



STATENS GEOTEKNISKA INSTITUT

SGI VARIA 172

Jan Hartlén & Pär Elander

Restprodukter från avfallsförbränning.
Kemiska och fysikaliska egenskaper

Linköping 1986

RESTPRODUKTER FRÅN AVFALLSFÖRBRÄNNING
Kemiska och fysikaliska egenskaper

Uppdragsgivare:	Statens energiverk
Projektbeteckning:	276 261-1 Restprod. SGI-ENA
Datum:	1986-06-16
Projektansvarig:	Jan Hartlén
Handläggare:	Pär Elander
SGI Dnr:	1-565/85

FÖRORD

Statens energiverk och Statens naturvårdsverk fick 1985 i uppdrag att utreda de energitekniska och miljömässiga krav som bör gälla vid förbränning av avfall. En av de uppställda frågeställningarna var att utreda konsekvenserna för miljön av olika alternativ för askdeponering. Statens geotekniska institut fick av projektledningen uppdraget att handlägga denna fråga. Det konstaterades då att kunskaperna om restprodukternas egenskaper var dåligt kända. Statens energiverk gav därför Statens geotekniska institut ett forskningsanslag för att undersöka de olika typer av restprodukter som kan bli aktuella vid avfallsförbränning.

Statens geotekniska institut har anlitat Sveriges geologiska AB för kemiska analyser, Umeå universitet (Stellan Marklund) för mätning av dioxiner och dibensofuraner i framtagna lakvatten, Chalmers tekniska högskola (Oliver Lindqvist) för analys av inneåll och lakbarhet av kvicksilver samt slutligen Tema Vatten, Linköpings tekniska högskola för analys av organiska ämnen i framtagna lakvatten.

Projektledningen vid SGI vill framför sitt tack till alla inom och utanför institutet som på ett utmärkt sätt utfört sin del av arbetet under den starka tidspress som rådde.

Linköping i juni 1986

Jan Hartlén

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

		Sid
SAMMANFATTNING		
SUMMARY		
1.	INLEDNING	3
1.1	Bakgrund	3
1.2	Syfte	3
1.3	Försöksprogram	3
2.	ALLMÄN KARAKTERISERING AV RESTPRODUKTERNA	5
3.	KEMISK KARAKTERISERING	7
3.1	Kemisk sammansättning	7
3.2	Utlakning av salter och tungmetaller	10
3.3	Utlakning av organiska ämnen	17
4.	FYSIKALISK KARAKTERISERING	19
4.1	Kornstorleksfördelning	19
4.2	Packningsegenskaper	20
4.3	Permeabilitet	21
4.4	Hållfasthet	23
5.	JÄMFÖRELSE MED ANDRA AVFALL	25
6.	BEHOV AV FORTSATT FOU	28
BILAGA 1:	Lindqvist, O. et al (1986): Kvicksilver från sopförbränning. Chalmers tekniska högskola. Rapport 00K860415	
BILAGA 2:	Resultat av dioxinanalyser	
BILAGA 3:	Analys av organiska ämnen i lakvatten	

SAMMANFATTNING

Förbränning av hushållsavfall ger upphov till slagg och flygaska, som måste omhändertas på något sätt. Genom att olika former av rökgasrening alltmer installeras fås ytterligare restprodukter. I samband med ENA-projektet konstaterades att kunskaperna om de olika restprodukternas egenskaper var bristfälliga. SGI fick därför i uppdrag att undersöka de fysikaliska och kemiska egenskaper som har betydelse för miljövärderingen vid deponering eller olika former av nyttiggörande.

Laboratorieförsök visade att salter och tungmetaller lakas ut i olika grad beroende på typ av restprodukt. I allmänhet är utlakningen av tungmetaller större jämfört med utlakningen från restprodukter från kolförbränning.

Lakvatten från flygaska uppvisar oftast högre halter av miljöstörande ämnen än lakvatten från slagg. Detta gäller framför allt salter och metallerna bly, kvicksilver, selen, vanadin och zink, men även kadmium. Det enda undantaget är koppar, som generellt förekommer med högre halter i lakvatten från slagg.

Lakförsöken med rökgasreningsprodukter tillsammans med flygaska visar att lakvatten från torr rökgasreningsprodukt innehåller högre halter av de flesta salter och tungmetaller än lakvatten från ren flygaska. Detta gäller framför allt klorid, bly, kvicksilver, koppar, zink och kadmium. Salt- och tungmetallhalterna i lakvatten från det undersökta våta rökgaskondensatet är å andra sidan lägre än i lakvatten från flygaska. Resultaten tyder på att de maximala halterna av olika ämnen ibland inte uppkommer förrän efter en relativt lång tids lakning.

Någon utlakning av dioxiner och dibensofuraner har inte kunnat påvisas i lakvattnet från de undersökta produkterna trots mycket låga detektionsgränser (storleksordningen 1-10 pg/l).

De fysikaliska egenskaperna beror av produkttyp och måste undersökas i varje enskilt fall. Speciellt måste risken för svällning uppmärksammas.

Deponering av restprodukterna måste ske på ett kontrollerat sätt. Det krävs speciella åtgärder för täckning av avfallet. Under förutsättning av att bästa teknik används bör miljöstöringarna från deponier bli mindre vid deponering av förbränningsresterna än vid deponering direkt på tipp av obehandlat hushållsavfall.

Rapporten avslutas med en förteckning över områden inom vilka fortsatt forskning behövs.

SUMMARY

Combustion of household solid waste results in different types of residues that must be taken care of either by utilization or by disposal. Different techniques are being developed for flue gas cleaning, why new types of residues have to be taken care of as well as larger volumes.

The purpose of the project was to study the basic physical and chemical properties of different kinds of residues. The main interest was directed to new types of residues as from flue gas cleaning (the dry method and condensation). The results will form the frame for the evaluation of the environmental effects from disposal or utilization of the residues.

Leaching tests in the laboratory showed that the leachability is very dependent on the type of residue. The leachates from fly ashes generally have higher concentrations of heavy metals and salts than slags. This is especially pronounced for salts and the following heavy metals: lead, mercury, selenium, vanadium and zink.

Leachates from dry flue gas cleaning products (mixed with fly ashes) show higher contents of most salts and heavy metals compared to fly ashes. This especially yields for chlorid, lead, mercury, copper, zink and cadmium. On the other hand, leachates from wet flue gas cleaning products (from flue gas condensation) show lower contents of heavy metals than fly ashes.

The leaching tests indicated that dioxines and dibensophuranes are not leachable. A very low detection limit was used, 1 pg/l.

The physical properties depend very much on type of residue. This means that the product must be tested in each specific case. Permeability, strength and compactability are of special interest. The risk of swelling must be clarified each time, as it rules the long term properties.

Disposal of residues must be handled in a restricted way. Special countermeasures must be taken to cover the residues in a way that the environmental impact can be accepted. If the best disposal technique available is used, the environmental impact will be lower when disposing of combustion residues than of untreated household solid waste.

The report finally gives a list of items that must be investigated in future.

1. INLEDNING

1.1 Bakgrund

Förbränning av avfall ger upphov till ett nytt avfall bestående av främst slag och flygaska. För att reducera de miljöstörande luftemissionerna kan bl a olika former av rökgastvätt användas, vars syfte i första hand är att minska halterna av sura ämnen men även av tungmetaller och organiska ämnen. Dessa reningsprocesser ger ytterligare en typ av restprodukter att omhänderta - i detta sammanhang kallade rökgasreningsprodukter.

Den stora mängd restprodukter som erhålls vid förbränning måste omhändertas på något sätt. Det är naturligt att man i första hand söker nyttiggöra produkterna exvis som fyllningsmaterial. Det normala, och också enklare, förfarandet är deponering. De olika reningsprocesser som är aktuella betyder att produkter med mycket varierande egenskaper måste tas om hand.

Deponeringen måste ske på ett sådant sätt att omgivningen inte tar skada på grund av damning och påverkan på yt- och grundvatten. I ENA-rapporten ges en rekommendation hur man skall utforma en deponi. Härför krävs bl a kännedom om restprodukternas fysikaliska och kemiska egenskaper.

1.2 Syfte

Syftet med projektet är att studera grundläggande fysikaliska och kemiska egenskaper hos olika typer av restprodukter från avfallsförbränning. Resultatet skall användas vid värdering av förutsättningarna för nyttiggörande och deponering på ett miljömässigt riktigt sätt.

Undersökningen omfattar restprodukter från förbränning (rost och virvelbäddselning) men ej från pyrolys. Rökgasreningsprodukter från torr och våt process ingår.

Undersökningen omfattar bestämning av kemisk sammansättning, lakningsegenskaper och fysikaliska parametrar (kornstorleksfördelning, densitet, packbarhet, hållfasthet och vattengenomsläpplighet).

1.3 Försöksprogram

Restprodukter har insamlats från olika typer av förbränningsanläggningar. Provtagningen skedde enligt ett specificerat förfarande, vilket innebar att delprover togs under en vecka. Ett samlingsprov representerande denna tidsperiod homogeniserades, varefter uppdelning gjordes för olika analyser utom och inom institutet. På grund av tidspressen har inte hänsyn kunnat tas till eventuella variationer i produkterna under året. Provtagningen skedde under perioden januari-februari 1986.

Försöksprogrammets allmänna omfattning framgår av tabell 1.1
Specialundersökningar rörande utlakning av kvicksilver och
organiska ämnen utfördes på några produkter.

Större delen av undersökningarna är utförda vid SGI. För kemiska
analyser har Sveriges geologiska AB anlåtats. Kviksilverstudi-
erna har utförts under ledning av O Lindqvist vid CTH. Dioxin-
analyserna har gjorts vid Umeå universitet och innehållet
av organiska ämnen bestämts vid Tema Vatten, LiTH på lakvatten
framtaga vid SGI.

Tabell 1.1 Försöksprogram

ANLÄGGNING	TYP AV RESTPRODUKT	KEMISK KARAKTERISE- RING		FYSIKALISK KARAKTERISE- RING ¹⁾	SPECIALUNDERSÖKN		
		Samman- sättning	Laknings- egenskaper		Kvick- silver	Dioxin	Org. ämnen
MALMÖ	Slagg	x	x	x			
	Rökgasrenings- produkt ^{*)}	x	x	x	x		
LINKÖPING	Slagg	x	x	x			
	Flygaska (grov)	x	x	x	x		
	Rökgasrenings- produkt ^{*)}	x	x	x	x		
HÖGDALEN, panna 2	Slagg	x		x			
	Flygaska		x	x		x	
	Rökgaskondensat	x	x	x	x	x	x
HÖGDALEN, panna 3	Slagg	x	x	x			
	Rökgasrenings- produkt ^{*)}	x	x	x			
SUNDSVALL	Flygaska	x		x			
UMEÅ	Slagg	x					
	Flygaska			x			

^{*)} avskild tillsammans med flygaska

¹⁾ kornstorleksfördelning, packningsegenskaper, permeabilitet, hållfasthet

2. ALLMÄN KARAKTERISERING AV RESTPRODUKTERNA

Förbränning av avfall sker normalt i en rosteldad panna. På senare tid används även fluidiserade bädd-pannor, medan pyrolystekniken är under utveckling. Restprodukternas karaktär och egenskaper varierar med förbränningstekniken.

Avfallet från förbränning kan således indelas i följande huvudgrupper:

Slagg från ugnsbotten	En osorterad blandning av grovkornigt material som kyls i vattenbad. Vatten från slaggläckningen kan också erhållas.
Flygaska från stoftavskiljning	Finpartikulärt material som är torrt.
Rökgasreningsprodukter	Finpartikulärt material som är vått (slam) eller torrt.

Slaggen kan sorteras. I Malmö-anläggningen har slaggen efter sortering följande sammansättning

Grovsrot	14%
Finsrot	4%
Sopslag	75%
Rest (tegel, betong o dyl)	7%

Grovsrot är en produkt som redan idag har ett marknadsvärde och på sikt kan troligen även sopslag nyttiggöras. Däremot kommer med all sannolikhet rest alltid att behöva deponeras.

Vid förbränning reduceras avfallets volym med ca 90%. Viktsmässigt minskar avfallet på motsvarande sätt med 70-85%. Förhållandet mellan vikten tillfört avfall (bränsle) och utmatad slagg och flygaska uppgick 1983 i svenska anläggningar till 26,7% med standardavvikelsen 4,9%. Variationen kan bero på faktorer som sameldning med skogsavfall, olika vattenhalt i slaggen m m. För 6 anläggningar redovisas för 1983 andelen slagg och flygaska separat. För dessa utgjorde slagg 24,4% och flygaska 2,5% av inmatad mängd avfall. Flygaskan utgör således endast ca 10% av den totala mängden aska och slagg.

Halten oförbränt i restprodukterna varierar mellan olika anläggningar, samtidigt som halten oförbränt är avsevärt lägre i slagg än i flygaska. Andelen oförbränt utgjordes i medeltal av 3,9 ±1,5% i slaggen och av 24,7 ±22,0% i flygaskan (Drav, Rapport nr 17). Spridningen är som synes stor och för flygaskan är standardavvikelsen nästan lika stor som medelvärdet. Ett större antal representativa restprodukter har undersökts i anslutning till detta utredningsarbete. Dessa undersökningar visar att halten oförbränt varierade hos flygaskorna mellan 4 och 10%, vilket tyder på att en bättre förbränning nu sker i de svenska anläggningarna än 1983.

