

# JERNKONTORETS FORSKNING

---

Serie  
D

Nr  
793

Datum  
2003-05-16

Forskningsuppgift nr  
95002

## LUFTUTSLÄPP AV ORGANISKA MILJÖGIFTER FRÅN LJUSBÅGSUGNAR: FÖREKOMST OCH MÖJLIGA ÅTGÄRDER FÖR ATT MINSKA MILJÖPÅVERKAN

av Tomas Öberg, Tomas Öberg Konsult AB

**Key words:** luftemission, dioxin, kolväten, elektroåltillverkning, ljusbågsugnar

### SAMMANFATTNING

I Sverige har mätningar av organiska miljögifter i rökgaser från ljusbågsugnar utförts sedan mitten av 1980-talet. 1992-1993 genomfördes även en litteraturstudie och en serie smältförsök vid MEFOS. Föreliggande rapport är dels en sammanfattning av mätningar och utredningar fram till början av 1990-talet, dels en uppdatering med tillkommande resultat från svenska mätningar och internationell forskning. Litteraturförteckningen upptar 167 referenser.

Utvärderingen är till övervägande del fokuserad till de grupper av ämnen som går under beteckningen "dioxiner". Olika schema har använts under tidsperioden för att beräkna mängd toxiska ekvivalenter (TEQ), men i praktiken betyder valet av redovisningsprincip mindre än förändringar i provtagningsförfaranden och de naturliga processvariationerna. Utsläppen av dioxiner från skrotsmältning i de svenska ljusbågsugnarna har minskat med ca 70% sedan 1980-talets slut och är nu nere på nivån 3 g per år. De produktionsökningar som förutses till 2010 kommer inte att leda till ett totalt sett ökat utsläpp då produktionen vid stålverket i Degerfors upphör under 2003.

Den utsläppsminskning som har uppnåtts beror dels på processteknisk utveckling och förbättrad stoftavskiljning, dels på strukturella förändringar i branschen. En ökad andel av produktionen sker nu vid anläggningar med låga specifika utsläpp. Halterna i rökgaserna är likvärligare än de utsläppsgränser som tillämpas i flera andra europeiska länder. I det korta tidsperspektivet är det svårt att förbättra det inkommande skrotets renhet. Ytterligare processutveckling är möjlig, men investeringskostnaderna för att införa helt nya processkoncept torde vara betydande.

I många europeiska länder doseras nu adsorbenter, främst aktivt kol, för att förbättra avskiljningen av "dioxiner" och andra föroreningar i slangfiltren. Adsorbentdosering sker också rutinmässigt vid de svenska avfallsvärmeverken.

De svenska stålverken har under lång tid och i samverkan byggt upp en kunskapsbas när det gäller att hantera frågeställningar kring åtgärder mot utsläpp av föroreningar och önskad miljöpåverkan. Tidigare branschgemensamma projekt har varit framgångsrika, bl.a. genom en systematisk planering och likartat utförande av mätningar och försök. Rapporten utmynnar i en rekommendation att fortsätta med denna stegvisa strategi, som bygger vidare på tidigare erhållna resultat.

ISSN 0280-249X

## Innehåll

<b>BAKGRUND</b>	<b>4</b>
<b>ORGANISKA MILJÖGIFTER</b>	<b>5</b>
<b>TOXISKA EKVIVALENTER</b>	<b>6</b>
<b>ANLÄGGNINGSMÄTNINGAR</b>	<b>9</b>
MÄTMETODIK.....	9
UTSLÄPP TILL LUFT .....	9
UTSLÄPP MED RESTPRODUKTER.....	12
INDIKATORPARAMETRAR.....	12
<b>SMÅLTFÖRSÖKEN VID MEFOS</b>	<b>14</b>
FÖRSÖKSPLANERING.....	14
INVERKAN AV SKROTSAMMANSÄTTNING.....	14
INVERKAN AV ADSORBENTER I RÖKGASRENINGEN.....	15
<b>LITTERATURGENOMGÅNG</b>	<b>16</b>
BILDNING AV DIOXINER OCH ANDRA KLORERADE AROMATER I HÖGTEMPERATURPROCESSER.....	16
EFTERFÖRBRÄNNING AV RÖKGASERNA.....	19
AVSKILJNING AV DIOXINER I RÖKGASRENING.....	21
UTSLÄPP AV DIOXINER FRÅN EUROPEISK METALLINDUSTRI.....	21
<b>SLUTSATSER OCH MÖJLIGA ÅTGÄRDER</b>	<b>23</b>
<b>REFERENSER</b>	<b>25</b>

## Bakgrund

Jernkontoret har gett Tomas Öberg konsult AB i uppdrag att utvärdera mätresultat från genomförda utsläppsmätningar och experimentella undersökningar avseende luftutsläpp av organiska miljögifter. Utredningen syftar främst till att sammanfatta och redovisa resultat från svenska verk, men även att redovisa kunskapsläget i övriga Europa och internationellt. Utredningen är därmed en direkt fortsättning och uppdatering av de utredningar som genomfördes 1988 och 1992 [1, 2].

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

- Vilka är de nuvarande utsläppsnivåerna och hur har de förändrats sedan tidigare utvärderingar?
- Vilka processfaktorer inverkar på bildning och utsläpp till luft?
- Hur relaterar nuvarande utsläppsnivåer till mätresultat och utsläppsgränser i andra europeiska länder?
- Vilka åtgärder är möjliga för att minska miljöpåverkan ytterligare?

Underlaget för utredningen utgörs av:

- Protokoll och rapporter från mätningar vid de svenska stålverken från 1993 och framåt, samt vid Fundia Armering A/S (Mo i Rana).
- Tidigare genomförda utvärderingar avseende utsläpp av organiska föroreningar från svenska stålverk.
- Undersökningsresultat från smältförsöken vid MEFOS 1992-93.
- Redovisningar från företrädare för olika europeiska stålindustrier.
- Den vetenskapliga litteraturen (tidskriftsartiklar och konferensbidrag).

Utvärderingen fokuserar till stor del på en specifik grupp organiska miljögifter: ”dioxiner”. 1960-talets miljödebatten kring organiska miljögifter utgick från bekämpningsmedel och PCB och senare uppmärksammades bildning av PAH i olika förbränningsprocesser. De senaste 20 åren har dock de ämnesgrupper som ingår i begreppet ”dioxiner” fått den mesta uppmärksamheten och det är även här som de flesta av mätinsatserna har gjorts. Det kan givetvis ifrågasättas om ett ensidigt fokus på bara dioxiner är rationellt, men rent allmänt kan det konstateras att åtgärder som begränsar bildning och utsläpp av dioxiner även reducerar andra besläktade ämnen.

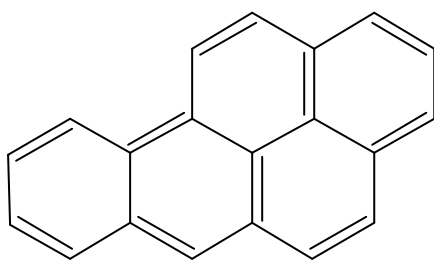
## Organiska miljögifter

Organiska miljögifter uppmärksammades som ett miljöhot i mitten av 1960-talet [3, 4]. Stabila ämnen med lång livslängd i miljön (persistenta) ansågs då, och anses fortfarande, som särskilt riskfyllda. Polyklorerade bifenyler (PCB) är ett av de mest kända exemplen på ett stabilt organiskt miljögift (eng. "persistent organic pollutant" = POP) och i Sverige avvecklades en stor del av användningen redan under 1970-talet. Organiska miljögifter kan även uppstå och spridas genom oönskad bildning i industriella processer och vid förbränning. Badger visade i slutet av 1950-talet hur polycykliska aromatiska kolväten (PAH) kan bildas från enkla byggstenar vid ofullständig förbränning och 1977 kunde holländska forskare påvisa "dioxiner" (PCDD/PCDF) och andra klorerade aromater i flygaska från avfallsförbränning [5, 6].

Efter det att dioxiner hade identifierats i flygaska så påbörjades även jakten på andra typer av industriella källor. Bumb och medarbetare vid Dow Chemicals formulerade 1980 den s.k. "trace chemistries of fires"-hypotesen och visade på att dioxiner alltid förekommer vid förbränning där klor är inblandat [7]. Året efter publicerades den första rapporten om förekomst av dioxiner vid metallåtervinning (kabelbränning) [8].

Ytterligare några år senare genomfördes de första mätningarna vid svenska stålverk och som förväntat påvisades även här förekomst av klorerade ämnen i rökgasen från ljusbågsugarna [1]. Eftersom PAH och kloraromater endast förekommer i mycket låga halter så har de tidigare brukat sammanfattas med begreppet organiska mikroföroreningar. I utsläppen från förbränningsprocesser är det dessa båda substansgrupper som intresset har fokuserats till.

PAH-föreningarna består av ett stort antal ämnen med tre eller flera kondenserade aromatringer 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 testikelcancer 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. 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 [9].

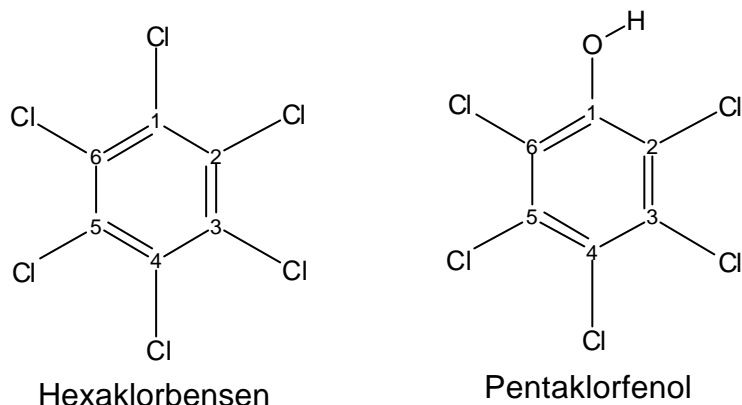


Benso(a)pyren

Figur 1

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

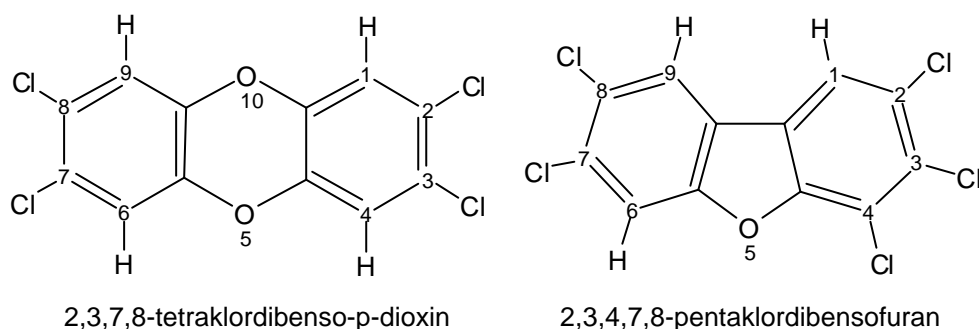
Huvuddelen av de klorerade aromaterna utgörs av klorfenoler och klorbensener. Vardera gruppen består av 12 respektive 19 st möjliga kongener med olika substitutionsmönster av kloratomer, figur 2. En av dessa kongener, hexaklorbensenen, finns med i den internationella konventionen om avveckling av persistenta organiska miljögifter [10]. Pentaklorfenol hade tidigare stor användning som träskyddsmedel, men avvecklades i Sverige redan 1978.



*Figur 2*

*Hexaklorbensen (HCB) och pentaklorfenol (PCP), i figuren visas även hur klorsubstituenterna i de olika kongenerna numreras.*

Mer komplexa klorerade aromater förekommer i ännu lägre halter i rökgaserna från förbränning och andra högtemperaturprocesser. Två grupper av ämnen som har tilldragit sig speciell uppmärksamhet pga sin höga giftighet (toxicitet) är polyklorerade dibenso-*p*-dioxiner (PCDD) och dibensofuraner (PCDF). Ofta sammanfattas de båda ämnesgrupperna (samt några särskilt giftiga kongener av PCB) under beteckningen "dioxiner". 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 och de brukar räknas samman som ett viktat medelvärde, till mängd toxiska ekvivalenter (TEQ). I figur 3 avbildas den giftigaste kongenen 2,3,7,8-tetraklordibenso-*p*-dioxin (TCDD) och den kongen som lämnar det största bidraget till TEQ (i rökgasprover), nämligen 2,3,4,7,8-pentaklordibensofuran.



*Figur 3*

*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.*

Samtliga dessa miljögifter har ett kemiskt släktskap och det är därför inte förvånade att de ofta samvarierar i rökgaserna från förbränning och andra högtemperaturprocesser [11]. Bildningsbetingelser och samvariation kommer att diskuteras mer senare i rapporten, men det kan redan nu konstateras att samvariationen även ger möjlighet att dra slutsatser om en substansgrupp utifrån mätresultat för en annan.

