



Rapport 2017:03

Avfall Sveriges utvecklingssatsning

ISSN 1103-4092

Stabilisering av bly i flygaska från avfallsförbränning genom åldring och karbonatisering i kontakt med fukt och luft



FÖRORD

Lakning av bland annat bly kan uppvisa höga värden vid uppläggning på deponi. Detta skapar osäkerhet såväl för farligt avfall som för icke farligt avfall. Höga värden avseende lakning av bly kan hänga samman med den metod som används för åldringen. Men det kan kanske också handla om hur hanteringen går till i anläggningen. Rolf Sjöblom, Tekedo AB, har därför i denna studie försökt få fram vad som styr variationerna i lakningen, praktiskt och teoretiskt. Studien har finansierats av Avfall Sveriges utvecklingssatsning Energiåtervinning och Jönköping Energi AB

Malmö februari 2017

Ulf Kullh
Ordförande Avfall Sveriges
utvecklingssatsning Energiåtervinning

Weine Wiquist
Vd Avfall Sverige

SAMMANFATTNING

Flygaska från Kraftvärmeverket Torsvik har klassats som icke farligt avfall. Den får därför läggas upp på deponi för icke farligt avfall utan så kallad ”provning för grundläggande karaktärisering” enligt naturvårdsverkets acceptanskriterier (NFS 2004:10). Jönköping Energi AB, som äger Kraftvärmeverket Torsvik, har emellertid beslutat att tills vidare inte använda sig av denna klassning eftersom lakningen av bly är hög, och betydligt över den gräns som skulle ha gällt för uppläggning på deponi för icke farligt avfall om askan i stället hade varit klassad som farligt avfall.

Frågan är emellertid hur sådan lakning ska utföras. Enligt den standard som ska användas är den inte tillämplig för sådana avfall som reagerar med lakmediet, d. v. s. vatten, och enligt acceptanskriterierna ska jämviktsförhållanden eftersträvas. Påverkan på hälsa och miljö från en deponi sker också efter det att avfallet kommit i kontakt med väder och vind, d. v. s. vatten och luft.

Huvudsyftet med arbetet har därför varit att undersöka hur tillgängligheten för bly ändras vid sådan kontakt. Arbetet har avsett såväl informationssökning som experiment i laboratorieskala och fältskala. Eftersom undersökningar av bly innebär att information erhålls även för andra föroreningselement, har även sådana ingått i arbetet.

Informationssökningen har visat att bly och andra element binds inte bara till faser i vilka de själva är huvudelement, utan även – och kanske främst – till faser i vilka andra element är huvudelement, och där föroreningselementen / spårämnen ingår i fast lösning. Det senare innebär att föroreningselementen, atom för atom, inkorporerats i faser som huvudsakligen består av andra element. Föroreningselementen blir därmed svårtillgängliga på samma sätt som huvudelementen.

Sålunda har koppar, krom, nickel och zink och troligen också vanadin en stark tendens att associera till (hydr)oxider med stort inslag av järn, och blir därmed svårtillgängliga. Askor innehåller vanligen betydligt mera järn än dessa föroreningselement.

Association till järn förekommer enligt vissa uppgifter även för bly, men egentligen är jonradien för bly-II för stor för att passa in i strukturer med ett högt inslag av järn i form av oxid-hydroxid. Bly följer i stället ofta kalcium som har en större jonradie än järn.

Utrymmena (hålrummen) för kalcium i kalciumrika faser varierar. Sålunda är de trånga i kalcit (kalciumkarbonat), varför kalcium där byter mot främst mindre joner såsom magnesium och andra element som passar i järnrika faser. Däremot är utrymmet för kalcium betydligt större i aragonit, som är en annan form av kalciumkarbonat. Där passar bly och även barium in med fast lösning.

Aragonit har dock bara identifierats i ett fåtal askor. Orsaken till detta har framkommit nyligen. Denna fas är delvis oordnad och därför svår att upptäcka med röntgenkristallografi (XRD). I stället har den kunnat identifieras och bestämmas med ramanspektroskopi, och när man använt denna metod har man påträffat aragonit i de allra flesta prover som man undersökt.

En annan kandidat för fastläggning av bly med fast löslighet är fosfater, och i askor handlar det huvudsakligen om kalciumfosfat. Fosfater är väl kända som goda matriser för inkorporering av ett stort antal element.

Uppgifterna i litteraturen pekar på att fastläggning i sulfater kan ske på ett annorlunda sätt, åtminstone beträffande kalciumsulfat, som uppges inte vara särskilt benäget att ta upp andra element i fast lösning. Här kan det i stället bli fråga om att bly ingår i fast lösning med bariumsulfat. Dock bör man vara observant på att halten barium i en aska ofta inte är hög jämfört med halten bly.

Generellt kan dock sägas att anjoner som inte är sfäriska (d. v. s. till skillnad från t. ex. en kloridjon som ju är sfärisk) har större möjlighet att ackommodera blyatomer genom att så att säga vicka på sig.

Att fastställa vilken eller vilka av flera möjliga alternativ enligt ovan som har störst betydelse för fastläggning av bly i aska från Kraftvärmeverket Torsvik skulle kräva relativt omfattande undersökningar. Sådana har inte ingått i detta arbete. I stället kan konstateras att det finns flera mekanismer som borde kunna vara effektiva för fastläggning av bly. Slutsatsen är också att många av dessa innebär att bly följer kalcium, och att bly kan bli fullständigt fastlagt först när detta skett för kalcium.

Det experimentella arbetet har utförts i tre steg: burktest, kolonnstest och fältförsök.

Burktesterna utfördes i enkla glasburkar och avsåg variationer av följande parametrar: fukthalt, tid och tillgång till luft. Den senare anpassades för att avse följande tre fall:

- Ingen tillgång till luft
- Ringa tillgång till luft, d. v. s. tillgång till syre, men inte koldioxid (halten koldioxid i luft är mycket lägre än den för syre)
- Full tillgång till luft, d. v. s. tillgång till såväl syre som koldioxid

Resultaten av burktesterna var som följer:

- Fukthalten hade inte någon stor betydelse (fukt är dock nödvändigt, och detta testades inte)
- Lakningen av bly minskade mest vid fri tillgång till luft, d. v. s. karbonatisering har sannolikt en stor betydelse.

Dessa resultat användes för planeringen av kolonnförsöket. För detta användes också litteraturuppgifter om att fukt krävs för karbonatisering, men att porositeten samtidigt måste vara tillräckligt öppen för att medge diffusion av koldioxid i gasfas.

Kolonnstestet utfördes enligt följande. Granulerat askmaterial placerades i en glascylinder. Luft med bestämd relativ fukthalt pumpades genom kolonnen underifrån. Luften togs från det omgivande rummet och befuktades genom att ledas genom en tvättflaska som hölls vid en temperatur som var några grader lägre än rumstemperatur.

Fältförsöken utfördes i kubikmeterskala vid deponin som Miljöhantering i Jönköping, Jönköpings Kommun, driver. Aska och vatten blandades i en betongblandare och lades ut med ett antal decimeters tjocklek inom invallade områden.

Under de 39 dygn som kolonnförsöket pågick minskade lakningen av bly med ca. en faktor 1000, och den för zink med ca. en faktor 100. För molybden, antimon och krom ökade lakningen något, och andelen som lakade var högst för molybden.

Liknande resultat erhöles från fältförsöket. Karbonatiseringen skedde dock långsammare, antagligen beroende på längre diffusionsvägar för koldioxiden i kombination med mer varierande och därmed också mindre optimala betingelser jämfört med kolonnförsöket.

Slutsatsen är att lakning i enlighet med kraven i Naturvårdsverkets acceptanskriterier visar att lakningen av bly i askan från Kraftvärmeverket Torsvik är låg, och ca. en tiopotens lägre än den gräns som skulle ha gällt för uppläggning på deponi för icke farligt avfall om askan i fråga varit klassad som farligt avfall.

Slutsatsen är också att sådan lakning även i övrigt ger upphov till lakvärden som understiger vad som erhålls vid lakning av färsk aska. Ett fåtal element såsom molybden, antimon och krom kan dock komma att uppvisa en ökad lakning. Dessa element kan nämligen oxideras och bilda vattentrogna anjoner. Denna lakning är störst för molybden om man räknar som andel av det totala innehållet. För antimon kan eventuellt gränsvärdet (som alltså inte är tillämpligt p. g. a. att askan är icke farligt avfall) komma att överskridas. Denna tendens hos antimon upptäcker man inte om man lakat färsk aska, eller aska som åldrats genom befuktning men varit innesluten.

Som framgår av sammanfattningen av informationssökningen ovan, står dessa resultat i mycket god överensstämmelse med uppgifterna i litteraturen, och med vad vi vet om hur askor och liknande system fungerar. Bl. a. ger såväl informationssökning som försök stöd för att fast löslighet har en stor betydelse. Fast löslighet innebär att förbränningsrester vid kontakt med luft, med dess naturliga innehåll av fukt, omvandlas så att en stor del av ingående föroreningsselement, och inte minst bly, inkorporeras i faser som definieras av huvudelementen. Föroreningsselementen blir därmed svårtillgängliga för lakning på samma sätt som huvudelementen.

SUMMARY

Fly ash from Kraftvärmeverket Torsvik (an incinerator at Jönköping) has been classified as non-hazardous waste. Accordingly, it may be deposited at a landfill for non-hazardous waste without so-called "testing for basic characterization" in accordance with the acceptance criteria of the Swedish Environmental Protection Agency (Naturvårdsverket) which can be found in their regulation NFS 2004:10. However, Jönköping Energi AB, who owns Kraftvärmeverket Torsvik, has decided, for the time being, not to pursue this possibility since the leaching of lead is high, and considerably higher than the limit that would have applied if their ash had instead been classified as hazardous waste.

Nonetheless, the question is how such leaching is to be carried out. According to the standard that is to be used, it is not applicable to such waste that reacts with the leach medium, i. e. water, and the acceptance criteria state that equilibrium conditions are to be sought. This is in accordance with the fact that detriment to health and the environment will occur after the waste has been in contact with weather and wind, i. e. water and air.

The main purpose of the present work has therefore been to investigate how the availability for lead changes as a result of such contact. The work has comprised information searches as well as experiments in a laboratory scale and a field scale. Since investigations on lead implies that information is obtained also for other elements, they are also included in the work.

The information search has shown that lead and other elements bind not only to phases in which they themselves are major elements, but also and perhaps foremost, to phases in which other elements are major ones, and in which the contaminant / trace elements are included in solid solution. The latter implies that the contaminant elements are, atom by atom, incorporated in phases that mainly consist of other elements. The contaminant elements thus become inaccessible in the same manner as the major ones.

Thus, copper, chromium, nickel and zinc, and probably also vanadium, have a strong tendency to associate with (hydr)oxides high in iron, and there by become more or less inaccessible. Ashes usually contain much more iron than these contaminant elements.

Some sources put forward that such association also applies to lead, but actually, the ionic radius for lead-II is too large in order for lead to fit well into structures high in iron in the form of (hydr)oxide. Instead, lead typically follows calcium which has a larger ionic radius than those for iron.

The spaces (holes) for calcium in calcium rich phases vary in size. Thus, they are tight in calcite (a form of calcium carbonate), and the consequence is that calcium in calcite exchanges with smaller ions such as magnesium and other elements that fit well into phases rich in iron. Conversely, the position for calcium in aragonite (another form of calcium carbonate) is spacious, thus allowing lead, barium and other large ions to exchange to form solid solution.

However, aragonite has been identified in only a small number of ashes. The reason for this has become known only recently. This phase is partly disordered, and therefore difficult to identify by x-ray crystallography (XRD). Instead, it has been possible to identify and determine aragonite by Raman spectroscopy. When this method was applied, aragonite was identified in most of the samples studied.

Another candidate for stabilization of lead by means of solid solution is phosphates, and in ashes, this relates mostly to calcium phosphate. Phosphates are well known as good matrices for incorporation of a large number of elements.

Literature sources indicate that stabilization into sulfates may take place somewhat differently, at least for calcium sulfate, which is said not to have any strong tendency to incorporate other elements in solid solution. Instead, lead might go into solid solution in barium sulfate. It should be observed, however, that the content of barium in ash may not be high in relation to that of lead.

Nonetheless, it can be said that anions that are not spherical (i. e. differently from e. g. a chloride ion which is spherical) have larger possibilities to accommodate lead atoms by slightly changing their orientation.

It would have required rather extensive work to determine which mechanisms have the largest significance for stabilization of lead in ash from Kraftvärmeverket Torsvik. Such efforts have not been included in the present work. Instead, it can be concluded that there are several mechanisms that could be effective in stabilizing lead. The conclusion is also that many of these imply that lead accompanies calcium, and that lead may be stabilized completely only after this has taken place for calcium.

The experimental work has been carried out in three steps: can tests, column tests and tests in the field.

The can tests were carried out in ordinary glass cans and included variations in the following parameters: moisture content, time and access to air. The latter was designed to represent the following cases:

- No access to air
- Little access to air, i. e. access to oxygen but not carbon dioxide (the content of carbon dioxide in air is much less than that of oxygen)
- Full access to air, i. e. access to oxygen as well as carbon dioxide

The results from the can tests were as follows:

- The moisture content was less significant (moisture is necessary, however, but this was not tested)
- The leaching of lead decreased the most at free access of air, i. e. carbonatation was probably very important

These results were utilized in the planning of the column test. The planning also included literature studies unveiling that moisture is required in order for the carbonatation reactions to take place while at the same time the porosity must be sufficiently open in order to allow diffusion of carbon dioxide in the gas phase.

The column test was carried out as follows. Granulated ash was placed in a glass cylinder. Air having a specific moisture content was pumped through the column from below. The air was taken from the laboratory atmosphere, and was moistened using a wash bottle that was held at a temperature a few degrees below the ambient one.

The field tests were carried out on a cubic meter scale at the landfill that is operated by Miljöhantering i Jönköping, Jönköpings Kommun (Municipality of Jönköping). Ash and water were mixed in a concrete mixer and the mixture was placed in walled areas at a thickness of several decimeters.

The column tests were run during 39 days, during which time the leaching of lead decreased by about a factor of 1000, and that of zinc by a factor of about 100. At the same time, the leaching of molybdenum, antimony and chromium increased somewhat, and the fraction that leached was highest for molybdenum.

Similar results were obtained for the field tests. The carbonatation was slower, however, probably due to longer diffusion paths for the carbon dioxide in combination with more varied and thereby also somewhat less optimal conditions in comparison with the column test.

The main conclusion is that leaching in accordance with the requirements in the acceptance criteria of the Swedish Environmental Protection Agency show that the leaching of lead in the ash from Kraftvärmeverket Torsvik is low, and around one order of magnitude lower than what had applied for depositing at a landfill for non-hazardous waste if the ash in question had been classified as hazardous waste.

The conclusion is also that such leaching also for other elements results in values that are considerably lower than those for fresh ash. However, a small number of elements such as molybdenum, antimony and chromium may show increased values. This effect is largest for molybdenum that has the largest leaching in comparison with the total content. It is, however, for antimony that the limit might be exceeded (a limit that does not apply if the ash is classified as non-hazardous waste). This tendency is not discovered if the leach test is applied only to fresh ash, or ash that has been aged at moistened conditions in a closed container.

It is apparent from the compilation above of the conclusions from the information search, that the results obtained are in good agreement with the findings in the literature, and with what is known about the functioning of ashes and similar systems. It should be especially noted that the information search as well as the results from the experiments strongly support that solid solution plays a major role. Solid solution implies that incineration residues, after contact with air with its natural content of moisture, are undergoing changes (diagenesis) such that a large part of the content of contaminant elements are incorporated into phases that are defined by the major elements. In this process, the contaminant elements become inaccessible to leaching in the same manner as the major elements.

ORDLISTA

Acceptanskriterierna	NFS 2004:10 med det långa namnet "Naturvårdsverkets föreskrifter om deponering, kriterier och förfaranden för mottagning av avfall vid anläggningar för deponering av avfall". Styr vad som får läggas upp på deponi för inert avfall, på deponi för icke farligt avfall och på deponi för farligt avfall.
Amorf	Amorfa ämnen är ordnade bara över korta avstånd, d. v. s. de är inte kristallina.
Avfallsförordningen	SFS 2011:927. Styr bl a vad som ska klassas som farligt respektive icke farligt avfall. Ska inte förväxlas med acceptanskriterierna.
Diffusion	Alla molekyler och joner rör sig något i mikroskala genom s. k. värmerörelser. (I själva verket är det sådana rörelser som utgör själva värmets). Ibland är enheterna som rör sig fria att röra sig genom kroppen som de är i. Nettorörelserna sker då från högre till lägre koncentration, och fenomenet kallas diffusion.
Disproportionering	När ett ämne med ett grundämne i ett visst oxidationstal omvandlas till andra ämnen i vilka ifrågavarande grundämne har dels lägre, dels högre oxidationstal. T. ex. Koppar(I)oxid är inte termodynamiskt stabilt vid rumstemperatur utan omvandlas till koppar(II)oxid och metallisk (d. v. s. elementär) koppar.
Enhetscell	Enhetsceller är bara definierade för fasta ämnen som inte är amorfa. I det enkla fallet med ideal sammansättning utgör en enhetscell grundstrukturen, vilken upprepar sig i tre dimensioner över ett stort antal enhetsceller. Ibland kan innehållet variera även om upprepningen är intakt. Exempelvis kan vissa joner vara utbytta mot andra med liknande storlek. Man talar då om fast lösning.
EU-förordning	Se lagstiftning
Fas	Med fas menas gas, vätska och fast ämne. En vätska kan bestå av flera faser, om de ingående vätskorna inte är blandbara. Detta gäller även amorfa ämnen / glas. (Gaser är alltid blandbara). Fasta kroppar kan innehålla flera faser. Vanligen utgör varje typ av kristallstruktur en fas. Varje kristallstruktur definieras av en enhetscell.
Fast lösning	Se ideal sammansättning och enhetscell.
Förekomstform	Ett visst sätt på vilket ett grundämne förekommer i en förbränningsrest. En förekomstform kan vara ett glas, en kristallin fas eller en lösning.
Föroreningsgrundämne	Ett grundämne som kan ha en sådan förekomstform i en förbränningsrest som har minst en farlighetsegenskap.
Gitterenergi	Den energimängd som avges per mol av ett kristallint ämne, när detta bildas ut vissa definierade byggnadsstenar. (För t. ex. natriumklorid skulle byggnadsstenarna kunna vara fria Na^+ och Cl^- joner.
Glas	En typ av fast fas som är amorf.

Grundläggande karaktärisering	Ingår enligt huvudalternativet i acceptanskriterierna i kvalificeringen av ett avfall inför uppläggning på deponi. Innefattar laktest och dito kriterier.
Hydratisering	Reaktion med vatten så att det bildas OH-grupper, t. ex. $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2$, där strukturen består av Ca^{2+} -joner och OH ⁻ -joner.
Hygroskopisk	Ett ämne sägs vara hygroskopiskt om det kan ta upp vatten ur luften så att det bildas en vattenlösning av ämnet i fråga. Definitionen är flytande eftersom tendensen är kraftigt beroende av den relativa fukthalten, se detta begrepp.
Ideal sammansättning	Ideal sammansättning för ett fast ämne innebär oftast att det har en uppbyggnad med identiska enhetsceller som uppprepar sig i tre dimensioner, och där varje cell har en enkel och bestämd kemisk sammansättning. Detta innebär att sammansättningen kan beskrivas med en enkel kemisk formel.
Jämviktsförhållanden	Ordet har en tydlig teoretisk innebörd, nämligen att man avser termodynamisk jämvikt. Se text för en mera praktisk tolkning.
Karbonatisering	Upptag av koldioxid så att det bildas ett karbonat, t. ex. $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.
Kolonntester	Laktest eller perkolationstest enligt SIS-CEN/TS 14405. Metoden är inte tillämplig för avfall som reagerar med vatten. Metoden fungerar inte heller för sådana avfall som inte släpper igenom vatten, t. ex. leror. Provet sönderdelas före testet, varefter det packas i en kolonn. Vatten leds mycket långsamt genom kolonnen, och prover analyseras efterhand för olika L/S-tal (L = mängden vatten och S = mängden torrsubstans, allt räknat i viktsenheter).
Komplexbildning	När två specier slår sig samman. "Specier" kan här vara joner eller molekyler.
Kristallin	Har enhetsceller som uppprepar sig i tre dimensioner, se enhetscell. Amorfa ämnen är ej kristallina.
Lagstiftning	Lagar stiftas av riksdagen. Samma status har EU-förordningar. Dessa beslutas av EU, men gäller direkt för fysiska och juridiska personer i Sverige. EU kan också utfärda direktiv, vilka gäller gentemot medlemsstaterna, vilka är skyldiga att utfärda nationell lagstiftning i enlighet med direktiven. Under lagarna utfärdar Regeringen förordningar, och under lagar och förordningar utfärdar kompetenta myndigheter föreskrifter. Lagar, EU-förordningar, förordningar och föreskrifter utgör lagstiftningen, och är juridiskt bindande. Svenska myndigheter utfärdar allmänna råd och vägledningar, vilka syftar till att underlätta efterlevnad av lagstiftningen. EU-vägledningar har en kanske mindre tydlig status genom att de kan vara helt nödvändiga för att det ska gå att förstå vad som kan menas med motsvarande EU-förordningar.
Laktest	I denna rapport behandlas skaktest och kolonntest.
Oxidation	Oftast reaktion med syre till oxid, men kan också innebära ökning av oxidationstal med annat oxidationsmedel, t. ex. Cl_2 .
Partialtryck	Den del av totaltrycket i en gas som ett visst ämne ger.

Pozzolana	Pozzolana avser ett material som efter blandning med vatten kan härda under vatten. Exempelvis har portlandcement pozzolanska egenskaper. Vissa kalkbruk härdar dåligt under vatten, och för dessa krävs tillgång till luft så att karbonatisering kan ske.
Relativ fukthalt	Med 100 % relativ fukthalt menas att luften är mättad med vattenånga, d. v. s. blöta föremål kan inte torka. Fukthalten vid 100 % relativ fukthalt varierar mycket kraftigt med temperaturen, och ökar med ökande temperatur. Den relativa fukthalten anger hur stor del den aktuella fukthalten utgör av mättad fukthalt.
Samdeponering	Innebär att olika avfall läggs upp i samma cell på en deponi.
Skaktester	Lakteter eller skakförsök enligt EN 12457-3. Metoden är inte tillämplig för avfall som reagerar med vatten. Provet sönderdelas före testet. Provet tumlas med vatten, först med dubbelt så mycket vatten som torrhalten (i viktsandelar) varefter vattenfasen frånges och analyseras, och därefter med åtta gånger så mycket vatten samt ny separation och vattenanalys. Totalt lakas under ca ett dygn. Totala andelen som lakat beräknas efter en relativt krånglig formel som bl. a. utgår från att inget vatten åtgått för hydratisering.
Skakförsök	Se skaktester.
Sluten porositet	Innebär att en gas inte kan strömma genom ett porsystem, bara transporteras genom diffusion. Porerna är här så fyllda med vatten att det inte längre finns öppna kanaler som kan medge flöde av gas. Jfr. öppen porositet.
Ytkomplexering	Ytkomplexering innebär att specier i en flytande fas (ofta vatten) associeras till ytor av fast fas. Fenomenet är proportionellt mot ytan hos den fasta fasen. Denna kan vara stor för vissa färska fällningar, men liten för åldrat material.
Ytspänning	Namnet är missvisande och avser energi per ytenhet. Med ytspänning avses den energi som hänger samman med att atomer inte binds lika bra till varandra vid gränssytor som inne i faserna. Mot en gas finns just inte någon bindning alls. Därför är små droppar runda, så att ytan mot gasen blir så liten som möjligt. Vätska i ett porsystem vill undvika yta mot gas och föredrar i stället yta mot fasta ämnen, vilket innebär att vätska ansamlas i kornkontaktorna. Tendensen innebär att vatten inte nödvändigtvis behöver befinna sig längst ner i ett porsystem, utan kan fördela sig i kornkontaktorna över hela volymen. Man talar om att vatten sugas upp kapillärt.
Ångström	1 Ångström = $1 / 10\,000\,000\,000$ meter.
Ångtryck	Det partialtryck som en kondenserad fas ger upphov till i luften (eller annan gas) runtomkring.
Öppen porositet	Innebär att gas kan strömma genom ett porsystem. Öppen porositet kan förekomma även i samband med fukt, se ytspänning. Jfr. sluten porositet.

INNEHÅLL

1	Bakgrund och syfte m.m.	1
1.1	Om denna rapport	1
1.2	Juridiska förutsättningar	1
1.3	Förutsättningar beträffande avfallsflygaskan från Kraftvärmeverket Torsvik	3
1.4	Syfte och uppdrag	4
1.5	Utförande och läsanvisning	5
1.6	Referensgrupp	6
2	Allmänt om bindningsförhållanden i några typer av oxidmineral	7
2.1	Inledning	7
2.2	Bildning av faser med ideal sammansättning	9
2.3	Bildning av faser med fast lösning och sammansättning som kan variera	11
2.4	Sänkor för spårämnen	12
2.5	Spårämnenas bindningsförhållanden	14
3	Informationssökning kring förekomstformer för vissa ämnen i askor	16
3.1	Askor och askgenerering	16
3.2	Om hur askor beskrivs i litteraturen m. M.	17
3.3	Förekomstformer för huvudelementen	19
3.4	Förekomstformer för spårelementen i allmänhet	21
3.5	Specifikt om några spårämnen (utom bly)	24
3.6	Särskilt om bly	27
3.7	Särskilt om klor	31
3.8	Frågor och slutsatser inför det experimentella arbetet	32
4	Åldringsförsök	33
4.1	Uppläggning av försöken	33
4.2	Provmaterial, provberedning och provhantering m. M.	33
4.2	Burktester	34
4.3	Kolonntester	35
4.4	Fältförsök	37
5	Resultat	38
5.1	Kemisk sammansättning	38
5.2	Burktesterna	38
5.3	Kolonntestet	42
5.4	Fältförsöken	43
5.5	Sammanställning av resultat och jämförelse	44
6	Diskussion slutsatser och kommentarer	45
7	Möjligheter till ökad kunskap	48
8	Referenser	50

A	Mera om bindningsförhållanden i några typer av oxidmineral	55
A.1	Inledning	55
A.2	Hur ämnen byggs samman	57
A.3	Strukturtyper och hur olika typer av ämnen bildas	58
A.4	Fast lösning	60
A.5	Ämnen som förekommer i låga halter	61
A.6	Om undersökningsmetoder	62
A.7	Litteraturförteckning	64
B	Mera om förekomstformer för vissa ämnen i askor	66
B.1	Inledning	66
B.2	Sammanställningar av faser m. M. I askor	67
B.3	Karbonatisering m. M.	77
B.4	Karbonater	80
B.5	Glasfasen	81
B.6	Referenser	82
C	Fotografier från fältförsöken	84
C.1	Bilder tagna av Erik Gaude	84
C.2	Bilder tagna av Rolf Sjöblom	87

1 BAKGRUND OCH SYFTE M. M.

1.1 Om denna rapport

Detta dokument utgör den slutliga rapporteringen från ett uppdrag från Avfall Sverige och Jönköping Energi AB avseende i första hand stabilisering av bly i avfallsflygaska från Kraftvärmeverket Torsvik genom åldring i kontakt med fukt och luft. Delar av arbetet redovisas även i en artikel i en internationell vetenskaplig tidskrift[1].

Arbetet består av dels informationssökning kring förekomstformer och stabiliseringsprocesser, dels försök i laboratorieskala och pilotskala. Resultaten visar att bly samt ett antal andra element fastläggs vid åldring.

1.2 Juridiska förutsättningar

Generella regler kring hur avfall ska hanteras återfinns i Avfallsförordningen[2] samt en anknytande EU-förordning[3]. Hanteringen ska anpassas efter avfallets inneboende farlighet, och därför innehåller dessa författningar bestämmelser om hur avfall ska klassas som farligt eller icke farligt avfall. Alla som innehar avfall är skyldiga att känna till dess klassning.

Hur avfall får läggas upp på deponi styrs emellertid huvudsakligen av andra författningar, och i första hand av "Naturvårdsverkets föreskrifter om deponering, kriterier och förfaranden för mottagning av avfall vid anläggningar för deponering av avfall"[4], i fortsättningen benämnd acceptanskriterierna. Dessa består till stor del av lakkriterier, vilka avser resultat från skaktester och kolonntester.

Klassning av aska som farligt respektive icke farligt avfall har varit föremål för ett antal studier finansierade av Avfall Sverige, Värmeforsk / Energiforsk och Svenska Energiaskor [5-20]. Studier har även utförts med finansiering från Nordiska rådet, se [21] och referenser i denna. Arbeta pågår med uppdatering av klassningsmetodiken enligt [5-20] med hänsyn till de nya reglerna[2-3].

Acceptanskriterierna har varit föremål för betydligt färre studier, i vart fall avseende förbränningsrester. En viktig fråga är hur "kemisk jämvikt" ska "avses uppnås mellan avfall och lakvatten" (jfr. §§ 15, 116 och 19 i [4]), och detta har utretts i [22], som rekommenderar åldring under minst en vecka i slutet kärl under fuktiga förhållanden. Se vidare nedan.

För en förbränningsrest som ska deponeras gäller att om den klassats som icke farligt avfall enligt avfallsförordningen m. m. [2-3] så får den läggas upp på deponi för icke farligt avfall utan så kallad "provning för grundläggande karaktärisering". Denna innefattar bl. a. skaktest och kolonntest. I och med att dessa tester inte behöver utföras så föreligger heller inte några krav på att avfallet i fråga ska klara några speciella gränsvärden för lakning.

En förutsättning för att man ska få lägga upp avfall som klassats som icke farligt avfall på deponi för icke farligt avfall utan laktester m. m. är emellertid att det inte samdeponeras med något sådant avfall som klassats som farligt avfall. Med samdeponering menas att de olika avfallen läggs i samma cell på en deponi.

Farligt avfall får annars läggas upp på deponi för icke farligt avfall om det är stabilt (eventuellt efter stabilisering) så att det klarar lakkriterier m. m. för uppläggning på deponi för icke farligt avfall.

Det har nämnts ovan att Naturvårdsverkets acceptanskriterier[4] tar upp frågan om kemisk jämvikt mellan avfall och lakvatten. Den exakta formuleringen enligt §§ 15, och 16 lyder som följer: ”I de fall nämnda testmetoder inte är tillämpliga ska en metod där kemisk jämvikt avses uppnås mellan avfall och lakvatten användas för jämförelse med likvärdiga gränsvärden.” En liknande formulering återfinns även i § 19. Stadgandena gäller skaktest enligt SS-EN 12457-3 och perkolationstest enligt SIS-CEN/TS 14405:2004.

I dessa standarder återfinns uppgifter om när metoderna inte är tillämpliga. Sålunda anger standarden för skaktestet (SS-EN-12457) följande: ”the procedure cannot be applicable to materials reacting with the leachant”, d. v. s. enligt författarens översättning: metoden får inte tillämpas i fall där avfallet reagerar med lakvattnet.

Någon uppgift i lagstiftningen om vad som närmare menas med ”en metod där kemisk jämvikt avses uppnås” har inte påträffats. Kemisk jämvikt är visserligen ett väldefinierat begrepp inom kemin teoretiskt sett, men i praktiken kan de kinetiska förhållandena innebära att kemisk jämvikt kan erhållas inom synnerligen vida ramar, från mindre än mikrosekunder till geologiska tider på mer än miljontals år. Ofta sker reaktioner snabbare vid högre temperaturer. Men många reaktioner kan ske snabbt vid låga temperaturer, t. ex. i hydratiserade system.

Liksom i [22] antas i denna rapport att det hela handlar om hur föroreningsämnen skulle kunna spridas från en deponi. Sådan spridning sker normalt efter ett antal år samt efter kontakt med fukt och luft. Det kan också antas att åldringen sker under episodisk vattentillförsel så att porsystemet i förbränningsresten är åtminstone delvis öppet under en del av tiden.

Så vitt författaren känner till har ansatsen ovan (beträffande synen på åldring), samt förfarandet med åldring före lakttest enligt [22], allmänt accepterats av svenska myndigheter och domstolar.

Detsamma kan sägas om användning av lakdata för att uppskatta hur stora andelar av ett grundämne som ska hänföras till den ena eller den andra förekomstformen. Exempelvis redovisades redan i referens [5] att andelen krom som förekommer som krom-VI kan uppskattas utgående från lakdata. (I referensgruppen för uppdraget ingick bl. a. en person från Naturvårdsverket). Samma ansats har nyligen gjorts även i den internationella litteraturen[23].

Däremot har myndigheter ibland ställt frågor om lakdata. Detta har skett i fall där en verksamhetsutövare haft för avsikt att lägga upp icke farligt avfall på deponi för icke farligt avfall. I vissa sådana fall, då lakningen av något föroreningsämne varit hög, har denne valt att inte gå vidare, d. v. s. valt att inte söka lägga upp sitt icke farliga avfall (med dess låga innehåll av föroreningsämnen) på en deponi för icke farligt avfall trots att detta inte varit förbjudet enligt acceptanskriterierna.

Det nyss sagda innebär emellertid inte nödvändigtvis att ett sådant förfarande (d. v. s. uppläggning av icke farligt avfall på deponi för icke farligt avfall även om lakningen av något föroreningsämne är hög) skulle visa sig vara tillåtet vid prövning i en domstol. Man måste nämligen också beakta de allmänna hänsynsreglerna i kapitel 2 i miljöbalken[24].

1.3 Förutsättningar beträffande avfallsflygaskan från Kraftvärmeverket Torsvik

Den aktuella avfallsflygaskan från Kraftvärmeverket Torsvik stämmer väl in på ett av de alternativ som har redovisats ovan. Den har nämligen klassats som icke farligt avfall, men har en hög lakning av bly. Avfallsflygaskan skulle därmed få läggas upp på en deponi för icke farligt avfall enligt acceptanskriterierna. Men om förbränningsresten i stället hade klassats som farligt avfall så hade den p. g. a. lakningen inte fått läggas upp på någon deponi för icke farligt avfall.

I det uppkomna läget har Jönköping Energi beslutat att avvakta med att driva att askan ska läggas upp på deponi för icke farligt avfall.

Inledande studier av möjliga lakegenskaper för avfallsflygaskan har pekat på att fastläggning skulle kunna åstadkommas genom åldring i kontakt med fukt och luft, inklusive åldringsreaktioner som innebär hydratisering, oxidation och karbonatisering. Studierna pekade på att man kan få olika resultat beroende på halten koldioxid i den atmosfär som används, samt på möjligheten för koldioxiden i atmosfären att komma i kontakt med hela askvolymen. (Denna fråga utvecklas vidare senare i rapporten).

