

Energiatehnoloogia instituut

**KROOMI LEOSTUMINE PÕLEVKIVI- JA  
PUIDUTUHAST TUHA TRANSPORDIVETTE  
LEACHING OF CHROME FROM OIL SHALE AND WOOD  
ASH INTO ASH TRANSPORT WATER**

BAKALAUREUSETÖÖ

Üliõpilane: Ella Maria Raud

Üliõpilaskood: 213690EACB

Juhendaja: Inna Kamenev, vanemlektor

Tallinn 2024

# AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

“30” mai.2024

Autor: Ella Maria Raud

/ allkirjastatud digitaalselt /

Töö vastab bakalaureusetöö esitatud nõuetele

“30” mai.2024

Juhendaja: Inna Kamenev

/ allkirjastatud digitaalselt /

Kaitsmisele lubatud

“.....” .....202... .

Kaitsmiskomisjoni esimees: Oliver Järvik

/ allkirjastatud digitaalselt /

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks<sup>1</sup>**

Mina Ella Maria Raud (sünnikuupäev: 23.12.2001 )

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose Bakalaureusetöö „kroomi leostumine põlevkivi- ja puidutuhast tuha transpordivette“, mille juhendaja on Inna Kamenev,
  - 1.1 reprodutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
  - 1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. Olen teadlik, et käesoleva lihtlitsentsi punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ning muudest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

---

<sup>1</sup>*Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil.*

E. M. Raud (allkirjastatud digitaalselt)  
30.05.2024

## LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

**Üliõpilane:** Ella Maria Raud. 213690EACB  
**Õppekava, peeriala:** EACB Keskkonna-, energia- ja keemiatehnoloogia  
**Juhendaja(d):** Inna Kamenev, vanemlektor, 56692170

**Lõputöö teema:**

(eesti keeles) ***Kroomi leostumise põlevkivi- ja puidutuhast tuha transpordivette***  
(inglise keeles) ***Leaching of Chrome from Oil Shale and Wood Ash into Ash Transport Water***

**Lõputöö põhieesmärgid:**

1. Koostada kirjandusülevaade kroomi omaduste ja lahustumise kohta
2. Koostada ülevaade kroomi leostumise kohta põlevkivi- ja puidutuhast tuha transpordivette
3. Uurida eksperimentaalselt kroomi leostumist põlevkivi- ja puidutuhast tuhavette ning analüüsida tulemusi
4. Kirjutada bakalaureuselõputöö

**Lõputöö etapid ja ajakava:**

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Lõputöö teema ja eesmärkide seadmine	21.02.2024
2.	Kirjanduse ülevaate koostamine	30.04.2024
3.	Katsete läbiviimine	6.04.2024
4.	Katseandmete analüüs	6.05.2024
5.	Lõputöö kirjutamine	20.05.2024

**Töö keel:** eesti      **Lõputöö esitamise tähtaeg:** 31." mai 2024.a

**Üliõpilane:** Ella Maria Raud      "30" mai 2024 a

/ allkirjastatud digitaalselt /

**Juhendaja:** Inna Kamenev      ".....".....2024 a

/ allkirjastatud digitaalselt /

**Programmijuht:** Oliver Järvik      ".....".....2024 a

/ allkirjastatud digitaalselt /

# SISUKORD

EESSÕNA .....	6
LÜHENDITE JA TÄHISTE LOETELU .....	7
SISSEJUHATUS .....	8
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE .....	9
1.1 Balti Elektri jaama tuhaärastussüsteem .....	9
1.2 Kroomiühendite iseloomustus .....	11
1.2.1. Kroomi füüsilised ja keemilised omadused .....	11
1.2.2. Kroomi keskkonnamõju .....	12
1.3 Kroomi leidumine põlevkivis, põlevkivi tuhas ja tuha transpordivees .....	15
1.3.1 Põlevkivi ja põlevkivituha iseloomustus .....	15
1.3.3 Tuhatranspordivee iseloomustus .....	17
1.4 Kroomiühendite leostumine .....	18
1.4.1 Kroomiühendite lahustuvus vees .....	18
1.4.2 Kroomiühendite leostumine põlevkivituhast .....	22
2. EKSPERIMENTAALNE OSA .....	26
2.1 Materjalid ja katsemetoodika .....	26
2.1.1. Materjalid .....	26
2.1.2. Analüüsid .....	27
2.1.3 Katsemetoodika .....	28
2.2 Katsete tulemused .....	30
2.2.1. Kroomi leostumine (I katseseeria) .....	30
2.2.2. Cr(OH) <sub>3</sub> lahustuvus .....	34
2.2.3. Kroomi leostumine tuhavee lahjendamisel (II katseseeria) .....	35
KOKKUVÕTE .....	45
SUMMARY .....	46
KASUTATUD KIRJANDUS .....	47

## EESSÕNA

Bakalaureusetöö on koostatud Tallinna Tehnikaülikooli Energiatehnoloogia instituudis. Eeksperimendid on sooritatud energiatehnoloogia instituudi kütuse ja õhuemissioonide analüüsi teadus- ja katselaboris.

Selle lõputöö eesmärk on uurida kroomi leostumist põlevkivi- ja puidutuhast tuhavette, et paremini mõista tuha segu koostises leiduvate elementide reageerimist veega ning teha järeldusi läbiviidud laboratoorsetest katsetest.

Minu esialgne huvi uuritava teema vastu pärineb õppeainest separatsiooniprotsessid. Tänu mu juhendaja välja pakutud teemale, pani see mind mõistma, et valdkonna tähtsus on olulisem, kui esialgu paistab.

Käesolev bakalaureuse lõputöö käsitleb kroomi leostumist põlevkivituhast ja puidutuhast tuhatranspordi vette. Kroomi leostumise uurimine oli oluline, kuna Balti elektriijaama tuhaväljalt keskkonda juhitava vees on mõõdetud liiga suur üldkroomi kontsentratsioon, mis ületab keskkonda juhitava reovee sätestatud piirväärtusi.

Käesoleva bakalaureusetöö valmimisele kaasaaitamise eest sooviksin tänada oma juhendajat Inna Kamenevi. Samuti sooviksin tänada Oliver Järvikut laboratoorsete katsete läbiviimise võimaldamise ja leostuskatsete plaani koostamise eest.

Märksõnad: kroom, kroomi saaste, kroomi leostumine, kroomi kontsentratsioon tuhaves

## LÜHENDITE JA TÄHISTE LOETELU

BEJ - Balti elektrijaam

PKT – põlevkivituhk

PUT – puidutuhk

TV- tuhavälja vesi

DV- destilleeritud vesi

Ca(OH)<sub>3</sub> - küllastatud kaltsiumhüdroksiidi lahus

L/S – vedel- ja tahke faasi mass-suhe

D – difusioon

MÜ – massiülekanne

MQ – demineraliseeritud vesi

EJ - elektrijuhtivus

## SISSEJUHATUS

Eestis tegutsevate põlevkivielektrijaamade peamine ülesanne on toota elektrienergiat ning seejuures täita kehtestatud keskkonnanõudeid. Balti elektrijaam (BEJ) on põlevkivist elektrit tootnud 1959. aastast alates. Alates 2009. aastast on BEJ 11. ploki katlas koospõletatud põlevkivi ja biomassi (puidujäätmeid) [1]. Põletamise tulemusena tekkinud kolde- ja lendtuhk transporditakse tuhaväljale nr 1. Tuhavälja settebasseinides toimub erinevate ühendite sealhulgas ka kroomi leostumine tuhast vette, mille tulemusena on keskkonda juhitavas tuhatranspordivees kroomi üldsisaldus kõrgem lubatud piirkontsentratsioonist ( $50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) [2].

Kroom on mikroelement, mis on elusorganismidele hädavajalik, kuid suurtes kontsentratsioonides võib see olla toksiline. Kroomi leidub nii põlevkivi- kui ka puidutuhas ja selle levi mõjutab oluliselt pinnase ja põhjavee kvaliteeti. Cr(III)-ühendid on vees halvasti lahustuvad, kuid vees on põhiliselt Cr(VI)-ühendid, mis on hästi lahustuvad. Just Cr(VI)-ühendid on toksilised ja kantserogeensed ning kujutavad keskkonnas ohtu organismidele.

Käesoleva töö eesmärgiks on koostada ülevaade kroomi omaduste, lahustuvuse ja leostumise kohta põlevkivi- ja puidutuhast tuha transpordivette ning uurida eksperimentaalselt erinevate tegurite (pH, tuha koostise ja tuha ja leostusvee mass-suhe) mõju kroomi leostumisele põlevkivi- ja puidutuhast tuha transpordi vette.



# 1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

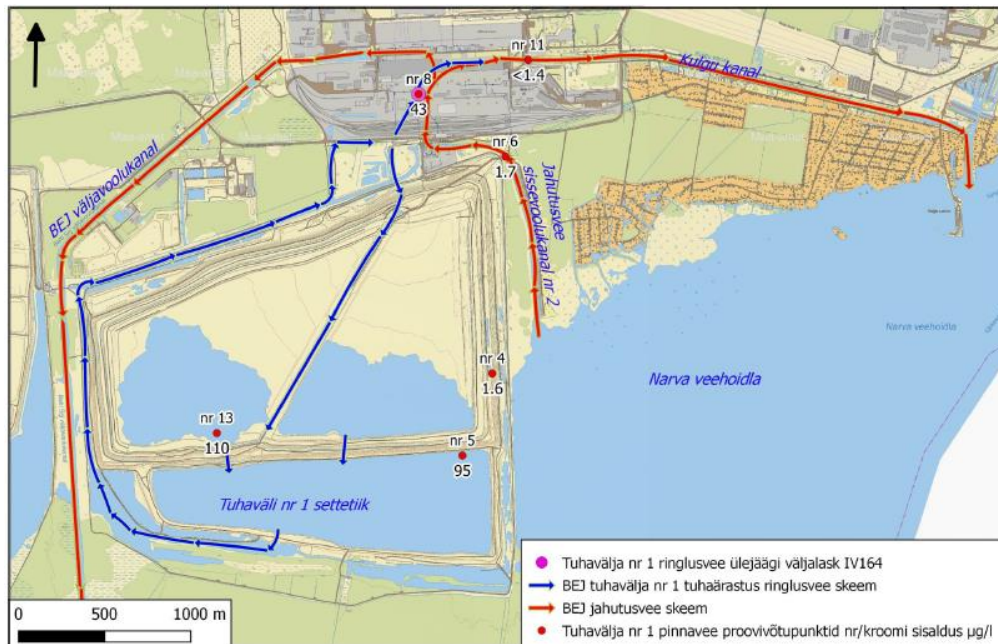
Bakalaureusetöö eesmärgiks oli uurida kroomi leostumist põlevkivi- ja puidutuhast. Kirjanduse ülevaates on kirjeldatud Balti Elektriijaama tuhaärastussüsteemi ning iseloomustatud tuha ja tuhatranspordivee koostist. Kuna põhitähelepanu on suunatud kroomi kui ohtliku saasteaine leostumisele tuhast, siis on esitatud ülevaade kroomi keemilistest ja füüsikalistest omadustest, kroomi lahustumisest vees ja kroomi mõjust keskkonnale ning organismidele. keskkonna mõju ja lahustumist. Samuti on esitatud ülevaade kroomi leidumisest põlevkivis ja tuha transpordivees ja käsitletud kroomi leostumise mehhanismi.

## 1.1 Balti Elektriijaama tuhaärastussüsteem

Balti elektriijaamas on viimastel aastatel toodetud elektrienergiat põlevkivi ning puidu segu põletamisel. Tekkinud kolde- ja lendtuhk transporditakse tuhaväljale nr 1, mis hõlmab 490 hektari suurust maa-ala, millest tuhavälja enda osa on 340 hektarit ning ülejäänud 150 hektarit moodustab alumine settetiik koos drenaažisüsteemide ja tammidega külgnevatel aladel [3].

Tuha transpordiks tuhaväljale kasutatakse hüdroärastusmeetodit, mis tähendab, et tuhk uhutakse veega katelde põhjast pumplasse ning seejärel pumbatakse tuha ja vee segu torustiku kaudu tuhaväljale. Tuhaväljal ja settetiikides tuhk settib, vesi voolab settetiikidesse ja osa veest pumbatakse elektriijaama tagasi, et seda taas tuha transpordiks kasutada. Tuhaväljal asuvates selitustiikides ja alumises settetiigis toimub tuha settimine, selitatud vesi suunatakse elektriijaama tagasi kraavide kaudu, kus see taaskasutatakse tuha transportimiseks. Eesti kliimas rohkete sademete ning vähese aurustumise tõttu koguneb settetiiki vett. Tekib ringlusvee ülejääk, mis tuleb juhtida loodusesse. Leeliseline liigvesi neutraliseeritakse süsinikdioksiidiga (CO<sub>2</sub>) vee neutraliseerimissõlmes, filtritakse ja seejärel juhitakse vesi väljalaskest Kulgu kanali kaudu loodusesse [3].

