



Handläggare

Karin Wikman
Tel 08-657 13 80
Fax 08-653 31 93
karin.wikman@af.se

Datum

2003-12-03

Uppdragsnr

500174

Svenska EnergiAskor AB
Claes Ribbing
101 53 Stockholm

Svenska EnergiAskor AB

Askas påverkan på nedbrytningen av organiskt material

Stockholm 2003-12-03

Karin Wikman
ÅF-Energi & Miljö AB

ÅF-Energi & Miljö AB

Fleminggatan 7, Box 8133, 104 20 Stockholm. Telefon 08-657 10 00. Fax 08-653 31 93.
www.af.se. Org nr 556329-2159. Styrelsens säte Stockholm.

M:\4640KV\FKunder\Svenska Energiaskor\Nedbrytning organiskt och aska 031201 reviderad.doc

Sammanfattning

Allt tyder på att aska har betydande roll för minskad metangasbildning i organiskt material under anaeroba förhållanden och att den eventuellt avtar helt även på lång sikt om askhalten är mycket hög. En generell gräns för när den biologiska nedbrytningen och därmed metangasbildningen avstannar är emellertid svår att fastställa. I några studier har man sett en signifikant hämmad effekt av den biologiska aktiviteten vid omkring 20-35 % inblandning av aska till slam. Viktigt att notera är att dessa undersökningar har gjorts på blandningar mellan aska och organiskt material. Det är osäkert om oförbränt i aska beter sig på samma sätt som övrigt organiskt material eller om oförbränt i aska är mindre reaktivt.

Nedbrytningshastigheten påverkas inte enbart av att askan bidrar till högt pH och höga koncentrationer av salter och metaller utan även av faktorer såsom temperatur och tillgång på syre. Anaerob nedbrytning är generellt långsammare än aerob.

Att injektera aska i gamla hushållsavfallsdeponier skulle kunna vara ett sätt att minska bildningen av metangas från denna typ av upplag, i de fall gasen inte omhändertas.

Innehåll

1	Inledning	5
2	Mekanismer för nedbrytning av organiskt material	5
2.1	Icke-biologisk nedbrytning	5
2.2	Biologisk nedbrytning	5
2.3	Slutsatser – Nedbrytningsmekanismer	6
3	Studier med blandningar av aska och organiskt material	7
3.1	Studier utförda av Stockholm Vatten och SCC.....	7
3.2	Studier utförda av Geo Innova	9
4	Slutsatser	10
5	Diskussion kring metangasbildning.....	11
6	Referenser	12

1 Inledning

Tidigare studier har visat att nedbrytning av organiskt material sker mycket långsamt vid närvaro av aska som bidrar till en alkalisk miljö. I denna rapport sammanfattas resultat från studier inom ramen för Värmeforsks Askprogram kring nedbrytning i blandningar av organiskt material och aska. För att klargöra vilka faktorer som påverkar nedbrytningen redogörs emellertid först för vilka processer som nedbrytningen kan ske genom.

2 Mekanismer för nedbrytning av organiskt material

Nedbrytning av organiskt material kan ske både genom icke-biologisk och biologisk nedbrytning.

2.1 Icke-biologisk nedbrytning

Icke-biologisk nedbrytning dominerar under alkaliska och anaeroba förhållanden. Nedbrytningen sker i denna miljö främst genom spjälkning, men även alkalisk hydrolys (kedjebrott) kan bidra till nedbrytning, även om reaktionen är mycket långsam. Trots att icke-biologisk nedbrytning huvudsakligen sker vid höga pH är hydrolys av organiskt material även möjligt under sura förhållanden, sk syra-hydrolys.[1]

Spjälkning av organiskt material ger upphov till vattenlösliga organiska produkter med låg molekylvikt som har kapacitet att bilda komplex med olika ämnen [3]. För exempelvis cellulosa är de två huvudsakliga produkterna vid spjälkning isosackarinsyra (ISA) och metasackarinsyra (MSA). Det är oklart om dessa produkter kan brytas ned ytterligare under alkaliska förhållanden [2]. Eventuellt kan detta ske genom biologisk nedbrytning.

