

Forvitring af teltoverdækkede gyllebeholdere

Torben Jensen

SEGES Innovation P/S, Den rullende Afprøvning

STØTTET AF

Svineafgiftsfonden

Hovedkonklusion

Der blev observeret forvitringsskader både i beholdere, hvor der havde været tilsat svovlsyre til gyllen og i beholdere, hvor der ikke havde været tilsat svovlsyre til gyllen. Force Technology konkluderede ud fra undersøgelse af borekerner fra tre beholdere, hvor der havde været tilsat svovlsyre til gyllen, at betonkvaliteten var god og at skaderne var relativt overfladiske og skyldtes progressiv nedbrydning fra indersiden, hvor betonen havde været eksponeret for svovlbrinte.

Sammendrag

SEGES Innovation har kortlagt omfanget af forvitringsskader i 23 teltoverdækkede beholdere, hvoraf 20 rummede grisegylle og tre modtog afgasset biomasse. Ved rekrutteringen af beholdere, som kunne indgå i undersøgelsen, var målet at finde beholdere, hvor der var en ligelig fordeling mellem beholdere hhv. med og uden svovlsyretilsætning til gyllen og med og uden forvitringsskader. Der blev imidlertid meldt flest beholdere ind, hvor der havde været tilsat svovlsyre til gyllen, hvorfor der var en overvægt af denne type. Det undersøgte materiale var derfor ikke repræsentativt, idet antallet af undersøgte beholdere var for lille til generelt at udtale sig om teltoverdækkede gyllebeholderes tilstand. Efterlysningen af beholdere kan desuden have fået flere til at reagere, som tilsatte svovlsyre til gyllen eller som vidste eller havde mistanke om, at beholderen var forvitret. Beholderne blev besøgt én gang, hvor den indvendige betonoverflade blev fotograferet. Efterfølgende blev skadesgraden vurderet.

Blandt de teltoverdækkede beholdere med forvitringsskader var der både beholdere, hvor der havde været tilsat svovlsyre til gyllen og beholdere, hvor der ikke havde været tilsat svovlsyre. Ud af de 14 beholdere med forvittringer, var der ni med svovlsyretilsætning og fem uden svovlsyretilsætning. Der var ni beholdere, hvor der ikke blev observeret forvittringer. Her havde der været tilsat svovlsyre til gyllen i de seks beholdere og i de tre havde der ikke været tilsat svovlsyre til gyllen. Ud af de i alt 15 beholdere med svovlsyretilsætning til gyllen, var der var seks beholdere uden forvittringer og ni beholdere med forvittringer. Resultaterne var dermed ikke entydige. Både i beholderne med svovlsyretilsætning til gyllen

og i beholderne uden svovlsyretilsætning blev der observeret alvorlige forvitringsskader såvel som milde, overfladiske forvitringsskader.

Det er ikke umiddelbart muligt at forklare forskellene, men i beholderne med svovlsyretilsætning kan det hænge sammen med, hvor ofte, der har været tilsat svovlsyre til gyllen og i hvilke koncentrationer. Omfanget af svovlsyretilsætning til gyllen varierede meget; lige fra svovlsyretilsætning lige før udkørsel af gylle og til permanent svovlsyretilsætning i forbindelse med staldforsuring. Her vurderes det, at lave koncentrationer, hvor der kun er sket en mindre pH-sænkning i gyllen, muligvis kan have givet den største svovlbrintedannelse og dermed det største omfang af forvitringsskader over væskefasen. Ved høje koncentrationer og dermed en pH-sænkning, forventes det, at de svovlbrintedannende mikroorganismer ville være blevet hæmmet og svovlbrinteemissionen dermed ville være lavere.

Skaderne blev primært observeret over væskefasen og særligt i området tæt ved beholderkanten, hvis skørtet var placeret tæt ved beholdervæggen (20-30 cm fra kanten). Årsagen har sandsynligvis været svovlbrinte og kan muligvis have været forstærket af det fugtige miljø og en bedre ventilation tæt ved beholderkanten. Det er en betingelse for de sulfidoxiderende bakterier, der omdanner svovlbrinte og ilt til svovlsyre, at der både er fugt og ilt til stede, da de ellers ikke kan danne svovlsyre, som kan ætse betonen.