## Toxiska ekvivalenter

Flera av dioxinföreningarna har likartade toxiska egenskaper. I samband med PCB-branden i en transformator i den amerikanska staden Binghamton 1981 tillämpades för första gången ett sammanvägningsförfarande av de giftigaste komponenterna [12]. Samma viktningförfarande användes senare här i Sverige vid en riskbedömning av SAKAB-anläggningen, och de s.k. Eadon-ekvivalenterna etablerades som standard under många år

[13]. Sammanvägningen tillgår så att mängden av varje giftig komponent multipliceras med en viktningsfaktor (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 viktningsfaktorer har successivt utvecklats, först de s.k. Nordiska dioxinekvivalenterna, sedan de ”internationella” och nu ”WHO-ekvivalenter” (som även omfattar PCB) [14-17]. Den grundläggande modellen är dock densamma och i tabell 1 redovisas några av dessa schema med viktningsfaktorer. Är den ursprungliga analysattesten tillgänglig går det alltså enkelt att räkna mellan de olika sorternas TEQ.

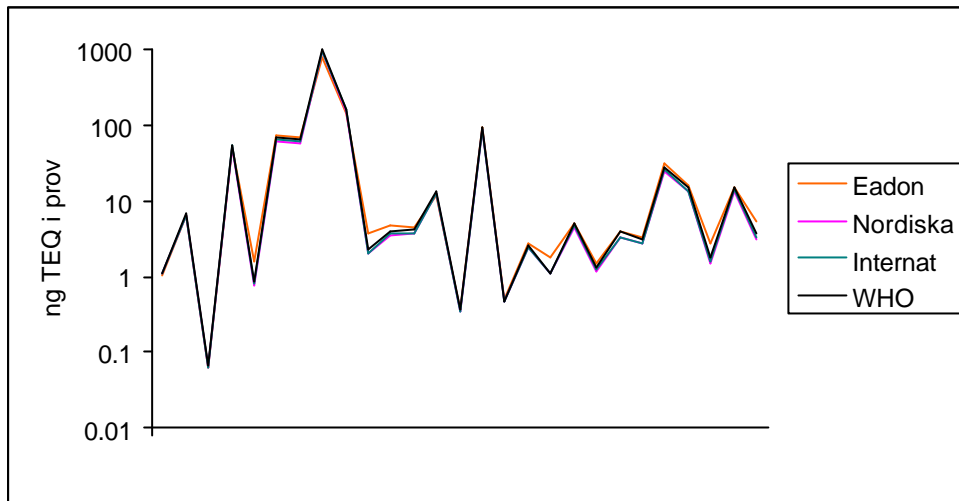
Tabell 1

*Olika viktningsfaktorer (TEF) för att beräkna mängd toxiska ekvivalenter (TEQ).*

Kongen	Eadon	Nordiska	Internationella	WHO*
<b>Dibenso-<i>p</i>-dioxiner</b>				
2,3,7,8-TCDD	1	1	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	1	0.5	0.5	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.03	0.1	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.03	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.03	0.1	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0	0.01	0.01	0.01
OCDD	0	0.001	0.001	0.0001
<b>Dibensofuraner</b>				
2,3,7,8-TCDF	0.33	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	0.33	0.01	0.05	0.05
2,3,4,7,8-PeCDF	0.33	0.5	0.5	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.01	0.1	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.01	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.01	0.1	0.1	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.01	0.1	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0	0.01	0.01	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0	0.01	0.01	0.01
ODCF	0	0.001	0.001	0.0001

\* I TEQ enligt WHO ingår även 12 st giftiga PCB-kongener.

Dessa förändringar skapar förvirring och gör det ibland svårt att jämföra mätresultat. I praktiken är dock skillnaden ganska liten, när man jämför mätresultat från industriella högtemperaturprocesser. I figur 4 jämförs mätresultat beräknade med de olika förfarandena för 27 prov från svenska stålverk och skillnaderna mellan proven är betydligt större än inverkan från valet av sammanvägningsförfarande.



Figur 4

*TEQ (ng totalt) i 27 rå- och rengasprov uttagna efter ljusbågsugnar, logskala.*

TEQ enligt Eadon leder ofta till något högre halter, men den genomsnittliga skillnaden mellan de olika valen av vägningsfaktorer är inte mer än ca 20%. I den fortsatta redovisningen har därför det ekvivaleringsförfarande som presenteras i respektive mät rapport inte ändrats.



# Anläggningsmätningar

## **Mätmetodik**

Mätningar av organiska miljögifter i rökgaserna från ljusbågsugnar vid svenska stålverk har pågått sedan 1985. Mät- och analysmetodiken har i stort sett varit densamma under hela perioden. En faktor som dock försvårar jämförbarheten är att man i Norden under flera år rekommenderade att mätresultat för dioxiner skulle korrigeras/kompenseras med avseende på återvinning av s.k. provtagningspikar [18, 19]. I utvärderingen 1988 uttryckte vi stark kritik emot det vetenskapliga underlaget för detta förfarande, men det kom ändå att tillämpas under flera år [1]. I den mätstandard som nu har antagits på europeisk bas, CEN 1948, så sker korrigeringen återigen enbart för utbyten av laboratorieextraktion [20]. Det innebär att mätresultat från olika år varierar, inte enbart beroende på sättet att räkna ekvivalenter (som har mindre betydelse) utan även med valet av korrigeringsförfarande.

Ytterligare en faktor som påverkar utvärderingen är hur värden under detektionsgränsen hanteras. Vid beräkning av statistiska samband kan det ibland vara lämpligt att anta att det "sanna" mätvärdet ligger på halva detektionsgränsen, men när utsläpp beräknas så kan detta ibland leda till uppenbart felaktiga resultat.

Vid en genomgång av mätrapporterna så har det visat sig att underlaget inte tillåter att ett konsekvent förfarande tillämpas rakt igenom. Föreliggande redovisning utgår därför helt från hur mätresultaten har presenterats av de berörda mätföretagen och laboratorierna. Läsaren bör vara medveten om den extra osäkerhet som därigenom påförs.

Samma problem finns Med vänliga hälsningar naftalen, som ibland har inkluderats i gruppen PAH-föreningar.

## **Utsläpp till luft**

Ett drygt tjugotal mätrapporter som har tillkommit sedan föregående utvärdering [21-47]. I de flesta ingår mätning av dioxiner (PCDD/PCDF) och i många fall även PAH, klorfenoler och klorbensener. De enkla kloraromaterna är intressanta som en indikation på inverkan av processfaktorer och rökgasrening, samt för beräkning av indikatormodeller. Underlaget i mätrapporterna har även kompletterats med några data från en sammanställning av Jernkontoret [48].

Redan 1992 noterades en sjunkande utsläppsnivå av dioxiner, men underlaget ansågs då alltför begränsat för att tillåta säkra slutsatser [2]. Nu är emellertid underlaget tillräckligt för att revidera den uppskattning som presenterades 1988 [1]. I tabell 2 redovisas de specifika utsläppen för respektive verk. Underlaget är inte tillräckligt för skattning av statistisk osäkerhet.

Tabell 2

Medelvärden av utsläpp till luft från mätningar genomförda 1990-2001. Antal prov inom parantes.

Verk (ort)	Summa PAH mg/ton	Summa klorbensener mg/ton	Summa klorfenoler mg/ton	TEQ µg/ton*
Avesta	76 (1)	-	-	0.66 (4)
Degerfors	300 (4)	30 (5)	16 (6)	5.5 (6)**
Halmstad	-	-	-	0.051 (4)
Hofors	22 (2)	22 (5)	5.6 (5)	1.7 (6)
Sandviken	350 (6)	4.8 (2)	0.26 (2)	0.65 (5)
Smedjebacken	340 (1)	37 (3)	3.8 (3)	1.7 (2)
Söderfors	-	-	-	0.29 (2)

\* Olika viktningsschema och korrigeringsmetoder. \*\* Mätningar 1990 och 1999-2002.

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

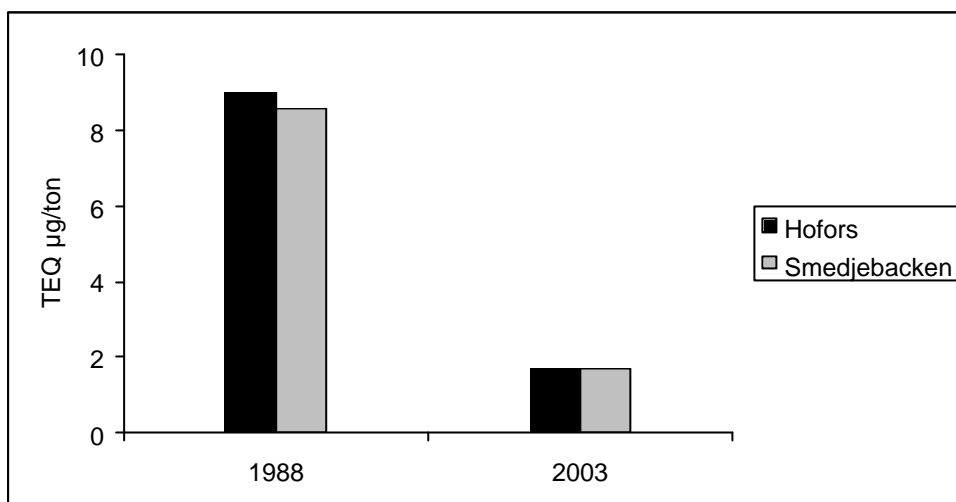
Tabell 3

Skattade årsutsläpp från ljusbågsugnar vid svenska stålverk.

Verk (ort)	Produktion ton	PAH kg/år	Klorbensener kg/år	Klorfenoler kg/år	TEQ g/år
Avesta	500000	38	-	-	0.3
Degerfors*	170000	51	5	3	1
Halmstad	140000	-	-	-	0.007
Hofors	450000	10	10	3	0.8
Sandviken	230000	80	1	0.06	0.2
Smedjebacken	460000	160	17	2	0.8
Söderfors	30000	-	-	-	0.009

\* Produktionen avvecklas under 2003.

Det samlade årsutsläppet av dioxiner från dessa sju stålverk kan uppskattas till ca 3 g, att jämföra med 7 g år 1988. Det samlade årsutsläppet från ljusbågsugnarna vid de svenska stålverken har alltså minskat påtagligt och kalkylmässigt uppgår minskningen för hela branschen till ca 70% (1988 var det totala årsutsläppet ca 10 g). Minskningen i specifika utsläpp från stålverken i Hofors och Smedjebacken har då haft stor betydelse, figur 5. Minskningen i utsläpp från dessa verk kan sannolikt främst hänföras till lägre temperatur och bättre temperaturkontroll vid förvärmning av skrotet. Utöver dessa processförändringar så torde även en förbättrad stoftavskiljning ha inverkat på den samlade utsläppsbilden.



Figur 5

*Specifika utsläpp av dioxiner från ljusbågsugnarna vid stålverken i Hofors och Smedjebacken 1988 respektive 2003.*

Fram till 2010 förutses en produktionsökning på drygt 70% vid de stålverk vars årsutsläpp anges i tabell 3, undantaget Degerfors. Räknas årsutsläppen om på basis av för varje verk förutsedd produktionsökning, men med samma specifika dioxinutsläpp, så blir det samlade årsutsläppet då fortfarande ca 3 g. Den uteblivna utsläppsökningen beror på att produktionen i Degerfors avvecklas under 2003.

Underlaget är mer begränsat för att dra slutsatser om de övriga mätta organiska komponenterna, men utsläppen av PAH förefaller att ligga på samma nivå som tidigare.

Under perioden 1992-2002 har 14 st mätningar av dioxiner genomförts vid stålverket i Mo i Rana. De flesta av dessa mätresultat redovisas endast som gaskoncentrationer utan angivelse av produktionsnivå eller luftöverskott. De har därför inte gått att inordna i jämförelserna här. Från mätningarna 1992 och 1996 har årsutsläpp redovisats och det uppgår då till 0.1-0.3 g/år [49-51].

I en del europeiska länder har utsläppsgränser för dioxiner från metallindustri fastställts som halt i rökgasen i intervallet 0.1-1 ng TEQ/m<sup>3</sup> ntg 16% O<sub>2</sub> [52]. Det kan därför vara av intresse att redovisa utsläppen från de svenska stålverken likartat, och omräkning kan ske enligt:

$$TEQ \text{ vid } 16\% O_2 = TEQ_{mätt} * (21-16)/(21-O_2 \text{ mätt})$$

Rökgaserna från ljusbågsugnarna späds med betydande volymer ventilationsluft och syrehalterna efter spärrfilter är därför nära eller t.o.m. över 20 vol-% tg. Bestämningen av O<sub>2</sub>-halt är då behäftad med betydande mätosäkerhet. Korrigeringen till 16% O<sub>2</sub> har därför baserats på mätt halt CO<sub>2</sub> (koldioxid) med antagandet att O<sub>2</sub>- och CO<sub>2</sub>-halten tillsammans uppgår till 21%. Det stämmer om bränslet är rent kol och de jämförande mätresultat som finns synes stödja ett sådant antagande. I tabell 4 redovisas resultat från de dioxinmätningar där även CO<sub>2</sub>-halten har bestämts, utom för Söderfors där CO<sub>2</sub>-mätningen gjordes vid ett annat tillfälle.