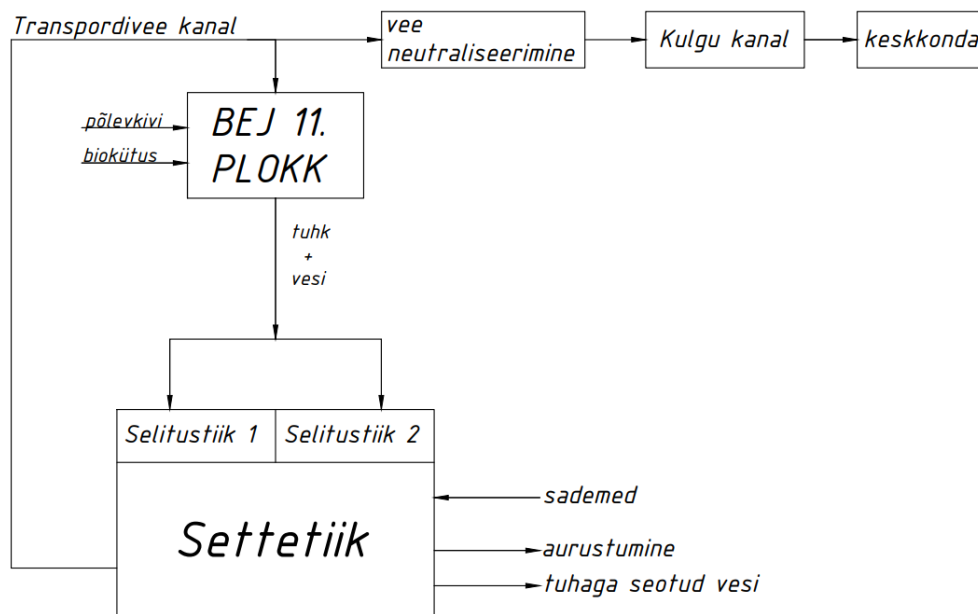
Joonisel 1.1 on esitatud tuhavälja nr 1 tuhaärastuse ja elektriijaama jahutusvee vooskeem. Joonis 1.1 annab ülevaate veevarustuse ja äravoolusüsteemide asetusest. Kaardil on märgitud roosa punktiga ringlusvee väljalaskekoht IV164, kust suunatakse ringlusvee äravool tuhaväljalt Narva veehoidlasse. Sinise joonega on tähistatud BEJ tuhavälja nr 1 tuhaärastuse ringlusvee vooskeem. Punased nooled tähistavad jahutusvee vooluteed. Punaste täppidega on märgitud pinnavee proovivõtupunktid.



Joonis 1.1 Balti elektrijaama tuhavälja nr 1 skeem, millel on näidatud proovipunktide asukohad ja kroomi sisaldus [3]

Loodusesse suunatavale reoveele on Veeseadusega (§128) kehtestatud ranged nõuded [2]. Tuuhaväljal nr 1 vee väljalaskepunkti võetud proovides on kroomi kontsentratsioonid ületanud heitvees lubatud piirmäära  $50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  [3]. Joonisel 1.1 on näidatud, et tuuhavälja nr 1. kahes proovivõtupunktis on kroomi kontsentratsioon ületanud määruks kehtestatud piirväärtuse.

Tuhaärastussüsteemi ja heitvee lihtsustatud voogude skeem on esitatud joonisel 1.2.



Joonis 1.2 Tuhaärastussüsteem ja vee voogude skeem

## 1.2 Kroomiühendite iseloomustus

### 1.2.1. Kroomi füüsikalised ja keemilised omadused

#### Kroomi füüsikalised omadused

Kroom (Cr) on keemiline element, mille järjekorranumber perioodilisustabelis on 24. Ta kuulub VI rühma elementide hulka. Kroom on agregaatolekult kristallilise struktuuriga [4]. Kroomi aatommass on  $51,9961 \text{ kg}\cdot\text{kmol}^{-1}$ , sulamistemperatuur  $1907^\circ\text{C}$  ja keemistemperatuur  $2671^\circ\text{C}$ , mis teeb sellest ühe kõrgeima sulamis- ja keemistemperatuuriga metalli. Kroomi tihedus on  $7190 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  [5]. Kroomi sulamissoojus on  $21,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Aurustumissoojus on  $347 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Molaarne soojusmahtuvus on  $23,35 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [4].

Kroom on vastupidav tavalistele söövitavatele ainetele toatemperatuuril, seepärast kasutatakse sageli galvaniseerimisel kaitsva kattekihina. Lisaks leidub kroomi mustade ja värviliste metallide sulamites, tulekindlates materjalides ja keemiatööstuse toodetes. Rauasulamid moodustavad enamiku kroomi tarbimisest, eriti roostevaba teras, mis on tuntud oma heade mehaaniliste omaduste ning korrosioonikindluse poolest [6].

#### Kroomi keemilised omadused

Kroom on lihtainena hõbevalget värvi metall. Kuumutamisel reageerib kroom hapniku, halogeenide, väävl, lämmastiku, fosfori, räni ja süsinikuga [6], [7].

$\text{Cr}^{3+}$  lahustuvus on minimaalne looduslikus vees pH 7,5–8,5 juures.  $\text{Cr}^{6+}$  esineb lahuses monomeersete liikide/ioonidena:  $\text{H}_2\text{CrO}_4^0$ ,  $\text{HCrO}_4^-$  (vesinikkromaat) ja  $\text{CrO}_4^{2-}$  (kromaat); või dimeerse ioonina  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (dikromaat, esineb rõhutatult happelises lahuses). pH 1–10 ja madala kontsentratsiooni juures esineb Cr põhjavees kas monovalentse  $\text{HCrO}_4^-$  või kahevalentse kromadi  $\text{CrO}_4^{2-}$  kujul. Happelises vees valitseb monovalentne struktuur, neutraalse või kõrgema pH juures aga kahevalentne struktuur.  $\text{Cr}^{6+}$  monomeersed liigid kontsentratsiooniga üle 1 mg/l vastutavad vee kollase värvuse eest [8].

#### Kroom(III)- ja kroom(VI)- ühendite iseloomustus

##### Cr(III)-ühendid:

- vees halvasti lahustuvad, mis piirab nende levi vesikeskkonnas ja bioloogilistes süsteemides [9],
- kasutatakse tavaliselt parkimisel ja pigmendina, samuti roostevabade teraste ja sulamite tootmisel [10].

### **Cr(VI)- ühendid:**

- väga reaktiivsed ja tugevad oksüdandid, lahustuvad hästi vees ning võivad läbida biomembraane, põhjustades raku sees kahjustusi,
- tuntud keskkonna- ja terviseriskide poolest, kuna võivad põhjustada kroonilisi tervisehäireid,
- kasutatakse peamiselt tööstuslikes protsessides kroomimiseks ja pigmentides,
- kroom(VI) võib keskkonnas või organismis redutseeruda kroom(III)-ks. See redutseerimisprotsess on oluline, kuna see aitab vähendada kroom(VI) toksilisust keskkonnas ja bioloogilistes süsteemides [9].

### **1.2.2. Kroomi keskkonnamõju**

Kroom esineb ühendites peamiselt kahes oksüdatsiooniseisundis – Cr(III) ja Cr(VI). Cr(III) on inimorganismile oluline mikroelement, mis aitab suhkru- ja rasvade ainevahetuses. Cr(VI), mis on kroomi väga lahustuv ja liikuv vorm, on aga toksiline ja kantserogeenne, mistõttu selle käsitlemine ja kasutamine nõuavad erilist ettevaatust. Tööstuslikest protsessidest nagu põlevkivi põletamine ja metallitööstus pärit kroom võib sattuda keskkonda, kus see võib muunduda toksilisemaks Cr(VI)-ks [11]. Cr(VI) on mürgine mullas elavatele organismidele ja maismaa selgroogsetele [9].

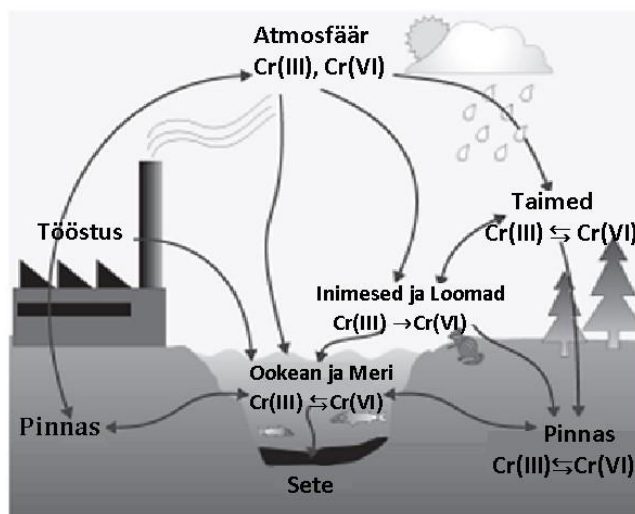
Looduslikus keskkonnas toimub Cr(III) muundumine Cr(VI)-ks mangaanirikaste mineraalide katalüütilise toime tulemusena. Cr(VI) loodusliku redutseerimise protsess keskkonnas toimub tavaliselt Fe(II) lahustes või Fe(II)-rikaste mineraalide, sulfiidide ja orgaanilise materjali mõjul. Enamus vees leiduvast kroom(III)-st sadestub lõpuks põhjasetetesse [12].

### **Kroomi mõju organismidele keskkonnas**

On täheldatud, et Cr(VI) kujutab endast tõsist ohtu inimeste tervisele, eriti kui see puudutab pikaajalist kokkupuudet sissehingamise teel, mis tõstab oluliselt hingamisteede haiguste avaldumist. Lisaks on leitud, et Cr(VI) on toksiline ka selgrootutele ning mõjutab kalade arengut, kahjustades DNA-d ja vähendades ellujäämist isegi kui vees on kroom(VI) kontsentratsioon mõõdukas. Samuti on täheldatud, et Cr(VI) akumuleerub kalade lõpustesse ja kehasse, põhjustades maksa ja neerukahjustusi. Uuringud on näidanud, et maismaataimed absorbeerivad ja akumuleerivad kroomi mullast, see avaldab negatiivset mõju nende idanemisele, fotosünteesile, ensümaatilistele protsessidele ja toitainete omastamisele, mis omakorda pärsib nende kasvu ja arengut [7].

## Kroomi saaste ringlus keskkonnas

Kroom esineb looduses kivimite mikroelemendina, kuid peale tööstusrevolutsiooni on kroomiühendite ringlus looduskeskkonnas suurenenud tööstusjäätmete ning reovee tekke kasvuga. Joonisel 1.3 on näidatud kroomi ringlus keskkonnas. Kroomi levikus erinevatesse ökosüsteemidesse mängib olulist rolli atmosfäär. Nimelt kantakse atmosfääris kroomi sisaldavad osakesed algallikast edasi õhu voogudega (tuulega), sõltuvalt tingimustest osakesed sadenevad teatud vahemaa järel maapinnale ja uhutakse vette. Kroomi leviku ulatus sõltub meteoroloogilistest teguritest, topograafiast ja taimestikust [6].



Joonis 1.3 Kroomi ringlus saastatud keskkonnas [6]

Maapinna ja veesüsteemi vahelist ülekannet mõjutavad füüsikalised ja keemilised tegurid: Cr keemilised vormid ja nende keemiline afiinsus, fotokeemilised muundumised, sadestumine, lahustumine ja adsorptsiooni/desorptsiooni protsessid keskkonna üksikutes osades, mis määravad selle elemendi biogeokeemilise tsükli.

Kuuevalentne kroom on tuntud kui kõige liikuvam kroomi vorm pinnases ja veesüsteemides, samas kui Cr(III) üldiselt ei levi pikkade vahemaade taha, kuna see lahustub vähe ja adsorbeerub tahkete osakeste poolt sobivas pH vahemikus. Kroomi esinemine nii kolme- kui ka kuuevalentsel kujul mängib tähtsat rolli looduslike veesüsteemide redokspotentsiaali Eh ja pH väärtuste spektris [12].

Arvestades kroomi transporti looduslikes vetes, eristatakse kolme alamsüsteemi – jõevesi, järvevesi ja ookeanivesi. Metallide levimehhanism jõgedes on seostatud adsorbeerivate osakestega. Kroom satub ookeanidesse kahel viisil – jõgede ja atmosfääri kaudu. Ookeani- ja merevette satub sademetega lahustunud kroom, lahustunud Cr kandub ookeaniveest üle bioloogilisse materjali ja seotakse adsorptsiooni

teel setteosakestele. Sademetega lisandunud kroomi lahustamine esineb nii vees kui ka setetes [6].

Kuuevalentse kroomi keemiline redutseerimine toimub anoksilistes basseinides ja hapnikuvabades tsoonides, kus suurenenud Cr eemaldamine võib olla tingitud Cr(III) adsorptsioonist põhjasetetele. Settes olevast Cr(III)-st võib mangaandioksiidi juuresolekul oksüdeerumisel tekkida Cr(VI). Orgaanilise aine kõrge sisaldus moodustab redutseeriva ja kompleksimoodustava keskkonna, mis soodustab Cr(VI) redutseerimist Cr(III)-ks, mis seejärel kiiresti sadestub või adsorbeerub settetesse. Setetes sisalduv kroom võib oksüdeerimise teel sattuda ümbritsevasse poorivette [6].

Ka elusorganismid võivad mängida rolli metallide levis. Rannikualade plankton võib mõjutada kroomi levi ookeanis. Edasi võib kroom organismide väljaheidetega või surnud organismidega sattuda settesse. Mullas leiduv kroom on enamasti kolmevalentne ja taimed omastavad seda suhteliselt vähe. Kroomi kontsentratsiooni suurenemine pinnases on tingitud sademetest ja kroomi sisaldavate osakeste väljauhtumisest, põhjamudas ladestunud kroomi ja tööstusjäätmete utiliseerimisest [6].

Tabelis 1.2 on toodud mõningate reovee saasteainete kontsentratsioonide piirväärtused, mis on normeeritud keskkonnaministri määrtusega. Tabelist selgub, et kroomi ja selle ühendite kontsentratsiooni piirväärtus on  $50 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ .

