
Kartlegging av mulige utslipp av HCB, PCB og PCDD/F til luft

En vurdering av norske silisium- og
ferrosilisiumverk

Martin Schlabach



Oppdragsrapport

Innhold

Sammendrag	2
1 Innledning	4
2 Bakgrunn	5
2.1 Smelteprosess.....	5
2.2 "De novo" dannelse av klororganiske forbindelser	6
2.3 Prinsipper for måling av klororganiske forbindelser	8
2.4 Måleusikkerhet ved utslippsmålinger	8
2.5 Oversikt over norsk utslipp av HCB, PCB og PCDD/F til luft.....	10
2.5.1 Generelt	10
2.5.2 Silisium- og ferrosilisiumindustri	11
3 Resultater og vurderinger	11
3.1 Utslippsmålinger ved silisium- og ferrosilisiumanlegg	11
3.2 Resultater fra målinger av uteluft.....	14
3.3 Estimert årlig utslipp til luft fra norske silisium- og ferrosilisiumverk	14
4 Konklusjoner	16
5 Referanser	17

Sammendrag

NILU har på oppdrag av Silisium- og ferrosilisiumindustriens forskningsforening (FFF) foretatt en vurdering av mulige utslipp av HCB, PCB og PCDD/F til luft fra silisium- og ferrosilisiumverkene i Norge.

Klima- og forurensningsdirektoratet (Klif) har framsatt krav om utslippskontroll av blant annet HCB (heksaklorobenzen) og PCB (polyklorerte bifenyler) fra verk for produksjon av silisium og ferrosilisium. I tillegg ønsker Silisium- og ferrosilisiumindustriens Forskningsforening (FFF) og Klif å inkludere PCDD/PCDF (polyklorerte dibenzoPCDD/PCDF og dibenzofuraner, ofte forkortet som PCDD/PCDF).

Problemstillingen som ønskes belyst i denne rapporten er hvorvidt verk for produksjon av silisium og ferrosilisium bidrar med et nettoutslipp av HCB, PCB og PCDD/F til luft. Rapporten oppsummerer kontrollmålingene fra et utvalg smelteverk. Disse kontrollmålinger sammen med tilgjengelig informasjon og tegninger som beskriver anleggene, prosesser og prøvetakingssteder, danner grunnlaget for vurderingen. Det legges spesielt vekt på å belyse og diskutere deteksjonsgrensene, usikkerheten i prøvetaking og kjemisk analyse, bakgrunnskonsentrasjonene og muligheten for nydannelse eller "de novo"-dannelse av stoffene.

En grundig gjennomgang av offentlig tilgjengelig litteratur ved hjelp av de vitenskapelige søkemotorer viser ingen referanser som kopler utslipp fra silisium- og ferrosilisiumverk mot dioksin og andre klororganiske forbindelser. Dette er ikke bevis for at denne industrien ikke har utslipp av disse stoffer, men etter mer enn 20 år av systematisk kartlegging i de fleste industrialiserte land er det lite sannsynlig at en betydelig kilde skulle ha blitt oversett. Det finns med andre ord ingen indikasjon i litteraturen på at verk for produksjon av silisium og ferrosilisium gir vesentlige utslipp av HCB, PCB eller dioksin.

Det foreligger ikke informasjon som tyder på at råvarene til silisium- og ferrosilisiumproduksjon kan inneholde vesentlige mengder av klororganiske forbindelser. Ved de høye temperaturene nede i smelteovn vil eventuelle klororganiske forurensninger brytes raskt ned til uorganisk karbon og klor. Prinsippene og mekanismene for nydannelse eller "de novo" dannelse av HCB, PCB og PCDD/PCDF er blitt studert grundig i de siste 30 år. En analyse av smelteprosessene med tilhørende driftsparametre konkluderer med at en "de novo" dannelse av slike klororganiske stoffer er veldig lite sannsynlig.

Ved et utvalg norske smelteverk for produksjon av silisium og ferrosilisium har man i 2010 og 2011 foretatt utslippsmålinger av HCB, PCB og PCDD/PCDF. Alle de målte konsentrasjonene er veldig lave og har samme størrelsesorden som de samtidig innsamlete feltblankprøvene. Når man baserer beregningen av deteksjonsgrensen på resultatene fra feltblankprøvene, ligger alle målte PCB- og dioksinkonsentrasjonene og de fleste HCB-konsentrasjonene under deteksjonsgrensen. Hvis man antar som et "worst case" scenario at konsentrasjonene ved deteksjonsgrensen virkelig representerer reelle

utslippskonsentrasjoner, så vil disse ligge i et konsentrasjonsområde som regelmessig opptrer i urban uteluft.

Et tilsvarende "worst case" scenario for årlig mengde utslipp av HCB, PCB og PCDD/F fra alle norske smelteverk for produksjon av silisium og ferrosilisium viser henholdsvis cirka 14 g, 31 g og 0,11 g per år. Summen av alle slike utslipp til luft i Norge er estimert til henholdsvis 1 kg (HCB), 30 kg (PCB) og 21 g (dioksin). "Worst case" bidragene fra produksjon av silisium og ferrosilisium ved norske smelteverk er således maksimalt mellom en promille og en prosent av dette totalutslippet, men høyst sannsynlig adskillig lavere. Bidraget vurderes derfor som ubetydelig.

Konklusjonen kan oppsummeres som følger:

1. Det finns ikke indikasjoner på at det dannes HCB, PCB og PCDD/F ved norsk silisium- og ferrosilisiumproduksjon.
2. Utslippskonsentrasjonene er stort sett under deteksjonsgrensen og de antatte konsentrasjonene er i samme størrelsesorden som målt i byluft.
3. Eventuelle bidrag er maksimalt en prosent av norsk totalutslipp, trolig mye lavere og vurderes således som ubetydelige.

Kartlegging av mulige utslipp av HCB, PCB og PCDD/F til luft

En vurdering av norske silisium- og ferrosilisiumverk

1 Innledning

Klima- og forurensningsdirektoratet (Klif) har framsatt krav om utslippskontroll av blant annet HCB (heksaklorobenzen) og PCB (polyklorerte bifenyler) fra verk for produksjon av silisium og ferrosilisium. I tillegg ønsker Silisium- og ferrosilisiumindustriens Forskningsforening (FFF) og Klif å inkludere PCDD/PCDF (polyklorerte dibenzodioksiner og polyklorerte dibenzofuraner, ofte forkortet som dioksiner).

