

Utsläpp av långlivade organiska föroreningar från de svenska stålverken

Tomas Öberg, Tomas Öberg Konsult AB

Nyckelord:

Organiska föroreningar, utsläpp till luft, POPs-förordningen, utsläppsnivå, restprodukter, dioxin, PCB, stålindustri

Sammanfattning

Europaparlamentets och rådets förordning om långlivade organiska föroreningar (EG 850/2004), den s.k. POPs-förordningen, ställer krav på begränsningsåtgärder och inventeringar. Mätningar av utsläpp till luft från de svenska stålverken har genomförts med varierande periodicitet sedan mitten av 1980-talet. Resultaten har visat på en sjunkande utsläppsnivå.

Under 2005 genomfördes en omfattande och samlad mätinsats i syfte att klarlägga nuvarande utsläppsnivå samt halterna i restprodukter (stoft och slagg). Mätningarna har omfattat de ämnen och ämnesgrupper som är aktuella för stålverkens del: Polycykliska aromatiska kolväten (PAH), hexaklorbensen (HCB), polyklorerade bifenyler (PCB), polyklorerade dibenso-*p*-dioxiner (PCDD) och polyklorerade dibensofuraner (PCDF).

Långtidsprovtagningar (några dagar upp till en vecka) genomfördes med en förenklad adsorptionsmetod, som tyvärr visade sig vara mindre lämplig för PAH och HCB. Utvärderingen har därför fokuserat på dioxinlika PCB, PCDD och PCDF (i dagligt tal ”dioxiner”) och de nya mätningarna bekräftar tidigare skattningar av utsläppsnivån.

Utifrån nu genomförda mätningar kan järn- och stålverkens samlade luftutsläpp på årsbasis skattas till 3-5 g WHO-TEQ (enligt 2005 års viktningförfarande) inkluderande både PCDD/PCDF och dioxinlika PCB.

Halterna av PCDD/PCDF och dioxinlika PCB i stoft- och slagg är långt under den haltgräns som anges i POPs-förordningen, med speciella krav på avfallshanteringen.

Därutöver har laboratorieförsök genomförts, med filterstoft från tre olika verk, i syfte att studera lågtemperaturbildning. Resultaten var överraskande och visade på en påtaglig katalytisk nedbrytning av PCDD/PCDF vid uppvärmning till 300° i luftatmosfär. Försöken behöver vidimeras ytterligare, men kan öppna för nya möjligheter att minska utsläpp och förbättra hanteringen av restprodukter.

Innehåll

1. Bakgrund	3
2. Långlivade organiska föroreningar	4
2.1 Polycykliska aromatiska kolväten (PAH)	4
2.2 Hexaklorbensen (HCB)	4
2.3 Polyklorerade bifenyler (PCB)	5
2.4 Polyklorerade dibenso-p-dioxiner (PCDD) och polyklorerade dibensofuraner (PCDF)	6
2.5 Viktning av toxiska ekvivalenter (TEQ)	7
3. Anläggningsmätningarna	9
3.1 Mätmetodik	9
3.2 Utsläpp till luft	10
3.3 Halter och flöden med restprodukter	12
4. Resultatutvärdering	15
4.1 Utsläppsnivån av PCDD/PCDF och PCB	15
4.2 Avskiljning i rökgasreningssystemen	16
4.3 Samvariation mellan PAH, HCB, PCB, PCDD och PCDF	16
4.4 Bromerade föroreningar	18
5. Litteraturuppgifter	20
6. Laboratieförsök	21
6.1 Försöksupställning	21
6.2 Försöksresultat	22
6.3 Tolkning	23
7. Slutsatser	25
8. Referenser	26

1. Bakgrund

Jernkontoret har gett Tomas Öberg konsult AB i uppdrag att utvärdera resultat från genomförda mätningar av långlivade organiska föroreningar från de svenska stålverken. I uppdraget har även inkluderats en mindre laboratorieundersökning avseende katalytisk bildning av klororganiska föroreningar i avskilt stoft. Utredningen syftar primärt till att sammanfatta och redovisa resultat från mätningar genomförda under 2005 vid de svenska verken, men även att redovisa förändringar i kunskapsläget internationellt. Utredningen är därmed en direkt fortsättning och uppdatering av de utredningar som genomfördes 1988, 1992 och 2003 [1-3].

De frågeställningar som föreliggande utredning syftar till att belysa är följande:

- Vilka är de nuvarande utsläppsnivåerna till luft och har de förändrats sedan tidigare utvärderingar?
- Hur stora är de totala utsläppen till luft av de aktuella substansgrupperna?
- Vilka halter förekommer i restprodukter och avfall?
- Går skillnader och likheter mellan anläggningarna att tolka?
- Har det avskilda stoftet en katalytisk aktivitet för bildning av klororganiska föroreningar och skiljer det mellan anläggningar?
- Vilka åtgärder är möjliga för att minska miljöpåverkan ytterligare?

Underlaget för utredningen utgörs av:

- Protokoll och rapporter från mätningar vid de svenska stålverken under 2005.
- Tidigare genomförda utvärderingar avseende utsläpp av organiska föroreningar från svenska stålverk.
- Undersökningsresultat från laboratieförsök genomförda vid Högskolan i Kalmar sommaren 2006.
- Den vetenskapliga litteraturen (tidskriftsartiklar och konferensbidrag).

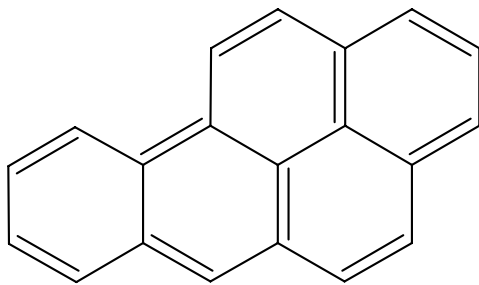
Utvärderingen är inriktad på långlivade organiska föroreningar som de är definierade i ”POPs-förordningen” [4]. De ämnen och ämnesgrupper som är aktuella för stålverkens del är polycykliska aromatiska kolväten (PAH), hexaklorbensen (HCB), polyklorerade bifenyler (PCB), polyklorerade dibenso-*p*-dioxiner (PCDD) och polyklorerade dibensofuraner (PCDF). Samtliga dessa ämnen och ämnesgrupper förekommer i emissioner från ståltillverkningsprocesser.

2. Långlivade organiska föroreningar

Organiska miljögifter uppmärksammades som ett miljöhot redan i mitten av 1960-talet. Stabila ämnen med lång livslängd i miljön (persistenta) ansågs då, och anses fortfarande, som särskilt riskfyllda. Det skulle dock dröja till 2001 innan en global miljö- och hälsoskyddskonvention avseende långlivade organiska föroreningar (POPs) förverkligades, den s.k. Stockholmskonventionen [5]. Konventionen trädde i kraft 2004 och samma år antogs även en särskild förordning av Europeiska Unionen, den s.k. POPs-förordningen, som reglerar medlemsländernas insatser [4]. EU-förordningen går längre än konventionen och ger mer detaljerade anvisningar i genomförandet av begränsningsåtgärder och inventeringar.

2.1 Polycykliska aromatiska kolväten (PAH)

PAH-föreningarna består av ett stort antal ämnen med tre eller flera kondenserade aromatringar och ett antal av dessa ämnen är cancerframkallande. Redan på 1770-talet kunde den engelske läkaren Sir John Percivall Pott påvisa en förhöjd förekomst av scrotalcancer hos sotarpojkar, men det skulle dröja till in på 1930-talet innan de aktiva substanserna kunde identifieras som just PAH-föreningar. Benso(a)pyren är en av de mest potenta och undersökta av PAH-föreningarna, figur 1.



Benso(a)pyren

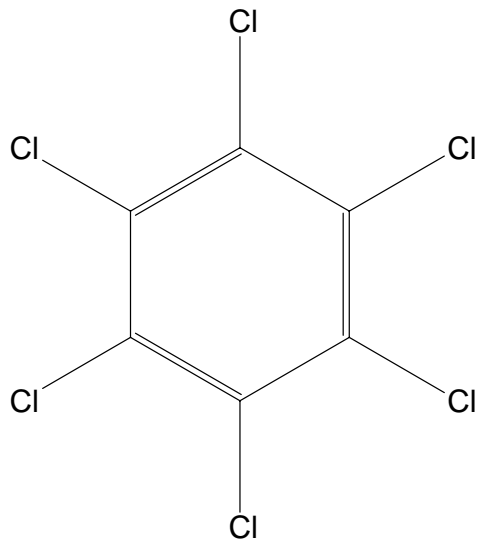
Figur 1

Benso(a)pyren är den mest undersökta PAH-föreningen.

Ofta används benso(a)pyren som markör för övriga PAH-föreningar och ibland räknas utsläpp om till ett viktat medelvärde som liknar det för dioxiner, s.k. B(a)P-ekvivalenter. I den tidigare nämnda EU-förordningen anges fyra cancerogena PAH:er som indikatorer vid utsläppsinventeringar, men för att bibehålla jämförbarhet bakåt redovisas PAH som summa exklusive naftalen.

2.2 Hexaklorbensen (HCB)

Klorbensener bildas i högttemperaturprocesser där organiskt material och klor förekommer. Klorbensener utgör därför utmärkta indikatorer på all slags termisk bildning av klorerade aromater [6-9]. Hexaklorbensen är den mest stabila och långlivade kongenen, figur 2.