Tabell 4

Koncentrationer av dioxiner i rökgasen från stålverk, mätningar genomförda 1991-2001.

Verk (ort)	Antal mätningar	ng TEQ/m <sup>3</sup> ntg vid 16% O <sub>2</sub>
Avesta	4	0.3-1.4
Halmstad	4	0.004-0.09
Hofors	4	0.3-3.7
Sandviken	5	0.15-0.95
Smedjebacken	2	0.7-4.4
Söderfors*	2	0.7-3.2

### Utsläpp med restprodukter

Halterna av organiska miljögifter i avskilt stoft har endast analyserats i prov från stålverket i Smedjebacken, 1991 och 2000. Halten dioxiner varierade mellan 0.2-0.7 µg TEQ/kg.

Avskiljningen i rökgasreningssystemet har undersökts i Hofors, 1998 och 2001. Resultaten från 2001 bedöms som tillförlitliga. Uppmätt avskiljning av dioxiner är likartad som vid tidigare mätningar, tabell 5.

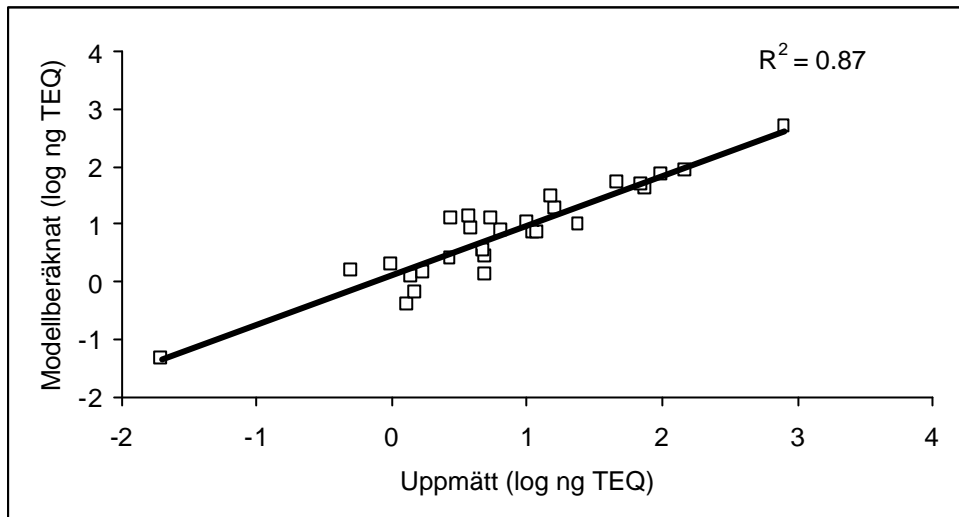
Tabell 5

Avskiljning av klorerade aromater vid mätning i Hofors 2001.

Förorening	Avskiljning %
Klorfenoler	0
Klorbensener	17
Dioxiner (TEQ enl. Eadon)	58

### Indikatorparametrar

Redan 1988 presenterades en modell för indirekt bestämning av dioxiner i rökgasprov från ljusbågsugnar, utifrån mätresultat för klorbensener [1]. Modellerna vidareutvecklades, och både en generell och en anläggningsspecifik prediktionsmodell presenterades 1992 [2]. Ett antal prov har tillkommit sedan dess och den generella modellen har uppdaterats med samma multivariata kalibreringsmetod som tidigare, s.k. PLS-regression [53]. I figur 6 visas hur väl modellens förutsägelser överensstämmer med mätresultaten för 28 rökgasprov. De flesta av dessa prov har analyserats av ALcontrol AB (tidigare laboratoriet för organiska specialanalyser vid Studsvik / Miljökonsulterna), men sex av proven är analyserade vid Umeå universitet.



*Figur 6*

*Modellberäknad vs. analyserad mängd dioxiner (log ng TEQ enligt Eadon) i 28 st rökgasprov från ljusbågsugnar.*

Det starka statistiska sambandet mellan klorbensener och dioxiner har dokumenterats i många olika förbränningsprocesser [11, 54-56]. Enkla kloraromater kan därför med fördel användas vid processtudier för att begränsa analyskostnaden och därmed tillåta en tillräckligt omfattande provtagning.

## Smältförsöken vid MEFOS

1992-93 genomfördes ett omfattande försöksprogram vid MEFOS (Metallurgiska Forskningsstationen) i Luleå för att klarlägga inverkan av olika processvariabler på emissioner och smältresultat [57]. Försöken har avrapporterats tidigare, men det finns anledning att rekapitulera huvudpunkterna eftersom de fortfarande utgör en viktig grundval för slutsatser och rekommendationer.

### Försöksplanering

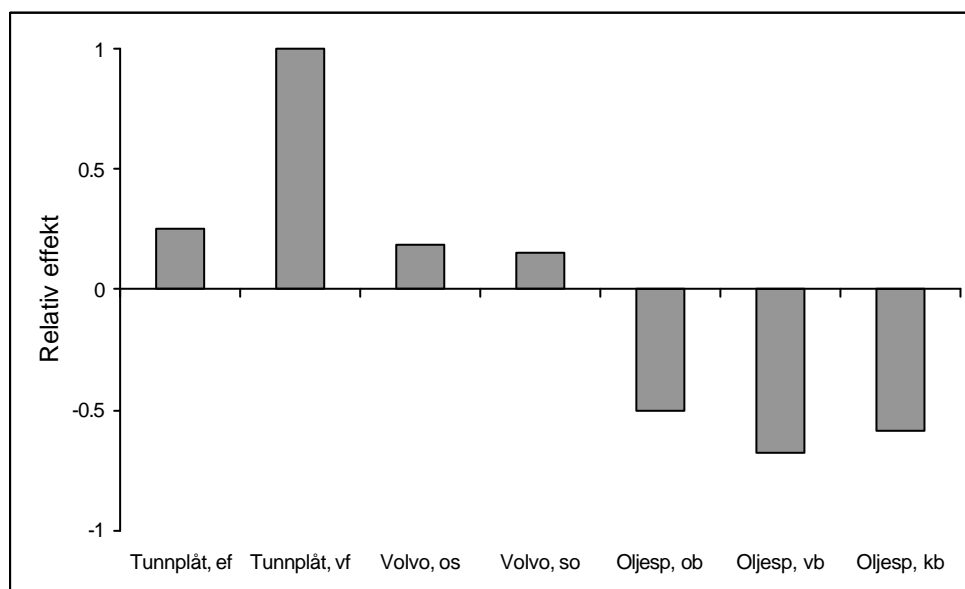
Åtta smältförsök genomfördes i MEFOS' ljusbågsugn, för att studera miljöpåverkan av sju olika skrotsorter. Parallellt med smältförsöken provades även injektion med olika adsorbenter före anläggningens slangfilter.

De skrotsorter som undersöktes var våtfragmenterad och ej fragmenterad tunnplåt, sorterade och osorterade Volvobilar, varm- och kallbriketterad samt obehandlade oljehaltiga spån. I varje försök ingick två skrotsorter 50/50 enligt en datorberäknad s.k. variansoptimal statistisk försöksplan. Under de parallella försöken i slangfiltret undersöktes dosering av aktivt kol och koks samt variationer i filterbelastningen.

Under respektive försök företogs mätning i rå- och rengas av klorbensener, klorfenoler, brombensener och metaller. Halt kolväten och kolmonoxid (CO) mättes med direktvisande instrument. Dessutom analyserades två av rå- och rengasproven med avseende på dioxiner för att verifiera användningen av tidigare framtagen prediktionsmodell.

### Inverkan av skrotsammansättning

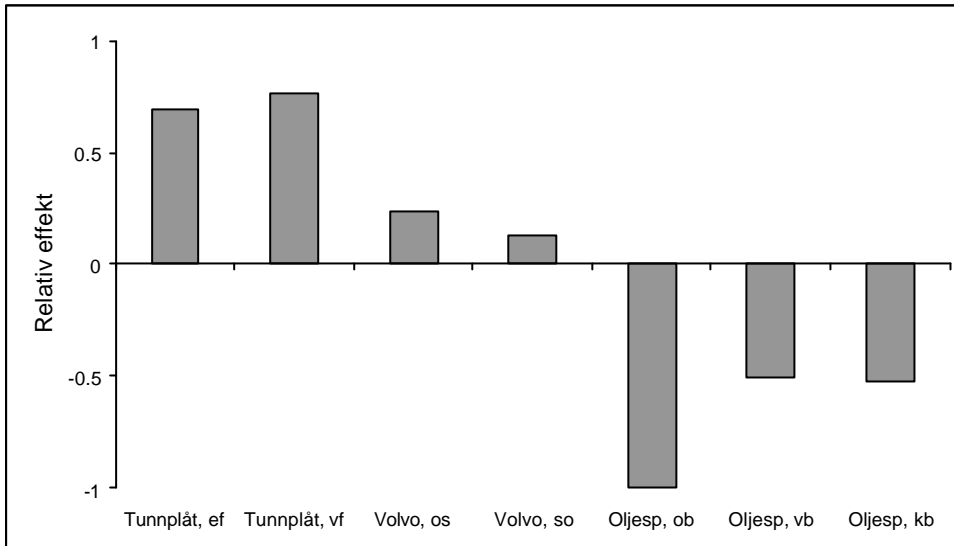
Inverkan av skrotsammansättningen på bildningen av klorerade aromater analyserades med statistisk metodik (multipel linjär regressionsanalys). De modellberäknade effekterna av respektive skrotsort åskådliggörs i figur 7.



Figur 7

Relativ effekt av olika skrotsorter på bildning/utsläpp av klorbensener.

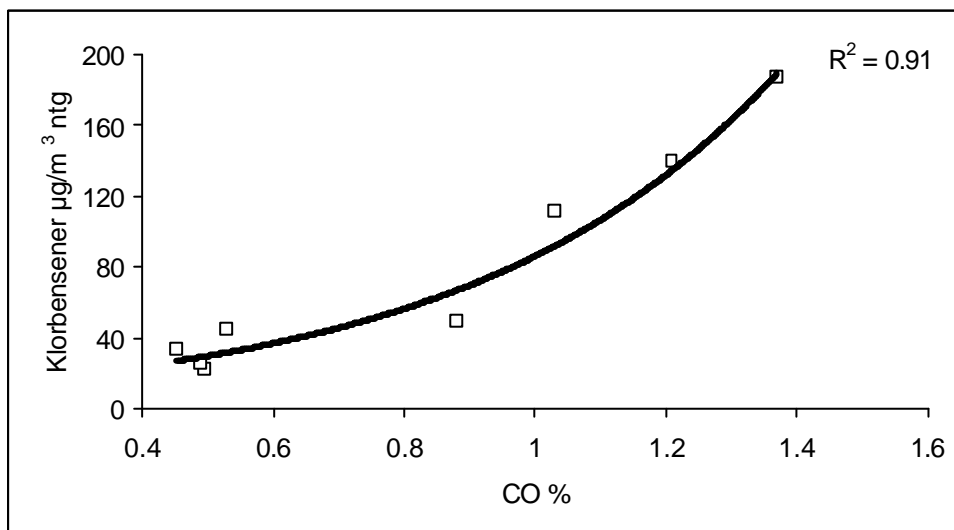
Halten kloraromater i rågasen visade statistiskt signifikanta samband till skrotsammansättningen. En ökad andel tunnplåt och bilar gav en ökad bildning, medan en ökad andel spån gav en minskad bildning. Skrotsammansättningen har en ungefär likartad inverkan på bildningen av bromaromater, figur 8. Skillnaden mellan sorterat och osorterat bilskrot var obetydlig, men en senare publicerad studie visar på en viss skillnad i föroreningshalter av den återstående fragmenteringsresten [58].



Figur 8

Relativ effekt av olika skrotstyper på bildning/utsläpp av brombensen.

