

ANALYSPROGRAM: AVFALLS-, REGN- OCH KYLVATTEN

INTERN KONTROLL

Prov och provtagningssätt	Analys	Anmärkningar
Råvatten som tas från havet, MTV - kontinuerligt samlingsprov som viktats enligt flödet, vilket tas för analys på tisdagar	- temperatur - pH - elektrisk konduktivitet - fasta ämnen - nitratkäte, NO ₃ -N - upplösta: Cr - total: Cr, Ni, Zn	
Processavloppsvatten från neutraliseringsanläggningarna, NL - kontinuerligt samlingsprov som viktats enligt flödet, vilket tas för analys på tisdagar	- pH - fasta ämnen - nitratkäte, NO ₃ -N - upplösta: Cr(VI) - total: Cr, Ni, Fe, Mo	
Processavloppsvatten från varmvalsverket, KUPR - kontinuerligt samlingsprov som viktats enligt flödet, vilket tas för analys på tisdagar	- pH - fasta ämnen - total: Cr, Ni - oljor	
Pumpanläggningen för regn- och kylvatten vid kallvalsverket, P2 - kontinuerligt samlingsprov som viktats enligt flödet, vilket tas för analys på tisdagar	- pH - elektrisk konduktivitet - upplösta: Cr, Ni, Zn - tot. Zn - oljor	
Processavfall från ferrokromverket, YP1 - samlingsprov som viktats enligt tiden, vilket tas för analys på tisdagar	- pH - fasta ämnen - cyanid (CN) - upplösta: Cr, Zn - total: Cr, Ni, Zn, Mo	Cyanid (CN) definieras från engångsprovet, utförs som underleverans
Utgående vatten från sugmuddringsbassängen, YP2 - engångsprov som tas på tisdagar	- temperatur - pH - elektrisk konduktivitet - fasta ämnen - nitratkäte, NO ₃ -N - upplösta: Cr(VI), Cr, Ni, Zn, F - total: Cr, Ni, Zn, Mo	
Ingående avloppsvatten till pumpanläggningen för sanitetsavloppsvatten P6 - dygnssamlingsprov som viktats enligt flödet en gång per månad	- pH - kemisk syreförbrukning: BOD ₇ - kemisk syreförbrukning: COD _{Cr} - totalfosfor, P - totalkväve, N	Utförs som underleverans

EXTERN KONTROLL, DET VILL SÄGA AVLOPPSVATTEN SOM LEDS UT I HAVET

Prov och provtagningssätt	Analys	Anmärkningar
Avlopp, P1 <i>processavfall från ferrokromverket (undantagssituationer)</i> - samlingsprov som viktats enligt flödet, vilket tas för analys på tisdagar	- temperatur - pH - elektrisk konduktivitet - fasta ämnen - nitratkäve, NO ₃ -N - upplösta: Cr, Ni, Zn - total: Cr, Ni, Zn - cyanid, CN	Cyanid (CN) definieras från engångsprovet, utförs som underleverans
Avlopp 3, <i>avloppsvatten från stålverket och regnvatten från stålsnälverket</i> - kontinuerligt samlingsprov som viktats enligt flödet, vilket tas för analys på tisdagar	- temperatur - pH - elektrisk konduktivitet - fasta ämnen - nitratkäve, NO ₃ -N - upplösta: Cr(VI), Cr, Ni, Zn, F - total: Cr, Ni, Zn, Mo - cyanid, CN - oljor	Cyanid (CN) definieras från engångsprovet Varje år beställs toxicitetstester (vartannat år i april och vartannat år i oktober): toxicitetstester SFS-EN ISO 6341, SFS-EN 28692 och SFS-EN ISO 11348 En gång per år definieras därtill den omfattande metallanalysen* inklusive Hg
Avlopp P7, <i>kylvatten för stålsnälverk</i> - kontinuerligt samlingsprov som viktats enligt flödet, vilket tas för analys på tisdagar	- temperatur - pH - elektrisk konduktivitet - fasta ämnen - nitratkäve, NO ₃ -N - upplösta: Cr(VI), Cr, Ni, Zn - total: Cr, Ni, Zn - oljor	En gång per år definieras därtill den omfattande metallanalysen* inklusive Hg

Olja följs dagligen med bassängrunder. Vid oljemisstankar, tas ett prov omgående.