Der blev udtaget borekerner fra tre beholdere af samme fabrikat, størrelse og tidspunkt for etablering af overdækning med hhv. ingen, milde og alvorlige forvitringsskader. Borekernerne blev analyseret af Force Technology, som konkluderede, at betonen generelt var af god tæt kvalitet i samtlige kerner, og der var ingen nedbrydning, som kunne henføres til dårligt materialevalg eller dårlig udførelse. Skaderne var relativt overfladiske (2-7 mm) og skyldtes progressiv nedbrydning fra indersiden, hvor betonen havde været eksponeret for svovlbrinte. Force Technology skønnede, at forskellen i skadesomfanget mellem de enkelte beholdere (og inde i beholderne) skyldtes forskelle i driftsforhold. Dette omfattede forskelle i fyldningsgrad samt tilsætning af supplerende svovlkilde (svovlsyre) over længere perioder, herunder hyppighed og koncentration, samt luftskiftet i beholderne. Luftskiftet kan formodentlig have en dobbeltrettet betydning, da det øger iltindholdet i beholderen, men samtidig sænker koncentrationen af svovlbrinte. Et nyt projekt skal undersøge luftskiftets betydning for svovlbrinteforvittringer.

Baggrund

Flere og flere gyllebeholdere teltoverdækkes og flere landmænd tilsætter svovlsyre til gyllen for at reducere ammoniakemissionen. En intern opgørelse i SEGES Innovation viser, at 37 % af arealet i beholdere med grise-gylle er teltoverdækket [1]. Beholderkontrollen såvel som firmaer, der reparerer beton, har rapporteret om beholdere, hvor der ses en forvitring af betonen på indersiden af elementerne, når de er teltoverdækkede. Umiddelbart kobles forvittringerne til behandling af gyllen med svovlsyre i beholderen inden udkørsel på marker, men der er også beholdere, der forsures, der ikke er forvitrede. Svovlsyre er ikke nødvendigvis den eneste forklaring på den rapporterede forvitring af nogle beholdere, men kan muligvis også henføres til betonens kvalitet. Ubehandlet gylle indeholder også svovl, der kan omdannes til svovlbrinte. Der er derfor behov for en kortlægning af problemets omfang og evt. sammenhæng til svovlsyretilsætning eller anden praksis samt undersøgelse af forvittringerne af eksperter for at få afklaret, om fx betonkvaliteten i de forvitrede betonelementer har været for ringe.

Som led i arbejdet med at reducere metanemissionen fra gyllelagre, er det nødvendigt, at faciliteterne til opbevaringen kan efterkomme kravene fra fremtidige implementeringer af teknologier. Herunder vil teltoverdækning af gyllebeholdere være en betingelse for at opnå effekt af flere af de teknologier, der er foreslået til at reducere metanudledningen fra gyllelagre, bl.a. fakkelafløbbrænding, kompostfilter eller metanoxidering i flydelaget.

Der har dermed vist sig et behov for at undersøge betonkvaliteten i teltoverdækkede beholdere, da luften under overdækningen både er fugtig og har højt indhold af bl.a. ammoniak og svovlbrinte. Herunder var det et mål at afklare, om forsurening af gylle var årsag til forvitring af betonen i teltoverdækkede gyllebeholdere eller om der var andre årsager til forvitringen, som fx betonkvaliteten.

Korrosion af beton

Frigivelse af svovlbrinte vil give næring til bakterier, der lever i biofilmen over væskespejlet på indersiden af brønde og gyllebeholdere. Bakterierne oxiderer svovlbrinten (H_2S) til svovlsyre (H_2SO_4) og den dannede svovlsyre virker stærkt korroderende på beton. Beton består af en række forskellige kalkforbindelser og har naturligt en meget høj pH-værdi omkring pH 12. Efter støbning påvirkes den alleryderste betonoverflade af luftens CO_2 -indhold, og der dannes en stabil hinde af kalksten (CaCO_3), som medfører et fald i overfladens pH-værdi til omkring neutral. Den pH-neutrale overflade tillader, at visse sulfidoxiderende, svovlsyredannende bakterier kan kolonisere betonoverfladen. Bakterierne får næring fra svovlbrintegassen i atmosfæren over væskespejlet og omdanner den til svovlsyre (H_2SO_4), hvilket medfører korrosion af betonen.

Som restprodukt af korrosionsprocessen omdannes betonen primært til gips (CaSO_4), som efterlades på overfladen. Gips har ikke nogen fysisk styrke eller bæreevne, så betonens styrke forringes. Derfor foregår korrosionen typisk umiddelbart over væskenniveau, hvor vandet kan trækkes op af beholdersiden af kapillærkræfterne, eller længere oppe på beholderens indvendige overflade, hvor den fugtige luft under teltoverdækningen almindeligvis vil kondensere på indersiden af beholderen og på undersiden af teltdugen [1].

