

Selektiv mobilisering av kritiska element hos energiaskor

Malin Svensson, Rolf Sjöblom, Inga Herrmann & Holger Ecke

**Selektiv mobilisering av kritiska element hos
energiaskor**

**Selective mobilization of critical elements in
incineration ashes**

Malin Svensson, Inga Herrmann & Holger Ecke
Luleå tekniska universitet

Rolf Sjöblom
TEKEDO AB

Q4-140

Förord

Miljöbalken kräver (Kapitel 2 § 5) att "alla som bedriver en verksamhet eller vidtar en åtgärd skall hushålla med råvaror och energi samt utnyttja möjligheterna till återanvändning och återvinning". I samklang med detta finansierar Värmeforsks program för *Miljöriktig användning av askor* bland annat olika insatser med syfte att få fram behandlingsmetodik för askor så att de svarar mot de tekniska kraven som ställs i olika tillämpningar samtidigt som användningen kan ske på ett sätt som i endast obetydlig grad påverkar hälsa och miljö.

Att tvätta askor och därigenom befria dem från potentiellt miljö- och hälsostörande ämnen utgör ett alternativ att studera för att bestämma den potential som kan finnas. Arbetet har därför utförts förutsättningslöst, vilket bland annat inneburit att ett flertal variationer av metodiken ingått i arbetet. Huvuddelen av insatserna har avsett att finna en optimal kombination av processvariabler samt utvärdera resultatet för den mest lovande kombinationen för två olika typer av askor: en bottenaska och en flygaska. Verktyg i detta arbete har utgjorts av informationssökning, laboratorieundersökningar, termodynamiska jämviktsberäkningar och multivariat analys. Parallellt med denna akademiska och tekniska inriktning har utförts insatser avseende kvalificering av askorna för olika typer av användning, främst ur hälso- och miljösynpunkt. Insatserna har måst bedrivas mot rörliga mål, eftersom myndighetsreglerna ändrats i flera avseenden under arbetets gång.

En viktig slutsats av arbetet är att det pågår två konkurrerande processer under en lakning: själva lakningen och fastläggning genom mineralomvandlingar. För de flesta ämnena av intresse har båda dessa processer betydelse, men för klorid dominerar lakningsaspekten. Detta innebär att metodiken med selektiv mobilisering kan användas för att reducera halten lösligt salt i aska. Detta kan ha betydelse särskilt i samband med uppläggning av avfall som är farligt enligt Avfallsförordningen på deponi för icke farligt avfall. Även om selektiv mobilisering förefaller vara av något begränsat intresse för minskning av totalhalter av tungmetaller, påverkas åtminstone i viss mån tillgängligheten. Därmed kan material som behandlas med denna metodik kvalificeras miljömässigt för olika tillämpningar på och utanför deponi. Metodiken konkurrerar dock med åldring genom befuktning, tillsats av annan restprodukt, med flera alternativ. Vilket som är lämpligast bör därför bedömas från fall till fall.

Inför behandlingen av lakvattnet bör synergier sökas med befintlig eller tilltänkt behandling av vatten från rökgaskondensering eller annan våt rökgasrening. Arbetet med kvalificering av askorna har gett upphov till intressanta exempel på klassningar enligt Avfallsförordningen samt jämförelser med acceptanskriterierna för deponering, bedömningsgrunder för grundvatten samt riktvärden för förorenad mark. Jämförelser bör inte göras utan hänsynstagande av vad skillnaderna i tillämpning verkligen innebär. Exempelvis är riktvärdena för förorenad mark baserade på en lågsorberande jord medan askor binder de flesta ämnena av intresse mycket starkt. Därför erhålls i de flesta fall endast en ringa störning även för höga halter i askor. Detta gäller såväl grundvattnet och halter i dricksvatten i en brunn som ekotoxicitet där mikroorganismerna i första hand reagerar på de halter som finns i porvattnet. Dessutom är riktvärdena satta så att

mikroorganismer i marken skall skyddas, vilket ju inte stämmer för aska som är steril. Inte minst viktiga bland resultaten är således de exempel på tillämpningar av de olika myndighetsregler som redovisas.

Projektet har finansierats av Värmeforsks program för "Miljöriktig användning av askor", RVF Utveckling och Ångpanneföreningens forskningsstiftelse.

Abstract

SMAK syftade till att undersöka möjligheterna att selektivt separera element med hög mobilitet i botten- och flygaska. I faktordesignade extraktionsförsök identifierades de faktorer som har en signifikant och avgörande inverkan på elementens mobilitet. Försöken stöddes av kemiska jämviktsberäkningar med PHREEQC-2. Den optimala faktorinställningen användes sedan för att bedöma askans behandling enligt den kommande EU-lagstiftningen samt avfallsförordningen, Naturvårdsverkets generella riktvärden för förorenad mark och kemikalieinspektionens föreskrifter. Målet är att erhålla en produkt som på ett robust och ekonomiskt sätt kan omhändertas och helst återanvändas.

Dessa behandlingar visade sig dock inte förändra botten- eller flygaskans klassificering enligt Rådets beslut om acceptanskriterier vid deponering.

Sammanfattning

Inom projektet SMAK studerades möjligheten att selektivt mobilisera kritiska element från energiaskor. De askor som användes var bottenaska från Dåva kraftvärmeverk och flygaska från Högdalenveket linje P6.

Sb, Mo, Cu, Cr och Cl identifierades som kritiska element hos bottenaskan då dessa överskred gränsvärdet för deponering som inert avfall enligt Rådets beslut om acceptanskriterier vid deponering. För flygaskan räknades Cr, Se, Pb och Cl som de kritiska elementen, eftersom dessa överskred gränsvärden för icke-farligt avfall enligt acceptanskriterierna.

I ett reducerat 2^{6-1} faktorförsök med tre mittpunkter studerades utlakningen av de kritiska elementen med avseende på förbehandling med ultraljud, förbehandling med karbonatisering, L/S-kvot, pH, tid och temperatur. Modeller över mobiliseringen av de kritiska elementen togs fram. Den optimala faktorinställningen, det vill säga den inställningen på faktorerna som ansågs vara tillräcklig/lämplig för att tvätta bort nödvändiga mängder av de kritiska elementen för att askorna skulle kunna få en gynnsammare klassning, identifierades för båda askorna. Den optimala faktorinställningen för bottenaskan valdes till karbonatisering, L/S-kvot 5, pH 12, tid 2 timmar, temperatur 20°C och ultraljud 0 minuter. Som optimal faktorinställning för flygaskan valdes ingen karbonatisering, L/S-kvot 5, pH 7, tid 2 timmar, temperatur 20°C och ingen ultraljudbehandling. Den optimala faktorinställning användes sedan för att undersöka om behandlingen medförde att nödvändiga mängder av de kritiska elementen tvättades bort för att kunna klara gränsvärden enligt Rådets beslut om acceptanskriterier vid deponering. Bottenaskan jämfördes mot gränsvärden för deponering som inert avfall och för flygaskan mot gränsvärden för deponering som icke-farligt avfall.

Behandling enligt optimal faktorinställning medförde inte att askornas klassning mot Rådets beslut om acceptanskriterier för deponering ändrades. För bottenaskan var det Sb, Mo och Cr som även efter behandling överskred satta gränsvärden för att kunna placeras på deponi för inert avfall. För flygaskan var det endast Cr som överskred gränsvärden för placering på deponi för icke-farligt avfall.

Vid klassning mot avfallsförordningen konstaterades att båda de extraherade askorna vara icke-farliga avfall. Inget negativt med avseende på geoteknisk användning av de aktuella askorna framkom ur klassningen enligt avfallsförordningen. En direkt jämförelse mot Naturvårdsverkets generella riktvärden för förorenad mark visade att ingen av de båda askorna klarade gränserna ens för mindre känslig markanvändning. Eftersom egenskaperna hos aska kraftigt avviker från den referensmark som ingår i underlaget för Naturvårdsverkets riktvärden har en omräkning skett i ett räkneexempel. Resultatet är att båda askorna underskrider de rekommenderade värdena för mindre känslig markanvändning såväl utan som med uttag av grundvatten för hushållsändamål. Skälet till detta är framförallt att aska håller kvar potentiellt miljö- och hälsostörande ämnen väsentligt bättre än den mark som Naturvårdsverket räknat med i sin rapport om riktvärden. Genom detta blir halten av sådana ämnen i grundvattnet liten och möjlig

påverkan därmed också liten för de flesta scenarier. (I vissa fall kan man till och med tänka sig att aska kan ta upp miljöfarliga ämnen från omgivningen även om halten av sådana skulle bli högre i askan än i det omgivande jordmaterialet.)

Sökord: energiaska, klassificering, selektiv mobilisering, karbonatisering, lakning.

Summary

In the project SMAK, the selective mobilization of critical elements in ashes was studied. Non-hazardous bottom ash from Dåva kraftvärmeverk, Umeå, and hazardous fly ash from Högdalenverket, Stockholm, line P6 were investigated.

Sb, Mo, Cu, Cr and Cl^- were identified as critical elements in the bottom ash since these elements exceeded the limit values for acceptance on landfills as inert waste according to the Council decision on acceptance criteria at landfills. Critical elements in the fly ash were Cr, Se, Pb and Cl^- , these elements exceeded the limit values for acceptance on landfills as non-hazardous waste.

The mobilization of the critical elements was studied in experiments performed according to a reduced 2^{6-1} factorial design with three centerpoints. Factors in the experiments were ultrasonic pre-treatment, pre-treatment with carbonation, L/S-ratio, pH, time and temperature. Empirical models of the mobilization were used to identify the optimal factor setting ensuring sufficient mobilization of critical elements, i.e. to achieve a solid residue meeting non-hazardous and inert landfill criteria for fly ash and bottom ash, respectively. No ultrasonic treatment, pre-treatment with carbonation, L/S-ratio 5, pH 12, time 2h and temperature at 20°C were identified as optimal factor setting for the bottom ash. For the fly ash, no ultrasonic treatment, no pre-treatment with carbonation, L/S-ratio 5, pH 7, time 2h and temperature at 20°C were identified as optimal factor setting.

The treatment with optimal factor settings did not change the classification according to the Council decision on acceptance criteria at landfills of neither ash. For the bottom ash, Sb, Mo and Cr exceeded the limit values for landfilling as inert waste according to the Council decision on acceptance criteria at landfills. Only Cr exceeded the limit value for landfilling the fly ash as non-hazardous waste.

According to the Waste Decree (*Avfallsförordningen*) both treated ashes were classified as non-hazardous waste. No negative effects on the geotechnical usage could be found in the classification according to the Waste Decree.

A comparison to the general guidance values for contaminated soil according to the Swedish Environmental Protection Agency showed that both of the treated ashes did not meet the limit value for less sensitive land use. Since the ash properties deviated from the reference soil in the general guidance values for contaminated soil according to the Swedish Environmental Protection Agency, a case in point was calculated. The results showed that both ashes met the recommended limit values for less sensitive land use, with and without groundwater usage for households. The main reason for this is that substances which may influence health and environment are maintained much more strongly in the ash as compared to the soil that The Swedish Environmental Protection Agency used in its calculations for the reference values for contaminated soil. This implies that the content of such substances in the groundwater will be low and thereby also any possible effects arising in the different scenarios. (In certain cases it is even

possible that the ash will behave as a sink for hazardous substances even in cases where the content in the ash will exceed that of the surrounding soil.)

Keywords: ash, classification, selective mobilization, carbonation, leaching

Innehållsförteckning

1	INLEDNING	1
1.1	BAKGRUND	1
1.2	SYFTE	2
2	METODIK	3
2.1	MATERIAL	3
2.2	EXPERIMENTELL METODIK	5
2.3	MYNDIGHETSKRAV	8
3	RESULTAT	15
3.1	IDENTIFIERING AV KRITISKA ELEMENT	15
3.2	FAKTORFÖRSÖK	18
3.3	KEMISKA JÄMVIKTSBERÄKNINGAR	24
3.4	LAKNING ENLIGT OPTIMAL FAKTORINSTÄLLNING	28
3.5	KLASSIFICERING	31
4	DISKUSSION	35
4.1	FAKTORERNAS INVERKAN PÅ MOBILISERINGEN AV DE KRITISKA ELEMENTEN	35
4.2	VAL AV OPTIMAL FAKTORINSTÄLLNING	39
4.3	LAKNING ENLIGT OPTIMAL FAKTORINSTÄLLNING	40
4.4	BEHANDLING AV GENERERAT LAKVATTEN	43
4.5	MARKNADSPOTENTIAL	43
5	SLUTSATSER	46
6	REKOMMENDATIONER OCH ANVÄNDNING	48
7	FÖRSLAG TILL FORTSATT FORSKNINGSPÅRBEJDE	49
8	LITTERATURREFERENSER	50

Bilagor

A. UTFORMNING AV FAKTORFÖRSÖKET

B. UTFÖRANDE AV DE EXPERIMENTELLA FÖRSÖKEN

C. UTLAKADE MÄNGDER AV DE KRITISKA ELEMENTEN UNDER FAKTORFÖRSÖKEN

D. TOTALHALTER AV ELEMENT I EXTRAHERAD BOTTEN- OCH FLYGASKA

E. KLASSIFICERING AV ASKOR ENLIGT AVFALLSFÖRORDNINGEN-DEL I SMAK-PROJEKTET

F. KALKYL ENLIGT AVFALLSFÖRORDNINGEN

G. UTVÄRDERING AV EXTRAHERAD BOTTEN- OCH FLYGASKA MED AVSEENDE PÅ EKOTOXICITET ENLIGT KRITERIERNA FÖR MÄRKNING MED FAROSYMBOL

1 Inledning

1.1 Bakgrund

I Sverige genereras årligen uppemot en miljon ton restprodukter från förbränning [1]. Huvuddelen av detta deponeras samtidigt som mångdubbelt större volymer naturmaterial utnyttjas. Att ersätta en del av det naturmaterial som i dag tas i anspråk mot restprodukter skulle innebära ett efterlevande av Miljöbalkens Kapitel 1 § 1 om ”återanvändning och återvinning ... så att ett kretslopp uppnås”. Dessutom skulle kostnaderna för nyttjandet av naturmaterial samt kostnader för deponering av restprodukter från förbränning minska.

För att en sådan hushållning skall kunna komma till stånd krävs bland annat följande:

- 1 Att restprodukten har de tekniska egenskaper som fordras för aktuell tillämpning
- 2 Att restprodukten är lämplig ur miljösynpunkt att använda i aktuell tillämpning
- 3 Att det kan visas att alla aktuella myndighetskrav är uppfyllda

Frågan om restproduktmaterial från förbränning har lämpliga tekniska egenskaper är långt ifrån trivial, men eftersom behovet av jordmaterial totalt sett är storleksordningen 100 gånger större¹ jämfört med tillgången på restprodukter från förbränning finns det praktiskt taget alltid tillämpningar med större behov av material än tillgången. Eftersom bildningssättet för restprodukter från förbränning är mycket annorlunda jämfört med det för naturligt jordmaterial är det också till stor del andra ämnen som är av intresse ur miljösynpunkt. Dessutom är det rimligt att ställa större krav på återvinningsmaterial (som förs ut medvetet) jämfört med naturmaterial som finns på plats från början.

Det är därmed rimligt att anta att huvuddelen av restprodukterna kommer att behöva förbehandlas innan geoteknisk användning, främst med avseende på lagnings- och jordmekaniska egenskaper. Detta gäller särskilt för tillämpningar utanför deponier. Sådan förbehandling kan avse termiska processer [2] eller våta processer [3].

Försök med karbonatstabilisering av flygaska från förbränning av hushållsavfall har visat på lovande resultat [4-9]. Genom en kontrollerad tillsats av koldioxid fastläggs en rad metaller som metallkarbonater. Möjligheterna till praktisk tillämpning av sådan metodik är dock beroende av huruvida acceptabla resultat kan erhållas även för sådana ämnen för vilka metodiken i fråga är jämförelsevis mindre effektiv, t ex Cr, As och Cd.

¹ Material från gruvindustrin är inte inräknade i detta.

1.2 Syfte

Syftet med uppdraget är att ta fram ett mera konkret underlag för behandling av aska så att den blir lämplig att använda, främst ur miljösynpunkt.

För detta utförs följande:

- Identifiering av de ämnen vars halter eller lakrater/tillgänglighet behöver reduceras (s. k. kritiska element)
- Behandling av energiaska i laboratorieskala enligt ett antal faktorer som är möjliga att varieras i en våt process
- Identifiering av faktorer med signifikant inverkan på identifierade kritiska element
- Jämviktsberäkningar som stöd åt analys och tolkning
- Genomgång av aktuella författningar samt analys av hur lämplig myndighetsredovisning skall utformas
- Redovisning av underlag för produktifiering

2 Metodik

2.1 Material

De askor som har studerats i detta projekt är bottenaska från Dåva kraftvärmeverk, Umeå, och flygaska från Högdalenverket linje P6, Stockholm.

2.1.1 *Bottenaska*

Bottenaskan kom från Dåva kraftvärmeverk i Umeå. Bränslet består av utsorterat avfall från hushåll, byggen, butiker etc. Förbränningen sker i en rosterpanna och ca $0,15 \times 10^6$ ton förbränns årligen.

Provtagning vid anläggningen skedde vid ett tillfälle, i juni 2003. Askan hade inte lagrats vid provtagninstillfället.

2.1.2 *Flygaska*

Flygaskan kom från Högdalenverket i Stockholm, linje P6, där bränslet främst består av returträ med viss inblandning av papper och plast. I linje P6 sprutas vatten in i rökgasen (så kallad nidreaktor). Askan avskiljs i slangfilter efter tillsats av aktivt kol som binder kritiska metaller såsom kvicksilver; kalk tillsätts för att neutralisera sura komponenter (saltsyra och svaveldioxid). Det sker en cirkulation av sand i pannan för linje P6 vilket resulterar i att flygaskan har ett innehåll av ca 30-vikt% sand.

2.1.3 *Utrustning*

Behandling med ultraljud skedde i ett ultraljudsbad (Branson DTH2510E, Branson Ultrasonics Corporation, Danbury, USA), med en frekvens av 42 kHz och en effekt av 100 W.

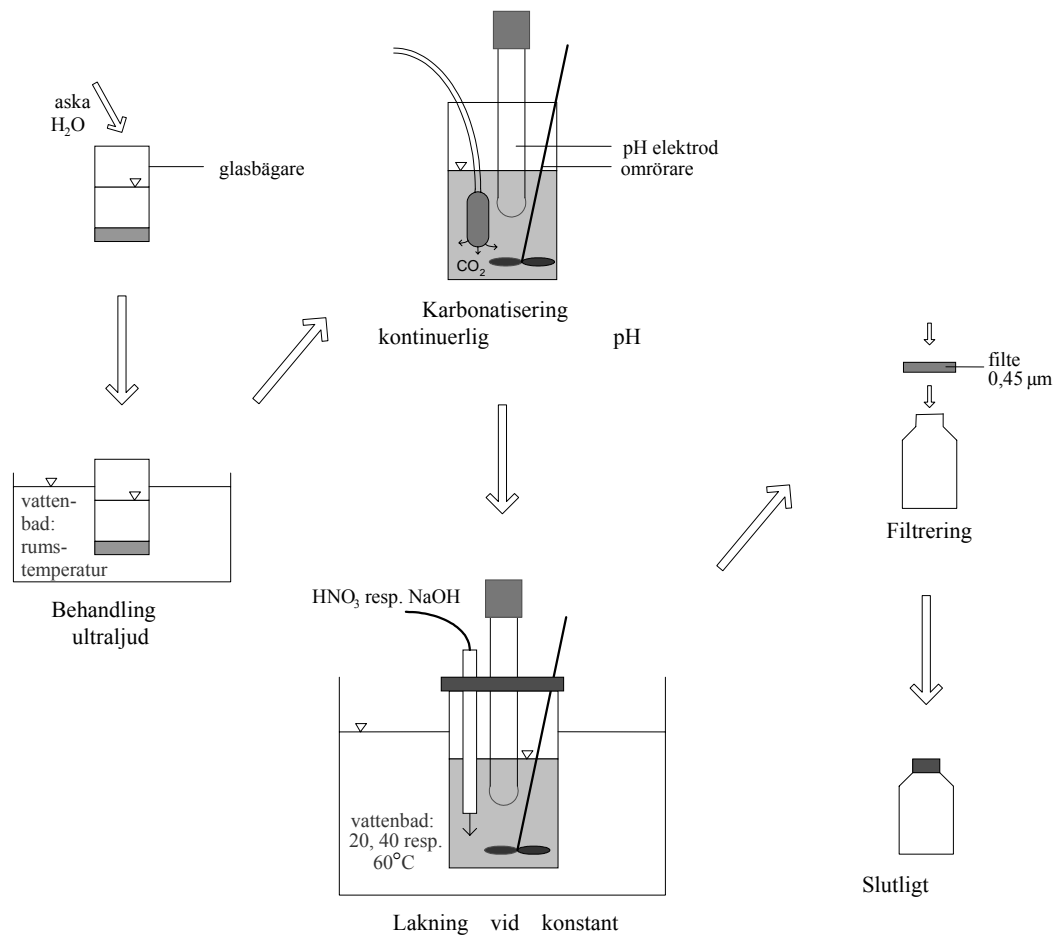
För lakningar vid konstant pH (pH_{stat}) användes en automatisk titrator (TIM900 Titration Manager och ABU901 Autoburette, Radiometer Analytical S.A., Köpenhamn) och ett datorprogram (TimTalk 9, LabSoft).

2.1.4 *Kemikalier*

Till pH_{stat} lakning av askorna bereddades fem olika titratorer; 2 M NaOH, 1 M NaOH, 2 M HNO₃, 1 M HNO₃ samt 0,5 M HNO₃.

2.1.5 Försöksuppställning

Stegen i det experimentella utförandet av faktorförsöken samt den experimentella uppställningen visas i figur 1.



Figur 1. Det experimentella utförandes gång samt experimentell uppställning.

Figure 1. The steps in the experimental work and the experimental set-up.

2.2 Experimentell metodik

2.2.1 Tvåstegs sekventiell lakningsmetod

Obehandlade askor lakades enligt tvåstegs sekventiell lakningsmetod (CEN prEN12457-3 motsvarande [10]) och resultaten jämfördes med gränsvärdena i Rådets beslut [11]. För bottenaskan räknas kritiska element de som överskrider gränsvärdena för placering på deponi för inert avfall, för flygaskan de som överskrider gränsvärden för uppläggning på deponi för icke-farligt avfall.

Även extraherade askor, det vill säga efter det att askorna hade behandlats enligt deras respektive optimala faktorinställning, skedde tvåstegs sekventiell lakning (CEN prEN12457-3 motsvarande [10]) och resultaten jämfördes åter mot gränsvärdena i Rådets beslut [11].

Fem delprover av obehandlad botten- respektive flygaska, fem delprover av extraherad bottenaska och tre delprover av extraherad flygaska samt tre blankprover lakades enligt 2-stegs sekventiell lakningsmetod (CEN prEN12457-3 10 motsvarande [10]).

2.2.2 Faktorförsök

De experimentella försöken utformades som ett reducerat 2^{6-1} faktorförsök där förhållandet mellan massa vatten och massa aska (L/S-kvot), försökstid (tid), pH, karbonatisering som förbehandling eller ej (CO_2), ultraljudsbehandling (ultraljud) och temperatur var faktorer. I tabell 1 redovisas de olika nivåerna för respektive faktor. Faktorn CO_2 är en kvalitativ faktor och saknar därför mittpunkt.

Tabell 1: Faktorer och deras nivåer i 2^{6-1} reducerat faktorförsök.

Table 1: Factors and their levels in the reduced 2^{6-1} factorial design.

Faktor	Nivå		
	+	-	0
L/S	20	5	12
Tid	24 h	2 h	15 h
pH	12	7	10
CO_2	förbehandling	ej förbehandling	-
Ultraljud	40 min	0 min	10 min
Temperatur	60°C	20°C	40°C

För val av faktorerna och deras nivåer samt utformningen av det experimentella försöket hänvisas till bilaga A. Utförandet av faktorförsöken redovisas i bilaga B.

I försöken med karbonatisering som förbehandling tillsattes koldioxid i ett överskott, vilket innebar att pH-värdet i provlösningen efter karbonatiseringen var $<8,3$.

Behandlingen med ultraljud skedde i ett ultraljudsbad och faktornivåerna kan uttryckas i mängd tillförd energi. Hög, låg och mittnivå motsvaras av att 240, 0 respektive 60 kJ tillförs proverna. Detta motsvaras av att maximalt ca $57 \text{ MJ}(\text{kg TS})^{-1}$ tillförs systemet från ultraljudsbadet.

2.2.3 Lakning enligt optimal faktorinställning

För bottenaskan utfördes fem lakningar enligt den optimala faktorinställningen, för flygaskan sju stycken. De lakvattnen som genererades blandades för respektive aska. Därefter togs fem delprover av lakvattnet ut från varje aska och analyserades. Delprover från de material som genomgått extraktion blandades och fyra prover för varje aska analyserades. De fem delprover av bottenaskan som genomgått extraktion lakades sedan enligt 2-stegssekventiell lakningsmetod [10] för att kunna klassificera dem enligt Rådets beslut [11]. Fem av de sju proverna av flygaskan som genomgått extraktion blandades och ett samlingsprov togs. Samlingsprovet och de två resterade extraherade proverna som genomgått extraktion lakades enligt 2-stegssekventiell lakningsmetod [10] och bedömdes enligt Rådets beslut [11]. Efter 2-stegssekventiell lakningsmetod med L/S 2 blandades de lakvattnen som genererats för respektive aska och tre delprover analyserades. Även efter lakning enligt L/S 8 blandades lakvattnen men här analyserades fem delprover.