Tabel 1.2 Reovee saasteainete saastenaõtjate piirväärtused [2]

Saasteaine	Saastenaõtaja $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	Saasteaine	Saastenaõtaja $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$
antratseen	0,1	m,p-ksüleen	5
heksaklorobenseen	0,05	tolueen	50
benso(a)püreen	0,27	fluoriidid	1500
benseen	50	pestitsiidid	1
diklorometaan	20	kaadmium ja selle ühendid	5
diuroon	1,8	elavhõbe ja selle ühendid	1
isoproturoon	1,0	plii ja selle ühendid	14
naftaleen	130	nikkel ja selle ühendid	34
pentaklorofenool	1	arsen ja selle ühendid	10
simasiin	4	baarium ja selle ühendid	100
tetrakloroetüleen	10	kroom ja selle ühendid	50
trikloroetüleen	10	tina ja selle ühendid	3
triklorometaan (kloroform)	2,5	tsink ja selle ühendid	50
süsiniktetrakloriid	12	vask ja selle ühendid	15
o-ksüleen	5		

## **1.3 Kroomi leidumine põlevkivis, põlevkivi tuhas ja tuha transpordivees**

### **1.3.1 Põlevkivi ja põlevkivituha iseloomustus**

Põlevkivi koostise uurimine on toimunud aastakümnete vältel. Eesti põlevkivi on orgaanilist ainet ehk kerogeeni sisaldav settekivi [13], mille ladestus toimus Ordoviitsiumi perioodil, madalas ja hapnikurohkes veekeskkonnas [10]. Lähteaineks on olnud ainuraksete organismide, bakterite, vetikate ning füto- ja zooplanktoni orgaaniline mass [13]. Eesti põlevkivi eristub oma kütteväärtuselt, olles  $\sim 10\text{-}12 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ , mis kuulub maailma põlevkivide seas kõrgeimate hulka. Kasutatavate põlevkivikihtide paksuseks on tavaliselt  $\sim 2\text{-}3$  meetrit. Eesti põlevkivi keemilise koostise vertikaalne jaotus näitab märkimisväärset ühtlust. Täheledatakse teatavat varieeruvust  $\text{CaO}+\text{MgO}$  (karbonaadid) ja  $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$  (kvarts ja savimineraalid) suhtes. Väavli osakaal, eriti püriidina, on muutlik, kuid orgaanilises osas on väavli sisaldus üldiselt väike [10].

Eesti põlevkivi sisaldab suures koguses mineraalosa, sõltuvalt kasutusviisist jääb pärast põletamisprotsessi üle 43-57% tahkeid jäätmeid nagu poolkoks ja tuhk. Kui võrrelda seda kivisöe ja ligniidi baasil töötavate elektrijaamadega, siis põlevkivienergia tootmisel tekib ühe energiaühiku kohta tuhka 1,5 kuni 5 korda rohkem [1]. Põlevkivi põlemistehniline omapära on erakordselt lendosarikas aine (85-90%) ja tuharikas koks [13].

Tuhajäätmed tekivad põlevkivielektrijaamade kateldes, kus gaasivoog viib osa tuha endaga kaasa, samas kui ülejäänud osa koguneb põletuskolde põhja. Põletuskolde põhjas kogunenud tuhka tuntakse koldetuhana. Gaasivooluga põletuskoldest kaasa viidud tuhka nimetatakse lendtuhaks, mis koosneb tuhaosakestest, mis gaasivoolust gravitatsiooni toimel eralduvad. Tuhka kogutakse kokku katlaagregaadi erinevatest osadest (kolded, ülekuumendid, ökonomaiserid, õhuelsoojendid) ja suitsugaaside puhastusseadmetest (tsüklonid, elektrostaatilisest sadestid ehk elektrifiltrid, kottfiltrid). Tsirkuleeriva keevkihiga katlas (CFBC) eraldatakse lendtuha ülekuumendi, ökonomaiserid ja õhuelsoojendi pöördkambrites ning elektrifiltris [1].

Kütuse põlemisel tekkinud tuhk tuleb katelseadme alt ärastada. Tuhaarastus võib toimuda kahe erineva süsteemi alusel, kas kuivalt või märjalt. Vastavalt on tegemist kuiv- või märgärastussüsteemiga. Kuiva tuhaarastuse korral peab katel ja suitsukäik olema tiheduse tagamiseks varustatud spetsiaalsete seadmetega tuha väljalaadimiseks (sektorlukud, pilgutid) [14]. Märgärastus piirab tuha taaskasutamise võimalusi, kuna

see mõjutab tuha keemilist koostist, mineraalset struktuuri ning reaktiivsust. Hoolimata sellest, et määrgärastust kasutatakse praegu laialdasemalt, on kuiva ärastusmeetodi kasutuselevõtt piiratud, kuna see nõuab investeringuid, mida veel tehtud ei ole. Eestis on kuivtuhaarastuse edukaks näiteks VKG AS [1].

Põlevkivis nagu ka paljudes muudes tahkekütustes on elementide arvukaim rühm mikroelemendid. Mikroelemendid jagunevad, lähtudes geokeemilisest seisukohast, hajutatud ja mineralogeenseteks mineraalideks. Hajutatud elemendid on mineraalides absorbeerunud ja ionvahetuse kujul. Mineralogeensed elemendid on aga iseseisvad mineraalid. Tabelis 1.3 on esitatud põlevkivi, kivisöe ja maakoore sisalduvate mikroelementide kontsentratsioonid ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ).

Tabel 1.3 Mikroelementide sisaldus põlevkivis, kivisöes ja maakoores  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  [13]

Element	Tähis	põlevkivi	Kivisüsi		Maakoor
			keskmine	Piirid	
Antimoon	Sb	0,5-0,6	1	0,05-10	0,4
Arseen	As	7,6-21	10	0,5-80	50
Baarium	Ba	140-148	200	20-1000	650
Elavhõbe	Hg	0,08-0,30	0,1	0,02-1	0,08
Kaadium	Cd	0,4-4,0	0,5	0,1-3	0,5
Koobalt	Co	2,9-3,0	5	0,5-30	20
Kroom	Cr	17-38	20	0,5-60	83
Mangaan	Mn	310-387	70	5-300	950
Molübteen	Mo	3	3	0,1-10	1,5
Nikkel	Ni	12-21	20	0,5-50	60
Plii	Pb	20-30	40	2-80	16
Toorium	Th	2,3-3,4	4	0,5-10	13
Tseesium	Cs	1,7-2,3	1	0,3-5	3,5
Uraan	U	3	2	0,5-10	2,8
Vask	Cu	17-55	15	0,5-50	47

Tabelist on näha, et kroomi kontsentratsioon põlevkivis on vahemikus 17-38  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Ei ole uuritud, kas kroom esineb põlevkivituhas kolme- või kuuevalentsena. Siit saab järeldada, et kroomi kõrge kontsentratsioon tuhaväljavees pole põhjustatud põlevkivituhast.

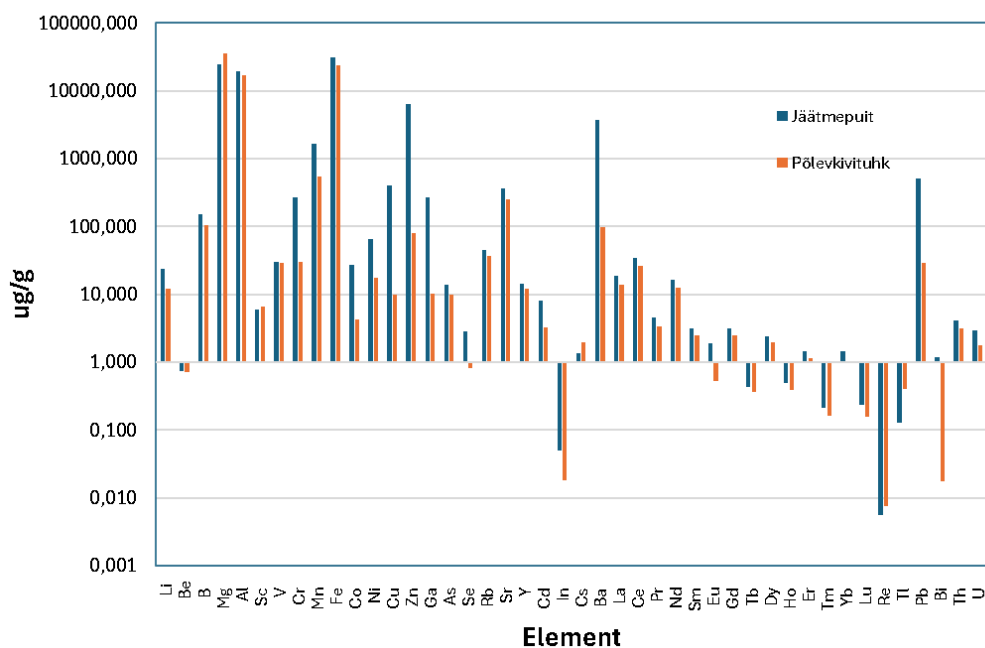
Tuleb arvestada, et kütuste põletamisprotsess ei hõlma üksnes orgaaniliste osade reageerimist hapnikuga, vaid sellega kaasnevad ka kütuse mineraalse osa muundumised, need protsessid määravad ära põlemisprotsessis tekkiva tuha omadused [15]. Põlevkivi on koostiselt mitmekomponentne kütus, seega tuha keemiline koostis ei ole kunagi täpselt sama ning katla pikas gaasikäigus väljasadestuva tuha keemiline koostis on korrelatsioonis tuha granulomeetrilise koostisega [13].



### 1.3.3 Tuhatranspordivee iseloomustus

Balti elektrijaam kasutab märgtuhaarastussüsteemi. Tuhk koosneb põhiliselt kaltsiumoksiidist ja tuha kokkupuutel veega tekib kaltsiumhüdroksiid, mille tõttu on tuhatranspordivesi leeliseline ning  $\text{pH} \approx 12 - 13$ . Tuhk on heterogeenne süsteem, mis sisaldab palju erineva suurusega osakesi ja koostis sõltub põletatavast materjalist. Kulgu kanali kaudu juhitakse üleliigne vesi tuhaväljalt minema. Loodusesse suunatavale heitveele on kehtestatud keskkonna nõuded, sealhulgas ka üldkroomi sisalduse osas, mis mõõtmistulemuste põhjal ületab kehtestatud piirväärtust.

Taltech'i energiatehnoloogia instituudis on induktiivsidesstatud plasma massispektromeetriga ICP-MS määratud puhta põlevkivituha ja jäätmevidu tuha elementkoostis. Joonisel 1.4 on esitatud laboratoorsete uuringutes kasutatud puhta põlevkivituha ja jäätmevidu tuha elementkoostis. Diagrammilt on näha, et Cr sisaldus on võrreldes Mg ja Al omaga peaaegu poole väiksem. Kindlalt saab väita, et jäätmevidutuhk sisaldab kroomi rohkem kui põlevkivituhk. Ilmselt on põhjus kasvukohast tingitud kroomireostuses, atmosfääri saastes või puidutöötlemisel kasutatud kemikaalides.



Joonis 1.4. Puidu- ja põlevkivituha elementkoostis [Kütuste ja õhu emissioonide analüüsi teadus- ja katselabor Proovid 115, 118]

## 1.4 Kroomiühendite leostumine

### 1.4.1 Kroomiühendite lahustuvus vees

Kroomi leostumine tuhast vette on massiülekaneprotsess, millel on oluline tähtsus kroomi tahke-vedelik tasakaalul. Tahke-vedelik tasakaalu väljendab kroomiühendite lahustuvus. Kroomi vormide Cr(III) ja Cr(VI) tasakaal sõltub vee pH-st ja vees leiduvatest ainetest, mis on võimelised kolmevalentset kroomi oksüdeerima või kuuevalentset kroomi redutseerima [16].

Tabelis 1.4 on toodud kroomiühendite lahustuvuse kohta vees ja orgaanilistes lahustites. Üldiselt on Cr(III) ühendite lahustuvus vees madal. Näiteks kroom(III)kloriid on vähesel määral lahustuv kuumas vees, kuid mitte külmas vees. Kroom(III)oksiid ja ferrokromiit on vees lahustumatud. Kroom(III)hüdrosiidsulfaat on siiski väga hästi lahustuv vees (2000 g/L).

Kuuevalentse kroomi ühendid on vees üldiselt palju paremini lahustuvad kui kolmevalentse kroomi ühendid. Näiteks ammooniumdikromaat ja kaaliumkromaat on hästi lahustuvad vees. Kroom(VI)trioksiid on väga hästi lahustuv (617 g/100 ml 0°C juures). Tabel 1.4 saame järeldada, et kroomi ühendite lahustuvus on tugevalt sõltuv nende keemilisest vormist ja oksüdatsiooniastemest.

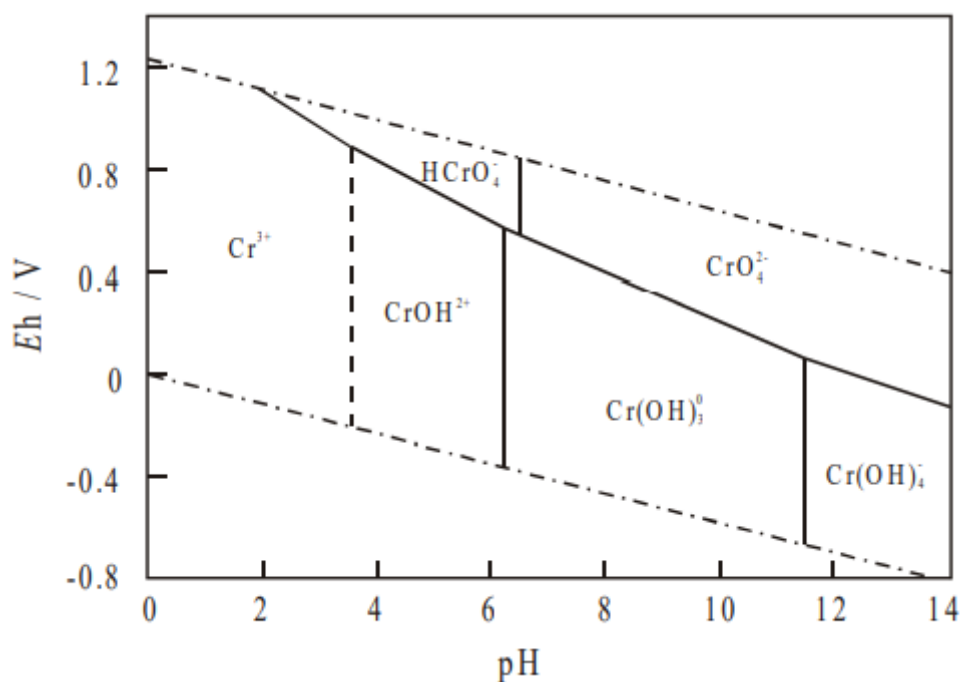
Tabel 1.4 Erinevate kroomiühendite lahustuvus vees ja orgaanilistes lahustites [9]

