

Nedbrytningsmönster för cellulosa i närvaro av aska

Karin Wikman, Malin Svensson Holger Ecke & Magnus Berg



Nedbrytningsmönster för cellulosa i närvaro av aska

Degradation of cellulose in the presence of ash

Karin Wikman & Magnus Berg
ÅF-Energi & Miljö AB

Malin Svensson & Holger Ecke
Luleå tekniska universitet

Q4-105

Förord

”Nedbrytningsmönster för cellulosa i närvaro av aska” är en studie som samfinansierats av Ångpanneföreningens Forskningsstiftelse (ÅFORSK) och Värmeforsks delprogram ”Miljöriktig användning av askor”. Projektet har genomförts i samarbete mellan ÅF-Energi & Miljö AB och Luleå tekniska universitet. I projektets litteraturstudie har det klargjorts vilka alternativa nedbrytningsmekanismer som finns för nedbrytning av cellulosa och vilka mellan- och slutprodukter som då bildas. Det experimentella arbetet, som har utförts på Luleå tekniska universitet, har inriktats mot studier av hur nedbrytningsprodukten isosackarinsyra (ISA) påverkar utlakningen av metaller från aska.

Referensgruppen för projektet har bestått av Kenneth Strandljung, Ragn-Sells och Stefan Schrewelius, Holmen Paper som har följt projektet och kommit med goda synpunkter under arbetets gång.

Stockholm, mars 2003

Karin Wikman

Magnus Berg

ÅF-Energi och Miljö AB

Abstract

Alkalisk nedbrytning av cellulosa och dess inverkan på metallutlakningen har studerats för kombinationer av aska och cellulosahaltiga material. Den främsta nedbrytningsprodukten vid spjälkning av cellulosa är den lösliga syran isosackarinsyra (ISA) som kan komplexbinda till metaller i askan så att dessa mobiliseras och lakas ut. De experimentella försöken i denna studie har visat att nedbrytningsprodukten ISA bidrar till ökat innehåll av Pb och Zn i lakvattnet från flygaska.

För nedbrytningen av cellulosa kan en kombination av aska och cellulosahaltigt material ha vissa positiva effekter genom att pH-värdet i det cellulosahaltiga materialet höjs. Om en starkt alkalisk miljö erhålls bryts dock cellulosan ned långsamt. Ytterligare studier med avseende på nedbrytningshastigheten av cellulosa under inverkan av alkaliskt lakvatten med hög metallhalt är emellertid nödvändigt för att klargöra detta.

Sammanfattning

I detta projekt har risker och möjligheter som uppstår vid kombinationer av askor och cellulosahaltiga material studerats, med tyngdpunkt på alkalisk nedbrytning av cellulosa och dess inverkan på metallutlakningen. Litteraturstudien visar på att blandningen aska och cellulosa påverkar både mobiliseringen av metaller i askan och nedbrytningen av cellulosan på ett flertal sätt.

För nedbrytningen av cellulosa kan en kombination av aska och cellulosahaltigt material ha vissa positiva effekter genom att pH-värdet i det cellulosahaltiga materialet höjs till neutrala eller svagt alkaliska värden. I en avfallsdeponi minskar normalt pH-värdet med tiden vilket medför att den anaeroba biologiska nedbrytningen av cellulosa avtar eftersom de metanogena mikroorganismerna är känsliga för låga pH. Även om samdeponering med aska skulle bidra till en höjning av pH finns det dock en risk i att askans innehåll av toxiska metaller inhiberar mikroorganismerna.

Nedbrytningshastigheten för cellulosa är högst vid neutrala pH, då främst biologisk nedbrytning sker. Om cellulosa blandas med aska eller kommer i kontakt med askans lakvatten så att en starkt alkalisk miljö erhålls bryts cellulosan främst ned genom en långsammare process, icke-biologisk nedbrytning (spjälkning). Den främsta nedbrytningsprodukten vid spjälkning av cellulosa är den lösliga syran isosackarinsyra (ISA) som kan komplexbinda till metaller så att dessa mobiliseras och lakas ut. Detta skiljer sig från biologisk nedbrytning där nedbrytningsprodukterna istället är CO_2 och H_2O under aeroba förhållanden och CO_2 och CH_4 under anaeroba förhållanden. Den bildade koldioxiden kan i en blandning av aska och cellulosa bidra till karbonatisering och därmed fastläggning av metallerna i askan.

Alkalisk aska kan som tidigare nämnts bidra till att pH-värdet i cellulosahaltiga material höjs, men utgår man från ren aska kan å andra sidan inblandningen av cellulosa göra att pH-värdet sjunker, i extrema fall ner till 4-5, på grund av den biologiska nedbrytningen. När det gäller metallmobiliseringen finns därmed risk för ökad utlakning av askans metaller då den blandas med cellulosa. Ökad utlakning av metaller vid kombinationer av aska och cellulosa kan även orsakas av komplexbildning mellan lösliga sockersyror från nedbrytningen av cellulosan och metaller i askan. De experimentella försöken i denna studie har visat att nedbrytningsprodukten ISA bidrar till ökat innehåll av Pb och Zn i lakvattnet från flygaska. Med förhållanden som i en kompakterad och övertäckt deponi med en deponeringstid på 250 år ökar utlakningen av Pb från 31 till 39 % och utlakningen av Zn från 1,8 till 2,3 % då halten av ISA ökar 20 gånger.

De negativa effekterna av att samdeponera aska och cellulosahaltigt material är på grund av risken för ökad metallmobilitet troligtvis övervägande. I vissa tillämpningar, t ex injektering av aska för stabilisering av en avfallsdeponi, bör dock risken för metallutlakning ställas mot fördelarna av att använda askan. De negativa effekterna av att sambehandla aska och cellulosa kan även vändas till positiva i speciella tillämpningar med processtyrning så att komplexbildningen med ISA kan ge en selektiv tvättning/lakning samtidigt som kvarvarande metaller fastläggs genom karbonatisering.

Summary

This project evaluates the risks and possibilities that come up in mixtures of ash and cellulose. The focus is on alkaline degradation of cellulose and the impact on metal leaching. The literature survey shows that a combination of ash and cellulose affects both the mobility of metals and the degradation of cellulose in many ways.

A combination of ash and cellulose could have positive effects on the degradation of cellulose since ash makes the pH rise in the material. Normally the pH decreases in a waste deposit with time, which results in a reduced biological degradation of the cellulose since the methanogenic organisms are sensitive for low pH values. However, even if the pH increases when cellulose is mixed with ash the methanogenic organisms could be inhibited by toxic metals.

The highest degradation rate for cellulose is at natural pH values because of an effective biological degradation. If alkaline conditions appear when cellulose is mixed with ash or in contact with the leaching water the cellulose is going to be degraded by a slower process: non-biological degradation (peeling-off reactions). The main degradation product from peeling-off reactions of cellulose is isosaccharinic acid (ISA). ISA forms complex with metals, which results in increased mobilization and leaching of metals. From biological degradation the degradation products are mainly CO₂ and H₂O under aerobic conditions and CO₂ and CH₄ under anaerobic conditions. In combinations of ash and cellulose it is possible that the formed carbon dioxide cause carbonation and fixation of metals in the ash.

As mentioned, ash could result in an increment of the pH value in cellulose materials, but if the starting point is pure ash a mixture with cellulose could make the pH value decrease, in extreme cases down to 4-5, because of biological degradation. Therefore it is possible that the metal mobilization in ash will increase if the ash is mixed with cellulose. Increased leaching of metals in combinations of ash and cellulose could also be caused by complex binding between solvent acids from the degradation of cellulose and metals in the ash. The experiments in this study have shown that the degradation product ISA results in an increased content of Pb and Zn in the leaching water from fly ash. When the experimental conditions were set to comparable conditions as for a compact and covered deposit after 250 years the leaching of Pb increased from 31 to 39 % and the leaching of Zn from 1,8 to 2,3 % when the content of ISA was increased 20 times.

The disadvantages of mixing ash and cellulose are probably more important than the advantages because of the risk for increased metal mobilization. However, in some applications, for example grouting of ash to stabilize a waste deposit, the risk for metal leaching have to be compared to the advantages of using the ash. The disadvantages with ash and cellulose combinations could also be turned to advantages in special applications with processes where complex binding with ISA could give a selective washing/leaching and simultaneously the remaining metals could be fixed through carbonation.

Innehållsförteckning

1	BAKGRUND	1
2	MÅL OCH OMFATTNING	2
3	ASKOR	3
3.1	ASKMÄNGDER FRÅN FÖRBRÄNNING AV BIOBRÄNSLEN OCH AVFALL.....	3
3.2	SKILLNADER MELLAN FLYG- OCH BOTTENASKA	3
3.3	ASKORS ALKALINITET	4
3.4	KEMISKT INNEHÅLL I OLIKA ASKOR.....	4
3.5	METALLERNAS BINDNINGSFORMER OCH LÖSLIGHET I ASKA	6
3.6	KEMI I ÅLDRADE ASKOR	9
4	CELLULOSA.....	13
4.1	UPPBYGGNAD AV CELLULOSA	13
4.2	ICKE-BIOLOGISK NEDBRYTNING AV CELLULOSA	14
4.3	BIOLOGISK NEDBRYTNING AV CELLULOSA	18
5	KOMPLEXBILDNING.....	23
5.1	ÖKAD METALLMOBILITET GENOM KOMPLEXBILDNING	23
5.2	FASTLÄGGNING AV METALLER GENOM KOMPLEXBILDNING.....	27
5.3	DIOXINER.....	28
6	EXPERIMENTELLA FÖRSÖK.....	30
6.1	BAKGRUND	30
6.2	MÅL OCH FORSKNINGSFRÅGOR	30
6.3	MATERIAL OCH METODER	30
6.4	RESULTAT	31
7	DISKUSSION	36
7.1	RESULTATANALYS AV DE EXPERIMENTELLA FÖRSÖKEN	36
7.2	RISKER MED ATT KOMBINERA ASKA OCH CELLULOSA	37
7.3	MÖJLIGHETER MED ATT KOMBINERA ASKA OCH CELLULOSA.....	37
8	SLUTSATSER.....	42
8.1	UTLAKNING.....	42
8.2	NEDBRYTNING AV CELLULOSA.....	43
9	REKOMMENDATIONER OCH ANVÄNDNING	44
10	FÖRSLAG TILL FORTSATT FORSKNINGSARBETE	45
11	REFERENSER	46

Bilagor

- A KEMISKT INNEHÅLL I ASKOR**
- B DE EXPERIMENTELLA FÖRSÖKEN**

1 Bakgrund

Kombinationer av aska och cellulosa förekommer i många avfallsupplag som mottar aska. Dels kan oförbränd cellulosa förekomma, särskilt i bottenaska, dels kan blandningar uppstå i deponin, exempelvis när det på grund av kapacitetsbrist måste deponeras oförbränt material. Även en sekundär påverkan kan uppkomma genom att alkaliskt lakvatten når cellulosahaltigt material under eller nedströms askan i en deponi.

Även om aska och cellulosa finns blandat på många befintliga avfallsupplag är samdeponering av materialen en tillämpning som inte kommer att vara aktuell framöver i Sverige, på grund av det deponiförbud för organiskt material som träder i kraft fr o m år 2005. Det finns emellertid nya tillämpningar för aska i kombination med exempelvis slam som gör det intressant att studera effekterna av att blanda aska och ett cellulosahaltigt material.

2 Mål och omfattning

Detta projekt syftar till att studera vilka risker och möjligheter som uppstår vid kombinationer av olika askor och cellulosahaltiga material, med tyngdpunkt på alkalisk nedbrytning av cellulosa och dess inverkan på metallmobiliteten.

Fokus ligger på de materialkombinationer och situationer som kan uppstå vid samdeponering av olika typer av askor och cellulosahaltigt material, men projektet hålls generellt för att även inkludera andra tillämpningar. Resultaten från denna studie bör vara av intresse för alla tillämpningar där cellulosa och aska kommer i kontakt med varandra, både inom och utanför en deponi. Detta gäller t ex tätskikt av slam och aska, injektering av aska i äldre deponier och användandet av slam och flygaska som konstruktionsmaterial i vägkroppar.

I projektet undersöks två huvudfrågor:

- Hur påverkar aska (alkalisk miljö) nedbrytningen av cellulosa?
- Hur påverkar nedbrytningsprodukterna från cellulosa (organiska syror) utlakningen av metaller?

Litteraturstudien behandlar båda dessa frågor medan de experimentella försöken enbart är inriktade mot att studera hur den organiska syran isosackarinsyra (ISA) komplexbinder till olika metaller. Den aska som används för det experimentella arbetet är en flygaska från avfallsförbränning.

3 Askor

3.1 Askmängder från förbränning av biobränslen och avfall

Askor från olika kommunala värmeverk och skogsindustrier kan ha mycket varierande kvalitet. Olika typer av bränslen, förbränningsteknik och efterbehandling av askan ger stora variationer i bland annat löslighet, syraneutraliserande förmåga, näringsinnehåll och förekomst av metaller och andra miljögifter [1]. Askans ursprung är därmed av betydelse för miljöeffekterna vid olika tillämpningar eller deponering.

I Sverige produceras varje år över 1 miljon ton askor och bidraget från olika branscher uppskattas till omkring [2]:

- 200 000-340 000 ton från energibranschen (exkl. avfallsförbränning)
- 447 000 ton från avfallsförbränning
- 275 000 ton från massa- och pappersindustrin
- 100 000 ton från den träbaserade industrin
- 50 000-100 000 ton från vedeldningen i småhus

Även olika typer av aska, flygaska eller bottenaska, ger variationer i koncentrationer av olika ämnen och deras risk för utlakning. I nedanstående avsnitt ges en kort beskrivning av skillnader mellan botten- och flygaska, askors alkalinitet samt det kemiska innehållet i askor från förbränning av avfall och biobränslen.

3.2 Skillnader mellan flyg- och bottenaska

Förbränningsaska kan delas in i två olika huvudkategorier: bottenaska och flygaska. Bottenaska (vilken vid förbränning av avfall i en rostpanna normalt benämns som slagg) är den aska som kvarstår i pannan efter förbränningen och denna utgör, vid avfallsförbränning i en rostpanna, vanligen 85-95 viktprocent av alla de restprodukter som bildas [3]. Bottenaska är ett lätt och poröst material med en stor ytareal, 3-46 m²/(g torrsvikt bottenaska). Den stora ytarean innebär att det finns gott om utrymme där kemiska reaktioner och lakning kan ske (Figur 15, bilaga A) [3].

Med termen flygaska menas det partikulära material som separeras från rökgasen i och med rökgasreningssystemet [3]. Beroende hur rökgasreningssystemet är utformat och var i systemet flygaskan samlas in kommer den att ha olika egenskaper. I Sverige renas rökgaserna vid mer än hälften av alla avfallsförbränningsanläggningar med torr eller halvtorr rökgasrening genom inblåsning av kalk i rökgaserna [4].

Skillnader mellan bottenaska och flygaska kan ligga i innehåll, utlakning av ämnen och med vilken hastighet utlakning sker [5]. Vid förbränningen avgår en stor del lättflyktiga komponenter (t ex klorider) som därmed främst återfinns i flygaskan. Flygaska, speciellt från förbränning av avfall och vissa biobränslen, innehåller även förhöjda halter av ett flertal tungmetaller såsom Zn, Pb och Cd. Flygaska har dessutom normalt högre GF

(glödningsförlust) och mindre TOC (totalt organiskt kol) än bottenaska vilket förklaras av att kemiskt bundet vatten finns i flygaskan [6].

3.3 Askors alkalinitet

Både flyg- och bottenaska är starkt alkaliska. Bottenaska från avfallsförbränning har ett pH på 10,5-12,2, den syraneutraliserande kapaciteten är reellt hög (1,2-4,1 mekv/g) och styrs främst av karbonatsystemet [3]. pH-värdet för flygaska ligger något högre (över 12) [7], [8], [9] och dess alkalinitet kontrolleras av kalciumföreningar så som CaO och Ca(OH)₂ [6]. För avfallsförbränningsflygaska från torr- och halvtorr rökgasrening är den syraneutraliserande förmågan 5,6-12 mekv/g [3].

Flygaskor kan klassas i två typer beroende på det slutliga pH-värdet, lägre eller högre än 7 i laktest med L/S-kvot på 100 (representerar en deponeringstid på 500-700 år) [9]. Laktest av denna typ har visat att flygaska från elektrofilter har ett slutligt pH under 7 trots att det initialt är högt (över 12). Flygaska från textilt spärrfilter visade sig behålla pH över 12 upp till en L/S kvot av 80, för sedan ha ett pH lite över det neutrala för L/S 100 [9].

3.4 Kemiskt innehåll i olika askor

3.4.1 Vedaska

Vedaska uppkommer vid förbränning av skogsbränslen (trä- och barkflis). De vanligaste ämnena i denna typ av aska (viktmässigt) är Ca, K, Mg, Si och Al, men flertalet andra ämnen förekommer (Tabell 9, bilaga A) [1], [10]. Normalt varierar innehållet av spårämnen mer än vad innehållet av näringsämnen gör [10]. Kalcium är huvudkomponenten i vedaska och förekommer främst i oxidform men även i mindre mängder som karbonat och hydroxid [11].

Enligt Larsson och Westling [1] har flygaska från förbränning av ved högre halter av Ca än bottenaska medan förhållandet är tvärtom för Na, Al och Si. Utlakning av Mg, Al och P ökar hos flygaskor efter en längre tids lakning vilket inte sker hos bottenaskor [1]. Den ökade utlakningen förklaras av författarna av att flygaskors syraneutraliserande kapacitet avtar med tiden.

En analys av Maurice och Lagerkvist [12] har visat att halterna av metalloxider i vedaska (flygaska) varierar mellan drygt 0,5-20 viktsprocent (Tabell 10, bilaga A) [12]. Analysen visade även att totalt utgörs drygt 60 viktsprocent av oxider och karbonater och högst är halterna av kalciumoxid- och kiseloxid [12].

3.4.2 Aska från behandlat trä och andra biobränslen

Aska från vissa biobränslen innehåller förhöjda halter av en del komponenter jämfört med ren vedaska. Exempel på biobränslen som ger askor med höga halter av vissa

tungmetaller är Salix och återvunna bränslen såsom returträflis. Salix innehåller höga halter kadmium medan man för returträflis främst har höga halter zink och bly.

Behandlat trä innehåller impregneringsmedel som förhindrar svampar och mikroorganismer att bryta ner trä. Exempel på olika impregneringsmedel är SF, ZCF, CCF, CCB och CCA (magnesium-hexaflour-silikat, zink-kromerat-koppar-flourin, kromerat-koppar-flourin, kromerat-koppar-bor och kromerat-koppar-arsenik) [13]. Inblandning av behandlat trä till det trä som ska förbrännas ökar askans koncentration av de ämnen som impregneringsmedlet innehåller, exempelvis vid förbränning av trä behandlat med CCA ökar halterna av As, Cu och Cr i askan (Tabell 11, bilaga A) [13], [14].

Pohlandt et al. [13] har undersökt askor som uppstår vid förbränning av trä behandlat med impregneringsmedlen SF, ZCF, CCF, CCB och CCA. Analysen av olika askors totalhalter och dess lakvatten för ämnena As, B, Cr, Cu, F och Zn visas i Tabell 12 och Tabell 13 i bilaga A. På grund av hög flyktighet återfanns i analysen den största delen av bor och arsenik i flygaskan [13]. Upp till 10 procent av den totala mängden krom lakades ut och analys visade på Cr(IV)-form. Det faktum att koppar inte återfanns i lakvattnet och även låga halter av zink förklarar författarna med att koppar och zink bildar olösliga föreningar vid höga pH-värden [13].

3.4.3 Aska från avfallsförbränning

Askor från avfallsförbränning innehåller normalt högre halter av miljöstörande komponenter jämfört med biobränsleaskor. Oftast finns omkring femtio olika oorganiska komponenter i varierande mängder i avfallsförbränningsaska [3] (Tabell 14 i bilaga A). De ämnen som vanligen förekommer i mer än 10 g/kg i bottenaskan är O, Si, Fe, Ca, Al, Mg, K, C, N, P, S och Na [3], [5], medan Ti, Cl, Mn, Zn, Cu, Pb och Cr normalt förekommer i koncentrationer mellan 1-10 g/kg [3].

För flygaska från torr- och halvtorr rökgasrening vid förbränning av avfall är innehållet av Al, Ca, Cl, Fe, K, Mg, Na, Pb, S, Si, och Zn vanligen mer än 10 g/kg [3]. Koncentration av klorider, kalcium, alkalimetaller (natrium och kalium) och lättflyktiga tungmetaller (t ex Zn och Pb) är särskilt hög i flygaska [7]. Flygaska innehåller även persistenta organiska föroreningar [3]. För de organiska föreningarna finns det behandlingsmetoder medan metallerna inte kan förstöras utan måste separeras bort från askan, solidifieras och/eller stabiliseras inom askan [6]. Behandling av flygaska sker för att förhindra att miljöstörande ämnen ska spridas [8], [15].

De oorganiska komponenterna i askan är till stor del bundna i mineralfaser (Tabell 15, Tabell 16 och Tabell 17 i bilaga A). Till dem som vanligen utgör stora mängder i bottenaska från avfallsförbränning hör magnetit, kvarts, melilit och fältspat [3]. Ubbríaco et al. [8] har genom analyser av flygaska från avfallsförbränning visat att mineralinnehållet till huvudsak består av anhydrit (CaSO_4), sylvit (KCl) och halit (NaCl). Även mindre mängder av andra mineraler så som kvarts, kalcit, kalciumsilikat, gehlenit och fältspat, samt olika oxider såsom CaO, MgO, Fe_2O_3 , ZnO, TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 och CaTiO_3 kan förekomma i flygaska från avfallsförbränning [8], [16]. I

avsnittet nedan beskrivs närmare hur olika bindningsformer för askans komponenter påverkar lakningen.

