

# **Zinks förekomstformer i aska studerade med en röntgenabsorptionsspektrometrisk metod**

Britt-Marie Steenari

Oorganisk Miljökemi, Chalmers tekniska  
högskola, Göteborg

Katarina Norén

Maxlab, Lunds Universitet, Lund

## Nyttan av projektet

- Målet med projektet var att undersöka hur zink sitter bundet kemiskt i askor med metoden Extended X-ray Absorption Fine-Structure spectroscopy (EXAFS)
- Om man känner till den närmaste kemiska omgivningen för en metall (Zn) i aska kan man bättre bedöma dess benägenhet att lakas ut
- Projektet visade att EXAFS-mätningar kan ge nyttig information om metallkemin i aska
- Nyhetsvärdet för denna studie ligger dels i att den kan göra EXAFS-metoden mera känd bland förbränningsforskare, dels att den indikerar att Zn föreligger i relativt stabila former i de flesta askor

## Maxlab

XAS-mätningarna utfördes på

**MAX-lab, Lunds Universitet**

Sveriges nationella Elektronaccelerator laboratorium för forskning inom Synkrotronstrålningssteknik, Kärnfysik och Acceleratorfysik

**Röntgenstrålrör I811**

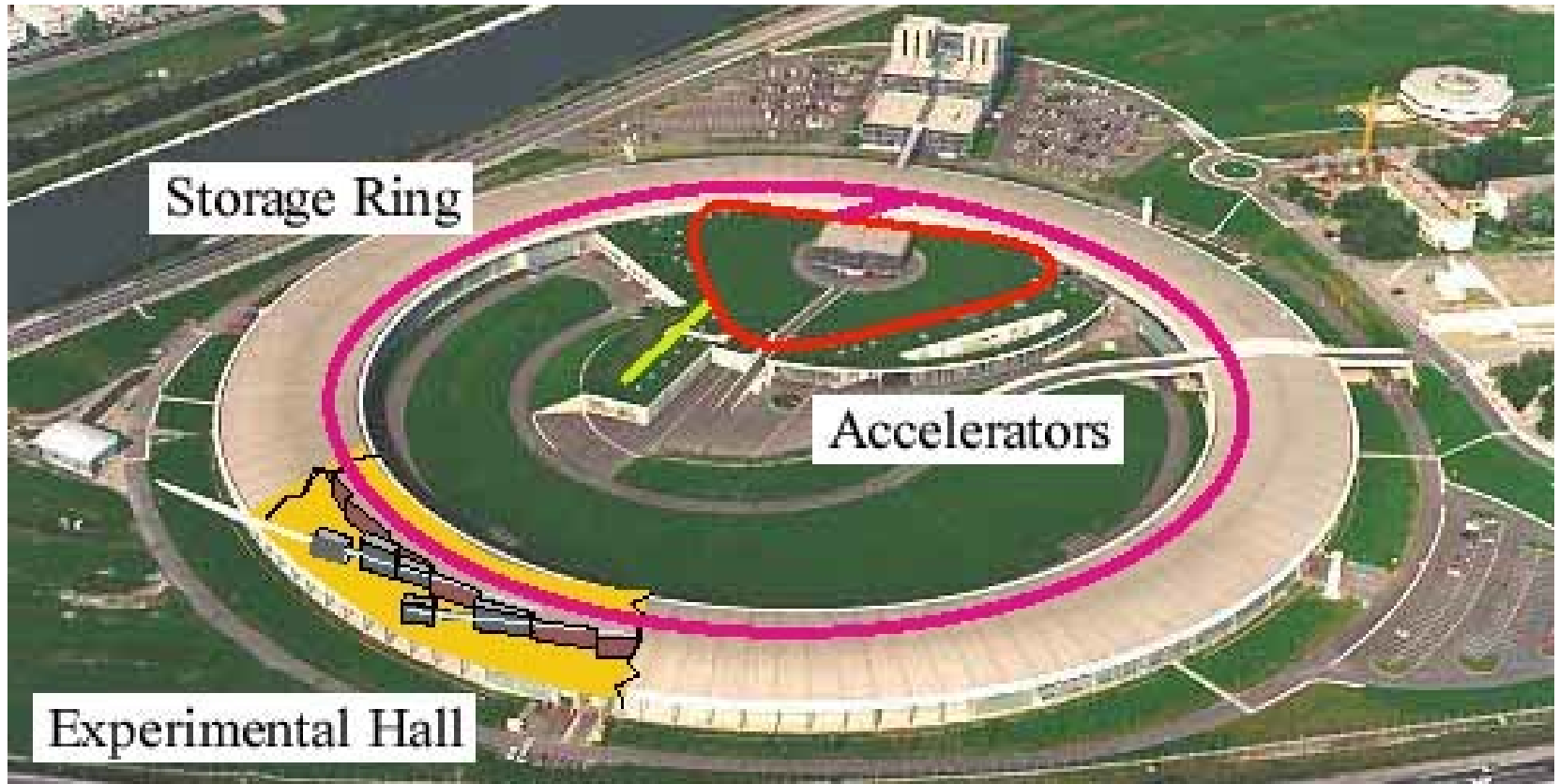
Strålrör avsedd för materialvetenskaplig forskning

