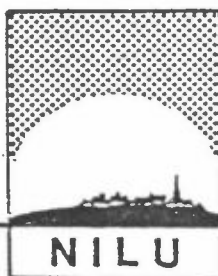


NILU OR : 51/84  
REFERANSE : 0-8116  
DATO : NOVEMBER 1984

## *DISDANNELSE I GRENLAND*

Arne Semb



**NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING**

POSTBOKS 130.- 2001 LILLESTRØM

NILU OR : 51/84  
REFERANSE : 0-8116  
DATO : NOVEMBER 1984

*DISDANNELSE I GRENLAND*

Arne Semb

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING  
POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM  
NORGE

ISBN 82-7247-522-7

## SAMMENDRAG OG KONKLUSJON

---

Utslippene av klor, saltsyre og ammoniakk har størst betydning for dannelsen av synlig dis i Grenland. En reduksjon av disdannelsen vil kunne oppnås først og fremst ved reduksjon av disse utslippene. For å få endringer som vil kunne oppleves som bedring av dissituasjonen vil et eller flere av disse utslippene måtte reduseres med 25-50%.

---

Disdannelsen skyldes små aerosolpartikler som sprer lyset. I Grenland er det, foruten utslipp av faste partikler, også utslipp av gasser som saltsyre ( $\text{HCl}$ ), salpetersyre ( $\text{HNO}_3$ ), ammoniakk ( $\text{NH}_3$ ), svoveldioksid ( $\text{SO}_2$ ) og klor ( $\text{Cl}_2$ ) som har stor betydning for disdannelsen ved at det dannes ammoniumsalter. Dannelsen av ammoniumklorid ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) og ammoniumnitrat ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) er bestemt av mengdeforholdene mellom ammoniakk, saltsyre og salpetersyre og den kjemiske stabilitet av forbindelsene. Ved laboratorieforsøk er det funnet at reaksjonen mellom  $\text{SO}_2$  og  $\text{Cl}_2$  er meget rask i nærvær av ammoniumsalt-aerosoler ved relativ luftfuktighet over 80%.

Disse resultatene er brukt til å lage en beregningsmodell for konsentrasjonen av de ulike ammoniumsaltene, og for den samlede aerosolkonsentrasjonen i røykfanen fra Herøya. Når en tar hensyn til vannopptaket ved relativ luftfuktighet på 85%, skyldes 75% av aerosolkonsentrasjonen ammoniumsulfat, -klorid og -nitrat. De øvrige 25% skyldes utslipp av ulike faste forbindelser fra Herøya. På grunn av forskjellig størrelsesfordeling er ammoniumsaltenes bidrag til lysspredningen over 85%. En sammenligning med utslipp fra andre kilder viser at utslippene fra Herøya representerer en lysspredningsevne som er ca 4 ganger større enn andre utslipp i området.

Beregningsmodellen er brukt til å simulere virkningen av utslippsendringer på aerosoldannelsen. Resultatene viser at ammoniakk og klorutslippene har størst betydning for aerosol-

dannelsen både sommer og vinter. En ensidig reduksjon av ammoniakk-utslippene vil imidlertid øke konsentrasjonen av gassformig saltsyre og salpetersyre i luften. Virkningen av utslippsendringer er avhengig av måten utslippene spres og blandes på. Utslippsendringer på 25-50% av de nevnte komponentene ventes likevel å kunne endre aerosolkonsentrasjoner og lysspredning i dis-situasjoner med fra 15 til 25%. Dette er endringer som trolig vil oppleves som bedring av luftkvaliteten.

Målinger av konsentrasjonene av de aktuelle ammoniumsaltene i luft ved oppsamling på filter vanskeliggjøres ved at ammoniumklorid og ammoniumnitrat dissosierer og kan forsvinne under prøvetakingen. Når en tar hensyn til slike prøvetakingsfeil er det brukbar sammenheng mellom Kontrollseksjonens målinger, og den beregnede aerosolsammensetningen. Selv om det i den senere tid er kommet nye prøvetakingsmetoder for samtidig bestemmelse av gassformig ammoniakk og ammonium i aerosoler, og for gassformig salpetersyre og nitrat i partikkelfase, er disse metodene ennå ufullkomne. I overvåkingssammenheng anbefales derfor at en isteden satser på å bestemme summen av gassformig og aerosolbundet ammoniakk, saltsyre og salpetersyre ved bruk av impregnerte filter. Målinger av den spesifikke lysspredningskoeffisienten med integrerende nefelometer på Ås og på Klyve har først og fremst verdi ved at det gir et objektivt mål på forekomsten av perioder med liten optisk sikt.

INNHOLDSFORTEGNELSE

	Side
	3
1	7
2	11
3	16
3.1	16
3.2	17
3.3	19
3.4	25
3.5	25
4	28
4.1	28
4.1.1	29
4.2	34
5	35
5.1	35
5.2	45
5.3	51
5.3.1	51
5.3.2	53
5.3.3	55
6	56
6.1	56
6.2	61
7	63



## DISDANNELSE I GRENLAND

### 1 INNLEDNING

Synlig luftforurensning, i form av røyk eller dis, er karakteristisk for mange prosessindustrier med utslipp av mikroskopiske støvpartikler. Sterkest lysspredning i forhold til volumet har partikler med diameter nær bølgelengden for synlig lys - under en tusendels millimeter.

Slike partikler dannes også ved reaksjoner i atmosfæren, blant annet når svoveldioksid oksideres til svovelsyre som sammen med ammoniakk danner ammoniumsulfat. Bortsett fra i spesielle industriområder kommer ammoniakken vesentlig fra jord- og husdyrhold. Ammoniumsulfatpartikler er vist å være hovedårsaken til disdannelse og redusert sikt over større deler av Europa og USA (1-3).

I forbindelse med industriutslipp av ammoniakk og svoveldioksid har det også oppstått lokale dis- og tåkeproblemer, blant annet i Teeside-området i England (4). Optisk sikt ble her satt i sammenheng med konsentrasjonen av ammoniumsulfat i luften og med relativ fuktighet. Relativ fuktighet spiller en stor rolle da ammoniumsulfat tar opp vann ved luftfuktighet over 82%.

I Grenland forekommer tåke og dis forholdsvis hyppig på grunn av de topografiske forhold og de store vannflatene. Utslippene av luftforurensninger fører imidlertid til en markert forsterkning av naturlig dis, både med hensyn til tetthet og hyppighet. Disen oppfattes som et særlig sjenerende problem på godværsdager om sommeren, både ved at den reduserer solinnstrålingen og sikten, og ved at den oppleves som et fremmedelement i luften. Sammen med disen forekommer det ofte sjenerende lukt.



Det typiske for sommersituasjoner med dis er en svak nordlig vind om natten som bringer forurensningene sørover i fjordsystemet. Utpå formiddagen stagnerer luften, og det kan observeres dis sør for Herøya. Etter hvert setter sjøbrisen inn, og disen "skyves" som en front nordover. I denne perioden, som oftest varer under en time, er disen mest merkbar. Utover dagen løses disen opp, blant annet på grunn av økt vindstyrke.

Om vinteren er det ofte svak vind fra nordlig kant. I slike situasjoner observeres disdannelse i områdene sør for Herøya.

Analyser av de små partiklene som forårsaker disdannelse har vist at de vesentlig består av ammoniumsalter av nitrat, klorid og sulfat (5, 6).

NILU fikk i 1981 i oppdrag fra Statens forurensningstilsyn og Norsk Hydro å undersøke aerosol- og disdannelsen i Grenland. Undersøkelsen skulle i første rekke gi en teoretisk beskrivelse av forholdene, men det var forutsatt at de teoretiske beregningene skulle følges av et måleprogram der sammenhengen mellom disdannelse og de ulike likevektsreaksjoner skulle bli nærmere undersøkt. Slike målinger er imidlertid ikke gjort. Grunnen til dette er at det under prosjektet kom fram at reaksjoner med fritt klor ( $\text{Cl}_2$ ) var en viktig faktor i oksidasjonen av  $\text{SO}_2$  og  $\text{NO}_x$ . Disse reaksjonene er derfor blitt gjort til gjenstand for omfattende undersøkelsesundersøkelser.

Det ble vist at disse reaksjonene, og måten utslippene spres og blandes på, har vesentlig betydning for aerosol- og disdannelsen. Et eget måleprogram som skulle belyse forholdene på en tilfredsstillende måte, ville bli svært omfattende og kostbart. Eksisterende måledata fra SFT's løpende overvåkningsmålinger og fra tidligere undersøkelser i området har derfor blitt brukt for å sammenligne de teoretiske beregningene med den faktiske luftforurensningssituasjon.

I denne rapporten er hovedvekten lagt på å beskrive sammenhengen mellom utslipp og disdannelse. Data for utslipp er innhentet fra Norsk Hydro og fra Statens forurensningstilsyn (7).

Både ammoniumnitrat og ammoniumklorid har et betydelig damptrykk ved vanlig temperatur. Klarlegging av likevektene mellom disse saltene og de gassformige dissosiasjonsproduktene og vannopptaket for de ulike saltene ved varierende luftfuktighet og temperatur er derfor viktig for å forstå disdannelsen. Kunnskapen om hvordan disse likevektene påvirker aerosoldannelse er av relativt ny dato, og prosjektet har hatt stor nytte av samarbeidet med blant annet Ying-Hua Lee ved IVL i Göteborg, som var blant de første som gjennomførte detaljerte fysikalsk-kjemiske beregninger for ammonium-saltaerosoler ved varierende relativ fuktighet.

Løseligheten av  $\text{SO}_2$  og  $\text{NO}_2$  i aerosoldråper er ubetydelig ved de konsentrasjoner som er aktuelle. Skal utslippene av disse gassene være av betydning for aerosoldannelsen, må det derfor foregå kjemiske reaksjoner i røykfanen som overfører  $\text{SO}_2$  til sulfat og  $\text{NO}_2$  til salpetersyre. Modellberegninger som tidligere er foretatt har konkludert med at det er liten mulighet for dannelse av fotokjemiske oksidanter i Grenland, på grunn av det store overskudd av nitrogenoksider i forhold til reaktive hydrokarboner (8). Dette stemmer imidlertid ikke med observasjoner av ozon og nitrogenoksider i sjøbriserfronter (9) eller målinger av PAN (10, 11).

De rutinemessige målinger av  $\text{SO}_2$  og sulfat som foretas av SFT's kontrollseksjon i Grenland viser også at det skjer en betydelig oksidasjon av  $\text{SO}_2$  til sulfat i området, særlig i vinterhalvåret.

Disdannelsen er åpenbart også knyttet til spredningsforhold og andre meteorologiske variable. Meteorologiske målinger siden 1977 er tabulert og systematisert av NILU (12). Særlig om sommeren er land-sjøbris-situasjoner framtrædende (9). Om vinteren er fremherskende vindretning fra nord. Sivertsen har undersøkt ved hvilke meteorologiske forhold det observeres dis i Grenland (13). Denne undersøkelsen viste at dis forekommer hyppigst ved svak vind (<2 m/s) kombinert med høy luftfuktighet.

2 UTSLIPP

En samlet oversikt over utslipp til luft i Grenland er gitt i årsrapportene fra Statens forurensningstilsyns kontrollseksjon. Utslippstallene er vesentlig basert på utslippsmålinger utført av bedrifter, og ellers beregnet på grunnlag av forbruk og salg av oljeprodukter o.l.

Tabell 1: Oversikt over utslipp til luft i Skien, Porsgrunn og Bamble i 1980. (tonn pr døgn).

	Svovel- dioksid	Nitrogen- oksider	Ammoniakk	Klor + hydrogen- klorid	Støv	Hydro- karboner
	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub> -N	NH <sub>3</sub> -N	Cl		
Skotfoss Bruk	1.4	0.1				
Union Bruk	1.7	0.2				
Norcem, Dalen	1.8	2.1			1.6	
Porsgrunn Fabr.	1.8	1.6	1.0	1.9	2.9	
Norsk Hydro, Rafnes	0.03	0.8				3.6
Saga						
Petrokjemi	0.03	0.1				4.6
Annen industri	0.7	0.1				
Boligoppvarming	0.8	(0.4)				
Trafikk (land og sjø)	1.0	1.3				6.5
Bruk av maling og lakk						2.5
<b>Totalt 1980</b>	<b>9.3</b>	<b>6.3</b>	<b>1.0</b>	<b>1.9</b>	<b>4.5</b>	<b>17.2</b>
<b>Totalt 1983</b>	<b>6.7</b>	<b>7.3</b>	<b>0.9</b>	<b>0.9</b>	<b>3.8</b>	<b>11.8</b>

En rekke av utslippene er betydelig redusert i perioden 1970-1980. Tabell 1 gir utslipp for 1980, som er valgt som utgangspunkt for de videre beregninger, blant annet fordi dette året ble antatt å være representativt for produksjonen og aktiviteten i området. Utslippene for 1983 er gitt som sammenligningsgrunnlag. Utslippene fra de dominerende bedrifter blir omtalt nærmere i det følgende.

Porsgrunn fabrikker

Utslippene er hovedsakelig knyttet til magnesium- og kunstgjødselproduksjonene. Det er dessuten utslipp av vinylklorid (20 kg/h) fra produksjon av PVC. Tabell 2 viser utslipp fra de enkelte produksjonene. Tallene er basert på målinger utført av Norsk Hydro i 1 og 2 kvartal 1980, og antas å være representative også for 1982. I 1983 er imidlertid magnesiumproduksjonen redusert med ca 50% i forbindelse med ombygging av elektrolyseanlegget. Ombyggingen vil trolig gi reduserte utslipp av klor og saltsyre også når produksjonen starter opp i det nye anlegget. Det er usikkert hvilket nivå utslippene vil ligge på etter dette.

Tabell 2: Sammendrag av utslipp fra Porsgrunn fabrikker 1980.

Produksjon	SO <sub>2</sub> kg <sup>2</sup> /h	HCl+Cl <sub>2</sub> kg Cl/h	NH <sub>3</sub> +NH <sub>4</sub> kg <sup>3</sup> N/h <sup>4</sup>	NO+NO <sub>2</sub> kg N/h <sup>2</sup>	HNO <sub>3</sub> +NO <sub>3</sub> kg N/h <sup>3</sup>	Støv- utslipp kg/h	Støv <2µm %	Sammen- setning av støv
Magnesium	56.1	80	-	-	-	19.6 3.6 6.8 16.2 9.0	15-20 - - 80 -	Dolomitt MgO MgO+C Mg SO <sub>4</sub> <sup>+</sup> MgCl <sub>2</sub> <sup>4</sup> Ukj. <sup>2</sup>
Full- gjødsel	3.0	-	17.0	4.4	12.3	10.4 4.0	5-10 80	Fullgjødsel, Mg SO <sub>4</sub> , KCl K <sup>+</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Urea Salpeter- syre Ammoniakk Dampkjeler Konverter Hjortetakk Kalksal- peter	1.5 3.6		7.9 1.2 5.2 3.8 1.0	26.3 (40.0)		16.2 9.6	80 10	Urea     Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Sum	64.2	80	36.1	70.7	12.3	95.4		

I tabellen er det gjort visse forenklinger når det gjelder å skille mellom utslipp av partikler og gasser som er lett løselige i vann. Dette gjelder spesielt  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  og  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , der utslippene er delvis i form av gasser, og delvis som små aerosoldråper med 50-90% vann.

Utslipp av nitrogenoksider fra dampkjelsentralen er beregnet på grunnlag av oljeforbruk ved hjelp av en standardisert utslippsfaktor. Data for størrelsesfordeling og sammensetning av støvformige utslipp er oppgitt der dette er tilgjengelig.

Data for de enkelte utslipp omfatter også pipehøyde, diameter, temperatur og gassvolum. Det er i alt ca 100 større og mindre utslippspunkter innenfor et område på ca 800x800 m. siden utslippene er prosessavhengige, vil det for enkelte av disse kunne være betydelige variasjoner fra dag til dag. Det forekommer også sporadiske uhellsutslipp av  $\text{NH}_3$ , i forbindelse med driftsforstyrrelse. Disse utslippene vil typisk ha en varighet fra 1/2 til 2 timer. Slike utslipp forekommer anslagsvis 4-6 ganger i løpet av året, og det totale årlige utslipp fra slike uhell blir anslått til under 2 tonn  $\text{NH}_3$ -N.

#### Norcem, Dalen

Støvutslippet fra Norcem består vesentlig av kalsiumkarbonat og silikat. Størrelsesfordelingen av støvet fra den ene sementovnen er bestemt ved utslippsmålinger som er foretatt av Jebens (14). Disse viste at massemediandiameteren er rundt 3  $\mu\text{m}$ . I tillegg slippes det ut  $\text{SO}_2$  og nitrogenoksider som dannes ved forbrenning av fossilt brensel (kull).

### Union Bruk og Skotfos Bruk

Utslippene fra disse treforedlingsbedriftene skyldes bruk av svovelholdig olje og sulfittlut til oppvarming og i noen grad utslipp av SO<sub>2</sub> fra prosesser. Utslippene av SO<sub>2</sub> er redusert til 1.4 t/døgn i 1983 (7).

Gjenvinningen av sulfittlut ved Union har gitt endel luktproblemer på grunn av utslipp av organiske forbindelser, blant annet furfurylaldehyd. Ellers er det store utslipp av vanndamp fra prosessene, ca 50 tonn/time for Union Bruk.

### Statoil Petrokjemii og Norsk Hydro Rafnes

Disse anleggene produserer polyetylen, polypropylen og vinylklorid på grunnlag av våtgass fra Ekofisk. Utslippene av hydrokarboner er basert på målinger utført av NILU (etylen og propylen) og av SFT, Kontrollseksjonen (iso-butan og propan).

I stor utstrekning skyldes utslippene lekkasjer, som er vanskelig å unngå med de mange rør-sammenføyninger og ventiler som det er i slike anlegg. Utslippene kan selvsagt variere betydelig på grunn av dette. Utslippsmålingene har imidlertid ført til bedre kontroll av anlegget med sikte på å redusere utslippene mest mulig.

Tabell 3: Oversikt over målte utslipp (kg/h) fra Statoil og Norsk Hydros petrokjemianlegg i Bamble. Kilde: SFT (7).

	Statoil (Saga)				Etylenfabrikken		
	1980	1981	1982	1983	1979	1981	1983
Etylen	102	77	60	51	104	31.1	19
Propylen	34	37	22	22	48	12.0	8
Etan		0	0	0	42	12.9	8
Propan	43	40	1	3	44	15.1	11
iso-butan	42	4	10	10	-	-	-

### Annen industri og boligoppvarming

Utslippstallene er basert på salg av fyringsolje. I tillegg til  $\text{SO}_2$  og  $\text{NO}_x$  må man regne med et visst utslipp av sot på grunn av ufullstendig forbrenning. Støvutslippene fra elektro-metallurgisk industri (PEA) ble betydelig redusert ved at ovnene ble lukket og produksjonen lagt om i årene 1969-1972. Dette utslippet er idag ca 8 kg/h.