Kroomiühend	Lahustuvus	
	Vees 20 °C juures	Orgaaniline lahuti
<b>Kroom</b>	Lahustumatu	Lahustumatu levinud orgaanilistes lahustites
<b>Kroom(III)atsetaat, monohüdraat</b>	Lahustuv	45,4 g/l metanoolis (15 °C) 2 g/ atsetoonis (15 °C)
<b>Kroom(III)nitraat, nonahüdraat</b>	Lahustuv	Lahustuv etanoolis ja atsetoonis
<b>Kroom(III)kloriid</b>	Veidi lahustuv kuumas vees	Lahustumatu külmas vees, atsetoonis, metanoolis ja eetris
<b>Kroom(III)kloriid heksahüdraat</b>	58,5 g/100ml (25 °C)	Lahustuv etanoolis
<b>Ferrokromiit (kroom(III))</b>	Lahustumatu	Andmed puuduvad
<b>Kroom(III)oksiid</b>	Lahustumatu	Lahustumatu etanoolis
<b>Kroom(III)fosfaat</b>	Lahustumatu	Lahustumatu alkoholis, atsetoonis
<b>Kroom(III)sulfaat</b>	Lahustumatu	Lahustuv alkoholis
<b>Naatriumkromiit (kroom(III))</b>	Andmed puuduvad	Andmed puuduvad
<b>Kroom(III)hüdrosiidsulfaat</b>	2000 g/l	Andmed puuduvad
<b>Kroom(III)pikolinaat</b>	1 mg/l (25 °C)	>6 g/l dimetüülsulfoksiidis
<b>Kroomhape (kroom(VI))</b>	1x10 <sup>6</sup> mg/l (17 °C)	Lahustub alkoholis ja mineraalhapetes
<b>Kroom(IV) oksiid (kroom(VI))</b>	Lahustumatu	Andmed puuduvad
<b>Ammooniumdikromaat (kroom(VI))</b>	Veekeskkonnas (mass%): <15,5% (0 °C) 26,67% (20 °C) 36,99% (40 °C) 46,14% (60 °C) 54,20% (80 °C)	Lahustub alkoholis, ei lahustu atsetoonis
<b>Kaltsiumkromaat (kroom(VI))</b>	2,23 g/100 ml	Andmed puuduvad
<b>Kroom(VI)trioksiid</b>	61,7 g/100 ml (0 °C)	Lahustub etanoolis, etüleeris, väävel- ja lämmastikhappes. Lahustub ka äädikhappes ja atsetoonis
<b>Pliikromaat (kroom(VI))</b>	5,8 g/100 ml	Lahustub 0,2 mg/l vees. Ei lahustu äädikhappes, kuid lahustub lahjendatud lämmastikhappes ja fikseeritud leeliste lahustes. Lahustub ka happes, ei lahustu ammoniaagis.
<b>Kaaliumkromaat (kroom(VI))</b>	62,9 g/100ml (20 °C)	Ei lahustu alkoholis
<b>Kaaliumdikromaat (kroom(VI))</b>	4,9 g/100ml (0 °C)	Ei lahustu etanoolis ja atsetoonis
<b>Naatriumkromaat (kroom(VI))</b>	87,3 g/100 ml (30 °C)	Lahustub metanoolis
<b>Naatriumdikromaat, dihüdraat (kroom(VI))</b>	230 g/100 ml (0 °C)	Ei lahustu etanoolis
<b>Strontsiumkromaat (kroom(VI))</b>	0,12 g/100ml (15 °C)	Lahustub atsetüülratsetoonis
<b>Tsinkkromaat (kroom(VI))</b>	Lahustumatu	Ei lahustu atsetoonis
<b>Naatriumdikromaat (kroom(VI))</b>	2,380 g/l (0 °C)	513,4 g/l metanoolis

Cr(III) ja Cr(VI) ühendite reageerimine vees ja nende stabiilne vorm sõltub vee pH-st ja redokspotentsiaalst [16]. Joonisel 1.5 on kujutatud Pourbaix diagramm. Pourbaixi diagrammideks nimetatakse redokspotentsiaali-pH diagramme, mille põhimõte on analoogne faasitasakaalu diagrammidele, kus erinevate faaside stabiilsust näidatakse

temperatuuri ja metalli protsendilise koostise funktsioonina. Sarnaselt saab Pourbaixi diagrammi abil kindlaks määrata pH ja potentsiaali kombinatsiooniga stabiilse faasi.

Joonisel 1.5 on näha, millistes tingimustes on kroom stabiilne, korrodeerub (lahustub) või sadestub. Näiteks neutraalsetes ja kergelt aluselistes tingimustes (pH vahemikus umbes 6 kuni 11) ja madalal elektripotentsiaalil (Eh väärtus on negatiivne) on kroomi kõige tõenäolisem vorm  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , mis sadestub tahkete osakestena.



Joonis 1.5. Pourbaix diagramm. Kroomiühendid redokspotentsiaali (Eh) ja pH erinevates vahemikes [17]

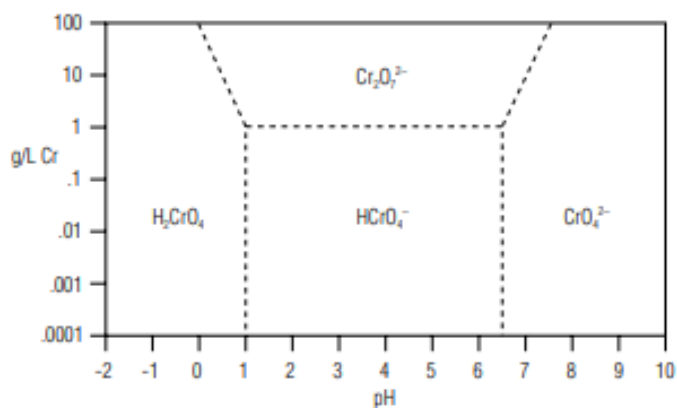
Joonise 1.5 põhjal on stabiilne kroomi vorm vees sõltuvalt pH-st järgmine:

- $\text{Cr}^{3+}$  - kroom(III)ioon, ilmneb madalamal pH vahemikus (0-4),
- $\text{CrOH}^{2+}$  - kroom(III)hüdrosiidioon kompleks, on stabiilne vahemikus pH 4-6,
- $\text{HCrO}_4^-$  - vesinikkromaatioon, mis on stabiilne vahemikus pH 2-6,
- $\text{CrO}_4^{2-}$  -kromaatioon, mis on stabiilne vahemikus pH 6-14,
- $\text{Cr}(\text{OH})_3$  – kroom(III)hüdrosiid, mis on stabiilne vahemikus pH 6-12,
- $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  - kroom(III)hüdrosiidioon, mis on stabiilne vahemikus pH 12-14.

Joonisel 1.6 kujutab kuuevalentse kroomi ionide jaotust veekeskkonnas sõltuvalt keskkonna pH-st. Teades tuhaväljavee pH-d saame hinnata, millised kroomiühendid on nendes keskkonnatingimustes stabiilsed. Vertikaaltelg näitab lahustunud kroomi kontsentratsiooni  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  ja horisontaalteljel on lahuse pH. Jooniselt 1.6 võib järeldada, et kui  $\text{pH} > 6$  nagu tuhaväljaveel, siis esineb vees peamiselt kromaatioon  $\text{CrO}_4^{2-}$  [18].

Vees lahustunud Cr(VI)-ühendid jooniselt 1.6:

- $\text{H}_2\text{CrO}_4$  - kroomhape esineb tugevalt happelistes tingimustes ( $\text{pH} < 1$ ),
- $\text{HCrO}_4^-$  - vesinikromaatioon esineb mõõdukalt happelises keskkonnas ( $\text{pH}$  vahemikus 1 - 6),
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  - dikromaatioon esineb peamiselt neutraalses ja kergelt aluselises keskkonnas ( $\text{pH}$  vahemikus 2 - 6),
- $\text{CrO}_4^{2-}$  - kromaatioon esineb tugevalt aluselistes tingimustes ( $\text{pH} > 6$ ).



Joonis 1.6. Cr(VI) ionide suhteline jaotus sõltuvalt veekeskkonna pH-st [18]

### Kokkuvõte kroomiühendite lahustuvuse kohta

Kroomi oksüdatsiooniaste ja lahustuvus:

- Cr(VI) ühendid on üldiselt vees hästi lahustuvad, samas kui Cr(III) ühendid on vees halvasti lahustuvad.

Lahustuvus erinevates keskkonnatingimustes:

- Vees lahustuvus: Cr(VI) ühendid, nagu kaaliumdikromaat ja naatriumdikromaat, on vees väga hästi lahustuvad. Näiteks kaaliumdikromaadi lahustuvus vees on 49 g/100 ml temperatuuril 0°C.
- Orgaanilised lahustid: Mõned Cr(III) ühendid lahustuvad ka orgaanilistes lahustites. Näiteks kroom(III)atsetaat lahustub hästi metanoolis ja atsetoonis, mis viitab nende kasutusvõimalustele erinevates keemiatööstuse protsessides.

pH ja redokspotentsiaali mõju:

- Kroomi erinevate oksüdatsiooniaste stabiilsus sõltub keskkonna pH-st ja redokspotentsiaalst. Näiteks neutraalsetes ja aluselistes tingimustes on Cr(III) stabiilne  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  kujul, mis on lahustumatu ja seega vähem liikuv.
- Cr(VI) ühendid, nagu kromaat ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) ja dikromaat ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), on stabiilsed aluselises keskkonnas ja lahustuvad hästi, mis suurendab nende potentsiaalset levikut veesüsteemides.

### 1.4.2 Kroomiühendite leostumine põlevkivituhast

Koldetuha märgtranspordil tuhaväljadele toimub kroomi leostumine tuhast vette, mille tulemusena on keskkonda juhitud liiges tuhatranspordivees kroomi sisaldus kõrgem piirnormist ( $50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ). Järgnevalt käsitletakse kroomiühendite tuhast vette leostumise mehhanismi ning faktoreid, mis mõjutavad seda protsessi.

#### Leostumise olemus

Leostumine on tahke-vedelik süsteemis toimuv difusioon protsess, milles ekstrahendiga (lahustiga) töödeldakse tahket ainet, mis sisaldab ekstraheeritavat komponenti, ning selle tulemusena toimub ekstraheeritava komponendi üleminek tahkest ainest lahustisse (lahustumine) ning seejärel difusioon tahke materjali pinnalt lahusti põhimassi. Tehnoloogilistes protsessides teostatakse leostamist ekstraktorites [19].

Leostumist rakendatakse keskkonnatehnoloogias vee kvaliteedi parandamiseks ning saasteainete eraldamiseks, ohtlike jäätmete käitluses, haruldaste muldmetallide tootmisel ja mujal [20]. Looduslikes tingimustes on leostumine mineraalainete (peamiselt vees lahustuvate soolade) väljauhtimine mullast liikuva pinnasevee toimel. Käesoleva bakalaureusetöö kontekstis mõeldakse leostumise all kroomiühendite väljauhtumist põlevkivi- ja puidutuhast tuhatranspordivette.

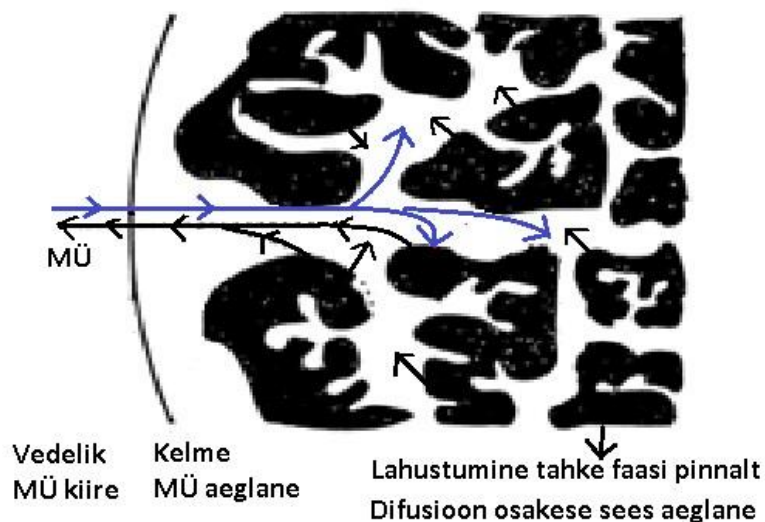
#### Leostumise mehhanism

Leostumise mehhanismi võib kirjeldada järgmiselt: [19]

- 1) tahke lähtesegu, mis sisaldab leostuvaid komponente, viiakse kontakti lahustiga,
- 2) lahusti liigub tahke aine osakeste vahele, nende piirkelmesse ja edasi osakese pinnale ja pooridesse,
- 3) tahke aine pinnal toimub leostuva aine lahustumine s.o üleminek tahkest faasist vedelfaasi,
- 4) seejärel toimub leostunud aine ionide difusioon pooridest ja pinnalt läbi piirkelme vedelfaasi,
- 5) leostunud aine levib vedelfaasis konvektiivse massiülekanne teel.

Joonisel 1.7 on näidatud sinisega lahusti levi tuha osakese pooridesse, kus lahusti puutub kokku leostuva ainega. Lahusti molekulide liikumapanevaks jõuks on kontsentratsioonide erinevus lahustis ja tahke aine poorides. Leostuv osake liigub kõrgema kontsentratsiooniga piirkonnast madalama kontsentratsiooniga piirkonda. Joonisel väiksed mustad nooled näitavad osakese sees toimuvat tahkes faasis oleva aine üleminekut (lahustumist) vedelfaasi. Leostunud aine liigub tahke osakese sees

difusiooni teel. Kui leostunud aine jõuab osakese pinnale, peab see läbima piirkelme, mis eraldab tahke faasi vedelast faasist. Piirkelmes on massiülekanne aeglane, sest seal on laminaarne voolamine. Pärast piirkelme läbimist liigub leostunud aine konvektiivse massiülekanne teel vedelfaasi.