3.5 Metallernas bindningsformer och löslighet i aska

3.5.1 Bindningsformer

Innehållet av föroreningar i askor är en viktig faktor för att förutspå lakningen av dem, men den totala koncentration av metallerna i askan är missvisande för lakning då detta grundar sig på att alla former av metallerna lakas ut lika lätt [17]. Det finns en möjlighet att en stor mängd av metallerna är inkapslade i en silikatstruktur eller befinner sig som ett olösligt salt, vilket innebär att formen som metallerna befinner sig i kommer att påverka dess benägenhet att lakas ut [17]. Van Herck et al. [17] har visat på sju olika fraktioner som metallerna i flygaska kan förekomma i:

1. Vattenlöslig fraktion: lättlösliga metallsalter som klorider.
2. Kalcium utbytbar fraktion: Ger en fingervisning om mängden metaller som är bundna till ytan på flygaskans struktur.
3. Syralöslig fraktion: Innehåller de metaller som löses ut som sura salter från flygaskan. Denna fraktion kan vara av intresse då den initialt alkaliska flygaskan kan tappa sin buffringsförmåga med tiden.
4. Oxiderande fraktion: Består av de metaller som är bundna organiskt eller finns som oxiderande mineral exempelvis sulfider.
5. Lättreducerande fraktion: Innehåller till huvudsak metaller inkapslade i järn och manganoxider. Består till största delen av amorfa oxider.
6. Reducerande fraktion: Består av metaller som finns i kristallina oxider.
7. Återstående fraktion: Består av metaller som inte löstes ut i något av de tidigare stegen, exempelvis metaller inkapslade i silikatstrukturen av flygaskan.

Undersökningar har visat att främst natrium, kalium och kalcium löses ut i steg 1, troligen finns de som klorider eller sulfater i flygaskan. I det syralösliga steget löses de största mängderna av metaller ut [17].

Ecke et al. [19] har använt sig av redox-sekvens-laktest (RSLT) för att undersöka hur ämnen är bundna i bottenaska och flygaska från Dåvamyrans avfallsanläggning i Umeå. RSLT:s laksteg är något annorlunda än de ovan presenterade och framgår av Tabell 1.

Tabell 1. Laksteg och fraktioner i RSLT (redox-sekvens-laktest) [19].

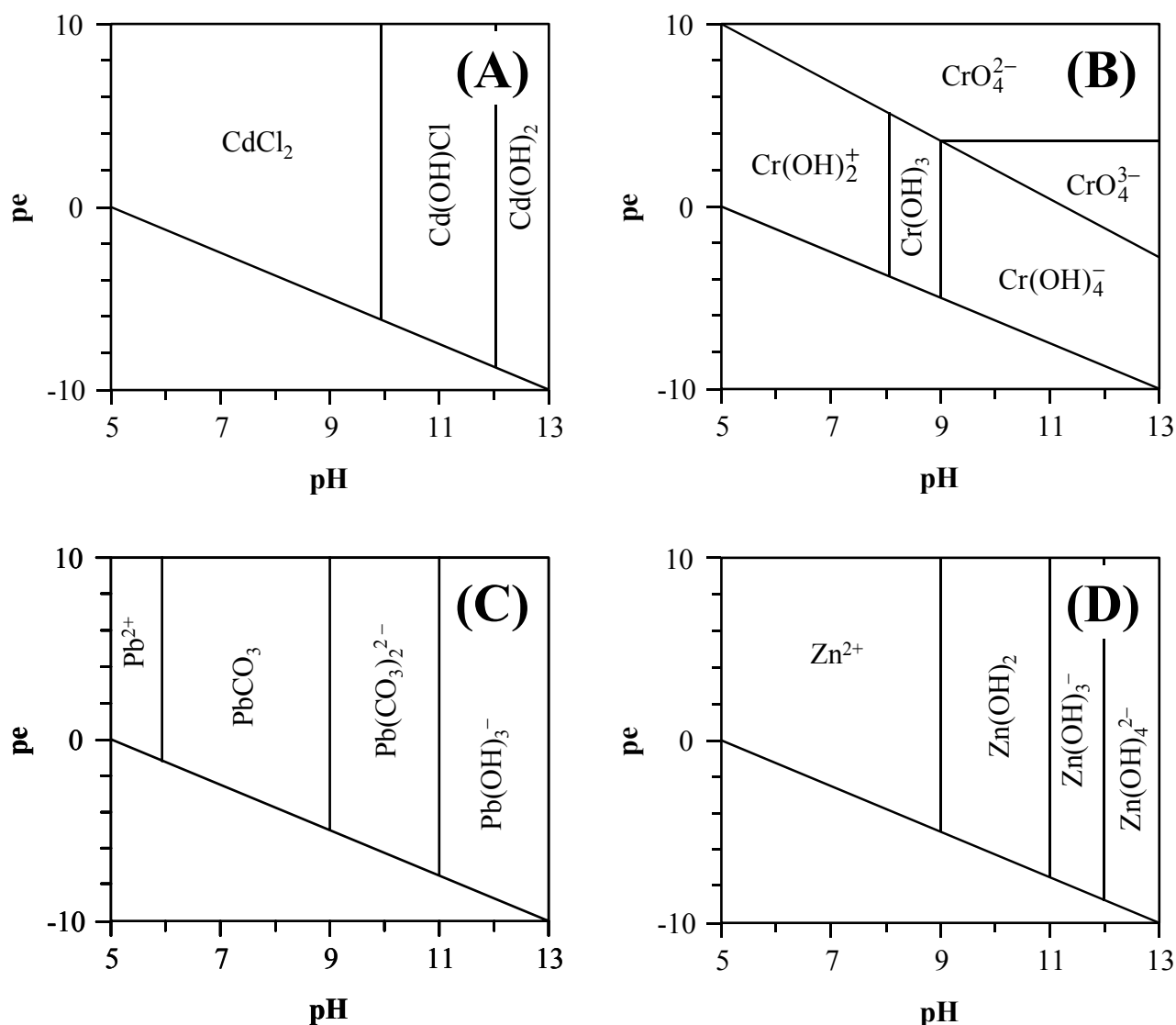
Table 1. Leaching steps and fractions in a sequential extraction procedure [19].

Laksteg	Fraktion
I	Utbytbara katjoner
II	Karbonater
III	Lättreducerbar fas (manganoxider, amorfa järnoxider)
IV	Moderat reducerbara faser (amorfa och svagt kristallina järnoxider)
V	Metaller bundna till organiskt material eller svavel
VI	Restfraktion (exempelvis silikater, kristallina järnoxider)

3.5.2 Löslighet

Metallernas löslighet i aska beror främst av pH, Eh (oxidations-reduktionspotential) alternativt pe (elektronaktivitet), närvaron av komplexbildare och vilka fasta faser metallerna är bundna i [18]. Generellt ökar metallernas rörlighet vid låga pH-värden [18]. Vid reducerande förhållanden och pH nära 7 är metallers löslighet låg. Utlakningen av metaller i bottenaska är lägre än i flygaska men mönstren för hur och vid vilka pH som utlakning sker är mer komplexa på grund av det höga innehållet av minalfaser [3], [5]. Detta kan tyda på att bottenaska kan innehålla mer föreningar såsom högpolymeriserade silikater och aluminiumsilikater (stenmineral) som inte lakas ut lätt [5].

Ecke [6] har utfört kemiska jämviktberäkningar för ämnena Cr, Cd, Zn och Pb i lakvattnet från avfallsförbränningsflygaska för att studera hur lösligheten påverkas av pH och pe (Figur 1). Cr, Cd, Zn och Pb är de viktigaste föroreningsämnena i flygaska från avfallsförbränning (baserat på de striktaste gränsvärdena från EU-länderna) [6].



Figur 1. Diagram över olika former av Cd (A), Cr (B), Pb (C) och Zn (D) vid olika pe och pH i lakvatten från flygaska, beräknade med hjälp av PHREEQC-2 [6]. pH-värdet har ställts in med CO_2 och pe-värdet med O_2 . I området under den diagonala linjen finns inga faser beräknade eftersom pH-pe-förhållandet där inte kan nås med CO_2 och O_2 .

Figure 1. Predominance area diagrams for Cd (A), Cr (B), Pb (C) och Zn (D). The systems were calculated using PHREEQC-2 [6]. For modeling, pH and pe were adjusted using CO_2 and O_2 , respectively. The pH-pe values in the area below the diagonal line can't be reached with CO_2 och O_2 .

Enligt beräkningarna av Ecke [6] är Cr den enda metall som påverkas av pe, lägre pe leder till högre koncentration av Cr(III). $\text{Cr(OH)}_3(\text{s})$ dominerar mellan pH-värden på 8 och 9 samt pe mellan -4 och 4.

Cd bildar i huvudsak fasta föreningar, CdCl_2 vid sura och lätt alkaliska förhållanden samt hydroxider vid högre pH-värden [6].

Zn bildar främst hydroxider och mellan pH-värden på 9-11 dominerar den fasta fasen $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Vid högre pH-värden återfinns Zn i lösliga hydroxider [6].

Även för Pb dominerar lösliga hydroxider vid höga pH-värden. Karbonatisering leder till en sänkning av pH och en bildning av karbonater, vid pH mellan 6 och 9 återfinns Pb som fast PbCO_3 . Vid lägre pH-värden ökar mobiliteten av Pb igen då den främst förekommer som Pb^{2+} [6].

Bly har i experimentella försök visat sig vara det ämne som främst lakas ut från avfallsförbränningsflygaska vid höga pH och i överensstämmelse med jämviktsberäkningarna ovan minskar lösligheten för bly avsevärt vid pH-värden runt 8 [6]. Ba, Cr och As är andra ämnen som lätt lakas ut i en alkalisk miljö medan metaller såsom Al, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn främst blir tillgängliga i en sur miljö [6]. Den ökade lakningen av metaller vid låga pH-värden kan förklaras med att:

1. lägre pH-värden gynnar bildning av mobila metallföreningar [20].
2. lägre pH-värden leder till en minskad effekt av bildning av yt-komplex av metalljoner till hydrerade oxider och silikater [21].

Försök av Ecke [6] har även gjorts för att studera karbonatiseringens inverkan på metallmobiliteten. Med lakning av karbonatiserad flygaska utan pH-justering (pH 12,6) visade det sig att för Ca, Ba, Pb, Zn och Cu minskar tillgängligheten med ökande CO_2 och tid genom bildning av karbonatformer. För Cd, Al, Ni och Mn är förhållandet det motsatta, det vill säga karbonatisering ökar mobiliteten. Då lakning av karbonatiserad flygaska utfördes vid något lägre pH-värde (pH 8,3) i samma studie [6] reducerades emellertid tillgängligheten för alla metaller utom för Al. Vid låga pH-värden (pH 4,5) påverkade dock inte karbonatiseringen utlakningen av metaller, det vill säga att vid låga pH-värden var metallmobiliteten fortfarande hög. Karbonatisering behandlas närmare i avsnitt 3.6.3.

3.6 Kemi i åldrade askor

Vid deponering av aska eller användning till andra tillämpningar är det viktigt att veta hur askans egenskaper förändras med tiden. Det är allmänt känt att faktorer som påverkar askans lakning i en deponi (t ex alkaliniteten och bindingsformer) skiljer sig åt mellan åldrad och färsk aska.

För flygaska ökar mängden löst material till en början på grund av lättlösliga salter, men med tiden kommer kinetiskt långsammare reaktioner av sekundära mineral att ge en minskning av lösligheten [6]. Trots en minskad löslighet kommer dock deponerad flygaska att ge saltrikt lakvatten i hundratals år framöver [6].

I nedanstående avsnitt beskrivs hur hydratisering, karbonatisering samt förändringar av alkaliniteten påverkar lösligheten för komponenter i aska med tiden.

3.6.1 Förändringar av alkaliniteten

pH-värdet i en deponi med flygaska varierar över tiden, till en början ligger det högt alkaliskt för att sedan minska men ändå behålla ett alkaliskt värde. I en deponi med samdeponerat material (flygaska och organiskt material) kan pH-värdet i extrema fall sjunka ner till 4-5 till följd av mikrobiell respiration [6].

Flyhammar [22] beskriver att en analys av bottenaska från avfallsförbränning har visat att bottenaska kan neutralisera något mer protoner än den potentiella protonbildningskapaciteten vid biologisk nedbrytning av organiska komponenter i askan. I analysen var tillskottet av surt regn stort. Det är därför troligt att lakvatten från blandat organiskt avfall och bottenaska förblir alkaliska under ett långt tidsperspektiv. Den enda betydande osäkerhetsfaktorn i försöken var protontillskottet av koldioxid som bildades vid nedbrytning av organiskt avfall och som löstes i lakvattnet. Även flygaskas buffringskapacitet visade på att lakvatten från upplag med flygaska kommer att vara alkaliska under lång tid framöver [22].

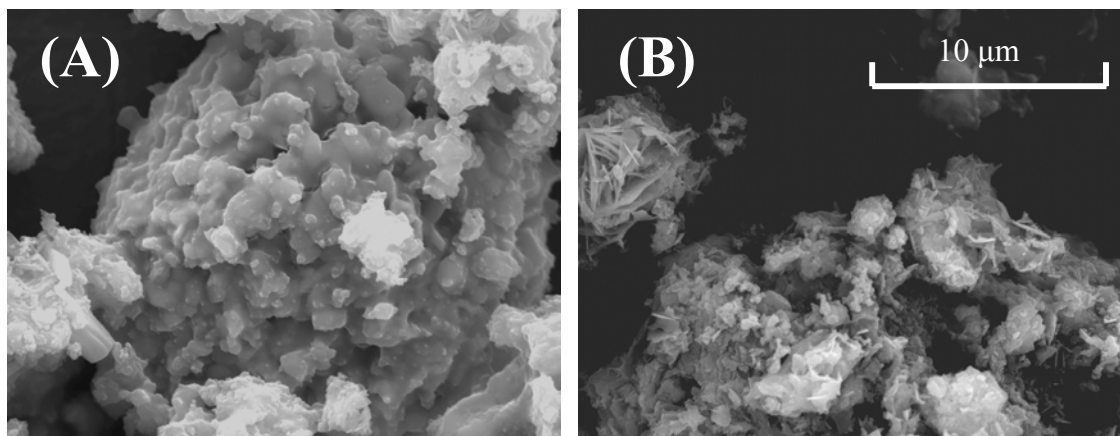
I en annan studie av Flyhammar et al. [23] beskrivs hur den långtida lakningen från avfallsupplag av askor med höga halter av metaller kan förutspås med hjälp av en modell. En modellering som tidigare har utförts gav följande slutsatser:

- pH-buffertkapaciteten i bottenaska från avfallsförbränning är tillräckligt hög för att pH ska bestå kring neutralt till alkaliskt mellan 4 000 och 20 000 år.
- När organiskt material i askor oxideras påskyndas omvandlingen av löst kalcium till kalciumkarbonat vilket bidrar till avfallets buffertkapacitet.
- Under mättade förhållanden förbrukas den reducerande kapaciteten långsamt.

3.6.2 Hydratisering

Åldrad flygaska innehåller en större mängd mekaniskt och kemiskt bundet vatten och karbonater än en färsk [6]. Då flygaskan åldras med ett överflöd av vatten kommer hydratisering att ske. Hydratisering leder till bildning av bland annat amorfa eller svagt kristallina kalcium-silikat-hydrat-faser ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) samt kalcium-aluminosilikat-hydrat-faser [24]. Kalcium-silikat-hydrat och kalcium-aluminosilikat-hydrat påverkar metallmobiliteten genom både kemisk bindning och adsorption [6], [24]. Kisel är den aktiva delen i mineralet och är delaktig i fastläggningen av metaller genom SiO-bindningar [25]. Exempelvis kan Pb och Zn bindas kemiskt på ytan av kalcium-silikat-hydrat via Pb-O-Si- respektive Zn-O-Si-bindningar, men även införlivning i matrisen kan förekomma [26], [27].

Hydratiseringen leder till effekter på flygaskans yta. Den till att börja med släta och amorfa ytan med jämt fördelade porer ändras till en ojämn och delvis kristallin yta (Figur 2) [6]. Dessa förändringar beror på lakning av olika ämnen och en omfördelning av minerala faser. I undersökningar av Ecke [6] på flygaska som deponerats i fem år identifierades endast hydrerade silikater. Vid lakningsförsök av färsk flygaska påvisades däremot ett innehåll av CaSO_4 , $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ och AlOCl samt icke-hydrerade kalcium-silikat faser ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ och Ca_2Si_4). Detta gav slutsatsen att icke-hydrerade kalcium-silikater inte är stabila under deponeringsförhållanden [6].

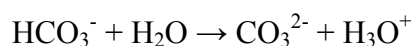
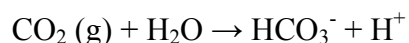


Figur 2. Elektronmikroskopbilder av topografin av (A) färsk flygaska och (B) flygaska som åldrats med ett överflöd av vatten. Båda bilderna är tagna med 20 kV accelerationsspänning, 5 mm avstånd och lika förstoring [6].

Figure 2. SEM (scanning electron microscope) images of the topographical feature of raw fly ash (A) and fly ash aged in an abundance of water (B). Both images were taken with 20 kV acceleration voltage, 5 mm working distance, and identical magnification [6].

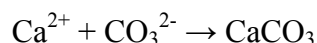
3.6.3 Karbonatisering

Under inverkan av CO_2 kan bildning av karbonater ske. CO_2 -halten styr karbonatsystemet i vatten:

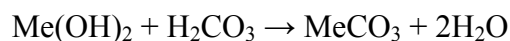


I basisk miljö löser sig koldioxid väl och ett stort antal karbonatjoner finns tillgängliga för att kunna bilda karbonatmineraler. I en aska sker karbonatbildningen i porvattnet och därmed minskar porvolymen och en hopbindning av partiklar kan ske. De tillgängliga karbonatjonerna kan dessutom binda metalljoner som finns i porvattnet [12].

Vanligaste reaktionen till karbonatbildning är bildning av kalcit [12]:



Metallkarbonater kan ha lägre löslighet än den motsvarande hydroxiden. Karbonatiseringen är pH-beroende och vid ett pH-värde över 10,3 dominerar karbonatjoner, CO_3^{2-} . Då kan en omformning från hydroxidkomplex till karbonater äga rum [12]:



Metallkarbonatiseringen beror av lösligheten av både metallhydroxid och karbonathalten samt CO_2 -halten. Ett överflöd av CO_2 kommer dock att ge en nedbrytning av karbonater och då även en mobilisering av metaller [6].

Stabiliteten hos karbonatiserad flygaska beror av mängden kalcit, CaCO_3 , som buffrar vid måttliga alkaliska pH-värden. Kalcit löses upp av syror såsom kolsyra, H_2CO_3 . CO_2 och surt regn påverkar nedbrytningen av kalcit. När mängden kalcit har buffrats bort kommer flygaskan att vara känslig mot protoner med en mobilisering av metaller som följd [6]. Ecke [6] har gjort kemiska jämviktsberäkningar av en helt karbonatiserad flygaska från ett upplag i Umeå som visade att under atmosfäriskt partialtryck av CO_2 , 33 % evapotranspiration och en in-situ temperatur på 5 °C var nedbrytningen av kalcit 0,13 mm per år. Då CO_2 -halten ökades till 50 vol-% ökade nedbrytningen av kalcit med en tiopotens (1,56 mm per år). Den in-situ bildning av CO_2 som kan tänkas uppstå vid samdeponering av flygaska och biologiskt nedbrytbart avfall kan alltså leda till nedbrytning av kalcit och därmed gynna metallmobiliteten [6].

4 Cellulosa

Cellulosa, hemicellulosa och lignin kallas tillsammans för lignocellulosa och bygger upp växternas cellvägg [29]. I Tabell 2 visas andelen av cellulosa, hemicellulosa och lignin i olika träslag. Generellt innehåller ved 40-46 procent cellulosa och 17-30 procent hemicellulosa [30]. Andelen lignin är 20-24 procent i lövved och 27-30 procent i barrved [30].

Tabell 2. Fördelningen mellan cellulosa, hemicellulosa och lignin i olika träslag [30], [31].

Table 2. The content of cellulose, hemi cellulose and lignin in different kinds of wood [30], [31].

	Björk (%)	Tall (%)	Gran (%)
Cellulosa*	40,0	43,5	45,8
Hemicellulosa**	25,5	17,6	19,7
Lignin	20,0	30,0	28,0
Övrigt***	14,5	8,9	6,5

*glukos (ej korrigerat för den glukos som avges från glukomannan och galaktoglukomannan)

**xylos och mannos

***inkluderar syralösligt lignin, arabios, galactos, extract, acetyl och uroniumsyror.

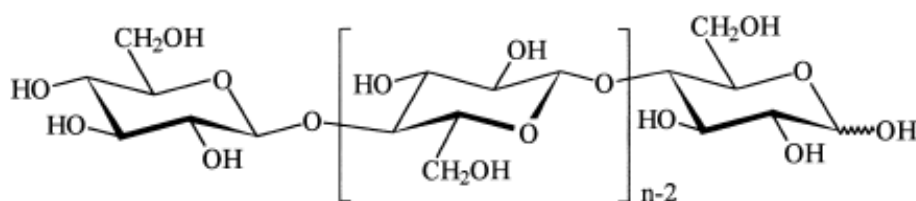
Gräs liknar gran och tall i sammansättningen men har en lite annan ligninstruktur [30]. För hushållsavfall är innehållet av cellulosa, hemicellulosa och lignin mycket varierande. Om hushållsavfallet består av papper är det till största delen cellulosa. Tidningspapper innehåller också någon procent lignin [30].

I blandat avfall står cellulosa och hemicellulosa för cirka 78 procent av avfallets metanbildningspotential [32]. Lignin har ingen metanbildningspotential på grund av att den är väldigt svår att bryta ner under anaeroba miljöer, vilka krävs för metanproduktion [33]. Mängderna av cellulosa och hemicellulosa minskar under nedbrytningen vilket leder till att koncentrationen av lignin ökar. Detta innebär att resterande mängder cellulosa och hemicellulosa blir svårare att bryta ner.

Denna studie behandlar främst cellulosa och dess nedbrytning, men även hemicellulosa inkluderas till viss del. Lignin behandlas emellertid inte.

4.1 Uppbyggnad av cellulosa

Cellulosa är en linjär polymer som består av upp till 10 000 enheter av β -D-glukopyranos (glukosenheter) med 1,4'- β -glukosidbindningar [34] (Figur 3). Den empiriska formeln för cellulosa är $(C_6H_{10}O_5)_n$ [32]. Molekylen har en reducerande och en icke-reducerande ände [35].



