

## Zinks förekomstformer i aska studerade med en röntgenabsorptionsspektrometrisk metod

Britt-Marie Steenari och Katarina Norén





**Zinks förekomstformer i aska studerade med en  
röntgenabsorptionsspektrometrisk metod**

**Speciation of Zinc in ash investigated by X-ray  
absorption spectroscopy**

Britt-Marie Steenari och Katarina Norén

Projekt Q6-641

VÄRMEFORSK Service AB  
101 53 STOCKHOLM · Tel 08-677 25 80  
Juni 2008  
ISSN 1653-1248



## Abstract

In this work EXAFS spectroscopy was used to investigate the speciation of Zn in ashes from combustion of wood fuels and municipal solid waste. The ash samples came from both fluidised bed combustors and grate fired boilers. Although the number of ash samples was limited, the results show that zinc silicate in a combination with a small amount of zinc oxide or zinc hydroxide is the most common speciation of Zn in ash from wood fuels and in bottom ash from MSW combustion. For MSW fly ash a more soluble model compound, such as zinc hydroxide should be used. Only for some MSW fly ash samples the data indicated the presence of minor amounts of zinc chloride.



## Sammanfattning

Syftet med detta arbete var att undersöka om det är möjligt att med en röntgenabsorptionsspektroskopisk metod (EXAFS), visa hur zink sitter bundet i aska från trädbränslen och avfall. Om metoden kan anpassas för askor kan resultaten användas som underlag för bedömningar av askans giftighet och hur zink lakas ut under olika förutsättningar.

Arbetet omfattade torra trädbränsleaskor från två fluidbäddpannor, fuktade och åldrade trädbränsleaskor från en fluidbäddpanna och en rosterpanna samt torra askor från förbränning av avfall i en fluidbäddpanna och tre rosterpannor. De spektroskopiska mätningarna genomfördes på mätstation I811 vid Sveriges enda synkrotronanläggning: Maxlab vid Lunds Universitet. Med den utrustning som användes är den nedre haltgränsen för att få någon information om zinkatomernas närmaste grannatomer ungefär 500 mg Zn per kg torr aska. Om halten är mer än 1000 mg/kg får man mera information om även atomer på lite längre avstånd från Zn-atomerna.

Resultaten visade att de vanligaste associationsformerna för Zn i trädbränsleaskor från fluidbäddpannor är silikat- eller aluminat med mindre inslag av hydroxidbundet Zn. Det kan inte uteslutas att ZnO finns med i askorna, men den är inte dominerande. Dessa resultat gäller såväl bottenaskor som flygaskor.

I den ena pannan (BFB-bio) tillsätts elementärt svavel i bädden för att hindra korrosion. Både bottenaska och elfilteraska från den pannan innehåller en lite mängd zinksulfid förutom de Zn-former som nämndes ovan. I den cirkulerande fluidbäddpannan (CFB-bio) användes kaolin som anti-sintringsadditiv under en provperiod och kaolinet ansamlades i flygaskan. Denna flygaska visade sig innehålla mera silikatbundet zink än i normalfallet vilket kan förklaras av en reaktion mellan  $ZnCl_2$  och kaolin. EXAFS-data indikerar också att det fanns mycket små mängder  $ZnCl_2$  och/eller ZnS i flygaskan från denna provperiod.

Härdad och åldrad trädbränsleaska visades innehålla Zn bundet huvudsakligen i silikat, hydroxid och/eller aluminat. Resultaten för ett askprov som hade lagrats endast ett halvår indikerade även närvaro av små mängder zinksulfid eller zinkklorid

Även i aska från avfallsförbränning i fluidbädd är zink vanligen bundet i oxidiska mineral. Det troligaste är en kombination av silikat med hydroxid och oxid för bottenaskan och cyklonaskan. Även filteraskan innehåller silikat, eventuellt med en mindre mängd oxid och hydroxid, samt en liten andel klorid. Obehandlad flygaska från tre rosterpannor med avfallseldning visade sig vara lite olika i Zn-specieringen. För den ena beskrevs data väl av en modell baserad på  $Zn_2SiO_4$  och lite  $ZnCl_2$ . Närvaro av zinkoxid kan dock inte uteslutas. Modelleringen för de andra två flygaskorna indikerade att Zn hade bundits som enstaka joner i oxidiska mineral (oxid, hydroxid, silikat, spinell), samt att zinkklorid fanns närvarande i hydratiserad form. Om askan stabiliseras med t.ex. Bambergmetoden, kommer den lösliga delen av zinken att omlagras i olöslig sulfid.

Detta arbete omfattade ett begränsat antal askprov som är att betrakta som exempel. Därför, och på grund av att brusnivån i analysdata var relativt hög, kan inte alltför långtgående slutsatser dras men sammanfattningsvis visar resultaten att zinksilikat i kombination med en liten andel zinkoxid/hydroxid är en lämplig modell för zinks vanligaste bindningsformer i aska från trädbränslen samt för bottenaska från avfallsförbränning. Lakningsdata kan användas för att uppskatta andelen oxid. För obehandlad filteraska från avfallsförbränning bör en mera löslig modellsubstans såsom zinkhydroxid användas.

Nyckelord: zinkföreningar, aska, EXAFS, zinksilikat, zinkoxid



## Executive Summary

Direct identification of trace metal compounds in solid materials is difficult to achieve due to the detection limits of available analytical methods. Although zinc is the most abundant trace metal in combustion residues, the number of publications dealing with its direct speciation is small. Struis and co-workers have published an investigation where they used Extended X-ray Absorption Fine Structure spectroscopy (EXAFS) measurements to identify zinc compounds in municipal solid waste incineration fly ash [4]. They studied thermal treatment of the ash as a stabilisation before land filling. The original ash was found to contain about 60% of the zinc in oxide forms, mainly as hydrozincite, i.e.  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ , and the rest in inert forms, such as willemite,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ , and gahnite,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .

The EXAFS technique has been used more often for speciation of Zn in contaminated soil [5][6][7][8]. Hesterberg and co-workers found that Zn had been sequestered in  $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in a contaminated soil. They also found indications of ZnS being present in one soil sample. Bostik et al observed that zinc was incorporated in a carbonate phase and adsorbed on oxidic minerals in a non-flooding situation. When the soil was flooded and reducing conditions prevailed, zinc was transformed to sulphide. In the work by Tatianas et al, a Zn speciation based on 30% adsorbed to iron oxides / iron hydroxide, 30% as zinc phosphate and the rest as silicate and aluminate. Similar results were found in investigations of dust from a smelter plant and in contaminated soil that had been stabilised with coal ash [7]. EXAFS data for farm soil samples showed that zinc was most commonly sequestered in layer silicates, but soil particles containing zinc sulphide, zinc chromite and zinc phosphate were also found [9]. The same research group has published several investigations of the speciation of trace metals in soil using EXAFS data. The most abundant Zn-species identified in their work are zinc containing clay minerals, substituting for manganese in manganese oxides, associated to iron hydroxides, zinc phosphate and as gahnite[10][11][12][13][14].

Generally, published results show that zinc after being mobilised in a soil, has a clear tendency to be sequestered in silicates, as sulphides or, if there is phosphate available, as phosphate.

The aim of the work presented in this work was to use the EXAFS method to show how zinc is chemically bound in ash from woody fuels and from municipal solid waste (MSW). The results can be used for evaluations of the possible toxicity of ash and in predictions of the leaching of zinc from ash.

The investigation comprised dry ashes from two fluidised bed combustors fired with forestry litter, bark and other wood fuels, moistened and aged wood ashes and dry ashes from three MSW incinerators: one fluidised bed combustor and two stoker fired combustors. The spectroscopic measurements were carried out at the beam line I811 in the Swedish national synchrotron facility Maxlab at Lund University.

The results showed that the lowest concentration of Zn in ash for which it is possible to get any information about the nearest neighbour atoms around zinc is about 500 mg Zn

per kg dry ash. If the concentration is higher than 1000 mg/ kg it is possible to obtain information, not only about the nearest neighbour, but also about the next scattering shell of atoms surrounding the central zinc atom.

The EXAFS data and modelling results showed that the most common zinc species in wood fuel ashes from FBC boilers are silicate, aluminate and to a lesser extent hydroxide. It cannot be ruled out that zinc can be bound as ZnO but this form is not dominant. This is the case for both bottom ashes and fly ashes.

In one of the FBC boilers (BFB-bio), elementary sulphur is added in order to abate corrosion problems. Both bottom ash and fly ash from that combustor showed indications of the presence of ZnS or ZnCl<sub>2</sub>. It is difficult to distinguish between Zn-S and Zn-Cl distances by EXAFS, but since zinc chloride is not likely to be stable in a combustor bed the conclusion was drawn that some zinc had been bound as sulphide in the bottom ash. The filter ash, however, might contain both sulphide and chloride in small amounts.

Kaolin was used as an anti-sintering additive during a test period in the wood fuelled CFB included in this work. The general results from this test period has been published elsewhere [30] but it is interesting for this investigation to note that the kaolin absorbed potassium that otherwise should have formed gaseous KCl and thus, left some more HCl in the flue gas free to react with other metal species in the burning fuel. In addition, it was noted that the kaolin was concentrated in the fly ash as was potassium and zinc. The EXAFS data for this fly ash showed the presence of ZnCl<sub>2</sub> and/or ZnS. Due to the increased presence of HCl in the flue gas zinc chloride is most likely compound. However, it was only present in a small amount and the main part of the Zn was found as silicate. In the fly ash from normal operation of the boiler no zinc chloride was found.

Wood ash that had been moistened and aged was shown to contain zinc in silicate, hydroxide and/or aluminate forms. In one sample of an ash that had been aged outdoors for only 0.5 years indication of minor amounts of zinc sulphide or zinc chloride was found.

In ash from combustion of MSW zinc is also present in oxide minerals. The modelling of EXAFS data indicated a combination dominated by silicate and containing small amounts of hydroxide or oxide to be the most probable speciation in FBC bottom ash and cyclone ash, i.e. the most silicate rich ashes. The FBC filter ash, i.e. the ash flow containing the smallest mineral particles and compounds that have condensed when the flue gas temperature has decreased, contains the same zinc species as the bottom and cyclone ashes with the addition of a small amount of chloride or sulphide.

Fly ashes from two stoker fired MSW combustors were investigated and the results were somewhat different. For one of the ashes the data were very well described by a model based on Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> and a small amount of ZnCl<sub>2</sub>. It cannot be ruled out that some of the Zn may be bound as ZnO. However, the modelling of the data for the other fly ash indicated that Zn had substituted for other metal ions in oxide minerals, such as

oxides, hydroxides, silicates or mixed spinels. The data for that ash also showed the presence of a hydrated zinc chloride.

The number of ash samples included in this work was limited and should be regarded as examples. To summarise, the results show that zinc silicate in a combination with a small amount of zinc oxide or zinc hydroxide is a suitable model for the most common speciation of Zn in ash from wood fuels and in bottom ash from MSW combustion. Data from leaching tests should be used to estimate the fraction of oxide/hydroxide present. For MSW fly ash a more soluble model compound, such as zinc hydroxide should be used.

Key words: zinc speciation, ash, EXAFS, zinc silicate, zinc oxide

### ***Förord***

Den experimentella delen av detta arbete har utförts i samarbete med personal på Maxlab i Lund: dr Stefan Carlsson, ansvarig för EXAFS-strålgången I811 samt dr Katarina Norén och dr Maria Clausén, båda post doc stipendiater på I811. Utan deras hjälp och all hjälp från övrig personal på Maxlab hade det inte varit möjligt att genomföra arbetet. Katarina Norén har dessutom skrivit delar av rapporten. Ett stort tack riktas också till professor Ingmar Persson på SLU i Uppsala för undervisning, hjälp och givande diskussioner om EXAFS mätningar och datautvärdering.

Projektet har haft en engagerad referensgrupp bestående av Rolf Sjöblom, Tekedo AB, Henrik Bjurström, ÅF Konsult AB och Henrik Bristav, Umeå Energi AB. Claes Ribbing, Svenska Energiaskor AB, har också deltagit i diskussionerna angående projektet. Ett stort tack riktas till all de ovan nämnda personerna för deras engagemang.

*Göteborg april 2008*  
Britt-Marie Steenari

## Innehållsförteckning

<b>1</b>	<b>INLEDNING</b>	<b>1</b>
1.1	BAKGRUND	1
1.2	BESKRIVNING AV FORSKNINGSSOMRÅDET	2
1.3	FORSKNINGSUPPGIFTEN OCH DESS ROLL INOM FORSKNINGSSOMRÅDET	5
1.4	MÅL OCH MÅLGRUPP	6
<b>2</b>	<b>METODIK</b>	<b>7</b>
2.1	BAKGRUND OM SYNKROTRONANLÄGGNINGAR	7
2.2	BESKRIVNING AV EXAFS-METODEN	11
2.3	EXAFS-DATAINSAMLING	16
2.4	ELEMENTHALTER I ASKPROV	17
2.5	RÖNTGENDIFFRAKTION	17
2.6	MATERIAL	18
<b>3</b>	<b>RESULTATREDOVISNING</b>	<b>21</b>
3.1	ALLMÄN KARAKTERISERING AV ASKORNA	21
3.2	FÖRDELNING AV ZN I OLIKA ASKFLÖDEN OCH LAKBARHETSDATA FÖR ZN	23
3.3	EXAFS RESULTAT FÖR RENA ZN-FÖRENINGAR	26
3.4	MODELLERING AV EXAFS-DATA FÖR ASKPROV MED TEORETISKT BERÄKNADE SPRIDNINGSVÄGAR FRÅN RENA FÖRENINGAR	34
<b>4</b>	<b>RESULTATANALYS</b>	<b>40</b>
<b>5</b>	<b>SLUTSATSER</b>	<b>44</b>
<b>6</b>	<b>REKOMMENDATIONER OCH ANVÄNDNING</b>	<b>45</b>
<b>7</b>	<b>FÖRSLAG TILL FORTSATT FORSKNINGSPÅRBEJDE</b>	<b>46</b>
<b>8</b>	<b>LITTERATURREFERENSER</b>	<b>47</b>



# 1 Inledning

## 1.1 Bakgrund

Zink är ett av de viktigaste spårämnena i naturen. Därför finns den i relativt höga halter i biomassa och koncentreras upp i askan vid bibränsleförbränning. Zink används i olika material och blir därmed en viktig komponent i aska från avfallsförbränning. När man planerar för en användning eller en deponering av aska är det viktigt att veta i vilken form metaller föreligger i askan eftersom man då kan förutsäga hur lätt metallen kan lakas ut under olika förutsättningar. Totalhalten av metallen säger inte någonting om hur lakbar den är utan det bestäms av vilken förening den finns i samt av hur askans övriga matris är sammansatt.

Zink föreligger vanligen som tvåvärda joner i den biologiska matrisen i trä och andra växtdelar. Metallen är ett essentiellt näringsämne för alla typer av organismer, men kan vara toxiskt vid höga doser. Vattenlevande organismer anses extra känsliga för överexponering av zink. Den har en central roll i bland annat syntesen av proteiner och har en mycket viktig funktion genom att delta i många reaktioner som styr kodningen av den genetiska koden i DNA och RNA. Biotillgängligheten för Zn i jord beror på markvätskans pH och halterna kalcium och magnesium. Zinkföreningar med låg biotillgänglighet bildas i hårt vatten, samtidigt som zink tävlar med kalcium om organismens aktiva säten för upptag. Detta medför att kalkning reducerar upptaget av Zn i växter. Även närvaro av humusämnen bidrar till att göra zinken mer svårtillgänglig genom att zinkjonerna komplexbinds av humusämnena.

Eftersom zink är ett så viktigt spårämne förekommer det i nästan alla kroppens organ. Människan, liksom övriga högre organismer, har ett bra kontrollsystem för att reglera zinkhalten i kroppen. Många växter och andra organismer har en förmåga att lagra in det zink de har tagit upp, men inte behöver, i cellernas vacuoler och kan utveckla en tolerans mot förhöjda Zn-halter. Liksom koppar tävlar dock zink med andra tvåvärda joner om aktiva säten, varför ett för högt intag kan leda till brist av andra ämnen. Ibland kan dock denna tävlan vara bra. I vissa miljöer där organismerna har ett högt kadmiumintag, har det visat sig att ett ökat intag av zink minskade kadmiumhalten i organismen.

Vid ett surt pH bildas hydratiserade  $Zn^{2+}$  joner och vid högt pH zinkatjoner,  $Zn(OH)_4^{2-}$  i vattenlösning. Zn bildar lätt komplex med organiska föreningar och har en speciell affinitet till tiol- och hydroxylgrupper. Detta är en konsekvens av de många viktiga biologiska funktioner som Zn har [1]. Det Zn som finns i det övre jordlagret i områden som är begränsat påverkat av antropogena aktiviteter kommer från lakning ur berggrunden och från atmosfärisk deposition (nedfall från luften). I mera påverkade områden, såsom gruvdistrikt, ger utlakning från slagg och andra industriavfall ett tillskott till Zn-halten i jorden. En ytterligare källa till förhöjda Zn-halter i miljön är korrosion av galvaniserat stål. Skogsmark i den nordliga hemisfären är dock relativt opåverkad av sådana källor. Resultat från modellering av kemiska jämvikter på mineraltytor har dock visat att ytkomplexering och utfällning på ytor begränsar de

tillgängliga koncentrationerna av Cd, Zn, and Pb i en omgivning där Ca, Mg, Si, and  $\text{CO}_3$  löses ut från fasta faser [2].

Bortförel av Zn ur jordbruksmark sker genom vittring och lakning samt genom skörd av gröda. Om inte marken tillförs Zn genom gödsel eller på annat sätt blir resultatet ett nettounderskott på Zn och i längden blir inte jordbruksproduktionen hållbar. I vissa delar av Sverige har marken en negativ Zn-balans på grund av att nedfallet av Zn har minskat drastiskt [1].

I en aska bör zink också föreligga i tvåvärd form eftersom de generella förhållandena i förbränningen och rökgasen är oxiderande. Det är dock möjligt att finna ZnS i askpartiklar enligt författarens erfarenhet, vilket betyder att svavel finns i reducerad form på grund av att det finns zoner med reducerande miljö i bränslebädden. Zinkjonerna är associerade med olika motjoner, såsom oxid, hydroxid, klorid, karbonat, sulfat och sulfid eller inkorporerade i olika spinellfaser och silikater [3]. Sjöblom har gjort en grundlig genomgång av vilka zinkföreningar det kan vara rimligt att förvänta sig att finna i aska och där ingår, förutom de ovan nämnda rena föreningarna, även olika blandföreningar där Zn går in som substitution för en annan tvåvärd metall.

