

Kopparspeciering i lakvatten från avfallsbottenaska, en europeisk samsyn för geokemisk jämviktsmodellering - arbetsrapport

Susanna Toller, Joris van Schaik, Dan Berggren Kleja, Jon Petter Gustafsson,
André van Zomeren, Rob Comans

**Kopparspeciering i lakvatten från
avfallsbottenaska, en europeisk samsyn för
geokemisk jämviktsmodellering - arbetsrapport**

**Copper speciation in MSWI bottom ash leachate,
a joint European approach for
geochemical modeling**

Susanna Toller, Joris van Schaik, Dan Berggren Kleja,
Jon Petter Gustafsson, André van Zomeren, Rob Comans

Q9-726

VÄRMEFORSK Service AB
101 53 STOCKHOLM · Tel 08-677 25 80
Februari 2012
ISSN 1653-1248

Förord

Denna studie har finansierats av Värmeforsk, Svenska Energiaskor SLU, SGI, ECN och KTH och de som deltagit i projektgruppen är PhD Susanna Toller (Ecoloop/KTH), PhD Joris van Schaik (SLU), Prof Jon Petter Gustafsson (KTH), Prof Dan Berggren Kleja (SGI), PhD André van Zomeren (ECN) and Prof Rob Comans (ECN). Flera personer har bidragit med synpunkter och praktisk assistans under projektets gång och vi vill tacka för all denna värdefulla input. Vi vill också tacka referensgruppen, bestående av Britt-Marie Steenari (Chalmers tekniska högskola), Niklas Hansson (Vattenfall Research and Development AB), Mattias von Brömssen (Ramböll Sverige AB) och Claes Ribbing (Svenska Energiaskor AB) för värdefulla synpunkter.

Projektet utgör ett led i ett långsiktigt arbete för ökad förståelse av kopparspeciering i asklakvatten och har möjliggjort att två forskargrupper kunnat mötas och arbeta gemensamt i denna fråga. Precis som inom många andra vetenskapliga samarbeten har detta genererat värden inte bara för detta specifika projekt, utan även för kommande ansatser och möjligheter till framtida samarbeten.

Från början var det tänkt att projektet först och främst skulle generera en vetenskaplig artikel för vetenskaplig publikation och inte någon fullständig värmeforskrapport. Eftersom manuskriptet fortfarande är under bearbetning och inte bör spridas samtidigt som projektet behöver slutredovisas sker nu redovisningen i form av denna arbetsrapport. Delar av resultaten kommer också att presenteras vid WASCON 2012. På grund av den förestående vetenskapliga publiceringen av resultaten har vi velat vara försiktiga i denna rapport med att presentera rådata från de försök som utförts.

Summary

Municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash is produced world-wide in large quantities and is generally landfilled or re-used in construction. The leaching of contaminants, such as heavy metals, oxyanions and salts, from these residues is a concern in many countries and may inhibit the potential re-use of MSWI bottom ash as a secondary material. Copper (Cu) is a potentially toxic trace element that can be leached in relatively large amounts from the bottom ash when utilized for construction purposes. It is already well known that the Cu present in MSWI bottom ash leachates is largely bound to dissolved organic matter (DOM). The strong complexation with DOM enhances the leaching and mobility of Cu, but may reduce the toxicity of the leachate, as the Cu-DOM complexes are less susceptible to biological uptake than the free Cu^{2+} ion. In order to make reliable long term leaching predictions and assess the risk for ecotoxicological impacts from MSWI bottom ash management alternatives, knowledge is therefore needed on both the total dissolved Cu concentration and the Cu speciation in the leachate.

Geochemical speciation codes that include models such as NICA-Donnan or the Stockholm Humic Model (SHM) for metal binding to humic substances, may be used to predict Cu speciation in different types of solutions. Previous studies in Sweden and in the Netherlands have indicated that such models are applicable to MSWI bottom ash leachates, although there are indications that binding properties of DOM in these leachates may differ from those of natural humic substances for which these models have been calibrated. However, there is not yet a full consensus regarding the properties of MSWI bottom ash DOM, which can influence speciation calculations and resulting assessments of Cu leaching and toxicity. In particular, there have been different suggestions regarding the need for considering the relatively high proportion of hydrophilic acids present in the MSWI bottom ash leachates compared to natural waters. For natural waters, the more hydrophobic “fulvic acids” are commonly considered the major reactive DOM fraction in speciation modeling. The currently incomplete consensus may be due to the different methods for DOM fractionation and Cu activity measurements that have been used in previous studies. In addition, differences in the types of MSWI bottom ashes that have been tested, with respect to origin or age, may also have contributed to the current uncertainty regarding the contribution of the hydrophilic DOM fraction to Cu leaching and speciation.

In this work, we have measured the free Cu^{2+} ion concentration with a copper ion selective electrode (Cu-ISE) in solutions with DOM fractions that were separated from MSWI bottom ash leachates according to a recently developed “rapid batch procedure”. This procedure is currently in the final stage of standardization by ISO (ISO 12782-5:2011). The total Cu concentration in these solutions was increased by stepwise titration, after which the free Cu^{2+} activity was measured by Cu-ISE. This work has been done as a cooperation between the Energy research Centre of the Netherlands (ECN) in the Netherlands and Swedish researchers at SLU, SGI, Ecoloop and KTH that have been working on this issue in parallel during the last years. The aim of this collaborative study was to develop a better and joint understanding of the contribution of the individual DOM fractions to Cu-DOM complex formation in MSWI bottom ash

leachates and to improve the possibilities to capture these insights in speciation modeling. The overall aim is to suggest a generic approach for the Cu speciation prediction in MSWI bottom ash leachates that can be generally used in assessments of the environmental impact of MSWI bottom ash management options.

Based on the measured Cu binding to individual DOM fractions, it is concluded that the ash DOM has specific properties that differ from the natural DOM for which geochemical speciation models have been calibrated. The hydrophilic acids, and not only the fulvic acids, contribute significantly to Cu binding in MSWI BA leachates. These MSWI BA hydrophilic acids have Cu-binding properties that are remarkably similar to those of the fulvic acids, but the Cu binding is, in quantitative terms, not sufficiently described by the generic modeling parameters. These specific properties need to be accounted for in geochemical modeling of Cu speciation in MSWI BA leachate. Based on the experiments done within this project and previous findings, a parameter set specifically optimized for MSWI BA DOM can be developed, to enable an improved and more generic prediction of Cu speciation in MSWI BA leachate.

There is a variability of the BA DOM Cu binding among different BA samples, which will need to be accounted for when developing such a parameter set, just as for the parameter set used for natural DOM. Therefore, such a generic parameter set will not be able to describe Cu speciation in a specific ash exactly, but within a reasonable range of uncertainty. There are also questions remaining regarding Cu binding at the high pH values (pH 10-11) of fresh MSWI BA. There are indications that the Cu binding of FA might gain in importance at these higher pH values. According to preliminary modeling, the optimized parameter set will probably imply a higher importance of carboxylic Cu binding sites in relation to phenolic sites in comparison with the generic binding parameters for natural DOM. However, at high pH values, phenolic binding sites usually become more important. There is a risk that the optimized parameter set that is based on results obtained between pH 6 and 9, will therefore underestimate Cu binding at high pH values. This point needs to be specifically addressed in the model validation using existing Cu binding data from different samples.

It is also concluded that although it seems possible to develop a set of MSWI BA DOM Cu-binding parameters based on the results that are now available, there are still issues that require further attention. Examples are the variability in proton binding isotherms between different leachates, the possibility of a relatively higher importance of FA at high pH values and the effect of competing ions such as calcium, iron and aluminum. To enable the mechanisms involved in Cu binding in MSWI BA leachate to be fully understood, the quantitative contribution of the individual DOM fractions, as a function of pH and typical competing ion concentrations in these leachates, requires further study in parallel to the development of optimized parameters. It is expected that the quality of the developed parameter set can be improved accordingly.

In summary, we have identified a pragmatic approach for modeling Cu speciation in MSWI BA leachate that we are now able to develop in detail. The pragmatic approach implies that all organic acids are considered to contribute to Cu binding, and that Cu binding parameters that account for the specific nature of the MSWI BA DOM have to

be developed. The quality of this parameter set is expected to benefit from a further parallel study of the contribution of the individual MSWI BA DOM fractions to Cu binding as a function of pH and competing ion concentrations.