Figur 3. Strukturen för cellulosa [35].

Figure 3. The structure of cellulose [35].

Parallella cellulosamolekyler hålls samman av vätebindningar mellan hydroxylgrupperna och bildar mikrofibriller. Flera mikrofibriller flätas samman och bildar fibriller som i sin tur bygger upp fibrer [36].

Mikrofibrillerna innehåller både ordnade (kristallina) och oordnade (icke-kristallina eller amorfa) delar [37]. De amorfa områdena utgör runt 15 procent av cellulösans mikrostruktur [29]. Reaktanter angriper oftast mot de amorfa områdena av cellulosa, då dessa är lättare att hydrolysera än de kristallina [38]. Det är förmodligen en gradvis övergång från kristallin till amorf ordning och inte en skarp gräns.

4.1.1 Hemicellulosa

Hemicellulosa är en grenad polymer av pentos (xylos och arabios) och några hexoser (glukos, galaktos och mannos) [29]. Hemicellulosa består alltså av en blandning av olika polysackarider som innehåller vanligen ett stort antal acetylgrupper och är bundna till varandra med 1,3-, 1,6- och 1,4-glukosidbindningar. Kedjelängden hos hemicellulosa ligger runt 150-200 enheter [32]. I cellväggen förekommer hemicellulosa som individuella molekyler och i ett amorph tillstånd [32]. Det amorfa tillståndet beror på att hemicellulosa innehåller många sidogrupper som förhindrar molekyler att vara nära varandra, vilket krävs för kristallinitet [32].

4.2 Icke-biologisk nedbrytning av cellulosa

Icke-biologisk nedbrytning av cellulosa under alkaliska betingelser har varit känt i många decennier inom massa- och pappersindustrin. De detaljerade mekanismerna klarades i sina huvuddrag redan på 1950-talet [39], [40]. Nedbrytning av cellulosa under alkaliska och anaeroba förhållanden sker antingen genom kedjebrott (alkalisk hydrolys) eller genom spjälkning. Även om icke-biologisk nedbrytning dominerar för höga pH kan hydrolys av cellulosa ske även under sura förhållanden, s k syra-hydrolys.

4.2.1 Syra-hydrolys

Glykosidbindningarna i cellulosa kan brytas under sura förhållanden. Reaktionen börjar med att en proton tas upp av en syreatom i cellulosakedjan och följs upp av en långsam nedbrytning av den konjugerande syran till en cykliskt formad jon. Då vatten tillsätts

kommer en sockermolekyl (glukos) att frigöras [37]. Reaktionen är reversibel och i koncentrerade lösningar kommer små mängder disackarider att bildas.

4.2.2 Alkalisk hydrolys - kedjebrott

Kedjebrott är en nedbrytningsmekanism som sker genom alkalisk hydrolys och katalyseras således av högt pH. Vid kedjebrott leder jonisering av hydroxylgruppen och strukturella förändringar till bildning av en oxiranring samtidigt som glykosidbindningen bryts. Öppning av oxiranringen ger en ny reducerande ände hos cellulosakedjan [37].

Brytning av glykosidbindningar i alkalisk lösning är vanligen en väldigt långsam reaktion jämfört med reaktion i sura lösningar [37]. Nedbrytning via kedjebrott har normalt ingen större betydelse för temperaturer under 170 °C. Emellertid är kedjebrott viktiga för den fortsatta nerbrytningen av cellulosa genom spjälkning då den ger upphov till reducerande ändgrupper där spjälkning åter kan ske [35].

4.2.3 Spjälkning

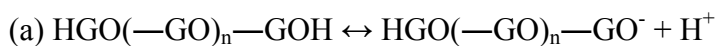
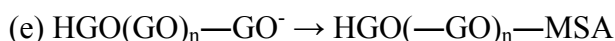
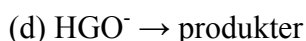
Under alkaliska förhållanden kommer cellulosa främst att brytas ner genom spjälkning och ge upphov till vattenlösliga produkter med låg molekylvikt som har kapacitet att bilda komplex med olika ämnen [39].

Hydroxider (NaOH, KOH) omvandlar reducerande ändgrupper hos polysackarider till olika karboxylsyror [37]. I alkalisk miljö är cellulosans reducerande ändgrupp föremål för ett antal isomerationer via Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein transformation, som resulterar i en vandring av dubbelbindningen längs kolkedjan till karbonylgruppen [39]. Den bildade ketos- eller aldosändgruppen kan genomgå β -eliminering, det vill säga 1,4'- β -glukosidbindningen klyvs [35]. Om denna β -eliminering sker vid C-4 kolatomen i kedjan kommer en hexos-monomer enhet att lämna cellulosamolekylen [35], [39]. Glukosmolekyler bryts därefter lös en efter en från änden av kedjan, denna process kallas för spjälkning [35].

Om däremot β -eliminering sker vid andra positioner än på C-4 kommer spjälkningen att avbrytas och en ändgrupp som är stabil i alkalisk miljö bildas [35]. Reaktioner som ger stabila ändgrupper kallas för kemiskt stoppande reaktioner.

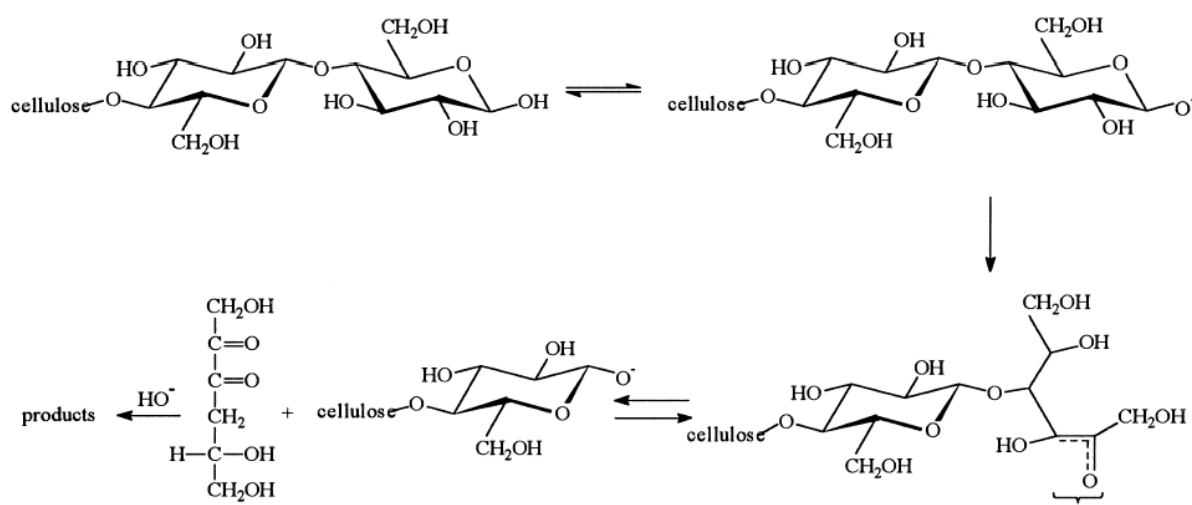
De två huvudsakliga produkterna från alkalisk nedbrytning av cellulosa är isosackarinsyra (ISA) och metasackarinsyra (MSA). MSA är exempel på en ändgrupp som är stabil under alkaliska förhållanden [35].

Generellt kan nedbrytning av en cellulosakedja under alkaliska och anaeroba förhållanden sammanfattas i nedanstående reaktioner [35].

Start*Nedbrytning**Avslutning*

Där G står för glukos och MSA för metasackarinsyra. Reaktionerna (b) och (c) är spjälkningsreaktioner, medan reaktion (e) är den kemiskt stoppande reaktionen som ger en cellulosakedja som är stabil i alkalisk miljö [35]. Schemat visar även komplett nedbrytning av cellulosakedjan genom spjälkning, steg (d).

Ovanstående reaktionsformler kan också beskrivas enligt Figur 4 nedan.



Figur 4. Spjälkning av cellulosa [41].

Figure 4. The peeling reaction of cellulose [41].

Det ovanstående resonemanget om nedbrytning av cellulosa genom spjälkning avser reaktioner i ändgruppen på en enda kedja av cellulosa. Spjälkningen kan även stoppas genom fysiskt stoppande reaktioner, en molekyl spjälkas då tillbaka till ett kristallint område och den fysiska strukturen av cellulosa kommer att hindra ytterligare nedbrytning [35]. Enligt Askarieh et al. [35] finns här en del motsägelser, vissa hävdar

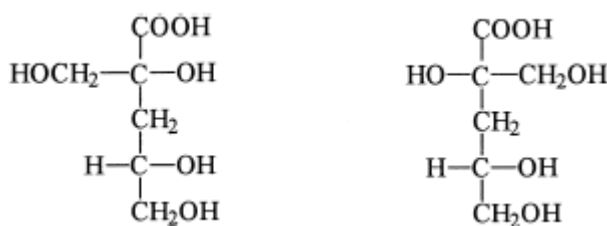
att kemiskt stoppande reaktioner är de enda mekanismerna som avbryter spjälkningen, medan andra menar att spjälkningen avtar gradvis allteftersom reaktionerna närmar sig kristallina områden men spjälkningen kan även helt tvärt avbrytas genom fysiskt stoppande mekanismer.

Det är ej klarlagt om spjälkad cellulosa, efter att en kemiskt stoppande reaktion har skett, kommer att brytas ner ytterligare under alkaliska förhållanden. Kedjebrott kan vara en möjlig väg för vidare nedbrytning till lösliga produkter [35].

Modellering av den långtida alkaliska nedbrytningen av cellulosa baserad på en modell av Van Loon och Glaus [42] har utförts av Pavasars [39]. Modellparametrar var spjälkning, kemiskt och fysiskt stoppande reaktioner samt kedjebrott. Modelleringen utfördes av 5 g cellulosa per liter vattenlösning vid 21°C och med ett pH-värde på 13,4 [39]. Resultaten visar på att nedbrytningen under de första åren går fort, efter tre år hade 15-25 % av cellulosan brutits ner. Detta förklaras med den höga koncentrationen av reducerande ändgrupper i cellulosan [39]. Det hastighetsbestämmande steget under de första åren är Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein transformationen. Efter drygt fem år kommer det hastighetsbestämmande ledet att vara den alkaliska hydrolysen av glykosidbindningar i cellulosakedjan, en reaktion som går mycket långsammare än den föregående spjälkningen [39]. Nedbrytningen av cellulosa kommer att vara komplett efter 150-550 år enligt modelleringen utförd av Pavasars [39].

4.2.4 Nedbrytningsprodukter

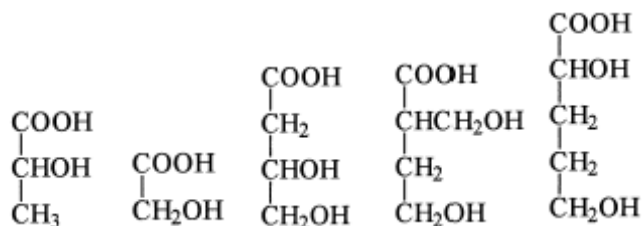
Nedbrytningsprodukterna från alkalisk nedbrytning av cellulosa är främst polyhydroxykarboxylsyror [44], i huvudsak bildas erythro- och threoisomerer av isosackarinsyra (ISA), vilka vanligen benämns α -ISA respektive β -ISA (Figur 5) [35], [43]. ISA står för cirka 70-85 procent av den totala mängden slutprodukter [39]. Polyhydroxykarboxylsyror är bra komplexbildare, vilket kan bidra till ökad mobilitet för metaller [35], [39], [44], [45] (se vidare kapitel 5).



Figur 5. Erythro- och threoisomerer av isosackarinsyra (α -ISA respektive β -ISA) [35], [43].

Figure 5. The erythro and threo isomers of isosaccharinic acid (α -ISA and β -ISA) [35], [43].

Andra produkter som bildas vid alkalisk nedbrytning av cellulosa är bland annat mjölksyra och glykolsyra (Figur 6) samt metasackarinsyra [35].



Figur 6. Mjölksyra, glykolsyra, 3,4-dihydroxy-butansyra, 2-C-(hydroxymetyl)-3-deoxy-tetronsyra och 2,5-dihydroxy-pentansyra [35].

Figure 6. Lactic acid, glycolic acid, 3,4-dihydroxy-butanoic acid, 2-C-(hydroxymetyl)-3-deoxy-tetronic acid och 2,5-dihydroxy-pentanoic acid [35].

I blandningar av cellulosa och hemicellulosa kommer även xyloisosackarinsyra att vara en av nedbrytningsprodukterna [39]. Xyloisosackarinsyra har förmodligen bildats från xylen genom samma mekanism som bildar ISA från cellulosa.

De sockersyror som bildas kan även brytas ner ytterligare i alkaliska miljöer och ett flertal av nedbrytningsprodukter från glukos kan återfinnas i lösningar där nedbrytning av cellulosa har skett [39]. En alkalisk nedbrytning av ISA ger myrsyra, mjölksyra och ättiksyra [46]. För att nedbrytning av ISA under alkaliska förhållanden ska vara möjlig behövs troligen tillgång på syre [46]. Stabilitetsexperiment av Bradbury et al. [47] har visat att ISA är stabil under alkaliska förhållanden och att det är osannolikt att koncentrationen av ISA minskar på grund av nedbrytning.

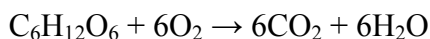
4.3 Biologisk nedbrytning av cellulosa

För att cellulosa ska kunna brytas ner biologiskt måste den först hydrolyseras till lösliga oligomerer eller monomerer (glukos) för att sedan genomgå vidare nedbrytning. Hydrolys av cellulosa sker under mikrobiell aktivitet av cellulaser (enzymer). För komplett hydrolys av cellulosa måste cellulaserne innehålla flera olika enzymer; endoglukanas, exoglukanas samt β -glukosidas (cellobias) [34]. Endast ett samspel av dessa enzymer gör hydrolys av cellulosa till lösliga oligomerer eller monomerer möjlig.

Den fortsatta nedbrytningen av glukos kan ske antingen aerob eller anaerobt, beroende på vilka oxidationsmedel som finns tillgängliga. Slutprodukten i aerob nedbrytning är koldioxid och vatten, medan det i anaerob nedbrytning bildas metangas och koldioxid. Biologisk nedbrytning är effektivast kring neutrala pH-värden.

4.3.1 Aerob biologisk nedbrytning

Nedbrytningen av organiska föreningar med syre som oxidationsmedel ger det högsta energiutbytet. Den värme som alstras kan gynna fortsatt tillväxt av mikroorganismer och därmed leda till ökad nedbrytning [48]. Den aeroba nedbrytningen kan sammanfattas i följande reaktionsformel där produkterna är koldioxid och vatten:



I allmänhet är aerob nedbrytning snabbare än anaerob.

4.3.2 Anaerob biologisk nedbrytning

Under anaerob nedbrytning verkar nitrat, sulfat eller koldioxid som oxidationsmedel. Nitrat som oxidationsmedel ger nästan lika mycket energi som syre (aerob nedbrytning), därefter följer reduktion av sulfat. Det minsta utbytet av energi fås genom bildandet av metan ur väte och koldioxid. För att biologiskt bryta ner cellulosa till metan är det viktigt att minska koncentrationen av andra oxidationsmedel, då dessa missgynnar de metanogena mikroorganismerna [32].

I anaeroba miljöer med begränsad tillgång på sulfat och nitrat kommer biologisk nedbrytningen av organsikt material att ske genom en process i fyra steg [49]:

- (1) Hydrolys
- (2) Fermentation (Acidogenes)
- (3) Acetogenes
- (4) Metanogenes

Hydrolys

Hydrolys är det första steget i all nedbrytning av organiskt material, både aerobt och anaerobt, och innebär att polymerer bryts ner till lösliga oligomerer eller monomerer. Eftersom cellulosa inte är lösligt i vatten sker hydrolys antingen vid tillsats av syra eller hydroxider (se kapitel 4.2) eller, som tidigare nämnts, med hjälp av cellulaser.

Fermentation (acidogenes)

Efter hydrolys kan oligomererna och monomererna brytas ner av fermentativa och acidogena bakterier. Produkter från fermentationssteget är bland annat laktat, butyrat, propionat, acetat, format, etanol, väte och koldioxid beroende på vilka mikroorganismer som deltar i nedbrytningen. Under fermenteringen sjunker pH-värdet i systemet.

Acetogenes

Acetogena bakterier bryter ner de av fermentationen bildade produkterna till acetat och väte samt koldioxid.

Metanogenes

Metanogena bakterier bryter slutligen ner substraten till metan och koldioxid. Endast ett fåtal substrat kan brytas ner av de metanogena bakterierna (Tabell 3).

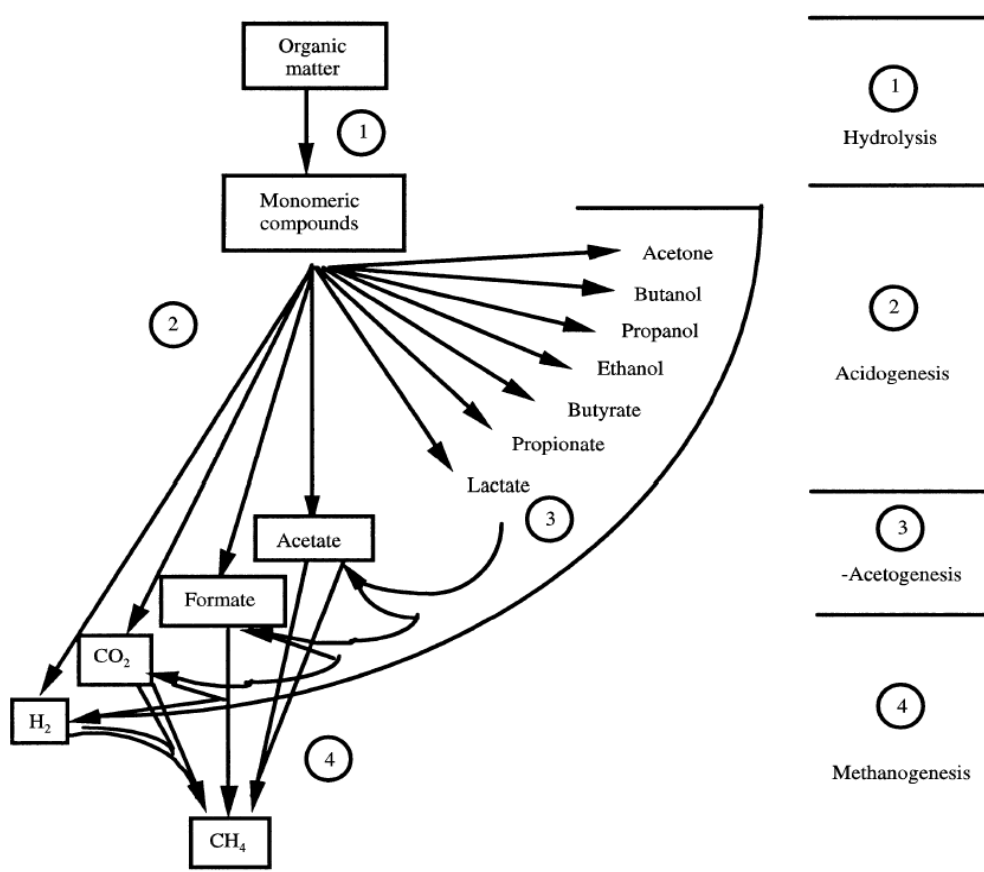
Tabell 3. Substrat som kan brytas ner av metanogena bakterier.

Table 3. Substrates that can be degraded by methanogenic bacterium.

Ättiksyra, CH_3COOH	Myrsyra, HCOOH
Metanol, CH_3OH	Metylamin, CH_3NH_2
Dimetylamin, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	Trimetylamin, $(\text{CH}_3)_3\text{NH}$
Kolmonoxid, CO	Väte/koldioxid, H/CO_2

De metanogena bakterierna är pH-känsliga, speciellt för låga pH-värden, och trivs i ett pH-intervall mellan cirka 6,8 till 7,5.

Den biologiska anaeroba nedbrytningen kan sammanfattas enligt Figur 7.



Figur 7. Anaerob nedbrytning av organiskt material [49].

Figure 7. Anaerobe degradation of organic material [49].

Som framgår av Figur 7 ovan räknar man med att nedbrytningsprodukterna i första hand blir antingen lågmolekylära eller opolära och inte några goda komplexbildare.

Dessutom förefaller de lågmolekylära reaktionsprodukterna vara väsentligt mera benägna att genomgå ytterligare nedbrytning än cellulosa/polysackarider.

4.3.3 Faktorer som påverkar anaerob biologisk nedbrytning

Mikroorganismer som deltar i den anaeroba biologiska nedbrytningen behöver vissa förhållanden för att kunna genomföra en komplett nedbrytning och därmed bilda metan och koldioxid. Näringsämnen behövs för mikroorganismernas tillväxt, makronäringsämnen (C, O, H, N, S, P, K, Ca, Mg, och Fe) behövs hos alla mikroorganismer [28]. Mikronäringsämnen (Mg, Mo, Zn, Cu, Co, Ni, V, B, Cl och Na) behövs ej hos alla mikroorganismer och är ofta nödvändigt endast i låga koncentrationer, men de är essentiella för vissa mikroorganismer [29].

Mikroorganismer är temperaturberoende och kan delas upp i psykrofila, mesofila och termofila. De psykrofila återfinns i temperaturer under 20 °C, de mesofila mellan 20 och 42 °C samt de termofila mellan 40 och 70 °C [28].

Alternativa elektronmottagare (syre, nitrat och sulfat) liksom sulfider hindrar metanogenesen [28]. Även salter kommer att påverka mikroorganismerna negativt i och med att de påverkar osmosen som styr transporter över cellmembranen [28]. Inhibition sker även av för höga koncentrationer av metaller. Till exempel är Zn, Cu, Ni, Cr, Pb, och Cd toxiska för anaeroba mikroorganismer [28]. Det finns även vissa bevis att acetogena och metanogena mikroorganismer påverkas mer av metaller än de acidogena. Detta innebär ytterligare inhibition till följd av den pH-sänkning som en ökad koncentration av fettsyror för med sig [28].