Problemstillingen som ønskes belyst i denne rapporten er hvorvidt verk for produksjon av silisium og ferrosilisium bidrar med et nettutslipp av HCB, PCB og PCDD/F til luft. Det er gjennomført kontrollmåling på et utvalg av seks anlegg. Disse kontrollmålinger sammen med tilgjengelig informasjon og tegninger som beskriver anleggene, prosesser og prøvetakingssteder, danner grunnlaget for vurderingen.

Alle eksisterende kontrollmålinger gjennomgås kritisk og betydning av resultatene vurderes for de forskjellige anlegg. Det legges spesielt vekt på å belyse og diskutere deteksjonsgrensene, usikkerheten i prøvetaking og kjemisk analyse, bakgrunnskonsentrasjonene og muligheten for nydannelse eller "de novo"-dannelse av stoffene.

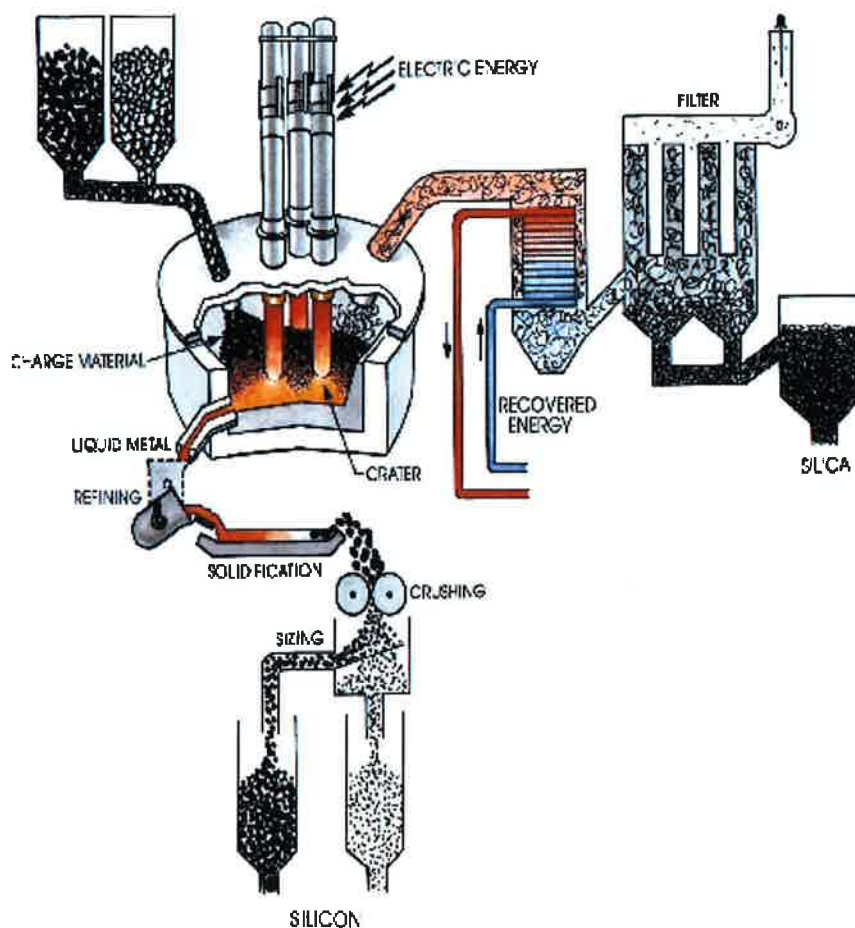
2 Bakgrunn

2.1 Smelteprosess

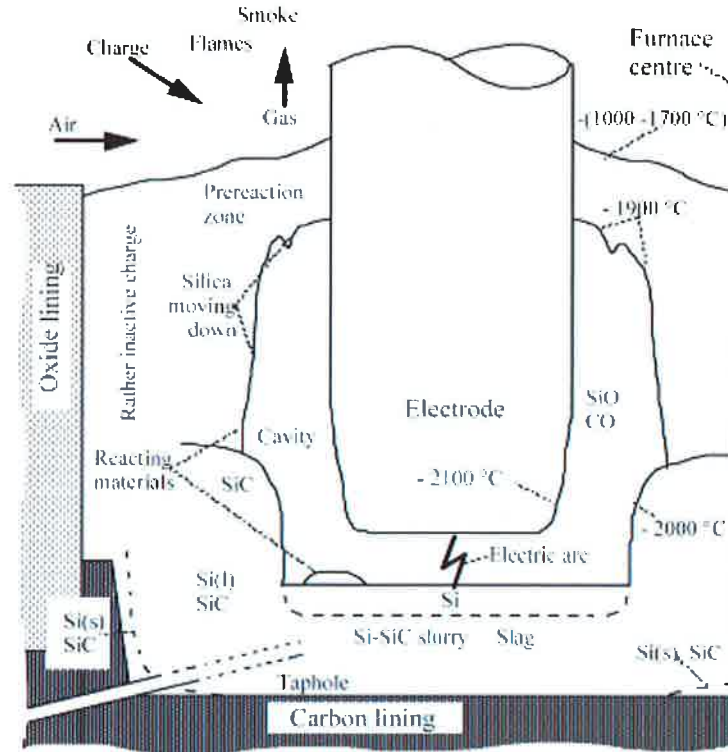
Silisium og ferrosilisium produseres ved en karbotermisk reduksjon [1] av silisiumoksid og eventuell jernoksid:



Proessen, som vist i Figur 1, kjøres kontinuerlig og bruker følgende råmaterialer: silisiumoksid (SiO_2 : kvarts/kvartsitt), eventuell jernoksid (hæmatitt/magnetitt) og karbon (kull, koks, trekull eller treflis) som smeltes ved hjelp av tilført elektrisk energi i en elektrisk smelteovn. Temperaturen i sonen i og rundt Søderbergelektroden ligger mellom 1900° og 2100°C (Figur 2). Som reaksjonsprodukter tappes flytende metall (silisium eller ferrosilisium) gjennom tappehullet i bunn av ovnen. I tillegg produseres betydelig mengder av mikrosilika (amorf SiO_2) i filteranlegget som vist i Figur 1.



Figur 1: Prinsippskisse av et smelteverk for produksjon av silisium eller ferrosilisium og silica (amorf SiO_2). Etter Myrhaug og Tveit [1].



Figur 2: Prinsipp skisse av reaksjonssonen i en silisium smelteovn. Etter Myrhaug og Tveit [1].