Ved korrosionsprocessen kan også dannes ettringit, som er farveløse eller gullige nåle- eller prismeformede krystaller, der kan findes i beton som følge af et sulfatangreb, der dannes, når sulfater reagerer med cementkomponenter og vand. Ettringit forringer også betonens styrke.

Svovlbrintekorrosion af betonoverflader ses ikke med det samme. Betons naturligt høje pH-værdi udgør et effektivt værn mod bakterievækst og har også en stor bufferkapacitet overfor svovlsyreangreb. På nystøbte betonanlæg skal der først ske en karbonisering og neutralisering af betonoverfladen, før der kan opbygges en biofilm med de svovlsyredannende bakterier. I det første stykke tid vil den indtrængende svovlsyre blive neutraliseret af betonen, og der vil ikke være tydelige tegn på korrosion, bortset fra noget hvidt gipspulver på overfladen.

Materialer og metoder

Problemet omfang blev afklaret via kontakt til lokale DLBR-byggeeksperter, beholderkontrollanter samt via opslag på www.svineproduktion.dk, hvor grisebesætninger med forvitrede (+/- svovlsyre påvirkning) og ikke forvitrede beholdere, der havde været udsat for svovlsyre påvirkning, meldte beholdere ind til nærmere undersøgelse.

Efterfølgende blev producenterne kontaktet for at indsamle data om beholderne, herunder:

- Fabrikat
- Etableringsår
- Størrelse
- Tidspunkt for overdækning
- Forvitret (+/-)
- Omfang af skader (lidt, middel, meget)
- Brug af svovlsyre (+/-)

Der blev fra udvalgte beholdere indhentet fotodokumentation af skaderne. Teknikere fra Den rullende Afprøvning besøgte de pågældende beholdere, tog billeder og beskrev omfanget af skader.

Ud fra skaderne blev det i samarbejde med Force Technology vurderet fra hvilke beholdere, der skulle indsamles materiale til analyse hos Force Technology.

Målet var at finde 20 gyllebeholdere, hvoraf 10 havde forvitringsskader og 10 var uden forvitringsskader. I hver gruppe var det ligeledes målet, at fem beholdere havde indeholdt gylle tilsat svovlsyre og fem uden svovlsyretilsætning.

Registreringer

Beholdernes tilstand blev dokumenteret ved at filme beholderne indvendig med Go-pro kamera monteret på en teleskopstang med lyskilde.

På kamerastangen var en højdeangivelse for hver halve meter. Under filmoptagelsen blev der "speaket" i hvilken højde, der aktuelt blev filmet og når kameraet blev ført hhv. til højre og til venstre.

Før optagelserne blev påbegyndt, blev det noteret ved hvilken åbning, der blev filmet og afstanden fra kanten af gyllebeholderen til gylleoverfladen blev målt og resultatet noteret.

Optagelserne af gyllebeholderens indvendige overflade blev suppleret med optagelser af overgangen mellem teltdug og betonoverflade, dvs. området mellem skørt og beholderens kant, for at vurdere, om der var øget forvitring i dette område.

Omfanget af skader blev karakteriseret efter skadesgraderne i tabel 1.

Tabel 1. Karakteristik af skadesgrader.

Skadesgrad	Beskrivelse
0	Ingen
1	Lidt afskalning, overfladisk blotlagte sten
2	Områder med afskalninger, blotlagte sten, <10 % af overflade
3	Store områder med dybe afskalninger, >10 % af overflade

Gyllebeholdere

De undersøgte gyllebeholdere er beskrevet i tabel 2.

Som det fremgår af tabellen, spændte etableringen af gyllebeholderne over perioden fra 1992 til 2018 og flertallet lå i intervallet mellem 2000 og 2010. Der havde været tilsat svovlsyre til gyllen i varierende omfang i 15 ud af de 23 undersøgte beholdere. Til nogle beholdere havde der kun været tilsat svovlsyre til gyllen få gange og i andre var der kontinuerligt blevet påfyldt forsuret gylle fra stalde, hvor der var etableret staldforsuring. Det var i mange tilfælde ikke muligt at få oplyst omfanget af svovlsyretilsætning præcist. I det omfang, at det blev oplyst, er det nævnt i fodnoterne til tabel 2. Tidspunktet for etablering af overdækning varierede fra 2003 til 2019. Det var kun de nyeste beholdere, som havde været overdækkede helt fra etableringstidspunktet.