2.2.4 Analys

Torrsubstansen (TS) bestämdes genom torkning i ugn i 105°C under 24 h [12]. För bottenaskan användes nio prover, för flygaskan fem prover. För extraherade askor bestämdes vattenhalten för fyra prover av vardera aska.

Totalhaltsanalys för obehandlade och extraherade askor genomfördes av Analytica, Luleå med ICP-AES. För obehandlad bottenaska analyserades tre prover och för obehandlad flygaska analyserades fem prover. För extraherad botten- och flygaska analyserades fyra prover för varje aska.

För de obehandlade och extraherade askorna bestämdes totalt organiskt kol (TOC) med TOC-SSM-5000A (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan). För obehandlade askor analyserades fem prover för varje aska. För extraherad botten- och flygaska analyserades tre prover för varje aska.

Elementarkoncentrationer i vattenfas bestämdes med ICP-SMS, ICP-AES och AFS, vilket utfördes av Analytica, Luleå.

Sulfathalten i vattenfas bestämdes enligt SSEN-ISO 10304 vid Analytica, Stockholm.

Analys av löst organiskt kol (DOC) genomfördes på Luleå tekniska universitet med TOC-VCPH/CPN (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan).

Elektrisk konduktivitet och temperatur mättes med WTW/TetraCon[®] 325 standard conductivity cell.

Elektrod pH2011-8 (Radiometer analytical S.A, Villeurbanne Cedex, Frankrike) användes för pH mätningar.

Redox-potential mättes med pHM 95 pH/ion meter (Radiometer, Köpenhamn) och Mettler Toledo InLab[®]501 redox electrode.

Kloridhalten bestämdes enligt svensk standard (SIS 02 81 20) [13].

2.2.5 Multipel linjär regression

Analysresultaten från lakningsförsöken utvärderades med hjälp av två datorprogram [14, 15]. Empiriska modeller, baserade på multipel linjär regressionsanalys, togs fram för att kunna beskriva vilka faktorer som signifikant ($\alpha=0,05$) påverkar utlakningen av de kritiska elementen.

De empiriska modellerna bedömdes med R^2 och Q^2 ($0 \leq R^2 \leq 1$, $Q^2 \leq 1$). R^2 (determinationskoefficient) ger information om hur bra modellen representerar datavariabiliteten, medan Q^2 beskriver hur bra modellen kan prediktera nya värden [14]. Ju högre värden R^2 och Q^2 har desto bättre är modellen. Dessutom bör det inte skilja mer än 0,2-0,3 dem emellan för en bra modell [16]. För att jämföra faktorernas effekt på mobiliseringen av respektive element används skalade och centrerade effekter och koefficienter. När modellerna sedan används för att prediktera utlakningen används oskalade koefficienter, det vill säga värden på faktorerna sätts enligt deras enhet och inom de intervall för vilka modellen gäller. Effekten av en faktor är detsamma som dubbla koefficienten (för skalade och centrerade koefficienter) för faktorn.

2.2.6 Kemiska jämviktsberäkningar

Datorprogrammet PHREEQC-2 [17] användes för att speciera de kritiska elementen beroende på pH och pe genom kemiska jämviktsberäkningar. Databas som användes var MINTEQ som är baserad på databasen MINTEQA2 [18]

De kemiska jämviktsberäkningarna genomfördes för pH-värden mellan 7 och 13 samt pe-värden mellan -6 och 6. Totalhalter av de olika elementen som användes i jämviktsberäkningarna togs från det försök vars faktorinställning motsvarade den optimala. För bottenaskan användes utlakade mängder från försök 13 och för flygaskan från försök 1 (i bilaga C redovisas utlakade mängder av de kritiska elementen). Den dominerade fasen för varje kombination av pH- och pe-värde inom givet intervall bestämdes och diagrammen byggdes sedan upp baserat på detta.

Förbehandlingen med karbonatiseringen kunde inte simuleras i de kemiska jämviktsberäkningarna eftersom lakvattnet inte analyseras efter detta steg.

Mo och Co ingick ej i jämviktsberäkningarna då dessa saknas i databasen [17, 18]. I övrigt ingick alla analyserade element i beräkningen.

2.3 Myndighetskrav

2.3.1 Historik

Vid tiden för ansökan, d v s i april år 2002, hade Miljödepartementets *Avfallsförordning* (SFS 2001:1063) nyligen givits ut. Eftersom aska har en komplex kemi är det i princip mycket komplicerat att tillämpa avfallsförordningen. Därför har en särskild förenklad metodik tagits fram av Värmeforsk, vilken publicerades i maj 2004 [19]. Denna metodik har varit tillgänglig under projektets gång i olika stadier av utveckling.

Även Europeiska Rådets beslut [11] om acceptanskriterier för uppläggning på deponi har varit tillgängliga under projektets löptid. Den svenska implementeringen av denna EU-lagstiftning kom emellertid först under hösten 2004 i form av *Naturvårdsverkets (NFS 2004:10) föreskrifter om deponering, kriterier och förfaranden för mottagning av avfall vid anläggningar för deponering av avfall*. Huvuddelen av dessa gäller från den 1 januari 2005, men vissa regler gäller från den 16 juli 2005. Föreskriften innehåller bestämmelser som i vissa avseenden är väsentligt strängare än dem i motsvarande EU-dokument. Enligt vad som nyligen (i början av 2005) framkommit vid ett möte på Naturvårdsverket kommer emellertid föreskriften att ändras innan den gäller fullt ut.

Hantering och användning av avfallsmaterial på ett sådant sätt att det kan tänkas påverka miljön styrs av *förordningen (1998:899) om miljöfarlig verksamhet och hälsoskydd*. Denna genomgår för närvarande (februari 2005) revision² baserat på en genomgång som utförts av Naturvårdsverket [20].

Ytterligare bakgrund samt redovisning av samband mellan olika myndighetskrav återfinns i [21].

2.3.2 Förordningen om miljöfarlig verksamhet och hälsoskydd, samt Miljöbalken

Hantering av så kallade miljöfarliga ämnen regleras av *Miljöbalken (SFS 1998:808, kapitel 9)* samt av *förordningen (1998:899) om miljöfarlig verksamhet och hälsoskydd*³.

² Ändringar vilka avser lindringar beträffande lagring av timmer under vatten införs dock från 15 februari 2005.

³ Denna förordning var vid tiden för rapportskrivning (februari 2005) under överarbetning.

Enligt förordningen (1998:899) om miljöfarlig verksamhet och hälsoskydd gäller följande för ”användning för anläggningsändamål”:

- inert avfall för anläggningsändamål, - muddringsmassor eller - inert avfall som uppkommer vid gruv- eller täktverksamhet, på ett sätt som kan förorena mark, vattenområde eller grundvatten och där föroreningsrisken inte är endast ringa	Kod 90.007-1	Tillstånd skall sökas hos länsstyrelsen
- inert avfall för anläggningsändamål, - muddringsmassor eller - inert avfall som uppkommer vid gruv- eller täktverksamhet, på ett sätt som kan förorena mark, vattenområde eller grundvatten och där föroreningsrisken är ringa	Kod 90.007-2	Anmälan ⁴ skall göras till den kommunala nämnden.

Det kunde förefalla frestande att tolka ”inert avfall” enligt sammanställningen ovan som att Naturvårdsverkets acceptanskriterier⁵ skall tillämpas, det vill säga lakkriterier för uppläggning på deponi för inert avfall. Förordningen om Miljöfarlig verksamhet är dock väsentligt äldre än acceptanskriterierna. Ytterligare indikationer på att någon sådan direkt koppling inte skall göras framgår av motsvarande lydelse i Naturvårdsverkets förslag [20] till ändring av förordningen om Miljöfarlig verksamhet, vilka är som följer:

Användning av avfall eller produkter som helt eller delvis är tillverkade av återvunnet avfall för anläggningsändamål, på ett sätt som kan förorena mark, vattenområde eller grundvatten och där föroreningsrisken inte endast är ringa	Kod 90.007-1	Tillstånd skall sökas hos länsstyrelsen
Användning av avfall eller produkter som helt eller delvis är tillverkade av återvunnet avfall för anläggningsändamål, på ett sätt som kan förorena mark, vattenområde eller grundvatten och där föroreningsrisken endast är ringa	Kod 90.007-2	Anmälan ⁴ skall göras till den kommunala nämnden.

Om tillsynsmyndigheten bedömer att en verksamhet ”medför risk för betydande föroreningar eller andra betydande olägenheter för människors hälsa eller miljö” har

⁴ Enligt Förordning (1998:899) om miljöfarlig verksamhet och hälsoskydd gäller enligt § 27: ”När ett ärende är tillräckligt utrett, skall den myndighet som handlägger ärendet meddela föreläggande om försiktighetsmått eller förbud enligt miljöbalken om det behövs, eller förelägga verksamhetsutövaren att ansöka om tillstånd enligt 9 kap. 6 § miljöbalken. Om sådana åtgärder inte beslutas skall myndigheten underrätta den som har gjort anmälan om att ärendet inte föranleder någon åtgärd från myndighetens sida.”

⁵ D v s Naturvårdsverkets föreskrifter (NFS 2004:10) om deponering, kriterier och förfaranden för mottagning av avfall vid anläggningar för deponering av avfall.

den ändå rätt enligt Miljöbalken, SFS 1998:808, kapitel 9, § 6 att i enskilda fall förelägga en verksamhetsutövare att ansöka om tillstånd.

Det kan vara rimligt att anta att användning av restprodukter från förbränning utanför deponi bör ske på ett sådant sätt att ”föroreningsrisken är ringa”. Även om en Miljökonsekvensbeskrivning inte krävs formellt har man ändå alltid rätt att inkomma med en sådan om det finns behov av tydlighet.

Enligt Miljöbalken kapitel 6 § 7 skall en miljökonsekvensbeskrivning (MKB) innehålla bland annat följande:

- ”2. *en beskrivning av de åtgärder som planeras för att skadliga verkningar skall undvikas, minskas eller avhjälpas, t.ex. hur det skall undvikas att verksamheten eller åtgärden medverkar till att en miljökvalitetsnorm enligt 5 kap. överträds,*
3. *de uppgifter som krävs för att påvisa och bedöma den huvudsakliga inverkan på människors hälsa, miljön och hushållningen med mark och vatten samt andra resurser som verksamheten eller åtgärden kan antas medföra,”*

Några specifika regler som anger vad ett geotekniskt återvinningsmaterial får innehålla, det vill säga vad som egentligen menas med ”ringa föroreningsrisk” har ej påträffats. Avsaknaden av sådana får emellertid inte tas som förevändning för att i stället tillämpa regler som är avsedda för andra syften. Däremot kan avfallsförordningen, acceptanskriterier för deponier samt rekommendationer om förorenad mark med mera kan tjäna som underlag för identifiering av frågor att beakta inför en anmälan till kommunal nämnd eller kommande MKB-process.

2.3.3 Avfallsförordningen

Avfallsförordningen (SFS 2001:1063) avser (§ 1) ”avfall och avfallets hantering” det vill säga uppläggning, lastning, lossning, materialberedning och transport. Enligt Naturvårdsverkets nya föreskrift (NFS 2004:10) ”*om deponering, kriterier och förfaranden för mottagning av avfall vid anläggningar för deponering av avfall*” är Avfallsförordningen i vissa fall också tillämplig för acceptans av avfall på deponi.

Ett avfall klassas som farligt avfall enligt Avfallsförordningen antingen om det anges som farligt avfall enligt en särskild lista (enligt Bilaga 2 i Avfallsförordningen) eller om det innehåller farliga ämnen (enligt Bilaga 3 i Avfallsförordningen). Ett ämne är farligt om det har minst en av de egenskaper som finns förtecknade i Bilaga 3 i Avfallsförordningen. Eftersom förekomstformerna av särskilt oorganiska ämnen i aska är mycket komplexa är det i praktiken omöjligt att utföra en klassning enligt Avfallsförordningen utan särskild analys. En vägledning för detta har nyligen utarbetats inom ramen för Värmeforsks Askprogram [19]. Genom denna metodik är det möjligt i praktiken att klassa askor på ett konservativt sätt enligt Avfallsförordningen.

Kriterierna i Avfallsförordningen utgår från halter av olika ämnen, inte tillgänglighet. Därmed sätter Avfallsförordningen gränser för den teoretiska potentialen för miljöstörning och hälsoeffekter. Att ett avfall klassas som farligt avfall enligt avfallsförordningen innebär således inte nödvändigtvis att det ger upphov till sådana

effekter, och särskilt inte på längre sikt. Däremot innebär en klassning som farligt avfall enligt Avfallsförordningen av ett material som skall användas att den potentiella farlighet som identifierats också skall värderas. En sådan värdering bör innefatta möjligheter till fastläggning respektive bildning av mobila specier.

Ytterligare detaljer om avfallsförordningen samt om klassning av aska finns i den ovan nämnda vägledningen [19], se även avsnitt 3.5 Klassning enligt kvantifierade kriterier och 3.6 Klassning enligt icke kvantifierade kriterier.

I denna rapport rekommenderas generellt att klassning enligt Avfallsförordningen utförs vid osäkerhet samt att endast restprodukter som klassas som icke farligt avfall utreds för geoteknisk användning utanför deponi. Det är dock viktigt att beakta att Avfallsförordningen egentligen inte är utformad för att styra användning av restprodukter i geotekniska tillämpningar. Exempelvis kan en kalkrik restprodukt klassas som farligt avfall till följd av sitt innehåll av kalciumhydroxid (> 5 vikt-%). En sådan restprodukt kan ändå fungera utmärkt ur miljösynpunkt, och även tekniskt sett, genom att ersätta ren kalk som inblandningsmaterial till jord i samband med markstabilisering.

2.3.4 Mottagningskriterier för deponier

I Naturvårdsverkets föreskrift (NFS 2004:10) ”om deponering, kriterier och förfaranden för mottagning av avfall vid anläggningar för deponering av avfall” ställs i många fall krav på så kallad ”grundläggande karaktärisering” inför deponering. Undantag utgörs av vissa namngivna avfallsslag (t ex § 24) samt (§ 25) av att ”avfall som enligt avfallsförordningen (2001:1063) inte klassificeras som farligt avfall [som] får läggas på deponi för icke-farligt avfall”. Det senare får läggas upp på deponi för icke-farligt avfall utan föregående provning under förutsättning av att ingen samdeponering sker med sådant farligt avfall (§27) som får läggas på deponi för icke-farligt avfall.

För uppläggning på deponi för icke-farligt avfall ska restprodukten i fråga antingen höra till vissa särskilt omnämnda kategorier eller klara lakkriterierna för uppläggning på deponi för icke-farligt avfall.

Enligt NFS 2004:10 innebär ”grundläggande karaktärisering” i praktiken laktester enligt SS-EN 12457-3 och prCEN/TS 14405. Acceptanskriterierna uppfylls om samtliga värden i aktuell tabell⁶ innehålls. Egentligen skall (§ 3) avfallets ”lakningsbeteende på kort och lång sikt” ingå i karaktäriseringen. Däremot ställs bara krav på (§ 16) ”kemisk jämvikt mellan avfall och lakvatten”, det vill säga den ovan nämnda betydelsen av åldringsprocesser i avfallet förbigås, åtminstone till viss mån. Det är viktigt inför en produktifiering att närmare analysera utvecklingen i restproduktmaterialet även på lång sikt. Detta ligger emellertid utanför det uppdrag vars resultat redovisas i denna rapport.

⁶ Det är olika tabeller för olika klasser av deponier

Enligt förordningen (2001:512) om deponering av avfall är inert avfall sådant

”Avfall som inte genomgår några väsentliga fysikaliska, kemiska eller biologiska förändringar. Inert avfall löses inte upp, brinner inte och reagerar inte kemiskt och fysikaliskt på något annat sätt, inte heller bryts det ned biologiskt eller inverkar på andra material som det kommer i kontakt med på ett sätt som kan orsaka skador på miljön eller människornas hälsa. Den totala lakbarheten och det totala föroreningsinnehållet i avfallet samt ekotoxiciteten hos lakvattnet skall vara obetydliga och får inte äventyra kvaliteten på yt- eller grundvatten.”

Med denna beskrivning förefaller det vara betryggande att använda de kriterier som finns för uppläggning av restprodukter på deponi för inert avfall även för användning av aska för geotekniska ändamål. Denna slutsats stöds även generellt sett i denna rapport.

Dock bör återigen beaktas att acceptanskriterierna är utformade för deponering och är således inte nödvändigtvis passande för geotekniska tillämpningar. Exempelvis kan utlakning av klorid och sulfat vara av ringa betydelse i många markanläggningssammanhang.

2.3.5 Generella riktvärden för förorenad mark

Naturvårdsverket har i en serie rapporter låtit värdera betydelsen av olika typer av föroreningar i mark med avseende på människors hälsa samt miljön [22]. Känslig markanvändning och mindre känslig markanvändning skiljs åt i rapporten. I det förra fallet domineras påverkan på människors hälsa av intag av vatten från förorenad brunn och i det senare fallet av oralt intag samt kontakt med jord. Vid mindre känslig markanvändning antas inte någon vattentäkt finnas i närheten. De ekotoxiska effekterna avser främst påverkan på artsammansättning i den aktuella jorden. Denna effekt anges [23] alltid dominera över effekten på kringliggande mark till följd av spridning av ekotoxiska ämnen med grundvattnet.

Syftet med rapporten [22] är att ge riktvärden inför beslut om att gå vidare och utreda inför sanering av förorenad mark. Rapporten ger emellertid en kommentar beträffande möjligheten att använda resultaten även inför användning av ”renade massor”:

”Vid bedömning av om renade massor kan användas på annan plats än på objektet eller vid bedömning av restproduktanvändning kan riktvärdena i vissa fall utgöra en utgångspunkt. Om områden som i dag är ’rena’, d v s inte lokalt påverkade tillförs restprodukter med halter under riktvärdet men över den lokala bakgrundshalten ökas både halterna och mängderna på platsen. Om detta är acceptabelt måste avgöras från fall till fall, men generellt kan sägas att det är olämpligt att tillföra föroreningar till känsliga eller skyddsvärda områden som till exempel naturskyddade områden eller områden där grundvatten tas till dricksvatten.”

Det framgår vidare av rapporten [22] att de generella riktvärdena ”är inte en nivå upp till vilken det är acceptabelt att förorena”. Det senare har ibland kommit att tolkas som att gränserna för känslig markanvändning kan användas för mindre känslig markanvändning om det handlar om återvunnet material. Som redovisats ovan är dock

spridningsvägarna till människa mycket olika för de två fallen, varför någon form av ”säkerhetsfaktor” skulle vara att föredra.

En viktig skillnad finns för ekotoxiska egenskaper. I restprodukter från förbränning finns det inte något mikrobiellt liv att skydda, varför ekotoxiska ämnen kan skada främst genom att spridas till omgivande mark. Enligt [23] är emellertid sådan påverkan på omgivande mark väsentligt mycket lägre jämfört med den på den förorenade marken. Det bör också påpekas att riktvärdena är satta utgående från pessimistiska antaganden om jämvikter mellan ämnen i vattenfas i förhållande till dem i fast fas. I riktlinjerna antas försiktigtvis att jorden är föga sorberande med låg absorption på sandkornen. Aska är däremot reaktiv och inkorporerar i de flesta fall olika ämnen mycket starkt. Detta innebär att förhållandevis mindre andelar av olika potentiellt miljöstörande ämnen finns i vattenfasen. Ofta finns det lakdata för aktuella restprodukter och en väsentligt förbättrad precision i analysen kan således erhållas om omräkning kan ske utgående från verkliga lösligheter.

Mot detta kan invändas att lösligheten kan förändras över tid, och att den i värsta fall kan bli allt högre. Undersökningar har emellertid visat [24, 25] att de flesta potentiellt miljöstörande ämnen binds allt bättre med tiden under verkliga förhållanden⁷.

Generellt sett kan således de generella riktvärdena som finns för förorenad mark användas som jämförelsevärden inför en tilltänkt restproduktanvändning. Bortsett från att det är rimligt att ligga på lägre nivåer vid återföring jämfört med sanering är en sådan jämförelse praktiskt taget alltid försiktig. Däremot behöver inte enstaka värden som överskrider gränserna betyda att en användning är olämplig. I sådana fall rekommenderas att utredning av avvikelserna egentligen betyder i det aktuella fallet. (Det kan exempelvis, som redan nämnts ovan, inte vara rimligt att skydda artsammansättningen av mikroorganismer i en aska eftersom den är steril.)

2.3.6 Metodik för uppfyllande av myndighetskrav

Mot bakgrund av att det inte finns några specifika regler för geoteknisk användning av restprodukter från förbränning (se ovan) är svårt att ge någon allmängiltig vägledning beträffande hur de krav som ställs på bästa sätt kan uppfyllas. I de enklare fallen borde en anmälan till kommunal nämnd vara tillräckligt och kommunen borde omgående kunna ge sitt samtycke. Detta gäller särskilt när flera av följande omständigheter gäller:

- restprodukten i fråga är icke-farligt avfall enligt Avfallsförordningen
- restprodukten i fråga klarar acceptanskriterierna för uppläggning på deponi för inert avfall
- restprodukten i fråga klarar kriterierna för känslig markanvändning
- tillämpningen avser stadsplanerat område med kontrollerat dränage
- kontroll av funktionen över tid kan utföras (t ex genom provtagning på dränagevattnet)

⁷ Till skillnad från vad som är fallet vid lakning under kort tid med aggressivt jonsvagt vatten.

- implementeringen kan ske stegvis med möjlighet till kontroll i varje steg (t ex genom att en viss begränsad volym material läggs ut varje år)

För något mera komplicerade situationer, som när enstaka värden överskrids, är det rimligt att göra en särskild analys av vad detta innebär i det aktuella fallet. För ytterligare kvalificerade situationer kan en miljökonsekvensbeskrivning göras. Vägledning i detta avseende återfinns i [19].

En lämplig arbetsgång inför ett geotekniskt projekt kan därmed vara som följer:

- Val av projekt. Det är en fördel om den tilltänkta tillämpningen avser stadsplanerat område med kontrollerat dränage samt om implementeringen kan ske stegvis.
- Kontroll av om restprodukten i fråga kan klassas som icke-farligt avfall enligt Avfallsförordningen. Om så inte är fallet bör det allvarligt övervägas att använda någon annan restprodukt (såvida inte särskilda skäl föreligger, t ex att klassningen beror på innehållet av kalk).
- Kontroll av om restprodukten klarar acceptanskriterierna för deponering. Om så inte är fallet bör behandling, t ex med annan restprodukt [24, 25], utföras. Om höga värden kvarstår bör den eventuella betydelsen av detta utredas. Om föroreningsrisken fortfarande inte kan bedömas som ringa bör annat återvinningsmaterial övervägas. Detta gäller dock ej klorid och sulfat, vilkas betydelse i stället bör utvärderas plats specifikt.
- Kontroll av om restprodukten i fråga uppfyller kriterierna för känslig markanvändning med god marginal. Om så inte är fallet bör den eventuella betydelsen av detta utredas. Om föroreningsrisken fortfarande inte kan bedömas som ringa bör användning av något annat återvinningsmaterial övervägas.

Om kriterierna ovan inte klaras och byta till något annat material inte är aktuellt kan en mera ingående analys utföras och en miljökonsekvensbeskrivning sammanställas. Vägledning i detta avseende återfinns i [19]. Alternativet miljökonsekvensbeskrivning kan också tillämpas för den händelse samsyn och samtycke annars inte kan uppnås kring ett tilltänkt projekt.

Ovanstående schema kommer i tillämpliga delar att utnyttjas i senare avsnitt i denna rapport.

3 Resultat

Följande redovisas resultaten till datamaterialet som genererades vid selektiv lakning av bottenaska från Dåva kraftvärmeverk och flygaska från Högdalenverket, linje P6 (bilaga C och D). Det ingår en identifiering av kritiska element hos de två askorna, resultat till de selektiva lakningarna, lakningsresultat samt kemiska jämviktsberäkningar enligt optimal faktorinställning och slutligen askornas klassificering.

3.1 Identifiering av kritiska element

Vid identifiering av kritiska element analyserades även TS och TOC hos de obehandlade askorna.

TS för botten- och flygaska bestämdes till $0,848 \pm 0,002$ (n=9) respektive $0,994 \pm 0,000$ kg kg^{-1} (n=5).

TOC för botten- och flygaska bestämdes till $7,0 \pm 1,3$ (n=5) samt $6,6 \pm 1,1$ g(kg TS)^{-1} (n=5).

3.1.1 Bottenaska (Dåva kraftvärmeverk, Umeå)

Vid en jämförelse mellan utlakade mängder i 2-stegs sekventiellt lakningstest (CEN prEN12457-3 motsvarande [10]) och Rådets beslut [11] om gränsvärden för uppläggning på deponi för inert avfall identifierades Cr, Cu, Mo, Sb och klorider (Cl⁻) som kritiska (tabell 2).

Tabell 2: Lakningsresultat (CEN prEN12457-3) från bottenaska Dåva kraftvärmeverk jämfört med gränsvärden enligt Rådets beslut [11] (n=5).

Table 2: Results of leaching (CEN prEN12457-3) of bottom ash Dåva kraftvärmeverk compared with the limit values in the Council decision on criteria for deposition on a landfill for inert waste [11] (n=5).