Metanogena mikroorganismer är som tidigare nämnts känsliga för låga pH-värden och trivs bäst vid neutrala pH. Under fermenteringen sjunker pH-värdet i systemet och bildandet av metanogener hämmas. Upplag är inte homogena system, varför fermentation endast sker i vissa delområden och metanogenerna hämmas därmed inte i hela upplaget. Emellertid tar det lång tid för en metanogen kultur att etablera sig i en deponi [33].

En blandning mellan aska och cellulosa kan eventuellt stimulera cellulosaans metanogena anaeroba nedbrytning genom att pH-värdet hindras från att sjunka till låga värden. En för stor mängd aska kan dock leda till att den biologiska nedbrytningen hämmas på grund av att en starkt alkalisk miljö uppstår. I en studie av RVF [48] har kombinationen avloppsslam och aska studerats för täckning av deponier. Det visade sig då att när lika mängder aska (flygaska från biobränsleförbränning) och rötslam (pH 8) blandades blev pH-värdet drygt 12 och nedbrytningen hämmades kraftigt.

Vid alkaliska pH-värden förväntas istället icke-biologisk nedbrytning (se kapitel 4.2) ge upphov till komplexbildare. Undersökningar har därför gjorts för att studera huruvida dessa komplexbildare kan brytas ner vid höga pH-värden, mikrobiellt och under reducerande betingelser [50], [51]. Det har visat sig att livskraftiga stammar kan utvecklas inom loppet av något decennium i avfallsslam med högt pH som innehåller cellulosa. Vissa av dessa bryter ner isosackarinsyra även under reducerande betingelser.

På sikt kan alltså betydande biologisk nedbrytning ske även i slam/ask-blandningar med högt pH [48].

5 Komplexbildning

Lösligheten och mobiliteten för metaller påverkas som tidigare nämnts av flera faktorer bl a närvaron av komplexbildare (t ex organiska syror) [18]. Komplexbildning innefattar i detta sammanhang reaktionen mellan metalljoner och organiska ligander under bildning av metallorganiska komplex. Komplexbildning kan påverka mobiliteten av komponenter på två sätt. I den lösliga fasen kan den bidra till att koncentrationen av vissa ämnen ökar genom bildningen av lösliga komplex. Om å andra sidan komplexbildningen sker mellan lösta komponenter och den fasta fasen kan koncentrationen av ämnen i det resulterande lakvattnet minska [52]. Mobiliteten för andra ämnen än metaller, exempelvis dioxiner, kan även påverkas genom komplexbildning.

5.1 Ökad metallmobilitet genom komplexbildning

Polyhydroxykarboxylsyror, t ex isosackarinsyra (ISA) som bildas vid icke-biologisk nedbrytning av cellulosa, är bra komplexbildare speciellt under alkaliska förhållanden [35], [39], [43], [44], [45]. Genom att ISA eller andra organiska syror bildar lösliga metallkomplex kan metaller lakas ut. Lösligheten i vatten för de olika organiska syrorna varierar, men generellt ger ökande molekyylvikt lägre löslighet [18].

Utlösta organiska substanser har varierande komplexbildningsförmåga med metaller. Det finns dock en hel del kunskap om hur metalljoner bildar komplex med organiska substanser såsom kolhydrater, karboxylsyror, hydroxykarboxylsyror och aromatiska föreningar med hydroxylgrupper. Jämviktskonstanter finns bestämda för många metalljoner t ex Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} och Fe^{2+} , oftast vid 25 °C och i utspädda lösningar. Komplexstyrkan, som är pH-beroende, ökar för dessa metallkomplex i följden: kolhydrater < karboxylsyror (t ex ättiksyra) < (poly)hydroxykarboxylsyror (t ex mjölksyra och sockersyror såsom ISA) och aromatiska föreningar med två hydroxylgrupper i ortoställning (t ex katekol och pyrogallol) [53].

Komplexen blir starkast för flervärda katjoner (främst övergångsmetaller) som har elektroner med benägenhet att ingå i kovalenta bindningar. I allmänhet för övergångsmetallerna gäller att komplexstyrkan ökar åt höger i periodiska systemet $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+}$. Vid bestämning av jämviktskonstanterna för komplexbildning mellan sackarinsyra och metalljonerna Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} och Cd^{2+} har detta verifierats [54].

I Tabell 4 visas jämviktskonstanter för olika organiska substanser i vattenlösning. Värdena för bildningskonstanten mellan den organiska liganden och Mg^{2+} visar på att hydroxykarboxylsyror (glukolsyra, mjölksyra, glycersyra och glukonsyra) bildar starkare metallkomplex jämfört med karboxylsyror (myrsyra, ättiksyra, propansyra och butansyra).

Tabell 4. Jämviktskonstanter för några olika organiska substanser i vattenlösning. Jonstyrka 0,1 mol/L och T=25 °C [55].

Table 4. Equilibrium constants for different organic substances in solution. Ion strength 0.1 mol/L and T=25 °C [55].

	H^+ pK_a	Mg^{2+} β_{11}^*	
Myrsyra	3,55	0,34	HCOOH
Ättiksyra	4,56	0,51	CH ₃ COOH
Propansyra	4,67	0,54	CH ₃ CH ₂ COOH
Smörsyra	4,63	0,53	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH
Glukolsyra	3,63	0,92	CH ₂ (OH)COOH
Mjölksyra	3,66	0,93	CH ₃ CH(OH)COOH
3-hydroxypropansyra	4,33		HOCH ₂ CH ₂ COOH
Glycersyra	3,50	0,86	HOCH ₂ CH(OH)COOH
Glukonsyra	3,56	0,70	HOCH ₂ (CH(OH)) ₄ COOH
Katekol**	9,23		C ₆ H ₄ (OH) ₂
Fenol	9,82		C ₆ H ₅ OH
Glukos	≥12		C ₆ H ₁₂ O ₆

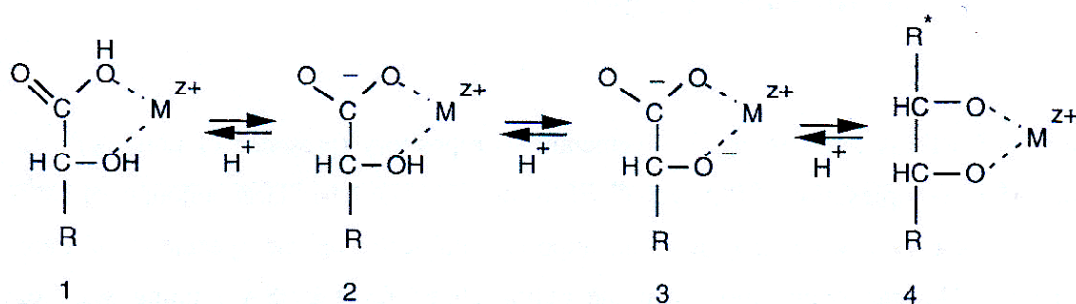
* β_{11} är bildningskonstanten för metallkomplex MgA^+ (HA=organisk syra)

** pK_{a2} =13,0

Stark komplexbildningsförmåga erhålls alltså för organiska syror med både karboxylgrupp(er) och hydroxylgrupp(er), d v s hydroxykarboxylsyror som t ex sackarinsyra [53]. Hydroxykarboxylsyrores komplexbindning kan ske antingen enbart av karboxylgruppen, enbart av hydroxylgrupperna eller en kombination av dessa [44], [45]. Då båda grupperna samverkar sker komplexbildningen vanligen genom att den negativt laddade karboxylgruppen (COO⁻) attraheras till den aktuella katjonen i kombination med att de polära OH-grupperna också binds elektrostatiszt till samma katjon.

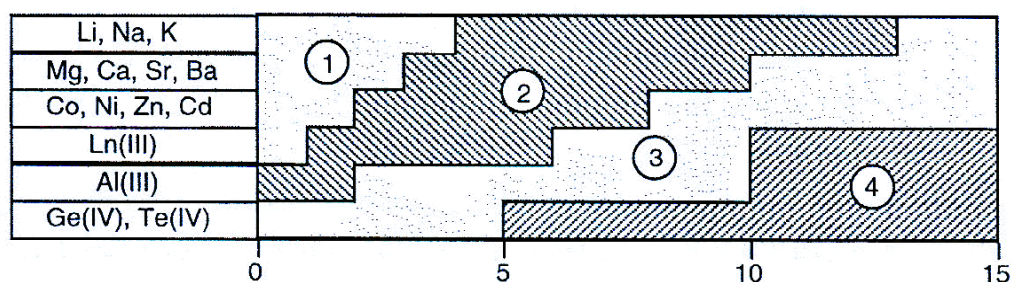
Karboxylgruppen dominerar normalt vid komplexbildning när pH värdet är mellan 4 och 12, medan hydroxylgruppen blir mer aktiv och karboxylgruppen mindre viktig vid pH värden över 12 [56]. De bildade komplexen beror på antalet hydroxylgrupper och deras position i kolkedjan [44].

Van Duin et al. [57] har tagit fram ett generellt koordinations-joniserings-schema för polyhydroxykarboxylsyror (Figur 8). I Figur 9 visas de dominerade komplexen med polyhydroxykarboxylsyror för ett antal katjoner som funktion av pH utifrån schemat i Figur 8. Följande förändringar är föreslagna när man går från lågt till högt pH: (1) koordinering av katjonen mellan karboxyl- och α -hydroxylgruppen (ej joniserade), (2) jonisering av karboxylsyrafunktionen, (3) jonisering av α -hydroxylfunktionen och (4) koordinering mellan två joniserade hydroxylfunktioner.



Figur 8. Generellt koordinations-joniserings-schema för polyhydroxykarboxylsyror [57].

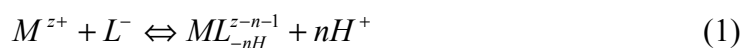
Figure 8. Generalised scheme for the coordination-ionisation of cation-polyhydroxy carboxylic acid systems [57].



Figur 9. Successiv jonisering av katjonkomplex med polyhydroxykarboxylsyror som funktion av pH (pH-intervall: 0-15) [57].

Figure 9. Successive ionisations of cation complexes of polyhydroxy carboxylic acids as a function of pH (pH interval: 0-15) [57].

Stökiometrin för bildningen av ett 1:1 komplex kan symboliskt skrivas enligt ekvation (1).



Enligt Figur 9 för polyhydroxykarboxylsyror förväntas n vara -1 i zon 1, 0 i zon 2, 1 i zon 3 och 2 i zon 4. I litteraturen finns det nästan bara reaktioner utan protonutbyte ($n=0$) beskrivna [43].

När det gäller polyhydroxykarboxylsyran ISA finns det i litteraturen begränsad information om dess komplexbildningsförmåga. De publikationer som behandlar komplexbildning med ISA finns främst inom kärnavfallslitteraturen (bl a [42], [43], [45], [47], [58], [59]). I samband med slutförvaring av kärnavfall kan denna komplexbindning leda till att radionuklider såsom Eu (III), Th(IV) och Pu(IV) som

annars föreligger i svårlöslig och fixerad form plötsligt kan bli mobila och migrera ut ur förvaret med tiden. Studierna inom kärnavfallsområdet har i första hand fokuserat kring miljöer med höga pH-värden, vilket även är relevant för den aktuella frågeställningen i denna studie med sambehandling av alkalisk aska och cellulosa.

Greenfield et al. [58], [60] har observerat ökad löslighet i alkalisk miljö i närvaro av isosackarinsyra för koppar, kobolt, nickel, tenn, europium, samarium, americium, plutonium, torium och uran. Även Hagberg [56] har i en studie rörande komplexbildning av isosackarinsyra och koppar visat att ISA:s förmåga att komplexbinda metaller är hög. En mängd komplex förekommer mellan koppar och ISA [56].

I en studie av Van Loon och Glaus [42] har det visats att den totala koncentrationen av Ca i lösning ökar med ökad nedbrytning av cellulosa under alkaliska förhållanden, dvs med ökad bildning av ISA. I samma studie visade man även att α -ISA är den dominerande komplexbildaren av radionukleider i en alkalisk lösning av nedbruten cellulosa. Då det även bildas ett flertal andra nedbrytningsprodukter från cellulosa är det dock möjligt att det inte bara är ISA, utan flera liknande föreningar som bidrar till kapaciteten att bilda metallkomplex [43], [39].

Även Vercammen et al. [45] har studerat komplexbildningen mellan α -ISA och Ca(II) under alkaliska förhållanden och bekräftat det generella koordinations-joniserings-schemat för kalcium (Figur 8 och Figur 9). Enligt Figur 9 för polyhydroxykarboxylsyror förväntas n vara 0 för bindningen av Ca^{2+} för pH mellan 4 och 10, men för pH >10 förväntas n vara 1. I studien av Vercammen et al. [45] gav en föreslagen modell för komplexbildningen mellan Ca^{2+} och α -ISA liknande resultat, där $\text{Ca}(\alpha\text{-ISA})^+$ visade sig bildas för pH >12 och $\text{Ca}(\alpha\text{-ISA}_{\text{-H}})^0$ för pH < 12.

När det gäller komplexstyrkan för CaISA^+ antas i Vercammens studier [43], [45] (utifrån [61]) att komplexstyrkan för CaISA^+ är samma som för motsvarande kalciumkomplex med glukonsyra eftersom de båda polyhydroxykarboxylsyror har analog struktur, dvs $K_{\text{CaISA}^+}^0 = 1,70$. Detta värde är även jämförbart med många andra ligander som har både en hydroxyl- och en karboxylgrupp. I Tabell 5 visas jämviktskonstanterna (vid jonstyrkan $I=0$ M och $T=25$ °C) för ett antal relevanta (poly)hydroxykarboxylsyror för bildandet av komplex med förhållandet 1:1. Jämviktskonstanten (K_1) för de organiska liganderna (L) vid komplexbildning med Ca^{2+} (M) definieras enligt följande [43]:

$$K_1 = \frac{(ML)}{(M)(L)}$$

Tabell 5. (Poly)hydroxykarboxylsyror (L) och deras korresponderande jämviktskonstanter för bildningen av ett positivt laddat CaL^+ komplex (jonstyrka 0 M, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$) [43]. Värdena varierar för olika referenser och därför anges ett intervall för jämviktskonstanten.

Table 5. (Poly)hydroxycarboxylic acids (L) and their corresponding equilibrium constants for the formation of CaL^+ complex (ion strength 0 M, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$) [43]. The values vary for different references and therefore an interval for the equilibrium constants are given.

Ligand	Molekylstruktur	Log K_1
Glukolsyra	HOCH_2COOH	1,59-1,65
Mjölksyra	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	1,42-1,57
Glycersyra	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	1,69
Glukonsyra	$\text{HOCH}_2(\text{CH}(\text{OH}))_4\text{COOH}$	1,59-1,72

Vercammen [43] har även studerat komplexbildningen mellan α -ISA och Th(IV) och Eu(III) i en alkalisk miljö. Studien visade att ISA bildar stabila komplex med Eu och Th vid alkaliska pH-värden (pH mellan 10,7 och 13,3) med förhållandet 1:1. När Ca fanns närvarande bildades komplex av Th men då enligt Th(IV)-ISA-Ca. Ingen effekt av Ca på komplexbildningen mellan ISA och Eu kunde påvisas.

Även om de ovanstående nämnda publikationerna från kärnavfallsområdet indikerar att ISA bidrar till ökad löslighet i alkalisk miljö för ett flertal metaller krävs ytterligare studier med variation av olika parametrar för att klargöra komplexbildningen mellan denna polyhydroxykarboxylsyra och olika metaller vid samdeponering av aska och cellulosa. Mot bakgrund av detta har experimentella försök genomförts med ISA i denna studie.

5.2 Fastläggning av metaller genom komplexbildning

Förutom att organiska syror bildas vid nedbrytningen i en organisk deponi bildas stora mängder fast organiskt material som kan vara stabilt under en mycket lång tid i vissa miljöer. Detta fasta organiska material kan också vara mycket starka absorbenter för utlakade metaller och fördröjer läckaget av metaller från deponin (Tabell 1). Det är därmed en stark konkurrens för bindning av metaller mellan lösliga organiska syror och komplexbildare i det fasta organiska materialet [18], [52]. Även svavelföreningar i avfallet kan binda fast metaller som sulfider under anaeroba förhållanden.

Metallbindningsförmågan för sulfider och organiska humusämnen i hushållsavfallsdeponier har studerats bland annat av Bozkurt et al. [18]. Komplexbildningsreaktionen mellan humusämnen och metaller kan symboliskt skrivas enligt ekvation (1), där Hum är ett humusämne och Me är en metall [18].



Bindningsförmågan för humussyror varierar för olika metaller. Bindningsförmågan till en metall är inte heller konstant utan påverkas av t ex konkurrens mellan metallerna och variation av pH. Bindningsförmågan kan enligt Buzkurt et al. [62] variera från 0,2 till 40 meq./g, det högre värdet kan dock bero på andra reaktioner än komplexbildning.

För humusämnen har det visat sig att starkare komplex bildas med koppar jämfört med många andra metaller [63]. Den relativa affiniteten för metaller gentemot humusämnen är generellt enligt följande: $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ [64], [65].

Beräkningarna i studien av Bozkurt et al. [18] indikerade att bindningsförmågan hos humusämnen är tillräcklig för att binda alla giftiga metaller (Cd, Cr, Pb, Hg, Zn) i en hushållsavfallsdeponi, förutsatt att allt material är jämt fördelat och att affiniteten för dessa metaller är större än för andra potentiella konkurrerande metaller (Ca, Fe etc.). Humusämnena kan dessutom binda en liten del av Ca, Fe och Al. I en samdeponi med aska och organiskt avfall är det däremot inte säkert att bindningsförmågan för humusämnena är tillräcklig för att binda de kritiska metallerna.

Simuleringarna för sulfider i samma studie [18] indikerade att det inte finns tillräckligt med svavel i en hushållsavfallsdeponi för att binda alla metaller. Konkurrensstudier mellan metaller visade att metallerna bildar sulfider i följande ordning: $\text{Hg} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Zn}$.

5.3 Dioxiner

Förbränningsrestprodukter och i synnerhet flygaska innehåller högre totalhalter av dioxiner än de flesta andra avfallsslag [3]. Flygaskans dioxiner är dock svårslösliga i vattenfas, eftersom de är hydrofoba. Detta har nyligen bekräftats i lysimeterförsök [66]. Alla undersökta isomerers koncentrationer var i dessa försök under detektionsgränsen. Ökad mobilitet observerades dock vid samdeponering med t ex bottenaska [66]. Resultatet förklaras genom komplexbildning med oförbränt kol, vilket återspeglas av halten TOC (*total organic carbon*) hos respektive askklakvatten. Specifika komplexbildare har däremot inte identifierats.

Eldsläckarnas tensider [67] och humussyra [68] är två komplexbildare som studerades med avseende på dioxiners mobilitet hos flygaska. Båda ämnen ökar flera dioxinisomerers lakbarhet markant. Tensidernas inverkan har studerats närmare på dioxinförorenade jordar [69]. Mest relevant anses vara den kritiska micellkoncentrationen (CMC, *critical micelle concentration*). Enbart om tensidernas koncentration är större än CMC observerades ökad lakbarhet hos dioxiner. Antagligen har micellerna en nyckelfunktion vid desorption av hydrofoba föroreningar från partikulära ytor. Humussyrans effekt undersöktes vid en koncentration av 200 mg/l och L/S 10. Dioxiners mobilisering motsvarade 0,01 ng TEQ/kg (TEQ, *toxic equivalent*) jämfört med en totalhalt på 4280 ng TEQ/kg.

För att uppskatta dioxiners mobilitet vid samdeponering eller sambehandling av flygaska med cellulosahaltigt material bedöms litteraturunderlagets kvantitet och kvalitet som otillräcklig. Detta gäller trots att cellulosahaltigt avfall kan ge upphov till bildning av komplexbildare som ISA och även humusliknande ämnen. Det finns

alldeles för många faktorer som inte har studerats fast må har en signifikant inverkan, t ex olika komplexbildare och deras koncentration, olika dioxinisomerer, L/S-kvot, temperatur och kontaktid. En ytterligare brist är att den statistiska säkerheten hos de befintliga undersökningarnas resultat överlag är låg, eftersom dioxinanalyser är kostsamma och genomförs ofta bara på ett fåtal eller till och med ett enda prov.

6 Experimentella försök

6.1 Bakgrund

Om aska bidrar till en alkalisk miljö för nedbrytningen av cellulosa finns det stor risk att utlakningen av metaller ökar p g a komplexbildningen med främst nedbrytningsprodukten ISA. Litteraturstudien har visat att informationen om ISA i dagsläget är begränsad och främst finns inom kärnavfallslitteraturen. Därför har även experimentella försök genomförts för att studera ISA:s förmåga att binda metaller vid relevanta förhållanden som föreligger för samdeponering av aska och cellulosa.

6.2 Mål och forskningsfrågor

Målet med de experimentella försöken är att utreda kapaciteten hos isosackrinsyra (ISA) att bilda komplex med metaller som återfinns i flygaska från avfallsförbränning. Fokus riktas mot de kritiska ämnena Pb, Zn, Cr och Cd. I den experimentella delen ingår även en kvantifiering av fem olika faktorerers inverkan på lakningen av de nämnda metallerna.

Följande forskningsfrågor är centrala för det experimentella arbetet:

- Uppstår en risk av ökad lakning av Pb, Zn, Cr och Cd vid samdeponering eller andra tillämpningar med kombination av cellulosahaltigt avfall och flygaska?
- Kan cellulosahaltiga avfall användas för att separera de kritiska metallerna Pb, Zn, Cr och Cd från flygaska med hjälp av nedbrytningsprodukten ISA?

6.3 Material och metoder

Det experimentella arbetet utformades som ett 2^{5-1} reducerat faktor försök med flygaska från avfallsförbränning vid Ålidhemsverket i Umeå och variation av följande faktorer:

- Mängd kalcium-isosackarinat, $\text{Ca}(\text{ISA})_2$
- Vattenhalt (L/S-kvot)
- Temperatur
- Tid
- Atmosfär (reducerande/oxiderande)

De olika faktorerers värden för hög respektive låg nivå samt mittpunkter (+/- och 0) framgår av Tabell 6. Försöken genomfördes två gånger med samma nivåer på faktorerna, totalt 38 stycken försök.

