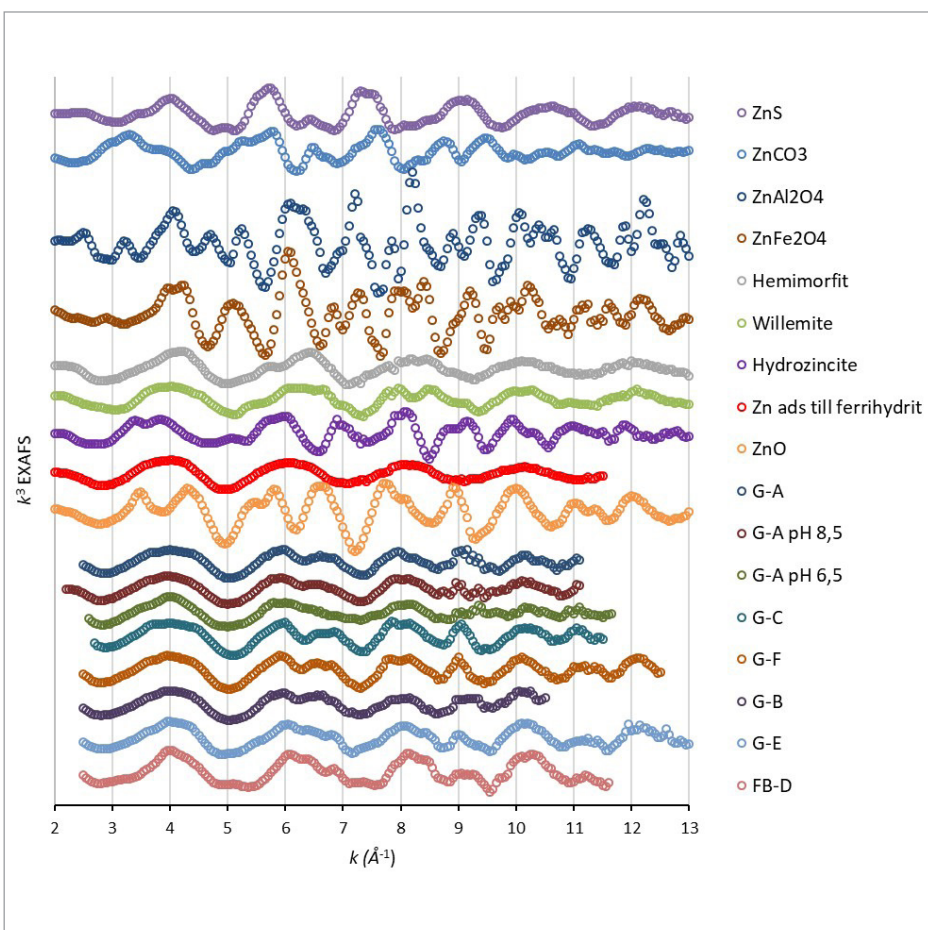


ZINK- OCH KOPPARFORMER I BOTTENASKOR FRÅN AVFALLSFÖRBRÄNNING

RAPPORT 2018:518



ASKPROGRAMMET



Zink- och kopparformer i bottenaskor från avfallsförbränning

Analys med röntgenabsorptionsspektrometri (XAS)

CHARLOTTA TIBERG, CARIN SJÖSTEDT, KARIN KARLFELDT FEDJE OCH ANETTE HÄLLDAL

ISBN 978-91-7673-518-3 | © Energiforsk oktober 2018

Energiforsk AB | Telefon: 08-677 25 30 | E-post: kontakt@energiforsk.se | www.energiforsk.se

Förord

Denna rapport är slutrapportering av projekten 2017-103 Analys av Zn-faser i bottenaska med röntgenabsorptionsspektroskopi (XAS) och 2018-016 Analys av Cu-faser i bottenaska med röntgenabsorptionsspektroskopi (XAS) inom Askprogrammet som bedrivs av Energiforsk. Askprogrammet verkar för att kunskap tas fram för att stimulera användningar av askor så att ingen eller ringa risk för hälsa och miljö på kort eller lång sikt föreligger.

Projekten har med XAS-mätningar undersökt i vilka former zink respektive koppar huvudsakligen förekommer i bottenaskor från avfallsförbränning. Ökad kunskap om förekomstformer ger bättre underlag för riskbedömning och faroklassificering. XAS-mätningar har tidigare använts endast för ett fåtal studier av bottenaskor och teknikens möjlighet och begränsning diskuteras i denna rapport.

Arbetet har genomförts av Statens geotekniska institut med Charlotta Tiberg som huvudprojektledare.

Projekten har följts av en referensgrupp bestående av:

Märta Hasselqvist, Tekniska verken i Linköping,
Eva Weideman, Umeå energi,
Jan Österbacka, Fortum Waste Solutions,
Sara Stiernström, Ragn-Sells,
Tone M. Klufthaugen, NOAH.

Rapportförfattarna önskar framföra sitt tack till följande personer som delat sina XAS-data på standarder: Henric Lassesson, Daniela Medas och Britt-Marie Steenari. De är även tacksamma för stråltid på SSRL (Stanford Synchrotron Radiation Lightsource), hjälp vid SSRL av strålrörsansvariga Erik Nelson och Ryan Davis, samt Jon Petter Gustafsson (huvudansvarig för stråltiderna).

Stockholm augusti 2018

Helena Sellerholm
Områdesansvarig
Kraft och värme, Energiforsk AB

Här redovisas resultat och slutsatser från ett projekt inom ett forskningsprogram som drivs av Energiforsk. Det är rapportförfattaren/-författarna som ansvarar för innehållet och publiceringen innebär inte att Energiforsk har tagit ställning till innehållet.

Sammanfattning

I Sverige produceras 1 miljon ton bottenaskor årligen vid förbränning av hushållsavfall. I detta projekt undersöks förekomstformer för Zn och Cu i bottenaskor. Syftet är att förbättra underlaget för faroklassificering och riskbedömning. Undersökningarna görs med hjälp av en icke-förstörande metod för identifiering av metallformer, röntgenabsorptionsspektrometri (XAS).

Det finns idag stora kunskapsluckor när det gäller i vilka former metaller föreligger i bottenaskor. Mer kunskap skulle ge bättre underlag för faroklassningar och riskbedömningar. Undersökningar med röntgenabsorptionsspektrometri (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) kan ge sådan kunskap.

I detta projekt har EXAFS-mätningar (Extended X-ray Absorption Fine Structure, en typ av XAS-mätningar) utförts vid SSRL (Stanford Synchrotron Radiation Lightsource) vid Stanford Universitetet i USA. Mätningar gjordes på koppar (Cu) och zink (Zn) i fem olika slaggrus (karbonatiserade bottenaskor från rosterpannor) och en fluid-bädd bottenaska, alla från avfallsförbränning. Dessutom gjordes mätningar på slaggrus som lakats vid pH 6,5 och 8,5.

XAS-metoder har tidigare endast använts i ett fåtal studier av bottenaskor. Att diskutera begränsningar och möjligheter med XAS-metoder ingick därför som en del av projektet.

Resultaten visar på en liknande speciering av Zn i de olika askorna, särskilt i slaggrusen. I slaggrusen var Zn uteslutande bundet i syreinnehållande former och förekommer troligen som Zn(II)-oxid till viss del (18-43 % beroende på slaggrus). Då slaggrus lakats vid pH 6,5 löstes något Zn-mineral upp medan förekomstformer i prov som lakats vid pH 8,5 är de samma som i olakade prover. Resultaten pekar på att det är Zn(II)-oxid som löses upp vilket indikerar förekomst av Zn(II)-oxid i olakade prover.

Även kopparspecieringen var liknande i de olika askorna. Koppar förekommer framför allt som Cu(II)-oxid (ej kvantifierat; en betydande andel men inte all Cu är Cu(II)-oxid) och Cu-metall (10-44 % beroende på slaggrus). Det finns även andra förekomstformer av Cu och Zn i askorna, men av dessa finns sannolikt mindre mängder och exakt vilka former är oklart. Ett antal kandidater har identifierats.

Bottenaskan från fluidbäddpannan innehåller liknande förekomstformer av Cu och Zn som slaggrusen men andelen Zn(II)-oxid är mindre och andel metallisk Cu större jämfört med slaggrusen.

XAS-mätningar fungerar bra för bottenaskor och kan användas för att identifiera förekomstformer av aktuella metaller. Det finns dock begränsningar vad gäller både identifiering och kvantifiering av förekomstformer. Ytterligare undersökningar där XAS-tekniker kombineras med andra analyser, till exempel μ -XRF, och lakningar skulle kunna ge mer detaljerade resultat med mindre osäkerhet.

Extended summary in English

Approximately 1 million tons of bottom ashes from municipal solid waste incineration (MSWI) is produced every year in Sweden. In this report, the speciation of copper (Cu) and zinc (Zn) in such ashes is investigated with the purpose of contributing to an improved basis for classification of hazards and risk assessment. Measurements are performed using a non-destructive method for identification of metal species, namely X-ray absorption spectroscopy (XAS).

Uncertainties regarding classification of municipal solid waste incineration bottom ashes (MSWIBA) can sometimes result in different classification in different countries. In Sweden, a large part of MSWI bottom ashes are today re-used as construction material within landfills and are usually classified as non-hazardous. If classified as hazardous they would to a large extent be landfilled instead.

The speciation of metals controls their leaching and availability. The content and speciation of metals, such as copper and zinc, are important aspects in classification of MSWIBA. Today, there are considerable knowledge gaps regarding speciation of metals in MSWIBA. It is therefore important to learn more about the speciation of elements in these ashes, to contribute to more accurate hazard and risk assessments.

Studies with XAS techniques can provide knowledge about speciation of metals in different matrices. To gain more information on the speciation of Cu and Zn in MSWIBA, EXAFS measurements (Extended X-ray Absorption Fine Structure, an XAS method) were performed at SSRL (Stanford Synchrotron Radiation Lightsource) at Stanford University in the US. Measurements were performed on Cu and Zn in five carbonated MSWI bottom ashes from different grate boilers and one bottom ash from a fluidized bed incinerator. Measurements were also performed on Zn in one bottom ash that had been leached at pH 6.5 and 8.5. Additionally, the total content of elements in the ashes and leaching at Liquid-Solid ratio 10 were investigated and for four of the bottom ashes also the "geochemically available/active" content of Cu and Zn by performing an extraction leaching test at low pH

XAS methods have earlier only been used in a few studies of MSWI bottom ashes, and mainly on ashes from fluidized bed incinerators. To discuss limitations and possibilities with this kind of analysis was therefore part of the project.

Results from evaluation of EXAFS measurements are summarized in Table A (corresponding to Table 7 in the report).

Table A. Summary of zinc and copper species in the investigated MSWIBA.

	Identified or probable forms of Zn and Cu	Other Zn och Cu species identified as possibly present	Phases that are not present ¹
Carbonated grate-boiler bottom ash (five ashes)	ZnO, 18-43% depending on ash	Hemimorphite, $(\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ Willemite, $(\text{Zn}_2\text{SiO}_4)$ Gahnite, $(\text{ZnAl}_2\text{O}_4)$ Zn hydroxides, $(\text{Zn}(\text{OH})_2)$ Franklinite, $(\text{ZnFe}_2\text{O}_4)$, ej mycket Zn-iron(hydr)oxide ²	ZnS ZnCl ₂ ZnCO ₃
	CuO, not quantified but maximum 55-90% depending on ash Cu-metal, 10-45% depending on ash	Cuprite (Cu_2O) Cu hydroxide, $(\text{Cu}(\text{OH})_2)$ CuCr_2O_4 Cu-järn(hydr)oxid ²	CuS CuS ₂ CuCl CuCl ₂
Fluidized bed ash (one ash)	Possibly ZnO, maximum 15%	Willemite, $(\text{Zn}_2\text{SiO}_4)$ Hemimorphite, $(\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ Gahnite, $(\text{ZnAl}_2\text{O}_4)$ Zn hydroxides, $(\text{Zn}(\text{OH})_2)$ Hardystonite, $(\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7)$ Franklinite, $(\text{ZnFe}_2\text{O}_4)$, ej mycket Zn-iron(hydr)oxide ²	ZnS ZnCl ₂ ZnCO ₃
	CuO, not quantified; less than 80% but a significant part of Cu Cu-metal, 20-37%	Cuprite (Cu_2O) Cu hydroxide, $(\text{Cu}(\text{OH})_2)$ CuCr_2O_4 Cu-iron(hydr)oxide ²	CuS CuS ₂ CuCl CuCl ₂

¹ Less than 10% of Zn/Cu, probably much less or not present.

² Zn or Cu adsorbed to iron hydroxide.

The Zn spectra for the different ashes are similar (especially grate-boiler ashes, Figure A) which show that the speciation of Zn is similar in the different ashes. In the carbonated grate-boiler ashes, Zn is present in forms with oxygen, possibly Zn(II)-oxide (ZnO, 18-43 % depending on ash). The sample from the fluidized bed incinerator (one sample) contains similar species of Zn, but less, if any, Zn(II)-oxide. There are also other Zn species present. Exactly what these other species are is not obvious. However, it is clear that Zn is mainly associated with lighter elements like O, Si, Al and a couple of possible species have been identified, for example zinc hydroxides $(\text{Zn}_x(\text{OH})_y)$, hemimorphite $(\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ and willemite $(\text{Zn}_2\text{SiO}_4)$ (Table A).

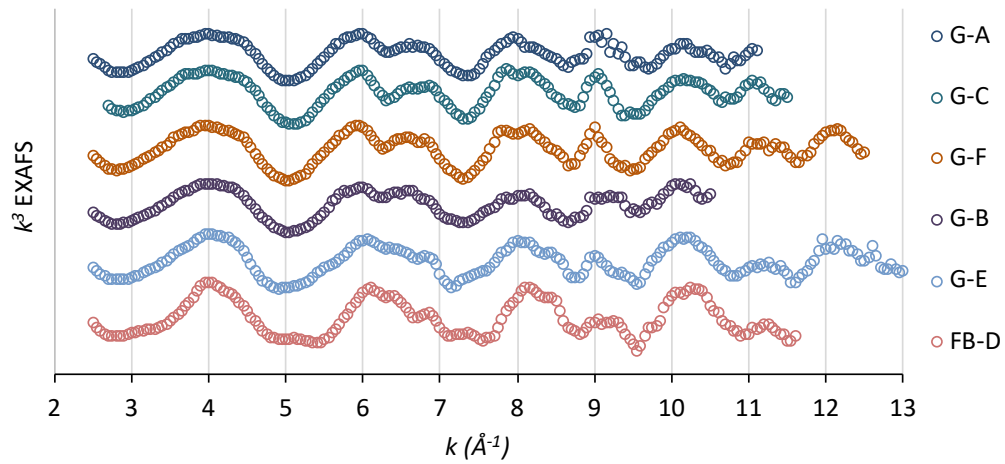


Figure A. k^3 -weighted EXAFS-spectra for Zn in MSWIBA samples

The MSWI bottom ashes from grate boilers also contain the same main Cu species (Figure B), but the distribution of species differs between ashes to some extent. Copper is present as Cu(II)-oxide (not quantified; however not all, but a significant part of Cu is CuO) and Cu-metal (10-44 % depending on ash). The sample from fluidized bed incineration contains more metallic Cu. There are also other Cu species in the ashes but these are probably present in smaller amounts. Possible candidates are for example Cuprite (CuO_2) and Cu hydroxide ($\text{Cu}(\text{OH})_2$).