Halten koldioxid i luft är bara 0,04 %, och tendensen till karbonatisering blir därför svagare med luft jämfört med en atmosfär med 100 % koldioxid, eller med en rökgas med kanske ca 10 % koldioxid.

Uppgifter i litteraturen pekar på att karbonatiseringshastigheten kan nå ett maximum för intermediära fukthalter. Exempelvis anger referens [25], Avsnitt 10.3.4, att för cement som innehåller pozzolana, d. v. s. tillsatser som vulkanaska, masugnsslagg eller kolflygaska, kan man räkna med att den högsta karbonatiseringshastigheten ligger vid en relativ fukthalt i atmosfären på mellan 50 och 70 procent. Frågan har även tagits upp i [26], som redovisar för ett givet fall att penetrationen av karbonatiseringsfronten i aska var minimal vid 100 % relativ fukthalt, samt att det krävdes minst 50 % relativ fukthalt för att karbonat skulle bildas.

Det är rimligt att tänka sig att detta i sin tur hänger samman med ”katalys” och förutsättningarna för diffusion. En viss mängd porvatten krävs antagligen för att möjliggöra upplösning och utfällning av diverse faser. Men om vattenhalten blir alltför hög kan porerna komma att bli vattenfyllda så att diffusionen av koldioxid sker i kondenserad fas i stället för gasfas, vilket går mycket långsammare. Det kan tilläggas att en viss, måttlig, fukthalt i askan inte kan förväntas påverka diffusionen särskilt mycket eftersom sådant vatten lägger sig företrädesvis i kornkontakterna av ytspänningsskal.

Rättvisande försök bör därför läggas upp så sätt att man antingen varierar tillgången till vatten under försöket eller utför det med en lämplig relativ fukthalt så att man erhåller vatten i kornkontakterna, men ändå har en öppen porositet.

En viktig förutsättning i sammanhanget är salthalten i askan, samt vilka joner som ingår i saltet. Den aktuella avfallsflygaskan från Kraftvärmeverket Torsvik innehåller en hög halt klorid, och man kan av totalsammansättningen dra slutsatsen att en hel del av ingående salt förekommer som kalciumklorid. Detta salt är starkt hygroskopiskt. Benägenheten att ta upp vatten avtar dock med den utspädning av porvattnet, som uppkommer om vatten tas upp från omgivande atmosfär. Överslagsberäkningar har visat att det är möjligt att styra halten porvatten i askan genom att styra den relativa fukthalten hos omgivande luft. Dock är det svårare att ha kontroll över porvattenläget när karbonatiseringen fortskridit

långt och en stor del av kalciumjonerna – eller kanske alla - är förbrukade. Då återstår det huvudsakligen natrium- och kaliumklorid, vilka är betydligt mindre hygroskopiska jämfört med kalciumklorid. (Vid utfällning av kalciumkarbonat kan mineral som innehåller natrium och kalium omvandlas så att dessa ämnen i stället kan komma att ingå som klorider).

Inledningsvis konstaterades även att jonradierna för bly och kalcium inte skiljer sig mer än att fast löslighet kan förväntas (detta diskuteras ingående senare i rapporten), samt att bly och kalcium ofta följs åt. I färsk avfallsflygaska kan en stor del av ingående kalcium förekomma i form av oxid, hydroxid, kloridhydroxid (CaClOH) eller andra föreningar med likartade löslighetsegenskaper. Om bly följer kalcium, så kunde det vara naturligt att tänka sig att blylakningen inte minskar förrän lakningen av kalcium gör det.

Hypotesen inför det arbete som utförts var således att fastläggning av kalcium genom karbonatisering även skulle innebära fastläggning av bly. Eventuellt skulle således fastläggningen av bly också kunna ske genom karbonatisering.

Vid planeringen av arbetet upptäcktes att resultaten från såväl informationssökning som försök på ett naturligt sätt skulle kunna innefatta åtminstone viss information kring andra föroreningsämnen än bly. Bland annat kommer analysdata från de olika lakvattnen att innehålla bestämningar av halter för ett stort antal element.

Inför uppläggningsen av arbetet uppfattades inte fast löslighet som något som skulle kunna ifrågasättas, och fast löslighet har behandlats i tidigare arbeten[8-9,15,17,20]. Erfarenheten från det pågående arbetet med revidering av klassningsmetodik, såväl beträffande synsätt i Sverige som inom det internationella arbetet inom EU avseende klassning, pekar emellertid på att fast löslighet behöver sättas in i sitt sammanhang inom mineralogin och den oorganiska kemin. Bilden är dock inte entydig, och OECD/NEA (NEA = Nuclear Energy Agency) har nyligen publicerat en omfattande rapportering om fast löslighet i anknytning till sitt arbete med kärnavfallsförvaring[27].

Därmed har det framstått som nödvändigt med en särskild genomgång avseende fast löslighet avseende vissa oorganiska oxidsystem så att rapporteringen kan få den tydlighet som behövs.

1.4 Syfte och uppdrag

Syfte och uppdrag för arbetet är som följer:

1. Att söka information kring hur oorganiska ämnen i liknande kemiska system binds till varandra och bildar faser. Arbetet ska utföras med särskild tonvikt på förutsättningarna för fast löslighet. Syftet är att åstadkomma tydlighet och kvalitetssäkring.
2. Informationssökning kring förekomstformer för olika ämnen i askor med särskild tonvikt på bly.
3. Att undersöka möjligheterna till fastläggning genom följande:
 - a. Enkla burkförsök
 - b. Kolonnförsök
 - c. Fältförsök
4. Att utvärdera resultaten med avseende på lämplighet att lägga upp avfallsflygaska från Kraftvärmeverket Torsvik på en deponi för icke farligt avfall.

Målsättningen innefattar följande:

- a. Att få fram metodik för åldring som ger rättvisande resultat för laktester.
- b. Att ge underlag för hur ändrade driftförhållanden kan tänkas påverka askors lakegenskaper.
- c. Att få fram hur lakningen kan tänkas bero av olika betingelser (metod, fukthalt, tid och tillgång till luft) samt vilka teoretiska förklaringar som kan finnas för variationerna.
- d. Att få fram en teoretisk förståelse för varför man kan få variationer.

Ovanstående gäller huvuddelen av föroreningselementen, men med tonvikt på bly.

Uppdraget omfattar främst åldring med fukt och luft.

1.5 Utförande och läsanvisning

För punkt 1 ovan har ca en hyllmeter allmän litteratur inom huvudsakligen mineralogi införskaffats (och dessutom fanns det uppmot en hyllmeter relaterad litteratur sedan tidigare). Den nya litteraturen innefattar, men är inte begränsad till följande:

- Rock Forming Minerals, 2nd emission, i elva band, vilken utgivits av The Geological Society i London.
- Reviews in Mineralogy and Geochemistry, som utgivits av Mineralogical Society of America. Ett flertal av totalt 82 volymer.
- EMU Notes in Mineralogy, som utgivits av European Mineralogical Union. Ett fåtal av banden, men inklusive ett med titeln "Solid solutions in silicate and oxide systems".

Endast en liten andel av resultaten från detta arbete redovisas i rapporten. En kortsammanfattning ges i Avsnitt 2, och något mera material redovisas i Bilaga A.

Huvuddelen av informationssökningen avser förekomstformer för vissa ämnen i askor, och detta redovisas i sammanfattning i Avsnitt 3 och med kompletterande uppgifter i Bilaga B.

Åldringsförsöken redovisas i Avsnitt 4, och med kompletterande redovisning i Bilaga C.

Slutligen presenteras diskussion, slutsatser och kommentarer samt möjligheter till ökad kunskap i Avsnitten 5 och 6.

Tanken är att rapporten ska kunna läsas utan att man behöver fördjupa sig i bilagorna. Men den som önskar kött på benen ska kunna få det där, åtminstone till en viss del. Förhoppningsvis ska det gå att studera rapporten i övrigt utan att läsa Avsnitt 2 och bilaga A. I övrigt är rapporten skriven så att avsnitten bör läsas konsekutivt.

1.6 Referensgrupp

Arbetet har stötts av en synnerligen aktiv och stödjande referensgrupp, vilken har bestått av följande personer:

Agata Zietek	Jönköping Energi AB
Erik Gaude	Miljöhantering i Jönköping, nu Jönköpings Kommun
Karin Karlfeldt Fedje	Renova AB
Johan Fagerqvist	Avfall Sverige
Klas Svensson	Avfall Sverige (del av tiden)

Enligt ett enhälligt besked från Referensgruppen står jag (Rolf Sjöblom) ensam som författare till denna rapport. Detta har motiverats med att jag informationssökt och utfört försöken i laboratorieskala samt hållit i pennan. Jag vill dock framhålla att väsentliga delar av arbetet har utförts av medlemmarna i referensgruppen. Särskilt bör nämnas att fältförsöken utförts av Erik Gaude m. fl. vid Miljöhantering i Jönköping med stöd av Agata Zietek m. fl. vid Jönköping Energi AB, och att manuset till rapporten omsorgsfullt lästs och kommenterats av Karin Karlfeldt Fedje vid Renova AB och Johan Fagerqvist vid Avfall Sverige. Referensgruppen har även utgjort ett viktigt stöd i diskussionerna kring de rön som kommit fram på senare tid i litteraturen beträffande förekomstformer för föroreningsämnen i askor och hur dessa förändras genom olika kemiska processer. Rönen är av avgörande betydelse för förståelsen för hur föroreningsämnen kan fastläggas i förbränningsrester till följd av de kemiska processer som äger rum efter kontakt med vatten och luft. De har också en avgörande betydelse för tolkningen av de mätdata som erhållits.

Till referensgruppen riktas ett stort och varmt tack från huvudförfattaren för ett effektivt, givande och angenämt samarbete.

2 ALLMÄNT OM BINDINGSFÖRHÅLLANDEN I NÅGRA TYPER AV OXIDMINERAL

Ytterligare material kring innehållet i detta kapitel återfinns i Bilaga A.

2.1 Inledning

Det är lättare att lära sig kemi om man får börja med rena ämnen med ett fåtal ingående grundämnen, samt ideala sammansättningar där formlerna kan beskrivas med heltal. Men frågan om stökiometriska sammansättningar har varit föremål för en klassisk lärostrid, och så här skriver Gunnar Hägg i avsnitt 1.4 i sin lärobok [19]:

”Kemiska föreningar . Ett rent ämne, som innehåller två eller flera grundämnen, har sedan gammalt kallats en kemisk förening. Att den kemiska föreningen skall vara vad man med nutida nomenklatur kallar ett rent ämne, dvs. ha konstant sammansättning, blev en allmän föreställning under 1700-talet. Klart uttalades emellertid detta först av Proust 1799. Mot Proust vände sig dock Berthollet, som ansåg att sammansättningen hos en kemisk förening kunde variera inom vissa gränser. Under åren 1799-1807 fördes sedan mellan Proust och Berthollet en strid i denna sak. Proust avgick till synes med segern men långt senare visade det sig att Berthollet i princip hade rätt. Många klassiska kemiska föreningar har nämligen variabel sammansättning. Den viktigaste orsaken till Prousts seger var säkerligen genombrottet för Daltons atomteori, som på ett övertygande sätt tycktes kunna förklara en förenings konstanta sammansättning.”

Hägg fortsätter med att nämna exemplet med järnoxid som har ett så kallat homogenitetsområde i det ungefärliga intervallet $\text{FeO}_{0.9}\text{O}$ – FeO .

Begreppet fasta lösningar återfinns lite senare i boken, i avsnitt 6-3a, och efter det att fasta faser, enhetsceller och upprepning av enhetscellens grundmönster i tre dimensioner beskrivits. De flesta fasta faser har sådana enhetsceller, d. v. s. är kristallina, åtminstone i mikroskala, men det finns också strukturer som är oordnade, amorfa.

Fasta lösningar definieras enligt Hägg[19] som ”fasta faser med utbrett homogenitetsområde” och som ”kan vara både amorfa och kristalliserade”. De vanligaste typerna är ”substitutionslösningar” och ”mellanrumslösningar”.

I enlighet med den pedagogiska traditionen redovisas faser med ideal och stökiometrisk sammansättning först (i Avsnitt 2.2), och därefter fast löslighet (i Avsnitt 2.3). Egenskaper för ett urval av grundämnen redovisas i Avsnitt 2.4.

Bakgrundkunskap kring fasbildning, inklusive förutsättningarna för fast löslighet, är av stor betydelse för förståelsen av hur föroreningsämnen förekommer i förbränningsrester.

Det är viktigt att här konstatera att många kemiska ämnen som saluförs är renframställda, och är därför inte särskilt representativa för förbränningsrester som ju innehåller många element i icke ideala sammansättningar. Bättre jämförelser kan göras med naturliga oorganiska system, främst med olika bergarter och mineral.

Men man kan naturligtvis fråga sig hur relevanta sådana jämförelser egentligen är med hänsyn till att många mineral bildas vid höga temperaturer och att omvandlingar kring rumstemperatur inte sällan kan kräva extremt långa, geologiska tider.

Det finns inte något enkelt sätt att teoretiskt komma fram till hastigheten för olika kemiska reaktioner. Oftast finns barriärer som ska överskridas för att ett nytt tillstånd med lägre energi ska kunna nås. En sådan barriär är förknippad med en aktiveringsenergi som ska överskridas för att reaktionen i fråga ska kunna komma till stånd. Vibrationerna, temperaturrörelserna, kan ibland samverka till att en sådan barriär överskrids, och en reaktion kommer till stånd. Sannolikheten för att detta sker ökar med ökad värmerörelse, d. v. s. med ökad temperatur.

Omfattande omvandlingar av de askbildande ämnena sker därför under förbränningen, även om sådana omvandlingar inte går till fullständighet. Exempelvis kan keramiskt material komma att påverkas ganska lite under förbränningen i en panna.

Mot denna bakgrund kan det kanske vara svårt att tänka sig att särskilt mycket omvandlingar kan ske med askan efter förbränningen. Detta kan kanske stämma för torr aska. Men aska som fuktas genomgår omfattande omvandlingar på liknande sätt som kalk, cement och masugnsslagg. Ytterligare omvandlingar sker vid kontakt med luft, med dess innehåll av syre och koldioxid.

Det är också viktigt att tänka på var omvandlingarna sker. För förorenad mark, där ursprungsmarken består av svårvittrade mineralkorn, sker omvandlingarna främst på ytorna av kornen. I förbränningsrester sker de till stor del genom att ämnen som bildats under förbränningen omvandlas till nya ämnen genom hydratisering och karbonatisering vid rumstemperatur.

Vilka reaktioner som äger rum, respektive inte gör det, vid rumstemperatur är i stor utsträckning en fråga om erfarenhet. Men det finns också lite teoretiska riktlinjer. Reaktioner som innefattar vätebindningar går ofta snabbt även vid låga temperaturer, och ofta sluts och bryts sådana bindningar med frekvenser i intervallet kilohertz till gigahertz (detta är frekvensområden som är åtkomliga med kärnmagnetisk resonans, NMR).[28-29] Detta hänger samman med att vätebindningar dels är förhållandevis svaga, dels inte är särskilt starkt riktningsberoende. Därmed blir aktiveringsenergin förhållandevis låg. Den som söker bevis för detta behöver bara betrakta ett biologiskt system, vilket som helst. Med andra ord, hydratisering och reaktioner mellan hydrat går ofta snabbt även vid rumstemperatur. En bra referens kring hur detta fungerar i cementsystem är [25].

Mekanismen för omvandlingar består oftast i att vissa faser går i lösning medan andra fälls ut. Eftersom den kemiska sammansättningen hos gamla och nybildade faser oftast är olika talar man om inkongruent upplösning och utfällning. Hastigheten i omvandlingarna blir därmed beroende av lösligheten. Oxider och hydroxider av natrium, kalium och kalcium är lösliga eller relativt lösliga. Även oxider och hydroxider av kisel och aluminium har en viss löslighet vid höga pH-värden. Detta innebär att en aska är mycket mera reaktiv så länge dess porvatten har en alkalisk reaktion jämfört med när det blivit mera neutralt.

2.2 Bildning av faser med ideal sammansättning

Förutsättningarna för utveckling av förekomstformer för grundämnen i askor är i princip desamma som i övriga oorganiska system i vilka samma ämnen ingår. Nedan följer en mycket kortfattad genomgång. En något mindre kortfattad beskrivning återfinns i Bilaga A där det också ingår en litteraturförteckning.

I bilagan redovisas hur vanligen förekommande oxidmineral i jordskorpan byggs upp. Styrande är att naturen vill ha en tätpackning, och eftersom ingående syreatomer är störst, så är det främst de som tätpackas, medan katjoniska element får finna plats i de utrymmen som bildas mellan syreatomerna. Dessa s. k. hål har något olika utseende och storlek. De egentliga tätpackade strukturerna svarar mot att katjoniska ämnen koordinerar fyra (tetraedriska hål) eller sex (oktaedriska hål) syreatomer. I vissa fall är de katjoniska ämnena så små eller så stora att koordinationen blir två eller tre, alternativt sex eller högre (även fem kan förekomma). I de senare fallen kan syreatomerna inte bli helt tätpackade.

I Tabell 1 visas effektiva jonradier för ett antal element med olika oxidationstal och koordinationsstal. Tabellen visas här och inte i Bilaga A eftersom den behövs även för senare avsnitt i denna rapport.

De jonradier som svarar mot olika oxidationstal och koordinationsstal ligger inom de storleksintervall som kan räknas fram för de olika koordinationsstalen utgående från hålets storlek och samt från att jonerna skulle vara hårda sfäriska enheter.

I en tätpackad struktur av syreatomer med två enheters negativ laddning finns hål med olika storlek. Störst (i en tätpackad struktur) är de hål som har sex syreatomer som närmsta grannar. Men det finns också mindre hål med fyra grannar. Naturen strävar efter att fylla hålen, men utan att atomerna ”krockar”.

Tabell 1. Effektiva jonradier för några utvalda ämnen, Ångström ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ meter}$). För några av ämnena har radier för vanligen förekommande koordinationsantal markerats med fet stil, se text. Från Tabell 3.8 i Referens [30].

Element	Valens	Koordinationsantal (antal närmsta grannar)			
		3	4	6	8
Bor	3		0,11	0,27	
Kol	4	-0,08	0,15	0,16	
Syre	-2	1,36	1,38	1,40	1,42
Fluor	-1		1,31	1,33	
Natrium	1		0,99	1,02	1,18
Magnesium	2		0,57	0,72	0,89
Aluminium	3		0,39	0,54	
Kisel	4		0,26	0,40	
Fosfor	5		0,17	0,38	
Svavel	6		0,12	0,29	
Klor	-1			1,81	
Kalium	1			1,38	1,51
Kalcium	2			1,00	1,12
Titan	4		0,42	0,61	0,74
Krom	3			0,62	
Mangan	2			0,83	0,96
Mangan	3			0,65	
Mangan	4			0,53	
Järn	2		0,63	0,78	0,92
Järn	3			0,65	0,78
Kobolt	2			0,74	0,90
Nickel	2		0,55	0,69	
Koppar	2		0,57	0,65	0,73
Zink	2		0,60	0,74	0,90
Arsenik	3			0,58	
Arsenik	5		0,34	0,46	
Strontium	2			1,18	1,26
Antimon	3			0,76	
Antimon	5			0,60	
Barium	2			1,35	1,42
Bly	2			1,19	1,29

Sålunda förväntas[30] tetraedrisk koordination med syre för jonradier i intervallet 0,31 – 0,58 Ångström, och oktaedrisk koordination för intervallet 0,58 – 1,04 Ångström. Dessa gränser är naturligtvis inte exakta utan beror bl. a. på detaljer i de olika packningsmönstren.

Tabell 1 samt de gränser som refererats ovan för tetraedrisk respektive oktaedrisk koordination kan tjäna som stöd även för att bedöma när olika atomer kan tänkas vara utbytbara mot varandra, och när fast löslighet kan tänkas förekomma.

2.3 Bildning av faser med fast lösning och sammansättning som kan variera

Med "variera" i rubriken ovan menas att sammansättningen kan variera från prov till prov. I verkligheten kan naturligtvis också ett prov vara inhomogent så att den kemiska sammansättningen varierar inom provet.

Alla vätskor är inte blandbara, och naturligtvis inte heller alla fasta ämnen. Generellt sett är blandbarheten för fasta ämnen betydligt mindre jämfört med vätskor. För kristallina ämnen och krävs i allmänhet att en atom eller en jon som ska ingå i fast lösning måste passa i de strukturer som finns, och för oxider handlar det om de hål som finns mellan syreatomerna i en oxidstruktur. Möjligheterna till fast löslighet är i allmänhet större i amorfa (glasformiga) ämnen.

Den vanligaste formen av fast lösning kan sägas bestå av substitution med ett "främmande" grundämne. Förutsättningarna för detta kan uppskattas med hjälp av några tumregler. De kallas Goldsmiths regler, och utgörs i sin enklare form av följande [31-32] (en mer avancerad form återfinns i [34]):

1. Joner i en struktur kan ersätta varandra om radierna skiljer med mindre än omkring 15 %
2. Joner vars laddning avviker med en enhet kan lätt bytas mot varandra under förutsättning att villkoret med elektrisk neutralitet uppfylls. Substitutionen är vanligen ringa om skillnaden i laddning är två enheter eller mer.
3. Om två olika joner besätter en viss position i ett kristallgitter så binder den med den högre laddning starkare än den med lägre.
4. Även om villkoren 1-3 är uppfyllda så kan substitutionen ändå vara ringa om skillnaden är stor beträffande elektronegativitet (d. v. s. starkt elektropositiva respektive elektronegativa element).

För fria molekyler talar man om bindningsenergin, d. v. s. skillnaden i energi mellan (kanhända hypotetiska) utgångsformer såsom elementära former (d. v. s. grundämnena föreligger i ren form) och molekylen i fråga. Motsvarande energi för en kristallstruktur brukar benämnas gitterenergin. Den kristallform som bildas när vissa grundämnena förs samman i vissa proportioner ska teoretiskt sett vara den som har den lägsta gitterenergin.

Detta är emellertid bara halva sanningen. Naturen strävar också efter oordning, och det är därför som fasta ämnen ofta smälter när man värmer dem och därmed ökar graden av oordning. Men oordning kan också uppkomma genom fast lösning, och därför är den fasta lösligheten i allmänhet högre ju högre temperaturen är.

I praktiken erhålls en balans mellan strävan mot ordning (lägst gitterenergi) och mot oordning (störst entropi). Tendensen till fast lösning är starkare ju lägre halten löst ämne är. Spårämnen tenderar därför att försvinna i form av fast löslighet i de faser som bildas av huvudelementen.

Det finns en mycket omfattande information kring fast löslighet, såväl teoretiskt som experimentellt inom geokemin och mineralogin. Detta har kortfattat sammanfattats i Bilaga A.

I oxidsystem i naturen är fast löslighet mycket vanligt förekommande, och för spårämnen i en bergart är det den dominerande bindningsmekanismen. Sådana spårämnen bildar oftast inte mineral i vilka de är huvudelement.

Fast lösning förekommer emellertid inte i alla system, och graden av fast löslighet kan variera kraftigt. Dock är det välkänt att järn och mangan i naturen utgör sänkor för en rad element med liknande jonradier, d. v. s. jonradier som svarar mot samma koordinationsantal som järn och mangan, d. v. s. sexfaldig oktaedrisk koordinationsantal.

Det redovisas även i Bilaga A att man lätt kan missa att man har fast löslighet, och detta gäller såväl experimentella studier som teoretiska beräkningar. Vid fast löslighet kommer nämligen det lösta spårämnet att ingå i andra faser i låga halter, vilket är kan vara svårt att upptäcka vid t. ex. svepelektronmikroskopiska undersökningar eftersom gränsen för detektering hos mikrosonder ofta är hög.

Kommersiellt tillgängliga program för termodynamiska beräkningar saknar möjligheter till kalkyler avseende fast löslighet. Och som man frågar får man svar. När fast löslighet inte finns med så "visar" naturligtvis resultaten att ingående föroreningsämnen bildar faser i vilka de är huvudelement, och detta sker hur låga totalhalter än är.

Som redan nämnts är tendensen till fast löslighet högre ju lägre totalhalten av ett föroreningsämne är.

2.4 Sänkor för spårämnen

Som närmare framgår av Avsnitt 3.4 kan man förvänta sig att förbränningsrester som åldrats i kontakt med fukt och luft uppvisar egenskaper som liknar dem hos bergarter, jordarter och mineral. Likheterna med dessa kan i själva verket vara större än dem med förbränningsrester som inte åldrats, eller för vilka åldringen skett ofullständigt.

Detta innebär att stöd beträffande förekomstformer kan erhållas från litteratur inom dessa området. Det finns en mycket omfattande litteratur kring detta, och en hel del har gått igenom även om bara en del redovisas. Det är särskilt två källor som framstår som särskilt betydelsefulla, nämligen referenserna [34-35].

Referens [34] är inriktad på kemiska jämvikter, och ger därmed underlag och förståelse inför utförande av termodynamiska jämviktsberäkningar. Det finns samtidigt en ingående förståelse för hur naturliga system egentligen fungerar, och det är intressant att kunna konstatera att "soil" oftast är inritat i de olika diagrammen. "Soil" svarar mot naturliga jordmaterial och återspeglar inte bara stökiometriska sammansättningar, så som ideala faser och ideala jämvikter avser, utan innefattar även fast löslighet.

Det är lätt att konstatera genom att snabbt bläddra i denna bok att "soil" oftast binder det aktuella ämnet bättre än de flesta kandidater för jämviktsberäkningar.

Den generellt sett viktigaste sänkan för fastläggning av spårämnen genom fast lösning är järn i oxid- eller sulfidform. Det finns flera skäl för detta:

- Många element har ungefär samma jonradie och laddning som järn och passar därför bra in i järnrika strukturer.
- Järn är det fjärde vanligaste elementet i jordskorpan och förekommer nästan överallt.
- Järnföreningar är oftast svårlösliga i vatten, varför inkorporering av spårämnen i järnrika faser innebär "stabilisering".

Exempelvis redovisas i avsnitt 6.8.5 i [35] hur närvaro av järn påverkar tillgängligheten för andra element. Det konstateras att i ett sediment så kan bindningarna till järn bli nästan irreversibla såvida inte förhållandena är reducerande samt sådana att järn kan komplexbindas till organiska syror. I reducerande miljöer fungerar dock järn ofta ändå som en fälla för många övriga ämnen genom att de i stället fastläggs med järnsulfid. I havet fälls järn ut i form av järn(hydr)oxid, vilken utgör en sänka för element som kobolt, nickel, zink och bly. I mark koncentreras diverse spårämnen i järn(hydr)oxider, inklusive zink, bly, mangan, nickel, koppar, kobolt, vanadin, molybden och krom.[35]

Det är viktigt att skilja på absorption på ytan och fast löslighet. Järn(hydr)oxid fastlägger diverse ämnen med båda mekanismerna, men fastläggningen blir stabilast med fast löslighet. Det bör observeras att medan absorption på ytan är vanligast i samband med förorenad mark, så är fastläggning inuti strukturerna och mineralkornen vanligast för förbränningsrester.

Betydelsen av fast löslighet i järn(hydr)oxider för fastläggning av potentiellt miljöstörande ämnen i askor finns redovisad i [15].

Det kan tilläggas att järn inte bara fungerar som sänka i rena järn(hydr)oxider, utan detta gäller i stort sett generellt för järnrika faser, d. v. s. inklusive silikater och karbonater samt blandoxider såsom diverse spineller.

Det kan noteras från ovanstående att även bly stabiliseras med järn, och detta trots att skillnaden i jonradie enligt Tabell 1 överskrider den enligt Goldsmiths regler i Avsnitt 2.1 ovan. ”Missöverensstämmelsen” kan tala för att fastläggningen inte är lika god som när utbyte med järn kan ske utan justeringar av kristallstrukturen, t. ex. genom substitution i oktaedriskålar.

Sådana byten är den vanligaste typen av fastläggning med järn, och sker enligt [33] samt Tabell 1 med bl. a. a bly, kobolt, koppar, krom, nickel, vanadin, volfram och zink. Vanadin är inte med i Tabell 1, men har en lämplig jonradie och passar in som vanadin-IV i t. ex. spineller, d. v. s. liknande ulvöspinell (Fe_2TiO_4) [36]. För krom stabiliseras krom-III i närvaro av järn.[38]

Möjligheterna till substitution beror kraftigt av strukturtypen. Störst är möjligheterna i starkt hydratiserade strukturer (jfr. hydrocalumit och ettringit i Avsnitten 3.3 och 3.4 nedan) med många vätebindningar. Dessa är relativt svaga samt måttligt riktningsberoende, och kan därför ofta anpassa sig till omgivande joner av olika storlek. Detta gäller även vid och kring rumstemperatur.

Ämnen med järn som huvudelement är naturligtvis inte de enda som fungerar som sänkor för spårelement. Principen är generell och gäller för många ämnen och många element, och även för element som förekommer i anjonform. Som närmare redovisas i senare avsnitt är hydrocalumit och ettringit exempel på faser med god fastläggning för många såväl katjoner som anjoner. (Faserna själva är dock kanske inte stabila i ett längre tidsperspektiv.)

2.5 Spårämnenas bindningsförhållanden

Bindningsförhållandena för ett spårämne styrs naturligtvis i hög grad av de specifika egenskaperna för ämnet i fråga. Jonradier och typisk koordination av syre redovisas i Tabell 1 ovan, och några allmänna egenskaper finns sammanställda i Tabell 2. Specifika förhållanden för askor redovisas i Avsnitt 3.

Som delvis framgår av tabellerna så följs kobolt, koppar, krom, molybden, nickel, vanadin och zink åt i naturen genom att de gärna förekommer i oxidform och tillsammans med järn. Vissa av dessa ämnen, krom, molybden och vanadin kan dock förekomma i högre oxidationstal och bilda anjoner, liksom antimon och arsenik. Även om anjoner också kan fastläggas genom fast lösning, är förutsättningarna här i allmänhet inte lika gynnsamma som för katjoner. Barium och bly avviker genom att jonradierna är betydligt större än för järn. Även om bly i viss mån följer järn, så binds dessa ämnen gärna på andra sätt, och i strukturer som lämnar tillräckligt med utrymme för dessa större joner. Barium binds gärna som sulfat, ensamt eller tillsammans med andra ämnen i fast lösning, och för bly kan karbonat, fosfat och sulfat utgöra sänkor.

Tabell 2. Några allmänna egenskaper¹ hos visa ämnen som förekommer som spårämnen i förbränningsrester. Uppgifterna är hämtade från [14,19,35] om inte annat anges.

Namn	Egenskaper
Antimon	Antimon påträffas i naturen huvudsakligen som sulfid men också som oxid. I (hydr)oxidfaser uppvisar ämnet oxidationstalen III och V, beroende på redoxpotential och bindningsförhållanden. Det högre oxidationstalet kan stabiliseras av ett högt pH-värde. De rena oxiderna är lösliga i vatten och särskilt antimon-V bildar gärna vattentrogna anjoner.
Arsenik	Arsenik påträffas i naturen huvudsakligen som sulfid men också som (järn)arsenid och som elementär arsenik. I (hydr)oxidfaser uppvisar ämnet oxidationstalen III och V, beroende på redoxpotential och bindningsförhållanden. Det högre oxidationstalet kan stabiliseras av ett intermediärt eller högt pH-värde. Arsenik-V bildar gärna vattentrogna anjoner.
Barium	Barium påträffas i naturen huvudsakligen som sulfat och karbonat. Ämnet har praktiskt taget alltid oxidationstalet II. Vid höga pH-värden hydratiseras bariumoxid och blir då relativt vattenlöslig.
Bly	Bly påträffas i naturen huvudsakligen som sulfid och sulfid/antimonid, men också som karbonat, fosfat, vanadat, molybdat och kromat. Det vanligaste oxidationstalet är II, men högre oxidationstal kan inte utan vidare uteslutas vid höga pH-värden. Bly(hydr)oxid är relativt svårlöslig i vatten utom vid höga pH-värden. Ren blyoxid är relativt svårlöslig vid neutrala pH-värden, men lösligheten ökar vid såväl låga som höga pH-värden. Bly(2+)joner i vattenlösning fälls av ett antal vanliga syraanjoner, inklusive karbonatjon.
Kadmium	Kadmium påträffas i naturen som mineraliseringar i form av sulfid och oxid, men utvinns i praktiken ur zinkmalm. Kadmiums kemi uppvisar stora likheter med den för zink. Endast oxidationstalet II har någon praktisk betydelse. Kadmium(hydr)oxid löser sig något i vatten vid höga pH-värden.
Kobolt	Kobolt påträffas i naturen som sulfid, arsenid och (hydr)oxid, i de förra fallen typiskt tillsammans med nickel, järn och mangan. Det vanligaste oxidationstalet för kobolt är II, men III kan också förekomma. Koboltoxid marknadsförs ofta som Co_3O_4 , d. v. s. en förening som är analog med magnetit, Fe_3O_4 , båda är spineller[39]. Kobolt-II-(hydr)oxid är svårlöslig i vatten.
Koppar	Koppar påträffas i naturen bl. a. som sulfid, arsenid, antimonid, oxid, karbonat, silikat, sulfat och elementärt, i de tre förra fallen ibland tillsammans med järn eller bly. I oxidform uppvisar koppar oxidationstalen I och II. I vattenlösning är dock koppar-I instabilt och disproportioneras ² till koppar-O och koppar-II. Kopparoxider är svårlösliga i vatten.

¹ I tabellen används ordet "påträffas" i stället för det sedvanliga "förekommer". Skälet för detta är att grundämnen som finns i jordskorpan i låga halter huvudsakligen förekommer i form av fast lösning i mineral med andra huvudelement, och inte i form av mineraliseringar. Det som normalt avses med "förekommer" är naturligtvis mineraliseringar.

² Enligt Referens [YR] gäller följande beträffande oxidationstalen för koppar: "Disproportioneringen av Cu^+ i jämvikt med vatten enligt $2 \text{Cu}^+ = \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$ får försumbar omfattning endast om halten Cu^{+} -jon blir mycket liten på grund av att denna binds starkt (16d). I jämvikt med vatten finner man därför oxidationstalet Cu(I) endast i svårlösliga föreningar eller starka komplex."