Analys	Enhet	Bottenaska (Dåva kraftvärmeverk)				Inert avfall	
		L/S 2		L/S 10		L/S 2	L/S 10
		Medel	Stdavv	Medel	Stdavv		
Al	mg (kg TS) ⁻¹	120	± 30	470	± 50		
As	mg (kg TS) ⁻¹	<0,014		<0,014		0,1	0,5
Ba	mg (kg TS) ⁻¹	0,248	± 0,017	1,076	± 0,068	7	20
Ca	g (kg TS) ⁻¹	0,154	± 0,006	0,856	± 0,029		
Cd	mg (kg TS) ⁻¹	0,0021	± 0,0003	<0,0013		0,03	0,04
Co	mg (kg TS) ⁻¹	0,0012	± 0,0001	<0,0012			
Cr	mg (kg TS)⁻¹	0,38	± 0,02	0,77	± 0,03	0,2	0,5
Cu	mg (kg TS)⁻¹	1,60	± 0,05	2,69	± 0,06	0,9	2
F	mg (kg TS) ⁻¹					4	10
Fe	mg (kg TS) ⁻¹	<0,01		<0,00			
Hg	µg (kg TS) ⁻¹	<0,01		<0,01		3	10
Mg	mg (kg TS) ⁻¹	<0,0		<0,0			
Mn	mg (kg TS) ⁻¹	0,001	± 0,001	<0,002			
Mo	mg (kg TS)⁻¹	1,06	± 0,02	1,82	± 0,06	0,3	0,5
Ni	mg (kg TS) ⁻¹	0,005	± 0,001	0,006	± 0,001	0,2	0,4
Pb	mg (kg TS) ⁻¹	0,005	± 0,004	0,080	± 0,064	0,2	0,5
Sb	mg (kg TS)⁻¹	0,064	± 0,018	0,34	± 0,08	0,02	0,06
Se	mg (kg TS) ⁻¹	0,0106	± 0,0008	0,023	± 0,001	0,06	0,1
Zn	mg (kg TS) ⁻¹	0,052	± 0,018	0,31	± 0,11	2	4
Sulfat	g (kg TS) ⁻¹	0,6	± 0,3	1,5	± 0,4	0,56	1
DOC	mg (kg TS) ⁻¹	79	± 2	150	± 8	240	500
Klorid	mg (kg TS)⁻¹	3402	± 70	4544	± 94	550	800
pH		11,5	± 0,1	11,5	± 0,1		

Bottenaskans totalhalter av de metaller som anses som kritiska är Sb 59,1 mg(kg TS)⁻¹ (standardavvikelse saknas), Mo 24 ± 3 mg(kg TS)⁻¹, Cu 11 600 ± 3 300 mg(kg TS)⁻¹ och Cr 570 ± 440 mg(kg TS)⁻¹ (n=3).

3.1.2 Flygaska (Högdalenverket linje P6, Stockholm)

Vid en jämförelse mellan utlakade mängder i 2-stegs sekventiellt lakningstest (CEN prEN12457-3 motsvarande [10]) och Rådets beslut om gränsvärden för uppläggning på deponi för inert avfall [11] identifierades Cr, Se och klorider (Cl^-) som kritiska och skulle leda till att flygaskan inte skulle klassas som icke-farligt avfall (tabell 3). Även Pb har räknats som kritisk eftersom utlakad mängd ligger nära gränsen för icke-farligt avfall.

Tabell 3: Lakningsresultat (CEN prEN12457-3) från flygaska Högdalenverket linje P6 jämfört med gränsvärden enligt Rådets beslut om kriterier för uppläggning på deponi för farligt avfall [11] (n=5).

Table 3: Results of leaching (CEN prEN12457-3) of fly ash line P6 Högdalenverket compared with the limit values in the Council decision on criteria for deposition on a landfill for hazardous waste [11] (n=5).

Analys	Enhet	Flygaska (Högdalenverket linje P6)				Icke-farligt avfall	
		L/S 2		L/S 10		L/S 2	L/S 10
		Medel	Stdavv	Medel	Stdavv		
Al	mg (kg TS) ⁻¹	0,02	0,01	0,71	0,14		
As	mg (kg TS) ⁻¹	<0,00		<0,59		0,4	2
Ba	mg (kg TS) ⁻¹	0,00	0,06	1,25	0,08	30	100
Ca	mg (kg TS) ⁻¹	18200	200	29000	300		
Cd	mg (kg TS) ⁻¹	0,10	0,02	0,11	0,02	0,6	1
Co	mg (kg TS) ⁻¹	<0,00		<0,00			
Cr	mg (kg TS)⁻¹	0,02	0,00	15,5	0,6	4	10
Cu	mg (kg TS) ⁻¹	1,6	0,6	2,2	0,6	25	50
Fe	mg (kg TS) ⁻¹	<0,00		<0,00			
Hg	µg (kg TS) ⁻¹	<0,00		<0,00		0,05	0,2
K	mg (kg TS) ⁻¹	5700	70	7700	100		
Mg	mg (kg TS) ⁻¹	0,51	0,14	17,1	0,8		
Mn	mg (kg TS) ⁻¹	<0,00		<0,00			
Mo	mg (kg TS) ⁻¹	1,47	0,05	3,61	0,08	5	10
Na	mg (kg TS) ⁻¹	4800	50	6500	80		
Ni	mg (kg TS) ⁻¹	0,001	0,00	<0,00		5	10
Pb	mg (kg TS)⁻¹	3,2	0,6	3,2	0,6	5	10
S	mg (kg TS) ⁻¹	759	7	3980	50		
Sb	mg (kg TS) ⁻¹	0,00	0,00	0,01	0,00	0,2	0,7
Se	mg (kg TS)⁻¹	0,27	0,01	0,55	0,01	0,3	0,5
Zn	mg (kg TS) ⁻¹	10,6	0,3	10,7	0,3	25	50
Sulfat	g/kg TS	2,12	0,05	11,9	0,2		
DOC	mg (kg TS) ⁻¹	16,7	1,5	31,6	4,4	380	800
Klorid	g (kg TS)⁻¹	44,8	0,6	60,9	0,9	10	15
pH		11,6	0,2	10,7	0,07		

Flygaskans totalhalter av de metaller som anses som kritiska är Cr 874 ± 262 mg(kg TS)⁻¹, Se $3,87 \pm 0,07$ mg(kg TS)⁻¹ och Pb $3\ 300 \pm 1\ 200$ mg(kg TS)⁻¹ (n=5).

3.2 Faktorförsök

Tabell över utlakade mängder av de kritiska elementen under faktorförsöken för respektive aska finns redovisade i bilaga C. Eftersom två resultat av Cl^- för bottenaskan och två för flygaskan var avvikande genomfördes dessa försök två gånger. Detta medförde dock att resultat från andra försök blev avvikande.

Empiriska modeller användes för att ta fram den optimala faktorinställningen för respektive aska, baserade på analysresultaten från faktorförsöken. Signifikanta faktorer ($\alpha=0,05$) identifierades och deras inverkan på mobiliseringen av de kritiska elementen kvantifierades. Faktorer som ingår i en interaktion, som signifikant påverkar utlakningen, måste finnas med som enskild faktor även om denna inte är signifikant [14].

3.2.1 Bottenaska (Dåva kraftvärmeverk, Umeå)

Karbonatiseringen innebar att koldioxid tillsattes i överskott, vilket ledde att pH-värdet i provlösningen låg på $6,4 \pm 0,1$ ($n=19$) för bottenaskan.

I tabell 4 redovisas eventuella transformationer för elementarkoncentrationerna i utvärderingen och vilka faktorer som signifikant ($\alpha=0,05$) påverkar utlakningen samt deras inverkan (positivt eller negativt) med karbonatisering som förbehandling (skalade och centrerade effekter). För fallet utan karbonatisering kommer faktorn CO_2 och dess interaktioner att byta tecken. Resultaten av Cl^- är avvikande för försök 13 och 20. Dessa har inkluderats i utvärderingen.

Tabell 4: Signifikanta faktorer och deras inverkan (positiv, +, eller negativ, -) på mobiliseringen av Sb, Mo, Cu, Cr och Cl^- i filtrerat lakvatten ($0,45 \mu\text{m}$) från behandlad bottenaska med karbonatisering som förbehandling. Faktorn CO_2 och dess interaktioner byter tecken vid ingen förbehandling med karbonatisering. Data för Sb, Mo och Cu \log_{10} -transformerades. Skalade och centerade effekter visas.

Table 4: Significant factors and their influence (positive, +, or negative, -) on the mobilization of Sb, Mo, Cu, Cr and Cl^- in filtered leachate ($0,45 \mu\text{m}$) from treated bottom ash with carbonation as pre-treatment. The factor CO_2 and its interactions will change sign with no carbonation. Sb, Mo and Cu data were \log_{10} transformed. The effects are scaled and centered.

Faktor	Element				
	\log_{10} Sb	\log_{10} Mo	\log_{10} Cu	Cr	Cl^-
L/S-kvot	+	+	+	+	+
Tid		+	+		+
pH	+	+	+		
CO_2	+	+	+	+	
Temp	+	+	+		+
Ultraljud					+
Tid×pH	+	+			
pH×Temp		+	+		
Tid× CO_2	-		-		
pH× CO_2	+	+	+	+	
Temp× CO_2			-		

I tabell 5 (karbonatisering som förbehandling) och 6 (ingen förbehandling med karbonatisering) redovisas modeller med oskalade koefficienter för utlakade mängder av de kritiska elementen. De modeller som har tagits fram gäller inom området mellan hög och låg nivå för faktorerna (tabell 1). För den kvalitativa faktorn CO_2 (karbonatisering som förbehandling eller ej) används värdet +1 för att symbolisera förbehandling och -1 för ingen förbehandling med karbonatisering. Interaktioner med CO_2 har adderats till varje enskild faktor i tabell 5 och 6.

Den empiriska modellen erhålls genom att summering sker över varje koefficient multiplicerad med respektive faktor. För Cr kommer modellen som beskrivs i tabell 5 att skrivas som följande formel:

$$C(\text{Cr}) = -0,1764 + 0,0499 \times L/S + 0,1967 \times \text{pH}$$

Då modellen sedan används sätts värden på faktorerna in i formeln och ett predikerat värde för utlakad mängd Cr under givna förhållanden har beräknats. För de modeller där datat är \log transformerat måste det korrigeras innan den utlakade mängden av elementet har beräknats.

Tabell 5: Empiriska modeller över utlakade mängder av Sb, Mo, Cu, Cr och Cl⁻ i filtrerat lakvatten (0,45 µm) från behandlad bottenaska med karbonatisering som förbehandling. Enheterna för metallerna är mg (kg TS aska)⁻¹, Cl⁻ uttrycks i g (kg TS aska)⁻¹, L/S-kvoten i kg kg⁻¹, tid i timmar, ultraljud i minuter samt temperaturen i °C. Oskalade koefficienter.

Table 5: Empirical models of the mobilization of Sb, Mo, Cu, Cr and Cl⁻ in filtered leachate (0,45 µm) from treated bottom ash with carbonation as pre-treatment. The unit for the metals is mg (kg TS)⁻¹, Cl⁻ g (kg TS)⁻¹, L/S-ratio in kg kg⁻¹, time hours, ultrasound minutes and temperature °C. The coefficients are unscaled.

Faktor	Empirisk modell				
	log ₁₀ C(Sb)	log ₁₀ C(Mo)	log ₁₀ C(Cu)	C(Cr)	C(Cl ⁻)
Konstant	-0,0023	-0,0996	+0,1318	-0,1764	+2,3008
L/S	+0,0215	+0,0085	+0,0121	+0,0499	+0,0596
Tid	-0,0750	-0,0033	+0,0033		+0,0501
pH	+0,0178	+0,0154	+0,0483	+0,1967	+0,0147
Temp	+0,0067	-0,0026	-0,0105		+0,0138
Ultraljud					
Tid×pH	+0,0067	+0,0007			
pH×Temp		+0,0006	+0,0012		
R ²	0,900	0,916	0,955	0,661	0,574
Q ²	0,837	0,869	0,922	0,556	0,414

Tabell 6: Empiriska modeller över utlakade mängder av Sb, Mo, Cu, Cr och Cl⁻ i filtrerat lakvatten (0,45 µm) från behandlad bottenaska utan karbonatisering. Enheterna för metallerna är mg (kg TS aska)⁻¹, Cl⁻ uttrycks i g (kg TS aska)⁻¹, L/S-kvoten i kg kg⁻¹, tid i timmar, ultraljud i minuter samt temperaturen i °C. Oskalade koefficienter.

Table 6: Empirical models of the mobilization of Sb, Mo, Cu, Cr and Cl⁻ in filtered leachate (0,45 µm) from treated bottom ash with no carbonation. The unit for the metals is mg (kg TS)⁻¹, Cl⁻ g (kg TS)⁻¹, L/S-ratio kg kg⁻¹, time hours, ultrasound minutes and temperature °C. The coefficients are unscaled.

Faktor	Empirisk modell				
	log ₁₀ C(Sb)	log ₁₀ C(Mo)	log ₁₀ C(Cu)	C(Cr)	C(Cl ⁻)
Konstant	-0,00141	+0,0474	+0,4624	+1,9056	+2,3008
L/S	+0,0215	+0,0085	+0,0121	+0,0499	+0,0596
Tid	-0,0558	-0,0033	+0,0088		+0,0501
pH	-0,756	-0,0099	-0,0391	-0,1321	+0,0147
Temp	+0,0067	-0,0026	-0,0074		+0,0138
Ultraljud					
Tid×pH	+0,0067	+0,0007			
pH×Temp		+0,0006	+0,0012		
R ²	0,900	0,916	0,955	0,611	0,574
Q ²	0,837	0,869	0,922	0,556	0,414

3.2.2 Flygaska (Högdalenverket linje P6, Stockholm)

Karbonatiseringen innebär att koldioxid tillsattes i överskott, vilket ledde att pH-värdet i provlösningen låg på 6,7±0,2 (n=19) för flygaskan.

I tabell 7 redovisas eventuella transformationer för elementen och vilka faktorer som signifikant (α=0,05) påverkar mobiliseringen samt deras inverkan (positiv eller negativ) med karbonatisering som förbehandling (skalade och centrerade effekter). För fallet utan karbonatisering kommer faktorn CO₂ och dess interaktioner att byta tecken.

Tabell 7: Signifikanta faktorer och deras inverkan (positiv, +, eller negativ, -) på mobiliseringen av Cr, Se, Pb, och Cl⁻ i filtrerat lakvatten (0,45 µm) från behandlad flygaska, med karbonatisering som förbehandling. Faktorn CO₂ och dess interaktioner byter tecken vid ingen förbehandling med karbonatisering. Data för Cr, Se och Pb log₁₀-transformerades. Skalade och centerade effekter.

Table 7: Significant factors and their influence (positive,+, or negative,-) on the mobilization of Cr, Se, Pb and Cl⁻ in filtered leachate (0,45 µm) from treated fly ash with carbonation as pre-treatment. The factor CO₂ and its interactions will change sign with no carbonation. The effects are scaled and centered.

Faktor	Element			
	log ₁₀ Cr	log ₁₀ Se	log ₁₀ Pb	Cl ⁻
L/S-kvot	+	+		
Tid		+		+
pH			+	-
CO ₂	-	+		
Temp				+
Tid×Ultraljud		-		
pH×Temp		+		-
pH×CO ₂	+	+		+
pH×Ultraljud				+
Ultraljud×CO ₂				-
Temp×CO ₂		-		+

I tabell 8 (karbonatisering som förbehandling) och 9 (ingen förbehandling med karbonatisering) redovisas modeller med oskalade koefficienter för utlakade mängder av de kritiska elementen. De modeller som har tagits fram gäller inom intervallet mellan hög och låg nivå för faktorerna, se tabell 1. För den kvalitativa faktorn CO₂ (karbonatisering som förbehandling eller ej) används värdet +1 för att symbolisera förbehandling och -1 för ingen förbehandling med. Interaktioner med CO₂ har lagts till till varje enskild faktor i tabell 8 och 9.

Den empiriska modellen erhålls genom att summering sker över varje koefficient multiplicerad med respektive faktor. För Cr kommer modellen som beskrivs i tabell 8 nedan att skrivas som följande formel:

$$\log_{10} C(Cr) = -2,7603 + 0,0371 \times L / S + 0,2618 \times pH$$

$$C(Cr) = 10^{\log_{10} C(Cr)}$$

Då modellen sedan används sätts värden på faktorerna in i formeln och ett predikerat värde för utlakad mängd Cr under givna förhållanden har beräknas. För de modeller där

datat är logtransformerat måste det korrigeras innan den utlakade mängden av elementet har beräknats.

Tabell 8: Empiriska modeller över utlakade mängder av Cr, Se, Pb och Cl^- i filtrerat lakvatten ($0,45 \mu\text{m}$) från behandlad flygaska med karbonatisering som förbehandling. Enheterna för metallerna är $\text{mg} (\text{kg TS aska})^{-1}$, Cl^- uttrycks i $\text{g} (\text{kg TS aska})^{-1}$, L/S-kvoten i kg kg^{-1} , tid i timmar, ultraljud i minuter samt temperaturen i $^{\circ}\text{C}$. Oskalade koefficienter.

Table 8: Empirical models of the mobilization of Cr, Se, Pb and Cl^- in filtered leachate ($0,45 \mu\text{m}$) from treated fly ash with carbonation as pre-treatment. The unit for the metals is $\text{mg} (\text{kg TS})^{-1}$, Cl^- $\text{g} (\text{kg TS})^{-1}$, L/S-ratio kg kg^{-1} , time hours, ultrasound minutes and temperature $^{\circ}\text{C}$. Cr, Se and Pb data were \log_{10} transformed. The coefficients are unscaled.

Faktor	Empirisk modell			
	$\log_{10} \text{C}(\text{Cr})$	$\log_{10}\text{C}(\text{Se})$	$\text{Log}_{10} \text{C}(\text{Pb})$	$\text{C}(\text{Cl}^-)$
Konstant	-2,7603	-0,2227	-1,4312	+39,7887
L/S	+0,0371	+0,0106		
Tid		+0,0062		+0,0710
pH	+0,2618	+0,0105	+0,2006	+0,5185
Ultraljud		+0,0008		-0,1679
Temp		-0,0097		+0,2191
Tid×Ultraljud		-0,0001		
pH×Temp		+0,0010		-0,0148
pH×Ultraljud				0,0138
R^2	0,508	0,848	0,207	0,692
Q^2	0,359	0,688	0,139	0,307

Tabell 9: Empiriska modeller över utlakade mängder av Cr, Se, Pb och Cl⁻ i filtrerat lakvatten (0,45 µm) från behandlad flygaska utan karbonatisering som förbehandling. Enheterna för metallerna är mg (kg TS aska)⁻¹, Cl⁻ uttrycks i g (kg TS aska)⁻¹, L/S-kvoten i kg kg⁻¹, tid i timmar, ultraljud i minuter samt temperaturen i °C. Oskalade koefficienter.

Table 9: Empirical models of the mobilization of Cr, Se, Pb and Cl⁻ in filtered leachate (0,45 µm) from treated fly ash with no carbonation. The unit for the metals is mg (kg TS)⁻¹, Cl⁻ g (kg TS)⁻¹, L/S-ratio kg kg⁻¹, time hours, ultrasound minutes and temperature °C. The coefficients are unscaled.

Faktor	Empirisk modell			
	Log ₁₀ C(Cr)	log ₁₀ C(Se)	log ₁₀ C(Pb)	C(Cl ⁻)
Konstant	+2,0037	+0,4714	-1,4312	+50,3515
L/S	+0,0371	+0,0106		
Tid		+0,0062		+0,0710
pH	-0,1925	-0,0836	+0,2006	-0,5185
Ultraljud		+0,0008		-0,1024
Temp		-0,067		+0,1490
Tid×Ultraljud		-0,0001		
pH×Temp		+0,0010		-0,0148
pH×Ultraljud				0,0138
R ²	0,508	0,848	0,207	0,692
Q ²	0,359	0,688	0,139	0,307

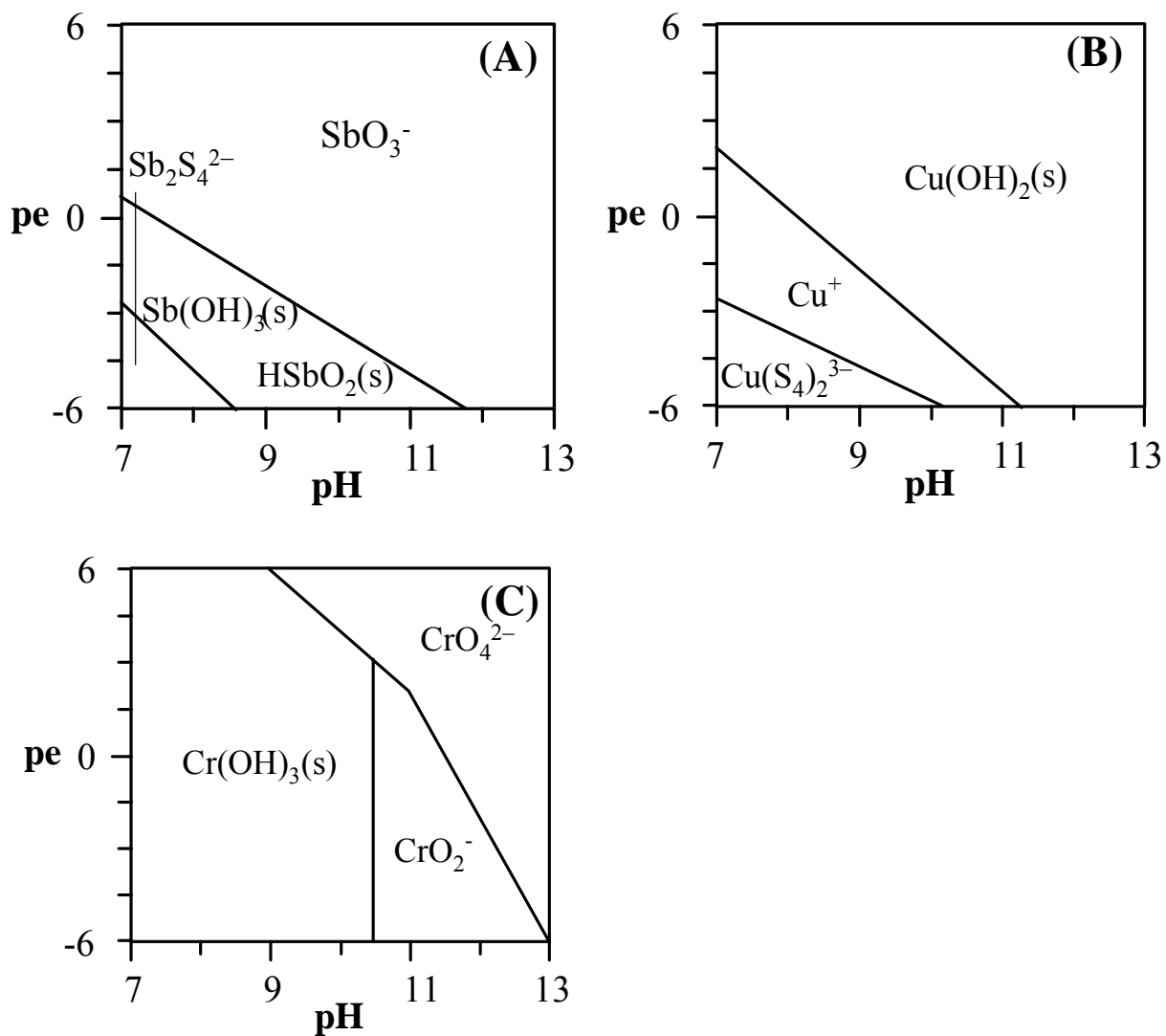
3.3 Kemiska jämviktsberäkningar

De kemiska jämviktsberäkningarna genomfördes för pH-värden mellan 7 och 13 samt pe-värden mellan -6 och 6 samt vid 20°C. Totalhalter av de olika elementen som användes i jämviktsberäkningarna togs från det försök vars faktorinställning motsvarade den optimala. För bottenaskan användes utlakade mängder från försök 13 och för flygaskan från försök 1 (i bilaga C redovisas utlakade mängder av de kritiska elementen). Den dominerade fasen för varje kombination av pH- och pe-värde inom givet intervall bestämdes och diagrammen byggdes sedan upp baserat på detta.

Mo och Co ingick ej i jämviktsberäkningarna då dessa saknas i databasen [17, 18]. I övrigt ingick alla analyserade element, det vill säga Ca, Fe, K, Mg, Na, S, Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Zn och Cl⁻, i beräkningen.

3.3.1 Bottenaska (Dåva kraftvärmeverk, Umeå)

Kemiska jämviktsberäkningar genomfördes i intervallet $7 < \text{pH} < 13$ och $-6 < \text{pe} < 6$ för de kritiska elementen Sb, Cu och Cr för bottenaskan. För Mo gick det inte att genomföra jämviktsberäkningar eftersom det saknas information om detta element i databasen [17, 18]. Den dominerande fasen för elementet vid respektive pH- och pe-värde visas.



Figur 2. Diagram över dominerande faser av Sb (A), Cu (B) och Cr (C) vid olika pe och pH i lakvatten från bottenaska, beräknade med hjälp av PHREEQC-2 [17].

Figure 2. Predominance area diagrams for Sb (A), Cu (B) and Cr (C). The systems were calculated using PHREEQC-2 [17].

