

Tillämpning av avfallsförordningen SFS 2001:1063 Bidrag till kunskapsbasen avseende förbrännings- rester

Rolf Sjöblom

Tillämpning av avfallsförordningen SFS 2001:1063

**Bidrag till kunskapsbasen avseende förbrännings-
rester**

**Implementation of the Swedish ordinance of waste
SFS 2001:1063**

**Contribution to the knowledge base on residues
from combustion and incineration**

Rolf Sjöblom
Tekedo AB

Projektnummer Q6-617

VÄRMEFORSK Service AB
101 53 STOCKHOLM · Tel 08-677 25 80
Mars 2009
ISSN 1653-1248

Abstract

Värmeforsk har tidigare gett ut en vägledning för klassificering av förbränningsrester enligt avfallsförordningen (SFS 2001:1063). Eftersom de ämnen som finns i askor har en komplicerad kemisk form som inte återfinns i databaser över olika ämnens farlighetsegenskaper måste tolkningar göras. För varje grundämne av intresse definieras därför en så kallad referenssubstans vars farlighetsegenskaper är kända och där substansen återspeglar grundämnets verkliga egenskaper i förbränningsrester på ett försiktigt sätt. Detta innebär att försiktighetsprincipen tillämpas, eftersom farligare egenskaper antas i stället för de verkliga.

Rapporten innehåller en kunskapssammanställning över naturliga och antropogena analogier samt fasbildning i aska. Resultatet av analysen är att tidigare val av referenssubstanser innebär en betydligt större försiktighet än vad som tidigare kunnat visas. Rapporten innehåller också komplettering av klassningsmetodiken med avseende på bl a räknesceman, hantering av EWC-koder, provtagning och provberedning samt ekotoxicitet. Vid studier av andra länder inom EU har ingen liknande metodik som är specifik för förbränningsrester påträffats.

Sammanfattning

Avfallsförordningen (SFS 2001:1063) styr hur avfall får hanteras och i vissa fall också hur det får deponeras. Alla innehavare av avfall är skyldiga att känna till dess klassning. De ämnen som finns i askor har en komplicerad kemisk form som inte återfinns i databaser över olika ämnens farlighetsegenskaper. Därför måste tolkningar göras. Värmeforsk har därför tidigare gett ut en vägledning för klassificering av förbränningsrester. Enligt denna definieras för varje grundämne av intresse en så kallad referenssubstans vars farlighetsegenskaper är kända och där substansen återspeglar grundämnets verkliga egenskaper i förbränningsrester på ett försiktigt sätt.

Syftet med denna rapport är att göra en fördjupad informationssökning och genomgång av förekomstformer, att komplettera den tidigare klassningsmetodiken samt att söka utbyta erfarenheter med andra länder inom EU. Denna rapport bygger således på den tidigare klassningsrapporten¹, och det förutsätts att innehållet i denna är känt för läsaren.

Genomgången av förekomstformer har visat bl a följande:

- Förbränningsrester omvandlas vid kontakt med vatten och luft i hög grad till nya ämnen. Omvandlingarna sker i många fall i mer än ett steg och kan ibland ta lång tid.
- För många askor, kanske flertalet, innebär dessa omvandlingar att pH sänks från >12 till <10 utan att karbonatisering behöver bidra till detta.
- Spårämnen bildar i mindre utsträckning egna faser (d v s faser i vilka de ingår som huvudelement) och förekommer i huvudsak i fast lösning i de mineral som bildas av de element som finns i de högsta halterna.
- Spårämnen ingår främst i järn-mangan-(hydr)oxider och skikt-silikater (inklusive glimrar och leror) men också i karbonater och sulfater.
- Omvandlingar i första steget samt med dessa sammanhängande pH-sänkningar kan för några element - antimon, arsenik, molybden, krom och vanadin - innebära att man får en högre tillgänglighet till vattenfasen. Denna är troligen temporär, och den långsiktiga bindningen innebär en låg tillgänglighet, särskilt för krom och vanadin.
- I övrigt sker redan efter måttliga härdnings- och åldringstider en god fastläggning.
- De viktigaste faserna för fast löslighet är svårkaraktäriserade, och det är också svårt att experimentellt studera spårämnen i fast lösning.
- Av dessas skäl är det också krävande att utföra tillräckligt realistiska termodynamiska beräkningar avseende tillgänglighet.

¹ Adler P, Haglund J-E, Sjöblom R. *Vägledning för klassificering av förbränningsrester enligt Avfallsförordningen*. Värmeforsk, Miljöriktigt användning av askor 866, maj, 2004.

För klassningsmetodiken innebär detta bland annat följande:

- Tidigare definierade referenssubstanter bekräftas. Detta inkluderar zink i form av zinksilikat och zink-järn-(hydr)oxid, vilket identifierats i en separat rapport
- Marginalerna d v s försiktigheten är väsentligt större än vad som kunnat visas tidigare och det står nu klart att det finns ett antal mindre pessimistiskt valda kandidater som skulle kunna användas i stället.

Metodiken uppdateras också med följande:

- Nya räknesceman baserade på uppgifter i aktuella databaser
- Rekommendationer om hur man bedömer EWC-koder samt hanterar vissa frågor kring enkla och dubbla ingångar
- Med den utökade kunskapen om de kemiska formerna efter en viss tids åldring kan de långsiktiga miljöeffekterna bedömas betydligt bättre. Nya kandidater till referenssubstanter identifieras.
- Dock föreslås att man fortsättningsvis använder i stort sett samma referenssubstanter som tidigare och att tillförlitlighetsmarginalerna sålunda ökas. För zink föreslås dock franklinit (med ideal sammansättning $ZnFe_2O_4$) användas i enlighet med en särskild separat utredning. För nickel och krom med flera ämnen i olivinsand föreslås olivin användas som referenssubstans.
- Inga förändringar föreslås emellertid beträffande tillvägagångssättet för klassning med avseende på ekotoxicitet (bortsett från uppdatering m a p nya uppgifter i databaserna), men baserat på sakunderlaget görs bedömningen att klassningsmetoden troligen innebär att en tio gånger strängare gräns innehålls i praktiken jämfört med den frivilliga som ansätts. (Detta beror som redan nämnts på försiktigheten i de antaganden som gjorts).
- Vikten av att prover åldras före undersökning redovisas.

Värmeforsks klassningsmetodik grundar sig på de ingående ämnens farlighetsegenskaper och möjliggör därmed att intentionerna i avfallsförordningen förverkligas. Detta är ett framsteg jämfört med tidigare då klassning gjordes enbart utgående från hur man namngav avfallet. Vid kontakter med andra länder inom EU har inte påträffats att man för förbränningsrester skulle göra någon närmare analys enligt motsvarande vår bilaga 3 i avfallsförordningen, d v s enligt något som liknar Värmeforsks klassningsmetodik.

Executive Summary

Contents (in translation)

CONTENTS

1	INTRODUCTION	1
1.1	BACKGROUND	1
1.2	SCOPE AND DISPOSITION OF THE MATERIAL IN THE REPORT	2
1.3	HELP ON HOW TO READ THIS REPORT	3
1.4	FORESEEABLE CHANGES IN LEGISLATION AND REGULATION	4
2	ORDINANCE OF WASTE AND ITS IMPLEMENTATION SO FAR E T C	7
2.1	RULES FOR CLASSIFICATION AND HANDLING OF WASTE	7
2.2	BRIEF SUMMARY OF VÄRMEFORSK'S METHOD FOR 10 CLASSIFICATION OF WASTE	10
3	FORMS OF OCCURRENCE	13
3.1	INTRODUCTION	13
3.2	THE DEVELOPMENTS OF THE TECHNIQUES FOR INVESTIGATION E T C	16
3.2.1	Analysis of trace elements in water	16
3.2.2	Chemical structure and analysis of solid phases	16
3.3	NATURAL AND ANTHROPOGENIC ANALOGIES	19
3.3.1	Introduction	19
3.3.2	Nodules at the bottoms of seas e t c	20
3.3.3	Potassium and caesium	24
3.4	CHEMICAL COMPOSITION AND SOLID PHASE DEVELOPMENT IN ASH	31
3.4.1	Chemical composition	31
3.4.2	Solid phase development during incineration and combustion	31
3.4.3	Solid phase development after contact with water and air	36
3.5	OLIVINE SAND	43
3.6	FORMS OF OCCURRENCE FOR SPECIFIC ELEMENTS	46
3.6.1	Introduction	46
3.6.2	Reference substances for the quantified criteria	47
3.6.3	Conclusions	56
4	SUPPLEMENTS TO THE TECHNIQUE FOR CLASSIFICATION	57
4.1	INTRODUCTION	57
4.2	NEW SCEMES FOR FIGURING	57
4.3	ABOUT EWC-CODES AND MIRROR ENTRIES	59
4.3.1	Regulations e t c	59
4.3.2	Technical prerequisites and conditions	64
4.3.3	Analysis and conclusions	66
4.4	SUBSTANCE THAT CAN GIVE RISE TO ANOTHER SUBSTANCE (H13)	67
4.5	FLAMABLE AND POISOUS GASES	68
4.6	ABOUT SAMPLING AND SAMPLE PREPARATION INCLUDING AGEING 70 OF SAMPLES	70
4.7	ABOUT ECOTOXICITY	70
5	CLASSIFICATION IN OTHER EUROPEAN UNION COUNTRIES	74
6	REFERENCES	76
Appendix A:	Environmental qualification of ash from wood-based recycled fuels for utilization in covers for landfills	A-1
Appendix B	Classification of waste according to the European Union Directive 91/689/EEC on hazardous waste from a Swedish application perspective	B-1

Background

District heating supplies about 50 % of the heating required in Sweden for domestic and other buildings at a total capacity of 50 TWh/year. Large quantities of heat are also generated at paper mills. The vast majority of such heating comes from wood based fuels, including virgin fuels, recycled fuels, by-products from paper mills and waste. The latter includes about two Mtonnes of domestic waste which are incinerated annually and which correspond to about half of all domestic waste generated. The total volume of ash generated exceeds 1 Mtonne and constitutes by far the largest category of waste deposited at municipal landfills.

All owners of such residues are obligated by Swedish legislation to know and to be able to show the appropriate classification in accordance with the *ordinance of waste* (*Avfallsförordningen*, SFS 2001:1063) which is the Swedish implementation of the European Union Directive 91/689/EEC on hazardous waste. This directive is implemented in the national legislation in all the European Union countries, and thus the issue of proper classification of residues from incineration and combustion is a universal obligation within the Community.

The ordinance of waste is relevant for the handling and management of the waste, and in some cases also for the acceptance for disposal at a landfill for non-hazardous waste.

The ordinance of waste refers primarily to the EWC codes (EWC = European Waste Catalogue) but the fundamental determiner is whether or not the waste in question has hazardous properties. The EWC codes may have so-called mirror entries as a guide, which means that the type of waste in question must be assessed based on its properties. However, even in the absence of mirror entries, the owner is obligated to know if the waste has any of the hazardous properties, and, if so, classify the waste as hazardous regardless of the EWC code.

The method to be used according to the ordinance of waste for determining whether or not a particular batch of waste has any of the hazardous properties resembles – but is not identical to – the legislation for labelling of chemical products. There is an underlying assumption that the waste may be assessed as a preparation, i e as if it had been prepared by mixing a number of substances having certain properties. Each of these substances is assumed to appear in the data bases for hazardous substances and to have been ascribed certain so-called risk phrases. The term “risk phrase” appears in the legislation for the labelling of chemical products. It has identically the same meaning as the term “R-value” that appears in the ordinance of waste.

In the legislation for labelling of chemical products, the risk phrases together with the abundance of the various substances determine the label to be used for a preparation. Similarly, there appears to be an underlying assumption that the R-values together with some interpretation of the concept of abundance should be used to assess whether a batch of waste is hazardous or not.

For organic constituents in incineration and combustion residues this approach works reasonably well, and does not need any special interpretation.

The inorganic constituents in ash have a very complex chemistry, however. What phases are formed is dictated mainly by the contents of elements of highest abundance. There are large areas of solid solution, and most of the trace elements appear as “impurities” in the phases formed by the major ones. This implies that their availability to potentially harm health and environment depends on the dissolution properties of the respective major phases.

It might be tempting to conclude that an ash is not hazardous if none of its phases are represented in the data bases on hazardous substances. However, the Swedish Utilities as well as their branch organisations, *Thermal Engineering Research Institute* (Värmeforsk²) and *Swedish Waste Management* (Avfall Sverige) are anxious to comply with the intent as well as the letter of the legislation. Therefore, the opposite approach was taken, namely to assume that every atom of a potentially harmful element appears in a so-called reference substance, the properties of which would represent the actual properties in a conservative manner.

This approach was substantiated in a guidance document published by both the *Thermal Engineering Research Institute* (Värmeforsk) and *Swedish Waste Management* (Avfall Sverige)

- Adler P., Haglund J-E., and Sjöblom R., 2004. *Guidance for classification of incineration residues according to the Ordinance of waste*. (In Swedish). The Swedish Thermal Engineering Research Institute, Report 866.
- Adler P., Haglund J-E., and Sjöblom R., 2005. *Guidance for classification of incineration residues according to the Ordinance of waste*. (In Swedish). RVF³ rapport 2005:01. (This report is identical to Adler et al 2004).

This and associated work has also been published internationally:

- Sjöblom R, Tham G, Haglund J-E och Sjöö C. *Environmental qualification of ash from wood-based recycled fuels for utilization in covers for landfills*. Kalmar ECO-TECH '05 and The Second Baltic Symposium on Environmental Chemistry, Kalmar, Sweden, November 28-29, 2005. See also Appendix (Bilaga) A of the present report.
- Sjöblom R, Tham G, Haglund J-E and Ribbing C. *Classification of waste according to the European Union Directive 91/689/EEC on hazardous waste from a Swedish application perspective*. CIWM Conference 12-16 June 2006, Paignton, Torbay, United Kingdom. See also Appendix (Bilaga) B of the present report.

² Värmeforsk has a special programme for research, development and demonstration regarding the utilisation of ash called “*Värmeforsk's programme Environmentally friendly use of non-coal ashes*”.

³ RVF is now called *Swedish Waste Management* (Avfall Sverige)

The present report

The purpose of the work underlying the present report is to follow up and further develop the method described above, especially in the following areas:

- a Actual chemical forms of the trace elements and their properties with regard to chemistry as well as health and environment. This should be investigated and described in considerably higher detail than previously since it is essential that the conservatism in the selection of reference substances is not arguable. (This is described in Section 3 in the present report).
- b The method for classification should be supplemented with regard to the experiences gained in the classifications made. (This is described in Section 4 in the present report).
- c Follow-up and information exchange with regard to the developments in other European Union countries. (This is described in Section 5 in the present report).

The work has been enthusiastically and perseveringly supported by a reference group comprising the following persons:

Jan-Erik Haglund	Söderenergi AB
Romel Makdessi	E.ON Värme Sverige AB, Händelöverket
Mats Bäck	Sundsvall Energi
Björn Lood	Stora Enso Hylte AB
Gustav Tham	Telge AB
Claes Ribbing	Thermal Engineering Research Institute, Ash Programme Manager, affiliated to the reference group.

Their generous support is gratefully acknowledged.

The European Union Directive 91/689/EEC on hazardous waste was superseded in November 2008 by the new frame directive of waste (*Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives*). The implementation into Swedish legislation will take place not later than December 2010. There are also changes taking place in the area of labelling of chemical products and this may also influence the regulation in the near future.

The present report is, however, based solely on the present Swedish legislation and regulation.

The results from the analysis of forms of occurrence include the following:

- Residues from incineration and combustion largely form new phases and compounds on contact with water and air. In many cases, the transformations take place in stages and can sometimes take a long time.
- For many ashes, these transformations imply that the pH is lowered from > 12 to < 10 even without any carbonation.

-
- The trace elements form phases of their own (i.e. phases where they are the major elements) only to a lesser degree. Instead, they occur mainly in the form of solid solution in the minerals that are formed by the major elements.
 - The trace elements occur mainly in iron-manganese-(hydr)oxides and phyllosilicates (in which the silicates form sheet structures) such as micas and clays. The trace elements may also occur in the form of solid solution in carbonates and sulphates.
 - The first step of such transformations together with the associated lowering of the pH may for some elements, such as antimony, arsenic, molybdenum, chromium and vanadium, imply that the availability to the water phase increases. This effect is probably temporary in nature. The long term bonding implies a low availability, especially for chromium and vanadium.
 - Otherwise the availability becomes substantially lower on ageing, even at early stages.
 - The phases of highest significance for the availability are difficult to characterize. It is also difficult to study trace elements in solid solution.
 - For these reasons it is also daunting to carry out sufficiently realistic thermodynamic calculations of availability.

This implies the following for the classification method:

- The previously identified reference substances are confirmed. This includes that zinc in the form of zinc silicate and zinc-iron-(hydr)oxide. This is identified in the following report:
Sjöblom R. Basis for selection of reference substance for zinc in classification according to the ordinance of waste (SFS 2001:1063). In Swedish (Original title: Underlag för val av referenssubstans för zink inför klassning enligt Avfallsförordningen). Avfall Sverige. Rapport F2007:03. ISSN 1103-4092.
- The margins i.e. the conservatism in the previous selection of reference substances is considerably greater than what has been shown previously. It is now obvious that a number of less pessimistically selected substances might be used instead.

The method is also updated with the following:

- New schemes for figuring based on presently valid data bases.
- Recommendations on how to use EWC-codes including issues related to mirror entries.
- Identification of candidates for new reference substances.
- It is proposed that the same reference substances be used as before, thus increasing the reliability margins. It is proposed, however, that franklinite (with the ideal composition ZnFe_2O_4) be used, in accordance with a special investigation (see above). It is also proposed that for nickel and chromium and other elements in olivine that olivine be used as reference substance.

- No modifications are proposed with regard to the scheme for figuring regarding ecotoxicity (with the exception that changes due to up-dating of the data bases are included). It is assessed, based on the compilation and analysis in this report, that the classification method probably implies that a ten times harsher limit is met in practice, in comparison with the voluntary one found pertinent in the previous report (which is 2,5 % figured as a sum by weight).
- The importance of proper ageing of samples is also emphasised and described.

Värmeforsk's method for classification is based on the dangerous properties of the elements present, and is thus enabling the implementation of the intentions in the ordinance of waste. This is a clear step forward in comparison with earlier practice when the classification was solely based on what name was given to the waste. Contacts have been taken with other European Union countries in order to exchange information. No case has been found, however, where any special method has been developed in order to classify residues from combustion and incineration.

Innehållsförteckning

1	INLEDNING	1
1.1	BAKGRUND	1
1.2	UPPDRAG SAMT UPPLÄGGNING AV RAPPORTEN	2
1.3	LÄSANVISNING	3
1.4	KOMMANDE FÖRÄNDRINGAR.....	4
2	AVFALLSFÖRORDNINGEN OCH DESS TILLÄMPNING HITTILLS M M	7
2.1	REGLER KRING KLASSIFICERING OCH HANTERING AV AVFALL	7
2.2	KORT SAMMANFATTNING AV VÄRMEFORSKS KLASSNINGSMETODIK	10
3	FÖREKOMSTFORMER	13
3.1	INLEDNING	13
3.2	UNDERSÖKNINGSTEKNIKERNAS UTVECKLING M M.....	16
3.2.1	Analys av spårämnen i vatten	16
3.2.2	Strukturell uppbyggnad samt analyser av fasta faser	16
3.3	NATURLIGA OCH ANTROPOGENA ANALOGIER	19
3.3.1	Inledning	19
3.3.2	Noduler på havsbotten m m	20
3.3.3	Kalium och cesium	24
3.4	KEMISK SAMMANSÄTTNING SAMT FASBILDNING I ASKA.....	31
3.4.1	Kemisk sammansättning	31
3.4.2	Fasbildning i förbränningsanläggningen.....	31
3.4.3	Fasbildning vid kontakt med vatten och luft	36
3.5	OLIVINSAND	43
3.6	FÖREKOMSTFORMER FÖR SPECIFIKA ÄMNEN	46
3.6.1	Inledning	46
3.6.2	Referenssubstanser för de kvantifierade kriterierna	47
3.6.3	Slutsatser.....	55
4	KOMPLETTERING AV KLASSNINGSMETODIKEN	57
4.1	INLEDNING	57
4.2	NYA RÄKNESCHEMAN.....	57
4.3	OM EWC-KODER OCH DUBBLA INGÅNGAR.....	59
4.3.1	Myndighetsregler m m	59
4.3.2	Tekniska förutsättningar och förhållanden	64
4.3.3	Analys och slutsatser.....	66
4.4	ÄMNE SOM KAN GE UPPHOV TILL ANNAT ÄMNE (H13)	67
4.5	BRÄNNBARA OCH GIFTIGA GASER	68
4.6	OM PROVTAGNING OCH PROVNING SAMT ÅLDRING AV PROVER	69
4.7	OM EKOTOXICITET	70
5	KLASSNING I ANDRA EU-LÄNDER	74
6	LITTERATURREFERENSER	76

Bilagor

A KONFERENSBIDRAG: ENVIRONMENTAL QUALIFICATION OF ASH

B KONFERENSBIDRAG: CLASSIFICATION OF WASTE ACCORDING TO THE EUROPEAN UNION DIRECTIVE

Bilagorna A och B avser följande internationella konferensbidrag:

- A Sjöblom R, Tham G, Haglund J-E och Sjöo C. *Environmental qualification of ash from wood-based recycled fuels for utilization in covers for landfills*. Kalmar ECO-TECH '05 and The Second Baltic Symposium on Environmental Chemistry, Kalmar, Sweden, November 28-29, 2005.
- B Sjöblom R, Tham G, Haglund J-E and Ribbing C. *Classification of waste according to the European Union Directive 91/689/EEC on hazardous waste from a Swedish application perspective*. CIWM Conference 12-16 June 2006, Paignton, Torbay, United Kingdom.

1 Inledning

1.1 Bakgrund

Avfallsförordningen (SFS 2001:1063)[1] styr hanteringen av avfall samt i vissa fall även tillåtlighet att lägga på deponi. Enligt avfallsförordningen skall allt avfall klassas som antingen farligt avfall eller icke farligt avfall, och resultatet av denna klassning är i hög grad styrande för förutsättningarna att använda restprodukten i fråga samt att lägga upp den på deponi.

För denna klassning utgår avfallsförordningen delvis från det system som tillämpas för märkning av kemiska produkter. Detta är inte anpassat för askor, och särskilt inte för de oorganiska ämnena. För dessa återfinns nämligen inte de verkliga ämnena i de databaser över farliga ämnen som rutinmässigt används när man skall märka kemiska produkter. Därför är det i praktiken omöjligt att tillämpa avfallsförordningen utan att tolka den.

En sådan tolkning av avfallsförordningen har gjorts i Värmeforsks rapport 866 ”*Vägledning för klassificering av förbränningsrester enligt avfallsförordningen*”[2]. Metodiken baserar sig på användning av referenssubstanser vilka återfinns i databaserna och vilka representerar de verkliga ingående ämnena på ett konservativt sätt.

Metodiken har tillämpats på ett stort antal värmeverk och exempelvis har Tekedo AB utfört klassningar vid mer än 20 anläggningar. Den erfarenhet som vunnits i de olika klassningarna har successivt utnyttjats i det fortsatta arbetet.

Även om ett stort antal klassningar sålunda har kunnat utföras med gott resultat är det viktigt att notera att processen är skör. Visserligen har metodiken tagits fram i medverkan från representanter från Naturvårdsverket samt med successiv inarbetning av svar på frågor från Länsstyrelser och Kommunala Nämnder, men den är ändå bara en branschrekommendation. Det starkaste stödet finns i ett domskäl från Miljööverdomstolen i Stockholm där man konstaterar att redovisning enligt metodiken i fråga godtagits.[3]

Det råder ändå en stor osäkerhet på alla håll – och även hos myndigheter - beträffande hur metodiken ska tillämpas.

Som ett exempel kan nämnas H14 ekotoxicitet där det inte finns något kvantifierat krav, bara ett okvantifierat. Det skulle därmed kunna försvaras att inte alls redovisa ekotoxicitet, men enligt Värmeforsks metodik har man valt att i en jämförelse med vad som föranleder märkning med farokod enligt Kemikalieinspektionens regler i stället hantera detta okvantifierade krav något strängare än de kvantifierade. Detta innebär att branschen frivilligt tagit på sig en summagräns för ekotoxiska ämnen som uppgår till 2,5 %.

En tio gånger lägre gräns har emellertid rekommenderats⁴ på en webbsida hos Naturvårdsverket, men denna rekommendation har inte drivits på något systematiskt sätt⁵ och inte heller uppfattats som att den ska tolkas drakoniskt⁶.

En strikt tillämpning av denna rekommendation med en lägre gräns i kombination med de försiktighetsmarginaler som är inlagda i Värmeforsks klassningsmetodik skulle nämligen innebära att de flesta askor, inklusive rena bioaskor, skulle klassas som farligt avfall.

Parallellt med det arbete vars resultat redovisas nedan har Askprogrammet inom Värmeforsk och Avfall Sverige med flera samt Naturvårdsverket – den senare i kontakt med andra myndigheter inom EU - finansierat biologiska tester avseende ekotoxicitet och resultatet från en första etapp har nyligen publicerats[4]. För närvarande pågår arbete med biologiska tester i en andra etapp, och det finns förhoppningar från många håll om att dessa arbeten ska leda till en vetenskapligt välgrundad gränssättning avseende ekotoxicitet.

1.2 Uppdrag samt uppläggning av rapporten

Syftet med det uppdrag vars resultat redovisas i denna rapport är att följa upp och vidareutveckla Värmeforsks klassningsmetodik[2]. Behoven avser främst följande områden:

- a Förekomstformer och deras egenskaper avseende såväl kemi som miljö och hälsa. Insatsen avser en betydande fördjupning i förhållande till rapporten med Värmeforsks klassningsmetodik[2], eftersom det är av avgörande betydelse för metodikens användbarhet att försiktigheten i ansatsen inte ska kunna i frågasättas. Detta redovisas i Avsnitt 3.
- b Komplettering av metodiken med hänsyn till de erfarenheter som vunnits i de klassningar som utförts. Detta redovisas i Avsnitt 4.
- c Kännedom och uppföljning om förhållandena i andra EU-länder samt informationsutbyte. Detta redovisas i Avsnitt 5. Presentationer som hållits vid ett par tillfällen på internationella möten redovisas i Bilagorna A och B.

Arbetet med att vidareutveckla grunden för valet av referenssubstanser samt metodiken i stort föranleds även av frågor som ställts⁷ samt även vissa forskningsrapporter, t ex [5].

⁴ En sådan rekommendation är inte juridiskt bindande, vilket däremot författningar (lagar, förordningar och föreskrifter) är. Detta innebär bl a att en rekommendation inte får följas om den strider mot en författning (t ex hushållningsprincipen enligt Kap 1 § 1 i Miljöbalken).

⁵ Veterligen har inga rena bioaskor klassats som farligt avfall.

⁶ Det finns ett prejudikat genom Villkorlagen (SFS 1977:140) som krävde en "helt säker" slutförvaring av kärnavfallet. Enligt en departementspromemoria skulle lagen inte tolkas "drakoniskt", och någon sådan tolkning gjordes inte heller när lagen tillämpades.

⁷ Bl a har Naturvårdsverket i en promemoria (Dnr 641-3429-05, daterad 2005-12-05) anfört följande "Det kan ifrågasättas om antagandet att föroreningarna generellt förekommer som oxider är korrekt. Föroreningarna kan även ändra förekomstform i ett senare skede och därmed bli mer lakningsbenägna. Att åstadkomma angivna förhållanden vid lagring av askan kräver i praktiken en omsorgsfull hantering. Om förhållandena inte uppnås finns en risk att föroreningarna är mer lakningsbenägna än vad som

Arbetet har stötts av en referensgrupp som bestått av följande personer:

Jan-Erik Haglund	Söderenergi AB
Romel Makdessi	E.ON Värme Sverige AB, Händelöverket
Mats Bäck	Sundsvall Energi
Björn Lood	Stora Enso Hylte AB
Gustav Tham	Telge AB
Claes Ribbing	Värmeforsk, Miljöriktig användning av askor, adjungerad

Referensgruppen har lagt ner ett stort arbete med att sätta sig in i alla aspekter av detta komplexa område samt att analysera vad olika framtagna fakta innebär och hur de lämpligen bör presenteras. Referensgruppens arbete har varit särskilt viktigt även med hänsyn till att det inte funnits flera författare som kunnat läsa och kommentera varandras texter. Författaren är därför skyldig referensgruppen ett stort tack, men tar samtidigt på sig ansvaret för de brister som ändå finns kvar.

1.3 Läsanvisning

Rapporten är skriven på ett sådant sätt att den ska gå att läsa från början till slut utan att man ska behöva bläddra fram och tillbaka för att hitta sammanhanget. Eftersom den dels innehåller praktiska erfarenheter från klassningsarbete under några år samt en ”uppdatering” av referenssubstanserna, dels en relativt utförlig genomgång av grunderna för valet av referenssubstanserna är det oundvikligt att rapporten blir tung att läsa på detta sätt (d v s från början till slut).

Detta är emellertid inte nödvändigt, och vissa avsnitt kan man hoppa över utan att riskera att förlora särskilt mycket av sammanhanget.

Avsnitten 2.1 – 2.3 ger perspektiv på och utgör underlag för val av strategi för användning av innehållet i denna rapport. De är emellertid inte nödvändiga som underlag för förståelse av resten av texten.

Läsaren rekommenderas att först läsa Referens [2]. De som är förtrogna med denna referens kan hoppa över Avsnitt 2.4. De som inte läst Referens [2] rekommenderas läsa Avsnitt 2.4.

Avsnitten 3.2 – 3.5 utgör grunden för många av slutsatserna i denna rapport, och främst dem i Avsnitt 3.6. De som i första hand vill veta vad rapporten innebär kan hoppa över Avsnitten 3.2 – 3.5. Dessa avsnitt bygger på diverse strukturkemiska förutsättningar som knappast ingår i grundkurserna i kemi på högskolor. Den som vill närmare tränga in i det som redovisas rekommenderas därför att komplettera sin läsning med speciallitteratur. Den som i stället, eller som komplettering, vill ha en populär

antas i vägledningen. Vid användning av modellen för klassificering av askor bör det redovisas hur askan har lagrats. Om avfallet har ändrat egenskaper som innebär att klassificeringen av avfallet ändras genom lagringen, så bör detta verifieras.”

redovisning av vad som hänt i naturen med månghundraåriga rester från metallutvinning rekommenderas att läsa boken "Falugruvas Miljöhistoria"[6]

Avsnitt 4.3 går igenom i viss detalj hur man kan välja EWC-koder i olika fall. Detta avsnitt kan hoppas över av dem som förutsätter att det finns dubbla ingångar enligt avfallsförordningen, d v s klassningen ska utföras strikt enligt Bilaga 3.

1.4 Kommande förändringar

Denna rapport utgår från det som gäller i dag (mars 2009), d v s främst avfallsförordningen [1] i dess nuvarande lydelse.

Här ska dock helt kort omnämnas vilka förändringar som kan förutses under de närmaste få åren.

Den 19 november beslutade EU om ett nytt ramdirektiv för avfall[7]. Direktivet ersätter bl a Direktivet 91/689/EEC om farligt avfall, vilket ligger till grund för avfallsförordningen[1]. I de olika EU-länderna bedrivs det därför nu ett arbete med att få fram former för implementering av ramdirektivet för avfall i nationell lagstiftning. Direktivet ska vara implementerat i Sverige senast den 31 december 2010.

Den största skillnaden mot tidigare är att det nya Direktivet innehåller en ganska tydlig definition på vad som är avfall. Denna definition har egentligen redan funnits i ett par år i form av en kommunikation från Rådet till Parlamentet.[8] Definitionen framgår av Figur 1.

Ändringarna i ramdirektivet för avfall innefattar också farlighetsegenskaperna. I avfallsförordningen finns allergiframkallande inte med. Den egenskapen återfinns emellertid i det nya direktivet som H13 med följande text: *"ämnen och preparat som vid inandning eller upptag genom huden kan framkalla en överkänslighetsreaktion, så att det vid ytterligare exponering för ämnet eller preparatet uppstår karakteristiska skadliga symtom"*. Det finns dock en fotnot som anger att egenskapen i fråga bara ska beaktas om *"testmetoder finns tillgängliga"*.

Nuvarande H13 blir H15 med lydelsen *"Avfall som på något sätt efter bortskaffande kan ge upphov till ett annat ämne, t.ex. en lakvätska, med någon av de egenskaper som förtecknas ovan."*

Vidare pågår omarbetning av avfallslistan (EWC-listan),[9] och här kan man se vilka förslag som lämnas från bl a Sverige. Trots titeln handlar arbetet också om hur man ska hantera olika farlighetsegenskaper, d v s Bilaga 3 i avfallsförordningen[1].

Bilagorna två och tre i avfallsförordningen kommer således att överarbetas till den sista december 2010.

Liksom tidigare hänvisas till märkningsreglerna för kemiska produkter. Här har ett nytt system (CLP) introducerats den 20 januari 2009. Senast den 1 december 2010 måste

företagen ha gått över till den nya klassificeringsförordningen när det gäller ämnen och senast den 1 juni 2015 för blandningar.

Märkningsreglerna har således betydelse för hanteringen av en aska såväl om askan i fråga är ett avfall (via avfallsförordningen eller kommande motsvarighet) som om den är en produkt.

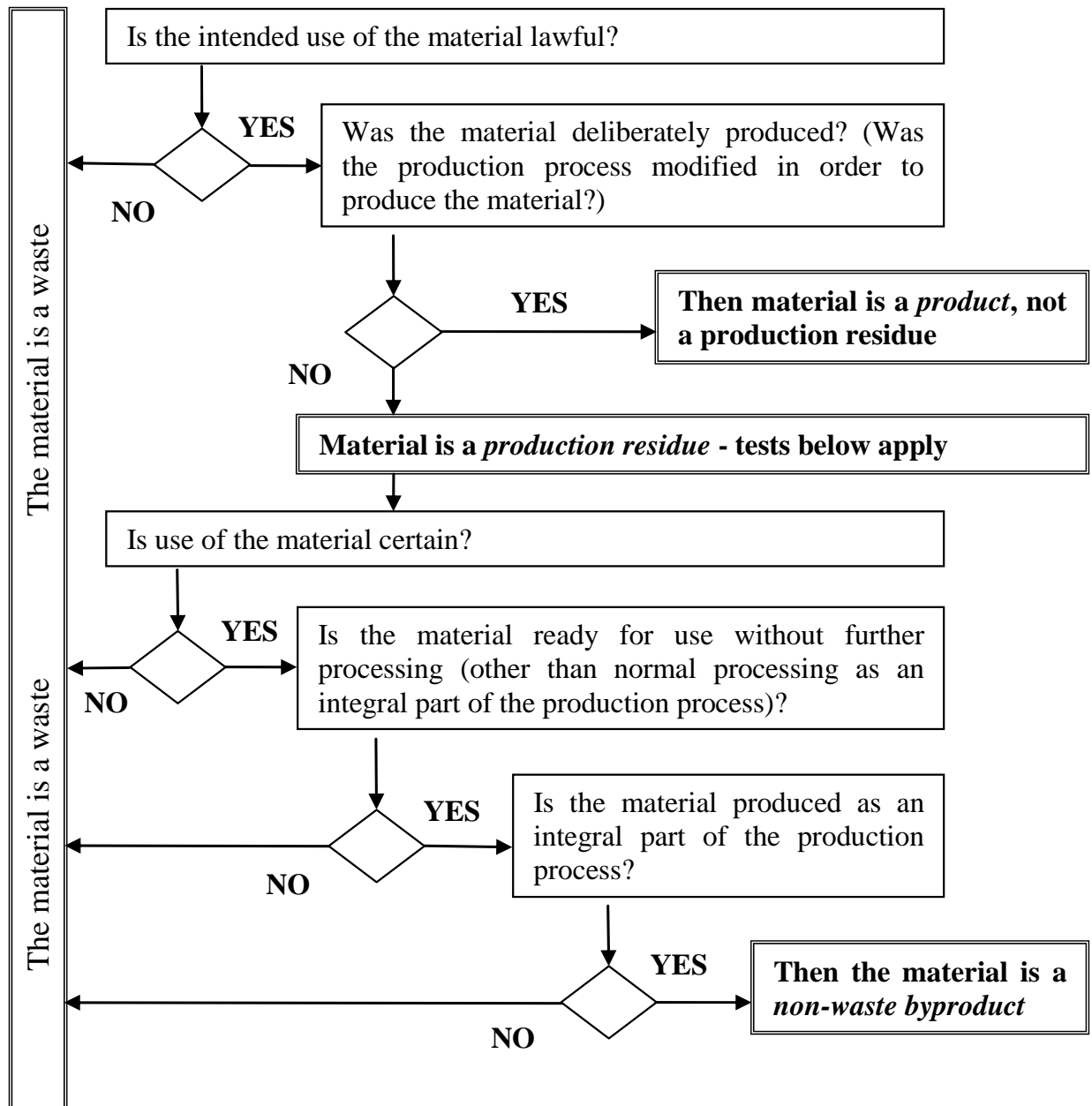


Figure 1. EU:s nya avfallsdefinition enligt [7-8].

Figure 1. The new EU definition of waste according to [7-8].

Det kan tilläggas att det finns även ett globalt system för klassificering och märkning av kemiska produkter. Det heter GHS och är beslutat av FN. GHS står för "Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals". Systemet är inte juridiskt bindande utan måste införas i form av regional eller nationell kemikalielagstiftning. GHS är infört (och införs) i europeisk lagstiftning genom CLP.

Det är viktigt att notera att dessa märkningsregler för kemiska produkter inte ersätts av REACH, utan företagen ska dokumentera såväl enligt märkningsreglerna som enligt REACH.

REACH står för Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals och avser redovisning av eventuell farlighet hos ämnen och beredningar men inte artiklar för hälsa och miljö. REACH följer ämnen och beredningar genom produktionskedjorna. Avfall ska inte registreras och redovisas enligt REACH, men man bör observera att det nya ramdirektivet för avfall innebär att mycket av det vi hittills betraktat som avfall kan komma att bedömas vara biprodukter och inte avfall, och då faller restprodukterna i fråga under REACH.

2 Avfallsförordningen och dess tillämpning hittills m m

2.1 Regler kring klassificering och hantering av avfall

Det finns olika regler beträffande bedömning och klassning av avfall samt den klassindelning som gäller för deponier. Avfall hanteras, och efter hanteringen sker antingen deponering eller återvinning.

För deponering finns tre alternativ:

- Uppläggning på deponi för inert avfall
- Uppläggning på deponi för icke farligt avfall
- Uppläggning på deponi för farligt avfall

För återvinning av askor finns många alternativ, bl a

- Användning i markanläggningar (t ex vägar)
- Återföring till skogsmark

Hanteringen av avfall styrs av avfallsförordningen[1]. Enligt denna måste en innehavare av avfall känna till vilken klassning avfallet har enligt avfallsförordningen. Det finns två möjligheter:

- farligt avfall och
- icke farligt avfall.

Hantering innefattar transport av avfall och det finns bestämmelser i avfallsförordningen[1] beträffande vad som gäller för transport av farligt avfall.

