

Dioxin i utsläpp och restprodukter

Tomas Öberg
Högskolan i Kalmar
E-post: tomas.oberg@hik.se

Presentation vid STÅL 2007
9-10 maj i Borlänge



*Förberedelse för tappning av ljusbägsugn.
AB Sandvik Materials Technology, Sandviken.
Foto: Stig-Göran Nilsson (2002)*

Anläggningsmätningar

- ❑ Mätningar av utsläpp från stålverken har genomförts sedan mitten av 1980-talet
 - ❑ 2005 genomfördes den hittills mest omfattande undersökningen
 - ❑ De verk som har deltagit innefattar malm- och skrotbaserad ståltillverkning samt järnsvamp
 - ❑ Mätningarna har gjorts för de ämnen omfattas av POPs-förordningens bestämmelser om utsläppsminskningar
 - ❑ Förutom utsläpp till luft så har även halter i restprodukter, filterstoft och slagg, kartlagts
-

Mätmetodik

- ❑ De flesta mätningarna har skett med en förenklad adsorptionsmetod där polyuretanskum används som adsorbent
 - ❑ När det gäller gasprovtagning av klorbensener och lätta PAH-föreningar så kan provtagningsförlusterna vara betydande
 - ❑ Mätresultat avseende klorbensener, inklusive HCB, och lätta PAH-föreningar bör därför betraktas som enbart indikativa på utsläppets storlek
-

Genomförande

- Mätningarna har genomförts av verken själva eller med biträde av mätkonsulter (METLAB miljö AB, ILEMA miljöanalys AB, SwedPower AB och IMKAB Industriell miljökontroll AB)
 - 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
-

Utsläpp till luft av dioxiner och dioxinlika PCB

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.

Årsutsläpp till luft av dioxiner och dioxinlika PCB

Verk (ort)	Produktion ton	PCDD/PCDF g TEQ/år*	PCB g TEQ/år*
Avesta	430000	0.29	0.096
Björneborg	60000	0.025	0.002
Hagfors	85000	0.008	0.0013
Halmstad	164000	0.015	0.0034
Hofors	490000	1.8	0.21
Höganäs	110000	0.0005–0.0006	0.0001
Luleå	2240000	0.19–0.20	0.032
Oxelösund	1630000	0.008–0.032	0.0002–0.0011
Sandviken	260000	0.015	0.0032
Smedjebacken	420000	1.0	0.12
Söderfors	18000	0.003	0.010

* WHO-TEQ 2005.

Föroreningshalter i avskilt stoft

Verk (ort)	PCDD/PCDF ng TEQ/g*	PCB ng TEQ/g*
Avesta	0.16	0.014
Björneborg	0.21	0.015
Höganäs**	0.006–0.019	-
Luleå		
Slam	0.0057–0.018	0.0008–0.0014
Stoft	0.34	0.016
Sandviken	0.035	0.0020
Smedjebacken	0.16	0.0042

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

Massflöden med avskilt stoft

Verk (ort)	Stoffflöde ton/år	PCDD/PCDF g TEQ/år*	PCB g TEQ/år*
Avesta	6300	1.0	0.089
Björneborg	510	0.11	0.0075
Höganäs**	17000	0.010–0.32	-
Luleå			
Slam	64000	0.36-1.1	0.052–0.091
Stoft	2100	0.71	0.034
Sandviken	5600	0.20	0.011
Smedjebacken	6200	1.0	0.026

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

Föroreningshalter i slagg

Verk (ort)	PCDD/PCDF ng TEQ/g*	PCB ng TEQ/g*
Avesta	<0.004	0.0002
Björneborg	0.014-0.015	0.0014
Höganäs**	0.006–0.019	-
Luleå	<0.015	<0.0009
Sandviken	0.002	0.0004
Smedjebacken	0.002	0.00005

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

Massflöden med slagg

Verk (ort)	Slaggflöde ton/år	PCDD/PCDF g TEQ/år*	PCB g TEQ/år*
Avesta**	150000	<0.56	0.029
Björneborg	4700	0.053-0.058	0.0069
Höganäs***	17000	0.010-0.32	-
Luleå	209000	<3.2	<0.19
Sandviken	65000	0.14	0.027
Smedjebacken	45000	0.09	0.002

* WHO-TEQ 2005. ** LB-ugn, AOD-konverter och skänkgugn. *** Både stoft- och slagg.

