

Flygaskors egenskaper i våt miljö

von Brömssen, M., Lindström, N., Hedman, K. Svensson, M.

Flygskors egenskaper i våt miljö

Q6-650

Properties of flyashes in wet environment

Q6-650

von Brömssen, M., Lindström, N., Hedman, K., Svensson, M.

Q6-650

Förord

Rapporten har utarbetats av Ramböll Sverige AB och Aqua Konsult AB av Mattias von Brömssen (Ramböll), Niclas Lindström (Aqua Konsult), Klas Hedman (Aqua Konsult) och Marcus Svensson (Ramböll). Projektet har finansierats av Värmeforsk, Ragn-Sells och Avfall Sverige. Projektets referensgrupp bestod av Britt-Marie Steenari (Chalmers Tekniska Högskola), Jon-Petter Gustafsson (KTH), Yvonne Winberg (Vattenfall), Kenneth Strandljung (Ragn-Sells Avfallsbehandling AB), Anders Hedenstedt (Avfall Sverige), Björn Lood (Stora Enso), Romel Makdessi (EON Värme Sverige AB), Rolf Sjöblom (Tekedo) och Bo Lind (SGI). Som programansvarig för ”Miljöriktig användning av askor” har Claes Ribbing (Svenska Energiaskor/Värmeforsk) deltagit i samtliga referensgruppsmöten. Referensgruppen har deltagit aktivt och kommit med mycket bra och konstruktiv kritik under arbetets gång. Denna rapport publiceras även i Avfall Sveriges rapportserie (F 2009:01).

Stockholm mars 2009

Mattias von Brömssen, Niclas Lindström, Klas Hedman och Marcus Svensson

Abstract

Genomförda försök visar att de processer som är styrande för lakningen i våt miljö kan beskrivas med idag tillgängliga medel. Fyra ämnesgrupper eller typer av föreningar kan identifieras utifrån utförda undersökningar vilka delar samma utlakningsmekanism och påverkan på vattensammansättningen. Mobiliteten för många av elementen är således desamma även om mängden kan variera.

Sammanfattning

Föreliggande rapport syftar till att beskriva hur mobiliteten av ämnen från flygaskor som ligger i vatten varierar över tiden, d.v.s. vilka processer, salter och mineral styr mobilisering/immobilisering av oorganiska ämnen. Denna kunskap kan tjäna som del av beslutsunderlag för tillståndsärenden avseende applikationer med flygaska från fasta bränslen (exempelvis industri- och hushållsavfall samt biobränslen) i våt miljö. Sammansättningen av askor varierar i första hand beroende på typ av bränsle, rökgasreningsteknik och panntyp. Huvudkomponenterna i flygaskor utgörs vanligtvis av kalciumoxid, kisel syra och aluminiumföreningar. Flertalet miljöstörande metaller ingår också som del i flygaskor men i mycket varierande halter. Basiciteten är ofta hög, vilket kan ge pH-värden i vatten upp emot 12-13. Ett antal kemiska reaktioner sker vid blandning av flygaska med vatten där många flygaskor härdar. Genom att vattnets pH-värde snabbt ökar, i första hand genom hydratisering av kalciumoxid (CaO), kommer många metaller att fällas ut som svårslösliga hydroxider.

Försökens målsättning har varit att inom ett tidsbegränsat undersökningsprogram (ca 8 månader) kunna ge svar på delar av ovan givna problemformulering. Programmet inbegrep även studier av vilka kemiska jämvikter som är styrande med hjälp av programvaran PHREEQC. Tre flygaskor, en industri- och hushållsavfallsflygaska utan tillsatt kalk eller ammoniak i rökgasreningen, en hushållsavfallsflygaska med tillsatt kalk och ammoniak i rökgasreningen och en biobränsleflygaska med krita som ingående del i bränslet (slam) och tillsatt ammoniak i rökgasreningen användes. Flygaskorna, ca 300 kg, blandades med vatten i 1000 liters plastcontainrar. För varje undersökt aska genomfördes i) en uppställning där inget vattenutbyte av klarvattenfasen skedde och ii) en uppställning där klarvattenfasen omsattes under försöksperioden.

Uppmätta pH-värden från hushållsavfallsflygaskornas klarvattenfaser stabiliserades vid ett värde om ca 9,5 vilket tyder på att karbonatiseringen är nästintill fullständig här medan biobränsleflygaskans pH-värden var kontinuerligt högre. Fyra ämnesgrupper av föreningar kan identifieras utifrån studien vilka delar samma utlakningsmekanism:

- i) lösliga ämnen vars halter påverkats av omsättningen av provkärnen och som inte fallit ut som sekundära mineral,
- ii) lösliga ämnen som påverkas av både omsättning och sekundära utfällningar (stark påverkan på pH-värden),
- iii) ämnen vars halter begränsas genom utfällning av sekundära mineral, i första hand av hydroxider, karbonater och sulfater
- iv) ämnen vars löslighet synes öka till följd av komplexbildning

Lakningsprocesserna för många av elementen är således desamma även om mängden kan variera. De nyckelparametrar som styr utlakningen är pH och tillgänglighet. Flera metaller hade initialt höga halter som sedan sjönk över tiden p.g.a. utfällning av sekundära mineralfaser. Tillgång på sulfat och kalcium samt komplexbildare är även viktiga parametrar. Studien samstämmer med andra resultat som beskriver lakningsprocesserna. Genomförd studie kan utgöra del av underlag för att beskriva lakningen för tillämpningar där flygaska planeras användas i våt miljö. Framtida arbeten bör inrikta sig på att beskriva vad som händer på längre sikt.

Executive Summary

This report describes how inorganic elements are mobilised from flyashes that are placed under water, i.e. what are the properties and processes that governs the mobilisation. This knowledge may serve as basic data for decision making when flyashes from e.g. bio-, industrial- and municipal solid wastes are to be used in civil engineering applications in wet environments. The composition of ashes varies in a wide range of concentrations and depends on the fuel and the type of incinerator. The main contents of flyashes are calciumoxide, silicic acid and aluminium compounds. Several environmental hazardous elements are also present in varying concentrations. The pH of flyashes is often very high. A number of chemical processes occur when flyashes is mixed with water. When the pH-value increases, mainly due to hydration of calciumoxide (CaO), many metals will precipitate as metalhydroxides.

The objective of this study was to, within a rather short time period (8 month), describe the processes governing mobilisation of different elements from flyashes placed under water. The work included chemical equilibrium modelling with PHREEQC, the model was used to determine what minerals may control solubility of different elements. Three flyashes were used for the study, one flyash from industrial- and municipal waste with no CaO or ammonia added, one flyash from municipal waste with CaO and ammonia added and one flyash from solid biofuels with chalk added. The flyashes, ca 300 kg, was mixed with water in 1000 l plastic containers and filled with water. Two batches per flyash were used; i) in the first batch surplus water were not replaced, ii) in the second batch the surplus water was replaced with fresh water five times during the test.

Measured pH-values in the batches with industrial and municipal waste were stabilised at a pH-value around 9.5 indicating carbonation is complete. The pH-values in the bio-flyash were higher. Four categories of elements were identified with similar leaching mechanisms:

- i) easily soluble, the concentration of these elements were not affected by the replacement of water and did not precipitate as secondary minerals,
- ii) easily soluble that were affected by the replacement of water in the batches and by precipitation of secondary minerals (strongly influenced pH),
- iii) elements whose concentrations in the water were controlled by precipitation of secondary minerals, hydroxide-, carbonate- and sulphate minerals,
- iv) elements whose concentrations were affected by complexation.

The leaching behaviour for many of the inorganic elements was similar to each other even though the concentrations varied between the different batches. Key parameters governing the mobilisation were pH-value and availability. Several metals had high concentrations initially but decreased over time, possible due to precipitation of secondary minerals. Availability of sulphate and calcium was other important parameters governing the mobilisation. The results from this study correspond to other studies. The study can be used in the decision making process when flyashes are considered for civil engineering application in wet (saturated) environments. Future investigations should focus on describing the long-term leaching behaviours.

Innehållsförteckning

1	INLEDNING	1
1.1	FORSKNINGSUPPGIFTEN OCH DESS ROLL INOM FORSKNINGSOMRÅDET	1
2	BAKGRUND	3
2.1	ASKOR	3
2.2	SAMMANSÄTTNING AV FLYGASKOR	3
2.3	HÄRDNING	4
2.4	MOBILISERING AV ÄMNEN FRÅN FLYGASKOR I KONTAKT MED VATTEN	5
2.5	UTFÄLLNING AV SEKUNDÄRA MINERAL	6
2.6	AMMONIAKBILDNING	6
2.7	VÄTGASBILDNING	7
2.8	TIDIGARE UNDERSÖKNINGAR INOM TILLÄMPNINGSOMRÅDET BERGRUM	8
3	PROJEKTBESKRIVNING OCH GENOMFÖRANDE	10
3.1	MÅLSÄTTNING	10
3.2	VAL AV FLYGASKOR FÖR FÖRSÖKEN	10
3.3	BLANDNING - RECEPT	11
3.4	FÖRSÖKSUPPSTÄLLNINGEN	14
3.5	PROVUTTAG	15
3.6	ANALYSER	16
3.7	LÖSLIGHETSINDEX, SI	16
4	RESULTAT OCH DISKUSSION	18
4.1	SAMMANSÄTTNINGEN AV ASKORNA	18
4.2	PH-VÄRDEN	19
4.3	REDOXPOTENTIAL	21
4.4	KONDUKTIVITET	22
4.5	ALKALINITET	23
4.6	TURBIDITET	25
4.7	LÖST ORGANISKT KOL, DOC	25
4.8	AMMONIUM (NH_4^+)	26
4.9	FOSFAT (PO_4^{3-})	27
4.10	NATRIUM (NA), KALIUM (K) OCH KLORID (CL)	27
4.11	KALCIUM (CA) OCH SULFAT (SO_4^{2-})	31
4.12	MAGNESIUM (MG)	35
4.13	ALUMINIUM (AL)	37
4.14	FLUORID (F)	39
4.15	BARIUM (BA)	40
4.16	KOPPAR (CU)	42
4.17	BLY (PB)	45
4.18	KADMIUM (CD)	46
4.19	ZINK (ZN)	50
4.20	JÄRN (FE)	51
4.21	MANGAN (MN)	51
4.22	OXOANJONER, ARSENIK (AS), KROM (CR), ANTIMON (SB) OCH VANADIN (V)	53
4.23	ÖVRIGA ÄMNEN, KVICKSILVER (HG), KOBOLT (CO), MOLYBDEN (MO), NICKEL (NI), TENN (SN), TALLIUM (TL)	59
5	MÖJLIGA TILLÄMPNINGAR MED FLYGASKA I VÅT MILJÖ	60
5.1	UTFYLLNAD I VATTENOMRÅDEN	60
5.2	BERGRUM	60
6	SAMMANFATTANDE RESULTATANALYS	63

6.1	LÄTTLÖSLIGA ÄMNEN (Na^+ , K^+ , Cl^- , NH_4^+).....	63
6.2	LÄTTLÖSLIGA ÄMNEN SOM TILL DEL BEGRÄNSAS AV SEKUNDÄRA UTFÄLLNINGAR (Ca^{2+} , SO_4^{2-})	63
6.3	ÄMNEN SOM BEGRÄNSAS AV SEKUNDÄRA UTFÄLLNINGAR AV SULFATER, KARBONATER OCH HYDROXIDER	64
6.4	ÄMNEN VARS HALTER ÖKAR GENOM KOMPLEXBILDNING	64
7	SLUTSATSER	65
8	FÖRSLAG TILL FORTSATT FORSKNINGSARBETE	66
9	LITTERATURREFERENSER	67

Bilagor

SAMMANSTÄLLNING AV ANALYSER

1 Inledning

Föreliggande rapport syftar till att beskriva hur mobiliteten av ämnen från flygaskor som ligger i vatten varierar över tiden, detta för att prediktera framtida förhållanden för tillämpningar där askor används under vatten eller grundvattenytan (t.ex. utfyllnad i vattenområden eller bergrum). Projektet beskriver lakningsegenskaperna (d.v.s. vilka processer, salter och mineral styr mobilisering/immobilisering av oorganiska ämnen såsom klorid, sulfat och metaller) för valda askor, material och tillämpning. På så vis kan ett bättre beslutsunderlag skapas för exempelvis framtida tillståndsprövningar.

1.1 Forskningsuppgiften och dess roll inom forskningsområdet

Värmeforsk och andra aktörer bedriver flera projekt med syfte att karaktärisera material, d.v.s. beskriva dess miljötekniska egenskaper [1-13] samt miljösystemanalys och miljöriktlinjer för återbruk av askor [14, 15]. Det finns också flera exempel på projekt som söker öka kunskapen för att demobilisera vissa ämnen i samband med behandling som t.ex. lagring eller kemisk stabilisering för att främja ett återbruk [16, 17].

När askor används i samband med olika tillämpningar interagerar de med omgivande mark/sediment, vatten och luft varvid vissa ämnen mobiliseras. De ämnen som transporteras, oaktat inneboende farlighet, ger upphov till en påverkan på miljön. Beroende på askans typ, egenskaper, tillämpningen och omgivningen och därtill hörande förutsättningar kommer graden av påverkan att variera.

1.1.1 Kunskapsbrist avseende lakningsegenskaper begränsar återbruk av askor

Myndigheterna skall styra mot återvinning [18] men det försvåras ibland på grund av brist på underlag för att värdera miljörisker och miljöfördelar. Snarlika erfarenheter finns även från Finland (pers. kommunikation Pentti Lahtinen, Ramböll Finland Oy). Det förefaller som om brukarnas kännedom om materialens påverkan på omgivningen för olika tillämpningar inte räcker till för att säkerställa att materialen kan återbrukas utan att miljön riskeras.

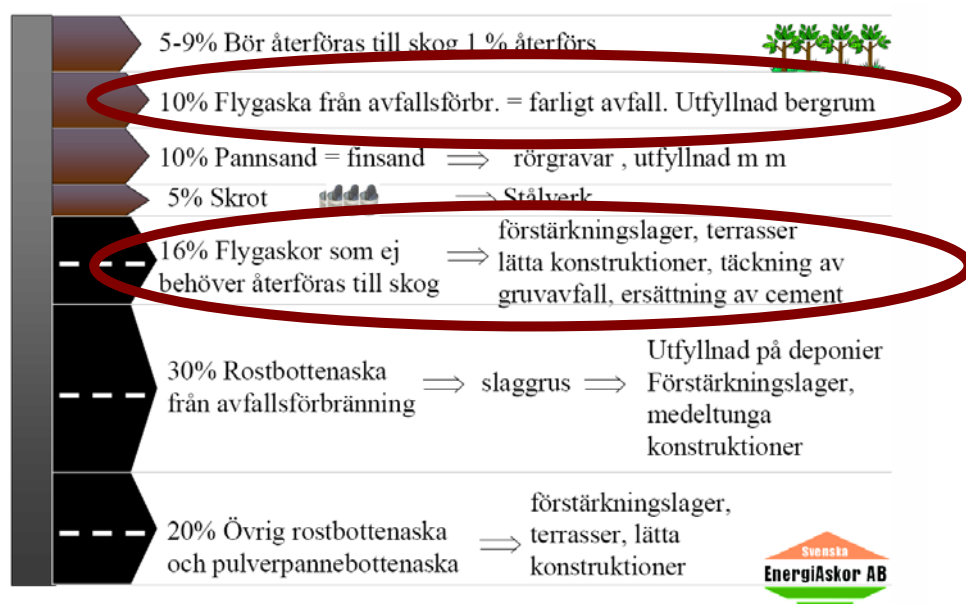
Vi hävdar att många karakteriseringar av askors miljöegenskaper inbegriper lakningspotential (under olika betingelser) men sällan lakningsegenskaperna (d.v.s. vilka processer, salter och mineral styr mobilisering och immobilisering av aktuella oorganiska ämnen såsom klorid, sulfat och metaller). I det fall lakningsegenskaperna hos askorna bättre beskrivs, för olika tillämpningar, menar vi att myndigheterna erhåller ett bättre beslutsunderlag att luta sig emot vid olika ställningstaganden avseende tillämpningar med askor.

1.1.2 Exempel på möjliga tillämpningar

Vid utfyllnad av vattenområden, vid strandnära industriområden, finns det idag möjligheter att nyttiggöra flygaskor som utfyllnadsmaterial [19] som ett alternativ till deponering. Askorna har ofta gynnsamma geotekniska egenskaper och kan ofta tas från närliggande industri. Då utfyllnaden genomförs i ett vattenområde krävs tillstånd enligt

miljöbalken för att uppfylla krav avseende ev. miljöstörning/-påverkan och då är det av stor vikt att svara på vilka processer som kommer att styra mobiliseringen över tiden.

Ett annat exempel är återställning av bergrumsanläggningar genom att fylla bergrummen med flygaskor samt eventuellt annat oorganiskt avfall såsom förorenad jord etc. [20]. Under inlagringsfasen och därefter kommer ett vattenbehandlingssystem krävas för att omhänderta utpumpade läckvatten från bergrummen. För att inom rimlig tid kunna avsluta en vattenbehandling och övriga skyddsåtgärder måste det säkerställas att materialens egenskaper kan komma att uppfylla framtida krav avseende mobilisering av oönskade ämnen.



Figur 1. Möjliga avsättningar för askor, från Svenska Energiaskor. De inringade avsättningarna är de som anknyter till detta projekt. Skogsstyrelsen kräver återföring i samband med uttag av skogsbränslen.

1.1.3 Mål och målgrupp

Följande studie syftar till att beskriva de viktigaste processerna som kommer att styra mobilisering och immobilisering av metaller, klorid, sulfat samt hur pH, konduktivitet och koncentrationerna av de aktuella ämnena förväntas förändras över tiden i våt miljö, detta för att prediktera framtida förhållanden. Projektet beskriver lakningsegenskaperna för valda flygaskor, material och tillämpning för att skapa ett bättre beslutsunderlag i samband med exempelvis framtida tillståndsprövning.

Målgruppen för föreliggande rapport är avnämare av flygaskor, myndigheter, konsulter och entreprenörer som deltar i projektering av anläggningar med flygaskor samt tillhörande tillståndsprövning.

2 Bakgrund

2.1 Askor

Vid förbränning av bränslen fås ett antal olika fraktioner av aska. Man talar om bottenaska/slagg, cyklonaska, flygaska och rökgasreningsrester [21]. Vilka fraktioner och mängder som bildas beror på bränslet samt förbrännings- och reningstekniken.

Bottenaska eller slagg är, som det låter, det som matas ut från botten av pannan. Bottenaska är normalt den största askfraktionen. Bottenaska innehåller som regel låga halter oförbränt material och den största andelen av sten och ”skrot” som följer med bränslet.

Flygaska är samlingsbegreppet för all aska som lämnar eldstaden med rökgaserna. Flygaskan kan innehålla icke slutförbrända bränslefragment p.g.a. ofullständig förbränning.

Cyklonaska är, som framgår av namnet, den aska som avskiljs i eventuella cykloner i anläggningen. De askfraktioner som passerat cyklonerna avskiljs oftast i någon form av filter, (elfilter, slangfilter), eventuellt tillsammans med additiv som tillsätts för att rena rökgaserna ytterligare. Som additiv används ofta kalk och/eller aktiverat kol/koks.

Flygaskan innehåller de finaste partiklarna och oftast de högsta halterna av föroreningar. Flygaskan kan, bland annat beroende på bränsle och reningsteknik, vara starkt alkalisk. Ammoniaktillsats kan göra att halterna av ammoniak i flygaskan är höga. Detta i huvudsak vid avfallsförbränning där sura komponenter i gasen reagerar med ammoniakslipen. Flygaskan innehåller ofta rester av de additiv som använts i rökgasreningen s.k. rökgasreningsprodukt. Andelen flygaska varierar avsevärt mellan olika typer av pannor. Vid en rosterpanna utgör mängden flygaska vanligen 20-30 % av den totala askmängden medan flygaskan i en fluid bed (FB)-panna¹ utgör ca 90 % av totalmängden.

I föreliggande arbete har flygaskor använts.

2.2 Sammansättning av flygaskor

Sammansättningen av askor varierar inom relativt vida gränser, i första hand beroende på typ av bränsle, panntyp, rökgasreningsteknik och då även inbegripet metoder för NO_x-reduktion. Huvudkomponenterna i askor från förbränningsanläggningar utgörs vanligtvis av kalciumoxid, kiselsyra och aluminiumföreningar. Aluminium i sin metalliska form som blir kvar efter förbränningen kan i basisk miljö reagera med vatten och bilda aluminiumhydroxider och vätgas [13]. Innehållet varierar med bränslet men Al, P, Fe, Ca, K, Si, Mg och Na ingår vanligen i halter över 1 g/kg TS. Utöver ovan angivna element förekommer varierande halter av mer toxiska metaller som Hg, Cd, Cu, Pb, etc. Basiciteten är ofta relativt hög, vilket ger pH-värden i vatten vid initial lakning

¹ FB = Fluidiserad bädd

av askan som varierar mellan 10,5 och 12,5. pH-värdena begränsas av kalciumhydroxidens löslighet ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) uppåt till ca 12,5 beroende av temperaturen. Om mängden CaO är lägre kommer pH-värdet att bli lägre än 12,5.

En större del av kalken i flygaskan från avfallsförbränning kommer ofta från rökgasreningen där kalk används för att binda svavel och andra sura komponenter (HCl , HF).

Flygaskorna är uppdelade i s.k. lithofila ämnen som transporteras mekaniskt med avgaserna och volatila ämnen som är anrikade vid ytan på de partiklar som ansamlas i rökgasreningssprocessen [22]. Detta får till följd att volatila ämnen är mer koncentrerade i de fina fraktionerna. Exempel på lithofila ämnen är: Mg, Ca, Ba, Mn, Fe, Ni, Cu, Al och exempel på volatila ämnen är: Na, K, Hg, Cd, Sn, Zn, Pb, As, Sb, Cl, S och Mo.

Mineral som identifierats genom XRD-analys i flygaskor från hushållsavfall och trärester har sammanställts av Bäverman [22] och är bl.a. kalk (CaO), rutil (TiO_2), portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), mikroklin (KAlSi_3O_8), kaliumfältspat (KAlSi_3O_8), anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), $\text{Ca}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$, kalciumsilikat (Ca_2SiO_4), serandit ($\text{Na}(\text{MnCa})_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$), kalcit (CaCO_3), hydrotalcit ($\text{Mg}_6\text{Al}_{12}\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), pentahydrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), halit (NaCl), hydroxyapatit ($\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$) och kalciumklorhydrat ($\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Genom XRD-analys har även följande mineraler identifierats i flygaskor från hushållsavfall och förbränning av trä [23-25]: ettringit ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), kalcit, kvarts (SiO_2), gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), halit, anhydrit, portlandit, albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), CaSO_4 , $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, MgO , $\text{Ca}_3\text{Mg}_2\text{SiO}_7$, $(\text{Na}, \text{Ca})\text{Al}(\text{Si}, \text{Al})_3\text{O}_8$, K_2SO_4 , $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Ca}_2\text{Na}(\text{SO}_4)_2$, KCl , $\text{K}_{0,4}\text{Na}_{0,6}\text{Cl}$, Fe_2O_3 , MgFe_2O_4 samt kromater och vanadater.

2.3 Härdning

Ett antal kemiska reaktioner sker vid blandning av flygaska med vatten där många askor härdar till en förhållandevis stabil produkt. De pozzolanska (härdning, under upptagning av vatten bildas bl.a. kalcium-silikat-hydrater) egenskaperna påverkas av askans sammansättning och lagringstid men även vattenmängd, kompaktering, etc. påverkar förmågan till självhärdning [26]. Vissa salter accelererar härdningen, exempelvis kalciumklorid ($\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) som verkar på samma sätt som vid härdning av cement, men även retarderande salter finns, som tillsammans med oförbränt material motverkar härdningsprocessen.

De betydelsefulla komponenterna för härdningsprocessen är framförallt kalciumsalter och kalciumsilikat, kalciumsulfat och kalciumaluminiumsilikat. Vid släckningen av kalciumoxid (CaO) bildas hydratkalk/portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) som långsamt omvandlas till kalciumkarbonat (CaCO_3) genom utbyte med luftens innehåll av koldioxid. Den senare processen kan sannolikt ske i de flesta askor med tillräckligt innehåll av bränd kalk. Processen går långsammare i vattenmättade förhållanden jämfört med fuktiga förhållanden och leder till en gradvis sänkning av pH.

2.4 Mobilisering av ämnen från flygaskor i kontakt med vatten

Flygaskan innehåller bl.a. lösliga metalloxider, natrium- och kaliumsalter, karbonater, klorider och sulfater, vilka initialt ger en hög utlakning. Genom att lakvattnets pH-värde snabbt ökar, i första hand genom hydratisering av kalciumoxid (CaO), kommer många metaller att fällas ut som svårslösliga hydroxider. För de metaller som bildar hydroxider med amfotera egenskaper kommer dock utfällningen att begränsas av anjonbildning vid höga pH-värden (exempelvis aluminium, bly, krom, och zink).

Metaller kommer även i varierande utsträckning att fällas ut som karbonater, sulfater, sulfider och fluorider. Under vissa betingelser skulle även relativt svårslösliga klorider som blyklorider samt svårslöslig kvicksilverklorid [Hg_2Cl_2] och mer komplexa föreningar som kalciumkloroaluminat [$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_{12}$] fällas ut.

I en miljö där flygaskor placeras under vatten (vattenmättade förhållanden) kommer jämviktsförskjutningar att äga rum under mycket lång tid där även yttre faktorer som utbyte med luftens koldioxid, temperaturförändringar, oxidationsprocesser med luftsyre, etc. bidrar. Vid lägre pH-värden (3-9) kan även mikrobiologisk aktivitet ha en betydande inverkan på lakningsegenskaperna.

Lakningsbeteendet för många av elementen är detsamma även om mängden kan variera kraftigt. Den nyckelparameter som kommer att styra mycket av utlakningen är pH-värdet. För många ämnen är ett idealiskt (minst utlakning av tungmetaller) pH-värde mellan 8-10. Det finns dock ämnen vars utlakning inte styrs av pH i så stor grad nämligen Na, K, Br och Cl. Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) eller anhydrit (CaSO_4) tillsammans med $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ och vatten kan även bilda ettringit [2, 27] som kan vara styrande för lösligheten av Ca mellan pH 10 och 12. Då pH sjunker under 10,6 börjar ettringit lösas upp vilket kan vara tillräckligt för att ge en fördröjd utlakning. Sulfat kan förväntas begränsa utlakningen av Ba då BaSO_4^{2-} är ett svårslösligt sekundärt mineral.

Vid ett lägre pH kan utlakningen öka avsevärt och vid $\text{pH} < 7$ finns en skarp gräns för många ämnen varför askornas syraneutraliserande egenskaper är viktiga. Buffringsskapaciteten är ofta viktigare än det pH som erhålls vid ett laktest. Vid mycket höga pH-värden kan vissa metaller bilda negativt laddade hydroxokomplex vilket ökar lösligheten. Minimumhalter för flera metaller erhålls vid pH-värden kring 8-10 beroende på metall och vattensammansättningen.

Även vissa halvmetaller och metaller som bildar oxoanjoner (arsenik, antimon, molybden, sexvärt krom m.fl.) kommer att finnas i lösning vid högre pH-värden. Förutom pH-värdet påverkas sekundära utfällningar av vattnets konduktivitet (egentligen jonstyrka), redoxpotential och förekomst av komplexbildare där såväl organiska- som oorganiska föreningar deltar.

Komplexbildning och redoxförhållanden är ytterligare viktiga faktorer som kan styra utlakningen. Klorid, NH_4^+ (se nedan) och löst organiskt kol kan bilda lättlösliga komplex med Cd, Cu, Pb och Zn [28]. Redoxförhållandena är viktiga för adsorption av anjoner på järnoxohydroxider och bildning av svårslösliga metallsulfider.

2.5 Utfällning av sekundära mineral

Genom att utfällning av sekundära mineral sker kan utlakningen av vissa ämnen begränsas. Eighmy et al. [29] påvisade genom studier av kemiska jämvikter i lakningseluat från flygaskor från hushållsavfall att utlakningen av Ca och SO_4^{2-} styrs av anhydrit (CaSO_4) (pH 3-10), Al av $\text{Al}(\text{OH})_3$ (pH 3-10), Cd av otavit (CdCO_3), Pb av anglesit (PbSO_4) (pH 3-8) och cerrusit (PbCO_3) (pH 8-10), Zn av ZnSiO_3 (pH 3-8) och smitsonit (ZnCO_3) (pH 5-10), Cu av $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (pH 4-10), Mg av MgCO_3 (pH 4-10) och Cr av PbCrO_4 (pH 5-9). Att PbCrO_4 skall begränsa Cr halterna hålls dock som osannolikt då Cr i så fall skulle förekomma i huvudsak som Cr^{6+} . För Na, K, Cl, Si, Mn, B, Ni och Co fann Eighmy et al. [29] inga sekundära mineral (faser) som kontrollerade utlakningen.