*Omfattande totalanalys: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Se, Si, Sr, Th, Tl, U, V, Zn (utförs som underleverans)

DE STANDARDMETODER SOM ANVÄNDS VID TORNEÅVERKEN'S LABORATORIUM

VATTENANALYS

SFS 3005	Definiering av vattnets alkalitet och aciditet. Potentiometrisk titrering.
SFS 3006	Definiering av klorhalten i vatten. Potentiometrisk titrering.
SFS 3010	Definiering av olja och fett i vatten. Infrarödspektrofotometrisk metod.
SFS 3021	Definiering av pH-värdet i vatten.
SFS 3027	Potentiometrisk definiering av fluorid i vatten.
SFS 3028	Definiering av järn i vatten. Fotometrisk metod.
SFS 3029	Definiering av nitritkväve i vatten.
SFS 3030	Summan av nitrit- och nitratkväve i vatten.
SFS 3036	Definiering av den kemiska syreförbrukningen i vatten (CODMn-värdet eller KMnO ₄ -talet) Oxidation med permanganat.
SFS 5736	Definiering av syralösligt aluminium i vatten. Fotometrisk metod.
SFS-EN 872	Definiering av fasta ämnen i vatten.
SFS 3024	Nefelometrisk definiering av grumlighet i vatten. (Hävd standard)
SFS-EN 27888	Vattenkvaliteten. Definiering av elkonduktiviteten.
SFS-EN ISO 19458	Vattenkvaliteten. Provtagning för mikrobiologisk forskning.
SFS-EN ISO 15587-1	Vattenkvaliteten. Nedbrytning för att definiera vissa grundämnen i vatten. Del 1: Nedbrytning av kungsvatten.
ISO 11885	Water quality-Determination of selected elements by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-OES).
SFS-EN ISO 15586	Definiering av småmetallhalter atomabsorptionsspektrometri med grafitugnsteknik.

SÄLLAN ANVÄNDA STANDARDER

SFS 3003	Definiering av summan av kalcium och magnesium i vatten. Titrimetrisk metod.
SFS 3016	Vattenkvaliteten. Definiering av den sammanlagda mängden koliforma bakterier med membranfiltreringsmetoden.
SFS 3017	Metallhalter i vatten. Atomabsorptionsspektrofotometrisk definiering med flammemetoden. Särskilda anvisningar för natrium och kalium.
SFS 3031	Definiering av kväve i vatten. Peroxidsulfatoxidering. (Hävd standard)
SFS 3032	Definiering av ammoniumkväve i vatten.
SFS 3039	Definiering av totalhalten av cyanid i vatten. Fotometrisk metod. (Hävd standard)
SFS 3040	Definiering av syre som upplösts i vatten. Titrimetrisk metod.
SFS 3041	Definiering av aktivt klor i vatten. Fotometrisk metod.
SFS 5738	Definiering av sulfat i vatten. Nefelometrisk metod.
SFS-EN 1189	Vattenkvaliteten. Definiering av fosfor med den spektrometriska ammoniummolybdatmetoden. (Hävd standard)
SFS-EN 25813	Definiering av syre som upplösts i vatten. Jodometrisk metod.
SFS-EN 25814	Definiering av upplöst syre. Elektrokemisk metod.