Sammanfattning

Koppar i lakvatten från avfallsbottenaska har i tidigare studier visat sig binda i hög grad till löst organiskt kol, som också lakas ut från askan. För att kunna förutsäga utlakningen av koppar från askan och resulterande toxiska effekter behövs därför kunskap om specieringen av koppar i lakvattnet och hur det lösta organiska kolet från askan beter sig. Vilken fraktion av det lösta organiska kolet som binder koppar och hur det sker, det vill säga hur kolet fungerar, har studerats framför allt av forskare i Holland (ECN) och Sverige (KTH, SLU och SGI). Dessa båda forskargrupper har kommit till något skilda slutsatser. Forskningen är dock nu i det stadiet att det är möjligt att nå en samsyn för hur kopparlakning från avfallsbottenaska ska hanteras i geokemiska jämviktsmodeller.

Projektets syfte var att nå en samsyn i hur koppar binder till organiskt material i lakvatten från bottenaska och att göra det möjligt att förutsäga kopparspecieringen i sådant lakvatten med hjälp av geokemisk jämviktsmodellering. Detta för att bättre kunna förutsäga utlakning och toxicitet i lakvattnet. Mer specifikt handlade det om att klargöra vilka fraktioner av det lösta organiska kolet som komplexbinder koppar, förklara skillnader i tidigare resultat och beskriva möjligheterna till geokemisk jämviktsmodellering.

Andelen av totalmängden koppar som inte förekom som fria kopparjoner och därför antas vara bunden till löst organiskt kol var i koppartitreringsförsöken vid pH 8,5 mellan 91 % och 96 % när den totala kopparkoncentrationen låg på ca 1 mg/l. Detta ligger i linje med tidigare redovisade resultat men verkar alltså gälla även för ett färskt slaggrus och med annat ursprung. Informationen är viktig eftersom det framför allt är den koppar som inte är bunden till organiskt material som anses bidra till toxiciteten i en lösning. Om kopparspecieringen i lakvatten från slaggrus kan beskrivas korrekt med hjälp av geokemiska jämviktsmodeller ökar möjligheterna till mer nyanserade riskbedömningar. Resultaten indikerar att fraktionering av asklakvatten är onödigt och att information om den totala mängden organiska syror istället är vad som behövs för att kunna förutsäga specieringen i lakvattnet. Tidigare skillnader i slutsatser kan förklaras delvis av att olika metoder användes och delvis av att analyserna genomfördes vid olika pH. När det gäller möjligheterna till geokemisk jämviktsmodellering av kopparspeciering i lakvatten från avfallsbottenaska identifierades ett pragmatiskt tillvägagångssätt. Detta tillvägagångssätt går ut på att inkludera totalmängden av organiska syror och att använda specifika (för avfallsbottenaskan) optimerade parametrar för att beskriva kopparbindningen till det lösta organiska kolet. Tillvägagångssättet måste utvecklas ytterligare, framför allt genom att ta fram dessa optimerade parametrar. En strategi för att göra detta utifrån befintliga resultat föreslås. Parallellt med detta arbete finns det fortfarande kunskapsluckor att fylla när det gäller de kemiska mekanismer som styr kopparaktiviteten och det organiska materialets komplexbindningskapacitet i en lösning. Kan vi förstå dessa bättre ökar chanserna att även förutsäga aktiviteten av koppar vid mycket höga pH-värden och i andra typer av lösningar, t ex lakvatten från andra askor, samt kanske även andra metallers beteende i olika miljöer.

Innehållsförteckning

1	INLEDNING	1
1.1	BAKGRUND	1
1.2	BESKRIVNING AV FORSKNINGSSOMRÅDET	1
1.3	MÅL OCH MÅLGRUPP	3
2	METOD.....	5
3	RESULTAT.....	7
4	RESULTATANALYS.....	12
4.1	BETYDELSEN AV HYDROFILA SYROR	12
4.2	BEHOV AV NYA MODELLPARAMETRAR	13
4.3	GEOKEMISK JÄMVIKTSMODELLERING, STRATEGI FÖR PRAGMATISK APPROACH	14
5	SLUTSATSER.....	16
6	LITTERATURREFERENSER.....	17

1 Inledning

1.1 Bakgrund

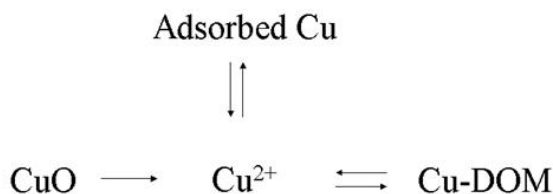
Stora mängder rostbottenaska genereras i Sverige årligen från förbränning av hushållsavfall och industriavfall (Ribbing, 2007). Även om det i många fall är tekniskt sett möjligt att nyttiggöra avfallsbottenaskan (även kallad slaggrus) i olika typer av konstruktioner sker i dagsläget endast en begränsad användning utanför deponier. En av orsakerna till detta är bottenaskans relativt sett stora innehåll av tungmetaller. Speciellt när det gäller koppar innehåller bottenaska från avfallsförbränning stora utlakningsbara mängder jämfört med naturliga konstruktionsmaterial såsom krossberg (Toller, 2008).

Koppar i askklakvatten har i tidigare studier visat sig binda i hög grad till löst organiskt kol, som också lakas ut från askan. För att kunna förutsäga utlakningen av koppar från askan och resulterande toxiska effekter behövs kunskap om specieringen av koppar i lakvattnet och hur det lösta organiska kolet från askan beter sig. Vilken fraktion av det lösta organiska kolet som binder koppar och hur det sker, det vill säga hur kolet fungerar, har studerats framför allt av forskare i Holland, och Sverige (KTH, SLU och SGI). Dessa forskargrupper har kommit till något skilda slutsatser. Forskningen är dock nu i det stadiet att det är möjligt att nå en samsyn för hur kopparlakning från avfallsbottenaska ska hanteras i geokemiska jämviktsmodeller, för att bedöma långsiktig utlakning och toxicitet i lakvattnet. För att förklara varför slutsatserna från de olika forskargrupperna till viss del skiljt sig åt krävs dels kompletterande experiment, dels en diskussion mellan de olika forskargrupperna för att komma fram till en samsyn och tolkning av genomförda studier.

1.2 Beskrivning av forskningsområdet

De relativt stora mängderna utlakningsbar koppar kan utgöra ett problem vid användning av slaggrus som ett konstruktionsmaterial, eftersom höga halter av koppar i lakvattnet från slaggruset riskerar att ge toxiska effekter. Utlakningen av koppar från slaggrus beror sannolikt på en rad olika faktorer. Sorption till amorfa Al-mineral har utpekats som en process som minskar utlakningen (Meima & Comans, 1999; Meima & Comans, 2002). Löst organiskt material (DOM) å andra sidan underlättar utlakningen genom att det komplexbinder kopparjonerna i lakvattnet (Meima & Comans, 1999; Åberg et al., 2006). För att den kemiska jämviktsaktiviteten av koppar i lakvattnet ska bibehållas sker då desorption av koppar från ytor eller upplösning av kopparinnehållande mineral och resultatet blir att den totala mängden koppar i lakvattnet, dvs. de fria kopparjonerna plus den koppar som sitter bundet i DOM-komplex, blir större (figur 1). Så mycket som mellan 95 och 100 % av den totala kopparn i lakvatten från slaggrus verkar vara bundet till organiskt material (Meima et al., 1999; Olsson et al. 2007; van Zomeren et al. 2004). I svenska slaggrus kan mängden organiskt material variera från ett par procent och uppåt, beroende på förbränningsprocess och bränsle, och Ecke & Svensson (2008) har visat att ungefär 60 vikts% av den totala mängden organiskt kol i slaggrus är tillgängligt för lakning. När det gäller toxiciteten i lakvattnet påverkas den framför allt av de fria kopparjonerna, eftersom koppar-DOM-komplexen inte är lika biotillgängliga. Både när det gäller totala

mängder koppar i lakvattnet och de toxiska effekter som kan förväntas av denna är det därför viktigt att kunna förutsäga kopparspecieringen i ett specifikt lakvatten.