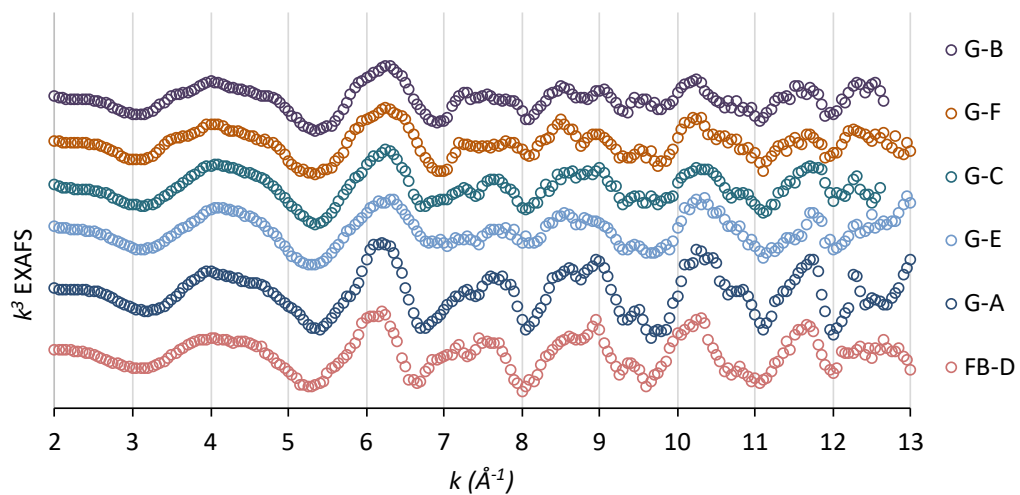


Figure B. k^3 -weighted EXAFS-spectra for Cu in MSWIBA samples.

One MSWI bottom ash sample from a grate boiler was leached at pH 6.5 and pH 8.5, and EXAFS measurements were performed on the leached ash. After leaching

at pH 6.5 some Zn-containing mineral was dissolved, possibly Zn(II)-oxide. On the other hand, the Zn speciation in the sample leached at pH 8.5 was very similar to the unleached sample. Accordingly, the specie that was dissolved at pH 6.5, was not dissolved at pH 8.5.

Over all XAS-measurements were successful and provided valuable information about the speciation of Cu and Zn. However, there are limitations both in identification and quantification of species. More measurements where XAS-techniques are combined with leaching procedures at different pH and/or other analyses like μ -XRF and μ -EXAFS and would give more detailed results with smaller uncertainties.

Innehåll

1	Introduktion	10
1.1	Syfte och mål	10
1.2	Vad påverkar innehållet i askor	11
1.3	Klassning av askor	11
1.4	Zink- och kopparformer i askor	12
2	Material och metod	15
2.1	Slaggrus och bäddaska	15
2.2	Karaktärisering	16
2.2.1	Totalhalter och pH	16
2.2.2	Lakförsök och extraktioner	16
2.3	Om XAS-metoden	17
2.4	XAS, mätningar	19
2.4.1	Zink	19
2.4.2	Koppar	19
2.5	Standardspektra	20
2.6	XAS, databehandling	20
3	Resultat	21
3.1	Karaktärisering	21
3.2	Zink EXAFS	23
3.3	Koppar EXAFS	26
4	Diskussion	29
4.1	Likheter och olikheter mellan askorna	29
4.2	Zink och kopparformer i askorna	29
4.3	Möjligheter och begränsningar med EXAFS-analys	31
5	Slutsatser	32
6	Rekommendationer	33
7	Referenslista	34
Bilaga A:	Standardspektra för utvärdering av EXAFS	37
Bilaga B:	Tolkning av EXAFS-spektra	39

1 Introduktion

Vid bedömning av vilka faror eller risker som är förknippade med till exempel koppar (Cu) och zink (Zn) i bottenaskor spelar det stor roll i vilken form metallerna föreligger. Fortfarande finns stora kunskapsluckor när det gäller förekomstformer av metaller i askor vilket bland annat kan leda till osäkerheter vid faroklassificering av askor. I detta projekt undersöks förekomstformer av Zn och Cu i bottenaskor från avfallsförbränning med hjälp av röntgenabsorptionsspektrometri (XAS).

Osäkerheter kring klassning av bottenaskor gör att det ibland görs olika bedömningar i olika länder, till exempel rörande egenskapen HP14, ekotoxicitet. I Sverige genereras årligen ca 1 miljon ton bottenaskor som idag ofta används som konstruktionsmaterial inom deponiområden. Om dessa askor skulle klassas som farligt avfall skulle de deponeras i stor utsträckning istället för att återanvändas. Det är därför viktigt att ta fram mer kunskap om dessa askors egenskaper, så att en så rättvisande klassificering som möjligt kan genomföras.

Utlakningen av metaller, och därmed spridning och tillgänglighet för upptag i biota, styrs till stor del av i vilka former de föreligger. För kritiska metaller som zink (Zn), koppar (Cu) och bly (Pb) i bottenaskorna finns fortfarande stora kunskapsluckor angående i vilken form de förekommer i askor, vilket visas till exempel i en nyligen genomförd litteraturgenomgång (Jones et al., 201x).

Med hjälp av röntgenabsorptionsspektrometri (XAS, X-ray absorption spectroscopy) kan huvudsakliga förekomstformer av metaller i olika material bestämmas genom direkta, oförstörande, mätningar. Mycket få XAS-mätningar har hittills utförts på bottenaskor från avfallsförbränning. En orsak är förmodligen att det är en avancerad metod som både kräver tillgång till stråltid vid en synkrotron och erfarenhet av att utvärdera mätningar. I detta projekt, finansierat av Avfall Sverige och Energiforsk, har XAS-mätningar genomförts och utvärderats för ett antal bottenaskor.

1.1 SYFTE OCH MÅL

Syftet med detta projekt var att identifiera huvudsakliga zink- och kopparformer i bottenaskor från avfallsförbränning med direkta mätningar (XAS-mätningar). Fokus har legat på karbonatiserade bottenaskor från rosterpannor (slaggrus). I vilka former metaller förekommer har stor påverkan på deras löslighet och biotillgänglighet. Bättre kunskap om förekomstformer ger en bättre förståelse för askornas kemiska egenskaper och bättre underlag för faroklassning och riskbedömning.

Få XAS-mätningar har tidigare gjorts på bottenaskor. Därför ingår som en del av projektet att diskutera möjligheterna att med XAS-metoder bestämma förekomstformer av metaller i askor. Potentialen för fortsatt användning av tekniken diskuteras också.

1.2 VAD PÅVERKAR INNEHÅLLET I ASKOR

Energiåtervinning är det vanligaste sättet att hantera hushållsavfall i Sverige idag och den totala mängden hushållsavfall som förbränns är över 2 miljoner ton/år (Svensk avfallshantering, 2017). Därtill förbränns närmare 4 miljoner ton industriavfall årligen. Totalt genereras ungefär 1 miljon ton bottenaskor från avfallsförbränning, d.v.s. slagg från rosterpannor och bäddaska från fluidbäddpannor. Dessa bottenaskor har olika egenskaper och innehåll, dels p.g.a. fördelningen och sammansättningen av industri- och hushållsavfallet och dels p.g.a. de olika förbränningsteknikerna.

Rosterpannor, som är den vanligaste panntypen vid avfallsförbränning, förbränner avfallet vid ca 1000°C innan slaggen matas ut genom ett vattenbad. Förbränning i fluidbäddpannor skiljer sig från förbränning i rosterpannor bl.a. genom att bränslet finfördelas och en del metalliska metaller sorteras ut före förbränning, medan rosterpannor använder ett mindre bearbetat bränsle. Vidare förbränns bränslet i fluidbäddpannan på en sandbädd för att erhålla en effektivare förbränning och värmeöverföring. Förbränningstemperaturen kan därför hållas lägre, runt 850°C. Bäddaskan matas ut torr. Ytterligare en skillnad mellan panntyperna är att slaggen utgör ungefär 80 % av den totala askmängden från en rosterpanna, medan bäddsanden vanligen utgör runt 20 % av den totala askmängden från en fluidbäddpanna. Bäddaskor från fluidbäddpannor kan i regel användas i konstruktioner utan större bearbetning, medan slaggen måste förädlas till slaggrus före användning. Förädling till slaggrus innebär i stora drag utsortering av metallbitar och karbonatisering (Arm *et al.*, 2016; Hansson *et al.*, 2017) för att erhålla ett stabilare material. Vid karbonatisering åldras bottenaskan under några månader utomhus med tillgång till luft och fukt. Bottenaskan kommer då att reagera med CO₂ från luften, det bildas karbonatföreningar och pH sjunker. Som följd av detta blir askan mer stabil och utlakningen av flertalet metaller minskar. Ett extra plus är att processen fungerar som en koldioxidsänka, då CO₂ från atmosfären binds in i askan (Johansson & Stagnell, 2017).

Till följd av ovanstående skiljer sig askorna från roster- och fluidbäddpannor åt, vilket avspeglas i sammansättning och egenskaper. I denna studie har fokus legat på karbonatiserade askor och i första hand på slaggrus (5 anläggningar), medan endast en bäddaska från fluidbädd har studerats.

1.3 KLASSNING AV ASKOR

För att säkerställa rätt hantering av avfall måste det klassas som farligt eller icke farligt. Klassningen genomförs baserat på materialets "farliga egenskaper" enligt t.ex. Sjöblom (2017), bland annat utifrån materialets innehåll av olika ämnen och föreningar. Askor är inget undantag, men det som gör klassning av askor extra komplicerat är att de består av en mängd olika föreningar. Ofta är det inte känt exakt vilka dessa föreningar är. En totalhaltsanalys ger svaret på det totala innehållet av t.ex. grundämnet Zn, men inte fördelningen av Zn i olika förekomstformer (t.ex. ZnO, ZnCl₂, franklinitt osv). För att få reda på exakta förekomstformer måste mer avancerade analysmetoder, så som röntgenabsorptionsspektrometri, användas.

Det är stor variation mellan hur tillgängliga och toxiska olika förekomstformer av ett grundämne i en aska är. Om man i brist på kända fördelningar mellan dessa förekomstformer för ett visst grundämne använder totalhalten och den "värsta" förekomstformen som finns för grundämnet, är risken mycket stor att farligheten överskattas och därmed att askan klassas fel. För att undvika detta har olika klassningsmetoder baserade på så kallade referenssubstanser för aska utarbetats (Sjöblom, 2017). Principen är att då inte de exakta förekomstformerna är kända görs antaganden om vilka förekomstformer som kan anses rimliga baserat på kunskap om förbränning och askors egenskaper. Det är viktigt att poängtera att det inte handlar om exakt de föreningar som finns i askan. Referenssubstanserna avser istället föreningar med *egenskaper som motsvarar* de som askan har för det aktuella ämnet i fråga.

I den klassningsmetod för askor, baserad på referenssubstanser och totalhaltsberäkningar, som är en av de mest använda anges Zn(II)-oxid (ZnO) och Cu(II)-oxid (CuO) som referenssubstanser för Zn respektive Cu (Sjöblom, 2017). Om det finns möjlighet till fast löslighet av Cu och Zn i järnrika faser d.v.s. vid tillräcklig mängd Fe och låg utlakning av Cu och/eller Zn, antas metallerna till viss del föreligga bundna i stabila, icke-tillgängliga mineraler (referenssubstanser: CuFe_2O_4 (cuprospinel) för Cu och ZnFe_2O_4 (franklinit) för Zn). De stabila och icke-tillgängliga mineralerna bidrar i allmänhet inte till klassningen. Resultaten från detta projekt blir ett underlag för att bedöma om valda referenssubstanser är lämpliga eller inte.

1.4 ZINK- OCH KOPPARFORMER I ASKOR

Det finns begränsat med litteratur om metallers förekomstformer i bottenaskor från avfallsförbränning. En litteraturgenomgång med avseende på förekomstformer av Cu, Zn och Pb har utförts i ett annat projekt (Jones et al., 201x). I Tabell 1 listas förekomstformer som föreslagits i litteraturen för Zn och Cu. XAS-metoder, som används i denna studie, har tidigare endast använts för att mäta på Zn i en bottenaska och Cu i två bottenaskor (Steenari & Norén 2008; Lassesson och Steenari, 2013; Olsson *et al.*, 2009). Den metod som framför allt har använts är istället är XRD (X-ray diffraction, röntgendiffraktion). Alla analysmetoder har sina möjligheter och begränsningar. XRD (och XRPD, X-ray powder diffraction) är en direkt, oförstörande metod som kan detektera kristallina föreningar. Det kan dock vara svårt att detektera mineraler med spårämnen på grund av att de utgör en liten andel av provet. Icke-kristallina förekomstformer kan inte heller identifieras. Elektronmikroskopi kombinerat med EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) eller EPMA (electron probe microanalyzer) identifierar partiklars form och kemiska sammansättning. Med geokemiska jämviktsberäkningar (geokemisk modellering, till exempel mättnadsindex) påvisas i första hand vilka faser som styr lösligheten vid kemisk jämvikt. Med XAS-metoder kan huvudsakliga förekomstformer av det ämne man mäter på identifieras. Vilka undersökningsmetoder som passar bäst beror på vilken frågeställning man vill försöka svara på (till exempel om man vill veta huvudsakliga förekomstformer eller vad som styr lösligheten under olika betingelser). En kombination av tekniker ger ofta de säkraste resultaten.

Det behöver inte vara den huvudsakliga förekomstformen i en aska som styr utlakningen (lösligheten) av ett ämne. Den huvudsakliga förekomstformen av ett ämne i ett material kan vara något svårlösligt (ofta mer kristallint) mineral medan lösligheten i första hand styrs av lösliga eller adsorberade former som står i kemisk jämvikt med laklösningen. Adsorption betyder att ämnen binder in till en yta, till exempel kan positivt laddade joner som Zn^{2+} och Cu^{2+} , binda in till mineralytor (särskilt järn- och aluminiumhydroxider) och organiskt material.

Det finns fler undersökningar av flygaskor än bottenaskor från avfallsförbränning, men flygaskor innehåller till viss del andra kemiska former än bottenaskor. Till exempel ansamlas flyktigare ämnen i flygaskorna. Klorider har bara identifierats i flygaskor (Chen *et al.*, 2006; Hsiao *et al.*, 2006).

Tabell 1. Koppar- och zinkformer som har föreslagits finnas i bottenaskor från avfallsförbränning. (Referenser från Jones et al. (201x) med vissa justeringar)

Table 1. Copper and zinc species suggested to be present in MSWI bottom ashes.

