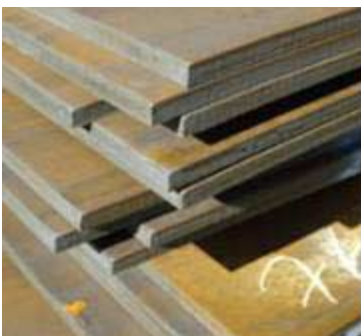


JERNKONTORETS
FORSKNING

D 811

Guide för legeringsmetaller och spårelement i stål

Andra utgåvan



Guide för legeringsmetaller och spårelement i stål

Författare:

Rune Lagneborg, Jernkontoret, Eva Waltersson, Miljöforskargruppen

Nyckelord:

Miljö, järn- och stålindustri, legeringsmetaller, spårämnen

Sammanfattning

Föreliggande dokument är den andra utgåvan av Jernkontorets Guide för legeringsmetaller och spårelement i stål. Initiativtagare och uppdragsgivare till arbetet är Jernkontorets Produktelogiråd.

Guiden behandlar de vanligaste legerings- och spårämnena i stål och omfattar i denna utgåva 31 element. Syftet med den är tvåfaldigt:

Att ge en kort faktabeskrivning av malmreserver och produktion av dessa ämnen från malm till metallurgiska framställning, deras funktion som legeringsämne i stål samt deras användning.

Att ge miljöfakta om elementen med avseende på biokemisk funktion samt tillgänglighet och påverkan på natur och människa.

Varje ämne beskrivs kortfattat på cirka två till tre sidor. För djupare information hänvisas till referenslistan. För ämnen som används som legeringsämnen i stål finns bilder på produkter där ämnet har en viktig funktion. Bilderna kommer från Jernkontoret, Erasteel Kloster AB, Höganäs AB, Outokumpu Stainless AB, Ovako Steel AB, Sandvik Coromant AB, Sandvik Materials Technology AB, SSAB Hardtech AB och SSAB Tunntplåt AB.

I läsanvisningarna ges bakgrund och förutsättningar till vissa delar i guiden som kan vara bra att känna till.

Den fysikaliska delen är sammanställd av Rune Lagneborg, Jernkontoret och miljödelen av Eva Waltersson, Miljöforskargruppen.

ISSN 0280-249X

Rapport nr D811

Innehållsförteckning

Sammanfattning	2
Innehållsförteckning.....	3
Läsanvisningar	4
Aluminium	7
Antimon	10
Arsenik.....	12
Barium.....	14
Beryllium	16
Bly	19
Bor.....	23
Indium	25
Järn	28
Kadmium.....	31
Kisel	35
Kobolt.....	39
Koppar.....	43
Krom	47
Kvicksilver	50
Mangan.....	54
Molybden	58
Nickel	62
Niob.....	66
Palladium	69
Platina.....	73
Selen.....	77
Silver	80
Tallium.....	83
Tellur	86
Tenn	89
Titan	92
Vanadin	96
Vismut.....	99
Volfram	102
Zink	105
Referenser	108

Läsanvisningar

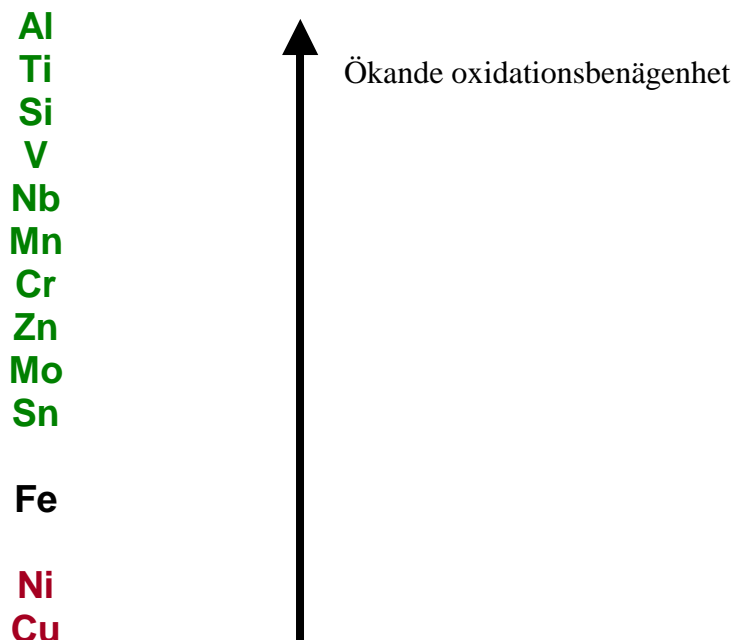
Nedan ges viss bakgrund till begrepp och förutsättningar som används i guiden.

Malm och malmreserv

Begreppen malm och malmreserv är ekonomiska termer som betecknar den del metallförande mineral som är ekonomiskt och tekniskt brytvärd vid ett visst tillfälle. Malmreserven förändras därför kontinuerligt när nya fyndigheter upptäcks, ny teknik utvecklas eller priset på metallen förändras. Observera att mängderna i tabellerna för reserver och produktion anges i olika enheter – som malm eller som metall.

Metallurgiska jämvikter

Nedanstående tabell, som innehåller legeringsmetaller som normalt finns i stål, visar deras inbördes ordning med avseende på oxidationsbenägenhet.



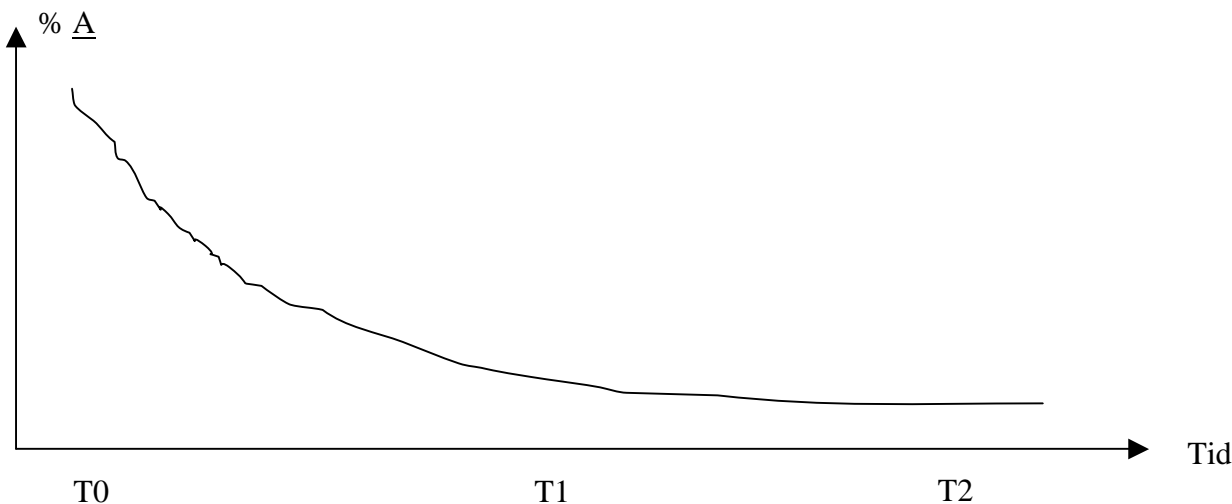
De legeringsämnen som ligger över basmetallen, dvs Fe, kan i varierande omfattning oxideras bort i den metallurgiska smältprocessen. De som ligger under basmetallen är betydligt svårare att avlägsna. På samma sätt förhåller det sig med föroreningselement, exempelvis metalloiderna svavel och fosfor. Den så kallade syrepotentialen, som metallurgen hanterar genom tillsatser (t ex kol, syrgas, slaggbildare) och/eller temperatur, bestämmer jämviktsläget, dvs i vilken riktning processen kommer att sträva.

Vissa legeringsämnen vill man naturligtvis ha, beroende på vilken stålsort som tillverkas och man kan då styra processen så att t ex krom som finns i skrotet stannar kvar i smältan.

Tekniska processer uppnår emellertid sällan kemisk jämvikt i ordets egentliga betydelse. Dessutom är utfallet oftast beroende av råmaterialens egenskaper. Frågan är ganska komplex. Exempelvis är en av stålmetallurgins främsta uppgifter att optimera fördelningen av lösta element mellan aktuella faser, dvs oftast mellan slagg och stål, med hänsyn till alla relevanta fysikaliska och inte minst ekonomiska variabler. För ett föroreningselement, A, kan avskiljningsförloppet till en slagg exempelvis ha nedanstående utseende vid gynnsamma betingelser. De kinetiska betingelserna för andra lösta

element (föroreningar eller inte) är sällan identiska. Men om kravspecifikationen anger en maximal tillåten A-halt motsvarande den som uppnåtts vid tiden T1, allt annat utan specifikationskrav, kommer metallurgen naturligtvis att avbryta förloppet vid denna tidpunkt och leverera sin produkt. Om andra krav också föreligger kan det bli aktuellt att påverka förutsättningarna (tid, temperatur, slagg-sammansättning, slaggmängd, omröring etc.) så att även dessa krav kan tillfredställas. Men det är inte säkert att den resulterande produkten har en obegränsad användbarhet. De metallurgiska processerna måste alltid anpassas till slutmålet. På samma sätt förhåller det sig med "jämvikter" med andra faser, dvs gasfas och fasta faser.

Sammanfattningsvis finns det inga absoluta renhetsnivåer på metallurgiska produkter. Vad som beskrivs i denna skrift handlar om dagens praxis.

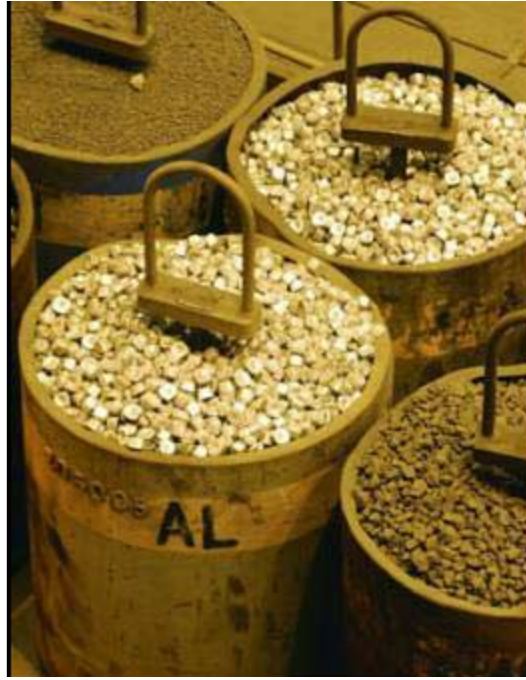


Grundämnens kemiska form i miljön

En legering är en blandning av metalliska grundämnen som är metallurgiskt bundna till varandra i önskade haltförhållanden. Legering har andra egenskaper än de ingående metallerna. Tillsatser av legeringsmetaller, såsom krom och nickel i stål, innebär bl a förbättrat korrosionsskydd. Korrosion är ett angrepp på material genom kemisk, oftast elektrokemisk, reaktion med omgivande medium. Av stor betydelse för korrosionshastigheten är bildande av beläggningar. Dessa består av reaktionsprodukter av metallen och ämnen från den omgivande miljön, så kallade korrosionsprodukter.

Miljödelen beskriver bl a tillgänglighet av metaller för levande organismer och därmed påverkan på natur och människa. Det är viktigt att notera att ett metalliskt grundämne i sin metalliska, fasta form vanligen inte har någon toxisk inverkan på miljön. När en metall korroderar löses grundämnet ut i det korrosiva mediet som fri jon, som antingen förblir i jonform, fälls ut som korrosionsprodukt eller reagerar och bildar andra oorganiska eller organiska föreningar. Generellt sätt är den fria hydratiserade metalljonen som är mest biotillgänglig och därmed kan vid höga halter ha negativa effekter i miljön. Upptagningen av metaller i levande organismer styrs dock i hög grad av en mångfald omgivningsfaktorer (surhetsgrad, alkalinitet, redoxpotential, organiskt material, m m), vilka ytterst bestämmer metallernas förekomstform och därmed rörlighet i både mark- och vattenmiljö. *Det är alltså inte den totala halten av en metall i miljön, utan förhöjda halter av den fria metalljonen, som en organism utsätts för, som kan leda till att negativa effekter uppträder.*

Aluminium



Vid ståltillverkning används aluminium, dels som desoxidationsmedel och dels som legeringsämne.



Silo av aluminium-zink-belagd plåt

Aluminium

Fakta om grundämnet

Symbol:	Al	Smältpunkt °C:	660
Atomnummer:	13	Kokpunkt °C:	2467
Atomvikt:	26,97	Densitet g/cm ³ :	2,70
Utseende:	Silvervit metall		
Medelhalt:	Viktigaste mineral:		
– i jordskorpan %	8,1	Bauxit, Al ₂ O ₃ , och andalusit, Al ₂ SiO ₅	
– i havsvatten ppb	0,6		

Upptäckt: Det anses att Wöhler var den som först lyckades framställa aluminiummetall, 1827. Den nu förhärskande metoden att framställa Al genom elektrolys utarbetades i slutet av 1800-talet av tysken Kaliani, fransmannen Héroult och amerikanen Hall.

Mineral och malmer

Aluminium förekommer rikligt i naturen men huvudsakligen i form av silikater, som är relativt fattiga på aluminium, eller med en sammansättning som gör dem olämpliga som råvara för aluminiumframställning. Emellertid finns vittringsprodukter där Al-oxiden anrikats till en tillräckligt hög halt för att göra framställning av ren oxid lönsam. De viktigaste mineralen i dessa Al-fyndigheter är bauxit, kaolin och andalusit. Rika bauxitförekomster finns på många håll i världen, bl a i Guinea, Indien, Australien, Brasilien och Jamaica. Al₂O₃-halterna i dessa bauxiter ligger vanligen mellan 55 och 65 %. Så länge den rikare bauxiten finns tillgänglig förblir de mer svårbehandlade fyndigheterna baserade på kaolin och andalusit outnyttjade.

Malmreserver och malmproduktion framgår av tabell nedan:

Globala reserver, Mton av bauxit		Produktion av bauxit, 1994, kton av bauxit	
Kamerun	680	Guinea	14 400
Guinea	5 600	Kina	6 500
Indien	1 000	Indien	4 809
Indonesien	750	Indonesien	1 342
Australien	5 620	Kasakstan	2 430
Grekland	600	Australien	42 159
Brasilien	2 800	Grekland	2 194
Guyana	700	Ungern	1 015
Jamaica	2 000	Ryssland	3 000
Surinam	575	Brasilien	8 673
		Guyana	2 093
		Jamaica	11 571
		Surinam	3 766
		Venezuela	4 773
Världen totalt	23 000	Världen totalt	110 943

Halter i morän och berggrund i Sverige

	Medianhalt, % Al ₂ O ₃	Maximal halt, % Al ₂ O ₃	Antal tagna prover
Morän	13,8	31,9	15 900
Berggrund: Granit	13,6	19,1	263

Framställning av aluminium

En viktig del av Al-framställningen är reningen av bauxiten till ren oxid. Utöver Al_2O_3 innehåller bauxiten Fe_2O_3 upp till 25 %. Efter malning behandlas bauxiten med natronlut under övertryck och vid förhöjd temperatur, 160 – 170 °C. Den så erhållna uppslamningen filtreras, varvid järnoxiden avskiljs. Till den återstående rena lösningen av natriumaluminat sätts ren Al_2O_3 under stark omröring. Därvid sönderdelas aluminatet och ca 60 % av den lösta oxiden utfälls. Resten kan sedan utfällas genom inledning av koldioxid i lösningen.

Reduktionen av den renade oxiden sker genom elektrolys i en saltsmälta av kryolit, Na_3AlF_6 , i vilken Al-oxiden är upplöst. Kryolitsmältans smältemperatur och densitet styrs med hjälp av tillsatser så att den förra ligger något högre än aluminiums smältemperatur och den senare är lägre än aluminiums densitet. Därigenom säkerställs att den avskilda metallen lätt sjunker till ugnsbotten som utgör katod.

Användning av aluminium inom stålteknologin

Här är inte platsen att diskutera, inte ens i sammanfattning, aluminiums och aluminiumlegeringars omfattande betydelse som konstruktionsmaterial.

Huvuddelen av dagens stål är heltätade och därvid användes Al som desoxidationsmedel nästan genomgående. Därmed kan man säga att Al förekommer i all modern ståltillverkning.

Man fann snart att Al också kan vara ett viktigt mikrolegeringselement i konstruktionsstål vid halter som något överstiger det som krävs för fullständig desoxidation. Därvid bildas en relativt fin dispersion av stabil AlN som ger finkorneffekter både i varmvalsade och normaliserade stål. Utskiljning av AlN är också betydelsefull för att skapa rätt kornstruktur och textur i klockugnsglödgade djupdragningsstål.

Den andra viktiga användningen av Al som legeringsämne är i stål för högttemperaturlämpningar, eftersom Al-legering ger en betydande ökning av oxidationsmotståndet. Rostfria högttemperaturstål är därför ofta legerade med Al.

En annan användning av Al inom stålteknologin är för korrosionsskyddande ytbeläggningar. Sålunda finns det flera viktiga processer för kontinuerlig varmmetallisering av stålband med Al-Zn-legering.

Vad händer med aluminium vid omsmältning av aluminiumhaltigt skrot?

Vid omsmältning av Al-haltigt skrot i ljusbågsugn oxideras Al och övergår till slaggsfasen.

Biokemisk funktion

Al är inte något väsentligt element för livsfunktionerna. Enligt WHO (1996) ingår Al i gruppen "Potentially toxic elements, some possibly with essential functions". Genom att Al, efter syre och kisel, är det vanligaste grundämnet i jordskorpan, är det också en vanlig och naturlig del av vår närmiljö. I naturen är Al oftast bundet till syre och ingår då i många mineraler. Växter, djur och människor har under miljontals år anpassat sig till denna aluminiumhaltiga miljö.

Tillgänglighet i mark och vatten

Det senaste seklets utsläpp av försurande ämnen (svavel- och kväveoxider) från förbränning av fossila bränslen har i vissa områden orsakat en ökad urlakning av Al-joner (Al^{3+}) från marken, vilket anses medföra en viss negativ inverkan på växter och djur.

Påverkan av olika förekomstformer

En av effekterna är att den urlakade Al-jonen binder fosfor som mycket svårlöslig aluminiumfosfat (AlPO_4), vilket minskar tillgängligheten av livsviktig fosfor i levande organismer. Det finns en annan speciell effekt sammanhängande med urlakning av Al från jordarna. Om trevärt Al (Al^{3+}) utlöses från jordarna och tillförs till sjöar med neutralt pH, fälls aluminiumhydroxid ut. Det kan medföra skador på fisk pga att aluminiumhydroxiden avsätter sig på fiskens gälar och orsakar en stark slembildning, vilken försvårar syreupptaget (Enhag, 1999).

Effekter på människa

Livsmedelsverket har beräknat att befolkningen i Sverige har ett aluminiumintag på i genomsnitt 12 mg per person och dygn. Det mesta kommer från våra matråvaror och från livsmedelstillsatser där Al förekommer naturligt. Al passerar ut med urinen och bara 10 mg absorberas i kroppen (Mattson, 1996). Tidigare har aluminium ibland förknippats med Alzheimers sjukdom. Senare års medicinska rön visar att denna sjukdom med största sannolikhet har andra orsaker.

Hygieniska gränsvärden för arbetsmiljö finns för lösliga aluminiumföreningar (nivågränsvärde är 2 mg/m^3) och Al, metall och oxid (totaldamm: 10 mg/m^3 ; respirabelt damm: 4 mg/m^3).

Sammanfattningsvis kan sägas att det inte finns någon känd hälsorisk vid typiskt dagligt intag av Al. Risken kan öka enbart vid långvarig konsumtion av aluminiuminnehållande medel som neutraliserar syrlighet i magen, främst hos personer med nedsatt njurfunktion (WHO, 1996).

Antimon

Fakta om grundämnet

Symbol:	Sb	Smältpunkt °C:	630
Atomnummer:	51	Kokpunkt °C:	1640
Atomvikt:	121,76	Densitet g/cm ³ :	6,7
Utseende:	Silvervit och spröd metall		
Medelhalt:		Viktigaste mineral:	
- i jordskorpan ppm	0,25	Spetsglans, Sb ₂ S ₃	
- i havsvatten ppb	0,2		

Upptäckt: Antimonmetall användes redan 4000 f Kr, t ex i speglar och klockor.

Mineral och malmer

Antimon förekommer, om än sällan, i gedigen form. Vanligast är att det föreligger som sulfid, av vilka det mest kända är den rena antimonsulfiden, spetsglans Sb₂S₃. Inte sällan uppträder Sb tillsammans med andra metaller, främst Cu och Pb, i denna typ av sulfid. De största reserverna liksom också den största brytningen av antimonmalm finns i Kina.

Malmreserver och malmproduktion framgår av tabell nedan:

Globala reserver av Sb, kton Sb		Malmproduktion av Sb, 1994, kton av malm	
Sydafrika	236	Sydafrika	4 534
Kina	2 180	Kina	82 400
Thailand	270	Ryssland	7 000
Ryssland	190	Bolivia	7 050
Bolivia	308		
Världen totalt	4 198	Världen totalt	110 906

Framställning av antimon

Antimonsulfiden smälter vid låg temperatur och kan därför lätt avskiljas som smälta genom värmning av malmen. Det vanliga förfarandet är sedan att rosta sulfiden och reducera den därigenom bildade oxiden till metall med kol.

Användning av antimon

Sb har ingen användning som legeringsmetall i stål och betraktas som ett föroreningselement. Vid för höga halter försämras sålunda varmbearbetbarheten hos vissa ståltyper, främst austenitiska rostfria stål och snabbstål, och segheten hos härdade stål. De normalt förekommande Sb-halterna i stål, vid skrotbaserad metallurgi med stort inslag av köpskrot genomsnittligt uppgående till 30 ppm, utgör dock inte något problem.

Den totala användningen av Sb minskar som en följd av att tidigare tillämpningar minskar eller helt faller bort. Ett bra exempel på detta är stilmetalterna, med 9-16 % Sb, för sättmaskinerna i de gamla tryckerierna som nu är helt obehövligen som en följd av teknologiskiftet i denna bransch. Ett annat exempel är de nya underhållsfria blybatterierna, där den tidigare använda Sb-legeringen av blyet inte längre är möjlig.

Den största användningen av Sb är idag (1994) i flamdämpande kemikalier. I USA går 57 % av den totala konsumtionen till detta.

Vad händer med antimon vid omsmältning av antimonhaltigt skrot?

Vid omsmältning av Sb-bärande skrot går praktiskt taget allt antimon till stålet.

Biokemisk funktion

Sb anses inte vara essentiellt mikroämne för växter, djur och människor. Sb är upptagen på flera utländska klassificeringar av miljö- och hälsofarliga ämnen (Sternbeck & Östlund, 1999). Den tillgängliga informationen tyder inte på att Sb bioackumuleras (Kemi, 1996). Utsöndringen sker via urin och avföring. Den procentuella fördelningen mellan dessa utsöndringsvägar synes bero på antimonens oxidationstal (Laveskog et al, 1976).

Tillgänglighet i mark och vatten

Sb anses vara relativt mobil i miljön. I markmiljön förekommer Sb i löslig form och några av dessa föreningar bildar komplex med humusämnen. Det är känt att Sb i löst form lätt tas upp av växter (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). I naturliga, syrerika vatten förekommer antimon framför allt som $\text{Sb}^{5+}(\text{OH})_6^-$ och uppvisar en svag eller måttligt stark association till partiklar. I syrefria vatten förekommer också trevärt Sb (Sternbeck & Östlund, 1999).

Påverkan av olika förekomstformer

Trevärt Sb är mer toxiskt än femvärt. Det förekommer även naturligt metylerade antimonföreningar vilka anses mycket toxiska. En studie visade att metylerade antimonföreningar kan utgöra en anse- nlig del av totalt Sb i naturliga vatten (Sternbeck & Östlund, 1999).

Effekter på människa

Antimonföreningar spelade tidigare en stor roll i medicinen och användes för antiseptiska behand- lingar och som kräkmedel. I dag betraktas Sb som giftigt. Flera fall av antimonförgiftning, vid indu- striell exponering, finns rapporterade i mitten av 1900-talet (Laveskog et al, 1976). Sb påverkar lungor, lever och njurar och orsakar kardiovaskulära besvär (ref. i Sternbeck & Östlund, 1999; Laveskog et al, 1976). Hygieniska gränsvärdet för antimon och dess oxider (som Sb) är $0,5 \text{ mg/m}^3$. Antimonföreningar irriterar huden, men få fall av allvarigare skador finns rapporterade.

Arsenik

Fakta om grundämnet

Symbol:	As	Smältpunkt °C:	817
Atomnummer:	33	Kokpunkt °C:	616
Atomvikt:	74,91	Densitet g/cm ³ :	5,78

Utseende: Det finns flera modifikationer av As. Den stabila formen vid rumstemperatur är endast delvis metallisk och grå till färgen.

Medelhalt:		Viktigaste mineral:	
- i jordskorpan ppm	3,4	arsenikkis, FeAsS	
- i havsvatten ppb	1,6		

Upptäckt: Arseniks sulfidmineraler var kända av antikens greker, som också sannolikt lyckades isolera metallen.

Mineral och malmer

Arsenik förekommer främst i sulfidiska malmer innehållande basmetaller, särskilt koppar, bly och/eller zink.

De reserver av As som finns i dessa Cu-, Pb- och Zn-malmer liksom också den produktion av As som sker från dessa redovisas i tabellen nedan:

Reserver av As ₂ O ₃ , kton av As ₂ O ₃		Produktion av As ₂ O ₃ , 1994, ton av As ₂ O ₃	
Chile	260	Namibia	2 775
USA	50	Kina	13 000
Kanada	50	Filippinerna	2 000
Mexiko	60	Belgien	2 000
Peru	40	Ryssland	2 000
Filippinerna	40	Chile	6 300
		Mexiko	5 856
Världen totalt	1 000	Världen totalt	38 758

Halter i morän och berggrund i Sverige

	Medianhalt, ppm As	Maximal halt, ppm As	Antal tagna prover
Morän	8	175	15 900
Berggrund:			
Granit	2	16	263
Kalkstenar	12	30	71

Framställning av arsenik

Arsenik framställs till den helt övervägande delen som As₂O₃. Endast en mindre del reduceras till metall. Arsenikoxiden utvinns industriellt uteslutande som en biprodukt vid framställningen av basmetallerna Cu, Pb och Zn ur sina sulfidmalmer.

Vid rostningen av sådana malmer bildas As-oxid som ryker av och uppsamlas, t ex i elektriska stoftkammare. För framställning av elementär As reduceras oxiden med koks. Det är också möjligt att framställa As direkt genom upphettning av arsenikkis utan tillgång till luft. Därvid avgår ele-

mentär As som gas som sedan sublimerar. Notera att kokpunkten är lägre än smältpunkten för As, se ovan.

Användning av arsenik

As har ingen användning som legeringsmetall i stål och betraktas som ett föroreningselement. I likhet med övriga tunga element av samma grupp i periodiska systemet, P, Sb och Bi, försprödar As stål. Det gäller framför allt härdade och anlöpta stål. Speciellt ökar alla dessa ämnen anlöpningsfördensningen som uppstår vid anlöpning kring 500 °C. De normalt förekommande As-halterna i stål, vid skrotbaserad metallurgi med stort inslag av köpskrot genomsnittligt uppgående till 90 ppm, utgör dock inte något problem.

Den helt övervägande delen av As-konsumtionen, ca 90 %, går till kemikalier i industri och jordbruk, t ex impregneringsmedel, bekämpningsmedel och farmaceutika. Endast en mindre del användes för metallurgiska tillämpningar och då endast i icke-järmmetallegeringar, främst Pb-haltiga.

Vad händer med arsenik vid omsmältning av arsenikhaltigt skrot?

Vid omsmältning av As-bärande skrot går praktiskt taget all arsenik till stålet.

Biokemisk funktion

Toxiska effekter vid exponering för låga halter As är väl dokumenterade. Både 3- och 5-värd oorganisk arsenik påverkar t ex mitokondriernas funktion (KemI 10/89). Arsenikbrist har dock observerats i fyra djurarter men är inte känd än så länge hos människa. Enligt WHO (1996) ingår As i gruppen "Potentially toxic elements, some possibly with essential functions".

Tillgänglighet i mark och vatten

I jord och sediment bildar arsenat svårösliga komplex med Ca, Fe, S etc. I väl luftade ytvatten dominerar arsenat (80 %), följt av arsenit (10 %) och mono- och dimetylerade syror (10 %). I syrefattiga vatten och sediment ökar andelen arsenit och andra reducerande former. I Östersjön finns tendens att As förekommer i högre andel i metylerade former (KemI 10/89).

Påverkan av olika förekomstformer

I fosforfattiga vattenmiljöer är arsenat toxisk i mycket låga halter framförallt mot alger. Marina organismer kan syntetisera både fettlösliga och vattenlösliga arsenikorganiska föreningar från oorganisk arsenik. Arsenobetain är den dominerande förening som registrerats både i marina organismer och möjligen även i fisk i sötvattenmiljö. Arsenobetain har relativt låg toxicitet jämfört med oorganiska arsenikföreningar (Landner, 1998).

Effekter på människa

Elementär arsenik anses ogiftig. I föreningar är den trevärda arseniken giftigare än den femvärda (Laveskog et al, 1976). Skador på njurar, lever och immunsystemet samt teratogena effekter är dokumenterade symptom vid arsenikförgiftning. Oorganisk As är känd för att vara cancerogen för människa (WHO, 1996). I djurtester verkar As vanligen inte som direkt cancerogen, men troligen som co-cancerogen (KemI 10/89).

Yrkeshygieniskt gränsvärde finns för arsenik och oorganiska föreningar utom arsenikväte – nivågränsvärde 0,03 mg/m³.

Barium

Fakta om grundämnet:

Symbol:	Ba	Smältpunkt °C:	729
Atomnummer:	56	Kokpunkt °C:	1637
Atomvikt:	137,36	Densitet g/cm ³ :	3,5

Utseende: silvervit, mjuk

Medelhalt:		Viktigaste mineral:
- i jordskorpan ppm	250	- Baryt, BaSO ₄

Upptäckt: Sir Humphry Davy 1808

Mineral och malmer

Den viktigaste råvaran till alla bariumföreningar av teknisk betydelse är baryt (BaSO₄).

Reserver och produktion av baryt framgår av tabell nedan:

Globala reserver av baryt, miljoner ton baryt		Malmproduktion, 1994, kton av baryt	
Marocko	10	Marocko	265
Kina	38	Kina	1500
Indien	30	Indien	510
Kazakstan	8	Iran	225
Thailand	9		140
Kanada	11	Turkiet	140
USA	30		140
		Bulgarien	583
Världen totalt	173	Tyskland	4477
		USA	
		Världen totalt	

Halter i morän i Sverige

	Medianhalt, % Ba	Maximal halt, % Ba	Antal tagna prover
Morän	0,05	0,76	22371

Framställning av barium

Bariummetall framställs ur bariumoxid genom reduktion med aluminium.

Effekten av barium på ståls prestanda

Eventuella spår av barium i stål kan förväntas föreligga som oxidinneslutningar med hänsyn till bariums stora benägenhet att bilda oxider. Inga effekter av barium på ståls egenskaper finns rapporterade.

Användning av barium

Som metall har barium få tekniska användningar. Exempel på sådana är elektriskt ledande beläggningar i elektronik och tändsystem för bilar. Som legeringsämne, 0,05 – 1,2 %, används det i vissa blylegeringar. Vid sulfidmodifiering med kisel-kalcium inom stålmetallurgin, används i vissa fall

Ba som legeringstillsats till Si-Ca, för att sänka ångtrycket för kalcium och därmed minska avgången av detta ämne (13).

Barium används huvudsakligen i form av föreningar, och främst som sulfat. Detta används framförallt som ett fyllmedel med hög densitet vid oljeborring. Andra tillämpningar är i färger och gummi.

Vad händer med barium vid omsmältning av bariumhaltigt skrot?

Barium har stor affinitet till syre. Eventuellt barium i skrotet oxideras därför och övergår i slaggfasen.

