

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING
BLINDERN

O-129/72

UNDERSØKELSE AV AVLØPSVANN
FRA
RAUFOSS AMMUNISJONSFABRIKKER
Avdeling for spesialmetaller
Fall Søndre Land

Saksbehandler: Cand.real. Einar Lagset
Rapporten avsluttet: 22. oktober 1973

1. FORORD

Da A/S Raufoss ammunisjonsfabrikker etablerte sin avdeling for spesialmetaller på Fall, ble det i utslippstillatelsen betinget en undersøkelse av avløpsvannet under innkjøringsperioden. Denne rapporten beskriver avløpsvannets mengde og kjemiske sammensetning og angir utslippsmengde av hovedkomponentene. Vi takker bedriftens ansatte for god hjelp i forbindelse med gjennomføringen av undersøkelsen. Instrumenteringen ble utført av instrumenttekniker Arne Veidel, Norsk institutt for vannforskning (NIVA).

Brekke, 22. oktober 1973

Einar Lagset

2. INNHOLD

	Side
1. FORORD	2
2. INNHOLD	3
3. SAMMENDRAG	5
4. INNLEDNING	5
5. BEDRIFTENS VIRKSOMHET OG AVLØPSFORHOLD	6
6. UNDERSØKELSER AV AVLØPET	6
6.1 Generelt	6
6.2 Vannføring	7
6.3 Temperatur	7
6.4 Ledningsevne	8
6.5 Fluorid	8
6.6 Nitrat	8
6.7 Fosfat	8
6.8 Tinn og zirkonium	8
7. BEREGNING AV UTSLIPP	8
8. VIDERE ANALYSER	9

TABELLER

Tabell nr.	Side
1. Analyse av prøver fra 16.8.	10
2. Vannforbruk avlest på inntaksvannmåler.	11
3. Analyse av fosfat, nitrat og fluorid.	12
4. Analyse av tinn og zirkonium.	13

FIGURER

Fig. nr. 1. Illustrasjon av surhet (pH), fluorid og ledningsevne i avløpsvannet 16.11.72	14
--	----

3. SAMMENDRAG

På grunnlag av undersøkelser, utført over en uke med antatt normal produksjon, kan følgende konklusjoner trekkes: Bedriften har et lavt forbruk av vann, med midlere utslipp på vel $1\frac{1}{2}$ m³ produksjonsvann pr. time. På grunnlag av råvare- og prosessbetingelser var hovedkomponentene i avløpet antatt å være nitrat, fluorid, fosfat, tinn og zirkonium. Totalutslippene av de enkelte komponenter i løpet av måleuken er beregnet til følgende verdier:

Nitrat	18,6 kg N
Fluorid	5,5 kg F
Fosfat	0,3 kg P
Tinn	6,7 g Sn
Zirkonium	1,7 kg Zr

Utslippene av næringssaltene nitrat og fosfat tilsvarer henholdsvis ca. 200 og ca. 15 personekvivalenter. Høyeste målte verdi av de enkelte komponenter i de innsamlede blandprøver (minst 2 timer) hadde følgende verdier:

Nitrat	420	mg N/l
Fluorid	90	mg F/l
Fosfat	2,2	mg P/l
Tinn	0,13	mg Sn/l
Zirkonium	70	mg Zr/l

Absolutt høyest målte verdi for fluorid var 150 mg F/l.

Avløpsvannet var overveiende surt, med laveste pH verdi ca 1,5 og normal pH verdi under produksjon på mellom 1,5 og 2. Utenom produksjonsperiodene hadde avløpsvannet en pH på 5 - 7. Avløpsvannets ledningsevne var under produksjonsperioden på 12-25 000 μ S/cm. Utenom produksjonsperioden var den ca. 500. Avløpsvannets mengde varierte lite over døgnet.

4. INNLEDNING

NIVA ble i brev av 9. mai 1972 anmodet av Raufoss ammunisjonsfabrikker om et møte for nærmere avtale om analyse av vann fra RA's anlegg på Fall. Etter et møte på Fall den 16. august, ble endelig programforslag oversendt 4. oktober samme år. Undersøkelsen ble utført i uken 14. - 22. november 1972.