### Trafikk (land og sjø)

Disse utslippstallene er tatt fra Kontrollseksjonens Årsrapport for 1977 og bygger på trafikkteLLinger, salg av bensin og dieselolje, og opplysninger om skipstrafikken. Det er brukt standardiserte emisjonsfaktorer for hydrokarboner og nitrogenoksid.  $\text{SO}_2$ -utslippet er beregnet på grunnlag av svovelinnholdet i dieselolje (0.3% S) og i bunkersolje.

Dieselmotorer er en hovedkilde for sotutslipp og utslippet av partikler fra tyngre dieseldrevne busser og lastebiler er anslått til 1 g/km eller 3 g/l brennstoff (15). Det meste av dette vil være sot, som består av små, agglomererte grafittpartikler med adsorberte høymolekylære hydrokarboner.

### Andre kilder

På global basis kommer langt den største delen av ammoniakkutslippene til atmosfæren fra jord- og husdyrbruk. For Europa har disse utslippene vært anslått til ca 2 millioner tonn på årsbasis. Utslippene av ammoniakk fra jord- og husdyrbruk i Grenlandsområdet er imidlertid ubetydelige i forhold til industriutslippene i dette området.



### 3 LIKEVEKTSREAKSJONER MELLOM GASSER OG AEROSOLER

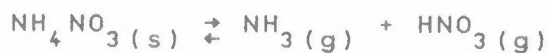
Ammoniumnitrat og ammoniumklorid dannes ved reaksjon mellom gassformig ammoniakk og henholdsvis saltsyre og salpetersyre. Ved oppvarming spaltes saltene i de gassformige produktene, slik at vi har en reversibel likevekt. Når luftfuktigheten blir så stor at saltene tar opp vann, og aerosolpartiklene går over til mikroskopiske dråper, vil likevektene påvirkes også av luftfuktigheten. Disse forholdene har stor betydning for aerosoldannelse og optisk sikt.

#### 3.1 Stabilitet av $\text{NH}_4\text{Cl}$ og $\text{NH}_4\text{NO}_3$

Likevektsreaksjonene kan skrives



og



Ved vanlige temperaturer vil det være likevekt mellom de faste saltene og de gassformige reaksjonsproduktene. Likevektkonstantene kan skrives

$$K_{p(\text{NH}_4\text{Cl})} = p_{\text{HCl}} \cdot p_{\text{NH}_3}$$

$$K_{p(\text{NH}_4\text{NO}_3)} = p_{\text{HNO}_3} \cdot p_{\text{NH}_3}$$

der  $p_{\text{HCl}}$ ,  $p_{\text{NH}_3}$  og  $p_{\text{HNO}_3}$  er partialtrykkene av de respektive gassene.

Ved hjelp av tabulerte termodynamiske konstanter (16-18) kan likevektskonstantene beregnes (19,20)

$$K_{p(\text{NH}_4\text{Cl})} = e^{34.21 - \frac{21280}{T}}$$

$$K_{p(\text{NH}_4\text{NO}_3)} = e^{37.08 - \frac{22400}{T}}$$

der T er absolutt temperatur i grader Kelvin.

Ved 25<sup>0</sup> C blir likevektskonstantene henholdsvis

$$K_{p(\text{NH}_4\text{Cl})} = p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{HCl}} = 71.5 \cdot 10^{-18} \text{ atm}^2 = 71.5 \text{ ppb}^2$$

$$K_{p(\text{NH}_4\text{NO}_3)} = p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{HNO}_3} = 29.9 \cdot 10^{-18} \text{ atm}^2 = 29.9 \text{ ppb}^2$$

### 3.2 Opptak av vann

Relativ fuktighet er definert som forholdet mellom vanndamptrykket (eller konsentrasjonen av vann i luften) og metningstrykket over rent vann ved samme temperatur. Løsninger av salter i vann har lavere vanndamptrykk enn rent vann. En konsekvens av dette er at vannløselige salter tar opp vann når den relative fuktigheten går over en kritisk verdi som er bestemt av løseligheten for dette saltet i vann og den evne saltet har til å sette ned vanndamptrykket. Denne kritiske verdi kalles for deliquescens-punktet.

Relativ fuktighet er gitt ved

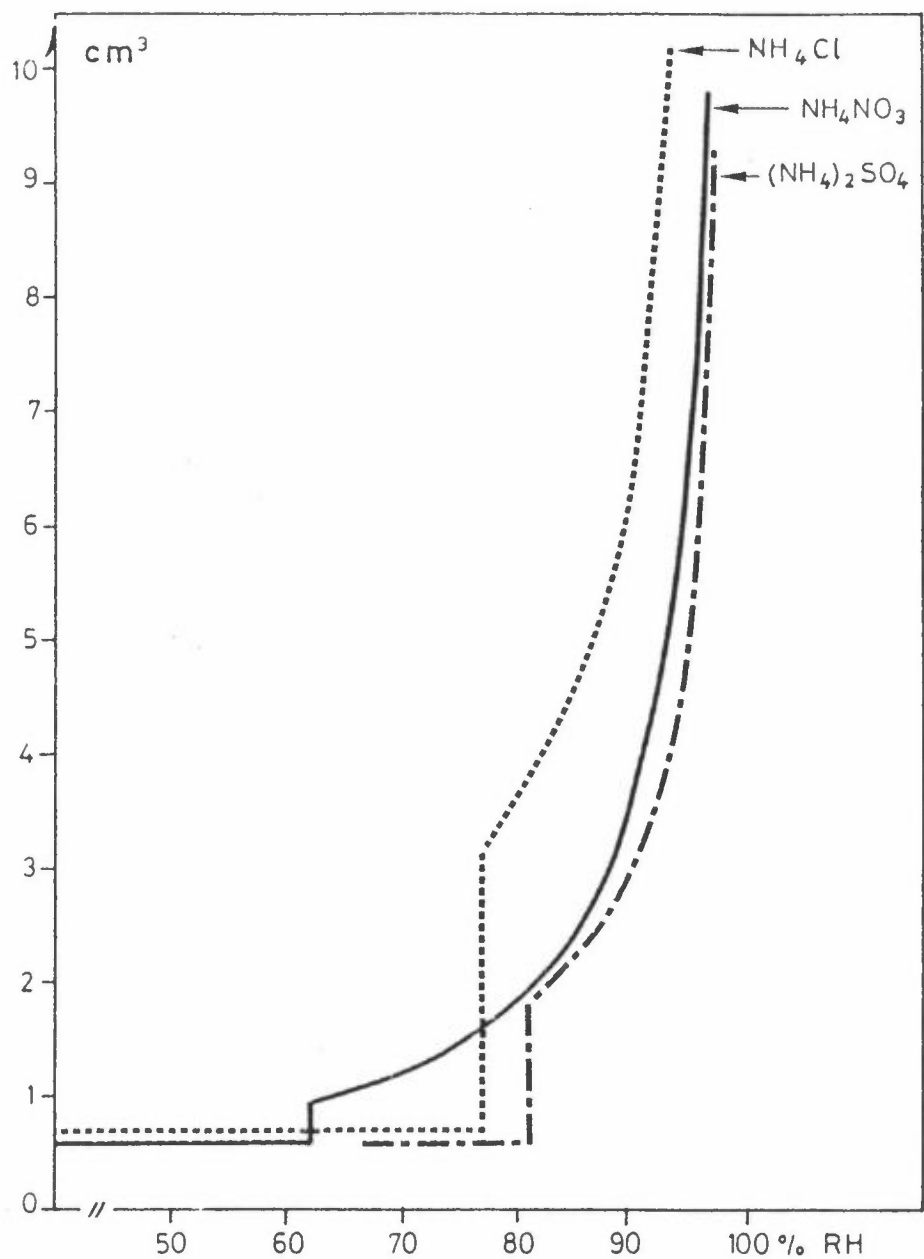
$$(\% \text{ rh}) = 100 \cdot a_w$$

$$- \ln a_w = \frac{v \cdot m \cdot 18.016 \cdot \phi}{1000}$$

der  $a_w$  er aktiviteten av vann i løsningen,  $v$  er antall ioner som stoffet dissosierer i ( $v_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 2$ ),  $m$  er konsentrasjonen i mol/1000 g vann og  $\phi$  er den molale osmotiske koeffisienten.

Robinson og Stokes (21) og Hamer og Wu (22) har tabulert verdier for den molale osmotiske koeffisienten,  $\phi$ , for løsninger av en rekke elektrolytter i vann.

Ved hjelp av disse tabellene kan en regne ut vannopptaket ved økende luftfuktighet. Dersom en i tillegg kjenner tettheten av løsningene som funksjon av molaliteten kan også volumendringen beregnes. Figur 1 viser volumet ved økende relativ fuktighet for saltene  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  og  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .



Figur 1: Volumet av henholdsvis 1 g av saltene ammoniumklorid, ammoniumnitrat og ammoniumsulfat ved økende relativ fuktighet.

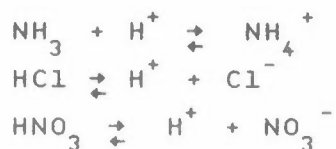
Robinson og Stokes' og Hamer og Wu's tabeller gjelder for løsninger av de rene saltene ved 25<sup>0</sup> C. I en reell situasjon vil aerosol-dråpene oftest bestå av en blanding av ulike saltløsninger. Beregning av vandamptrykket for slike blandinger kan gjøres etter Meissner-Kusik-metoden (22) der en antar at  $\phi$  for de forskjellige komponentene er en funksjon av den totale ionestyrken for blandingen.

Alternativt kan en anta at  $\phi$  er en funksjon bare av  $a_w$ , noe som er spesielt attraktivt ved beregning av aerosolvolum. Dette fører nemlig til at volumet av en blanding av salter ved en gitt relativ fuktighet blir det samme som summen av volumet av de enkelte saltene (24). Begge disse beregningsmetodene er sammenlignet med målinger og overensstemmelsen er stort sett meget god (24, 25).

Den osmotiske koeffisienten er stort sett lite følsom for temperaturendringer. Stelson og Seinfeld (20) har foretatt beregninger av  $a_w$  som funksjon av konsentrasjonen av  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ved 0, 25 og 50<sup>0</sup> C, basert på fortynningsentalpien. Etter disse er konsentrasjonen av  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  i likevekt med luft ved en bestemt relativ fuktighet ca 30% høyere ved 0<sup>0</sup> C enn ved 25<sup>0</sup> C. For  $\text{NH}_4\text{Cl}$  er temperatureffekten av mindre betydning enn for  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , fordi  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -løsninger oppfører seg nærmere en ideell løsning.

### 3.3 Partialtrykk av $\text{NH}_3$ , $\text{HCl}$ og $\text{HNO}_3$ for konsentrerte saltløsninger.

I løsninger vil disse komponentene være protolysert til ioner ifølge likevektene



Syre-base likevektene og løselighetene av gassene gir oss følgende uttrykk for partialtrykkene i atm. ved 25<sup>0</sup> C (26).

$$p_{\text{NH}_3} = 9.1 \times 10^{-12} \frac{a_{\text{NH}_4^+}}{a_{\text{H}^+}}$$

$$p_{\text{HCl}} = 0.44 \times 10^{-6} \cdot a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$$

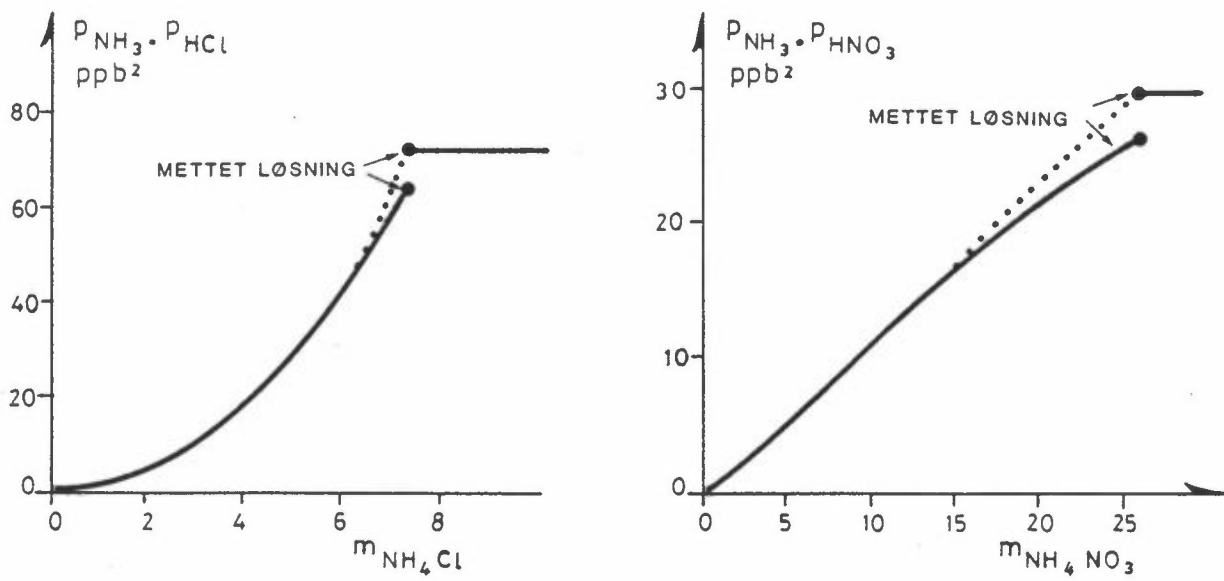
$$p_{\text{HNO}_3} = 0.25 \times 10^{-6} \cdot a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{NO}_3^-}$$

For rene løsninger av  $\text{NH}_4\text{Cl}$  og  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  kan aktivitetsproduktet beregnes på grunnlag av vanddamptrykkmålinger ved hjelp av Gibbs-Duhem's relasjon. Verdier for aktivitetsproduktene er gitt av Hamer og Wu (22) i form av molale aktivitetskoeffisienter, ved ulike konsentrasjoner. Disse verdier er brukt i figur 2 og 3 som viser produktet av partialtrykkene  $p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{HNO}_3}$  og  $p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{HCl}}$  som funksjon av konsentrasjonen av de rene saltene.

For mettede løsninger stemmer ikke resultatene helt med beregninger av partialtrykkene for de faste saltene. Årsaken til dette er sannsynligvis at beregningene til Hamer og Wu ikke tar hensyn til ionepardannelse i konsentrerte  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  og  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -løsninger. Det sannsynlige forløp av  $p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{HCl}}$  og  $p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{HNO}_3}$  er derfor gitt ved den stiplede kurven i figur 2.

En kan bruke ulike metoder til å beregne partialtrykkene ved temperaturer forskjellig fra  $25^{\circ}\text{C}$ . I det følgende er det gått ut fra dissosiasjonsproduktet for de faste saltene, og at sammenhengen mellom  $a_w$  og  $a_{\text{NH}_4^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$ , eller  $a_{\text{NH}_4^+} \cdot a_{\text{NO}_3^-}$  ikke endrer seg med temperaturen. Deliquescenspunktet for temperaturer forskjellig fra  $25^{\circ}\text{C}$  er da gitt ved løselighetsentapien ( $\Delta H$ ) for saltene idet:

$$\ln (\gamma_m)_T^2 = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) + \ln (\gamma_m)_{T=298}^2$$



Figur 2: Produktet av partialtrykkene  $p_{\text{NH}_3}$ ,  $p_{\text{HCl}}$  og  $p_{\text{NH}_3}$ ,  $p_{\text{HNO}_3}$  i likevekt med løsninger av ammoniumklorid og ammoniumnitrat i vann som funksjon av konsentrasjonen ved  $25^\circ\text{C}$ .

Her er  $\gamma$  aktivitetskoeffisienten, og  $m$  er den molale konsentrasjonen av saltet i mettet løsning ved temperaturen  $T$ .  $R$  er den universelle gasskonstanten.