MÄTOSÄKERHET I ANALYSMETODERNA

Mätosäkerhet i miljöanalyserna, Kemianalyslaboratoriet

Analys	Metod	Haltintervall	Utvidgad mätosäkerhet	Bedömningssätt för mätosäkerheten
pH	SFS 3021	-	2	STD och SYKE-jämförelseprov
Konduktivitet	SFS-EN 27888	-	3	STD och SYKE-jämförelseprov
Fasta ämnen	SFS-EN 872	2–1000 mg/l	11	STD och SYKE-jämförelseprov
Nitratkväve	SFS 3030	0,01–0,1 mg/l	15	STD och parallella
Nitratkväve	SFS 3030	>0,1 mg/l	6	STD och parallella
Cr6+	Kem 6102	>0,01 mg/l	6	STD och parallella
F	SFS 3027	0,01–0,5 mg/l	14	STD och parallella
F	SFS 3027	>0,5 mg/l	4	STD och parallella
Cl	SFS 3006	>1 mg/l	4	STD och parallella
SO4	SFS 5738	<100 mg/l	13	STD och SYKE-jämförelseprov
Cr lösl.	Kem 6307, ICP JV lösl.	0,01–10 mg/l	15	STD och SYKE-jämförelseprov
Ni lösl.	Kem 6307, ICP JV lösl.	0,01–5 mg/l	11	STD och SYKE-jämförelseprov
Mo lösl.	Kem 6307, ICP JV lösl.	0,01–20 mg/l	9	STD och parallella
Zn lösl.	Kem 6307, ICP JV lösl. Zn	0,01–2 mg/l	9	STD och SYKE-jämförelseprov
Fe lösl.	Kem 6307, ICP JV lösl.	0,01–10 mg/l	6	STD och SYKE-jämförelseprov
Cr lösl.	Kem 6311, ICP Lösliga	0,01–10 mg/l	13	STD och SYKE-jämförelseprov
Ni lösl.	Kem 6311, ICP Lösliga	0,01–5 mg/l	12	STD och SYKE-jämförelseprov
Mo lösl.	Kem 6311, ICP Lösliga	-	-	-
Fe lösl.	Kem 6311, ICP Lösliga	0,01–20 mg/l	6	STD och SYKE-jämförelseprov
Pb lösl.	Kem 6311, ICP Lösliga	0,01–5 mg/l	26	STD och SYKE-jämförelseprov
V lösl.	Kem 6311, ICP Lösliga	0,01–10 mg/l	39	STD och SYKE-jämförelseprov
Mn lösl.	Kem 6311, ICP Lösliga	0,01–20 mg/l	13	STD och SYKE-jämförelseprov
Cd lösl.	Kem 6311, ICP Lösliga	0,01–2,5 mg/l	31	STD och SYKE-jämförelseprov
As lösl.	Kem 6311, ICP Lösliga	0,01–10 mg/l	42	STD och SYKE-jämförelseprov
Cr tot.	Kem 6308, ICP JVMikro	>5 mg/l	4	STD och parallella
Cr tot.	Kem 6308, ICP JVMikro	<0,5 mg/l	18	STD och parallella
Fe tot.	Kem 6308, ICP JVMikro	>0,5 mg/l	5	STD och parallella
Fe tot.	Kem 6308, ICP JVMikro	<0,5 mg/l	9	STD och parallella
Mo tot.	Kem 6308, ICP JVMikro	>0,1 mg/l	5	STD och parallella



Ni tot.	Kem 6308, ICP JVMikro	>0,1 mg/l	7	STD och parallella
Ni tot.	Kem 6308, ICP JVMikro	<0,1 mg/l	14	STD och parallella
Zn tot.	Kem 6308, ICP JVMikro	0,05–0,2 mg/l	22	STD och parallella

EXEMPEL PÅ BEAKTANDE AV MÄTOSÄKERHETEN I UTSLÄPPSBERÄKNINGEN

I tillståndsvillkor II/1 i avloppsvattentillståndet har det föreskrivits att den belastning som leds ut till havet från Torneåverkens olika avlopp sammanräknat, i form av månadsmedelvärden, inte får överstiga följande gränsvärden:

- Fast ämne 400 kg/d
- Nitratkväve 700 kg/d
- Totalkrom 5 kg/d
- Upplöst krom 2 kg/d
- Totalnickel 4 kg/d
- Totalzink 4 kg/d
- Cyanid 4kg/d

Dessutom innehåller samma tillståndsvillkor följande föreskrift:

- “Den med gränsvärdet jämförbara belastningen är den uppmätta belastningen med avdrag för totalsäkerheten, då den uppmätta halten överskrider gränsvärdet.”
- Om mängden fasta ämnen som följer med fabriken råvatten under beräkningsperioden överstiger 300 kg/d, får belastningen av fasta ämnen och den belastning av metaller vilken räknats utifrån denna överskrida gränsvärdet i motsvarande omfattning.”

