

NILU OR: 6/90

NILU OR: 6/90  
REFERANSE: O-8928  
DATO: JANUAR 1990  
ISBN: 82-425-0102-5

DISDANNENDE UTSLIPP FRA  
HYDRO PORSGRUNN  
1985 - 1988

F. Gram, S. Knudsen og A. Semb

## SAMMENDRAG OG KONKLUSJON

Utslippene fra Hydro Porsgrunn av gassformige stoffer som svoveldioksid, klor, saltsyre, ammoniakk og salpetersyre samt faste partikler har alle stor betydning for dannelsen av synlig dis i Grenland. Reduksjon av utslippene av ammoniakk og klor, og av støvutslipp med stor andel fine partikler vil være mest effektivt for å redusere disdannelsen.

Fra 1985 til 1988 har en nedgang i utslippene gitt en beregnet reduksjon i aerosolkonsentrasjonene på 35%, i samsvar med resultater fra målingene av dis ( $b_{sp}$ ) som NILU og SFT har utført i en årrekke. En ytterligere halvering av  $NH_3$ -utslippet vil resultere i 15% disreduksjon, mens en 50% reduksjon av både  $Cl_2$  og  $NH_3$ -utslippene vil gi en 40% reduksjon av disen i forhold til dagens situasjon (1988). Resten skyldes for en stor del utslipp av faste partikler fra ulike prosesser på Herøya. Reduksjon av disse utslippene bør vurderes som alternativ til reduksjon av  $NH_3$ -utslippene. Nedgangen i utslippene har vært større for de gassformige stoffene enn for støvet, og dette gjør den relative betydning av finstøv for disdannelsen større enn tidligere.

Disdannelsen skyldes små støv- eller aerosolpartikler som sprer lyset. I Grenland er det foruten utslipp av faste partikler, også utslipp av gasser som svoveldioksid ( $SO_2$ ), saltsyre (HCl), salpetersyre ( $HNO_3$ ), ammoniakk ( $NH_3$ ) og klor ( $Cl_2$ ) som alle har stor betydning for disdannelsen ved at det dannes ammoniumsalter (partikler). Dannelsen av ammoniumklorid ( $NH_4Cl$ ) og ammoniumnitrat ( $NH_4NO_3$ ) er bestemt av mengdeforholdene mellom ammoniakk, saltsyre og salpetersyre og den kjemiske stabilitet av forbindelsene. Ved laboratorieforsøk er det funnet at reaksjonen mellom  $SO_2$  og  $Cl_2$  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. Beregningsmodellen er brukt til å studere virkningen av utslippsendringer på aerosoldannelsen.

Beregningene er utført med utslippstall for 1985 og 1988. Med utgangspunkt i 1988-utslippene er det så regnet på en rekke kombinasjoner av utslippsreduksjoner for å se hvilke som har størst effekt på disen.

Resultatene viser at for en typisk vintersituasjon med disdannelse er aerosolvolumet redusert med ca. 35%, og sikten tilsvarende forbedret fra 1985 til 1988. Beregningene for en sommersituasjon med stagnerende vindforhold og en sjøbrisfront viser en noe mindre reduksjon (ca. 25%). Målingene av den spesifikke lysspredningskoeffisienten  $b_{sp}$  som SFT og NILU har utført i en årrekke, viser for perioden en gjennomsnittlig reduksjon på ca. 50% for vinterhalvåret og ca. 20% for sommerhalvåret. Det er imidlertid klart at varierende meteorologiske forhold fra år til år kan være en vesentlig faktor når det gjelder endringene i måleresultatene.

Beregningene viser videre at ammoniakk- og klorutslippene har størst betydning for aerosoldannelsen både sommer og vinter. En ensidig reduksjon av ammoniakktutslippene vil imidlertid øke konsentrasjonen av svovelsyre-aerosoler og gassformig saltsyre og salpetersyre i luften. Virkningen av utslippsendringer er avhengig av måten utslippene spres og blandes på. Samtidige utslippsreduksjoner på 25-50% av klor og ammoniakk ventes likevel å kunne endre aerosolkonsentrasjonen og lysspredningen i dissituasjoner med opp til 20-30%. En slik endring som vil trolig oppleves som en bedring av luftkvaliteten. Tilsvarende reduksjoner av HCl-utslippet gir imidlertid små endringer i dismengden.

Direkte støvutslipp fra ulike deler av bedriften bidrar med nesten 50% av den beregnede siktreduksjonen i vintersituasjonene, og med noe mindre i dissituasjoner om sommeren. Det er særlig utslipp av små partikler (diameter under 0,002 mm = 2  $\mu$ m) som er av betydning, og en halvering av finstøvutslippet vil resultere i 20% reduksjon av dismengden. Kalsinatoren (Mg40) står for over halvparten av dette utslippet.

Disdannelsen kan være svært følsom overfor endringer i de geografiske lokaliseringene av utslippene eller i utslippsforholdene. I beregningsmodellen beregnes aerosolmengden ut fra konsentrasjonene av de

enkelte gassene i hvert punkt. Konsentrasjonsfeltet er sammensatt av en rekke enkeltbidrag, og kan være meget komplisert, som vist i figurene 2 og 3. En liten forskyvning av en kilde kan føre til bedre overlapping av to konsentrasjonsfelt i en del av feltet, og dette kan forskyve aerosolsammensetningen i denne delen. Tilsvarende kan en forskyvning føre til at to røykfaner ikke lenger føres sammen og danner dis.

Det er også regnet på fotokjemiske reaksjoner som initieres av klorutslippene, og beregningene viser reduksjon av dannelsen både av PAN og ozon som følge av utslippsreduksjoner fra 1985 til 1988.

Vinylklorid-monomer (VCM) som også slippes ut fra Herøya, reagerer relativt langsomt med klor og med hydroksylradikaler. Dette utslippet påvirker ikke dannelsen av synlig dis.

De fotokjemiske reaksjonene gir økt konsentrasjon av OH-radikaler som oksiderer  $\text{NO}_2$  til  $\text{HNO}_3$ . Dette gir et lite bidrag til dannelsen av  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  og dis i sommersituasjonen.

I vinterdissituasjonen er oksidasjon av  $\text{NO}_2$  til  $\text{HNO}_3$  uten betydning.



## INNHOLD

	Side
SAMMENDRAG OG KONKLUSJON .....	1
1 INNLEDNING .....	7
2 UTSLIPP .....	8
3 BEREGNINGER .....	9
4 AEROSOLER, DIS OG SIKT .....	10
5 RESULTATER .....	13
5.1 Disdannelse i en typisk vintersituasjon .....	13
5.2 Sommersituasjon med fotokjemiske reaksjoner og disdannelse .....	22
6 REFERANSER .....	29
VEDLEGG 1: Utslippstall fra Norsk Hydro for 1985 og 1988 ..	31
VEDLEGG 2: Beregning av saltkonsentrasjoner .....	37



## DISDANNENDE UTSLIPP FRA HYDRO PORSGRUNN 1985-1988

## 1 INNLEDNING

De mange ulike utslippene i Grenlandsområdet gir muligheter for fotokjemiske og andre reaksjoner i atmosfæren, som blant annet kan føre til disdannelse under ugunstige spredningsforhold. En undersøkelse foretatt i 1982-84 (Hov, 1984; Semb, 1984) viste at dis- og aerosoldannelsen i stor utstrekning var begrenset av ammoniakkutslippene fra Norsk Hydro, men at også utslippene av klor ( $\text{Cl}_2$ ) hadde stor betydning for aerosoldannelsen og for fotokjemiske reaksjoner i utslippene fra Herøya.

Klor spaltes av sollys og danner klor-radikaler som reagerer med hydrokarboner til hydrogenklorid (saltsyre) og et reaktivt hydrokarbonradikal ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , etc.). Disse radikalene reagerer så videre med luftens oksygen og med nitrogenoksider, og danner videre blant annet ozon og PAN (peroksy-acetyl-nitrat). Klor kan også oksidere svoveldioksid til sulfat dersom luftfuktigheten er tilstrekkelig høy.

Disse reaksjonsveiene konkurrerer på en slik måte at spaltningen med sollys dominerer i sommersituasjoner om dagen, mens reaksjonen med svoveldioksid dominerer i vintersituasjoner med dis. Ut fra kjennskapet til disse reaksjonene, og likevektsreaksjonene mellom gassformig ammoniakk, hydrogenklorid og salpetersyre på den ene siden og ammoniumklorid, ammoniumnitrat og ammoniumsulfat på den andre siden, kan dannelsen av ammoniumsalter i form av aerosoler beregnes. Slike beregninger ble foretatt for en typisk vintersituasjon med disdannelse og for en sommersituasjon med land-sjø-bris. Resultatene ble blant annet brukt til å forutsi virkningene av utslippsbegrensninger.

I forbindelse med Miljøverndepartementets tiltakspakke for Grenland har Norsk Hydro ønsket nye beregninger med bakgrunn i utslippssituasjonen i 1985 og i 1988. Forutsetningen var at disse beregningene skulle gjennomføres på samme måte som ved undersøkelsen i 1984, som var basert på utslippstall fra 1980.



## 2 UTSLIPP

Utslippstall for anleggene på Herøya er stilt til rådighet fra Norsk Hydro. Disse er for noen komponenter noe mer detaljerte enn de som forelå tidligere. For øvrige kilder i området er det benyttet tall fra NILUs undersøkelse av fotokjemiske oksidanter i Grenland i 1980 (Gram et al., 1980) og fra NILUs helseundersøkelse i Grenland 1988 (Grønnskei og Haugsbakk, 1989).

Tabell 1 gir de samlede utslippene fra Norsk Hydro som er benyttet i beregningene. Disse er knyttet til en lang rekke enkeltutslipp. I tillegg er data for temperatur, gasmengder, skorsteinshøyde og beliggenhet brukt i spredningsberegningene. Vedlegg 1 viser utslippene fra hver enkelt kilde.

Tabell 1: Samlet utslipp fra Norsk Hydro 1985 og 1988.

Stoff Enhet År	SO <sub>2</sub> kg S/h	NO+NO <sub>2</sub> kg N/h	Cl <sub>2</sub> kg Cl/h	HCl kg Cl/h	NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> kg N/h	HNO <sub>3</sub> kg N/h	Støv < 2 μm kg/h	Støv > 2 μm kg/h
1985	32	80	37	12,5	32	4,5	48	71
1988	10	49	17	13,6	36	3,9	38	42

Utslippstallene representerer årsmiddelverdier. De fleste er produksjonsavhengige, og vil på timesbasis kunne variere med ±50%. Totaltallene viser en liten nedgang, for enkeltkildene er det tildels store endringer.

Det er også regnet på dissituasjonen etter en tenkt installasjon av Venturivasker på anleggene F1 og F19, som tilsvarer en reduksjon på 92% av dagens utslipp.

### 3 BEREGNINGER

For å beregne utslippenes virkninger på disdannelsen er det tatt utgangspunkt i to typer situasjoner med ugunstige spredningsforhold og disdannelse. Om vinteren forekommer slik disdannelse oftest ved svak vind ut over Frierfjorden mot Ås og Heistad, mens det om sommeren observeres disdannelse i forbindelse med stagnerende vind i sjøbrisfronten over Herøya ved 11-tiden på formiddagen. Begge disse situasjonene er typiske for området. Frekvensen vil imidlertid variere fra år til år.

Beregningene er basert på data for utslippstall og utslippsbetingelser som dels er stilt til rådighet fra Norsk Hydro, dels samlet inn fra andre kilder. Resultatene er direkte avhengige av utslippstallene.

Beregningene viser også at den fysiske blandingen av de ulike enkeltutslippene har stor betydning for disdannelsen. Denne blandingen er simulert på en måte som er mest mulig representativ for de "typiske" spredningssituasjonene for vinter og sommer. Andre vindretninger og situasjoner vil kunne gi andre resultater med hensyn til de ulike komponentenes bidrag til disdannelsen, men den valgte situasjonen antas likevel å være representativ for et flertall av dissituasjoner.