i energiområdet **2.3 -20 keV**

Arbetet utfördes i samarbete med Dr Stefan Carlson och Dr. Katarina Norén

# Miljöriktig användning av askor 2009

Example of synchrotron facility with beam lines (ESRF Grenoble)

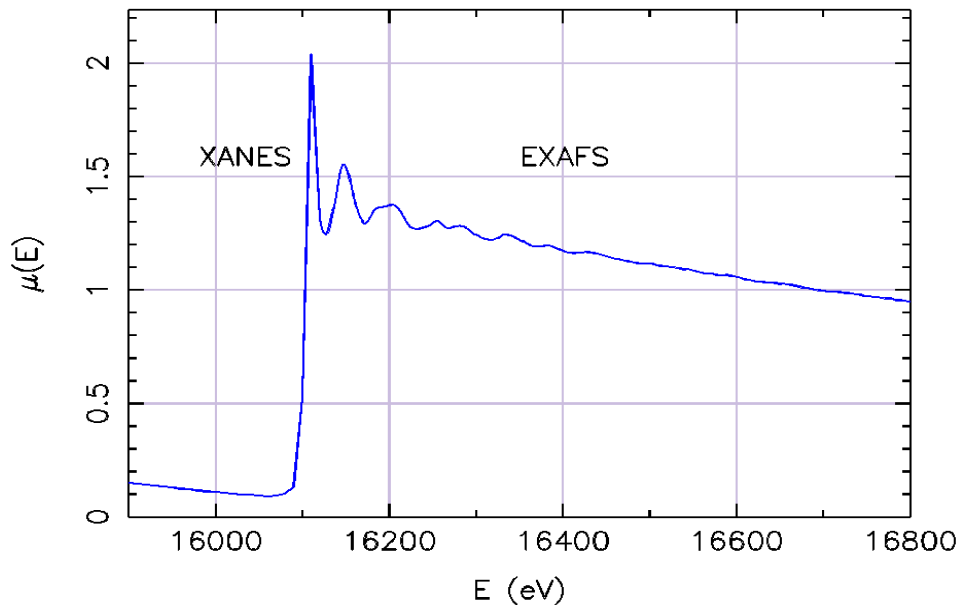


# Miljöriktig användning av askor 2009

*Detektoruppsättningen i experimenthallen på 1811*



**X-ray Absorption Spectroscopy:** Mätning av energiberendet hos röntgen absorptionskoefficienten  $\mu(E)$  för en elektronövergång i de inre nivåerna i en atom