Figur 1. Kopperaktiviteten i askklakvatten strävar efter jämvikt med fast fas, adsorption till ytor och komplexbindning med DOM.

Figure 1. The concentration of Cu^{2+} in ash leachate is determined by dissolution from solid phase, adsorption on particle surfaces and Cu-dissolved organic matter (DOM) complex formation.

Det finns olika geokemiska jämviktsmodeller som utvecklats för att kunna beskriva kopparspecieringen i en lösning som även innehåller löst organiskt kol. Tre sådana modeller är NICA-Donnan (Benedetti et al., 1995; Kinniburgh et al. 1999; Milne et al., 2003), Model VI (Tipping, 1998; Tipping, 2002) och Stockholm Humic model (SHM) (Gustafsson, 2001). De generiska parametrarna i dessa modeller är baserade på stora mängder data som insamlats för olika typer av "naturliga vatten", såsom lakvatten från mark, och kopparkomplexbildningen i dessa vatten har studerats noggrant (t ex Kinniburgh et al., 1999; Lu & Allen, 2002). Frågan är dock om det lösta organiska kolet i askklakvatten fungerar på samma sätt som det organiska kol som härrör från nedbrytning av humusämnen i mark när det gäller kopparkomplexbindning, och om befintliga modeller kan användas för att beskriva kopparspecieringen i askklakvatten. Det lösta organiska kolet i askklakvatten har t ex visat sig innehålla en högre andel hydrofila syror än vad som är fallet i markvatten (Toller, 2008).

När det gäller organiska syror i DOM skiljer man ofta mellan de relativt stora humussyrorna och de mer mobila fulvosyrorna och hydrofila syror. Fulvosyrorna betraktas ofta som humuslika syror med stor kapacitet att binda exempelvis metaller, medan hydrofila syror antas utgöras av väldefinierade mindre organiska molekyler. Humussyrorna avskiljs genom surgörning och centrifugering. Fulvosyrorna är mer hydrofoba än de hydrofila syror och dessa separeras därför genom att lösningen får passera genom ett material till vilket de mer hydrofoba syror binder (DAX, XAD8 och XAD4 är exempel på sådana material). Det finns dock ingen fast gräns för vilka syror som ska anses vara hydrofoba respektive hydrofila, utan det är fraktioneringsmetoden som styr, dvs. vilket material som används samt i vilken utsträckning som lösningen kommer i kontakt med materialet. De generiska parametrar som används i de geokemiska jämviktsmodellerna utgår från antagandet att det framför allt är fulvosyrorna som binder koppar.

Det finns två europeiska forskargrupper som under det senaste decenniet försökt förklara hur löst organiskt kol i lakvatten från avfallsbottenaska beter sig. Medan en holländsk forskargrupp vid ECN har studerat framför allt den hydrofoba fraktionen (van Zomeren & Comans, 2004), har forskare vid KTH, SLU och SGI i Sverige även undersökt den mer hydrofila fraktionen av det lösta kolet i lakvattnet (Olsson et al., 2007). Slutsatserna som dragits av dessa forskargrupper har skiljt sig något åt och hur kopparspeciering ska kunna förutsägas på ett korrekt sätt har därför varit oklart. Olika förslag har exempelvis givits när det gäller vilka bindningsstyrkor som ska antas och vilka fraktioner av det organiska kolet som ska beaktas. Medan van Zomeren & Comans (2004) drog slutsatsen att kopparbindningen kunde förutsägas genom att enbart beakta den fulvosyrorna i asklakvatten med hjälp av NICA-Donnan-modellen menade Olsson et al. (2007) att man för att kunna förutsäga kopparspecieringen i asklakvatten även måste ta hänsyn till den mer hydrofila fraktionen och att en del bindningsparametrar behöver modifieras om NICA-Donnan och SHM ska användas för asklakvatten. Dock har dessa forskargrupper använt olika metoder när det gäller både fraktionering av DOM samt analys av kopparbindningsegenskaperna. Medan van Zomeren & Comans (2004) använde den så kallade ”rapid batch” metoden som utvecklats vid ECN (van Zomeren and Comans, 2007), för fraktioneringen använde Olsson et al. (2007) det kolonnförfarande som utvecklats av Leenheer (1981).

Något som också är viktigt att lyfta fram är dock den gemensamma slutsatsen som dragits av båda forskargrupperna som handlar om att askans organiska material liknar de humusämnen som finns i mark på så sätt att de innehåller ett stort spann av bindingsställen med varierande styrka. Det innebär att befintliga geokemiska specieringsmodeller borde gå att använda för att förutsäga kopparspecieringen i asklakvatten, vilket är ett viktigt budskap. Frågan är bara om hur de ska tillämpas på ett så rättvisande sätt som möjligt utan att mängden analyser som krävs blir alltför stort.

1.3 Mål och målgrupp

Projektets mål är att nå en gemensam europeisk samsyn i hur löst organiskt kol i lakvatten från slaggrus binder koppar och hur geokemisk jämviktsmodellering kan användas för att förutsäga kopparaktiviteten i lakvattnet. Delmål är att

- Komma till en samsyn när det gäller vilka fraktioner av det lösta organiska kolet som komplexbinder koppar
- Förklara skillnader i tidigare resultat
- Beskriva möjligheter att genom geokemisk jämviktsmodellering förutsäga kopparspeciering i lakvatten från avfallsbottenaska och om möjligt föreslå ett pragmatiskt tillvägagångssätt för detta

Det långsiktiga syftet med är att bättre kunna förutsäga kopparspeciering i asklakvatten och därmed kunna göra mer nyanserade och rättvisande utlaknings- och riskbedömningar. Målgruppen är framför allt de beslutsfattare som är involverade i beslut som rör nyttiggörande av avfallsbottenaska i konstruktioner (askproducent, verksamhetsutövare samt miljöprövningsmyndighet) samt de konsulter och forskare som i beslutsprocessen bidrar med underlag när det gäller utlakning och risk med avseende på koppar.

2 Metod

Studien genomfördes i två steg, en förstudie under hösten 2009 och en mer omfattande studie hösten 2010. För att skilja ut olika fraktioner av löst organiskt material (DOM) användes ”rapid batch” metoden (van Zomeren and Comans, 2007). För att sedan analysera dessa fraktioners kopparbindningsegenskaper titrerades lakvattnet med kopparnitrat (CuNO_3) vid konstant pH medan kopparaktiviteten mättes med en jonselektiv kopparelektrod (Cu-ISE) på samma sätt som i Olsson et al. (2007).

Två relativt färska (dvs. ej fullständigt karbonatiserade) bottenaskor från avfallsförbränningen användes (BA1 och BA2). Lakvatten från askorna bereddades genom att askan skakades med avjoniserat vatten (L/S=2 för BA1 och L/S=5 för BA2) under 24h. Lakvattnet filtrerades genom 0.2 μm och förvarades i +2°C i väntan på analys.

I den första analysomgången som genomfördes 2009 titrerades två prov av BA1-lakvattnet (tabell 1). I det första provet avskiljdes endast humussyror (HA) från det filtrerade lakvattnet. Den kvarvarande lösningen innehöll då det som traditionellt benämns som fulvosyror men som definitionsmässigt egentligen innebär organiska syror med mer hydrofob karaktär (FA), tillsammans med organiska syror av mer hydrofil karaktär (Hy) och organiska neutraler (HON). Detta prov benämndes BA1-FAHyHON. Det andra provet framställdes genom att FA avskiljdes enligt ”Rapid batch” metoden (van Zomeren and Comans, 2007) från det filtrerade lakvattnet genom tillsats av DAX-8, så att den kvarvarande lösningen (BA1-Hy) endast innehöll Hy-fraktionen (samt eventuellt även en del hydrofila neutraler). Både BA1-FAHyHON och BA1-Hy fick passera genom en katjonbyteskolonn (AG-MP50, volym 500 ml) enligt den procedur som beskrivs av van Zomeren et al. (2008).

Tabell 1. Genomförda titreringar på de olika proven. BA1 avser lakvatten från den bottenaska som användes vid försöken 2009-2010 och BA2 avser lakvatten från den bottenaska som användes vid försöken 2010-2011. FA avser den hydrofoba fraktionen (ofta kallad fulvosyra), Hy avser den hydrofila fraktionen och HON avser organiska neutraler.