Hexaklorbensen

Figur 2

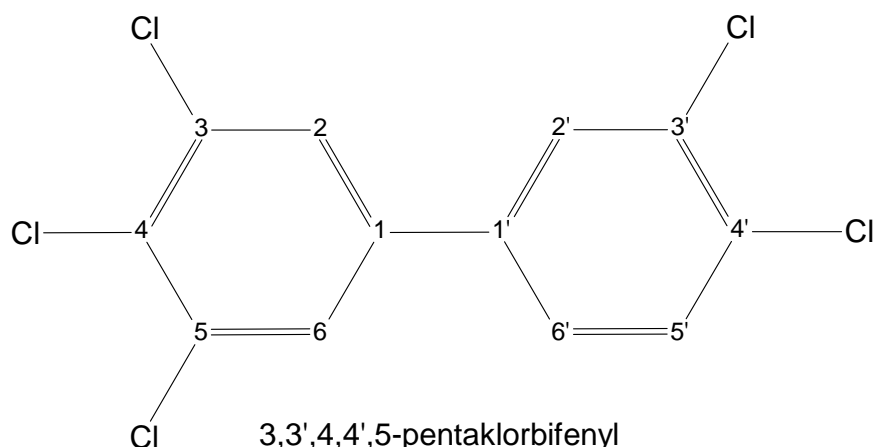
Hexaklorbensen (HCB).

Hexaklorbensen har använts som bekämpningsmedel (svampsjukdomar på utsäde), men den användningen upphörde i de flesta länder redan på 1970-talet. I både Stockholmskonventionen och POPs-förordningen pekas på behovet att minska bildning och ofrivilliga utsläpp av HCB.

2.3 Polyklorerade bifenyler (PCB)

PCB är en substansgrupp som består av 209 olika kongener. PCB hade en stor teknisk användning i ca 50 år och över en miljon ton producerades fram till 1980. I början av 1970-talet genomfördes de första restriktionerna på användning och all produktion har nu upphört. Stockholmskonventionen syftar till en fullständig avveckling senast 2025.

PCB kan även bildas i högtemperaturprocesser. Stockholmskonventionen och POPs-förordningen anger därför att även dessa utsläpp bör minskas. Ett antal kongener är dioxinlika och har liknande effekter som 2,3,7,8-tetraklordibenso-*p*-dioxin. En av de mest toxiska kongenerna är 3,3',4,4',5-pentaklorbifenyl, figur 3.



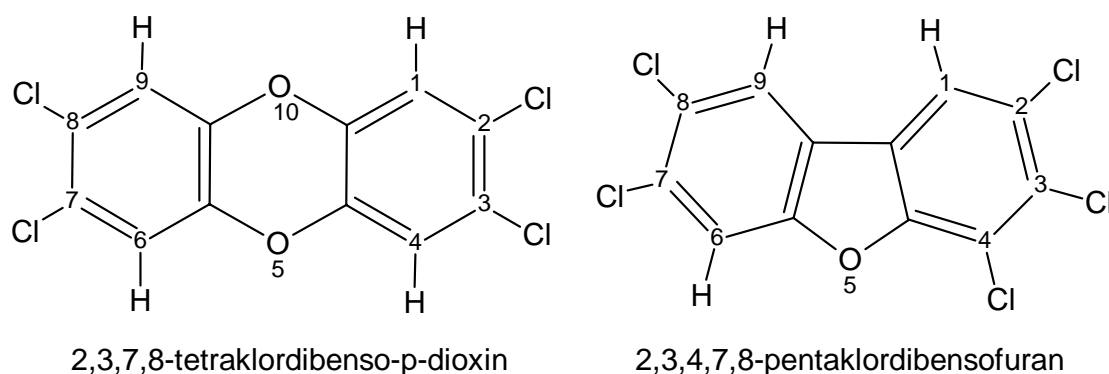
Figur 3

3,3',4,4',5-Pentaklorbifenyl, i figuren visas även hur klorsubstituenterna i de olika kongenerna numreras.

De toxiska PCB-kongenerna räknas nu samman i samma mått på toxiska ekvivalenter som PCDD/PCDF [10, 11], se avsnitt 2.5 nedan.

2.4 Polyklorerade dibenso-*p*-dioxiner (PCDD) och polyklorerade dibensofuraner (PCDF)

Det finns 210 möjliga kombinationer för att binda kloratomer till kolskeletten för dibenso-*p*-dioxin och dibensofuran och följaktligen 210 olika kongener. 17 st av dessa är särskilt giftiga (toxiska) och de brukar räknas samman som ett viktat medelvärde, till mängd toxiska ekvivalenter (TEQ). I figur 4 avbildas den giftigaste kongenen 2,3,7,8-tetraklordibenso-*p*-dioxin (TCDD) och den kongen som lämnar det största bidraget till TEQ i rökgasprover, 2,3,4,7,8-pentaklordibensofuran.



Figur 4

2,3,7,8-Tetraklordibenso-*p*-dioxin och 2,3,4,7,8-pentaklordibensofuran, i figuren visas även hur klorsubstituenterna i de olika kongenerna numreras.

PCDD och PCDF har aldrig haft någon teknisk användning, men har däremot förekommit som föroreningar i klorfenolinnehållande bekämpningsmedel. Dessutom bildas dessa ämnen vid förbränning och andra högtemperaturprocesser där organiskt material och klor förekommer.

2.5 Viktning av toxiska ekvivalenter (TEQ)

Flera av dioxinföreningarna har liknande toxiska egenskaper och brukar summeras enligt ett viktning förfarande som tar hänsyn till kongenernas inbördes skillnader i toxicitet. Sammanvägningen tillgår så att mängden av varje giftig komponent multipliceras med en viktning faktor (TEF) som relaterar till giftigheten av 2,3,7,8-tetraklordibenso-*p*-dioxin, sedan summeras dessa till TEQ (kallades tidigare TCDD-ekvivalenter) enligt:

$$\text{Summa TEQ} = \sum_{i=1}^n m_i \cdot \text{TEF}_i$$

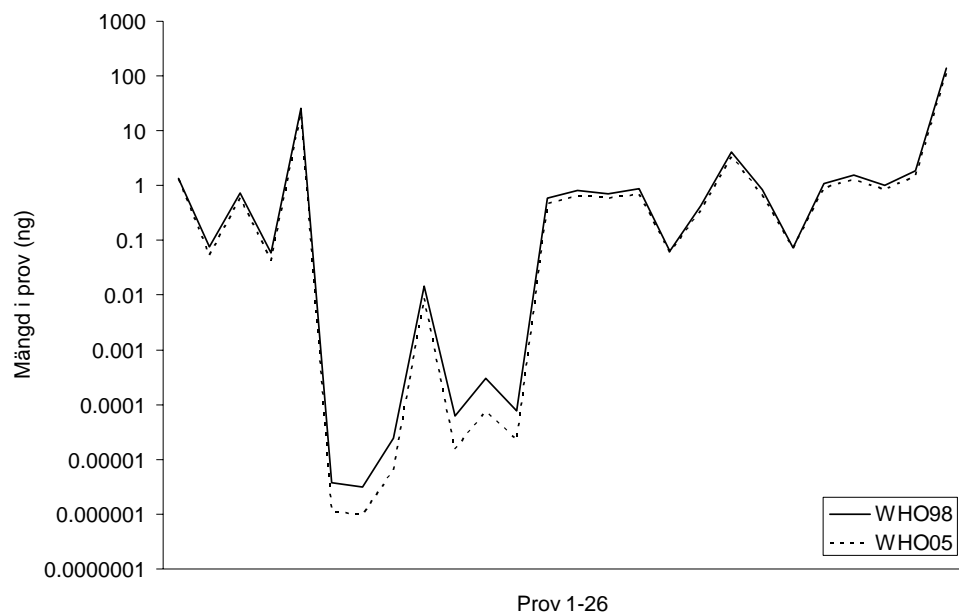
Ett grundläggande antagande är alltså att man kan summera effekten av varje enskild komponent till en sammanlagd giftverkan. Nya forskningsresultat har tillkommit och nya viktning faktorer har successivt utvecklats, numera används "WHO-ekvivalenter" som även omfattar PCB [10]. Viktningsschemat för WHO-ekvivalenterna har nyligen uppdaterats och här har därför alla mätresultat räknats om till den senaste versionen av detta viktning förfarande [11]. I tabell 1 och 2 redovisas både det gamla och nya viktning faktorerna för toxiska ekvivalenter enligt WHO.

Tabell 1

Olika viktning faktorer (TEF) för att beräkna mängd toxiska ekvivalenter (TEQ).

Kongen	WHO 98	WHO 05	Kongen	WHO 98	WHO 05
<u>PCDD</u>			<u>Icke-ortosubstituerade PCB</u>		
2,3,7,8-TCDD	1	1	3,3',4,4'-tetraCB (#77)	0.0001	0.0001
1,2,3,7,8-PeCDD	1	1	3,4,4',5-tetraCB (#81)	0.0001	0.0003
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.1	3,3',4,4',5-pentaCB (#126)	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.1	3,3',4,4',5,5'-hexaCB (#169)	0.01	0.03
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.1			
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.01	<u>Mono-ortosubstituerade PCB</u>		
OCDD	0.0001	0.0003	2,3,3',4,4'-pentaCB (#105)	0.0001	0.00003
			2,3,4,4',5-pentaCB (#114)	0.0005	0.00003
<u>PCDF</u>			2,3',4,4',5-pentaCB (#118)	0.0001	0.00003
2,3,7,8-TCDF	0.1	0.1	2',3,4,4',5-pentaCB (#123)	0.0001	0.00003
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	0.03	2,3,3',4,4',5-hexaCB (#156)	0.0005	0.00003
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	0.3	2,3,3',4,4',5'-hexaCB (#157)	0.0005	0.00003
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.1	2,3',4,4',5,5'-hexaCB (#167)	0.00001	0.00003
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1	2,3,3',4,4',5,5'-heptaCB (#189)	0.0001	0.00003
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.1			
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1			
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	0.01			
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	0.01			
ODCF	0.0001	0.0003			

I figur 5 jämförs halter i 26 rökgasprover från 2005 där de två viktning förfarandena har tillämpats. Det är endast i proven med mycket låga halter som skillnaderna är påtagliga och det beror på att endast enstaka PCB kongener har detekterats.



