



Datum
2004-05-15

Vår ref
Rolf Sjöblom

Er ref
Claes Ribbing

Svenska Energiaskor AB
Claes Ribbing
Torsgatan 12
111 23 Stockholm

Förekomstformer för zink i flygaska

Bakgrund och uppdrag

Vid klassning av aska enligt avfallsförordningen har förekomstformerna för olika ämnen en stor betydelse. I den vägledning som tagits fram inom ramen för Värmeforsks askprogram har zink tillordnats referenssubstanten zinkoxid, vilken inte ger något bidrag i samband med klassningen.

Fråga har emellertid uppkommit om inte zink i stället borde tillordnas referenssubstanten zinkklorid. Enligt Kemikalieinspektionens föreskrifter och allmänna råd (KIFS 2001:3) *om klassificering och märkning av kemiska produkter* är denna substans klassad som *giftig* och *miljöfarlig* med följande riskfraser

- R23 *Giftigt vid inandning*
- R34 *Frätande*
- R50 *Mycket giftigt för vattenlevande organismer*
- R53 *Kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön*

Svenska Energiaskor AB har därför uppdragit åt Tekedo AB att utreda förekomstformerna för zink i aktuell miljö samt besvara frågan om zink kan förekomma som zinkklorid.

Det bör noteras att uppdraget således har en tydligt begränsad omfattning. Förekomstformerna utreds i princip bara så långt som erfordras för att kunna ge takvärden för zink i lösning samt visa att zink inte kan förekomma som zinkklorid i fast fas.

Utförandet består huvudsakligen i jämviktsberäkningar, men jämförelser görs också med det omfattande kommersiella dataunderlag för askor som Tekedo AB har tillgång till genom att ha utfört ett stort antal klassificeringar enligt Avfallsförordningen.

TEknik – KEmi - DOkumentation

Förutsättningar för beräkningarna

Efter en inledande litteraturstudie över speciering av zink har konstaterats att följande gränssättningar är lämpliga.

Av många kända askprover har inga påträffats med pH hos lakvatten $> 12,7$ (vilket svarar mot lösligheten för portlandit, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) eller < 8 . Det undersökta intervallet har därför satts till $7 < \text{pH} < 13$.

Eftersom kloridjoner kan bilda komplex i lösning utförs analysen för följande fall:

Fall	Förklaring
Renvattenfallet	Kloridfritt vatten
L/S 10 Referensfallet 2,5 g Cl^- / liter	Vatten med en konstant halt av kloridjon (Cl^-) som svarar mot gränsen för acceptans på deponi för farligt avfall enligt lakning med 10 liter vatten per kilo aska enligt SNV:s förslag till föreskrift om acceptanskriterier
L/S 0,1 Värsta fallet 15 g Cl^- / liter	Vatten med en konstant halt av kloridjon (Cl^-) som svarar mot gränsen för acceptans på deponi för farligt avfall enligt lakning med 0,1 liter vatten per kilo aska enligt SNV:s förslag till föreskrift om acceptanskriterier

Det bör noteras att lakvätskans volym i det sistnämnda fallet ligger långt under fältkapaciteten. Värdet är således realistiskt pessimistiskt för en lakvätska men möjligt för ett porvatten.

Det bör också noteras att halten kloridjon (Cl^-) av beräkningstekniska skäl hålls konstant¹. Värdena är 0,25 vikts/volyms-% för referensfallet och 1,5 vikts/volyms-% för värsta fallet. Eftersom kloridjon under vissa förutsättningar kan bilda komplex med zink kan därmed totalhalten klor med valensen (oxidationstalet) minus ett överstiga halten kloridjon.

Beräkningarna utförs i första hand med antagandet att zink föreligger i fast fas i form av zinkoxid samt att kalcium vid höga pH värden föreligger i fast fas i form av kalciumhydroxid.

Därefter analyseras inverkan av övriga ämnen i olika stadier av åldring inklusive effekten av karbonatisering.

I beräkningarna nedan antas att det hela tiden finns fast kristallin zinkoxid (zinkit) i termodynamisk jämvikt med lösningen. För korttidseffekter kan jämvikten i praktiken inställa sig mot zinkhydroxid, men skillnaden är inte särskilt stor.

¹ Halterna i SNV:s förslag till ny föreskrift gäller dock totalhalterna.

Systemet zinkoxid – vatten – klorid - kalciumhydroxid

Beräkningarna grundar sig på termodynamiska data (jämviktskonstanter) från [1] vilka kombinerats till följande uttryck (ekvation (11) kommer dock från [2]):

$$\log [\text{Zn}^{2+}] = -2\text{pH} + 11,16 \quad (1)$$

$$\log [\text{ZnOH}^+] = -\text{pH} + 3,47 \quad (2)$$

$$\log [\text{Zn}(\text{OH})_2] = -5,64 \quad (3)$$

$$\log [\text{Zn}(\text{OH})_3^-] = \text{pH} - 16,52 \quad (4)$$

$$\log [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] = 2\text{pH} - 27,13 \quad (5)$$