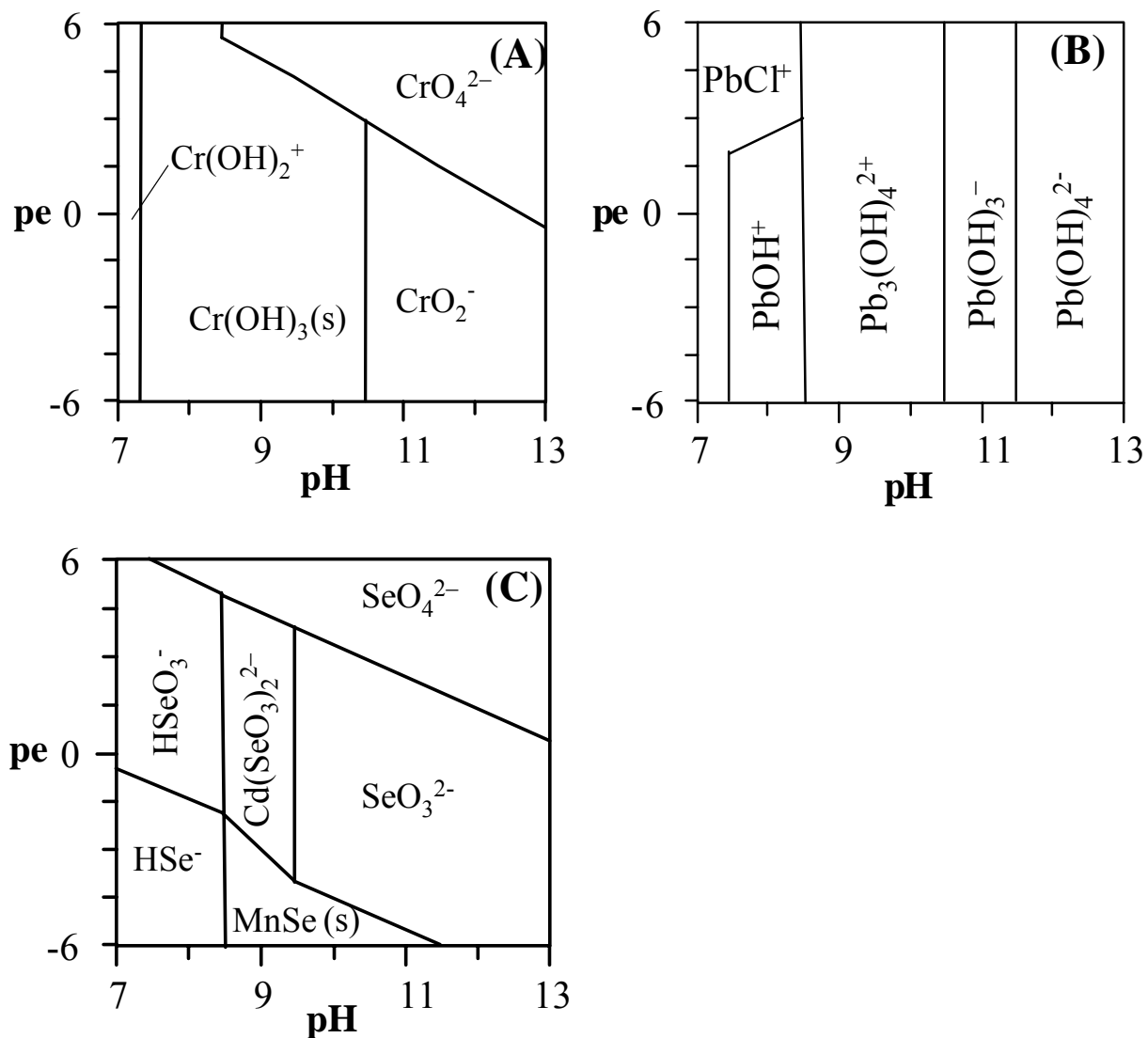
Sb föreligger som Sb(III) mellan pH 7 och 12 samt pe -6 och 1 (figur 2 (A)). Vid pH-värden mellan 7 och 8 och pe-värden -6 till -3 är den dominerande fasen $\text{Sb}_2\text{S}_4^{2-}$. Mellan pH 8 till 12 och pe -6 till 1 uppträder de fasta faserna $\text{Sb}(\text{OH})_3$ och HSbO_2 i lika stora andelar. Vid övriga pH- och pe-värden förekommer Sb(V) som SbO_3^- .

Cu bildar den fasta fasen $\text{Cu}(\text{OH})_2$ vid positiva pe-värden och vid höga pH-värden (figur 2 (B)). För pH-värden upp till 11 och pe-värden lägre än 1 förekommer de lösliga faserna av Cu^+ och $\text{Cu}(\text{S}_4)_2^{3-}$.

De dominerande faserna för Cr är $\text{Cr}(\text{OH})_3$, CrO_2^- och CrO_4^{2-} (figur 2(C)). Ett lägre pe leder till en högre andel av Cr(III) antingen som $\text{Cr}(\text{OH})_3$ eller som CrO_2^- . Cr(VI) förekommer som CrO_4^{2-} vid höga pe-värden och/eller höga pH-värden.

3.3.2 Flygaska (Högdalenverket linje P6, Stockholm)

Kemiska jämviktsberäkningar genomfördes i intervallet $7 < \text{pH} < 13$ och $-6 < \text{pe} < 6$ för de kritiska elementen Cr, Pb och Se för flygaskan. Den dominerande fasen för elementet vid respektive pH- och pe-värde visas.



Figur 3. Diagram över dominerande faser av Cr (A), Pb (B) och Se (C) vid olika pe och pH i lakvatten från flygaska, beräknade med hjälp av PHREEQC-2 [17].

Figure 3. Predominance area diagrams for Cr (A), Pb (B) and Se (C). The systems were calculated using PHREEQC-2 [17].

I jämviktsdiagrammet för Cr förekommer Cr(VI) (som CrO_4^{2-}) endast vid pH över 8,5 och positiva pe-värden, i övrigt föreligger Cr som Cr(III) (figur 3 (A)). Vid neutrala pH-

värden är den lösliga hydroxiden $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ som är dominerande, mellan pH 8,5 och 10,5 är det istället den fasta fasen $\text{Cr}(\text{OH})_3$ som dominerar. Vid pH-värden över 10,5 och negativa pe-värden förekommer CrO_2^- .

Pb påverkas inte av pe (redoxpotentialen), med undantag för pH mellan 7,5 och 8,5 och pe mellan 2 och 6, då den dominerande fasen skiftas mellan PbCl^- och PbOH^+ (figur 3 (B)). Vid höga pH-värden föreligger Pb i olika former av lösliga hydroxider, $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}$, $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ och $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$.

Diagrammet för Se är komplext och innehåller flera olika faser (figur 3 (C)). Mellan pH 7 och 9 samt pe -0,5 och -6 är Se(II) dominerande och återfinns som löst HSe^- eller fast MnSe. Över hela pH intervallet förekommer Se(IV); som HSeO_3^- mellan pH 7 till 8,5 och pe -1,5 till 6, Cd $(\text{SeO}_3)_2^{2-}$ mellan pH 8,5 till 9,5 och pe -4 till 5 samt SeO_3^{2-} mellan pH 9,5 till 13 och pe -6 till 4. Vid pH-värden mellan 7,5 och 13 samt pe-värden 1 och 6 förekommer Se(IV) som SeO_4^{2-} .

3.4 Lakning enligt optimal faktorinställning

För fyra prover av extraherad, det vill säga det fasta materialet av botten- och flygaska som gemongått lakning enligt optimal faktorinställning, botten- respektive flygaska bestämdes TS till $0,698 \pm 0,024 \text{ kg kg}^{-1}$ samt $0,588 \pm 0,047 \text{ kg kg}^{-1}$ (n=4).

Tabell över utlakade mängder av de kritiska elementen under lakning enligt optimal faktorinställning för fem delprover av respektive aska finns redovisade i bilaga D.

TOC för de extraherade materialen bestämdes till $5,9 \pm 1,1 \text{ g}(\text{kg TS})^{-1}$ (n=3) för bottenaskan och $2,5 \pm 0,1 \text{ g}(\text{kg TS})^{-1}$ (n=3) för flygaskan.

DOC för det lakvattnen som genererats vid den optimala faktorinställningen bestämdes till $748 \pm 103 \text{ mg}(\text{kg TS})^{-1}$ (n=4) för bottenaskan och $355 \pm 26 \text{ mg}(\text{kg TS})^{-1}$ (n=5) för flygaskan.

3.4.1 Bottenaska (Dåva kraftvärmeverk, Umeå)

Då utlakade mängder i 2-steps sekventiellt lakningstest (CEN prEN12457-3 motsvarande [10]) av den bottenaskan som genomgått extraktion jämförs med gränsvärden enligt Rådets beslut om acceptanskriterier för uppläggning på deponi för inert avfall [11] överskrider Sb, Mo och Cr gränsen för inert avfall (tabell 10).

Tabell 10: Lakningsresultat (CEN prEN12457-3) från extraherad bottenaska Dåva kraftvärmeverk jämfört med gränsvärden enligt Rådets beslut om acceptanskriterier för uppläggning på deponi för inert avfall [11] (n=3 för L/S 2 och n=5 för L/S 10).

Table 10: Results of leaching (CEN prEN12457-3) of treated bottom ash Dåva kraftvärmeverk compared to the limit values according to the Council decision on criteria for deposition on a landfill for inert waste [11] (n=3 for L/S 2 and n=5 for L/S 5).

Analys	Enhet	Bottenaska (Dåva kraftvärmeverk)				Inert avfall	
		L/S 2		L/S 10		L/S 2	L/S 10
		Medel	Stdavv	Medel	Stdavv		
Al	mg (kg TS) ⁻¹	214	0	567	1,8		
As	mg (kg TS) ⁻¹	0,013	0,009	0,019	0,012	0,1	0,5
Ba	mg (kg TS) ⁻¹	0,034	0,002	0,427	0,014	7	20
Ca	g (kg TS) ⁻¹	0,035	0,0003	0,555	0,005		
Cd	mg (kg TS) ⁻¹	0,00082	0,0001	<0,0025		0,03	0,04
Co	mg (kg TS) ⁻¹	0,00017	0,00002	<0,0016			
Cr	mg (kg TS)⁻¹	0,290	0,007	0,483	0,008	0,2	0,5
Cu	mg (kg TS) ⁻¹	0,627	0,003	0,957	0,010	0,9	2
F	mg (kg TS) ⁻¹	1,207	0,012	2,023	0,038	4	10
Fe	mg (kg TS) ⁻¹	0,092	0,0028	<0,16			
Hg	µg (kg TS) ⁻¹	<0,02		<0,02		3	10
Mg	mg (kg TS) ⁻¹	<0,00		<0,00			
Mn	mg (kg TS) ⁻¹	0,00035	0,00004	<0,0072			
Mo	mg (kg TS)⁻¹	0,511	0,017	0,801	0,021	0,3	0,5
Ni	mg (kg TS) ⁻¹	0,0012	0,0005	<0,0048		0,2	0,4
Pb	mg (kg TS) ⁻¹	0,0065	0,0003	0,054	0,003	0,2	0,5
Sb	mg (kg TS)⁻¹	0,191	0,004	0,560	0,019	0,02	0,06
Se	mg (kg TS) ⁻¹	0,008	0,0001	0,016	0,0003	0,06	0,1
Zn	mg (kg TS) ⁻¹	0,027	0,001	0,187	0,023	2	4
Sulfat	g (kg TS) ⁻¹	0,451	0,002	0,997	0,003	0,56	1
DOC	mg (kg TS) ⁻¹	48	15	63	15	240	500
Klorid	mg (kg TS) ⁻¹	478	4	718	4	550	800
pH		11,7	0,04	11,4	0,09		

För bottenaskan har det i och med behandlingen enligt optimal faktorinställning utlakats $1,31 \pm 0,15$ mg Sb (kg TS)⁻¹ (2,2% av totalhalt), $1,89 \pm 0,45$ mg Mo (kg TS)⁻¹ (7,9% av totalhalt), $3,78 \pm 0,02$ mg Cu (kg TS)⁻¹ (0,033% av totalhalt), $1,17 \pm 0,03$ mg Cr (kg TS)⁻¹ (0,21% av totalhalt) samt 370 ± 310 mg Cl⁻ (kg TS)⁻¹ (n=5 för samtliga element).

Totalhalten av Cu och Cr i bottenaska som genomgått extraktion bestämdes till $11\,700 \pm 8\,900$ respektive 325 ± 30 mg (kg TS)⁻¹ (n=4). Totalhalten av Mo låg under detektionsgräns (<30 mg (kg TS)⁻¹) (n=4).

3.4.2 Flygaska (Högdalenverket linje P6, Stockholm)

Då utlakade mängder i 2-stegs sekventiellt lakningstest (CEN prEN12457-3 motsvarande [10]) av den extraherade flygaskan jämförs med gränsvärden enligt Rådets beslut om acceptanskriterier för uppläggning på deponi för farligt avfall [11] överskrider Cr gränsen för icke-farligt avfall vid L/S 10 (tabell 11).

Tabell 11: Lakningsresultat (CEN prEN12457-3) från flygaska Högdalenverket linje P6 jämfört med gränsvärden enligt Rådets beslut om kriterier för uppläggning på deponi för farligt avfall [11] (n=3 för LS 2 och n=5 för LS 10).

Table 11: Results of leaching (CEN prEN12457-3) of fly ash line P6 Högdalenverket compared to the limit values according to the Council decision on criteria for deposition on a landfill for hazardous waste [11] (n=3 for L/S 2 and n=5 for L/S 10).

Analys	Enhet	Flygaska (Högdalenverket linje P6)				Icke-farligt avfall	
		L/S 2		L/S 10		L/S 2	L/S 10
		Medel	Stdavv	Medel	Stdavv		
Al	mg (kg TS) ⁻¹	19,74	0,05	123,7	0,4		
As	mg (kg TS) ⁻¹	0,150	0,031	0,381	0,050	0,4	2
Ba	mg (kg TS) ⁻¹	3,94	0,02	7,01	0,021	30	100
Ca	mg (kg TS) ⁻¹	8970	23	15610	25		
Cd	mg (kg TS) ⁻¹	0,0236	0,0004	0,029	0,0005	0,6	1
Co	mg (kg TS) ⁻¹	0,0005	0,0002	<0,0016			
Cr	mg (kg TS)⁻¹	3,244	0,0306	14,42	0,047	4	10
Cu	mg (kg TS) ⁻¹	0,128	0,003	0,246	0,005	25	50
Fe	mg (kg TS) ⁻¹	<0,04		0,207	0,349		
Hg	µg (kg TS) ⁻¹	0,0013	0,00005	0,0073	0,00009	0,05	0,2
K	mg (kg TS) ⁻¹	739	2,0	1110	2,2		
Mg	mg (kg TS) ⁻¹	14,76	0,05	21,48	0,12		
Mn	mg (kg TS) ⁻¹	0,0274	0,0002	0,0302	0,0008		
Mo	mg (kg TS) ⁻¹	2,045	0,057	4,271	0,075	5	10
Na	mg (kg TS) ⁻¹	721	4	1000	4		
Ni	mg (kg TS) ⁻¹	0,0827	0,0015	0,144	0,009	5	10
Pb	mg (kg TS) ⁻¹	0,0003	0,0002	0,0025	0,0009	5	10
S	mg (kg TS) ⁻¹	505	3,5	3370	12,4		
Sb	mg (kg TS) ⁻¹	0,108	0,003	0,707	0,010	0,2	0,7
Se	mg (kg TS) ⁻¹	0,113	0,006	0,324	0,008	0,3	0,5
Zn	mg (kg TS) ⁻¹	0,004	0,002	0,010	0,006	25	50
Sulfat	g (kg TS) ⁻¹	1590	50	10380	50		
DOC	mg (kg TS) ⁻¹	8,2	1,3	13,5	1,5	380	800
Klorid	g (kg TS) ⁻¹	8,3	3,1	11,2	3,1	10	15
pH		9,6	0,1	9,7	0,3		

För flygaskan har $6,80 \pm 0,10$ mg Cr (kg TS)⁻¹ (0,78% av totalhalt), $0,84 \pm 0,01$ mg Se (kg TS)⁻¹ (23% av totalhalt) och $1,92 \pm 0,04$ mg Pb (kg TS)⁻¹ (0,06% av totalhalt) samt $48,6 \pm 0,2$ g Cl⁻ (kg TS) utlakats med optimal faktorinställning (n=5 för samtliga element).

Totalhalten av Cr och Pb extraherad flygaska bestämdes till 501 ± 30 respektive $3\ 300 \pm 200$ mg (kg TS)⁻¹ (n=4).

3.5 Klassificering

Som närmare beskrivits i avsnitt 2.3 finns det inte några detaljerade regler för när en aska kan användas geotekniskt i olika sammanhang. Däremot kan jämförelser göras med andra regelsystem för i vart fall delvis andra syften. Sådana jämförelser görs i det följande inom detta avsnitt. Avsnitten får olika karaktär beroende på att klassning enligt Avfallsförordningen placerats i bilaga E och bilaga F samt att jämförelser med acceptanskriterier för uppläggning på deponi enligt Rådets beslut [11] görs på flera ställen i denna rapport.

3.5.1 Jämförelser med acceptanskriterier för uppläggning på deponi

Jämförelser med acceptanskriterierna för uppläggning på deponi är en av huvudaktiviteterna i denna rapport och detta redovisas i avsnitten 3.1.1 och 3.4.1 för bottenaskan samt 3.1.2 och 3.4.2. för flygaskan.

Den obehandlade bottenaskan klassificeras som icke-farligt avfall och den obehandlade flygaskan klassificeras som farligt avfall vid jämförelser med acceptanskriterier för uppläggning på deponi enligt Rådets beslut [11]. Klassificering av askorna ändrades inte i och med behandling enligt optimal faktorinställning, det vill säga den extraherade bottenaskan klassificeras som icke-farligt avfall och den extraherade flygaskan klassificeras som farligt avfall vid jämförelser med acceptanskriterier för uppläggning på deponi enligt Rådets beslut [11].

3.5.2 Avfallsförordningen

Både de obehandlade och de extraherade askorna, som genomgått behandling enligt optimal faktorinställning, har klassats enligt avfallsförordningen. Slutsatsen är att båda askorna klassas som icke-farligt avfall, både före och efter behandling.

Metodikerna som har använts finns redovisad i ett tidigare värmeforskprojekt [19] samt i avsnitt 2.3.3 och klassningen har dokumenterats i bilagorna E och F.

Inget negativt med avseende på geoteknisk användning av de aktuella extraherade askorna har framkommit ur klassningen enligt avfallsförordningen.

3.5.3 Jämförelser med generella riktvärden för förorenad mark

En jämförelse mellan uppmätta halter enligt totalanalys för optimal faktorinställning och generella riktvärden för förorenad mark ges i tabell 12. Som framgår av tabellen skulle båda askorna även efter lakning enligt optimal faktorinställning inte klara gränserna ens för mindre känslig markanvändning.

Tabell 12: Jämförelse totalanalyser enligt optimal faktorinställning och generella riktvärden för förorenad mark för några relevanta ämnen enligt Naturvårdsverket [22]. Halter i mg (kg TS)⁻¹. KM = känslig markanvändning, MKM GV = mindre känslig markanvändning med grundvattenskydd och MKM = mindre känslig markanvändning.

Table 12: Comparison of chemical composition of certain elements according to optimal factorial combination and general guidance values for contaminated soil according to the Swedish Environmental Protection Agency [22]. Composition in mg (kg TS)⁻¹. KM = sensitive land use, MKM = less sensitive land use with protection of the groundwater, and MKM = less sensitive land use.

Ämne	KM	MKM GV	MKM	Bottenaska	Flygaska
				Dåva kraftvärmeverk	Högdalenverket linje P6
As	15	15	40	< 200	370
Pb	80	300	300	2 215	3 328
Cd	0,4	1	12	< 30	44
Cu	100	200	200	11 713	7 155
Cr (ej Cr(VI))	120	250	250	325	501
Cr(VI)	5	15	20	0,48*	14*
Hg	1	5	7	< 0,1	11
Ni	35	150	200	206	178
Zn	350	700	700	7 113	9 810

* Totalt Cr enligt lakdata

För känslig markanvändning (KM) samt för mindre känslig markanvändning med grundvattenuttag (MKM GV) har distributionskoefficienten (K_d) en stor betydelse. I Naturvårdsverkets rapport har försiktigtvis använts koefficienter för lågsorberande mark [23], se tabell 13. Aska däremot har inte bara hög absorption utan aktuella ämnen binds till olika svårslösliga mineral i den reaktiva askan. Mycket approximativa sorptionskoefficienter kan räknas fram ur totalanalyser och lakdata och resultatet visas också i tabell 13.

Den humantoxikologiska belastningen från oralt intag av vatten från en brunn är direkt proportionell mot distributionskoefficienten. Förhållandet mellan de olika distributionskoefficienterna kan således användas som en omräkningsfaktor bland annat för sådana generella gränsvärden som är satta med avseende på dricksvattenintag.

Tabell 13: Distributionskoefficienter som ligger till grund för Naturvårdsverkets riktvärden [22, 23] samt enligt framräkning från data i tabellerna 10, 11 och D1 (bilaga D). (Ej avrundade värden, stor osäkerhet).

Table 13: Distribution coefficients which form the basis for the guidance values from the Swedish Environmental Protection Agency [22, 23], and in accordance with derivation from data in tables 10, 11 and D1 (appendix D). (Values not properly truncated, and large uncertainties).

Ämne	Enl. [23]	Bottenaska (Dåva kraftvärmeverk)			Flygaska (Högdalenverket linje P6)		
		K_d 1 kg ⁻¹	L/S 10 mg (kg TS) ⁻¹	Totalhalt mg (kg TS) ⁻¹	K_d 1 kg ⁻¹	L/S 10 mg (kg TS) ⁻¹	Totalhalt mg (kg TS) ⁻¹
As	30	0,019	200	105 263	0,381	370	9 711
Pb	1 000	0,054	2 255	417 593	0,0025	3 328	13 312 000
Cd	30	<0,0025	30	>120 000	0,029	44	15 172
Cu	500	0,957	11 713	122 393	0,246	7 155	290 854
Ni	100	<0,0048	206	1 181 250	0,144	178	12 361
Zn	100	0,187	7 113	380 374	0,0098	9 810	10 010 204

Värdena i tabell B1:1 i [22] kan nu justeras med hänsyn till ovanstående samt till framställningen i avsnitt 2.3.5.

För As kan konstateras att intag av jord blir dominerande för humantoxikologisk påverkan för samtliga marktyper. Eftersom det i första hand är ekotoxisk påverkan på omgivande mark som skall beaktas blir intag av jord dominerande, och jämförelsevärdet blir 40 mg (kg TS)⁻¹.

Analysen blir identisk för Pb, och här blir jämförelsevärdet 8 000 mg (kg TS)⁻¹. Även detta gäller samtliga marktyper.

För Cd blir med samma resonemang humanexponeringen från brunnsvatten lägre eller jämförbar med den för inandning av damm. Mot bakgrund av de mycket höga distributionskoefficienterna för Cd bedöms inte det ekotoxiska värdet bli påtagligt större. Jämförelsevärdet blir därmed 200 mg (kg TS)⁻¹ för alla marktyper.

För Cu är intaget från egenodlade grönsaker 5000 (d v s för känslig markanvändning). Uppräkningen av de ekotoxikologiska värdena bör kunna vara hög eftersom dels distributionskoefficienterna är höga dels kvoten hög mellan koefficienterna för aska jämfört med [23]. I denna rapport ansätts en uppräkningsfaktor 100, vilken dock inte kan närmare motiveras med befintligt underlag. Den bör således ses som ett räkneexempel.

Analogt med ovan bedöms hudkontakt vara dominerande för humantoxisk påverkan. Uppräkningen av de ekotoxikologiska värdena bör kunna vara hög eftersom dels distributionskoefficienterna är höga dels kvoten hög mellan koefficienterna för aska jämfört med [23]. I denna rapport ansätts en uppräkningsfaktor 10, vilken dock inte kan närmare motiveras med befintligt underlag. Den bör således ses som ett räkneexempel.

För Zn är intaget från egenodlade grönsaker 5000 (d v s för känslig markanvändning). Uppräkningen av de ekotoxikologiska värdena bör kunna vara hög eftersom dels distributionskoefficienterna är höga dels kvoten hög mellan koefficienterna för aska jämfört med [23]. I denna rapport ansätts en uppräkning med en faktor 100, vilken dock inte kan närmare motiveras med befintligt underlag. Den bör således ses som ett räkneexempel.

Tabell 14: Jämförelse totalanalyser enligt optimal faktorinställning och omräknade* generella riktvärden för förorenad mark enligt texten. Halter i mg (kg TS)⁻¹. KM = känslig markanvändning, MKM GV = mindre känslig markanvändning med grundvattenskydd och MKM = mindre känslig markanvändning.

Table 14: Comparison of chemical composition in accordance with optimal factorial combination and recalculated general guidance values for contaminated soil in accordance with the text. Composition in mg (kg TS)⁻¹. KM = sensitive land use, MKM = less sensitive land use with protection of the groundwater, and MKM = less sensitive land use.

Ämne	KM	MKM GV	MKM	Bottenaska	Flygaska
				(Dåva kraftvärmeverk)	(Högdalenverket linje P6)
As	40	40	40	33	276
Pb	8 000	8 000	8 000	2 260	3 256
Cd	200	200	200	6	53
Cu	5000	20 000	20 000	11 570	6 622
Ni	900	2 000	2 000	567	161
Zn	5 000	70 000	70 000	9 117	9 214

* omräkningarna bör ses som räkneexempel

* the recalculations should be regarded only as examples of how recalculations can be carried out

Enligt räkneexemplet i tabell 14 är bottenaskan från Dåva kraftvärmeverk lämplig för mindre känslig markanvändning, även med grundvattenuttag. Däremot är halterna av Cu och Zn för höga för odling av grönsaker i fallet känslig markanvändning.

Enligt räkneexemplet i tabell 14 är flygaskan från Högdalenverket mindre lämplig för känslig markanvändning av samma skäl. Dessutom är halten As för hög för mindre känslig markanvändning med hänsyn till att exempelvis barn kan komma att stoppa mindre mängder jord i munnen och svälja.