Joonis 1.7 Kroomi massiülekanne(MÜ) tuha osakese pinnalt

### Tegurid, mis mõjutavad leostamist

Kõige rohkem mõjutavad leostumist järgmised faktorid:

- **Osakeste suurus:** mõjutab leostamiskiirust mitmel viisil, mida väiksem on osakese suurus, seda suurem on tahke ja vedeliku kontaktpindala. Üldiselt on soovitatav, et osakeste suurus oleks väike, sest iga osakese leostamiseks kulub ligikaudu sama palju aega,
- **Lahusti selektiivsus:** Kui on võimalik valida lahustit, siis see peaks olema selektiivne lahusti ja selle viskoossus peaks olema piisavalt madal, et see saaks vabalt liikuda ja tsirkuleerida. Üldiselt kasutatakse suhteliselt puhast lahustit. Leostamisprotsessi käigus leostunud s.o lahustunud aine kontsentratsioon lahustis suureneb ja leostumise kiirus väheneb järk-järgult, esiteks kontsentratsioonigradiendi tõttu ja teiseks seetõttu, et lahus muutub üldiselt viskoossemaks,
- **Lahustuvus:** Enamasti ekstraheeritava materjali lahustuvus tõuseb temperatuuri tõustes, seega leostumiskiirus on suurem. Eeldatakse, et lahusti temperatuuri tõustes paraneb leostumiskiirus. Kui lahustiks on vesi, siis lahustuvus sõltub vee pH-st,
- **Hüdrodünaamiline režiim (segamine):** Lahusti segamine on oluline, kuna see suurendab turbulentsi ning turbulentset difusiooni ja see soodustab leostunud iooni ülekannet osakeste piirpinnalt vedelfaasi [21].

### **Kroomi leostumine tuhast tuhatranspordivette**

Käesolevas töös uuriti kroomi leostumist BEJ koldetuhast tuhatranspordivette. Tuhk on heterogeenne süsteem, mis koosneb erinevatest ühenditest ja oksiididest. Tuha koostis sõltub tuhastatavast algmaterjalist. EJ koldetuha koostis varieerub sõltuvalt põletatavast materjalist – põlevkivi ja puidujäätmete koostisest ja mass-suhtest, ning tuhaosakeste suuruste jaotusest. Bakalaureusetöö eksperimentaalse osa uuritavate tuhade elementkoostis on esitatud tabelis 2.1.

### **Kroomi leostumine põlevkivi- ja puidutuhast toimub järgmiselt:**

- BEJ 11. ploki tuha ärastusel toimub tuha ja transpordivee esmane kontakt märgärastussüsteemi alguses.
- Tuha ja vee suspensioon pumbatakse tuhaväljale. Transpordiveena kasutatakse settebasseinist retsirkuleeritavat tuhavett.
- Põhiline leostumine toimub tuhavälja selitus- ja settetiigis, peamiselt selitustiigis.
- Transpordil difundeerub tuhavesi tuha osakeste vahele ja pooridesse, seal toimub erinevate ühendite, sealhulgas kroomiühendite, lahustumine tuhaveses.
- Tahke osakese sees tekkinud lahuse difundeerumine settinud tuha pinnale ja sealt vedelfaasi põhimassi.
- Selitatud tuhaväljavesi suunatakse uuesti ringlusele.

Kirjanduse ülevaate põhjal võib järeldada, et kroomi leostumine põlevkivi- ja puidutuhast on keeruline protsess. Peamisteks teguriteks, mis seda mõjutavad on kroomi lahustuvus (kroomi oksüdatsiooniaste), vee pH ja tuhas sisalduvad lisandid. Samuti mõjutab protsessi vedelik-tahke suhe ning vedeliku hüdrodünaamiline režiim (segamine).

Kroomi oksüdatsiooniaste:

- Cr(VI) ühendid on vees lahustuvad ja ohtlikud, kuna nende lahustuvus suurendab kroomi liikuvust ja potentsiaalset mõju keskkonnale ja organismidele.
- Cr(III) ühendid ei ole vees lahustuvad ja nende mõju on seega piiratud.

Vee pH:

- Cr(III) lahustuvus on minimaalne pH vahemikus 5-8, kuna selles vahemikus toimub hüdroolüüs ja Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> väljasadestamine.

Vee pH vahemikus 6-14 on kuuevalentse kroomina ning peamine vorm kromaatioon (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), mis on vees väga lahustuv ja seetõttu keskkonnale ohtlikum.



Lisandite mõju:

Tuhas ja leostuskeskkonnas (vees)esinevad erinevad ioonid võivad tekitada keemilisi reaktsioone, mis mõjutavad kroomi leostumise protsessi. Kirjanduse ülevaate tulemused kinnitavad, et kroomi leostumine põlevkivi- ja puidutuhast sõltub oluliselt keemilistest ja füüsikalistest tingimustest, sealhulgas pH tasemest ja tuha koostisest. Nende tingimuste kontrollimine ja optimeerimine on vajalik kroomi leostumise efektiivseks juhtimiseks ja keskkonnamõjude vähendamiseks.

## 2. EKSPERIMENTAALNE OSA

Käesoleva bakalaureusetöö eksperimentaalses osas uuriti kroomi leostumist põlevkivi- ja puidutuhast tuhatranspordivette. Eksperimentaalsed katsed viidi läbi kahes eraldi katseseerias. Eksperimentide eesmärk oli paremini mõista kroomi leostumise mehhanisme ja saada andmeid kroomi leostumise modelleerimiseks.

Esimeses katseseerias keskenduti kroomi leostumise uurimisele puhtast põlevkivi- ja puidutuhast ning nende segudest, kasutades leostusveena Balti Elektriijaama tuhaarastussüsteemi tsirkulatsioonivett. Lisaks uuriti  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  lahustuvust erinevates lahustites, sealhulgas destilleeritud vees ja küllastatud kaltsiumhüdroksiidi lahuses. Teises katseseerias uuriti kroomi leostumist tingimustes, kus ei toimunud tuha juurdevoolu ning toimus tuhavee lahjenemine.

Teises katseseerias viidi katsed läbi kahes hüdrodünaamilises režiimis: liikumatu vedelfaasi ja täieliku segunemise tingimustes. Katsetulemuste analüüs keskendus kroomi kontsentratsiooni muutustele leostusvees tuhavee lahjenemise tingimustes.

### 2.1 Materjalid ja katsemetoodika

#### 2.1.1. Materjalid

Eksperimentaalses katsetes kasutatud põlevkivituhk oli Balti Elektriijaama 11. ploki koldetuha ja lendtuha segu. Puidutuhk oli saadud jäätmepuidu (puit, saepuruplaat, värvitud puit) tükkide purustamisel tekkinud jämeda fraktsiooni tuhastamisel  $800^\circ\text{C}$  juures Energiatehnoloogia instituudi kütuse ja õhuemissioonide analüüsi teadus- ja katselaboris. Katsetes kasutati leostusveena tuhaarastussüsteemi tsirkulatsioonivett, mis oli võetud proovipunktist nr 13, proovipunkt on märgitud joonisel 1.1.

Põlevkivi- ja puidutuha ning tuhavee elementkoostis määrati ülalnimetatud laboris. Tabelis 2.1 on esitatud tuhaväljavee (TV), jäätmepuidu- ja põlevkivituha elementkoostis. Tabelist 2.1 on näha, et kroomi kõige kõrgem kontsentratsioon on jäätmepuidu tuhas, sellele järgneb tuhaväljavesi ja kõige madalam on kroomi kontsentratsioon põlevkivituhas. Tabelis 2.1 oli esitatud andmed näitavad, et puidutuhk sisaldab kroomi rohkem kui põlevkivituhk. Nimelt jäätmepuidu tuhas on üldkroomi kontsentratsioon 9 korda kõrgem kui põlevkivituhas.

Tabel 2.1. Tuhaväljavee põlevkivituha ja jäätmepuidutuha elementkoostis [Kütuste ja õhu emisioonide analüüsi teadus- ja katselabor Proovid 115, 118]

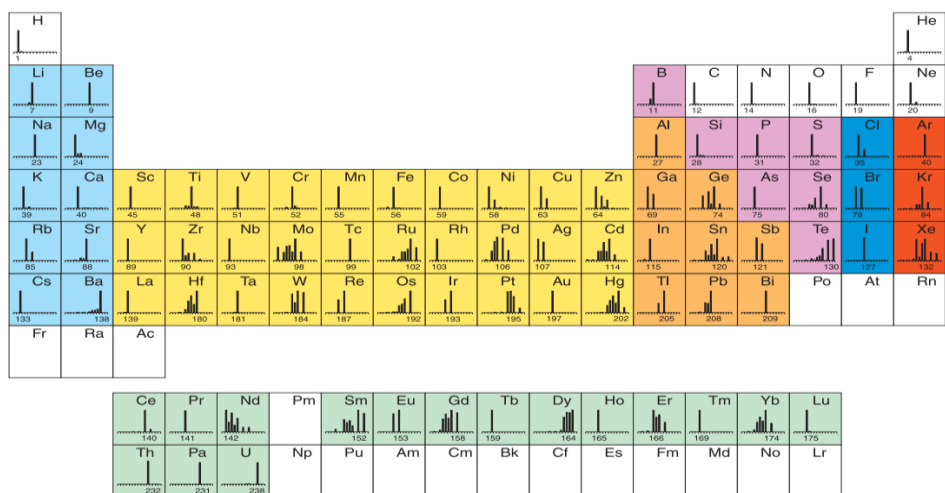
Element	TV, $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	Jäätmepuid u-tuhk, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	BEJ 11. Bloki tuhk, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Element	TV, $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	Jäätmepuid u-tuhk, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	BEJ 11. Bloki tuhk, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Li	567	23,76	12,08	Cs	261	1,38	1,98
Be	0	0,74	0,72	Ba	36	3792,74	98,08
B	17	149,91	106,50	La	0	18,61	13,86
Mg	239	24899,00	35403,25	Ce	0	34,45	26,08
Al	871	19555,47	16751,45	Pr	0	4,51	3,40
Sc	0	5,97	6,60	Nd	0	16,42	12,73
V	0	30,38	29,06	Sm	0	3,10	2,52
Cr	32,3	268,58	29,72	Eu	0	1,91	0,53
Mn	6	1640,38	545,79	Gd	0	3,18	2,48
Fe	44	31575,64	23423,15	Tb	0	0,44	0,36
Co	0	27,34	4,25	Dy	0	2,41	1,96
Ni	6	65,24	17,55	Ho	0	0,49	0,39
Cu	0	400,87	9,89	Er	0	1,47	1,14
Zn	0	6408,84	79,65	Tm	0	0,21	0,16
Ga	2	269,08	10,31	Yb	0	1,47	1,03
As	18	13,69	10,01	Lu	0	0,24	0,16
Se	59	2,88	0,81	Re	0	0,01	0,01
Rb	5767	45,47	37,40	Tl	0	0,13	0,40
Sr	719	359,24	253,15	Pb	0	513,10	28,86
Y	0	14,49	12,07	Bi	0	1,19	0,02
Cd	0	8,22	3,24	Th	0	4,08	3,18
In	0	0,05	0,02	U	0	2,93	1,76

Tuleb märkida, et nii tuhkades kui ka tuhaves on kõrge Mg, Al ja Ba kontsentratsioon. Al kontsentratsioon tuhaves on kordusanalüüsiga kontrollitud. Võimalik on, et analüüsi teostamisel oli tegemist mingi segava ühendiga. Tuhaväljavees on ka Rb, Sr, Cs kontsentratsioonid väga kõrged, kuid ka nende ühendite määramisel võis olla tegemist segavate ühenditega.

Eksperimentides kasutati lisaks eelnevatele materjalidele ka tahket kroom(III)hüdrosiidi  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  ja küllastatud  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  lahust.

### 2.1.2. Analüüsid

Tuha ja leostusvee elementkoostise määramiseks kasutati ICP-MS analüsaatorit. ICP-MS analüüsimeetodit kasutatakse jälgelementide tuvastamiseks vesilahustes, kus nende kontsentratsioon jääb alla 1000 mg/kg. Joonisel 2.1 on värvilisel taustal elemendid, mille tuvastamine on ICP-MS meetodil võimalik. Valgel taustal esitatud elemente ei ole võimalik tuvastada mitmetel erinevatel põhjustel. Joonise 2.1 alumises osas on elemendid, millel puuduvad looduslikud isotoobid [22].



Joonis 2.1. ICP-MS meetodil määratavad elemendid [22]

## 2.1.3 Katsete meetodika

### I Katseseeria

I katseseerias uuriti kroomi leostumist põlevkivi ja puidutuhast ning nende segudest. Katseplaan on esitatud tabelis 2.2.

Tabel 2.2. Katseplaan kroomi tuhkadest leostumise uurimiseks (I katseseeria)

Katse tähis	Uuritav protsess	Tahke faas			Vedelfaas
		Põlevkivi -tuhk, %	Puidutuhk, %	Cr(OH) <sub>3</sub>	
<b>A</b>	Cr leostumine tuhaveses	90	10	-	Tuhavesi
<b>B</b>	Cr leostumine tuhaveses	80	20	-	Tuhavesi
<b>C</b>	Cr leostumine põlevkivi tuhast	100	-	-	Tuhavesi
<b>D</b>	Cr leostumine jäätmepuidu tuhast	-	100	-	Tuhavesi
<b>E</b>	Cr leostumine põlevkivituha ja Cr(OH) <sub>3</sub> segust	91	-	9	Tuhavesi
<b>L</b>	Cr lahustumine erinevates lahustites	-	-	100%	Tuhavesi/ destilleeritud vesi/küll Ca(OH) <sub>2</sub>

Segud valmistati vastavalt katseplaanile ja segati 100 ml plastikanumates (PET) horisontaalses loksutis 24 tunni jooksul, et saavutada tahke-vedelik tasakaal. Katsed viidi läbi toatemperatuuril, loksuti segamiskiirus oli 30 pööret minutis. Pärast segamist lasti tuhapulbil settida vähemalt kaks tundi, mille järel võeti leostusvee selginenud kihist proovid (15 ml), filtriti ning metallide kontsentratsioon tuhaveses määrati ICP-MS analüsaatori abil. Leostuskatsete tulemused on esitatud Tabelis 2.5.