2.2 Biologisk nedbrytning

Biologisk nedbrytning av organiskt material sker genom flera steg. I det första steget måste materialet hydrolyseras till lösliga oligomerer eller monomerer (glukos), vilket sker under mikrobiell aktivitet av olika enzymer [1].

Den fortsatta nedbrytningen av glukos kan ske antingen anaerobt eller aerobt, beroende på vilka oxidationsmedel som finns tillgängliga. Under aeroba förhållanden verkar syre som oxidationsmedel medan nitrat, sulfat eller koldioxid är oxidationsmedel under anaeroba förhållanden. Slutprodukterna blir koldioxid och vatten vid aerob nedbrytning och metangas och koldioxid vid anaerob nedbrytning. I allmänhet är aerob nedbrytning snabbare än anaerob.

Den biologiska nedbrytningen i anaeroba miljöer med begränsad tillgång på sulfat och nitrit sker genom en process i fyra steg [49]: (1) Hydrolys, (2) fermentation (acidogenes), (3) acetogenes samt (4) metanogenes [4].

Biologisk nedbrytning är effektivast kring neutrala pH-värden. Vid alkaliska pH-värden förväntas istället icke-biologisk nedbrytning ge upphov till organiska syror (se avsnitt 2.1). Undersökningar har därför gjorts för att studera huruvida dessa organiska syror kan brytas ner vid höga pH-värden, mikrobiellt och under reducerande betingelser [6], [7]. Det har visat sig att livskraftiga mikrobiella stammar kan utvecklas inom loppet av något decennium i avfallsslam med högt pH som innehåller organiskt material. Vissa av dessa bryter ner organiska syror även under reducerande betingelser. På sikt kan därmed troligtvis anaerob biologisk nedbrytning ske även i slam/ask-blandningar med högt pH [5].

2.2.1 Faktorer som påverkar anaerob biologisk nedbrytning

Mikroorganismer som deltar i den anaeroba biologiska nedbrytningen behöver vissa förhållanden för att kunna genomföra en komplett nedbrytning och därmed bilda metan och koldioxid. Exempel på faktorer som påverkar denna typ av nedbrytning är:

- Tillgången på näringsämnen som behövs för mikroorganismernas tillväxt.
- Temperaturen
- Närvaron av alternativa elektronmottagare (syre, nitrat och sulfat) eller sulfider som hindrar metanogenesen [8]
- Förekomsten av salter som kan påverka mikroorganismerna negativt [8]
- Närvaron av höga koncentrationer av metaller (t.ex. Zn, Cu, Ni, Cr, Pb, och Cd) som är toxiska för anaeroba mikroorganismer
- pH (metanogena mikroorganismer är känsliga för låga pH-värden och trivs bäst vid neutrala pH)

2.3 Slutsatser – Nedbrytningsmekanismer

Icke-biologisk nedbrytning sker främst vid höga pH och har högre potential att bilda organiska syror jämfört med biologisk nedbrytning. De organiska produkterna från den icke-biologiska nedbrytningen kan eventuellt brytas ned ytterligare genom biologisk nedbrytning.

Biologisk nedbrytning av organiskt material dominerar vid neutralt pH och slutprodukterna blir CO₂ och H₂O under aeroba förhållanden och CO₂ och CH₄ under anaeroba förhållanden.

Mikroorganismerna vid biologisk nedbrytning hämmas av faktorer som påverkas av närvaron av aska, t.ex. högt pH och höga halter av salter och metaller.

3 Studier med blandningar av aska och organiskt material

Nedbrytningshastigheten för organiskt material är högst vid neutrala pH då den biologiska nedbrytningen dominerar. Tidigare studier (t.ex. [5], [9]) indikerar som tidigare nämnts att om pH är högt sker nedbrytningen mycket långsamt. Detta skulle betyda att en ökad nedbrytning fås om andelen aska är relativt låg medan nedbrytningshastigheten minskar vid en hög andel aska. Ytterligare studier med avseende på nedbrytningshastigheten av organiskt material under inverkan av alkaliskt lakvatten med hög metallhalt är emellertid nödvändigt. En sådan studie genomförs för närvarande inom Värmeforsks Askprogram (projekt Q4-230, Nedbrytningshastigheten för tätskikt uppbyggda av slam och aska). Resultaten kommer att presenteras under hösten 2004.