$$\log [\text{ZnCl}^+] = \log[\text{Cl}^-] - 2\text{pH} + 11,59 \quad (6)$$

$$\log [\text{ZnCl}_2] = 2\log[\text{Cl}^-] - 2\text{pH} + 11,16 \quad (7)$$

$$\log [\text{ZnCl}_3^-] = 3\log[\text{Cl}^-] - 2\text{pH} + 11,66 \quad (8)$$

$$\log [\text{ZnCl}_4^{2-}] = 4\log[\text{Cl}^-] - 2\text{pH} + 11,36 \quad (9)$$

$$\log [\text{Ca}^{2+}] = -2\text{pH} + 22,80 \quad (10)$$

$$\log [\text{CaOH}^+] = -\text{pH} + 11,57 \quad (11)$$

Lösliga specier i systemet zinkoxid (zinkit) – vatten (renvattenfallet) visas i Figur 1. I de underliggande beräkningarna används ekvationerna (1)-(5). Lösliga specier i systemet zinkoxid (zinkit) – vatten och klorid visas i Figur 2 för referensfallet och Figur 3 för värsta fallet. I Figureerna 2 och 3 används ekvationerna (1)-(9).

Beräkningarna som ligger till grund för Figureerna 1-3 utgår från att det finns andra motjoner till Cl^- än Zn^{2+} . Ofta innehåller aska alkalimetallerna kalium och natrium i sådana halter att de sammantaget svarar mot fler ekvivalenter än ingående klor. Därför är det rimligt att tänka sig att tillräckligt med motjoner finns av detta skäl. Mot detta kan invändas dels att all alkali kanske inte är tillgänglig som motjon till klorid, dels att de kanske inte alltid räcker till.

Därför har beräkningar utförts som visar vad som händer med vatten i kontakt med kalciumhydroxid i närvaro av klorid som har kalcium som motjon. För detta utnyttjas ekvationerna (10) och (11) ovan. Beräkningarna utgår från att det finns fast portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) samt kloridhalt i lösningen enligt referensfallet och värsta fallet för olika andelar av motjonerna som behöver tas från portlanditen. Resultatet visas i Figur 4.

Som framgår av Figur 4 erhålls en viss pH-sänkning (ner till strax över pH 12), men inga problem med att erhålla erforderliga motjoner med kalcium (i vart fall inte så länge det finns portlandit, se vidare nedan).

Det är viktigt att notera att zink över huvud taget inte kan fungera som motjon till klorid vid höga pH värden eftersom zink i lösning föreligger som anjoner över pH strax under 11, se Figureerna 2 och 3.

Inverkan av övriga ämnen exklusive karbonatisering

Genomgång av litteratur visar att det är svårt att tänka sig några övriga ämnen som genom komplexbildning skulle kunna ge upphov till förhöjda koncentrationer av zink eller kalcium i lösning. Detta hypotetiska alternativ beaktas därför ej i det följande.

Däremot kan olika halter i lösning sänkas i förhållande till vad som redovisas i Figurerna 1 - 4 till följd av att andra (och mera svårösliga) fasta faser bildas.

Huvudelementen i aska är ungefär desamma som i jord men med den skillnaden att alkalimetaller, alkaliska jordartsmetaller, klor och svavel är överrepresenterade. Detta gäller i synnerhet kalcium. Detta ämne ingår därför i de flesta kristallina faser som har identifierats i aska[3]. Framförallt bildar kalcium silikater, aluminater och sulfater samt olika blandformer av dessa, inklusive faser med variabel sammansättning. Även om kemin är komplex så är slutsatsen enkel: genom att andelen kalcium är hög så är också tillgängligheten god.

Detta illustreras i Figur 5, där kalciumjonaktiviteten som funktion av pH visas för ett antal mineral.

Uppgifterna i Figur 5 skall jämföras med zinkjonaktiviteten som funktion av pH för ett antal mineral, vilket visas i Figur 6.

Jämförelsen visar att kalcium bör vara mycket mera tillgängligt som motjon för klorid än zink.

Inverkan av karbonatisering

En invändning mot ovanstående skulle kunna vara att kalcium binds vid karbonatisering, och att man skulle kunna tänka sig att zink i ett sådant fall går i lösning och bildar motjoner till klor.

Under inverkan av luftens koldioxid vittrar olika kalciummineral och bildar calcit (CaCO_3). Under samma betingelser omvandlas olika zinkmineral till hydrozinkit ($\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$). För jämvikterna gäller följande[1,4]:

$$\log [\text{Zn}^{2+}] = - 2\text{pH} + 3,37 \quad (12)$$

$$\log [\text{Ca}^{2+}] = - 2\text{pH} + 13,27 \quad (13)$$

I konstanterna i ekvationerna ingår koldioxidaktiviteten. Här har använts den koldioxidhalt som finns i luft och som enligt [5] uppgår till 0,030 volymsprocent (= molprocent).

En enkel kalkyl visar att under de givna förutsättningarna, d v s jämvikt med de fasta faserna, är kalciumjonkoncentrationen många tiopotenser högre än zinkjonkoncentrationen. Detta gäller oberoende av pH.

Även i detta fall kommer andra joner än zinkjoner att vara motjoner till klor.

Det bör kanske tilläggas att zinkklorid är löslig och faller inte ut som salt under några av de betingelser som anges ovan.