Skillnaderna mellan olika skrotkvaliteter kan sannolikt förklaras helt av förekomsten av organiska föroreningar. För detta talar även det tydliga sambandet mellan kloraromater och oxidationsnivån i ugnen, uttryckt som CO-halt, figur 9

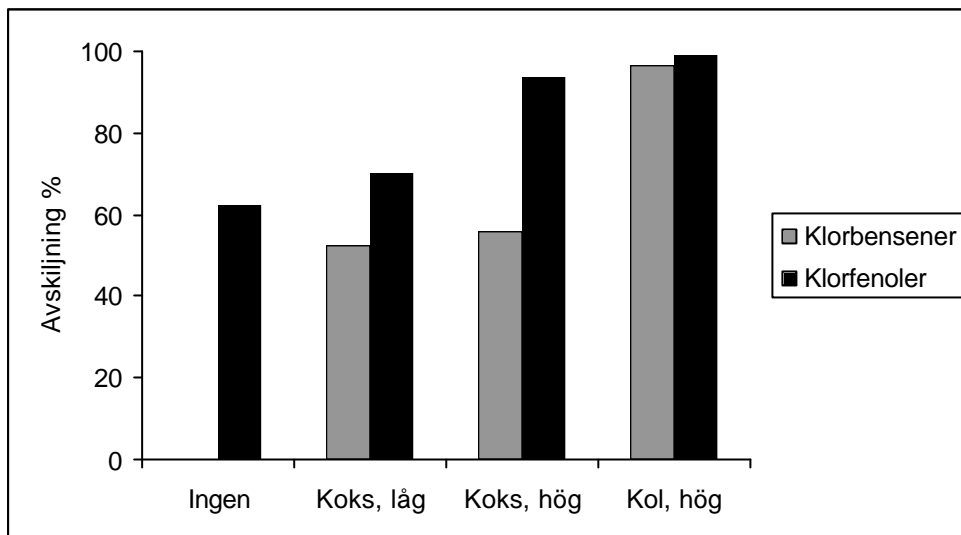


Figur 9

Halt klorbensener i rågasen,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ntg som en funktion av CO-halt i ugnsutloppet, %. Regressionslinje för en exponentiell funktion.

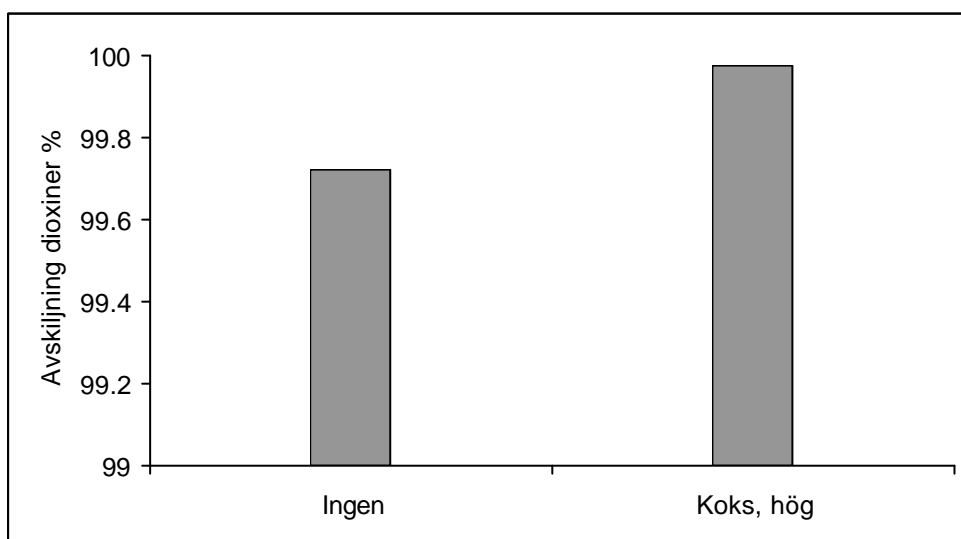
### Inverkan av adsorbenter i rökgasreningen

Inverkan av adsorbenter (aktiv koks och aktivt kol) och filterbelastning på avskiljningen av klorerade aromater analyserades med statistisk metodik (multipel linjär regressionsanalys). Doseringen av adsorbenter hade en statistiskt signifikant inverkan, däremot påvisades ingen effekt av variationerna i filterbelastning. I figur 10 och 11 visas avskiljningen av klorerade bensener och fenoler respektive dioxiner vid olika adsorbentdosering. Vid dosering av adsorbent uppnåddes 99.98% avskiljning av dioxiner (halten i rökgasen minskade från 40 till  $0.0075 \text{ ng TEQ}/\text{m}^3$  ntg).



Figur 10

Avskiljning av klorerade bensener och fenoler vid olika adsorbentdosering, medelvärden.



Figur 11

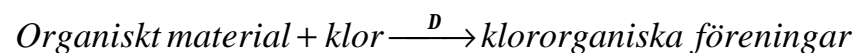
Avskiljning av dioxiner (TEQ enligt Eadon) i två prov, med och utan dosering av adsorbent.

## Litteraturgenomgång

1992 gjordes en relativt fullständig genomgång av den hittills publicerade litteraturen avseende bildning och utsläpp av dioxiner och närbesläktade miljögifter. Syftet är här att summera nuvarande kunskapsläge. 100-tals om inte 1000-tals publikationer har tillkommit sedan 1992, men det kan redan inledningsvis konstateras att den beskrivning som gavs tidigare fortfarande gäller. Några revolutionerande nya rön har inte presenterats, snarare är det så att varje tillkommande undersökning visar på hur komplex och mångfacetterad som problemställningen är.

### **Bildning av dioxiner och andra klorerade aromater i högtemperaturprocesser**

Bildning av klorerade organiska föreningar i termiska processer förutsätter tillgång på organiskt material och klor.

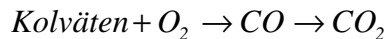


Redan i slutet av 50-talet kunde Badger visa hur komplexa PAH-föreningar kan bildas från enkla byggstenar under pyrolytiska förhållanden [5, 59]. Sambandet mellan



oxidationsförhållanden och bildning av klororganiska föreningar har också vidimerats många gånger i både laboratorieundersökningar och mätningar i produktionsanläggningar [60-66].

Oxidationen av kolmonoxid (CO) till koldioxid (CO<sub>2</sub>) utgör slutsteget i förbränning av kol och kolväteföreningar [67].

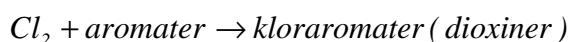
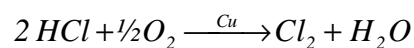


Halten CO eller förbränningseffektiviteten (FE = [1 - CO / CO<sub>2</sub>] \* 100 %) är därför ett bra mått på oxidationsgraden av förgasat kol.

Inverkan av klor har varit betydligt mer kontroversiell. Ingen lär förneka att klor behövs för att bilda klororganiska föreningar, men däremot har betydelsen av mängden klor varit föremål för ett omfattande meningsutbyte mellan klorindustrin och miljöorganisationerna [68-70].

Det finns därför skäl att erinra sig att sambanden mellan bildning av halogenerade aromater och förbränningseffektivitet respektive halogenlast klargjordes redan i mitten av 1980-talet, bl.a. genom industriförsök här i Sverige [71-73]. De experimentella studier som senare har tillkommit styrker dessa samband även om uppfattningen angående olika faktorerers relativa betydelse kan skifta [64, 74-80]. Däremot har sambanden varit svårare att verifiera i rena observationsstudier och resultaten har varit motsägelsefulla [68, 69, 81-83]. Det är dock en naturlig följd av variationer mellan anläggningar, råvaror och övriga driftsförhållanden. Från rent statistisk utgångspunkt gäller att orsakssamband i första hand bör studeras genom planerade experiment/försök [84].

I mitten av 1980-talet publicerades även resultat, både från laboratorieundersökningar och anläggningsmätningar, som indikerade att en betydande bildning av dioxiner sker när rökgaserna kyls [85-88]. Det kritiska temperaturintervallet har ofta angetts till 300-500 °C. Det visade sig att rökgasens stoftinnehåll katalyserade denna nybildning och att effekten sannolikt kan knytas till olika metaller, främst koppar [89-93]. I den s.k. Deacon-reaktionen katalyserar koppar bildning av klorgas (Cl<sub>2</sub>), som kan vara den form som bränslets klor har när det reagerar med oförbrända eller bildade kolväten. Deacon-processen för framställning av klorgas patentsöktes redan 1868 av den brittiske kemisten Henry Deacon (därav namnet), men att den spelar roll vid dioxinbildning föreslogs första gången 1986 [94]:



Oxyklorering av organiska ämnen har varit känt länge och flera andra metaller har en liknande katalytisk effekt [95]. En del studier har presenterats där även andra metallers medverkan i dioxinbildning har undersökts, men området får fortfarande anses som ofullständigt utrett [96-102]. Det bör observeras att kloreringsreaktionen inte behöver inkludera klorgas utan kan ske direkt av metallkloriden, särskilt vid låga temperaturer [95]. Det finns experimentellt underlag som understödjer att även denna reaktionsväg är både möjlig och sannolik vid lågtemperaturbildning av dioxiner [103-105].

I många översiktsartiklar alltsedan 1980-talet brukar tre orsaker nämnas för att förklara närvaron av dioxiner i rökgaser från högtemperaturprocesser:

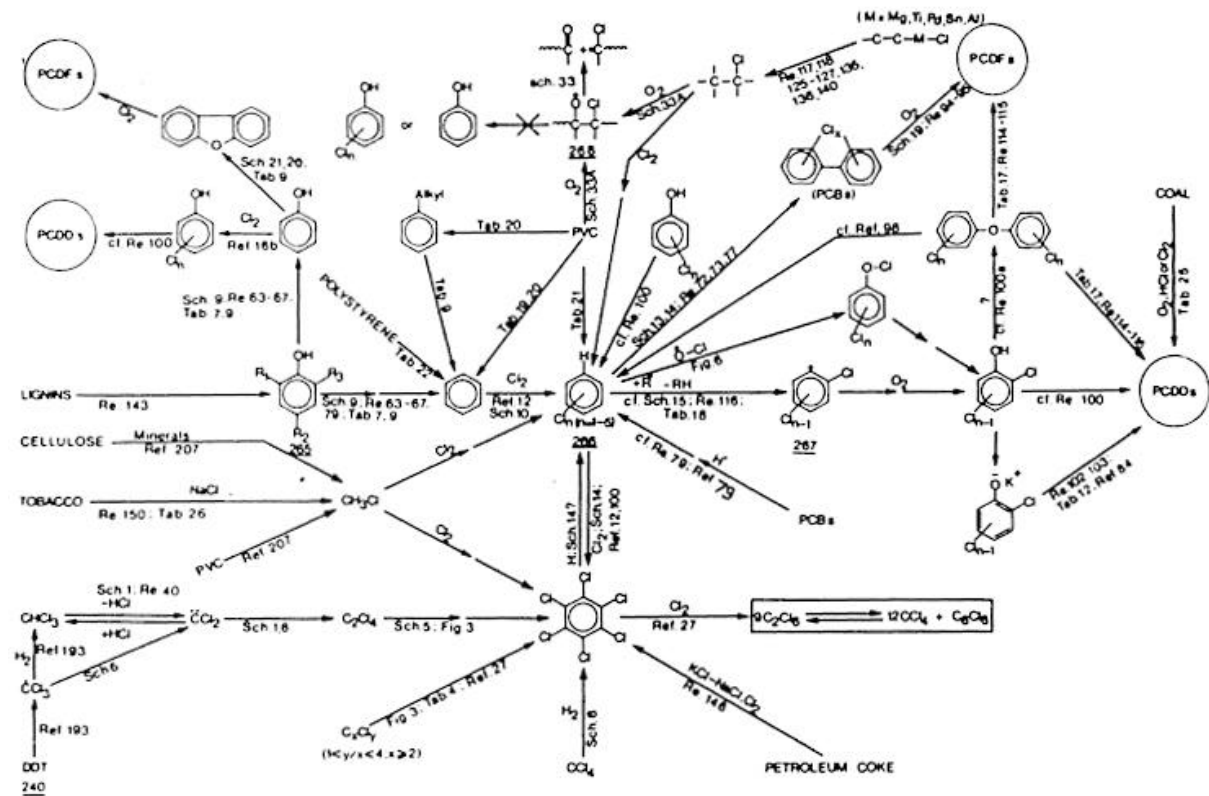
1. Förekomst av dioxiner i råvarorna (bränslet)
2. Bildning från specifika förstadier (prekursorer) i råvarorna (bränslet)
3. Nybildning ("de novo") från råvarornas innehåll av kolväten och klor

När forskare vid Dow Chemicals 1980 föreslog att dioxiner kan bildas i alla förbränningsprocesser där klor är närvarande så mottogs det ganska kallsinnigt av många forskare [7, 106]. Det visade sig dock snabbt att den s.k. "trace chemistries of fires"-hypotesen överensstämde väl med både observationer och resultat från medvetna försök [106-

109]. Därför är numera endast det tredje alternativet, nybildning från enkla komponenter, av intresse.

Andra närbesläktade klororganiska föreningar som klorfenoler och klorbensener förekommer alltid tillsammans med och i högre halt än dioxiner i rökgaserna [6, 110-115]. Bildning från förstadier har därmed fått en ny innebörd och många forskare har föreslagit bildningsvägar som innefattar dessa som ett steg på vägen. Det kan ännu ej anses klarlagt vilka reaktionsvägarna är, men som tidigare nämnts så kan samvariationen utnyttjas vid processtudier och utsläppskontroll.