Tabel 2. Oversigt over de undersøgte gyllebeholdere.

Gylle-beholder	Fabrikat	Etable-ringsår	Størrelse, m ³	Dybde, m	Overdækning, etablering, år	Bund, form	Gylletype	Brug af svovlsyre
1.	Agritank	2003	4.500	5	2003	Ukendt	So + sm. gris	+
2.	Agritank	2004	5.200	5	2008/09	Kegle	So + sm. gris	÷
3.	Perstrup	2005	3.000	4	2010	Ukendt	Afgasset biomasse	÷
4.	Perstrup	2018	3.000	4	2018	Ukendt	Afgasset biomasse	+
5.	Muleby	1992	3.000	4	2002	Ukendt	Afgasset biolmasse	+
6.	RC-tank	2004	4.000	4	2011	Muslinge	Sm. gris + sl. gris	+*
7.	RC-tank	2011	4.000	4	2011	Muslinge	Sm. gris + sl. gris	+*
8.	Muleby	2002	3.400	4	2006	Muslinge	Sl. gris	+*
9.	Perstrup	2006	3.400	4	2009	Muslinge	Sl. gris	+
10.	Perstrup	2015	3.400	4	2015	Muslinge	Sl. gris	+/**
11.	Perstrup	1992	2.175	4	2015	Kegle	So +sm. gris	÷
12.	Perstrup	2008	5.257	5	2008	Muslinge	So	÷
13.	Muleby	2003	3.000	4	2008	Kegle	Sl. gris	÷
14.	Spændcom	2001	3.100	4	2008	Kegle	Sl. gris	+***
15.	Agritank	1994	2.200	4	2007	Kegle	Sm.gris + sl. gris	+****
16.	Agritank	1994	2.200	4	2007	Kegle	Sm. gris + sl. gris	+****
17.	Perstrup	2014	5.000	5	2014	Muslinge	So	+*****
18.	Perstrup	2014	5.000	5	2014	Muslinge	So	÷
19.	Tørring	2004	2.000	4	2019	Kegle	Sm. gris + sl. gris	+*****
20.	Tørring	1997	2.000	4	2019	Kegle	Sl. gris	+*****
21.	Tørring	1997	2.000	4	2019	Kegle	Sl. gris	+*****
22.	Spændcom	1994	3.000	4	2013	Kegle	So + sm. gris	?
23.	Agritank	2007	2.600	5	2009	Kegle	Sm. gris + sl. gris	÷

*Staldforsuring.

**Løsevand fra luftrenser, som indeholder svovlholdige forbindelser, kommer i denne tank.

***En gang tilbage i 2014.

****En gang i 2023, 4.400 kg svovlsyre i hver tank.

***** To gange i 2023 og 2024.

*****Umiddelbart før udkørsel af gylle igennem flere år.

Udtagning og undersøgelse af borekerner

Der blev udtaget borekerner fra tre gylleholdere (beholder nr. 19, 20 og 21). Der blev udtaget tre kerner fra hver beholder (en ved hver teltåbning) med en diameter på 60 mm. Alle borekerner blev udtaget 85 cm under beholderkanten, da det typisk var i den øverste meter af beholderen og over normal gyllehøjde, at forvittringerne blev observeret.

Efter borekernerne var taget ud, blev hullerne repareret med en ekspanderende beton til aggressiv miljøklasse efter anvisning fra Force Technology. Der blev benyttet Skalflex Ekspanderende Beton. Som ekstra fastholdelse af reparationsbetonen blev to rustfri skruer skruet skråt ind i betonen i borehullet, før reparationsbetonen blev placeret.

Borekernerne blev efterfølgende sendt til analyse hos Force Technology. Her blev der foretaget makroskopisk undersøgelse af samtlige kerner, suppleret med tyndslib af de inderste 45 mm af en kerne fra tank nr. 19 og to kerner fra tank nr. 21. Tyndslib af beton er en videnskabelig analysemetode, hvor tynde skiver (typisk 0,03 mm) af hærdet beton præpareres og undersøges i et mikroskop for at vurdere materialets tilstand, sammensætning, alder, mikrorevner, vand/cementforhold og skader.

Ved de makroskopiske undersøgelser blev der foretaget en visuel vurdering af betonens kvalitet, herunder stentilslag, sandfraktion og cementpasta.