2.6 Ammoniakbildning

En viktig faktor vid vätning av askan är ammoniakbildning. Ammoniak är en gas som kan verka både försurande och övergödande. Miljökvalitetsmålen ”Bara naturlig försurning” och ”Ingen övergödning” berörs genom utsläpp av ammoniak. Delmål har antagits av regeringen som innebär att senast år 2010 skall utsläppet av ammoniak ha minskat med minst 15 % räknat från 1995-års nivå (61 970 ton) till 52 700 ton/år.

Reduktion av kväveoxider på förbränningsanläggningarna sker ofta genom tillsats av flytande (ca 25%-ig) ammoniak eller urea. Även tillsats av ammoniumsulfat i korrosionsinhiberande syfte har provats vid fastbränsleeldade anläggningar. Viss del av den oreagerade ammoniaken (s.k. ”slipen”) binds till flygaskan genom reaktion med sura komponenter i gasen. Vanligtvis är svavelsyrhalten den dominerande faktorn som bestämmer askans innehåll av ammoniumsalter då övriga anjoner inte är stabila vid förekommande temperaturer.

Fördelningen ammoniak/ammonium bestäms av den pH-beroende jämviktskonstanten, som i sin tur indirekt påverkas av faktorer som temperatur och jonstyrka.



I jämvikten reagerar ammoniumjonen som syra och ammoniaken reagerar som bas. Syrakonstanten (K_a) för reaktionen är $5,6 \times 10^{-10}$ vilket ger jämviktskonstanten, $\text{p}K_a = -\log K_a = 9,25$ (25°C).

$$\frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = 5,6 \times 10^{-10} \quad (0.2)$$

Som framgår av jämvikten ökar andelen ammoniak vid stigande pH-värde. Då ammoniak är en gas kommer viss del att avgå till omgivande luft (denna fördelningsjämvikt styrs i sin tur av Henrys lag) där gasens löslighet minskar med stigande temperatur, varför koncentrationen i luften då ökar. Detta medför två huvudtyper av problem, varav det ena är arbetsmiljörelaterat och det andra kan påverka utsläppsförhållandena och den yttre miljön.

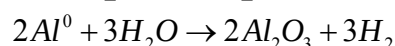
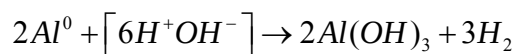
Halterna ammoniumsalter i flygaskor är endast delvis utredda men varierar med bränsletyp där kol, torv och avfall visar de i särklass högsta halterna jämfört med övriga bränslen. De senare kan antas innehålla 10-20 % av halterna i askor med högt ammoniuminnehåll. Undersökningar av askor från Högdalen (P6) och Händelöverket indikerar ammoniumhalter mellan 150 och 320 mg NH₄/kg aska men värden på 700-800 mg NH₄/kg aska förekommer. Betydligt högre halter har dock uppmätts i Sverige där exempelvis analyser från Karlstad (Hedenverket) visar att ammoniuminnehållet kan uppgå till 4 500 mg NH₄/kg aska.

Relativt stora ammoniummängder kan således avgå vid uppfuktning eller blandning av aska med vatten. Detta ger lokalt ett arbetsmiljöproblem men kan även orsaka störningar i omgivningen. Explosionsgränsen för ammoniak ligger mellan 16 och 27 volyms-% med en tändtemperatur på ca 650°C. Gasdensiteten uppgår till 0,77 g/l (20°C), vilket är drygt hälften av den omgivande luftens densitet (relativ densitet (luft) = 0,6). Under ogynnsamma betingelser (i slutna utrymmen) med ansamling av ammoniak skulle således även explosionsrisk kunna uppstå.

Vid en interaktion med förorenad jord/sediment eller metallhaltiga avfall måste även ammoniaks komplexbildande egenskaper beaktas. Det kan på goda grunder antas att utlakningen av framförallt koppar (jfr. tetraaminkopparkomplex) men även andra komplexbenägna metaller kommer att öka väsentligt om höga halter ammoniak finns närvarande i omgivande vattenfas. Här bör givetvis även beaktas ammonium/ammoniaks höga mobilitet (mycket hög vattenlöslighet) som dels kan generera ett ökat utsläpp av kväve men även ha akuttoxiska effekter i miljön där toxiciteten i första hand styrs av pH-värdet, som indirekt reglerar jämvikten ammonium/ammoniak (ammoniak har avsevärt högre akuttoxiska egenskaper än ammonium).

2.7 Vätgasbildning

En annan viktig faktor att ta hänsyn till vid bedömning av askors egenskaper är vätgasbildning i flygaska från framförallt avfallsförbränning. Detta problem har uppmärksammat på grund av explosioner i utrymmen för lagring av fuktig aska [13]. Mekanismen bygger på metalliskt aluminiums (och möjligen även andra metallers) vätedrivande egenskaper där högt pH-värde löser det normalt skyddande oxidskiktet (Al₂O₃) och frilägger metalliskt aluminium som kan reagera med vatten till vätgas och aluminiumhydroxid. Reaktionen sker i princip enligt följande:



Metalliskt aluminium i askan härrör till största delen från burkar och andra förpackningar samt folier och andra aluminiumprodukter. Arm et al. [13] visade att

flygaska från svenska förbränningsanläggningar kan bilda en avsevärd mängd vätgas vid kontakt med vatten, vätgasbildning på över 30 liter/kg aska uppmätte i studien.

Explosionsgränserna för vätgas i luft ligger mellan 4,1 och 74,2 volyms-%. Tändtemperaturen uppgår till 560°C. Densiteten vid 20°C uppgår till 0,083 kg/m³ (0,0899 kg/m³ vid NTP), vilket innebär att vätgas är ca 15 gånger lättare än luft. Blandningar med luft (knallgas) är särskilt lättantändliga inom detonationsmixen i luft, 13-65 %.

2.8 Tidigare undersökningar inom tillämpningsområdet bergrum

Empiriska försök avseende fysikaliska- och kemiska egenskaper har tidigare genomförts av författarna [20]. Dessa undersökningar syftade till att klarlägga tekniska förutsättningar (dimensioneringsunderlag) samt eventuella uppenbara negativa miljöeffekter av sambehandling av olika avfallskategorier vid inlagring av flygaskor i bergrum (f.d. oljebergrum). Vidare syftade försöken till ökad kunskap om de slutliga produkternas (fyllningsmassans) egenskaper som hydraulisk konduktivitet, lagningsbenägenhet, m.m. med utgångspunkt från olika blandningsförhållanden och inlagringsalternativ (torrt eller vått).

Försöken genomfördes som manuella hinkförsök med simulering av inlagring under vatten respektive i en enbart fuktig halvtorr miljö. Försöksserierna följde följande genomförandesteg:

- Försöksblandning, grov inblandning av materialen
- Inlagring
 - fuktig inlagring (material:vatten – 50:50)
 - våt inlagring (material:vatten – 20:80)
- Kontinuerlig mätning av pH och konduktivitet
- Klarvattenanalyser vid tre tillfällen under två månaders tid
- Analys av hydraulisk konduktivitet

Fyra stycken försöksblandningarna upprättades. Dessa var alla en samblandning av aska (både avfalls-, kol- och bioaska) samt olika metallhaltiga avfall (slam från slambås, skänkslagg, hydroxidslam, etc.). Dessutom blandades oljeskadat vatten in i de två senare försöken.

Genomförda försök visade på en relativ hög konduktivitet (den stabiliserades efter ca 3 veckor). Konduktiviteten låg inledningsvis runt 600 mS/m men stabiliserades på nivåer mellan 1 500 mS/m och 1 900 mS/m.

Uppmätta pH-värden var som väntat höga, ca pH 12-13. Av undersökningarna framgick att pH-värdet långsamt sjönk i klarfasen men att värdena var fortsatt höga. Genomförda analyser av klarvattenfasen (våt inlagring) visar att det obehandlade läckvattnet från bergrummen, under den aktiva fasen, kan karakteriseras enligt nedan:

- Höga pH-värden (pH värden runt 12-13)
- Höga ammoniumhalter
- Höga sulfathalter

- Höga kloridhalter
- Delvis höga metallhalter (bl a Zn, Pb, Ba, Cu, Cr, Ni)

Resultaten från permeabilitetstesterna visar att en relativt hög täthet ($K_{\text{medel}} = 9 \times 10^{-8}$ m/s) kan förväntas. Skrymdensiteten (i inpackade prov) har ett medelvärde om ca 1,5 g/cm³.

Skakförsök utfördes även i huvudsyfte att undersöka huruvida en stark inverkan var att förvänta avseende effekter av komplexbildning vid kontakt mellan starkt ammoniumhaltig aska från avfallsförbränning tillsammans med olika metallhaltiga avfall där en ökad urlakning inte kunnat avvisas utan föregående försök.

Av sammanställningen framgår att ingen ökad urlakning till följd av hög ammoniumhalt i materialet var påvisbar i de aktuella försöksblandningarna.

De tidigare undersökningarna [20] inom tillämpningsområdet bergrum visade att:

- Utfyllnad kan ske under vattenmättade förhållanden.
- pH-värden är genomgående höga men sjunker något över en tidsperiod om 5 månader med en pH-enhet. *Flera faktorer kan påverka pH såsom utfällning av metallhydroxider, metallkarbonater, uttvättning och samtidig spädning med lågalkaliskt, kolsyrerikt vatten.*
- Blyhalten i klarvattenfasen minskar med ca 20-50 ggr. *Immobiliseringen av bly antas i första hand bero av utfällning av blyulfat/-karbonat/-hydroxid.*
- Kopparhalten ökar. *Ökningen av halten kan bero av komplexbildning som beskrivs ovan (NH_4 halterna synes först öka men sedan minska).*
- Kloridhalterna ökar mot tiden för att bli stabila efter ca 2 månader. *Troligen beroende av att de salter som innehåller klorid redan efter 2 mån har reagerat och då klorid är ett ämne som sällan faller ut igen stabiliseras halten. Mätningen synes korrelera mot uppmätta konduktivitets-värden.*
- Aluminiumhalten synes öka över tiden.

3 Projektbeskrivning och genomförande

3.1 Målsättning

Försökens målsättning har varit att inom ett relativt tidsbegränsat basundersökningsprogram kunna ge svar på delar av den komplexa problemformuleringen samt att ge vägledning för fortsatta arbeten i syfte att ge riktlinjer för beskrivna tillämpnings- och användningsområden för flygaskor.

Det upprättade undersökningsprogrammet pekade på vikten av studier av vilka kemiska jämvikter som är styrande. Här antogs pH-variationer, redoxförhållanden samt koldioxidutbyte som viktiga faktorer att undersöka. Studier med hjälp av stabilitetsdiagram samt beräkning av löslighetsjämvikter för mineralfaser (m.h.a. programvaran PHREEQC Interactive v 2.15.0) ställs mot verifierade analysresultat från de empiriska försöken.

3.2 Val av flygaskor för försöken

För försöken har flygaskor valts dels utifrån tillgänglighet samt dels utifrån önskemål om både biobaserade bränslen samt avfallsbaserade. En flygaska från industri- och hushållsavfall utan tillsatt kalk eller ammoniak, en flygaska från hushållsavfall med tillsatt kalk och ammoniak och en flygaska från biobränsle valdes ut för försöken. Flygaskornas bränsle- och panntyp samt rökgasreningsteknik sammanfattas i tabellen nedan (Tabell 1).

Tabell 1. Valda flygaskors härkomst, bränsle- och panntyp samt rökgasreningsteknik.

Anläggning	Aska och bränsle	Panntyp och rökgasreningsteknik
IH	Flygaska från industriavfall (70-80%) och hushållsavfall.	Förbränningen sker på en rörlig roster. Temperaturen i förbränningsrummen är ca 900-1000 °C. Efter ångpannan finns elfilter för avskiljning av askpartiklar ur rökgaserna. Det är denna flygaska (pann- och elfilteraska) som har tagits till försöken. Denna flygaska saknar således tillsatt kalk och ammoniak.
HH	Flygaska och rökgasreningsprodukter från hushållsavfall.	Rosterpanna. Halvtorr gasrening med kalkreaktor med tillsats av släck kalk, slangfilter och våt rening med skrubber och kondensor. Kväverening sker med SNCR med ammoniak. Till denna flygaska har således både kalk och ammoniak tillsats.
BB	Flygaska från avsvärtnings slam från returpappersmassa samt avloppsslam och retur-träflis. Lera och krita ingår som en relativt stor del i slammen. Returträflisen innehåller en del impregnerat virke vilket innehåller en del krom, koppar och arsenik. Koppar härrör sannolikt även till del från den blå tryckfärgen i returpapperet.	Pannan är av typen bubblande bädd. Kväverening sker med SNCR med ammoniak. Elfiler, slangfilter och skrubber används i rökgasreningen.

3.3 Blandning - recept

Blandningen gjordes dels maskinellt i en den vågupphängda automatiserade blandaren på Ragn-Sells anläggning i Högbytorp samt manuellt med konventionell betongblandare (165 liter). Blandningsrecept samt förhållanden redovisas i sammanställning nedan (Tabell 2). Flera blandningsförsök gjordes i syfte att erhålla en pastaliknade konsistens som var lätt att arbeta med och hantera i skopa. Blandningen genomfördes under maj månad. På grund av försenad leverans av BB askan blandades denna ”för hand” med hjälp av cementblandare.

Tabell 2. Blandningsförhållanden - recept

Aska	Bränsle ¹⁾	Andel aska i blandningen (torr) - %vikt	Andel vatten i blandningen - %vikt	Mängd blandning till försöksuppställning – kg
IH	Industri- och hushållsavfall	44	56	ca 300 kg
HH	Hushållsavfall	73	27	ca 300 kg
BB	Biobränsle	ca 60*	ca 40 ²⁾	ca 300 kg

1) Se även tabell 1.

2) Manuell blandning i flera omgångar gav en sämre noggrannhet än den automatiska blandningsutrustningen.

Blandningsförfarande framgår av och kommenteras i Figur 2 - Figur 6 nedan.



Figur 2. Askor till försöken anländer i bulkbil.



Figur 3. Blandaren på Högbytorp samt silo. Användes för IH och HH askorna.



Figur 4. BB-askorna blandas manuellt i betongblandare. Brandvatten (kommunalt kranvatten) användes.



Figur 5. Uppsågade 1000 liter (IBC) användes som försöksbehållare. 6 st gjordes i ordning.



Figur 6. Kallförråd för uppställning, behållarna toppfylls med kommunalt kranvatten.

3.4 Försöksuppställningen

Efter blandningen lastades materialet omedelbart ned i försöksbehållarna (uppsågade IBC-containrar, 1000 liter) som i förväg vattenfyllda till ca 50%. Behållarna kördes till uppställningsplatsen i ett förråd på Högbypör där vatten (brandvatten) toppfylldes till totalt 1000 liter volym (askblandning + vatten) per batch.

För varje undersökt aska genomfördes:

- en uppställning där inget vattenutbyte av klarvattenfasen skedde,
- en uppställning där klarvattenfasen omsattes under försöksperioden, omsättning skedde batchvis genom att klarvattenfasen avleddes genom en hävert.

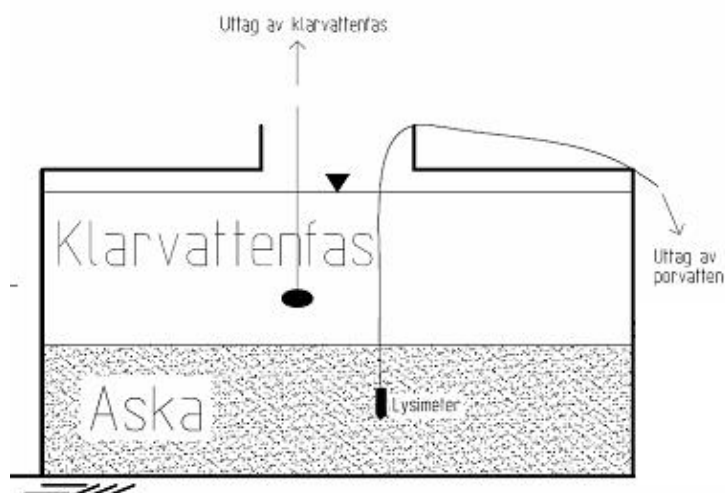
I samtliga försöksbehållare installerades lysimetrar för uttag och analys av porvatten i flygaskkroppen (se Figur 7), dessa fungerade dock ej (se kapitel 3.4).

Försöksuppställningarna stod därefter orörda i ett kallförråd för löpande övervakning samt provuttag och utvärdering. Dagbokanteckningar fördes löpande med uppgifter om temperaturer, vattenupptagning, pH-värde, konduktivitet samt bedömd uthärdning av fyllkropp. Under vintermånaderna har förrådet varmhållits för frostskydd.

Således har 6 st batchförsök genomförts. Omsättning av batcherna har skett enligt följande:

- IH batch A
- HH batch B
- BB batch A

Askorna har hållits täckta med vatten hela tiden (se figur nedan) och vattennivån har hållits konstant (vatten tillförs således i samma mängd som avdunstningen).



Figur 7. Försöksuppställningens utformning.

3.5 Provtuttag

Löpande provuttag har skett enligt tidplaneringen utan avbrott under hela försöksserien. Analysparametrar har varit - pH, Eh, konduktivitet, alkalinitet, anjoner, katjoner inklusive ca 15 metaller och löst organiskt kol (DOC). Fältparametrar har undersökts i klarvattenfasen ca 10 cm ovan askan. Totalt genomfördes sex provtagningsomgångar enligt nedan (Tabell 3). Fasta prover togs ut från askropparnas yta från alla batcher vid tre tillfällen, efter det att klarvattenfasen provtagits.

Tabell 3. Sammanställning av provtagningarna.

Omgång	Provtagnings-datum	Provtagning och analyser	
Omgång 1	2007-05-16	Klarvattenfas och vattenanalys	Fast fas, L/S 10 skakförsök ¹⁾
Omgång 2	2007-06-28	Klarvattenfas och vattenanalys	
Omgång 3	2007-08-07	Klarvattenfas och vattenanalys	Fast fas, L/S 10 skakförsök ¹⁾
Omgång 4	2007-10-22	Klarvattenfas och vattenanalys	
Omgång 5	2007-12-06	Klarvattenfas och vattenanalys	
Omgång 6	2008-01-29	Klarvattenfas och vattenanalys	Fast fas, L/S 10 skakförsök ¹⁾

1) Skakförsök enligt EN 12457-3 för L/S 10.

De installerade lysimetrarna fungerade inte som planerat då de inte ”gett” tillräcklig mängd vatten för att analysera valda parametrar. Detta är troligen på grund av det mycket täta materialet.

3.6 Analyser

På samtliga klarvattenprov och lakvätskor från skakförsöken (s.k. L/S 10 skakförsök; EN 12457/1-4) mättes pH-värde, konduktivitet och temperatur (för skakförsöken mättes temperaturen i laboratoriet). På klarvattenproven mättes dessutom redoxpotential vid provuttag.

Klarvattenfasproverna och proverna från lakvätskan analyserades sedan med avseende på flertalet an- och katjoner samt metaller. De analyserade parametrarna var DOC, turbiditet, lukt styrka vid 20°C, färgtal, kemisk syreförbrukning (COD-Mn), pH-värde, alkalinitet, konduktivitet, hårdhet, ammonium, nitrat, nitrit, fosfat, F, Cl, sulfat, Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Bly Pb, P, Sb, Si, Sn, S, Ti, Tl, V, Zn och lukt art, se Tabell 4 för översikt av analysmetod/-instrument.

Vidare genomfördes analyser med avseende på totalhalter på flygaskorna vid ankomst till provberedningsplatsen, d.v.s. innan de blandades ned i provbehållarna med vattnet. De analyserade parametrarna var SiO₂, Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃, K₂O, MgO, MnO, Na₂O, P₂O₅, TiO₂ samt loss of ignition (LOI) As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, La, Mo, Nb, Ni, Pb, S, Sc, Sn, Sr, Tl, V, W, Y, Zn, Zr.

Tabell 4. Översikt av analyserade parametrar och analysmetod/-instrument.

Analysnamn	Referens/instrument
DOC	SS-EN 1484
Turbiditet	SS 028125-2
Luk styrka vid 20 gradC	SLV 900101
Kemisk syreförbrukning, COD-Mn	SS028118-1
pH-värde	SS-EN 028122
Alkalinitet	SS-EN ISO9963-2
Konduktivitet	SS-EN 27888
Hårdhet	Ber. värde (Ca+Mg)
Temperatur	SS-EN 27888
Ammonium, nitrat, nitrit, fosfat, F, Cl, sulfat,	Konelab
Al, As, As, Co, Cr, Cu, Mo, Na, Ni, Bly Pb, Sb, Sn, Tl, V	ICP-MS
Ba, Ca, Cd, Fe, K, Mg, Mn, P, Si, S, Ti, Zn	ICP-AES
Hg	AFS, kallförångning

3.7 Löslighetsindex, SI

Beräkning av löslighetsjämvikter för mineralfaser (m.h.a. programvaran PHREEQC Interactive v 2.15.0 och databasen MINTEQ) för studier av vilka mineral som möjligen

kan fällas ut och begränsa utlakningen har genomförts. Löslighetsindex (SI) definieras som:

$$SI = \log (IAP/K_{sp})$$

Där IAP är jonaktiviteten och K_{sp} löslighetsprodukten vid en given temperatur. När $SI = 0$ ($IAP = K_{sp}$) är lösningen i termodynamisk jämvikt med respektive mineral, är $SI > 0$ är lösningen övermättad m.a.p. mineralfasen och vice versa. Jämviktsberäkningarna kan användas för att identifiera potentiella sänkor i systemet. Jämvikt anses allmänt föreligga vid $SI = 0 \pm 0,5$. Alla beräkningar baseras på att termodynamisk jämvikt råder i systemet.

Ett simulerat SI-värdet för exempelvis gips om $+0,5$ innebär att lösningen (i detta fall klarvattenfasen) är övermättad med avseende på gips och att sulfat- och kalciumjoner förekommer i sådana halter att gips kan bildas (fälla ut). I det fallet kommer gips att begränsa eller kontrollera halterna av sulfat och kalcium i lösningen. Löses eller lakas mer sulfat ut kommer denna sulfat att falla ut som gips och således ökar inte halterna sulfat i lösningen o.s.v. Ett negativt värde däremot innebär att halterna är för låga för att gips skall kunna fälla ut. I det fall mineralet redan finns tillgängligt, eller tillsätts, kan detta mineral lösas upp. Processerna kan gå mycket fort eller ta mycket lång tid. De genomförda modelleringarna beaktar ej reaktionstiderna.

Vid simulering av löslighetsindex med PHREEQC har indata bestått av totalhalter av analyserade ämnen, uppmätta pH-värden och redoxpotentialer. Redoxpotentialerna (Eh) som användes vid beräkningarna var de som uppmätts i fält. Baserat på dessa indata beräknas lösningens sammansättning (aktiviteter av olika specier för respektive ämne) och sedan löslighetsindex för olika mineralfaser. Specieringen baseras på övriga ämnens aktiviteter, pH-värde samt redoxpotential. Då i PHREEQC ingående databaser innehåller ett mycket stort antal mineralfaser har PHREEQC programmerats för att visa (egentligen exportera) endast utvalda mineralfaser. Urvalsprocessen har genomförts i tre steg:

1. Skanning av rådata-/resultatfilen från PHREEQC efter mineralfaser som har möjlighet att falla ut för något av de aktuella proverna.
2. Mineralfaser av särskilt intresse, d.v.s. de som identifierats i litteraturstudien.
3. Utöver de två ovanstående urvalen har vi gjort ytterligare sökning efter mineralfaser i de fall där förklaringsmekanism (för haltvariationerna) saknats.

4 Resultat och diskussion

Detta kapitel omfattar en resultatredovisning och kortare diskussion kring respektive ämnes haltvariationer under givna förhållanden.

4.1 Sammansättningen av askorna

Huvudkomponenterna i askorna utgörs av kalciumoxid, kiselsyra och aluminiumföreningar. Natrium och kalium förekommer även i relativt höga halter ($\geq 5\%$ uttryckt som oxid) i avfallsaskorna (IH och HH). Järn, titan och fosfor förekommer alla i halter mellan 0,2 – 2,6 % (uttryckt som oxider; Tabell 5).

Tabell 5. Analysdata för askorna. De ingående ämnena är räknade som oxider.

Ämne	Enhet	IH	HH	BB
TS	%	75,1	76,0	63,3
CaO	% TS	20,5	30,2	46,6
SiO ₂	% TS	19,0	11,1	23,8
Al ₂ O ₃	% TS	7,5	6,0	9,6
Na ₂ O	% TS	5,9	8,0	0,6
K ₂ O	% TS	5,8	4,9	0,4
MgO	% TS	2,9	1,7	4,2
Fe ₂ O ₃	% TS	2,6	1,2	0,9
TiO ₂	% TS	1,8	1,0	0,5
P ₂ O ₅	% TS	1,0	1,6	0,2
MnO	% TS	0,1	0,06	0,07

Metallinnehållet i askorna varierar relativt mycket, generellt gäller att metallhalterna i askorna är högst i $IH > HH > BB$. Att halterna är högst i IH-askan kan bero av att denna aska ej är ”utspädd” med tillfört kalk till skillnad mot HH-askan (se Tabell 1). Endast halten kvicksilver är högre i HH- än i IH-askan. De jämförelsevis lägre metallhalterna i BB-askan beror i första hand på bränslet.

Svavelhalten varierar även den mycket med mycket höga halter i IH-askan (39 900 mg/kg TS; $\approx 4\%$) och HH-askan (11 800 mg/kg TS; $\approx 1\%$).

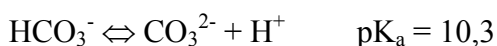
Tabell 6. Analyserade totalhalter för utvalda ämnen.

Ämne	Enhet	IH	HH	BB
LOI	% TS	10.5	13.7	11.3
As	mg/kg TS	294	115	43.9
Ba	mg/kg TS	1 420	618	421
Be	mg/kg TS	1.12	<0,6	0.936
Cd	mg/kg TS	332	93	1
Co	mg/kg TS	36.5	13.8	7.22
Cr	mg/kg TS	782	335	119
Cu	mg/kg TS	2 270	739	642
Hg	mg/kg TS	1.41	6.34	0.173
La	mg/kg TS	17.3	7.25	36
Mo	mg/kg TS	26.7	13.1	<6
Nb	mg/kg TS	11.4	<6	7.83
Ni	mg/kg TS	94.2	43.2	68.5
Pb	mg/kg TS	9 270	1770	97
S	mg/kg TS	64 300	35 800	3 910
Sc	mg/kg TS	3.64	1.6	2.88
Sn	mg/kg TS	408	248	<20
Sr	mg/kg TS	378	333	748
Tl	mg/kg TS	1.91	0.885	<0,5
V	mg/kg TS	45.5	13.5	19.1
W	mg/kg TS	68.5	<60	<60
Y	mg/kg TS	14.2	9.03	14.5
Zn	mg/kg TS	39 900	11 800	722
Zr	mg/kg TS	165	104	240

4.2 pH-värden

Uppmätta pH-värden i klarvattenfaserna varierade mellan 7 och 13. IH:A och B ökade från ca 7,5 till drygt 9. HH:A och B samt BB:A (omsatt) minskade från knappt 12 till drygt 9 över försöksperioden medan BB:B (ej omsatt) låg konstant vid pH ca 12,5.