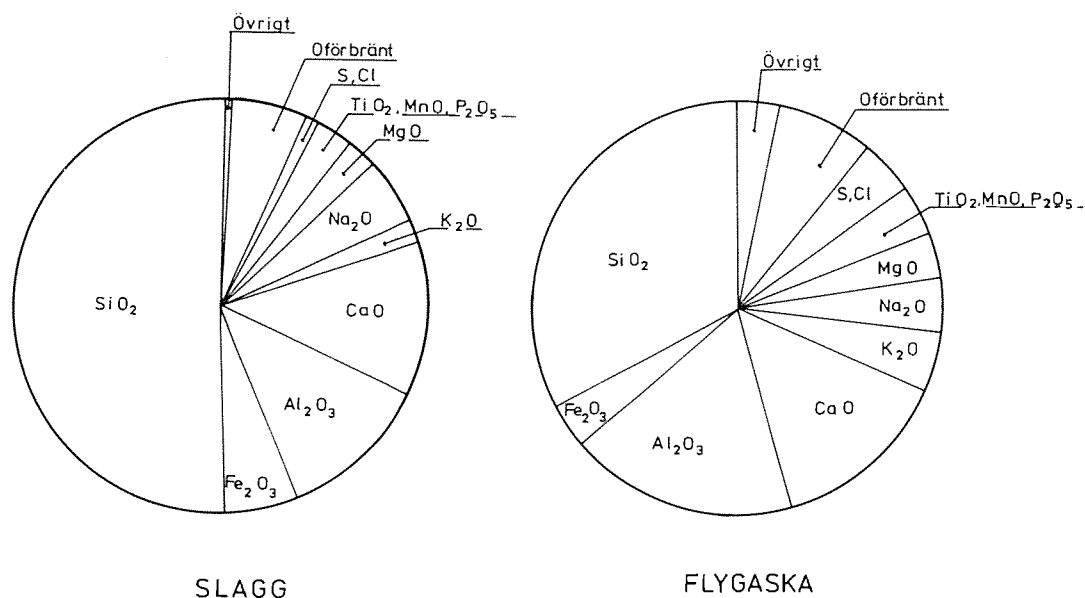
Förbränning av hushållsavfall ger rökgaser som innehåller miljöstörande föroreningar som klor och tungmetaller. För att rena rökgaserna finns olika tekniker. I denna utredning har studerats restprodukter från dels rökgasrening med kalk som ger en torr restprodukt, dels rökgaskondensering som ger ett vått slam. Vid den torra processen sprutas torrt kalkpulver in i rökgaserna i en reaktor. Stoftavskiljningen sker i ett spärrfilter.

Vid rökgaskondensering kyls temperaturen på rökgasen ner så långt att stora mängder vattenånga kondenserar. Den kondenserade sura vätskan neutraliseras med kalk, varefter ett sulfidbindemedel (TMT-15) tillsätts. Flockningsmedel tillförs och vätskan förtjockas, varefter en avvattning kan ske med filterpress. Produkten har relativt låg torrsbstanshalt när den skall tas om hand för deponering. Tack vare flockningsmedlet är det dock en stabil produkt som en fuktig, finkornig jord.

3. KEMISK KARAKTERISERING

3.1 Kemisk sammansättning

Variationerna i den kemiska sammansättningen kan vara stora. Huvudkomponenterna består i slaggen och flygaskan till stor del av amorft material som silikater, oxider, metaller och oförbränt material. Höga halter av klorider kan även förekomma. Den huvudsakliga kemiska sammansättningen framgår av figur 3.1. I tabell 3.1 ges spridningen för samtliga undersökta produkter.



Figur 3.1 Typisk kemisk sammansättning hos slagg och flygaska.

Rökgasreningstekniken är fortfarande under utveckling och restprodukternas sammansättning och egenskaper har endast kunnat undersökas från ett fåtal anläggningar. Rökgasreningens produkter kemiska sammansättning beror, förutom av rökgasernas sammansättning, även på vilka kemikalier som tillsätts för att avskilja föroreningarna. I den torra processen tillsätts enbart kalk och produkten avskiljs ofta tillsammans med flygaska. Vid rökgaskondensering tillförs förutom kalk även sulfidbindemedel och flockningsmedel. Den kemiska sammansättningen framgår av tabell 3.1.

Tabell 3.1 Kemiska huvudkomponenter

Ämne	Slagg %	Flygaska %	Torr rökgasre- ningsprodukt* %	Rökgas- kondensat %
SiO ₂	49,8-60,0	31,6-63,6	4,4-14,0	14,9-17,1
Fe ₂ O ₃	5,3-7,0	2,0-5,7	0,2-1,1	3,1-3,6
Al ₂ O ₃	11,2-13,6	11,5-20,6	2,5-8,1	6,9-7,6
CaO	11,0-13,6	9,4-15,5	26,4-34,9	36,9-38,6
K ₂ O	1,6-2,7	2,6-7,2	1,9-3,1	<0,1-0,1
Na ₂ O	4,8-6,9	2,9-5,7	2,1-3,3	0,1-0,2
MgO	2,1-3,2	2,0-4,6	1,3-2,5	4,2-5,9
P ₂ O ₅	1,4-2,9	1,2-2,5	0,3-0,8	0,4
TiO ₂	0,7-1,0	0,5-2,1	<0,1-0,4	0,1-0,2
MnO	<0,1-0,2	0,1-0,6	<0,1-0,8	0,2
S	0,2-0,8	0,4-1,7	1,0-1,3	0,3-0,4
Cl	0,3-0,9	0,3-4,7	9,5-13,9	0,6-0,9
Oförbränt	3,0-4,9	4,9-9,8	0-6,4	2,4-4,5

*) avskild tillsammans med flygaska

Massbalans har uppnåtts för slaggerna och flygaskor. Däremot uppvisas en stor brist för rökgasreningsprodukterna (ca 25-40%). Orsaken till denna brist har ej klarlagts, men kan tänkas bero på den höga kalkhalten.

En stor mängd tungmetaller avskiljs till aska och slagg. I tabell 3.2 redovisas halterna i de restprodukter som undersökts i anslutning till denna utredning. Koncentrationen av ämnen som kadmium, kvicksilver och klorid är väsentligt högre i flygaska än i slagg. Halterna varierar mycket mellan olika svenska anläggningar men är för dessa ämnen ofta minst 10 gånger högre i flygaskan än i slaggen. Oftast, men inte alltid, är även halterna av arsenik, molybden, svavel och zink högre i flygaska. Halterna av koppar och nickel är däremot ofta högre i slaggen.

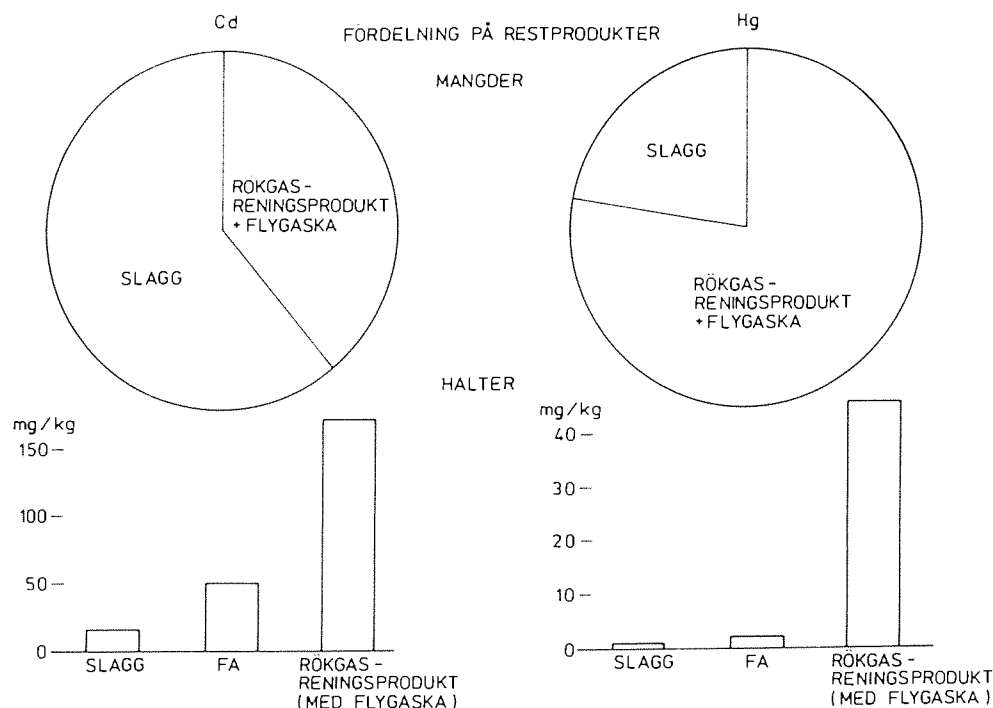
Tabell 3.2 Innehåll av spårelement

Element	Slagg (mg/kg)	Flygaska (mg/kg)	Torr rökgas- reningspro- dukt+flygaska (mg/kg)	Rökgas- kondensat (mg/kg)
Arsenik (As)	20-80	40-140	<10-80	30-40
Barium (Ba)	900-1600	870-2300	190-660	150-180
Bly (Pb)	1300-5400	1200-3600	2200-3300	2300-2900
Kadmium (Cd)	4-40	0,3-110	130-180	70-100
Kobolt (Co)	<10-40	<10-15	<10	<10
Koppar (Cu)	900-3200	700-5000	300-630	400-550
Krom (Cr)	300-600	260-2400	140-450	300-650
Kvicksilver (Hg)	<0,01-3	2-40	8,8-100	1200
Molybden (Mo)	20-40	15-50	60-80	30-50
Nickel (Ni)	60-160	80-200	20-50	350-750
Strontium (Sr)	190-350	270-550	100-400	160-170
Tenn (Sn)	<100-1300	<100-810	500-600	300-450
Thorium (Th)	70-300	80-180	190-230	320-380
Vanadin (V)	50-90	60-110	<20-30	70-90
Wolfram (W)	<20-50	<20-90	<20	<20
Zink (Zn)	1800-5900	2500-14000	7800-11400	5700-6400

Den kemiska sammansättningen har bestämts med röntgenfluorescens, utom vad beträffar halterna av kvicksilver och kadmium. För dessa element har selektiv lakning med HNO_3 utförts och analys gjorts med AAS (flamma). De erhållna spårelementhalterna stämmer väl med försök som för närvarande utförs av Bramryd vid Lunds universitet på uppdrag av Statens naturvårdsverk.

Kvicksilver har dessutom speciellt undersökts vid CTH för några restprodukter. Det är känt att det är svårt att erhålla massbalans vid kvicksilveranalyser och den analysteknik som beskrivits ovan ger ibland för låga halter. Analyserna vid CTH har utförts med CVAA-teknik efter bombuppslutning. Dessa kvicksilveranalyser redovisas ingående i Bilaga 1.

Tungmetallhalterna är, tabell 3,2, ofta lägre i slagg än i flygaska. Men om man beaktar att mängden slagg är ca 10 gånger större än mängden flygaska kommer ändå många metaller att till övervägande del återfinnas i slaggen. Figur 3.2 visar att för kadmium återfinns mer än 50% i slaggen trots att kadmium betraktas som förhållandevis lättflyktigt. Kvicksilver samlas däremot in till allra största delen i rökgasreningssteget. Men även det mycket lättflyktiga kvicksilvret fångas till förvånansvärt stor del i slaggen. Detta kan bero på att batterier och annat material har sådan beständighet att kvicksilvret aldrig frigörs.



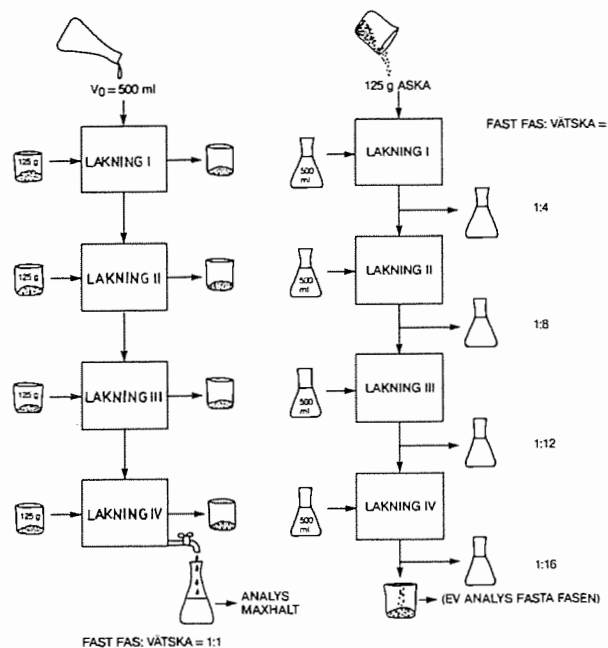
Figur 3.2 Avskild mängd av spårelementen kadmium och kvicksilver. Överst anges total mängd och nederst halterna. Fördelningen avser torr rökgasrening och restprodukterna är hämtade från Gärstadsverket, Linköping.

3.2 Utlakning av salter och tungmetaller

Ett avfalls miljöfarlighet bestäms av den mängd föroreningar som lakas ut och förs bort från en deponi. Avfallets kemiska sammansättning är naturligtvis betydelsefull för utlakningsprocesserna, men dessa uppgifter ger inte tillräckligt underlag för en beräkning av vilka mängder av olika föroreningar som kommer att belasta omgivningen. Beräkningar av den framtida miljöbelastningen måste därför grundas på bestämningar av avfallens lakningsegenskaper.

Lakförsök kan utföras i laboratorium antingen som skakförsök eller kolonnförsök. I detta utredningsarbete har valts att utföra skakförsök. Skakförsöken är snabbare att genomföra och resultaten är lättare att jämföra mellan olika avfall.