Nybildning i förbrännings- och pyrolysisprocesser från råvarornas/bränslets innehåll av kolväteföreningar och klor kan tänkas ske på flera vägar, både i gasfas och genom ytreaktioner samt katalytiskt eller icke-katalytiskt [90, 103, 116-119]. Det finns experimentella och observationsdata som indikerar att alla dessa vägar är möjliga och har betydelse, men det finns inte grund för att påstå att en av dessa är begränsande eller dominerande i all situationer. Däremot är det rimligt att anta att dioxinbildningen i första hand är kinetiskt kontrollerad, åtminstone vad avser bildning av nödvändiga förstadier (prekursorer). I figur 12 visas hur man tänkte sig några av syntesvägarna i början av 1980-talet [120]. Många nya förslag har presenterats efter det och komplexiteten har därmed inte minskat [90, 103]. Det finns därför anledning att påminna sig att det endast är för vätgas ( $H_2$ ) och metan ( $CH_4$ ) som förbränningskemin är klarlagd i detalj [67].



Figur 12  
Syntesvägar för termisk bildning av dioxiner från Choudhry och Hutzinger 1982 [120].

Kan dioxinbildningen begränsas? Ja, alldeles oavsett hur nybildningen av dioxiner sker i detalj så är det entydigt klart att den begränsas av dels tillgången på organiskt material, dels tillgången på klor. Det har ibland hävdats att det alltid finns tillräckligt med klor och visst är det sant, men uppenbarligen påverkas reaktionen av hur stort överskottet är. Därför kommer åtgärder som begränsar föroreningsgraden av klor i råvarorna och/eller förbättrar slutoxidationen även att ha effekt på nybildningen. Några mätresultat ifrån DDS (Det Danske Stålvalseværk A/S) är intressanta i det här sammanhanget eftersom de indikerade lägre dioxinutsläpp med en tätad ugn [121]. En annan möjlig åtgärd är att påskynda nedkylningsförloppet för att snabbt komma under den nedre temperaturgränsen för

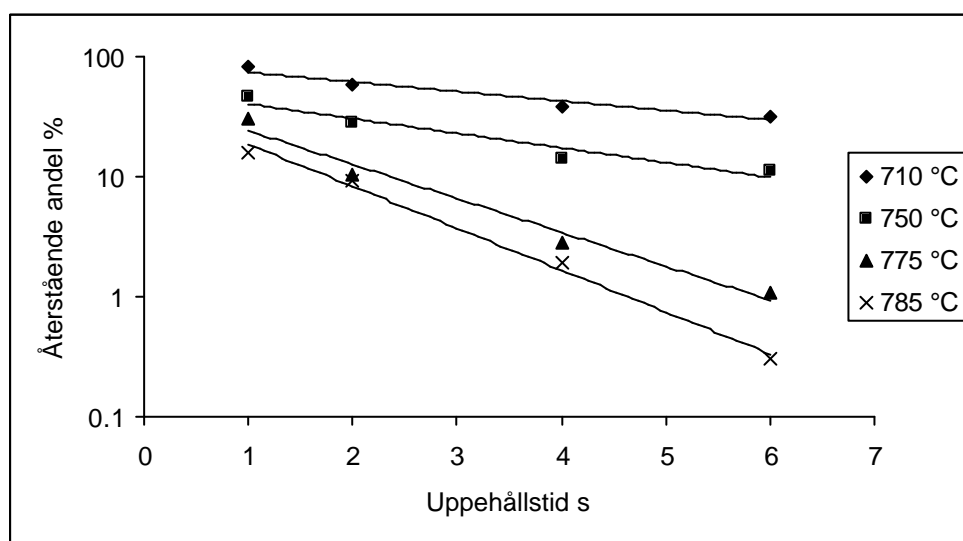
oxyklorering eller att med kemiska tillsatser försöka inhibera lågtemperaturbildning [117, 122-129].

Likartat så kan bildning undvikas om processen, t.ex. skrotförvärmning, varaktigt hålls under den kritiska reaktionstemperaturen [1, 107]. Skrotförvärmningen skulle emellertid även kunna drivas vid så hög temperatur att det skrot som når ljusbågsugnen är fritt från organiskt material. Ett sådant koncept finns presenterat, där skrotförvärmningen har kombinerats med dels effektiv efterförbränning av de avdrivna kolvätena och eventuella bildningsprodukter, dels snabbkylning av rökgasen [130-132].

### Efterförbränning av rökgaserna

Klororganiska föreningar som bildats i en termisk process, där slutoxidationen inte är fullständig, kan destrueras i en efterföljande efterbrännkammare (EBK). I efterbrännkammaren tillförs stödbränsle för att upprätthålla en tillräcklig temperatur (700-1000 °C). För effektiv förbränning av organiska ämnen krävs vanligen en uppehållstid i efterbrännkammaren på minst 0.5 s. Beroende på den aktuella föreningens stabilitet och förbränningstemperaturen så kan de krävas en längre uppehållstid. Många klororganiska föreningar har en hög termisk stabilitet och för fullständig destruktion krävs därför temperaturer i närheten av eller över 1000 °C alternativt flera sekunders uppehållstid.

Under 1980-talet undersöktes den termiska stabiliteten hos flera miljöfarliga organiska ämnen av en forskargrupp vid University of Dayton i USA [133-140]. De resultat som då framkom är fortfarande det mest omfattande underlag som finns att tillgå. Resultat från en annan mer begränsad undersökning visar generellt en god överensstämmelse [141]. I figur 13 visas hur mycket som återstår i procent av en given mängd hexaklorbensen, vid olika temperaturer och



uppehållstider [139].

Figur 13

Termisk nedbrytning av hexaklorbensen vid oxidativa betingelser.

Forskarna vid University of Dayton kunde visa att den oxidativa nedbrytningen efter flamman kunde approximeras med en enkel pseudoförsta ordningens kinetik:

$$-\frac{dc}{dt} = kc \Rightarrow c = c_0 e^{-kt}$$

Temperaturberoendet är inkluderat i hastighetskonstanten och kan uttryckas med Arrhenius ekvation:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

Baserat på det underlag som togs fram i Dayton avseende oxidativ nedbrytning efter flamman kan parametrarna  $A$  och  $E_a$  skattas för olika ämnen. Därmed blir det även möjligt att skatta vilka temperaturer som behövs för 99-99.99 % destruktion av exempelvis klorbensener vid olika uppehållstider, tabell 6.

Vid pyrolytiska förhållanden krävs ännu högre temperaturnivåer [134]. Det är därför av stor betydelse att ha god omblandning (turbulens) i förbränningskammaren och man brukar tala om  $3T$ : Temperatur, tid och turbulens.

Tabell 6

Uppskattat temperaturintervall för att uppnå 99-99.99 % destruktion av 1,2,4-triklorbensen, 1,2,3,4-tetraklorbensen och hexaklorbensen vid uppehållstiderna 0.5 och 2 sekunder.

Upphållstid (s)	Destruktion (%)	Temperatur (°C)
0.5	99	880-960
0.5	99.9	910-1000
0.5	99.99	930-1030
2	99	800-840
2	99.9	820-870
2	99.99	840-890

Efterbrännkammare finns installerade efter ljusbågsugarna vid flera stålverk ute i Europa och ofta snabbkyls rökgaserna i syfte att motverka återbildning av dioxiner [121, 129, 142]. Efterbrännkammaren är då installerad för att behandla ugnsgaserna från primärutsuget. De driftstemperaturer och uppehållstider som valts har visat sig otillräckliga för en fullständig destruktion av bildade kloraromater och i de flesta fall injiceras även adsorbenter för att uppnå utsläppskraven (se nedan).

### **Avskiljning av dioxiner i rökgasrening**

Generellt sett uppnås en betydande avskiljning av dioxiner i textila spärrfilter, under förutsättning att det avskilda stoftet har goda adsorberande egenskaper. Så är ofta fallet med rökgaser från avfallsvärmeverk, men numer sker ändå rutinmässigt tillsatser av adsorbenter (aktivt kol och loks) för att öka avskiljningen ytterligare. När det gäller rökgaser från metallurgiska processer är bilden mer splittrad, och när adsorbenter inte används när avskiljningen sällan över 90%.

Ett antal undersökningar med dosering av adsorbenter finns redovisade i litteraturen [129, 143-147]. Flera kommersiella lösningar har presenterats och driftserfarenheter finns främst från avfallsförbränning, men fler och fler applikationer kommer även inom metallurgisk industri [52, 148-150].

Flera av de europeiska verk som Jernkontorets Miljöråd besökte under en studieresa våren 2002 doserar adsorbenter [142]. Det har visat sig möjligt att optimera adsorbentdoseringen ner till förhållandevis låga nivåer med bibehållen god avskiljning. Doseringen av lignit vid Stahl Gerlafingen AG (producerar ca 0,65 Mton/år) var exempelvis 15 kg/h och med ett rökgasflöde på 700000 m<sup>3</sup>ntg/h innebär det ca 20 mg/m<sup>3</sup>ntg. Vid Profil ARBED S.A. i Esch (producerar ca 0,72 Mton/år) var doseringen av aktivt kol initialt 100 kg/h, men genom byte till en kvalitet med högre specifik yta så kunde injektionshastigheten minskas till 30 kg/h.

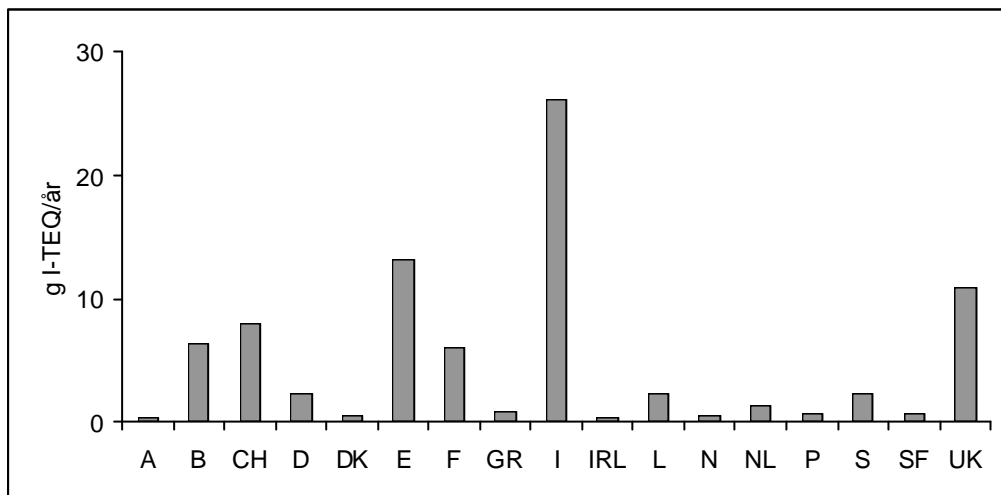
Katalytisk destruktion är ett alternativ till avskiljning. Katalytiska filter är då en intressant teknisk lösning, där katalysatorn "bakas in" i själva slangfiltermaterialet [151-153]. Katalytisk destruktion sker också effektivt i konventionella deNO<sub>x</sub>-anläggningar (SCR), men förutsättningen är då att rökgasen har en mycket låg stoffhalt. SCR-tekniken är därmed endast intressant när det även finns behov av att reducera utsläppen av kväveoxider (NO<sub>x</sub>).

### **Utsläpp av dioxiner från europeisk metallindustri**

Utsläpp av dioxiner från europeisk metallindustri finns rapporterade i ett antal tidskriftsartiklar och rapporter [125, 154-159]. Den mest omfattande sammanställningen utgörs av "European Dioxin Emission Inventory" [160, 161]. Inventeringen pekar ut anläggningar för sintring av järnmalm som den mest betydande utsläppskällan inom järn- och stålindustrin följd av ljusbågsugnar. Utredarna konstaterar också att planerade

produktionsökningar kommer att motverka den reduktion som hittills åstadkommit och att ljusbågsugnarna kan vara den enda industriella källan med konstanta eller ökande utsläpp. Vidare skriver de: "However, through application of suitable abatement technologies which have already been developed to reach flue gas concentrations below 0.1 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> this trend could be stopped in the future." Samma skrivning om ljusbågsugnarna återkommer även i EU-kommissionens strategidokument om dioxiner [162].

I figur 14 sammanfattas det sammanställda resultatet, som avser läget 1993-95, för utsläpp av dioxiner från ljusbågsugnar i olika europeiska länder [160].



Figur 14  
Utsläpp av dioxiner (g I-TEQ/år) från ljusbågsugnar i olika Europeiska länder.

I många länder inom den Europeiska Unionen har utsläppsgränser införts, tabell 7 [163, 164].

Tabell 7  
Utsläppsgränser för dioxiner från metallindustri (inkl. järn & stål).