Vilket avfall som får läggas upp på vilken typ av deponi styrs (främst) av Naturvårdsverkets föreskrifter om deponering, kriterier och förfaranden för mottagning av avfall vid anläggningar för deponering av avfall[10], i fortsättningen kallad acceptanskriterierna. Observera att det inte finns något enkelt samband mellan deponiklass och klassning enligt avfallsförordningen eller acceptanskriterierna.

Avfall som klarar acceptanskriterierna för uppläggning på deponi för inert avfall får naturligtvis också läggas upp på deponi för inert avfall, och avfall som klarar acceptanskriterierna för uppläggning på deponi för icke farligt avfall får också läggas upp på deponi för icke farligt avfall, o s v.

Men sambandet är inte lika enkelt beträffande kravet på ”grundläggande karakterisering” i acceptanskriterierna. Avfall som är icke farligt avfall enligt avfallsförordningen[1] får läggas upp på deponi för icke farligt avfall utan s k ”grundläggande karakterisering” (d v s laktestning). Detta gäller enligt acceptanskriterierna[10]. En förutsättning är dock att avfallet i fråga inte samdeponeras med sådant avfall som är farligt avfall enligt avfallsförordningen[1], men som klarar kriterierna enligt acceptanskriterierna[10] för uppläggning på deponi för icke farligt avfall. Med samdeponering avses att de olika

typerna av avfall läggs i samma cell på en deponi. Det är acceptabelt att lägga de olika typerna i olika celler på samma deponi.

Ett logistikschema över ovanstående redovisas i Figur 2.

Avfallsförordningen och acceptanskriterierna är uppbyggda på ganska olika sätt. Avfallsförordningen bygger på potentiell farlighet, d v s i huvudsak halter av ämnen som kan skada hälsa och miljö, d v s potentialen för påverkan. Acceptanskriterierna bygger i huvudsak på laktester, d v s tillgänglighet till vattenfas.

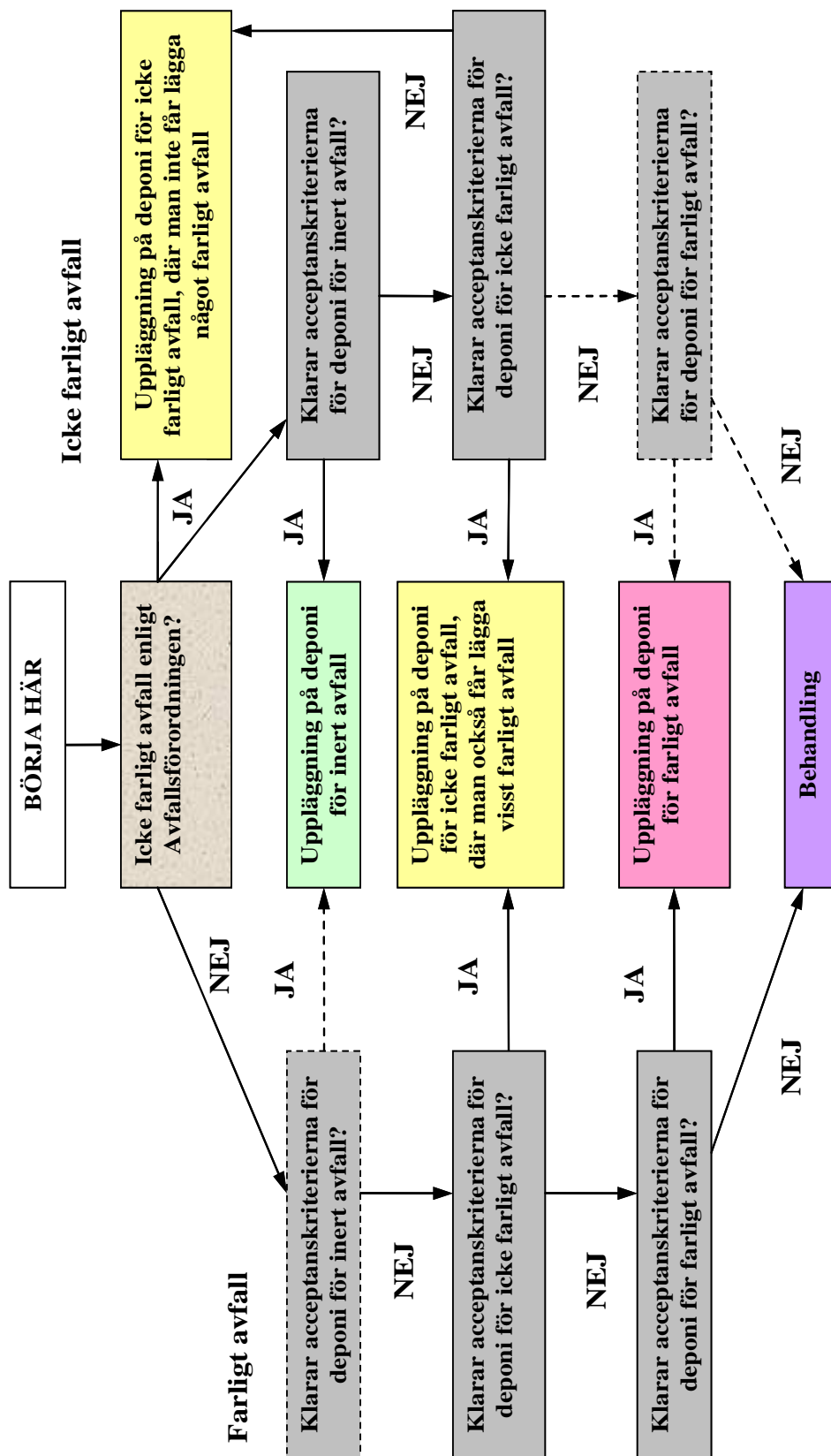
Det går emellertid att se en viss logik i hur avfallsförordningen och acceptanskriterierna reglerar förhållandena i en deponi. Om man enligt avfallsförordningen har visat att potentialen för skada är låg – d v s ett avfall har klassats som icke farligt avfall – får avfallet i fråga läggas upp på deponi för icke farligt avfall. Om potentialen för skada däremot kan vara hög – d v s ett avfall har enligt avfallsförordningen klassats som farligt avfall – behöver tillgängligheten vara låg för att uppläggning ska få ske på deponi för icke farligt avfall. En låg tillgänglighet kan demonstreras i sammanhanget om avfallet klarar acceptanskriterierna för uppläggning på deponi för icke farligt avfall.

Återvinning styrs inte på något motsvarande sätt av klassningen enligt avfallsförordningen. Dock bör observeras att klassning enligt avfallsförordningen som farligt avfall är en tydlig indikation på att avfallet i fråga kan ha sådana egenskaper som gör det olämpligt för återvinning. Därför rekommenderas att man i samband med en tilltänkt användning av farligt avfall särskilt överväger lämpligheten med hänsyn till aktuella farlighetsegenskaper.

Klassning som farligt avfall får emellertid inte tas som förevändning för att inte pröva lämpligheten för användning. Det finns sannolikt många poster avfall som bör klassas som farligt enligt avfallsförordningen, men som ändå har utmärkta egenskaper för återvinning. Ett tydligt exempel på detta kan vara aska från förbränning av slam från uppberedning av papper. Eftersom papper vanligen innehåller höga halter krita (kalciumkarbonat) blir askan ofta starkt alkalisk och får därmed frätande egenskaper, vilket innebär att askan i fråga bör klassas som farligt avfall.

Den höga halten alkali associerad med kalcium innebär samtidigt att askan i fråga typiskt får utmärkta härdningsegenskaper, vilket gör den mycket attraktiv för användning i diverse geotekniska konstruktioner samt i kalk- och cementbruk av olika slag. Alkaliniteten i askan torde dock knappast bli större än den i släckt kalk och i portlandcement. Efter härdning försvinner de farliga alkaliska egenskaperna, och sådan cementerad aska är inte frätande. Den torde vara mera inert än motsvarande betong och härdat murbruk.

Användning av aska för spridning på skogsmark bör följa Skogsstyrelsens rekommendationer[11].



Figur 2. Avfallsförordningen och acceptanskriterierna samt destinationer för avfall.
 Figure 2. Ordinance of waste and acceptance criteria together with waste destinations.

Användning av aska i markanläggningar (d v s ”för anläggningsändamål”) styrs av Förordningen om miljöfarlig verksamhet och hälsoskydd[12]:

Användning för anläggningsändamål av avfall på ett sätt som kan förorena mark, vattenområde eller grundvatten, och där föroreningsrisken inte endast är ringa.	Användning för anläggningsändamål av avfall på ett sätt som kan förorena mark, vattenområde eller grundvatten, och där föroreningsrisken är ringa.
Tillstånd krävs för verksamheten. Tillstånd söks hos länsstyrelsen.	Anmälan ska göras till den kommunala nämnden.

Någon närmare precisering av vad ”ringa risk” och ”inte endast ringa risk” innebär finns inte i någon författning. Värmeforsk har emellertid utgående från grundläggande skyddskriterier samt försiktiga antaganden beträffande tillgänglighet låtit utreda vad som rimligen kan avses, och resultatet finns publicerat i Referenserna [13-14].

Naturvårdsverket har under år 2008 haft ett utkast till vägledning ute på remiss, utvärdering har skett och arbetet fortsätter. Av Naturvårdsverkets hemsida att döma förefaller arbetet emellertid inte (i vart fall inte huvudsakligen) vara inriktat mot att ge vägledning beträffande skillnaden mellan ringa och inte endast ringa risk utan mot risker som är lägre än ringa risk och som inte finns omnämnda i förordningen om miljöfarlig verksamhet och hälsoskydd.

Frågan om ringa eller inte endast ringa risk har emellertid endast en svag koppling till klassning enligt avfallsförordningen och diskuteras därför inte vidare i denna rapport.

2.2 Kort sammanfattning av Värmeforsks klassningsmetodik

Det har redan nämnts att avfallsförordningen[1] styr hanteringen av avfallet och att den som innehar avfall är skyldig att känna till dess klassning enligt avfallsförordningen.

Hur klassningen ska utföras framgår främst av bilagorna 2 och 3 i avfallsförordningen. Bilaga 2 utgör en uppräkningslista av ett stort antal avfallsslag. Uppräkningen kallas European Waste Catalogue (EWC), och innehavaren av avfall behöver förutom klassningen som farligt eller icke farligt avfall även bestämma vilken EWC-kod (alternativt vilka EWC-koder) som är tillämpliga.

Många av EWC-koderna är försedda med en asterisk, och denna innebär att avfall enligt denna kod i normalfallet ska klassas som farligt avfall.

I många fall är den beskrivande texten till koderna parvis nära identisk med undantag av att den ena innehåller tillägget ”som innehåller farliga ämnen” samt är försedd med en asterisk. Ett sådant par av koder kallas dubbel ingång.

Vad som menas med ett farligt ämne framgår av Bilaga 3 som innehåller bl a en uppräkningslista över de egenskaper som ett farligt ämne kan ha. Det räcker med att ett ämne har minst en av dessa farlighetsegenskaper för att det ska klassas som farligt avfall.

I Bilaga 3 finns även under rubriken ”Anmärkningar” en förteckning över vilka ämnen som genom att ingå i ett avfall kan ge upphov till att avfallet i fråga ska klassas som farligt avfall. Av förteckningen framgår även vilka summahalter respektive halter av individuella ämnen som ger upphov till klassning som farligt avfall.

Egenskaperna samt de så kallade ”R-numren” motsvarar likalydande egenskaper och ”riskfraser” enligt reglerna för märkning av kemiska produkter[15]. Denna föreskrift[15] innefattar en databas över farlighetsegenskaper för ett stort antal ämnen. Databasen finns även att köpa från Prevent i en lättanvänd form.[16]

Det bör observeras att algoritmerna för summering skiljer sig åt mellan avfallsförordningen och märkningsreglerna. Det är också viktigt att notera att bedömningen av farlighet för olika ämnen ändras något år från år, och därför är det viktigt att hela tiden använda den senaste databasen för sin klassning.

Metodiken för märkning av kemiska produkter utgår från att man blandar olika ämnen med välkänd sammansättning. Detta innebär en viss komplexitet med hänsyn till att det handlar om ett antal ämnen och egenskaper, men kan ändå utföras med måttligt stora kalkylscheman i t ex Excel.

För askor är metodiken på detta sätt tillämplig för organiska ämnen.

För oorganiska ämnen är emellertid förekomstformerna mycket komplicerade med nya faser som uppkommer vid askbildningen i pannan samt ytterligare nya faser som uppstår i samband med den härdning som aska genomgår när den kontaktas med vatten och luft.

Ett enkelt sätt på vilket denna fråga kan hanteras skulle kunna vara att konstatera att eftersom de aktuella faserna inte finns i databaserna så ska ingen klassning som farligt avfall heller göras.

I den klassningsmetodik som utarbetats av Värmeforsk[2] är emellertid ansatsen den motsatta. Samtliga atomer för varje element som rimligen kan bilda föreningar med farliga egenskaper i aktuell askmiljö räknas som om de ingick i en så kallad referenssubstans.

En referenssubstans väljs enligt försiktighetsprincipen så att den har minst lika farliga egenskaper som man kan bedöma att de verkliga substanserna med det aktuella grundämnet kan ha. Referenssubstansen måste vidare finnas representerad i Kemikalieinspektionens databas, d v s ha kända farlighetsegenskaper.

I övrigt väljs en referenssubstans så att dess förekomst i den aktuella miljön inte framstår som alltför orealistisk. Det är dock ofrånkomligt att de referenssubstanser som väljs oftast inte är termodynamiskt stabila i den aktuella miljön. Valet skulle ju annars kanske inte vara pessimistiskt och försiktigt.

En referenssubstans ska kunna användas från initial kontakt med vatten och åtminstone så länge som hanteringen kan tänkas pågå.

För detaljer kring metodiken, se Referens[2]. Erfarenheterna kring användning av metodiken redovisas på flera ställen senare i denna rapport.

3 Förekomstformer

I Avsnitten 3.2 – 3.5 redovisas forskningsresultat av betydelse för bedömningar av förekomstformerna av övergångs- och tungmetallelement i förbränningsrester. Detta material används i Avsnitt 3.6 och senare.

3.1 Inledning

Under loppet av ett par decennier har det skett en explosionsartad ökning av forskningen kring miljöstörande ämnen och deras spridning i naturen. Parallellt med denna utveckling har det kommit fram datorer och mjukvara med vars hjälp man enligt standardiserade rutiner kan utföra termodynamiska beräkningar avseende olika ämnes tillgänglighet till vattenfas samt kring hur de kan spridas med grundvattnet. Med sådana verktyg är det möjligt att göra prognoser över framtida miljökonsekvenser och därigenom få underlag för beslut om att genomföra t ex saneringsinsatser i tid.

Metodiken kan även användas för att visa miljökonsekvenser av en tilltänkt användning av aska i ett anläggningsprojekt, se t ex referenserna [13-14], vilka handlar främst om transport i mark.

I många fall, se t ex Referens[5], räknar man även på aska som t ex ligger upplagd på en deponi. Baserat på lakdata upptagna under en kort tid men med varierande volymer lakvatten – eventuellt kompletterade med (lak)data från (efter) pH-stat mätningar⁸ - kan man sedan via termodynamiska beräkningar finna faser vars termodynamiska data passar in. Det går sedan att räkna ut hur porvattenmiljön kommer att förändras med hänsyn till utlakning av lösliga specier. Eftersom vissa alkaliska ämnen är lösliga i vatten innebär detta en sänkning av pH. Enligt termodynamiska data för de flesta faser som innehåller ur hälso- och miljösynpunkt besvärliga grundämnen ökar tillgängligheten kraftigt med sjunkande pH. Med detta angreppssätt går det att få resultat som påminner om en ”tickande miljöbomb”. Som framgår av texten som följer samt Avsnitt 3.6.1 är den förväntade utvecklingen över tid i stället en ökad fastläggning.

Det bör framhållas att även om Referens [5] presenterar ett antal faser med mikroämnen som huvudelement⁹, så tar man även upp möjligheterna till fast löslighet¹⁰. För analysens skull är det ändå intressant att närmare diskutera det renodlade fallet.

Vid en jämförelse med vad som händer i mark kan emellertid konstateras att en pH-höjning inte generellt behöver betyda någon minskad tillgänglighet.

⁸ Vid pH-statmätningar tillsätter man syra till en askuppslamning under omrörning samt läser av pH som funktion av tillsatt syra.

⁹ D v s faser där ett ämne som förekommer i låg halt i askan bildar faser där ämnet i fråga ingår i mycket hög halt.

¹⁰ Fast löslighet innebär att ett mikroämne i stället för att bilda egen fas där det ingår som huvudelement i stället ingår i en fas där andra ämnen är huvudelement.

Följande är hämtat från Referens [17] från år 1840.

”§. 6o. Mergel är en nära förening af kolsyrad kalk med lera (se §. 8 c). Om sättet, huru den verkar äro meningarne delade, dock bör man af dess betydliga kalkhalt vara berättigad till den slutsats, att den verkar analogt med kolsyrad kalk. Likasom denna, bidrager den till multnande organiska kroppars sönderdelning, ehuru långsammare, och torde äfwen kunna anses ingå en liknande förening med myllan, ehuru ej i alla fall och till en mindre del af sin kvantitet. På sur mylla verkar den liksom kalk, i det den förenar sig med myllans syra och släpper kolsyran.

Mergeln kan, likasom kalken (se §. 54 noten), hafva en olika inblandning af främmande beståndsdelar, såsom kiselkali, manganoxid, jernoxid och oxidul, talkjord, gips, fosforsyrad kalk, m. m. De begge sistnämnda kunna ofta åstadkomma en owäntad fruktbarhet, under det skadligare tillsatser kunna göra att all påräknad framgång uteblifwer. Dessa tillsatser äro likwäl sällan förhanden i den mängd, att de förändra det hufwudsakliga af mergelns verkan.

b) Till följe häraf har man ansett att faran för åkerns utmattande wore mindre wid mergling, än wid kalkning, eller att det åtminstone ej följde så hastigt. Man har dock om för stark mergling anfört samma ordspråk, som om kalkningen, eller att den gör rika föräldrar etc.¹¹, och till bekräftelse derpå anfört ordet utmergla (utmagra), som nogsam uttrycker följden. Derföre har man föreskrifwit ungefär samma försigtighet, som wid kalkningen, eller att det ej borde ske i större mått på sandjord, och i allmänhet icke på myllfattig åker, utan mellankommande gödning; dock skulle 2 å.3 skördar kunna tagas innan träckgödsling följde.”

Att gödsel påverkade bördigheten positivt var känt redan av de gamla egyptierna. Som framgår bl a av Wallerius (lantbrukskemins fader) hade man emellertid (år 1761) svårt att identifiera varifrån materian i växterna kom.[18] Wallerius avfärdade att den skulle komma från jorden eftersom jorden i en kruka i vilken det växte något inte minskade i vikt. Han ansåg därför att materian kom från vattnet. Ungefär hundra år senare presenterade Liebig (agrikulturkemins grundare) den så kallade ”mineralteorin”[19], och den gäller än i dag.

Före ”mineralteorin” och användningen av konstgödsel fick man lov att lägga jorden i träda för att växtnäringsämnen skulle bli tillgängliga genom diverse mineralomvandlingsprocesser. Man grävde också upp märegera (från märegergravar) och spred på åkrarna. Märeger innehåller kalciumkarbonat, vilket innebar att man höjde pH samtidigt som man jonbytte kalcium mot andra katjoner inklusive kalium. Detta stimulerade nedbrytning av organiskt material samt bildning av nitrat, se [20] samt referenser i denna källa.

När kärnavfallsforskningen kommit i gång under 1970-talet blev det mycket populärt att laka och modellera. Ofta hade man inte tid att vänta ut kinetiken, och för att få maximal effekt utförde man ofta lakningen med destillerat vatten. Inte sällan gjordes detta med soxhletapparat, vilken kontinuerligt regenererar nydestillerat vatten. Resultaten av laktesterna utvärderades m h t vilka förutsättningar de gav för prediktioner över utvecklingen på lång sikt. Då kom man fram till följande som är hämtat ur ett standardverk[21] från 1987 (understrykningarna gjorda av författaren till denna rapport):

¹¹ Ordspråket går ut på att spridning av märegera på åkermarken gör föräldrarna rika men barnen fattiga.

“Readers may come across many references to 'leach-testing' of all types of solid radioactive waste destined for geological disposal and it is worth pointing out that there are basically two types of experiment which should not be confused. The first is essentially a standard sorting technique, used to compare the overall quality of waste forms, for example batches of a vitrified waste with slightly different compositions. These are tests only, and give information on the bulk 'leachability' of a product. Various standard techniques are used, the IAEA recommended procedure being commonest. Some dynamic tests use continuously replenished fresh water (e.g. Soxhlet tests) as the leaching agent.

The second type of leach testing is an experimental method which attempts to replicate realistic disposal conditions. As discussed later, the disposal environment will be characterized by virtually zero groundwater flow, so these experiments are generally closed-system, static leaching tests. Data are produced in the form of individual element concentrations in solution as a function of time, temperature, solid to fluid ratio, and so on. This second type of experiment is the only reliable means of providing data for release modelling and, as many authors have pointed out (e.g. Ogard and Bryant, 1982; Savage and Chapman, 1982), data on bulk leach rates from flow-through tests should not be applied to realistic safety assessments. The leaching of various waste forms has been very intensively studied and is now quite well understood.“

Denna slutsats hade kanske kunnat dras redan år 1977, då Turekian[22(Avsnitt 9.03.2.1.6),23-24] lade märke till att beräknade teoretiska koncentrationer av nickel och andra spårelement i havsvatten låg storleksordningar över uppmätta värden. Han kom fram till att det var partiklar som fungerade som sänkor för diverse övergångs- och tungmetaller och som överförde dem från kontinenterna till havsbottnarna.

Några år senare visade Tessier et al[25-28] att en viktig orsak till de låga halterna i havs- och sjövattnen var upptag i oxider av mangan och järn, vilka fungerar som sänkor för många övergångs- och tungmetaller såsom kadmium, koppar, nickel, bly och zink. Halterna av tung- och övergångsmetaller i vatten i kontakt med dessa järn-mangan-oxid-faser är alltså betydligt lägre än vad som kan predikteras med stöd av modellering av löslighet utgående från termodynamiska data.

Även om de indikationer som ges ovan innebär lägre tillgänglighet än vad man kan räkna med enligt enkel modellering och korttidslakning finns det ändå anledning till undersöka situationen närmare. Dels är det otillfredsställande att inte kunna förklara orsakssambanden, dels kan det vara så att avvikelserna inte alltid är gynnsam.

Valet av referenser utgår från behovet av att stämna av teorier och modellering mot verkligheten. Detta är särskilt viktigt mot bakgrund av att kvalificeringen av referenssubstanser ska återspegla de verkliga egenskaperna från initial kontakt med vatten och under lång tid på ett försiktigt sätt.

Enligt [5] kan aska i en deponi till följd av det låga vattenflödet behålla sitt höga pH-värde i porvattnet även under extremt långa tider (100 000 år har nämnts). Denna slutsats grundar sig på antagandet att det antingen krävs en karbonatisering eller en utlakning av alkali innan pH sjunker (och när detta händer så skulle finnas risk för en förhöjd avgång av tungmetaller).

Som närmare redovisas nedan, se Avsnitt 3.4, sker inom loppet av något år för de flesta askor en sänkning av pH i porvattnet till värden under 10. Detta innebär att det för många askor går bra att studera effekten på tillgängligheten av en pH-sänkning inom loppet av något år utan att man dessförinnan behöver tvätta bort några salter eller påverka genom karbonatisering.

Det lägre pH-värdet innebär också att den geokemiska och lantbrukskemiska litteraturen blir mycket mera relevant liksom naturliga och antropogena analogier.

Mot denna bakgrund har ett antal källor studerats[22-120] med syfte dels att förstå relevanta mekanismer, dels för att göra jämförelser med naturliga system. Marina system är härvidlag av särskilt stort intresse eftersom de har en hög salthalt liksom porvattnet i askor.

3.2 Undersökningsteknikernas utveckling m m

3.2.1 Analyser av spårämnen i vatten

Den ökade förståelsen som har byggts upp efterhand beträffande spårämnenas kretslopp i mark och sediment hänger nära samman med analysteknikens utveckling.

Liebigs upptäckt ovan av näringsämnenas betydelse[19] hade föregåtts några decennier tidigare av upptäckten av grundämnena samt av förfining av dåtidens analysmetodik med blåsrörsteknik samt analysgången den våta vägen med diverse utfällningar med hydroxid och sulfid vid olika pH-värden m m.

En liknande utveckling kom för några decennier sedan när de essentiella spårämnenas betydelse för olika grödor undersöktes. Liksom i Liebigs fall handlade det om att kunna skilja på växttillgängliga och icke växttillgängliga fraktioner av varje spårelement.

Spårämnenas väg i vattenburna ekosystem kunde studeras först efter det att analystekniken förfinats så att halter i området 1 – 1000 nanogram per liter kunde undersökas. Enligt [29] skedde detta för zink omkring 1970, och det var ju bara några år senare som Turekian[22-24] (se Avsnitt 3.1) publicerade sina uppsatser om att de verkliga halterna av spårelement i havsvatten låg tiopotenser under dem som framräknats i modelleringar.

Ytterligare känslighet i spårämnesanalyser kan erhållas genom mätning på radionuklider. Här innebär tidiga stora utsläpp, nedfall från atombombsprov samt nedfall från Chernobyl unika möjligheter till att studera fastläggning och migration under lång tid.

3.2.2 Strukturell uppbyggnad samt analyser av fasta faser

I flera hundra år har man karakteriserat mineral med hjälp av bl a de yttre ytornas inbördes vinklar. Det är ungefär hundra år sedan som man började få fram hur atomarrangemanget ser ut i fasta kristallina ämnen med hjälp av röntgenkristallografi. År 1929 publicerade[30-31] Linus Pauling sina fasregler med vars hjälp man kunde

förutse uppbyggnaden av enkla fasta faser. För t ex oxider tabellerade han effektiva jonradier för många metalliska element för främst tetraedrisk (fyrtalig) och oktaedrisk (sextalig) koordination. Därmed etablerades också grunden för förståelse av fenomenet fast löslighet. Ett element i en struktur kan ofta ersättas av ett annat om detta andra grundämne har samma effektiva jonradie. Något mindre radie brukar också gå bra.

Man lärde sig då bl a att många oxider består av tätpackade syreatomer med metalliska element i utrymmena mellan dem. Det finns oftast betydligt fler sådana utrymmen, eller "hål" som de kallas på fackspråk, än vad det finns atomer av metalliska element i en struktur. Dessa omständigheter skapar stora möjligheter till variabel sammansättning.

En liknande situation föreligger för silikater-aluminater. Beroende på förhållandet mellan en- och tvåvärda katjoniska ämnen och kisel, aluminium och järn-III är silikatstrukturerna ganska olika till sin uppbyggnad. Det finns allt från isolerade silikatjoner eller kluster med ett fåtal kiselatomer till tredimensionella nätverk med kisel, aluminium och syre i skelettet. Men den typ av silikatstruktur som är av störst intresse beträffande spårämnen är skikt-silikaterna, till vilka glimrarna hör. Dessa silikater har oändliga skikt med huvudsakligen kisel, aluminium och syre. Mellan skikten finns det en- och tvåvärda katjoniska ämnen så att kravet på laddningsneutralitet blir tillgodosett.

Även hos skikt-silikaterna finns goda möjligheter för olika ämnen att passa in. Hos smektiterna (t ex montmorillonit som är den "aktiva substansen" i bentonit) sker sådana byten lätt och snabbt. I glimrar sker bytena betydligt långsammare.

En översikt över strukturkemi och fasförhållanden återfinns i Referens [30].

Att undersöka en liten kristall av en välordnad oxid var under många år en påtaglig uppgift. Den innebar upptagning av ett antal filmer, visuell skattning av något hundratal reflexer, samt beräkningar i steg med hjälp av några olika datorprogram. I dag är motsvarande arbete i stor utsträckning rutin som moderna maskiner till största delen utför på egen hand.

Något liknande kan sägas om ett diffraktogram från en upptagning från ett pulver. Sedan några decennier klarar man att tolka diffraktogram från flera faser¹² samtidigt, men då behöver man veta en del om faserna. Det är viktigt att notera att undre gränsen för att identifiera en fas är så hög som några procent, d v s fasen bör utgöra minst några procent av provets totala massa. Faser som inte kan identifieras kan inte heller kvantifieras.

Många material är inte kristallina, d v s har inte den likformighet över många atomavstånd som fordras för att man ska få röntgenreflexer. Sådana amorfa faser, eller

¹² En kristall har i idealfallet en struktur som upprepas i oändlighet. Den definieras av en enhetscell. Om man krossar en sådan kristall kan man ta upp ett pulverröntgendiffraktogram. Fortfarande handlar det om en fas. Om man krossar olika kristaller som representerar olika faser och sedan tar upp ett pulverröntgendiffraktogram får man linjerna från de olika faserna överlagrade på varandra vilket gör tolkningen mycket svårare.

glasfaser som de också kallas, ser man knappast på ett röntgendiffraktogram. Ibland kan man ana dem genom att bakgrunden är förhöjd inom något område.

Att studera fast löslighet (d v s löslighet i fasta ämnen) med hjälp av röntgenkristallografi är krävande fortfarande i dag.

Slutsatsen är således att röntgenkristallografiska undersökningar sällan ger någon information om icke-kristallina faser eller om kristallina faser som består av mycket små partiklar. Den ger vanligen inte heller någon information om det finns några spårelement inlagrade i en viss fas.

Det är först nyligen – och med hjälp av modern undersökningsteknik – som man börjat kunna identifiera de nanopartiklar som järn(hydr)oxid består av. Följande beskrivning kommer från Avsnitt 16.4.1 i Referens [32] från år 2000:

“Iron oxides in soils have in common that they are of extremely small crystal size and/or low crystal order. This, in combination with their low concentration (only tens g kg^{-1} in most soils) explains why soil iron oxides have escaped identification for a long time in spite of their obvious existence as seen from the soil colour. In the past, therefore, Fe oxides in surface environments have been considered to be amorphous to X-rays and often called "limonite", which mineralogically, is an obsolete term. Furthermore, in order to identify the clay minerals in soils properly, Fe oxides are usually removed before X-ray diffraction methods are applied (Alexander et al., 1939; Mehra & Jackson, 1960).

For all these reasons, the various well-defined Fe oxide species have only been identified in soils at a relatively late stage. Although the German poet J. W. von Goethe, provided a detailed description of the red (hematitic) soils of Sicily during his first Italian journey in 1787 and many other early, qualitative observations have been recorded, the first positive identification of goethite and hematite (by XRD and DTA) in soils was in 1939 by Alexander and coworkers. These authors mentioned lepidocrocite as well, but stated that it had not yet been found in soils. This had to wait until the early fifties when lepidocrocite was described in two redoximorphic soils, one in Holland (Van der Marel, 1951) and the other in England (Brown, 1953). In 1951 Van der Marel also found maghemite in a Dutch soil and explained its formation as a dehydroxylation of FeOOH through fire in the presence of soil organic matter. This mode of formation was again reported by Le Borgne in 1955 and in Germany in 1959 (Schwertmann & Heinemann). After being detected in ochreous deposits from both hot and cold springs by Chukhrov et al. in 1973, ferrihydrite in soils was first documented in 1982 by Schwertmann et al. Pedogenic, bacterial magnetite has been found in a wet soil only recently by Fassbinder et al. (1990) in Germany. Natural schwertmannite has been found in a creek deposit draining a pyrite-containing rock in Austria (Schwertmann et al., 1995), but not yet in soils, although it may be expected in so-called acid sulphate soils.

However, in the last two decades or so, instrumental techniques for studying nano particles have been developed to such an extent (see Chap. 7) that soil Fe oxides can be identified, quantified and characterized in appreciable detail. These results have especially helped in understanding soil formation (pedogenesis) and the behavior of soils towards amendments and pollutants.”

Situationen blir inte enklare av att järn- och mangan(hydr)oxider bildar ett tunt ytskikt på andra typer av mineraltytor. Detta innebär att de tre viktigaste sänkorna för tung- och övergångsmetaller i naturen är järn- och manganoxider samt organiskt material.[22 (Avsnitt 9.03.2.3)]

Sedan någon decennium finns EXAFS (Extended X-rays Absorption Fine Structure) tillgängligt för kemiska arbeten.[33-35,36] Metodiken har i och för sig existerat i flera decennier men har länge varit förbehållen kärnfysiker. Den går ut på att man med hjälp av en accelerator ger elektroner en hög energi och att de efter passage av en monokromator interagerar med ett prov och slår ut $1s^{13}$ -elektronerna i det ämne som man avser att analysera. Energin hos den emitterade röntgenstrålningen är något beroende av bindningsförhållanden och närmsta grannar, och därför är det ofta möjligt att kunna dra slutsatser om bindningsförhållandena för atomerna av ett visst ämne.

Trots att metodiken är avancerad och omständlig har den gett ovärderlig information om bindningsförhållandena för spårämnen som legat inlagrade i faser som huvudsakligen består av andra element. Exempelvis har Steenari[33] inom ramen för Värmeforsks askprogram studerat förekomstformerna för zink, se vidare under Avsnitt 3.6.2.

3.3 Naturliga och antropogena analogier

3.3.1 Inledning

Inom geologin skiljer man mellan omvandlingar i smält tillstånd (metamorfose) och med vatten kring rumstemperatur (diagenes).

De vanligaste högtemperaturmineralen är kvarts (kiseldioxid) fältspat (kalium-natrium-kalcium-magnesium-silikat) och glimmer som är ett skikt-silikat med främst en- och tvåvärda katjoner mellan skikten. Härutöver kan en stor mängd mineral bildas, främst i slutskedet av stelnandet av en magma.

Bland kvarts, fältspat och glimmer är det glimmer, främst biotit, som främst innehåller övergångs- och tungmetaller. Sådana glimrar ingår i järnrika så kallade ”mörka mineral”.

I jord är det dessa mörka mineral som tillsammans med järn- och manganoxid främst innehåller övergångs- och tungmetaller.

Därmed finns det anledning att närmare studera dessa system för att se vilka jämförelser som kan göras för aska. I Avsnitt 3.3.2 redovisas därför övergångs- och tungmetallernas kretslopp i marin miljö (naturlig analogi) och i avsnitt 3.3.3 redovisas hur kalium och cesium rör sig i mark (naturliga och antropogena analogier).

Järn är efter syre, kisel och aluminium det fjärde vanligaste elementet i jordskorpan, medan mangan är det tolfte.[37] Övriga övergångs- och tungmetaller förekommer i betydligt lägre halter. Därför dominerar järn och mangan, och eftersom det ofta finns stora intervall med fast löslighet inkorporeras övriga element inne i de faser som bildas med järn och mangan som huvudelement.

Det finns en likartad effekt i glimrar, där järn ingår i hög halt i biotit.[38-39]

¹³ $1s$ -elektronerna är de elektroner som är hårdast bundna i en atom.

Marin miljö är särskilt intressant att studera med hänsyn till salthalten i askor.

I de följande avsnitten (3.3.2 och 3.3.3) redovisas därför översiktligt kunskap som finns kring hur övergångs- och tungmetaller transporteras eller fastläggs i mark (och särskilt i glimrar) samt hur de ackumuleras i och avskiljs från havet (särskilt i mangan-järn-(hydr)oxider).

Det finns också en litteratur kring hur övergångs- och tungmetaller sprids från och fastläggs kring gamla förorenade mark- och vattenområden. Sådana uppgifter är också av stort värde för förståelsen av hur aska fungerar långsiktigt i miljön. Någon genomgång av detta har emellertid ej rymts inom ramen för föreliggande uppdrag. Slutsatserna är emellertid i allt väsentligt desamma.

Ett exempel på en beskrivning över de långsiktiga miljöeffekterna i och kring ett starkt förorenat område återfinns i Referens [6] som handlar om Falu gruvas miljöhistoria.

3.3.2 Noduler på havsbotten m m

Data över halter av vissa element i havet och i jordskorpan visas i Tabell 1 och i Figur 3. Observera att skalan är logaritmisk i Figur 3. Halten mangan är t ex ca en tiopotens högre än halten krom i jordskorpan. Uppehållstiden i havet som funktion av kvoten mellan halten i havet och halten i jordskorpan, båda angivna i logaritmiska skalor, visas i Figur 4.

Järn samt mangan dominerar haltmässigt i jordskorpan. I havet – som är syresatt i stort sett överallt – tar järn och mangan med sig övriga metaller och bildar koncretioner (utfällningar) på havsbottenarna. Nära land, t ex i Bottenhavet innehåller nodulerna mycket järn, medan manganhalten är högre i nodulerna på de djupa havsbottenarna.[40]

Nodulerna i Bottenhavet kan se ut på lite olika sätt men många går att jämföra med köttbullar till form, textur, färg och storlek. I dessa noduler föredrar barium, molybden, zink, nickel och koppar att ingå i manganrika delar medan halterna av fosfor och arsenik är förhöjda i de järnrika delarna. I dessa noduler finns också utan särskild association till endera av järn eller mangan kisel, aluminium, natrium, magnesium, kalcium och kalium samt zink och krom. Exempel på kemisk sammansättning kan vara följande: mangan 15 - 25 %, järn 15 - 20 %, fosfor 0,5 – 1,5 %, zink och nickel 0,1 % vardera. [41]

Liknande utfällningar av järn förekommer även i sjöar. Enligt [42] har man funnit järnavlagringar i 429 av 473 undersökta sydsvenska sjöar, och man har beräknat att den småländska sjön Vidöstern på sin botten härbärgerar ca 400 tusen ton malm och Bolmen ännu mera. Kommersiell järnframställning ur sjömalm pågick vid Åminne bruk utanför Värnamo fram till 1934.[43]

Tabell 1. Halter av ett antal grundämnen i jordskorpan och i havet samt uppehållstid i havet. Data över hämtade ur Referens [37].