Gassformig SiO og CO som oppstår i smeltesonen, stiger opp og oksyderes til SiO₂ og CO₂. Disse store mengdene av CO₂ og SiO₂-støv går gjennom et varmeveksleranlegg (bare i noen anlegg) og et filteranlegg hvor man samler opp betydelige mengder mikrosilika.

2.2 "De novo" dannelse av klororganiske forbindelser

Når det gjelder dannelse av klororganiske forbindelser, skiller man mellom to forskjellige prosesser:

1. "precursor" dannelse med utgangspunkt i allerede klorerte organiske forbindelser (såkalte precursor'e) og
2. "de novo" dannelse som starter fra uorganiske klorider eller elementært klor.

Det foreligger ingen informasjon som tyder på at råvarene til silisium- og ferrosilisiumproduksjon kan inneholde vesentlige mengder av klororganiske forbindelser. Ved temperaturene og oppholdstiden som beskrevet i kapittel 2.1 vil eventuelle klororganiske forurensninger raskt brytes ned til uorganisk karbon og klor. Derfor vil bare "de novo" dannelse diskuteres videre her.

En "de novo" dannelse av klororganiske forbindelser som HCB, PCB, PCDD/F eller andre tilsvarende forbindelser kan skje når følgende forutsetninger er oppfylt [2]:

1. Tilstedeværelse av karbon (elementært eller organisk)
2. Tilstedeværelse av klorid
3. Tilstedeværelse av kopper eller andre katalytiske metaller
4. Oksidative forhold
5. Riktig temperatur
6. Tilstrekkelig oppholdstid

Typiske prosesser er:

1. Termiske prosesser slik som vedfyring, avfallsforbrenning eller bruk av forbrenningsmotorer;
2. Elektrokjemiske reaksjoner hvor karbon og klor kommer i kontakt slik vi har ved kloralkali elektrolyse og andre elektrolyseprosesser med karbon og klor tilstede (Mg- og Ni-produksjon).

Når det gjelder termiske prosesser, er det som regel en direkte sammenheng mellom klorkonsentrasjon og mengde klororganiske forbindelser som oppstår. Et godt eksempel er utslipp fra biltrafikk som tidligere var en betydelig kilde for PCDD/F. Med utfasing av bly sank samtidig klorinnholdet i bensin (klorholdige "scavangere" for fjerning av blyavleiringer i motoren) slik at bensindrevne motorer nå er en ubetydelig kilde for PCDD/F.

Termiske "de novo" prosesser er kompliserte kjemiske prosesser som går over mange reaksjonstrinn. Det er blitt forsket mye på dette spesielt når det gjelder forbrenningsprosesser. Siden det er mange forskjellige parametre som har innvirkning på "de novo" dannelsen, har man ofte sett noen uklare eller til og med motstridene resultater, men det er nå ingen tvil om at reaksjoner som likner på Deacon-prosess er vesentlig forutsetninger for dannelsen av PCDD/F og andre klororganiske forbindelser.

Deacon-prosessen beskriver egentlig den katalytiske framstilling av Cl₂ (klogass) med utgangspunkt i HCl og O₂ og man antar at "de novo" dannelse av klorerte organiske forbindelser går via denne prosessen eller andre nær beslektete prosesser som generer elementært klor (Cl₂), klor bundet til metaller eller klorrydikaler (Cl·)[3]:



Disse prosessene er avhengig både av termodynamikk og kinetikk: ved høye temperaturer ligger likevekten på venstre side, mens ved romtemperatur ligger den egentlig på høyre side. Reaksjonen til fri Cl₂ blir imidlertid begrenset av reaksjonshastigheten som er omtrent null ved romtemperatur. Nærvær av kopper eller andre katalytiske metaller øker reaksjonshastigheten, med en optimal temperatur for Cl₂-dannelse rundt 400° – 450° C. Fri Cl₂ eller klorrydikaler er forutsetning for videre reaksjon med organisk karbon som fører til dannelse av klororganiske forbindelser.

Et veldig viktig moment som kan utledes av ovenstående kjemiske ligning er at med underskudd av oksygen ligger likevekt på venstre side og ”de novo” dannelse blir umulig. Muligheten for å snu ”de novo” dannelse under oksygenmangel eller reduktive forhold utnyttes teknisk til katalytisk, reduktiv destruksjon av PCDD/F og andre klororganiske forbindelser [3-4].

2.3 Prinsipper for måling av klororganiske forbindelser

For å måle årlige utslipp av HCB, PCB og PCDD/F fra en hel bransje på best mulig måte, hadde det vært optimalt å foreta kontinuerlige utslippsmålinger ved alle relevante utslippskilder. Dette er dessverre verken teknisk eller økonomisk mulig. Når antatt utslippsmengde er forholdsvis lav, er det akseptert praksis å foreta stikkprøvemålinger på noen utvalgte bedrifter. Den foreskrevne målemetoden er beskrevet i en felles europeisk standard EN1948 (med del 1 prøvetaking, del 2 ekstraksjon og opparbeidelse, del 3 identifisering og kvantifisering og del 4 prøvetaking og analyse av PCDD/F lignende PCB) [5-8].

Prøvetakingen foregår som stikkprøver ved hjelp av en isokinetisk prøvetaker som samler både gass- og partikkelfase på dertil egnete filter og adsorbenter. Prøvetakingsutbytte måles ved å tilsette ^{13}C -merkete standarder på filter/adsorbent før man starter prøvetakingen. Prøvetakeren med filter og adsorbent sendes til et analyselaboratorium som tilsetter flere ^{13}C -merkete standarder, ekstraherer prøven og foretar en kjemisk opparbeidelse for å fjerne forstyrrende matriks. Identifikasjon og kvantifisering gjøres ved hjelp av gasskromatografi koplet til høyopløsende massespektrometri. Ved siden av konsentrasjon av alle analyttene bestemmer man også gjenvinning av de tilsatte ^{13}C -merkete standarder. Gjenvinningstallene er et mål for prøvetakings- og analysekvaliteten. I tillegg til reelle prøver tar man vanligvis også feltblankprøver på samme sted. Disse feltblankprøver gir en viktig indikasjon på hvilket bakgrunnsnivå man har på grunn av forurensninger i omgivelse på prøvetakingsstedet, under transport, gjennom prøvetaker, filter og adsorbent og fra løsemidler og generell labutstyr.