Form/Mineral	Metod	Referens(er)
Zn(II)-oxid, zinkit, ZnO	SEM-EDS + XRD XRD, SEM XAS	Meima & Comans, 1999 Piantone <i>et al.</i> , 2004 Steenari & Norén, 2008
Zn ₂ P ₂ O ₇	XRD	Tang, 2015
Zn ₂ (PO ₄)(OH)	XRD	Piantone <i>et al.</i> , 2004
Mn ₂ Zn(PO ₄) ₂	XRPD	Cranell <i>et al.</i> , 2000 ¹
Zn ₃ (PO ₄) ₂	XRPD	Cranell <i>et al.</i> , 2000 ¹
Zn ₃ (PO ₄) ₂ *4H ₂ O	XRPD	Cranell <i>et al.</i> , 2000 ¹
ZnFe ₂ (SO ₄) ₄	XRD	Piantone <i>et al.</i> , 2004
Cu ₂ Zn ₄ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ *4H ₂ O	XRD	Piantone <i>et al.</i> , 2004
Willemit, Zn ₂ SiO ₄	Geokemisk modell XAS	Dijkstra <i>et al.</i> , 2006 Steenari & Norén, 2008
Zn(II)-hydroxid, Zn(OH) ₂	XAS	Steenari & Norén, 2008
Zn-metall	SEM-EDS	Meima & Comans, 1999
Zn ytutfällning på Fe/Al-hydroxider	Geokemisk modell	Dijkstra <i>et al.</i> , 2006 Meima & Comans, 1998
Zn adsorption till Fe/Al-hydroxider	Geokemisk modell	Dijkstra <i>et al.</i> , 2006 Meima & Comans, 1998
Zn substitution i olika mineral	Litteraturdata om kemiska egenskaper	Piantone <i>et al.</i> , 2004
Zn i fast lösning med karbonater	Kartläggning "mikroprob"	Piantone <i>et al.</i> , 2004
Cu(II)-oxid, Tenorit, CuO	XRD, EPMA XAS XAS TEM, SEM-EDS + XRD	Bayuseno, 2006 Lassesson & Steenari, 2013 Olsson <i>et al.</i> , 2009 Meima & Comans, 1999
Cu(I)-oxid, Cuprite, Cu ₂ O	XAS XRD, (trolig form)	Lassesson & Steenari, 2013 Meima & Comans, 1999
Cu ₂ (OH) ₃ Cl	XRD	Piantone <i>et al.</i> , 2004
Pb ₄ Cu ₄ O ₄ C ₁₈ *5H ₂ O	XRD	Piantone <i>et al.</i> , 2004
Cu ₁₉ Cl ₄ SO ₄ (OH) ₃₂ *20H ₂ O	XRD	Piantone <i>et al.</i> , 2004
Cu ₂ S	XRD	Bayuseno, 2006
CuS	XRD	Bayuseno, 2006
Cu ₁₁ (OH) ₁₄ (CrO ₄) ₄	XRD	Piantone <i>et al.</i> , 2004
CuCr ₂ O ₄	XAS	Lassesson & Steenari, 2013
Cu-metall	XAS SEM-EDS	Lassesson & Steenari, 2013 Meima & Comans, 1999
Malakit, Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃	Geokemisk modell	Dijkstra <i>et al.</i> , 2006
Cu adsorption till Fe/Al-hydroxider	Geokemisk modell Geokemisk modell	Dijkstra <i>et al.</i> , 2006 Meima & Comans, 1998
Cu(II)-hydroxid, Cu(OH) ₂	Geokemisk modell	Meima & Comans, 1997

¹ Studien fokuserar på mineral med fosfat i. Fosfat tillsattes för att fälla ut metaller. Endast förekomstformer som identifierades före fosfattillsats har tagits med i listan.

2 Material och metod

2.1 SLAGGRUS OCH BÄDDASKA

XAS-mätningar utfördes i november 2017 och mars 2018 vid Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL) på 6 olika askor. För två av askorna gjordes även mätningar på den fasta fasen av prover som lakats vid pH 8,5 och 6,5 (skakförsök enligt modifierad SS-EN 14997:2015 (Carlsson *et al.*, 201x)). För alla prover sammanfattas information om vilken typ av panna de kommer ifrån, hur de karbonatiserats, hur de provberetts och vilka XAS-mätningar som utförts i Tabell 2. I provbeteckningarna står G för *grate boiler* (rosterpanna) och FB för *fluidized bed* (fluidbädd), beteckningarna A till F är askor från olika anläggningar.

Tabell 2. Askprover i som använts i projektet.

Table 2. Ash samples used in this study.

Prov	Karbonatisering	Panna	Provberedning inför XAS	XAS
G-A	Laboratorium, 3 veckor	Roster	Krossat till < 0,25 mm	Zn, Cu
G-A_pH 8,5	Laboratorium, 3 veckor	Roster	Krossat till < 0,25 mm	Zn
G-A_pH 6,5	Laboratorium, 3 veckor	Roster	Krossat till < 0,25 mm	Zn
G-B	Ute, 6 månader	Roster	Krossat till < 0,25 mm	Zn, Cu
G-B_pH 8,5	Ute, 6 månader	Roster	Krossat till < 0,25 mm	Zn ³
G-B_pH 6,5	Ute, 6 månader	Roster	Krossat till < 0,25 mm	Zn ³
G-C	Ute, 6 månader	Roster	Krossat till < 0,25 mm	Zn, Cu
FB-D	Ute	Fluidbädd, BFB	Krossat till < 0,25 mm	Zn, Cu
G-E	Ute, troligen 6 månader	Roster	Malt i kulkvarn	Zn, Cu
G-E_osort ¹	Ute, ej metallsorterad	Roster	Malt i kulkvarn	Cu
G-F	Ute > 4 månader	Roster	Malt i kulkvarn	Zn, Cu
G-F_ej mald ²	Ute > 4 månader	Roster	Ej malt/ krossat ²	Cu

¹ Ej metallseparerad aska.

² Aggregat trycktes sönder och stora korn (> 1-2 mm) sorterades bort. Spektrumet utvärderas endast genom att det jämförs med spektrum för malt prov.

³ Spektrumet utvärderades ej. Inte tillräckligt bra datakvalitet.

Bottenaskorna A-D har använts även i projekten "PbHaz"; Undersökning av laktester för farlighetsklassificering med avseende på bly i bottenaskor från avfallsförbränning (Carlsson *et al.*, 201x) och "HP14"; Test method for evaluating ecotoxicity (HP14) in municipal waste incineration bottom ashes (Wik *et al.*, 201x) och har där samma bokstav. En del data i denna rapport har hämtats från dessa två

projekt och kortnamnen HP14 och PbHaz kommer vidare att användas för att hänvisa till dem.

2.2 KARAKTÄRISERING

Alla försök och analyser har utförts på laboratorier som är kvalitetsackrediterade enligt ISO 17025. Undantaget är XAS-analyserna för vilka det inte finns någon ackreditering.

2.2.1 Totalhalter och pH

Totalhalter av metaller och andra grundämnen har analyserats i askorna (analysmetod baserad på SS-EN 13656). Slaggrusen G-A och G-B analyserades (triplikat) i PbHaz. G-C och FB-D analyserades (dubbelprover) i HP14. Totalhalter i slaggrusen G-E och G-F analyserades (dubbelprover) inom detta projekt.

Innehållet av organiskt och oorganiskt kol (total organic carbon, TOC och total inorganic carbon, TIC) bestämdes enligt SS-EN 13137. I de fall pH analyserades separat gjordes det enligt SS-EN 15933, annars anges pH i lakvätska från lakförsök vid L/S-10 (se 2.2.2).

2.2.2 Lakförsök och extraktioner

Lakförsök vid L/S 2 och L/S 10 används regelmässigt för karaktärisering av avfall och bedömning av vilken typ av deponi avfallet får läggas på. På askorna G-A, G-B, G-C och FB-D finns sedan tidigare resultat från lakning vid L/S 10 utfört, inom PbHaz eller HP14 (enstegs-lakförsök enligt EN 12457-2).

Lakförsök vid L/S 2 och 10 utfördes för askorna G-E och G-F inom detta projekt (tvåstegs-lakförsök enligt SS-EN ISO 10523). Askorna lakades under 24 h utan pH-justering.

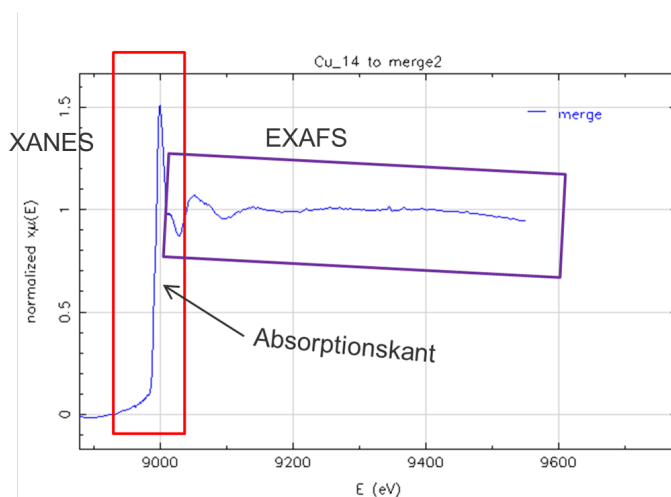
Inom PbHaz utfördes även lakförsök vid bestämda pH (enligt modifierad SS-EN 14997:2015). L/S 97,5 användes. Resultat och material från lakning vid pH 6,5 och 8,5 har använts i denna studie.

Den "geokemiskt tillgängliga" koncentrationen (även kallad geokemiskt aktiv eller reaktiv) av Zn och Cu har för några av askorna uppskattats med en kemisk extraktion. Det Zn och Cu som är geokemiskt tillgängligt är det som deltar i kemiska jämviktsreaktioner (Groenenberg & Lofers, 2014). Den geokemiskt tillgängliga koncentrationen för askorna G-A, G-B, G-C och FB-D har inom HP14 uppskattats genom lakning med 0,43 M HNO₃ (ska ge pH < 1, om inte tillsätts mer syra) under 4 h vid L/S 10 (modifierad ISO 17586 för uppskattning av potentiellt tillgängliga halter).

Mängden lågkristallina järn- och aluminiumhydroxider i G-A och G-B har uppskattats utifrån extraktion med ammoniumoxalat (också inom HP14, metod SS-EN ISO 12782-3). Lågkristallina järn- och aluminiumhydroxider kan adsorbera metaller som Cu och Zn, särskilt vid höga pH.

2.3 OM XAS-METODEN

Röntgenabsorptionsspektrometri (XAS, X-ray absorption spectroscopy) bygger på att olika grundämnen absorberar (d.v.s. tar upp) röntgenstrålning vid olika, specifika, energier (vilket i sin tur beror på att elektronerna binds till atomkärnan med vissa specifika energier). XAS-mätningar kan alltså göras på ett ämne i taget. Absorptionen påverkas också av det absorberande ämnets förekomstformer i provet. Vid XAS-mätningar bestrålar man först provet med en energi strax under det aktuella grundämnets absorptionsenergi och ökar sedan gradvis energin tills man passerat en bit över absorptionskanten (d.v.s. absorptionsenergin). Resultatet blir ett absorptionsspektrum (Figur 1). XAS-spektrumet kan delas in i två områden, ett vid absorptionskanten, XANES-delen (X-ray absorption near edge structure) och ett efter absorptionskanten, EXAFS-delen (Extended X-ray absorption fine structure).



Figur 1. Exempel på absorptionsspektrum från XAS-mätning på Cu. På x-axeln energi i enheten elektronvolt (eV), på y-axeln absorptionen (normaliserad enhet). XANES-området är markerat med röd rektangel och EXAFS-området med lila rektangel.

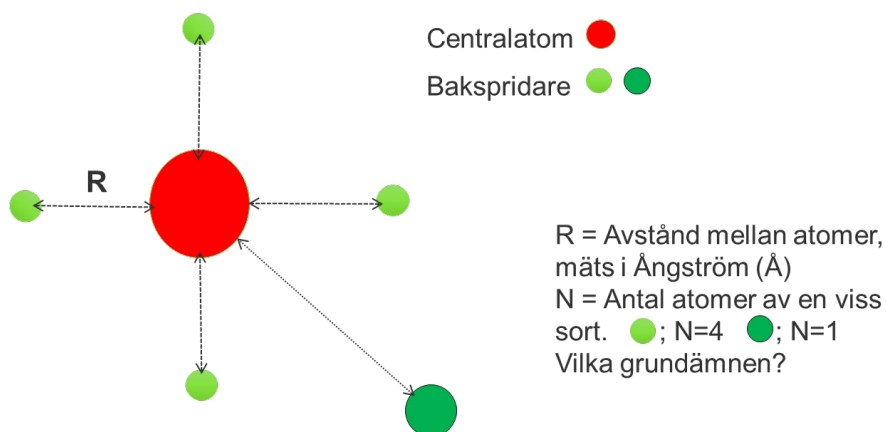
Figure 1. Example on absorption spectrum from XAS-measurement on copper. Energy on the x-axis (unit: electron volt, eV), absorption on the y-axis (normalized unit). The XANES area is marked with a red rectangle and the EXAFS area is marked with a purple rectangle.

För att göra XAS-mätningar behöver man tillgång till högenergetisk röntgenstrålning. Sådan skapas med hjälp av synkrotronljus i en synkrotron. Synkrotronljusanläggningar finns på många ställen i världen. I Sverige håller just nu en alldeles ny synkrotron, MAX IV, på att tas i bruk (<https://www.maxiv.lu.se/>). Så kallad "stråltid" för experiment vid synkrotroner delas vanligen ut enligt ett ansökningsförfarande där ansökningarna bedöms utifrån vetenskaplig kvalitet och de sökandes referenser.

För att utvärdera EXAFS-delen av spektrumet (Figur 1) subtraherar man en så kallad "bakgrund" från absorptionsspektrumet och får då själva EXAFS-spektrumet. EXAFS-spektra har på x-axeln storheten vågtal, k , som mäts i $\text{\AA}^{-1}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). Det ser ut som en vågrörelse (se till exempel Figur 3). Spektra från prover med samma förekomstformer av det ämne man mäter på får samma form. Spektra kan därför utvärderas genom jämförelse med standardspektra med känd

sammansättning. Detta kallas "*fingerprinting*" (fingeravtryck) och förutsätter att man har en standard med en sammansättning som liknar det prov man mätt på. Vid utvärdering av EXAFS-spektra tittar man vanligen även på den så kallade Fourier-Transformen (FT, exempel i Figur 4). I FT finns avståndet från centralatomen på x-axeln och topparnas höjd i y-led beror bland annat på hur många atomer av en viss typ man har på det avståndet.

EXAFS-data kan också utvärderas genom att man försöker skapa en modell som liknar det uppmätta spektrumet så mycket som möjligt, så kallad "*shell-fitting*". Med hjälp av modellen kan man ta reda på vilka atomer (bakspridare) som finns närmast det ämne man mäter på (centralatomen), på vilket avstånd (R) från centralatomen de ligger och ungefär hur många (N) de är. Detta illustreras i Figur 2. Avståndet mellan två atomer mäts vanligen i enheten Ångström (Å) ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$). Det är lätt att skilja på tunga och lätta atomer i modellen men det kan vara svårt att skilja på atomer med liknande atomvikt. Till exempel kan ett identifierat Zn...Zn-avstånd vara ett Zn...Fe eller ett Zn...Cu-avstånd.



Figur 2. Illustration av begreppen centralatom och bakspridare samt vad man får för information vid analys av EXAFS-spektra med *shell-fitting*; R, N och vilka grundämnen.

Figure 2. Illustration of the concepts central atom, backscatterer and the information we get from analysis of EXAFS-spectra with "*shell-fitting*", R, N and type of element.

Resultaten från *shell-fitting* kan jämföras med data för kända strukturer för att ta reda på till exempel vilka koppar- och zinkformer som huvudsakligen finns i en aska.

För EXAFS-utvärdering är det önskvärt att få bra data så långt ut i k som möjligt. Ju längre EXAFS-spektra, d.v.s. ju längre ut i k man kan se vågor utan för mycket brus, desto mer information får man om bakspridare på långa avstånd från centralatomen. Samtidigt minskar osäkerheterna i utvärderingen. För att kunna separera två atomavstånd (R) som ligger nära varandra behövs, rent statistiskt, ett visst område i k :

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

Det betyder att om man till exempel får mätdata mellan $k = 2$ och $12 \text{ \AA}^{-1}$ så blir $\Delta k = 10 \text{ \AA}^{-1}$ och då kan man statistiskt sett skilja mellan avstånd som ligger $0,157 \text{ \AA}$ ifrån varandra.