Biokemisk funktion

Bariums effekter på hälsa och miljö har sammanställts av WHO (1990). Barium kan bl a substituera för kalcium och därmed påverka nerver och muskler. Barium är inte något väsentligt spårämne för djur och människor och är tydligen inte essentiellt för växter. Den tillgängliga informationen tyder inte på att barium bioackumuleras i någon större utsträckning (RIB, 2003 m m). Lösliga bariumföreningar passerar snabbt tarmvägen och transporteras i plasman till musklerna, där en tillfällig upplagring sker. Utsöndringen sker via avföring och urin (Laveskog et al, 1976).

Tillgänglighet i mark och vatten

I markmiljön är lösligt barium inte särskilt rörligt, eftersom det sker en snabb bildning av svår-lösliga sulfater och karbonater och det sker en stark adsorption till bl a lerpartiklar. I sura jordar är barium lättillgängligt för växter. En möjlig toxicitet hos barium mot växter kan reduceras starkt vid tillsats av kalcium-, magnesium- och svavelföreningar. Antagonistiska effekter mellan dessa ämnen och barium kan förekomma både i växter och mark (Kabata-Pendias, 2001).

Barium förekommer som Ba^{2+} i både sötvatten och marin miljö och bildar det svår-lösliga saltet $BaSO_4$ vid höga sulfatkoncentrationer som t ex i marin miljö. Eftersom sulfatjoner alltid förekommer i överskott i naturliga vatten kommer $BaSO_4$ att begränsa koncentrationen av löst Ba^{2+} , och även i sötvatten kan Ba^{2+} koncentrationen knappast överstiga ca 140 $\mu g/l$ (Sternbeck & Östlund, 1999).

Påverkan av olika förekomstformer

Lösliga bariumsalter är toxiska. Barium är upptagen på flera utländska listor över miljöfarliga ämnen (Sternbeck & Östlund, 1999).

Effekter av barium på akvatiska organismer är sällan studerade. Barium är toxisk mot lägre organismer (bakterier, svampar och alger), men har troligen ingen effekt på marina djur, t ex fisk (WHO, 1990). Enligt "Keiser-metoden" uppvisar barium den lägsta toxiciteten mot vattenloppa *Daphnia magna* vid jämförelse med toxiciteten hos övriga 13 kända studerade spårämnen (Kaiser, 1980).

Effekter på människa

Befintligt underlag tyder inte på att befolkningen i allmänhet riskerar negativa hälsoeffekter till följd av exponering av barium vid dagens belastningsnivåer, medan höga belastningsnivåer av bariumhaltigt damm i arbetsmiljön har visat sig ge upphov till skador på andningsvägarna. Inhalering av bariumföreningar kan ge upphov till baritos, en godartad dammlungesjukdom (Laveskog et al, 1976). Vid de halter som barium normalt förekommer i idag anses risken för hälsoeffekter vara låg (WHO, 1990). Yrkeshygieniskt gränsvärde finns för barium, lösliga föreningar (som Ba) – nivågränsvärde: 0,5 mg/m^3 .

Beryllium

Fakta om grundämnet:

Symbol:	Be	Smältpunkt °C:	1290
Atomnummer:	4	Kokpunkt °C:	2770
Atomvikt:	9,02	Densitet g/cm ³ :	1,848

Utseende:

Medelhalt:

- i jordskorpan ppm 1,5

Viktigaste mineral:

- Beryll $3\text{BeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$

- Bertrandit $4\text{BeO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$

Upptäckt: Vauquelin 1798, den fria metallen framställdes först av Wöhler 1828.

Mineral och malmer

Beryll och bertrandit är de enda kommersiellt betydelsefulla mineralen. Beryll förekommer ofta i isolerade fickor av pegmatiter och brytes då genom handsovring som en biprodukt vid utvinningen av andra mineral såsom fältspat och glimmer.

Malmreserver och malmproduktion framgår av tabell nedan:

Globala reserver av Be, kton Be		Malmproduktion, 1994, ton av Be	
Kina	50	Kina	55
Indien	64	Kazakstan	4
Ryssland	50	Ryssland	32
USA	20	USA	173
Argentina	25	Brasilien	34
Brasilien	140		
Världen totalt	425	Världen totalt	299

Halter i morän i Sverige

	Medianhalt, ppm Be	Maximal halt, ppm Be	Antal tagna prover
Morän	0,4	3,6	16000

Framställning av beryllium

Berylliummalmen förbehandlas i ett antal upplösnings- och utfällningssteg och extraheras slutligen som Be-hydroxid. Denna löses upp i ammoniumbifluorid och kristalliseras som ammonium-fluorberyllat ur vilket Be-fluorid erhålles genom termisk sönderdelning. Fluoriden får reagera med magnesium för att ge Be-metall och Mg-klorid. Den så erhållna Be-svampen smälts under argon och vakuumgjuts för att avlägsna slagg och kvarvarande magnesium. För att ge beryllium fullgoda mekaniska prestanda, framför allt vad gäller formbarhet och seghet, har det varit nödvändigt att utveckla pulvermetallurgiska processvägar.

Effekten av beryllium på ståls prestanda

Stål kan göras utskiljningshärdbara med tillsatser av Be. Exempel härpå är ett patent på ett rostfritt 18 %Cr-8 %Ni-stål med tillsatser av Cu, 1 – 3 %, och Be, 0,02 – 0,2 %, för utskiljningshärdning (14). Vid Be-halter överstigande 0,2 % uppges stålet dock få dålig varmbearbetbarhet. I övrigt finns inga skadliga effekter av små Be-halter på ståls egenskaper rapporterade.

Användning av beryllium

Beryllium är en dyr metall och dess användning betingas därför helt av att hållfasthet, och framför allt E-modul, och specifikt värme är mycket höga relativt densiteten. Den viktigaste tillämpningen av olegerat beryllium är därför i olika strukturkomponenter inom flyg- och rymdteknik, där den unikt höga specifika styvheten är betydelsefull. Användningar där det höga specifika värmets utnyttjas, är värmesköldar och värmesänkor för bromsar för flyg- och rymdfarkoster.

Den mest omfattande användningen av beryllium är dock som legeringsämne, i framför allt koppar och nickel men också i magnesium. Med tillsatser av Be upp till ca 2 % kan hållfastheter på 1300 – 1500 MPa nås hos koppar och nickel. Med små tillsatser av Be kan magnesiums oxidationsmotstånd påtagligt förbättras. Användningen av beryllium-koppar och beryllium-nickel ligger framför allt inom elektronik och elteknik.

Vad händer med beryllium vid omsmältning av berylliumhaltigt skrot?

Berylliums starka benägenhet att bilda oxider gör att det oxiderar och går i slaggfasen.

Biokemisk funktion

Beryllium är starkt humantoxiskt vid främst vid inhalering (Lewis, 1992: Toxicity Profiles, 1992). Beryllium anses ha en inhiberande effekt på vissa enzym, exempelvis fosfatas och fosfoglykomutas (Laveskog et al, 1976). Bland annat så kan Be substituera för Mg^{2+} i enzym och därmed inaktivera dessa (Wulfsberg, 1987).

Det har också visats att beryllium ackumuleras i akvatiska växter (Saroisek & Kosiba, 1993).

Tillgänglighet i mark och vatten

I markmiljön förekommer beryllium huvudsakligen som tvåvärd katjon men förekomsten av komplexjoner – $(BeO_2)^{2-}$, $Be_2O_3^{2-}$, $(BeO)^{6-}$ och $(Be_2O)^{2+}$, är också kända. I alkaliska jordar bildar beryllium anjonkomplex – $Be(OH)CO_3^-$ och $Be(CO_3)_2^{2-}$. Det är känt att beryllium binds lätt till organiskt material. Beryllium anses i allmänhet vara relativt orörligt i markmiljön men lösliga salter som klorider och sulfater förekommer under vissa förhållanden (Kabata-Pendias, 2001). Det finns uppgifter, att i områden som påverkas starkt av försurning har halterna av beryllium i floder och grundvatten ökat, och överskrider tydligt gränsvärdet för beryllium i dricksvatten (Kram et al, 1998).

Kunskapen om hur beryllium uppträder i vattenmiljön är mycket begränsad. Troligen förekommer beryllium som Be^{2+} , $BeOH^+$, $Be(OH)_2^0$ eller BeF^+ i naturliga vatten (Li, 1991; Kram et al, 1998). I havet förefaller biologisk produktion ha stor betydelse för uppträdandet av beryllium.

Påverkan av olika förekomstformer

Lösliga berylliumsalter (mest förekommande som klorider och sulfater) är starkt toxiska både för människor, djur, växter och akvatiska organismer.

Beryllium är upptaget på flera utländska listor över miljöfarliga ämnen (Sternbeck & Östlund, 1999) och finns även i KemI:s begränsningslista (KemI, 1996).

Effekter på människa

Flera hundra fall av akuta lungskador som följd av industriell exponering för beryllium har rapporterats. För berylliumfluorid gäller att en koncentration på $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ luft räcker för att framkalla akuta skador. Exponering för berylliumföreningar kan också ge upphov till hudskador av varierande svårighetsgrad (Browing, 1961). Beryllium anses påverka de flesta organ i kroppen.

Berylliumföreningar kan vid upprepad exponering ge upphov till kronisk berylliosis, en allvarlig dammlungesjukdom, möjligen beroende på överskänslighet hos individen. Kronisk berylliosis har även konstaterats hos personer boende i närheten av berylliumindustrier (Durocher, 1969).

Det finns ett yrkeshygieniskt gränsvärde för beryllium och föreningar (som Be) – nivågränsvärdet: $0,002 \text{ mg}/\text{m}^3$). Enligt IARC (1993) klassas Be som cancerframkallande men anses inte att vara sensibiliserande.

Bly

Fakta om grundämnet

Symbol:	Pb	Smältpunkt °C:	327
Atomnummer:	82	Kokpunkt °C:	1751
Atomvikt:	207,21	Densitet g/cm ³ :	11,34
Utseende: Rent bly har en blåaktigt vit metallyster.			
Medelhalt:		Viktigaste mineral:	
- i jordskorpan ppm	15	Blyglans, PbS	
- i havsvatten ppb	0,003		

Upptäckt: Blymetall kunde framställas från sina mineral tidigt i vår historia och var i användning redan i det gamla Egypten, bl a för prydnadsföremål. Ett av de tidigaste daterade blyföremålen är en staty från 3000 f Kr funnen i området vid Dardanellerna.

Mineral och malmer

Blyglansen, PbS, är det helt dominerande malmmineralet. Brytvärda malmer innehållande mineralet cerrussit, PbCO₃, finns men är få och små jämfört med blyglansstillgångarna. De i särklass största reserverna av bly finns i Australien. Stor brytning av blymalm finns, förutom i Australien, i Kina, USA och Peru men också i Sverige.

Malmreserver och malmproduktion framgår av tabell nedan:

Globala reserver av Pb, Mton Pb		Malmproduktion av Pb, 1994, kton av Pb	
Kina	7	Sydafrika	96
Kasakstan	5,5	Kina	462
Bulgarien	3	Sverige	113
Kanada	4	Kanada	171
USA	8	USA	370
Australien	19	Mexiko	170
		Peru	234
		Australien	486
Världen totalt	68	Världen totalt	2 700

Halter i morän och berggrund i Sverige

	Medianhalt, ppm Pb	Maximal halt, ppm Pb	Antal tagna prover
Morän	23	543	15 900
Berggrund:			
Granit	30	97	263
Kvartsit	28	4 311	186

Framställning av bly

Blymalmen är lätta att anrika till högprocentiga koncentrat. Det vanligaste framställningssättet av metall är att blyglansen, PbS, först dödrosas till ren oxid varvid svavlet avgår som SO₂ och därefter reduceras oxiden med koks till metall i schaktugn. Ett andra sätt är att genomföra rostningen så att sulfiden och den bildade oxiden tillåts reagera med varandra under bildning av blymetall och SO₂.

Användning av bly, speciellt inom stålteknologin

Den enda användningen av Pb som legeringsmetall i stål är i automatstål. Halterna ligger vanligen mellan 0,15 och 0,35 %. Svavellegerade automatstål kan i viss utsträckning ersätta de Pb-legerade stålen. Men faktum är att bly ofta tillsätts de S-legerade materialen för att skapa de bästa friskärande egenskaperna. Särskilt vid finbearbetning vid låga skärhastigheter anses Pb-tillsatser ofta nödvändiga.

Pb betraktas i allmänhet som en förorening i stål och försämrar ibland kritiska egenskaper kraftigt. Sålunda minskar varmbearbetbarheten hos rostfria stål och snabbstål så mycket redan vid små Pb-halter, att begränsningar måste göras. För rostfria stål tillåts vanligen inte mer än 10 ppm Pb och för snabbstål 20 ppm.

Pb-föreningars toxicitet gör att man söker minska användningen av blymetall så mycket som möjligt. Förr pläterades stål ofta med bly i korrosionsskyddande syfte, t ex för bränsletankar till bilar, men det förekommer knappast idag. En annan traditionell tillämpning av Pb är för kabelmantling, men också den minskar.

Den största användningen av Pb är sedan länge i batterier. Den svarar för omkring 75 % av den totala förbrukningen.

Vad händer med bly vid omsmältning av blyhaltigt skrot?

Vid omsmältning av Pb-haltigt skrot ryker praktiskt taget allt bly av och avsätter sig i processfilter i form av Pb-oxider.

Biokemisk funktion

Något behov av bly för enzymaktivitet och metaboliska processer har inte påvisats. Toxiska effekter vid exponering för mycket låga halter är väl dokumenterade. Bly har t ex visats störa bildningen av hemoglobin. Enligt WHO (1996) ingår Pb i gruppen "Potentially toxic elements, some possibly with essential functions". Några djurstudier antyder att Pb i mycket låga halter i fodret kan ha positiva effekter på tillväxt. Enligt WHO kan dock ingen minimal halt av bly i kost rekommenderas tills flera studier genomförts.

Tillgänglighet i mark och vatten

I marken bildas relativt olösliga blyulfat, blyfosfat och blykarbonat. Adsorption till lermineraller, Fe- och Mn-oxider minskar också rörligheten hos Pb. I sura jordar förekommer Pb starkt komplexbunden till organiskt material. Organiska komplex med Pb är normalt mycket svårösliga. I vattenmiljön förekommer Pb huvudsakligen komplexbundet eller adsorberat till partikulärt material och sediment (KemI 10/89, KemI 8/98). Dessa mekanismer minskar drastiskt blyets biotillgänglighet för organismer i mark- och vattenmiljön.

Påverkan av olika förekomstformer

Generellt sett är oorganiska blyföreningar mindre toxiska för organismer i mark- och vattenmiljön än organiska. Toxiciteten för oorganiska Pb-salter i vattenmiljön påverkas i hög grad av en rad omgivningsfaktorer. Generellt sett minskar toxiciteten med hög hårdhet, högt pH och hög salthalt (KemI 8/98). Det får anses som föga troligt att någon generell påverkan av Pb idag förekommer i svenska icke försurade inlandsvatten och de omgivande haven. Resultaten av en omfattande studie av markbiologisk aktivitet, antyder att skogsmarkens surhetsgrad snarare än totalhalten Pb, kan ha en avgörande betydelse för om eventuella effekter har uppstått, eller kan befaras uppstå. Undantag utgör närområden till de största utsläppskällorna för metaller i landet, där höga halter orsakade av tidigare större blyutsläpp, tidvis kan utgöra risk för negativa effekter (KemI 8/98).

Effekter på människa

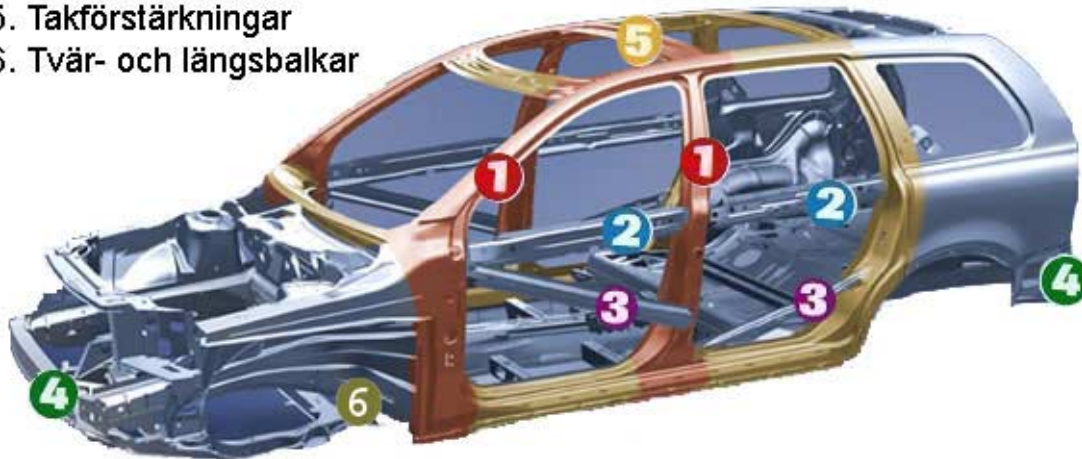
Tillväxthämning, störningar i nervsystemet, anemi, försämring av försvaret mot infektioner samt genetiska skadeverkningar är några dokumenterade symptom från kronisk blyförgiftning (KemI 10/89).

IARC (1987) har bedömt att det finns tillräckliga bevis för att Pb-föreningar är cancerframkallande på varmlodiga djur och otillräckliga bevis när det gäller människa (grupp 2 B).

Yrkeshygieniskt gränsvärde finns för bly och oorganiska föreningar för totaldamm och respirabelt damm (nivågränsvärde: 0,1 mg Pb/m³ respektive 0,05 mg Pb/m³). För organiska blyföreningar (tetraetylblead och tetrametylblead) är nivågränsvärde 0,05 mg Pb/m³ och korttidsvärde 0,2 mg Pb/m³.

Bor

1. A/B-stolpe förstärkningar
2. Dörrförstärkningar
3. Sidokrockskydd
4. Stötfångarsystem
5. Takförstärkningar
6. Tvär- och längsbalkar



Hårdare miljökrav tvingar fordonsindustrin att sänka fordonsvikten för att uppnå lägre bränsleförbrukning. Samtidigt skärps kraven på fordon med bättre säkerhet. Presshärdat borstål ger bilindustrin unika möjligheter att bygga lättare och starkare konstruktioner. Nedan ses en s k B-stolpe (höger) till en Volvo XC90.



Bor

Fakta om grundämnet

Symbol:	B	Smältpunkt °C:	2172
Atomnummer:	5	Kokpunkt °C:	3658
Atomvikt:	10,82	Densitet g/cm ³ :	2,35
Medelhalt:		Viktigaste mineral:	
– i jordskorpan ppm	10	Kernit, Na ₂ B ₄ O ₇ ·4H ₂ O	

Upptäckt: Orent bor isolerades först av H. Davy i England och J. L. Gay-Lussac och L. J. Thénard i Frankrike år 1808.

Mineral och malmer

Bor förekommer i en mängd olika oxidiska mineral, ofta i form av silikater. Det kommersiellt viktigaste av dessa är kerniten, Na₂B₄O₇·4H₂O, eftersom det är mineralet i världens största borfyndighet i orten Boron i Kalifornien.

Malmreserver och malmproduktion framgår av tabell nedan:

Globala reserver av B ₂ O ₃ , Mton		Malmproduktion av B ₂ O ₃ , 1994, kton	
Kina	27	Kina	50
Turkiet	30	Turkiet	370
Ryssland	28	Ryssland	45
USA	57	USA	554
Världen totalt	161	Världen totalt	1 065

Framställning av bor

Bortillsatser i stål görs med ferrobor. Den framställs från boroxid genom reduktion med kisel eller Al-Mg-legering i ljusbågugn. Tillsatsen av järn görs vanligtvis i form stålskrot. Alternativet är järnmalm, men då måste dyrbar reduktionsmetall uppoffras för reduktionen av järnoxiden. Ferrobor tillverkas med en B-halt på 18-20 %.

Användning av bor inom stålteknologin

Bor har en benägenhet att anrikas till korngränser i stål och har som en följd härav fått två viktiga tillämpningar som legeringstillsats.

Många höglegerade material, t ex rostfria stål, får försämrade varmbearbetbarhet vid höga temperaturer på grund av sprickbildning i korngränserna. Det har visat sig att mikrolegering med B i halter på 15-30 ppm påtagligt begränsar sådan sprickbildning. Därför görs bortillsatser till rostfria stål tämligen regelmässigt, för att förbättra varmbearbetbarheten. Av samma skäl görs bortillsatser till varmhållfasta stål för att öka deras duktilitet under krypförhållanden.

Hos snabbstål har små B-halter den rakt motsatta effekten på varmbearbetbarheten och här begränsas därför den tillåtna B-halten till 40 ppm.

Bor höjer hårdbarheten kraftigt hos låglegerade stål. Liksom i den förra tillämpningen krävs endast små tillsatser, ca 20 ppm, för att uppnå denna effekt. Eftersom det endast är fritt B som ger dessa gynnsamma korngränseffekter är det viktigt att undvika bildning av de stabila B-föreningarna, BN och B₂O₃, genom tillräcklig desoxidation med Al och tillsatser av kraftiga nitridbildare, såsom Ti.

Bors hårdbarhetshöjande förmåga har lett till utvecklingen av en särskild ståltyp, de s.k. borstålen, som uppvisar mycket goda mekaniska prestanda i förhållande till sina legeringskostnader.

Vad händer med bor vid omsmältning av borhaltigt skrot?

Vid omsmältning av borhaltigt skrot i ljusbågsugn oxideras bor och övergår helt i slaggfasen.

Biokemisk funktion

För djur och människor tycks inte B vara något väsentligt spårämne. B spelar däremot en viktig roll för vissa växters liv. B är involverat i olika metaboliska processer och man tror att bor spelar sin viktigaste roll vid den cellulära transporten av socker, eftersom borat-polyhydrida sockerkomplex är mer mobila än polära sockermolekyler. I stora delar av världen utgör B ett bristämne. Därför tillförs bor via speciella borhaltiga gödselmedel till skogsmark och vid odling av sockerbeter och oljeväxter (Walterson, 1994).

Tillgänglighet i mark och vatten

Alla lösliga borföreningar hydrolyseras i vatten till borsyra (H_3BO_3) och boratanjon ($B(OH)_4^-$). Bors tillgänglighet för växterna är också beroende av pH. Det är välkänt att kalkning sänker växternas förmåga att ta upp B (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Enligt utförda undersökningar kan man konstatera att B har låg bioackumuleringspotential även i fisk från förorenade områden och vattenväxter ackumulerar B i liten omfattning (Walterson, 1994).

Påverkan av olika förekomstformer

Eftersom borsyra är svagt dissocierad anser man att borsyra torde vara dominerande i vattenmiljön. Lösliga former av bor är lätt tillgängliga för växter, som kan ta upp borsyra och andra borföreningar som finns i markvätska. Det förhållandet att borsyra bildar komplex med polysackarider anses spela en viktig roll i passiv sorption. Adsorption till sediment, aluminium- och järnmineraller samt magnesiumoxider och -hydroxider är den viktigaste fastläggningsmekanismen för både borsyra och boratanjon (Walterson, 1999).

Den akuta toxiciteten hos borsyra och borater mot sötvattenorganismer är relativt låg enligt korttids-tester. Vid låga borhalter har man i några studier observerat positiva effekter på vattenorganismer i form av ökad överlevnad hos fiskägg i fiskodlingen (Walterson, 1994). De låga B-halter som föreligger i sötvatten i Norden kan inte förväntas ge upphov till några skadliga effekter på vattenorganismer.

Effekter på människa

Den dominerande exponeringsvägen för människor och djur är via föda. Lösliga borföreningar i födan ackumuleras normalt inte i kroppen utan det sker en snabb utsöndring med urinen. Borsyra och borater har inte visat mutagena eller cancerogena effekter. I djurförsök har effekterna på testiklar och fertilitet observerats. USEPA (1987) rekommenderar en oral dos på högst 6,2 mg/B/dag för en 70 kg människa för att skydda mot effekter på testiklar (Walterson, 1994).

Med tanke på de låga borhalterna i dricks- och ytvatten samt borfattiga jordar i Norden torde det dagliga intaget i de nordiska länderna ligga i den nedre delen av WHO:s uppskattade intervall på 1-5 mg B.

Hälsoskador med borföreningar kan huvudsakligen uppstå vid olyckshändelser vid yrkesmässig exponering. Det finns yrkeshygieniskt gränsvärde för borax (nivågränsvärdet: 2 mg/m^3).

Indium

Fakta om grundämnet:

Symbol:	In	Smältpunkt °C:	157
Atomnummer:	49	Kokpunkt °C:	2073
Atomvikt:	114,76	Densitet g/cm ³ :	7,286

Utseende: silvervit, mjuk

Medelhalt:

- i jordskorpan ppb 50

Upptäckt: Reich och Richter, 1863

Mineral och malmer

Indium följer ofta sulfidmineral, t ex zinkblände, och finns därför ofta i små halter i zinkmalmer, men också i koppar- och blymalmer. Som en följd har återstoder och slagger från zinkframställning blivit den viktigaste råvaran för indium.

Malmreserver och malmproduktion framgår av tabell nedan:

Globala reserver av In, kton In		In-produktion vid smältverk, 1994, kton av In	
Kina	400	Kina	10
Japan	100	Japan	30
Kanada	700	Belgien	18
USA	300	Frankrike	25
Peru	100	Italien	12
Australien	200	Kanada	40
Världen totalt	2550	Världen totalt	145

Framställning av indium

Då bly avskiljes från zinken vid zinkframställning följer indium blyet. Då bly avdrives från detta råbly stannar indium i den återstående blyoxiden (blyglete). Denna återstod lakas med svavelsyra och olösligt blyulfat filtreras av. Vid upphettning av filtratet i närvaro av zink faller sedan indium ut som svamp.

Effekten av indium på ståls prestanda

Indium används ej som legeringsämne i stål.

Indium medföljande skrot förväntas förgasas effektivt vid stålsmältningen och följaktligen förväntar vi inte att indium uppträder i stål utom möjligen i spårhalter. Inga effekter av spårhalter av indium på ståls egenskaper finns rapporterade. Däremot kan flytande indium i direkt kontakt med stål tränga in i stålets korngränser och orsaka sk smält-metall-försprödning.

Användning av indium

En viktig användning för indium är mjuklod. I blylod tillsätts indium i hållfasthetshöjande syfte. Det används också som basmetall i lod med särskilt låg smältemperatur. Indium-lod, liksom också rent indium, har en speciell tillämpning vid försegling av glas mot metall genom att det väter glas.

För lödning mot Ag-Pd-beläggningar i elektronikapparatur krävs Pb-Ag-In-lod eftersom de konventionella Pb-Sn-loden inte fungerar pålitligt på grund av bildning av en intermetallisk Pd-Sn-fas.

Bildskärmar med flytande kristall (LCD) är den största användningen av indium idag och ökar kraftigt. Det aktiva ämnet är här oxider av indium och indium-tenn. Indium har ett högt tvärsnitt för termiska neutroner och indiumlegeringar används därför i kontrollstavar i kärnkraftverk. Stor uppmärksamhet ges för närvarande åt III-V-halvledare med antingen indium eller gallium som grupp III-element och antimon, arsenik eller antimon som grupp-V-element. En annan tillämpning som kan få stor betydelse är Cu-In-selenid som det fotoelektriska materialet i solceller.

I västvärlden fördelar sig indiums användning enligt följande (1992): beläggningar 6 %, legeringar 25 %, halvledare 8 %, In-Sn-oxider 45 %, annat 16 %.

Vad händer med indium vid omsmältning av indiumhaltigt skrot?

Vid omsmältning av indiumhaltigt skrot kan man räkna med att indiumet helt förgasas, därefter oxideras och uppsamlas i efterföljande filter som oxidpartiklar.

Biokemisk funktion

Indium är knappast något väsentligt spårämne för djur, människor och växter. Ingen information om att indium är essentiellt förekommer i litteraturen. Indium har mycket hög affinitet för s k mjuka ligander (N- och S-ligander) i organiska föreningar (Caravan et al, 1997). Därför är det troligt att indium är starkt biokemiskt reaktivt.

Tillgänglighet i mark och vatten

Indium förekommer framförallt som In (III). I sura lösningar kan indium förekomma i ett antal jonformer, t ex InCl^{2+} och In(OH)^{2+} , vilka faller ut vid pH-värde mellan 5 och 9. Vid pH 9,5 är tydligen In(OH)_4^- mest förekommande. I markmiljön tycks indium vara associerat till organiskt material och adsorberat till järnoxider (Kabata-Pendias, 2001).

I ren vattenlösning torde indium föreligga som In(OH)_2 eller In(OH)_3^0 men i naturliga vatten också som organiska komplex. Den begränsade information som föreligger antyder att indium är starkt partikelaktivt även i vattenmiljön (Sternbeck & Östlund, 1999).

Påverkan av olika förekomstformer

Ekotoxiska effekter av indium är sällan studerade. Det är känt att indium är lätt tillgängligt för några växter i markmiljön. Fysiologiska effekter av indium mot växter är huvudsakligen relaterade till toxiska effekter på rötter (Kabata-Pandias, 2001).

Höga halter av indiumföreningar har visats inhibera tillväxten hos bakterien *Pseudomonas fluorescens* (Anderson & Appanna, 1993). Denna bakterie uppvisade dock även förmåga till avgiftning av indium. Enligt "Keiser-metoden" hamnar lösliga salter av indium mellan tvåvärd kvicksilver- och kadmium föreningar, vilket antyder hög toxicitet mot vattenloppa *Daphnia magna* (Keiser, 1980).

Effekter på människa

Kunskapen om hälsoeffekter av indium är mycket begränsad och är summerad av Nordberg, 1993. Indiums förmåga att inhibera proteinsyntes innebär att avgiftningen av organiska cancerogena ämnen störs, vilket kan innebära att indium indirekt är cancerogen (Fowler et al, 1993).

Järn



Järnpulver och kugghjul tillverkade av järnpulver.



Exempel på produkter av handelsfärdigt stål (stång, band, tråd och grovplåt).

Järn

Fakta om grundämnet:

Symbol:	Fe	Smältpunkt °C:	1536
Atomnummer:	26	Kokpunkt °C:	2750
Atomvikt:	55,84	Densitet g/cm ³ :	7,87

Utseende: silverglänsande vit

Medelhalt: - i jordskorpan 7,1%	Viktigaste mineral: - hematit (blodstensmalm) Fe ₂ O ₃ - magnetit (svartmalm) Fe ₃ O ₄ - limonit Fe ₂ O ₃ ·nH ₂ O - siderit FeCO ₃
------------------------------------	--

Upptäckt: Framställning av järn från malm började omkring 1200 f. Kr. En liten användning av järn med ett ursprung i meteoriter fanns långt innan, från ca 6000 f Kr.

Mineral och malmer

De idag viktigaste järnmalmerna är hematit- och magnetitmalmer med järnhalter upp till 60 – 70 %. I Sverige bryts järnmalm endast i Lapplandsfälten, Kiruna och Malmberget. Huvuddelen av denna består av magnetit men en mindre del i Malmberget är hematit.

Malmreserver och malmproduktion framgår av tabell nedan:

Globala reserver av Fe, miljarder ton Fe		Malmproduktion, 1994, miljoner ton av Fe	
Liberia	0,5	Sydafrika	20,7
Sydafrika	2,5	Kina	71,8
Kina	3,5	Indien	37,4
Indien	3,3	Ryssland	40
Frankrike	0,9	Sverige	10
Sverige	1,6	Ukraina	28
Ryssland och Ukraina	23,5	Kanada	23,8
Kanada	4,6	USA	36,8
USA	3,8	Brasilien	110,2
Brasilien	6,5	Mexiko	7,5
Venezuela	1,1	Venezuela	10,5
Australien	10	Australien	85,1
Världen totalt	65	Världen totalt	519,7

Halter i morän i Sverige

	Medianhalt, % Fe	Maximal halt, % Fe	Antal tagna prover
Morän	2,54	12,9	22371

Framställning av järn

Den helt dominerande metoden att framställa råjärn från malm är masugnprocessen där järnoxiden reduceras med koks i en schaktugn. Processen har varit med länge men har hela tiden vidareutvecklats och har idag en svårslagen effektivitet. Det kolrika råjärnet färskas till stål i syrgasprocesser, huvudsakligen enligt LD-metoden. Ett mycket effektivt system finns sedan lång tid utvecklat för återvinning av stål från förbrukade produkter och av fall från tillverkningen. Detta gör att en

ansenlig del av den globala stålframställningen grundar sig på stålskrot som råvara. Stålmältning med skrot som huvudsaklig råvara sker till största delen i ljusbågugnar. Även vid malmbaserad ståltillverkning används skrot, då som kylmedel. Globalt svarar tillverkningen i ljusbågugn för 33,7 % (2000) av den totala produktionen, medan den i Sverige svarar för 38,1 % (2000). Om man beaktar tillsatsen av skrot i syrgasprocesserna och i kvarvarande martinståltillverkning så kan man uppskatta att ca 45 % av stålproduktionen är skrotbaserad både globalt och i Sverige.