Krom	Krom påträffas i naturen huvudsakligen som kromit med den ideala formeln FeCr_2O_4 (med järn-II och krom-III), men en mera realistisk beskrivning är $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})\text{O}(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_3$, d. v. s. med fast lösning mellan tvåvärda respektive trevärda element. Kromit har spinellstruktur. De vanligaste oxidationstalen för krom är II, III och VI. Krom-II är inte stabilt i vatten, utan oxideras till krom-III. Teoretiskt sett är krom-VI stabilt i vattenmiljö, men i praktiken binds krom till främst järnrika fasta faser varvid oxidationstalet III stabiliseras. Krom-III-(hydr)oxid är svårslöslig i vatten, och står för (en stor del av) korrosionsbeständigheten hos rostfritt stål.
Kvicksilver	Kvicksilver påträffas[39] huvudsakligen som sulfid, vilken dock kan innehålla elementärt kvicksilver. I oxidform kan kvicksilver ha oxidationstalen I och II, men man bör även inkludera 0 eftersom kvicksilver-I lätt disproportioneras till kvicksilver-II och elementärt kvicksilver. I praktiken styrs tillgängligheten till vattenfas i hög grad av komplexbildning samt det faktum att elementärt kvicksilver är flytande och har ett högt ångtryck. Bl. a. därför kan kvicksilver migrera på ett svårförutsägbart sätt.
Molybden	Molybden påträffas i naturen främst i form av sulfid, men förekommer också som molybdat. I oxidform har molybden huvudsakligen oxidationstalet VI, men bl. a. IV kan också förekomma. I vattenmiljö bildar molybden därför gärna vattentroget molybdat.
Nickel	Nickel påträffas i naturen i form av sulfider (ibland med järn och kobolt), arsenider, antimonider, silikater och oxid/hydroxid med järn. Ämnet har praktiskt taget alltid oxidationstalet II. Nickel(hydr)oxider är svårslösliga och bidrar till korrosionsbeständigheten hos rostfritt stål.
Vanadin	Vanadin påträffas i naturen som sulfid, som bland(hydr)oxid med järn, bl. a. i form av spinell, som oxid och som vanadat med ett antal element. Det vanligaste oxidationstalet förefaller vara V, men bl. a. III och IV förekommer också. Liksom för krom kan de lägre oxidationstalen stabiliseras när vanadin ingår i fast löslighet med järn i spinelliknande faser [36]. Sådana faser är svårslösliga i vatten, medan vanadater kan vara vattenlösliga.
Zink	Zink påträffas i naturen främst som sulfid, men också som oxid, karbonat och silikat, samt i mindre utsträckning som blandoxid med järn (spinell). Endast oxidationstalet II har någon betydelse. Zink(hydr)oxid är svårslöslig i vatten, och bildar skyddande skikt på såväl zinkmetall som på förzinkat järn.

3 INFORMATIONSSÖKNING KRING FÖREKOMSTFORMER FÖR VISSA ÄMNEN I ASKOR

Ytterligare material kring innehållet i detta kapitel återfinns i Bilaga B.

3.1 Askor och askgenerering

Bränslet vid avfallsförbränningsanläggningar i Sverige utgörs huvudsakligen av hushållsavfall och verksamhetsavfall. Ibland kan även rena biobränslen ingå i de bränsleblandningar som används. Vissa avfallsbränslen, t. ex. biomal (slakteriavfall), innehåller endast obetydliga halter föroreningsämnen. Därför kan man inte utan vidare utgå från att en avfallsförbränningsrest är ”smutsig”, även om det sker en uppkoncentrering av föroreningsämnena i askan genom förbränningen.

Aska frånskiljs i form av bl. a. bottenaska / bäddsand och flygaska. Ofta innehåller den senare även rester från torr eller halvtorr rökgasrening i vilken man absorberat saltsyra och svaveldioxid. För detta används ofta kalkmjölk, d. v. s. en uppslamning av kalciumhydroxid i vatten.

En del av de olika komponenterna i den egentliga askan bildas under förbränningen, medan andra funnits i bränslet från början. De senare kan ha omvandlats under förbränningen eller ha passerat igenom processen relativt opåverkade.

De huvudsakliga elementen i askor är ofta syre, klor, kisel, aluminium, kalcium, järn, natrium, kalium, magnesium och fosfor. Vissa spårämnen är emellertid också av intresse eftersom de kan ha en potential för att påverka hälsa och miljö. I denna rapport inkluderas följande sådana ämnen: antimon, arsenik, barium, bly, kadmium, kobolt, koppar, krom, kvicksilver, molybden, nickel, vanadin och zink. Vissa av dessa förekommer i låga halter och andra kan det vara svårt att säga så mycket om eller göra något åt. Men även sådan information förväntas kunna vara av värde och kommer därför att redovisas.

Det bör framhållas att de ämnen som ingår i askor kan vara mycket olika bundna i olika fall.

Viktiga skillnader innefattar men är inte begränsade till följande faktorer:

- De askbildande grundämnena, dels huvudämnena, dels spårämnena
- Förbränningsprocessen
- Uttagspunkt
- Om ämnen som tillsatts för rökgasrening ingår eller inte
- Åldringen samt hur den skett med hänsyn till följande faktorer
 - Fukt
 - Luftsyre
 - Koldioxid
 - Tid

Framställningen i denna rapport fokuserar därför dels på allmänna förhållanden, dels på avfallsflygaskan från Värmeverket Torsvik och särskilt på ämnena bly och klor.

Ytterligare allmän information kring förbränning och askor återfinns bl. a. i [40-41].

De askbildande grundämnen som ingår i askor reagerar olika under förbränningsprocessen. Huvuddelen av följande ämnen hamnar i bottenaskan: aluminium, kalcium, järn, magnesium, natrium och kisel. Men dessa element ingår också i flygaskan även om halterna är lägre jämfört med i bottenaskan. Detta gäller särskilt natrium och kalium.

Fraktioneringen är större för föroreningsämnena, vilka företrädesvis hamnar i flygaskan. Detta gäller särskilt arsenik, kadmium, bly, antimon, kvicksilver och zink.

Nybildad flygaska är mycket reaktiv av flera skäl:

1. Den har bildats i en högttemperaturprocess, och därför är reaktionsprodukterna inte termodynamiskt stabila vid rumstemperatur.
2. Högttemperaturprocessen har varit transient och bland annat innefattat en mycket snabb kylning av små halvsmälta partiklar. Ofta har denna smälta inte hunnit kristallisera utan utgörs av ett ofta reaktivt glas.
3. Tillförd kalciumhydroxid i rökgasreningen har inte haft tillfälle att reagera med den egentliga askan vid hög temperatur där reaktionerna går snabbare.
4. Tendensen för aska att reagera med vatten och koldioxid är mycket starkare vid rumstemperatur jämfört med vid förbränningstemperatur.

Det finns många artiklar kring förbränningsprocesser, men en översikt återfinns i Referens [42].

När aska kontaktas med vatten och luft inträffar därför ett antal kemiska förlopp:

- a. Glas omvandlas till kristallina ämnen med ordnade strukturer.
- b. Faser som kanske var stabila vid höga temperaturer omvandlas till nya stabilare faser.
- c. Det sker en hydratisering.
- d. Kalciumhydroxid reagerar med övriga ämnen, vilket leder till att åtminstone en del av kalciumhydroxiden förbrukas, och pH-buffertkapaciteten sänks.
- e. Eventuellt överskott av kalciumhydroxid eller "kalkvärde" bildar karbonat med luftens koldioxid.
- f. Föroreningsämnen friläggs och bakas in i de nya faser som bildas.

Många av dessa reaktioner sker relativt snabbt, medan andra kan kräva lång tid, även flera år, se Avsnitt 2.1.

3.2 Om hur askor beskrivs i litteraturen m. m.

Det är emellertid inte bara askorna som är olika. Det finns även många olika infallsvinklar i de källor som påträffats. Ibland har ett arbete syftat till konkreta tillämpningar, ibland till grundläggande förståelse. Ibland har man sökt simulera tillgänglighet, d. v. s. lakning, och ibland har man varit intresserad av hur olika ämnen varit bundna. Ibland har man fokuserat på yteffekter, d. v. s. adsorption / ytkomplexering, ibland på mera långsiktigt stabila former.

De som utfört undersökningar har också hanterat prover på olika sätt, och även dokumenterat detta med olika detaljeringsgrad. Ibland har man varit omedveten om känsligheten med utförandet av vissa hanteringssteg. Exempelvis saknas ofta uppgifter om fukthalt samt tillgång till syre och koldioxid.

I denna rapport läggs därför mindre vikt vid sådana rapporter i vilka det varit oklart i vilken mån t. ex. karbonatisering kommit till stånd. I vissa fall har man t. ex. konstaterat att "karbonatisering" inte gett effekt när man satt koldioxidhaltig atmosfär till torrt material samt har kvar mineral efteråt som

reagerar med koldioxid under fuktiga förhållanden, men som alltså inte har reagerat (jfr. Avsnitten 1.3 och 3.3). Det är inte trivialt hur man bör befukta en flygaska eftersom den tar upp en hel del vatten genom kemiska reaktioner. Vattenhalten minskar således under åldringsprocessens gång. Omvandling av faser kräver ofta tillgång till fritt vatten, d. v. s. porvatten, och sådant har alltså inte alltid varit tillgängligt.

I denna rapport läggs tonvikt på att skilja mellan sådana förekomstformer som bara finns under en begränsad tid och sådana som är mera stabila i kontakt med fukt och luft. Detta innebär fokus på fast löslighet på viss bekostnad av absorption, samt fokus på mineralogi, elektronmikroskopering och mikrosondanalys på bekostnad av termodynamiska beräkningar.

Till stöd för denna ansats finns bl. a. följande citat från Referens [43]:

"When attempting to explain undersaturation of heavy metals with respect to their occurrence in mineral form, researchers tend to take into consideration only processes of sorption on the surfaces of hydroxides. Other phenomena, such as the occurrence of trace metals in solid solution in the newly formed minerals, have rarely been studied (Kersten et al., 1997; Fällman, 2000; Crannel et al., 2000; Freyssinet et al., 2002). The present study shows that the role of solid solutions is far from negligible and must be taken into account in models in order to refine the approach."

Det finns ett liknande citat i Referens [43]:

"Concerning thermochemical modelling, this study highlights two concepts that have received little attention in the literature and which deserve some consideration: (i) Although one cannot reject the hypothesis that metals are trapped by sorption on the surfaces of the hydroxides, the role of mineral solid solutions is probably underestimated, since most of the minerals identified (carbonates, sulphates, arsenates, etc.) have a high trace element (Pb, Zn, Cd, As, V, Cr, etc.) trapping capacity. (ii) The presence of amorphous mineral phases should be taken into consideration when interpreting data, and may explain some of the inconsistencies observed in the phase analysis for the minerals commonly found in these environments."

Det har nämnts ovan att förbränningsrester oftast är mycket annorlunda jämfört med förorenad mark. Där ligger en förorening oftast utanpå de ursprungliga mineralkornen, vilka således vanligen inte omvandlas själva.

Den kanske tydligaste illustrationen av detta ges i Referens [44] där man utfört soxhletlakning av aska under sju dygn. Soxhletlakning innebär att man kontinuerligt kokar lösningsmedel som kondenseras i en kylare varefter det genomströmmar provet som befinner sig i en strumpa, vilken också är ett filter. Genomströmningen sker satsvis och så att provet med jämna mellanrum helt och hållet täcks av vätskan, vilket åstadkoms genom hävertverkan.

Enligt en inte ovanlig föreställning skulle man här vänta sig att föroreningsämnena ligger på ytan och går i lösning medan huvudämnena lämnas kvar. I själva verket lakar i [44] samtliga föroreningsämnen mindre än huvudämnena med undantag av molybden, där lakningen är större med en ringa marginal över felgränsen. Detta gäller en avfallsflygaska som provtagits direkt vid elektrostatfiltret.

I vissa fall kan dock föroreningsämnena förekomma företrädesvis på ytor. Detta gäller bl. a. zink och bly, Se Avsnitt 3.4.

I askor omvandlas således ofta föroreningsämnena samtidigt med huvudämnena. Tidsordningen för detta är viktig och analyseras därför i det följande. Exempelvis är det inte självklart att eller om föroreningsämnen genomgår omvandling samtidigt med järnrika faser. Om t. ex. en viss järnrik fas har bildats i en någorlunda stabil form före det att ett föroreningsämne omsätts så kanske stabiliseringen i form av fast löslighet inte blir så omfattande.

Temporära faser kan ha en stor betydelse för tillgänglighet och lakning. Det hör till sakens natur att om en temporär fas tar upp vissa föroreningsämnen så kan de komma att frisläppas, dels vid lakning, dels när den temporära fasen omvandlas. I det senare fallet beror slutresultatet naturligtvis på om och i så fall hur dessa föroreningsämnen kan bindas i nästa steg.

Som illustrerats ovan är det relativt svårt att trots avancerade metoder få en god bild av de kemiska förhållandena i en aska. Askor är olika från olika anläggningar, uttagspunkter och bränslen. De förändras över tid, och olika beroende på hur de kontaktas med vatten och luft. Vidare är mineralkornen små, och därmed svårstuderade. I Bilaga A beskrivs olika metoder som står till buds för karakterisering. En god bild av en aska kan egentligen bara erhållas genom att man tillämpar flera metoder samtidigt. Detta är svårt redan inom mineralogin, där åldring skett över geologiska tider, och där mineralkornen kan vara mycket stora (centimeter och decimeter) och därmed lättstuderade jämfört med askor. Exempelvis kan man lätt mäta halter av spårämnen i en viss fas. Vid studiet av askor är det viktigt att tänka på vad andra metoder än de man tillämpar skulle ha visat samt att göra jämförelser med mera lättstuderade system, vilka kan fungera som analogier.

Beträffande karbonatisering, se nästa avsnitt.

3.3 Förekomstformer för huvudelementen

Det finns många undersökningar i litteraturen över de faser som ingår i olika rester från förbränning av avfall. Resultaten från en färsk sammanställning[45] redovisas i Bilaga B. Det är många faser som kan bildas, och variationerna är stora, antagligen främst beroende på variationer i kemisk sammansättning och åldring. Dessutom är det inte sällan osäkert beträffande hur åldringen egentligen skett.

Karbonatisering har studerats i många publikationer, men resultaten är svåra att utvärdera. Oftast har man haft forcerade betingelser med höga halter koldioxid i atmosfären, vilket innebär att koldioxid i sådana fall i praktiken fungerar som en mycket starkare syra (d. v. s. i mycket högre koncentration) än vid de halter som förekommer i luft. Samtidigt har man oftast inte haft kontroll över tillgängligheten, d. v. s. hur koldioxiden i den aktuella atmosfären skulle kunna nå alla delar av provet. Som närmare redovisas i Avsnitt 1.3 bör man ligga på relativa fukthalter kring 50 – 70 % för att kunna räkna med att karbonatiseringen blir effektiv.

För karbonatisering är förutsättningarna således annorlunda än för hydratisering (upptag av vatten) och även för oxidation. Förbränningsrester väts av vatten, varför man kan räkna med att mineralkornen i en förbränningsrest kontaktas med vatten om provet hålls fuktigt. För en flygaska kan det emellertid eventuellt krävas tillsats av en hel del vatten eftersom mycket vatten kan åtgå för hydratisering så att det inte blir någon fukt kvar som kan bilda porlösning. För oxidation krävs troligen också att porositeten inte är sluten, och även här kan man förvänta sig katalys vid närvaro av fukt. Situationen är emellertid mycket känsligare vid karbonatisering med luft jämfört med oxidation med luft eftersom koldioxidhalten i luft bara är ca 0,04 % medan syrehalten ligger kring 20 %.

Konsekvensen av detta är att man inte utan vidare bara kan utgå från de generella uppgifter som finns sammanställda i [45] utan man behöver framförallt fokusera på de källor som dels är tydliga beträffande hur åldringen gått till, dels innehåller specifika analyser av intresse.

En mycket noggrann mätning av de olika faser som kan bildas återfinns i [44,46-48] (till stor del samma författare och samma material). Här finns detaljerade kvantitativa data från röntgendiffraktion (XRF) för färsk flygaska och för aska som åldrats med fukt. En sammanställning återfinns i Bilaga B.

Referens [26], avser åldring av en liknande aska (som den från Värmeverket Torsvik) för vilken man varierat halterna av fukt och koldioxid i luften samt åldringstiden. Här fokuseras på åldring med 65 % relativ fukthalt av ovan nämnda skäl, samt den lägsta koldioxidhalten som studerats för den relativa fukthalten, vilken är 20 %.

Efter åldring under 31 månader kunde bara tre mineral identifieras med pulverröntgen (XRD): kvarts (SiO_2), kalцит (CaCO_3) och gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Röntgendiffraktion utfördes även med synkrotronstrålning, varvid dessutom hematit (Fe_2O_3) identifieras i de åldrade prover som undersöktes med denna metod. Det kan antas att hematit förekommer i samtliga prover, men att konventionell röntgendiffraktion med hjälp av röntgenrör inte är tillräckligt känslig, och järnhalten var bara 2 % räknad som Fe_2O_3 , vilket kan förväntas ligga nära gränsen för identifiering[26], se även Bilaga A.

Före åldringen identifierades 11 faser i [26] inklusive hydrocalumit $\{\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$, ettringit $\{\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}\}$ och portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Nedbrytning (omvandling) av hydrocalumit har betydelse för möjligheterna att laka ut all klorid, se Avsnitt 3.7.

Åldring i luft, men utan kontroll av fukthalten, redovisas i Referens [52]. Här är kalciumhalten betydligt högre än i [44], och här har även fasen CaClOH identifierats.

Dessa senare faser, hydrocalumit, ettringit, portlandit och kalciumkloridhydroxid är således temporära faser i en aska som kontaktas med fukt och luft, d. v. s. de omvandlas till andra faser i samband med karbonatisering.

Det bör noteras att alla ämnen inte är röntgenkristallina, d. v. s. de ger inte reflexer när de exponeras för röntgenstrålar. För att sådana reflexer ska uppkomma krävs tredimensionell ordning i atomär skala. I askor kan en stor del av massan bestå av glas som helt eller delvis omvandlas till andra ämnen efter kontakt med fukt och luft.

Det finns olika uppgifter om hur benäget sådant glas är att genomgå omvandling. För kolaskor och masugnsslagg brukar man framföra att om de snabbkyls i finfördelad form så kan de bilda ett reaktivt finkornigt material som kan användas, eventuellt i blandning med portlandcement, som massivcement för stora konstruktioner.

Zevenbergen[49] har observerat bildning av ett lermineral, illit, på ytan av ett glaskorn i avfallsbottenaska som åldrats i tolv år. ("Glaskorn" avser här sådant glas som bildats under förbränningsprocessen). Antagligen är omvandlingshastigheten mycket olika för olika glas. Enligt Referens [50], som handlar om vulkaniska glas, så är det stor skillnad mellan ljusa och mörka glas. De förra består till stor del av kiseldioxid och är relativt beständiga, medan de senare innehåller ämnen som järn och magnesium och omvandlas jämförelsevis snabbt. Glas i vulkanaska omvandlas under såväl tiotals som tusentals år. Det är tänkbart att båda typerna kan förekomma i samma prov. Smält kvarts (ljus smälta) har nämligen en begränsad blandbarhet med andra oxidsmältor, särskilt nära smältpunkten (jfr. kvarts i granit).

Generellt kan man emellertid förvänta sig att glas i aska är mer reaktivt än glas i vulkanaska. Skälet är att halterna av natrium och kalium oftast är högre i förbränningsaskor. Dessa ämnen bidrar till att göra såväl ljusa som mörka glas mera reaktiva.

Det finns flera artiklar, inklusive [49], som innehåller elektronmikroskopbilder över mikrostrukturen, och där det framgår hur askan delvis har varit smält, och hur stelnat material fungerar som ett bindemedel mellan kornen. Här hänvisas emellertid i första hand till Figur 2 i [51], eftersom den publikationen också innehåller uppgifter om kornstorleksfördelning, yta enligt BET, samt kemisk sammansättning hos de olika storleksfraktionerna. Enligt artikeln har de största kornen den största ytan per viktsenhet, vilket hänger samman med att de är porösare än de mindre kornen. I analogi med detta är innehållet av ämnen vars oxider är mera lättsmälta högre i de grova fraktionerna jämfört med de finkorniga (med undantag för natrium, där det inte är någon skillnad).

Nedbrytningen av de temporära faserna leder främst till att det bildas ytterligare kalciumkarbonat, samt kalciumsulfat (det senare från ettringiten).

Men det pågår naturligtvis också ett antal andra processer, och som hänger samman med hydratisering och oxidation. Dessa redovisas i Bilaga B, men det kan nämnas här att följande typer av faser – förutom nyss nämnda karbonater och sulfater - är av särskild betydelse för fastläggning av spårämnen: järn(hydr)oxider, fosfater och silikater. Järnrika faser finns behandlade i en tidigare rapport som utgivits av Askprogrammet [15].

3.4 Förekomstformer för spårelementen i allmänhet

Det kan antagligen förekomma att ett spårämne till största delen binds till endast en viss fas i vilken det antingen är ett huvudämne eller ingår i fast löslighet. Men det absolut vanligaste är sannolikt att ett grundämne är fördelat på olika faser och förekomstformer. Lakningen styrs då av den förekomstform i vilken grundämnet i fråga har den största tillgängligheten. Denna förekomstform behöver inte vara identisk med den i vilken huvuddelen av ämnet i fråga förekommer.

Det finns inget som hindrar att ett spårämne ingår i såväl en fas i vilket det är huvudämne, som i andra faser i fast löslighet. En sådan fördelning strider inte mot några termodynamiska principer, snarare tvärtom eftersom tendensen till fast löslighet ofta blir svagare ju högre koncentrationen är.

Ett skäl till en fördelning på olika förekomstformer kan vara att en del av ett spårämne är bundet i bränslet i sådana faser som knappast omvandlas under förbränningen. Ett annat skäl kan vara att ett spårämne under förbränningen binds till sådana ämnen som omvandlas när en förbränningsrest kontaktas med vatten och luft.

Sådana omvandlingar har utvärderats i [22] och resultaten visade att lakningen av främst bly och zink minskade mycket kraftigt bara genom åldring med fukt.

Mot denna bakgrund finns det anledning att fokusera på de åldringsförsök som utförts enligt [26].

I Avsnitt 3.3 ovan nämndes om åldringsförsök med en relativ fukthalt på 65 % och med en koldioxidhalt i atmosfären på 20 %.[26] I denna publikation finns uppgifter om föroreningsämnena barium, krom, koppar, bly och zink, och resultaten visar att lakningen minskar med ökad åldring för samtliga dessa element utom zink. Referensen nämner dock att andra forskare fått andra resultat för zink, och möjligen

kan den förhöjda utlakningen hänga samman med den höga halten koldioxid i den atmosfär som testerna avsåg[52]. Referens [53] rapporterar att lakningen av bly och zink reducerades ungefär 100 gånger som ett resultat av karbonatisering.

Den ofta höga utlakningen av vissa spårämnen (föroreningsämnena) hos färsk flygaska kan delvis förklaras med att det under förbränningen bildas vissa faser som är lösliga i vatten.

Sålunda visas i [54] liksom i andra rapporteringar att ångtrycket för zink- och blyklorid kan vara relativt högt i en eldstad, varför sådana klorider kan förväntas kondensera på ytorna av askpartiklarna när rökgasen kyls av tuberna i pannan. I [55] redovisas vidare att dikaliumzinktetrafluorid (K_2ZnCl_4) också kan avsättas på liknande sätt på såväl askpartiklar som tuber, och detta har senare också verifierats i andra undersökningar, och bland annat återfinns fasen i fråga bland de som identifierats i flygaska i referens [44].

Dessa faser är lösliga i vatten och omvandlas till stabilare och mera svårslösliga former relativt snart efter det att en förbränningsrest kontaktas med vatten.

Data pekar på att något motsvarande kan gälla för den Pb_5O_8 som detekterades i färsk aska i [52], och som försvann när provet karbonatiserades i luft. Något motsvarande borde rimligen ha hänt också med det minium (Pb_3O_4) som detekterades i [52] om provet hade karbonatiserats. (Askan i [52] hade ett högt kalciuminnehåll).

Liknande omvandlingar kan förväntas i följande typer av faser som huvudsakligen innehåller huvudämnena:

- Sådana som bildas i förbränningsanläggningen och som inte är svårslösliga i vatten, samt
- Sådana som bildats inom en kort tid efter det att förbränningsresten i fråga kontaktats med vatten och som inte är svårslösliga.

I det följande kallas sådana faser för temporära faser.

Temporära faser kan omvandlas till nya ämnen, som är mera svårslösliga. Om en sådan fas innehåller föroreningsämnena så kommer dessa att frigöras i samband med omlagringen, vilket kan möjliggöra att de fastläggs i nya faser.

Alla ämnen som uppfyller kriterierna a och b ovan omvandlas dock inte till svårslösliga ämnen eller ämnen som har en låg tillgänglighet till vatten. Ett exempel på detta är molybden som gärna bildar vattentrogna anjoner, se vidare nedan.

Om däremot en förbränningsrest skulle laktestas innan sådana temporära faser hunnit omlagras så kan man tänka sig att dessa går i lösning, varvid föroreningsämnena i stället frisläpps till lakvattnet, vilket kan ge upphov till en hög lakning.

Det framgår av Avsnitt 3.2 att följande faser kan ha sådana egenskaper:

- hydrocalumit $\{Ca_4Al_2(OH)_{12}Cl_2 \cdot 4H_2O\}$,
- ettringit $\{Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O\}$ och
- portlandit ($Ca(OH)_2$), vilka samtliga tre kan bildas enligt bl. a. [28], samt
- kalciumkloridhydroxid ($CaClOH$) som kan bildas enligt [45].

Enligt [26,44] sönderdelas dessa vid karbonatisering och ingående ämnen bildar nya mineral.

Därmed inställer sig frågan om dessa faser kan tänkas innehålla några föroreningsämnen som skulle kunna frigöras om den aktuella förbränningsresten skulle laktestas innan åldring kommit till stånd, d. v. s. innan befuktning, oxidation och karbonatisering samt omvandling av dessa faser till mera stabila.

Hydrocalumit kallas också Friedel's salt och kloroaluminat. Enligt [56] uppvisar detta mineral en stor variation beträffande såväl katjoner som anjoner. Strukturen består av oändliga skikt med ömsom katjoner, ömsom anjoner. I den ideala formen $\{\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ ingår aluminium i oktaedrisk koordination. Här kan emellertid många element förekomma i stället för aluminium inklusive följande[56]:

- Tvåvärda joner: Magnesium, kalcium, mangan, järn, koppar och zink
- Trevärda joner: Aluminium, mangan, järn, kobolt och nickel

Enligt samma källa är det stor eller full utbytbarhet även mellan anjonerna klorid, hydroxid och karbonat, medan utbytbarheten förefaller mera något mera begränsad beträffande sulfat. Det sagda framförs även av [57] beträffande katjoner och [58] beträffande anjoner. Referens [59] redovisar att jonrörligheten är hög.

Uppgifterna pekar således på att det föreligger en hög grad av fast löslighet i hydrocalumit för alla de joner som nämnts enligt ovan samt andra joner med liknande egenskaper. Den höga hydratiseringsgraden innebär en hög flexibilitet i strukturen, och det är rimligt att tänka sig att även större joner kan få plats. En omständighet som pekar på detta är att kalcium har sjuttalig koordination[59], d v s hålet för kalcium är något större än ett ordinarie oktaedriskt hål.

Situationen är analog för ettringit. Strukturen består[60] av kedjor med hydrat av kalcium och aluminium parallellt med kedjor av sulfatjoner och vatten. Kalcium ligger i oktaedriska hål och kan substituera med strontium, barium, bly, kadmium, kobolt-II, nickel-II och zink. Aluminium befinner sig i stället i tetraedriska hål och kan substituera med krom-III, kisel, järn, mangan-III, nickel-III och kobolt-III. Strukturen medger också – och kanske framförallt - substitution av anjoner, inklusive karbonat, klorid, kromat, arsenat, selenat, vanadat och molybdat.

Referens [60] samt Referens [61] tar båda upp att ettringit är en lämplig fas för fastläggning av såväl många anjoner som katjoner i fast lösning. Referens [61] tar även upp hydrocalumit som en sådan sänka samt gör jämförelser mellan de båda. Ettringit har en större tendens än hydrocalumit att orsaka expansion och sprickbildning i materialet. Båda kräver att pH kan hållas vid höga värden, och båda omvandlas vid karbonatisering.

En ytterligare temporär fas är CaOHCl , som kan förekomma i torr aska. När askan kontaktas med vatten omvandlas denna antagligen omgående till kalciumklorid, som är mycket löslig i vatten, och som därför kan gå i lösning, samt till kalciumhydroxid som är måttligt lös i vatten, varför huvuddelen bildar fällning.

Enligt Goldsmiths regler ovan kan joner med passande jonstorlek, inklusive blyjoner (se Tabell 1), tänkas ingå i även denna fas (d. v. s. kalciumhydroxid) med fast löslighet. Det är också allmänt känt att bly följer kalcium i naturen liksom i människokroppen.

Därmed finns det anledning att starkt misstänka att bly kan finnas i alla ovan nämnda temporära faser i form av fast löslighet. Om laktester sker innan dessa omvandlats genom att askan karbonatiserats så bör man räkna med att det kan bli fråga om höga lakvärden. Detta gäller naturligtvis även andra ämnen som kan tänkas ingå i fast löslighet i dessa ämnen.

Det har redan redovisats ovan att egenskaperna hos en förbränningsrest är starkt avhängigt av ett antal faktorer såsom bränsle, förbränning och uttagspunkt, samt åldring genom hydratisering, oxidation och karbonatisering. Det har också nämnts att flertalet studier i litteraturen avser antingen färsk aska eller aska som åldrats genom befuktning. I de flesta fall har åldring skett på ett mer eller mindre obestämt sätt, d. v. s. det har varit oklart i hur hög grad syre och koldioxid tillförts och kunnat upptas i olika delar av materialet. Till detta kommer att de olika mekanismerna troligen inte är kommutativa. Systemen går knappast till jämvikt, och därför spelar det antagligen roll i vilken ordning olika typer av förändringar sker.

I det följande fokuserar denna rapport mot i första hand flygaska från Kraftvärmeverket Torsvik samt dess egenskaper efter att ha åldrats genom samtidig hydratisering, oxidation och karbonatisering. Den relativa fukthalten antas hållas vid en sådan nivå att oxidation och karbonatisering kan ske fritt med hjälp av luft. Andra askor kan således uppvisa andra egenskaper.

3.5 Specifikt om några spårämnen (utom bly)

Antimon förekommer i askor bl. a. till följd av att ämnet ingår i flamskyddsmedel. Halten är ofta låg men andelen som lakar är ofta högre än för andra element.

Motstridiga uppgifter har framkommit om oxidationsförhållanden och tillgänglighet till vattenfas som funktion av tiden.[62]. Orsaken förefaller vara [62-63] dels att antimon kan ha olika oxidationstal, dels att antimonatjoner (med antimon-V) kan bindas primärt till den sulfatrika fasen ettringit, i vilken den kan ingå i fast löslighet, samt frigöras när denna fas bryts ned, t. ex. till följd av karbonatisering.

En aspekt av betydelse i sammanhanget är att publikationer om lakning sällan innehåller någon mera detaljerad information om tillgången till syre. Exempelvis kan luftsyre diffundera genom väggarna i plastbehållare, och förutsättningarna för diffusion kan vara olika för olika typer av polymerer. Såväl Sb_2O_3 som Sb_2O_5 är lättlösliga i vatten, men antimon-V-föreningar kan förväntas vara mest vattentrogna.

Antimonatjonen förefaller dock inte vara isomorf med (ha samma form som) motsvarande anjon i fosfat, sulfat, vanadat, kromat molybdat och arsenat vilka alla har formen av tetraedrar med fyrtalig koordination av syre (molybdatjonen har dock inte ideal form). Antimonatjonen har oktaedrisk koordination med sex syre, och formeln kan skrivas $\{\text{Sb}(\text{OH})_6\}$ [35,64 section 3.5.2]. Antimonatjonen kan därför förväntas vara mindre benägen att ingå i fast lösning i fosfat och sulfat jämfört med de andra jonerna.

Arsenik i aska kommer nästan uteslutande från använt trä som impregnerats med koppar, krom och arsenik, CCA. Ett sätt att lösa eventuella problem med arsenik i förbränningsrester kan vara att sortera bränslet.[65]

I aska förekommer arsenik som arsenik-III och som arsenik-V. I det senare fallet bildar arsenik gärna anjoner[35,43]. Dessa blir gärna vattentrogna. Men arsenik kan också fastläggas med järn eller ingå i fast löslighet med fosfat och sulfat. Arsenik kan också bindas till temporära faser såsom ettringit.

Arsenik (liksom antimon) kan bindas till järn genom att man tillsätter järn-II-sulfat eller järnpulver, vilka båda oxideras med det syre som finns i luft och vatten, varvid järn-III-hydroxid faller ut. Denna har en benägenhet att ta upp arsenik och antimon. Man kan också tänka sig att arsenik reduceras från femvärt till trevärt, vilket också kan förväntas reducera tillgängligheten. Det är relativt komplicerat beträffande vilka specier som kan bildas under vilka förhållanden, och hur arsenik uppträder rekommenderas därför undersökas från fall till fall.

Barium kan förekomma i bränsle bl. a. p. g. a. att bränslet innehåller papper i vilket bariumsulfat ingår. Barium kan ibland ha en hög lakning i färsk aska eftersom bariumhydroxid är tämligen löslig. Bariumsulfat är dock svårlöst, och lakningen har ofta observerats bli låg om sulfat finns närvarande. Möjligen kan karbonatisering innebära att sulfatjoner blir något mera tillgängliga för att bilda bariumsulfat. Barium-II-jonen är alltför stor för att passa in i en ordinär oktaedrisk koordination med syre. Däremot kan barium passa in i karbonater och andra strukturer på liknande sätt som bly, se Avsnitt 3.6 nedan.

Bly. Se Avsnitt 3.6

Kadmium har knappast studerats inom ramen för denna rapport eftersom ämnen i fråga förekommer i askor bara i låga halter. Ett visst undantag utgörs av askor från biogrödor, vilka, om de växt på jordbruksmark, kan innehålla kadmium från historisk gödsling med fosfathaltiga gödselmedel. De kemiska egenskaperna hos kadmium liknar de för zink, och dessa båda ämnen följs åt i naturen.

P. g. a. likheten med zink kan man tänka sig att kadmium kan kondensera på ytan på askpartiklar i form av kadmiumklorid (i blandning med zinkklorid). Vid kontakt med vatten hydrolyseras sannolikt kadmiumkloriden till kadmiumoxid eller kadmiumhydroxid, vilken sedan reagerar vidare på liknande sätt som zink.