Tabell 6. Faktorer och deras värden för hög (+) respektive låg nivå (-) samt mittpunkter (0).

Table 6. Factors and the values for a high (+), low (-) and middle (0) level.

Faktor	+	-	0
Mängd Ca(ISA) ₂	40 g/(kg aska)	2 g/(kg aska)	20 g/(kg aska)
L/S-kvot	50	5	20
Temperatur	80 °C	4 °C	20 °C
Tid	7 dygn	0,2 dygn	3 dygn
Atmosfär	syrgas	kväve	luft

L/S-kvoterna kan relateras till deponeringstid. Vid antagandet av en 5 meter hög deponikropp och en infiltration av 200 liter/år motsvarar L/S-kvoterna 50, 20 och 5 deponeringstider på 1250, 500 respektive 125 år.

En utförligare beskrivning av material och metoder redovisas i bilaga B tillsammans med motiveringar till valet av nivåer på de olika faktorerna samt eventuella felkällor i försöken.

6.4 Resultat

6.4.1 Vattenhalt och metallkoncentrationer i obehandlad flygaska

Halten av fritt vatten i den obehandlade flygaskan bestämdes till $13,74 \pm 0,53$ g/kg (medelvärde $\pm$ standardavvikelse).

Analysen av den obehandlade flygaskan med avseende på Zn, Pb, Cd och Cr visade halten av Zn är störst och därefter kommer Pb-halten (Tabell 7). Halterna av Cr och Cd är betydligt lägre.

Tabell 7. Halter av Zn, Pb, Cd och Cr i den obehandlade flygaskan.

Table 7. Content of Zn, Pb, Cd och Cr in the untreated fly ash.

	Halt mg/kg TS (medelvärde)	Standardavvikelse
Zn	7290	± 74
Pb	1740	± 20
Cr	232	± 29
Cd	81,3	$\pm 1,5$

6.4.2 Metallmängder, DOC och pH i lakvattnet från behandlad flygaska

pH samt innehållet av Pb, Zn, Cr och DOC (löst organiskt kol) i de olika provernas lakvatten redovisas i Tabell 18 i bilaga B. Generellt visar analysen av proverna att bly är den metall som finns i störst mängd i lakvattnet. pH-värdet i försöken varierar mellan 11,8 och 12,6.

För att kunna dra ytterligare slutsatser av analysresultaten utvärderades dessa med hjälp av dataprogrammet Umetrics [70]. En empirisk modell för lakvattnets pH samt innehåll av Pb, Zn, Cr och DOC beräknades, baserad på multipel linjär regression. De empiriska sambanden redovisas i bilaga B. Analysresultaten för Cd var angivna under detekteringsgränsen och uteslöts därför från utvärderingen.

Signifikanta faktorer

Enligt modellen för DOC (löst organiskt kol) ökar mängden i lakvattnet med ISA, L/S-kvot och temperatur samt interaktionerna ISA-tid, L/S-atmosfär och tid-atmosfär. Försökstiden enskilt har ingen signifikant påverkan. Ökad O₂-halt i atmosfären samt interaktionerna ISA-L/S, ISA-temperatur, L/S-tid och temperatur-atmosfär påverkar innehållet av DOC i lakvattnet negativt.

Modellen för pH-värdet i lakvattnet visar att en större mängd ISA och högre L/S-kvot ger högre pH-värden. Däremot ger högre temperatur, längre försökstid och interaktionerna mellan ISA-temperatur, L/S-atmosfär samt temperatur-tid lägre pH-värden i lakvattnet. Atmosfären (anaerob/aerob miljö) har inte enskilt någon signifikant inverkan på lakvattnets pH.

För metallerna Pb, Zn och Cr redogörs det i Tabell 8 vilken inverkan, positiv eller negativ, de signifikanta ($\alpha = 0,05$) faktorerna har på utlakad mängd metall. Även de faktorer som ej är signifikanta redogörs i tabellen.

Tabell 8. Olika faktorerers signifikanta inverkan i modellerna för Pb, Zn och Cr. + anger positiv signifikant inverkan av faktorn ($\alpha = 0,05$), - negativ signifikant inverkan ($\alpha = 0,05$) och 0 ingen signifikant inverkan.

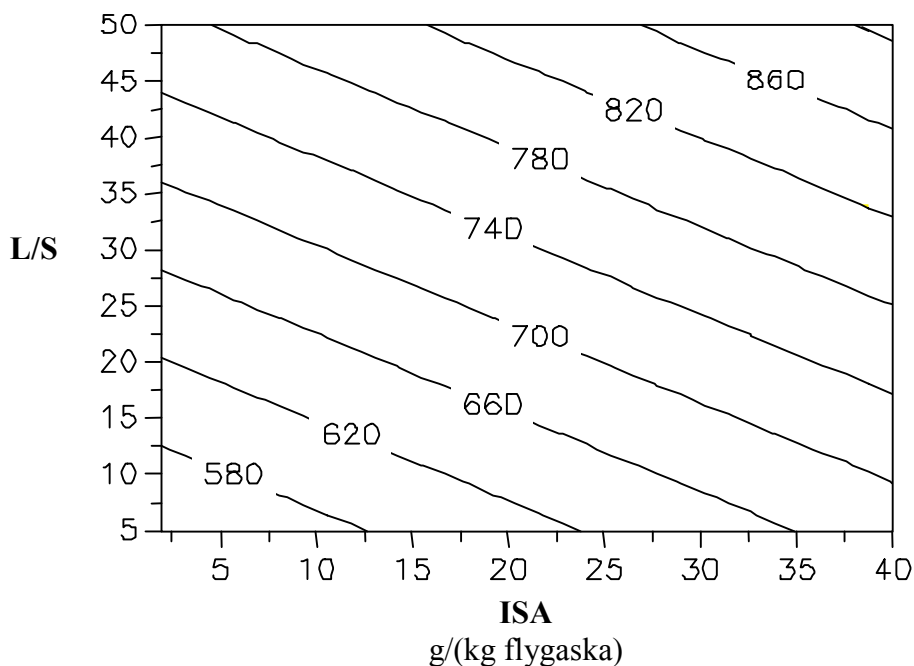
Table 8. Different factors significance in the models for Pb, Zn and Cr. + indicates positive significant effect ($\alpha = 0,05$), - negative significant effect ($\alpha = 0,05$) and 0 no significant effect.

	ISA	L/S	temp	tid	atm	ISA-temp	ISA-tid	L/S-temp	L/S-tid	L/S-atm	temp-tid
Pb	+	+	-	-	0	0	0	0	0	0	-
Zn	+	+	-	-	0	+	+	0	0	+	-
Cr	0	+	-	-	0	+	+	+	-	+	-

I modellen för Zn finns atmosfären (anaeroba/aeroba förhållanden) med som en faktor, denna har enskilt ingen signifikant inverkan på utlakade mängder av metallen. Däremot kommer atmosfären in i interaktionen L/S-atmosfär. I datorprogrammet [70] som

användes för att ta fram modellerna måste den enskilda faktorn finnas med i modellen då den förekommer i en interaktion. Detta är anledningen till att atmosfären finns med i modellen för Zn samt att ISA och atmosfären finns med i modellen för Cr.

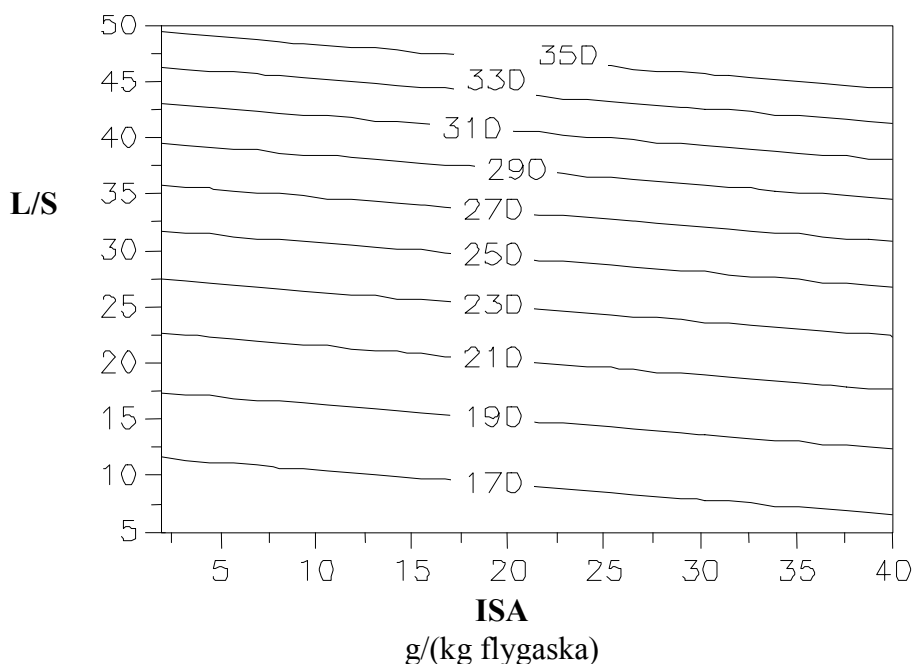
För Pb ökar mängden som lakas ut med ökande mängd ISA och högre L/S-kvot (Figur 10). Däremot minskar mängden med högre temperatur och längre försökstid samt interaktionen temperatur-tid. Utlakningen av Pb påverkas inte av atmosfären (anaeroba/aeroba förhållanden).



Figur 10. Utlakningen av Pb som funktion av ISA och L/S-kvot vid konstant temperatur (4°C), försökstid (0,2 dygn) och atmosfär (0 % O_2). Mängden Pb är angiven i mg/(kg TS flygaska). L/S-kvoten 5-50 motsvarar en deponeringstid på 125-1250 år.

Figure 10. Leaching of Pb as a function of ISA and L/S at constant temperature (4°C), time (5 h) and atmosphere (0 % O_2). The content of Pb is expressed in mg/(kg TS fly ash). L/S 5-50 correspond to a landfill time of 125-1250 years.

Enligt modellen ökar mängden Zn i lakvattnet med ökande mängd ISA och högre L/S-kvot (Figur 11) samt med interaktionerna ISA-temperatur, ISA-tid och L/S-atmosfär. Temperatur och försökstid samt interaktionen temperatur-tid har en negativ inverkan på lakningen av Zn. Atmosfären (anaerob/aerob miljö) har enskilt ingen signifikant inverkan på den utlakade mängden Zn.



Figur 11. Utlakningen av Zn som funktion av ISA och L/S-kvot vid konstant temperatur (4°C), försökstid (0,2 dygn) och atmosfär (0 % O₂). Mängden Zn är given i mg/(kg TS flygaska). L/S-kvoten 5-50 motsvarar en deponeringstid på 125-1250 år.

Figure 11. Leaching of Zn as a function of ISA and L/S at constant temperature (4 °C), time (5 h) and atmosphere (0 % O₂). The content of Zn is given in mg/(kg TS fly ash). L/S 5-50 correspond to a landfill time of 125-1250 years.

För Cr har varken ISA eller atmosfären (anaerob/aerob miljö) enskilt någon signifikant inverkan då det gäller utlakningen. Däremot ökar utlakad mängd med högre L/S-kvot och interaktionerna ISA-temperatur, ISA-tid, L/S-temperatur samt L/S-atmosfär. Mängden Cr i lakvattnet minskar med högre temperatur och längre försökstid. Även interaktionerna mellan temperatur-tid och L/S-tid har en negativ effekt på utlakningen av Cr.

Utlakade mängder av metallerna

Enligt modellerna för Pb, Zn och Cr sker den minsta utlakningen (nära 0 % av deras respektive totalhalter) vid de experimentella förhållandena: 2 g Ca(ISA)₂/(kg flygaska), L/S-kvot 5, 80 °C, 7 dygn samt en atmosfär av 100 % O₂ för de tre metallerna.

Den maximala utlakningen som kunnat påvisas för Pb i de experimentella försöken var drygt 52 % av det totala innehållet i askan, vilket motsvarar 900 mg/(kg TS flygaska). Försökstiden var då 0,2 dygn (5 timmar), L/S-kvoten 50, temperatur 20 °C och mängden ISA 40 g/(kg flygaska). Vid samma förhållanden samt en atmosfär av 21 % O₂ (luft) lakas cirka 6,0 % av Zn och 1,4 % av Cr ut.

För Zn sker maximal utlakning, cirka 8,0 % (580 mg/(kg TS flygaska)), vid 40 g ISA/(kg flygaska), L/S-kvot 50, 4°C, 0,2 dygn samt 100 % O₂. Motsvarande förhållanden för maximal utlakning av Cr, 3,9 % (9,0 mg/(kg TS flygaska)), är 2 g ISA/(kg flygaska), L/S-kvot 50, 4°C, 7 dygn och 100 % O₂.

Enligt tidigare studier av Pavasars [39], med nedbrytning av cellulosa i rumstemperatur, alkaliska förhållanden (pH 13,4) och hög L/S-kvot (200), kommer 15-25 % att brytas ner under de första tre åren, varav cirka 85 % ISA bildas. Nedbrytning av 1 kg cellulosa ger under dessa förhållanden upphov till cirka 200 g ISA. Omräknat till det innehåll av ISA som studerats i denna studie för samdeponering av cellulosahaltigt avfall och aska motsvarar 40 g ISA/(kg flygaska) att cellulosaaavfallet och askan deponeras i förhållandet 1:5 och för 2 g ISA/(kg flygaska) är förhållandet 1:100.

Figur 10 och Figur 11 visar hur innehållet av Pb respektive Zn i lakvattnet förhåller sig till ISA och L/S-kvot, de övriga faktorerna är konstanta (4°C, 0,2 dygn och 0 % O₂). Förhållandena kan relateras till en kompakterad och övertäckt samdeponi av cellulosahaltigt avfall och flygaska i norra Sverige, med deponeringstider mellan 125 och 1 250 år. Förhållandet mellan cellulosahaltigt avfall/flygaska varierar mellan 1:100 och 1:5 (motsvarar 2-40 g ISA/(kg flygaska)). Utlakningen av Pb varierar mellan 33 och 52 % av det totala innehållet av Pb i flygaskan, medan det för Zn mobiliseras mellan 2,3 och 4,8 % av flygaskans totala zinkinnehåll. Vid motsvarande förhållanden för Cr minskar utlakningen från 1,3 till 0,76 % då mängden ISA och L/S-kvoten ökas, mängden ISA är dock inte enskilt en signifikant faktor för utlakning av Cr.

Då försökstiden ökas till 7 dygn kommer 22-43 % Pb att lakas ut, beroende på mängd ISA och L/S-kvot. Motsvarande intervall för Zn och Cr är 0,46-2,6 % respektive 2,7-0,72 %.

Eftersom en stor del av innehållet av Pb (minst 22 %) lakas ut även där förhållandet av cellulosahaltigt avfall/flygaska är lågt (1:100) finns risk för negativ miljöpåverkan och lakvattenbehandling är därför nödvändig. För Zn och Cr mobiliseras mindre mängder i och med en samdeponering (maximalt 4,8 respektive 2,7 %) men eftersom flygaskan innehåller höga halter av Zn behövs behandling av lakvattnet. Utlakningen av Cr från en samdeponi sker däremot inte i några större mängder.

Vid antagandet att 100 ton aska har samdeponerats med 1-20 ton cellulosahaltigt avfall i norra Sverige under anaeroba förhållanden kommer 40-90 kg Pb och 5-35 kg Zn ha lakats ut under deponeringstiden 125-1250 år. Utlakningen av Cr uppgår maximalt till 1 kg.

7 Diskussion

7.1 Resultatanalys av de experimentella försöken

De experimentella försöken visar att närvaron av isosackarinsyra (ISA) ger en ökad utlakning av Pb och Zn, vilket tyder på komplexbindning mellan metallerna och ISA. Enligt beräkningsmodellen för Cr har ISA inte enskilt någon signifikant inverkan på mängden i lakvattnet, men interaktionerna mellan ISA-temperatur och ISA-tid ger viss indikation på komplexbindning med ISA.

Atmosfären (anaerob/aerob miljö) har, enligt modellen, inte någon inverkan på utlakningen av Pb. För utlakningen av Zn och Cr har inte heller atmosfären enskilt någon signifikant inverkan men interaktionen mellan ökad mängd O₂ och L/S-kvot ger emellertid en ökad mobilitet av metallerna. För Cr kan detta förklaras med att dess mobilitet är beroende av pe.

Den minskade utlakningen av Pb, Zn och Cr på grund av högre temperatur och längre försökstid, samt interaktionen dem emellan, kan förklaras av bildandet av stabila sekundära faser av respektive metall. Inom ramen för detta projekt har inte mineralfasbildning studerats, men från tidigare undersökningar kan slutsatsen dras att flera processer kan bidra till metallfastläggning. I det här fallet är det möjligt att hydrat- och silikatfaser har den största effekten på den minskade mobiliteten för metallerna vid ökad försökstid.

Resultaten från de experimentella försöken ger en indikation på hur stor utlakning som kan förväntas i samdeponi med aska och cellulosahaltigt material vid alkaliskt pH, även om det är osäkert om försökstiden är tillräcklig för uppskattningen av deponeringstiden m h a L/S. Om 1 ton cellulosa och 100 ton aska antas samdeponeras under förhållanden som motsvarar 250 år i en kompakterad och övertäckt deponi vid medeltemperaturen för det svenska sommarhalvåret (L/S-kvot 10, anaeroba förhållanden, 15 °C) visar försöken att cirka 31 % av det totala innehållet av Pb i askan kommer att lakas ut. För Zn och Cr är motsvarande utlakad halt cirka 1,8 respektive 1,0 % av det totala innehållet. Om mängden ISA ökar genom att 20 ton cellulosahaltigt avfall och 100 ton aska samdeponeras ökar utlakningen av Pb och Zn till 39 respektive 2,3 % av totalhalterna. För Cr minskar däremot utlakningen att till drygt 0,6 %.

Utlakningen ovan motsvarar 54-68 kg Pb, 13-17 kg Zn och 0,1-0,2 kg Cr. Trots att flygaskan innehåller större mängder av Zn än Pb så visar alltså lakvattnet på högre innehåll av Pb än Zn. En anledning till detta kan vara mobilitet vid olika pH-värden. Enligt Ecke [6] återfinns Zn i den fasta fasen Zn(OH)₂ vid pH-värden mellan 9-11. Vid högre pH-värden dominerar lösliga hydroxider av Zn. För Pb däremot dominerar lösliga faser vid pH-värden över 9 [6].

Förhållandena i de experimentella försöken har valts utifrån miljön i en deponi. För andra tillämpningar med kombinationen aska och cellulosa kan dock förhållanden skilja sig kraftigt. För att veta hur komplexbildningen med ISA påverkar utlakningen av

metaller vid t ex användandet av slam och flygaska som konstruktionsmaterial i väggkroppar krävs därmed ytterligare studier.

7.2 Risker med att kombinera aska och cellulosa

Eftersom icke-biologisk nedbrytning främst sker vid höga pH kan det alkaliska lakvattnet från askorna leda till en spjälkning av cellulosa vid samdeponering eller andra tillämpningar med kombination av t ex aska och slam. Spjälkningen ger främst upphov till den lösliga organiska syran ISA (isosackarinsyra).

Den främsta risken med en samdeponering bedöms vara en ökad mobilisering av metaller i askan i och med komplexbindningen med nedbrytningsprodukten ISA. Även ett minskat pH-värde i delar av upplaget till följd av bildning av organiska syror under biologisk nedbrytning av cellulosa kan ge ökad metallmobilitet. Vid ett lågt pH-värde ökar mobiliteten hos de flesta metaller. Dessutom kan koldioxiden som bildas under den biologiska nedbrytningen leda till negativa effekter. Koldioxiden leder vanligtvis till en fastläggning av många metaller genom karbonatisering men en för stor mängd koldioxid kan ge en nedbrytning av metallkarbonater och på så sätt frigöra metaller samt minska upplagets syraneutraliseringsförmåga. Karbonatisering kan också leda till en nedbrytning av kalcium-silikat-hydrat-faser vilket frigör metaller.

Ytterligare en risk som föreligger vid samdeponering är att askornas innehåll av metaller kan komma att inhibera mikroorganismerna och på så sätt hindra en biologisk nedbrytning av cellulosa och ISA. Minskad nedbrytningshastighet är dock inte alltid negativt. Vid tillämpningar såsom tätskikt av slam och aska i deponier är det en fördel om det cellulosahaltiga materialet hindras från att brytas ned.

7.3 Möjligheter med att kombinera aska och cellulosa

En positiv effekt av att samdeponera aska och cellulosa är att den biologiska nedbrytningen av cellulosa och ISA kan stimuleras genom att pH hindras från att sjunka till låga värden. Den bildade koldioxiden kan även leda till en karbonatisering av askan. Karbonatisering påverkar lakningen av ett flertal metaller och vid svagt alkaliska förhållanden (pH 8,3) minskar tillgängligheten för de flesta metaller utom Al [6]. Närvaro av kalcium och kisel kan även leda till bildning av olika kalcium-silikat-hydrat-faser vilket minskar metallmobiliteten. Metaller kan bli införlivade i den kristallina strukturen men binds även kemiskt eller adsorberas vid dess yta [6].

För tillämpningar där nedbrytning av cellulosa vill undvikas, t ex i blandningar av aska och slam för tätskikt i deponier, kan det vara lämpligt att tillföra en tillräcklig mängd aska så att pH blir starkt alkaliskt, eftersom den biologiska nedbrytningen främst sker vid neutrala pH. Den icke-biologiska nedbrytning som gynnas av höga pH är troligtvis en långsammare process jämfört med biologisk nedbrytning. För att klargöra nedbrytningshastigheten krävs dock ytterligare studier.

En annan möjlighet med att kombinera aska och cellulosahaltigt material är att metaller selektivt kan separeras i och med komplexbildningen med ISA. Detta förutsätter dock att en signifikant nedbrytning av cellulosan sker genom spjälkning (icke-biologisk nedbrytning). I avsnittet nedan diskuteras olika tillämpningar med processtyrning för att selektivt separera metaller genom komplexbildning och fastlägga metaller genom karbonatisering.