Table 1. Titrations performed on the leachates. BA1 is leachate from the MSWI bottom ash that was used for the experiments 2009-2010 and BA2 is leachate from the MSWI bottom ash that was used for the experiments 2010-2011. FA refers to the hydrophobic fraction (often called fulvic acids), Hy refers to the hydrophilic fraction and HON the organic neutrals.

Lakvatten	Prov	Syra-bas titring	Alkalimetrisk titring	Cu-titrering
BA1	BA1-Hy			x
	BA1-FAHyHON			x
BA2	BA2-FA	x	x	x
	BA2-Hy	x	x	x
	BA2-FAHyHON	x	x	x

I den andra analysomgången som genomfördes 2010 analyserades precis som tidigare ett prov innehållande bulklösningen utan humussyror, dvs. BA2-FAHyHON, och ett prov innehållande Hy-fraktionen inklusive hydrofila neutraler (BA2-Hy). Dessutom isolerades även FA-fraktionen och analyserades (BA-FA). Fraktioneringen gjordes som tidigare enligt "rapid batch" metoden och alla prov katjonbyttes. Analyserna som genomfördes denna gång var mer omfattande och innebar både Cu-titreringar, alkalimetriska titrerings och syra-bastitreringar.

Vid koppartitreringarna titrerades 30ml av de olika prov som framställts från de båda asklakvattnen med CuNO_3 (0,1, 1,0 och 10,0 mM) medan pH hölls konstant på 6 eller 8,5 genom tillsats av natriumhydroxid (NaOH). Kopparkoncentrationen mättes med Cu-ISE vid konstant omrörning och kvävgasbubbling på samma sätt som tidigare beskrivits av Van Schaik et al. (2010) och Olsson et al. (2007). Innan titreringsarna genomfördes, samt efter att de slutförts, kalibrerades utrustningen enligt Avdeef et al. (1983). Mängden koppar i lösningen som var bunden beräknades som differensen mellan den totala kopparkoncentrationen och den totala mängden löst koppar. Detta gjordes med hjälp av Visual Minteq och med uppmätt aktivitet samt lösningens sammansättning som inputdata.

Vid de alkalimetriska titreringsarna titrerades 40 ml av proven istället med NaOH (0,01 M), och både pH och kopparkoncentration mättes efter varje tillsats om 0,025 ml. Innan titreringsarna startades tillsattes $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ i sådan mängd att kvoten mellan koppar och kol var jämförbar i de olika proven ($\sim 0.2 \mu\text{M}$ koppar per mg löst organiskt kol). När pH-elektroden och kopparelektroden visade en förändring på max 5 mV resp. 0,1 mV per minut ansågs värdet stabilt. Jonstyrkan i proverna låg på mellan 0.10 och 0.20 M).

Innan Syra-bas titreringsarna genomfördes justerades till pH till ca 3 genom tillsats av NaOH. Jonstyrkan var precis som vid den alkalimetriska titreringsarna mellan 0.10 och 0.20 M med NaNO_3 . Titrerings av 40ml prov gjordes sedan under konstant kvävgasbubbling med 0,01 M NaOH till $\text{pH} > 9$. Ytladdningen för det organiska materialet beräknades genom att följande laddningsbalans användes för varje punkt i titreringskurvan: $[\text{Org}^-] = [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] - [\text{Cl}^-] - [\text{HSO}_4^-] - [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] - [\text{H}_2\text{BO}_3^-] - [\text{OH}^-] - [\text{NO}_3^-]$.

3 Resultat

Både BA1 och BA2- lakvattnet hade högt initieellt pH, 9,58 respektive 11,51, vilket kan förklaras med att askan inte hade hunnit karbonatiseras (tabell 2). De flesta halter var något lägre i BA2 än i BA1, vilket kan förklaras med att dessa prov framställdes vid L/S=5 respektive L/S=2, och BA2 var därmed mer utspädda. Aluminiumhalten i BA2 är troligtvis hög på grund av att askan var färskare och därmed hade ett högre pH. Halten av löst organiskt kol (DOC) i BA2 (28,1 mg/l) var endast något lägre än i tidigare analyserade lakvatten (Olsson et al. 2007) för vilka Cu-ISE använts. För BA1-FAHyHON och BA2-FAHyHON låg DOC halten på 23,5 resp. 22,3 mg/l medan halterna var lägre i de isolerade FA- och Hy-fraktionerna (tabell 3). Den höga halten DOC i BA1 (57,0 mg/l) är svår att förklara och korresponderar dåligt mot halten som uppmättes i BA1-FAHyHON och BA-Hy, varför det kan misstänkas att detta värde är felaktigt. Det kan också konstateras att katjonbytet inte var särskilt effektivt för BA2 (tabell 3) eftersom relativt mycket aluminium och kalcium fortfarande var kvar, framför allt i BA2-FAHyHON.

Tabell 2. Initiell koncentration av löst organiskt kol (DOC) och koppar samt betydande kat- och anjoner (konc > 100mg/l) i lakvattnet från askprov BA1 (L/S=2) och BA2 (L/S=5). BA1 avser lakvatten från den bottenaska som användes vid försöken 2009-2010 och BA2 avser lakvatten från den bottenaska som användes vid försöken 2010-2011.

Table 2. Initial concentration of dissolved organic carbon (DOC) and copper together with major cations and anions (conc > 100mg/l) in the BA1 (L/S=2) and BA2 (L/S=5) leachates. BA1 is leachate from the MSWI bottom ash that was used for the experiments 2009-2010 and BA2 is leachate from the MSWI bottom ash that was used for the experiments 2010-2011.

Lakvatten	pH	DOC (mg/l)	Al (mg/l)	Ca (mg/l)	Cl (mg/l)	Cu (mg/l)	K (mg/l)	Na (mg/l)	S (mg/l)
BA1	9,6	57,0	41,6	456	976	1,22	145	601	360
BA2	11,5	28,1	75,2	137	348	0,74	110	178	20

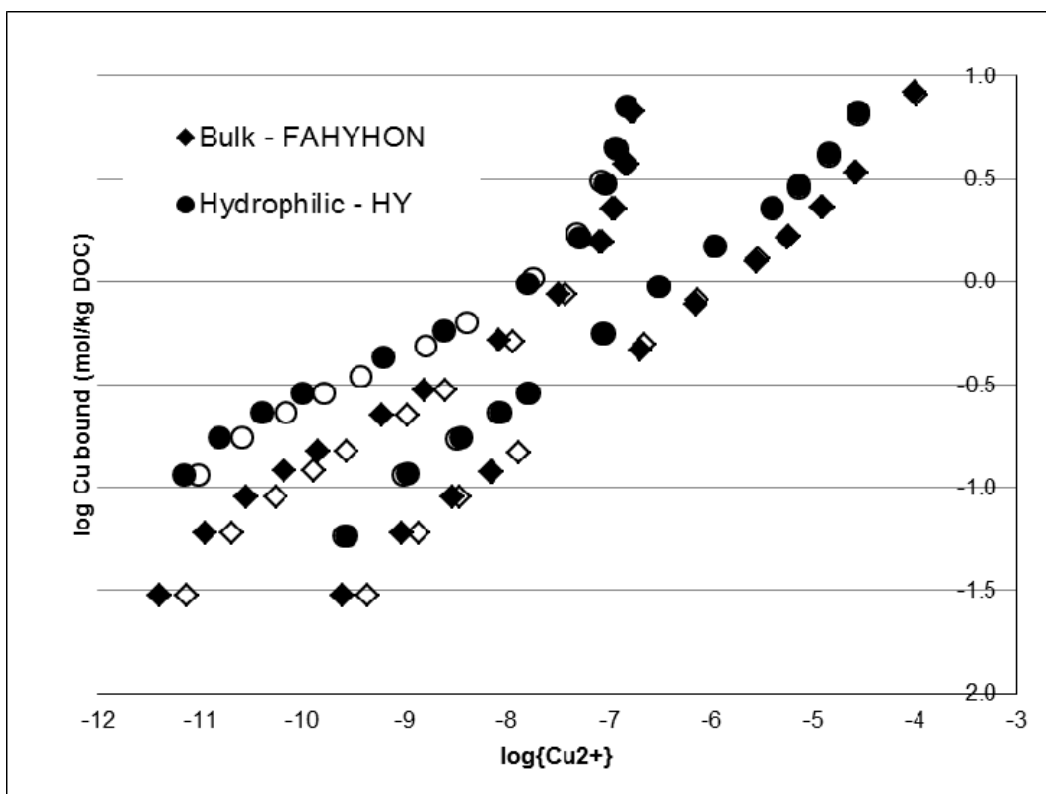
Tabell 3. Koncentration av löst organiskt kol (DOC) samt katjoner och anjoner i de olika proven, där FA avser den hydrofoba fraktionen (ofta kallad fulvosyrafraktionen), Hy den hydrofila fraktionen och HON organiska neutraler.