Stålverkens samlade utsläpp

- ❑ Järn- och stålverkens samlade luftutsläpp på årsbasis kan skattas till **3–5 g WHO-TEQ** (enligt 2005 års viktningsförfarande) inkluderande både PCDD/PCDF och dioxinlika PCB
 - ❑ En direkt summering av de nu genomförda mätningarna ger årsutsläppet 3.8 g
 - ❑ Underlag för en statistisk osäkerhetsberäkning saknas, men tidigare iakttaga variationer hos de största bidragskällorna ger ett bedömningsunderlag
 - ❑ Det totala massflödet av PCDD/PCDF och dioxinlika PCB via restprodukter och avfall är svårare att skatta, men de flesta restprodukterna går vidare till upparbetning
-

Avskiljning med stoftrening

Ämnesspecifika skillnader i avskiljningsgrad kan förklaras av skillnader i flyktighet mellan ämnesgrupperna

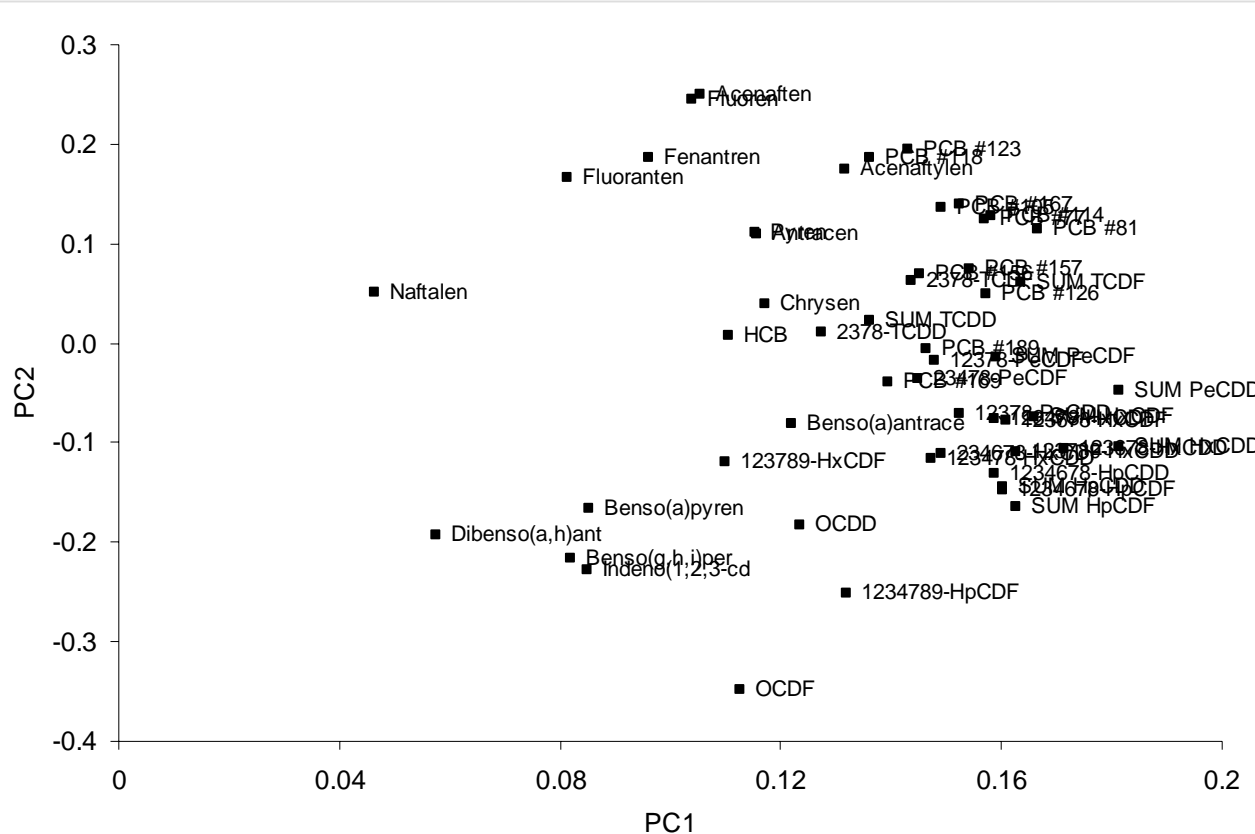
Verk (ort)	PCDD/PCDF TEQ* %	PCB TEQ* %
Avesta	78	48
Björneborg	81	76
Höganäs	-	-
Luleå	92-95	87-91
Sandviken	93	78
Smedjebacken	50	18

* WHO-TEQ 2005.