Jämförelser med lakdata

För att testa ovanstående beräkningsresultat mot verkligheten har jämförelser gjorts med ett stort antal lakdata som Tekedo AB har tillgång till genom ett antal klassningar som utförts enligt Avfallsförordningen.

Genomgången visar att lakdata understiger eller överensstämmer med samtliga halter som ges av antagandet om att lösligheten styrs av zinkit (ZnO). För de högsta pH-värdena ligger dock uppmätta värden ca en tiopotens lägre än beräknade. Detta beror sannolikt på att det faller ut något som skulle kunna karakteriseras som ”zinkat”, t ex en hydroxid av formen $\text{MeZn}(\text{OH})_4$, där Me skulle kunna tänkas vara kalcium. Detta har dock inte undersökts eftersom zink vid höga pH-värden förekommer som anjon och därför inte kan vara motjon till klorid.

Kompletterande informationssökning

En mindre kompletterande informationssökning har utförts för att om möjligt hitta någon kloridhaltig fas med lägre löslighet för zink än zinkit (ZnO). En kandidat har påträffats i en av databaserna till jämviktsberäkningsprogrammet PHREEQC. Föreningen i fråga har formeln $\text{Zn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ och kan (till skillnad från ZnCl_2) inte omedelbart bedömas ha tillräckligt hög löslighet för att inte bildas i aktuell miljö.

Koncentrationen zinkjon vid jämvikt med fast fas $\text{Zn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ges av följande formel

$$\log [\text{Zn}^{2+}] = 7,65 - 1,5\text{pH} - 0,5\log[\text{Cl}^-] \quad (14)$$

Beräkningar har utförts med ekvation (14) för referensfallet och för värsta fallet. De redovisas samt jämförs med zinkjonkoncentration över zinkit (ZnO) i Figur 6. Som framgår av figuren är ZnO stabilast överallt. Därför bildas inte $\text{Zn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.

Marginalen är dock liten vid de lägsta pH-värdena. Därför bör beaktas att dessa nås i praktiken bara i samband med karbonatisering, och då är det ju som visats ovan andra faser som har ännu lägre löslighet.

Även om $\text{Zn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ skulle ha varit stabilast så hade det ändå inte varit rimligt att räkna den som jämförbar med zinkklorid eftersom löslighetsegenskaperna i så fall hade varit gynnsammare än dem för zinkoxid.

Slutsatser

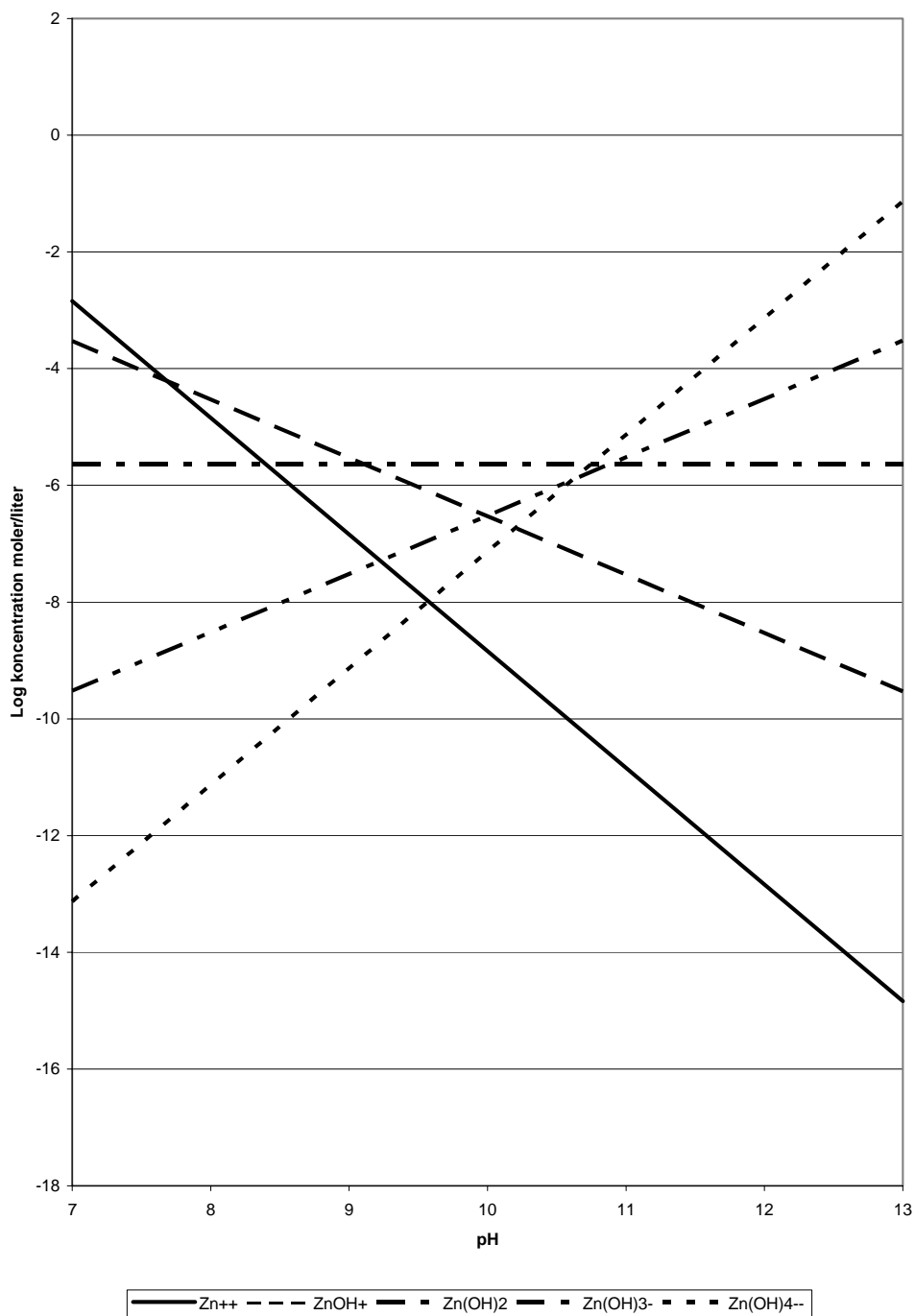
Slutsatserna av ovanstående genomgång är som följer:

- Inget har framkommit som ger anledning att ifrågasätta eller ompröva valet av ZnO som referenssubstans för grundämnet zink.
- Vare sig för färsk aska eller för aska i något stadium av åldring eller vittring har någon möjlighet till bildning av zinkklorid kunnat identifieras.
- För icke karbonatiserad aska kan antagandet att zink förekommer huvudsakligen som zinkit användas. Antagandet är väsentligen realistiskt men ibland pessimistiskt/försiktigt i förhållande till frågeställningen.
- Antagandet innebär att zink förekommer huvudsakligen i fast fas och ingår i porvattnet bara till en mycket liten andel.
- Vid karbonatisering kan zink bindas som hydrozinkit. Det kan dock inte uteslutas att zink bildar något annat mineral som är ännu svårslösligare.
- Vid karbonatisering bildar kalcium kalcit.
- Vid jämvikt ger kalcit många tiopotenser högre halter kalciumjoner i porvattnet jämfört med halten zinkjoner i jämvikt med hydrozinkit.
- Det finns en god överensstämmelse med experimentella lakdata.
- För riktigt långa tider kan dessutom slutsatsen dras att sulfatreduktion kommer att äga rum med hjälp av mikroorganismer. Därvid kan zink komma att bilda zinksulfid som är mycket svårslösligt.

Referenser

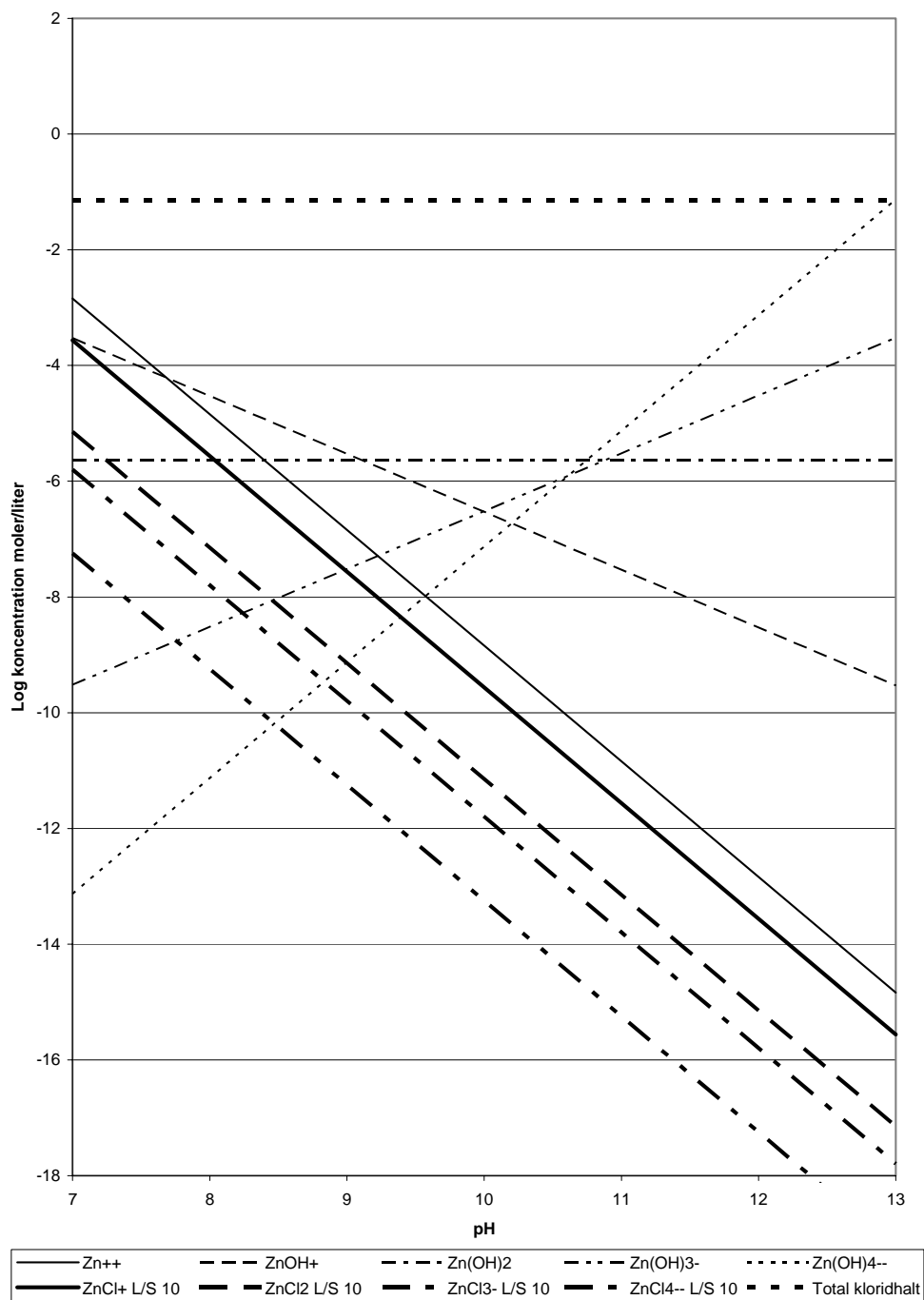
- 1 **Lindsay W L.**
Chemical equilibria in solids. The Blackburn Press. ISBN 1-930665-11-3.
- 2 *Handbook of Chemistry and Physics, 48th edition.* The Chemical Rubber Company, Cleveland, Ohio.
- 3 **Steenari B-M.**
Chemical properties of FBC ashes. Doctoral Dissertation. Department of Environmental Inorganic Chemistry, Göteborg 1998.
ISBN 91-7197-618-3.
- 4 **Bodek I et al.**
Environmental inorganic chemistry. Pergamon press, 1988.
ISBN 0-08-036833-6.
- 4 **Hägg G**
Allmän och oorganisk kemi. Almqvist & Wiksell, Uppsala, 1966.