Table 3. Concentration of dissolved organic carbon (DOC), cations and anions in the different samples, where FA refers to the hydrophobic fraction (often called fulvic acids), Hy refers to the hydrophilic fraction and HON the organic neutrals.

Prov	DOC (mg/l)	Al (mg/l)	Ca (mg/l)	Cl (mg/l)	Cu (mg/l)	K (mg/l)	Na (mg/l)	S (mg/l)
BA1-FAHyHON	23,5	0,019	0,228	735	0,001	0,053	0,27	252
BA1-Hy	12,7	0,002	0,036	1235	0,000	0,007	0,05	208
BA2-FAHyHON	22,3	0,408	0,928	335	0,007	0,455	1,28	14,4
BA2-FA	14,0	0,028	0,107	153	0,002	0,038	1,06	1,47
BA2-Hy	14,5	0,142	0,330	686	0,003	0,143	0,91	11,8

Andelen av totalmängden koppar som inte förekom som fria kopparjoner och därför antas vara bunden till DOM låg vid koppartitreringen på mellan 91 % och 96 % vid pH 8,5 och total kopparkoncentration 1 mg/l. Detta ligger i linje med tidigare redovisade resultat (Olsson 2008) men verkar alltså gälla även för ett färskt slaggrus och med annat ursprung.

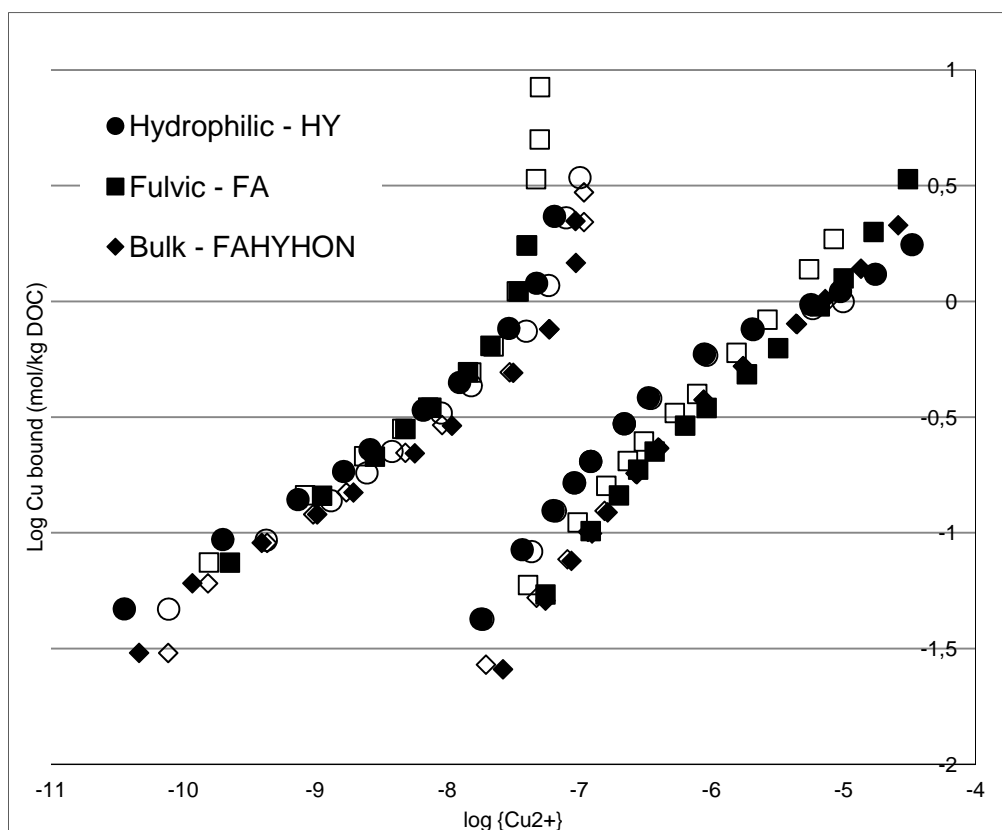
Titringarna av lakvattnet från BA1 visade att den hydrofila fraktionen (Hy) verkar binda koppar minst lika starkt som bulkprovet (FAHyHON), både vid pH 6 och pH 8,5 (figur 2). BA1-Hy verkade till och med binda koppar något starkare än BA1-FAHyHON. Att isotermer för 8,5 viker av uppåt beror sannolikt på utfällning av tenorit. Även för BA2-proven var kopparbindningskapaciteten mycket lika i de olika testade fraktionerna, både vid pH 6 och pH 8,5 (figur 3). Även resultaten från de alkalimetriska titringarna visar att de olika proven binder koppar på likartat sätt, oavsett pH (figur 4).



Figur 2. Koppartitrering av delprov BA1-FAHyHON och BA1-Hy (två replikat för varje delprov) vid pH 6 (kurvorna till höger) och pH 8,5 (kurvorna till vänster). Hy avser den hydrofila fraktionen och FAHyHON inkluderar såväl denna som den mer hydrofoba fraktionen (FA) samt organiska neutraler.

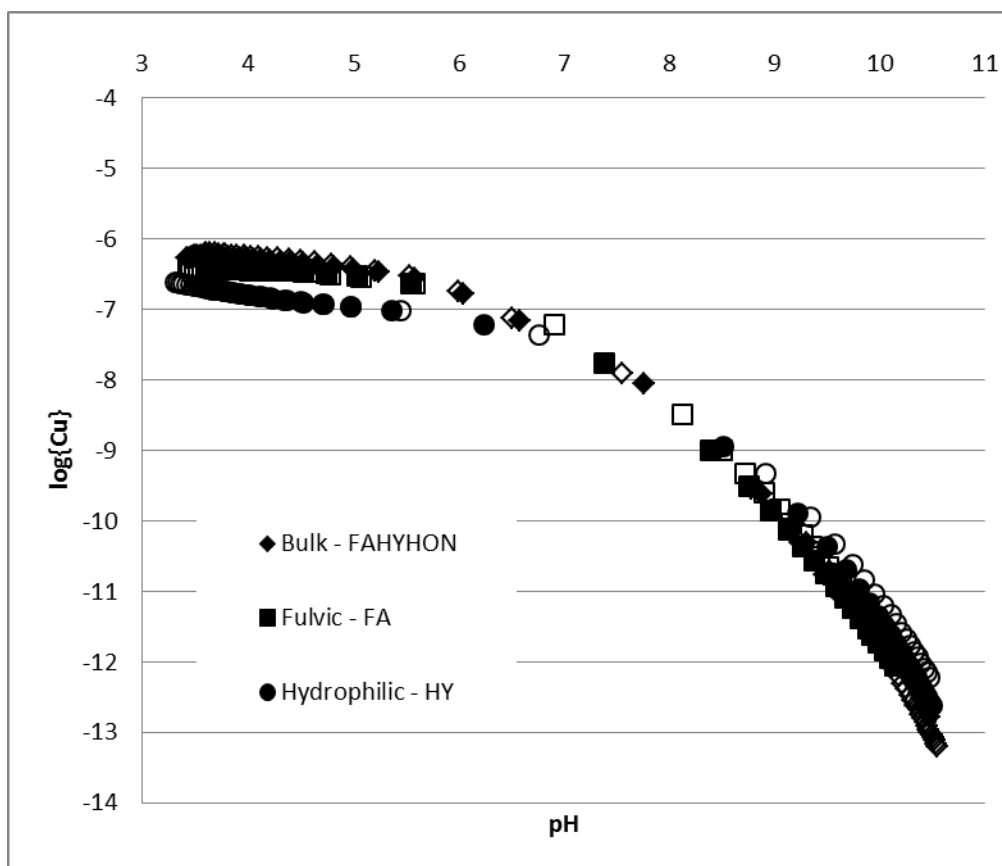
Figure 2. Copper titration of sub sample BA1-FAHyHON and BA1-Hy (two replicates for each sub sample) at pH 6 (right) and pH 8.5 (left). Hy refers to the hydrophilic fraction and FAHyHON include the sum of Hy, the more hydrophobic fraction (FA) and the organic neutrals.