De initiala pH-värden för klarvattenfaserna korrelerar med Ca-innehållet i askorna förhållandevis väl (Tabell 5). Kalciumhalterna uttryckt som CaO var för IH-askan 20,5%, för HH 30,2% och för BB 46,6%. Klarvattenfaserna från IH och HH synes stabilisera sig kring ett pH värde om 9-10 vilket indikerar att karbonatiseringen ($\text{CaO} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$) är näst intill fullständig i dessa provkärl, pH kan då styras av karbonatjämvikten:



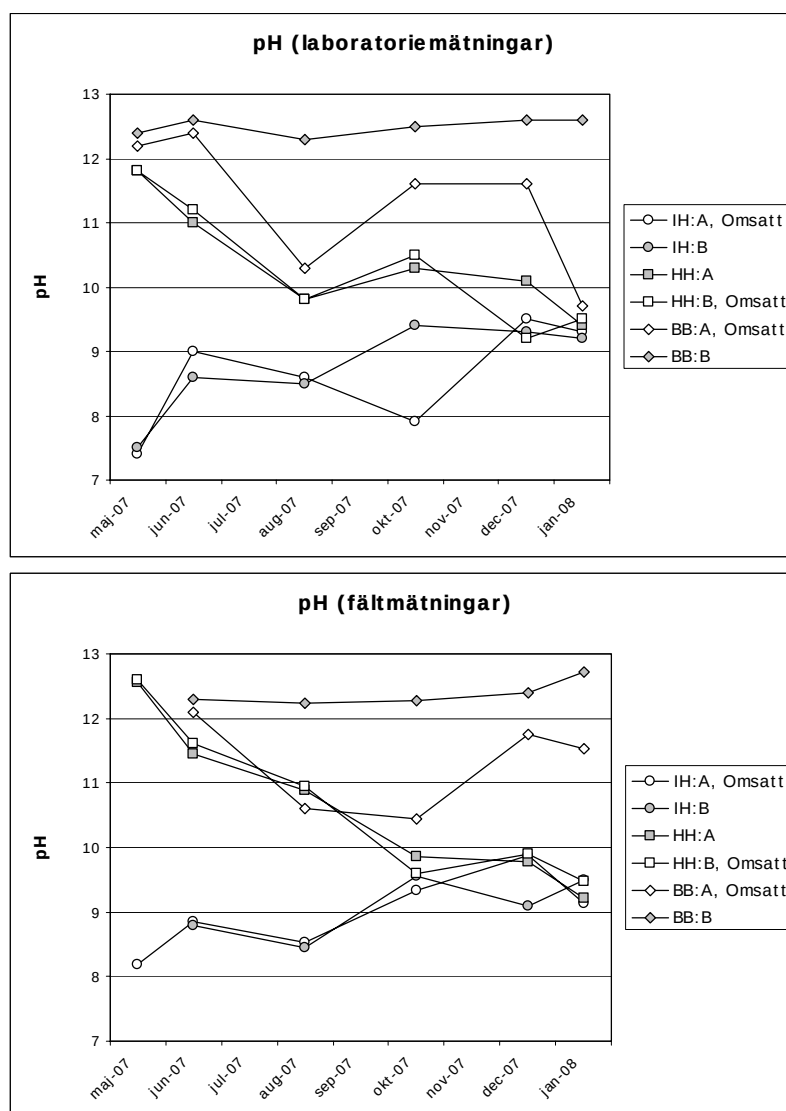
Att pH-värdet i IH proverna är lågt initialt beror på att kalk inte är tillsatt till rökgasen.

BB-proverna däremot skiljer sig mot de övriga då pH-värdet i dessa fortfarande efter undersökningsperioden är höga. Detta beror sannolikt på den stora andelen CaCO_3 (krita) i bränslet som bildar CaO vid de höga temperaturer som råder i pannan. Det

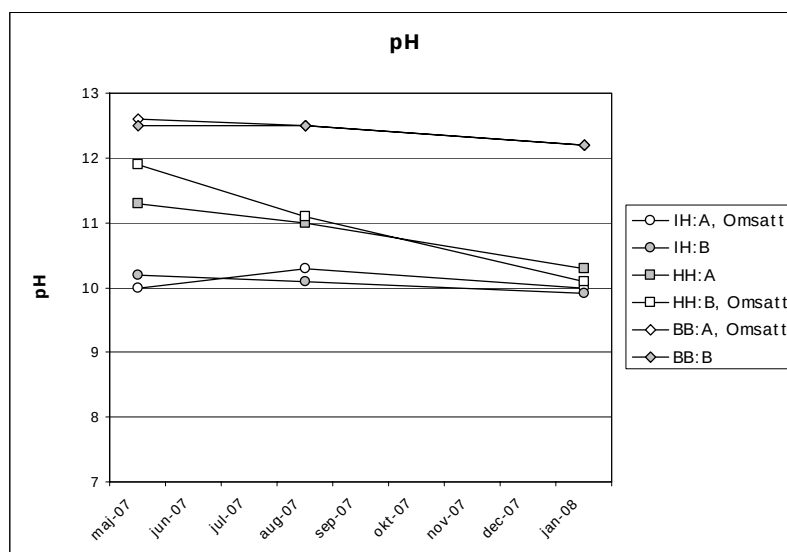
omsatta provkärlet synes minska något mer än det icke omsatta vilket kan bero av jämviktsförskjutning och eventuell koncentrationsgradient mellan material och klarvattenfas.

Värt att notera är att förutom karbonatiseringen så påverkar metallhydroxidbildning även pH-värdet, genom att förbrukning av OH^- joner minskar pH. Hur stor denna minskning är har ej uppskattats.

Både karbonatiseringen och metallhydroxidbildningen är snabba reaktioner och som således bedöms pågå under provperioden.



Figur 8. Uppmätta pH värden i klarvattenfasen (laboratoriemätningar och fältmätningar).



Figur 9. Uppmätta pH värden i lakväsken.

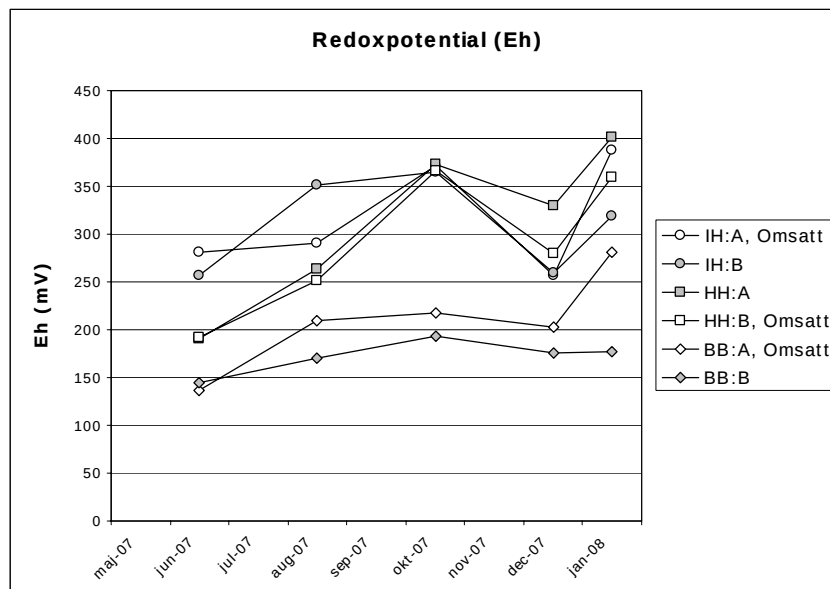
Uppmätta pH-värden i lakväsken skiljer sig från klarvattenfaserna så till vida att:

- IH-askans pH-värden är initialt högre, jämfört med klarvattenfaserna, och stabila över tiden, pH-värdena är ca 10 över provperioden
- HH-askans pH-värden är initialt lägre, jämfört klarvattenfaserna, men sjunker över tiden precis som klarvattenfaserna till ett pH-värde om ca 10.
- BB-askans pH-värden är mer stabila, jämfört med klarvattenfasen, med ett pH-värde mellan 12-13.

De relativt högre pH-värdena i lakväsken beror troligen på mer tillgängligt CaO omsatts vid lakförsöket.

4.3 Redoxpotential

Uppmätta redoxpotentialer, korrigerade m.a.p. vätgas-vätejonelektroden, i klarvattenfasproverna varierade mellan 136 och 401 mV. Redoxpotentialen ökade något (upp till ca 200 mV) över tiden. Mätningen vid första provtagningstillfället gick om intet p.g.a. instrumentfel. För PHREEQC simuleringar användes extrapolerade (Figur 10) Eh-värden som indata.



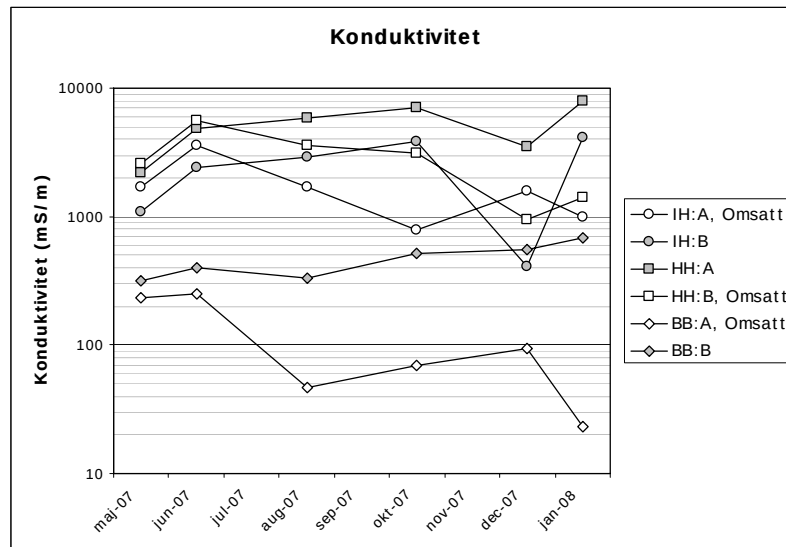
Figur 10. Uppmätt redoxpotential (mV), Eh-värdena är korrigerade m.a.p. vätgas-vätejonelektroden.

4.4 Konduktivitet

Konduktiviteten ökade initialt för samtliga askor mellan första och andra provtagningstillfället. Konduktiviteten för IH:A (omsatt) var någorlunda konstant medan IH:B (ej omsatt) varierade kraftigt. HH:A (ej omsatt) ökade över försöksperioden medan HH:B (omsatt) först ökade för att sedan minska. BB:B (ej omsatt) ökade något medan BB:A (omsatt) minskade markant.

Konduktiviteten ökar generellt mellan första och andra provomgången beroende av att framförallt Na, K, Ca, Cl och SO_4^{2-} , går i lösning. Även karbonatjonen och OH^- -jonen är viktig för BB-askan och sulfat för IH- askan. En generell trend är även att de omsatta proverna sjunker över tiden vilket beror av jämviktsförskjutning och eventuell koncentrationsgradient mellan material och klarvattenfas. Värt att notera är att den fortsatta utlakningen är begränsad av mängden och eller tillgängligheten av dessa ämnen snarare än en jämviktsreaktion/utfällning eftersom konduktiviteten sjunker.

Två prover verkar vara fel analyserade, IH:B5 och HH:A5 ligger för lågt vid en jämförelse med den beräknade jonstyrkan varför trenden för dessa kurvor borde vara rätta istället för att sjunka tillfälligt i december.

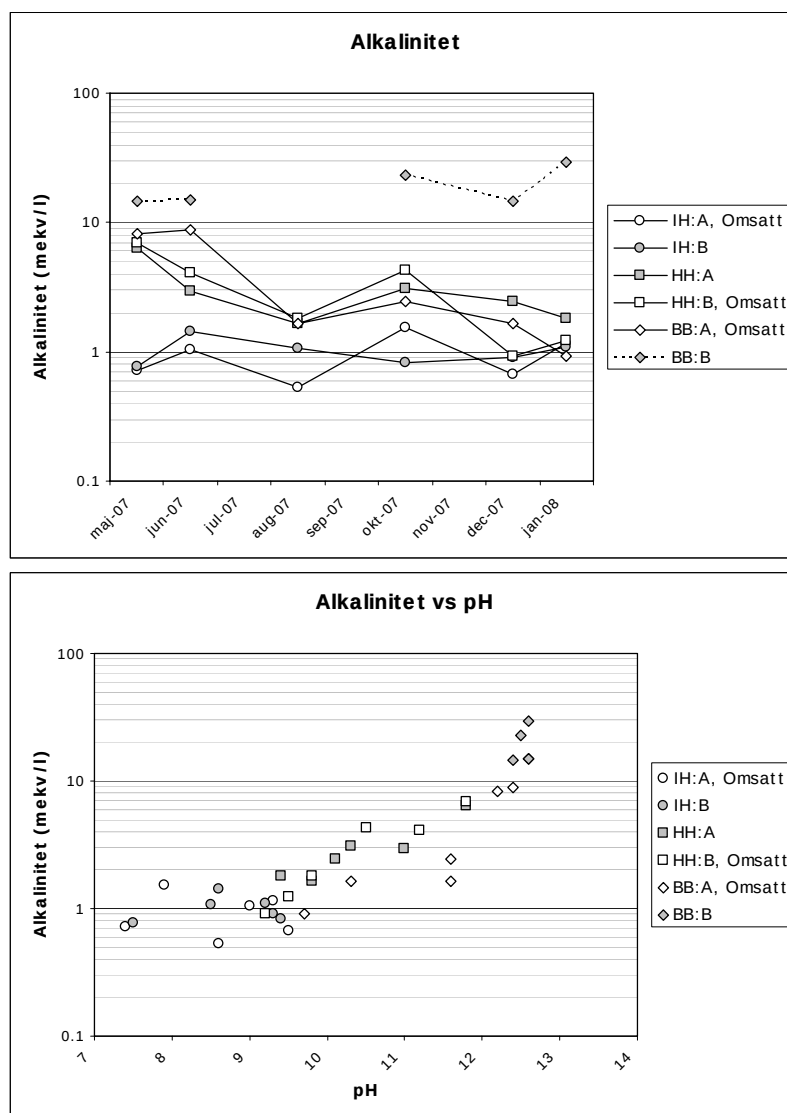


Figur 11. Konduktiviteten i klarvattenfasen.

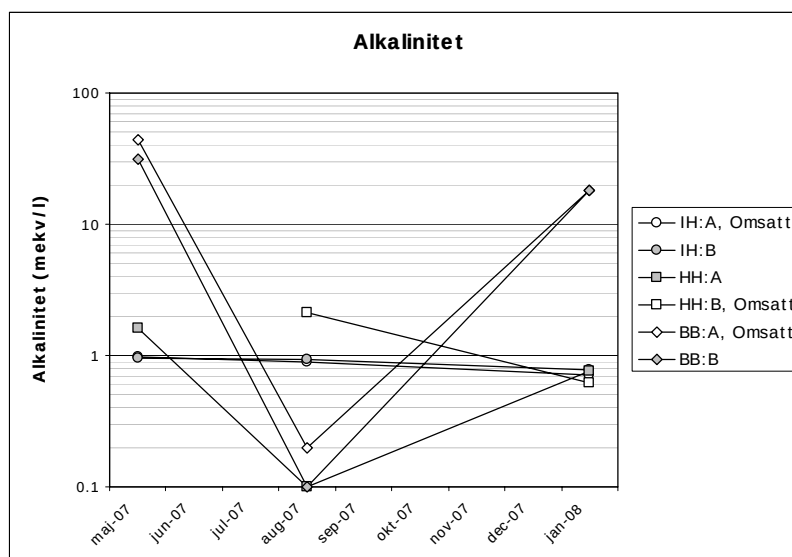
4.5 Alkalinitet

Klarvattenfaserna i IH-askorna håller sig relativt konstanta kring 1 mekv/l över hela analysperioden medan HH-askorna sjunker från 6-7 mekv/l till 1-2 mekv/l. BB:A (omsatt) sjunker från 8-9 mekv/l till ca 1 mekv/l. Det synes som om att IH-askorna härdat relativt snabbt vilket kan ha gett den konstanta alkaliniteten. HH-askornas alkalinitet verkar dock förbrukas initialt för att sedan stabilisera sig.

BB:B (ej omsatt) skiljer sig markant från övriga genom att alkaliniteten i klarvattenfasen ökar från ca 15 till 30 mekv/l. Den stora initiala skillnaden mellan BB:A och B kan bero av att askblandningen inte var lika homogen som för de andra två askorna (denna blandades manuellt en vecka senare än de övriga två, se ovan). Analyserna av alkaliniteten av två prover för BB:B bedöms som osäkra (prov 3 och 5, Figur 12), möjligen kan man spekulera om spädningsfel orsakat felanalys. Att alkaliniteten (och pH) ökar i BB:B är ett tecken på stort innehåll och tillgänglig mängd alkali. Alkaliniteten och pH korrelerar väl med varandra.



Figur 12. Alkalinitet (mekv/l) över tiden, korrelation mellan alkalinitet (mekv/l) och pH samt alkaliniteten i lakvätskan.



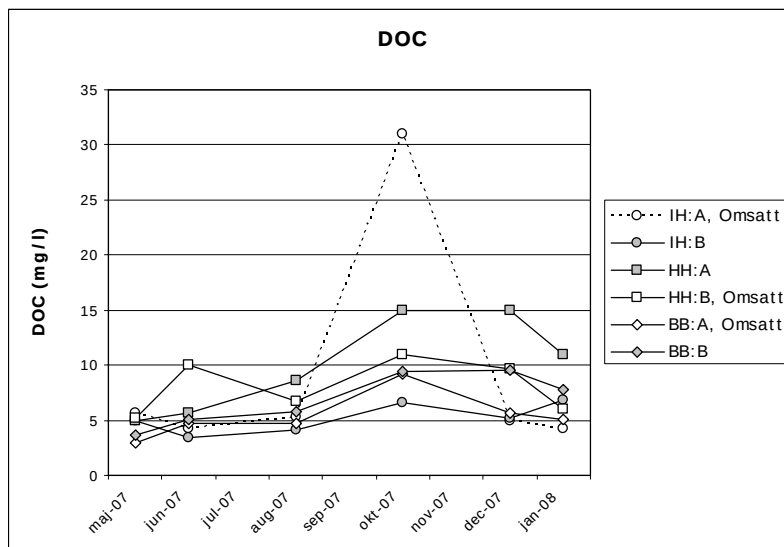
Figur 13. Alkalinitet (mekv/l) över tiden i lakvatskan.

4.6 Turbiditet

Turbiditeten är låg i flertalet av proverna. Vid tredje provtagningen synes IH:A (omsatt) liksom HH:B (omsatt) blivit störda.

4.7 Löst organiskt kol, DOC

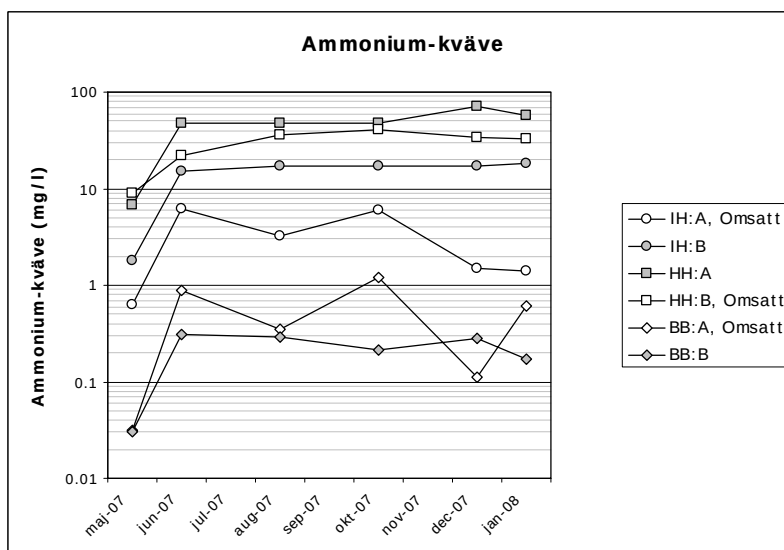
Löst organiskt kol (här analyserat som "dissolved organic carbon", DOC) kan påverka utlakningen av metaller genom komplexbildning. Koppar och bly kan antas bilda komplex med organiskt kol, i viss mån även Ni, Zn och Cd. Askornas innehåll av organiskt kol är dock litet (utom ett prov; IH:A4) varför man vid en verklig applikation bör observera de naturliga halterna av löst organiskt kol. Halterna löst organiskt kol i klarvattenfasen från IH-askorna är relativt konstant (utom prov A:4). Övriga askor synes successivt laka ut lite organiskt kol till vattenfasen även om halterna är relativt låga. Halten DOC i HH:B (omsatt) sjunker tillbaka till ursprungshalten (prov B1) vilket kan bero av att DOC tas bort från systemet.



Figur 14. Löst organsikt kol (DOC) över tiden i klarvattenfasen för försöket.

4.8 Ammonium (NH_4^+)

Ammoniumhalterna stiger relativt snabbt för att sedan stabiliseras. Omsatta prover synes ha lägre halter vilket kan bero av jämviktsförskjutning och att eventuell koncentrationsgradient mellan material och klarvattenfas inte hinner med att transportera ut NH_4^+ till klarvattenfasen. Ammoniumhalterna i klarvattenfaserna från HH-proverna anses vara höga. De högre halterna beror av NO_x reduktionen i anläggningen varifrån HH-askorna kommer ifrån. Då pH-värdena i klarvattenfaserna dessutom är höga kan man anta, vilket även simuleringarna bekräftar, att ammonium föreligger som ammoniak (NH_3). Man kan anta att omsättningen medför att ammoniumhalterna sjunker över tiden. Ammoniumhalterna korrelerar rimligt bra med DOC-halterna ($r^2 = 0,5$).



Figur 15. Halterna ammonium i klarvattenfaserna över försökstiden.

4.9 Fosfat (PO_4^{3-})

Fosfathalterna var genomgående låga i både fastfas (ca 1% som P_2O_5), klarvattenfas ($>0,02$ mg/l) och L/S 10 lakttesterna (< 30 mg/kg TS).

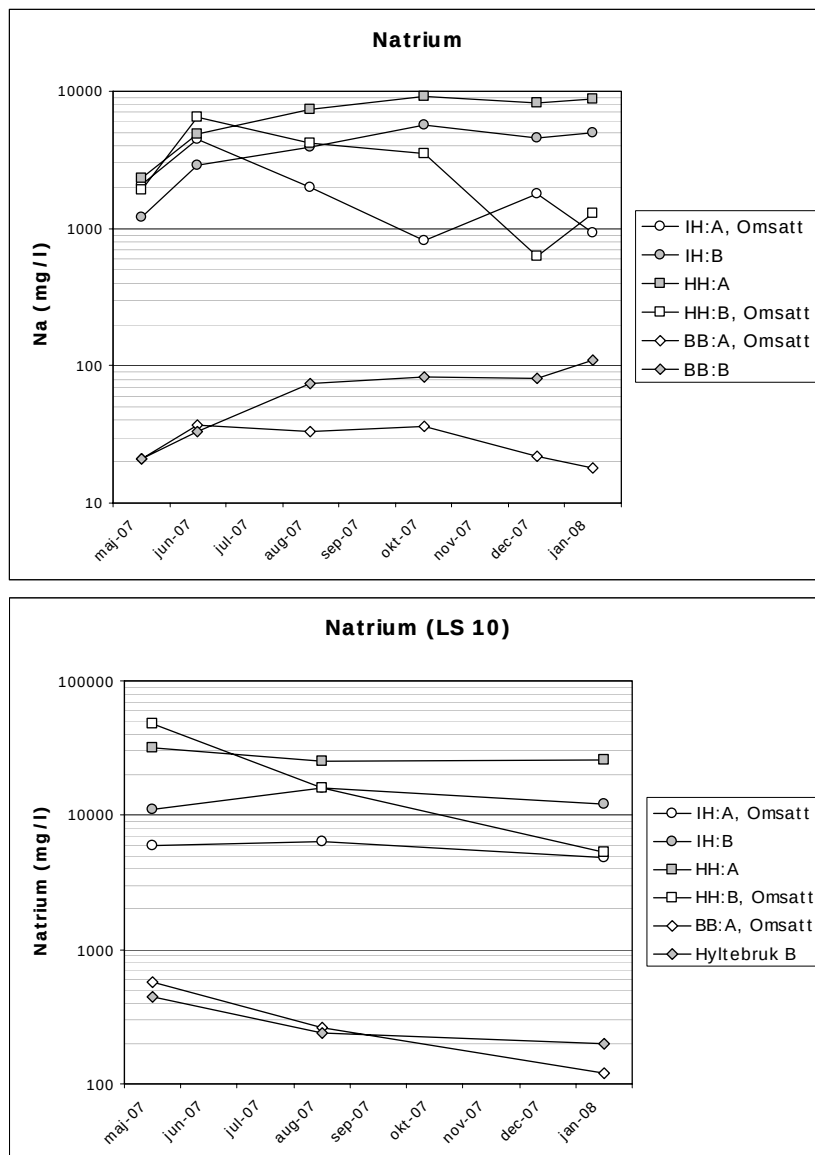
4.10 Natrium (Na), Kalium (K) och Klorid (Cl)

4.10.1 Natrium (Na)

Natriumhalterna är betydligt högre för IH- och HH-askorna än för BB-askan vilket avspeglas i klarvattenfaserna.

Ämne	Enhet	IH	HH	BB
Na_2O	% TS	5,9	8,0	0,6

Halterna ökar initialt för att sedan stabilisera sig, för de prover som omsattes sjunker halterna betydligt. Natrium korrelerar med kloridhalterna. Det lakbara natriumet (L/S 10) synes sjunka något vilket kan bero på omsättningen av proverna.



Figur 16. Halterna natrium i klarvattenfaserna samt lakningsbara mängder (L/S 10) natrium över försökstiden.

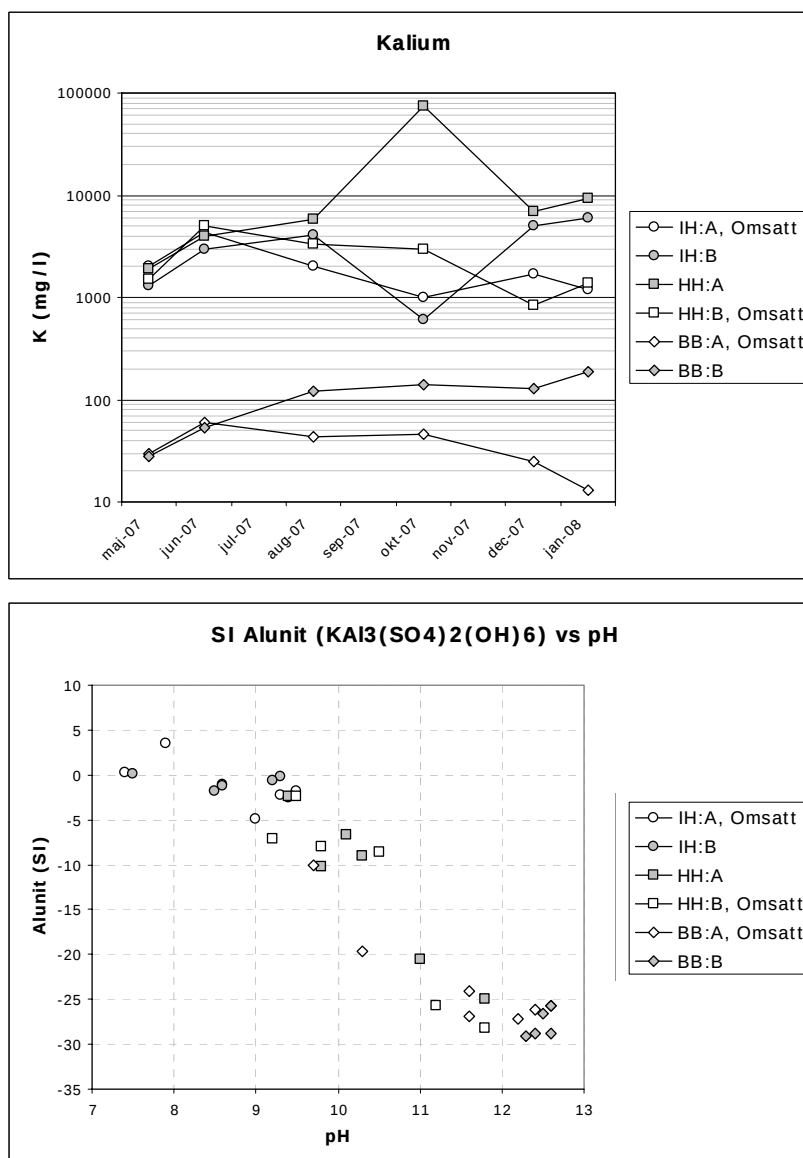
4.10.2 Kalium (K)

Kaliumhalterna (uttryckt som K_2O) i askorna varierade mellan 0,4 mg/kg TS (BB-askan) och 5,8 mg/kg TS (IH-askan).

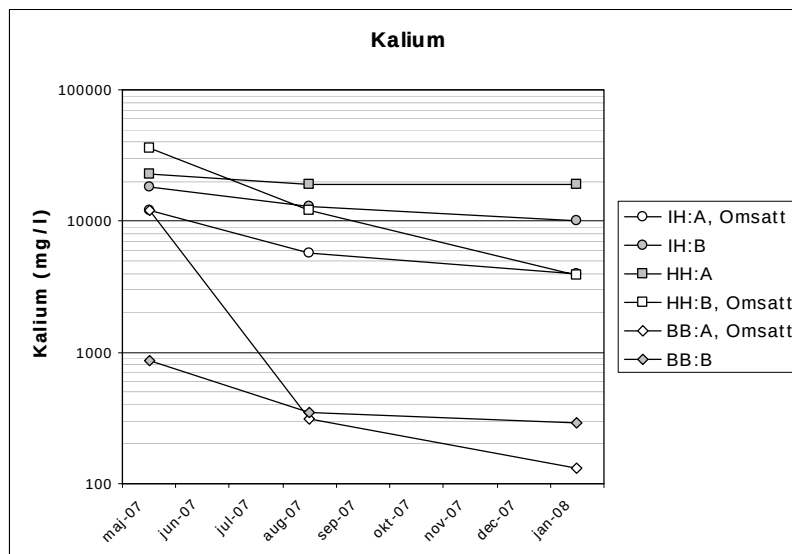
Ämne	Enhet	IH	HH	BB
K_2O	% TS	5,8	4,9	0,4

Halterna i klarvattenfaserna följer samma trender som för klorid och sulfat (ej BB-proverna), en snabb initial upplösning av, troligen KCl, varvid halterna stabiliserar sig. Förhållandet $Na+K / Cl$ är nära 1:1 för klarvattenfaserna för HH- och IH-proverna vilket indikerar att mycket kalium och natrium initialt föreligger som KCl respektive NaCl. Kaliumet synes dock ta litet längre tid på sig att lösa upp sig. Kaliumhalterna

synes inte begränsas av någon utfällning, möjligen kan alunite falla ut vid läger pH-värden (pH-värde < 9). Det lakbara kaliumet (L/S 10) synes sjunka över tiden.