Undersøgelserne af tyndslib gav en mere detaljeret beskrivelse af stentilslaget beskaffenhed (flint, granit, kalksten), bindersystem (cementandel, flyveaskeandel, vand/cement/pozzolan¹-forhold) i de forskellige lag i de inderste 45 mm af betonen, herunder specielt den indvendige overflade af kernen.

Resultater og diskussion

I tabel 3 er vist en oversigt over, hvorvidt der havde været tilsat svovlsyre til gyllen i beholderne, forvitringsskader og deres omfang. Blandt de teltoverdækkede beholdere med forvitringsskader, var der både beholdere, hvor der havde været tilsat svovlsyre til gyllen og beholdere, hvor der ikke havde været tilsat svovlsyre. Ud af de 14 beholdere med forvittringer var der otte med svovlsyretilsætning og seks uden svovlsyretilsætning. Der var ni beholdere, hvor der ikke blev observeret forvittringer. Her havde der været tilsat svovlsyre til gyllen i de seks beholdere og i de tre havde der ikke været tilsat svovlsyre til gyllen. Ud af 14 beholdere med svovlsyretilsætning til gyllen, var der seks beholdere uden forvittringer og otte beholdere med forvittringer. Resultaterne var dermed ikke entydige. Både i beholderne med svovlsyretilsætning til gyllen og i beholderne uden svovlsyretilsætning blev der observeret forvitringsskader grad 3 og forvitringsskader grad 1. En oversigt over forvitrede beholdere og syretilsætning er vist i tabel 3.

Tabel 3. Oversigt over forvitrede beholdere og syretilsætning.

	Forvitret	Ikke-forvitret	I alt
+ syre	8	6	14
÷ syre	6	3	9
I alt	14	9	23

Det er ikke umiddelbart muligt at forklare forskellene, men i beholderne med svovlsyretilsætning kunne det hænge sammen med hvor ofte, der havde været tilsat svovlsyre til gyllen og i hvilke koncentrationer. Omfanget af svovlsyretilsætning til gyllen varierede meget lige fra tilsætning umiddelbart før udkørsel af gylle og til permanent tilsætning i forbindelse med staldforsuring. Her vurderes det, at lave koncentrationer, hvor der kun er sket en mindre pH-sænkning i gyllen, muligvis kan have givet den største svovlbrintedannelse og dermed det største omfang af forvitringsskader over væskefasen. Ved høje koncentrationer og dermed en pH-sænkning, forventes det, at de svovlbrintedannende mikroorganismer ville være blevet hæmmet og svovlbrinteemissionen dermed ville være lavere.

¹ Pozzolan er et fintpulveriseret, kiselsvovlsyreholdigt materiale (naturligt som vulkansk aske eller kunstigt som flyveaske/silikastøv), som i sig selv ikke har cementerende egenskaber, men som i fugtighed og i reaktion med calciumhydroxid (kalk) danner cementlignende, vandopløselige forbindelser.

Skaderne blev primært observeret over væskefasen og særligt i området tæt ved beholderkanten, hvis skørtet var placeret tæt ved beholdervæggen (20-30 cm fra kanten). Årsagen har sandsynligvis været svovlbrinte og kan muligvis have været forstærket af det fugtige miljø og en bedre ventilation tæt ved beholderkanten. Det er en betingelse for de sulfidoxiderende bakterier, der omdanner svovlbrinte (H_2S) + ilt (O_2) til svovlsyre (H_2SO_4), at der er både fugt og ilt til stede. Ellers kan de ikke danne svovlsyre, som så ætser betonen. I tabel 4 er vist en oversigt over de undersøgte beholdere med angivelse af syretilsætning og hvorvidt der blev observeret forvitringsskader samt deres omfang.

Tabel 4. Oversigt over de undersøgte beholdere med angivelse af forvitringsskadernes omfang og svovlsyretilsætning.