Dette gir da følgende resultater:

Mettet  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -løsning:

$\Delta H$  for faseovergangen  $(\text{NH}_4\text{NO}_3)_s \rightarrow (\text{NH}_4\text{NO}_3)_{aq}$  : 6.35 kcal/mol

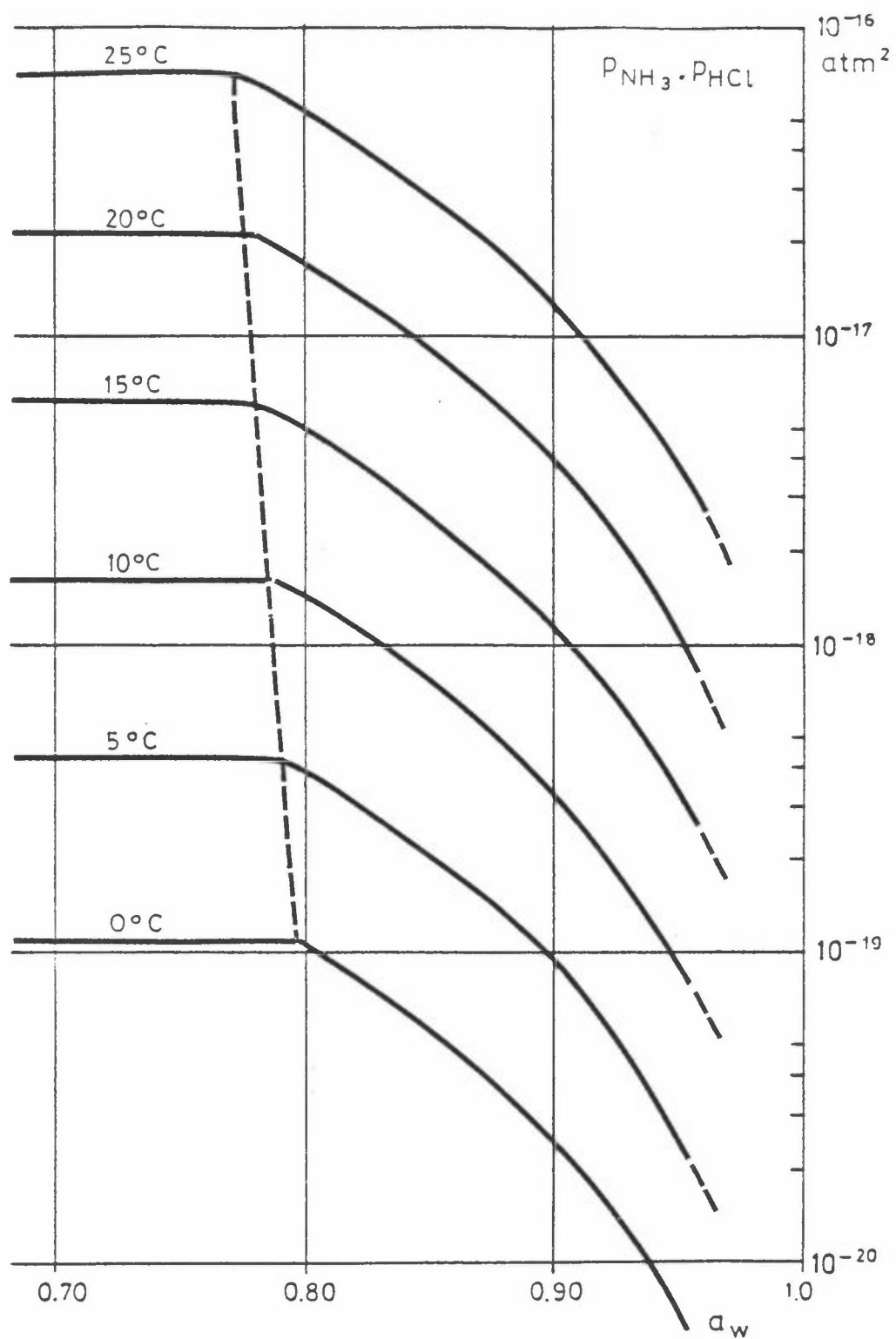
$t$	$(\gamma m)^2$	$a_w$
$25^{\circ}\text{C}$	11.587	0.622
20	9.651	0.669
15	7.989	0.713
10	6.568	0.751
5	5.362	0.785
0	4.345	0.815

Mettet  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -løsning:

$\Delta H$  for faseovergangen  $(\text{NH}_4\text{Cl})_s \rightarrow (\text{NH}_4\text{Cl})_{aq}$  : 1.61 kcal/mol

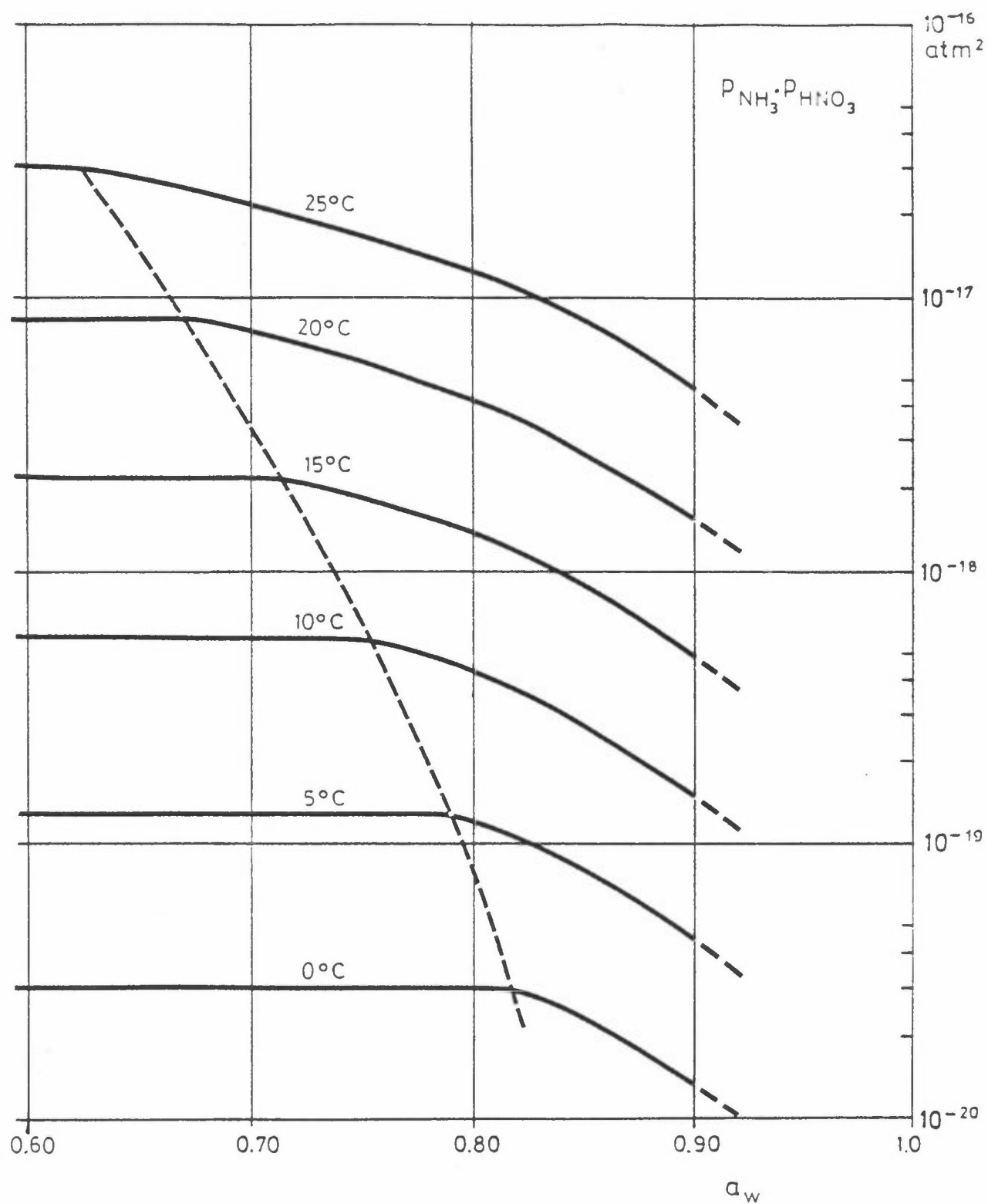
	$(\gamma m)^2$	$a_w$
$25^{\circ}\text{C}$	17.50	0.771
20	16.72	0.776
15	15.94	0.779
10	15.17	0.785
5	14.41	0.790
0	13.66	0.796

Figur 3 og 4 viser produktet av partialtrykkene som funksjon av temperatur og relativ fuktighet.



Figur 3: Produktet av partialtrykkene  $p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{HCl}}$  som funksjon av temperatur og relativ fuktighet.





Figur 4: Produktet av partialtrykkene  $p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{HNO}_3}$  som funksjon av temperatur og relativ fuktighet.

### 3.4 Ammoniumsulfat

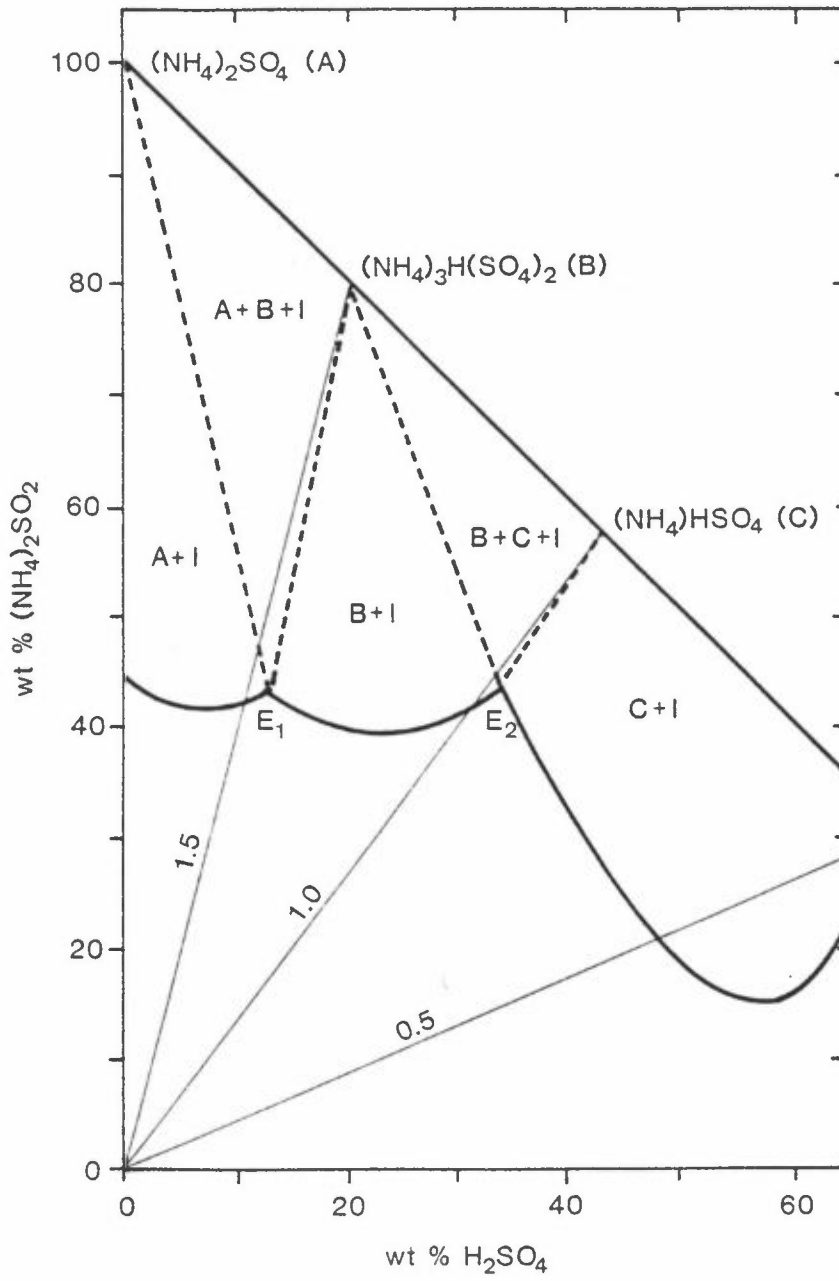
Systemet  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  skiller seg fra de enkle ammoniumsaltene ved at det kan dannes faste forbindelser med forskjellig sammensetning. Fasediagrammet for dette systemet er vist i figur 5. En konsekvens av dette er at forholdet mellom  $\text{NH}_4^+$  og  $\text{SO}_4^{--}$  i aerosolfasen er bestemt både av  $\text{NH}_3$ -partialtrykket og av relativ fuktighet. Både dette systemet og blandinger av ammoniumsulfat og -nitrat har vært gjenstand for omfattende teoretiske og praktiske undersøkelser (27(a,b), 28).

### 3.5 Blandinger av flere salter

I virkeligheten vil aerosolene ikke bestå av rene salter. Avhengig av sammensetning og fuktighetsforhold vil vi kunne ha rene salter og blandinger av saltene i likevekt med konsentrerte saltløsninger (27). I Grenland vil sammensetningen av aerosolene endres etter hvert som utslippene blandes og fortynnes. Beregning av faselikevekter for slike blandede salter og konsentrerte løsninger er meget komplisert, både fordi det er mange komponenter å ta hensyn til, og fordi de konsentrerte løsningene ikke oppfører seg som ideelle løsninger.

Metoden til Meissner og Kusik (23) er mye brukt til å beregne aktivitetskoeffisienter i løsninger med flere elektrolytter, basert på data for "rene" løsninger. Dette er det gjort detaljert rede for av Ying-Hua Lee (26), som viser en rekke eksempler på beregninger av vandamptrykk og partialtrykk av  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$  og  $\text{HNO}_3$  over løsninger med ulik sammensetning av ammoniumsulfat, nitrat og klorid.

Et generelt resultat er at partialtrykkene av  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  og  $\text{NH}_3$  blir lavere dersom en har en blanding av flere salter, enn ved rene løsninger av  $\text{NH}_4\text{Cl}$  og  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .



Figur 5: Fasediagram for systemet  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .

Et annet resultat kan utledes direkte av uttrykkene for partialtrykkene av HCl og HNO<sub>3</sub>:

$$p_{\text{HCl}}/p_{\text{HNO}_3} = \frac{0.44 \cdot 10^{-6} \cdot a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{0.25 \cdot 10^{-6} \cdot a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{NO}_3^-}} = 1.76 \frac{\gamma_{\text{Cl}^-} \cdot m_{\text{Cl}^-}}{\gamma_{\text{NO}_3^-} \cdot m_{\text{NO}_3^-}}$$

Ved en gitt relativ fuktighet er forholdet mellom aktivitetskoeffisientene  $\gamma_{\text{Cl}^-}/\gamma_{\text{NO}_3^-}$  meget nær konstant, noe som fører til at det blir proporsjonalitet mellom  $p_{\text{HCl}}/p_{\text{HNO}_3}$  og forholdet mellom klorid og nitrat i saltløsningen.

#### 4 OKSIDASJON AV SVOVEL OG NITROGENOKSIDER

Utslippene av svoveldioksid og av nitrogenoksider kan bare bidra til aerosoldannelse dersom de henholdsvis oksideres til svovelsyre/sulfat eller salpetersyre/nitrat.

Begge prosessene er normalt langsomme, med en karakteristisk oksidasjonshastighet på 1-2% h<sup>-1</sup>. Raskere omsetningshastigheter er først og fremst observert i situasjoner med høy fotokjemisk aktivitet.

##### 4.1 Oksidasjon av SO<sub>2</sub>

For SO<sub>2</sub> spiller også absorpsjon i sky- eller tåkedråper, og oksidasjon med ozon eller hydrogenperoksid, en betydelig rolle (29). Reaksjonshastigheten er bl.a. en funksjon av pH i dråpene. Bøhler (30) benyttet Penkett's reaksjonshastigheter til å beregne oksidasjonshastigheten for SO<sub>2</sub> i Grenland i situasjoner med høyt vanninnhold (0.1-1 g/m<sup>3</sup>). Han fant at opptil 20% av SO<sub>2</sub>-utslippene ble oksidert til sulfat i løpet av 40 min, men at utslippene av ammoniakk og vanninnholdet i lufta var begrensende for sulfatdannelsen. I disse beregningene ble det ikke tatt hensyn til virkningen av andre utslipp enn SO<sub>2</sub> og NH<sub>3</sub>.

En mulig mekanisme for oksidasjonen av SO<sub>2</sub> kan være at SO<sub>2</sub> reagerer med Cl<sub>2</sub> i væskefase. Det er kjent at reaksjonen, som summarisk kan skrives



er meget rask. Norsk Hydro bruker da også SO<sub>2</sub> sammen med våtgassrensing for å redusere klorutslippene fra magnesiumfabrikken.

For å se om denne reaksjonen også kunne være effektiv under atmosfæriske forhold, ble det gjort laboratorieforsøk ved Atomic Energy Research Establishment, Harwell i England. Disse forsøkene er beskrevet i egen rapport (30). En oppsummering av hovedresultatene blir gitt i det følgende.

#### 4.1.1 Reaksjoner mellom SO<sub>2</sub> og klor

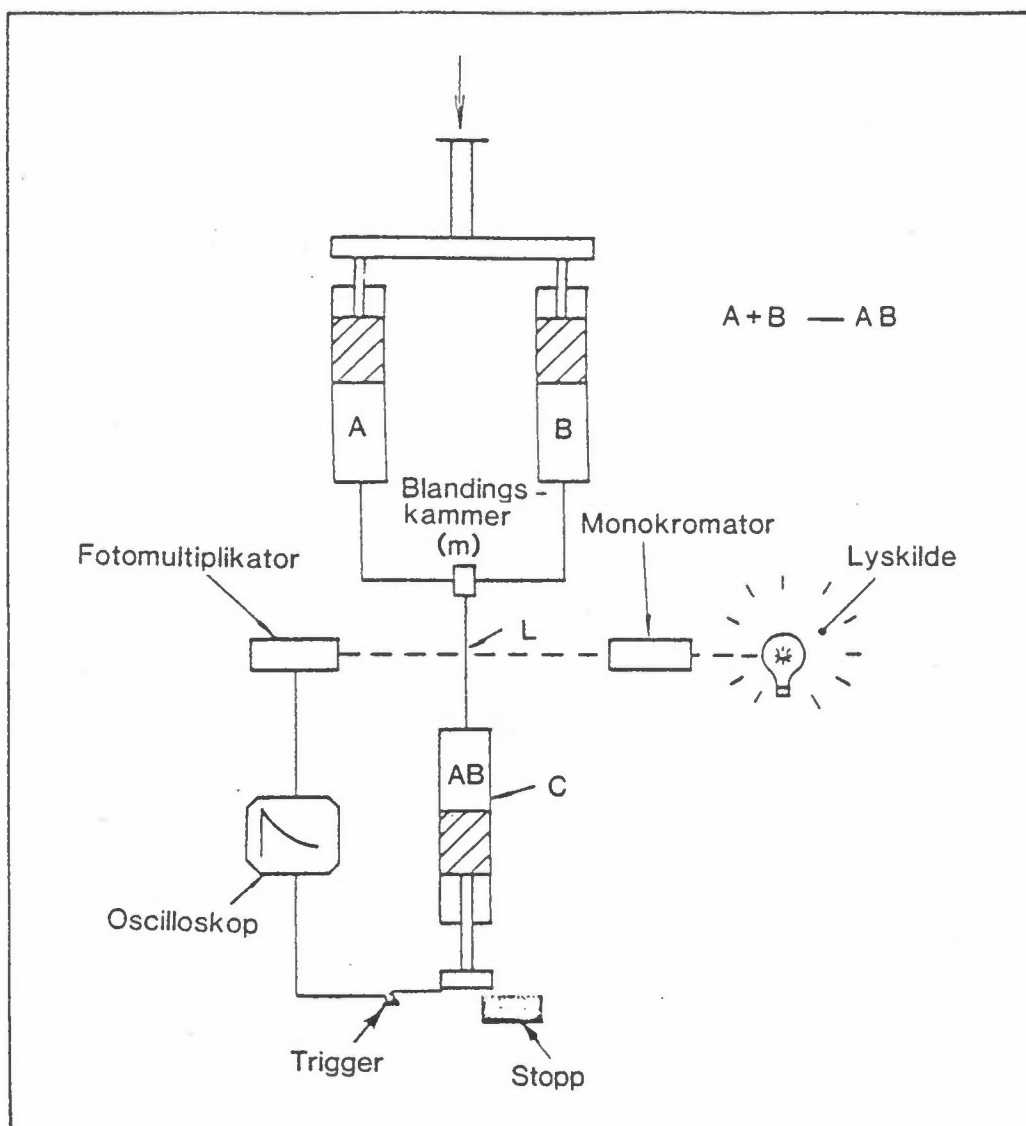
Forsøkene omfatter undersøkelse av reaksjonshastighet i løsninger ved hjelp av "stopped-flow spectrophotometer", og simulering av atmosfæriske forhold i et eget aerosolkammer.

