

Norges miljø- og
biovitenskapelige
universitet

Masteroppgave 2018 30 stp

Fakultetet for miljøvitenskap og naturforvaltning, MINA

Følger sporelementene fosfor i prillestøvet?

– Sporelementer og fosfor i prillestøv og priller i NPK produksjon

Do trace elements follow phosphorus in to the prill dust?

- Trace elements and phosphorus in prill dust and prills in NPK production

Anna Maria Røyset Lier

Kjemi

Sammendrag

Utslipp av kadmium (Cd), nikkel (Ni), bly (Pb), kvikksølv (Hg), krom (Cr), kobber (Cu), sink (Zn) og arsen (As) via støv fra prilling hos Yara i Porsgrunn er blitt beregnet basert på antagelsen om at disse sporelementene følger fosfor (P) i støvet. En analyse av tre støv- og prilleprøver i 2017, indikerte at dette ikke stemmer. I denne oppgaven ble teorien videre etterprøvd med 16 nye støv- og prilleprøver. Ti fra fullgjødsselfabrikk 3 og seks fra fullgjødsselfabrikk 4.

Støvprøvene ble tatt ut etter en metode som er modifisert basert på Hydro Agri Porsgrunn sin interne analyseforskrift: *Målinger av støv i gasser*. Denne interne analyseforskriften er igjen modifisert basert på standarden NS-EN 13284-1: 2002 *Utslipp fra stasjonære kilder. Bestemmelse av lave støvkonsentrasjoner. Del 1: Manuell gravimetrisk metode*. Metoden benyttet i dette mastergradsarbeidet avviker fra standarden blant annet med hensyn på isokinetisk prøvetakning og antall prøvetakningspunkter. Innholdet av Cd, Ni, Pb, Hg, Cr, Cu, Zn, As og P i støvet og prillene ble bestemt. Prilleprøvene ble splittet ned til en delprøve og knust. Støvprøvene, og delprøver av prilleprøvene ble dekomponert med salpetersyre (HNO_3) og hydrogenperoksid (H_2O_2) ved cirka 95°C i lukkede sentrifugerør i vannbad i 1-1,5 timer. Prøvene ble analysert ved bruk av induktivt koblet plasma massespektrometri (PerkinElmer ELAN DRC II ICP-MS), induktivt koblet plasma optisk emisjonsspektrometri (PerkinElmer Optima 7300 DV ICP-OES) og kvikksølv kalddamp fluorescensspektrometri (PSAnalytical Millenium System CV-AFS). Vektprosent av P i prillene ble bestemt av SINTEF Molab i Glomfjord etter en gravimetrisk metode med kimociac.

På grunn av mangler i arbeidet er det ikke mulig å statistisk avkrefte at sporelementene følger P i støvet, men kun gi en sterk indikasjon. Dette skyldes usikkerheten fra den ikke isokinetiske metoden for støvinnsamling, samt en utilstrekkelig mengde blankprøver for å kontrollere kontaminering av støvprøvene. Det var ikke mulig å finne Hg i kvantifiserbare mengder i støvprøvene eller i prillene. Mange av målingene i støvprøvene var under kvantifiseringsgrensen for As (74 %) og Cd (79 %), slik at hypotesen ikke kunne vurderes for disse sporelementene. Alle de kvantifiserbare målingene indikerer oppkonsentrering relativt til P i støvet for As og Cd. For resten av sporelementene er alle eller de fleste av målingene i støvprøven over kvantifiseringsgrensen. Målingen viser en oppkonsentrering av sporelementene i støvet relativt til P i støv- og prilleprøvene for disse prøvene.

Jack-knife PLSR ble benyttet for å undersøke sammenhengen mellom oppkonsentreringen av sporelementene i støvet relativt til P og potensielle påvirkningsfaktorer. Modellene gir veldig dårlig predikasjoner, noe som tyder på at modellene brukt er uegnet. Jack-knife PLSR gir likevel en indikasjon på at økt mengde kiseritt ($\hat{p}$ -verdi $< 0,1$) i prillene gir mindre oppkonsentrering av Ni. Den indikerer i tillegg at en økt mengde nitrogenfosfatlut ($\hat{p}$ -verdi $< 0,05$) og økt prosentandel av ammonium-nitrogen i prillene ($\hat{p}$ -verdi $< 0,1$) gir lavere oppkonsentrering av Pb.

Abstract

Emissions of cadmium (Cd), nickel (Ni), lead (Pb), mercury (Hg), chromium (Cr), copper (Cu), zinc (Zn) and arsenic (As) by dust from prilling at Yara in Porsgrunn used to be calculated based on the assumption that these trace elements follow phosphorus (P) in the dust. An analysis of 3 dust samples conducted in 2017 indicated that this assumption was wrong. In this thesis, the theory was further investigated with 16 new dust samples, 10 samples from NPK plant 3 and 6 from NPK plant 4. The dust samples were taken according to a method modified based on Hydro Agri Porsgrunn's internal analysis procedure: *Målinger av støv i gasser (Measurements of dust in gases)*. This internal analysis procedure was modified based on the standard NS-EN 13284-1: 2002 *Stationary source emissions. Determination of low range mass concentration of dust. Part 1: Manual gravimetric method*. The method used in this thesis differs from the standard in terms of isokinetic sampling and the number of sampling points, among other things. The content of Cd, Ni, Pb, Hg, Cr, Cu, Zn, As and P within the dust and prills were determined. The prill samples were split down to an aliquot and crushed. Dust samples and an aliquot of the prill samples were digested with nitric acid (HNO₃) and hydrogen peroxide (H₂O₂). The samples were digested for 1-1.5 hours in closed tubes in a water bath at about 95°C. The samples were analyzed using inductively coupled plasma mass spectrometry (PerkinElmer ELAN DRC II ICP-MS), inductively coupled plasma optical emission spectrometry (PerkinElmer Optima 7300 DV ICP-OES) and mercury cold vapor fluorescence spectrometry (PSAnalytical Millenium System CV-AFS). Weight percentage of P in the prills was determined by SINTEF Molab in Glomfjord after a gravimetric method with Quimociac was utilized.

Due to impractical circumstances and deficiencies in the work, it is not possible to prove statistically whether or not the trace elements follow P in the dust, only to strongly imply that they do not. This is due to the uncertain non-isokinetic method of dust collection, as well as an insufficient amount of blank samples to control contamination of the dust samples. It was not possible to find Hg in quantifiable amounts in the dust or prill samples. Many of the measurements in the dust samples were below the quantification limit for As (74%) and Cd (79%), meaning that the hypothesis could not be evaluated for these trace elements. All the quantifiable measurements of As and Cd indicate up concentration of these elements relative to P in the dust. For the rest of the trace elements, most or all of the measurements were above the quantification limits. The measurements strongly indicate up concentration of trace elements relative to P in the dust and prill samples.

Jack knife PLSR was used to investigate the relationship between the up concentration of trace elements in the dust relative to P and potential influencing factors. The models give very inaccurate predictions, thus indicating that the models used are unsuitable. However, Jack Knife PLSR still gives an indication that increased amount of Kiserite ($\hat{p}$ -value <0.1) in the prills gives less up concentration of Ni. Additionally, an increased amount of Nitrophosphate liquor ($\hat{p}$ -value <0.05) and increased percentage of ammonium- nitrogen in the prills, ($\hat{p}$ -value <0.1) gives lower up concentration of Pb.

Forord

Denne oppgaven ble skrevet ved Fakultetet for miljøvitenskap og naturforvaltning (MINA) våren 2018 ved Norges miljø- og biovitenskaplige universitet (NMBU). Oppgaven er en del av en toårig master i kjemi med fordypning i miljøkjemi. Den er gjennomført på oppdrag fra Yara i Porsgrunn.

Først vil jeg takke Jo-Ela Johansen og Yara for muligheten til å jobbe med prosjektet. Jeg vil igjen takke Jo-Ela, veilederen min på Yara, for all hjelp, og Vibeke Rasmussen for korrekturlesning.

En stor takk til hele Nitrogenlaboratoriet sin Miljø-/prosessavdeling for en hyggelig tid, og for alltid å ha tid til mine mange spørsmål. En spesiell takk til Kristian Langeland fra Miljø-/prosessavdeling for opplæring i prøvetakning av støv. Takk til Espen Andersen og Råstoff-/ferdigvareavdelingen på Nitrogenlaboratoriet for prilleprøvene, Jan Bøyese for oppdateringer av endringer i forhold til planlagt vareproduksjon, og til prosessoperatørene og alle andre som tok seg tid til å hjelpe meg i fullgjødsselfabrikk 3 og 4.

Takk Maria Hestholm Hillersøy SINTEF Molab for hjelp og opplæring på laboratoriet samt instrumentell analyse. Jeg vil takke hele SINTEF Molab avdelingen i Porsgrunn, og spesielt avdelingsleder Bjarne Nenseter for å ta seg tid til å svare på alle spørsmålene mine.

En takk til NMBU sin Statistikk-hjelp ved Raju Pimal og Ross Wetherbee for hjelp med R Commander og statistikken, og Trygve Almøy for veiledning med statistikken.

Jeg vil gi en stor takk til hovedveileder Elin Gjengedal som har tatt seg så mye tid til å gi veiledning og tilbakemelding på oppgaven.

Tusen takk til venner og familie for all hjelp, støtte og glede sammen dette semestret.

Spesielt takk til Marta Sofie Norheim Tvetene og Elise Tvinnereim Otnes for korrekturlesning av oppgaven, og Fredrik Bjervamoen for språkvask av sammendrag og abstract.

Sist men absolutt ikke minst vil jeg rette en stor takk til pappa, Olav Lier og min kjære Halvor Stensrød for all støtte og hjelp underveis, det hadde ikke gått uten dere to!

Norges miljø- og biovitenskaplige universitet

Ås, 15. august 2018

Anna Maria Røyset Lier

Innholdsfortegnelse

Sammendrag	i
Abstract	ii
Forord	iii
Ordforklaring	viii
Forkortelser	ix
Figurliste	x
Tabelliste	x
1. Innledning	1
1.1 Bakgrunn	1
1.2 Hypotese og formål med oppgaven	1
2. Teori	3
2.1 NPK-produksjon ved Herøya	3
2.1.1 Prilling	4
2.1.2 Fullgjødsselfabrikk 3	4
2.1.3 Fullgjødsselfabrikk 4	5
2.2 Råfosfat	5
2.2.1 Generelt om råfosfat	5
2.2.2 Råfosfattyper	6
2.3 Kilder til sporelementene	7
2.4 Støvmåling	7
2.4.1 Isokinetikk	7
2.4.2 Likninger og beregninger	9
3. Eksperimentelt	12
3.1 Prøvetakning	12
3.2 Begrensning på antall prøver	14
3.3 Prilleprøver	14
3.4 Støvprøver	14
3.4.1 Metode for støvinnsamling og avvik fra standard	14
3.4.2 Preparering av støvfilter før og etter støvprøveopsamling	15
3.4.3 Støvinnsamling	16
3.4.4 Måling av gassmengde i prillepipene	18

3.4.5	Feltblanker.....	19
3.5	Laboratoriearbeidet.....	19
3.5.1	Deling av prilleprøvene og bestemmelse av total mengde fosfor	19
3.5.2	Dekomponering av prilleprøver.	21
3.5.3	Dekomponering av støvprøver.....	21
3.5.4	Fortynninger av støv- og prilleprøver.....	21
3.5.5	Instrumentell analyse.....	22
3.6	Støv- og prilleprøver fra 2017.....	22
3.7	Testforsøk for dekomponering av støvprøver.....	23
4.	Data om mulig påvirkningsfaktorer for sporelementene	24
4.1	Kilder til data.....	24
4.2	Uthenting av data fra Baze	25
5.	Resultater og diskusjon.....	26
5.1	Analysekvalitet.....	26
5.1.1	Støvinnsamling	26
5.1.2	Sammenligning med Yara sin metode for støvmåling og bestemmelser av totale mengder støv	27
5.1.3	Vekt og vektuavhengighet.....	28
5.1.4	Størrelse på støvpartiklene	29
5.1.5	Laboratoriearbeid.....	29
5.2	Instrumenter.....	30
5.3	Bestemmelse av sporelementer og fosfor i prille- og støvprøvene	31
5.4	Blankprøver.....	33
5.4.1	Blanker for prilleprøvene	33
5.4.2	Blanker for støvprøvene.....	33
5.5	Laboratorieparalleller	38
5.6	Tidsforskyving	39
5.7	Tolkning av resultater og statistiske analyser	41
5.7.1	Usikre prøver og statistikk.....	41
5.7.2	Oppkonsentreres sporelementene i støvet og statistiske analyser.....	41
5.7.3	Faktorer som påvirker oppkonsentreringen av krom, nikkel, sink og bly i prillestøvet.	44

6. Videre arbeid.....	48
7. Konklusjon.....	49
Kilder.....	51
Vedlegg A: Lister over materialer.....	53
Vedlegg B: Vekter for prilleprøver fra ulike skift.....	56
Vedlegg C: Fortynninger av støv- og prilleprøver før instrumentell analyse	58
Vedlegg D: Målinger og beregninger av gasshastigheter, total gassmengde og total støvmengde.....	62
Vedlegg E: Prillestøv i mikroskop	75
Vedlegg F: Data til PLSR analyse.....	78
Vedlegg G: PLSR analyser	85

Ordforklaring

Bulkbytte	Når fabrikken legger om fra en leverandør til en annen, ved samme varetype.
Kola	Råfosfat fra Kolahalvøya i Russland
Moderlut	Oppslutningsluten blir moderlut etter utfelling av kalsiumnitrat.
NP-lut	Nitrogenfosfatlut. Moderlut blir NP-lut etter nøytralisering med ammoniakk.
NP-smelte	Nitrogenfosfatsmelte. Inndampet NP-lut.
Oppslutningslut	Råfosfat løst i salpetersyre.
Råfosfat	Apatitt med litt følgemineraler
Siilinjärvi	Råfosfat fra Finland.
Skiftrapport	Kort oppsummeringsrapport fra hvert skift, gitt av prosessoperatører. Statusrapport ved skiftbytte. Rapporten gir en beskrivelse av driftsstans, perioder med redusert produksjon, endringer og unormale hendelser som har skjedd under driften i fabrikken ved det bestemte skiftet.
Varebytte	Når produksjonen legger om fra en varetype til en annen.
Youssoufia	Råfosfat fra Marokko.

Forkortelser

CV-AFS	Kalddamp atomfluorescensspektroskopi
FGJ. 3	Fullgjødsselfabrikk 3
FGJ. 4	Fullgjødsselfabrikk 4
ICP-MS	Induktivt koblet plasma massespektrometri
ICP-OES	Induktivt koblet plasma optisk emisjonsspektroskopi
KS	Kalksalpeter
MOP	Kaliumklorid
NH₄-N	Ammonium-nitrogen
NO₃-N	Nitrat-nitrogen
N-lab	Nitrogenlaboratoriet, drift- og rutinemålingslaboratoriet ved Yara Porsgrunn.
PCer	Prinsipalkomponenter På engelsk: <i>principal components</i>
REE	Sjeldne jordartsgrunnstoffer. På engelsk: <i>Rare Earth Elements</i>
RMSEP	Fra engelsk: <i>Root mean square error prediction</i> . Mål på forskjellen mellom predikert og observerte verdier.
rpm	Omdreining per minutt. På engelsk: <i>revolutions per minute</i>
SD	Standardavvik
SOP	Kaliumsulfat
T/h	Tonn per time. På engelske: <i>ton per hour</i>
QC	Kvalitetskontroll På engelsk: <i>quality control</i>
w/w	Vekt/vekt forholdet

Figurliste

Figur 1: Forenklet beskrivelse av NPK prosessen ved Yara Porsgrunn.....	3
Figur 2: Lokasjon av gruvene hvor råfosfaten Siilinjärvi utvinnes.	6
Figur 3: Strømningsforstyrrelsen ved Iso kinetisk prøvetakning og ikke Iso kinetisk prøvetakning	8
Figur 4: Sondespiss montert til sonderøret med patronholder og filterpatron inni	15
Figur 5: Enkel figur av utstyrsoppsett for innsamling av støv i prillepipene.....	17
Figur 6: Minimum kravet til målepunkter for hastighetsbestemmelse i prillepipene i følge Standard Norge (2002).....	18
Figur 7: Stolpediagram over kobberinnholdet i blankene og prøvene for fullgjødsel 3.....	37
Figur 8: Stolpediagram over kobberinnholdet i blankene og prøvene for fullgjødsel 4.....	37

Tabelliste

Tabell 1: Mulige substitusjoner av hovedionene i apatitt sin åpne struktur.....	5
Tabell 2: Når støvprøve og prilleprøve ble hentet ut, og hvilke skift som utgjorde prilleprøven	13
Tabell 3: Viktigste avvik i metoden brukt fra standarder og Yara sin interne analyseforskrifter	15
Tabell 4: Teoretisk ønsket distansen fra veggen i prillepipene til de ulike målepunktene ved hastighetsbestemmelser for bergningg av totale gassmengde i prillepipene.	18
Tabell 5: Hvilke instrument som ble benyttet ved analyse av prøvene for de ulike grunnstoffene.....	22
Tabell 6: Faktorer fra Yara sine doseringstabeller, fabrikkdataark, skiftanalyser og Baze som skal brukes i Jack-knife PLSR	25
Tabell 7: Instrument som ble brukt for å bestemme mengden av de ulike grunnstoffene.	30
Tabell 8: Innvekten og konsentrasjonen av sporelementer og fosfor for prilleprøvene.	31
Tabell 9: Tørrvekten og mengdene av sporelementer og fosfor i støvprøvene.....	32
Tabell 10: Kvantifiseringsgrensene for prilleprøvene.....	33
Tabell 11: Mengden sporelementer og fosfor i laboratorieblankene for støvprøvene	34
Tabell 12: Dato for innhentning, mengden sporelementer og fosfor i feltblankene	35
Tabell 13: Sammenligning av laboratorieparalleller for prilleprøve 3.3, 3.6, 3.7 og 4.4	39
Tabell 14: Sammenligning av prilleprøvene som ligger nært hverandre i tid	40
Tabell 15: Sporelementenes oppkonsentrering- eller fortynningsgrad i støvet relativt til fosfor	43
Tabell 16: Faktorer assosiert med forholdstallet til sporelementene Cr, Ni, Zn, og Pb	46

1. Innledning

1.1 Bakgrunn

Under gjødselproduksjonen ved Yara på Herøya har det tidligere vært vist at sporelementene kadmium (Cd), nikkel (Ni), bly (Pb), kvikksølv (Hg), krom (Cr), kobber (Cu), sink (Zn) og arsen (As) i hovedsak følger fosfor (P) fra råfosfat ut i produktet, NPK-gjødsel (Holst 2002). Kun en liten, men konstant andel av sporelementene følger kalksalpeter (Holst 2002). Det har vært antatt at dette også gjelder for eventuelle andre utslippsveier for P som for eksempel utslipp til vann fra våtdel i prosessen og støvutslipp til luft fra blant annet prilling (Holst 2002; Johansen 2018c). Yara teknologisenter (YTC) driver et arbeid for å vurdere denne sammenhengen.

Dette mastergradsarbeidet vil ta for seg støvutslippet ved prilleprosessen. Under prilleprosessen vil NP-smelten sprayes ut og størkne til priller. Dette skjer gjennom et langt fall i høye prilletårn. Store mengder luft blir dratt oppstrøms gjennom tårnet for å kjøle og dermed størkne NP-smelten til priller. Luften tar med seg støv ut. Støvet inneholder mer nitrogen enn sammensetningen i gjødselen skulle tilsi om støvet kun dannes av biter eller dråper av NP-smelten (Holst 2002). Holst (2002) påstår at det er mulig å finne igjen opp til 25 % av fosforkonsentrasjonen i støvet i forhold til det som finnes i NPK, mens prøver tatt i forbindelse med rapporten utarbeidet av Lier (2018a) viser at opp til 43 % av fosforkonsentrasjonen er å finne igjen i støvet. Fosfor er lite flyktig, og P i støvet antas derfor for å representere den andelen av støvet som ble dannet grunnet partikler eller dråper av gjødselsmelten (Holst 2002). Resten av støvet dannes gjennom andre mekanismer, som kompleksbinding til flyktige komponenter som over tid størkner igjen. Utslippsmengden av sporelementer i støvet har kun blitt beregnet basert på Holst (2002) sin antagelse om at sporelementene følger P. Om denne teorien er feil vil mengdene beregnet også være feil.

1.2 Hypotese og formål med oppgaven

I 2017 ble det, på grunnlag av tre støvprøver, gjort en enkel undersøkelse ved YTC for å etterprøve teorien om at sporelementene Cd, Ni, Pb, Hg, Cr, Cu, Zn og As følger P i prillestøvet. Ut i fra disse prøvene så ikke teorien ut til å stemme (Johansen 2018c). Målet

med mastergradsarbeidet var å gjennomføre en grundigere undersøkelse. Nullhypotesen (H_0) er som følger:

H_0 : *Sporelementene Cd, Ni, Pb, Hg, Cr, Cu, Zn og As følger P i prillestøvet.*

For å kunne vurdere denne hypotesen skulle flere støvprøver samles inn. Det skulle også skaffes prilleprøver og lages blandingsprøver som tidsmessig passet støvprøvene så godt som mulig. Det ble planlagt å hente ut åtte støvprøver fra hver av Yara Porsgrunn sine to fabrikker hvor det foregår prilling. Støvprøvene skulle samles inn ved hjelp av en modifisert versjon av analyseforskriften Hydro Agri Porsgrunn (2001b) som er tilpasset mengden støv som skulle samles inn (mins 60 mg). Yara sitt Nitrogenlaboratorium (N-lab) henter inn prilleprøver rutinemessig for hvert skift i de to fabrikkene. Skiftene varer fra 06:00-14:00, 14:00-22:00 og 22:00-06:00. Det skulle hentes inn prilleprøver fra N-lab for de skiftene som overlappet best tidsmessig med når støvprøven ble hentet inn. Om flere prilleprøver ble samlet inn for cirka samme tidsrom som støvprøven, ble prilleprøvene blandet til en samleprøve. Mengdene (μg) eller konsentrasjonene ($\mu\text{g/g}$) av Cd, Ni, Pb, Hg, Cr, Cu, Zn, As og P i støvprøvene og i knuste delprøver av prilleprøvene skulle bestemmes. Støvprøvene og prilleprøvene skulle gjennom en sur dekomponering med salpetersyre. Den instrumentelle analysen skulle utføres av SINTEF Molab i Porsgrunn ved hjelp av induktivt koblet plasma massespektrometri (PerkinElmer ELAN DRC II ICP-MS), induktivt koblet plasma optisk emisjonsspektrometri (PerkinElmer Optima 7300 DV ICP-OES) og kvikksølv kalddamp fluorescensspektrometri (PSAnalytical Millenium System CV-AFS). Vektprosent av P i prillene skulle bestemmes av SINTEF Molab i Glomfjord etter en gravimetrisk metode.

Hvis sporelementene ikke fulgte P i støvet skulle eventuelt sammenhenger mellom ulike faktorer som mulig kan påvirke oppkonsentrerings- eller fortynningsgraden undersøkes. Disse faktorene var: blandingstemperaturen i mikseren før prilling, sentrifugetype og rotasjonshastighet, varetype, mengde NP-lut til inndampning, mengde returware priller til mikseren, konsentrasjonen av støv i luften, hvilke fabrikk prøven var hentet fra og innhold av ammonium-nitrogen, nitrat-nitrogen, klor, sulfat, kalium, kiseritt, vann, P og sporelementene Cd, Ni, Pb, Hg, Cr, Cu, Zn eller As i ferdigvaren. Ut over gjennomførte analyser skulle dataene hentes fra fabrikkens loggesystem, standard

prosessanalyseresultater og produktbeskrivelser. For å gjøre en statistisk analyse av datamaterialet skulle Jack-knife PLSR benyttes.

2. Teori

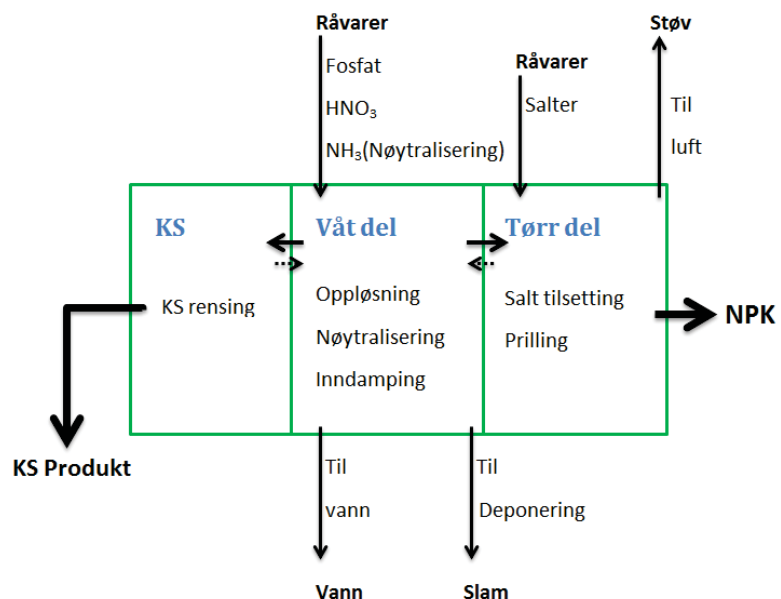
2.1 NPK-produksjon ved Herøya

Ved Yara på Herøya produseres det NPK-gjødsel. NPK er fullgjødsel og navnet kommer av gjødselens hovedkomponenter, nitrogen (N), fosfor (P) og kalium (K) (Kongshaug 1991a). Betegnelsen eller navnene til de ulike produktene er basert på vektprosenten av disse tre hovedkomponentene. Når et produkt selges i Norge brukes vektprosenten for N-P-K til å bestemme navnet, som for eksempel 19-04-19, mens når en vare skal sendes til resten av verden brukes den gamle betegnelsen hvor vektprosenten av $N-P_2O_5-K_2O$, som for eksempel 16-16-16 (Johansen 2018a; Kongshaug 1991a). For å skille produkter som skal til Norge fra de som skal til resten av verden settes det en null foran mengden av P i varene som skal til Norge, som 04 i eksempelet over. Prosentandelen P er alltid lavere en 10 % (Johansen 2018a).

Proessen som brukes til å produsere NPK ved Yara Porsgrunn er en utviklet versjon av Odda-proessen som ble patentert av Erling B. Johnson i 1928 (Kongshaug 1991a; Skauli & Kongshaug 1991). Proessen går grovt sett ut på å omdanne tungt løselige fosfater i råfosfat (apatitt), til lettløselige

fosfater i NPK-gjødsel. Figur 1 viser en kort skjematisk oversikt over Yaras produksjon av NPK gjødsel på Herøya. Omdanningen gjøres ved å løse ut råfosfaten i salpetersyre, og danne en oppslutningslut. Oppslutningsluten kjøles

deretter for å felle ut



Figur 1: Figuren viser en forenklet beskrivelse av NPK prosessen ved Yara Porsgrunn (Holst 2002).

kalsiumnitrat-tetrahydrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), også kalt kalksalpeter (KS). KS filtreres fra slik at kalsium fjernes og moderlut dannes. Moderluten nøytraliseres ved hjelp av ammoniakk (NH_3) og tilsettes eventuelt ammoniumnitrat for justering av N/P forholdet. Denne løsningen kalles NP-lut. Etter dette inndampes NP-luten til nesten alt vannet er fjernet (kun cirka 0,5 % er igjen) slik at det blir en smelte, kalt NP-smelte (EFMA 2000; Kongshaug 1991b). NP-smelten tilsettes både næringssalter og en tilbakeløpsstrøm av priller (returvare) i en miksertank (Conradsen 1991; EFMA 2000; Kongshaug 1991b). Næringssaltene, hovedsakelig K, tilsettes for å få riktig sammensetning av næringsstoffene. Kalium blir tilsatt i form av kaliumsulfat (SOP) eller kaliumklorid (MOP). Returvare brukes blant annet for å regulere temperaturen (Lier 2018b).

2.1.1 Prilling

NP-smelten overføres til en roterende prillesentrifuge plassert på toppen av prilletårnet. Fra sentrifugen sprayeres NP-smelten ut i tårnet som små dråper, som kjøles ved å falle gjennom det høye prilletårnet. Viftene i prillepipene hjelper med å dra en luftstrøm gjennom prilletårnet som også bidrar til å kjøle, og dermed størkne NP-smelten til priller (EFMA 2000).

Støvet fra prillingen antas å være Yara i Porsgrunn sin hovedbidragsyter til støvutslipp, med rundt 55 % i 2017 (Johansen 2018b). Mengde støv i forhold til mengden luft blir imidlertid relativt liten. I 2017 var gjennomsnittlig støvutslipp på 126 tonn i året og den gjennomsnittlige gassmengden på $1\,839\,940\text{ Nm}^3/\text{h}$. Dette gir kun $0,0078\text{ g støv per Nm}^3$ (Johansen 2018b). Yara har to fabrikker som driver med prilling, kalt fullgjødsselfabrikk 3 (FGJ. 3) og fullgjødsselfabrikk 4 (FGJ. 4).

2.1.2 Fullgjødsselfabrikk 3

Prilletårnet i FGJ. 3 er den minste og eldste av Yara sine to fabrikker som driver med prilling. Fullgjødsselfabrikk 3 ble tatt i bruk i 1967 og har en høyde til toppen av de seks prillepipene på 83 m (Herøya Industripark AS 2018; Rutlin 2018). Fabrikken hadde da den ble startet en produksjonskapasitet på 430 000 tonn NPK i året, men produksjonskapasiteten ble senere økt til 750 000 tonn NPK i året (Herøya Industripark AS 2018).

I 2017 var det beregnede gjennomsnittlige støvutslippet på fra FGJ. 3 på 62,9 tonn i året, og den gjennomsnittlige gassmengden på $879\,875\text{ Nm}^3/\text{h}$. Dette gir kun $0,0082\text{ g støv per Nm}^3$ (Johansen 2018b).

2.1.3 Fullgjødsselfabrikk 4

Fullgjødsselfabrikk 4 stod ferdig i 1987 og hadde da en produksjonskapasitet på 1 000 000 tonn NPK per år. Den var da Norges høyeste bygning på 110 m, eller 115 m med de syv prillepipene (Herøya Industripark AS 2018; Rutlin 2018).

I 2017 var beregnede gjennomsnittlige støvutslippet fra FGJ. 4 på 62,9 tonn i året, og den gjennomsnittlige gassmengden på 960 065 Nm³/h. Dette gir kun 0,0075 g støv per Nm³ (Johansen 2018b).

2.2 Råfosfat

2.2.1 Generelt om råfosfat

Dette delkapitlet er basert på Larsen og Åsheim (1991), Åsheim (2012) og Raade (2017).

Råfosfat består i hovedsak av mineralet apatitt. Apatitt er fellesnavn på en mineralgruppe bestående av kalsiumfosfater hvor største andelen av denne gruppen er fluorapatitt (Ca₁₀(PO₄)₆F₂). Apatitt danner heksagonale krystaller, og har en åpen struktur. Den åpne strukturen tillater at både Ca²⁺, PO₄³⁻ og F⁻ blir substituert av andre ioner. Tabell 1 viser noen av disse mulige substitusjonene.

Tabell 1: Mulige substitusjoner av hovedionene i apatitt sin åpne struktur. Tabellen er hentet fra Larsen og Åsheim (1991) og Åsheim (2012).

Apatittsubstitusjoner	
Hovedion	Substituert ion
Ca ²⁺	Na ⁺ , K ⁺ Sr ²⁺ , Mn ²⁺ , Mg ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Ba ²⁺ Se ³⁺ , Y ³⁺ , REE ³⁺ U ⁴⁺
PO ₄ ³⁻	CO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻ AsO ₄ ³⁻ , VO ₄ ³⁻ , CO ₃ F ³⁻ , CO ₃ OH ³⁻ SiO ₄ ⁴⁻
F ⁻	OH ⁻ , Cl ⁻

Råfosfat kan utvinnes fra magmatiske- eller sedimentære bergarter. Sedimentære bergarter utgjør rundt 95 % av fosfatressursene i verden.

Apatitt fra sedimentære bergarter består som regel av mange små krystaller med varierende kjemisk sammensetning og inneholder mer organisk materiale enn de magmatiske

fosfatene. I sedimentære bergarter er det mye karbonatsubstitusjon som gir en variant av fluorapatitt som tidligere ble kalt francolitt. For gjødselproduksjon er karbonatsubstitusjonene problematiske fordi det løses ut som karbondioksid (CO_2) under oppløsningen i syre. Det organiske materialet i de sedimentære fosfatene reduserer overflatespenningen i oppslutningsluten og sammen med CO_2 vil dette gi økt skumdannelse. For PO_4^{3-} er silikat (SiO_4^{4-}) og sulfat (SO_4^{2-}) viktige substitusjoner, og for Ca forekommer det ofte substitusjon med Cd og Pb. Magmatisk apatitt har mindre substitusjon av Cd for Ca relativt til sedimentære bergarter.

Yara får i hovedsak råfosfat fra tre land. Marokko, hvor apatitten stammer fra sedimentære bergarter, samt Russland og Finland, hvor apatitten stammer fra magmatiske bergarter (Johansen 2018a; Lier 2018b).

2.2.2 Råfosfattyper

Råfosfat fra Russland kalles Kola, fordi den kommer fra Kolahalvøya i Russland. På Kolahalvøya utvinnes råfosfat fra et område med en alkalisk intrusjon (Larsen & Åsheim 1991; Åsheim 2012). Kola er den foretrukne råfosfaten for Yara grunnet dens høye renhet (Larsen & Åsheim 1991; Lier 2018b). Siden Kola har vært Yara Porsgrunn sin hovedleverandør av råfosfat i mange år er fabrikken optimalisert for Kola (Johansen 2018a; Lier 2018b).

Råfosfat fra Marokko kalles Youssoufia, en type fosfat som ble dannet da området lå under vann. Den inneholder derfor mye beinrester fra fisk og krypdyr (Larsen & Åsheim 1991; Åsheim 2012). I Marokko finnes fosfat i olitter i lag som veksler mellom leire og marmor, samt fosfatholdig kalkstein og flint (Åsheim 2012).

Råfosfaten fra Finland kalles Siilinjärvi, og er den av de tre typene råfosfat Yara Porsgrunn tar inn minst av.

Råfosfaten utvinnes fra gruver i Siilinjärvi kommune øst i Finland (se figur 2) fra en åre med karbonatittiske bergarter og ligner mye på Kola (Harjula 2007).



Figur 2: Lokasjon av gruvene hvor råfosfaten Siilinjærvi utvinnes (Harjula 2007).