Land	ng I-TEQ/m <sup>3</sup> *
Belgien	0.5
Frankrike**	1.0
Luxemburg**	0.1
Storbritannien**	1.0
Tyskland**	0.1
Österrike	0.1

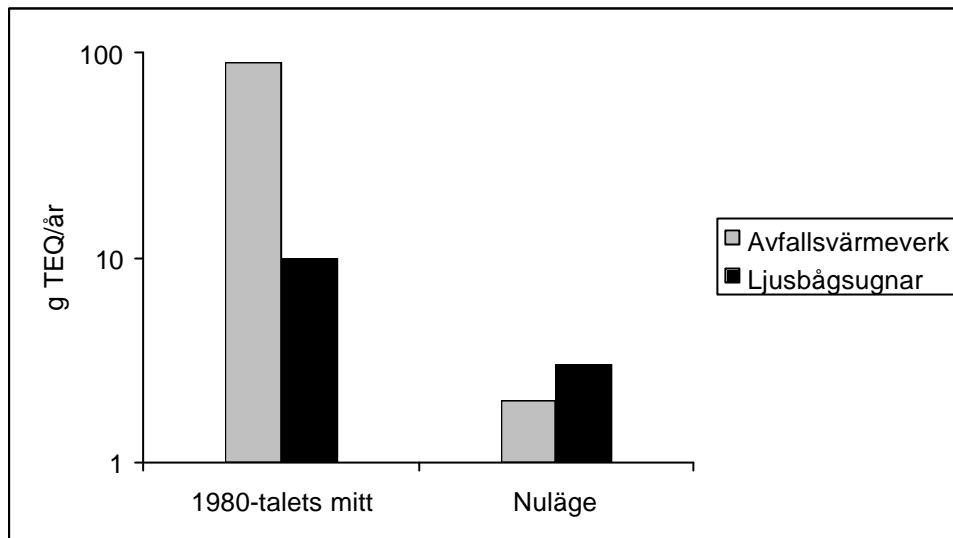
\* Torr gas vid 0 °C, 101.3 kPa och 16% O<sub>2</sub>

\*\*Målsättnings-/riktvärden

Utsläppsgränsvärdena avseende dioxiner från förbränning av avfall är genom EU-direktivet 2000/76/EG fastställt till 0.1 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> ntg vid 11% O<sub>2</sub> [165]. Det verkar finnas en uttalad vilja i åtminstone några EU-länder att införa ett liknade gemensamt utsläppsgränsvärde även för metallindustrin [52].

## Slutsatser och möjliga åtgärder

Genomgången av det samlade mätunderlaget visar på en tydlig minskning i utsläppen av organiska miljögifter från den svenska stålindustrin. Det samlade luftutsläppet av dioxiner från ljusbågsugnar har minskat från nivån ca 10 g per år ner till ca 3 g per år. I figur 15 visas minskningen i jämförelse med motsvarande utveckling beträffande avfallsvärmeverken.



Figur 15

Utsläpp av dioxiner till luft (g TEQ/år) från svenska avfallsvärmeverk och ljusbågsugnar vid 1980-talets mitt och idag, logaritmisk skala.

Luftutsläppet av dioxiner från ljusbågsugnar är alltså på ungefär samma nivå som för avfallsvärmeverken. Mängdmässigt har detta utsläpp därför knappast någon påvisbar miljöpåverkan. I många länder ute i Europa tillämpas emellertid redan nu olika rikt- eller gränsvärden för utsläpp till luft från metallindustrin. Dessa utsläppsgränser anges i intervallet 0.1-1 ng I-TEQ per m<sup>3</sup> ntg vid 16 % O<sub>2</sub> och det är uppenbart att flera av de svenska stålverken skulle ha problem att i nuläget komma under dessa nivåer. En fråga som därför uppkommer, är hur utsläppen från ljusbågsugnar kan minskas ytterligare och vilka alternativ som står till buds?

En viktig faktor som påverkar utsläppen från alla typer av tekniska processer avseende materialåtervinning är råvarornas renhet. När det gäller skrotsmältning så är det då främst innehållet av organiskt material och halogener (klor och brom) som är av intresse. Möjligheterna att minska föroreningarna i mottaget skrot har utretts [166]. Tänkbara åtgärder avser produktkontroll (nationell eller europeisk nivå), ändringar i skrotbearbetning och förbättrad mottagningskontroll. När det gäller produktkontroll så kan inga åtgärder som påtagligt förbättrar skrotets renhet förväntas, åtminstone inte inom överblickbar framtid. Begränsningar av klorflödet i det moderna samhället har diskuterats tidigare, men den utredning som Kemikalieinspektionen slutförde 1994 resulterade i en tydlig rekommendation att inrikta åtgärderna mot specifika miljöskadliga ämnen [167]. En viktig slutsats i utredningen var "... att man inte kan behandla alla typer av klorföreningar i klump då det gäller åtgärder mot användning."

Skrotets renhet kan stålverken själva, i ett kort tidsperspektiv, främst påverka genom mottagningskontrollen. Arbetet kan förbättras ytterligare genom att vidareutveckla olika kvalitetssäkringssystem, Skrotbokens regler, osv. Sannolikt är dock potentialen för större utsläppsminskningar begränsad.

Processutveckling är en annan viktig faktor och det är uppenbart att vidtagna processförändringar har haft stor betydelse för den utsläppsminskning som kan iakttas. Det är då främst temperaturbegränsningarna vid skrotförvärmning som inverkat. Det finns i dagsläget inget underlag för att bedöma möjligheterna att höja oxidationsnivån i

ljusbågsugnarna genom att reducera luftinläckagen och frågan bör därför utredas. Ytterligare processförändringar är sannolikt svårare och mer kostsamma att genomföra. Skrotförvärmning vid hög temperatur i kombination med effektiv efterförbränning och snabbkylning är en intressant teknisk lösning med god potential, men investeringskostnaderna torde vara betydande.

Utan stora investeringar går det dock att påverka luftutsläppen genom att förbättra avskiljningen i rökgasreningssystemen. De undersökningar som gjordes i samband med smältförsöken vid MEFOS visade att mycket höga avskiljningsgrader kan uppnås. Dosering av adsorbenter har också visat sig framgångsrikt, både vid svenska avfallsvärmeverk och vid metallindustrier i andra länder. Stoftvolymen kommer inte att öka nämnvärt, men farhågor har framförts om att metallupparbetning av stoftet kan försvåras. Huruvida så är fallet ligger utanför min bedömning.

I avfallsvärmeverk är det normalt att dosera 50-100 mg aktivt kol/m<sup>3</sup>. Ett räkneexempel baserat på dosering av 100 mg/m<sup>3</sup>, ett rökgasflöde på 500000 m<sup>3</sup>ntg/h, 5000 driftstimmar per år och en adsorbentkostnad på 15 kr/kg ger en årskostnad på nästan fyra miljoner kronor. Kan godtagbar avskiljning uppnås med en dosering av endast 20 mg/m<sup>3</sup> så sjunker årskostnaden ner till sjuhundrafemtio tusen kronor. Det är inte omöjligt att det går att uppnå god avskiljning även vid ännu lägre doseringsnivåer, särskilt om doseringen anpassas till stoftrensningssycklerna i filtret.

Oavsett vilken strategi man väljer så vill jag starkt rekommendera att man bygger vidare på det tidigare skrotsmältningsprojektet och väljer en likartad systematisk planering för ett eventuellt branschgemensamt projekt. Dosering av adsorbenter liksom ugnsspecifika processförändringar kan sannolikt bäst studeras genom fullskaleförsök i berörda verk. Helt nya processkoncept, som exempelvis högtemperaturförvärmning av skrot, kan däremot med fördel vidareutvecklas och utvärderas i pilotskala. I båda fallen är metodiken för försöksplanering och utvärdering densamma, i syfte att säkerställa maximalt informationsutbytet per insatt krona.



## Referenser

1. T. Öberg, J. Bergström, "Organiska mikroföroreningar från stålverk" *Rapport Serie D nr. 621* (Jernkontoret, 1988).
2. T. Öberg, "Bildning av dioxin - litteraturstudie och utvärdering av mätdata." *Rapport Serie D nr. 673* (Jernkontoret, 1992).
3. R. Carson, *Silent spring* (Houghton Mifflin, Boston, 1962).
4. S. Jensen, "Report of a new chemical hazard" *New Scientist* **32**, 612 (1966).
5. G. M. Badger *et al.*, "The formation of aromatic hydrocarbons at high temperatures . Part 1. Introduction" *Journal of the Chemical Society*, 2449-2452 (1958).
6. K. Olie, P. L. Vermeulen, O. Hutzinger, "Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in the Netherlands" *Chemosphere* **6**, 455-459 (1977).
7. R. R. Bumb *et al.*, "Trace chemistries of fire - a source of chlorinated dioxins" *Science* **210**, 385-390 (1980).
8. D. O. Hryhorczuk *et al.*, "A wire reclamation incinerator as a source of environmental contamination with tetrachlorodibenzo-p-dioxins and tetrachlorodibenzofurans" *Archives of Environmental Health* **36**, 228-234 (1981).
9. R. L. Smith, T. Palma, "National-Scale Air Toxics Assessment for 1996" Rapport EPA-453/R-01-003 (U.S. Environmental Protection Agency, 2001).
10. *The Stockholm Convention on persistent organic pollutants* (United Nations Environment Programme, Geneve, 2001).
11. T. Öberg *et al.*, "Dioxin surrogates - a comparison of approaches" *Organohalogen Compounds* **59**, 37-44 (2002).
12. G. Eadon *et al.*, "Calculation of 2,3,7,8-TCDD equivalent concentrations of complex environmental contaminant mixtures" *Environmental Health Perspectives* **70**, 221-227 (1986).
13. T. Öberg, "Hälsoriskbedömning av rökgasutsläpp av klorerade dioxiner och dibensofuraner från SAKAB-Norrtorp" *Rapport MKS-84/17* (Studsvik Energiteknik AB, 1984).
14. G. Eadon *et al.*, "Chemical data on air samples from the Binghamton State Office building" (New York State Department of Health, 1983).
15. U. G. Ahlborg *et al.*, "Nordisk dioxinriskbedömning" *Rapport NORD 1988:49* (Nordisk Ministerråd, 1988).
16. NATO, "International toxicity equivalence factors (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds. Pilot study on international information exchange on dioxins and related compounds" *Rapport 176* (North Atlantic Treaty Organisation, Committee on Challenges of Modern Society., 1988).
17. M. van den Berg *et al.*, "Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife" *Environmental Health Perspectives* **106**, 775-792 (1998).
18. B. Jansson, G. Bervall, "Recommended methodology for measurements of PCDD and PCDF in the Nordic countries" *Waste Management & Research* **5**, 251-255 (1987).
19. C. Rappe, S. Marklund, M. Tysklind, "Validation of sampling and analysis of dioxins" *Waste Management & Research* **5**, 295-300 (1987).

20. "Stationary Source Emissions – Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs, Parts 1-3." *Rapport CEN 1948* (CEN, European Committee for Standardisation, 1997).
21. U. Wiklund, "Utökad kontroll av emissioner till luft vid Erasteel Kloster AB" *Rapport 0248* (ILEMA Miljöanalys AB, 2003).
22. U. Wiklund, "Utökad analys av emissioner till luft vid Erasteel Kloster AB" *Rapport 9817X* (ILEMA Miljöanalys AB, 1998).
23. C. Abrahamsson, P. Abrahamsson, "Fundia Special Bar AB - Periodisk besiktning av stålverkets emissioner till luft via ljusbågsugns filter, skänkgugns filter samt lanterninen" *Rapport ALL-2379* (METLAB miljö AB, 2000).
24. C. Abrahamsson, P. Abrahamsson, "Fundia Special Bar AB - Dioxinmätning 2000" *Rapport ALL-2916* (METLAB miljö AB, 2000).
25. C. Abrahamsson, L. Månsson, "Fundia Steel AB, Avesta - Periodisk besiktning av stålverkets emissioner till luft" *Rapport ALL-1424* (METLAB miljö AB, 1993).
26. C. Abrahamsson, L. Månsson, "Sandvik Steel AB - Periodisk besiktning avseende stålverkets emissioner till luft" *Rapport ALL-1854* (METLAB miljö AB, 1997).
27. C. Abrahamsson, L. Månsson, "Avesta Sheffield AB, Avesta - Periodisk besiktning avseende stålverkets emissioner till luft" *Rapport ALL-1880* (METLAB miljö AB, 1997).
28. H. Johansen, "Höganäs, Halmstadverken - Bestämning av PCDD/PCDF i rökgaserna efter stålverkets ljusbågsugn" *Rapport MKS-93/95* (Miljökonstruktionerna i Studsvik AB, 1993).
29. H. Johansen, "Höganäs, Halmstadverken - Bestämning av PCDD/PCDF i rökgaserna efter stålverkets ljusbågsugn" *Rapport MK-95/60* (Miljökonstruktionerna, 1995).
30. L. Månsson, "Sandvik Steel AB - Emissionsmätning 3 charger" *Rapport ALL-1586* (METLAB miljö AB, 1995).
31. L. Månsson *et al.*, "Avesta Sheffield AB, Degerfors Stainless - Emissionsmätning" *Rapport ALL-2355* (METLAB miljö AB, 1999).
32. L. Månsson *et al.*, "Avesta Sheffield AB, Degerfors Stainless - Sammanställning av dioxinmätning" *Rapport ALL-2444* (METLAB miljö AB, 2000).
33. L. Månsson, G. Larsson, B. Fransson, "Avesta Sheffield AB, Degerfors Stainless - Emissionsmätning 2000" *Rapport ALL-2627* (METLAB miljö AB, 2000).
34. L. Månsson, A. Olsson, Ö. Tornberg, "Avesta Polarit AB, Degerfors Stainless - Emissionsmätning 2002" *Rapport ALL-3017* (METLAB miljö AB, 2002).
35. P. Sandberg, "Avesta Polarit AB, Degerfors - Resultat av mätningar efter filter 2" *Rapport J-0188* (IMKAB-Industriell Miljökontroll i Enköping AB, 2002).
36. P. Sandberg, A. Ljung, "Periodisk besiktning 1999 av luftreningsanläggningar samt mätning av utsläpp till luft från stålverket vid Avesta Sheffield AB, Avesta" *Rapport J-9977* (IMKAB-Industriell Miljökontroll AB, 2000).
37. P. Sandberg, S. Mjöbäck, "Sandvik Steel AB - Periodisk besiktning av stålverkets utsläpp till luft 2001." *Rapport J-0143* (IMKAB-Industriell Miljökontroll AB, 2002).
38. P. Sandberg, J.-E. Törnqvist, "Periodisk besiktning 1998 av luftreningsanläggning samt mätning av utsläpp till luft från stålverket vid Avesta Sheffield AB, Avesta" *Rapport J-9866* (IMKAB-Industriell Miljökontroll i Enköping AB, 1999).
39. Ö. Tornberg, "Ovako Steel AB - Dioxinmätning i utgående rökgaser från stålverkets LB-ugn" *Rapport ALL-2741* (METLAB miljö AB, 2001).