## II katseseeria

Teises katseseerias uuriti kroomi leostumise käitumist tingimustes, kus ei toimunud tuha juurdevoolu ning toimus tuhavee lahjenemine. Teise katseseeria katseplaani on esitatud tabelis 2.3.

Tabel 2.3 Katseplaani kroomi leostumise uurimiseks tuhavee lahjenemisel (II katseseeria)

Tahkevedelik süsteem	Põlevkivituhk + tuhavesi (K)				90% põlevkivituhk + 10% puidutuhk + tuhavesi (L)			
	Tuha ja vee täielik segunemine, Cr konvektiivne massiülekanne tuhaves		Liikumatu tuhavesi, Cr difusioon tuhaves		Tuha ja vee täielik segunemine, Cr konvektiivne massiülekanne tuhaves		Liikumatu tuhavesi, Cr difusioon tuhaves	
Suspensiooni iseloomustus	Tuha ja vee täielik segunemine, Cr konvektiivne massiülekanne tuhaves		Liikumatu tuhavesi, Cr difusioon tuhaves		Tuha ja vee täielik segunemine, Cr konvektiivne massiülekanne tuhaves		Liikumatu tuhavesi, Cr difusioon tuhaves	
Vedelik-tahke suhe	L/S=20	L/S=50	L/S=20	L/S=50	L/S=20	L/S=50	L/S=20	L/S=50
Katse tähistus	K20	K50	K20D	K50D	L20	L50	L20D	L50D

Katsed viidi läbi kahes hüdrodünaamilises režiimis:

- kroomi leostumine paigalseisvas, liikumatus tuhaveses, kus kroomi levi tuhaveses on difusioonine,
- kroomi leostumine tuhavee ja tuha täielikul segamisel, turbulentsi tingimustes, kus kroomi levi tuhaveses on tingitud konvektiivsest massiülekandest.

Katsetes kasutati põlevkivituhka ja põlevkivi- ning puidutuhasegu (suhe 9:1). Leostamine viidi läbi sarnaselt I katseseeria teostatud leostamisega, kuid leostamine toimus 450 ml pudelites. Katsete kestus oli viis päeva, mille jooksul võeti proove iga 24 tunni järel. Pärast iga proovivõtmist lahjendati tuhavett destilleeritud veega 20% võrra. Proovide elementkoostis määrati ICP-MS analüsaatori abil.

## 2.2 Katsete tulemused

### 2.2.1. Kroomi leostumine (I katseseeria)

Leostuskatsete eesmärgiks oli uurida

- kroomi leostumist põlevkivi ja jäätmepuidu tuha segust BEJ selitustiigi tuhaväljavees, millele oli lisaks põlevkivi tuhale lisatud jäätmekütuse tuhastamisel saadud tuhka,
- tahke  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  lahustumist kolmes erinevas lahustis – destilleeritud vees, tuhaväljavees ja küllastatud kaltsiumhüdrosiid lahuses.

Esimeses katseseerias uuriti kroomi leostumist järgmistest tuhkadest ja tuhasegudest:

- 90% põlevkivituhk + 10 % puidutuhk,
- 80% põlevkivituhk + 20 % puidutuhk,
- 100% põlevkivituhk,
- 100% puidutuhk.

Leostuskatsete tulemused on esitratud tabelis 2.4.

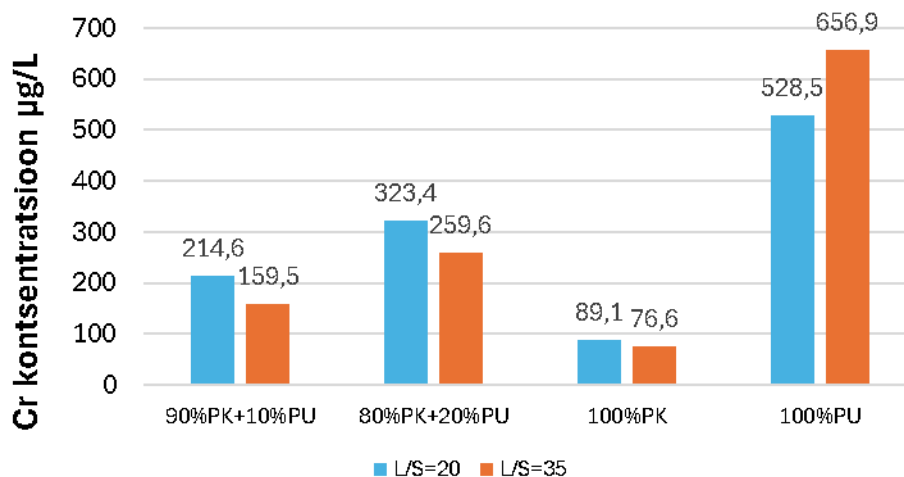
Tabel 2.4. Leostusvee elementkoostis pärast leostusprotsessi (I katseseeria tulemused)

Proovi nimi, $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	Tuhavesi	90% põlevkivituhk + 10% puidutuhk + TV (A)					80% põlevkivituhk + 20% puidutuhk + TV (B)		100% põlevkivituhk + TV (C)		100% puidutuhk + TV (D)		
		L/S=16	L/S=20	L/S=25	L/S=35	L/S=50	L/S=20	L/S=35	L/S=20	L/S=35	L/S=20	L/S=35	L/S=50
Li	567	580	639	604	610	607	643	646	649	624	617	612	593
B	17	16	18	22	25	28	18	25	21	31	1	2	0
Mg	239	109	92	84	93	50	55	96	78	86	92	32	62
Al	871	12	11	13	11	11	12	12	10	10	14	11	15
<b>Cr</b>	<b>32,3</b>	<b>223,8</b>	<b>204,6</b>	<b>170,3</b>	<b>159,5</b>	<b>125,4</b>	<b>323,4</b>	<b>259,6</b>	<b>89,1</b>	<b>76,8</b>	<b>528,5</b>	<b>656,9</b>	<b>527,4</b>
Mn	6	8	9	8	9	10	11	10	10	8	11	12	11
Fe	44	140	19	26	22	19	38	22	19	17	9	11	10
Co	0	5	5	4	4	4	5	4	5	4	2	2	2
<b>Ni</b>	<b>6</b>	<b>16</b>	<b>9</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>8</b>	<b>10</b>	<b>9</b>	<b>9</b>	<b>8</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>6</b>
<b>Cu</b>	<b>0</b>	<b>39</b>	<b>35</b>	<b>31</b>	<b>31</b>	<b>31</b>	<b>33</b>	<b>34</b>	<b>25</b>	<b>20</b>	<b>63</b>	<b>65</b>	<b>82</b>
<b>Zn</b>	<b>0</b>	<b>12</b>	<b>15</b>	<b>25</b>	<b>24</b>	<b>46</b>	<b>32</b>	<b>36</b>	<b>4</b>	<b>1</b>	<b>1360</b>	<b>1061</b>	<b>2754</b>
Ga	2	16	18	19	21	19	15	21	21	15	28	19	18
<b>As</b>	<b>18</b>	<b>20</b>	<b>21</b>	<b>20</b>	<b>22</b>	<b>20</b>	<b>22</b>	<b>22</b>	<b>22</b>	<b>22</b>	<b>20</b>	<b>21</b>	<b>21</b>
Se	59	67	73	69	73	69	73	74	74	74	69	72	72
Rb	5767	5965	6423	6181	6314	6269	6488	6592	6569	6525	6661	6653	6507
Sr	719	4890	4591	3802	3290	2531	4404	3015	4801	3279	2880	2066	1597
Cs	261	277	282	275	275	274	283	279	287	280	281	277	274
<b>Ba</b>	<b>36</b>	<b>329</b>	<b>342</b>	<b>363</b>	<b>389</b>	<b>354</b>	<b>285</b>	<b>368</b>	<b>389</b>	<b>277</b>	<b>508</b>	<b>339</b>	<b>325</b>
Tl	0	1	1	1	1	0	1	1	1	0	0	0	0
<b>Pb</b>	<b>0</b>	<b>28</b>	<b>27</b>	<b>18</b>	<b>28</b>	<b>22</b>	<b>45</b>	<b>34</b>	<b>7</b>	<b>2</b>	<b>242</b>	<b>266</b>	<b>312</b>

## Põlevkivi- ja puidutuha segu mõju Cr leostumisele

Jooniselt 2.2 on näha, et kroomi kontsentratsioon leostusvees sõltub põlevkivi ja puidutuha vahekorra suhtest ja vedelik-tahke suhtest. Joonise 2.2 andmed pärinevad tabelist 2.4.

- Vedelik-tahke faasi suhte L/S suurenemisel Cr kontsentratsioon leostusvees väheneb;
- Puidutuha osakaalu suurenemisel tuhade segus, suureneb Cr kontsentratsioon leostusvees;
- Puidutuha leostamisel on Cr kontsentratsioon leostusvees 6-7 korda kõrgem kui põlevkivituha leostamisel;
- Puhta puidutuha leostamisel vedelik-tahke suhte suurenemisel Cr kontsentratsioon leostusvees suureneb.



Joonis 2.2 Kroomi kontsentratsioon leostusvees erinevate segude ja L/S suhete korral peale leostumist

## L/S suhte mõju Cr leostamisele tuhkadest

Kirjanduse andmetest on teada, et kroom lahustub paremini aluselises keskkonnas. Pourbaixi diagrammi alusel teame, et väga aluselistes tingimustes on kroomi stabiilseim vorm  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  hüdroksiidvorm [16]. Katses kasutatud tuhaväljavee pH=12,65, mis näitab aluselist keskkonda. Eeldame, et kui keskkond on aluseline (pH > 11) nagu antud juhul, siis leidub Cr(III) vees lahustuva  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  anioonina.

Tabelis 2.4 näeme tuhasegu 90% PKT + 10% PUT korral, et väiksema L/S suhte korral, on ka kroomi kontsentratsioon suurem. Näiteks L/S=16 korral on kroomi kontsentratsioon  $223,8 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ , aga L/S=50 korral on  $125,4 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . See kinnitab, et kroomi leostumist mõjutab L/S suhe.



## **Teiste metallide leostumine**

Bakalaureusetöö keskendub kroomi kontsentratsiooni uurimisele, kuid kontrollides teiste metallide kontsentratsioonide piirväärtuseid määrusest „Nõuded reovee puhastamise ning heit-, sademe-, kaevandus-, karjääri- ja jahutusvee suublasse juhtimise kohta“ [2], (tabel 1.1), on võimalik laboratoorsete katsete tulemuste põhjal lisaks kroomi piirväärtusele võrrelda ka arseeni, baariumi, vase, nikli, plii ja tsingi kontsentratsiooni leostusvees lubatud piirväärtusega.

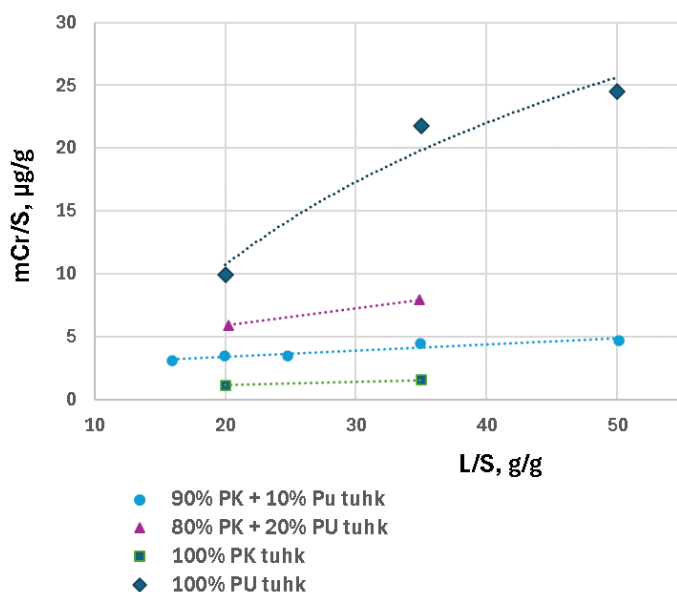
Kroomi kontsentratsioon on normi piires leostusveena kasutatud tuhaväljavees. Nikli ja selle ühendite kontsentratsioon on normis kõigis proovides, vase kontsentratsioon on nõuetele vastav tuhaväljavees ( $<15 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ). Tsingi sisaldus leostusvees on põlevkivituha ja puidutuha segude ja puhta põlevkivi leostamisel normi piires, aga puhta jäätmepuidu korral lubatud piirkontsentratsioonist kõrgem, sest puidujäätmetes võib olla tsinkoksiidi, mis on tuntud valge pigmendi elemendina. Ka arseeni ja baariumi kontsentratsioonid leostusvees ületavad lubatud piirväärtusi (mis on vastavalt  $10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  ja  $100 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ). Plii kontsentratsiooni piirväärtus on  $14 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  ja see on normis tuhaväljavee ning puhta põlevkivi korral. Kokkuvõtvalt, sellist tuhaväljavett, mis on olnud põlevkivituha ja puidutuha leostusvesi, ei tohi enne kontsentratsioonide analüüsimist loodusesse juhtida.

## **I katseseeria analüüs**

Joonisel 2.3 on esitatud leostunud kroomi sõltuvus L/S suhtest erinevate tuhade ja tuhasegude leostamisel I katseseerias.

Leostunud kroomi mass  $\mu\text{g}/\text{g}$  tuhk on puhta puidutuha leostamisel oluliselt suurem kui puhta põlevkivituha leostamisel. L/S suhte suurenemisel suureneb ka leostunud kroomi hulk. Põlevkivituha ja puidutuha (90% PKT + 10% PUT ja 80% PKT + 20% PUT) leostamisel on leostunud kroomi hulk väiksem, kõige väiksem on leostunud kroomi hulk põlevkivituha leostamisel. Sellest saab järeldada, et puidutuha lisamine suurendab kroomi leostumist võrreldes puhta põlevkivituhaga.