2.3 Kilder til sporelementene

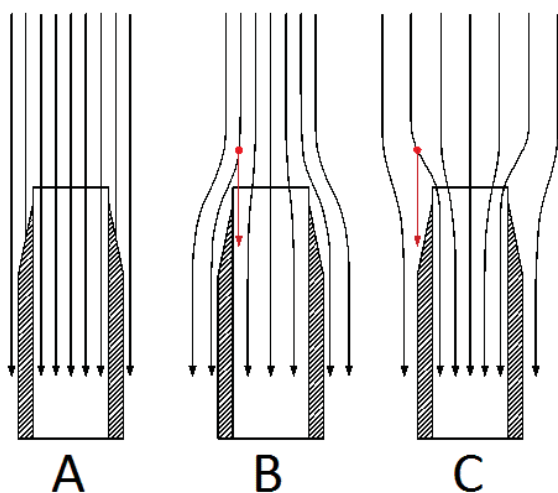
Sporelementene Cd, Ni, Pb, Hg, Cr, Cu, Zn og As kommer hovedsakelig fra råfosfat (Holst 2002). SOP vil også kunne være en bidragsyter for Pb og Ni, og MOP en bidragsyter til Ni i NPK-produksjon (Holst 2002; Johansen 2018d). Sink vil tilsettes som et næringssalt i noen av NPK-varene, som blant annet 19-04-19 (Holst 2002; Johansen 2018d). I varene hvor Zn tilsettes vil dette bidraget utgjøre om lag 90 % av prillenes innhold av Zn. Sporelementene kan være bundet til råfosfat på grunn av substitusjon i apatitten sin åpne struktur og derifra ha blitt løst ut i salpetersyren. Sporelementene kan også være i følgemineraler i råfosfat. Følgemineraler kommer av at råfosfaten kan inneholde andre mineraler enn apatitt. Noen av disse mineralene kan løse seg opp i opplutningsluten eller være så små at de følger med massestrømmen gjennom NPK-prosessen (Lier 2018b). Etter oppløsningen er det to hovedveier sporelementene kan gå; enten følge KS eller følge moderluten og P videre gjennom fabrikk (Holst 2002). Det er en liten men konstant del som følger med KS (Holst 2002).

2.4 Støvmåling

2.4.1 Isokinetikk

Dette delkapittelet er basert på Perry og Young (1977).

Utfordringen med å samle en støvprøve i en stasjonær utslippskilde er at støvet har masse og dermed moment. Dette gjør at om gasstrømmen støvet følger endrer retning vil ikke nødvendigvis støvet klare å følge retningsendringen på grunn av dets moment. Tregheten til partikkelen vil bli høyere jo høyere masse partikkelen har. De tyngre, og derfor normalt større partiklene, vil derfor ha det høyeste momentet. For å hindre feil fordeling av støvet er det viktig å samle inn støvprøvene i et område med uforstyrret strøm. Det er også viktig å ta ut prøven på en måte som forstyrrer strømningsbildet minst mulig. En slik ideell måte å ta ut støvprøven på kalles isokinetisk prøvetakning. Ved isokinetisk prøvetakning suges en delstrøm av gassen ut av den totale strømmingen støvprøven skal tas fra. Det passes på at utsugningen skjer med samme hastighet som delstrømmen har, slik at det dannes minimalt med forstyrrelser, slik som vist i figur 3 (A) på neste side.



Figur 3: Strømningsforstyrrelsen ved (A) isokinetisk prøvetakning, (B) innsugningshastigheter under isokinetisk hastighet og (C) høyere innsugningshastigheter enn isokinetisk tilstand. Figuren viser også hvordan en tyngre partikkel på grunn av momentet sitt ikke vil følge strømningslinjen ved innsugningshastigheter over (C) eller under (B) isokinetiske tilstander. Figuren er hentet fra Sloly (2012).

Ved for rask utsugning, se figur 3 (C), vil en større delstrøm avbøyes inn i prøvesamleren. Momentet til de større partiklene vil gjøre at de store partiklene ikke avbøyes inn i prøvesamleren, mens mindre partikler vil avbøyes. Dette vil ikke gi en representativ prøve på grunn av for høy andel av mindre partikler.

Ved for lav utsugning (se figur 3 (B)) vil deler av strømmen avbøyes rundt prøveinnsamleren. Større partikler vil på grunn av deres moment ha en høyere tendens til ikke å avbøyes rundt, men heller samles opp i

prøvesamleren. Dette gir en høyere ratio av store partikler, og prøven vil dermed ikke bli representativ. Fraksjoner av partikler med ulik størrelse kan ha ulik kjemisk sammensetning. Det er derfor viktig med en representativ prøve. Når isokinetikken ikke følges blir feilen mindre med for høy hastighet, enn med for lav hastighet. Hastigheten regnes, ifølge Standard Norge (2002), å være nær nok isokinetisk tilstand om den holdes mellom -5 % og +15 % av den originale hastigheten til delstrømmen som tas ut.

Partikler som har en diameter på mindre enn 3-5 μm vil ha så lite moment at de følger gasstrømmen godt. Feilen ved ikke å benytte isokinetisk prøveinnsamling vil være liten ved utslippsstrømmer som inneholder kun små partikler. (Perry & Young 1977).

For at det ikke skal være forstyrrelser i strømningsbildet i et rundt rør er det optimalt at avstanden etter forstyrrelsen (for eksempel en avbøyning i røret) til prøvetakningspunktet er minst fem ganger den indre diameter (Standard Norge 2002). Dette kravet tilfredsstilles i prillepipene i både FGJ. 3 og FGJ. 4. Det er også ideelt å ha prøvetakningspunktet en avstand på minst to indre diametere før en eventuell forstyrrelse av strømmingen og minst fem diameter før et eventuelt utslipp til atmosfæren (Standard Norge 2002). For prillepipen i FGJ. 4 er dette kravet tilfredsstilt, men i FGJ. 3 er det mindre enn fem indre diameter fra prøvetakningspunktet og til toppen av pipene. Hastighetsprofilene i pipene og de potensielle

variasjonene mellom pipene brukes til å bestemme optimalt antall målepunkter for å kunne gi gode resultater (Hydro Agri Porsgrunn 2001b). Det optimale målingspunkt finnes sjelden og kompromiss må gjøres.

2.4.2 Likninger og beregninger

Delkapittelet er basert på Hydro Agri Porsgrunn (2001a) og Hydro Agri Porsgrunn (2001b).

Ved gjennomføring av isokinetisk prøvesamling må først hastigheten (m/s) (v_n) i målepunktet bestemmes. Hastighetsmåleren bestemmer hastigheten ut i fra likning 1, 2 og 3 under.

$$v_n = \frac{a}{b} * \sqrt{H} \quad (1)$$

$$a = \sqrt{9,81 \text{ m/s}^2 * 2} \quad (2)$$

$$b = \sqrt{\frac{d * 273 \text{ K} * (mb_1 + mb_2)}{(273 \text{ K} + t_1) * 1013 \text{ mbar}}} \quad (3)$$

t_1 = Temperatur i pipen (°C); mb_1 = Atmosfærisk trykk (barometerstand) (mbar); mb_2 = Gassens statiske trykk, negative (undertrykk) (mbar); d = Gassens spesifikke vekt, antas å være 1,293 kg/m³ (se avsnittet under); H = Gassens dynamiske trykk (mmH₂O); n = Antall målepunkter eller avlesninger

For å beregne nøyaktig hastighet på gass som skal suges ut for å samle inn støv, skal gassmengden gjennom sondespissen (i støvsamleren) beregnes i l/min (V_L). Hastigheten gjennom sondespissen beregnes ut ifra hastigheten i målepunktet (se likning 4). For å få den nøyaktige mengden er det nødvendig å vite den molekylære sammensetningen, tettheten og vanninnholdet. I dette arbeidet antas det at tettheten til gassen i pipene er tilstrekkelig lik tettheten til luft (1,293 kg/m³), og at feilen blir forsvinnende liten i forhold til prøvetakningsmetoden. Det antas også at vanninnholdet i volumprosent er tilnærmet lik null. Denne tilnærmingen brukes ifølge Hydro Agri Porsgrunn (2001a) bare ved målepunkter hvor det ikke slippes ut korroderende gasser og gassen ikke har en relativ fuktighet høyere enn 95 %. Det er også kjent at gassen som dras gjennom prillepipene hovedsakelig er luft, som brukes til kjøling av NP-smelten. Det er derfor ikke urimelig å anta cirka samme tetthet som luft.

$$V_L = \frac{v_n * A_d * 60 \text{ s/min} * (273 + t_2) * (mb_1 + mb_2) * (100 - W)}{(1000 \frac{m^3}{l} * \frac{mm^2}{m^2}) * (273 + t_1) * (mb_1 + mb_3) * 100} \quad (4)$$

A_d = Arealet av dyseåpningen i sondespissen (mm); t_2 = Temperatur i gassuret (C°); mb_3 = Trykk i gassuret (mbar); W = Gassens vanninnhold i volumprosent. Vanninnholdet i gassen ble ikke målt, og antar $W \approx 0$.

Yara loggfører støvutslippene i blant annet kg tørt støv per time (S), slik som vist i likning 5.

$$S = \frac{M * V_{sum(N)}}{1000 \text{ g/kg}} \quad (5)$$

M = Konsentrasjon av støv i (g/Nm³)

$$M = \frac{s}{V_X} \quad (6)$$

s = Mengde støv samlet inn i tørrvekt (g), se tabell 9.

V_X = Totale normale gassmengde gjennom gassuret (Nm³)

Med normal gassmengde, menes gassmengden ved standardbetingelsene ved en temperatur på 0 C° og et trykk på 1013 mbar.

$$V_x = \frac{V_t * (mb_1 + mb_3) * 273 \text{ K} * 100 * 0,001 \text{ min/s} * m^3/l}{1013 \text{ mbar} * (273 \text{ K} + t_2) * (100 - W)} \quad (7)$$

V_t = Totale mengde tørr gass gjennom gassuret (l/min).

$V_{sum(N)}$ = Summen av V_N for alle pipene i den aktuelle fabrikken (Nm³/h)

V_N = Normal gassmengde (Nm³/h), se likning 8

$$V_N = \frac{V * (mb_1 + mb_2) * 273 \text{ K}}{1013 \text{ mbar} * (273 \text{ K} + t_1)} \quad (8)$$

V = Gassmengde (m^3/h) gjennom en pipe (V), se likning 9

$$V = v_s * 3600 \text{ s/h} * A \quad (9)$$

v_s = Gjennomsnittshastigheten for en pipe, snitt av åtte v_n for en pipe; A = Arealet av pipen.

3. Eksperimentelt

For liste over utstyr, reagenser og løsninger se vedlegg A.

3.1 Prøvetakning

Det ble hentet ut støvprøver fra prillepipene i de to fabrikkene FGJ. 3 og 4 ved Yara Porsgrunn, hvor prillingsprosessen skjer. Det ble også hentet ut prilleprøver fra omtrent samme tidsrom som støvprøvene. Prøvene ble hentet ut i en periode fra 11.01.18-09.02.18. Det ble hentet ut totalt seksten støvprøver hvorav ti prøver fra FGJ. 3 og seks fra FGJ. 4. Det var planlagt å hente ut åtte støvprøver fra hver av fabrikkene, hvor hver støvprøve skulle ha en vekt på minst 60 mg tørrvekt. Det er ønskelig med en ikke for lav vekt på støvprøvene da det øker usikkerheten i den faktiske vekten, samt at en større prosentandel av prøven vil sitte igjen i glassullen ved dekomponering. For FGJ. 3 var åtte av prøvene over ønsket vekt. For FGJ. 4 ble det kun hentet ut fem prøver med en vekt over 60 mg. Eksakt tid for støvinnsamling vises i tabell 2.

Det ble også innhentet skiftprøver av prillene fra cirka samme tidsperiode som støvprøvene ble tatt ut. Tabell 2 under viser hvilke skiftprøver som ble brukt for de ulike støvprøvene. Det er tre skift i fabrikkene med følgende arbeidstider: 06:00-14:00, 14:00-22:00, 22:00-06:00. Ved bulkbytte blir skiftprøvene delt.

Tabell 2: Tidspunkt for uthenting av støvprøver med tilhørende prilleprøve, samt hvilke skift- eller delte skiftprøver som utgjorde prilleprøven.

Prøvetaking					
Prøvenavn	Fabrikk	Dato	Klokkeslett for støvprøver	Totaltid for prilleprøvene	Klokkeslett per skiftprøve
3.01	FGJ. 3	29.11.17-30.11.17	09:30-08:30 (±30min)	06:00-06:00 (Døgnprøve)	06:00-14:00 14:00-22:00 22:00-06:00
3.1	FGJ. 3	11.01.18	08:45-15:40	06:00-14:00	06:00-14:00
3.2	FGJ. 3	15.01.18-16.01.18	16:45-10:45	22:00-06:00	22:00-06:00
3.3	FGJ. 3	17.01.18-18.01.18	12:03-05:03	14:00-06:00	14:00-22:00 22:00-06:00
3.4	FGJ. 3	21.01.18-22.01.18	16:29-12:29	14:00-14:00	14:00-22:00 22:00-06:00 06:00-14:00
3.5	FGJ. 3	22.01.18-23.01.18	13:02-10:02	14:00-06:00	14:00-22:00 22:00-06:00
3.6	FGJ. 3	25.01.18-26.01.18	13:45-10:46	14:00-14:00	14:00-22:00 22:00-06:00 06:00-14:00
3.7	FGJ. 3	30.01.18-31.01.18	13:40-12:10	14:00-14:00	14:00-22:00 22:00-06:00 06:00-14:00
3.8	FGJ. 3	31.01.18-01.02.18	13:02-11:02	14:00-14:00	14:00-22:00 22:00-06:00 06:00-14:00
3.9	FGJ. 3	07.02.18-08.02.18	14:44-10:44	14:00-14:00	14:00-22:00 22:00-03:00 03:00-06:00 06:00-14:00
3.10	FGJ. 3	08.02.18-09.02.18	10:59-09:13	14:00-11:07	14:00-22:00 22:00-06:00 06:00-11:07
4.01	FGJ. 4	22.11.17-23.11.17	09:30-08:30 (±30min)	06:00-06:00 (Døgnprøve)	06:00-14:00 14:00-22:00 22:00-06:00
4.02	FGJ. 4	29.11.17-30.11.17	09:30-08:30 (±30min)	06:00-06:00 (Døgnprøve)	06:00-14:00 14:00-22:00 22:00-06:00
4.1	FGJ. 4	21.01.18-22.01.18	15:05-11:45 (Prillestopp 08:15)	14:00-06:00	14:00-22:00 22:00-06:00
4.2	FGJ. 4	25.01.18-26.01.18	12:07-09:17	14:00-06:00	14:00-22:00 22:00-06:00
4.3	FGJ. 4	30.01.18-31.01.18	15:00-13:45	14:00-14:00	14:00-22:00 22:00-06:00 06:00-10:30 10:30-14:00
4.4	FGJ. 4	31.01.18-01.02.18	14:47-12:17	14:00-14:00	14:00-22:00 22:00-06:00 06:00-14:00
4.5	FGJ. 4	05.02.18-06.02.18	17:57-11:00 (Prillestopp 06:30)	14:00-06:00	14:00-22:00 22:00-06:00
4.6	FGJ. 4	08.02.18-09.02.18	11:55-08:15	14:00-06:00	14:00-22:00 22:00-06:00

3.2 Begrensning på antall prøver

Fordi innsamling av støvprøver er tidkrevende, ble innsamlingen en begrensende faktor for hvor mange prøver som ble hentet ut. Støvprøvene samles opp i løpet av rundt tjue timer (se tabell D - 6 i vedlegg D). I løpet av innsamlingsperioden var det uønsket med varebytte, lengre fabrikkstopper og annen uvanlig aktivitet som forstyrrer prillingen, og dermed støvutslippet. Eksempel på sistnevnte er syrevask av prillesentrifugen. I tillegg til planlagte stans, som det var minst en gang ukentlig, hadde FGJ. 4 flere lengere ikke-planlagte stans av fabrikkens i prøvetakningsperioden. Disse stoppene varierte fra 3-4 timer til over et døgn. Det var også ønskelig at oppstart og avslutning av prøveoppsamling skulle falle innenfor en vanlig arbeidsdag, mandag til fredag mellom klokken 8-18. Dette var ikke alltid tilfellet. Utstyret for støvinnsamling skulle også benyttes til et annet prosjekt, samt til rutinemessige målinger. På grunn av de lange ikke-planlagte fabrikkstansene i FGJ. 4 ble det tatt ut færre prøver enn planlagt i FGJ. 4.

3.3 Prilleprøver

Prilleprøvene ble hentet ut i fabrikk ved hjelp av en automatisk prøveinnsamler. Prøveinnsamleren er en skuff som henter inn prøve over et fall med gitte intervaller. Det ble for hvert skift opparbeidet en skiftprøve i 10 liters bøtter, som videre ble sendt til N-lab der prøvene ble splittet i to gjentatte ganger ned til cirka 1 kg, fylt på 1000 ml plastboks, og satt til side. Resten av de delte prilleprøvene gjør N-lab rutinemessige skiftanalyser på.

3.4 Støvprøver

Utstyr brukt i dette delkapittelet vises i tabell A - 1 i vedlegg A, og er lånt av N-lab.

3.4.1 Metode for støvinnsamling og avvik fra standard

Metodene brukt for støvinnsamling og bestemmelse av volumstrøm i prillepipene er en modifisert versjon av de interne analyseforskriftene Hydro Agri Porsgrunn (2001b) og Hydro Agri Porsgrunn (2001a). Disse to analyseforskriftene er basert på Standard Norge (2002) og International Standard (1994), men modifisert for å passe i fabrikkene ved Yara i Porsgrunn. Av praktiske grunner er hverken standardene eller analyseforskriftene fulgt 100 %. De viktigste avvikene er kort beskrevet i tabell 3.

For detaljert fremgangsmåte ved støvinnsamlingen se delkapittel 3.4.2 til 3.4.5.

Tabell 3: Tabellen viser hvor metoden nyttet i dette arbeidet avviker fra standardene Standard Norge (2002) og International Standard (1994) og fra de interne analyseforskriftene Hydro Agri Porsgrunn (2001b) og Hydro Agri Porsgrunn (2001a). Kun de viktigste avvikene er beskrevet. X markerer om avviket er fra Standardene og/eller analyseforskriftene.

Krav/Beskrivelse	Standardene	Analyseforskriftene	Kommentarer
Isokinetisk prøvetakning	X		
Antall målepunkter	X	X	Ble benyttet kun et målepunkt i en av flere piper for hver prøve.
Prøvetakningspunkt minst 5 indre-rørdiameterer før utslipp til atmosfæren	X		Avviket gjelder kun i Fullgjødselfabrikk 3.
Periode for støvinnsamling per prøvepunkt på mellom 2-3 timer		X	Støvinnsamlingsperioden er betydelig lenger i dette arbeidet.
Homogen og jevn hastighet profil i gasstrømmen			Ukjent
Minimum kravet til målepunkter for hastighetsbestemmelse	X		I metoden brukt ble kun en prøvetakningsdiameter for hastighetsmålinger benyttet. Se figur 6.
Mengde støv som slår i gjennom filteret			Ukjent
Støvet i alt utstyret skal være med når filteret veies	X		Ukjent om betydelig mengde støv sitter igjen på utstyret.

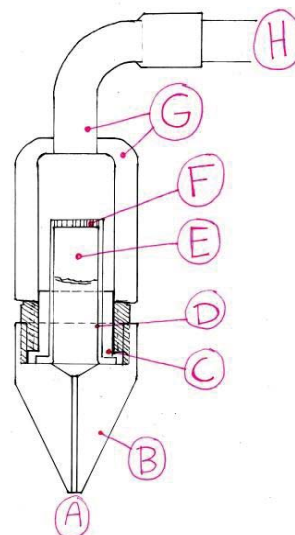
3.4.2 Preparering av støvfilter før og etter støvprøveoppsamling

Støvfilteret består av en patron fylt med kvartsull.

Filterpatronen ble først vasket med deionisert vann, så med aceton og deretter ble den blåst tørr med luft.

Filterpatronene ble deretter tilsatt kvartsull og satt i tørreskap i minst en time. Som regel ble prøvene stående i tørreskap over natten. Deretter ble filterpatronen avkjølt i eksikkator og veid. Rett før prøveoppsamling i fabrikk ble

filterpatronen plassert i sondespissen og sondespissen skrudd fast til sonderøret slik som vist i figur 4. Etter prøveoppsamling ble filterpatronen satt i tørreskap i en time, avkjølt i eksikkator og veid (se tabell 9).



Figur 4: Sondespiss montert til sonderøret med patronholder og filterpatron inni. Figuren viser (A) gass inn i sondespiss, (B) sondespiss, (C) patronholder, (D) filterpatron, (E) kvartsull (filter), (F) perforert bunn på patronholder, (G) sonderør, og (H) gass ut (Hydro Agri Porsgrunn 2001b).

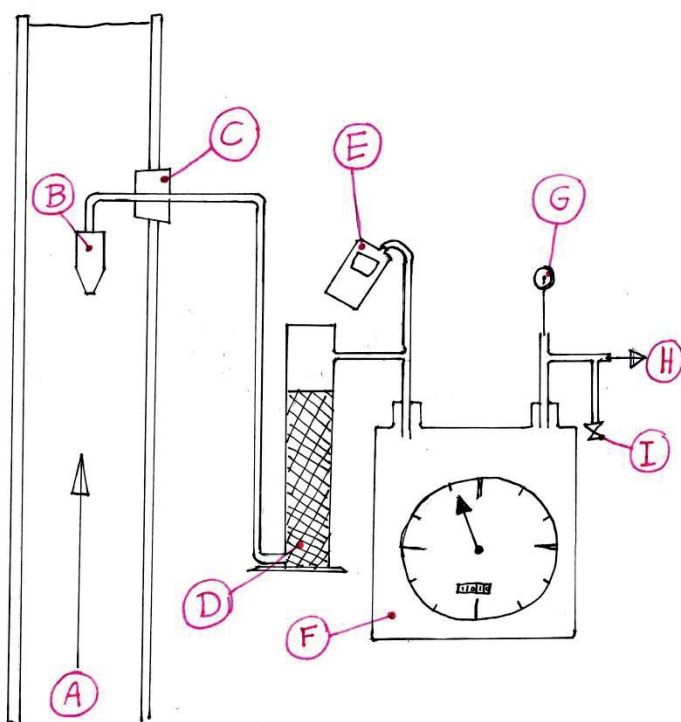
Kvartsullen ble deretter overført til 50 ml sentrifugerør.

3.4.3 Støvinnsamling

Støvprøver ble tatt ut fra prillepipene i FGJ. 3 (1-6) og 4 (A-F, H). Metoden for prøvetakning er basert på en modifisert versjon av Hydro Agri Porsgrunn (2001b), som er en metode for å bestemme total mengde støvutslipp gravimetrisk (se tabell 3). I FGJ. 3 ble det, grunnet manglende fremkommelighet, ikke tatt ut prøver fra pipe 2 og 5. I FGJ. 3 ble det satt opp en *online* støvmåler i pipe 3 som forstyrret strømmingene i pipen, men det ble allikevel tatt ut to støvprøver fra pipen. Den første prøven var planlagt, for å gi sammenligningsgrunnlag til støvprøver tatt tidligere, og den siste var grunnet en forglemmelse. Grunnet få prøver fra FGJ.4 ble det kun tatt ut prøver fra fire av syv piper (se tabell D - 6 i vedlegg D).

For mulighet til bestemmelse av konsentrasjonen av sporelementer ble det etter innledende analyser vurdert at mengden av prøve minst burde være 60 mg. Grunnet lav støvkonsentrasjon i gass-strømmene i pipene ble det valgt at prøvetakningstiden skulle være mellom 17 og 23 timer, men noen ganger ble tiden kortere grunnet varebytte eller annen fabrikkstans (se tabell 2 i delkapittel 3.1). Prøveoppsamlingen ble gjort i kun et punkt per pipe, og kun i en pipe per prøve, grunnet den lange prøveoppsamlingsperioden. I FGJ. 3 ble dette punktet valgt ut i fra hvor sondespissen og sonderøret balanserte på sin egen akse når det stod i pipen. Dette var $800 \text{ mm} \pm 10 \text{ mm}$ inn i pipa. I FGJ.4 var det flere muligheter for å feste sonderøret fast, og her ble målepunktet i de ulike pipene valgt ut i fra hvor hastigheten i pipen var cirka lik gjennomsnittshastigheten målt i samme pipen. Første gang støvprøve skulle samles inn fra den bestemte pipen ble plassering av målepunktet bestemt. Hvor langt inne i pipen disse punktene er gis i tabell D - 4 i vedlegg D. Beregningen av gjennomsnittshastigheten i pipen ble gjort slik som beskrevet i delkapittel 3.4.4.

Før støvinnsamlingen ble det utført en hastighetsbestemmelse i det punktet hvor støvuttaket skulle gjøres i pipen. Måleprinsippet følger metoden beskrevet i delkapittel 3.4.4, men hvor det istedenfor å måle åtte ulike punkter lages et gjennomsnitt av åtte målinger i det samme punktet. Denne hastighetsberegningen ble brukt til å bestemme åpningsdiameteren på sonden og utsugningshastigheten, ut i fra likningene 1, 2, 3 og 4.



Figur 5: Enkel figur av utstyrsoppsett for innsamling av støv i prillepiene. (A) Gasstrømming i prillepipen, (B) sondespiss, (C) pakning til sonderør, (D) tørketårn, (E) trykkmåler, (F) gassur med litermåler, (G) temprurmåler, (H) sug (fra trykkluftveksler), (I) ventil for hastighetsregulering (Hydro Agri Porsgrunn 2001b).

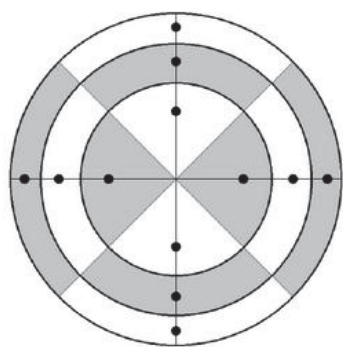
Dette ble gjort for å få en hastighet som var så nær som mulig isokinetisk tilstand. For å bestemme hastigheten gjennom uret, ble også temperaturen i pipa og gassuret, samt undertrykket i pipa, trykket i uret og det atmosfæriske trykket bestemmes (se likning 4 og tabell D - 3 og D - 5 vedlegg D). For å få nok prøvemateriale og samtidig ikke få for høy hastighet til at gassurets målinger skulle bli unøyaktig ble det valgt en hastighet mellom 10-20 l/min.

Suget ut (punkt H i figur 5) skjer med konstant undertrykk. Grunnet den lange prøveoppsamlingstiden, og tetninger på filteret ble det som regel et fall i

utsugningshastigheten i prøvetakningsperioden. Utsugningshastigheten ble derfor stilt litt høyere enn hastigheten beregnet fra likning 4, fra og med prøve 3.4 og 4.3 (se tabell D - 6 vedlegg D). Utsugningshastigheten på starten og slutten av prøveoppsamlingen ble skrevet ned, når dette var mulig (se tabell D - 6 vedlegg D). Prøveutstyrets oppsett og sondens plassering i prillepipen er skissert i figur 5. Temperaturen og undertrykket i gassuret ble notert rett før prøveoppsamlingsperiodens slutt. Etter prøveoppsamlingsperiodens slutt ble gassmengden(L) som hadde gått gjennom gassuret i løpet av prøveoppsamlingen notert før sonden ble fjernet fra pipen (se tabell D - 6 vedlegg D).

Fra og med 18.01.18 (slutten av prøve 3.3) ble det også gjort gassmengdemålinger i alle prillepipene i fabrikken i forbindelse med støvinnsamling, slik som beskrevet i delkapittel 3.4.4. Disse mengdemålingene ble gjennomført både før og etter prøvetakning der det var mulig. Resultatet vises i tabell D - 1 og D - 2 i vedlegg D. Målingene av gassmengde ble brukt til å beregne totalt utslipp av prillestøv fra den gitte fabrikken (se likning 5).

3.4.4 Måling av gassmengde i prillepipene.



Figur 6: Minimumskravet til målepunkter for hastighetsbestemmelse i prillepipene ifølge Standard Norge (2002), ved tangentielle regelen. Figuren viser to prøvetakningsdiameter, med seks målepunkter for hastighetsbestemmelse på hver diagonal. Figuren er hentet fra Gersl et al. (2016)

Målemetoden er basert på Hydro Agri Porsgrunn (2001a).

Metoden ble modifisert ved å kun bruke en prøvetakningsdiameter for hastighetsmålinger grunnet begrenset med tilgang rundt prillepipene. FGJ. 3 har en indre pipediameter på 1,7 m, og FGJ. 4 har en indre pipediameter på 1,9 m. Ut i fra Hydro Agri Porsgrunn (2001a), International

Standard (1994) og Standard Norge (2002), skal målingene ha minst to prøvetakningsdiameter, med minst seks målepunkter langs hver prøvetakningsdiameter, hvis den tangentielle regelen brukes. Dette er vist i figur 6.

Det velges derfor å bruke åtte målepunkter langs kun en prøvetakningsdiameter. Plasseringen av målepunktene beregnes ut fra deres prosentandel av diameteren, vist i

tabell 4, (Hydro Agri Porsgrunn 2001a; International Standard 1994; Standard Norge 2002).

Målepunktene er markert med teip på stangen til pitotrøret. Dette betyr at plasseringene av målepunktene vil kunne variere med cirka ± 2 cm.

Tabell 4: Teoretisk ønsket distanse fra veggen i pipa til de ulike målepunktene i millimeter, for prillepipene i FGJ. 3 og 4, og distansen fra veggen prosentandelen av diameteren (Hydro Agri Porsgrunn 2001a; International Standard 1994; Standard Norge 2002).

Plassering av målepunkter

Målepunkt	Diameter på røret (mm)	1	2	3	4	5	6	7	8
Diameter %		3,3	10,5	19,4	32,3	67,7	80,6	89,5	96,7
FGJ. 3	1700	57,8	180,2	331,5	549,1	1150,8	1368,5	1519,8	1642,2
FGJ. 4	1900	64,6	201,4	370,5	613,7	1286,3	1529,5	1698,6	1835,4

Det atmosfæriske trykket måles på N-lab før avgang til fabrikk. Før hastighetsmålingene i en pipe ble utført, ble temperaturen i hver enkelt pipe bestemt. I FGJ. 4 ble også undertrykket i pipen målt og bestemt. Temperaturen i hver enkelt pipe måles kun i ett punkt. Temperaturen og det atmosfæriske trykket ble lagt inn på hastighetsmåleren, og det eventuelle undertrykket ble trukket fra det atmosfæriske trykket. Hastighetsmåleren

beregner hastigheten, slik som beskrevet i likning 1, 2 og 3 i delkapittel 2.4.2.

Hastighetsmåleren kobles til pitotrøret og nullstilles før det stikkes inn i pipen. Hastigheten i de åtte punktene måles, og hastighetsmåleren beregner gjennomsnittshastigheten (v_s).

Gjennomsnittshastigheten og målinger i hver enkelt pipe vises i tabell D-1 og D-2 i vedlegg D.

3.4.5 Feltblanker

Feltblanker ble laget ved å preparere filterpatroner, slik som beskrevet delkapittel 3.4.2, og tatt med ut i fabrikk samtidig som en innsamling av en støvprøve skulle gjøres.

Filterpatronen ble i fabrikk montert i sondespissen og sonderøret slik som vist i figur 4, og sonderøret beveget litt rundt på. Filterpatronen ble deretter fjernet uten at sonden ble satt inn i pipen. Feltblanken ble deretter plassert i en *zip-lock*pose og oppbevart i posen frem til støvprøven var samlet opp. Deretter ble blankprøvene og støvprøvene tørket og lagret slik som beskrevet i delkapittel 3.4.2.

Det ble laget tre feltblanker fra FGJ. 3 og to feltblanker fra FGJ. 4. Dato for blankprøver vises i tabell 12. Det ble laget en begrenset mengde med blankprøver grunnet at det var begrensede mengder patroner tilgjengelig, samt at det ble færre målinger i FGJ. 4 enn planlagt. Patronene skulle også benyttes til et annet prosjekt og til rutinemessige målinger.

3.5 Laboratoriearbeidet

Den kjemiske analysen av prilleprøvene og støvprøvene, og prepareringen av prøvene til kjemisk analyse ble gjort hos SINTEF Molab i Porsgrunn. Utstyret, instrumenter og reagenser som ble brukt vises i tabell A - 2, A - 3 og A - 4 i vedlegg A.

Opparbeiding og analyser av prøvene ble gjort i to omganger. I første omgang av prøveopparbeiding ble hele prosessen fra og med dekomponeringen av støv og prilleprøvene gjennomført av SINTEF Molab. I andre omgang ble dekomponering og fortynning av prøvene gjennomført av undertegnede. I andre omgang med støvprøver ble det i tillegg til støvprøven gjort klar tre laboratorieblanker (se i delkapittel 3.5.3).

3.5.1 Deling av prilleprøvene og bestemmelse av total mengde fosfor

Prilleprøvene ble splittet for å få volumet ned til en liten prøvemengde det er mulig å ta en representativ bit ut av og knuse. Prillene ble splittet fra en boks som kan rommer 1000 ml ned til et volum som kan rommes av en 100 ml boks, ved hjelp av en prøvesplitter for

prilleprøver. Som et tiltak mot kontaminering fra rust, ble det lagt plastposer over oppsamlingsboksen til prøvesplitteren. Prøven ble splittet tre til fire ganger avhengig av mengde prøve som ble mottatt fra N-lab. Etter siste splitting ble hver av delene samlet opp i hver sine plastbokser, slik at vi hadde to duplikater.

Ved den første omgangen av prøveopparbeiding ble de splittede skiftprøvene 31.01.18 06:00-10:30 og 10:30-14:00 samlet i en 100 ml plastboks. Dette ble gjort for begge duplikatene av prøven fordi 06:00-10:30 delen så litt under 30 % større ut enn 10:30-14:00 delene på øyemål. Da ble mengdeforholdet mellom delene omtrentlig tilpasset tidsforholdet. Deretter ble et av alle duplikatene for hver skiftprøve sendt til SINTEF Molab i Glomfjord. I Glomfjord ble skiftprøvene samlet til prøver som representerte støvprøvene (se tabell 2 i delkapittel 3.1 ovenfor). Videre bestemte SINTEF Molab i Glomfjord det totale innholdet av P i prilleprøvene gravimetrisk med Kimociac ved å følge EU standard (2003). Resultatet er å finne i tabell 8 i delkapittel 5.3.

Ved andre omgang av prøveopparbeiding ble den ene av duplikatene satt til side og ikke brukt.