Troligen fastläggs kadmium i järnrika faser alternativt silikatfaser med liknande fastläggningsegenskaper, på liknande sätt som zink.

Kobolt i aska kommer sannolikt huvudsakligen från olika kvaliteter av stål, vilka är legerade med kobolt. Halterna i aska är låga, och lakningen obetydlig. De allmänna egenskaperna pekar tydligt på att detta ämne sannolikt förekommer som blandoxid i järnrika faser.

Koppar förekommer relativt spritt i avfallsbränsle. Ämnet ingår i all levande materia och finns därmed delvis naturligt i de flesta bränslen. Ämnet ingår i impregneringsmedel för trä och förekommer som metall i olika föremål, vilka antagligen delvis oxideras i pannmiljö. I askor förekommer koppar huvudsakligen som koppar-II och som elementärt.

Koppar har större tendens än de allra flesta metalliska grundämnen att bilda organiska komplex, och i markmiljö kan denna tendens vara så stark att kopparbrist uppkommer.[66] Koppar i aska kan därför bindas till organiska ämnen om förbränningen varit ofullständig.[67]

Koppar förekommer gärna i blandoxid med järn.

Krom ingår i all levande materia och finns därför delvis naturligt i de flesta avfallsbränslen. Krom finns också i rostfritt stål, i gamla färger och i gammalt läder.

Krom i askor kan förekomma som krom-III, vilket är det allra vanligaste, men också som krom-VI. Krom-VI är inte termodynamiskt stabilt vid förbränningstemperatur, men det kan kanske inte helt uteslutas att en del krom-VI kan bildas genom disproportionering när aska svalnar. Högt pH gynnar oxidation av krom till krom-VI, medan närvaro av järn stabiliserar oxidationstalet III.[38]

Krom-VI-föreningar är i ofta vattentrogna, medan krom-III-föreningar inte är det. Därför har man kunnat uppskatta andelen krom-VI med hjälp av lakttest[5,9,15,23,43,68-70], och erfarenheten är att andelen krom-VI är ringa. Det finns dock en viss osäkerhet med detta tillvägagångssätt eftersom kromatjoner kan ingå i fast lösning med bl. a. sulfat och fosfat, jfr. ovan.

Kvikksilver förekommer i dag i askor bara i obetydliga halter till följd av en kombination av urfasning i samhället samt utsläppsbegränsningar. Kvicksilver fångas ofta upp med aktivt kol (elementärt kvicksilver i gasfas). Kvicksilver har en komplicerad kemi med växlingar mellan oxidationstalen 0, I och II samt mellan klorid och oxid. Inga relevanta källor har påträffats, och inte heller har några särskilda ansträngningar gjorts för att klarställa de kemiska förhållandena i askor eftersom ämnet förekommer så sparsamt.

Molybden används som legeringsämne i olika typer av stål, men har även annan användning, t. ex. som temperaturtåligt smörjmedel i form av molybdendisulfid. Ämnet förekommer i askor bara i låga halter.

Molybden i askor oxideras gärna till sexvärt och bildar då vattentrogna anjoner. Lakningen av molybden kan därför ibland bli besvärande trots att totalhalten är låg.

Oxidationstalet VI är betydligt stabilare än för släktingen krom, och till skillnad från kromtrioxid så tappar inte molybdendioxid syre vid upphettning till höga temperaturer[71 Avsnitt 1.A.1]. Därmed kan man anta att stabiliseringen av lägre oxidationstal med järnrika föreningar inte fungerar så som det gör för krom.

Det är tänkbart att molybdat, liksom andra anjoner kan ingå i fast löslighet med såväl temporära som permanenta faser. Det bör dock noteras att även om molybden har fyrtalig tetraedrisk koordination liksom fallet är i sulfat, fosfat, kromat, vanadat och arsenat, så är molybdatjonen distorderad (tillplattad) [30] till skillnad från de övriga som har en mera symmetrisk tetraedrisk koordination.

Nickel används huvudsakligen som legeringsämne i olika typer av stål samt till korrosionsskydd genom förnickling. Halten nickel i aska är vanligen låg liksom lakningen.

Nickel i askor har oxidationstalet två och ingår sannolikt huvudsakligen i järnrika faser. Enligt [43] ingår nickel i askor i sulfat och karbonat.

Vanadin används till allra största delen som legeringsämne i olika typer av stål, medan mindre andelar används i katalysatorer. Vanadin i askor kan anta oxidationstalet V under oxiderande och alkaliska förhållanden, men i närvaro av reaktivt järn förväntas oxidationstalet i stället vara IV eller lägre. Vanadater (i vilka oxidationstalet är V) är ofta vattentrogna, men kan i vissa fall ingå i fast löslighet med andra anjoner med liknande geometri, t. ex. sulfater eller fosfater. I närvaro av reaktivt järn förväntas vanadin stabiliseras i form av bland(hydr)oxid med järn i fast lösning.

Det kan noteras att fast lösning kan uppkomma även med en fas av spinelltyp, t. ex. genom bildning av fast lösning med ulvöspinell (Fe_2TiO_4) eller liknande. I sådan fastlösning förekommer vanadin sannolikt med oxidationstalet IV.

Zink används huvudsakligen som komponent i gjutgoods, inklusive mässing, men stora volymer används även till galvanisering. Zink är vidare ett essentiellt grundämne som levande organismer behöver relativt mycket av. Zink tillförs därför aska genom naturligt organiskt material i bränslet, t. ex. rent trä.

Zink förångas gärna i eldstadsmiljö, dels som klorid, dels som zinkånga, som kan förekomma i reducerande stråk i en panna.

Förekomstformerna för zink i askor har varit föremål för en särskild genomgång[8] och för detaljer hänvisas till den rapporten. Initialt bildad zinkklorid och zink(hydr)oxid ombildas under åldring till stabilare former, främst järnrika föreningar, silikater, och eventuellt också karbonater.

Trots att zink är ett föroreningsämne kan det ibland förekomma i procenthalter i flygaska. Lakningen är dock enligt författarens erfarenhet normalt låg efter åldring.

3.6 Särskilt om bly

Bly har haft en stor och spridd användning, men har nu klassats som utfasningsämne, varför användningen minskar. Användningen avser huvudsakligen batterier, kablage, pigment och som legeringsämne. Bly förekommer också ”diffust” bl. a. genom att ämnet använts som härdare för olika polymerer.

Tabell 3. Jämförelser mellan jonradier för bly och några andra ämnen vilkas radier ligger inom ca ± 15 %.

Ämne	Jonradie, Å	Avvikelse från bly, %	Halt i askan från Kraftvärmeverket i Torsvik, %
Bly	1,19	0	0,195
Kalcium	1,00	-16	22,7
Kalium	1,38	16	1,50
Barium	1,35	13	0,105
Natrium	0,99	-17	2,74
Strontium	1,18	-1	0,035

Som närmare redovisas i Tabell 1, är det få av huvudämnena i aska som har jonradier inom ca. ± 15 % av den för bly (enligt Goldsmiths regler, se Avsnitt 2.3), se Tabell 3.

Som framgår av tabellen ligger kalium och natrium på gränsen beträffande jonradier, och för dessa ämnen finns det dessutom en skillnad i laddning och i elektronegativitet. Här förväntar man sig därför inte någon hög grad av fast löslighet enligt Goldsmiths regler.

Strontium passar precis jonradiemässigt, men halten strontium i askan från Kraftvärmeverket i Torsvik är alltför låg för att kunna ha någon större betydelse.

Barium och bly skulle kunna passa ihop, särskilt som båda gärna bildar svårlösliga sulfater. Skillnaden i jonradier ligger dock kring kriteriegränsen, och halten barium är bara drygt hälften av den för bly, vilket dock innebär att halterna är jämförbara stökiometriskt sett.

Kalcium ligger också på gränsen för kriteriet, och är dessutom mera elektropositivt jämfört med bly. Laddningarna är dock desamma.

Denna korta analys pekar på att fast lösning kan ha betydelse för främst barium och kalcium, men förhållandena förefaller vid en enkel analys inte vara idealiska.

Detta talar för att bly skulle förekomma företrädesvis i faser i vilka bly är huvudämne. Sådana faser har också identifierats i många fall, och exempel från litteraturen redovisas i Tabell 4.

Tabell 4. Några exempel på blyrika faser som identifierats i askor. Varken Anglesit ($PbSO_4$) eller Cerrusit ($PbCO_3$) påträffades.

Namn	Formel	Ref.	Kommentar
Blixit	$Pb_2Cl(O,OH)_2$	[72]	$Pb_{1,95}Ca_{0,02}Cl_{1,02}O_{1,27}(OH)_{0,41}$ [75]
Cotunnit	$PbCl_2$	[72]	Denna fas är löslig i vatten
Penfieldite	$Pb_2Cl_3(OH)$	[72]	$Pb_2Cl_{2,88}(OH)_{1,09}F_{0,03}$ [75]
Laurionit	$PbCl(OH)$	[72]	
Hydroxyapatit	$(Ca_{1-x}Pb_xZn_y)_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	[72]	
Chervetit	$Pb_2V_2O_7$	[72]	$Pb_{2,00}V_{2,00}O_7$ [75]
Zink/blyklorid	$Zn-PbCl_2$	[72]	
Minium	Pb_3O_4	[47]	$Pb^{2+}_2Pb^{4+}O_4$ samt några procent Fe_2O_3 [75]
Caracolit	$Na_3Pb_2(SO_4)_3Cl$	[47]	Stora variationer i kemisk sammansättning mellan olika mineralkorn, gäller samtliga element. Bl. a. kan Na förekomma endast som spår.
Zink/mangan/bly/järnoxid	$(Zn,Mn,Pb)-FeO$	[72]	
Glasfas med Zn och Pb	$(Zn,Pb)-glas$	[72]	
Tetrakaliumblyoxid	K_4PbO_4	[76]	Denna fas är löslig i vatten
Massicot	PbO	[73-74]	
Triblysilikat	Pb_3SiO_5	[76]	
Blysilikat	$PbSiO_4$	[77]	
?	$Pb_3O_2SO_4$	[77]	
?	$Pb_3Sb_2O_7$	[77]	
Crocoite	$PbCrO_4$	[47]	
Descloizite	$Pb(Zn,Cu)VO_4OH$	[47]	
Cumingite	$Pb_4Cu_4O_4 \cdot 5H_2O$	[47]	Presenteras i [75] som Cumengeite med formeln $Pb_{21}Cu_{20}Cl_{42}(OH)_{40}$
?	Pb_5O_8	[52]	Kanske snarare $Pb_{12}O_{19}$ enligt [78] och [79]

Vid en mera noggrann analys så framkommer emellertid också omständigheter som talar för att bly skulle kunna ingå i fast lösning och därmed stabiliseras tillsammans med huvudelementen.

Flera av de författare som undersökt fasförhållanden och fördelningarna av olika ämnen i mikrostrukturerna påpekar att fast lösning kan ha en stor betydelse, och kanske vara den viktigaste förekomstformen för spårämnen. Följande text återfinns i Referens [80] (mineralnamnen finns förklarade i Bilaga B):

"Potential pollutants, especially Zn (0.098–0.73 wt.%) and Pb (0.05–0.2 wt.%), and also As, Cd, Cu, Mo, Sb, Sn, Se, are enriched in all the UK EfW APC residues. They were found to be widely dispersed throughout the residues, although small amounts of metal-rich minerals (cerussite, gahnite, zincowoodwardite, botallackite, copper nickel zinc oxide, tenorite and fedotovite) were detected in some samples."

Det bör vidare konstateras att Goldsmiths regler bara är tumregler, och för specifika ämnen och strukturtyper så kan det vara lämpligt att också gå igenom mera specifika förutsättningar. Man har bl. a. funnit att bly gärna följer sulfat och kalcium. Aktuella kalciumföreningar kan vara karbonat och sulfat.

Lakningen hos bly minskar ofta med ökad åldring. En viktig förklaring till detta är naturligtvis att bly initialt kan bildas i form av klorid[54], vilken vid kontakt med vatten omvandlas till (hydr)oxid, vilken därefter antagligen omvandlas också till mera stabila föreningar. I vilken mån detta sker har emellertid enligt författarens erfarenheter varierat relativt kraftigt mellan olika avfallsflygaskor. För askan från Kraftvärmeverket Torsvik har lakningen visserligen minskat vid kontakt med vatten, men inte till så låga nivåer som i vissa andra askor.

Det finns därför en grundad misstanke om att det bildas intermediära faser, i vilka bly följer kalcium, och från vilka bly kan tänkas fastläggas när så sker för kalcium.

Ofta går man inte in i detalj beträffande hur sulfater genereras i askor. Men det kan vara av betydelse för fastläggningen av bly att svavel i oxidform genereras i eldstaden huvudsakligen i form av svaveldioxid, och inte som svaveltrioxid. Det är alltså svaveldioxid som reagerar med askpartiklar samt tillsatt kalk i rökgasreningen och som bildar svårslöslig kalciumsulfid (CaSO_3). Enligt Referens [81] oxideras denna därefter med luftens syre till sulfat. Oxidationen sker således till stor del efter det att askan kontaktats med en viss mängd vatten samt svalnat.

Vidare binds sulfat till ettringit så som beskrivits i Avsnitten 3.3 och 3.4. Som redan nämnts är ettringit en temporär fas som omvandlas i samband med den karbonatisering som sker efterhand när aska kontaktas med luft.

Tidsordningen för hur kalcium binds till fosfor har inte närmare undersökts, men resultatet kan antas bli apatit med t. ex. den kemiska formeln $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})$. Uttrycket $(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})$ innebär att en viss formelenhet kan innehålla endera av OH^- , Cl^- och F^- , och att andelarna av dem i ett mineralkorn kan variera inom vida gränser.

En mycket viktig aspekt i sammanhanget, men som så att säga inte ingår i Goldsmiths regler är att utbytbarheten inte bara beror på storleken hos den katjon som ska bytas ut. I själva verket är det storleken på hålet i vilket den sitter som är avgörande. Dessa hål kan variera i storlek även om de är besatta med samma element, samt kan till och med vara olika för samma totalsammansättning men där packningsförhållandena är olika.

Så är fallet för kalciumkarbonat som förekommer i (minst) följande fyra strukturtyper: amorft, vaterit, aragonit och kalcit. Framställningen här och i det följande följer i hög grad Referens [82]. Kalcit är den vanligaste strukturtypen på land, och aragonit är vanligast i havsmiljö. I kalcit är det trångt för kalciumatomerna. Fast lösning med andra element är det vanliga, men utbytet sker nästan uteslutande med joner som är mindre än kalciumjoner, inklusive de med magnesium och järn samt mer eller mindre alla de element som har liknande jonradier i Tabell 1.

I aragonit är det annorlunda. Här är särskilt ett av hålen, som i den ideala strukturen är besatt med kalcium, större än optimalt, varför utbyte i stället gärna sker med joner som är större än kalcium. Särskilt gäller detta barium, strontium och bly.

Vaterit har en delvis ordnad struktur, och möjliga atomarrangemang har föreslagits och diskuterats. Vaterit är inte stabilt i förhållande till aragonit och kalcit, och omvandlas med tiden till någon av dessa. Aragonit med ideal sammansättning är något mindre stabil än ren kalcit, men ena eller andra strukturtypen kan stabiliseras beroende på vilka element som ingår i fast lösning. Det är inte trivialt att avgöra de exakta förhållandena och båda strukturtyperna kan finnas under geologiska tidsrymder utan att övergå i den andra.

Som närmare redovisas i Bilaga A kan det vara svårt att identifiera och kvantifiera förekomsten av aragonit med hjälp av röntgenkristallografi. Den har nämligen initialt gärna en mindre ordnad struktur, och ger därför en svagare respons jämfört med kalcit. I Referens [80] har förekomst av aragonit därför i stället kunnat verifieras med ramanspektroskopi.

Det kan tilläggas att förutsättningarna för fast lösning är större med anjoner som inte är sfäriska, d. v. s. karbonat som innehåller plant triangulära anjoner, samt fosfat och sulfat som innehåller tetraedrisk anjoner. Skälet till detta är att anjonerna kan justera sina orienteringar så att en gynnsammare anpassning kan erhållas.

I analogi med detta föreligger en hög grad av fast löslighet bland diverse anjoner i fosfater,[83] och bland annat beskriver referensen att det finns ett antal faser i vilka fosfatjoner i varierande grad har bytts mot karbonatjoner. Referens [83] redovisar också i Avsnitt 2.3.3 att det råder goda förutsättningar för fast lösning med bl. a. vanadat, arsenat, manganat, kromat, sulfat och selenat.

Enligt avsnitt 1.1 i Referens [83] byts hydroxid, klorid och fluorid i apatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{Cl},\text{F})$) tämligen fritt.

Samma källa anger vidare att utbytet är relativt fritt även för katjoner, och anger att kalciumjoner kan bytas tämligen fritt mot tvåvärda joner såsom barium, strontium och bly.

Ytterligare och kompletterande information finns i avsnittet om apatit i Referens [84], där det anges att kalcium kan bytas mot strontium, kadmium, bly, barium, mangan och nickel, medan fosfatjonen kan bytas mot arsenat och vanadat.

Samma källa anger att möjligheterna till fast löslighet är mera begränsade i gips (kalciumsulfatdihydrat, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), som anges uppvisa en ringa variation i kemisk sammansättning.

Situationen är dock inte värre i sulfater än att släktingen baryt (bariumsulfat, BaSO_4) uppvisar en hög grad av fast löslighet mellan barium och bly (som ju också kan bilda anglesit, blyulfat, PbSO_4).

Vidare är gips långt ifrån det enda sulfat som kan bildas i aska. Referens [43] räknar upp 28 olika sulfatfaser som identifierats i askor, och för flera av dessa redovisas ämnen som kan ersätta dem i faser med ideal sammansättning.

3.7 Särskilt om klor

Klor i aska kommer från bl. a. matrester samt plastmaterialet polyvinylklorid.

I pannmiljö binds klor till främst natrium och kalium samt till väte, d. v. s. saltsyra bildas och som ingår i rökgasen. Allt natrium och kalium är dock inte tillgängligt för bindning till klorid. Bland annat har silikatrika faser en tendens att ta upp natrium och kalium, liksom kalcium, under förbränningen. Klorider och oxider har en sinsemellan låg grad av fast löslighet, och i de andelar av aska som förekommer som smälta vid förbränningstemperatur så är klorider och oxider generellt sett inte särskilt blandbara. Vid stelnandet bildar kloriderna väl kristalliserade salter, medan alkalisilikater gärna bildar glas.

I rökgasreningen binds saltsyran till främst kalcium, d. v. s. det bildas kalciumdiklorid (CaCl_2), alternativt kalciumkloridhydroxid (CaClOH).

Klor i aska förekommer enbart med oxidationstalet -I.

De flesta klorider är lösliga i vatten, och vanligen betraktar man klor i aska som vattentroget. Detta stämmer dock bara delvis, eftersom en del av kloriderna ingår i följande mindre lösliga faser[85]: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ och $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Referens [86] handlar om hur man fäller ut bly, zink och koppar ur lakvatten från tvätt av avfallsflygaska. Författarna rapporterar bl. a. att för L/S 10 (d. v. s. en del aska på tio delar vatten) lakar knappt ca 85 % av klorinnehållet under 5-30 timmars kontakt med omskakning. Försök med L/S 20 gav ungefär samma resultat. Referens [86] från år 2016 refererar inte till [85] som kom ut år 2010, trots att [85] är en reviewartikel som sammanfattar vad som gjorts dithittills. Inte heller ger [86] någon förklaring till varför en så stor andel av kloridjonerna inte lakas ut. En viktig förklaring är sannolikt de mindre lösliga klorrika faser som identifierats i [85] och som omnämns i föregående stycke.

Dessa faser kan ha betydelse, bl. a. i samband med asktvätt. Om en sådan utförs före karbonatisering så kommer rimligen bly som ingår i dessa och ett antal andra föreningar att vara lakbart och behöva tas om hand i lakvattnet, för att senare kanske fällas ut och återförs till askan.

Om man i stället låter karbonatisera askan först, och därefter lakar ut kloriderna så stannar huvuddelen av blyet kvar. Föreningarna ovan än nämligen temporära och omvandlas i samband med karbonatisering.

3.8 Frågor och slutsatser inför det experimentella arbetet

Genomgången ovan beträffande förekomstformer för de olika föroreningsämnena i askor förväntas komma till användning bl. a. för klassningar av förbränningsrester som farligt respektive icke farligt avfall. Sådana analyser ingår emellertid inte i denna rapport.

Däremot syftar genomgången ovan också till att ge underlag inför det planerade experimentella arbetet, dels för hur det bör läggas upp, och dels för hur resultaten bör kunna tolkas.

Generellt kan sägas att resultaten tydligt stöder hypotesen att bly initialt kan bindas till temporära faser, vilka kan frigöra bly om de lakas. Resultaten stöder också hypotesen att karbonatisering troligen leder till att dessa temporära och måttligt svårslösliga faser omvandlas i samband med karbonatisering, vilket skapar möjligheter för att bly ska inkorporeras, antingen i tämligen svårslösliga faser i vilka bly är ett huvudelement, eller i relativt svårslösliga faser som bildas av huvudelement, men i vilka bly ingår i fast löslighet.

För att närmare kunna fastlägga vilken eller vilka mekanismer som har störst betydelse krävs undersökningar med bl. a. de metoder som beskrivs i Bilaga A. Några sådana har inte gjorts, och några exakta tolkningar går därför inte heller att göra.

Däremot kan konstateras att det föreligger något av hängslen och livrem. Antag att det bildas faser i vilka bly är ett huvudämne. Om dessa är mycket svårslösliga, så blir bly svårtillgängligt, och lakningen låg.

Om sådana faser inte skulle vara svårslösliga, eller att allt bly av någon anledning inte skulle bindas till sådana (t. ex genom att mängden barium är otillräcklig, jfr. ovan) så blir bly i stället tillgängligt för att ingå i flera ämnen i form av fast lösning. Även i detta fall blir bly svårtillgängligt och lakningen låg.

Informationssökningen ger inte tillräckligt underlag för att identifiera vilka fasta lösningar av bly som uppstår. För detta krävs materialtekniska mätningar. Men det går ändå att konstatera att det finns flera kandidater som konkurrerar om att binda bly i fast lösning.

Informationssökningen ger vidare stöd för antagandet att de flesta föroreningsselement binds mera permanent vid karbonatisering, och detta gäller såväl katjonformer som anjonformer.

För några element pekar genomgången emellertid på att karbonatisering med luft kan tänkas leda till mobilisering, nämligen för molybden, antimon och krom. Tillförseln av koldioxid genom att tillföra luft innebär naturligtvis att också syre tillförs, och i betydligt högre koncentration. Då kan dessa ämnen oxideras och bilda anjoner. Därför är det en god idé att noga följa upp vad som händer med dessa ämnen under karboniseringsförloppet.

Dock bör man vid bedömningen av resultatet vara klar över att såvida aska som deponeras inte skyddas mot kontakt med luft för all framtid, så kommer sådan oxidation sannolikt att ske ändå.

Sammanfattningsvis ger informationssökningen stöd för det tilltänkta upplägget med experiment i laboratorieskala samt fältförsök. Som alltid är det dock klokt att arbeta stegvis, eftersom det kan komma resultat som man inte har förutsett.

4 ÅLDRINGSFÖRSÖK

4.1 Uppläggning av försöken

Arbetet har skett stegvis och så att burkförsöken utförts först, och resultaten från dem, tillsammans med resultat som erhållits efterhand från informationssökningen, legat till grund för kolonntester och fältförsök.

Redan den informationssökning som utförts innan projektet startade pekade på att det fanns en tydlig potential för att reducera blylakningen genom karbonatisering samt att denna rimligen skulle kräva att det finns fritt vatten och öppen porositet samtidigt.

Burktesterna utfördes därför med variationer så att underlag skulle erhållas för val av parametrar för kolonnförsöken och i viss mån också för fältförsöken.

4.2 Provmaterial, provberedning och provhantering m. m.

Avfallspannan vid Kraftvärmeverket Torsvik är försedd med rökgasrening i flera steg. Det första steget (NID-reaktor med halvtorr rökgasrening) avser tillförsel av kalkmjölk (med kalciumhydroxid) och aktivt kol för reduktion av främst saksyra, svaveldioxid, dioxin och kvicksilver. Därefter följer ett mekaniskt filter som avskiljer stoft (i denna rapport kallad flygaska) bestående av en blandning av (egentlig) flygaska, reaktionsprodukter och överskott av kalk.

Prover för laborieförsöken togs vid Kraftvärmeverket Torsvik den 29/1, 3/2 och 6/2 år 2014. De mottogs till Tekedo AB den 21/2.

Lika volymer av de tre delproverna blandades genom att köras minst fem gånger genom en provdelare. Tillräckligt mycket prov bereddes för att räckta till samtliga laborieförsök.

Initial befuktning utfördes individuellt för varje prov genom att de försattes med vatten i en glasburk varefter de omrördes med hjälp av en trästicka under minst fem minuter.

Samtliga prover för laborieförsöken granulerades genom att pressas genom en 8 mm sikt. Vid den högre fukthalten måste detta göras med stor försiktighet för att inte materialet skulle klibba samman.

Laktest utfördes på 50 gram substans räknat som torrsubstans samt 500 gram vatten totalt, d. v. s. tillsatt vatten = 500 gram – vattnet i det uppvägda provet.

Lakningen utfördes genom att provet tumlades med den hastighet som föreskrivs för skaktest enligt NFS 2010:4. Efter tumlingen, som pågick under ett dygn ($\pm$ 30 minuter) fick provet sedimentera under ca en timme varefter klarlösning dekanterades och filtrerades med hjälp av vakuum genom ett filter med 0,45 mikrometer porstorlek.

Vattenproverna skickades till ALS Scandinavia för kemisk analys enligt paketet LV-3a, alternativt LV-4a. Prov på obehandlad men homogeniserad aska skickades till samma företag för analys enligt MG-2 + Sb.

4.2 Burktester

Burktesterna utfördes genom att aska och vatten blandades enligt ovan enligt två huvudalternativ:

- 200 gram torrt prov + 60 gram vatten
- 200 gram torrt prov + 80 gram vatten

Även ett prov med 200 gram torrt prov + 100 gram vatten beredd.

Proverna blandades i 850 ml glasburkar med metallock och en vid detta fäst packning i plast. Denna burk och dess förslutning är väl beprövad och skyddar effektivt livsmedel och annat mot oxidation. Den används bl. a. för sylt och inlagda grönsaker.

Enligt den erfarenhet som byggts upp efter beredning enligt [22] av många liknande prover inför laktest, är behovet av vatten mycket varierande mellan olika prover. En stor del av vattnet går nämligen åt för hydratiseringsprocesser, och det behovet beror naturligtvis starkt på kemisk sammansättning m. m. hos den aktuella askan. Riktmärket för denna provberedning är att sätta till så mycket vatten att det blir kvarstående porvatten även efter det att åtminstone de första hydratiseringsreaktionerna skett, men att det ändå inte bildas någon kvarstående vattenspegel (det får ju aldrig bli fråga om ett laktest i detta skede).

Det har också observerats tidigare att behovet av vatten har växlat under tiden som omrörning skett. I sådana fall har det varit nödvändigt att justera genom att tillföra antingen mera vatten eller mera aska. I vissa fall har askan stelnat så snabbt att omrörning under fem minuter inte kunnat utföras. I dessa fall har det varit nödvändigt att helt börja om med nytt material.

Av det nyss sagda framgår att det knappast är möjligt att bestämma sig för en viss vattentillsats, lika för alla askor, och kanske inte ens för alla askor med likartat ursprung.

Prover beredda enligt ovan fick härda under två dygn, varefter det hårdnade materialet grävdes ur burkarna, krossades och passerades genom en 8 mm sikt. Material som klubbade rensades med hjälp av en diskborste. Genom detta blev förlusten av material ringa. Samtidigt gick förfarandet snabbt så att fukthalten ändrades endast obetydligt.

Burkarna (med olika fukthalter enligt ovan) hanterades på följande tre olika sätt

- A. Locken på hela tiden. Detta alternativ representerar åldring med enbart fukt.
- B. Locken på utom under några minuter varannan dag. Detta alternativ representerar åldring med fukt och syre.
- C. Utan lock (utom vid tumling, se nedan). Detta alternativ representerar åldring med fukt, syre och koldioxid.

Samtliga prover tumlades ca 10 gånger ca varannan dag.

Detta arbetssätt innebär att i synnerhet proverna som hölls med öppna lock kunde antingen ta upp vatten, om relativa fukthalten i luften var hög, eller avge vatten, om relativa fukthalten var låg.

Detta uppmättes inte, men det konstaterades att särskilt det prov som hade en hög fukthalt från början, samt stod med öppet lock, så småningom tog upp vatten så att partiklarna klumpade samman. Under den senare delen av "behandlingen" var det höst och torrare i luften, varför viss upptorkning skedde.

Ytterligare en variation (olika tid) erhöjls, nämligen genom att delprov togs ut varefter resten genomgick "behandling" under ännu en tid. Prov togs ut efter 23 och 72 dygn, och försöket avslutades efter 174 dygn.

4.3 Kolonntester

Som närmare redovisas i Avsnitt 5 visade burktesterna att störst reduktion av blylakningen erhöjls för de prover som exponerats för alla tre av fukt, syre och koldioxid. Eftersom resultaten också bedömdes vara mycket lovande beslutades att gå vidare med kolonntest vilka kan utföras på ett betydligt mera välkontrollerat sätt, och därmed också ge tydligare resultat.

Parametrar för kolonntestet valdes utgående från ett antal faktorer:

1. Tid
2. Flöde
3. Mängd prov
4. Relativ fukthalt hos luften
5. Möjlighet att få olika information från olika delar av materialet i kolonnen
6. Effektivitet hos karbonatiseringsprocessen, d. v. s. hur stor andel av tillförd koldioxid som reagerar med askan, samt hur detta varierar med karbonatiseringsgraden.
7. Praktiska begränsningar och kostnader

Det skulle föra alltför långt att gå igenom alla de överbägenden som gjordes inför valen av 1-7 ovan, men här följer de viktigaste valen och motiveringarna.

Som närmare beskrivs i [46,87] är kalciumklorid kraftigt hygroskopisk. Tidigare opublicerade undersökningar vid Tekedo AB (jonkromatografi) har visat att en liknande aska innehöll inte bara klorider av natrium och kalium och hydroxid av kalcium utan också kalciumdiklorid. Denna är kraftigt hygroskopisk, och ger vid rumstemperatur och mättad saltlösning en relativ fukthalt hos luften på så lite som 29 %. (Under sommarhalvåret har uteluft ofta högre relativ fukthalt än detta värde).

Luften som ska strömma över provet måste således ha en relativ fukthalt som är större än 29 % för att det ska kunna finnas bestående porvatten i kornkontakterna. (Det är där som porvatten hamnar av ytspänningsskäl, när porositeten är öppen). Men om värdet är för högt kan det i stället finnas risk för att porositeten blir sluten p. g. a. vattenmättnad. Olika koncentrationer av kalciumklorid ger nämligen upphov till olika relativ fukthalt i den atmosfär som står i jämvikt med saltlösningen, se Figur 5 i [46].

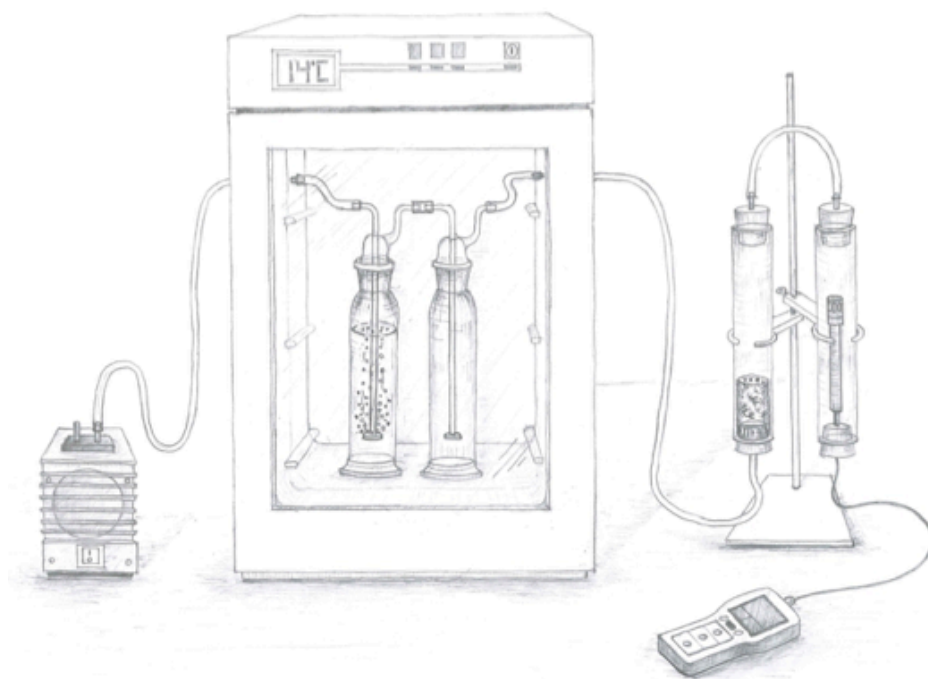
Det bedömdes att en relativ fukthalt kring 54 % kunde innebära såväl öppen porositet som tillräckligt med fritt vatten för att medge såväl indiffusion av koldioxid som en god kinetik för själva karbonatbildningsreaktionen.

Provberedningen utformades så att gas lätt skulle kunna passera genom kolonnen, samtidigt som diffusionslängderna för koldioxid inte skulle bli alltför långa. Inte minst skulle granulstorleken vara hyggligt välbestämd. För att åstadkomma detta passerades fuktad aska genom en 8 mm sikt varefter finfraktionen bortsorterades med hjälp av en 2 mm sikt. Förfarandet innebar att drygt hälften av det ingående materialet valdes bort p. g. a. en alltför liten kornstorlek. Det prov som användes vid (det slutliga och lyckade) kolonnförsöket bereddes av 199,9 g aska och 59,9 gram vatten. Det var nyberett när kolonnförsöket startade.

Uppställningen var utformad enligt Figur 1. Den fungerar som följer. Luft pumpas genom en tvättflaska och därefter genom kolonnen med provet, varefter det passerar en koldioxidhaltsmätare som också är en hygrometer. Tvättflaskan befinner sig i ett klimatskåp vars temperatur är inställd på några graders lägre temperatur än den i rummet. Detta innebär att den luft som mäts med fukt i tvättflaskan får en lägre relativ fukthalt när den uppvärms i den slang som för den till kolonnen. Relativa fukthalten styrs av skillnaden i temperatur, och den hölls vid sådana värden att en relativ fukthalt på ca 54 % erhöles vid inträdet till kolonnen.