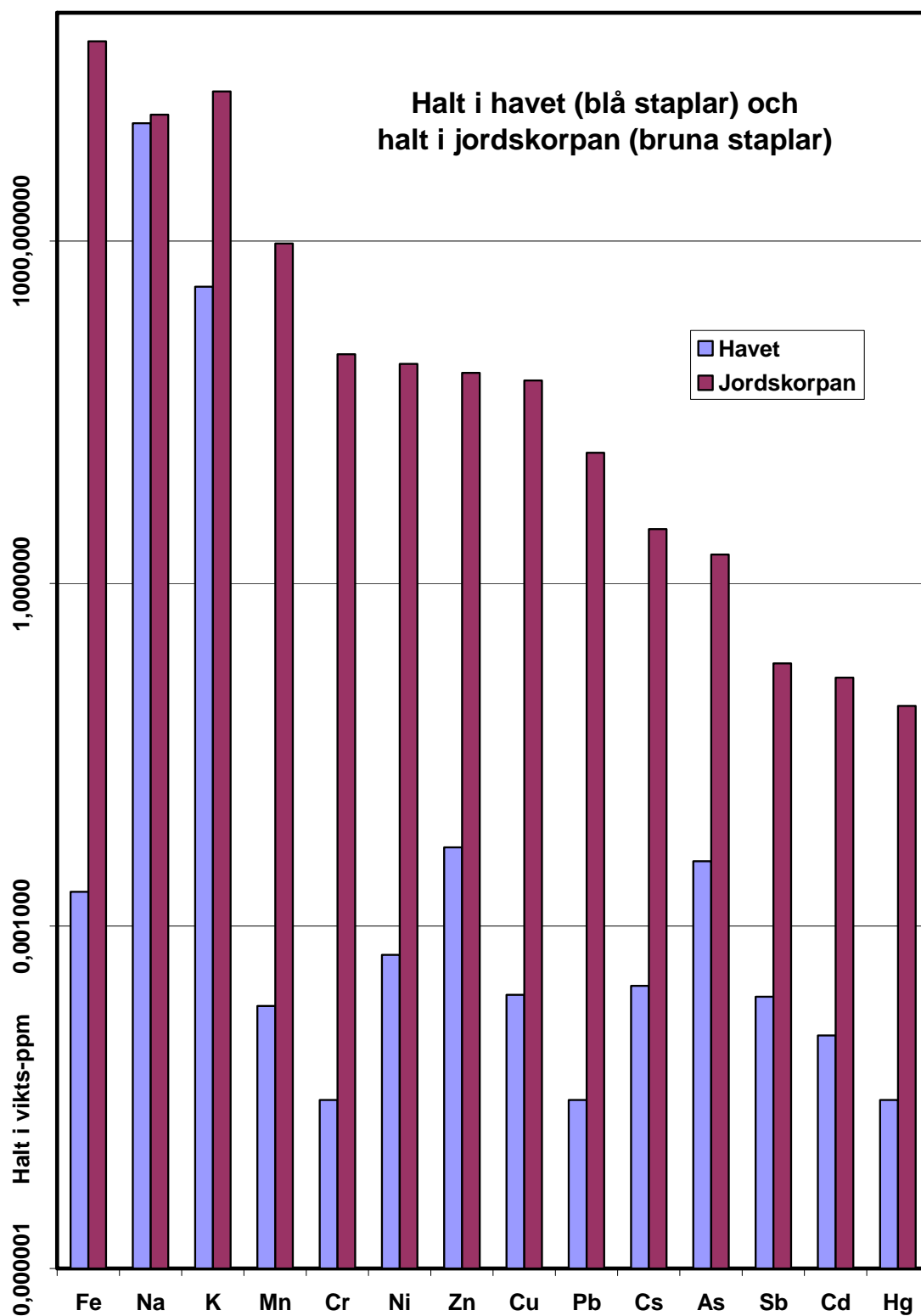
Table 1. Presence of several elements in the crust and in the sea, and residence time in the sea. Data taken from Reference [37].

Grund- ämne	Halt i jord- skorpan, ppm	Halt i havet, ppm	kvot halt hav / jordskorpa *10 ⁶	10log uppe- hållstiden i år
Antimon	0,2	0,000 24	1200	4,0
Arsenik	1,8	0,003 7	2056	5,0
Bly	14	0,000 03	2	2,6
Cesium	3	0,0003	100	5,8
Järn	56 300	0,002	0,04	2,0
Kadmium	0,15	0,000 11	733	4,7
Kalium	20 900	399	19091	6,8
Klor	145	19 400	-	7,9
Koppar	60	0,000 25	4	4,0
Krom	102	0,0000 3	0,29	3,0
Kvicksilver	0,085	0,000 03	353	5,0
Mangan	950	0,000 4	0,42	4,0
Natrium	23 600	10 800	457627	7,7
Nickel	84	0,000 56	7	4,0
Zink	70	0,004 9	70	4,0

Tabell 2. Medelvärden av halter av olika element i järn-manganoxid sediment i oceanerna samt anrikningsfaktorer i förhållande till medelsammansättningen hos jordskorpan. Data från [44-45].

Table 2. Average contents of different elements in iron-manganese sediments in the oceans together with enrichment factors relative to the average contents in the crust. Data from [44-45].

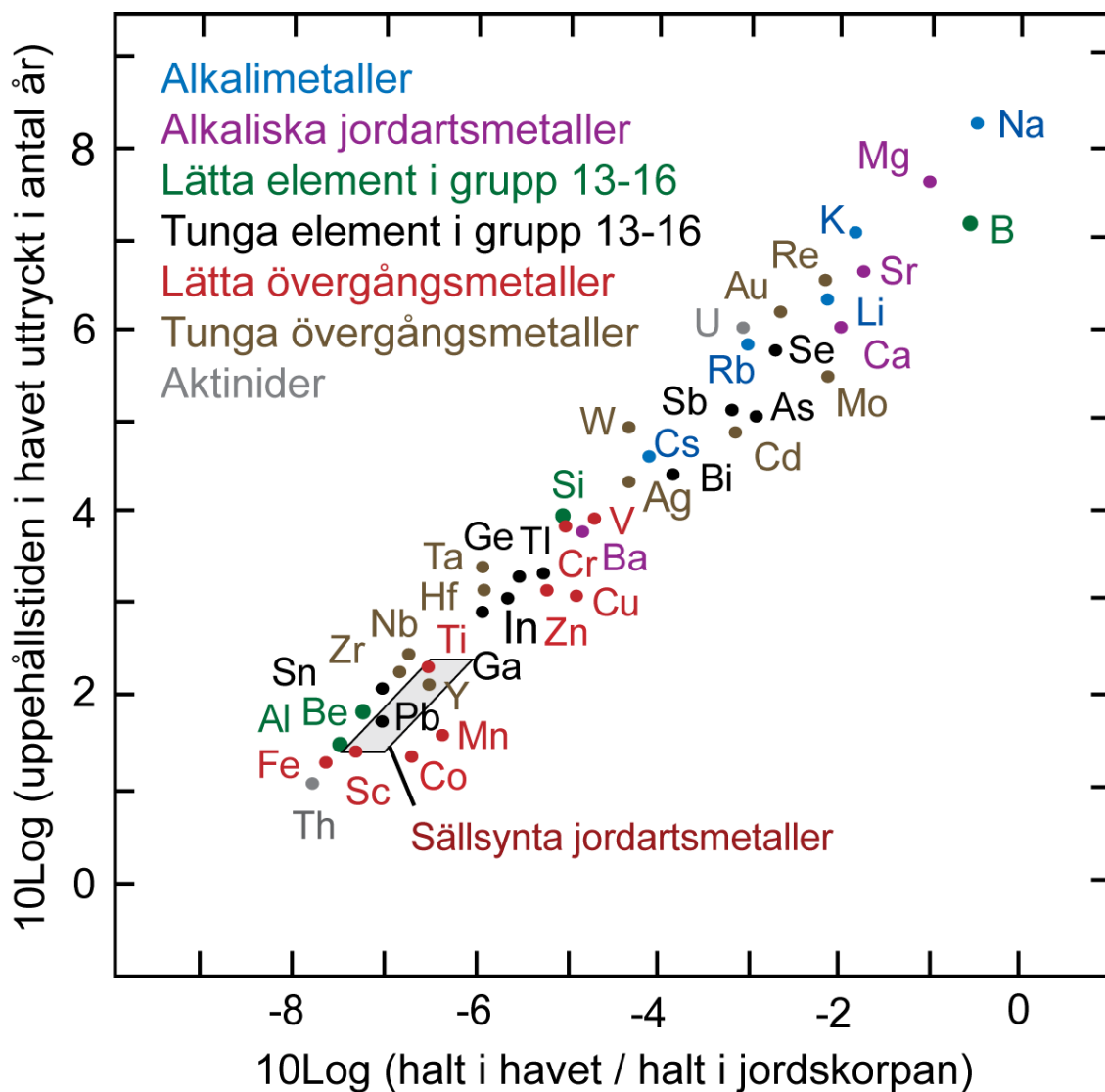
Element	Halt vikts- %	Anriknings -faktor	Element	Halt vikts- %	Anriknings -faktor
Na	1,94	0,82	Cu	0,26	47
Mg	1,82	0,78	Zn	0,071	10
Al	3,1	0,38	Sr	0,083	2,2
Si	8,62	0,31	Zr	0,065	3,9
P	0,22	2,1	Mo	0,041	270
K	0,64	0,31	Pd	5,5E-07	0,83
Ca	2,53	0,61	Cd	0,00079	40
Ti	0,64	1,1	Ba	0,2	4,7
V	0,056	4,1	Ir	9,4E-07	71
Cr	0,001	0,14	Au	2,5E-07	0,62
Mn	16,17	170	Hg	0,00005	6,2
Fe	15,61	2,8	Tl	0,013	290
Co	0,3	120	Pb	0,087	70
Ni	0,49	65			



Figur 3. Halt av ett antal element i havet (blå staplar) respektive jordskorpan (bruna staplar). Data från [37] och samma som i Tabell 1.

Figure 3. Content of a number of elements in the sea (blue bars) and in the crust (brown bars). Data from [37] and the same as in Table 1.

I djuphavsnodulerna är manganhalterna i allmänhet högre och järnhalten lägre.[46] Nodulerna tar preferentiellt upp bl a koppar, nickel, zink, kadmium, molybden och kobolt. För detaljer, se Tabell 2. Observera att anrikningsfaktorn är angiven i förhållande till medelhalten i jordskorpan, och inte i förhållande till havsvattnet. Notera t ex den låga anrikningsfaktorn för krom som antagligen beror på ämnets mycket låga halt i havsvatten.



Figur 4. Elementens fördelning mellan jordskorpan och havet. Tiologaritmen av uppehållstiden i havet uttryckt i antal år som funktion av tiologaritmen av förhållandet mellan halten i havet och den i jordskorpan. Efter Referenserna [46-47].
Figure 4. The distribution of the elements between the crust and the sea. The tenth logarithm of the residence time expressed in years versus the tenth logarithm of the ratio of the content in the sea to that in the crust. After References [46-47]

Sammanfattningsvis kan konstateras att halterna av övergångs- och tungmetaller i havsvatten är mycket låga och väsentligt lägre än vad man kunde vara frestad att förmoda utgående från termodynamiska beräkningar som utgår från rena faser av dessa element. De övergångs- och tungmetaller som når havet fångas upp av mangan-järn-(hydr)oxider och bildar sediment på havsbotten.

Bland metaller som har långa uppehållstider i havet kan följande element noteras som intressanta ur ett askperspektiv: molybden, arsenik, antimon och kadmium. Av dessa kan molybden, arsenik och antimon bilda anjoner i syrehaltigt vatten. Notera dock att även vanadin och krom kan bilda anjoner, men att dessa element trots detta har betydligt kortare uppehållstider.

För kroms del beror den låga halten i havsvatten på att krom-VI inte är stabilt i förhållande till krom-järn-(hydr)oxid.[22 (Avsnitt 9.03.2.1.4)]. Enligt [38 (Figur 5.5)] är skillnaderna i jonradie för V-III, Cr-III och Fe-III obetydlig. Därför finns det anledning att anta att situationen är densamma för vanadin.

3.3.3 Kalium och cesium

I Värmeforsks klassningsrapport[2] har inte några element med huvudoxidationstal ett identifierats som bidragsgivare till klassningen. Dock uppträder en- och tvåvärda joner på likartat sätt i glimrar om än inte i rena järn-mangan-(hydr)oxider.

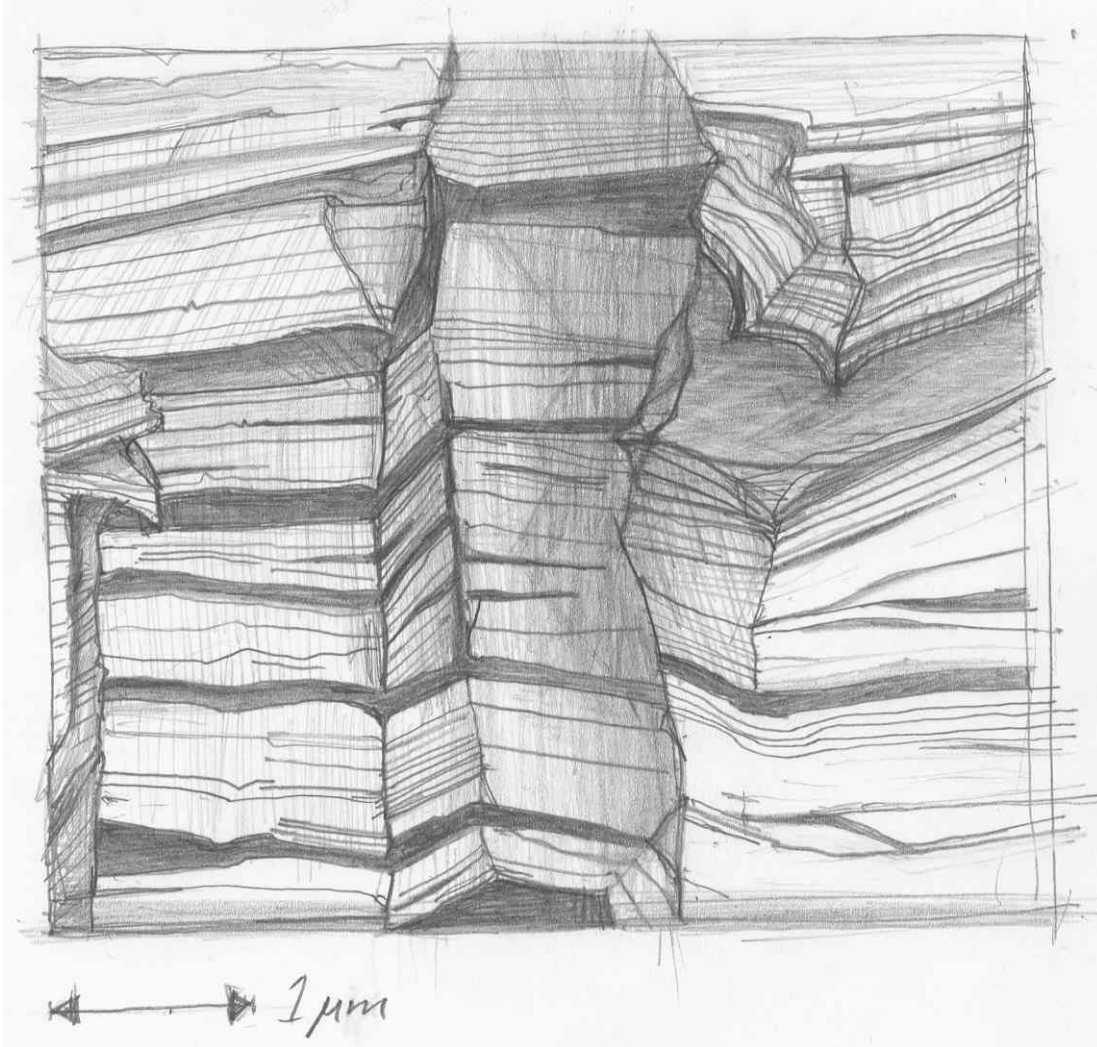
Skälet till att ändå föra fram envärda joners geokemi är främst att kalium och cesium liknar varandra kemiskt, att kalium studerats ingående inom lantbruksforskningen och att cesium-137 kunnat studeras på ett unikt sätt. Det senare hänger samman med att utsläpp skett vid vissa kända tider – atombombsprogrammet under andra världskriget, atombombproven främst på 1960-talet och haveriet i Tjernoby 1986 – i kombination med att cesium-137 kan mätas i extremt låga halter så att spridningen kan bestämmas med stor noggrannhet. Denna spridning har i vissa fall följts under flera decennier.

Spridning av kalium och cesium i och från aska har nyligen sammanställts i Referens [48], och presenteras därför här bara i sammandrag. Anledningen till denna kunskapssammanställning är att Statens Strålskyddsinstitut (nu Strålsäkerhetsmyndigheten) gett ut en föreskrift om aska som är kontaminerad med cesium-137[49], och att branschen därför tagit fram en vägledning[48] för hur dessa regler ska tillämpas.

Kalium i mark

Som framgår av Tabell 1 är medelhalten kalium i jordskorpan 2,1 % och detta värde innehålls ofta också av svenska mineraljordar. Kalium är ett av huvudelementen i kalifältspat som utgör ungefär 15 % av litosfären (mineralen i bergarterna).[50] Om man försiktigt räknar med att det bara är det som finns i jorden i de översta 25 centimetrarna som tas upp av växterna så finns det totalt ca fem kilogram kalium per kvadratmeter. Behovet av kalium i en gröda som helt och hållet bortförs, till exempel hö, är av storleksordningen 15 gram per kvadratmeter.[51]

Det kunde därför vara frestande att anta att tillgängligheten till kalium aldrig kan vara något problem för växter. Detta är emellertid inte alls fallet. Som redan nämnts i Avsnitt 3.1 fick våra förfäder med jämna mellanrum lov att lägga jorden i träda för att näringsbalansen skulle kunna återhämta sig genom vittring, nedbrytning av organiskt material och andra processer.



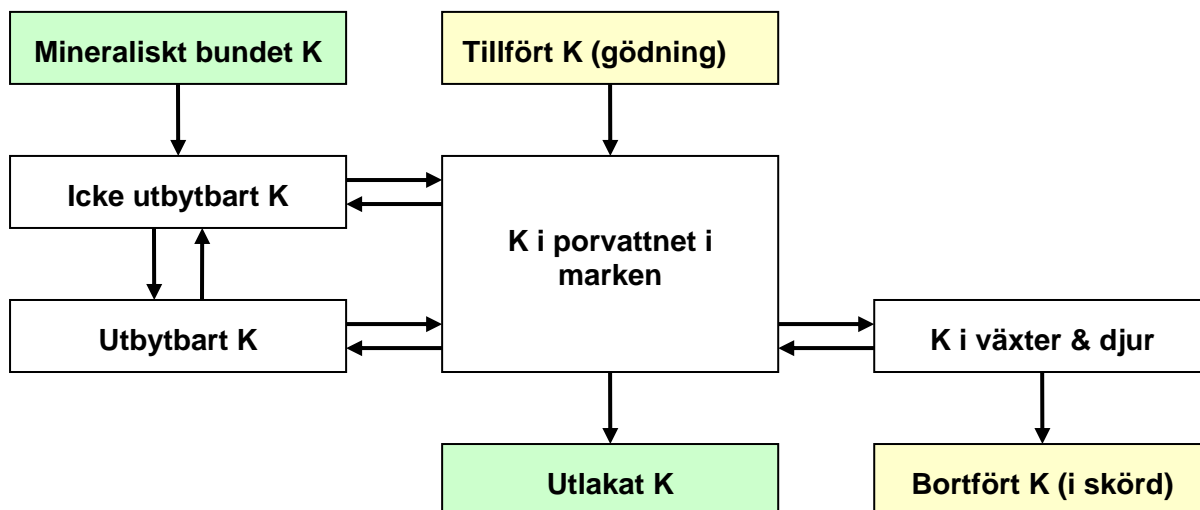
Figur 5. "Frayed edges" (fransade eller slitna kanter) och spallerade lager av naturligt åldrad glimmer (biotit). Ytan för den vittrade strukturen kan vara flera gånger större än för ovittrat material. Teckning efter ett fotografi i [52]

Figure 5. The frayed edges and spalled layers of naturally weathered mica (biotite). The available weathered surface may be many times that of an unweathered particle. Drawing after a photograph in [52]

Vittring av fältspat är emellertid en långsam process. Kalifältspat har ett tredimensionellt nätverk av silikat (tektilsilikat) som genomgår inkongruent¹⁴ upplösning. Vittringen av kalifältspat innebär också att ett ytskikt utarmas på kalium och anrikas på kisel. För upplösning av kalium krävs att det diffunderar genom ytskiktet, vilket är en långsam process. Försök med finmalning av kalifältspat har uppvisat en ökad utlakning, vilket bekräftar mekanismen med ett skyddande ytskikt.[50]

Litteraturen anger i stället att glimmermineral såsom de vanligt förekommande muskovit och biotit är betydligt mera vittringsbenägna, och bidrar betydligt mer till tillgängligt kalium än fältspater. Glimrar är skiktasilikat (fyllsilikat) med motjoner såsom kalium mellan skikten. Deras vittringsprodukter är våra vanliga lermineral.

Vittring av glimrar leder initialt till bildning av så kallade "frayed edges" (frayed = fransad eller sliten) med spallerade strukturer.[50] Ett typiskt resultat av vittring av glimmermineral visas i Figur 5 som är en teckning efter ett fotografi i Referens [52].



Figur 6. Relationer och dynamik mellan de olika förekomstformerna för kalium i jord. Figuren ritad efter Referens [50]. Grön färg indikerar tillförsel och bortförande av kalium genom mer eller mindre naturliga processer (lakningen är emellertid starkt beroende av hur marken används) medan gul färg avser antropogena effekter.

Figure 6. Relations and dynamics between the various forms of occurrence for potassium in soil. Image drawn after Reference [50]. Green refers to addition and depletion of potassium by more or less natural processes (although leaching is strongly influenced by soil utilization) while yellow refers anthropogenic processes.

¹⁴ Inkongruent upplösning innebär att mineralet i fråga inte går i lösning i sin helhet. I stället är det en del av ämnet som går i lösning medan resten bildar ett eller flera mineral med annan sammansättning jämfört med det ursprungliga.

Studier som utförts av kalium i mark kan summeras som framgår av Figur 6. Tillfört kalium, kalium i porvattnet och utbytbart kalium är snabbt tillgängligt för växter. Den begränsande faktorn är normalt diffusion genom porvattnet eller över partiklarnas ytor. Reaktionen med icke-utbytbart kalium är långsamma och de med mineraliskt kalium mycket långsamma.

Poolernas storlek är omvänt proportionella mot tillgängligheten. Poolen för mineraliskt kalium är störst, och den för icke-utbytbart kalium är näst störst. De övriga poolerna är små, vilket bl a framgår av att poolerna med tillgängligt kalium utarmas av bara några skördar med krävande gröda.

För praktiska ändamål kan de olika poolerna associeras till vad som kan extraheras med olika extraktionsmedel. Det är relativt allmänt accepterat att extraktion med rent vatten fångar upp det kalium som finns i porvattnet, och att extraktion med ammoniumacetatlösning fångar upp utbytbart kalium. Icke utbytbart kalium kan extraheras med salpetersyra, medan fullständig upplösning (t ex med fluorvätesyra som löser silikater) erfordras för att få med mineraliskt bundet kalium.

Det finns anledning att utgå från att cesium i mark samt andra element uppträder på ett likartat sätt. Dock bör noteras, som redan nämnts, att tillgängligheten för cesium är betydligt lägre än den för kalium. Eftersom poolerna med utbytbart cesium är större än porvattenpoolen uppkommer retention i mark, d v s i en så kallad geologisk barriär, utav rena utspädningsskäl. Eftersom poolen med icke utbytbart cesium är mycket större än den för utbytbart cesium uppkommer en liknande effekt för detta utbyte, som dock bara har effekt för längre kontakttider. Till detta kommer att cesium binds bättre till fast fas jämfört med vatten och detta bidrar också till retentionen.

Den geokemiska litteraturen indikerar vidare, se Avsnitt 3.3.1, att vissa glimrar såsom biotit innehåller höga halter järn-III och att dessa således tar upp i fast lösning element med oxidationstal I-III, och kanske till och med högre.

Cesium i mark

I april 1986 havererade reaktor 4 i Tjernobyl varvid del av innehållet i kärnan spreds till hög höjd och vidare med vindarna för att efter några dagar falla ner över bl a Sverige i samband med regn.[53-54] Det har uppskattats [53] att det totala nedfallet av cesium-137 över Sverige uppgick till 4,25 PBq ($4,25 \cdot 10^{15}$ Bq) vilket svarar mot kanske fem procent av de totala utsläppen.

Indunstningsåterstoden i det radioaktiva regnet måste ha varit mycket liten, d v s de små partiklarna som spreds över stora avstånd hade en mycket hög specifik aktivitet. Därmed måste regnvattnet ha haft mycket nära ordinarie kemisk sammansättning. Det är rimligt att tänka sig att den stökiometriskt sett mycket ringa mängden cesium-137 förelagat i jonform.

Detta innebar att cesium-137 initialt följde med regnvattnet och ner i jorden ända tills det hann reagera med jordpartiklarna. Utgående från analogin med kalium som

beskrivits ovan är det rimligt att anta att cesiumet först hamnade i utbytbara positioner och därefter i icke utbytbara positioner i jorden.

I det följande redovisas några av de många data som tagits upp för cesiumnedfallet, samt analyseras om verkligheten överensstämmer med denna ”modell”. Endast förhållandena i mineraljord berörs eftersom dessa utgör en naturlig analogi för aska. Sorptionen i ren organisk jord är betydligt lägre, vilket analyseras närmare i Referens [48]. Ett stort antal källor genomgicks i [48] och samtliga pekade på att migrationen av cesium i mark var snabb initialt för att sedan övergå till att bli extremt långsam. Under de första dagarna och veckorna efter ett nedfall migrerade cesium ett antal centimeter eller ett fåtal decimeter.

Enligt Referens [55]¹⁵ var den initiala migrationshastigheten för cesium-137 under perioden 1961/64 till 1977 8 mm / år i sandjord och 13 mm / år i lerjord. Från 1967 till 1997/98 var migrationshastigheten 2 respektive 1 mm / år. Detta illustrerar betydelsen av den initiala migrationen.

Den rumsliga fördelningen i lerjord och sandjord visas i Figur 7. Ingen större skillnad kan identifieras mellan lerjord och sandjord. Initialt är emellertid mobiliteten högre i sandjord.

Den kemiska tillgängligheten för cesium-137 i sandig respektive lerig jord visas i Figureerna 7 och 8, vilka ritats utgående från data från [55]. Figureerna visar att sandjord och lerjord är ganska lika efter lång tid. Efter 30 år är nästan inget av ingående cesium-137 utbytbar längre.

Den kemiska tillgängligheten för cesium-137 efter 4 år och 30 år visas i Figur 9, vilken ritats utgående från data från [55]. Figuren visar att efter fyra år finns fortfarande en del av ingående cesium-137 tillgängligt för utbyte. Det har således fortfarande en viss potential att förflytta sig i marken och också att tas upp av växter.

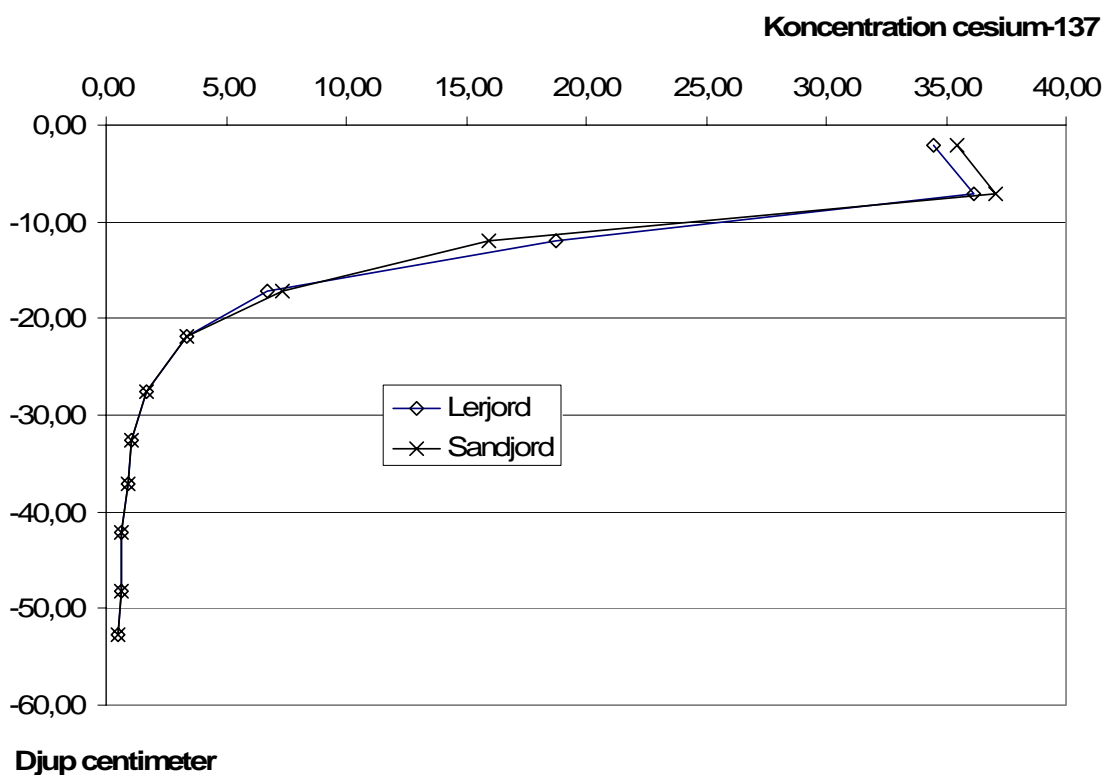
I samband med utvecklingen av atomvapen under andra världskriget skedde med våra dagars måttstock enorma utsläpp bl a från anläggningarna i Oak Ridge, Savannah River och Hanford i USA.[48,56] Utsläppen i det forna Sovjetunionen var ännu större.

Turligt nog uppträder inte cesium i de aktuella miljöerna på samma sätt som i många modelleringar. Alkalimetallerna är kända för att bilda föreningar som är lösliga i vatten, och i enlighet med detta ansätts ofta låga fördelningskoefficienter. I [48] används till exempel en fördelningskoefficient för cesium-137 som ligger på 30 liter per kilo. (Detta innebär - starkt förenklat - att cesium i grundvatten rör sig 30 gånger långsammare än vattnet). Detta värde har valts efter ungefär samma premisser som fördelningskoefficienterna i Referenserna[13-14].

¹⁵ För en rättvisande jämförelse med tidigare publicerade rapporter bör nämnas att denne författare som publicerat sitt material år 2002 hade bättre förutsättningar än tidigare författare att få fram långtidsdata för nedfallet från Tjernoby. Vidare hade han tillgång till en testyta som etablerades redan 1961.

För de aktuella områdena (d v s Oak Ridge, Savannah River och Hanford i USA) har man beräknat fördelningskoefficienter för de åldrade sedimenten och kommit fram till värden mellan 69 000 och 370 000 liter per kilo. [56] Man har också räknat på jämvikten mellan suspenderat material i vattnet och vattnet självt och fått fram ett värde på fördelningskoefficienten som är 300 000 liter per kilo.

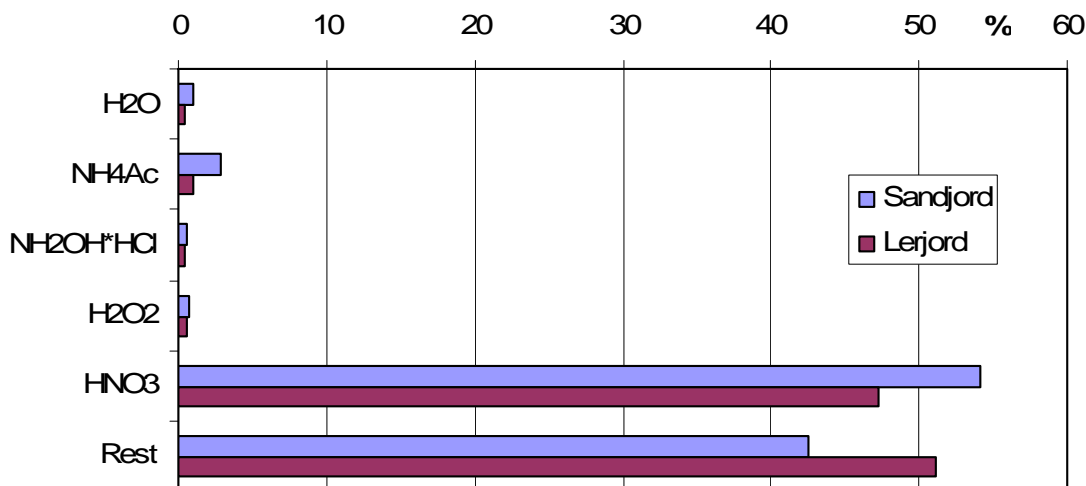
I Referens [48] har uppgifter sammanställts även beträffande spridning av cesium-137 från aska. Bilden är analog med den för (annat) jordmaterial ovan. Cesium-137 sprids snabbt från icke åldrad aska, medan spridningen är långsam – eller till och med mycket långsam – från åldrad aska. Exempelvis rapporteras[57] att granulerad aska som sprits till skogsmark – och därmed fritt exponerats för jonsvagt regnvatten samt väder och vind - bara förlorat 11 – 24 % av sitt innehåll av cesium-137 under de första fem åren.



Figur 7. Koncentrationen av cesium-137 som funktion av djup i marken 30 år efter nedfall från atmosfäriska atombombprov. Figuren ritad efter data i Referens [55]. Efter 35 år var migrationshastigheten ca 1 mm / år.

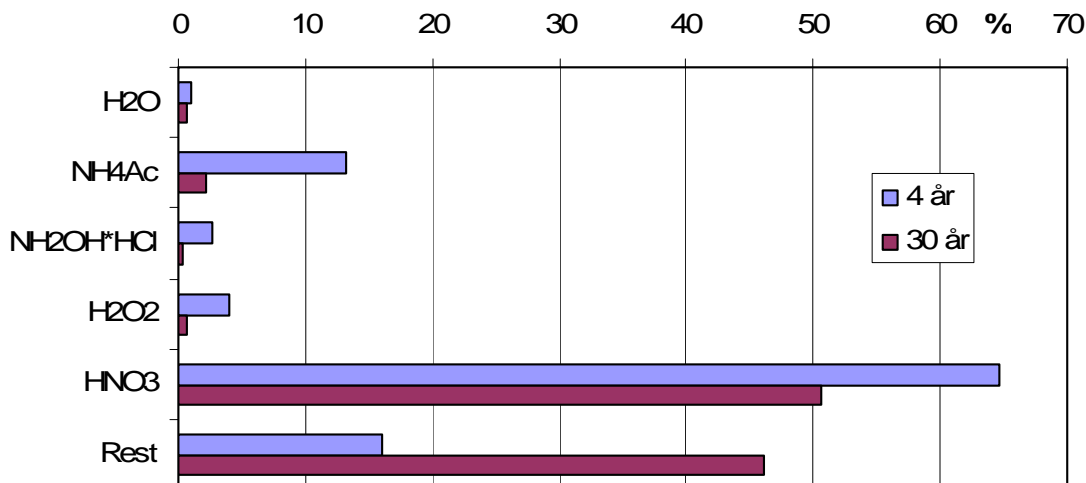
Figure 7. The concentration of cesium-137 as a function of depth in the ground 30 years after fallout from atmospheric atom bomb tests. The figure drawn from data in Reference [55]. The rate of migration was around 1 mm / year after 35 years.

Även för korta tider minskar tillgängligheten för cesium i mark med tiden. Data för detta återfinns till exempel i Referens [58]. Till exempel, enligt Figur 4.1 b i [58] så ökar K_d med en faktor 13 under tiden mellan dag 2 och dag 28 efter initial kontakt med jordmaterialet.



Figur 8. Den kemiska tillgängligheten hos cesium-137 i lerjord respektive sandjord efter 30 år. Figuren ritad efter data i Referens [55].

Figure 8. The chemical availability of cesium-137 in clay soils and sandy soils after 30 years. The figure drawn from data in Reference [55].



Figur 9. Den kemiska tillgängligheten hos cesium-137 i jord efter 4 respektive 30 år. Figuren ritad efter data i Referens [55].

Figure 9. The chemical availability of cesium-137 in soil after 4 years and 30 years. The figure drawn from data in Reference [55].

3.4 Kemisk sammansättning samt fasbildning i aska

3.4.1 Kemisk sammansättning

Exempel på kemiska sammansättningar för några av huvudelementen i askor från skogsbränsle[59] och bottenaska från hushållsavfall[2] ges i Figur 10. Denna figur motsvarar Tabellerna 1 och 3 i Referens [2].

Som framgår av Figur 10 innehåller askan från hushållsavfallet mer kisel och aluminium än askan från skogsbränslet. Vissa askor från förbränning av slam från uppabetning av papper kan ha förhöjda värden för kalcium. Den förhöjda halten järn i bottenaskan kan till en del bestå av metall.

Exempel på kemiska sammansättningar för några av spårelementen i askor från skogsbränsle[60], returträflis[60] och bottenaska från hushållsavfall[2] ges i Figur 11. Figuren motsvarar Tabellerna 2¹⁶ och 4 i [2].

Spårämnenas sammansättning kan ge information om bränslets ursprung. Exempelvis visar data i Figur 11 på förhöjda halter av krom, koppar och arsenik, vilket kan tyda på en viss ringa felsortering av trä som varit tryckimpregnerat med gammaldags metodik. Den förhöjda halten koppar i bottenaskan från hushållsavfall kan indikera rester av elektrisk utrustning, d v s förekomst av metallisk koppar.

3.4.2 Fasbildning i förbränningsanläggningen

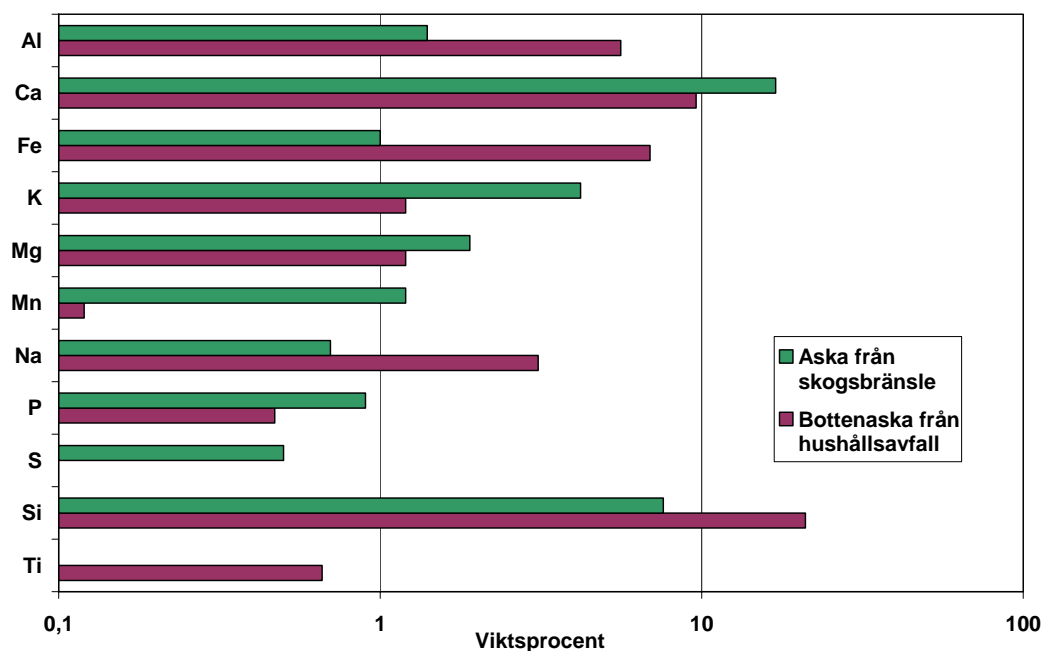
En översikt över askbildning i olika typer av pannor har nyligen publicerats i Referens [61], se även [62] samt [2] och referenser i denna bl a [63-69]. Referens [62] beskriver även sambandet mellan den kemiska uppbyggnaden av bränslet och halterna samt i viss mån också förekomstformerna i askan.

Termokemisk energiutvinning sker huvudsakligen i tre typer av pannor: rosterpannor, fluidbäddpannor och pulverpannor. De senare dominerar internationellt och används främst för koleldning. I Sverige dominerar rosterpannor och fluidbäddpannor, och båda typerna används för eldning av skogsflis, returträflis och hushållsavfall.