En viss ökad betydelse av fulvosyrafraktionen (FA) kan anas vid pH 8,5 jämfört med pH 6, i såväl koppartitreringsförsöken (figur 2 och 3) som vid de alkalimetriska titreringarna (figur 4). Detta är rimligt eftersom fulvosyrorna på grund av sin mer hydrofoba karaktär kan antas innehålla en större andel fenolgrupper jämfört med karboxylgrupper. Fenolgrupperna blir alltmer viktiga när pH ökar eftersom de dissocierar vid höga pH. Karboxylgrupper, å andra sidan, har störst betydelse vid pH-värden lägre än 7.



Figur 3. Koppartitrering av delprov BA2-FAHyHON, BA2-FA och BA2-Hy vid pH 6 (kurvorna till höger), och vid pH 8,5 (kurvorna till vänster). Två replikat gjordes för varje prov men redovisas inte i figuren. Hy avser den hydrofila fraktionen, FA den mer hydrofoba fraktionen och FAHyHON inkluderar även organiska neutraler.

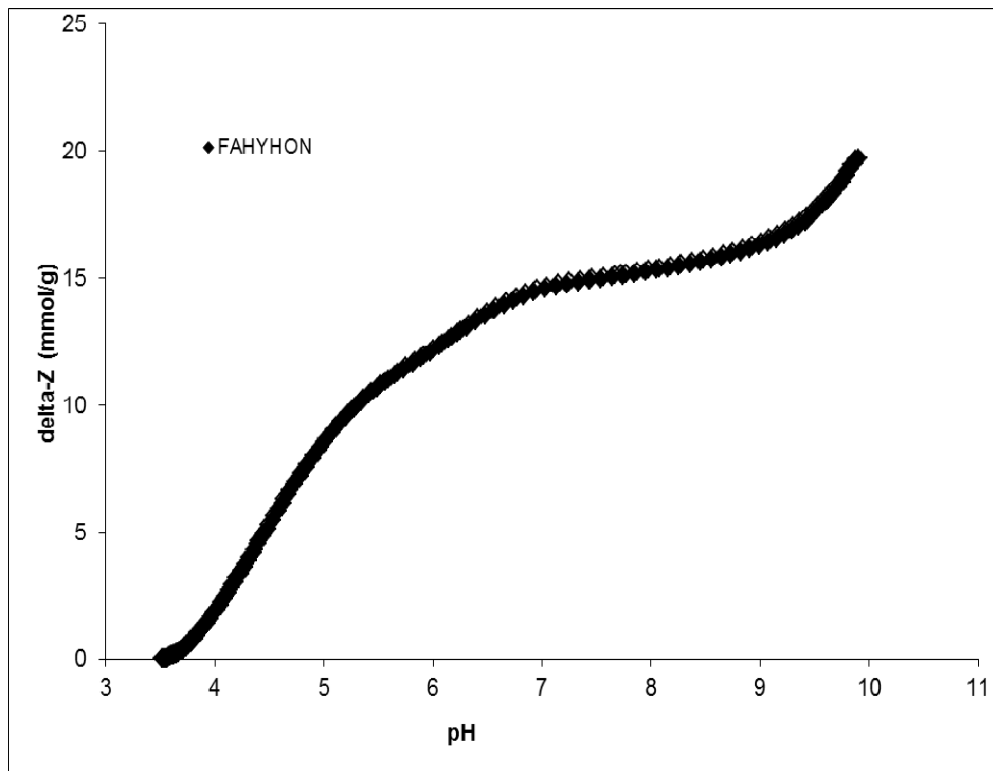
Figure 3. Copper titration of sub sample BA2-FAHyHON and BA2-Hy at pH 6 (right) and pH 8.5 (left). Hy refers to the hydrophilic fraction, FA refers to the more hydrophobic fraction and FAHyHON includes the sum of these fractions and the organic neutrals.



Figur 4. Alkalimetrisk titrering av BA2-FAHyHON, BA2-FA och BA2-Hy. Hy avser den hydrofila fraktionen, FA den mer hydrofoba fraktionen och FAHyHON inkluderar även organiska neutraler.

Figure 4. Alkalimetric titration of BA2-FAHyHON, BA2-FA and BA2-Hy. Hy refers to the hydrophilic fraction, FA refers to the more hydrophobic fraction and FAHyHON includes the sum of these fractions and the organic neutrals.

Syra-bas titreringen av BA2-FAHyHON visade att laddningarna är relativt jämt distribuerade mellan olika pH, vilket betyder att det organiska materialet även i dessa askor liknar det DOM som geokemiska jämviktsmodeller utvecklats för (figur 5). Resultaten tyder också på att DOM i lakvattnet innehåller såväl karboxylgrupper som fenolgrupper, och på att mängden karboxylgrupper, som framför allt dissocierar vid $\text{pH} < 6$, är större. Dock bör resultaten från syra-bastitreringen tolkas kritiskt, eftersom en hel del katjoner fanns kvar i lösningen på grund av det ofullständiga katjonbytet. Syra-bas titreringen av BA2-Hy och BA2-FA gick på grund av lågt kolinnehåll inte att genomföra med tillförlitliga resultat.



Figur 5. Syra-bas titrering av BA2-FAHyHON, två replikat. FAHyHON inkluderar hydrofila och hydrofoba organiska syror samt organiska neutraler.

Figure 5. Acid base titration of BA2-FAHyHON, two replicates. FAHyHON includes the hydrophilic and hydrophobic fractions together with the organic neutrals.

4 Resultatanalys

4.1 Betydelsen av hydrofila syror

Resultaten från koppartitreringsexperimenten visar att de hydrofila syrorerna är minst lika viktiga som de mer hydrofoba syrorerna (de som traditionellt benämns fulvosyror) när det gäller kopparbindningen till DOM i askklakvatten. Dessa resultat ligger i linje med de resultat som presenterades av Olsson et al. (2007). Det som skiljer dessa prov från de som då titrerades är att en färskare (inte lika karbonatiserad) aska användes här och att den så kallade ”rapid batch procedure” (van Zomeren and Comans, 2007) som utvecklats vid ECN användes för att särskilja den hydrofila fraktionen. Denna förenklade metod har nyligen föreslagits som ISO-standard, men ännu finns inga riktlinjer för hur man ska hantera olika fraktioner vid Cu-specieringsmodelleringar. Att använda kopparselektiv elektrod för att analysera kopparbindning i prov som fraktionerats med den förenklade fraktioneringsmetoden är något som inte tidigare gjorts. I Olsson et al. (2007) användes istället ett kolonnförfarande enligt Leenheer (1981) för att särskilja organiska fraktioner i lakvattnet. Något som också är nytt i denna studie är att den mer hydrofoba fraktionen (BA2-FA) i ett av lakvattnen även isolerades och analyserades med Cu-ISE-tekniken. Kopparaktiviteten i den fraktionen har tidigare endast analyserats med hjälp av en annan metod där en konkurrerande ligand (acetylaceton) använts för att binda koppar och sedan avskiljs med hjälp av toluen. Utifrån de resultat vi nu har kan vi dra slutsatsen att den hydrofila fraktionen av löst organiskt material i askklakvatten binder koppar, oavsett om denna fraktion isolerats genom ”Rapid batch” metoden eller enligt Leenheer (1981).