Figur 5
 TEQ (ng totalt) i 26 st gasprov från 2005, beräknat med WHO's gamla och nya viktningsförfarande, logskala.

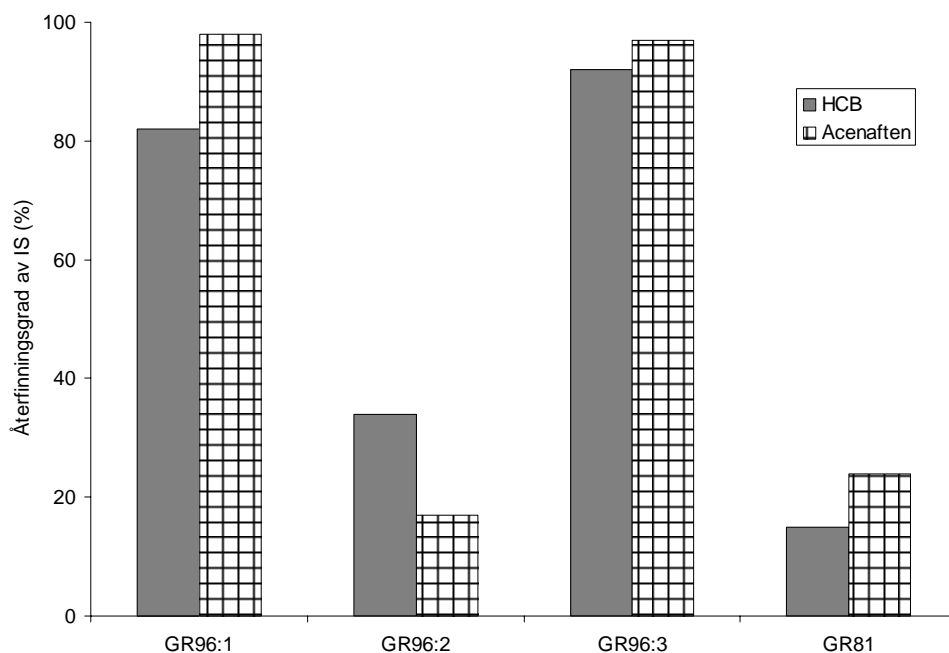
3. Anläggningsmätningarna

Den undersökning som genomfördes under 2005 är den hittills mest omfattande avseende svenska stålverk. De verk som har deltagit innefattar malm- och skrotbaserad ståltillverkning samt järnsvamp. Mätningarna har gjorts för alla de ämnen och ämnesgrupper som omfattas av POPS-förordningens bestämmelser om utsläppsminskningar (PCDD/PCDF, HCB, PCB och PAH). Förutom utsläpp till luft så har även halter i restprodukter, filterstoff och slagg, kartlagts. Mätresultaten redovisas i ett antal rapporter från mätkonsulter (METLAB miljö AB, ILEMA miljöanalys AB, SwedPower AB och IMKAB Industriell miljökontroll AB) och i sammanställningar som verken själva har gjort.

3.1 Mätmetodik

I något fall har gasprovtagning skett med den utrustning som beskrivs i standarden SS-EN-1948 [12], men de flesta mätningarna har skett med en förenklad adsorptionsmetod där polyuretanskum används som adsorbent [13]. Metoden har använts sedan 1999 av Boliden (Rönnskärsverken) för att möjliggöra provtagning under längre driftcykler och uppges vara validerad mot SS-EN-1948:1 [14].

När det gäller gasprovtagning av klorbensener och de lätta PAH-föreningarna så kan provtagningsförlusterna vara betydande. I samband med mätningen vid stålverket i Sandviken så gjordes en jämförelse av återfinningsgraden av internstandard (HCB och olika PAH) som tillsatts adsorbenten, dels före provtagning, dels vid ankomsten till laboratoriet. I figur 6 visas hur återfinningsgraden varierar för tillsatt internstandard av HCB och acenaften (en relativt sett lättflyktig och svagt sorberad PAH-förening). De höga utbytena avser proven där internstandardens tillsattes vid ankomsten till laboratoriet och de låga utbytena avser proven där tillsatsen skedde före provtagning. Återfinningsgraden av tillsatt provtagningsstandard av den mer svårflyktiga PAH-föreningen pyren var stabilt kring eller över 100%.



Figur 6

Utbyte av internstandard för HCB och acenaften från gasprov vid Sandvik. I proven med lågt utbyte (GR96:2 och GR81) tillsattes internstandarden före provtagningen.

Förluster av standard som har tillsatts provtagningsutrustningen bör alltid tolkas med stor försiktighet. Tidigare erfarenheter från användningen av s.k. ”filterförsäpikar” vid dioxinprovtagning visar att en direkt kompensation kan tillföra en onödig variation i mätresultaten. I detta fall indikerar dock resultaten att det är fråga om en faktisk förlust. Proven från de stålverk som har analyserat alla klorbensener (di-hexa) visar på en onormal sammansättning, med en alltför låg andel av de lågklorerade kongenerna. Mätresultat avseende klorbensener, inklusive HCB, och lätta PAH-föreningar bör därför betraktas som enbart indikativa på utsläppts storlek.

Prov av restprodukter har uttagits parallellt med gasproven och analyserats som samlingsprover för att uppnå god representativitet.

Analyserna har i de flesta fall utförts av Umeå universitet, men i något fall även ALcontrol AB respektive Analytica AB. Analyserna av PCDD/PCDF utförs enligt standarden SS-EN-1948 och även övriga analyser utförs med HRGC/HRMS. Det torde därför inte föreligga några skillnader av betydelse mellan de anlitade laboratorierna.

3.2 Utsläpp till luft

I tabell 2 redovisas de specifika utsläppen för respektive verk. PAH redovisas som summa exklusive naftalen. PCDD/PCDF och PCB redovisas som TEQ beräknade enligt WHO:s senaste viktningschema [11].

Mätningarna har genomförts med en annan provtagningsmetod än tidigare. Mätosäkerheten är påtaglig vad avser PAH och HCB. De redovisade utsläppen av dessa ämnen är sannolikt underskattade och bör därför tolkas med försiktighet.

För tre anläggningar så redovisas TEQ i intervall beroende på att några toxiska kongener förekommer i mängder under detektionsgränsen. Intervallets nedre nivå beräknas genom att endast detekterade kongener medräknas. Likartat så beräknas den övre nivån genom att även

ej detekterad kongen medräknas, dessa antas förekomma i mängder motsvarande detektionsgränsen.

Tabell 2

Specifika utsläpp till luft, baserat på mätningar genomförda 2005.

Verk (ort)	Summa PAH mg/ton*	HCB µg/ton	PCDD/PCDF µg TEQ/ton**	PCB µg TEQ/ton**
Avesta	860	320	0.67	0.22
Björneborg	115	220	0.41	0.040
Hagfors	77	30	0.091	0.015
Halmstad	83	170	0.080	0.020
Hofors	46	260	3.7	0.42
Höganäs	57	2.1	0.0045–0.0053	0.0010
Luleå	8.7	19	0.085–0.091	0.014
Oxelösund	330	-	0.0049–0.020	8.9E-5–6.9E-4
Sandviken	630	95	0.056	0.012
Smedjebacken	130	430	2.4	0.28
Söderfors	-	1900	0.17	0.56

* Exkl. naftalen. ** WHO-TEQ 2005.

I tabell 3 redovisas en skattning av årsutsläppen för de svenska stålverken. Beräkningen utgår från de produktionsnivåer som anges i tabellen och avser 2005.

Koksverket i Luleå ingick inte i det utvärderade mätunderlaget, men andra mätningar som redovisas i miljörapporten för 2005 visar på ett årsutsläpp av PAH som uppgår till 990 kg [15]. Koksverkets andel av utsläppen av PCDD/PCDF uppgår enligt samma redovisning till lite drygt 25%.

Tabell 3

Skattade årsutsläpp till luft, baserat på mätningar genomförda 2005.

Verk (ort)	Produktion ton	Summa PAH kg/år*	HCB kg/år	PCDD/PCDF g TEQ/år**	PCB g TEQ/år**
Avesta	430000	370	0.14	0.29	0.096
Björneborg	60000	6.9	0.013	0.025	0.002
Hagfors	85000	6.6	0.002	0.008	0.0013
Halmstad	164000	14	0.028	0.015	0.0034
Hofors	490000	22	0.13	1.8	0.21
Höganäs	110000	6.5	0.0002	0.0005–0.0006	0.0001
Luleå	2240000	19	0.043	0.19–0.20	0.032
Oxelösund	1630000	540	-	0.008–0.032	0.0002–0.0011
Sandviken	260000	160	0.025	0.015	0.0032
Smedjebacken	420000	56	0.18	1.0	0.12
Söderfors	18000	-	0.033	0.003	0.010

* Exkl. naftalen. ** WHO-TEQ 2005.

3.3 Halter och flöden med restprodukter

Föroreningshalterna i avskilt stoft och slagg har endast analyserats i prov från sex verk, tabell 4 och 5. Halterna av PCDD/PCDF i både slagg och stoft är långt under den haltgräns på 15 ng TEQ/g (15 µg/kg) som anges i bilaga fyra till POPs-förordningen för att de speciella kraven på avfallshantering ska gälla [16].