## 1.2 Beskrivning av forskningsområdet

Direkta identifieringar av spårmetallföreningar i aska eller liknande material är mycket svåra att åstadkomma på grund av analysmetodernas begränsningar vad gäller detektionsgränser. Fastän zink är den spårmetall som oftast förekommer i högst halt i aska är antalet publicerade undersökningar av dess speciering få. Endast ett arbete publicerat av Struis och medarbetare där EXAFS-tekniken hade använts för att identifiera zinkföreningar i aska hittades [4]. I detta arbete studerade man termisk behandling av aska för att göra den mera stabil inför deponering. Den ursprungliga askan angavs innehålla ca 60% av zinken i oxidiska former, huvudsakligen som hydrozincite,  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ , och resten som inerta former, såsom willemite,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ , och gahnite,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .

EXAFS-tekniken har använts för speciering av Zn i förorenad jord och i markvatten [5][6][7] samt i jord runt ett smältverk [7]. Hesterberg och medarbetare fann att deras data mest tydde på att Zn hade bundits i  $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  i en förorenad jord. Endast i ett prov fanns indikationer på närvaro av ZnS. Bostik och medarbetare observerade en omlagring av zink från att vara bundet i karbonatfas och som adsorberat till oxidiska mineral till att bilda sulfid när ytan av den förorenade marken översvämmades med vatten och förhållandena ändrades till reducerande. I Tatianas arbete drog man slutsatsen att Zn förelåg till ca 30% som adsorberat till järnoxidhydroxid, till ca 30% som zinkfosfat och att resten fanns i silikat och aluminatfaser. I det arbete som presenterades i [7] kom man fram till att det damm som kom från smältverket innehöll  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  och  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Man fann också Zn-innehållande skikt-silikat i jord vid smältverket som behandlats med kolaska för stabilisering. Det finns också data från EXAFS-mätningar på jord från jordbruksmark som påverkats av antropogena aktiviteter [9] där man konstaterade att Zn huvudsakligen föreligger i skikt-silikater, men att man i vissa punkter (speciella partiklar) kan finna



zinksulfid, zinkkromit och zinkfosfat förutom silikatformerna. Samma grupp har publicerat flera arbeten där tungmetallens kemiska associationsformer i mark av olika typer och mekanismer för fastläggning av tungmetaller utreds med hjälp av bland annat EXAFS-data. De har visat att Zn binds in i lermineral, till manganoxidmineral, till järnhydroxider, som fosfat och som gahnit[10][11][12][13][14].

Dessa resultat tyder på att zink, när den mobiliseras i en jord, har en tydlig benägenhet att bindas i olika silikatformer, som sulfid eller, om fosfat finns tillgängligt, som fosfat. Som Sjöblom i sin rapport också visar [3], är även olika spineller ofta hemvist för zink i berggrunden, varför man kan anta att denna typ av föreningar även kan bildas under förbränning om förhållandena är de rätta.

En annan metod som har använts för att undersöka metallers speciering är sekventiell lakning. I denna metod, som utvecklades för sediment av Tessier och medarbetare [15], extraheras metallerna med olika lakningsmedel av stigande aggressivitet. Nedan visas ett exempel på ett schema som används i sekventiell extraktion [16]:

#### **Extraktion 1, Vattenlösliga metalljoner**

Under kontinuerlig skakning extraheras askan med avjoniserat vatten under 10 min.

#### **Extraktion 2, Utbytbara metalljoner**

Återstoden av askan från extraktion 1 extraheras med 1 M  $MgCl_2$ , magnesiumklorid i 10 minuter. Lösningen har ett pH-värde på 7.0 och extraktionen utförs med konstant skakning.

#### **Extraktion 3. Metalljoner bundna till ytan av oxidmineral samt karbonatbundna metaller**

Återstoden från extraktion 2 extraheras med 1 M  $NaOC_2H_5$ , natriumacetat, under 5 timmar med konstant skakning. Natriumacetatlösningens pH är justerat till 5.0 med ättiksyra.

#### **Extraktion 4. Metalljoner bundna till Fe- och Mn-oxider**

Återstoden från extraktion 3 extraheras med 0.04 M hydroxylaminhydroklorid i 25 % (v/v) ättiksyra under 6 timmar. Extraktionen sker vid  $90 \pm 3$  °C och med periodvis skakning.

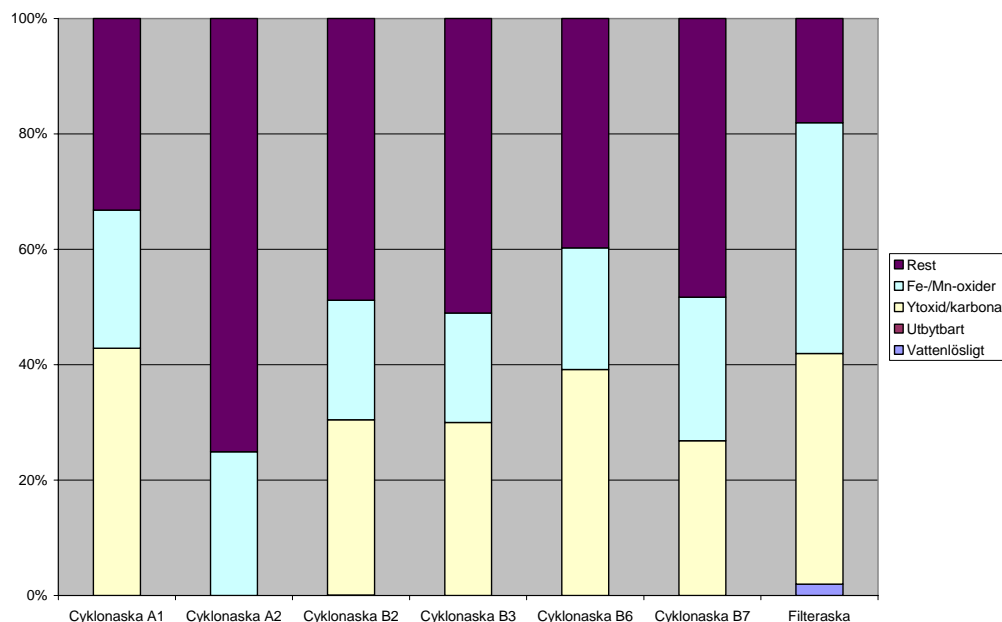
#### **Återstod**

Återstoden anses bestå av silikatbundna metaller och andra svårlösliga föreningar. Mängderna bestäms genom totalupplösning av resten eller genom beräkning.

Olika metoder kan ge varierande resultat för samma provmaterial. Det är alltså viktigt att samma extraktionsschema följs om resultat från olika studier ska kunna jämföras. Metallerna som lakats ut i extraktion 1 och 2 sitter så löst bundna att de kan komma ut i naturen nästan omgående. Metallerna från steg 3 kommer troligtvis lakas ut på sikt, medan metallerna i fraktion 4 och 5 är så svårlakbara att de troligen inte utgör någon miljöfara.

Karlfeldts resultat visade att en stor del av zinkinnehållet i cyklonaska från avfallsförbränning i fluidiserad bädd fanns bundet till restfraktionen, dvs i silikatfaser och andra svårlösliga föreningar. Inkorporering i olika järn- och manganinnehållande oxidmineral var också en viktig associationsform för zink liksom bindning till oxidens

och karbonaters ytor (fraktion 3). Vattenlösligt och utbytbart Zn återfanns överhuvudtaget inte i denna asktyp. I filteraskan från samma panna och samma bränsle fann man däremot en liten andel (<5%) Zn i vattenlöslig form. I övrigt fanns det samma typer av Zn-specier som i cyklonaskan, men andelen Zn i restfraktionen var lägre.

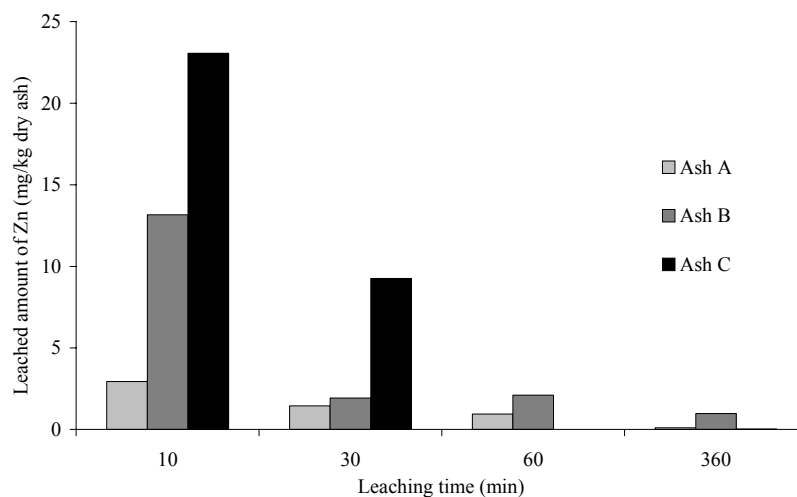


Figur 1. Fördelning av Zn i de olika fraktionerna som erhålls från sekventiell extraktion [16]

Figure 1. Distribution of Zn in the different fractions obtained by sequential extraction [16]

Den sekventiella extraktionsmetoden ger alltså resultat som visar på vilka grupper av föreningar som den aktuella metallen föreligger i. Tyvärr har det dock visats att metoden har allvarliga svagheter när det gäller selektiviteten. För det första kan de metalljoner som gått i lösning fastläggas igen genom utfällning i sekundära föreningar eller genom adsorption på mineralytor. Ett exempel är blyjoner och sulfatjoner som har sitt ursprung i två olika, lösliga föreningar, men som bildar svårlösligt blyulfat och faller ut från lösningen och därmed undandras från kvantifieringen. För det andra kan de parametrar som används i ett lakningssteg vara ogynnsamma för upplösningen av en viss metallförening. Tiden kan t.ex. vara för kort för att jämvikt ska hinna inställa sig eller mängden vätska för liten så att lösningen blir mättad. Lösningjämvikterna påverkas också av att olika föreningar innehåller en gemensam jon och av jonstyrkan i lösningen. Alla dessa komplikationer gör att sekventiell extraktion inte anses vara en tillförlitlig specieringsmetod.

Tidigare resultat har bland annat visat att om man utsträcker extraktionstiden i vatten utöver de 10 minuter som anges hinner utfällningsfenomenen (adsorption och bildning av sekundära föreningar) påverka resultaten signifikant för Zn [17]. Detta gällde dock inte i lika hög grad för alla askor som ingick i den publicerade studien. Figur 2 visar dessa resultat.



Figur 2. Effekt av kontakttid vatten-aska på mängd Zn som återfanns i lösning vid laktest med L/S 10, från [17]

Figure 2. Effect of ash-water contact time on the amount of Zn found in the water phase in a leaching test with L/S 10 from [17]

Dessutom visades att den andel Zn som återfanns i vattenfasen efter 10 minuter vid L/S 10 var beroende av om man testade obehandlad aska eller om man krossade ner askan till mindre partikelstorlek innan laktestet utfördes. Den malda askan visade endast 17% av den mängd vattenlösligt Zn som noterades när askan extraherades i okrossat skick. Båda dessa undersökningar gällde samma cyklonaska från avfallsförbränning i fluidbädd som i [16]

När det gäller lakbarhet från aska finns det mera material i litteraturen. Zn i aska från förbränning av industriavfall uppvisar enligt vissa studier låg lakbarhet runt pH 10, men den ökar vid både högre och lägre pH-värden [18]. Försök har också visat att avfallsflygaska kan binda tungmetaller ur vattenfasen [19]. Tungmetallerna, i det aktuella arbetet Cu- och Zn-joner, adsorberades relativt hårt på askpartiklarna och författarna föreslog att man skulle kunna använda aska till att rena kontaminerade vatten. En begränsad sökning i databasen Allaska visade på lakbarhet för Zn i vatten vid L/S 10 på <0.1% från olika askor [20].

Termodynamisk jämviktsberäkning har använts för att förklara resultaten från laktest och för att identifiera de zinkinnehållande mineral som är löslighetsbestämmande i den aktuella situationen. Sådana beräkningar har visat på kalciumzinkat ( $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), ZnO,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  och/eller adsorption på och medfällning i järn- och aluminiumhydroxider [21][22].

### 1.3 Forskningsuppgiften och dess roll inom forskningsområdet

Zink är en viktig metall i alla ekosystem och förekommer ofta i relativt höga halter i aska från förbränning av såväl trädränslen som avfall. För att man ska kunna bedöma den inverkan zinkinnehållet i aska kan ha på miljön vid deponering eller användning av

askan är det väsentligt att känna till så mycket som möjligt om vilka zinkföreningar som finns i aska. Sådan kunskap är också av stort värde när man ska arbeta fram behandlingsmetoder för aska.

Som framgår av avsnitt 1.2, finns det ytterst begränsade mängder data publicerade som visar hur zink är bundet kemiskt i askor. Därför bedöms resultaten i denna rapport kunna ge ett väsentligt bidrag till kunskapen. Som alltid, när det gäller användning av instrumentella metoder, kan man se en pågående utveckling av tekniken som kommer att ge oss chansen att mäta vid lägre halter och med större noggrannhet än som var möjligt i denna studie. Arbetet har också gett upphov till ett antal frågor som beskrivs i avsnitt 7 om fortsatt forskning.

#### **1.4 Mål och målgrupp**

Målet för projektet har varit att, med röntgenbaserad absorptionsspektroskopi (s.k. EXAFS spektroskopi), bestämma i vilka kemiska former zink förekommer i aska från förbränning av träbränslen och avfall. Avsikten var att täcka flera olika bränslen, förbränningstekniker och askfraktioner samt att också studera härdad och åldrad aska.

Målgruppen är alla som arbetar med forskning och utveckling runt förbränning och behandling av restprodukter från förbränning samt de som arbetar med klassning av askor enligt avfallsförordningen.

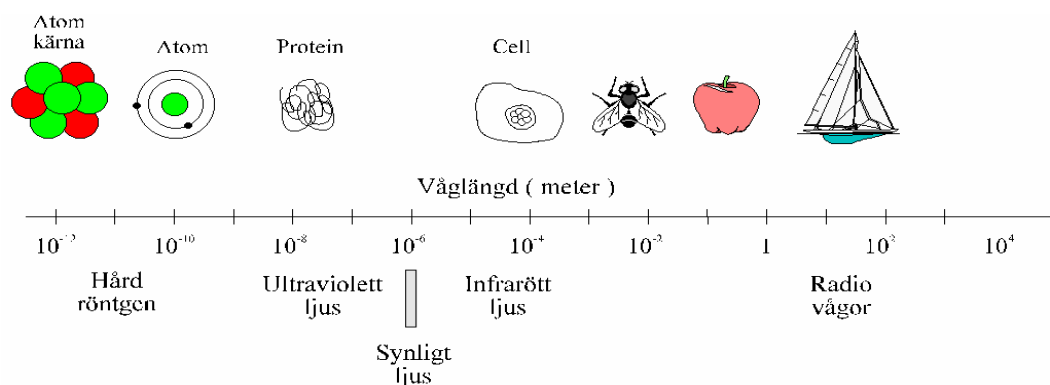
## 2 Metodik

### 2.1 Bakgrund om synkrotronanläggningar

(återgivet från [23][24])

En elektronaccelerator sänder ut strålning kallat synkrotronljus. Namnet ”synkrotronljus” kommer från att strålningen först upptäcktes i en speciell typ av elektronacceleratorer, s.k. synkrotroner. Synkrotronljus har en mängd tillämpningsområden inom samtliga naturvetenskapliga områden. Numera produceras ljuset i lagringsringar, vilket är acceleratorer designade för ändamålet. Det finns ett antal olika lagringsringar världen över och även Sverige har en anläggning: MAX-lab i Lund.

När ett experiment utförs inom naturvetenskapen används ofta ljus som hjälpmedel. Biologer använder mikroskop, medicinare använder röntgenstrålning och fysiker använder laserljus. Det finns en mängd ljuskällor i vår omgivning, t.ex. solen, glödlampor, lasrar och röntgenrör alla med olika egenskaper i form av ljusstyrka och färger/våglängder. En glödlampa sänder ut ljus med många våglängder åt alla håll, medan en laser ger en liten ljusstråle med en enda våglängd. Man behöver strålning med kortare våglängd än föremålet man vill studera. För att exempelvis studera ett protein behöver man röntgenstrålning. Olika fysikaliska, kemiska eller biologiska förändringar sker beroende på vilken våglängd ljuset har. Resultatet kan bestå av reflekterat ljus, utskjutna elektroner eller en förändring av en kemisk egenskap.



Figur 3. Det elektromagnetiska spektrumet. Figureernas verkliga storlek motsvarar våglängden på strålningen.

Figure 3. The electromagnetic radiation spectrum. The real size of the objects corresponds to the wave length of the radiation.

Synkrotronljuset täcker alla våglängder, från radiovågor till röntgenstrålning (Figur 3), samtidigt som det ger en liten och väl definierad stråle. Synkrotronljuset kan jämföras med en laser vars färg går att variera. Synkrotronljuset är dessutom väldigt intensivt. Ju intensivare ljus desto snabbare kan ett experiment utföras. Med hjälp av synkrotronljuset kan en mängd unika experiment utföras inom alla naturvetenskapliga områden, experiment som inte går att genomföra med någon konventionell ljuskälla.

Att elektroner strålar när de accelereras har man känt till i cirka hundra år. Redan 1897 härledde Larmor en ekvation ur elektrodynamiken som beskriver den effekt som utstrålas från en elektron under acceleration, något som fortfarande används i vanliga radioantennor. Året därefter utvecklade Liénard detta vidare till en formel som beskriver den utstrålade effekten från en elektron i cirkulär rörelse. Det var dock inte förrän på 1940-talet som kunskapen om synkrotronljus började användas. Då lade man ner mycket kraft på att skapa elektronstrålar med så hög energi som möjligt. I denna strävan räknades det mycket med Larmors och Liénards formler på begränsningarna för dåtidens accelerators.

1947 rapporterades den första visuella observationen av strålningen. Händelsen inträffade i General Electrics laboratorium i New York där man hade byggt en 100 MeV-synkrotron (MeV = Mega-elektronVolt). Ingenjörerna hade gjort ett par glasfönster i accelerators vakuorkammare och betraktade accelerators med en spegel. De såg ett blått sken komma ut från maskinen, och nu kunde de visa att ljuset fanns. Många beräkningar har gjorts för att karaktärisera ljuset; bl a publicerade Schwinger en artikel som beskrev en mängd av ljusets egenskaper. Han härledde att energin som förloras under ett varv i accelerators är proportionell mot elektronernas energi upphöjt till fyra. Detta innebär att när elektronernas energi fördubblas sänder dessa ut sexton gånger mer strålning, vilket är en nackdel för kärnfysiken men fördelaktigt inom synkrotronljusfysiken. 1956 kom de första försöken att använda "biprodukten" synkrotronstrålning för vetenskapliga experiment. Spektroskopin utvecklades, men inte förrän på 70-talet försvann biproduktstämpeln. Då började accelerators avsedda för synkrotronljusproduktion, kallade lagringsringar, att konstrueras.