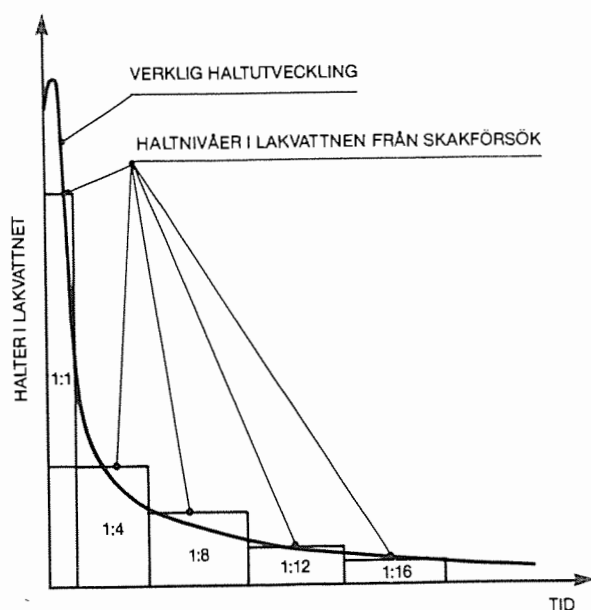
Hur lakförsöken utförts framgår av figur 3.3. Fem lakvatten har erhållits, representerande fast fas/lakvatten - förhållanden om 1:1, 1:4, 1:8, 1:12 samt 1:16. Av dessa har vattnen från försöken 1:1, 1:4, 1:8 och 1:16 analyserats. Anjonerna klorid och sulfat har därvid bestämts med jonkromatografi, kvicksilver och selenhalterna har bestämts med AAS i flamma och övriga element har analyserats med ICP (induktivt kopplad plasmaanalys).



Figur 3.3 Genomförande av lakförsök.

Som lakvatten i dessa försök har använts destillerat vatten surgjort med svavelsyra till pH4 (0,05 mM), för att efterlikna sur nederbörd.

Halterna av olika ämnen i de lakvatten som tagits fram kan sägas representera medelhalter i lakvattnet från en deponi under olika tidsperioder, se figur 3.4. Lakförsöken representerar totalt en tidsperiod om ungefär 2000 års lakning i en deponi. Tidsperiodens längd beror bl a på vilka åtgärder som vidtas för att minska lakvattenproduktionen.



Figur 3.4 Halternas förändring med tiden enligt lakförsök med olika fast fas/vattenförhållanden.

Skakförsök utförda på detta sätt ger troligtvis resultat som är konservativa i den meningen att halterna i lakvattnet är högre än vad de kommer att bli i det verkliga fallet.

Restprodukterna genererar lakvatten som är alkaliska. Det erhållna lakvattnets pH har varierat för slaggerna inom intervallet pH 6,8-11,9, för flygaskorna inom intervallet pH 10,5-13,0, för torra rökgasreningsprodukterna inom intervallet pH 11,5-12,8 samt för rökgaskondensatet inom intervallet pH 9,8-10,9. Utvecklingen av pH under lakningen tyder på att lakningen i en deponi kommer att ske i alkalisk miljö under mycket lång tid.

I tabell 3.3 redovisas en sammanställning över erhållna lakvattenhalter. Halterna redovisade i tabellen är de maximala halter som erhållits från respektive restprodukter.

Tabell 3.3 Maximala halter i lakvatten.

Element	Slagg (mg/l) ¹	Flygaska (mg/l)	Torr rökgas- reningsprodukt ¹) (mg/l)	Rökgas- kondensat (mg/l)
Klorid (Cl ⁻)	1200-2600	5700-17300	57600-115000	4900-5700
Sulfat (SO ₄ ²⁻)	300-900	2500-1300	850-1200	300-400
Kalcium (Ca)	170-550	950-2000	24000-50000	1900-2600
Kalium (K)	300-1100	5000-6700	7000-15000	15-60
Natrium (Na)	700-1200	2900-4700	4700-8700	16-52
Arsenik (As)	<0,03-<0,15	<0,06	<0,3-<0,6	<0,03-<0,06
Beryllium (Be)	<0,001	<0,001	<0,008	<0,001
Bly (Pb)	0,4-0,6	0,61-9,2	420-750 ²)	0,07-2,4
Järn (Fe)	0,02-0,2	0,1-0,2	0,2-0,8	<0,003-0,2
Kadmium (Cd)	<0,01-0,02	0,005-0,05	<0,05-0,2	<0,005-0,01
Kobolt (Co)	0,003-0,02	0,01-0,02	0,05	0,003-0,02
Koppar (Cu)	1,5-2,8	0,05-0,1	1,8-7,3	0,1-0,2
Krom (Cr)	0,03-0,3	0,03-0,2	0,04-0,2	0,2-0,4
Kvicksilver (Hg)	<0,0005	0,0007-0,003	0,03-0,04	<0,005-0,02
Magnesium (Mg)	<0,04-48	0,2-0,7	1,6-6	5,7-7,3
Mangan (Mn)	0,003-0,6	<0,002-0,003	<0,02-0,09	<0,001-0,008
Molybden (Mo)	0,5-0,9	1,3-1,4	0,7-1,3	0,15-0,4
Nickel (Ni)	<0,02-0,08	<0,04	<0,4	<0,04
Fosfor (P)	0,6-1,2	0,5-0,7	0,6-3,7	1,1-1,5
Selen (Se)	<0,002	0,003-0,02	0,01-0,02	0,004-0,006
Vanadin (V)	<0,025	0,02-0,08	0,1-0,8	0,02-0,05
Zink (Zn)	0,1-1,0	<0,004-3,1	11-17	<0,002-0,14

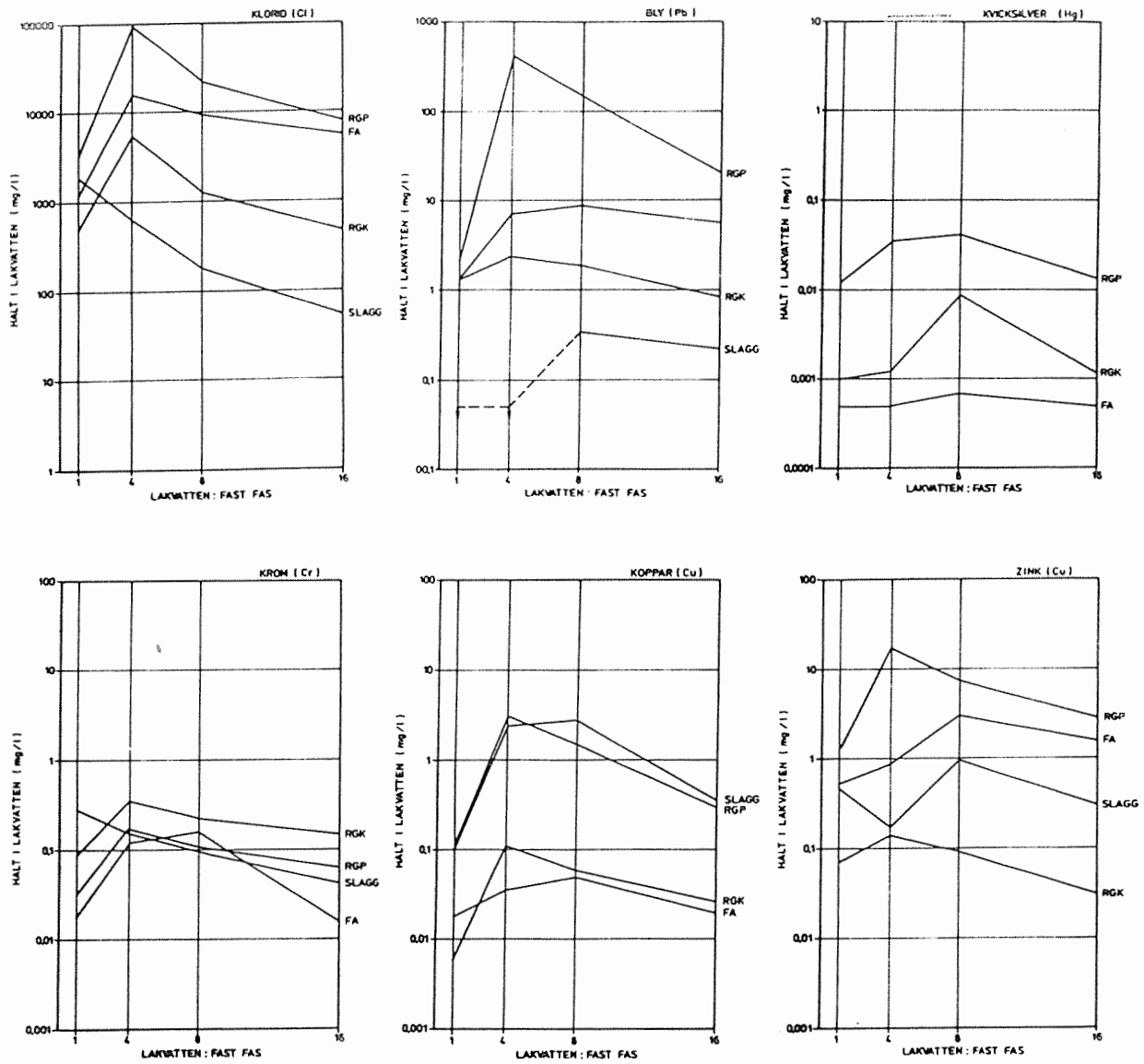
1) avskild tillsammans med flygaska

2) eventuellt analysfel

Oftast uppvisar lakvatten från flygaska högre halter av miljöstörande ämnen än lakvatten från slagg. Detta gäller även för ämnen som förekommer med högre totalhalter i slagg, vilket måste vara en effekt av att föreningarna i flygaskan är mer lösliga. Detta gäller framför allt salthalterna och halterna av bly, kvicksilver, selen, vanadin och zink, men även kadmium. Det enda undantaget är koppar, som generellt förekommer med högre halter i lakvatten från slagg.

Lakförsöken med rökgasreningsprodukter tillsammans med flygaska visar att lakvatten från den torra rökgasreningsprocessen innehåller högre halter av de flesta salterna och tungmetallerna än lakvatten från ren flygaska. Detta gäller framför allt klorid, bly, kvicksilver, koppar, zink och kadmium. De extremt höga blyhalterna kan möjligen hänföras till analysfel, se nedan. Salt- och tungmetallhalterna i lakvatten från det våta rökgaskondensatet är å andra sidan lägre än i lakvatten från flygaska. För ämnen som förekommer i höga halter i lakvatten från flygaska (främst klorid, bly, kadmium, koppar och zink) kan halterna vara avsevärt lägre. Bindningen av tungmetaller tycks således vara starkare i rökgaskondensatet än i flygaska och torr rökgasreningsprodukt. Det bör dock observeras att underlaget för ett sådant ställningstagande är baserat på ett begränsat underlag.

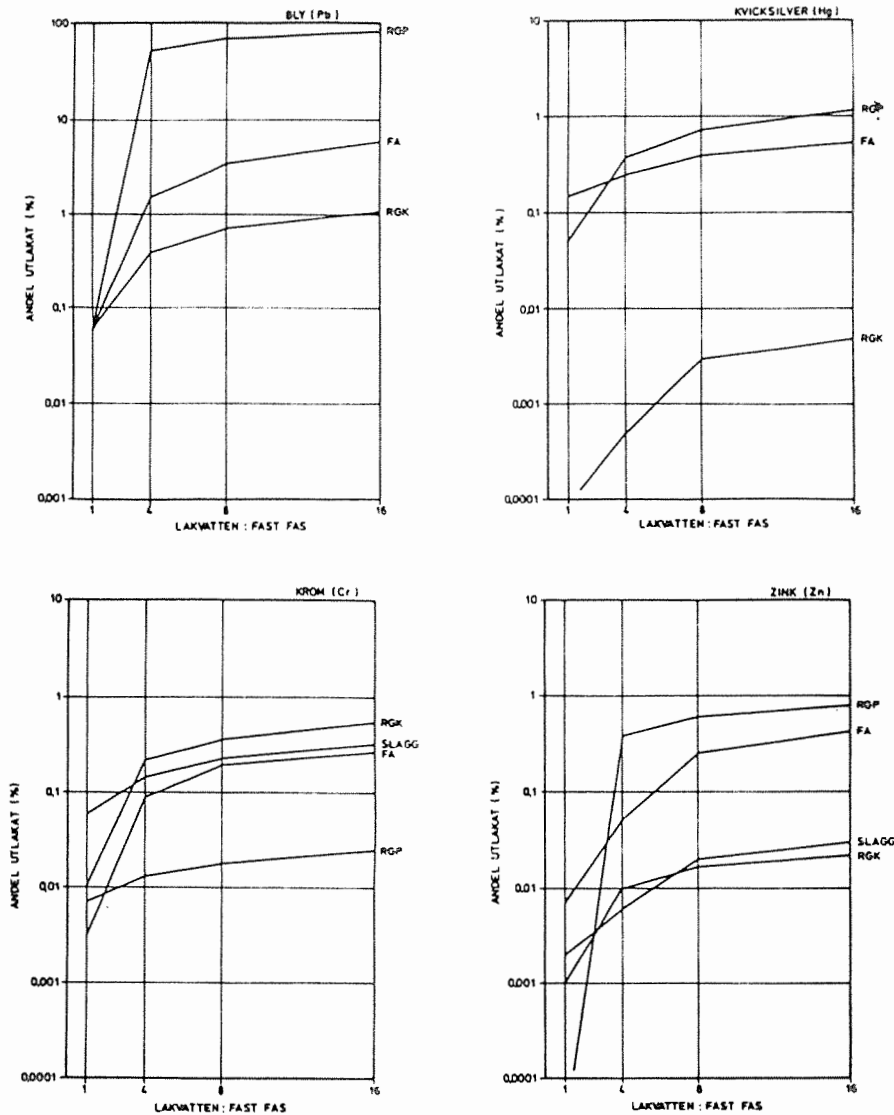
Resultaten tyder på att det maximala halterna av olika ämnen ibland inte uppkommer förrän efter en relativt lång tids lakning. Exempel på hur halterna varierat under försöken redovisas i figur 3.5.