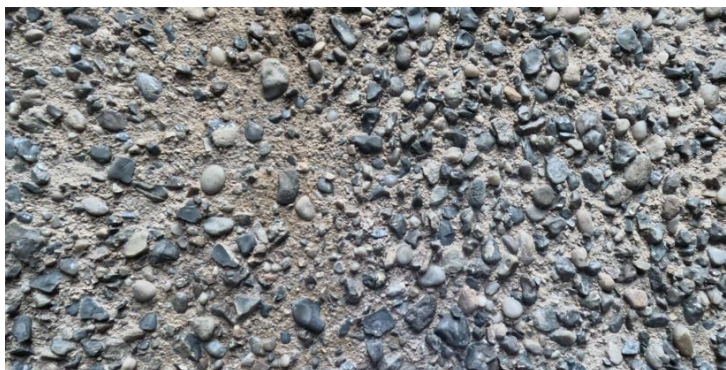
Tank	÷ forvitring		+ forvitring	
	÷ svovlsyre	+ svovlsyre	÷ svovlsyre	+ svovlsyre
1.				x (2)
2.	x			
3.		x		
4.	x			
5.				x (1)
6.				x (0/1)
7.		x		
8.				x (3)
9.		x		
10.			x (2)	
11.			x (1)	
12.			x (1)	
13.			x (3)	
14.				x (0/1)
15.		x		
16.		x		
17.				x (1)
18.	x			
19.				x (3)
20.				x (1)
21.		x		
22.			x (3)	
23.			x (0/1)	
I alt	3	6	6	8

I det følgende er givet eksempler på forvitringsskader fra forskellige gyllebeholdere. I figur 1 er vist eksempel på en forvitringsskade grad 3. Gyllebeholderen modtog gylle fra en stald med staldforsuring, hvor der havde været anvendt forsuring siden 2009/10. Det blev oplyst, at der havde været anvendt ca. 60 tons svovlsyre pr. 10.000 tons gylle. Dette vurderes at være i underkanten, når mængden sammenholdes med kravene til svovlsyremængder ved staldforsuring.



Figur 1. Eksempel på forvitringsskade grad 3 i beholder nr. 8.

I figur 2 er også vist eksempel på forvitringsskader grad 3. Her er det samtidig illustreret, at skaderne primært var over væskespejlet og at der under væskeoverfladen ikke blev fundet nævneværdige skader. I den pågældende beholder er gyllen blevet tilsat svovlsyre i 2023 og 2024, svarende til en koncentration på 2 kg svovlsyre pr. kubikmeter gylle, når beholderen var fuld. På påfyldningstidspunktet var koncentrationen højere. Koncentrationen af svovlsyre reduceredes i takt med, at gyllebeholderen blev fyldt op.



Figur 2. Eksempel på forvitringsskade grad 3 i beholder nr. 19.

Forvitringsskaderne sås primært over væskespejlet i gyllebeholderne.

I figur 3 er vist eksempel på en forvitringsskade grad 2 fra en gyllebeholder, hvor der ikke var tilsat svovlsyre til gyllen. Derimod havde beholderen modtaget lænsevand fra en luftrenser, som indeholdt svovlholdige forbindelser. Der var ikke kendskab til mængder eller koncentrationer af svovl og dermed heller ikke i hvor høj grad, dette kunne tillægges betydning for forvitringsskaderne.



Figur 3. Eksempel på forvitringsskade grad 2 i beholder nr. 10.

I figur 4 er vist eksempel på en grad 1 forvitringsskade i beholder nr. 6. Denne beholder havde modtaget gylle fra en stald med staldforsuring siden 2011. Ejeren oplyste, at kravene til svovlsyretilsætning var blevet fulgt. Beholder nr. 7 var syv år yngre end beholder nr. 6 og havde også modtaget gylle fra en stald med staldforsuring siden 2011 og i denne beholder blev der ikke observeret nævneværdige forvitringsskader. Et foto af denne beholders indvendige overflade er vist i figur 5. Både beholder 6 og 7 var placeret på samme ejendom.

Beholder nr. 6 og 7 havde færre forvitringsskader end flere af de øvrige beholdere, hvor der havde været tilsat svovlsyre til gyllen. Det var ikke umiddelbart muligt at pege på en årsag til, at disse beholderes tilstand var bedre end de øvriges. Ejeren oplyste, at beholdernes indvendige overflade ikke havde været overfladebehandlet og at teltoverdækningerne kun havde stået åbne ved tømning af beholderne. Der var dermed ikke noget, der indikerede, at beholderne skulle være mere modstandsdygtige overfor forvitringsskader eller at beholderne skulle have været ventileret mere end de øvrige beholdere. Den eneste forskel fra de øvrige beholdere var, at skørtet på overdækningen var placeret i en afstand af ca. 1 m fra beholderkanten, hvor det i de øvrige beholdere var placeret 20-30 cm fra beholderkanten. Desuden kan pH i gyllen have været lavere, da beholderne modtog gylle fra en stald med staldforsuring og kravene til svovlsyremængder ved staldforsuring var blevet fulgt.