Tabell 4

Föroreningshalter i avskilt stoft vid mätningar genomförda 2005.

Verk (ort)	Summa PAH µg/g*	HCB ng/g	PCDD/PCDF ng TEQ/g**	PCB ng TEQ/g**
Avesta	180	<2	0.16	0.014
Björneborg	5.8	-	0.21	0.015
Höganäs***	0.018	-	0.006–0.019	-
Luleå				
Slam	-	<11	0.0057–0.018	0.0008–0.0014
Stoft	-	<9	0.34	0.016
Sandviken	6.6	<1	0.035	0.0020
Smedjebacken	0.84	<1	0.16	0.0042

* Exkl. naftalen. ** WHO-TEQ 2005. ***Kombinerat stoft- och slaggprov.

Tabell 5

Föroreningshalter i slagg vid mätningar genomförda 2005.

Verk (ort)	Summa PAH µg/g*	HCB ng/g	PCDD/PCDF ng TEQ/g**	PCB ng TEQ/g**
Avesta	6.0	<3	<0.004	0.0002
Björneborg	1.0	-	0.014–0.015	0.0014
Höganäs***	0.018	-	0.006–0.019	-
Luleå	-	<7	<0.015	<0.0009
Sandviken	1.7	<1	0.002	0.0004
Smedjebacken	-	<1	0.002	0.00005

* Exkl. naftalen. ** WHO-TEQ 2005. ***Kombinerat stoft- och slaggprov.

Utifrån redovisade stoft och slaggflöden kan även massflödena på årsbasis beräknas, tabell 6 och 7

Tabell 6

Skattade massflöden med avskilt stoft, baserat på mätningar genomförda 2005.

Verk (ort)	Stoftflöde ton/år	Summa PAH kg/år*	HCB kg/år	PCDD/PCDF g TEQ/år**	PCB g TEQ/år**
Avesta	6300	1100	<0.013	1.0	0.089
Björneborg	510	2.9	-	0.11	0.0075
Höganäs***	17000	0.31	-	0.010–0.32	-
Luleå					
Slam	64000	-	<0.7	0.36–1.1	0.052–0.091
Stoft	2100	-	<0.02	0.71	0.034
Sandviken	5600	37	<0.006	0.20	0.011
Smedjebacken	6200	5.2	<0.006	1.0	0.026

* Exkl. naftalen. ** WHO-TEQ 2005. ***Både stoft- och slagg.

Tabell 7

Skattade massflöden med slagg, baserat på mätningar genomförda 2005.

Verk (ort)	Slaggflöde ton/år	Summa PAH kg/år*	HCB kg/år	PCDD/PCDF g TEQ/år**	PCB g TEQ/år**
Avesta***	150000	900	0.4	<0.56	0.029
Björneborg	4700	4.8	-	0.053–0.058	0.0069
Höganäs****	17000	0.31	-	0.010–0.32	-
Luleå	209000	-	<1.5	<3.2	<0.19
Sandviken	65000	110	<0.065	0.14	0.027
Smedjebacken	45000	-	<0.045	0.09	0.002

* Exkl. naftalen. ** WHO-TEQ 2005. *** LB-ugn, AOD-konverter och skänkugn. **** Både stoft- och slagg.

4. Resultatutvärdering

Utvärderingen av resultaten har genomförts med fokus på de nu genomförda mätningarna, men när det är tillämpligt så görs också en återkoppling bakåt. Mätresultaten avseende klorbensener och PAH är inte jämförbara med tidigare mätningar pga av de konstaterade provtagningsförlusterna. Resultatjämförelserna har därför begränsats till PCDD/PCDF och dioxinlika PCB.

4.1 Utsläppsnivån av PCDD/PCDF och PCB

Utsläppsnivån till luft av PCDD/PCDF och dioxinlika PCB är av särskilt intresse eftersom just dessa ämnen betraktas som särskilt problematiska ur miljö- och hälsosynpunkt. Järnstålverkens bidrag till de totala utsläppen av ”dioxiner” har varit föremål för olika uppskattningar under årens lopp [1, 3]. Ursprungligen angavs nivån till ca 10 g per år för ljusbågsugnarna för att senare justeras ner till 3 g per år. Utsläppen från det malmbaserade verket i Luleå har skattats till 0.6-1.3 g per år [17]. I det sistnämnda fallet fanns ett statistiskt underlag av prov mellan 1992 och 2003 som medgav en osäkerhetsberäkning.

Naturvårdsverket har i en nyligen rapporterad kartläggning av källorna uppskattat järn- och stålverkens årliga utsläpp av PCDD/PCDF till 4.5-5.6 g TEQ [18]. De redovisade luftutsläppen baserar sig på samma mätunderlag, men några luckor har fyllts i med uppskattningar för anläggningar som inte har ingått i undersökningarna. Metallindustrins utsläpp i sin helhet har uppskattats till 10-20 g TEQ/år och är därmed en dominerande källa till PCDD/PCDF. I Kemikalieinspektionens nationella plan för Stockholmskonventionen om långlivade organiska föroreningar så pekas även på behovet av fortsatta åtgärder inom denna sektor [19].

De nu genomförda mätningarna är mer omfattande än tidigare. Fler verk ingår (malmbaserat, skrotbaserat och järnsvampverk) och utsläpp av dioxinlika PCB ingår i undersökningarna. Det innebär att alla utsläppskällor av betydelse inom branschen har medräknats. Ur risksynpunkt är det relevant att skatta de samlade utsläppen av dioxinlika ämnen, vilket även har påtalats av EU:s vetenskapliga kommitté för livsmedelssäkerhet [20]. När dioxinlika PCB nu tas med så innebär det en ökning av det samlade utsläppen, men uppdateringen av vikterna vid beräkning av TEQ innebär däremot att utsläppen skattas något lägre (se även det tidigare avsnitt 2.5). Storleksordningen är dock fortfarande densamma.

Utifrån nu genomförda mätningar kan järn- och stålverkens samlade luftutsläpp på årsbasis skattas till 3-5 g WHO-TEQ (enligt 2005 års viktningförfarande) inkluderande både PCDD/PCDF och dioxinlika PCB.

Intervallerna är inte en statistisk osäkerhetsberäkning eftersom underlag saknas för detta. En direkt summering av de nu genomförda mätningarna ger årsutsläppet 3.8 g, men intervallet anges i ljuset av tidigare iakttagna variationer i utsläppsnivåerna från verken i Hofors, Smedjebacken och Luleå. Samtliga dessa tre verk har stor påverkan på den totala utsläppssiffran och har tidigare redovisat mätningar med både lägre och högre utsläpp.

De nu genomförda mätningarna har en något högre representativitet genom att de flesta av mätningarna har omfattat längre provperioder, men det är fortfarande fråga om isolerade prov som inte beskriver råvarans eller processens variation på årsbasis. Säkerheten i utsläppsskattningen stärks dock av att de uppmätta utsläppen inte markant avviker från tidigare redovisningar.

Det totala massflödet av PCDD/PCDF och dioxinlika PCB via restprodukter och avfall är svårare att skatta eftersom mätunderlaget är begränsat. De flesta restprodukterna går dock vidare till uppabetning.

4.2 Avskiljning i rökgasreningssystemen

Avskiljningen i rökgasreningssystemet kan beräknas för de anläggningar som har genomfört stoftprovtagning, tabell 8

Tabell 8

Avskiljning med stoftrening.

Verk (ort)	PCDD/PCDF TEQ* %	PCB TEQ* %
Avesta	78	48
Björneborg	81	76
Höganäs	-	-
Luleå	92-95	87-91
Sandviken	93	78
Smedjebacken	50	18

* WHO-TEQ 2005.

Avskiljningen i rökgasreningssystemen varierar påtagligt mellan de olika anläggningarna. PCDD/PCDF avskiljs generellt sätt bättre än PCB. Dessa ämnesspecifika skillnader i avskiljningsgrad kan förklaras av skillnader i flyktighet mellan ämnesgrupperna.

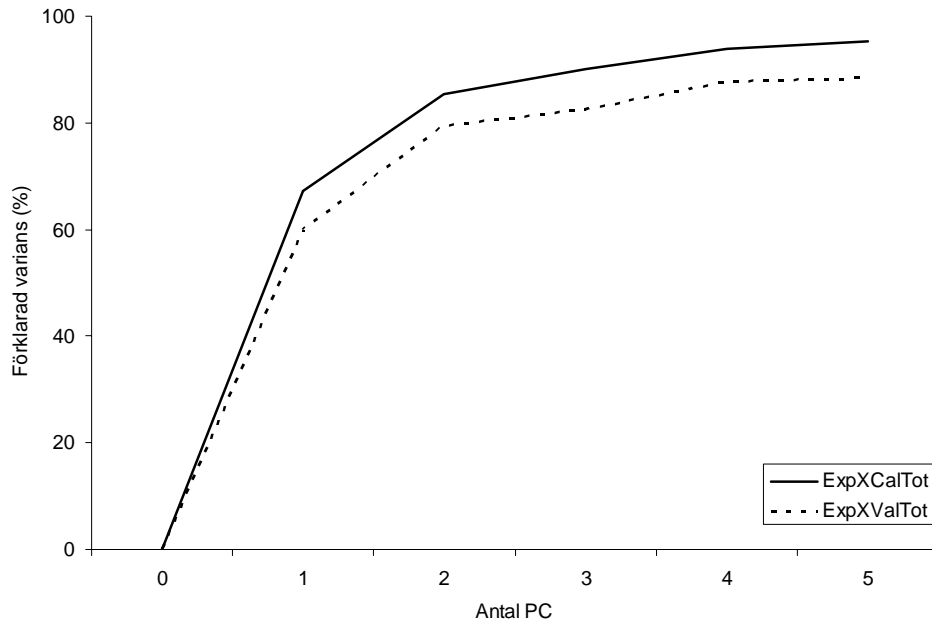
Tidigare genomförda mätningar visade på en lika stor variation i avskiljning mellan anläggningarna [1, 3]. Skillnaderna i avskiljning av tyngre organiska ämnen kan bero på effektiviteten i stoftavskiljningen, gastemperaturen och stoftets sammansättning (adsorptionsegenskaper) [1].