Normala koldioxidhaltsmätare är inte utformade för känsligheter som utgör bråkdelar av halten koldioxid i luft. De används normalt kanske främst för att avgöra när koldioxidhalten i ineluft ligger långt över normala utomhusvärden. Den mätare som användes hade en upplösning på ± 50 ppm, vilket är relativt mycket med tanke på att koldioxidhalten i uteluft ligger på ca 400 ppm. För denna upplösning krävs kalibrering, vilken dock inte utfördes eftersom osäkerheten ändå var stor, bl. a. p. g. a. koldioxidhalten i laboratoriet steg avsevärt så snart någon vistades där. Noggranna försök skulle således kräva att ren uteluft användes, samt noggrannare mätutrustning. Dock konstaterades att koldioxidhalten i genomsnitt knappast översteg den i uteluft på något betydande sätt, samt att mätaren ändå gav goda indikeringar över effektiviteten i absorptionsprocessen.

Det visade sig att ett antal praktiska problem uppstod i samband med installation och drift av utrustningen, och bl. a. försvann kylförmågan hos klimatskåpet, och ett nytt fick köpas. Detta ledde till att ett nytt försök fick startas, och det är enbart detta "lyckade" försök som redovisas nedan.



Figur 1. Den experimentella uppställningen för kolonnstestet, se text.

Här följer några data

- Provmängd: 115,4 gram varav tillsatt vatten 23 %
- Innerdiameter för kolonnen: 35 mm
- Luftflöde: 230 milliliter per minut
- Relativ fukthalt: 54 %
- Tid som försöket pågick: 39 dygn

4.4 Fältförsök

Syftet med fältförsöken var att prova om karbonatisering och därmed också stabilisering och solidifiering kunde åstadkommas i större skala och på ett enklare sätt jämfört med laborieförsöken.

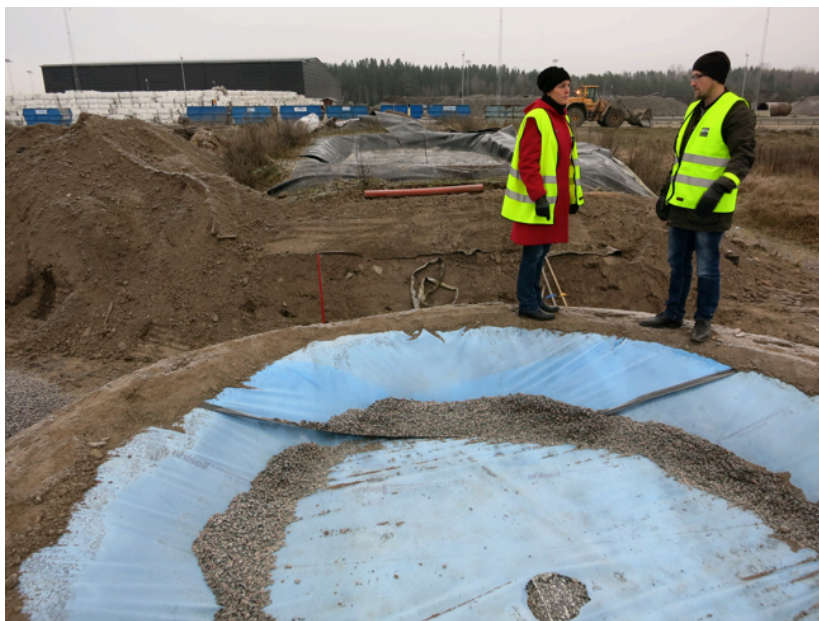
Fältförsöken utfördes vid den deponi med adress Miljövägen 10, Jönköping, som Miljöhantering i Jönköping, Jönköpings Kommun, driver.

Beredning och utläggning av material utfördes i tre omgångar. Vid de två första användes fem delar vatten för tio delar aska, och vid den tredje användes tre delar vatten. Askan transporterades i torrt tillstånd till avfallsanläggningen, varefter blandningen utfördes i en betongblandare.

För varje kampanj byggdes en invallning med en tät duk på insidan. I denna lades askblandningen. Arrangemanget visas i Figur 2. Ytterligare fotografier återfinns i Bilaga C.

En av erfarenheterna är att strukturen hos blandningen av aska och vatten ändras med väderförhållandena. Vid torka blir bädden hård, och under ihållande regn får blandningen lerkonsistens. Vid kyla fryser massan. Tidvis har enheterna täckts med presenningar för att undvika att vattenspeglar bildas.

Vid fyra tillfällen har prover tagits, och resultaten redovisas i nästa avsnitt.



Figur 2. Fältförsöken. Bilden visar (närmast fotografen) en enhet med invallning och tät duk i vilka aska ska läggas.

5 RESULTAT

5.1 Kemisk sammansättning

Kemisk sammansättning hos flygaskan från Kraftvärmeverket Torsvik visas i Tabell 5 för huvudelement och Tabell 6 för spårämnen. Huvudelementen framgår även av Figur 3.

5.2 Burktesterna

Hur burktesterna utfördes redovisas i Avsnitt 4.2.

Resultaten av burktesterna visas i Tabellerna 7 och 8.

Som framgår av Tabellerna minskar lakningen av bly med ca 500 gånger och den för zink med ca 50 gånger jämfört med färsk aska. Minskningen gäller för de burkar som omvandlats under den längsta tiden och som inte haft locken på. I de fall där locken varit på är minskningen måttlig (bly) eller obefintlig (zink).

Det är viktigt att observera att åldring av aska inte bara leder till minskning av lakningen, utan att den också kan innebära ökad lakning för vissa element. Så är fallet för krom, molybden och antimon, se Tabell 8. För den längsta tiden är skillnaderna i lakning mellan burkar som stått öppna och sådana som varit tillslutna som följer:

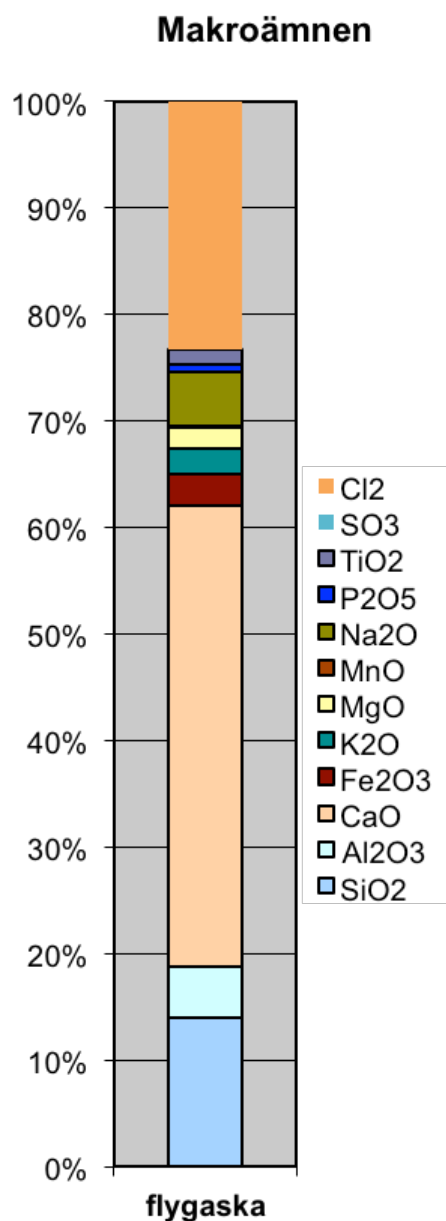
- För krom ökar lakningen med ca. en faktor 2
- För molybden ökar lakningen med ca. en faktor 2-3
- För antimon ökar lakningen med ca. en faktor 10

Tabell 5a. Exempel på analys av huvudelement i flygaska från Torsviksverket. Halterna anges i viktsprocent räknat på torrt material. Förekomsten av elementen räknade som oxider. Se även Figur 3.

Använd formelenhet	Flygaska
TS	68,1
SiO ₂	10,3
Al ₂ O ₃	3,52
CaO	31,7
Fe ₂ O ₃	2,1
K ₂ O	1,81
MgO	1,46
MnO	0,0947
Na ₂ O	3,7
P ₂ O ₅	0,539
TiO ₂	1,03

Tabell 5b. Exempel på analys av huvudelement i flygaska från Torsviksverket. Halterna anges i viktsprocent räknat på torrt material.

Element	Flygaska
TS	68,1
Si	4,81
Al	1,86
Ca	22,7
Fe	1,47
K	1,50
Mg	0,88
Mn	0,073
Na	2,7
P	0,235
Ti	0,62



Figur 3. Exempel på relativa andelar av huvudelementen i flygaska från Torsviksverket. Se även Tabell 5.

Tabell 6. Exempel på analys av spårelementen i flygaska från Torsviksverket. Halterna anges i mg/kg torrt material.

Ämne	Flygaska	Ämne	Flygaska
antimon	757	molybden	13,1
arsenik	50	nickel	54,1
barium	1050	vanadin	27,7
bly	1950	volfram	10,1
kobolt	12,1	zink	8620
koppar	630	kadmium	83,1
krom	229	kvicksilver	8,02

Tabell 7. Några allmänna resultat för flygaska från Kraftvärmeverket Torsvik. Den fuktiga askan har försatts med en del vatten på två delar aska samt åldrats med lock under 23 dygn. Uppgifterna från NFS 2004:10 avser uppläggning av farligt avfall (den aktuella askan är klassad som icke farligt avfall) på deponi för icke farligt avfall. Som framgår av tabellen är lakningen liten i förhållande till totalhalten för alla element utom för bly och molybden.

Skaktest L/S 10				
mg/kg	Färsk aska	Fuktig och åldrad aska	NFS 2004:10	Total-analys
pH	12,2	12,2		
As	0,0761	0,0451	2	50
Ba	48,9	31,5	100	1050
Cd	0,015	< 0,01	1	83,1
Cr	< 0,1	0,355	10	229
Cu	6,23	5,83	50	630
Hg	0,000793	0,00297	0,2	8,02
Mo	3,38	1,45	10	13,1
Ni	< 0,1	< 0,1	10	54,1
Pb	752	575	10	1950
Sb	0,0257	< 0,02	0,7	757
Se	0,0572	0,0418	0,5	
V	< 0,01	0,0103		27,7
Zn	73,7	63,9	50	8620
DOC	214	178	800	
Cl	167000	197000	15000	
F	28	24,8	150	
SO4	17300	12900	20000	
TS			60000	

Tabell 8. Resultat från burktesterna, se texten. Lakdata från Skaktest med L/S 10. Hög fukthalt = initialt 4 delar vatten på 10 delar torr aska, Låg fukthalt = initialt tre delar vatten på 10 delar torr aska.

mg/kg	Fukthalt	Antal dygn	hög lock på	låg lock på	hög lock på oftast	låg lock på oftast	hög lock av	låg lock av
pH	23	12,2	12,3	12,2	12,3	12,2	12,2	12,2
	72	12,0	12,0	11,9	12,0	11,5	11,7	11,7
	174	12,2	12,1	12,1	12,2	8,7	8,5	8,5
As	23	0,0315	0,0274	0,0338	0,0299	0,0235	0,0469*	0,0469*
	72	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,1	< 0,1	< 0,1
	174	0,0484	0,0298	0,0462	0,0453	0,0135	0,0112	0,0112
Ba	23	42	47,6	41,6	45,8	45,1	56,6*	56,6*
	72	33,00	40,10	28,50	43,00	25,90	29,80	29,80
	174	31,9	41,5	27,7	40,7	16,9	16,9	16,9
Cd	23	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,0108	< 0,005	0,0116*	0,0116*
	72	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	0,02	0,02	0,02
	174	0,00596	0,011	0,0191	0,0092	0,351	1,33	1,33
Cr	23	0,454	0,515	0,738	0,866	0,598	0,803*	0,803*
	72	0,27	0,48	0,55	0,74	0,71	0,75	0,75
	174	0,584	0,701	0,541	0,417	1,78	1,41	1,41

Tabell 8. Försättning. Resultat från burktesterna, se texten. Lakdata från Skaktest med L/S 10. Höghukthalt = initialt 4 delar vatten på 10 delar torr aska, Låg hukthalt = initialt tre delar vatten på 10 delar torr aska.

mg/kg	Fukthalt Antal dygn	hög lock på	låg lock på	hög lock på oftast	låg lock på oftast	hög lock av	låg lock av
Cu	23	2,47	1,14	2,76	1,04	1,71	1,41*
	72	3,02	1,31	3,25	0,95	1,15	1,44
	174	1,63	1,05	2,41	1,09	0,1	0,121
Hg	23	0,00239	0,00241	0,0034	0,00254	0,00334	0,00535*
	72	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	174	0,0016	0,00375	0,00246	0,00215	0,00211	0,00506
Mo	23	0,943	0,805	0,745	0,464	0,49	0,572*
	72	1,06	0,70	1,55	0,34	1,85	0,97
	174	1,26	0,835	1,35	0,755	2,35	2,73
Ni	23	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,05	< 0,05	< 0,06*
	72	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,05	< 0,05
	174	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,005	<0,005
Pb	23	585	518	576	462	296	355*
	72	536,00	547,00	494,00	521,00	89,30	77,40
	174	306	391	252	323	1,35	1,66
Sb	23	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,0882	< 0,01	0,0278*
	72	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,05	0,01	0,05
	174	0,0174	0,0288	0,0376	0,0323	0,285	2,29
Se	23	0,0476	0,0321	0,0517	0,0757	0,0322	0,0792*
	72	0,0328	0,0514	0,0511	0,0473	0,0309	0,0344
	174	0,0174	0,0288	0,0376	0,0323	0,285	2,29
V	23	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,006
	72	0,03	< 0,03	0,03	< 0,03	< 0,005	0,01
	174						
Zn	23	51,6	52,8	57,2	49,9	41,3	53,7*
	72	89,20	111,00	99,20	110,00	31,40	37,00
	174	53,2	66,9	53,9	67,1	0,581	0,831
DOC	23	206	193	179	190	184	209*
	72	59,9	57,8	61,8	58,3	51,1	59,8
	174	60,4	84,7	61	94	77	73
Cl	23	188000	164000	158000	170000	163000	181700*
	72	185000	172000	168000	178000	169000	176000
	174	170000	174000	161 000	175 000	164 000	161 000
F	23	24,8	25,4	24,8	23,3	25,4	29,1*
	72	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
	174	<20	<20	<20	<20	<20	<20
SO4	23	10300	12000	10300	12100	10000	13000*
	72	12400	11100	10800	10600	9380	9920
	174	9420	9470	8 910	9 430	6 400	5 820

* Korrigering har gjorts för spädning med ca 15 % som gjordes av misstag.

5.3 Kolonntestet

Hur kolonntesterna utfördes redovisas i Avsnitt 42.

Resultaten från kolonntestet redovisas i Tabell 9.

Som framgår av Tabellen så minskar lakningen av bly med ca. en faktor 1000 och lakningen av zink med ca. en faktor 100 jämfört med färsk aska. Samtidigt ökar lakningen av antimon och krom.

Tabell 9. Resultatet av kolonntestet, se texten (Avsnitt 4.3). Luften fördes in från under den nedre delen av kolonnen. Lakning med L/S 10. Data för färsk aska och från Naturvårdsverkets acceptanskriterier (NFS 2004:10) visas som jämförelse. De senare avser uppläggning av farligt avfall (den aktuella askan är klassad som icke farligt avfall) på deponi för icke farligt avfall. (Avrundning enligt analyslaboratoriet).

mg/kg	Kolonntest			
	Nedre delen	Övre delen	Färsk aska	NFS 2004:10
pH	9,0	8,9	12,2	
As	0,0115	0,0111	0,0761	2
Ba	19	19,3	48,9	100
Cd	0,365	0,457	0,015	1
Cr	1,4	1,3	< 0,1	10
Cu	0,492	0,297	6,23	50
Hg	0,00498	0,00353	0,000793	0,2
Mo	3,48	3,55	3,38	10
Ni	<0,005	<0,005	< 0,1	10
Pb	0,652	0,893	752	10
Sb	0,837	1,42	0,0257	0,7
Se	0,0384	0,042	0,0572	0,5
V			< 0,01	
Zn	0,564	0,646	73,7	50
DOC	55,4	59,8	214	800
Cl	142000	179000	167000	15000
F	<40	<40	28	150
SO4	11200	12200	17300	20000

Tabell 10. Resultat från Fältförsöken, se text samt Bilaga C. Tiden avser antal månader efter installationen. Vid ytan = någon centimeter under ytan, under ytan = 3 – 5 decimeter under ytan.

Tid	4 mån.	14 månader		20 månader		25 månader	
mg/kg	Vid ytan	Vid ytan	Under ytan	Vid ytan	Under ytan	Vid ytan	Under ytan
pH	12,0	11,2	11,4	11,4	10,8		
As	0,00949	<0,10	0,0619	0,0138	0,00959	0,0150	0,0156
Ba	4,51	7,86	96,6	2,05	4,3	5,94	11,5
Cd	0,00589	0,0148	0,183	0,0102	0,0118	0,0266	0,0972
Cr	<0,003	0,353	0,0454	<0,0005	<0,0005	0,194	0,272
Cu	1,28	0,22	2,38	0,514	0,0794	0,851	1,31
Hg	0,000456	0,00126	0,000331	0,000208	0,000478	0,000257	0,00369
Mo	0,821	0,929	1,69	0,206	0,00251	0,129	1,27
Ni	<0,03	0,00585	0,0153	<0,005	<0,005	0,00728	0,0171
Pb	111	46,1	151	11,5	12,2	31,20	19,70
Sb	0,017	0,0054	0,0251	0,00648	0,013	0,00854	0,0109
Se	0,0265	<0,003	0,0663	<0,003	<0,003	< 0,03	0,0259
Zn	20,9	11,6	73,4	11,3	11,8	19,10	14,90
DOC	37,1	33	19,7	18,4	17	50,2	39,7
Cl	54800	76900	211000	23200	58300	90900	123000
F	<25,1	24,8	<40,0	17,7	17,4	23,6	20,0
S04	10700	9030	6080	10700	9240	9130	9560
TS				64300	121000		

5.4 Fältförsöken

Hur fältförsöken utfördes redovisas i Avsnitt 4.4.

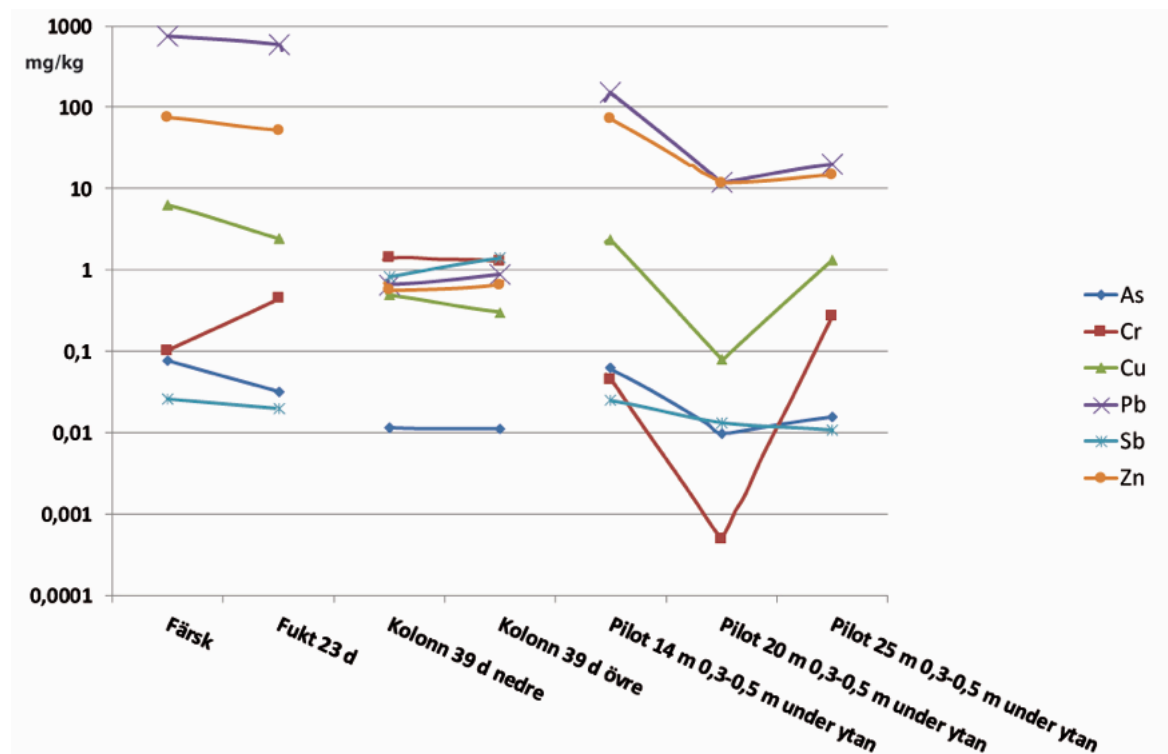
Resultaten från fältförsöken redovisas i Tabell 10.

Som framgår av Tabellen så minskar lakningen av bly och zink på samma sätt som i laboratorieförsöken, men långsammare. Lakningen minskar avsevärt även några decimeter under ytan. Det är oklart om någon ökning av lakningen ägt rum för antimon och krom.

Skillnaderna i kloridhalter mellan proverna pekar på att en viss, men begränsad, omsättning av vatten kan ha ägt rum.

5.5 Sammanställning av resultat och jämförelse

Ett urval av resultat från skaktest från burkförsök, kolonnförsök och fältförsök redovisas i Figur 4 för elementen arsenik, krom, koppar, bly, antimon och zink.



Figur 4. Jämförelse mellan utvalda data från skaktest från burkförsök, kolonnförsök och pilotförsök. De lägsta värdena för koppar och krom ligger nära detektionsgränserna.

6 DISKUSSION SLUTSATSER OCH KOMMENTARER

Först kan konstateras att lakning av färsk flygaska ger en mycket missvisande bild av dess miljöegenskaper, och av hur den kommer att fungera i en deponi. Lagstiftningens krav på att provning ska utföras på så sätt att ”kemisk jämvikt avses uppnås mellan avfall och lakvatten” har beaktats på så sätt att aska fått komma i (åtminstone viss) jämvikt med fukt och luft. Resultaten i denna rapport avseende flygaska från Kraftvärmeverket Torsvik har visat att efter sådan kontakt blir lakningen av bly och zink ca. 1000 respektive ca. 100 gånger lägre och hamnar långt under de gränser som enligt NFS 2004:10 skulle ha gällt för uppläggning på deponi för icke farligt avfall (d. v. s. om askan i fråga varit farligt avfall, vilket den inte klassats som).

Informationssökningen har tydligt pekat på ett flertal mekanismer som kunnat ge upphov till dessa resultat: karbonatisering och fast lösning i karbonater, fastläggning i fosfater och i järnrika faser, samt inkorporering i glasfas, vilken antingen är stabil eller omvandlas så småningom till sänkor för föroreningsselement.

Vilken betydelse dessa mekanismer har i förhållande till varandra har inte utretts inom ramen för uppdraget. För detta skulle ha krävts relativt omfattande materialtekniska undersökningar. Men det kan konstateras att alla dessa har goda förutsättningar att stabilisera ingående bly och zink så att de blir svårtillgängliga för vatten som kontaktar askan.

Informationssökningen har särskilt visat att såväl större joner, såsom Pb^{2+} som mindre, såsom Zn^{2+} , kan fastläggas i karbonatfaserna aragonit respektive calcit. Aragonit kan vara svår att upptäcka, men de uppgifter som finns pekar på att fasen antagligen är vanligt förekommande. Uppgifterna i litteraturen pekar också på att den fas stabiliseras som har de bästa förutsättningarna att fastlägga de föroreningsämnen som finns.

Arbetet har vidare visat att stabilisering av aska med vatten och luft inte bara kommer till stånd under mer eller mindre ideala betingelser i ett laboratorium, utan även under realistiska och mindre optimala förhållanden i fält. Det tar bara lite längre tid, sannolikt beroende på bl. a. bäddens tjocklek och fukthalt samt variationer i betingelserna. Uttorkning och uppfuktning kan visserligen innebära att mindre gynnsamma betingelser kan råda vid torka respektive vattenmättnad. Men en stor del av tiden kommer antagligen mer eller mindre ideala betingelser att råda genom att askan innehåller dels en del porvatten, dels en åtminstone delvis öppen porositet.

Porsystemet i askan behöver innehålla fritt vatten så att upplösning och utfällning kan komma till stånd, samtidigt som porsystemet behöver vara tillräckligt öppet för att medge diffusion i gasfas av luftens koldioxid.

En viktig fråga att beakta är att vissa ämnen kan komma att laka mer vid jämviktsförhållanden jämfört med vid lakning av färsk aska. Exempel på sådana ämnen är molybden, antimon och krom. Resultaten pekar på att krom och antimon förefaller mobiliseras betydligt mindre än molybden, räknat som andel som lakar.

För kroms del kan detta tänkas hänga samman med detta ämnes affinitet till järnrika faser och deras tendens att stabilisera krom-III.

Molybden bildar gärna oxyanjoner, varför lakningen ofta blir hög efter kontakt med luft. Molybden förekommer dock endast sparsamt i förbränningsrester.

För antimon är situationen mera växlande. En hypotes kan vara att det finns en konkurrens mellan oxidation till antimonat, som ju har en tendens att vara vattentroget, och karbonatisering, som kan innebära att antimon-III inlagras i någon fas i samband med de diverse omlagringar som sker i samband med en karbonatisering.

Faktaruta 1

Vid jämförelse med gränserna för skaktest för uppläggning på deponi för icke farligt avfall[4] bör följande observeras:

1. Värdena är inte relevanta för avfall som klassats som icke farligt avfall.
2. Om ändå en jämförelse ska göras, i enlighet med de allmänna hänsynsreglerna i Kapitel 2 Miljöbalken, bör beaktas att klassningen som icke farligt avfall innebär att potentialen för störning av hälsa och miljö är begränsad genom klassningen. Därför är det rimligt att acceptera högre värden än för de fall där innehållet i avfallet är okänt, d. v. s. vilket normalt är fallet när lakvärdena ska tillämpas.
3. Laktestet har inte utförts enligt den standard som acceptanskriterierna[4] hänvisar till (se Avsnitt 4.2). Bland annat är provmängden mindre, vilket rimligen innebär en större spridning i resultaten.
4. I praktiken är det troligen ingen i Sverige som åldrat förbränningsrester på detta sätt för provning enligt acceptanskriterierna[4]. Om man skulle göra det vore ett troligt utfall att många askor inte skulle accepteras p. g. a. lakningen av antimon. Det är inte rimligt att särbehandla askor från Jönköping Energi AB utan ytterligare analys av situationen.

Jämfört med gränserna för uppläggning på deponi för icke farligt avfall, se Faktaruta 1, är det dock antimon som ligger högt i något fall.

Det är tänkbart att det går att styra mot olika destinationer för antimon. Rimligen diffunderar koldioxid och syre olika snabbt, och olika snabbt i förhållande till varandra genom porvatten respektive luft, varför det är rimligt att tänka sig att oxidation i förhållande till andra processer kan vara känslig för vattenhalten i askan.[88] Det har dock inte ingått i uppdraget att närmare utreda denna fråga.

Det kan vidare konstateras att rapporten innehåller en genomgång av de geokemiska förutsättningarna för fastläggning av föroreningsämnen i aska, se Avsnitt 2.1. Detta upprepas inte här. Dock kan översiktligt konstateras att föroreningsämnen i aska förefaller vara spridda i faser i vilka de utgör en mindre eller liten andel, och att det således oftast handlar om fast lösning. Andelen glas är hög, åtminstone ibland högre än 50 %. Här handlar det också om fast lösning, men också om inneslutning av mineral-korn i glasmatri-sen.

Det verkar inte finnas så många undersökningar av glasets egenskaper, men det förefaller som att det finns glas i olika former och med olika reaktivitet.

De undersökningar som gjorts av fasförhållanden pekar på att karbonater, järnrika faser och glas samt antagligen också vissa silikater förefaller kunna ge den bästa långtidsfastläggningen av föroreningsämnena. Det förefaller också som att fast lösning är den huvudsakliga formen för sådan fastläggning. Inget belägg har påträffats för att ytkomplexering skulle vara någon mera betydande mekanism i sammanhanget.

Enligt litteraturen ska en del av ingående klor (i form av klorid) kunna bindas till relativt svårlösliga faser, vilka släpper sitt klor först vid karbonatisering. Lakningen av klor i samband med burktesterna pekar emellertid inte på att denna mekanism skulle ha någon större betydelse för den aktuella askan.

Frågan kan dock tänkas ha betydelse för andra askor, och detta skulle tala för att man, för att få ut all klorid, lämpligen skulle karbonatisera först, och därefter laka ut lösliga salter. För detta talar bl. a. att lakvattnet med detta alternative sannolikt inte kommer att innehålla så höga halter föroreningsämnen. Mot detta talar omständigheten att man i så fall inte kan utvinna någon hygroskopisk kalciumklorid. [89] eftersom alla kalciumjoner förbrukats i samband med karbonatiseringen.

I detta arbete har karbonatisering in situ valts, och resultatet vid användning av denna metod svarar naturligtvis väl mot ovan nämnda ”kemisk jämvikt”... ”mellan avfall och lakvatten”. Det är emellertid inte den metod som studeras mest i världen, i vart fall inte enligt litteraturen [85,90-91]. In situ processer har emellertid använts i andra sammanhang för karbonatisering med koldioxid från luft. Bland annat har historiskt ”plowing” (plöjning) och mera nyligen vad som skulle kunna kallas ”bulldozing” använts i många decennier och i mycket stor skala för att förbättra egenskaper hos bentonit. Avgörande för svällningsegenskaper är förhållandet mellan de natrium- och kalciumjoner som ligger som motjoner till de negativt laddade silikatskikten. Genom karbonatisering kan denna relation ändras och bentonitens svällningsegenskaper avsevärt förbättras. Fotografiet i Figur 5 visar sådan pågående verksamhet.

Det går naturligtvis inte att dra någon slutsats i denna rapport beträffande vilket som kan vara att föredra, in situ eller karbonatisering i en särskild industriell anläggning under tak. Dock går det att dra slutsatsen att inget har framkommit som diskriminerar in situ alternativet.



Figur 5. Karbonatisering av bentonit i upplag. Materialet tas från nedre delen av raskanten och tillförs den sluttande delen på andra sidan. Fotot är taget av Rolf Sjöblom och är från American Colloid Company's anläggning för utvinning av bentonit i Wyoming, USA.

7 MÖJLIGHETER TILL ÖKAD KUNSKAP

Möjliga destinationer för en förbränningsrest styrs av dels de materialtekniska egenskaperna, dels egenskaper som kan påverka hälsa och miljö. Det senare beror av halterna av föroreningsgrundämnen och deras förekomstformer. Halterna av grundämnen styrs i huvudsak av valet av bränsle samt uttagspunkt, medan förekomstformerna styrs av främst kemisk totalsammansättning, förbränningsprocessen och åldringen i kontakt med fukt och luft.

Att undersöka och förstå förekomstformer är relativt komplicerat såväl teoretiskt som mättekniskt. Därför kan det naturligtvis vara frestande att söka finna vägar för lämpliga destinationer för aska utgående från lakdata för färsk aska samt halter av föroreningsgrundämnen. Men modern materialutveckling inom närliggande områden såsom betong, kalkbruk och masugnsslagg pekar på att målen bättre kan nås genom en kombination av förståelse och praktiska försök med olika variationer i olika skalor. Lakdata bör avse material som är åldrat på lämpligt sätt, och farlighetsbedömningar bör grundas på rimligt realistiska förekomstformer för de olika föroreningsgrundämnena.

Svårigheterna med att bestämma sådana förekomstformer för föroreningsgrundämnen i spårämneshalter har inneburit att olika individer som arbetar med förbränningsrester har olika uppfattningar om hur föroreningsgrundämnena binds. Att karbonatisering kan leda till solidifiering kan anses etablerat, men i vilken mån det också innebär stabilisering finns det sannolikt olika tankar kring.

En viktig förutsättning för fortsatt arbete med förekomstformer och med detta också påverkan på hälsa och miljö är naturligtvis att det etableras en rimligt realistisk syn på bindningsförhållandena och vad som styr dem.

Rapporten pekar på några rimliga förklaringar till den starka fastläggning som konstaterats för bly och zink. Det är naturligtvis angeläget att genom undersökningar av olika behandlingsmetoder få fram vilka av dem som är effektivast, samt när den ena eller andra förekomstformen kan bildas. Rapporten pekar på att det är viktigt att sådana undersökningar görs med tillräcklig bredd för att underlaget ska medge korrekta tolkningar. Exempelvis behöver man kunna mäta inte bara höga halter av föroreningsämnen i enstaka punkter av materialet, utan även låga halter över större volymer (d. v. s. så att man får underlag för att bedöma förekomst av fast lösning). Ett annat exempel är att man behöver få en uppfattning om förekomsten av viktiga fastläggningsfaser, såsom aragonit, även om detta inte ger sig så väl till känna med hjälp av just röntgendiffraktion.

Rapporten pekar på att fastläggningen av föroreningsgrundämnen kan vara betydligt bättre i verkligheten, och med fast lösning, jämfört med vad fallet skulle ha varit om dessa grundämnen i stället förekommit som huvudelement i "egna" faser. Betydelsen av detta illustreras av att tester visat att den verkliga miljöfarligheten hos ingående föroreningselement är mycket lägre än vad som kan antas vara fallet utgående från enkla antaganden om förekomstformer som "egna" faser.

Tester av olika farlighetsegenskaper kan här tjäna som kalibrering samt ge underlag för att säkerställa att faror inte underskattas.

Kunskap kring förekomstformer ger naturligtvis också bättre förutsättningar för att driva processer som leder till effektiv stabilisering. Viktiga frågor inkluderar lämpliga metoder och parametrar. Av rapporten framgår att för karbonatisering så är inte bara koldioxidhalten utan även fukthalten av stor betydelse. En olämplig fukthalt kan leda till utebliven karbonatisering och till att man drar felaktiga slutsatser. Rapporten pekar också på att det i dagsläget inte – generellt sett - finns tillräckligt underlag för att välja mellan karbonatisering in situ och i en konventionell anläggning.

