>- Utför detaljerad riskanalys när design av process finns.</p> <p>- Kör alltid mixern tom innan stopp.</p> <p>- Utred om ventilationsluckor skall öppnas (utifrån gasbildningspotential).</p>
3.2	Vätgas bildas i mixern.	<p>"Hård" rengöring eller mekanisk bearbetning av aska ökar bildningen av vätgas (t.ex. i anslutning till underhållsstopp).</p>	<p>Antändning av vätgas -&gt; Tryckökning och värmeutveckling -&gt; Ivägskjutande föremål -&gt; Skada på person (allvarlig skada eller död)-&gt; Ekonomisk skada</p>	<p>Inga identifierades.</p>	<p>- Information och utbildning om risker till berörda.</p>



ID	Hot/fara	Orsak	Konsekvens	Befintliga barriärer/skydd	Rekommendationer
ID	Hot/fara	Orsak	Konsekvens	Befintliga barriärer/skydd	Rekommendationer
3.3	Vätgas bildas i mixern.	<p>- Vätgas bildas när askan kommer i kontakt med vatten. I mixern sker detta avsiktligt.</p> <p>- Mixern rengörs inte tillräckligt inför underhållsarbete (t.ex. vid elbortfall då operatör av okunskap väljer att rengöra direkt för att förhindra framtida problem i form av stelning).</p>	<p>Antändning av vätgas -&gt; Tryckökning och värmeutveckling -&gt; Ivägskjutande föremål -&gt; Skada på person (allvarlig skada eller död) -&gt; Ekonomisk skada</p>	Inga identifierades.	<p>- Speciella och väletablerade rutiner för underhållsarbete.</p> <p>- Gasmätning och visuell inspektion innan underhållsarbete påbörjas.</p> <p>- Information och utbildning om risker till berörda.</p>
3.4	Vätgas bildas i mixern.	<p>- Vätgas bildas när askan kommer i kontakt med vatten. I mixern sker detta avsiktligt.</p> <p>- Bortfall av kritiska mätare (t.ex. LEL).</p>	<p>Antändning av vätgas -&gt; Tryckökning och värmeutveckling -&gt; Ivägskjutande föremål -&gt; Skada på person (allvarlig skada eller död) -&gt; Ekonomisk skada</p>	Inga identifierades.	<p>- Identifiera ett felsäkert läge till vilket utrustningen skall gå.</p> <p>- Utred om ventilationsluckor skall öppnas (utifrån gasbildningspotential).</p> <p>- Design av mixer för att klara en vätgasexplosion (sprängluckor etc.). Avlastning skall ske till säker plats.</p> <p>- Minimera närvaro i området.</p> <p>- Gör en riktig zonindelning (ATEX) och använd endast rätt godkänd utrustning i respektive zon.</p>

ID	Hot/fara	Orsak	Konsekvens	Befintliga barriärer/skydd	Rekommendationer
4.1	Vätgasbildning på/i slutet transportör (transportband).	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vätgasbildningen fortsätter även efter mixern.</li> <li>- Enligt presentation från Rolf kan vätgasbildning vara fördröjd.</li> </ul>	<p>Vätgas ansamlas i koncentrationer som är innanför brännbarhetsområdet (stort brännbarhetsområde) -&gt; Vätgasen antänds (låg antändningsenergi) -&gt; Tryckökning och värmeutveckling -&gt; Tryckstöt förstör transportband.</p> <p>Lokal brand med viss spridning.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Transportbandet är öppet i anslutningarna, vilket ger visst utrymme för tryck att fortplanta sig.</li> <li>- Undertryck i mixern; forcerad ventilation i denna begränsar vätgasmängd som kan följa med askan.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ventilation! Tillse att processen är under LEL genom gasmätning och styrning. För varje aska är det viktigt att bestämma gasutvecklingspotential (för att få designande data). Utifrån varje anläggnings riskkriterier och design måste också krav på ingående utrustning bestämmas (jfr. SIL).</li> <li>- Vid stopp skall transportbandet köras tomt på aska.</li> <li>- Riktig ventilation/avlufning i högsta punkt. Överväg möjligheten att även koppla avluftningen till mixerns forcerade ventilationssystem (fläkt).</li> <li>- Gör en riktig zonindelning (ATEX) och använd endast rätt godkänd utrustning i respektive zon.</li> <li>- Överväg design av transportband för att klara en vätgasexplosion (sprängluckor etc.). Avlastning skall vara till säker plats.</li> <li>- Minimera närvaro i området.</li> <li>- Minimera tändkällor.</li> </ul>