40. Ö. Tornberg, L. Månsson, "Avesta Sheffield AB, Avesta - Förstagångsbesiktning avseende stålverkets emissioner till luft" *Rapport ALL-1706* (METLAB miljö AB, 1996).
41. Ö. Tornberg, L. Månsson, "Sandvik Steel AB - Förstagångsbesiktning avseende stålverkets emissioner till luft" *Rapport ALL-1732* (METLAB miljö AB, 1996).
42. Ö. Tornberg, L. Månsson, "Sandvik Steel AB - Periodisk besiktning avseende stålverkets emissioner till luft" *Rapport ALL-2522 rev 1* (METLAB miljö AB, 2001).
43. J.-E. Törnqvist, "Avesta Sheffield AB, Degerfors - Resultat av mätningarna efter filter 2" *Rapport KEM-9901* (IMKAB-Industriell Miljökontroll i Enköping AB, 1999).
44. J.-E. Törnqvist, A. Ljung, "Ovako Steel AB - Mätningar i rökgaser före och efter filter vid stålverk 4" *Rapport J9430* (IMKAB-Industriell Miljökontroll i Enköping AB, 1994).
45. J.-E. Törnqvist, A. Ljung, "Ovako Steel AB - Mätningar i rökgaser före och efter filter vid stålverk 4" *Rapport J9836* (IMKAB-Industriell Miljökontroll i Enköping AB, 1998).
46. T. Viberg, "Höganäs, Halmstadverken - Bestämning av PCDD/PCDF i rökgaser efter stålverkets ljusbågsugn" *Rapport R00-024* (SwedPower AB, 2000).
47. P. Sandberg, I. Andersson, "Sandvik Steel AB - Periodisk besiktning av stålverkets utsläpp till luft år 2002." *Rapport J0254* (IMKAB-Industriell Miljökontroll AB, 2003).
48. B. Lindblad, "Dioxinutsläpp från några svenska stål- och metallverk. Sammanställning 1990-99." (Jerkontoret, 1999).
49. L. Hauge, "Utslippsmätningar av dioksin fra sekundæravsuget till stålverket, Fundia Bygg AS" *Rapport M 92/96* (SINTEF Molab as, 1996).
50. L. Hauge, "Utslippsmätningar av dioksin fra primæravsuget till stålverket, Fundia Bygg AS" *Rapport M 76/96* (SINTEF Molab as, 1996).
51. B. Innset, "Utslippsmätningar av organiske forbindelser, Norsk Jernverk A/S i Mo" *Rapport 24/92* (NILU - Norsk Institutt for Luftforskning, 1992).
52. T. Öberg, "Reserapport från workshop "Dioxins in the Air", 19-20 november 2001 i Brügge, Belgien" *Rapport M 5* (Jernkontoret, 2002).
53. H. Martens, T. Næs, *Multivariate calibration* (Wiley, Chichester, 1989).
54. T. Öberg, J. Bergström, "Emission and chlorination pattern of PCDD/PCDF predicted from indicator parameters" *Chemosphere* **16**, 1221-1230 (1987).
55. T. Öberg, J. Bergström, "Indicator parameters for PCDD/PCDF - plant specific models" *Organohalogen Compounds* **8**, 197-200 (1992).
56. T. Öberg, J. Bergström, "Indicator Parameters for PCDD/PCDF" *Chemosphere* **19**, 337-344 (1989).
57. T. Öberg, "Inverkan av förbehandling av skrot på emissioner vid skrotsmältning. Försök vid MEFOS." *Rapport B 639* (Jernkontoret, 1993).
58. L. Börjeson *et al.*, "Characterization of automotive shredder residues from two shredding facilities with different refining processes in Sweden" *Waste Management & Research* **18**, 358-366 (2000).
59. G. M. Badger, "Mode of formation of carcinogens in human environment" i *National Cancer Institute Monograph No. 9* (National Institutes of Health, Bethesda, USA, 1962) pp. 1-16.

60. R. Zimmermann *et al.*, "Emission of nonchlorinated and chlorinated aromatics in the flue gas of incineration plants during and after transient disturbances of combustion conditions: Delayed emission effects" *Environmental Science & Technology* **35**, 1019-1030 (2001).
61. K. Yoneda *et al.*, "A research on dioxin generation from the industrial waste incineration" *Chemosphere* **46**, 1309-1319 (2002).
62. J. Bergström, T. Öberg, "Organiska mikroföroreningar från avfallsförbränning. Underlagsrapport för Statens Energiverks och Naturvårdsverkets utredning 'Energi ur avfall.'" *Rapport MKS-86/26* (Miljökonsulterna i Studsvik AB, 1986).
63. J. Bergström, K. Warman, "Production and characterization of trace organic emissions in Sweden" *Waste Management & Research* **5**, 395-401 (1987).
64. E. Wikström, M. Tysklind, S. Marklund, "Influence of variation in combustion conditions on the primary formation of chlorinated organic micropollutants during municipal solid waste combustion" *Environmental Science & Technology* **33**, 4263-4269 (1999).
65. T. Öberg, G. Allhammar, "Chlorinated aromatics from metallurgical industries - Process factors influencing production and emissions" *Chemosphere* **19**, 711-716 (1989).
66. F. Hasselriis, "Optimization of combustion conditions to minimize dioxin emissions" *Waste Management & Research* **5**, 311-326 (1987).
67. I. Glassman, *Combustion* (Academic Press, 1996).
68. H. G. Rigo, A. J. Chandler, "Is there a strong dioxin - chlorine link in commercial scale systems?" *Chemosphere* **37**, 2031-2046 (1998).
69. P. Costner, "Correlation of chlorine input and dioxin output from combustors: A review and reanalysis" *Organohalogen Compounds* **32**, 436-440 (1997).
70. J. Thornton, *Pandora's poison : Chlorine, health, and a new environmental strategy* (MIT Press, Cambridge, 2000).
71. T. Öberg, K. Warman, J. Bergström, "Bromine and waste incineration - an environmental risk?" *Organohalogen Compounds* **2**, 339-342 (1990).
72. T. Öberg, J. P. Aittola, J. G. T. Bergström, "Chlorinated aromatics from the combustion of hazardous waste" *Chemosphere* **14**, 215-221 (1985).
73. T. Öberg, K. Warman, J. Bergström, "Brominated aromatics from combustion" *Chemosphere* **16**, 2451-2465 (1987).
74. M. Wirts, W. Lorenz, M. Bahadir, "Does co-combustion of PVC and other plastics lead to enhanced formation of PCDD/F?" *Chemosphere* **37**, 1489-1500 (1998).
75. E. Wikström *et al.*, "Influence of level and form of chlorine on the formation of chlorinated dioxins, dibenzofurans, and benzenes during combustion of an artificial fuel in a laboratory reactor" *Environmental Science & Technology* **30**, 1637-1644 (1996).
76. I. Fängmark *et al.*, "Influence of combustion parameters on the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, benzenes, and biphenyls and polyaromatic hydrocarbons in a pilot incinerator" *Environmental Science & Technology* **27**, 1602-1610 (1993).
77. B. K. Gullett *et al.*, "Effects of combustion parameters on polychlorinated dibenzodioxin and dibenzofuran homologue profiles from municipal waste and coal co-combustion" *Waste Management* **18**, 473-483 (1998).

78. M. Ohta *et al.*, "Formation of PCDDs and PCDFs during the combustion of polyvinylidene chloride" *Chemosphere* **44**, 1389-1394 (2001).
79. T. Öberg, "Optimisation of an industrial afterburner" *Journal of Chemometrics* **17**, 1-5 (2003).
80. O. H. Manscher *et al.*, "The Danish Incinerator Dioxin Study .1" *Chemosphere* **20**, 1779-1784 (1990).
81. "Klorkilders betydning for dioxindannelse ved forbrænding" *Rapport 118* (Miljøstyrelsen, 1989).
82. D. Pitea *et al.*, "The combustion of municipal solid-wastes - PCDD and PCDF in MSW and in emissions - a chemometric approach" *Chemosphere* **19**, 751-757 (1989).
83. K. Everaert, J. Baeyens, "Correlation of PCDD/F emissions with operating parameters of municipal solid waste incinerators" *Journal of the Air & Waste Management Association* **51**, 718-724 (2001).
84. P. W. Holland, "Statistics and causal inference" *Journal of the American Statistical Association* **81**, 945-960 (1986).
85. D. J. Hay, A. Finkelstein, R. Klicius, "The National Incinerator Testing and Evaluation Program 2-Stage Incinerator Combustion Tests" *Chemosphere* **15**, 1201-1212 (1986).
86. H. Vogg, L. Stieglitz, "Thermal-Behavior of PCDD/PCDF in Fly-Ash from Municipal Incinerators" *Chemosphere* **15**, 1373-1378 (1986).
87. H. Hagenmaier *et al.*, "Catalytic effects of fly-ash from waste incineration facilities on the formation and decomposition of polychlorinated dibenzo- para-dioxins and polychlorinated dibenzofurans" *Environmental Science & Technology* **21**, 1080-1084 (1987).
88. T. Öberg, K. Warman, J. Bergström, "Production of chlorinated aromatics in the post-combustion zone and boiler" *Chemosphere* **19**, 317-322 (1989).
89. B. K. Gullett, K. R. Bruce, L. O. Beach, "Formation of chlorinated organics during solid-waste combustion" *Waste Management & Research* **8**, 203-214 (1990).
90. P. H. Taylor, D. Lenoir, "Chloroaromatic formation in incineration processes" *Science of the Total Environment* **269**, 1-24 (2001).
91. T. Hatanaka, T. Imagawa, M. Takeuchi, "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" *Environmental Science & Technology* **34**, 3920-3924 (2000).
92. J.-Y. Ryu, J. A. Mulholland, B. Chu, "Chlorination of dibenzofuran and dibenzo-p - dioxin vapor by copper (II)chloride" *Chemosphere* **In press** (2003).
93. T. Hatanaka, T. Imagawa, M. Takeuchi, "Effects of copper chloride on formation of polychlorinated dibenzo-p -dioxins in model waste incineration" *Chemosphere* **In press** (2003).
94. R. D. Griffin, "A new theory of dioxin formation in municipal solid-waste combustion" *Chemosphere* **15**, 1987-1990 (1986).
95. J. A. Allen, A. J. Clark, "Oxychlorination catalysts" *Reviews of Pure and Applied Chemistry* **21**, 145-166 (1971).
96. I. Halonen *et al.*, "Effect of Catalysts and Chlorine Source on the Formation of Organic Chlorinated Compounds" *Chemosphere* **30**, 1261-1273 (1995).