Lakvattnens initiala pH på 9,58 respektive 11,51 kan användas som ett grovt mått på hur färsk askorna kan anses vara. Färska askor har ett pH på ca 12,5 med en mognad helt karbonatiserad aska har ett pH på ca 8,5. Anledningen till att välja relativt färsk aska var att halten löst organiskt kol i lakvattnet från dessa förväntades vara större än i en lagrad aska, och detta hade tidigare visat sig ha betydelse för tillförlitligheten hos den kopparselektiva elektroden (Toller, 2008). Andelen hydrofil fraktion förväntades också vara större, och en del av studiens syfte var att just analysera den fraktionen för att se om den deltog i kopparbindningen även när den isolerats genom ”rapid batch” metoden.

Just den hydrofila fraktionens medverkan till kopparbindning är en av de frågor som det tidigare dragits olika slutsatser om. Medan forskargruppen vid ECN hävdade att kopparspecieringen kan beskrivas enbart genom att beakta fulvosyrorerna, visade Olsson et al. (2007) att även det inte är tillräckligt. Åtminstone inte om fulvosyrorerna definierades som den fraktion som i Leenheers fraktioneringsmetod fastnar på XAD-8 och därmed kan betraktas som den mer hydrofoba syrafraktionen. Utifrån de resultat som presenteras här verkar det dock som att alla organiska syror i askklakvattnet kan förväntas bete sig som fulvosyror, och att diskutera vad som är mer eller mindre hydrofob och hydrofilt är därför inte särskilt väsentligt. Resultaten indikerar att komplicerade fraktioneringsmetoder därmed eventuellt är onödiga när det gäller att bestämma kopparspeciering och toxicitet i askklakvatten, och pekar på att det finns goda möjligheter att använda ett mer pragmatiskt tillvägagångssätt för att förutsäga

kopparspecieringen i lakvattnet genom att helt enkelt anta att alla organiska syror medverkar till kopparkomplexbindningen. Då hanteras både hydrofoba och hydrofila syror som traditionella fulvosyror vid geokemisk jämviktsmodellering och någon bestämning av dessa fraktioners storlek behövs inte. Man kan visserligen invända att endast ett begränsat antal asklakvatten analyserats på detta sätt och att resultaten behöver verifieras för fler askor innan detta ges som en rekommendation. Dock har det nu för tre slaggrus av olika ursprung och med olika lagring tydligt visats hur den hydrofila fraktionen bidrar till kopparbindningen. Ingen studie har ännu lyckats visa att den hydrofila fraktionen inte binder koppar. Det finns dessutom indikationer på att den hydrofila fraktionen medverkar till kopparbindning även i naturvatten (van Schaik et al. 2008) men effekten av att utesluta den fraktionen blir inte alls lika stor för dessa vatten eftersom det där är den hydrofoba fraktionen som dominerar och de hydrofila syror utgör bara en liten del av DOM. I asklakvatten blir däremot effekten av att inkludera eller exkludera de hydrofila syror stor, åtminstone vid de pH-värden som här har studerats. Det finns fortfarande en möjlighet att de hydrofila syror spelar en mindre roll vid höga pH-värden och det skulle eventuellt kunna förklara de tidigare skillnaderna mellan de olika forskargruppernas resultat. Slutsatsen som dras i detta projekt är att det är mer rättvisande att inkludera de hydrofila syror än att exkludera dem vid geokemisk jämviktsmodellering.

4.2 Behov av nya modellparametrar

Förutom att den totala mängden organiska syror ska beaktas som fulvosyror vid geokemisk jämviktsmodellering, behöver också de bindingsparametrarna som används vid modelleringen anpassas till de specifika egenskaper som det lösta organiska materialet i asklakvatten har. Kopparbindningsegenskaperna i asklakvattnet kan alltså inte beskrivas på ett acceptabelt sätt med hjälp av generiska parametrar. Baserat på de experiment som utförts inom ramen för detta projekt tillsammans med resultat från tidigare experiment bedömer vi att det nu finns tillräckligt underlag för att kunna föreslå ett set med parametrar som optimeras just för asklakvatten.

Vid framtagandet och användande av sådana parametrar är det dock viktigt att komma ihåg att det för asklakvattnets DOM, precis som DOM i markvatten eller sjöar, finns en viss variation i egenskaper. Detta är tydligt exempelvis om resultaten från koppartitreringarna i BA1-proven och BA2-proven jämförs. Kurvan är något brantare för BA2-proven. En brantare kurva tyder på större heterogenitet när det gäller kopparbindning. BA1-resultaten är mer lik resultaten från de tidigare lakvatten som analyserats med Cu-ISE (Olsson et al. 2007) och det är oklart vad den brantare kurvan för BA2-proven beror på. En möjlighet är att det beror på det ofullständiga katjonbytet, men det kan också vara så att DOM i BA1-lakvattnet har något annorlunda egenskaper än de andra lakvattnen och att detta är en naturlig variation. På grund av att det finns en viss variation i egenskaper mellan olika avfallsbottenaskor kommer även optimerade parametrar inte att kunna förutsäga kopparspecieringen exakt i ett specifikt lakvatten. Målet är istället att kunna beskriva kopparspecieringen i en stor mängd olika lakvatten från avfallsbottenaska med en rimlig grad av osäkerhet beroende på den heterogenitet som finns. Vid framtagandet av optimerade asklakvattens-parametrar finns även en del återstående frågor när det gäller vad som händer vid högre pH. Där saknar vi information, eftersom titreringar inte gått att genomföra vid pH-värden över 9. Det finns

vissa indikationer på att fulvosyrornas betydelse ökar vid ökande pH och detta är också logiskt eftersom fulvosyrorna är relativt hydrofoba till sin karaktär och därför förmodligen innehåller en större andel fenolgrupper än karboxylgrupper. Vid höga pH-värden ökar fenolgruppernas betydelse eftersom de dissocierar lättare då. Karboxylgrupper, å andra sidan, dissocierar framför allt vid pH-värden under 7. Kopparbindningsparametrar som optimerats baserat på resultat från experiment vid pH 6 och 8,5 riskerar därmed att leda till en underestimering av kopparbindningen vid höga pH. Mer kunskap om de mekanismer som styr kopparbindningen till olika fraktioner DOM behövs för att kunna ta fram optimerade kopparbindningsparametrar som är rättvisande även vid höga pH-värden. Sådan kunskap är även viktig i andra sammanhang, t ex när det gäller andra askor, och de kan underlätta förståelsen även för hur andra metaller i lakvattnet beter sig. Här behövs ytterligare forskning.

4.3 Geokemisk jämviktsmodellering, strategi för pragmatisk approach

En del av syftet i detta projekt var att ge förslag på en pragmatisk och enkel metod för att förutsäga kopparspeciering i lakvatten från avfallsbottenaska med hjälp av geokemiska jämviktsmodeller. Riktigt framme är vi inte ännu, och en del detaljer saknas fortfarande. Framför allt behöver optimerade kopparbindningsparametrar tas fram utifrån alla de dataset som producerats, i detta projekt och i tidigare. Därefter behöver dessa parametrar verifieras och effekterna av konkurrerande joner behöver demonstreras. I detta projekt har vi arbetat med ett system där katjonerna utesluts. Detta för att minska komplexiteten i systemet och göra det möjligt att studera mer renodlat hur just de organiska fraktionerna beter sig. Arbetet med att ta fram optimerade parametrar föreslås göras i följande steg:

1. Alla resultat som avser kopparspeciering i lakvatten från avfallsbottenaska (ej isolerade fraktioner) samlas och används som grund för att ta fram ett set med optimerade kopparbindningsparametrar för DOM i lakvattnet. Minst fyra sådana dataset för separata askor finns att tillgå, ev. fler. I optimeringsprocessen antas alla organiska syror bidra till kopparbindningen.
2. De föreslagna parametrarna verifieras genom att modelleringsresultat för enskilda fraktioner jämförs med uppmätt kopparaktivitet i dessa fraktioner.
3. De föreslagna parametrarna verifieras genom att modelleringsresultat för ej behandlade lakvatten jämförs med uppmätt kopparaktivitet i dessa och där effekten av dels högt pH, dels konkurrerande joner studeras separat genom att använda olika modellantaganden.
4. Behovet av att också optimera protonbindningsparametrar utvärderas.