Undersøkelsen baserer seg på avlesning av inntaksvannmåler hver dag, morgen og middag, samt kontinuerlig registrering av avløpsvannets mengde ved hjelp av overløp og limnigraf. Videre ble utført kontinuerlig registrering av temperatur, surhet og ledningsevne, samt kontinuerlig registrering av fluorid over visse perioder. Prøvetakingen skjedde ved hjelp av en slangepumpe som hyppig pumpet opp små volum vann. Det ble to dager innsamlet blandprøver over 2 timer, de øvrige dager bare blandprøver fra henholdvis natt- og dagtid. Prøvene ble analysert på fosfat, tinn og zirkonium og til dels også på nitrat og fluorid. Usikkerheten i de beregnede utslippstall er først og fremst avhengig av om produksjonsforholdene i måleuken var representative.

5. BEDRIFTENS VIRKSOMHET OG AVLØPSFORHOLD

Bedriften valser rør for brenselementer til atomreaktorer. Disse er laget av en legering, Zirkalloy, inneholdene zirkon og tinn. Produksjonen er foreløpig ikke stor, men kvalitetskravene til rørene er meget høye. Rørene behandles med fosfatholdige avfettingsmidler og beiseveske inneholdende salpetersyre og flussyre. Vasking og skylling av rørene etter de nevnte prosessene medfører utslipp av nitrat, fosfat, fluorid, zirkon og tinn.

Bedriftens samlede prosessavløp går via et plastkar med innhold ca. 2 m^3 . Derfra renner vannet via en betongkulvert og ut i Fallselven. Vannet renner jevnt hele døgnet i alle skylleprosessene, og avløpsvannets mengde varierer derfor lite over tid.

6. UNDERSØKELSER AV AVLØPET

6.1 Generelt

Undersøkelsen var av en ukes varighet med kontinuerlig oppumping av vann til analyse. 2 dager, henholdsvis 20. og 21. november ble det tatt 2-timers blandprøver i perioden kl. 07.00 - 15.00, som tilsvarte noenlunde produksjonsperioden på denne tiden. De øvrige dagene ble det tatt en prøve på dagtid fra 07.00 om morgenen til 23.00 om kvelden og en nattprøve fra 23.00 om kvelden til 07.00 om morgenen. Alle prøver, i alt 20, ble analysert på tinn, zirkonium og fosfat. Videre ble de fleste prøvene analysert på nitrat og noen enkeltprøver også på fluorid. Det var kontinuerlig registrerende utstyr som registrerte temperatur, ledningsevne og surhet (pH).

Resultatene ble registrert av en flerpunktskriver. Det var for anledningen bygget opp utstyr for kontinuerlig registrering av fluorid i avløpsvannet. Til dette ble det benyttet en Orion ioneselektiv elektrode. Under målingene ble det ved hjelp av en slangepumpe pumpet frem like deler avløpsvann og standard ionestyrke og bufferløsning (TISAB). Disse ble blandet i et spesiallaget kar hvor også den ioneselektive elektroden var montert. Resultatene fra fluoridmålingene ble også registrert av flerpunktskriveren. Registrering av fluorid i avløpsvannet ble bare utført kontinuerlig i tre dager. Da fluorid og nitrat kommer fra samme kilde og var forventet i samme forhold, ville de kontinuerlige registreringene av fluorid også gi verdier for nitrat. Ved sammenlikning mellom enkeltanalyser viste det seg at nitratinholdet var 3-4 ganger innholdet av fluorid, se tabell 3. Som en indikasjon på konsentrasjonsnivået på de enkelte komponentene i avløpet, ble det i forbindelse med møte den 16. august også tatt med prøver for analyse. Det ble der tatt prøve av både inntaksvannet og avløpsvannet. Resultatene er gjengitt i tabell 1. Det viser seg ved sammenlikning med de endelige måleresultatene at den avløpsprøven som der ble tatt var forholdsvis typisk for en vanlig produksjonsdag. Høye verdier for ledningsevne, nitrat og fluorid og svært lav pH var karakteristisk for avløpsvannet.