Med *shell-fitting* kan avstånd mellan atomer bestämmas med större säkerhet (lägre osäkerhet) än antalet bakspridare. Redovisade avstånd är alltid medelavstånd i provet och de har alltid en osäkerhet på mellan ca $\pm 0,01$ och $0,06 \text{ \AA}$, vilken ökar ju längre avståndet från centralatomen blir. Antalet bakspridare är mer osäkert, mellan 10 till 30 %, och även dessa osäkerheter ökar ju längre avståndet är.

För att få så bra data som möjligt vill man mäta på små partiklar. När det gäller fasta prover brukar man därför mortla eller mala proverna före mätning. Själva synkrotronen och utrustningen på experimentstationen (till exempel typ av detektor) har också stor betydelse för datakvaliteten. Till viss del kan brus reduceras genom att göra flera mätningar i rad (flera "scan") på samma prov som man lägger ihop till ett medelspektrum. Mätningar vid låg temperatur (i kryostat) får också bättre kvalitet på grund av att atomerna rör sig mindre, vilket minskar osäkerheten i avstånden mellan atomerna.

Man brukar säga att faser som innehåller 10 % eller mer av ett ämne syns i EXAFS-spektrumet (Strawn & Baker, 2008), varför den lägsta kvantifieringsgraden ligger runt detta värde. Tyngre bakspridare ger dock mer karakteristiska former som är lättare att se än lättare bakspridare.

2.4 XAS, MÄTNINGAR

2.4.1 Zink

Zinkmätningar på slaggrusen G-A, G-A_pH 8,5, G-A_pH 6,5 och G-B utfördes i november 2017 på strålrör 4-3, SSRL. Strålrör 4-3 var utrustat med en flytande N₂-nedkyld Si(111) monokromator. Proverna tejpades med Kapton®tejp mot en provhållare i aluminium. Mätningarna utfördes i rumstemperatur. Mätningarna gjordes med en fluorescensdetektor av Lytle-typ med ett Cu 3λ filter framför. Åtta scan kördes per prov. En Zn-metallfolie användes som energireferens (maximum första derivatan sattes till 9659 eV) och kördes samtidigt med proverna.

Zinkmätningar på slaggrusen G-C, FB-D, G-E och G-F utfördes i mars 2018 på strålrör 4-1, SSRL. Strålrör 4-1 är utrustat med en flytande N₂-nedkyld Si(220) monokromator. Proverna monterades i en provhållare av aluminium som förseglades med Kapton®tejp. Mätningarna utfördes vid flytande N₂-temperatur (77 K) för bättre data. En 32-elements Ge-fluorescensdetektor användes. *Detuning* utfördes med 30 %. Som filter framför detektorn användes ett Cu 3λ filter, Al-folie samt Soller slits. En Zn-metallfolie användes som energireferens och kördes samtidigt med proverna. Strålstorleken var ca 2*2,5 mm beroende på prov.

2.4.2 Koppar

Alla mätningar på Cu utfördes på strålrör 4-1, SSRL, i mars 2018. Strålrör 4-1 är utrustat med en flytande N₂-nedkyld Si(220) monokromator. Proverna monterades i en provhållare av aluminium som förseglades med Kapton®tejp. Mätningarna

utfördes vid flytande N₂-temperatur (77 K). *Detuning* utfördes med 30 %. Som filter framför detektorn användes ett Ni 3λ filter, Al-folie samt Soller slits. En Cu-metallfolie (8979 eV) användes som energireferens och kördes samtidigt med proverna. Strålstorleken var ca 2*2,5 mm beroende på prov.

2.5 STANDARDSPEKTRA

Ett antal spektra för kända zink- och kopparföreningar användes vid utvärdering av EXAFS-spektra. Dessa standarder finns listade i Bilaga A. Några av standarderna (Zn-standarder från Medas *et al.* (2014) samt Cu(II)-oxid och Cu-metall) utvärderades igen med *shell-fitting* på samma sätt som mätningarna på bottenaska för att bättre kunna jämföra anpassningarna.

2.6 XAS, DATABEHANDLING

För proverna körda på strålrör 4-1 utfördes så kallad *Deadtime correction* (för att få en bättre signal) i programmet SixPACK (Webb, 2005). Övrig databehandling (alla mätningar) gjordes med programpaketet Demeter vari ingår programmen Athena och Artemis, vers. 0.9.26, (Ravel och Newville, 2005), som i sin tur inkluderar programmet FEFF vers. 6 (Rehr och Albers, 2000). Först kalibrerades proverna till rätt energi med hjälp av referensfolierna, och alla "bra" scan för ett prov slogs samman till ett spektrum. Bakgrundskorrigerings utfördes enligt en metod beskriven i Kelly *et al.* (2008). Först sattes ett E₀ för proverna till maximum av första derivatan. Rbkg-parametern i Athena sattes till 1 och *k-weight* till 2 (oftast, ibland 3). Spektrumet exporterades till Artemis där en modell av första skalet sattes upp. Denna modell med ΔE satt till 0 importerades till Athena igen och användes för att korrigera bakgrunden och för att få ΔE så låg som möjligt, vilket minskar osäkerheterna för de anpassade parametrarna. Det bakgrundskorrigerade spektrumet jämfördes först med standarderna visuellt för att se om *fingerprint*-metoden (avsnitt 2.3) gick att tillämpa. *Shell-fitting*-metoden (avsnitt 2.3) användes sedan genom att anpassa i FT av de 1,2,3-*k*-viktade EXAFS-spektrumen. Olika bakspridare anpassades sedan med hjälp av FEFF-modeller av mineral från litteraturen såsom Zn(II)-oxid (Kihara och Donnay, 1985), willemitt (Klaska *et al.*, 1978), och gahnit (Ardit *et al.*, 2012) för Zn. Det första skalet för Zn (d.v.s. de närmaste bakspridarna) anpassades med avseende på avstånd, antal bakspridare samt en tredje parameter, Debye-Waller-faktorn. För bakspridare på längre avstånd från centralatomen lästes Debye-Wallerfaktorn till 0,008 Å², medan avstånd och antal atomer anpassades. Denna Debye-Wallerfaktor erhöles när Zn(II)-oxid modellerades. Kopparspektra bakgrundskorrigerades på samma sätt som zinkspektra. Vid *shell-fitting* användes FEFF-modeller för kopparmetall (Wyckoff, 1963), CuO (Tenorite, Tunell *et al.*, 1935) och Cu₂O (Hafner and Nagel, 1983). Debye-Wallerfaktorerna för olika avstånd i askorna lästes till samma värden som de anpassats till för standarderna Cu(II)-oxid och Cu-metall (med något undantag där det inte gav en tillräckligt bra anpassning).

3 Resultat

3.1 KARAKTÄRISERING

Totalhalterna av Zn, Cu, Fe, Al och Si varierar till viss del mellan de olika askorna (Tabell 3). Koncentrationen Zn är mellan ca 3700 och 5900 mg/kg TS.

Kopparkoncentrationen varierar mer, från knappt 2000 till nästan 8000 mg/kg TS. Jämför man rosteraskorna med FB-D är halterna Fe och Al lägre, medan Si är högre i FB-D, vilket är rimligt med tanke på att sand tillsatts vid förbränning i det senare fallet. Kopparkoncentrationen är däremot inte lägst i FB-D. Det finns inte mer Zn och Cu i den ej metallseparerade askan (G-E_osort) jämfört med motsvarande sorterad aska (G-E), vilket man hade kunnat vänta sig.

Tabell 3. Totalhalter av Zn, Cu, Fe, Al och Si i askorna. Medelhalt från analys av dubbel- eller trippelprover samt standardavvikelse. Resultat för aska A och B från PbHaz och för C och D från HP14.

Table 3. Total content of Zn, Cu, Fe, Al and Si in the ashes. Average concentrations from double -or triple analysis and standard deviation. Results for ash A and B from project PbHaz and for C and D from project HP14

Prov	Zn	Cu	Fe	Al	Si
	mg/kg TS				
G-A	5 867	6 533	103 333	57 000	173 333
Std ¹	94	1 053	4714	1414	4714
G-B	4 633	7 767	110 000	47 333	190 000
Std ¹	125	618	0	1700	8165
G-C	4 900	3 550	76 000	55 500	190 000
Std ¹	300	250	2000	500	0
FB-D	3 700	4 650	47 500	39 500	265 000
Std ¹	100	150	500	500	5 000
G-E	4 400	2 650	105 000	50 500	205 000
Std ¹	300	150	5000	500	5 000
G-E_osort ²	4 100	1 950	96 000	70 000	200 000
Std ¹	200	250	4 000	13 000	10 000
G-F	4 000	2 350	97 000	56 000	165 000
Std ¹	500	250	3 000	5 000	15 000

¹ Standardavvikelse

² Ej metallseparerad aska

TOC-halten i askorna ligger oftast runt 0,4 % (Tabell 4 4). pH är, som väntat, högt (från 9,4 till nästan 12). Det högsta pH-värdet uppmättes i den icke-metallseparerade askan, som ännu inte har karbonatiserats i samma utsträckning som de andra askorna.

Tabell 4. pH och innehåll av organiskt material. Där flera replikat analyserats anges medelvärde och standardavvikelse. Resultat för aska A och B från PbHaz (TOC och TIC i triplikat, pH dubbelprov), för C och D från HP14 (TOC och TIC dubbelprov, pH enkelprov), E och F från detta projekt (enkelprov).

Table 4. pH and content of organic matter, average values if more than one replicate analysed. The results for G-A and G-B are from project PbHaz, (TOC and TIC in triplicate, pH from duplicate samples). G-C and G-D are from project HP14 (TOC and TIC in duplicate, pH single sample), G-E and G-F analysed within this project (single samples).

Prov	pH ²	TOC (%)	TIC (%)
G-A	9,4	0,36	0,94
Std	0,4	0,05	0
G-B	10,0	0,39	0,50
Std	0,05	0,02	0,01
G-C	9,4	1,2	0,89
Std	---	0	0,01
FB-D	11	<0,2	0,13
Std	---	0	0
G-E	10,8	0,3	0,35
G-E_osort ¹	11,9	0,4	0,44
G-F	10,4	0,5	0,38

¹ Ej metallseparerad aska

² pH för G-A, G-B, G-E och G-F enligt SS-EN 15933, G-C och FB-D är pH från lakförsök (L/S 10) enligt EN 12457-2.

Andelen oxalatextraherbart järn i askorna (Tabell 5) ger ett mått på hur mycket järn som är bundet i lågkristallina ("amorfa") järnhydroxider och oxider. Lågkristallina oxider (till exempel järnhydroxider) har en stor ytaarea och kan därför adsorbera stora mängder av andra ämnen. Hur benägna olika ämnen är att adsorbera varierar mycket med ämnet, men även med pH. Positivt laddade metalljoner, som Zn och Cu, adsorberar i störst utsträckning någonstans runt pH 8-10 (vid högre pH minskar adsorptionen igen). I askan finns alltså järnmineral som kan adsorbera Zn och Cu vid askans "naturliga" pH.

Den geokemiskt tillgängliga andelen kan vara betydligt lägre än totalhalten. (Men är normalt mycket högre än den del som lakar ut de lakförsök vid L/S 2 eller 10 som rutinmässigt används för klassning av avfall.) Den geokemiskt tillgängliga fraktionen omfattar framför allt Zn och Cu adsorberat till mineralytor och organiskt material eller bundet i relativt lösliga mineral. Andelen geokemiskt tillgängligt Zn och Cu har uppskattats genom lakning med syra för fyra av de sex askorna (Tabell 5). Av zink är 49-66 % tillgängligt i rosteraskorna men endast 33 % i fluidbädd-askan. Av koppar är 20-35 % tillgängligt i rosteraskorna men hela 67 % i fluidbäddaskan. I lakförsök vid pH 8,5 och 6,5 lakas betydligt lägre andel av Zn och Cu ut, vilket indikerar att både Cu och Zn till stor del förekommer i föreningar som är stabila vid de pH som slaggrus har vid naturliga förhållanden. Hur detta relaterar till EXAFS-mätningarna diskuteras i kapitel 3.2 och 3.3.

Tabell 5. Andel oxalatextraherbart järn, "geokemiskt tillgänglig" Cu och Zn i askorna, samt andel som lakas ut vid pH 8,5 och 6,5. Andel av totalinnehåll metal i vikt-%.

Table 5. Iron extracted by oxalic acid and "geochemically available" copper and zinc in the ashes, as well as Zn leached at pH 8.5 and 6.5. Fraction of total concentration in weight-% of the relevant metal.

Prov	Oxalat-extraktion (%)	Extraktion 0,43 M HNO ₃ (%), pH < 1		Lakning vid pH 8,5 (%)		Lakning vid pH 6,5 (%)	
	Fe	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu
G-A	17	56	20	0,02	0,01	5,9	0,06
G-B	24	49	30	0,02	0,08	5,5	0,5
G-C		66	35				
FB-D		33	67				

Lakförsök vid L/S 2 och 10 används bland annat för att avgöra på vilken typ av deponi ett avfall kan tas emot på (deponi för inert, icke-farligt eller farligt avfall). Utifrån lakningsresultaten för bottenaskorna skulle alla bottenaskor utom G-C kunna deponeras på deponi för inert avfall med avseende på utlakning av Cu, Zn och DOC (Tabell 6). För G-C överstiger utlakningen av Cu kriterier för deponi för inert avfall. G-C har varken högst totalhalter (Tabell 3) av Cu eller störst tillgänglig andel (Tabell 5). Den har inte heller ett lägre pH (både Cu och Zn lakar ut mer vid lägre pH, vilket illustreras i Tabell 5). Den högre kopparutlakningen från denna aska kan istället kopplas till högre DOC-halter eftersom DOC binder in Cu. Aska G-C skulle kunna deponeras på deponi för icke-farligt avfall.

Tabell 6. Utlakning av Zn och Cu i skakförsök och olika gränsvärden för mottagning på deponi.