1987 var det invigning av lagringsringen MAX I i Lund. Projektet hade börjat redan i slutet av 70-talet och var först tänkt som en accelerator för kärnfysikforskning. Men varefter synkrotronljuset kom in i forskningsvärlden förändrades planerna till en kombinerad kärnfysik/synkrotronljusfysik- accelerator på 500 MeV. MAX I-ringen gav omedelbart många fina resultat och redan 1990, tre år efter invigningen, togs beslut om en ny större lagringsring: MAX II. 1992 stod huset för MAX II klart för inflyttning, och den nya 1500 MeV accelerators invigdes i september tre år senare av Carl XVI Gustav. Nu (2008) pågår ett planeringsarbete som syftar till uppbyggnad av en ny och större anläggning i Lund: MaxIV.

Ämne	Användningsområden
Biologi	Protein- och virusstrukturer
Ytfysik	Katalysatorer, strukturbestämningar
Kemi	Atmosfärskemi, bl a ozonreaktioner
Geologi	Studier av kristaller under höga tryck motsvarande trycken i jordens mantel
Medicin	Muskelstudier

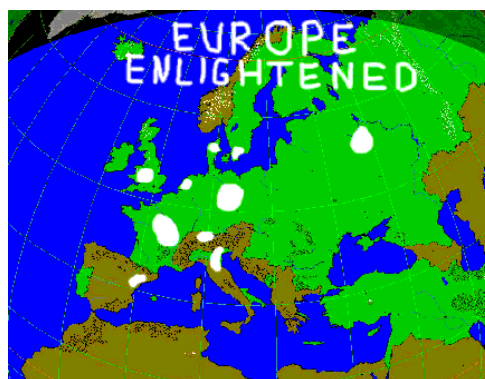
*Figur 4. Ämnen och exempel på användningsområden för synkrotronljus.*

*Figure 4. Examples of science areas where synchrotron light is used.*

Det utförs experiment inom en mängd olika områden med hjälp av synkrotronljus på MAX-lab. Några områden är biologi, kemi, atomfysik, ytfysik, kristallografi och medicin (Figur 4). Vid MAX-lab bedrivs även forskning inom kärnfysik och acceleratorfysik.

MAX-lab är ett nationellt finansierat forskningslaboratorium med cirka trehundra årliga användare. Av dessa kommer hälften från svenska universitet och högskolor. Den andra hälften kommer från hela världen, bl a Australien, Brasilien, Estland och USA. För att få göra experiment på MAX-lab ansöker man om stråltid på en specifik experimentstation. En kommitté bedömer hur stort vetenskapligt värde experimentet har jämfört med andra föreslagna experiment och därefter tilldelas stråltid.

Det finns lagringsringar för synkrotronljusproduktion runt om i världen. På Europakartan syns vilka europeiska länder som kan anses "upplysta" (Figur 5).



*Figur 5. Det "upplysta" Europa, existerande och planerade synkrotronljuskällor är markerade med vit färg.*

*Figure 5. Europe enlightened, existing and planned synchrotron radiation facilities marked in white*

Europas länder har ett gemensamt laboratorium. Det är ESRF, European Synchrotron Radiation Facility i Grenoble, Frankrike (Figur 6). ESRF-ringen har en energi av 6000 MeV och en omkrets av 850 m, och dit åker forskare från hela Europa för att göra experiment.



*Figur 6. ESRF - European Synchrotron Radiation Facility*

*Figure 6. ESRF - European Synchrotron Radiation Facility*

Elektromagnetiska vågor skapas av elektriska laddningar som avböjs, bromsas eller accelereras. I en synkrotronljuskälla har man först gett elektronerna en hastighet nära ljusets, mer än 99,9999% av ljushastigheten. Synkrotronljuset kommer från sådana elektroner som avböjs i ett magnetfält.

Elektronerna vid MAX-lab får sin hastighet i fyra steg. Först använder man en elektronkanon där elektroner dras ut från en glödande metallbit, sedan skickas de till en föraccelerator, mikrotronen. Därefter sänds de in i MAX I. Efter att ha accelererats i MAX I sänds elektronerna över till MAX II där de ytterligare accelereras och lagras i flera timmar. Både MAX I och MAX II genererar synkrotronstrålning. Eftersom elektronerna utsänder strålning förlorar de energi som måste ersättas. Därför passerar de en gång per varv ett accelerationsgap och får en knuff framåt. Om elektronerna löpte i luft skulle de kollidera med luftmolekylerna och studsas bort. De måste därför löpa i ett vakuumrör. Eftersom hastigheten är lika stor som ljusets rör de sig under några timmar en sträcka som är lika lång som avståndet från jorden till en avlägsen planet. MAX II ringen är ca 90 m i omkrets så elektronerna snurrar ungefär 100 miljarder varv i ringen i ultrahögvakuum.



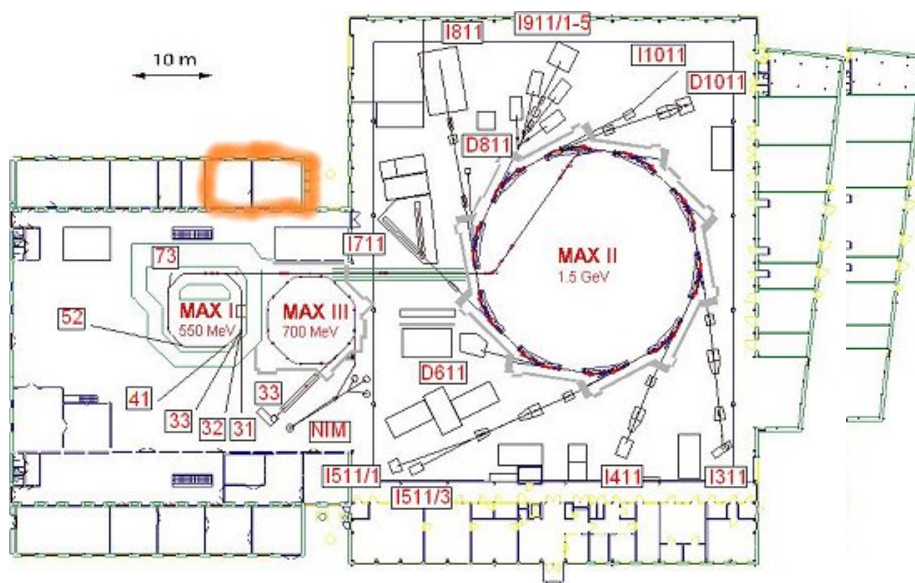
På flera ställen i MAX ringarna finns magneter och där avböjs elektronerna varvid de sänder ut synkrotronljus. Man har tagit upp hål i magneterna och anslutit rör, strålrör, där synkrotronstrålningen kommer ut. Strålröret måste innehålla en anordning som väljer ut en viss våglängd av strålningen, en monokromator. Ofta måste man dessutom använda röntgenspeglar och annan modern avancerad optik för att strålningen skall hamna på rätt plats och i rätt mängd vid experimentet.

MAX II är en mer avancerad synkrotronljuskälla än MAX I. Strålningen där produceras huvudsakligen i s.k. wiggler och undulatorer där elektronerna får gå i slingrande banor i periodiska magnetfält. Genom att elektronerna avböjs många gånger ökar intensiteten på synkrotronljuset med upp till tio tusen gånger och dessutom kan man få ut kortare våglängder än ur böjmagneterna.

Förutom en rad andra användningsområden använder molekylfysiken, atomfysiken och den fysikaliska kemin röntgenstrålningen från MAX laboratoriet för att studera elektronstrukturen i molekyler. Nästan alla molekylers egenskaper beror av elektronernas fördelning i atomerna och molekylerna. Man belyser helt enkelt provet med synkrotronljus och studerar ljusutsändning (fluorescens) i en optisk spektrometer, utslagna elektroner i en elektronspektrometer eller laddade joner i en masspektrometer. Sammantaget ger dessa mätningar en grundläggande kunskap om atomernas och molekylernas elektronstruktur och ger ledtrådar till förståelsen av bl.a. de kemiska bindningarna.

## 2.2 Beskrivning av EXAFS-metoden

Den metod som används i projektet för att identifiera Zn-föreningar benämns Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy (EXAFS). För varje element finns det en speciell energi som behövs för att skicka ut en elektron ur en nivå nära atomkärnan och den energin tillhandahålls här av en röntgenstråle som producerats i lagringsringen MaxII på Maxlab. Förutom att röntgenstrålen behöver ha en viss energi (våglängd) behöver den också ha en hög briljans och vara väl fokuserad. Figur 7 visar en skiss över Maxlab, lagringsringarna och mätstationernas placering. EXAFS-mätningarna har skett vid strålröret I811 i samarbete med Dr Stefan Carlsson som är strålrörsansvarig och Dr Katarina Norén, post doc stipendiat vid Maxlab. I Figur 8 visas experimentuppställningen på I811 bestående av jonkammare där primärstrålens intensitet mäts före provet ( $I_0$ ), efter provet ( $I_1$ ) och också efter ett standardprov bestående av en folie av den metall man mäter på i provet ( $I_2$ ). Dessutom finns en detektor som mäter den fluorescensstrålning ( $I_f$ ) som provet sänder ut när det träffas av primärstrålen.



Figur 7. Skiss över MaxLab. EXAFS-strålgången har beteckningen I811.

Figure 7. Overview of the Maxlab synchrotron facility. The EXAFS beam line is marked I811



Figur 8. Detektoruppsättningen i experimenthallen på I811

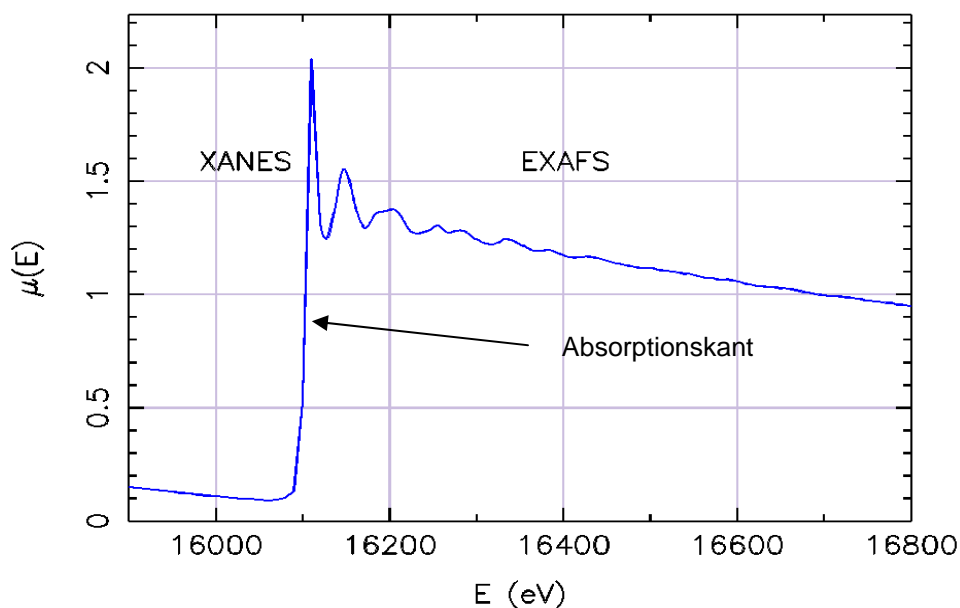
Figure 8. The detector set up in the experimental hutch at I811

Själva synkrotronen består av en ring där elektroner hålls i en cirkulär bana genom inverkan av magneter. Genom elektronernas rörelse i magnetfälten alstras röntgenstrålning. Den tas ut från ringen i tangentens riktning genom speciella öppningar, fokuseras och monokromatiseras till en bestämd våglängd beroende på vilket element som ska studeras (i vårt fall Zn) och används för spektroskopi. Man utsätter provet för röntgenstrålen och varierar strålningens energi. När energin motsvarar bindningsenergin för en speciell elektronnivå i Zn-atomerna absorberas en del av den infallande strålen, vilket kan avläsas på intensiteten hos den strålning som passerar provet. Hur mycket som absorberas ger ett mått på mängden Zn i provet. Den energi som absorberats går åt till att stöta ut den aktuella elektronen ur atomen. Det uppstår en vakans som fylls av en annan elektron som från början hade lägre energi. Vid denna process utsänds den energi som "blir över" som energikvanta i röntgenområdet. Denna strålning är specifik för det studerade elementet och för just den elektronnivå som påverkats. Det är detta som kallas fluorescens.

Under ett experiment mäter man intensiteten hos den utsända fluorescensstrålningen från den aktuella metallen samtidigt som man varierar energin hos infallande stråle. Man får en stegformad ändring i fluorescenskurvan som beskriver den strålning som tagits upp av provet och den kallas "absorptionskanten". Dessutom kommer den röntgenstrålning som Zn-atomerna skickar ut att påverka grannatomerna i Zn-föreningarna. Deras elektronmoln sprider strålningen tillbaka till Zn-atomen igen och vidare till varandra. Varje sådan spridningsväg ger en sinusformad signal och alla signaler påverkar varandra. De förstärker varandra om våglängderna är i fas och försvagar varandra om våglängderna inte är i fas. Den här processen ger upphov till ett interferensmönster i den strålning som detekteras från provet, det s.k. EXAFS-mönstret. I ett experiment mäter man bara den strålning som påverkar de atomer man är intresserad av, i det här fallet Zn-atomerna. Det styrs genom att man varierar energin i ett område runt en speciell absorptionskant för Zn (9500-10500 eV). Figur 9 nedan visar ett exempel på XAS-resultat (inte en Zn-förening). Benämningen XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) används för hela kurvan. Man använder beteckningen XANES för området runt absorptionskanten och EXAFS för det interferensmönster som uppmäts vid energier över kanten.

**XANES = X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy**

**EXAFS = Extended X-ray Absorption Fine-Structure**



Figur 9. Exempel på mätresultat från ett XAS-experiment. X-axeln visar energin hos den infallande röntgenstrålningen och y-axeln visar absorptionen av denna röntgenstrålning uttryckt som absorptionskoefficienten  $\mu$ . Området till höger om absorptionskanten innehåller de oscillationer som tillsammans är resultatet av olika spridningsvägarna i de metallföreningar som förekommer i provet, det s.k. EXAFS-området.

Figure 9. Example of result from a XAS-experiment. The X-axis shows the energy of the incoming X-ray beam and the Y-axis shows the absorption of that beam expressed as the absorption coefficient  $\mu$ . The area to the right of the absorption edge (higher energy) contains the oscillations that result from the different scattering paths in the metal compounds present in the sample material, the so called EXAFS spectrum.

Metoden är elementspecifik och fungerar för element med atomnummer  $>10$ . XANES ger kemiskt tillstånd och valens (oxidationstal och för joner deras laddning) för det valda elementet. EXAFS ger information om den aktuella metallens närmaste grannatomer, vilka de är, på vilket avstånd från metallatomen de sitter och hur många de är.

Utvärderingen av mätresultaten innefattar en rad matematiska operationer och att man jämför sina uppmätta resultat med teoretiskt beräknade för en vald kombination av atomer. Figur 10 visar schematiskt de olika stegen i utvärderingen.

Rådata består av värden på absorptionskoefficienten som funktion av energi i eV (elektronvolt). Data innehåller dels EXAFS oscillationerna, dels absorptionskanten som i detta fallet är bakgrund och måste räknas bort. För att göra det väljer man en lämplig

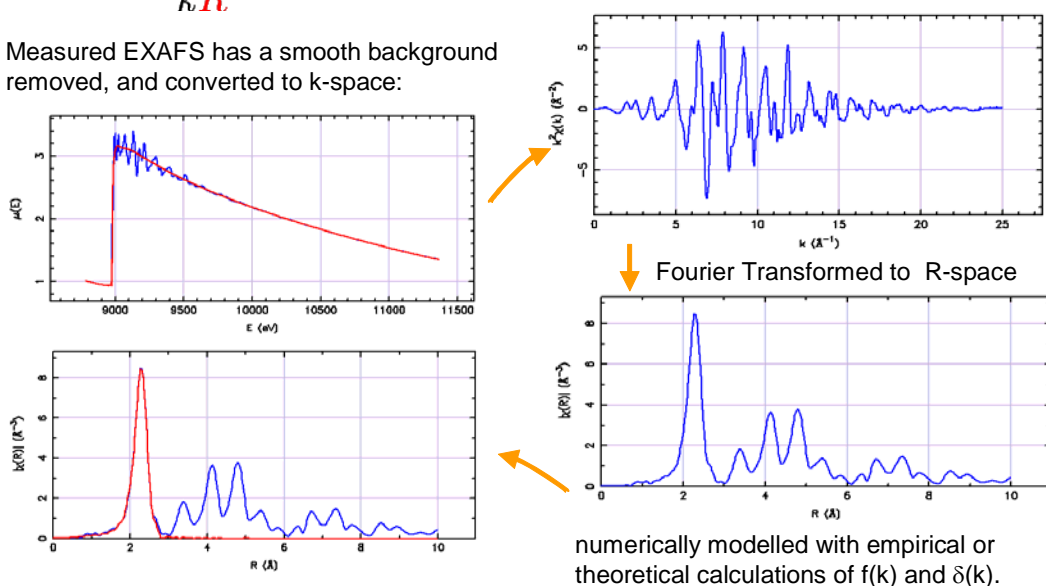
bakgrundsfunktion och drar den ifrån data. Det som återstår då är bara EXAFS funktionen  $\chi(E)$  som i nästa steg räknas om till att bli en funktion av vågtalet  $k$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ). I det steget viktas EXAFS-data med  $k^3$  för att förstärka amplituden vid höga  $k$ -värden så att man ska kunna se spridningen från lätta element. Därefter görs en Fouriertransformering av data och det visar på vilka avstånd,  $R$  ( $\text{\AA}$ ), från centralatomen Zn det finns andra atomer (s.k. bakspridare) som sprider tillbaka strålningen från Zn. Fouriertransformen visas i diagrammet längst ner till höger i Figur 10.

### EXAFS Analysis

$$\chi(k) = \frac{Nf(k)}{kR^2} \sin [2kR + \delta(k)]$$

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E_0)}$$

Measured EXAFS has a smooth background removed, and converted to k-space:



Figur 10. Skiss som visar de olika stegen i datautvärderingen för EXAFS-data.