En ingående jämförelse med reglerna för förorenad mark är svår att göra utgående från riktvärdena för förorenad mark. Detta beror framförallt på att underlaget inte innehåller några uppgifter om hur man skall uppskatta betydelsen av spridning av föroreningar från aska till omgivande mark. En ansats i form av ett räkneexempel har ändå gjorts ovan för att illustrera hur sådana jämförelser ändå skulle kunna utföras.

Slutsatsen är att bottenaskan från Dåva kraftvärmeverk borde kunna användas geotekniskt utom vid känslig markanvändning samt att flygaskan från Högdalenverket har en viss potential för att användas vid mindre känslig markanvändning under förutsättning att huvuddelen av ingående As kan lakas ut.

4 Diskussion

För bottenaskan identifierades Sb, Mo, Cu, Cr och Cl⁻ som kritiska eftersom dessa element överskred respektive gränsvärde enligt Rådets beslut [11] för att accepteras på deponi för inert avfall, se tabell 2.

För flygaskan var det Cr, Se och Cl⁻ samt i viss utsträckning Pb som identifierades som kritiska. De tre förstnämnda överskred respektive gränsvärde enligt Rådets beslut [11] för att accepteras på deponi för icke-farligt avfall. Även Pb har räknats som kritisk eftersom utlakad mängd låg nära gränsvärdet (tabell 3). Det var därför av intresse att behandla respektive aska med avseende på deras respektive kritiska element.

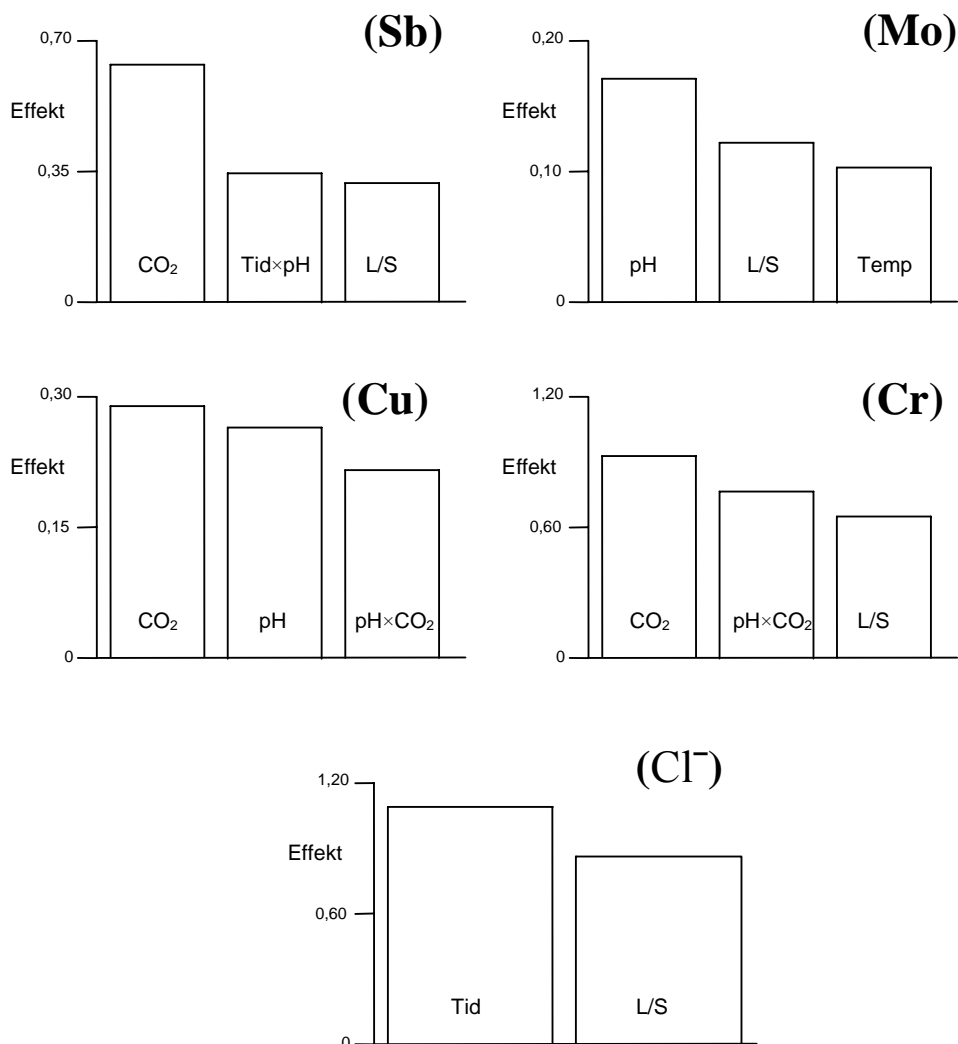
4.1 Faktorernas inverkan på mobiliseringen av de kritiska elementen

4.1.1 Bottenaska (Dåva kraftvärmeverk, Umeå)

De framtagna modellerna för mobiliseringen av de kritiska elementen från bottenaskan har alla hög förklaringsgrad, R². R² för modellerna varierar mellan 0,574 (Cl⁻) och 0,955 (Cu). Detta innebär att de faktorer som har studerats i faktorförsöken är de som till största del styr mobiliseringen av de kritiska elementen.

Sb, Mo och Cr uppvisade högre utlakning med karbonatisering som förbehandling jämfört med utan. Cl⁻ var oberoende av karbonatiseringen medan högre halter av Cu mobiliserades utan förbehandling. Karbonatiseringen innebär att koldioxid tillsattes i överskott, vilket ledde att pH-värdet i provlösningen låg på 6,4±0,1 (n=19) för bottenaskan.

I figur 4 visas vilka faktorer som hade störst effekt på utlakningen av Sb, Mo, Cu, Cr och Cl⁻. För att kunna jämföra de olika faktorernas effekt sinsemellan krävs att de är skalade och centrerade. Då de empiriska modellerna används för att göra en prediktering används oskalade koefficienter, det vill säga värden på faktorerna sätts enligt deras enhet och inom de intervall för vilka modellen gäller. Effekten av en faktor är detsamma som dubbla koefficienten (för skalade och centrerade koefficienter) för faktorn.



Figur 4. Faktorer som har den största effekten på mobiliseringen av Sb, Mo, Cu, Cr och Cl⁻ från bottenaskan. CO₂ innebär karbonatisering. Skalade och centerade effekter.

Figure 4. Factors that have the highest effect on the mobilization of Sb, Mo, Cu, Cr and Cl⁻ from the bottom ash. CO₂ means carbonation. The effects are scaled and centered.

För mobiliseringen av Sb från bottenaskan hade karbonatisering, interaktionen mellan tid och pH samt L/S-kvoten störst effekt på mobiliseringen (figur 4 (Sb)).

Mobiliseringen av Mo påverkades mest av faktorerna pH, L/S-kvoten och temperatur (figur 4 (Mo)). Enligt van der Sloot [26] uppvisar Mo ett maximum av lakbarhet vid neutrala pH-värden vilket var motsatsen enligt den empiriska modellen för Mo där utlakningen ökade med ökande pH-värde (tabell 4).

För Cu var det karbonatisering, pH, interaktionen mellan pH och karbonatisering som påverkade mobiliseringen mest (figur 4 (Cu)).

Störst effekt på mobiliseringen av Cr hade förbehandling med karbonatisering, interaktionen mellan pH och karbonatisering samt L/S-kvoten (figur 4 (Cr)).

Mobiliseringen av Cl^- berodde främst av faktorerna tid och L/S-kvoten (figur 4 (Cl^-)).

Maximal utlakning av Sb, Mo och Cu skedde vid karbonatisering och efterföljande inställningar på L/S 20, tid 24 h, pH 12 och temperatur 60°C då 14,89 mg Sb (kg TS^{-1}) (25% av totalhalt), 4,25 mg Mo (kg TS^{-1}) (18% av totalhalt) och 17,9 mg Cu (kg TS^{-1}) (0,15% av totalhalt) mobiliserades. Intervallet för 95% konfidens för dessa predikterade värden var $9,8 < \text{Sb} < 22,7 \text{ mg}(\text{kg TS})^{-1}$; $3,87 < \text{Mo} < 4,66 \text{ mg}(\text{kg TS})^{-1}$ samt $15,2 < \text{Cu} < 21,2 \text{ mg}(\text{kg TS})^{-1}$. Högsta utlakningen för Cr var 3,18 mg Cr (kg TS^{-1}) (0,56% av totalhalt) inom 95% konfidensintervall på $2,82 < \text{Cr} < 3,55 \text{ mg}(\text{kg TS})^{-1}$ och skedde vid karbonatisering, L/S 20 och pH 12. Utlakningen av Cl^- var oberoende av karbonatisering och maximal utlakning (6,31 g (kg TS^{-1}), 95% konfidensintervall $5,83 < \text{Cl}^- < 6,81 \text{ g}(\text{kg TS})^{-1}$), skedde vid L/S 20, tid 24 h, pH 7, ultraljud 40 minuter och temperatur 60°C.

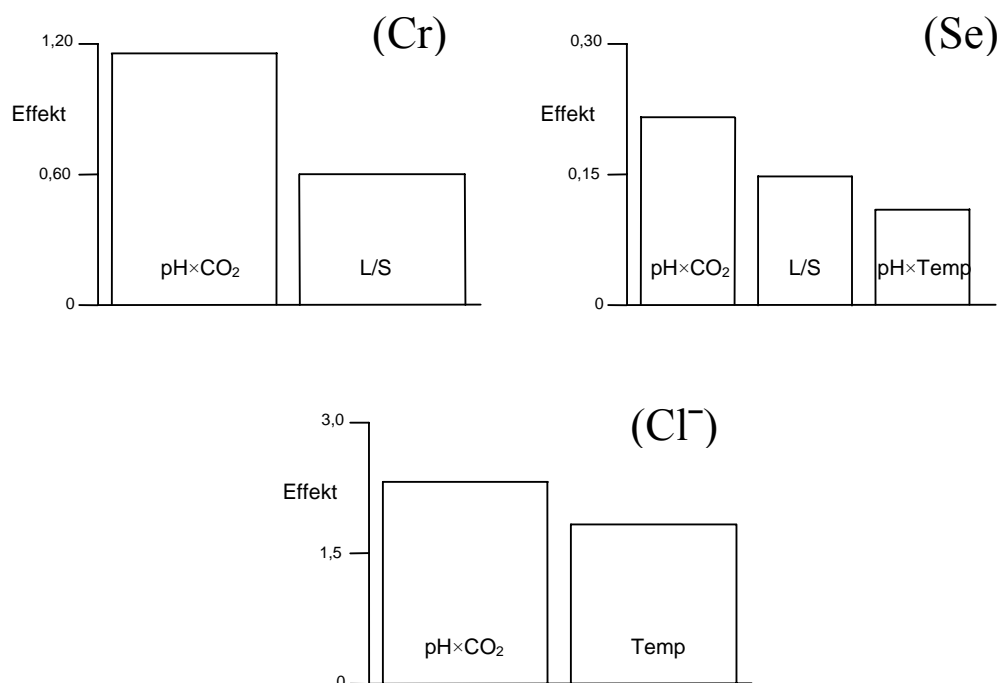
4.1.2 Flygaska (linje P6 Högdalenverket, Stockholm)

Förklaringsgraden för de framtagna modellerna över mobiliseringen av de kritiska element från flygaskan hade alla, utom modellen för Pb, hög förklaringsgrad, R^2 . R^2 för modellerna, undantaget Pb, varierade mellan 0,508 (Cr) och 0,848 (Se). Detta innebar att de faktorer som studerades i faktor försöken var de som till största del styrde mobiliseringen av de kritiska elementen. Den låga förklaringsgraden för modellen över Pb medförde att det kan finnas andra faktorer som påverkar dess mobilisering, närvaro av komplexbildare kan vara en sådan.

Modellen för Pb hade så lågt R^2 -värde att några bra slutsatser om utlakningen var svåra att göra.

Karbonatiseringen innebar att koldioxid tillsattes i överskott, vilket ledde att pH-värdet i provlösningen låg på $6,7 \pm 0,2$ (n=19) för flygaskan.

I figur 5 visas vilka faktorer som hade störst effekt på utlakningen av Cr, Se och Cl^- . För att kunna jämföra de olika faktorernas effekt sinsemellan krävs att de är skalade och centrerade. Då de empiriska modellerna används för att göra en prediktering används oskalade koefficienter, det vill säga värden på faktorerna sätts enligt deras enhet och inom de intervall för vilka modellen gäller. Effekten av en faktor är detsamma som dubbla koefficienten (för skalade och centrerade koefficienter) för faktorn.



Figur 5. Faktorer som har den största effekten på mobiliseringen av Cr, Se och Cl⁻ från flygaskan. pH·CO₂ innebär interaktionen mellan pH och karbonatisering. Skalade och centrerade effekter.

Figure 5. Factors that have the highest effect on the mobilization of Cr, Se and Cl⁻ from the fly ash. pH·CO₂ means the interaction between pH and carbonation. The effects are scaled and centered.

Interaktionen mellan pH och karbonatisering hade störst betydelse för mobiliseringen av de kritiska elementen (figur 5). För Cr spelade även L/S-kvoten en viktig roll (figur 5 (Cr)), medan det för Se var L/S-kvoten och interaktionen mellan pH och temperatur som hade stor effekt på mobiliseringen (figur 5 (Se)). För Cl⁻ var det temperaturen som näst efter interaktionen pH-karbonatisering hade störst inflytande (figur 5 (Cl⁻)).

Cr uppvisade den högsta utlakningen, 24,9 mg Cr (kg TS)⁻¹ (2,9% av totalhalt), med 95% konfidensintervall 7,56 < Cr < 82,3 mg (kg TS)⁻¹ vid utan karbonatisering, L/S-kvot 20 och pH 7. Se hade maximal utlakning på 2,56 mg (kg TS)⁻¹ (66% av totalhalt) vid karbonatisering, L/S-kvot 20, tid 24 h, pH 12, ultraljud 0 minuter och temperatur 60°C (2,07 < Se < 3,18 mg (kg TS)⁻¹). Högre halter Se mobiliserades generellt med karbonatiseringen jämfört med utan. Maximum för Cl⁻ var 52,04 mg (kg TS)⁻¹, med 95% konfidensintervall mellan 49,95 och 54,13 mg (kg TS)⁻¹, och skedde vid ingen karbonatisering, tid 24 h, pH 12, ultraljud 0 minuter och temperatur 60°C. Utlakningen för Cl⁻ var förhållandevis jämn över alla faktorinställningar.

4.2 Val av optimal faktorinställning

För att ta fram den optimala faktorinställningen för behandling av botten- respektive flygaska användes de empiriska modellerna och predikterade värden beräknades för olika nivåer hos faktorerna.

4.2.1 Bottenaska (Dåva kraftvärmeverk, Umeå)

Vid en jämförelse av de halter som mobiliserades i faktorförsöken (bilaga C) och 2-stegssekventiell lakning samt gränsvärden för inert avfall (tabell 2) lakades generellt högre halter ut av samtliga kritiska element i och med karbonatisering, det vill säga en behandling med koldioxid i överskott kan räcka för att laka bort tillräckliga mängder av de kritiska elementen. Därmed skulle bottenaskan klara gränsvärden för deponering som inert avfall enligt kriterier i Rådets beslut [11].

Intressanta faktorinställningar var även de som inte bara ger en hög mobilisering av elementen utan som ur en ekonomisk och energetisk aspekt var gynnsamma, det vill säga låg L/S-kvot och låg temperatur. pH hade en stor inverkan på mobiliseringen för de kritiska elementen och denna faktor bör vara hög. L/S-kvoten påverkade utlakningen mer än vad temperaturen gjorde (vid pH 12 samt oavsett nivå för tid) men en hög L/S-kvot innebär en större volym lakvatten att ta hand om dessutom krävs det större bassänger vid behandlingen. Om en fullskalig vattenbaserad extraktionsprocess ska vara ekonomisk fördelaktig bör volymen vatten vara så liten som möjlig och extraktionstiden så kort som möjlig utan att allt för mycket minska effektiviteten [27]. Därmed bör L/S-kvot och tid hållas på en låg nivå. Även temperaturen bör vara låg med tanke på energiåtgång.

Till optimal faktorinställning togs karbonatisering, L/S-kvot 5, pH 12, tid 2 h, temperatur 20°C och ultraljud 0 minuter. Predikterade halter som utlakas vid dessa förhållanden 2,91 mg Sb (kg TS)⁻¹, 1,67 mg Mo (kg TS)⁻¹, 7,22 mg Cu (kg TS)⁻¹, 2,43 mg Cr (kg TS)⁻¹ och 2,97 mg Cl⁻ (kg TS)⁻¹.

4.2.2 Flygaska (linje P6 Högdalenverket, Stockholm)

Enligt tabell 3 överskred Cr gränsen för placering på deponi för icke-farligt avfall mer än Se (ca 5 mg (kg TS)⁻¹ jämfört med 0,05 mg (kg TS)⁻¹ för L/S 10). Flygaskan innehöll även totalt sett mer Cr jämfört med Se (874 mg (kg TS)⁻¹) jämfört med 3,87 mg (kg TS)⁻¹). Valet av faktorinställning styrdes därför av mobiliseringen av Cr. Utlakningen av Cr berodde mest av L/S-kvoten och för en högre utlakning krävdes en hög L/S-kvot. Samtidigt bör en låg L/S-kvot eftersträvas [27]. Detta gav att ingen karbonatisering, L/S-kvot 5 och lakning vid pH 7 blev den mest gynnsamma faktorinställningen. Även tiden borde hållas kort [26, 27]. Resterande faktorinställningar styrdes sedan av utlakningen av Se. Faktorn ultraljud sattes till 0 eftersom denna hade en negativ inverkan på utlakningen av Se. Predikterade utlakade mängder för Se påverkades endast i liten utsträckning av temperaturen; 0,93 mg (kg TS)⁻¹ för 60°C och 0, mg (kg TS)⁻¹ för 20°C. Av energiskäl valdes den lägre temperaturen.

Optimal faktorinställning blev därför ej karbonatisering, ultraljud 0 minuter, L/S-kvot 5, tid 2 h, pH 7 och temperatur 20°C. Vid dessa förhållanden mobiliserades 6,95 mg Cr (kg TS)⁻¹, 0,91 mg Se (kg TS)⁻¹, 0,94 mg Pb (kg TS)⁻¹ samt 47,8 mg Cl⁻¹ (kg TS).

4.3 Lakning enligt optimal faktorinställning

4.3.1 Bottenaska (Dåva kraftvärmeverk, Umeå)

Trots behandling enligt optimal faktorinställningen var det bara två (Cu och Cl⁻) av fem kritiska element som klarade gränserna för inert avfall enligt Rådets beslut om acceptanskriterier för uppläggning på deponi för inert avfall [11]. Gränsvärden för Sb, Mo och Cr överskreds då utlakade mängder från 2-steps sekventiellt lakningstest (CEN prEN12457-3 motsvarande [10]) av den bottenaska som genomgått extraktion jämfördes acceptanskriterier för uppläggning på deponi för inert avfall [11].

Högre halter av Sb mobiliserades efter behandlingen jämfört med innan (0,0644 jämfört med 0,191 mg (kg TS)⁻¹ för L/S 2 samt 0,335 jämfört med 0,560 mg (kg TS)⁻¹ för L/S 10). Gränser enligt Rådets beslut för uppläggning på deponi för inert avfall överskreds för både L/S 2 och L/S 10. Högre utlakade mängder av Sb hos karbonatiserad bottenaska jämfört med ej karbonatiserad har även rapporterats av Van Gerven et al. [28]. Enligt de kemiska jämviktsberäkningarna (figur 2(A)) förelåg Sb som femvärd i fasen SbO₂³⁻ vid pH 11,5, vilket var det pH-värde som erhöles 2-steps sekventiella lakningstestet. Femvärd Sb svarar mot den minst toxiska formen. Enligt andra studier förväntas utlakning av Sb vara hög vid neutrala pH-värden och låg vid höga pH-värden [29, 30], men enligt den empiriska modellen för Sb är fallet det motsatta (tabell 4). Karbonatisering medförde en sänkning av pH-värdet, förbehandlingen med karbonatisering gav ett pH-värde på 6,4±0,1. Förbehandlingen kan ha inneburit att Sb har frigjorts från olika faser för att sedan åter fastläggas, eventuellt i andra faser än de från vilka det frigjordes, under den fortsatta behandlingen vid pH 12. Detta skulle kunna förklara varför en ökning av utlakade mängder för Sb observerades vid den 2-steps sekventiella lakningstestet av den extraherade askan. Endast 2,2% av det totala innehållet av Sb mobiliserades i och med lakning vid optimal faktorinställning.

I 2-steps sekventiell lakningstest [10] av den extraherade bottenaskan hade utlakad mängd Mo sänkts jämfört med obehandlad bottenaska (1,06±0,02 jämfört med 0,511±0,017 mg Mo (kg TS)⁻¹ för L/S 2 samt 1,80±0,06 och 0,80±0,02 mg Mo (kg TS)⁻¹ för L/S 10). Gränsvärdena för inert avfall enligt Rådets beslut [11] överskreds dock. I och med behandlingen med optimal faktorinställning hade 7,9% bottenaskans totala innehåll av Mo tvättats bort. Van Gerven et al. [28] fann att mer Mo utlakas från karbonatiserad bottenaska än från ej karbonatiserad bottenaska vid lakning vid höga pH-värden (pH 11,5). Förklaring till att resultatet skiljer sig åt kan vara att Mo har tvättats bort från askan i denna undersökning. Meima et al. [31] konstaterade däremot att karbonatisering inte påverkade utlakningen av Mo från bottenaska vid lakning vid höga pH-värden (pH 8,3) nämnvärt. Enligt den empiriska modellen för Mo hade pH, L/S-kvoten, karbonatisering och temperaturen de största effekterna på mobiliseringen. De tre förstnämnda hade en positiv effekt, medan de två sistnämnda påverkade

mobiliseringen negativt. Orsaker till att inte tillräckliga mängder hade utlakats kan vara att det behövs en högre L/S-kvot för att kunna mobilisera högre halter.

Cr överskred gränsvärdet för L/S 2 enligt Rådets beslut [11], utlakad mängd i 2-steps sekventiella laktestet var $0,290 \pm 0,007$ och gränsen låg på $0,2 \text{ mg (kg TS)}^{-1}$. För L/S 10 klarades gränsvärdet. Mindre mängder Cr mobiliserades i 2-steps sekventiell lakningstest efter behandling med optimal faktorinställning än innan behandling. Cirka 0,21% av bottenaskans totala innehåll av Cr hade tvättas bort med behandling enligt optimal faktorinställning. Det är även möjligt att behandlingen enligt optimal faktorinställningen kan ha medfört att Cr hade fastlagts inom askmatrisen. Van Gerven et al. [28] fann att mer Cr utlakas från karbonatiserad bottenaska än från ej karbonatiserad bottenaska vid lakning vid höga pH-värden (pH 11,5). Förklaring till att resultaten skiljer sig åt kan vara att Cr har tvättas bort från askan i denna undersökning. Enligt de kemiska jämviktsberäkningarna var den dominerande fasen av Cr vid pH-värden under 10,5 den fasta fasen Cr(OH)_2 (figur 2 (C)). Enligt den empiriska modellen över Cr hade karbonatisering, interaktionen mellan karbonatisering och pH samt L/S-kvoten de största effekterna på utlakningen. Alla dessa hade en positiv inverkan på mobiliseringen av Cr. Även här kan en orsak till att inte tillräckliga mängder utlakades vara att det behövs en högre L/S-kvot för att kunna mobilisera högre halter. Alternativt att det behövs andra förhållanden för att kunna fastlägga en större andel Cr inom askmatrisen, det vill säga ett pH-värde som understiger 10,5.

Sb, Mo och Cr beter sig som oxyanjoner i alkaliska lösningar. Enligt Van Gerven et al. [28] beror en ökad utlakning av Sb, Mo och Cr vid höga pH-värden (pH 11,5) hos karbonatiserad bottenaska jämfört med ej karbonatiserad på tävlan mellan karbonatjoner och oxyanjoner i utfällnings- och sorptionsreaktioner. Även upplösningen av ettringit som sker vid höga pH-värden har en inverkan på den ökade mobiliseringen av elementen i karbonatiserad bottenaska [28]. Låg affinitet av oxyanjoner för sorption till hydroxidmineraler vid höga pH-värden är förklaringen till att utlakningen av Mo från bottenaska inte påverkas nämnvärt av karbonatisering [28].

Behandlingen enligt optimal faktorinställning visade sig vara tillräcklig för att Cu skulle klara gränsvärdet i enligt Rådets beslut [11]. Eftersom endast små mängder av Cu mobiliserades i förhållande till bottenaskans totala innehåll (0,033%) förelåg merparten av Cu i fasta och svårlösliga faser. Detta stöds av de kemiska jämviktsberäkningarna där den fasta fasen Cu(OH)_2 dominerade vid pH över 11 för pe-värden mellan -6 och 6 (figur 2(B)). Även i andra studier [28, 31] har kommit fram att Cu fastläggs i askmatrisen i och med karbonatisering. Förklaringen är sorption till amorfa Al-mineraler [31] och utfällning med karbonater [28].

För Cl^- innebar behandlingen enligt optimal faktorinställning att gränser för placering på deponi för inert avfall enligt Rådets beslut [11] klarades. Enligt de empiriska modellerna var utlakningen av Cl^- jämn över alla faktorinställningar vilket kan förklaras att Cl^- förekommer som lättlösliga salter.