I tidligere rapporter (Semb, 1984; Hov, 1984) er det gjort utførlig rede for beregningsmetodene. Disse er ikke endret prinsipielt, men på grunn av mer detaljerte utslippstall har det vært nødvendig å endre de numeriske beregningsmodellene noe. Beskrivelsen av grunnlaget for beregningene er imidlertid den samme som i de ovenfor nevnte rapportene.

Med de begrensningene som ligger i forutsetningene mener vi en har kommet fram til et beregningsverktøy som på en tilfredsstillende måte kan benyttes til å studere virkningen av endringer i utslippene på aerosoldannelsen.

#### 4 AEROSOLER, DIS OG SIKT

Aerosoler kan dannes ved mekaniske prosesser som vinderosjon, male- og knuseprosesser eller ved kondensasjonsprosesser i røyk- og prosessgasser og i den fri atmosfære.

De mekaniske prosessene gir som regel partikler større enn 2  $\mu\text{m}$ , mens kondensasjonsprosessene gir partikler under 2  $\mu\text{m}$ . Skjer kondensasjonen under sterk overmetning dannes det spontant kimer som er mindre enn 0,1  $\mu\text{m}$ , ved mindre overmetning skjer kondensasjonen på partikler som allerede er tilstede i luften.

Ved koagulasjon og kondensasjon vokser de små partiklene, samtidig med at antallet blir mindre. Koagulasjonen begrenser antallet partikler til 100 000-1 000 000 pr.  $\text{cm}^3$ . Det er ofte vanskelig å fatte dimensjonene til disse små partiklene, derfor kan det være nyttig å vise noen eksempler:

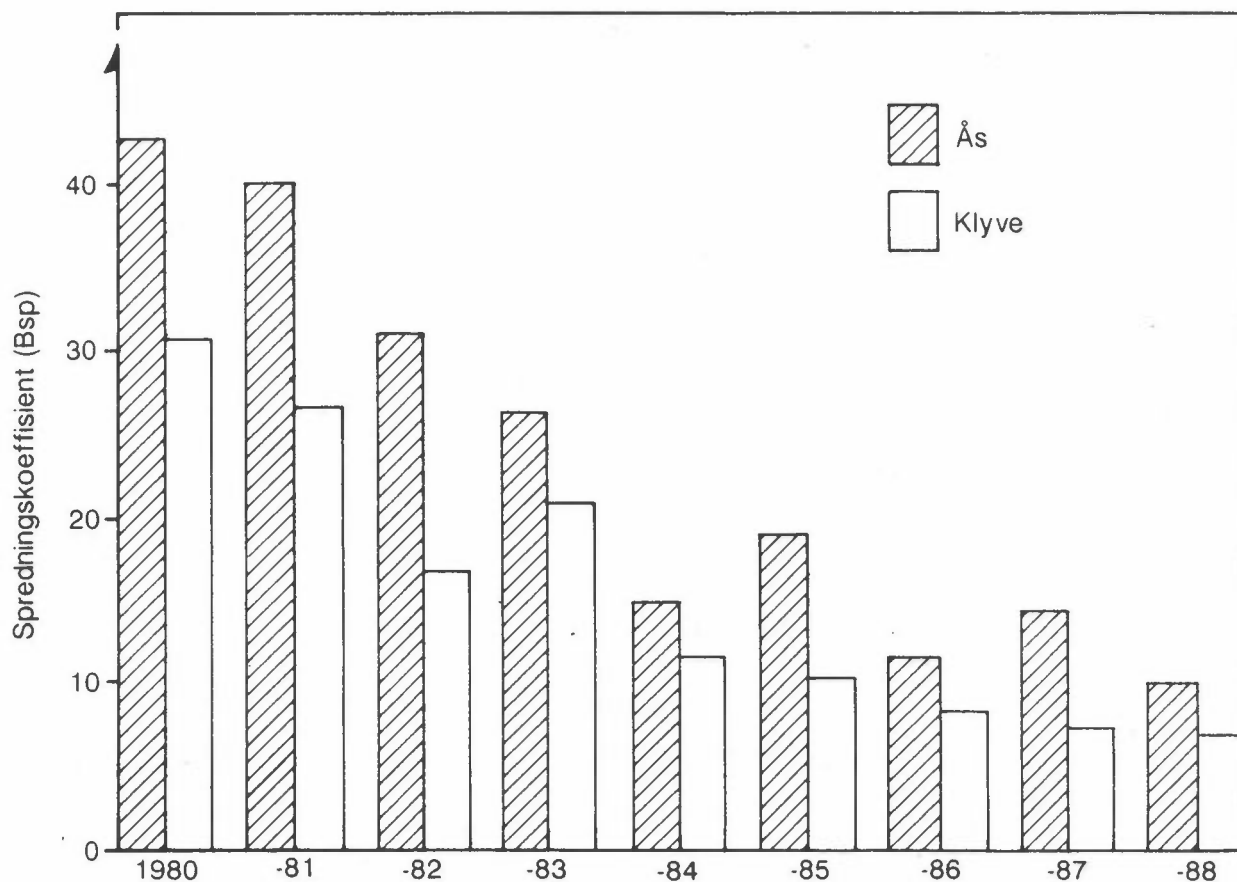
Partikkel-diameter $\mu\text{m}$	Antall pr. $\text{m}^3$ ved 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Samlet tverrsnitt (1 $\mu\text{g}$ )
0,1	$1,9 \times 10^9$	0,060 $\text{cm}^2$
0,2	$2,4 \times 10^8$	0,030 $\text{cm}^2$
0,5	$1,5 \times 10^7$	0,012 $\text{cm}^2$
1,0	$1,9 \times 10^6$	0,0060 $\text{cm}^2$
2,0	$2,4 \times 10^5$	0,0030 $\text{cm}^2$
5,0	$1,5 \times 10^4$	0,0012 $\text{cm}^2$

Siden partikkelkonsentrasjonen i Nedre Telemark er typisk 20-100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , må den midlere partikkeldiameter være  $\sim 0,2 \mu\text{m}$  eller større dersom kravet om at antallet partikler  $N$  skal være mindre enn  $10^5 \text{cm}^{-3}$  skal være tilfredsstillt.

De små partiklene representerer et betydelig tverrsnitt, for partikler med diameter under 0,5  $\mu\text{m}$ , mer enn en kvadratmeter pr. gram. Slike partikler med diameter nær bølgelengden for synlig lys er spesielt effektive til å spre lyset. Den optiske lysspredningseffekten av små partikler kan regnes ut ved hjelp av elektromagnetisk bølgeteori (Mie,

se v.d. Hulst 1964) og finnes tabulert for varierende partikkeldiameterer og brytningsindekser.

Et mål for disdannelse er spredningskoeffisienten  $b_{sp}$ , som angis med enheten ( $m^{-1}$ ). En måte å visualisere  $b_{sp}$  på er at dette er en konsentrasjon av et spredningsareal i  $m^2/m^3$ , dvs.  $m^{-1}$ . Ved en  $b_{sp} = 10^{-5} m^{-1}$ , kan vi også se dette som at en andel 1/100 000 av lyset spres ut til sidene av småpartikler for hver meter lysvei. Figur 1 viser resultater fra målinger som Statens forurensningstilsyn har utført i samarbeid med NILU i en årrekke. I vintersesongen har måleinstrumentet stått på målestasjonen Ås, ca. 4 km SSØ for Herøya, mens det i sommersesongen er flyttet til Klyve, ca. 3,5 km NNV for Herøya.



Figur 1: Dismålinger i Grenland 1980-1988. Kilde: SFT.  
Enhet:  $10^{-5} m^{-1}$ .

Figuren viser en sterk nedgang i diskonsentrasjonen fra 1980 til 1984, og videre en reduksjon fra 1985 på 50% for vintersesongen 1988 og 20% for sommerhalvåret 1987. Figuren viser dog en variasjon fra år til år på grunn av at spredningsforholdene endrer seg.

Tabell 2 viser middelverdier for dismålingene på Ås og Klyve. Tabellen viser også middelverdier for de timene det har blåst i retning 330 og 150, dvs. fra Herøya mot henholdsvis Ås og Klyve, og for vindstille. Det har vært en reduksjon for Ås på over 60% fra vinteren 84/85 til vinteren 87/88, og enda større når det gjelder verdiene for sektor 330. For Klyve har verdiene hele tiden vært lavere, og en kan ikke se noen slik reduksjon utover den normale variasjon i spredningsforholdene.

Tabell 2: Målinger av spredningskoeffisienten  $b_{sp}$  på Ås og Klyve 1984-88.  
Enhet:  $10^{-5} \text{ m}^{-1}$ .

Periode	Ås			Klyve		
	Middel	Retning 330	Stille 150	Middel	Retn. 150	Stille
Des 84/feb 85	29	54	26	31		
Apr 85/sep 85				10	16	16
Des 85/feb 86	14	32	12	18		
Mai-sep 86				8	12	10
Des 86/feb 87	15	22	15	43		
Apr-sep 87				8	10	17
Des 87/feb 88	9	10	13	8		
Apr-sep 88				8	13	15
Jan-mar 88	10	16	14	28	6	15
Apr-jun 88	12	12	14	11	7	10

Etter Koschmieders formel (Middleton, 1952) vil sikten i horisontal retning være

$$V = 3,9/b_{sp}$$

Dette er den avstanden der en svart gjenstand såvidt er synlig mot horisonten. Også for gjenstander som er nærmere iakttageren enn  $V$  vil kontrasten være merkbart redusert, men siden siktreduksjonen også er begrenset av de fysiske dimensjonene av disen, vil beregnede verdier

av V over 20-50 km i praksis bety liten eller ubetydelig synlig dis. Her må det også tas med at andre luftforurensninger enn de som slippes ut fra Herøya kan bidra til redusert sikt. Langtransportert, forurenset luft fra Sentral-Europa inneholder ofte  $10-20 \mu\text{g NH}_4\text{HSO}_4/\text{m}^3$ , tilsvarende en sikt på 20-40 km ved 85% relativ fuktighet.

Også lokale utslipp fra industri og annen virksomhet i Grenland vil bidra til disen, men i begrenset grad.

## 5 RESULTATER

### 5.1 DISDANNELSE I EN TYPISK VINTERSITUASJON

Som mål på disdannelsen i vintersituasjonen er det brukt aerosolvolumet ved 85% relativ fuktighet og  $5^{\circ}\text{C}$ . Ammoniumsaltene som dannes tar opp vann ved en relativ fuktighet over ca. 70%, og dette øker disdannelsen. Høy luftfuktighet og svak vind er typisk for dissituasjonene om vinteren.

Beregningene er utført for punkter i et vertikalsnitt med 50 m ruter i nett på  $15 \times 51$  punkter i forskjellig avstand fra kildeområdet. Det er regnet med vind 1,5 m/s fra nord, og spredningsklasse lett stabilt. I beregningene regnes det først ut konsentrasjonene av gasser og partikler, gassene reagerer med hverandre og det dannes en aerosolblanding av partikler og ammoniumsalter. Vedlegg 2 beskriver hvorledes denne prosessen foregår i beregningsprogrammet.

Ut fra konsentrasjonene av de respektive ammoniumsaltene beregnes det tilsvarende aerosolvolumet i  $\text{nl}/\text{m}^3$ , idet det tas hensyn til vannopptaket ved 85% R.H.