4.3 Samvariation mellan PAH, HCB, PCB, PCDD och PCDF

De gasprov som har analyserats av Umeå universitet har utvärderats med avseende på samvariation mellan olika organiska komponenter. Gasproven från Oxelösund uteslöts eftersom halterna av PCDD och PCDF i de flesta fall var under detektionsgränsen. Mätvariablerna logaritmerades innan beräkningen för att uppnå en mer symmetrisk fördelning och alla ingående variabler viktades till samma varians.

Principalkomponentanalys (PCA) är en användbar teknik för att undersöka samvariation i mätdata. PCA kan beskrivas som en projektion av den flervariabla mätrymden till ett plan, som består av de principalkomponenter som förklarar den mesta variationen. Laddningsdiagrammet visar hur mycket de olika variablerna bidrar till respektive principalkomponent och hur variablerna samvarierar inbördes. Respektive principalkomponent byggs upp av de olika variablerna multiplicerade med respektive laddning.

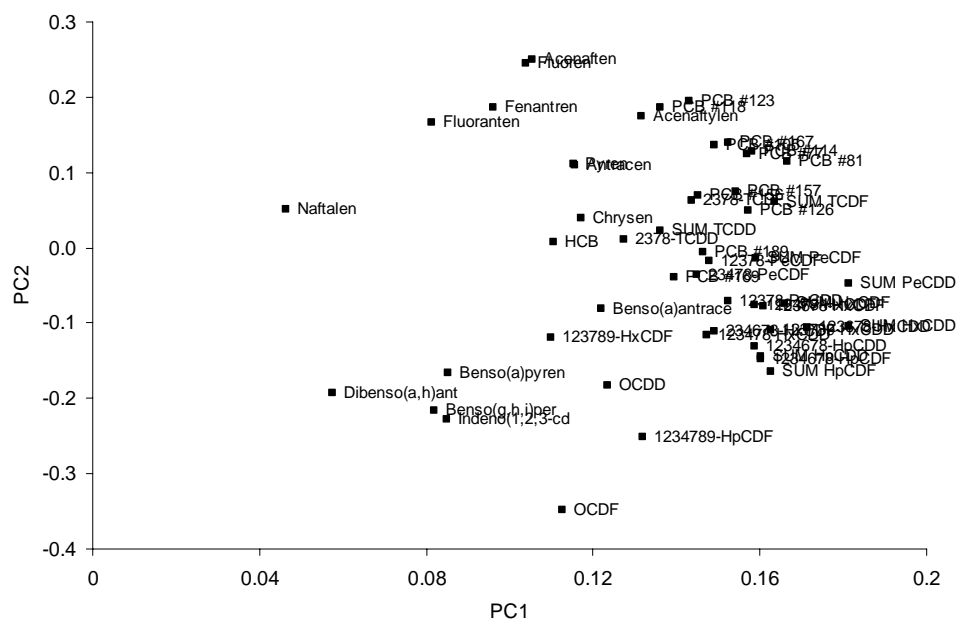
En PCA-modell redan med två signifikanta komponenter kunde förklara 85% av variansen i mätdata, figur 7.



Figur 7

Förklarad varians som en funktion av antalet principalkomponenter för kalibrerings- respektive valideringsdata (korsvalidering).

Variationsmönstret för de olika analysvariablerna avbildas i laddningsdiagrammet, figur 8. Variabler som ligger nära varandra är positivt korrelerade. Läget längs den X-axeln (abskissan), den första principalkomponenten, visar främst haltvariationerna. Läget längs Y-axeln (ordinatan) är däremot relaterat till ämnenas flyktighet och avskiljning i gasreningssystemen. Högklorerade PCDD/PCDF och tunga PAH återfinns i den nedre delen. Ämnen med lägre kloreringsgrad och lätta PAH återfinns på motsvarande sätt i diagrammets över del.

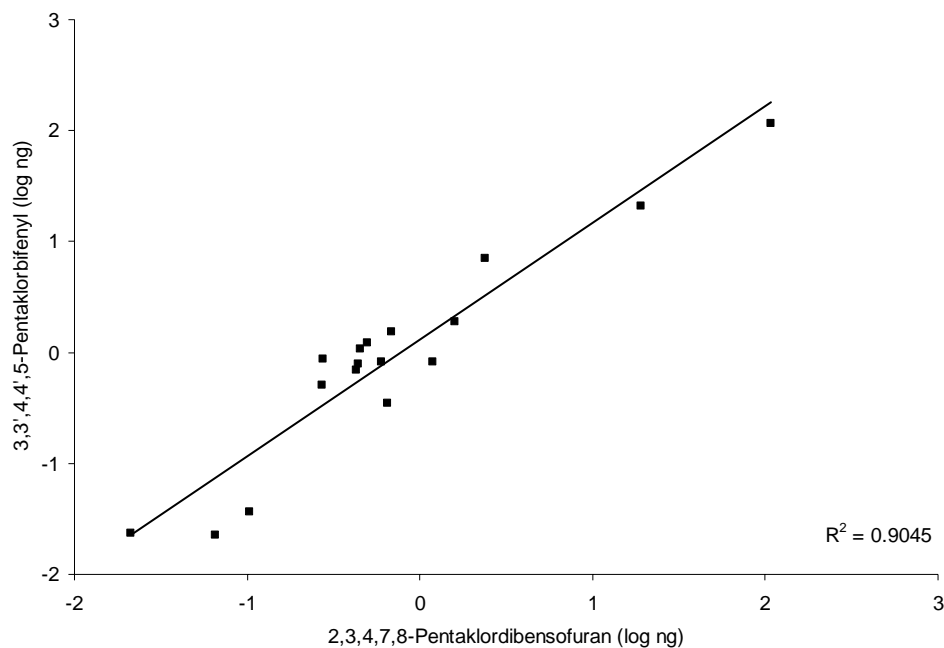


Figur 8

Laddningsdiagram, respektive variablers läge längs den första (abskissan) och andra (ordinatan) principalkomponenten.

Det framgår ur laddningsdiagrammet att det finns en nära samvariation mellan PCB och PCDD/PCDF kongenerna. Det förefaller därför sannolikt att även PCB kongenerna har bildats i smältprocessen, vid ofullständig förbränning, och inte förekommer som en allmän förorening i stålverken eller det inkommande skrotet. Samvariationen till PAH är likaså en indikation på att alla tre substansgrupperna har ett förbränningsursprung, men även gasreningssystemens varierande effektivitet bidrar förstås till denna korrelation. Normalt är klorbensener bättre korrelerade till PCDD/PCDF än som nu är fallet för HCB. Bristen på samband kan förklaras av att provtagningsmetoden inte har fungerat för denna komponent.

Sambandet ($r=0.95$) mellan den PCDF respektive PCB kongen som bidrar mest till WHO-TEQ, 2,3,4,7,8-pentaklordibensofuran respektive 3,3',4,4',5-pentaklordifenyl (PCB #126), visas i figur 9.

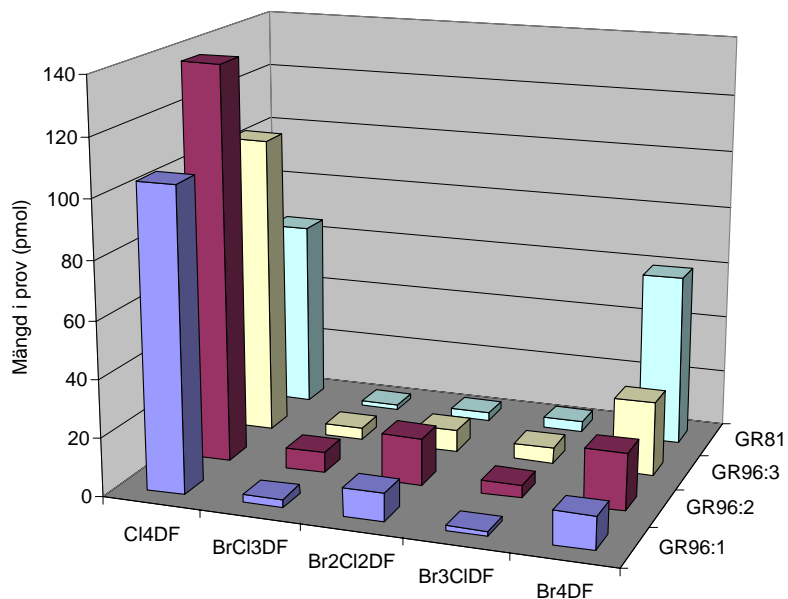


Figur 9
3,3',4,4',5-Pentaklorbifenyl (log ng/prov) vs. 2,3,4,7,8-pentaklordibensofuran (log ng/prov), i 17 st gasprov från 10 olika stålverk.