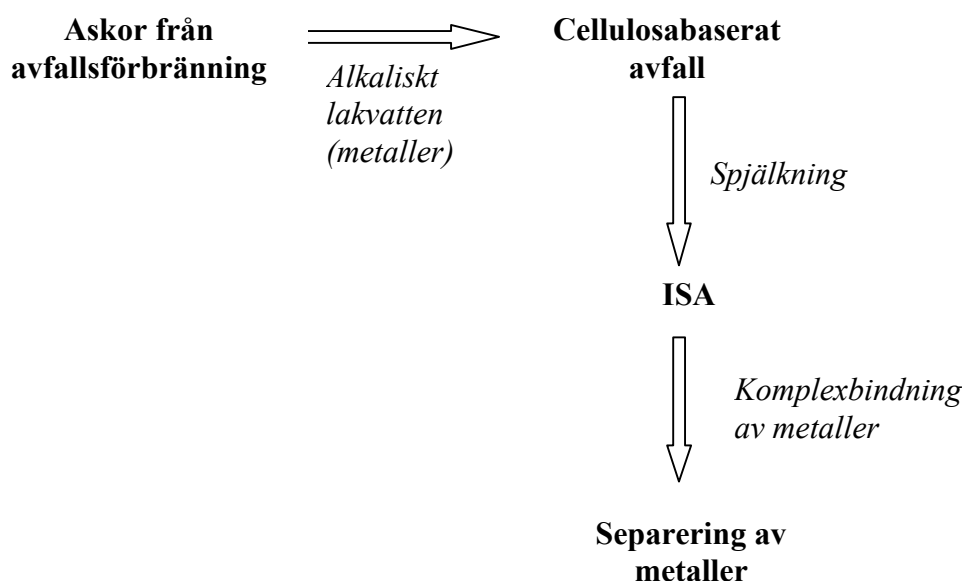
7.3.1 Tillämpningar

Tre aspekter är av intresse med avseende på tillämpningar för att förhindra att miljöfarliga metaller lakas ut vid en samdeponering eller sambehandling av cellulosabaserat material och askor:

- Mobilisering av metaller: En spjälkning av cellulosa ger upphov till ISA som kan komplexbinda metaller från askan. Detta innebär en möjlighet att genom exempelvis lakning separera bort metaller.
- Fastläggning av metaller: Biologisk nedbrytning av cellulosa ger metan och koldioxid som produkter. Koldioxiden kan leda till en karbonatisering av metaller och på så sätt en fastläggning av dessa inom avfallet. Även bildningen av kalcium-silikat-hydrat-faser ger en möjlighet till fastläggning av metaller.
- Mobilisering följt av fastläggning: Vid en kombination av spjälkning och en efterföljande biologisk nedbrytning kan metaller dels separeras bort och sedan kan de resterande mängderna fastläggas inom avfallet.

För att enbart separera metaller krävs en processtyrning så att en signifikant spjälkning av cellulosa sker under inflytande av det alkaliska lakvattnet från askan. Från spjälkningsprocessen kommer den lösliga syran ISA att bildas och komplexbinda metaller från askan. Genom lakning kan sedan metallkomplexen separeras och det återstående avfallet deponeras.

För att möjliggöra denna tillämpning måste den biologiska aktiviteten hindras genom att hämma den mikrobiella tillväxten, vilket kan ske genom att låta spjälkningen ske under en tillräckligt hög temperatur som mikroorganismerna inte kan växa i. En annan möjlighet att hämma den biologiska aktiviteten vore att minska koncentrationen av ett eller flera näringsämnen. Detta skulle dock kräva en förbehandling av askan eftersom den tillsammans med cellulosaavfallet kommer att innehålla alla nödvändiga näringsämnen. En tredje möjlighet är att askans innehåll av metaller är så pass högt att det inhiberar den mikrobiella tillväxten. Vid en hög metallhalt i askan är det emellertid troligt att ISA:s kapacitet att komplexbinda metallerna är otillräcklig. Tillämpningen för att separera metaller visas schematiskt i Figur 12.

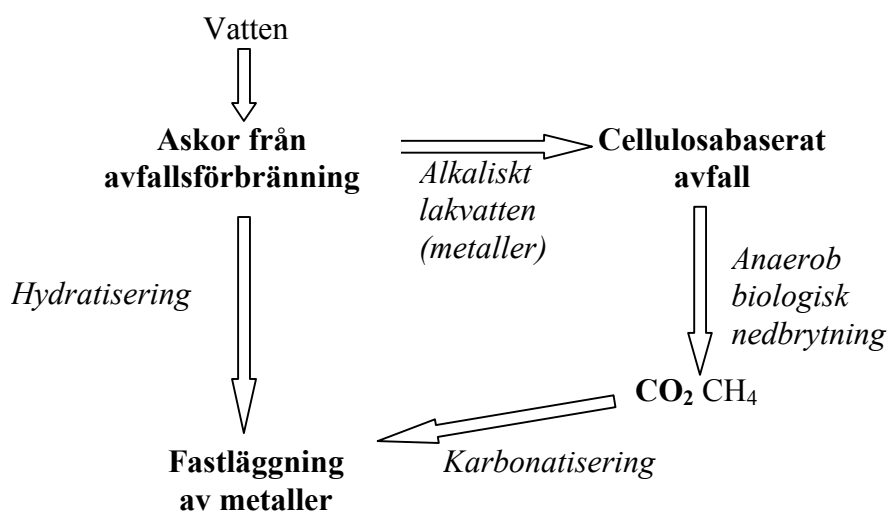


Figur 12. Schematisk översikt över separering av metaller genom komplexbindning med ISA.

Figure 12. Schematic overview for the separation of metals through complex binding with ISA.

En in-situ produktion av koldioxid från biologisk nedbrytning ger en möjlighet att fastlägga metallerna från askan genom karbonatisering (Figur 13). I och med lakvattnet från askan kan en neutral eller svagt alkalisk miljö erhållas vilket gynnar den biologiska nedbrytningen. För att askans buffertkapacitet inte ska förbrukas av de fettsyror som bildas under acidogenesen bör askan och cellulosaaavfallet vara separerade från varandra. Om askans metallrika lakvatten står i kontakt med cellulosan kan således metallerna fastläggs i cellulosaaavfallet. Även i askan kan metaller fastläggas i och med bildning av kalcium-silikat-hydrat-faser som följd av ett tillskott av vatten. Då metallerna är fastlagda dels i askan och dels i cellulosan kan materialen sedan deponeras.

Risker med denna ovan beskrivna tillämpning är att en okontrollerad produktion av koldioxid kan leda till en nedbrytning av bildade karbonater och således en mobilisering av metaller. Dessutom föreligger viss risk att lakvattnet från askan innehåller en så hög koncentration av metaller att mikroorganismernas tillväxt hämmas.

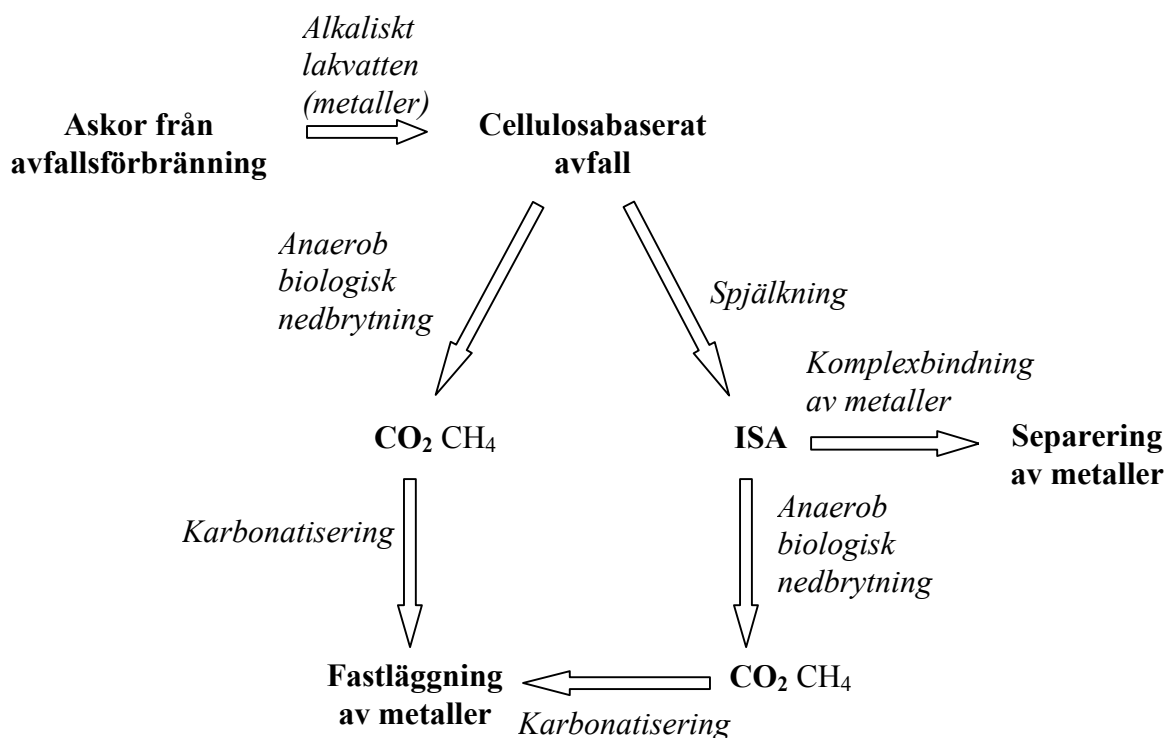


Figur 13. Schematisk översikt över fastläggning av metaller genom karbonatisering och hydratisering.

Figure 13. Schematic overview for the binding of metals through carbonation and hydration.

Även en kombination av de ovan nämnda tillämpningarna är möjlig (Figur 14). Askan och cellulosaaavfallet hålls separerade. Genom att cellulosan står i kontakt med lakvattnet från askan finns möjlighet att både en spjälkning och en biologisk nedbrytning av cellulosan kan ske. En spjälkning av cellulosan skulle leda till att den biologiska nedbrytningen påskyndas i och med att cellulosan delas upp i mindre enheter som är lättare för mikroorganismerna att bryta ner. ISA kan komma att komplexbinda metaller och genom lakning kan dessa separeras. Metaller kan även fastläggas dels i cellulosaaavfallet som karbonater och dels i askan till följd av bildade kalcium-silikat-hydrat-faser.

I praktiken finns risk för att det är svårt att kombinera askans lakvatten och cellulosan på ett sådant sätt att både separation och fastläggning av metaller blir möjlig. En nedbrytning av ISA som har komplexbundit metaller kan leda till att dessa åter blir tillgängliga för kemiska reaktioner så att en separation omöjliggörs. Dessutom kan, som tidigare nämnts, ett överskott av koldioxid leda till en nedbrytning av karbonater.



Figur 14. Schematisk bild över separering av metaller genom komplexbildning och fastläggning av metaller genom karbonatisering.

Figure 14. Schematic overview for separation of metals through complex binding and binding of metals through carbonation.

De experimentella försöken i denna studie visar på den teoretiska möjligheten att utveckla tekniker för sambehandling av cellulosahaltigt avfall och flygaska för att separera metaller från askan och sedan deponera resterande del. Utlakningen av metallerna kan påverkas genom att styra olika faktorer. Genom att sambehandla cellulosahaltigt avfall och flygaska i förhållandet 1:5 med en L/S-kvot på 50 vid rumstemperatur under kort tid (5 timmar) och med luft som atmosfär kan upp till 52 % av flygaskans innehåll av Pb lakas ut samt Zn och Cr i lägre halter, 6,0 respektive 1,4 %. Eftersom behandlingen kan ske i luft och i rumstemperatur samt att den bara behöver pågå under några timmar öppnas möjligheter att utveckla en enkel och kostnadseffektiv metod. Eventuellt måste dock cellulosaavfallet förbehandlas för att tillräckliga mängder ISA ska bildas, vilket kan ta upp till tre år [39].

8 Slutsatser

Eftersom det finns ett flertal tillämpningar där cellulosahaltigt material och aska kommer i kontakt med varandra, både inom och utanför en deponi, har denna studie syftat till att sammanställa information och göra experimentella försök för att klargöra effekterna av att blanda dessa material. Litteraturstudien visar på att kombinationen aska och cellulosa påverkar både mobiliseringen av metaller i askan och nedbrytningen av cellulosan på ett flertal sätt.

8.1 Utlakning

Aska från avfallsförbränning och vissa biobränslen innehåller förhöjda halter av metaller som under vissa förhållanden kan mobiliseras och lakas ut då den utsätts för vatten. Hur metallerna är bundna i askan är därmed avgörande för lösligheten. Lösligheten påverkas även av pH, redoxförhållandet och närvaron av komplexbildare.

Alkalisk aska kan bidra till att pH-värdet i cellulosahaltiga material höjs, men utgår man från ren aska kan å andra sidan inblandningen av cellulosa göra att pH-värdet sjunker, i extrema fall ner till 4-5, på grund av den biologiska nedbrytningen. När det gäller metallmobiliseringen i aska finns därmed risk för ökad utlakning av askans metaller då den blandas med cellulosa. Ökad utlakning av metaller vid kombinationer av aska och cellulosa kan även orsakas av komplexbildning mellan lösliga sockersyror från nedbrytningen av cellulosan och metaller i askan. De experimentella försöken i denna studie har visat att nedbrytningsprodukten isosackarinsyra (ISA) bidrar till ökat innehåll av Pb och Zn i lakvattnet. Med förhållanden som i en kompakterad och övertäckt deponi med en deponeringstid på 250 år ökar utlakningen av Pb från 31 till 39 % då halten av ISA ökar 20 gånger. Motsvarande höjning för Zn är 1,8 till 2,3 %.

Karbonatisering och hydratisering är faktorer som kan bidra till fastläggning av metaller så att utlakningen hindras. Vid karbonatisering har det i försök med en karbonatiserad flygaska i en svagt alkalisk miljö (pH 8,3) visats att tillgängligheten reduceras för de flesta metaller utom för Al. Vid högre pH (12,6) är det dock färre metaller som fastläggs genom karbonatisering. Hydratisering leder till bindning av kalcium-silikat-hydrat- och kalcium-aluminosilikat-hydrat-faser som minskar metallmobiliteten både genom kemisk bindning och adsorption.

Även det fasta organiska materialet som bildas i en organisk deponi kan vara mycket starka absorbenter för utlakade metaller. Svavelföreningar i avfallet kan dessutom binda fast en del metaller som sulfider under anaeroba förhållanden.

Även om det är möjligt att fastläggning av metaller till viss del kan ske vid samdeponering av aska och cellulosahaltiga material är de negativa effekterna av att samdeponera, med avseende på ökad risk för metallmobilitet, troligtvis övervägande. I vissa tillämpningar, t ex injektering av aska för stabilisering av en avfallsdeponi, bör dock risken för metallutlakning ställas mot fördelarna av att använda askan. De negativa effekterna av att sambehandla aska och cellulosa kan även vändas till positiva i

speciella tillämpningar med processtyrning så att komplexbildningen med ISA kan ge en selektiv tvättning/lakning samtidigt som kvarvarande metaller fastläggs genom karbonatisering.

När det gäller dioxiner är den befintliga litteraturen otillräcklig för att kunna uppskatta om dioxiners mobilitet hos flygaskor påverkas vid samdeponering eller sambehandling med cellulosahaltigt material.

8.2 Nedbrytning av cellulosa

Icke-biologisk nedbrytning sker vid höga pH och har högre potential att bilda komplexbildare jämfört med biologisk nedbrytning. Den främsta nedbrytningsprodukten vid icke-biologisk nedbrytning (spjälkning) av cellulosa är den lösliga syran isosackarinsyra (ISA).

Biologisk nedbrytning av cellulosa dominerar vid neutralt pH och slutprodukterna blir CO_2 och H_2O under aeroba förhållanden och CO_2 och CH_4 under anaeroba förhållanden. Den bildade koldioxiden kan i en blandning av aska och cellulosa bidra till karbonatisering och därmed fastläggning av metallerna i askan. Om det däremot bildas för stora mängder CO_2 finns det risk att karbonaterna istället bryts ned så att metallernas mobilitet ökar. Ytterligare studier är nödvändiga för att kunna avgöra den bildade mängden CO_2 vid kombinationer av cellulosahaltigt material och aska.

För nedbrytningen av cellulosa kan en kombination av aska och cellulosahaltigt material ha vissa positiva effekter genom att pH i det cellulosahaltiga materialet höjs till neutrala eller svagt alkaliska värden. I en avfallsdeponi minskar normalt pH-värdet med tiden vilket medför att den anaeroba biologiska nedbrytningen av cellulosa avtar eftersom de metanogena mikroorganismerna är känsliga för låga pH. Även om samdeponering med aska skulle bidra till en höjning av pH finns det dock en risk i att askans innehåll av toxiska metaller inhiberar mikroorganismerna.

När det gäller nedbrytningshastigheten är den högst vid neutrala pH på grund av den biologiska nedbrytningen. Aerob biologisk nedbrytning är dessutom snabbare än anaerob. Tidigare studier indikerar att även om pH är högt är den icke-biologiska nedbrytningen långsam. Detta skulle betyda att en ökad cellulosanedbrytning fås om andelen aska är relativt låg medan nedbrytningshastigheten minskar vid en hög andel aska. Ytterligare studier med avseende på nedbrytningshastigheten av cellulosa under inverkan av alkaliskt lakvatten med hög metallhalt är dock nödvändigt för att klargöra detta.

9 Rekommendationer och användning

Nedbrytningen av cellulosa påverkas av inblandningen av alkalisk aska. Beroende på tillämpning kan det vara önskvärt med antingen ökad eller minskad nedbrytning av cellulosa. I en deponi kan nedbrytningen stimuleras genom att alkaliskt lakvatten från aska ger upphov till en neutral/svagt alkalisk miljö, vilket gynnar den metanogena anaeroba nedbrytningen. För en tillämpning där nedbrytningen av cellulosa vill hämmas, t ex blandning av aska och slam för tätskikt i deponier, är det däremot lämpligt med en starkt alkalisk miljö.

När det gäller mobiliseringen av metaller i askan påverkas även den av kombinationen aska och cellulosahaltigt material. I blandningar av aska och cellulosa finns en stor risk för ökad utlakning av metaller på grund av komplexbildning med den lösliga nedbrytningsprodukten isosackarinsyra (ISA). Detta gäller främst vid höga pH då ISA bildas vid spjälkning (icke-biologisk nedbrytning) av cellulosa. Med avseende på metallmobiliteten är det därmed inte önskvärt att kombinera aska och cellulosa på ett sådant sätt att starkt alkaliska förhållanden erhålls, såvida det inte sker i speciella tillämpningar med processtyrning så att komplexbildningen med ISA kan ge en selektiv tvättning/lakning.

10 Förslag till fortsatt forskningsarbete

Begränsad information finns tillgänglig om hur snabbt nedbrytningen av cellulosa sker under inverkan av alkaliskt lakvatten med hög metallhalt och det krävs därmed ytterligare studier kring detta med avseende på nedbrytningshastighet.

Hur mycket CO₂ som bildas vid biologisk nedbrytning av cellulosa för kombinationer av cellulosahaltigt material och aska bör även studeras för att klargöra hur koldioxiden påverkar fastläggning av metaller genom karbonatisering.

De experimentella försöken i denna studie har inriktats mot komplexbildning mellan metaller och ISA vid de förhållanden som kan tänkas råda i en deponi. För andra tillämpningar än samdeponering, tex användandet av slam och flygaska som konstruktionsmaterial i väggkroppar, krävs dock ytterligare studier för att klargöra hur komplexbildningen med ISA påverkar utlakningen av olika metaller vid dessa förhållanden.

Grundläggande forskning krävs även för att kunna uppskatta risken för ökad dioxinmobilitet genom komplexbildning med cellulosans lösliga nedbrytningsprodukter.