Ved både første og andre omgang av prøveopparbeiding ble de gjenværende duplikatene samlet i prøver som skal representere cirka samme tidsrom som støvprøvene ble hentet ut. Det ble satt krav om at skiftprøvene som ble samlet måtte ha en cirka samme vekt, med under 6 % variasjon (se tabell B - 1 i vedlegg B). Prøvene fra oppdelte skift ble blandet slik at vektforholdet mellom prøvene ble tilpasset tidsforholdet. Vektene for de ulike prilleprøvene før blanding er vist i tabell B - 1 i vedlegg B.

Der skiftprøvene hadde for stor vektforskjell ble de tyngste prøvene splittet manuelt. Manuel splitting skjedde ved å forsiktig helle prillene i en haug på et ark, flate haugen ut, og splitte ut en halv eller en kvart del av haugen. Her er det viktig å visuelt bedømme at det ikke er ulik størrelsesfordeling i delene av haugen som splittes ut.

Samleprøvene ble samlet i 300 ml bokser og ristet godt for å hindre at de ulike skiftprøvene lå i lag. Deretter ble samleprøvene manuelt splittet slik at prøvevolumet hadde plass i en 100 ml boks. Ved andre omgangen av prøveopparbeiding ble begge delene etter splittingen tatt

vare på. Den ene delen ble sendt til SINTEF Molab i Glomfjord for bestemmelse av fosforinnholdet (se tabell 8).

Deler av samleprøvene ble deretter knust ved hjelp av agatmørt, og overført til 50 ml bokser. Prøvene ble knust ned slik at det verken var mulig å se korn eller kjenne korn under pistillen. Etter hver bruk ble morteren vasket.

3.5.2 Dekomponering av prilleprøver.

Omtrent 1,00 g prøve veies nøyaktig inn med 0,1 mg oppløsning på analysevekt, i 50 ml rør (se tabell 8). Tomme rør ble også gjort klar til tre laboratorieblanker. Cirka 10 ml Milli-Q vann ble fylt i hvert rør. 5 ml konsentrert HNO_3 og 250 μl H_2O_2 tilsatt hvert rør. Prøvene ble skrudd på lokk og satt i vannbad i begerglass på varmeplate i cirka en time på mellom 90-100 °C, for dekomponering. Etter varmebadet ble prøvene satt til avkjøling over natten og fortynnet med Milli-Q vann til 50 ml.

3.5.3 Dekomponering av støvprøver

Laboratorieblanker ble gjort klar ved å veie ut cirka 0,400 g glassull nøyaktig, se tabell 11. Støvprøvene og eventuelle blanker ble oppbevart i 50 ml sentrifugerør, som ble tilsatt 15 ml 4 M HNO_3 og 250 μl H_2O_2 . Engangsspatler ble modifisert og plassert i sentrifugerørene slik at spatlene holdt all glassullen under væsken. Korker ble så skrudd på rørene og prøvene satt på vannbad i begerglass på en varmeplate i en til en og en halvtime, på mellom 90-100 °C, for dekomponering. Hvis det dannet seg synlig overtrykk i et av rørene ble røret tatt ut av vannbadet i 5-10 minutter før lokket ble løsnet for å utjevne trykket. Dette ble gjort for å ikke miste noe av prøven på grunn av trykkforskjellen inne i og utenfor rørene. Deretter ble røret satt tilbake på vannbadet. Etter dekomponering ble prøvene satt til avkjøling over natten.

3.5.4 Fortynninger av støv- og prilleprøver

Både støv- og prilleprøvene ble filtrert med 0,80 μm membranfilter ved hjelp av engangssprøyte. Videre ble prøvene fortynnet for klargjøring til instrumentell analyse (se vedlegg C). Ved instrumentell analyse var det ikke ønskelig med mer enn 2 % (w/w) HNO_3 . Alle rør til prøvedekomponering og fortynning ble syrevasket med HNO_3 . Pipettespisser ble kondisjonert med prøve, eller reagenser før bruk.

3.5.5 Instrumentell analyse.

De instrumentelle analysene med ICP-MS, ICP-OES og CV-AFS ble gjennomført på SINTEF Molab i Porsgrunn. Hvilke måleteknikker som ble benyttet for de ulike grunnstoffene vises i tabell 5.

Tabell 5: Hvilke instrument som ble benyttet ved analyse av prøvene for de ulike grunnstoffene.

Grunnstoff	Prilleprøvene		Støvprøvene	
	ICP-OES	ICP-MS	ICP-OES	ICP-MS
As	-	Ja	-	Ja
Cd	Ja	Ja	Ja	Ja
Cr	Ja	Ja	Ja	Ja
Cu	Ja	Ja	Ja	Ja
Ni	Ja	Ja	Ja	Ja
P	-	-	Ja	-
Pb	Ja	Ja	Ja	Ja
Zn	Ja	Ja	Ja	Ja

Analysen er utført ikke-akkreditert (Nenseter 2018). For alle analysene på de ulike instrumentene ble det også benyttet minst en kvalitetskontroll standard (QC), for å kontrollere standardkurven. Det ble stilt et krav om at den målte verdien skulle ligge innenfor $\pm 20\%$ av den oppgitte konsentrasjonen for standarden (Hillersøy 2018b).

Usikkerheten for hele metoden benyttet er ukjent. For laboratoriearbeidet utført ved SINTEF Molab vil usikkerheten variere fra grunnstoff til grunnstoff, men for alle grunnstoffene vil usikkerheten være innenfor $\pm 20\%$ RSD (Hillersøy 2018a).

Resultatene for SINTEF Molab Porsgrunn oppgir kun kvantifiseringsgrense (LOQ) og ikke deteksjonsgrense. Kvantifiseringsgrensen er basert på laboratoriearbeidet og tar ikke høyde for feltarbeidet (Nenseter 2018).

3.6 Støv- og prilleprøver fra 2017

I november 2017 ble det hentet ut tre støv- og prilleprøver, se tabell 2 (Johansen 2018b).

Støvprøvene ble hentet inn av N-lab sin miljøavdeling, slik som beskrevet i delkapittel 3.4, men ingen feltblanker ble hentet inn. Innsamlingen av støvprøvene ble startet en gang mellom 9 og 10 på formiddagen. Eksakt tid er ukjent. Støvinnsamlingen skjedde over rundt 23 timer og ble hentet inn dagen etter de var satt opp. For å beregne utsagningshatigheten

gjennom gassuret ble gjennomsnittshastigheten over pipen benyttet, istedenfor i punktet prøvetakningen skulle skje ifølge Standard Norge (2002).

For prilleprøvene ble det innhentet en døgnprøve for FGJ. 4 den 22.11.17, og for FGJ. 3 og 4 den 29.11.17. Døgnprøven er innhentet slik som beskrevet i delkapittel 3.3. En døgnprøve er en samleprøve fra de tre skiftene fra klokken 06:00 den gitte morgenen, og fram til klokken 06:00 neste dag.

Analysene av prilleprøvene og støvprøvene ble gjort av SINTEF Molab i Porsgrunn, med unntak av fosforkonsentrasjonen i prilleprøvene som ble bestemt av SINTEF Molab i Glomfjord. Metoden beskrives i Nenseter og Hillersøy (2017). Prøvene ble behandlet som beskrevet i delkapittel 3.5.1 til og med 3.5.5, med unntak av tiden som ble brukt til dekomponering i varmebad.

I dette forsøket ble prilleprøvene dekomponert over 30 minutter, istedenfor en time (Hillersøy 2018b). Støvprøvene ble dekomponert med 8 M HNO_3 i 10 minutter, istedenfor med 4 M HNO_3 i en time (Hillersøy 2018b). Prøvene ble analysert ved hjelp av ICP-MS, ICP-OES og kvikksølv ble bestemt ved hjelp av CV-AFS. Resultatene finnes i tabell 8 og 9 i resultat kapittelet under (Nenseter & Hillersøy 2017).

3.7 Testforsøk for dekomponering av støvprøver

På bakgrunn av prøvene analysert i 2017, ble det i februar utført et testforsøk for å optimalisere syrekonsentrasjonen. Dersom en lavere syrekonsentrasjon kunne benyttes slapp prøveløsningen å fortynnes så mye før de instrumentelle analysene og dermed gi et sterkere signal.

Det ble lagt til 16 sentrifugerør med kvartsull. Som erstatning for prillestøvet ble det brukt finknuste priller. Åtte av prøvene ble tilsatt cirka 0,05 g knuste priller, og de resterende åtte ble tilsatt cirka 0,10 g knuste priller. Fire av rørene med 0,05 g priller, og fire av rørene med 0,10 g priller ble tilsatt 15 ml 8 M HNO_3 . De gjenværende åtte prøvene ble tilsatt 15 ml 4 M HNO_3 . Prøvene ble ellers behandlet som beskrevet i delkapittel 3.5.3 til og med 3.5.5.

Resultatene viste at det ikke var merkbar forskjell mellom de ulike syrekonsentrasjonene, men merkbar forskjell mellom de prøvene som var tilsatt ulik mengde knust priller (Hillersøy 2018b). Derfor ble det bestemt å bruke 15 ml 4 M HNO_3 ved dekomponering av resten av

støvprøvene. Testen bekreftet også at det var viktig å få så mye støv som mulig for å få en god analyse, og at det å sette en minimumsgrense på ønsket mengde (minst 0,06 g) er en god ide.

4. Data om mulig påvirkningsfaktorer for sporelementene

4.1 Kilder til data

For å undersøke hvilke faktorer som påvirker oppkonsentrerings- eller fortynningsgraden av de ulike sporelementene i støvet relativt til P, ble det hentet ut data fra ulike kilder (se tabell 6). Data fra Yara Porsgrunn sine doseringstabeller, fra fabrikkdataark, fra Baze loggesystem for *online* målinger og fra de rapporterte skiftanalysene N-lab gjorde på prillene fra hvert skift. Disse skiftanalysene ble hentet ut fra de samme skift som ble brukt for måling av prilleprøver (se tabell 2). Om flere skift var benyttet ble et gjennomsnitt av disse benyttet. Doseringstabellene er fabrikkens oppskrift på hvordan ulike varetyper skal lages. Fabrikkdataark gir deklarerte verdier for de ulike varene, som gis til Yara sine kunder. Resultatene for hver av påvirkningsfaktorene vises i vedlegg F.

Tabell 6: Faktorer fra Yara sine doseringstabeller, fabrikkdataark, skiftanalyser og Baze som skal brukes til Jack-knife PLSR.

Faktor	Kilde	Enhet	Kommentar
Prillesentrifuge	Doseringstabell	Kategorisk variabel	Fire ulike typer. To i hver fabrikk.
Kiseritt	Fabrikkdataark	Vekt % tilsatt	Kiseritt gir litt tyngre løselig svovel mineral enn SOP og MOP.
NO₃-N	Fabrikkdataark	Vekt % i prillene	
NH₄-N	Fabrikkdataark	Vekt % i prillene	
K	Skiftanalyse	Vekt % i prillene	
Cl	Skiftanalyse	Vekt % i prillene	
S	Skiftanalyse	Vekt % i prillene	
IR-H₂O	Skiftanalyse	Vekt % i prillene	Vannmengden målt med IR-tørking.
Temperatur	Baze	°C	Temperaturen i mikseren, før prilling.
NP-lut	Baze	m ³ /h	Indikator på mengde NPK som produseres.
Returvare	Baze	T/h	Tilbakeløp av priller til mikseren. Kald returware brukes til blant annet å kontrollere temperaturen i mikseren. Returvaren består av priller med feil størrelse og/eller form, samt den ekstra mengden av priller i riktig størrelse og form som trengs for å få ønsket mengde returware.
Sentrifugehastigheten	Baze	rpm	Sentrifugehastigheten i prillesentrifugen.

4.2 Uthenting av data fra Baze

Ut i fra Baze loggesystem ble det hentet ut data bestående av interpolerte verdier for hvert tredje minutt. Et gjennomsnitt av disse dataene for hver støvprøve ble laget.

Gjennomsnittene ble laget fra dataene som ble hentet ut for samme tidsperiode som støvprøvene ble samlet inn, slik som vist i tabell 2 (i delkapittel 3.1). Tidsperioder med pauser under prilling ble fjernet fra Baze-dataene før gjennomsnittet ble laget og vist i tabell F - 4 i vedlegg F. Pausene ble fjernet for å ikke få med perioder det ikke prilles og for å ikke få

med uteliggere på grunn av korte perioder med oppstart og avslutning av prillingen, da dette kunne påvirke gjennomsnittet unødvendig. For mer detaljer, se vedlegg F.

5. Resultater og diskusjon

5.1 Analysekvalitet

Den største bidragsyteren til usikkerhet er støvinnsamlingen, både i forhold til metoden og de potensielle forurensingsmulighetene. Hvor stor usikkerhet dette leddet bidrar med er ukjent.

5.1.1 Støvinnsamling

Rundt støvinnsamlingsmetoden er det mange usikkerhetsfaktorer og den totale usikkerheten er ukjent. Homogenitet av støv er ikke kjent grunnet kun et replikat per prøve. I tillegg ble det laget få feltblanker; to fra FGJ. 4 og tre fra FGJ. 3. Dette gir et tynt og usikkert grunnlag for å vurdere mulige forurensinger av prøvene.

Det er viktig å vite at lite nok av støvet trenger gjennom filteret til at ingen betydelig mengde av prøven mistes. Denne eventuelle delen som mistes kan hovedsakelig bestå av en bestemt fraksjon, som kan ha en spesiell kjemisk sammensetning, og dermed ikke gi en representativ prøve om fraksjonen ikke blir med.

I følge International Standard (1994) må hastighetsprofilen til gassen i pipene være nær symmetrisk, for å kunne gi en korrekt bestemme total gassmengde som brukes til støvmengdeberegningen (se tabell 3). Gjennomsnittshastigheten i prillepipen blir beregnet ut i fra åtte målinger langs en rett linje tvers over det horisontale planet i prillepipene. Hastighetsmålingene blir mer presise jo bedre symmetrien er over hastighetsprofilen. Om hastighetsprofilen er asymmetrisk i andre retninger i det horisontale planet, for eksempel vinkelrett på linjen gjennomsnittsberegningen ble gjort langs, vil ikke denne gjennomsnittsberegningen være representativ. I tillegg må støvfordelingen være tilnærmet uniform over hastighetsprofilen. Dette gjelder både i forhold til mengde- og størrelsesfordeling av støvpartikler. Ellers vil ikke kun ett prøvepunkt, slik som brukt i dette mastergradsarbeidet, gi en representativ prøve.

5.1.2 Sammenligning med Yara sin metode for støvmåling og bestemmelser av totale mengder støv

For både metoden benyttet i denne oppgaven og av Yara for målinger av totalt støvutslipp gjennom prillepipene, blir hastigheten for utsugningen av støvet bestemt og stilt inn. Hastigheten vil ikke justeres underveis i støvinnsamlingen. Metoden er dermed svak for eventuelle endringer i gassens strømningshastighet underveis. I tillegg måles kun temperaturene i ett punkt per pipe slik at bestemmelsen av gasshastighet og mengde påvirkes om ikke temperaturen er tilnærmet jevn over hele pipetverrsnittet.

Det er flere ting som skiller Yara sin metode for støvinnsamling, for rutinemålinger av støvmengde, fra metoden benyttet i dette arbeidet (se tabell 3). Ved Yara sine målinger samles det inn støv fra ett punkt i to ulike piper etter hverandre, med samme filter. Innsamlingen i hver pipe varer i minst to timer, og er unnagjort på maks seks timer for begge målepunktene (Langeland 2018). Yara benytter gjennomsnittshastigheten i hver pipe for å bestemme innsugningshastigheten til støvsamleren. Metoden Yara benytter for sine rutinemålinger vil ha mange av de samme utfordringene som metoden benyttet i dette mastergradsarbeidet. Yara bruker metoden sin for å rapportere utslippsmengden av støv til myndighetene. Miljødirektoratet godkjenner rapporterte resultater, gitt at måleresultatene med jevne mellomrom verifiseres mot et eksternt laboratorium som er akkreditert for å bestemme totalmengden støv. Det akkrediterte laboratoriet (sist SINTEF Molab) vil ved disse sjekkene ta ut en stikkprøve parallelt med Yara (Meder 2018). Yara er ikke akkreditert, men er godkjent for å gjøre disse bestemmelsene av total mengde støvutslipp. Siden Yara er resultater er godkjent basert på stikkprøver, antas det at det er noenlunde uniform hastighetsprofil. Det antas også at temperaturen i hver pipe er tilnærmet lik over hele tverrsnittet. I tillegg antas det at støvet har tilstrekkelig uniform fordeling slik at støvmengden følger hastighetsprofilen til gassen. Det antas også av samme grunn at støvfilter slipper lite nok av støvet igjennom, og at variasjonen mellom de ulike pipene ikke er stor.

Som vist i tabell 3 avviker lengden på tidsperioden for innsamling av støvprøvene fra metoden Yara benytter. Perioden benyttet i denne oppgaven er betydelig lengere. Støvprøvene i denne oppgaven ble samlet inn over en periode på 7-23 timer, men som regel rundt 20 timer (se tabell D - 6 vedlegg D). Hastigheten i utsugning av gassen ble kun stilt

etter en måling ved starten av prøvetakingsperioden. I løpet av innsamlingsperioden vil filteret tettes mer og mer med støv og medføre at hastigheten i innsugingen vil falle. I tillegg vil det over en så lang periode være endringer i produksjon, gasshastighet og korte rutinemessige stopp. Dette gir en ikke isokinetisk tilstand og øker usikkerheten i målingene mye. Den faktiske gasshastigheten er kun kjent ved starten og potensielt slutten av støvprøveuttagingen. Til sammen gjør dette at beregningen av gassmengde, og dermed total mengde av støv i dette arbeidet, blir veldig usikker. Total mengde utslipp av sporelementene blir beregnet ut i fra den totale mengden støvutslipp. Beregningene av total mengde støvutslipp fra dette arbeidet er så usikre at resultatene ikke kan brukes direkte til å se på mengden utslipp av sporelementer. Beregningene er likevel gjort, og ligger i tabell D-9 i vedlegg D.

5.1.3 Vekt og vektuavhengighet

Flere trengte tilgang til utstyret i løpet av prøvetakingsperioden. Kontroll og tørking av filterholder før og etter vasking er tidkrevende. Filterholderne ble derfor ikke kontrollert ordentlig for rester av støv i løpet av mastergradsarbeidet. Dermed er mengden av støvprøve som sitter igjen i filterholderen etter fjerning av kvartsullfilteret ikke kjent. Dette gir en ukjent mengde usikkerhet til vekten av støvprøvene ved målingene gjort i dette arbeidet. Dette er også med å påvirke usikkerheten til totalkonsentrasjonen av støv per liter luft.

De to foregående avsnittene viser at det i dette arbeidet er usikkerheter knyttet til vekten av prøven, og stor usikkerhet knyttet til den beregnede totale utslippsmengden. I dette arbeidet vil det ikke bli fokusert på støvmengde, men et forholdstall mellom sporelementene (E) og fosfor (P), (E/P). Dette forholdstallet vil være uavhengig av vekten, gitt at støvet er homogent. Med hensyn til å bestemme sporelement- og fosforkonsentrasjonene i støvet blir metoden usikker, om støvet består av fraksjoner over 5 µm diameter. Usikkerheten kommer av at isokinetisk prøvetakning ikke blir fulgt. Om støvet kun består av partikler som er mindre vil ikke usikkerheten være så stor. Det er verdt å merke seg at om P og sporelementene er å finne i hver sine fraksjoner i støvet tyder dette på at sporelementene ikke følger P slik som ventet.

5.1.4 Størrelse på støvpartiklene

Vedlegg E viser et kort forsøk for å kunne gi en indikasjon på størrelsen av støvpartiklene.

Forsøket er ikke representativt, men kan gi en liten indikasjon på størrelsene.

Mikroskopbildene viser at mesteparten av partiklene på filteret er lyse, og så små at de er vanskelige, eller umulige, å skille fra hverandre. Disse partiklene er under 5 μm i diameter.

Disse små partiklene er lyse og ser ut til å aggregere, slik som er forventet basert på tidligere observasjoner av støvet fra prillepipene. Dette gir en indikasjon på at mesteparten av støvet er under 5 μm i diameter. Hvor mye av støvet som eventuelt er over 5 μm i diameter er ukjent. Hvor mye av prøven som er mistet under behandling av planfiltret er usikkert. Om de større sorte flekkene som vises på bildene er forurensinger eller en del av støvet er også usikkert.

5.1.5 Laboratoriearbeid

Deler av laboratoriearbeidet bidrar også til usikkerheten, men i mindre grad enn støvinnsamlingen. En av usikkerhetene ved laboratoriearbeidet er om splittingen av prilleprøvene ble gjort slik at prillestørrelsen i de splittede prøvene ble homogent fordelt, og dermed om prøvene blir representative. Den manuelle splittingen er spesielt usikker.

For støvprøvene var det for lite prøve til å kunne lage ekstra laboratorieparalleller av prøvene. For prilleprøvene ble det kun laget en ekstra laboratorieparallell etter knusing for fire av prilleprøvene. Parallellene og de tilsvarende prøvene ble dekomponert og fortynnet av to ulike operatører. Dette betyr at det er ingen eller lite grunnlag for å vurdere reproduserbarheten i laboratoriearbeidet. Det ble dessuten ikke laget laboratorieblanker for den ene omgangen med opparbeiding og analyser av støvprøvene. Dette gir dermed liten innsikt i om laboratoriearbeidet bidrar med forurensing av prøvene, og om det er en konstant eller tilfeldig feil. Fra testforsøkene (se delkapittel 3.7) er det kjent at mengden støv, antagelig i forhold til mengde kvartsull (filteret), var avgjørende for hvor god dekomponeringen ble. I støvprøvene som ble analysert er vekten av kvartsullen varierende, og ukjent. Denne variasjonen kan være med på å påvirke dekomponeringen, og dermed også presisjonen i metoden. Det ble ikke etablert sporbarhet i metoden ved analyse av sertifisert referansemateriale. Det er derfor vanskelig å si noe om riktigheten av analysen i dette arbeidet. SINTEF Molab i Porsgrunn deltar imidlertid i ringtester av de samme analyttene i

vann- og syreløsninger, som gir en generell indikasjon på at laboratoriets arbeid er av god kvalitet (Nenseter 2018).

5.2 Instrumenter

For flere av grunnstoffene i støv- og prilleprøvene ble både ICP-MS og ICP-OES benyttet. Ved SINTEF Molab Porsgrunn ble det avgjort om ICP-OES, ICP-MS eller en kombinasjon skulle benyttes for å bestemme mengden av de ulike grunnstoffene. Hvilke instrumenter som ble benyttet vises i tabell 7 under.

Tabell 7: Instrument som ble brukt for å bestemme mengden av de ulike grunnstoffene i støvprøvene, og konsentrasjonen i prilleprøvene. For de grunnstoffene hvor ICP-OES står i parentes, ble ICP-MS brukt til å bestemme konsentrasjonene og ICP-OES ble brukt for å verifisere verdiene. For grunnstoffene hvor både ICP-OES og ICP-MS er oppgitt ble det benyttet et gjennomsnitt. Noen av prøvene hadde høy mengde av Zn. Konsentrasjonene av Zn i disse prøvene ble bestemt på bakgrunn av resultatene fra ICP-OES. For resten av prøvene sitt Zn-innhold ble et gjennomsnitt av de to målemetodene benyttet for å bestemme konsentrasjonen. Støvprøve 4.01 og laboratorieblanken fra 2017 hadde så lavt Cd innhold at kun målingene for ICP-MS ble brukt til å bestemme konsentrasjonen.

Analyseteknikk			
Grunnstoff	Prilleprøvene	Støvprøvene	Prøver fra 2017
As	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS
Cd	ICP-MS	ICP-MS	ICP-OES og ICP-MS
Cr	ICP-MS (ICP-OES)	ICP-MS (ICP-OES)	ICP-OES og ICP-MS
Cu	ICP-MS (ICP-OES)	ICP-MS (ICP-OES)	ICP-OES
Hg	CV-AFS	CV-AFS	CV-AFS
Ni	ICP-MS (ICP-OES)	ICP-MS (ICP-OES)	ICP-OES og ICP-MS
P	-	ICP-OES	ICP-OES
Pb	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS
Zn	ICP-OES og ICP-MS	ICP-OES og ICP-MS	ICP-OES og ICP-MS

5.3 Bestemmelse av sporelementer og fosfor i prille- og støvprøvene

Kvantifiseringsgrensene er satt av SINTEF Molab i Porsgrunn på bakgrunn av laboratoriearbeidet og tar ikke høyde for kontaminering i feltarbeidet. SINTEF Molab oppgir ikke deteksjonsgrense, kun kvantifiseringsgrense.

Tabell 8 viser konsentrasjonene av P og sporelementene bestemt i prilleprøvene, samt prosentandelen av prøven for hvert grunnstoff under kvantifiseringsgrensen. Kun As har verdier under kvantifiseringsgrensen.

Tabell 8: Innvekten for hver prilleprøve, samt konsentrasjonen av Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb og Hg i µg/g og P i vektprosent. Nederste rad viser prosentandelen av målingen bestemt til å være under kvantifiseringsgrensen (<LOQ) for de ulike grunnstoffene.

Prilleprøver*										
Prøver	Vekt	P	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Hg
	g	(w/w) %	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
3.01 ^c	1,0288	3,3	17	3	6	29	1,0	0,6	1,0	< 0,005 ^d
3.1 ^b	1,0015	3,1	21	3,2	7,6	27	1,1	1,0	1,0	< 0,003 ^d
3.2 ^b	1,0002	1,7	7,2	1,6	5,3	1100	< 0,6 ^d	0,5	2,0	< 0,003 ^d
3.3 ^a	1,0209	3,3	7,2	1,9	11	18	0,6	0,3	0,9	< 0,003 ^d
3.4 ^b	1,0010	1,8	10	2,1	6,9	910	< 0,6 ^d	0,6	1,7	< 0,003 ^d
3.5 ^a	0,9933	1,7	11	2,1	4,7	850	0,7	0,7	1,7	< 0,003 ^d
3.6 ^a	1,0160	3,0	11	2,5	9,0	34	0,8	0,4	1,1	< 0,003 ^d
3.7 ^a	1,0061	2,6	12	2,6	7,9	21	0,8	0,5	0,9	< 0,003 ^d
3.8 ^a	1,0131	2,2	15	2,9	6,4	32	1,0	0,7	0,7	< 0,003 ^d
3.9 ^b	1,0002	1,7	11	2,2	6,0	1200	< 0,6 ^d	0,6	2,4	< 0,003 ^d
3.10 ^b	1,0003	1,8	11	2,0	6,6	1400	< 0,6 ^d	0,8	2,4	< 0,003 ^d
4.01 ^c	1,0243	7,4	39	6	14	59	2,4	1,4	1,8	< 0,005 ^d
4.02 ^c	1,0003	6,7	30	5	13	48	1,9	1,1	2,6	< 0,005 ^d
4.1 ^a	1,0147	6,8	23	4,3	19	38	1,7	1,1	1,9	< 0,003 ^d
4.2 ^b	1,0005	6,6	22	4,2	19	33	1,4	1,0	1,5	< 0,003 ^d
4.3 ^a	1,0065	7,5	27	5,5	21	54	1,8	1,4	2,4	< 0,003 ^d
4.4 ^a	1,0116	6,8	28	4,7	19	43	1,9	1,4	2,5	< 0,003 ^d
4.5 ^b	1,0000	5,2	21	4,6	16	140	1,2	1,0	2,3	< 0,003 ^d
4.6 ^b	0,9998	5,3	26	5,2	18	210	1,5	1,0	1,9	< 0,003 ^d
<LOQ	-	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	21 %	0 %	0 %	100 %

^a Prøver fra første omgang med prøvepreparering og analyser på laboratoriet i 2018. ^b Prøver fra andre omgang med prøvepreparering og analyser på laboratoriet i 2018. ^c Prøver fra 2017. ^d <LOQ

*Ikke tørket prøve, men relativt lavt vanninnhold, se tabell F-4 vedlegg F.

Tabell 9 viser mengden P og sporelementer bestemt i støvprøvene, samt prosentandelen av prøven for hvert grunnstoff under kvantifiseringsgrensen. Sporelementene As, Cd, Pb og Hg har flere prøver under kvantifiseringsgrensen. Filterholderen til prøve 3.10 har ikke vært vasket ordentlig før bruk. Dette kan potensielt gi en prøve med høyere utslag grunnet kontaminering. Siden det er uvisst om prøve 3.10 er kontaminert, og konsentrasjonen av sporelementene ikke er merkbart høye enn i de andre prøvene forkastes imidlertid ikke prøve 3.10.

Tabell 9: Tørrvekt for støvprøver er gitt i kolonne to. Vekten for prøver under ønsket grense på 0,06 g er markert i rødt. Mengde av P, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb og Hg bestemt i prøvene i µg. Nederste rad viser prosentandelen av målingen bestemt til å være under kvantifiseringsgrensen (<LOQ) for de ulike grunnstoffene.

Støvprøver										
(Tørrvekt)										
Prøver	Vekt (tørr)	P	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Hg
	g	mg	µg	µg	µg	µg	µg	µg	µg	µg
3.01 ^c	0,1050	1,1	1,3	0,7	3,0	51	< 0,1 ^d	< 0,1 ^d	0,3	< 0,005 ^d
3.1 ^b	0,009	0,30	0,6	0,2	0,3	9,4	< 0,1 ^d	< 0,1 ^d	0,1	< 0,001 ^d
3.2 ^b	0,131	1,2	1,2	0,4	0,6	1700	< 0,1 ^d	0,5	2,2	< 0,001 ^d
3.3 ^a	0,136	1,1	0,7	0,3	1,1	57	< 0,1 ^d	< 0,1 ^d	0,2	< 0,001 ^d
3.4 ^b	0,048	0,54	1,1	0,6	0,3	32	< 0,1 ^d	< 0,1 ^d	0,2	< 0,001 ^d
3.5 ^a	0,083	0,47	0,6	0,2	0,7	120	< 0,1 ^d	< 0,1 ^d	0,2	< 0,001 ^d
3.6 ^a	0,127	1,4	13	4,1	0,6	21	0,3	< 0,1 ^d	0,1	< 0,001 ^d
3.7 ^a	0,108	0,39	1,4	0,4	0,6	6,0	< 0,1 ^d	< 0,1 ^d	0,1	< 0,001 ^d
3.8 ^a	0,175	1,2	1,6	0,5	0,4	43	< 0,1 ^d	< 0,1 ^d	0,2	< 0,001 ^d
3.9 ^b	0,194	3,4	3,4	0,8	1,2	160	0,1	0,1	0,4	< 0,001 ^d
3.10 ^b	0,168	2,5	5,4	1,4	1,5	1500	0,1	0,5	2,0	< 0,001 ^d
4.01 ^c	0,0997	0,39	0,6	0,2	0,3	6,3	< 0,1 ^d	< 0,1 ^d	0,2	< 0,005 ^d
4.02 ^c	0,1010	0,36	1,5	0,5	0,8	34	< 0,1 ^d	< 0,1 ^d	0,1	< 0,005 ^d
4.1 ^a	0,071	0,58	0,4	0,1	0,5	4,0	< 0,1 ^d	< 0,1 ^d	0,1	< 0,001 ^d
4.2 ^b	0,085	0,79	0,7	0,2	1,2	5,0	< 0,1 ^d	< 0,1 ^d	< 0,1 ^d	< 0,001 ^d
4.3 ^a	0,135	1,9	7,0	2,1	1,5	16	0,2	< 0,1 ^d	0,2	< 0,001 ^d
4.4 ^a	0,165	3,5	13	3,5	1,4	26	0,2	0,2	0,2	< 0,001 ^d
4.5 ^b	0,042	0,31	1,0	0,3	0,2	8,6	< 0,1 ^d	< 0,1 ^d	< 0,1 ^d	< 0,001 ^d
4.6 ^b	0,064	0,42	0,6	0,3	0,3	4,1	< 0,1 ^d	< 0,1 ^d	< 0,1 ^d	< 0,001 ^d
<LOQ	-	0%	0%	0%	0%	0%	74%	79%	16%	100%

^a Prøver fra første omgang med prøvepreparering og analyser på laboratoriet i 2018. ^b Prøver fra andre omgang med prøvepreparering og analyser på laboratoriet i 2018. ^c Prøver fra 2017. ^d <LOQ

For kvikksølv er 100 % av målingen under kvantifiseringsgrensen. For prillene og støvet er det forventet svært små mengder av Hg.

5.4 Blankprøver

5.4.1 Blanker for prilleprøvene

For prilleprøvene ble det kun laget laboratorieblanker som fulgte laboratoriearbeidet fra og med dekomponeringen av prilleprøvene. Før dekomponering arbeides det derfor med større mengder for å minimere forurensing fra blant annet krysskontaminering ved splitting og knusing av priller. Laboratorieblankprøver fra analysene av total P i prilleprøvene gjort ved SINTEF Molab i Glomfjord er ikke kjent.

I første omgang med dekomponering og fortynning av prøvene ble det, av undertegnede, laget paralleller av prilleprøve 3.3, 3.6, 3.7 og 4.4. For disse parallellene ble det kun laget én blank. Denne ene blanken gir et for tynt grunnlag til å kunne bedømme kontaminering underveis, og gir dermed bare en indikasjon på potensiell kontaminering. For resten av prilleprøvene ble det laget tre laboratorieblanker per omgang med analyser. Alle laboratorieblankene ble bestemt til å være under kvantifiseringsgrensen (se tabell 10).

Tabell 10: Kvantifiseringsgrensen benyttet av SINTEF Molab i Porsgrunn for prilleprøvene i µg/g.

Kvantifiseringsgrensen for prilleprøvene							
Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Hg
µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
1	1	1	1	0,6	0,2	0,2	0,003 0,005*

*Gjelder prøvene fra 2017

5.4.2 Blanker for støvprøvene

For støvprøvene er det laget for få både felt- og laboratorieblanker. Dette gjør det veldig vanskelig å vurdere om blankprøvene har et konstant eller tilfeldig bidrag til feil i prøvene. Dermed blir det vanskelig å vurdere kontaminering. Kontaminering er meget sannsynlig siden det er vanskelig å jobbe rent inne på en fabrikk. Det bør være minst tre blanker for å kunne si noe om tilfeldig eller konstant feil, men om variasjonen er stor kreves det enda flere. For få blanker vil kun gi en indikativ verdi.

For prøvene tatt ut i 2017 er det ingen feltblanker og kun en laboratorieblank (se tabell 11). Kontamineringen av disse prøvene og den potensielle feilen dette gir er derfor ukjent. En laboratorieblank vil kun kunne gi en liten indikasjon på feil, men det vil ikke være mulig å se om bidraget er en tilfeldig eller konstant feil. For andre omgang med opparbeiding og

analyser av støvprøver på laboratoriet fra 2018 ble det laget tre laboratorieblanker. Det ble ikke laget laboratorieblanker for støvprøvene ved første omgang med prøveopparbeiding på laboratoriet. Det er derfor ikke mulig å se på kontaminering i form av konstante eller tilfeldige feil fra laboratoriearbeidet i første omgang av støvprøveopparbeidingen.