For å kunne sammenligne disvirkningene av de enkelte utslippene, er det videre nødvendig å ta hensyn til den effektive lysspredningen for partikler med ulik størrelse. Vi har valgt å anta at størrelsesfordelingen av ammoniumsalt-aerosolene er log-normal med massemediandiameter  $\sim 0,5 \mu\text{m}$  og standardavvik  $\delta_g = 2$ . Den samme størrelsesfordelingen er valgt for støvutslipp der det alt vesentlige (80-90%) er mindre enn

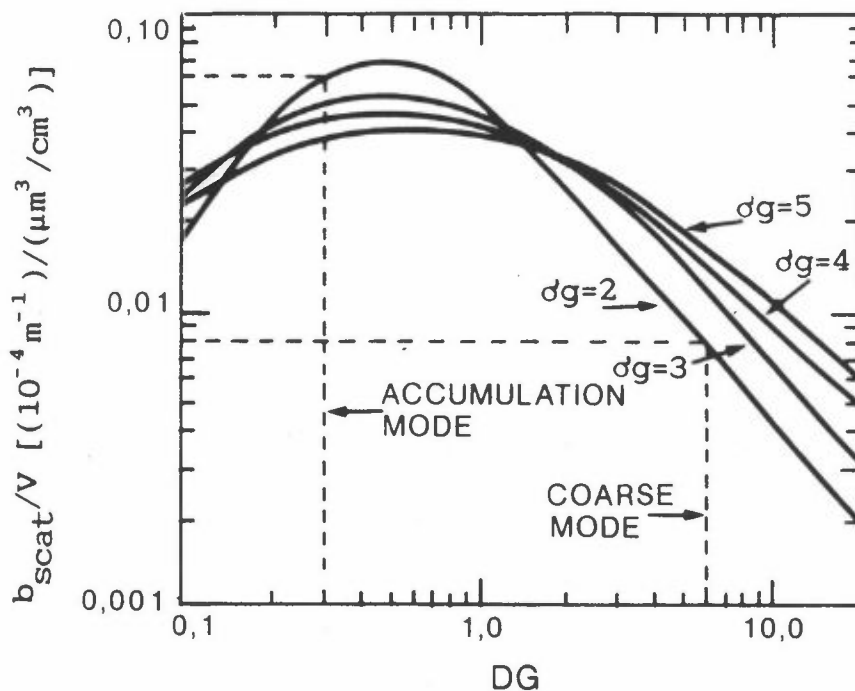
2  $\mu\text{m}$ . For støvutslipp der mer enn 80% av partikkelmassen er større enn 2  $\mu\text{m}$ , er massemediandiameteren satt til 10  $\mu\text{m}$ , og standardavviket til 3. Volumvekten for støvet er satt til 2  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Latimer (1978) har regnet ut forholdet mellom  $b_{\text{sp}}$  og aerosolkonsentrasjon for log-normale størrelsesfordelinger som funksjon av massemediandiameter og standardavvik som vist i figur 2. Etter dette kan den optiske lysspredningskoeffisienten  $b_{\text{sp}}$  beregnes etter

$$b_{\text{sp}} = b_{\text{sp}} (\text{ren luft}) + (0,5 \cdot V_{\text{aerosol}} + 0,25 \cdot C_{\text{fint støv}} + 0,05 \cdot C_{\text{grovt støv}}) \cdot 10^{-5} \text{ m}^{-1},$$

der  $V_{\text{aerosol}}$  er aerosolvolumet i  $\text{nl}/\text{m}^3$  og  $C$  støvkonsentrasjoner i  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Som bakgrunnsverdi  $b_{\text{sp,ren luft}}$  er valgt

$$1 \times 10^{-5} \text{ m}^{-1}$$



Figur 2: Lysspredningskoeffisient dividert med aerosolkonsentrasjon for log-normale størrelsesfordelinger. Varierende massemediandiameter og standardavvik for størrelsesfordelingene.

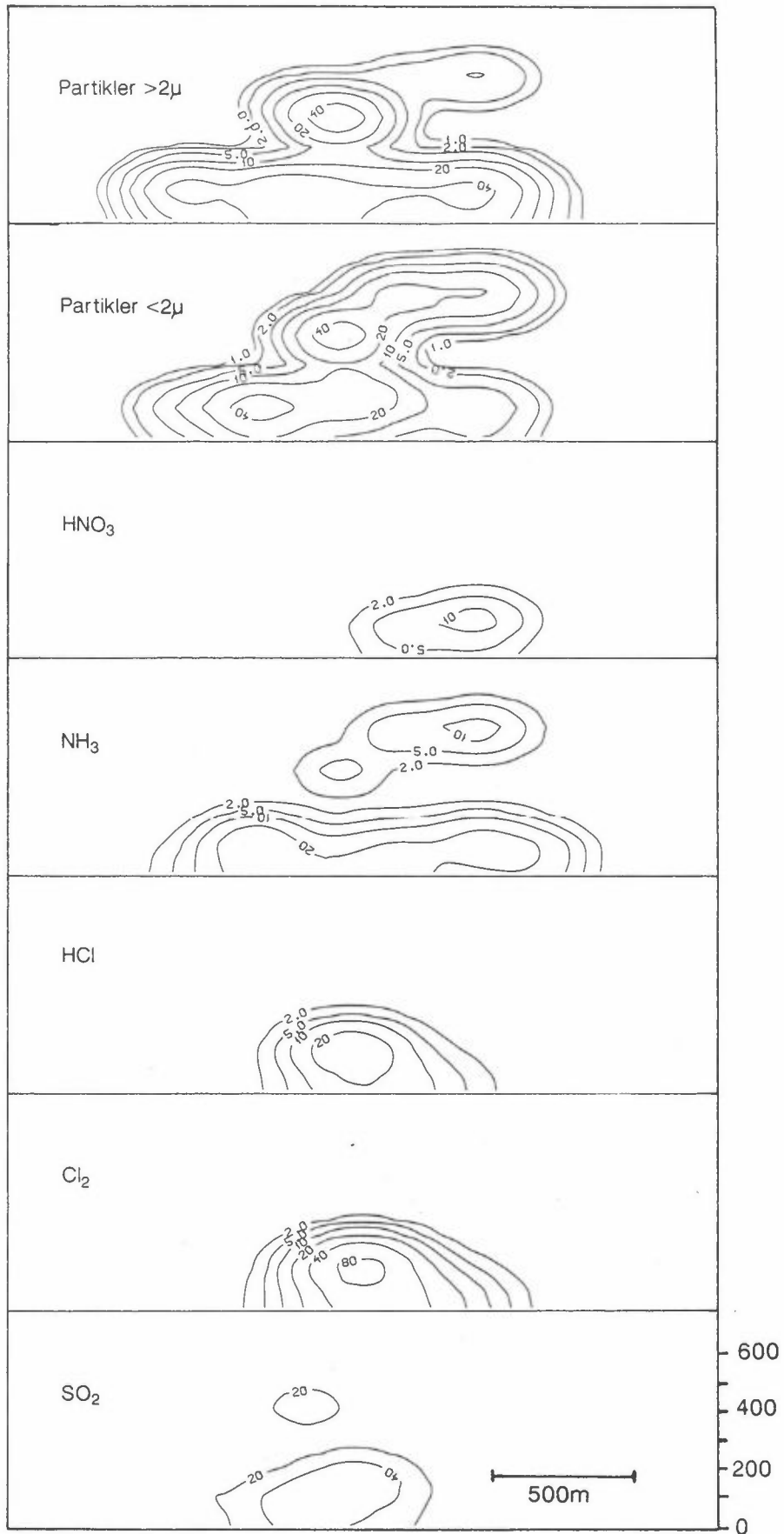
Beregningene gir tallverdier for punkter i et nett. Summen av tallverdiene gir et mål for mengden av forurensninger i vertikalsnittet, og er benyttet ved sammenlikning av forskjellige situasjoner.

Figur 3 og 4 viser konsentrasjonene av  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  samt fint og grovt støv (partikler mindre og større enn  $2 \mu\text{m}$ ) i et vertikalsnitt på  $2500 \times 750 \text{ m}$ , 2 km syd for Herøya, sett sydover, for henholdsvis 1985 og 1988. Figurene viser et sammensatt og komplisert konsentrasjonsfelt, som et resultat av kildenes beliggenhet innen Herøya-området. En del av utslippene fanges opp av bygningsturbulensen og gir høye konsentrasjoner nær bakken, mens de høye kildene får røykløft og gir maksimumskonsentrasjoner i 200-500 m høyde. Støvutslippet er fordelt over hele området, med både høye og lave kilder, likeledes  $\text{NH}_3$ -utslippet. For de andre stoffene er utslippene mer samlet innen et mindre område. Tabell 3 viser mengden av aerosolkomponentene i varierende avstand fra Herøya-området. Tabellen viser sammen med de tilsvarende datautskrifter hvorledes røykfanene brer seg utover og med dem området med dis. Økningen i aerosolmengde med avstanden skyldes at de ulike utslippene må blandes fysisk for at  $\text{Cl}_2$  skal reagere med  $\text{SO}_2$  og for at  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  og  $\text{NH}_3$  skal danne  $\text{NH}_4\text{Cl}$  og  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Maksimumsverdiene avtar imidlertid med avstanden. På grunn av nedgangen i utslippet av  $\text{SO}_2$  og  $\text{Cl}_2$  har det skjedd en forskyvning i aerosolsammensetningen fra sure sulfater til ammoniumklorid. I tillegg til aerosolkomponentene har en restkonsentrasjoner av  $\text{HCl}$  og  $\text{HNO}_3$ , men disse har mindre betydning for disdannelsen. De er imidlertid fortsatt reaktive gasser som kan gi miljøvirkninger i omgivelsene.

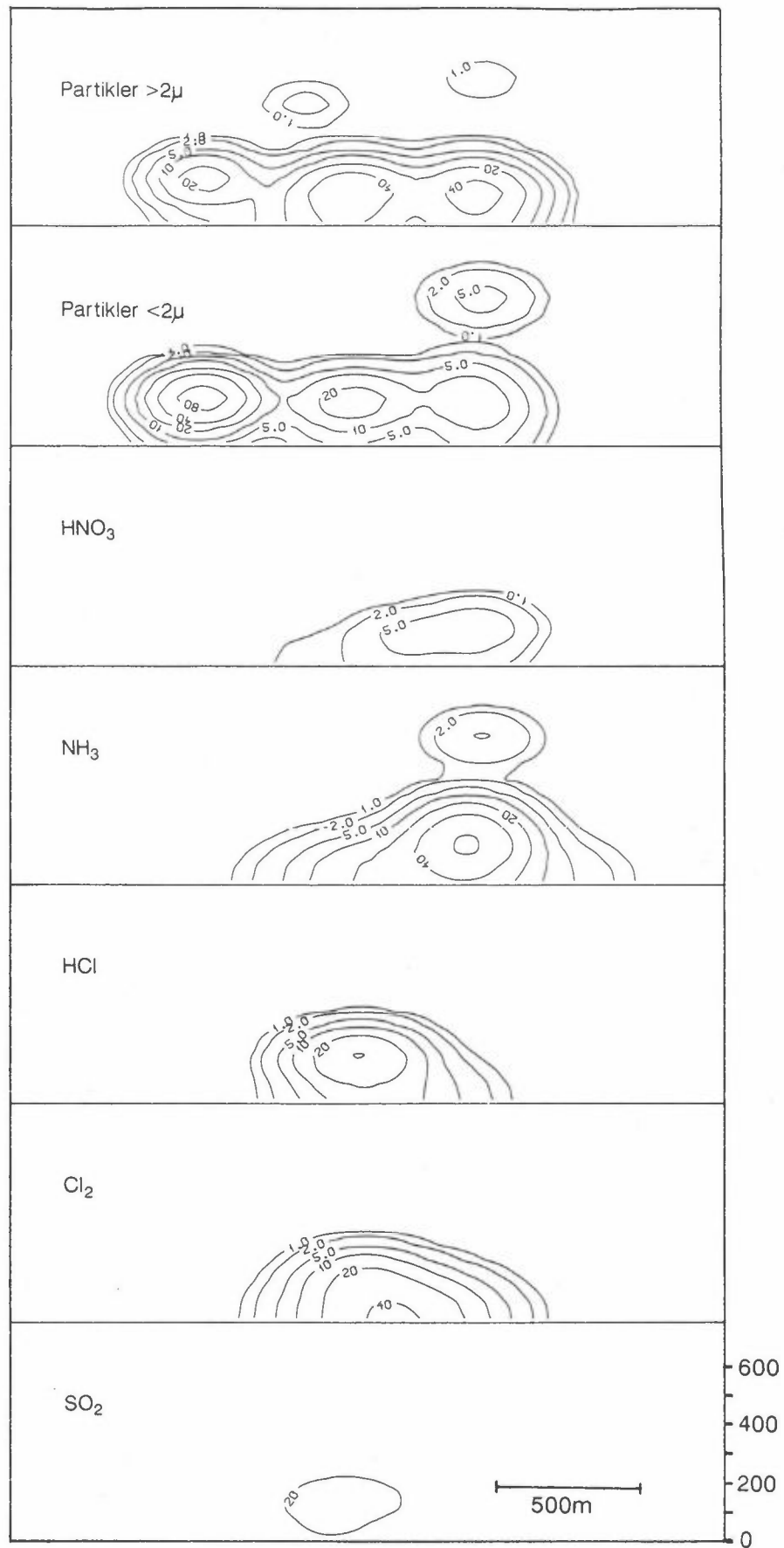
Tabell 3: Aerosolkomponenter, sum for konsentrasjonsfeltene i forskjellig avstand fra Herøya. Utslipp 1985 og 1988.