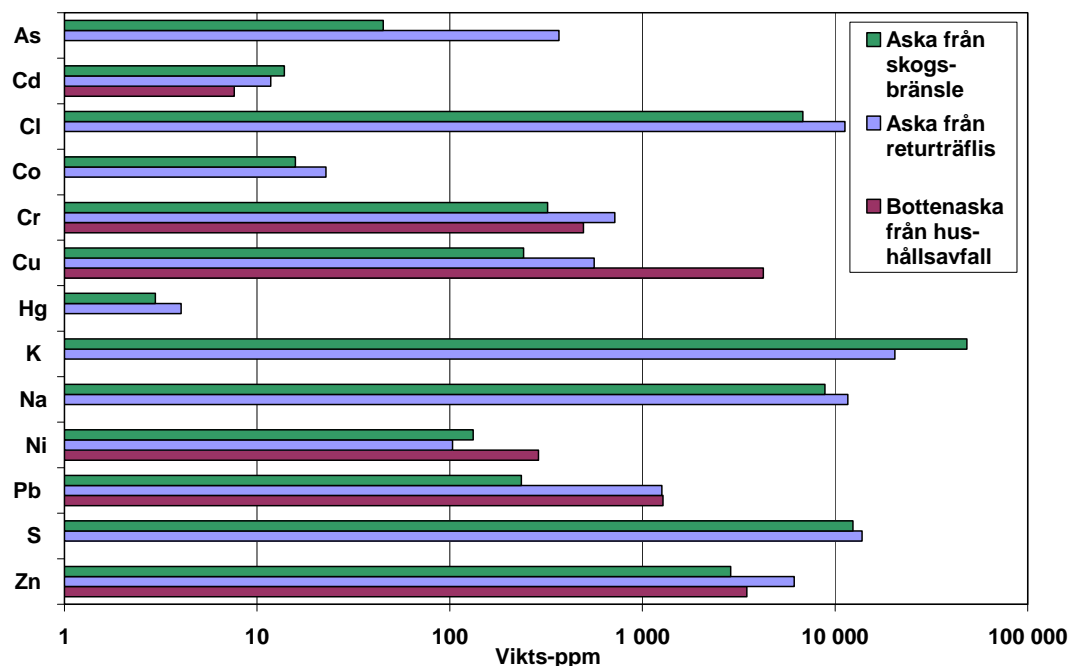
I en rosterpanna uppkommer huvuddelen av askan i form av bottenaska (slagg). I en fluidbäddpanna blir andelen bottenaska/cyklonaska lägre. Förbränning av avfall i en CFB (Circulating Fluidized Bed) kan exempelvis ge upphov till 53 viktsprocent bottenaska och 47 % flygaska.

I alla panntyper kan aska frånskiljas i form av flygaska från elektrofilter eller från slangfilter. Om våt rökgasrening tillämpas uppkommer ett slam från denna. I resterna från rökgasreningen reagerar bränslets innehåll av svavel och klor med släckt kalk varvid kalciumsulfat och kalciumklorid bildas.

¹⁶ Observera att Tabell 2 i denna referens avser halter i bränslet, inte i askan som felaktigt anges där.



Figur 10. Några av huvudelementen i aska från skogsbränsle[59] och från bottenaska från hushållsavfall[2].
Figure 10. A few of the major elements in ash from forest fuel[59] and from bottom ash from domestic waste QB].



Figur 11. Några av spårelementen i aska från skogsbränsle[60], returträflis[60] och bottenaska från hushållsavfall[2].
Figure 11. A few of the trace elements in ash from forest fuel[60], recycled wood based fuel[60] and bottom ash from domestic waste[2].

Bottenaska, elektrofilteraska och slangfilteraska uppkommer i torr form men tas ibland ut från anläggningen i fråga i fuktig eller våt form, bland annat för att undvika damning. Från rosterpannor tas emellertid bottenaska alltid ut i våt form eftersom den släcks med vatten i samband med utmatningen. Den dränerar dock väl. Rökgasreningens produkt kan uppkomma såväl i torr som våt form beroende på typen av rökgasrening.

Ur askbildningssynpunkt kan förbränningsprocessen liknas vid en fraktionerad kondensation. Detta innebär att de ämnen som har den högsta kokpunkten bildar aska först. Ämnen som är flyktiga anrikas däremot i flygaskan. I motsvarande grad blir bottenaska utarmad med avseende på dessa ämnen. En översikt över olika ämnens förångningsegenskaper i pannmiljö visas i Figur 12.

Det har tidigare nämnts att det svavel som finns i rökgasen fångas upp i rökgasreningen med hjälp av uppslammad släckt kalk (kalciumhydroxid) och bildar gips. Gipsbildningen sker ej omedelbart; först bildas kalciumsulfid som inom loppet av ett antal timmar oxideras till kalciumsulfat.

Även klor som finns i rökgasen i form av saltsyra binds till kalken och bildar kalciumklorid.

Askbildningsprocesser studeras främst därför att de har stor betydelse för driften av en pannanläggning. Kondensation av delvis flytande askmaterial på tuberna leder till påslag av partiklar, förhöjd temperatur på panntuberna och kan även leda till haverier.

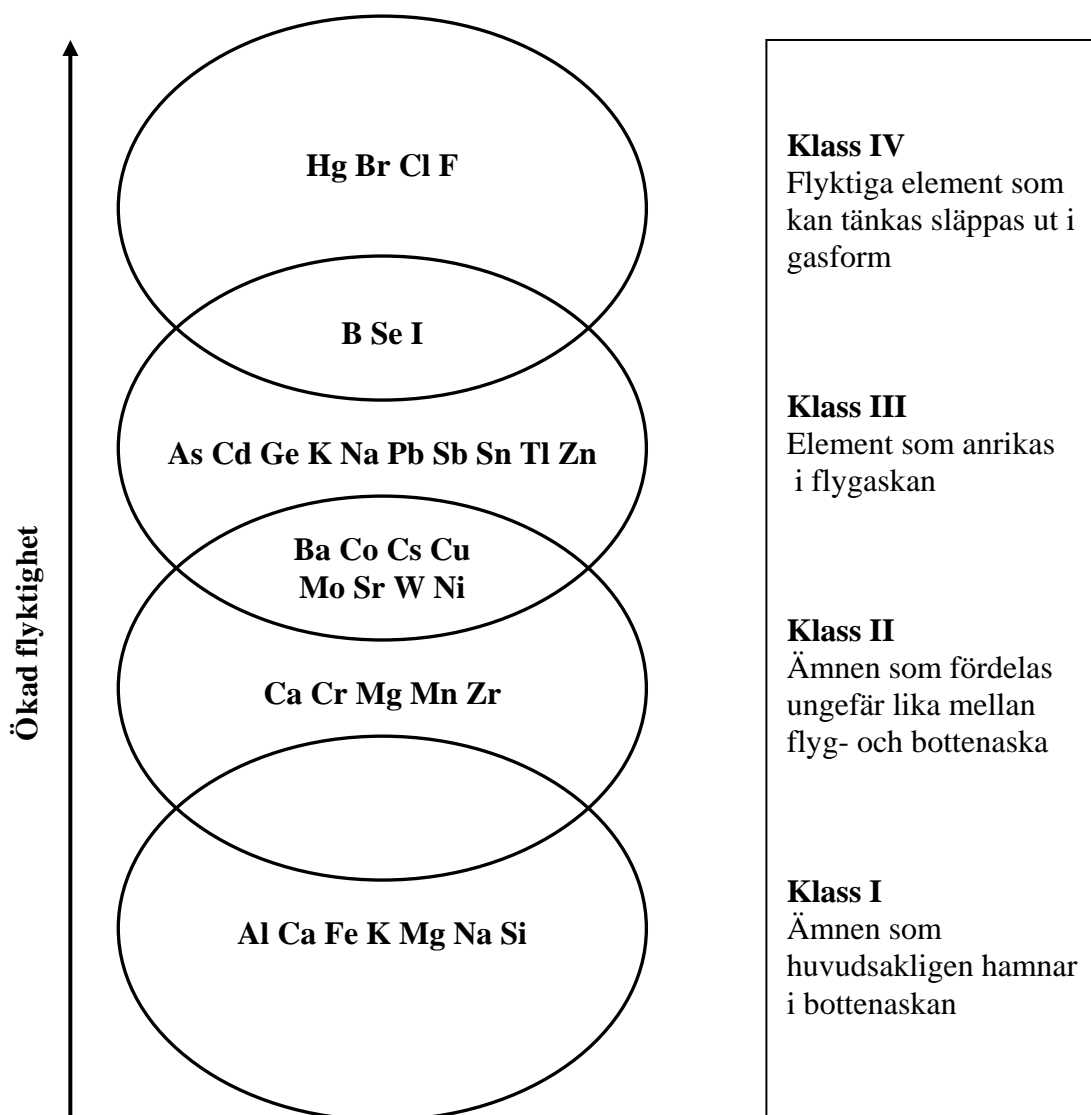
Frågan har utretts inom ramen för bl a Värmeforsk och sammanhangen har redovisats bl a i Referenserna [70-73]. Även här ges exempel på vikten av avstämning mellan termodynamiska beräkningar och verkligheten.

I ett antal rapporter, se t ex [70-72], hade klarlagts att zinkklorid ofta kondenserar på tuber och ger upphov till påslag. De termodynamiska beräkningarna i [71] visade emellertid på motsatsen, vilket berodde på att den mer eller mindre "exotiska" fasen K_2ZnCl_4 inte tagits med eftersom den inte ingick i den databas som följde med det kommersiella program som användes.

Fasen i fråga hade emellertid uppmärksammats i tidigare värmeforskarbete [72] och det visade sig vara möjligt att utgående från litteraturdata få fram en uppskattning av de termodynamiska parametrarna. [73] Nya beräkningar med i övrigt samma antaganden visade nu i stället en god överensstämmelse med experimentella data. [73]

Faser i färsk aska finns redovisade i bl a Referens [59,74] och dessa återges här i Tabell 3.

Vissa jämförelser mellan mineralen i färsk aska och dem i vulkaniska bergarter (d v s bergarter som bildats vid hög temperatur) samt cement och kalk görs i Referens [75], och en sammanfattning av situationen i kolaska återfinns i Referens [76], se även [77].



Figur 12. Fördelning av element i pannen under förbränningen. Efter Referens [61,77-78]

Figure 12. Distribution of elements in the furnace during combustion and incineration. Modified after [61,77-78]

Tabell 3. Kristallina faser som identifierats i färska askprover. Data från [59,74]

Table 3. Crystalline phases identified in fresh ash samples. Data from [59,74]

	Cyclone	CFB 1	CFB 2	CFB 3	BFB	Grate 1	Grate 2 80%	Grate 3
	oven fly	fly	fly	fly		bottom	bottom/20%	bottom/
	ash	ash	ash	ash		fly ash	ash	fly ash
SiO ₂	X	X	X	X	X	X	X	X
CaO	X	X	X	X	X	X	X†	X
CaCO ₃	X	X	X	X	X	X	X	X
Ca(OH) ₂	X			X		X	X	X
CaSO ₄	X	X	X	X		X	X	
Ca ₃ Al ₂ O ₆	X	X	X				X	X
Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	X		X					
MgO	X				X	X	X	X
Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂				X				
Ca ₂ MgSi ₂ O ₇						X		
Ca ₂ SiO ₄						X	X	
Ca ₅ (PO ₃) ₃ (OH)					X			
KAlSi ₃ O ₈			X	X		X		
(Na,Ca)Al(Si,Al) ₃ O ₈ *		X	X	X		X		X
K ₂ SO ₄				X	X		X	X
K ₃ Na(SO ₄) ₂		X						
K ₂ Ca(CO ₃) ₂					X	X‡		
KCl		X		X	X		X	X
NaCl							X	
K _{0,2} Na _{0,8} Cl				X				
Fe ₂ O ₃		X	X				X	
TiO ₂		X						X

*The calcian albite (Na,Ca)Al(Si,Al)₃O₈, is used here as a collective name for compounds in the albite-anorthite solid solution series. Albite is the sodium aluminum silicate and anorthite is the calcium aluminum silicate. Between these pure compounds mixed compositions are possible. It is not possible to distinguish between these silicates by X-ray diffraction when they are present in low amounts as in the present ash samples.

†Probably Ca_{0,9}Mn_{0,1}O.

‡In the Fairchildite form.

3.4.3 Fasbildning vid kontakt med vatten och luft

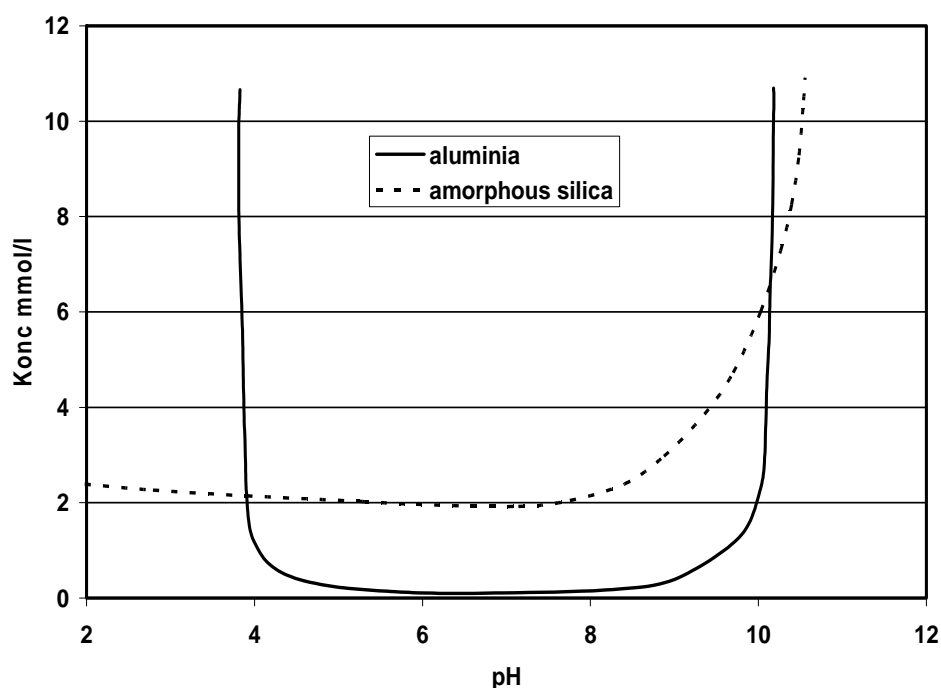
Allmänt

Som redovisats i föregående avsnitt är förhållandena i en förbränningsanläggning mycket transienta, varför aska knappast är i termodynamisk jämvikt ens vid hög temperatur. Ännu mycket mindre är aska i sådan jämvikt vid låg temperatur. Då reagerar den starkt med vatten, och den reagerar även med syre och koldioxid i luft.

I de flesta askor finns det ett överskott av kalciumoxid vilket ger sig till känna i form av bildning av portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Denna har en viss löslighet i vatten, 1,60 gram per liter[79], vilket ger upphov till ett högt pH-värde (> 12).

Även många andra oxider bildar hydroxider, t ex oxider av magnesium och vissa övergångsmetaller, eller oxisyror, t ex arsenik-V och krom-VI.

Det höga pH-värdet innebär att oxider och blandoxider med aluminium och kisel reagerar och bildar hydratiserade reaktionsprodukter[38,80-81]. Denna höga reaktivitet hänger samman med den starkt ökade lösligheten för oxider av aluminium och kisel vid höga pH-värden, se Figur 13. Ofta finns det tillräckligt med oxider av aluminium och kisel samt järn-III i askor för att räcka till för sådan neutralisering.



Figur 13. Lösligheten för aluminiumoxid (Al_2O_3) och amorf silica ($\text{SiO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$) som funktion av pH.[82-84]

Figure 13. The solubility of alumina (Al_2O_3) and amorphous silica ($\text{SiO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$) versus pH.[82-84]

Tabell 4. Mineralfaser i aska från förbränning av hushållsavfall efter åldring av askan. Från [85]. Faser som förekommer i lägre halter har indikerats med kursiv stil.

Table 4. Mineral phases in ash from incineration of domestic waste, after ageing of the ash. From [85]. Phases occurring in minor fractions are indicated with italic fonts.

Silikat	
Melilit	$(Ca,Na)_2(Al,Mg)(Si,AL)_2O_7$
Wollastonit	$CaSiO_3$
Clinopyroxene	$(Ca,Na)(Fe,Mg,Al)(Si,Al)_2O_6$
Plagioklas	$(Ca,Na)Al(Al,Si)Si_2O_8$
K-Fältspat	$(K,Na)(AlSi_3O_8)$
<i>Biotit</i>	<i>$K(Mg,Fe)_3(Al,Fe)Si_3O_{10}(OH,F)_2$</i>
<i>Muskovit</i>	<i>$KAl_2Si_3AlO_{10}(OH,F)_2$</i>
<i>Montmorillonit</i>	<i>$(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2SiO_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$</i>
Hydrat	
Hydrocalumit	$Ca_2Al(OH)_6[Cl_{1-x}(OH)_x] \cdot 3H_2O$
Hydratiserad Gelenit	$Ca_2Al_2SiO_7 \cdot 2H_2O$
Sulfat	
<i>Anhydrit</i>	<i>$CaSO_4$</i>
<i>Ettringit</i>	<i>$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$</i>
<i>Gips</i>	<i>$CaSO_4 \cdot 2H_2O$</i>
Oxid	
Hematit	Fe_2O_3
Magnetit	Fe_3O_4
Karbonat	
Kalcit	$CaCO_3$
Hydroxid	
Portlandit	$Ca(OH)_2$
<i>Götit</i>	<i>$FeO(OH)$</i>
<i>Bömite</i>	<i>$AlO(OH)$</i>
<i>Gibbsit</i>	<i>$Al(OH)_3$</i>
Phosfat	
Apatit	$Ca_3(PO_4)_2(Cl,F,OH)$

Vid kontakt med vatten – t ex i samband med befuktning eller öppen uppläggning av askor - hydratiseras vissa av de klorider som bildats i pannan. Detta leder till relativt snabba omlagringar så att de ursprungliga kloriderna övergår till hydroxid och det klor som blir över bildar i stället klorid med alkalimetall och alkalisk jordartsmetall. Till exempel omlagras zinkklorid som bildats primärt i pannan[72-73] till zinkoxid¹⁷ (se Bilaga B[86]) och i stället bildar förekommande natrium- och kaliumhydroxid klorid i motsvarande mängd. Eventuellt föreligger klor även som kalcium- och magnesiumklorid. Alla dessa klorider är lösliga och lakas därför ut relativt lätt.

Därnäst i löslighet av huvudkomponenterna är den nyss nämnda kalciumhydroxiden; ännu något mindre löslig är gips (kalciumsulfat). Lösligheten för gips är dock mycket låg så länge kalciumjonkoncentrationen styrs av löslighetsprodukten för kalciumhydroxid.

Genom bildningssättet i pannanläggningen (rökgasreningen, jfr ovan) binds förekommande svavel till kalcium i form av kalciumsulfat. Även efter omlagring föreligger ofta huvuddelen av svavlet bundet på detta sätt. Vissa sulfater är mera svårösliga än kalciumsulfat och bildas därför genom omlagring. Som exempel på detta kan nämnas bildning av bariumsulfat och bly(II)sulfat.

När en färsk aska kontaktas med vatten blir redoxpotentialen i porvattnet ofta låg (d v s miljön blir reducerande). I första hand beror redoxpotentialen av fullständigheten i förbränningen. Denna varierar mycket starkt mellan olika panntyper och pannanläggningar. Mest fullständig förbränning erhålls i nya fluidbäddpannor. Redoxpotentialen styrs vidare av att redoxjämvikter vid hög temperatur låses när askan svalnar. Oftast tar ämnen som kan bilda oxider med olika oxidationstal upp mera syre vid låg temperatur jämfört med hög.

En aska som fuktats och som har tillgång till luft tar därför upp syre vilket leder till ökning av oxidationstal och minskad alkalinitet. Samtidigt kan vissa organiska ämnen samt metalliska ämnen också oxideras. I alkalisk miljö oxideras bl a aluminiumfolie av vatten varvid vätgas avgår (se Avsnitt 4.5).

Ett exempel på faser som identifierats i åldrad aska från förbränning av hushållsavfall visas i Tabell 4.

Karbonatisering

Den höga alkaliniteten hos askan innebär att den är benägen att ta upp koldioxid från luften och bilda karbonater, t ex kalciumkarbonat (som är mindre löslig än kalciumsulfat och kalciumhydroxid). Reaktionen går snabbt om askan är fuktig men inte vattenmättad.

I praktiken krävs följande förhållanden i ett upplag för att aska skall karbonatiseras:

¹⁷ Som framgår längre fram i detta avsnitt omvandlas med tiden den primärt bildade zinkoxiden till zinksilikat och zink-mangan-järn(hydr)oxid.

- Askan skall vara fuktig
- Askan skall vara dränerad
- Askan skall ha en sådan gradering att luften får fritt tillträde
- Askan skall läggas upp på ett sådant sätt att luften får fritt tillträde

Karbonatisering går måhända snabbt på laboratoriet, men kan gå långsamt i fullskala om luftflödet genom askan är begränsat. Luft innehåller ju bara ca 0,04 % koldioxid och absorptionen inuti ett tätt upplag kan vara omvänt proportionell mot avståndet till ytan i kvadrat (eventuellt kan det handla om omvänd proportionalitet mot avståndet till ytan).

Porvattnet hos fullständigt karbonatiserad aska uppvisar en neutral reaktion, d v s pH-värdet ligger omkring 7.

Sådana sänkningar av pH-värdet innebär att lösligheterna för olika ämnen förändras. Vissa hydroxider och oxider som tidigare varit svårslösliga kan gå i lösning. Detta gäller sådana ämnen som kan bilda anjoner i vattenlösning t ex krom, molybden, antimon, vanadin och arsenik, särskilt när dessa grundämnen förekommer vid höga oxidationstal. Denna effekt motverkas emellertid av att karbonatiseringen innebär att materialet blir tätare varför nettoeffekten inte utan vidare kan avgöras. Effekten av karbonatisering har belysts i en doktorsavhandling [87].

Åldring och pH-sänkning i porvattnet

Vid uppläggning i bulk med begränsad tillgång till luft kan man ändå få en kraftig sänkning av pH. Detta sker genom de åldringsreaktioner som äger rum mellan alkaliniteten (som ju hänger samman med innehållet av kalcium och magnesium m fl ämnen) och sura oxider, främst kisel, aluminium och järn-III. [74].

Att detta också sker i praktiken har konstaterats i arbetena med täckning av deponin i Tveta med aska.[20,75] Där har pH i porvattnet under loppet av några år sjunkit till ca 9, trots att halten karbonatkol var låg. För analysdata avseende askorna i Tveta Återvinningsanläggning[88], se Bilagorna A (= [89]) och B (= [86]) samt [20,75]. Analysdata pekar på mycket låga lakvärden.

Vid Händelöverket[90] har man samma erfarenhet när det gäller utfyllnaden av bergrummen med aska. Askan är här täckt med vatten, vilket effektivt hindrar tillträde av koldioxid från luften. För flygaska från förbränning av hushållsavfall ligger pH i täckvattnet under 10 t o m under tider då påfyllning av aska sker med jämna mellanrum. Efter något år utan påfyllning stabiliseras detta värde till omkring pH 9. För blandning av kolaska och aska från biobränslen håller täckvattnet initialt höga värden över 12, men även här sker inom loppet av något år en sänkning till omkring pH 9 om ingen färsk aska tillförs.

Vid Händelöverket[90] har man observerat att samtidigt med denna sänkning av pH så sker det också en kraftig minskning av tillgängligheten av spårämnen till det vatten som täcker askan. Detta gäller särskilt de viktigaste såsom zink och bly.

Det finns metodik för att förutse hur alkali konsumeras i härdningsreaktioner. Alkaliniteten för kalk- och cement kan nämligen kvantifieras med hjälp av den hydrauliska modulen (även kallad cementindex), se Referenserna [91-92].

I Referens [75] har man konstaterat att lakningen av zink är ca en tiopotens lägre för prover som åldrats under en vecka i fukt men utan lufttillträde jämfört med färska prover.

Slutsatsen att karbonatisering kan ske mycket långsamt i stora upplag av aska, samt att silikater bildas, stöds också av Referenserna [52,59,93]. Där redovisas bl a att man vanligen erhåller en god karbonatisering i laboratorieskala, men att detta inte observerats annat än på ytan för de askor i verkliga upplag som ingick i studien.

Under åldringen sker strukturella omlagringar. Denna innebär att ämnen med begränsad löslighet går i lösning för att sedan falla ut i områden som är särskilt gynnsamma för detta. Denna effekt är till exempel mycket påtaglig för kalciumhydroxid som har en tillräckligt hög löslighet för att lösas upp och fällas ut lokalt, men för låg löslighet för att inom mätbar tid lakas ut ur en större ansamling material. Fenomenet kallas kemisk sintring och leder till en stor ökning av hållfastheten samt en ökad täthet hos strukturen gentemot vattengenomströmning och utlakning.

Variabel sammansättning och fast löslighet

En viktig aspekt beträffande av omlagringarna är att åtminstone vissa av de nybildade faserna kan ha variabel sammansättning. I en viss given fas med vissa ämnen som huvudelement kan då andra element lagras in. Systemet utgör således en sänka för sådana ämnen, så som diskuterats ovan i Avsnitten 3.3.2 (om järn-mangan-(hydr)oxider) och 3.3.3 (om skikt-silikater).

Denna aspekt har närmare undersökts främst i Referens [94], men i viss mån också i [84].

I referens [94] finns 50 faser identifierade i färska och åldrade askor från sopförbränning, varav 9 innehåller sådana grundämnen som kan tänkas ge upphov till hälso- och miljöstörande egenskaper. Dessa återges i Tabell 5. Inget av dessa ämnen har kunnat hittas i Prevents databas "Kemiska Ämnen", version 15.0.

Inte mindre än 28 av de totalt 50 faserna som identifierats är sulfater. Detta indikerar att man företrädevis lyckats identifiera förhållandevis lösliga salter vilka jämförelsevis lätt bildar kristaller som går att undersöka med röntgendiffraktion och bestämma strukturen för.

Tabell 5. Faser som identifierats i bottenaska från förbränning av hushållsavfall vilka innehållersådana grundämnen som kan tänkas ge upphov till miljö- och hälsostörande egenskaper. Data från Referens [94]

Table 5. Phases which have been identified in bottom ash from incineration of municipal waste and which contain elements which could possibly give rise to hazardous properties. Data from Reference [94]

Connelit	$\text{Cu}_{19}\text{C}_{14}\text{SO}_4\text{OH}_{32}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Lishizenite	$\text{ZnFe}_2(\text{SO}_4)_4$
Crocoit	PbCrO_4
	$\text{Cu}_{11}\text{OH}_{14}(\text{CrO}_4)_4$
Deseloizit	$(\text{Zn,Cu})\text{PbVO}_4\text{OH}$
Tarbuttitt	$\text{Zn}_2\text{PO}_4\text{OH}$
Zinkit	$(\text{Zn,Mn})\text{O}$
Atacamit / Paratacamit	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$
Cumingit	$\text{Pb}_4\text{Cu}_4\text{O}_4\text{Cl}_8\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Det går emellertid inte att kritisera Referens [94] för att inte ha undersökt alla faser och på det sättet ha gett en "rättvisande" bild av fasfördelningen. Detta har nämligen inte varit poängen med arbetet. Proverna har i flera fall en mycket hög bakgrund, vilket visar, att huvuddelen av materialet är icke kristallint (d v s icke röntgenkristallint, eller med andra ord att man inte får diffraktionsreflexer med röntgenstrålning). Det bör i stället framhållas att man ansträngt sig för att undersöka fast löslighet i huvudfaserna med hjälp av svepelektronmikroskop och energidispersiv analys (EDS).

Syftet har varit att visa att modellering ger missvisande resultat om man inte tar hänsyn till fast löslighet. Detta har också konstaterats ovan (se Avsnitten 3.1 – 3.3).

Man[94] har också undersökt de mineralomvandlingar som äger rum och funnit att de sker i steg, d v s det bildas vissa mineral snabbt, och dessa omvandlas sedan till mera stabila former. Sulfater liksom klorider och troligen också vanadater och kromater binder övergångs- och tungmetaller endast tillfälligt, och i nästa steg binds de i stället till järn(hydr)oxider och karbonater.

Kvarts uppges fällas ut till följd av karbonatisering, och författarna anger också en förklaring till detta. Ändå är det förvånande med så få mineral som innehåller kisel eftersom man normalt associerar diagenetisk kvarts¹⁸ med jonsvaga förhållanden (och det har vi knappast här).[39] En avstämning mot [85] (se även Tabell 4) pekar på ett antal kiselhaltiga faser som bildats vid såväl vid primära som sekundära omvandlingar.

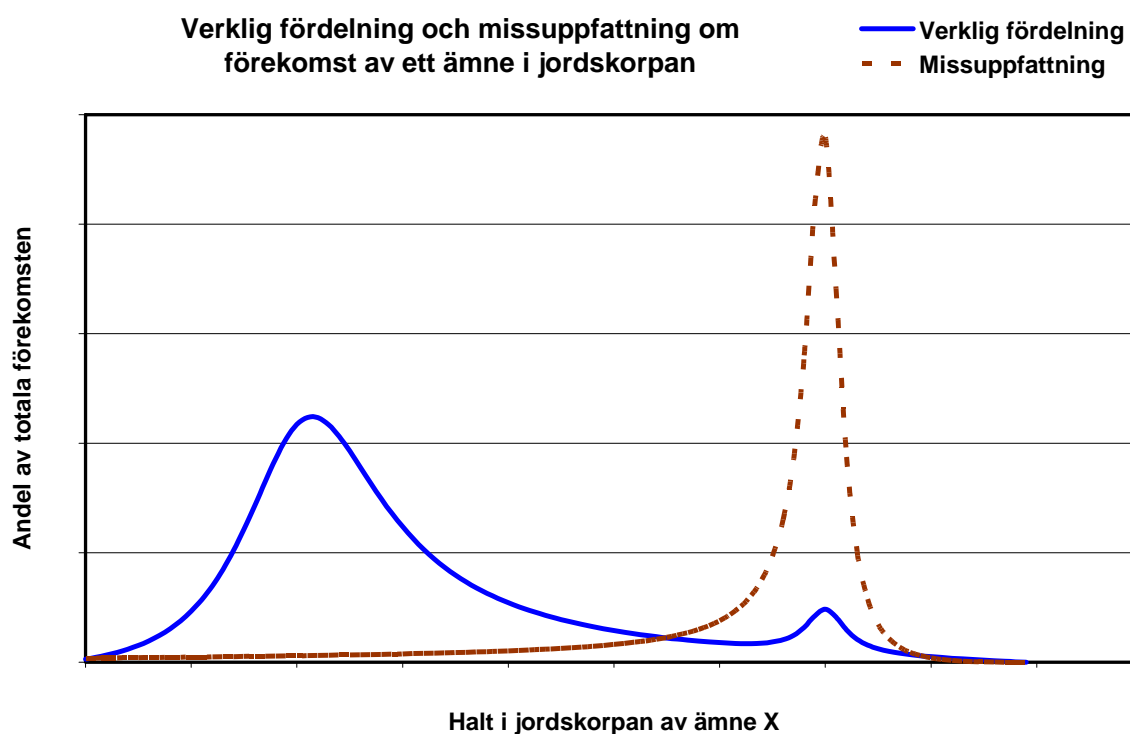
Huvudslutsatserna förefaller emellertid robusta. En mindre del av ingående övergångs- och tungmetaller kan bilda egna mineral, men dessa omvandlas inom loppet av något år sannolikt till mera stabila sådana. Dessa utgörs av järn-manganoxider, karbonater och silikater (även om de senare som sagt inte noterats särskilt i [94]).

¹⁸ D v s kvarts som bildats i samband med omvandlingar vid låg temperatur.

Det finns ett par allmänna kommentarer att göra till detta.

Vid läsning av kemisk och mineralogisk litteratur bibringas man lätt uppfattningen att de flesta element föreligger i speciella mineraliseringar, varav vissa är brytvärda. Så är inte fallet. De flesta element förekommer i fast lösning i mineral som definieras av de vanligast förekommande ämnena (i kristallint berg handlar detta om kvarts, fältspat och glimmer). Skälet till missuppfattningen är naturligtvis fokuseringen på brytvärda fyndigheter, vilka praktiskt taget alltid bildas under speciella geologiska och geokemiska förhållanden. I Figur 14 visas en inte ovanlig missuppfattning samt verkliga förhållande för en typisk övergångs- och tungmetall.

En annan effekt som kan ha stor betydelse för att utarma en vätskefas på ett visst mikroämne är när mikroämnet i fråga ingår i förhöjd halt i förhållande till ett huvudämne i en viss fas. Vid utfällning av denna utarmas vätskefasen successivt på mikroämnet i fråga och halterna kan efter ett tag bli mycket låga. Ett exempel på detta ges i [29] som i kapitel 8 beskriver hur zink anrikas i aragonit och kalcit (olika former av kalciumkarbonat).



Figur 14. Andel av totala förekomsten av en typisk övergångs- och tungmetall som funktion av v halten i jordskorpan. Efter [95].

Figure 14. Fraction of the total amount of a typical transition and heavy element versus grade in the crust. After [95].

Sammanfattningsvis konstateras i Referens [94] att sulfater tar upp: järn, mangan, kobolt, bly, zink, koppar, arsenik, nickel och silver samt kromat och vanadat. Sulfaterna omvandlas dock vidare varvid många av dessa element finner starkare fastläggning. Exempelvis binds arsenik till järnfasen och bly, zink och kadmium till karbonatfaser. En särskild analys har utförts för zink och den visar att zink i åldrad aska huvudsakligen föreligger i form fast löslighet i skikt-silikat och i mangan-järn-(hydr)oxider.[75]

Slutsatsen av genomgången av litteraturen[22-120] pekar på att spårämnen efter åldring knappast bildar egna faser där de ingår som huvudelement. I stället är helhetsbedömningen från den geokemiska litteraturen och även jordbrukslitteraturen att spårämnen ingår i fast löslighet. Referensen [96] och i synnerhet [80] betonar, ämne för ämne, hur de verkliga förekomstformerna innebär lägre tillgänglighet än tänkbara mineral med elementet i fråga som huvudelement.

Det bör dock observeras att om det finns mer klor än vad som svarar mot summan av natrium och kalium (stökiometriskt sett) så sker inte den hydratisering som redovisas ovan för övergångsmetaller fullständigt. Höga kloridhalter kan förekomma i rökgasreningens produkt om kloridhaltigt bränsle eldas.[2]

3.5 Olivinsand

De vanligaste typerna av bäddsand består av kvarts med inslag av fältspat samt kalksten. Olivin kan också användas som bäddsand och ingår därmed i aska och tas även ut ur pannor i form av använd bäddsand. Vidare kan Olivin innehålla någon eller några få tiondels procent nickel och andra övergångsmetaller och därmed uppkommer frågan huruvida detta ska bidra till kalkylerna för klassning eller inte.

Allmänna referenser till detta avsnitt är [121-122]

Mineralet olivin förekommer i naturen i vulkaniska ultrabasiska bergarter, d v s olivin har typiskt bildats ur smälta eller halvsmält material och har en låg halt kisel, stökiometriskt sett, i förhållande till merparten vulkaniska mineral/bergarter. Ultrabasiska bergarter är vittringsbenägna i förhållande till s k sura (kvart/kiselrika) bergarter, men det säger knappast så mycket i sammanhanget eftersom granit (som är en kvartsrik bergart) som är exponerad för luft och vatten vittrar med en hastighet på storleksordningen en millimeter på tusen år.

Fasdiagrammen med oxider av magnesium, järn-II och syre innehåller förutom de ideala¹⁹ oxiderna tre ideala faser: pyroxen (MgSiO_3) forsterit (Mg_2SiO_4) och fajalit (Fe_2SiO_4). Områdena för fast löslighet är emellertid stora såväl mellan dessa faser som för andra element som kan inkorporeras i strukturerna. Forsterit och fajalit är obegränsat blandbara i fast lösning. Intermediärerna kallas olivin, hyalosiderit, hortonolit och ferrohortonolit med vardera $x = 0,1 - 0,3$, $0,3 - 0,5$, $0,5 - 0,7$ respektive $0,7 - 0,9$ i formeln $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{SiO}_4$. Dessa faser är ortorombiska och man kan skilja dem åt med hjälp av röntgendiffraction av pulver genom att cellparametrarna skiljer sig åt något.

¹⁹ Med ideala faser menas faser med ideal kemisk sammansättning, d v s inga främmande element ingår i fast löslighet. Dessutom är proportionerna mellan ingående ämnen enkla och konstanta.

Det finns även motsvarande faser av olivintyp med mangan och järn.

Strukturen består av SiO_4^{-4} -enheter med kovalenta bindningar mellan kisel och syre, och dessa enheter binds samman med magnesium- och järnatomerna med jonbindningar. Eftersom syreatomerna har överskott av elektroner får de störst atomradie av alla atomer och är arrangerade i form av sk tätpackning. Denna typ av silikat karakteriseras av att silikatenheterna bildar avgränsade enheter som binds till övriga atomer med jonbindningar. De kallas därför neosilikater som står för att det handlar om öar.

Olivin är högsmältande och separerar från magma i ett tidigt stadium av stelnandet. Forsterit har en smältpunkt på 1 885 °C och smältpunkten för fajalit är 1 205 °C.

Olivin är olösligt i vatten, även vid förhöjd temperatur, men löses i varm saltsyra. Olivin är resistent gentemot alkaliska vattenlösningar.

Ett exempel på en kommersiell olivinsand är Askanias produkt "Vanguard" som har en kemisk sammansättning som motsvarar formeln $(\text{Mg}_{0,912}\text{Fe}_{0,088})_2\text{SiO}_4$, och svarar således enligt ovan mot en järnrik forsterit eller ej järnfattig olivin.²⁰ Enligt analysdata från Molab AS i Norge är lakningen av övergångsmetallelement helt försumbar och under detektionsgränsen samt även långt under gränserna för uppläggnings på deponi för inert avfall enligt Naturvårdsverkets acceptanskriterier.

Arbeidstilsynet, Direktoratet, i Norge har 1999-05-29, diarienummer 97/03251613.1 som svar på fråga från företaget Olivin A/S uttalat följande beträffande **KREFTFAREMERKING** (farlighetsmärkning) AV OLIVIN:

"Vi viser til møte 27.10.97 hos oss angående kreftfaremerking av olivin og senere kontakt med Dere og "Deres konsulent Tom Myran hos Sintef

Etter en nøye vurdering har vi gitt Deres firma medhold i at det ikke er nødvendig å kreftfaremerke olivin. Denne vurdering har vi gjort i samråd med våre eksperter og med Statens Forurensningstilsyn. Vi gjør imidlertid oppmerksom på at produsent i henhold til merkeforskriftens §2, er den ansvarlige for å klassifisere og merke sine produkter. Det vil derfor være Deres firma som vil ha det juridiske ansvaret for klassifiseringen og merkingen av olivin.