Figur 4. Eksempel på forvitringsskade grad 1 i beholder nr. 6.



Figur 5. Eksempel på beholder uden indvendige forvitringsskader (beholder nr. 7).

Resultat af betonundersøgelser gennemført af Force Technology

På baggrund af de makroskopiske og mikroskopiske analyser af prøverne udtaget fra de tre gyllebeholdere var Force Technologys konklusion:

Beholder nr. 19

- Betonen kunne klassificeres som aggressiv miljøklasse, idet tilslaget indeholdt mindre end 2 % alkalisk reaktive eller frostfølsomme tilslag og idet vandcementforholdet lå omkring 0,37-0,40 og betonen var luftblandet og velkomprimeret.
- Der sås omfattende reaktioner i de yderste 2-7 mm af de undersøgte kerner. Der sås omfattende gips og ettringit i nedbrydningszonen, og pasta udviste typisk pastaekspansion i reaktionszonen, som er typisk for nedbrydningen som følge af svovlbrinte.
- Der sås ingen skader eller nedbrydning af de indre dele bag reaktionszonen, som kunne henføres til sulfatnedbrydning, alkalisk reaktioner eller frost.

Beholder nr. 20

- Der sås ingen indikationer på nedbrydning af nogle af kernerne udtaget fra beholderen, som kunne henføres til svovlbrinte, fugt salte, frost eller alkalisk reaktioner.

Beholder nr. 21

- Betonen kunne klassificeres som aggressiv miljøklasse, idet tilslaget indeholdt mindre end 2 % alkalisk reaktive eller frostfølsomme tilslag og idet vandcementforholdet lå omkring 0,40 og betonen var luftblandet og velkomprimeret. Den tilsatte flyveaske bidrog til at reducere muligheden for alkalisk reaktioner.
- Der sås kun overfladiske reaktioner, svarende til en nedbrydningsdybde på ca. 2 mm. Idet der var både gips og ettringit i nedbrydningszonen, vurderes det, at nedbrydningen skyldtes svovlbrinte.
- Der sås ingen skader eller nedbrydning af de indre dele, som kunne henføres til sulfatnedbrydning, alkalisk reaktioner eller frost.

Med udgangspunkt i ovenstående observationer skønnede Force Technology følgende:

- Betonen fremstod generelt af god, tæt kvalitet i samtlige kerner, og der var ingen nedbrydning, som kunne henføres til dårligt materialevalg eller dårlig udførelse.
- Skaderne (primært beholder nr. 21) var relativt overfladiske og skyldtes progressiv nedbrydning fra indersiden, hvor betonen har været eksponeret for svovlbrinte.
- Det skønnes, at forskellen i skadesomfanget mellem de enkelte beholdere (og inde i beholderne) skyldtes forskelle i driftsforhold. Dette omfatter forskelle i fyldningsgrad, bestand (hyppighed og koncentration) og tilsætning af supplerende svovlkilde (svovlsyre) over længere perioder samt luftskifte i beholderne.

Svovlbrinteskader er et kendt fænomen i kloakker, samlebygværker og rådnebeholdere. Svovlbrinten dannes af sulfatreducerende bakterier. Jo større svovlkilden er, desto mere svovlbrinte kan der dannes. Når svovlbrinten oxideres på fugtige betonoverflader, dannes der igen svovlsyre, som opløser karbonatfaserne (herunder cementpasta) og opbruger tilgængeligt calciumhydroxyd i betonen. Reaktionen medfører en ekspansion af cementpasta, hvilket åbner strukturen og tillader, at processen kan forløbe progressivt ind i betonen. Reaktionsprodukterne er gips, ettringit og forskellige jernsulfider. Ovenstående proces kan også opstå i en biofilm på betonoverladen.

Processen sker altid i gasfasen (over slamzonen). I kloakker bestræber man sig på at have en høj fyldningsgrad, for at reducere sandsynligheden for svovlbrintenedbrydning af betonen. I rådnebeholdere coater man betonen i gaszonen for at beskytte betonen.

Svovlbrintereaktioner er meget aggressive. Det betyder, at selv beton i ekstra aggressiv miljøklasse vil blive nedbrudt. Dette medfører, at lukkede gyllebeholdere bør coates i de øvre dele, som henstår i gaszone i den længste periode. Det kan ikke udelukkes, at kontinuert tilsætning af svovlsyre vil være en kilde til ekstra svovl, som kan give anledning til forøget svovlbrinteproduktion.