En sista reflexion gäller långa tider, d. v. s. tiden efter sluttäckning. Kemiska reaktioner i avfallet kommer inte att upphöra bara för att man sluttäcker. Visserligen blir det torrare, men å andra sidan är aska hygroskopisk och tar över tid upp vatten från omgivningen. Vidare är en sluttäckningen inte alldeles vattentät. Om förbränningsrester som är upplagda inte har karbonatiserats avsiktligt kan det tänkas att upptaget av koldioxid kan komma att ta lång tid. Som framgår av rapporten beror detta bl. a. på om porositeten är sluten eller öppen. Eventuellt kan alkaliskt lakvatten uppkomma och spridas från en deponi. Liknande förhållanden förekommer naturligt i Maqarin, och denna plats har studerats inom kärnavfallsforskningen som en naturlig analog till avfallsförvar med betong.[92]

8 REFERENSER

- 1 Sjöblom, R., Zietek, A., Gaude, E., Fagerqvist, J. and Karlfeldt Fedje, K. *Stabilization of lead in incineration fly ash by ageing and carbonatation in contact with moisture and air*. Journal of Sustainable Development and Planning. Vol. 11, Nr 5, pp. 683-693, 2016.
- 2 *Avfallsförordningen* (SFS 2011:927; tidigare 2001:1063) med ändringar införda t. o. m. 2016-08-01.
- 3 *Kommissionens förordning nr 1357/2014 av den 18 december 2014 om ersättning av bilaga III till Europaparlamentets och rådets direktiv 2008/98/EG om avfall och om upphävande av vissa direktiv*.
- 4 NFS 2004:10. *Naturvårdsverkets föreskrifter om deponering, kriterier och förfaranden för mottagning av avfall vid anläggningar för deponering av avfall*.
- 5a Peter Adler, Jan-Erik Haglund, Rolf Sjöblom. *Vägledning för klassificering av förbränningsrester enligt Avfallsförordningen*. Värmeforsk, Miljöriktig användning av askor 866, Maj 2004.
- 5b Adler P, Haglund J-E, Sjöblom R. *Vägledning för klassificering av förbränningsrester enligt Avfallsförordningen*. Avfall Sverige, RVF Rapport 2005:01, januari, 2005.
- 6 Sjöblom R., Tham G., Haglund J.-E. and Sjöo C. *Environmental qualification of ash from wood-based recycled fuels for utilization in covers for landfills*. Kalmar ECO-TECH '05 and The Second Baltic Symposium of Environmental Chemistry, Kalmar, Sweden, November 28-29, 2005.
- 7 Sjöblom R., Tham G., Haglund J.-E. and Ribbing C. *Classification of waste according to the European Union Directive 91/689/EEC on hazardous waste from a Swedish application perspective*. Proceedings of the CIWM Conference 12th – 16th June 2006, Paignton, Torbay, UK.
- 8 Sjöblom R. *Underlag för val av referenssubstans för zink inför klassning enligt Avfallsförordningen*. Avfall Sverige, Rapport F2007:03, 2007.
- 9 Sjöblom R. *Tillämpning av avfallsförordningen SFS 2001:1063; Bidrag till kunskapsbasen avseende förbränningsrester*. Värmeforsk, Miljöriktig användning av askor, Rapport 1103, mars, 2009.
- 10 Stiernström S, Hemström K, Wik O, Carlsson G och Bretiholtz M. *Metodik för klassificering av H14-kriteriet i Avfallsförordningen*. Miljöriktig användning av askor 1092. Värmeforsk, Februari 2009.
- 11 Stiernström S, Wik O and Bendz D. *Evaluation of frameworks for ecotoxicological hazard classification of waste*. Waste Management, in press, 2016.
- 12 Wik O, Breitholtz M, Hemström K, Linde M och Stiernström S. *Inverkan av laktestförhållanden, samt antagonistiska och ekotoxiska effekter av makroelement vid avfallsklassificering av askor*. Miljöriktig användning av askor 1197. Värmeforsk, November 2011.
- 13 Breitholtz M, Linde M, Enell A och Wik O. *Askor – långsiktiga ekotoxikologiska miljörisker*. Miljöriktig användning av askor 1208. Värmeforsk, Januari 2012.
- 14 *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Många band och olika årtal. Utgivna av VCH Verlagsgesellschaft mbH. Weinheim, Tyskland.
- 15 Sjöblom, R. och Noläng, B. *Betydelsen av fast löslighet i järn(hydr)oxider för fastläggning av potentiellt miljöstörande ämnen i askor*. Värmeforsk, Miljöriktig användning av askor, Rapport 1198, november, 2011.
- 16 Sjöblom R. och Tivegård A-M. *Methodology for qualification of wood-based ash according to REACH - pre-study*. Miljöriktig användning av askor, Rapport 1127. Värmeforsk, februari 2011.

- 17 Sjöblom, R. *Classification of waste as hazardous or non-hazardous - the cases of ash and slag*. WIT Transactions on Ecology and The Environment, Vol. 163, pp 285-296, 2012.
- 18 Sjöblom, R. *Sustainability of combustion and incineration of renewable fuels: example of Sweden*. WIT Transactions on Ecology and The Environment, Vol. 176, pp 173-184, 2013.
- 19 Hägg G. *Allmän och oorganisk kemi*. Almqvist & Wiksell, 1966.
- 20 Sjöblom, R. *Classification of ash as hazardous or non-hazardous waste*. Crete 2014. 4th International Conference. Industrial and Hazardous Waste Management.
- 21 Wahlström M, Laine-Ylijoki J, Wik O och Oberender A. *Hazardous waste classification: Amendments to the European Waste Classification regulation – what do they mean and what are the consequences?* Nordiska Ministerrådet, maj, 2016.
- 22 Sjöblom, R. *Lämplig metodik för grundläggande karakterisering av aska för acceptans på deponi*. Avfall Sverige, Rapport U2011:22, oktober, 2011.
- 23 Hennebert P, Papin A, Padox J-M och Hasebrouck B. *The evaluation of an analytical protocol for the determination of substances in waste for hazard classification*. Waste Management, Vol. 33, pp. 1577–1588, 2013.
- 24 Miljöbalk. SFS 1998:808.
- 25 Hewlett P C, editor. *Lea's chemistry of cement and concrete, 4th edition*. Butterworth Heinemann, 1998.
- 26 Brännvall, E., Andreas, L., Sjöblom, R., Diener, S. and Lagerkvist, A. *Factors influencing chemical and mineralogical changes in RDF fly ashes during ageing*. Journal of Environmental Engineering. 140, 3, 13 s., 04013014.
- 27 Bruno J, Bosbach D, Kulik D och Navrotsky A. *Chemical thermodynamics of solid solutions of interest in radioactive waste management. A state-of-the-art report*. Chemical Thermodynamics volume 10. OECD 2007.
- 28 Sjöblom, R. Hydrogen Bond Studies 112. *Molecular reorientations in some hydrogen bonded solids*. Acta Universitatis Upsaliensis, Abstracts of Uppsala dissertations from the Faculty of Science 350, 1975.
- 29 Andrew E R, *Nuclear Magnetic Resonance*, Cambridge University Press, 1969.
- 30 Klein C. and Dutrow B. *The 23rd edition of the manual of mineral science*. John Wiley & Sons, 2002.
- 31 Goldsmith V M. *The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks*. J. Chem. Soc. London, 1937:655-673.
- 32 Faure G. *Principles and applications of geochemistry*, 2nd edition. Prentice-Hall International, 1988.
- 33 Henderson P. *Inorganic geochemistry*. Wheaton & Co, 1986.
- 34 Lindsay W L. *Chemical equilibria in soils*. John Wiley & Sons, Inc., 2001. ISBN 1-930665-11-3.
- 35 Bodek I et al. *Environmental inorganic chemistry*. Pergamon press 1988.
- 36 Gupta C K and Krishnamurthy N. *Extractive metallurgy of vanadium*. Elsevier, 1992.
- 37 Wells A F. *Structural inorganic chemistry, 5th ed*. Clarendon Press, Uxford, UK, 2012.
- 38 Callender E. *Heavy Metals in the environment – historical trends*. In Lollar B S, editor. Environmental geochemistry. Elsevier 2005.
- 39 Enghag P. *Encyclopedia of the elements*. Wiley-WCH, 2004.
- 40 Christensen, T. H. Editor, *Solid waste technology & management*, Volume 1. John Wiley and Sons, 2011.
- 41 Chandler A J, Eighmy T T, Hartlén J, Hjelm O, Kosson D S, Sawell S E, Van der Sloot H A and Vehlow J, 1997. *Municipal solid waste incinerator residues*. Elsevier Science B.V. 1997. ISBN 0-444-82563-0.

- 42 Boström D, Skoglund N, Grimm A, Boman C, Öhman M, Broström M och Backman R. *Ash transformation chemistry during combustion of biomass*. Energy Fuels, Vol. 26, pp. 85–93, 2012.
- 43 Piantone P, Bodnana, F and Chatelet-Snidaro L. *Mineralogical study of secondary mineral phases from weathered MSWI bottom ash: implications for the modelling and trapping of heavy metals*. Applied Geochemistry 19, pp. 1891–1904, 2004.
- 45 Bayuseno A. P. and Schmahl W. W. *Characterization of MSWI fly ash through mineralogy and water extraction*. Resources, Conservation and Recycling, vol. 55, pp. 524–534, 2011.
- 45 Brännvall E and Kumpiene J. *Fly ash in landfill top covers – a review*. Environmental Science Processes and Impacts, Vol. 18, pp. 11–21, 2016.
- 46 Calcium chloride handbook, *A Guide to Properties, Forms, Storage and Handling*. Dow Chemical Company, August, 2003.
- 47 Bayuseno A P, Schmahl W W and Th. Müllejans Th. *Hydrothermal processing of MSWI fly ash-towards new stable minerals and fixation of heavy metals*. Journal of Hazardous Materials. Vol. 167, pp. 250–259, 2009.
- 48 Understanding-the-chemical-and-mineralogical Bayuseno A P and Schmahl W W. *Understanding the chemical and mineralogical properties of the inorganic portion of MSWI bottom ash*. Waste Management. Vol. 30, pp. 1509–1520, 2010.
- 49 Zevenbergen C, Van Reeuwijk L P, Bradley J P, Comans R N J and Schuiling R D. *Weathering of MSWI bottom ash with emphasis on the glassy constituents*. Journal of Geochemical Exploration, Vol. 62, pp. 293–298, 1998.
- 50 Shoji S, Nanzyo M and Dahlgren R A. *Volcanic ash soils: genesis, properties and utilization*. Developments in soil science 21. Elsevier, 1993.
- 51 Karlfeldt Fedje K, Rauch S, Cho P and Steenari B-M. *Element associations in ash from waste combustion in fluidized bed*. Waste Management, Vol. 30, pp. 1273–1279, 2010.
- 52 Wang L, Jin Y and Nie Y. *Investigation of accelerated and natural carbonation of MSWI fly ash with a high content of Ca*. Journal of Hazardous Materials, Vol. 174, pp. 334–343, 2010.
- 53 Ecke H, Menad N and Lagerkvist A. *Carbonation of municipal solid waste incineration fly ash and the impact on metal mobility*. Journal of Environmental Engineering, ASCE, May, pp. 435–440, 2003.
- 54 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.
- 55 Noläng, B. och Sjöblom, R. *Deponering av zink i beläggningar på pannrör - en termodynamisk studie*. Värmeforsk, Miljö- och förbränningsteknik, A:21, december, 2004. Även februari, 2011.
- 56 Mills S J, Christy A G, Génin J-M R, Kameda T and Colombo F. *Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides*. Mineralogical Magazine, Vol. 75(5), pp. 1289–1336, October 2012.
- 57 Britvin S. N. *Structural diversity of layered double hydroxides*. Pages 123–128. In Krivovichev S., editor. Minerals as advanced materials. Springer, 2008.
- 58 Mesbah A, Francois M, Cau-dit-Coumes C, Frizon F, Filinchuk Y, Leroux F, Ravoux J and Renaudin G. *Crystal structure of Kuzel's salt $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 1/2\text{CaSO}_4\cdot 1/2\text{CaCl}_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ determined by synchrotron powder diffraction*. Cement and Concrete Research, Vol. 41, pp. 504–509, 2011.
- 59 Kirkpatrick R J, Yu P, Hou X and Kim Y. *Interlayer structure, anion dynamics, and phase transitions in mixed-metal layered hydroxides: Variable temperature ^{35}Cl NMR spectroscopy of hydrotalcite and Ca-aluminate hydrate (hydrocalumite)*. American Mineralogist, Vol. 84, pp. 1186–1190, 1999.
- 60 Gougar M L D, Scheetz B E and Roy D M. *Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilization: a review*. Waste Management, Vol. 16, No. 4, pp. 295–303, 1996.

- 61 Chrysochoou M and Dermatas D. *Evaluation of ettringite and hydrocalumite formation for heavy metal immobilization: Literature review and experimental study*. Journal of Hazardous Materials, Vol. 136, Issue 1, pp. 20–33, 2006.
- 62 Bäckström M. *Läkning av antimon från energiaskor; Totalhalter, lakbarhet samt förslag till åtgärder*. Värmeforsk, Miljöriktig användning av askor 950, januari, 2006.
- 63 Cornelis G, van Gerven T and Vandecasteele C. *Antimony leaching from uncarbonated and carbonated MSWI bottom ash*. Journal of Hazardous Materials, 137, p.1284-1292, Oct 2006.
- 64 Norman N C, Editor. *Chemistry of arsenic, antimony and bismuth*. Blackie Academic & Professional, 1998.
- 65 Sjöblom, R. *Mätmetodik och sorteringsteknik med avseende på krom, koppar och arsenik (CCA) i träbaserade bränslen*. Avfall Sverige rapport E2014:05, 2014.
- 66 Nriagu J O. *Copper in the environment. Part 1: Ecological Cycling*. John Wiley & Sons, 1979. ISBN 0-471-04778-3.
- 67 Toller S, van Schaik J, Berggren Kleja D, Gustafsson J P, van Zomeren A och Comans R. *Kopparspeciering i lakvatten från avfallsbottenaska, en europeisk samsyn för geokemisk jämviktsmodellering – arbetsrapport*: Värmeforsk (nu Energiforsk), Askprogrammet, Arbetsrapport A:28, Februari, 2012.
- 68 Bamhart J. *Chromium chemistry and implications for environmental fate and toxicity*. In Proctor D M et al editors. Chromium in soil: Perspectives in chemistry, health and environmental regulation. Special issue. Journal of soil contamination, Volume 6, Number 6. CRC Lewis Publishers, 1998.
- 69 Katz S A and Salem H. *The biological and environmental chemistry of chromium*. VCH Publishers, 1994. ISBN 1-56081-629-5.
- 70 Nriagu J O and Niebor E, editors. *Chromium in the natural and human environments*. John Wiley & Sons, 1988. ISBN 0-471-85643-6.
- 71 Gupta C K. *Extractive metallurgy of molybdenum*. CRC Press, 1992.
- 72 Yvon D, Antenucci D, Jdid E A, Lorenzi G, Dutre V, Leclercq D Nielsen P and Veschkens M. *Long-term stability in landfills of municipal solid waste incineration fly ashes solidified/stabilized by hydraulic binders*. Journal of Geochemical Exploration. Vol. 90 pp. 143–155, 2006.
- 73 Le Forestier L L and Libourel G. *Characterization of flue gas residues from municipal solid waste combustors*. Environ. Sci. Technol. 32, 2250–2256, 1998.
- 74 He P J, Zhang H, Zhang C G and Lee D J. *Characteristics of air pollution control residues of MSW incineration plant in Shanghai*. Journal of Hazardous Materials. Vol. B116, pp. 229–237, 2004.
- 75 Anthony J W, Bideaux R A, Bladh K W and Nichols M C. *Handbook of mineralogy, Volumes I-IV*. Mineral data publishing, Tucson, Arizona, USA, 1997.
- 76 Eighmy T T, Eusden J D, Krzanowski J E, Domingo D S, Stampfli D, Martin J R and Erickson P M. *Comprehensive approach toward understanding element speciation and leaching behaviour in municipal solid waste incineration electrostatic precipitator ash*. Environmental Science and Technology. Sci. Technol. Vol. 29, pp. 629–646, 1995.
- 77 Williams P T. *Waste treatment and disposal, 2nd edition*. John Wiley, 2005.
- 78 Droessler L M. *Lead oxides for photovoltaics*. Thesis, 2014. University of Oxford, Department of materials.
- 79 Earnshaw A and Greenwood N. *Chemistry of the Elements, 2nd edition*. Butterworth - Heinemann, 2002.
- 80 Bogush A, Stegemann J A, Wood I and Roy A. *Element composition and mineralogical characterisation of air pollution control residue from UK energy-from-waste facilities*. Waste Management Vol. 36, pp. 119-129, 2015.
- 81 Gerhartz W, Executive Editor. *Calcium sulfate*. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Volume A4. VCH 1985.

- 82 Reeder R J, Editor. *Carbonates: Mineralogy and chemistry. Reviews in mineralogy, Volume 11*, Mineralogical Society of America, 1990.
- 83 Elliot J C. *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates*. Studies in inorganic chemistry. Elsevier, 2003.
- 84 Chang L L Y, Howie R A and Zussman J. *Non-silicates: Sulphates, carbonates, phosphates, halides. Rock forming minerals, Volume 5B, 2nd edition*. The Geological Society, London, 1998.
- 85 Mihee Lim, Gi-Chun Han, Ji-Whan Ahn and Kwang-Suk You. *Environmental Remediation and Conversion of Carbon Dioxide (CO₂) into Useful Green Products by Accelerated Carbonation Technology*. International Journal of Environmental Research and Public Health, 7, pp. 203-228, 2010.
- 86 Wang L, Q Chen, I A Jamro, R D Lia and H A Balocha. *Accelerated co-precipitation of lead, zinc and copper by carbon dioxide bubbling in alkaline municipal solid waste incinerator (MSWI) fly ash wash water*. RSC Adv., 2016, 6, 20173–20186.
- 87 Lide D R, Editor-in-chief. *Handbook of chemistry and physics, 84th edition 2003-2004*. CRC Press, 2003.
- 88 Sjöblom R and Tham G. *Anthropogenic and natural analogues for the development over time of mixtures of wood-based ash and activated sewage sludge*. Sardinia 2009, 12th international waste management and landfill symposium. Margherita di Pula, Cagliari, Sardinia, 5-9 October, 2009.
- 89 Stenberg G. *Salt Recovery from Waste to Energy Incineration Fly Ash. A process based on evaporation of brine*. Master's Thesis within the Sustainable Energy Systems programme, BOMX02-16-19. Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden, 2016.
- 90 Pan S-Y, Chang E E and Chiang P-C. *CO₂ Capture by Accelerated Carbonation of Alkaline Wastes: A Review on Its Principles and Applications*. Aerosol and Air Quality Research, Vol. 12 pp. 770–791, 2012.
- 91 Breinholt Jensen M. *Stabilisation of hazardous waste by using CO₂-rich flue gas – carbon capture and storage*. International CCS Conference, May 20-21, 2015.
- 92 Miller W, editor. *Geological Disposal of Radioactive Wastes and Natural Analogues*. Pergamon, 2012.

A MERA OM BINDNINGSFÖRHÅLLANDEN I NÅGRA TYPER AV OXIDMINERAL

A.1 Inledning

Bindningsförhållandena i förbränningsrester liknar i hög grad dem i olika mineral i jordskorpan. För icke åldrade askor är naturligtvis pH betydligt högre än i nästan alla naturliga system. Men efter åldring i kontakt med vatten och luft är likheterna mycket stora.

I och med detta kan kunskap om geokemi och mineralogi vara till stor hjälp för förståelsen av förhållandena i förbränningsrester. Jämförelser med andra välkända system har särskilt stor betydelse för sådana fall där rester av olika anledningar kan vara svåra att studera. Detta gäller inte minst spårämnen, fast löslighet och förhållandena efter lång tid.

Först kan konstateras att naturen uppvisar mycket stora variationer beträffande ordning och oordning och beträffande hur snabbt eller långsamt som förändringar kommer till stånd.

Fasta oorganiska ämnen är ofta ordnade, atom för atom, till makroskopiska dimensioner, väl synliga med blotta ögat. Detta gäller främst orienteringen av byggstenarna. Translationssymmetrin kan ha kortare korrelationslängd, men ofta många hundra eller tusentals atomavstånd. Vanligen kan en s. k. enhetscell definieras, vilken upprepar sig i alla tre dimensionerna. Typiska kantlängder för en enhetscell är någon eller några få nanometer.

Men förhållandena kan också vara oordnade. Det är de i en gas, där de enskilda molekylerna inte är bundna till varandra. En vätska är i stor utsträckning också oordnad även om det här finns bindningar mellan ingående molekyler. Men det finns också ganska mycket begränsningar beträffande närordningen.

Att en vätska flyter kan sägas bero på att molekylerna rör sig mycket snabbare än vad som behövs för att det ska gå att hålla den. Men det finns vätskor som inte bildar fast fas med ordning över många atomavstånd när de stelnar. Sådana fasta faser kallas amorfa, och är ofta glas.

Även om en kristall (t. ex. ett mineralkorn) har ordning över långa avstånd (i förhållande till en enhetscell) så kan det ändå finnas oordning i atomär skala. En viktig orsak till sådan "halvordning" är att de positioner som finns i strukturen passar för flera än ett ämne, och att vissa positioner därför kan besättas med liknande men olika ämnen i olika enhetsceller.

Naturen strävar således åt såväl ordning som oordning. Ordningen hänger samman med att ordnade strukturer innehåller de totalt sett starkaste bindningarna, och den lägsta gitterenergin. D. v. s. den lägsta energin som hänger samman med värmeutveckling. (Här försummas tryck-volymsarbete).

Men detta är inte hela sanningen. Det finns många fler oordnade tillstånd än ordnade, och därför kan man säga att oordnade är mera sannolika. Naturen har också en tendens att söka sig till sannolika tillstånd. När dessa (d. v. s. energin och sannolikheten) balanserats gentemot varandra säger man att man har termodynamisk jämvikt. Den måttenhet som når minimum vid jämvikt kallas Gibbs fria energi, och består av två termer (vi försummar fortfarande tryck-volymsarbete), en för sådan energi som hänger samman med upptag eller avgång av värme (d. v. s. till hur starka de kemiska bindningarna är totalt sett), och en annan som hänger samman med ordningen. Den senare termen kallas entropitermen.

I verkligheten råder emellertid mycket stora skillnader i olika system beträffande förutsättningarna för ett system att nå kemisk jämvikt. Tiderna kan variera från mindre än millisekunder till mer än tiotals miljoner år. Det är nämligen inte så att en kemisk reaktion kan liknas vid en enkel nedförsbacke, där man lätt glider ner till den lägsta (läges)energin. Nej, normalt är det en uppförsbacke först, och därefter en nedförsbacke som är högre än uppförsbacken om den leder till termodynamisk jämvikt.

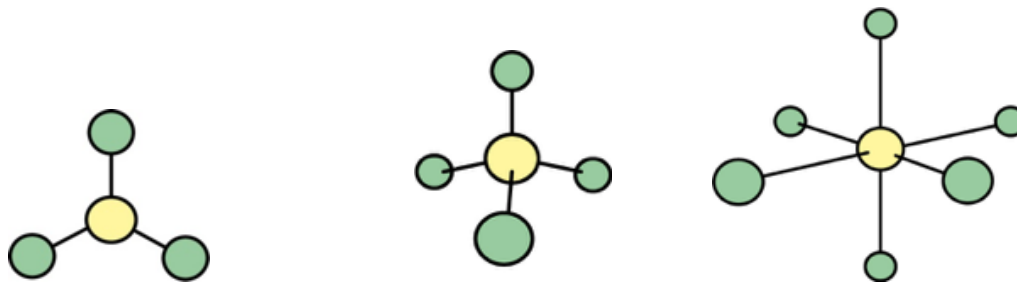
I ett makroskopiskt system kommer man ju aldrig över uppförsbacken utan att det tillförs ny energi utifrån (t. ex. genom att någon knuffar), men i atomära system så finns det faktiskt sådana möjligheter. Värmerörelserna innebär att atomerna rör sig hela tiden, mestadels i form av vibrationer, och ibland kan de olika rörelserna samverka till en extra knuff så att uppförsbacken kan passeras. Uppförsbackens höjd svarar mot den s. k. aktiveringsenergin. Den uppnås oftare ju högre temperaturen är (d. v. s. mera atomrörelser), och detta är den huvudsakliga förklaringen till att kemiska reaktioner ofta går lättare när man värmer.

En kemisk reaktion går naturligtvis snabbare ju oftare aktiveringsenergin uppnås. Reaktionshastigheten beror således inte i första hand på nerförsbacken, d. v. s. den värme som avges (eller snarare skillnaden i höjd mellan uppförs- och nerförsbacke), utan på uppförsbackens höjd. Reaktionshastigheten kan bero på reaktionsvärmets på så sätt att reaktionen går snabbare ju varmare det bli och ju lättare det som ska reagera har för att klara aktiveringsenergin. Generellt har alltså typen av kemisk reaktion mycket större betydelse för reaktionshastigheten än (värme)energin.

Exempelvis kan kol från bränder ligga kvar efter gräsbränder eller forntida lägereldar i tiotusentals år trots att träkol är ett mycket energirikt bränsle.

Det finns många och långa formler kring ovanstående för den som är intresserad.

A.2 Hur ämnen byggs samman



Plan triangulär koordinat Tetraedrisk koordinat Oktaedrisk koordinat

Figur A.1. Koordination av ett elektropositivt grundämne (gult) med syre (grönt). Observera att i verkligheten är syreatomerna mycket större och atomen hos det elektropositiva elementet mindre. Syreatomerna är så stora att det elektropositiva elementet precis passar in mellan de sfäriska syreatomerna.

De viktigaste typerna av kemisk bindning (i denna rapport) avser överföring av elektroner mellan atomer eller att närliggande atomer låter sina elektronbanor kombineras med varandra. Den förra typen av bindning kallas (ofta) jonbindning och den senare (ofta) kovalent bindning.

Atomradier är egentligen bara definierade för jonbindning, men radiebegreppet kan ändå ligga till grund för en allmän visualisering även om det inte ger hela sanningen. Störst är avvikelser för bindningar mellan små element och syre, t. ex. kisel, kol och bor, där inslagen av jonbindning och kovalent bindning kan vara jämförbara.

Atomer med hög formell positiv laddning tenderar att bli mycket små till följd av att skärmningen av atomkärnans positiva laddning minskar med det minskade antalet elektroner.

På liknande sätt, men omvänt, så sväller syreatomer, liksom kloratomer, och blir mycket större när de tar upp två respektive en elektron. Naturen strävar efter att fylla utrymmet i ett fast ämne, och då bildar syreatomerna ofta en slags tätpackning med elektropositiva element i de hålrum som bildas mellan dem. De vanligaste är tetraedrisk koordinat, med fyra närmsta syreatomer, och oktaedrisk koordinat med sex närmsta syreatomer. Det tetraedriska hålet är något mindre än det oktaedriska.

Bor och kol är lätta element med hög positiv laddning, och därför koordinerar de, eller kan de koordinera, så lite som tre syreatomer i borat, respektive i karbonat, se Figur A1.

Bor kan även koordinera fyra syreatomer, liksom kisel och aluminium, se Figur A1. Koordinationen blir tetraedrisk.

Aluminium kan dessutom koordinera sex syreatomer i oktaedrisk koordinat. Detta gäller även järn-II och järn-III samt ett antal andra element, särskilt kring mitten av det periodiska systemet: magnesium, titan, vanadin-IV, nickel, kobolt, krom-III, zink och koppar-II.

Jonerna för de vanliga ämnena kalcium, natrium och kalium är för stora för att ingå i åtminstone många av hålen med oktaedrisk koordinat, och binds därför ofta på lite annorlunda sätt.

Kalcium fångas ofta upp i form av karbonater eftersom kalciumkarbonat är relativt svårlösligt i vatten. Natrium- och kaliumkarbonaterna är emellertid lösliga i vatten, varför dessa element i stället ofta antingen ingår i silikater (liksom kalcium) eller som motjoner till vissa silikater med öppna strukturer, se vidare nedan.

A.3 Strukturtyper och hur olika typer av ämnen bildas

Man brukar indela de mineral som förekommer i de högsta andelarna i jordskorpan i dels silikater, dels övriga mineral. Silikaterna indelas vidare efter andelen kisel, räknat som hur många syreatomer det går på varje kisel, och detta leder i sin tur till olika strukturtyper:

1. Neosilikater, sorosilikater och cyklosilikater med 3-4 syreatomer per kiselatom. Silikatjonerna bildar isolerade öar.
2. Inosilikater med 3 syreatomer per kiselatom. Silikatjonerna bildar oändliga enkla kedjor. Hit hör bl. a. pyroxener.
3. Inosilikater med 11 syreatomer per 4 kiselatomer. Silikatjonerna bildar oändliga dubbla kedjor. Hit hör bl. a. amfiboler.
4. Fyllosilikater med fem syreatomer per två kiselatomer. Silikatjonerna bildar oändliga skikt. Hit hör många glimrar och lermineral, inklusive illit som nämns i huvudrapporten.
5. Tektosilikater med två syreatomer per kiselatom. Silikatjonerna bildar rymdnät i tre dimensioner. Hit hör ren kvarts, fältspat och zeolit. De två senare har visserligen fler än två syreatomer per kiselatom, men har ändå, liksom kvarts, tredimensionella nätverk av SiO_4 -tetraedrar.

Observera att kisel hela tiden koordinerar fyra syreatomer i tetraedrisk koordination. För att syreatomerna ska räkna för detta får SiO_4 -tetraederna dela hörn. Ibland är kisel "ersatt" av aluminium som då har tetraedrisk koordination. Detta påverkar den elektriska laddningssituationen eftersom aluminium har valensen III och kisel valensen IV.

Övriga ämnen ingår i silikater med huvudsakligen oktaedrisk koordination. Detta gäller även en del av ingående aluminium.

Andra typer av mineral som ingår i jordskorpan i höga halter är följande:

1. karbonater med främst kalcium och magnesium,
2. järn(hydr)oxider och
3. fosfater med främst kalcium

Mineralerna ingår i bergarter, av vilka det finns tre huvudtyper:

1. Magmatiska bergarter, som bildats ur smält berg som stelnat.
2. Sedimentära bergarter, som bildats genom hopläkning av material som avlagrats på jordytan.
3. Metamorfa bergarter, som bildats djupt ner i jordskorpan ur magmatiska eller sedimentära bergarter under högt tryck och hög temperatur, dock utan att uppsmältning skett.

Den absoluta huvuddelen av jordskorpan består av magmatiska och metamorfa bergarter, medan berget vid markytan domineras av sedimentära.

När magmatiska bergarter bildats genom långsamma stelningsprocesser är de kristaller som bildats ofta stora och väl synliga för blotta ögat. Man talar om kristallint berg, t. ex. granit, med huvudmineralen kvarts, fältspat och glimmer. (Se nedan beträffande fast lösning i dessa mineral.)

Av huvudmineralerna i kristallint berg är kvarts beständigast och glimmer minst beständigt gentemot vittring. Vittringen innebär utlakning av natrium och kalium samt utlösning av kalcium som gärna bildar kalciumkarbonat. Faser som omvandlas genom vittring bildar ofta lermineral. Vittringen innebär också en kraftig hydratisering. Sedimentära bergarter bildas typiskt kring rumstemperatur och under ett ringa tryck. Sådana omvandlingsprocesser kallas diagenes.

Hydratisering kan även ske under metamorfos, d. v. s. omvandling vid förhöjd temperatur och under ett avsevärt tryck. Resultatet blir olika beroende på om vattenånga samt även koldioxid innehålls eller inte. Om vattenånga inte avges bildas gärna amfiboliter, vilka innehåller hydroxidgrupper, men i annat fall bildas bl. a. pyroxener som inte har det.

Tillgängligheten till vattenfas, d. v. s. lakningen av ett ämne, varierar mycket kraftigt med vilket grundämne som det handlar om samt på hur det är bundet.

Lättast tillgängliga är joner som fäst på ytor, absorberats. Lermineralen uppvisar stora ytor p. g. a. att partiklarna är små samt att de har en mycket liten tjocklek i förhållande till övriga dimensioner. De kan närmast liknas vid löv. Ytorna kan vidare ha en hög jonbyteskapacitet till följd av att "silikatskelettet" kan ha en hög negativ elektrisk laddning. Skelettet består av minst ett lager med tetraedrisk koordination, d. v. s. med oxid av kisel och aluminium, och minst ett lager med oktaedrisk koordination, d. v. s. oxider av andra vanliga katjoniska ämnen än kisel.

Särskilda förhållanden kan råda för lermineralen smektiter där jonbyte kan ske även mellan de individuella silikatskikten. I montmorillonit består varje silikatskikt av tre delar, ett övre och ett undre med tetraedrisk koordination, och ett mellanskikt med oktaedrisk. Det går ett antal silikatskikt på varje s. k. primär partikel. Silikatskikten är vidare kraftigt negativt laddade, vilket innebär att mineralet i fråga har en mycket hög jonbyteskapacitet.

Detta innebär att katjoner i ett porvatten lätt kan absorberas, vilket kan innebära en kraftig fördröjning vid en flödessituation, men också att absorberade joner relativt lätt kan bytas eller lakas ut.

På grund av den negativa laddningen hos silikatskikten går negativa joner knappast in i området mellan skikten, så dessa fördröjs ofta inte i en flödessituation. Företeelsen benämns anjonexklusion. Effekten är starkast för jonsvaga vatten och minskar med ökad jonstyrka.

Katjoner som sitter i det oktaedriska skiktet mellan de två tetraedriska ligger emellertid mycket starkt skyddade gentemot jonbyte och lakning.

Exemplet visar att bindningsförhållandena kan ha en avgörande betydelse för ett grundämnets tillgänglighet, och därmed dess farlighet. Det visar också att det är mycket viktigt att skilja mellan joner som absorberats på ytan och som bundits inne i en struktur. Det bör noteras att det sagda mycket väl kan gälla samma grundämne.

A.4 Fast lösning

En särskild genomgång har gjorts m. a. p. fast löslighet. Av olika skäl har sådana mekanismer inte fått alls den uppmärksamhet inom arbetet med avfallsförbränningsrester som de har inom t. ex. mineralogin. Fast löslighet i olika typer av mineral med olika bildningssätt har därför varit föremål för en särskild fördjupning.

Med fast lösning i denna rapport avses inte att olika ämnen kan sorberas enligt olika mekanismer på ytor av mineralkorn. Det måste betraktas som helt självklart att så oftast är fallet.