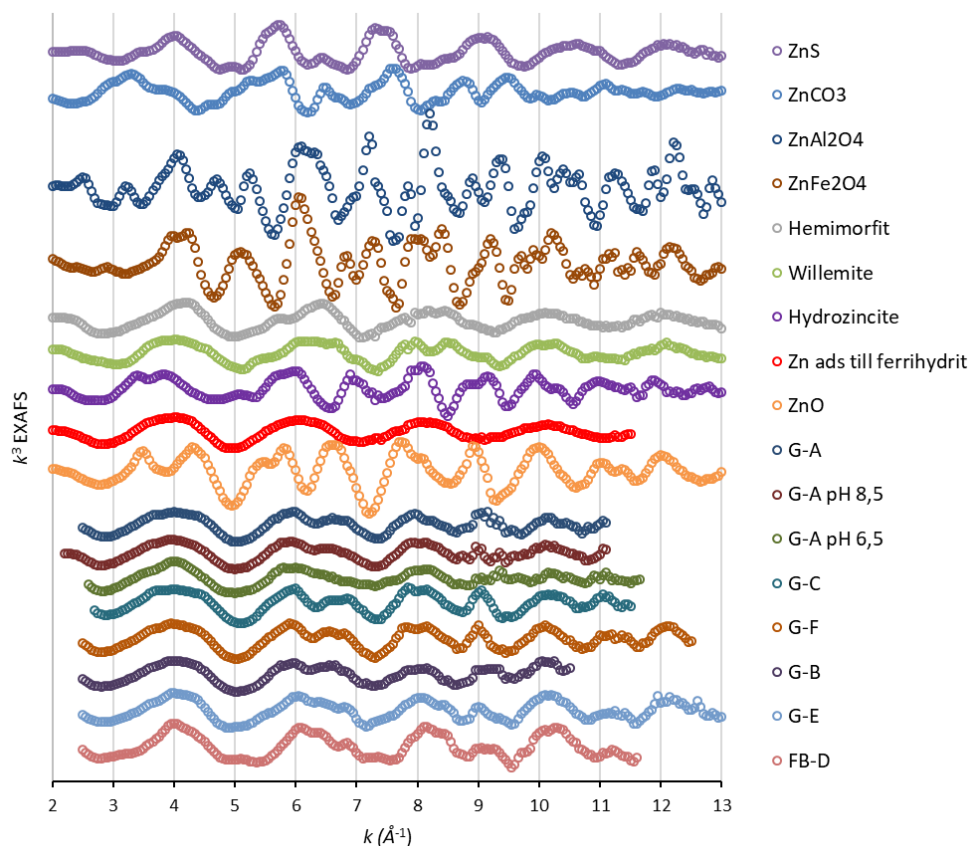
Table 6. Leaching of Zn and Cu at L/S 2 and L/S 10 together with limit values for different types of landfills; landfill for inert waste, landfill for non-hazardous waste (IFA) and landfill for hazardous waste (FA).

	pH			Cu (mg/kg TS)		Zn (mg/kg TS)		DOC (mg/kg TS)	
	L/S 2	L/S 8	L/S 10	L/S 2	L/S 10	L/S 2	L/S 10	L/S 2	L/S 10
Inert ¹					2		4		500
IFA ¹					50		50		800
FA ¹					100		200		1 000
G-A	--	--	9,2	--	0,14	--	0,17	--	31
G-B	--	--	9,6	--	1,1	--	0,012	--	12
G-C	--	--	9,4	--	2,7	--	0,014	--	200
FB-D	--	--	11	--	0,07	--	0,017	--	36
G-E	9,9	10,2	--	0,57	0,95	<0,20	<0,40	110	150
G-F	9,9	10,4	--	1,1	1,8	<0,20	<0,40	94	140

¹ Gränsvärde för mottagning på deponi för inert, icke-farligt och farligt avfall (NFS 2004:10).

3.2 ZINK EXAFS

Spektra för tre prover är väldigt lika varandra (G-A, G-C och G-F, Figur 3), vilket sannolikt betyder en liknande zinkspeciering i dessa prover, trots att de är från tre olika anläggningar. G-B och G-E skiljer sig något från dessa prover, men den största skillnaden är för FB-D.



Figur 3. k^3 -viktade EXAFS-spektra för Zn-standarder (överst) samt Zn i askproverna).

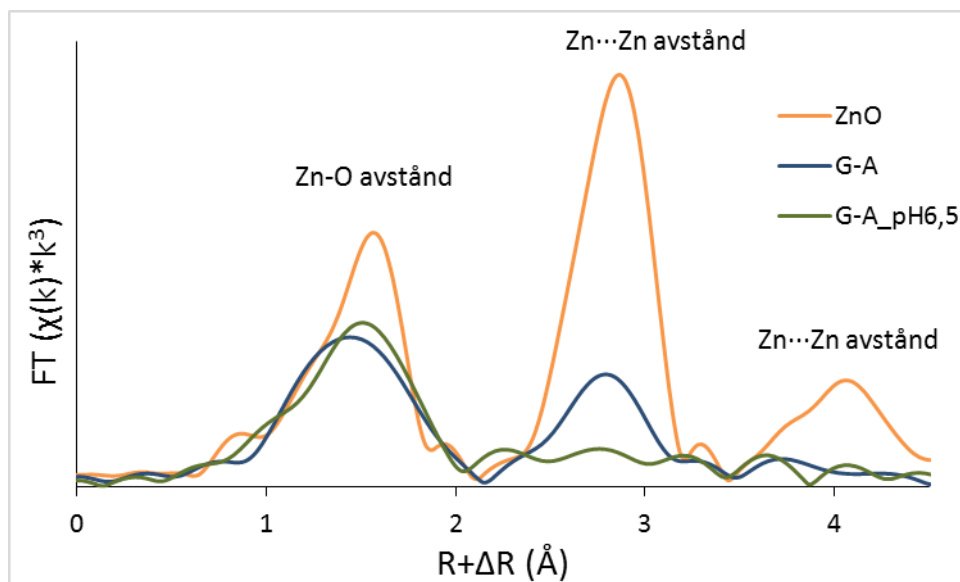
Figure 3. k^3 -weighted EXAFS-spectra for Zn standards (on top) and Zn in ash samples.

Zinkspektra från bottenaskorna liknar inte uppenbart någon specifik fas av de standarder vi har tillgång till, utan de innehåller sannolikt en blandning av flera faser. Därför kan vi inte använda *fingerprinting* som metod utan vi får tillämpa *shell-fitting* för att utröna vilka mineral som skulle kunna finnas. Genom *shell-fitting* kan typ av bakspridare, avstånd till Zn samt ungefärligt antal bakspridare modelleras (se avsnitt 2.3). Resultatet sammanfattas kort här och redovisas utförligare i Bilaga B.

Alla prover hade O närmast Zn, d.v.s. större mängder av ZnS eller ZnCl_2 kan uteslutas. En annan standard som går att utesluta är ZnCO_3 (smithsonit) p. g. a. ett betydligt längre avstånd mellan Zn och O än vad som hittades i askorna.

I bottenaskorna G-A, G-C och G-F hittades även Zn...Zn avstånd som sammanfaller med avstånd i Zn(II)-oxid. Troligen finns Zn(II)-oxid i dessa prover eftersom både avstånd till O och Zn sammanfaller. Dock var antalet Zn-bakspridare (N) betydligt lägre i bottenaskorna än i Zn(II)-oxid, vilket visar att det inte kan vara ren Zn(II)-oxid i proverna. Detta är tydligt även när man visuellt jämför EXAFS-spektra och FT (Figur 3, Figur 4). I FT är toppen för Zn...Zn-avståndet betydligt lägre för G-A än Zn(II)-oxid. En exakt kvantifiering med EXAFS är dock svårt eftersom osäkerheten i antalet bakspridare alltid ligger på ca

10 till 30 %. Beräkningar som tar hänsyn till dessa osäkerheter resulterar i ca 45 % Zn(II)-oxid i askorna som mest. Övriga faser i proverna var svåra att fastställa, förutom att de bör innehålla i huvudsak lätta bakspridare (t.ex. O, C, Mg, Al, Si, P, Ca, Mg). Därmed är ZnFe_2O_4 (franklinit) inte trolig som någon betydande fas i dessa prover.



Figur 4. Fouriertransformerad Zn k^3 -viktad EXAFS funktion för Zn(II)-oxid, prov G-A och G-A_pH 6,5. Första toppen visar Zn-O avståndet som är liknande för alla tre (slaggrusprover har en bredare topp p. g. a. mer spridning i avstånden eftersom det inte är ren ZnO i proverna). Andra toppen är ett Zn...Zn avstånd på 3,2 Å. Den är väsentligt lägre för G-A och ännu lägre för G-A_pH 6,5 vilket tyder på färre antal Zn-atomer som bakspridare i dessa prover.

Figure 4. Fourier transformed Zn k^3 -weighted EXAFS function for Zn(II)-oxide, sample G-A and G-A_pH 6,5. First peak shows the Zn-O distance that is similar for all three (ash-samples have a broader peak due to more scattered distances, since ash samples do not contain pure Zn(II)-oxide). Second peak is a Zn...Zn distance. It is lower for G-A and even lower for G-A_pH 6,5 which indicates backscattering from fewer Zn atoms in these samples.

Baserat på *shell-fitting* innehåller även G-B och G-E troligen Zn(II)-oxid med liknande maximala halter som prov G-A, G-C och G-F. Även avstånd som finns bl.a. i mineralen hemimorfit, ZnAl_2O_4 , ZnFe_2O_4 , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (Roberts *et al.*, 2003), samt ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (wulfit) kan anpassas. ZnFe_2O_4 (franklinit) utgör dock knappast någon betydande fas i dessa prover heller.

Provet från fluidbäddspannan, FB-D, skiljer sig mest från de övriga. Om det finns Zn(II)-oxid i detta prov så är det i lägre halter än i slaggrusen, max ca 15%. Mineralen hemimorfit, ZnAl_2O_4 , ZnFe_2O_4 , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (Roberts *et al.*, 2003), samt ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (wulfit) är möjliga samt även willemitt, och $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ (hardystonit). Av ZnFe_2O_4 finns max runt 15 % så den är inte dominerande.

Mätningar på prov G-A som lakats vid pH 8,5 och 6,5 ger intressanta resultat som kan bidra till att förstå vilka mineral som finns i provet och vilka som kan lösas upp lätt och bidra till att Zn-joner frigörs. Vid pH 8,5 hade endast 0,02 % Zn lakats ut, medan vid pH 6,5 hade 6 % av Zn lakats ut (Tabell 5). Vid pH 8,5 är det heller ingen tydlig skillnad mot det olakade provet i EXAFS-mätningarna, men vid pH 6,5 så har andra toppen i FT nästan helt försvunnit (Figur 4). Det tyder på att

halten Zn(II)-oxid sjunkit, vilket är i linje med lösligheten för detta mineral som är stabilt vid höga pH (Meima & Comans, 1999). Andra möjliga faser som är stabila vid höga pH men som kan lösas upp vid pH 6,5 är willemitt, hydrozinkit och $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Även adsorptionen av Zn till järnoxider minskar vid pH 6,5 jämfört med vid högre pH. Meima & Comans (1999) skriver att adsorption skulle kunna styra lakningen av Zn vid liknande pH för deras bottenaskor. Möjliga mineral som finns kvar i provet efter lakning vid pH 6,5 är hemimorfit, hardystonit m.fl.

Extraktion med 0,43 M HNO_3 (Tabell 5) lakar ut betydligt mer Zn än maximalt uppskattat innehåll av Zn(II)-oxid i proverna. I extraktionen löses förmodligen flera olika förekomstformer upp (t. ex. de som räknas upp ovan som kan lösas upp om pH sänks). Lakning vid pH 6,5 lakar ut betydligt mindre Zn än maximalt uppskattat innehåll av Zn(II)-oxid. Det kan bero på att en del av den lättlösliga zinken är inkapslad i mer svårlösliga mineral som inte löses upp vid pH 6,5.

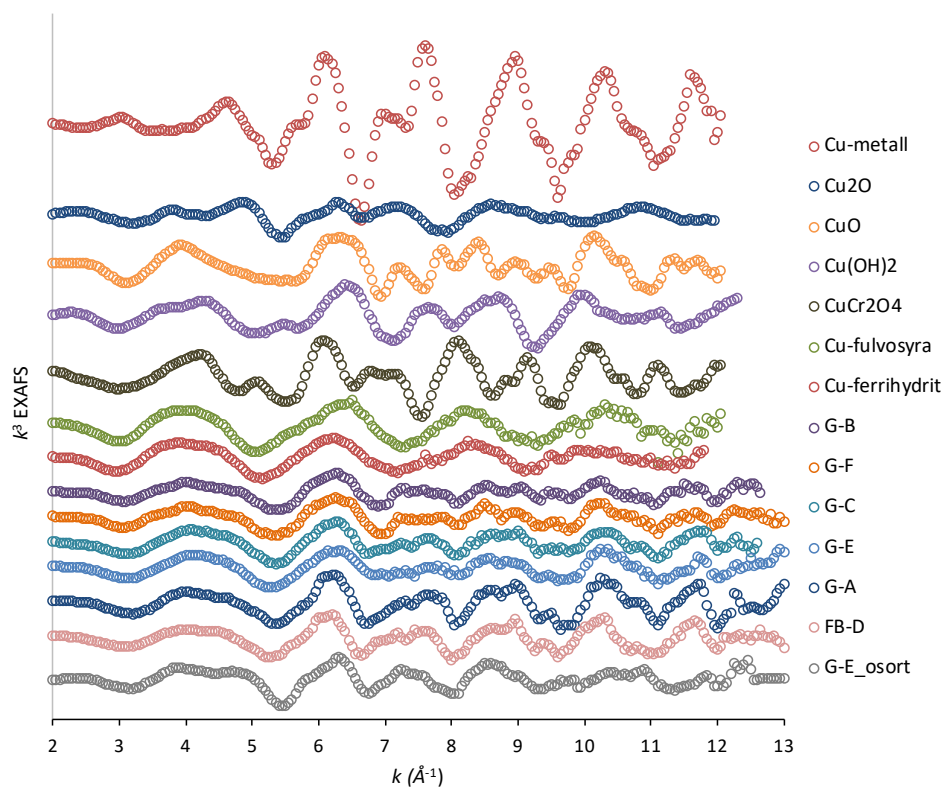
3.3 KOPPAR EXAFS

Inte heller uppmätta kopparspektra liknar uppenbart någon specifik fas av de standarder vi hade tillgång till. Proverna innehåller sannolikt en blandning av flera kopparfaser. Också för dessa prover användes *shell-fitting* för att identifiera avstånd mellan olika atomer med mera i askorna och utifrån det dra slutsatser om förekomstformer.

En första jämförelse av XAS-data för askor och standarder visar att O dominerar i första skalet (d.v.s. Cu binder till syreatomer). Vi bör alltså kunna utesluta att Cu föreligger som CuS, CuS_2 eller CuCl, CuCl_2 i någon större utsträckning. Detta stämmer med tidigare publikationer där dessa föreningar inte identifierats i bottenaskor (se Tabell 1). Faser innehållande CuCl har däremot identifierats med XAS-metoder i flygaskor (Chen *et al.*, 2006; Hsiao *et al.*, 2006).

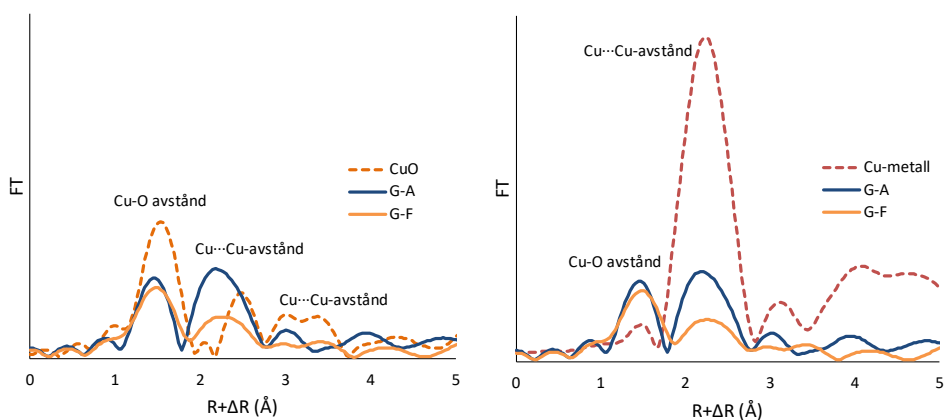
Koppar-EXAFS för alla fem rosteraskorna (G-A, G-B, G-C, G-E, G-F) är i stort lika (Figur 5). G-A avviker lite med en större amplitud vid högre k än övriga rosteraskor och liknar därmed snarare FB-D och G-E_osort. Spektra för de två sistnämnda askorna (särskilt G-E_osort) har även en annan form vid låga k .

Ett tydligt Cu-O-avstånd (första toppen i FT, Figur 6a) visar att Cu till stor del föreligger som Cu(II) i alla prover. Detta avstånd finns bland annat i Cu(II)-oxid. Avståndet mellan kopparatomerna i Cu(II)-oxid kan dock inte förklara hela den andra toppen i FT (se Figur 6a). Ett Cu-Cu-avstånd på samma ställe som i Cu-metall (Figur 6b) visar att det även finns en betydande del metalliskt Cu (Cu(0)). Ett mindre inslag av Cu(I) i askorna kan inte heller uteslutas. Detta är i linje med tidigare EXAFS-mätningar på bottenaskor (Lassesson & Steenari, 2013; Olsson *et al.*, 2009). Upp till fyra olika Cu···Cu-avstånd som finns i Cu(II)-oxid återfanns i de undersökta bottenaskorna (Bilaga B) vilket är en stark indikation på Cu(II)-oxid.