Avst.	$\text{H}_2\text{SO}_4$ $\mu\text{mol}/\text{m}^3$	$\text{NH}_4\text{HSO}_4$ $\mu\text{mol}/\text{m}^3$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $\mu\text{mol}/\text{m}^3$	$\text{NH}_4\text{Cl}$ $\mu\text{mol}/\text{m}^3$	$\text{NH}_4\text{NO}_3$ $\mu\text{mol}/\text{m}^3$
1985					
0 km	33,2	5,7	13,9	16,5	18,3
1 km	28,7	15,0	19,6	13,9	16,0
2 km	22,7	24,3	23,6	18,5	14,2
3 km	16,8	32,3	26,9	22,6	12,5
1988					
0 km	7,0	2,9	9,3	17,5	17,7
1 km	4,0	5,8	16,2	23,9	17,4
2 km	2,1	8,5	20,3	28,4	17,6
3 km	1,0	9,9	23,5	34,0	17,6





Figur 3: Konsentrasjoner 2 km syd for Herøya. Vintersituasjon 1985.  
 Enhet:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .



Figur 4: Konsentrasjoner 2 km syd for Herøya. Vintersituasjon 1988.  
 Enhet:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Tabell 4 viser aerosolvolumet av de ulike aerosolkomponentene gjennom et vertikalsnitt 2 km syd for Herøya ved bruk av forskjellige utslippstall, samt ved en gradvis reduksjon av  $\text{NH}_3$ -utslippet.

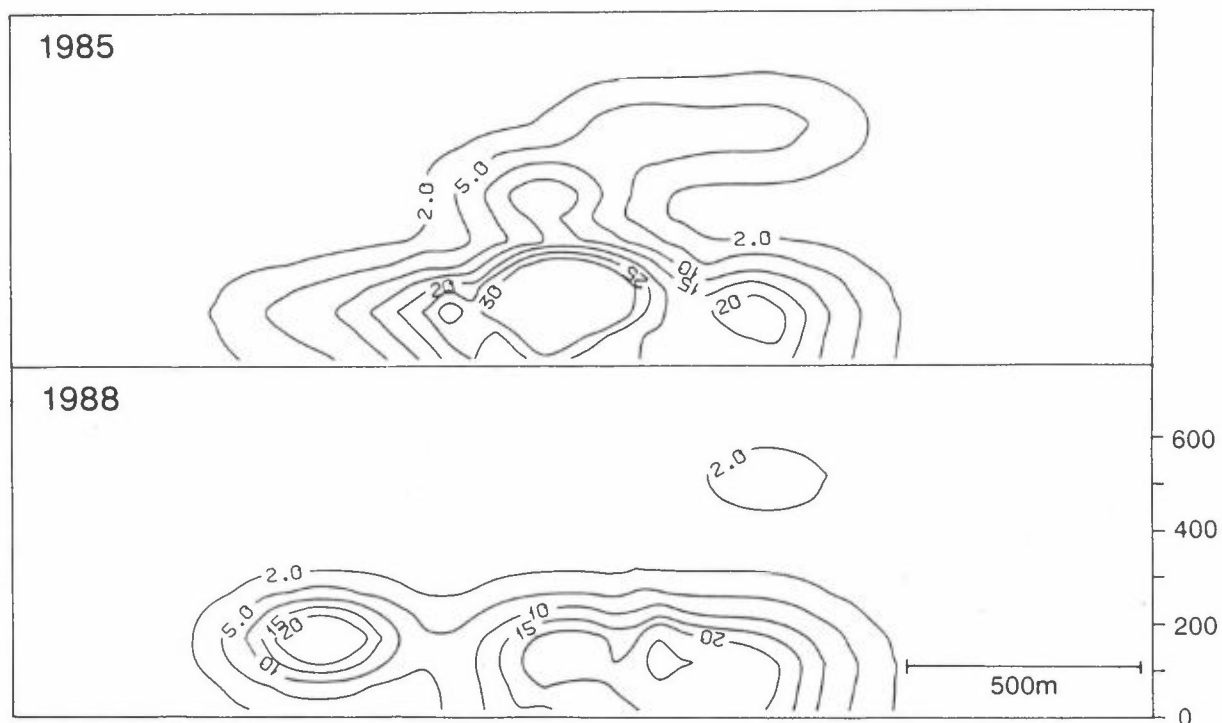
For hver beregningsrute passerer det en luftmengde på  $50 \times 50 \times 1,5 \text{ m}^3/\text{s} = 3750 \text{ m}^3/\text{s}$ . Nitrat, klorid-, og sulfataerosolene representerer et spredningstverrsnitt på  $0,5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{nl}$ , og dette gir derfor grunnlag for å beregne bidraget til en fluks av optisk spredningstverrsnitt. I tillegg får en bidrag fra de små og store partiklene, hvor det er regnet med en tetthet på  $2 \text{ g/cm}^3$  og et spredningstverrsnitt på henholdsvis  $0,5 \times 10^{-5}$  og  $0,1 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{nl}$ . Dette gir en fluks av optisk spredningstverrsnitt som er vist i de siste kolonnene i tabell 4. Denne gir et mål for mengden dis som dannes og kan benyttes til å vurdere disdannelsen ved forskjellige utslippsalternativer.

Tabell 4: Aerosolvolumer og optisk fluks 2 km syd for Herøya.

	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{NH}_4\text{HSO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	sum	Optisk fluks		
	$\text{nl/m}^3$	$\text{nl/m}^3$	$\text{nl/m}^3$	$\text{nl/m}^3$	$\text{nl/m}^3$		aeros. $\text{m}^2/\text{s}$	støv $\text{m}^2/\text{s}$	sum $\text{m}^2/\text{s}$
1985	905	875	756	457	276	3270	61,3	44,7	106,0
1988	85	304	649	701	342	2082	39,0	32,9	71,9
Venturi F1+F19	103	335	607	662	45	1752	32,8	32,9	65,7
$\text{NH}_3$ x 1,00	85	304	649	701	342	2082	39,0	32,9	71,9
x 0,75	136	389	533	557	316	1931	36,2	32,9	69,1
x 0,50	254	427	405	392	277	1756	32,9	32,9	65,8
x 0,375	353	413	338	273	243	1621	30,4	32,9	63,3
x 0,25	491	376	260	144	189	1461	27,4	32,9	60,3
x 0,125	700	343	122	37	93	1297	24,3	32,9	56,2
x 0,05	943	220	37	4	22	1226	23,0	32,9	55,9

De tre første linjene i tabellen viser beregningsresultater for utslippet i 1985 og 1988, samt med eventuelle Venturivaskere på F1 og F19. Fra 1985 til 1988 har utslippsendringen resultert i en reduksjon i dimengden på 32%. Venturivaskerne vil redusere dimengden ved at F1 og F19 begge har  $\text{NH}_3$ - og  $\text{HNO}_3$ -utslipp som nesten helt blir borte.

Figur 5 viser beregnede  $b_{sp}$ -verdier for henholdsvis 1985- og 1988-utslippene.



Figur 5: Beregnede verdier for den optiske lysspredningskoeffisienten  $b_{sp}$  2 km syd for Herøya for 1985 og 1988. Enhet:  $10^{-5} \text{ m}^{-1}$ .

Ved ensidig reduksjon av  $\text{NH}_3$ -utslippet forskyves aerosolsammensetningen mot svovelsyre og sulfater, og det vil i tillegg bli igjen gassformig saltsyre og salpetersyre.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  og  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  er mer hygroskopiske enn de andre saltene, og gir større aerosolvolum.

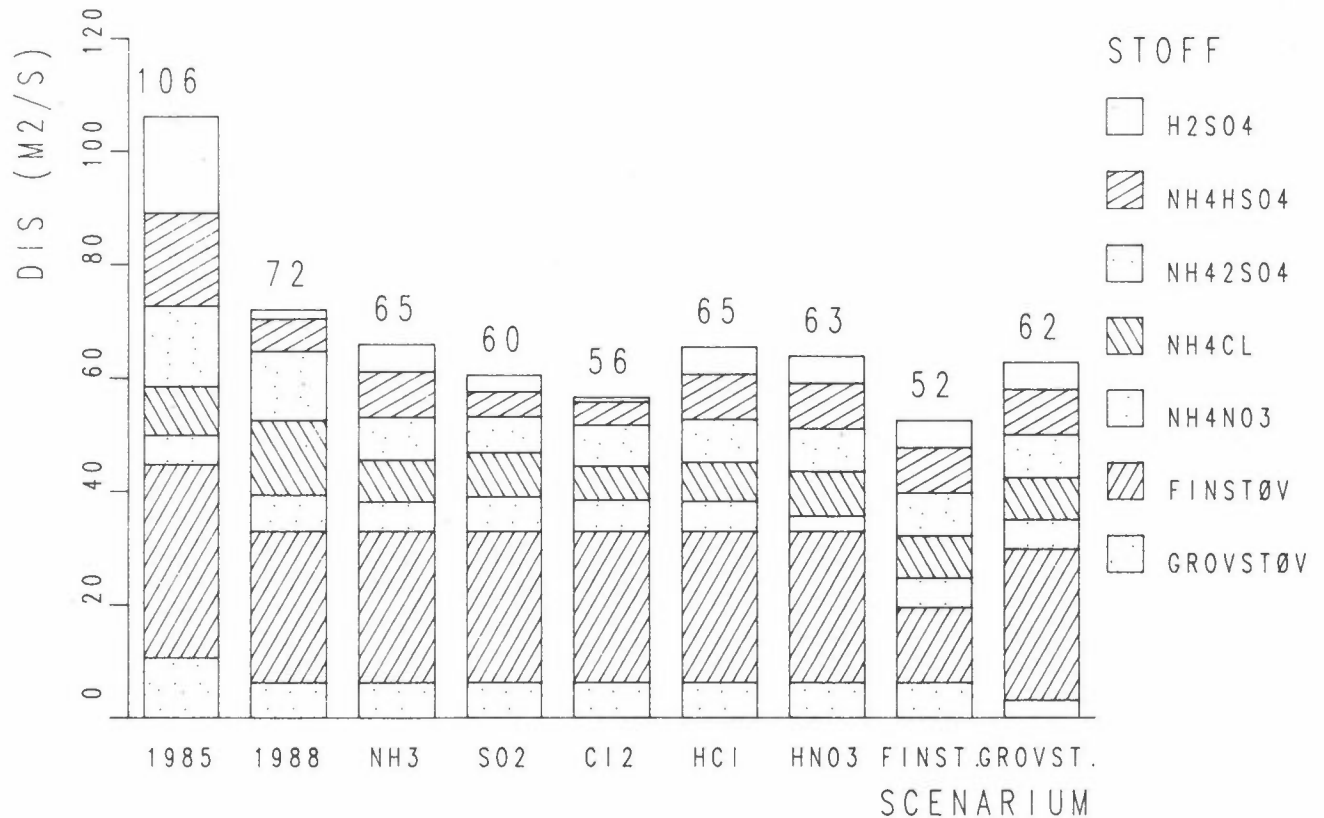
Tabell 5 viser tilsvarende resultater der det først er tatt utgangspunkt i 1988-utslippene med 50%  $\text{NH}_3$ -reduksjon, og der de andre utslippene er redusert med henholdsvis 25% og 50%. Derneft er det regnet for 75%  $\text{NH}_3$ -reduksjon, og 75% reduksjoner for de andre utslippene.