Samvariation mellan PAH, HCB, PCB, PCDD och PCDF

- ❑ Undersökts med principalkomponent-analys (PCA)
 - ❑ Mätvariablerna logaritmerades
 - ❑ Två signifikanta komponenter kan förklara 85% av variansen
 - ❑ Det finns alltså en betydande grad av samvariation
-

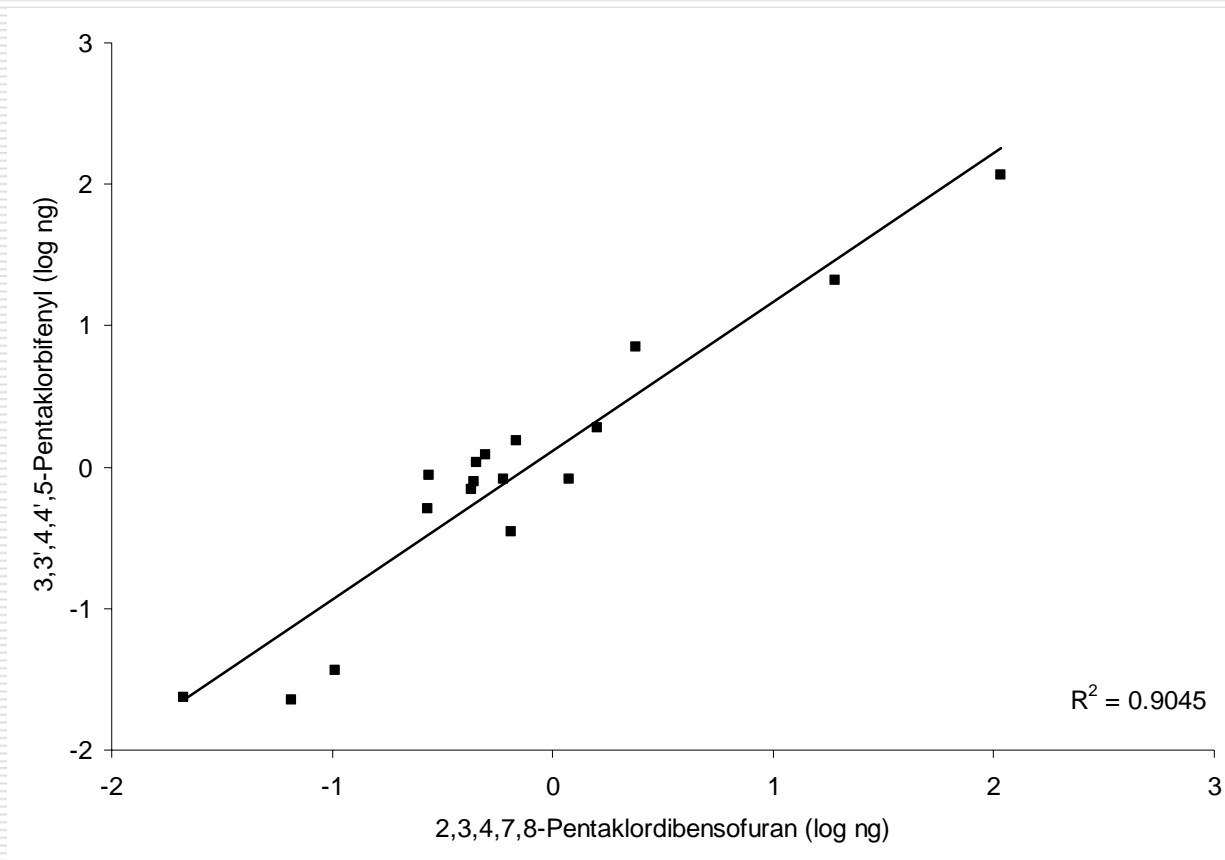
Variationsmönstret kan beskrivas med en s.k. laddningsplott



Gemensamt ursprung?