2.4 Måleusikkerhet ved utslippsmålinger

Når det gjelder målinger av utslippsmengde eller miljøkonsentrasjon av et stoff er det mange faktorer som bestemmer usikkerheten i resultatet. Det starter med planlegging av selve målingen, utvalg av prøvetakingslokaliteter, prøvetakingsfrekvens og tidspunktet når prøven tas, type og gjennomføring av prøvetaking, transport og lagring av prøven, kjemisk analyse og databehandling og helt til slutt interpretasjon og vurdering av resultatet. Å foreta en kvantifisering av usikkerheten for alle parametre som nevnt her, er ekstremt vanskelig, trolig ikke praktisk mulig. Det skal allikevel gjøres ett forsøk på å belyse relevans av alle faktorer på en kvalitativ måte og også diskutere de kvantifiserbare ”del” usikkerheter.

Et viktig spørsmål er hvor representativ en prøve er for et gitt tidsrom og for et bestemt anlegg. Ut fra et kost/nytte aspekt tas kun noen få prøver over korte tidsperioder fra fire til maksimalt 12 timer, mens resultatet skal være representativt for utslippet i løpet av et helt år. For utslippskilder med stor

variasjon i driftsparametre kan dette gi store utslag. Resultatene fra målingene av klororganiske forbindelser gir et øyeblikksbilde. Det totale utslippet over et lengre tidsrom er derfor kun et estimat.

Faktorer som styrer usikkerhet ved prøvetaking er

1. Representativitet av prøvetakingen. For eksempel plassering av prøvetakingssonden i avgasstrømmen. En avgasstrøm i en pipe er ikke homogen over hele tverrsnittet. Det er høyest hastighet i midten av røret. Partikkelkonsentrasjonen er avhengig av strømningsforhold. Hele bildet blir adskillig mer komplisert når det gjelder diffuse utslipp av gass og partikler.
2. Gjennombrudd av stoffer i prøvetakeren (100 % prøvetakingsutbytte).
3. Usikkerhet i volummåling for total avgasstrøm og i volummåling i prøvetakeren.
4. Renhet av prøvetaker og adsorpsjon av stoffene i prøvetakingsutstyret.
5. Nedbrytning av stoffene under transport og lagring.

Faktorer som styrer usikkerhet ved kjemisk analyse er:

1. Tap ved ekstraksjon og prøveoppbevaring
2. Interferens av andre stoffer
3. Kontaminering av prøven
4. Riktighet av de analytiske standardene
5. Nøyaktighet av instrumentell kvantifisering

Det finns forskjellige måter å estimere måleusikkerheten på. Ved steg-for-steg metoden identifiserer man alle usikkerhetskilder og prøver å estimere eller helst kvantifisere usikkerheten i disse. En annen måte som er veldig utbredt for kjemiske analyser er å gjennomføre en interkalibreringsstudie. Begge metoder kommer fram til omtrent samme resultatet som er gjengitt i Tabell 1.

Tabell 1: Total måleusikkerhet i % (95 % konfidensiell intervall) for prøvetaking, kjemisk analyse og kombinasjon av prøvetaking og kjemisk analyse.

Total måleusikkerhet	Prøvetaking ¹	Kjemisk analyse ²	Prøvetaking + Kjemisk analyse ³
HCB og PCB	30	35	46
PCDD/PCDF	35	35	49

¹: Internt akkrediteringsdokument, DnV, 2011.

²: Internt akkrediteringsdokument, NILU, 2010.

³: $u_{tot} = \sqrt{u_P^2 + u_A^2}$; med u_{tot} : total måleusikkerhet, u_P : usikkerhet i prøvetaking og u_A : analyseusikkerhet.

2.5 Oversikt over norsk utslipp av HCB, PCB og PCDD/F til luft

2.5.1 Generelt

Norge er gjennom ratifisering av Stockholm konvensjonen forpliktet å iverksette tiltak for å redusere og på sikt eliminere utslipp av HCB, PCB og PCDD/F. Som ledd i dette arbeidet har man jobbet med å kartlegge kilder. For utslippet til luft er arbeidet blitt oppsummert som følger:

HCB

Det nasjonale HCB-utslippet i 2003 er anslått til i størrelsesorden 1 kg/år [9]. Det anslås at utslippet i 2010 vil være i samme størrelsesorden. I perioden 1995 - 2003 ble det nasjonale utslippet av HCB redusert med ca 99 %. Nedleggelse av Norsk Hydros magnesiumfabrikk har bidratt mest til denne reduksjonen, men strengere utslippskrav for avfallsforbrenningsanlegg (forskrift), og utslippskrav til lukkede ildsteder som installeres i hus (byggeforskrift) samt informasjon til husholdninger om optimale fyringsmåter, har trolig også bidratt til reduserte utslipp av klororganiske forurensninger som HCB, i perioden 1995 - 2003.

PCB

De viktigste kildene for utslipp av PCB er PCB-holdige produkter som fortsatt er i bruk og kasserte PCB-holdige produkter. Disse anslås å være i størrelsesorden 59 kg (2003) og 30 kg (2010) [10]. PCB-utslipp fra andre kilder (industrikilder, forbrenningsanlegg, diffuse kilder etc.) antas å være ubetydelige i forhold. Det anslås at mengde PCB i prosessutslipp fra landbasert industri er i samme størrelsesorden som PCDD/F-utslippene, da de dannes på lignende måte, dvs. cirka 10 – 20 g i 2003. Utslipp av PCB fra forbrenningsanlegg anslås å være i størrelsesorden 1-10 g i 2003. PCB-innhold i prosessutslippene fra olje og gassvirksomheten offshore anslås å være cirka 1 g i 2003. Utslipp av PCB fra diffuse kilder (trafikk, fyring i boliger etc.) anslås å være i størrelsesorden 10-20 g i 2003.

PCDD/F

Statistisk sentralbyrå (SSB) og Klif har publisert følgende oppsummering [11] over registrerte utslipp av PCDD/F i Norge gjennom de siste 20 år (Tabell 2). Dataene baserer seg både på målinger og estimer som baserer seg på mer eller mindre usikre utslippsfaktorer.

Tabell 2: Oppsummering av utslipp av PCDD/F til luft i Norge som g/år.