Målet är att generera ett set med parametrar som är generellt tillämpbara så att geokemiska jämviktsmodeller ska kunna användas för lakvatten från avfallsbottenaska, oavsett var den producerats och vid vilket pH. Samtidigt kommer dock kunskapen att öka ytterligare om systemet vilket kan ha betydelse för forskning som rör såväl andra metaller i asklakvatten som helt andra system där DOM spelar en roll.

Att kunna använda geokemiska jämviktsmodeller för kopparspeciering i asklakvatten har betydelse när det gäller att förutsäga hur mycket koppar som finns i lakvattnet från aska och hur denna kan förväntas bete sig. Exempelvis kan sådan information användas

för tolkning av ekotoxförsök, där man med hjälp av total kopparhalt och halten löst organiskt kol kan beskriva kopparaktiviteten och därmed utvärdera dess betydelse för uppmätt toxicitet. Exempelvis kan detta vara av betydelse för ytterligare arbete utifrån de resultat som framkommit i de parallella Värmeforskprojekten Q9-708 och Q9-754 vid SGI och ITM. Så länge asklakvattnets DOM dominerar behövs optimerade parametrar användas, men då lakvattnet når ett system där ”naturligt” DOM överväger ger istället de generiska parametrarna ett mer korrekt resultat.

5 Slutsatser

Koppar binds i hög utsträckning till löst organiskt material i lakvatten från avfallsbottenaska, vilket påverkar såväl mängden utlakad koppar som toxiciteten i lakvattnet. För att ta reda på hur stor andel av totalhalten koppar som finns i form av fria joner (Cu^{2+}), kan geokemiska jämviktsmodeller användas. Våra resultat indikerar att fraktionering av asklakvatten är onödigt och att information om den totala mängden organiska syror istället är vad som behövs för att kunna förutsäga specieringen i lakvattnet med hjälp av dessa modeller. Tidigare skillnader i slutsatser mellan olika forskargrupper när det gäller detta kan förklaras av att olika metoder användes och eventuellt även av att analyserna genomfördes vid olika pH.

När det gäller möjligheterna till geokemisk jämviktsmodellering av kopparspeciering i lakvatten från avfallsbottenaska identifierades ett pragmatiskt tillvägagångssätt. Detta tillvägagångssätt går ut på att inkludera totalmängden av organiska syror och att använda specifika (för avfallsbottenaskan) optimerade parametrar för att beskriva kopparbindningen till det lösta organiska kolet. Detta behövs om kopparspecieringen i lakvatten från avfallsbottenaska ska kunna förutsägas på ett korrekt sätt och är bland annat användbart för att förutsäga risk för toxiska effekter i lakvattnet. Tillvägagångssättet behöver utvecklas ytterligare, framför allt genom att ta fram dessa optimerade parametrar. En strategi för att göra detta utifrån befintliga resultat föreslås.

Parallellt med detta arbete finns det fortfarande kunskapsluckor att fylla när det gäller de kemiska mekanismer som styr kopparaktiviteten och det organiska materialets komplexbindningskapacitet i en lösning. Kan vi förstå detta bättre ökar chanserna att även förutsäga aktiviteten av koppar vid mycket höga pH-värden, i andra typer av lösningar (t ex lakvatten från andra askor) samt kanske även andra metallers beteende i olika miljöer.

De viktigaste slutsatserna från detta projekt är att

- Kopparspeciering i lakvatten från avfallsbottenaska bör kunna förutsägas på ett relativt enkelt sätt med geokemisk jämviktsmodellering, men inte genom att enbart använda modellernas generiska parametrar
- Alla organiska syror medverkar till kopparbindningen och bör därför beaktas
- Optimerade parametrar för kopparbindning till det organiska materialet i asklakvattnet behöver tas fram och detta bedöms kunna göras utifrån befintliga dataunderlag

6 Litteraturreferenser

- Avdeef, A., Zabronsky, J. & Stuting, H. H. (1983). Calibration of copper ion selective electrode response to pCu 19. *Anal. Chem.* 55: 298-304.
- Benedetti, M. F., Milne, C. J., Kinniburgh, D. G., van Riemsdijk, W. H. & Koopal, L. K. (1995). Metal ion binding to humic substances: application of the Non-ideal Competitive Adsorption Model. *Environ. Sci. Technol.* 29: 446-457.
- Ecke, H. & Svensson, M. (2008). Mobility of organic carbon from incineration residues. *Waste Management* 28: 1301-1309.
- Gustafsson, J. P. (2001). Modeling the acid-base properties and metal complexation of humic substances with the Stockholm Humic Model. *J. Colloid Interface Sci.* 244: 102-112.
- Kinniburgh, D. G., van Riemsdijk, W. H., Koopal, L. K., Borkovec, M., Benedetti, M. F. & Avena, M. J. (1999). Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency. *Coll. Surf.* 151: 147-166.
- Leenheer, J. A. (1981). Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. *Environ. Sci. Technol.* 15: 578-587.
- Lu, Y. & Allen, H. E. (2002). Characterization of copper complexation with natural dissolved organic matter (DOM) - link to acidic moieties of DOM and competition by Ca and Mg. *Wat. Res.* 36: 5083-5101.
- Meima, J. A. & Comans, R. N. J. (1999). The leaching of trace elements from municipal solid waste incinerator bottom ash at different stages of weathering. *Appl. Geochem.* 14: 159-171.
- Meima, J. A., van Zomeren, A. & Comans, R. N. J. (1999). Complexation of Cu with dissolved organic carbon in municipal solid waste incinerator bottom ash leachates. *Environ. Sci. Technol.* 33(9): 1424-1429.
- Meima, J. A., van der Weijden, R. D., Eighmy, T. T. & Comans, R. N. J. (2002). Carbonation processes in municipal solid waste incinerator bottom ash and their effect on the leaching of copper and molybdenum. *Applied Geochemistry* 17(12): 1503-1513.
- Milne, C. J., Kinniburgh, D. G., van Riemsdijk, W. H. & Tipping, E. (2003). Generic NICA-Donnan model parameters for metal-ion binding by humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 37: 958-971.
- Olsson, S., van Schaik, J., Gustafsson, J.P., Berggren Kleja, D. and van Hees, P.A.W. (2007). Copper (II) binding to dissolved organic matter fractions in municipal solid waste incinerator bottom ash leachate. *Env. Sci. Technol.* 41: 4286-4291.
- Ribbing, C. (2007). Environmentally friendly use of non-coal ashes in Sweden. *Waste Management* 27: 1428-1435.
- Tipping, E. (1998). Humic Ion-Binding Model VI: An improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquat. Geochem.* 4: 3-47.

- Tipping, E. (2002). Cation binding by humic substances. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Toller, S. (2008). Environmental assessment of incinerator residue utilisation. TRITA-LWR Thesis 1046, KTH, Stockholm, Sweden.
- van Schaik, J. W. J., Berggren Kleja, D. & Gustafsson, J. P. (2010). Acid-Base and Copper(II) Binding Properties of Three Organic Matter Fractions Isolated from a Forest Floor Soil Solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, p1391-1406
- van Zomeren, A. & Comans, R. N. J. (2004). Contribution of natural organic matter to copper leaching from municipal solid waste incinerator bottom ash. *Environ. Sci. Technol.* 38(14): 3927-3932.
- van Zomeren, A. and Comans, R. N. J. (2007). Measurement of humic and fulvic acid concentrations and dissolution properties by a rapid batch procedure. *Environ. Sci. Technol.* 41 (19), 6755-6761.
- van Zomeren, A., van der Weij-Zuiver, E. and Comans, R. N. J. (2008). Development of an automated system for isolation and purification of humic substances. *Anal. Bioanal. Chem.* 391 (6), 2365-2370.
- Åberg, A., Kumpiene, J. & Ecke, H. (2006). Evaluation and prediction of emissions from a road built with bottom ash from municipal solid waste incineration (MSWI). *Sci. Total Environ.* 355: 1-12.

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

Bakom Värmeforsk står följande huvudmän:

- Elforsk
- Svenska Fjärrvärmeföreningen
- Skogsindustrin
- Övrig industri

VÄRMEFORSK SAMARBETAR MED
STATENS ENERGIMYNDIGHET

VÄRMEFORSK SERVICE AB

101 53 Stockholm

Tel 08-677 25 80

Fax 08-677 25 35

www.varmeforsk.se

Beställning av trycksaker

Fax 08-677 25 35