Tabell 11 under viser resultatene fra analysene på laboratorieblankene, i rødt mengder bestemt over kvantifiseringsgrensen.

Tabell 11: Mengden (µg) av grunnstoffene, P, Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb og Hg bestemt i laboratorieblankene laget ved andre omgang støvprøveanalysene, samt laboratorieblanken for målingene gjort i 2017. I de laboratorieblankprøvene hvor mengden er bestemt til å være høyere enn kvantifiseringsgrensen (LOQ) er skriften rødt. Tabellen viser også vekten av glassull innveid for de tre prøvene analysert i omgang to med støvprøver i 2018.

Laboratorieblanker for støvprøvene					
Grunnstoff	Benevning	Labblank1	Labblank2	Labblank3	Blank2017
Glassull	g	0,413	0,400	0,403	-
P	µg	<1,9*	<1,9*	<1,9*	4
Cr	µg	<0,1*	<0,1*	<0,1*	<0,1*
Ni	µg	<0,1*	<0,1*	<0,1*	<0,1*
Cu	µg	<0,1*	0,2	<0,1*	0,3
Zn	µg	0,3	0,3	0,2	1,2
As	µg	<0,1*	<0,1*	<0,1*	<0,1*
Cd	µg	<0,1*	<0,1*	<0,1*	<0,1*
Pb	µg	<0,1*	<0,1*	<0,1*	<0,1*
Hg	µg	<0,001*	<0,001*	<0,001*	<0,005*

* <LOQ

Tabell 12 under viser resultatene fra feltblankene laget for støvprøver analysert i 2018. Prøvene fra 2017 bruker samme metode for å ta ut støv. Derfor gjøres det her en antagelse om at kontamineringen i felt er tilnærmet lik. Dermed vil feltblankene fra 2018 brukes til å vurdere støvprøvene fra 2017. Det er kun tre feltblanker fra FGJ. 3 og to fra FGJ. 4. To feltblanker fra FGJ. 4 er altfor få blanker til å vurdere tilfeldige eller konstante feil og kan derfor kun brukes indikativt. Mengden av P, Cu og Zn har såpass høy variasjon i feltblankene fra FGJ. 3 at det er umulig å bestemme om feilen er tilfeldig eller konstant. Her burde det vært laget flere feltblanker. På grunn av de få feltblankprøvene fra FGJ. 3 og FGJ. 4 er det usikkert om de to fabrikkene har likt eller ulikt bidrag til kontaminering. I dette arbeidet vil fabrikkene bli vurdert hver for seg.

Tabell 12: Dato for innhentning av feltblankene, samt feltblankene sitt innhold (µg) av grunnstoffene, P, Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb og Hg. Feltblankene er hentet fra fullgjødsselfabrikk 3 (FGJ. 3) og 4 (FGJ. 4). I de feltblankprøvene hvor mengden er bestemt til å være høyere enn kvantifiseringsgrensen er skriften rød.

Feltblanke for støvprøven						
Prøvenavn		Feltblank 3.1 ^a	Feltblank 3.2 ^a	Feltblank 3.3 ^b	Feltblank 4.1 ^a	Feltblank 4.2 ^b
Fabrikk		FGJ. 3	FGJ. 3	FGJ. 3	FGJ. 4	FGJ. 4
Dato		01.02.18	09.02.18	07.02.18	01.02.18	05.02.18
P	µg	<1,9 ^c	12	2,3	21,9	2,6
Cr	µg	<0,1 ^c	<0,1 ^c	<0,1 ^c	<0,1 ^c	<0,1 ^c
Ni	µg	<0,1 ^c	<0,1 ^c	0,1	<0,1 ^c	<0,1 ^c
Cu	µg	0,5	<0,1 ^c	7,9	0,1	0,1
Zn	µg	0,6	4,1	2,8	7,5	0,6
As	µg	<0,1 ^c	<0,1 ^c	<0,1 ^c	<0,1 ^c	<0,1 ^c
Cd	µg	<0,1 ^c	<0,1 ^c	<0,1 ^c	<0,1 ^c	<0,1 ^c
Pb	µg	<0,1 ^c	<0,1 ^c	<0,1 ^c	0,1	<0,1 ^c
Hg	µg	<0,001 ^c	<0,001 ^c	<0,001 ^c	0,09	<0,001 ^c

^a Prøver fra første omgang med prøvepreparering og analyser på laboratoriet i 2018. ^b Prøver fra andre omgang med prøvepreparering og analyser på laboratoriet i 2018. ^c <LOQ

For grunnstoffene Cr, As og Cd er alle målingene i feltblankene under kvantifiseringsgrensen. Dette indikerer lite kontaminering av disse sporelementene og gir derfor god troverdighet i bestemmelsen av mengdene av disse sporelementene i støvprøvene. For Hg er en av målingene i feltblankene over kvantifiseringsgrensen. Denne målingen gir imidlertid høyere mengde Hg enn det er målt i noen av støvprøvene og er derfor en uteligger. Uteliggeren forårsakes antageligvis av kontaminering i felt eller på laboratoriet.

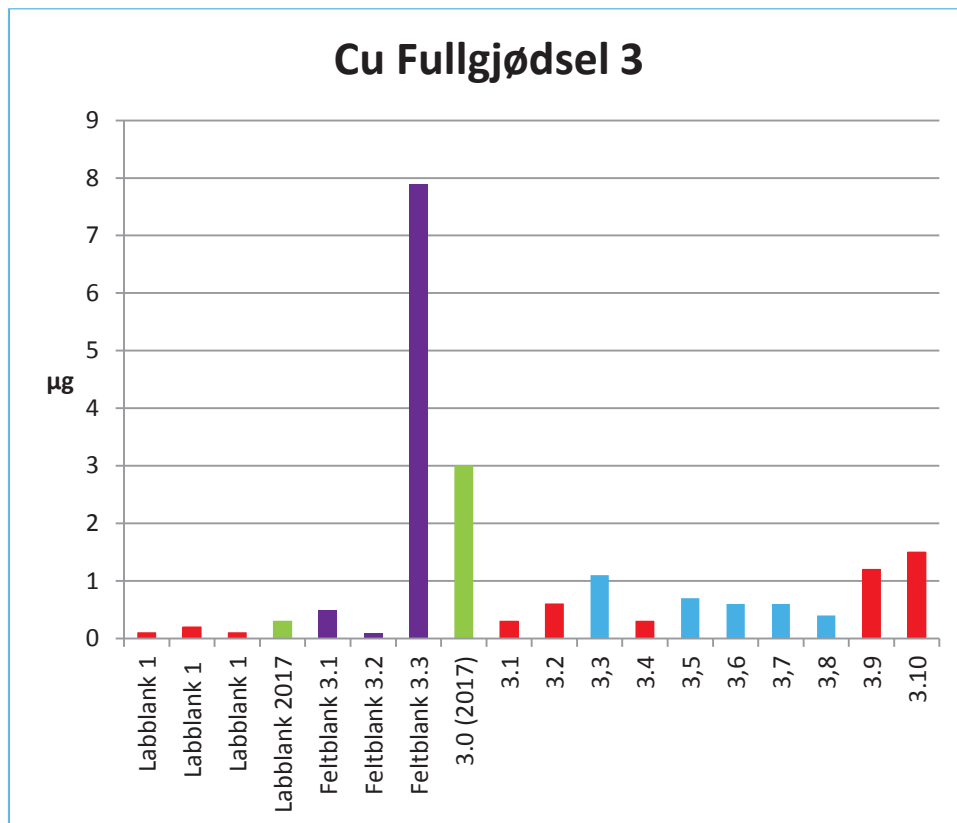
For grunnstoffene Ni og Pb er kun én av feltblankene på 0,1 µg, i henholdsvis i FGJ. 3 og FGJ. 4. Dette er så vidt over kvantifiseringsgrensen. For Pb gir dette et stort bidrag til usikkerhet da de fleste av støvprøvene ligger rett i overkant og noen få ligger under kvantifiseringsgrensen. For Pb målingen i FGJ. 4 er det ingen av målingene for støvprøvene som ligger over 0,2 µg, og usikkerheten blir derfor veldig stor. For Ni er det kun en av tre feltblanker fra FGJ. 3 som ligger over kvantifiseringsgrensen så det er potensielt en uteligger. Med kun tre så like målinger er det imidlertid umulig å si noe sikkert. Dessuten er det ikke mulig å vite om dette er en hyppig eller sjelden feil. Bidraget fra blankene på Ni i prøvene vil gi en stor usikkerhet på målingene med lavest mengde Ni (prøve 3.1, 3.3 og 3.5).

Fosformengden i den mest kontaminerte laboratorieblanken (fra 2017) ligger på samme nivå som feltblankprøvene. Det antas derfor at mengdene fra laboratorieblankene finnes igjen i

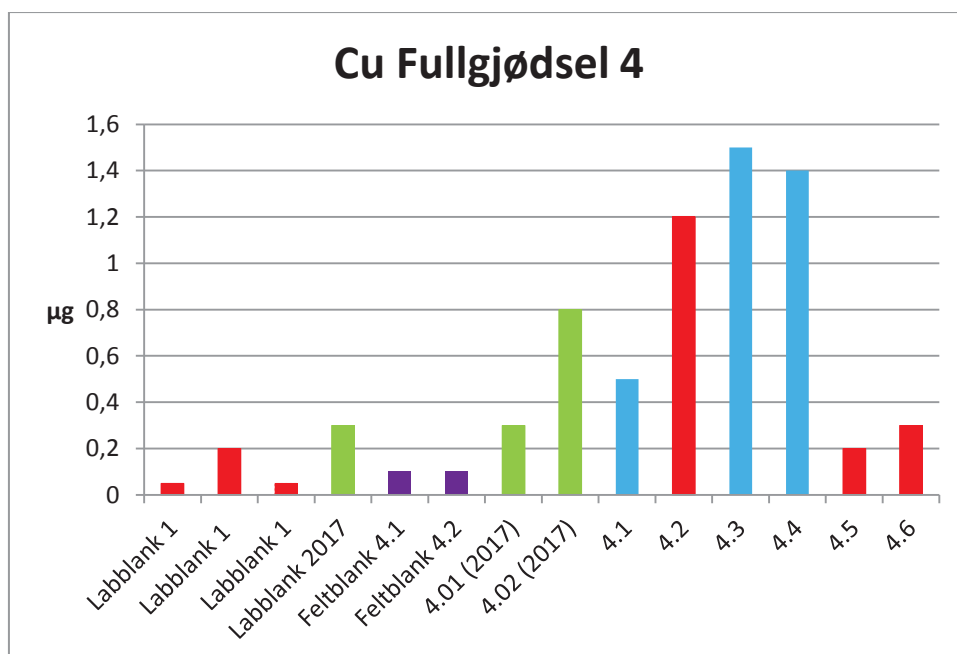
feltblankene. Feltblankene har målt et høyere innhold av P enn kvantifiseringsgrensen for både FGJ. 3 og FGJ. 4. Fosformengden i prøvene (mg) er imidlertid relativt mye høyere enn feltblankene (μg). Den høyeste feltblanken (FGJ. 4) utgjør kun om lag syv prosent av fosforinnholdet prøven med lavest konsentrasjon (FGJ. 3). Usikkerheten blir dermed på den andre desimalen etter komma oppgitt i tabell 9. Dette vil ikke påvirke støvprøvene i merkbar grad.

Laboratorieblankene har alle målinger over kvantifiseringsgrensen for Zn, men alle målingene er lavere eller i samme område som feltblankene. Feilen fra laboratorieblankene er derfor antagelig inkorporert i mengden målt i feltblankene. For Zn ligger alle feltblankene over kvantifiseringsgrensen. Opptil fem av prøvene (3.7, 4.01, 4.1, 4.2, 4.6) ligger i samme område som mengdene bestemt i feltblankene. Dette gir en stor usikkerhet for støvprøvene med lavt Zn-innhold. For prøvene fra FGJ. 3 er det kun to av prøvene (3.1 og 3.7) som har lavere Zn-innhold enn $18 \mu\text{g}$ ($10 \cdot \text{SD}$ av feltblankprøvene fra FGJ. 3). Feltblankene fra FGJ. 4 viser en større variasjon i Zn-innhold enn feltblankene fra FGJ. 3. Samt at prøvene fra FGJ. 4 har et lavere Zn-innhold enn prøvene fra FGJ. 3. Kun én av prøvene (4.02) fra FGJ 4 har et høyere Zn-innhold enn $29 \mu\text{g}$ ($10 \cdot \text{SD}$ over alle feltblankprøvene). Dermed blir usikkerhet for Zn-innholdet i prøvene fra FGJ. 4 stor.

Figur 7 og 8 viser blankenes og støvprøvenes innhold av Cu. Feltblank 3.3 viser et Cu-innhold som er høyere enn i noen av støvprøvene. Dette viser at det er en uteligger. Men selv uten denne uteliggeren ligger kobbermengden i blankene relativt høyt. Blankene ligger i samme område som mange av prøvene som vist i stolpediagrammene i figur 7 og 8. Feltblankene fra FGJ. 4 (se figur 8) er lavere enn to av laboratorieblankene og tyder på tilfeldige feil. På grunn av det relativt høye Cu-bidraget fra blankene blir prøvenes mengde veldig usikker for de støvprøvene som har lavt innhold av Cu. Dette gjelder flesteparten av prøvene siden kun syv av 19 prøver har Cu-mengde over $1,0 \mu\text{g}$.



Figur 7: Stolpediagram over kobberinnholdet i blankene og støvprøvene hentet fra samme fabrikk, fullgjødselfabrikk 3. Laboratorieblankene og prøvene analysert i andre omgang med prøveopparbeiding hører sammen, og er de røde stolpene. Blanken og prøven fra 2017 hører sammen, og er de grønne stolpene. Feltblanker er lilla stolper, og hører til alle prøvene i diagrammet.



Figur 8: Stolpediagram over kobberinnholdet i blankene og støvprøvene hentet fra samme fabrikk, fullgjødsel 4. Laboratorieblankene og prøvene analysert i andre omgang med prøveopparbeiding hører sammen, og er de røde stolpene. Blanken og prøven fra 2017 hører sammen, og er de grønne stolpene. Feltblankene er lilla stolper, og hører til alle prøvene i diagrammet.

Laboratieblankene for støvprøvene gir et signifikant bidrag. Det burde derfor vært laget flere blanker med prøvene i 2017 og første med omgang med prøveopparbeiding og analyser på laboratoriet i 2018. Feltblankene viste at det var en god del kontaminering i felt. Denne kontamineringen kunne potensielt vært redusert ved å vaske sondespissene mellom hvert bruk.

5.5 Laboratieparalleller

Det ble laget to paralleller for prilleprøve 3.3, 3.6, 3.7 og 4.4. Tabell 13 viser differansen mellom disse to parallellene. Prøvene er dekomponert og fortynnet av to ulike operatører, men er gjort samtidig. Parallellene gir dermed innblikk i reproduserbarheten for laboratiewarbeidet. Dette er viktig, spesielt siden første og andre omgang med dekomponering og fortynning for både støv- og prilleprøvene er gjort av to forskjellige operatører. Parallellen kalt M er den som brukes i resultatene i tabell 8. Det hadde vært mer hensiktsmessig å lage tre paralleller slik at det ville vært mulig å se på et relativt standardavvik og synliggjøre variasjoner i laboratiewarbeidet. For dermed å kunne vurdere reproduserbarheten i laboratiewarbeidet. Med kun to paralleller er det ikke mulig å vurdere tilfeldige variasjoner og repeterbarheten i laboratiewarbeidet.

For de fleste av grunnstoffene er den absolutte differansen på under 10 %. Dette indikerer veldig lav variasjon. For Ni og Pb i prøve 3.3, Ni i prøve 3.7 og As i prøve 4.4 er differansen på under 20 %. Dette indikerer også en relativt liten variasjon. For Zn i prøve 3.6 og As i prøve 3.3, 3.6 og 3.7 er differansen på over 20 % som indikerer en høy variasjon. For As er konsentrasjonene så lave at prosentandelen blir høy selv ved små endringer i konsentrasjonen. Dette gir en generelt høy prosent differanse for As. Den absolutte differansen i parallellen for As varierer fra 0,2 til 0,4 µg/g, variasjonen regnes derfor også som relativ lav for As. Generelt ser det ut som variasjonen er lav. Den absolutte differansen (%) for Zn på 38,2 i prøve 3.6 ser ut til å være en uteligger grunnet en forurensing i prøve 3.6 (M), men dette er umulig å vite med kun én parallell til prøven.

Tabell 13: Konsentrasjonen av grunnstoffene analysert for i prilleprøve 3.3, 3.6, 3.7 og 4.4, dekomponert og fortynnet av SINTEF Molab avdeling Porsgrunn (M), og samme prøve dekomponert og fortynnet av en annen operatør (AM). Tabellen viser også absoluttdifferansen (D) mellom de to parallellene for hvert sporelement i prosent ($D\% = |(M-AM)/M| \cdot 100|$). Tekstfarge på differansen avhenger av hvor stor differansen er. Om differansen er større enn 20 % er skriften rød, om differansen er mellom 10 % og 20 % er skriften gul, og er differansen mindre enn 10 % er skriften grønn.

Paralleller for prilleprøvene												
Prøve nr.	3.3			3.6			3.7			4.4		
Operatør	SM	AM	D	SM	AM	D	SM	AM	D	SM	AM	D
			(%)			(%)			(%)			(%)
Vekt g		1,0085	-		1,0036	-		1,0092	-		1,0032	-
Zn µg/g	18	17	5,6	34	21	38	21	19	9,5	43	45	4,7
Cr µg/g	7,2	7,5	4,2	11	12	9,1	12	12	0,0	28	28	0,0
Cu µg/g	11	12	9,1	9,0	9,0	0,0	7,9	8,1	2,5	19	19	0,0
Ni µg/g	1,9	2,1	11	2,5	2,5	0,0	2,6	2,2	15	4,7	4,5	4,3
Pb µg/g	0,9	0,8	11	1,1	1,1	0,0	0,9	0,9	0,0	2,5	2,4	4,0
Cd µg/g	0,3	0,3	0,0	0,4	0,4	0,0	0,5	0,5	0,0	1,4	1,5	7,1
As µg/g	0,6	1,0	67	0,8	1,1	38	0,8	1,0	25	1,9	2,1	11
Hg µg/g	<0,003*	<0,003*	0,0	<0,003*	<0,003*	0,0	<0,003*	<0,003*	0,0	<0,003*	<0,003*	0,0

* <LOQ

5.6 Tidsforskyving

Tidsperioden støv- og prilleprøvene ble hentet ut overlapper ikke 100 % siden det for prilleprøvene ble brukt prøver som ble hentet ut per skift. I teorien skal innholdet i prilleprøvene variere lite over et skift dersom samme vare produseres. I tabell 14 sammenlignes derfor prøve 3.2 og prøve 3.2.1 som delvis overlapper i tid, og prøve 4.2 og 4.2.1 som er rett etter hverandre i tid. Prøve 3.2.1 er døgnprøven samlet inn rundt samme periode som prøve 3.2, og prøve 4.2.1 er skiftprøven etter prøve 4.2.

For prøve 4.2 og 4.2.1 er den absolutte differansen (%) på 10 % eller lavere, og indikerer dermed en veldig liten forskjell mellom disse to prøvene som kommer rett etter hverandre i tid. Prøve 3.2 og 3.2.1 har 10 % eller lavere differanse for de fleste sporelementer og under 20 % differanse for Ni. Dette indikerer også en lav differanse mellom prøvene. For Cr og Cd

er differansen på over 20 % som dermed tyder på en større differanse mellom prøvene. For Cd blir den absolutte differansen i prosent så stor fordi konsentrasjonen er så lav. En absoluttdifferanse på 0,2 µg/g gjør at en liten forskjell gir et stort prosentutslag. Prøvene under kan se ut til å indikere at tidsforskjellen kan ha litt å si for konsentrasjonen av Cr, men her burde det vært gjort flere paralleller for å være sikker.

Det kan også argumenteres for at differansen i tid mellom prøven i tabell 14 er betraktelig større enn differansen i tid for støvprøven og den matchede prilleprøven (se tabell 2). Dette gjør at absoluttdifferansen (%) for grunnstoffene kan forventes å være enda mindre for de faktiske prøvene enn det som er observert i tabell 14 under.

Tabell 14: Resultatene for prilleprøve 3.2 og døgnpørve 3.2.1 som overlapper delvis i tid, og prøve 4.2 og skiftprøve 4.2.1 som kom rett etterpå. Tabellen viser også den absolutte differansen i prosent ($D\% = \left| \frac{(M-AM)}{M} \right| * 100$) mellom de to prøvene som ligger nært hverandre i tid. Tekstfargen på differansen avhenger av hvor stor differansen er. Om differansen er større enn 20 % er skriften rød, om differansen er mellom 10 % og 20 % er skriften gul, og er differansen mindre enn 10 % er skriften grønn.

Differanse over tid							
Prøve nummer		3.2	3.2.1	D (%)	4.2	4.2.1	D (%)
	Dato	15.01.18 - 16.01.18	15.01.18 - 16.01.18	-	25.01.18 - 26.01.18	26.01.18	-
	Skift	22:00-06:00	Døgnprøve (06:00-06:00)	-	14:00-06:00	06:00- 14:00	-
P	w/w %	1,7	1,8	5,9	6,6	6,9	4,5
Cr	µg/g	7,2	9,0	25	22	22	0,0
Ni	µg/g	1,6	1,9	19	4,2	4,5	7,1
Cu	µg/g	5,3	5,3	0,0	19	20	5,3
Zn	µg/g	1100	1100	0,0	33	34	3,0
As	µg/g	< 0,6*	< 0,6*	0,0	1,4	1,4	0,0
Cd	µg/g	0,5	0,7	40	1,0	0,9	10
Pb	µg/g	2,0	2,1	5,0	1,5	1,5	0,0
Hg	µg/g	< 0,003*	< 0,003*	0,0	< 0,003*	< 0,003*	0,0

* <LOQ

5.7 Tolkning av resultater og statistiske analyser

Cirka 97 % av forholdstallene som er kjent viser oppkonsentrering i støvet relativt til P. Om sporelementene oppkonsentreres vil beregningene av utslippsmengde for sporelementene basert på antagelsen om at sporelementene følger P føre til underestimering av utslipp.

Det var som forventet ikke mulig å finne Hg i kvantifiserbare mengder i støvprøvene ($<0,001 \mu\text{g}$ og $<0,005 \mu\text{g}$), eller i prilleprøvene ($<0,003 \mu\text{g/g}$ og $0,005 \mu\text{g/g}$). For As og Cd er mange av målingene i støvet under kvantifiseringsgrensen. Derfor kunne forholdstallet beregnes entydig for As i kun cirka 16 % av prøvene og i cirka 26 % av prøvene for Cd. Dette gjør det umulig å konkludere med noe angående hypotesen for disse sporelementene.

5.7.1 Usikre prøver og statistikk

Resultatene fra støvprøvene hvor den totale mengden av samlet støv i tørrvekt var under 0,06 g blir vurdert som usikre grunnet den lave vekten. Resultat for støvprøvene fra 2017 vurderes også som usikre grunnet mangelen på blanker og prøveprepareringen hvor det ble benyttet kortere tid for dekomponering av støvprøvene. De prøvene som regnes som usikre blir dermed støvprøve 3.01, 3.1, 3.4., 4.01, 4.02 og 4.5.

For å gjøre statistiske analyser av forholdstallet (se likning 10 i delkapittel 5.7.2) ble det satt et krav om at minst 80 % av prøvene måtte ha konsentrasjoner og mengder av sporelementene over kvantifiseringsgrensen. Dette gjelder for beregninger av gjennomsnitt, standardavvik, median og PLSR. Dette betyr at det ikke vil gjøres statistiske analyser for As og Cd. Noen støvprøver har mengder av Pb under kvantifiseringsgrensen. Ved statistiske beregninger av slike målinger under kvantifiseringsgrensen ble mengdene substituert med $0,5 \cdot \text{LOQ}$. Helsel (2005 og 2006) viser at substitusjon er en dårlig metode for deskriptiv statistikk. På grunnlag av et begrenset prøveutvalg, begrenset tid og begrenset kunnskap om andre metoder ble det i dette arbeidet benyttet substitusjon. Det er imidlertid viktig å vite at dette bidrar til usikkerheten.

5.7.2 Oppkonsentreres sporelementene i støvet og statistiske analyser

For å kunne vurdere om sporelementene følger P i støvet lages et forholdstall i alle prøvene mellom hvert sporelement (E) og fosforet (P) målt i de to matchende prøvene for støv og priller som vist i likning 10.

$$\text{Forholdstall} = \frac{\text{Støv} (E/P)}{\text{Prill} (E/P)} \quad (10)$$

Resultatene vises i tabell 15. Om sporelementet følger P i støvet vil dette forholdstallet bli cirka 1. Om forholdstallet er over 1 vil sporelementet oppkonsentrere seg i støvet relativt til P, og om det er under 1 fortynnes sporelementet i støvet relativt til P.

Siden tallene i tabell 15 er forholdstall mellom fire ulike målinger (se likning 10) vil usikkerheten i disse forholdstallene være kombinasjon av usikkerhet fra hver av de fire målingene (sporelement og P i støv- og prilleprøvene). Grunnet dividering vil disse forholdstallene derfor ha høy usikkerhet og en må følgelig være varsomme med å trekke konklusjoner ut fra dem. Forholdstallet kan allikevel gi indikasjoner på om sporelementene følger P i støvet.

En maksimumsverdi vises når konsentrasjonen av sporelementet i støvprøven er under kvantifiseringsgrensen. En minimumsverdi vises når konsentrasjonen av sporelementet i prilleprøven er under kvantifiseringsgrensen. Gjennomsnittet og standardavviket (SD) i tabell 15 er begrenset både for det begrensede utvalget (n=13), uten de usikre prøvene (se delkapittel 5.7.1) og for alle prøvene (n=19). SD gir en indikasjon på om det er stor eller liten variasjon i oppkonsentreringen av sporelementet. Medianen er beregnet ut fra alle prøvene.

Tabell 15: Sporelementenes tendens til å oppkonsentrere eller fortynnes i støvet relativ til fosforkonsentrasjonen i priller og støvet (se likning 10). For prøver hvor sporelementmengden i støvet < LOQ er det satt inn en maksverdi i rødt. For prøvene hvor sporelementkonsentrasjonen i prilleprøvene < LOQ er det satt inn en minimumsverdi i blått. Maksimum- og minimumsberginger gjøres ved å sette inn LOQ i likning 10. Arsenmengden i både prille- og støvprøven er under LOQ for prøve 3.2. Tabellen viser også i hvor mange av prøvene sporelementene oppkonsentrerer seg og fortynnes i støvet. Gjennomsnitt, standardavvik (SD) og median for oppkonsentreringen i de prøvene som har over 80 % av prøvene over LOQ er vist. Gjennomsnittet og SD er beregnet for det begrensede utvalget (n=13) hvor de mest usikre prøvene (blå radene) er utelatt og for alle prøvene (n=19). Median er beregnet for alle prøvene (n=19). Beregningene for gjennomsnitt, median og SD er gjort i Excel, og verdier under LOQ er byttet ut med 0,5*LOQ.

	Prøvenavn	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb	As	Cd
	3.01	2,3	7	20	52	8,1	<3,0	<4,8
	3.1	3,0	7,1	3,6	36	14	<9,5	<11
	3.2	2,5	3,2	1,5	22	15	-	12
	3.3	3,1	5,4	3,0	93	6,4	<4,9	<9,0
	3.4	3,6	9,5	1,7	1,2	3,0	-	<5,9
	3.5	2,0	3,3	5,4	5,2	4,9	<5,4	<5,0
	3.6	26	36	1,5	13	2,9	8,0	<5,0
	3.7	7,6	10	5,1	19	9,8	<8,2	<13
	3.8	2,0	3,1	1,3	24	5,7	<1,9	<2,7
	3.9	1,7	1,8	1,0	0,68	0,88	>1,1	1,2
	3.10	3,6	5,1	1,7	7,8	6,3	>1,8	4,7
	4.01	2,7	7	4,5	20	19	<7,9	<14
	4.02	9,6	20	12	130	9,7	<10	<17
	4.1	2,1	3,5	3,2	12	7,2	<6,7	<11
	4.2	2,6	4,2	5,2	13	<5,6	<6,0	<8,4
	4.3	10	15	2,9	12	2,7	3,4	<2,9 _b
	4.4	8,9	14	1,4	12	1,5	2,4	2,2
	4.5	7,8	9,6	2,5	10	<7,4	<14	<17
	4.6	3,1	6,8	2,0	2,5	<6,5	<8,3	<12
Andel oppkonsentrert		19/19	19/19	18/19	18/19	15/19	5/19	4/19
Andel fortynnet		0/19	0/19	0/19	1/19	1/19	0/19	0/19
Snitt ± SD	Begrenset (n=13)	6 ± 6,6	8 ± 8,8	3 ± 1,8	20 ± 24	5,4 ± 0,36	-	-
	Alle (n=19)	6 ± 5,7	9 ± 8,0	4 ± 4,6	30 ± 33	7 ± 5,0		
Median		3,1	7,0	2,9	13	5,7		

Variasjonen hos Cr, Ni, Cu og Zn er så stor at gjennomsnittet av prøvene gir lite nyttig informasjon. Krom, og sink spesielt, har stor forskjell mellom gjennomsnitt og median, mens denne forskjellen er mindre hos Cu. For alle prøvene, med unntak av for Cu og Zn i prøve 3.9 oppkonsentrerer imidlertid sporelementene Cr, Ni, Cu og Zn seg i støvet relativt til P. Sink har den høyeste oppkonsentreringen og høyeste medianen av disse fire sporelementene, men også den høyeste variasjonen. Prøve 3.9 viste en fortynning av Zn relative fosformengde i støvet i forhold til prillene.

For Pb øker variasjonen mye ved bruk av alle prøvene i forhold til det begrensede utvalget, men medianen har nært samme verdi som gjennomsnittet. Kun én av prøvene viser fortynning av Pb i støvet, mens for tre av prøvene oppgis det kun en maksimumsverdi. For disse tre prøvene er det derfor umulig å vite om de oppkonsentreres eller ikke.

For As og Cd er det henholdsvis kun fem og fire av totalt 19 støvprøver som inneholder mengder over kvantifiseringsgrensen. Alle disse prøvene viser oppkonsentrering av As og Cd i støvet.

Det er viktig å huske at for As og Cd er konsentrasjonene så lave at de er vanskelige å måle. Siden konsentrasjonene er så lave er også usikkerhetene i disse målingene større. Blankene viser også at målingene av Cu har stor usikkerhet knyttet opp mot seg.

For sporelementene er det store variasjoner i forholdstallene i tabell 15. Det ser heller ikke ut til å være noen trend i forhold til P annet enn at de fleste av verdiene indikerer oppkonsentrering. Unntaket er prøve 3.9 for Cu, Pb og Zn. Det er imidlertid for få målinger over kvantifiseringsgrensen til å kunne gi en ordentlig vurdering for sporelementene As og Cd.

Cirka 97 % av forholdstallene som er kjent viser oppkonsentrering i støvet relativt til P. Om sporelementene oppkonsentreres vil beregningene av utslippsmengde for sporelementene basert på antagelsen om at sporelementene følger P føre til underestimering av utslipp.

5.7.3 Faktorer som påvirker oppkonsentreringen av krom, nikkel, sink og bly i prillestøvet.

For å undersøke mulige faktorer som påvirker oppkonsentreringen- eller fortynningsgraden av Cr, Ni, Zn og Pb i støvet ble det benyttet Jack-knife PLSR i R Commander for hver av disse fire sporelementene, se tabell 16. Det ble ikke sett på sammenhengen mellom disse potensielle påvirkningsfaktorene og Cu grunnet den store usikkerheten i kobbermålingen i støvet.

Påvirkningsfaktorene er å finne i tabell F - 2 til F - 5 i vedlegg F. Jack-knife PLSR ble gjort for alle prøvene (n=19), og for det begrensede prøveutvalget (n=13) hvor de mest usikre prøvene (se delkapittel 5.7.1) ble fjernet. De evaluerte faktorene var: fabrikk, sentrifugetype, varetype, kiserittmengden, mengden returware, temperaturen i mikseren (T), NP-lut

mengden, sentrifugehastigheten, og prillenes innhold av $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$, K, Cl, S, vann og konsentrasjonen av det gitte sporelementet og P. For det begrensede prøveutvalget ($n=13$) ble også faktoren, støvmengde per normal kubikkmeter luft (se likning 6) gjennom gassuret (mg/Nm^3) ved støvinnsamling brukt. De kategoriske variablene, varetype og type prillesentrifuge ble laget om til flere binære variabler (se tabell F - 2 og F -3 i vedlegg F). Fordi Jack-knife testen krever mer enn én måling per binære variabel ble det ikke laget variabler for de varetypene som det kun var hentet ut én prøve fra. Dette gjelder blant annet varetype C, D og G (Varetypene er anonymisert). Disse modellene ga veldig dårlig prediksjon, med unntak av for Ni ($n=19$), (se RMSEP plottene i vedlegg G). Med god prediksjonsmodell menes at RMSEP synker betraktelig ved bruk av flere prinsipalkomponenter (PCer) enn ved bruk av gjennomsnittet.

Det ble derfor laget en redusert modell (-) uten de potensielle faktorene: sentrifuge type, varetype og prillenes konsentrasjon av det gitte sporelementet og P. Faktorene sentrifuge type og varetype ble fjernet fordi de fleste av kategoriene var basert på veldig få observasjoner, ofte bare to eller tre. Konsentrasjonen av det gitte sporelementet og P i prillene inngår i beregningen av forholdstallet (y-variabelen). Om det er en slik matematisk avhengighet mellom Y-variabelen og forklaringsvariablene kan det gi støy og en dårlig modell.

Den reduserte modellen med det begrensede prøveutvalget gav god prediksjon for alle de fire sporelementene. For Pb gav den reduserte modellen med alle prøvene god prediksjon, selv om den reduserte modellen med det begrensede prøveutvalget gav bedre prediksjon med over syv PCer. Grunnet fire modeller er det fire RMSEP-plottene for hvert sporelement. RMSEP-plottene gir ingen entydige indikasjoner på om det er fjerning av de ekstra prøvene eller de ekstra faktorene som bidrar til forbedring i modellene. Dette kan tyde på at forholdstallet eller de potensielle forklaringsfaktorene ikke egner seg til analysen. En bør derfor være varsom med å gjøre antagelser basert resultatene. Dersom kombinerte feilen fra de fire ulike målingene som utgjør forholdstallet (se likning 10) er stor gir dette mye støy i modellen og dermed blir modellene lite egnet.