Figure 10. The steps in the evaluation of EXAFS data

Nu är data förberedda för att man ska kunna ta reda på vilka atomer som är grannar till centralatomen. Man använder då strukturkemiska data för olika föreningar som kan finnas och beräknar avstånden från zinkatomerna till deras olika grannatomer i dessa föreningar. Detta är en iterativ process, vilket innebär att man startar med en enkel modell som ger en förklaring till den starkaste toppen i den kurva man fick efter Fouriertransformering. Därefter lägger man till ytterligare grannatomer i förklaringsmodellen och räknar ut vilket EXAFS-resultat de olika kombinationerna skulle ha gett. Detta innebär att den förklaringsmodell man slutligen kommer fram till kommer att ha ett visst mått av osäkerhet. Ju bättre mätdata man kan få, d.v.s. ju större område i  $k$  man kan använda, desto lättare har man att få fram en bra upplösning i

atomavstånden. Det finns en formel som uttrycker vilken upplösning i atomavstånd  $R$  man rent statistiskt kan få beroende på hur stort område i  $k$  man har användbara data i:

$$\Delta R = \pi / (2\Delta k)$$

Med upplösning menar man då att man kan särskilja två toppar i  $R$  så tydligt från varandra att man kan behandla dem som separata toppar i modellen. För  $\Delta k = 10$ , dvs data i området  $k=2$  till 12 får man  $\Delta R = 0.157\text{\AA}$ . Om man kan använda data från  $k=2$  till 15 får man  $\Delta R = 0.121\text{\AA}$ . Att man inte tar med data i området  $k < 2$  beror på att man få störningar från XANES-området. Hur högt upp i  $k$  man kan använda data beror dels på hur mycket EXAFS-oscillationerna dämpas ut på grund av absorption och andra förluster i provmatrisen, dels på hur mycket brus man har. Bruset kommer från utrustningen och från provmaterialets andra element. Man kan även använda toppar som härrör sig till atomavstånd som ligger närmare varandra än den statistiskt framräknade upplösningen i modellen, men man måste då ta hänsyn till att de topparna innehåller delar av varandra. I prov med en rad olika metallspecier med t.ex. liknande syrekoordination runt metalljonen får man en gemensam topp som motsvarar medelvärdet av metall-syre-avstånden. Detta gäller speciellt för mätningar på bulkprov. Om man kan mäta med en mycket fokuserad stråle, s.k. mikro-EXAFS, kan man ha tur och "se" bara en förening i taget. Den belysta ytan är då i storleksordningen 3 gånger  $5\ \mu\text{m}$  [25].

En väsentlig del av arbetet med EXAFS-mätningar på provmaterial som tidigare inte har behandlats innebär att komma underfund med hur mätningarna ska göras på ett optimalt sätt och hur långt man kan komma med den tillgängliga utrustningen, för just de prover man studerar. Vi återkommer till detta i resultatredovisningen.

Metoden används vanligen för att bestämma strukturen hos komplexa molekyler i vätskefas. För sådana prov är det lättare att få bra data än för våra prov som består av fasta faser i en matris som kan störa resultatet. Det finns t.ex. andra metaller i provet och dessa metaller kan ha sina respektive absorptionskanter för nära den aktuella metallens. Då kommer den nya absorptionskanten att överlagras på den första metallens EXAFS-kurva och analysen (den teoretiska beräkningsmodellen) fungerar inte. I våra prov är inte detta fallet när vi mäter på Zn, vilket har undersökts experimentellt. Däremot får vi hög bakgrundsstrålning från askorna, vilket antagligen beror på att de innehåller så många olika metaller i låga halter och alla dessa ger var sitt bidrag till bakgrundsstrålningen. Speciellt askorna från avfallsförbränning har visat sig ge hög bakgrund.

### 2.3 EXAFS-datainsamling

EXAFS data, dvs Zn K-spektra, insamlades på strålrör I811 vid Max II-ringen, Maxlab, Lunds Universitet. Det energiområde som är tillgängligt på I811 är 2.3 – 20 keV. På denna experimentstation kan endast bulkprov studeras då den belysta provytan är 1 mm i diameter. Vid experimenten användes en Si(111) dubbel kristallmonokromator. Provspektra samlades med fluorescensdetektor av typen Lytle detektor fylld med kryptongas. I vissa fall användes en s.k. solid state detector (Vortex) också i fluorescens mode. För kalibrering av energin mättes transmissionen av strålen genom en Zn-

metallfolie samtidigt som provets fluorescens uppmättes. Transmissionsmätningarna gjordes med gas fyllda jonkammare. Primärstrålens intensitet,  $I_0$ , mättes med en jonkammare fylld med  $N_2$  till 1.1 bar. Strålens intensitet ( $I_1$ ) efter passage genom provet mättes med en jonkammare fylld med Ar till 0.1 bar. Strålens intensitet ( $I_2$ ) efter passage genom Zn-metallfolien mättes med en jonkammare fylld med Ar till 2 bar.

Alla spektra kalibrerades genom att sätta den första inflexionspunkten i Zn metallens K-absorptionskant till 9.959 keV.

Databehandling och utvärdering gjordes med programpaketet EXAFSPAK [26]. Modellering av vilka Zn specier som kunde tänkas ha gett upphov till de EXAFS mönster som detekterades utfördes med hjälp av programmet FEFF7 och kristallografiska data från databasen NIST/FIZ Inorganic Crystal Structure Database version 2007-02 [27].

Proverna mortlades noga i agatmortel med tillsats av lite etanol för att bli så homogena som möjligt. De packades sedan i provrövar av aluminium och täcktes med Mylartejp på båda sidor. Mylartejp är en speciell tejpslag som släpper igenom röntgenstrålning och inte har några egna absorptioner eller ger andra störningar.

För jämförelse gjordes mätningar enligt samma modell för några Zn-föreningar som bedömdes kunna finnas i askor:  $ZnO$ ,  $ZnAl_2O_4$ ,  $ZnFe_2O_4$ ,  $ZnS$ ,  $ZnCl_2$ . Oxiden, sulfiden och kloriden var rena kemikalier av pro analysi kvalitet, aluminatet och ferriten tillverkades på laboratoriet från stökiometriska mängder av respektive oxider. Alla föreningarna identifierades/kontrollerades med hjälp av röntgendiffraktion (se nedan). För EXAFS-datainsamling tillverkades prov med ca 1 % av den rena föreningen i bornitrid. Bornitrid ger inga störningar i spektrumet och används därför allmänt som spädningsmedel för provmaterial som har för hög halt av den metall man önskar mäta på. Även en blandad standard med lika delar  $ZnO$  och  $ZnFe_2O_4$  användes.

## 2.4 Elementhalter i askprov

Elementaranalyserna har gjorts i olika projekt men generellt har huvudelement bestäms med Inductive Coupled Plasma (ICP) efter upplösning av provet enligt ASTM D3682 vilket innebär smältning med litiumborat samt upplösning av smältan i syra. Spårelement bestäms med ICP-MS samt kvicksilver med atom-fluorescensspektrometri (AFS), efter uppslutning av provet med syra i bomb enligt ASTM D3682. Klorhalten bestäms med röntgenfluorescensspektrometri (XRF) eller med jonkromatografi efter urtvättning med kokande vatten.

## 2.5 Röntgendiffraktion

Röntgendiffraktionsanalys (XRD, X-Ray Powder Diffraction) används för identifiering av kristallina föreningar. I en kristallin förening kan strukturen ses som bestående av atomlager som upprepas likadant genom kristallen. När provet belyses med röntgenstrålning samverkar strålen med elektronerna i atomerna så att strålen reflekteras

med samma vinkel som infallsvinkeln. När reflekterade strålar från underliggande atomlager samverka och förstärker varandra kan man detektera en s.k. diffraktion. Genom att man varierar infallsvinkeln får man diffraktioner från alla olika atomlager som bygger upp kristallstrukturen. Man räknar fram vilka avstånden är mellan atomlagren och jämför sedan med data för kända föreningar som finns i en databas.

Metodens begränsningar är att halten av en förening måste vara mer än ca 2 vikt% för att den ska kunna detekteras och att man inte ser okristallina föreningar mer än möjligen som en förhöjning på baslinjen.

I de aktuella mätningarna användes en Siemens D5000 pulverdiffraktometer, ett röntgenrör som ger den karakteristiska våglängden för koppar (Cu) och en s.k. scintillationsdetektor. För behandling av mätdata och identifiering av provens komponenter användes ett programpaket, DIFFRAC AT, levererat av Siemens, och JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards) databas [28].

## 2.6 Material

I projektet ingick askor från bibränsleförbränning och från förbränning av avfall. Tabell 1 visar de bibränsleaskor som studerades och Tabell 2 visar avfallsaskorna.

Anläggningen med beteckningen CFB-bio är en cirkulerande fluidbäddpanna (CFB), med en effekt på 26 MW värme och 9 MW el. Bränslemixen består normalt av ca 80 % grot (skogsavverkningsrester) och 20% bark och sågspån i blandning. De normala bäddtemperaturerna är 800-850 °C och temperaturen i eldstadstoppen är ca 880 °C.

Bäddmaterialet som används är Baskarpssand 0.25 mm medelkornstorlek. Baskarpssand består av en blandning av kvarts och olika fältspatsmineral och kommer från en sandtäkt vid Vättern. Kaolin doserades till pannan under en testkampanj för att undersöka om kaolinet kunde binda kalium och på så sätt hindra sintringar i bäddmaterialet och askpåslag på olika ställen. Askprover togs ut både under vanlig drift och under kaolindosering och analyserades med olika metoder [29] [30].

Från CFB-bio ingick prov tagna i alla askströmmar: bottenaska, aska som samlas i sandlåset och flygaska från ett elektrofilter. Alla askprover togs ut torrt och har förvarats torrt sedan provtagningen.

Den andra bibränsleeldade anläggningen är en bubblande fluidbädd och kallas i denna rapport BFB-bio. Två olika förbränningsfall: med och utan tillsats av elementärt svavel i pannan jämfördes i ett projekt under år 2005. Normalt eldas denna panna med svaveltillsats för att hindra korrosion på överhettartuber. Under kampanjen 2005 gjordes ingen sådan tillsats och fallen jämfördes med avseende på initial korrosion, rökassammansättning, partikelhalt i rökgas och askegenskaper [31]. Från anläggningen ingick prover från alla askströmmar: bottenaska, cyklonaska samt aska från de två elfiltren 1 och 2, dels härdad aska från eldningssäsongen 2003/2004 och från kampanjen utan svaveltillsats. Den härdade askan hade blandats med vatten och packats i limpor på hårdgjord yta. Den äldre askan hade vid provtagningen åldrats ca 1.5 år och den yngre



ett halvår. De torra askproven förvarades fuktfrött och de härdade askorna förvarades i täta plastburkar för att hindra uttorkning.

Två prover på härdad och åldrad aska från en skogfliseldad rosterpanna (Roster-bio) ingick också i arbetet. Pannan är en rosterpanna av spreader stokertyp med planrost. Temperaturen i förbränningszonen uppskattas till ca 1000°C och före överhettaren är den ca 800°C [32]. Askan blandas med vatten till ca 45% fukthalt och lagras i 6-9 månader innan den återförs till skogen som mineralnäring.

Proven bestod av härdad aska från säsongerna 2004-2005 och 2005-2006, lagrad i stuka 1.5 år respektive 0.5 år vid provtagning. Askproven förvarades i täta plastburkar för att hindra uttorkning.

De avfallsaskor som ingick i arbetet kom från en fluidbäddpanna (BFB-avfall) och tre rosterpannor (Roster1-avfall, Roster2-avfall och Roster3-avfall).

Anläggningen BFB-avfall består av tre bubblande fluidbäddar med bäddtemperatur 780-850°C. Pannorna är på 15 MW, 15 MW och 20 MW respektive. Vid det tillfälle då askproven togs ut eldades pannan med 100% hushållsavfall [33]. I dagsläget tar värmeverket hand om 90 000 ton avfall varje år och i det ingår nu både hushållsavfall och verksamhetsavfall. Proven togs torra från pannan 1999 och har förvarats torrt i täta plastburkar därefter. Askorna har använts i olika forskningsprojekt, har väl kända egenskaper, och det har visats att de inte har tagit upp fukt eller förändrats på något annat sätt.

Roster1-avfall har en effekt på 55 MW värme och 10 MW el. Bränslena är hushålls- och verksamhetsavfall. Panntypen är roster och temperaturen i förbränningszonen >1000°C. Kalkstensmjöl sprutas in i rökgasen före filtret. Den asktyp som ingick i detta arbete togs ut från textilt filtret vid 170°C [34].

Roster2-avfall och Roster3-avfall ingår i en anläggning med flera rosterpannor. Anläggningen har tillstånd att förbränna 460 000 ton avfall per år och producerar 1,2 terawattimmar energi årligen. Den elfilteraska som i detta arbete studerades i obehandlat skick går normalt till behandling med Bambergmetoden. I Bambergmetoden blandar man askan med vätskan från rökgasreningen och avvattnar den resulterande partikelmassan. För att minska lösligheten för metaller i den s.k. Bambergkakan tillsätts en organisk sulfid varvid metallerna faller ut som svårlösliga sulfider.

Tabell 1. Aska från biobränsleeldade pannor  
Table 1. Ash samples from biomass combustion

Panna	Bränsle	Asktyp
CFB-bio	Ca 80 % grot och 20% bark och sågspån	Bottenaska
		Material från sandlåset
		Flygaska från elektrofilter
	Som ovan, men med tillsats av kaolin för att binda kalium	Bottenaska
		Material från sandlåset
		Flygaska från elektrofilter
BFB-bio	Grot, bark, flis och spån. 50% av bränslet är grot och resten består till ungefär lika delar av de andra bränslena.	Bäddaska
		Cyklonaska
		Aska från elfilter 1
		Aska från elfilter 2
	Som ovan, men med tillsats av elementärt svavel i förbränningszonen för att minska korrosionsproblem	Bäddaska
		Cyklonaska
BFB-bio	Se ovan	Härdad aska från eldningssäsongen 2003/2004. Provet taget på lagringsplatsen hösten 2005, därefter lagrad i lufttät plastburk.
		BFB-bio
Roster-bio	skogsflis	Aska 1 Härdad aska från säsongen 2004-2005, lagrad ute 1.5 år vid provtagning. Därefter lagrad i lufttät plastburk.
		Aska 2 Härdad aska från säsongen 2005-2006, lagrad ute 0.5 år vid provtagning. Därefter lagrad i lufttät plastburk.

Tabell 2. Aska från förbränning av avfall  
Table 2. Ash samples from combustion of MSW

Panna	Bränsle	Asktyp
BFB-avfall	100% hushållsavfall	Bottenaska
		Cyklonaska
		Filteraska inklusive släckt kalk
Roster1-avfall	hushållsavfall	Filteraska med kalkstensmjöl
Roster2-avfall och Roster3-avfall	Hushållsavfall och verksamhetsavfall	Elfilteraska utan kalk Elfilteraska utan kalk

### 3 Resultatredovisning

#### 3.1 Allmän karakterisering av askorna

Askornas huvudsakliga kemiska sammansättning och zinkhalt visas i Tabell 3-5 och identifierade kristallina komponenter visas i Tabell 6-8.

Tabell 3. Kemisk sammansättning och Zn-halt hos aska från träbränsleeldade FB-pannorna  
Table 3. Chemical composition and Zn-content in ash from the wood fired FB boilers

ELEMENT		CFB-bio		BFB-bio			
		Botten	Flygaska	Botten	Cyklon	Elfilter1	Elfilter2
SiO <sub>2</sub>	% TS	70	27-39	71	80	20-30	13-15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% TS	7	4-10	7-9	6	3	2
CaO	% TS	8	20-30	8-10	5-7	25-35	35
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% TS	2.0	1.7	1.2	1.2	1.3	1.3
K <sub>2</sub> O	% TS	6.0	7.0	7.5	4.5	7.0	9.0
MgO	% TS	1.5	4.3	1.1	0.8	3.5	3.9
MnO	% TS	0.6	2.5	0.6	0.4	2.0	2.5
Na <sub>2</sub> O	% TS	1.8	1.2	1.7	1.2	1.0	1.0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% TS	1.0	3-5	1.0	0.7	3.5	4.2
Cl	% TS	<0.1	0.7-1.4	<0.1	<0.1	0.7	1.1
S	% TS	<0.1	1-2	<0.1	<0.1	1-2	2-3
LOI (550°C)	% TS	0.1	7-11	0.2	0.8	17	21
Zn	mg/kg TS	1400-2100	1200-1400	1400-1700	550-700	1900-2700	3000-3600

Tabell 4. Kemisk sammansättning hos de härdade träbränsleaskorna  
Table 4. Chemical composition of the hardened and aged wood fuel ashes

ELEMENT		Roster-bio	Roster-bio	BFB-bio	BFB-bio
		säsongen	säsongen	2005	säsongen
		2004-2005	2005-2006		2003-2004
fukthalt	% as is	44	23	36	45
SiO <sub>2</sub>	% TS	29	35	23	30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% TS	4	5	3	4
CaO	% TS	25	25	30	25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% TS	2.7	3.4	1.2	1.4
K <sub>2</sub> O	% TS	8.0	9.0	7.0	6.0
MgO	% TS	4.0	4.0	3.5	3.0
MnO	% TS	2.6	2.2	2.1	1.9
Na <sub>2</sub> O	% TS	1.1	1.8	1.1	0.8
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% TS	4.1	3.5	4.2	2.8
Cl	% TS	-	-	0.8	0.4
S	% TS	-	1.5	2.7	1.8
Zn	mg/kg TS	3100	2800	1800	2000

Tabell 5. Kemisk sammansättning hos aska från avfallspannorna  
Table 5. Chemical composition of ash from the waste fired combustors

		BFB-avfall			Roster1-avfall	Roster3-avfall
		Botten	Cyklon	Filter	Filter	Elfilter
SiO <sub>2</sub>	% TS	70	43	7	21	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% TS	10	22	4	-	7-9
CaO	% TS	6	17	51	28	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% TS	6.0	9.7	1.6	2.9	1-3
K <sub>2</sub> O	% TS	3.0	2.1	2.7	-	-
MgO	% TS	1.0	2.7	1.7	-	-
MnO	% TS	<0.1	0.3	<0.1	-	-
Na <sub>2</sub> O	% TS	5.1	3.4	4.3	-	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% TS	0.4	1.6	0.9	-	-
Cl	% TS	<0.1	2.2	19	4.3	10-15
S	% TS					-
LOI (550°C)	% TS	0	0.3	0.02	6.7	-
Zn	mg/kg	1400	6100	5800	21000	25000-45000

Tabell 6. XRD resultat för trädränsleaskorna  
Table 6. XRD results for the biomass ashes