Olivin er et mineral som det er forsket mye på. Forskningen viser at nikkelatometene er bundet i krystallstrukturen til olivin med så sterke bindinger at det kun frigis svært små mengder med nikkel. Direktoratet for Arbeidstilsynet gir Deres firma derfor medhold i at det reelle innhold av nikkel i olivin er langt lavere enn det elementanalysen som er gjengitt i HMS-databladet viser. Nikkelinnholdet i olivin er også langt lavere enn grensen på 0.01 % som merkeforskriften setter.

Det bør også nevnes at en vanlig elementanalyse ikke gir noe riktig bilde av innholdet av nikkel i olivin. For å si noe om det reelle innholdet av nikkel i olivin relatert til merkeforskriften, må man i tillegg analysere bindingsforholdene i

²⁰ Enligt databladet innehåller den 94 viktsprocent forsterit och 6 viktsprocent fajalit. Mot bakgrund av att det råder fullständig blandbarhet kan detta dock knappast tolkas som att produkten verkligen innehåller de ideala faserna.

mineralet. Dette gjøres ved petrografisk og geokjemisk analyse. En slik analyse viser at nikkelatomene er bundel med sterke bindinger i mineralet som nevnt ovenfor. Direktoratet for Arbeidstilsynet ser det derfor som uheldig at olivin i sine HMS-datablader oppgir under kjemisk sammensetning resultatene fra elementanalysen som oppgir et innhold av nikkeloxyd på 0.35%. Dette virker svært forvirrende for brukerne av HMS-databladene da de tror at dette er nikkelmengden relatert til merkeforskriften.

Til slutt vil vi bemerke at problemstillingen når det gjelder merking av olivin også er kjent i forbindelse med merking av legeringer og metaller. EU har i flere år arbeidet med akkurat dette problemet.

I den svenske databasen kemiske stoffer finnes tre ulike oliviner opplyst. Ingen av dem har noen farlighetsegenskap

Slutsatsen er således at det ikke finnes noen anledning at olivin skal bidra til noen klassning. Dette gjelder også om olivinene i spørsmål kan inneholde noen tiendedels prosent av diverse overgangs- og tungmetaller, t ex nikkel og krom.

Derved återstår spørsmålet om hvordan man håndterer at olivin kan påvirkes under forbrenningsprosessen, samt at halten olivinsand i asken normalt ikke er kjent i ett prøv.

Det går naturligvis at bestemme andelen olivin med hjelp av röntgenkristallografi og intern referens. Eventuelt kan også magnetisk separasjon også fungere.

Eftersom halterne forureningar oftest er låge kan dock mindre eksakte metoder fungere vel for grenssætning, og derfor foreslås følgende.

Halterne magnesium, jern og kisel samt sporene for den opprinnelige brennsanden forutsettes å være kjent. Typisk kan halten magnesium regnet som magnesiumoxyd oppgå til ca 50 viktprosent (i eksempelvis oven er den 49,4 %). Dette er betydelig høyere enn i aska der eksempelvis medianhalten i brennsaska enligt databasen Allaska er 1,94 viktprosent.

Beste måten at bestemme andelen olivin i asken med støtte av kjemiske analyser er naturligvis om man har analyse på både aska og olivin, men i de fleste fall er det antageligvis bare olivinsanden som man har analyse på. Då kan en minimumhalt bestemmes utgående frå vad man vet generelt om askor, og særskilt med støtte om vad man vet om hvordan halten magnesium kan variere. Generelle askedata finnes (som redan nævnt) i databasen Allaska, og gjennomgang av hvordan ulike element i aska varierer finnes særskilt i Referens [62].

Av de 174 verdiene på halten magnesiumoxyd i brennsaskor som finnes i databasen Allaska er høyeste verdien 11,2 viktprosent. Dette kan sammenlignes med medianverdien på 1,94 og 90 % percentilen som ligger på 4,68 viktprosent. Mot denne bakgrunn kunne det være frestande at utføre noen av de høyeste verdiene som opplyst. En nærmere analyse med støtte av framstillingen i [62] viser emellertid at ren stamvedsaska kan ha høye halter

av såväl kalcium som magnesium, och för sådana askor är inte 10 viktsprocent magnesium räknat som magnesiumoxid orimligt.

Om man inte vet något om en aska är således 10 viktsprocent magnesium räknat som magnesiumoxid alltid ett försiktigt val. Vet man att bränslet är mera ordinärt, d v s inte består av ren stamved, kan i stället 90 % percentilen väljas, d v s man ansätter att halten magnesium räknad som magnesiumoxid i askan är 5 viktsprocent.

Med dessa antaganden kan sedan en minsta halt olivinsand bestämmas, och med stöd av detta kan därefter de övergångs- och tungmetaller (t ex nickel och krom) som finns i sanden räknas bort från den analys som gjorts av blandningen av bäddsand och aska, och återstoden användas för de kalkyler som utförs för klassningen enligt avfallsförordningen.

Detta bedöms vara robust, även med hänsyn till att olivinsanden möjligen genomgår vissa, troligen mindre, kemiska förändringar i samband med att den används. Detta kan emellertid kontrolleras med lakttest. Om utlakad mängd understiger den som enligt förfarandet ovan räknats som ingående i askdelen av provet så är ”robustheten” verifierad.

Om utlakad mängd till någon del måste avse det som med en försiktig bedömning uppskattats vara bäddsand så är det en indikation på att antagandena ovan inte är giltiga. Såvida inte någon ytterligare utredning görs som visar något annat så måste man i detta läge ansätta att hela innehållet av övergångs- och tungmetaller ingår i askan och bidrar till klassningen.

3.6 Förekomstformer för specifika ämnen

3.6.1 Inledning

En kort sammanfattning av Värmeforsks klassningsmetodik[2] gjordes i Avsnitt 2.2. Där beskrevs bl a tekniken med att använda referenssubstanser som representanter för de verkliga förekomstformerna. Referenssubstanserna skulle vara representerade i databaser över farlighet samt representera de verkliga ämnena på ett pessimistiskt sätt. En referenssubstans ska kunna användas från initial kontakt med vatten under lång tid och minst så länge som hanteringen i fråga kan tänkas pågå.

Det är långtifrån trivialt att bestämma farlighetsegenskaperna för en aska efter kort tid trots att diverse undersökningsmetodiker då står till buds. Det är ännu svårare att förutsäga egenskaperna över långa tider, som kanske till och med är längre än dem som är tillgängliga för experiment.

I föregående avsnitt har därför fokuserats mot långa tider och oxiderande förhållanden. Skälet är att man enligt vissa synsätt (jfr avsnitt 3.1) skulle kunna få försämrade farlighetsegenskaper med tiden (tickande miljöbomb). Detta skulle i så fall gälla för oxiderande betingelser och vid lägre pH-värden jämfört med färsk aska.

Reducerande betingelser har inte närmare undersökts i denna rapport. Skälet för detta är att de allra flesta askor innehåller åtminstone lite sulfat (och de flesta askor innehåller mycket sulfat). I frånvaro av syre reduceras detta, varvid svavelväte bildas som binder tungmetaller mycket effektivt. Då blir farlighetsegenskaperna också lägre. Detta redovisas i t ex [123] som i och för sig handlar om deponier med hushållsavfall. I enlighet med försiktighetsprincipen har dock inga sulfider valts som referenssubstanter, och om ett lägre oxidationstal i en oxid har gett upphov till en strängare bedömning så har också detta valts av samma skäl.

Det finns emellertid knappast några indikationer på att aska skulle få försämrade egenskaper över tid. I några fall har man uppmätt ökad lakbarhet för främst antimon med ökad åldring (för förklaring, se Avsnitt 3.5.2). Det tydligaste fallet gäller ”snabbkarbonatisering” med höga halter koldioxid[87] där ju pH-sänkningen påtvingas innan askan hunnit genomgå sina egna åldringsreaktioner. I stort ger emellertid genomgången i Avsnitten 3.1-3.4 tydliga indikationer på att i de allra flesta fall så sker med tiden en fastläggning av övergångs- och tungmetaller. De inkorporeras i faser som inte har någon typ av farlighet, och som också är svårslösliga i vatten. Övergångs- och tungmetallerna blir därmed otillgängliga och farligheten minskar.

Snarare än en tickande miljöbomb framstår aska som en lämplig matris för långsiktig fastläggning av övergångs- och tungmetaller.

Viss försiktighet iakttas emellertid i det följande med att räkna tillgodo sådana positiva åldringseffekter eftersom klassningen ska gälla efter initial kontakt med vatten. Denna försiktighet iakttas därför för akuta effekter inklusive akut toxicitet, men kan knappast gälla så kallade ”långtidseffekter i vattenmiljö” som omtalas i [15], se avsnitt 4.7. Om däremot någon ändring skulle kunna komma till stånd som leder till ökad farlighet så bör den naturligtvis räknas med.

3.6.2 Referenssubstanter för de kvantifierade kriterierna

En sammanställning över de referenssubstanter som valts enligt Värmeforsks klassningsrapport samt de huvudsakliga motiveringarna för valen återfinns i Tabell 12 i Referens [2]. Tabellen i fråga återges i denna rapport, se Tabell 6. Referenssubstanserna avser de kvantifierade kriterierna, d v s H4-H8 och H10-H11.

Faserna enligt Tabell 6 kan jämföras med dem enligt [85,94]. Inga av de tidigare referenssubstanserna har observerats i de verkliga askorna. Inte heller har någon av de faser som identifierats kunnat påträffas i Prevents databas ”Kemiska ämnen” 15.0.

En ny genomgång har gjorts av samtliga referenssubstanter med användande av Prevents senaste databas Kemiska Ämnen 15.0 som gavs ut i november 2008. Genomgången har dels avsett genomgång av litteratur, vilket redovisats ovan, dels genomgång av alternativa referenssubstanter i databasen.

Tabell 6. Referenssubstanter för metalliska grundämnen i förbränningsrester enligt [2].

Table 6. Reference substances for metallic elements in incineration and combustion residues according to [2].

Element	Referenssubstans	Motivering
antimon	antimon(III)oxid	Valensen III förefaller sannolikare än alternativet som är V, dock stabiliseras det högre oxidationstalet av högt pH. Det förra oxidationstalet är mest pessimistiskt.
arsenik	arsenik(III)oxid	Valensen III förefaller sannolikare än alternativet som är V, dock stabiliseras det högre oxidationstalet av högt pH. Det förra oxidationstalet är mest pessimistiskt.
barium	barium(II)oxid	I de flesta fall bildas bariumsulfat[38] som inte bidrar till någon klassificeringen. Om det inte finns sulfat närvarande bildas bariumhydroxid som har en löslighet på 56 gram per liter[79].
bly	bly(II)oxid	Bildas primärt både som oxid och som klorid. Den senare ombildas i kontakt med vatten varvid blyoxid bildas. Man kan även (beroende på exakta miljön) tänka sig att sulfat eller karbonat bildas men klassningen blir ändå densamma.*
kadmium	kadmiumoxid	Primärt bildas kadmiumklorid som hydratiseras under aktuella betingelser
kobolt	kobolt(II,III)oxid	Enligt [38]
koppar	koppar(II)oxid	Enligt [38,124]
krom	50/50† krom(VI)oxid / krom(III)oxid	Se särskild analys nedan.
krom	krom(III)oxid	Under vissa förutsättningar, se särskild analys nedan.
kvicksilver	kvicksilver(II)klorid	Kvicksilver har en relativt krånglig kemi med ett stort mått av ombytlig het vad gäller förekomstformer. Den valda formen är den mest pessimistiska.
lantano	lantano(III)oxid	Enligt [38]
molybden	molybden(VI)oxid	Enligt [38]
nickel	nickel(II)oxid	Enligt [38]
vanadin	vanadin(V)oxid	Enligt [38]
volfram	volfram(VI)oxid	Enligt [38]
zink	zink(II)oxid	Bildas primärt både som oxid och som klorid. Den senare ombildas i kontakt med vatten varvid zinkoxid bildas.‡

* Andra tänkbara blyföreningar har sannolikt en lägre löslighet i vatten [80,125]

† I denna rapport väljs dock 25/75, se text

‡ Denna omvandlas sedan till zinksilikater och zink-järn-(hydr)oxider

Syftet med genomgången har varit som följer:

- Att kontrollera om de tidigare valda referenssubstanserna fortfarande kan anses vara tillräckligt försiktigt valda
- Att datera upp räknescheman med aktuella riskfraser och R-värden²¹
- Att identifiera potential för förenklingar, förbättringar och effektiviseringar

Ingenting har framkommit som skulle peka på att referenssubstanserna enligt Tabell 6 inte är tillräckligt försiktigt valda. Slutsatsen gäller även med hänsyn taget till ökade miljökrav under tiden som gått sedan Värmeforsks klassningsrapport[2] skrevs. Inte heller skulle något rimligt alternativt val av referenssubstanser ha gett upphov till någon strängare klassning.

I det följande görs en genomgång av de tidigare identifierade referenssubstanserna (enligt Tabell 6). Identifieringen gäller generella tillämpningar. I enskilda fall kan naturligtvis mindre stränga ansatser göras. De bör dock i så fall motiveras.

Antimon

Motstridiga uppgifter har framkommit om oxidationsförhållanden och tillgänglighet till vattenfas som funktion av tiden.[126] Orsaken till den observerade ombytligheten förefaller vara[126-127] att antimon primärt binds till ettringit (ett komplext sulfat), men att det åter kan frigöras om/när denna fas övergår i andra faser. Dock förefaller det som att antimon i mark med tiden binds i former som är immobiliserade, främst i faser som huvudsakligen innehåller järn, mangan och aluminium²². [96,126,128-140] Processen kan ta åtskilliga år och går olika snabbt i olika jordar.

Antimon hör till de element som ingår i havsvatten i medelhög halt vilket talar för en viss försiktighet i bedömningen.

För generella tillämpningar kvarstår valet antimon(III)oxid som referenssubstans. Antimon(V)oxid är visserligen mera lättrörlig i mark, men antimon(III)oxid är strängare klassad.

Arsenik

Enligt [94,96] binds även arsenik till järn och aluminium i fast löslighet och med låg tillgänglighet till vattenfas. Eventuellt binds arsenik först i fast löslighet med ettringit, och omlagras så småningom till fast löslighet med järn.

Arsenik hör till de element som ingår i havsvatten i medelhög halt vilket talar för en viss försiktighet i bedömningen.

²¹ Riskfraser omnämns i Kemikalieinspektionens föreskrifter (KIFS 2005:7) om klassificering och märkning av kemiska produkter och R-värden omnämns i avfallsförordningen (SFS 2001:1063). De avser exakt samma sak.

²² Det kan vara värt att notera att man nämnt aluminium men inte kisel, trots att båda ingår i skikt-silikater. Detta kan ha analytiska orsaker.

För generella tillämpningar kvarstår valet arsenik(III)oxid som referenssubstans. Arsenik(V)oxid är visserligen mera lätttrörlig i mark, men arsenik(III)oxid är strängare klassad.

Molybden

Informationssökningen för molybden[80,141-146] har bl a visat att molybden kan finnas i jordbruksmark utan att vara växttillgänglig. I annan mark kan dock tillgängligheten vara alltför hög för att växterna ska trivas optimalt.

I kontakt och jämvikt med luft och vatten har molybden oxidationstalet VI. Ett antal lägre oxidationstal kan dock förekomma under reducerande förhållanden, t ex i kontakt med organiskt material eller järn-II.

Molybdens kemi under reducerande förhållanden är synnerligen komplicerad, och bland annat bildas mycket stora molekyler med varierande uppbyggnad.[146] I praktiken förefaller emellertid molybden med oxidationstal lägre än VI ha en låg löslighet i jord[80] och därför beaktas i det följande främst molybden-VI.

Kalciummolybdat och järn(II)molybdat är båda relativt svårösliga i vatten, men lösligheten beror av koncentrationerna av kalcium respektive järn-II i porvattnet.

Termodynamiska data eller löslighetsdata har inte påträffats för järn-III-molybden-VI-oxid/hydroxider, och enligt referens [80] så finns inga pålitliga mätningar att tillgå. Dock anges att mineralet ferrimolybdit $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ kan tänkas styra molybdenaktiviteten i vissa jordar.

Liknande uppgifter återfinns i Referens [143] där det anges att ett flertal mineral kan förekomma i jord, förutom tidigare nämnda ferrimolybdit även: powellit (CaMoO_4), ilsemannit (Mo_3O_8 , OBS oxidationstal <VI), molybdenrik jarosit ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) och molybdenrik limonit ($\text{FeOOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$).

Molybdat kan ingå i sulfatrika faser i aska.[94]

Molybden hör till de element som ingår i havsvatten i medelhög halt vilket talar för en viss försiktighet i bedömningen.

Molybden(VI)oxid kvarstår som referenssubstans. Detta innebär det strängaste valet bland tänkbara oxidationstal.

Krom

Krom-VI bör vara klassad men inte krom-III. Krom-VI kan knappast förekomma vid förbränningstemperatur, men däremot kan oxidationstalet vara högre än III.[147] Därför kan en disproportionering ske vid kontakt med vatten varvid krom-VI kan tänkas bildas. Värmeforsks klassningsrapport[2] har därför rekommenderat att om man inte vet något närmare om fördelningen mellan krom-VI och krom-III så bör man i enlighet med försiktighetsprincipen ansätta att hälften av ingående krom har oxidationstalet VI. Referenssubstanten blir då krom(VI)oxid.

Samtidigt konstaterades i rapporten[2] att uppmätta värden för krom-VI svarar mot låga andelar krom-VI i aska. Därför rekommenderades laktest, och att man använder lakdata – med försiktighetsmarginal – för att uppskatta andelen krom-VI i aska.

Sedan rekommendationen gjordes har ett antal mätningar utförts av krom-VI i lakvatten och det kan nu konstateras att halterna är genomgående låga, och svarar mot omkring eller under någon procent av det totala krominnehållet.

Vad som kan tänkas vara förklaringen till denna låga tillgänglighet diskuterades i Värmeforsks klassningsrapport[2].

Först konstaterades att termodynamiska data tydligt pekar på att krom relativt omgående bör övergå i krom-VI. Som möjliga förklaringar till att krom ändå stabiliseras med oxidationstalet III framfördes fast löslighet med sulfat och komplexbildning med ammoniak.

Fast löslighet i sulfat bekräftas i litteratur som utgivits efter det att Värmeforsks klassningsrapport gavs ut, bl a Referens [94], se Avsnitt 3.4.3 ovan. I [22] som kom ut år 2005 redovisas att krom-III är den stabilaste formen i närvaro av järn-III eftersom det då kan bildas en blandoxid eller en järnoxidfas med fast löslighet för krom-III. Ungefär samma uppgifter finns i Referenserna [148-149], se även [150].

Detta innebär att någon nämnvärd ökning av tillgängligheten för krom över tid knappast kan befaras. Lämpligheten av samt försiktigheten med den tidigare rekommendationen bekräftas således. Naturligtvis kan man antagligen åstadkomma en förhöjd utlakning av krom om man utsätter aska för syra eller onaturligt höga halter koldioxid, men naturligt åldrande av aska bör leda till en allt bättre fastläggning av ingående krom som krom-III.

Till underlaget för bedömningen hör även att halten krom i havsvatten är låg.

Krom(III)oxid och krom(VI)oxid kvarstår därmed som referenssubstanter. Mot bakgrund av vad som framkommit sedan klassningsrapporten skrevs[2] kan andelen krom-VI nu försiktigtvis antas vara 25 % såvida man inte utför lakförsök och därmed kan visa att andelen tillgängligt krom-VI är lägre.

Vanadin

Redoxförhållandena för vanadin liknar dem för krom, och det är vanadin-V som kan vara av intresse ur hälso- och miljösynpunkt.

Troligen binds vanadat till sulfatfaser analogt med kromat, och vanadin-III stabiliseras antagligen med järn på liknande sätt som krom-III.

Geokemin för vanadin finns beskriven in kapitel 2 i Referens [151]. Jonradien för vanadin-III är nära densamma som för järn och därför följs järn och vanadin åt i naturen. Vanadin-III stabiliseras under oxiderande förhållanden även i lermineral.

Till underlaget för bedömningen hör även att halten vanadin i havsvatten är låg.

Det finns således skäl för att ange referenssubstans för vanadin på samma sätt som för krom. Dock har lakförhållandena i askor inte granskats på samma sätt som för krom. Därför kvarstår i enlighet med försiktighetsprincipen den tidigare valda referenssubstansen vanadin(V)oxid.

I askor är ofta halterna vanadin låga. För aktörer som har restprodukter med förhöjda halter vanadin kan särskilda utredningar göras för specifika fall.

Volfram

Volfram förekommer i mycket låga halter i askor. Ingen särskild analys har gjorts av förekomstform utan värsta fall har valts med stöd av [38]. Referenssubstansen volfram(VI)oxid kvarstår således.

Barium

Bedömningen enligt Tabell 6 kvarstår, d v s referenssubstansen är även fortsättningsvis barium(II)oxid.

Vid klart överskott av sulfat bör dock referenssubstansen bariumsulfat kunna väljas i stället. Den saknar riskfraser i Prevents databas "Kemiska ämnen" 15.0. Som motivering kan nämnas dels att halten barium i lakvatten observerats vara låg så snart överskott av sulfat föreligger i askan, dels att halten barium i havsvatten är låg.

Zink

För zink har en särskild utredning om lämplig förekomstform utförts, och det materialet [75] upprepas inte här.

Enligt Referens [94] associeras zink till de mineral som bildas primärt med karbonat och sulfat. Dessa omlagras i nästa steg till fast lösning med järn(hydr)oxid. Detta stämmer väl med framställningen i [75] där även associering till silikater identifierats.

Som redan redovisats ovan (se Avsnitt 3.4.3) har man knappast sett några silikater i Referens [75] trots att de är väl representerade i andra publikationer.

I Referens [75] valdes franklinit med den ideala sammansättningen $ZnFe_2O_4$ som referenssubstans för zink. Franklinit bör således kunna väljas för de flesta askor (inklusive vanliga botten- och flygaskor från förbränning av avfall och trädbränslen), men särskild analys rekommenderas i följande fall:

- Askor med låga halter aluminium och kisel, som därigenom inte har förutsättningar att ge pH värden i porvattnet som är lägre än 10. Skälet för detta är att analogen med naturligt jordmaterial inte längre håller.
- Askor med höga halter zink i förhållande till halterna av järn, mangan och magnesium. Skälet för detta är att all zink kan då inte bindas till sådana stabila faser som diskuteras i denna rapport.
- Askor med hög lakning av zink även efter åldring med god tillgång till fukt men inte till luft under 28 dagar. Lämplig metodik är den för L/S 10 som skall användas enligt NFS: 2004:10. Skälet för detta är att en mätning av låg lakning utgör en experimentell bekräftelse på att den aktuella askan verkligen har de egenskaper som kan prognosticeras utgående från kemisk sammansättning samt kunskap om åldringsmekanismer och naturliga analogier. Ett lämpligt tillvägagångssätt kan vara att räkna lakbar zink som zinkoxid och övrig zink som franklinit.

Som tidigare nämnts så finns det metodik för att förutse hur alkali konsumeras i härdningsreaktioner. Alkaliniteten för kalk- och cement kan nämligen kvantifieras med hjälp av den hydrauliska modulen (även kallad cementindex), se Referenserna [91-92].

Det kan även tilläggas att valet ovan stöds av att zink har en låg tillgänglighet i havsvatten. Vidare är zink ett nödvändigt element för de flesta levande organismer, varför en annan syn bör tillämpas på låga halter jämfört med så kallade "utfasningselement" där något behov hos någon biologisk organism ännu inte identifierats.

Koppar

Enligt Referens [38] gäller följande beträffande oxidationstalen för koppar: *"Disproportioneringen av Cu^+ i jämvikt med vatten enligt $2 Cu^+ = Cu + Cu^{2+}$ får försumbar omfattning endast om halten Cu^+ -jon blir mycket liten på grund av att denna binds starkt (16d). I jämvikt med vatten finner man därför oxidationstalet $Cu(I)$ endast i svårlösliga föreningar eller starka komplex."*

I vattensystem och i hydratiserade faser har koppar således oxidationstalet +2. Däremot finns det mineral i vilka koppar har oxidationstalet +1, t ex kuprit, Cu_2O .

I fortsättningen diskuteras därför huvudsakligen oxidationstalet +2.

Koppar uppträder i naturen på lite annorlunda sätt jämfört med övriga övergångsmetaller genom att det ofta är associerat med organiskt material. Detta beror

antagligen på en kombination av att organismer behöver koppar och därför tar upp det och av att koppar-II genom sina ligandfältbindningsegenskaper – att gärna bilda plana kvadratisk komplex – gärna binds till organiska molekyler.

Koppar associeras även hårt till oorganiska system i mark och därför uppstår lätt kopparbrist för olika växter.[95] I naturen associeras koppar till leror, d v s i praktiken huvudsakligen skikt-silikater, samt till (hydr)oxider av mangan och järn.[22] I aska associeras koppar även till sulfater och karbonater.[94]

Enligt Referens [80] bildar koppar under svagt reducerande betingelser $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$, d v s koppar(I)ferrit. Vid oxidation kan denna övergå till koppar(II)ferrit med formeln CuFe_2O_4 . Koppar(II)ferrit och andra koppar(II)-järn-syre-hydroxi-föreningar kan naturligtvis också bildas direkt.

Koppar liknar här zink. Någon utredning liknande den för zink har emellertid inte gjorts för koppar, och därför framstår det inte som moget att föreslå kopparferrit som referenssubstans ännu.

Koppar liksom zink förekommer i låg halt i havsvatten.

Koppar(II)oxid har tidigare angivits som referenssubstans. Denna har en frivillig kodning i Prevents databas ”Kemiska ämnen” version 15.0. Den frivilliga kodningen är densamma som den officiella för koppar(I)oxid. Detta val av referenssubstans kvarstår således.

Vid klassning av koppar, liksom andra element som kan förekomma i aska i metallform, är det viktigt att inte inkludera den andel som förekommer som metall. För koppar är detta särskilt aktuellt eftersom koppar kan förekomma i mindre bitar så att det inte sorterar bort i samband med siktning.

Bly

Bly är ett så kallat ”utfasningsämne” och man har ännu inte upptäckt att bly skulle vara essentiellt för någon organism.

Bly förekommer i naturen som tvåvärt och binds till organiskt material och leror, men främst till järn-mangan-(hydr)oxider.[22] Enligt [94] binds bly i askor till sulfat, karbonat och järn(hydr)oxid.

Tillgängligheten i havsvatten är mycket låg.

Flera olika referenssubstanser är tänkbara, men eftersom samtliga huvudkandidater har samma klassning i Prevents databas ”Kemiska ämnen” 15.0, väljs det enklaste alternativet, nämligen bly(II)oxid, vilket är samma val som tidigare.

Kadmium

Kadmium bildar eventuellt kadmiumklorid i pannan vilken vid kontakt med vatten bildar kadmium(II)oxid. Det tidigare valet av denna substans som referenssubstans kvarstår.

Kvicksilver

Kvicksilver har en lite krånglig kemi, och man kan inte utan vidare vara säker på att en oxid verkligen representerar värsta formen. Därför väljs liksom tidigare kvicksilverklorid som referenssubstans. Att denna substans eventuellt är onödigt pessimistiskt vald spelar liten roll eftersom kvicksilverhaltererna i aktuella askor alltid är mycket låga.

Kobolt

Kobolthalterna i askor är låga. Ingen anledning har identifierats att frångå tidigare vald referenssubstans. Kobolt(II,III)oxid kvarstår således.

Lantan

Lantanhaltererna i askor är låga. Ingen anledning har identifierats att frångå tidigare vald referenssubstans. Lantan(III)oxid kvarstår således.

Nickel

Enligt Referens [38] är ”*oxidationstalet II helt övervägande*”.

Begränsande för tillgängligheten av nickel i naturliga system kan vara nickel(II)hydroxid eller nickelferrit NiFe_2O_4 . [22] Samma källa anger att nickel över huvud taget har en hög affinitet till (hydr)oxider av mangan och järn och att halten nickel i havsvatten ligger tiopotenser lägre än beräknade teoretiska.

Referens [94] anger att nickel i aska ingår i sulfat och karbonat.

Det finns skäl att förmoda att en lämplig referenssubstans för nickel skulle kunna vara nickelferrit. Någon särskild utredning kring detta har dock inte gjorts. Halten nickel i aska är vanligen låg.

Den tidigare referenssubstansen nickel(II)oxid kvarstår.

Nickel och krom som ingår i olivinsand bidrar normalt inte i sammanräkningen för klassning. Detta gäller även andra element som ingår i olivinsand.

3.6.3 Slutsatser

Slutsatserna från analysen ovan är som följer

- Ingenting har framkommit som innebär att tidigare val av referenssubstanser bör ifrågasättas

- I ett antal fall har valen visat sig vara betydligt mera försiktiga än vad som var känt för författarna när Värmeforsks klassningsrapport[2] skrevs
- För zink kan franklinit väljas som referenssubstans under vissa villkor
- För krom, vanadin, koppar och nickel framstår marginalerna som onödigt stora, men de tidigare valda referenssubstanserna behålls tills vidare ändå.
- För krom kan andelen krom-VI avgöras med hjälp av laktest. I de fall laktest inte utförts kan andelen krom-VI försiktigtvis antas vara 25 %.

Detta gäller för de kvantifierade kriterierna i avfallsförordningen, d v s H4-H8 och H10-H11. Beträffande referenssubstanser för ekotoxicitet, se avsnitt 4.7.

4 Komplettering av klassningsmetodik

4.1 Inledning

Rapporten med Värmeforsks klassningsmetodik kom ut i maj år 2004, bara ett par år efter avfallsförordningen som kom ut i december 2001. Den har tillämpats på minst ett par dussin anläggningar och ofta på mer än en panna vid varje anläggning.

Naturligtvis har inte alla praktiska fall som kan uppstå kunnat förutses från början och i detta avsnitt (d v s Avsnitt 4) sammanställs de viktigaste erfarenheterna.

4.2 Nya räknesceman

I Värmeforsks klassningsrapport[2] återfinns i Tabell 15 en förteckning över riskfraser för referenssubstanserna enligt Tabell 12 i den rapporten. I den här rapporten återges klassningsrapportens Tabell 12 som Tabell 6. Som framgår av Avsnitt 3.5 har referenssubstanserna i Tabell 6 bekräftats med större marginaler än tidigare, men kvarstår ändå. För zink har en särskild utredning gjorts[75], varför franklinit rekommenderas för de flesta förbränningsrester, se Avsnitt 3.6.2. För krom har erfarenheterna samt den nya information som framkommit visat att för de fall lakdata inte finns kan 25 % användas som ett försiktigt valt värde för andelen krom-VI.

Databasen över farliga ämnen förändrats under den tid som gått sedan Värmeforsks klassningsrapport kom ut och i Tabell 7 redovisas aktuella samband mellan de kvantifierade farlighetsegenskaperna och referenssubstanserna. Tabell 7²³ i denna rapport motsvarar således Tabell 15 i Värmeforsks klassningsrapport. Bestämningen av värdena i Tabell 7 har gjorts utgående från Prevents databas "Kemiska ämnen" version 15.0.

I Tabell 8 ges en uppdatering av riskfraser och viktningsfaktorer för ekotoxicitet med avseende på aktuella koder i Prevents databas "Kemiska ämnen" version 15.0.

²³ Den uppmärksamme läsaren upptäcker kanske att H11 mutagent med gränsen 1 % kopplas till riskfrasen 68 i Tabell 7 medan avfallsförordningen[1] anger riskfrasen R40. Det framgår dock av diverse författningar att rätt uppgift är R68 så som anges i tabellen.[165]

Tabell 7. Sambanden mellan referenssubstanter och farlighetsegenskaper. En etta i tabellen betyder att halten av referenssubstanten i fråga ska ingå i summan – alternativt bestämning av högsta värdet – för egenskapen i fråga.

Table 7. The relationship between reference substances and dangerous properties. A "1" in the table implies that the percentage of the substance in question is to be included in the sum – alternatively the determination of the largest value – for the property in question.

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

* officiell klassning saknas

Tabell 8. Klassning av de olika referenssubstanserna med avseende på ekotoxiska egenskaper enligt Prevents databas "Kemiska ämnen, version 15.0".

Viktningfaktorererna är valda så att om summan överskrider 2,5 viktsprocent så skulle märkning med farosymbol ha gjorts enligt KIFS 2005:7 om förbränningsresten varit en produkt.

Table 8. Classification of the different reference substances with regard to ecotoxicity based on Prevent's database "Kemiska ämnen, version 15.0". The weighing factors are chosen such that if the sum exceeds 2,5 %, then labelling should have been made with the indication of danger symbol if the combustion/incineration residue had been a product.

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

† saknar officiell klassificering

* $ZnFe_2O_4$

4.3 Om EWC-koder och dubbla ingångar

4.3.1 Myndighetsregler m m

Avfallsslagen anges i Avfallsförordningen (SFS 2001:1063), i dess bilaga 1. I bilaga 2 till förordningen finns en förteckning över avfall som hör till dessa kategorier (något särskilt samband mellan dessa anges dock inte). Förteckningen i bilaga 2 är en gemensam lista för hela Europeiska Unionen och kallas ofta för EWC, European Waste Catalogue. Varje avfallsslag i EWC har en sexställig kod, där de två första siffrorna står för övergripande sektor, de två mellersta siffrorna representerar mer specifikt vilken slags verksamhet avfallet kommer ifrån, och de två sista identifierar det specifika avfallsslaget.

Inom EWC definieras avfallsslag som farligt avfall eller som icke farligt avfall. Avfallsslag som utgör farligt avfall är försedda med en asterisk i anknytning till koden.

Ett exempel på ett avfallsslag som entydigt definieras som icke farligt avfall i Bilaga 2 är som följer

10 01 05 Kalciumbaserat reaktionsavfall i fast form från rökgasavsvavling

De olika delarna av denna kod betyder:

10 AVFALL FRÅN TERMISKA PROCESSER
 10 01 Avfall från kraftverk och andra förbränningsanläggningar (utom 19)
 10 01 05 Kalciumbaserat reaktionsavfall i fast form från rökgasavsvavling

En del avfallsslag har så kallade dubbla ingångar i avfallslistan. Detta innebär att det finns två koder med likartad ordalydelse där den ena avser farligt avfall och den andra icke farligt avfall. Skillnaden ligger i om avfallet i fråga innehåller farliga ämnen eller inte enligt Bilaga 3.

Förbränningsrester återfinns i två verksamhetskategorier i EWC, nämligen:

10 AVFALL FRÅN TERMISKA PROCESSER
 10 01 Avfall från kraftverk och andra förbränningsanläggningar.
 19 AVFALL FRÅN AVFALLSHANTERINGSANLÄGGNINGAR, EXTERNA AVLOPPSRENINGSVVERK OCH FRAMSTÄLLNING AV DRICKSVATTEN ELLER VATTEN FÖR INDUSTRIÄNDAMÅL
 19 01 Avfall från förbränning eller pyrolys av avfall.

Koder av intresse är som följer²⁴:

10 01 *Avfall från kraftverk och andra förbränningsanläggningar*
 10 01 01 Bottenaska, slagg och pannaska (utom pannaska som anges i 10 01 04)
 10 01 02 Flygaska från kolförbränning
 10 01 03 Flygaska från förbränning av torv och obehandlat trä
 10 01 04* Flygaska och pannaska från oljeförbränning
 10 01 05 Kalciumbaserat reaktionsavfall i fast form från rökgasavsvavling
 10 01 07 Kalciumbaserat reaktionsavfall i slamform från rökgasavsvavling
 10 01 14* Bottenaska, slagg och pannaska från samförbränning som innehåller farliga ämnen
 10 01 15 Annan bottenaska, slagg och pannaska från samförbränning än den som anges i 10 01 14
 10 01 16* Flygaska från samförbränning som innehåller farliga ämnen
 10 01 17 Annan flygaska från samförbränning än den som anges i 10 01 16
 10 01 18* Avfall från rökgasrening som innehåller farliga ämnen
 10 01 19 Annat avfall från rökgasrening än det som anges i 10 01 05, 10 01 07 och 10 01 18
 10 01 21 Sand från fluidiserande bäddar

²⁴ Att koden är försedd med asterisk innebär att den avser farligt avfall

19 01	<i>Avfall från förbränning eller pyrolys av avfall</i>
19 01 02	Järnhaltigt material som avlägsnats från bottenaskan
19 01 05*	Filterkaka från rökgasrening
19 01 06*	Vattenhaltigt flytande avfall från rökgasrening och annat vattenhaltigt flytande avfall
19 01 07*	Fast avfall från rökgasrening
19 01 10*	Förbrukat aktivt kol från rökgasrening
19 01 11*	Bottenaska och slagg som innehåller farliga ämnen
19 01 12	Annan bottenaska och slagg än den som anges i 19 01 11
19 01 13*	Flygaska som innehåller farliga ämnen
19 01 14	Annan flygaska än den som anges i 19 01 13
19 01 15*	Pannaska som innehåller farliga ämnen
19 01 16	Annan pannaska än den som anges i 19 01 15
19 01 19	Sand från fluidiserande bäddar

19 02 ***Avfall från fysikalisk eller kemisk behandling av avfall (även avlägsnande av krom eller cyanid samt neutralisering)***

19 02 05*	Slam från fysikalisk eller kemisk behandling som innehåller farliga ämnen
19 02 06	Annat slam från fysikalisk eller kemisk behandling än det som anges i 19 02 05

19 03 ***Stabiliserat eller solidifierat avfall***

19 03 04*	Avfall, klassificerat som farligt, som delvis stabiliserats
19 03 05	Annat stabiliserat avfall än det som anges i 19 03 04

En klassning utförs på så sätt att man först undersöker i Bilaga 2 om det aktuella avfallsslaget är försett med en asterisk eller inte. I de fall asterisk förekommer klassas avfallet i fråga normalt som farligt avfall, och annars inte. I vissa fall har som nämnts en viss restprodukt dubbla ingångar, d v s det skall klassas som farligt avfall om det innehåller farliga ämnen enligt bilaga 3 i Avfallsförordningen, annars inte.

I praktiken kan emellertid en del olika frågor uppkomma kring detta, exempelvis följande:

- 1 Hur skall man förfara om ett avfall tillhör en kategori som enligt bilaga 2 skall vara icke farligt avfall men ändå innehåller farliga ämnen?
- 2 Hur skall man förfara om ett avfall tillhör en kategori som enligt bilaga 2 skall vara farligt avfall men ändå inte innehåller farliga ämnen?
- 3 Hur skall man förfara om en viss restprodukt som har dubbla ingångar enligt Bilaga 2 blandas med en annan restprodukt som är farligt avfall enligt Bilaga 2?

I det följande finns sammanställt de svar som har påträffats kring dessa frågor.

Avfall som tillhör en kategori som enligt bilaga 2 i Avfallsförordningen skall vara icke farligt avfall men som ändå innehåller farliga ämnen.

Enligt § 7 i Avfallsförordningen gäller följande:

”7 § En central tillsynsmyndighet som anges i 13 § förordningen (1998:900) om tillsyn enligt miljöbalken får inom sitt tillsynsområde meddela föreskrifter om att bestämmelserna om farligt avfall i denna förordning skall tillämpas också på slag av avfall som inte är farligt avfall enligt bilaga 2. Sådana föreskrifter får meddelas endast om det behövs från hälso- eller miljöskyddssynpunkt och avfallet har någon av de farliga egenskaper som anges i bilaga 3. Innan föreskrifterna meddelas, skall myndigheten höra övriga berörda tillsynsmyndigheter.”