Tabell 5: Aerosolvolumer og optisk fluks 2 km syd for Herøya ved reduksjoner ut fra 1988-utslippene.

	$H_2SO_4$	$NH_4HSO_4$	$(NH_4)_2SO_4$	$NH_4Cl$	$NH_4NO_3$	sum	Optisk fluks		
	nl/m <sup>3</sup>	nl/m <sup>3</sup>	nl/m <sup>3</sup>	nl/m <sup>3</sup>	nl/m <sup>3</sup>		aeros. m <sup>2</sup> /s	støv m <sup>2</sup> /s	sum m <sup>2</sup> /s
$NH_3$ x 0,50	254	427	405	392	277	1756	32,9	32,9	65,8
samt: finstøv									
x 0,75	254	427	405	392	277	1756	32,9	26,3	59,2
x 0,50	254	427	405	392	277	1756	32,9	19,6	52,5
grovstøv									
x 0,75	254	427	405	392	277	1756	32,9	31,3	64,2
x 0,50	254	427	405	392	277	1756	32,9	29,8	62,7
$SO_2$									
x 0,75	217	342	383	418	298	1659	31,1	32,9	64,0
x 0,50	154	235	339	416	324	1468	27,5	32,9	60,4
$Cl_2$									
x 0,75	125	389	383	354	279	1532	28,7	32,9	61,6
x 0,50	42	218	390	319	292	1262	23,7	32,9	56,6
HCl									
x 0,75	254	427	405	381	279	1745	32,7	32,9	65,6
x 0,50	254	426	405	369	280	1735	32,5	32,9	65,4
$HNO_3$									
x 0,75	254	427	405	407	210	1704	31,8	32,9	64,7
x 0,50	254	426	405	423	142	1652	31,0	32,9	63,9
$NH_3$ x 0,25	491	376	260	144	189	1461	27,4	32,9	60,3
samt: $SO_2$									
x 0,25	126	125	186	233	298	968	18,2	32,9	51,1
$Cl_2$									
x 0,25	21	132	194	154	268	770	14,4	32,9	47,3
HCl									
x 0,25	491	376	260	133	192	1453	27,2	32,9	60,1
$HNO_3$									
x 0,25	491	376	260	191	52	1371	25,7	32,9	58,6

Resultatene i tabell 4 og 5 er også vist grafisk i figur 6. Den største disreduksjonen får en etter tabell 5 ved å redusere støvutslippene, spesielt av fine partikler mindre enn 2  $\mu m$ . Det er ikke tatt hensyn til i disse beregningene at støvutslippene til dels består av ammoniumsalter og andre forbindelser som kan påvirke de kjemiske likevektene i modellen.

## DIS NORSK HYDRO



Figur 6: Bidraget av ulike aerosolkomponenter til disdannelsen, og virkning av ulike utslippsreduksjoner.

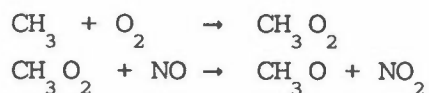
Ved en samtidig reduksjon av  $\text{NH}_3$  - og  $\text{Cl}_2$  -utslippet oppnår en også en stor reduksjon i dismengden. Volumet av nitrat-, klorid-, og sulfat-aerosolene reduseres med 40%, men partikkelbidraget gjør at reduksjonen blir relativt mindre for den totale dismengden. En reduksjon av  $\text{HCl}$ -utslippet har liten effekt på disdannelsen. En ser videre av tabell 5 at en ensidig reduksjon av utslippet av en komponent gir mindre utslag i det samlede aerosolvolumet, men bare en forskyvning til andre salter. Hvis en f.eks. reduserer utslippet av  $\text{SO}_2$  eller  $\text{Cl}_2$ , blir det dannet mindre sulfater, og da er det nok  $\text{NH}_3$  til at det dannes mer  $\text{NH}_4\text{Cl}$  og  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . En kan også oppnå en reduksjon i dismengden ved å flytte noen av utslippene slik at de ikke påvirker hverandre slik som i dag, men dette er det ikke regnet på i denne sammenheng.

## 5.2 SOMMERSITUASJON MED FOTOKJEMISKE REAKSJONER OG DISDANNELSE

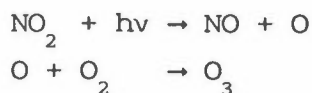
I sommersituasjonen spaltes  $\text{Cl}_2$  av sollyset, og klorradikalene omdanner tilstedeværende hydrokarboner til hydrokarbonradikaler og peroksid. Disse oksiderer videre NO til  $\text{NO}_2$ , og det dannes også OH-radikaler som oksiderer  $\text{NO}_2$  videre til  $\text{HNO}_3$ , og  $\text{SO}_2$  til  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Det aller meste av klorutslippet omdannes til saltsyre. Hele reaksjonsprosessen er normalt avsluttet i løpet av en halv time.

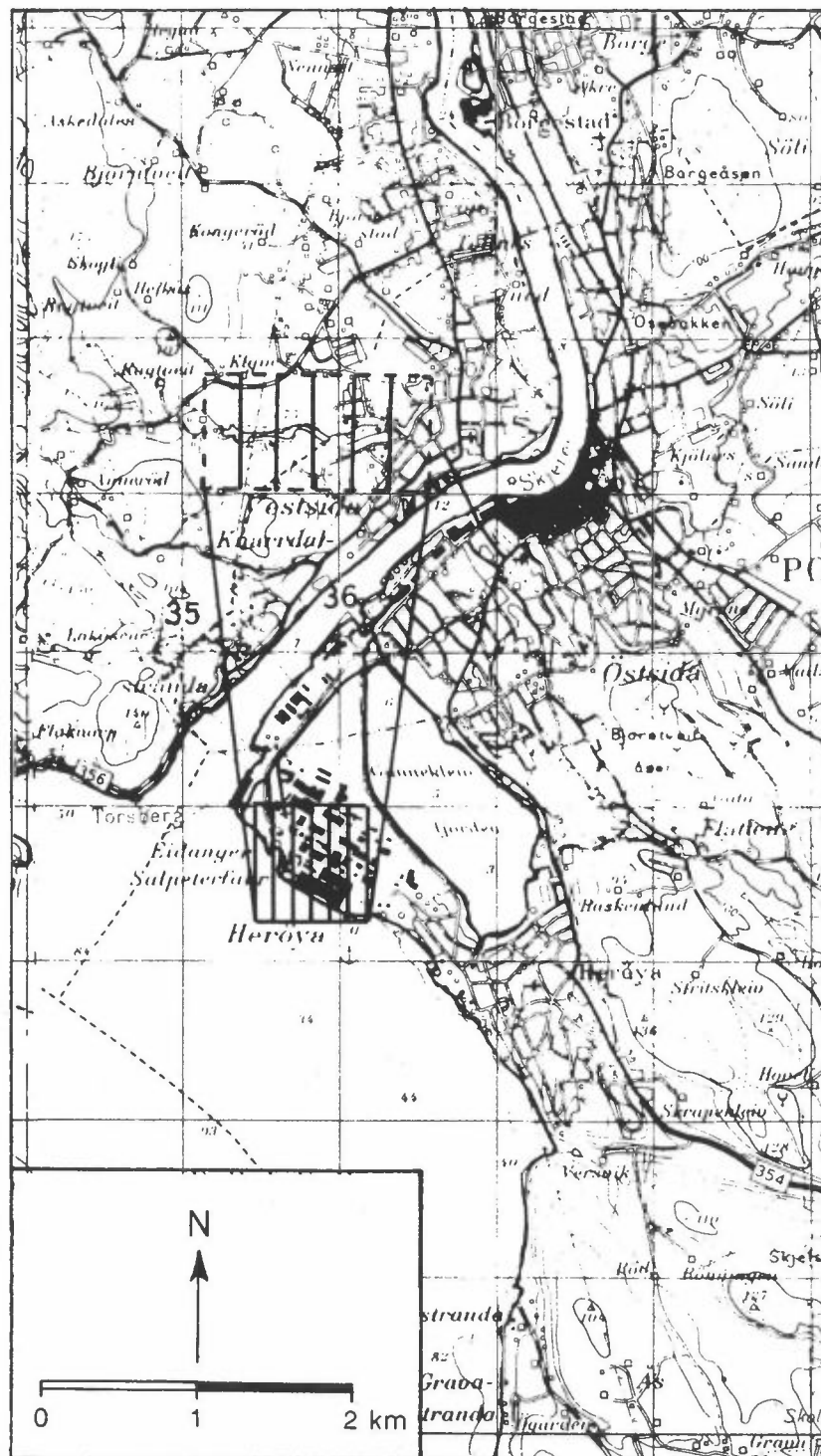
Beregningene av disse reaksjonene i en typisk sommersituasjon med en stagnerende sjøbrisfront over Herøya er foretatt med en modell som er utviklet av Hov (1984). Bakgrunnskonsentrasjonene av nitrogenoksider, ozon,  $\text{SO}_2$  og hydrokarboner beregnes først, på bakgrunn av opplysninger om utslipp i området, og målte konsentrasjonsnivåer for ozon. Selve sjøbrissituasjonen simuleres ved at utslippene fra Herøya blandes inn i en "boks" på  $750 \times 500 \times 250$  m, samtidig med at selve boksen ekspanderer, se figur 7. Dette representerer selve sjøbrisfronten, som antas å ligge stille over Herøya fra kl. 1000 til kl. 1100. Deretter føres hele volumet videre nordover med hastighet 1,5 m/s av sjøbrisen fra kl. 1100, og volumet ekspanderer videre. Boksen er videre oppdelt i 6 bokser på tvers av vindretningen, for å simulere blandingen av de enkelte utslippene.

Beregningene av de kjemiske reaksjonene er basert på reaksjonshastigheter gitt av Hov (1984). Fotodissosiasjonen av  $\text{Cl}_2$  er fullstendig i løpet av ca. 10 minutter, og reaksjonene med hydrokarboner skjer også meget raskt. Disse reaksjonene gir HCl (saltsyre) og hydrokarbonradikaler ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , osv.). Disse radikalene reagerer med  $\text{O}_2$  og videre med NO, som f.eks.:



og NO regenereres ved fotodissosiasjonen av  $\text{NO}_2$ , som også gir ozon:

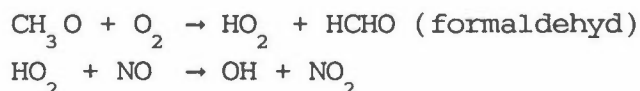




Figur 7: Idealisert spredningssituasjon med fotokjemisk oksidasjon i sjøbrisfronten. Boksen over Herøya samler opp alle utslippene i løpet av en time, og beveger seg nordover samtidig med at forurensningene spres på tvers av vindretningen. Den stiplede ruten angir posisjon av sjøbrisfronten kl. 1130.



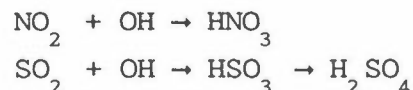
Alkoksyradikalene reagerer med oksygen, og danner hydrogenperoksyd-radikaler, og videre reaksjon med NO gir hydroksylradikaler:



OH-radikalene er viktige, fordi de reagerer med hydrokarboner på samme måte som Cl-radikalene:

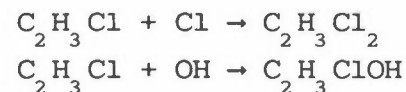


og således starter den fotokjemiske syklen igjen. OH reagerer også med  $\text{NO}_2$  og  $\text{SO}_2$ :



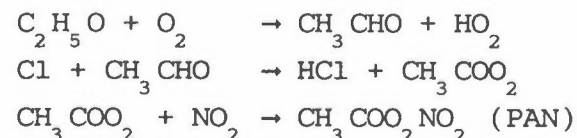
Reaksjonen med  $\text{NO}_2$  er over 5 ganger så rask som reaksjonen med  $\text{SO}_2$ .