ID	Hot/fara	Orsak	Konsekvens	Befintliga barriärer/skydd	Rekommendationer
5.1	Vätgas bildas vid lagring av fuktad flygaska.	<p>- Vätgasbildningen fortsätter även efter mixern. Enligt presentation från Rolf kan vätgasbildning vara fördröjd.</p> <p>- Ventilationen i lokalen avstannar alternativt är bristfällig i delar av lokalen.</p> <p>Lagringen antas ske i en lokal (väggar och tak), detta motiveras främst med miljöperspektivet (damm till omgivning).</p>	<p>Vätgas ansamlas i koncentrationer som är innanför brännbarhetsområdet (stort brännbarhetsområde) -&gt; Vätgasen antänds (låg antändningsenergi, hjullastare utgör tändkälla) -&gt; Tryckökning och värmeutveckling -&gt; Tryckökning orsakar skada på byggnad + skada på person i lokalen (allvarlig skada eller död) antingen primära, sekundära eller tertiära skador.</p>	<p>- Relativt stor gasvolym i lokalen i förhållande till askmängd.</p>	<p>- Ventilation! Tillse att processen är under LEL genom gasmätning och styrning. För varje aska är det viktigt att bestämma gasutvecklingspotential (för att få designande data). Utifrån varje anläggnings riskkriterier och design måste också krav på ingående utrustning bestämmas (jfr. SIL).</p> <p>- Räkna på ett värsta fall kring vätgasbildning.</p> <p>- Mät LEL på flera platser i lokalen.</p> <p>- Identifiera rutiner vid förhöjda halter av vätgas i lokalen. Utbilda i dessa!</p> <p>- Förse lokalen med avlastningsluckor för att skydda vid en eventuell explosion.</p> <p>- Överväg CFD-modelleringar för att säkerställa tillräcklig ventilation i hela lokalen.</p> <p>- Minimera närvaro i lokalen.</p> <p>- Överväg behov av parallella fläktar för att säkerställa ventilation.</p> <p>- Utred om ventilationsluckor behövs i lokalen och skall öppnas vid speciella händelser.</p> <p>- Utför försök för att karaktärisera den aktuella askan. Komplettera gärna med storskaligt försök (eller inhämta ytterligare erfarenhet från NOAHs anläggning på Langøya).</p>

ID	Hot/fara	Orsak	Konsekvens	Befintliga barriärer/skydd	Rekommendationer
5.2	Vätgas bildas/frisätts i samband med luftning med hjullastare av aska.	<p>- Vätgasbildningen fortsätter även efter mixern. Enligt presentation från Rolf kan vätgasbildning vara fördröjd.</p> <p>- Vätgas finns bildad i askan, men har till följd av ett mycket hårt ytlager inte kunnat diffundera ut till omgivningen (vätgasen är fångad i luftfickor).</p>	Vätgas frisätts i samband med att hjullastare luftar askan -> vätgasen antänds -> Lokal brand som omhändertages.	Inga identifierades.	<p>- NOAH har erfarenhet av bränder i aska i samband med att den luftas. Det är därför att förvänta sig att detta kommer att ske.</p> <p>- Plan för hantering av mindre brand måste finnas.</p> <p>- Vid släckning av byggnad är det troligt släckvatten blandas med flygaska vilket ställer extra krav på släckvattenhanteringen. Plan för släckvattenhantering bör finnas.</p> <p>- Brandbekämpningsutrustning tillgänglig.</p> <p>- Beakta risk för vätgasbildning när/om askan bli blöt vid släckning.</p>
5.3	Bildning av farliga gaser (t.ex. arsin)	- I sura betingelser är det känt att arsenik reagerar kvantitativt med vätgas och bildar arsin. Det kan inte uteslutas att reaktionen till viss del även sker i basisk miljö (vätgas och arsenik finns närvarande).	Arsin är ett mycket farligt ämne -> Allvarlig skada på person.	Inga identifierades.	- Risken är relevant och aktualiseras speciellt vid hantering inomhus (om ventilation är bristfällig). Risken noteras och rekommendationen är att utreda den vidare, dock ej som del av detta projekt.