4.4 Bromerade föroreningar

Gasproven (4 st) och ett samlingsprov av stoft från Sandvik analyserades även med avseende på bromerade tetrahalogenerade dibenso-*p*-dioxiner och dibensofuraner. Resultaten har redovisats som summorna av respektive kongener; tetraklor, monobromtriklor, dibromdiklor, tribrommonoklor och tetrabrom. Andelen bromerade kongener var högre än förväntat, i gasproven mellan 25-60 % (w/w) respektive 20-50 % (mol/mol). I stoftprovet var andelen ännu högre, 70 % (w/w) respektive 60 % (mol/mol), vilket kan förklaras av de bromerade föreningarnas lägre flyktighet och därav följande bättre avskiljning.

De halogenerade dibensofuranerna utgör huvuddelen av kongenerna och fördelningen av dessa på molär basis i de fyra gasproven framgår i figur 10. Direkt bildning från bromerade difenyletrar (flamskyddsmedel) är en möjlig förklaring till den höga andelen tetrabromerade kongener.



Figur 10

Mängd tetrahalogenerade dibensofuraner i fyra gasprov från stålverket i Sandviken (Cl₄DF=tetraklordibensofuran, BrCl₃DF=monobromtriklordibensofuran, Br₂Cl₂DF=dibromdiklordibensofuran, Br₃ClDF=tribrommonoklordibensofuran och Br₄DF=tetrabromdibensofuran).

En högre andel blandhalogenerade kongener hade kunnat förväntas. Sannolikt förminskas därmed den miljömässiga betydelsen eftersom rent bromerade kongener har en lägre stabilitet och därmed en kortare livslängd.

Bildning av bromerade aromater (brom/bromklorbensener och brom/bromklortoluener) har tidigare undersökt i smältförsök vid MEFOS [21]. Andelen bromerade föreningar var för dessa substansgrupper lägre än vad som uppmättes här.

5. Litteraturuppgifter

Antalet publikationer som specifikt avser bildning och utsläpp av klororganiska föroreningar vid ståltillverkning är fortfarande begränsat. Tidigare litteraturstudier har sammanfattat kunskapsläget och detta avsnitt ska därför enbart ses som en uppdatering för perioden 2003-2006.

Några studier avseende emissioner av PCDD/PCDF har publicerats från Sydkorea och Taiwan [22-24]. De halter som rapporteras i restprodukter är högre än de som uppmätts i denna undersökning. Utsläppsnivåerna förefaller likaså vara högre än vad som har rapporterats i Europa. Det är intressant att notera att även i dessa länder så är metallurgisk industri nu en mer betydande källa än avfallsförbränning, vilket även bekräftas av studier av kongensammansättningen i luftprover [25].

I Europa och Japan har flera studier inriktats på bildning och emissioner från sinterverk [26-31]. Dessa saknar direkt relevans för svenska förhållanden, men vissa allmängiltiga slutsatser är möjliga att göra. Klorlastens betydelse för bildningen av PCDD/PCDF och PCB visas exempelvis i flera av studierna, liksom kolkällans betydelse [26-28]. Möjliga åtgärder som har identifierats kan även ha relevans för andra metallurgiska processer, exempelvis inhibition med kväveinnehållande ämnen (urea och ammoniak) och svaveloxider (SO_2/SO_3), liksom effektivare filterteknik [27, 29, 31]. Bildningsbetingelserna har även utretts i ett par studier av zinkåtervinning med Waelz processen [32, 33]. Resultaten bekräftar tidigare redovisade resultat avseende klor och kolkällans inverkan för bildningen av PCDD/PCDF.

Effekten från dosering av adsorbenter redovisas i en tysk undersökning [34]. Aktiverad koks framhålls som ett billigt och användbart alternativ för att reducera emissionerna av PCDD/PCDF och mätresultat redovisas för fem verk. Utsläppen från hela den tyska järn- och stålindustrin, förutom sinterverken, skattas nu till mindre än 10 g TEQ per år, men i det sammanhanget påpekas bristen på mätresultat för dioxinlika PCB [35]. En portugisisk studie av emissionerna från ljusbågsugnar gav däremot inga användbara resultat som kan knytas till processbetingelserna [36]. Effekten av haveri i adsorbentdoseringen redovisas i annan tysk undersökning och inte oväntat så kvarstår kontamineringen av rengassidan under lång tid (flera månader, s.k. ”minneseffekt”) [37].

God avskiljning uppnåddes även i laboratorieförsök med adsorption av PCDD/PCDF till polymert material, där stoft från en ljusbågsugn användes som dioxinkälla [38]. Det är naturligtvis osäkert hur detta fungerar i en fullskaleanläggning, men parallellen är uppenbar till Götaverken Miljös ADIOX®-system som nu finns installerat på många avfallsförbränningsanläggningar.

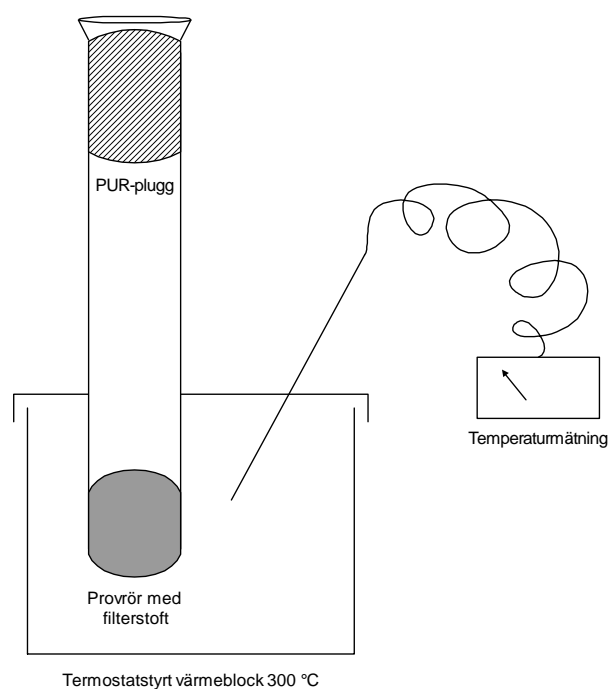
Litteraturgenomgången visar inte på några nya anmärkningsvärda resultat, snarast är det bristen av publicerade data som är anmärkningsvärd. De resultat som kan ha praktiskt intresse avser främst utsläppsreduktion av PCDD/PCDF genom dosering av inhibitorer och adsorbenter. Typiskt för många av studierna är dock att resultaten enbart redovisas som halter i rökgasen vilket avsevärt minskar tolkningsmöjligheterna och användbarheten.

6. Laboratorieförsök

Studier i både laboratorie- och processkala indikerar att metallkatalyserad lågtemperaturbildning är en viktig bildningsväg för klorerade aromater i förbränningsprocesser [39-52]. Liknande underlag är högst begränsat för metallurgiska processer [28, 33, 53]. I syfte att klarlägga inverkan av lågtemperaturbildning så genomfördes i juni 2006 en serie försök vid Högskolan i Kalmar, med avskilt stoft från stålverken i Hofors (låglegerat), Sandviken (rostfritt) och Luleå (malmbaserat).

6.1 Försöksuppställning

Systemet för att studera katalytisk lågtemperaturbildning har utprovats med flygaska från avfallsförbränning och består av: Termostatstyrt värmeblock (med plats för 40 provrör), temperaturgivare, samt provrör med luftgenomsläppliga sorbentpluggar av polyuretan (PUR), figur 11.



Figur 11

Försöksuppställning för studier av katalytiska reaktioner i filterstoft.

Praktiskt gick försöken till så att 5 gram av filterstoftet värmes till 300 °C i två timmar i normal luftatmosfär och ev. förångade produkter fångades upp i PUR-pluggen. Hela provet, filterstoft + PUR-plugg, analyserades med avseende på innehåll av olika klororganiska föreningar. Filterstoftet analyserades även före försökens genomförande. Skillnaden i mängd förorening före och efter värmebehandlingen ger då ett mått på den katalytiska bildningen. Den katalytiska effekten undersöktes ytterligare genom att 5 mmol kopparklorid (ca 0.5 g) sattes till stoftprov som värmebehandlades likartat, dessutom genomfördes ett kontrollprov där 5 mmol natriumklorid (koksalt) tillsattes stoftprov från Sandviken.

Filterstoftet karakteriserades även med avseende på sammansättningen av ett antal specifika element, tabell 9. Torrsubstanshalten var 99.8-100%

Tabell 9

Elementsammansättning i stoft som användes i laboratorieförsöken.

Element	Hofors	Sandviken	Luleå
Järn g/kg TS	260	210	380
Mangan mg/kg TS	30000	30000	34000
Kobolt mg/kg TS	32	92	79
Koppar mg/kg TS	2100	960	40
Krom mg/kg TS	5400	35000	220
Nickel mg/kg TS	490	22000	190
Vanadin mg/kg TS	140	180	1400
Wolfram mg/kg TS	3800	71	110
Zink mg/kg TS	220000	7500	8200
Kol % av TS	0.69	0.15	0.07
Svavel % av TS	0.65	0.29	0.89
Klorid % av TS	1.0	<0.1	0.2

Det finns ett antal väsentliga skillnader i sammansättning mellan stoftproven som kan inverka på en katalyserad lågtemperaturbildning av klorerade aromater. Andelen koppar är relativt sett hög i stoftproven från Hofors och Sandviken, krom och nickel är förstås högt i provet från Sandviken (tillverkning av rostfritt), samt att halten av klor och kol är relativt sett hög i provet från Hofors.

6.2 Försöksresultat

Mängden klororganiska ämnen förändrades i samtliga filterstoft efter värmebehandling. Resultaten sammanfattas i tabell 10.

Tabell 10

Mängd klororganiska ämnen i 5 g filterstoff, före och efter värmebehandling (2 h och 300 °C) samt efter tillsats av kopparklorid respektive natriumklorid .