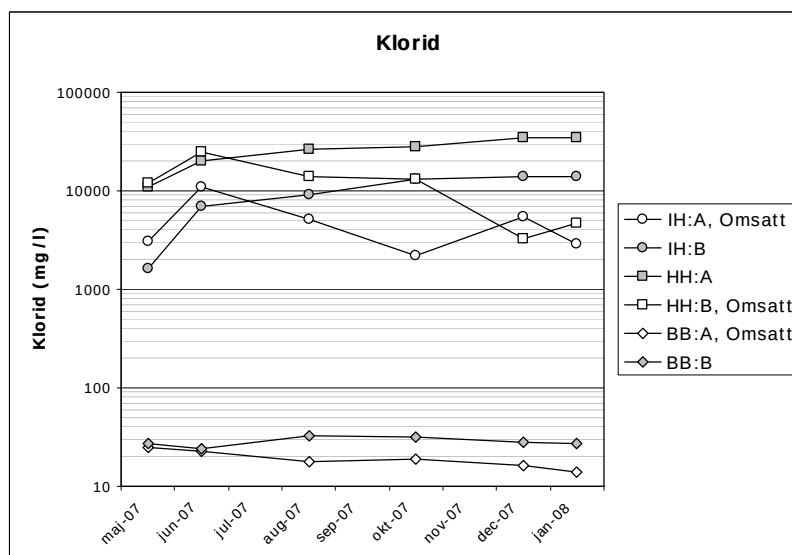
Figur 17. Halterna kalium i klarvattenfaserna över försökstiden samt löslighetsindex (SI) för alunite mot uppmätta pH-värden.



Figur 18. Lakningsbara mängder (L/S 10) kalium över försökstiden..

4.10.3 Klorid (Cl)

Kloridhalterna är låga i BB-proverna. För IH- och HH-askorna ökar halten från första provtagningsstillfället till andra varefter halterna hålls stabila i de ej omsatta provkärlen. Samtliga provkärl som omsatts har lägre halter beroende på att koncentrationsgradienten mellan material och klarvattenfas inte hinner med att transportera ut mer klorid. Lakningsbara (L/S 10) mängder klorid synes vara relativt stabila över tiden.



Figur 19. Halterna klorid i klarvattenfaserna över försökstiden.

4.11 Kalcium (Ca) och sulfat (SO_4^{2-})

4.11.1 Kalcium (Ca)

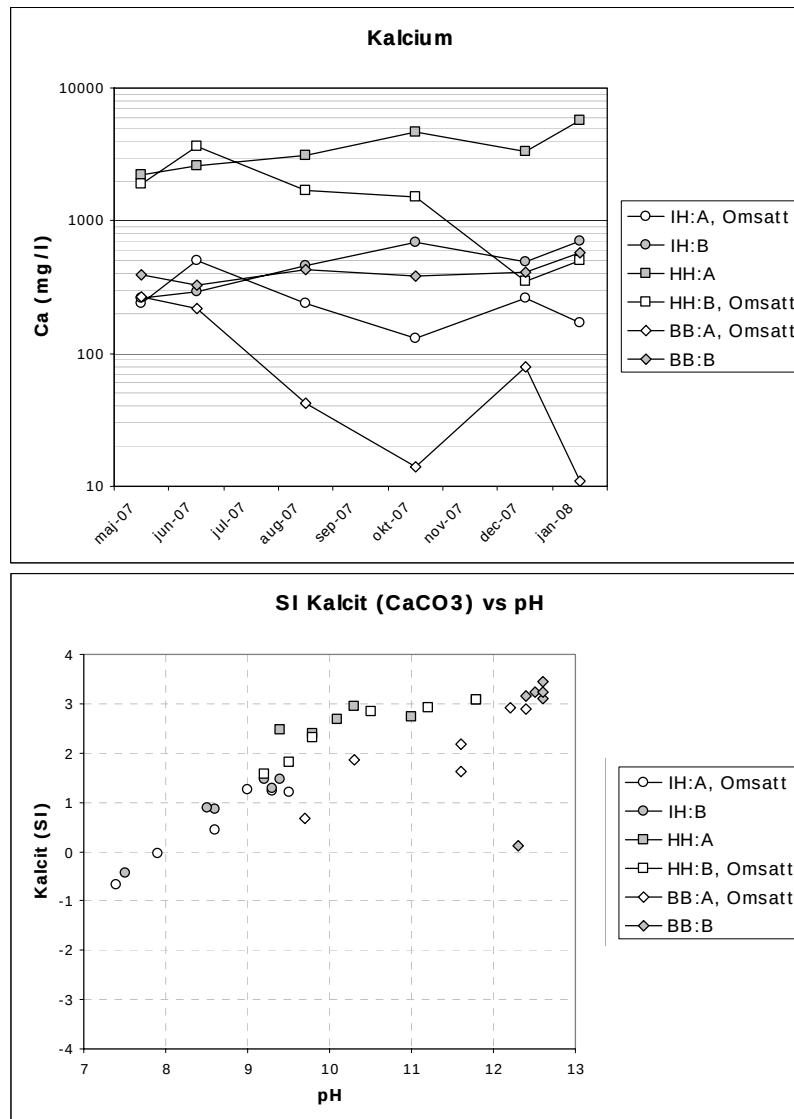
Innehållet av kalcium varierade relativt mycket i de tre askorna. Här skall noteras att kalcium ingår som del i HH- och BB-askorna men inte i IH-askan.

Totalhalt	Enhet	IH	HH	BB
CaO	% TS	20,5	30,2	46,6

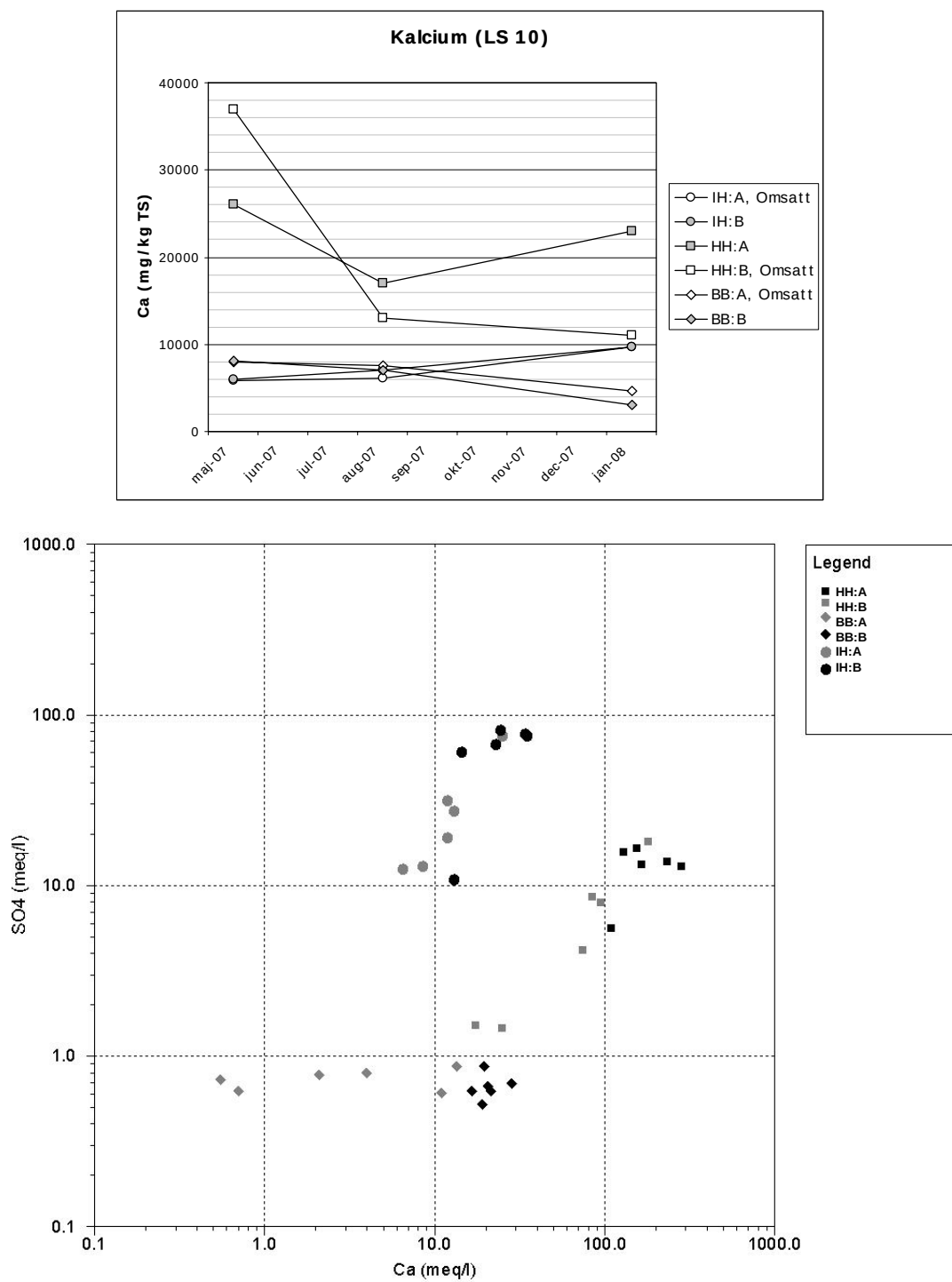
Kalciumhalterna varierar mycket i klarvattenfaserna mellan proverna och även över tiden (Figur 21). I de omsatta proverna sjunker halterna Ca över tiden. Kalciumhalterna i IH- och HH-proverna synes även styras av sekundära utfällningar av anhydrit, gips kalcit och dolomit. För BB-askorna däremot är troligen sulfathalterna för låga för att anhydrit eller gips skall falla ut (<50 mg/l). Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) är undermättat med avseende på samtliga prover.

När karbonatiseringen är färdig styrs pH av karbonatjämvikten medan Ca^{2+} halterna troligen regleras av sekundära utfällningar av kalciumkarbonat- och sulfatmineral.

De lakningsbara (L/S 10) kalciummängderna för IH- och HH-askorna är relativt stabila över tiden och halterna varierar mellan 3 000 – 10 000 mg/kg TS. För HH-askorna sjunker den lakningsbara mängden avsevärt från första provtagningstillfället, från 26 000 resp 37 000 mg/kg TS till 23 000 resp 11 000 mg/kg TS.



Figur 20. Kalciumhalten i klarvattenfasen (mg/l) över tiden och lösighetsindex av kalcit vid skiftande pH.



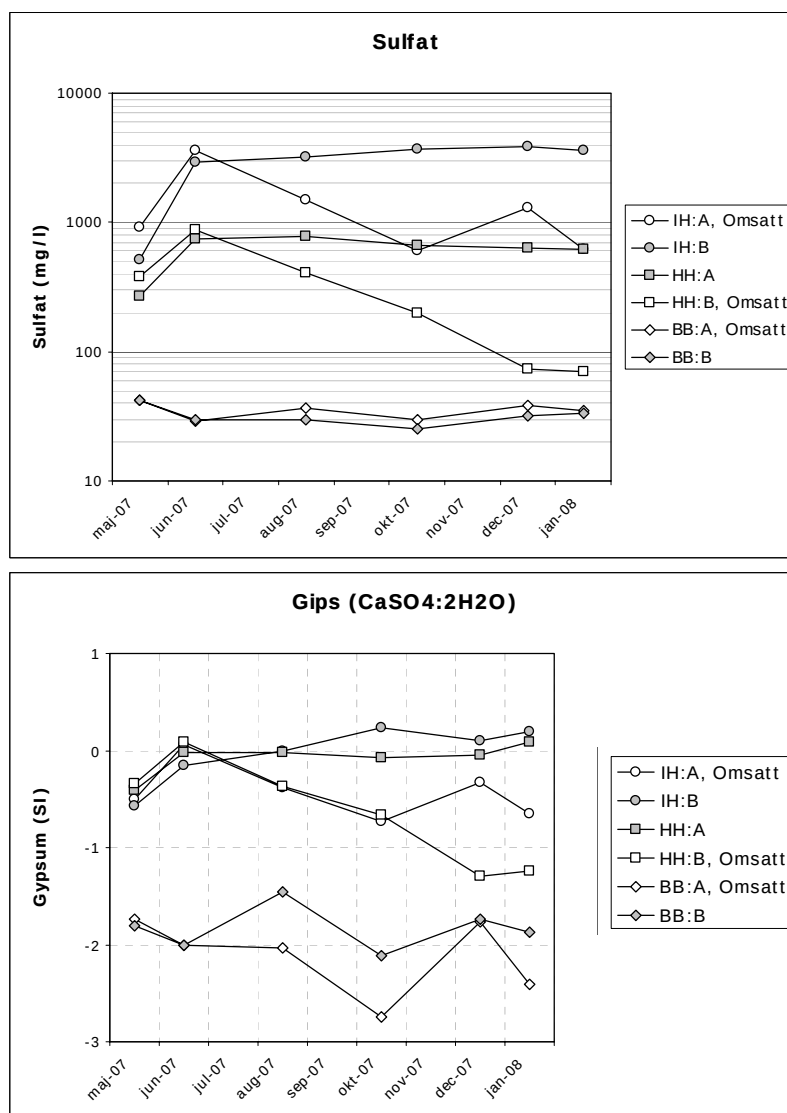
Figur 21. Lagningsbara mängder (L/S 10) kalcium och Ca ställt mot SO_4^{2-} (observera enheten mekv/l).

4.11.2 Sulfat (SO_4^{2-})

Svavelinnehållet varierar mycket kraftigt mellan proverna med mycket höga halter i IH-askorna och betydligt lägre halter i BB-askorna vilket tydligt avspeglas i klarvattenfaserna.

Ämne	Enhet	IH	HH	BB
S	mg/kg TS	64 300	35 800	3 910

Sulfathalterna ökar initialt relativt snabbt och stabiliserar sig sedan. Sulfathalterna synes i första hand kontrolleras av utfällning av gips eller anhydrit vid halter över ca 1 000 mg/l. För IH- och HH-askorna syns en tydlig effekt av omsättningen över tiden i klarvattenfasen som korresponderar med en förskjuten, mot undermättade förhållanden, jämvikt för gips. Sulfat kan även falla ut som andra mineral, t.ex. som ettringit och bariumsulfat men då både aluminium och barium förekommer i mindre mängder kommer dessa ämnen ej vara styrande för sulfat utan det kommer tillgängligheten på kalcium att vara. Molförhållandet mellan Ca-SO_4^{2-} är ca 1:1 för IH-proverna varför gips troligen styr både kalcium och sulfatutlakningen medan molförhållandet är 10:1 för HH-askorna med ett överskott på kalcium i avseende på bildande av gips m.a.o. Sulfathalterna i BB-proverna är inte tillräckligt höga för att gips eller anhydrit skall falla ut.



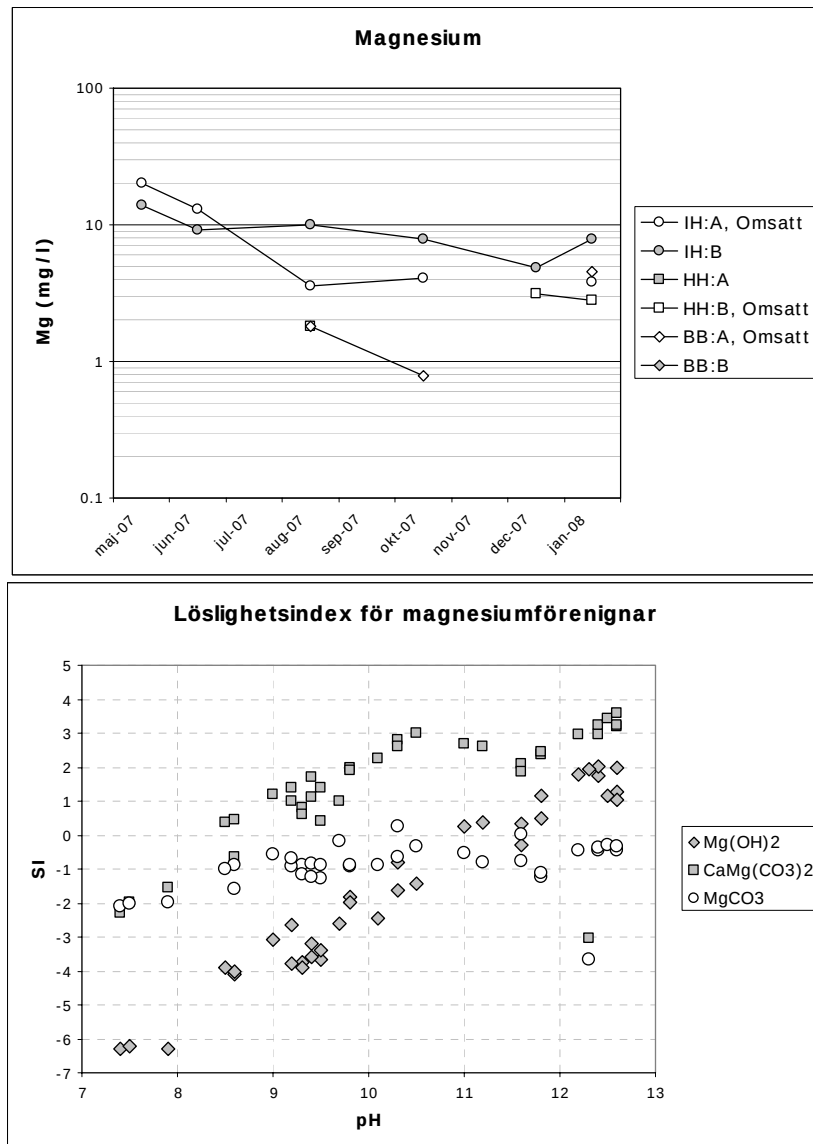
Figur 22. Sulfathalten i klarvattenfasen (mg/l) över tiden, löslighetsindex av gips över tiden.

4.12 Magnesium (Mg)

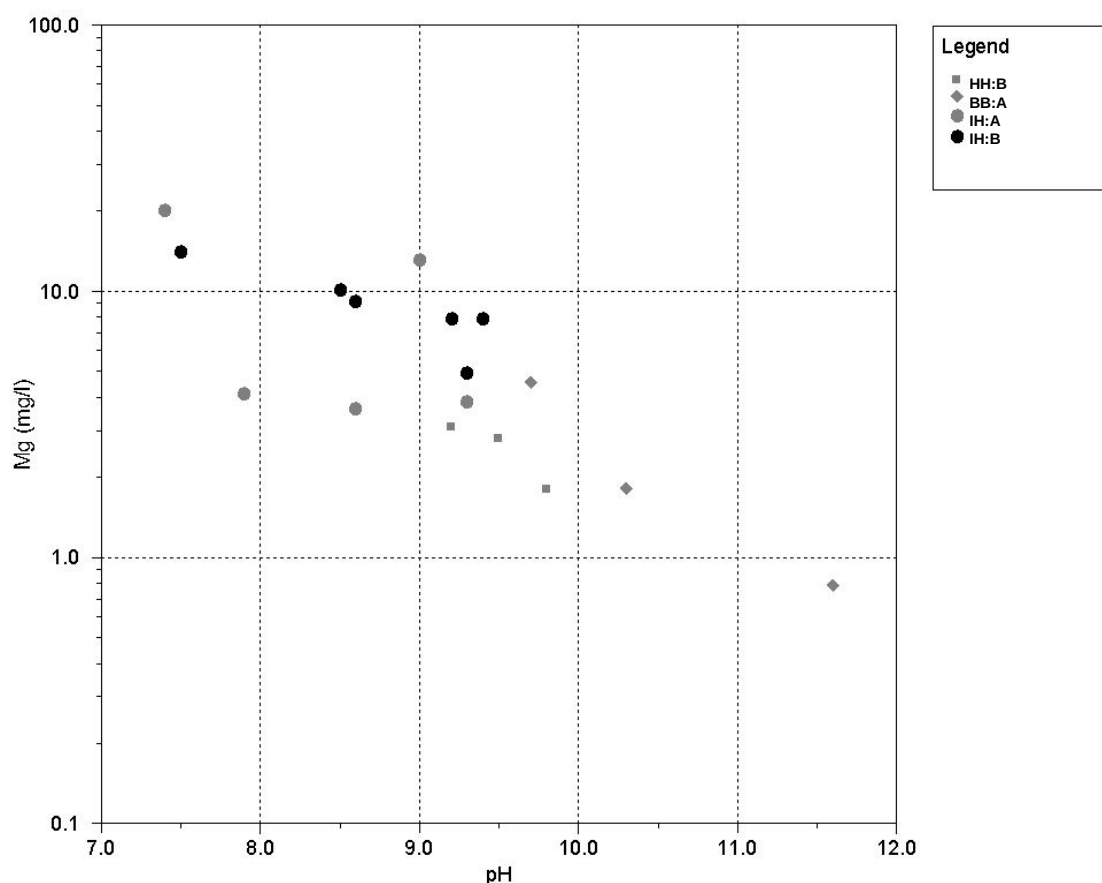
Magnesiumhalterna (uttryckt som MgO) varierade mellan 1,7 och 4,2 mg/kg TS.

Ämne	Enhet	IH	HH	BB
MgO	% TS	2,9	1,7	4,2

Magnesium visar en tydlig korrelation med uppmätta pH-värden med lägre halter vid högre pH. Halterna i klarvattenfaserna från BB-proverna var under detektionsgränsen för alla prover utom ett. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ torde vara den begränsande fasen men även dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) och kalcit (CaCO_3) i teorin kan falla ut.



Figur 23. Magnesiumhalten i klarvattenfasen (mg/l) över försökstiden och löslighetsindex för magnesiumföreningar.



Figur 24. Magnesiumhalten i klarvattenfasen vid olika uppmätta pH-värden.

4.13 Aluminium (Al)

Innehållet av aluminium varierade inte mycket utan låg mellan 7,5 till 9,6 % TS (Al_2O_3) vilket ligger inom det intervall som rapporterats tidigare [13].

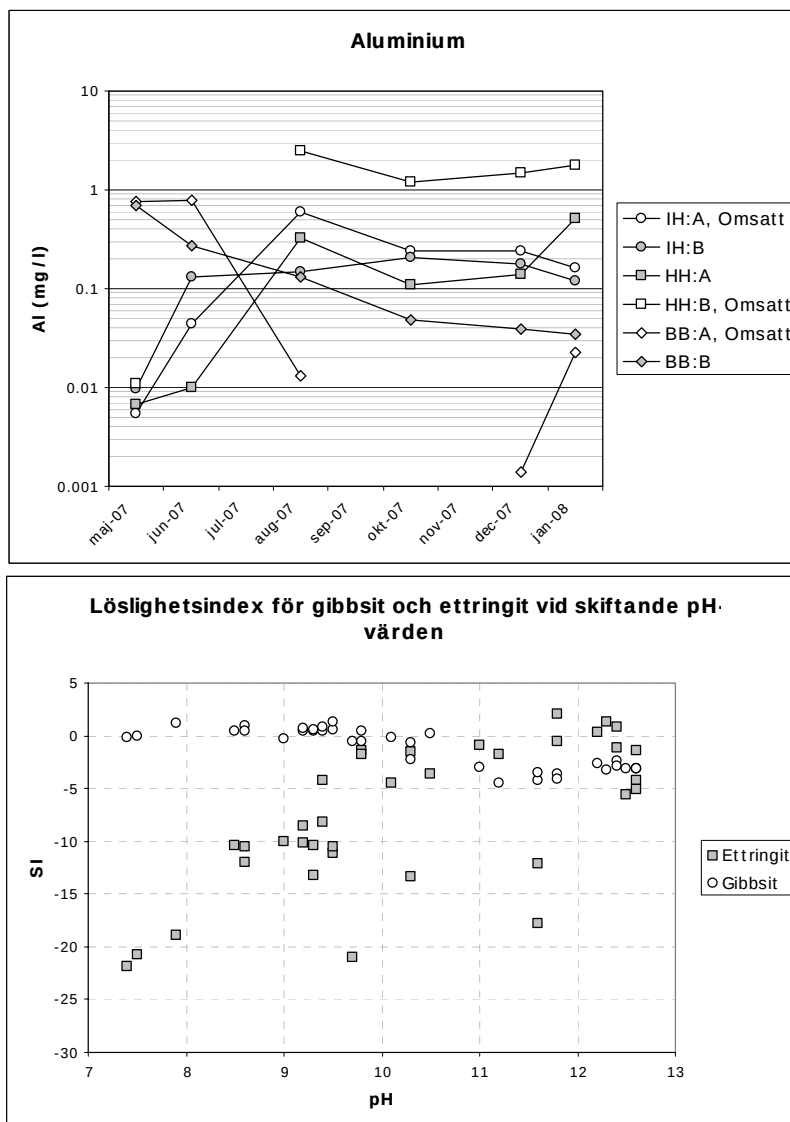
Ämne	Enhet	IH	HH	BB
Al_2O_3	% TS	7,5	6,0	9,6

Aluminiumhalterna i klarvattenfaserna varierar en hel del över tid och mellan prov men de får ändå ses som överlag låga. Uppmätta halter i klarvattenfaserna är av samma storleksordning som de från lakningsförsöken.

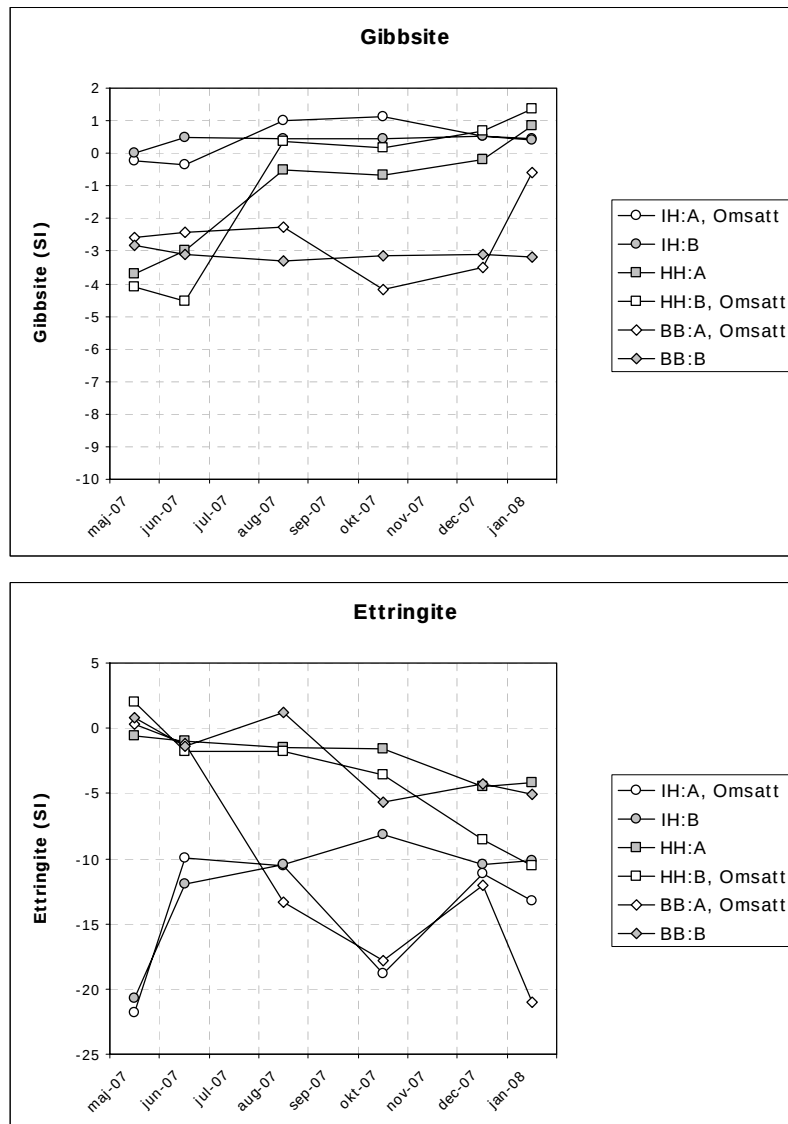
Vid de pH-värdena som förekommer (ca 7,5-12,5) i klarvattenfaserna och lakvätskorna förväntas aluminium styras av utfällning av aluminiumhydroxider (amorfa aluminiumhydroxider $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{a})]$, gibbsite $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{a})]$, diaspor $[\text{AlO}(\text{OH})]$ eller boehmite $[\text{AlO}(\text{OH})]$) samt ettringit ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) eller andra Al- SO_4 föreningar [27, 30, 31]. Flertalet av klarvattenproverna var i jämvikt med ettringit vid pH-värden > 11 medan de flesta proverna var i jämvikt eller nära jämvikt med någon av aluminiumhydroxid-föreningarna vid pH-värden från ca 7,5 till 10,5. För tydlighets skull har endast gibbsit redovisats i nedanstående diagram. Lösighetsindex, SI, för

$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{a})$ är knappt 2 enheter lägre än för gibbsit och SI för diaspor ca 2 enheter högre medan SI värdena för bohemit sammanfaller i princip exakt med gibbsit.