Det ble kun gjennomført en Jack-knife test for de modellene som ga god prediksjon. Tabell 16 under viser resultatet for Jack-knife PLSR, for de faktorene der det ble estimert signifikant sammenheng med forholdstallet. Resten av dataene fra PLSR finnes i vedlegg G.

Y-variabelen (forholdstallet) i Jack-knife PLSR er usikker. Kvaliteten på modellene som er brukt i sin helhet er usikker. For de reduserte modellene (n=13) blir mange PCer brukt relativt til mengden frihetsgrader (Df). Disse tre tingene gir veldig usikre estimater både for hvordan påvirkningsfaktorene påvirker ($\hat{\beta}$) og $\hat{p}$ -verdien. Verdiene vil variere mye ut i fra hvor mange PCer som velges å tas med i Jack-knife testen. Verdiene bør derfor ikke brukes direkte, men kan brukes til å indikere om faktoren har et positivt eller negativt bidrag på forholdstallet til det gitte sporelement.

Tabell 16: Faktorer assosiert med forholdstallet (se likning 10) til sporelementene Cr, Ni, Zn, Pb for forklaringsfaktorer som hadde $p < 0,1$ ved Jack-knife PLSR i R Commander. Viser oversikten over grunnstoffet, antall prøver, redusert (-) eller full (+) modell, antall prinsipalkomponenter (PCer) brukt, frihetsgrader (Df), estimert koeffisient ($\hat{\beta}$) og $\hat{p}$ -verdien.

Sporelement	n	Modell	PCer	Df	RMSEP	Forklaringsfaktorer	$\hat{\beta}$	$\hat{p}$ -verdi
Cr	13	-	10	12	4,17	Kiseritt	-6,70184	0,09214
Ni	19	+	9	18	6,192	Kiseritt	-	0,04445
						Varetype I*	4,644663	0,06222
	13	-	10	12	6,084	Kiseritt	-8,4696	0,07079
Pb	19	-	9	18	4,029	Cl	14,86629	0,02081
						K	-	0,02539
							10,58631	
						Kiseritt	-4,1052	0,05045
						NP-lut	-6,75578	0,02672
	13	-	8	12	1,852	NH ₄ -N	-	0,01433
							10,62804	
						NP-lut	-	0,03668
Zn	13	-	10	12	13,27		4,323937	
						NH ₄ -N	-	0,06309
							4,608641	
						S	8,160827	0,02709
						Temperatur	-	0,03887
							7,805985	
						Returvare	53,8120	0,01572

* Varetype er anonymisert på grunn av konfidensialitet (bedriftsinternt). For mer informasjon kontakt Yara.

Jack-knife testene for de to gode modellene for forholdstallet til Pb viser tydelig usikkerheten i estimatene. De to modellene har forskjellige estimater for både $\hat{\beta}$ og $\hat{p}$ -verdien for ulike faktorer og har dermed estimert signifikans for ulike påvirkningsfaktorer. Begge modellene har allikevel funnet en negativ sammenheng mellom mengden NP-lut og $\text{NH}_4\text{-N}$, og oppkonsentreringen av Pb. Ved bruk av 19 prøver for forholdstallet til Ni ble det estimert at det var signifikant sammenheng med varetype I. Denne varetypen produseres kun under takning av to av prøvene (4.5 og 4.6), hvorav én av prøvene regnes som usikker grunnet lav støvvekt. Det er derfor et for tynt grunnlag til å kunne gi en indikasjon på om denne varetypen faktisk har en effekt på forholdstallet til Ni. Modellene indikerer en negativ sammenheng mellom kiseritt og oppkonsentreringen av Ni.

6. Videre arbeid

Det anbefales å utføre mer statistiske analyser og utforske dataene mer, uten å bruke forholdstallet. Forholdstallet anbefales ikke å brukes grunnet faren for høy usikkerhet ved å kombinere de fire ulike målingene (se likning 10). I tillegg ser det ikke ut til å være en slik direkte sammenheng mellom sporelementene og fosfor som tidligere antatt. I stedet for forholdstallet kan for eksempel konsentrasjonen av sporelementer i støvet (mg/g) eller mengden gjennom sondespissen (mg/h) benyttes.

Det anbefales å utvikle og optimalisere metoden, samt å bli kjent med metodens begrensninger, spesielt støvinnsamlingen. Analyser av partikkelstørrelsen vil gi en innsikt i nødvendigheten av isokinetisk uttak. Ved fremtidig arbeid bør det lages flere feltblanker og laboratorieblanker, slik at mengden tilfeldige og konstante feil i metoden blir bedre kjent. Det bør benyttes rene sondespisser for redusert kontaminering av støvprøvene. Støvresten som sitter igjen i patronen etter at kvartsullen er fjernet bør veies, for å redusere usikkerheten i vekten til støvprøvene. Mengden kvartsull relativt til mengden støv i filteret kan potensielt påvirke dekomponeringen av støvprøven og forurensning av prøven. Derfor bør mengden kvartsull brukt i filteret være kjent, og omtrent lik.

Det bør gjøres en vurdering på hvor lave mengder utslipp det er nødvendige å kunne måle. Støvmengde, støvinnsamlingsmetode og kvantifiseringsgrenser på laboratoriet kan optimaliseres mot denne mengden utslipp. Dermed kan det unngås at det brukes unødvendig ressurser på å vurdere utslipp som allerede er så lave at det ikke er bekymringsverdig.

Dersom det er ønskelig å knytte arbeidet opp mot massebalansen i fabrikken må det utarbeides en metode for å beregne mengden av de ulike typene råfosfat brukt for å lage prillene. Ett alternativ er å lage en modell som tar utgangspunktet i mengde råfosfat brukt i produksjonen av oppslutningslut, og beregne tidsforsinking gjennom fabrikken. Et annet alternativ er å bestemme den kjemiske sammensetningen til råfosfat og priller, og sammenligne sporelement over fosforforholdet. Sistnevnte metoden ble forsøkt gjort med analyser av råfosfat fra tidligere år, men dette fungerte ikke. Det vil muligens fungere med nyere målinger av de ulike typene råfosfat.

7. Konklusjon

Hensikten med dette mastergradsarbeidet var å vurdere om sporelementene As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, og Zn følger P i støvet fra prilleprosessen. På grunn av mangler i arbeidet er det ikke mulig å konkludere på et statistisk grunnlag, men prøvene gir allikevel en sterk indikasjon for at hypotesen kan forkastes for de aktuelle sporelementene, med unntak av for As, Cd og Hg. Forholdstallet mellom sporelementene og P i prillene og støvet viser i cirka 97 % av de kvantifiserbare prøvene at sporelementene oppkonsentreres i støvet. Ved oppkonsentrering vil tidligere beregninger av utslippsmengde for sporelementene gi en underestimering av utslippet. Dette skyldes at disse beregningene av utslippsmengden for sporelementene er basert på antagelsen om at sporelementene følger P.

På grunn av mangler i arbeidet er det ikke mulig å bekrefte om sporelementene følger P i støvet, men kun gi en indikasjon. Dette skyldes hovedsakelig to faktorer. Usikkerheten fra metoden for støvinnsamling, hovedsakelig manglende isokinetikk. I tillegg var mengden blankprøver utilstrekkelig for å kontrollere kontaminering av støvprøvene. Blankene viser også en stor usikkerhet i alle målingene for Cu og Pb i FGJ. 4 samt de laveste målingene for Ni (3.1, 3.3 og 3.5) fra FGJ 3. Blankene viser også at det er en høyere usikkerhet knyttet opp mot Zn-målinger i støvprøvene fra FGJ. 4 og de to laveste prøvene fra FGJ. 3 (3.1 og 3.7).

Det ble ikke funnet kvantifiserbare mengder av Hg i støvprøvene ($<0,001 \mu\text{g}$ og $<0,005 \mu\text{g}$), og i prilleprøvene ($<0,003 \mu\text{g/g}$ og $0,005 \mu\text{g/g}$). For As og Cd er mange av målingene i støvet under kvantifiseringsgrensen. Alle prøvene med kvantifiserbare mengder As og Cd i både støv- og prilleprøvene viser oppkonsentrering av sporelementene i støvet relativt til P.

Forholdstallene for Cr, Ni, Cu, Zn og Pb, viser en oppkonsentrering av sporelementene i prillestøvet i forhold til P. Dette, sammen med en stor variasjon i oppkonsentreringsgraden for sporelementene, indikerer sterkt at sporelementene ikke følger P i prillestøvet. Denne antagelsen kan ikke trekkes for As og Cd grunnet for få målinger over kvantifiseringsgrensene.

Det ble laget statistiske modeller for sammenhengen mellom oppkonsentreringsgraden av sporelementene i støvet relativt til P og potensielle påvirkningsfaktorer. Modellene gir en veldig dårlig prediksjon og tyder på at modellene er uegnet. Estimaten blir derfor usikre. Analysene gir allikevel en indikasjon på at oppkonsentreringen av Ni avtar med økende

kiserittmengde ($\hat{p}$ -verdi $< 0,1$) benyttet i prillene, og at Pb sin oppkonsentrering i støvet avtar med økende NP-lut-mengde ($\hat{p}$ -verdi $< 0,05$) og $\text{NH}_4\text{-N}$ prosentandelen i prillene ($\hat{p}$ -verdi $< 0,1$).

Kilder

Merknad

Interne rapporter, analyseforskrifter og powerpointer er bedriftsinterne, altså ikke offentlige. Kun tilgjengelige for ansatte i bedriften, henholdsvis Yara eller SINTEF Molab.

Kildeliste

- Conradsen, A. (1991). Compound Fertilizers by the Nitro Route. I: b. A 19 *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Phosphate Fertilizers*, s. 448-455. Weinheim: VCH.
- EFMA. (2000). *Production of NPK Fertilizers by the Nitrophosphate route*. Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in European Fertilizer Industry, b. 7. Belgium: European Fertilizer Manufacturers' Association (EFMA).
- EU standard. (2003). *EC 2003/2003: 3.2 Gravimetric metod using quinoline phosphomolybdate*: Europaparlamentet. Tilgjengelig fra: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/En/TXT/PDF/?uri=CELEX:02003R2003-20130607&rid=2> (lest 23.02.2018).
- Gersl, J., Knotek, S., Belligoli, Z., Dwight, R. & Robinson, R. (2016). Impact of swirl on flow measurement in stacks – CFD modelling.
- Harjula, V. (2007). *Intern PowerPoint: Production Network Team Meeting NPK/CN - NPK Production Siilinjärvi*. Yara, Porsgrunn.
- Helsel, D. R. (2005). *Nondetects and data analysis. Statistics for censored environmental data*. New York: Wiley-Interscience.
- Helsel, D. R. (2006). Fabricating data: How substituting values for nondetects can ruin results, and what can be done about it. *Chemosphere*, 65 (11): 2434-2439.
- Herøya Industripark AS. (2018). *Vår historie*. Tilgjengelig fra: <https://web.archive.org/web/20130509062833/http://www.heroya-industripark.no:80/Om-industriparken/Vaar-historie> (lest 08.05.2018).
- Hillersøy, M. H. (2018a). Intern rapport til Yara: Analyser av støv, produkt og vann fra Fgj.3 og Fgj.4 i Porsgrunn, ifbm masteroppgave. SINTEF Molab, Porsgrunn.
- Hillersøy, M. H. (2018b). *Personligmeddelelse*. SINTEF Molab, Porsgrunn (03.2018).
- Holst, A. (2002). Intern rapport: Sporelemnter i gjødselproduksjon. Vurdering av mengde råstoffer, produkter og utslipp til luft og vann. I: Agri Forskningscenteret (red.). Yara, Porsgrunn.
- Hydro Agri Porsgrunn. (2001a). *Intern analyseforskrift: Målinger av luft/gass mengde i piper og kanaler med pitotrør*. Yara, Porsgrunn.
- Hydro Agri Porsgrunn. (2001b). *Intern analyseforskrift: Målinger av støv i gasser*. Yara, Porsgrunn.
- International Standard. (1994). *ISO 10780:1994(E) Stationary source emissions - Measurement of velocity and volume flowrate of gas streams in ducts*. Sveits: International Organfor Standardization (ISO).
- Johansen, J.-E. (2018a). *Personligmeddelelse*. Yara, Porsgrunn (28.02.2018).
- Johansen, J.-E. (2018b). *Personligmeddelelse*. Yara, Porsgrunn (07.03.2018).
- Johansen, J.-E. (2018c). *Personligmeddelelse*. Yara, Porsgrunn (04.06.2018).
- Johansen, J.-E. (2018d). *Personligmeddelelse*. Yara, Porsgrunn (11.07.2018).

- Kongshaug, G. (1991a). Fosforets industrielle historie. *Kjemi*, 7 1991 (51).
- Kongshaug, G. (1991b). Produksjon av fosfatholdig mineralgjødsel. *Kjemi*, 7 1991 (51).
- Langeland, K. (2018). *Personligmeddelelse*. Yara, Porsgrunn (06.07.2018).
- Larsen, A. O. & Åsheim, A. (1991). Apatitt: Mineralogi og geologi. *Kjemi*, 7 1991 (51).
- Lier, O. (2018a). Intern rapport: Emission from the prilling tower. I: Yara Technology Center (red.). Yara, Porsgrunn.
- Lier, O. (2018b). *Personligmeddelelse*. Yara, Porsgrunn (27.02.2018).
- Meder, N. (2018). *Personligmeddelelse*. Yara, Porsgrunn (06.07.2018).
- Metlab. (2018). *Pitotrör*. Tilgjengelig fra: <http://www.metlab.se/pitot-ror/> (lest 11.07.18).
- Nenseter, B. & Hillersøy, M. H. (2017). Intern rapport til Yara: Analyse av støvutslipp. SINTEF Molab, Porsgrunn.
- Nenseter, B. (2018). *Personligmeddelelse*. SINTEF Molab, Porsgrunn (26.06.2018).
- Perry, R. & Young, J. (red.). (1977). *Handbook of Air Pollution Analysis*. London: Chapman and Hall.
- Raade, G. (2017). *Apatitt*. Store norske leksikon.
- Rutlin, K. (2018). *Personligmeddelelse*. Yara, Porsgrunn (28.02.2018).
- Skauli, Ø. & Kongshaug, G. (1991). Norskutviklet prosessteknologi: Hydros produksjon av gjødsel. *Kjemi*, 7 1991 (51).
- Sloly, A. (2012). *Don't Be Fazed By Multiphase Sampling: An isokinetic system can provide accurate samples*. Tilgjengelig fra: <https://www.chemicalprocessing.com/articles/2012/don-t-be-fazed-by-multiphase-sampling/> (lest 08.06.2018).
- Standard Norge. (2002). *NS-EN 13284-1: 2002 Utslipp fra stasjonære kilder. Bestemmelse av lave støvkonsentrasjoner. Del 1: Manuell gravimetrisk metode*. Oslo: Standard Norge.
- Åsheim, A. (2012). *Intern PowerPoint: Fosfater*. Porsgrunn: SINTEF Molab, Porsgrunn.

Vedlegg A: Lister over materialer.

Tabell A - 1: Utstyr og løsninger benyttet ved innsamling, tørking og veiing av støvprøver. Utstyret og løsninger ble skaffet av N-lab ved Yara i Porsgrunn. For trykkluft, gummislanger, L-pitotrør, sonderør, sondespisser, gassur og tørketårn til gassuret var dette utstyret stasjonert i hver enkelt av fabrikkene fullgjødslefabrikk 3 og 4.

Utstysliste og løsninger N-lab		
Utstyr	Spesifikasjoner/Modell	Leverandør/Produsent
Gassur	BG4	Ritter
Tørketårn til gassur	Glass, aluminium	Hydro, nå Bilfinger
Støvsonde	Størrelser på tilgjengelige dyseåpninger i mm i hver av de to fabrikkene FGJ. 3 og 4: 3.0, 3.5, 4.0, 4.5. Teflon: Dyse 4,0mm og 4,5 mm i FGJ. 3. Rustfritt stål: resten av støvsonden var i rustfritt stål.	Hydro, nå Bilfinger
Sonderør	Rustfritt stål	Hydro, nå Bilfinger
L-pitotrør	2,0 m langt. Følger standarden til ISO 10780 (Metlab 2018)	Metlab
Gummislanger		
Trykkluft i fabrikk		DVL Yara Porsgrunn
Trykkluft ejektor	Plast	
Silica gel	1-3 mm	VWR
Filterpatron	Teflon	Hydro, nå Bilfinger
Quartzel® Kvartsull	Filter, 4 microns	Saint-Gobain Quartz S.A.S.
Gummikorker		VWR
Zip-lockposer	Polyetylen	VWR
Trykkmåler	DPI 705	Druck Limited
Hastighetsmåler, anemometer	Mistral AF200	Digitron
Trykkmåler	DTP 260	Druck Limited
Digitaltermometer	HA-250K	Anritsu
Vekt	AE100	Mettler Toledo
Eksikkator	I glass, med silica	Glaswerk Wertheim
Tørkeskap		Termaks
Pinset	Rustfritt stål	
Plastboks 1000 ml	PVC	VWR
Aceton	Teknisk	Vitlab
Deionisert vann (H ₂ O)	Vann rensset med revers osmose	Yara

Tabell A - 2: Utstyr benyttet ved knusing av prilleprøver, dekomponering og fortynning av støv- og prilleprøver. Utstyret ble skaffet av SINTEF Molab i Porsgrunn.

Utstyr		
Utstyr	Spesifikasjoner/Modell	Leverandør/Produsent
Prøvesplitter for prilleprøver (Traktform)	Splitter-åpninger 12 mm	Haver & Boecker
Metall bokser til prøvesplitter For å samle opp splittet prøve	Teflonbelagt stål	
Metal bokser til prøvesplitter For å samle opp splittet prøve	Aluminiumbelagt stål	
Plastboks 50 ml	PVC	VWR
Plastboks 100 ml	PVC	VWR
Plastboks 300 ml	PVC	VWR
Sentrifugerør 50 ml	Polypropylen	Starsted
Sentrifugerør 15 ml	Polypropylen	Starsted
Millex Membranfilter	Millipore, 0,80 µm, 250pk, Mixed cellulose esters	Merck
Engangssprøyte 20 ml, NORM-JECT		Henke Sass Wolf
Varmeplate	VHP-C10	VWR
Begerglass 400 ml		Schott Duram
Finnpipetter	0,5-5 ml	Thermo Scientific
	100-1000 µl	
	20-200 µl	
Finntip pipettespisser	0,5-5 ml, 100-1000 µl, 20-200 µl	VWR
Engangsspatel	Opalque 210 mm	VWR
Engangsspatel	Blue 210 mm	VWR
Vekt	ED224S Extended	Sartorius
Vekt	PB503-S	Mettler Toledo
Vekt	XP204	Mettler Toledo
Pergamyn paper	60x90 mm	Schleicher & Schuell
Printerark (Ark til manuell prøvedeling)	A3, 80 g/m ²	Data copy
Printerark (Ark til manuell prøvedeling)	A4, 80 g/m ²	Multicopy
Morter	Agat	
Plastposer	Polyetylen	VWR

Tabell A - 3: Kjemikalier og løsninger benyttet ved dekomponering og fortynning av støv- og prilleprøvene. Kjemikalier og løsninger ble skaffet av SINTEF Molab i Porsgrunn.

Kjemikalier og løsninger			
Kjemikalier og løsninger	Kvalitet	Konsentrasjon	Leverandør/Produsent
Salpetersyre (HNO ₃)	Super purity Acids (SPA)	69 % (w/w)	Romil
Salpetersyre (HNO ₃)	Laget fra Romil sin 69 % (w/w) Salpetersyre	4 M	Maria Hestholm Hilersøy, Molab
Hydrogenperoksid (H ₂ O ₂)	Pro Ananalysis	30 % (w/w)	Merck
Milli-Q vann (H ₂ O)	Fra deionisert vann, 18,2 MΩ		Millipore
Deionisert vann (H ₂ O)	Vann renset med revers osmose		Yara

Tabell A - 4: Instrumenter brukt ved analyse av støv- og prilleprøvene. Instrumenter benyttet av SINTEF Molab i Porsgrunn.

Instrumenter		
Instrument	Modell	Leverandør/Produsent
Kvikksølv kalddamp fluoresensspektrometer	Millenium System	PSAnalytical
Prøveveksler	20.400	PSAnalytical
Induktivt koblet plasma Optisk Emisjonsspektrometer	Optima 7300 DV	PerkinElmer
ICP-OES Prøveveksler	S10	PerkinElmer
Induktivt koblet plasma massespektrometer	ELAN DRC II	PerkinElmer
ICP-MS Prøveveksler	ASX-510	Cetac

Vedlegg B: Vekter for prilleprøver fra ulike skift.

Tabell B - 1: Vekten til de ulike skiftprøvene som ble slått sammen til prilleprøvene (se delkapittel 3.5.1), som skulle pares med støvprøvene. Hvilke støvprøve prilleprøvene ble parett med vises i kolonne en (Prøve).

Vekten til skiftprøvene før og etter manuell splitting vises, før sammenslåing av skiftprøvene. Differansen (D) mellom vekten i prosent ($D \% = |100 \% * ((V_1 - V_2) / V_1)|$), for de prilleprøvene som hadde høyest vektforskjell av de som ble slått sammen etter manuellsplitting vises. De skiftene som kom delt i to grunnet bulkbytte vises i rødt, og ble slått sammen til én skiftprøve, før sammenslåing med resten av skiftprøvene.

Vekt Skiftprøver slått sammen til prilleprøve										
Prøve	Skiftprøvenummer		Klokkeslett		Vekt før splitting (g)		Vekt etter splitting (g)		D %	
3.3	3.3.1		14:00-22:00		81,13		81,13		-	
	3.3.2		22:00-06:00		93,75		79,80		1,6	
3.4	3.4.1		14:00-22:00		90,86		54,84		-	
	3.4.2		22:00-06:00		54,95		54,95		0,2	
	3.4.3		06:00-14:00		66,80		55,42		1,1	
3.5	3.5.1		14:00-22:00		73,68		53,31		-	
	3.5.2		22:00-06:00		53,11		53,11		0,4	
3.6	3.6.1		14:00-22:00		53,17		53,17		-	
	3.6.2		22:00-06:00		81,89		53,04		0,2	
	3.6.3		06:00-14:00		61,99		54,70		3,1	
3.7	3.7.1		14:00-22:00		92,2		56,65		-	
	3.7.2		22:00-06:00		103,59		53,65		5,3	
	3.7.3		06:00-14:00		54,73		54,73		3,4	
3.8	3.8.1		14:00-22:00		56,57		56,57		-	
	3.8.2		22:00-06:00		71,39		55,31		2,2	
	3.8.3		06:00-14:00		77,9		56,28		1,8	
3.9	3.10.1		14:00-22:00		56,51		56,51		-	
	3.10.2	3.10.2	22:00-06:00	22:00-03:00	83,38	52,36	56,99	52,36	1,1	-
		3.10.3		03:00-06:00		34,67		31,20		0,7
	3.10.4		06:00-22:00		57,62		57,62		2,0	
3.10	3.11.1		14:00-22:00		48,50		48,50		-	
	3.11.2		22:00-06:00		54,35		47,84		1,6	
	3.11.3		06:00-11:07		64,33		47,07		2,9	
4.1	4.1.1		14:00-22:00		51,61		51,61		-	
	4.1.2		22:00-06:00		50,47		50,47		2,2	
4.2	4.2.1		14:00-22:00		88,15		88,15		-	
	4.2.2		22:00-06:00		89,63		89,63		1,7	
4.3	4.3.1		14:00-22:00		79,37		54,09		-	
	4.3.2		22:00-06:00		75,6		54,99		1,7	
	4.3.3	4.3.3*	06:00-14:00	0600-1030	53,98	-	53,98	-	1,8	-
		4.3.4*		1030-1400		-		-		-

*Disse to prøvene ble blandet på bakgrunn av øyemål og ikke vekt.

Tabell B - 1: Fortsettelse av tabell B - 1, på forrige side.

Vekt Skiftprøver slått sammen til prilleprøve					
Prøver	Skiftprøvenummer	Klokkeslett	Vekt før splitting (g)	Vekt etter splitting (g)	D %
4.4	4.4.1	14:00-22:00	67,16	67,16	-
	4.4.2	22:00-06:00	71,33	65,72	2,1
	4.4.3	06:00-14:00	91,7	66,88	1,8
4.5	4.6.1	14:00-22:00	71,73	68,85	-
	4.6.2	22:00-06:00	69,12	69,12	0,4
4.6	4.7.1	14:00-22:00	75,25	64,26	-
	4.7.2	22:00-06:00	65,15	65,15	1,4

Vedlegg C: Fortynninger av støv- og prilleprøver før instrumentell analyse

Fortynninger av dekomponerte prilleprøver

Tabell C - 1 under viser fortynningsrekkene som ble laget klar for de instrumentelle analysene av prilleprøvene ved første og andre omgang med prøveoppbeining og analyser. Under fortynning var det ønsket å holde prøveløsningen sur, slik at ikke komponenter av prøven skulle felle ut igjen. Derfor ble det tilsatt syre i hvert trinn. Første celle (A og E) i fortynningsrekken viser blandingsforholdet etter dekomponering av prilleprøven, som står beskrevet i delkapittel 3.5.2.

I andre omgang med analyser ble prøve 3.4, 3.9, 3.2 og 3.2.1 analysert på nytt for As på ICP-MS med en høyere konsentrasjon, grunnet lav konsentrasjon av As i prøvene.

Grunnet mange målinger under kvantifiseringsgrensen, analyserte SINTEF Molab i Porsgrunn alle prilleprøvene på nytt for Cd og Pb. Det ble da laget en ny fortynning fra løsning A og E i tabell C - 1. Det ble fra løsning A eller E tatt ut 2 ml og overført til et sentrifugerør tilsatt 1 ml HNO_3 . Til slutt ble løsningen fortynnet til 50 ml med milli-Q vann, og analysert med ICP-MS.

Tabell C - 1: Tabellen viser fortynningsrekkene laget for prilleprøvene for å klargjøre prøvene til instrumentell analyse med ICP-MS, ICP-OES og CV-AFS. Tynning ble gjort med milli-Q vann. Eventuelle parenteser i instrumentbeskrivelsen henviser til grunnstoffer og prøver det ble laget egne fortynninger for analyser på det gitte instrumentet.

Fortynningsrekker laget for prilleprøvene				
Omgang 1				
Instru ment	ICP-MS		ICP-OES	CV-AFS
Fortynninger Første fortynning → Siste fortynning	A Ca. 1 g prøve. Tilsatt 250 µl H ₂ O ₂ . Tilsatt 5 ml konsentrert HNO ₃ . Tynnes til 50 ml.			
	B - Fortynnes fra 5 ml av løsning A. - Tilsatt 1 ml konsentrert HNO ₃ . - Tynnes til 50 ml.			
	C - Fortynnes fra 2 ml av fortynning B. - Tilsatt 1 ml konsentrert HNO ₃ . - Tynnes til 50 ml.		D - Fortynnes fra 25 ml av fortynning B. - Tilsatt 0,5 ml 4 M HNO ₃ . - Tynnes til 30 ml.	-
Omgang 2				
	ICP-MS	ICP-MS (As) (Prøve: 3.2.1, 3.2, 3.4, 3.9)	ICP-OES	CV-AFS
Fortynninger Første fortynning → Siste fortynning	E Ca. 1 g prøve. Tilsatt 250 µl H ₂ O ₂ . Tilsatt 5 ml konsentrert HNO ₃ . Tynnes til 50 ml.			
	F - Fortynnes fra 5 ml av løsning E.* - Tilsatt 1 ml konsentrert HNO ₃ .* - Tynnes til 50 ml.*	H - Fortynnes fra 0,5 ml av løsning E. - Tilsatt 1 ml konsentrert HNO ₃ . - Tynnes til 50 ml.	I - Fortynnes fra 2,5 ml av løsning E. - Tilsatt 1 ml konsentrert HNO ₃ . - Tynnes til 50 ml.	F - Fortynnes fra 5 ml av løsning E.* - Tilsatt 1 ml konsentrert HNO ₃ .* - Tynnes til 50 ml.*
	G - Fortynnes fra 2 ml av fortynning F. - Tilsatt 1 ml konsentrert HNO ₃ . - Tynnes til 50 ml.			

* Disse to fortynningene er samme fortynning.

Fortynninger av dekomponerte støvprøver

Tabell C - 2 under viser fortynningsrekkene som ble laget klar for de instrumentelle analysene av støvprøvene ved første og andre omgang med prøveopparbeiding og analyser. Første celle (A og E) i fortynningsrekken viser blandingsforholdet etter dekomponering av støvprøvene, som står beskrevet i delkapittel 3.5.3. For fosforanalysene på ICP-OES ble prøve 4.4 fortynnet på nytt til halve konsentrasjonen av de tidligere analysene, da fosforkonsentrasjonen var høyere enn måleområdet.

Tabell C - 2: Tabellen viser fortynningsrekkene laget for støvprøvene for å klargjøre prøvene til instrumentell analyse med ICP-MS, ICP-OES og CV-AFS. Tynning ble gjort av milli-Q vann. Eventuelle parenteser i instrumentbeskrivelsen henviser til grunnstoffer og prøver hvor det ble laget egne fortynninger for analyser på det gitte instrumentet.

Fortynningsrekker laget for støvprøvene					
Omgang 1					
	ICP-MS	CV- AFS	ICP- OES	ICP-OES (P)	ICP-OES (P) (Prøve 4.4)
Fortynninger Første fortynning → Siste fortynning	A Ca. 0,1 g prøve. Tilsatt 250 µl H ₂ O ₂ . Tilsatt 15 ml 4 M HNO ₃ .				
	B - Fortynnes fra 0,8 ml av løsning A. - Tynnes til 10 ml.		C - Fortynnes fra 1 ml av løsning A. - Tilsatt 1 ml konsentrert HNO ₃ . - Tynnes til 50 ml.		D - Fortynnes fra 0,5 ml av løsning A. - Tilsatt 1 ml konsentrert HNO ₃ . - Tynnes til 50 ml
Omgang 2					
	ICP-MS	CV- ASF	ICP- OES	ICP-OES (P)	
Fortynninger Første fortynning → Siste fortynning	E Ca. 0,1 g prøve. Tilsatt 250 µl H ₂ O ₂ . Tilsatt 15 ml 4 M HNO ₃ .				
	F - Fortynnes fra 0,8 ml av løsning E. - Tynnes til 10 ml.	G - Fortynnes fra 2 ml av løsning E. - Tynnes til 25 ml.	H - Fortynnes fra 1 ml av løsning E. - Tilsatt 1 ml konsentrert HNO ₃ . - Tynnes til 50 ml.		

Vedlegg D: Målinger og beregninger av gasshastigheter, total gassmengde og total støvmengde.

Tabell D - 1: Målinger for hastighetsbestemmelse i prillepipene i fullgjødselfabrikk 3 (FGJ. 3), og hastighetsberegninger og beregnet total gassmengde. For V, se likning 9. For V_N , se likning 8. $m=V \cdot d$ ($d=1,293$ (Gassens antatte spesifikke tetthet)).

Gassmengde FGJ. 3						
Pipe	Dato	29.11.17	18.01.18	21.01.18	22.01.18	23.01.18
	Klokka	0900-1000	0540-0630	1540-1611	1220-1320	0938-1020
	Barometerstand	1000	991	1015	1011	1013
1	Temperatur	19	13,3	18	18	22
	v (m/s)	20	21	21	21	21
	V (m ³ /h)	1,7E+05	1,7E+05	1,7E+05	1,7E+05	1,7E+05
	V_N (Nm ³ /h)	1,5E+05	1,6E+05	1,6E+05	1,6E+05	1,6E+05
	m (kg/h)	2,1E+05	2,2E+05	2,2E+05	2,2E+05	2,3E+05
2	Temperatur	20	14	17	17	23
	v (m/s)	21	20	20	20	21
	V (m ³ /h)	1,7E+05	1,7E+05	1,6E+05	1,6E+05	1,7E+05
	V_N (Nm ³ /h)	1,6E+05	1,5E+05	1,5E+05	1,5E+05	1,5E+05
	m (kg/h)	2,2E+05	2,2E+05	2,1E+05	2,1E+05	2,2E+05
3	Temperatur	19	13	18	18	20
	v (m/s)	22	20	20	21	21
	V (m ³ /h)	1,8E+05	1,7E+05	1,7E+05	1,7E+05	1,7E+05
	V_N (Nm ³ /h)	1,6E+05	1,5E+05	1,6E+05	1,6E+05	1,6E+05
	m (kg/h)	2,3E+05	2,1E+05	2,2E+05	2,2E+05	2,2E+05
4	Temperatur	19	12	14	16	22
	v (m/s)	22	22	20	20	20
	V (m ³ /h)	1,8E+05	1,8E+05	1,7E+05	1,7E+05	1,7E+05
	V_N (Nm ³ /h)	1,7E+05	1,7E+05	1,6E+05	1,6E+05	1,5E+05
	m (kg/h)	2,4E+05	2,3E+05	2,1E+05	2,1E+05	2,1E+05
5	Temperatur	19	12	17	17	24
	v (m/s)	20	18	19	19	19
	V (m ³ /h)	1,6E+05	1,5E+05	1,5E+05	1,6E+05	1,6E+05
	V_N (Nm ³ /h)	1,5E+05	1,4E+05	1,4E+05	1,5E+05	1,4E+05
	m (kg/h)	2,1E+05	1,9E+05	2,0E+05	2,0E+05	2,0E+05
6	Temperatur	18	13	16	16	18
	v (m/s)	21	22	21	21	21
	V (m ³ /h)	1,7E+05	1,8E+05	1,7E+05	1,7E+05	1,7E+05
	V_N (Nm ³ /h)	1,6E+05	1,7E+05	1,6E+05	1,6E+05	1,6E+05
	m (kg/h)	2,3E+05	2,3E+05	2,2E+05	2,3E+05	2,3E+05
Total	m ³ /h	1,0E+06	1,0E+06	9,9E+05	1,0E+06	1,0E+06
	Nm ³ /h	9,5E+05	9,4E+05	9,4E+05	9,4E+05	9,4E+05
	kg/h	1,3E+06	1,3E+06	1,3E+06	1,3E+06	1,3E+06

Tabell D - 1: Fortsettelse av tabell D - 1 fra forrige side.