Figur 3.5

Exempel på halternas förändring med tiden i olika lakvatten. (FA = flygaska, RGP = torr rökgasreningsprodukt med flygaska, RGK = rök-gaskondensat).

Beräkningar av hur stor del av restprodukternas tungmetall-
innehåll som lakats ut under försöken har genomförts. Exempel
på hur utlakningen varierat i tiden redovisas i figur 3.6.



Figur 3.6 Exempel på utlakningens variation i tiden (FA = flygaska, RGP = torr rökgasreningsprodukt med flygaska, RGK = rökgaskondensat).

Beräkningarna visar att för de flesta tungmetaller har i storleksordningen 0,1-1% lakats ut ur restprodukterna under försöken. Generellt uppvisar den torra rökgasreningsprodukten (blandad med flygaska) den största lakbarheten, med undantag för metallen krom. Ur figur 3.6 framgår att lakbarheten hos restprodukterna avtar med tiden, och det är därför troligt att större delen av den lakbara mängden tungmetaller lakats ut vid skakförsöken.

Bly utgör ett undantag med enligt analyserna mycket större lakbarhet än någon annan metall, framför allt i den torra rökgasreningsprodukten. Senare kontroller har emellertid visat att de höga halterna av bly kan vara analysfel. De blyhalter som är angivna för torra rökgasreningsprodukter i tabell 3.3 skall enligt senare erfarenhet i så fall reduceras med en faktor 10-100, medan de angivna halterna av natrium och kalium kan vara för låga. Bly skulle i så fall inte vara lakbart i nämnvärt större utsträckning än andra metaller.

Lakningen av ett större antal restprodukter som utförts av Torleif Bramryd, Lunds universitet, har givit blyhalter i lakvatten från rökgasreningsprodukter som är 3-10 ggr lägre än halterna angivna i tabell 3.3. I övrigt visar Bramryds undersökning att lakvatten från flygaska kan innehålla högre halter än vad som framgår av denna undersökning. Detta gäller kadmium, järn, krom och nickel (upp till 10 ggr högre) samt mangan (upp till 1000 ggr högre). Bramryd har vidare påvisat kvicksilver även i lakvatten från slagg (upp till 9 µg/l). Resultaten från lakningarna visar i övrigt god överensstämmelse. Med hänsyn till att restprodukterna ingalunda är homogena och att små provmängder analyseras är avvikelserna rimliga.

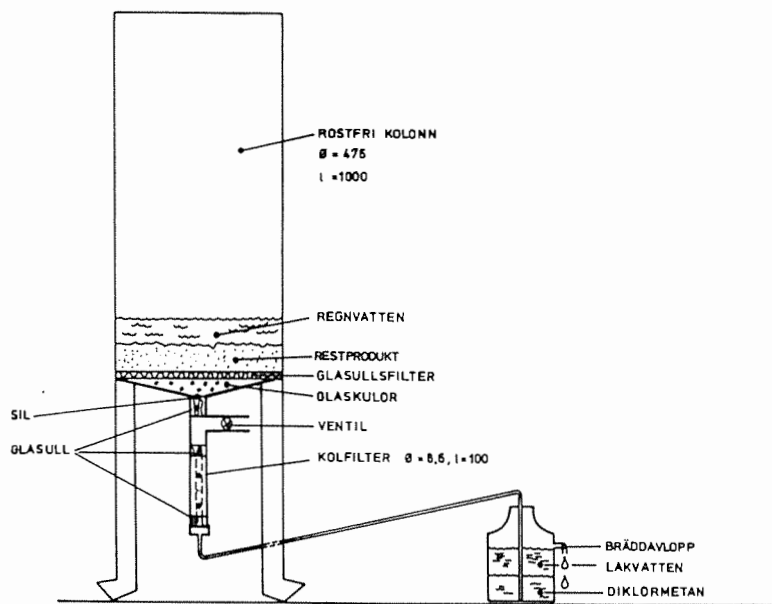
Frågor om kvicksilvret i flygaska och rökgasreningsprodukter har särskilt studerats i utredningsarbetet (Lindqvist, et al, 1986, Bilaga 1). Undersökningarna har visat att det finns risk för att kvicksilvret kan avgå i gasform vid temperaturhöjning till 150-200°C. Det återstår att visa om sådan luftavgång pågår fast med mycket lägre hastighet även vid normala temperaturer.

Från lakförsöken på flygaska och rökgasreningsprodukter kan vidare konstateras att det till en början föreligger viss risk för utlösning av kvicksilver i kolloidal form, vilket kan ge höga halter vid forcerad lakning. Därefter sjunker utlakningen snabbt. I forcerade försök är det dock svårt att skilja mellan kolloidal utlösning och verklig lösning av kvicksilver, som på sikt skulle kunna utgöra en miljöfara. Det rekommenderas därför fortsatta undersökningar.

En god avskiljning av kvicksilver erhålls med rökgasrening. Försöken visar att huvuddelen av kvicksilvret är starkt bundet i restprodukten från våt rökgasrening, vilket beror på den sulfidbindning som sker. För den torra rökgasreningsprodukten visar försöken att kvicksilvret även där är starkt bundet. Kvicksilvret är här bundet till svavel eller förekommer i svårlösliga Hg(1)-föreningar.

3.3 Utlakning av organiska ämnen

En stor del av de dioxiner som bildas vid avfallsförbränning kan avskiljas med restprodukterna, framför allt med rökgasreningens produkter. I restprodukterna finns även andra organiska ämnen bundna. Lakbarheten av dioxiner har studerats hos tre restprodukter, en slagg, en flygaska och en våt rökgasreningens produkt. Samtliga produkter har tagits ut från samma anläggning (Högdalen) och vid samma tidpunkter. För den våta rökgasreningens produkt studerades också lakbarheten av andra organiska ämnen. Lakförsöken har genomförts som s k kolonnförsök enligt figur 3.7.



Figur 3.7 Försöksuppställning vid lakning av organiska ämnen.

Restprodukterna har lakats med nederbördsvatten i form av smält snö som insamlats på en plats tämligen långt från större allmänna vägar och tätbebyggda områden. Varje restprodukt har lakats med ett fast prov/lakvatten - förhållande om 1:4. Utlakade dioxiner har avskiljts genom att lakvatten passerat två filter, först ett kolfilter och därefter en fälla med diklormetan. Lakvattenprov för analys av övriga organiska ämnen i lakvatten från rökgaskondensatet har uttagits före dessa filter.

Dioxinanalyserna har utförts vid Umeå universitet, medan analysen av övriga organiska ämnen har utförts vid Tema Vatten, Linköpings universitet.

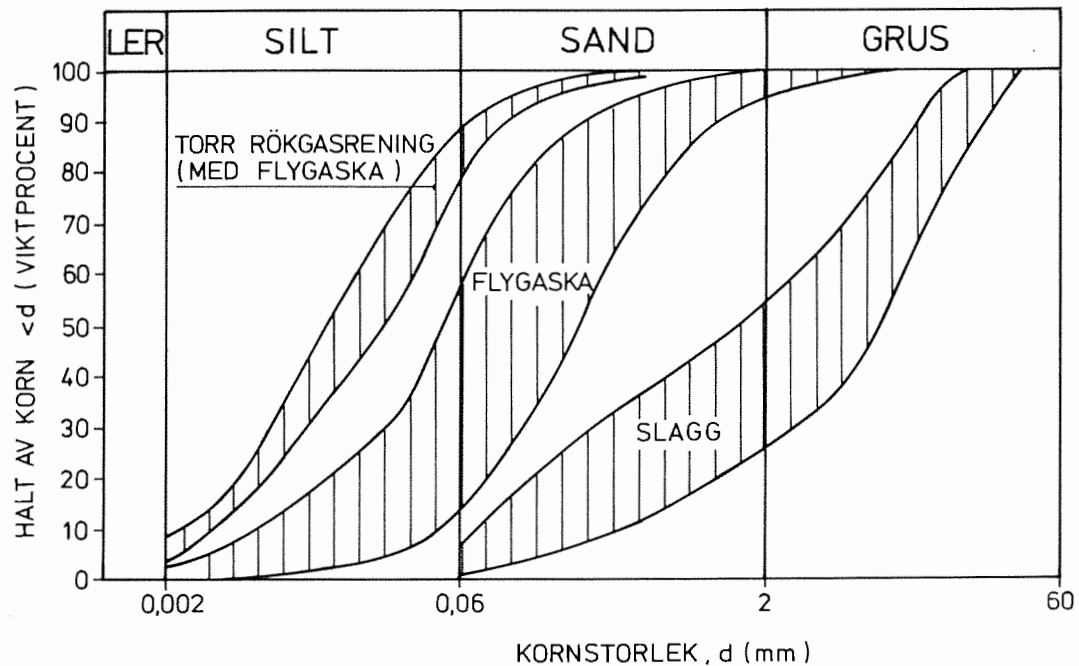
Någon utlakning av dioxiner och dibensofuraner har inte kunnat påvisas i lakvattnet från någon av produkterna trots mycket låga detektionsgränser (storleksordningen 1-10 pg/l).

Det har inte heller varit möjligt att påvisa någon utlakning av annat organiskt material (Bilaga 3). Dessa analyser har dock förlorat i noggrannhet genom att det nederbördsvatten som använts vid lakningen har innehållit ca 10 gånger högre halt organiska ämnen än vad ytvatten normalt gör. Vid lakningen av det våta rökgaskondensatet finns risk för att kanalströmning kan ha medfört en ineffektiv lakning. Rökgaskondensatet består i avvattnat tillstånd av hoppressade flockar - "filterkakor". Sådana kakor har i bitar packats in i kolonnen. När vattnet under lakningen strömmat genom materialet har filterkakornas ytor lakats i stor utsträckning, medan sannolikt endast en mindre del av vattnet passerat genom kakorna.

4. FYSIKALISK KARAKTERISERING

4.1 Kornstorleksfördelning och korndensitet

Kornstorleksfördelningen har bestämts genom siktning på siktar 0,063-20 mm. För finkorniga material har kompletterande bestämning av kornstorleksfördelningen i intervallet 0,0010,128 mm utförts med lasergranulometri efter dispergering i etanol och ultraljud vid Cemlab, Cementa AB i Slite. Kornstorleksfördelningarna framgår av figur 4.1. Det skall noteras att för slaggen har partiklar större än ca 50 mm sorterats bort. Dessa består främst av plåtburkar och porslin.



Figur 4.1 Kornstorleksfördelningar för de olika restprodukterna.

För vissa av restprodukterna har överensstämmelsen vid bestämning av partiklar varit dålig mellan lasergranulometri och siktning. Materialens kornstorleksfördelning bedöms dock för båda metoderna hålla sig inom intervallen redovisade i figur 4.1.

Slaggen är välgraderade material med kornstorleksfördelningar motsvarande grusig sand eller sandigt grus. Flygaskorna är mellangraderade och tämligen finkorniga material motsvarande siltig sand. De större partiklar som återfunnits i flygaskorna, tycks vara oförbränt material, mestadels förkolnade pappersflagor. De torra rökgasreningensprodukterna (som är avskilda tillsammans med flygaska) är finkorniga mellangraderade material motsvarande silt.

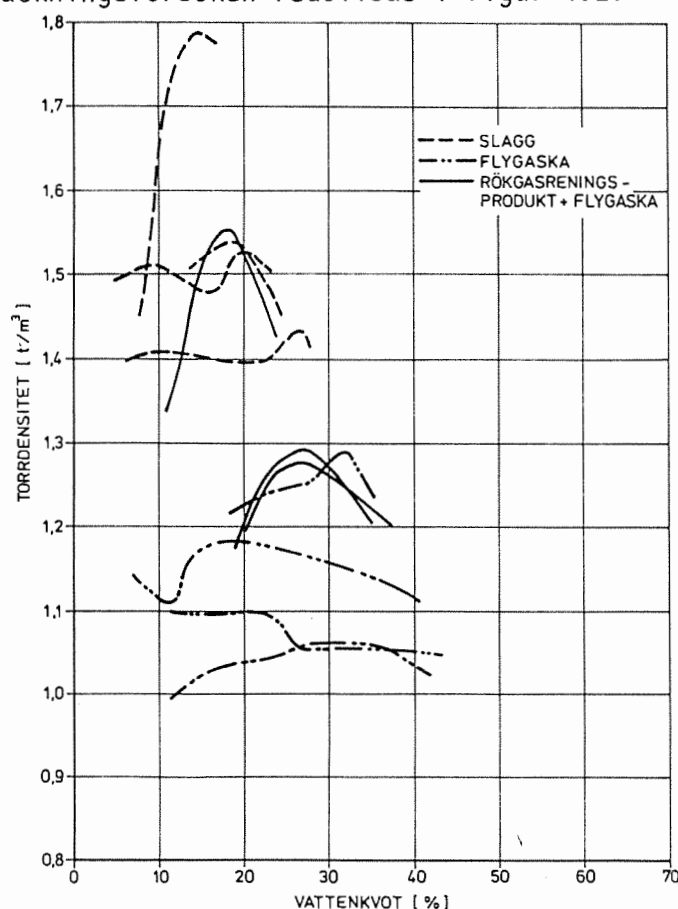
Den våta rökgasreningensprodukten består efter avvattning av större sammanpressade flockar, s k filterkakor.