I Naturvårdverkets *”Handbok enligt Avfallsförordningen (SFS 2001:1063), Farligt avfall”* gäller följande:

”2.1.1.1 Avfall som inte betecknas som farligt avfall i avfallsförteckningen, men som bör klassas som farligt avfall. Det kan förekomma avfall som normalt inte är farligt avfall, men som av olika anledningar har någon av farlighetsegenskaperna i bilaga 3. Det kan bero på att avfallet blandats eller förorenats med andra ämnen eller att förorenade råvaror använts. Dessa avfall bör hanteras som farligt avfall i enlighet med definitionen av farligt avfall.”

Asterisken i Bilaga 2 är sålunda vägledande och gäller i normalfallet. Detta fritar emellertid inte avfallsinnehavaren från ansvaret att veta om ett avfall är farligt eller inte utgående från de grundläggande kriterierna i Bilaga 3.

Avfall som tillhör en kategori som enligt bilaga 2 i Avfallsförordningen skall vara farligt avfall men som ändå inte innehåller farliga ämnen.

Detta fall regleras av Avfallsförordningen § 7:

”Länsstyrelsen får i det enskilda fallet besluta att ett visst avfall som omfattas av denna förordning inte skall anses som farligt avfall. En sådan dispens får ges endast om det finns särskilda skäl och innehavaren visar att avfallet inte har någon av de farliga egenskaper som anges i bilaga 3 till denna förordning. Kopia av länsstyrelsens beslut om dispens skall sändas till den ansvariga centrala tillsynsmyndigheten.”

Denna fråga följs upp i Naturvårdsverkets allmänna råd till Avfallsförordningen [152].

”Till 7 § Andra stycket ”Sökanden bör vid ansökan om dispens visa att avfallet saknar samtliga de farliga egenskaper som anges i bilaga 3.”

Frågan tas också upp i Naturvårdsverkets *”Handbok enligt avfallsförordningen (SFS 2001:1063), Farligt avfall”*:

”2.1.1.2 Farligt avfall som istället bör klassas som ”vanligt” avfall. Om en avfallsinnehavare har ett avfall som finns upptaget i förteckningen som farligt avfall men som inte har någon av de farliga egenskaper som finns i bilaga 3 på grund av att man använt renare råvaror eller ändrat i processen kan denne ansöka hos länsstyrelsen, enligt 7 § avfallsförordningen, om att avfallet inte skall betraktas som farligt avfall. I en sådan ansökan skall visas att avfallet saknar alla

farlighetsegenskaperna H1-H14. En sådan dispens får medges i ett enskilt fall och om det finns särskilda skäl. En kopia på beslutet skall sändas till Naturvårdsverket, som sedan skall anmäla dessa fall till EU-kommissionen.”

Frågan om dispens tas upp ytterligare i Naturvårdsverkets allmänna råd till Avfallsförordningen (2001:1063).

”Dispens bör inte behöva sökas för avfall för vilka det finns två möjligheter att klassa avfallet i avfallsförteckningen, dvs avfall som innehåller farliga ämnen och avfall som inte innehåller farliga ämnen. I sådana fall bör avfallsinnehavaren själv kunna avgöra om avfallet är farligt eller inte.”

Av det ovan citerade framgår att det avgörande är Avfallsförordningens bilaga 3, d v s om ett avfall innehåller farliga ämnen eller inte

Avfall som har dubbla ingångar enligt Bilaga 2 men som blandas med en annan restprodukt som är farligt avfall enligt Bilaga 2?

Ingen myndighetsdokumentation har påträffats kring denna fråga²⁵. Den har dock en mycket stor praktisk betydelse eftersom olika typer av avfall ofta blandas på olika sätt i förbränningsanläggningar.

Ett exempel på detta som hanterats inom ramen för Värmeforsks klassningsrapport[2] gäller aska från förbränning av olja (se kod 10 01 04* ovan) som enligt bilaga 2 skall klassas som farligt avfall. I samband förbränning av avfalls- och återvinningsbränslen är det ofta lämpligt att också förbränna olja. Detta sker till exempel vid start av en panna samt vid vissa tillfälliga fluktuationer, t ex hög vattenhalt i bränslet. Sådan stödförbränning av olja säkerställer att goda driftsbetingelser kan upprätthållas även vid störningar och bidrar till att utsläpp kan hållas låga.

Stödförbränningen ger dock upphov till ett tillskott i restprodukten av aska från oljeförbränning vilken innehåller förhöjda halter av potentiellt hälso- och miljöstörande ämnen.

I den ovan nämnda vägledningsrapporten behandlas denna fråga som följer:

”När olja används som stödbränsle vid fastbränsleförbränning kommer andelen förbränningsrest från oljan vanligen att utgöra en bråkdel av den mängd förbränningsrester som uppkommer totalt. Det är i dessa fall inte rimligt, och sannolikt inte bra enligt en samlad miljö- och resursbedömning, att alla förbränningsrester skall klassificeras som farligt avfall.

Det bör i stället vara den samlade förbränningsrestens innehåll av farliga ämnen som bör vara avgörande för klassificeringen. Bedömningen av farlighet bör därför ske i

²⁵ Se dock Avfallsförordningen § 21

enlighet vad som gäller för andra avfallsslag med dubbla ingångar och de ovan angivna referenssubstanserna bör användas även i dessa fall.”

Slutsatsen av det ovan framförda är att bedömningen i samband med en blandning av ett avfall med dubbla ingångar enligt bilaga 2 med ett som enligt bilaga 2 är farligt avfall inte får leda till resultat som är uppenbart orimliga.

Exempelvis är det inte rimligt att en blandning klassas som farligt avfall enbart på grund av att en huvudkomponent med dubbla ingångar enligt bilaga 2 blivit blandad med en annan komponent som är farligt avfall enligt bilaga 2 om den senare som mest ger upphov till endast en marginell höjning av föroreningshalten.

Denna princip kommer i det följande att tillämpas på restprodukter från förbränning av avfall.

4.3.2 Tekniska förutsättningar och förhållanden

Vid förbränning av bränsle i en panna bildas aska som är i fast form vid rumstemperatur samt ämnen som är gasformiga. Vissa av dessa gasformiga ämnen frånskiljs i rökgasreningen och ingår i rökgasreningensprodukt som kan vara fast eller flytande.

De askfraktioner som kan förekomma beror bland annat på typen av panna. I en rosterpanna bildas typiskt bottenaska och flygaska, och i en fluidbäddpanna genereras (förutom använd pansand som inte är en aska i egentlig mening) bottenaska, cyklonaska och flygaska.

Avskiljningen av flygaskan sker på olika sätt i olika pannor. Ofta sker avskiljningen av flygaskan först, t ex med hjälp av ett elektrofilter, varefter rökgasen renas ytterligare. Den senare reningen avser i första hand gasformiga förbränningsprodukter såsom saltsyra och svaveldioxid, men även flyktiga ämnen såsom kadmium och kvicksilver. I detta fall blir klassningen något komplicerad eftersom flygaska enligt ovan har dubbel ingång medan rökgasreningensprodukt (som normalt är betydligt renare än flygaskan) är märkt med asterisk (d v s skall klassas som farligt avfall i normalfallet).

Omfattande teoretiska och praktiska studier har utförts beträffande fraktionering av olika ämnen i förbränningsanläggningar. För återvinnings- och avfallsbränslen innehållande ”normala” restprodukter såsom hushållsavfall, papper, plast, kartong, trä m m, d v s ej farligt avfall eller kvicksilverhaltigt bränsle, gäller följande.

Ingående ämnen som kan tänkas ha potential att påverka hälsa och miljö anrikas i flygaskan jämfört med bottenaskan. Kalciumbaserat reaktionsavfall (som i många pannor tas ut separat) innehåller betydligt lägre halter av dessa ämnen jämfört med flygaskan och vanligen även bottenaskan. Dessutom är den mängd sådan reaktionsprodukt som genereras betydligt lägre än mängden flygaska.

Undantag från detta gäller exempelvis vid förbränning av farligt avfall med höga halter kvicksilver. Detta ämne kondenserar knappast i flygaskan utan tas upp i

rökgasreningens produkt samt i det aktiva kol som också ofta ingår i rökgasreningen för en sådan anläggning. I vanliga anläggningar är dock halterna av sådana ämnen låga.

Ibland tillämpas rökgaskondensering och då sker ytterligare en rening av rökgasen före utsläpp.

Några strikta tekniska definitioner av termerna "rökgasrening" och "flygaska" har inte påträffats. En genomgång av litteratur har visat att termen "flygaska" används praktiskt taget genomgående, medan termen "rökgasrening" förknippas med diskussion och analys av utsläppsfrågor.

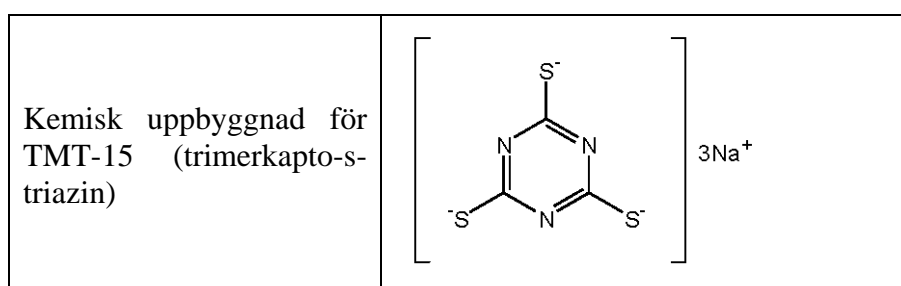
Ofta blandas den egentliga flygaskan med kalciumrika restprodukter från avsvavling och borttagning av saltsyra från rökgasen.

Eftersom den senare förekommer i betydligt mindre mängd samt dessutom har lägre halter av potentiellt miljöstörande ämnen kallas ofta blandningen kort och gott för "flygaska". Om man vill särskilja de olika ingående fraktionerna används termer av typen "elfilteraska" (som alltså härrör från fasta bildningsprodukter från bränslet) och "avsvavlingsprodukt" (som alltså förutom gips även innehåller kalciumklorid och kalciumhydroxid).

Ofta är anläggningarna utformade på ett sådant sätt att båda dessa komponenter blandas redan i rökgasystemen.

I många fall tas inte restprodukterna ut på det sätt som de förelägg i rökgasen eller uppkommit i de olika avskiljningsstegen.

Exempelvis kan tillsatser användas för att binda och stabilisera tungmetaller. Ett exempel på detta är TMT-15 som binder tungmetaller i tvättvattnet och binder dem till svårslöslig form.



För att ytterligare stabilisera slammet - kemiskt och reologiskt - behandlas det ofta med torra komponenter, t ex torr el- eller slangfilteraska. Slam och aska reagerar till nya kemiska föreningar med väsentligt förbättrad kvarhållning av tungmetaller. Detta förfarande går under benämningen "Bambergstabilisering".

4.3.3 *Analys och slutsatser*

Flygaska

I enlighet med språkbruket inom branschen är det naturligt att benämna en blandning av egentlig flygaska och kalciumbaserat reaktionsavfall i fast form från rökgasavsvavling som flygaska. Detta har lett till följande alternativa koder för detta fall:

Kod	Lydelse
19 01 13*	Flygaska som innehåller farliga ämnen
19 01 14	Annan flygaska än den som anges i 19 01 13

En analys som resulterat i bedömningen och slutsatsen att en flygaska inte har någon av de egenskaper som anges i Bilaga 3 i Avfallsförordningen bör därför innebära att askan i fråga klassas som icke farligt avfall.

Till stöd för användande av kod 19 01 14 och inte 19 01 05* eller 19 01 07* finns vidare den omständigheten att kalciumbaserat reaktionsavfall eller motsvarande från rening avseende svaveldioxid och saltsyra ingår i mindre andel samt har lägre halter av potentiellt miljöstörande ämnen jämfört med den egentliga flygaskan (t ex en elfilteraska, verklig eller "hypotetisk").

Jämförelse har även gjorts med den strukturering som finns i Avfallsförordningen beträffande restprodukter från termiska processer. Där finns bl.a. följande kategorier:

Kod	Lydelse
10 01 05	Kalciumbaserat reaktionsavfall i fast form från rökgasavsvavling
10 01 07	Kalciumbaserat reaktionsavfall i slamform från rökgasavsvavling

Kalciumbaserat reaktionsavfall från rökgasavsvavling har inte i något fall någon asterisk i Bilaga 2 i Avfallsförordningen.

Att motsvarande kategorier inte införts generellt för avfall från avfallshanteringsanläggningar kan tänkas ha sin grund i att dessa uppvisar stora skillnader sinsemellan och att rökgasreningsprodukter från vissa sådana anläggningar kan innehålla höga halter farliga ämnen. För förbränningsrester från svenska fjärrvärmeverk är dock jämförelsen med kalciumbaserat reaktionsavfall från termiska processer rimlig att göra.

Om ingående kalciumbaserat reaktionsavfall ändå skulle tas som grund för tillämpning av någon av koderna 19 01 05* eller 19 01 07* blir konsekvensen att man i enlighet med de ovan sammanställda myndighetsreglerna måste beakta dels om särskilda skäl föreligger, dels om farliga ämnen ingår.

Avseende frågan om särskilda skäl föreligger kan det först och främst konstateras att en klassning som farligt avfall är orimlig om den görs enbart på grund av högst en

marginell höjning av föroreningshalten till följd av att en mindre andel farligt avfall enligt bilaga 2 ingår, se föregående avsnitt.

För det andra är det angeläget att aska som inte innehåller farliga ämnen heller inte blir hanterat som om detta vore fallet. En felaktig klassning bryter mot Miljöbalkens Kapitel 1 § 1 om hushållning med naturresurser samt Kapitel 2 § 7 om skälighetsprincipen. Den innebär också att resurser som behövs för omhändertagande av avfall som innehåller farliga ämnen förbrukas för fel ändamål.

Därmed görs bedömningen att det för ovan beskrivna fall finns förutsättningar för dispens.

En tillämpning av någon av koderna 19 01 05* eller 19 01 07* skulle därmed inte ge som resultat att klassningen blev någon annan än som icke farligt avfall. (Naturligtvis under förutsättning av att avfallet inte innehåller farliga ämnen enligt bilaga 3). Någon nytta för miljö eller hälsa kan således inte identifieras. Däremot skulle hanteringen av tillståndsfrågorna i företaget och hos myndigheter bli betydligt mera omfattande.

Behandlat avfall

Med *behandlat avfall* avses sådant avfall som genomgått kemiska och fysikaliska omvandlingar så att nya ämnen och egenskaper erhållits, såsom vid den tidigare nämnda Bambergstabiliseringen. Som redovisats ovan återfinns sådana behandlade restprodukter under EWC-kodrubriken ”19 02 Avfall från fysikalisk eller kemisk behandling av avfall” och ”19 03 Stabiliserat eller solidifierat avfall”. Aktuella koder är 19 12 05 respektive 19 02 06 samt 19 03 04 respektive 19 03 05 vilka svarar mot dubbla ingångar enligt Avfallsförordningen.

För restprodukter som behandlats i samband med uttaget från pannanläggningen krävs således klassning utgående från Bilaga 3 i Avfallsförordningen, d v s man måste undersöka närmare huruvida aktuella restprodukter innehåller något ämne som har någon av de farliga egenskaper som redovisas i Bilagan.

4.4 Ämne som kan ge upphov till annat ämne (H13)

Egenskap H13 står enligt avfallsförordningen[1] för följande: ”ämne eller preparat som på något sätt, efter omhändertagande, kan ge upphov till ett annat ämne t ex lakvätska som har någon av de egenskaper som ovan uppräknats”.

I Värmeforsks klassningsrapport[2] sägs (i Avsnitt 6.3.2) bli följande beträffande H13: ”Det finns flera problem förknippade med bedömningen av om ett avfall skall anses vara farligt avfall utifrån en bedömning av en lakvätska. Ett problem är att standardiserade lakmetoder saknas för organiska ämnen. Farligheten hos lakvätskan bör bedömas enligt samma kriterier som andra flytande avfall. För förbränningsrester bör dessutom gälla att omvandlingen till eventuellt andra mer farliga ämnen redan beaktats (se 6.3.1) och att halterna av dessa ämnen alltid kommer att vara lägre i en lakvätska jämfört med halterna i det fasta materialet. Detta innebär att klassificeringen för lakvätskan med stor sannolikhet inte kan bli strängare än klassificeringen för det

fasta materialet. Någon särskild bedömning av lakvätska enligt H 13 behöver därför inte ingå vid en klassificering av förbränningsrester enligt Avfallsförordningen.”

Trots att någon särskild bedömning av lakvätska inte behöver ingå har en sådan gjorts ändå i ett antal fall. För denna analys har använts lakdata enligt den metod som krävs enligt Naturvårdsverkets acceptanskriterier[10], nämligen SS-EN 12457-3[153]. Mycket pessimistiskt har antagits att totala mängden utlakat material skulle kunna finnas i en vätskemängd som svarar mot provets fältkapacitet²⁶. Inte ens med dessa pessimistiska antaganden (enligt vilka löslighetsbegränsningarna har försummats) har någon lakvätska kunnat identifieras som farligt avfall enligt avfallsförordningen.

Rekommendationen i [2] om att man inte närmare behöver undersöka lakvätska från normala förbränningsrester m a p H14 har således bekräftats av erfarenheten.

4.5 Brännbara och giftiga gaser

Frågan om gasutveckling har aktualiserats efter det att Värmeforsks klassningsrapport[2] gavs ut till följd av en deflagration²⁷ med vätgas från aska i en anläggning i Sverige.

Kunskapsläget är i korthet som följer. Flera studier, t ex [154-156], indikerar att aluminium i metallisk form kan ingå i aska, även finkorning flygaska, och orsaka utveckling av vätgas när askan i fråga kontaktas med vatten. I normala miljöer är aluminium mycket korrosionströgt genom att ett tätt och skyddande oxidskikt utvecklas, men i alkalisk miljö kan detta angripas och metallen bli tillgänglig för vätgasutvecklande korrosion.

I fallet Waldering [155] har redovisats att aluminium kan förekomma i två former, dels inneslutet i slagg, dels med en beläggning av ett glasartat material som närmast kan liknas vid emalj (jämför emalj på järn i t ex badkar). De metallografiska undersökningarna i [155] indikerar tydligt att aluminiumet legerat med bland annat järn och troligen också kisel, och därmed alltså varit smält.

I [156] framförs att aluminium i flygaska skulle ha passerat pannan med temperaturer väsentligt över aluminiums smältpunkt utan att smälta. Detta motsägs emellertid av värmeledningsskäl (flygaska är mycket finkornig) samt av SEM-EDAX-data i [156] vilka visar att aluminium är legerat med avsevärda halter kisel trots att halten kalcium är låg. Den rimliga förklaringen till denna omständighet är att aluminium varit smält och reducerat kisel till metall. Frånvaron av kalcium indikerar att mätningen inte avsett askpartiklar, vilka innehåller mer kalcium än kisel. Aluminium reducerar inte kalciumoxid till metall eftersom en sådan reaktion inte är termodynamiskt möjlig.

²⁶ Den maximala mängd vatten som ett prov kan innehålla under dränerade förhållanden.

²⁷ En deflagration liknar en explosion, men utbredningshastigheten är lägre än ljudhastigheten i luft vid atmosfärstryck.

Legeringar mellan aluminium och kisel kan förväntas bilda vätgas långsammare än ren aluminium. Som framgår av Figur 13 kan oxid av aluminium vara mera löslig vid höga pH-värden än oxid av kisel.

Det är välkänt att aluminium vid höga temperaturer reducerar de flesta andra metalloxider till metall, och principen utnyttjas i vissa fall för att sammanfoga järnföremål (termit). Dessa andra metaller kan ha väsentligt annorlunda korrosionsegenskaper i aktuell miljö jämfört med aluminium.

Det finns också stöd i litteraturen för ett scenario enligt vilket aluminium skulle övergå i gasfas i form aluminiummonoxid. Denna förening disproportioneras vid lägre temperaturer till aluminium och dialuminiumtrioxid. Ytterligare möjligheter innefattar bildning av karbider samt generering av metan eller acetylen vid kontakt med vatten.

När gasbildningen hos askor undersöks, måste även syrgashalten balanseras, vilket hittills har försummats förutom i referens [154]. Mizutani et al. [154] redovisar att askan tar upp syre från luften, vilket bland annat innebär att gasvolymen minskar till följd av denna mekanism med risk för att vätgasutvecklingen underskattas. Det är också rimligt att tänka sig att aluminiumkorrosionen innebär reduktion av andra ämnen än vatten i askan och då får man ingen gasbildning. Sådan korrosion kan i så fall förväntas ha större relativ betydelse vid låga korrosionshastigheter.

Referens [157] visar att det inte bara är aluminium som kan ge upphov till vätgas utan även järn och zink. När dessa två metaller är eller kommer i kontakt med varandra bildas ett elektrokemiskt element, vilket förstärker korrosionen.

Möjligheterna till utveckling av gas ur aska är en viktig fråga ur säkerhetssynpunkt, och bör ingå i det systematiska arbetsmiljöarbete som varje företag är skyldigt att bedriva enligt Arbetsmiljöverkets föreskrifter, främst [158]. Detta säkerhetsarbete bör innebära en särskild uppmärksamhet under den förhållandevis korta tid efter initial befuktning när gasutvecklingen kan ge anledning till särskilda skyddsåtgärder.

Att i alla lägen helt skydda mot utveckling av gas är däremot inte möjligt eller ens angeläget att åstadkomma. En slags rimlighetsbedömning kan göras genom jämförelse med andra material som vi hanterar och som i olika sammanhang kan ge upphov till gas. Biologiskt material kan avge metan vid kontakt med vatten samt metan och svavelväte i kontakt med havsvatten. Ett antal metaller som vi använder rutinmässigt genererar vätgas med olika hastighet vid kontakt med vatten.

Mot denna bakgrund faller frågan om gasutveckling främst under arbetsmiljölagen. När arbetsmiljöskyddet är säkrat bedöms klassning som farligt avfall inte ge något nämnvärt bidrag till hälsa och miljö.

4.6 Om Provtagning och provning samt åldring av prover

År 2005 kom Värmeforsk ut med en mättehandbok [159] som även innehåller råd beträffande provtagning av askor. Det finns ingen särskild standard för provtagning av askor, men standarden för provtagning av bränsle [160] kan användas i tillämpliga delar.

Den kanske viktigaste aspekten i samband med provtagning av aska är att tänka på att ta prov i samband med förändringar av driften, t ex övergång till annat bränsle. Dock bör provtagning inte ske mer sällan än en gång per år.

Som nämnts ovan kan det vara lämpligt att ibland göra laktest i samband med klassning enligt avfallsförordningen, även om det i första hand är halterna av olika element som man ska utgå från.

Laktest används t ex för att uppskatta andelen krom-VI, och kan också användas för att bedöma H13 (omvandling till annat ämne, även om detta inte inte behöver ingå enligt Avsnitt 4.4). Data från laktest kan också användas för att bedöma alkaliniteten, d v s för att undersöka om askan kan vara frätande, se Värmeforsks klassningsrapport[2] Avsnitt 7.2.

För lakning är det lämpligt att använda SS-EN 12457-3[153] (jfr Avsnitt 4.4 ovan). I själva standarden finns angivet att den inte får användas på material som reagerar med lakvattnet. Detta betyder att den inte får användas på färsk och torr aska.

Därför rekommenderas att laktester bara utförts på material som åldrats. Det är viktigt att åldringen sker på ett sätt som liknar förhållandena i bulk, och därför rekommenderas åldring i glasburkar tillslutna med metallock och med någon form av packning mellan glasburken och locket. Vid eventuell risk för gasbildning bör locket förses med ett vattenlås. Det är också viktigt att vattentillsatsen är tillräckligt stor så att den räcker till för att hydratisera allt material. Störst är behovet för flygaskor i vilka det kan finnas höga halter kalcium som vid kontakt med vatten hydratiseras till kalciumhydroxid. Tillsats med minst 50 % räknat på torrvikten aska kan vara ett riktvärde för flygaskor, medan bottenaskor och bäddsand kräver betydligt mindre tillsats. Åldringen bör ske med som minimum en vecka, helst minst en månad.

Att åldra materialet är inte bara något smart sätt man kan tillämpa för att få ner lakningen. Som redovisats ovan kan lakningen av vissa element, inklusive krom, öka med tiden och då är det angeläget att man åtminstone försökt få med detta i sin provberedning.

4.7 Om ekotoxicitet

I avfallsförordningen[1] ställs krav beträffande ekotoxicitet, men det finns inte någon kvantifiering. Därför ingick inte ekotoxicitet i de första klassningarna som gjordes. Frågan kom dock upp under tiden som arbetet med Värmeforsks klassningsrapport[2] pågick, och det finns också en rekommendation i klassningsrapporten.

Det finns viktiga skillnader mellan reglerna för märkning av kemiska produkter och klassning enligt avfallsförordningen. Märkningen leder till vad man skulle kunna karakterisera som fri användning, medan klassningen bara styr hanteringen och i något fall också acceptans till deponi, se Avsnitt 2.1. Oavsett avfallets vidare öden så sker det alltid en efterföljande miljöbedömning för ett avfall. Detta gäller även om avfallet övergår till att bli en produkt i vilket fall märkningsreglerna m m blir tillämpliga.

Det bör starkt framhållas att bedömning av ekotoxiska egenskaper i samband med klassning enligt avfallsförordningen på intet sätt fritar någon från de ansvar för bedömningar ur miljösynpunkt som krävs enligt andra författningar: miljökonsekvensbeskrivningar enligt miljöbalken, bedömning av ringa eller icke endast ringa risk enligt förordningen om miljöfarlig verksamhet och hälsoskydd, o s v.

I arbetet med framtagningen av Värmeforsks klassningsrapport var vi angelägna om att inte bara kunna visa att vi inte bara uppfyllde förordningens bokstav utan även dess anda. Detta ledde till rekommendationer om en rad frivilliga åtaganden. Till denna kategori hör även rekommendationen om att tillämpa ungefär samma gräns för ekotoxiskt som för de kvantifierade kriterierna, 2,5 %, d v s gränsen för märkning med farosymbol enligt Kemikalieinspektionens märkningsregler[15]. Det frivilliga åtagandet bestod dessutom i att dessa regler skulle tillämpas på det strängare sätt som framgår av märkningsreglerna.

Naturvårdsverket har gett ut allmänna råd om hur man kan uppfylla de krav som ställs enligt avfallsförordningen[152]. I dessa sägs ingenting om ekotoxicitet. Däremot finns vägledning på Naturvårdsverkets hemsida där man förordar att en gräns tillämpas som gäller för märkning med riskfras. Den är tio gånger lägre jämfört med gränsen för märkning med farosymbol.

Det har redan konstaterats ovan att Värmeforsks klassningsmetodik i enlighet med försiktighetsprincipen innehåller stora marginaler, och att dessa nu kan visats vara betydligt större än vad vi visste när klassningsmetodikrapporten publicerades år 2004. För ekotoxiska egenskaper innebär detta att klassningsmetodiken med sin summagräns på 2,5 % för ekotoxiskt troligen motsvarar en gräns på 0,25 % om bedömningen skulle göras realistiskt i stället för pessimistiskt.

Det kan också konstateras att det är de långsiktiga miljöegenskaperna som avses. Detta innebär att de egenskaper som askor har under den tid – månader och några år – när omvandlingarna sker som intensivast är ointressanta, och att det i stället är de egenskaper som askorna får efter denna tid som det hela handlar om.

Då kan konstateras att flera av referenssubstanserna i Tabell 6 bör bytas till ”långtidsformer”. Detta gäller särskilt zink, krom, vanadin och koppar och nickel, och troligen också bly även om just detta element fått en något styvmoderlig genomgång i denna rapport.

Hittills har klassningsarbetet fokuserat strikt mot existerande databaser. Problemet med att ämnen inte finns i databaserna är dock långtifrån unikt för askor. Det säljs många produkter på marknaden som inte finns klassade i databaserna utan där företagen själva som marknadsför dem gör sina egna klassningar och för in dem i de datablad som man är skyldig att tillhandahålla. I Sverige är Kemikalieinspektionen tillsynsmyndighet för denna verksamhet och man gör då och då utredningar över varor som säljs och deras datablad.

Som exempel kan nämnas att kopparferrit säljs på den öppna marknaden och saknar där klassning med avseende på ekotoxicitet.

Reglerna om farlighet inte tillämpas på ett strängare sätt för ett återvinningsmaterial jämfört med ett jungfruligt material eftersom detta skulle bryta mot hushållningsprincipen enligt första kapitlet, första paragrafen i Miljöbalken.

En viktig aspekt på frågan om ekotoxicitet tas upp i de klassningsrapporter som Avfall Sverige gett ut.[161-162] Där diskuteras nämligen att effekten av potentiellt hälso- och miljöstörande ämnen är starkt avhängig av miljön i övrigt samt av hur dessa ämnen reagerar tillsammans. En snabbundersökning av gränserna i databaserna för märkning för samma element och samma jon i vattenlösning men i olika salter bekräftar detta genom att nivåerna uppvisar orimligt stora variationer.

Någon ingående analys av detta görs inte här, men det kan i korthet konstateras att många element som kan skada hälsa och miljö gör detta genom att blockera andra element som olika organismer behöver. Skadligheten av denna blockering blir naturligtvis större om tillgången till det eller de ämnen som organismer behöver är dålig.

I detta perspektiv är sannolikt en ”askmatris” gynnsam genom att den innehåller potentiellt hälso- och miljöstörande element som spårämnen medan huvuddelen av askan har mer eller mindre normal jordsammansättning.

Dessa och andra tankar har fångats upp i de biotester som utförts[163] och som även pågår. Resultaten har hittills indikerat att askmiljön generellt har större betydelse för de aktuella organismernas trivsel än de element som definierar referenssubstanserna i Tabell 6. Det finns således en god överensstämmelse mellan dessa resultat och slutsatserna från den genomgång av de geokemiska förutsättningarna m m som genomförts ovan.

Förhoppningsvis kommer biologiska tester att ge besked om övergångs- och tungmetallernas betydelse i askmiljö. Det förefaller även finnas anledning att hoppas på att det ska gå att få fram vilka samband som finns mellan resultat av biologiska tester och kemiska analyser. Kemiska analyser kostar nämligen några procent av vad biologiska tester kostar, och det är viktigt att provning kan fånga upp variationer i förbränningsresterna och också gå att genomföra för små poster.

Det finns dock inte anledning att bli besviken om det skulle visa sig att denna fråga tar ett eller annat år att utreda.

Därmed ställs anläggningsinnehavarna och myndigheterna inför frågan vad man bäst gör under tiden.

I detta sammanhang kan konstateras att Värmeforsks klassningsmetodik[2] inneburit att man i enlighet med avfallsförordningens intentioner kunnat gå efter de egenskaper som

listas i Bilaga 3 i förordningen i stället för att som tidigare utgå från Bilaga 2 och vad man råkat ge sitt avfall för namn.

Det kan också konstateras att bedömningen från början varit tillräckligt sträng. Naturvårdsverket har i en vägledning rekommenderat ett lägre värde för vad som ska betraktas som ekotoxiskt. Den försiktighet som redan iakttas räcker i stort sett även för detta. Något motiv för branschen att skärpa sin rekommendation har således inte kunnat identifieras.

5 Klassning i andra EU-länder

Avfallsförordningen[1] utgör implementeringen i Sverige av EU:s direktiv 91/689/EEC om farligt avfall. Implementeringarna i övriga EU-länder bör vara likartade med dem i Sverige, och följaktligen måste myndigheter och anläggningsinnehavare som genererar förbränningsrester stå inför samma tolkningsproblem som vi.

Ett antal kontakter har därför tagits med företrädare för såväl myndigheter som företag för att närmare utröna vad som gjorts samt om möjligt knyta kontakt och byta information m m.

Arbetet inkluderar följande aktiviteter:

- 1 Presentation till The Second Baltic Symposium on Environmental Chemistry, Kalmar, Sweden, November 28-29, 2005 av ett papper med titeln *Environmental qualification of ash from wood-based recycled fuels for utilization in covers for landfills*. Kontakt med internationella forskare under detta möte. Se Bilaga A. Kontakt med internationella forskare under detta möte.
- 3 Besök under en dag till SEPA Scottish Environment Protection Agency. Samtal med Mr Donald McFarlane i september 2005.
- 2 Presentation till CIWM Conference 12-16 June 2006, Paignton, Torbay, United Kingdom av ett papper med titeln *Classification of waste according to the European Union Directive 91/689/EEC on hazardous waste from a Swedish application perspective*. Se Bilaga B. Kontakt med internationella forskare samt representanter för Environment Agency for England and Wales under detta möte.
- 4 Samtal med representanter från olika länder till OECD/NEA²⁸, Nuclear Development Committee, Program of Work, aktivitet nr 7, *Radioactive Waste in Perspective*. Inklusiva samtal med Dr Joakim Wuttke vid Umweltbundesamt, som är den federala miljömyndigheten i Tyskland.
- 5 Diverse telefon- och e-postkontakter.

Ingen person eller organisation påträffades som arbetade kring klassning av förbränningsrester enligt motsvarigheten till avfallsförordningen. I Tyskland har lokala myndigheter satt vissa haltgränser och i England och Wales följer man vägledningen WM2[164], som dock inte är specifik för förbränningsrester.

Myndighetssamarbetet bland några länder i norra Europa förefaller främst avse bedömning av ekotoxicitet samt biologiska tester.

Det allmänna intrycket är att förbränningsrester blir klassade främst efter (motsvarande) bilaga 2 till avfallsförordningen, d v s efter EWC-koderna (EWC = European Waste Catalogue). Det har inte gått att påträffa någon särskild metodik för bedömning av förbränningsrester eller att man skulle göra någon närmare analys enligt någon

²⁸ Jag var konsult till OECD/NEA och bidrog med en internationell sammanställning om kolaskor.

motsvarighet till vår bilaga 3 i avfallsförordningen, d v s enligt något som liknar Värmeforsks klassningsmetodik.

Intrycket från kontakterna med representanter för företag är att i praktiken blir kraven från myndigheternas sida beroende av personliga bedömningar hos enskilda tjänstemän. Det finns exempel på hur etablerade bedömningssätt för ett företag plötsligt ändrats i samband med byte av befattningsinnehavare hos myndigheten eller någon mindre incident.

6 Litteraturreferenser

I de fall samma rapport givits ut av olika organisationer har detta markerats med "a" och "b" i förteckningen nedan.

- [1] *Avfallsförordningen*. SFS 2001:1063.
- [2a] Adler P, Haglund J-E, Sjöblom R. *Vägledning för klassificering av förbränningsrester enligt Avfallsförordningen*. Värmeforsk, Miljöriktig användning av askor 866, maj, 2004.
- [2b] Adler P, Haglund J-E, Sjöblom R. *Vägledning för klassificering av förbränningsrester enligt Avfallsförordningen*. Avfall Sverige, RVF Rapport 2005:01, januari, 2005.
- [3] *Mål nr M 4182-02, aktbilaga 48*. Miljööverdomstolen, Svea Hovrätt, Dom 2003-12-18.
- [4] Stiernström S, Breitholtz M, Hemström K, Wik O och Carlsson G. *Metodik för klassificering av H14-kriteriet i Avfallsförordningen. Förslag till biotestbatteri för klassificering av farligt avfall. Ekotoxikologisk testning med bakterie, alg, kräftdjur och fiskembryo*. Avfall Sverige, Rapport 2008:16, December 2008.
- [5] Astrup T. *Characterization of leaching from waste incineration air-pollution-control residues*. Ph.D. Thesis, March 2004. Environment & Resources DTU, Technical University of Denmark.
- [6] Lindeström L. *Falu gruvas Miljöhistoria*. Almqvist & Wiksell, Uppsala 2003. ISBN 91-631-3535-3.
- [7] Europaparlamentets och Rådets Direktiv 2008/98/EG av den 19 november 2008 om avfall och om upphävande av vissa direktiv.
- [8] *Communication from the Commission to the Council and the European Parliament on the Interpretative Communication on waste and by-product*. Brussels, 21.2.2007, COM(2007) 59 final.
- [9] Sander K and Gonser J. *Review of the European list of waste, interim report 2*. Ökopol & Argus, May 2008.
- [10] *Naturvårdsverkets föreskrifter om deponering, kriterier och förfaranden för mottagning av avfall vid anläggningar för deponering av avfall*. NFS 2004:10
- [11] *Rekommendationer vid uttag av avverkningsrester och askåterföring*. Skogsstyrelsen, Meddelande nr 2, 2008.
- [12] *Förordning om miljöfarlig verksamhet och hälsoskydd*. SFS 1998:899.
- [13] Håkansson K, Wik O, Bendz D, Helgesson H och Lind B. *Miljöriktlinjer för nyttiggörande av askor i anläggningsbyggande – del 1*. Miljöriktig användning av askor 879. Oktober 2004.
- [14] Bendz D, Wik O, Elert M och Håkansson K. *Miljöriktlinjer för askanvändning i anläggningsbyggande - etapp 2*. Värmeforsk, Miljöriktig användning av askor 979. Juli 2006.

-
- [15] *Kemikalieinspektionens föreskrifter om klassificering och märkning av kemiska produkter*. KIFS 2005:7.
- [16] *Kemiska ämnen version 15* (utkom under senhösten 2008). Prevent.
- [17] Lundequist A W. *Handbok i svenska landtbruket*. Upsala, 1840. Tryckt hos Leffler och Sebell.
- [18] Wallerius J G. *Åkerbrukets kemiska grunder*. Uppsala 1761.
- [19] von Liebig J. *Naturlagarne för åkerbruket*. Översatt från tyska av Bergelin J T. Tryckt hos N M Lindh, Örebro, 1864. Ursprunglig titel: *Die Chemie in ihrer anwendung auf Agricultur und Physiologie*.
- [20] Sjöblom R och Tham G. *Kunskapssammanställning avseende antropogena analogier för blandningar av aska och rötat slam i sluttäckningar på deponier*. Publicerad av Ångpanneföreningens Forskningsstiftelse, Februari 2009. Rapporten kan laddas ner från Internetsidan http://www.aforsk.se/research_reports/index.php.
- [21] Chapman N A and McKinley I G. *The geological disposal of nuclear waste*. Page 81. John Wiley & Sons Ltd 1987. ISBN 0 471 91249 2.
- [22] Callender E. *Heavy Metals in the environment – historical trends*. In Lollar B S, editor. *Environmental geochemistry*. Elsevier 2005. ISBN 0-08-044643-4.
- [23] Turekian K K. *Rivers, tributaries and estuaries*. In *Impingment of man on the oceans* (ed D W Hood). Wiley, New York. pp 9-94, 1977.
- [24] Turekian K K. *The fate of metals in the oceans*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol 41, 1139-1144.
- [25] Tessier A, Cambell P G C, and Bisson M. *Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals*. *Anal. Chem.*, 1979, Vol 51, p 844-851.
- [26] Tessier A, Carignan R, Dubreuil B, and Rapin F. *Partitioning of zinc between water column and the oxic sediments in lakes*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1989, Vol 53, pp 1511-1522.
- [27] Tessier A, Fortin D, Belzile N, DeVitre R R, and Leppard G G. *Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: narrowing the gap between field and laboratory measurements*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, Vol 60, pp 387-404.
- [28] Tessier A, Rapin F, and Carignan R. *Trace metals in oxic lake sediments: possible adsorption onto iron oxyhydroxides*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1985, Vol 49, pp 183-194.
- [29] Nriagu J O, editor. *Zinc in the environment. Part 1: Ecological cycling*. Wiley Interscience, 1980. ISBN 0-471-05888-2.
- [30] Wells A F. *Structural Inorganic Chemistry*. Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [31] Pauling L. *The principles of determining the structure of complex ionic crystals*. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol 51, p 1010-1026.