CFB-bio		BFB-bio		
Botten	Filter	Botten	Cyklon	Elfilter1 och 2
SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Ca <sub>4</sub> (SiO <sub>4</sub> )(SO <sub>4</sub> )Cl <sub>2</sub>
(Ca,Na)AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	MgO
CaSiO <sub>3</sub>	CaO	CaSiO <sub>3</sub>	CaSiO <sub>3</sub>	CaO
Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Ca <sub>10</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	CaCO <sub>3</sub>
	CaSO <sub>4</sub>	MgSiO <sub>3</sub>		CaSO <sub>4</sub>
	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> spår	CaSO <sub>4</sub>		K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	KCl spår			KCl
	KAlSiO <sub>4</sub> vid kaolintillsats			

Tabell 7. XRD resultat för de härdade och åldrade träaskorna  
Table 7. XRD results for the hardened and aged wood ashes

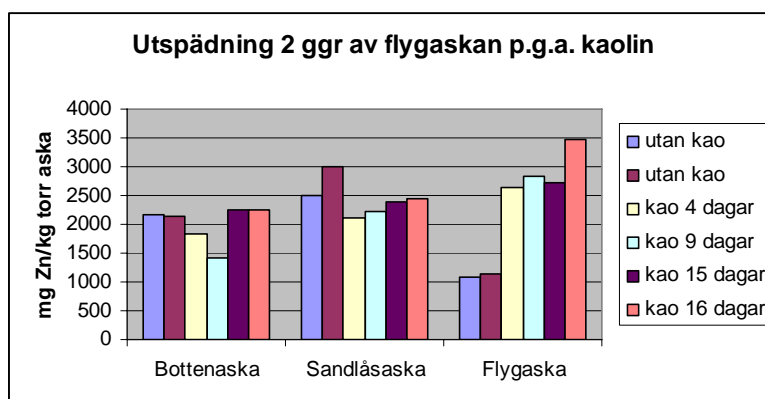
BFB-bio åldrad ca 1.5 år	BFB-bio lagrad ca 0.5 år	Roster-bio lagrad ca 1.5 år	Roster-bio lagrad ca 0.5 år
SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
CaO spår	CaCO <sub>3</sub>	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
CaCO <sub>3</sub>	CaSO <sub>4</sub>	CaCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>
CaSO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Ettringit	Ettringit
K <sub>2</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ettringit spår		
Ca <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>12</sub> *26H <sub>2</sub> O (Ettringit)			

Tabell 8. XRD resultat för avfallsaskorna  
 Table 8. XRD results for the MSW ashes

BFB-avfall			Roster1-avfall	Roster2-avfall	Roster3-avfall
Botten	Cyklon	Filter	Elfilter-aska	Elfilteraska	Elfilteraska
SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>
(Ca,Na)AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	(Ca,Na)AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	CaCO <sub>3</sub>	CaSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>
	CaO	CaSO <sub>4</sub>	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
CaSiO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	NaCl	Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaSO <sub>4</sub>	CaClOH	KCl	NaFeP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	NaFeP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	KCaCl <sub>3</sub>		NaCl	NaCl
	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>	NaCl		KCl	KCl
	Al metal	KCl		KNaSO <sub>4</sub>	KNaSO <sub>4</sub>
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Ca <sub>9</sub> Fe(PO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub>	Ca <sub>9</sub> Fe(PO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub>
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>

### 3.2 Fördelning av Zn i olika askflöden och lakbarhetsdata för Zn

För askorna från CFB-bio kan konstateras att kaolintillsatsen verkar ha en viss inverkan på fördelningen av Zn i de olika askflödena. Figur 11 visar detta. I beräkningen av halten Zn i flygaskan har det tagits hänsyn till att kaolinet, på grund av sin fina partikelstorlek, ansamlades i den askfraktionen och spädde ut den. Utspädningsfaktorn beräknades vara 2 [30]. Kaolinet tillsätts för att binda kalium och hindra det från att transporteras i form av KCl-ånga till överhettartytor där detta salt orsakar askpåslag och korrosion. Bindningen av kalium visade sig vara effektiv, vilket innebär att frigjort HCl skulle kunna reagera med andra askkomponenter, t.ex. Zn och bilda flyktig ZnCl<sub>2</sub>. Zinkloriden kan, på samma sätt som KCl, adsorberas på kaolin och eventuellt reagera med detta aluminiumsilikat. Sådana mekanismer kan förklara varför Zn anrikades i flygaskan tillsammans med kaolinet. De andra spårmetallerna visade inte så tydliga anrikningar.

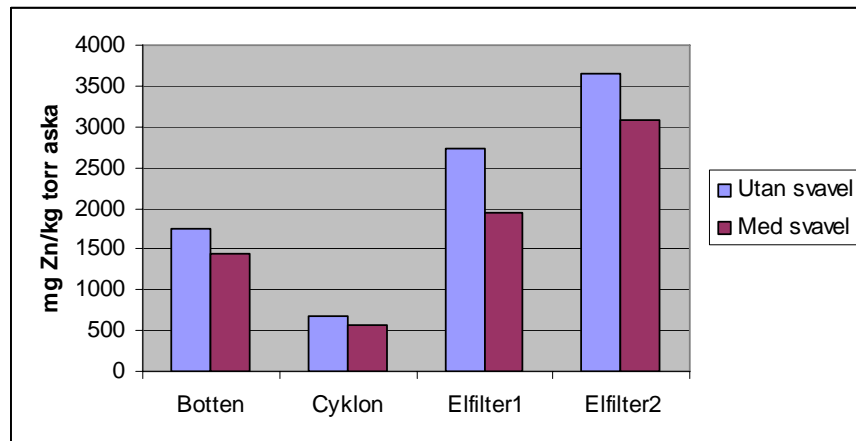


Figur 11. Zn-halt i olika askfraktioner från CFB-bio

Figure 11. Concentration of Zn in different ash flows from CFB-bio

Det har även visats att Zn är mycket begränsat lakbart i flygaska både från fallet med kaolin och från vanlig drift av pannan [35]. Vid det pH som bestämdes av askan, d.v.s. 13, kom <0.1% av zinkinnehållet ut från båda asktyperna, vid pH 7 lakades 1% från askan utan kaolin och 0.5% från aska med kaolin. Vid pH 4 var motsvarande värden 3% och 2.5%. Även vid så låga pH som 4 är alltså en mycket liten del av askans Zn-innehåll tillgängligt i laktest som i det aktuella arbetet utfördes med ett L/S på ca 350 för att simulera användning av askan i återföring till skog. Flygaskor från båda typerna av förbränningsfall lakades även på samma sätt efter härdning med vatten och åldring i 7 månader och zinkutlakningen var <0.1% vid pH 11, 1% vid pH 7 och 3-4% vid pH 4. Dessa försök visade alltså att mobiliteten av Zn i dessa flygaskor är mycket låg och att den inte nämnvärt förändrades av härdning/åldrande.

Figur 12 visar hur Zn fördelar sig i de olika askflödena från BFB-bio i fallen med (M) och utan (U) tillsats av elementärt svavel i förbränningszonen. Resultaten antyder att det fanns mindre Zn i bränslet under den tid pannan eldades utan svavel tillsats än under den vanliga driften med svavel. Zink fördelade sig dock i ungefär samma förhållande i de olika askfraktionerna.



Figur 12. Fördelning av Zn i olika askflöden från BFB-bio (mg/kg torr aska). U=utan svaveltillsats, M=med svaveltillsats

Figure 12. Concentration of Zn in different ash flow from BFB-bio. U=without sulphur addition, M=with sulphur addition

Det är intressant att notera att fördelningen av Zn på de olika askflödena från dessa två fluidbäddpannor eldade med skogsbränsle av liknande typer blir rätt olika. I CFB-pannan sitter Zn i första hand i bottenaskan och den aska som samlas i sandlåset, medan i BFB-pannan ansamlas Zn signifikant i elfilteraskorna. Det är för tillfället svårt att säga vilka skillnader i bränsle eller förbränningsparametrar som ger detta resultat, men det är värt att notera. I båda pannorna använder man ett bäddmaterial som har en signifikant andel fältspater förutom kvarts.

De lakningstest som gjorts för elfilteraskorna från BFB-bio visade ingen signifikant skillnad i lakbarhet för Zn mellan fallen med och utan svavel och lakbarheten var mycket låg (<0.05% av totala Zn-halten) vid pH över 7. För flygaska från CFB-bio var lakbarheten i motsvarande test 0.01-0.03% av totalt Zn. Här fanns en antydning till lägre lakbarhet för fallet med kaolintillsats, men de mobiliserade mängderna är så små att det är svårt att påvisa skillnader.

Jämförelser av olika askflöden med avseende på Zn-halt kan endast göras för en av de avfallseldade pannorna, BFB-avfall. Askor från denna panna har även studerats med olika lakningstest och andra experiment. I ett vanligt batch-lakningstest med vatten (L/S=10) lakades 0.003% av den totala mängden Zn ut från både bottenaska och cyklonaska. När filteraska testades på samma sätt lakades 0.6% ut. Lakvätskan får i dessa test ett pH på ca 10-12 [33]. I tidsupplösta lakningsexperiment har det visats att cyklonaskan lakade ut 0.4% av Zn-innehållet under de första 10 minuterna, medan om tiden som lakvätskan var i kontakt med askan ökades så minskade andelen Zn i lösning. Efter 1 timme hade den sjunkit till 0.02%. Detta visar dels att Zn huvudsakligen måste föreligga i olösliga former och att de Zn-joner som gått i lösning är benägna att adsorberas på mineralytor i askan eller att fällas ut i sekundära föreningar. Visserligen är de studerade askorna uttagna för ett antal år sedan, men det har konstaterats experimentellt att de inte har förändrats kemiskt av lagringen.

### 3.3 EXAFS resultat för rena Zn-föreningar

#### ZnO

Zinkoxid, ZnO, används som exempel för att förklara proceduren för databehandlingen, där EXAFS funktionen,  $\chi(E)$ , tas fram. Vidare i databehandlingen anpassas en teoretisk EXAFS modell med känd geometrisk struktur till EXAFS funktionen. EXAFS funktionen beskriver oscillationerna i absorptionsen enligt följande formel:

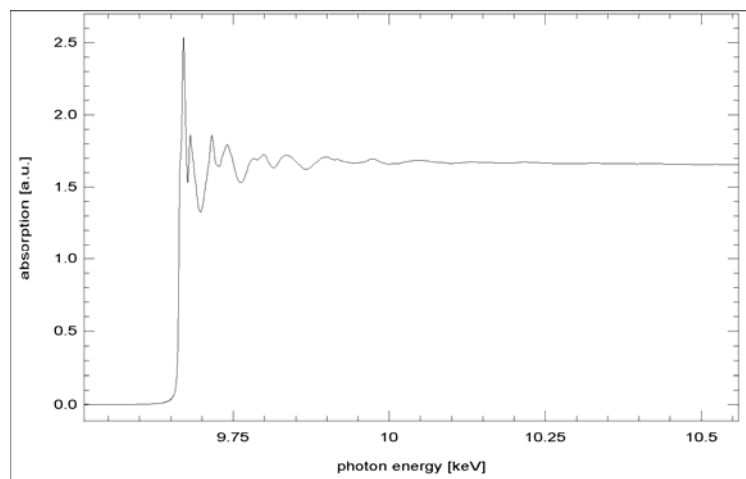
$$\chi(E) = [\mu(E) - \mu_0(E)] / \mu_0(E)$$

där  $\mu$  är den uppmätta absorptionsen och  $\mu_0$  motsvarar absorptionsen för den bestrålade atomen om det inte hade funnits några bakspredare i provmatrisen. Det krävs flera steg för att ta fram den experimentella EXAFS-funktionen:

- i) subtraktion av bakgrunden före absorptionskanten
- ii) normalisering av spektrumet
- iii) omräkning av energiskalan från eV till vågtal  $k$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ).
- iv) extraktion av EXAFS funktionen

#### Subtraktion av bakgrunden

Det experimentella absorptionsspektrat måste korrigeras för påverkan från provmatrisen, samt från effekter från instrumentet, som t ex detektorn. Proceduren i detta steg är att utföra en empirisk datasubtraktion av bakgrunden i spektrum området före absorptionskanten. En linjär funktion anpassas till spektrumet så att absorptionsen i området före absorptionskanten får nollnivå, se Figur 13.



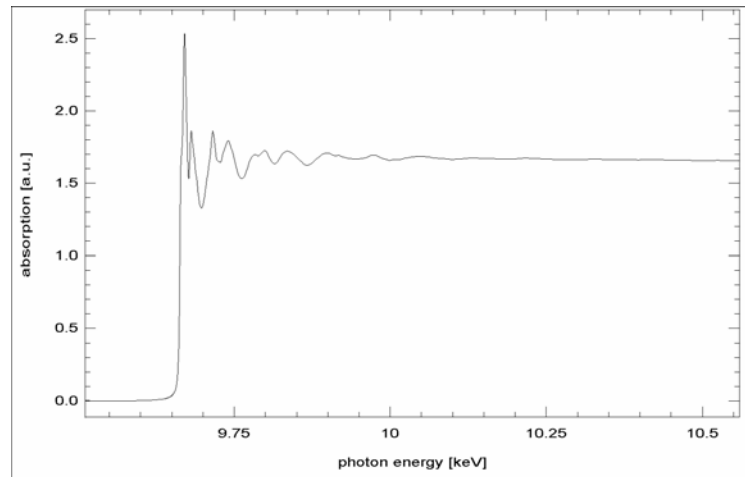
Figur 13. Zn K-kant XAS spektrumet efter subtraktionen av bakgrunden före absorptionskanten.

Figure 13. Zn K-edge XAS spectrum after subtraction of the back ground before the absorption edge.



### Normalisering

Nästa steg i databehandlingen är att normalisera spektrumet, eftersom koncentrationen av Zn i prover, samt tjockleken på provet kan variera från prov till prov. Intensiteten i adsorptionen efter kanten, så kallad kantsteg, är proportionell mot den totala halten av Zn i provet. Följaktligen normaliseras XAS spektrumet mot kant steget, se Figur 14.

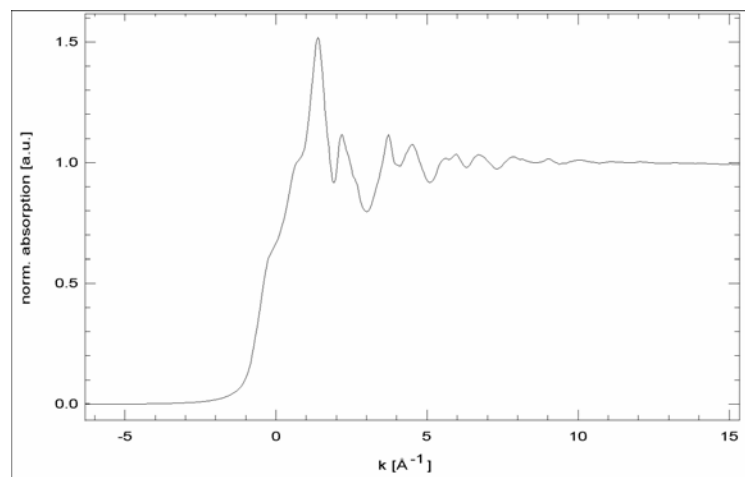


Figur 14. Zn K-kant XAS spektrumet efter normalisering.

Figure 14. Zn K-edge XAS spectrum after normalisation.

### Omräkning av energiskalan till vågtal k

Nästa steg i databehandlingen är att ändra energiskalan från eV till vågtal,  $k$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ), där  $k = \{0.2625(E - E_0)\}^{1/2}$ .  $E_0$  motsvarar energi för absorptionskanten i eV. Det innebär att energin  $E$  vid absorptionskanten  $E_0$  motsvarar vågtalet  $k=0$ , se Figur 15.

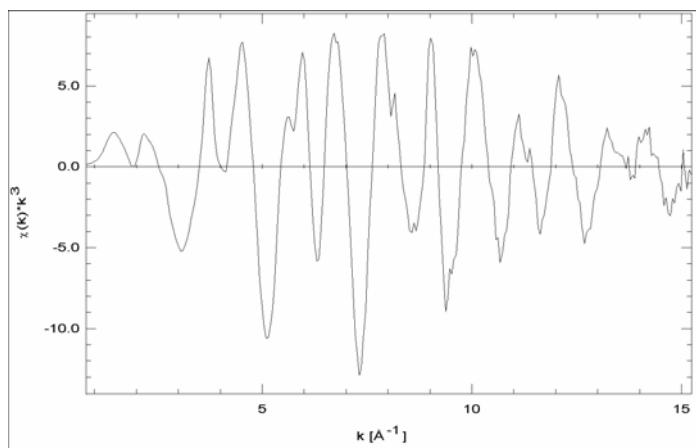


Figur 15. Zn K-kant XAS spektrumet efter omräkningen till vågtal k.

Figure 15. Zn K-edge XAS spectrum after recalculation to wave number k.

### Extraktion av EXAFS funktionen

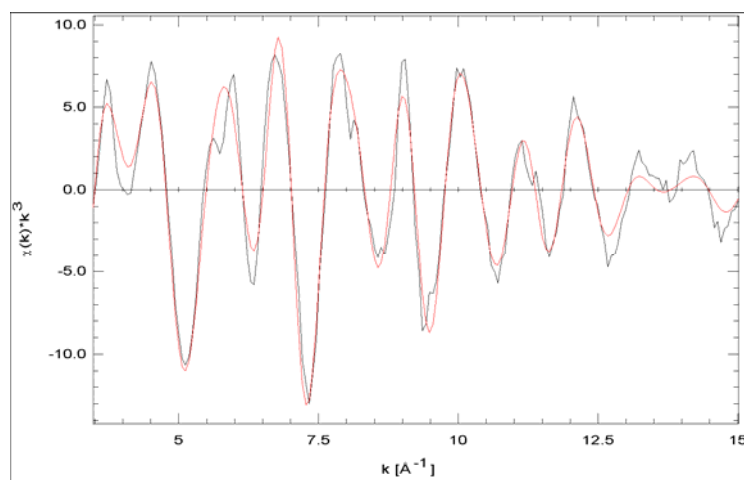
En matematisk funktion anpassas till XAS spektrumet, så att EXAFS funktionen kan extraheras från resten av XAS signalen. Dessutom viktas EXAFS-funktionen med  $k^3$  för att förstärka amplituden vid höga  $k$ -värden, så att signalen från lätta bakspridare som O atomer skall kunna ha en märkbar effekt på EXAFS funktionen (Figur 16).