11 Referenser

- [1] Larsson, P-E. och Westling, O.; "Lakning av vedaska - en laboratoriestudie", IVL-rapport B1325, Institutet för Vatten- och Luftvårdsforskning, Stockholm, 1999
- [2] Bjurström, H., Ilskog E., Berg M.; "Askor från biobaserade bränslen i fjärrvärme- och skogsindustri sektorn— askmängder och askkvalitet", Statens Energimyndighet, 2003 (under tryckning)
- [3] Chandler, A.J., Eighmy, T.T., Hartlén, J., Hjelmar, O., Kosson, D.S., Sawell, S.E., Van der Sloot, H.A., Vehlow, J.; "Municipal solid waste incineration residues", Studies in Environmental Science 67, Elsevier Science B.V. Amsterdam, 1997
- [4] Kullberg, S.; "Fosfatstabilisering av flygaska från avfallsförbränning", FoU 124, Stiftelsen REFORSK, 1995
- [5] Kinda, A., Noma, Y., Imada, T.; "Chemical speciation and leaching properties of elements in municipal incinerator ashes", Waste Management, Vol. 16, No. 5/6, pp. 527-536, 1996
- [6] Ecke, H.; "Carbonation for Fixation of Metals in Municipal Solid Waste Incineration (MSWI) Fly Ash", Doctoral Thesis, Institutionen för Samhällsbyggnadsteknik, Avdelningen för Avfallsteknik, Luleå tekniska universitet, Luleå, 2001
- [7] Barna, R., Rethy, Z., Imyim, A., Perrodin, Y., Moszkowicz, P., Tiruta-Barna, L. "Environmental behaviour of a construction made of a mixture of hydraulic binders and air pollution control residues from municipal solid waste incineration Part 1. Physico-chemical characterisation and modelling of the source term", Waste Management, Vol. 20, pp. 741-750, 2000
- [8] Ubbriaco, P., Bruno, P., Traini, A., Calabrese, D.; "Fly Ash Reactivity", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 66, pp. 293-305, 2001
- [9] Mizutani, S., Yoshida, T., Sakai, S., Takatsuki, H.; "Release of metals from MSWI fly ash and availability in alkali condition", Waste Management, Vol. 16, No. 5/6, pp. 537-544, 1996
- [10] Steenari, B-M. & Lindqvist, O.; "Stabilisation of biofuel ashes for recycling to forest soil", Biomass and bioenergy, Vol. 13, No 1-2, pp. 39-50, 1997
- [11] NUTEK; "Kemisk stabilitet hos restprodukter från förbränning av biobränsle", NUTEK-rapport 1997:74, Stockholm, 1997
- [12] Maurice, C., Lagerkvist, A.; "Utveckling av bottentätning för avfallsupplag baserad på vedaska", FoU 146, Stiftelsen REFORSK, 1998
- [13] Pohlandt, K., Srecker, M., Marutzky, R.; "Ash from the combustion of wood treated with inorganic wood preservatives: element composition and leaching", Chemosphere, Vol. 26, No.12, 1993
- [14] Solo-Gabriele, H.M., Townsend, T.G., Messick, B., Calitu, V.; "Characteristics of chromated copper arsenate-treated wood ash", Journal of Hazardous Materials, B89, pp. 213-232, 2002

-
- [15] Berg M., Bjurström H., Nordin A., Wikman K.; "Termisk rening av askor", Värmeforskrappport, 2003
- [16] Kawakami, I., Esaki, M., Tetsuyama, I., Sumitomo, M.; "Immobilization of fly ash from MSW incinerators and ash-melting furnaces", Waste Management, Vol. 16, No. 5/6, pp. 483-489, 1996
- [17] Van Herck, P., Vandecasteele, C.; "Evaluation of the use of a sequential extraction procedure for the characterization and treatment of metal containing solid waste", Waste Management, Vol. 21, pp. 685-694, 2001
- [18] Bozkurt S., Monero L., Neretnieks I.; "Long-term processes in waste deposits", KTH, december 1999
- [19] Ecke, H., Kylefors, K., Lagerkvist, A.; "Karakterisering och omhändertagande av botten- och flygaska vid Dåvamyrens avfallsanläggning", Rapport 1997:5, Avdelningen för upplagsteknik, Luleå tekniska universitet, 1997
- [20] Förstner U.; "Metal speciation in solid wastes – factors affecting mobility", In Landner L (eds), Speciation of metals in water, sediment and soil systems, Springer-Verlag, Berlin, Germany, pp 13-41, 1986
- [21] Stumm W.; "Chemistry of soil-water interface", John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 1992
- [22] Flyhammar, P.; "Tungmetaller i kommunala avfallsupplag", AFR-REPORT 231, Naturvårdsverket, Stockholm, 1998
- [23] Flyhammar, P., Bendz, D., Bozkurt, S. och Ohlsson, T.; "Sardina '99, Seventh Waste and Landfill Symposium" – en sammanställning av aktuell deponiforskning, AFR-REPORT 286, Naturvårdsverket, Stockholm, 2000
- [24] Taylor, HFW; "Cement Chemistry", Second edition, Thomas Telford Publishing, London, Storbritannien, 1997
- [25] Ricou-Hoeffer, P., Lecuyer, I., Le Cloirec, P.; "Experimental design methodology applied to adsorption of metallic ions onto fly ash", Water Research, Vol. 35, No. 4, pp. 965-976, 2001
- [26] Rose, J., Moulin, I., Hazemann, J-L., Masion, A., Bertsch, P.M., Bottero, J-Y., Mosnier, F., Haehnel, C.; "X-ray adsorption spectroscopy study of immobilization processes for heavy metals in calcium silicate hydrates: 1. case of lead", Langmuir, Vol. 16, pp. 9900-9906, 2000
- [27] Ziegler, F., Scheidegger, A.M., Johnson, C.A., Dähn, R., Wieland, E.; "Sorption mechanisms of zinc to calcium silicate hydrate: X-ray adsorption fine structure (XAFS) investigation", Environmental Science Technology, Vol. 35, pp. 1550-1555, 2001
- [28] Ecke, H., Lagerkvist, A.; "Anaerobic treatment of putrescible refuse (ATPR)", Report 2000:01, Avdelningen för avfallsteknik, Luleå tekniska universitet, Luleå, 2000
- [29] Bailey, J.E., Ollis, D.F.; "Biochemical engineering fundamentals", Second edition, McGraw-Hill Publishing Company, 1986
- [30] Ander Paul, WURC, SLU, Uppsala, e-mail 2003-01-17
- [31] Ander P., Eriksson K.-E. L.; Svensk Papperstidning, 78:18, 643-652, 1975

-
- [32] Chen, H.; "Anaerobic degradation of carbohydrates in municipal solid waste landfill", Licentiate thesis 1995:40 L, Tekniska högskolan i Luleå, Luleå, 1995
- [33] Barlaz, M.A., Schaefer, D.M., Ham, R.K.; "Bacterial population development and chemical characteristics of refuse decomposition in a simulated sanitary landfill", *Applied and environmental microbiology*, pp. 55-65, 1988
- [34] Petre, M., Zarnea, G., Adrian, P., Gheorghiu, E.; "Biodegradation and bioconversion of cellulose wastes using bacterial and fungal cells immobilized in radiopolymerized hydrogels", *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 27 pp. 309-332, 1999
- [35] Askarieh, M.M., Chambers, A.V., Daniel, F.B.D., FitzGerald, P.L., Holtom, G.J., Pilkington, N.J., Rees, J.H.; "The chemical and microbial degradation of cellulose in the near field of a repository for radioactive wastes", *Waste Management*, Vol. 20, pp. 93-106, 2000
- [36] Campbell, N.A.; "Biology", Third edition, The Benjamin/Cummings Publishing Company Inc., California, USA, 1993
- [37] Sjöström, E.; "Wood chemistry: Fundamentals and Applications", Second edition, Academic Press, San Diego, USA, 1993
- [38] Roberts, J.C., Au, C.O., Bown, R., Dunlop-Jones, N., Gess, J.M., Horn, D., Lafuma, F., Lindström, T., Linhart, F., Marton, J., Murry, S.G., Onabe, F., Roberts, G.A.F.; "Paper chemistry", Second edition, Chapman & Hall, Glasgow, 1996
- [39] Pavasars, I.; "Characterisation of organic substances in waste materials under alkaline conditions", Doctoral thesis, Lindköpings universitet, 1999
- [40] Whistler R L and BeMiller J N; "Alcaline degradation of polysaccharides", *Advances in carbohydrate chemistry*, Vol 13, Ed Wolfrom M L. New York, Academic Press, pp. 289-329.
- [41] Ziderman I., Bel-Ayche J.; "Specific hydroxide ion catalysis of the endwise depolymerization of cellulose", *Journal of Applied Polymer Science*, No 22, p 711, 1978
- [42] Van Loon L.R., Glaus M.A.; "Experimental and theoretical studies on alkaline degradation of cellulose and its impact on the sorption of radionuclides", *PSI Breicht*, No 98-07, Paul Scherrer Institute, Villigen, Switzerland, 1998
- [43] Vercammen, K.; "Complexation of calcium, thorium and europium by α -isosaccharinic acid under alkaline degradation", Diss. ETH No. 13466, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 2000
- [44] Moreton, A.D.; "Thermodynamic modelling of the effect of hydroxylcarboxylic acids on the solubility of plutonium at high pH", *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol. 294, Materials Research Society, Pittsburgh, USA, 1993
- [45] Vercammen, K., Glaus, M.A. and Van Loon, L.R.; "Complexation of calcium by α -isosaccharinic acid under alkaline conditions", *Acta Chemica Scandinavica*, 1999, Vol 53, pp 241-246, 1999
- [46] Greenfield, B.F., Holtom, G.J., Hurdus, M.H., O'Kelly, N., Pilkington, N.J., Rosevear, A., Spindler, M.W., Williams, S.J.; "The identification and degradation

- of isosaccharinic acid, a cellulose degradation product”, Materials Research Society symposia proceedings, Vol. 353, Material Research Society, 1995
- [47] Bradbury M.H., Van Loon L.R.; ”Cementious Near-Field Sorption Data Bases for Performance Assessment of a L/ILW Repository in a Palfris Marl Host Rock”, PSI Breicht, No 98-01, Paul Scherrer Institute, Villigen, Switzerland, 1998
 - [48] RVF; ”Täckning av deponier med blandning av avloppsslam och aska – Erfarenhet, beständighet och andra egenskaper”, RVF Rapport 02:18, november 2002
 - [49] Garcia, J-L., Patel B.K.C., Ollivier, B.; ”Taxonomic, Phylogenetic, and Ecological Diversity of Methanogenic Archaea”, *Anaerobe*, Vol. 6, pp. 205-226, 2000
 - [50] Holtom G J, O’Kelly N, Grant W E, Malpass J, Widdowson D and Rosevear A.; ”The microbial ecology of cemented low level and intermediate level radioactive wastes”, *Biotechnology ’94. Proceedings of the second international symposium on environmental biotechnology*, Brighton, United Kingdom, July 1994
 - [51] Gardiner M P, Holtom G J and Swanton S W.; ”Influence of colloids, microbes and other perturbations on the near-field source term”, Presented at the RSC symposium on the chemistry of radionuclide containment in radioactive waste disposal, Loughborough University, December 1997
 - [52] Lu James C.S., Eichenberger B., Stearns R.J.; ”Leachate from Municipal Landfills – Production and Management”, *Pollution Technology Review*, No. 119, 1985
 - [53] Wennerström M.; ”Komplexbildning mellan metalljoner och vedpolymerer”, Institutionen för pappers- och massateknik, KTH, 1996
 - [54] Stumm W., Morgan J.; *Aquatic Chemistry*, Wiley Int. New York, 2nd ed., 1981
 - [55] Martell A.E., Smith, R.M., ”Critical Stability Constants”, Plenum Press, New York, 1979-1989
 - [56] Hagberg, J.; ”Metal complexing abilities of products obtained from alkaline degradation of cellulose: complexation of isosaccharinic acid with copper”, Examensarbete i kemi, Tema vatten i natur och samhälle, Linköpings universitet, 1997
 - [57] Van Duin M., Peters J.A., Kieboom A.P.G., Bekkum H.; ”A general coordination-ionisation scheme for polyhydroxy carboxylic acids in water”, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 108, 57-60, 1989
 - [58] Greenfield B.F., Hurdus M.H., Spindler M.W. and Thomason H.P.; ”The effects of the products from the anaerobic degradation of cellulose on the solubility and sorption of radioelements in the near field”, *Nirex Report NSS/R376*, Didcot, United Kingdom, Nirex 1997.
 - [59] Fanger G., Skagius K., Wiborgh M.; ”Complexing agents in SFR”, Projekt SAFE, R-01-04, SKB, januari 1997
 - [60] Greenfield B.F., Moreton A.D., Spindler M.W., Williams S.J. and Woodmark D.R.; ”The effects of degradation of organic materials in the near field of a radioactive waste repository”, In *scientific basis for Nuclear Waste Management XV*, Materials research society, Pittsburgh, pp. 299-306, 1992

-
- [61] Schubert J., Lindenbaum A.; "Stability of alkaline earth-organic acid complexes by ion changes", J. Am. Chem. Soc. 74, 3529-3532, 1952
- [62] Bozkurt S., Neretnieks I.; "Transport and degradation processes in landfills literature survey", KTH, 1997
- [63] Ciavatta C., Govi M., Pasotti L., Sequi P.; "Evaluation of heavy metals during stabilization of organic matter in compost produced with municipal solid waste", Bioresource Technology, 43, 147-153, 1993
- [64] Lagerleff J.V., Biersdorf G.T., Milberg R.P., Bower D.L.; "Effects of incubation and liming on yield and heavy metal uptake by rye from sewage-sludge soil", Journal of Environmental Quality, 6, 427-431, 1977
- [65] Jones L.H.P., Jarvis S.C.; "The Fate of Heavy Metals", The Chemistry of Soil Process, ed. D.J. Greenland & M.H.B. Hayes, 593-620, 1981
- [66] Osako M., Kim Y.-J., Lee D.-H.; "A pilot and field investigation on mobility of PCDDs/PCDFs in landfill site with municipal solid waste incineration residues", Chemosphere, Vol. 48, No. 8, pp. 849-856, 2002
- [67] Schramm K.-W., Merk M., Henkelmann B., Kettrup A.; "Leaching of PCDD/F from fly ash and soil with fire-extinguishing water", Chemosphere, Vol. 30, No. 12, pp. 2249-2257, 1995
- [68] Sakai S., Urano S., Takatsuki H.; "Leaching behavior of PCBs and PCDDs/DFs from some waste materials", Waste Management, Vol. 20, pp. 241-247
- [69] Haigh S.D.; "A review of the interaction of surfactants with organic contaminants in soil", The Science of the Total Environment, Vol. 185, No. 1-3, pp. 161-170, 1996
- [70] Umetrics; Modde, version 6.0, Umetrics AB, Umeå, Sverige, 2001
- [71] Eighmy, T.T., Euseden Jr, J.D., Marsella, K., Hogan, J., Domingo, D., Krzanowski, J.E., Stämpfli, D.; "Particle petrogenesis and speciation of elements in MSW incineration bottom ashes, Environmental aspects of construction with waste materials", editor Goumons, J.J.J.R., van der Sloot, H.A., Albers, Th.G. (1994) Elsevier Science B.V. Amsterdam, 1994
- [72] Whistler, R.L., Wolfrom, M.L., BeMiller, J.N.; "Methods in carbohydrate chemistry", Vol 2, Academic Press Inc, New York, 1963
- [73] Borén, Hans, professor i kemi vid institutionen för kemi, Linköpings universitet, Linköping, e-mail 2002-11-20
- [74] Box, G.E.P., Hunter, W.G., Hunter, J.S.; "Statistics for experimenters", John Wiley & Sons, New York, 1978

Bilagor

- A Kemiskt innehåll i askor
- B De experimentella försöken

A Kemiskt innehåll i askor

A.1 Vedaska

Tabell 9 visar det kemiska innehållet i flygaska från förbränning av trä i en CFB-panna och bottenaska från förbränning av trä med inblandning av bark i en Stoker-panna [10].

Tabell 9. Innehåll i flygaska från förbränning av trä i en CFB-panna och bottenaska från förbränning av trä med inblandning av bark i en Stoker-panna [10].

Table 9. Content in fly ash from wood incineration in a CFB boiler and bottom ash from wood and bark incineration in a Stoker boiler [10].

Flygaska CFB-panna				Bottenaska Stoker-panna			
(%)*		(mg/kg)*		(%)*		(mg/kg)*	
Si	19,9	Pb	<12	Si	13,3	Pb	4
Al	3,54	Cd	e.a	Al	3,44	Cd	<0,2
Ca	16,8	Cu	38	Ca	29,8	Cu	100
Fe	1,60	Cr	57	Fe	1,70	Cr	79
K	4,36	Mo	<6	K	4,10	Mo	<5
Mg	1,81	Ni	26	Mg	3,70	Ni	200
Mn	1,11	Zn	1630	Mn	2,70	Zn	165
Na	0,93	V	35	Na	0,84	V	64
Ti	0,16	B	e.a	Ti	0,14	B	155
P	0,90	Hg	e.a	P	1,75	Hg	0,02
S	0,43	As	e.a	S	0,04	As	1,4
Cl	0,29	Se	e.a	Cl	<0,002	Se	<0,1

e.a: ej analyserad, *baserad på torr vikt

I Tabell 10 visas de vanligaste metalloxiderna från en analys av vedaska (flygaska) [12].

Tabell 10. Vanligast förekommande metalloxider i flygaska (vedaska) [12].

Table 10. The most common metal oxides in fly ash (wood ash) [12].

Metalloxid (vikts-%)			
SiO ₂	20,4	MgO	1,41
Al ₂ O ₃	9,49	MnO ₃	0,884
CaO	15,6	Na ₂ O	0,72
Fe ₂ O ₃	6,25	P ₂ O ₅	1,58
K ₂ O	2,18	TiO ₅	0,229

A.2 Aska från förbränning av behandlat trä

En jämförelse mellan totalhalter av Cr, Cu och As i askor från obehandlat trä, trä behandlat med CCA samt aska från bygg- och rivningsavfall visas i Tabell 11.

Tabell 11. Totalhalter av Cr, Cu och As i askor från obehandlat trä, trä behandlat med CCA till 4 kg/m³kg, 9,6 kg/m³ och 40 kg/m³ samt aska från bygg- och rivningsavfall [14].

Table 11. Total content of Cr, Cu and As in ashes from untreated wood, wood treated with CCA (4 kg/m³kg, 9,6 kg/m³ och 40 kg/m³) and ash from demolition waste [14].

	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	As (mg/kg)
Obehandlat trä	106	330	31
CCA 4 kg/m³	21 300	10 520	11 080
CCA 9,6 kg/m³	49 150	32 950	37 950
CCA 40 kg/m³	165 000	98 450	99 300
Bygg- och rivningsavfall	3 530	1 900	2 250

Analyser av olika askors totalhalter och dess lakvatten för ämnena arsenik, bor, krom, koppar, fluor och zink vid förbränning av behandlat trä visas i Tabell 12 och Tabell 13.

Tabell 12. Totalhalter av arsenik, bor, krom, koppar, fluor och zink för botten- och flygaska från förbränning av obehandlat trä samt trä behandlat med SF, ZCF, CCF, CCB och CCA [13].

Table 12. Total content of arsenic, boron, chrome, copper, fluorine and zinc in bottom ash and fly ash from incineration of untreated wood and wood treated with SF, ZCF, CCF, CCB och CCA [13].

	Obehandlad (g/kg)		SF (g/kg)		ZCF (g/kg)		CCF (g/kg)		CCB (g/kg)		CCA (g/kg)	
	b.a	f.a	b.a	f.a	b.a	f.a	b.a	f.a	b.a	f.a	b.a	f.a
As	u.d	u.d	u.d	u.d	u.d	u.d	u.d	u.d	u.d	u.d	5,6	23,4
B	0,3	0,3	9,7	19,6	11,8	26,3	6,9	21,5	3,7	9,7	0,1	0,2
Cr	u.d	0,2	u.d	u.d	41,1	46,0	35,9	47,8	25,7	32,7	22,8	37,4
Cu	1,0	1,3	0,1	0,1	13,6	12,3	21,7	26,4	27,1	27,6	24,1	43,3
F	1,4	6,2	12,3	13,6	10,6	16,9	4,8	8,0	0,6	8,2	1,1	6,0
Zn	0,73	2,60	0,96	5,79	2,00	6,55	0,78	2,33	0,44	2,98	0,90	3,89

b.a: bottenaska; f.a: flygaska; u.d: under detekteringsgräns

Tabell 13. pH och halter av As, B, Cr, Cu, F och Zn i lakvattnet hos botten- och flygaska från förbränning av obehandlat trä samt trä behandlat med SF, ZCF, CCF, CCB och CCA [13]. Lakning med destillerat vatten och L/S-kvot 10.

Table 13. pH and content of As, B, Cr, Cu, F och Zn in the leaching water from bottom ash and fly ash from incineration of untreated wood and wood treated with SF, ZCF, CCF, CCB och CCA [13]. Leaching with distilled water and L/S 10.

	Obehandlad (mg/l)		SF (mg/l)		ZCF (mg/l)		CCF (mg/l)		CCB (mg/l)		CCA (mg/l)	
	b.a	f.a	b.a	f.a	b.a	f.a	b.a	f.a	b.a	f.a	b.a	f.a
pH	12,5	12,9	13,2	13,3	13,1	13,1	13,0	13,0	12,1	12,5	10,3	8,7
As	u.d	u.d	u.d	u.d	u.d	u.d	u.d	u.d	u.d	u.d	105	1 080
B	3,8	0,3	9,0	13,8	6,2	10,9	4,9	9,5	339	492	3,9	11,6
Cr	6,8	0,5	1,0	1,4	185	120	92,3	145	1,7	30,3	39,6	9,8
Cu	u.d	u.d	u.d	u.d	u.d	u.d	u.d	u.d	u.d	u.d	u.d	u.d
F	7,5	10,5	6,5	6,1	9,8	7,6	8,6	8,9	7,1	15,9	6,3	8,9
Zn	u.d	0,65	u.d	0,84	0,68	3,54	0,17	0,38	u.d	1,85	u.d	u.d

b.a: bottenaska; f.a: flygaska; u.d: under detekteringsgräns

A.3 Aska från avfallsförbränning

Bottenaska och flygaska från avfallsförbränning innehåller runt femtio olika oorganiska komponenter i varierande mängder [3] (Tabell 14).

Tabell 14. Normalt internationellt intervall för innehållet av olika ämnen i bottenaska och flygaska (från torr- och halvtorr rökgasrening) från avfallsförbränning [3].

Table 14. Normal international interval for the content of different compounds in bottom ash and fly ash (dry/semidry ACP system residues) from waste incineration [3].

Ämne	Bottenaska (mg/kg)	Flygaska (mg/kg) (torr/halvtorr rökgasrening)
Ca	370-123 000	110 000-350 000
Mg	400-26 000	5 100-14 000
Na	2 870-42 000	7 600-29 000
K	750-16 000	5 900-40 000
P	1 400-6 400	1 700-4 600
Al	21 900-72 800	12 000-83 000
Si	91 000-308 000	36 000-120 000
Fe	4 120-150 000	2 600-71 000
Mn	83-2 400	200-900
Ti	2 600-9 500	700-5 700
As	0,12-189	18-530
Cd	0,3-70,5	140-300
Cr	23-3 170	73-570
Cu	190-8 240	16-1 700
Hg	0,02-7,75	0,1-51
Ni	7-4,280	19-710
Pb	98-13 700	2 500-10 000
V	20-122	8-62
Zn	613-7 770	7 000-20 000
Cl	800-4 190	62 000-380 000
S	1 000-5 000	1 400-25 000
O	400 000-500 000	-

Tabell 15, Tabell 16 och Tabell 17 visar olika mineralfaser i flyg- och bottenaska från avfallsförbränning.

Tabell 15. Mineralfaser i flyg- och bottenaska från avfallsförbränning [19].

Table 15. Minerals in fly ash and bottom ash from waste incineration [19].