	1990	1995	2000	2005	2006	2007	2008	2009
PCDD/F, i alt	128	69	34	24	23	23	22	21
Annen gruvedrift - prosessutslipp	51	37	0	0	0	0	0	0
Energiforsyning- stasjonær forbrenning inkludert forbrenning av avfall	13	3	2	1	0	0	0	0
Husholdninger, hovedsalig vedfyring	6	6	7	8	8	7	7	8
Metallindustri - prosessutslipp	34	9	8	4	4	4	3	2
Andre kilder	23	14	17	11	11	11	11	11

2.5.2 Silisium- og ferrosilisiumindustri

En grundig gjennomgang av offentlig tilgjengelig litteratur ved hjelp av de vitenskapelige søkemotorer SciFinder (American Chemical Society) og Web of Knowledge (Thomson og Reuters) viser ingen referanser som kopler utslipp fra silisium- og ferrosilisiumverk mot PCDD/F og andre klororganiske forbindelser. Dette er ingen bevis for at denne industrien ikke har utslipp av disse stoffer, men etter mer enn 20 år av systematisk kartlegging i de fleste industrialiserte land er det lite sannsynlig at en betydelig kilde skulle ha blitt oversett. Det finns med andre ord ingen indikasjon i litteraturen på at verk for produksjon av silisium og ferrosilisium gir vesentlige utslipp av HCB, PCB eller PCDD/F.

3 Resultater og vurderinger

3.1 Utslippsmålinger ved silisium- og ferrosilisiuanlegg

I løpet av det siste året ble det tatt prøver av HCB-, PCB- og PCDD/F utslipp til luft ved fem forskjellige smelteverk som tilhører silisium- og ferrosilisiumindustrien. De komplette resultatene og alle relevante detaljer rundt prøvetaking er gjengitt i seks rapporter [12-17] og er oppsummert i Tabell 3.

Tabell 3: Resultater fra utslippmålinger av HCB, PCB og PCDD/F, konsentrasjoner i ng/m³.

		HCB	PCB-7	Sum PCB	PCDD/F TE(1998)	Utført av	Ref
ELKEM Bjølvefossen							
Ovn 1	09.02.2011	0,21	0,52	2,24	0,0019	DnV/NILU	[14]
	10.02.2011	0,26	0,42	2,24	0,0022	DnV/NILU	[14]
Ovn 5	09.02.2011	0,39	1,07	5,50	0,0021	DnV/NILU	[14]
Feltblank		0,05	0,17	0,85	0,0023	DnV/NILU	[14]
ELKEM Salten							
Ovn 3	28.02.2011	0,72	0,99	3,41	0,00820	DnV/NILU	[12]
Ovn 3	28.02.2011	0,81	0,60	2,12	0,01000	DnV/NILU	[12]
Feltblank		0,17	0,49	1,56	0,00150	DnV/NILU	[12]
ELKEM Solar							
Ovn 11	11.10.2011	0,38	2,30	7,00	0,00307	DnV/NILU	[15]
Ovn 11	12.10.2011	0,45	2,70	12,00	0,00369	DnV/NILU	[15]
Feltblank		0,24	0,73	2,14	0,00363	DnV/NILU	[15]
ELKEM Thamshavn							
Friskorstein	19.05.2010	0,20	0,94	1,90	0,0017	DnV/NILU	[13]
Friskorstein	23.06.2010	0,16	0,48	1,61	0,0016	DnV/NILU	[13]
Tapperøyk	20.05.2010	0,61	1,07	2,63	0,0017	DnV/NILU	[13]
Tapperøyk	23.06.2010	0,29	0,68	2,72	0,0020	DnV/NILU	[13]
Feltblank	19.05.2010	0,13	0,58	1,22	0,0047	DnV/NILU	[13]
Feltblank	23.06.2010	0,07	0,39	1,50	0,0016	DnV/NILU	[13]
Fesil Rana Metall							
Hovedrenseanlegg	12.01.2011	2,70	0,43		0,0016	Molab/AL	[17]
Feltblank	12.01.2011	i.a.	i.a.		0,0008	Molab/AL	[17]
Finnfjord AS							
Ovn 2 Partikulært Urenset avgass ¹	12.01.2011	<4	0,24		0,0031	Molab/AL	[16]
Ovn 2 Gassformig Urenset avgass	12.01.2011	<4	0,50		0,0042	Molab/AL	[16]
Feltblank	12.01.2011	i.a.	i.a.		0,0022	Molab/AL	[16]

¹ Filter måtte skiftes 5 ganger og det kom også partikulært materiale over på XAD-2 adsorbent, dvs. gassfaseprøven.
i.a.: ikke analysert

HCB-konsentrasjonene målt i utslipp ved de forskjellige verk er forbausende like. Det er kun HCB målt ved Rana Metall og Finnfjord som skiller seg fra de andre målingene. HCB-målingen ved Rana Metall er cirka en faktor 10 høyere enn resten, mens det for Finnfjord bare rapporteres som < 4 ng/Nm³, en deteksjonsgrense som er mye høyere enn for de andre målinger. Den høye deteksjonsgrensen, men muligens også det avvikende HCB-resultatet fra Rana, kan forklares med at Molab/ALcontrol valgte å bruke lavoppløsende

massespektrometri (GC/MS) for deteksjon og kvantifisering av HCB. Alle andre målinger både fra Molab/ALcontrol og DnV/NILU er blitt gjennomført med høyopløsende massespektrometri (GC/HRMS). Bruk av GC/HRMS gir vanligvis en lavere deteksjonsgrense og i tillegg er metoden mye mindre utsatt for overestimering som skyldes interfererende forbindelser.

HCB-konsentrasjonene målt ved de andre verkene er som tidligere nevnt temmelig like, og skiller seg ikke vesentlig grad fra konsentrasjonene i de feltblankprøvene som ble tatt samtidig. Også PCB- og PCDD/F konsentrasjonene målt ved de forskjellige anlegg viser seg å være veldig jevn samtidig som de heller ikke skiller seg vesentlig fra feltblankene.

Deteksjonsgrensen som er vist med "<" i Tabell 3 viser kun den analytiske deteksjonsgrensen og tar ikke hensyn til bidraget fra prøvetakingen og feltblankverdiene. Når man tar hensyn til feltblankverdiene, ville deteksjonsgrensen bli betydelig høyere og nesten alle konsentrasjoner av HCB, PCB og PCDD/F ville bli vist som lavere enn deteksjonsgrensen, se Tabell 4. Dette betyr at man med prøvetakings- og måleteknikken som er tilgjengelig og standardisert i dag, ikke kan påvise signifikante utslipp av PCB og PCDD/F til luft.