**XANES = X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy**

**EXAFS = Extended X-ray Absorption Fine-Structure**

**Element Specifik:** Element med atomnummer  $>10$  kan studeras

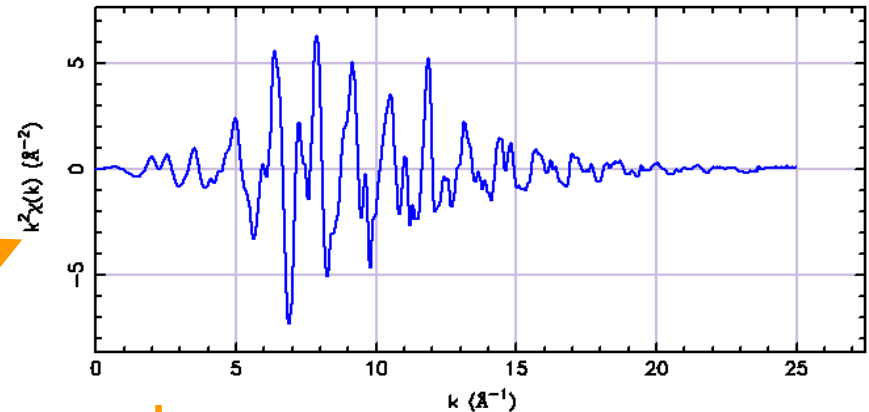
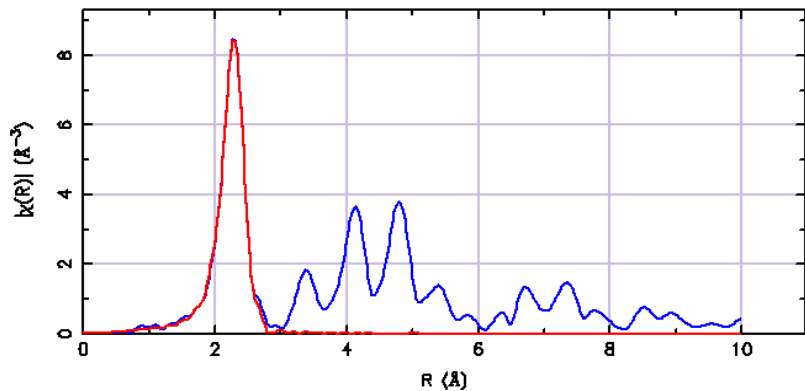
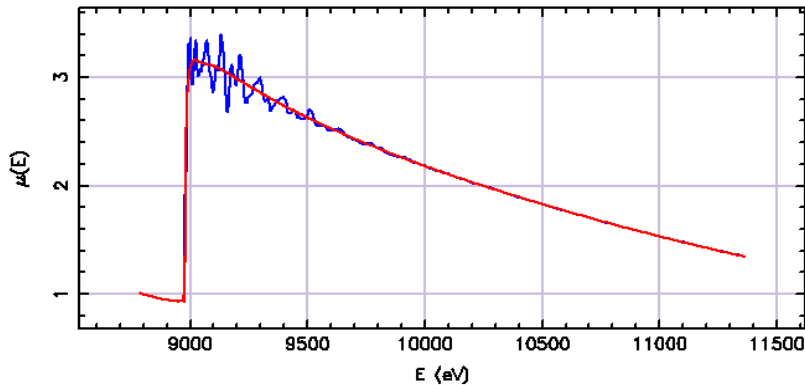
**Valens:** XANES (absorptionskantens läge) visar oxidationstillstånd och formell valens för det valda elementet, t.ex. Zn och  $Zn^{2+}$

**Lokal Struktur:** EXAFS visar elementets grannatomer, avstånd till dessa och antal närmaste grannar (koordinationstal). Från detta kan man dra slutsatser om vilka föreningar som är tänkbara.

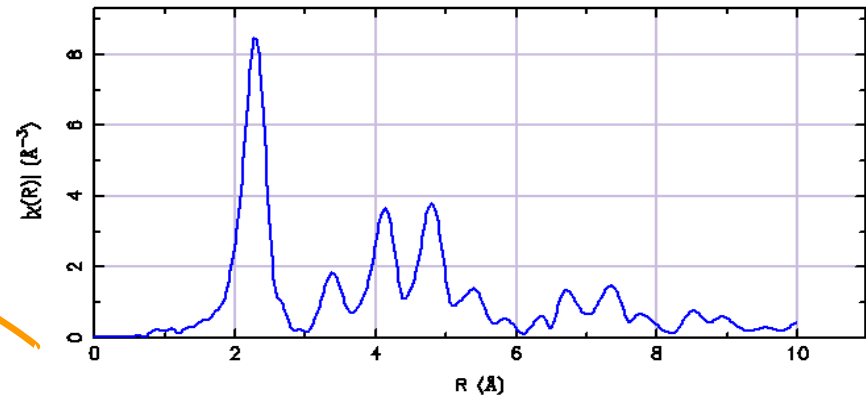
**Provmaterial:** elementet som man studerar kan vara i en lösning, i flytande form, i en amorf fast fas, i kristallin fast fas, adsorberad på en yta etc

## EXAFS Analys

Från EXAFS rådata subtraheras en lämplig bakgrund och återstående oscillationer räknas om till k-rymden:



Fouriertransformering till R-rymden



Data modelleras sedan med standards eller teoretiskt beräknade data

## Material

- Torra trädbränsleaskor från fluidbäddpanna med och utan kaolintillsats
- Torra askor från fluidbäddpanna med och utan svaveltillsats
- Fuktade och åldrade trädbränsleaskor från en fluidbäddpanna och en rosterpanna
- Torra askor från förbränning av avfall i en fluidbäddpanna och flygaska från tre rosterpannor

## Metoder

- Vanlig elementhaltanalys
- I vissa fall laktest
- Identifiering av kristallina föreningar för huvudelementen med röntgendiffraktometri
- EXAFS mätningar för Zn