Gassmengde					
FGJ. 3					
Pipe	Dato	25.01.18	26.01.18	30.01.18	31.01.18
	Klokka	1350-1428	1020-1100	1258-1325	1210-1300
	Barometerstand	995	1008	1011	990
1	Temperatur	29	21	23	21
	v (m/s)	20	19	21	21
	V (m ³ /h)	1,6E+05	1,6E+05	1,7E+05	1,7E+05
	V _N (Nm ³ /h)	1,4E+05	1,5E+05	1,6E+05	1,5E+05
	m (kg/h)	2,1E+05	2,0E+05	2,2E+05	2,2E+05
2	Temperatur	30	23	23	21
	v (m/s)	20	20	20	21
	V (m ³ /h)	1,6E+05	1,6E+05	1,7E+05	1,7E+05
	V _N (Nm ³ /h)	1,4E+05	1,5E+05	1,5E+05	1,5E+05
	m (kg/h)	2,1E+05	2,1E+05	2,1E+05	2,2E+05
3	Temperatur	26	16	19	20
	v (m/s)	21	20	20	22
	V (m ³ /h)	1,7E+05	1,6E+05	1,7E+05	1,8E+05
	V _N (Nm ³ /h)	1,5E+05	1,5E+05	1,6E+05	1,6E+05
	m (kg/h)	2,2E+05	2,1E+05	2,2E+05	2,3E+05
4	Temperatur	27	17	17	21
	v (m/s)	22	21	21	21
	V (m ³ /h)	1,8E+05	1,7E+05	1,7E+05	1,7E+05
	V _N (Nm ³ /h)	1,6E+05	1,6E+05	1,6E+05	1,6E+05
	m (kg/h)	2,3E+05	2,2E+05	2,3E+05	2,2E+05
5	Temperatur	29	22	26	22
	v (m/s)	19	19	18	19
	V (m ³ /h)	1,6E+05	1,5E+05	1,5E+05	1,5E+05
	V _N (Nm ³ /h)	1,4E+05	1,4E+05	1,4E+05	1,4E+05
	m (kg/h)	2,0E+05	2,0E+05	1,9E+05	2,0E+05
6	Temperatur	25	17	19	21
	v (m/s)	22	21	22	22
	V (m ³ /h)	1,8E+05	1,7E+05	1,8E+05	1,8E+05
	V _N (Nm ³ /h)	1,6E+05	1,6E+05	1,7E+05	1,6E+05
	m (kg/h)	2,3E+05	2,2E+05	2,3E+05	2,3E+05
Total	m ³ /h	1,0E+06	9,8E+05	1,0E+06	1,0E+06
	Nm ³ /h	9,0E+05	9,1E+05	9,3E+05	9,2E+05
	kg/h	1,3E+06	1,3E+06	1,3E+06	1,3E+06

Tabell D - 1: Fortsettelse av tabell D - 1 fra forrige side.

Gassmengde					
FGJ. 3					
Pipe	Dato	01.02.18	07.02.18	08.02.18	09.02.18
	Klokka	1015-1110	1400-1420	1005-1052	0920-0942
	Barometerstand	982	1012	1013	1011
1	Temperatur	24	17	14	19
	v (m/s)	20	18	17	20
	V (m ³ /h)	1,6E+05	1,5E+05	1,4E+05	1,6E+05
	V _N (Nm ³ /h)	1,4E+05	1,4E+05	1,3E+05	1,5E+05
	m (kg/h)	2,1E+05	1,9E+05	1,8E+05	2,1E+05
2	Temperatur	25	18	16	19
	v (m/s)	19	18	18	18
	V (m ³ /h)	1,5E+05	1,5E+05	1,5E+05	1,5E+05
	V _N (Nm ³ /h)	1,4E+05	1,4E+05	1,4E+05	1,4E+05
	m (kg/h)	2,0E+05	1,9E+05	1,9E+05	1,9E+05
3	Temperatur	18	16	13	18
	v (m/s)	20	19	19	19
	V (m ³ /h)	1,6E+05	1,5E+05	1,6E+05	1,6E+05
	V _N (Nm ³ /h)	1,5E+05	1,5E+05	1,5E+05	1,5E+05
	m (kg/h)	2,1E+05	2,0E+05	2,0E+05	2,1E+05
4	Temperatur	18	14	11	19
	v (m/s)	20	21	20	20
	V (m ³ /h)	1,6E+05	1,7E+05	1,7E+05	1,7E+05
	V _N (Nm ³ /h)	1,5E+05	1,6E+05	1,6E+05	1,6E+05
	m (kg/h)	2,1E+05	2,2E+05	2,1E+05	2,2E+05
5	Temperatur	27	19	17	22
	v (m/s)	18	17	17	17
	V (m ³ /h)	1,5E+05	1,4E+05	1,4E+05	1,3E+05
	V _N (Nm ³ /h)	1,3E+05	1,3E+05	1,3E+05	1,2E+05
	m (kg/h)	1,9E+05	1,8E+05	1,8E+05	1,7E+05
6	Temperatur	19	16	14	18
	v (m/s)	21	20	20	21
	V (m ³ /h)	1,7E+05	1,7E+05	1,6E+05	1,7E+05
	V _N (Nm ³ /h)	1,5E+05	1,6E+05	1,6E+05	1,6E+05
	m (kg/h)	2,2E+05	2,2E+05	2,1E+05	2,2E+05
Total	m ³ /h	9,5E+05	9,2E+05	9,1E+05	9,4E+05
	Nm ³ /h	8,6E+05	8,7E+05	8,6E+05	8,8E+05
	kg/h	1,2E+06	1,2E+06	1,2E+06	1,2E+06

Tabell D - 2: Målinger for hastighetsbestemmelse i prillepipene i fullgjødsselfabrikk 4 (FGJ. 4), og hastighetsberegninger og beregnet total gassmengde. For V, se likning 9. For V_N , se likning 8. $m=V \cdot d$ ($d=1,293$ (Gassens antatte spesifikke tetthet)).

Gassmengde						
FGJ. 4						
Pipe	Dato	22.11.17	29.11.17	21.01.18	25.01.18	30.01.18
	Klokka	0900-1000*	0900-1000*	1400-1500	1210-1247	1415-1528
	Barometerst and	1000	1000	1015	995	1011
A	Temperatur	21	33	22	29	25
	Undertrykk	-4,0	-3,1	-4,3	-4,0	-4,1
	v (m/s)	14	14	15	15	15
	V (m ³ /h)	1,5E+05	1,4E+05	1,5E+05	1,5E+05	1,5E+05
	V_N (Nm ³ /h)	1,3E+05	1,3E+05	1,4E+05	1,3E+05	1,4E+05
	m (kg/h)	1,9E+05	1,9E+05	2,0E+05	2,0E+05	1,9E+05
B	Temperatur	22	26	23	30	24
	Undertrykk	-3,0	-3,1	-3,2	-2,5	-3,2
	v (m/s)	15	14	14	14	14
	V (m ³ /h)	1,5E+05	1,4E+05	1,5E+05	1,5E+05	1,4E+05
	V_N (Nm ³ /h)	1,4E+05	1,3E+05	1,4E+05	1,3E+05	1,3E+05
	m (kg/h)	2,0E+05	1,8E+05	1,9E+05	1,9E+05	1,8E+05
C	Temperatur	20	32	24	30	15
	Undertrykk	-2,8	-3,2	-3,5	-3,2	-3,2
	v (m/s)	14	13	15	15	15
	V (m ³ /h)	1,4E+05	1,3E+05	1,6E+05	1,5E+05	1,5E+05
	V_N (Nm ³ /h)	1,3E+05	1,2E+05	1,4E+05	1,3E+05	1,4E+05
	m (kg/h)	1,8E+05	1,7E+05	2,0E+05	1,9E+05	2,0E+05
D	Temperatur	21	29	22	32	26
	Undertrykk	-4,0	-4,3	-4,5	-4,1	-4,2
	v (m/s)	15	16	15	15	15
	V (m ³ /h)	1,5E+05	1,6E+05	1,6E+05	1,6E+05	1,6E+05
	V_N (Nm ³ /h)	1,4E+05	1,4E+05	1,5E+05	1,4E+05	1,4E+05
	m (kg/h)	2,0E+05	2,0E+05	2,0E+05	2,0E+05	2,0E+05
E	Temperatur	21	30	21	27	25
	Undertrykk	-5,6	-4,8	-5,2	-5,0	-5,4
	v (m/s)	17	17	17	17	17
	V (m ³ /h)	1,8E+05	1,7E+05	1,7E+05	1,8E+05	1,7E+05
	V_N (Nm ³ /h)	1,6E+05	1,5E+05	1,6E+05	1,6E+05	1,6E+05
	m (kg/h)	2,3E+05	2,3E+05	2,2E+05	2,3E+05	2,2E+05

* Eksakt tid er ukjent.

Tabell D - 2: Fortsettelse av tabell D - 2 fra forrige side.

Gassmengde						
FGJ. 4						
Pipe	Dato	22.11.17	29.11.17	21.01.18	25.01.18	30.01.18
	Klokka	0900-1000 ^(a)	0900-1000 ^(a)	1400-1500	1210-1247	1415-1528
	Barometerst and	1000	1000	1015	995	1011
F	Temperatur	23	32	-	27	27
	Undertrykk	-4,0	-4,8	-	-4,8	-5,2
	v (m/s)	19	19	0	19	19
	V (m ³ /h)	1,9E+05	2,0E+05	0	2,0E+05	1,9E+05
	V _N (Nm ³ /h)	1,8E+05	1,7E+05	0	1,8E+05	1,7E+05
	m (kg/h)	2,5E+05	2,5E+05	0	2,6E+05	2,5E+05
H	Temperatur	-	-	-	-	-
	Undertrykk	-	-	-	-	-
	v (m/s)	0	0	-	-	-
	V (m ³ /h)	0	0	1,7E+05 ^(b)	1,7E+05 ^(b)	1,7E+05 ^(b)
	V _N (Nm ³ /h)	0	0	1,5E+05 ^(b)	1,5E+05 ^(b)	1,5E+05 ^(b)
	m (kg/h)	0	0	2,1E+05 ^(b)	2,1E+05 ^(b)	2,1E+05 ^(b)
Total	m ³ /h	9,6E+05	9,5E+05	7,8E+05	9,8E+05	9,6E+05
	Nm ³ /h	8,8E+05	8,4E+05	7,2E+05	8,6E+05	8,8E+05
	kg/h	1,2E+06	1,2E+06	1,0E+06	1,3E+06	1,2E+06

^(a) Eksakt tid er ukjent. ^(b) Den faktiske gasshastigheten er ukjent. Mengden vist her er gjennomsnitt for mengdene beregnet for de fem hastighetsmålingene gjort i pipe H mellom 31.01.18-08.02.18

Tabell D - 2: Fortsettelse av tabell D - 2 fra forrige side.

Gassmengde						
FGJ. 4						
Pipe	Dato	31.01.18	01.02.18	05.02.18	08.02.18	09.02.18
	Klokka	1330-1445	1144-1237	1800-1850	1133-1232	0728-0801
	Barometerstand	990	982	1030	1013	1011
A	Temperatur	31	28	13	18	24
	Undertrykk	-4,0	-4,0	-4,3	-4,3	-4,0
	v (m/s)	14	12	12	13	13
	V (m ³ /h)	1,4E+05	1,2E+05	1,2E+05	1,3E+05	1,3E+05
	V _N (Nm ³ /h)	1,3E+05	1,1E+05	1,2E+05	1,2E+05	1,2E+05
	m (kg/h)	1,9E+05	1,6E+05	1,6E+05	1,7E+05	1,7E+05
B	Temperatur	30	26	14	18	23
	Undertrykk	-2,7	-3,0	-3,1	-3,2	-3,1
	v (m/s)	15	12	13	12	13
	V (m ³ /h)	1,5E+05	1,2E+05	1,3E+05	1,2E+05	1,3E+05
	V _N (Nm ³ /h)	1,3E+05	1,0E+05	1,2E+05	1,1E+05	1,2E+05
	m (kg/h)	1,9E+05	1,5E+05	1,7E+05	1,5E+05	1,7E+05
C	Temperatur	32	27	13	16	24
	Undertrykk	-3,0	-2,8	-3,2	-3,6	-3,5
	v (m/s)	14	12	12	12	13
	V (m ³ /h)	1,4E+05	1,2E+05	1,2E+05	1,2E+05	1,3E+05
	V _N (Nm ³ /h)	1,2E+05	1,1E+05	1,1E+05	1,1E+05	1,2E+05
	m (kg/h)	1,8E+05	1,6E+05	1,5E+05	1,5E+05	1,7E+05
D	Temperatur	31	27	11	16	25
	Undertrykk	-4,2	-4,3	-4,5	-4,6	-4,6
	v (m/s)	15	14	14	13	14
	V (m ³ /h)	1,5E+05	1,4E+05	1,4E+05	1,4E+05	1,4E+05
	V _N (Nm ³ /h)	1,3E+05	1,2E+05	1,3E+05	1,3E+05	1,3E+05
	m (kg/h)	1,9E+05	1,8E+05	1,8E+05	1,8E+05	1,8E+05
E	Temperatur	29	28	15	19	23
	Undertrykk	-5,0	-5,0	-5,1	-5,3	-5,5
	v (m/s)	17	15	16	16	16
	V (m ³ /h)	1,7E+05	1,6E+05	1,6E+05	1,6E+05	1,7E+05
	V _N (Nm ³ /h)	1,5E+05	1,4E+05	1,5E+05	1,5E+05	1,5E+05
	m (kg/h)	2,2E+05	2,0E+05	2,0E+05	2,1E+05	2,2E+05
F	Temperatur	32	27	17	19	26
	Undertrykk	-4,7	-4,3	-4,6	-4,8	-4,5
	v (m/s)	19	18	18	18	18
	V (m ³ /h)	1,9E+05	1,9E+05	1,8E+05	1,8E+05	1,9E+05
	V _N (Nm ³ /h)	1,7E+05	1,7E+05	1,7E+05	1,7E+05	1,7E+05
	m (kg/h)	2,5E+05	2,4E+05	2,3E+05	2,4E+05	2,4E+05

Tabell D - 2: Fortsettelse av tabell D - 2 fra forrige side.

Gassmengde						
FGJ. 4						
Pipe	Dato	31.01.18	01.02.18	05.02.18	08.02.18	09.02.18
	Klokka	1330-1445	1144-1237	1800-1850	1133-1232	0728-0801
	Barometerst and	990	982	1030	1013	1011
H	Temperatur	31	29	16	18	26
	Undertrykk	-4,4	-4,4	-4,4	-4,9	-4,8
	v (m/s)	17	16	16	17	16
	V (m ³ /h)	1,8E+05	1,6E+05	1,6E+05	1,7E+05	1,6E+05
	V _N (Nm ³ /h)	1,6E+05	1,4E+05	1,6E+05	1,6E+05	1,5E+05
	m (kg/h)	2,3E+05	2,0E+05	2,1E+05	2,2E+05	2,1E+05
Total	m ³ /h	9,5E+05	8,5E+05	8,5E+05	8,5E+05	8,8E+05
	Nm ³ /h	8,3E+05	7,4E+05	8,2E+05	7,9E+05	8,0E+05
	kg/h	1,2E+06	1,1E+06	1,1E+06	1,1E+06	1,1E+06

Tabell D - 3: Målinger ved støvinnsamling i fullgjødsselfabrikk 3 (FGJ. 3). Temperatur for gassur og pipen. Barometerstand, trykkmåling og hastighetsmåling i innsamlingspunkt. Om disse målingene er gjort både før og etter innsamling av støvet vises også et gjennomsnitt.

Målinger i forbindelse med støvinnsamlingen											
FGJ. 3											
Prøve	Dato	Temp i ur		temp i rør		Trykk i ur		Barometerstand		Hastighet i målepunkt	
		Målt	Snitt	Målt	Snitt	Målt	Snitt	Målt	Snitt	Målt	Snitt
3.01	29.11.17	9	-	10	-	-63	-	1000	-	20*	-
3.1	11.01.18	17	-	19	-	-42,8	-53,8	1022	-	20	-
						-64,8					
3.2	15.01.18	10	-	17	-	-54,0	-43,2	997	997	22	22
	16.01.18	-	-	-	-	-32,3		-	-	22	-
3.3	17.01.18	19	20	19	16	-46,6	-43,1	985	988	21	21
	18.01.18	22		13		-39,6		991		21	
3.4	21.01.18	23	23	18	18	-34,2	-56,5	1015	1013	22	22
	22.01.18	23		18		-78,8		1011		21	
3.5	22.01.18	23	21	18	20	-36,0	-76,1	1011	1012	21	21
	23.01.18	18		22		-116,2		1013		21	
3.6	25.01.18	20	20	29	25	-34,1	-54,8	995	1002	21	20
	26.01.18	19		21		-75,6		1008		20	
3.7	30.01.18	23	18	19	20	-37,3	-39,9	1011	1001	22	22
	31.01.18	13		20		-42,5		990		22	
3.8	31.01.18	9	13	21	20	-33,6	-48,5	990	987	22	22
	01.02.18	17		19		-63,4		983		21	
3.9	07.02.18	11	11	17	16	-60,6	-72,4	1012	1013	18	18
	08.02.18	10		14		-84,2		1013		18	
3.10	08.02.18	10	10	14	16	-53,9	-101,4	1013	1012	21	22
	09.02.18	9		18		-148,8		1011		22	

*Gjennomsnittshastigheten over pipen.

Tabell D - 4: Omtrentlig distanse fra veggen i prillepipene i fullgjødsselfabrikk 4 til målepunktene brukt ved støvinnsamlere i prillepipene.

Støvinnsamlingspunkt FGJ. 4				
Pipe	B	D	E	H
Plassering (cm)	30	20	20	20

Tabell D - 5: Målinger ved støvinnsamling i fullgjødsselfabrikk 4 (FGJ. 4). Temperatur og trykkmålinger for gassur og pipen. Barometerstand og hastighetsmåling i innsamlingspunkt. Om disse målingene er gjort både før og etter innsamling av støvet vises også et gjennomsnitt.

Målinger i forbindelse med støvinnsamlingen FGJ. 4													
Prøve	Dato	Temp i ur		temp i rør		Undertrykk		Trykk i ur		Barometerstand		Hastighet i målepunkt	
		Målt	Snitt	Målt	Snitt	Målt	Snitt	Målt	Snitt	Målt	Snitt	Målt	Snitt
4.01	22.11.17	24	-	21	-	-4,0	-	-30	-	1000	-	15*	-
4.02	29.11.17	25	-	32	-	-4,8	-	-50	-	1000	-	10*	-
4.1	21.01.18	22	-	23	-	-3,2	-	-27,3	-	1015	-	15	-
4.2	25.01.18	24	24	27	26	-5,0	-5,2	-26,7	-31,5	995	1002	18	17
	26.01.18	23		25		-5,3		-36,3		1008		17	
4.3	30.01.18	24	24	28	29	-5,0	-4,7	-23,4	-27,8	1011	1001	17	17
	31.01.18	24		31		-4,4		-32,2		990		17	
4.4	31.01.18	24	24	31	29	-4,2	-4,2	-19,8	-29,1	990	986	15	15
	01.02.18	24		27		-4,3		-38,4		982		15	
4.5	05.02.18	19	-	14	-	-3,1	-	-18,6	-	1030	-	13	-
4.6	08.02.18	20	21	18	21	-3,2	-3,1	-18,0	-33,7	1013	1012	14	14
	09.02.18	22		23		-3,1		-49,3		1011		14	

*Gjennomsnittshastigheten over pipen.

Tabell D - 6: Benyttet pipe, diameter på sondespissens dyseåpning, hastighet på tørr gassen gjennom gassuret (l/min) og total mengde tørr gass (l) gjennom gassuret ved støvinnsamling for hver prøve. Tabellen viser tre hastigheter; den beregnede gashastigheten gjennom sondespissen før støvinnsamling, den målte hastigheten på starten og slutten av støvprøveinnsamlingsperioden. Gassmengden og den målte hastigheten er notert direkte fra gassuret.

Notert i forbindelse med støvinnsamlingen							
Prøve	Pipe	Dyse (mm)	Hastighet (l/min)			Innsamlingstid i timer	Gassmengde (l)
			Beregnet (ligning 4)	Start (målt)	Slutt (målt)		
3.01 ^b	1	3,5	-	-	-	23 ^c	12822
3.1	1	4,5	19,8	20,0	18,3	6,92	7646
3.2	6	4,0	17,1	17,0	14,5	18,00	13974
3.3	1	4,5	21,0	20,4	15,3	17,00	18639
3.4	3	3,5	13,4	14,0	7,8	20,00	12139
3.5	4	3,5	12,8	14,5	11,0	21,00	17647
3.6	1	3,5	12,2	13,4	10,2	21,02	14459
3.7	3	3,5	13,4	14,3	13,4	22,50	19041
3.8	6	3,5	12,6	13,3	13,2	22,00	18915
3.9	1	4,0	14,1	14,7	14,5	20,00	17944
3.10	6	3,5	12,6	13,6	12,5	22,23	17251
4.01 ^b	D	4,0	-	-	-	23 ^c	16510
4.02 ^b	F	3,5	-	-	-	23 ^c	12325
4.1	B	4,5	14,2	14,0	-	17,17 ^{a1}	10051 ^{a1}
4.2	E	4,0	13,8	13,5	9,0	21,17	14660
4.3	H	4,0	12,9	14,1	10,5	22,75	15087
4.4	D	4,5	14,2	15,2	9,9	21,50	14618
4.5	B	4,5	12,8	14,4	-	12,55 ^{a2}	-
4.6	B	4,5	13,7	14,5	10,4	20,33	1727

^a Trukket fra mengde liter sugd ut mellom prillestopp og utsugningsstopp, gitt antagelsen om at utsugningen er jevn overtid. Perioden mellom prillestopp og utsugningstopp er for ^{a1} på tre og en halv time, og for ^{a2} på fire og en halv time. ^b Beregnet ut i fra gjennomsnittshastigheten over pipen, og ikke fra støvinnsamlingspunktet. ^c Cirka 23 timer, men eksakt tid er ukjent.

Tabell D - 7: Total luftmengde i prillepipene målt og beregnet i forbindelse med støvinnsamling, fra tabell D - 1 og D - 2 over. Om hastighetsmålinger for alle prillepipene er gjort både før og etter innsamling av støvet vises også et gjennomsnitt av de to hastighetsberegningene.

Luftmengde							
Prøver	Dato	m ³ /h		Nm ³ /h		kg/h	
		Beregnet	Snitt	Beregnet	Snitt	Beregnet	Snitt
3.01	29.11.17	1,0E+06	-	9,5E+05	-	1,3E+06	-
3.3	18.01.18	1,0E+06	-	9,4E+05	-	1,3E+06	-
3.4	21.01.018	9,9E+05	1,0E+06	9,4E+05	9,4E+05	1,3E+06	1,3E+06
	22.01.18	1,0E+06		9,4E+05		1,3E+06	
3.5	22.01.18	1,0E+06	1,0E+06	9,4E+05	9,4E+05	1,3E+06	1,3E+06
	23.01.18	1,0E+06		9,4E+05		1,3E+06	
3.6	25.01.18	1,0E+06	9,9E+05	9,0E+05	9,0E+05	1,3E+06	1,3E+06
	26.01.18	9,8E+05		9,1E+05		1,3E+06	
3.7	30.01.18	1,0E+06	1,0E+06	9,3E+05	9,3E+05	1,3E+06	1,3E+06
	31.01.18	1,0E+06		9,2E+05		1,3E+06	
3.8	31.01.18	1,0E+06	9,9E+05	9,2E+05	8,9E+05	1,3E+06	1,3E+06
	01.02.18	9,5E+05		8,6E+05		1,2E+06	
3.9	07.02.18	9,2E+05	9,2E+05	8,7E+05	8,7E+05	1,2E+06	1,2E+06
	08.02.18	9,1E+05		8,6E+05		1,2E+06	
3.10	08.02.18	9,1E+05	9,2E+05	8,6E+05	8,7E+05	1,2E+06	1,2E+06
	09.02.18	9,4E+05		8,8E+05		1,2E+06	
4.01	22.11.17	9,6E+05	-	8,8E+05	-	1,2E+06	-
4.02	29.11.17	9,5E+05	-	8,4E+05	-	1,2E+06	-
4.1	21.01.18*	7,8E+05	-	7,2E+05	-	1,0E+06	-
4.2	25.01.18*	9,8E+05	-	8,6E+05	-	1,3E+06	-
4.3	30.01.18*	9,6E+05	9,6E+05	8,8E+05	8,6E+05	1,2E+06	1,2E+06
	31.01.18	9,5E+05		8,3E+05		1,2E+06	
4.4	31.01.18	9,5E+05	9,0E+05	8,3E+05	7,9E+05	1,2E+06	1,2E+06
	01.02.18	8,5E+05		7,4E+05		1,1E+06	
4.5	05.02.18	8,5E+05	-	8,2E+05	-	1,1E+06	-
4.6	08.02.18	8,5E+05	8,6E+05	7,9E+05	8,0E+05	1,1E+06	1,1E+06
	09.02.18	8,8E+05		8,0E+05		1,1E+06	

* Grunnet dårlig kommunikasjon ble ikke utført hastighetsmålinger i pipe H. Et gjennomsnitt av senere målinger for pipe H er brukt. Se tabell D - 2.

Tabell D - 8: Beregnet total mengde tørr luft gjennom gassuret (V_x), hastighet på tørrluft gjennom gassuret (V_L), beregnet total mengde støv over alle pipene i mg/Nm^3 (M) og kg/h (S). V_L se ligning 4, V_x se ligning 7, S se ligning 5. For beregning av M ble ligning 6, ganget med 1000 mg/g , benyttet.

Totale mengder støv				
Prøver	Gjennom sondespiss	Gass gjennom uret	Total mengde støv	
	l/min (V_L)	Nm^3 (V_x)	mg/Nm^3 (M)	kg/h (S)
3.01 ^{a c}	12,0	11	9,1	8,7
3.1	20,4	6,9	1,4	-
3.2	16,9	13	10	-
3.3 ^c	21,9	16	8,4	7,9
3.4	13,5	11	4,6	4,3
3.5	13,2	15	5,5	5,1
3.6	12,2	13	10	9,1
3.7	13,1	17	6,4	5,9
3.8	12,9	17	10	9,3
3.9	14,6	16	12	10
3.10	13,5	15	11	9,8
4.01 ^{a c}	11,7	15	6,9	6,0
4.02 ^{a c}	11,3	11	9,5	8,0
4.1 ^{b c d}	14,2	9,1	7,8	5,7
4.2 ^{b c}	13,4	13	6,5	5,7
4.3 ^{b c}	13,1	13	10	8,7
4.4	14,2	13	13	10
4.5 ^c	13,2	-	-	-
4.6	13,4	1,5	41	33

^a Hastighetsberegning gjort ut fra gjennomsnittshastigheten over pipen, og ikke fra støvinnsamlingspunktet.

^b For total hastighetsbestemmelse ble det ikke gjort målinger i pipe H på grunn av dårlig kommunikasjon. Et gjennomsnitt av senere hastighetsmålinger for pipe H er brukt. Se tabell D - 2. ^c Den totale gassmengden gjennom alle prillepipene er kun en måling før eller etter støvinnsamling, og ikke et gjennomsnitt av både før og etter. ^d Mengden gjennom uret er i beregningen trukket fra mengden sugd ut de siste tre og en halv timene (mellom prillestopp og utsugningsstopp), gitt antagelsen om at utsugningen er jevn over tid.

Tabell D - 9 under viser den teoretisk beregnede mengden av støv, og mengden Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd og Pb i støvet, for de prøvene det ble gjennomført hastighetsmålinger i prillepipene i den gitte fabrikken før, og eventuelt etter støvinnsamlingen. Disse mengdeberegningene er det knyttet stor usikkerhet til, grunnet at hastigheten i pipene aldri er jevn gjennom den lange prøve perioden. Beregningene blir dermed bare en svak indikasjon på mengden.

Tabell D - 9: Teoretisk beregnet mengde støv, og mengde av de ulike sporelementene i støvet. Mengden er beregnet ut ifra likning 5 i delkapittel 2.4.2, og dataen i tabell D - 8 og tabell 9. Mengde sporelement per time: $K = S \cdot (E/v)$, S = prøvemengde (kg/h), E = mengde av sporelementet i støvprøven (µg), v = vekt av støvprøven (g). Ved mengder av sporelementene i støvprøvene under kvantifiseringsgrensen (LOQ) er det oppgitt en maksgrense med rød skrift. Maks grensen er beregnet ved å sett inn $E = \text{LOQ}$ i likningen over.

Mengde støv og sporelementer i støvet (Tørrvekt)									
Prøver	Støv	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Hg
	kg/h	mg/h	mg/h	mg/h	mg/h	mg/h	mg/h	mg/h	mg/h
3.01	8,7	105	56	247	4258	<8,3	<8,3	22	<0,4
3.3	7,9	43	20	64	3322	<5,8	<5,8	11	<0,06
3.4	4,3	96	55	31	2827	<8,9	<8,9	13	<0,09
3.5	5,1	37	11	43	7421	<6,2	<6,2	14	<0,06
3.6	9,1	911	291	44	1503	20	<7,2	10	<0,07
3.7	5,9	76	22	34	325	<5,5	<5,5	7,5	<0,05
3.8	9,3	86	27	24	2309	<5,3	<5,3	12	<0,05
3.9	10	186	43	66	8658	7,1	7,8	22	<0,05
3.10	9,8	312	82	90	87051	8,6	28	120	<0,06
4.01	6,0	34	13	21	381	<6,0	<6,0	11	<0,3
4.02	8,0	122	41	65	2683	<7,9	<7,9	11	<0,4
4.1	5,7	32	10	40	321	<8,0	<8,0	9	<0,08
4.2	5,7	45	14	79	335	<6,7	<6,7	<6,7	<0,07
4.3	8,7	453	134	97	1044	10	<6,4	10	<0,06
4.4	10	802	214	86	1590	15	10	12	<0,06
4.6	33	333	143	152	2129	<52	<52	<52	<0,5

Vedlegg E: Prillestøv i mikroskop

Bakgrunn

Den 07.03.18 ble det hentet ut en støvprøve fra FGJ. 3 på et planfilter. Prøven ble samlet opp i løpet av cirka én time. Dette ble gjort for å se på muligheten til å vurdere kornstørrelsen i støvet ved hjelp av mikroskop.

Fremgangsmåte

I fremgangsmåten benyttes samme utstyr som ved prøvetakning, se vedlegg A tabell A - 1, samt noe ekstra utstyr se tabell E - 1 under.

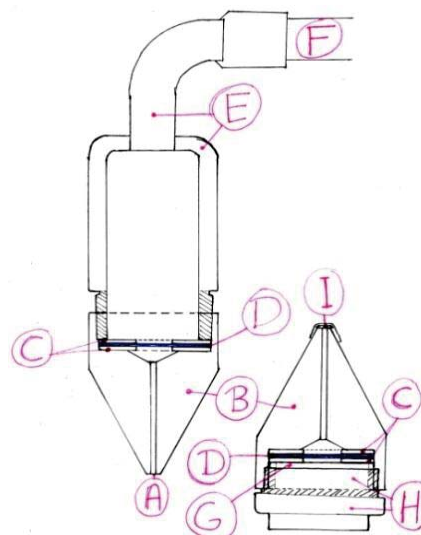
Tabell E - 1: Ekstra utstyr, utover utstyret i tabell A - 1 i vedlegg A , brukt til å samle opp støvprøve og se på den i mikroskop.

Ekstra utstyr		
Utstyr	Spesifikasjoner/Modell	Produsent/Leverandør
Planfilter	FA, 1,0 µm porediameter	Millipore
Filterholder	To flate teflonringer, spesiallaget	Bilfinger
Filterbeskytter	Teflonplate, spesiallaget	Bilfinger
Dysehode kork	Stålskrukork, spesiallaget	Bilfinger
Plastboks 500 ml	PVC	VWR
Konvolutt med silica gel		
Mikroskop	Axio Scope.A1	Zeiss
Målestokk på 1 cm/1 mm	Glassplate	
objektglass		

Planfilteret ble plassert i sondespissen mellom to filterholdere, og det ble skrudd på en kork i sondespissen, slik som vist i figur E. Dette ble gjort i kontrollrommet grunnet at det er mindre støvete der enn i selve fabrikklokalene. Sondespissen ble deretter plassert i en plastpose. Sondespissen med filteret og filterholderen ble tatt ut av plastposen og montert på sonderøret, som vist i figur E. Montering ble gjort etter at hastighetsmålingen i pipen var gjort og gassuret var gjort klart.

Det ble gjort hastighetsmålinger og

støvinnsamling i pipe 6 slik som beskrevet i delkapittel 3.4.3. På grunn av litt for stor dyseåpning



Figur E: Figuren viser sondespiss montert til sonderøret med planfilter, og sondespissen med sondespisskork med planfilter klar for transportering. Figuren viser (A) Gass inn i sondespiss, (B) sondespiss, (C) filterholder, (D) filter, (E) sonderør, (F) gass ut, (G) filterbeskytter, (H) sondespisskork og (I) papir og teip for å hindre kontaminering under frakting. (Hydro Agri Porsgrunn 2001b).

(3,5mm diameter) ble hastigheten på suget lavere (10,9 l/min) enn den beregnede hastigheten (13,2 l/min), og falt til 9 l/min i løpet av prøveoppsamlingsperioden. Prøvene ble stående og samle inn støv fra klokka 14:44 til 15:48.

Ved prøveoppsamlingens slutt ble sonden forsiktig fjernet fra pipen før suget ble slått av. Sondespissen ble heretter håndtert med sondespissen pekende oppover. Sondespissen ble forsiktig skrudd av fra sonderøret slik at filteret og filterholderen fortsatt satt fast inne i sondespissen. Filterbeskytteren ble lagt på og sondespisskorken skrudd forsiktig på. Deretter ble en liten papirbit teipet fast over dyseåpningen for å forhindre forurensing under frakt. Så ble sondespissen, med filteret i, forsiktig plassert i en plastboks sammen med en konvolutt med silica gel. Boksen ble forsiktig båret tilbake til forskningssenteret på Yara. Målingene og informasjonen fra prøveoppsamlingen er vist i tabell E - 2.

Tabell E - 2: Målingene og informasjon fra støvinnsamlingen.

Målingene og informasjon fra støvinnsamlingen		
Vare	19-04-19	
Pipe nummer i FGJ. 3	6	
Liter samlet	630	
	Før eller ved starten av oppsamling	Etter eller på slutten av oppsamlingen
Atmosfærisk trykk	1001 mBar	
Temperatur i pipen	18°C	18°C
Temperatur i ur	21°C	
Gjennomsnittshastighet i pipe 6	20,0 m/s	
Hastighet i målepunkt	20,8 m/s	
Trykk i gassuret	-81 mBar	-125 mBar
Mengde gass gjennom gassuret (beregnet)	10,9 l/min (13,2 l/min)	9 l/min

Sondespissen ble tatt ut av boksen og plassert i eksikkator over natten. Sondespissen ble tatt ut av eksikkatoren og sondespisskorken ble skrudd forsiktig av. Deretter ble filterbeskytteren og filterholderen forsiktig fjernet. Filteret ble så forsiktig flyttet over på et objektglass.