97. W. S. Hinton, A. M. Lane, "Characteristics of Municipal Solid-Waste Incinerator Fly-Ash Promoting the Formation of Polychlorinated Dioxins" *Chemosphere* **22**, 473-483 (1991).
98. H. Ismo, T. Kari, R. Juhani, "Formation of aromatic chlorinated compounds catalyzed by copper and iron" *Chemosphere* **34**, 2649-2662 (1997).
99. R. Weber *et al.*, "Effects of selected metal oxides on the dechlorination and destruction of PCDD and PCDF" *Chemosphere* **46**, 1247-1253 (2002).
100. M. H. Zheng *et al.*, "Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from the pyrolysis of hexachlorocyclohexane in the presence of iron(III) oxide" *Chemosphere* **32**, 595-602 (1996).
101. B. K. Gullett, K. R. Bruce, L. O. Beach, "The effect of metal-catalysts on the formation of polychlorinated dibenzo-para-dioxin and polychlorinated dibenzofuran precursors" *Chemosphere* **20**, 1945-1952 (1990).
102. L. Stieglitz *et al.*, "On the de-novo synthesis of PCDD/PCDF on fly ash of municipal waste incinerators" *Chemosphere* **19**, 1219-1226 (1989).
103. R. Addink, K. Olie, "Mechanisms of formation and destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in heterogeneous systems" *Environmental Science & Technology* **29**, 1425-1435 (1995).
104. R. Addink, E. R. Altwicker, "Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans from residual carbon on municipal solid waste incinerator fly ash using (NaCl)-Cl-37" *Chemosphere* **44**, 1361-1367 (2001).
105. A. Wehrmeier *et al.*, "Role of copper species in chlorination and condensation reactions of acetylene" *Environmental Science & Technology* **32**, 2741-2748 (1998).
106. W. B. Crummett, D. I. Townsend, "The trace chemistries of fire hypothesis - Review and update" *Chemosphere* **13**, 777-788 (1984).
107. B. Ahling, A. Lindskog, "Emission of chlorinated organic substances from combustion" i *Chlorinated dioxins and related compounds* O. Hutzinger, Red. (Pergamon, Oxford, 1982) pp. 215-225.
108. G. Eklund, J. R. Pedersen, B. Strömberg, "Phenol and HCl at 550-degrees-C yield a large variety of chlorinated toxic compounds" *Nature* **320**, 155-156 (1986).
109. T. Öberg, J. G. T. Bergström, "Hexachlorobenzene as an indicator of dioxin production from combustion" *Chemosphere* **14**, 1081-1086 (1985).
110. K. Olie, W. A. Lustenhouwer, O. Hutzinger, "Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and related compounds in incinerator effluents" i *Chlorinated dioxins and related compounds* F. Pocchiari, Red. (Pergamon Press, Oxford, 1982) pp. 227-244.
111. T. Öberg, J. Bergström, "Halogenated aromatics from waste incineration - indicator parameters" presenterat vid International Symposium on Incineration of Hazardous, Municipal, and Other Wastes, Palm Springs, California, November 2-4, 1987.
112. A. Kaune, D. Lenoir, U. Nikolai, "Dioxin emissions from waste Incinerators - Chlorinated benzenes and chlorinated biphenyls as indicator parameters for toxicity equivalents of chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans" *Staub Reinhaltung der Luft* **54**, 91-94 (1994).
113. M. Kato, K. Urano, T. Tasaki, "Development of semi- and nonvolatile organic halogen as a new hazardous index of flue gas" *Environmental Science & Technology* **34**, 4071-4075 (2000).
114. A. Kaune *et al.*, "Chlorobenzenes and chlorophenols as indicator parameters for chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans in incineration processes: Influences of

- various facilities and sampling points” *Environmental Engineering Science* **15**, 85-95 (1998).
115. M. Kato, K. Urano, “Convenient substitute indices to toxic equivalent quantity for controlling and monitoring dioxins in stack gas from waste incineration facilities” *Waste Management* **21**, 55-62 (2001).
  116. E. R. Altwicker, “Formation of PCDD/F in municipal solid waste incinerators: Laboratory and modeling studies” *Journal of Hazardous Materials* **47**, 137-161 (1996).
  117. G. McKay, “Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: review” *Chemical Engineering Journal* **86**, 343-368 (2002).
  118. K. Tuppurainen *et al.*, “Formation of PCDDs and PCDFs in municipal waste incineration and its inhibition mechanisms: A review” *Chemosphere* **36**, 1493-1511 (1998).
  119. D. Lenoir *et al.*, “Thermal formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and -furans: Investigations on relevant pathways” *Environmental Engineering Science* **15**, 37-47 (1998).
  120. G. G. Choudhry, O. Hutzinger, “Mechanistic aspects of the thermal formation of halogenated organic compounds including polychlorinated dibenzo-p-dioxins. Part V: Hypotheses and summary.” *Toxicological and Environmental Chemistry* **5**, 295-309 (1982).
  121. J. Pedersen, Optimisation of environment and related energy utilization in scrap-based steel making (Phase I). - Luxembourg. Office for Official Publications of the European Communities, 1997. (EUR 16662 EN)
  122. K. Tuppurainen *et al.*, “Effect of liquid inhibitors on PCDD/F formation, prediction of particle-phase PCDD/F concentrations using PLS modelling with gas-phase chlorophenol concentrations as independent variables” *Chemosphere* **38**, 2205-2217 (1999).
  123. C. Xhrouet, C. Nadin, E. De Pauw, “Amines compounds as inhibitors of PCDD/Fs de novo formation on sintering process fly ash” *Environmental Science & Technology* **36**, 2760-2765 (2002).
  124. L. C. Dickson *et al.*, “Inhibition of chlorinated dibenzo-para-dioxin formation on municipal incinerator fly-ash by using catalyst inhibitors” *Chemosphere* **19**, 1435-1445 (1989).
  125. A. Buekens *et al.*, “Dioxins from thermal and metallurgical processes: recent studies for the iron and steel industry” *Chemosphere* **42**, 729-735 (2001).
  126. R. Addink, R. Paulus, K. Olie, “Prevention of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans formation on municipal waste incinerator fly ash using nitrogen and sulfur compounds” *Environmental Science & Technology* **30**, 2350-2354 (1996).
  127. K.-H. Klein, “Advanced environmental technologies - The BSW concept for environmental protection” presenterat vid 4th European Electric Steel Congress, Madrid 1992.
  128. I. Fångmark *et al.*, “Influence of postcombustion temperature profiles on the formation of PCDDs, PCDFs, PCBzs, and PCBs in a pilot incinerator” *Environmental Science & Technology* **28**, 624-629 (1994).
  129. K. Hofstadler *et al.*, “Dioxin at sinter plants and electric arc furnaces - emission profiles and removal efficiency” *Organohalogen Compounds* **46**, 66-69 (2000).

130. J. Grubbström, "High temperature scrap preheating (HTSPH) with reduction of organic emissions" presenterat vid 51st Electric Furnace Conference, Washington, DC, 1993.
131. S. Granström, J. von Schéele, C. Hayman, "Scrap preheating for higher productivity and improved environment" presenterat vid 59th Electric Furnace Conference, Phoenix, AZ, 11-14 november, 2001.
132. J. von Schéele, C. Hayman, S. Granström, "'Off-line" scrap preheating for efficient and flexible energy use, increased production rate and low environmental impact" presenterat vid 7th European Electric Steelmaking Conference, Venedig, 11-14 november, 2001.
133. P. H. Taylor, B. Dellinger, "The thermal stability based ranking of hazardous organic compound incinerability" presenterat vid International Symposium on Incineration of Hazardous, Municipal, and Other Wastes, Palm Springs, California, November 2-4, 1987.
134. P. H. Taylor, B. Dellinger, C. C. Lee, "Development of a Thermal-Stability Based Ranking of Hazardous Organic-Compound Incinerability" *Environmental Science & Technology* **24**, 316-328 (1990).
135. B. Dellinger, "Theory and practice of the development of a practical index of hazardous waste incinerability" *Toxic Substances Journal* **10**, 279-322 (1990).
136. B. Dellinger *et al.*, "Factors affecting the gas-phase thermal decomposition of chlorinated aromatic compounds" presenterat vid Incineration and treatment of hazardous waste., Ft. Mitchell, KY, May 2-4, 1983.
137. B. Dellinger, P. H. Taylor, C. C. Lee, "Full-Scale Evaluation of the Thermal Stability-Based Hazardous Organic Waste Incinerability Ranking" *Journal of the Air & Waste Management Association* **43**, 203-207 (1993).
138. B. Dellinger, J. L. Torres, R. A. Carnes, "The high-temperature gas-phase oxidation of selected chlorinated aliphatic and aromatic hydrocarbons" presenterat vid Meeting of the Division of Environmental Chemistry, Seattle, WA 1983.
139. B. Dellinger *et al.*, "Determination of the thermal decomposition properties of 20 selected hazardous organic compounds" *Rapport EPA-600/2-84-138* (U.S. Environmental Protection Agency, 1984).
140. B. Dellinger *et al.*, "Determination of the Thermal-Stability of Selected Hazardous Organic-Compounds" *Hazardous Waste & Hazardous Materials* **1**, 137-157 (1984).
141. A. Fadli *et al.*, "Experimental study on the thermal oxidation of chlorobenzene at 575-825 degrees C" *Chemosphere* **38**, 2835-2848 (1999).
142. H. Axelsson *et al.*, "Miljöfrågor vid stålverk i fyra europeiska länder. Reserapport från Miljrådets studieresa i Europa maj 2002" *Jernkontorets Forskning* serie M nr 8 (Jernkontoret, 2003).
143. J. Blumbach, L. P. Nethe, "Organic components reduction (PCDD/PCDF/PCB) in flue-gases and residual materials from waste incinerators by use of carbonaceous adsorbents" *Chemosphere* **32**, 119-131 (1996).
144. R. T. Yang *et al.*, "Adsorbents for dioxins: A new technique for sorbent screening for low-volatile organics" *Industrial & Engineering Chemistry Research* **38**, 2726-2731 (1999).
145. M. B. Chang, J. J. Lin, "Memory effect on the dioxin emissions from municipal waste incinerator in Taiwan" *Chemosphere* **45**, 1151-1157 (2001).



146. H. Tejima *et al.*, "PCDDs/PCDFs reduction by good combustion technology and fabric filter with/without activated carbon injection" *Chemosphere* **32**, 169-175 (1996).
147. E. Abad *et al.*, "Dioxin abatement strategies and mass balance at a municipal waste management plant" *Environmental Science & Technology* **36**, 92-99 (2002).
148. L. Delagaye, D. Sterckx, L. De Ridder, "Dioxin reduction at Umicore in Olen" presenterat vid Dioxins in the Air, Brügge, 19-20 november, 2001.
149. K. Buttiens, "A new coal injection installation for dioxin reduction at the Sidamar plants" presenterat vid Dioxins in the Air, Brügge, 19-20 november, 2001.
150. M. Melcher, W. Tillmann, "Behavior of dioxines and furanes during remelting and incineration of electronic scrap" *Metall* **45**, 878-879 (1991).
151. J. L. Bonte *et al.*, "Catalytic destruction of PCDD/F in a fabric filter: experience at a municipal waste incinerator in Belgium" *Waste Management* **22**, 421-426 (2002).
152. G. Pranghofer, "Destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in fabric filters: Recent experiences with a catalytic filter system" presenterat vid Dioxins in the Air, Brügge, 19-20 november, 2001.
153. J. Soenens, "Incineration of waste in Flanders: AVI Imog Harelbeke-Kortrijk" presenterat vid Dioxins in the Air, Brügge, 19-20 november, 2001.
154. R. E. Alcock, R. Gemmill, K. C. Jones, "Improvements to the UK PCDD/F and PCB atmospheric emission inventory following an emissions measurement programme" *Chemosphere* **38**, 759-770 (1999).
155. S. Caserini, A. M. Monguzzi, "PCDD/Fs emissions inventory in the Lombardy Region: results and uncertainties" *Chemosphere* **48**, 779-786 (2002).
156. G. H. Eduljee, P. Dyke, "An updated inventory of potential PCDD and PCDF emission sources in the UK" *Science of the Total Environment* **177**, 303-321 (1996).
157. J. Jager, "PCDD/F and PCB emission from steel producing, processing and reclamation plants with varying input" *Toxicological and Environmental Chemistry* **40**, 201-211 (1993).
158. U. Lahl, "Sintering Plants of Steel-Industry - PCDD/F Emission Status and Perspectives" *Chemosphere* **29**, 1939-1945 (1994).
159. U. Quaß, M. W. Fermann, G. Bröker, "Steps towards a European dioxin emission inventory" *Chemosphere* **40**, 1125-1129 (2000).
160. U. Quaß, M. Fermann, G. Bröker, "The European dioxin emission inventory stage II - Volumes 1-3" (European Commission, Directorate General for Environment, 2000).
161. U. Quaß, "European dioxin emission inventory" presenterat vid Dioxins in the Air, Brügge, 19-20 november 2001.
162. "Gemenskapens strategi för dioxiner, furaner och polyklorerade bifenyler" *Rapport KOM(2001)* (Europeiska Gemenskapernas Kommission, 2001).
163. D. Buckley-Golder, "Dioxins in the European Union" presenterat vid Dioxins in the Air, Brügge, 19-20 november 2001.
164. D. Buckley-Golder, "Compilation of EU dioxin exposure and health data" (European Commission, Directorate General for Environment, 1999).
165. "Europaparlamentets och Rådets direktiv 2000/76/EG av den 4 december 2000 om förbränning av avfall" *Europeiska gemenskapernas officiella tidning* **L 332**, 91-111 (2000).
166. L. Sjökvist, "Skrotklassificering" *Rapport D692* (Jernkontoret, 1993).

167. “Klor- och klorföreningar” *Rapport 15 / 94* (Kemikalieinspektionen, 1994).