Användning av järn

Järn är huvudbeståndsdelen i alla typer av stål, från olegerade och låglegerade konstruktionsstål, till höglegerade specialstål som rostfria stål och verktygs- och snabbstål. På samma sätt är det huvudbeståndsdelen i alla typer av gjutjärn.

Stålproduktionen i världen uppgick år 2000 till 847 Mton/år. Av den utgjorde legerade stål 65 Mton, dvs 7,6 %. Sveriges stålproduktion uppgick samma år till 5,2 Mton/år. Den svenska andelen legerade stål var 2,8 Mton, dvs 54 %. Globalt har andelen legerat stål under tidsperioden 1990 – 2000 ökat endast marginellt, från 7,0 till 7,6 %, medan den i Sverige ökat betydligt mer, från 42 till 54 %. Hur produktionen av legerat stål relativt hela råstålsproduktionen har förändrats under denna tioårsperiod globalt och i olika delar av västvärlden, Japan och övriga världen illustreras i tabellen nedan.

Andelen legerat stål av råstålsproduktionen

	1900			2000		
	Totalt, Mton	Legerat, Mton	Andel, %	Totalt, Mton	Legerat, Mton	Andel, %
Sverige	4,5	1,9	42,2	5,2	2,8	53,8
Övriga EU	144	15,3	10,6	158	24,7	15,6
USA	89,7	11,3	12,6	101,5	9,7	9,6
Japan	110,3	11,1	10,1	106,4	10,4	9,8
Summa	348,5	39,6	11,4	371,1	47,6	12,8
Övriga världen	422	14	3,3	476,3	17	3,6
Världen	770,5	53,6	7,0	847,4	64,6	7,6

Som legeringsmetall i andra metaller, såsom aluminium, koppar etc, används järn knappast alls. Ofta har i stället järn en ogynnsam inverkan på dessa och betraktas i de fall som en förorening.

Biokemisk funktion

Järn är essentiellt för alla däggdjur. Det ingår i ett flertal enzymssystem och hemoglobin. Järnbrist är det bristtillstånd som är vanligast bland jordens befolkning näst efter proteinundernäring. Järn upplagras i kroppen som ferritin eller hemosiderin i benmärg, lever och mjälte. Absorptionen är beroende på många faktorer: allmäntillstånd, form av järn i dieten, fosfathalt i dieten mm. Man har uppskattat att ca 5 – 10 % (0,6 – 1,5 mg) av födoämnesjärnet absorberas av normalpersoner medan personer med järnbrist absorberar 10 – 20 %. Järn utsöndras i mycket liten utsträckning. Man har uppskattat att en 70 kg:s vuxen man förlorar 0,93 mg/dag (Florkin & Stutz, 1972).

Järn är en av förutsättningarna för klorofyllbildandet och det är även en faktor för kväve- och svavelomsättningen i växten. Växttillgängligheten varierar, vilket medför att bristsymptom kan uppträda även hos växter på jordar med hög järnhalt. Järnbakterier spelar en väsentligt roll i järnets

kretslopp för växter och har dessutom genom oxidationsprocesser skapat stora järnavlagringar av ferrihydrat ur järnhaltigt vatten (sjö- och myrmalmer), (Stålfelt, 1960; Kabata-Pendias, 2001).

Tillgänglighet i mark och vatten

Den generella regeln för rörlighet och fastläggning av järn i miljön är att oxiderande och alkaliska förhållanden gynnar fastläggning av järn, medan det under reducerande och sura förhållanden förekommer järn i högre grad i löst form. I markmiljön antas att järn förekommer huvudsakligen i form av oxider och hydroxider i form av små partiklar eller är associerat till ytskiktet av andra mineraler. I humusskiktet bildar järn dock huvudsakligen organiska komplex med humusämnen (Kabata-Pendias, 2001). Halten av lösliga järnföreningar i naturlig miljö är mycket låg i jämförelse med den totala järnhalten. Lösliga oorganiska former inkluderar Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ och $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$.

Påverkan av olika förekomstformer

Generellt sett är det den fria jonen av Fe som är mest biotillgänglig och därmed kan ha negativa effekter i miljön. Järnklorid (FeCl_3) ingår i listan över miljöfarliga ämnen pga sin toxicitet i laboratorietester (Tema Nord, 1994:643). Järnklorid som löses i vatten ger en sur lösning, därför kan man förmoda att pH-sänkningen spelar en väsentlig roll för toxiciteten i den här typer av tester (Grande, 1970).

Effekter på människa

Större delen av järnet i kosten härrör från spannmålsprodukter i samtliga nordiska länder. Järnrika livsmedel som inälvsmat och magert kött bidrar till en mindre del av kostens järninnehåll. Järnintaget bland vuxna män och kvinnor ligger i genomsnitt mellan 10 och 20 mg/dag (inklusive berikningsjärn), NORD Livsmedel 1996:28.

Det rekommenderade dagliga intaget av järn är 10 mg för vuxna män och 12 – 18 mg för vuxna, menstruerande kvinnor. För stor ansamling av järn i kroppen kan bero på för stor absorption pga metabola sjukdomar eller långvarig användning av stora doser järn i form av supplement. Ansamling av järn i kroppen kan leda till patologiska förändringar i levern och till minskad absorption av andra mineralämnen. Den övre gränsen för dagligt intag av järn över en längre tid är i de nordiska rekommendationerna således satt till 60 mg.

Inhalering av järnoxid i rök- eller dammform kan orsaka s k siderosis hos arbetare inom järn- och stålindustrin. Sjukdomen har beskrivits som en symtomatisk godartad dammlunga. Man påpekar dock att järndammet även innehåller andra komponenter (silikater, fritt kisel samt andra metaller) som kan vara aktiva för uppkomsten av denna sjukdom (Laveskog et al, 1976). Det hävdas även att järnoxiddamm kan orsaka magcancer vid viss yrkesmässig exposition. Djurförsök har däremot inte styrkt uppfattningen att järnoxid är cancerogen (Hueper & Payne, 1962; Gilman, 1962).

Yrkeshygieniskt gränsvärde finns för järnoxid (som Fe), respirabelt damm – nivågränsvärde $3,5 \text{ mg/m}^3$.

Kadmium

Fakta om grundämnet:

Symbol:	Cd	Smältpunkt °C:	321
Atomnummer:	48	Kokpunkt °C:	767
Atomvikt:	112,4	Densitet g/cm ³ :	8,64

Utseende: Silvervit, glänsande.

Medelhalt: Viktigaste mineral:
- i jordskorpan ppb 98 - greenockit CdS

Upptäckt: Stromeyer och Hermann 1817

Mineral och malmer

Kadmium förekommer i naturen tillsammans med zinkblände, ZnS, antingen inlöst eller som greenockit, CdS, på ytan av zinkblände. Som en följd härav utvinnes allt kadmium ur zinkmalm innehållande dessa mineraler. Kadmiuminnehållet i zinksulfiderna ligger genomsnittligt på 0,3 % med en normal variation mellan 0,02 och 1,4 %. Följaktligen styrs kadmiumproduktionen helt av zinkproduktionen.

Malmreserver och malmproduktion framgår av tabell nedan:

Globala reserver av Cd, kton Cd		Cd-produktion vid smältverk, 1994, ton av Cd	
Sydafrika	35	Kina	1282
Kazakstan	25	Japan	2614
Kanada	80	Belgien	1556
USA	70	Tyskland	1145
Mexiko	35	Kanada	2168
Peru	25	USA	1126
Australien	55	Australien	909
Världen totalt	525	Världen totalt	18759

Halter i morän i Sverige

	Medianhalt, ppm Cd	Maximal halt, ppm Cd	Antal tagna prover
Morän	0,10	4,6	6547

Framställning av kadmium

Råmaterial för utvinning av kadmiummetall är kadmiumanrikade återstoder från den pyrometallurgiska behandlingen av olika Zn-malmer och från den elektrolytiska utfällningen av Zn vid raffinering till renzink. Pyrometallurgiskt framställs Cd ur dessa återstoder genom rostning, sintring och reduktion. Rostningen konverterar Cd-mineralen till Cd-oxid som sedan vid sintringen agglomereras. Slutligen reduceras oxiden med kol till metall som avges som ånga. Denna kondenseras förslutet för att undvika återbildning av Cd-oxid. Hydrometallurgiska metoder är också vanliga. Härvid rostas Cd-koncentratet till sulfat eller oxid och dessa löses sedan upp genom lakning i syra

eller vatten. Reduktionen till Cd-metall sker antingen genom utfällning av Cd ur lösningen genom tillsats av Zn-metall, eller genom elektrolytisk utfällning av Cd.

Effekten av kadmium på ståls prestanda

Kadmium används ej som legeringsämne i stål. Inga ogynnsamma effekter av små Cd-halter i stål finns rapporterade.

Användning av kadmium

På grund av sin giftighet är användningen av kadmium idag underkastad stora restriktioner. För speciella användningar används dock kadmium fortfarande. Metalliskt kadmium används framför allt som korrosionsskyddande beläggning på stål, t ex höghållfasta stål i flygplan, men också på aluminium och magnesium. Som legeringsämne har det idag endast en begränsad användning, t ex i vissa speciallod och några kopparlegeringar. Kadmiumföreningar används i torrbatterier, men i minskad omfattning i och med tillkomsten av goda ersättningar för kadmium, och dessutom som pigment och stabilisator i konstruktionsplaster.

1994 fördelade sig användningen av kadmium i USA på olika områden enligt följande: beläggningar 8 %, pigment 10 %, batterier 71 %, plaster mm 5 %, och annat bl.a. legeringar 6 %.

Takten varmed kadmium ersätts av miljövänligare alternativ kan illustreras av följande konsumtionsuppgifter från USA: 2250 ton 1996, 1200 ton 2000 (US Geology Survey, Minerals Commodity).

Vad händer med kadmium vid omsmältning av kadmiumhaltigt skrot?

Vid omsmältning av kadmiumhaltigt skrot kan man räkna med att kadmiumet förgasas på grund av högt ångtryck, därefter oxideras och uppsamlas i efterföljande filter som oxidpartiklar.

Biokemisk funktion

Kadmium binds i organismen främst till SH-grupper i proteiner. Speciellt gäller det lågmolekylära proteinet metallothionein. Dessutom kan kadmium bindas till hemoglobin, albumin och zinkberoende enzymer. Den starka bindningen i njurbarken synes bero på metallthioneinförekomst (Nyholm, 1985, m fl).

Utsöndringen sker till lika delar via avföringen och urin och upplagrat kadmium utsöndras uppskattningsvis 0,01 % per dag. Biologisk halveringstid för människa är troligen flera tiotal år (Friberg, 1971, Nyholm, 1985, m fl).

Enligt WHO (1996) ingår kadmium i gruppen ”Potentially toxic elements, some possibly with essential functions”. Det finns några publicerade studier som antyder att kadmium i låga halter har essentiella egenskaper för varmblodiga djur. Enligt WHO:s bedömning behövs dock flera bevis att kadmium i låga halter har fysiologiskt essentiella egenskaper.

JECFA (Joint Expert Committee on Food Additives) rekommenderar i sin senaste bedömning (1993) att 7 µg Cd/kg kroppsvikt kan betraktas som det maximala veckointaget. Man konstaterar dock att det maximalt angivna intaget inte innefattar någon säkerhetsfaktor (WHO, 1996, Kemi 10/95).

Tillgänglighet i mark och vatten

Adsorption på lermineraler och i mindre grad på järn- och manganoxider anses vara den viktigaste fastläggningsprocessen i marken. pH och redoxpotential styr rörligheten hos kadmium i mark (KemI 10/89; Kabata-Pendias, 2001).

I sötvatten förekommer Cd huvudsakligen i jonform (Cd^{2+}). pH och organiskt material styr huvudsakligen rörligheten hos Cd. I brackvatten- och marin miljö förekommer Cd huvudsakligen som kloridkomplex Cd Cl^+ och CdCl_2 (Zirino & Yamamoto, 1972).

Påverkan av olika förekomstformer

Toxiska effekter av kadmium är väl dokumenterade i litteraturen. Generellt sett är det den fria jonen Cd^{2+} som är mest biotillgänglig och därmed kan ha negativa effekter i miljön. Vid jämförelse av giftigheten hos de mest undersökta spårmetallerna visar det sig att kadmium hamnar bland de mest toxiska metallerna.

I Sverige finns fr o m 1979 förbud mot användning av kadmium för ytbehandling, som stabilisator och som färgämne, och fr o m 1982 finns även förbud mot import av varor, i vilka kadmium använts på något av dessa sätt (KemI 10/89; KemI 10/95).

Effekter på människa

Målorgan för kadmiums toxicitet är njure, lever och lungor (Laveskog et al, 1976, m fl). I Japan har industriella kadmiumutsläpp förorenat miljön och orsakat den så kallade Itai-Itai-sjukdomen. Ris med kadmiumhalter på upp till 1 $\mu\text{g/g}$ gav hos befolkningen upphov till njurskador, vilka under speciella förhållanden påverkade kalcium- och fosforomsättningen med grava skelettförändringar som följd (Friberg, 1971 m fl).

I en studie rörande kadmiumexponering hos kvinnor i Stockholm befanns skaldjur vara en viktig källa till dietärt kadmium. Vidare fanns tecken på att vegetarisk kost hade högre kadmiumhalt än blandkost (Vahter et al, 1991).

Direkta teratogena effekter av Cd förekommer inte pga effektiv placentaspärr. Höga Cd-halter hos modern anses kunna påverka fostren indirekt genom Cd-inducerad brist på koppar (Nilsson & Wagner, 1987).

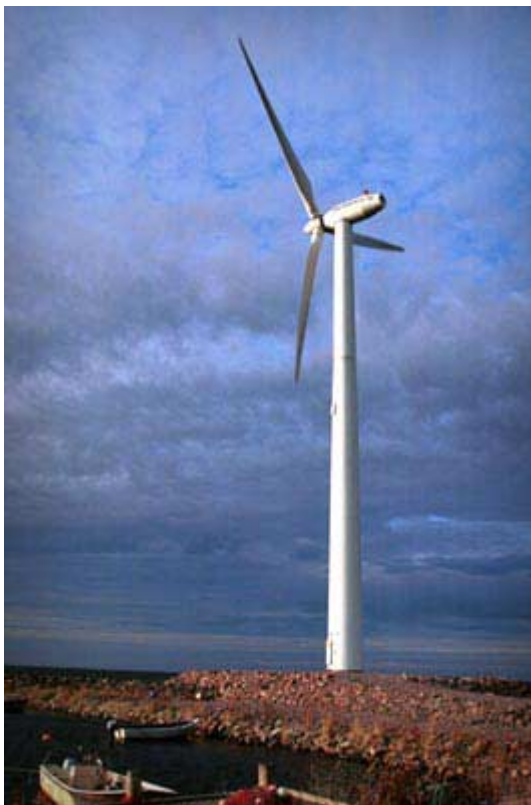
Mångårig industriell exponering för kadmiumoxidrök i koncentrationer på 0,1 mg/m^3 har i flera fall gett upphov till kronisk bronkit och emfysem, ofta i kombination med njurskador (Laveskog et al, 1976, m fl). Exponeringen har dock minskat kraftigt (på 80-talet låg koncentration på 0,005 – 0,010 mg/m^3), (Kemi, 10/95).

Det finns ett yrkeshygieniskt gränsvärde för kadmium och oorganiska föreningar (som Cd) för totaldamm och respirabelt damm (nivågränsvärde: 0,05 Cd/m^3 respektive 0,01 Cd/m^3). Enligt bl a KemI klassas Cd som cancerframkallande.

Kisel



Ferrokisel framställs industriellt genom reduktion av kvarts med kol i ljusbågugn. Järnet tillförs i form av stålskrot eller järnmalmsslig.



Kisellegerad elektroplåt används i elektriska maskiners kärnor för att leda magnetiska flöden. Elektroplåt och komponenter av elektroplåt är en förutsättning för miljövänlig och effektiv elkraft. *Foto: Vattenfall*

Kisel

Fakta om grundämnet

Symbol:	Si	Smältpunkt °C:	1410
Atomnummer:	14	Kokpunkt °C:	2477
Atomvikt:	28,06	Densitet g/cm ³ :	2.33
Utseende:	Kristallin kisel är gråaktig med metallisk lyster.		
Medelhalt:		Viktigaste mineral:	
– i jordskorpan %	28	– Kvarts	

Upptäckt: Berzelius reducerade 1823 kaliumkiselhexafluorid till kisel i form av ett amorft mörkt pulver.

Mineral och malmer

Kisel är efter syre det vanligast förekommande ämnet i jordskorpan med en genomsnittlig halt av 28 %. Det är normalt bundet som SiO₂ eller silikat. En ganska stor del av detta föreligger som stora fyndigheter av kvartsit och kvartssand, och det är dessa som utgör råvaran för framställning av kiselprodukter. Stora tillgångar av kvarts finns i många länder jorden runt, och man kan med rätta påstå att reserverna närmast är oändliga. Därför finns heller inga specifika uppgifter om reservernas storlek.

Produktionen av ferrokisel framgår av tabell nedan:

Produktion av ferrokisel 1994, kton	
Sydafrika	99
Kina	1 040
Kasakstan	450
Frankrike	84
Island	67
Norge	400
Ryssland	500
Ukraina	400
USA	323
Brasilien	239
Världen totalt	4 161

Produktionen av ren kisel tas ej upp här eftersom det inte används i ståltillverkning.

Framställning av kisel, speciellt som legeringsämne i stål

Ferrokisel framställs industriellt genom reduktion av kvarts med kol i ljusbågugn vid badtemperaturer på ca 2000 °C. Det nödvändiga järnet tillförs genom tillsatser av stålskrot eller järnmalmsslig i ugnen. FeSi tillverkas i några standardiserade sorter med 45, 66 och 75 % Si.

Kiselmangan är en annan Si-bärande förlegering som användes vid ståltillverkning. Den framställs i ljusbågugn genom karbotermisk reduktion av kvarts och MnO-rika slaggar från tillverkningen av högkolhaltig FeMn. Kiselmangan håller normalt 20-30 % Si.

Kalciumsilicid är en annan Si-haltig förlegering, vanligen med 40-60 % Si, som ofta används för modifiering av sulfider vid desoxidationen av stål.

Effekten av kisel på ståls prestanda

Även om kiselätade stål idag är sällsynta och till stor del har ersatts av de aluminiumtätade stålen så fördesoxideras dessa senare regelmässigt med kisel. Av skäl som redovisas i manganavsnittet så sker denna desoxidation tillsammans med Mn. Den här behandlingen leder till Si-halter i stålet på 0,2-0,5 %.

I många fall tillsätts emellertid Si ovanför dessa nivåer för att uppnå speciella effekter hos stålet. Sålunda används ibland Si-legering i härdade och anlöpta stål för att göra dem anlöpningströga och därmed nå högre hållfasthet. Rostfria stål för högttemperaturändamål legeras ofta med Si för att öka oxidationsmotståndet. I andra rostfria stål tillsätts Si för att ge korrosionsmotstånd i våta, mycket aggressiva miljöer.

Användningen av Si i kiseljärn i form av plåt för elektriska transformatorer kan nog utnämnas till den viktigaste specifika legeringstillämpningen av Si. Man kan säga att Si-legeringen här är avgörande för att ge stålet de önskade magnetiska egenskaperna på följande sätt:

- Si ökar det elektriska motståndet och minskar därigenom virvelströmsförlusterna i transformatorplåten.
- Stålets magnetiska egenskaper påverkas så att de magnetiska hysteresförlusterna minskar.
- I texturerad transformatorplåt måste Si-halten överstiga ca 3 % så att stålet blir ferritiskt vid alla temperaturer och saknar austenit/ferrit-omvandling. Endast därigenom kan den slutliga skarpa texturen uppnås vid slutglödning vid en hög temperatur.

Användning av kisel

Kisel i metallisk form förbrukas till ca 2/3 i form av FeSi och ca 1/3 som ren Si. Si i ren form används till största delen i aluminiumindustrin som legeringsämne och i den kemiska industrin. FeSi:s användning är inom stålindustri och gjuterier.

Vad händer med kisel vid omsmältning av kiselhaltigt skrot?

Vid omsmältning av Si-bärande skrot i ljusbågsugn oxideras Si och övergår i slaggsfasen.

Biokemisk funktion

Enligt WHO (1996) ingår Si i gruppen "Trace elements that are probably essential". Den biokemiska funktionen hos Si är dock fortfarande inte klarlagd. Essentiella effekter har observerats hos varmblodiga djur (kyckling, råttor) och även hos ett flertal växtarter. Bristsymptom hos högre djur och högre växter finns beskrivna i litteraturen. Inga data finns dock för att uppskatta Si-behov hos människa (WHO, 1996, Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Tillgänglighet i mark och vatten

Generellt kan sägas att Si är mest rörlig i alkaliska jordar och vid närvaro av organiskt material i t ex sediment i vattenmiljön. I sura jordar formar silikat- och fosfatjoner olösliga utfällningar vilka fastlägger flera andra katjoner (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Påverkan av olika förekomstformer

Löslig Si (huvudsakligen som kiselnsyra H_4SiO_4 i kolloidal form) ökar fastbindning av flera spårmetaller, t ex Co, Ni och Zn till lerpartiklar. I litteraturen finns uppgifter att Si inhiberar skadliga effekter av As och Ge liksom inneboende fytotoxicitet hos Al (Kabata & Pendias, 1992).

Effekter på människa

Liksom när det gäller andra essentiella ämnen kan exponering för höga halter Si orsaka negativa effekter. Den mest beskrivna toxiska verkan är silikos hos yrkesexponerade individer. Cancerogena effekter vid inandning av asbestfiber var tidigare ett allvarligt hälsoproblem (WHO, 1996). Yrkeshygieniskt gränsvärde finns för kvarts (SiO_2), respirabelt damm (nivågränsvärde: $0,1 \text{ mg/m}^3$) och för asbest (nivågränsvärde $0,2 \text{ fibrer/ml}$).

Kobolt



Skärverktyg i volfram-kobolt-karbid, sk. hårdmetallskär.



Kuggbearbetningsverktyg med hög kobolthalt.

Kobolt

Fakta om grundämnet

Symbol:	Co	Smältpunkt °C:	1495
Atomnummer:	27	Kokpunkt °C:	2870
Atomvikt:	58,93	Densitet g/cm ³ :	8,90
Utseende:	Silverblå, glänsande.		
Medelhalt:		Viktigaste mineral:	
- i jordskorpan ppm	20	Skutterudit (Co,Ni)As ₃	
- i havsvatten ppm	3*10 ⁻⁶	Chloantit (Ni,Co)As ₃	
		Koboltglans CoAsS	
		Linnéit Co ₃ S ₄	

Upptäckt: Koboltmineral användes redan i antiken för blåfärgning av glas och keramik. Den svenske kemisten Georg Brandt undersökte "färgkobolterna" och visade att kobolt är ett grundämne, tidigare i regel förväxlat med vismut. Han var också den förste som framställde kobolt i ren form. Det skedde 1735 vid Bergskollegiums laboratorium i Stockholm.

Mineral och malmer

Co ingår ofta tillsammans med Ni i ekonomiskt viktiga malmer. De ingående mineralerna är sulfider och/eller arsenider. Det finns viktiga Ni-Co-malmer av magmatisk typ i Sudbury i Kanada och i Kambaldadistriktet i Australien. De ekonomiskt mest betydelsefulla fyndigheterna är de sedimentära Cu-Co-malmerna. Hit hör främst gruvorna i Zaires och Zambias kopparbälte. I Sverige finns flera fyndigheter men ingen av dem är idag brytvärdig.

Malmreserver och malmproduktion framgår av tabell nedan:

Globala reserver av Co, Mton Co		Malmproduktion av Co, 1994, ton Co	
Zaire	2 000	Marocko	400
Zambia	360	Sydafrika	350
Indonesien	25	Zaire	3 274
Finland	23	Zambia	2 639
Ryssland	140	Finland	200
Kanada	45	Ryssland	3 300
Kuba	1 040	Kanada	4 333
Nya Kaledonien	230	Brsilien	400
		Kuba	1 141
		Australien	2 100
		Nya Kaledonien	1 000
Världen totalt	3 966	Världen totalt	19 447

Halter i morän och berggrund i Sverige

	Medianhalt, ppm Co	Maximal halt, ppm Co	Antal tagna prover
Morän	19	93	15900
Berggrund:			
Granit	13	140	263
Basiska bergarter	84	237	192

Framställning av kobolt

Av Co-haltiga sulfidmalmer smältes en skärsten. Enligt INCO-processen krossas skärstenen och genom magnetisk separation avskiljs en fraktion som innehåller sligens Ni, Co och platinametaller. I en elektrolytisk behandling separeras sedan dessa metaller.

Från vittringsmalmerna utlakas Co i form av lösningar. Ur dessa fälles Co som oxalat eller hydroxid. Efter glödning till oxid reduceras denna till Co-pulver med vätgas.

Effekten av kobolt på ståls prestanda

Kobolts användning som legeringsmetall i stål är begränsad. Den viktigaste tillämpningen är i snabbstål. I vissa specialsorter tillsätts den i halter upp till 12 % i syfte att höja materialets varmhårdhet.

Vid bestrålning med neutroner i kärnkraftreaktorer bildas isotopen ^{60}Co . Den är en stark γ -strålare med en halveringstid på 5,27 år. För att minimera strålningsproblemen i samband med avställning av kärnkraftreaktorer och omhändertagande av uttjänta komponenter ställs därför mycket strikta krav på tillåtna Co-halter i material avsedda för den aktiva delen av en reaktor.

Användning av kobolt

Den volymmässigt största användningen av Co är i Co-baslegeringar. Av dessa är ställiterna baserade på Co-Cr och Co-Cr-W och med relativt hög C-halt samt Co-baslegeringarna för högtemperaturändamål de dominerande och de viktigaste. Ställiterna används främst för verktyg och hårdbeläggning av ytor. Högtemperaturlegeringarna har i stort samma användningsområde som superlegeringarna på Ni-bas, men utgör vanligen ett bättre val än Ni-legeringarna då särskilt stora krav ställs på korrosionshårdighet vid höga temperaturer.

Av de ferromagnetiska grundämnena har Co den högsta Curie-temperaturen, 1150 °C, och har därigenom fått en betydelsefull tillämpning i olika typer av permanentmagnetiska legeringar, t ex Al-Ni-Co och legeringar med sällsynta jordartsmetaller, främst samarium.

Co utgör bindefasen för hårdämnena i hårdmetall och är därmed en annan viktig användning.

Av de här nämnda tillämpningarna svarar Co-baslegeringarna för ca 40 %, magnetlegeringarna för ca 10 %, och hårdmetall för ca 10 %. Av resten utnyttjas ca 15 % som legeringsämne i stål och andra legeringar och ca 25 % till övrigt, främst katalysatorer.

Vad händer med kobolt vid omsmältning av kobolthaltigt skrot?

Vid omsmältning av Co-haltigt skrot behålles allt kobolt i stålet.

Biokemisk funktion

Co i låga halter är viktig för människor och djur. I vitamin B₁₂ är kobolthalten 4,4 %. Vitamin B₁₂ är nödvändig för bildning av röda blodkroppar i benmärgen (Enghag, 1999). Co i fri form är essentiellt för bl a gräsätande djur, som kan syntetisera vitamin B₁₂. Flera bristsjukdomar hos boskap på grund av för låg halt av Co i födan är kända. Kobolts essentialitet för gröna alger och mikroorganismer är välkänd men är inte klarlagd för högre växter. Man kan i högre växter finna vitamin B₁₂, som förmodligen upptagits från mikroorganismer i jorden (Laveskog, 1976, Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Tillgänglighet i mark och vatten

Rörlighet och därmed biotillgänglighet av kobolt påverkas starkt av förekomst av manganoxider och pH. I sur miljö är Co relativt rörlig men på grund av dess höga sorption till mangan- och järnoxider, liksom även till lerpartiklar, finns det naturligt låga halter av Co i löslig form. Även makroelement såsom kalcium och magnesium motverkar upptag och omsättning av Co i miljön. Förekomst och typ av organiskt material påverkar starkt rörligheten hos Co. Organiska Co-komplex är kända för sin rörlighet och biotillgänglighet för växter. Co kan ackumuleras i höga halter i växter i mineraliserade områden. Dessa växter har ofta utvecklat tolerans mot kobolt.

Påverkan av olika förekomstformer

Generellt sett är det den fria jonen Co^{2+} som är mest biotillgänglig och därmed kan ha negativa effekter i miljön. Vid jämförelse av giftigheten hos de mest undersökta spårmetallerna visar det sig att Co hamnar relativt långt bortom mitten i en serie med avtagande toxicitet.

Den starka affiniteten till mangan- och järnoxider begränsar biotillgängligheten av Co. Allmänt sett är risken liten för att halterna av löst Co i Sverige når eller överskrider nivåer, som framkallar toxiska effekter i mark- och vattenmiljön. I närheten av större industriella utsläpp kan det dock inte uteslutas att redan befintliga Co-halter, orsakade av tidigare större utsläpp, kan påverka växter och djur negativt. Ingen negativ påverkan har dock kunnat konstateras, som entydigt kan kopplas till förhöjda Co-halter i dessa områden (Walterson, 1998).

Effekter på människa

Generella symptom på kronisk toxicitet vid exponering för koboltsalter är förändringar i blodet i form av bl a anemi som påvisats i olika djurförsök (Laveskog et al, 1976). Metalliskt Co som inandas i stora mängder kan ge upphov till lungskador med ödem och blödningar. Koboltmetall samt dess oxid och sulfid tillhör den grupp av ämnen som inom EU klassas som inte cancerogena även om vissa djurförsök möjligen kan antyda det. Till samma resultat kom the International Agency for Research into Cancer (IARC), men substanserna gavs observationsstatus med en svag misstanke om att möjligen vara cancerframkallande. Yrkeshygieniskt gränsvärde finns för kobolt och oorganiska föreningar – nivågränsvärde $0,05 \text{ Co mg/m}^3$. Ämnena klassas som sensibiliserande.

Koppar



Stål legerat med koppar, bildar efter en tids exponering under vissa korrosiva förutsättningar ett jämnt och tätt oxidskikt på ytan.

Sådana rosttröga stålsorter (s k Corten stål) har främst kommit till användning i industrikonstruktioner och skorstenar, men även i konstverk och fasadutsmyckningar.

Koppar

Fakta om grundämnet

Symbol:	Cu	Smältpunkt °C:	1083
Atomnummer:	29	Kokpunkt °C:	2545
Atomvikt:	63,55	Densitet g/cm ³ :	8,94
Utseende:	Metallisk, gulbrun lyster		
Medelhalt:		Viktigaste mineral:	
- i jordskorpan ppm	35	kopparkis, CuFeS ₂ , kopparglans CuS ₂ , malakit, Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃ azurit Cu ₂ (OH) ₂ (CO ₃) ₂	

Upptäckt: Gedigen koppar var i bruk redan i förhistorisk tid. Den första kända användningen går tillbaka till 5000 f Kr.

Mineral och malmer

Brytvärda kopparmalmer innehåller vanligen sulfidiska kopparmineral. Det vanligaste av dessa är kopparkis. Det finns också betydande malmer med oxidiska kopparmineral. De största reserverna av koppar finns i Chile och USA. Brytningen av kopparmalm är likaledes störst i dessa båda länder.