Figur 5. k^3 -viktade EXAFS-spektra för Cu-standarder (överst) samt askor.

Figure 5. k^3 -weighted EXAFS spectra for Cu standards (on top) and ashes.



Figur 6. Fouriertransform av Cu k^3 -viktad EXAFS funktion för a) Cu(II)-oxid, prov G-A och G-F, b) Cu-metall, prov G-A och G-F.

Figure 6. Fourier transformed Cu k^3 -weighted EXAFS function for a) Cu-oxide, sample G-A and G-F, b) Cu-metal, G-A and G-F.

Bottenaskorna innehåller även mindre mängder av andra kopparformer som inte identifierats. Möjliga kandidater är Cu adsorberat till organiskt material och järnhydroxider samt andra Cu-mineral som t. ex. $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuCr_2O_4 och Cu_2O .

Andelen Cu i form av Cu-metall kan kvantifieras på liknande sätt som Zn(II)-oxid utifrån att det kortaste avståndet mellan två kopparatomer är diagnostiskt för Cu-metall (Figur 6b). (Cu(II)-oxid, däremot, är betydligt svårare att kvantifiera då samma avstånd förekommer i olika andra kopparmineral.) Andelen Cu-metall kan kvantifieras till 10-45 % av Cu beroende på aska (inkluderat 30 % osäkerhet). G-A och FB-D ligger högst i intervallet och innehåller mer Cu-metall än de övriga askorna. I HNO_3 -extraktionen (Tabell 5) extraheras endast 20 % av Cu från G-A. Mest Cu, 67 %, extraheras från FB-D (vid så låga pH börjar även metalliskt koppar lösas upp). Vid lakning vid pH 6,5 löses endast en liten del av kopparen ut (< 1 %). Det visar att Cu(II)-oxiden är stabil vid detta pH, eller till stor del innesluten i andra, mer stabila, faser.

G-E_osort skiljer sig från övriga rosteraskor då den inte metallseparerats och inte karbonatiserats på samma sätt. Den har därför inte analyserats i detalj men allt tyder på att den innehåller mindre Cu(II) och mer Cu(0) och/eller Cu(I) än övriga askor, vilket är rimligt med tanke på hur den hanterats.

4 Diskussion

4.1 LIKHETER OCH OLIKHETER MELLAN ASKORNA

Zink-EXAFS för de olika slaggrusen är påfallande lika. Totalhalten Zn och utlakad koncentration vid L/S 10 var också relativt lika i alla slaggrus. Det gör att man skulle kunna förutsätta att förekomstformerna för Zn är liknande för liknande pannor med hushållsavfall. Zinkspektrum för FB-D (fluidbäddpannan) skiljer sig lite från spektra för rosterslaggrusen. FB-D har en lägre halt Zn(II)-oxid och innehåller delvis andra zinkfaser eller annan fördelning av zinkfaser.

Även för Cu pekar EXAFS-resultaten på att askorna innehåller liknande kopparformer. De innehåller framför allt Cu(II)-oxid och metalliskt Cu, men fördelningen mellan faserna skiljer. FB-D och en av rosteraskorna (G-A) innehåller mer metalliskt Cu. Varför är svårt att säga. Det kan bero på avfallets sammansättning eller på variation i metallsorteringen. För FB-D skiljer också förbränningsprocessen (se avsnitt 1.2).

4.2 ZINK OCH KOPPARFORMER I ASKORNA

De förekomstformer som identifierats, är troliga, möjliga eller kan uteslutas sammanfattas i Tabell 7. Zink(II)oxid är en trolig förekomstform i slaggrusen (mer osäkert i FB-D). Koppar(II)oxid identifierades i alla askor. Detta stämmer med att oxiderna används vid klassning med den så kallade beräkningsmetoden (avsnitt 1.3). För Cu detekterades även en betydande andel Cu-metall medan övriga förekomstformer för Zn var svårare att identifiera. En orsak är att Zn framför allt verkar koordinera till lättare ämnen som Si, Al, Ca, och O även på längre avstånd från centralatomen. Lätta ämnen ger svagare signal i spektrumet än tyngre ämnen. "Beräkningsmetoden" pekar även ut franklinit (ZnFe_2O_4) och cuprospinel (CuFe_2O_4) som möjliga referenssubstanser. Det kan finnas franklinit i framför allt fluidbäddsaskan, men i så fall inte i höga koncentrationer (max runt 15%). Innehållet av cuprospinel har inte undersökts närmare, men det är ingen huvudbeståndsdel.

Tabell 7. Sammanfattning av koppar- och zinkformer i undersökta askor.*Table 7. Summary of copper- and zinc species in the investigated ashes.*

	Identifierade/troliga former av Zn och Cu	Andra Zn och Cu-former identifierade som möjliga	Faser som kan "uteslutas" ¹
Slaggrus (fem askor)	ZnO, 18-43 % beroende på aska	Hemimorfit, $(\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$	ZnS
		Willemitt, $(\text{Zn}_2\text{SiO}_4)$	ZnCl ₂
		Gahnitt, $(\text{ZnAl}_2\text{O}_4)$	ZnCO ₃
		Zn-hydroxider, $(\text{Zn}(\text{OH})_2)$	
		Franklinitt, $(\text{ZnFe}_2\text{O}_4)$, ej mycket	
	CuO, ej kvantifierat; inte all Cu, men en betydande andel är CuO	Zn-järn(hydr)oxid ²	
		Cuprite (Cu_2O)	CuS
		Cu-hydroxid, $(\text{Cu}(\text{OH})_2)$	CuS ₂
		CuCr ₂ O ₄	CuCl
		Cu-järn(hydr)oxid ²	CuCl ₂
Fluidbädd (en aska)	Troligen ZnO, max 15 %	Willemitt, $(\text{Zn}_2\text{SiO}_4)$	ZnS
		Hemimorfit, $(\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$	ZnCl ₂
		Gahnitt, $(\text{ZnAl}_2\text{O}_4)$	ZnCO ₃
		Zn-hydroxider, $(\text{Zn}(\text{OH})_2)$	
		Hardystonitt, $(\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7)$	
	CuO, ej kvantifierat, men max 80 % (troligen mindre) är CuO	Franklinitt, $(\text{ZnFe}_2\text{O}_4)$, ej mycket	
		Zn-järn(hydr)oxid ²	
		Cuprite (Cu_2O)	CuS
		Cu-hydroxid, $(\text{Cu}(\text{OH})_2)$	CuS ₂
		CuCr ₂ O ₄	CuCl
	Cu-metall, 20-37 %	Cu-järn(hydr)oxid ²	CuCl ₂

¹ Inte mer än max 10 %, troligen betydligt mindre eller inte alls.² Zn eller Cu adsorberat till järnhydroxid.

Det finns en tidigare XAS-mätning på Zn i en bottenaska från avfallsförbränning (en fluidbottenaska, Steenari & Norén, 2008). Resultatet pekade på en blandning av Zn-silikat och Zn-hydroxid, men Zn(II)-oxid kunde inte uteslutas. I en studie av Dijkstra et al., (2006) föreslogs willemitt som en löslighetstyrande fas för Zn i bottenaska från rosterpanna (okarbonatiserad) men samtidigt verkar willemitt inte falla ut från övermättade lösningar (Meima & Comans, 1999). Även adsorption till järn- och aluminium(hydr)oxider eller kalcit har föreslagits begränsa lösligheten av Zn (Meima & Comans, 1999). Våra resultat kan varken bekräfta eller dementera förekomst av willemitt eller adsorption till mineralytor i slaggrusen och fluidbäddaskan.

Tidigare XAS-studier av Cu i bottenaskor har identifierat Cu(II)-oxid (Lassesson & Steenari, 2013; Olsson et al., 2009) i bottenaskor, vilket är i linje med denna studie. Lassesson & Steenari (2013) föreslog också Cu₂O, Cu-metall och CuCr₂O₄ för bottenaska från fluidbädd. Cu-metall har identifierats här och både Cu₂O och CuCr₂O₄ är möjliga faser i lägre koncentrationer.

4.3 MÖJLIGHETER OCH BEGRÄNSNINGAR MED EXAFS-ANALYS

Med hjälp av EXAFS kan vissa förekomstformer uteslutas och andra kan anges som möjliga. Det är också enkelt att se om olika slaggrus liknar varandra eller inte. Det finns dock begränsningar i kvantifiering, dels inneboende i metoden (på minst 10 %) men osäkerheterna blir också större för material som innehåller många faser, som till exempel bottenaskor. För att få mer kvantitativa och kvalitativa resultat behöver flera kompletterande metoder användas. Lakning vid olika pH visade sig ge intressanta resultat för ett prov. Ytterligare XAS-mätningar på prover lakade vid olika pH skulle kunna ge information om vilka faser som lakas ut och vilka som finns kvar. De kvarvarande faserna blir då "renare" och därmed lättare att detektera, så länge som metallkoncentrationen inte blir alltför låg. Sådana lakningar skulle också kunna kompletteras med geokemisk modellering för att beräkna lösningsindex av de olika mineralen (Meima & Comans, 1999). Med en annan metod inom röntgenspektroskopin, μ -XRF, kan olika element kartläggas på μm -skala, och då skulle man lättare kunna se vilka mineral som kan vara aktuella (se t.ex. Langner *et al.*, 2013). Den metoden kan även kompletteras med μ -EXAFS, där EXAFS mäts på en liten punkt (μm^2 -skala), istället för, som i vårt fall, på mm^2 -skala. På en sådan liten skala bör det vara möjligt att identifiera renare zink- och kopparfaser. Det är dock svårare att fånga hela komplexiteten med mätningar på mikrometerskala, så det är bra att kombinera med bulk-EXAFS (den typ av mätningar som gjorts i denna studie). XAS-mätningar skulle även kunna användas för andra metaller i askor. Till exempel skulle bly-specieringen kunna undersökas på samma sätt som för Zn och Cu. Blyspektra kan dock vara svårare att utvärdera på grund av att signalen blir sämre och man kan inte gå lika långt ut i k .

5 Slutsatser

- Askorna, och särskilt slaggrusen, innehåller liknande former av Zn och Cu.
- Resultaten pekar på att Zn till viss del förekommer som Zn(II)-oxid. Det är dock inte enbart/ren Zn(II)-oxid utan 10-43 % beroende på aska.
- Koppar förekommer till stor del som Cu(II)-oxid. Andelen har ej kvantifierats men är maximalt 55-90 % av Cu, beroende på aska (troligen mindre). Askorna innehåller också en betydande andel Cu-metall (10-45 % beroende på aska).
- Det finns även andra förekomstformer av Cu och Zn i askorna men exakt vilka är mera oklart (Tabell 7). Dock är både Cu och Zn (utöver Cu-metall) övervägande bundna till syreinhållande faser.
- Provet från fluidbäddpannan (ett prov) innehåller mindre, om ens någon, Zn(II)-oxid jämfört med rosteraskorna.
- Då rosteraska lakas vid pH 6,5 löses något Zn-mineral upp, möjligen Zn(II)-oxid. Vid askornas "naturliga" pH (>9) är dock både Zn(II)-oxid och Cu(II)-oxid relativt stabila. (Det är alltså inte i första hand dessa faser som lakas ut i lakförsök vid L/S 2 och L/S 10.)
- EXAFS-mätningarna gav värdefull information om förekomstformer av Zn och Cu. Ytterligare undersökningar där XAS-tekniker kombineras med andra analyser skulle ge mer utförliga och säkra resultat.

6 Rekommendationer

För att få reda på mer om förekomstformer av Zn och Cu i askorna kan ytterligare XAS-mätningar utföras, gärna i kombination med andra analysmetoder.

Vi ser två spår som ger möjligheter till närmare identifiering, och bättre kvantifiering, av metallers förekomstformer i askorna. Båda dessa kräver tillgång till stråltid vid en synkrotron. Mätningarna för det första alternativet skulle kunna utföras vid MAX IV medan alternativ två till viss del kräver utrustning som inte kommer att finnas på MAX IV (inte inom de närmaste åren i alla fall) men som finns vid, till exempel, Diamond Light Source i Storbritannien.

- Lakning av askor vid olika pH, med analys av lakvattnen och XAS-mätningar på det lakade materialet så väl som ursprungsaskan. De lakade materialen innehåller färre olika förekomstformer som därför bör vara lättare att identifiera. Utifrån halter i lakvattnen kan man också räkna på vilka mineral som bör vara övermättade och jämföra med XAS-resultaten.
- Kartläggning av olika ämnen i askprover med μ -XRF. Korrelation mellan var olika ämnen finns på mikroskala hjälper oss att dra slutsatser om förekomstformer. Baserat på resultaten från μ -XRF kan också intressanta punkter väljas ut för μ -EXAFS för att identifiera specifika förekomstformer.

Lakning och bulk-EXAFS kan ge mer kvantitativ information om mängder av mineral medan μ -EXAFS bör ge större möjlighet att identifiera olika mineral.

På samma sätt kan man titta på bly eller andra metaller i askor.

7 Referenslista

Ardit, M., Cruciani, G., och Dondi, M. 2012 "Structural relaxation in tetrahedrally coordinated Co^{2+} along the gahnite-Co-aluminate spinel solid solution" *American Mineralogist* 97, 1394-1401.

Arm, M., Flyhammar, P., Grönholm, R., Kristensson, M. och Lind, B., 2016, "Användning och modifiering av metallseparerat slaggrus – potential och matchning, AMOD", *Avfall Sverige Rapport 2014:10 och Energiforsk rapport 2016:331*.

Avfall Sverige, 2017. "Svensk avfallshantering 2017" kan laddas ned på: https://www.avfallsverige.se/fileadmin/user_upload/Publikationer/svensk_avfalls_hantering_2017.pdf

Bayuseno, A. P. 2006, "Mineral phases in raw and processed municipal waste incineration residues-towards a chemical stabilisation and fixation of heavy metals" Doktorsavhandling erlagd vid Fakultät für Geowissenschaften, vid Ruhr-Universität Bochum, Tyskland.

Carlsson C., Wik O., Bendz D och Tiberg C., 201x, Pågående. Avfall Sverige Projekt F165." Blyförorenade askor - provningsmetoder för farlighetsklassificering (PbHaz)". Presenterades under askdagen 2016.

Chen, C. Y., Wang, H. P., Wei, Y-L., Jou, C. J. G. och Huang, Y. C., 2006. "Observation of nano copper in waste heat boiler fly ashes" *Radiation Physics and Chemistry* 75 (2006) 1913–1915.

Cranell, B.S., Eighmy, T.T., Krzanowski, J.E., Eusden, J. D., Shaw, E. L. och Francis, C.A. 2000, Heavy metal stabilization in municipal solid waste combustion bottom ash using soluble phosphate *Waste Management* 20, 135-148.