Vad gäller bägge avlopp (P3 och P7) räknas den belastning som är jämförbar med gränsvärdet [kg/d] på följande sätt utifrån enskilda mätvärden. Avloppets med gränsvärdet jämförbara belastning [kg/d] är det viktade medelvärdet av den med gränsvärdet jämförbara belastning som definierats utifrån veckosamlingsproverna under en beräkningsperiod på en månad.

Den med gränsvärdet för veckosamlingsprovet jämförbara belastningen är den samma som den uppmätta belastningen, då den uppmätta belastningen i provet underskrider det gränsvärde som definierats i avloppsvattentillståndet, till exempel 5 kg/d för totalkrom. Om den uppmätta belastningen i provet överskrider gränsvärdet, fås den med gränsvärdet jämförbara belastningen i provet genom att från den uppmätta belastningen minska mätningens totalosäkerhet.

Den med gränsvärdet i avloppstillståndet (tillståndsvillkor II/1) jämförbara belastning som leds ut från Torneåverken till havet [kg/d] är summan av den med gränsvärdet jämförbara belastningen av avloppen under beräkningsperioden.

I följande exempel 1 har det vad gäller kromdefiniering illustrerats hur den totala osäkerheten beaktas då den uppmätta belastningen jämförs med gränsvärdet. De numeriska tal som använts i exemplet är fiktiva. I exempel 2 och 3 har man på motsvarande sätt granskat hur förhöjda mängder av fasta ämnen och metaller i havsvatten beaktas i beräkningen.

Exempel 1. Den kromhalt (7,5 kg/d) som uppmätts vid ett veckosamlingsprov från P7-avloppet i september är högre än det gränsvärde på 5 kg/d som definierats i avloppsvattentillståndet. Också i ett veckosamlingsprov från avloppet P3 är krombelastningen förhöjd. Den belastning som är jämförbar med gränsvärdet enligt tillståndsvillkor II/1 i avloppsvattentillståndet för Torneåverken räknas.

Den belastning som är jämförbar med gränsvärdet för P7-avloppet räknas enligt följande:

Tabell 1. Uppmätt och med gränsvärdet jämförbar belastning från veckosamlingsproverna i P7-avloppet

	1-7.9. 6 d	7-14.9. 7 d	14-21.9. 7 d	21-28.9. 7 d	28-30.9. 3 d
Uppmätt belastning Cr [kg/d]	0,81	7,5	0	0	1,9
Med gränsvärdet jämförbar belastning Cr [kg/d]	0,81	6,4 (=0,85*7,5)	0	0	1,9

Det förmodas att totalosäkerheten för kromdefinieringen är 15 %. I så fall avdras 15 % från den belastning som mätts under veckosamlingsprovet 7-14.9, då en belastning som är jämförbar med gränsvärdet fås för provet i fråga. Totalosäkerheterna i definieringen av avloppsvatten har presenterats på samlat sätt i bilaga 4. Den belastning som är jämförbar med det genomsnittliga gränsvärdet för P7-avloppet är det viktade medelvärde av enskilda belastningar som är jämförbara med gränsvärdet, vilka räknats enligt dygn.