Malmreserver och malmproduktion framgår av tabell nedan:

Globala reserver av Cu, Mton Cu		Malmproduktion, 1994, kton av Cu	
Zaire	10	Sydafrika	184
Zambia	12	Zambia	384
Indonesien	11	Kina	396
Kasakstan	14	Indonesien	334
Polen	20	Iran	118
Ryssland	20	Kasakstan	202
Kanada	11	Mongoliet	119
USA	45	Fillipinerna	116
Chile	88	Polen	377
		Portugal	130
		Ryssland	448
		Kanada	617
		USA	1 796
		Chile	2 220
		Mexiko	305
		Peru	365
		Australien	416
		Papua Nya Guinea	206
Världen totalt	302	Världen totalt	9 387

Halter i morän och berggrund i Sverige

	Medianhalt, ppm Cu	Maximal halt, ppm Cu	Antal tagna prover
Morän	14	400	15 900
Berggrund:			
Granit	10	89	263
Basiska bergarter	59	388	192

Framställning av koppar

De anrikade koncentraterna av sulfidiska kopparmalmer innehåller normalt 20 – 30 % Cu. Dessa reduceras i två steg till en råkoppar, s.k. ”blisterkoppar”. I det första smältes och oxideras Cu-koncentratet genom tillförsel av syreanrikad luft till en skärsten med reducerat innehåll av S och Fe. I det andra steget överföres den smälta skärstenen till en konverter och där oxideras resten av svavlet till SO₂, och kvarvarande järn förslaggas. Därefter renas först kopparn i en smältprocess från återstående S och O. Anoder gjuts och dessa renas slutligen genom elektrolys.

De oxidiska malmerna lakas med svavelsyra och en kopparsulfat-svavelsyralösning erhålles. Ur denna faller metallisk Cu, vanligen genom elektrolys, men ibland genom reduktion av Cu²⁺ till Cu med stålskrot.

Effekten av koppar på ståls prestanda

Koppar betraktas av hävd som ett föroreningselement i stål. Som sådant tillförs det stålet via kopparhaltigt köpskrot. Detta leder dock i praktiken aldrig till halter över ca 0,5 %. Vid kraftig oxidation av stålet vid värmningen kan smält Cu avskiljas från oxiden, som kan tränga in i austenitkorngränserna och ge upphov till dålig varmbearbetbarhet. Med dagens kunskap om fenomenet och modern processteknik, utgör de aktuella Cu-halterna vid skrotbaserad ståltillverkning inget problem. Det går också att se möjligheter att reducera eller eliminera problemet även vid högre Cu-halter, framför allt genom ändrad processgång, t ex minskad oxidation vid värmningen.

Stål legeras endast undantagsvis med Cu. Sålunda tillsätts Cu upp till max ca 1,0 % för att höja korrosionshårdigheten, i kolstål i de s.k. korrosionströga stålen och i rostfria stål för att öka korrosionsmotståndet, framför allt i svavelsyra. I några stålsorter har det också utnyttjats för att ge höjd hållfasthet genom utskiljningshärdning, t ex det martensitiska rostfria stålet, 14-4PH.

Vad händer med koppar vid omsmältning av kopparhaltigt skrot?

Vid omsmältning av Cu-haltigt skrot behålles all koppar i stålet.

Biokemisk funktion

Cu ingår som en viktig beståndsdel i olika enzymer och andra äggviteämnen. Alla levande organismer behöver en viss tillgång till Cu. För liten tillgång kan leda till bristsymptom, medan koppar i alltför stora doser kan ge andra negativa effekter. Olika organismer är olika känsliga för såväl brist som överskott på Cu. Ju högre en organism står i näringskedjan desto större förmåga har den att reglera kopparupptaget. Detta leder bland annat till att haltförhöjningar, i områden som erhållit stora koppartillskott, i första hand registreras hos växter och lägre djur. I exempelvis muskelvävnaden hos fisk finner man sällan eller aldrig förhöjda Cu-halter ens i vattenområden med höga kopparhalter i vattnet (Landner & Lindeström, 1999).

Tillgänglighet i mark och vatten

Koppars tillgänglighet för det biologiska livet beror på en rad faktorer. Betydelsefulla faktorer är t ex förekomst av organisk substans och lermineral, med vilka koppar bildar komplex, tillgången på oxider och hydroxider med bl a järn och mangan som binder Cu, samt pH som påverkar kopparföreningarnas stabilitet. I vattenmiljön utgör hårdheten en viktig faktor genom att en riklig förekomst av kalcium- och magnesiumjoner leder till att dessa konkurrerar med Cu-jonen om bindningställena på cellmembranens yta (Landner & Lindeström, 1999).

Påverkan av olika förekomstformer

Generellt sett är det den fria, hydratiserade jonen Cu^{2+} som är den kemiska form, som är mest biotillgänglig för organismer. Genom att Cu gärna bildar komplex med organiska föreningar, försvåras upptaget av Cu i gröda, som växer på jordar med en hög halt av organiska ämnen, t ex humus. I sådana jordar kan därför kopparbrist lätt uppstå. På motsvarande sätt är risken mindre för negativa effekter av Cu i vatten, som är rika på organisk substans, jämfört med näringsfattiga och klara vatten (Landner & Lindeström, 1999).

Allmänt sett är risken liten för att Cu-halterna i svenska marker, sjöar, vattendrag och kusthav skall nå eller överskrida de nivåer som framkallar störningar på växter och djur i mark- och vattenmiljön. I begränsade mark- och vattenområden, till exempel i närheten av större industriella eller kommunala kopparutsläpp, kan det dock inte uteslutas att redan befintliga Cu-halter, orsakade av tidigare större kopparutsläpp, kan påverka växter och djur negativt. I närheten av landets äldre gruvor och smältverk har sådan påverkan konstaterats (Landner & Lindeström, 1999).

Effekter på människa

Negativa effekter av Cu hos befolkningen i Sverige är historiskt sett ytterst sällsynta trots att kopparsulfat i höga doser under lång tid använts som kräkmedel. Förhöjt kopparintag hos befolkningen kan förekomma i områden där dricksvattnet är hårt eller har lågt pH-värde och tappvattenrören är utförda av Cu. Det är dock inte sannolikt att så höga Cu-halter uppkommer i dricksvattnet att någon risk för konsumenterna (inklusive spädbarn) skulle föreligga. Ett FN-anknutet expertorgan har nyligen deklarerat att risken för hälsoeffekter till följd av kopparbrist bedöms vara större än till följd av alltför höga intag av Cu (Landner & Lindeström, 1999)

Yrkeshygieniskt gränsvärde finns för koppar och oorganiska föreningar (nivågränsvärde för totaldamm: 1 mg/m^3 och för respirabelt damm: $0,2 \text{ mg/m}^3$).

Krom



Kroms mest betydelsefulla användning inom stålindustrin är som legeringstillsats i rostfria stål och i olika typer av högttemperaturlegeringar. Vid kromhalter överstigande 12 % bildas ett passiverande ytskikt som ger rostskydd. De rostfria stålen innehåller mellan 12 % och 30 % krom.



Kullager av kromlegerat stål.

Krom

Fakta om grundämnet

Symbol:	Cr	Smältpunkt °C:	1903
Atomnummer:	24	Kokpunkt °C:	2 642
Atomvikt:	52,00	Densitet g/cm ³ :	7,14
Utseende:	Blåvit metall		
Medelhalt:		Viktigaste mineral:	
- i jordskorpan: ppm	100	Kromit FeCr ₂ O ₄	
- i oceanerna: ppm	2*10 ⁻⁴		

Upptäckt: Sibiriens röda bly, mineralet krokoit, ett blykromat, upptäcktes av Lehmann och Pallas på 1760-talet. Metallen renframställdes 1797 av Nicolas-Louis Vanquelin i Paris.

Mineral och malmer

Krom förekommer relativt vanligt i jordskorpan, 100 ppm. Det enda krommineral som idag är ekonomiskt betydelsefullt är kromit, FeCr₂O₄. De krommalmer som bryts håller höga Cr-halter. Genomsnittet ligger på ca 30 %. De i särklass största fyndigheterna finns i Sydafrika.

Malmreserver och malmproduktion framgår av tabell nedan:

Globala reserver av Cr, Mton		Malmproduktion, 1994, kton Cr-malm	
		Madagaskar	
		Sydafrika	
Sydafrika	295	Zimbabwe	90
Zimbabwe	43,5	Indien	3 599
Indien	18,1	Kasakstan	517
Kasakstan	39,6	Turkiet	1 022
Finland	8,9	Albanien	2 020
		Finland	700
		Ryssland	223
		Brasilien	573
		Världen totalt	143
			360
Världen totalt	420,2		9 620

Om vi antar en genomsnittshalt på 29 % Cr i malmerna, så blir världsproduktionen av Cr-metall 2,8 Mton. Världsproduktionen av FeCr var 1994 3,5 Mton motsvarande 2,0 Mton Cr.

Halter i morän och berggrund i Sverige

	Medianhalt, ppm Cr	Maximal halt, ppm Cr	Antal tagna prover
Morän	48	389	15 900
Berggrund:			
Granit	169	1 837	263
Basiska bergarter	264	1 023	192

Framställning av krom, speciellt som legeringsämne i stål

För framställning av Cr-legerade stål används inte Cr-metall som legeringstilläts utan uteslutande ferrokrom. I den tidigare processtekniken för tillverkning av lågkolhaltigt rostfritt stål var tillgång på lågkolhaltig FeCr en förutsättning. Med dagens teknik med färskning av den rostfria stålsmältan i AOD-konverter kan billigare högkolhaltig FeCr inte bara accepteras utan är att föredra.

Den högkolhaltiga ferrokromen framställs i ljusbågugnar i en karbotermisk process där reduktionsmedlet är koks. Framställningen är energikrävande; 3500 – 4000 kWh åtgår per ton FeCr. I Sverige finns ferrokromtillverkning vid Vargön Alloys.

Framställning av Cr-metall i solid form sker genom siliko- eller aluminotermisk reduktion av Cr_2O_3 . Vid förkromning av föremål utfälles Cr-metallen genom elektrolys i lösningar med Cr-salter.

Effekten av krom på ståls prestanda

Kroms användning som legeringsmetall i stål grundar sig på tre effekter:

- (i) kroms hårdbarhetshöjande förmåga
- (ii) kroms förmåga att bilda tunna, täta ytskikt av Cr-oxidtyp som passiverar ytan i våta, korrosiva miljöer och som vid förhöjd temperatur ger stålet motstånd mot oxidation
- (iii) kroms förmåga att bilda stabila karbider

I seg- och sätthärtningsstål är Cr ett normalt förekommande legeringsämne för att ge dessa en tillfredställande hårdbarhet. Cr-halterna ligger i området 0,5 – 3,0 %.

Verktys- och snabbstål legeras nästan genomgående med Cr i halter från ca 1 till 13 %. Också här utnyttjas Cr för att höja hårdbarheten. För många sorter av dessa stål är utskiljning av legerade karbider vid anlöpningen viktig, för att ge stålen sekundärhårdnande vid anlöpningen, anlöpnings-tröghet och en hög varmhårdhet. Cr liksom andra karbidbildande ämnen bidrar till detta. Verktysstål för kallformning med hög Cr- och C-halt, omkring 12 respektive 2 %, bildar primära Cr-karbider och ger materialet bra nötningsmotstånd, samtidigt som Cr-halten gör det rostfritt.

Kroms betydelsefullaste och största användning är som legeringstilläts i rostfria stål och i olika typer av högttemperaturlegeringar. Vid Cr-halter överstigande 12 % bildas på stålytan ett passiverande skikt som ger rostskydd. De rostfria stålen har därför ett Cr-innehåll från 12 % och upp till maximalt ca 30 %. Det finns idag en rik flora av olika sorter av rostfria stål med mycket varierande egenskaper och användningsområden. Mikrostrukturen utgör den vanligaste indelningsgrunden av dessa stål: Ferritiska, martensitiska, austenitiska och ferrit-austenitiska (duplexa) rostfria stål. De austenitiska stålen är den dominerande ståltypen. De förhållandevis nya duplexa stålen uppvisar den kraftigaste tillväxten som en följd av att de kombinerar hög hållfasthet och korrosionshårdighet, samtidigt som de relativt sett har ett lågt legeringsinnehåll.

Cr-innehållet ger de rostfria stålen god beständighet mot angrepp i korrosiva miljöer vid höga temperaturer. De rostfria stålen har därför en bred användning i olika högttemperaturlämpningar. Speciella rostfria högttemperaturstål har också utvecklats, ofta med legeringstilläts av Al och/eller sällsynta jordartsmetaller. Nickelbaslegeringar för högttemperaturlämpningar legeras av samma skäl regelmässigt med Cr.

Användning av krom

Den dominerande delen, 78 %, av framställd FeCr och Cr-metall går till rostfria stål och högttemperaturlegeringar, medan 8 % går till övriga ståltyper. Resten används bl a till speciallegeringar och förkromning.

Vad händer med krom vid omsmältning av kromhaltigt skrot?

Huvuddelen av Cr-innehållet i skrot behålls i stålet vid omsmältning i ljusbågugn. Man brukar räkna med 95 %.

Biokemisk funktion

Cr är en livsnödvändig essentiell metall. Kroms betydelse som mikronäringsämne hos människa och djur har man känt till i ca 40 år. Cr är nödvändig för en optimal ämnesomsättning. Eftersom Cr är ett livsnödvändigt spårämne för ett flertal organismer, har växter, djur och människor utvecklat system för att reglera upptagningen av detta. Ju högre en organism står i näringskedjan, desto större förmåga har den att reglera upptaget av Cr. Hos t ex fiskar och fåglar är regleringen så effektiv att någon onormalt hög upplagring sällan sker ens vid exponeringar för höga kromhalter (Walterson, 1999). Krombrist finns beskriven hos människa, apa, råtta och mus. Vid alltför stor tillförsel kan krom orsaka skada på organismer, bl a växter och djur i mark- och vattenmiljön.

Tillgänglighet i mark och vatten

Upptagningen av Cr liksom andra metaller i levande organismer styrs i hög grad av en mångfald omgivningsfaktorer, vilka ytterst bestämmer spårmetallernas rörlighet. En ökad surhetsgrad i både mark- och vattenmiljön ökar i allmänhet andelen fri metall och därmed biotillgängligheten med ökad giftverkan som följd. Trevärd Cr är mycket lite rörlig i mark även i sur miljö. Vid pH 5,5 finns det fortfarande i utfälld form i marken (Walterson, 1999).

Sexvärd Cr är mycket mindre stabil än trevärd i både mark- (Kabata-Pendias & Pendias, 1992) och vattenmiljön, vilket bekräftades vid undersökningar i fält. Emitterade sexvärda Cr reducerades snabbt till trevärd (70 – 100 %) i recipienten nära utsläppspunkten (Walterson, 1992).

Påverkan av olika förekomstformer

Sexvärd Cr tycks allmänt sett vara giftigare än trevärd, framför allt beroende på dess höga rörlighet över biologiska membran och starka oxidationsförmåga. Mikroorganismer spelar sannolikt en stor roll vid reduktion av sexvärd Cr till trevärd (Walterson, 1999). Vattnets hårdhet tycks spela större roll för giftverkan av trevärd Cr än sexvärd Cr. Vid jämförelse av giftigheten hos de mest undersökta spårmetallerna visar det sig att Cr hamnar vid, eller något bortom, mitten i en serie med avtagande toxicitet (Sternbeck & Östlund, 1999).

Cr-halten i Sveriges mark, vatten och djur ligger allmänt sett på en sådan nivå, att det inte föreligger någon risk för negativa effekter. Undantag från denna generella bild utgör närområden till de största utsläppskällorna för metaller i landet, där höga halter, orsakade av tidigare större kromutsläpp, tidvis kan utgöra risk för negativa effekter (Walterson, 1999).

Effekter på människa

Inga indikationer finns på att människor i Sverige skulle utsättas för alltför stor exponering för Cr via inandning av omgivningsluft, via intag av dricksvatten och övriga födoämnen eller annan exponering, till exempel rostfria implantat i kroppen. Vid längre hudkontakt med kromföreningar eller med material där Cr ingår kan emellertid allergiska reaktioner uppträda. Dessa tycks enligt försök endast uppträda med sexvärd Cr. Människor som har utvecklat kromallergi har tendens att bli överkänsliga för andra metaller, huvudsakligen nickel och kobolt (Walterson, 1999). IARC (1990) har bedömt krom(VI) föreningar som cancerframkallande för människa (grupp 1). Yrkeshygieniskt gränsvärde finns för kromater (Cr^{6+}) – nivågränsvärde: 0,02 mg/m³ luft.

Kvicksilver

Fakta om grundämnet:

Symbol:	Hg	Smältpunkt °C:	-38,87
Atomnummer:	80	Kokpunkt °C:	357
Atomvikt:	200,6	Densitet g/cm ³ :	13,55

Utseende: silvervit vätska

Medelhalt:	Viktigaste mineral:
- i jordskorpan ppb 80	- cinnober HgS
- i havsvatten ppb 0,03	

Upptäckt: känt sedan ca 1500 f. Kr.

Mineral och malmer

Alla viktigare kvicksilverfyndigheter bryts enbart för sitt innehåll av kvicksilver och malmmineralet är alltid cinnober, den röda kvicksilversulfiden.

Malmreserver och malmproduktion framgår av tabell nedan:

Globala reserver av Hg, kton Hg		Malmproduktion, 1994, ton av Hg	
Kina	11,5	Algeriet	414
Kirgizistan	7,5	Kina	466
Turkiet	3	Kirgizistan	449
Ryssland	6,5	Tadjikistan	80
Slovenien	10	Finland	104
Spanien	76	Ryssland	60
USA	3	Spanien	661
Mexiko	5	Ukraina	173
		USA	15
Världen totalt	130	Världen totalt	2456

Halter i morän i Sverige

	Medianhalt, ppb Hg	Maximal halt, ppb Hg	Antal tagna prover
Morän	20	190	426
Berggrund	4		

Framställning av kvicksilver

Malmen i form av styckemalm, eller mer sällan anrikad slig, rostas i retortrar. Därvid sublimerar kvicksilversulfiden och sulfidågan reagerar med syre till svaveldioxid och metallånga, som sedan kyls och kondenserar till flytande kvicksilver, i ett från luft förslutet system.

Effekten av kvicksilver på ståls prestanda

Som en följd av att kvicksilver förgasas fullständigt vid stålframställningen och har en försumbar löslighet i fast järn, torde man kunna räkna med att det inte förekommer i stål, knappast inte ens i spårhalter.

Däremot är det väl känt att flytande kvicksilver i direkt kontakt med stål, särskilt om detta är utsatt för dragpåkänningar, kan penetrera in i stålet efter korngränserna – s k smält-metall-försprödning – och åstadkomma ett mycket sprött brott. Det har uppmärksammats att sådan försprödning också kan uppstå om stål är i kontakt med en vätska kontaminerad av kvicksilversalter (15), som en följd av att kvicksilvret i sådana salter kan reduceras till metall genom utbytesreaktion med en oädlare metall, t ex järn.

Användning av kvicksilver

På grund av sin giftighet är användningen av kvicksilver idag underkastad stora restriktioner. För speciella användningar används dock rätt stora mängder kvicksilver fortfarande. Det används som katodmaterial vid elektrolytisk framställning av klorgas, i glödlampor och lysrör, strömbrytare till instrument och i amalgam för tandfyllningar. Den tidigare omfattande användningen i torrbatterier torde idag praktiskt taget ha upphört, eftersom goda ersättningsmaterial har utvecklats.

1994 fördelade sig användningen av kvicksilver i USA på olika områden enligt följande: elteknik och elektronik 23 %, elektrolytisk framställning av klorgas 32 %, instrument 18 %, annat 27 %.

Takten varmed kvicksilver ersätts av miljövänligare alternativ kan illustreras av följande konsumtionsuppgifter från USA: 436 ton 1995, 400 ton 1999 (US Geology Survey, Minerals Commodity).

Vad händer med kvicksilver vid omsmältning av kvicksilverhaltigt skrot?

Vid omsmältning av kvicksilverhaltigt skrot kan man räkna med att kvicksilvret helt förgasas.

Biokemisk funktion

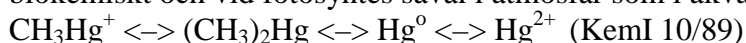
Olika observerade toxiska effekter avspeglar i vilken form kvicksilver förekommer (elementärt Hg, oorganiska och organiska föreningar). Oorganiska föreningar förekommer i jonform som Hg^+ och Hg^{2+} .

Oorganiskt Hg upplagras huvudsakligen i njurarna. Organiska Hg-föreningar (t ex metoxyetylkvicksilver och fenylkvicksilver) bryts ned i kroppen till oorganiskt Hg som ansamlas i njurarna. Hjärnan visar hög affinitet för metylkvicksilver och för kvicksilverånga (KemI 10/89 m fl). Absorption av metylkvicksilver anges uppgå till 90 – 95 % (WHO, 1996).

Enligt WHO (1996) ingår kvicksilver i gruppen ”Potentially toxic elements, some possibly with essential functions”.

Tillgänglighet i mark och vatten

Transformation till metylkvicksilver spelar den viktigaste rollen i Hg-cykeln i ekosystemet. Hg binds hårt till organiskt material i mark och sediment (Kabata-Pandias, 2001; Naturvårdsverket, 1991, m fl). Oorganiska Hg-föreningar metyleras abiotiskt i närvaro av metylcobalamin ($\text{B}_{12}\text{-CH}_3$) och biotiskt med hjälp av enzymer. Organiska Hg-föreningar kan bildas och brytas ned kemiskt, biokemiskt och vid fotosyntes såväl i atmosfär som i akvatisk miljö:



Påverkan av olika förekomstformer

Metylkvicksilver är den giftigaste organiska kvicksilverföreningen och har orsakat tidigare många allvarliga förgiftningsfall (Laveskog, 1976, m fl). Hg (I) – föreningar anses vara mindre toxiska än Hg(II)-salter. Calomel (Hg_2Cl_2) har använts tidigare som komponent i medicin (WHO, 1996).

Kvicksilver och kvicksilverföreningar är upptagna på de flesta listor över miljöfarliga ämnen (KemI 10/89, m fl).

Effekter på människa

Inandning av höga koncentrationer Hg-ånga kan medföra lungskador (KemI 10/89). Målorgan för de olika kvicksilverföreningarnas toxicitet är njure, nervsystem, hud och fostret. Utsöndring av metylkvicksilver sker mycket långsamt, huvudsakligen via avföring.

Den dominerande exponeringsvägen för människor och djur är via föda. FAO/WHO Expert committee on Food Additives (WHO, 1996) rekommenderar en oral dos av totalt kvicksilver på högst 5 µ/kg kroppsvikt och vecka och inte mer än 3,3 µg/kg per vecka för metylkvicksilver (dvs organiskt kvicksilver). Det anges att 1 % av total kvicksilver intas via dricksvatten och 84 % från fast föda. Som exempel kan nämnas att kvicksilverhalten i fisk kan utgöras av metylkvicksilver till mellan 20 och 85 %.

Yrkeshygieniskt gränsvärde finns för kvicksilver, alkylföreningar (som Hg), kvicksilver, föreningar utom alkyl – (som Hg) och kvicksilver, ånga – nivågränsvärde: 0,01; 0,03 respektive 0,03 mg/m³.

Mangan



För att tillverka hållbara och samtidigt lätta och spänstiga cykelramar, används höghållfasta stål legerade med bl a mangan och molybden.



Mangan ingår i stål för bergborrapplikationer.

Mangan

Fakta om grundämnet

Symbol:	Mn	Smältpunkt:	1244
Atomnummer:	25	Kokpunkt °C:	1962
Atomvikt:	54,94	Densitet g/cm ³ :	7,44
Utseende:	Silvervit metall		
Medelhalt:	Viktigaste mineral:		
- i jordskorpan ppm	950	Pyrolusit, brunsten MnO ₂	
- i oceanerna ppm	1*10 ⁻⁴	Hausmannit Mn ₃ O ₄ m fl oxidiska mineral	

Upptäckt: Mineralet pyrolusit, brunsten, är känt sedan antiken. Avgörande insatser för klarläggande av brunstens kemi gjordes av C. W. Scheele. Metallen mangan isolerades 1774 av J. G. Gahn i Falun, och Gahn står som mangans upptäckare.

Mineral och malmer

Mangan är vanligt förekommande i jordskorpan, 950 ppm. Det finns också betydande mängder av ämnet, s k noder, på botten i djuphaven. Dessa noder är dock inte brytvärda, trots att Mn-innehållet uppskattas till 700 miljoner ton. Vanliga malmmineral är pyrolusit eller brunsten, MnO₂ och hausmannit, Mn₃O₄. Som manganmalmer betecknas malmer med minst 35 % Mn. Halter överstigande 50 % är ej ovanliga.

Malmreserver och malmproduktion framgår av tabell nedan:

Globala reserver av Mn-malm, Mton Mn		Malmproduktion, 1994, kton Mn	
Gabon	45	Gabon	720
Sydafrika	370	Sydafrika	1 153
Kina	40	Kina	2 100
Indien	24	Indien	560
Ukraina	135	Ukraina	894
Brasilien	21	Brasilien	1 000
Australien	26	Australien	953
Världen totalt	684	Världen totalt	7 944

Halter i morän och berggrund i Sverige

	Medianhalt, % MnO	Maximal halt, % MnO	Antal tagna prover
Morän	0,055	1,1	15 900
Berggrund:			
Granit	0,06	0,27	263
Basiska bergarter	0,17	0,42	192

Framställning av mangan, speciellt som legeringsämne i stål

Den helt dominerande delen av den brutna Mn-malmen reduceras till ferromangan för användning vid ståltillverkning. En mindre del går till framställning av ren Mn-metall. Ferromangan med 75 % Mn tillverkas i regel genom elektrisk smältning och kolreduktion i lågschaktugn. Tillverkning av lågkolhaltigt ferromangan sker genom silikotermisk reduktion med ferrokiselmangan. Manganmetall framställs genom elektrolys av mangansulfatlösning. Idag framställs ingen ferromangan i Sverige. I Norge finns en betydande tillverkning som 1990 uppgick till 260 000 ton.

Effekten av mangan på ståls prestanda

Vid stålmältning tillsätts Mn i form FeMn eller annan legering regelmässigt i samband med stålets Si-desoxidation. Mn-tillsatsen gör att de vid desoxidationen bildade slaggerna blir flytande och därmed lättare avskiljs från det flytande stålet. Dessutom minskas syreaktiviteten i stålbadet och syrehalten i stålet sjunker som en följd därav. Detta desoxidationsförfarande leder till Mn-halter i det färdiga stålet på 0,5 – 1,0 %.

Det är vanligt att låg- och olegerade C-stål legeras med Mn ovanför dessa haltnivåer, upp till 1,5 – 1,7 %. Man utnyttjar därvid mangans förmåga att sänka temperaturen för austenit-ferrit-omvandlingen och samtidigt förtröga den, dvs öka stålets hårdbarhet. I ferrit-perlitiska konstruktionsstål, både olegerade och mikrolegerade, ger sådan Mn-legering kornförfining och därigenom både högre hållfasthet och seghet. Mn har dessutom förmågan att öka halten av perlit och samtidigt göra den mer utspädd på cementit hos dessa stål. För mediumkolhaltiga stål, som bygger sin hållfasthet till stor del på perlit, kan man som en följd härav genom legering med Mn och reduktion av C-halten höja stålets seghet och samtidigt bibehålla stålets hållfasthet. Mangans hårdbarhetshöjande förmåga utnyttjas i enklare sorter av seg- och sätthärdningsstål.

Mn-tillsatser som primärt görs för desoxidationen har ytterligare en viktig funktion i stålet. Detta gällde särskilt innan dagens effektiva svavelreningsmetoder vid ståltillverkning hade tillkommit. Mn binder effektivt svavel i stålet som mangansulfid, MnS. Därigenom förhindras den försämrade varmbearbetbarhet som brukar kallas rödskörhet att uppträda, genom att lättsmältande järnsulfid, FeS, ej kan bildas.

Ett tidigt utvecklat stål med hög halt av Mn är Hadfield-stålet med 13 % Mn och 1,2 % C. Det kännetecknas av ett mycket kraftigt deformationshårdnande och har därför funnit sin användning som slitgods.

Mn har också, i sin egenskap av austenitbildare, en användning i austenitiska rostfria stål som en billig ersättning till Ni. Till dags dato har denna användning varit relativt obetydlig, i varje fall västvärlden.

Användning av mangan

Den helt dominerande delen av den brutna Mn-malmen vidareförädlas till FeMn och används som sådan i stålframställningen som desoxidationsmedel och legeringsmetall. Mer än 95 % av all konsumerad Mn framställs som FeMn och används vid ståltillverkning. En mindre del, ca 5 %, framställs som ren Mn-metall. Som sådan används den som legeringsmetall i många typer av Al-legeringar samt i specialmässing och manganbronser. De används också för tillverkning av speciella Mn-kemikalier.

Vad händer med mangan vid omsmältning av manganhaltigt skrot?

Vid omsmältning av Mn-bärande skrot i ljusbågsugn oxideras Mn och övergår praktiskt taget helt i slaggsfasen.

Biokemisk funktion

Mn är ett väsentligt spårelement i levande organismer. Mest känd är dess roll i fotosyntesen. Det enzym som omvandlar vatten till syre innehåller en grupp av fyra manganatomer, som utnyttjar sin benägenhet att uppträda i olika oxidationsstadier och därvid binda olika kvantiteter syre (Enghag, 1999). Manganbrist har observerats i många djurarter men är inte känd än så länge hos människa. Några möjliga fall av manganbrist hos människa finns dock beskrivna i litteraturen (WHO, 1996).

Tillgänglighet i mark och vatten

I markmiljön förekommer Mn huvudsakligen i form av oxider och hydroxider, vilka har formen av beläggning på andra markpartiklar. Mn formar ett antal enkla och komplexa joner i markvätskan och även ett flertal olika oxider. Mn vid sidan om Fe och Ca fyller en mycket viktig funktion för transport och omvandling av ett flertal spårmetaller även i vattenmiljön. Genom främst medfällning (i form av hydroxidflockar) minskar biotillgänglighet av spårmetaller hos sedimentlevande djur. Detta har verifierats vid ett flertal undersökningar i recipienter till järn- och stålindustrier (Walterson, 1997).

Påverkan av olika förekomstformer

Enligt de få data som finns från laboratorieförsök med vattenlevande organismer, kan den biotillgängliga fria jonen Mn^{2+} betraktas som moderat toxisk (Bergqvist, 1983). Uppmätta halter av löst Mn i vattenmiljön är betydligt lägre än de koncentrationer där toxiska effekter kan förväntas (ref. i Walterson, 1997).

Effekter på människa

Mn som emitteras vid brytning och malmbearbetning kan ge upphov till neurologiska skador. Symptomen vid fullt utvecklad manganism liknar den som uppkommer vid Parkinsons sjukdom. Denna form av kronisk manganförgiftning har varit känd i mer än 100 år. Man har även rapporterat hög frekvens av lunginflammation hos arbetare som exponerats för manganpartiklar (Fristedt, 1981). I äldre litteratur rapporteras om en förhöjt frekvens av lunginflammation även hos befolkning som kommit i kontakt med manganhaltig rök från ett ferromanganverk (Laveskog et al, 1976).

Hygieniska gränsvärden för arbetsmiljö finns för Mn och oorganiska föreningar (som Mn). Nivågränsvärde för totaldamm är 1 mg/m^3 och för respirabelt damm $0,5 \text{ mg/m}^3$.

Molybden



Mätstation inom olja- och gasindustri. Rörledningar och rördelar av molybdenlegerat duplex rostfritt stål.



Molybdenlegerade rostfria rör i värmeväxlare (under tillverkning).



Molybdenlegerat stål används även för hydraulikapplikationer.



Molybden

Fakta om grundämnet

Symbol:	Mo	Smältpunkt °C:	2 617
Atomnummer:	42	Kokpunkt °C:	4 825
Atomvikt:	95,9	Densitet g/cm ³ :	10,28
Utseende: Ljus, glänsande. Vanligen grått pulver.			
Medelhalt:		Viktigaste mineral:	
- i jordskorpan ppm	1,5	Molybdenglans MoS ₂	
- i oceanerna ppb	1		

Upptäckt: Peter Jakob Hjelm reducerar oxiden till en metall med hög kolhalt 1781 sedan C. W. Scheele renframställt och beskrivit oxiden MoO₃. Hjelm ger metallen namnet molybden.

Mineral och malmer

Molybden förekommer sparsamt i jordskorpan, 1,5 ppm. Det enda Mo-bärande malmmineral av vikt är molybdenglans, MoS₂. Den i särklass största Mo-fyndigheten i världen är Climax och Henderson i Colorado, USA, med en MoS₂-halt av 0,7 %. Den enda Mo-fyndigheten av betydelse i Europa finns i Norge.