-
- [32] Cornell R M and Schwertmann U. *The iron oxides; Structure, properties, reactions, occurrences and uses; 2nd edition*. WILEY-VCH, 2000. ISBN 3-527-29669-7.
- [33] Steenari B-M och Norén K. Zinks förekomstformer i aska studerade med en röntgenabsorptionsspektrometrisk metod. Värmeforsk, Miljöriktig användning av askor 1063, juni, 2008.
- [34] Sparks D L. *Environmental soil chemistry*. Elsevier science, 2003. ISBN 0-12-656446-9.
- [35] Als-Nielsen J and McMorrow D. *Elements of modern x-ray physics*. John Wiley & Sons Ltd., 2001. ISBN 0-471-49857-2
- [36] Vaughan D J och Wogelius R A editors. *Environmental mineralogy*. European mineralogical union, Notes in mineralogy. Eötvös University Press, Budapest, 2000.
- [37] Enghag P. *Encyclopedia of the elements*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2004. ISBN 3-527-30666-8.
- [38] Hägg G. *Allmän och oorganisk kemi*. Alqvist och Wiksell 1966.
- [39] Faure G. Principles and applications of geochemistry, 2nd edition. Prentice Hall, 1998. ISBN 0-02-336450-5.
- [40] Burdige D J. *Geochemistry of marine sediments*. Princeton University Press, 2006. ISBN-13: 978-0-691-09506-X.
- [41] Ingri J. *Geochemistry of ferromanganese concretions and associated sediments in the Gulf of Bothnia*. Doctoral thesis 1985:40D, Luleå University of Technology.
- [42] Furuskog J. *Det svenska järnet genom tiderna*. Åhlén och söners förlag, Stockholm, 1938.
- [43] Information från Åminne Bruksmuseum på Internet, se <http://www.aminnebruk.se>.
- [44] Hendersen P. *Inorganic geochemistry*. Pergamon Press, 1982. ISBN 0-08-020448-1.
- [45] Cronan D S. *Manganese nodules and other ferromanganese oxide deposits*. In *Chemical Oceanography*, 1976, 2nd edn (eds. Riley J P and Chester R), Vol 5 pp 217 – 263. Academic Press.
- [46] Taylor, S. R. and S. M. McLennan. 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Oxford: Blackwell Scientific Publications.
- [47] White W M. *Geochemistry*. Kapitel 15: *The oceans as a chemical system*. International Mine Water Association, <http://www.imwa.info/geochemistry/>.
- [48] Sjöblom R. Cesium-137 i aska från förbränning av biobränslen. Tillämpning av Strålsäkerhetsmyndighetens regler. Värmeforsk, Miljöriktig användning av askor 1080, januari, 2009.

-
- [49] Statens strålskyddsinstitutets föreskrifter och allmänna råd om hantering av aska som är kontaminerad med cesium-137. SSI FS 2005:1. (Statens strålskyddsinstitut gick 2008-07-01 samman med Statens kärnkraftinspektion och bildade så den nya Strålsäkerhetsmyndigheten).
- [50] Bertsch P M and Thomas G W. *Potassium status of temperate region soils*. In Munson R D Editor. *Potassium in agriculture*. Proceedings of an international symposium held 7-10 July in Atlanta, Georgia. American Society of Agronomy, 1985.
- [51] Salomon E. *Availability of potassium to clover and grass from soils with different potassium fertilization histories*. Doctoral thesis. The Swedish University of Agricultural Sciences, Agraris 149, 1999.
- [52] Graf H. *Factors of mica transformation*. In "Potassium in soil". Proceedings of the 9th colloquium of the International Potash Institute held at Landshut / Federal Republic of Germany, 1972. Printed by the International Potash Institute.
- [53] Edvarson K. *Fallout over Sweden from the Tjernobyl accident*. In Moberg L Editor. *The Chernobyl Fallout in Sweden*". The Swedish Radiation Protection Institute, 1991. ISBN 91-630-0721-5.
- [54] *Environmental Consequences of the Chernobyl Accident and their Remediation: Twenty Years of Experience*. Report of the Chernobyl Forum Expert Group 'Environment'. International Atomic Energy Agency, 2006. (Radiological assessment reports series, ISSN 1020-6566) STI/PUB/1239 ISBN 92-0-114705-8.
- [55] Forsberg S. *Behaviour of 137Cs and 90Sr in agricultural soils*. Doctoral thesis. The Swedish University of Agricultural Sciences, Agraris 212, 1999.
- [56] *Cesium-137 in the environment: radioecology and approaches to assessment and management*. NCRP Report No 164. National Council on Radiation Protection and Measurements. Se http://www.ncrponline.org/Press_Rel/Rept_154_press_release.pdf.
- [57] Ravila A. *Radiocesium in the forest and forest industry*. Doctoral thesis. Department of Radiation Physics, Lund University Hospital, 1998. ISBN 91-628-3091-0.
- [58] Funebo T. *Cesium sorption / Desorption behaviour on soil*. Diploma thesis for the degree of Master of science in Chemical Engineering. Department of Nuclear Chemistry, Chalmers University of technology, Göteborg 1995.
- [59] Steenari B-M och Lindqvist O. *Stabilisation of biofuel ashes for recycling to forest soil*. Biomass and Bioenergy Vol 13, Nos 1/2 pp 39-50, 1997.
- [60] Jermer J, Ekvall A och Tullin C, 2001. *Inventering av föroreningar i returträ*. Värmeforsk, Miljö- och förbränningstek-nik, Rapport 732, 2001.
- [61] Karlfeldt K. *Characterisation and speciation of metals in ash*. Thesis for the degree of licentiate of philosophy. Department of chemical and biological engineering and Division of environmental inorganic chemistry, Chalmers university of technology., Göteborg, Sweden, 2006.

- [62] Bjurström H. *De minerogena näringsämnenas flöden genom pannorna*. Statens Energimyndighet, Rapport TB-05/2, 2005.
- [63] Chandler A J, Eighmy T T, Hartlén J, Hjelm O, Kosson D S, Sawell S E, Van der Sloot H A and Vehlow J, 1997. *Municipal solid waste incinerator residues*. Elsevier Science B.V. 1997. ISBN 0-444-82563-0.
- [64] Dhir R K, Dyer T D and Paine K A, 2000. *Sustainable Construction: Use of incinerator ash*. Thomas Telford Publishing, 2000. ISBN 0-7277-2861-X.
- [65] Maartmann S och Lundqvist J, 1998. *Fördelning av spårämnen mellan olika askfraktioner från förbränning av träd-bränslen*. Energimyndigheten, Ramprogram askåterföring, ER 8:1998.
- [66] Sloot H A van der, Kosson D S and Hjelm O. *Characteristics, treatment and utilization of residues from municipal waste incineration*. ECN, 1999. ECN-RX—99-017.
- [67] Sear L K A. *The properties and use of coal fly ash*. Thomas Telford Ltd, 2001. ISBN 0 7277 30150.
- [68] Abanades S, Flamant G, Gagnepain B and Gauthier D. *Fate of heavy metals during municipal waste incineration*. Waste management & research 2002:20 55-68.
- [69] Baxter L L et al. *The behaviour of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiences*. Fuel processing technology, volume 54, Nos 1-3,
- [70] Andersson C. och Högberg J.; *Orsaker till askrelaterade driftproblem vid eldning av returträflis*, Värmeforskrapport 733, Stockholm, mars 2001
- [71] Berg M et al. *Förbränning av returträflis. Etapp 2 av ramprojekt returträflis*. Värmeforskrapport 820, Stockholm, maj 2003..
- [72] Sjöblom R, 2001. *Hypoteser och mekanismer för bildning av beläggningar innehållande zink och bly i samband med förbränning av returflis*. Värmeforsk, Miljö- och förbränningsteknik, Rapport 734, 2001.
- [73] Noläng B och Sjöblom R. *Deponering av zink i beläggningar på pannrör – en termodynamisk studie*. Miljö- och förbränningsteknik, A:21, december, 2004.
- [74] Steenari B-M. *Chemical properties of FBC ashes*. Doctoral thesis. Department of Environmental Inorganic Chemistry, Chalmers University of Technology. Göteborg, 1998. ISBN 91-7197-618-3.
- [75] Sjöblom R. *Underlag för val av referenssubstans för zink inför klassning enligt Avfallsförordningen*. Avfall Sverige. Rapport F2007:03. ISSN 1103-4092.
- [76] Sjöblom R. *Radioactive waste in perspective. Properties, volumes and current disposal practices and re-use of residues from thermo-chemical energy production*. OECD/NEA in print.
- [77] Clarke L B and Sloss L L. *Trace elements – emissions from coal combustion and gasification*. IEACR/49. London, UK, IEA Clean Coal Centre, 111 pp, July, 1992.
- [78] Sloss L L. *Trace elements and fly ash utilisation*. IEA Clean Coal Centre, March 2007. ISBN 92-9029-440-X.

-
- [79] Lide D R editor. *Handbook of chemistry and physics*. 84th edition 2003-2004. CRC Press.
- [80] Lindsay W L. *Chemical equilibria in soils*. John Wiley & Sons, Inc., 2001. ISBN 1-930665-11-3.
- [81] Fällman A-M, 1995. *Characterisation of Residues. Release of Contaminants from Slags and Ashes*. Naturvårdsverket. AFR-report 86, 1995.
- [82] Keller, W.D. (1964), *Processes of origin and alteration of clay minerals*, In: C.I. Rich and G.W. Kunze Editors, *Soil clay mineralogy*, pp 3-76. University of North Carolina Press, Chapel Hill, United States.
- [83] Keller, W.D. (1964), *The origin of high alumina clay minerals – a review*, *Clay and clay minerals*, Proceedings of the twelfth national conference, Monograph No. 19, Earth science series, Pergamon Press, New York, United States, pp 129-151.
- [84] Mitchell J K. *Fundamentals of soil behaviour*. John Wiley & Sons, 1993. ISBN 0-471-85640-1.
- [85] Delville N. *Study of mineralogy and physical chemistry of residues from incineration of domestic waste with regard to utilization of a rotating furnace*. (In French). Université Blaise Pascal. École doctorale des sciences fondamentales No 375. Doctoral thesis, 2003.
- [86] Sjöblom R, Tham G, Haglund J-E and Ribbing C. *Classification of waste according to the European Union Directive 91/689/EEC on hazardous waste from a Swedish application perspective*. CIWM Conference 12-16 June 2006, Paignton, Torbay, United Kingdom.
- [87] Ecke H. *Carbonation for Fixation of Metals in Municipal Solid Waste Incineration (MSWI) Fly Ash*. Luleå University of Technology, Doctoral Thesis 2001:33.
- [88a] Tham G och Andreas L. *Utvärdering av fullskaleanvändning av askor och andra restprodukter vid sluttäckning av Tveta Återvinningsanläggning*. Värmeforsk, Miljöriktig användning av askor, Rapport 1064, juni, 2008.
- [88b] Tham G och Andreas L. *Utvärdering av fullskaleanvändning av askor och andra restprodukter vid sluttäckning av Tveta Återvinningsanläggning*. Avfall Sverige, Rapport 2008:09, 2008.
- [89] Sjöblom R Tham G, Haglund J-E och Sjöo C. *Environmental qualification of ash from wood-based recycled fuels for utilization in covers for landfills*. Kalmar ECO-TECH '05 and The Second Baltic Symposium on Environmental Chemistry, Kalmar, Sweden, November 28-29, 2005.
- [90] Makdessi R. Händelöverket, Norrköping. Personlig kommunikation.
- [91] Johansson S. *Hydrauliskt kalkbruk. Produktion och användning i Sverige vid byggande från medeltid till nutid*. Akademisk doktorsavhandling. Göteborg studies in conservation 20, Göteborgs Universitet, 2006. ISBN 978-91-7346-569-4.
- [92] Hewlett P C editor. *Lea's chemistry of cement and concrete, fourth edition*. Butterworth – Heinemann, 1998. ISBN 0-340-56589-6.

- [93] Steenari B-M et al. *Evaluation of the leaching characteristics of wood ash and the influence of ash agglomeration*. Biomass and Bioenergy, Volume 16, Issue 2, February 1999, Pages 119-136.
- [94] Piantone P, Bodéan F and Chatelet-Snidaro. *Mineralogical study of secondary mineral phases from weathered MSWI bottom ash: implications for the modelling and trapping of heavy metals*. Applied Geochemistry 19 (2004) 1891–1904.
- [95] Nriagu J O. *Copper in the environment*. Part 1: Ecological Cycling. John Wiley & Sons, 1979. ISBN 0-471-04778-3.
- [96] Bodek I et al. *Environmental inorganic chemistry*. Pergamon press 1988. ISBN 0-08-036833-6.
- [97] Holmberg S, 2000. *Chemical and Mineralogical Characterisation of Granulated Wood Ash. Licentiate Thesis*. Göteborg University, Earth Sciences Centre, 2000.
- [98] Ecke H, Kylefors K och Lagerkvist A, 1997. *Karakterisering och omhändertagande av botten- och flygaska vid Dåvamyrans avfallsförläggning*. Luleå Tekniska Universitet, Avdelningen för Upplagsteknik, Rapport 1997:5.
- [99] Holmberg S. *Sawdust combustion residues from a converted wanderrost boiler*. Doctoral Thesis. Department of Geology, Göteborg University. ISBN 91-628-5546-8.
- [100] Svensson M, Herrmann I, Ecke H och Sjöblom R. *Selektiv mobilisering av kritiska element hos energiaskor*. Värmeforsk, Miljöriktig användning av askor 931, maj, 2005.
- [101] Zhu C and Anderson G. *Environmental applications of geochemical modelling*. Cambridge University Press, 2002. ISBN 0 521 80907 X.
- [102] Siegel F R. *Environmental geochemistry of potentially toxic metals*. Springer Verlag. ISBN 3-540-42030-4.
- [103] Appelo C A and Postma D. *Geochemistry, groundwater and pollution*. A.A. Balkema / Rotterdam / Brook-field, 1999. ISBN 90 5410 105 9.
- [104] Hartlén J et al. *Kvalitetssäkring av slaggrus från förbränning av avfall*. RVF Rapport 02-10. ISSN 1103-4092.
- [105] Fällman, A-M, Larsson L och Rogbeck J. *Slaggrus – Miljömässiga och materialtekniska egenskaper*. Statens Geotekniska Institut på uppdrag av Svenska Renhållningsverksföreningen, 1999, projektrapportering.
- [106] Ecke H. *Karbonatstabilisering av flygaska från avfallsförbränning*. RVF Utveckling 02:05. ISSN 1103-4092.
- [107] Hjalmarsson A-K. *Energiaskor för väg- och anläggningsändamål, Miljöaspekter*. EFO Energiaskor AB (nu Energiaskor AB), oktober 1998.
- [108] Kahl J S, Fernandez I J, Rustad L E and Peckenham J. *Soil process and chemical transport. Threshold application rates of wood ash to an acidic forest soil*. Journal of Environmental Quality. 25:220-227 (1996).

-
- [109] Z Abbas. *Leaching behaviour of MSW combustion ashes and modeling of solid-liquid inter-face*. Akademisk avhandling, Göteborgs Universitet, 2002. ISBN 91-628-5183-7.
- [110] Fällman A-M, Eighmy T and Salaneck W R, 1999. *Aging reactions in residues*. Naturvårdsverket AFR-report 252, 1999.
- [111] Steenari B-M och Abbas Z, 2001. *Studier av metoder för stabilisering av sopförbränningsaska genom urtvättning av lösliga komponenter samt metoder för återvinning av metaller ur sådana askor*. Chalmers Tekniska Högskola, Avdelningen för Oorganisk Miljökemi, Report OOK 01:08, 2001.
- [112] Abbas Z, 1998. *Leaching Behavior of Residues from Municipal Solid Waste Combustion*. Göteborg University, Department of Inorganic Chemistry, Report OOK 98:05, 1998.
- [113] Speiser C, 2001. *Exothermal reactions in residuals from municipal incinerator waste. Mineralogical and geochemical characterization. Materials and heat balances*. (In German). Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie, Lehrstuhl für Hydrogeologie, Hydrochemie und Umweltsanalytik der Technischen Universität München. Doctoral thesis.
- [114] Clotter-Howells et al editors. *Environmental mineralogy: Microbial interactions, anthropogenic influences, contaminated land and waste management*. Published by the Mineralogical Society of Greta Britain and Ireland, London, 2000.
- [115] Krauskopf K B and Bird D K. *Introduction to Geochemistry*. McGraw-Hill, INC., 1995. ISBN 0-07-035820-6.
- [116] Plant J A et al. *Arsenic and selenium*. In Lollar B S, editor. *Environmental geochemistry*. Elsevier 2005. ISBN 0-08-044643-4.
- [117] Landner L and Reuther R. *Metals in society and in the environment. A critical review of current knowledge on fluxes, speciation, bioavailability and risk for adverse effects of copper, chromium, nickel and zinc*. Kluwer Academic Publishers, 2004. ISBN 1-4020-2741-9.
- [118] Parker A and Rae J E, editors. *Environmental interactions of clays*. Springer 1998. ISBN 3-540-58738-1.
- [119] Velde B, editor. *Origin and Mineralogy of clays*. Springer, 1995. ISBN 3-540-58012-3.
- [120] Ure A M and Davidson C M. *Chemical speciation in the environment*. Blackwell Science Ltd, 2002. ISBN 0-632-05848-X.
- [121] Elvers B and Hawkins S, editors. *Silicates*. in Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. 5th edition, volume A23. VCH Verlagsbesellschaft mbH, 1993. ISBN 3-527-20123-8.
- [122] *Phase diagrams for ceramists*. Volumes I – XIII. The American Ceramic Society. Published from 1964 and onwards.
- [123] Bozkurt S, Moreno L and Neretnieks I. *Long-term processes in waste deposits*. The science of the Total Environment 250 (2000) 101-121.

- [124] Standen A et al, editors. *Copper compounds*. Encyclopedia of chemical technology, Volume 6, John Wiley & Sons, 1964.
- [125] Standen A et al, editors. *Lead compounds*. Encyclopedia of chemical technology, Volume 12, John Wiley & Sons, 1964.
- [126] Bäckström M. *Läkning av antimon från energiaskor; Totalhalter, lakbarhet samt förslag till åtgärder*. Värmeforsk, Miljöriktig användning av askor 950, januari, 2006.
- [127] Cornelis G, van Gerven T and Vandecasteele C. *Antimony leaching from uncarbonated and carbonated MSWI bottom ash*. Journal of Hazardous Materials, 137, p.1284-1292, Oct 2006.
- [128] Bäckström, M. *On the chemical state and mobility of lead and other trace elements at the biogeosphere/technosphere interface*. Doktorsavhandling, Örebro Studies in Chemistry 1, Örebro universitet, 2002.
- [129] Johnson C A, Moench H, Wersin P, Kugler P and Wenger C. *Solubility of antimony and other elements in samples from shooting ranges*. Journal of Environmental Quality, 34, 2005, pp 248-254
- [130] Hammel W, Debus R and Steubing L. *Mobility of antimony in soil and its availability to plants*. Chemosphere 41 (2000) 1791-1798.
- [131] Flynn H C, Meharg A A, Bowyer P K, and Paton G I. *Antimony bioavailability in mine soils*. Environmental Pollution 124 (2003) 93–100.
- [132] Gal J, Hursthouse A, and Cutbert S. *Bioavailability of arsenic and antimony in soils from an abandoned mining area*. Glendinning (SW Scotland). Journal of Environmental Science and Health Part A (2007) 42, 1263–1274.
- [133] Ettler V, Mihaljevic M, Sebek O, and Nechutny Z. *Antimony availability in highly polluted soils and sediments – A comparison of single extractions*. Chemosphere 68 (2007) 455–463.
- [134] Steely S, Amarasiriwardena D, and Xing B. *An investigation of inorganic antimony species and antimony associated with soil humic acid molar mass fractions in contaminated soils*. Environmental Pollution, Volume 148, Issue 2, July 2007, Pages 590-598.
- [135] Takaoka M, et al. *Determination of Chemical Form of Antimony in Contaminated Soil around a Smelter Using X-ray Absorption Fine Structure*. Analytical Sciences, July 2005. Vol. 21, 2005
- [136] Herrmann I. *Leaching of Antimony (Sb) from Municipal Solid Waste Incineration (MSWI) Residues*. Master's Thesis. Luleå University of Technology, 2004:196 CIV. ISSN: 1402 – 1617.
- [137] Bhakhar N. *Antimony removal by iron – oxidative coated olivine and water treatment residual*. KTH Architecture and the built environment, TRITA-LWR Master Thesis, March 2006. ISSN 1651-064x.
- [138] Takaoka M et al. *Direct speciation of lead, zinc and antimony in fly ash from waste treatment facilities by XAFS spectroscopy*. Physica Scripta, Vol T115, 943-945, 2005.

-
- [139] Cornelis G, Van Gerven T, and Vandecasteele C. *Antimony leaching from uncarbonated and carbonated MSWI bottom ash*. Journal of hazardous materials A137 (2006) 1284-1292.
- [140] Aubert J E, Husson B and Sarramone N. *Utilization of municipal solid waste incineration (MWSI) fly ash in blended cement. Part 1: Processing and characterization of MSWI fly ash*. Journal of hazardous materials B136 (2006) 624-631.
- [141] Chappel, W.R. and K.K.Petersen. *Molybdenum in the Environment*. Vol. 1. The Biology of Molybdenum. Marcel Dekker, New York, 1976.
- [142] Chappel, W.R. and K.K. Petersen. *Molybdenum in the Environment*. Vol 2. The Geochemistry, Cycling, and Industrial uses of Molybdenum. Marcel Decker, New York, 1977.
- [143] Gupta, U. C. *Molybdenum in Agriculture*. Cambridge University Press, USA, 1997.
- [144] Reddy K J and Gloss S P. *Geochemical speciation as related to the mobility of F, Mo and Se in soil leachates*. Applied Geochemistry, Suppl. Issue No 2, pp. 159-163, 1993.
- [145] Fox P M and Doner H E. *Accumulation, Release, and Solubility of Arsenic, Molybdenum, and Vanadium in Wetland Sediments*. Published in J. Environ. Qual. 32:2428–2435 (2003).
- [146] Cotton, F.A.; G.Wilkinson; C.A.Murillo and M.Bochmann. *Advanced Inorganic Chemistry*. Sixth Edition. Wiley- Interscience Publishers, USA, 1999.
- [147] P C Hewlett, Editor. *Lea's chemistry of cement and concrete*. Butterworth-Heinemann, 1998. ISBN 0 340 56589 6.
- [148] Bamhart J. *Chromium chemistry and implications for environmental fate and toxicity*. In Proctor D M et al editors. *Chromium in soil: Perspectives in chemistry, health and environmental regulation*. Special issue. Journal of soil contamination, Volume 6, Number 6. CRC Lewis Publishers, 1998.
- [149] Katz S A and Salem H. *The biological and environmental chemistry of chromium*. VCH Publishers, 1994. ISBN 1-56081-629-5.
- [150] Nriagu J O and Niebor E, editors. *Chromium in the natural and human environments*. John Wiley & Sons, 1988. ISBN 0-471-85643-6.
- [151] Gupta C K and Krishnamurthy N. *Extractive metallurgy of vanadium*. Elsevier, 1992. ISBN 0-444-88252-9.
- [152] Naturvårdsverkets allmänna råd till avfallsförordningen (2001:1063) avseende farligt avfall.

-
- [153] Svensk standard SS-EN 12457-3. *Karaktärisering av avfall - Laktest - Kontrolltest för utlakning från granulära material och slam - Del 3: Tvåstegs skaktest vid L/S 2 l/kg och L/S 8 l/kg för material med hög fastfashalt och med partikelstorlek mindre än 4 mm (utan eller med nedkrossning).*
- [154] Mizutani, S., Sakai, S.-i., and Takatsuki, H., *Investigation of hydrogen generation from municipal solid waste incineration fly ash.* Journal of Materials Cycles and Waste Management, 2000. 2(1): p. 16-23.
- [155] Magel G, Unzeitig H, Heuss-Assbichler S und Fehr K T. *Abiotische H₂-Produktion in NV-Monodeponien am Beispiel Waldering.* BayFORREST-Forschungsvorhaben F188.
- [156] Arm M, Lindeberg J, Rodin Å, Öhrström A, Beckman R, Öhman M och Boström D. Gasbildning i aska. Värmeforsk, Miljöriktig användning av askor. Rapport 957, 2006.
- [157] Speiser C. *Exothermer Stoffumsatz in MVA-Schlackdeponien: Mineralogische und geochemische Charakterisierung von Müllverbrennungsschlacken, Stoff- und Wärmebilanz.* Abhandlung. Fakultät für Chemie, Technischen Universität München, 2001.
- [158] Arbetsmiljöverkets föreskrifter (AFS 2001:1) om systematiskt arbetsmiljöarbete.
- [159] Gustavsson L och Nyquist G. Värmeforsks mätthandbok. Värmeforsk, Miljö och förbränningsteknik 937, september, 2005.
- [160] Svensk standard SS 18 71 13 "Biobränslen och torv – Provtagning". Utgåva 2, 1998-09-14).
- [161] Mikaelsson H. *Utredning, klassificering av farligt avfall.* Avfall Sverige Utveckling 2004:6.
- [162] Mikaelsson H. *Vägledning, klassificering av farligt avfall.* Avfall Sverige Utveckling 2004:7.
- [163] Stiernström S, Breitholtz M, Hemström K, Wik O och Carlsson G. *Metodik för klassificering av H14-kriteriet i Avfallsförordningen. Förslag till biotestbatteri för klassificering av farligt avfall. Ekotoxikologisk testning med bakterie, alg, kräftdjur och fiskembryo.* Avfall Sverige Rapport 2008:16.
- [164] *Hazardous waste. Interpretation of the definition and classification of hazardous waste. Technical Guidance WM2.* United Kingdom Environment Agency, 2003. ISBN 1 84432 130 4.
- [165] Personlig kommunikation med Jan Christiansson vid Naturvårdsverket.

Bilagor

A Konferensbidrag: *Environmental qualification of ash*

Sjöblom R, Tham G, Haglund J-E och Sjöo C. *Environmental qualification of ash from wood-based recycled fuels for utilization in covers for landfills*. Kalmar ECO-TECH '05 and The Second Baltic Symposium on Environmental Chemistry, Kalmar, Sweden, November 28-29, 2005.

Se sidorna A-1 – A-10

B Konferensbidrag: *Classification of waste according to the European Union Directive*

Sjöblom R, Tham G, Haglund J-E and Ribbing C. *Classification of waste according to the European Union Directive 91/689/EEC on hazardous waste from a Swedish application perspective*. CIWM Conference 12-16 June 2006, Paignton, Torbay, United Kingdom.

Se sidorna B-1 – B-9

ENVIRONMENTAL QUALIFICATION OF ASH FROM WOOD-BASED RECYCLED FUELS FOR UTILIZATION IN COVERS FOR LANDFILLS

Rolf Sjöblom^{a}
Gustav Tham^b
Jan-Erik Haglund^c
and Cecilia Sjöö^a
a) Tekedo AB
b) Telge AB
c) Söderenergi AB*

ABSTRACT

Combustion of recycled fuels as well as incineration of waste are excellent means to generate heat and to convert redundant objects and spent items to a form that readily lends itself to sampling and characterization. Many harmful substances may be efficiently destroyed in the process and others, such as heavy metals, may become concentrated.

Consequently, it is necessary that any decision on the future fate of an ash volume be based on the content (as checked by chemical analysis) as well as on the availability (as checked by leach tests) of possibly hazardous substances. However, in the case of heavy metals in ash, an assessment based on content - and by direct application of the existing legislation - is essentially impossible to carry out in practice. The reason is that the chemical form is very complex and cannot readily be associated with the substances appearing in the data bases on hazardousness of chemical substances. Another major concern is that the assessments need be valid for very long times while the time spans available for measurements and experiments is very short in comparison.

A methodology to cope with these issues has been developed and applied in a project on utilization of ash in covers, including seals, for landfills. At present, four hectares of old domestic waste have been protected at Telge Återvinning AB (Telge Recycling Plant) in a full scale test and the plans for the subsequent step include another eleven hectares. The ash originates from recycled wood based fuel (also containing paper and plastics) combusted for district heating purposes at Söderenergi AB (Igelstaverket).

It was found that it is possible to identify reference substances which appear in the data bases on hazardousness and which represent the actual chemical form of the various elements in a conservative manner. In order for such an approach to be valid and robust, it was found necessary that a knowledge base on chemical composition and speciation be developed and compiled.

The knowledge base is also used for predictions of the future properties and behaviour of the ash in terms of content and availability of hazardous substances as well as and permeability.

The Swedish legislation is the prerequisites for the work together with the National strategy of the thousand year perspective as expressed by the Swedish Environmental Protection Agency. Our legislation is based on that of the European Union and is thus very similar in a number of countries.

KEYWORDS

Ash, wood, waste, recycle, fuel, seal, cover, landfill, hazardous, conservation.

1 INTRODUCTION

The *Ordinance of waste* [1] issued by the Swedish Government regulates how waste must be managed. The Ordinance harmonizes with European Union Council Directive 91/689/EEC of 12 December 1991 on hazardous waste. According to the Ordinance, the management of waste is largely dictated by its classification, i.e. whether the waste is hazardous or not.

Moreover, classification of a waste as non-hazardous implies that it may be deposited in a landfill for non-hazardous waste without testing, see further below.

Historically, differentiation between hazardous and non-hazardous waste has been made using the European Waste Catalogue (EWC). It is still in force as a basis for classification but has for many of the entities been provided with so-called mirror entries. This means that one type of waste is divided in two categories, one of which comprises waste containing dangerous substances and the other one comprises other waste¹.

A dangerous substance has at least one of the following properties: explosive, oxidizing, flammable, very toxic, toxic, harmful, corrosive, irritant, carcinogenic, toxic for reproduction, mutagenic and toxic to the environment. Also, substances that might give rise to some other substance that has dangerous properties are included. Limits are given for each of these properties, either as a maximum value for each substance, or as a total concentration of the substances that have the property in question. No limit is given for toxic to the environment, however².

The *Ordinance on deposition, criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills* [2] issued by the Swedish Environmental Protection Agency³ regulates what waste can be accepted at the different types of landfills: for inert waste, for non-hazardous waste and for hazardous waste.⁴

¹ Actually waste containing dangerous substances below certain threshold levels.

² Toxic to the environment and the property to give rise to some other substance are not mentioned in the *European Union Council Directive 91/689/EEC* of 12 December 1991 on hazardous waste. They appear in the *Hazardous waste directive* (HWD, Council Directive 91/689/EC), however.

³ In accordance with a general delegation from the Government.

⁴ Note that classification of waste is done according to the *Ordinance of waste*[1] and into the categories hazardous and non-hazardous. Application of the acceptance criteria does not result in any classification, only that certain waste may be deposited in some particular class of landfill.

In many cases, acceptance for ash at a landfill might be earned through leach tests provided that the concentrations in the leachates are below certain statutory levels. It is also stipulated, at least for most cases, that the ability to contain dangerous substances must not deteriorate over time.

It was mentioned above that waste classified as non-hazardous may be deposited in a landfill for non-hazardous waste without testing. In such a case, hazardous waste that meets the criteria for disposal at a landfill for non-hazardous waste must not be deposited in the same cell.

There is a rationale for what might appear to be a duplication of rules. The Ordinance of waste sets limits to the *potential* for disturbance of health and environment while the acceptance criteria limits the *availability*. In the case of non-hazardous waste and a landfill for non-hazardous waste, the potential is limited. Moreover, since the landfill is designed for non-hazardous but not necessarily inert waste, it provides a certain protection against releases. Consequently, it is not necessary to determine the availability.

When a certain waste is to be characterized for potential utilization, it is pertinent to first check whether it is hazardous or not. If it is hazardous, the appropriate destination in most cases is deposition. Special reasons will have to be found in order for other fates to be warranted. One such example is a high content of calcium hydroxide in which case the ash is irritant or even corrosive. However, the high lime value may well make the ash very attractive as an additive in concrete, and the hazardous properties can be predicted with certainty to disappear as soon as the product has cured.

At present, the regulations on how ash material is to be qualified from a health and environmental point of view and for geotechnical purposes at a landfill leave much to interpretation. In many cases, utilization is based on a court ruling on an application containing an environmental impact statement. This implies that any effects on health and environment have been shown to be small or at least acceptable. Nonetheless, comparison is frequently made with other regulations. Rules can actually only be applied for the purposes for which they are intended. However, it is frequently a good idea to make comparisons in order to ensure that nothing essential might have escaped attention.

Thus, the leach tests intended for determining acceptance at landfills can be useful also in evaluations of what might become mobile in geotechnical constructions in which recycled material is utilized.

Sometimes comparison is also made with the recommendations of the Swedish Environmental Protection Agency on contaminated soils. Such approaches may be very treacherous, however, since the properties of ordinary soil material and ash are usually very different, and sometimes the availability differs by orders of magnitude.[3]

Direct application of the Ordinance of waste to incineration and combustion residues is impossible for practical purposes. The reason for this is that the chemical forms of the various elements are very complex involving many phases and variable compositions. For the most part, these forms do not appear in the data bases which exist for hazardous substances.

Consequently, it might appear tempting to conclude that since the actual substances are not covered in the data bases in question, no classification as hazardous waste is required. Such

an approach would, however, contradict the intent of the legislation and has therefore been rejected.

Instead, reference substances have been identified which do appear in the data bases for hazardous substances and which are conservative but not unreasonable representations of the actual ones and the basic methodology is presented in Reference [4].

It should be mentioned in the present context that it is imperative that classification according to the Ordinance of waste[1] actually be carried out. As in other countries our environmental legislation requires that health and environment be protected and that recycling and conservation be practiced at the same time. Consequently, it is illegal to avoid an appropriate classification of residues by simply referring to the principle of caution since this might lead to waste of useful material as well as unwarranted occupation of qualified landfill space needed for the intended purposes.

2 THE INTENDED USE FOR THE ASHES

Telge Återvinning AB (Telge Recycling Plant) possesses a total of 2,5 million cubic meters of domestic waste which has accumulated throughout the years. It extends over a large area of which 35 hectares is planned to be covered within the next 5 - 10 years.

Initially, Telge Recycling Plant investigated commercially available materials for the covers [1] (Brundin et al 2001) but soon found that they may be sensitive to various influences and difficult to qualify for long times. Instead, the following approach has been taken and applied:

- Utilization of recycled materials, especially ash from recycled wood-based fuels
- The cover should have suitable mechanical properties with regard to differential settlements in the waste as well as slope stability
- The cover should have suitable chemical properties to resist undesired influences from other materials as well as to undergo continuous improvement in properties
- The results and conclusions should have a sound and solid scientific and technical basis, including results from tests on a sufficiently large scale

Telge Recycling Plant has recourse to considerable volumes of incoming wood based ash as well as a stockpile of its own (ca 600 000 tonnes), for the very most part originating from the district heating operations at Igelstaverket owned and operated by Söderenergi AB.

The basic outline of a cover showing the sequence of layers is presented in Figure 1. At present, an area of four hectares has been covered for test and demonstration purposes. The subsequent step is to cover an area of eleven hectares.

The design and construction of covers for seals over old domestic waste is strongly interlinked with the properties of the materials intended to be used. Thus materials will have to be characterized, the design accommodated, functional requirements established and the materials qualified. The functional requirements include the following:

- Imperviousness to water
- Mechanical strength
- Ability to deform plastically
- Shear stability
- Meet high standards on health and environment
- Develop well over time

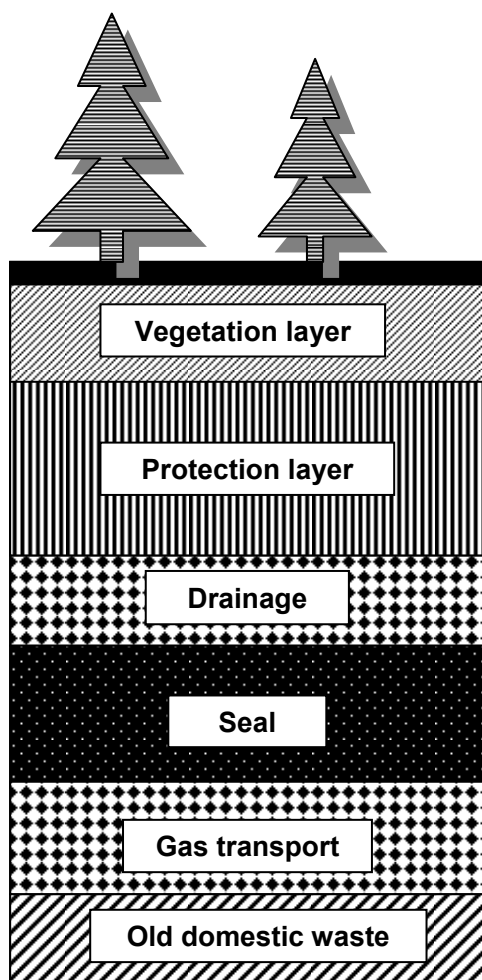


Figure 1. (Left) The basic outline of the covers showing the sequence of layers. The seals are typically made of ash, with and without addition of bentonite clay and LD-slag. The protection layer typically consists of a mixture of ash and digested sludge.

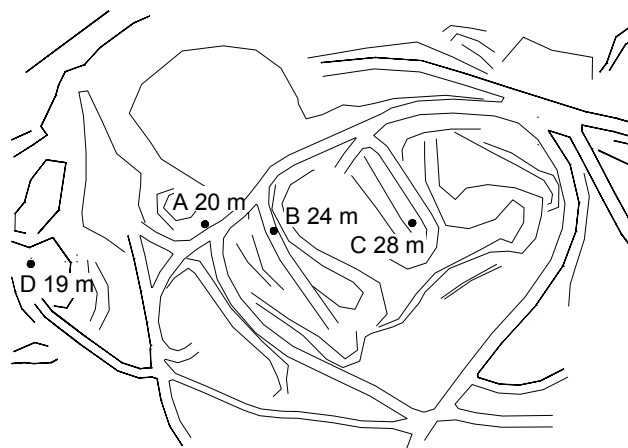


Figure 2. (Above) Positions of the drill holes together with their total depths. The holes penetrate to below the ash. The largest horizontal distance between the holes is 168 meters.

3 CHARACTERIZATION OF THE ASH

Sampling from the ash store was carried out using mainly percussion drilling with ODEX technique. The positions of the drill holes are given in Figure 2. The drill rod (actually a pipe) is inside a casing and both are hammered down simultaneously. When in operation, the drill head expands to a diameter larger than the casing. The hammer is driven by compressed air which also transfers the debris formed to the surface. Intermittently, auger technique (with a helix-shaped screw drill) was used to check that the compressed air did not dry the material and cause error in the moisture content determinations. The material was collected in a drum using a cyclone. Two composite samples were taken for every meter, one of which was subsequently crushed and homogenized.