- ❑ Samvariationen mellan PCDD/PCDF och PCB tyder på ett gemensamt ursprung, genom bildning i smältprocessen
 - ❑ Korrelationen med PAH stärker bilden av ett ursprung i ofullständig förbränning
 - ❑ Variationer i gasreningssystemens effektivitet kommer även bidra till de iakttagna sambanden
-

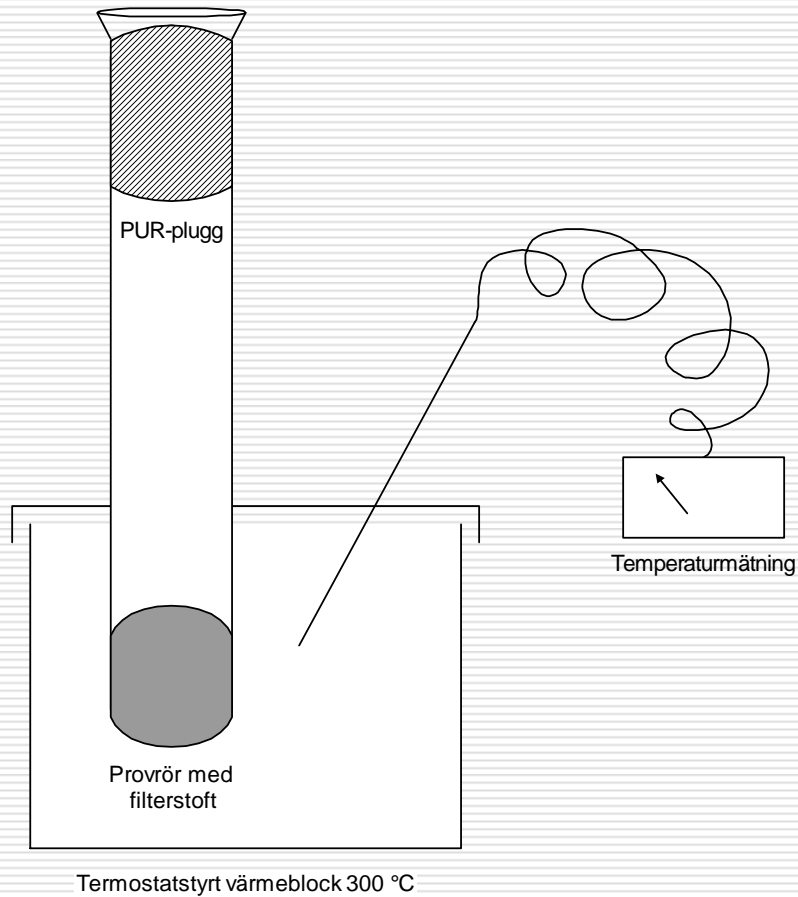
Ett exempel på sambanden



Laboratorieförsök

- Metallkatalyserad lågtemperaturbildning är sannolikt en viktig bildningsväg för klorerade aromater i förbränningsprocesser
 - Kunskapen är dock högst begränsad för metallurgiska processer
 - I syfte att klarlägga inverkan av lågtemperaturbildning så genomfördes en serie försök
 - Avskiljt stoft från
 - Hofors (låglegerat)
 - Sandviken (rostfritt)
 - Luleå (malmbaserat).
-

Försökuppställning



Försöksresultat

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

5 g filterstoff, värmebehandling 2 h och 300 °C

Resultat forts.

- ❑ Överraskande resultat, som 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, 2007)
 - ❑ Vid tillsats av ett kraftigt överskott av koppar så ökade dock halterna likartat, men tillsats av enbart klorid hade 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.
-

Slutsatser

- Uppmätta utsläppsnivåer till luft är 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 viktningsförfarande) inkluderande både PCDD/PCDF och dioxinlika PCB
 - Den nu använda provtagningsmetoden tillåter inga kvantitativa utsläppsskattningar för HCB (hexaklorbensen) och PAH
 - Det är rimligt att återgå till provtagning med den standardiserade metoden SS-EN-1948
-

Slutsatser forts.

- Halterna PCDD/PCDF och dioxinlika PCB i stoft- och slagg är långt under den haltgräns på 15 $\mu\text{g}/\text{kg}$ som anges i POPs-förordningen, med speciella krav på avfallshanteringen
 - Avskiljningen i rökgasreningssystemen 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
 - Samvariationen mellan PCDD/PCDF och dioxinlika PCB tyder på ett gemensamt ursprung genom bildning i smältprocessen (ofullständig förbränning)
-

Slutsatser forts.

- Laboratorieförsök med filterstoff från tre stålverk gav överraskande resultat
 - Försöken visar på en påtaglig katalytisk nedbrytning vid måttlig uppvärmning i normal luftatmosfär
 - Resultaten kan även, genom ytterligare forskning:
 - Öppna för nya möjligheter att minska utsläpp
 - Förbättra hanteringen av restprodukter
-