Malmreserver och malmproduktion framgår av tabell nedan:

Globala reserver av Mo, kton Mo		Malmproduktion, 1994, kton av Mo	
Kina	500	Kina	21,4
Kasakstan	130	Ryssland	4,5
Ryssland	240	Kanada	9,5
Kanada	450	USA	46,8
USA	2 700	Chile	16
Chile	1 100	Mexiko	2,6
Peru	140	Peru	3
Världen totalt	5 510	Världen totalt	109,7

Framställning av molybden, speciellt som legeringsämne i stål

Slig innehållande MoS₂ rostar till Mo-oxid. För framställning av ferromolybden, som är råvaran för legering av stål med Mo, reduceras denna oxid i en metallotermisk process. Mo-oxiden blandas med pulver av aluminium, kiseljärn och järn varvid den reduceras av Al och Si till Mo-metall som legerar sig med Fe till FeMo.

Vid framställning av ren Mo-metall renas den tekniska Mo-oxiden som fås vid rostningen, först genom upplösning i ammoniak och därefter genom termisk sönderdelning av det erhållna ammoniummolybdatet. Reduktionen av denna högre Mo-oxid brukar göras med vätgas.

Effekten av molybden på ståls prestanda

I hårdbarhetshöjande syfte används Mo tämligen vanligt i seg- och sätthärtningsstål, normalt i halter mellan 0,2 och 0,5 %. Mo förskjuter, speciellt tillsammans med B, ferritomvandlingen kraftigt mot längre tider utan att påtagligt påverka bainitomvandlingen. Hårdbara Mo-B-stål har därför kunnat utvecklas, som ger god kombination av hållfasthet och seghet till relativt små legeringskostnader.

I verktygsstål används Mo för att genom utskiljning av fina Mo-karbider vid anlöpningen ge förhöjd hårdhet genom sekundärhårdnande och därigenom också högre varmhållfasthet. I Mo-legerade snabbstål och högkolhaltiga verktygsstål bildas primär M_6C (eller M_2C som senare övergår i M_6C), som bidrar till dessa materials goda nötningsmotstånd. Mo har här samma funktion som W, men är betydligt billigare, vilket har inneburit att Mo i stor utsträckning har ersatt W i dessa material. I dessa stål förekommer Mo i halter upp till maximalt ca 10 %.

För att höja de rostfria stålens motstånd mot framför allt punkt- och spaltkorrosion legeras de med Mo. Genom molybdens benägenhet att i stål bilda intermetalliska faser begränsas denna möjlighet till halter understigande ca 8 %. Det lägst legerade syrafasta stålet SS 2343 (AISI 316) innehåller 17 % Cr, 12 % Ni och 2,5 % Mo.

Användning av molybden

Den helt övervägande delen av framställt Mo utnyttjas som legeringsämne. Det anges att endast 15 % används för tillverkning av kemikalier och annat. Användningen av Mo i form av FeMo eller som ren metall fördelar sig på följande områden:

- Konstruktionsstål 33 %
- Verktygsstål 7 %
- Rostfria stål 31 %
- Gjutjärn 6 %
- Superlegeringar och renmetall 8 %

Vad händer med molybden vid omsmältning av molybdenhaltigt skrot?

Vid omsmältning av Mo-bärande skrot i ljusbågugn behålles praktiskt taget allt Mo i stålet.

Biokemisk funktion

Mo är ett essentiellt spårämne i levande organismer. Mo behövs för den katalytiska funktionen hos enzymen xantinoxidas, aldehydoxidas och sulfitoxidas. I växter och bakterier ingår Mo i flera viktiga enzymssystem, bl a nitrogenas och nitratreduktas. Mo har därigenom en avgörande betydelse för all kväveomsättning i naturen. Mo har visat sig också vara ett nödvändigt mikronäringsämne för normal tillväxt hos fytoplankton i sötvattenmiljö.

Tillgänglighet i mark och vatten

Mo har ganska unik position bland andra mikronäringsämnen genom sin låga löslighet i sur miljö. Den ringa tillgängligheten av Mo i mycket sur miljö är en bidragande orsak till den låga kvävefixeringen hos växter och mikroorganismer. Vid ökat pH ökar rörligheten hos Mo. I alkaliska jordar är Mo lätt biotillgängligt pga hög aktivitet hos molybdat (MoO_4^{2-}) och under reducerande förhållanden genom bildning av lösliga tiomolybdat, t ex MoS_4^{2-} , $MoO_2S_2^{2-}$ (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). I vattenmiljön uppträder Mo vid neutralt och svagt alkaliskt pH-intervall som löslig MoO_4^{2-} och vid lägre pH som $HMoO_4^-$. Makroelement såsom kalcium, fosfor och magnesium hindrar starkt upptag och omsättning av bl a Mo i miljön (Walterson, 1999).

Påverkan av olika förekomstformer

Mo är lätt biotillgängligt främst i hexavalent löslig form och därmed kan vid höga halter olika negativa effekter uppstå. Den akuta toxiciteten mot vattenlevande organismer är dock låg (Walterson, 1999).

Effekter på människa

Symptom på molybdenbrist har observerats bl a hos får och kycklingar men sällan hos människa. Giktliknande symptom har rapporterats hos befolkningsgrupper i områden med höga Mo-halter i jorden. Överskott av Mo kan störa balansen mellan Cu och Mo och kan leda till störningar av kopparmetabolismen. Förhöjda Mo-halter komplexbinder koppar och kroppen utarmas på livsviktiga kopparhaltiga enzymer (ref. i Walterson, 1999).

Yrkesmässig exponering för Mo kan ge effekter på lungor (dammlunga) samt upphov till värk i leder och rygg samt huvudvärk. Yrkeshygieniskt gränsvärde finns för Mo, metall, och svårslösliga föreningar. Nivågränsvärde för totaldamm är 10 mg/m^3 och för respirabelt damm 5 mg/m^3 . Mo finns inte bland de ämnen som IARC granskat med avseende på cancerogena effekter (ref. i Walterson, 1999).

Nickel



Euromynten är tillverkade av en nickelbas-legering.



Kugghjul av nickellegerat stål.

Nickel

Fakta om grundämnet

Symbol:	Ni	Smältpunkt °C:	1 453
Atomnummer:	28	Kokpunkt °C:	2 732
Atomvikt:	58,69	Densitet g/cm ³ :	8,90
Utseende:	Silvervit, glänsande.		
Medelhalt:		Viktigaste mineral:	
- i jordskorpan ppm	80	Pentlandit (Ni,Fe) ₉ S ₈	
- i oceanerna ppm	1-6*10 ⁻⁴	Garnierit (Ni,Mg) ₆ (OH) ₈ Si ₄ O ₁₀	

Upptäckt: Axel Fredrik Cronstedt upptäckte år 1751 grundämnet nickel i malm från Loos i Hälsingland.

Mineral och malmer

Genomsnittshalten av nickel i jordskorpan anges till 80 ppm. Magmatiska sulfidmalmer kan vara Ni-haltiga och förekommer då normalt som mineralet pentlandit (se ovan) i Ni-förande magnetkis FeS. Kopparkis i form av kopparkis CuFeS₂ ingår också ofta i betydande mängder. Kobolt kan också finnas liksom platinametaller vilket ökar malmens värde. Vissa vittringsmalmer eller lateritmalmer är Ni-förande. Ni-mineralet är då normalt garnierit (se ovan).

I vår närhet bryts Ni-malmer i Finland och Norge.

Malmreserver och malmproduktion framgår av tabell nedan:

Globala reserver av Ni, kton Ni		Malmproduktion, 1994, kton av Ni	
Sydafrika	2 500	Sydafrika	30,1
Kina	730	Kina	36,9
Indonesien	3 200	Indonesien	81,2
Finland	80	Finland	6,8
Grekland	450	Grekland	18,8
Ryssland	6 600	Makedonien	4,6
Serbien och Montenegro	160	Norge	3,3
Ukraina	90	Ryssland	212
Kanada	6 200	Ukraina	2,5
Brasilien	670	Kanada	188,1
Kuba	18 000	Brasilien	20,1
Australien	2 200	Kuba	30,2
Nya Kaledonien	4 500	Dominikanska republiken	30,8
		Australien	79
		Nya Kaledonien	97,3
Världen totalt	47 380	Världen totalt	870,2

Halter i morän och berggrund i Sverige

	Medianhalt, ppm Ni	Maximal halt, ppm Ni	Antal tagna prover
Morän	16	204	15 900
Berggrund:			
Granit	7	301	263
Basiska bergarter	71	351	192

Framställning av nickel, speciellt som legeringsämne i stål

Nickelmetall framställs främst som karbonylnickel enligt Mondprocessen eller som elektrolytnickel enligt Outokumpus ”flash smelting process”. I Mond-processen behandlas Cu-Ni-slig i en schaktugn så att en skärsten bestående av Cu-Ni-sulfid bildas. Skärstenen rostas till oxid. Kopparn avlägsnas genom lakning i svavelsyra och återstoden reduceras till ett orent Ni-pulver. Detta behandlas med CO och flyktig Ni(CO)₄ bildas, som sedan vid svag värme sönderdelas och ett rent Ni-pulver bildas.

I ”flash smelting”-processen blåses sligen via brännare in i ugnen tillsammans med syrgas och en skärsten bildas. Denna males och löses upp och genom elektrolys av lösningen utfälls ren nickel i form av katodplattor.

Effekten av nickel på ståls prestanda

Inom stålområdet är nickels största och viktigaste användning som legeringsämne i de rostfria stålerna. Den kanske mest kända tillämpningen där är som austenitbildande ämne i de austenitiska rostfria stålerna. Men de duplexa liksom de lågkolhaltiga martensitiska rostfria stålerna kräver också tillsatser av Ni för att ge den önskade slutstrukturen. Ni-tillsatserna höjer emellertid tydligt också korrosionshårdigheten i dessa material, även om den i första hand härrör från Cr- och Mo-legering. Framför allt ger austenitiska stål med hög Ni-halt bra motstånd mot klorid-spänningskorrosion, men hårdigheten mot punkt-, spalt-, och allmätkorrosion höjs också med Ni-halten.

Ni används också ofta för att öka hårdbarheten hos stål och förekommer framför allt i de mer kvalificerade sorterna av seg- och sätthårdningstål. Segheten hos ferritiska och martensitiska stål förbättras genom Ni-tillsats och därför används Ni ofta också av detta skäl.

Användning av nickel

De tre helt dominerande användningarna av Ni är:

- Rostfria stål och andra legerade stål
- Ni-legeringar och övriga icke-järn-legeringar
- Förnickling

Dessa områden svarar för ca 95 % av Ni-förbrukningen och fördelar sig med omkring 70 % på rostfria och övriga stål, 20 % på Ni-legeringar och 5 % på förnickling.

Av Ni-legeringarna är de s k superlegeringarna för högtemperaturändamål och Ni-baslegeringarna för mycket korrosiva miljöer de viktigaste. Till den senare gruppen hör t ex Hastelloy C 276 med 54 % Ni, 16 % Cr, 5 % Fe, 16 % Mo och 4 % W.

Av övriga legeringar kan här nämnas Monel (Ni och 37 % Cu), som är korrosionshändig i saltvatten, myntmetall som innehåller 25 % Ni och 75 % Cu, samt Invar (Fe och 36 % Ni) med mycket liten termisk utvidgning.

Vad händer med nickel vid omsmältning av nickelhaltigt skrot?

Vid omsmältning av Ni-haltigt skrot behålls allt nickel i stålet.

Biokemisk funktion

I litteraturen finns flera uppgifter om nickels essentiella egenskaper, men för närvarande ”klassificeras” nickel som ”troligen livsnödvändig”. I mikroorganismer och växter har fyra typiska nickel-innehållande enzymer identifierats – ureas, hydrogenas, metylkoenzym M reduktas och koloxid dehydrogenas (WHO, 1996).

Tillgänglighet i mark och vatten

I omgivningarna runt svenska stålverk med höga halter av Ni, Cr och andra legeringsmetaller är det framförallt Fe, Mn och Ca som emitteras samtidigt i stora mängder, som främst genom medfällning/komplexbildning minskar biotillgänglighet i mark- och vattenmiljön. Humussyra binder flera metaller, bl a Ni, som hydratiserade joner. De högsta stabilitetskonstanterna har rapporterats bl a för Ni^{2+} . Med ledning av resultaten från flera undersökningar kan konstateras att av de relativt höga totala halterna av legeringsmetaller i skogsmarkens mårskikt i närområdet till stålverk är en mycket liten andel av bl a Ni biotillgänglig (Walterson, 1992; Walterson, 1999).

Påverkan av olika förekomstformer

Generellt sätt är den fria, hydratiserade jonen Ni^{2+} den kemiska form som är mest biotillgänglig och kan utöva giftverkan. Resultaten från några fältundersökningar från förorenade områden visar att bioackumuleringen av Ni i fisk är mycket låg (Walterson, 1998, Walterson 1999). Vid jämförelse av giftigheten hos de mest undersökta metallerna, visar det sig att Ni ofta hamnar vid eller något bortom mitten, i en serie med avtagande toxicitet. Genomgången av befintligt material har visat att nickelhalten i Sveriges marker, vatten, växter och djur allmänt ligger på en sådan nivå, att det inte föreligger någon risk för negativa effekter. Vi känner inte till några dokumenterade observationer om negativa effekter i mark och vatten i Sveriges natur, som kan kopplas till höga Ni-koncentrationer. En möjlig förklaring till detta kan vara att där Ni-halten är förhöjd är vanligtvis även halterna av flera andra metaller förhöjda. Det är svårt att särskilja effekter av Ni från effekter av andra metaller och t ex olja.

Effekter på människa

Den mest utbredda effekten vid exponering för nickel är allergiskt kontakteksem. Akuta förgiftningar är mycket sällsynta. Observerade effekter är olika skador på andningssystemet. Yrkeshygieniskt gränsvärde finns för nickel, metall (nivågränsvärde: $0,5 \text{ mg/m}^3$, nickelföreningar, oxid, karbonat och lösliga föreningar (nivågränsvärde: $0,1 \text{ mg Ni/m}^3$), nickelsubsulfid (nivågränsvärde: $0,01 \text{ mg/m}^3$) och nickelkarbonyl (nivågränsvärde: $0,007 \text{ mg/m}^3$).

IARC (1990) har bedömt att nickelföreningar är cancerogena (grupp I) medan nickel, nickellegeringar och svetsångor är möjliga cancerogener (grupp 2 B).

Niob



Niob är ett viktigt legeringsämne i kallvalsade kvaliteter för bl a konsoler.

Niob

Fakta om grundämnet

Symbol:	Nb	Smältpunkt °C:	2648
Atomnummer:	41	Kokpunkt °C:	4742
Atomvikt:	92,91	Densitet g/cm ³ :	8,57
Utseende:	Silverfärgad metall med glans		
Medelhalt:	Viktigaste mineral:		
- i jordskorpan ppm	20	Columbit. Med columbit betecknas	
- i oceanerna ppm	9*10 ⁻⁷	mineral i den fullständiga	
		blandningsserien mellan niobit	
		(Fe,Mn)(Nb,Ta) ₂ O ₆ och tantalit	
		(Fe,Mn)(Ta,Nb) ₂ O ₆ .	

Upptäckt: C. Hatchett upptäckte niobs oxid i ett amerikanskt mineral år 1801. Han kallade metallen columbium och mineralet columbit. H. Rose återupptäckte metallen 1844 och kallade den niob.

Mineral och malmer

Utvinningen av niob sker till övervägande del från malmer innehållande mineralet pyroklor, (Ca,Na)₂(Nb,Ta)₂O₆(O,OH,F). Niob förekommer nästan alltid tillsammans med Ta, och därutöver ofta tillsammans med sällsynta jordartsmetaller och Ti, U och Th. Brasilien har de i särklass största fyndigheterna av Nb; den största enskilda fyndorten är där Araxgruvan.

Malmreserver och malmproduktion framgår av tabell nedan:

Globala reserver av Nb, kton Nb		Malmproduktion av Nb, 1994, ton av Nb	
Nigeria	64	Nigeria	17
Zaire	32	Kanada	2 316
Ryssland	680	Brasilien	12 740
Kanada	140	Australien	81
Brasilien	3 310		
Världen totalt	4 252	Världen totalt	15 159

Framställning av niob, speciellt som legeringsämne i stål

För rening och separation av Nb och Ta från varandra tillämpas numera vätske-extraktion av malmkoncentraten i två steg. Genom extraktion med isobutyl-keton överföres först båda metallerna i den organiska fasen, varefter de extraheras selektivt, Nb med svavelsyra och Ta med ammonium-fluoridlösning.

Den så erhållna Nb-oxiden, Nb₂O₅, kan reduceras med kol till Nb-metall, först till NbC och därefter till metall.

Ferroniob, som används vid Nb-legering av stål, framställs ur Nb-oxiden med aluminotermi på liknande sätt som vid tillverkning av ferrovanadin.

Effekten av niob på ståls prestanda

Niobs användning för legering av stål grundar sig på förmågan att bilda stabila Nb-karbider. Den i särklass viktigaste tillämpningen av Nb är i de mikrolegerade konstruktionsstålen.

Vid kontrollerad valsning av Nb-mikrolegerade stål utskiljes fin Nb-karbid, som effektivt förtrögar austenitens rekristallisation och möjliggör därigenom omvandling till en mycket fin ferritstruktur. Jämfört med V är Nb mindre effektivt för utskiljningshärdning i denna typ av stål. Vanliga Nb-halter i den här typen av stål är 0,03 – 0,05 %; halter överstigande 0,1 % förekommer normalt inte.

Nb används också i stabiliserade rostfria stål. Kol binds då i form av stabil NbC och förhindrar därigenom utskiljning av Cr-karbider och uppkomst av interkristallin korrosion. Modern stålmetalurgi möjliggör så låga C-halter att interkristallin korrosion har blivit ett allt mindre problem. Därigenom har behovet av stabilisering minskat. Använder man trots allt stabilisering så är legering med Ti idag vanligare än Nb.

Användning av niob

Niob används praktiskt taget uteslutande som legeringsämne. Den dominerande användningen, 73 %, är för mikrolegering av olegerade eller låglegerade konstruktionsstål. Till rostfria och varmhållfasta stål går 11 %. Ett förhållandevis stort tillämpningsområde är superlegeringar av Ni och Co avsedda för högtemperaturanvändning, 15 %. Nb-halterna är här ofta höga. Ni-baslegeringen Inconel 718 är ett exempel på ett sådant material, 53 % Ni, 19 % Cr, 5 % Nb, 3 % Mo och 1 % Ti.

Vad händer med niob vid omsmältning av niobhaltigt skrot?

Vid omsmältning av Nb-haltigt skrot i ljusbågsugn oxideras Nb praktiskt taget helt och övergår som sådan till slagfasen.

Biokemisk funktion

Det finns få uppgifter i den genomgångna litteraturen om niobens biokemiska funktion. Det finns uppgifter om viss enzymatisk inhibering och att inga effekter på DNA observerats från ”in vitro” tester (Bergqvist, 1983).

Tillgänglighet i mark och vatten

Kunskapen om niobs uppträdande i miljön är begränsad. Nb⁵⁺-föreningar är mest stabila i jord-skorpan. De flesta av Nb-föreningar är svagt lösliga i både sura och alkaliska media. Vid närvaro av organiska komplexbildare ökar dock niobs rörlighet i miljön. Det finns uppgifter att under fuktiga markförhållanden är Nb relativt mobil och kan bli tillgänglig för växter. De få undersökningar som gjorts angående Nb-halter i växter tyder dock på att biotillgängligheten kan vara mycket begränsad (Kabata-Pendias & Kabata, 1992).

Påverkan av olika förekomstformer

Enligt de få data som finns från laborieförsök med vattenlevande organismer är lösliga niob-föreningar (Nb⁵⁺) mycket toxiska (Bergqvist, 1983).

Effekter på människa

Laborrietester med varmlodiga djur visar att niobföreningar är höggradigt akuttoxiska. Vid sub-letala koncentrationer har effekter på lever och njurar observerats vid djurförsök (Bergqvist, 1983). Hälsoskador med Nb bedöms uppstå enbart vid olyckshändelser vid yrkesmässig exponering.

Det finns inget hygieniskt gränsvärde för Nb i Arbetarskyddsstyrelsens författarsamling.

Palladium



Palladium och platina används som katalysatorämne i avgasrenare för bilar.
Ovan, en katalysator i drift.



Palladium

Fakta om grundämnet:

Symbol:	Pd	Smältpunkt °C:	1552
Atomnummer:	46	Kokpunkt °C:	3140
Atomvikt:	106,7	Densitet g/cm ³ :	12,02

Utseende: gråvit, mjuk och formbar.

Medelhalt: Viktigaste mineral:
- i jordskorpan ppb 1 - braggit (Pt,Pd)S

Upptäckt: Wollaston 1803

Mineral och malmer

Platinametallerna – platina Pt, Iridium Ir, Osmium Os, palladium Pd, Rodium Rh och Rutenium Ru – förekommer i naturen legerade med varandra i mineral och ofta som gedigen metall. Palladium, liksom platina, bildar sulfider och arsenider, t ex mineralet braggit. Denna benägenhet att bilda sulfider och arsenider gör att de gärna följer koppar- och nickelmalmer, speciellt pentlandit. Halten av platinametaller är låg i jordskorpan, tillsammans under 0,010 ppm.

I statistik för malmreserver och malmproduktion redovisas siffror för de sex platinametallerna sammantaget. I de viktigaste malmerna utgör Pt och Pd huvuddelen av platinametallerna, vanligen omkring 90 %, och ingår ofta till ungefär lika delar, medan resten ca 10 % fördelas ungefär jämnt mellan de övriga, Ir, Os, Rh och Ru.

Globala reserver av platinametaller, kton		Malmproduktion, 1994, ton av platinametaller	
Sydafrika	50000	Sydafrika	165
Zimbabwe	50	Japan	1.9
Ryssland	5900	Ryssland	58
Kanada	250	Kanada	15
USA	250	USA	8.4
		Colombia	1.1
Världen totalt	56490	Världen totalt	250

Halter i morän i Sverige

	Medianhalt, ppb Pd	Maximal halt, ppb Pd	Antal tagna prover
Morän	0,1	160	8451

Framställning av palladium

Från de ryska och kanadensiska fyndigheterna framställs platinametallerna som biprodukter vid uppberedningen av koppar-nickelsulfidmalmer. Malmerna i Sydafrika bearbetas däremot primärt för sitt innehåll av platinametaller. Malmerna anrikas normalt genom flotation, men i vissa sydafrikanska gruvor utnyttjas platinametallmineralens höga densitet för gravitationsanrikning. Koncentraten vidarebearbetas vid koppar-nickelraffinaderier. Vid den elektrolytiska utfällningen av ren koppar och nickel som katodplattor samlas platinametallerna i ett anodslam. Vid nickelframställning enligt Mond-processen behandlas rånicklet med CO och flyktig Ni(CO)₄ bildas, som sedan sönderdelas vid värmning under bildning av ett rent nickel. Därvid uppstår en återstod innehållande

alla platinametallerna. Denna återstod och anodslammet från elektrolysen vidarebearbetas i ädelmetallraffinerier för separation av de olika platinametallerna.

Metoderna för separation är komplicerade och delvis hemliga. Den traditionella metoden med upplösning i kungsvatten och successiva utfällningar används fortfarande. Vätske-vätskeextraktion används dock mer och mer. Upplösningen i kungsvatten ersätts här med lakning i klorhaltig salt-syra. Lösningen bringas i kontakt med en organisk vätska med ett ämne som specifikt komplex-binder en viss platinametall och för över den i den organiska fasen.

Effekten av palladium på ståls prestanda

Små tillsatser av platina och palladium, tiondelar av procent, kan kraftigt förbättra korrosionsmotståndet hos korrosionshårdiga material som rostfria stål och titan. För rostfria stål har det rapporterats att legering med platinagruppermetaller kan öka motståndet mot punktfrätning, spänningskorrosion och väteförspädning. Dessa material har dock hittills fått en mycket begränsad tillämpning på grund av de höga legeringskostnaderna. I syfte att minska dessa kostnader har rostfria stål med tillsatser av rutenium utvecklats; denna metall har liknande inverkan på korrosionsmotståndet, men är billigare.

Inga negativa effekter av spårhalter av Pd i stål finns rapporterade i litteraturen.

Användning av palladium

De tre dominerande användningsområdena för palladium är bilar, elektronik och odontologi, med ca 30 % på vardera.

I bilar används Pd som katalysatorämne i avgasrenare. Traditionellt har här Pt-10%Rh använts, men utvecklingen går nu allt mer mot palladiumrika legeringar och också rent palladium.

För tillämpningar inom elteknik och elektronik används olika Pd-legeringar för sitt stabila kontaktmotstånd och motstånd mot nötning, t ex Pd-40%Ag och Pd-27%Ni. Inom odontologin används Au-Ag-Cu-legeringar med tillsatser av Pd för tandproteser

Vad händer med palladium vid omsmältning av palladiumhaltigt skrot?

Vid omsmältning av palladiumhaltigt skrot behålles allt palladium i stålet.

Biokemisk funktion

Palladium binder mycket starkt till aminosyror (Li & Byrne, 1990), vilket innebär att palladium kan blockera enzymer och påverka nerver. Efter det att man upptäckt att det i löslig form (Pd^{2+}) tas upp av växter, har man kommit fram med en hypotes att ämnet har förmåga att ersätta Mn^{2+} i metallenzym genom likartad jonradie (ref. i Kabata-Pendias, 2000).

Tillgänglighet i mark och vatten

Geokemiska studier av ett område i Quebec, som är naturligt anriktat på platina och palladium, visar att palladium är betydligt mer mobil och har högre löslighet än platina (ref. Sternbeck & Östlund, 1999).

Palladium förekommer troligen som $\text{Pd}(\text{OH})_2^0$ (aq), organiska komplex eller Pd Cl_4 i naturliga vatten (Li & Byrne, 1990; Li, 1991).

Påverkan av olika förekomstformer

Palladiums kemiska egenskaper har stora likheter med platinas, men Pd^{2+} och dess komplex är betydligt mer reaktiva än Pt^{2+} .

Enligt de få data som finns från laboratorieförsök med vattenlevande organismer kan den biotillgängliga fria jonen Pd^{2+} betraktas som moderat toxisk. Enligt Keiser-metoden är palladium ungefär lika toxisk som zink (Keiser, 1980).

Smith et al (1978) drar den slutsatsen att spridningen av palladium till den yttre miljön via mänskliga aktiviteter är av så liten omfattning att några negativa effekter inte behöver befaras.

Effekter på människa

Inga indikationer finns på att människor i Sverige skulle utsättas för alltför stor exponering för palladium via inandning av omgivningsluft, via intag av dricksvatten och övriga födoämnen eller annan exponering. Användningen av palladium inom tandvården har på vissa håll, bl a i Tyskland, starkt kritiserats av toxikologiska skäl. Denna toxicitet är emellertid omtvistad (Wataha & Hanks, 1996).

Det finns inget hygieniskt gränsvärde för palladium i Arbetarskyddsstyrelsens författningssamling.

Platina



Palladium och platina används som katalysatorämne i avgasrenare för bilar. Ovan, en katalysator i drift.



Platina

Fakta om grundämnet:

Symbol:	Pt	Smältpunkt °C:	1772
Atomnummer:	78	Kokpunkt °C:	≈3800
Atomvikt:	195,23	Densitet g/cm ³ :	21,45
Utseende:	gråvit, mjuk och formbar.		
Medelhalt:	Viktigaste mineral:		
- i jordskorpan ppb 10	- cooperit PtS		
	- sperrylit PtAs ₂		
	- gedigen metall		

Upptäckt: Känt sedan antiken.

Mineral och malmer

Platinametallerna – platina Pt, iridium Ir, osmium Os, palladium Pd, rodium Rh och rutenium Ru – förekommer i naturen legerade med varandra i mineral och ofta som gedigen metall. Platina bildar sulfider och arsenider, t ex mineralen cooperit och sperrylit. Denna benägenhet att bilda sulfider och arsenider gör att den gärna följer koppar- och nickelmalmer, speciellt pentlandit. Halten av platinametaller är låg i jordskorpan, tillsammans under 0,010 ppm.

I statistik för malmreserver och malmproduktion redovisas siffror för de sex platinametallerna sammantaget. I de viktigaste malmerna utgör Pt och Pd huvuddelen av platinametallerna, vanligen omkring 90 %, och ingår ofta till ungefär lika delar, medan resten ca 10 % fördelas ungefär jämnt mellan de övriga, Ir, Os, Rh och Ru.

Globala reserver av platinametaller, kton		Malmproduktion, 1994, ton av platinametaller	
Sydafrika	50000	Sydafrika	165
Zimbabwe	50	Japan	1.9
Ryssland	5900	Ryssland	58
Kanada	250	Kanada	150
USA	250	USA	8.4
		Colombia	1.1
Världen totalt	56490	Världen totalt	250

Halter i morän i Sverige

	Medianhalt, ppb Pt	Maximal halt, ppb Pt	Antal tagna prover
Morän	< 2	21	3307

Framställning av platina

Från de ryska och kanadensiska fyndigheterna framställs platinametallerna som biprodukter vid uppberedningen av koppar-nickelsulfidmalmer. Malmerna i Sydafrika bearbetas däremot primärt för sitt innehåll av platinametaller. Malmerna anrikas normalt genom flotation, men i vissa sydafrikanska gruvor utnyttjas platinametallmineralens höga densitet för gravitationsanrikning. Koncentraten vidarebearbetas vid koppar-nickelraffinerier. Vid den elektrolytiska utfällningen av ren koppar och nickel som katodplattor samlas platinametallerna i ett anodslam. Vid nickelframställning enligt Mond-processen behandlas rånicklet med CO och flyktig Ni(CO)₄ bildas, som sedan sönder-

delas vid värmning under bildning av ett rent nickel. Därvid uppstår en återstod innehållande alla platinametallerna. Denna återstod och anodslammet från elektrolysen vidarebearbetas i ädelmetallraffinaderier för separation av de olika platinametallerna.

Metoderna för separation är komplicerade och delvis hemliga. Den traditionella metoden med upplösning i kungsvatten och successiva utfällningar används fortfarande. Vätske-vätskeextraktion används dock mer och mer. Upplösningen i kungsvatten ersätts här med lakning i klorhaltig saltsyra. Lösningen bringas i kontakt med en organisk vätska med ett ämne som specifikt komplexbinder en viss platinametall och för över den i den organiska fasen.

Effekten av platina på ståls prestanda

Små tillsatser av Pt och Pd, tiondelar av procent, kan kraftigt förbättra korrosionsmotståndet hos korrosionshårdiga material som rostfria stål och titan. Dessa material har dock hittills fått en mycket begränsad tillämpning på grund av de höga legeringskostnaderna. I syfte att minska dessa kostnader har rostfria stål med tillsatser av rutenium utvecklats; denna metall har liknande inverkan på korrosionsmotståndet men är billigare. Platina används också som legering i nickelaluminidbeläggningar (Ni 50%-Al 29%-Pt21%) för gasturbiner, för att höja oxidationsmotståndet vid höga temperaturer.

Inga negativa effekter av spårhalter av Pt i stål finns rapporterade i litteraturen.

Användning av platina

Platinas katalytiska effekt upptäcktes redan i början av 1800-talet, och det är som katalysator som elementet idag har sin enskilt största användning. Den största katalysatortillämpningen är styrning av rökgasemissionerna hos bilar. En annan stor användning är tillverkning av salpetersyra, där syran erhålls genom katalytisk oxidation av ammoniak. I båda dessa fall används Pt som legeras med Pd och/eller Rh. Petroleumindustrin använder i flera av sina processer Pt-katalysatorer, vanligen legerade med någon av de övriga Pt-metallerna.

Platina har en stor användning i kontaktdon inom elektrisk och elektronisk industri på grund av stabilt kontaktmotstånd och liten nötning. För att ge den önskade hårdheten är dessa material legeringar med andra ädelmetaller, t ex Au-25%-6%Pt och Pt-25%Ir.

Inom odontologi och medicinteknik används olika typer av legeringar innehållande Pt och/eller Pd, t ex Au-Ag-Cu-legeringar med tillsatser av Pt.

Slutligen har platina en användning i smycken, normalt som legeringar, t ex "hård platina" Pt-10%Ir.

I USA fördelar sig de viktigaste användningarna av platina enligt: bil 60 %, el 8 %, kemiteknik 7 %, petroleumindustri 6 %, smycken 6 % (1994).

Vad händer med platina vid omsmältning av platinahaltigt skrot?