ID	Hot/fara	Orsak	Konsekvens	Befintliga barriärer/skydd	Rekommendationer
6.1	Vätgasbildning på transportband vid lastning	<p>- Fördröjd vätgasbildningsreaktion (kan starta vid mekanisk bearbetning).</p> <p>- Askan otillräckligt luftad vid lagring -&gt; vätgas finns i luftfickor.</p> <p>- Lagret är planerat dåligt ur ett logistiskt perspektiv och "fel" aska lastas (på lagret kommer det att finnas olika gammal/ny aska.</p>	<p>Vätgas ansamlas i koncentrationer som är innanför brännbarhetsområdet (stort brännbarhetsområde) -&gt; Vätgasen antänds (låg antändningsenergi) -&gt; Tryckökning och värmeutveckling -&gt; Fuktig aska faller från band via störtrör ner i lastrummet -&gt; Mindre "puff" -&gt; Strumpan ger sig -&gt; Aska i vatten/på plats aska ej skall vara</p> <p>Lokal brand med viss spridning - Mindre miljöpåverkan.</p>	Inga identifierades.	<p>- Vid stopp skall transportbandet köras tomt på aska.</p> <p>- Överväg design av transportband för att klara en vätgasexplosion (sprängluckor etc.). Avlastning skall vara till säker plats.</p> <p>- Minimera närvaro i området.</p> <p>- Konstruera lagret i möjligaste mån så det blir möjligt att arbeta efter principen "först in - först ut".</p> <p>- Konstruera lagret så att logistiken blir enkel och minimerar risken för att fel aska skickas på bandet.</p> <p>- Överväg skyltning eller annat sätt att identifiera olika askbatcher.</p> <p>- Bestämt gasutvecklingspotentialen med "Haakons metod" före lastning. (i bästa fall lär man sig efter en tid och behöver inte analysera lika frekvent).</p>
ID	Hot/fara	Orsak	Konsekvens	Befintliga barriärer/skydd	Rekommendationer

ID	Hot/fara	Orsak	Konsekvens	Befintliga barriärer/skydd	Rekommendationer
6.2	Vätgasbildning i lastrum vid lastning.	<p>- Fördröjd vätgasbildningsreaktion (kan starta vid mekanisk bearbetning).</p> <p>- Askan otillräckligt luftad vid lagring -&gt; vätgas finns i luftfickor.</p> <p>- Lagret är planerat dåligt ur ett logistiskt perspektiv och "fel" aska lastas (på lagret kommer det att finnas olika gammal/ny aska.</p> <p>- Viss mängd fukt förväntas alltid finnas i ett lastrum.</p> <p>'- Askan fördelas i lastrummet med grävmaskin, denna mekaniska hantering förstärker samtliga orsaker ovan.</p>	<p>Lastrummet är öppet med ventilation motsvarande utomhus -&gt; Fenomen på samma nivå som kan ses hos NOAH (lokala flammor som går över efter en stund).</p> <p>Lokal brand som övergår.</p>	Inga identifierades.	<p>- Minimera närvaro i området.</p> <p>- Konstruera lagret i möjligaste mån så det blir möjligt att arbeta efter principen "först in - först ut".</p> <p>- Konstruera lagret så att logistiken blir enkel och minimerar risken för att fel aska skickas på bandet.</p> <p>- Överväg skyltning eller annat sätt att identifiera olika askbatcher.</p> <p>- Bestämt gasutvecklingspotentialen med "Haakons metod" före lastning. (i bästa fall lär man sig efter en tid och behöver inte analysera lika frekvent).</p> <p>- Håll brandbekämpningsutrustning tillgänglig under lastning.</p> <p>- Utred om den fukt som finns (kan finnas) i lastrum utgör någon ytterligare risk.</p>