Figur 16. Zn K-kant  $k^3$ -viktad EXAFS funktion

Figure 16. Zn K-edge  $k^3$  weighted EXAFS function

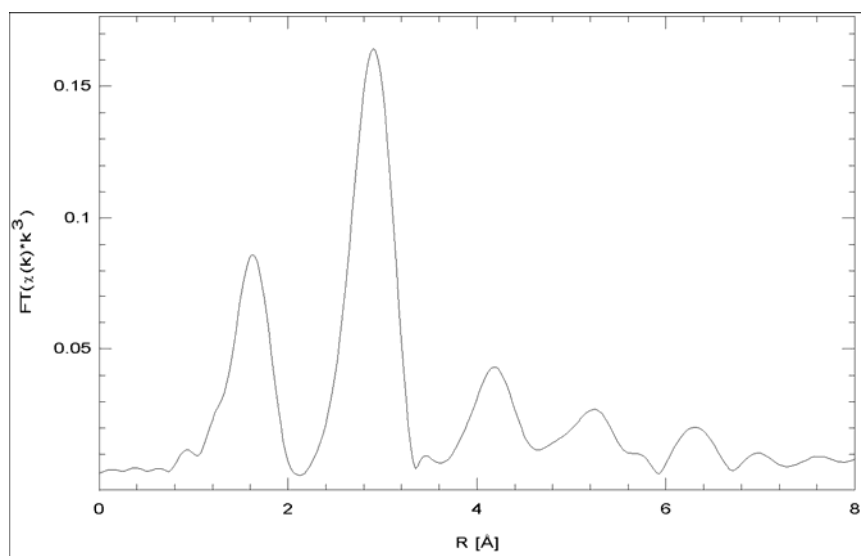
Zinkoxid, ZnO, gav ett bra spektrum där data mellan  $k=3.5$  och  $k=15$  kunde användas. Experimentella data modellerades med Zincit med nr 67454 i NIST-databasen. Passningen mellan den experimentella EXAFS funktionen och den teoretiska modellen kan ses i Figur 17.



Figur 17. Zn K-kant  $k^3$ -viktad EXAFS funktion (svart) för ZnO(s), och den teoretiska modellen (rött).

Figure 17. Zn K-edge  $k^3$  weighted EXAFS function (black) for ZnO(s) and the theoretical model (red).

Fouriertransformering (FT) av den  $k^3$ -viktade EXAFS funktionen visar på vilka avstånd,  $R$  (Å), från centralatomen Zn det finns andra atomer, som sprider tillbaka strålningen från Zn, se Figur 18. Den första toppen i FT motsvarar ett Zn-O avstånd på 1.98Å. Zink sitter tetraedriskt koordinerat till syre. Man kunde även se Zn-Zn avstånd på 3.21-3.25Å. Dessa avstånd motsvarar en tetraedrisk koordinering och en oktaedrisk koordinering till Zn-atomer.



Figur 18. Fouriertransformerad Zn K-kant  $k^3$ -viktad EXAFS funktion för ZnO(s).

Figure 18. Fouriertransformed Zn K-edge  $k^3$ -weighted EXFAS function for ZnO(s).

### ZnCl<sub>2</sub>

Zinkklorid är en mycket hygroskopisk förening och trots att den rena föreningen torkades noga innan den blandades med bornitrid tog den upp vatten och övergick till en form som liknade ZnCl<sub>2</sub>·1.33 H<sub>2</sub>O (nr 22125 i NIST-databasen).

I ZnCl<sub>2</sub> utan kristallvatten sitter Zn tetraedriskt koordinerat (4-koordinerat) till Cl med 2.31Å bindningslängder.

I Zn-klorid med kristallvatten finns två koordineringar för Zn:

Tetraedriskt med 2.23, 2.24, 2.28, 2.35 Å bindningar mellan Zn och Cl

Oktaedriskt med Zn-Cl 2.60Å (2 st) och Zn-O 2.02Å (4st)

Modelleringen för vår zinkklorid gav 4 st Zn-Cl avstånd på ett medelavstånd av 2.21Å. FT-toppen är bred, vilket antyder att alla avstånden inte är helt lika. Dessutom visade vår standard Zn-O avstånd på 1.97Å vilket stämmer rätt väl med databasens värde 2.02Å för den rena föreningen ZnCl<sub>2</sub>·1.33 H<sub>2</sub>O.

### ZnS

EXAFS data för ZnS modellerades med dataset nr 15477 Wurtsite vilket visade sig ge bra passning. Enligt databasen finns det ett Zn-S avstånd på 2.340-2.342Å (tetraedrisk

koordination) och ett på 4.483Å (oktaedrisk koordination). Dessa två avstånd fanns i mätdata och avstånden blev 2.33Å respektive 4.51Å. Dessutom har Wurtsite ett Zn-Zn avstånd på 3.822-3.824Å och detta återfanns i våra data på 3.84Å. På detta avstånd sitter 12 Zn-atomer runt den centrala Zn-atomer.

### ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

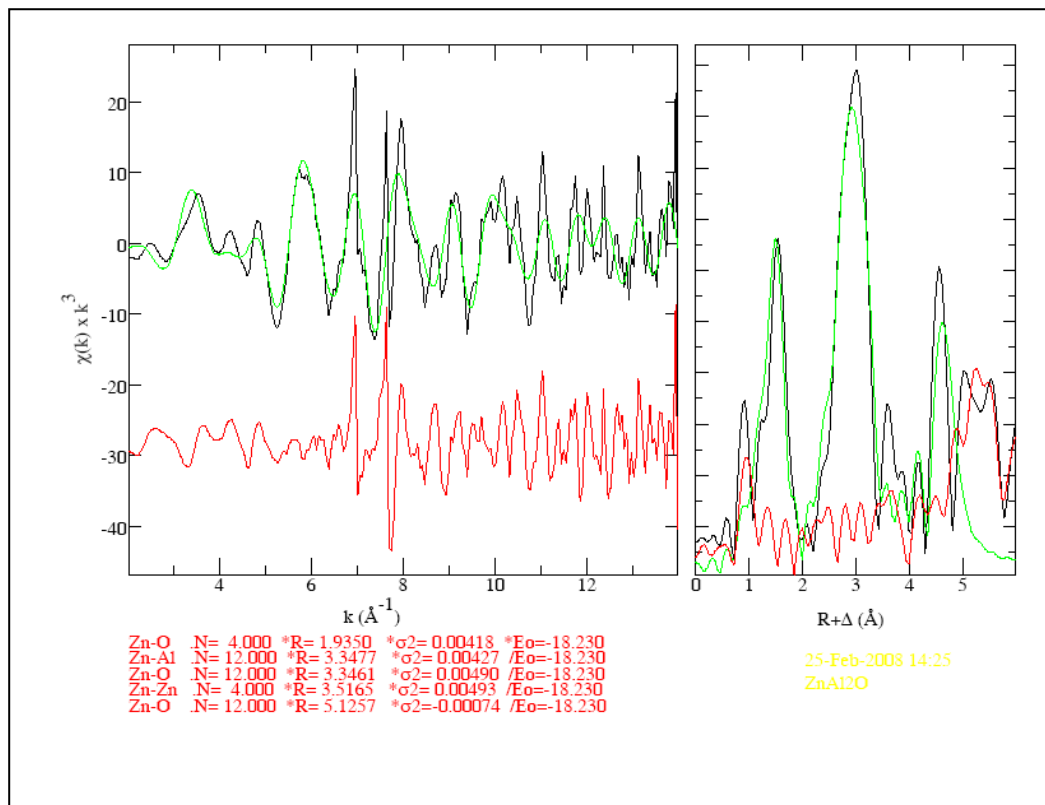
Uppmätta EXAFS-data för den labtillverkade föreningen stämmer bra överens med standard nr 94155 i NIST-databasen. En modell baserad på de sex kortaste avstånden visade följande (Tabell 9):

Tabell 9. Koordination av bakspridare runt den centrala Zn-atomer i ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
Table 9. Coordination of scatterers around the central Zn atom in ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

centralatom-spridare	avstånd mätdata	avstånd NIST	koordination av spridare runt Zn
Zn-O	1.94Å	1.97Å	4
Zn-Al	3.36Å	3.354Å	12
Zn-O	3.37Å	3.39Å	12
Zn-Zn	3.51Å	3.50Å	4
Zn-O	4.39Å	4.278Å	12
Zn-O	5.13Å	5.089Å	12

Det labtillverkade aluminatet analyserades även med XRD vilket visade god överensstämmelse med ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Dock var topparna breda vilket visar att det finns en viss spridning i avstånd mellan atomplanen. Den tillverkade föreningen var alltså visserligen rätt förening, men den var inte helt välkristalliserad. Det var förvånansvärt lätt att tillverka den från ZnO och Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i stökiometriska mängder genom att mortla samma utgångsmaterialen och utsätta blandningen för 900°C över natten. Den aluminiumoxid som användes var dock inte korund utan en oxid med mindre stabil kristallstruktur. Detta bedöms vara en situation som kan uppträda i verkligheten eftersom man under en förbränningssituation kan tänka sig att det finns nybildad aluminiumoxid i askpartiklarna, speciellt i sopförbränningsaska. Uppehållstiden vid hög temperatur var kanske inte helt realistisk och man kunde göra försök att korta den för att se hur snabbt aluminatet bildas. Det faller dock utanför ramen för detta projekt.

Det är intressant att notera att de tre avstånden 3.36, 3.37 och 3.51Å faller inom samma topp i fouriertransformen av EXAFS-data (den stora toppen i Figur 19). Eftersom området k=2 till k=14 användes ska upplösningen statistiskt sett vara 0.11Å. Skillnaden mellan 3.51Å och 3.36Å är 0.15Å vilket visar att brusnivån i mätningarna gör att upplösningen inte blir optimal.



Figur 19. Modellering av uppmätta EXAFS-data för labtillverkad  $ZnAl_2O_4$  med sex teoretiska spridningsvägar (se texten ovan).

Figure 19. Modelling of measured EXAFS data for lab made  $ZnAl_2O_4$  with six theoretical scattering distances (see text above).

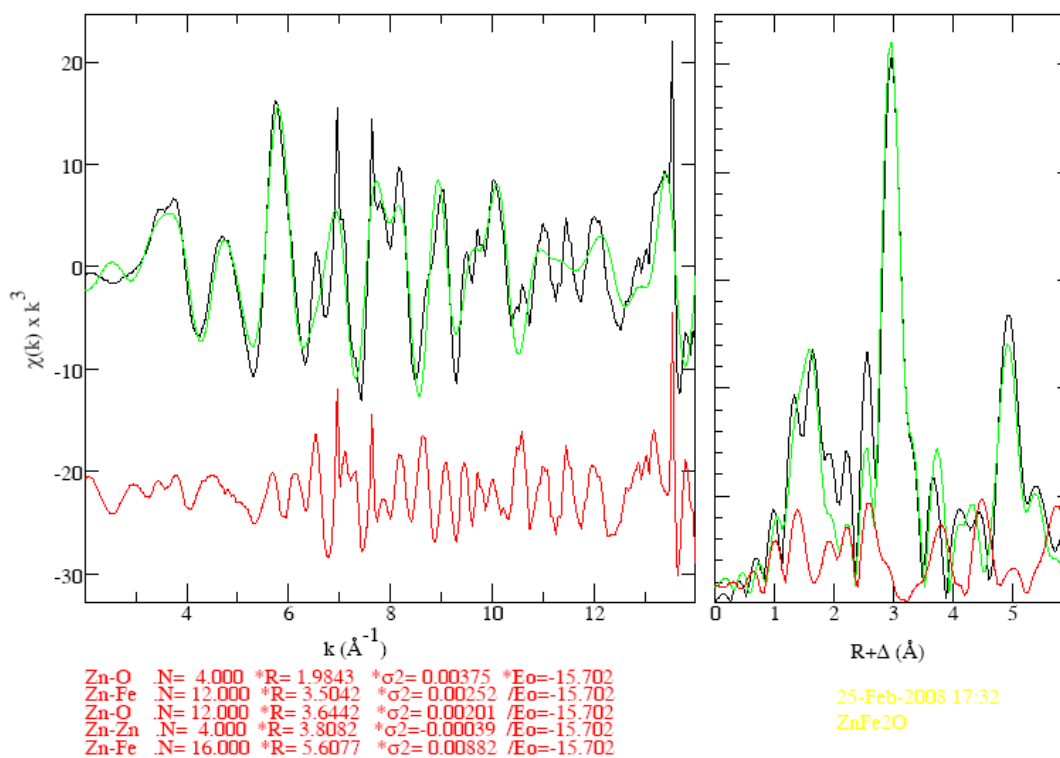
### **ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**

Den labtillverkade ferriten analyserades även med XRD vilket visade god överensstämmelse med  $ZnFe_2O_4$ . XRD-resultaten visade också att föreningen var väl kristalliserad. Syntesen gjordes med samma metod som för aluminatet, dvs från en väl mortlad blandning av ZnO och  $Fe_2O_3$  i stökiometriska mängder och vid 900°C över natten. Frankliniten var lite svårare att få i ren form än aluminatet, men större delen av blandningen hade reagerat efter 1 dygn och endast spår av ZnO återstod då.

Uppmätta EXAFS-data för den labtillverkade zinkferriten modellerades med dataset nr 28511 i NIST-databasen. Sju spridningsvägar användes och resultatet visas nedan i Tabell 10:

Tabell 10. Koordination av bakspridare runt den centrala Zn-atomen i ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
 Table 10. Coordination of scatterers around the central Zn atom in ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

centralatom-spridare	avstånd mätdata (Å) modell	avstånd NIST (Å)	koordination av spridare runt Zn
Zn-O	1.98	1.996	4
Zn-Fe	3.50	3.500	12
Zn-O	3.64	3.534	12
Zn-Zn	3.81	3.656	4
Zn-O	4.55	4.491	12
Zn-O	5.24	5.354	12
Zn-Fe	5.61	5.484	16



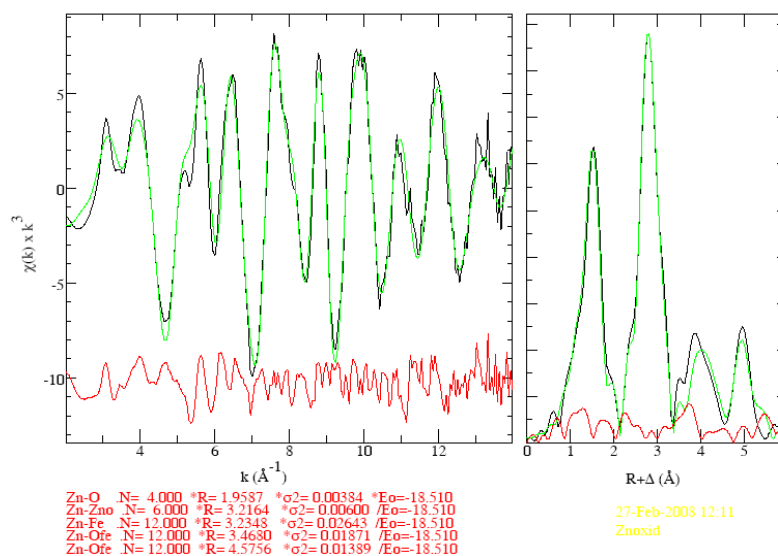
Figur 20. Resultat från modellering av EXAFS data för labtillverkad ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Figure 20. Results from modelling of the EXAFS data for lab made ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

De två avstånden 3.50 och 3.64Å faller inom samma topp i fouriertransformen av EXAFS-data (den stora toppen i Figur 20). Eftersom området  $k=2$  till  $k=14$  användes ska upplösningen statistiskt sett vara 0.11Å. Skillnaden mellan 3.50Å och 3.64Å är 0.14Å vilket visar att brusnivån i mätningarna gör att upplösningen även här inte är optimal.

### Blandning av $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ och $\text{ZnO}$

En blandning av 1%  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  och 1%  $\text{ZnO}$  i bornitrid användes för ett test på om man skulle kunna skilja oxiden och ferriten åt om de skulle förekomma i samma prov. Resultatet visade i FT fyra breda toppar och en mindre topp, Figur 21. De fyra breda återfinns vid 1.96Å, 3.22Å, 4.4Å och 5.4Å. Om man jämför med resultatet för franklinite ovan ser man att den kraftiga toppen vid 5.4Å slår igenom tydligt även för blandningen. För båda föreningarna finns en stark topp som motsvarar avståndet mellan zinkatomen och de närmaste andra metallatomerna.



Figur 21. Resultat från modellering av EXAFS data för en blandning av  $\text{ZnO}$  och  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$

Figure 21. Results from modelling of the EXAFS data for a mixtur of  $\text{ZnO}$  and  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$

I tabell 11 nedan visas resultaten från modelleringen och det teoretiska avstånden.

Tabell 11. Koordination av bakspridare runt den centrala Zn-atomen i ZnO respektive ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
 Table 11. Coordination of scatterers around the central Zn atom in ZnO and ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

centralatom-spridare	avstånd mätdata (Å) modell	avstånd NIST (Å) för varje förening separat	koordination av spridare runt Zn
<b>zinkferrit</b>			
Zn-O	1.96	1.996	4
Zn-Fe	3.47	3.500	12
Zn-O	3.47	3.534	12
Zn-Zn	3.69	3.656	4
Zn-O	4.58	4.491	12
Zn-O	5.25	5.354	12
Zn-Fe	5.63	5.484	16
<b>zinkoxid</b>			
Zn-O	1.96	1.98	4
Zn-Zn	3.22-3.23	3.21	2
Zn-Zn	3.22-3.23	3.25	6
Zn-O	3.75	3.80-3.81	9
Zn-O	4.58	4.575	6
Zn-O	-	4.96-5.00	9

I det här fallet dominerade ZnO det sammantagna EXAFS-spektrat så att bidragen från Franklinite drunkade i de tre första topparna. Den fjärde toppen, däremot, dominerades av Franklinite. Det är möjligt att man skulle kunna skilja på Zn-Zn avstånd och/eller Zn-Fe avstånd på 3.22Å respektive 3.50Å om man kunde samla data med mindre brus. De längre avstånden kanske inte syns när föreningarna förekommer i lägre halter än i vårt standardprov. Är halten så låg att bara det kortaste Zn-O avståndet syns kan man inte skilja föreningarna åt eller säga om båda finns.

### 3.4 Modellering av EXAFS-data för askprov med teoretiskt beräknade spridningsvägar från rena föreningar

I utvärderingen av data för proven användes teoretiska värden för följande föreningar (NIST), Tabell 12.



Tabell 12. Teoretiska data för zinkföreningar som användes i modelleringen av EXAFS-resultat för askproven.