Det kan ikke udelukkes, at kondens, som driver ned af teltet og som rammer betonkanten, kan resultere i kulsyredannelse ved reaktion med kuldioxid i gassen. Dermed er kondensen sur, hvilket også kan medføre ætsning af betonen. Denne reaktion kan fx ses i dryp fra koldtvrandsrør og i betonrør, som er koblet til et kondenserende gasfyr. Det var sandsynligvis også årsag til de ætsninger, som kunne observeres på ydersiden af nogle af de teltoverdækkede gyllebeholdere under remmene, som fastholder teltoverdækningen.

Konklusion

Resultaterne viste, at der var forvitringsskader i beholdere, hvor der havde været tilsat svovlsyre til gyllen, og i beholdere, hvor der ikke havde været tilsat svovlsyre. Ud af de 14 beholdere med forvittringer var der otte med svovlsyretilsætning og seks uden svovlsyretilsætning. Der var ni beholdere, hvor der ikke blev observeret forvittringer. Her havde der været tilsat svovlsyre til gyllen i de seks beholdere og i de tre havde der ikke været tilsat svovlsyre til gyllen. Ud af 14 beholdere med svovlsyretilsætning til gyllen, var der seks beholdere uden forvittringer og otte beholdere med forvittringer. Resultaterne var dermed ikke entydige. Både i beholderne med svovlsyretilsætning til gyllen og i beholderne uden svovlsyretilsætning blev der observeret både alvorlige forvitringsskader og milde overfladiske forvitringsskader.

Det er ikke umiddelbart muligt at forklare forskellene, men i beholderne med svovlsyretilsætning kan det hænge sammen med, hvor ofte, der har været tilsat svovlsyre til gyllen og i hvilke koncentrationer. Omfanget af svovlsyretilsætning til gyllen varierede meget; lige fra svovlsyretilsætning lige før udkørsel af gylle og til permanent svovlsyretilsætning i forbindelse med staldforsuring. Det var vanskeligt at få oplysninger om omfanget af forsuring i beholdere med svovlsyretilsætning, dvs. hvor hyppigt og i hvilke mængder, der havde været tilsat svovlsyre. Som oftest kunne det fra ejerens side kun oplyses, hvorvidt der havde været tilsat svovlsyre eller ikke. Her vurderes det, at lave koncentrationer, hvor der ikke skete en pH-sænkning i gyllen, muligvis kan have givet den største svovlbrintedannelse og dermed den største risiko for forvitringsskader over væskefasen. Ved høje koncentrationer og dermed en pH-sænkning, forventes det, at de svovlbrintedannende mikroorganismer ville være blevet hæmmet.

Skaderne blev primært observeret over væskefasen og særligt i området tæt ved beholderkanten, hvis skørtet var placeret tæt ved beholder væggen (20-30 cm fra kanten). Årsagen har sandsynligvis været svovlbrinte og kan muligvis have været forstærket af det fugtige miljø og en bedre ventilation tæt ved beholderkanten. Det er en betingelse for de sulfidoxiderende baktier, der omdanner svovlbrinte + ilt til svovlsyre, at der er både fugt og ilt til stede. Ellers kan de ikke danne svovlsyre, som så ætser betonen.

Force Technology konkluderede, at betonen generelt var af god, tæt kvalitet i samtlige kerner, og der var ingen nedbrydning, som kunne henføres til dårligt materialevalg eller dårlig udførelse. Skaderne var relativt overfladiske og skyldtes progressiv nedbrydning fra indersiden, hvor betonen havde været eksponeret for svovlbrinte. Force Technology skønnede, at forskellen i skadesomfanget mellem de enkelte beholdere (og inde i beholderne) skyldtes forskelle i driftsforhold. Dette omfattede forskelle i fyldningsgrad, samt tilsætning af supplerende svovlkilde (svovlsyre) over længere perioder, herunder hyppighed og koncentration, samt luftskiftet i beholderne.

Referencer

- [1] Birkmose, T. og Hørfarter, R. (2025), Optælling af gylletanke i Danmark 2025. SEGES Innovation, Intern Rapport, 10 pp
- [2] Svovlbrintehåndbogen (2019), DANVAs netværksgruppe vedr. svovlbrinte, DANVA, Dansk Vand- og Spildevandsforening, 35 pp

Deltagere

Tekniker: Erik Jeppesen, Per Wiborg Hansen

Andre deltagere: Jens Henriksen, Force Technology

Øvrig information

Afprøvning nr. 1990

BC nr.: 101470

//LATO / JAHP//