Med fast löslighet avses i stället att atomer från ett avvikande grundämne går in och ersätter en typ av atom som normalt sitter i en viss position i en kristallstruktur (eller går in i en position där det annars inte finns någon atom). Med fast löslighet avses även sådana fall där olika grundämnena kan gå in i en viss position i en kristallstruktur utan begränsningar.

Den vanligaste formen av fast löslighet består i att ett ämne byts mot ett annat med samma laddning och ungefär samma jonradie. Men det finns flera varianter. Två olika ämnen kan bytas samtidigt så att laddningsneutraliteten bevaras. Nya ämnen kan gå in i andra positioner än de som byts ut.

Det allmänna intrycket från genomgången av den litteratur som finns förtecknad i avsnitt A.6 nedan är att fast löslighet är mycket allmänt förekommande. Men det kan också konstateras att förekomsten är mycket varierande mellan olika typer av faser och mellan olika grundämnena.

Sålunda är kvarts ofta i stort sett fri från andra ämnen än kisel och syre (men kan vara något hydratiserad). Det sagda kan även gälla vätskefas, där kvarts kan bilda en smälta som inte blandar sig med smälta som innehåller övriga ämnen.

Rimligen hänger detta samman med att kisel koordinerar syre tetraedriskt, och att det bland de vanligt förekommande grundämnena bara är aluminium som kan ersätta kisel. Naturen tillåter alltså inte att detta görs vid låga halter av aluminium, utan det krävs högre halter och i vart fall oftast även andra ämnen för att kisel i oxidform ska kristallisera tillsammans med andra ämnen (och som andra mineral än kvarts).

Det är mycket väl känt att fast löslighet är det vanliga i fältspat. Det råder i stort en fullständig blandbarhet mellan natrium och kalcium. Även kalium ingår i fast löslighet men inte i lika hög grad. Den exakta situationen beror bl. a. på temperaturförhållandena. Ju högre temperatur, desto större blandbarhet.

Amfiboler beskrivs i litteraturen som stenvärldens avfallstunna, och detta gäller i hög grad även pyroxenerna. Bindningsförhållandena är så komplicerade, och blandbarheten så hög, att mineralogerna ofta försöker fokusera på ändsammansättningarna. Dock förekommer blandningsluckor även här.

Amfiboler och pyroxener bildas typiskt i samband med metamorfos. Mineral med liknande funktion och egenskaper kan bildas även ur smält berg (magmatiska bergarter). Exempelvis innehåller glimrar ofta diverse grundämnena i fast löslighet.

Gemensamt för amfiboler, pyroxener och åtminstone vissa glimrar såsom biotit är att de har mörk färg och ofta innehåller mycket järn och magnesium. Som nämnts ovan finns det ett antal grundämnena med liknande jonradier och laddning, vilka kan förväntas passa in som ersättare för varandra.

Den genomgångna litteraturen innehåller ett stort antal kemiska analyser för olika mineralfaser, och genomgången pekar på att fast löslighet är vanligt förekommande så som kan förväntas utgående från teorin.

Karbonatstrukturer är lite speciella genom att anjonen inte är rund, utan plan och triangulär. Detta innebär att det finns fler frihetsgrader för optimal packning jämfört med andra strukturer. Karbonatjonen kan nämligen ”vicka på sig” för att lämna plats åt katjoner med lite olika storlek. Som närmare beskrivs i huvudrapporten kan kalciumkarbonat också kristallisera i olika strukturer med olika storlek på utrymmena för katjonerna. Med detta kan fast löslighet åstadkommas såväl med joner som är mindre än kalcium, såsom magnesium och järn med flera, som med joner som är större, såsom barium, strontium och bly.

Fosfater har studerats för stabilisering av avfall p. g. a. deras stora förmåga att stabilisera diverse element. Det kan särskilt noteras att fosfater gärna bildar apatit med den kemiska formeln $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$, där X är fluor, klor eller hydroxid. Detta innebär möjlighet till fast löslighet med element som har joner som är ungefär lika stora som de för kalcium, och som är större än de för magnesium och järn med flera ämnen med mindre jonradie än kalcium.

A.5 Ämnen som förekommer i låga halter

Det har redovisats ovan att fast löslighet kan förekomma i stor utsträckning i naturliga mineraler. Men det behöver också redovisas under vilka förutsättningar ett spårämne kan ingå

- i fast löslighet i faser som bildas av huvudelementen, och
- i vilken utsträckning det kan förväntas bilda faser i vilka det är ett huvudelement (i fortsättningen benämnt ”egen fas”).

Här fungerar termodynamiken – förenklat uttryckt – som följer.

Förutsättningen för att ett spårämne ska bilda en fas i vilket det är ett huvudelement är att relevanta löslighetsprodukter överskrids. Kravet innebär att ingen sådan fas bildas vid för låga halter av ämnet i fråga i det omgivande porvattnet. Kravet innebär också att om andra ämnen går i lösning så att den kritiska halten överskrids så faller en sådan fas ut tills gränshalten nåtts.

Förutsättningarna är helt annorlunda beträffande fast löslighet. Här är ”oordningsvinsten”, d. v. s. entropivinsten per molekyl eller mol högre ju högre utspädningen är.

Det redovisade innebär att man kan förvänta sig följande. Initialt går ett spårämne in med fast löslighet i en fas som definieras av ett eller flera huvudelement. Det är först när den kritiska halten enligt ovan överskrids som någon fas bildas i vilken spårämnet är huvudelement.

Om förutsättningarna för fast löslighet är goda så bildas inte någon ”egen fas”. Men är de dåliga så kan en sådan utvecklas. ”Egen fas” kan också tänkas bildas om spårämnet i fråga förekommer ojämnt fördelat i systemet. Då bildas den egna fasen bara lokalt.

Det har nämnts ovan att den fasta lösligheten ökar med ökad oordning, d. v. s. med ökad temperatur. Frågan kan då ställas huruvida fast löslighet verkligen spelar så stor roll för diagenes, d. v. s. omvandlingar som sker kring rumstemperatur.

Svaret på detta är att visserligen så minskar den fasta lösligheten i en viss fas, men å andra sidan så bildas andra faser vid låg temperatur jämfört med vid hög. Vid högre temperaturer bildas hydrat bara vid höga tryck och där vatten stängts in, d. v. s. under hydrotermala förhållanden. Vid rumstemperatur bildas emellertid normalt hydratiserade och karbonatiserade faser. Här är bindningsenergierna lägre och aktiveringsenergierna för vibrationer och andra molekylrörelser lägre. Därmed är förutsättningarna för fast löslighet betydligt större för sådana faser jämfört med sådana som inte innehåller hydroxid eller karbonat. Det är därför inte alldeles enkelt att avgöra vilka effekter som dominerar, vare sig generellt eller i enskilda fall. Slutsatsen är emellertid att man bör räkna med fast löslighet vid låga temperaturer på liknande sätt som vid höga.

A.6 Om undersökningsmetoder

I allmänhet går det knappast att skaffa sig en rättvisande bild av bindningsförhållandena i ett prov med mindre än att man använder ett flertal metoder, och varje metod ger vanligen bara en pusselbit. Dessutom krävs en allmän grundkunskap om hur resultaten ska tolkas. Här följer bara en mycket kort genomgång av de kanske viktigaste metoderna och vad de kan belysa.

Röntgenkristallografi.

Det var först när röntgenkristallografin (XRD = X-Ray Diffraction) introducerades för snart hundra år sedan som den tredimensionella uppbyggnaden av fasta ämnen kunde avslöjas. För enkristaller med ideal sammansättning kan man bestämma enhetscellens dimensioner (i det generella fallet tre axellängder och tre vinklar) samt läge och atomnummer för de atomer som ingår. En enkristall är – lite förenklat – ett mineralkorn inom vilket alla enhetsceller har samma orientering.

För ett pulverformigt material kan i princip samma information erhållas, men här saknar man information av kristallernas orientering när de ger upphov till reflexer. Detta innebär att man sällan ”löser” strukturer, d. v. s. tar fram information om atomernas lägen med denna teknik. I stället kan man jämföra reflexerna med upptagningar över kända ämnen och på så sätt identifiera samstämmighet. Jämförelsen avser såväl reflexernas vinklar som deras intensitet.

Om ett prov innehåller flera kristallina faser så kan man i många fall identifiera var och en av dem. Precisionen i sådana bestämningar beror såväl av den teknik som man använder som av faserna själva.

Enligt den enklaste tekniken jämförs bara höjden på topparna, medan man i mer sofistikerad teknik också tar hänsyn till breddningen av topparna, d. v. s. kurvtopparnas volym, liksom att cellparametrarna av olika skäl kan variera. Detta mera förfinade arbetssätt benämns Rietveldmetoden. De flesta publikationer om askor avser den enklare metoden, och då identifierar man också betydligt färre faser.

Men reflexerna beror också av provet. Om ordningen är begränsad av något skäl så får man en breddning av linjerna och en minskning av intensiteten i dem, och denna minskning blir större ju högre brytningsvinkeln är. För leror får man t. ex. ofta reflexer huvudsakligen från ett plan som definieras av silikatskikten, och också betydligt färre även av dessa reflexer jämfört med mera ordinära prover.

Järnföreningar har ofta en mycket låg löslighet i vatten och faller därför ut med mycket små kristalliter och oordnade strukturer, vilka åldras mycket långsamt. Därför ser man dem ofta inte alls med pulverröntgen.

Fast lösning påverkar cellparametrarna något och även den relativa intensiteten hos reflexerna. Fast löslighet kan därför försvåra identifieringen av en fas, särskilt om det finns ett antal faser i det prov som undersöks.

Amorfa ämnen ger inga reflexer med röntgenstrålar, utan bara en bakgrund i form av en mycket bred kulle.

Svepelektronmikroskopering

Elektronmikroskopering kan utföras i såväl reflexion som transmission. Det förra är vanligast och det enda som beskrivs i det följande.

Ett svepelektronmikroskop tillåter mikroskopering med långt högre upplösning jämfört med ett traditionellt optiskt mikroskop, ner till kanske omkring någon hundra delar av en mikrometer.

En hel del information kan erhållas från sådana bilder genom att kristalliter kan ha olika typiska former. Även ledtrådar till provernas historik kan erhållas t. ex. genom att man kan se om materialet varit smält, eller om det avgivits gas (d. v. s. det finns porer).

Ofta kompletterar man bilder med analys av den reflekterade röntgenstrålningen. Med en upplösning på kanske omkring en mikrometer, kan ungefärlig sammansättning hos huvudämnen uppmätas. Sådana mätningar kan även utföras så att man får bilder som visar förekomstfördelningen för olika element.

Det kan också gå att ta fram röntgendiffraktogram från små områden, och på detta sätt få underlag för fasidentifikation.

Ofta kan det vara svårt att identifiera ämnen som finns i låg halt. Detta innebär att metoden lyfter fram spårämnen som bildat mineral i vilka de är huvudämnen, men att det kan vara svårare att identifiera när ett spårämne föreligger i form av fast löslighet. Forskare som använder svepelektronmikroskopering är ofta medvetna om denna fälla, och undersöker gärna särskilt om lägre halter av ett ämne kan förekomma i en fas. Detta gäller dock inte i lika hög grad forskare som mera fokuserar mot termodynamiska beräkningar med kommersiellt tillgängliga datorprogram, se nästa avsnitt.

Termodynamiska beräkningar

Om den relativa energin för olika möjliga tillstånd är kända kan termodynamikens lagar användas för att beräkna hur olika grundämnen fördelar sig på olika förekomstformer. Antalet former är ganska begränsat enligt Gibbs fasregel, som – enkelt uttryckt - innebär att antalet faser inte kan bli större än ungefär antalet ingående grundämnen.

I sin vanligaste och enklaste form utgår termodynamiska beräkningar från att alla faser har ideal sammansättning. Och i princip är det bara beräkningar för sådana former som medges i de datorprogram som finns kommersiellt tillgängliga. För att få en bättre överensstämmelse mellan beräknade värden och data, t. ex. halter i vattenfas, ingår normalt diverse parametrar för att beskriva olika former av ytkomplexering.

Termodynamiska beräkningar är ofta mycket framgångsrika när det gäller att simulera t. ex. lakegenskaper. Däremot kan avvikelserna vara betydligt större när det gäller de verkliga förekomstformerna, så här behöver en forskare stämma av mot andra data från bl. a. röntgendiffraktion och elektronmikroskopering.

En nackdel med de vanliga kommersiellt tillgängliga programmen är att de inte medger beräkningar som innefattar ämnen med fast lösning, i vart fall inte på något enkelt sätt.

Det finns emellertid sådana program och beräkningar, men förefaller mest användas av forskare som är särskilt inriktade på fast löslighet. Exempel på sådana tillämpningar finns i följande böcker:

- Geiger C A, Editor. Solid solutions in silicate and oxide systems. European Mineralogical Union, EMU Notes in Mineralogy, Eötvös University Press, 2001.
- Ghiorso M S and Sack R O. Thermochemistry of the oxide minerals. Ch. 6 in Reviews in mineralogy, Vol. 25. Oxide minerals: petrologic and magnetic significance. Min. Society of America, 1991.

EXAFS

En kort sammanfattning av EXAFS-metoden återfinns i följande rapport: Sjöblom R. Underlag för val av referenssubstans för zink inför klassning enligt Avfallsförordningen. Avfall Sverige, Rapport F2007:03.

EXAFS som står för Extended X-ray Absorption Fine Structure (d v s finstruktur för röntgenabsorption som utsträcks till högre energier än frigörelseenergin).

Detaljerad kunskap om bindningsförhållanden för tung- och övergångsmetaller kan i dag erhållas med μ -EXAFS-metodik. Detta gäller även ämnen som inte har någon hög grad av fjärrordning, som förekommer i låg halt och som bara förekommer i små och enstaka korn (något tiotal kvadratmikrometer). Även om den bakomliggande principen varit känd i många decennier är det först under de senaste ca tio åren som man praktiskt och teoretiskt fått fram de verktyg som behövs för att kunna få fram detaljer i bindningsförhållanden för föroreningsämnen i t ex förorenad mark och sediment.

A.7 Litteraturförteckning

Denna bilaga innehåller nästan uteslutande sådana uppgifter som är välkända inom geokemi, mineralogi, geologi och oorganisk kemi. De kan således påträffas i ett stort antal standardverk. Därför förekommer inte några specifika referenser i texten i denna bilaga. I stället redovisas nedan en del av den litteratur som genomgåts. Den kan rekommenderas för den läsare som önskar tränga in i frågorna ytterligare.

Källor för specifika spårelement återfinns på annan plats i denna rapport. Samtliga källor ingår i Tekedo AB:s eget bibliotek.

- *Rock-forming minerals*. Volymerna 1A, 2A, 1B, 2B, 3A, 3B, 3C, 4A, 4B, 5A och 5B. The Geological Society of London.
- *Reviews in Mineralogy*. Volymerna 9A, 9b, 11, 17, 19, 23, 25, 32, 34, 45, 62, 67 och 79. Utgivna av Mineralogical society of America.
- *EMU Notes in mineralogy*. Volymerna 3 och 13. Utgivna av European Mineralogical Union.
- *The Mineralogical Society Series. Volume 9 on Environmental Mineralogy*. The Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 2000.
- Klein C. and Dutrow B. *The 23rd edition of the manual of mineral science*. John Wiley & Sons, 2002.
- Hewlett P. C., Editor. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 4th edition*. Butterworth-Heinemann, 2001.
- Hendersen P. *Inorganic geochemistry*. Pergamon Press 1982.
- Krauskopf K. B. and Bird D. K. *Introduction to geochemistry*. McGraw-Hill, 1995.
- Lollar B. S., Editor. *Environmental Geochemistry*. Elsevier, 2005.
- Cornell R. M. Schwertmann U. *The iron oxides. Structures, Properties, Reactions Occurrences and Uses, 2nd edition*. Wiley-VCH, 2006.

- Loberg B. *Geologi. Material, Processer och Sveriges Berggrund*. Nordstedts, 1980.
- Fredén C, Editor. *Sveriges Nationalatlas*. Berg och jord. SNA, 2001.
- Faure G. *Principles and applications of geochemistry, 2nd edition*. Prentice Hall, 1991.
- Dobran F. *Volcanic processes. Mechanisms in material transport*. Kluwer Academic, 2001.
- Spear F. S. *Metamorphic phase equilibria and pressure-temperature-time paths*. Mineralogical Society of America 1993.
- Elliott J. C. *Structure and chemistry of apatites and other calcium orthophosphates*. Studies in inorganic chemistry 18. Elsevier, 2003.
- Kittell C. *Introduction to Solid State Physics, 8th Edition*. Wiley, 2004.
- Smart L. E. and Moore E. A. *Solid state chemistry, an introduction, 4th edition*. CRC Press, 2012.
- Lepp H., editor. *Geochemistry of iron*. Halstead Press, 1975.
- Tucker M. E. and Wright V. P. *Carbonate Sedimentology*. Blackwell 1990.
- Selley R. C. *Applied sedimentology, 2nd edition*. Academic press, 2000.
- Essington M. E. *Soil and water chemistry*. CRC press, 2004.
- Hägg G. *Allmän och oorganisk kemi, femte upplagan*. A&W, 1969.
- Wells A. F. *Structural inorganic chemistry, 5th edition*. Clarendon press, 1984

B MERA OM FÖREKOMSTFORMER FÖR VISSA ÄMNEN I ASKOR

B.1 Inledning

Det har diskuterats i huvudrapporten samt i Bilaga A hur olika undersökningsmetoder ger olika typer av upplysningar om den kemiska uppbyggnaden i en aska och inte minst om bindningsförhållandena för föroreningsämnena. Tre metoder förtjänar att nämnas särskilt:

1. Röntgenkristallografi (XRD) som ger upplysningar om vilka kristallina faser som finns.
2. Svepelektronmikroskopi i kombination med analys av grundämnesfördelning inom små ytor (egentligen volymer).
3. Termodynamiska beräkningar, som ger upplysningar om vilka faser med ideal sammansättning som kan tänkas förekomma.

Var och en av dessa ger upplysning om verkligheten från olika infallsvinklar, och man får den bästa bilden av helheten när alla tre används. Att också göra detta kräver goda resurser och stor ansträngning, och har tillämpats i bara en mindre del av alla publikationer som har påträffats.

Ett exempel på en sådan publikation är Referens [1], som konstaterar bl. a. följande:

“The use of MINTEQA2 to model solid-phase dissolution was cumbersome and tedious given the complexity of solids, the small mineral database available in MINTEQA2, the potential for phase rule violations, and the large number of iterations required to approach an equilibrium solution. Nevertheless, reasonably good agreement was seen between model-predicted equilibrium aqueous phase total concentrations and the analytical data. The lack of perfect agreement most likely reflects the presence of amorphous phases for CaCO_3 or $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ or solid solutions for aluminosilicates with solid-phase activities or solubilities that are not amenable to modeling with the present database in MINTEQA2.”

Det bör kommenteras att referensen är från år 1995, och att databaserna är bättre och bredare nu. Dock går det fortfarande inte att räkna på fast lösning med ordinära kommersiella program.

Det bör också påpekas – liksom det görs även i huvudrapporten samt i Bilaga A – att avvikelserna är störst för spårämnena, där huvuddelen kan undgå upptäckt p. g. a. fast löslighet utom för alternativ 2 ovan. Det senare gäller under förutsättning av att instrumenteringen är tillräckligt känslig m. a. p. låga halter samt att operatören verkligen tittar efter spårämnena även i faser i vilka de inte utgör huvudämnen. Se citat från [2] i avsnitt 3.6 i huvudrapporten.

B.2 Sammanställningar av faser m. m. i askor

En sammanställning över mineralsammansättningar för flygaskor har nyligen (2016) redovisats i Referens [3], se Tabell B.1. Tabellen är kompletterad med data från [2]. Materialet är samlat från ett antal publikationer med olika askor och olika metodik samt precision för identifiering.

Som komplement ges därför i det följande exempel på mineralsammansättning för en färsk flygaska[1] och en åldrad bottenaska[4].

Avfallsflygaskan[1] är från Iserlohn nära Ruhrområdet i Tyskland (samma data finns i [5]). Askan är färsk och tagen direkt från ett elektrostatfilter. Identifieringen har varit mycket noggrann och har utförts enligt Rietfeldmetoden, se avsnitt A.6. Resultatet visas i Tabell B.2.

Exemplet med bottenaska gäller en åldrad aska från samma anläggning, nämligen den vid Iserlohn nära Ruhrområdet i Tyskland. Bottenaskan har varit våtutmatad. Den har undersökts med röntgenkristallografi (XRD) på samma sätt som flygaskan ovan, och resultatet finns sammanställt i Tabell B.3.

Det kan vara intressant att närmare analysera hur stor andel av ingående bly, d. v. s. 1,36 viktsprocent enligt [1], som återfinns i de faser som identifierats. I tabell B.2 finns två mineral som innehåller bly, nämligen Caracolit, som ingår i askan med 0,4 %, och Minium, som ingår i askan med 0,8 %. Efter omräkning till rent bly ger detta 0,9 %, d. v. s. motsvarar ca två tredjedelar av allt ingående bly. Denna andel skulle således vara bundet i faser där det utgör ett huvudelement.

Motsvarande analys för zink ger att det endast finns en kristallin fas som innehåller zink, nämligen zinkdiklorid, som innehåller 48,0 % av grundämnet zink. Eftersom halten zinkdiklorid bestämts till 0,8 % innebär detta att endast 0,4 procentenheter av totalt ingående 4,91 viktsprocent zink har påträffats i en kristallin fas. Zink i denna färsk flygaska skulle således till största delen kunna vara bundet i form av fast löslighet i kristallina och amorfa faser.

Halterna av bly och zink i den åldrade bottenaskan är 1,02 respektive 0,77 % räknade som rena element. [4] Inga av de faser som redovisas i Tabell B.3 innehåller bly eller zink som huvudelement. Det är därför tänkbart att bly och zink här i huvudsak förekommer i fast lösning i kristallina och amorfa faser.

Tabell B.1. Mineral (kristallina faser) som påträffats i flygaskor. Utdrag från sammanställning och urval i [3]. I några fall har komplettering skett med mineral som identifierats i [2], och dessa redovisas i slutet av förteckningen. Mineralnamn på engelska (svenska).

Namn	Formel
Carbonates (Karbonater)	
Calcite (Kalcit)	CaCO_3
Fairchildite	$\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$
Huntite	$\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$
Magnesite	MgCO_3
Natrite	Na_2CO_3
Vaterite	CaCO_3
Clay minerals (Lermineral)	
Illite	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Syngenite	$\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_{4/2} \cdot \text{H}_2\text{O}$
Chlorides (Klorider)	
Blixite	$\text{Pb}_2\text{Cl}_{1-x}(\text{O},\text{OH})_{2x}$
Cotunnite	PbCl_2
Halite	NaCl
Hydrocalumite (Friedel's salt)	$\text{Ca}_8\text{Al}_4(\text{OH})_{24}(\text{CO}_3)(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_{9,6}$
Hydrophilite	CaCl_2
Sylvite	KCl
Zinc chloride	ZnCl_2
Hydroxides (Hydroxider)	
Boehmite	AlOOH
Lepidocrocite	FeOOH
Nordstrandite	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Oxides (Oxider)	
Calcium aluminum oxide	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$
Calcium titanite	CaTiO_3
Corundum	Al_2O_3
Grossite	CaAl_4O_7
Hematite	Fe_2O_3
Lime* (Kalciumoxid)	CaO
Magnetite	Fe_3O_4
Minium	Pb_3O_4
Periclase	MgO
Rutile	TiO_2
Ulvöspinel	Fe_2TiO_4
Phosphates (Fosfater)	
Aluminum phosphate	AlPO_4
Hydroxyapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$

Tabell B.1. Fortsättning. Mineral (kristallina faser) som påträffats i flygaskor. Utdrag från sammanställning och urval i [3]. I några fall har komplettering skett med mineral som identifierats i [2], och dessa redovisas i slutet av förteckningen. Mineralnamn på engelska (svenska).

Namn	Formel
Silicates (Silikater)	
Akermanite (Åkermanit)	$\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$
Albite	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Amorphous glass (Amorft glas)	
Anorthite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
Augite	$\text{Ca}_3\text{Na}_3\text{Mg}_3\text{FeAl}_{1,6}\text{Si}_7\text{O}_{24}$
Calcium silicate hydrate	$\text{Ca}_{1,5}\text{SiO}_{3,5}\cdot x\text{H}_2\text{O}$
Cristobalite	SiO_2
Diopside	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$
Enstatite	$(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$
Feldspar	
Ferrosilicate, magnesian	$(\text{Fe,Mg})\text{SiO}_3$
Forsterite	$(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$
Garnet	$\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})_2(\text{Si,P})_3\text{O}_{12}$
Gehlenite	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$
Gismondite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Hatrurite	Ca_3SiO_5
Kalsilite	KAlSiO_4
Kilchoanite	$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$
Larnite	Ca_2SiO_4
Merwinite	$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$
Microcline	$\text{K}_2\text{AlSi}_3\text{O}_8$
Mullite	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$
Nepheline	$\text{Na}_3\text{KAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$
Plagioclase	$(\text{Na,Ca})((\text{Si,Al})\text{AlSi}_2\text{O}_8)$
Quartz	SiO_2
Sanidine	KAlSi_3O_8
Sodalite	$\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$
Tobermorite	$\text{Ca}_5(\text{OH})_2\text{SiO}_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Sulphates (Sulfater)	
Allenite	$\text{MgSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Alunite	$\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Anhydrite	CaSO_4
Aphthitalite	$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$
Bassanite	$\text{CaSO}_4\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
Caracolite	$\text{Na}_3\text{Pb}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$
Ettringite	$3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$
Gordaite	$\text{NaZn}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_6$
Gypsum (Gips)	$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tabell B.1. Fortsättning. Mineral (kristallina faser) som påträffats i flygaskor. Utdrag från sammanställning och urval i [3]. I några fall har komplettering skett med mineral som identifierats i [2], och dessa redovisas i slutet av förteckningen. Mineralnamn på engelska (svenska).

Namn	Formel
Sulphides (Sulfider)	
Marcasite	FeS_2
Pyrite	FeS_2
Från Referens [2]	
Whitlockite	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Chloroapatit	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
Potassium tetrachlorozincate (Dikaliumzinkklorid)	K_2ZnCl_4
Zinkbromid	ZnBr_2
Zinc oxysulphate	$\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$
Hemimorphite	$\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Spinel	$(\text{Zn}, \text{Ni}, \text{Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$
Lead oxide (blyoxid)	PbO
Tetrapotassium lead oxide (Tetrakaliumblyoxid)	K_4PbO_4

* Ordet "lime" kan här vara förvirrande. Enligt [6] kan "lime" betyda såväl "quicklime" (CaO) som "slaked lime" (kaliumhydroxid). Av formeln i tabellen framgår att det är kalciumhydroxid som avses. På svenska är ordet "kalk" förvillande på samma sätt. Här skiljer vi mellan släckt och bränd kalk, d. v. s. kalk som försatts eller inte försatts med vatten.

Tabell B.2. Faser identifierade i en färsk flygaska från Tyskland.[1,5]. Mineralnamn på engelska (svenska).

Namn	Formel	Halt, vikts-%*
Amorphous (amorf, glasfas)		57,4(9)
Albite (plagioclase)	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	1,1(2)
Alunite	$\text{NaKAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$	1,4(1)
Anhydrite	CaSO_4	4,5(3)
Apatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	2,0(2)
Augite	$\text{Ca}_3\text{Na}_3\text{Mg}_3\text{FeAl}_{1,6}\text{Si}_7\text{O}_{24}$	
Bassanite	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	0,7(1)
Calcite (Kalcit)	CaCO_3	1,7(2)
Caracolite	$\text{Na}_3\text{Pb}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$	0,4(1)
Calcium titanite	CaTiO_3	0,4(1)
C3A (Trikalciumaluminat)	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	0,9(1)
C2S (Dikalciumsilikat)	Ca_2SiO_4	0,8(1)
C3S (Trikalciumsilikat)	Ca_3SiO_5	0,9(2)
Diopside	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	1,8(2)
Enstatite	$(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$	1,2(2)
Ettringite	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	
Forsterite (olivine)	$(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$	2,0(2)
Garnet	$\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})_2(\text{Si,P})_3\text{O}_{12}$	0,4(1)
Gehlenite (melilite)	$(\text{Ca,Na})_2(\text{Mg,Fe,Si,Al})_3\text{O}_7$	1,4(2)
Gordaite	$\text{NaZn}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_6$	**
Gypsum (Gips)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	**
Halite	NaCl	5,3(1)
Hematite	Fe_2O_3	1,8(1)
Hydrocalumite	$\text{Ca}_8\text{Al}_4(\text{OH})_{24}(\text{CO}_3)(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_{9,6}$	0,7(1)
Illite	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	0,4(0)
Iron (järn)	Fe	0,5(1)
Kalsilite	KAlSiO_4	0,3(0)
Lepidocrocite	FeOOH	**
Marcasite	FeS_2	**
Minium	Pb_3O_4	0,8(1)
Magnetite	Fe_3O_4	0,9(1)
Nepheline	$\text{Na}_3\text{KAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$	1,2(2)
Portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0,4(1)
Pyrite	FeS_2	0,5(1)
Quartz (Kvarts)	$\alpha\text{-SiO}_2$	1,5(1)
Rutile	TiO_2	0,9(1)
Sanidine	KAlSi_3O_8	2,0(3)
Sodalite	$\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$	0,4(1)
Sylvite	KCl	1,2(1)
Tobermorite-14A (Tobermorit- 14Å)	$\text{Ca}_5(\text{OH})_2\text{SiO}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,5(1)
Ulvospinel (Ulvöspinell)	Fe_2TiO_4	0,9(1)
Zinc Chloride (Zinkklorid)	ZnCl_2	0,8(0)
Totalt		100

* Siffror inom parentes avser den uppskattade standardavvikelsen

Z** Denna fas förekom i tvättad aska vilken undersöktes samtidigt.

Tabell B.3. Faser identifierade i en åldrad bottenaska från Tyskland.[4]. Mineralnamn på engelska (svenska).

Namn	Formel	Halt, vikts-%*
Amorphous and unknown phases	(Amorfa och okända faser)	33.5(9)
Aluminium	Al	0.3(1)
Alunite	$KAl_3(OH)_6(SO_4)_2$	0.6(2)
Amphibole	$(Na,Ca)_2(Fe,Mn)_3Fe_2(Si,Al)_8O_{22}(OH,F)_2$	1.3(2)
Anhydrite	$Ca(SO_4)$	3.2(1)
Augite	$Ca_3Na_3Mg_3FeAl_{1.6}Si_7O_{24}$	2.0(2)
Baryte	$BaSO_4$	0.4(1)
Calcite	$CaCO_3$	0.5(2)
Chabazite	$(Ca, Na)Al_2Si_4O_{12} \cdot 6H_2O$	
Chalcocite	Cu_2S	2.0(2)
Corundum	$\alpha - Al_2O_3$	4.5(2)
Covellite	CuS	
Cristobalite	$\alpha - SiO_2$	0.4(1)
Diopside	$CaMg(SiO_3)_2$	2.7(4)
Ettringite	$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$	0.6(2)
Gibbsite	$Al(OH)_3$	
Gypsum	$CaSO_4(2H_2O)$	
Hematite	Fe_2O_3	1.9(1)
Hercynite	$FeAl_2O_4$	0.8(1)
Hydrocalumite	$Ca_8Al_4(OH)_{24}(CO_3)Cl(H_2O)_{9.6}$	0.8(1)
Lepidocrocite	$FeO(OH)$	
Magnetite	Fe_3O_4	4.2(1)
Marcasite	FeS_2	
Melilite	$(Ca, Na)_2(Mg,Fe,Al)(Si,Al)_2O_7$	2.7(1)
Muscovite/illite	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	2.3(3)
Periclase	MgO	
Plagioclase	$(Ca,Na)(Al,Si)_4O_8$	1.1(3)
Potassium carbonate	K_2CO_3	1.2(2)
Quartz (Kvarts)	$\alpha - SiO_2$	31.4(3)
Rosenhahnite	$Ca_3Si_3O_8(OH)_2$	
Rutile	TiO_2	0.8(1)
Silicon	Si	
Silicon carbide	SiC	
Tenorite	CuO	
Tobermorite	$Ca_{2.25}(Si_3O_{7.5}(OH)_{1.5}(H_2O)_2$	
Wustite	$Fe_{0.83}O$	0.8(1)
	Totalt	100

* Siffror inom parentes avser den uppskattade standardavvikelsen

Tyvärr har data inte påträffats som medger jämförelse med färsk och åldrad aska, där den ursprungliga askan är densamma och där åldringen skett i luft och med fri tillgång till koldioxid.

Vissa ytterligare slutsatser kan emellertid dras utgående från Referens [1], där man inte bara gjorde fasanalys av färsk flygaska så som redovisats i Tabell B.3, utan också utförde lakning, varefter fassammansättningen bestämdes för lakresten. Lakningen utfördes på ett sätt som liknar standardförfarandet för skaktest med L/S 10 (L/S 10 står för 10 viktsandelar lakvatten för en del aska). Således redovisas i [1] att all caracolite omvandlades, och ingående Minium minskade från 0,8 till 0,3 %. Omvandlingen ledde inte till några detekterbara andra faser som innehöll bly som ett huvudämne.

Zinkklorid är lösligt i vatten, och ingående zinkklorid omvandlades naturligtvis fullständigt. Inga nya identifierbara faser med zink som huvudämne bildades.

Det kan tilläggas att skaktest av färsk (och inte åldrad) flygaska visserligen ofta leder till höga lakvärden, men att det mesta av ingående föroreningsämnen ändå stannar kvar i provet.

Dessa uppgifter stämmer väl med beskrivningen i huvudrapporten, där det anges att bly och zink är relativt flyktiga i pannmiljö, och kan kondensera samt primäromvandlas till faser som sedan omvandlas vidare så snart det kommer till fukt och luft.

Det kan vara intressant att notera att den färska flygaskan enligt [1] i Tabell B.2 innehåller bl. a. mineralet illit, som är ett lermineral och som i naturen ofta förekommer som ett resultat av vittring. Lera i en deponi kan ha en tätande funktion och därmed motverka perkolation och utlakning av föroreningsämnen.

Ungefär en tredjedel av innehållet i den åldrade bottenaskan, se Tabell B.3, består av glas. Enligt [4] består detta glas dels av rester från ingående glas i avfallet, som är ljust och kvartsrikt, dels av ett mörkare och helt nybildat glas.