Speciering av zink i kloridfritt vatten



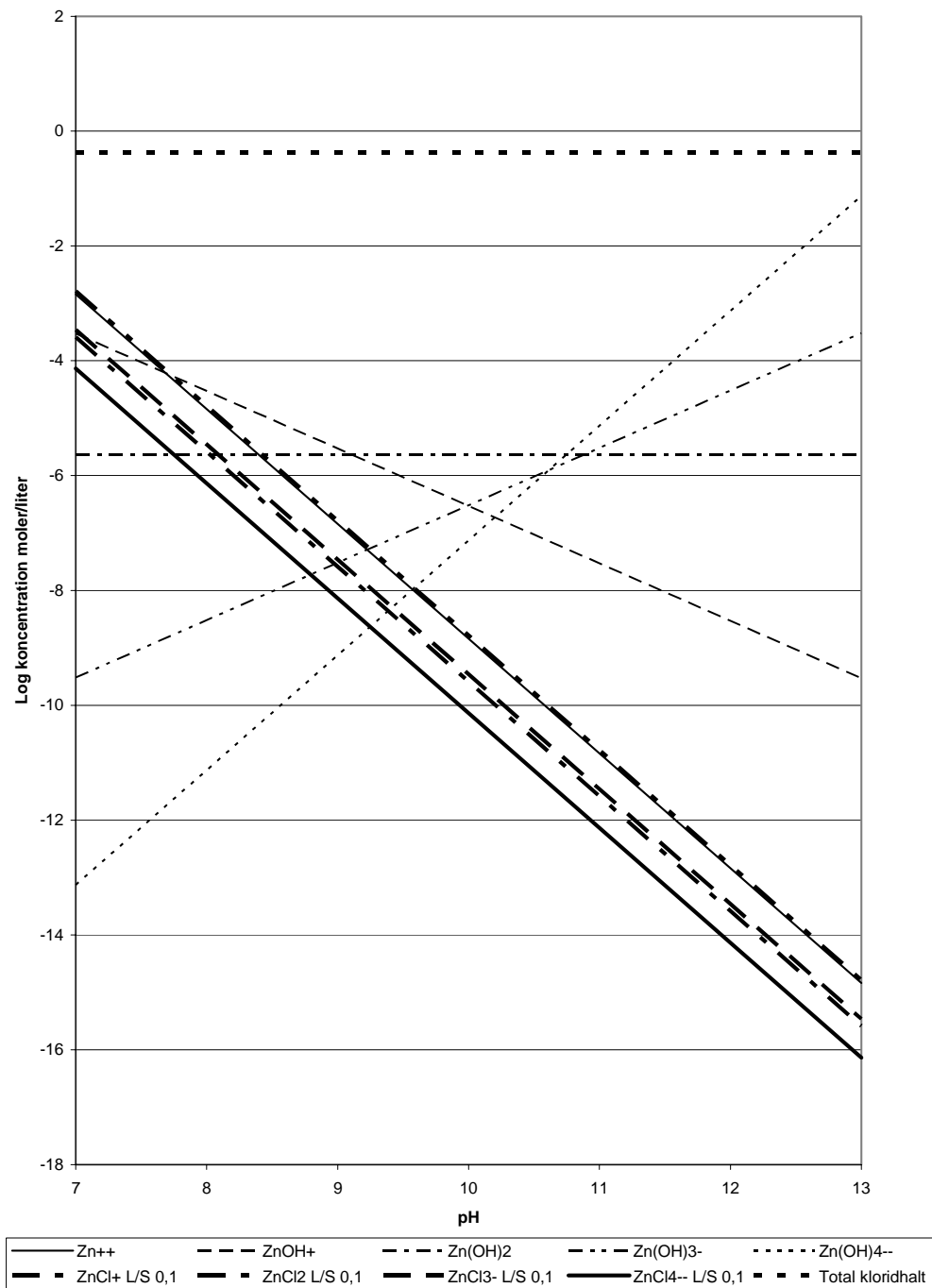
Figur 1. Lösliga specier i systemet zinkoxid (zinkit) – vatten.