Dijkstra, J. J., Van Der Sloot, H. A. och Comans, R. N. J. 2006, 'The leaching of major and trace elements from MSWI bottom ash as a function of pH and time', *Applied Geochemistry*, 21(2), pp. 335–351. doi: 10.1016/j.apgeochem.2005.11.003

Groenenberg och Lofts, 2014. "The use of assemblage models to describe trace element partitioning, speciation and fate, a review", *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 33, No. 10, pp. 2181–2196, 2014

Hafner, S. S. och Nagel, S., 1983, "The electric field gradient at the position of copper in Cu_2O and electronic charge density analysis by means of K -factors" *Phys Chem Minerals* 9: 19. <https://doi.org/10.1007/BF00309465>

Hansson, N., Hälldal, A. och van Praagh, M., 2017, Nyttiggörande av slaggrus utanför deponier - Mall för miljöbedömning av slaggrus i konstruktioner, *Energiforsk rapport 2017:403*

Hsiao, M.C., Wang, H.P., Chang, J.-E. och Peng, C.Y., 2006, "Tracking of copper species in incineration fly ashes" *Journal of Hazardous Materials* B138, 539–542

- Wik, O., Hälldal, A., Johannesson C., Tiberg, C., van Hees, P., Toomväli, C., Pettersson, A., Fedje, K.K., Sterinström, S., 201x, Pågående. Avfall Sverige Projekt F188, "Test method for evaluating ecotoxicity (HP14) in municipal waste incineration bottom ashes"
- Johansson, J., och Stagnell, K. L., 2016, "Slagg – en koldioxidsänka? - En studie av karbonatisering i slagg från förbränning av hushålls- och industriavfall", examensarbete, Lunds tekniska högskola 2016.
- Jones, F., Johansson, I., Dahl, J., Olsson, J.T., Sahlin, E., Brander, L., 201x, Pågående. Avfall Sverige projekt F195, "Förekomstformer av bly, koppar och zink i askor från avfallsförbränningsanläggningar"
- Kelly, S.D., Hesterberg, D., och Ravel, B. 2008 Analysis of soils and minerals using X-ray absorption spectroscopy. I Methods of Soils Analysis. Part 5. Mineralogical Methods. Soil Science of America Book series No.5. Madison, WI., U.S.A. (red. Ulery, A.L. och Drees, L.R.) s. 387-463.
- Kihara, K. och Donnay, G. 1985, "Anharmonic thermal vibrations in ZnO" Canadian Mineralogist 23, 647-654.
- Klaska, K.-H., Eck, J.C. och Pohl, D. 1978, "New investigation of willemite" Acta Crystallographica, Section B, 34, 3324-3325.
- Langner, P., Mikutta, C., Suess, E., Marcus, M.A. och Kretzschmar, R. 2013, "Spatial distribution and speciation of arsenic in peat studied with microfocused X-ray fluorescence spectrometry and X-ray absorption spectroscopy" Environmental Science & Technology 47, 9706-9714.
- Lassesson, H., och Steenari, B.-M. 2013, "Speciation of Copper in Ash from a Fluidized-Bed Boiler Fired with Municipal Solid Waste" Energy & Fuels 27, 3891-3897.
- Medas, D., Lattanzi, P., Podda, F., Meneghini, C., Trapananti, A., Sprocati, A., Casu, M.A., Musu, E., och De Giudici, G. 2014, "The amorphous Zn biomineralization at Naracauli stream, Sardinia: electron microscopy and X-ray absorption spectroscopy" Environ. Sci. Pollut Res 21, 6775-6782.
- Meima, J. A. och Comans, R. N. J., 1997, "Geochemical Modeling of Weathering Reactions in Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash" Environ. Sci. Technol. 31, 1269-1276
- Meima, J. A. och Comans, R. N. J. 1998, "Application of Surface Complexation/Precipitation Modeling to Contaminant Leaching from Weathered Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash" Environ. Sci. Technol. 32, 688-693
- Meima, J. A. och Comans, R. N. J. 1999, "The leaching of trace elements from municipal solid waste incinerator bottom ash at different stages of weathering" Applied Geochemistry 14, 159-171
- NFS, Naturvårdsverkets författningssamling 2004, Gränsvärden från 2004:10, deponering av avfall på deponi, https://www.naturvardsverket.se/Documents/foreskrifter/nfs2004/NFS2004_10k.pdf

- Olsson, S., Gustafsson, J.P., Kleja, D.B., Bendz, D. and Persson, I., 2009. "Metal leaching from MSWI bottom ash as affected by salt or dissolved organic matter", *Waste Management*, 29(2), pp. 506–512. doi: 10.1016/j.wasman.2008.03.017
- Piantone, P., Bodéan, och Chatelet-Snidaro, L. 2004 "Mineralogical study of secondary mineral phases from weathered MSWI bottom ash: implications for the modelling and trapping of heavy metals" *Applied Geochemistry* 19, 1891-1904.
- Ravel, B. och Newville, M., 2005, ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, *Journal of Synchrotron Radiation* 12, 537–541 doi:10.1107/S0909049505012719
- Rehr, J.J. och Albers, R.C. 2000, "Theoretical approaches to X-ray Absorption Fine Structure" *Rev. Mod. Phys.* 72, 621-654.
- Roberts, D.R., Ford, R.G. och Sparks, D.L. 2003, "Kinetics and mechanisms of Zn complexation on metal oxides using EXAFS spectroscopy" *Journal of Colloid and Interface Science* 263, 364–376
- Sjöblom, R., 2017. "Klassning av förbränningsrester som farligt eller icke farligt avfall". Energiforsk rapport 2017:423
- Strawn, D. G. och Baker, L. L., 2008, "Speciation of Cu in a contaminated agricultural soil measured by XAFS, mu-XAFS, and mu-XRF" *Environmental Science & Technology* 2008, 42, (1), 37-42.
- Steenari, B.-M. and Norén, K., 2008 "Zinks förekomstformer i aska studerade med en röntgenabsorptionsspektrometrisk metod", Projekt Q6-641, Miljöriktig användning av askor, Värmeforsk AB
- Tang, P., Florea, M.V.A., Spiesz, P. och Brouwers, H.J.H. 2015, "Characteristics and application potential of municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ashes from two waste-to-energy plants" *Construction and Building Materials* 83, 77–94
- Tunell, G., Posnjak, E. och Ksanda, C.J. 1935, "Geometrical and optical properties, and crystal structure of tenorite" *Zeitschrift für Kristallographie*: 90: 120-142.
- Webb, S.M.. 2005, "Sixpack: A graphical user interface for XAS analysis using IFEFFIT." *Physica Scripta*, T 115, 1011-1014.
- Wyckoff, R.G.W.. 1963, "Cubic closest packed, ccp, structure" *Crystal Structures* 1 7-83, Second edition. Interscience Publishers, New York

Bilaga A: Standardspektra för utvärdering av EXAFS

Tabell A1. Standardspektra för olika mineral som använts i datautvärderingen för EXAFS.

Table A1. Standard spectra for minerals used in evaluation of EXAFS data.

Ämne	Form	Referens
Zn	ZnS	Ej publicerat
Zn	ZnCO ₃	Medas <i>et al.</i> , 2014
Zn	ZnO	Medas <i>et al.</i> , 2014
Zn	Zn ₂ SiO ₄ , willemite	Medas <i>et al.</i> , 2014
Zn	Zn ₄ Si ₂ O ₇ (OH) ₂ *H ₂ O, hemimorfit	Medas <i>et al.</i> , 2014
Zn	Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆ , hydrozinkit	Medas <i>et al.</i> , 2014
Zn	ZnAl ₂ O ₄	Steenari & Norén, 2008
Zn	ZnFe ₂ O ₄	Steenari & Norén, 2008
Zn	Zn ²⁺ adsorberat till ferrihydrit	Ej publicerat
Zn	Zn ₃ (PO ₄) ₂ *4H ₂ O, hopeit	Ej publicerat
Cu	Cu-metall	Referensfolie vid mätningar
Cu	Cu adsorberat till ferrihydrit	Tiberg <i>et al.</i> , 2013
Cu	Cu adsorberat till aluminiumhydroxid	Ej publicerat
Cu	Cu adsorberat till fulvosyra	Tiberg <i>et al.</i> , 2016
Cu	CuO, Tenorite	Lassesson & Steenari, 2013
Cu	Cu(OH) ₂ , Kopparhydroxid	Lassesson & Steenari, 2013
Cu	Cu ₂ O, Cuprite	Lassesson & Steenari, 2013
Cu	CuCl	Lassesson & Steenari, 2013
Cu	CuCr ₂ O ₄	Lassesson & Steenari, 2013
Cu	CuClOH	Lassesson & Steenari, 2013
Cu	CuSO ₄ *5H ₂ O	Lassesson & Steenari, 2013
Cu	Cu ₂ S	Lassesson <i>et al.</i> , 2014
Cu	Cu(OH) ₂ CuCO ₃ /CuCO ₃	Lassesson <i>et al.</i> , 2014

Referenser

- Lassesson, H., och Steenari, B.-M. 2013, "Speciation of Copper in Ash from a Fluidized-Bed Boiler Fired with Municipal Solid Waste" *Energy & Fuels* 27, 3891–3897.
- Lassesson, H., Karlfeldt Fedje, K., Steenari, B., 2014, "Leaching for recovery of copper from municipal solid waste incineration fly ash: Influence of ash properties and metal speciation." *Waste management & research*
- Medas, D., Lattanzi, P., Podda, F., Meneghini, C., Trapananti, A., Sprocati, A., Casu, M.A., Musu, E., och De Giudici, G. 2014, "The amorphous Zn biomineralization at Naracauli stream, Sardinia: electron microscopy and X-ray absorption spectroscopy" *Environ. Sci. Pollut Res* 21, 6775-6782
- Steenari, B.-M. and Norén, K., 2008 "Zinks förekomstformer i aska studerade med en röntgenabsorptionsspektrometrisk metod", Projekt Q6-641, Miljöriktig användning av askor, Värmeforsk AB
- Tiberg, C., Kumpiene, J., Gustafsson, J.P., Marsz, A., Persson, I., Mench, M., Kleja, D.B., 2016. "Immobilization of Cu and as in two contaminated soils with zero-valent iron e long-term performance and mechanisms" *Applied Geochemistry* 67, 144-152. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.02.009>.
- Tiberg, C., Sjöstedt, C., Persson, I., Gustafsson, J.P., 2013. "Phosphate effects on copper(II) and lead(II) sorption to ferrihydrite". *Geochimica Cosmochimica Acta* 120, 140-157. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2013.06.012>.

Bilaga B: Tolkning av EXAFS-spektra

I denna bilaga redovisas tolkningen av EXAFS-spektra mer i detalj, bland annat avstånd mellan centralatomen och olika bakspridare från shell-fitting-analysen. Figurhänvisningar är till figurer i huvudrapporten.

Zink

Alla prover visade zink (Zn) koordinerat till syre (O) med ett medelavstånd på mellan 1,94 till 1,99 Å, d.v.s. ingen ZnS-fas var närvarande (ZnS har ett Zn-S avstånd på 2,33 Å (Skinner, 1961)). Zinkklorid kan också uteslutas (både ZnCl_2 och $\text{ZnCl}_2 \cdot 1,33 \text{ H}_2\text{O}$), eftersom dessa skulle ge ett Zn-Cl avstånd på 2,31 Å respektive 2,21 Å (Steenari och Norén, 2008). En annan standard som gick att utesluta helt var ZnCO_3 (smithsonit) p.g.a. ett betydligt längre syreavstånd i det mineralet (6 syreatomer på >2,10 Å (Graf, 1961)).

För resultaten redovisade nedan så anges flera Zn···Zn avstånd. Viktigt att notera är dock att det skulle kunna vara en annan bakspridare med liknande atomvikt, t.ex. Fe eller Cu, eftersom EXAFS-metoden inte kan särskilja på dessa.

För G-A, G-C och G-F så kunde ett Zn-O avstånd på ca 1,97 Å anpassas med ca 4 till 5 O atomer, d.v.s. zink var troligen till mestadels tetraedriskt koordinerat. Vidare kunde ett eller två Zn···Zn avstånd anpassas, ett på ca 3,20 Å och ett på 4,56 Å. Syreavståndet och zinkavstånden sammanfaller med avstånd för Zn(II)-oxid, ZnO (Tabell B2.1, Figur 4). Dock var antalet zinkatomer betydligt lägre i proverna än i ZnO, vilket visar att det inte kan vara ren ZnO i proverna. Detta är tydligt även när man visuellt jämför EXAFS-spektra (Figur 3 och 4). Troligen finns dock ZnO i dessa prover eftersom alla tre avstånden sammanfaller. En exakt kvantifiering med EXAFS är dock svårt eftersom osäkerheten i antalet bakspridare alltid ligger på ca 10 till 30%. Det modellerade antalet av det första zinkavståndet på ca 3 till 4 atomer i proverna jämfört med 12 i ZnO antyder att halten ZnO i proverna som mest är $4/12=33\%$, men på detta måste alltså en osäkerhetsmarginal på 30 % läggas till vilket resulterar i ca 45 % ZnO som mest. Övriga faser i proverna förutom ZnO var svåra att fastställa, förutom att de bör innehålla i huvudsak syre tetraedriskt koordinerat till zink samt få andra tunga bakspridare (t.ex. Zn, Fe, Cu, Cr) utan endast lätta bakspridare (t.ex. O, C, Mg, Al, Si, P, Ca, Mg). Därmed är ZnFe_2O_4 (franklinit) inte trolig som någon betydande fas i dessa prover. Adsorption till järnmineral (t.ex. ferrihydrit) är dock möjlig, eftersom sådana prover har låga koordinationsstal.

Prov G-B och G-E kunde också anpassas med ett Zn-O avstånd på ca 1,97 Å och ett Zn···Zn avstånd på 3,21-3,23 Å, samt för prov G-E även ett Zn···Zn avstånd på 4,58 Å, dvs de innehöll troligen också ZnO med liknande maximala halter som prov G-A, G-C och G-F. Förutom dessa avstånd kunde även ett Zn···Zn (eller Fe) avstånd på 3,42 till 3,46 Å anpassas. Detta återfinns bl.a. i mineralen hemimorfit, ZnAl_2O_4 , ZnFe_2O_4 , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ amorf (Roberts *et al.*, 2003), samt $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$ (wulffingit). ZnFe_2O_4 (franklinit) är inte trolig som en betydande fas i dessa prover, eftersom spektrumet inte liknar varandra och det är höga koordinationsstal (=12) för detta avstånd. Övriga mineral kan varken bekräftas eller uteslutas.

Slutligen, för prov FB-D som skilde sig mest från de övriga, så kunde ett lite kortare Zn-O avstånd anpassas på 1,94 Å. Ett Zn...Zn avstånd på 3,50 Å kunde anpassas även här (ej signifikant annorlunda än det på 3,46 Å ovan) så mineralen hemimorfit, ZnAl_2O_4 , ZnFe_2O_4 , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ amorf (Roberts *et al.*, 2003), samt ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (wulfingit) är möjliga även här. ZnFe_2O_4 är en möjlig fas här, men på runt 15% och därmed inte dominerande. Dessutom kunde möjligen ett Zn...Si avstånd på 3,01 Å anpassas, vilket återfinns i willemite, hemimorfit och $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ (hardystonit). Det gick också möjligen att istället anpassa med ett Zn...Zn avstånd på 3,21 Å som i ZnO, men antalet bakspridare sjönk då till ca 0,7 st. Det betyder att om det finns ZnO så är det i lägre halter än i slaggrusen, max ca 15%.