Förorening	Hofors	Sandviken	Luleå
<u>Innan uppvärmning</u>			
Summa klorbensener (ng)	1800	1200	1000
Summa klorfenoler (ng)	*	*	*
PCDD/PCDF som WHO-TEQ (ng)	1.2	0.077	0.55
<u>Efter uppvärmning</u>			
Summa klorbensener (ng)	4000	810	1600
Summa klorfenoler (ng)	680	47	240
PCDD/PCDF som WHO-TEQ (ng)	0.28	0.016	0.059
<u>Efter tillsats av kopparklorid och uppvärmning</u>			
Summa klorbensener (ng)	180000	120000	8200
<u>Efter tillsats av natriumklorid och uppvärmning</u>			
Summa klorbensener (ng)		740	

* Tillsatt internstandard kunde inte återfinnas.

Laboratieförsöken med uppvärmning av avskilt stoft visade på en lägre ökning än förväntad i halten klorbensener och i ett fall även en minskad halt (Sandvik). Vid tillsats av kopparklorid ökade halten kraftigt, medan tillsats av natriumklorid saknade effekt. Tillsatsen av kopparklorid hade minst inverkan på askan från Luleå.

Halten PCDD/PCDF i respektive stoft överensstämde relativt väl med tidigare analyserade prov. Vid uppvärmning minskade halten kraftigt (80-90%) i samtliga de tre undersökta stoftproven.

6.3 Tolkning

Resultaten från laboratieförsöken är överraskande och skiljer sig i väsentlig grad från vad som tidigare har iakttagits för flygaska från avfallsförbränning. Med samma försöksuppställning och betingelser så ökade halten klorbensener i flygaska från avfallsförbränning ca 20 ggr (Öberg, opublicerat). Vid tillsats av ett kraftigt överskott av koppar, som katalyserar bildningen av klorgas, så ökade dock halterna likartat. Däremot hade tillsats av enbart klorid ingen effekt.

Mest förvånande är dock att halten PCDD/PCDF i stoftproven minskar kraftigt som en följd av värmebehandlingen. Även i detta fall avviker resultaten kraftigt från tidigare erfarenheter och visar på en katalytisk nedbrytning.

De iakttagelser som gjorts i dessa orienterande laboratieförsök är viktiga, men behöver vidimeras genom ytterligare undersökningar. En preliminär tolkning är att åtgärder som syftar till att inhibera katalytiska reaktioner, genom snabbkylning eller kemiska tillsatser, kan vara helt verkningslösa. En motsatt strategi är istället att försöka utnyttja och förstärka den katalytiska nedbrytningen av de oönskade bildningsprodukterna.

Katalytisk nedbrytning av klorerade aromater i flygaska studerades redan i slutet av 1980-talet av Hagenmaier *et al* [43, 54]. Denna katalyserade deklorering förutsätter dock syrebrist, d.v.s. vakuum eller skyddsgas [55, 56]. De nu genomförda försöken utfördes i normal luftatmosfär och den katalyserade nybildningen av klorbensener var påtaglig när kopparklorid tillsattes. Det är därför tydligt att filterstoffet från stålverken uppför sig helt annorlunda än motsvarande flygaska från exempelvis avfallsförbränning.

De redovisade laboratorieförsöken och två försöksserier med förbränningsaskor kommer att utvärderas ytterligare under hösten 2006. Sannolikt kan de katalytiska reaktionerna klarläggas bättre under denna utvärdering. Likväl är det motiverat att redan nu börja planera för fortsatta laboratorieförsök. Betingelserna för destruktion och bildning behöver klarläggas både vad avser temperaturintervall och uppehållstid.

7. Slutsatser

Den nu genomförda undersökningen av utsläpp av långlivade organiska föroreningar från svenska stålverk är den hittills mest omfattande. Uppmätta utsläppsnivåer till luft är dock i stort sett jämförbara med vad som tidigare mätningar har visat. Järn- och stålverkens samlade luftutsläpp på årsbasis kan skattas till 3-5 g WHO-TEQ (enligt 2005 års viktningförfarande) inkluderande både PCDD/PCDF och dioxinlika PCB. Bidraget från dioxinlika PCB uppgår i de flesta fall till en andel på 10-20% av WHO-TEQ.

Den nu använda provtagningsmetoden tillåter inga kvantitativa utsläppsskattningar för HCB (hexaklorbensen) och PAH. Den förenklade provtagningsmetoden som har använts har möjliggjort längre provtagningsperioder, men detta uppväger inte de påvisade bristerna med förlust av svagt sorberade och mer lättflyktiga komponenter. Det är därför rimligt att återgå till provtagning med den standardiserade metoden SS-EN-1948.

Halterna PCDD/PCDF och dioxinlika PCB i stoft- och slagg är långt under den haltgräns på 15 µg/kg som anges i bilaga fyra till POPs-förordningen, med speciella krav på avfallshandlingen. Det totala massflödet via restprodukter och avfall går inte att skatta utifrån tillgängligt mätunderlag.

Avskiljningen i rökgasreningssystemen har beräknats för de verk som har mätt halten av PCDD/PCDF och PCB i stoft. Avskiljningen varierar kraftigt, i ett intervall 50–95% för PCDD/PCDF. Den låga avskiljningen i vissa verk motiverar fortsatta studier av åtgärder som kan leda till en bättre avskiljning [3]. Dosering av adsorbenter är en möjlighet och i det referensdokument (BREF) som tagits fram inom ramen för IPCC-direktivet så anges bl.a. injektion av lignit som bästa tillgängliga teknik (BAT), för att minimera luftutsläpp från ljusbågsugnar [57].

Samvariationen mellan olika komponenter i gasproven har utvärderats med principal-komponentanalys. Korrelationen mellan PCDD/PCDF och dioxinlika PCB tyder på ett gemensamt ursprung genom bildning i smältprocessen (ofullständig förbränning).

Förekomsten av olika tetrahalogenerade dibenso-*p*-dioxiner och dibensofuraner undersöktes i prov från stålverket i Sandviken. Andelen bromerade kongener var högre än förväntat, men torde ändå sakna miljömässig betydelse.

En uppdatering av tidigare litteraturstudie gav ett begränsat tillskott av ny information, men det kan konstateras att även i en del asiatiska länder betraktas numer metallindustrin numer som en av de väsentligaste enskilda utsläppskällorna. Det är också av intresse att notera att årsutsläppet från hela den tyska järn- och stålindustrin, förutom sinterverken, nu skattas till mindre än 10 g TEQ.

En serie laboratorieförsök, i syfte att studera lågtemperaturbildning av klorerade aromater, har genomförts med filterstoff från tre stålverk. Resultaten var överraskande och visar på en påtaglig katalytisk nedbrytning vid måttlig uppvärmning i normal luftatmosfär. Försöken behöver vidimeras ytterligare, men resultaten antyder att de slutsatser som gäller för förbränningsanläggningar inte utan vidare kan överföras till stålindustrin. Resultaten kan även, genom ytterligare forskning, öppna för nya möjligheter att minska utsläpp och förbättra handlingen av restprodukter.

8. Referenser

- [1] Öberg, T. och Bergström, J. (1988) *Organiska mikroföroreningar från stålverk*. Rapport D 621, Jernkontoret.
- [2] Öberg, T. (1992) *Bildning av dioxin - litteraturstudie och utvärdering av mätdata*. Rapport D 673, Jernkontoret.
- [3] Öberg, T. (2003)., *Luftutsläpp av organiska miljögifter från ljusbågsugnar: Förekomst och möjliga åtgärder för att minska miljöpåverkan*. Rapport D 793, Jernkontoret.
- [4] Europaparlamentets och rådets förordning (EG) nr 850/2004 av den 29 april 2004 om långlivade organiska föroreningar och om ändring av direktiv 79/117/EEG. *Europeiska gemenskapernas officiella tidning*. **L 158**, 7-49.
- [5] *The Stockholm Convention on persistent organic pollutants*. United Nations Environment Programme, Genève, 2001.
- [6] Öberg, T. (2004) Indicator parameters for PCDD/PCDF from electric arc furnaces. *Chemometrics Intell. Lab. Syst.* **73**, 29-35.
- [7] Öberg, T. och Bergström, J. (1985) Hexachlorobenzene as an indicator of dioxin production from combustion. *Chemosphere*. **14**, 1081-1086.
- [8] Öberg, T. och Bergström, J. (1987) Emission and chlorination pattern of PCDD/PCDF predicted from indicator parameters. *Chemosphere*. **16**, 1221-1230.
- [9] Öberg, T. och Bergström, J. (1989) Indicator Parameters for PCDD/PCDF. *Chemosphere*. **19**, 337-344.
- [10] van den Berg, M., m.fl. (1998) Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environ. Health Perspect.* **106**, 775-792.
- [11] van den Berg, M., m.fl. (2006) The 2005 World Health Organization re-evaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicol. Sci.* **93**, 223-241.
- [12] CEN (1997) Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs. *European Committee for Standardisation*. **1948**, 1-3.
- [13] Funcke, W. och Linnemann, H. (1992) Sampling of polychlorinated dibenzofurans (PCDF) and dibenzo(p)dioxins (PCDD) in emissions from combustion facilities using an adsorption method. *Chemosphere*. **24**, 1563-1572.
- [14] Viklund, K. (2005) *Dioxinprovtagning med "PUF"-metoden*. Boliden AB, Skelleftehamn.
- [15] *Miljörapport 2005*. SSAB Tunnpå AB, Luleå.
- [16] Rådets förordning (EG) nr 1195/2006 av den 18 juli 2006 om ändring av bilaga IV till Europaparlamentets och rådets förordning (EG) nr 850/2004 om långlivade organiska föroreningar. *Europeiska gemenskapernas officiella tidning*. **L 217**, 1-3.
- [17] Öberg, T. (2003) *Bildning och utsläpp till luft av klorerade organiska ämnen från SSAB Tunnpå AB i Luleå*. T. Öberg Konsult AB, Lyckeby.
- [18] Gunnarsson, M., Gönczi, M., och Johansson, N. (2005) *Kartläggning av källor till oavsiktligt bildade ämnen*. Naturvårdsverket.