Redan nu har dock en del resultat presenterats från studier kring nedbrytning av slam i närvaro av aska inom Värmeforsks Askprogram. Resultaten från dessa studier, som främst fokuserar på mikrobiell aktivitet under anaeroba förhållanden, sammanfattas i avsnitten nedan.

3.1 Studier utförda av Stockholm Vatten och SCC

Det projekt som drivs av Stockholm Vatten och SCC har som övergripande syfte att utifrån rådande miljö kvalitets- och återvinningsmål utveckla ett tätskiktsmaterial för deponier baserat på avloppsslam. I etapp 1 [9] som nu avrapporterats var målet att förbereda fältförsök genom att bl.a. ta fram ett recept för blandningen av aska och slam. I etapp 2 "Flygaskastabiliserat avloppsslam som tätskikt", som startar under våren 2004, kommer fältförsök att genomföras på deponier. Projektet initierades från två tidigare utförda projekt, en inventering [10] och en förstudie [11].

I rapporten från etapp 1 [9] redovisas de laboratorieförsök som ligger till grund för rekommendationen kring halten av slam respektive aska i tätskiktsblandningar. Dessutom har en litteraturstudie gjorts kring nedbrytningshastigheten för slam i närvaro av aska.

De slam-ask-blandningar som studerades experimentellt hade en flygaskhalt på 30-60 vikt-% TS. I studien undersöktes tre styrande parametrar: täthet, hållfasthet och beständighet. För bästa effekt m.a.p. dessa tre parametrar tillsammans rekommenderas i rapporten en inblandningen av flygaska på 40-60 % TS.

Med avseende på beständighet (d.v.s. hämning av den biologiska nedbrytningen) förordas en nedre gräns för tillsats av flygaska på ca 20 % (TS). Vidare bör enligt studien flygaskans pH vara >12 för att försäkra sig om att den biologiska aktiviteten avstannar. CaO-halten i flygaskan rekommenderas till >3 %, även om man i projektet inte har undersökt hur CaO-halten påverkar

beständigheten hos blandningen. Halten >3 % baseras sig på erfarenheten att askor som har CaO-halt <2 % uppvisar lägre pH. Det nämns även i rapporten att den bakteriella aktiviteten kan hämmas av flygaskors innehåll av bl.a. S, K, Na och hög konduktivitet. Därmed har flygaskans kvalitet, som beror av panntyp, bränsle, driftförhållanden etc., betydelse för nedbrytningshastigheten.

Eftersom man i projektet fokuserar på att ta fram ett tätskikt som har hög beständighet är det viktigt att tillräckligt stor mängd flygaska tillsätts så att den biologiska nedbrytningen hämmas. Därför rekommenderas att den aktuella flygaskans pH och CaO-halt undersöks innan den blandas med slammet, eftersom dessa parametrar kan variera kraftigt.

3.1.1 De experimentella försöken

Vid genomförandet av de experimentella försöken i Stockholm Vatten och SCC:s projekt [9] utgick man från försök i ett examensarbete från 2002 [12] där blandningar med aska och avloppsslam undersöktes under anaeroba förhållanden. Studierna i examensarbetet visade att den biologiska aktiviteten var relativt liten vid ca 8 °C. Proverna förvarades i kylskåp vid ca 7 °C. Efter ca 20 dagar höjdes temperaturen till rumstemperatur, ca 17 °C under några dygn. Därefter återställdes temperaturen på 7 °C. Resultaten visade på en svällning i prov utan tillsats av flygaska medan 20 % flygaska (TS) minskade den biologiska aktiviteten. Nedbrytningen uppskattades i experimenten genom att proven belastades för att sedan mäta sättningarna. Mätningarna visade att sättningen avstannar vid >20 % (TS) tillsats av flygaska till avloppsslam.

Motsvarande försök som i examensarbetet genomfördes av Stockholm Vatten [9]. Proverna förvarades i 8 °C respektive 15 °C i 30 dagar med en belastning motsvarande 20 kPa. En svällning (jäsnings) kunde påvisas i det prov som bestod av endast avloppsslam och som förvarats i 15 °C, medan i det prov som innehöll flygaska motsvarande 30 % av avloppsslammets TS inte påverkades av svällning (mikrobiologisk aktivitet) vid samma temperatur.