Tabell 4: Resultater fra utslippsmålinger av HCB, PCB og PCDD/F med deteksjonsgrenser basert på feltblankprøver.

		HCB	PCB-7	Sum PCB	PCDD/F TE(1998)
		ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³
ELKEM Bjølvefossen					
Ovn 1	09.02.2011	<0,8	<2,4	<5,7	<0,015
	10.02.2011	<0,8	<2,4	<5,7	<0,015
Ovn 5	09.02.2011	<0,8	<2,4	<5,7	<0,015
ELKEM Salten					
Ovn 3	28.02.2011	<0,8	<2,4	<5,7	<0,015
Ovn 3	28.02.2011	0,81	<2,4	<5,7	<0,015
ELKEM Solar					
Ovn 11	11.10.2011	<0,8	<2,4	7,00	<0,015
Ovn 11	12.10.2011	<0,8	2,70	12,00	<0,015
ELKEM Thamshavn					
Friskorstein	19.05.2010	<0,8	<2,4	<5,7	<0,015
Friskorstein	23.06.2010	<0,8	<2,4	<5,7	<0,015
Tapperøyk	20.05.2010	<0,8	<2,4	<5,7	<0,015
Tapperøyk	23.06.2010	<0,8	<2,4	<5,7	<0,015
Fesil Rana Metall					
Hovedrenseanlegg	12.01.2011	2,70	<2,4	<5,7	<0,015
Finnfjord AS					
Ovn 2 Partikulært	12.01.2011	<4	<2,4	<5,7	<0,015
Ovn 2 Gassformig	12.01.2011	<4	<2,4	<5,7	<0,015

3.2 Resultater fra målinger av uteluft

Det er ikke blitt gjennomført målinger av HCB, PCB og PCDD/F i omgivelsesluft rundt verkene. En sammenligning av utslippkonsentrasjoner fra verkene som er vist i kapittel 3.1, med det som ”vanligvis” finnes i omgivelsesluft må derfor baseres på målinger andre steder. I Tabell 5 vises noen målinger av HCB, PCB og PCDD/F i både byluft og luft fra antatt upåvirkete områder eller bakgrunnsområder.

Tabell 5: Målinger av HCB, PCB og PCDD/F i byluft og luft fra bakgrunnsstasjoner. Konsentrasjoner i ng/m³.

	År	HCB	PCB-7	Sum PCB	PCDD/F TE (1998)	Ref
Byluft						
Oslo	2007	0,07	0,03		0,00003	[18]
Europa	2006	0,02 – 0,12	0,002 – 0,12			[19]
Beijing	2006/2009	0,02 – 0,16	0,02 – 0,12		0,00030	[20]
Great Lakes	2003/2004			0,01 – 0,96		[21]
Bakgrunn						
Birkenes	2010	0,05	0,003		0,000002	[22]
Lista	1992	0,12				[22]
Ny-Ålesund	2010	0,08		0,013		[22]

Prøvetaking av omgivelsesluft eller uteluft foregår etter de samme prinsipper som gjelder for utslippsprøvetaking. Det vil si at man anriker analyttene på filter og adsorbent. Grunnen hvorfor man har lavere deteksjonsgrenser for uteluftprøver sammenlignet med utslippsprøver er at man klarer å ta et mye større prøvolum. Mens man kan akkumulere mellom på 1 til 10 m³ utslippsgasser, er det mulig å akkumulere opp mot 1000 m³ uteluft. Med et større volum synker deteksjonsgrensen, samtidig som bidrag av eventuelle kontamineringer under prøvetaking og analyse blir mindre. Hvis man som et ”worst case” scenario antar at deteksjonsgrensene for utslipp fra silisium- og ferrosilisiumverk som gitt i Tabell 4, er reelle utslippkonsentrasjoner, så ligger disse bare ubetydelig over verdiene man regelmessig måler i urban uteluft.

3.3 Estimert årlig utslipp til luft fra norske silisium- og ferrosilisiumverk

Under de samme ”worst case” forutsetning som i forrige avsnitt, det vil si at deteksjonsgrensene tas som reelle utslippkonsentrasjoner, kan man prøve å beregne eller estimere et maksimalt årlig utslipp for HCB, PCB og PCDD/F. Tabell 6 viser resultatene for alle norske silisium- og ferrosilisiumverk. Som et konservativt estimat antas at alle ovner har en driftstid på 95 % av året.

Tabell 6: Resultater fra utslippsmålinger som vist i Tabell 3 av HCB, PCB og PCDD/F omregnet til årlig utslipp.

	Volumstrøm ¹	Driftstid per år	Årlig volum- strøm	HCB	PCB-7	PCDD/F TE(1998)
	Nm ³ /h	%	Nm ³	g	g	g
ELKEM Bjølvefossen						
BF1	65 000	95 %	5,41E+08	0,22	0,50	0,002
BF5	90 000	95 %	7,49E+08	0,31	0,69	0,003
ELKEM Bremanger						
BS2	111 000	95 %	9,24E+08	0,38	0,85	0,003
BS4	111 000	95 %	9,24E+08	0,38	0,85	0,003
BS5	300 000	95 %	2,50E+09	1,02	2,31	0,008
ELKEM Salten						
Ovn 1	310 000	95 %	2,58E+09	1,05	2,38	0,009
Ovn 2	340 000	95 %	2,83E+09	1,15	2,62	0,010
Ovn 3	460 000	95 %	3,83E+09	1,56	3,54	0,013
ELKEM Solar						
ES11	250 000	95 %	2,08E+09	0,85	1,92	0,007
ELKEM Thamshavn						
TV1+2	320 000	95 %	2,66E+09	1,08	2,46	0,009
Fesil Rana Metall						
Hovedrenseanlegg	442 000	95 %	3,68E+09	1,50	3,40	0,012
Finnfjord AS						
Ovn 1	90 000	95 %	7,49E+08	0,31	0,69	0,003
Ovn 2	182 000	95 %	1,51E+09	0,62	1,40	0,005
Ovn 3	235 000	95 %	1,96E+09	0,80	1,81	0,007
Wacker Holla Metall						
Ovn 1	240 000	95 %	2,00E+09	0,81	1,85	0,007
Ovn 2	210 000	95 %	1,75E+09	0,71	1,62	0,006
Ovn 3	180 000	95 %	1,50E+09	0,61	1,38	0,005
Ovn 4	250 000	95 %	2,08E+09	0,85	1,92	0,007
Sum						
Si og FeSi verk	4 186 000	95 %	3,48E+10	14	31	0,11
Norges totalutslipp				1 000	30 000	21
Andel Si/FeSi verk				1,4 %	0,1 %	0,6 %