# Miljöriktig användning av askor 2009

## Typiska Zn halter i askorna

Aska	Zn mg/kg TS
Trädbränsle FB botten	2100(ej kaolin) 1400(kaolin)
Trädbränsle FB flygaska	1200(ej kaolin) 2500-3500(kaolin)
Trädbränsle FB	1500 (bottenaska) 2000-3500 (flygaska)
Härdad trädbränsleaska	2000-3000
Avfall FB	1400 (botten) 6000 (flygaska)
Avfall Roster flygaska	21000-45000

## Resultat och diskussion – Torra trädbränsleaskor

- De vanligaste associationsformerna för Zn i trädbränsleaskor från fluidbäddpannor är silikat- eller aluminat med mindre inslag av hydroxidbundet Zn.
- ZnO kan finnas med i askorna, men den är inte dominerande. Dessa resultat gäller såväl bottenaskor som flygaskor.
- När svavel tillsätts i förbränningszonen ger det en liten andel Zn i sulfidform (ZnS)
- När kaolin tillsätts som anti-sintringsadditiv innehöll flygaskan mera silikatbundet zink än i normalfallet vilket kan förklaras av en reaktion mellan  $\text{ZnCl}_2$  och kaolin. EXAFS-data indikerar också att det fanns mycket små mängder  $\text{ZnCl}_2$  och/eller ZnS i flygaskan från denna provperiod.
- Kaolinet binder K och frigör då klor för andra reaktioner t.ex. med zink

## Resultat och diskussion – Åldrade trädbränsleaskor

- Härdad och åldrad trädbränsleaska innehåller Zn bundet huvudsakligen i silikat, hydroxid och/eller aluminat.
- Resultaten för ett askprov som hade lagrats endast ett halvår indikerade även närvaro av små mängder zinksulfid eller zinkklorid

## Resultat och diskussion – Avfallsaskor FB

- Även i aska från avfallsförbränning i fluidbädd är zink vanligen bundet i oxidiska mineral.
- Det troligaste är en kombination av silikat med hydroxid och oxid för bottenaskan och cyklonaskan.
- Även filteraskan innehåller silikat, eventuellt med en mindre mängd oxid och hydroxid, samt en liten andel klorid

## Resultat och diskussion – Avfallsaskor Roster

- Obehandlad flygaska från de tre rosterpannorna med avfallseldning visade sig vara lite olika i Zn-specieringen.
- För den ena beskrevs data väl av en modell baserad på  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  och lite  $\text{ZnCl}_2$ . Närvaro av zinkoxid kan dock inte uteslutas.
- Modelleringen för de andra två flygaskorna indikerade att Zn hade bundits som enstaka joner i oxidiska mineral (oxid, hydroxid, silikat, spinell), samt att zinkklorid fanns närvarande i hydratiserad form.

## Generella kommentarer till resultaten

- Zn föreligger i tvåvärd form i aska
- Större delen av Zn-innehållet finns i former som är svårlösliga
- Fördelningen av Zn i de olika föreningstyper som indikerades av EXAFS-data kan i dag inte kvantifieras. Kvantitativa EXAFS-data för element i så låga halter har stor osäkerhet (+/- 100%)
- Med den utrustning som användes är den nedre haltgränsen för att få någon information om vilka zinkatomernas närmaste grannatomer är ungefär 500 mg Zn per kg torr aska. Om halten är mer än 1000 mg/kg får man mera information om atomer på lite längre avstånd från Zn-atomen.
- $Zn^{2+}$  har en stor benägenhet att adsorberas/falla ut på mineralytor från en vattenlösning med alkaliskt pH. Speciellt på oxidiska mineral som aluminiumsilikater, kvarts etc. Tidsupplösta lakningsexperiment har visat att  $Zn^{2+}$  som gått i lösning försvinner från lösningen efter ett par timmar.

## Utvecklingsmöjligheter

- Det finns stora kunskapsluckor vad gäller speciering av metaller i askor beroende på att vanligt använda analysmetoder inte kan identifiera föreningar i halter  $< 2$  vikt%
- XAFS metoderna kan ge information om närvaro, speciering och oxidationstillstånd för element
- Just nu är lägsta mätbara halt 500-1000 mg/kg
- Metoderna utvecklas mot lägre detektionsgränser genom högre effekt på röntgenstrålningen och bättre detektorer
- Om MaxIV anläggningen byggs i Lund kommer Sverige att få en synkrotonanläggning med högsta tillgängliga prestanda