Eftersom det var bottenaska från samma provtagningstillfälle som användes både i faktorförsöken och i försöken enligt optimal faktorinställning har askan som användes

för det sistnämnda åldrats mer, då det skilde drygt ett år mellan de olika försöken. Det kan inte uteslutas att detta är orsaken till att den optimala faktorinställningen inte innebar att tillräckliga mängder av Sb, Mo och Cr mobiliserades för att klara gränsvärden enligt Rådets beslut [11]. En möjlighet är att materialet har reagerat med luftens syre och genom oxidation av bland annat Fe och Mn har bildats svårslösliga blandoxider med anjoner från Sb, Mo och Cr [32, 33].

Behandlingen enligt optimal faktorinställning påverkade inte halten TOC i det fasta materialet. Det förekom ingen statistisk skillnad ($\alpha=0,05$) mellan bestämda halter TOC i obehandlad ($7,0\pm 1,3$ g TOC (kg TS)⁻¹) och extraherad ($5,9\pm 1,1$ g TOC (kg TS)⁻¹) bottenaska. Det organiska materialet i bottenaskan var fastlagt inom askmatrisen och således inte mobil.

4.3.2 Flygaska (linje P6 Högdalenverket, Stockholm)

Utlakade mängder från 2-stegs sekventiellt lakningstest (CEN prEN12457-3 motsvarande [10]) av den extraherade flygaskan jämfördes med gränsvärden i Rådets beslut [11] om acceptanskriterier för deponering för icke-farligt avfall. Gränsen för Cr överskreds vid L/S 10, de övriga kritiska elementen (Se, Pb och Cl⁻) klarade gränsvärdena.

Cr överskred gränsen i Rådets beslut vid L/S 10. Utlakad mängd i 2-stegs sekventiella lakningstestet var $14,42\pm 0,047$ och gränsen låg på 10 mg (kg TS)⁻¹. Gränsen för L/S 2 klarades även om det lakades ut mer Cr i den flygaska som genomgått extraktion än den obehandlade ($3,24\pm 0,031$ jämfört med $0,02\pm 0,00$ mg (kg TS)⁻¹, se tabell 11 och tabell 3). En förklaring till detta kan vara att Cr från svårslösliga föreningar har mobiliserats och sedan åter fastlagts i mer lösliga föreningar i och med behandling enligt optimal faktorinställning. Cr från de mer lösliga föreningarna har sedan mobiliserats i och med det 2-stegs sekventiella lakningstestet. Enligt de kemiska jämviktsberäkningarna förelåg Cr som trevärd vid neutrala pH-värden, det vill säga enligt förhållanden som vid optimal faktorinställning (figur 3(A)). Vid pH-värde i sekventiellt lakningstest (pH 9,6 och pH 9,7) förelåg Cr i den fasta fasen Cr(OH)₂. Enligt den empiriska modellen över Cr hade L/S-kvoten en positiv effekt på mobiliseringen. Lakning enligt optimal faktorinställning innebar att endast 0,78% av det totala innehållet av Cr hade mobiliserats. Eventuellt kan det behövas lakning vid ett ännu lägre pH för att mobilisera tillräckliga mängder Cr. En annan orsak till att inte tillräckliga mängder utlakades kan vara att det behövs en högre L/S-kvot för att kunna mobilisera mer Cr. Alternativt kan det behövs andra inställningar på faktorerna för att kunna fastlägga en större andel Cr inom askmatrisen. En möjlighet kan vara att genom karbonatisering fastlägga Cr, eftersom denna faktor påverkade mobiliseringen av Cr negativt, och på så sätt klara gränsvärden i acceptanskriterierna. Karbonatisering påverkade dock mobiliseringen av andra element och detta måste tas i beaktande.

Behandlingen enligt optimal faktorinställning visade sig vara tillräcklig för att Se skulle klara gränsvärdet i enligt Rådets beslut [11]. Drygt en fjärdedel (23%) av det totala innehållet av Se mobiliserades i och med behandling enligt optimal faktorinställning.

Trots att endast 0,06% av flygaskans totala innehåll av Pb mobiliserades genom lakning enligt optimal faktorinställning var det tillräckligt för att utlakad mängd av Pb i sekventiellt lakningstest sänktes (se tabell 3 och tabell 11) och gränsvärdet enligt Rådets beslut [11] klarades med stor marginal.

För Cl^- innebar behandlingen enligt optimal faktorinställning att gränser för placering på deponi för icke-farligt avfall enligt Rådets beslut [11] klarades. Enligt de empiriska modellerna var utlakningen av Cl^- jämn över alla faktorinställningar vilket kan förklaras med att Cl^- förekom som lösliga salter.

Halten TOC i det fasta materialet minskade efter behandling enligt optimal faktorinställning ($6,6 \pm 1,1 \text{ g (kg TS)}^{-1}$ jämfört med $2,5 \pm 0,1 \text{ g (kg TS)}^{-1}$), vilket innebar att viss del av TOC hade tvättats bort från askan i och med behandlingen.

4.4 Behandling av genererat lakvatten

Vid tillämpning av den tilltänkta metodiken med selektiv mobilisering uppkommer oundgängligen lakvätska. Denna innehåller såväl klorider som potentiellt miljö- och hälsostörande ämnen och måste därför behandlas innan den kan släppas ut. I rapporten Våt rening av askor – en metodöversikt [3] tas aspekter kring rening av genererad lakvätska upp. Metaller separeras enklast från lakvätskan genom utfällning, men även jonbyte, indunstning, elektrolys och separation med hjälp av membrantekniker kan förekomma [3]. Vid rening av lakvätskan uppkommer restprodukter i form av metalhaltigt slam och restvätska. Metallfraktionen kan behöva bearbetas vidare innan eventuell återvinning eller deponering. Restvätskan innehåller i princip endast alkaliskalter och kan ledas till avlopp eller återföras till processen. Om allt vätskeutsläpp ska undvikas kan indunstning av restvätskan ske och och därmed utvinning av salterna [3].

I anläggningar med rökgaskondensering eller annan våt rökgasrening finns redan system för omhändertagande av vatten som kontaminerats med askprodukter [34, 35]. Eventuellt krävs en förhöjd kapacitet för att även ta hand om lakvatten från askrening. Det är också tänkbart att rening av lakvatten från aska bör ske med annan teknik som är bättre anpassad för de höga koncentrationer av salt som kan förekomma, exempelvis elektroosmos.

4.5 Marknadspotential

En första fråga vid bedömning av mobiliseringsmetodens marknadspotential är huruvida metodiken kan tänkas reducera potential och tillgänglighet av kritiska element så att gynnsammare klassningar kan erhållas.

I de olika regelverken är det Avfallsförordningen som bygger på potential, d v s totalhalter, och övriga regler på tillgänglighet, d v s lakrater/jämviktskonstanter (K_d -värden). Vid första påseende utgår de generella riktvärdena för förorenad mark visserligen från halter av olika ämnen, men vid närmare analys visar det sig att grunden

i huvudsak är tillgänglighet. Riktvärdena är nämligen framräknade utgående från bland annat brunnsscenarioet där halten förorening i vattnet är den kritiska storheten och ekotoxicitet vilken kopplar till tillgänglighet i porvattnet.

Vad gäller Avfallsförordningen kan det konstateras att de restprodukter som undersökts har klassas som icke farligt avfall, varför någon reduktion av halter inte ger någon positiv effekt för klassningen. Däremot pekar resultaten på att någon stor reduktion av förekommande halter av ingående potentiellt miljö- och hälsostörande ämnen knappast kan påräknas, i vart fall inte för flertalet ämnen av intresse. Skälet till detta är att utlakningen konkurrerar med olika fastläggningsreaktioner.

Denna konkurrens innebär att lösligt material hamnar i vattenfasen och fastläggningsbart material i den fasta fasen. Därför kan man förvänta sig att metodiken kan tillämpas för att reducera tillgängligheten och underlätta acceptans utgående från jämförelser med Naturvårdsverkets riktvärden för förorenad mark samt Naturvårdsverkets bedömningsgrunder för grundvatten. Å andra sidan fastläggs potentiellt hälso- och miljöstörande ämnen i vilket fall genom de åldringsreaktioner som äger rum i askor. Huruvida selektiv mobilisering ändå kan vara av intresse måste därmed bedömas från fall till fall med hänsyn taget till alternativen fastläggning genom befuktning, fastläggning genom tillsats av annan restprodukt m m.

Vid sådana jämförelser bör även sidoeffekter beaktas, t ex att potentiellt brandfarliga gaser kan avges och därmed inte ställa till med några problem i senare led. Ett exempel på en sådan gasbildning har observerats i flygaska från avfallsförbränning. Denna innehåller små partiklar av aluminiummetall, vilka avger vätgas vid kontakt med vatten med hög alkalinitet.

Klor är visserligen inte något särskilt miljö- och hälsostörande ämne men kan på grund av sin höga lakbarhet tänkas påverka dricksvatten kring deponier. Därför ställs krav på låga kloridhalter hos material som läggs på deponi och som genomgår så kallad *provning för grundläggande karakterisering*. Detta innebär att selektiv mobilisering enligt den studerade metodiken kan vara av intresse för att kvalificera sådant avfall som är farligt enligt avfallsförordningen för uppläggning på deponi för icke-farligt avfall.

Oavsett tillämpbarheten med metodiken för selektiv mobilisering har i denna rapport redovisats metodik för att kvalificera askor för olika ändamål.

Grundläggande i detta avseende är Avfallsförordningen och klassning som farligt eller icke-farligt avfall. Klassning som farligt avfall innebär att en varning erhålls om att askan i fråga kanske inte passar för användning utanför eller på deponi. Dock kan konstateras att det finns undantag från detta. Exempelvis kan kalciumoxidbaserade restprodukter klassas som irriterande och därmed som farligt avfall om ingående halt kalciumhydroxid överstiger 5 %. Med lämpliga försiktighetsåtgärder kan sådant material ändå hanteras och appliceras. Eftersom kalciumhydroxiden reagerar med övrigt ingående material är det troligt att man kan visa att halten kalciumhydroxid inom rimlig tid underskrider gränsen på 5 %.

För material som är tilltänkt att användas för geotekniska konstruktioner på en deponi är det naturligt att man jämför med acceptanskriterierna så att konstruktionsmaterialet lakar väsentligt mindre än vad själva avfallet tillåts göra.

I övrigt bör jämförelse i första hand göras med Naturvårdsverkets bedömningsgrunder för grundvatten. Jämförelse kan också göras med Naturvårdsverkets riktvärden för förorenad mark men i så fall bör noga beaktas att aska håller kvar potentiellt hälso- och miljöstörande ämnen mycket bättre än vad mark normalt gör. Sådana jämförelser öppnar för att askpartier kvalificeras för tillämpningar med olika krav: mindre känslig markanvändning, mindre känslig markanvändning med grundvattenskydd och känslig markanvändning.

Eftersom det för närvarande råder något slags inledningsskede för askanvändning och därmed också uppfyllande av Miljöbalkens krav på återvinning och återanvändning är det rimligt att man söker sig till de applikationer först som har lägst tröskel för introduktion.

Marknadspotentialen kan därmed för närvarande bedömas vara störst för askor som kan klassas som icke farligt avfall enligt Avfallsförordningen, d v s har en låg potential för att ge upphov till föroreningar. Gynnsamt är också om den andel föroreningar som ändå finns är väl fastlagda och otillgängliga för olika former av organismer. Bland tillämpningarna bör man i första hand söka sig till sådana som avser mindre känslig markanvändning. Det är också gynnsamt om en tillämpning lätt kan utföras i olika skalor, lätt kan övervakas samt kan medge återtag om man mot förmodan skulle ha planerat fel.

För att återvinning och återanvändning över huvud taget skall ha ett reellt innehåll är det nödvändigt att aktuella tillämpningar avser väsentligt mer än bara utfyllnad. Exempel på lämpliga tillämpningar inkluderar kringfyllnad kring fjärrvärmeledningar (med krav på friktion, dränerande egenskaper m m), vägbyggnad (krav på hög bärighet, låg densitet, dränerande egenskaper), tätskikt i deponier (låg permeabilitet, deformbarhet), m m. Det är när sådana geotekniska och kemiska krav kombineras med de miljökrav som gäller för olika typer av användning som en produktifiering kan sägas ha åstadkommit.

5 Slutsatser

Obehandlad bottenaska från Dåva klarade gränsvärden för placering på deponi för icke-farligt avfall medan flygaska från Högdalenverket linje P6 klarade gränsvärden för placering på deponi för farligt avfall, då utlakade mängder i 2-steps sekventiellt lakningstest jämfördes med gränsvärden enligt Rådets beslut om acceptanskriterier för deponering. För bottenaskan var det Sb, Mo, Cu, Cr och Cl^- som överskred gränserna för inert avfall enligt acceptanskriterierna och dessa element identifierades som kritiska. För flygaskan identifierades Cr, Se, Pb och Cl^- som de kritiska elementen, då det var dessa som överskreds gränsvärden för icke-farligt avfall enligt acceptanskriterierna.

Faktor försök ($\alpha=0,05$) visade att karbonatisering, L/S-kvot, pH och temperatur samt interaktionerna pH×karbonatisering och tid×pH hade störst effekt på mobiliseringen av de kritiska metallerna hos bottenaskan. Faktorer tid och L/S-kvot hade störst effekt på utlakningen av Cl^- från bottenaskan.

För flygaskan identifierades L/S-kvot och interaktionen pH×karbonatisering som de signifikanta faktorerna som hade störst effekt på mobiliseringen av Cr och Se. pH var den enda faktor som påverkade mobiliseringen av Pb, medan interaktionen pH×karbonatisering och faktorn temperatur hade de största effekterna på mobiliseringen av Cl^- .

Förklaringsgraderna för de framtagna modellerna över mobiliseringen av kritiska element är höga för båda askorna (med udantaget Pb från flygaskan). De faktorer som har studerats i faktor försöken är de som till största del styr mobiliseringen av de kritiska elementen. Lakningsmekanismerna för Pb kan inte förklaras helt med hjälp av de undersökta lakningsfaktorerna.

De båda askorna behandlades enligt varsin optimal faktorinställning som togs fram med stöd av faktor försöken. Den optimala faktorinställningen för bottenaskan valdes till karbonatisering, L/S-kvot 5, pH 12, tid 2 h, temperatur 20°C och ultraljud 0 minuter. Som optimal faktorinställning för flygaskan valdes ingen karbonatisering, L/S-kvot 5, pH 7, tid 2 h, temperatur 20°C och ultraljud 0 minuter.

Behandlingen enligt optimal faktorinställning förändrade inte vilken placering askorna skulle få enligt jämförelser mot Rådets beslut om acceptanskriterier för deponering. Även efter behandlingen kom bottenaskan att klara gränsvärden för placering på deponi för icke-farligt avfall och flygaskan klarade gränsvärden för placering på deponi för farligt avfall. För bottenaskan var det Sb, Mo och Cr som även efter behandling överskred satta gränsvärden för att kunna placeras på deponi för inert avfall. För flygaskan var det endast Cr som överskred gränsvärden för placering på deponi för icke-farligt avfall, då utlakade mängder i 2-steps sekventiellt lakningstest jämfördes med gränsvärden enligt Rådets beslut om acceptanskriterier för deponering.

För bottenaskan mobiliserades högre halter av Sb efter behandlingen jämfört med innan (0,0644 jämfört med 0,191 mg (kg TS)^{-1} för L/S 2 samt 0,335 jämfört med 0,560 mg (kg TS)^{-1} för L/S 10) i 2-steps sekventiellt lakningstest. För Mo och Cr

resulterade behandlingen att utlakad mängd i 2-steps sekventiellt lakningstest har sänkts jämfört med obehandlad bottenaska, men det var bara Cr som för L/S 10 klarade gränsvärdet i Rådets beslut om acceptanskriterier för deponering. För extraherad bottenaska mobiliserades 0,0644 mg Mo (kg TS)⁻¹ och 0,290 mg Cr (kg TS)⁻¹ vid L/S 2 samt 0,355 mg Mo (kg TS)⁻¹ och 0,483 mg Cr (kg TS)⁻¹ vid L/S 10. Motsvarande mängder för obehandlad botteaska är 0,191 mg Mo (kg TS)⁻¹ och 0,38 mg Cr (kg TS)⁻¹ vid L/S 2 samt 0,560 mg Mo (kg TS)⁻¹ och 0,77 mg Cr (kg TS)⁻¹ vid L/S 10.

Efter behandlingen av flygaskan var det endast Cr som fortfarande överskred satta gränsvärden i Rådets beslut, detta för L/S 10. Behandlingen har dock resulterat i att mindre mängd lakades ut i 2-steps sekventiellt lakningstest jämfört med obehandlad flygaska (14,42 mg (kg TS)⁻¹ för extraherad flygaska vid L/S 10 jämfört med 15,5 mg (kg TS)⁻¹ för obehandlad flygaska vid L/S 10).

Vid klassning mot Avfallsförordningen framkom det att båda de extraherade askorna är icke-farligt avfall. Inget negativt med avseende på geoteknisk användning av de aktuella askorna framkom ur klassningen enligt avfallsförordningen. En jämförelse mot Naturvårdsverkets generella riktvärden för förorenad mark visade att de båda askorna inte klarade gränserna ens för mindre känslig markanvändning. Eftersom egenskaperna hos aska kraftigt avviker från den referensmark som ingår i underlaget för Naturvårdsverkets riktvärden har en omräkning skett i ett räkneexempel. Resultatet är att båda askorna underskrider de rekommenderade värdena för mindre känslig markanvändning såväl utan som med uttag av grundvatten för hushållsändamål.

Vid tillämpning av den tilltänkta metodiken med selektiv mobilisering uppkommer oundgängligen lakvätska. Denna innehåller såväl klorider som potentiellt miljö- och hälsostörande ämnen och måste därför behandlas innan den kan släppas ut. Det är tänkbart att rening av lakvatten från aska bör ske med en teknik som är bättre anpassad för de höga koncentrationer av salt som kan förekomma, exempelvis elektroosmos.

6 Rekommendationer och användning

Behandling enligt optimal faktorinställning visade sig ha god effekt på mobiliseringen av Cl och är därmed lämplig att använda i de fall där Cl är ett problem. Lämpligast att använda behandlingen är för situationen när askan klassas som farligt avfall enligt Avfallsförordningen och klarar acceptanskriterierna för allt utom Cl. För de övriga kritiska elementen hade behandlingen en viss effekt, men dessa effekter är kanske inte större än vad åldring eller tillsats av annat ämen skulle ha visat.

7 Förslag till fortsatt forskningsarbete

Behandlingen enligt optimal faktorinställning inte förändrade askornas klassning enligt Rådets beslut om acceptanskriterier vid deponering, detta trots att mobiliseringen av de kritiska elementen till stor uträckning styrs av de faktorer som studerades i faktorförsöket. Resultaten visade sig inte vara bra nog för att generellt sett gå vidare med dem, däremot kan behandlingen användas i de fall där Cl^- är problemet. Den praktiska användningen för att tvätta bort Cl^- behöver utredas med avseende på behandling in situ eller i en processanläggning. Dessutom kommer det att behövas vidare utredning om hur det kloridhaltiga lakvattnet ska omhändertas.

En möjlighet vore att hitta faktorer och faktorinställningar som istället för att tvätta bort de kritiska elementen från askan fastlägger dem inom askmatrisen och på så sätt klara de satta gränsvärdena enligt Rådets beslut om acceptanskriterier vid deponering.

För flygaskan behövs även andra faktorer inverkan studeras ytterligare, främst med avseende på mobiliseringen av Pb. Ett exempel på sådan faktor är komplexbildare.

8 Litteraturreferenser

- [1] Bjurström H., "En bedömning av askvolymmer", PM, Svenska Energiaskor AB, Januari 2002
- [2] Wikman K, Berg M, Bjurström H och Nordin A. "Termisk rening av askor", Miljöriktig användning av askor 807, April 2003
- [3] Bjurström H och Steenari B-M. "Våt rening av askor, metodöversikt", Miljöriktig användning av askor 829, Oktober 2003
- [4] Ecke, H. och Lagerkvist, A., "Karbonatstabilisering av flygaska från avfallsförbränning", The Swedish Association of Waste Management (RVF), Malmö, Sweden, 2002
- [5] Ecke, H., "Carbonation for fixation of metals in municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash", Doctoral Thesis, Division of Waste Science & Technology, Luleå University of Technology, Luleå, Sweden, 2001
- [6] Meynaud, C., "The effect of carbonation on the physical properties of fly ashes", M.Sc. Thesis, Division of Waste Science & Technology, Luleå University of Technology, Luleå, Sweden, 2001
- [7] Wänstedt, A.-S., "Miljötekniska aspekter för behandling av flygaska från avfallsförbränning i Sverige", M.Sc. Thesis, Division of Waste Science & Technology, Luleå University of Technology, Luleå, Sweden, 2001
- [8] Ecke, H. och Lagerkvist, A., "Koldioxid stabiliserar aska i försök", RVF-Nytt (5) 23-4, 2000
- [9] Ecke, H., Menad, N. & Lagerkvist, A., "Treatment-oriented characterization of dry scrubber residue from municipal solid waste incineration", Journal of Materials Cycles and Waste Management, Oktober 2002, 4 (2): p. 117-126
- [10] Nordtest, "Nordtest method NT ENVIR 005 Solid waste, granular inorganic material: Compliance batch leaching test", Espoo, Finland, 1998:
- [11] EU, "Rådets beslut om kriterier och förfaranden för mottagning av avfall vid avfallsdeponier i enlighet med artikel 16 i, och bilaga II till, direktiv 1999/31/EG", EUROPEISKA UNIONENS RÅD: Bryssel, 2002
- [12] SIS, "Vattenundersökningar- Bestämning av torrsubstans och glödningsrest i vatten, slam och sediment", SIS- Standardiseringskommissionen i Sverige, Svensk Standard SS 02 81 13, Stockholm, Sverige, 1981

-
- [13] SIS, "Bestämning av kloridhalt i vatten", SIS- Standardiseringskommissionen i Sverige, Svensk Standard SS 02 81 20, Stockholm, Sverige, 1974
- [14] Umetrics, "MODDE", Umetrics AB: Umeå, Sweden, 2001
- [15] StatSoft, "STATISTICA", StatSoft, Inc: Tulsa, USA, 2004
- [16] Eriksson, L., Johansson E., Kettaneh-Wold, N., Wikström, C. & Wold, S., "Design of experiments Principles and Applications", Learnways AB, Stockholm, Sverige, 2000
- [17] Parkhurst, D.L. & Appelo, A.J., "PHREEQC for Windows, a hydrochemical transport model", Denver, Colorado, USA, 2004
- [18] Allison, J.D., Brown, D.S., & Novo-Gradac, K.J., "MINTEQA2/PRODEFA2--A geochemical assessment model for environmental systems--version 3.0 user's manual", Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Athens, Georgia, 1990
- [19] Adler P, Haglund J-E. & Sjöblom R., "Vägledning för klassificering av förbränningsrester enligt Avfallsförordningen", Värmeforsk, Miljöriktig användning av askor 866, 2004
- [20] Naturvårdsverket, "Pröva eller inte pröva? Förslag till ändringar i förordningen (1998:899) om miljöfarlig verksamhet och hälsoskydd", Naturvårdsverket Rapport 5353, 2004
- [21] Sjöblom R., "Användning av aska vid förläggning av fjärrvärmeledningar – förstudie", Svensk Fjärrvärme, Forskning och utveckling, FOU 2003:84, 2003
- [22] Naturvårdsverket, "Generella riktvärden för förorenad mark: Beräkningsprinciper och vägledning för tillämpning. Efterbehandling och sanering", Rapport 4638. Naturvårdsverket, Stockholm, 1997, ISBN 91-620-4638-1
- [23] Naturvårdsverket, "Development of generic guideline values. Model and data used for generic guideline values for contaminated soils in Sweden", Naturvårdsverket, Report 4639, 1997
- [24] Sjöblom R., Andreas, L., Jannes, S., Mellström, A. & Tham, G., "Maturation processes in wood-based ash and its utilization in landfill covers", The 3rd Intercontinental Landfill Research Symposium at Toya, Hokkaido, Japan, November 29th – December 2nd, 2004.
- [25] Sjöblom R., Sjö C., Andreas, L., Jannes, S., Mellström, A. & Tham, G., "Chemical and hydraulic conditions in a store for wood-based ash", The 3rd Intercontinental Landfill Research Symposium at Toya, Hokkaido, Japan, November 29th – December 2nd, 2004.

-
- [26] van der Sloot, H.A., L. Heasman, & P. Quevauviller, "Harmonization of leaching/extraction tests", *Studies in Environmental Science* 70., Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1997
- [27] Abbas, Z., Moghaddam, A.P. & Steenari, B.-M., "Release of salts from municipal solid waste combustion residues", *Waste Management*, Elsevier, 2003, **23**: p. 291-305.
- [28] Van Gerven, T., Van Keer, E., Arickx, S., Jaspers, M., Wauters, G. & Vandecasteele, C., "Carbonation of MSWI-bottom ash to decrease heavy metal leaching, in view of recycling", *Waste Management*, Elsevier, 2004
- [29] Vehlow, J. Birnbaum, L. & Köppel, W., "Arsen und Antimon in der Abfallverbrennung (Arsenik och antimon i avfallsförbränning)", *Abfallwirtschaftsjournal*, 1997, **11**: p. 9-19
- [30] Meima, J.A. & Comans, R.N.J., "Reducing Sb-leaching from municipal solid waste incineration bottom ash by addition of sorbent minerals", *Journal of Geochemical Exploration*, 1998, **62**: p. 299-304
- [31] Meima, J.A., van der Weijden, R.D., Eighmy, T.T. & Comans, R.N.J., "Carbonation processes in municipal solid waste incineration bottom ash and their effect on the leaching of copper and molybdenum", *Applied Geochemistry*, Pergamon, 2002, 17: p 1503-1513.
- [32] Bodek I., "Environmental inorganic chemistry. Properties, Processes and Estimation Methods", Pergamon Press, 1988. ISBN 0-08-036833-6
- [33] Sittig M., "Toxic metals, Pollution control and worker protection", Noyes Data Corporation, Park Ridge, N. J., USA, 1976
- [34] Axby F, Ekengren Ö och Bjurhem J-E. Avancerad rening av rökgaskondensat. *Värmeforsk. Material- och kemiteknik* 895, november 2004.
- [35] Axby F och Hansson C. Praktiska konsekvenser för förbränningsanläggningar vid införandet av Vattendirektivet - Nya reningstekniker och förbättringsåtgärder vid utsläpp av vatten. *Värmeforsk. Material- och kemiteknik* 894, november 2004.
- [36] Wang, K.-S., Chiang, K.-Y., Lin, K.-L. & Sun C.-j., "Effects of a water-extraction process on heavy metal behavior in municipal solid waste incinerator fly ash", *Hydrometallurgy*, 2001. **62**(2): p. 73-81.