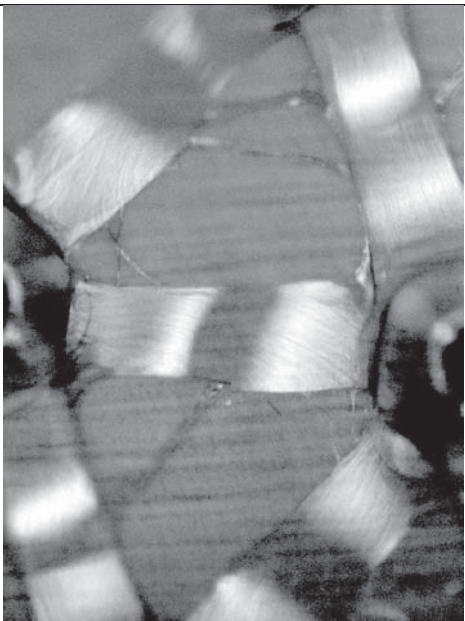
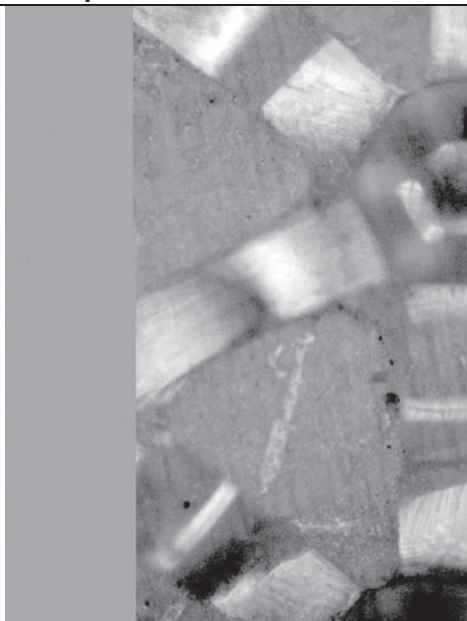
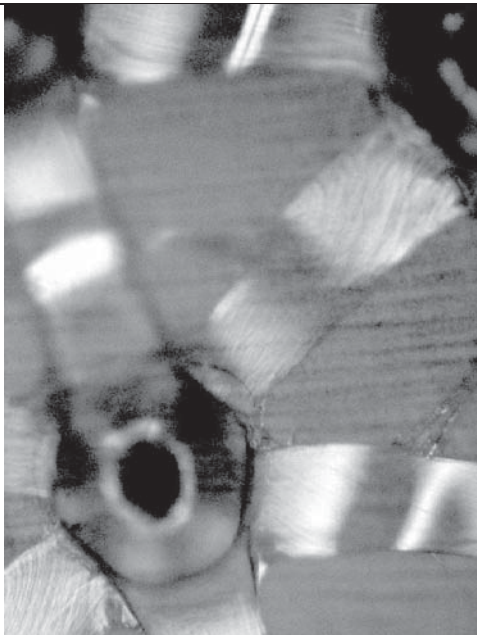
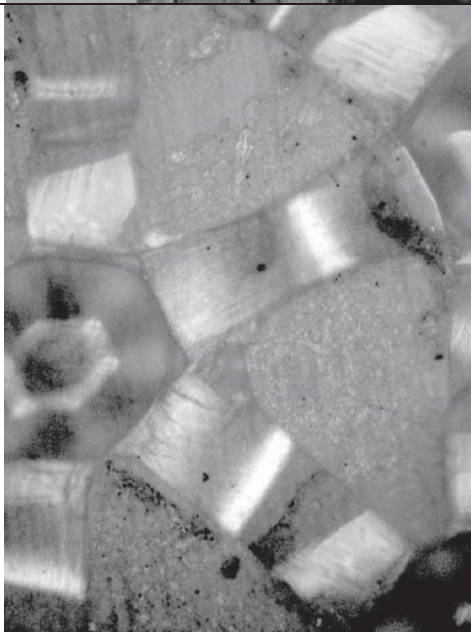
Mikroskopet ble kalibrert mot en målestokk, og 1 mm ble markert. Filter med prøve ble lagt under mikroskopet og det ble tatt to bilder av filteret på ulike steder (se tabell E – 3). Et nytt, ubrukt filter ble så lagt på objektglasset og tatt bilder av (se tabell E – 3). Størrelsen på bildene tatt gjennom mikroskopet tilsvarer omtrent 2,0 mm*2,6 mm. Mikroskopet måtte

fokuseres etter kalibrering. Derfor er distansen markert med 1 mm ikke nøyaktig, og eksakt størrelse på bildene er ikke kjent. Markøren for 1 mm er ikke vist på bildene i tabell E – 3.

Resultater

Ved sammenligning av bidet tatt fra det brukte og det ubrukte filteret (tabell E - 3) er det tydelig at det har samlet seg mange små, lyse partikler på det brukte filteret.

Tabell E - 3: Bildene av filter tatt gjennom mikroskop. Filteret med støvprøve på vises i kolonnen til høyre. Bilder tatt av et annet rent filter vises i kolonnen til venstre.

Bilder fra mikroskop	
Et rent filter	Filter med prøve
	
	

Vedlegg F: Data til PLSR analyse

Innhenting av data fra Baze.

Mikser og Sentrifuge

I fabrikkene er det to ulike mikserne og sentrifuger i hver fabrikk. Kun en av mikserne er i bruk av gangen, men begge er loggført i Baze. For å bestemme hvilken av de to mikserne og sentrifugene som er i bruk antas at den mikseren med høyest temperatur ble brukt til prilling og den sentrifugen med høyeste rpm ble brukt for prilling. Unntak er tidsperiodene rundt pausene. Rundt pausene ble det ofte gjort et bytte av sentrifuge og mikser som ble brukt. Etter pausene hadde ikke alltid hastigheten eller temperaturen i den tidligere brukte sentrifugen eller mikseren sunket nok til ikke å være høyere enn den nyoppstartede mikseren og sentrifugen. Eventuelt at det ble kjørt en rask vask på sentrifugen, og at hastigheten derfor ble holdt høy en kortere periode. Etter pausen ble det derfor alltid sett på hvilke av sentrifugene og mikserne som ikke falt i hastighet eller temperatur over tid. Dataene fra denne sentrifugen og mikseren ble brukt.

Temperatur og NP-lut

For hver av mikserne var det tre målepunkter for temperaturen. Det ble sett grovt over om en av målerne gav uteliggere, spesielt rundt og under pausene hvor temperaturene endret seg. Ingen store uteliggere ble funnet. Det ble derfor benyttet et gjennomsnitt av de tre målingene. Ved målingene av NP-lut til inndamping i FGJ. 3 kom luten fra to forskjellige inndampere og hadde dermed to målepunkter. En sum av disse to målepunktene for NP-lut ble brukt for å beregne gjennomsnittet for hver prøve.

Tidsperiode og pauser

For prøvene hentet ut i 2017 er det litt usikkerhet rundt akkurat når støvprøvene ble hentet ut. Vi vet imidlertid at prøvetakningene ble startet mellom 9-10 på morgenen og hentet inn igjen mellom 8-9 neste morgen. Derfor ble Baze-dataen hentet ut fra klokka 10:00 og fram til klokka 08:00 dagen etter. Dette er for å unngå at gjennomsnittet lar seg påvirke av data som ikke er relevant for støvprøvene. Timen som mistes i måledata bør ikke påvirke gjennomsnittet betraktelig om prosessen har vært noenlunde stabil.

Skiftrapportene ble brukt til å bestemme cirka når det var pauser i prillingen. Data om mengder salter tilsatt i mikseren i tonn per timer (T/h) (MOP og/eller SOP) ble også hentet

inn fra Baze. Når saltmengden falt til null, miksertemperaturen falt, og/eller sentrifugehastigheten endret seg drastisk ble det antatt at det var pauser. For mesteparten av prøvene i FGJ. 4 viste saltmengden null hele tiden. I disse periodene ble miksertemperaturen og sentrifugehastigheten brukt til å bestemme når det var pauser. Før eller på starten av pauser steg gjerne temperaturen i mikseren drastisk med 30 til 70 grader mellom to av loggepunktene. Det er tre minutter mellom loggepunktene. Punktet med plutselig temperaturøkning ble medberegnet i pausene. På eller mot slutten av pausene steg gjerne temperaturen i mikseren igjen. Det var ønsket at temperaturen skulle være noenlunde stabil før pausen ble regnet som over. Derfor ble ikke pausen regnet som over før det var maksimum ti grader i forskjell mellom to etterfølgende loggepunkter. For sentrifugehastigheten ble det sett på om det var en drastisk endring i hastigheten på sentrifugen for å se om dette skulle beregnes i pausen. Det ble sett på om hastigheten i sentrifugen var noenlunde stabil igjen for at pausen skulle regnes som ferdig. Som regel var det temperaturen som ble den avgjørende faktoren på når pausene startet og sluttet. Beregnede gjennomsnittsverdier av faktorer fra Baze vises i tabell F – 4 og tidsperioden gjennomsnittene er beregnet fra vises i tabell F – 1.

Tabell F - 1: Perioder det ble hentet inn data fra loggesystemet Baze, og loggførte fabrikkstopp fra skiftrapportene. Antatte pauser ble slettet fra Baze-dataene. Første og siste logepunktet i innhentningsperiodene og de slettede pausene fra Baze er vist i tabellen. De loggførte fabrikkstansene ble brukt til å finne cirka når pausen, som skulle fjernes fra Baze-dataene, var. Gjennomsnittene beregnet fra dataene fra Baze for hver prøve er å finne i tabell F - 4.

Baze				
Prøver	Dato	Periode	Pauser i skiftlogg	Slettede pauser i Baze
3.01	29.11.2017- 30.11.2017	10:00-08:00	10:50-11:10 19:20-19:50 04:00-04:23	10:48-11:15 19:18-19:54 04:03-04:27
3.1	11.01.2018	08:45-15:39	09:17-09:26	09:18-09:27
3.2	15.01.2018- 16.01.2018	16:45-10:45	20:56-21:06 00:55-01:10 10:05-10:35	20:57-21:06 00:57-01:09 10:06-10:36
3.3	17.01.2018- 18.01.2018	12:03-05:03	16:53-17:15 03:05-03:30	16:54-17:15 01:00-01:09
3.4	21.01.2018- 22.01.2018	16:30-12:30	17:30-17:50 23:40-23:55 11:15-11:30	17:33-17:48 23:45-23:57 11:15-11:30
3.5	22.01.2018- 23.01.2018	13:03-10:03	18:35-20:05	18:36-20:09

Tabell F - 1: Fortsettelse av tabell F - 1, på forrige side.

Baze				
Prøver	Dato	Periode	Pauser i skiftlogg	Pauser i Baze
3.6	25.01.2018- 26.01.2018	13:45-10:45	17:25-17:35 19:00-19:55 21:00-21:30 02:20-02:40	17:30-17:42 19:06-19:57 21:03-21:30 02:24-02:45
3.7	30.01.2018- 31.01.2018	13:39-12:09	22:37-23:05 02:05-02:20 09:45-09:55	Ingen pause funnet 01:57-02:21 09:42-09:54
3.8	31.01.2018- 01.02.2018	13:03-11:03	17:30-20:15 01:23-01:32 05:45-05:55	17:30-20:15 01:24-01:33 05:45-05:51
3.9	07.02.2018- 08.02.2018	14:45-10:45	18:15-19:00 02:05-02:15	18:15-19:00 02:09-02:18
3.10	08.02.2018- 09.02.2018	11:00-09:12	11:20-11:30 18:04-18:14 01:20-01:32	11:24-11:30 18:06-18:18 01:21-01:36
4.01	22.11.2017- 23.11.2017	10:00-07:06	17:00-17:10 01:03-01:10	17:03-17:12 01:06-01:15 07:09→
4.02	29.11.2017- 30.11.2017	10:00-08:00	11:20-11:27 19:34-19:41 22:22-22:29 01:25-01:32	11:21-11:30 19:33-19:45 22:21-22:30 01:27-01:36
4.1	21.01.2018- 22.01.2018	15:06-08:12	17:02-17:07 01:00-01:08 08:15-14:00	17:03-17:09 01:00-01:12 08:15→
4.3	30.01.2018- 31.01.2018	15:00-13:45	18:00-18:15 01:15-01:20 10:25-10:42	18:00-18:18 01:15-01:24 10:24-10:45
4.4	31.01.2018- 01.02.2018	14:48-12:18	17:34-17:47 19:26-19:40 01:00-01:08 04:11-04:17	17:36-17:51 19:27-19:42 00:57-01:09 04:12-04:18
4.5	05.02.2018- 06.02.2018	17:57-06:30	20:00-20:10 23:47-00:05 01:25-01:52 06:00-13:28	20:03-20:12 23:45-00:06 01:24-01:51 06:33→
4.6	08.02.2018- 09.02.2018	11:54-08:15	19:00-19:12 02:40-02:55	19:03-19:42* 02:42-03:00

*I løpet av denne perioden var det mye variasjon i temperatur og sentrifugehastighet. Dette skyldes antagelig flere kortere fabrikkstanser. Hele perioden ble fjernet for at den ikke skulle forstyrre gjennomsnittet.

Data til PLSR analyse

Tabell F - 2: De kategoriske variablene brukt ved Jack-knife PLSR, med hele prøveutvalget (n=19). Kun de binære variablene ble brukt i Jack-knife PLSR.

Kategoriske variabler (n=19)												
Prøvenavn	Fabrikk	Varetype*	A	B	E	F	H	I	Sentrifuge	410	Tynn	Tykk
3.01	1	A	1	0	0	0	0	0	Tynn	0	1	0
3.1	1	A	1	0	0	0	0	0	Tynn	0	1	0
3.2	1	B	0	1	0	0	0	0	Tynn	0	1	0
3.3	1	C	0	0	0	0	0	0	Tykk	0	0	1
3.4	1	B	0	1	0	0	0	0	Tynn	0	1	0
3.5	1	B	0	1	0	0	0	0	Tynn	0	1	0
3.6	1	D	0	0	0	0	0	0	Tynn	0	1	0
3.7	1	E	0	0	1	0	0	0	Tykk	0	0	1
3.8	1	E	0	0	1	0	0	0	Tykk	0	0	1
3.9	1	B	0	1	0	0	0	0	Tynn	0	1	0
3.10	1	B	0	1	0	0	0	0	Tynn	0	1	0
4.01	0	F	0	0	0	1	0	0	410	1	0	0
4.02	0	G	0	0	0	0	0	0	410	1	0	0
4.1	0	F	0	0	0	1	0	0	410	1	0	0
4.2	0	F	0	0	0	1	0	0	410	1	0	0
4.3	0	H	0	0	0	0	1	0	411	0	0	0
4.4	0	H	0	0	0	0	1	0	411	0	0	0
4.5	0	I	0	0	0	0	0	1	410	1	0	0
4.6	0	I	0	0	0	0	0	1	410	1	0	0

* Varetype er anonymisert. For mer informasjon kontakt Yara.

Tabell F - 3: De kategoriske variablene og mengde støv (mg/Nm³) brukt ved Jack-knife PLSR, med det begrensede prøveutvalget (n=13). Kun de binære variablene og støvmengde ble brukt i Jack-knife PLSR

Kategoriske variabler og støvmengde (n=13)											
Prøvenavn	mg/Nm ³	Fabrikk	Varetype*	B	E	F	H	Sentrifuge	410	Tynn	Tykk
3.2	10	1	B	1	0	0	0	Tynn	0	1	0
3.3	8,4	1	C	0	0	0	0	Tykk	0	0	1
3.5	5,5	1	B	1	0	0	0	Tynn	0	1	0
3.6	10	1	D	0	0	0	0	Tynn	0	1	0
3.7	6,4	1	E	0	1	0	0	Tykk	0	0	1
3.8	10	1	E	0	1	0	0	Tykk	0	0	1
3.9	12	1	B	1	0	0	0	Tynn	0	1	0
3.10	11	1	B	1	0	0	0	Tynn	0	1	0
4.1	7,8	0	F	0	0	1	0	410	1	0	0
4.2	6,5	0	F	0	0	1	0	410	1	0	0
4.3	10	0	H	0	0	0	1	411	0	0	0
4.4	13	0	H	0	0	0	1	411	0	0	0
4.6	41	0	I	0	0	0	0	410	1	0	0

* Varetype er anonymisert. For mer informasjon kontakt Yara.

Tabell F - 4: Faktorer hentet fra fabrikkdataark, skiftanalyser, Baze og målt. Faktorene ble brukt ved Jack-knife PLSR, med det begrensede prøveutvalget (n=13) og hele prøveutvalget (n=19). De blå radene viser prøvene fjernet ved det begrensede prøveutvalget. Kiseritt (Ki), ammonium-nitrogen (NH₄) og nitrat-nitrogen (NO₃), Returvare (Ret), Temperatur (T), NP-lut-mengde (NP). Sentrifugehastighet (rpm)

Faktorer												
Prøver	P (µg/g)	Fabrikkdataark % (w/w)			Skiftanalyser % (w/w)				Baze			
		Ki	N		K	Cl	S	H ₂ O	NP (m ³ /h)	Ret %*	T %*	rpm %*
			NH ₄	NO ₃								
3.01	3,3	40	10,6	9,4	8,34	2,79	4,08	0,37	75,0	44,2	30,0	1,67
3.1	3,1	40	10,6	9,4	8,05	2,81	3,36	0,27	64,9	52	33,3	3,33
3.2	1,7	49	9,6	9,1	14,98	12,40	2,09	0,35	60,0	49,4	6,67	8,33
3.3	3,3	0	11,0	10,0	11,39	0,53	5,00	0,38	65,9	30,6	63,3	7,67
3.4	1,8	49	9,6	9,1	15,60	11,66	1,90	0,33	60,3	37,4	10,0	13,3
3.5	1,7	49	9,6	9,1	15,57	11,85	1,77	0,30	71,7	42,4	16,7	13,3
3.6	3,0	0	11,0	10,0	12,51	10,67	0,00	0,32	71,4	52,2	20,0	8,00
3.7	2,6	0	12,9	12,1	4,23	4,03	2,11	0,36	81,5	54,4	36,7	3,00
3.8	2,2	49	12,9	12,1	4,58	4,09	1,94	0,35	76,9	49,2	43,3	2,00
3.9	1,7	49	9,6	9,1	15,53	11,48	2,05	0,36	70,6	33,4	23,3	10,0
3.10	1,8	49	9,6	9,1	14,13	10,25	1,95	0,40	70,7	37,4	20,0	7,33
4.01	7,4	0	8,5	6,5	12,96	0,65	5,32	0,35	69,1	29,8	80,0	48,0
4.02	6,7	0	8,0	6,0	17,05	16,73	0,00	0,41	95,1	58	50,0	62,0
4.1	6,8	0	8,5	6,5	12,97	0,40	5,32	0,38	79,0	34	80,0	47,0
4.2	6,6	0	8,5	6,5	12,93	0,49	5,30	0,35	99,7	42,6	83,3	57,7
4.3	7,5	0	9,5	6,5	13,02	12,47	0,00	0,40	103,8	88,2	36,7	68,7
4.4	6,8	0	9,5	6,5	13,35	12,41	0,00	0,48	104,8	85,2	33,3	64,7
4.5	5,2	100	7,0	5,0	15,55	0,67	7,88	0,43	72,3	16,4	83,3	60,0
4.6	5,3	100	7,0	5,0	15,29	0,60	8,08	0,40	84,7	20,4	86,7	64,0

* Mengden returvare, temperatur og sentrifugehastighet er anonymisert grunnet konfidensialitet (bedriftsinternt). Anonymiseringen er gjort ved å sette en ukjent skala for hver av de tre variablene og presentere variabelens prosentandel av denne skalaen. For mer informasjon kontakt Yara.

Tabell F - 5: Forholdstallet (likning 10) som er y-variabelen i Jack-knife PLSR for de ulike sporelementene Cr, Ni, Zn og Pb. Den målte konsentrasjonen ($\mu\text{g/g}$) av disse sporelementene i prilleprøvene. Disse verdiene ble brukt i Jack-knife PLSR med det begrensede prøveutvalget ($n=13$) og hele prøveutvalget ($n=19$). De blå radene viser prøvene fjernet i det begrensede prøveutvalget. Forholdstallene i rød skrift viser de prøvene hvor mengden av de gitte sporelementene i støvet er under kvantifiseringsgrensen (LOQ). I disse tilfellene er $0,5 \cdot \text{LOQ}$ satt inn for mengden av sporelementene i likning 10.

Prøvenavn	Cr		Ni		Zn		Pb	
	E/P	$\mu\text{g/g}$	E/P	$\mu\text{g/g}$	E/P	$\mu\text{g/g}$	E/P	$\mu\text{g/g}$
3.01	2,3	17	7	3	52	29	8,1	1,0
3.1	3,0	21	7,1	3,2	36	27	14	1,0
3.2	2,5	7,2	3,2	1,6	22	1100	15	2,0
3.3	3,1	7,2	5,4	1,9	93	18	6,4	0,9
3.4	3,6	10	9,5	2,1	1,2	910	3,0	1,7
3.5	2,0	11	3,3	2,1	5	850	4,9	1,7
3.6	26	11	36	2,5	13	34	2,9	1,1
3.7	7,6	12	10	2,6	19	21	9,8	0,9
3.8	2,0	15	3,1	2,9	24	32	5,7	0,7
3.9	1,7	11	1,8	2,2	0,68	1200	0,88	2,4
3.10	3,6	11	5,1	2,0	7,8	1400	6,3	2,4
4.01	2,7	39	7	6	20	59	19	1,8
4.02	9,6	30	20	5	131	48	9,7	2,6
4.1	2,1	23	3,5	4,3	12	38	7,2	1,9
4.2	2,6	22	4,2	4,2	13	33	2,8	1,5
4.3	10	27	15	5,5	12	54	2,7	2,4
4.4	8,9	28	14	4,7	12	43	1,5	2,5
4.5	7,8	21	9,6	4,6	10	140	3,7	2,3
4.6	3,1	26	6,8	5,2	2,5	210	3,3	1,9

Vedlegg G: PLSR analyser

Tabell G – 1 viser en oversikt over de fire PLSR modellene som ble laget for oppkonsentreringen av sporelementene Cr, Ni, Pb og Zn i støvet relativt til P. Det ble laget to modeller med alle prøvene (n=19), og to for det begrensede prøveutvalget (n=13) hvor de mest usikre prøvene (se delkapittel 5.7.1) ble fjernet.

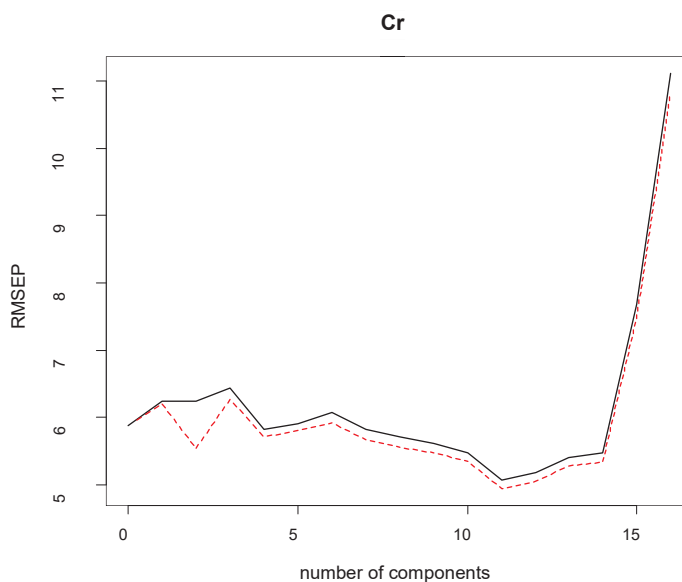
Jack-knife PLSR ble gjort i R Commander. R Commander transformerte alle forklaringsfaktorene slik at standardavviket for hver variabel var lik én. R Commander bruker kryssvalidering.

Tabell G - 1: Oversikt over forklaringsfaktorene i de fire ulike modellene som det ble gjort PLSR for de ulike sporelementene. Disse fire modellene ble kjørt for å se på sammenheng mellom oppkonsentreringen av sporelementene Cr, Ni, Pb og Zn i prillestøvet relativt til P og de ulike forklaringsfaktorene. Forklaringsfaktorene som er ulike mellom de ulike modellene er markert i rødt.

Antall prøver	Full-/Redusertmodell	Forklaringsfaktorer
19	Fullmodell (+)	Varetype, fabrikk, sentrifugetype, kiseritt, returvare, temperatur, NP-lut, sentrifugehastighet (rpm), og prillenes innhold av NO ₃ -N, NH ₄ -N, K, Cl, S, vann og konsentrasjonen av det gitte sporelementet og P.
	Redusertmodell (-)	Fabrikk, sentrifugetype, kiseritt, returvare, temperatur, NP-lut, sentrifugehastighet (rpm), og prillenes innhold av NO ₃ -N, NH ₄ -N, K, Cl, S, vann
13	Fullmodell (+)	Mengde støv per normal kubikkmeter luft gjennom gassuret (mg/Nm ³), varetype, fabrikk, sentrifugetype, kiseritt, returvare, temperatur, NP-lut, sentrifugehastighet (rpm), og prillenes innhold av NO ₃ -N, NH ₄ -N, K, Cl, S, vann og konsentrasjonen av det gitte sporelementet og P.
	Redusertmodell (-)	Mengde støv per normal kubikkmeter luft gjennom gassuret (mg/Nm ³), fabrikk, sentrifugetype, kiseritt, returvare, temperatur, NP-lut, sentrifugehastighet (rpm), og prillenes innhold av NO ₃ -N, NH ₄ -N, K, Cl, S, vann

Tabell G - 2: Tabellført R Commander utskrift. Viser RMSE *leave-one-out* kryssvalidering og RMSE tilpasset for PLSR modellen per prinsipalkomponent tatt med.

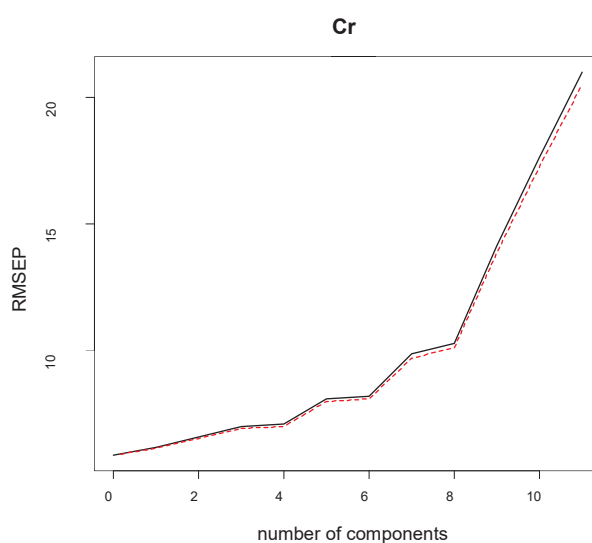
RMSEP (Cr, n=19, +)		
	CV	adj CV
Intercept	5,88	5,88
1 comps	6,25	6,20
2 comps	6,24	5,55
3 comps	6,44	6,27
4 comps	5,82	5,71
5 comps	5,90	5,81
6 comps	6,07	5,92
7 comps	5,82	5,67
8 comps	5,71	5,56
9 comps	5,62	5,48
10 comps	5,48	5,34
11 comps	5,07	4,95
12 comps	5,18	5,06
13 comps	5,41	5,28
14 comps	5,481	5,342
15 comps	7,676	7,478
16 comps	11,11	10,82



Figur G - 1: RMSE plott for RMSEP og RMSEP innstilt (rødt) fra tabell G - 2.

Tabell G - 3: Tabellført R Commander utskrift. Viser RMSE *leave-one-out* kryssvalidering og RMSE tilpasset for PLSR modellen per prinsipalkomponent tatt med.

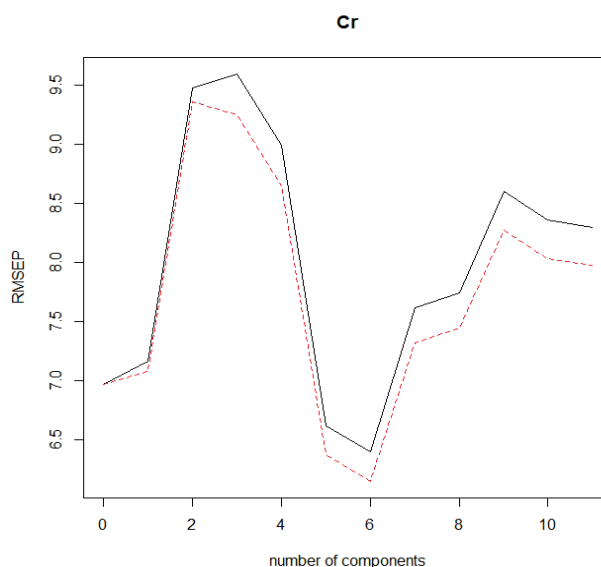
RMSEP (Cr, n=19, -)		
	CV	adj CV
Intercept	5,88	5,88
1 comps	6,193	6,155
2 comps	6,581	6,543
3 comps	6,999	6,94
4 comps	7,091	6,989
5 comps	8,112	7,997
6 comps	8,187	8,103
7 comps	9,872	9,699
8 comps	10,3	10,13
9 comps	14,16	13,88
10 comps	17,64	17,25
11 comps	20,99	20,5



Figur G - 2: RMSE plott for RMSEP og RMSEP innstilt (rødt) fra tabell G - 3.

Tabell G - 4: Tabellført R Commander utskrift. Viser RMSE *leave-one-out* kryssvalidering og RMSE tilpasset for PLSR modellen per prinsipalkomponent tatt med.

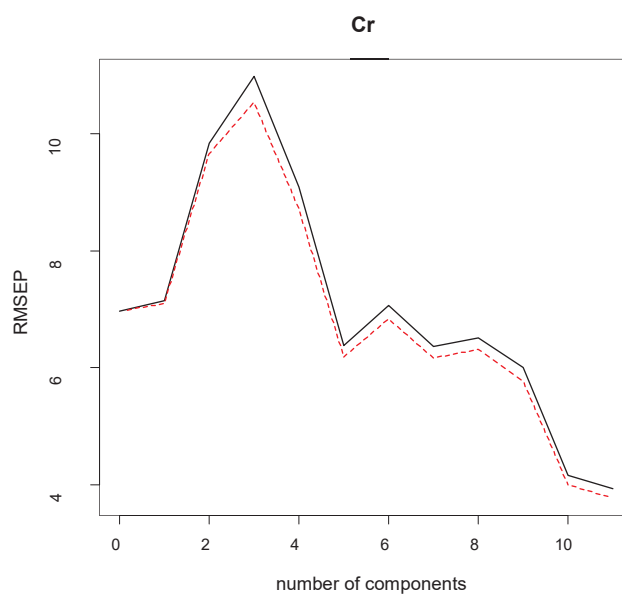
RMSEP (Cr, n=13, +)		
	CV	adj CV
Intercept	6,972	6,972
1 comps	7,166	7,08
2 comps	9,474	9,36
3 comps	9,593	9,249
4 comps	8,993	8,645
5 comps	6,615	6,379
6 comps	6,397	6,15
7 comps	7,619	7,322
8 comps	7,743	7,446
9 comps	8,602	8,269
10 comps	8,357	8,029
11 comps	8,298	7,972



Figur G - 3: RMSE plott for RMSEP og RMSEP innstilt (rødt) fra tabell G - 4.

Tabell G - 5: Tabellført R Commander utskrift. Viser RMSE *leave-one-out* kryssvalidering, RMSE tilpasset og andelen av variansen i forklaringsvariablene og effektvariabelen (Cr) per prinsipalkomponent med i PLSR modellen.

Varians og feil (n=13, -)				
	RMSEP		Var explained	
	CV	adj CV	X	Cr
Intercept	6,972	6,972		
1 comps	7,145	7,096	32,18	25,32
2 comps	9,833	9,65	66,09	33,93
3 comps	10,98	10,53	70,05	82,94
4 comps	9,078	8,718	78,09	88,44
5 comps	6,387	6,178	91,02	90,2
6 comps	7,058	6,842	98,65	90,95
7 comps	6,37	6,166	99,33	94,62
8 comps	6,513	6,309	99,76	96,01
9 comps	6,005	5,777	99,84	99,32
10 comps	4,17	4,008	99,99	99,92
11 comps	3,93	3,776	100	100



Figur G - 4: RMSE plott for RMSEP og RMSEP innstilt (rødt) fra tabell G - 5.

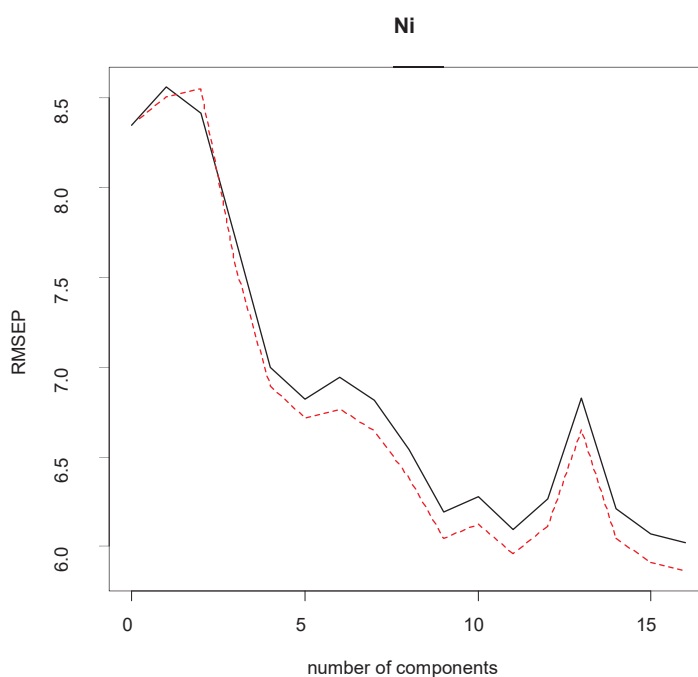
Tabell G - 6: Tabellført R Commander utskrift. Resultatet fra Jack-knife PLSR analyse. Estimert effekt av forklaringsparameteren (Estimate), standardfeil (Std. Error), frihetsgrader (Df), t-verdi (t-value) og estimert p-verdi (Pr(>|t|)). Resultater for forklaringsvariabler med en estimert p-verdi under 0,1 er markert i blått.