Betraktar man alla prover så har aluminium en stark omvänd korrelation med både kalcium och sulfat, d.v.s. vid låga halter av Ca och SO_4^{2-} erhålls högre halter aluminium. Ingen korrelation alls erhålls med uppmätta pH-värden för aluminium.



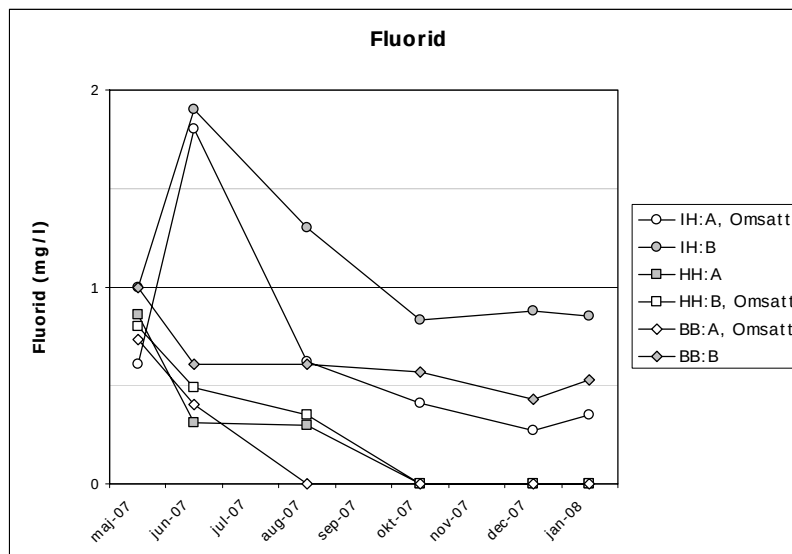
Figur 25. Aluminiumhalten i klarvattenfasen (mg/l) över försökstiden och lösighetsindex för gibbsit och ettringit vid skiftande pH.



Figur 26. Lösighetsindex för gibbsite och ettringit över försöksperioden.

4.14 Fluorid (F)

Fluoridhalterna är genomgående låga klarvattenfaserna (<2 mg/l). I L/S 10 laktesterna är halterna högre, för BB-askan och HH-askan är halterna upp till 10 mg/kg TS och för IH-askan varierar halterna mellan 19 och 48 mg/kg TS. Det innebär att halterna i provkärlen nått halter upp till 480 mg/l. De lägre halterna i klarvattenfasen beror troligen på att fluorid i dessa kärl är reglerade av sekundära utfällningar av CaF_2 , andra metallkomplex samt att F adsorberas i viss mån till järnoxohydroxider. Vid F halter uppemot ca 1,5 mg/l anses CaF_2 vara i jämvikt.



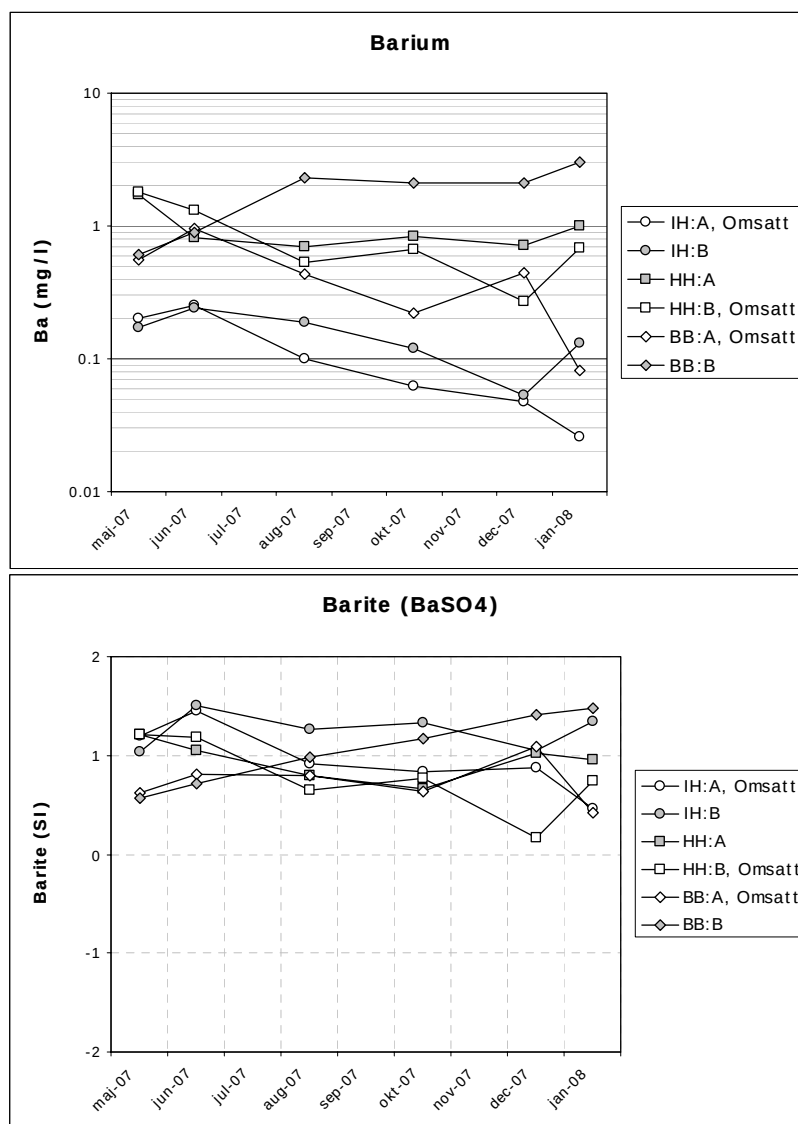
Figur 27. Fluorid i klarvattenfasen (mg/l) över försökstiden.

4.15 Barium (Ba)

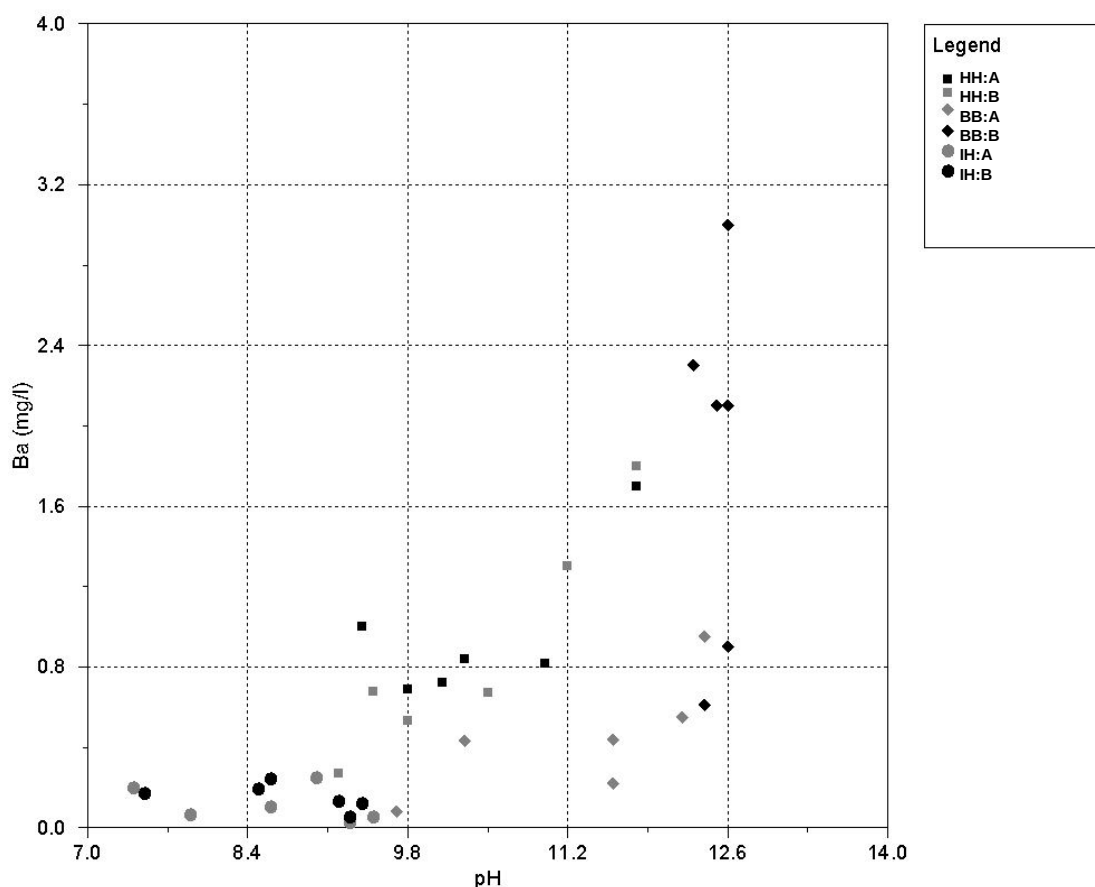
Innehållet av barium varierade relativt mycket mellan askorna med högst halter i IH-askan och lägst i BB-askan.

Ämne	Enhet	IH	HH	BB
Ba	mg/kg TS	1 420	618	421

I klarvattenfaserna är halterna det omvända, med högst halter i klarvattenfaserna från BB-proverna och lägst i IH-proverna. Detta då barium är starkt kopplat till halten löst sulfat. Barit (BaSO_4) synes styra halten barium över hela pH-intervallet. Så länge sulfat finns i systemet i tillräcklig mängd kommer barium att falla ut som barit som är en svårlöslig fas, detta kommer att begränsa halterna barium i klarvattenfasen. I klarvattenfaserna från BB-askorna med relativt högre pH och lägre sulfathalterna hade högre bariumhalter än övriga klarvattenfasprov.



Figur 28. Barium i klarvattenfasen (mg/l) över försökstiden, SI Barite över försökstiden.



Figur 29. Figuren visar en tydligt negativ korrelation mellan barium mot pH .

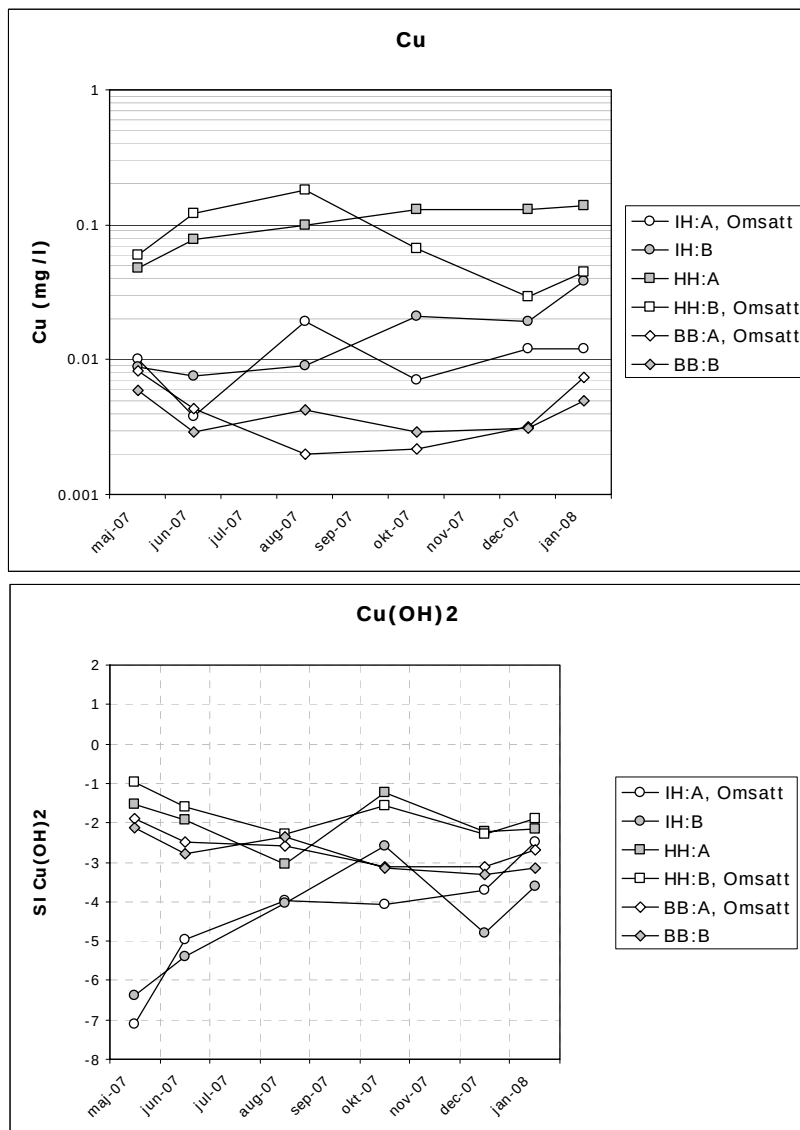
4.16 Koppar (Cu)

Mängden koppar varierade mellan 2 270 mg/kg TS och 642 mg/kg TS. Det högsta värdet uppmättes i IH-askan.

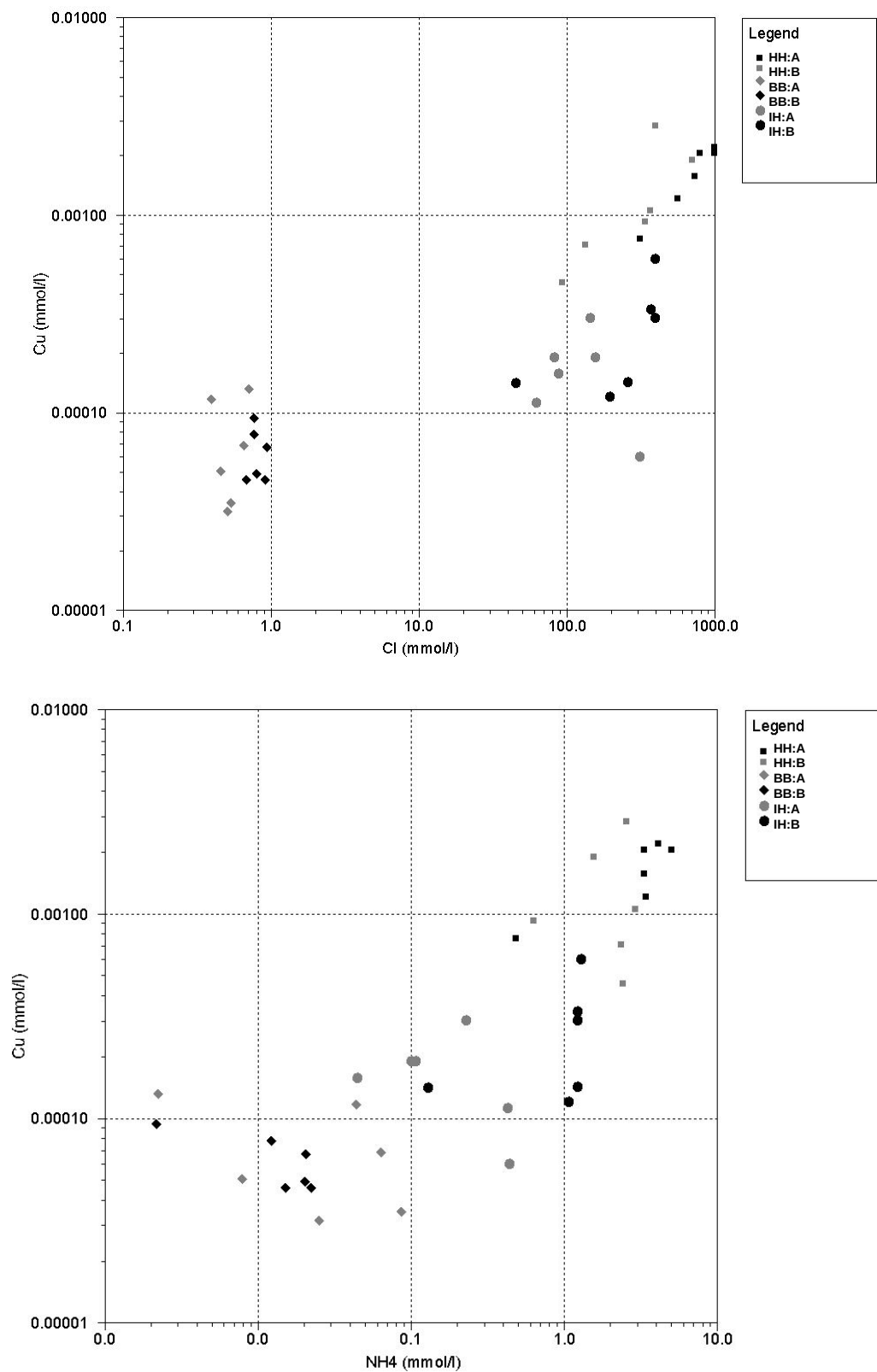
Ämne	Enhet	IH	HH	BB
Cu	mg/kg TS	2 270	739	642

Kopparformer i lakvatten från energibottenaskor har undersökts tidigare [5] varvid man funnit att koppar kan bilda lösliga komplex med löst organiskt kol (DOC). Denna process identifierades som viktig för lösligheten av koppar i de försöken. Inom ramen för denna utredning har vi inte haft möjligheten att beskriva dessa kopparformer. Vi har för våra försök inte funnit något samband mellan DOC och koppar, vilket i och för sig inte behöver betyda att DOC är en oviktig faktor, utan koppar synes bättre korrelera med ammonium och klorid. Här skall tilläggas att uppmätta kloridhalter i dessa försök är ca 2-20 ggr högre än de som Olsson et al. [5] räknat med samt att DOC halterna i våra försök var betydligt lägre än Olson et al. [5]. Koppar kan enligt genomförda jämviktssimuleringar bilda oorganiska komplex med framförallt klorid men även ammonium vilket kan förklara den högre kopparhalterna i klarvattenfaserna. Den lakningsbara (L/S 10) kopparen var mycket låg med ett högsta uppmätt värde om 0,5

mg/kg TS. Kopparhalterna torde vidare kunna kontrolleras av utfällning av $\text{Cu}(\text{OH})_2$, även om våra simuleringar tyder på omättade förhållanden, eller Cu_2O (visas ej här).



Figur 30. Koppar i klarvattenfasen (mg/l) och SI $\text{Cu}(\text{OH})_2$ över försökstiden.



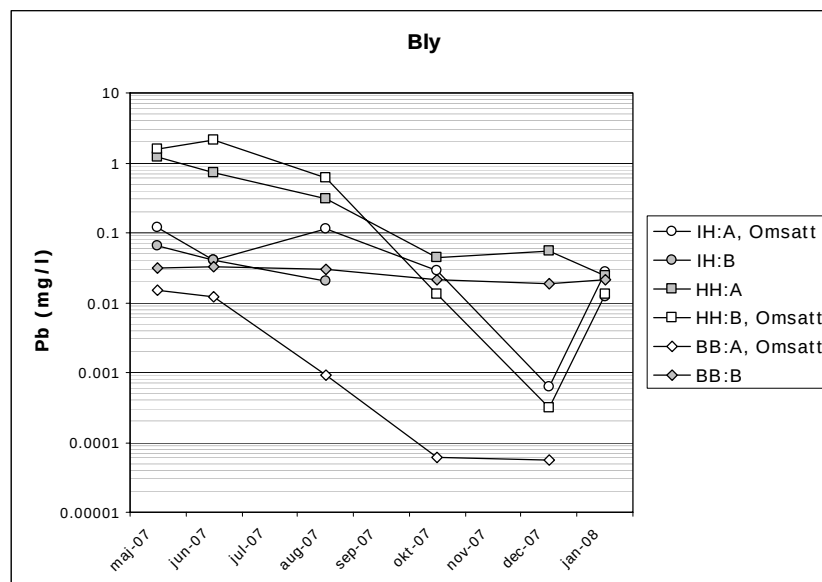
Figur 31. Kopparhalternas relation med Cl respektive NH₄⁺-N i klarvattenfaserna.

4.17 Bly (Pb)

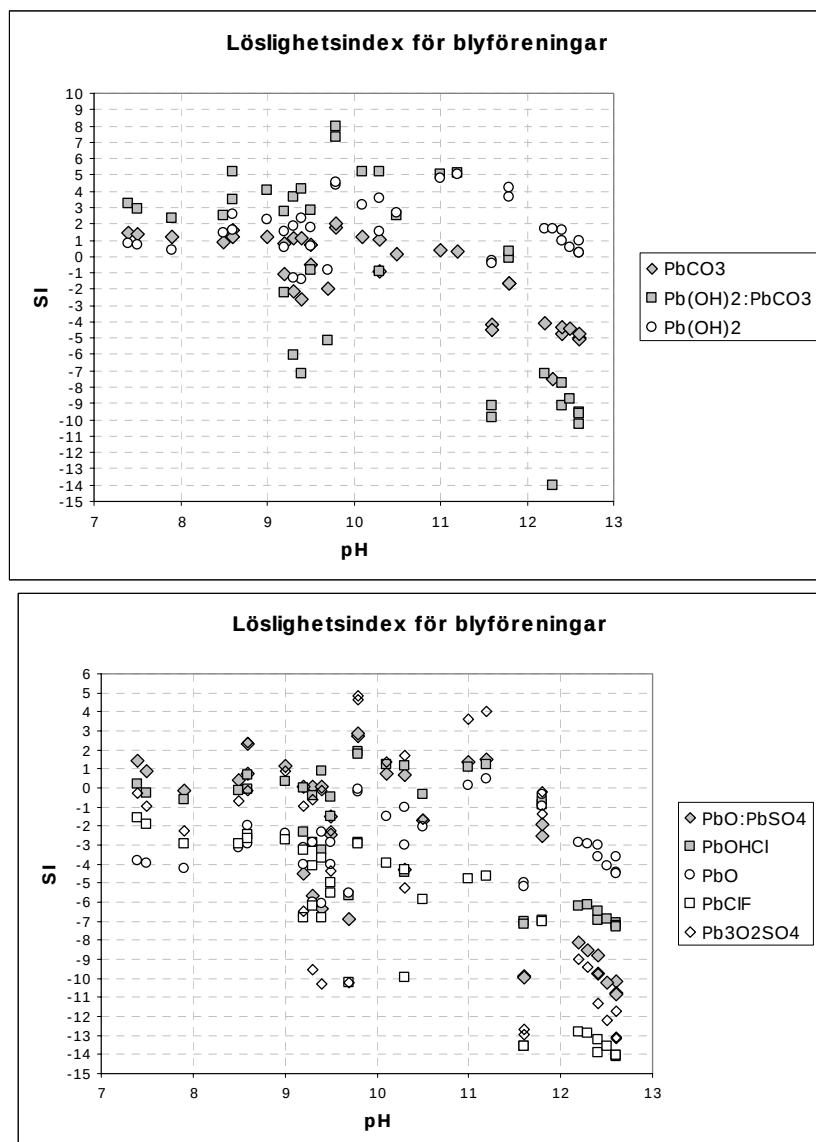
Blyhalterna i askorna varierar mycket och för IH-askan var totalinnehållet 9 270 mg/kg TS. För HH-askan är halten 1 770 mg/kg TS och för BB-askan är halten endast 97 mg/kg TS.

Samtliga blyhalterna i klarvattenfaserna sjunker från ett initialt högre värde till ett lägre. För BB-proverna ger omsättningen av klarvattenfasen en än lägre halt. Bly kan begränsas genom utfällning av både hydroxider, karbonater och sulfater, genomförda simuleringar har identifierat ett antal olika kombinationer varav tre redovisas i figuren nedan. Att blyhalten sjunker så pass långsamt (egentligen över hela provperioden) kan bero på att det tar mer tid för dessa utfällningar. Bly har även rapporterats ingå som del i ettringit [31].

Det lakningsbara (L/S 10) blyet är genomgående lågt (<2,3 mg/kg TS) förutom för ett prov, HH:B1 (41 mg/kg TS). Vad den högre halten beror på kan ej förklaras.



Figur 32. Bly i klarvattenfasen (mg/l) över försökstiden.



Figur 33. Löslighetsindex för valda blyföreningar vid skiftande pH-värden.

4.18 Kadmium (Cd)

Innehållet av kadmium varierade kraftigt i de tre askorna.

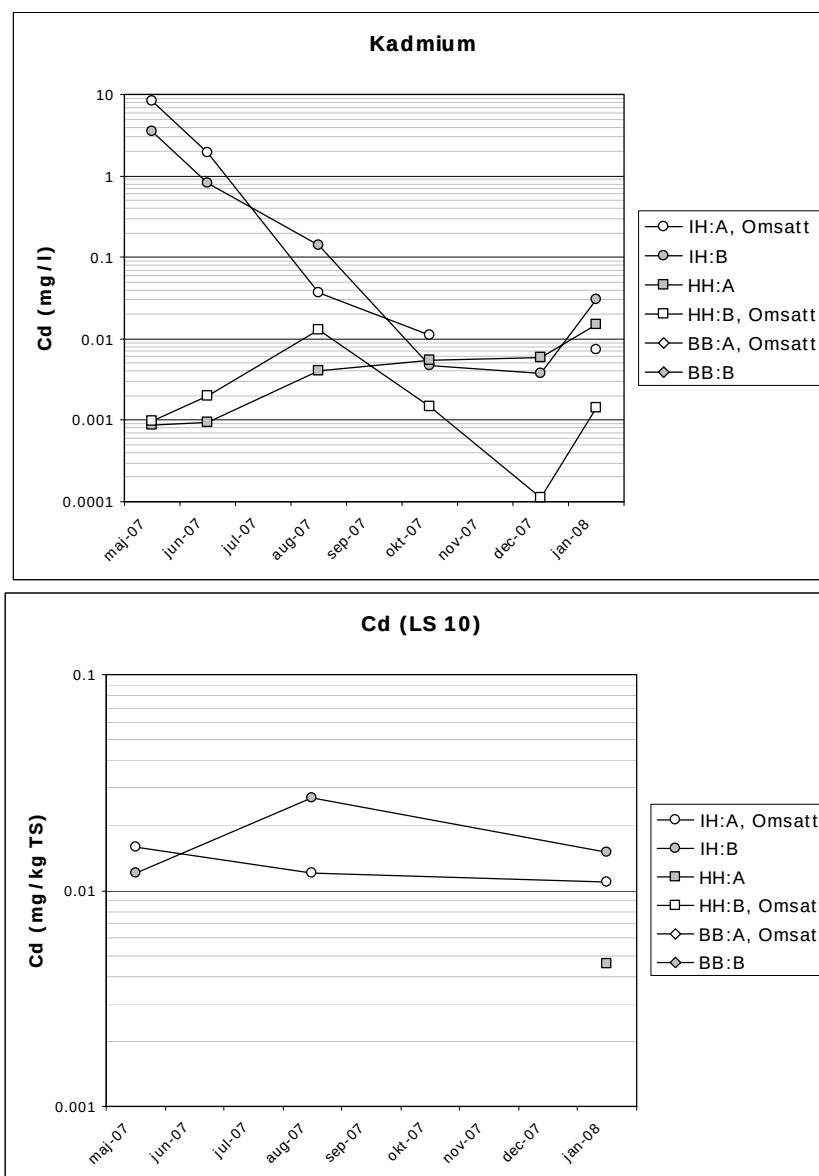
Totalhalt	Enhet	IH	HH	BB
Cd	mg/kg TS	332	93	1

Skillnaderna i totalhalterna speglas initialt och under första halvan av försöket i klarvattenfasen. Under den senare halvan av försöket närmar sig halterna varandra. De initialt mycket höga halterna av kadmium i IH-proverna sjunker från nästan 10 mg/l till <0.05 mg/l medan halterna i HH varierar mellan <0,001 till ca 0,01. Det omsatta HH provet sjunker medan det icke-omsatta synes öka något över tiden.