Ämne	Bottenaska (%)	Flygaska (%)
SiO₂	34,7	12,2
Al₂O₃	10,4	7,04
CaO	14,8	31,1
Fe₂O₃	13,4	2,45
K₂O	1,49	3,01
MgO	1,92	1,9
MnO₂	0,235	0,278
Na₂O	3,85	3,18
P₂O₅	1,70	1,21
TiO₅	0,908	0,864

Tabell 16. Mineralfaser i flyg- och bottenaska från avfallsförbränning [3], [16].

Table 16. Minerals in fly ash and bottom ash from waste incineration [3], [16].

Ämne	Bottenaska (%) [3]	Flygaska (%) [16]
Fe₂O₃	3,7	0,55
CaCO₃	3,5	i.u.
NaCl	0,5	i.u.
SiO₂	2,3	9,0
TiO₅	1,1	i.u.
CaSO₄*2H₂O	1,8	i.u.
Al₂O₃	i.u.	4,4
CaO	i.u.	44,3

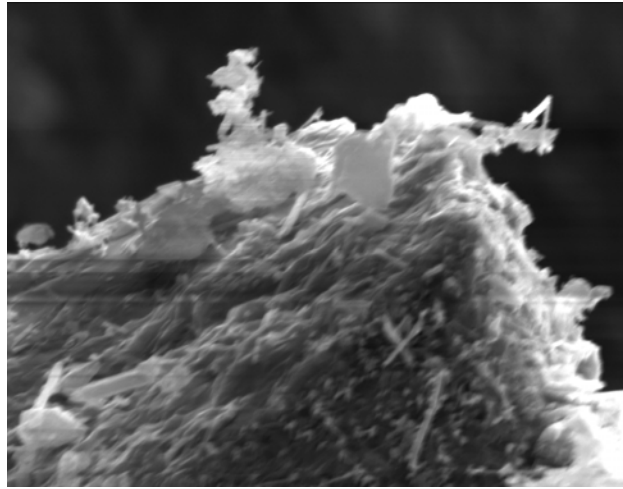
i.u: ingen uppgift

Tabell 17. Mineralfaser i bottenaska från avfallsförbränning, i fallande ordning med avseende på förekomst, analyserade med SEM/XRM, XRPD och XPS [71].

Table 17. Minerals in bottom ash from waste incineration [71].

Ca ₂ Al ₂ SiO ₇
MgCa ₂ Si ₂ O ₇
Fe ₃ O ₄
FeAl ₂ O ₄
SiO ₂
Ca ₃ (PO ₄) ₂
Fe ₂ O ₃
CaSO ₄
CaO
Al(OH) ₃
NaCl
ZnCl ₂
NaAlSi ₃ O ₈
Al ₂ SiO ₅
TiO ₂

Topografi hos bottenaska visualiseras i Figur 15.



Figur 15. Elektronmikroskopbild av topografin hos bottenaska [6].

Figure 15. SEM (scanning electron microscope) image of the topographical feature of bottom ash [6].

B De experimentella försöken

B.1 Material

Flygaska

Flygaskan kommer från Ålidhemsverket i Umeå där förbränning av avfall sker. Rökgasrening sker i flera steg. Ammoniak tillsätts i pannan för att reducera nitrosa gaser, natriumsulfid tillsätts för att separera bort kvicksilver. Kalciumhydroxid används för att neutralisera sura komponenter i rökgasen. För att separera partikulärt material (flygaska) från rökgasen används textila spärrfilter.

50 liter flygaska provtogs vid ett och samma tillfälle.

Isosackarinsyra

Till grund för framställningen av kalcium-isosackarinat (Ca(ISA)_2) låg beskrivning av Whistler *et al* [72] och den något modifierade versionen av Vercammen [43] samt personlig kontakt med Hans Borén [73].

100 g laktos monohydrat och 27,2 g kalciumhydroxid löstes i 1 liter vatten, som hade spolats med kvävgas i cirka 10 minuter. För att allt skulle lösas värmdes lösningen något. Lösningen fick stå i rumstemperatur i 3 dygn för att sedan kokas under 6 timmar. Under kokningen hölls volymen konstant genom tillsats av små mängder vatten. Den varma lösningen filtrerades. Filtratet kokades till dess att volymen hade reducerats till cirka 180 ml. Lösningen ställdes i vattenbad på 75 °C. Värmen på badet slogs av och lösningen fick sakta svalna till rumstemperatur. Utfällning av vita kristaller syntes. Därefter ställdes lösningen i kylrum i 8 timmar i cirka 4°C. Lösningen filtrerades och den vita utfällningen avskiljdes samt tvättades med kallt, destillerat vatten, etanol och aceton. Saltet torkades i ugn över natten, 75 °C. Detta gav totalt cirka 12 g Ca(ISA)_2 .

B.2 Metoder

Analys

För den obehandlade flygaskan bestämdes totalhalter av Pb, Zn, Cr och Cd för tre prover. Analyserna genomfördes av Analytica i Luleå och grundämnesanalys för fasta prover användes (MG-2 med uppslutning).

Vattenhalten (halten fritt vatten) för obehandlad flygaska bestämdes för sju prover på vardera cirka 30 g genom torkning i ugn i 105 °C under 24 h.

Efter försökens slut filtrerades proverna (0,45µm). pH mättes i filtratet. För pH-mätningen användes två olika pH-mätare; pH-meter 95, Ion/pH-meter och automatic titrator TIM 900, Radiometer.

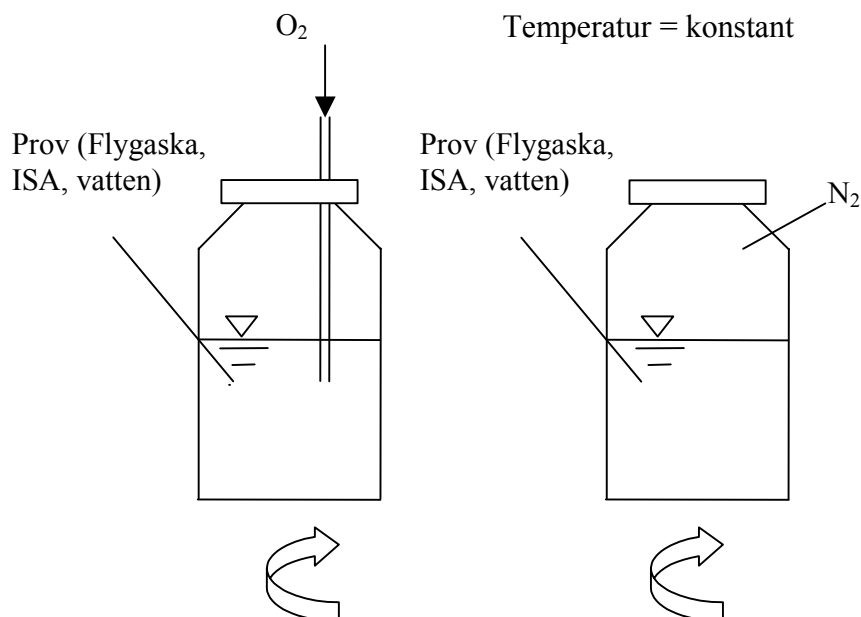
Proverna syrakonserverades med koncentrerad salpetersyra, i förhållandet 1 ml syra till 100 ml provlösning. Alla prover skickades samtidigt till Analytica för analys av Pb, Zn, Cr och Cd. Bestämning av lägre metallhalter med uppslutning med ICP användes. Prover av filtraten skickades även till CENOX för analys av löst organsikt kol (DOC).

De experimentella försöken

Det experimentella arbetet utformades som ett 2^{5-1} reducerat faktor försök med tre mittpunkter [74]. Faktorer i försöket utgjordes av mängd $\text{Ca}(\text{ISA})_2$, L/S-kvot (vattenhalt i förhållande till mängd flygaska) samt temperatur, tid och atmosfär.

Faktorer och deras olika värden för hög respektive låg nivå samt mittpunkter (+/- och 0) framgår av Tabell 6. Försöken genomfördes två gånger med samma nivåer på faktorerna, totalt 38 stycken försök.

Provflaskor med volymerna 200 och 250 ml användes. Till varje försök användes 100 ml vatten. ISA löstes i vattnet innan flygaskan tillsattes. Aeroba förhållanden under försöket erhöles genom att rent syre bubblades ner i provlösningen, medan anaeroba förhållanden erhöles genom att provflaskorna spolades med kvävgas innan vatten, ISA och flygaska tillsattes. Provflaskorna förslöts sedan väl och skakades för att sedan placeras i ett vattenbad (80°C) med skakplatta eller på en skakplatta i kylrummet (4°C) beroende på vilken temperatur de skulle stå i. Provflaskorna innehållande försöken med mittpunkterna lämnades öppna för att en atmosfär av luft skulle erhållas och placerades på en skakplatta i rumstemperatur (20°C). Försöksupställningen illustreras i Figur 16. Efter provtidens slut filtrerades proverna med hjälp av vakuumfiltrering. pH mättes på filtratet innan syrakonsivering med koncentrerad salpetersyra skedde. Filtraten analyserades med avseende på Pb, Zn, Cr och Cd samt löst organsikt kol (DOC).



Figur 16. Försöksupställning för behandling av flygaska och ISA.

Figure 16. Experimental equipment for treatment of fly ash and ISA.

B.3 Val av nivåer av faktorerna

Eftersom det är ISA:s förmåga att binda metaller som är av intresse valdes mängd tillsatt ISA per mängd flygaska till en faktor. Saltet $\text{Ca}(\text{ISA})_2$ löstes upp i vatten och användes som ISA-källa. Anledning till att inte ren ISA användes var dels att flygaskan innehåller ett antal olika ämnen, bland annat höga halter av Ca samt att komplexbindning av flervärda metalljoner sker även vid närvaro av Ca enligt Vercammen [43].

Bestämningen av hög respektive låg nivå för mängd $\text{Ca}(\text{ISA})_2$ baserades på tillgängliga mängder av Zn och Pb i flygaskan. Halten av Zn i flygaska varierar mellan 7-20 g/(kg flygaska) och halten Pb varierar mellan 2,5-10 g/(kg flygaska) [3]. Cirka 53 samt 28 % av totalhalterna av Zn respektive Pb är enligt Ecke et al [19] tillgängligt för lakning från flygaskan. Vid antagandet att det krävs 1 mol ISA för att komplexbinda 1 mol Zn^{2+} eller Pb^{2+} behövs det cirka 0,180 mol ISA eller 35 g $\text{Ca}(\text{ISA})_2$ per kg flygaska för att binda mängderna i de övre delarna av intervallen. Då flygaskan innehåller fler katjoner som kan komma att bindas till ISA sattes hög nivå av $\text{Ca}(\text{ISA})_2$ till 40 g/(kg flygaska). Låg nivå av $\text{Ca}(\text{ISA})_2$ valdes till 2 g/(kg flygaska) vilket motsvarar att cirka 0,010 mol ISA per kg flygaska kan komplexbinda katjoner. Mittpunkten sattes till halva mängden av hög nivå det vill säga 20 g $\text{Ca}(\text{ISA})_2$ per kg aska.

För L/S-kvoten (vattenhalt) valdes hög nivå till 50. Låg nivå sattes till L/S-kvot 5. För mittpunkt valdes en L/S-kvot på 20. L/S-kvoterna kan relateras till deponeringstid. Vid

antagandet av en 5 m hög deponikropp och en infiltration av 200 l/år motsvarar L/S-kvoterna 50, 20 och 5 deponeringstider på 1250, 500 samt 125 år.

I deponikroppar har temperaturer uppåt 80 °C uppmätts och 5 °C är medeltemperaturen i en deponi i norra Sverige [12]. 80 och 4 °C valdes som hög respektive låg nivå för temperaturen. Av arbetstekniska skäl användes 4 °C och ej 5 °C som låg nivå för temperaturen. Mittpunkten sattes till cirka 20 °C (rumstemperatur). För faktorn tid användes hög nivå 7 dygn, låg nivå 0,2 dygn (cirka 5 h) samt mittpunkt 3 dygn, detta för att försöken skulle ske under ett rimligt långt tidsförlopp med avseende på projektets längd.

De olika atmosfärerna kan relateras till olika redox-förhållanden. Till hög nivå valdes en atmosfär av rent syre det vill säga halten av syre var 100 %. För försöken med låg nivå användes en atmosfär av kväve. Mittpunkter representerades av en atmosfär av luft där halten av syre är cirka 21 %.

B.4 Felkällor i samband med försöksutförandet

För prover med låg temperatur nivå och mittpunkterna användes samma typ av skakplatta och dessa ställdes in på samma hastighet. Proverna med hög temperatur nivå hade däremot mindre frekvens på skakningen på grund av proverna var placerade i ett vattenbad som tenderade att skvalpa över då skakningen blev för intensiv. Detta kan komma att påverka mängden flygaska som går i lösning och därmed mängd utlakade katjoner.

Eftersom vattenbadet ej kunde förslutas skedde avdunstning av vattnet. Kallt vatten tillsattes vilket innebar att temperaturen i vattenbadet ej varit konstant under försökets gång. Detta innebär även skillnader mellan prover med hög respektive låg nivå av tid, då de med längre försökstid har genomgått fler temperaturskillnader.

Två olika sorter av pumpar användes för att förse de aeroba proverna med en atmosfär av syre. Skillnader hos pumparna ger skillnader hos de prover som var anslutna till respektive pump. De två pumparnas tillförsel av syre till proverna ställdes in för att något så när vara de samma, men även här är det möjligt att systematiska fel har uppstått.

Prov 33 analyserades endast på totalhalter av Pb, Zn, Cr och Cd då volymen av provmängden var för liten för att även analys av DOC skulle vara möjlig. Eventuellt har provflaskan ej varit helt stängd varvid vatten kan ha avdunstat, vilket skulle förklara den avvikande mängden prov.

Vid vakuumfiltreringen av de behandlade proverna användes samma tratt och e-kolv. Dessa sköljdes noga av med destillerat vatten mellan filtrering av olika prover, men här föreligger en viss risk att provernas innehåll av Pb, Zn, Cr och Cd kan ha påverkats.

pH-mätningen skedde med två olika pH-mätare. För prov 10, 11, 13 och 16 samt 29, 30, 32 och 35 användes automatic titrator TIM 900, Radiometer medan pH-meter 95,

Ion/pH-meter användes till de övriga proverna. Eventuella systematiska fel hos de två pH-mätarna ger skillnader i pH hos proverna där olika pH-mätare har använts. Alla pH-mätningar skedde ej vid samma tidpunkt, varvid en felkälla även uppstår här till följd av olika noggrannhet vid kalibreringen av mätarna.

B.5 Resultat

Innehållet av Pb, Zn och Cr samt DOC och pH för de olika provernas lakvatten redovisas i Tabell 18.

Tabell 18. Kombinationer av nivåer för respektive faktor samt resultat av utlakad mängd Pb, Zn och Cr, pH och DOC i det 2⁵⁻¹ reducerade faktorförsöket.

Table 18. Combinations of the levels for each factor and the result for leached amount of Pb, Zn and Cr, pH and DOC in the 2⁵⁻¹ reduced factor test.

Försök	Faktorer					Respons				
	ISA	L/S-kvot	Temp	Tid	Atm	Pb (mg/kgTS)	Zn (mg/kgTS)	Cr (mg/kgTS)	DOC (mg/g ISA)	pH
1	-	-	-	-	+	598	133	1,180	195	12,154
2	+	-	-	-	-	760	225	1,140	250	12,269
3	-	+	-	-	-	958	362	3,370	500	12,501
4	+	+	-	-	+	1 070	644	2,720	334	12,593
5	-	-	+	-	-	548	62,9	0,659	242	12,041
6	+	-	+	-	+	624	79,6	0,664	22,2	12,108
7	-	+	+	-	+	796	262	3,44	528	12,520
8	+	+	+	-	-	923	537	1,54	334	12,445
9	-	-	-	+	-	542	34,7	1,23	186	12,202
10	+	-	-	+	+	689	82,6	1,48	264	12,210
11	-	+	-	+	+	583	116	8,92	528	12,432
12	+	+	-	+	-	776	139	5,17	320	12,618
13	-	-	+	+	+	20,2	3,15	0,0363	183	11,957
14	+	-	+	+	-	99,9	35,4	0,183	222	11,940
15	-	+	+	+	-	56,8	11,1	0,558	500	12,310
16	+	+	+	+	+	399	54,8	2,71	236	12,222
17	0	0	0	0	0	274	70,0	2,96	278	12,279
18	0	0	0	0	0	258	66,7	2,68	245	12,319
19	0	0	0	0	0	256	78,5	2,74	267	12,297
20	-	-	-	-	+	679	128	1,42	203	12,231
21	+	-	-	-	-	801	243	1,43	250	12,291
22	-	+	-	-	-	867	405	3,46	528	12,564
23	+	+	-	-	+	968	404	2,75	334	12,604
24	-	-	+	-	-	613	56,3	0,816	220	11,963
25	+	-	+	-	+	548	70,5	0,613	22,2	12,157
26	-	+	+	-	+	811	277	3,77	445	12,506
27	+	+	+	-	-	836	598	1,49	320	12,457
28	-	-	-	+	-	598	34,6	1,29	217	12,149
29	+	-	-	+	+	613	84,7	1,43	264	12,498
30	-	+	-	+	+	558	122	8,92	500	12,227
31	+	+	-	+	-	760	141	4,43	320	12,661
32	-	-	+	+	+	19,4	2,71	0,456	170	11,942
33	+	-	+	+	-	101	46,1	0,199	Saknas	11,842
34	-	+	+	+	-	48,5	9,23	0,456	361	12,275
35	+	+	+	+	+	423	61,3	1,87	222	12,223
36	0	0	0	0	0	243	76,2	3,29	267	12,368
37	0	0	0	0	0	237	68,9	3,12	256	12,266
38	0	0	0	0	0	203	62,7	2,76	256	12,346

Analysresultaten i Tabell 18 utvärderades med hjälp av dataprogrammet Umetrics [70] och de empiriska sambanden från modellen redovisas nedan. Den empiriska modellen gäller inom intervallen 2-40 g ISA/(kg flygaska), 5-50 för L/S-kvoten, 4-80°C för temperaturen, 0,2-7 dygn för tiden och 0-100 % O₂ för atmosfären.

$$\begin{aligned} c(\text{Pb}) = & 516 \\ & + 3,6\text{ISA} \\ & + 5,1\text{L/S} \\ & - 0,41\text{temp} \\ & - 21\text{tid} \\ & - 0,77\text{temp}\times\text{tid} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Log}_{10} c(\text{Zn}) = & 2,2 \\ & + 3,8\cdot 10^{-4}\text{ISA} \\ & + 8,3\cdot 10^{-3}\text{L/S} \\ & - 4,7\cdot 10^{-3}\text{temp} \\ & - 9,8\cdot 10^{-2}\text{tid} \\ & - 1,7\cdot 10^{-3}\text{atm} \\ & + 1,1\cdot 10^{-4}\text{ISA}\times\text{temp} \\ & + 1,3\cdot 10^{-3}\text{ISA}\times\text{tid} \\ & + 6,3\cdot 10^{-5}\text{L/S}\times\text{atm} \\ & - 1,0\cdot 10^{-3}\text{temp}\times\text{tid} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Log}_{10} c(\text{Cr}) = & 0,54 \\ & - 8,3\cdot 10^{-3}\text{ISA} \\ & + 4,2\cdot 10^{-5}\text{L/S} \\ & - 7,5\cdot 10^{-3}\text{temp} \\ & - 4,3\cdot 10^{-2}\text{tid} \\ & - 2,8\cdot 10^{-3}\text{atm} \\ & + 1,0\cdot 10^{-4}\text{ISA}\times\text{temp} \\ & + 1,6\cdot 10^{-3}\text{ISA}\times\text{tid} \\ & + 8,7\cdot 10^{-5}\text{L/S}\times\text{temp} \\ & - 1,4\cdot 10^{-3}\text{L/S}\times\text{tid} \\ & + 1,1\cdot 10^{-4}\text{L/S}\times\text{atm} \\ & - 1,5\cdot 10^{-3}\text{temp}\times\text{tid} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c(\text{DOC}) = & 170 \\ & + 1,3\text{ISA} \\ & + 7,0\text{L/S} \\ & + 0,32\text{temp} \\ & - 1,9\text{tid} \\ & - 0,14\text{atm} \\ & - 0,10\text{ISA}\times\text{L/S} \\ & - 0,023\text{ISA}\times\text{temp} \\ & + 0,20\text{ISA}\times\text{tid} \\ & - 0,018\text{ISA}\times\text{atm} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & - 0,27\text{L/S}\times\text{tid} \\
 & + 0,011\text{L/S}\times\text{atm} \\
 & - 0,011\text{temp}\times\text{atm} \\
 & + 0,10\text{tid}\times\text{atm} \\
 \\
 \text{pH} = & \quad 12,09 \\
 & + 4,4\cdot 10^{-3}\text{ISA} \\
 & + 8,4\cdot 10^{-3}\text{L/S} \\
 & - 4,5\cdot 10^{-4}\text{temp} \\
 & - 3,0\cdot 10^{-3}\text{tid} \\
 & + 7,0\cdot 10^{-4}\text{atm} \\
 & - 5,8\cdot 10^{-5}\text{ISA}\times\text{temp} \\
 & - 2,7\cdot 10^{-5}\text{L/S}\times\text{atm} \\
 & - 2,9\cdot 10^{-4}\text{temp}\times\text{tid}
 \end{aligned}$$

Modellerna ger $R^2=0,69$ för Pb, $R^2=0,948$ för Zn, $R^2=0,945$ för Cr, $R^2=0,967$ för DOC samt $R^2=0,890$ för pH. För samtliga gäller signifikansnivån $p<0,05$.

Halterna för metallerna uttrycks i enheten mg/(kg TS flygaska), ISA i g/(kg flygaska), L/S-kvoten i kg H₂O/kg aska, temperaturen i °C, tiden i dygn, atmosfären i procent O₂ (%) samt DOC i mg/(g ISA).

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

Bakom Värmeforsk står följande huvudmän:

- Elforsk
- Svenska Fjärrvärmeföreningen
- Skogsindustrin
- Övrig industri

VÄRMEFORSK SAMARBETAR MED
STATENS ENERGIMYNDIGHET

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

Beställning av trycksaker
Fax 08-677 25 35