Den belastning som är jämförbar med gränsvärdet för P7-avloppet i september:

$$Cr_{P7 \text{ september}} [\text{kg/d}] = (0,81 \cdot 6) + (6,4 \cdot 7) + (0 \cdot 7) + (0 \cdot 7) + (1,9 \cdot 3) / (6 + 7 + 7 + 7 + 3) = 1,8 \text{ kg/d}$$

Tabell 2 visar motsvarande belastningsvärden för P3-avloppet:

Tabell 2. Uppmätt och med gränsvärdet jämförbar belastning från veckosamlingsproverna i P3-avloppet

	1-7.9. 6 d	7-14.9. 7 d	14-21.9. 7 d	21-28.9. 7 d	28-30.9. 3 d
Uppmätt belastning Cr [kg/d]	1,5	1,6	1,9	1,4	8,3
Med gränsvärdet jämförbar belastning Cr [kg/d]	1,5	1,6	1,9	1,4	7,1 (=0,85*8,3)

Den belastning som är jämförbar med gränsvärdet för P3-avloppet i september:

$$Cr_{P3 \text{ september}} [\text{kg/d}] = (1,5 \cdot 6) + (1,6 \cdot 7) + (1,9 \cdot 7) + (1,4 \cdot 7) + (7,1 \cdot 3) / (6 + 7 + 7 + 7 + 3) = 2,2 \text{ kg/d}$$

Den **totalbelastning som är jämförbar med gränsvärdet** i tillståndsvillkor II/1 i avloppsvattentillståndet för Torneåverken är summan av den med gränsvärdet för avlopp jämförbara belastningen:

$$Cr_{\text{Torneåverken september}} [\text{kg/d}] = Cr_{P7 \text{ september}} + Cr_{P3 \text{ september}} = 1,8 \text{ kg/d} + 2,2 \text{ kg/d} = 4 \text{ kg/d}$$

Exempel 2. I juni finns det förhöjda mängder fasta ämnen i det havsvatten som tagits till verket (> 300 kg/d). Nedan granskas hur den höga mängden fasta ämnen i havsvattnet beaktas då man räknar förhållandet mellan den belastning som leds ut i havet och det undantagsfall som tillåts i tillståndsvillkor II/1 i avloppsvattentillståndet.

Mängden fasta ämnen i havsvattnet är förenlig med tabell 3.

Tabell 3. Uppmätt mängd fasta ämnen i veckosamlingsproverna från havsvatten i juni

	1-8.6. 7 d	8-15.6. 7 d	15-22.6. 7 d	22-29.6. 7 d	29-30.6. 2 d
Uppmätta fasta ämnen [kg/d]	190	565	700	140	180

Den genomsnittliga mängden fasta ämnen i havsvatten i juni:

$$\text{Fasta ämnen}_{\text{havsvattenjuni}} [\text{kg/d}] = (190 \cdot 7) + (565 \cdot 7) + (700 \cdot 7) + (140 \cdot 7) + (180 \cdot 2) / (6 + 7 + 7 + 7 + 2) = 385 \text{ kg/d}$$

enligt avloppsvattentillståndet får, då den mängd fasta ämnen som följer med havsvattnet överstiger 300 kg/d, den totalbelastning som leds ut i havet överskrida gränsvärdet i motsvarande mängd. I detta exempel får totalbelastningen i havet överstigas med 385 kg/d – 300 kg/d = 85 kg/d.

Det förmodas att den totalbelastning av fasta ämnen av Torneåverken vilken leds ut i havet (med beaktande av totalosäkerheten) under samma period är 450 kg/d. I så fall får den med gränsvärdet jämförbara belastningen av fasta ämnen vilken ska ledas ut i havet, i enlighet med avloppsvattentillståndet, vara 400 kg/d + 85 kg/d = 485 kg/d. I detta exempel är den belastning som leds ut i havet följaktligen förenlig med avloppsvattentillståndet.

Nedan följer en granskning av hur förhöjda mängder av fasta ämnen i havsvatten påverkar också beräkningen av metallbelastningen (totalkrom, totalnickel och totalzink).