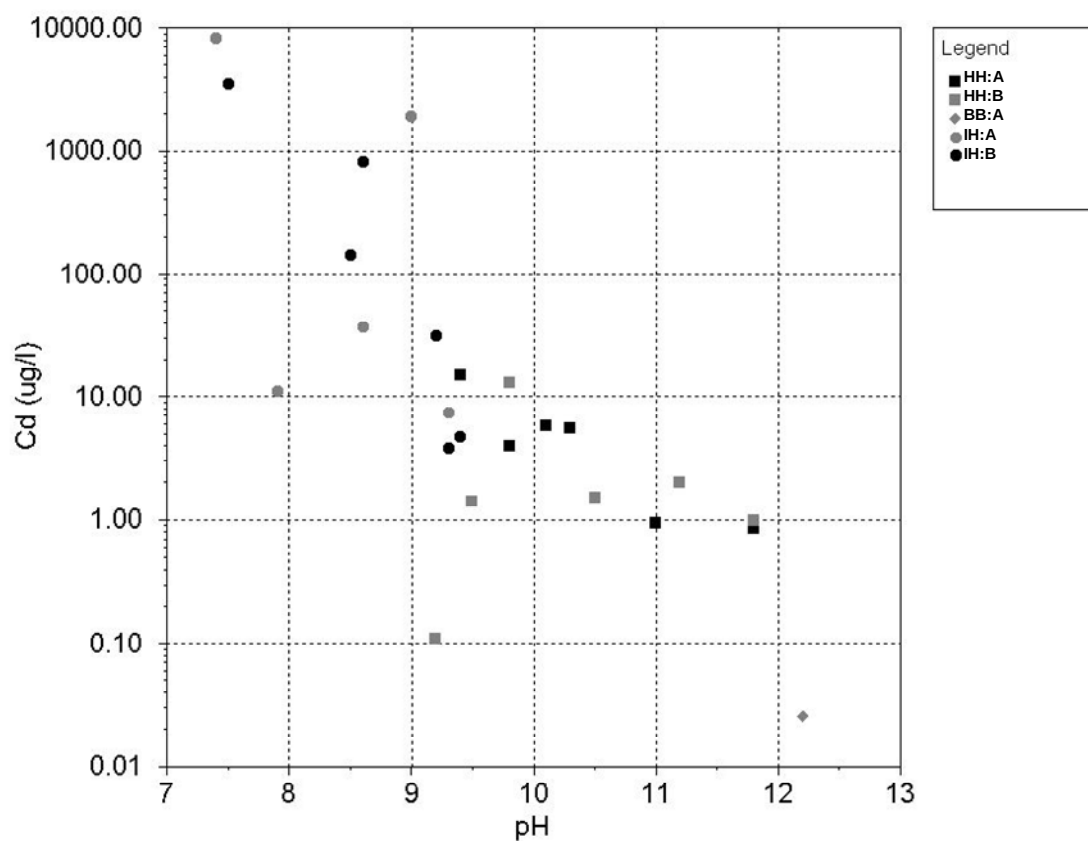
Mängderna utlakningsbart kadmium är genomgående låga. I lakningstesterna underskrider halterna detektionsvärdet förutom för IH-askan samt ett prov från HH (omgång 6; jan 2008). L/S 10 halterna i IH askan varierar mellan 0,01 – 0,03 mg/kg TS vilket motsvarar 1 – 3 µg/l i lakningsvätskan som är betydligt lägre halter än de halter som uppmätts i klarvattenfasen.

Halterna kadmium i klarvattenfasen har ett mycket starkt pH beroende då kadmium faller ut som hydroxid, $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$, vid pH värden över ca 9. Jämvikten är beroende av halten Cd^{2+} och vid lägre halter (<100 µg/l) krävs ett högre pH värde (ca 10) för att Cd^{2+} skall falla ut som hydroxid.

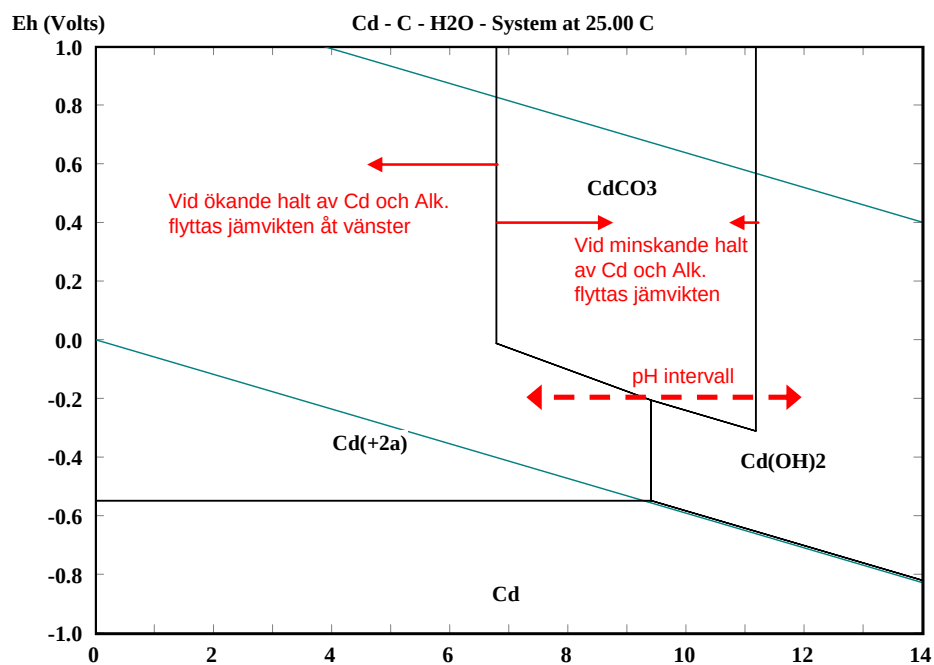
En annan möjligt sekundär utfällning som kan begränsa halterna i den lösta fasen är otavit CdCO_3 . I de pH intervall som uppmätts i klarvattenfasen kan otavit falla ut. Beräkning av löslighetsindex visar att $\text{SI}_{\text{otavit}}$ för IH-askorna sjunker från ca 2 till 0 över tiden för försöket medan $\text{SI}_{\text{otavit}}$ för HH-proverna ökar från -2 till ca 0. Resultatet indikerar att otavit kan falla ut och således vara en, för lösta fasen, begränsande faktor för kadmium. Processen torde dock gå långsammare än hydroxidutfällningen.



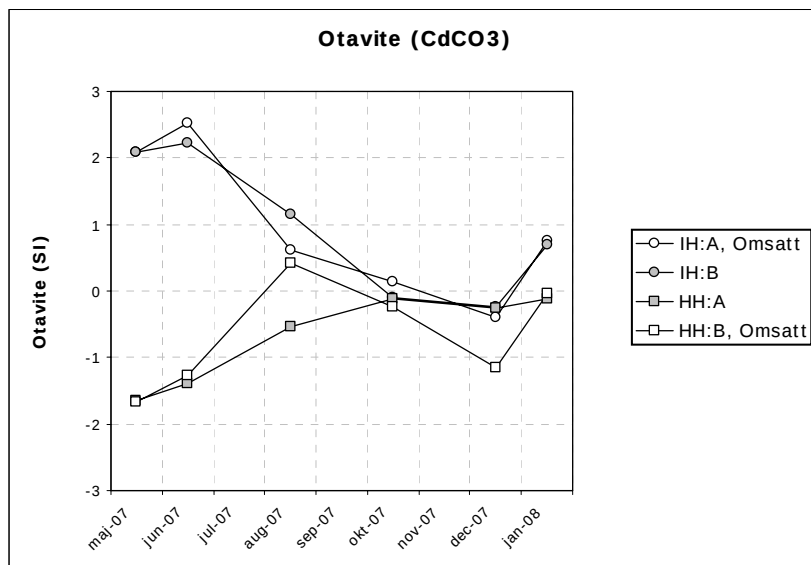
Figur 34. Kadmium halter i klarvattenfasen och lakningsbara (L/S 10) kadmiummängder över försökstiden.



Figur 35. Kadmiums pH beroende.



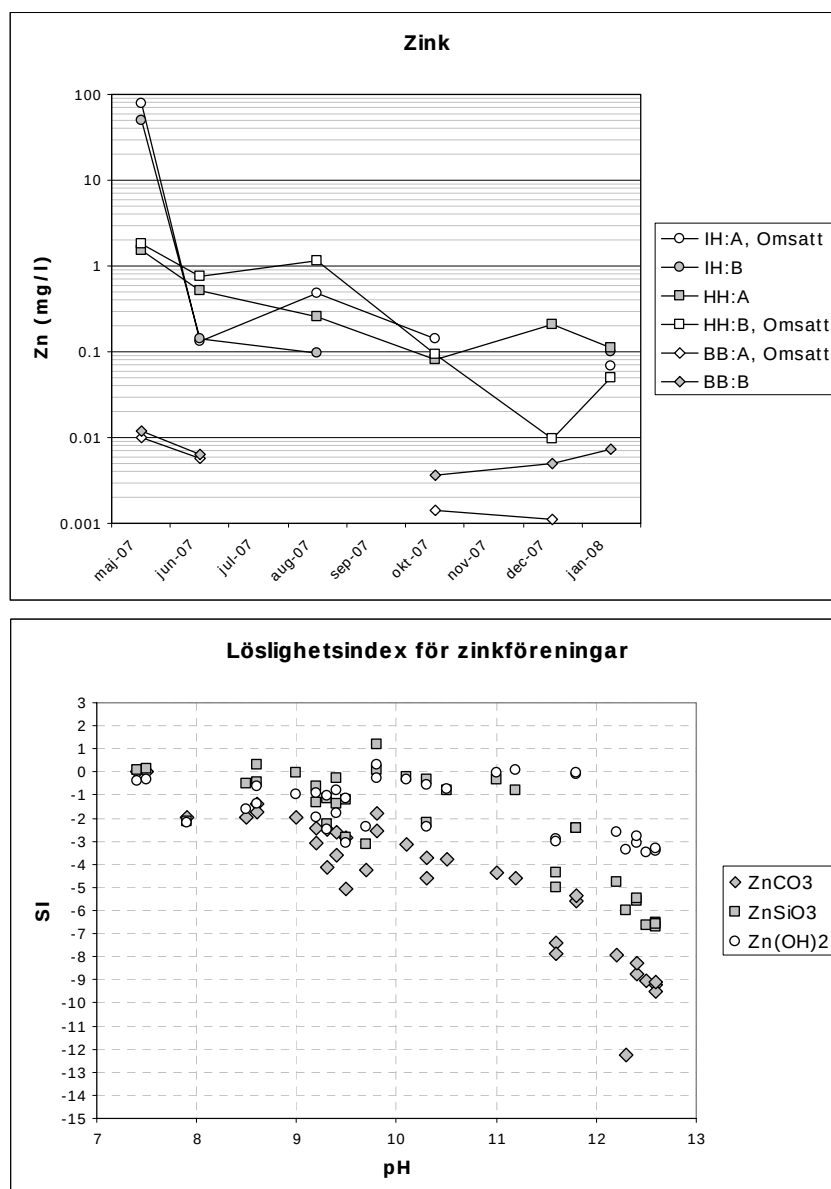
Figur 36. Pourbaix diagram (Eh-pH) för systemet Cd-C-H₂O vid 25 °C. Halten Cd är 1000 µg/l och alkaliniteten motsvarar 100 mg HCO₃⁻/l.



Figur 37. Löslighetsindex för otavit över tiden för försöket.

4.19 Zink (Zn)

Zinkhalterna i IH- och HH-askan var höga (39 900 respektive 11 800 mg/kg TS) medan halterna i BB var lägre (722 mg/kg TS). Halterna avspeglas i klarvattenfaserna där halterna i första provomgången från IH-proverna är höga (upp mot 100 mg/l). Både halterna i IH-proverna liksom i HH-proverna sjunker dock snabbt över tiden, troligen p.g.a. utfällning av karbonater, hydroxider och som ZnSiO_3 (vid lägre pH än 8). Utlakbart zink är genomgående relativt lågt (<12 mg/kg TS).



Figur 38. Zink i klarvattenfasen (mg/l) över försökstiden, SI för valda zinkföreningar vid skiftande pH-värden.

4.20 Järn (Fe)

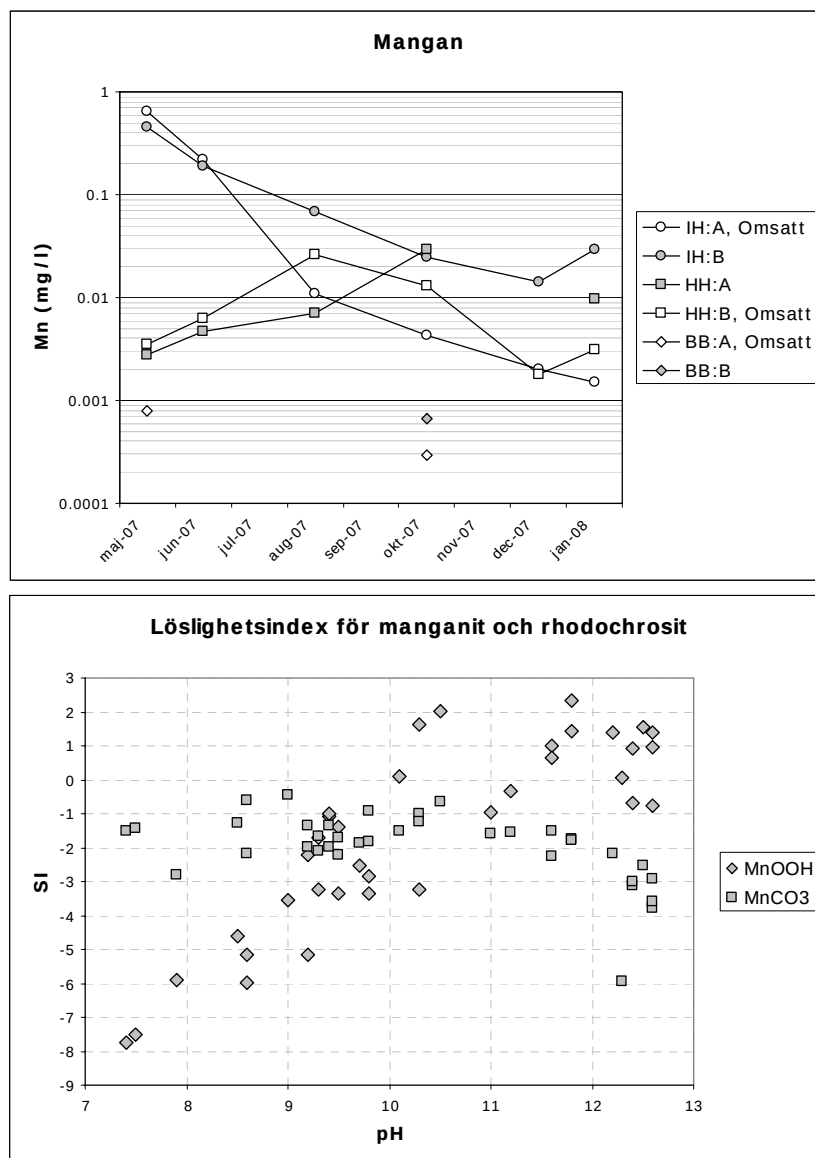
Den lösta mängden järn var genomgående låga (<0,4 mg/l) i klarvattenfasen. Järnhalterna kontrolleras troligen av utfällning av amorfa järn-oxohydroxider.

4.21 Mangan (Mn)

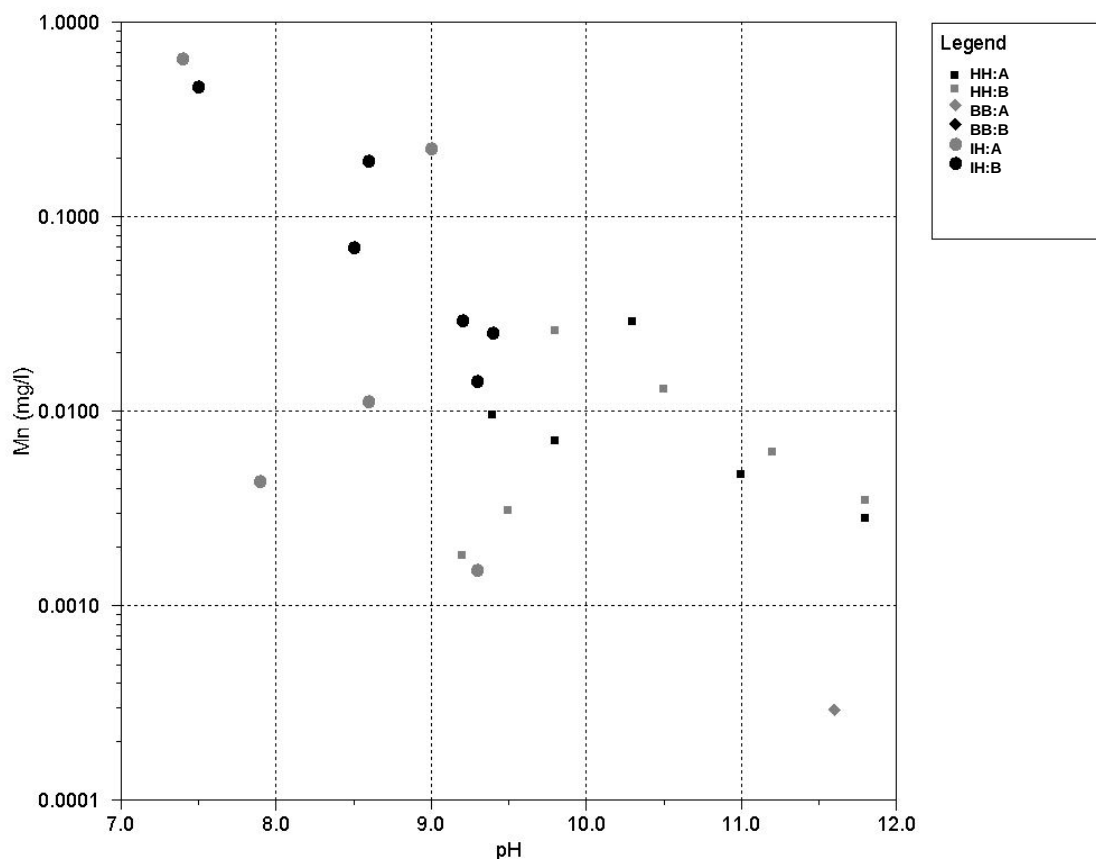
Manganinnehållet i askorna är litet, mellan 0,06 och 0,1 mg/kg TS uttryckt som MnO.

Ämne	Enhet	IH	HH	BB
MnO	% TS	0,1	0,06	0,07

Manganhalterna i klarvattenfaserna från IH-proverna sjunker från ett initialt högre värde medan halterna i klarvattenfaserna från HH-proverna först ökar och sedan minskar. Halterna i klarvattenfaserna från BB-proverna var mycket låga. Mangan sammanfaller med uppmätta pH-värden med lägre halter vid högre pH, troligen som en följd av utfällning av manganoxohydroxider samt eventuellt även som rhodochrosit.



Figur 39. Mangan i klarvattenfasen (mg/l) över försökstiden, SI för valda manganföreningar vid olika uppmätta pH-värden och manganhalter ställt mot uppmätta pH-värden.



Figur 40. Mangan i klarvattenfasen (mg/l) över försökstiden, SI för valda manganföreningar vid olika uppmätta pH-värden och manganhalter ställt mot uppmätta pH-värden.

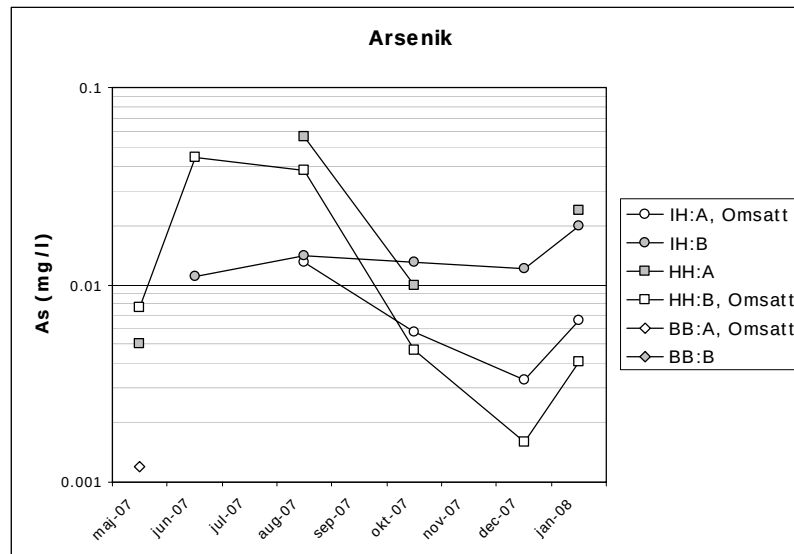
4.22 Oxoanjoner, Arsenik (As), Krom (Cr), Antimon (Sb) och Vanadin (V)

Det finns indikation på att oxoanjoner (t.ex. As, Cr, Sb) [2, 27, 31] skulle vara associerade med ettringit, att dessa joner skulle substituera för sulfat i ettringiten och således absorberas i sekundära ettringitbildningar.

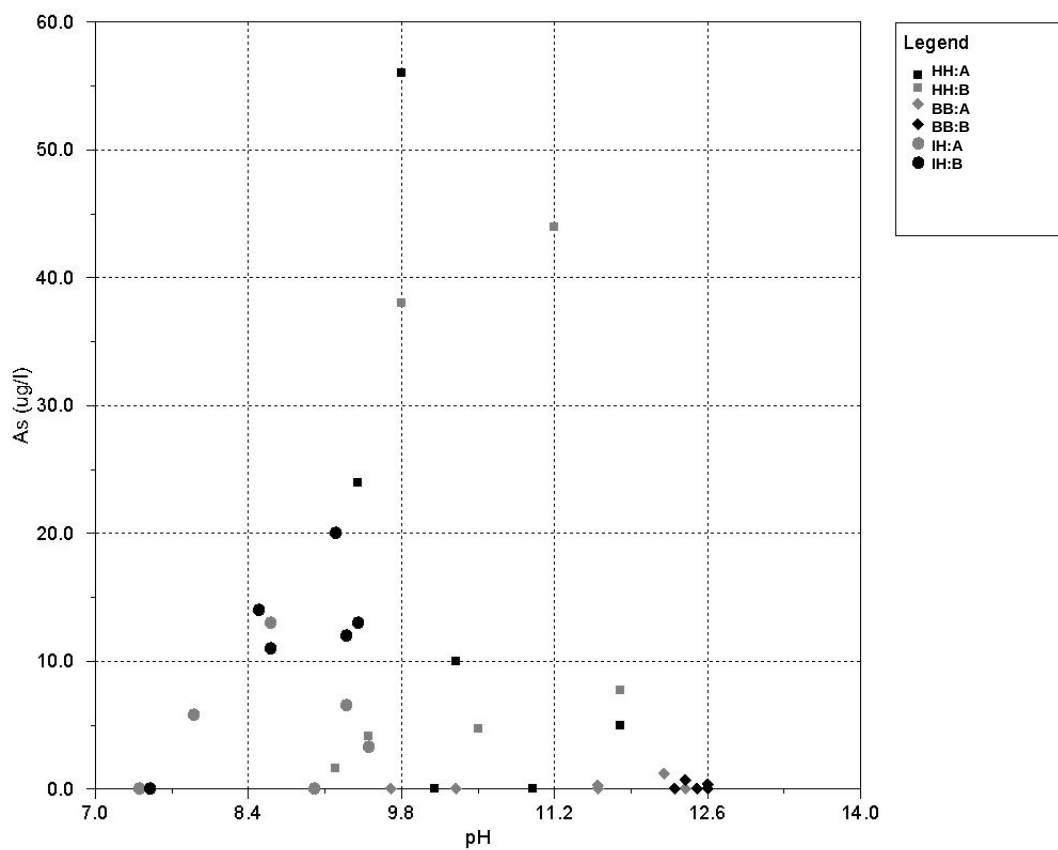
4.22.1 Arsenik (As)

Arsenikhalten var genomgående låga, i klarvattenfaserna var högsta uppmätta halten 56 µg/l och högsta halten i lakningsproverna (L/S 10) var 0,24 mg/kg TS.

Arsenik torde föreligga som oxoanjoner vid de uppmätta pH-värdena och i den relativt oxiderade miljön (företredesvis som HAsO_3^{2-}). De torde således vara relativt mobila då adsorption till järn-oxohydroxider vid högre pH-värden är liten. Man kan se att de omsatta proverna för HH och IH är lägre vartefter försökstiden går och att det möjligen finns ett samband mellan halten arsenik och pH-värdena för IH-proverna där pH-värdena ökade med tiden.



Figur 41. Arsenik i klarvattenfasen (mg/l) över försökstiden.



Figur 42. Arsenikhalter i klarvattenfaserna ställt mot uppmätta pH-värden.

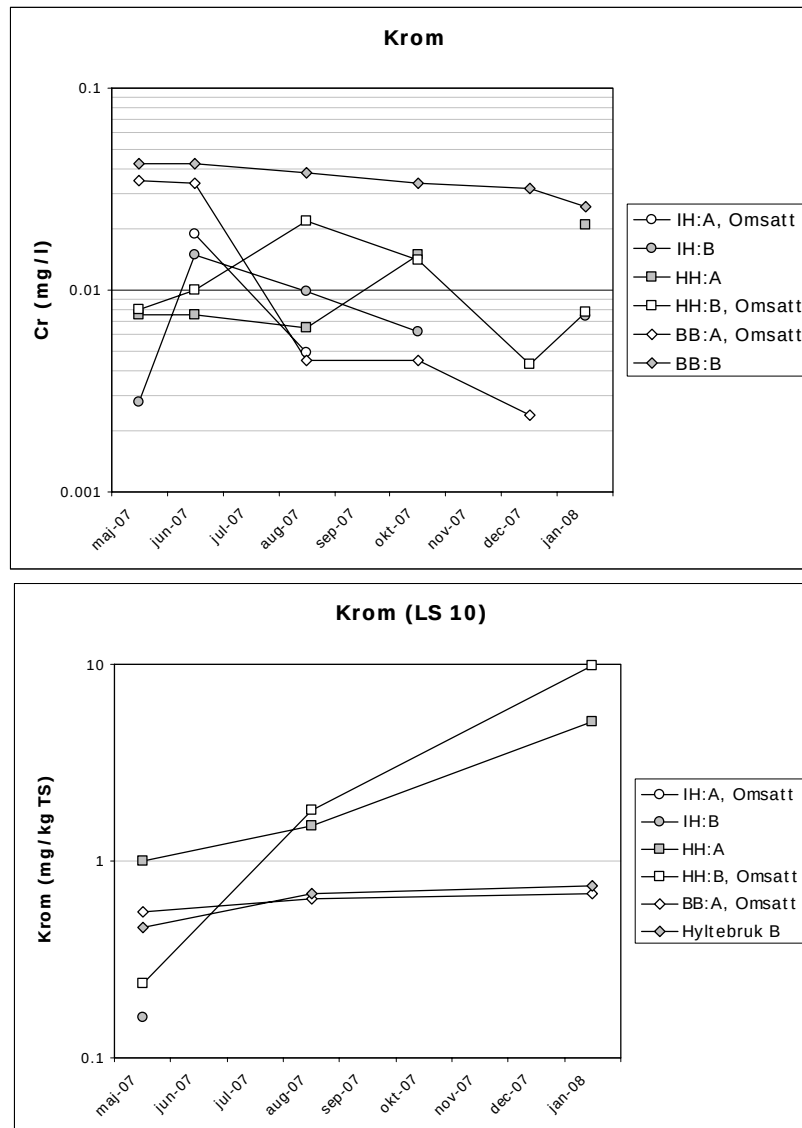
4.22.2 Krom (Cr)

De totala mängden krom i proverna är relativt höga och varierar mellan 119 till 782 mg/kg TS. Högst halt har IH-askan, följt av HH- och BB-askan.