¹ Volumstrøm i Nm³/h som rapportert av ELKEM, Finnfjord AS og Wacker AS [23-25]

De maksimal tenkelige årlige utslipp av HCB, PCB og PCDD/F fra norske silisium- og ferrosilisiumverk estimeres således til å være cirka 14 g, 31 g og 0,11 g. Når man sammenligner disse "worst case" resultater med estimatet for alle utslipp i Norge, henholdsvis 1 kg (HCB), 30 kg (PCB) og 21 g (PCDD/F), så ligger de maksimalt estimerte bidragene fra norske silisium- og ferrosilisiumverk fra en promille til en prosent av dette totalutslippet. Når man tar i betraktning alle faktorer som feltblankverdier, deteksjonsgrenser og måleusikkerheten som er lagt til dette "worst case" scenariet og at de reelle utslippstall høyst sannsynlig er vesentlig lavere enn verdiene oppgitt i Tabell 6, vurderes bidraget fra norsk silisium- og ferrosilisiumproduksjon som ubetydelig.

4 Konklusjoner

Det blir stilt spørsmål til hvorvidt den norske produksjonen av silisium og ferrosilisium bidrar med et nettoutslipp av HCB, PCB og PCDD/F til luft.

En grundig gjennomgang av offentlig tilgjengelig litteratur ved hjelp av de vitenskapelige søkemotorer viser ingen referanser som kopler utslipp fra silisium- og ferrosilisiumverk mot dioksin og andre klororganiske forbindelser. Dette er ikke bevis for at denne industrien ikke har utslipp av disse stoffer, men etter mer enn 20 år av systematisk kartlegging i de fleste industrialiserte land er det lite sannsynlig at en betydelig kilde skulle ha blitt oversett. Det finns med andre ord ingen indikasjon i litteraturen på at verk for produksjon av silisium og ferrosilisium gir vesentlige utslipp av HCB, PCB eller dioksin.

Det foreligger ikke informasjon som tyder på at råvarene til silisium- og ferrosilisiumproduksjon kan inneholde vesentlige mengder av klororganiske forbindelser. Ved de høye temperaturene nede i smelteovn vil eventuelle klororganiske forurensninger brytes raskt ned til uorganisk karbon og klor. Prinsippene og mekanismene for nydannelse eller "de novo" dannelse av HCB, PCB og PCDD/PCDF er blitt studert grundig i de siste 30 år. En analyse av smelteprosessene med tilhørende driftsparametre konkluderer med at en "de novo" dannelse av slike klororganiske stoffer er veldig lite sannsynlig.

Ved et utvalg norske smelteverk for produksjon av silisium og ferrosilisium har man i 2010 og 2011 foretatt utslippsmålinger av HCB, PCB og PCDD/PCDF. Alle de målte konsentrasjonene er veldig lave og har samme størrelsesorden som de samtidig innsamlete feltblankprøvene. Når man baserer beregningen av deteksjonsgrensen på resultatene fra feltblankprøvene, ligger alle målte PCB- og dioksinkonsentrasjonene og de fleste HCB-konsentrasjonene under deteksjonsgrensen. Hvis man antar som et "worst case" scenario at konsentrasjonene ved deteksjonsgrensen virkelig representerer reelle utslippskonsentrasjoner, så vil disse ligge i et konsentrasjonsområde som regelmessig opptrer i urban uteluft.

Et tilsvarende "worst case" scenario for årlig mengde utslipp av HCB, PCB og dioksin fra alle norske smelteverk for produksjon av silisium og ferrosilisium viser henholdsvis cirka 14 g, 31 g og 0,11 g per år. Summen av alle slike utslipp til luft i Norge er estimert til henholdsvis 1 kg (HCB), 30 kg (PCB) og 21 g (dioksin). "Worst case" bidragene fra produksjon av silisium og ferrosilisium ved norske smelteverk er således maksimalt mellom en promille og en prosent av dette totalutslippet, men høyst sannsynlig adskillig lavere. Bidraget vurderes derfor som ubetydelig.

Konklusjonen kan oppsummeres som følger:

1. Det finns ikke indikasjoner på at det dannes HCB, PCB og PCDD/F ved norsk silisium- og ferrosilisiumproduksjon.
2. Utslippskonsentrasjonene er stort sett under deteksjonsgrensen og de antatte verdiene er i samme størrelsesorden som målt i byluft.
3. Eventuelle bidrag er maksimalt en prosent av norsk totalutslipp, trolig mye lavere og vurderes således som ubetydelig.