Speciering av zink i lakvatten, L/S 10, referensfallet

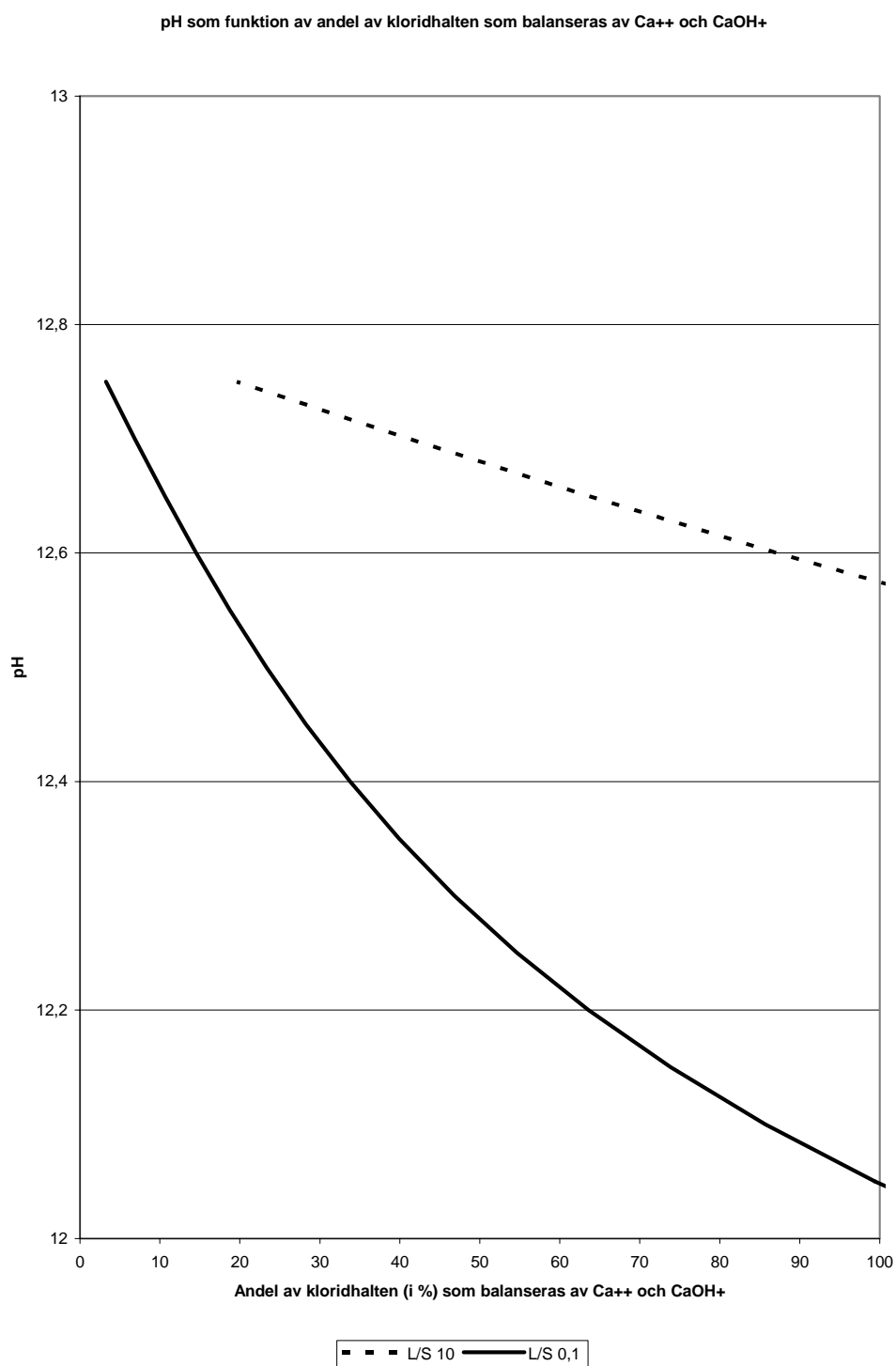


Figur 2. Lösliga specier i systemet zinkoxid (zinkit) – vatten och klorid för referensfallet, se text.

Speciering av zink i lakvatten, L/S 0,1, värsta fallet



Figur 3. Lösliga specier i systemet zinkoxid (zinkit) – vatten och klorid för värsta fallet, se text.



Figur 4. pH som funktion av andelen motjoner till klorid som utgörs av CaOH^+ och Ca^{2+} (i ekvivalenter).