Materialens korndensiteter har bestämts i vatten med hjälp av pyknometer. Partiklarna är förhållandevis kompakta. Korndensiteten hos slagg och flygaska varierar inom samma intervall, 2,3-2,6 t/m³. För slagg har ett avvikande värde erhållits (2,06 t/m³) men detta bedöms vara en effekt av att ej representativa delprover uttagits. De torra rökgasreningensprodukternas korndensitet har bestämts till 2,5-2,9 t/m³ medan korndensiteten 2,64 t/m³ har erhållits för rökgaskondensatet.

4.2 Packningsegenskaper

Förutsättningarna för att kunna packa samman restprodukterna har betydelse dels om man vill minska volymen av det material som skall deponeras, dels för att uppnå stabila och bärkraftiga fyllningar.

Restprodukternas packningsegenskaper har bestämts genom instampning i små cylindrar, $\phi = 50$ mm och $l = 100$ mm. Inpackningen har utförts i fem lager, och varje lager har packats med 25 slag av en stamp, jämnt fördelade över ytan. Packningsarbetet motsvarar tung laboratoriestampning. Resultaten av inpackningsförsöken redovisas i figur 4.2.



Figur 4.2 Resultat av inpackningsförsök med restprodukterna.

Mycket varierande sammanpackning har erhållits, dels mellan de olika materialgrupperna, men även inom materialgrupperna. Den bästa sammanpackningen av slagger har erhållits vid vattenkvoter varierande mellan 15 och 25%. Den maximala torrdensiteten vid dessa inpackningar har varierat mellan $1,43 \text{ t/m}^3$ och $1,78 \text{ t/m}^3$ för de olika slaggerna. Motsvarande värden för flygaskor har bestämts till 16-32% respektive $1,05-1,30 \text{ t/m}^3$ och för torra rökgasreningsprodukter (med flygaska) till 18-27% respektive $1,28-1,55 \text{ t/m}^3$. Branta packningskurvor innebär att effekten av packningsarbetet är känslig för vattenkvoten vid packning.

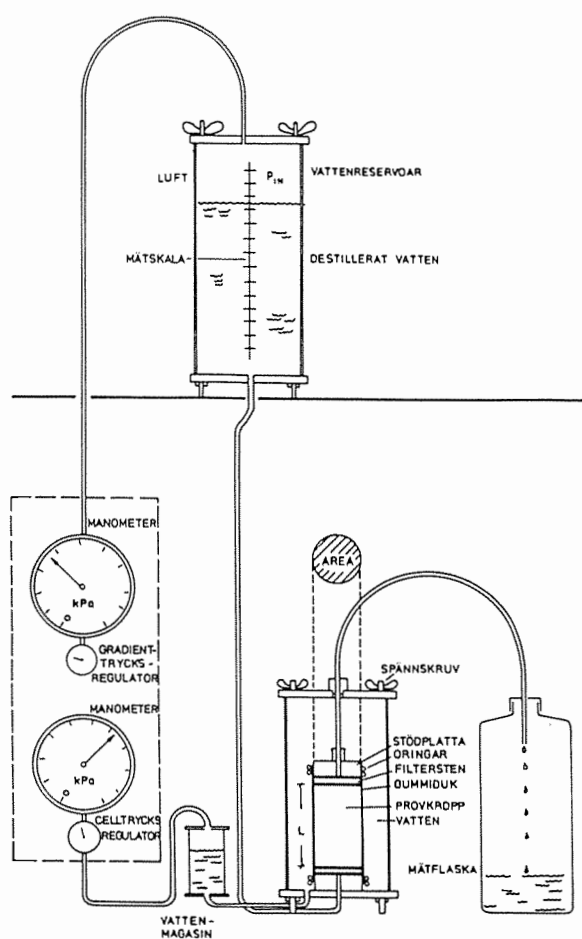
Den stora variationen i packbarhet och inverkan av vattenkvoten innebär att packningsegenskaperna hos restprodukterna måste bestämmas i varje enskilt fall då packning blir aktuell. Troligen varierar packbarheten hos ett material från samma anläggning även med tiden då det tas ut.

Den våta rökgasreningsprodukten har packats genom att en filterkaka brutits i mindre bitar vilka sedan packats på ovan beskrivet sätt, utan föregående torkning eller vattentillsats. Materialets vattenkvot varierar i detta tillstånd inom 150-170%, och dess torrdensitet inom $0,50-0,55 \text{ t/m}^3$. Torrdensiteten har förändrats obetydligt vid försöken.

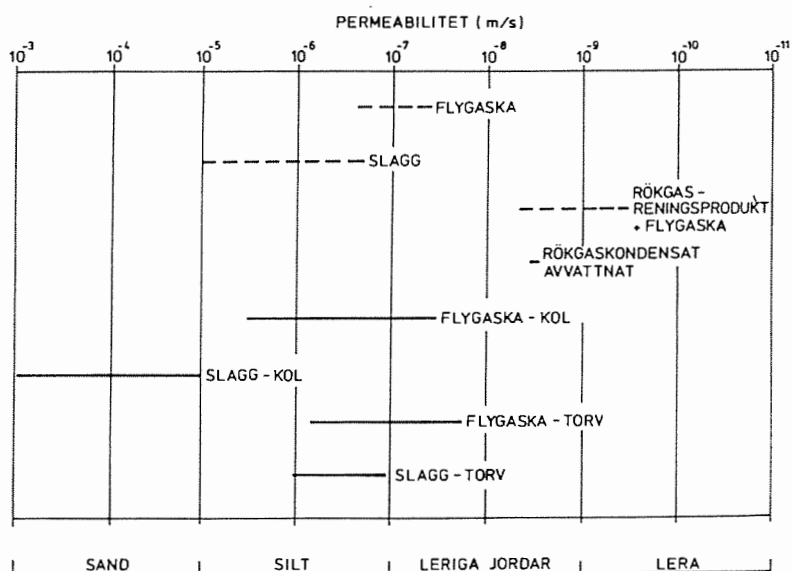
4.3 Permeabilitet

Permeabiliteten (vattengenomsläppligheten) hos restprodukterna styr transporten av vatten genom deponerat material, och därmed även utlakningshastigheten. Permeabiliteten hos de olika restprodukterna har bestämts i modifierade triaxialceller enligt figur 4.3. Försöken har utförts på provkroppar med diametern 50 mm och längden 100 mm, inpackade vid optimal vattenkvot.

Uppmätta permeabiliteter jämförs i figur 4.4 med de hos restprodukter från annan fastbränsleeldning. Slaggens och flygaskans vattengenomsläpplighet är av samma storleksordning som hos bottenaska respektive flygaska från torvförbränning. Genomsläppligheten är så hög hos såväl slagg som flygaska att den inte kommer att reducera infiltrationen av regnvatten och därmed lakvattenbildningen i en deponi i nämnvärd utsträckning. En blandning av flygaska och torr rökgasreningsprodukt kan däremot få så låg vattengenomsläpplighet att en begränsande effekt på infiltrationen erhålls. Detta är troligen en effekt av rökgasreningsprodukternas höga innehåll av kalk.



Figur 4.3 Utrustning för bestämning av permeabilitet.



Figur 4.4 Vattengenomsläppligheten (permeabiliteten) hos restprodukter från förbränning av olika fastbränslen.

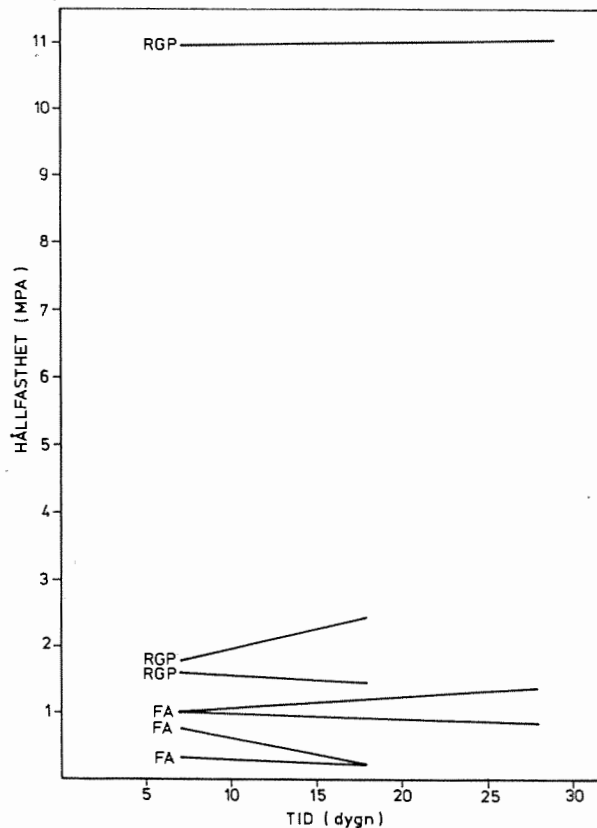
Vid bestämning av permeabiliteten har gasutveckling noterats trots att proverna vattenmättats från början. Denna gasutveckling har medfört att provernas permeabilitet varierat med tiden. Detta fenomen torde kunna kopplas till en svällningsbenägenhet som också påträffats hos materialet. Svällningen hos provkroppar som tillverkats för permeabilitetsförsök har uppmätts till för slag 1,2-4%, för flygaska 1,2-5% och för torr rökgasreningsprodukt 0,8-2%. Hos den våta rökgasreningsprodukten kunde ingen svällning noteras.

För att bättre klarlägga permeabiliteten hos restprodukterna bör försök utföras på åldrade produkter där svällningsreaktionerna avstannat.

4.4 Hållfasthet

Materialens hållfasthet har betydelse för möjligheterna att åstadkomma stabila fyllningar vid såväl deponering som nyttiggörande. Hållfastheten hos finkorniga produkter som flygaska och torra rökgasreningsprodukter beror på vid vilken vattenkvot de packats in och om de har puzzolana (med tiden hårdnande) egenskaper.

Hållfastheten hos flygaska och rökgasreningsprodukter har undersökts genom enaxliga tryckförsök. Försök har utförts vid olika tidpunkter på provkroppar (\varnothing 50 mm, l = 100 mm) som packats in vid optimal vattenkvot.



Figur 4.5 Hållfasthetsutveckling hos flygaskor och torr rökgasreningsprodukt.

Resultat

En jämförelse av kromatogrammen av lakvatten och referensvatten visar påtagliga likheter (se fig 1). Det går ej att säkert påvisa signifikanta toppar i kromatogrammen av lakvattnet som ej är representerade i kromatogrammen av referensvattnet. Vidare kan konstateras att referensvattnet innehåller ca 10 gånger högre halt av kromatograferbara organiska ämnen än vad råvatten från ytvattentäkter normalt gör.

Då det ej var möjligt att säkert fastställa vad som lakats ur förbränningsresterna utfördes ingen masspektrometrisk analys av extrakten.

Slutsatsen av de utförda experimenten är att

(i) förbränningsresterna innehåller ytterst små mängder lakbart organiskt material eller

(ii) lakningen av förbränningsresterna har ej varit effektiv t ex på grund av kanalbildningar.

Om man avser att upprepa försöken bör man dessutom förvissa sig om ett mindre innehållsrikt referensvatten.

Tryckförsök som utförts på flygaskor uppvisar i de flesta fall en negativ hållfasthetsutveckling (minskning med tiden), figur 4.5. Denna hållfasthetsminskning är sannolikt orsakad av den svällning hos provkropparna som även inverkat på permeabiliteten. Svällningen tycks även ha påverkat hållfasthetsutvecklingen hos åtminstone en av de torra rökgasreningsprodukterna (innehåller även flygaska). Dessa material synes annars ha puzzolana egenskaper. Hållfastheten hos en av de torra rökgasreningsprodukterna är mycket hög, vilket troligen är en effekt av denna produkts höga kalkhalt.

Svällningsreaktionerna medför att de aktuella materialen inte bör användas i färskt tillstånd, utan bör troligen lagras i väntan på att reaktionerna avstannat. För att få klarlagt hållfastheten hos restprodukterna bör försök utföras på åldrade askor.

5. JÄMFÖRELSE MED ANDRA AVFALL

Det har tidigare påpekats att spridningen av salter, tungmetaller och eventuellt även organiska ämnen med lakvatten från avfallsupplaget är betydelsefulla faktorer vid miljöbedömningar. De maximala lakvattenhalter för några viktiga element som erhållits vid lakförsök med restprodukterna jämförs i figur 5.1 med lakvatten från deponier med hushållsavfall. I figuren redovisas även motsvarande lakvattenhalter från lakning med restprodukter från förbränning av andra fasta bränslen, samt dricksvattenkriterier och bakgrundshalter i naturliga ytvatten, sötvatten. Det framgår att några element förekommer med högre halter i lakvattnen från restprodukterna som erhållits vid avfallsförbränning än i lakvatten från övriga avfall. Detta gäller särskilt lakvatten från torra rökgasreningsprodukter med flygaska, där halterna av bly är mycket högre än i andra lakvatten och även halterna av koppar, kvicksilver och zink är höga. Även de mycket höga salthalterna i lakvatten från flygaska och torr rökgasreningsprodukt måste beaktas vid en miljöbedömning. Vissa reservationer måste dock göras beträffande halterna av bly i lakvatten från torra rökgasreningsprodukter. De extrema halter som erhållits kan eventuellt vara orsakade av analysfel, se avsnitt 3.2.