Forsøksoppstillingen for de innledende undersøkelsene med "stopped-flow" er gjengitt i figur 6. Endringen av konsentrasjonen av den lysabsorberende komponenten (HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HOCl eller OCl<sup>-</sup>) ble registrert på oscilloskop og fotografert. Det viste seg at det var nødvendig å bruke såvidt høye konsentrasjoner som 0.001 mol/l for å få tilstrekkelig lysabsorpsjon. Fullstendig reaksjon fant da sted i løpet av millisekunder, og var derfor vanskelig å følge.

Resultatene ble analysert under forutsetning av at reaksjonen var av 2.orden, slik at sulfatdannelsen kan beskrives ved:

$$\frac{d[\text{SO}_4^{--}]}{dt} = K_2 [\text{HSO}_3^-] \cdot [\text{HOCl} + \text{OCl}^-]$$

De beregnede 2.ordens hastighetskonstantene under ulike reaksjonsbetingelser er gjengitt i tabell 4. Reaksjonen er raskere enn reaksjonen mellom bisulfitt og ozon ved pH <5. Den kan også være mye raskere, da metoden bare gir et minste estimat på reaksjonshastigheten.



Tabell 6: Forsøksstilling med "stopped flow" for å undersøke reaksjonshastigheten for reaksjonen mellom  $\text{HOCl}(\text{OCl}^-)$  og  $\text{HSO}_3^-$  i vann.

Tabell 4: Beregnede 2.ordens reaksjonshastigheter for reaksjonen mellom  $\text{SO}_2$  og klor i vann under ulike reaksjonsbetingelser.

pH	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Ion	Utgangskonsentrasjon	$K_2$ , $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	Molforhold $\text{Cl}_2/\text{SO}_2$
0	7	$\text{HSO}_3^-$	$1.31 \times 10^{-3}$	$3.12 \times 10^5$	1
0	9	$\text{HSO}_3^-$	$1.53 \times 10^{-3}$	$3.77 \times 10^5$	1
1	7	$\text{HSO}_3^-$	$1.53 \times 10^{-3}$	$4.35 \times 10^5$	1
2	6	$\text{HOCl}$	$1.18 \times 10^{-3}$	$1.35 \times 10^5$	1
2	6	$\text{HSO}_3^-$	$1.4 \times 10^{-3}$	$1.55 \times 10^5$	1
2	15	$\text{HSO}_3^-$	$1.4 \times 10^{-3}$	$3.3 \times 10^5$	1
2	25	$\text{HSO}_3^-$	$1.4 \times 10^{-3}$	$4.04 \times 10^5$	1
4	7	$\text{HOCl}$	$1.24 \times 10^{-3}$	$8.3 \times 10^4$	1
6	7	$\text{HOCl}$	$1.24 \times 10^{-3}$	$7.2 \times 10^4$	1
8	5	$\text{OCl}^-$	$6.6 \times 10^{-4}$	$8.8 \times 10^4$	1
8	5	$\text{OCl}^-$	$8.1 \times 10^{-4}$	$7.8 \times 10^4$	2
8	5	$\text{OCl}^-$	$1.11 \times 10^{-3}$	$6.2 \times 10^4$	3
8	5	$\text{OCl}^-$	$1.05 \times 10^{-3}$	$6.0 \times 10^4$	1
8	18	$\text{OCl}^-$	$1.04 \times 10^{-3}$	$1.04 \times 10^5$	1
8	22	$\text{OCl}^-$	$1.11 \times 10^{-3}$	$1.52 \times 10^5$	1
8	25.5	$\text{OCl}^-$	$1.05 \times 10^{-3}$	$2.53 \times 10^5$	1

Disse reaksjonshastighetene kan brukes til å anslå oksidasjonshastighet av  $\text{SO}_2$  i atmosfæren, når en kjenner sammenhengen mellom gasskonsentrasjonen av  $\text{SO}_2$  og  $\text{Cl}_2$ , og konsentrasjonene av reaktantene ( $\text{HSO}_3^-$  og  $\text{HOCl}$ ) i dråpefasen. I tillegg må man kjenne volumet av væskefasen i forhold til luftvolumet. I praksis er løseligheten av både  $\text{Cl}_2$  og  $\text{SO}_2$  pH-avhengige ifølge likevektene:



Dersom det er overskudd av ammoniakk, vil absorpsjon av gassformig ammoniakk nøytralisere syreoverskuddet som dannes ved oksidasjonen av  $\text{SO}_2$  og  $\text{Cl}_2$ . I motsatt fall vil syredannelsen føre til at reaksjonshastigheten avtar og stopper opp.



Løseligheten av  $\text{SO}_2$  og  $\text{Cl}_2$  øker ved synkende temperatur, mens reaksjonshastigheten i løsning ikke endres nevneverdig med temperaturen i området  $5-25^{\circ}\text{C}$ . Dette kan bety at oksidasjon av  $\text{SO}_2$  i væskefase har større betydning høst og vinter enn vår og sommer.

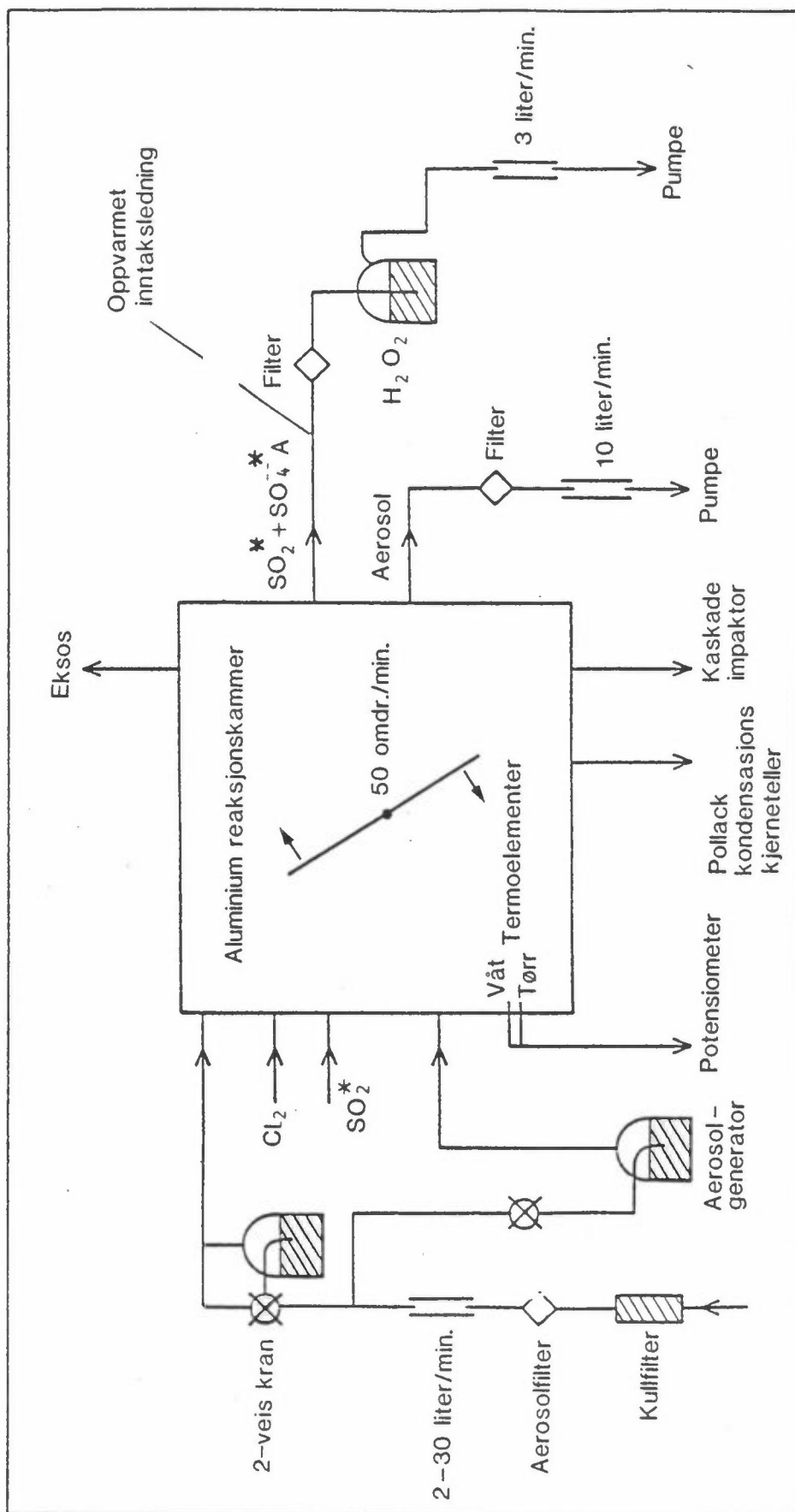
For å komme nærmere reaksjonsbetingelsene i en aktuell spredningssituasjon, ble det gjort simuleringseksperimenter i et eget reaksjonskammer, som vist i figur 7.

Med dette arrangementet kunne reaksjonen mellom klor og  $\text{SO}_2$  følges ved at det ble tatt prøver av aerosol og gass med ca ett minutt mellomrom.  $\text{SO}_2$ -gassen var merket med radioaktiv  $^{35}_{15}\text{S}$ .

Luften i reaksjonskammeret ble tilsatt aerosol fra en enkel aerosolgenerator som ble brukt til å gi en utgangskonsentrasjon på ca  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  av  $\text{NaCl}$ - eller  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -aerosol. Luftfuktigheten ble holdt mellom 80 og 90% rh.

Med  $\text{NaCl}$  som utgangsaerosol skjedde det en begrenset oksidasjon, som imidlertid var påvirket av klortilsetningen. Reaksjonen ble favorisert av  $\text{NH}_3$ -gass, og redusert dersom det ble tilført  $\text{HCl}$ -gass. En effektiv  $\text{SO}_2$ -oksidasjon under disse forholdene vil kreve høyt vanninnhold i luften, og vil antagelig bare ha betydning i tåkesituasjoner.

Når forsøkene ble gjort med ammoniumsulfat som utgangsaerosol og reaksjonsmedium, oppførte systemet seg helt annerledes. I nærvær av klor ble all  $\text{SO}_2$  oksidert til sulfataerosol i løpet av meget kort tid. Det ble dannet mye mer sulfataerosol enn det som opprinnelig var tilstede, og det var ikke nødvendig med ammoniakk for å nøytralisere reaksjonsproduktene. Dette betyr at mengden av utgangsaerosol ikke er reaksjonsbegrensende.



Figur 7: Forsøksoppstilling med reaksjonskammer for undersøkelse av relasjonen mellom  $\text{Cl}_2$  og  $\text{SO}_2$  under stimulerte atmosfæriske betingelser.

Årsaken til at oksidasjonen er så mye raskere når utgangsaerosolen er ammoniumsulfat kan være at dette øker løseligheten av oksidasjonsmidlet  $\text{Cl}_2$  ved at det dannes kloramin:



Aerosolene i Grenland består av overveiende ammoniumsalter, og det er derfor grunn til å anta at kloroksidasjonen av  $\text{SO}_2$  er meget rask, ihvertfall ved relativ fuktighet over 70-80%, dvs. deliquescensområdet for de aktuelle ammoniumsaltene. Reaksjonen er da bare begrenset av den fysiske blandingen av  $\text{SO}_2$ - og  $\text{Cl}_2$ -utslippene.

#### 4.2 Oksidasjon av $\text{NO}_x$

I motsetning til  $\text{SO}_2$  er ikke  $\text{NO}$  og  $\text{NO}_2$  løselige i vann. I forbindelse med industriell framstilling av salpetersyre, absorberes og oksideres  $\text{NO}$  og  $\text{NO}_2$  i absorpsjons-syretårn (32).

Med de likevekter som gjelder, vil imidlertid ikke disse væskefasereaksjonene ha betydning i fri atmosfære. Her er reaksjonen mellom  $\text{NO}$  og ozon dominerende og for den videre oksidasjon er det reaksjonen mellom  $\text{NO}_2$  og hydroksyl-radikaler som har betydning:



Konsentrasjonen av OH-radikaler er nøye knyttet til fotokjemisk aktivitet i atmosfæren. Disse prosessene er behandlet av Hov (33) i en egen rapport. Denne viser at klor spaltes av sollys, og at kloratomene starter en rekke gassreaksjoner som fører til oksidasjon av  $\text{NO}$  til  $\text{NO}_2$  og  $\text{NO}_2$  til  $\text{HNO}_3$ . Et annet reaksjonsprodukt er peroksyacetylnitrat (PAN).

I en solgangsbris-situasjon beregner Hov at det skjer en oksidasjon av  $\text{NO}_2$  som gir en økning av  $\text{HNO}_3$ -konsentrasjonen på opptil 25 ppb i lé av Herøya.

Dette tilsvarer en "utslippsøkning" av  $\text{HNO}_3$ -N på ca 7 kg/h.

## 5 BEREGNING AV AEROSOLKONSENTRASJONER

### 5.1 Vintersituasjoner med dis

Ved dissituasjoner i vinterhalvåret er det vanligvis nordlig svak vind og høy luftfuktighet. Temperatursjiktingen er oftest svak stabil, men brytes opp av bygninger og varmekilder. Også de store vannflatene i Frierfjorden og Gunnekleivfjorden vil bryte opp stabiliteten og øke luftfuktigheten. For å representere denne situasjonen er det derfor valgt å bruke nøytral stabilitet og nordlig vind over Herøya. Vindhastigheten er satt til 1.5 m/s.

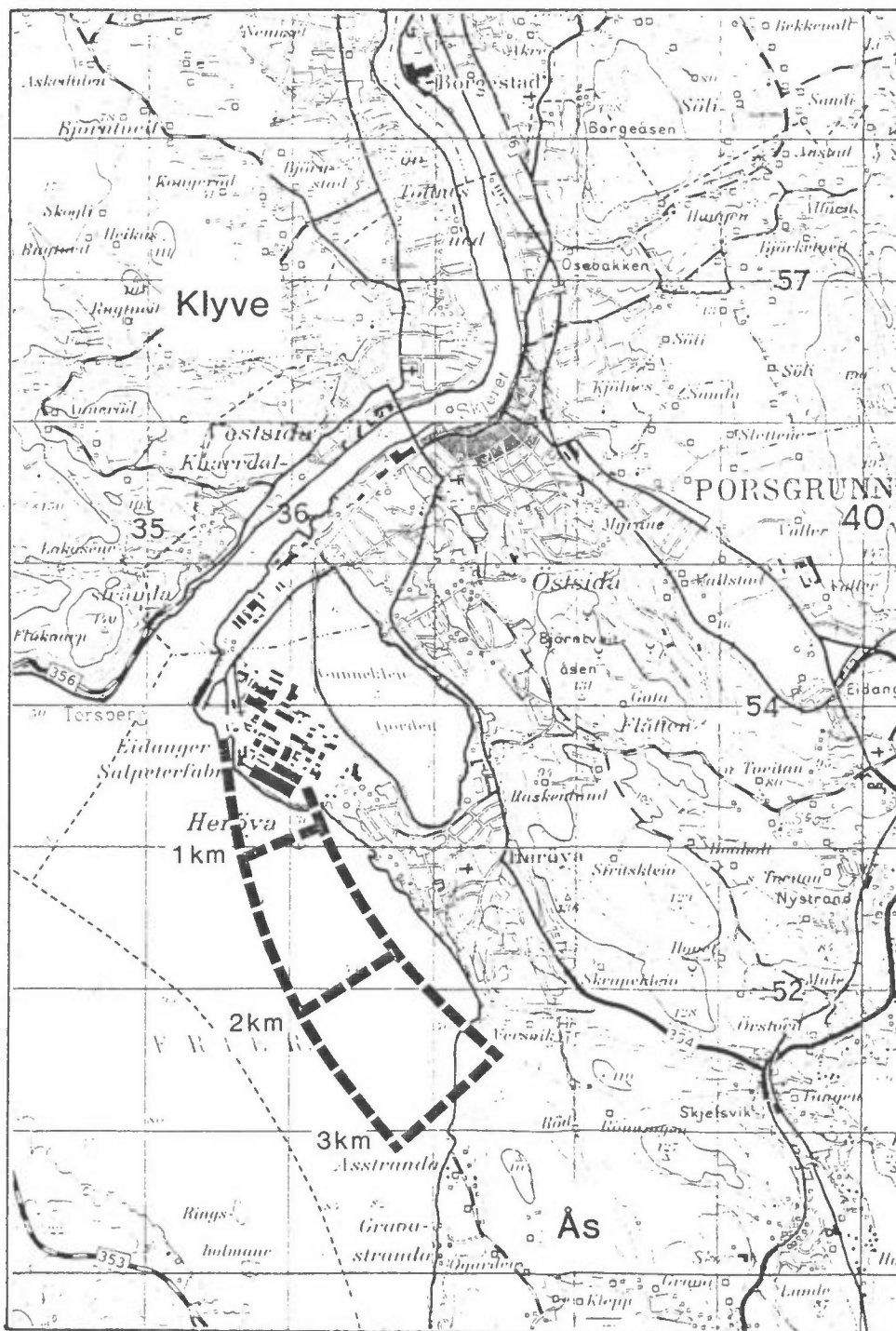
Siden utslippene kommer fra flere kilder, vil aerosoldannelsen være avhengig av hvordan utslippene blandes i tid og rom. Dette er simulert ved hjelp av en Gauss-spredningsmodell (33), og den fysiske blandingen av enkeltutslippene er illustrert ved at det er lagt inn vertikalsnitt på tvers av vindretningen med 1 km innbyrdes avstand. Figur 8 viser spredningssituasjonen og posisjonen av de 3 første vertikalsnittene.

Beregningene er foretatt med de utslippskomponentene som kan foreligge både i gassfase og i aerosolfasen. Først er det foretatt beregninger av konsentrasjonsfeltene for  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  (+ $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), og  $\text{NH}_3$  (+ $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), som om ingen av forbindelsene reagerer med hverandre. Spredningsmodellen regner ut konsentrasjonen i punkter med 50 m avstand.

Vi regner at reaksjonen



skjer øyeblikkelig, så snart disse komponentene blandes. Mengden av  $\text{H}_2\text{SO}_4$  som dannes er dermed bestemt av den av komponentene  $\text{Cl}_2$  eller  $\text{SO}_2$  som det er minst av.



Figur 8: Posisjon av vertikalsnittene ved 1, 2 og 3 km avstand fra Herøya ved en tenkt transport i retning av Kontrollstasjonens målestasjon på Ås.