ID	Hot/fara	Orsak	Konsekvens	Befintliga barriärer/skydd	Rekommendationer
7.1	Vätgasbildning i lastrum vid transport på båt.	- Askan är av någon anledning inte utreagerad. - Fördröjd vätgasbildningsreaktion (kan starta vid mekanisk bearbetning). - Båtens rörelser i sjön kan vara tillräckliga för att skapa en tändkälla.	- Vätgas bildas och ansamlas i brännbarhetsområdet -> Vätgasen antänds -> Värme- och tryckutveckling -> Tryck orsakar skador på båt och värmeutveckling kan leda till brandspridning.  Båt ensam på hav och därför mycket utsatt.	"IMO-godkänd" båt för transport av farligt gods  Båt har skott både på längs och tvärs för att förhindra lastförskjutning.	- Vätgasbildning kan inte undvikas. Vid transport av katodavfall bildas vätgas (då krävs båt godkänt för transport av farligt gods - IMO-klassad båt). Vätgasmätning i lastrum, ventilation på fartyg. - Utred vad händer vid dåligt väder/hård sjö? Stängs ventilationsöppningarna någon gång för att undvika vatten in? - Bestämt gasutvecklingspotentialen med "Haakons metod" före lastning. (i bästa fall lär man sig efter en tid och behöver inte analysera lika frekvent). - Konstruera lagret i möjligaste mån så det blir möjligt att arbeta efter principen "först in - först ut". - Konstruera lagret så att logistiken blir enkel och minimerar risken för att fel aska skickas på bandet. - Säkerställ att IMO-kraven är applicerbara för det aktuella fallet.
8.1	Vätgas finns i lastrummet.	Lastluckor öppnas (stål mot stål) - Tändkälla.	Vätgas antändnings vid öppning av luckor -> Värme och tryckökning -> Luckor fläks upp -> Personskada	Inga identifierades.	- Mät vätgaskoncentrationen innan öppning. - Öppna inte lastluckor om lastrum inte ventilerats väl först (och vätgaskoncentration är OK).
8.2	Vätgas långt ned i lasten (fångad i luftfickor i askan).	Vätgas långt ned i lasten har inte vädrats ut tillfredsställande/har bildats under transporten.	Vätgas frisätts när lasten rörs om. Lastluckor öppna -> Begränsade konsekvenser	- Transporten sker under en begränsad tid (ungefär två dagar). - Askan skall vara utreagerad sedan tidigare. - Bildad vätgasmängd borde vara begränsad.	Inga identifierades.

ID	Hot/fara	Orsak	Konsekvens	Befintliga barriärer/skydd	Rekommendationer
8.3	Vätgas bildas vid rengöring av fartyg.	Arbete med rengöring i lastrum (personer finns på plats).	Personer i lastrum + vätgasbildning + antändning -> Personskada	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Små mängder aska finns kvar i lastrummet.</li> <li>- Öppna volymer ger möjlighet för tryck att sprida sig.</li> <li>- Troligt är ett fenomen som påminner om det som sker på NOAHs anläggning.</li> </ul>	- Ha brandbekämpningsutrustning tillhands.



## Sökord

*Vätgas, gasbildning, flygaska, aluminium, CFB, avfall, avfallsförbränning, riskanalys, riskhantering, driftparametrar, explosionsrisk, revision*

*Hydrogen gas, gas formation, APC-residues, fly ash, CFB-boiler, waste, waste to energy, energy from waste, risk management, risk assessment, operational parameters, aluminium, maintenance*

# MINIMERING AV VÄTGASRELATERADE RISKER FRÅN AVFALLELDADE CFB-PANNOR

Det är tidigare känt att askor från avfallseldade CFB-pannor kan bilda vätgas när de kommer i kontakt med vatten. Syftet har här varit att minska de vätgasrelaterade arbetsmiljöriskerna som förknippas med flygaskor och att öka kunskapen om de vätgasrelaterade riskerna generellt.

Resultaten i projektet indikerar att det finns olika drift- och anläggningsparametrar som påverkar reaktiviteten i flygaskan från avfallseldade CFB-pannor.

Aska och beläggningar från överhettare och ekonomiserdelarna innehöll liknande, eller i vissa fall högre, halter av metalliskt aluminium jämfört med flygaskorna efter rökgasreningen. Det innebär också att risken för vätgasbildning vid våt rengöring av dessa pannnytor är stor. God ventilation och utbildningsinsatser kring riskerna är ett par av de åtgärder som rekommenderas för att minska riskerna.

Att reaktiviteten varierar mellan olika leveranser är viktigt att tänka på när man bedömer risker av en båtbaserad logistikkedja för befuktad aska. Det är viktigt att inte generalisera utan att försöka skaffa sig kunskap om reaktiviteten för de enskilda leveranserna. Det är också viktigt att uppmärksamma att vätgasbildningen kan vara fördröjd och exempelvis sättas igång vid mekanisk behandling. Den mekaniska behandlingen utgör också en potentiell tändkälla, då den kan leda till gnistbildning.

## Ett nytt steg i energiforskningen

Energiforsk är en forsknings- och kunskapsorganisation som samlar stora delar av svensk forskning och utveckling om energi. Målet är att öka effektivitet och nyttiggörande av resultat inför framtida utmaningar inom energiområdet. Vi verkar inom ett antal forskningsområden, och tar fram kunskap om resurseffektiv energi i ett helhetsperspektiv – från källan, via omvandling och överföring till användning av energin. [www.energiforsk.se](http://www.energiforsk.se)