CALCIUM SILICATES AND ALUMINOSILICATES

91

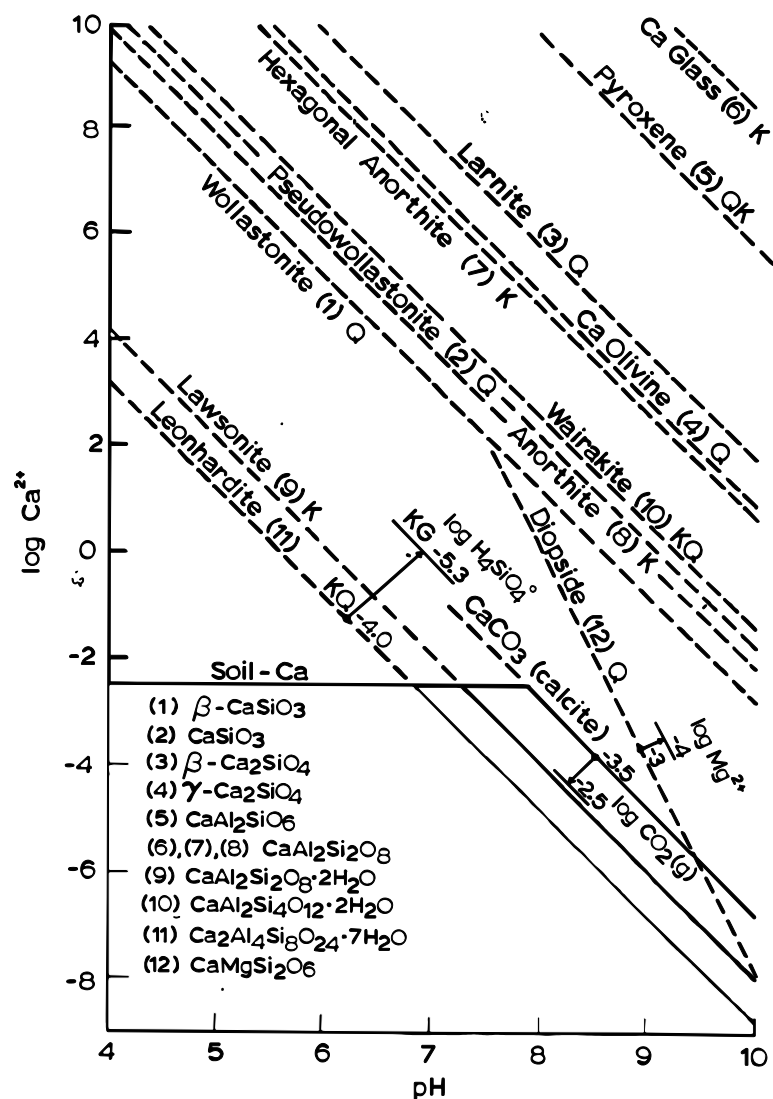


Fig. 7.1 The solubility of calcium minerals in equilibrium with kaolinite (K), quartz (Q), and/or gibbsite (G) as indicated.

Figur 5. Logaritmen för Kalciumjonkoncentrationen som funktion av pH för olika mineral. Figur tagen från [1].