Dersom mengden av  $H_2SO_4$  som dannes er større enn ammoniakk-konsentrasjonen på ekvivalentbasis, vil det bare dannes ammoniumsulfat, ammoniumhydrogensulfat og i mindre grad svovelsyre.

Hvis det er mer ammoniakk på ekvivalentbasis enn svovelsyre, vil vi også få dannet ammoniumklorid og ammoniumnitrat. Hvis det i gassfasen er overskudd av HCl og  $HNO_3$  i forhold til  $NH_3$  vil forholdet mellom nitrat og klorid i aerosolfasen være bestemt av relasjonen

$$p_{HCl} / p_{HNO_3} = \frac{K_{NH_4Cl}}{K_{NH_4NO_3}} \cdot \frac{[Cl^-]}{[NO_3^-]} = 4.15 \frac{[Cl^-]}{[NO_3^-]}$$

Hvis det er overskudd av ammoniakk, vil all  $HNO_3$  og HCl bli overført til ammoniumnitrat og ammoniumklorid.

Vi har her sett helt bort fra dissosiasjonen av ammoniumnitrat og ammoniumklorid, idet denne er liten i forhold til konsentrasjonene i røykfanen.

Det er også sett bort fra løseligheten av HCl og  $HNO_3$  i de konsentrerte ammoniumsulfat-løsningene. Dette spiller en viss rolle der hvor konsentrasjonen av  $(NH_4)_2SO_4$  er stor, på grunn av likevektene



men spiller mindre rolle for totalresultatet.

Totalvolumet av aerosoldråpene og deres brytningsindeks er beregnet på følgende måte:

Molaliteten av rene  $NH_4Cl$ ,  $NH_4NO_3$  og  $(NH_4)_2SO_4$ -løsninger er beregnet på grunnlag av tabulerte verdier av den molale osmotiske koeffisienten  $\phi$  (21, 22). For  $H_2SO_4$  er tettheten av løsningen oppgitt som funksjon av relativ fuktighet i Handbook of Chemistry and Physics (35).

Brytningsindeks og tetthet for  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -løsninger er også gitt i referanse (35), mens tetthet og brytningsindeks for  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  og  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -løsninger er tatt fra Tang et al. (27a). Data for  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ -løsninger har det ikke vært mulig å finne, og det er derfor valgt å betrakte en  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ -løsning som en blanding av  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  og  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Dette gir følgende resultater:

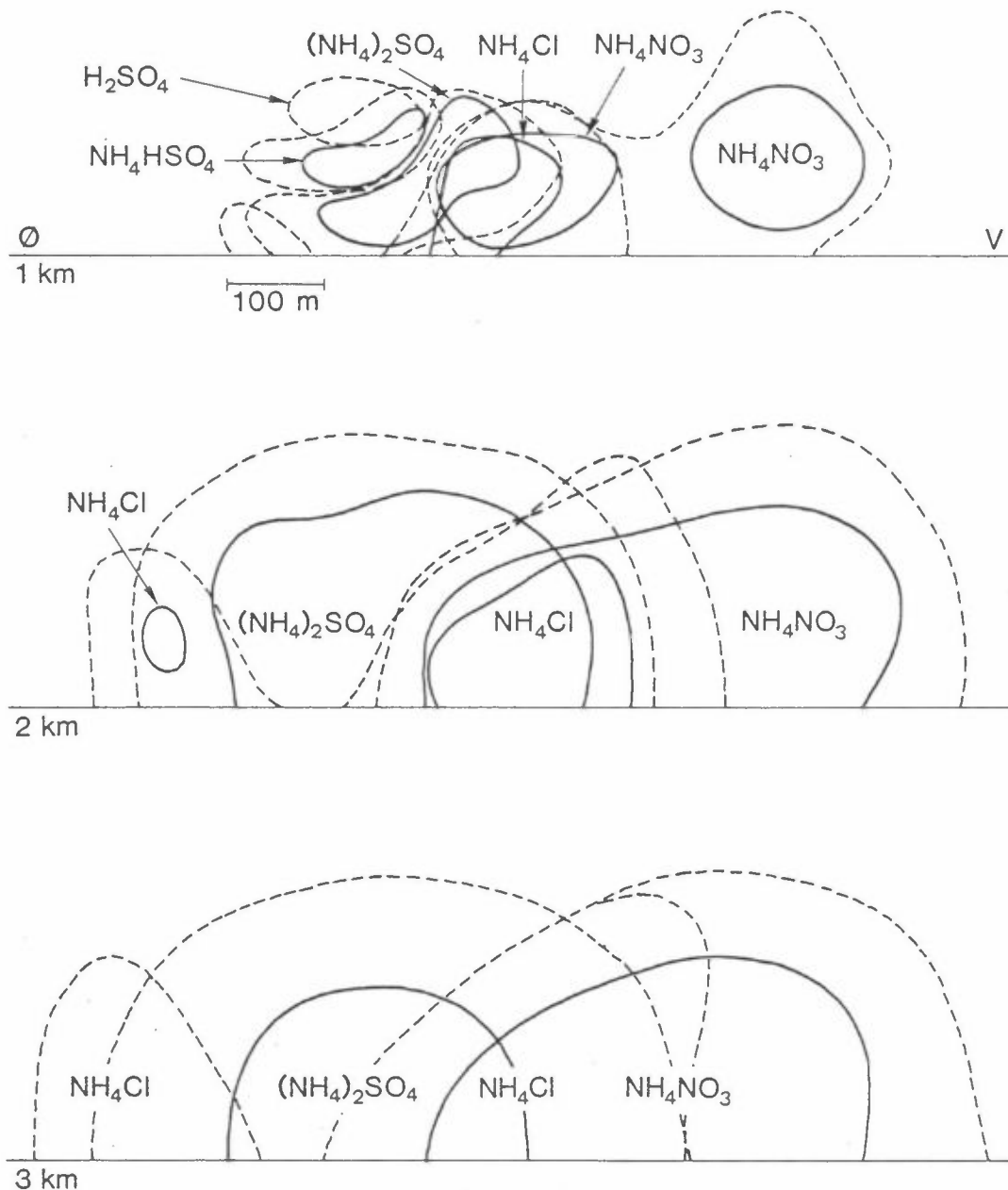
Tabell 5: Konsentrasjoner og fysiske egenskaper til løsninger av ammoniumsalter i likevekt med luft ved 85 og 90% relativ fuktighet. ( $d$  = tetthet ved  $25^\circ\text{C}$ ) og  $n_{589}$  er brytningsindeks ved 589 nm.)

	rh = 85%				rh = 90%			
	m	%salt	d	$n_{589}$	m	%salt	d	$n_{589}$
$\text{NH}_4\text{Cl}$	4.717	20.15	1.0590	1.371	3.148	14.41	1.043	1.3604
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	6.876	35.50	1.1556	1.380	4.184	25.09	1.108	1.3649
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	4.472	37.15	1.213	1.392	3.062	28.80	1.167	1.3786
$\text{H}_2\text{SO}_4$	3.229	23.67	1.363	1.363	2.479	19.50	1.138	1.357
$\text{NH}_4\text{HSO}_4$	3.784	30.07	1.133	1.375	2.742	23.99	1.151	1.367

Volumet av 1  $\mu\text{g}$  av hver av forbindelsene blir:

	85% rh	90% rh
$\text{NH}_4\text{Cl}$	4.686 nl	6.653 nl
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	2.438	3.593
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2.219	2.977
$\text{H}_2\text{SO}_4$	3.602	4.506
$\text{NH}_4\text{HSO}_4$	2.788	3.622

Figur 9 illustrerer aerosolsammensetningen ved økende avstand fra utslippskildene. Som det går fram av isokonsentrasjonskartene for de ulike aerosolkomponentene, er det langt fra



Figur 9: Beregnete konsentrasjoner av ammoniumnitrat, ammoniumklorid, og ammoniumsulfat i vertikalsnittene ved 1, 2 og 3 km. Heltrukken linje ved 1 km angir konsentrasjoner over  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , mens stiplede linjer angir konsentrasjoner over  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Ved 2 km og ved 3 km er konsentrasjonsgrensene 50 og  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Den kompliserte utslippssituasjonen, med utslipp av forskjellige stoffer i flere utslippspunkter, kommer tydelig fram i den øverste figuren. Etterhvert som utslippene blandes, blir dette mindre fremtredende, men det er fortsatt stor variasjon i den kjemiske sammensetningen av aerosolene ved 2 og 3 km avstand fra Herøya.



fullstendig blanding, og den innbyrdes plasseringen av de enkelte utslippene i forhold til vindretningen har åpenbart stor betydning for aerosoldannelsen.

Med den valgte vindretning kan blant annet de to fullgjødsel-fabrikkene skilles ut ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), mens  $\text{NH}_4\text{Cl}$  og sulfatdannelsen skyldes utslippene fra magnesium-fabrikken. Et inntrykk av blandingen får man ved å se på stofftransporten gjennom vertikalsnittene ved 1 og 3 km. Dette er vist skjematisk i figur 10.

Av disse fremgår det at verken  $\text{Cl}_2$  eller  $\text{SO}_2$  blir "brukt opp" innenfor de første få kilometrene fra utslippet, men at reaksjonene mellom klor og svoveldioksid fører til økende sulfatdannelse etter hvert som utslippene blandes. I området hvor sulfatdannelsen skjer er det underskudd på ammoniakk, som er en begrensende faktor for aerosoldannelsen. Ved 3 km er imidlertid utslippene relativt godt blandet, og selv om den kjemiske sammensetningen av aerosolene varierer nokså mye innenfor tverrsnittet, vil ikke totalmengden endres særlig ved ytterligere spredning og blanding. Den kjemiske sammensetningen og volumet av aerosolene ved denne avstanden bør derfor være relativt representativ for virkningen av Herøya-utslippene på luftkvaliteten i det aktuelle området.

Aerosolkonsentrasjonen, i nanoliter/ $\text{m}^3$ <sup>1)</sup> er vist i figur 11. Selv om volumet av aerosolene er beskjedent, gjør den store overflaten at lysspredningen blir stor, og en konsentrasjon på  $200 \text{ ml}/\text{m}^3$  svarer til en optisk sikt på bare 3-4 km.

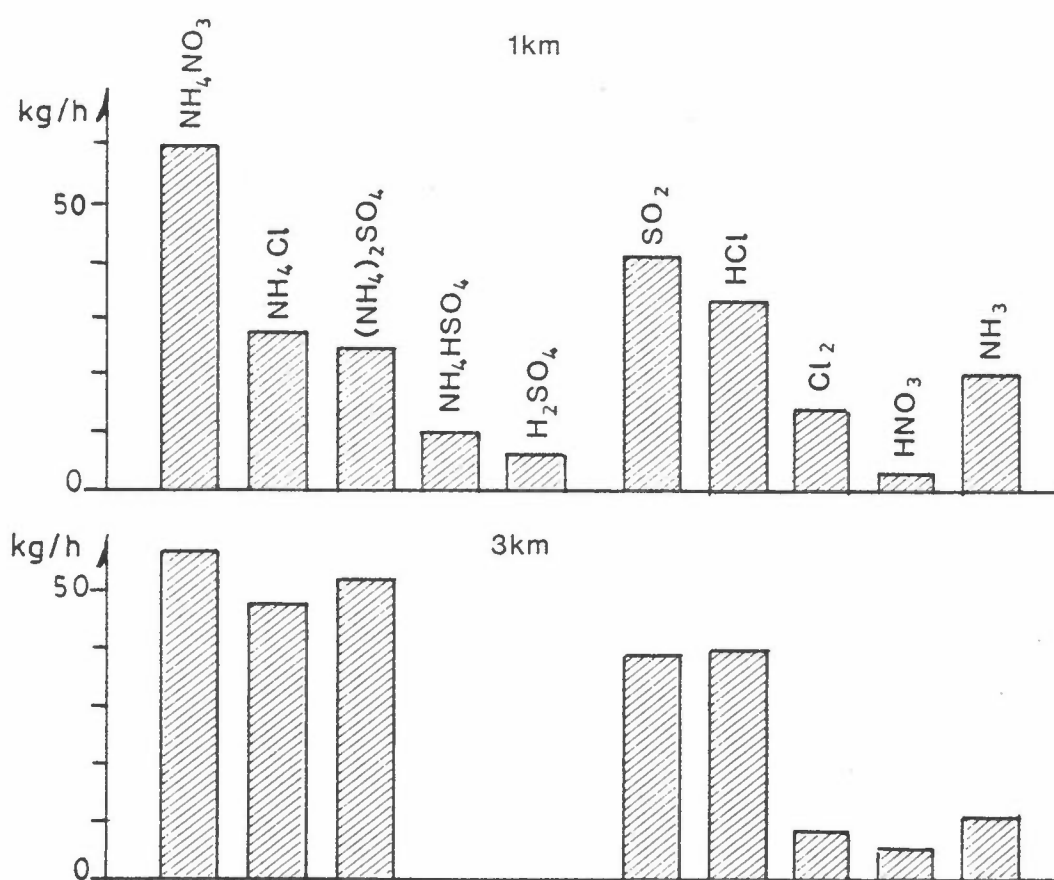
Beregningsresultatene som er vist i figurene 9-11 gjelder imidlertid bare ammoniumsaltene som skyldes utslippene på Herøya. Fra disse anleggene slippes det også ut urea, magnesiumklorid, magnesiumsulfat, magnesiumoksid og fullgjødselstøv. Også andre utslipp i området bidrar til aerosol-

---

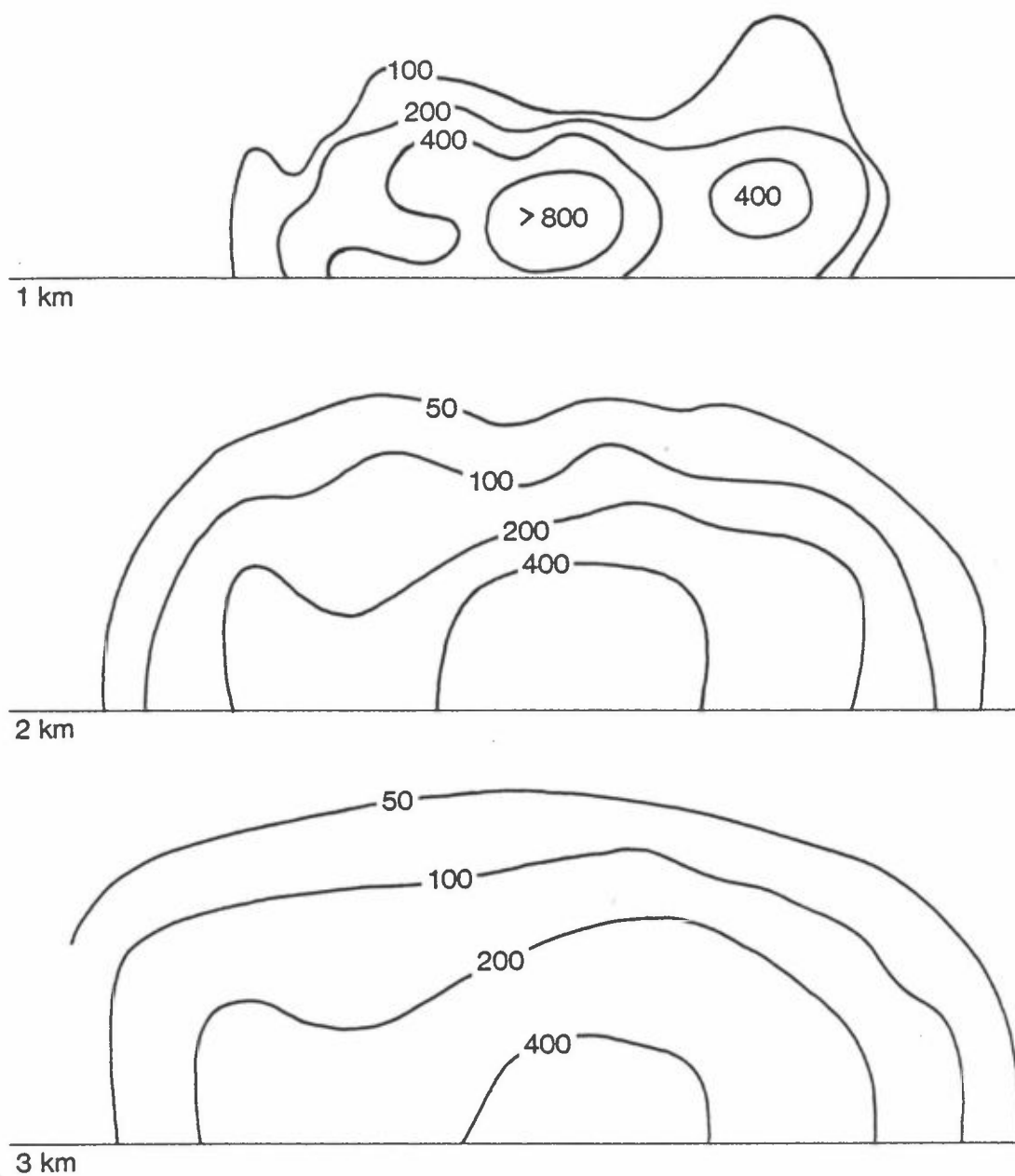
1) nanoliter =  $1 \cdot 10^{-9}$  liter ): 0.00 0001 ml.

konsentrasjonen i luften, og til redusert sikt. Disse utslippene består blant annet av  $\text{SO}_2$  som til en viss grad vil oksideres til sulfat. Generelt pleier sulfatkonsentrasjonen i byer og tettsteder å være 5-10% av  $\text{SO}_2$ -konsentrasjonen. En annen betydelig årsak til siktnedsettelse i byer er utslipp av sot, som blant annet dannes ved ufullstendig forbrenning i dieselmotorer under høy belastning.