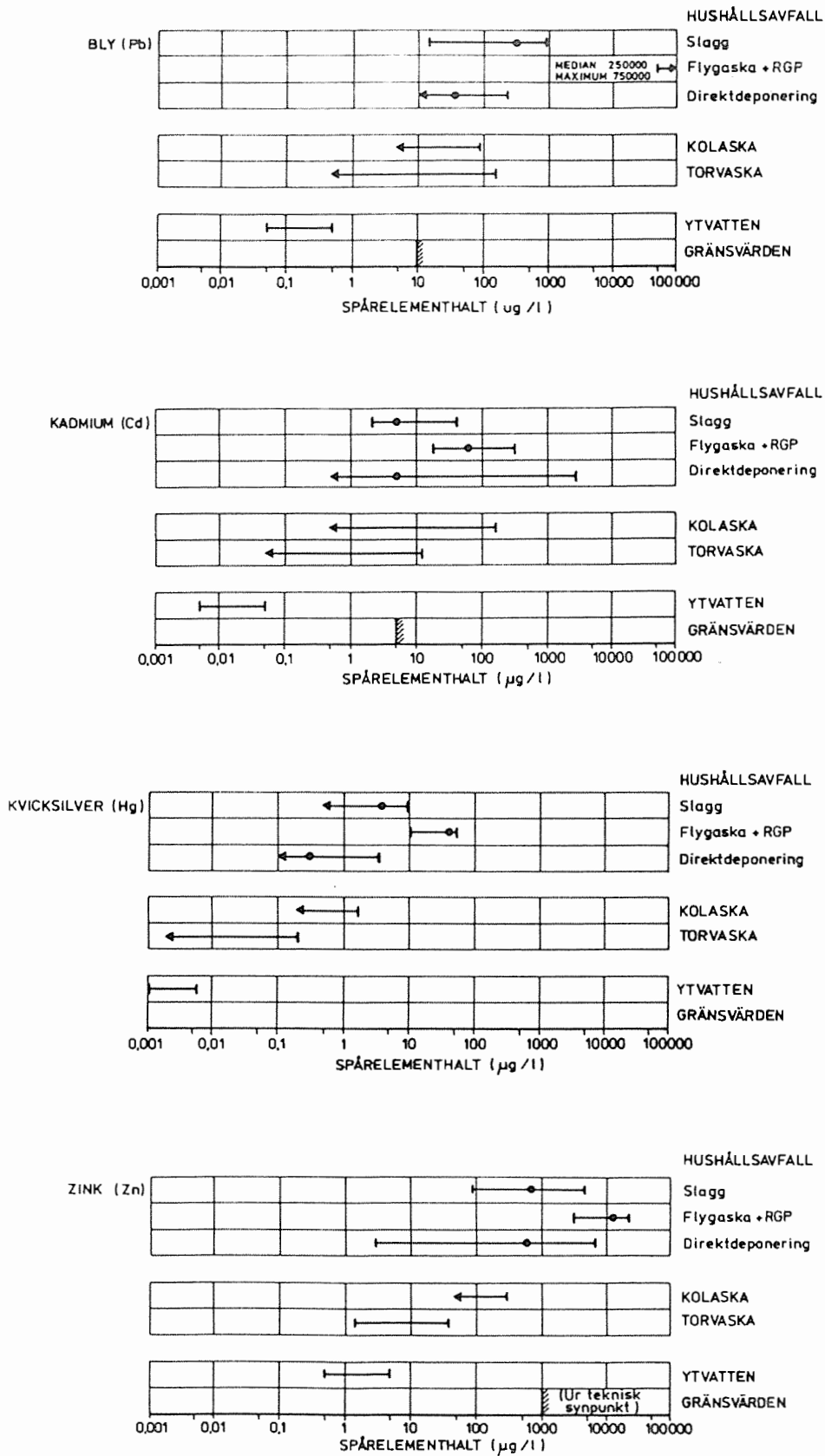
Vid blandning av restprodukterna kommer den maximala halten från lakförsök att representera den kemiska jämvikten. Det innebär att flygaska och rökgasreningsprodukter som avger lakvatten med högre halter av vissa metaller, inte bör deponeras tillsammans med slagg, vilken utgör den stora volymen.

En jämförelse av miljöpåverkan från olika upplag bör baseras på de mängder av miljöstörande ämnen som lakas ut från upplagen. Genom att göra följande enkla analys kan man jämföra mängden av olika salter och tungmetaller som utlakas vid deponering av hushållsavfall respektive av restprodukter efter förbränning. Mängden utlakat ämne blir

$$M = c \times A \times I$$

där M = utlakad mängd per år
 c = halt i lakvatten enligt skakförsök
 A = deponis area
 I = infiltrerande vattenmängd per ytenhet och år

Vid förbränning av hushållsavfall erhålls slagg, flygaska och rökgasreningsprodukter motsvarande volymmässigt 10%, 1% respektive mindre än 1% av den ursprungliga avfallsvolymen. Om en deponi med restprodukter från avfallsförbränning ges samma höjd som motsvarande deponi med oförbränt hushållsavfall, upptar restprodukterna således en yta som är ca 12% av vad som skulle bli fallet vid direkt deponering av hushållsavfall. Om man vidare antar att inga åtgärder vidtas för att begränsa lakvattenmängderna innebär detta automatiskt, att lakvattenmängden blir ca 10 gånger större vid deponering av oförbränt avfall än vid deponering av motsvarande mängd förbränt avfall.



Figur 5.1 Halterna av några viktiga spårelement i lakvat-
ten från några avfall. x anger medianvärden.
Värden från pågående försök utförda av Bramryd
ingår även.

Vid förbränning av avfall är en strävan att genom olika reningsåtgärder fånga in merparten av sura ämnen och tungmetaller i aska, slagg och rökgasreningsprodukter. Dessa restprodukter kan dock ånyo utgöra en miljörisk om exempelvis tungmetallerna är lätt utlakbara.

En uppskattning av utlakade mängder av olika ämnen vid direktdeponering av hushållsavfall respektive deponering av motsvarande mängd förbränningsrester kan baseras på halter i lakvatten och ovanstående antaganden om lakvattenmängderna. Svårigheten är att välja relevanta lakvattenhalter på grund av den stora variationen mellan olika anläggningar.

Om medianvärdena väljs, finner man att för flertalet tungmetaller blir de utlakade mängderna mindre, när avfallet förbränns. Däremot blir de utlakade mängderna av tungmetallerna kvicksilver och koppar några gånger större efter förbränning, medan utlakade mängden bli kan bli 50-100 gånger större (med reservation för eventuella analysfel avseende bly). Det skall dock noteras att bedömningen när det gäller restprodukterna från förbränning baserar sig på lakvattenhalter erhållna vid skakförsök i laboratorium, vilket bör ge högre värden än i det verkliga fallet. Det skall också noteras att olika rökgasreningsmetoder ger olika lakbenägenhet, och att den våta processen bör ge lägre utlakade mängder.

Med de krav på deponering av restprodukter som föreslogs av Kol-hälsa-miljöutredningen för restprodukter från kolförbränning kan lakvattenproduktionen reduceras med ca 75%. Denna reduktion uppnås normalt inte vid dagens utformning av deponier för hushållsavfall. Det är också svårt att erhålla en beständig täckning av hushållsavfall eftersom detta bryts ner med tiden och sättningar uppkommer.

Vid svenska deponeringsanläggningar sker normalt en samdeponering av olika avfall. Det är tveksamt om detta förfaringsätt alltid är lämpligt. Vid nedbrytningen av det kommunala avfallet produceras ett lakvatten, som i åtminstone det längre tidsperspektivet kan tänkas medföra en ökad utlakning av tungmetaller ur slagg och aska. En accelererad utlakning kan förorsakas av ett lägre pH i lakvattnet och av komplexbildande nedbrytningsprodukter. Samdeponering av slagg och flygaska med andra avfall kan även medföra ökad risk för utlakning av dioxiner. Det gäller oljehaltiga avfall och avfall som innehåller lösningsmedel i vilka dioxiner är lösliga.

6. BEHOV AV FORTSATT FOU

Restprodukter från avfallsförbränning har undersökts i denna utredning i samband med ENA-utredningen. I första hand har restprodukterna från rosteldning studerats liksom några rökgasreningsprodukter. I samband med teknikutvecklingen krävs fortsatta studier av olika restprodukter. ENA-utredningen klargjorde översiktligt förutsättningarna för deponering och nyttiggörande. Fortsatt utvecklingsarbete behövs även här.

Nedan beskrivs kortfattat var ytterligare forskning krävs inom området.

Flygaska och slagg kan ha svällande egenskaper. Detta kommer att påverka beständigheten vid exvis deponering. Studier bör genomföras som söker klargöra fenomenet. Vidare bör förutsättningarna att stabilisera flygaska analyseras.

Rökgasreningsprodukter fås vid torr och våt reningsteknik. Vid de inledande försöken synes den våta processen ge restprodukter som är mindre benägna att laka ut tungmetaller. Försök har dock hittills endast gjorts på ett enskilt prov från pilotanläggningen i Högdalen och tre prover från den torra processen. Försök skall syfta till att se om lakningsegenskaperna kan förbättras genom olika processförändringar.

Organiska ämnen och dioxiner har endast undersökts i begränsad omfattning. Förekomsten och utlakningsbenägenheten hos olika restprodukter bör studeras vidare. Det finns idag en kvalificerad utrustning härför och försöksrutiner utvecklade. Någon torr rökgasreningsprodukt har ännu inte undersökts. Vidare bör lakning med organiska vätskor utföras för att få ett bättre underlag för värdering av risken av utlakning av dioxiner och dibensofuraner.

RDF och industriavfall påverkar restprodukternas egenskaper. Hur bör närmare studeras såväl vad gäller de fysikaliska som de kemiska egenskaperna.

Stabilisering av restprodukter sker exvis i Bamberg-modellen, där vått slam stabiliseras med flygaska. Ett annat exempel är Sysavs försök i halvskala att stabilisera slagg med CeFyll. CeFyll utgörs till övervägande del av kolflygaska och till en mindre del av cement. Förutsättningarna för nyttiggörande bör öka efter en stabilisering och risken för skadlig miljöpåverkan minska. En mer omfattande studie bör göras om stabilisering av de olika restprodukterna.

Nyttiggörande av restprodukterna är av stort intresse hos anläggningsägarna. Det är värdefullt om de försök som utförs samordnas och värderas så att så mycket erfarenhet som möjligt tas till vara. Detta gäller både det tekniska utbytet och miljöanalyserna. Bidrag bör ges för att underlätta att dokumentation görs av praktiskt genomförda halv- och fullskaleförsök.

En intressant form av nyttiggörande kan metallutvinning vara och bör därför värderas.

En **deponeringsteknik** för restprodukterna har föreslagits i ENA-projektet. Det erfordras att denna teknik verifieras genom halv- och fullskaleförsök. Speciellt krävs en analys av vad det innebär att vissa metallhalter är avsevärt högre i lakvatten från restprodukter från avfallsförbränning än från kol- och torvförbränning.

Vid flertalet deponeringsanläggningar i Sverige sker samdeponering av hushållsavfall och förbränningsavfall. Det är viktigt att klargöra vad detta har för effekt på utlakning av miljöstörande ämnen som tungmetaller och dioxiner. Vidare måste långtidseffekterna bättre klargöras.

B I L A G A 1

Institutionen för oorganisk kemi

KVICKSILVER FRÅN SOPFÖRBRÄNNING

Analys av kvicksilverhalter i några
restprodukter från sopförbränning
samt undersökning av kvicksilver-
föreningarnas stabilitet

av

O. Lindqvist, K. Puromäki och P. Schager
Institutionen för oorganisk kemi, CTH/GU
Chalmers tekniska högskola
412 96 GÖTEBORG

RAPPORT OOK-860415

Sammanfattning på sid. 5-6.

Inledning

Man får räkna med att hushållssopor innehåller upp till 3 g kvicksilver per ton sopor. Vid förbränningsprocessen sönderdelas alla kvicksilverföreningar till flyktig Hg^0 . I rökgaskanaler och economizers före filter eller andra reningsanläggningar undergår en del av kvicksilvret återoxidation till 1- resp 2-värda kvicksilverföreningar som helt eller delvis absorberas i filter eller annan reningsanläggning. Genom att använda oxiderande scrubber kan även i rökgången icke oxiderat Hg fångas.

Syftet med denna undersökning har varit att analysera Hg-halter i filteraskor från Linköping med och utan FGC (flue gas cleaning), från Malmö med FGC och i ett scrubberslam från Högdalen, samt att genom tempererings- och lakningsförsök bedöma stabiliteten hos de kvicksilverföreningar som förekommer i restprodukterna.

Följande försök har utförts:

1. Bestämning av askhalter och fukthalt i prover
2. Totalhaltbestämning av Hg i prover före torkning
3. - " - torkade prover
4. - " - prover efter temperering
5. - " - prover efter lakning
6. - " - lakvatten
7. - " - i absorptionslösning efter temperering.

Utförande:

Bestämning av askhalter

Bestämningen har skett enligt ISO-1171-1976 (E), d.v.s. inaskning vid 815°C i 3 timmar.

Resultat återfinns i Tab. 1.

Bestämning av fukthalt

Bestämningen har utförts enligt ISO 589-1974 (E) d.v.s. proverna torkades i deglar vid 105-110 °C med kväveflöde. Konstantvägning utfördes.

Resultat återfinns i Tab. 1..

Uppslutning i bomb

De uppvägda askproverna , 0.05-0.1 g (prover i naturligt tillstånd, torra prover, prover efter temperering, prover efter lakning) uppslötts i 2 ml konc. HNO₃ vid 150-160 °C. Därefter späddes provet till 10-100 ml med H₂O. Några ml HCl tillsattes för att stabilisera Hg²⁺ till HgCl₄²⁻.

Totalhaltbestämning av Hg

Totalhaltbestämning har utförts med CVAA-teknik. Detta har utförts på alla bombuppslutningar, lakvatten och absorptionslösningarna efter temperering.