Kroomi leostumine suureneb puidutuhka kasutades L/S suhte suurenemisel, mis näitab, et kroomi leostumine on sõltuv tuhaväljavee koostisest. Suurema L/S suhte korral on leostumise liikumapanev jõud ehk kontsentratsioonide vahe tahke faasi pinnal ja leostusvees suurem ning see võimaldab suurendada leostunud kroomi hulka.



Joonis 2.3 Leostunud kroomi ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  tuhk) sõltuvus L/S suhtest

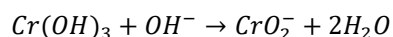
## 2.2.2. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ lahustuvus

Tabelis 2.5 on andmed tahke  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  lahustuvuse kohta erinevates lahustites.

Tabel 2.5  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  lahustuvus erinevates lahustites

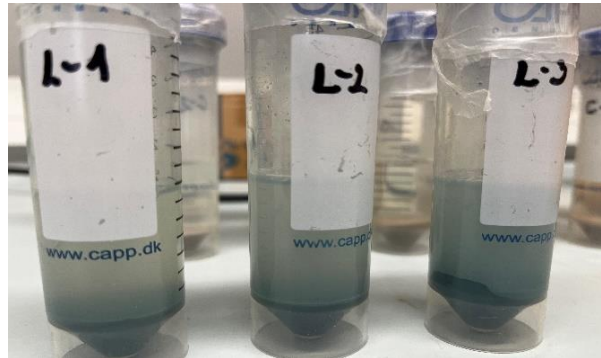
Protsess/ süsteem lahustumine	L/S	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ , g	TV vesi, g	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ , g	MQ vesi, g	Cr lahustuvus, $\mu\text{g l}^{-1}$
L1	25	1,002	25,0237	-	-	1694,5
L2	25	1,0073	-	25,8636	-	114,3
L3	25	1,0034	-	-	24,9494	8,1
pH	-	-	12,65	12,4	7	-

Tabeli põhjal saime kinnitust, et  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  lahustub paremini aluselises keskkonnas, nagu on toodud ka kirjandusallikates [16]. Tuhaväljavee ja küllastatud  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  pH on üle 12, seega on see tugevalt aluseline.  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  võib reageerida leeliselise keskkonna liigsete hüdroksiidioonidega ( $\text{OH}^-$ ), selle tulemusena võib tekkida kromiitioon  $\text{CrO}_2^-$  vastavalt järgmisele reaktsioonile:



Sellise pH juures on kroom(III) kompleksid stabiilsed, kuid kui pH veelgi tõuseb või on olemas tugevad oksüdeerijad, võivad need ionid oksüdeeruda kroom(VI)-ioonideks. Kõrge pH juures ilma oksüdeeriva aineta kroom(III) tavaliselt lihtsalt kroom(VI)-ks ei muutu. Kroom(III)hüdroksiidi reageerimisel võib lahuse värvus muutuda rohelisest sinakasroheliseks või violetseks, sõltuvalt moodustuvatest kroom(III) kompleksidest. Kroom(VI) ionid annavad tavaliselt kollase või oranži lahuse [4]. Võrreldes neutraalse pH korral on kroomi kontsentratsioon leostusvees minimaalne. Meie laboratoorses

katses kasutatud tuhaväljavesi oli ka toonilt kollakas. Joonisel 2.5 on näha küllastunud  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  lahused pudelites.



Joonis 2.4  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  küllastunud lahused pärast lahustumist.

### **I seeria järeldused:**

Esimese katseseeria tulemuste põhjal saame järeldada, et

- puidutuha leostamisel on kroomi kontsentratsioon leostusvees kõrgem kui põlevkivituha leostamisel. Seega tuhasegudest, mis sisaldavad rohkem puidutuhka, leostub 1 g tuha kohta rohkem kroomi.
- 100% jäätmevidu leostamise korral on Cr kontsentratsioon leostusvees kõrgem kui lubatud piirväärtus ning suurem kui 100% põlevkivituha leostuvee korral,
- Mida suurem on jäätmevidu tuha osa põlevkivi ja puidutuha segus, seda kõrgem on kroomi kõrgem kontsentratsioon leostusvees,
- $\text{Cr}(\text{OH})_3$  lahustuvus on kõrgem tuhaväljavees ja küllastatud  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  lahuses, kus pH üle 12.

Katsetest järeldub, et kroomi kõrge kontsentratsioon tuhaves (tuhatranspordivees) on tingitud puidujäätmete põletamisest koos põlevkiviga.

### **2.2.3. Kroomi leostumine tuhavee lahjendamisel (II katseseeria)**

Teise katseseeria eesmärk oli uurida kroomi leostumist tingimustes, kus ei toimu tuha juurdevoolu ning toimub tuhavee lahjenemine.

Leostunud metallide kontsentratsiooni ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) muutumine tuhaves selle lahjenemisel ajas on esitatud tabelites 2.6 ja 2.7.

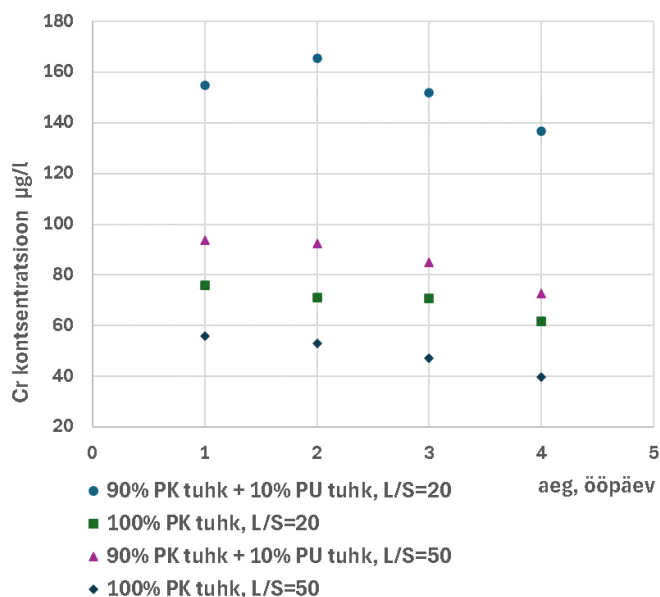
Tabel 2.6. Tuhavee elementkoostise muutumine ajas tuhavee lahjenemise/Cr leostumise protsessis (tuhavesi/tuhk suhe L/S=20) (Katseseeria II)

Süsteem	90% põlevkivituhk + 10% puidutuhk + tuhavesi (L20) Täielik segunemine					90% põlevkivituhk + 10% puidutuhk + tuhavesi (L20D) Liikumatu suspensioon					Põlevkivituhk + tuhavesi (K20) Täielik segunemine					Põlevkivituhk + tuhavesi (K20D) Liikumatu suspensioon				
Näitaja	Elemendi kontsentratsioon tuhavees, µg·l <sup>-3</sup>																			
	Aeg, ööp					Aeg, ööp					Aeg, ööp					Aeg, ööp				
	1	2	3	4	6	1	2	3	4	6	1	2	3	4	6	1	2	3	4	6
<b>Al</b>	2	3	11	1	2	19	10	12	16	20	3	3	3	2	2	5	9	14	19	44
<b>As</b>	22	19	15	12	9	23	20	15	12	10	23	19	16	12	9	23	20	16	12	10
<b>B</b>	26	20	17	13	13	12	10	9	9	11	26	16	16	13	12	17	15	14	12	11
<b>Ba</b>	323	263	237	222	214	197	186	160	140	124	351	360	367	352	356	83	97	101	99	96
<b>Co</b>	4	4	4	4	3	2	2	2	1	1	4	4	4	3	3	2	2	2	1	1
<b>Cr</b>	155	165	152	137	128	75	59	39	29	20	76	71	71	62	60	40	32	24	16	11
<b>Cs</b>	242	221	187	156	138	244	220	180	152	130	256	216	190	156	137	250	215	187	154	129
<b>Cu</b>	21	27	20	15	11	5	3	2	1	0	20	34	27	20	15	3	1	0	0	0
<b>Fe</b>	20	23	35	22	25	26	16	17	15	15	22	24	26	25	26	17	15	21	14	28
<b>Ga</b>	15	13	11	10	10	10	10	8	7	6	17	17	18	17	17	4	5	5	5	5
<b>Li</b>	502	451	378	316	296	518	446	335	289	239	534	421	391	317	300	508	427	365	290	244
<b>Mg</b>	37	41	41	41	37	32	28	25	36	51	37	40	44	42	38	33	31	20	27	47
<b>Mn</b>	4	7	6	5	4	6	7	5	5	5	7	5	5	4	4	7	7	6	5	5
<b>Ni</b>	7	7	6	5	5	5	5	4	4	3	7	6	5	5	4	5	5	4	3	3
<b>Pb</b>	1	31	31	30	27	0	0	0	0	0	1	8	15	14	15	0	0	0	0	0
<b>Rb</b>	5320	4918	4036	3293	2839	5495	4912	3885	3244	2727	5660	4660	4115	3308	2840	5600	4689	4039	3266	2689
<b>Se</b>	71	63	51	40	31	73	64	49	40	32	76	60	53	40	30	75	63	52	40	31
<b>Sr</b>	3564	3943	3798	3571	3639	963	1396	1483	1589	1637	3803	3799	3916	3653	3772	894	1313	1556	1617	1625
<b>Tl</b>	0	1	2	3	4	0	0	0	0	0	0	0	2	2	4	0	0	0	0	0
<b>Zn</b>	19	14	10	9	7	10	4	2	2	2	1	3	1	1	1	2	1	1	1	0
<b>PH</b>	12,60	12,51	12,49	12,37	12,28	12,64	12,52	12,45	12,40	12,33	12,58	12,55	12,48	12,43	12,45	12,62	12,56	12,43	12,35	12,32
<b>EJ</b>	15,29	13,25	11,72	10,16	9,27	13,15	11,27	9,19	7,97	3,90	14,41	12,65	12,01	10,96	11,31	14,04	11,58	9,40	5,24	3,89

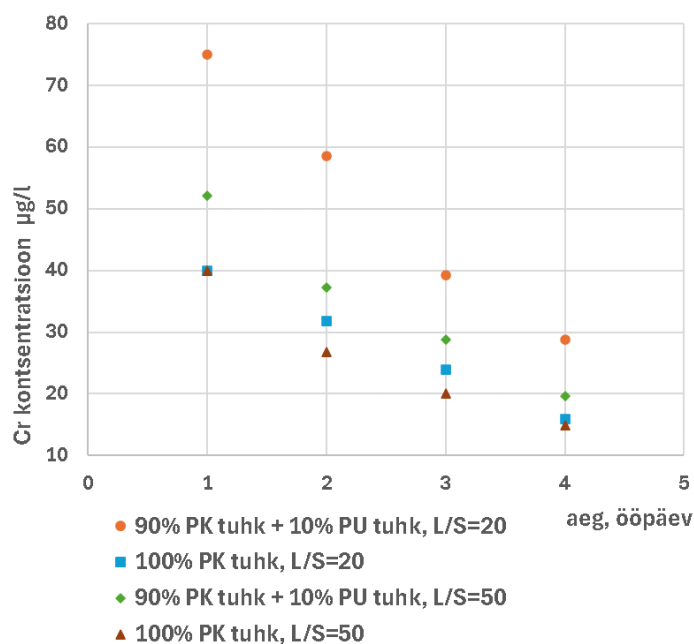
Tabel 2.7. kontsentratsiooni ( $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ) muutumine tuhavee lahjenemisel ajas (tuhavesi/tuhk suhe L/S=50)

Süsteem	90% põlevkivituhk + 10% puidutuhk + tuhavesi (L50) Täielik segunemine					90% põlevkivituhk + 10% puidutuhk + tuhavesi (L50D) Liikumatu tuhavesi					Põlevkivituhk + tuhavesi (K50) Täielik segunemine					Põlevkivituhk + tuhavesi (K50D) Liikumatu tuhavesi				
Element	Elemendi kontsentratsioon tuhavees, $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-3}$																			
	Aeg, ööp					Aeg, ööp					Aeg, ööp					Aeg, ööp				
	1	2	3	4	6	1	2	3	4	6	1	2	3	4	6	1	2	3	4	6
<b>Al</b>	5	3	3	2	3	24	31	35	34	44	9	5	7	4	4	16	27	30	35	47
<b>As</b>	22	18	15	12	10	23	18	16	12	9	23	19	15	12	10	23	19	15	12	9
<b>B</b>	27	25	21	15	12	8	9	9	8	8	31	25	20	15	13	12	11	10	10	9
<b>Ba</b>	306	272	235	215	224	90	103	106	93	87	196	216	217	217	256	51	72	77	77	78
<b>Co</b>	3	3	3	3	3	1	1	1	1	1	3	3	3	3	3	1	1	1	1	1
<b>Cr</b>	94	92	85	73	66	52	37	29	20	15	56	53	47	40	38	40	27	20	15	11
<b>Cs</b>	241	215	181	148	125	258	215	185	151	125	252	216	182	150	127	251	219	183	149	124
<b>Cu</b>	33	38	31	24	19	3	2	1	0	0	15	20	17	13	10	2	1	0	0	0
<b>Fe</b>	30	20	18	21	37	13	14	13	11	20	31	25	28	24	26	35	9	11	14	14
<b>Ga</b>	15	13	12	10	11	5	6	6	5	4	10	11	11	10	12	3	4	4	4	4
<b>Li</b>	514	443	369	282	247	550	426	367	283	236	538	436	361	291	253	535	450	355	283	234
<b>Mg</b>	35	36	34	37	33	25	34	47	29	34	54	70	53	75	31	56	23	24	25	26
<b>Mn</b>	6	6	6	5	4	8	6	6	5	5	7	6	6	5	4	7	7	6	5	4
<b>Ni</b>	7	6	5	4	4	5	5	4	3	3	7	6	6	5	5	7	4	4	4	3
<b>Pb</b>	2	22	27	29	28	0	0	5	0	0	3	11	12	13	14	0	0	0	0	0
<b>Rb</b>	5469	4819	3998	3183	2660	5880	4700	4070	3218	2641	5753	4785	3984	3210	2695	5726	4853	4003	3212	2654
<b>Se</b>	70	60	51	39	31	75	58	50	38	31	73	63	49	40	33	72	61	49	39	31
<b>Sr</b>	2056	2172	1973	1707	1587	743	1038	1151	1093	1045	2263	2215	2053	1803	1674	738	1068	1135	1095	1058
<b>Tl</b>	0	0	1	1	2	0	0	0	0	0	0	2	2	3	3	0	0	0	0	0
<b>Zn</b>	25	19	13	11	11	1	1	13	2	3	1	6	3	3	1	0	0	0	0	0
<b>pH</b>	12,52	12,52	12,47	12,48	12,48	12,55	12,51	12,35	12,33	12,24	12,61	12,55	12,43	12,45	12,45	12,55	12,50	12,39	12,32	12,26
<b>EJ</b>	14,56	11,82	10,59	7,71	9,07	11,51	9,95	7,78	6,22	5,34	14,62	13,10	9,26	9,18	9,12	11,57	9,17	7,70	6,04	5,47

Joonistel 2.5 ja 2.6 on esitatud kroomi kontsentratsiooni muutumine tuhaves selle lahjenemisel täieliku segamise ning liikumatu tuhavee tingimustes.