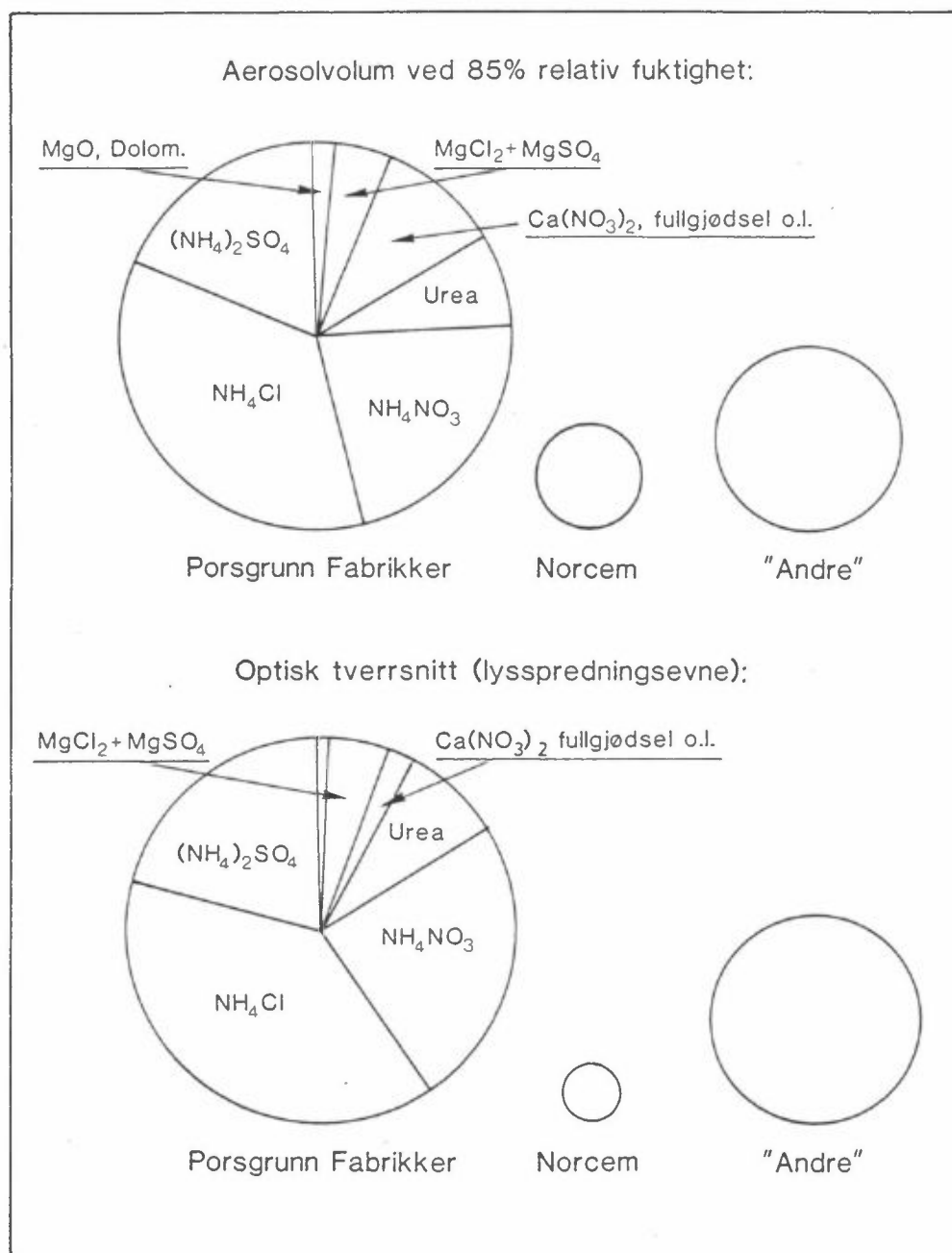
I figur 12 er volumet av aerosolene fra Herøya-utslippet i 3 km-snittet sammenlignet med mengden av aerosoler fra andre kilder i Skien/Porsgrunn-området. Alle aerosolene har ikke samme lysspredende effekt, og mengdene er derfor også regnet om til optisk (ekstinksjons-) tverrsnitt på grunnlag av opplysninger om størrelsesfordeling og brytningsindeks. Omregningen bygger på et nomogram av Latimer et al. (36) som har beregnet forholdet mellom den spesifikke lysspredningskoeffisienten,  $b_{sp}$  og konsentrasjonen av aerosoler for lognormale størrelsesfordelinger.



Figur 10: Beregnet massetransport av aerosolbundne og gassformige komponenter gjennom vertikalsnittene ved 1 km og ved 3 km.



Figur 11: Konsentrasjonen av aerosoldråper i  $\text{nl}/\text{m}^3$  ved 1, 2 og 3 km ved 85% relativ luftfuktighet.



Figur 12: Sammenligning av aerosolvolum og optisk lysspredningsevne for utslipp fra forskjellige kilder i Grenlandsområdet ved 85% relativ luftfuktighet. Bidraget fra ammoniumnitrat, -klorid og -sulfat er basert på beregnet massetransport ved 3 km.

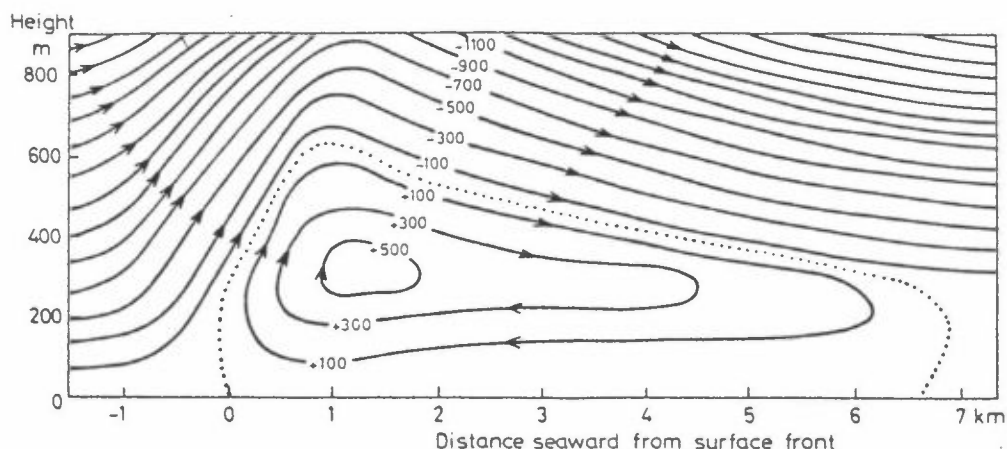
Figur 12 viser at ammoniumsulfat, ammoniumklorid og ammoniumnitrat gir klart det største bidraget til det samlede aerosolvolumet, og til lysspredningen i området. Disse forbindelsene svarer for ca 85% av lysspredningen i utslippene fra Herøya. Bidraget fra andre utslipp til den totale lysspredningen i området er ca 25%.

## 5.2 Sommersituasjon med disdannelse

Om sommeren er land-sjøbris eller solgangsvind karakteristisk for godværssituasjoner i Grenland. Oftest er vindretningen fra nord om natten og i morgentimene, og når soloppvarmingen er blitt tilstrekkelig sterk snur vinden, og landvinden etterfølges av en sjøbris som etter hvert kommer opp i en vindstyrke på 3-4 m/s.

En skjematisk framstilling av strømningsforholdene i en sjøbrisfront er gitt i figur 13. Denne er basert på undersøkelser av sjøbris over relativt homogent terreng i England (37). Karakteristisk er en celle med høyde 2-400 m og 7 km lengde i vindretningen som beveger seg innover land med en hastighet fra 2 til 5 m/s. Dimensjonene og vindhastigheten øker idet fronten beveger seg innover land.

Land-sjøbris i Grenland har vært undersøkt av Sivertsen (9). På grunn av det kompliserte fjordsystemet er land-sjøbrisen mest framtrødende i situasjoner med svak vestlig høydevind. Celledannelsen, som forutsetter fralandsvind i høyden, er derfor ikke så vanlig eller utpreget.

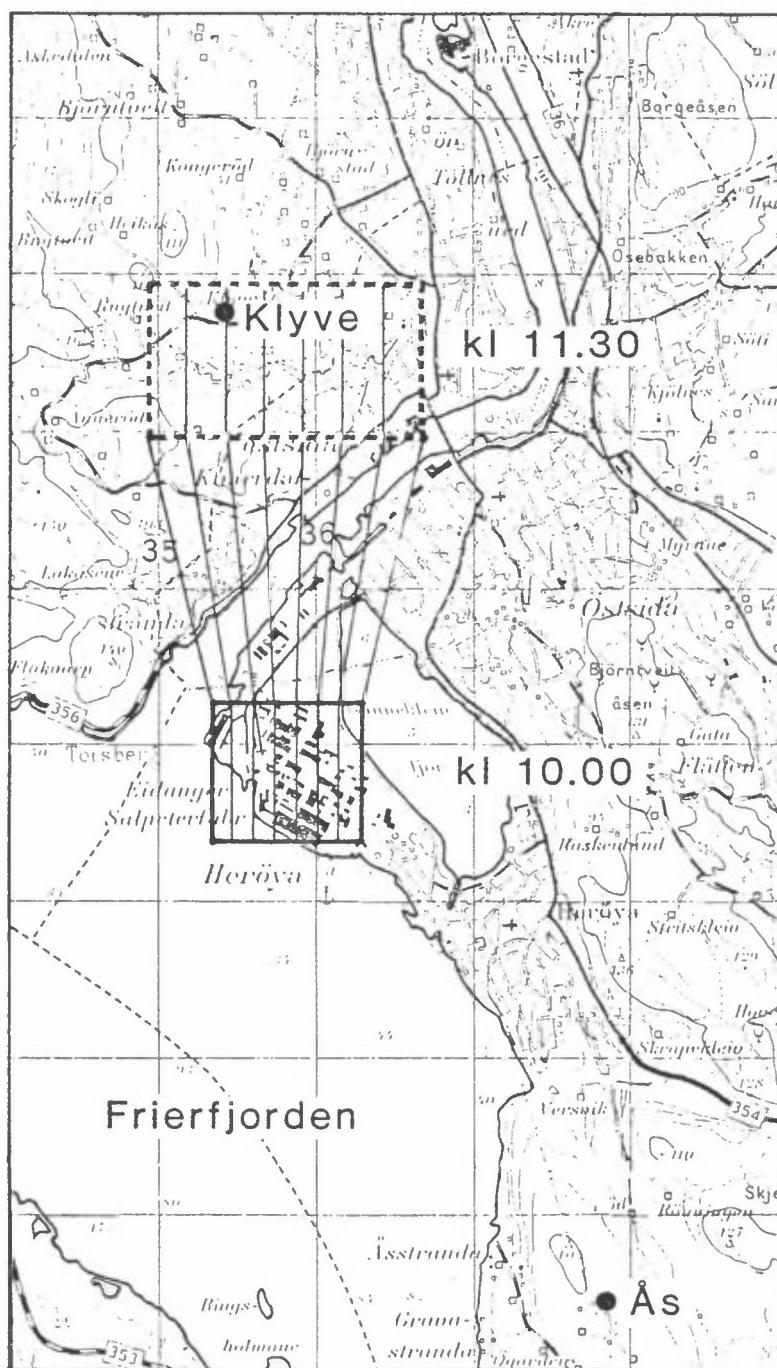


Figur 13: Strømlinjer i en land-sjøbris situasjon (37).

Om natten er det vind sørover langs vassdraget i et grunt lag opp til ca 100m over bakken. Denne situasjonen varer til ca kl 10, og etterfølges av en stagnasjonsperiode, før sjøbrisen setter in ca kl 11. I perioden omkring vindskiftet er det sterk vertikalblanding under et markert inversjonsjikt.

Høye konsentrasjoner av nitrogenoksider, PAN og ozon er målt i forbindelse med slike stagnasjonsperioder med varighet fra en halv time og opp til et par timer. En ny, men mindre markert stagnasjonsperiode inntreffer når sjøbrisen stopper opp ca kl 18.

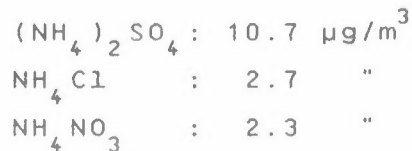
Hov (33) har brukt en enkel boksmoell til å simulere dannelsen av fotokjemiske oksidanter i stagnasjonsperioden midt på dagen. Modellen tar hensyn til at utslippene føres ut over Frier- og Langesundsfjorden i fralandsvinden, og at utslippene fra Herøya akkumuleres i et begrenset luftvolum under stagnasjonsperioden, for så å føres nordover med sjøbrisen. Stagnasjonsperioden er valgt til en time, og "boksen" over Herøya har dimensjonen 500 x 1000 m. Inversjonshøyden er satt til 250 m. For å få med alle utslippene som har betydning for disdannelsen har det vært nødvendig å utvide denne boksen til 875 x 1000 m, forøvrig er alle beregninger foretatt på samme måte. Figur 14 viser posisjonen av boksen, og ekspansjonen etter hvert som sjøbrisfronten brer seg innover land.



Figur 14: Idealisert spredningssituasjon med fotokjemisk oksidasjon i sjøbrisfronten. Boksen over Herøya samler opp alle utslippene i løpet av en time, og beveger seg nordover samtidig med at forurensningene spres på tvers av vindretningen. Den stiplede ruten angir posisjonen av sjøbrisfronten kl 1130.



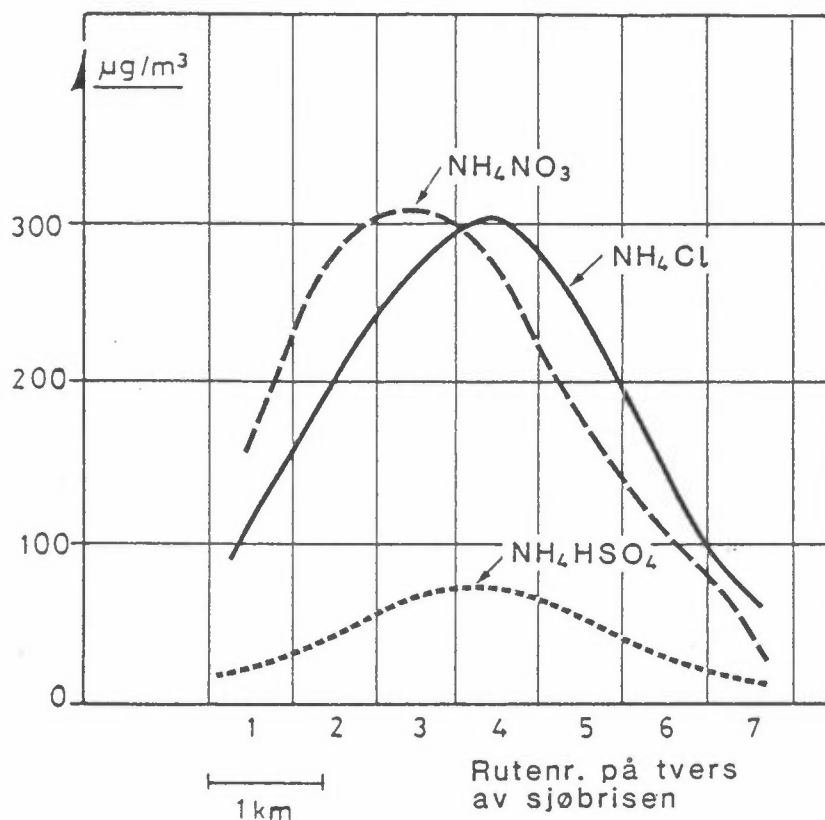
Bakgrunnskonsentrasjonen av aerosoler er beregnet ut fra forutsetningen av at utslippene i hele området fordeles i et luftvolum på  $16 \times 32 \times 0.25$  km. En kan regne med at 2% av  $\text{SO}_2$ -utslippene oksideres til sulfat i skorsteinen, og at oksidasjonshastigheten i luften er 0.5% pr time. Videre  $\text{SO}_2$ -oksidasjon er bestemt av  $\text{Cl}_2$ -utslippene. Ved å bruke de samme forutsetningene som i punkt 5.1, blir denne bakgrunnskonsentrasjonene følgende:



I tillegg er det et overskudd av  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$  og  $\text{HNO}_3$  på henholdsvis 30, 6.0 og  $3.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Ved de videre beregninger er det tatt utgangspunkt i situasjonen kl 1130. Boksen er da flyttet 2.7 km nordover og har ekspandert til en bredde på 1800 m. Dannelsen av sulfat og salpetersyre ved reaksjoner med fotokjemiske oksidanter er tatt fra Hov's modell. Ca halvparten av klor-radikalene, som dannes ved spalting av klor i sollys, reagerer med mettede hydrokarboner og danner saltsyre. Resten av klor-radikalene danner addisjonsforbindelser med umettede hydrokarboner, som reagerer videre med oksygen og nitrogenoksid. Det videre reaksjonsforløp gir  $\text{ClO}$ , som igjen reagerer med nitrogenoksid og gir  $\text{Cl}$ -radikaler igjen. Det stabile sluttprodukt er derfor saltsyre, og reaksjonen med de umettede hydrokarboner fører bare til at dannelsen blir ubetydelig forsinket. Ca. 2.5% av klormengden blir bundet til mer stabile mellomprodukter som  $\text{ClNO}_2$  og  $\text{ClONO}_2$ .

Konsentrasjonen av  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  og  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  på tvers av sjøbrisfronten er vist i figur 15. Det er her regnet med at den relative fuktigheten er  $< \sim 70\%$ , og at forbindelsene foreligger som faste salter. De beregnede konsentrasjonene er relativt høye i forhold til dissosiasjonsproduktet for  $\text{NH}_4\text{Cl}$  og  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ved  $25^\circ\text{C}$ , som tilsvarer en konsentrasjon av gassformig  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  og  $\text{NH}_3$  på tilsammen ca  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

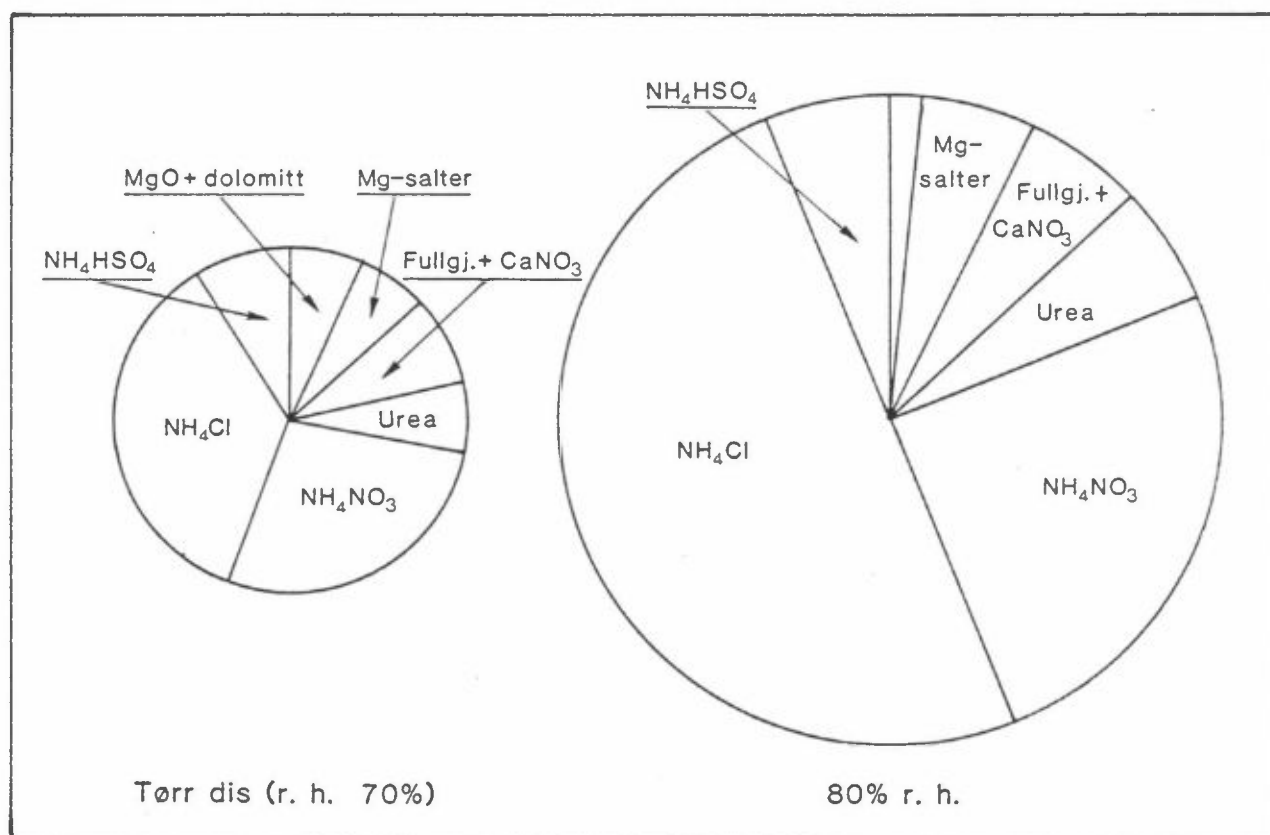


Figur 15: Konsentrasjonen av ammoniumsalter på tvers av sjøbrisfronten.