Normalnivån för den metallmängd i havsvatten som tas till fabriken definieras utifrån den långvariga kvalitetsuppföljningen av havsvatten. Den genomsnittliga metallbelastningsnivån i havsvatten åren 2000–2009 (år 2006 har lämnats bort från granskningen, då kvaliteten på det havsvatten som tas till fabriken på grund av de stora muddringsarbetena i havsområdet avviker från det normala) är den följande:

- Totalkrom 0,61 kg/d
- Totalnickel 0,38 kg/d
- Totalzink 0,32 kg/d

När metallmängderna i havsvattnet överstiger normalnivån i fråga, får den metallbelastning som leds ut i havet från fabriken vad gäller varje komponent överstiga gränsvärdet i tillståndsvillkor II/1 i vattentillståndet med en motsvarande mängd.



Exempel 3. I det havsvatten som tas till fabriken i juni finns det förutom den förhöjda mängden fasta ämnen förhöjda metallmängder vad gäller krom (>0,61 kg/d) och (>0,38 kg/d) nickel. Tabellerna 4 och 5 innehåller krom- och nickelhalterna i havsvatten.

Tabell 4. Uppmätt mängd totalkrom från veckosamlingsproverna från havsvattnet i juni

	1-8.6. 7 d	8-15.6. 7 d	15-22.6. 7 d	22-29.6. 7 d	29-30.6. 2 d
Uppmätt totalkrom [kg/d]	0,15	0,8 (> 0,61)	2,5 (>0,61)	0,22	0,35

Den genomsnittliga mängden totalkrom i havsvatten i juni:

$$\text{Kromi}_{\text{havsvattenjuni}}[\text{kg/d}] = (0,15 \cdot 7) + (0,8 \cdot 7) + (2,5 \cdot 7) + (0,22 \cdot 7) + (0,35 \cdot 2) / (7 + 7 + 7 + 7 + 2) = 0,88 \text{ kg/d}$$

Detta överstiger normalnivån med $0,88 \text{ kg/d} - 0,61 \text{ kg/d} = 0,27 \text{ kg/d}$.

Tabell 5. Uppmätt mängd totalnickel från veckosamlingsproverna från havsvattnet i juni

	1-8.6. 7 d	8-15.6. 7 d	15-22.6. 7 d	22-29.6. 7 d	29-30.6. 2 d
Uppmätt totalnickel [kg/d]	0,08	0,45 (>0,38)	1,2 (>0,38)	0,15	0,15

Den genomsnittliga mängden totalnickel i havsvatten i juni:

$$\text{Nickel}_{\text{havsvattenjuni}}[\text{kg/d}] = (0,08 \cdot 7) + (0,45 \cdot 7) + (1,2 \cdot 7) + (0,15 \cdot 7) + (0,15 \cdot 2) / (7 + 7 + 7 + 7 + 2) = 0,45 \text{ kg/d}$$

Detta överstiger normalnivån med $0,45 \text{ kg/d} - 0,38 \text{ kg/d} = 0,07 \text{ kg/d}$.

Det förmodas att den totalkrombelastning av Torneåverken i havet (mätosäkerhet som är jämförbar med gränsvärdet har beaktats) under samma period är 6 kg/d och nickelbelastningen 4 kg/d. Totalbelastningen av krom som leds ut i havet får vara 0,27 kg/d högre än det gränsvärde på 5 kg/d som fastställts i avloppsvattentillståndet det vill säga **5,3 kg/d**. På motsvarande sätt får totalbelastningen av nickel som leds ut i havet få vara 0,07 kg/d högre än det gränsvärde på 4 kg/d som fastställts i avloppsvattentillståndet det vill säga **4,1 kg/d**.

Vad gäller krom som leds ut i havet skulle belastningen (6 kg/d) överskrida gränsvärdet på 5,3 kg/d, då exceptionellt mycket metallbelastning i jämförelse med normalnivån förekommit i det havsvatten som tas in till fabriken. På motsvarande sätt skulle den belastning som leds ut i havet vad gäller nickel (4 kg/d) befinna sig inom den tillåtna gränsen på 4,1 kg/d, då exceptionellt mycket metallbelastning i jämförelse med normalnivån förekommit i det havsvatten som tas in till fabriken.