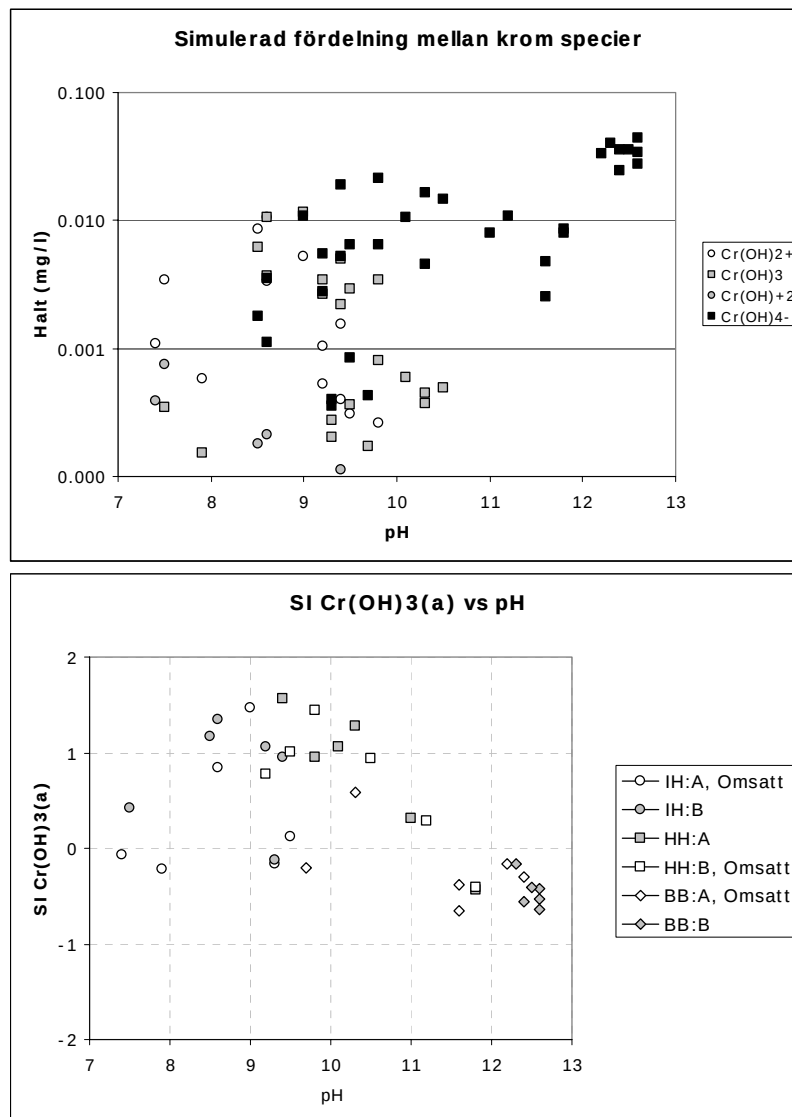
Ämne	Enhet	IH	HH	BB
Cr	mg/kg TS	782	335	119

För klarvattenproverna gäller däremot det omvända, de högsta halterna återfinns i klarvattenfasen från BB-proverna följt av HH- och IH-proverna. Halterna korrelerar tydligt med uppmätta pH-värden trots att krom är i jämvikt eller nära jämvikt med kromhydroxid över hela mätserien. Vid höga pH-värden (pH-värde > 11,5) föreligger krom, enligt jämviktssimuleringarna, som $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ varför krom antagligen är mer lösligt vid dessa höga pH-värden.

Återupplösningen av krom ($\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_4^-$) kommer dock troligen att begränsas något på grund av den höga kalciumhalten som då genom ligandförträngning förhindrar återupplösning. Kalcium bildar starkare hydroxidkomplex än krom och hydroxidjoner "tar" de OH^- -joner som finns tillgängliga vilket innebär att krom förhindras att bilda $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ fullt ut. Detta kan begränsa lösligheten av krom vid de höga pH-värdena. Enligt Eighmy et al. [29] kan PbCrO_4 vara begränsande för Cr. De simulerade Cr^{6+} halterna är dock för låga för att PbCrO_4 skall kunna falla ut i försöksuppställningarna.



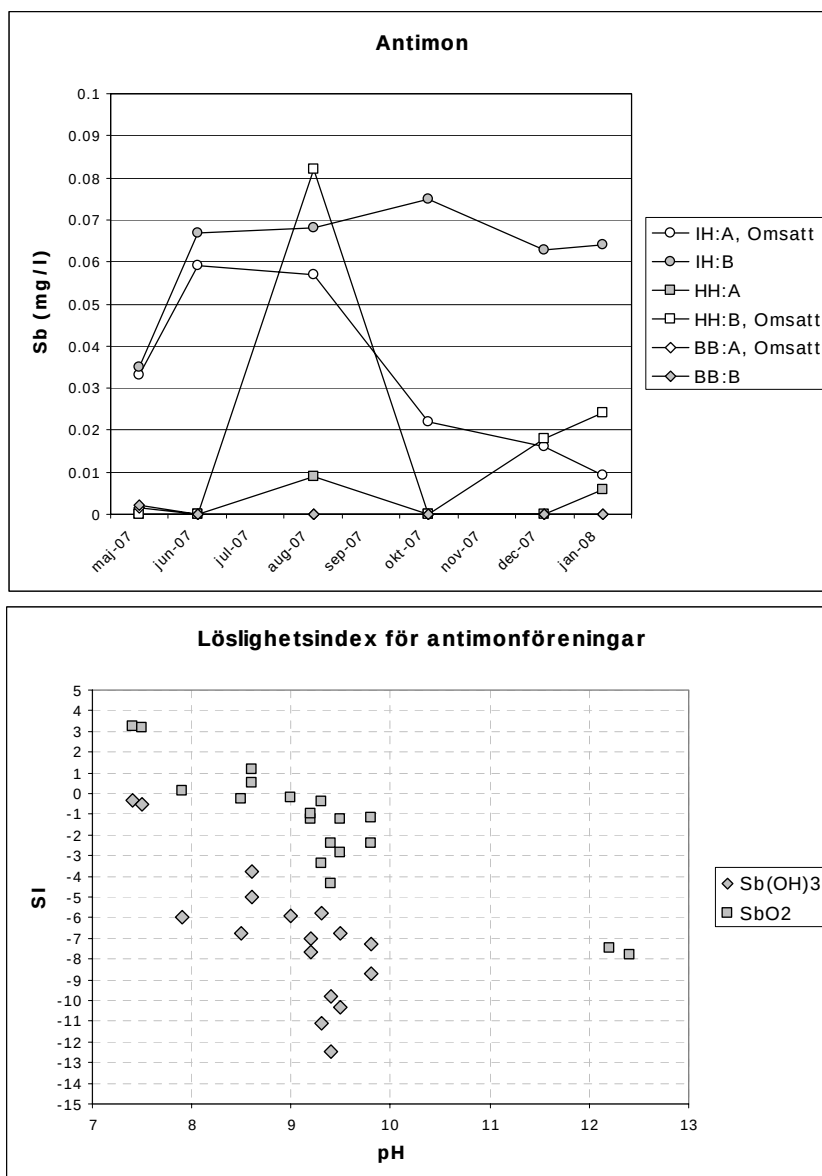
Figur 43. Krom i klarvattenfasen (mg/l) över försökstiden och lakbart (L/S 10) krom.



Figur 44. Förekommande kromformer vid olika uppmätta pH-värden och Cr(OH)_3 ställt mot uppmätta pH-värden.

4.22.3 Antimon (Sb)

Lakning av antimon har tidigare behandlats inom ramen för Värmeforsks Askprogram [2]. Antimon har rapporterats [2, 27] kunna ingå i ettringit vid högre pH-värden när ettringit är stabilt och sedan mobiliseras när ettringiten löses vid lägre pH-värden (ca 11,5). Möjligen kan således en mobilisering ske initialt när ettringiten går i lösning. Vid lägre pH-värden kan möjligen antimon kontrolleras av oxider eller hydroxider. Liksom Bäckström [2] konstaterat torde Sb förekomma främst som SbO_3^- eller Sb(OH)_6^- i löst form. Således kan antimon adsorberas till järn- och aluminium-oxohydroxider vid lägre pH-värden. Diagrammet visar att omsättningen av proverna medför en minskad halt för IH (högsta värdena) varför utfällning/upplösning inte borde vara styrande för halterna inom detta intervall. Hade så varit borde omsättningen ej medfört en minskande halt då aktuella mineralfaserna vid jämvikt justerat antimon vid en konstant halt. Den lakningsbara (L/S 10) antimonen var genomgående låg (<1 mg/kg TS).



Figur 45. Krom i klarvattenfasen (mg/l) över försökstiden, SI för antimonföreningar vid olika uppmätta pH-värden.

4.22.4 Molybden (Mo)

Totalhalterna molybden i askorna var låga och varierade från under detektionsgränsen (<6 mg/kg TS) till 26,7 mg/kg TS.

Ämne	Enhet	IH	HH	BB
Mo	mg/kg TS	26.7	13.1	<6

Molybdenhalterna i klarvattenfaserna ökar initialt som en följd av utlakningen för att sedan stabilisera sig. En tydlig minskning av halterna i klarvattenfasen syns i de omsatta

proverna. Projektet har inte funnit någon sekundär mineralfas som har kunnat begränsa utlakningen vid de förhållanden som rått.

4.22.5 Vanadin (V)

Vanadin är genomgående mycket låga, högsta halten i klarvattenfasen var drygt 2 µg/l och i laktesterna (L/S 10) var högsta halten 0,1 mg/kg TS.

4.23 Övriga ämnen, Kvicksilver (Hg), Kobolt (Co), Molybden (Mo), Nickel (Ni), Tenn (Sn), Tallium (Tl)

Nedan redovisas i korthet de ämnen som förekom i låga halter.

4.23.1 Kvicksilver (Hg)

Kvicksilverhalterna var genomgående låga. Ingen utvärdering gjordes.

4.23.2 Kobolt (Co)

Både den totala mängden kobolt liksom den lösta och lakbara var mycket låga. Inga samband med pH har påvistats, inga möjliga mineral som kan begränsa utlakningen har heller återfunnits inom de koncentrationsintervall som förekommer.

4.23.3 Nickel (Ni)

Det totala innehållet av nickel i askorna varierar mellan 43,2 och 94,2 mg/kg TS. Både halterna i klarvattenfasen och det lakbara nickel (L/S 10) är dock mycket låga (<25 µg/l respektive 1,4 mg/kg TS). Vid de uppmätta pH-värdena kommer nickel att falla ut som Ni(OH)₂. Nickel har ett löslighetsminimum vid ett pH-värde om ca 9,5.

Ämne	Enhet	IH	HH	BB
Ni	mg/kg TS	94.2	43.2	68.5

4.23.4 Tenn (Sn)

Tennhalterna är genomgående mycket låga, högsta halten i klarvattenfasen var 8 µg/l och i laktesterna (L/S 10) var högsta halter under detektionsgränsen (0,05 mg/kg TS).

4.23.5 Tallium (Tl)

Mängden tallium varierade mellan <0,5 till 1,91 mg/kg TS. De något högre halterna i IH-askan återspeglas i klarvattenfaserna. Den initialt höga halterna i klarvattenfasen från IH-proverna sjunker tydligt med tiden. Någon förklaring till detta kan ej ges. Inget mineral har återfunnits i databaserna som kan förklara en eventuell fällning.

5 Möjliga tillämpningar med flygaska i våt miljö

5.1 Utfyllnad i vattenområden

Askorna har en fördel jämfört med vanliga jordmaterial på grund av den jämförelsevis lägre densiteten, cirka hälften mot ett jordmaterial. Utfyllnad i vattenområden kan ofta vara geotekniskt problematiskt varför ett lättare material är att föredra.

Flygaskans härdande egenskaper gör att den med fördel kan förbehandlas innan den används för utfyllnad. I förbehandlingen tillförs vatten, flygaskan ges tid att härda på tillfälligt upplag vid utfyllnadsområdet och packning utförs. Därefter sönderdelas materialet och används för utfyllnad.

Utfyllningen kan omfatta följande steg:

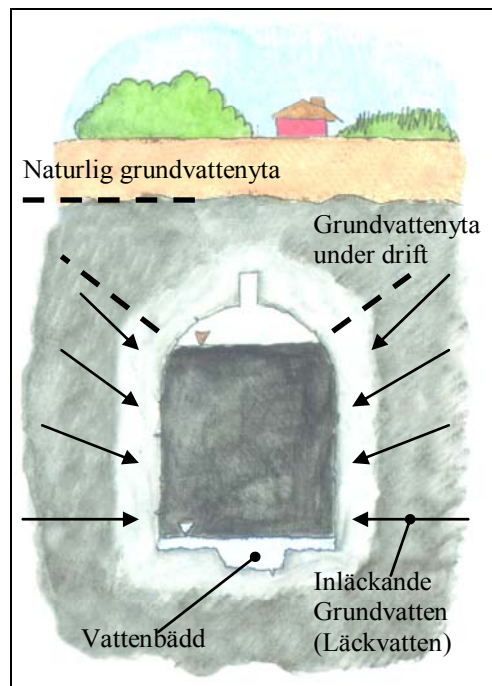
- Botten- och ytlänsar anläggs i syfte att begränsa grumling.
- Eventuella geotekniska konstruktioner för att minska sättningar genomförs.
- Geotextil plus geonät rullas ut längs botten.
- Utfyllnad görs upp till vattenytan, varpå ytterligare ett geonät rullas ut.
- Utfyllnad med aska görs upp till planerad nivå.
- Överbyggnad anläggs ovan utfyllnaden med aska.
- Muddring kan erfordras för dessa typer av arbeten.

Vid utfyllnad av flygaska i vattenområden bör hänsyn tas till att eventuell strömfåra kan påverkas. Vid förbehandling av flygaska tillsätts vatten i samband med utlastning. I reaktionen får porvattnet ett högt pH. Även efter härdning ger askan en höjning av pH i vattnet. Grumling och pH höjning sker inom utfyllnadsområdet med en påverkan på recipienten.

Flödet genom en konstruktion av flygaska är viktigt att bestämma för eventuella tillståndsärenden men behöver göras från fall till fall. Bland annat behöver flygaskans hydrauliska konduktivitet (generellt låg), den hydrauliska gradienten och konstruktionens geometri beskrivas.

5.2 Bergrum

Lagring av oljeprodukt har sedan mer än ett halvt sekel skett under den naturliga grundvattennivån i utsprängda bergrum i Sverige. Genom pumpning och avsänkning av den naturliga grundvattenytan har man skapat ett lägre grundvattentryck i bergrummet än i bergmassan. Tryckskillnaden medför att grundvattnet rinner mot bergrummet och därmed förhindras spridning av den lagrade produkten ut i berget. I botten av bergrummet bildar det inläckande grundvattnet en s k vattenbädd på vilken den lagrade produkten vilar. Det överskottsvatten som rinner in i bergrummen pumpas kontinuerligt bort via en oljeavskiljare. Detta vatten benämns ”läckvatten”.



Figur 46. Princip för bergrumsanläggning för lagring av olja.

Inlagring av aska i bergrumsanläggningar kan ske genom tippning i störtchakt, pumpning i borrhål eller genom att materialet körs ner i bergrummen. Vid nedtransport med bil i bergrummen ställs krav på att arbetsmiljön i bergrummen är tillräckligt god varför sanering av bergrummen kan bli aktuellt. Detta är förknippat med stora kostnader (i storleksordningen 100 Mkr).

För att begränsa miljöeffekterna skall tätheten på materialet vara god och lagningsbenägenheten vara så liten att inga oönskade effekter uppstår i omgivningen.

Under inlagringstiden bör fortsatt avsänkning av grundvattenyta och bortledning av inläckande grundvatten i överskott ske. För anläggningar i tätt berg kommer bortledning ej behöva ske under inlagringen. Läckvattnet behandlas till dess att det erhåller en sådan kvalitet att vattnet som passerar bergrumsanläggningen kan släppas, d.v.s. pumpning avbryts och passerande grundvatten återtar sitt naturliga flödesmönster.

Inlagring under vatten har visat sig ge goda egenskaper avseende täthet och lakbarhet (geotekniska egenskaper är ej relevanta för denna applikation).

Efter det att bergrummen fyllts upp helt finns två alternativa avvecklingsprinciper:

1. Naturlig återrinning
2. Hydraulisk avledning

Naturlig återrinning innebär att läckvattennivån tillåts stiga tills den når sin ursprungliga trycknivå. Kvarvarande produkter i löst fas kommer då att följa med de naturliga grundvattenflödena. I detta skede krävs god kunskap om de hydrogeologiska förhållandena för att kunna bestämma flödesmängder och -vägar. Tätheten (hydrauliska

konduktiviteten) på materialet samt kringliggande berg liksom anläggningens geometri och geologin kommer vara avgörande för att bedöma om denna avvecklingsprincip kan vara aktuell.

Hydraulisk avledning innebär att man skapar en förbindelse mellan bergrummet och en recipient i närheten. Recipienten måste ha en lägre trycknivå än bergrummet för att säkerställa en inåtriktad grundvattenströmning kring bergrummet trots att pumpning av läckvatten upphört. Grundvattnet kommer att rinna in mot bergrummet och sedan genom förbindelsen ut till recipienten. På så vis har man god kontroll över flöde och omgivningspåverkan. Beroende av teknisk lösning kan tätbarriärer behöva anläggas i ortsystemen, för att förhindra kortslutning i det hydrauliska systemet (jmf. med hydraulisk avledning).

6 Sammanfattande resultatanalys

Fyra ämnesgrupper eller typer av föreningar kan identifieras utifrån utförda undersökningar vilka delar samma utlakningsmekanism och påverkan på vattensammansättningen:

- i) lättlösliga ämnen vars halter påverkats av omsättningen av provkärlen och som inte fallit ut som sekundära mineral,
- ii) lättlösliga ämnen som påverkas av både omsättning och sekundära utfällningar (stark påverkan på pH-värden),
- iii) ämnen vars halter begränsas genom utfällning av sekundära mineral, i första hand av hydroxider, karbonater och sulfater
- iv) ämnen vars löslighet synes öka till följd av komplexbildning

Flera metaller hade initialt höga halter som sedan sjönk över tiden p.g.a. utfällning av sekundära mineralfaser.

Vidare analyserades ett antal oxoanjoner vars lakningsmekanism ej beskrivits helt samt ett antal ämnen som förelåg i låga halter. Oxoanjonerna förekom generellt sett i låga halter.

6.1 Lättlösliga ämnen (Na^+ , K^+ , Cl^- , NH_4^+)

Natrium, kalium, klorid och ammonium går snabbt i lösning och ger initialt höga halter varefter halterna stabiliserar sig.

Samtliga dessa ämnen påverkas i mer eller mindre omfattning av omsättningen (halterna minskar vid omsättning) och även vid den relativt låga omsättningen av klarvattenfasen minskar halterna till följd av jämviktsförskjutning. Trots att t.ex. lättlösligt NaCl , KCl och CaCl_2 torde finnas i överskott i provkärlen hinner dessa inte lösa sig och diffundera ut genom askkroppen för att kompensera utspädningen. Detta beror troligen på att den bildade askkroppen är mycket tät.

Natrium, kalium och klorid föreligger troligen i största grad som NaCl , KCl medan kalcium kan föreligga, förutom som CaO , som lättlösligt CaCl_2 . Dessa tre ämnen samt Ca , OH^- och SO_4^{2-} ger upphov till de höga konduktiviteterna.

6.2 Lättlösliga ämnen som till del begränsas av sekundära utfällningar (Ca^{2+} , SO_4^{2-})

När karbonatiseringen är färdig styrs pH av karbonatjämvikten medan Ca^{2+} halterna troligen regleras av sekundära utfällningar av kalciumkarbonat- och sulfatmineral.

Kalcium- och sulfathalterna kan kontrolleras av utfällning av gips och/eller anhydrit vid höga ($>1\,000\text{ mg/l}$) SO_4^{2-} halter.

Sulfat kan även falla ut som andra mineral, t.ex. som ettringit och baryumsulfat men då både aluminium och barium förekommer i mindre mängder kommer dessa ämnen ej vara styrande för sulfat utan det kommer tillgängligheten på kalcium att vara.

6.3 Ämnen som begränsas av sekundära utfällningar av sulfater, karbonater och hydroxider

Flertalet av ämnena begränsas av utfällningar av hydroxider och karbonater men även av sulfater, oxider och andra utfällningar, t.ex. kan F begränsas av CaF_2 varför högre halter än ca 2 mg/l ej erhållits.

Många, eller de flesta, av de analyserade ämnenas halter var begränsade av sekundära utfällningar, mycket p.g.a. höga pH-värden, sulfat- och karbonathalter. Vid höga pH-värden bildade många av metallerna hydroxokomplex som kan falla ut som metallhydroxider.

- Ca, Ba, och i viss mån Al begränsades av utfällningar av sulfater
- Pb, Cd, Zn, Mn och i viss mån Mg begränsades av karbonatutfällningar
- Pb, Cd, Cu, Mg, Al, Zn, Mn, Cr, Ni och i viss mån Cu begränsades av hydroxider och/eller oxider.

6.4 Ämnen vars halter ökar genom komplexbildning

Koppar bildar komplex med, förutom löst organiskt material [5], NH_4^+ och Cl vilket medför en ökad lakning. Vid mycket höga pH-värden bildade vissa metaller, till exempel krom, negativt laddade hydroxokomplex vilket ökade lösligheten vid de högre pH-värdena.

7 Slutsatser

Metallinnehållet i askorna varierade relativt mycket, generellt så gäller att metallhalterna i askorna är högst i askorna från IH > HH > BB. Anledningen till skillnaderna är bränsletyperna samt rökgasreningstekniken. I IH-askan fanns inget tillsatt kalk vilket delvis eller helt förklarar de relativt högre metallhalterna.

IH- och HH-askornas klarvattenfasers pH-värden stabiliseras vid ett värde om ca 9,5 vilket tyder på att karbonatiseringen är nästintill fullständig här och att pH kommer att styras av karbonatjämvikten. Alkaliniteten är genomgående hög och korrelerar med pH och är högre vid högre pH-värden.

Genomförda försök visar att de processer som är styrande för lakningen under de rådande förhållandena kan beskrivas med idag tillgängliga medel. Det synes även möjligt att simulera detta då flertalet föreningar förelåg i jämvikt eller nära jämvikt.

Fyra ämnesgrupper eller typer av föreningar kan identifieras utifrån utförda undersökningar vilka delar samma utlakningsmekanism och påverkan på vattensammansättningen. Lakningen för många av elementen är således desamma även om mängden kan variera. De nyckelparametrar som styr utlakningen är pH och tillgänglighet. Tillgång till sulfat och kalcium samt komplexbildare är även viktiga parametrar. Flera metaller hade initialt höga halter som sedan sjönk över tiden p.g.a. utfällning av sekundära mineralfaser. Studien samstämmer med andra resultat som beskriver lakningsbeteendet [2, 27, 31]. Utvecklingen av pH-värdena över tiden, sjunkande mot ca 9, samt sjunkande koncentrationer av Zn och Pb samstämmer även med erfarenheter (opublicerad data) från EONs bergrumsanläggning i Händelö.

Genomförd studie kan utgöra del av underlag för att beskriva lakningen för tillämpningar där flygaska planeras användas i våt miljö.

8 Förslag till fortsatt forskningsarbete

Framtida arbeten bör inrikta sig på att beskriva vad som händer på längre sikt. Tre huvudfrågeställningar bör utredas för att ge än bättre beslutsunderlag vid tillämpningar med flygaskor i våt miljö nämligen:

- Vad händer t.ex. om karbonaterna utarmas och pH sjunker? Mobiliseras oönskade ämnen såsom metaller i större grad då?
- Vilka olika typmiljöer förekommer, t.ex. reducerande förhållanden med förekomst av sulfidbildning, och hur påverkar dessa den långsiktiga utlakningen?
- Hur skall transporten av ämnen beskrivas genom en flygaskropp, då denna ofta är mycket tät kan det hållas för troligt att ingående metaller och andra miljöstörande ämnen behöver lång tid på sig för att laka ut. Detta beror även på geometrin av kroppen.

Fortsatta studier kan inbegripa kolonnstudier inklusive simuleringar av lakningsförloppet eller studier av askor som legat länge i omgivningen, detta för att i mer detalj kunna beskriva lakningsförloppet samt för att kunna genomföra säkrare prediktioner.

9 Litteraturreferenser

- [1] Svensson, M., R. Sjöblom, I. Herrmann, and H. Ecke, "Selektiv mobilisering av kritiska element hos energiaskor", Värmeforsk. 2005
- [2] Bäckström, M., "Lakning av antimon från energiaskor; Totalhalter, lakbarhet samt förslag till åtgärder", Värmeforsk. 2006
- [3] Wikman, K., M. Berg, S. Malin, and E. Holger, "Nedbrytningshastigheten för tätskikt uppbyggda av slam och aska", Värmeforsk. 2005
- [4] Sikström, U., M. Ernfors, S. Jacobsson, L. Klemedtsson, M. Nilsson, and E. Ring, "Tillförsel av aska i tallskog på dikad tovmård i södra Sverige; Effekter på skogsproduktion, avgång av växthusgaser och vattenkemi", Värmeforsk. 2006
- [5] Olsson, S. and J.-P. Gustafsson, "Kopparformer i lakvatten från energiaskor", Värmeforsk. 2006
- [6] Mahmoudkhani, M. and H. Theliander, "Långsamupplösande askpellets", Värmeforsk. 2004
- [7] Mácsik, J., "Flygaska som förstärkningslager i grusväg", Värmeforsk. 2006
- [8] Greger, M., C. Neuschütz, and K.-E. Isaksson, "Flygaska och rötslam som tätskikt vid efterbehandling av sandmagasin med vegetationsetablering", Värmeforsk. 2006
- [9] Fjällberg, L., B. Lagerblad, B. Moosberg, and H. Bjurström, "Styrd utlakning ur bioaska som sprids i skogsmård", Värmeforsk. 2005
- [10] Ecke, H. and H. Bjurström, "Evaluering av jordmånsbildande askbehandlingsprocess (EJA) - förstudie", Värmeforsk. 2005
- [11] Bjurström, H. and P. Suér, "Vad är oförbränt?", Värmeforsk. 2006
- [12] Bjurström, H., "Organiska ämnen i askor", Värmeforsk. 2006
- [13] Arm, M., J. Lindeberg, R. Åsa, A. Öhrström, R. Backman, M. Öhman, and D. Boström, "Gasbildning i aska", Värmeforsk. 2006
- [14] Kärman, E., S. Olsson, Y. Magnusson, and A. Peterson, "Miljösystemanalys för nyttiggörande av askor i anläggningsbyggande", Värmeforsk. 2006
- [15] Bendz, D., O. Wik, M. Elert, and K. Håkansson, "Miljöriktlinjer för askanvändning i anläggningsbyggande - etapp 2", Värmeforsk. 2006

-
- [16] Todorovic, J. and H. Ecke; "Treatment of MSWI Residues for Utilization as Secondary Construction Minerals: A Review of Methods ", Minerals and Energy - Raw Materials Report, **20**(3-4): p. 45-59. 2006
- [17] Razzell, W.E.; "Chemical fixation, solidification of hazardous waste", Waste Management & Research, **8**(2): p. 105-111. 1990
- [18] SFS, "Miljöbalken (1998:808)", 2008 citerad 2008 mars.
- [19] Lindstrand, O., J. Persson, and M. Kallvi, "Tillstånd askutfyllnad, Miljökonsekvensbeskrivning, Holmen Paper AB", Ramböll Sverige AB: Stockholm. 2006
- [20] Lindstrand, O., M. von Brömssen, N. Lindström, and K. Hedman, "Bergrum Gävle, Teknisk Beskrivning - återställning genom inlagring av fast material", Ramböll Sverige AB & AquaKonsult AB: Stockholm. 2006
- [21] Strömberg, B., "Bränslehandboken", in *Värmeforsk-rapport 911*, Värmeforsk. 2004
- [22] Bäverman, C., "Long-term leaching mechanisms of ashes and slags; Combining laboratory experiments with computer simulations", in *DEpt. of Chemical Engineering and Technology*, KTH: Stockholm. 1997
- [23] Chimenos, J.M., A.I. Fernández, L. Miralles, M. Segarra, and F. Espiell; "Short-term natural weathering of MSWI bottom ash as a function of particle size", Waste Management, **23**: p. 887-895. 2003
- [24] Piantone, P., F. Bodènan, and L. Chatelet-Snidaro; "Mineralogical study of secondary mineral phases from weathered MSWI bottom ash: implications for the modelling and trapping of heavy metals", Applied Geochemistry, **19**: p. 1891-1904. 2004
- [25] Steenari, B.M., L.G. Karlsson, and O. Lindqvist; "Evaluation of the leaching characteristics of wood ash and the influence of ash agglomeration", Biomass and Bioenergy, **16**(2): p. 119-136. 1999
- [26] Hjalmarson, A.-K., H. Njurström, and K. Sedendahl, "Handbok för restprodukter från förbränning", Fjärrvärmeföreningen. 1999
- [27] Myneni, S.C.B., S. Traina, and T.J. Logan; "Ettringite solubility and geochemistry of the $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ system at 1 atm pressure and 298 K", Chemical Geology **148**: p. 1-19. 1998
- [28] Olson, D.G., K. Tsuji, and I. Shiraishi; "The reduction of gas phase air toxics from combustion and incineration sources using the MET-Mitsui-BF activated coke process", Fuel Processing Technology, **65-66**: p. 393-405. 2000