The ash samples were characterized with regard to a large number of properties including water content, pH of pore water, content of ions in pore water, chemical composition (major and minor elements in solid matter and leachate) and heat absorption and weight loss versus temperature. Only examples of data relevant for the environmental qualification are given here. The chemical compositions of some of the samples from drill hole A (*cf* Figure 2) are given in Table 1 for certain minor elements in the solid phase and in Table 2 for certain elements in leach water.

Table 1. Minor elements in ash at the store at the Tveta Recycling Plant in mg/kg (ppm by weight) figured as elements. Samples taken from drill hole A (cf Figure 2).

Element	0-1 m	2-3 m	4-5 m	6-7 m	8-9 m	11-12 m	13-14 m	15-16 m	16-17 m
Sb	7	7	8	5	3	5	6	6	6
As	28	30	28	22	10	13	13	19	19
Pb	99	119	97	72	47	81	95	105	105
Co	38	41	42	32	25	32	31	33	33
Cu	114	110	130	95	80	100	91	71	71
Cr	132	150	134	126	112	115	116	80	80
La	36	56	37	42	44	38	34	40	40
Mo	11	20	6	9	6	8	6	9	9
Ni	98	109	121	93	74	104	99	102	102
V	231	240	277	198	135	146	147	123	123
Zn	203	194	179	144	123	204	271	519	519
Cd	1	1	1	1	0	1	1	2	2
Hg	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Table 2. Leached fraction in mg/kg (ppm by weight) figured as elements in mg divided by dry weight of total in kilograms. Liquid to solid rate is 10 ml/g. Method used is SS-EN 12457-3. All values are below statutory limits, cf text. Statutory limits according to the acceptance criteria for disposal at a landfill for non-hazardous waste is also shown for comparison.

Element	0-1 m	2-3 m	4-5 m	6-7 m	8-9 m	11-12 m	13-14 m	15-16 m	16-17 m	Legal limit
As	0,01	0,02	0,03	0,03	0,05	0,03	0,07	0,05	0,06	2
Ba	0,51	0,65	0,67	0,89	0,59	0,55	0,60	0,38	1,08	100
Cd	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1
Cr	0,02	0,07	0,05	0,02	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01	10
Cu	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,34	50
Hg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,2
Ni	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,07	10
Pb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10
Zn	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	50

4 CHEMICAL PROCESSES INFLUENCING THE PROPERTIES

The various investigations carried out showed very clearly that the ash in the store had undergone comprehensive metamorphosis. E g the initial pH in leach water of fresh or young ash is usually around 12 indicating the presence of Portlandite (calcium hydroxide). In most cases the old ash samples had leach water pH less than 10, thus indicating a consumption of the calcium hydroxide.

A large number of sources have been consulted for the compilation presented below, and the references cited comprise only a selection. Partitioning during incineration is dealt with in references [4,6-12]. General references on maturation processes under ambient conditions are [13-23].

Ash is not a uniform product that exits a furnace in a constant form. The properties vary – sometimes drastically – with e g fuel composition, type of furnace (fluidised bed or mass

burn) port of exit and mode of operation. Any utilization of ash will thus have to include a strategy for management of variations in the initial properties.

A furnace functions as a fractional condenser with regard to formation of fly ash. Thus, the most volatile species will condense at the lowest temperatures, e.g. zinc and lead chlorides, and the least volatile, e.g. oxides of calcium, aluminium, silicon and iron, which will (if volatilized at all) condense at the highest temperatures. In addition to the actual ash, combustion residues also include flue gas purification products. These typically contain mainly chloride, sulphate and calcium. Generally, the material is in a highly active chemical form with respect to low temperature water based systems.

Many of the chlorides and also oxides form hydrates immediately when fresh ash is contacted with water. This includes chlorides of lead, zinc and calcium. In this way, initially formed readily water soluble salts rapidly convert to sparingly soluble, non-mobile forms. High valence elements like arsenic, bismuth, vanadium and chromium may form anions under oxidizing conditions. At normal pH-values, hydration processes are slow for oxides of aluminium and silicon. In ash, however, due to the hydration of calcium oxide and the consequent high pH, even these oxides hydrate and dissolve appreciably ([20], on solubilities as a function of pH). Thus, good prerequisites are created for secondary reactions in the ash.

As a result of hydration and the associated reactivity, secondary reactions take place in the ash. Considerably more research has been carried out on ash from incineration as compared to combustion of wood-based recycled fuels. Judging from the respective compositions, it is assessed that the secondary reaction products are relatively similar. Examples of phases identified [24] are compiled in Table 3. In addition to the crystalline phases listed in the table, appreciable amounts of non-crystalline glass containing Si, Na, Ca, Al and Fe is formed.

Further types of reactions include formation of clay, carbonate and sulphide. For the most part such phases are more favourable than those formed earlier during the metamorphosis. It is therefore not optimistic (at least not in general) to exclude such phase from further consideration for the purpose of environmental qualification.

Table 3. Minerals phases identified in incinerator ash after ageing [24]. Less abundant phases are labelled with italic fonts.

Silicate		Oxide	
Melilite	$(Ca,Na)_2(Al,Mg)(Si,Al)_2O_7$	Hematite	Fe_2O_3
Wollastonite	$CaSiO_3$	Magnetite	Fe_3O_4
Clinopyroxene	$(Ca,Na)(Fe,Mg,Al)(Si,Al)_2O_6$	Carbonate	
Plagioclas	$(Ca,Na)Al(Al,Si)Si_2O_8$	Calcite	$CaCO_3$
K-Feldspar	$(K,Na)(AlSi_3O_8)$	Hydroxide	
<i>Biotite</i>	$K(Mg,Fe)_3(Al,Fe)Si_3O_{10}(OH,F)_2$	Portlandite	$Ca(OH)_2$
<i>Muscovite</i>	$KAl_2Si_3AlO_{10}(OH,F)_2$	<i>Goethite</i>	$FeO(OH)$
<i>Montmorillonite</i>	$(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2SiO_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	<i>Boemite</i>	$AlO(OH)$
Hydrate		<i>Gibbsite</i>	$Al(OH)_3$
Hydrocalumite	$Ca_2Al(OH)_6[Cl_{1-x}(OH)_x] \cdot 3H_2O$	Phosphate	
Hydrated Gehlenite	$Ca_2Al_2SiO_7 \cdot 2H_2O$	Apatite	$Ca(PO_4)_3$ (Cl,F,OH)
Sulphate			
<i>Anhydrite</i>	$CaSO_4$		
<i>Ettringite</i>	$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$		
<i>Gypsum</i>	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$		

Table 4. Reference substances for selected metallic elements in ash

Reference substance	Comment
antimony(III)oxide	Valence usually III but V plausible at high pH values. III is selected because it is the most pessimistic choice.
arsenic(III)oxide	Valence usually III put V plausible at high pH values. III is selected because it is most pessimistic.
barium(II)oxide	Usually barium appears as sulphate. When level of sulphate is insufficient for this, hydroxide may form. It is selected because it is the most pessimistic choice.
lead(II)oxide	Lead oxide as well as chloride may form initially but lead oxide is formed after contact with water. Sulphate and carbonate are other reasonable forms but they have the same classification as lead oxide. Other lead compounds may form but are expected to be less soluble.
cadmium oxide	Initially formed cadmium chloride hydrolyses after contact with water.
cobalt(II,III)oxide	According to [14]
copper(II)oxide	According to [14]
50/50 Cr(VI) / Cr(III) oxides	Special analysis, <i>cf</i> text.
chromium(III)oxide	Special analysis, <i>cf</i> text.
mercury(II)chloride	All ashes are low in mercury. Chemistry complex. Chloride form most pessimistic.
lanthanum(III)oxide	According to [14]
nickel(II)oxide	According to [14]
vanadium(V)oxide	According to [14] and the most pessimistic form
zinc(II)oxide	Zinc oxide as well as chloride may form initially but oxide form is formed after contact with water.

Table 5. Compilation and calculation of total hazard for samples from drill hole A, in mg/kg (ppm by weight) figured as reference substances for the classification and for the hazard in question. All values are below statutory limits. Property in italics indicates that the highest value is to be used (otherwise it is the sum)

Type of hazard	0-1 m	2-3 m	4-5 m	6-7 m	8-9 m	11-12 m	13-14 m	15-16 m	16-17 m	Upper limit
Highly toxic	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<i>0,1</i>
Toxic	0,05	0,06	0,06	0,04	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	<i>3</i>
Harmful	0,19	0,23	0,21	0,21	0,15	0,18	0,19	0,17	0,15	<i>25</i>
Corrosive	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<i>1</i>
Corrosive	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<i>5</i>
Irritant	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<i>10</i>
Irritant	0,05	0,05	0,05	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	<i>20</i>
Carcinogenic	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	<i>0,1</i>
Carcinogenic	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<i>1</i>
Toxic f repr	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	<i>0,5</i>
Toxic f repr	0,04	0,04	0,05	0,04	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	<i>5</i>
Mutagenic	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<i>0,1</i>
Mutagenic	0,04	0,04	0,05	0,04	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	<i>1</i>
Highly toxic	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<i>0,1</i>

5 CLASSIFICATION OF THE ASH AND CONCLUSIONS

Examples of reference substances for classification of waste are listed in Table 4. They were selected based on the chemistry in question in combination with what compounds may be found in the data bases for hazardous substances. In some cases of low presence, worst case assumption was used for simplicity. For chromium either an extremely pessimistic value for chromium-VI is used (50 %) or an evaluation of available chromium as chromium-VI is made based on leach data.

It is assumed throughout that the ash has been contacted with water and that the rapid hydrolysis reactions have taken place. Worst case is assumed with regard to development over time. Thus, an assessment should cover the time span from initial moistening (which is usually carried out, e g to avoid dusting) and onwards.

The reference substances in Table 4 can be used together with the chemical composition provided in Table 1 to calculate the hazardousness according to [1], and the result is shown in Table 5. All samples were identified as non-hazardous with regard to metallic elements.

Ecotoxic properties are not included in Table 5 since there are no legal limits. However, a comparison can be made with the regulations for labelling of chemical products. These rules are always stricter than those for quantified criteria in the Ordinance of waste. Therefore, the rules for labelling with regard to ecotoxicity are used and this gives rise to a summary "requirement" of 2,5 %.

The conclusion of the paper is that there exists methodology by means of which classification according to the Ordinance of waste[1] can be carried out in a conservative but feasible manner. Such a classification, together with an assessment according to the acceptance criteria[2], is necessary before any decision is to be made on how to use or deposit ash from combustion and incineration.

REFERENCES

- [1] Ordinance of waste (Avfallsförordningen). *Swedish Government SFS 2001:1063*. It harmonizes with the *European Union Council Directive 91/689/EEC* of 12 December 1991 on hazardous waste.
- [2] Ordinance on deposition, criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills (Naturvårdsverkets föreskrifter om deponering, kriterier och förfaranden för mottagning av avfall vid anläggningar för deponering av avfall). *Swedish Environmental Protection Agency NFS 2004:10*.
- [3] Svensson, M., Sjöblom, R., Herrmann, I., and Ecke H., 2005. Selective mobilization of critical elements in incineration ashes. (In Swedish). *Värmeforsk Report Q4-140*.
- [4] Adler P., Haglund J-E., and Sjöblom R., 2004. Guidance for classification of incineration residues according to the Ordinance of waste. *Värmeforsk, Report 866*.
- [5] Brundin. H., Kihl A., Lagerkvist A., Pusch R., Rihm T., Sjöblom R. och Tham G., 2001. Long term properties of seals containing bentonite. (In Swedish). *Svenska Renhållningsverksföreningen, RVF Rapport 01:12*.
- [6] Abanades S., Flamant G., Gagnepain B. and Gauthier D., 2002. Fate of heavy metals during municipal waste incineration. *Waste management & research 2002:20 55-68*.

- [7] Baxter L. L. et al, 1998. The behaviour of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiences. *Fuel processing technology*, volume 54, Nos 1-3, March 1998, p 47-78.
- [8] Bozkurt S., Moreno L. and Neretnieks I., 2000. Long-term processes in waste deposits. *The science of the total environment* 250 (2000) 101-121.
- [9] Chandler A. J., Eighmy T. T., Hartlén J., Hjelm O., Kosson D. S., Sawell S. E., Van der Sloot H. A. and Vehlow J., 1997. *Municipal solid waste incinerator residues*. Elsevier Science B.V. 1997. ISBN 0-444-82563-0.
- [10] Obernberger I., Pöhl P. und Panholzer F., 1994. Characterization of wood-based ash from biomass district heating plants. I On chemical analysis of the ash fractions, environmental impact and research on hazardous substances. (In German). *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung*. (1994) v. 6(6) p 319-332.
- [11] Sjöblom R., 2001. Hypotheses and mechanisms for formation of deposits containing zinc and lead in conjunction with combustion of recycled wood-based fuels. (In Swedish). *Värmeforsk, Miljö- och förbränningsteknik, Rapport 734*, 2001.
- [12] Steenari B.-M., 1998. *Chemical Properties of FBC Ashes*. Chalmers University of Technology, Doctoral Thesis. Department of Environmental Inorganic Chemistry. ISBN 91-7197-618-3.
- [13] Faure G., 1998. *Principles and applications of geochemistry*, 2nd edition. Prentice Hall. ISBN 0-02-336450-5.
- [14] Hägg G., 1966. *General and inorganic chemistry*. Alqvist och Wiksell
- [15] Abbas Z, 1998. *Leaching Behaviour of Residues from Municipal Solid Waste Combustion*. Göteborg University, Department of Inorganic Chemistry, Report OOK 98:05.
- [16] Appelo C. A. and Postma D., 1999. *Geochemistry, groundwater and pollution*. A.A. Balkema / Rotterdam / Brookfield, 1999. ISBN 90 5410 105 9.
- [17] Henderson P., 1982. *Inorganic Geochemistry*. Pergamon Press. ISBN 0-08-020448-1.
- [18] Johnsson C. A., Kersten M., Ziegler F. and Moor H. C., 1966. Leaching behaviour and solubility – controlling solid phases of heavy metals in municipal solid waste incinerator ash. *Waste Management*, Volume 16, Nos 1-3, pp 129-134.
- [19] Lindsay W. L., 2001. *Chemical equilibria in soils*. John Wiley & Sons, Inc., 2001. ISBN 1-930665-11-3.
- [20] Mitchell J. K., 1993. *Fundamentals of soil behaviour*, 2nd edition. John Wiley & Sons, Inc., 1993. ISBN 0-471-85640-1.
- [21] Siegel F. R., 2002. *Environmental geochemistry of potentially toxic metals*. Springer Verlag. ISBN 3-540-42030-4.
- [22] Speiser C., 2001. *Exothermal reactions in residuals from municipal incinerator waste. Mineralogical and geochemical characterization. Materials and heat balances*. (In German). Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie, Lehrstuhl für Hydrogeologie, Hydrochemie und Umweltsanalytik der Technischen Universität München. Doctoral thesis.
- [23] Zhu C. and Anderson G., 2002. *Environmental applications of geochemical modelling*. Cambridge University Press, 2002. ISBN 0 521 80907 X.
- [24] Delville N., 2003. *Study of mineralogy and physical chemistry of residues from incineration of domestic waste with regard to utilization of a rotating furnace*. (In French). Université Blaise Pascal. École doctorale des sciences fondamentales No 375. Doctoral thesis.

Classification of waste according to the European Union Directive 91/689/EEC on hazardous waste from a Swedish application perspective
Rolf Sjöblom^{a*}, Gustav Tham^b, Jan-Erik Haglund^c and Claes Ribbing^d

a Tekedo AB, Spinnarvägen 10, SE-611 37 Nyköping, Sweden

b Telge AB, Box 633, SE-151 27 Södertälje, Sweden

c Söderenergi AB, Box 7074, SE-152 27 Södertälje, Sweden

d Swedish Thermal Engineering Research Institute, SE-101 53 Stockholm, Sweden

*Corresponding author. Tel. +46 - 155 - 21 04 15; (Fax +46 - 155 - 21 04 15, call first); E-mail address: rolf.sjoblom@tekedo.se, Tekedo AB, Spinnarvägen 10, SE-611 37 Nyköping, Sweden.

About the corresponding author

Dr Rolf Sjöblom manages Tekedo AB which supplies consultant services with focus on materials, chemistry and process issues. The areas of work include nuclear and conventional waste management, energy generation and district heating. He is also an associate professor at the Institute of Materials Chemistry at the University of Uppsala. The professional experience includes many years of research, development and consultant work at ABB Corporate Research, Studsvik Nuclear and AF Group, Process Division, and seven years of review of the national nuclear waste programme at the Swedish Nuclear Power Inspectorate. See www.tekedo.com for further information.

Abstract

Substantial volumes of residues of mainly inorganic content are generated in Sweden from incineration, combustion, and the operation of paper mills. The management and future fate of such residues – as well as the possible impact on health and environment - highly depend on an appropriate classification according to the European Union Directive 91/689/EEC on hazardous waste. However, this directive cannot be applied directly to the above mentioned categories of waste, and consequently branch organisations have developed procedures for responsible but practicable classification. The main feature of the method is to identify reference substances which resemble the actual ones, represent them in a conservative way, and can be found in the data bases on dangerous properties.

One major difficulty in classification of the above mentioned substances is the requirements regarding ecotoxic properties where no limits are given. International co-operation is underway within the European Union to investigate how tests on living organisms can be utilized. It might be expected, however, that some time will be required before practical tools are available. In the meantime, feasible and conservative assessments can be carried out based on comparison with other criteria together with the full recognition of any differences in character. A few examples of such comparisons in real cases are presented, and it is hoped that this will promote information exchange and co-operation.

Background and purpose

District heating supplies about 50 % of the heating required in Sweden for domestic and other buildings at a total capacity of 50 TWh/year. Large quantities of heat are also generated at paper mills. The vast majority of such heating comes from wood based fuels, including virgin fuels, recycled fuels, by-products from paper mills and waste. The latter includes about 2 Mtonnes of domestic waste which are incinerated annually and which correspond to almost half of all domestic waste generated. The total volume of ash generated exceeds 1 Mtonne and constitutes by far the largest category of waste deposited at municipal landfills.

Moreover, comparable quantities of residues of mainly inorganic composition are generated at steel mills and other metal works including various slags from metallurgic operations and sludges from treatment of liquids from pickling.

The management, handling and conceivable future fate of such residues – as well as the possible impact on health and environment - highly depend on an appropriate classification according to the European Union Directive 91/689/EEC on hazardous waste (EUDHW). However, this directive cannot be applied directly to the above mentioned categories of waste, and little further guidance to this end is provided in national Swedish regulations and guidelines.

Two routes can be considered: assessment by testing and by composition (cf the regulations on labelling of chemical products). The “tool-box” for testing has been “imported” from the legislation on chemical products where the properties stay within narrow limits for large volumes of material. It is thus not designed with the variability of residues in mind. Thus, testing is cumbersome, and the present authors know of no case where classification based on testing has been attempted for waste streams. Even for chemical products, most of the assessments are based on composition.

Ideally, the composition of a chemical product corresponds to constant ratios of the well known constituents. For the types of residues mentioned above, the chemical form is very complex, and the various chemical species that can be identified do not appear in the data bases for hazardous substances.

It is therefore understandable that the practical implementation of EUDHW in the European Union for such waste is a tedious process. Moreover, it might be tempting, in awaiting for executable guidance, and in accordance with some precautionary principle, to assess all such waste as hazardous which might be suspected of having any of the dangerous properties mentioned in EUDHW. However, such an option is not actually available since the legislation also requires conservation and reuse of material whenever suitable applications can be found. In the case of Sweden such regulation is provided in the *Swedish Environmental Code* where (Chapter 2, Section 5) the following is stated: “*Persons who pursue an activity or take a measure shall conserve raw materials and energy and reuse and recycle them wherever possible.*” (Translation taken from the webb page of the Swedish Environmental Protection Agency.) Thus, there is an obligation by law to classify waste according to EUDHW.

In concordance, the Swedish *Thermal Engineering Research Institute* and *RVF - The Swedish Association of Waste Management* have taken initiative to the development of methodology (Adler et al 1994, Adler et al 2005, Mikaelsson 2004a, Mikaelsson 2004b) that enables practicable as well as responsible classification of waste according to the Swedish implementation of EUDHW, the ordinance of waste (avfallsförordningen, SFS 2001:1063).

The analyses and assessments will have to include the variations in properties in actual ashes as well as any ageing phenomena and associated changes of properties over time.

It is apparent from the above that such guidance by necessity will have to rely not only on a compilation of existing legislation and official guidance but also on investigations of the chemical speciation together with the properties from a health and environment point of view of each of the compounds formed. Thus, scientific and technical investigations are necessary, not only as a basis for the Authorities in their development and formulation of legislative frameworks, but also for the implementers in their actual compliance with the regulations and the practical management of the waste.

It is the purpose of the present paper to present a selection of such work and results, and how they might be utilised for robust classifications according to EUDHW. In particular, the paper focuses on ecotoxic properties.

General approach

According to EUDHW, a substance should be classified as hazardous if it has at least one of the properties explosive, oxidizing, flammable, very toxic, toxic, harmful, corrosive, irritant, carcinogenic, toxic for reproduction, mutagenic and toxic to the environment. Also, substances that might give rise to some other substance that has dangerous properties are included. Limits are given for each of these properties, either as a maximum value for each substance, or as a total concentration of the substances that have the property in question. No limit is given for toxic to the environment, however.

Since the actual substances in the above mentioned types of waste are difficult to characterize (at least in detail), and since they do not appear in the data bases on dangerous properties, reference substances might identified such that they:

- represent the actual substances in a reasonable way
- are represented in the data bases on hazardous properties
- reflect the hazardous properties in a conservative way
- represent the properties over time – initial contact with water is assumed

Derivation of reference substances for ash was made in (Adler et al 2004 and Adler et al 2005). Each element having the potential to generate dangerous substances is associated with a reference substance. Summation is then made for each of the dangerous properties over the amounts of the reference substances. For some properties, the largest value is used instead. Comparison is then made with the limits as stated in EUDHW. As soon as any of the limits is exceeded, the waste in question is classified as hazardous.

The procedure has been applied to residues from Söderenergi AB kept in store at Telge Återvinning AB where a large number of samples were taken from four drillholes and subsequently analysed (Sjöblom et al 2005). At present, the methodology has been applied in classifications of residues at around two dozen plants of different kinds in Sweden.

Toxic to the environment

General

Toxicity to the environment deviates from most other properties in the sense that there is a requirement on compliance in spite of the fact that no statutory limit is provided. In such a case, it might be tempting to look around for similar regulations for other purposes, and to apply them if they are found to be to the liking. Such an approach has no legal significance, however, since regulations are valid only for the purposes specified.

Instead, compliance will have to be looked for against the basic requirements of the law, and in the case of Sweden they are stated in the *Environmental Code*. Thus, assessment of long-term effects on the environment may be evaluated as described for an *Environmental Impact Statement* (EIS). Since the effects of interest are long term, it is only scenarios that might generate such consequences that are of interest (in the present context). In conceivable scenarios identified (e.g. a lorry accident on a bridge), the immediate effects of the accident are larger than the long-term ones on the environment. The conceivable largest effects on the environment are likely to occur when the ash is at its final destination. For such cases known to the authors, separate analyses are made on a case by case basis and thus provide much more relevant results as compared to any attempt to a generic analysis. In short, in the cases studied, no significant and relevant generic scenarios for long term effects on the environment have been identified. The present authors recommend, nonetheless, that specific environmental hazard identification activities be carried out for each specific case of final destination.

It should be clearly stated, that on the present issue, Swedish subjects are held responsible under Swedish Law. Non-compliance with nonexistent requirements must not lead to any consequences in any legal court (Klingberg 2006).

Comparison with rules for chemical products

The fact that limits set for other purposes should not be applied does not preclude the use of comparison. Actually, a careful analysis of how compliance to environmental requirements can be achieved in similar areas can be most helpful for the identification of cases where residues ought to be classified as hazardous waste. However, any such comparison is warranted only when the differences between the various types of cases are fully realized.

However, the Swedish Thermal Engineering Research Institute work on classification (Adler et al 2004) was based on the strategy that adequate attention should be paid to all requirements in EUDHW and corresponding restrictions were proposed. Thus ecotoxic properties were included in the analyses and a comparison was made based on the levels stated for the quantified properties in EUDHW. They are never stricter than what gives rise to *indications of danger* for a chemical product. It was assessed to be unwarranted to voluntarily impose stricter limits for unquantified criteria as compared to quantified ones. Thus, a limit amounting to weighed sum of 2,5 % was proposed.

The above can be illustrated using the case of Söderenergi / Telge Återvinning mentioned above (Sjöblom et al 2005). The content of elements of interest with regard to ecotoxic properties are presented in Table 1, and corresponding leach data are presented in Table 2. The example refers to samples from drill hole one.

A quick look at Table 1 indicates that this limit is more than an order of magnitude higher than sums of elements, and this holds also when it is considered that the reference substances are actually oxides.

Comparison with waste acceptance criteria

Another ground for comparison is the availability, as represented by leach data in Table 2. They might be compared with the criteria for acceptance at a landfill for non-hazardous waste which are also shown in Table 2 for comparison. (Non-hazardous waste may - at least in Sweden - be deposited at a landfill for non-hazardous waste without testing for availability).

Comparison with guidelines for contaminated soil

A further ground for comparison may be some guidelines for contaminated soil published by the Swedish Environmental Protection Agency (SNV 1996, SNV 1997, SNV 2005a). Data on equilibrium constants for soil-water interactions together with the limit values for various types of land use are presented in Table 3.

A comparison between the data for the samples from drill hole one at Telge Återvinning AB and the guideline limits from the Swedish Environmental Protection Agency is presented in Table 4. The values are given in percent. Correction has been made with regard to the difference in equilibrium constants for soil as compared to ash. The equilibrium constants used, $K_d = C / S$, where S = mass sorbed at equilibrium per mass of sorbent (mol/g), and C = sorbate concentration in solution at equilibrium (mol/litre). The methodology for this is described in (Svensson 1995). Equilibrium constants for ash are calculated using the data in Tables 1 and 2. As can be seen from Table 4, the largest value is only 6 % of the limit.

There is a specific point in making the comparison with the Swedish Environmental Protection Agency guideline value for contaminated soil. It is not unreasonable to assume that the Agency has selected her guideline values such that soil left untreated after a cleaning operation would not be comparable in properties to hazardous waste.

Ongoing work and discussions

It has been put forward that a limit of 0,25 % should be applied (SNV 2005b, UK EPA 2003), and that it should refer to the sum of the percentages of substances having ecotoxic properties. However, little or no guidance exist as to how the calculation should be performed for the types of waste mentioned above. If the methodology of (Adler et al 2004) is to be applied with its cautious assumptions on reference substances, then most of the ashes from virgin biofuels must be classified as hazardous waste. This would be in sharp contradiction with the recommendations (SFA 2001) of the Swedish Forest Agency which state that ash should contain between 0,1 and 0,7 % zinc figured as metal. The reason for this is that zinc is an essential element for all living organisms, and that it is necessary that the zinc withdrawn from the forest at harvesting of biofuels (branches and tops) is returned.

It may well be that the interpretation of the branch for 2,5 % together with the (at least in this case) very conservative assumptions on reference substances actually corresponds to the "requirement" of 0,25 %. For instance, the reference substance for zinc is (at present) zinc oxide. The dissolution behaviour of zinc oxide in a water containing chloride ions is illustrated in Figure 1. The results in the Figure are based on thermodynamic calculations using equilibrium data from (Lindsay 2001). A comparison between the data in Figure 1 and

those in Table 2 indicate that the experimentally determined values are 2 – 3 orders of magnitude lower than those expected using zinc oxide as the reference substance. Similar observations have been made also from other ash samples provided that they have been properly aged (but without contact with the carbon dioxide in the atmosphere). Actually, values observed for zinc in such leach water are frequently lower than what the Swedish Environmental Protection Agency states (SNV 1999) as being at or insignificantly above natural levels, i.e. 0,1 mg/litre. For a liquid to solid ratio of 10 this corresponds to a leach rate of 1 mg/kg which is considerably higher than the values presented in Table 2.

A reference substance that would much better concord with existing data is the zinc mineral Franklinite which might be described by the chemical formula $ZnFe_2O_4$. Iron is abundant in ash and is known to form sinks for transition elements in nature under oxidising conditions. Franklinite has a solubility in water that follows the same pattern as zinc oxide but the level is about three orders of magnitude lower (Lindsay 2001). Work is currently in progress with the aim to find out if it might be warranted to use Franklinite as the reference substance for zinc.

It is generally accepted, see e.g. (SNV 2005a) and (Van der Sloot 2005), that ecotoxic effects can for the most part be associated with content of harmful chemical species in water. It would therefore seem appropriate to scan the data bases on dangerous substances for ecotoxic test data on readily soluble substances and find correlations between content of various ions and effects on living organisms. Such a survey has been conducted but the results are discouraging since the effects from the same ion may vary by two orders of magnitude or so between different substances and tests. At least a partial explanation for this may be found in (Mikaelsson 2004a) where it is concluded that the total content of ionic species as well as the relative content of various species has a great influence on the results.

It must also be realised that the content of ions in general may have a profound effect on certain organisms, the natural habitat of which may be essentially ion-free. Testing of ashes must therefore be carried out using methodology that reflects the hazardousness and not the particular properties of a certain environment. It is also imperative that testing be carried out on samples that are properly aged and which thus are representative for the actual conditions. Ecotoxic testing of waste is planned to be carried out in a project under the auspices of the European Union. Hopefully, this and related work will result in methodology for assessment of environmental hazard based on leach data. It might be wise, however, to be prepared that it might take some time before such results are available.

Conclusions

Methodology is available for the cautious but practicable classification of waste from incineration, combustion, metallurgy and cleaning of metals according to the European Union Directive 91/689/EEC on hazardous waste (EUDHW). The key feature in this methodology is the identification of reference substances, one for each element of interest to health and environment. The reference substances represent the actual ones in a conservative but reasonably realistic manner, and they are represented in the databases on dangerous properties.

Ecotoxicity constitutes a special problem since there are requirements on compliance but no limits. Eventually, such figures can be expected to evolve, but it is pertinent to be prepared that such processes may require some time. In the meantime, assessments will have to rely on comparisons with what is declared by Authorities to be appropriate in similar applications. It is essential that any such comparisons be made with full awareness of the differences in

character between the applications. Several examples of such assessments are presented, and it is hoped that they might serve as a basis for exchange of information as well as co-operation, and perhaps also serve as reference cases in other countries.

References

(Adler et al 2004) Adler P., Haglund J-E, and Sjöblom R., 2004. *Guidance for classification of incineration residues according to the Ordinance of waste*. (In Swedish). The Swedish Thermal Engineering Research Institute, Report 866.

(Adler et al 2005) Adler P., Haglund J-E, and Sjöblom R., 2005. *Guidance for classification of incineration residues according to the Ordinance of waste*. (In Swedish). RVF rapport 2005:01. (This report is identical to Adler et al 2004).

(Klingberg 2006) Klingberg G. *Personal communication*. Gunnel Klingberg is the lawyer and legal expert at RVF - The Swedish Association of Waste Management.

(Lindsay 2001) Lindsay W L. *Chemical equilibria in solids*. The Blackburn Press, 2001. ISBN 1-930665-11-3.

(Mikaelsson 2004a) Mikaelsson H, Andersson M and Olsson Öberg M. *Investigation on classification of hazardous waste*. (In Swedish). RVF Utveckling 2004:6

(Mikaelsson 2004a) Mikaelsson H, Andersson M and Olsson Öberg M. *Guidance on classification of hazardous waste*. (In Swedish). RVF Utveckling 2004:7

(SFA 2001) *Recommendations on compensating fertilization by ash after harvesting of biofuels*. (In Swedish). Meddelande 2 – 2001. Swedish Forest Agency, 2001.

(Sjöblom et al 2005) Sjöblom R, Tham G, Haglund J-E and Sjö C. *Environmental qualification of ash from wood-based recycled fuels for utilization in covers for landfills*. Kalmar ECO-TECH '05 and The Second Baltic Symposium of Environmental Chemistry, Kalmar, Sweden, November 28-29, 2005.

(SNV 1996) *General guideline values for contaminated soil*. Report 4638. (In Swedish). The Swedish Environmental Protection Agency, 1996.

(SNV 1997) *Development of generic guideline values*. Report 4639. The Swedish Environmental Protection Agency, 1997.

(SNV 1999) *Basis for assessments of environmental quality. Groundwater*. (In Swedish). Report 4915. The Swedish Environmental Protection Agency, 1999.

(SNV 2005a) *Model for calculation of guideline values for contaminated soil*. Remit version 2005. (In Swedish) The Swedish Environmental Protection Agency, 2005.

(SNV 2005b) Letters 2005-09-19 and 2005-12-05, File number Dnr 641-3429-05. (In Swedish). The Swedish Environmental Protection Agency, 2005.

(Svensson 2005) Svensson M, Sjöblom R, Herrmann I and Ecke H. *Selective mobilization of critical elements in incineration ashes*. (In Swedish). The Swedish Thermal Engineering Research Institute Report Q4-140, 2005.

(UK EPA 2003) *Hazardous waste. Technical guidance WM2*. Environment Agency, Bristol; Scottish Environment Protection Agency, Stirling; Environment Heritage Service, Waste Management & Contaminated Land Unit, Belfast.

(Van der Sloot 2005) Van der Sloot H A. *Chemical speciation of wastes derived from leaching tests as reference for ecotox testing on hazardous waste*. In Gawlik B M and Moser H eds, *Problems around Soil and Waste III - The H-14 Criterion and (Bio)analytical Approaches for Ecotoxicological Waste Characterization*, Workshop Proceedings, European Commission 2005.

Table 1. Minor elements in ash at the store at the Tveta Recycling Plant in mg/kg (ppm by weight) figured as elements. Samples taken from drill hole A. Selection made based on interest with regard to ecotoxic properties.

Element	0-1 m	2-3 m	4-5 m	6-7 m	8-9 m	11-12 m	13-14 m	15-16 m	16-17 m
As	28	30	28	22	10	13	13	19	19
Pb	99	119	97	72	47	81	95	105	105
Cu	114	110	130	95	80	100	91	71	71
Cr	132	150	134	126	112	115	116	80	80
Zn	203	194	179	144	123	204	271	519	519

Table 2. Leached fraction in mg/kg (ppm by weight) figured as elements in mg divided by dry weight of total in kilograms. Liquid to solid rate is 10 ml/g. Method used is SS-EN 12457-3. Statutory limits according to the acceptance criteria for disposal at a landfill for non-hazardous waste is also shown for comparison. Samples taken from drill hole A. Selection made based on interest with regard to ecotoxic properties. pH values of the leach water are also shown in the table.

Element	0-1 m	2-3 m	4-5 m	6-7 m	8-9 m	11-12 m	13-14 m	15-16 m	16-17 m	Legal limit
As	0,013	0,017	0,034	0,035	0,046	0,031	0,07	0,053	0,062	2
Pb	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	10
Cu	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,23	50
Cr	0,019	0,07	0,047	0,018	0,009	0,034	0,01	0,008	0,007	10
Zn	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	50
pH	9,4	10,3	10,0	9,8	9,7	9,9	10,0	9,7	9,0	

Table 3. Data from the Swedish Environmental protection Agency, cf text, on guideline values for contaminated soil.

Element	Kd = equilibrium constant soil-water (litres / kg)	Sensitive land use (mg/kg)	Less sensitive land use + use of ground water (mg/kg)	Less sensitive land use (mg/kg)
As	100	20	40	40
Pb	1000	150	300	300
Cu	500	100	200	200
Cr	2000	120	250	250
Zn	200	350	700	700

Table 4. Fraction in % of guideline value for less sensitive land use according to the Swedish Environmental Protection Agency, cf text, for ash at the store at the Tveta Recycling Plant. Samples taken from drill hole A. Selection made based on interest with regard to ecotoxic properties.

Element	0-1 m	2-3 m	4-5 m	6-7 m	8-9 m	11-12 m	13-14 m	15-16 m	16-17 m
As	0,3	0,4	0,9	0,9	1,2	0,8	1,8	1,3	1,6
Pb	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Cu	0,8	0,5	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5	5,8
Cr	1,5	5,6	3,8	1,4	0,7	2,7	0,8	0,6	0,6
Zn	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0

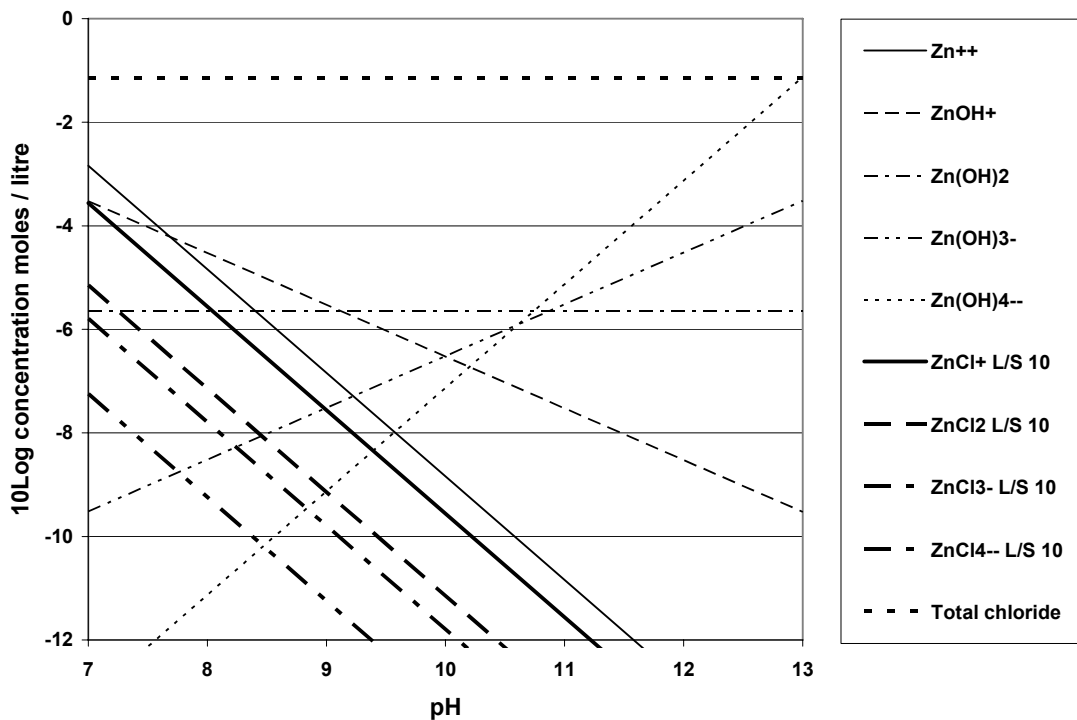


Figure 1. Concentration of various zinc species in water containing chloride as a function of pH. Results of thermodynamic calculations for which it is assumed that the water is in contact with solid zinc oxide.

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

Bakom Värmeforsk står följande huvudmän:

- Elforsk
- Svenska Fjärrvärmeföreningen
- Skogsindustrin
- Övrig industri

VÄRMEFORSK SAMARBETAR MED
STATENS ENERGIMYNDIGHET

VÄRMEFORSK SERVICE AB

101 53 Stockholm

Tel 08-677 25 80

Fax 08-677 25 35

www.varmeforsk.se

Beställning av trycksaker

Fax 08-677 25 35