Ved tolkningen av disse resultatene er det viktig å være klar over at modellen ble valgt først og fremst for å simulere de fotokjemiske reaksjonene, og at de beregnede konsentrasjonene av nitrogenoksider er fire-fem ganger høyere enn målte verdier i sjøbrisfronten på Klyve sommeren 1982. Beregnede konsentrasjoner av PAN, ozon, og av forholdet  $\text{NO}_2/\text{NO}$  er derimot i overensstemmelse med målte verdier. Reaksjonsforløpet er derfor antagelig realistisk beskrevet, selv om de beregnede konsentrasjonene er noe høyere enn i en realistisk situasjon med sjøbrisfront over Klyve.

De fotokjemiske reaksjonene fører til en relativt beskjeden dannelse av sulfat og salpetersyre, mens det meste av  $\text{Cl}_2$ -utslippet går over til HCl innenfor det aktuelle tidsrom på ca 1 time. Dette fører til at det blir nær balanse mellom ammoniakk-utslippet og utslipp og dannelse av saltsyre, salpetersyre og sulfat.

Ammoniumklorid og ammoniumnitrat er de dominerende forbindelsene i aerosolene (figur 16), mens ammoniumsulfatkonsentrasjonen utgjør en vesentlig mindre del av aerosolvolumet og disen enn i vintersituasjonen. Dersom fuktigheten overstiger deliquescenspunktet for ammoniumklorid, 76% r.h., vil denne komponenten svare for ca halvparten av aerosolvolumet i disen.



Figur 16: Sammensetning av aerosolvolumet i "tørr" sommerdis og med 80% relativ fuktighet.

### 5.3 Virkning av utslippsendringer

Beregningene kan også brukes til å forutsi virkningen av eventuelle utslippsendringer på aerosol- og disdannelsen i Grenland. Som disse beregningene viser, skyldes det meste av siktnedsettelsen ammoniumklorid, -sulfat og -nitrat. Endringer av utslippene av urea, magnesiumsalter, og andre faste forbindelser vil bare få betydning for den delen av siktnedsettelsen som skyldes disse forbindelsene.

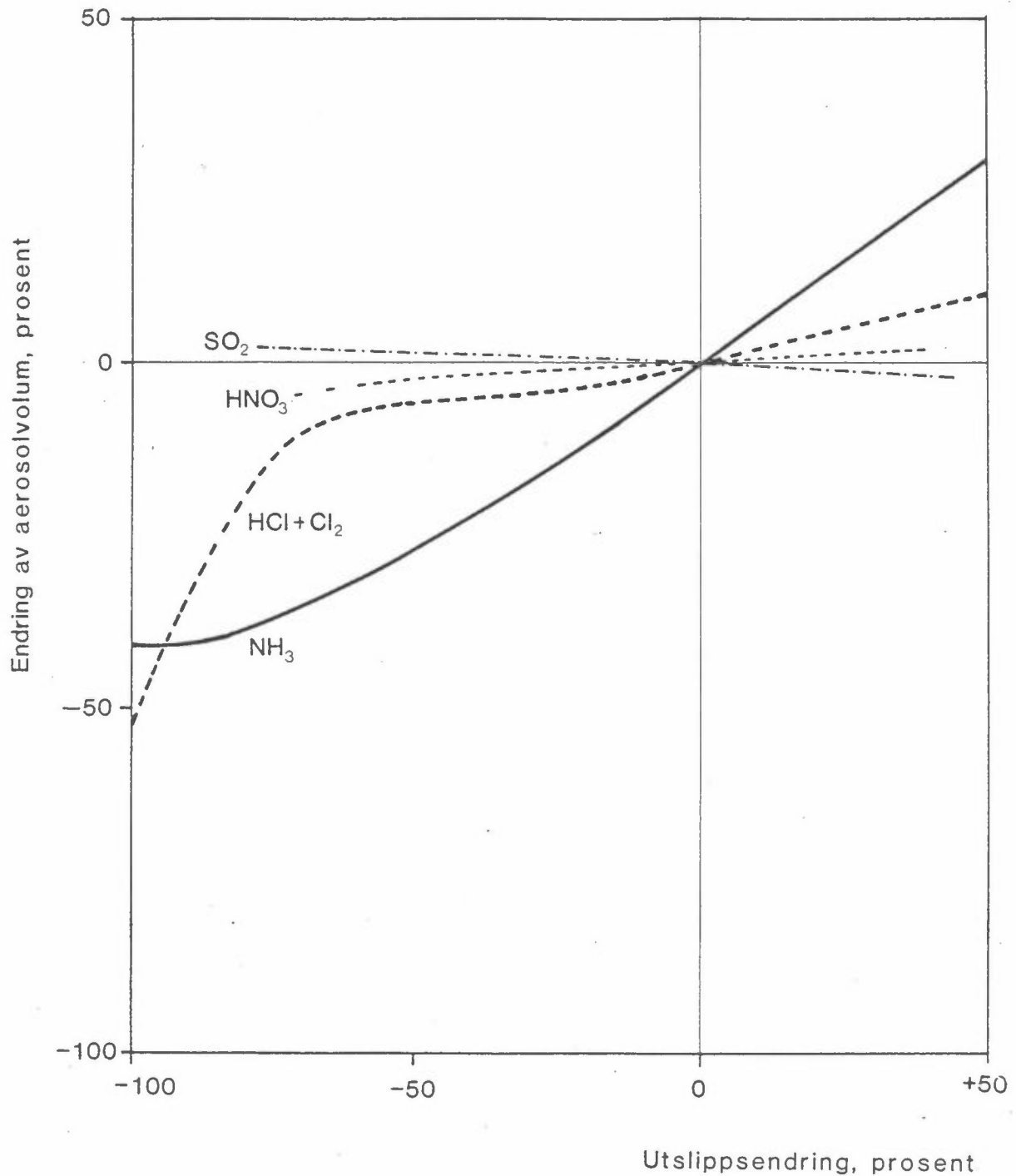
Dannelsen av ammoniumklorid, sulfat og nitrat har sammenheng med utslippene av ammoniakk, svoveldioksid, klor og saltsyre, og ammoniumnitrat og salpetersyre. Ikke bare mengdeforholdene, men også måten disse utslippene spres og blandes på, og hvordan klor reagerer med  $\text{SO}_2$  og hydrokarboner, får virkning på disdannelsen. Virkningen av utslippsendringer blir derfor forskjellig i vinter- og sommersituasjoner.

#### 5.3.1 Vintersituasjon

Figur 17 viser endringen i aerosolvolumet ved 3 km når utslippene av henholdsvis ammoniakk, klor og saltsyre, salpetersyre og svoveldioksid endres. Reaksjonen mellom klor og svoveldioksid fører til at det blir underskudd av ammoniakk i forhold til saltsyre og salpetersyre, og ammoniakkutslippet begrenser dannelsen av ammoniumnitrat og ammoniumklorid. Det er derfor ikke uventet at endringer i ammoniakkutslippene får relativt stor virkning på aerosoldannelsen.

Endringer av utslippene av klor og saltsyre og av salpetersyre fører i denne situasjonen bare til forskyvninger i mengdeforholdet mellom ammoniumsulfat, -klorid og -nitrat. Siden ammoniumklorid har størst vannopptak av disse saltene, får endringer i utslippet av klor og saltsyre større virkning enn endringer av utslipp av salpetersyre.

I disse beregningene er det gått ut fra at den geografiske fordelingen av utslippene er uendret.



Figur 17: Virkning på aerosolkonsentrasjon ved utslippsendring i vintersituasjonen. Utslippsendringene er for hver komponent gitt i prosent av mengdene i tabell 2.

Virkingen av utslippsendringer er imidlertid også avhengig av måten utslippene blandes og spres på. Beregninger av aerosolvolumet ved 1 km og ved 2 km viser at her blir virkingen av utslippsendringer av ammoniakk noe mindre, og virkingen av endringer av klor og saltsyreutslippene noe større enn ved 3 km.

Det er også antatt at mengdeforholdet mellom utslippene av klor og saltsyre er uendret. Mindre forskyvninger i dette forholdet vil ikke få særlig stor innvirkning på aerosol- og disdannelsen.

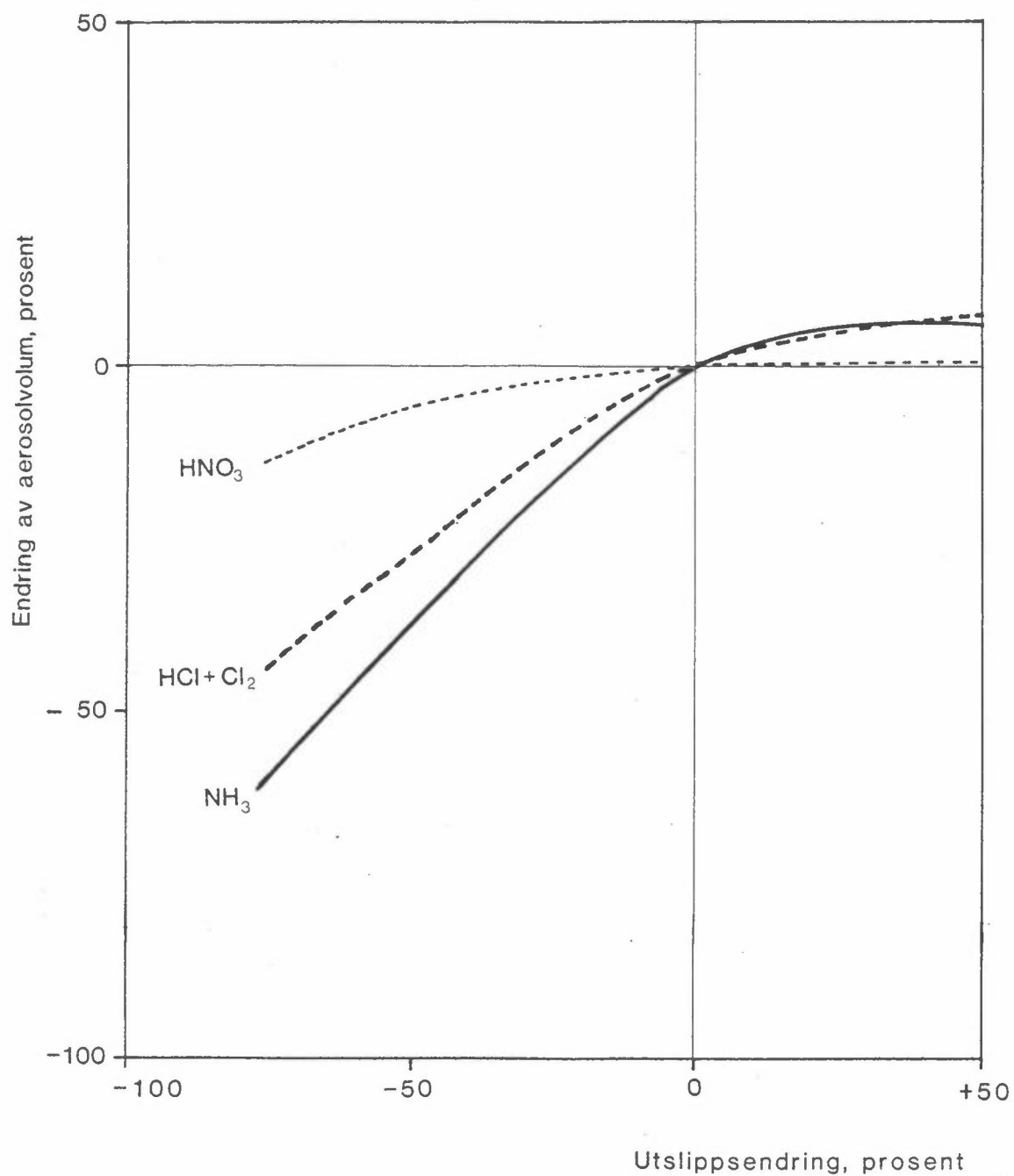
### 5.3.2 Sommersituasjon

Figur 18 viser hvordan aerosolmengden i sjøbrisfronten endres med endringer i utslippet av ammoniakk, saltsyre og klor, og salpetersyre.

Igjen er det reduksjon av ammoniakkutslippet som vil ha størst virkning, fordi de fotokjemiske reaksjonene gjør at ammoniakkutslippet er begrensende faktor for aerosol og disdannelsen.

Endringer av utslippet av klor og saltsyre vil også ha stor betydning for disdannelsen, mens endringer i utslippet av salpetersyre har liten betydning.

Disse konklusjonene avhenger imidlertid sterkt av at forholdet mellom de ulike utslippene er som i tabell 2, og de forutsetninger som er lagt til grunn i beregningene. I virkeligheten vil en få størst reduksjon av aerosoldannelsen ved å redusere ammoniakkutslippene dersom ammoniakk er begrensende faktor, og ved å redusere klor- og saltsyre dersom det er overskudd av ammoniakk.



Figur 18: Virkning på aerosolkonsentrasjonen ved utslippsendringer i sommersituasjonen. Utslippsendringene er for hver komponent gitt i prosent av mengdene i tabell 2.

### 5.3.3 Samlet vurdering

Beregningen viser at både i sommer- og vintersituasjoner med dis er det utslippet av ammoniakk som er viktigst for aerosol- og disdannelsen i Grenland. Begrensning av ammoniakkslippet vil redusere aerosoldannelsen og dannelsen av synlig dis. Det er imidlertid viktig å være klar over at en ensidig reduksjon av ammoniakkslippet vil øke konsentrasjonen av gassformig saltsyre og salpetersyre.

Av de andre utslippene er det særlig utslippene av klor og saltsyre som har størst betydning, vesentlig fordi ammoniumklorid har stort vannopptak i fuktig luft. Klor har dobbelt virkning, idet utslippet av klorgass fører til oksidasjon av svoveldioksid til svovelsyre og sulfat i fuktig luft, og til fotokjemisk aktivitet om dagen i sommerhalvåret. For disdannelsen er det viktigste ved disse reaksjonene at klor overføres til saltsyre og ammoniumklorid. Forholdet klor/saltsyre i utslippet spiller ikke særlig stor rolle for disdannelsen. I luftforurensningssammenheng er imidlertid høye konsentrasjoner av klor og de fotokjemiske reaksjonsproduktene mer uønsket enn saltsyre.



6 SAMMENLIGNING MED MÅLINGER6.1 Aerosolsammensetning

Gjennom SFT's Kontrollseksjon for industriforurensninger i Nedre Telemark blir det foretatt regelmessige målinger av konsentrasjonene av en rekke komponenter i utendørs luft.

Av spesiell interesse her er mengden av sulfat på luftfilter. Sammenlignet med for eksempel ammonium, nitrat og klorid, er det forholdsvis enkelt å måle sulfatkonsentrasjonen i luften. Sulfatmålingene fra Grenland kan derfor anses som pålitelige. Tabell 7 viser resultater fra målesteder i Grenland, sammenlignet med tilsvarende målinger fra Birkenes i Aust-Agder, som antas å være representativ for bakgrunnskonsentrasjonen av sulfat som skyldes langtransporterte forurensninger fra utslipp i andre europeiske land.

Tabell 7: Partikulært sulfat. Kumulativ fordeling av døgnerverdier desember 1979 - november 1983 (prosent av tiden over angitt verdi) fra Kontrolllaboratoriets målested (7) og fra NILU's bakgrunnsstasjon Birkenes.

Målested periode I av tiden over	Ås Heistad		Rådhuset Porsgrunn		Kongensgt. Skien		Klyve Skien	Birkenes	
	okt- mars	april- sept	okt- mars	april- sept	okt- mars	april- sept	april- sept	okt- mars	april- sept
4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	52.6	46.1	44.8	41.3	38.7	37.3	40.5	24.4	32.3
8 "	33.0	18.1	21.3	15.8	19.3	14.5	17.8	9.1	11.9
12 "	21.9	7.8	10.7	7.3	8.9	6.5	9.6	4.3	4.3
16 "	14.8	3.8	5.8	3.7	4.9	2.2	3.8	3.0	1.6
20 "	9.7	2.0	3.2	1.6	2.9	1.1	2.1	1.2	0.7
30 "	5.2	0.4	0.6	0.1	0.6	0	0.1	0	0.1
50 "	1.9	0.1	0	0	0	0	0	0	0
Antall døgn	716	718	719	728	693	627	676	72.2	69.1
Høyeste	95.2	39.8	38.6	30.5	35.0	28.1	30.9	28.4	31.5
Gjennomsnitt	12.0	5.2	5.7	3.4	5.1	2.8	4.7	3.1	3.6

Alle målestedene i Grenland har middelkonsentrasjoner av sulfat i vinterhalvåret som er høyere enn på Birkenes. Forskjellen er størst for stasjonen på Ås ved Heistad, som i vinterhalvåret har mye nordlig vind med påvirkning fra utslipp på Herøya. Her hadde 1.9% av døgnene en middelkonsentrasjon av sulfat på over  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , som tilsvarer konsentrasjonsnivået i beregningene i kapittel 5 (se figur 9 for 3 km). På Birkenes var bare 1.2% av døgnmiddelverdiene over  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i samme tidrom, og høyeste døgnmiddelkonsentrasjon i vinterhalvåret var  $28.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Ved de høyeste konsentrasjonene er det derfor bare et begrenset bidrag av sulfat fra langtransport til disen i Grenland.