Vid omsmältning av platinahaltigt skrot behålles allt platina i stålet.

Biokemisk funktion

Inga uppgifter påträffades i litteraturen om platinas biokemiska funktion.

Tillgänglighet i mark och vatten

Höga halter av löst platina i markvatten invid en väg har förklarats med att platina i jonform stabiliserar genom komplexbildning med organiska ämnen. Platina som emitteras från biltrafik blir under de förhållanden som råder i mark till stor del biotillgänglig (Lustig et al, 1996).

På termodynamiska grunder har föreslagits att platina i naturliga vatten föreligger som $\text{Pt}(\text{OH})_2^0$ eller som Pt^{2+} -organiska komplex (ref i Sternbeck & Östlund, 1999), men eftersom ligandbyte sker extremt långsamt för platina (Cotton & Wilkinson, 1988) är det inte troligt att jämvikten uppnås. Det har visat sig att platina kan tas upp i växter som Pt^{2+} komplex och ackumuleras främst i rötter (Kabata-Pendias, 2000, m fl). En studie av ett antal tyska viner tillverkade före och efter införandet av katalytisk avgasrening visade ingen skillnad i Pt- innehåll mellan de två grupperna (Alt et al, 1997).

Påverkan av olika förekomstformer

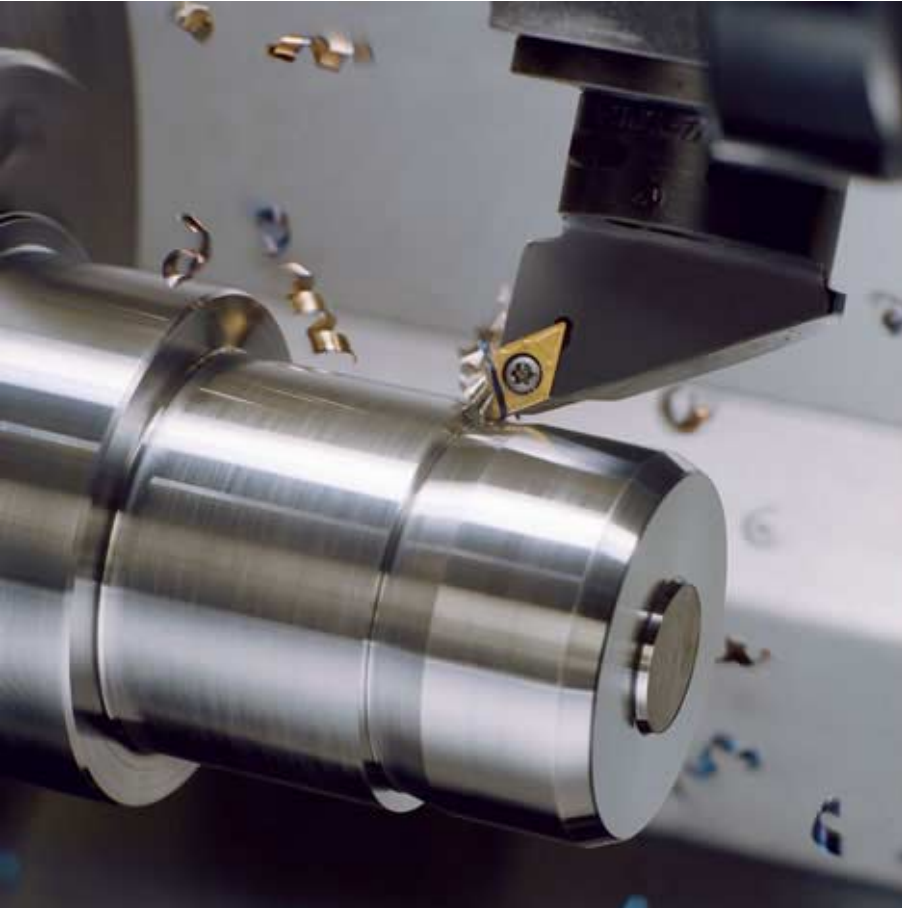
Några flyktiga naturliga former av platina är inte kända. Sannolikt kommer därför vatten, mark och sediment att utgöra de primära recipienterna för antropogent emitterad platina. I naturliga ”opåverkade” områden är halterna av platina mycket låga (ref i Sternbeck & Östlund, 1999; Kabata-Pendias, 2000).

Platina klassificeras som ”very toxic to aquatic organisms” enligt EU (Hedemalm et al, 1995) och PtCl_4 är klassificerad som ”extremely hazardous substance” i US EPA listan (EPA, 1996). Farago & Parsons (1985) beskriver platinans föreningars höga toxicitet mot växter. Enligt denna studie är Pt^{4+} mindre toxisk än Pt^{2+} .

Effekter på människa

Av det genomgångna materialet kan man sluta sig till att inga indikationer finns på att människor i Sverige skulle utsättas för alltför stor exponering för platina via inandning av omgivningsluft, eller via intag av dricksvatten och övriga födoämnen.

Selen



Selen förbättrar skärbarhet, dvs underlättar spån­brytning vid bearbetning.

Selen

Fakta om grundämnet:

Symbol:	Se	Smältpunkt °C:	217
Atomnummer:	34	Kokpunkt °C:	685
Atomvikt:	78,96	Densitet g/cm ³ :	4,81(γ-fas)

Utseende: grå med metallisk lyster

Medelhalt:	Viktigaste mineral:
- i jordskorpan ppb 50	- Clausthalit PbSe
	- Crookesit (Cu,Tl,Ag) ₂ Se

Upptäckt: Berzelius och Gahn 1817

Mineral och malmer

De vanligaste selenmineralen i naturen är selenider av Pb, Cu, Ag, Hg och Ni. Dessa är lösliga i motsvarande metallsulfider och följaktligen finner man selen ofta i sulfidmalmer av dessa metaller.

Malmreserver och malmproduktion framgår av tabell nedan:

Globala reserver av Se, kton Se		Se-produktion vid smältverk, 1994, ton av Se	
Zaire	3	Japan	613
Zambia	3	Belgien	200
Kanada	6	Tyskland	100
USA	10	Ryssland och fd Sovjet	100
Chile	19	Kanada	566
Mexiko	3	USA	360
Världen totalt	70	Världen totalt	2265

Halter i morän i Sverige

	Medianhalt, ppm Se	Maximal halt, ppm Se	Antal tagna prover
Morän	0,21	4,0	6546

Framställning av selen

Den idag helt dominerande råvaran för selen- och tellurframställning är anodslammet från den elektrolytiska raffineringen av koppar, som också innehåller malmens halt av guld, silver och platinametaller. Det första steget vid utvinning av selen är vanligen rostning av slammet med tillsats av soda. Därvid övergår Se till natriumselenit. Denna upplöses i svavelsyra varvid Se bildar selensyra och Te utfälls som Te-dioxid. Rent Se fälls därefter ut ur lösningen med svaveldioxid under bildning av svavelsyra.

Effekten av selen på ståls prestanda

Den enda användningen av selen som legeringsämne i stål är för förbättring av stålets skärbarhet. Se-tillsatsen, vanligen under 0,1 %, kombineras därvid ofta med förhöjd S-halt och även med Pb-tillsatser. Effekt på skärbarheten grundar sig på att Se tillsammans med S bildar inneslutningar av Mn(S,Se) – i legerade stål ofta med halter av andra legeringsmetaller, t ex Cr – som förblir sfäriska under stålets plastiska bearbetning. Den förhöjda inneslutningshalten tillsammans med inneslutningsformen ger den bättre skärbarheten.

Det är också känt att små tillsatser av Se till austenitiska rostfria stål kan förbättra svetsbarheten genom högre svetsinträning (16).

Användning av selen

Selen har sin största användning som färgpigment i färger, glas och plast. Dess halvledaregenskaper har gett det en tillämpning i likriktare. Selen är fotoelektriskt och har därför fått en stor användning i kopiatorer. Inom metallurgin används det framför allt i små tillsatser i kolstål, rostfria stål och koppar för att förbättra materialens skärbarhet.

Användningen av selen i västvärlden fördelar sig på olika områden enligt följande (1994): elektronik och kopiatorer 29 %, glas 36 %, pigment 10 %, metallurgi 8 %, jordbruk/medicin 7 %, annat 1 %.

Vad händer med selen vid omsmältning av selenhaltigt skrot?

Selen som följer skrotet kommer under omsmältningen till en stor del att förgasas på grund av högt ångtryck. Kvarvarande selen bildar under stålets stelning mangan-sulfo-selenider, Mn(S,Se).

Biokemisk funktion

Enligt WHO (1996) ingår selen i gruppen "Essential trace elements". Vid förhöjda koncentrationer får den dock toxiska effekter. Koncentrationsintervallen mellan för låga och för höga koncentrationer är relativt smal (ex Sternbeck & Östlund, 1999). Generellt är selen ett bristämne i svenska marker (Naturvårdsverket, 1997), vilket har medfört att många människor tar selen som kosttillskott och selen tillsätts djurfoder.

Tillgänglighet i mark och vatten

Selen förekommer i naturen framförallt som anjoner (SeO_4^{2-} , SeO_3^{2-}) samt i reducerade former Se (-II, O) och uppträdande liknar i viss mån det hos svavel. De reducerade formerna förekommer till stor del i organiska föreningar och kan utgöra den dominerande förekomstformen av selen i ytliga vatten där primärproduktion sker (Fergusson, 1990; Cutter, 1992). I likhet med bl a kvicksilver och bly kan selen metyleras av vissa organismer (Fergusson, 1990).

Selen bioackumuleras och biomagnifieras i näringskedjan (Besser et al, 1993; Dobbs et al, 1996). Organiska Se-föreningar biomagnifieras betydligt starkare än oorganiskt selen i näringskedjan.

Påverkan av olika förekomstformer

Mest uppgifter om akut toxiska effekter finns från experimentella försök med varmblodiga djur. Generellt kan sägas att selenföreningar är mer toxiska än tellurföreningar. Enligt dessa toxicitetsdata är natriumselenit (och natriumtellurit) de mest giftiga av testade föreningar (Walterson, 1990).

Selen är upptaget på flera utländska listor över miljöfarliga ämnen (Sternbeck & Östlund, 1999). Några selenföreningar, t ex natriumselenit, natriumselenat, selenoxidklorid och selenväte är klassificerade som "extremely hazardous substance" i US EPA listan (EPA, 1996).

Effekter på människa

Elementärt selen är föga giftigt även om inhalering av selendamm och selenrök orsakar irritation i andningsorgan. Selendioxid ger upphov till dermatitis och brännskador vid kontakt med hud.

Väteselenid, H_2Se , är en mycket giftig gas som förorsakar allvarliga skador på andningsorganen. Selenoxidklorid SeOCl_2 , är en vätska som ger upphov till 3:e gradens brännskador vid hudkontakt (Laveskog, et al, 1976).

Tänkbar långtidseffekt av selen är lever- och njurskador. Även fibros i lungorna kan uppkomma vid kontinuerlig exponering av selen i luft (ref i Laveskog et al, 1976).

Yrkeshygieniskt gränsvärde finns för selen och oorganiska föreningar utom selenväte (som Se) och selenväte (nivågränsvärde: $0,1 \text{ mg/m}^3$ respektive $0,03 \text{ mg/m}^3$).

Silver

Fakta om grundämnet:

Symbol:	Ag	Smältpunkt °C:	962
Atomnummer:	47	Kokpunkt °C:	2212
Atomvikt:	107,88	Densitet g/cm ³ :	10,50

Utseende: Silvervit, glänsande.

Medelhalt:	Viktigaste mineral:
- i jordskorpan ppb 80	- Silverglans Ag ₂ S
- i oceanerna ppb 10 ⁻⁴	- Pyrargyrit Ag ₃ SbS ₃
	- Proustit Ag ₃ AsS ₃
	- Gediget silver

Upptäckt: Kämt sedan förhistorisk tid, omkring 4000 f Kr.

Mineral och malmer

Genomsnittshalten av silver i jordskorpan anges till 0.08 ppm. Huvuddelen av jordens silvermineral utgörs av sulfider. Av dessa har silverglans, Ag₂S, särskilt stor ekonomisk betydelse. Den, liksom också andra silvermineral, är ofta knuten till koppar-, zink och blymalmer. Som en följd utvinns silver mest som en biprodukt vid framställningen av dessa basmetaller, främst koppar. Mer än två tredjedelar av den globala silverutvinningen sker på detta sätt. I Centralamerika finns dock malmer, innehållande mineralen pyrargyrit och proustit, som bryts enbart för silverutvinning.

Malmreserver och malmproduktion framgår av tabell nedan:

Globala reserver av Ag, kton Ag		Malmproduktion, 1994, ton av Ag	
Ryssland och fd Sovjet	44	Marocko	309
Kanada	37	Kina	210
USA	31	Kasakstan	800
Mexiko	37	Sydkorea	340
Peru	25	Polen	770
Australien	24	Ryssland	800
		Sverige	276
		Kanada	758
		USA	1480
		Bolivia	350
		Chile	980
		Mexiko	2330
		Peru	1700
		Australien	1060
Världen totalt	280	Världen totalt	13847

Halter i morän i Sverige

	Medianhalt, ppm Ag	Maximal halt, ppm Ag	Antal tagna prover
Morän	<0,1	1,3	2842

Framställning av silver

Silverutvinning i samband med kopparframställning tar sin början vid elektrolyssteget i denna framställning. Där erhålles ett anodslam innehållande malmens ädelmetaller. Anodslammet smältes till ett råsilver som i en följande elektrolys i salpetersyra användes som anod. Härvid går silvret i lösning och de ädlare metallerna, guld och platina, bildar ett nytt anodslam. Ur elektrolyten fälls silvret ut som silverklorid. Smältning av denna tillsammans med soda och salpeter vid 1000 °C ger en ren silversmälta.

Vid silverutvinning ur blymalmer utnyttjar man det förhållandet att zink löser högre halter av silver än bly. Till den silverhaltiga blysmältan som erhålles vid blyframställningen sätts sålunda zink varvid en silverrik zinkfas uppstår på ytan. Zinken avdestilleras och ett råsilver erhålles som sedan elektrolyseras till ett högre silver.

Effekten av silver på ståls prestanda

Silver används ej som legering i stål. Inga ogynnsamma effekter av spårhalter av silver har rapporterats på ståls egenskaper.

Användning av silver

Silver har ingen användning som legeringsmetall i stål. Rent silver är för mjukt för de flesta ändamål men används dock som kontaktdon inom elektroniken pga sin goda ledningförmåga och oxidationsbeständighet. Som legering har silver ett flertal användningar. För mynt, medaljer, smycken, bordsilver och instrument används sterling silver som är silver legerat med 7,5 % koppar. Tandfyllnadsamalgam består av 32 % silver och 52 % kvicksilver samt därutöver tenn, koppar och zink. Silver används också i olika typer av hård- och mjuklod.

En dominerande användning av silver ligger inom fotografien där det ljuskänsliga ämnet i filmskiktet utgörs av silverbromid. Denna tillämpning kan dock förväntas avta i framtiden genom tillkomsten av elektronisk lagring av bilder. Silveroxid i alkaliska batterier är annan stor användning som å andra sidan nu ökar.

Konsumtionen av silver i världen uppgick 1994 till 23579 ton. Detta överstiger produktionen med ca 9700 ton som sålunda motsvarar återvinningen av silverprodukter. Användningsmönstret belyses av följande siffror från USA (1994): Fotografi 54 %, smycken och bordsilver 9 %, elektronik och batterier 18 %, annat 19 %; för Europa var motsvarande siffror: 36 %, 38 %, 16 %, 10 %.

Vad händer med silver vid omsmältning av silverhaltigt skrot?

Vid omsmältning av silverhaltigt skrot behålles allt silver i stålet.

Biokemisk funktion

Det finns inga bevis på att silver har någon biokemisk funktion. Silver betraktas inte som essentiell metall. Toxiska effekter vid exponering för låga halter av lösliga silverföreningar är väl dokumenterade (Naturvårdsverket, 1997). Det har inte påvisats att silver skulle anrikas specifikt i några organ (Tipton & Cook, 1963).

Tillgänglighet i mark och vatten

I marken kan silver förekomma i jonform (Ag^+ , Ag^{2+} , AgO^+), som anionkomplex och som anjonkomplex, huvudsakligen med Cl och S (AgCl_2^- , AgCl_3^- , AgCl_4^- , $\text{Ag}(\text{HS})_2^-$, $\text{Ag}_2\text{S}_3\text{H}_2^{2-}$, $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ och $\text{Ag}(\text{SO}_4)_2^3$ (Kabata-Pendias, 2001).

I naturliga vatten förekommer silver som fri Ag^+ , som starka komplex av denna jon med t ex Cl^- , HS^- och organiska ämnen och på partiklar. I naturliga vatten är halterna av löst silver låga till extremt låga (några få nanogram per liter). Silver är starkt partikelbundet (Sternbeck & Östlund, 1999).

Silver adsorberas och blir komplexbundet till humusämnen både i mark- och vattenmiljön (KemI 10/89). I marken börjar mobila silverkomplex bli orörliga vid pH omkring 4 (Kabata-Pendias, 2001).

Påverkan av olika förekomstformer

Det finns ett antal studier över effekter av silver på akvatiska organismer och det har visats att olika förekomstformer av Ag skiljer sig mångfaldigt med avseende på åtminstone de akuttoxiska effekterna. För fisk är den fria jonen, Ag^+ , mångfaldigt mer akuttoxisk än diverse silver komplex (Hogstrand & Wood, 1998). Därför är toxiciteten av silver för fisk högre i sötvatten än i marin miljö. Silver är ungefär lika toxisk som Pt (IV), (Sternbeck & Östlund, 1999).

Silver är upptaget på flera utländska listor över miljöfarliga ämnen (Sternbeck & Östlund, 1999).

Effekter på människa

Silver absorberas både via lungorna och i matsmältningskanalen. Utsöndring av silver sker upp till 8 gånger mer via avföring än via urin (KemI 10/89). Silveranlagring och förkalkning sker i njurarna. Inga reproduktionsstörningar observerades hos kycklingembryon (4 och 8 dygn gamla). Silver betraktas inte generellt som cancerogen (KemI 10/89).

Exponering för silver kan ge upphov till generell argyros (kronisk silverdeposition i huden och i ögats bindhinna). Ag-deposition i andningsvägarna ger upphov till mild kronisk bronkit (Browning, 1969).

Yrkeshygieniskt gränsvärde finns för silver, lösliga föreningar (som Ag) och silver, metall och svårlösliga föreningar (som Ag), (nivågränsvärde: $0,01 \text{ mg/m}^3$ respektive $0,1 \text{ mg/m}^3$).

Tallium

Fakta om grundämnet:

Symbol:	Tl	Smältpunkt °C	303
Atomnummer:	81	Kokpunkt °C:	1473
Atomvikt:	204,37	Densitet g/cm ³ :	11,87

Utseende: Silvervit, glänsande.

Medelhalt:	Viktigaste mineral:
- i jordskorpan ppm 0,36	- crookesit (Cu,Tl,Ag) ₂ S
	- lorandit TlAsS ₂

Upptäckt: Sir William Crookes 1861, metallen renframställdes först av Crookes och Lamy 1862.

Mineral och malmer

Tallium är vitt fördelat i jordskorpan men förekommer normalt i mycket låga halter. Genomsnittshalten uppges till 0,36 ppm. Ehuru det finns flera mineraler med hög talliumhalt utgör stoffer och olika återstoder från metallurgiska processer, huvudsakligen zinkframställning, med föroreningshalter av tallium den enda kommersiella råvaran.

Uppgifter om produktion och reserver av tallium förekommer endast sparsamt. Den globala produktionen av Tl-metall var 1985 5 ton, men har sedan dess ökat betydligt och uppges till 15 ton/år under perioden 1995-1997.

Halter i morän i Sverige

	Medianhalt, ppm Tl	Maximal halt, ppm Tl	Antal tagna prover
Morän	0,16	4,3	6546

Framställning av tallium

Råvaran för talliumframställning är vanligen processgas-stoffer från rostning av zink- och blyulfidmalmer. Om talliumföreningarna är lösliga lakas stoftet i vatten eller utspädd syra, eljest görs de upplösningsbara genom oxiderande eller sulfatiserande rostning eller alkalibehandling. Ur lösningen utfälls talliumet som talliumklorid eller metall.

Effekten av tallium på ståls prestanda

Tallium används ej som legeringsämne i stål. Inga ogynnsamma effekter av spårhalter av Tl finns rapporterade på ståls egenskaper.

Användning av tallium

På grund av giftighet och hög kostnad är tillämpningarna av tallium få och speciella. Tillsatser av tallium nedsätter smälttemperaturen kraftigt hos vissa metaller. Kvicksilver legerat med 8,7 % Tl stelnar först vid -59°C och har därför fått användning för termometrar, strömbrytare och förseglingar vid arktiska förhållanden och i stratosfären. Små tillsatser av Tl till volfram för glödtråd ökar lampors livslängd. Andra användningar av Tl är som katalysator och i halvledare. En intressant

sentida tillämpning är i högtemperatur-supraleddare; en Tl-Ba-Ca-Cu-O-legering uppges ha en kritisk temperatur av 125°K.

Vad händer med tallium vid omsmältning av talliumhaltigt skrot?

Vid omsmältning av talliumhaltigt skrot kan man räkna med att talliumet helt förgasas, därefter oxideras och uppsamlas i efterföljande filter som oxidpartiklar.

Biokemisk funktion

Tallium anses vara en av de giftigaste metallerna. Toxiska effekter beror bl a på att den substituerar för K⁺ reaktioner (Fergusson, 1990; Borgmann et al, 1998).

Tillgänglighet i mark och vatten

Tallium är lätt tillgängligt för växter och högre koncentration i rötter kan hämma tillväxt och innehåll av klorofyll i växter. Det finns uppgifter att mikroorganismer är relativt känsliga för tallium vilket kan påverka nitrifikationsprocess i områden med förorenad mark. Några studier av bl a marina sediment indikerar att tallium anrikas i organiskt material under reducerande förhållanden (Kabata-Pendias, 2000; Thomson et al, 1995).

Påverkan av olika förekomstformer

Tallium förekommer i den geokemiska miljön i tre oxidationsformer: +1, +2 och +3 (Kabata-pendias, 2000). I naturen förekommer tallium dock framför allt som Tl⁺. Troligen dominerar Tl⁺ över Tl³⁺ i naturliga vatten. Båda formerna anses kunna bilda starka lösliga komplex med organiska ämnen (Turner & Whitfield, 1983). Tl⁺ är mer toxisk än Tl³⁺ (Stefan Karlsson, 2001). I likhet med bl a kvicksilver och bly kan tallium metyleras av vissa organismer (Fergusson, 1990; Weinberg, 1977).

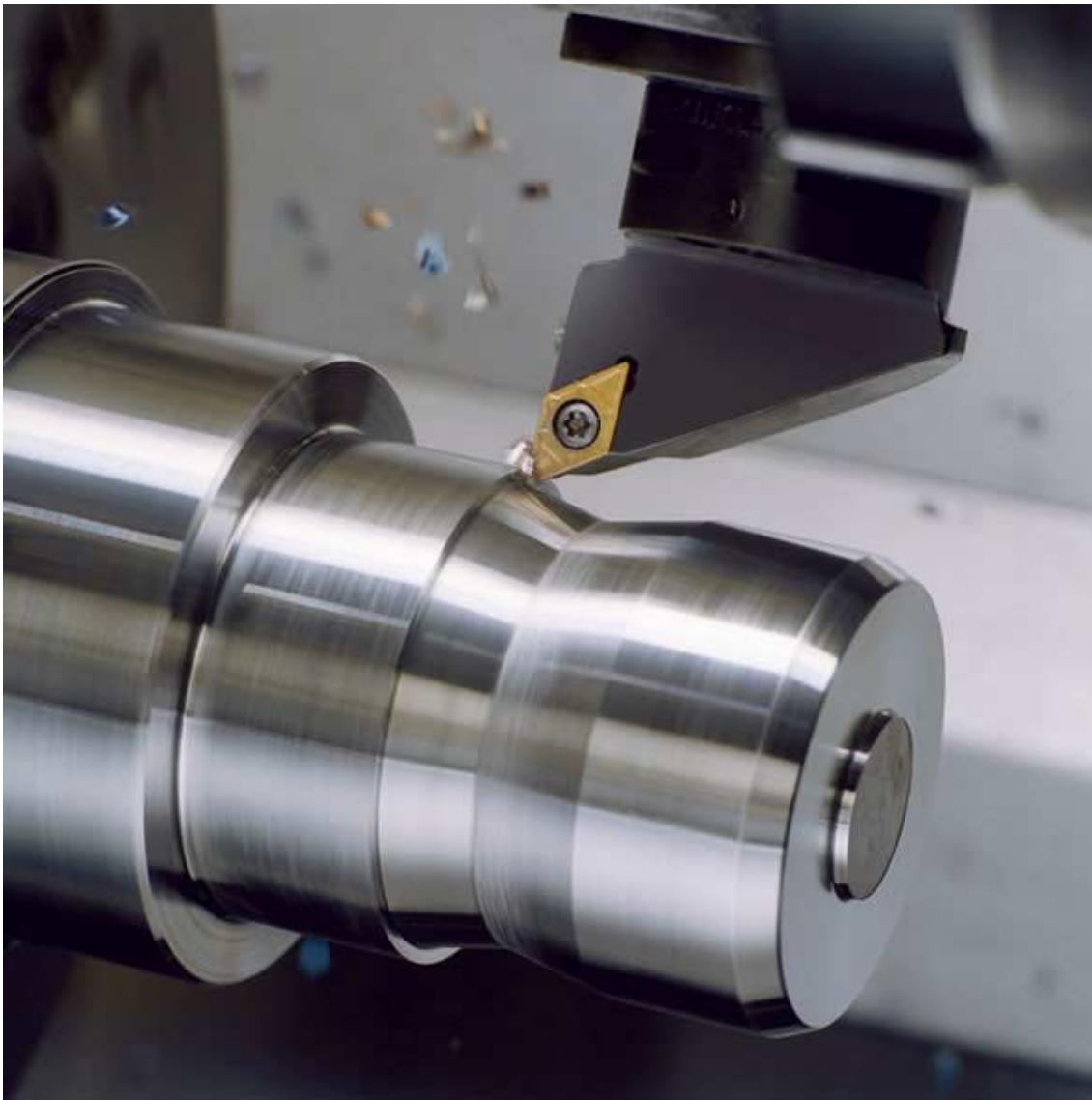
Enligt "Keiser-metoden" är tallium och bly de mest toxiska metallerna. En nyligen utförd studie visar att den kroniska toxiciteten av tallium mot en vattenorganism (*Hyalella azteca*) är jämförbar med bly, högre än nickel, koppar och zink och något lägre än kadmium och kvicksilver (Borgmann et al, 1998). Tallium är upptaget på flera utländska listor över miljöfarliga ämnen (Sternbeck & Östlund, 1999). Några talliumföreningar, t ex talliumsulfat och talliumklorid är klassificerade som "extremely hazardous substance" i US EPA listan (EPA, 1996).

Effekter på människa

Tallium absorberas snabbt och i det närmaste fullständigt genom huden, munhålan, slemhinna och i mag-tarmkanalen. Hos talliumförgiftade människor förekommer de högsta halterna vanligtvis i njurarna följt av skelettet, mag-tarmkanalen, mjälten, levern, muskulaturen, lungorna och hjärnan. Tallium passerar placentan och kan hos förgiftade individer även utsöndras med mjölken i för den diande individen toxisk mängd. (Laveskog et al, 1976).

Symptom på akut förgiftning kan hänföras till mag-tarmkanalen och nervsystemet. Karakteristiskt symptom är håravfall, vilket synes bero på störningar i de endokrina och vegetativa nervsystemen (Oehme, 1972). Symptomen på kronisk förgiftning liknar de för akut, men kan även inkludera koordinationsrubbing, förlamning av extremiteterna, hjärninflammation, psykoser och skallighet. Industriella talliumförgiftningar har alla varit kroniska. I Sverige rapporterades fall så sent som 1955 (Patty, 1963). Det finns inget hygieniskt gränsvärde för tallium i Arbetarskyddsstyrelsens författningssamling.

Tellur



Tellur förbättrar stålets skärbarhet, dvs underlättar spån­brytning vid bearbetning.

Tellur

Fakta om grundämnet:

Symbol:	Te	Smältpunkt °C:	450
Atomnummer:	52	Kokpunkt °C:	988
Atomvikt:	127,6	Densitet g/cm ³ :	6,237

Utseende: grå med silverluster

Medelhalt:	Viktigaste mineral:
- i jordskorpan ppb 10	- calaverit AuTe ₂
	- nagyagit Au ₂ Sb ₂ Pb ₁₀ Te ₆ S ₁₅

Upptäckt: von Richterstein 1782

Mineral och malmer

De vanligaste tellurmineralen i naturen är tellurider av Pb, Cu, Ag, Au och Sb. Dessa är lösliga i motsvarande metallsulfider och följaktligen finner man tellur ofta i sulfidmalmer av dessa metaller.

Malmreserver och malmproduktion framgår av tabell nedan:

Globala reserver av Te, ton Te		Te-produktion vid smältverk, 1994, ton av Te	
Zaire	1700	Kina	4
Zambia	2000	Japan	47
Fillipinerna	700	Belgien	60
Ryssland	800	Ryssland och fd Sovjet	50
Kanada	700	Kanada	27
Usa	3000	USA	50
Chile	5500	Peru	10
Världen totalt	19900	Världen totalt	248

Halter i morän i Sverige

	Medianhalt, ppb Te	Maximal halt, ppb Te	Antal tagna prover
Morän	4	87	7933

Framställning av tellur

Den idag helt dominerande råvaran för selen- och tellurframställning är anodslammet från den elektrolytiska raffineringen av koppar, som också innehåller malmens halt av guld, silver och platina-metaller. Det första steget vid utvinning av tellur är vanligen rostning av slammet med tillsats av soda. Därvid övergår Te och Se till natriumtellurit respektive natriumselenit. Dessa upplöses i svavelsyra, varvid Se bildar selensyra och Te utfälls som Te-dioxid. Denna upplöses i natriumhydroxid och ur lösningen framställs elementärt Te genom elektrolytisk reduktion.

Effekten av tellur på ståls prestanda

Den enda användningen av tellur som legeringsämne i stål är för förbättring av stålets skärbarhet. Te-tillsatsen, vanligen några 0,01 %, kombineras därmed ofta med förhöjd S-halt och även med Pb-tillsatser. Effekt på skärbarheten grundar sig på att Te tillsammans med S bildar inneslutningar

av Mn(S,Te), som förblir globulära under stålets plastiska bearbetning. Den förhöjda inneslutningshalten tillsammans med inneslutningsformen ger den bättre skärbarheten.

Användning av tellur

Den dominerande användningen av tellur är som legeringsämne. I skärbarhetshöjande syfte används små tillsatser i stål, koppar och kopparlegeringar. En viss användning finns också i gjutjärn och blylegeringar.

Inom elektronik finns flera olika tillämpningar. Tellurs termoelektriska egenskaper används t ex i kopiatorer (Bi-Te) och som detektor för γ - och röntgenstrålning. Vidare är Cd-Te ett av de effektivaste solcellsmaterialen.

Andra tillämpningar är katalysatorer, tillsats i tändmedel för sprängämnen, pigment i glas och keramik, och acceleratortillsats vid vulkanisering av gummi.

Användningen av tellur i västvärlden fördelar sig på olika områden enligt följande (1994): metallurgi 78 %, kemiteknik 12 %, elektronik 8 %, annat 2 %.

Vad händer med tellur vid omsmältning av tellurhaltigt skrot?

Tellur, som följer skrotet, kommer under omsmältningen till en stor del att förgasas på grund av högt ångtryck. Kvarvarande tellur bildar under stålets stelning mangan-sulfo-tellurider, Mn(S,Te).

Biokemisk funktion

Det förefaller som att djur och människor saknar mekanismer för att kontrollera Te-halten intracellulärt vilket gör att tellur kan ackumuleras i vissa organ (Larner, 1995; Larner, 1996).

Tillgänglighet i mark och vatten

Både i mark- och vattenmiljön uppträder Te i samma oxidationstal som Se (-II till +VI) och bildar di- och trivalenta oxider. Förekomstformerna är beroende på omgivningsfaktorer. Under vittring oxideras tellur till svagt mobila telluriter. Telluriter adsorberas i marken huvudsakligen på ferrohoxider men även till organiskt material (Kabata-Pendias, 2000).

