

Dioxin i utsläpp och restprodukter

Tomas Öberg
Högskolan i Kalmar

1. Introduktion

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. Konventionen trädde i kraft 2004 och samma år antogs även en särskild förordning av Europeiska Unionen.

EU-förordningen går längre än konventionen och ger mer detaljerade anvisningar i genomförandet av begränsningsåtgärder och inventeringar. Europaparlamentets och rådets förordning om långlivade organiska föroreningar (EG 850/2004), den s.k. POPs-förordningen, ställer krav på begränsningsåtgärder och inventeringar [1]. Mätningar av utsläpp till luft från de svenska stålverken har genomförts med varierande periodicitet sedan mitten av 1980-talet.

Studier i både laboratorie- och processkala indikerar att metallkatalyserad lågtemperaturbildning är en viktig bildningsväg för klorerade aromater i förbränningsprocesser. Liknande underlag är högst begränsat för metallurgiska processer [2].

Den nu genomförda undersökningen syftade till att klarlägga nuvarande utsläppsnivåerna till luft samt vilka halter som förekommer i restprodukter och avfall. Därutöver syftade undersökningen även till att belysa möjliga åtgärder för att ytterligare minska miljöpåverkan.

2. Försök

Anläggningsmätningarna har omfattat: 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 dock visade sig vara mindre lämplig för PAH och HCB. Alla analyser har utförts med HRGC/HRMS och för PCDD/PCDF enligt standarden SS-EN-1948 [3].

Utöver anläggningsmätningarna genomfördes även en serie laboratorieförsök i syfte att studera lågtemperaturbildning av klorbensener, PCDD och PCDF i filterstoff från tre olika stålverk. Försöksutrustningen bestod av ett termostatstyrt värmeblock, temperaturgivare, samt provrör med luftgenomsläppliga sorbentpluggar av polyuretan (PUR), fig.1.

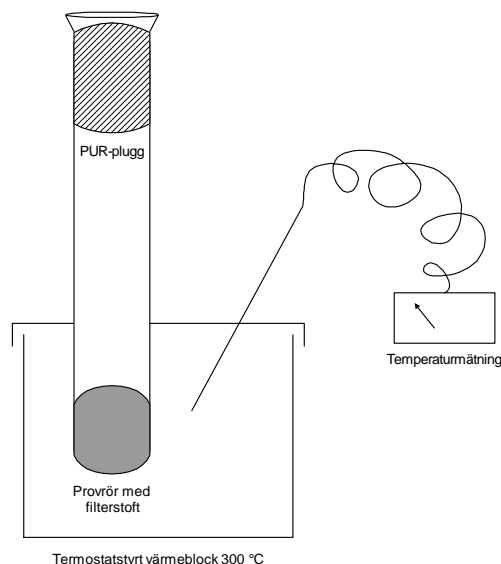


Fig. 1 Försöksuppställning för studier av katalytiska reaktioner i filterstoff.

Praktiskt gick försöken till så att 5 gram av filterstoffet värms till 300 °C i två timmar i normal luftatmosfär och ev. förångade produkter fångades upp i PUR-pluggen. Hela provet, filterstoff + PUR-plugg, analyserades med avseende på innehåll av olika klororganiska föroreningar. Filterstoffet analyserades även före försökets 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 ett av stoftproven.

3. Resultat

I tabell 1 redovisas de specifika utsläppen av PCDD/PCDF och PCB för respektive verk.

Tabell 1. Specifika utsläpp till luft, baserat på mätningar genomförda 2005.

Verk (ort)	PCDD/PCDF µg TEQ/ton*	PCB µg TEQ/ton*
Avesta	0.67	0.22
Björneborg	0.41	0.040
Hagfors	0.091	0.015
Halmstad	0.080	0.020
Hofors	3.7	0.42
Höganäs	0.0045–0.0053	0.0010
Luleå	0.085–0.091	0.014
Oxelösund	0.0049–0.020	8.9E-5–6.9E-4
Sandviken	0.056	0.012
Smedjebacken	2.4	0.28
Söderfors	0.17	0.56

* WHO-TEQ 2005 [4].

Föroreningshalterna i avskilt stoft och slagg har endast analyserats i prov från sex verk. Halterna av

PCDD/PCDF i både slag och stoft var långt under den haltgräns på 15 ng TEQ/g som anges i bilaga fyra till POPs-förordningen för att de speciella kraven på avfallshantering ska gälla.

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.

Mängden klororganiska ämnen förändrades i samtliga filterstoft efter värmebehandling. Resultaten sammanfattas i tabell 2.

Tabell 2. Mängd klororganiska ämnen i 5 g filterstoft, före och efter värmebehandling samt efter tillsats av CuCl respektive NaCl.

Försöksbetingelser	Hofors	Sandviken	Luleå
<u>Innan uppvärmning</u>			
ΣKlorbensener (ng)	1800	1200	1000
PCDD/PCDF (ng)*	1.2	0.077	0.55
<u>Efter uppvärmning</u>			
ΣKlorbensener (ng)	4000	810	1600
PCDD/PCDF (ng) *	0.28	0.016	0.059
<u>CuCl & uppvärmning</u>			
ΣKlorbensener (ng)	180000	120000	8200
<u>NaCl & uppvärmning</u>			
ΣKlorbensener (ng)		740	

* WHO-TEQ 2005 [4].

Laboratorieförsöken 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.

4. Diskussion

De nu genomförda mätningarna är mer omfattande än tidigare. Fler verk ingår (malm-baserat, skrotbaserat och järnsvampverk) och även utsläpp av dioxinlika PCB mätts. Det innebär att alla utsläppskällor av betydelse inom branschen har medräknats. Utifrån nu genomförda mätningar kan järn- och stålverkens samlade luftutsläpp på årsbasis skattas till 3-5 g WHO-TEQ (enligt 2005 års viktningsförfarande) inkluderande både PCDD/-PCDF och dioxinlika PCB.

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 upparbetning.

Resultaten från laboratorieförsöken är överraskande och skiljer sig i väsentlig grad från vad som tidigare har iakttagits för flygaska från

avfallsförbränning. 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.

5. Slutsatser

Uppmätta utsläppsnivåer av PCDD/PCDF till luft är dock i stort sett jämförbara med vad som tidigare mätningar har visat [5]. Bidraget från dioxinlika PCB uppgår i de flesta fall till en andel på 10-20% av WHO-TEQ.

Den låga avskiljningen av PCDD/PCDF i vissa verk motiverar fortsatta studier av åtgärder som kan leda till en bättre avskiljning. 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 [6].

Laboratorieförsöken 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 hanteringen av restprodukter.

6. Referenser

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] CEN (1997) Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs. European Committee for Standardisation. 1948, 1-3.
- [4] 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.
- [5] Öberg, T. (2003). Luftutsläpp av organiska miljögifter från ljusbågsugnar: Förekomst och möjliga åtgärder för att minska miljöpåverkan. Rapport D 793, Jernkontoret.
- [6] Best available techniques reference document on the production of iron and steel. European IPPC Bureau, Sevilla, 2001.