3.1.2 Litteraturstudien

Litteraturstudien inom projektet [9], vilken genomfördes av Luleå tekniska universitet, indikerar att vid kompostering (anaerob nedbrytning) finns det en brytgräns där den mikrobiologiska aktiviteten hämmas kraftigt vid tillsats av flygaska. Denna brytgräns ligger enligt studien på ca 25-35 % tillsats av flygaska. Vid 35 % inblandning av aska verkar en signifikant hämning av den biologiska aktiviteten inträffa.

I den referens [13] som hänvisas till i litteraturstudien har försök gjorts med inblandning av kolflygaska till slam (1, 10, 25 och 35 % testades) under en försöksperiod på 100 dagar. För att få en komposterande effekt (anaerob nedbrytning) rekommenderas här att askinblandningen inte överstiger 25 %. Signifikanta hämmande effekter på nedbrytningshastigheten kunde emellertid endast observeras för blandningarna med 35 % aska.

I andra komposteringsförsök med aska och avloppsslam inom samma forskningsgrupp [14] har man även visat att tillsats av kolflygaska inte signifikant påverkar aktiviteten hos termofila bakterier förrän vid asktillsats på 25 vikt-%.

Vidare konstateras i litteraturstudien i Stockholm Vatten och SCC:s rapport [9] att nedbrytning av organiskt material i slam och ask-slam-blandningar tydligt hämmas av de höga pH och saltkoncentrationer som askan medför.

3.2 Studier utförda av Geo Innova

I en studie som genomförts av Geo Innova [5] har beständigheten för täckningsmaterial bestående av slam och aska studerats med utgångspunkt från att pH och tillgängligheten på syre påverkar nedbrytningen av det organiska materialet.

I projektets fältstudier har man sett att kalkat slam som har legat deponerat inte har påverkats nämnvärt av nedbrytning. Undersökningen av materialet visade på att enbart ytskiktet och bottenskiktet hade påverkats något. Slutsatsen från undersökningen är att materialets höga pH och låga permeabilitet medför att nedbrytningen sker långsamt.

Motsvarande resultat har uppnåtts i laboratorieförsök där färskt avloppsslam samt färskt avloppsslam med inblandning av färsk flygaska har lagrats. Tillsatsen av flygaska var 50 vikt-% av våtvikt, vilket motsvarar ca 75 vikt-% flygaska och 25 vikt-% avloppsslam uttryckt i TS. För att få en uppfattning om den mikrobiella aktiviteten i blandningarna togs gasprover som sedan analyserades m.a.p. koldioxid, vätgas och metan.

I prov utan tillsats av flygaska var den mikrobiella aktiviteten markant och stora mängder metan och koldioxid bildades. Försöken pågick i 80 dagar. Motsvarande prov med tillsats av flygaska visade tecken på mycket begränsad nedbrytning. I dessa flaskor bildades inga mätbara mängder av koldioxid och metan utan endast små mängder vätgas. Bildningen av ättiksyra i slam-ask-blandningen tyder emellertid på att viss nedbrytning förekommer. Vid beräkningar konstaterades att om nedbrytningen fortsätter med samma hastighet i ett år bryts 1 % av det organiska materialet i slam-ask-blandningen ned, motsvarande siffra för slam-stenmjöl-blandningen blev 50 %. Askans har alltså en starkt hämmande effekt på nedbrytningen av det organiska materialet. pH i slam-aska-blandningen låg under hela perioden på drygt 12 och varierade inte nämnvärt. I det rena slammet var pH initialt drygt 8.

Några skillnader i nedbrytning mellan anaerob och aerob miljö kunde inte ses för slam-ask-blandningarna i de laboratorieförsök som utförts av Geo Innova [5]. I allmänhet är emellertid aerob nedbrytning mycket snabbare än anaerob.