6.2 Vannforbruk

Resultatene fra avlesning på inntaksvannmåler i perioden 15. -22. november er gjengitt i tabell 2. For dagene 20. og 21. november ble inntaksvannmåleren lest av hver annen time. I tabellen er videre beregnet vannforbruk i m^3 pr. time, samt angitt det totale antall m^3 i hver oppsamlingsperiode for blandprøvene. Målt vannforbruk i m^3 pr. time varierte fra ca. $1-2\frac{1}{2}$. Overveiende lå vannforbruket på nær $1\frac{1}{2} m^3$ pr. time og midlere vannforbruk over perioden var beregnet til $1,56 m^3$ pr. time. Total sum for hele uken blir $260 m^3$. Registrering med limnograf i V-overløp viser tilsvarende forhold, med små endringer i vannføringsmengde i avløpet.

6.3 Temperatur

Typiske forhold for de kontinuerlig registrerte parametre, deriblant også temperatur, er gjengitt i figur 1. På dagtid lå temperaturen i avløpsvannet mellom $15-20^{\circ}$. Den sank om natten, og i week-ender gikk den ned mot inntaksvanntemperaturen, ca. $10^{\circ}C$.

6.4 Ledningsevne

Se figur 1. Ledningsevnen i avløpsvannet varierte mellom 12 og 20 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ med maksimalverdier på 20-25 000. På nattid sank den til ca. 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Da den målte ledningsevne, fluorid og nitrat skyldes samme kilde, var det ventet at konsentrasjonene på disse tre parametre skulle følge hverandre, hvilket fremgår tydelig av figur 1.

6.5 Fluorid

Av tekniske grunner kunne bare konsentrasjoner mellom 30 og 300 mg/l fluorid registreres av flerpunktskriveren. Det kontinuerlig registrerende utstyr kunne måle fra 3-300 mg pr. liter. Direkte avlesninger av instrumentet, utførte kalibreringer og parallelle analyser bekrefter nøyaktigheten på de kontinuerlig registrerte verdiene. Konsentrasjonen av fluorid hadde som ledningsevne og nitrat en til to topper i løpet av dagen med fluoridverdier på 100-150 mg pr. liter. Middelnivå på dagtid var ca. 90 mg pr. liter og på grunn av fortynningseffekter sankt konsentrasjonen til nær 0 på nattid.

6.6 Nitrat

Nitrat ble ikke registrert kontinuerlig, men man kan vente at nivået av nitrat, angitt som mg N/l, var 3-4 ganger innholdet av fluorid. Målt maksimalverdi på 2 timers blandprøver var 420 mg pr. liter. På nattid sank innholdet av nitrat til ca. 3-4 mg pr. liter.

6.7 Fosfat

Innholdet av fosfat i avløpsvannet var hele tiden forholdsvis lavt, med en maksimalverdi på en nattprøve på 2,2 mg P/l.

6.8 Tinn og zirkonium

Innholdet av tinn i prøvene varierte mellom ca. 10-130 mg/l, og zirkonium mellom ca. 100-70 000 $\mu\text{g}/\text{l}$.

7. BEREGNING AV UTSLIPP

Utslippene er beregnet enkelt ut fra målt eller beregnet vannforbruk og målt

konsentrasjon for de enkelte tidsperiodene. Totalutslippet av nitrat ble beregnet for uken å være 18,6 kg, regnet som N. Dette tilsvarer ca. 80 kg 100% på NO_3 eller 140 kg tilsvarende 100 liter kommersiell 65% salpetersyre. Beregnet som personekvivalenter med utslipp av 12 g N pr. person og døgn tilsvarer utslippet 210 personekvivalenter. Totalutslippet for uken var ca. 0,3 kg P eller tilsvarende 1 kg Hfosforsyre (H_3PO_4). Omregnet til personekvivalenter med 3 g P pr. person og døgn tilsvarer utslippet 15 personekvivalenter. Ukens totalutslipp av tinn var 6,7 g og av zirkonium 1,7 kg.

8. VIDERE ANALYSER

Ifølge konsesjonsbetingelsene skulle det også utføres enkle analyser av avløpsvannet to ganger pr. år. Slike kontrollanalyser kan gjøres i form av et hensiktsmessig samarbeid mellom Raufoss ammunisjonsfabrikker og Norsk institutt for vannforskning.

Tabell 1: Analyse av prøver fra 16.8.