Ett flertal bakterier som är vanliga i jord och sediment har i laboratoriestudier visats kunna bilda den flyktiga föreningen $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$ (Fergusson, 1990, m m), som nyligen identifierats i gas från kommunala reningsverk och från avfallsdeponier. (Feldman & Hinner, 1995). Tellurföreningar reduceras relativt snabbt med hjälp av bakterier ända till metallisk tellur (Te_0), (Fergusson, 1990).

Den biokemiska cykeln hos tellur liknar den som gäller för selen, men rörligheten hos tellur i markmiljön anses vara mycket låg (Fergusson, 1990), i motsats till den för selen.

Flera författare anger att Te binds hårt till partikulärt material i havsvatten (Li, 1991, Lee & Edmond, 1985, m fl). Detta innebär att tellurs biotillgänglighet torde vara begränsad i vattenmiljön.

Påverkan av olika förekomstformer

Mest uppgifter om akuttoxiska och kroniska effekter finns från experimentella försök med varmblodiga djur. Tellurföreningar är mindre toxiska än selenföreningar med några undantag som t ex natriumtellurit, Te(IV). Därtill kommer att Te(IV) är ca 10 gånger mer toxisk än Te(VI), (Cervenka & Cooper, 1961).

Generellt kan sägas att toxiciteten hos tellurföreningar avtar enligt följande: Te(IV)>Te(VI)>Te(0), (Walterson, 2001).

Tellur är upptaget på några utländska listor över miljöfarliga ämnen (Sternbeck & Östlund, 1999). Några tellurföreningar, t ex natriumtellurit och tellurhexafluorid är klassificerade som "extremely hazardous substance" i US EPA listan (EPA, 1996).

Effekter på människa

Bildning av dimetyltellurid (CH₃)₂Te är ett karakteristiskt kännetecken för exponering av tellur. Denna metabolit har skarp vitlöksliknande lukt och kan lätt detekteras i utandningsluft, avföring och inre organ (Walterson, 2001, m fl).

Från industriell verksamhet finns flera fall beskrivna av tellurism. Symptom har varit metallsmak i munnen, illamående och i vissa fall somnolence (Laveskog et al, 1976).

Målorgan för tellurs toxicitet är njure, nervsystem, hud och foster (Taylor, 1996, Walterson, 2001).

Både Te(IV) och Te(VI) har visat mutagena effekter vid olika undersökningar men har inte bevisats vara cancerogena (Lewis, 1992). Elementär tellur kan passera placentabariären och orsaka reproduktionsstörningar i form av vattenskalle hos fostret (Larner, 1995 m m).

Yrkeshygieniskt gränsvärde finns för tellur och föreningar (som Te) – nivågränsvärde: 0,1 mg/m³.

Tenn

Fakta om grundämnet

Symbol:	Sn	Smältpunkt °C:	232
Atomnummer:	50	Kokpunkt °C:	2687
Atomvikt:	118,70	Densitet g/cm ³ :	7,29
Utseende:	Tenn har en blåaktigt vit metallyster.		
Medelhalt:	Viktigaste mineral:		
- i jordskorpan ppm	2,5	Kasseterit, SnO ₂	

Upptäckt: Kopparsmeder i vår förhistoria kände till att tillsatser av tenn till koppar gjorde metallen, d v s brons, mer gjutbar och att vapen och verktyg fick större hårdhet och eggskärpa. De tidigaste daterade bronsfynden är från 3000 f Kr.

Mineral och malmer

Endast ett malmineral förekommer, nämligen kasseterit, SnO₂. Det finns både i malmådrer och som vaskförekomster. Kasseteriten åtföljs normalt av andra mineral såsom wolframit, scheelit, molybdenglans och svavelkis och vid tennmalmens bearbetning måste hänsyn tas till dessa. Tennmalmen håller vanligen ca 1 % Sn medan vaskförekomster under gynnsamma betingelser kan vara brytvärda ända ned till 0,05 %.

De största reserverna av tenn finns i Kina, Indonesien, Malaysia och Brasilien, vilka länder också tillhör de stora malmproducenterna.

Malmreserver och malmproduktion framgår av tabell nedan:

Globala reserver av Sn, kton Sn		Malmproduktion av Sn, 1994, kton av Sn	
Zaire	510	Kina	54,1
Kina	1 600	Indonesien	38,5
Indonesien	750	Malaysia	6,5
Malaysia	1 000	Portugal	4,3
Thailand	500	Ryssland	10,5
Bolivia	450	Bolivia	16,1
Brasilien	1 200	Brasilien	19,7
		Peru	20
		Australien	7,4
Världen totalt	6 990	Världen totalt	188,5

Framställning av tenn

Det anrikade SnO₂-koncentratet renas från medföljande föroreningar eftersom flera av dessa, t ex W, As, Sb, Bi, Pb och Cu, inte kan avlägsnas genom vanlig smältraffinering. Detta sker med olika metoder allt efter vad som ska avlägsnas, t ex. magnetisk separation för wolframit, och klorerande rostning för As, Sb, Bi, Pb och Cu, etc. Den så erhållna renade tennoxiden reduceras med kol i schakt- eller flamugnar.

Användning av tenn, speciellt inom stålteknologin

Tenn har ingen användning som legeringsmetall i stål.

Som en följd av att metallen är mycket motståndskraftig mot korrosion i luft och vatten och också beständig mot organiska syror och därtill icke toxisk har den fått den en omfattande och viktig användning som ytbeläggning för förpackningar av livsmedel och drycker, t ex konservburkar.

Förtenningen av bleckplåten till sådana förpackningar kan antingen ske genom varmmetallisering eller genom elektrolytisk beläggning. Nuförtiden är det senare förfarandet vanligast. Omkring 30 % av allt konsumerat tenn går till framställning av bleckplåt.

Köpskrot innehåller normalt en viss mängd förtennta förpackningar och detta tenninnehåll överföres vid smältning i ljusbågugn helt till stålet. Sådant stål innehåller därför normalt Sn i halter på ca 0,015 % och de effekter som det har på stålets egenskaper är hanterbara. Tillsammans med Cu ger Sn rödskörhet vid varmbearbetning och Sn-halten brukar av detta skäl maximeras till mellan 0,025 – 0,050 %. Vad som i övrigt bör noteras är att Sn tillsammans med framför allt P och Sb förstärker den sk anlöpningsförspredningen hos härdade stål, vid anlöpning kring 500 °C.

Utanför stålområdet har Sn viktiga användningar som legeringsmetall i lod, bronser och lagermetaller. Förbrukningen av Sn i lodmaterial är 31 % av den totala konsumtionen.

Vad händer med tenn vid omsmältning av tennhaltigt skrot?

Vid omsmältning av Sn-haltigt skrot behålls tennet i stålet.

Biokemisk funktion

Sn har ingen känd biokemisk funktion. Det finns emellertid några litteraturuppgifter i vilka görs antydning att Sn kan ha funktion i tertiär struktur i proteiner eller andra substanser. Enligt WHO:s (1996) bedömning ingår tenn i en grupp av ämnen som kallas "Potentially toxic elements, some possibly with essential functions".

Tillgänglighet i mark och vatten

Sn förekommer som Sn^{2+} och Sn^{4+} samt i form av flera anionkomplex av oxider och hydroxider i miljön. I den viktigaste mineralen, kassiterit, förekommer tenn som tennoxid (SnO_2). Tillgängligheten av Sn är starkt pH-beroende. Sn^{2+} , som är ett starkt reducerande medel, kan förekomma enbart i sur och reducerande miljö. Under normala förhållande är Sn föga biotillgängligt (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Påverkan av olika förekomstformer

Tennoxid är mycket svårslöslig och därmed mycket motståndskraftig för vittring. Löst Sn i naturliga vatten förekommer i mycket låga halter (Enhagen, 1999). Oorganiskt Sn kan metyleras i miljön (KemI, 10/89). Vid jämförelse med oorganiska tennföreningar är organiska tennföreningar väsentligt mera toxiska. Organiska tennföreningar ingår i KemIs "Begränsningslistan 1996". I till exempel båtfärger har tidigare använts trialkylföreningar. Då dessa visat sig mycket toxiska, har de förbjudits. Däremot har tidigare inga invändningar rests mot dialkyltennföreningar vare sig i Sverige eller utlandet (Walterson, 2000).

Effekter på människa

Oorganiskt Sn, i form av rök eller damm, har tidigare vid yrkesexponering förorsakat sk stannosis, eller en godartad dammlunga, men de kliniska symptomen var ringa. Hygienisk gränsvärde för arbetsmiljön finns bara för tennorganiska föreningar (nivågränsvärde: $0,1 \text{ mg/m}^3$), och de betecknas som ämnen som lätt kan upptas genom huden. Vid experimentella djurstudier har ingenting framkommit som tyder på att Sn är cancerogent (Laveskog, 1976).

Titan



Implant tillverkas bland annat av titan och titanlegeringar. Bilden visar en höftprotes.

Titan

Fakta om grundämnet

Symbol:	Ti	Smältpunkt °C:	1 660
Atomnummer:	22	Kokpunkt °C:	3287
Atomvikt:	47,88	Densitet g/cm ³ :	4,54
Utseende:	Silverfärgad metall.		
Medelhalt:		Viktigaste mineral:	
- i jordskorpan ppm	5600	- Ilmenit FeTiO ₃	
- i oceanerna ppm	4,8*10 ⁻⁴	- Rutil TiO ₂	

Upptäckt: 1791 av prästmannen W. Gregor i Creed, Cornwall, England. Oberoende också av M. H. Klaproth 1795 i Berlin. Teknisk/kommersiell metod för renframställning av titan uppfunnen av W. Kroll, Luxemburg, under 1940-talet.

Mineral och malmer

De två enda ekonomiskt betydelsefulla titanmineralen är ilmenit, FeTiO₃ och rutil, TiO₂. Gruvproduktionen av ilmenit är avsevärt större än den för rutil, mer än 10 gånger större. De största fyndigheterna av båda mineralerna finns i Australien och Sydafrika. I vår närhet har Norge en betydande brytning av ilmenit. I Sverige finns inga brytvärda Ti-malmer, men ilmenit ingår i titanomagnetiter från bl a Smålands Taberg.

Malmreserver och malmproduktion framgår av tabell nedan:

Globala reserver av ilmenit och rutil, Mton av TiO ₂			Malmproduktion, kton av TiO ₂ , 1994	
	Ilmenit	Rutil		
Sierra Leone	1	3,1	Sierra Leone	178
Sydafrika	63	8,3	Sydafrika	618
Kina	30		Kina	75
Indien	31	6,6	Indien	167
Sri Lanka	13	4,8	Malaysia	51
Norge	40		Norge	368
Kanada	31		Ukraina	78
Brasilien	18	0,1	Kanada	612
Australien	33	4,3	USA	140
			Australien	1 218
Världen totalt	278	30,2	Världen totalt	3 685

Halter i morän och berggrund i Sverige

	Medianhalt, %TiO ₂	Maximal halt, %TiO ₂	Antal tagna prover
Morän	0,74	2,6	15 900
Berggrund:			
Granit	0,40	1,9	263
Basiska bergarter	1,66	5,2	192

Framställning av titan, speciellt som legeringsämne i stål

Råvaran för all Ti-framställning är TiO₂. Ur ilmenit fås den genom upplösning i svavelsyra, utfällning av järnsulfat i kyla och hydrolysning av titansulfatet. Den så bildade vattenhaltiga titanoxiden glödgas till TiO₂.

Ti-oxiden är mycket stabil och svårreducerad och det var först 1940 som Kroll i Luxemburg fann en framkomlig väg att i industriell skala framställa Ti-metall. Genom behandling av oxiden vid 900 °C med kol och klorgas erhålles gasformig titantetraklorid som sedan leds in i smält magnesium och reduceras till Ti-metall.

Som råvara för Ti-legering av stål används ferrotitan. Den framställs antingen genom smältning av titanskrot och/eller titansvamp tillsammans med järnskrot, eller genom aluminotermisk reduktion av ilmenit.

Effekten av titan på ståls prestanda

Användningen av Ti som legeringsämne i stål grundar sig på att den bildar mycket stabila karbider och nitrider.

Sålunda används små tillsatser av Ti i stabiliserade rostfria stål för att binda stålets kol som Ti-karbid (och karbonitrid) och därigenom förhindra Cr-karbidutskiljning vilket skulle leda till Cr-utarmning och sänkt korrosionshårdighet. Detta förfarande var speciellt viktigt förr då det inte var möjligt att nå de låga C-halter som är möjliga att nå med de moderna stålsmältningsprocesserna.

Ti används ofta som mikrolegeringstillägg i halter från 0,01 till 0,10 % i varmvalsade, höghållfasta konstruktionsstål, HSLA-stål, och i kallvalsade och glödgade bandstål för djuppressningsändamål. Redan vid mycket små halter av Ti, ca 0,01 %, kan fin TiN skiljas ut som medger att en fin austenitkornstorlek kan uppnås och bibehållas vid mycket hög temperatur, såsom t ex vid värmning före valsning och svetsning. Vid högre Ti-halter kan tät, fin TiC utskiljas i ferriten vid svalningen efter varmvalsning och ge ett betydande hållfasthetstillskott.

Användning av titan

Intresset för Ti som konstruktionsmaterial grundar sig dels på dess förmåga att bilda täta, stabila och passiverande ytskikt, som ger mycket bra korrosionsbeständighet, dels på dess höga specifika hållfasthet, dvs hållfasthet/viktsenhet, och relativt goda varmhållfasthet.

Som korrosionshårdigt material användes det vanligen som ren metall. Det har fått särskild användning i aggressiva kloridhaltiga miljöer, t ex havsvatten.

Den höga specifika hållfastheten har gjort det till ett mycket attraktivt material för flyg- och rymdändamål. Det legeras då normalt; en vanlig legering är Ti-6 % Al-4 % V.

Av producerad titanmetall går ca 70 % till flyg- och rymdtillämpningar och 30 % till användningar där korrosionshårdigheten är avgörande.

Vad händer med titan vid omsmältning av titanhaltigt skrot?

Vid omsmältning av Ti-bärande skrot i ljusbågsugn oxideras Ti och övergår praktiskt taget helt i slaggsfasen.

Biokemisk funktion

Det finns inga klara bevis på att Ti har någon biokemisk funktion. En möjlig katalytisk funktion i kvävefixering hos symbiotiska organismer och en funktion vid fotosyntes av kväveföreningar hos högre växter beskrivs dock i några rapporter. Ti betraktas än så länge inte som essentiell metall, men det finns några rapporter som beskriver positiva effekter på skörden för flera sädeslag (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Tillgänglighet i mark och vatten

Titan förekommer naturligt som Ti^{4+} (dock ej som fri jon), vilken bildar det mycket svårslösliga mineralet TiO_2 . Därför är halterna av Ti i naturliga vatten extremt låga i förhållande till halten i jordskorpan (Sternbeck & Östlund, 1999).

Påverkan av olika förekomstformer

Den fria jonen Ti^{4+} anses vara toxisk men koncentrationen i vattenmiljön uppnår aldrig de koncentrationer, där toxiska effekter förväntas pga bildning av mycket svårslösligt TiO_2 (Sternbeck & Östlund, 1999).

Effekter på människa

Ti används i t ex humankirurgi utan komplikationer såsom avstötning (Sternbeck & Östlund, 1999). Titanoxid anses vara inert vid oralt intag och gentemot muskelvävnad. Salvor med TiO_2 har använts för att skydda brännskador (Laveskog et al, 1976).

Hälsoproblem är framför allt relaterade till gruvbrytningen och framställningen av råmetall. Yrkeshygieniskt gränsvärde finns för titandioxid – nivågränsvärde: 5 mg/m^3 .

Vanadin



Mikrolegerade höghållfasta stål svarar för 2/3 av stålindustrins vanadinförbrukning. Resterande 1/3 används vid tillverkningen av snabb- och verktygsstål, låglegerade varmhållfasta stål och gjutjärn.



Vanadin

Fakta om grundämnet

Symbol:	V	Smältpunkt °C:	1 887
Atomnummer:	23	Kokpunkt °C:	3 377
Atomvikt:	50,94	Densitet g/cm ³ :	6,11
Utseende:	Silvergrå metall. Ren metall är duktil. Låga föroreningshalter gör den spröd.		
Medelhalt:	Viktigaste mineral- och malmtyper:		
- i jordskorpan ppm	160	Patronit VS ₄	
- i oceanerna ppm	15*10 ⁻⁴	Vanadinit Pb ₅ [Cl(VO ₄) ₃]	
		V-haltig magnetit (järnmalm)	

Upptäckt: A. M. del Rio i Mexico upptäckte 1801 en ny metall i brun blymalm. Metallen gavs namnet erythronium. Upptäckten underkändes. Metallen sades vara krom. N. G. Sefström i Falun upptäckte 1830 vanadin i järn, som framställdes av järnmalm från Smålands Taberg. F. Wöhler i Tyskland visade att erythronium och vanadin var identiska. Sir Henry Enfield Roscoe i England var troligen den förste som, år 1867, framställde ren vanadinmetall. Hans metod var att reducera vanadinklorid med vätgas.

Mineral och malmer

V är relativt vanligt förekommande i jordskorpan, 160 ppm. Av malmer som bryts för framställning av V märks framför allt de V-haltiga magnetit-järnmalmerna. De kan hålla V-halter på upp till 1 %. Så är fallet vid Otanmäki i Finland och Highveld i Sydafrika. Ilmenit, FeTiO₃, och andra Ti-mineral är ofta V-bärande i halter på 0,1-0,3 %. V ingår vidare ofta i råoljor från Karibien, särskilt de från Venezuela. Askan från förbränningen av sådana oljor har därför blivit en viktig V-råvara.

Malmreserver och malmproduktion framgår av tabell nedan:

Globala reserver av V, kton av V		Malmproduktion av V, 1994, ton av V	
Sydafrika	3 000	Sydafrika	15 700
Kina	2 000	Kina	5 000
Ryssland	5 000	Ryssland	10 000
USA	45	USA	1 500
Världen totalt	10 075	Världen totalt	32 400

Halter i morän och berggrund i Sverige

	Medianhalt, ppm V	Maximal halt, ppm V	Antal tagna prover
Morän	56	467	15 900
Berggrund:			
Granit	26	399	263
Basiska bergarter	238	1 768	192

Framställning av vanadin, speciellt som legeringsämne i stål

V-metall framställs uteslutande från V-oxid, V₂O₅, som utvinnes ur de olika malmråvarorna. Oxiden fås nästan alltid som en biprodukt vid framställning av järn, titan, uran, bly och zink. Den V-haltiga magnetit-järnmalmen är den helt dominerande V-råvaran. Ur den extraheras V-oxiden på två sätt:

- (i) Förbehandling av malmen och urlakning av V-innehållet.

- (ii) Tillverkning av råjärn och övergång av V-innehållet till masugnsslaggen; utvinning av V-oxid ur slaggen.

Eftersom den helt dominerande användningen av V är som legering i stål reduceras huvuddelen av all V-oxid till ferrovanadin. Detta sker normalt enligt den aluminotermiska processen. V-oxiden blandas med aluminium och järn varvid V reduceras till metall som legeras med järnet till FeV.

Effekten av vanadin på ståls prestanda

Vanadins användning som legeringsmetall i stål grundar sig helt på dess förmåga att bilda stabila karbider och nitrider. Dessa är lösliga i varandra och bildar därför i stål karbonitrider med kol/kväve-förhållanden, som beror av stålets kol- och kvävehalt. I stål är dessa karbonitriders stabilitet sådan att de till en icke obetydlig del kan lösas upp vid temperaturer lämpliga för värmebehandling, för att därefter vid efterföljande svalning eller en särskild åldringsbehandling skiljas ut i fin form och ge stålet utskiljningshärdning. Denna förmåga att bilda stabila karbonitrider har givit vanadin två skilda användningar i stål,

- i) som hårdfas i form av primärt utskilda karbonitrider (i samband med stålets stelning) i storlekar från några tiondels till ca $1\mu\text{m}$,
- ii) för att generera utskiljningshärdning hos stålet genom fint utskilda partiklar i ferrit eller martensit.

Den förra tillämpningen finner vi i framför allt i snabbstål och i verktygsstål för kallformning, men i vissa fall också i hårdmetall och gjutjärn. Den kräver stora tillsatser av V; normalt förekommande halter är 0,5 - 10 %. Den andra ser vi framför allt i de V-mikrolegerade höghållfasta konstruktionsstålen. Andra viktiga tillämpningar av vanadins utskiljningshärdande förmåga är låglegerade varmhållfasta stål, medium-kolhaltiga smidesstål och härdade stål för handverktyg (Cr-V). Tillsatserna av V är här relativt små, från 0,04 - 0,20 %. I handverktygen har V därutöver en sedan gammalt utnyttjad tillämpning, som ej faller under (i) och (ii), nämligen att det säkerställer en finkornig struktur vid härdningen. Liksom övriga legeringskarbider gör V-karbiderna härdade stål anlöpningströga som en följd av att legerade karbider förgrovas betydligt långsammare vid förhöjd temperatur än cementit, Fe_3C . Detta medför att stålet behåller sin hållfasthet och hårdhet bättre också i värme, vilket är en väsentlig egenskap i många tillämpningar.

Även om små tillsatser av V, 0,05 - 0,10 %, enligt vissa undersökningar har visat sig kunna ge ganska betydande härbarhetsökningar så är variationen stor. Osäkerheten är därför betydande och V har idag ingen användning som härdbarhetshöjande legeringsämne.

Användning av vanadin

Världskonsumtionen är idag, 1999, ca 34 000 ton. Den helt övervägande delen av detta, 85 %, används för legering av stål och gjutjärn. Resten används för kemikalier och för legering av titan. Av de 85 % som används inom stålområdet, går 2/3 till mikrolegerade höghållfasta stål, medan resterande 1/3 används för övriga nämnda ståltyper, snabb- och verktygsstål, låglegerade varmhållfasta stål och gjutjärn.

Vad händer med vanadin vid omsmältning av vanadinhaltigt skrot?

Vid omsmältning av V-haltigt skrot i ljusbågsugn oxideras V praktiskt taget helt och övergår som sådan till slagfasen.

Biokemisk funktion

Enligt WHO (1996) ingår V i gruppen "Trace elements that are probably essential". V är eventuellt ett essentiellt spårämne för de flesta organismer, men specifika biokemiska funktioner är endast kända för ett mindre antal organismer. V har rapporterats vara ett essentiellt spårämne hos t ex

kycklingar, råttor och getter. Hos höns och råttor har det rapporterats att vanadinbrist skulle resultera i bl a tillväxtreduktion och försämrad reproduktion. Flera olika enzymer i bakterier, alger och lavar behöver V som kofaktor (Randahl et al, 1997).

V är upptagen på flera utländska listor över miljöfarliga ämnen. För högre organismer är V i högre halter toxiskt genom stark inhibering av vissa proteiner och enzymer.

V tycks generellt ha en låg toxisk effekt på vattenlevande organismer. Rygggradslösa arter verkar vara mindre känsliga än fisk

V i anjonform (vanadat) har visat sig starkt hämmande på fosfatasaktiviteten vid en experimentell undersökning (ref i Walterson, 1987).

Tillgänglighet i mark och vatten

Det V som kommer ut i sjövattnet är ofta i suspension eller adsorberat till kolloidala partiklar, varför endast ca 10 % föreligger i löst form. En stor del av det lösta V, som finns i älvar, utfälls då sötvattnet går ut till havet. Immobiliseringen av V genom utfällning på främst manganoxider anses vara den huvudsakliga mekanismen för växternas höga tolerans bakom V (Randahl et al, 1997).

Påverkan av olika förekomstformer

Generellt gäller att toxiciteten ökar då valenstalet ökar. Femvärt V i anjonform (VO_3^-) är mobilt i miljön och därmed biotillgängligt. Femvärt vanadin i löst form är ett reaktivt oxidationsmedel och det mest toxiska. Den fyrvärdade formen av vanadin (vanadyl VO^{2+}) är extremt stabil och gör större delen av fritt V fysiologiskt otillgänglig. Reduktionen är därför ett mycket effektivt sätt att minska toxiciteten av V i miljön (Randahl et al, 1997).

Effekter på människa

Befintligt underlag tyder inte på att befolkningen i allmänhet riskerar negativa hälsoeffekter till följd av exponering för V vid dagens belastningsnivåer, medan höga belastningar via andningsvägarna med vanadinhaltigt damm vanadinpentoxid (V_2O_5), i arbetsmiljön, har visat sig ge upphov till skador (Randahl et al, 1997). Det finns yrkeshygieniskt gränsvärde för vanadinoxid (nivågränsvärde: $0,2 \text{ V/m}^3$ för totaldamm, takgränsvärde: $0,05 \text{ mg/m}^3$ för respirabelt damm). WHO har angivit ett riktvärde för V i utomhusluft på $1 \mu\text{g V/m}^3$ baserat på en noterad lägsta observerad effektnivå på $20 \mu\text{g V/m}^3$ gällande kroniska besvär från de övre luftvägarna. V har visat sig kunna påverka fosterutvecklingen och den manliga fertiliteten i djurförsök. Genotoxiska effekter har påvisats i enkla testsystem (Randahl et al, 1997). V anses inte vara sensibiliserande (Laveskog et al, 1976).

Vismut

Fakta om grundämnet

Symbol:	Bi	Smältpunkt °C:	271
Atomnummer:	83	Kokpunkt °C:	1600
Atomvikt:	209,0	Densitet g/cm ³ :	9,8
Utseende:	Silvervit och spröd metall		
Medelhalt:		Viktigaste mineral:	
- i jordskorpan ppm	0,08	- vismutglans, Bi ₂ S ₃	
- i havsvatten ppb	0,000003		

Mineral och malmer

Det viktigaste vismutmineralet är vismutglans, Bi₂S₃, och därefter vismit, Bi₂O₃. De förekommer vanligt men i små mängder i många av basmetallernas malmer, t ex Pb-, Cu-, Sn- och Mo-malmer och Bi-metall renframställs som en biprodukt vid bearbetningen av dessa malmer.

Malmreserver och malmproduktion framgår av tabell nedan:

Globala reserver av Bi, kton Bi		Malmproduktion av Bi, 1994, ton av Bi	
Kina	20	Kina	850
USA	9	Japan	155
Mexiko	10	Kanada	131
Peru	11	USA	100
Australien	18	Mexiko	1 055
		Peru	937
		Australien	400
Världen totalt	107	Världen totalt	4 797

Framställning av vismut

Vid anrikningen av basmetallmalmer ackumuleras vismutmineralen i koncentratet av Cu- och Pb-mineral. I smältprocesserna för Cu- och Pb-framställning följer vismuten blyet. I kopparsmältverk avgår Pb- och Bi-mineralen som stoff, som uppsamlas i processen och skickas till blysmältverk för vidarebearbetning. Vid reduktionen av Pb-koncentratet hamnar vismuten i råblyet. Vismuten skiljes från blyet pyrometallurgiskt eller med elektrolys. I det förra fallet grundar sig processen på avskiljning av en Ca-Mg-Bi-dross från smält bly. Drossen smälts, behandlas med fluxer för avlägsnande av medföljande metaller som As, Te, Cu, Ag, Au, Pb och Zn, och ger som slutprodukt ren Bi. I den andra metoden elektrolyseras råbly i en elektrolyt av blyfluorsilikat och fälls ut katodiskt som högre bly. Vismuten samlas i ett anodslam som befrias från As, Sb och Pb genom selektiv oxidation. Den så erhållna Bi-rika slaggen reduceras med kol till Bi-metall och Cu-skärsten.

Användning av vismut

Bi har ingen användning som legeringsmetall i stål. Tillsatser av Bi har dock diskuterats för att ge stål friskgörande egenskaper, men frågan har dock knappast någon aktualitet idag. Det betraktas som ett föroreningselement i stål. Redan vid mycket små halter kan det sålunda försämra varmbearbetbarheten avsevärt; främst gäller det austenitiska rostfria stål och snabbstål. Därför tillåts t ex inte högre halter än 1 ppm Bi i rostfria stål. Liksom Sb och As försämrar det segheten hos härdade stål.

Metallurgiska tillämpningar av Bi svarar för omkring 30 % av den totala konsumtionen. Kemiska och farmaceutiska användningar svarar för nära 50 %.

Vad händer med vismut vid omsmältning av vismuthaltigt skrot?

Vid omsmältning av Bi-haltigt skrot avryker huvuddelen av Bi.

Biokemisk funktion

I Naturvårdsverkets Rapport (Randahl et al, 1997) fastslogs att Bi inte har någon känd positiv biologisk effekt men att negativa effekter sannolikt inte kan uppstå under nuvarande exponeringsförhållanden. Bi och dess föreningar anses som den minst toxiska av spårmetallerna. Det har därför under senare år diskuterats huruvida Bi av miljöskäl skulle ersätta bly i olika sammanhang (Randahl, 1997). Bi är inte upptagen på olika utländska listor över miljöfarliga ämnen.

Tillgänglighet i mark och vatten

Lösliga vismutsalter ger olösliga basiska salter i vatten (Randahl et al, 1997). Bi förekommer troligen som BiO^+ eller $\text{Bi}(\text{OH})_2^+$ i naturliga vatten och i mycket låga halter. Kunskapen om vismuts uppträdande i naturliga miljöer är mycket begränsad men i marina system uppträder Bi likt Pb. Detta indikerar att Bi binds starkt till partiklar (Sternbeck & Östlund, 1999). De få data som finns om Bi-halter i växter indikerar att biotillgängligheten i markmiljön är låg (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Påverkan av olika förekomstformer

Bi existerar i många olika föreningar. I de föreningar som har biologisk betydelse har Bi i allmänhet valenstalet +3. Vismutlegeringar som löses i syra kan producera vismuttrihydrid som är en giftig, instabil gas vid rumstemperatur (Hägg, 1973).

Effekter på människa

De flesta vismutföreningar är olösliga och tas dåligt upp i kroppen från mag/tarmkanalen eller genom huden. Bi som farmaka har aktualiserats på senare år då Bi har ansetts ha en antibakteriell effekt. Det dagliga intaget av Bi har beräknats till mellan 5 och 20 μg (Randahl et al, 1997).

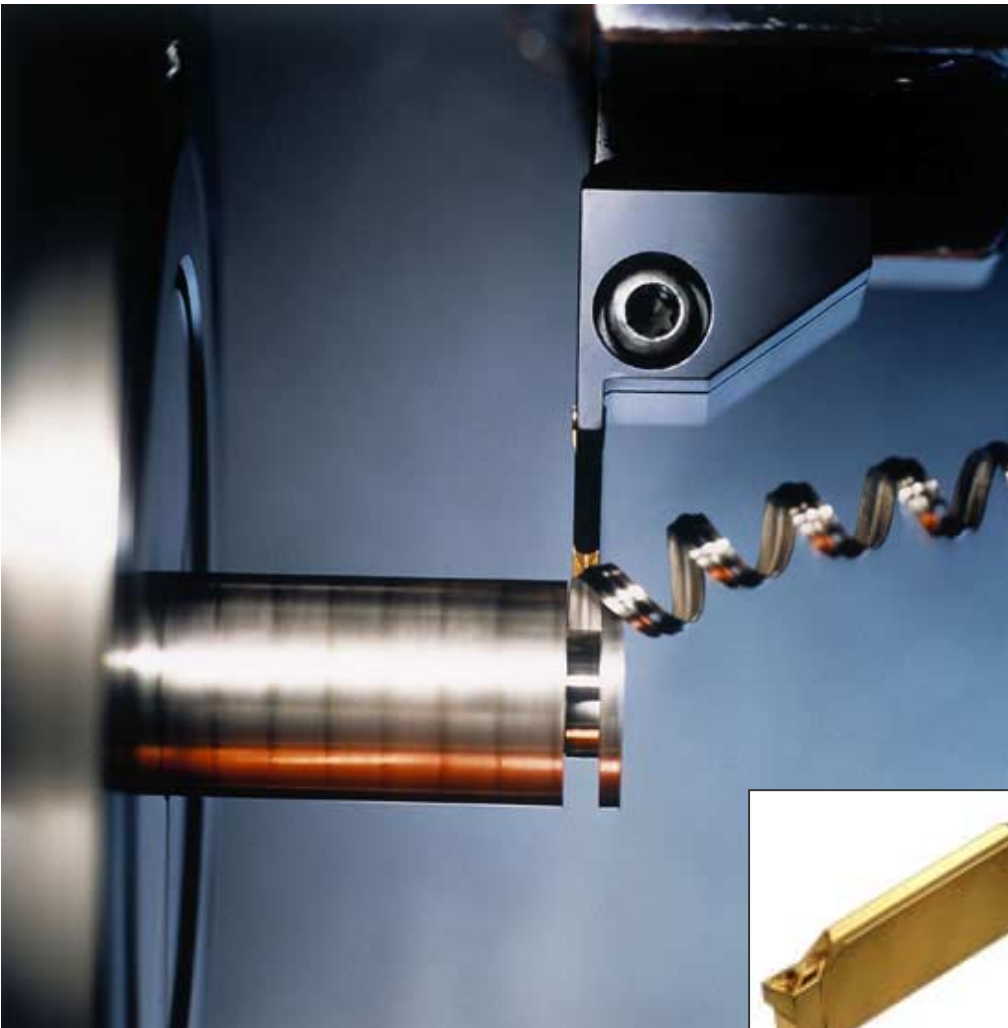
De fall av vismutförgiftning som finns rapporterade härrör i de flesta fall från användningen av Bi i läkemedel, framför allt mot syfilis (ej aktuellt numera) eller magbesvär. Skador kan uppstå på njurar och lever. Förgiftningsfall har förekommit tidigare vid industriell exponering för lösliga vismutföreningar (Laveskog et al, 1976). Det finns inget hygieniskt gränsvärde för vismut i Arbetarskyddsstyrelsens författningssamling.