Fra Herøya er det også et utslipp av VCM, vinylklorid ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ ), som kan danne addisjonsprodukter både med Cl og OH:

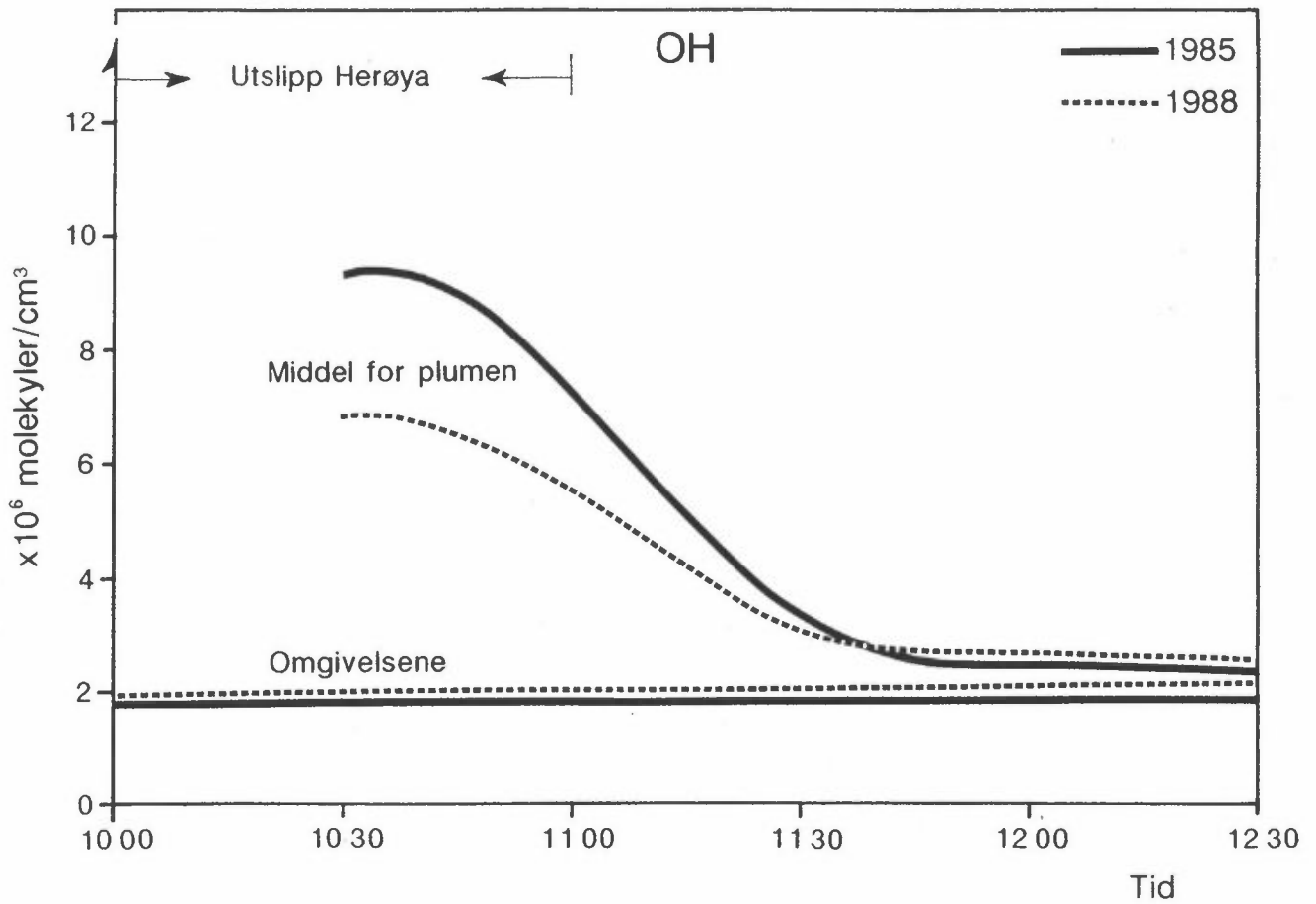


Disse reaksjonene må konkurrere med andre reaksjoner der OH og Cl inngår, og er derfor av mindre betydning. Vinylkloridutslippene påvirker ikke dannelsen av synlig dis.

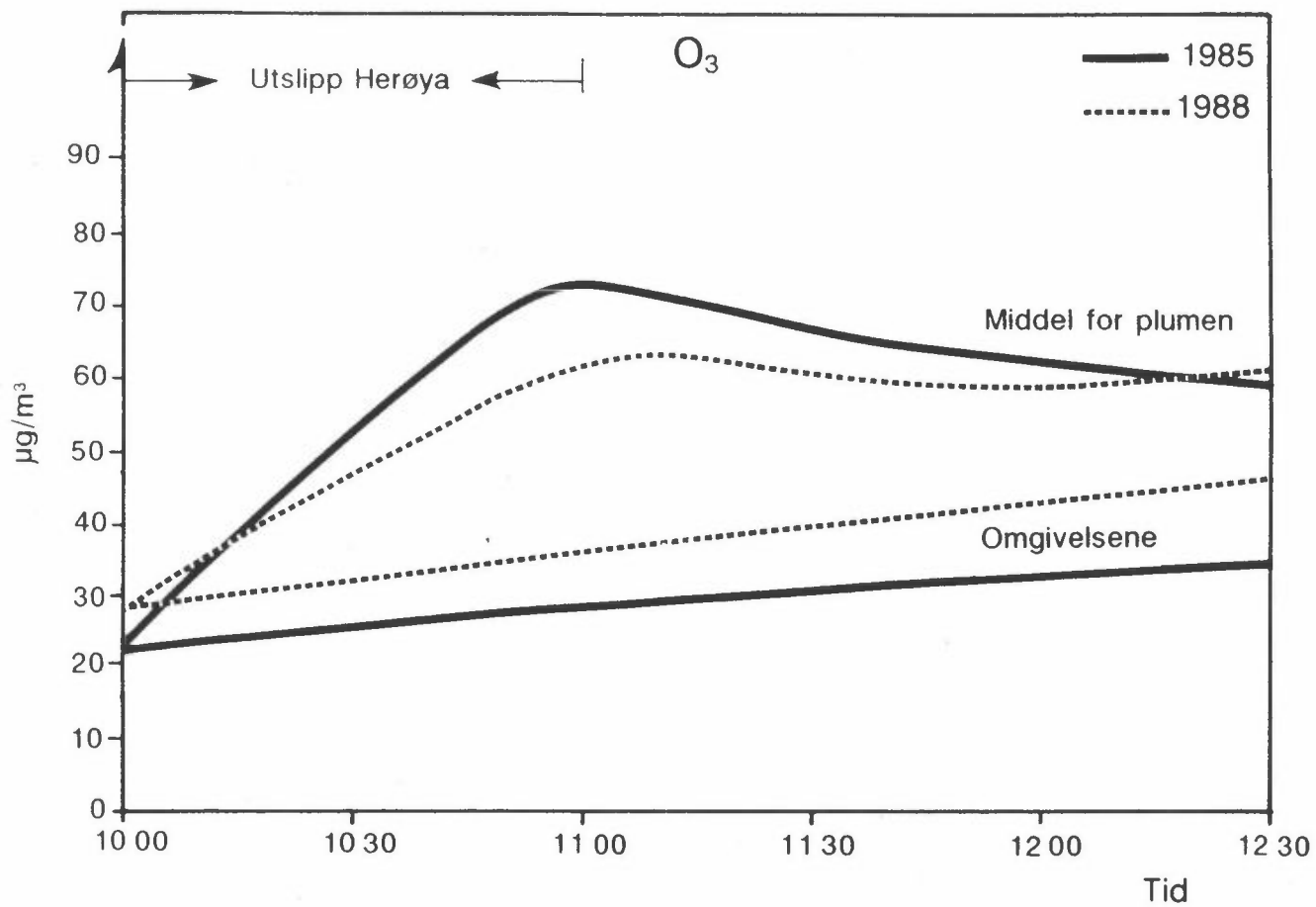
Peroksyacetylnitrat (PAN) dannes blant annet ved følgende reaksjoner:



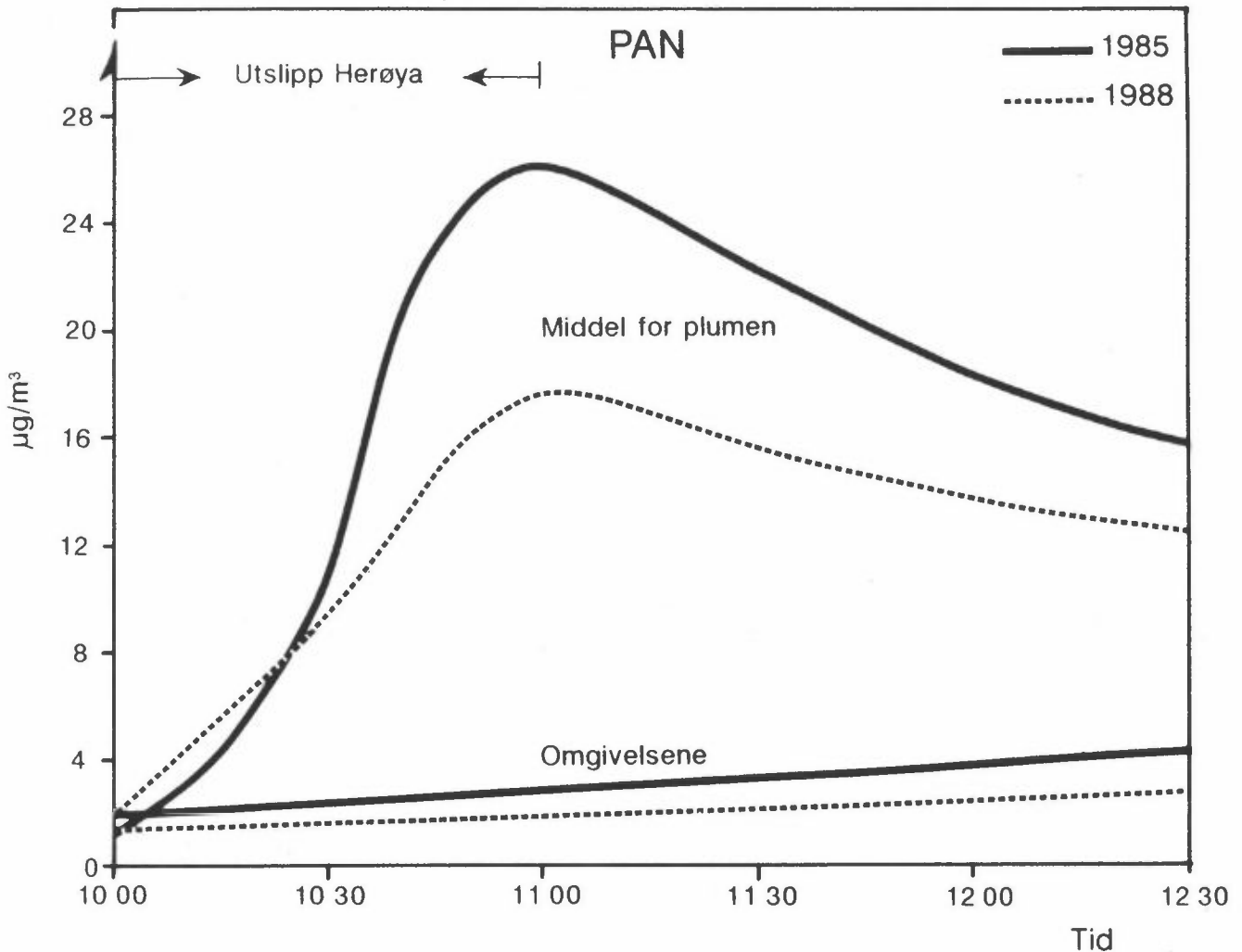
Figurene 8-10 angir tidsforløpet som er beregnet for middelkonsentrasjonene av OH, ozon og PAN i utslippene fra Herøya under en typisk sjøbrisfront situasjon. Beregnede konsentrasjoner utenfor "plumen" fra Herøya (som har en bredde på 750-1500 m på tvers av vindretningen) er vist for sammenligning.