- [19] *National implementation plan for the Stockholm convention on persistent organic pollutants for Sweden*. Kemikalieinspektionen, 2006.
- [20] *Opinion of the Scientific Committee on Food on the risk assessment of dioxins and dioxin-like PCBs in food*. European Commission, Health & Consumer Protection Directorate-General, Bryssel, 2001.
- [21] Öberg, T. (1993) *Inverkan av förbehandling av skrot på emissioner vid skrotsmältning. Försök vid MEFOS*. Rapport B639, Jernkontoret.
- [22] Chang, M.B., Huang, H.C., Tsai, S.S., Chi, K.H., och Chang-Chien, G.P. (2006) Evaluation of the emission characteristics of PCDD/Fs from electric arc furnaces. *Chemosphere*. **62**, 1761-1773.
- [23] Lee, W.S., Chang-Chien, G.P., Wang, L.C., Lee, W.J., Wu, K.Y., och Tsai, P.J. (2005) Emissions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from stack gases of electric arc furnaces and secondary aluminum smelters. *J. Air Waste Manage. Assoc.* **55**, 219-226.
- [24] Yu, B.W., Jin, G.Z., Moon, Y.H., Kim, M.K., Kyoung, J.D., och Chang, Y.S. (2006) Emission of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs from metallurgy industries in S. Korea. *Chemosphere*. **62**, 494-501.
- [25] Lee, W.S., Chang-Chien, G.P., Wang, L.C., Lee, W.J., Tsai, P.J., Wu, K.Y., och Lin, C. (2004) Source identification of PCDD/Fs for various atmospheric environments in a highly industrialized city. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 4937-4944.
- [26] Cieplik, M.K., Carbonell, J.P., Munoz, C., Baker, S., Kruger, S., Liljelind, P., Marklund, S., och Louw, R. (2003) On dioxin formation in iron ore sintering. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 3323-3331.
- [27] Garcia-Carcedo, F., Ayala, N., Isidro, A., Moro, A., Cornejo, N., Ferreira, S., Hernandez, A., Cobo, A., Alaiz, E., och Garcia, J.R. (2004) Possible actions for the minimization of the environmental impact of the iron ore sintering fumes. *Rev. Metal.* **40**, 243-246.
- [28] Suzuki, K., Kasai, E., Aono, T., Yamazaki, H., och Kawamoto, K. (2004) De novo formation characteristics of dioxins in the dry zone of an iron ore sintering bed. *Chemosphere*. **54**, 97-104.
- [29] Tan, P.F. och Neuschütz, D. (2004) Study on polychlorinated dibenzo-p-dioxin/furan formation in iron ore sintering process. *Metall. Mater. Trans. B-Proc. Metall. Mater. Proc. Sci.* **35**, 983-991.
- [30] Wang, T., Anderson, D.R., Thompson, D., Clench, M., och Fisher, R. (2003) Studies into the formation of dioxins in the sintering process used in the iron and steel industry. 1. Characterisation of isomer profiles in particulate and gaseous emissions. *Chemosphere*. **51**, 585-594.
- [31] Schofield, N., Fisher, R., och Anderson, D.R. (2004) Environmental challenges for the iron- and steelmaking process. *Ironmak. Steelmak.* **31**, 428-431.
- [32] Chi, K.H., Chang, S.H., och Chang, M.B. (2006) Characteristics of PCDD/F distributions in vapor and solid phases and emissions from the Waelz process. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 1770-1775.

- [33] Mager, K., Meurer, U., och Wirling, J. (2003) Minimizing dioxin and furan emissions during zinc dust recycle by the Waelz process. *JOM-J. Miner. Met. Mater. Soc.* **55**, 20-25.
- [34] Prüm, C., Werner, C., och Wirling, J. (2004) Reducing dioxin emissions in electric steel mills. *Stahl Eisen.* **124**, 61-67.
- [35] Richter, S. och Johnke, B. (2004) Status of PCDD/F-emission control in Germany on the basis of the current legislation and strategies for further action. *Chemosphere.* **54**, 1299-1302.
- [36] Figueira, S.L. och Gomes, J.F.P. (2005) Emissions of dioxin and dibenzofuran from electric arc furnaces. *Rev. Metal.* **41**, 164-168.
- [37] Gass, H.C., Charles, W., Wolfgang, S., Jana, M., och Shulte, J. (2005) Dioxin emission after failure in activated carbon injection at a steel plant. *Organohalogen Compounds.* **67**, 2265-2267A.
- [38] Ooi, T., Cliffe, K.R., Thompson, D., Anderson, D.R., och Fisher, R. (2005) Removal of vapour phase PCDD/F in electric arc furnace steelmaking emissions by adsorption on Polypropylene. *Organohalogen Compounds.* **67**, 2235-2238.
- [39] Froese, K.L. och Hutzinger, O. (1996) Polychlorinated benzene and polychlorinated phenol in heterogeneous combustion reactions of ethylene and ethane. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1009-1013.
- [40] Froese, K.L. och Hutzinger, O. (1996) Polychlorinated benzene, phenol, dibenzo-p-dioxin, and dibenzofuran in heterogeneous combustion reactions of acetylene. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 998-1008.
- [41] Gullett, B.K., Bruce, K.R., och Beach, L.O. (1990) The effect of metal-catalysts on the formation of polychlorinated dibenzo-para-dioxin and polychlorinated dibenzofuran precursors. *Chemosphere.* **20**, 1945-1952.
- [42] Gullett, B.K., Bruce, K.R., och Beach, L.O. (1990) Formation of chlorinated organics during solid-waste combustion. *Waste Manage. Res.* **8**, 203-214.
- [43] Hagenmaier, H., Brunner, H., Haag, R., och Kraft, M. (1987) Copper-catalyzed dechlorination hydrogenation of polychlorinated dibenzo-para-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, and other chlorinated aromatic compounds. *Environ. Sci. Technol.* **21**, 1085-1088.
- [44] Halonen, I., Tarhanen, J., Ruokojärvi, P., Tuppurainen, K., och Ruuskanen, J. (1995) Effect of catalysts and chlorine source on the formation of organic chlorinated compounds. *Chemosphere.* **30**, 1261-1273.
- [45] Hatanaka, T., Imagawa, T., och Takeuchi, M. (2000) Formation of PCDD/Fs in artificial solid waste incineration in a laboratory-scale fluidized-bed reactor: Influence of contents and forms of chlorine sources in high-temperature combustion. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 3920-3924.
- [46] Hay, D.J., Finkelstein, A., och Klicius, R. (1986) The National Incinerator Testing and Evaluation Program: 2-Stage incinerator combustion tests. *Chemosphere.* **15**, 1201-1212.
- [47] Ryan, S.P. och Altwicker, E.R. (2004) Understanding the role of iron chlorides in the de novo synthesis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 1708-1717.

- [48] Taylor, P.H. och Lenoir, D. (2001) Chloroaromatic formation in incineration processes. *Sci. Total Environ.* **269**, 1-24.
- [49] Vogg, H., Metzger, M., och Stieglitz, L. (1987) Recent findings on the formation and decomposition of PCDD/PCDF in municipal solid waste incineration. *Waste Manage. Res.* **5**, 285-294.
- [50] Vogg, H. och Stieglitz, L. (1986) Thermal behavior of PCDD/PCDF in fly-ash from municipal incinerators. *Chemosphere.* **15**, 1373-1378.
- [51] Öberg, T., Warman, K., och Bergström, J. (1989) Production of chlorinated aromatics in the post-combustion zone and boiler. *Chemosphere.* **19**, 317-322.
- [52] Öberg, T. och Öhrström, T. (2003) Chlorinated aromatics from combustion: Influence of chlorine, combustion conditions and catalytic activity. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 3995-4000.
- [53] Buekens, A., Stieglitz, L., Hell, K., Huang, H., och Segers, P. (2001) Dioxins from thermal and metallurgical processes: recent studies for the iron and steel industry. *Chemosphere.* **42**, 729-735.
- [54] Hagenmaier, H., Kraft, M., Brunner, H., och Haag, R. (1987) Catalytic effects of fly-ash from waste incineration facilities on the formation and decomposition of polychlorinated dibenzo-para-dioxins and polychlorinated dibenzofurans. *Environ. Sci. Technol.* **21**, 1080-1084.
- [55] Weber, R., Nagai, K., Nishino, J., Shiraishi, H., Ishida, M., Takasuga, T., Konndo, K., och Hiraoka, M. (2002) Effects of selected metal oxides on the dechlorination and destruction of PCDD and PCDF. *Chemosphere.* **46**, 1247-1253.
- [56] Lundin, L. och Marklund, S. (2005) Thermal degradation of PCDD/F in municipal solid waste ashes in sealed glass ampules. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 3872-3877.
- [57] *Best available techniques reference document on the production of iron and steel.* European IPPC Bureau, Sevilla, 2001.

DEN SVENSKA STÅLINDUSTRINS BRANSCHORGANISATION

Organisationen grundades 1747 och ägs sedan dess av de svenska stålföretagen. Jernkontoret företräder stålindustrin i frågor som berör handelspolitik, forskning och utbildning, 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 Kungsträdsgatan 10
Telefon 08 679 17 00 Fax 08 611 20 89
E-post office@jernkontoret.se www.jernkontoret.se