Referens [4] har också ett par tabeller med resultat från mikroprobanalyser. De visar ungefärliga innehåll av olika ämnen för olika punkter på identifierade mineral. Sambandet mellan förekomst av järn och diverse föroreningsämnen är varierande, troligen bl. a. beroende på olikheter i ursprung. Starkast är sambandet för fasen "Fe-Ti-Zn-O" som innehåller 10,4 % titan, 64,6 % järn, 7,4 % koppar, och 6,7 % zink, samtliga räknade som oxider (järn som FeO). Bly ingick inte i denna undersökning. Titanrika oxidfaser utgör välkända kandidater för långsiktig inneslutning av en rad ämnen, inte minst inom kärnavfallsområdet. Det är vidare tänkbart att titanrika faser kan stabilisera vanadin-IV till svårslösliga former (alternativet är ju vanadin-V, d. v. s. vanadater som kan vara vattentrogna). Järnrika faser har ett liknande rykte, d. v. s. kan utgöra sänka för vanadin m. fl. ämnen.[7]

Referens [4] diskuterar annars fastläggning av vanadat m. fl. anjoner (arsenat, kromat, molybdat och antimonat) i bariumsulfat:

"The presence of secondary minerals in the aged bottom ash is also potential for trapping of metal oxyanions such as As, Cr, Mo, Sb, and V (Table 1). In this case, oxyanion mobility is supposed to be mainly controlled by dissolution/precipitation reactions in neutral to alkaline systems, because sorption is weak in this pH range as are the complexes formed with the major alkaline and alkaline earth cations (Johnson et al., 1995). Hence Ca metallates may control the solubility of oxyanions in the oxidised form as As-V, As-III, Cr-VI, Mo-VI, Sb-V, and V-V (Cornelis et al., 2008). For example, the mineral of powellite (CaMoO_4) may control Mo-VI solubility in the bottom ash leachate. However, specific minerals of Ca metallates were not detected by XRD, likely they are present below the detection limit. Additionally, barite (BaSO_4) was found in the aged and water-treated samples (Table 2) and it is suggested to control chromate leaching in terms of either BaCrO_4 precipitation or $\text{Ba}(\text{S}, \text{Cr})\text{O}_4$ solid solution formation.

On the other hand, surface adsorption and solid solution formation with major minerals for oxyanions have been reported previously (Cornelis et al., 2008). The adsorption potential for oxyanions in amorphous Fe oxides (hydrous ferric oxides) is well documented in the literature. Gypsum may take up arsenate and chromate ions through substitution of its structure. Solid solution formation with ettringite for oxyanions is commonly found in the weathered bottom ash. At present, the existence of ettringite-type structures in which sulfate is partially or fully replaced by arsenate, chromate, molybdate and antimonite ions has been frequently reported for alkaline environments rich in oxidized oxyanions species (Cornelis et al., 2008). Similarly, hydrocalumite may form solid solution with oxyanions, but it is more stable than ettringite at high pH. Accordingly, the high uptake of oxyanions by ettringite and hydrocalumite is most likely to control oxyanion leaching in the highly alkaline system (Cornelis et al., 2008).”

Referens [8] avser också fasförhållanden i åldrad bottenaska, men ansatsen är delvis annorlunda. Askan kommer från tre olika rosterpannor i Frankrike. Två av askorna har åldrats under två år, och en under tre veckor.

Ett viktigt syfte var att identifiera tänkbara faser i vilka föroreningsämnena var huvudelement. Ett känt problem i sammanhanget är naturligtvis att känsligheten hos röntgendiffraktion avseende pulverformiga material är begränsad, normalt till några procent, men i fallen ovan har en mera sofistikerad teknik använts, och upplösningen förbättrats med kanske (uppåt?) en tiopotens.

Tabell B.4. Faser identifierade i bottenaska efter sortering under mikroskop. Från Referens [8]. Mineralnamn på engelska (svenska).

Namn	Formel
Sulphates (Sulfater)	
Alunite	$\text{KAlSO}_4 \cdot 2(\text{OH})_6$
Aluminite	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Aluminocopiapite	$\text{Al}_{2/3}\text{Fe}^{3+}_4(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_6 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
Anhydrite	CaSO_4
Aphtitalite	$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$
Bentorite	$\text{Ca}_6\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$
Connelite	$\text{Cu}_{19}\text{Cl}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{32} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Copiapite	$(\text{Fe,Mg})\text{Fe}_4(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_6 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
Coquimbite	$\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Diadochite	$\text{Fe}_2(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Epsomite	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Ettringite	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$
Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Halolrichite	$\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
Hydrobasaluminite	$\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 12\text{-}36\text{H}_2\text{O}$
Jarosite	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Lishizhenite	$\text{ZnFe}_2(\text{SO}_4)_4$
Melanterite	$\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Meta-alunogen	$\text{Al}_4(\text{SO}_4)_6 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
Pinkeringite	$\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
Quenstedtite	$\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Römerite	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
Rozenite	$\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Tabell B.4.Fortsättning. Faser identifierade i bottenaska efter sortering under mikroskop. Från Referens [8]. Mineralnamn på engelska (svenska).

Namn	Formel
Rostite	$\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH},\text{F})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Szomolnokite	$\text{FeSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$
Thaumasite	$\text{CaSi}(\text{CO}_3)_{3/2}(\text{SO}_4)_{1/2}(\text{OH})_{12}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Thenardite	Na_2SO_4
	$\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_3)_3\cdot 32\text{H}_2\text{O}$
Chromate/Vanadate (Kromat/Vanadat)	
Crocoïte	PbCrO_4
	$\text{Cu}_{11}(\text{OH})_{14}(\text{CrO}_4)_4$
Descloizite	$(\text{Zn},\text{Cu})\text{PbVO}_4(\text{OH})$
Phosphate (Fosfat)	
Tarbuttite	$\text{Zn}_2\text{PO}_4(\text{OH})$
Oxides (Oxider)	
Hematite	Fe_2O_3
Zincite	$(\text{Zn},\text{Mn})\text{O}$
Hydroxides (Hydroxider)	
Goethite	$\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$
Nordstrandite	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Gibbsite	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Nordstrandite/Bayerite/Gibbsite	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Oxalate (Oxalat)	
Weddellite	$\text{CaC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Carbonates (Karbonater)	
Calcite	CaCO_3
Vaterite	CaCO_3
Siderite	FeCO_3
Zn and Cu carbonate	$\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Chlorides (Klorider)	
Atacamite/Paratacamite	$\text{Cu}^{2+}(\text{OH})_3\text{Cl}$
Cumingite	$\text{Pb}_4\text{Cu}_4\text{O}_4\text{Cl}_8\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	$\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$
Silicates (Silikater)	
Quartz	SiO_2
Zeolites	-

Normalt mal man ner askprover, och särskilt bottenaska, för att kunna homogenisera och analysera dem. I Referens [8] har man i stället sorterat sina prover under mikroskop med hjälp av en nål. På detta sätt har man erhållit olika fraktioner, i vilka olika mineral anrikats. De olika ingående faserna har därefter identifierats på liknande sätt som redovisats ovan, och resultatet redovisas i Tabell B.4.

Även i [8] studeras hur föroreningsämnena finns fördelade i de olika ytor som man kan identifiera i ett elektronmikroskop. Här konstateras att kalciumkarbonat gärna fångar upp zink och bly, samt att bly även binds till ettringit. Författarna konstaterar att det senare rimligen hänger samman med likheter i jonradie mellan kalcium och bly, vilket skapar möjligheter till fast löslighet. Man framhåller också att krom-VI kan fångas upp i ettringit genom substitution med sulfat.

Författarna diskuterar på ett mycket initierat sätt hur fasförhållandena i aska förändras över tid, samt hur detta liknar andra geokemiska processer. Här återges dock bara ett mindre urval. Den alkaliska miljön i aska leder till att ingående glas hydrolyseras. Minst beständigt är troligen det glas som nybildas under förbränningen eftersom det har lägst kiselinnehåll. Alltmer stabila silikatfaser bildas efterhand som pH sjunker, bl. a. till följd av karbonatisering.

Författarna skriver bl. a. följande beträffande realismen i många av de termodynamiska beräkningar som utförs:

"When attempting to explain undersaturation of heavy metals with respect to their occurrence in mineral form, researchers tend to take into consideration only processes of sorption on the surfaces of hydroxides. Other phenomena, such as the occurrence of trace metals in solid solution in the newly formed minerals, have rarely been studied (Kersten et al., 1997; Fällman, 2000; Crannel et al., 2000; Freyssinet et al., 2002). The present study shows that the role of solid solutions is far from negligible and must be taken into account in models in order to refine the approach. For example, there is need to examine the hypothesis of a calcite deposit trapping traces of Pb, Zn and Cd" ...", which would agree with the high Ca carbonate concentrations found."

...

"Concerning thermochemical modelling, this study highlights two concepts that have received little attention in the literature and which deserve some consideration:

- (i) Although one cannot reject the hypothesis that metals are trapped by sorption on the surfaces of the hydroxides, the role of mineral solid solutions is probably underestimated, since most of the minerals identified (carbonates, sulphates, arsenates, etc.) have a high trace element (Pb, Zn, Cd, As, V, Cr, etc.) trapping capacity.*
- (ii) The presence of amorphous mineral phases should be taken into consideration when interpreting data, and may explain some of the inconsistencies observed in the phase analysis for the minerals commonly found in these environments."*

Det kan kanske tilläggas att ytkomplexering sannolikt har olika roller i studier av aska jämfört med sådana för förorenad mark. I fallet förorenad mark handlar det ofta, men inte alltid, om föroreningsämnen som förts vidare med vattenfas och fångats upp på ytor. För sådana fall kan ytkomplexering vara en mycket viktig del av förklaringarna, kanske huvuddelen. Askor däremot, är själva till stor del instabila i kontakt med vatten och luft, och här omvandlas inte bara ytskikt, utan befintliga mineralkorn omvandlas till andra korn med andra kemiska sammansättningar. Därför kan ytkomplexering utgöra en mindre del av förklaringarna till förekomstformerna för föroreningsämnena i askor.

I slutorden och slutsatserna i pappret framhåller författarna att bindningsförhållandena har en avgörande betydelse för de långsiktiga egenskaperna. Även om ett antal sulfatmineral m. m. kan binda föroreningsämnena kortsiktigt, så är det ändå järn(hydr)oxider och karbonater som är stabila under lång tid och som kan ge en permanent fastläggning som också kan motstå väder och vind. Dessutom kan de ovan nämnda omvandlingarna som innefattar kisel och silikater såväl binda föroreningsämnena som ge mekanisk sammanhållning.

Referens [2] kom ut relativt nyligen och bekräftar en hel del av ovanstående samtidigt som nya upptäckter redovisas. Viktigt för diskussionen i huvudrapporten är att av de åtta prover som analyserades så kunde man visa att samtliga utom ett innehöll aragonit (en form av kalciumkarbonat). Aragonit hade tidigare knappt kunnat påvisas i någon aska, men de nya rönen bygger på att författarna använt sig av en i sammanhanget ny teknik nämligen FTIR (Fourier Transfer Infrared Spectroscopy).

Artikeln[2] framhåller också att initialt bildad CaOHCl kan innehålla bl. a. bly som kan frigöras så snart askan blir fuktig. Författarna skriver som följer:

“In the APC residues mentioned above, there is a lot of white (based on observation under a light microscope) very fine grained material which consists of Ca, O, Cl as major elements, with impurities of K, Na, Si, Al, S, Fe, Zn and Pb (Fig. 5). This fine material is most likely $\text{CaCl}_x\text{OH}_{2-x}$ (calcium chloride hydroxide), and also covers the majority of the spherical aluminosilicate particles (Fig. 5). $\text{CaCl}_x\text{OH}_{2-x}$ is a highly soluble phase, which will also release the elements associated with it when it dissolves. The size of these fine particles varies from 0.1 to 0.5 micrometres.”

I arbetet[2] dras slutsatsen att huvuddelen av föroreningsämnena finns spridda i de faser som definieras av huvudelementen. Författarna skriver:

“Potential pollutants, especially Zn (0.098–0.73 wt.%) and Pb (0.05–0.2 wt.%), and also As, Cd, Cu, Mo, Sb, Sn, Se, are enriched in all the UK EfW APC residues. They were found to be widely dispersed throughout the residues, although small amounts of metal rich minerals (cerussite, gahnite, zincowoodwardite, botallackite, copper nickel zinc oxide, tenorite and fedotovite) were detected in some samples.”

“All the UK EfW APC residues” ovan innebär samtliga åtta prover som undersökts. Cerrusite = PbCO_3 , gahnite = ZnAl_2O_4 , zincowoodwardite = $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_{x/2}(\text{H}_2\text{O})_n$, botallackite = $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, copper nickel zinc oxide = koppar/nickel/zinkoxid, tenorite = CuO och fedotovite = $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_3\text{O}$.

B.3 Karbonatisering m. m.

Stora resurser allokeras för närvarande för att belysa och lösa klimatfrågan, och den globala uppvärmning som pågår till följd av ökningen av halten koldioxid i atmosfären. En del av detta arbete avser hur man skulle kunna fastlägga koldioxid genom karbonatisering av diverse mineral.[9] Av särskilt intresse i asksammanhang är interaktionen mellan koldioxid och geologiskt saltvatten (brine).[10] Av referensen framgår att för sura sådana vatten kan tillförsel av koldioxid innebära en höjning av pH-värdet. I asksammanhang räknar man ju alltid med att sådan tillförsel innebär en sänkning. För aska som står i kontakt med luft så når porvattnet därför sannolikt så småningom ett jämviktsvärde. Denna fråga har dock inte utretts närmare inom ramen för uppdraget.

Denna rapport bygger till stor del på arbeten som utförts vid Avfallsteknik, Luleå Tekniska Universitet, framförallt [11], men också [3,12-17]. Detta gäller naturligtvis främst frågan om karbonatisering, men också en rad andra frågor kring askor och deras fasförhållanden. I långa stycken refererar huvudrapporten till [11], och detta upprepas inte här. Även om denna rapport inte särskilt fokuserar på fast lösning så bör det observeras att följande ingår bland slutsatserna:

"Carbonation also stabilizes the material by binding trace elements into carbonates ...".

"The results from this study show that both reaction time and level of CO₂ are crucial for the leaching of chemical compounds. The observed changes of ashes during aging (as in many other studies) should induce a discussion of the common praxis to test fresh ashes as a basis for their classification. Therefore, a revision of the present classification that fly ashes are hazardous materials should be reconsidered provided of course that long-term changes in leaching are carefully accounted for. Consequently, it is suggested that the present methods for determining acceptance be modified towards tests that do better justice to the properties of ashes under practical conditions and within a longer perspective."

Referens [18] handlar om karbonatisering i samband med behandling av avfall och förorenad mark. Enligt sammanfattningen utgör rapporten en "extensive review" (uttömmande sammanställning) av tidigare arbeten. Detta upprepas ej här utan i stället konstateras att slutsatserna är desamma som i [11]. Det bör emellertid noteras att ingen källa har påträffats i vilken man haft rimlig kontroll över att det prov som karbonatiseras innehåller såväl fritt porvatten som öppen porositet, se huvudrapporten.

Artikeln [19] avser en jämförelse mellan olika behandlingssätt för bottenaska: åldring i upplag, accelererad karbonatisering och värmebehandling. Karbonatisering utfördes dels i fuktigt tillstånd ("moist carbonation"), dels i uppslamning ("slurry carbonation") med ett pålagt koldioxidtryck samt omrörning. Utvärderingen skedde främst genom laktest, men fasanalyser utfördes också med hjälp av främst svepelektronmikroskopering och röntgendiffraktion.

Artikeln innehåller en genomgång med tolkningar, vilka till stor del överensstämmer med de som refererats i föregående avsnitt. Endast ett fåtal kompletterande punkter tas upp i det följande.

I uppslammningsförsöket bildades totalt 16 viktsprocent kalciumkarbonat av vilka 1,2 procentenheter utgjordes av aragonit (en form av kalciumkarbonat). Ingen aragonit uppmättes vid något av de andra försöken. I anknytning till detta gjorde författarna följande intressanta observation. Lakningen av barium var betydligt lägre från den "uppslammningsbehandlade" askan jämfört med övriga. En möjlig förklaring till detta, enligt författarna, kan vara att aragonit kan ta upp betydligt större joner såsom barium och bly genom substitution med kalcium, och därmed stabilisera den niofaldiga koordinationen i kristallstrukturen. Man påpekar också att zinkjonen är mindre och kan förväntas tas upp bättre av kalcit (en annan form av kalciumkarbonat jämfört med aragonit).

I artikeln [19], från år 2013, utkoras stabilisering med uppslamning som den bästa metoden, även om stabilisering i fuktigt tillstånd också kunde ge jämförbara resultat. Det framgår av huvudrapporten att karbonatisering med befuktning kan ge mycket olika resultat beroende på omständigheterna. Liksom i andra liknande undersökningar hade man i [19] inte någon särskild kontroll över pormätnadsgraden och diffusionslängderna.

Följande slutsatser dras i [19]:

"Lowered basicity due to mineral carbonation of alkaline oxides was deemed the dominant stabilization mechanism. Slurry carbonation is able to reach greater carbonation conversion due to its intense mixing, which improves mass and heat transfer and increases the homogeneity of the treatment compared to the stationary and hardening solids in moist carbonation."

Det framstår som oklart vad som egentligen menas. Naturligtvis kan amfolyter som bildar anjoner vid höga pH-värden neutraliseras och binda samman när pH sänks. Men det är nog bara en del av förklaringen, se föregående avsnitt.

Slutsatserna i [19] beträffande aragonit stöds av Referens [19], i vilken man kontaktat monohydrokalcit, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, med blyjoner, varvid aragonit bildades, och inte kalcit. Tolkningen i [20] är ungefär densamma som i [19] ovan, d. v. s. att aragonitfasen stabiliseras genom att bly substituerar för kalcium och därmed stabiliserar aragonitstrukturen på bekostnad av kalcitstrukturen.

Referens [21] handlar liksom [19] om karbonatisering, nämligen av lakvattnet. Som delvis redovisats i huvudrapporten, innebär lakning samt karbonatisering av lakvattnet visserligen att föroreningsämnen i lakvattnet stabiliseras genom karbonatisering. Detta gäller emellertid inte askan, för vilken en del av potentialen för frisläppning av föroreningsämnen kvarstår. Visserligen kan askan i ett senare skede stabiliseras genom karbonatisering, vilket rimligen leder till fastläggning av föroreningsämnen, men då frisläpps ändå klorider, bl. a. i faser som $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ och $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Som påpekas i huvudrapporten, kan det vara att föredra att först karbonatisera askan och därefter laka ut kloriderna.

Referens [22] upptäcktes under den inledande informationssökningen. Den avser bl. a. karbonatisering av måttligt torrt material med bland annat luft. Försöken visade att det går utmärkt att karbonatisera flygaska med luft, men att detta tar längre tid jämfört med karbonatisering i atmosfärer med förhöjda halter av koldioxid.

Resultaten pekade således starkt på att vårt projekt hade en lämplig inriktning. Att karbonatiseringen tar en viss tid bedöms innebära fördelar genom att mera stabila former av nya faser då kan få tid att utvecklas.

Referens [23] avser uppföljning av vad som händer i ett upplag med avfallsbottenaska. Bland slutsatserna ingår följande:

"The study has confirmed that the short-term weathering of MSWI bottom ash for 60-90 days before its disposal is a satisfactory solution that could be useful to diminish lead release: It has also been demonstrated that the lead concentration of leachates primarily depends on the pH. In the short term the carbonation of calcium hydroxides is the main reaction that controls the pH; in fact, after 21 weathering days, the pH is not longer controlled by $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Portlandite) dissolution. The pH control at different weathering steps seems to be connected to aluminum hydroxide (amorphous and microcrystalline Gibbsite); only after 110 days of weathering did a potential participation of Ettringite equilibrium arise. ... "

"As the trends versus time of the pH and of the concentration values of calcium and lead were similar for the two heaps, whether in the open air or under shelter, the phenomenon of rain washing seems to be less important even through the precipitations were fairly high during the test period. Carbonation seems to be the controlling aspect especially during the first process days. The efficiency of the carbonation process, taking into account the constant value of the CO_2 partial pressure, depends on the moisture and temperature of the ash heap and above all on the specific surface that is available for gas exchange."

Referens [24] avser försök med karbonatisering av flygaska från Shenzhen i Kina. Askan fuktades med bl. a. 20 procent av askans vikt i form av vatten samt kontaktades med en inert atmosfär som försatts med 10 respektive 50 % koldioxid. Resultatet utvärderades med ett antal metoder inklusive röntgenkristallografi, sekventiell extraktion och lakteter. Vattentillsatsen valdes med hänsyn till att alltför lite vatten minskar reaktionshastigheten, samtidigt som för mycket vatten hindrar diffusion av koldioxid in i porerna.

Resultaten innefattar bl. a. följande. Zink- och blyrika faser i form av zinkoxid (ZnO) och blyoxid (Pb_3O_4) kunde påvisas i den färskaskan men inte i den karbonatiserade. Bly i färsk aska förekom som utbytbar (och lättlakat) till 40 %, men bara till mindre än 1 % i aska som karbonatiserats.

Slutsatserna i [24] är bl. a. att accelererad karbonatisering ger upphov till sådana kemiska och mineralogiska förändringar i aska som högst avsevärt förbättrar egenskaperna och möjliga miljöeffekter. Lämpliga parametrar är minst en del vatten på tio delar aska, en atmosfär med 100 % koldioxid och två timmars behandling, sannolikt under omrörning.

B.4 Karbonater

Beträffande fasförhållanden för karbonater hänvisar huvudrapporten i stort sett enbart till Referens [24], som är en mycket tillförlitlig källa utgiven av Mineralogical Society of America. I arbetet har emellertid flera källor genomgått parallellt. Det skulle föra alltför långt att här göra något försök till genomgång av strukturkemiska detaljer, men här följer ändå några få nedslag.

Referens [25] ger en allmän beskrivning av fasförhållandena för kol i naturen. Det anges bl. a. att det finns inte mindre än 320 stycken ”godkända” karbonatmineral, varav 210 stycken är hydrater. Även kalciumkarbonater förekommer i hydratform, och i [25] omnämns ikaite, $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, samt att det finns flera mineral med samma kemiska formel. Även ovan nämnda monohydrokalcit, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, tas upp.

En annan källa är [26], som bl. a. berättar att aragoniter med upp till 2,5 % bly är vanligen förekommande i jordskorpan. Troligen är det molprocent som avses.

Referens [27] innehåller ett kapitel om karbonatkemi och karbonatmineralogi. Det är allmänt känt att fast löslighet kan innebära att ena eller andra fasen stabiliseras. Exempelvis finns det god anledning att förmoda att aragonit skulle kunna stabiliseras på bekostnad av kalcit vid närvaro av bly. I denna referens finns ett liknande konkret exempel. Där redovisas nämligen hur närvaro av strontium leder till stabilisering av aragonit på bekostnad av kalcit.

Referens [28] beskriver hur termodynamiska beräkningar avseende föroreningsämnenas upptag i karbonater kan utföras. Motsvarande mera generella beskrivningar återfinns i [29]. Även [30] innehåller (trots titeln) mycket information kring modellering av system med fast lösning.

Referens [31] handlar om flygaskor från tre avfallsförbränningsanläggningar i Storbritannien (Förenade Kungadömet). Vatten har tillsatts dels direkt, dels indirekt genom att fukthalten i atmosfären kontrollerats genom kontakt med en mättad natriumkloridlösning. Resultaten stämmer väl överens med de från andra liknande studier. För samtliga askor utom en reducerades blylakningen med 2-3 storleksordningar genom karbonatiseringen.

Det är oklart hur man åstadkom god kontakt med luft, och vidare förefaller 75 % relativ fukthalt något högt mot bakgrund av att kalciumklorid bildar vätska redan vid en relativ fukthalt på 29 %[32]. Detta kan eventuellt leda till att det blidas alltför mycket vätska så att porer kan täppas. Rapporten rekommenderar att man sätter till tre delar vatten för tio delar aska.

B.5 Glasfasen

Referens [24] handlar visserligen om undersökningar av fasförhållanden i åldrad bottenaska, men fokuserar på glasfasen som sägs utgöra ungefär hälften av materialet. Det är, menar författarna, glasets förändringar under lång tid som i första hand styr påverkan på hälsa och miljö.

Studierna avsåg dels tre bottenaskor från avfallsförbränningsanläggningar i Japan, dels en liknande bottenaska som legat upplagd på deponi i tio år. En del av de färskas askorna åldrades på konstlad väg.

Fasundersökningarna visade att det fanns spinellfaser med sinsemellan mycket olika kemiska sammansättningar. Detta redovisas i Tabell B.5.

Tabell B.5. Kemisk sammansättning för några askpartiklar som identifierats som spineller. De olika elementen är räknade som viktsprocent för de oxider som anges nedan.

Element		Punkter på olika partiklar			
SiO ₂		7,90	8,20	11,00	
CaO		2,83	6,97	5,33	
FeO	96,54	64,35	61,97	40,74	16,04
TiO ₂		0,39	18,17	34,04	
Al ₂ O ₃	1,03	32,04	15,03	11,84	2,49
MgO	2,16	3,30	2,72	8,43	3,40
MnO	0,15	0,13	2,15	0,74	0,27
PbO					7,56
ZnO		0,46	0,51	2,02	0,56
CuO				1,33	19,41
Cr ₂ O ₃	0,11	0,23	6,41	1,33	19,41
Summa	99,98	100,51	99,91	100,02	100,57

I slutsatserna påpekas att visserligen leder karbonatiseringen till att vissa annars relativt lösliga faser omvandlas och ingående föroreningsämnen stabiliseras, men redan från början har en stor del av innehållet av föroreningsämnen i askan varit stabiliserade i glasets, dels i glasets självt, dels genom inneslutningar av andra faser vilka skyddas av det omgivande glasets.

B.6 Referenser

- 1 Bayuseno A P, Schmahl W W and Th. Mülleijans Th. *Hydrothermal processing of MSWI fly ash-towards new stable minerals and fixation of heavy metals*. Journal of Hazardous Materials. Vol. 167, pp. 250–259, 2009.
- 2 Bogush A, Stegemann J A, Wood I and Roy A. *Element composition and mineralogical characterisation of air pollution control residue from UK energy-from-waste facilities*. Waste Management Vol. 36, pp. 119-129, 2015.
- 3 Brännvall E and Kumpiene J. *Fly ash in landfill top covers – a review*. Environmental Science Processes and Impacts, Vol. 18, pp. 11-21, 2016.
- 4 Understanding-the-chemical-and-mineralogical Bayuseno A P and Schmahl W W. *Understanding the chemical and mineralogical properties of the inorganic portion of MSWI bottom ash*. Waste Management. Vol. 30, pp. 1509–1520, 2010.
- 5 Improved-understanding-of-the-pozzolanitic Bayuseno A P and Schmahl W W. *Improved understanding of the pozzolanitic behavior of MSWI fly ash with Ca(OH)₂ solution*. International Journal of Environment and Waste Management. Vol. 15, No. 1, pp.39–66, 2015.
- 6 Oates J A H. Lime and limestone. *Chemistry and technology, production and uses*. Wiley-WCH, 1998.
- 7 Bodek I et al. *Environmental inorganic chemistry*. Pergamon press 1988.
- 8 Piantone P, Bodnana, F and Chatelet-Snidaro L. *Mineralogical study of secondary mineral phases from weathered MSWI bottom ash: implications for the modelling and trapping of heavy metals*. Applied Geochemistry 19, pp. 1891–1904, 2004.
- 9 Editors: DePaolo D J, Cole D R, Navrotsky A and Bourg I C. *Geochemistry of geologic CO₂ Sequestration. Mineralogy & Geochemistry Volume 77*. Mineralogical Society of America / Geochemical Society, 2013.
- 10 Power I M, Harrison A L, Dipple G M, Wilson S A, Kelemen P B, Hitch M and Southam G. *Carbon Mineralization: From Natural Analogues to Engineered Systems*. Chapter 1, pp 1-14 in: Editors: DePaolo D J, Cole D R, Navrotsky A and Bourg I C. *Geochemistry of geologic CO₂ Sequestration. Mineralogy & Geochemistry Volume 77*. Mineralogical Society of America / Geochemical Society, 2013.
- 11 Brännvall, E., Andreas, L., Sjöblom, R., Diener, S. and Lagerkvist, A. *Factors influencing chemical and mineralogical changes in RDF fly ashes during ageing*. Journal of Environmental Engineering. 140, 3, 13 s., 04013014.
- 12 Ecke H, Menad N and Lagerkvist A. *Carbonation of municipal solid waste incineration fly ash and the impact on metal mobility*. Journal of Environmental Engineering, ASCE, May, pp. 435-440, 2003.
- 13 Ecke H. *Carbonation for fixation of metals in municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash*. Doktorsavhandling 2001:33, Luleå Tekniska Universitet, 2001.
- 14 Kumpiene J. *Assessment of trace element stabilization in soil*. Doktorsavhandling 2005:38, Luleå Tekniska Universitet, 2005.
- 15 Brännvall E. *Suitability of fly ash for construction and land applications*. Doktorsavhandling, Luleå Tekniska Universitet, 2013.
- 16 Diener S, Andreas L, Herrmann I, Ecke H and Lagerkvist A. *Accelerated carbonation of steel slags in a landfill cover construction*. Waste Management, Vol. 30, pp. 132–139, 2010.
- 17 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*. Journal of Sustainable Development and Planning. Vol. 11, Nr 5, pp. 683-693, 2016.

- 18 Mihee Lim, Gi-Chun Han, Ji-Whan Ahn and Kwang-Suk You. *Environmental Remediation and Conversion of Carbon Dioxide (CO₂) into Useful Green Products by Accelerated Carbonation Technology*. International Journal of Environmental Research and Public Health, 7, pp. 203-228, 2010.
- 19 Comparative-study-of-ageing,-heat-treatment-and Santos R M, Mertens G, Salman M, Cizer Ö and Van Gerven T. *Comparative study of ageing, heat treatment and accelerated carbonation for stabilization of municipal solid waste incineration bottom ash in view of reducing regulated heavy metal/metalloid leaching*. Journal of Environmental Management Vol. 128, pp. 807-821, 2013.
- 20 Redistribution-of-Pb-during-transformation Munemoto T, Fukushi K, Kanzaki Y and Murakami T. *Redistribution of Pb during transformation of monohydrocalcite to aragonite*. Chemical Geology, Vol. 387, pp. 133-143, 2014.
- 21 Wang L, Q Chen, I A Jamro, R D Lia and H A Balocha. *Accelerated co-precipitation of lead, zinc and copper by carbon dioxide bubbling in alkaline municipal solid waste incinerator (MSWI) fly ash wash water*. RSC Adv., 2016, 6, 20173-20186.
- 22 Wang L, Jin Y and Nie Y. *Investigation of accelerated and natural carbonation of MSWI fly ash with a high content of Ca*. Journal of Hazardous Materials, Vol. 174, pp. 334-343, 2010.
- 23 Marchese F and Genon G. *Full Scale Tests of Short-Term Municipal Solid Waste Incineration. Bottom Ash Weathering Before Landfill Disposal*. American Journal of Environmental Sciences. Vol. 5 (4), pp. 570-577, 2009.
- 24 Jianguo J, Maozhe C, Yan Z, Xin X. *Pb stabilization in fresh fly ash from municipal solid waste incinerator using accelerated carbonation technology*. Journal of Hazardous Materials. Vol. 161, pp. 1046-1051, 2009.
- 25 Hazen R M, Downs R T, Jones A P, and Kah L, p. 7-46. In: Robert M. Hazen, Adrian P. Jones, and John A. *Carbon mineralogy and crystal chemistry*. Chapter 2 in: Editors: DePaolo D J, Cole D R, Navrotsky A and Bourg I C. Geochemistry of geologic CO₂ Sequestration. Mineralogy & Geochemistry Volume 77. Mineralogical Society of America / Geochemical Society, 2013.
- 26 Mackenzie F T and Lerman A. *Carbon in the geosphere – Earth's outer shell*. Springer, 2006.
- 27 Tucker M and Wright V P. *Carbonate sedimentology*. Blackwell, 1990.
- 28 Krupka K M, Cantrell K J and McGrail B P. *Thermodynamic Data for Geochemical Modeling of Carbonate Reactions Associated with CO₂ Sequestration – Literature Review*. PNNL-19766, September 2010.
- 29 Carmichael I E S and Eugster H P, editors. *Thermodynamic modelling of geological materials: minerals, fluids and melts. Reviews in mineralogy, Volume 17*, Mineralogical Society of America, 1987.
- 30 Geiger C A editor. *Solid solutions in silicate and oxide systems. EMU notes in mineralogy 3*, European Mineralogical Union, 2001.
- 31 Li X, Bertos M F, Hills C D, Carey P J and Simon S. *Accelerated carbonation of municipal solid waste incineration fly ashes*. Waste Management, Vol. 27, pp. 1200-1206, 2007.
- 32 Lide D R, Editor-in-chief. *Handbook of chemistry and physics, 84th edition 2003-2004*. CRC Press, 2003.

C FOTOGRAFIER FRÅN FÄLTFÖRSÖKEN

C.1 Bilder tagna av Erik Gaude



Fältförsök 1. Utläggning av duk.



Fältförsök 1. Utlagd flygaska.



Fältförsök 2. Utläggning av flygaska.



Fältförsök 2. Utläggning av flygaska.



Fältförsök 2.



Fältförsök 2.



Fältförsök 2. Provtagning av aska.

C.2 Bilder tagna av Rolf Sjöblom







RAPPORTER FRÅN AVFALL SVERIGE 2017

2017:01	Underlag för renhållningsordningens avfallsföreskrifter
2017:02	Vem är förorenare? Allokering av utsläpp från energiåtervinning
2016:03	Stabilisering av bly i flygaska från avfallsförbränning genom åldring och karbonatisering i kontakt med fukt och luft

Avfall Sverige är expertorganisationen inom avfallshantering och återvinning. Det är Avfall Sveriges medlemmar som ser till att avfall tas om hand och återvinns i alla landets kommuner. Vi gör det på samhällets uppdrag: miljösäkert, hållbart och långsiktigt. Vår vision är "Det finns inget avfall". Vi verkar för att förebygga att avfall uppstår och att mer återanvänds. Kommunerna och deras bolag är motorn och garanten för denna omställning.



Avfall Sverige Utveckling 2017:03

ISSN 1103-4092

©Avfall Sverige AB

Adress	Baltzarsgatan 25, 211 25 Malmö
Telefon	040-35 66 00
Fax	040-35 66 26
E-post	info@avfallsverige.se
Hemsida	www.avfallsverige.se