5 Referanser

1. Myrhaug, E.H. and Tveit, H. (2000) Material balances of trace elements in the ferrosilicon and silicon processes. In: 58th Electric Furnace Conference. Warrendale, PA. pp. 591-604.
2. Stieglitz, L., Jay, K., Hell, K., Wilhelm, J., Polzer, J., and Buekens, A. (2003) Investigation of the formation of polychlorodibenzodioxins /-furans and of other organochlorine compounds in thermal industrial processes. Karlsruhe, Forschungszentrum Karlsruhe in der Helmholtz-Gemeinschaft.
3. Altarawneh, M., Dlugogorski, B.Z., Kennedy, E.M., and Mackie, J.C. (2009) Mechanisms for formation, chlorination, dechlorination and destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs). *Prog. Energy Combust. Sci.*, 35, 245-274.
4. Weber, R., Takasuga, T., Nagai, K., Shiraishi, H., Sakurai, T., Matuda, T., and Hiraoka, M. (2002) Dechlorination and destruction of PCDD, PCDF and PCB on selected fly ash from municipal waste incineration. *Chemosphere*, 46, 1255-1262.
5. Norsk Standard (2006) Utslipp fra stasjonære kilder - Bestemmelse av massekonsentrasjon av PCDD/PCDF og dioksinligende PCB - Del 1: Prøvetaking. Oslo, Standard Norge. (NS-EN 1948-1:2006).
6. Norsk Standard (2006) Utslipp fra stasjonære kilder - Bestemmelse av massekonsentrasjon av PCDD/PCDF og dioksinligende PCB - Del 2: Ekstraksjon og opparbeidelse. Oslo, Standard Norge. (NS-EN 1948-2:2006).
7. Norsk Standard (2006) Utslipp fra stasjonære kilder - Bestemmelse av massekonsentrasjon av PCDD/PCDF og dioksinligende PCB - Del 3: Identifisering og kvantifisering. Oslo, Standard Norge. (NS-EN 1948-3:2006).
8. Norsk Standard (2010) Utslipp fra stasjonære kilder - Bestemmelse av massekonsentrasjon av PCDD/PCDF og dioksinligende PCB - Del 4: Prøvetaking og analyse av dioksinligende PCB. Oslo, Standard Norge. (NS-EN1948-4:2010).
9. Miljøverndepartementet (2011) Norsk implementeringsplan for Stockholm-konvensjonen om persistente organiske miljøgifter (POPs). URL: <http://www.pops.int/documents/implementation/nips/submissions/Norway.pdf> [lastet ned 11.11.2011].
10. Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J.M., and Jones, K.C. (2007) Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners - A mass balance approach-3. An update. *Sci. Total Environ.*, 377, 296-307.
11. SSB (2011) Utslipp til luft av miljøgifter. URL: <http://www.ssb.no/emner/01/04/10/milgiftfn/tab-2011-02-11-01.html> [lastet ned 11.11.2011].
12. Magerøy, Ø. (2011) Elkem Salten; Måling av PCB/HCB og PCDD/PCDF til luft; Februar-2011. Høvik, Det Norske Veritas. (Rapport Nr. 2011-3187).
13. Magerøy, Ø. (2010) Elkem Thamshavn; Måling av PCB/HCB og PCDD/PCDF til luft; Mai/Juni-2010. Høvik, Det Norske Veritas. (Rapport Nr. 2010-3447).

14. Magerøy, Ø. (2011) Elkem Bjølvfossen; Måling av PCB/HCB og PCDD/PCDF til luft; Februar-2011. Høvik, Det Norske Veritas. (Rapport Nr. 2011-3148).
15. Magerøy, Ø. (2012) Elkem Solar AS; Utslippsmålinger av Dioksin, PCB, HCB PAH; Februar-2012. Høvik, Det Norske Veritas. (Rapport Nr. 3012-3056).
16. Hunnes, E.G. (2011) Utslippsmåling av PCDD/PCDF, PCB, HCB og PAH16 ved Finnfjord. Mo i Rana, Molab. (Rapport 40657).
17. Hunnes, E.G. (2011) Utslippsmåling av PCDD/PCDF, PCB og HCB ved Fesil Rana Metall. Mo i Rana, Molab. (Rapport 40386).
18. Schlabach, M., Tønnesen, D. (2008) Urban background levels of dioxin and PCB in Oslo. Kjeller (NILU OR 81/2008) (Statens forurensningstilsyn TA-2453/2008).
19. Halse, A.K., Schlabach, M., Eckhardt, S., Sweetman, A., Jones, K.C., and Breivik, K. (2011) Spatial variability of POPs in European background air. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 1549-1564.
20. Li, Y.M., Jiang, G.B., Wang, Y.W., Cai, Z.W., and Zhang, Q.H. (2008) Concentrations, profiles and gas-particle partitioning of polychlorinated dibenzop-dioxins and dibenzofurans in the ambient air of Beijing, China. *Atmos. Environ.*, 42, 2037-2047.
21. Gouin, T., Harner, T., Blanchard, P., and Mackay, D. (2005) Passive and active air samplers as complementary methods for investigating persistent organic pollutants in the Great Lakes basin. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 9115-9122.
22. Aas, W., Solberg, S., Manø, S., and Yttri, K.E. (2011) Overvåking av langtransportert forurenset luft og nedbør. Atmosfærisk tilførsel, 2010. Kjeller (NILU OR 29/2011) (Statlig program for forurensningsovervåking 1099/2011. TA-2812/2011).
23. Pers. meddelelse 2011: Fjelldal, J.C., Avgassvolumstrøm Smelteverksovner.
24. Pers. meddelelse 2011: Steinmo, J., Avgassvolumstrøm Smelteverksovner.
25. Pers. meddelelse 2012: Hansen, H.P., Avgassvolumstrøm Smelteverksovner.

RAPPORTTYPE OR	RAPPORT NR. OR 66/2011	ISBN: 978-82-425-2460-7 (trykt) 978-82-425-2461-4 (elektronisk)	
DATO	ANSV. SIGN. 	ANT. SIDER 18	PRIS NOK 150,-
TITTEL Kartlegging av mulige utslipp av HCB, PCB og PCDD/F til luft En vurdering av norske silisium- og ferrosilisiumverk		PROSJEKTLEDER Martin Schlabach	
		NILU PROSJEKT NR. O-111089	
FORFATTER(E) Martin Schlabach		TILGJENGELIGHET * A	
		OPPDRAUGSGIVERS REF.	
KVALITETSSIKRER:			
OPPDRAUGSGIVER Silisium- og ferrosilisiumindustriens Forskningsforening			
STIKKORD Miljøgifter	PCB	PCDD/PCDF	
REFERAT NILU har på oppdrag av Silisium- og ferrosilisiumindustriens forskningsforening (FFF) foretatt en vurdering av mulige utslipp av HCB, PCB og PCDD/F til luft fra silisium- og ferrosilisiumverkene i Norge. Rapporten konkluderer med at smelteprosessene trolig ikke fører til en "de novo" dannelse av slike klororganiske stoffer. Den oppsummerer alle gjennomførte kontrollmålingene fra smelteverkene og det kan fastslås at "Worst case" bidragene er mellom en promille og en prosent av norsk totalutslipp og dermed ubetydelig.			
TITLE Survey on possible source of HCB, PCB, and PCDD/F emission to air An expert assessment of the Norwegian silicon and ferrosilicon production			
ABSTRACT On behalf of the Norwegian Ferroalloy Producers Research Association (FFF) NILU has assessed possible airborne emissions of HCB, PCB, and PCDD/F from Norwegian silicon and ferrosilicon production. The report concludes with that the Norwegian silicon and ferrosilicon melting process does most certainly not lead to a "de novo" formation of organochlorines. The report summaries all performed emission measurements. It states that, even in worst case, the annual contribution from Norwegian silicon and ferrosilicon production does not exceed one percent of the total annual load. Thus the contribution is regarded as negligible.			

* Kategorier

A	Åpen – kan bestilles fra NILU
B	Begrenset distribusjon
C	Kan ikke utleveres