Volfram



Inom stålindustrin används volfram framför allt vid tillverkning av verktygs- och snabbstål eftersom ämnet bildar stabila och mycket hårda karbider. Bilden ovan föreställer en knivblad till en textilkniv.

Volfram är även av central betydelse i hårdmetallskär.



Volfram

Fakta om grundämnet

Symbol:	W	Smältpunkt °C:	3410
Atomnummer:	74	Kokpunkt °C:	5660
Atomvikt:	183,85	Densitet g/cm ³ :	19,30
Utsende:	Som smält metall silvervit, som metallpulver, grå.		
Medelhalt:	Viktigaste mineral:		
- i jordskorpan ppm	1	Scheelit CaWO ₄	
- i oceanerna ppm	9,2*10 ⁻⁵	Volframit (Fe,Mn)WO ₄	

Upptäckt: C. W. Scheele framställer år 1781 "tungstensyra" ur tungsten, scheelit. Bröderna J. J. och F. D'Elhuyar framställer samma oxid ur volframit och utviner för första gången volfram år 1783.

Mineral och malmer

Brytningen av volframmalm grundar sig nästan helt på de båda mineralen scheelit och volframit. Vissa scheelitmalmer innehåller släktingen till W, nämligen Mo i form av mineralet powellit, CaMoO₄. Kina har de största brytvärda tillgångarna och svarar för långt över hälften av brytningen av volframmalm. Den största fyndigheten av W i Sverige är scheelitfyndigheten i Yxsjöberg. Brytning skedde där till för ett par årtionden sedan, men driften har fått läggas ned på grund av dålig lönsamhet.

Malmreserver och malmproduktion framgår av tabell nedan:

Globala reserver av W, kton W		Malmproduktion av W, 1994, ton av W	
Kina	960	Kina	17 000
Nordkorea	70	Kasakstan	300
Sydkorea	58	Myanmar	150
Thailand	30	Nordkorea	500
Portugal	26	Tadzjikistan	150
Ryssland	250	Uzbekistan	300
Kanada	260	Vietnam	200
USA	140	Ryssland	4 000
Bolivia	53	Bolivia	600
		Mexiko	150
		Peru	203
Världen totalt	2 107	Världen totalt	24 085

Framställning av volfram, speciellt som legeringsämne i stål

Ur den anrikade volframsligen framställs WO₃ genom upplösningsförfaranden med saltsyra och ammoniak. W-metall i form av pulver framställs sedan genom reduktion i vätgas.

Ferrovolfam, den förlegering som används för legering i stål, framställs genom reduktion av scheelit- eller volframitlig med kol och insmältning av stålskrot.

Effekten av volfram på ståls prestanda

Volframs användning som legeringsämne i stål grundar sig på dess förmåga att bilda stabila och mycket hårda karbider. Det är därför naturligt att det nästan uteslutande kommit till användning i verktygs- och snabbstål. W-legering har emellertid ersatts av Mo-legering som en följd av att de båda vanligen ger samma effekter vid legering i stål och att Mo är väsentligt billigare räknat per

mol än W. Viktigast bland de W-legerade stålen är snabbstålen som har sorter med W-halter upp till 19 %.

Användning av volfram

Den i särklass viktigaste användningen av volfram är till hårdmetall i vilken den helt dominerande typen av hårdfas är volframkarbiden, WC. Vid sidan av stål används den också som legeringsämne i vissa superlegeringar. Den har också en betydande användning som ren metall i kraft av sin mycket höga smälttemperatur, t ex som glödtråd i lampor.

Av den totala volframanvändningen i världen går ca 70 % till hårdmetall, ca 15 % till stål och andra legeringar, och ca 15 % till W-metall.

Vad händer med volfram vid omsmältning av volframhaltigt skrot?

Vid omsmältning av W-haltigt skrot behålls nästan allt W i stålet.

Biokemisk funktion

Det finns få uppgifter i den genomgångna litteraturen om volframs biokemiska funktion. Det finns uppgifter i litteraturen att volframat verkar antagonistisk på molybdats metaboliska funktioner (Laveskog et al, 1976, Kabata-Pendias & Pendias, 1991).

Tillgänglighet i mark och vatten

Det finns även få uppgifter om volframs uppträdande i miljön. Det anses att W förmodligen uppträder på samma sätt som Mo. Det rapporteras att W är lätt rörlig som volframat (WO_4^{2-}) och volframkomplex (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). W, liksom Mo är lätt tillgängligt för växter under vissa förhållanden. Höga halter i växter i mineraliserade områden har noterats. Låg anrikning av W i fisklever har noterats i ett förorenat område (Walterson, 1998)

Påverkan av olika förekomstformer

Enligt de få data som finns från laboratorieförsök med vattenlevande organismer är lösliga volframföreningar (WO_4^{2-}) betydligt klart mindre toxiska än andra legeringsmetaller, t ex Cr och Ni (Bergqvist, 1983). Även toxiciteten mot växter i markmiljön anses vara moderat (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Allmänt sett är risken liten att dagens utsläpp av W i Sverige kan överskrida nivåer som framkallar toxiska effekter i mark- och vattenmiljön.

Effekter på människa

Flera fall av dammlungesjukdom finns rapporterade bland arbetare i volframindustrin i Sverige (1959). Arbetarna exponerades dock samtidigt för andra ämnen, t ex kobolt. Symptom vid akut förgiftning är nervös nedstämdhet och diarré (Laveskog et al, 1976). Hygieniskt gränsvärden för arbetsmiljön finns för volframmetall, lättlösliga föreningar – nivågränsvärde:

1 mg/m³ (som W) samt volfram, metall och svårlösliga föreningar – nivågränsvärde:

5 mg/m³ (som W, CASn:7440-33-7, totaldamm).

Zink



Fästelement av
förzinkad plåt.

Zink

Fakta om grundämnet

Symbol:	Zn	Smältpunkt °C:	420
Atomnummer:	30	Kokpunkt °C:	907
Atomvikt:	65,39	Densitet g/cm ³ :	7,13
Utseende: Zink har en blåaktigt vit metallyster.			
Medelhalt:		Viktigaste mineral:	
- i jordskorpan ppm	69	- Zinkblände, ZnS	
- i havsvatten ppb	0,6		

Upptäckt: Zink var känd som metall redan under antiken. Romarna använde sålunda zink i mässingslegeringar så tidigt som 500 år f Kr.

Mineral och malmer

Zinkblände är det viktigaste och helt dominerande mineralet i brytvärda zinkfyndigheter. De flesta zinkmalmer innehåller vanligen utvinningsbara halter av bly, och ofta också av koppar, silver och guld. Koncentrationen av Zn i Zn-malmer ligger normalt mellan 3 och 10 %. De största reserverna av Zn finns i Kanada och USA. Utöver dessa länder har Kina, Peru och Australien betydande brytning av Zn-malm. Också Sverige har relativt sett en stor Zn-malmsproduktion.

Malmreserver och malmproduktion framgår av tabell nedan:

Globala reserver av Zn, Mton av Zn		Malmproduktion av Zn, 1994, kton av Zn	
Zaire	5	Kina	991
Kina	5	Indien	147
Indien	7	Kasakstan	170
Kasakstan	7	Irland	194
Irland	5	Polen	151
Spanien	5	Ryssland	147
Kanada	21	Spanien	150
USA	16	Sverige	160
Mexiko	6	Kanada	1 011
Peru	7	USA	601
Australien	17	Mexiko	381
		Peru	690
		Australien	928
Världen totalt	140	Världen totalt	6 825

Halter i morän och berggrund i Sverige

	Medianhalt, ppm Zn	Maximal halt, ppm Zn	Antal tagna prover
Morän	50	2 165	15 900
Berggrund:			
Granit	59	391	263
Kvartsit	104	3 693	186

Framställning av zink

Zn-malmen anrikas till ett ZnS-rikt koncentrat, från vilket svavlet avlägsnas som SO₂ genom rostning eller sintring och zinken övergår till oxid, ZnO. Denna Zn-oxid kan reduceras karbotermiskt, t ex i en schaktugn. Zn-metallen avgår som gas. Denna kyls med hjälp av smält bly och

kondenserar till två smälta fraktioner, en Zn-rik och en Pb-rik. Zn framställd enligt denna process håller oundvikligen en halt av Pb på ca 1 %, och utgör metodens nackdel. För att producera Zn med hög renhet utnyttjas elektrolys. Därvid lakas först Zn-oxiden i svavelsyra. Det så erhållna Zn-sulfatet elektrolyseras varvid Zn-metall utfälls på anoden och vid katoden bildas syre och svavelsyra regenereras.

Användning av zink, speciellt inom stålteknologin

Zink användes inte som legeringsmetall i stål. Vid användning av Zn-haltigt skrot vid skrotbaserad ståltillverkning, t ex i form av förzinkat stål, ryker zink av som gas och uppsamlas i efterföljande filter som fasta partiklar, nu oxiderade till oxider. Normalt tas inte Zn upp i stålet i sådana halter att det har någon menlig inverkan på stålets egenskaper i den fortsatta processen eller i användningen. Några enstaka fall är dock kända där Zn-halter uppnåtts som givit upphov till sprödhet i stålet.

Den i särklass största användningen av Zn är för ytbeläggning av stål i korrosionsskyddande syfte. Därvid utnyttjas det speciella förhållandet att Zn dels bildar ett tätt ytskikt av Zn-karbonat och Zn-oxid som ger ett korrosionsskydd i vattenmiljöer, dels ger ett katodiskt skydd av stål under mycket måttlig upplösning av Zn. Varmförzinkning och elektrolytisk förzinkning är de vanligaste metoderna att på detta sätt ytskydda stål. Det finns även andra metoder, t ex påsprutning av smält Zn-pulver och målning med färg innehållande Zn-pulver.

Andra betydande användningar är Zn-legeringar, framför allt för pressgjutning, och legeringsmetall i mässing.

Av den totala konsumtionen av Zn går omkring 50 % till ytbeläggning, ca 15 % till Zn-legeringar och knappt 20 % för legering av mässing.

Vad händer med zink vid omsmältning av zinkhaltigt skrot?

Vid användning av Zn-haltigt skrot vid skrotbaserad ståltillverkning, t ex i form av förzinkat stål, ryker zink av som gas och uppsamlas i efterföljande filter som fasta partiklar, nu oxiderade till oxider.

Biokemisk funktion

Alla organismer kräver en viss tillgång till Zn för att överleva. Metallen behövs för att säkerställa strukturen och funktionen hos en rad äggviteämnen. Zn deltar i en rad livsviktiga reaktioner, till exempel för att upprätthålla kroppens ”genetiska koder”, DNA och RNA, och förekommer i alla slags vävnader i kroppen. Zinkbehovet är särskilt stort hos växande individer. Zn anses också förbättra immuniteten mot ett antal sjukdomar. Många lägre organismer kan lagra Zn för eventuella framtida behov utan att ta skada av detta, medan högre organismer istället har utvecklat en förmåga att effektivt reglera zinkupptaget i kroppen (Landner & Lindeström, 1998). Om tillgången på Zn är för liten uppstår ett bristtillstånd, vilket kan leda till negativa effekter för organismen. Om å andra sidan en organism utsätts för alltför mycket Zn, kan detta också leda till att negativa effekter uppträder.

Tillgänglighet i mark och vatten

Zinkens tillgänglighet för växter och djur beror i hög grad på en rad faktorer i omgivningen. Till exempel är det betydligt större risk för att förhöjda zinkkoncentrationer leder till negativa effekter i ett surt, mjukt och näringsfattigt vatten än i ett pH-neutralt, hårt och näringsrikt.

Påverkan av olika förekomstformer

Generellt sett är det den fria, hydratiserade jonen Zn^{2+} som är mest biotillgänglig och därmed kan ha negativa effekter i miljön. Vi känner inte till några vetenskapligt dokumenterade observationer om negativa effekter i mark och vatten i Sveriges natur, som entydigt kan kopplas till höga Zn-koncentrationer. En möjlig förklaring till detta kan vara att där Zn-halten är förhöjd, är vanligtvis även halterna av flera andra metaller förhöjda. Detta kan göra det svårt att särskilja effekter av Zn från effekter av andra metaller. Även vid förhållandevis höga zinkhalter finns dock många exempel på att några negativa effekter inte kunnat registreras (Landner & Lindeström, 1998).

Effekter på människa

Människokroppen innehåller 2-3 g Zn med störst koncentration i ögon och prostatakörtel samt hud, hår och naglar. Inga indikationer finns på att människor och husdjur i Sverige skulle utsättas för en alltför stor zinkexponering. Sveriges befolkning, och då främst havande och ammande kvinnor, verkar istället behöva öka sitt zinkintag för att nå upp i nivåer som betraktas som optimala för hälsan (rekommendationer för zinkintag i Sverige: 15 mg/dag). I djurfoder tillsätts större eller mindre mängder av Zn i syfte att undvika skadlig zinkbrist. Zinkbrist leder bl a till försämrad sårhäkning och håravfall. Hos barn kan zinkbrist dessutom vara orsak till fördröjd mental utveckling, tillväxthämning och senarelagd pubertet (Landner & Lindeström, 1998).

Inandning av zinkrök (ZnO) kan ge feber, illamående, huvudvärk och frossbrytningar ("zinkfrossa"). Symptomen går vanligen över inom 24-48 timmar. Inandning av zinkkloridstoff ger däremot svåra lungskador som kan leda till döden. Ett flertal dödsfall inom industrin har tidigare haft denna orsak (Laveskog et al, 1976). Hygieniska gränsvärden för arbetsmiljön finns för respirabelt damm av zinkoxid – nivågränsvärde: 1 mg/m^3 och för zinkoxid (nivågränsvärde: 5 mg/m^3).

Referenser

A. Abrahamsson, Statistiska uppgifter om stålproduktion, Jernkontoret.

Alt, F.; Eschnauer, H.R; Mergler, B; Messeschmidt, J. & Tölg, G. (1997). A contribution to the ecology of platinum. *Fresenius J. Aanal. Chem.*, vol. 357, pp 1013 – 1019.

Anderson, S. & Appanna, V. D. (1993). Indium detoxification in *Pseudomonas fluorescens*. *Environ. Poll.* Vol.82, pp 33 – 37.

Arvidsson, S. Statistiska uppgifter om halter av grundämnen i Sveriges berggrund och morän, SGU.

Bergquist, U. (1983) *New Metals – A study on the use of and exposure to certain metals and their compounds from a toxicological viewpoint*. University of Stockholm Institute of physics. USIP Report 83 – 11. December 1983.

Borgmann, U; Cheam, V; Nordwood, W.P. & Lechner J. (1998) Toxicity and bioaccumulation of thallium in *Hyalella azteca*, with comparison to other metals and prediction of environmental impact. *Environ. Poll.*, vol 99, pp 105 –114.

Browning, E. (1969) *Toxicity of Industrial Metals*, Butterworths, London.

Carava, P.; Rettig, S.J. & Orvig, C. (1997) Effect of pyridyl donors in the chelation of aluminium (III), gallium (III) and indium (III). *Inorg. Chem.* Vol 36, pp 1306-1315.

Cervenka, E.A. & Cooper, W. CH (1961) *Toxicology of Selenium and Tellurium and Their Compounds*. *Archives of Environmental Health*, Vol 3, pp169-199

Comprehensive Inorganic Chemistry, vol. 1 – 5, Pergamon Press, Oxford, 1973.

Cotton, F.A. & Wilkinson, G. (1988) *Advanced inorganic chemistry*. Wiley Internscience.

Crowson, P. *Minerals Handbook, Statistics & Analyses of the World's Minerals Industry*, MacMillan Press Ltd, London 1996.

Cutter, G.A. (1992). Kinetic controls on metalloid speciation in seawater. *Mar. Chem.*, vol 40, pp 65 – 80.

Dobbs, M. G.; Cherry, D.S. & Cairns, J. (1996). Toxicity and bioaccumulation of selenium to a three-trophic level food chain. *Environ. Tox. Chem.*, vol 15, pp 340 – 347.

Durocher, N. L. (1969) *Air Pollution Aspects of Beryllium and its Compounds*. Litton Systems Inc. Bethesda, sep. 1969.

Encyclopedia of Materials Science and Engineering, volume 1-8, Editor in Chief Michael B. Bever, Pergamon Press, Oxford 1986.

Enghag, P. (1999) *Jordens grundämnen och deras upptäckt*. Industrilitteratur AB, Stockholm.

Enghag, P. *Jordens grundämnen och deras upptäckt*, Vol.1 Några viktiga teknikmetaller, Industrimetaller AB, Stockholm 1998.

EPA (1996) *Extremely Hazardous Substances*. Federal Register: May 7, 1996, vol. 61, no. 89 (Rules and regulations).

Erik Wallén, Sandvik Steel AB, privat meddelande, februari 2002.

Extraction of Nonferrous Metals, H. S. Ray, R.Spridhar, K. P. Abraham, Affiliated East-West Press Private Ltd, New Delhi, 1994.

- Farago, M. H. & Parsons, P. J. (1985) Effects of platinum metals on plants. In *Trace Subst. Environ. Health*, vol, 19, Hemphill, D.D., Ed., University of Missouri, Columbia, MO, p 397.
- Feldmann, J. & Hirner, V. (1995) Occurrence of volatile metal and metalloid species in landfill and sewage gases. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, vol 60, pp 339- 359.
- Fergusson, J.E. (1990) *The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects*. Pergamon Press.
- Florkin & Stutz (ed) (1972) *Comprehensive Biochemistry*, vol 21, kap 2, pp 179-266
- Fowler, B.A.; Yamauchi, H. Conner, E.A. & Akkerman, M. (1993) cancer risks for humans from exposure to the semiconductor metals. *Scand. J. Work Environ. Health*. Vol 19, pp 101 – 103.
- Gilman, J.P.W (1962) Metal Carcinogenesis, A Study on the Carcinogenic Activity of Cobalt, Copper, Iron and Nickel Compounds. *Cancer Research*, vol. 22, pp 158 – 162.
- Grande, M. (1970) Tungmetallenes innvirkning på fersvannsfisket. Norsk institut for vannforskning, Oslo.
- Hedelmam, P.; Carlsson, P. & Palm, V. (1995) Waste from electric and electronic products. Nordiska Ministerrådet, Tema Nord 554.
- Hogstrand, C. & Wood C. M. (1998) Toward a better understanding of the bioavailability, physiology and toxicity of silver in fish: implications for water quality criteria. *Tox. Chem.* 17, pp 547-561.
- Hueper, W.C. & Payne, W.W. (1962) Experimental Studies in Metal Carcinogenesis. *Arch. Env. Health*, vol 5 pp 445-462.
- IARC (1987) Overall evaluations of carcinogenicity: an updating of IARC Monographs Volumes. *Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Supplement No.7*. World Health Organization, International Agency for Research on Cancer. Lyon, Frankrike.
- IARC (1990) Chromium, Nickel and Welding. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*. Vol. 49. World Health Organization, International Agency for Research on Cancer. Lyon, Frankrike.
- IARC (1993) Meeting of the IARC working group on beryllium, cadmium, mercury and exposures in the glass manufacturing industry. *Scand. J. Work Environ. Health* 19, pp 360-363.
- Kabata-Pendias, A. & Pendias, H. (1992) *Trace elements in soils and plants*. 2nd edition. CRC Press, Inc.
- Kabata-Pendias, A. (2001) *Trace Elements in Soils and Plants*. Third Edition. CRC Press, Boca Raton London, New York Washington, D. C.
- Keiser, K. L. E. (1980) Correlation and prediction of metal toxicity to aquatic biota. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* Vol 37, pp. 211-218.
- KemI 10/95 (1995) Kadmium-hälsorisker – vad gör myndigheterna? Rapport från kemikalieinspektionen.
- Kemikalieinspektionen (1989) Miljöfarliga ämnen – exempellista och vetenskaplig dokumentation. KemI 10/89.
- Kemikalieinspektionen (1996) The flame retardants project – final report. KemI 5/96.
- Kemikalieinspektionen (1998) Bly i samhället och miljön. KemI 8/98.
- Klein, W. *Heavy Metals: Definition and Properties*, Rapport från Fraunhofer-Institut fuer Umweltchemie und Ökotoxikologi, Schmalleberg, Tyskland, oktober 1999.

Kram, P.; Hruska, J & Driscoll, C. T. (1998) Beryllium chemistry in the Lysina catchment, Czech republic. *Water, Air and Soil Poll.*, 195, pp 409 – 415.

Kram, P.; Hruska, J. & Driscoll, C. T. (1998) Beryllium chemistry in the Lysina catchment. *Water, Air and Soil Poll.* Vol 195, pp 409-415.

Landner, L. & Lindeström, L. (1999) Copper in society and in the environment. An account of the facts on fluxes, amounts and effects of copper in Sweden. 2nd edition. Swedish Environmental Research Group (MFG), Stockholm and Fryksta.

Landner, L. & Walterson, E. (1989) Miljöfarliga ämnen. Exempellista och vetenskaplig dokumentation. KemI 10/89.

Landner, L. (1998) Arsenic in the aquatic environment – speciation and biological effects. KemI Report No 2/98.

Landner, L. & Lindeström, L. (1998) Zinc in society and in the environment. Swedish Environmental Research Group (MFG), Stockholm and Fryksta.

Larner, A. J. (1995) Biological effects of tellurium: a review. *Trace Elements and Electrolytes*, vol. 12, No 1, pp 26-31.

Larner, A. J. (1996) Tellurium in Health and Disease. *The Bulletin of Selenium-tellurium Development Association*.

Laveskog, A.; Lindskog, A. & Stenberg, U. (1976) Om metaller. Statens naturvårdsverk

Lee, D.S. & Edmond, J. M. (1985) *Nature* 313 (28), pp 782-785.

Lewis, R.J. (1992) Sax's dangerous properties of industrial materials, 8th edn. Van Norstrand Reinhold, NY.

Li J.-H. & Byrne, R. H. (1990) Amino acid complexation of palladium in seawater. *Env. Sci. Technol.*, vol 19, pp 145 – 185.

Li, J.-H. (1991) Distribution patterns of the elements in the ocean: A synthesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.55, pp 3223-3240.

Li, Y.H. (1991) Distribution patterns of the elements in the ocean: A synthesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, pp 3223 – 3240.

Lustig, S.; Zang, S. Michalke, B, Schramel, P. & Beck, W. (1996) Transformation behaviour of different platinum compounds in clay-like humic soil: speciation investigation. *Sci. Tot. Environ.* Vol. 188, pp 195-204.

Mattson, S. (1996) Aluminiumlära. Gränges Technology

Metals Handbook, vol. 1 Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys, 10th Edition, ASM Int. Metals Park, Ohio, 1990.

Metals Handbook, vol. 2 Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, 10th Edition, ASM Int. Metals Park, Ohio, 1990.

Naturvårdsverket (1997) Availability of selenium from soils in relation to human nutritional requirements in Sweden. *Naturvårdsverket Rapport 4762*.

Naturvårdsverket (1997) Silver – occurrence, distribution and effects of silver in the environment. Swedish Environmental Protection Agency, Report 4762.

Naturvårdsverket (1997) Silver – occurrence, distribution and effects of silver in the environment. Swedish Environmental Protection Agency, report 4664.

- Nilsson, J. & Walgren. B. (1987) Kadmium i miljön. Bedömningsgrunder. Naturvårdsverket Rapport 3317.
- NORD Livsmedel 1996:28 (1996) Nordiska rekommendationer.
- Nordberg, G. (1993) Galium, germanium och indium – en toxikologisk genomgång. KemI rapport 9/93.
- Oehme, F.W. (1972) Mechanism of Heavy Metal Toxicities. *Clinical Toxicology*, vol 5, 2,
- P. Burgardt, C. R. Heiple, *Welding Journal* vol. 65 (1986), pp. 150 - 55.
- P. Enghag, *Jordens grundämnen och deras upptäckt*, Vol. Sällsynt – Ädelt - Aktivt, Industrilitteratur AB, Stockholm 1999.
- Patty, F.A. (ed), (1963). *Industrial Hygiene and Toxicology*. Interscience Publishers, New York. pp 151 –167.
- Randahl, H.; Dock, L. & Christiansson, J. (1997) Molybden, vanadin, vismut – förekommande halter och effekter på miljö och hälsa. Naturvårdsverket Rapport 4762.
- RIB (2003). Farligt ämne Barium. , Databas från Räddningsverket, 2002-12-05.
- S. Isobe, H. Kamiya, High Strength Stainless Steel, U.S. patent no. 4902472, Febr. 1990.
- SARA Title Section 302, Extremely Hazardous Substances (1985) USA EPA.
- Sarosiak, J. Kosiba, P. (1993) The effects of water and hydrosol chemistry on the accumulation of beryllium and germanium in selected species of macrohydrophytes. *Water, Air, Soil poll.* Vol. 69, pp 405-411.
- Smith, I.C; Carson, B.L. & Ferguson, T.L. *Trace Metals in the Environment*, Vol.5, Ann Arbor Scientific Publications, Ann Arbor, MI, 1978, p 193.
- Stålfelt, M.G. (1960) *Växtekologi*, Norstedt Stockholm
- Sternbeck, J. & Östlund, P. (1999) Nya metaller och metalloider i samhället. IVLs rapport B 1332.
- Taylor, A. (1996). *Biochemistry of tellurium*. *Biol. Trace Elem. Res*, vol 55, pp 231 – 239.
- TemaNORD 1994:643 (1994) Environmental Hazard Classification – classification of selected substances as dangerous for the environment.
- The Periodic Table on the WWW: Professional Edition, Web address: www.webelements.com
- Thomson, J; Higgs, N.C.; Wilson, T.R.S.; Croudace, I.W; De Lange, G. J. & Santwoort, P.J.M. (1995) Redistribution and geochemical behaviour of redoxsensitive elements around S1, the most recent eastern Mediterranean sapropel. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol 59, pp 3487 – 3501.
- Tipton, I. H. & M.J. Cook (1963) Trace Elements in Human Tissue. Part II: Adult Subjects from the United States. *Health Physics*, vol 9, pp103-145.
- Toxicity Profiles (2002) Toxicity Summary for Beryllium, april, 1992. Toxicity Value Database.
- Turner, D. R. & Whitfield, M. (1983) Inorganic controls on the biochemical cycling of the elements in the oceans. *Ecol. Bull*, vol 35 (red. (R. Hallberg).
- Vahter, M; Berglund, M, Jorhem, L. Lind, B; Slorach, S. Friberg, L. (1991) Personal monitoring of lead and kadmium exposure – A Swedish study with special reference to methodological aspects. *Scand. J. Work Environ. Health*, vol. 17, pp 65 –74.
- W. B. Brooks, *Corrosion* vol. 24 (1968) pp. 335- 36.

- Walterson, E. (1989) Biologiska effekter av natriumtellurit (Na_2TeO_3) – experimentella undersökningar. MFGs rapport för Outokumpu Copper Radiator Strip. Stockholm 1989-11-25.
- Walterson, E. (1992) Sandvik ABs påverkan på den yttre miljön. Miljöforskargruppens rapport för Sandvik AB. Stockholm 1992-04-22.
- Walterson, E. (1994) Miljö- och hälsoriskbedömning av borföreningar använda i Norden. MFGs rapport för SIS Miljömärkning. Stockholm 1994-10-27.
- Walterson, E. (1997) Miljökonsekvensbedömning av användning och deponering av stålslag. Jernkontorets Forskning D 752. Stockholm 1997-07-11.
- Walterson, E. (1998) Miljökonsekvensbedömning av nuvarande och framtida produktion vid Seco Tools AB. Miljöforskargruppens rapport för Seco Tools AB. Stockholm 1998-12-29.
- Walterson, E. (1999) Krom, nickel och molybden i samhälle och miljö. En faktaredovisning av flöden, mängder och effekter i Sverige. Miljöforskargruppen, Stockholm 5 januari 1999. ISBN 91-630-7676-4.
- Walterson, E. (2000) Byggnadsplåt i kretsloppet. Byggnadsplåt, häfte 3. Plåtslageriernas Riksförbund, Stockholm.
- Walterson, E. (2001) Tellurs uppträdande och effekter i miljön. Sammanställning och utvärdering av dagens kunskapsläge. ÅF-MFGs rapport för Outokumpu Copper Partner AB. Stockholm 2001-05 – 29.
- Wataha, J. C. & Hanks, C.T. (1996). Biological effects of palladium and risk of using palladium in dental casting alloys. *J. Oral. Rehabil.*, vol 23, pp 309-320.
- Weinberg, E. D. (ed), (1977) *Microorganisms and Minerals* Marcel Dekker, New York, p 492.
- WHO (1990) Barium, Environmental Health Criteria 107. World Health Organisation, Geneva)
- WHO (1996) Trace elements in human nutrition and health. Geneva.
- Zirino, A. & Yamamoto, S. (1972) A pH-dependent model for the chemical speciation of copper, zinc, cadmium, and lead in seawater. *Limnol. Oceanogr.*, vol 17, pp 661 –671.

Uppgifterna om malmreserver och malmproduktion är genomgående hämtade från P. Crowson, *Minerals Handbook*, medan uppgifterna om medelhalter i jordskorpa och i havsvatten antingen är tagna från P. Enghag, *Jordens grundämnen och deras upptäckt*, eller från W Klein, *Heavy Metals*. I *Encyclopedia of Metals Science and Engineering* finns en bra, modern beskrivning av metallers framställning, egenskaper och användning. Inom kort kommer denna encyklopedi att nyttigas.

Underlaget för beskrivningen av metallers framställning, egenskaper, användning och inverkan på ståls egenskaper har huvudsakligen hämtats från Enghag, *Metals Handbook*, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, periodiska systemet, A. Abrahamsson, E Wallén, S Isobe et al. Data om malmreserver och malmproduktion är genomgående hämtade från *Extraction of Nonferrous Metals*. Uppgifterna om medelhalter i jordskorpa och i havsvatten är i de flesta fall tagna från P. Burgardt, och i övrigt från *Metals handbook*. Data om elementhalterna i berggrund och morän i Sverige har erhållits från Sven Arvidsson SGU. Eftersom granit är den vanligaste bergarten i Sverige har vi valt att genomgående ange halten i den. I de fall då elementhalten är högre i någon annan vanlig bergart har vi jämsides angivit halten i denna. De statistiska uppgifterna om stålproduktion som redovisas i avsnittet om järn har erhållits av Alf Abrahamsson, Jernkontoret.

Jernkontoret – den svenska stålindustrins branschorganisation – grundades 1747 och ägs sedan dess av de svenska stålföretagen. Jernkontoret företräder stålindustrin i frågor som berör utbildning, handelspolitik, forskning och utveckling, standardisering, energi och miljö samt skatter och avgifter. Jernkontoret leder den gemensamma nordiska stålforskningen. Dessutom utarbetar Jernkontoret branschstatistik och bedriver bergshistorisk forskning.

JERNKONTORET

Box 1721, 111 87 Stockholm · Kungsträdgårdsgatan 10
Telefon: 08-679 17 00 · Telefax: 08-611 20 89
E-post: office@jernkontoret.se · www.jernkontoret.se