Lakningen vid pH 8,5 och 6,5 av prov G-A visade på intressanta resultat som kan bidra till att utröna vilka mineral som finns i provet och vilka som kan lösas upp lätt och bidra till att zinkjoner frigörs som kan tas upp av biota. Vid pH 8,5 hade endast 0,02% zink lakats ut, medan vid pH 6,5 hade 6% av zink lakats ut (Tabell 4). Vid pH 8,5 var det heller ingen signifikant skillnad mot det olakade provet i EXAFS-mätningarna, men vid pH 6,5 så hade antalet Zn...Zn atomer på 3,16-3,21 Å sjunkit till 0,5 st och andra toppen i FT nästan helt försvunnit (Figur 4, FT). Det tyder på att halten ZnO sjunkit, vilket är i linje med lösligheten för detta mineral, det är stabilt vid höga pH (Meima och Comans, 1999). Andra möjliga faser som är stabila vid höga pH men som kan lösas upp vid pH 6,5 är willemite, hydrozinkit och $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Det lakade provet kunde anpassas med ett Zn-O avstånd på 1,99 Å med 5,6 atomer, d.v.s. det kanske har inslag av fem- eller sexkoordinerat Zn också. Eventuellt kunde ett Zn...Si avstånd på 2,97 Å anpassas samt ett Zn...Zn avstånd på 3,46 Å. Möjliga mineral som finns kvar i provet efter lakning vid pH 6,5 är alltså hemimorfit, hardystonit mfl. En annan möjlig fas är zink adsorberat till en järnoxid, t.ex. ferrihydrit, eftersom den endast har ett fåtal tunga bakspridare som järn och zink och spektrumen liknar varandra delvis (Figur 3). Meima och Comans (1999) tror också att adsorption kan kontrollera lakningen av zink vid liknande pH för deras bottenaskor.

Tabell B1. Resultat från utvärdering av zinkmätningar med *shell-fitting*. I tabellen anges identifierade och möjliga bakspridare.

Table B1. Results from evaluation of zinc measurements with shell-fitting. Both identified and possible back-scatterers are given in the table.

Prov	Identifierade bakspridare			Möjliga bakspridare		
	Element	Avstånd (Å)	Antal	Element	Avstånd (Å)	Antal
<u>Standarder</u>						
ZnO (zinkit)*	Zn-O	1,97-1,98	4			
	Zn...Zn	3,22; 3,26	12			
	Zn...Zn	4,58	6			
Willemite (Zn ₂ SiO ₄)*	Zn-O	1,95	4	Zn...Si	3,10-3,32	3
	Zn...Zn	3,26	3	Zn...Zn	3,11	1
	Zn...Zn	4,47	3			
Hemimorfit* (Zn ₄ Si ₂ O ₇ (OH) ₂ *H ₂ O)	Zn-O	1,96	4	Zn...Si	3,05-3,22	3
	Zn...Zn	3,28	2			
Gahnite (ZnAl ₂ O ₄) ^a	Zn-O	1,94	4			
	Zn...Al	3,36	12			
	Zn...Zn	3,50	4			
Franklinite (ZnFe ₂ O ₄) ^b	Zn-O	1,98	4	Zn...O	3,53	12
	Zn...Fe	3,50	12			
	Zn...Zn	3,66	4			
Hydrozinkit* ^c (Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆)	Zn-O	2,05	5,3			
	Zn...Zn	3,16	2,7			
	Zn...Zn	3,54	4			
Zn ²⁺ adsorberat till*	Zn-O	1,99	4,4			
ferrihydrit, pH 6,5	Zn...Fe/Zn	3,31	1			
ε-Zn(OH) ₂ (wulfingit) ^d	Zn-O	1,96	4			
	Zn...Zn	3,41	4			
	Zn...Zn	4,85	2			
Zn(OH) ₂ "amorft" ^e	Zn-O	1,99	4			
	Zn...Zn	3,29	?			
	Zn...Zn	3,47	?			
Hardystonit ^f (Ca ₂ ZnSi ₂ O ₇)	Zn-O	1,94	4			
	Zn...Si	3,04	4			
	Zn...Ca	3,82-3,86	8			
<u>Prover</u>						
G-A	Zn-O	1,97	4,7	Zn...Zn	4,55	3,1
	Zn...Zn	3,19	3,1			
G-A_8,5	Zn-O	1,98	4,1			
	Zn...Zn	3,20	2,2			
G-A_6,5	Zn-O	1,99	5,6	Zn...Zn	3,46	1,0
	Zn...Zn	3,16-3,21	0,5	Zn...Si	2,97	1,0

Prov	Identifierade bakspridare			Möjliga bakspridare		
	Element	Avstånd (Å)	Antal	Element	Avstånd (Å)	Antal
G-B	Zn-O	1,97	4,6			
	Zn...Zn	3,21	4,0			
	Zn...Zn	3,42	2,5			
G-C	Zn-O	1,97	4,3			
	Zn...Zn	3,20	3,9			
	Zn...Zn	4,56	2,7			
FB-D	Zn-O	1,94	4,3	Zn...Si	3,01	1,3
	Zn...Zn	3,50	3,6	Zn...Zn	3,21	0,7
G-E	Zn-O	1,96	4,0			
	Zn...Zn	3,23	3,3			
	Zn...Zn	3,46	3,2			
	Zn...Zn	4,58	2,7			
G-F	Zn-O	1,96	4,5			
	Zn...Zn	3,20	3,7			
	Zn...Zn	4,57	2,7			

* Redovisade avstånd är anpassade på nytt i denna studie med samma metod som proverna.

^a Ardit *et al.*, 2002 (XRD-studie).

^b Levy *et al.*, 2000. (XRD-studie).

^c Hydrozinkit har syre både tetraedriskt och oktaedriskt bundet på avstånd mellan 1,85 och 2,16 Å (Ghose, 1964), redovisat är medelavståndet anpassat i denna studie.

^d Jacobs *et al.*, 2005 (XRD-studie)

^e Roberts *et al.* 2003 (EXAFS-studie)

^f Louisnathan, S.J. 1969. (XRD-studie).

Koppar

Inte heller uppmätta kopparspektra liknade uppenbart någon specifik fas av de standarder vi hade tillgång till. De innehåller sannolikt en blandning av flera kopparfaser. Också för dessa prover användes *shell-fitting* för att identifiera avstånd mellan olika atomer i askorna och utifrån det dra slutsatser om förekomstformer.

En första jämförelse av XAS för askor och standarder visade att syre dominerar i första skalet (d.v.s. koppar binder till syreatomer). Vi bör alltså kunna utesluta att koppar föreligger som CuS, CuS₂ eller CuCl CuCl₂ i någon större utsträckning. Detta stämmer med tidigare publikationer där dessa föreningar inte identifierats i bottenaskor. Faser innehållande kopparklorid har däremot identifierats med XAS-metoder i flygaskor (Chen *et al.*, 2006; Hsiao *et al.*, 2006).

Koppar-EXAFS för alla de fem rosteraskorna (G-A, G-B, G-C, G-E och G-F) är i stort lika (Figur 4). G-A avviker lite med en större amplitud vid högre k än övriga rosteraskor och liknar därmed även FB-D och G-E_osort. Spektra för de två sistnämnda askorna (särskilt G-E_osort) har även annorlunda form i början av spektrumet.

Anpassning av första skalet för askproverna ger ett Cu-O avstånd på 1,91-1,94 Å vilket visar att vi har mycket Cu(II) (Cu-O 1,95 Å) i proverna. Cu(I) har Cu-O avstånd 1,85 Å. Ett mindre inslag av Cu(I) i askorna kan dock inte uteslutas. I alla askor anpassades även ett Cu...Cu avstånd på nära 2,56 Å. Detta är avståndet för första skalet (Cu...Cu) i kopparmetall. Det är det kortaste möjliga avstånd mellan två kopparatomer och diagnostiskt för kopparmetall. Upp till fyra ytterligare kopparavstånd mellan ca 3 och 4,8 Å kunde identifieras i askorna. Alla dessa avstånd återfinns i Cu(II)-oxid. Liknande avstånd finns till viss del även i andra kopparmineral som Cu(OH)₂ och Cu₂O (se Tabell B2.2) men inte alla. Alla askor innehåller alltså metallisk koppar, en betydande andel kopparoxid och eventuellt en mindre mängd Cu(I) (Cu₂O). De kan även innehålla mindre mängder av andra kopparformer som koppar adsorberat till organiskt material och järnhydroxider samt andra kopparmineral. Man brukar säga att faser som utgör > 10% syns i EXAFS-spektrumet. Andelen i form av kopparmetall kan kvantifieras utifrån att det är ett unikt avstånd. Modellerna innehåller 1,5-4 bakspridare på detta avstånd medan kopparmetall har 12 st. Det blir 12-33 %, och med en osäkerhet på 30 % i koordinationstalet för askorna uppskattas innehållet metallisk koppar vara ca 10-45 %. G-A och FB-D verkar innehålla mer kopparmetall än de övriga askorna, vilket stämmer bra med att deras EXAFS-spektrum liknar varandra och har en större amplitud vid högre *k* (visar på tunga bakspridare). I dessa askor gav även längre avstånd hämtade från kopparmetall bättre anpassningar jämfört med avstånd hämtade från CuO.

G-E_osort skiljer sig från övriga rosteraskor då den inte metallseparerats och inte karbonatiserats på samma sätt som övriga rosteraskor. Den har därför inte analyserats i detalj men allt tyder på att den innehåller mindre Cu(II) och mer Cu(0) och/eller Cu(I) än övriga askor, vilket är rimligt med tanke på hur den hanterats.

Tabell B2. Identifierade bakspridare efter utvärdering av kopparspektra med *shell-fitting*.

Table B2. Identified back-scatterers after evaluation of Cu EXAFS spectra with shell-fitting.

Prov	Identifierade bakspridare		
	Element	Avstånd (Å)	Antal
<u>Standarder</u>			
Cu-metall* ¹	Cu...Cu	2,55	12
	Cu...Cu	3,58	6
	Cu...Cu	4,45	24
Cu ₂ O ²	Cu-O	1,84	2
	Cu...Cu	3,01	12
CuO*, ²	Cu-O	1,96	4
	Cu...Cu	2,92	4
	Cu...Cu	3,12	4
	Cu...Cu	3,41	2
	Cu...Cu	3,70	2
	Cu...Cu	4,77	6
	Cu...Cu		
Cu(OH) ₂ ²	Cu-O	1,95	4
	Cu...Cu	2,95	2
	Cu...Cu	3,34	4

Prov	Identifierade bakspridare		
<u>Askor</u>			
G-A	Cu-O	1,92	2,6
	Cu...Cu	2,57	4,0
	Cu...Cu	2,87	1,8
	Cu...Cu	3,45	5,3
	Cu...Cu	3,65	4,1
	Cu...Cu	4,44	5,8
G-B	Cu-O	1,92	3,4
	Cu...Cu	2,52	1,5
	Cu...Cu	2,96	1,7
	Cu...Cu	3,47	0,6
	Cu...Cu	3,70	1,4
	Cu...Cu	4,76	3,0
G-C	Cu-O	1,93	4,0
	Cu...Cu	2,56	2,2
	Cu...Cu	2,96	0,7
FB-D	Cu-O	1,92	2,8
	Cu...Cu	2,57	3,4
	Cu...Cu	2,91	1,3
	Cu...Cu	3,49	3,7
	Cu...Cu	3,68	3,0
	Cu...Cu	4,47	5,6
G-E	Cu-O	1,93	2,8
	Cu...Cu	2,57	2,2
	Cu...Cu	2,84	0,5
	Cu...Cu	3,48	1,4
	Cu...Cu	3,71	1,5
G-F	Cu-O	1,92	2,6
	Cu...Cu	2,52	1,7
	Cu...Cu	2,96	1,0
	Cu...Cu	3,49	1,7
	Cu...Cu	3,73	2
	Cu...Cu	4,75	3,5

* Redovisade avstånd är anpassade på nytt i denna studie med samma metod som proverna.

¹ Referensfolie, uppmätt samtidigt som askproverna.

² Spektrum från Lassesson & Steenari (2013).

Referenser

- Ardit, M., Cruciani, G., och Dondi, M. 2012 "Structural relaxation in tetrahedrally coordinated Co^{2+} along the gahnite-Co-aluminate spinel solid solution" *American Mineralogist* 97, 1394-1401.
- Chen, C. Y., Wang, H. P., Wei, Y-L., Jou, C. J. G. och Huang, Y. C., 2006. "Observation of nano copper in waste heat boiler fly ashes" *Radiation Physics and Chemistry* 75 (2006) 1913-1915.
- Ghose, S. 1964. "The crystal structure of hydrozincite, $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ " *Acta Crystallographica* 17, 1051-1057.
- Graf, D.L. 1961. "Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates" *American Mineralogist* 46, 1283-1316.
- Hsiao, M.C., Wang, H.P., Chang, J.-E. och Peng, C.Y., 2006, "Tracking of copper species in incineration fly ashes" *Journal of Hazardous Materials* B138, 539-542
- Jacobs, H., Niemann, A., och Kockelmann, W. 2005. "Low temperature investigations of hydrogen bridge bonds in the hydroxides beta- $\text{Be}(\text{OH})_2$ and epsilon- $\text{Zn}(\text{OH})_2$ by Raman-spectroscopy as well as X-ray and neutron diffraction" *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 631, 1247-1254.
- Meima, J. A. och Comans, R. N. J. 1999, "The leaching of trace elements from municipal solid waste incinerator bottom ash at different stages of weathering" *Applied Geochemistry* 14, 159-171.
- Lassesson, H. och Steenari, B.-M. 2013, "Speciation of Copper in Ash from a Fluidized-Bed Boiler Fired with Municipal Solid Waste" *Energy & Fuels* 27, 3891-3897.
- Levy, D., Pavese, A., och Hanfland, M. 2000 Phase transition of synthetic zinc ferrite spinel (ZnFe_2O_4) at high pressure, from synchrotron X-ray powder diffraction. *Physics and Chemistry of Minerals* 27 (9), 638-644.
- Louisnathan, S. J. 1969 "Refinement of the crystal structure of hardystonite, $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ " *Zeitschrift für Kristallographie, B.J.* 130, 427-437
- Roberts, D.R., Ford, R.G. och Sparks, D.L. 2003. "Kinetics and mechanisms of Zn complexation on metal oxides using EXAFS spectroscopy" *Journal of Colloid and Interface Science* 263, 364-376
- Skinner, B.J. 1961, "Unit-cell edges of natural and synthetic sphalerites" *American Mineralogist* 46, 1399-1411.
- Steenari, B-M. and Norén, K., 2008 "Zinks förekomstformer i aska studerade med en röntgenabsorptionsspektrometrisk metod", Projekt Q6-641, Miljöriktig användning av askor, Värmeforsk AB

ZINK- OCH KOPPARFORMER I BOTTENASKOR FRÅN AVFALLS- FÖRBRÄNNING

I Sverige produceras en miljon ton bottenaskor årligen vid förbränning av hushållsavfall. Här är resultaten från två forskningsprojekt som har undersökt zink- och kopparformer i fem slaggrus från rosterpannor och bottenaska från en fluidbäddpanna.

Utlakningen av koppar och zink påverkas av i vilka former metallerna förekommer i askorna. En bättre kunskap om i vilka former metaller förekommer ger därför ett bättre underlag för klassning och riskbedömning av askor.

Resultaten visar att särskilt slaggrus innehåller liknande former av zink och koppar. De huvudsakliga formerna av koppar i askorna är Cu(II)-oxid och Cu-metall. Slaggrusen ser ut att innehålla Zn(II)-oxid. Askorna innehåller också andra former av zink och koppar. De har inte kunnat bestämmas med säkerhet men ett antal möjliga former och former som kan uteslutas har identifierats.

Ett nytt steg i energiforskningen

Energiforsk är en forsknings- och kunskapsorganisation som samlar stora delar av svensk forskning och utveckling om energi. Målet är att öka effektivitet och nyttiggörande av resultat inför framtida utmaningar inom energiområdet. Vi verkar inom ett antal forskningsområden, och tar fram kunskap om resurseffektiv energi i ett helhetsperspektiv – från källan, via omvandling och överföring till användning av energin. www.energiforsk.se