-
- [37] Meima, J.A. & Comans R.N.J., "Geochemical Modeling of Weathering Reactions in Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash". *Environmental Science and Technology*, 1997. **31**(5): p. 1269-1276
- [38] Chandler, A.J., "Municipal solid waste incineration residues". *Studies in environmental science*. Vol. 67, Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1997
- [39] Luque-García, J.L. & Luque de Castro M.D., "Ultrasound: a powerful tool for leaching", *Trends in Analytical Chemistry*, 2003, **22**(1): p. 41-47.
- [40] Box, G.E.P., Hunter W.G. & Hunter J.S., "Statistics for experimenters : an introduction to design, data analysis, and model building", New York: John Wiley & Sons, 1978
- [41] Abbas, Z., Steenari, B-M. & Lindqvist, O., "A study of Cr(VI) in ashes from fluidized bed combustion of municipal solid waste: leaching, secondary reactions and the applicability of some separation methods", *Waste Management*, 2001, **21**: p. 725-739.

Bilagor

- Bilaga A Utformning av faktorförsöket
- Bilaga B Utförande av experimentella försök
- Bilaga C Utlakade mängder av kritiska element under faktorförsöken
- Bilaga D Totalhalter av element i extraherad botten- och flygaska
- Bilaga E Klassificering av askor enligt avfallsförordningen –del i SMAK-projektet
- Bilaga F Kalkyl enligt Avfallsförordningen
- Bilaga G Utvärdering av extraherad botten- och flygaska med avseende på ekotoxicitet enligt kriterierna för märkning med farosymbol

A. Utformning av faktorförsöket

Val av faktorer och deras nivåer

De experimentella försöken utformades som ett reducerat 2^{6-1} faktorförsök där förhållandet mellan massa vatten och massa aska (L/S-kvot), försökstid (tid), pH, karbonatisering som förbehandling eller ej (CO_2), ultraljudsbehandling (ultraljud) och temperatur var faktorer. Diskussion för val av hög, låg och mitt nivå för respektive faktor följer nedan.

L/S-kvot

Lättlösliga salter och tungmetaller kan lakas ut med vatten som extraktionsmedel. Lakning av askor påverkas av L/S-kvoten; en högre L/S-kvot kan leda till att andelen icke-lättlösliga metaller i askan kommer att öka till följd av att en del av askan går i lösning [36]. Höga L/S-kvoter har även visat sig ge högre utlakning av metaller uttryckt i $\mu\text{g}/(\text{g ts aska})$ även om koncentrationen i lakvattnet minskar jämfört med låga L/S-kvoter (opublicerade data). Klorider förekommer ofta som lättlösliga salter (NaCl , KCl och CaCl_2) och dessa kan lätt lakas ut med vatten [36]. L/S-kvotens höga nivå bör vara sådan att vatten tillsätts i ett överskott så att all aska löses, förslagsvis L/S 20. Låg nivå kan representeras av att lösningen liknar en slurry, exempelvis L/S 5 eller 2. Den låga nivån beror på vad som är praktiskt möjligt att genomföra m a p omrörning och generering av lakvatten. Med tanke på detta väljs därför L/S 5 till låg nivå. Mittpunkt sätts till L/S 12.

Försökstid

Tiden under vilken fast material och vätska står i kontakt med varandra påverkar mängden ämnen som lakas ut tills jämviktsliknade förhållanden har uppstått [26]. Kemiska jämvikter kan ta tid och en längre försökstid ger möjligheter till att jämvikter hinner ställa in sig. En lång försökstid kan dock påverka bildandet av sekundära stabila faser och på så sätt kan redan utlakade ämnen åter fastläggas i askan. Hög nivå väljs till 24 h, låg nivå 2 h och mittpunkt 15 h.

pH

Generellt har katjoniska metallers mobilitet ett V-format beteende mot pH-värden; lösligheten ökar vid låga pH-värden, minskar mellan pH 7-9 för att sedan öka lite för pH-värden över 10 på grund av bildning av hydroxider [37]. Vid utlakning av metaller är ofta flera mekanismer kopplade till pH; komplexbildning med oorganiska eller organiska ligander är ofta pH-beroende, redox-potential och pH är ofta kopplade till varandra eftersom en förändring i redox-potentialen i många fall ger en förändring av pH-värdet [26]. Även sorption och återutfällning beror till stor utsträckning av pH-värdet [38]. Den höga nivån sätts till 12 för att gynna bildandet av lösliga metallhydroxider och på så sätt öka utlakningen. Blir utlakningen tillfredställande är det troligen enklare att höja pH-värdet någon enhet jämfört med att sänka det, då askorna i sig är alkaliska. Den låga nivån sätts ej lägre än till pH 7 eftersom det förmodligen krävs stora mängder syra för att sänka pH-värdet lägre än så. Eftersom syftet är att

selektivt mobilisera de kritiska elementen och därmed kunna få askorna mera inerta bör det ej heller vara nödvändigt att mobilisera nästan alla ämnen, vilket sker vid pH 4.

CO₂-partialtryck

Vid tillsats av CO₂ bildas det karbonater och metaller kan således fastläggas i askan. Ett överskott av CO₂ leder däremot till en nedbrytning av karbonater och metaller kan åter bli mobila [5]. Kalcit (CaCO₃) styr alkaliniteten i flygaska, då denna bryts ner minskar askans buffertkapacitet med sänkning av pH och även en ökad mobilitet av de flesta metaller som följd [5]. Hög nivå representeras av en karbonatisering som förbehandling, där CO₂ tillsätts i överskott, tills dess att pH-värdet förblir stabilt under en viss tid, exempelvis 2 h. Ingen förbehandling sker i försöken med låg nivå. Faktorn CO₂-partialtryck är en kvalitativ faktor och saknar därför mittpunkt. Mittpunktsförsöken genomförs därför i två uppsättningar med mittpunkter för de övriga faktorerna samt med hög respektive låg nivå för CO₂-partialtrycket.

Ultraljud

Ultraljud är till stor hjälp i förbehandling av fasta prover då den underlättar och påskyndar processer som exempelvis extraktion av organiska och oorganiska ämnen, samtidigt som den är en snabb, billig och effektiv metod jämfört med konventionella metoder [39]. Utlakning av tungmetaller med hjälp av ultraljud kan ersätta metoder som kräver användning av koncentrerade syror, höga temperaturer och/eller tryck. Hög nivå innebär att lakning sker under inverkan av ultraljud i ett ultraljudsbad i 40 min. En längre behandling med ultraljud leder till att temperaturen i ultraljudsbadet inte kan hållas konstant (20±2°C) trots kylslingor. I försöken med låg nivå tillförs ej ultraljud. Till mittpunkt väljs en nivå så att ultraljud tillförs systemet under 10 min.

Temperatur

Temperaturen kommer att påverka utlakning av ämnen eftersom löslighetsprodukter och termodynamiska jämviktskonstanter är temperaturberoende. En högre temperatur ger också oftast ökade reaktionshastigheter. Detta innebär att lakningsprocessen i sin tur är temperaturberoende [26]. Den höga temperaturnivån sätts till 60°C. Till låg nivå väljs 20°C, det vill säga rumstemperatur. Mittpunkten sätts mittemellan, 40°C.

Faktorena och deras nivåer sammanfattas i tabell A1.

Tabell A1: Faktorer och deras nivåer i 2^{6-1} reducerat faktorförsök.

Table A1 Factors and their levels in the reduced 2^{6-1} factordesign

Faktor	Nivå		
	+	-	0
L/S	20	5	12
Tid	24 h	2 h	15 h
pH	12	7	10
CO ₂	förbehandling	ej förbehandling	-
Ultraljud	40 min	0 min	10 min
Temperatur	60°C	20°C	40°C

Antal försök

De experimentella försöken utfördes som ett 2^{6-1} reducerat faktorförsök med tre mittpunkter [40]. CO₂-partialtryck är en kvalitativ faktor, vilket innebär att någon mittpunkt inte kan representeras. Mittpunktsförsöken utförs därför två gånger med mittpunkter för de övriga faktorerna och med hög respektive låg nivå för faktorn CO₂-partialtryck, det vill säga sex mittpunktsförsök krävs.

Totalt antal försök:

$$2 \times (2^{6-1} + 6) = 2 \times (32 + 6) = 76 \text{ st}$$

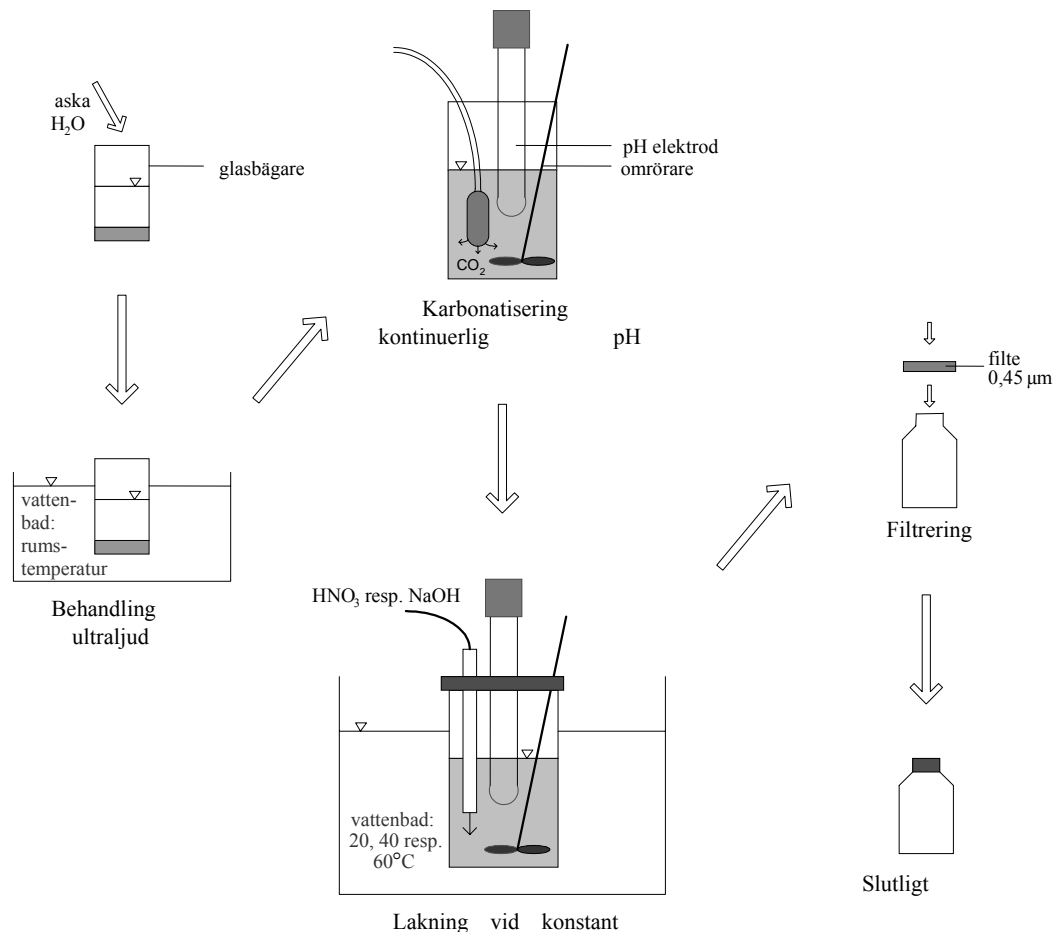
B. Utförande av de experimentella försöken

Metoder

Experimentellt försök

Det experimentella försöket utformades som ett 2^{6-1} reducerat faktorförsök med sex mittpunkter [40]. Faktorer i försöket utgjordes av L/S-kvot (vattenhalt i förhållande till mängd aska, L/S), försökstid (tid), pH (pH), CO_2 -partialtryck (CO_2), behandling med ultraljud (ultraljud) och temperatur (temp). Faktorer och deras olika värden för hög respektive låg nivå samt mittpunkter (+/- och 0) redovisas i bilaga A.

Stegen i det experimentella utförandet och den experimentella uppställningen visas i figur 6.



Figur 6. Det experimentella utförandes gång samt experimentell uppställning

Figure 6. The steps in the experimental work and the experimental set-up.

Behandling med ultraljud skedde i ett ultraljudsbad (Branson DTH2510E, Branson Ultrasonics Corporation, Danbury, USA), med en frekvens av 42 kHz och 100 W. För lakningar vid konstant pH (pH_{stat}) användes en automatisk titrator (TIM900 Titration Manager och ABU901 Autoburette, Radiometer Analytical S.A., Köpenhamn) och ett datorprogram (TimTalk 9, LabSoft).

Följande steg genomfördes för varje prov i det experimentella utförandet:

- I. 5 g, 8,33 g eller 20 g aska vägdes in och blandades med 100 ml destillerat vatten i glasbägare för att erhålla L/S-kvot på 20, 12 samt 5 ml/g.
- II. Glasbägaren placerades i ett ultraljudsbad och utsattes för ultraljudsvågor med frekvens av 42 kHz under 0, 10 eller 40 minuter. Temperaturen i ultraljudsbadet hölls konstant ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). När behandlingstiden var kortare än 40 minuter stod proverna i rumstemperatur tills 40 minuter hade gått.
- III. Ett moment med karbonatisering som förbehandling följde. Antingen tillfördes CO_2 till proverna under omrörning för 2,5 h (karbonatisering som förbehandling) eller så fick proverna stå under omrörning för 2,5 h (ej karbonatisering som förbehandling).
- IV. Lakning: proverna hölls vid konstant temperatur på 20°C , 40°C eller 60°C (i vattenbad). Bägarna tillslöts för att förhindra avdunstning. pH hölls konstant på 7, 10 eller 12 med titratorer (HNO_3 alternativt NaOH) med hjälp av en automatisk titrator (TIM900 Titration Manager and ABU901 Autoburette, Radiometer Analytical S.A., Köpenhamn) och ett dataprogram TimTalk 9 (LabSoft 1995-2000). Volym tillsatt titrator noterades.
- V. Proverna fick sedimentera och avsvälva till rumstemperatur varefter de filtrerades ($0,45\mu\text{m}$). Några prover för flygaskan sedimenterade inte och centrifugerades med 10 000 rpm under 10 minuter för att separera lakvattnet från det fasta materialet.
- VI. pH, elektrisk konduktivitet och redox-potential mättes i filtratet.
- VII. 0,4 ml koncentrerad HNO_3 tillsattes för att konservera filtraten för elementaranalys. Proverna förvarades tillslutna i 4°C innan analys.

Elektrisk konduktivitet och temperatur mättes före och efter behandling med ultraljud samt efter steget med karbonatisering och före filtreringen. pH mättes före och efter behandling med ultraljud samt kontinuerligt under karbonatiseringen.

C. Utlakade mängder av de kritiska elementen under faktorförsoeken

Bottenaska (Dåva kraftvärmeverk, Umeå)

Tabell C1: Utlakade mängder av de kritiska elementen från bottenaskan under faktorförsoeken. Enheten för L/S-kvoten är kg kg^{-1} tid uttrycks i timmar, ultraljud i minuter och temperaturen i $^{\circ}\text{C}$. Enheter för Sb, Mo, Cu och Cr är mg (kg TS)^{-1} , Cl^{-} uttrycks i g (kg TS)^{-1} .

Table C1: Leached amount of critical elements from the factorial design experiments with bottom ash. L/S-ratio kg kg^{-1} , time has the unit hours, ultrasound minutes and temperature $^{\circ}\text{C}$. The unit for Sb, Mo, Cu and Cr is mg (kg TS)^{-1} , Cl^{-} g (kg TS)^{-1} .

Expnr	Faktor						Respos				
	L/S	Tid	pH	Ultraljud	CO ₂	Temp	Sb	Mo	Cu	Cr	Cl ⁻
1	5	2	7	0	nej	20	0,46	1,13	2,24	1,27	3,87
2	20	2	7	0	nej	60	2,10	1,83	3,14	2,23	4,24
3	5	24	7	0	nej	60	0,61	1,40	3,41	1,15	4,32
4	20	24	7	0	nej	20	0,77	1,51	4,28	1,93	4,58
5	5	2	12	0	nej	60	0,40	1,68	3,19	0,83	3,62
6	20	2	12	0	nej	20	0,39	1,43	2,47	0,84	3,68
7	5	24	12	0	nej	20	0,55	1,55	2,99	0,63	4,07
8	20	24	12	0	nej	60	4,81	3,04	9,16	1,17	5,23
9	5	2	7	0	ja	60	2,07	1,20	2,54	1,49	4,03
10	20	2	7	0	ja	20	5,71	1,73	6,32	2,59	3,92
11	5	24	7	0	ja	20	0,55	1,22	3,02	1,29	4,36
12	20	24	7	0	ja	60	1,11	2,00	4,47	0,86	5,88
13	5	2	12	0	ja	20	3,08	1,72	6,47	1,81	0,90
14	20	2	12	0	ja	60	7,15	3,12	18,40	2,97	4,78
15	5	24	12	0	ja	60	5,43	2,82	12,64	3,01	4,77
16	20	24	12	0	ja	20	9,00	2,31	12,43	3,18	5,28
17	5	2	7	40	nej	60	0,60	1,19	2,38	1,44	4,07
18	20	2	7	40	nej	20	1,17	1,42	3,19	1,93	3,77
19	5	24	7	40	nej	20	0,29	1,31	2,88	1,48	5,85
20	20	24	7	40	nej	60	0,73	1,86	6,10	1,32	7,39
21	5	2	12	40	nej	20	0,16	1,24	1,97	0,56	3,24
22	20	2	12	40	nej	60	1,30	2,18	4,34	1,30	4,52
23	5	24	12	40	nej	60	2,24	2,21	5,36	0,54	4,33
24	20	24	12	40	nej	20	0,76	1,95	3,88	1,58	4,45
25	5	2	7	40	ja	20	1,85	1,09	3,07	1,84	4,01
26	20	2	7	40	ja	60	8,74	2,10	3,80	2,75	4,68
27	5	24	7	40	ja	60	1,19	1,28	2,83	0,48	5,12
28	20	24	7	40	ja	20	0,82	1,76	5,08	2,21	5,51
29	5	2	12	40	ja	60	5,28	2,56	9,45	2,62	4,15
30	20	2	12	40	ja	20	6,22	2,14	9,41	3,19	6,01
31	5	24	12	40	ja	20	3,37	2,20	9,42	0,73	4,33
32	20	24	12	40	ja	60	10,72	4,27	17,05	3,29	5,50
33	12	15	10	10	nej	40	1,33	1,78	2,56	1,25	4,41
34	12	15	10	10	nej	40	1,02	1,81	2,72	1,26	4,48
35	12	15	10	10	nej	40	1,32	1,73	2,71	1,23	4,83
36	12	15	10	10	ja	40	7,91	2,67	7,13	3,34	5,01
37	12	15	10	10	ja	40	5,61	2,36	7,27	3,52	4,68
38	12	15	10	10	ja	40	6,75	2,84	8,04	3,05	5,11

Expnr=försöksnummer, L/S=L/S-kvot, Ultraljud=behandling med ultraljud (antal minuter), CO₂=karbonatisering som förbehandling (ja eller nej).

Flygaska (Högdalenverket linje P6, Stockholm)

Tabell C2: Utlakade mängder av de kritiska elementen från flygaskan under faktorförsöken. Enhet för L/S-kvoten är kg kg^{-1} , tid uttrycks i timmar, ultraljud i minuter och temperaturen i °C. Enheter för Cr, Se och Pb är mg (kg TS)^{-1} , Cl^- uttrycks i g (kg TS)^{-1} .

Table C2: Leached amount of critical elements from the factorial design experiments with fly ash. The unit for the L/S-ratio is kg kg^{-1} , time has the unit hours, ultrasound minutes and temperature °C. The unit for Cr, Se and Pb is mg (kg TS)^{-1} , Cl^- g (kg TS)^{-1} .

Expnr	Faktor						Respons			
	L/S	Tid	pH	Ultraljud	CO ₂	Temp	Cr	Se	Pb	Cl ⁻
1	5	2	7	0	nej	20	17,14	1,12	0,86	48,15
2	20	2	7	0	nej	60	35,11	1,47	0,94	48,36
3	5	24	7	0	nej	60	2,63	1,07	1,86	52,90
4	20	24	7	0	nej	20	4,37	2,26	4,83	48,53
5	5	2	12	0	nej	60	0,17	0,75	14,90	43,48
6	20	2	12	0	nej	20	2,07	0,44	85,49	44,55
7	5	24	12	0	nej	20	0,09	0,63	10,81	45,88
8	20	24	12	0	nej	60	2,28	2,13	304,39	41,72
9	5	2	7	0	ja	60	0,06	0,75	0,70	48,73
10	20	2	7	0	ja	20	0,38	1,10	6,19	47,57
11	5	24	7	0	ja	20	0,73	0,83	1,37	48,25
12	20	24	7	0	ja	60	0,26	1,00	0,85	50,93
13	5	2	12	0	ja	20	11,51	1,16	1,22	45,89
14	20	2	12	0	ja	60	80,48	1,56	56,15	49,56
15	5	24	12	0	ja	60	0,26	1,74	14,11	49,91
16	20	24	12	0	ja	20	11,02	2,32	6,88	48,60
17	5	2	7	40	nej	60	13,52	0,89	1,31	48,83
18	20	2	7	40	nej	20	10,76	1,43	3,19	48,33
19	5	24	7	40	nej	20	2,62	0,96	3,97	48,07
20	20	24	7	40	nej	60	32,22	1,43	1,49	51,63
21	5	2	12	40	nej	20	0,66	0,52	119,14	45,85
22	20	2	12	40	nej	60	6,42	1,08	225,06	46,28
23	5	24	12	40	nej	60	0,15	0,85	12,39	46,22
24	20	24	12	40	nej	20	11,27	0,67	31,94	47,43
25	5	2	7	40	ja	20	0,18	0,70	2,29	37,83
26	20	2	7	40	ja	60	0,15	1,02	0,83	50,90
27	5	24	7	40	ja	60	4,57	0,71	0,82	47,78
28	20	24	7	40	ja	20	2,46	1,12	3,09	47,63
29	5	2	12	40	ja	60	11,27	1,30	12,65	49,37
30	20	2	12	40	ja	20	12,31	1,75	6,27	45,53
31	5	24	12	40	ja	20	27,96	1,33	0,95	49,67
32	20	24	12	40	ja	60	9,83	2,12	237,67	48,84
33	12	15	10	10	nej	40	26,76	0,73	0,11	46,55
34	12	15	10	10	nej	40	20,17	0,85	0,14	47,04
35	12	15	10	10	nej	40	26,53	0,86	0,11	47,01
36	12	15	10	10	ja	40	0,17	1,10	0,07	48,34
37	12	15	10	10	ja	40	0,65	1,09	0,04	48,50
38	12	15	10	10	ja	40	0,61	0,98	0,04	49,38

Expnr=försöksnummer, L/S=L/S-kvot, Ultraljud=behandling med ultraljud (antal minuter), CO₂=karbonatisering som förbehandling (ja eller nej).

D. Totalhalter av element i extraherad botten- och flygaska

I denna bilaga redovisas totalhalter av element i extraherad botten- och flygaska, det vill säga totalhalter i det material som genomgått behandling enligt optimal faktorinställning. Optimal faktorinställning för bottenaskan var förbehandling med karbonatisering, ultraljud 0 minuter, L/S-kvot 5 kg kg⁻¹, pH 12, tid 2 h och temperatur 20°C. Optimal faktorinställning för flygaskan var ej karbonatisering som förbehandling, ultraljud 0 minuter, L/S-kvot kg kg⁻¹, tid 2 h, pH 7 och temperatur 20°C.

Tabell D1: Totalhalter i extraherade botten- och flygaska efter behandling enligt optimal faktorinställning (n=4)

Table D1: Total amount of elements from the extracted bottom ash and fly ash after treatment with optimal factor settings (n=4).