Hg-föreningarna i lösningarna reducerades med 20 %-ig SnCl₂ (2 M HCl) och analyserades direkt med flamlös atomabsorptionsspektrometri (Perkin-Elmer, Colman).

Vid varje analystillfälle gjordes en standardkurva utgående från en 1 ppm standardlösning tillverkad av Hg(NO₃)₂ (s). Resultat i Tab. 1, 2, 3, 4, 5.

Lakning

Lakning utfördes i 1 dygn med hjälp av skakapparat. Därefter fick proverna sedimentera i minst 1 dygn.

Följande laklösningar användes:

- a) 0.0005 M H_2SO_4 i 0.5 M NaCl-lösning
5 g prov i 500 g lösning 5:500 (vikts.f.)
- b) 0.05 M H_2SO_4
5 g prov i 500 g lösning 5:500 (- " -)
- c) Milli Q-vatten
4 g prov i 20 g lösning 4:20 (- " -)
- d) 0.0005 M H_2SO_4
4 g prov i 20 g lösning 4:20 (- " -)
- e) 0.05 M H_2SO_4
4 g prov i 20 g lösning 4:20 (- " -)

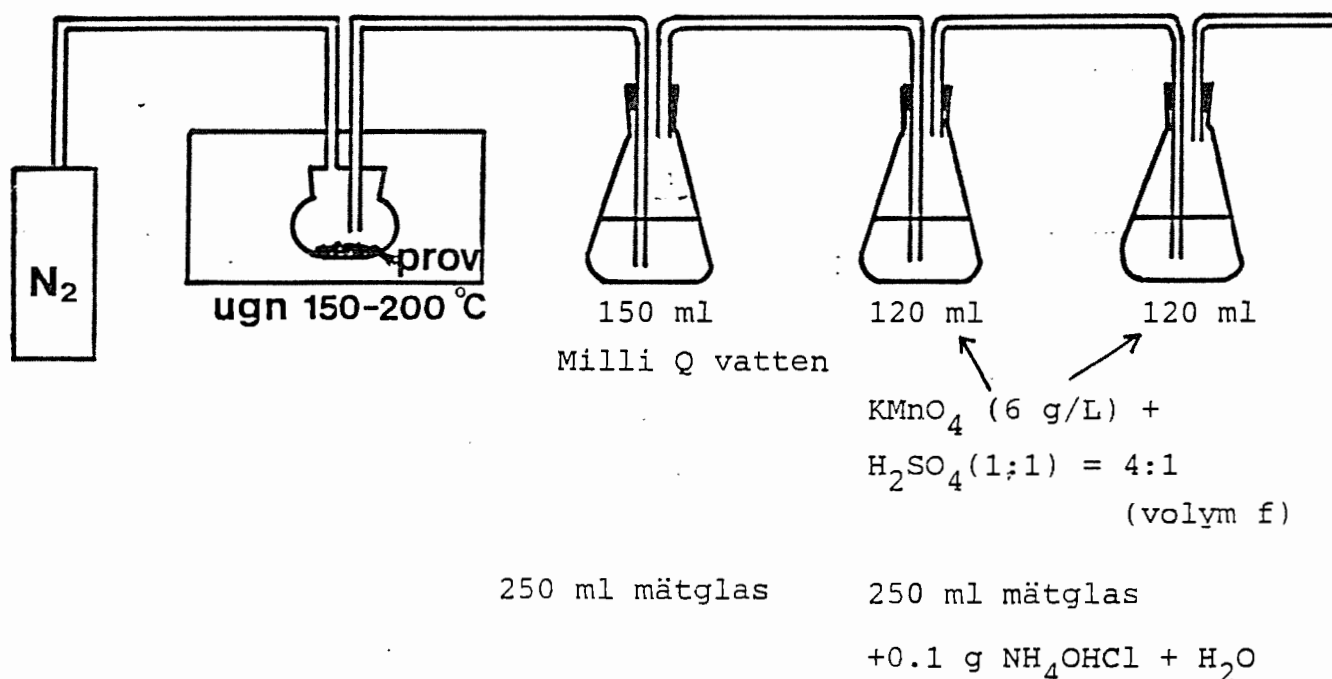
I lakningsserie a) upplöstes 28 % av prov 1, 76 % av prov 2, 55 % av prov 3 och 56 % av prov 4 (torrvikt före och efter lakning). Dessa värden används vid tolkning av tabell 2.

I prov 4 är det huvudsakligen vatten som avlägsnats.

Resultat se Tab. 2, 3, 4, 5, 6.

Temperering

Temperering utfördes 20 tim. vid 150-200 °C



Adsorptionslös. analyserades med CVAA-teknik som förut redan nämnts.

Resultat i tabell 6.

Diskussion av resultaten.

Totalhalter: Prov 1 LFA, Linköping flygaska utan FGC har låga halter som tyder på att temperaturen över filter varit högt under provtagning.

Prov 2, LFGC-1, Linköping med FGC och prov 3, MFFA, Malmö med FGC visar högt upptag av kvicksilver (vi saknar resultat från gasanalyser).

Prov 3 innehåller mer kol men mindre kalk än prov 2 vilket mer än väl förklarar skillnaden i värdena. Våra lakförsök tyder på att LFGC-1 innehåller 75 % kalkprodukter medan MFFA innehåller ca 50 %. Reningsgraden i Linköping skulle därför kunna vara högre än i Malmö, om man betraktar utgående halter.

Prov 4 HP2-FGC, Högdalen med våt FGC, innehåller mycket hög halt av kvicksilver. Här används en svavelförening för att binda kvicksilver (analysmetoder utan bombuppslutning skulle då kunna missa en stor del av kvicksilvret).

Lakningsförsöken visar ganska varierande resultat som till en stor del tycks bero på att kvicksilver medföljer kolloidala partiklar till lösningsfasen. (Se särskilt serie c)-e)).

Vid användning av större mängder lakvätska, förhållande aska: lakvatten = 1:100, erhöles mer tillförlitliga resultat. Vid överskott på syra (serie b) erhöles relativt låga Hg-halter i de klara lösningarna, även om 19.5 µg/l erhöles från HP2-FGC efter 1 dygn, vilket antyder vissa problem för deponering.

Vid lakning med underskott av syra erhöles låg utlösning från HP2-FGC, medan man får en oväntad skillnad mellan LFGC-1 och MFFA som borde vara relativt likartade. Under förutsättning att den höga utlösningen från LFGC-1 ej är förorsakad av kolloidala partiklar som ej sedimenterat på 4 1/2 dygn, skulle man kunna tänka sig förekomst av skilda kemiska former av kvicksilver. Man vet t.ex. att 1-värda kvicksilverföreningar hydrolyseras i basiska lösningar. Det är dock lönlöst att försöka spekulera i vilka kvicksilverformer som kan ligga bakom de erhållna värdena i tabell 3 och 4.

En generell slutsats är dock att man inte kan bortse från miljöstörande utlakning av kvicksilver från vare sig LFGC-1, MFFA eller HP2-FGC, främst genom kolloidala lösningar som kan uppstå under första tiden i en deponi, men även genom hydrolys av olika kvicksilverföreningar som kan förekomma i restprodukterna. Huvudparten av kvicksilvret tycks dock ej vara lakningsbart.

Resultaten visar att mer realistiska lakningsförsök måste genomföras för att bedöma restprodukternas stabilitet.

Tempereringsförsöken. Torkningen vid 105 °C under 1 timme medför ej någon nämnvärd Hg-avgång. Däremot får vi en mycket kraftig avgång vid temperering 150°C-200°C under 20 timmar. Oavsett om det är 1-värda föreningar som disproportionerar till lättflyktiga former (ex. $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Hg}^0 + \text{HgCl}_2$) eller om befintliga 2-värda föreningar får förhöjda ångtryck vid dessa forcerade tempereringsförsök bör man göra långtidstester under mer realistiska former även vad gäller luftavgång. I våra forcerade försök har ju merparten av Hg avgått till luft. Frågan är om det finns någon tröskeltemperatur för signifikant avgång (vilket är troligt) eller om resultaten är en effekt av att restprodukterna är instabila gentemot luftavgång.

Sammanfattning

Utredningen har speciellt studerat kvicksilvret i flygaska och rökgasreningsprodukter (Lindqvist, et al. 1986). Undersökningarna har visat att det finns risk för att kvicksilvret kan avgå i gasform efter deponering. Höga avgångshastigheter erhöles under forcerade temperingsförsök vid 150-200 °C. Det återstår att visa om sådan luftavgång pågår fast med mycket lägre hastighet vid normala temperaturer, eller om man överskridit aktiveringsenergin för någon kemisk process som ej alls förekommer vid lägre temperaturer. I förra fallet är restprodukterna olämpliga för deponering, i senare fallet skulle de kunna deponeras utan risk för att kvicksilvret med tiden avgår till luften.

Från lakförsöken kan konstateras att man till en början har viss risk för utlösning av kvicksilver i kolloidal form, som kan ge halter på upp till ca 40 µg/l i de forcerade lakningsexperimenten. Därefter sjunker utlakningen snabbt. I forcerade försök är det dock svårt att skilja mellan kolloidal utlösning och verklig lösning av kvicksilver, som på sikt skulle kunna utgöra en miljöfara. Även i detta fall rekommenderas mera realistiska undersökningar.

Försöken visar att huvuddelen av kvicksilvret är starkt bundet i restprodukten från våt rökgasrening. Detta beror på den sulfidbindning som sker. För den torra rökgasreningensprodukten visar försöken att kvicksilvret också är starkt bundet, vilket betyder att kvicksilvret även här är bundet till svavel eller att det förekommer i svårlösliga Hg(I)-föreningar.

Tabell 1. Hg-halter före torkning samt vissa egenskaper hos proven.

Prov	Askhalt %	Fukthalt %	Färg	pH för prov i kranvatt.	Hg-halt µg/g
1 LFA-Linköping Flygaska	92.99±0.08	0.11±0.00	svart	10	1.79±0.02
2 LFGA-1 Linköping FGC (rök- gasrening)	86.88±0.19	0.60±0.09	vit-grå (lite oför- bränt kol)	10	56.14±0.00 ^{*)}
3 MFFA-Malmö Flyg + FGC	83.43±0.32	0.22±0.11	grå (vit) (mycket oför- bränt kol i form av flockar)	10	78.10±1.27
4 HP2-FGC- Högdalen Panna 2-FGC (rökgasrening) filterkakor	26.79±0.00 ^{*)}	49.37±0.10	grå (liknar fuktig lera)	7.5-8	484.29±6.55

^{*)} Standarddeviation 0.0 anger att endast 1 prov genomförts, annars spridningen av dubbelanalys.

Tabell 2. Resultat av kvicksilveranalyser på "ask-prover" uppslutna i HNO_3 konc. i bomb i $t = 150-160^\circ\text{C}$, 1 timma

Prov	I naturligt tillstånd	Torkade i 150°C , 1 timma	Efter temperering i 20 tim i $t=150-200^\circ\text{C}$	Efter lakning, filtrering och torkning 0.0005M H_2SO_4 + 0.5 M NaCl Skakade 1 dygn Sediment.tid $4\frac{1}{2}$ dygn (torrvikt) <i>$\mu\text{g/g}$</i>
	<i>$\mu\text{g/g}$</i>	<i>$\mu\text{g/g}$</i>	<i>$\mu\text{g/g}$</i>	<i>$\mu\text{g/g}$</i>
1 LFA-Linköping Flygaska	1.79±0.02	3.02±0.24	3.32±0.10	4.59±0.04 (3.3)*
2 LFGC-1 Linköping FGC	56.14±0.00	68.82±1.63	16.78±0.21	204.5±0.0 (49.1)
3 MFFA-Malmö Flyg + FGC	78.10±1.27	84.54±0.80	19.52±0.00	197.5±2.1 (88.9)
4 HP2-FGC- Högdalen Panna 2-FGC filterkakor	484.29±6.55	1184.32±4.60	544.38±7.74	1223.0±0.0 (538.0)

* Värdena inom parentes anger halten räknat tillbaka till naturligt tillstånd (se text under lakning).

Tabell 3. Resultat av kicksilveranalys på LAKVATTEN a) efter lakning 24 timmar

Lakvatten a) 0.0005 M H₂SO₄ s.p. i 0.5 M NaCl i milli Q-vatten

Aska: lakvatten = 1:100 (v.f.) = 5 g prov : 500 g lakvatten

Skakningstid = 1 dygn

Sedimentationstid = 4½ dygn

Prov	Uppvägda prov g	Karakteristik av lakvatten efter lakning pH klarhet	Hg/lakvatten µg/l	% Hg utlakat %
1 LFA Linköping Flygaska	5.11	9.5 klar	0.0	0.0
2 LFGC-1 Linköping FGC	5.24	10 klar	44.9±1.2	7.6
3 MFFA-Malmö Flyg + FGC	5.16	10 klar	1.8±0.0	0.2
4 HP2-FGC Högdalen Panna 2-FGC Filterkakor	5.36	7.5 klar	0.38±0.0	0.007

Tabell 4. Resultat av kvicksilveranalyser på LAKVATTEN b) efter lakning 24 timmar

Lakvatten b) 0.05 M H₂SO₄ s.p. i milli Q-vatten

Aska: lakvatten = 1:100 (v.f.) = 5 g prov: 500 g lakvatten

Skakningstid = 1 dygn

Sedimentationstid = 1 dygn, 8 dygn, 14 dygn

Prov	Uppvägda prov g	Karakteristik av lakvatten efter lakning Sedimentationstid (dygn)						Hg/lakvatten		% Hg utlakat	
		1		8		14		1	14	1	14
		pH	klarhet	pH	klarhet	pH	klarhet	µg/l		%	
1 LFA-Linköping	5.08	ej mätt	klar	2	klar	3.5	klar	0.0	ej mätt	0.0	ej mätt
2 LFGC-1 Linköping FGC rökgasrening	5.05	"	klar	3	klar	3.5	klar	0.0	ej mätt	0.0	ej mätt
3 MFFA-Malmö Flyg+F	5.17	"	koloidal	3.5	klar*	5	klar	18.50±0.82	0.82±0.02	2.2	0.1
4 HP2-FGC Högdalen Panna 2-FGC (rök- gasrening) filterkakor	5.14	"	klar	1	klar	1	klar	19.50±0.16	ej mätt	0.4	ej mätt

* Efter några dagar hade det uppstått en ny vit fällning och lösningen blivit klar.