4 Slutsatser

I ett flertal studier har man visat att nedbrytningen av organiskt material hämmas kraftigt vid tillsats av aska. Hur stark denna påverkan är och vid vilken askhalt nedbrytningen avstannar är emellertid inte helt klart. För närvarande pågår ett projekt inom Värmeforsks Askprogram för att klargöra nedbrytningshastigheten för blandningar av aska och slam (projekt Q4-230, Nedbrytningshastigheten för tätskikt uppbyggda av slam och aska). Projektet kommer att rapporteras under hösten 2004.

Från tidigare studier som genomförts kring nedbrytning av organiskt material kan emellertid vissa slutsatser dras. I Stockholm Vattens projekt [9] har man i laboriestudier inte kunnat påvisa någon svällning (jäsning) i prover med inblandning av 30 vikt-% aska (TS) till slammet. I motsvarande försök i ett examensarbete [12] kunde inte heller någon svällning påvisas med en slam-ask-blandning med 20 vikt-% aska.

I litteraturstudien som utförts i projektet [9] av Luleå tekniska universitet indikeras att vid kompostering (anaerob nedbrytning) finns det en brytgräns där den mikrobiologiska aktiviteten hämmas kraftigt vid tillsats av flygaska. Denna brytgräns ligger enligt studien på ca 25-35 % tillsats av flygaska. Vid 35 % inblandning av aska verkar en signifikant hämning av den biologiska aktiviteten inträffa.

I Geo Innovas projekt [5] mättes biologisk nedbrytning i slam-ask-blandningar genom att gasprover togs ut och analyserades från flaskor med olika blandningar. Askhalten var 50 vikt-% våtvikt, vilket motsvarade 75 vikt-% baserat på torrs substans. För denna blandning kunde en kraftig hämmande effekt av askan påvisas på nedbrytningshastigheten. Bildningen av ättiksyra tyder emellertid på viss nedbrytning sker även om den är mycket långsam. Det är dock oklart vilken typ av nedbrytning som förekommer.

Sammanfattningsvis är det således troligt att viss nedbrytning kan ske i blandningar med aska och organiskt material även vid höga askhalter. Nedbrytningshastigheten kan emellertid förväntas vara mycket långsam och troligtvis icke-biologisk, d.v.s. utan metangasbildning. Förutom att aska bidrar till högt pH som hämmar den biologiska nedbrytningen kan även höga salt- och metallhalter i askan bidra till minskad mikrobiell aktivitet. Sammansättningen och pH i ursprungsaskan är därför av signifikant betydelse.

Att sätta en generell gräns för när den biologiska nedbrytningen avstannar vid tillsats av aska till organiskt material försvåras även av att nedbrytningen påverkas av faktorer såsom temperatur och tillgång på syre. Aerob biologisk nedbrytning är normalt snabbare än anaerob. Dessutom kan pH och andra egenskaper för materialet förändras med tiden.

Samtliga undersökningar som refereras till i denna sammanställning baseras på blandningar mellan aska och organiskt material. Oförbränt i aska består ofta till mycket stor del av icke organiskt material, t.ex. i form av elementärt kol, och materialet kan eventuellt bete sig annorlunda.

5 Diskussion kring metangasbildning

I de Värmeforskprojekt ([1],[5],[9]) och artiklar ([13],[14]) som refereras till i denna rapport har i de flesta fall nedbrytningshastigheten *inte* undersökts genom mätningar av metangasbildningen. Endast i Geo Innovas projekt [5] har gasprover tagits ut från provflaskor med hög andel aska i slam (75 % aska TS), men ingen metangas kunde då detekteras efter 80 dagar.

Den minskade svällningen (jäsningen) som noterades i Stockholm Vattens slam-ask-prover [9] efter 30 dagar tyder på metangasbildningen avstannar vid 20-30 % askinblandning (TS). Att verkligen vara säker på att metangasbildningen är noll utifrån dessa försök är emellertid vanskelig. Detsamma gäller för studierna av Fang et al [13],[14] där man i komposteringsförsök under 100 dagar påvisat kraftigt minskad biologisk aktivitet vid 25-35 % aska (TS) i slam.