		Inntak	Avløp
Surhetsgrad	pH	7,07	1,85
Spes.el.ledn.evne 20°C	µS/cm	41,5	10100
Nitrat + nitritt	mg N/l	0,210	490
Ortofosfat	mg P/l	4	170
Fluorid	mg F/l	< 0,1	94,0
Kalsium	mg Ca/l	5,22	4,0
Magnesium	mg Mg/l	0,59	0,79
Tinn	mg Sn/l	2,5	~ 0

Tabell 2: Vannforbruk avlest på inntaksvannmåler.

Dato	Klokkeslett	Målerstand	Antall timer	Forbruk m ³	Vannføring m ³ /t
15.11.72	0700	16947,9	—	—	
"	1600	16961,7	9	13,8	1,55
16.11.72	0700	17009,1	15	47,4	2,55
"	1600	17018,8	9	9,7	
17.11.72	0700	17037,6	15	18,8	1,18
18.11.72	ca. 1300	17080,2	29	42,6	1,95
20.11.72	0700	17129,4	42	49,2	1,17
"	0900	17131,5	2	2,1	1,05
"	1100	17134,5	2	3,0	1,5
"	1300	17137,6	2	3,1	1,55
"	1500	17141,4	2	3,8	1,9
"	1600	17143,4	1	2,0	
21.11.72	0700	17164,3	15	20,9	1,43
"	0900	17167,8	2	3,5	1,75
"	1100	17173,2	2	5,4	2,70
"	1300	17176,5	2	3,3	1,65
"	1500	17180,4	2	3,9	1,95
"	1600	17181,8	1	1,4	
22.11.72	0700	17208,1	15	26,3	1,13

Tabell 3. Analyse av fosfat, nitrat og fluorid.

	Prøvemerket		Fosfat mg P/l	Nitrat mg N/l	Fluorid mg F/l
1	15/11	7-23	0-5	4,60	1,55
2	15-16/11	23-7	2,9	3,90	
3	16/11	7-23	1,1	220,0	
4	16-17/11	23-7	2,2	7,3	
5	17/11	7-23	1,4	200,0	
6	17-18/11	23-13	1,2	6,9	
7	18-19/11	13-20	0,9	3,4	
8	19-20/11	20-7	1,1	3,9	
9	20/11	7-9	1,1	27,0	8,70
10	20/11	9-11	0,8	420,0	
11	20/11	11-13	0,7	310,0	
12	20/11	13-15	0,6	370,0	90,-
13	20/11	15-23	0,94	105,0	
14	20-21/11	23-7	0,97		
15	21/11	7-9	1,2		
16	21/11	9-11	0,83		
17	21/11	11-13	0,4		
18	21/11	13-15	0,65		
19	21/11	15-23	0,12		
20	21-22/11	23-07	0,055	5,5	1,85

Tabell 4: Analyse av tinn og zirkonium.

Prøve mrk.	Elementer (mg/l)	
	Sn	Zr
07.00 - 23.00 15/11-72	0,02	0,2
23.00 - 15/11 - 07.00 16/11-72	< 0,01	0,1
07.00 - 23.00 16/11-72	0,02	20
23.00 16/11 - 07.00 17/11-72	0,01	0,5
07.00 - 23.00 17/11-72	0,02	15
23.00 17/11 - 13.00 18/11-72	0,02	0,5
13.00 18/11 - 20.00 19/11-72	0,02	0,1
20.00 19/11 - 07.00 20/11-72	0,02	< 0,1
07.00 - 09.00 20/11-72	0,02	2
09.00 - 11.00 20/11-72	0,07	70
11.00 - 13.00 20/11-72	0,04	20
13.00 - 15.00 20/11-72	0,06	20
15.00 - 23.00 20/11-72	0,03	10
23.00 20/11 - 07.00 21/11-72	0,02	5
07.00 - 09.00 21/11-72	0,08	20
09.00 - 11.00 21/11-72	0,13	15
11.00 - 13.00 21/11-72	0,08	15
13.00 - 15.00 21/11-72	0,07	15
15.00 - 23.00 21/11-72	0,04	5
23.00 21/11 - 07.00 22/11-72	≤ 0,01	0,5

Fig.1 Illustrasjon av surhet (pH) —, fluorid —, og ledningsevne - - - i avløpsvannet 16/11-72