For de øvrige komponentene (ammonium, nitrat og klorid) gir målingene bare begrenset informasjon om aerosolsammensetningen, fordi ammoniumklorid og ammoniumnitrat dissosierer på filteret.

Et regneeksempel vil kunne anskueliggjøre dette. Anta at prøvetakeren er eksponert for en konsentrasjon på  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$   $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $92 \mu\text{g}/\text{m}^3$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  og  $116 \mu\text{g}/\text{m}^3$   $\text{NH}_4\text{NO}_3$  i alt 6 timer av prøvetakingsperioden, som er på 24 timer. I resten av prøvetakingsperioden har vi "ren luft", med en bakgrunnskonsentrasjon på  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$   $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Siden prøvetakeren er plassert innendørs, vil luften og filterholderen være oppvarmet til  $25^\circ\text{C}$ . Aerosoldråpene vil raskt tørke ut og vi har faste krystaller av  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  og  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  vil gå over til  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ . I periodene med "ren" luft vil  $\text{NH}_4\text{Cl}$  og  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  dissosiere og konsentrasjonen av  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$  og  $\text{HNO}_3$  i luften som passerer filteret vil være bestemt av likevektsbetingelsene, gitt ved

$$p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{HCl}} = 71.5 \text{ ppb}^2 \text{ og } p_{\text{HNO}_3} \cdot p_{\text{NH}_3} = 30 \text{ ppb}^2.$$

Dette gir følgende resultater:

	SO <sub>4</sub> <sup>--</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>--</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
"Sann" middelkonsentrasjon	23.6	15	22.3	23.1
Tap til den "rene" luften	-	7.8	5.8	10.0
Rest til analyse	23.6	7.2	16.5	13.1

Variasjonene i konsentrasjonene av de ulike komponentene og i de innbyrdes mengdeforhold vil utvilsomt være større i en reell prøvetakingsperiode enn i dette tenkte tilfellet, kfr. figur 9. Regnestykket illustrerer imidlertid typiske feil som kan oppstå under prøvetakingen.

For Ås viste Kontrollseksjonen's målinger i 1980 at bare 1.7% av døgnfiltrene inneholdt klorid tilsvarende 12 µg/m<sup>3</sup> eller mer, og bare 5.6% av døgnfiltrene inneholdt mer nitrat enn 8 µg/m<sup>3</sup>. De reelle konsentrasjonene kan i disse tilfellene ha vært mer enn 50% høyere, noe som gir bedre overensstemmelse mellom de beregnede middelkonsentrasjonene av sulfat, nitrat og klorid i plumen fra Herøya.

Feilen er imidlertid mindre ved høye døgnmiddelkonsentrasjoner. Tabell 8 viser en sammenstilling av Kontrollseksjonen's målinger på Ås for 8 døgn med høye konsentrasjoner i november og desember 1980.

Tabell 8: Konsentrasjoner av vannløselige ioner i  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  på Ås. Målinger utført av SFT's Kontrollseksjon november-desember 1980. Døgnmålinger med mer enn  $10 \mu\text{g SO}_4/\text{m}^3$

		$\text{SO}_4^{--}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_3$
November	7	10.0	6.9	9.2	10.8	1.5
"	19	17.3	28.4	40.0	61.1	31.2
"	22	11.1	4.4	3.5	7.5	6.7
"	25	24.6	5.5	9.3	13.1	10.9
"	27	23.8	11.3	11.8	24.3	6.7
Desember	6	14.5	6.3	10.5	9.1	2.9
"	8	15.6	9.4	9.9	11.2	10.3
"	13	16.0	7.5	7.0	9.1	0.5

Prøvetakingsfeilen kan reduseres ved å redusere prøvetakings-tiden, og å oppbevare filter i lufttette plastposer mellom eksponeringen og den kjemiske analysen av prøvene. Korttidsprøvetaking av aerosoler på Ås og Klyve ble foretatt vinteren 1978/79 og sommeren 1979. Et sammendrag av resultatene er gitt i tabell 9.

Tabell 9: Konsentrasjoner av vannløselige ioner i  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (5, 6).

	$\text{SO}_4^{--}$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NH}_4^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$
Ås, vinteren 1978/79 Middel av 14 prøver med vind fra NNV	38.2	16.2	4.5	12.7	2.0	1.9	0.6
Klyve, juli-oktober 1979 Middel av 14 prøver	4.6	6.0	6.2	3.9	0.8	0.5	1.4

Tar en med at klor og saltsyreutslippene var 25% høyere i 1979 enn i 1980, og at en betydelig del av sulfatkonsentrasjonene kan skyldes andre kilder, er det rimelig overensstemmelse med beregnet sammensetning. Nitratinholdet for vinterprøvene er imidlertid lavere enn ventet i forhold til for eksempel sulfat. Dette skyldes dels sulfat fra andre kilder og dessuten at økt klorutslipp fører til lavere nitratkonsentrasjoner.

Kontrollseksjonens målinger i november og desember 1980 viser derimot så god overensstemmelse mellom målte og beregnede verdier som man kan vente, når man tar hensyn til de store

variasjonene i aerosolsammensetningen som en kan vente på grunn av sprednings- og blandingsforholdene.

De høye konsentrasjonene av sulfat om vinteren, i forhold til om sommeren, synes å bekrefte at en i Grenland har raskest oksidasjon av  $\text{SO}_2$  om vinteren.

Ved tolkingene av disse måleresultatene må en forøvrig også ta hensyn til at de oppgitte utslippstallene (kapittel 2) er middelerverdier, som kan variere betydelig med driftstekniske forhold.

I den senere tid er det utviklet nye prøvetakingsmetoder for å skille mellom gassformig ammoniakk og ammonium og mellom gassformig salpetersure og nitrat. Kort fortalt går dette ut på at gasser adsorberes innvendig på veggen av et glassrør, som er behandlet med henholdsvis oksalsyre eller natriumbikarbonat. Aerosolene avsettes ikke, men følger luftstrømmen og samles opp på et filter som er behandlet med det samme impregneringsmiddel for å hindre gasstap. Dessverre er det mange praktiske problemer med prøvetakingen, særlig ved høy relativ fuktighet.

For eventuelle fremtidige målinger i Grenland, synes det mest aktuelt å bruke impregnerte filtre til å bestemme summen av gassformig og aerosolbundet ammoniakk, klorid og nitrat. Slike data vil direkte kunne sammenholdes med utslippsdata, samtidig med at en sammenligning mellom totalt klorid og sulfat vil være et mål på betydningen av reaksjonen mellom klor og svoveldioksid.

## 6.2 Målinger av lysspredning og optisk sikt

Måleprogrammet i Grenland omfatter også målinger av lysspredningskoeffisienten,  $b_{sp}$ , ved hjelp av integrerende nefelometer. I 1980 er målinger foretatt på Ås ved Heistad og på Klyve i perioden 5. mai - 11. juni. Særlig på Ås er det stor hyppighet av dis, over 2.4% av timesverdiene for  $b_{sp}$  var over  $2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-1}$ . På Klyve var 1% av timesverdiene  $2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-1}$  (7). Sammenhengen mellom  $b_{sp}$  og optisk sikt er gitt ved

$$V = \frac{3.9}{b_{sp}}$$

der  $V$  er definert som den lengste avstand en kan se en mørk gjenstand mot horisonten. En lysspredningskoeffisient på  $2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-1}$  svarer således til en optisk sikt på ca. 2 km. I vinterhalvåret 1981 ble det på Ås målt høyere  $b_{sp}$ -verdier enn i 1980, mens bare 0.1% av timesmiddelverdiene på Klyve var over  $2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-1}$  i perioden mai - september. I 1983 var bare 0.1% av timesverdiene på Ås og Klyve over  $2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-1}$ .

Den kvantitative tolkningen av disse målingene vanskeliggjøres ved at aerosolvolumet, og dermed lysspredningen, er sterkt knyttet til vanninnholdet. Dette gjelder spesielt i Grenland, som har høy luftfuktighet i store deler av året. Mer enn halvparten av tiden er den relative fuktighet over 75%.

Ved relativ luftfuktighet under ca 90% er likevel vannopptaket beskjedent i forhold til luftens vandampinnhold, og i en gitt meteorologisk situasjon vil derfor aerosolvolumet være bestemt av luftens innhold av vannløselige salter. I tåkesituasjoner er forholdene mer kompliserte, idet vanninnholdet her er bestemt av graden av overmetning, men innholdet av vannløselige salter vil også her forsterke tåkedannelsen og siktnedsettelsen.

Av måletekniske grunner er luftinntaket til instrumentet oppvarmet. Dette resulterer i en viss uttørring av aerosolene, og særlig om vinteren vil de målte  $b_{sp}$ -verdiene bli lavere enn i utendørs luft.

Steinar Larssen (6) har sammenlignet målte  $b_{sp}$ -verdier med beregnete verdier på basis av konsentrasjonen av vannløselige salter i luft og en empirisk sammenheng mellom  $b_{sp}$  og konsentrasjonen av sulfat. Han tok ikke spesifikt hensyn til vannopptaket, men antok at de ulike saltenes bidrag til lysspredningen var omvendt proporsjonal med molekylvekten.

Denne forenklingen gir noe for lite relativt bidrag for nitrat og særlig for klorid. Bortsett fra tåkesituasjoner ble det likevel funnet relativt god overensstemmelse mellom målte og beregnete  $b_{sp}$ -verdier. Sammenhengen mellom aerosolkonsentrasjon og  $b_{sp}$  var forøvrig omtrent som forutsatt i de mer detaljerte beregningene i kap. 5. Det beregnete konsentrasjonsnivået på 2-400  $\text{nl/m}^3$ , ved 85% r.h. i en avstand på 3 km fra Herøya svarer til en spredningskoeffisient på  $1-2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-1}$ .

Fortsatte målinger av  $b_{sp}$  ved hjelp av integrerende nefelometer vil være av stor verdi som en kontroll på luftkvaliteten i Grenland, men målingene bør suppleres ved at en måler temperaturstigningen i luftinntaket og sammenholder dette med målingene av relativ fuktighet i luften utenfor.

7 REFERANSER

- (1) Waggoner, A.P. Sulphate-light scattering ratio as  
Vanderpol, A.J. an index of the role of sulphur in  
Charlson, R.J. tropospheric optics.  
Larssen, S. Nature, 261, 120-122 (1976).  
Granat, L.  
Trägårdh, C.
- (2) Stevens, R.K. Characterization of the aerosol in  
Dzubay, T.G. the Great Smoky mountains.  
Shaw, R.W. Environ. Sci. & Technol., 14, 1491-  
McClenny, W.A. 1498 (1980).  
Lewis, C.W.  
Wilson, W.E.
- (3) Barnes, R.A. Visibility in London and the long  
Lee, D.O. distance transport of atmospheric  
sulphur.  
Atmos. Environ., 12, 791-794 (1978).
- (4) Eggleton, A.E.J. Results of the Tees-side investiga-  
Atkins, D.H. tion. London, Atomic Energy Research  
Establishment.  
Harwell - Her Majesty's Stationery  
Office, 1972 (UK AERE R69837.)
- (5) Larssen, S. Måling av forurensningsdis på Ås i  
Grenland, vinteren 1978-79.  
Lillestrøm 1980. (NILU OR 15/79.)
- (6) Larssen, S. Undersøkelse av forurensningsdis,  
Klyve i Grenland, sommeren 1979.  
Lillestrøm 1981. (NILU OR 40/80.)
- (7) Statens foruren- Årsrapporter for industriforuren-  
ningstilsyn ning i nedre Telemark for årene  
1977-1983.  
SFTs kontrollseksjon, Porsgrunn.
- (8) Gram, F. Fotokjemiske oksidanter i Grenland.  
Grønskei, K.E. Modellberegninger.  
Horntvedt, K. Lillestrøm 1980. (NILU OR 1/80.)  
Hov, Ø.  
Isaksen, I.S.A.  
Schjoldager, J.



- (9) Sivertsen, B. Land-sea breeze studies in Telemark 1974/75.  
Kjeller 1976. (NILU TN 13/75.)
- (10) Hanssen, J.E. Bamble-undersøkelsen, måling av  
Sivertsen, B. luftforurensning i Grenland 1975/  
1976.  
Lillestrøm 1977. (NILU OR 2/77.)
- (11) Schjoldager, J. Målinger av peroksyacetylnitrat  
Wathne, B.M. (PAN) i Oslo og nedre Telemark  
Brenna, D. 1980-1982.  
Hov, Ø. Lillestrøm 1983. (NILU OR 27/83.)  
Johannesen, T.  
Stige, I.  
Tveita, B.
- (12) Sivertsen, B. Meteorologiske data fra nedre  
Friberg, A.G. Telemark 1977-1983. Kvartals-  
Arnesen, K. rapporter fra Norsk institutt for  
Skaug, K. luftforskning.  
Lillestrøm 1977-84.
- (13) Sivertsen, B. Forekomst av dis i nedre Telemark  
basert på meteorologiske variable.  
Lillestrøm 1981. (NILU OR 6/81.)
- (14) Jebens, A. Prøvetaking og analyse av røykgass  
fra sementovn.  
Oslo , Norcem, 1981.
- (15) Luftforurensning fra vegtrafikk.  
NOU 1983:40.
- (16) Wagman, D.D. Selected values of chemical thermo-  
Evans, W.H. dynamic properties.  
Parker, V.B. Washington, National Bureau of  
Bailey, S.M. Standards, 1968. (NSB Technical  
Schumm, R.H. Note 270-3).
- (17) JANAF Thermochemical Tables 1965.
- (18) Parker, V.B. Selected thermochemical data  
Wagman, D.D. compatible with the CODATA recommen-  
Garvin, D. dations.  
Washington, National Bureau of  
Standards, 1976. (NBSIR 75-968.)

- (19) Glasstone, S. Textbook of physical chemistry. Second ed. London, Macmillan, 1960. (Chapter XI).
- (20) Stelson, A.W.  
Seinfeld, J.H. Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant. Atmos. Environ., 16, 993-1000 (1982).
- (21) Robinson, R.A.  
Stokes, R.H. Electrolyte solutions. London, Butterworths, 1959.
- (22) Hamer, W.J.  
Wu, Yung-Chi Osmotic coefficients and mean activity coefficients of uni-univalent electrolytes in water at 25<sup>0</sup> C. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1, 1047-1099 (1972).
- (23) Meissner, H.P.  
Kusik, C.L. Aqueous solutions of two or more strong electrolytes. Vapor pressures and solubilities. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 12, 205-208 (1973).
- (24) Hänel, G.  
Zankl, B. Aerosol size and relative humidity Water uptake by mixtures of salts. Tellus, 31, 478-486 (1979).
- (25) Sangster, J.  
Lenzi, F. On the choice of methods for the prediction of the water-activity and activity coefficient for multi-component aqueous solutions. Can. J. Chem. Eng., 52, 392-396 (1974).
- (26) Ying-Hua Lee The chemical equilibria between gaseous NH<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>O and droplet solutions. Rapportutkast IVL, Göteborg (1983).
- (27a) Tang, I.N.  
Wong, W.T.  
Munkelwitz, H.R. The relative importance of atmospheric sulfates and nitrates in visibility reduction. Atmos. Environ., 15, 2465-2471 (1982).

- (27b) Tang, I.N. The relative importance of atmospheric sulfates and nitrates in visibility reduction. (Correction). Atmos. Environ., 16, 2753 (1982).
- (28) Stelson, A.W.  
Seinfeld, J.H. Thermodynamic prediction of the water activity,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  dissociation constant density and refractive index for the  $\text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  system at 25<sup>0</sup> C. Atmos. Environ., 16, 2507-2574 (1982).
- (29) Penkett, S.A.  
Jones, B.M.R.  
Brice, K.A.  
Eggleton, A.E.J. The importance of atmospheric ozone and hydrogen peroxide in oxidizing sulphur dioxide in cloud and rain-water. Atmos. Environ., 13, 123-137 (1979).
- (30) Bøhler, T. En kjemisk modell som beregner vann-faseoksidasjon av svoveldioksid i atmosfæren. Hovedfagsoppgave i geofysikk. Universitetet i Oslo 1979.
- (31) Penkett, S.A.  
Jones, B.M.R.  
Semb, A. A study of the rate of  $\text{SO}_2$  oxidation by chlorine in aqueous solution. Environmental and Medical Sciences Division, Atomic Energy Research Establishment, Harwell, U.K., 1983.
- (32) Hoftyzer, P.J.  
Kwanten, F.J.G. Absorption of nitrous gases, In: Gas purification for air pollution control. 2ed. Ed. by G. Nonhebel, London, Newnes, 1972, pp. 164-187.
- (33) Hov, Ø. Fotokjemiske oksidanter i nedre Telemark. Virkninger av klor. Lillestrøm 1984. (NILU OR 52/83.)
- (34) Gram, F. Programsystem KILDER. Program- og bruksbeskrivelse for beregning av utslipp og spredning fra punktkilder, volumkilder og arealkilder. (NILU TN under utarbeidelse).
- (35) Weast, R.C. (red.) Handbook of Chemistry and Physics 51st edition. Cleveland, Ohio, Chemical Rubber Company, 1970.

- (36) Latimer, D.A.  
et al. The development of mathematical models for the prediction of anthropogenic visibility impairment. Research Triangle Park, US Environment Protection Agency, 1978. (EPA-450/3-78-110a,b,c.)
- (37) Simpson, J.E.  
Mansfield, D.A.  
Milford, J.R. Inland penetration of a sea-breeze front. Quart. J. R. Met. Soc., 103, 47-76 (1977).

#### ETTERORD

Arbeidet med denne rapporten har vært både vanskelig og tidkrevende. Forfatteren vil benytte anledningen til å takke kolleger ved NILU, og ved samarbeidsinstituttene IVL, Gøteborg og AERE, Harwell for verdifull faglig assistanse og veiledning. Spesielt er det grunn til å fremheve Frederick Gram, som har tilpasset spredningsprogrammet KILDER for beregning av kjemiske reaksjoner og fase likevekter.