Figur 8: Utviklingen med tiden av konsentrasjonen av OH som middel for røykmassene fra Herøya og for omgivende luft. (Røykmassene ligger stille over Herøya fram til kl. 1100, og beveger seg så nordover med en hastighet på 1,5 m/s. Posisjonen kl. 1130 er vist i figur 4.)



Figur 9: Utviklingen med tiden av konsentrasjonen av ozon som middel for røykmassene fra Herøya og for omgivende luft.



Figur 10: Utviklingen med tiden av konsentrasjonen av PAN som middel for røykmassene fra Herøya og for omgivende luft.

Som figurene viser, blir det en viss økning av ozonkonsentrasjonen i plumen fra Herøya, og en betydelig økning av konsentrasjonen av PAN. Hvis det ikke hadde vært utslipp av klor ville ozonkonsentrasjonene i nærområdet gått ned på grunn av reaksjonen mellom ozon og NO.

Som i vintersituasjonen blir saltsyre og salpetersyre omdannet til ammoniumklorid og ammoniumnitrat ved likevektsreaksjoner med ammoniakk, mens oksidasjonen av  $\text{SO}_2$  til svovelsyre og sulfat er vesentlig redusert. Typisk luftfuktighet i sjøbrisfronten vil være 70-80% r.h.

I tabell 6 er det vist beregningsresultater for  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , og  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , samt beregnet aerosolvolum for summen av disse saltene. I tillegg kommer støvutslipp fra Herøya, som utgjør et tillegg på

ca. 20%. Som i vinterdissituasjonen er det stort sett mengden av ammoniakk i utslippene som begrenser aerosol- og disdannelsen.

Tabell 6: Konsentrasjoner av  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , og  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  i sjøbris-situasjon, og tilsvarende aerosolvolum-konsentrasjoner.

Utslippssituasjon 1985:								
	Enhet	Boks nr.						Gj.sn.
		1	2	3	4	5	6	
$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{nanomol/m}^3$	484	400	339	780	929	686	603
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	$\text{nanomol/m}^3$	743	590	813	860	951	817	796
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{nanomol/m}^3$	23	34	51	58	44	30	40
Aerosolvolum	$\text{nanol/m}^3$	205	170	194	288	325	257	240
Støvutslipp: 119,5 kg/h, tilsvarende et aerosolvolum på ca. 100 nanoliter/ $\text{m}^3$								

Utslippssituasjon 1988:								
	Enhet	Boks nr.						Gj.sn.
		1	2	3	4	5	6	
$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{nanomol/m}^3$	393	906	1285	360	180	50	530
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	$\text{nanomol/m}^3$	753	984	1100	560	460	120	498
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{nanomol/m}^3$	20	23	27	27	23	20	23
Aerosolvolum	$\text{nanol/m}^3$	188	321	411	156	105	32	202
Støvutslipp: 79,6 kg/h, tilsvarende et aerosolvolum på ca. 64 nanoliter/ $\text{m}^3$								

I tillegg kommer bidrag fra støvutslippene på Herøya som utgjør 42% av beregnet dis i 1985, og 38% i 1988. Beregnet reduksjon fra utslippssituasjoner i 1985 til 1988 blir ca. 20%.

Beregningene viser imidlertid underskudd på  $\text{NH}_3$  i noen av boksene, men overskudd i halvdelen av boksene. Disdannelsen er derfor i stor grad avhengig av den innbyrdes plasseringen av utslippene i forhold til hverandre. Som i vintersituasjonen vil det derfor være størst effekt ved å redusere  $\text{NH}_3$ -utslippene, men en 50% utslippsreduksjon vil bare gi 20% reduksjon i lysspredningstverrsnittet.

Reduksjon av klor-, saltsyre- eller  $\text{HNO}_3$ -utslippene vil ha mindre effekt enn reduksjon av ammoniakkutslippene. En samlet reduksjon av klor- og ammoniakkutslippene vil ha større effekt.

De fotokjemiske reaksjonene er først og fremst initiert av klor, og er også påvirket av utslipp av NO og av utslipp av hydrokarboner utenfor Herøya. På grunn av de kompliserte reaksjonsmekanismene får en ikke noen proporsjonal reduksjon av PAN og ozon-dannelsen med reduserte  $\text{Cl}_2$ -utslipp, men beregningene viser en betydelig nedgang i konsentrasjonen av begge disse komponentene fra 1985 til 1988.

## 7 REFERANSER

Gram, F., Grønskei, K.E., Horntveth, K., Hov, Ø., Isaksen, I.S.A. og Schjoldager, J. (1980) Fotokjemiske oksydanter i Grenland, modellberegninger. Lillestrøm (NILU OR 1/80).

Grønskei, K.E. og Haugsbakk, I. (1989) Korttidsstudie av sammenhengen mellom luftforurensninger og helsevirkninger i Grenland. Luftforurensende utslipp. Lillestrøm (NILU OR 7/89).

Hov, Ø. (1984) Fotokjemiske oksidanter i nedre Telemark. Virkninger av klor. Lillestrøm (NILU OR 52/83).

Latimer, D.A. et al. (1978) The development of mathematical models for the prediction of anthropogenic visibility impairment. Research Triangle Park, US Environment Protection Agency (EPA-450/3-78-110a,b,c).

Middleton, W.E.K. (1952) Vision through the atmosphere. Toronto, Univ. of Toronto Press.

Semb, A. (1984) Disdannelse i Grenland. Lillestrøm (NILU OR 51/84).

Van de Hulst, H.C. (1964) Light scattering by small particles. New York, Wiley & Sons.



## VEDLEGG 1

Utslippstall fra Norsk Hydro for 1985 og 1988.

Enhet: kg/h.





HYDRO-UTSL-85:DATA

Enhet: kg/h

Kilde	SO2 S	NO N	NO2 N	Cl2 Cl	HCl Cl	NH3/4 N	NO3 N	Støv	Finst <2 µ	Grovst >2 µ
DA 1	3.4	4.7	.	.	.	.	.	1.5	.	1.5
F 1	.	.	1.8	.	.	1.6	1.5	.	.	.
F 12	.	.	.	.	.	.	.	0.9	.	0.9
F 13	.	.	.	.	.	.	.	0.7	.	0.7
F 15	.	.	.	.	.	.	.	0.4	.	0.4
F 17	.	.	.	.	.	.	.	2.8	0.28	2.52
F 19	.	.	5.8	.	.	2.8	3.0	.	.	.
F 2	0.7	.	.	.	.	.	.	5.2	1.04	4.16
F 24 A	0.1	.	.	.	.	.	.	5.9	0.30	5.60
F 27	.	.	.	.	.	3.0	.	6.3	5.04	1.26
F 29	.	.	.	.	.	.	.	1.7	1.36	0.34
F 31	.	.	.	.	.	.	.	0.2	.	0.2
F 32	.	.	.	.	.	3.0	.	.	.	.
F 33	.	.	.	.	.	.	.	1.8	0.36	1.44
F 35	.	.	.	.	.	.	.	0.4	.	0.4
F 37	.	.	.	.	.	.	.	0.1	.	0.1
F 39	.	.	.	.	.	.	.	0.1	.	0.1
F 41	.	.	.	.	.	.	.	0.3	.	0.3
F 43	.	.	.	.	.	.	.	0.8	.	0.8
F 50	.	.	.	.	.	0.8	.	.	.	.
F 51	.	.	.	.	.	3.8	.	.	.	.
F 8	.	.	.	.	.	1.7	.	6.0	5.40	0.60
F 9	.	.	.	.	.	0.2	.	.	.	.
Hj 1	.	.	.	.	.	3.2	.	.	.	.
Kr 1	.	.	.	.	.	0.8	.	0.5	.	0.5
KS	.	.	.	.	.	1.2	.	22.2	11.10	11.10
MY 6	.	.	.	.	.	.	.	0.2	.	0.2
NH3F	4.9	7.5	.	.	.	0.7	.	.	.	.
NO3F	.	14.9	34.8	.	.	.	.	.	.	.
u3	.	.	.	.	.	5.4	.	11.8	9.44	2.36
uA1	.	.	.	.	.	4.2	.	.	.	.
B 104	.	.	.	6.6	3.6	.	.	.	.	.
B 124	.	.	.	8.5	0.9	.	.	.	.	.
Mg 1	5.7	1.7	.	.	.	.	.	12.2	1.83	10.37
Mg 10	.	.	.	.	.	.	.	0.1	.	0.1
Mg 12	.	.	.	.	.	.	.	3.1	0.31	2.79
Mg 13	2.3	1.6	.	.	.	.	.	1.6	0.16	1.44
Mg 14	.	.	.	.	.	.	.	0.1	.	0.1
Mg 17	.	.	.	.	.	.	.	0.1	.	0.1
Mg 18	.	.	.	.	.	.	.	0.1	.	0.1
Mg 1A	1.7	2.2	.	.	.	.	.	11.9	1.79	10.11
Mg 2	.	.	.	.	.	.	.	0.1	.	0.1
Mg 20	.	.	.	.	.	.	.	0.7	.	0.7
Mg 21	.	.	.	.	.	.	.	1.6	.	1.6
Mg 26	.	.	.	.	.	.	.	0.1	.	0.1
Mg 28	.	1.4	.	.	.	.	.	0.1	.	0.1
Mg 3	.	.	.	.	.	.	.	0.1	.	0.1
Mg 30	.	.	.	.	.	.	.	0.7	.	0.7
Mg 31	.	.	.	.	.	.	.	0.1	.	0.1
Mg 32	.	.	.	.	.	.	.	0.1	.	0.1
Mg 4	0.4	3.1	.	.	.	.	.	2.6	0.39	2.21
Mg 6	.	.	.	.	.	.	.	0.5	.	0.5

Mg 9	.	.	.	.	.	.	.	0.1	.	0.1
s 2	5.3	.	.	9.7	4.8	.	.	5.9	4.72	1.18
s 3	6.0	.	.	12.2	1.8	.	.	4.1	3.28	0.82
s 4	1.6	0.2	.	.	1.4	.	.	1.6	1.44	0.16
PVC1	.	.	.	.	.	.	.	2.1	.	2.1
.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....
Slutt	32.1	37.3	42.4	37.0	12.5	32.4	4.5	119.5	48.24	71.26