Analys	Enhet	Bottenaska (Dåva kraftvärmeverk)		Flygaska (Högdalenverket linje P6)	
		Medel	Stdavv	Medel	Stdavv
TS	%	69,8	2,4	58,8	0,5
Al	g/kg TS	60,3	4,9	86,6	2,2
Ca	g/kg TS	90,5	4,5	136,5	5,8
Fe	g/kg TS	101,2	15,1	32,3	3,3
K	g/kg TS	13,1	0,4	12,8	0,8
Mg	g/kg TS	12,2	1,1	17,7	0,9
Mn	g/kg TS	1,7	0,5	1,39	0,03
Na	g/kg TS	24,7	1,4	12,3	0,7
P	g/kg TS	5,0	0,3	2,7	0,2
Ti	g/kg TS	8,2	1,1	15,4	0,8
As	mg/kg TS	u.d	u.d	368	35
Ba	g/kg TS	1,5	0,1	3,0	0,1
Be	mg/kg TS	u.d	u.d	u.d	u.d
Cd	mg/kg TS	u.d	u.d	43,6	1,6
Co	mg/kg TS	u.d	u.d	u.d	u.d
Cr	mg/kg TS	325	29	501	39
Cu	g/kg TS	11,7	9,0	7,2	0,6
Hg	mg/kg TS	u.d	u.d	10,6	9,1
La	mg/kg TS	u.d	u.d	2,81	0
Mo	mg/kg TS	u.d	u.d	u.d	u.d
Ni	mg/kg TS	205,5	77,0	177,8	3,1
Pb	g/kg TS	2,3	2,0	3,3	0,2
S	g/kg TS	2,8	0,1	32,7	3,6
Sn	mg/kg TS	425	332	237	20
Sr	mg/kg TS	345	184	367	8
V	mg/kg TS	48,5	4,9	64,9	2,4
Zn	g/kg TS	7,1	3,8	9,8	0,7

**E. Klassificering av askor enligt avfallsförordningen-del i
SMAK-projektet**

**Rolf Sjöblom och Cecilia Sjöo
Tekedo AB**

December 2004

Innehållsförteckning

E.1	Inledning
E.2	Klassning
	Kort om Avfallsförordningen
	Klassning enligt kvantifierade kriterier
	Klassning enligt icke kvantifierade kriterier
E.3	Slutsatser

E.1 Inledning

Som en del i projektet *Selektiv mobilisering av kritiska element hos energiaskor (SMAK)* ingår att klassa de två askor som studeras i projektet.

Klassningen skall utföras enligt Avfallsförordningen (SFS 2001:1063) och enligt den metodik som tagits fram inom Värmeforsks Program för Miljöriktig användning av askor [19]. För utförandet ansvarar Tekedo AB.

De två aktuella askorna är en flygaska från Högdalens panna 6 samt en bottenaska från Dåvaanläggningen. Klassningen skall göras med stöd av analysdata från Luleå tekniska universitet och omfattar oorganiska ämnen avseende de kvantifierade kriterierna enligt Avfallsförordningen samt H14 Ekotoxicitet.

Enligt [19] behöver inte någon särskild analys göras för askor med avseende på H13 som avser omvandling till annat ämne.

E.2 Klassning

Kort om Avfallsförordningen

Ett avfall skall enligt Avfallsförordningen klassas i endera av två klasser: ”farligt avfall” eller ”icke farligt avfall”. Klassningen har betydelse för hanteringen av avfallet samt för angivande av övre gräns för potentialen för miljö- och hälsopåverkan. Däremot styrs deponering av restprodukter av i huvudsak andra regler, vilka utgår från tillgängligheten hos de potentiellt miljö- och hälsostörande ämnena.

Enligt Avfallsförordningen skall aktuella askor klassas som farligt avfall om de innehåller farliga ämnen. För bedömning av detta finns en uppräkningslista av egenskaper i Avfallsförordningen vilka i sin tur anknyter till reglerna för märkning av kemiska produkter. Dessa återfinns i Kemikalieinspektionens föreskrifter (KIFS 1994:12) om klassificering och märkning av kemiska produkter.

Dessa regler är i stort sett direkt tillämpbara vad gäller organiska ämnen. I praktiken är det dock omöjligt att direkt tillämpa ifrågakavande regler för oorganiska ämnen. Detta beror på att de potentiellt miljö- och hälsostörande ämnena föreligger i mycket komplexa kemiska former som inte återfinns i befintliga databaser. Därför har i stället referenssubstanser identifierats vilka medger klassificering och vilka valts på ett pessimistiskt sätt. Klassificeringen har utförts med

stöd av Prevents databas ”Kemiska Ämnen 10.1”. För H14 ekotoxicitet har ”Kemiska ämnen 11.0” som kom ut i november 2004 använts.

Klassning enligt kvantifierade kriterier

Oorganiska ämnen

För klassning av askorna enligt egenskaperna H4-H8 samt H10 och H11 för oorganiska ämnen har den förenklade metodiken för klassning av förbränningsrester använts som presenteras i [19]. Summeringen är gjord såväl strikt enligt Avfallsförordningen, som med viktade summeringar vilket rekommenderas i [19]. Kalkyler och resultat redovisas i bilaga F.

Halten krom-VI har i enlighet med [19] uppskattats utifrån analysdata för krom i lakvatten. Lakdata från respektive aska visar att halten utlakad krom i förhållande till total halt i askan ligger på 1,8 % och 0,14 % för respektive askor. Eftersom föreningar med krom-VI är mycket lösligare än krom-III kan då ett pessimistiskt antagande göras om att allt utlakat krom är krom-VI. Oxidationstalet för krom utgående från lakegenskaper pekar då på en andel krom-VI som uppgår till högst ca 2 procent. Värdet kring 1 procent har påträffats i litteraturen [41]. Mot denna bakgrund har halten 2 % valts för klassningskalkylen.

Utifrån de resultat som erhållits, se bilaga F tabell F7 och F8, dras slutsatsen att de båda askor som undersökts klassas som icke farligt avfall.

Klassning enligt icke kvantifierade kriterier

Ge upphov till annat ämne, H13

Vad gäller egenskap H13 bildande av annat ämne så har den genom användning av den förenklade metodiken i [19] redan beaktats. Detta har gjorts genom att referenssubstanserna valts pessimistiskt för att inte riskera att underskatta farligheten hos askorna i samband med kemiska omvandlingar. Därför behövs, vilket tidigare nämnts, inte heller någon särskild analys göras med avseende på H13.

Ekotoxicitet, H14

Vad gäller ekotoxicitet, H14, så har askorna utvärderats enligt det förslag som ges i [19], d v s utgående från kriterierna för märkning med farosymbol enligt KIFS 1994:12.

För detta har en förnyad genomgång gjorts enligt [19] av klassningen för de olika referenssubstanserna som redovisas i tabell E1. Betydelsen av riskfrasnumren (R-nummer i Avfallsförordningen) redovisas i tabell E2.

Viktningfaktorerna i tabell E1 är hämtade ur KIFS 1994:12, Bilaga 3, avsnittet med rubriken *”Bedömning av beredningars miljöfarlighet utifrån ingående ämnes klassificering”*.

De har använts för kalkyl med användande av data från bilaga F tabell F3. Resultatet visas i tabell E3.

Dessa resultat skall jämföras med gränsen för märkning med farosymbol som ligger på 2,5 viktsprocent. Som framgår av tabell E3 understiger värdena gränsen. Flygaskan från Högdalen P6 har det största värdet på 65 % av gränsvärdet. Men askan från Dåva ligger strax under på 61 % av gränsvärdet. För båda dessa askor är det zinkhalten som står för största delen av värdet.

Även om allt krom hade antagits föreligga som krom-VI så hade värdena understigit gränsen med marginal.

Slutsatsen är att ingen av askorna skulle ha försetts med märkning med farosymbol om de hade varit kemiska produkter. Då finns det inte heller någon anledning att klassa dem som farligt avfall på denna grund.

Tabell E1: Klassning av de olika referenssubstanserna med avseende på ekotoxiska egenskaper enligt KIFS 1994:12 och Prevents databas "Kemiska ämnen 11.0". Viktningsfaktorerna är valda så att om summan överskrider 2,5 viktsprocent så skall märkning med farosymbol göras enligt KIFS 1994:12.

Table E1: Classification of different referens substanses for ecotoxicity according to KIFS 1994:12 and the database from Prevents "Chemical substanses 11.0". The weight factors have been chosen such that if the sum exceeds 2.5 weight-% a label indicating "dangerous" should be used according to KIFS 1994:12.

Ämne	Riskfras	Viktningsfaktor
antimon(III)oxid		0
arsenik(III)oxid	50-53	1
arsenik(V)oxid	50-53	1
barium(II)oxid		0
bly(II)oxid	50-53	1
kadmium(II)klorid	50-53	1
kobolt(II,III)oxid		0
koppar(II)oxid	50	0,1
krom(VI)oxid	50-53	1
krom(III)oxid		0
molybden(VI)oxid		0
nickel(II)oxid	53	0
vanadin(V)oxid	51-53	1
volfram(VI)oxid		0
zink(II)oxid	50 53	1
kvicksilver(II)klorid	50-53	1

Tabell E2: Betydelsen av riskfrasnumren.

Table E2: Meaning of risk phrase number.

Riskfrasnummer	Betydelse
R50	Mycket giftigt för vattenlevande organismer
R51	Giftig för vattenlevande organismer
R52	Skadligt för vattenlevande organismer
R53	Kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön

Tabell E3: Kalkyl av ekotoxicitet med användande av data från bilaga F (tabell F3), samt viktningsfaktorerna i tabell E1. Summavärden över 2,5 viktsprocent svarar mot märkning med farosymbol.

Table E3: Calculation of ecotoxicity by using data from appendix F (table F3) and the weight factors in table E1. If the sum exceeds 2.5 weight-% a label indicating "dangerous" should be used.

Referensfallet 2 % Cr-VI	Flygaska Högdalenverket linje P6	Bottenaska Dåva kraftvärmeverk
antimon(III)oxid	0,0000	0,0000
arsenik(III)oxid	0,0364	0,0044
arsenik(V)oxid	0,0000	0,0000
bly(II)oxid	0,3507	0,2434
kobolt(II,III)oxid	0,0000	0,0000
koppar(II)oxid	0,0829	0,1449
krom(VI)oxid	0,0034	0,0022
krom(III)oxid	0,0000	0,0000
lanttan(III)oxid	0,0000	0,0000
molybden(VI)oxid	0,0000	0,0000
nickel(II)oxid	0,0000	0,0000
vanadin(V)oxid	0,0000	0,0000
volfram(VI)oxid	0,0000	0,0000
zink(II)oxid	1,1471	1,1351
bly(II)klorid	0,0000	0,0000
kadmium(II)klorid	0,0086	0,0010
kvicksilver(II)klorid	0,0006	0,0000
zink(II)klorid	0,0000	0,0000
barium(II)oxid	0,0000	0,0000
SUMMA	1,6297	1,5308

E.3 Slutsatser

Slutsatserna i denna rapport är att följande askor klassas som icke farligt avfall enligt Avfallsförordningen:

- Flygaska från Högdalen, panna 6 (P6)
- Bottenaska från Dåvaanläggningen

F. Kalkyl enligt Avfallsförordningen

Tabell F1: Mätdata för halter i aska av olika ämnen, ppm räknat som element.

Table F1: Amounts of different elements in the ashes, in ppm (figured as elements).

Referensfallet 2 % krom-VI	Flygaska Högdalenverket linje P6	Bottenaska Dåva kraftvärmeverk
antimon	329	
arsenik	276	33
bly	3256	2260
kobolt		34
koppar	6622	11570
krom	874	568
lantlan		
molybden	25	24
nickel	161	567
vanadin		
volfram		
zink	9214	9117
kadmium	53	6
kvicksilver	4	
barium	2782	

Tabell F2: Halter i aska för beräkningen, ppm räknat som element, OBS! RÄKNAS OM TILL FORMENHET SENARE

Table F2: Content of elements in the ashes used in the calculation, in ppm. Recalculation to formula unit takes place later.

Referensfallet 2 % krom-VI	Flygaska Högdalenverket linje P6	Bottenaska Dåva kraftvärmeverk
antimon(III)oxid	329	0
arsenik(III)oxid	276	33
arsenik(V)oxid	0	0
bly(II)oxid	3256	2260
kobolt(II,III)oxid	0	34
koppar(II)oxid	6622	11570
krom(VI)oxid	17	11
krom(III)oxid	857	557
lantlan(III)oxid	0	0
molybden(VI)oxid	25	24
nickel(II)oxid	161	567
vanadin(V)oxid	0	0
volfram(VI)oxid	0	0
zink(II)oxid	9214	9117
bly(II)klorid	0	0
kadmium(II)klorid	53	6
kvicksilver(II)klorid	4	0
zink(II)klorid	0	0
barium(II)oxid	2782	0

Tabel F3: Halter i aska, % räknat på formelvikten.

Table F3: Percentage of elements in the ashes, % based on the formula weight.

Referensfallet 2 % krom-VI	Flygaska Högdalenverket linje P6	Bottenaska Dåva kraftvärmeverk	Omräkningsfaktor
antimon(III)oxid	0,0394	0,0000	1,197
arsenik(III)oxid	0,0364	0,0044	1,32
arsenik(V)oxid	0,0000	0,0000	1,534
bly(II)oxid	0,3507	0,2434	1,077
kobolt(II,III)oxid	0,0000	0,0046	1,362
koppar(II)oxid	0,8291	1,4486	1,252
krom(VI)oxid	0,0034	0,0022	1,923
krom(III)oxid	0,1252	0,0814	1,462
lantan(III)oxid	0,0000	0,0000	1,173
molybden(VI)oxid	0,0038	0,0036	1,5
nickel(II)oxid	0,0205	0,0722	1,273
vanadin(V)oxid	0,0000	0,0000	1,785
volfram(VI)oxid	0,0000	0,0000	1,261
zink(II)oxid	1,1471	1,1351	1,245
bly(II)klorid	0,0000	0,0000	1,342
kadmium(II)klorid	0,0086	0,0010	1,631
kvicksilver(II)klorid	0,0006	0,0000	1,354
zink(II)klorid	0,0000	0,0000	2,085
barium(II)oxid	0,3107	0,0000	1,117

Tabell F4: Riskfraser för aktuella ämnen för de olika farliga egenskaperna.

Table F4: Risk phrases for the elements of interest for different hazardous properties.

Faroklass	Giftigt/MG	Giftigt	Hälsosk	Frätande	Frätande	Irriterande	Irriterande	Cancerf	Cancerf	Sk fortpl	Sk fortpl	Muta-gent	Muta-gent
Farokod	H6/T&T+	H6/T	H5/Xn	H8/C	H8/C	H4/Xi	H4/Xi	H7/T	H7/Xn	H10/T	H10/Xn	H11/T	H11/Xn
Haltgräns	0,1 %	3 %	25 %	1 %	5 %	10 %	20 %	0,1 %	1 %	0,5 %	5 %	0,1	1 %
R-kod nr	26 28	23 24 25	20 21 22	35	34	41	36 37 38	45 49	40	60 61	62 63	46	68
antimon(III)oxid									1				
arsenik(III)oxid	1				1			1					
arsenik(V)oxid		1						1					
bly(II)oxid		1	1							1	1		
kobolt(II,III)oxid			1						1				
koppar(I)oxid			1										
krom(VI)oxid		1		1				1					
krom(III)oxid													
lantan(III)oxid							1						
molybden(VI)oxid			1				1						
nickel(II)oxid								1					
vanadin(V)oxid		1	1				1				1		1
volfram(VI)oxid			1										
zink(II)oxid													
bly(II)klorid			1							1	1		
kadmium(II)klorid	1	1						1		1			
kvicksilver(II)klorid	1	1			1								
zink(II)klorid					1								
barium(I)oxid			1										

Tabell F5: Flygaska, Högdalen linje P6

Table F5: Fly ash from Högdalenverket line P6

Faroklass	Giftigt/MG	Giftigt	Hälsosk	Frät- ande	Frät- ande	Irriter- ande	Irriter- ande	Cancerf	Cancerf	Sk fortpl	Sk fortpl	Muta- gent	Muta- gent
Farokod	H6/T&T+	H6/T	H5/Xn	H8/C	H8/C	H4/Xi	H4/Xi	H7/T	H7/Xn	H10/T	H10/Xn	H11/T	H11/Xn
Haltgräns	0,1 %	3 %	25 %	1 %	5 %	10 %	20 %	0,1 %	1 %	0,5 %	5 %	0,1	1 %
R-kod nr	26 28	23 24 25	20 21 22	35	34	41	36 37 38	45 49	40	60 61	62 63	46	68
antimon(III)oxid	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
arsenik(III)oxid	0,04	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
arsenik(V)oxid	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
bly(II)oxid	0,00	0,35	0,35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,35	0,35	0,00	0,00
kobolt(II,III)oxid	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
koppart(II)oxid	0,00	0,00	0,83	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
krom(VI)oxid	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
krom(III)oxid	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
lantant(III)oxid	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
molybden(VI)oxid	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
nickel(II)oxid	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
vanadin(V)oxid	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
volfram(VI)oxid	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
zink(II)oxid	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
bly(II)klorid	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
kadmium(II)klorid	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
kvicksilver(II)klorid	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
zink(II)klorid	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
barium(II)oxid	0,00	0,00	0,31	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Summa/största v	0,05	0,36	1,49	0,00	0,04	0,00	0,00	0,04	0,04	0,35	0,35	0,00	0,00
Gräns	0,1	3	25	1	5	10	20	0,1	1	0,5	5	0,1	1
Farligt avfall?	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NEJ													

Tabell F6: Bottenaska, Dåva kraftvärmeverk.

Table F6: Bottom ash from Dåva kraftvärmeverk.

Faroklass	Giftigt/MG	Giftigt	Hälsosk	Frät- ande	Frät- ande	Irriter- ande	Irriter- ande	Cancerf	Cancerf	Sk fortpl	Sk fortpl	Muta- gent	Muta- gent
Farokod	H6/T&T+	H6/T	H5/Xn	H8/C	H8/C	H4/Xi	H4/Xi	H7/T	H7/Xn	H10/T	H10/Xn	H11/T	H11/Xn
Haltgräns	0,1 %	3 %	25 %	1 %	5 %	10 %	20 %	0,1 %	1 %	0,5 %	5 %	0,1	1 %
R-kod nr	26 28	23 24 25	20 21 22	35	34	41	36 37 38	45 49	40	60 61	62 63	46	68
antimon(III)oxid	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
arsenik(III)oxid	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
arsenik(V)oxid	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
bly(II)oxid	0,00	0,24	0,24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,24	0,24	0,00	0,00
kobolt(II,III)oxid	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
koppar(II)oxid	0,00	0,00	1,45	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
krom(VI)oxid	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
krom(III)oxid	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
lantant(III)oxid	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
molybden(VI)oxid	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
nickel(II)oxid	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
vanadin(V)oxid	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
volfram(VI)oxid	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
zink(II)oxid	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
bly(II)klorid	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
kadmium(II)klorid	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
kvicksilver(II)klorid	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
zink(II)klorid	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
barium(II)oxid	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Summa/största v	0,01	0,25	1,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,24	0,24	0,00	0,00
Gräns	0,1	3	25	1	5	10	20	0,1	1	0,5	5	0,1	1
Farligt avfall?	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NEJ													

Tabell F7: Kalkylsammenfatning: Referensfallet 2 % krom-VI.

Table F7: Summary of calculations, referens case 2 % chromium-VI.

SAMMANFATTNING		Referensfallet 2 % krom-VI												
Beräknings- sätt	summa	summa	summa	summa	summa	summa	summa	största värde	största värde	största värde	största värde	största värde	största värde	
Kolonn ID	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	
Faroklass	Giftigt/MG	Giftigt	Hälsosk	Frät- ande	Frät- ande	Irriter- ande	Irriter- ande	Cancerf	Cancerf	Sk fortpl	Sk fortpl	Muta- gent	Muta- gent	
Haltgräns (%)	0,1	3	25	1	5	10	20	0,1	1	0,5	5	0,1	1	
Flygaska	0,05	0,36	1,49	0,00	0,04	0,00	0,00	0,04	0,04	0,35	0,35	0,00	0,00	
Bottenaska	0,01	0,25	1,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,24	0,24	0,00	0,00	
Kolonn ID	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	Farligt avfall
Flygaska	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	NEJ
Bottenaska	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	NEJ
SUMMA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	

Tabell F8: Kalkyl enligt Avfallsförordningen med delvis viktad summering [19].

Table F8: Calculation according to the Waste ordinance with partly weight summations [19].

SAMMANFATTNING		Referensfallet 2 % krom-VI							
Beräknings-sätt	viktad summering	viktad summering	största värde	största värde	största värde	största värde	största värde	största värde	
Kolonn ID	A-C	D-G	H	I	J	K	L	M	
Faroklass	Gift./Hälssk	Irrit./Frät.	Cancerf	Cancerf	Sk fortpl	Sk fortpl	Mutagent	Mutagent	
Gräns	1	1	0,1	1	0,5	5	0,1	1	
Flygaska	0,64	0,01	0,04	0,04	0,35	0,35	0,00	0,00	
Bottenaska	0,20	0,00	0,07	0,00	0,24	0,24	0,00	0,00	
Kolonn ID	A-C	D-G	H	I	J	K	L	M	Farligt avfall?
Flygaska	0	0	0	0	0	0	0	0	NEJ
Bottenaska	0	0	0	0	0	0	0	0	NEJ
SUMMA	0	0	0	0	0	0	0	0	

G. Utvärdering av extraherad botten- och flygaska med avseende på ekotoxicitet enligt kriterierna för märkning med farosymbol

Som framgår i bilaga E avsnitt klassning enligt icke kvantifierade kriterier skall det i denna bilaga göras en utvärdering av ekotoxicitet utgående från kriterierna för märkning med farosymbol enligt KIFS 1994:12.

För detta har en förnyad genomgång gjorts enligt [19] av klassningen för de olika referenssubstanserna och resultatet redovisas i tabell G1. Betydelsen av riskfrasnumren (R-nummer i Avfallsförordningen) redovisas i tabell G2.

Viktningfaktorerna i tabell G1 är hämtade ur KIFS 1994:12, Bilaga 3, avsnittet med rubriken "*Bedömning av beredningars miljöfarlighet utifrån ingående ämnes klassificering*".

De har använts för kalkyl med användande av data från bilaga F (tabell F3). Resultatet visas i tabell G3.

Dessa resultat skall jämföras med gränsen för märkning med farosymbol som ligger på 2,5 viktsprocent. Som framgår av tabell G3 understiger värdena gränsen. Flygaskan från Högdalen P6 har det största värdet på 65 % av gränsvärdet. Men askan från Dåva ligger strax under på 61 % av gränsvärdet. För båda dessa askor är det zinkhalten som står för största delen av värdet.

Även om allt krom hade antagits föreligga som krom-VI så hade värdena understigit gränsen med marginal.

Slutsatsen är att ingen av askorna skulle ha försetts med märkning med farosymbol om de hade varit kemiska produkter.

Tabell G1: Klassning av de olika referenssubstanserna med avseende på ekotoxiska egenskaper enligt KIFS 1994:12 och Prevents databas "Kemiska ämnen". Viktningsfaktorerna är valda så att om summan överskrider 2,5 vikts-% så skall märkning med farosymbol göras enligt KIFS 1994:12.

Table G1: Classification of different referens substanses for ecotoxicity according to KIFS 1994:12 and the database from Prevents "Chemical substanses". The weight factors have been chosen that if the sum exceeds 2.5 weight-% a label indicating "dangerous" should be used according to KIFS 1994:12.

Ämne	Riskfras	Viktningsfaktor
Antimon(III)oxid		0
Arsenik(III)oxid	50-53	1
Arsenik(V)oxid	50-53	1
Barium(II)oxid		0
Bly(II)oxid	50-53	1
Kadmium(II)klorid	50-53	1
Kobolt(II,III)oxid		0
Koppar(II)oxid	50	0,1
Krom(VI)oxid	50-53	1
Krom(III)oxid		0
Molybden(VI)oxid		0
Nickel(II)oxid	53	0
Vanadin(V)oxid	51-53	1
Volfram(VI)oxid		0
Zink(II)oxid	(50 53)	(1)*
kvicksilver(II)klorid	50-53	1

* enligt ZOPA (Zinc Oxide Producers Association), används ej

Tabell G2: Betydelse av riskfrasnumren.

Table G2: Meaning of the risk phrase numbers.

Riskfrasnummer	Betydelse
R50	Mycket giftigt för vattenlevande organismer
R51	Giftig för vattenlevande organismer
R52	Skadligt för vattenlevande organismer
R53	Kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön

Tabell G3: Kalkyl av ekotoxicitet med användande av data från Bilaga F (tabell F3), samt viktningsfaktorerna i tabell G1. Summavärden över 2,5 vikts-% svarar mot märkning med farosymbol.

Table G3: Calculation of ecotoxicity by using data from appendix F (table F3) and the weight factors in table G1. If the sum exceeds 2.5 weight-% a label indicating "dangerous" should be used.

Referensfallet 2 % Cr-VI	Bottenaska (Dåva kraftvärmeverk)	Flygaska (Högdalenverket linje P6)
Antimon(III)oxid	0,0000	0,0000
Arsenik(III)oxid	0,0044	0,0364
Arsenik(V)oxid	0,0000	0,0000
Bly(II)oxid	0,2434	0,3507
Kobolt(II,III)oxid	0,0000	0,0000
Koppar(II)oxid	0,1449	0,0829
Krom(VI)oxid	0,0022	0,0034
Krom(III)oxid	0,0000	0,0000
Lantan(III)oxid	0,0000	0,0000
Molybden(VI)oxid	0,0000	0,0000
Nickel(II)oxid	0,0000	0,0000
Vanadin(V)oxid	0,0000	0,0000
Volfram(VI)oxid	0,0000	0,0000
Zink(II)oxid	1,1351	1,1471
Bly(II)klorid	0,0000	0,0000
Kadmium(II)klorid	0,0010	0,0086
Kvicksilver(II)klorid	0,0000	0,0006
Zink(II)klorid	0,0000	0,0000
Barium(II)oxid	0,0000	0,0000
SUMMA	1,5308	1,6297

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 ENERGIMYNDIGHET



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

Beställning av trycksaker
Fax 08-677 25 35