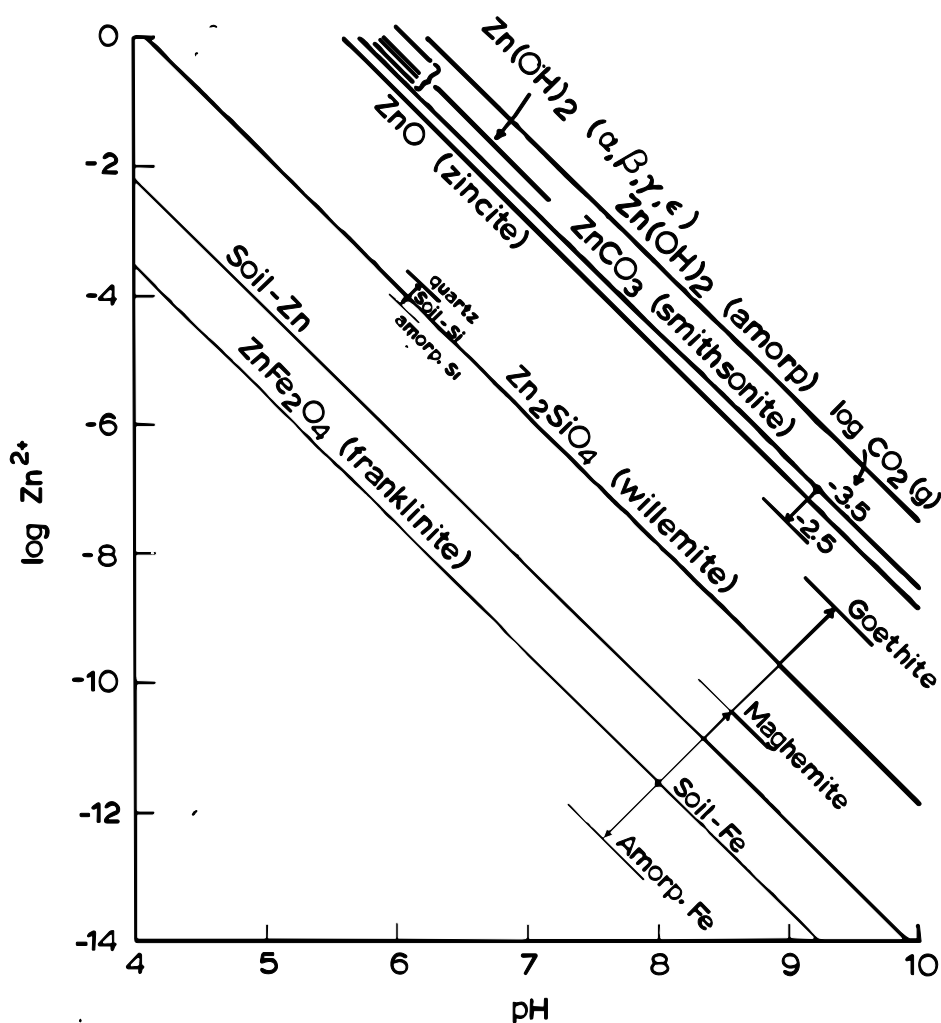
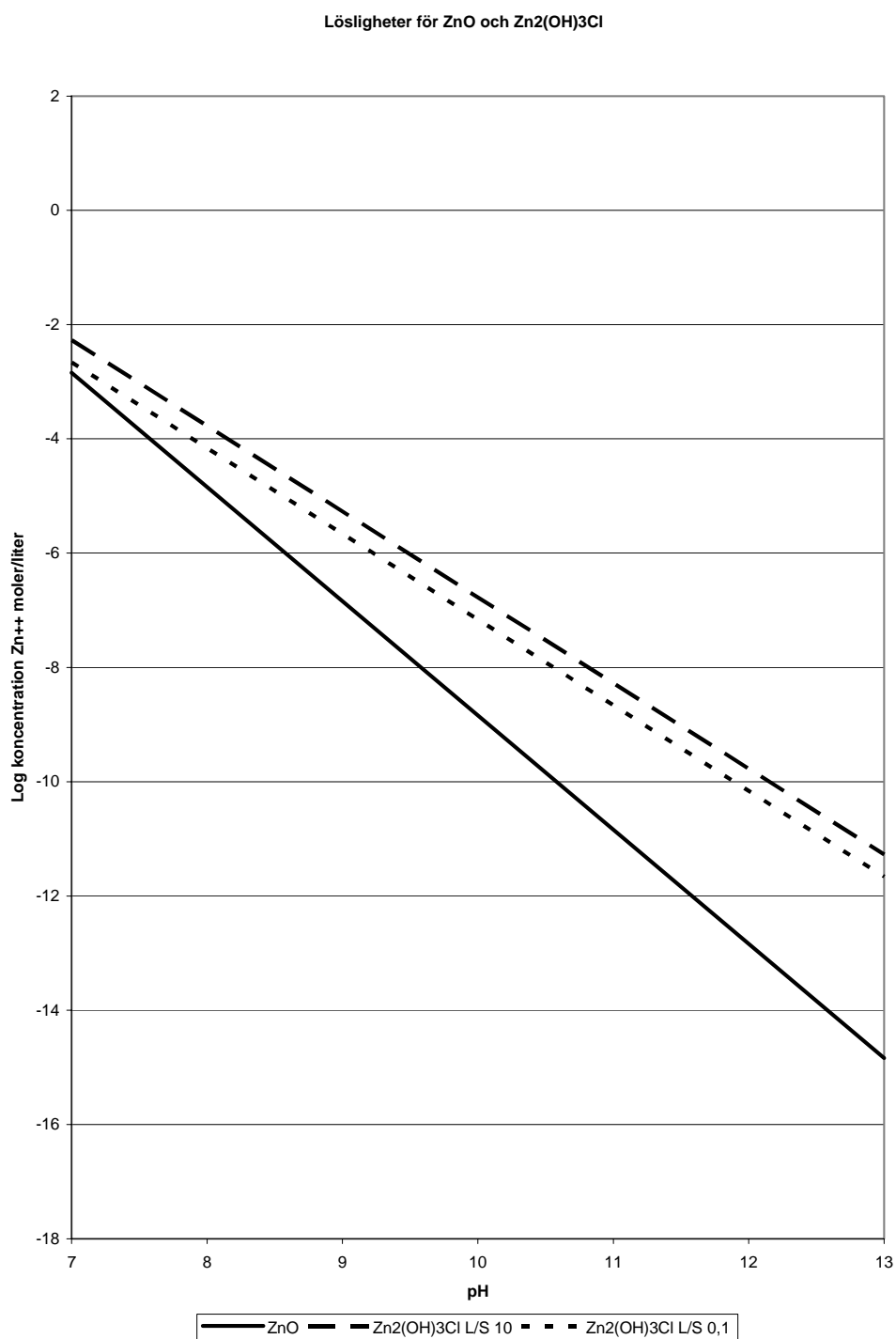


Fig. 13.1 The solubilities of several zinc minerals compared to soil-Zn.

Figur 5. Logaritmen för Zinkjonkoncentrationen som funktion av pH för olika mineral. I vattenlösning bildas även hydrozinkit ($\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$) som dock inte är med i figuren. Dess linje ligger strax över den för jord-Zn och har samma lutning (den korsar y-axeln vid -1,78). Figur tagen från [1].



Figur 6. Zinkjonkoncentration över Zn₂(OH)₃Cl (referensfallet och värsta fallet) och över ZnO.