HYDRO-UTSL-88:DATA

Enhet: kg/h

Kilde	SO2 S	NO N	NO2 N	Cl2 Cl	HCl Cl	NH3/4 N	NO3 N	Støv	Finst <2 µ	Grovst >2 µ
DA 1	0.8	1.6	.	.	.	.	.	0.5	.	0.5
F 1	.	.	2.5	.	.	1.5	1.2	.	.	.
F 15	.	.	.	.	.	.	.	0.4	.	0.4
F 17	.	.	.	.	.	.	.	5.3	0.53	4.77
F 19	.	.	2.0	.	.	2.8	2.0	.	.	.
F 2	.	.	.	.	.	.	.	0.6	0.12	0.48
F 24 A	0.1	.	.	.	.	.	.	4.4	0.22	4.18
F 26	.	.	.	.	.	.	.	0.1	.	0.1
F 27	.	.	.	.	.	1.3	.	2.1	1.68	0.42
F 29	.	.	.	.	.	.	.	0.6	0.48	0.12
F 31	.	.	.	.	.	.	.	1.8	1.44	0.36
F 32	.	.	.	.	.	2.7	.	.	.	.
F 33	.	.	.	.	.	.	.	2.1	0.42	1.68
F 37	.	.	.	.	.	.	.	0.1	.	0.1
F 39	.	.	.	.	.	.	.	0.1	.	0.1
F 41	.	.	.	.	.	.	.	0.1	.	0.1
F 43	.	.	.	.	.	.	.	0.3	.	0.3
F 50	.	.	.	.	.	2.5	.	.	.	.
F 51	.	.	.	.	.	0.9	.	.	.	.
F 61	.	.	.	.	.	8.1	.	3.1	2.48	0.62
F 62	.	.	.	.	.	.	.	0.1	.	0.1
F 63	.	.	.	.	.	.	.	0.1	.	0.1
F 64	.	.	.	.	.	.	.	0.1	.	0.1
F 65	.	.	.	.	.	.	.	0.8	.	0.8
F 66	.	.	.	.	.	.	.	0.1	.	0.1
F 67	.	.	.	.	.	.	.	0.1	.	0.1
F 70	.	.	.	.	.	5.1	0.1	.	.	.
F 71	.	.	.	.	.	7.9	0.2	.	.	.
Hj 1	.	.	.	.	.	1.6	.	.	.	.
Kr 1	.	.	.	.	.	0.8	.	0.6	.	0.6
KS-Bas	.	.	.	.	.	0.2	0.1	.	.	.
KS-Sur	.	.	.	.	.	0.3	0.3	.	.	.
KS 7	.	.	.	.	.	.	.	3.7	.	3.7
KS 8	.	.	.	.	.	.	.	5.2	.	5.2
MY 6	.	.	.	.	.	.	.	0.1	.	0.1
NH3F	.	7.5	.	.	.	.	.	.	.	.
NO3F	.	9.1	21.3	.	.	.	.	.	.	.
B 104	.	.	.	3.3	1.8	.	.	.	.	.
B 124	.	.	.	9.4	1.4	.	.	.	.	.
Mg 10	.	.	.	.	.	.	.	0.2	.	0.2
Mg 12	.	.	.	.	.	.	.	2.3	0.23	2.07
Mg 13	1.7	0.1	.	.	.	.	.	1.1	0.11	0.99
Mg 14	.	.	.	.	.	.	.	0.1	.	0.1
Mg 17	.	.	.	.	.	.	.	0.1	.	0.1
Mg 18	.	.	.	.	.	.	.	0.6	.	0.6
Mg 1A	0.5	0.5	.	.	.	.	.	2.0	1.80	0.20
Mg 2	.	.	.	.	.	.	.	0.1	.	0.1
Mg 20	.	.	.	.	.	.	.	0.3	.	0.3
Mg 21	.	.	.	.	.	.	.	1.5	.	1.5
Mg 26	.	.	.	.	.	.	.	0.1	.	0.1
Mg 28	.	0.8	.	.	.	.	.	0.2	.	0.2
Mg 3	.	.	.	.	.	.	.	0.1	.	0.1

Mg 30	.	.	.	.	.	.	.	0.7	.	0.7
Mg 32	.	.	.	.	.	.	.	0.1	.	0.1
Mg 4	3.0	3.2	.	.	.	.	.	0.9	0.72	0.18
Mg 40	1.4	0.4	.	.	.	.	.	25.7	20.56	5.14
Mg 6	.	.	.	.	.	.	.	0.3	.	0.3
Mg 9	.	.	.	.	.	.	.	0.6	.	0.6
s 2	0.8	.	.	2.0	3.7	.	.	3.0	2.4	0.6
s 3	1.6	.	.	2.2	5.3	.	.	4.1	3.28	0.82
s 4	0.1	0.2	.	.	1.4	.	.	1.6	1.28	0.32
PVC1	.	.	.	.	.	.	.	1.4	.	1.4
.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....
Slutt	10.0	23.4	25.8	16.90	13.6	35.7	3.9	79.6	37.75	41.85

## VEDLEGG 2

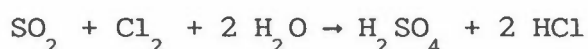
Beregning av saltkonsentrasjoner.



Disdannelsen i Grenland skjer ved reaksjoner mellom en rekke gassformige og partikulære utslipp, vesentlig ved dannelsen av forskjellige ammoniumsalter. Disse er hygroskopiske, tar opp vann fra atmosfæren og det dannes små aerosoldråper. Dette er små partikler som sprer lyset slik at sikten reduseres. En rekke konkurrerende reaksjoner foreligger, men det er noen som er sterkere enn andre, og dette forenkler beregningene noe.

Utgangspunktet for beregningene er konsentrasjonsberegninger i vertikalsnitt i 0, 1, 2 og 3 km avstand fra Herøya, i rutenett på 50x50 m. Konsentrasjonene av  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$  og  $\text{HNO}_3$  regnes først om til  $\text{nmol/m}^3$  ( $10^{-9} \text{ mol/m}^3$ ) for å få alt på samme molare enhet.

Først reagerer  $\text{SO}_2$  med  $\text{Cl}_2$  :



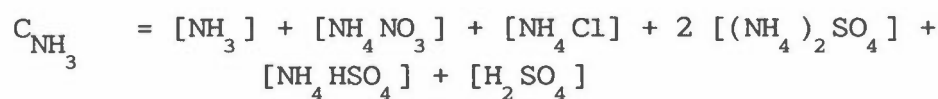
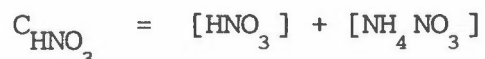
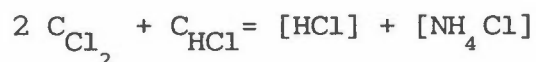
Mengden sulfat som dannes er begrenset av den av  $\text{SO}_2$  og  $\text{Cl}_2$  som det er minst av. Sulfaten reagerer med  $\text{NH}_3$  under dannelse av  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  og  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Mengden av de forskjellige komponentene er avhengig av mengden av  $\text{NH}_3$ . Er det lite, får vi mer  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , i overskudd får vi mest ammoniumsulfat. Hvis det fortsatt er  $\text{NH}_3$  igjen, kan det dannes  $\text{NH}_4\text{Cl}$  eller  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . I tillegg til  $\text{HCl}$ -utslippene dannes det  $\text{HCl}$  ved reduksjonen av  $\text{Cl}_2$ .

Hvis produktet av rest- $\text{NH}_3$  og sum  $\text{HCl}$  er mindre enn likevektskonstanten for  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $K_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ , dannes det ikke  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Tilsvarende ses det på produktet rest- $\text{NH}_3$  \*  $\text{HNO}_3$  mot  $K_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ . Hvis det bare dannes ett av saltene, er mengden bestemt av den komponenten det er minst av.

Hvis det er nok  $\text{NH}_3$  til at det kan dannes både  $\text{NH}_4\text{Cl}$  og  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , er saltmengden bestemt av mengden anion. Er det ikke det, må en annengradsligning løses.



Følgende ligninger vil alltid gjelde:



der C står for utgangskonsentrasjoner, [ ] for saltkonsentrasjoner og  $R_{\text{NH}_3}$  og  $S_{\text{HCl}}$  er mellomstørrelser.

#### SUBROUTINE DIS

I subrutinen DIS beregnes mengden av  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  og  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (ligger i COMMON-blokken /KONS/) som dannes ved reaksjoner mellom  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$  og  $\text{HNO}_3$  (ligger i COMMON-blokken /KINN/) i beregningsruten med indeks (IX,IZ). IPR styrer utskriften og ITE forteller hvor vi har vært innom i rutinen. Første gang rutinen kalles er IK=0, og likevektskonstantene KNH4NO3 og KNH4CL finnes.

Konsentrasjonene av overskuddet av gassene  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$  og  $\text{HNO}_3$  regnes ikke ut fordi de ikke lenger har noen betydning for disdannelsen. De er imidlertid fortsatt reaktive gasser som kan gi skadevirkninger i omgivelsene.

```

SUBROUTINE DIS(IX, IZ, IT, IR, IPR, ITE)
C   IT=1   5 oC   IT=2  10 oC
C   IR=1  85% RH   IR=2 90% RH
REAL H2SO4, NH4HSO4, NH42SO4, NH4CL, NH4NO3
REAL KNH4NO3, KNH4CL
COMMON /KONS/ H2SO4, NH4HSO4, NH42SO4, NH4CL, NH4NO3
C   COMMON /KONS/  SALTER(5)
COMMON /KINN/ CSO2, CCL2, CHCL, CNH3, CHNO3
C   COMMON /KINN/  GASSER(5)
DIMENSION CNH4CL(2,2), CNH4NO3(2,2), ROTX(2)
DATA IK/0/

DATA CNH4CL /364,192,1631,593/
DATA CNH4NO3/154, 86, 500,278/

IP=16
IF (IK .EQ. 0) THEN
    KNH4CL =CNH4CL (IR, IT)
    KNH4NO3=CNH4NO3(IR, IT)
    WRITE (16,104) KNH4NO3,KNH4CL
104  FORMAT ( ' KNH4NO3=' ,1PE12.4, ' KNH4CL=' ,E12.4)
    IK=1
ENDIF

IF (IPR .GT. 0) WRITE (IP,101) IX, IZ, CSO2, CCL2, CHCL, CNH3, CHNO3
101  FORMAT ( '0IX=' ,I2, ' IZ=' ,I2, ' CSO2=' ,1PE11.4, ' CCL2=' ,E11.4,
. ' CHCL=' ,E11.4, ' CNH3=' ,E11.4, ' CHNO3=' ,E11.4)

IF (CSO2 .GT. CCL2) THEN
    SUMSO4=CCL2
    IS=1
ELSE
    SUMSO4=CSO2
    IS=2
ENDIF

IF (CNH3 .GT. 2.0*SUMSO4) THEN
    IA=1
    NH42SO4=SUMSO4
    NH4HSO4=H2SO4=0.0
ELSE IF (CNH3 .GT. SUMSO4) THEN
    IA=2
    NH42SO4=CNH3-SUMSO4
    NH4HSO4=2.0*SUMSO4-CNH3
    H2SO4 =0.0
ELSE
    IA=3
    NH42SO4=0.0
    NH4HSO4=CNH3
    H2SO4 =SUMSO4-CNH3
ENDIF

```

```

SCL =CHCL+2.0*SUMSO4
C Samtidig med sulfat-dannelsen Cl2+SO2+2H2O->H2SO4+2HCl
C dannes det 2 mol HCl
RNH3=CNH3-2.0*SUMSO4
C Noe NH3 bindes av sulfatet. Hvis det ikke er nok NH3, så ryker
C det senere

IF (RNH3*SCL .LT. KNH4CL) THEN
C Ikke nok til å danne NH4Cl
NH4CL =0.0
IF (RNH3*CHNO3 .LT. KNH4NO3) THEN
C Ikke nok til å danne hverken NH4Cl eller NH4NO3
NH4NO3 =0.0
ELSE
C Dannelse av NH4NO3, men hva er begrensende?
IF (RNH3 .GT. CHNO3) THEN
INH=2
NH4NO3 =CHNO3
ELSE
INH=3
NH4NO3=RNH3
ENDIF
ENDIF
ELSE
C Nok Cl
IF (RNH3*CHNO3 .LT. KNH4NO3) THEN
INH=4
C Ikke nok til å danne NH4NO3
NH4NO3 =0.0
C Dannelse av NH4Cl, men hva er begrensende?
IF (RNH3 .GT. SCL) THEN
INH=5
NH4CL=SCL
ELSE
INH=6
NH4CL=RNH3
ENDIF
ELSE
C Nok av både HCl og HNO3
C Her får vi dannet en blanding av NH4Cl OG NH4NO3
TCL=2.0*SUMSO4+SCL+CHNO3
IF (CNH3 .GT. TCL) THEN
INH=7
NH4CL=SCL
NH4NO3=CHNO3
ELSE
INH=8
AKK=3.0
AA=AKK-1.0
BB=SCL+AKK*CHNO3+(AKK-1.0)*(2.0*SUMSO4-CNH3)
CC=SCL*(2.0*SUMSO4-CNH3)
CALL XROT(AA,BB,CC,ROTX)
NH4CL=ROTX(1)
NH4NO3=CNH3-2.0*SUMSO4-ROTX(1)
ENDIF
ENDIF
ENDIF

```

```
CONTINUE
ITE=100*IS+10*IA+INH
C   ITE forteller hvilken vei vi har gått gjennom rutinen
   IF (IPR .GT. 0) WRITE (16,102) ITE,H2SO4,NH4HSO4,NH42SO4,NH4CL,
   . NH4NO3
102 FORMAT (' ITE=',I4,' H2SO4=',1PE11.4,' NH4HSO4=',E11.4,
   . ' NH42SO4=',E11.4,' NH4CL=',E11.4,' NH4NO3=',E11.4)
RETURN
END
```