Tabell 5. Lakbarhet enligt metod c) - e),
aska : lakvatten = 1:5

Prov	c) Milli Q-vatten			d) 0.0005 M H ₂ SO ₄			e) 0.05 M H ₂ SO ₄		
	pH	Klarhet	Halt µg/l	pH	Klarhet	Halt µg/l	pH	Klarhet	Halt µg/l
1	10	Koll.	0.0	10	Klar	0.0	10	Klar	0.0
2	10	Koll.	42.0	10	Koll.	10.4	10	Koll.	22.2
3	10	Koll.	28.0	10	Koll.	5.2	10	Koll.	18.6
4	7	Koll.	8.4	8	Koll.	21.6	ej mätt		-

Anm. De flesta lösningarna var kolloidala. Svårt att ta vätske-prover utan partiklar, vilket framgår av variationerna i tabellen.

Tabell 6. Analys av absorptionslösning efter temperering.

Prov	Vattenlösliga abs. i Milli Q ($\mu\text{g/g}$)	Ej vattenlösliga abs. i KMnO_4 ($\mu\text{g/g}$)
1	0	0.09±0.005
2	0	39.1±0
3	(0.002±0.004) 0	74.8±2
4	0.048±0	356±8

Värdena antyder att allt kvicksilver som avgått vid temperering är elementärt. Man kan dock ej utesluta att vattenlösliga former reducerats i vattenflaskan och därefter övergått till KMnO_4 -flaskan.

B I L A G A 2

LARS-OWE KJELLER
Umeå Universitet
901 87 UMEÅ

1986-04-16

Umeå 86-04-15

Statens Geotekniska Institut
Att: Lars Hartlen

Resultat av dioxinanalyser vid lakningsförsök Lindköping

	<i>Blank</i>	<i>HP3/FGD</i>	<i>HP2FA</i>	<i>HP2-GA</i>
MPR 539:	1	2	3	4
2.3.7.8-TCDF	<0.4	<0.5	<0.5	<0.6
Tot. TCDF's	ND	ND	ND	ND
2.3.7.8-TCDD	<0.7	<0.8	<0.8	<1.0
Tot. TCDD's	ND	ND	ND	ND
1.2.3.4.8-/ 1.2.3.7.8-PnCDF	<1.1	<1.4	<1.3	<1.7
2.3.4.7.8-PnCDF	<1.1	<1.4	<1.3	<1.7
Tot. PnCDF's	ND	ND	ND	ND
1.2.3.7.8-PnCDD	<1.7	<2.1	<2.0	<2.5
Tot. PnCDD's	ND	ND	ND	ND
1.2.3.4.7.9-/ 1.2.3.4.7.8-HxCDF	<2.8	<3.4	<3.3	<4.1
1.2.3.6.7.8-HxCDF	<2.8	<3.4	<3.3	<4.1
1.2.3.7.8.9-HxCDF	<2.8	<3.4	<3.3	<4.1
2.3.4.6.7.8-HxCDF	<2.8	<3.4	<3.3	<4.1
Tot. HxCDF's	ND	ND	ND	ND
1.2.3.4.7.8-HxCDD	<4.7	<6.0	<5.7	<7.1
1.2.3.6.7.8-HxCDD	<4.7	<6.0	<5.7	<7.1
1.2.3.7.8.9-HxCDD	<4.7	<6.0	<5.7	<7.1
Tot. HxCDD's	ND	ND	ND	ND
Samtliga värden i pg/dm ³				
ND = Ej detekterat.				
Upparbetnings recavory.				
2.3.7.8-TCDF %	83	80	84	81
Provtagnings recavory.				
2.3.7.8-TCDD %	35	4	65	43
1.2.3.7.8-PnCDD %	35	7	41	28
1.2.3.6.7.8-HxCDF %	28	ND	37	33

B I L A G A 3

ANALYS AV ORGANISKA ÄMNEN I LAKVATTEN

H. Boren, B. Lundgren, R. Sävenhed och B. Wigilius.
Tema-Vatten, Universitetet i Linköping, 581 83 Linköping

Inledning

Två vattenprover, A och B, om vardera 1 l vatten erhöles för analys av organiska ämnen. Prov A hade passerat en kolonn med rester efter söpförbränning. Prov B var ett referensvatten med samma ursprung som prov A men det hade ej passerat kolonnen med förbränningsrester.

Analysstrategin baserades på teorin att differansen i innehåll av organisk substans skulle bestå av ämnen lakade ur förbränningsresterna. För att möjliggöra en analys med gaskromatografi/masspektroskopi krävs att de organiska föreningarna koncentreras. Detta utfördes med två oberoende och kompletterande metoder, stripping respektive vätske-vätske extraktion.

Strippingteknik är en dynamisk head-space teknik som är synnerligen lämplig för opolära föreningar med kokpunkt upp till 350⁰ C. Kolväten och halogenerade kolväten koncentreras mycket effektivt och kan utan problem analyseras i koncentrationer kring i ng/l. Även mer polära föreningar som estrar och alkoholer koncentreras effektivt och till och med vissa fenoler kan analyseras i koncentrationer kring i ug/l.

Vätske-vätske extraktion är en mer generell teknik för analys av organiska ämnen, men blanknivån är något högre för denna teknik.

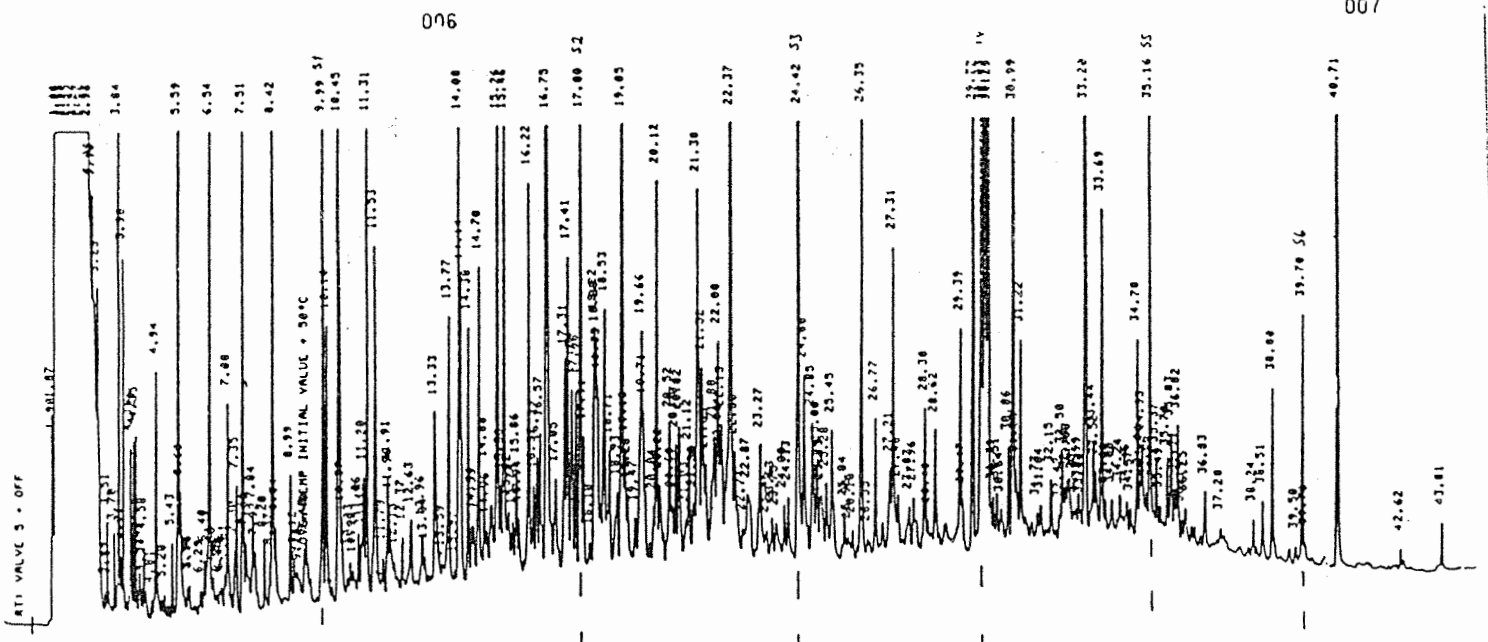
Utförande

Stripping: 100 ml av prov A resp B späddes till 1 l med laboratoriefremställt blankvatten. Till proverna sattes intern standard (S1 - S7, 7 st 1-kloralkaner med 6 till 18 kolatomer, 50 ng av varje). Vardera provet tempererades vid 60⁰ C, varvid renad kvävgas genombubblades med ett flöde av 1 l/min. Gasen passerade ett filter av 1,5 mg aktivt kol där de organiska föreningarna adsorberades. Efter 2 timmar extraherades filtret med 20 ul organiskt lösningsmedel varvid ett extrakt erhöles som analyserades utan vidare indunstning.

Vätske-vätske extraktion: 500 ml av prov A resp B späddes till 1 l med blankvatten. Proverna extraherades under 10 min med 100 ml nydestillerad metylenklorid. Faserna separerades och resterna av vatten eliminerades genom utfrysning. Till extrakten sattes intern standard (S1 - S7, 500 ng av varje). Den organiska fasen indunstades i två steg till en slutvolym av 100 ul.

Gaskromatografi: Extrakten analyserades med högupplösande gaskromatografi och flamjonisationsdetektion på en kolonn från J&W 60m x 0,32mm, dimetylsilikon. Temperaturprogram: 30⁰ i 5 min. 5⁰/min, 250⁰ i 10 min. Injektionsteknik: splitless.

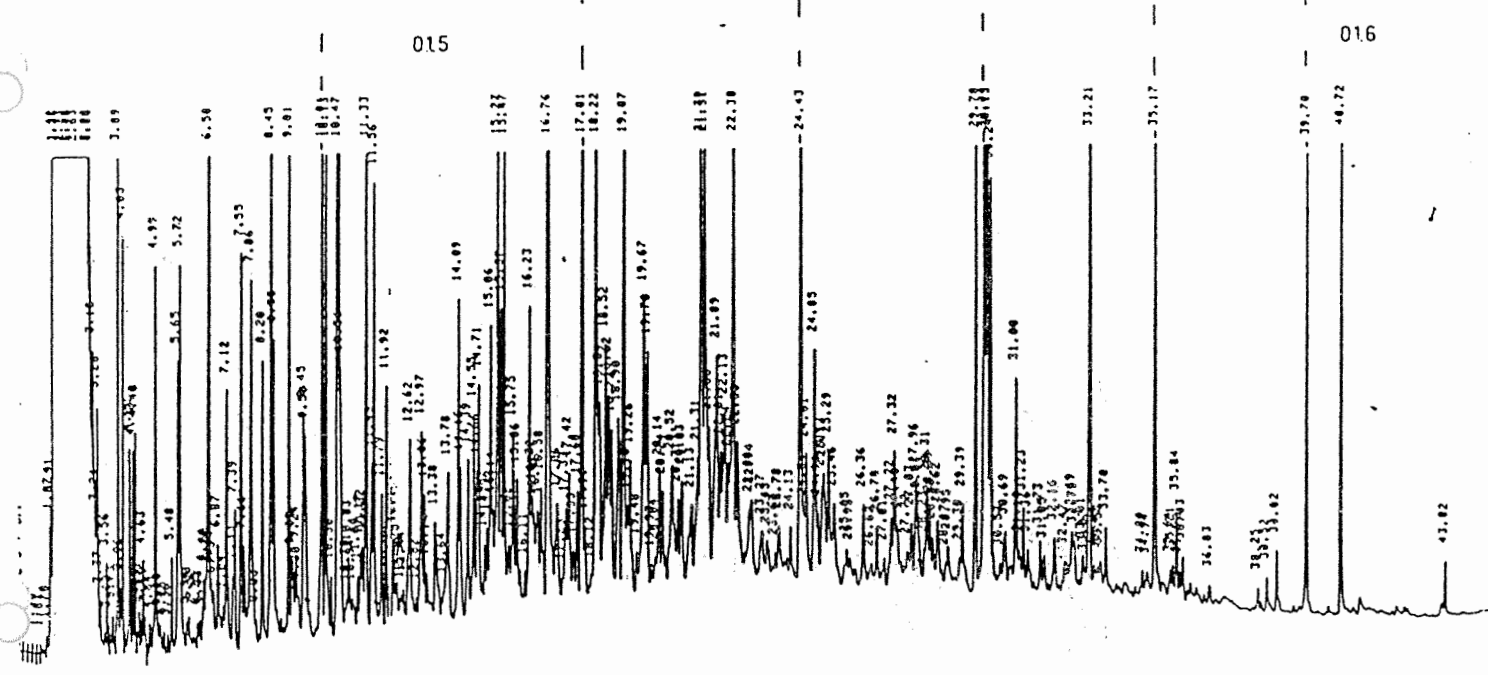
A



016

007

B



015

016

Fig 1. Strippingkromatogram av A: lakvatten och B: referensvatten. S1-S7 är standardföreningar som tillförts före analysen