-
- [29] Eighmy, T.T., J.D. Eusden, J.E. Krzanowski, D.S. Domingo, D. Stämpfli, J.R. Martin, and P.M. Erickson; "Comprehensive approach towards understanding element speciation and leaching behaviour in municipal solid waste incineration electrostatic precipitator ash", *Environ. Sci. Technol.*, **29**(3). 1995
- [30] Gitari, W.M., L.F. Petrik, O. Etchebers, D.L. Key, and O. Okujeni; "Utilization of fly ash for treatment of coal mines wastewater: Solubility controls on major inorganic contaminants", *Fuel*, **87**: p. 2450-2462. 2008
- [31] Hyks, J., T. Astrup, and T.H. Christensen; "Long-term leaching from MSWI air-pollution-control residues: Leaching characterization and modeling", *Journal of Hazardous Materials*, **in Press**. 2008

Bilagor

Analyssammanställningar

Totalhalter				
Ämne	Enhet	IH	HH	BB
TS	%	75.1	76	63.3
SiO2	% TS	19	11.1	23.8
Al2O3	% TS	7.46	5.96	9.57
CaO	% TS	20.5	30.2	46.6
Fe2O3	% TS	2.56	1.18	0.91
K2O	% TS	5.79	4.93	0.441
MgO	% TS	2.87	1.73	4.15
MnO	% TS	0.11	0.0623	0.068
Na2O	% TS	5.86	8.01	0.589
P2O5	% TS	1.02	1.61	0.246
TiO2	% TS	1.78	1	0.463
Summa	% TS	67	65.8	86.8
LOI	% TS	10.5	13.7	11.3
As	mg/kg TS	294	115	43.9
Ba	mg/kg TS	1420	618	421
Be	mg/kg TS	1.12	<0,6	0.936
Cd	mg/kg TS	332	93	1
Co	mg/kg TS	36.5	13.8	7.22
Cr	mg/kg TS	782	335	119
Cu	mg/kg TS	2270	739	642
Hg	mg/kg TS	1.41	6.34	0.173
La	mg/kg TS	17.3	7.25	36
Mo	mg/kg TS	26.7	13.1	<6
Nb	mg/kg TS	11.4	<6	7.83
Ni	mg/kg TS	94.2	43.2	68.5
Pb	mg/kg TS	9270	1770	97
S	mg/kg TS	64300	35800	3910
Sc	mg/kg TS	3.64	1.6	2.88
Sn	mg/kg TS	408	248	<20
Sr	mg/kg TS	378	333	748
Tl	mg/kg TS	1.91	0.885	<0,5
V	mg/kg TS	45.5	13.5	19.1
W	mg/kg TS	68.5	<60	<60
Y	mg/kg TS	14.2	9.03	14.5
Zn	mg/kg TS	39900	11800	722
Zr	mg/kg TS	165	104	240

		Omgång 1 2007-05-16	Omgång 2 2007-06-28	Omgång 3 2007-08-07	Omgång 4 2007-10-22	Omgång 5 2007-12-06	Omgång 6 2008-01-29		Omgång 1 2007-05-16	Omgång 2 2007-06-28	Omgång 3 2007-08-07	Omgång 4 2007-10-22	Omgång 5 2007-12-06	Omgång 6 2008-01-29
		IH A, Omsatt							IH B					
		IH A:1	IH A:2	IH A:3	IH A:4	IH A:5	IH A:6		IH B:1	IH B:2	IH B:3	IH B:4	IH B:5	IH B:6
Analysnamn	Enhet	Omsatt	Omsatt	Omsatt	Omsatt	Omsatt	Omsatt		Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat
DOC	mg/l	5.7	4.3	5.3	31	5	4.2		5	3.4	4.1	6.6	5.2	6.8
Turbiditet	FNU	2.5	6.3	29	0.27	0.22	0.48		2.9	0.75	0.45	0.4	0.45	0.42
Lukt styrka vid 20°C		Ingen	Svag	Svag	Ingen	Ingen	Ingen		Ingen	Svag	Svag	Ingen	Ingen	Ingen
Färgtal	mg Pt/l	0	7	0	0	0	5		0	6	6	0	0	10
Kem. syreförbr., COD-Mn	mg/l	21	54	29	19	34	18		15	43	45	68	59	74
pH		7.4	9	8.6	7.9	8.5	9.3		7.5	8.6	8.5	9.4	9.3	9.2
Alkalinitet	mg HCO3/l	44	64	32	93	41	71		47	87	65	50	55	67
Alkalinitet	mekv/l	0.72	1.05	0.52	1.52	0.67	1.16		0.77	1.43	1.07	0.82	0.90	1.10
Konduktivitet	mS/m	1700	3600	1700	790	1600	2000		1100	2400	2900	3800	410	4084
Hårdhet total	dH	38	73	34	19	38	25		40	43	67	97	70	100
Ammonium-nitrogen	mg/l	0.62	6.1	3.2	6	1.5	1.4		1.8	15	17	17	17	18
Nitrat-nitrogen	mg/l	0.31	0.2	0.21	0.38	0.2	0.19		0.18	0.22	0.22	0.21	0.28	0.28
Nitrit-nitrogen	mg/l	0.009	0.057	0.11	0.17	0.092	0.045		0.007	0.056	0.09	0.12	0.11	0.11
Fosfatfosfor	mg/l	0	0.015	0.009	0	0.005	0		0	0.012	0.009	0	0.014	0.02
Fluorid	mg/l	0.61	1.8	0.62	0.41	0.27	0.35		1	1.9	1.3	0.83	0.88	0.85
Klorid	mg/l	3100	11000	5100	2200	5500	2900		1600	6900	9100	13000	14000	14000
Sulfat	mg/l	910	3600	1500	600	1300	620		520	2900	3200	3700	3900	3600
Aluminium Al	mg/l	0.0054	0.044	0.6	0.24	0.24	0.16		0.0096	0.13	0.15	0.21	0.18	0.12
Arsenik As	mg/l	0	0	0.013	0.0058	0.0033	0.0066		0	0.011	0.014	0.013	0.012	0.02
Barium Ba	mg/l	0.2	0.25	0.1	0.062	0.048	0.026		0.17	0.24	0.19	0.12	0.053	0.13
Kalcium Ca	mg/l	240	500	240	130	260	170		260	290	460	680	490	700
Kadmium Cd	mg/l	8.3	1.9	0.037	0.011	0	0.0073		3.5	0.81	0.14	0.0047	0.0038	0.031
Kobolt Co	mg/l	0.0032	0	0	0	0	0		0	0	0	0	0	0
Krom Cr	mg/l	0	0.019	0.0049	0	0	0		0.0023	0.015	0.0099	0.0062	0	0.0074
Koppar Cu	mg/l	0.01	0.0038	0.019	0.0071	0.012	0.012		0.0028	0.0076	0.009	0.021	0.019	0.038
Järn Fe	mg/l	0	0	0.025	0	0	0		0	0	0	0	0	0
Kvicksilver Hg	mg/l	<0.0001		<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001		<0.0001	0.0019	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
Kalium K	mg/l	2000	4300	2000	1000	1700	1200		1300	3000	4100	6100	5000	5900
Magnesium Mg	mg/l	20	13	3.6	4.1	0	3.8		14	9.1	10	7.8	4.9	7.8
Mangan Mn	mg/l	0.64	0.22	0.011	0.0043	0.002	0.0015		0.46	0.19	0.068	0.025	0.014	0.029
Molybden Mo	mg/l	0.011	0.7	0.26	0.15	0.28	0.12		0.019	0.27	0.55	0.27	0.46	0.74
Natrium Na	mg/l	2100	4500	2000	810	1800	920		1200	2900	3900	5700	4600	5000
Nickel Ni	mg/l	0.0036	0.0021	0	0	0	0.0012		0.0024	0	0	0	0	0
Bly Pb	mg/l	0.12	0.041	0.115	0.029	0.0062	0.027		0.065	0.041	0.02	0	0	0.012
Fosfor P	mg/l	0	0	0	0	0	0		0	0	0	0	0	0
Antimon Sb	mg/l	0.033	0.059	0.057	0.022	0.016	0.0092		0.035	0.067	0.068	0.075	0.063	0.064
Kisel Si	mg/l	1.6	0	1.7	1.1	0	1.1		1.5	0	0	0	2.2	0
Tenn Sn	mg/l	<0.001	0.0018	0.0088	0	0	0		0	0	0.0013	0	0	0
Swavel S	mg/l	860	1000	430	200	310	210		730	840	1000	1100	840	1200
Titan Ti	mg/l	0	0	0	0	0	0		0	0	0	0	0	0
Tallium Tl	mg/l	0.01	0.007	0.0011	0.00044	0.00094	0.0005		0.0073	0.006	0.0043	0.0026	0.0023	0.0024
Vanadin V	mg/l	0	0	0.0024	0.0011	0	0.0067		0	0	0.0022	0	0	0.0025
Zink Zn	mg/l	79	0.13	0.48	0.14	0	0.069		50	0.14	0.097	0	0	0.099
Lukt art			Obestämd	Sur						Obestämd	Sur			
pH-värde fält		8.19	8.86	8.53	9.34	9.87	9.14			8.8	8.45	9.56	9.09	9.49
En fält (korr.)	mV		281	291	371.8	256.5	388			257	351	364.3	259.9	318.7
Temp fält	gradC	13.1	18.2	22	8	4.4	5.5		12.9	18.3	22.3	8	4	5.1
Konduktivitet fält	mS/cm	13.05	38	17.4	14.11	25.3	7.89		9.33	25.3	29.3	39.7	114.7	43.1

		Omgång 1 2007-05-16	Omgång 2 2007-06-28	HH A			Omgång 4 2007-10-22	Omgång 5 2007-12-06	HH B, Omsatt			Omgång 4 2007-10-22	Omgång 5 2007-12-06	Omgång 6 2008-01-29
		HH A:1	HH A:2	HH A:3	HH A:4	HH A:5	HH A:6	HH B:1	HH B:2	HH B:3	HH B:4	HH B:5	HH B:6	
Analysnamn	Enhet	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Omsatt	Omsatt	Omsatt	Omsatt	Resultat	Resultat	
DOC	mg/l	5	5,6	8,6	15	15	11	5,2	10	6,7	11	9,7	6	
Turbiditet	FNU	5,4	7,4	6,5	0,19	4	5,7	11	11	43	0,35	0,84	3,9	
Lukt styrka vid 20°C		Ingen	Tydlig	Tydlig	Tydlig	Tydlig	Ingen	Ingen	Tydlig	Svag	Tydlig	Ingen	Ingen	
Färgtal	mg Pt/l	5		0	0		5	0	0	0	0	5	5	
Kem. syreförbr., COD-Mn	mg/l	32	78	6	89	150	140	34	86	5,3	57	14	22	
pH		11,8	11	9,8	10,3	10,1	9,4	11,8	11,2	9,8	10,5	9,2	9,5	
Alkalinitet	mg HCO3/l	390	180	100	190	150	110	420	250	110	260	56	75	
Alkalinitet	mekv/l	6,39	2,95	1,64	3,11	2,46	1,80	6,89	4,10	1,80	4,26	0,92	1,23	
Konduktivitet	mS/m	2200	4800	5900	7000	7925	3516	2600	5600	3600	3100	940	1400	
Hårdhet total	dH	308	365	435	659	463	799	266	505	238	211	50	71	
Ammonium-nitrogen	mg/l	6,8	48	47	47	71	58	8,9	22	36	41	34	33	
Nitrat-nitrogen	mg/l	0,34	0	0	0	0	0	0,23	0	0	0	0,2	0,2	
Nitrit-nitrogen	mg/l	0,037	0,089	0,061	0,048	0,047	0,06	0,051	0,11	0,026	0,015	0,01	0,021	
Fosfatfosfor	mg/l	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,005	0	
Fluorid	mg/l	0,86	0,31	0,3	0,8	0	0	0,8	0,49	0,35	0	0	0	
Klorid	mg/l	11000	20000	26000	28000	35000	35000	12000	25000	14000	13000	3300	4700	
Sulfat	mg/l	270	750	790	660	640	620	380	870	410	200	73	70	
Aluminium Al	mg/l	0,0067	0,01	0,33	0,11	0,14	0,52	0,011	0	2,5	1,2	1,5	1,8	
Arsenik As	mg/l	0,005	0	0,056	0,01	0	0,024	0,0077	0,044	0,038	0,0047	0,0016	0,0041	
Barium Ba	mg/l	1,7	0,82	0,69	0,84	0,72	1	1,8	1,3	0,53	0,67	0,27	0,68	
Kalcium Ca	mg/l	2200	2600	3100	4700	3300	5700	1900	3600	1700	1500	350	500	
Kadmium Cd	mg/l	0,00086	0,00093	0,004	0,0055	0,0058	0,015	0,00098	0,002	0,013	0,0015	0,00011	0,0014	
Kobolt Co	mg/l	0,0027	0,0051	0,0059	0	0	0,0073	0,0033	0,0077	0,0033	0	0	0	
Krom Cr	mg/l	0,0075	0,0075	0,0065	0,015	0	0,021	0,008	0,01	0,022	0,014	0,0043	0,0078	
Koppar Cu	mg/l	0,048	0,077	0,1	0,13	0,13	0,14	0,059	0,12	0,18	0,067	0,029	0,045	
Järn Fe	mg/l	0	0	0	0	0	0,04	0	0	0,37	0	0	0,021	
Kvicksilver Hg	mg/l	<0,0001		<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,00069	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	
Kalium K	mg/l	1900	4000	5800	74000	6900	9400	1500	5000	3300	3000	840	1400	
Magnesium Mg	mg/l	0	0	0	0	0	0	0	0	1,8	0	3,1	2,8	
Mangan Mn	mg/l	0,0028	0,0047	0,007	0,029	0	0,0096	0,0035	0,0062	0,026	0,013	0,0018	0,0031	
Molybden Mo	mg/l	0,036	0,062	0,082	0,2	0,19	0,2	0,043	0,16	0,088	0,083	0,02	0,026	
Natrium Na	mg/l	2300	4900	7400	9200	8200	8700	1900	6400	4200	3500	630	1300	
Nickel Ni	mg/l	0,0035	0,015	0	0	0	0,011	0,0043	0,025	0	0	0	0	
Bly Pb	mg/l	1,2	0,73	0,3	0,045	0,054	0,024	1,6	2,1	0,61	0,013	0,00031	0,013	
Fosfor P	mg/l	0	0	0	0	0	0	0	0	0,46	0	0	0	
Antimon Sb	mg/l	<0,01	<0,01	0,009	<0,05	<0,1	0,006	<0,01	<0,01	0,082	<0,02	0,018	0,024	
Kisel Si	mg/l	0	0	0,72	0	0	0	0	0	0	0	0,7	1,1	
Tenn Sn	mg/l	0	0,0013	0,0067	0	0	0,0031	0	0,0012	0,077	0	0	0,0036	
Svavel S	mg/l	240	270	330	250	200	220	230	420	170	88	22	23	
Titan Ti	mg/l	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Tallium Tl	mg/l	0,0016	0,0016	0,0017	0,0021	0	0,0015	0,0018	0,002	0,001	0,00061	0	0,00018	
Vanadin V	mg/l	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0023	0	0	0,0015	
Zink Zn	mg/l	1,5	0,51	0,26	0,082	0,21	0,11	1,8	0,76	1,15	0,094	0,0098	0,049	
Lukt art			Ammoniak	Ammoniak	Ammoniak	Ammoniak			Ammoniak	Ammoniak	Ammoniak			
pH-värde fält		12,55	11,45	10,88	9,86	9,78	9,22	12,6	11,62	10,94	9,59	9,9	9,47	
Eh fält (korr.)			190	263,6	372,3	329,2	401,1		192	251,7	366,1	280	359	
Temp fält	mV	13,3	18,3	22,3	8	4	7,7		18,5	22,4	8	6,3		
Konduktivitet fält	gradC	17,96	52,2	63,5	85,1	34,7	95,1		64,5	38,7	31,4	Or.	13,53	

		Omgång 1 2007-05-23	Omgång 2 2007-06-28	Omgång 3 2007-08-07	Omgång 4 2007-10-22	Omgång 5 2007-12-06	Omgång 6 2008-01-29		Omgång 1 2007-05-23	Omgång 2 2007-06-28	Omgång 3 2007-08-07	Omgång 4 2007-10-22	Omgång 5 2007-12-06	Omgång 6 2008-01-29
		BB A, Omsatt							BB B					
		BB A:1	BB A:2	BB A:3	BB A:4	BB A:5	BB A:6		BB B:1	BB B:2	BB B:3	BB B:4	BB B:5	BB B:6
Analysnamn	Enhet	Omsatt Resultat	Omsatt Resultat	Omsatt Resultat	Omsatt Resultat	Omsatt Resultat	Omsatt Resultat		Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat
DOC	mg/l	3	4.7	4.7	9.2	5.6	5.1		3.6	5.1	5.8	9.4	9.5	7.8
Turbiditet	FNU	0.62	0	0.63	0	0.62	0.18		0.67	0.13	0.35	0.11	0.13	0.14
Lukt styrka vid 20°C		Ingen	Ingen	Ingen	Ingen	Ingen	Ingen		Ingen	Svag	Ingen	Ingen	Ingen	Ingen
Färgtal	mg Pt/l	25	0	0	0	5	5		32	0	7	0	10	5
Kem. syreförbr., COD-Mn	mg/l	1.5	16	3.2	3.4	3	5.6		1.6	2.8	3.2	4.1	3.1	3.5
pH		12.2	12.4	10.3	11.6	11.6	9.7		12.4	12.6	12.3	12.5	12.6	12.6
Alkalinitet	mg HCO3/l	500	540	100	150	100	56		890	920	0	1400	900	1800
Alkalinitet	mekv/l	8.20	8.85	1.64	2.46	1.64	0.92		14.59	15.08	0.00	22.95	14.75	29.51
Konduktivitet	mS/m	232	248	47	70	94	23		319	397	334	520	690	550
Hårdhet total	dH	38	31	6.3	2.1	11	2.6		55	46	60	53	58	80
Ammonium-nitrogen	mg/l	0.031	0.89	0.35	1.2	0.11	0.61		0.03	0.31	0.29	0.21	0.28	0.17
Nitrat-nitrogen	mg/l	0.42	0.18	0.28	0.33	0.3	0.25		0.44	0.36	0.45	0.17	0.42	0.39
Nitrit-nitrogen	mg/l	0.007	0.054	0.006	0.011	0.007	0.007		0.005	0.1	0.025	0.025	0.027	0.028
Fosfatfosfor	mg/l	0	0	0	0	0	0		0	0	0	0	0	0
Fluorid	mg/l	0.73	0.4	0	0	0	0		1	0.61	0.61	0.57	0.43	0.53
Klorid	mg/l	25	23	18	19	16	14		27	24	33	32	28	27
Sulfat	mg/l	42	29	37	30	38	35		42	30	30	25	32	33
Aluminium Al	mg/l	0.76	0.79	0.013	0	0.0014	0.023		0.69	0.27	0.13	0.048	0.039	0.035
Arsenik As	mg/l	0.0012	0	0	0	0.00026	0		0.00067	0.00038	0	0	0	0
Barium Ba	mg/l	0.55	0.95	0.43	0.22	0.44	0.082		0.61	0.9	2.3	2.1	2.1	3
Calcium Ca	mg/l	270	220	42	14	80	11		390	330	430	380	410	570
Kadmium Cd	mg/l	0.000025	0	0	0	0	0		0	0	0	0	0	0
Kobolt Co	mg/l	0.0004	0	0	0	0	0		0.00055	0.00053	0	0.00043	0.00056	0
Krom Cr	mg/l	0.035	0.034	0.0045	0.0045	0.0024	0		0.042	0.042	0.038	0.034	0.032	0.026
Koppar Cu	mg/l	0.0083	0.0043	0.002	0.0022	0.0032	0.0074		0.0059	0.0029	0.0042	0.0029	0.0031	0.0049
Järn Fe	mg/l	0	0	0	0	0	0		0	0	0	0	0	0.015
Kviksilver Hg	mg/l	<0.0001		<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001		<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
Kalium K	mg/l	30	60	43	46	25	13		28	54	120	140	130	190
Magnesium Mg	mg/l	0	0	1.8	0.78	0	4.5		0	0	0	0	0	0
Mangan Mn	mg/l	0.00079	0	0	0.00029	0	0		0	0	0	0.00067	0	0
Molybden Mo	mg/l	0.0085	0.0088	0.0016	0.0015	0.0013	0.0019		0.0099	0.0099	0.0097	0.0086	0.0083	0.0073
Natrium Na	mg/l	21	37	33	36	22	18		21	33	75	83	81	110
Nickel Ni	mg/l	0.00045	0	0	0.00049	0	0.0016		0.00067	0	0	0	0	0
Bly Pb	mg/l	0.015	0.012	0.00093	0.00006	0.000055	0		0.031	0.033	0.03	0.021	0.019	0.021
Fosfor P	mg/l	0	0	0	0	0	0		0	0	0	0	0	0
Antimon Sb	mg/l	0.0015	<0.002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001		0.0021	<0.001	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
Kisel Si	mg/l	1.4	1.1	1	0.74	0	0		1	0.58	0	0	0	0
Tenn Sn	mg/l	0.0036	0.0022	0.0014	0	0	0		0.00088	0.0029	0.0014	0.00043	0.00039	0
SVavel S	mg/l	28	16	14	9.1	13	11		32	17	22	13	10	8.6
Titan Ti	mg/l	0	0	0	0	0	0		0	0	0	0	0	0
Tallium Tl	mg/l	0.00074	0.00081	0.00019	0.00012	0.00005	0		0.00092	0.001	0.00084	0.0007	0.00057	0.00047
Vanadin V	mg/l	0.00041	0	0	0.00025	0.00028	0		0	0.00032	0	0	0	0
Zink Zn	mg/l	0.01	0.0058	0.00E+00	0.0014	0.0011	0		0.012	0.0063	0	0.0036	0.005	0.0073
Lukt art			Obestämd				Obestämd							
pH-värde fält			12.09	10.61	10.44	11.76	11.53			12.3	12.23	12.28	12.4	12.71
En fält (korr.)	mV		136	209.5	217.2	202.7	280.8			145	169.7	193.7	175.5	176.6
Temp fält	gradC		18.6	21.8	8	4	5.3			18.3	21.8	8	4.4	4.1
Konduktivitet fält	mS/cm		3.5	0.38	0.576	0.744	0.24			5.37	5.99	6.57	18.17	8.73

IH A, Omsatt			IH B			HH A			HH B, Omsatt		
	Omgång 1	Omgång 3	Omgång 6	Omgång 1	Omgång 3	Omgång 6	Omgång 1	Omgång 3	Omgång 1	Omgång 3	Omgång 6
	2007-05-16	2007-08-07	2008-01-29	2007-05-16	2007-08-07	2008-01-29	2007-05-16	2007-08-07	2007-05-16	2007-08-07	2008-01-29
	Läkning										
	Omsatt	Omsatt	Omsatt						Omsatt	Omsatt	Omsatt
Analysnamn	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat
pH	Enhet										
Temp	mg/l	10	10.3	10	10.1	9.9	11.3	11	11.9	11.1	10.1
Konduktivitet	FNU	22.6	23.7	22.8	2	21.8	2	23.2	22.9	21.8	23.3
	mS/m	839	734	573	23.2	1393	3330	2540	4980	1724	768
As	mg/kg TS	0.066	0.1	0.11	0.081	0.091	0.12	<0.25	0.24	<0.05	0.071
Se	mg/kg TS	17	0.18	0.12	0.16	0.15	0.15	<0.05	0.069	0.034	0.11
Ba	mg/kg TS	<2	<2	<2	<2	<2	4.2	2.2	7.6	<2	<2
Cd	mg/kg TS	0.016	0.012	0.011	0.012	0.027	<0.004	<0.02	<0.004	<0.004	<0.004
Cr	mg/kg TS	<0.05	<0.05	<0.05	0.16	<0.05	1	1.5	0.24	1.8	9.9
Cu	mg/kg TS	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<1	0.5	0.26	<0.2
Mo	mg/kg TS	2.7	1.7	1.2	3.1	1.7	4.2	1.2	1.4	1.1	2.2
Ni	mg/kg TS	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	0.43	<0.2	1.4	<0.04	<0.04
Pb	mg/kg TS	1.7	1.6	0.61	2.3	1.1	0.46	0.1	41	0.78	<0.05
Sb	mg/kg TS	0.37	0.64	1	0.27	0.46	<0.006	<0.03	<0.006	0.012	0.23
Zn	mg/kg TS	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	0.62	<2	12	0.64	<0.4
Hg	mg/kg TS	0.0026	0.0017	<0.001	0.0026	0.0028	<0.001	0.000093	0.00016	0.00013	<0.001
Al	mg/kg TS	9	3.1		8.3	17	3	<2	5.8	<0.4	5.8
Cl	mg/kg TS	12000	15000	9200	26000	38000	120000	88000	210000	59000	19000
F	mg/kg TS	48	19	43	42	16	3.4	2.9	<1	3.1	<10
SO4	mg/kg TS	26000	21000	19000	33000	25000	13000	15000	13000	13000	17000
Destillerbara fenoler, låga	mg/kg TS	0.21	0.11	0.16	1	0.17	1.1	1.1	0.94	0.6	0.94
	mg/kg TS	54	<50	29	<50	<50	67	<50	86	<50	48
DOC	mg/kg TS	63000	55000	44400	87000	97000	210000	160000	350000	110000	560000
Torrsubstans	mg/kg TS	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	0.048	<0.2	0.088	<0.04	<0.04
Co	mg/kg TS	8.7	<50	<50	13	<50	22	<50	<50	<50	<50
Si	mg/kg TS	<0.05	<0.054	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.3	<0.05	<0.05	<0.05
Sn	mg/kg TS	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Ti	mg/kg TS	<0.02	0.1	0.062	0.091	0.21	0.023	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02
V	mg/kg TS	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.2	<0.05	<0.04	0.099
S	mg/kg TS	9400	6600	5600	11000	8300	6000	5300	6400	4600	5100
P	mg/kg TS	<30	<30	<30	<30	<30	<30	<30	<30	<30	<30
Ca	mg/kg TS	5800	6100	9700	6000	7000	26000	17000	37000	13000	11000
Mg	mg/kg TS	<50	<50	52	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Na	mg/kg TS	6000	6300	4800	11000	16000	32000	25000	48000	16000	5300
K	mg/kg TS	12000	5700	4000	18000	13000	23000	19000	36000	12000	3900
Fe	mg/kg TS	<2	<0.4	<0.4	<2	<0.4	<2	<2	<2	<0.4	0.83
Mn	mg/kg TS	15	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<1	<0.2	<0.2	<0.2
Turbiditet	FNU	0.14			<0.1	<0.2	<0.1		<0.1		
Lukt, styrka vid 20C	Ingen			Ingen			Ingen		Ingen		
Färgtal	mg Pt/l	<5			<5		6		<5		
COD-Mn	mg/kg TS	94	110	8.1	140	170	340	150	450	130	5.4
Alkalinitet	mg HCO3/l	59	55	43	58	57	98	<2		2.13	38
Alkalinitet	mekv/l	0.97	0.90	0.70	0.95	0.93	1.61	0.75		519	0.62
Hårdhet-total	dH	81	87	137	85	99	365	239		<2	166
NH4-N	mg/kg TS	5.9	0.84	1.9	2.2	1.2	19	0.92	5.5	183	2.5
NH4	mg/kg TS	7.6	1.1	2.4	2.8	1.5	24	1.2	7.1	1	3.2
NO3-N	mg/l	<0.1	0.13	3.8	<0.1	<0.1	0.12	<0.1	<0.1	1.3	1.2
NO3	mg/l	<0.44	0.58	17	<0.44	<0.44	0.53	<0.44	<0.44	<0.1	5.3
NO3 / 50 + NO2 / 0.5		<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<0.44	<1
NO2-N	mg/kg TS	0.4	0.57	1	0.29	0.54	1.7	0.19	2.1	<1	0.35
NO2	mg/kg TS	1	2	3	1	2	6	0.6	7	0.17	1
PO4-P	mg/kg TS	<0.05	<0.05	0.06	<0.05	0.44	<0.05	<0.05	<0.05	0.6	<0.05
PO4	mg/kg TS	<0.2	<0.2	0.2	<0.2	1	0.2	<0.2	<0.2	<0.05	<0.2

Värmeforsk är ett organ för industrisamverkan inom värmeteknisk forskning och utveckling. Forskningsprogrammet är tillämpningsinriktat och fokuseras på energi- och processindustriernas behov och problem.

Bakom Värmeforsk står följande huvudmän:

- Elforsk
- Svenska Fjärrvärmeföreningen
- Skogsindustrin
- Övrig industri

VÄRMEFORSK SAMARBETAR MED
STATENS ENERGIMYNDIGHET



VÄRMEFORSK SERVICE AB
101 53 Stockholm
Tel 08-677 25 80
Fax 08-677 25 35
www.varmeforsk.se

Beställning av trycksaker
Fax 08-677 25 35