Table 12. Theoretical data for the zinc compounds that were used in the modelling of EXAFS data for the ash samples

Förening	Centralatom - bakspridare	Koordinations-tal	Avstånd (Å)	Ref nummer i NISTdatabasen
ZnO	Zn-O	4	1.98-1.99	67454
	Zn-Zn	4	3.21	
	Zn-Zn	6	3.25	
Zn(OH) <sub>2</sub>	Zn-O	4	1.94-1.97	50477
	Zn-Zn	4	3.40-3.41	
Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Zn-O	4	1.95-1.96	20093
	Zn-Zn	1	3.12	
	Zn-Zn	3	3.22-3.25	
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Zn-O	4	1.97	94155
	Zn-Al	12	3.35	
	Zn-O	12	3.39	
	Zn-Zn	4	3.50	
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Zn-O	4	2.00	28511
	Zn-Fe	12	3.50	
	Zn-O	12	3.53	
	Zn-Zn	4	3.66	
ZnCl <sub>2</sub>	Zn-Cl	4	2.31	26154
ZnCl <sub>2</sub> ·1.33H <sub>2</sub> O	Zn-Cl	4	2.23, 2.24, 2.28, 2.35	22125
	Zn-Cl	2	2.60	
	Zn-O	4	2.02	
ZnS	Zn-S	4	2.34	15477
	Zn-Zn	12	3.82	
ZnSO <sub>4</sub>	Zn-O	2	1.97	71018
	Zn-O	2	2.11	
	Zn-Zn	2	3.37	
	Zn-S	4	3.20-3.23	

I Tabell 12 finns till exempel en rad Zn-O avstånd som är relativt lika (1.94-2.0Å). Som nämndes i avsnittet om de rena Zn-föreningarna ovan är den statistiska upplösningen mellan två toppar i Fouriertransformen beroende av hur stort område i k man har användbara data för. Upplösningen är ca 0.11-0.14Å mellan två tydligt särskiljbara toppar för våra data, vilket betyder att de avstånd vi får fram är medelavstånd. Medelavståndet kommer naturligtvis att dras åt det värde som är vanligast förekommande i de aktuella Zn-föreningarna vilket gör att vi kan få en indikation om vilka specier som förekommer i högst halt. I praktiken betyder detta att om man analyserar ett prov som innehåller ZnO (Zn-O avstånd 1.98-1.99 Å) och Zn(OH)<sub>2</sub> (Zn-O avstånd 1.94-1.97 Å) så kommer den gemensamma Zn-O toppen att dras åt ett kortare avstånd om hydroxiden överväger haltmässigt och vice versa.

### 3.4.1 Askor från Biobränsleförbränning

På grund av att datainsamlingen tog mycket mera tid än beräknat blev det nödvändigt att minska antalet prover från varje anläggning. Fokus lades på de askflöden som borde visa störst skillnader, nämligen bottenaska och flygaska.

#### CFB-bio

Bottenaskornas EXAFS-data beskrevs bäst med en modell baserad på  $Zn_2SiO_4$  med mindre inslag av  $ZnAl_2O_4$  och/eller  $Zn(OH)_2$ . Det troligaste är att zinkspecier från bränsleaskan har bundits in i sandkornens ytskikt. Eftersom sandkornen innehåller både kvarts ( $SiO_2$ ) och fältspat (aluminiumsilikater) är föreningar av typen Zn-silikat och Zn-aluminat troliga. Om Zn-föreningarna sitter på kornen ytor kan de också ta upp lite vatten ur luften under lagring av askan och då bilda hydroxid lokalt. Det var ingen skillnad mellan fallen med och utan kaolin, vilket man heller inte skulle vänta sig eftersom kaolinet ansamlades i flygaskan.

Data för flygaska från fallet utan kaolintillsats stämde bäst mot en modell baserad på  $Zn_2SiO_4$ ,  $ZnAl_2O_4$  och eventuellt  $Zn(OH)_2$ . Data innehöll mycket brus, men precis som för bottenaskan var det mest framträdande spridaravståndet (Zn-O) kort, ca 1.95Å och data visade också på Zn-Zn eller Zn-Al på avstånden 3.2-3.4Å.

För flygaskan från testet med kaolin visade data ganska tydligt att Zn var övervägande bundet som silikat med inslag av klorid. Som nämnades tidigare i rapporten kan anrikningen av Zn i flygaskan bero på att ökad bildning av flyktig  $ZnCl_2$  i detta test eftersom mera HCl finns tillgänglig i rökgasen. Zinkkloriden har sedan reagerat med kaolin och därmed har zink i ännu högre grad än normalt bundits i silikatform och burits över till flygaskan.

#### BFB-bio

##### *Bottenaskor*

EXAFS spektra för bottenaska från förbränningsfallet utan svavel visade närvaro av syre på avståndet 1.93Å och zink på avståndet 3.27Å. Dessa avstånd till bakspridare runt Zn indikerar att Zn övervägande sitter i silikat, hydroxid eller möjligen aluminat.

Bottenaskan från fallet med svavel gav spektra som visade Zn-O på 1.94Å, Zn-Zn på 3.25Å och Zn-Zn på 3.40Å. Dessa kombinationer visar på både silikat- och hydroxidbundet Zn. Dessutom fanns svaga toppar som tydde på närvaro av zinksulfid vid 2.34Å. Det är svårt att skilja på klor och svavel med EXAFS men i detta fallet kan inte kloriden vara stabil vilket pekar entydigt på sulfid.

##### *Cyklon- och elfilteraskor*

EXAFS-data för aska från elfilter 2 var svåra att hitta en bra modell för. Det som passade bäst för Elfiler2, förbränningsfallen med svavel, var en modell baserad på följande Zn-spridare-avstånd:

Zn-O 1.95Å; Zn-Zn 3.08Å; Zn-Zn 3.57Å; Zn-Zn 3.71Å; Zn-S 2.28Å

De två första avstånden är ungefär lika vanliga vilket stämmer med att det koordinerar 4 syreatomer och 4 zinkatomer runt den centrala Zn-atomen i willemitstrukturen. Att avstånden Zn-O och Zn-Zn är korta indikerar också att Zn sitter i en silikatfas, medan avståndet Zn-Zn 3.57Å tolkas som att det även finns en del aluminat eller ferrit/spinell.

Zn-Zn 3.71Å och Zn-S 2.28Å kommer troligen från ZnS.

Några data-set samlades för aska från Elfilter 1 från fallet med svavel och dessa visade samma mönster som data för Elfilter 2, med den lilla skillnaden att Zn-Zn avståndet vid ca 3.1Å var ännu mera vanligt för den askan än för askan från Elfilter 2. Skillnaden mellan dessa askor är att Elfilter 1 innehåller betydligt mera silikat än Elfilter 2 (Tabell 4) vilket styrker tolkningen att detta Zn-Zn-avstånd härrör från Zn i silikatfas.

Cyklonaskan från fallet med svavel innehåller bara 570 mg Zn per kg torr aska, vilket är lite väl lågt för EXAFS-mätningar med Lytle-detektorn. Data innehöll mycket brus och det man kunde se var Zn-O på avståndet 1.92Å. Som framgår av Tabell 13 är flera olika associationsformer för Zn möjliga. De mest troliga är hydroxid, silikat och aluminat, men på grund av den höga brusnivån i data kan inte oxid och ferrit uteslutas heller.

För fallet utan svaveltillsats samlades data för aska från Elfilter 1 och 2, men inte för cyklonaska. Aska från båda elfilteraskorna modellerades med ungefär samma atomavstånd som beskrevs för motsvarande aska från fallet med svavel. Även i det här fallet är Zn-O på 1.94Å och Zn-Zn på 3.10Å de vanligaste. Dessutom syns Zn-S på 2.28Å och Zn-Zn på 3.60Å. Tolkningen av data är alltså densamma som för fallet med svavel dvs normalfallet.

### **3.4.2 Härdad och åldrad biobränsleaska**

#### **Roster-bio**

##### *Aska 1 lagrad i stuka under 1.5 år*

EXAFS-data visade bara den närmaste grannen till Zn vilken är syre och den finns på avståndet 1.95Å, vilket tyder på att Zn bundits till en hydroxidfas alternativt en silikat- eller aluminatfas. Det finns svaga antydningar i data på att det finns ytterligare Zn-atomer på ett avstånd av 3.2-3.3Å vilket inte motsäger dessa förslag. Troligen är det en kombination av dessa faser som inhyser Zn.

Att data inte visar tydligare Zn-Zn-avstånd tyder på att Zn sitter i små adsorberade enheter eller att den har gått in i en blandfas där den substituerat någon annan 2-värd jon.

##### *Aska 2 lagrad i stuka under 0.5 år*

De data som erhöles för detta askprov visade också på syre som den atom som är vanligast som närmaste granne till zink. Zn-O avståndet är enligt modelleringen 1.97Å vilket i sig kan betyda att Zn sitter bundet i form av oxid (1.98-1.99Å), hydroxid (1.94-

1.97Å), silikat (1.95-1.96 Å) eller aluminat (1.95 Å). Förutom att syre syns som den närmsta bakspridaren, indikerar också modellen närvaron av andra Zn-atomer på avstånden 3.17Å och 3.40Å vilket gör att de mest troliga associationsformerna för Zn är  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  och  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ . Man kan inte heller utesluta att oxiden eftersom Zn-O avståndet är så pass långt.

Det syns också indikationer på Cl-atomer på avstånden 2.38Å och 2.59Å från Zn-atomer. Det tyder på en hydratiserad zink-klorid i låg halt.

### **BFB-bio**

*Aska från normal drift med svavel härdad och lagrad ute i ca 1,5 år (total åldringstid före analys 4 år)*

Den vanligaste grannatomen till Zn är syre och medelavståndet mellan dessa atomer är relativt kort, 1.94Å, vilket tyder på bindning i hydroxid, silikat eller aluminat. De toppar i Fouriertransformen som skulle kunnat visa dessa föreningars karakteristiska Zn-Zn avstånd är i de aktuella mätdata för svaga för att man ska kunna dra några slutsatser om vilken förening som är den troligaste. Däremot finns det en signal som visar att det finns Zn-Zn avstånd i storleken 3.71Å. Eftersom detta passar bäst på Zn-Zn avstånden i ZnS testades en modell baserad på  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  och en liten andel ZnS. Modellen gav en god passning till det uppmätta EXAFS-spektrumet vilket gör det troligt att Zn i huvudsak sitter i hydroxid, silikat eller aluminat och att det finns små mängder ZnS närvarande. Hade det funnits klorid så hade den varit hydratiserad och det hade givit andra EXAFS-data.

*Aska från drift utan svavel härdad och lagrad ute i ca 0,5 år (total åldringstid före analys 3 år)*

Även för denna aska visar EXAFS-spektra ett Zn-O avstånd på 1.94Å som det vanligaste och Zn-atomer på ett avstånd av 3.36Å vilket pekar på zinkhydroxid som vanligaste associationsform.

### **3.4.3 Aska från avfallsförbränning**

#### **BFB-avfall**

EXAFS-data har samlats för bottenaska, cyklonaska och filteraska. Data för alla askorna hade hög bakgrund som troligen orsakas av fluorescens från alla olika metaller som finns i askorna.

##### *Bottenaska*

Den vanligaste grannen till Zn är syre. Andra Zn-atomer ser man bara spår av. Data visade på Zn-O avstånd på 1.95Å och Zn-Zn på 3.2-3.5Å. Slutsatsen blir att det troligen är en blandning av Zn-silikat och Zn-hydroxid, men att oxiden inte kan uteslutas.

### *Cyklonaska*

Trots att halten Zn i cyklonaska är ca 6000 mg/kg TS gav den EXAFS-spektrum med så mycket brus att man bara kan se att Zn har syre som vanligaste närmaste granne på ett avstånd som är ca 1.98Å. Detta indikerar ZnO eller Zn som enstaka joner i/på oxidiska mineral.

### *Filteraska*

EXAFS-spektra för filteraskan domineras av Zn-O avstånd på 1.96Å. Med en modell som dessutom innehåller Zn-Zn avstånd på 3.1-3.2Å och Zn-Cl på 2.60Å beskrivs data relativt väl. Zink finns troligen i silikatfas, alternativt en hydroxidfas och som  $ZnCl_2 \cdot 1.33 H_2O$ . Mängden klorid är mycket liten jämfört med den oxidiska zinkformen.

### **Roster1-avfall, elfilteraska**

Askan innehåller ca 2 % Zn och den troligaste specieringen är Willemite ( $Zn_2SiO_4$ ) och en liten mängd  $ZnCl_2$  baserat på den modell som gav bäst överensstämmelse med mätdata. Det kan dock inte uteslutas att det finns någon annan förening som har ett Zn-O avstånd på 1.98Å, t.ex. zinkoxid eller franklinit. Förfining på antal spridare av varje typ (N) gav 3.7 syre på 1.98Å, 0.4 Zn på 3.10Å, 0.4 Zn på 3.24Å och 0.4 Cl på 2.31Å. Förhållandena i silikatet ska egentligen vara 4:1:3 för antalet O, Zn och Zn runt centralatomen. Med tanke på att EXAFS-funktionen dämpas exponentiellt med avseende på R blir intensiteten lägre ju större R är. Data ovan verkar alltså vara rimliga för att det skulle vara silikatbundet Zn i huvudsak och att kloridinslaget är maximalt en tiodel av den totala Zn-mängden.

### **Roster2-avfall, elfilteraska och Roster3-avfall, elfilteraska**

EXAFS-spektra för båda askorna innehöll en stark och bred topp runt 2Å och en svagare topp vid ca 2.6Å. Ytterligare toppar vid större avstånd fanns inte. En modell baserad på Zn-O 1.96Å, Zn-Cl 2.19Å och Zn-Cl 2.79Å beskrev data väl. Det betyder att Zn har bundits till oxidiska mineral i former som ZnO,  $Zn(OH)_2$ , Zn-silikat, Zn-aluminat och/eller Zn-innehållande spinell såsom franklinit. Att det inte syns Zn-Zn avstånd motsvarande dessa föreningar tyder på att Zn har gått in i mineralen och ersatt andra två-värda metalljoner på enstaka platser. Den zinkklorid som troligen finns i askorna innehåller en del kristallvatten.

## 4 Resultatanalys

*Möjligheter och begränsningar för identifiering av metallföreningar i aska med EXAFS-metoden.*

När man undersöker vilka föreningar ett visst element föreligger i inom en matris av andra material vill man gärna använda en icke-förstörande metod där man inte riskerar att resultaten innehåller fel och artefakter på grund av att man har behandlat provet på något sätt. Detta gör att olika spektroskopiska metoder som kan appliceras på ett obehandlat prov är lämpliga. Det finns en rad sådana metoder, men eftersom de metaller vi är mest i behov av att studera i aska finns med i låga halter är det inte så många metoder som verkligen går att använda. Vanlig röntgenpulverdiffraktion (XRD) baserad på strålning från röntgenrör, som i och för sig visar ”fingeravtryck” av kristallina föreningar, har en detektionsgräns på ca 2 vikt% av varje kristallin förening och fungerar inte för analys av spårmetallföreningar. Det finns ett antal röntgenbaserade metoder som har utvecklats sedan man lyckades åstadkomma kraftigare röntgenstrålning vid synkrotronanläggningar världen över. Det finns till exempel diffraktions-spektroskopi, tomografi och fluorescensspektroskopi. I den senare gruppen ingår EXAFS metoden. Med sådana metoder har man bättre chans att kunna skaffa sig information om närvaro, halt och kemisk omgivning för metallatomer i låga halter i olika matriser. Hur kraftfull den spektroskopiska analysen är beror på tekniska faktorer i själva produktionen av röntgenstrålningen, dvs på synkrotronringens tekniska data. Det beror också på hur effektivt man kan monokromatisera och fokusera strålen innan den träffar provytan och på hur väl detektorsystemet fungerar (detektorns förhållande signal till brus). Tekniken som används på Maxlab utvecklas hela tiden och en ny detektor har i mars 2008 tagits i bruk. Den kommer att ge data med bättre signal till brus och därmed kommer man att kunna mäta på metaller i lägre halter.

På grund av de faktorer som diskuteras ovan är det svårt att ange någon specifik detektionsgräns för EXAFS metoden i sig. I vissa anläggningar finns det mätstationer med mikrofokuserad stråle där man kan studera en del av en askpartikel i taget. Den bestrålade ytan är där några mikrometer i diameter. Detta ger väldigt mycket information om kemiska förhållanden i mikroskala, men då har man problemet att bedöma hur relevanta de resultaten är för hela provmaterialet.

Resultatet man får från en EXAFS-mätning för en viss metall är dessutom beroende av sammansättningen hos provmatrisen där metallen befinner sig. Om man har en förening av metallen i fråga i en matris som inte absorberar röntgenstrålning kan man få mycket information om föreningen fastän den finns i låg halt. Om man däremot har föreningen i en blandning av olika fasta faser som absorberar röntgenstrålning och sänder ut sin egen fluorescensstrålning blir resultatet betydligt sämre och mera otydligt.

De analyser vi utförde på askor i detta arbete gjordes med en bulkmetod, vilket betyder att den bestrålade provytan var ca 1 mm i diameter. Det ger ett medelresultat för Zn-specieringen i provmaterialet. Våra resultat visar att gränsen för när det är möjligt att få information om vilken Zn-atomens vanligaste närmaste grannatom är ligger vid en Zn-halt i askan på 500-1000 mg/kg TS. Detta är ungefär samma område som vi har funnit i

tidigare arbete på kopparföreningar i askor. Vissa askor, speciellt avfallsaskor, innehåller komponenter som stör i EXAFS-spektrumet. Vilka komponenter det handlar om är i dagsläget oklart.

Metallerna absorberar röntgenstrålning vid flera olika energier, vilket betyder att de har flera ”absorptionskanter”. Om provet innehåller flera metaller kan detta resultera i överlapp. För vissa metaller kan det vara svårt att finna en absorptionskant som är användbar eftersom det ligger andra absorptionskanter för andra metaller för nära. Detta måste utredas i varje tillämpning. I de mätningar vi har gjort på askor har vi inte sett några sådana störningar i EXAFS-data för Zn.

Den sammanfattande bedömningen av EXAFS-metoden är att den ger information om metallers speciering i askor, men att man måste ta hänsyn till att det kan vara svårt att skilja mellan olika föreningar och att man, för att få någon meningsfull information i en bulkanalys, bör ha en metallhalt på minst 1000 mg/kg TS.

#### *Zn-speciering i torra trädbränsleaskor*

Det huvudsakliga resultatet från EXAFS analyserna på torra trädbränsleaskor från förbränning i fluidiserad bädd var att zink är bundet i silikat samt till viss del i aluminat och hydroxid. I vissa askor från panndrift med svaveltillsats observerades en mindre andel zinksulfid och i filteraska från en testperiod med kaolintillsats hittades små mängder zinkklorid. EXAFS-data för filteraskan från kaolinförsöket visade tydligt silikatbundet Zn vilket tolkas som att zink liksom kalium binds in i kaolinstrukturen vid rökgastemperaturer. Detta stämmer med resultat från andra undersökningar t.ex. av keramiska infodringar i anläggningar för högtemperaturprocesser [36]. Struis och medarbetare studerade flygaska från avfallsförbränning och vad som hände med metallerna i den under en värmebehandling. När askan behandlades vid 550-750°C i inert atmosfär kom askans svavel- och klorinnehåll att bilda ZnS och ZnCl<sub>2</sub> [4]. I fallet med kaolintillsats vid förbränning binds kalium från gasformig KCl till kaolinet genom en kemisk reaktion. Det finns då en större mängd HCl i rökgasen och denna kan bilda flyktiga klorider med andra metaller t.ex. zink. Zink skulle då transporteras i kloridform tillsammans med kaolinpartiklar i rökgasen och kunna reagera på samma sätt som KCl vilket skulle resultera i större mängd Zn samt mer silikatbundet Zn i flygaskan än normalt. Det är också vad våra resultat visar på.