Jack Response 10 comps (Cr, n=13, -)					
	Estimate	Std. Error	Df	t-value	Pr(> t)
Cl	-17,62631	14,24793	12	-1,2371	0,23971
Fabrikk	3,47972	12,56458	12	0,2769	0,78653
H ₂ O	-3,99392	2,77042	12	-1,4416	0,17499
K	0,67376	10,09417	12	0,0667	0,94788
Kiseritt	-6,70184	3,66166	12	-1,8303	0,09214
NP-lut	1,29287	2,52692	12	0,5116	0,61819
mg/Nm ³	11,42947	10,16298	12	1,1246	0,28274
NH ₄ -N	-9,32978	7,61266	12	-1,2256	0,24387
NO ₃ -N	-5,57883	8,83171	12	-0,6317	0,53944
S	-18,36065	10,97521	12	-1,6729	0,12019
rpm	-9,88581	14,39892	12	-0,6866	0,50541
Temperatur	-3,71712	9,75603	12	-0,3810	0,70986
Returvare	4,70168	5,76615	12	0,8154	0,43073

Ni

Tabell G - 7: Tabellført R Commander utskrift. Viser RMSE *leave-one-out* kryssvalidering, RMSE tilpasset og andelen av variansen i forklaringsvariablene og effektvariabelen (Ni) per prinsipalkomponent med i PLSR modellen.

Varians og feil (Ni, n=19, +)				
	RMSEP		Var explained	
	CV	adj CV	X	Ni
Intercept	8,35	8,35		
1 comps	8,564	8,511	20,79	30,15
2 comps	8,416	8,552	52,88	43,6
3 comps	7,714	7,563	61,91	81,14
4 comps	7,001	6,896	75,6	85,49
5 comps	6,82	6,716	84,4	89,76
6 comps	6,942	6,768	86,92	96,18
7 comps	6,814	6,645	92,98	96,86
8 comps	6,541	6,379	97,04	97,27
9 comps	6,192	6,043	98,52	97,38
10 comps	6,277	6,122	98,81	97,99
11 comps	6,092	5,958	99,56	98,29
12 comps	6,264	6,112	99,79	99,08
13 comps	6,828	6,653	99,92	99,55
14 comps	6,21	6,045	99,96	99,9
15 comps	6,07	5,911	99,99	99,92
16 comps	6,023	5,862	99,99	99,98



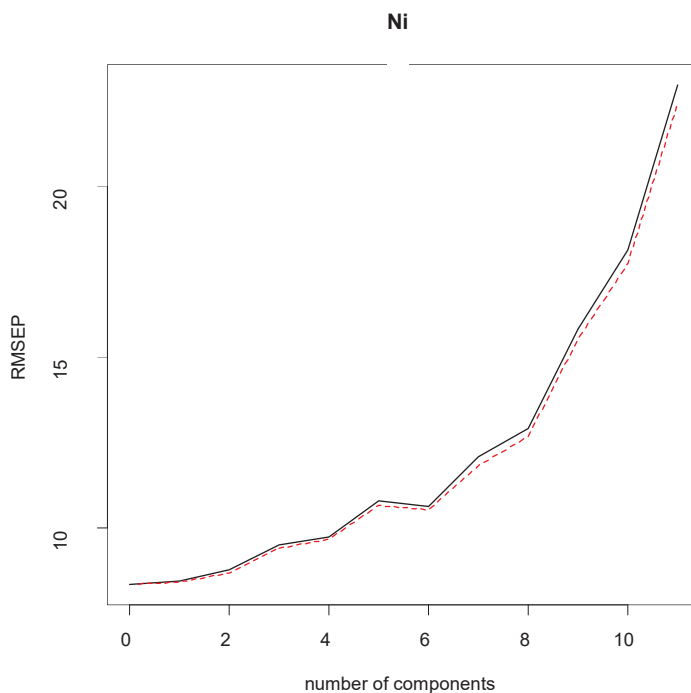
Figur G - 5: RMSE plott for RMSEP og RMSEP innstilt (rødt) fra tabell G - 7.

Tabell G - 8: Tabellført R Commander utskrift. Resultatet fra Jack-knife PLSR analyse. Estimert effekt av forklaringsparameteren (Estimate), standardfeil (Std. Error), frihetsgrader (Df), t-verdi (t-value) og estimert p-verdi ($\Pr(>|t|)$). Resultater for forklaringsvariabler med en estimert p-verdi under 0,1 er markert i blått.

Jack Response 9 comps (Ni, n=19, +)					
	Estimate	Std. Error	Df	t-value	$\Pr(> t)$
Cl	0,782623	1,881673	18	0,4159	0,68239
Ni	0,440653	1,787303	18	0,2465	0,80805
Fabrikk	0,665696	1,493921	18	0,4456	0,6612
H ₂ O	0,184674	0,9319	18	0,1982	0,84513
K	0,054595	1,155978	18	0,0472	0,96285
Kiseritt	-4,644663	2,149641	18	-2,1607	0,04445
NP-lut	-0,985075	1,71644	18	-0,5739	0,57313
NH ₄ -N	2,145101	3,060142	18	0,701	0,49228
NO ₃ -N	1,216464	1,920516	18	0,6334	0,53444
P	0,704704	1,156681	18	0,6092	0,54997
S	-4,129971	3,381304	18	-1,2214	0,23769
Rpm	-0,067904	4,310508	18	-0,0158	0,9876
Temperatur	-1,906698	3,552741	18	-0,5367	0,59806
Returvare	-0,817859	3,693647	18	-0,2214	0,82726
Tykk	-4,438366	4,207982	18	-1,0547	0,30549
Tynn	3,943647	3,912218	18	1,008	0,3268
I	5,708322	2,871104	18	1,9882	0,06222
F	-2,140675	2,610255	18	-0,8201	0,42289
H	-2,015774	1,43158	18	-1,4081	0,17615
B	-9,099204	8,012998	18	-1,1356	0,27104
A	-4,834923	5,755792	18	-0,84	0,41192
E	-1,255505	3,052483	18	-0,4113	0,6857
410	0,623782	1,367179	18	0,4563	0,65366

Tabell G - 9: Tabellført R Commander utskrift. Viser RMSE *leave-one-out* kryssvalidering og RMSE tilpasset for PLSR modellen per prinsipalkomponent tatt med.

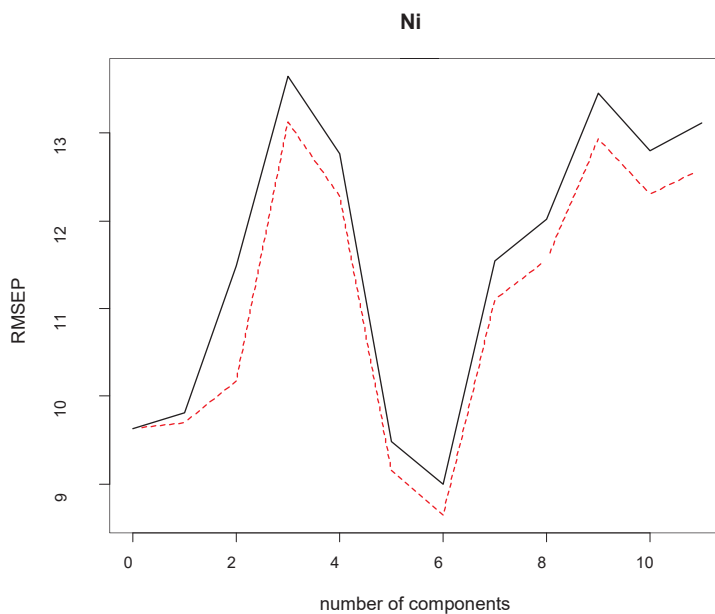
RMSEP (Ni, n=19, -)		
	CV	adj CV
Intercept	8,35	8,35
1 comps	8,454	8,403
2 comps	8,773	8,669
3 comps	9,501	9,421
4 comps	9,731	9,658
5 comps	10,81	10,68
6 comps	10,65	10,55
7 comps	12,09	11,82
8 comps	12,93	12,68
9 comps	15,83	15,52
10 comps	18,15	17,77
11 comps	23	22,47



Figur G - 6: RMSE plott for RMSEP og RMSEP innstilt (rødt) fra tabell G - 9.

Tabell G - 10: Tabellført R Commander utskrift. Viser RMSE *leave-one-out* kryssvalidering og RMSE tilpasset for PLSR modellen per prinsipalkomponent tatt med.

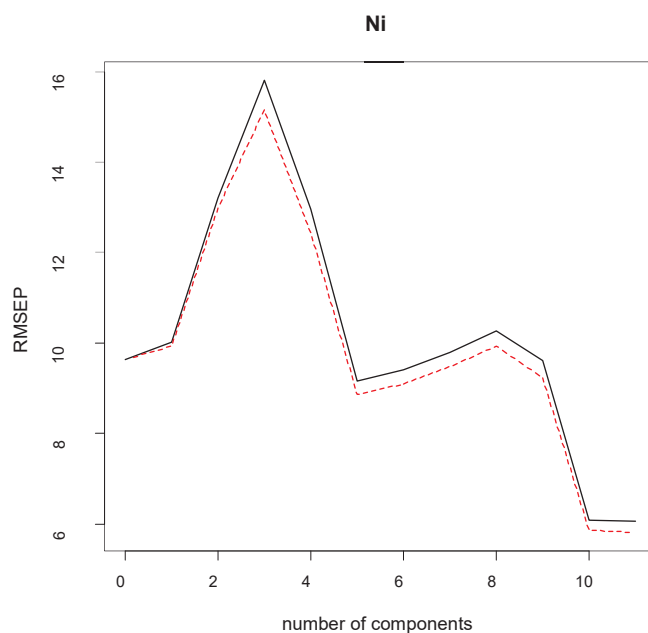
Varians og feil (Ni, n=13, +)				
	RMSEP		Var explained	
	CV	adj CV	X	Ni
Intercept	9,632	9,632		
1 comps	9,81	9,699	20,76	33,07
2 comps	11,49	10,17	24,49	90,34
3 comps	13,65	13,12	62,13	92,85
4 comps	12,76	12,27	74,18	95,21
5 comps	9,483	9,153	91,61	96,22
6 comps	8,994	8,649	95,95	98,62
7 comps	11,54	11,1	98,86	98,83
8 comps	12,01	11,55	99,53	99,17
9 comps	13,45	12,93	99,72	99,59
10 comps	12,8	12,3	99,84	99,92
11 comps	13,12	12,6	99,87	100



Figur G - 7: RMSE plott for RMSEP og RMSEP innstilt (rødt) fra tabell G - 10.

Tabell G - 11: Tabellført R Commander utskrift. Viser RMSE *leave-one-out* kryssvalidering, RMSE tilpasset og andelen av variansen i forklaringsvariablene og effektvariabelen (Ni) per prinsipalkomponent med i PLSR modellen.

Varians og feil (Ni, n=13, -)				
	RMSEP		Var explained	
	CV	adj CV	X	Ni
Intercept	9,632	9,632		
1 comps	10,01	9,929	28,99	24,32
2 comps	13,22	12,98	64,54	34,21
3 comps	15,81	15,16	69,94	83,34
4 comps	12,96	12,43	77,48	88,66
5 comps	9,163	8,869	90,91	90,16
6 comps	9,411	9,095	96,61	91,48
7 comps	9,785	9,465	99,34	93,86
8 comps	10,267	9,935	99,76	95,42
9 comps	9,611	9,233	99,83	99,5
10 comps	6,084	5,852	99,99	99,8
11 comps	6,048	5,813	100	99,97



Figur G - 8: RMSE plott for RMSEP og RMSEP innstilt (rødt) fra tabell G - 11.

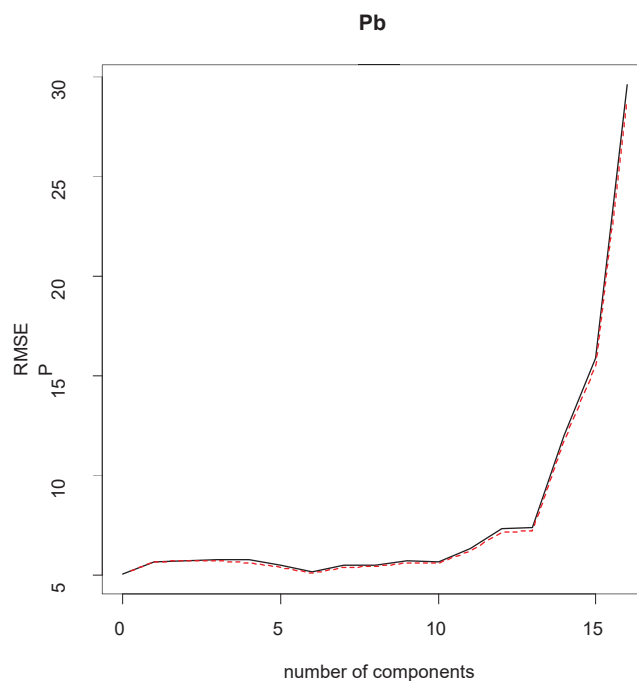
Tabell G - 12: Tabellført R Commander utskrift. Resultatet fra Jack-knife PLSR analyse. Estimert effekt av forklaringsparameteren (Estimate), standardfeil (Std. Error), frihetsgrader (Df), t-verdi (t-value) og estimert p-verdi (Pr(>|t|)). Resultater for forklaringsvariabler med en estimert p-verdi under 0,1 er markert i blått.

Jack Response 10 comps (Ni, n=13, -)					
	Estimate	Std. Error	Df	t-value	Pr(> t)
Cl	-27,0481	23,1317	12	-1,1693	0,26498
Fabrikk	5,9364	19,5705	12	0,3033	0,76683
H ₂ O	-5,3914	3,7898	12	-1,4226	0,18032
K	2,3554	14,6679	12	0,1606	0,87509
Kiseritt	-8,4696	4,2722	12	-1,9825	0,07079
NP-lut	1,6785	3,3088	12	0,5073	0,62116
mg/Nm ³	15,9917	14,5517	12	1,099	0,29335
NH ₄ -N	-11,9726	12,687	12	-0,9437	0,36394
NO ₃ -N	-8,6143	14,378	12	-0,5991	0,56023
S	-26,5765	15,2076	12	-1,7476	0,10605
rpm	-12,9431	21,0859	12	-0,6138	0,55079
Temperatur	-5,2562	16,8498	12	-0,3119	0,76044
Returvare	7,6375	7,7489	12	0,9856	0,34378

Pb

Tabell G - 13: Tabellført R Commander utskrift. Viser RMSE *leave-one-out* kryssvalidering og RMSE tilpasset for PLSR modellen per prinsipalkomponent tatt med.

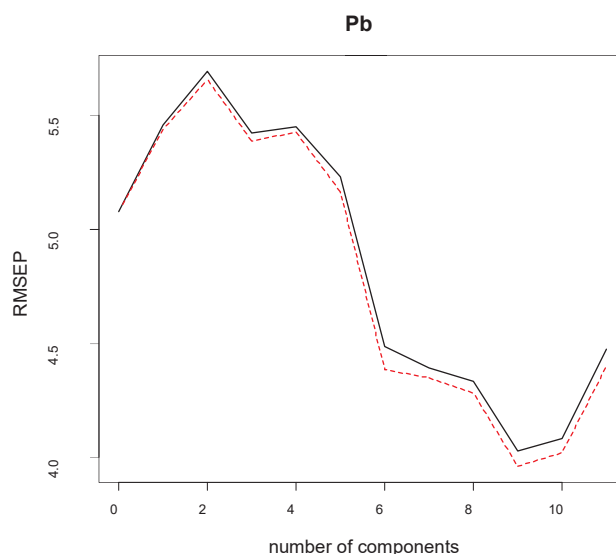
RMSEP (Pb, n=19, +)		
	CV	adj CV
Intercept	5,077	5,077
1 comps	5,686	5,655
2 comps	5,761	5,723
3 comps	5,787	5,737
4 comps	5,782	5,641
5 comps	5,521	5,403
6 comps	5,204	5,111
7 comps	5,492	5,404
8 comps	5,526	5,434
9 comps	5,741	5,63
10 comps	5,703	5,6
11 comps	6,338	6,22
12 comps	7,334	7,175
13 comps	7,386	7,23
14 comps	12,02	11,73
15 comps	15,92	15,51
16 comps	29,63	28,85



Figur G - 9: RMSE plott for RMSEP og RMSEP innstilt (rødt) fra tabell G - 13.

Tabell G - 14: Tabellført R Commander utskrift. Viser RMSE *leave-one-out* kryssvalidering, RMSE tilpasset og andelen av variansen i forklaringsvariablene og effektvariabelen (Pb) per prinsipalkomponent med i PLSR modellen.

Varians og feil (Pb, n=19, -)				
	RMSEP		Var explained	
	CV	adj CV	X	Pb
Intercept	5,077	5,077		
1 comps	5,458	5,438	34,32	16,15
2 comps	5,693	5,655	60,05	27,88
3 comps	5,421	5,389	77,46	39,29
4 comps	5,45	5,424	90,52	47,94
5 comps	5,23	5,163	95,15	61,76
6 comps	4,485	4,384	96,22	72,08
7 comps	4,391	4,351	98,95	75,83
8 comps	4,334	4,283	99,65	81,84
9 comps	4,029	3,963	99,84	86,35
10 comps	4,083	4,02	99,92	86,93
11 comps	4,476	4,4	99,99	87,23



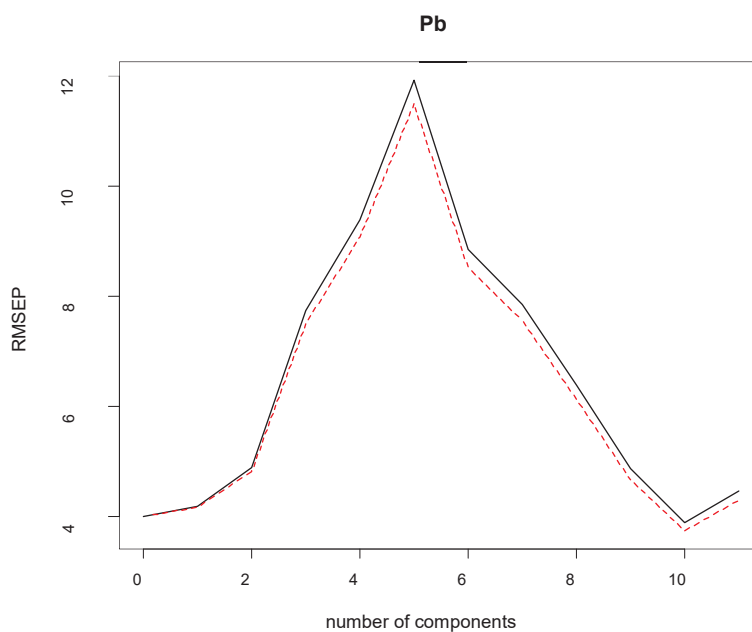
Figur G - 10: RMSE plott for RMSEP og RMSEP innstilt (rødt) fra tabell G - 14.

Tabell G - 15: Tabellført R Commander utskrift. Resultatet fra Jack-knife PLSR analyse. Estimert effekt av forklaringsparameteren (Estimate), standardfeil (Std. Error), frihetsgrader (Df), t-verdi (t-value) og estimert p-verdi ($\Pr(>|t|)$). Resultater for forklaringsvariabler med en estimert p-verdi under 0,1 er markert i blått.

Jack Response 9 comps (Pb, n=19, -)					
	Estimate	Std. Error	Df	t-value	$\Pr(> t)$
Cl	14,86629	5,86804	18	2,5334	0,02081
Fabrikk	-3,3552	8,4076	18	-0,3991	0,69454
H ₂ O	-0,46317	1,14603	18	-0,4041	0,69087
K	-10,58631	4,34306	18	-2,4375	0,02539
Kiseritt	-4,1052	1,95823	18	-2,0964	0,05045
NP-lut	-6,75578	2,80011	18	-2,4127	0,02672
NH ₄ -N	-10,62804	3,92124	18	-2,7104	0,01433
NO ₃ -N	3,58254	8,17194	18	0,4384	0,66632
S	11,34705	8,23204	18	1,3784	0,18497
rpm	-5,56691	7,37792	18	-0,7545	0,46029
Temperatur	5,49407	6,44537	18	0,8524	0,40519
Returvare	5,90441	6,11517	18	0,9655	0,34707

Tabell G - 16: Tabellført R Commander utskrift. Viser RMSE *leave-one-out* kryssvalidering og RMSE tilpasset for PLSR modellen per prinsipalkomponent tatt med.

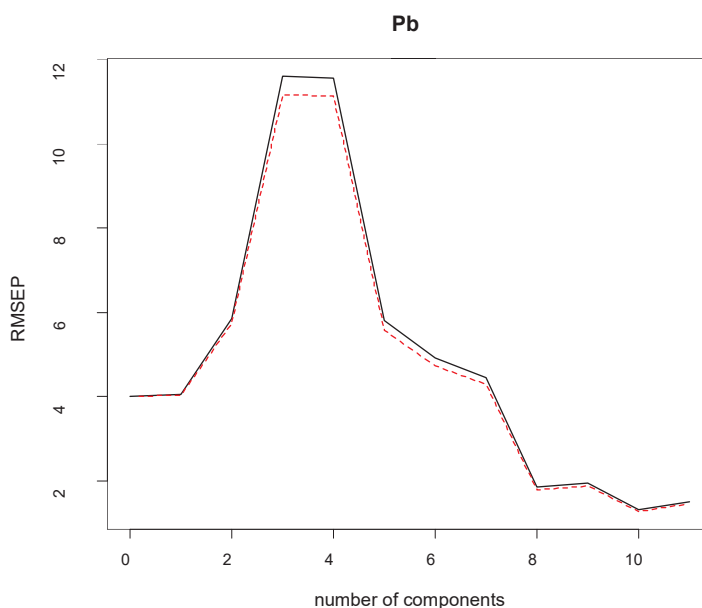
RMSEP (Pb, n=13, +)		
	CV	adj CV
Intercept	4	4
1 comps	4,194	4,164
2 comps	4,893	4,823
3 comps	7,748	7,495
4 comps	9,385	9,075
5 comps	11,93	11,51
6 comps	8,863	8,531
7 comps	7,846	7,557
8 comps	6,387	6,134
9 comps	4,872	4,666
10 comps	3,9	3,745
11 comps	4,471	4,296



Figur G - 11: RMSE plott for RMSEP og RMSEP innstilt (rødt) fra tabell G - 16.

Tabell G - 17: Tabellført R Commander utskrift. Viser RMSE *leave-one-out* kryssvalidering, RMSE tilpasset og andelen av variansen i forklaringsvariablene og effektvariabelen (Pb) per prinsipalkomponent med i PLSR modellen.

Varians og feil (Pb, n=13, -)				
	RMSEP		Var explained	
	CV	adj CV	X	Pb
Intercept	4	4		
1 comps	4,066	4,04	40,03	23,72
2 comps	5,851	5,731	66,36	30,02
3 comps	11,61	11,16	71,44	62,77
4 comps	11,56	11,13	85,38	73,74
5 comps	5,8	5,57	91,06	89,44
6 comps	4,921	4,746	98,36	91,12
7 comps	4,464	4,285	98,9	97,47
8 comps	1,852	1,783	99,72	99,05
9 comps	1,944	1,879	99,95	99,41
10 comps	1,33	1,28	99,99	99,93
11 comps	1,521	1,462	99,99	100



Figur G - 12: RMSE plott for RMSEP og RMSEP innstilt (rødt) fra tabell G - 17.

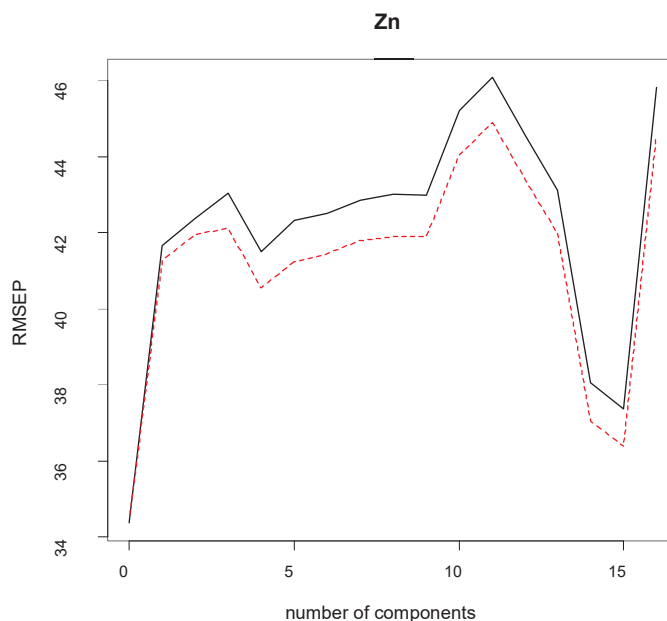
Tabell G - 18: Tabellført R Commander utskrift. Resultatet fra Jack-knife PLSR analyse. Estimert effekt av forklaringsparameteren (Estimate), standardfeil (Std. Error), frihetsgrader (Df), t-verdi (t-value) og estimert p-verdi ($\Pr(>|t|)$). Resultater for forklaringsvariabler med en estimert p-verdi under 0,1 er markert i blått.

Jack Response 8 comps (Pb, n=13, -)					
	Estimate	Std. Error	Df	t-value	$\Pr(> t)$
Cl	-1,659748	2,927414	12	-0,5670	0,58119
Fabrikk	-0,963335	2,986167	12	-0,3226	0,75255
H ₂ O	-0,091308	0,638136	12	-0,1431	0,88860
K	-5,131212	3,569407	12	-1,4376	0,17612
Kiseritt	-0,698693	2,079915	12	-0,3359	0,74273
NP-lut	-4,323937	1,839533	12	-2,3506	0,03668
mg/Nm ³	-1,188690	1,399461	12	-0,8494	0,41229
NH ₄ -N	-4,608641	2,250300	12	-2,0480	0,06309
NO ₃ -N	-0,861195	1,448249	12	-0,5946	0,56313
S	8,160827	3,243102	12	2,5164	0,02709
rpm	-0,700494	2,441586	12	-0,2869	0,77908
Temperatur	-7,805985	3,366685	12	-2,3186	0,03887
Returvare	5,724959	4,215808	12	1,3580	0,19946

Zn

Tabell G - 19: Tabellført R Commander utskrift. Viser RMSE *leave-one-out* kryssvalidering og RMSE tilpasset for PLSR modellen per prinsipalkomponent tatt med.

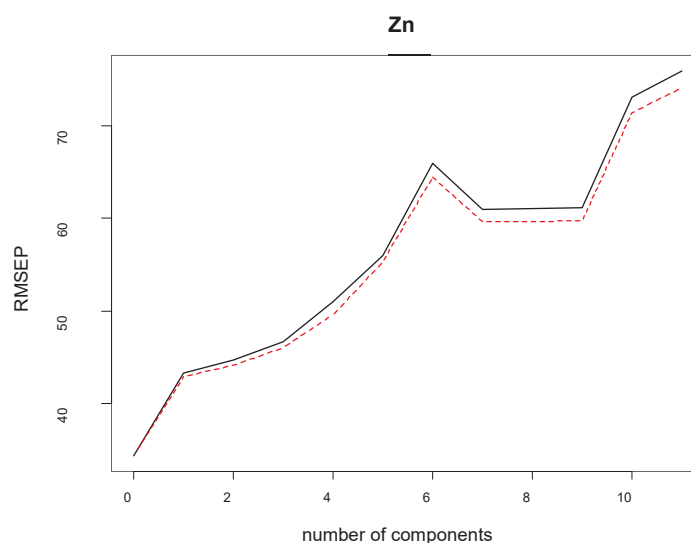
RMSEP (Zn, n=19, +)		
	CV	adj CV
Intercept	34,38	34,38
1 comps	41,65	41,26
2 comps	42,39	41,96
3 comps	43,03	42,11
4 comps	41,51	40,55
5 comps	42,32	41,23
6 comps	42,52	41,44
7 comps	42,86	41,78
8 comps	43	41,9
9 comps	42,98	41,89
10 comps	45,22	44,03
11 comps	46,09	44,88
12 comps	44,55	43,37
13 comps	43,12	41,98
14 comps	38,06	37,06
15 comps	37,38	36,4
16 comps	45,82	44,6



Figur G - 13: RMSE plott for RMSEP og RMSEP innstilt (rødt) fra tabell G - 19.

Tabell G - 20: Tabellført R Commander utskrift. Viser RMSE *leave-one-out* kryssvalidering og RMSE tilpasset for PLSR modellen per prinsipalkomponent tatt med.

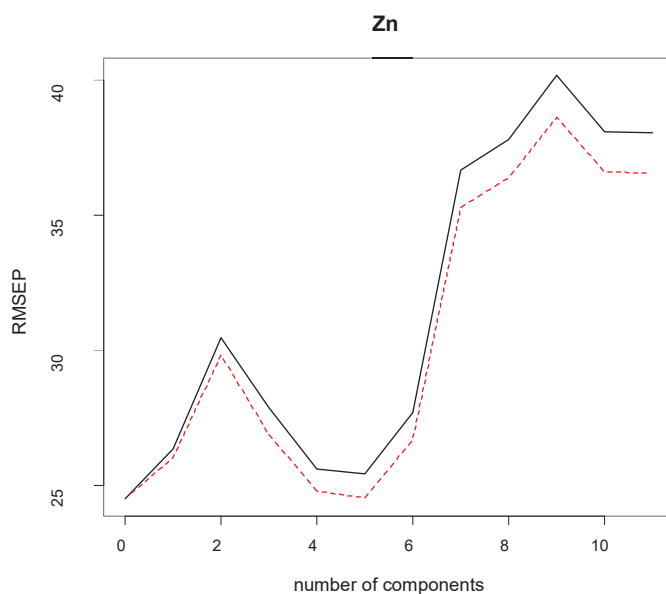
RMSEP (Zn, n=19, -)		
	CV	adj CV
Intercept	34,38	34,38
1 comps	43,28	42,9
2 comps	44,68	44,18
3 comps	46,7	46,06
4 comps	50,98	49,59
5 comps	55,97	55,27
6 comps	65,95	64,41
7 comps	60,97	59,59
8 comps	61,02	59,67
9 comps	61,09	59,74
10 comps	73,09	71,38
11 comps	75,89	74,12



Figur G - 14: RMSE plott for RMSEP og RMSEP innstilt (rødt) fra tabell G - 20.

Tabell G - 21: Tabellført R Commander utskrift. Viser RMSE *leave-one-out* kryssvalidering og RMSE tilpasset for PLSR modellen per prinsipalkomponent tatt med.

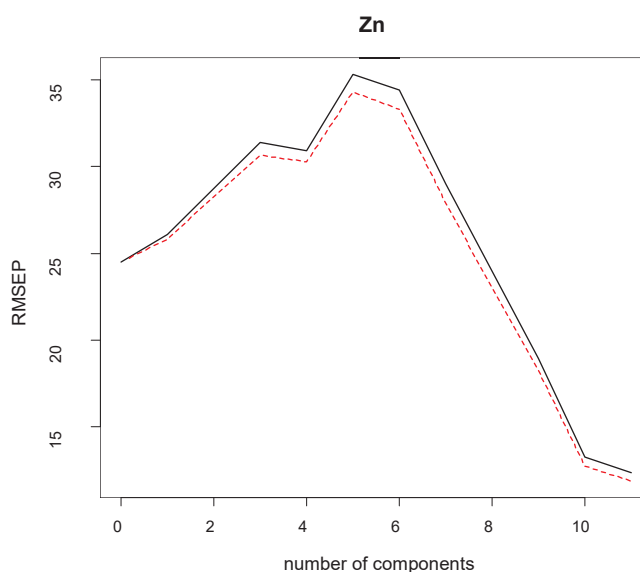
RMSEP (Zn, n=13, +)		
	CV	adj CV
Intercept	24,5	24,5
1 comps	26,36	26,02
2 comps	30,44	29,82
3 comps	27,86	26,89
4 comps	25,59	24,78
5 comps	25,42	24,54
6 comps	27,68	26,7
7 comps	36,65	35,3
8 comps	37,8	36,37
9 comps	40,18	38,61
10 comps	38,07	36,58
11 comps	38,06	36,57



Figur G - 15: RMSE plott for RMSEP og RMSEP innstilt (rødt) fra tabell G - 21.

Tabell G - 22: Tabellført R Commander utskrift. Viser RMSE *leave-one-out* kryssvalidering, RMSE tilpasset og andelen av variansen i forklaringsvariablene og effektvariabelen (Zn) per prinsipalkomponent med i PLSR modellen.

Varians og feil (Zn, n=13, -)				
	RMSEP		Var explained	
	CV	adj CV	X	Zn
Intercept	24,5	24,5		
1 comps	26,11	25,83	30,97	31,51
2 comps	28,75	28,28	58,72	43,58
3 comps	31,39	30,64	70,73	58,19
4 comps	30,93	30,28	89,66	63
5 comps	35,31	34,31	95,15	73,69
6 comps	34,39	33,29	98,49	88,23
7 comps	29	27,88	99,17	98,18
8 comps	23,95	23,04	99,63	99,07
9 comps	18,94	18,23	99,96	99,45
10 comps	13,27	12,76	99,99	99,9
11 comps	12,38	11,9	100	100



Figur G - 16: RMSE plott for RMSEP og RMSEP innstilt (rødt) fra tabell G - 22.

Tabell G - 23: Tabellført R Commander utskrift. Resultatet fra Jack-knife PLSR analyse. Estimert effekt av forklaringsparameteren (Estimate), standardfeil (Std. Error), frihetsgrader (Df), t-verdi (t-value) og estimert p-verdi (Pr(>|t|)). Resultater for forklaringsvariabler med en estimert p-verdi under 0,1 er markert i blått.

Jack Response 10 comps (Zn, n=13, -)					
	Estimate	Std. Error	Df	t-value	Pr(> t)
Cl	-31,5022	18,9765	12	-1,6601	0,12279
Fabrikk	52,3044	52,8024	12	0,9906	0,34145
H ₂ O	8,5460	5,7056	12	1,4978	0,16001
K	37,9073	26,4907	12	1,4310	0,17796
Kiseritt	5,3291	4,4439	12	1,1992	0,25359
NP-lut	-16,0680	13,2280	12	-1,2147	0,24784
mg/Nm ³	-4,4802	7,5081	12	-0,5967	0,56179
NH ₄ -N	20,3385	25,3496	12	0,8023	0,43797
NO ₃ -N	-4,4534	27,2082	12	-0,1637	0,87271
S	8,5288	14,2421	12	0,5988	0,56041
rpm	8,5775	39,9290	12	0,2148	0,83352
Temperatur	33,9006	24,0682	12	1,4085	0,18436
Returvare	53,8120	19,1442	12	2,8109	0,01572



Norges miljø- og biovitenskapelige universitet
Noregs miljø- og biovitenskapelige universitet
Norwegian University of Life Sciences

Postboks 5003
NO-1432 Ås
Norway