Även om försöken i studierna ovan tyder på att metangasbildningen avtar kraftigt vid 20-35 % aska i slam är det möjligt att metangasbildningen inte avstannar helt även på lite längre sikt. Det har visat sig att livskraftiga mikrobiella stammar kan utvecklas inom loppet av något decennium i avfallsslam med högt pH som innehåller organiskt material [6], [7]. Vissa av dessa bryter ner organiska syror även under reducerande betingelser. Därmed kan inte uteslutas att viss metangasbildning sker i slam-ask-blandningar under lång tid.

Sammanfattningsvis tyder allt på att aska har betydande roll för minskad metangasbildning i organiskt material och att den eventuellt avtar helt även på lång sikt om askhalten är mycket hög. Viktigt att notera är att samtliga undersökningar som refereras till i denna sammanställning baseras på blandningar mellan aska och slam eller annat organiskt material. Det är därmed osäkert om oförbränt i aska beter sig på samma sätt som övrigt organiskt material eller om oförbränt i aska är mindre reaktivt.

Att injektera aska i gamla hushållsavfallsdeponier skulle kunna vara ett sätt att minska bildningen av metangas från denna typ av upplag. Det kan då tillämpas i de fall man inte tar hand om metangasen till energiproduktion.

6 Referenser

- [1] Wikman K, Svensson M, Ecke H, Berg M; "Nedbrytningsmönster för cellulosa i närvaro av aska", Värmeforsk rapportnr 806, april 2003
- [2] Askarieh, M.M., Chambers, A.V., Daniel, F.B.D., FitzGerald, P.L., Holtom, G.J., Pilkington, N.J., Rees, J.H.; "The chemical and microbial degradation of cellulose in the near field of a repository for radioactive wastes", Waste Management, Vol. 20, pp. 93-106, 2000
- [3] Pavasars, I.; "Characterisation of organic substances in waste materials under alkaline conditions", Doctoral thesis, Lindköpings universitet, 1999
- [4] Garcia, J-L., Patel B.K.C., Ollivier, B.; "Taxonomic, Phylogenetic, and Ecological Diversity of Methanogenic Archaea", Anaerobe, Vol. 6, pp. 205-226, 2000
- [5] Sundberg J, Carling M, Ländell M, Svensson B; "Täckning av deponier med blandning av avloppsslam och aska – Erfarenhet, beständighet och andra egenskaper", RVF Rapport 02:18, november 2002 samt VA-Forsk rapport nr 21, mars 2003
- [6] Gardiner M P, Holtom G J and Swanton S W.; "Influence of colloids, microbes and other perturbations on the near-field source term", Presented at the RSC symposium on the chemistry of radionuclide containment in radioactive waste disposal, Loughborough University, December 1997
- [7] Holtom G.J, O'Kelly N, Grant W.E, Malpass J, Widdowson D, Rosevear A; "The microbial ecology of cemented low level and intermediate level radioactive wastes", Biotechnology 94, Proceedings of the second international symposium on environmental biotechnology, Brighton, UK, July 1994
- [8] Ecke, H., Lagerkvist, A.; "Anaerobic treatment of putrescible refuse (ATPR)", Report 2000:01, Avdelningen för avfallsteknik, Luleå tekniska universitet, Luleå, 2000
- [9] Mácsik J, Mossakowska A, Rogbeck Y, Svedberg B, Uhlander O; "Linermaterial med aska och rötslam", VA-Forsk rapport nr 43, 2003
- [10] Stockholm Vatten AB, 2001a; "Slam i mark och anläggningsbyggande, avvattnat vattenverks- och avloppsslam", rapport 1, januari 2001
- [11] Stockholm Vatten AB, 2001b; "Slam i mark och anläggningsbyggande, utredning; Tätskikt i deponier", rapport 21, augusti 2001
- [12] Lenströmer S; "Avloppsslam som tätskikt på avfallsdeponier, examensarbete på civilingenjörsprogrammet, Luleå tekniska universitet, Inst. Samhällsbyggnadsteknik, 2002;284
- [13] Fang M, Wong J.W.C. et al; "Co-composition of sawage sludge and coal fly ash: nutrient transformations" Bioresource Technology, 67, p.19-24, 1999
- [14] Fang M, Wong J.W.C. et al; "Changes in biological parameters during co-composting of sewage sludge and coal ash residues", Bioresource Technology, 64, p..55-61, 1998