Lakteter som utförts på de aktuella askorna visade på mycket låg andel lakbart zink. Även vid pH 4 och L/S 350 var den lakbara andelen i filteraska endast ett par procent av zinkinnehållet. Vid högt pH (11-13) var andelen lakbart i motsvarande test mindre än 0.1% vilket visar att även om askan innehåller några procent Zn i löslig form så kommer detta att adsorberas till mineralytor i askmatrisen så länge pH-nivån är hög. Mineralytor blir negativt laddade när de är i kontakt med en vattenlösning med ett pH som ligger över mineralets iso-elektriska punkt. Med iso-elektrisk punkt menas det pH där mineralytan har en nettoladdning som är noll. Som ett exempel kan nämnas att för mineral som innehåller aluminiumoxidheter är detta pH så lågt som ca 5. Silikatmineralens iso-elektriska punkter ligger i samma område. Det betyder att när askan innehåller silikater eller aluminiumsilikater (fältspater) kommer det att finnas gott om negativt laddade ytor där upplösta metalljoner (t.ex. Zn<sup>2+</sup>) kan adsorberas. Detta

gäller även i jord där lermineral (skiktformade aluminiumsilikater) finns närvarande. För de flesta lermineral ligger den isoelektriska punkten i pH-området 6.5-8.5 men sådana mineral har, förutom sin pH-beroende ytladdning, även en permanent negativ laddning. Därmed tar de effektivt upp metalljoner ur markvattnet och utgör en pool av näringsämnen för växterna.

#### *Zn-speciering i härdad och åldrad trädbränsleaska*

När trädbränsleaskor härdas tillsätter man vatten, blandar den fuktade massan och lägger den att åldras på en hårdgjord yta utomhus. När vatten tillsätts omvandlas reaktiva oxider, i huvudsak CaO, i askan till hydroxid. Hydroxiderna kommer under åldrandet att, i mån av tillgång på CO<sub>2</sub>, att omvandlas till karbonat. Dessutom sker ett antal reaktioner där silikatmineralen i askorna är inblandade. Vid höga pH är silikat- och aluminatmineral till en del lösliga och kan då bilda hydratiserade kalciumsilikater med de kalciumjoner som finns i överskott i askans porvätska. Dessa reaktioner liknar de som sker i s.k. puzzolana system där porösa silikater aktiveras av kalciumhydroxid. I antikens Rom användes detta i tillverkning av puts på byggnader och i murbruk. Deras puzzolana material kom från avlagringar av vulkanisk aska och innehöll mycket porösa, icke-kristallina silikater. Under dessa åldringsreaktioner kommer askans pH att sjunka från ca 12 till ca 10. Man kan alltså vänta sig dels att askan binder ihop sig till en sammanhängande och relativt hård massa, dels att den åldrade askans mineraler är negativt laddade och håller metalljoner hårt adsorberade. Vi skulle då t.ex. se zinkatomer i omgivningarna typiska för Zn(OH)<sub>2</sub> (eftersom mineralytorna får hydroxidgrupper på ytorna), zinksilikat eller zinkaluminat. Om zinkjonerna sitter som enstaka adsorberade joner kan man inte se Zn-Zn avstånd med EXAFS-mätningar, medan om de sitter i kristaller får man signaler även från närliggande zinkatomer. Resultaten från våra mätningar visade också att Zn sitter kvar i silikater och aluminater som i den torra askan, samt att det finns zinkatomer som är bundna till hydroxylgrupper, troligtvis på mineraler eftersom lakbarheten för Zn är låg.

#### *Zn-speciering i avfallsaska*

När man studerar kemiska egenskaper hos askor från olika förbränningsanläggningar vill man gärna kunna jämföra de olika askflöden som pannan producerar. På grund av att insamlingen av EXAFS-data tog längre tid än väntat kunde vi bara ta med flera asktyper från en avfallsförbränningsanläggning i detta arbete. Till det kom filteraska från två andra anläggningar.

Bottenaskan från BFB-avfall hade en zinkspeciering som liknade den för bottenaska från trädbränslen. Resultaten visade på zink bundet i silikater och till en del som hydroxid. För cyklonaskan indikerade mätningarna och modelleringen zink bundet som enstaka joner i/på oxidiska mineral eftersom man kunde se Zn-O avstånd som stämmer med avstånden i oxid eller i spinellföreningar, men inte några avstånd mellan Zn och andra Zn-atomer eller andra metallatomer. Detta tyder på att Zn substituerar för andra metaller i olika föreningar. Våra data är dock inte så omfattande att man kan säga detta med säkerhet. Filteraska från samma panna gav data som visade på silikat- och hydroxidbundet zink med ett mindre inslag av klorid.



Elfilteraska från rosterpannorna Roster1-avfall, Roster2-avfall och Roster3-avfall gav liknande resultat som filteraska från BFB-avfall: zink bundet i silikat, oxid och/eller hydroxid samt en liten andel i klorid. För den ena filteraskan syntes inga Zn-Zn avstånd motsvarande dessa föreningar vilket tyder på att Zn har gått in i mineralen och ersatt andra tvåvärda metalljoner på enstaka platser. Det ska speciellt noteras att denna undersökning gjordes på obehandlade filteraskor och inte på den restprodukt som bildas efter behandling med t.ex. Bambergmetoden. I en Bambergkaka kommer större delen av metallerna att vara bundna som olösliga sulfider.

## 5 Slutsatser

- Askor innehåller ett flertal metaller och mineral som ger en hög bakgrund i EXAFS-spektra.
- I de askor som studeras här visades Zn vara bland annat bundet i oxidiska föreningar. Det vanligaste Zn-O-avståndet är kort och antyder att Zn oftast är bundet i en silikat-, hydroxid- eller aluminatfas. Närvaro av ZnO kan inte heller uteslutas.
- I vissa askor (företrädesvis i den finaste fraktionen av flygaska från avfallsförbränning) identifierades zinkklorid.
- Med den experimentuppsättning som användes i denna studie kan EXAFS-spektra samlas för en metall som förekommer i halter på 500 mg/kg (0.05%) och uppåt för askprov. Vid halter på 1000 mg/kg kan man oftast få så bra data att man kan identifiera några av de atomer som koordineras närmast den centrala metallatomen och i gynnsamma fall identifiera den förening metallen sitter bunden i. Ju högre halt metallen förekommer i, desto bättre data får man. Vid halter på 1% av en metallförening i en matris som inte ger störningar, kan ett antal koordinationer till andra atomer identifieras, inte bara den allra närmaste grannatomen.
- EXAFS-metoden kräver en avancerad anläggning med begränsad tillgänglighet. Därför är den i dagsläget en vanlig analysmetod utan är att betrakta som en mera forskningsbetonad metod. Det sker hela tiden en utveckling av den tekniska utrustningen, såsom detektorer och annat, vilket kommer att göra det möjligt att mäta på metaller som förekommer i lägre halter.

## 6 Rekommendationer och användning

Sammanfattningsvis visar resultaten från de exempel på askor som ingick i studien att zinksilikat i kombination med en liten andel zinkoxid/hydroxid är en lämplig modell för zinks vanligaste bindningsformer i aska från trädbränslen samt för bottenaska från avfallsförbränning. Lakningsdata kan användas för att uppskatta andelen oxid. För filteraska från avfallsförbränning bör en mera löslig modells substans såsom zinkhydroxid användas.

## 7 Förslag till fortsatt forskningsarbete

Arbetet med detta projekt har gett upphov till några frågeställningar som bör bli föremål för fortsatt forskning.

Vi har fått en del information om den kemiska omgivningen för Zn i askor från förbränning av träbränslen och avfall, men det skulle vara värdefullt att kunna göra EXAFS- och diffraktionsmätningar på en synkrotronanläggning som kan erbjuda en mikrofokusmätstation. Arbetet bör också fördjupas genom EXAFS-mätningar med en detektor som har ett bättre förhållande mellan signal och brus än Lytledetektorn har. Med sådana data kan det bli möjligt att härleda mera tydligt vilka Zn-föreningar askorna innehåller.

Hittills har undersökningarna på zinks speciering i aska bara täckt ett begränsat antal av askor från träbränslen och avfall. Ett större antal askor från olika anläggningar hade givit ett bättre underlag för slutsatser om vilka zinkföreningar som är typiska för träaska respektive avfallsaska. Tyvärr var det inte möjligt att ta med fler provmaterial i detta projekt på grund av begränsningar i tillgänglighet för datainsamling. Om möjligt kommer fler asktyper att undersökas inom andra projekt. Det finns också en rad andra bränslen och kombinationer av bränslen, såsom åkerbränslen och avloppsslam, som kan ge annorlunda metallbindningsmekanismer i bildningen av askan. Dessa skulle det vara intressant att få möjlighet att studera.

Eftersom våra resultat indikerade att kaolin i förbränningen kan binda Zn skulle det vara intressant att utreda förutsättningarna för sådan bindning mera noggrant. I tidigare publicerade arbeten har det visats att kadmium och bly binds av kaolin och liknande mineral medan bindning av zink inte verkar ha studerats.

## 8 Litteraturreferenser

- [1] Landner, L. and Lindeström, L.; "Zinc in society and in the environment", Swedish Environmental Research Group, 1998, ISBN 91-630-6871-0
- [2] Defne S. Apul, Kevin H. Gardner, and T. Taylor Eighmy, Ann-Marie Fällman, Rob N. J. Comans; "Simultaneous Application of Dissolution/Precipitation and Surface Complexation/Surface Precipitation Modeling to Contaminant Leaching", *Environ. Sci. Technol.*, 39 (15), 5736 -5741, 2005
- [3] Sjöblom, R. "Underlag för val av referenssubstans för zink inför klassning enligt Avfallsförordningen", Rapport F2007:03, Avfall Sverige Utveckling, ISSN 1103-4092
- [4] Struis, R.P.W.J., Ludwig, C., Lutz, H. and Scheidegger, A.M., "Speciation of Zinc in Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash after Heat Treatment: An X-ray Absorption Spectroscopy Study" *Environ. Sci. Technol.* Vol 38, 3760-3767, 2004
- [5] Hesterberg, D., Sayers, D.E., Zhou, W., Plummer, G.M., Roberg, W.P. "X-ray absorption spectroscopy of Lead and Zinc speciation in a contaminated groundwater aquifer", *Environ. Sci. Technol.* Vol 31, 2840-2846, 1997
- [6] Bostick, B.C., Hansel, C.M., La Force, M.J. and Fendorf, S., "Seasonal Fluctuations in Zinc Speciation within a Contaminated Wetland", *Environ. Sci. Technol.* Vol 35, 3823-3829, 2001
- [7] Kirpichtchikova, T.A., Manceau, A., Spadini, L., Panfili, F., Marcus, M.A., Jacuet, T.; "Speciation and solubility of heavy metals in contaminated soil using X-ray microfluorescence, EXAFS spectroscopy, chemical extraction and thermodynamic modelling", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol 70, No 9, 2163-2190, 2006
- [8] Nachtegaal, M., Marcus, M.A., Sonke, J.E., Vangronsveld, J., Livi, K.J.T., van Der Lelie, D., Sparks D.L.; "Effects of in situ remediation on the speciation and bioavailability of zinc in a smelter contaminated soil." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 69, Issue 19, 1 October 2005, Pages 4649-4664
- [9] Manceau, A., Marcus, M.A., Tamura, N., Proux, O., Geoffroy, N., Lanson, B.; "Natural speciation of Zn in the micrometer scale in a clayey soil using X-ray fluorescence, absorption and diffraction", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol 68, No 11, 2467-2483, 2004
- [10] Schegel, M.L. and Manceau, A.; "Evidence for the nucleation and epitaxial growth of Zn phyllosilicate on montmorillonite", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol 70, No 4, 901-917, 2006
- [11] Manceau, A., Tommaseo, C., Rihs, S., Geoffroy, N., Chateigner, D., Schlegel, M., Tisserand, D., Marcus, M.A., Tamura, N., Chen, Z-S.; "Natural speciation of Mn, Ni and Zn at the micrometer scale in a clayey paddy soil using X-ray fluorescence, absorption and diffraction", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol 69, No 16, 4007-4034, 2005

- 
- [12] Schegel, M.L. and Manceau, A.; "Zn incorporation in hydroxy-Al- and Keggin Al<sub>13</sub>-intercalated montmorillonite: a powder and polarized EXAFS study", *Environ. Sci. Technol.*, vol 41, pp 1942-1948, 2007
- [13] Lee, S., Andersson, P.R., Bunker, G.B. and Karanfil, C., "EXAFS Study of Zn Sorption Mechanisms on Montmorillonite" *Environ. Sci. Technol.* Vol 38, 5426-5432, 2004
- [14] Manceau, A., Lanson, M. and Geoffroy, Nicolas; "Natural speciation of Ni, Zn, Ba and As in ferromanganese coatings on quartz using X-ray fluorescence, absorption and diffraction", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 71, No 1, pp 95-129, 2007
- [15] Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson. M.; "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals", *Analytical Chemistry*, Vol 51, nr 7, pp 844-851, 1979
- [16] Karlfeldt, K.; "Characterisation and speciation of metals in ash", Licentiatavhandling, Oorganisk Miljökemi, Chalmers tekniska högskola, 2006
- [17] Karlfeldt, K, Steenari, B-M.; "Assessment of metal mobility in MSW incineration ashes using water as the reagent", *Fuel* 86, 1983-1993, 2007
- [18] Van der Sloot, H., Kosson, D.S. and Hjelmar, O.; "Characteristics, treatment and utilization of residues from municipal solid waste incineration", *Waste Management*, vol 21, 753-765, 2001
- [19] Héquet, V., Ricou, P., Lecuyer, I., Le Cloirec, P.; "Removal of Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> in aqueous solutions by sorption onto mixed fly ash", *Fuel*, vol 80, 851-856, 2001
- [20] <http://www.askprogrammet.com/allaska/allaska.aspx>
- [21] Van der Sloot, H.A., van Zomeren, A., Seigniette, P., Dijkstra, J.J., Comans, R.N.J., Meeussen, J.C.L., Kosson, D.S. and Hjelmar, O.; "Evaluation of environmental aspects of alternative materials using an integrated approach assisted by a database/expert system", *Advances in Waste Management and Recycling*, Dundee, September 2003
- [22] Van der Sloot, H.A., van Zomeren, A., Dijkstra, J.J., Meeussen, J.C.L., Comans, R.N.J. and Scharff, H.; "Prediction of the leaching behaviour of waste mixtures by chemical speciation modelling based on a limited set of key parameters", 3-7 oktober 2005, S. Margherita di Pula-Cagliari, Sardinia, Italy, 2005
- [23] <http://www.maxlab.lu.se/maxlab/publications/broschyler/sljush.htm>
- [24] <http://www.maxlab.lu.se/maxlab/publications/broschyler/sr-max.htm>
- [25] Camerani-Pinzani, C.; "Cadmium Distribution and Speciation by Synchrotron Radiation Induced X-Ray Microprobe Techniques. Application to Municipal Solid Waste Fly Ashes", doktorsavhandling, Oorganisk Miljökemi, Chalmers tekniska högskola, September 2003
- [26] George, G.N. and Pickering, I.J. "EXAFSPAK, A suite of computer programs for analysis of X-ray absorption spectra", manual June 2000
- [27] Inorganic Crystal Structure Database version 2007-2, The National Institute of Standards and Technology (NIST) and Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ), 2007

- 
- [28] *Joint Committee of Powder Diffraction Standards, JCPDS-ICCD: PDF-4 release 2006*. Philadelphia, USA 2006
- [29] Davidsson K., Eskilsson D., Gyllenhammar M., Herstad Svärd S., Kassman H., Steenari B-M. Åmand L-E. ”Ramprogram – Åtgärder för samtidig minimering av alkalirelaterade driftproblem - del 1”, Värmeforskrapport 997, 2007
- [30] Davidsson, K., Steenari, B-M. and Eskilsson, D.; “Kaolin Addition during Biomass Combustion in a 35 MW Circulating Fluidised-Bed Boiler” *Energy & Fuels*, accepted and in press, 2007
- [31] Skog, E., Lindqvist, O., Folkesson, N., Johansson L-G., Pettersson J., Pettersson C., Svensson J-E., Ljungström E., Steenari B-M.; ”Inverkan av svaveltillsatser på överhettarkorrosion, emissioner och askkvalitet i en bioeldad anläggning” rapport till Energimyndigheten 2006
- [32] Johnsson, Anders, Borås Energi och Miljö, muntlig referens 2008
- [33] Abbas, Z., Andersson, B-A. and Steenari, B-M.; ”Leaching behavior and possible resource recovery from air pollution control (APC) residues of Fluidized-Bed Municipal Solid Waste Combustion.”, *Proc. Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion*, 15, 1999 May 16, Savannah Georgia, 1999
- [34] Lundin, L. and Marklund S.; “Distribution of Mono to Octa-chlorinated PCDD/Fs in Fly Ash from a Municipal Solid-Waste Incinerator”, *Environ. Sci. Technol.* Vol 42, 1245–1250, 2008
- [35] Karlfeldt, K and Steenari, B-M, ”Addition of kaolin as a potassium sorbent in the combustion of wood fuel - effects on the leaching of ash components from the resulting fly ash”, manuscript submitted for publication 2008
- [36] Richardson, H. M.; “Deterioration of the refractory linings in the lower stack of the blast furnace.” *Brit. Ceram. Res. Assoc.*, Stoke-on-Trent, UK. Editor(s): Brosset, C. *Trans. Int. Ceram. Congr.*, 10th (1967), Meeting Date 1966, pp 349-360. Publisher: Org. Comm. Xth Int. Ceram. Congr., Goteborg, Sweden





Värmeforsk är ett organ för industrisamverkan inom värmeknisk 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 ENERGI MYNDIGHET

VÄRMEFORSK SERVICE AB

101 53 Stockholm

Tel 08-677 25 80

Fax 08-677 25 35

[www.varmeforsk.se](http://www.varmeforsk.se)

Beställning av trycksaker

Fax 08-677 25 35