Joonis 2.5. Kroomi kontsentratsiooni muutumine tuhaves selle lahjendamisel täieliku segamise tingimustes



Joonis 2.6. Kroomi kontsentratsiooni muutumine tuhaves selle lahjendamisel liikumatu tuhavee korral

Joonistel 2.5 ja 2.6 on näha, kuidas muutub kroomi sisaldus tuhaves ajas  $C_{Cr}=f(t)$ . Kõikides katsetes näeme, et kroomi kontsentratsioon väheneb aja jooksul. See viitab sellele, et vaatamata kroomi leostumisele tuhast tuhavette, toimub tuhavee lahjendamise tõttu siiski kroomi kontsentratsiooni vähenemine tuhaves.

L/S suhe (vedeliku ja tahke aine suhe) mõjutab kroomi kontsentratsiooni leostusvees oluliselt. Madalama L/S suhte (20) korral on kontsentratsioon algfaasis kõrgem võrreldes kõrgema L/S suhtega (50).

Täieliku segamise tingimustes (joonis 2.5) muutus kroomi kontsentratsioon leostusvee lahjendamisel ajas vähem, kui liikumatu tuha-vesi segu korral. See on tingitud kiiremast kroomi massiülekandest tahke faasi pinnalt leostusvette intensiivse segamise ja turbulentsi tingimustes. Samuti mõjutab leostumise kiirust täieliku segamise tingimustes tuha osakeste ühtlane jaotus suspensioonis, mille tõttu on tegelik massivahetus pind on suurem. Võrdluseks, liikumatus tuhaves (joonis 2.6) oli kaks esimest päeva kroomi kontsentratsioon leostusvees kõrgem ja langes, kuna massivahetus kroomi leostumisel toimus ainult põhja settinud tuha pealmiselt pinnalt.

Segude korral, milles oli 90% PKT ja 10% PUT, oli kroomi algkontsentratsioon kõrgem kui puhta põlevkivituha leostamisel nii L/S=20 kui ka L/S=50 korral. See on tingitud puidutahas sisalduvas leostuvast kroomist.

Joonisel 2.6 on esitatud kroomi kontsentratsiooni muutumine tuhaves lahjenemisel liikumatu tuhaves korral. Kõigis katsetes väheneb kroomi kontsentratsioon ajas, mis on tingitud lahjendusefektist ja võimalikust kroomi settimisest või adsorbeerumisest tuha osakestel. Kõrgema L/S suhtega katsetes oli leostusvees madalam kroomi algkontsentratsioon, mis järjepidevalt vähenes ajas, lahjenduse mõju oli suurem, mis aitab kaasa kroomi kontsentratsiooni kiiremale vähenemisele leostusvees. Katsetes, kus kasutati tuha segu, milles oli 90% PKT ja 10% PUT, oli kroomi kontsentratsioon leostusvees kõrgem kui katsetes, kus kasutati ainult 100% põlevkivituha.

Liikumatu tuhaves puhul on leostusvees kroomi kontsentratsiooni vähenemine 5 ööpäeva jooksul suurem kui täieliku segamise tingimustes. Selle põhjuseks võib olla aeglane kroomi massiülekanne liikumatus leostusvees, mille tulemusena toimub kroomi leostumine aeglasemalt ning suurem mõju on leostusvee lahjenemisel.

Seega katsed näitasid, et:

- Lahjendamisel nii põlevkivituha kui ka põlevkivi- ja puidutuha segu korral kroomi kontsentratsioon leostusvees väheneb, ehkki lahjenemisega samaaegselt toimub kroomi leostumine tuhast.
- Põlevkivi- ja puidutuha segu korral on kroomi kontsentratsioon tuhaves kõrgem kui ainult põlevkivituha korral. See võib olla tingitud tuha omadustest, näiteks tuha suurem poorsus või mineraalne koostis.

- Täieliku segamise tingimustes on kroomi kontsentratsioon tuhaves kõrgem kui liikumatu tuhavee korral, mida saab seletada asjaoluga, et täielikul segunemisel toimub kroomi levi tuhaves konvektiivse massiülekanne teel, mis on kiire protsess; liikumatus tuhaves on põhiliseks kroomi levi viisiks molekulaarne difusioon, mis on aeglane. Esimesel juhul on liikumapanev jõud suurem ning ka massilevikiirus suurem. Intensiivne segamine suurendab massiülekannet ja kiirendab kroomi ühtlast jaotumist tuhaves, võrreldes liikumatu tuhaveega, kus massiülekanne toimub ainult molekulaarse difusiooni teel.

Järgnevatel joonistel 2.7-2.14 on esitatud leostusvees mõõdetud Cr kontsentratsiooni ja arvutusliku Cr kontsentratsiooni muutumine tuhaves kas liikumatu või segatava leostusvee korral.

Kroomi arvutuslik kontsentratsioon on põhimõtteliselt kroomi fiktiivne kontsentratsioon, mis näitab kroomi kontsentratsiooni leostusvees, kui toimuks ainult vee lahjenemine lisatava vee tõttu ning ei toimuks kroomi leostumist tuhast vette. Mõõdetud kroomi kontsentratsioon sõltub nii leostusvee lahjenemisest kui ka samaaegselt toimuvast kroomi leostumisest tuhast vette. Kroomi mõõdetud kontsentratsioon peab olema kõrgem kui arvutuslik kontsentratsioon, sest toimub kroomi leostumine leostusvette.

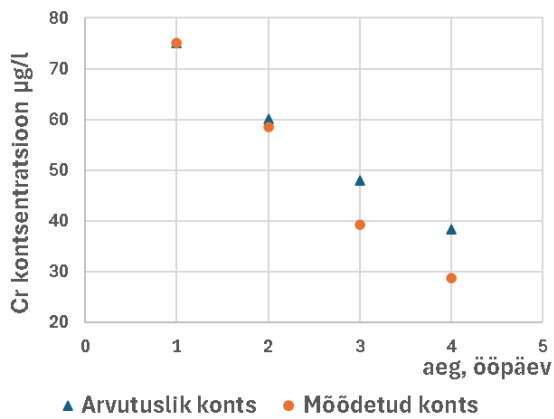
Liikumatu leostusvee korral (joonised 2.7, 2.9, 2.11 ja 2.13) on mõõdetud ja arvutuslikud kontsentratsioonid suhteliselt lähedased, kuid arvutuslik kontsentratsioon on kõrgem kui mõõdetud kontsentratsioon. See on tingitud asjaolust, et liikumatus tuhaves toimub kroomi leostumine aeglasemalt – difusiooni teel. Selle tõttu on tuhasette läheduses (anuma põhjas) on kroomi kontsentratsioon kõrgem ning vedeliku pinnal madalam. Proovid võeti liikumatu vedeliku ülemisest kihist, mille tõttu on proovides mõõdetud kroomi kontsentratsioon madalam keskmisest kontsentratsioonist.

Leostusvee täieliku segunemise korral (joonised 2.8, 2.10, 2.12 ja 2.14) on mõõdetud kroomi kontsentratsioon on arvutuslikust kontsentratsioonist kõrgem, kuna nendes tingimustes on kroomi leostumine kiire. Samuti toimus leostumine toimus kõigi tuha osakeste pindadelt ja lahustumine oli efektiivsem, kuna lahusti tungis paremini tuha pooridesse.

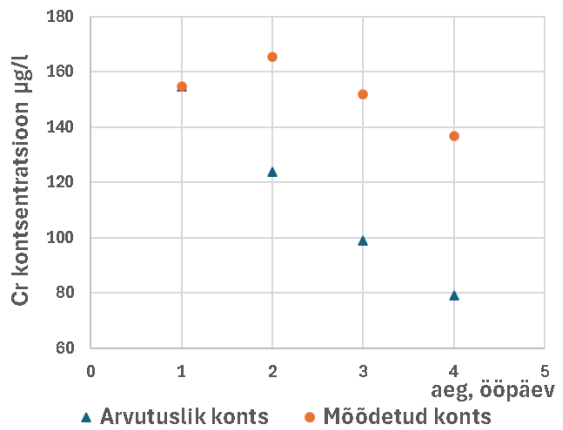
Võrreldes jooniseid 2.7 ja 2.8 on näha, et täieliku segunemise korral toimub leostumine kiiremini. See tulemus kinnitab, et intensiivne segamine parandab lahustunud aine ühtlast jaotumist ja kiirendab leostumisprotsessi. Seega, segamine soodustab kroomi



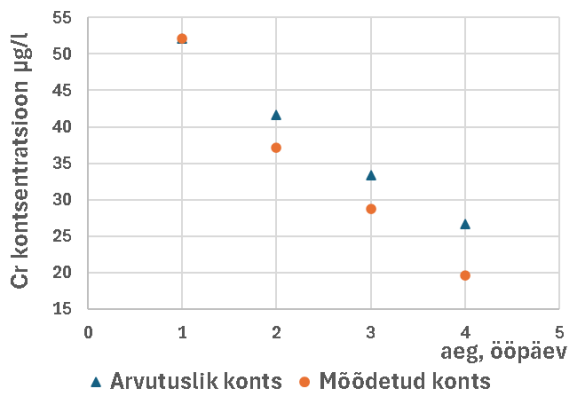
kiiremat ja efektiivsemat leostumist tuhast ja selle tõttu on krooni kontsentratsioon leostusvees kõrgem kui liikumatus leostusvees.



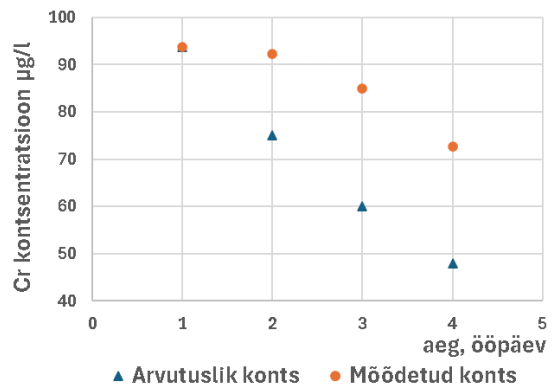
Joonis 2.7 Krooni kontsentratsiooni muutumine liikumatus tuhaves Põlevkivi- ja puidutuha segu, L/S=20



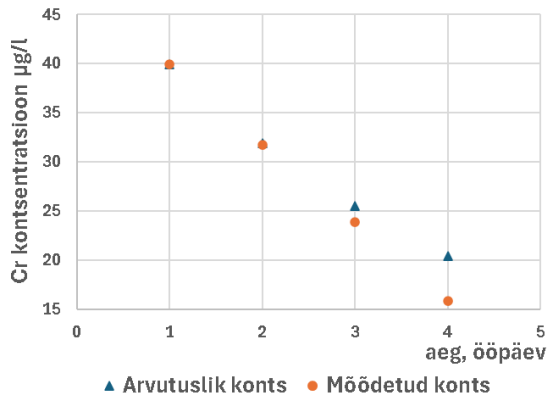
Joonis 2.8 Krooni kontsentratsiooni muutumine tuhaves tuha ja tuhatee äielikul segunemisel Põlevkivi- ja puidutuha segu, L/S=20



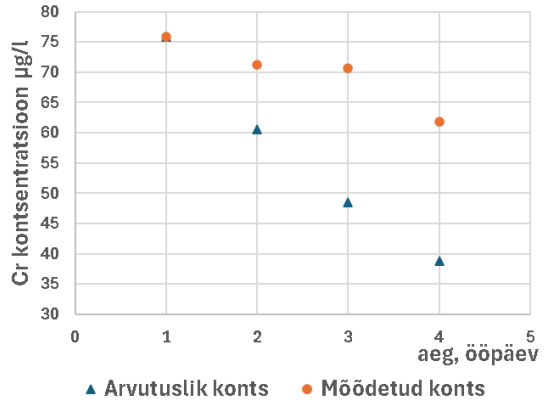
Joonis 2.9 Krooni kontsentratsiooni muutumine liikumatus tuhaves Põlevkivi- ja puidutuha segu, L/S=50



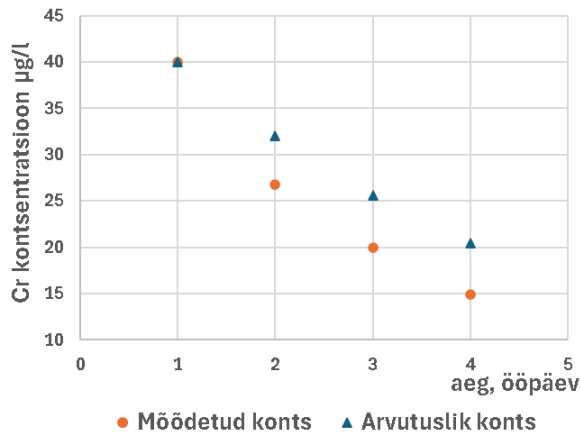
Joonis 2.10 Krooni kontsentratsiooni muutumine tuhaves tuha ja tuhatee äielikul segunemisel Põlevkivi- ja puidutuha segu, L/S=50



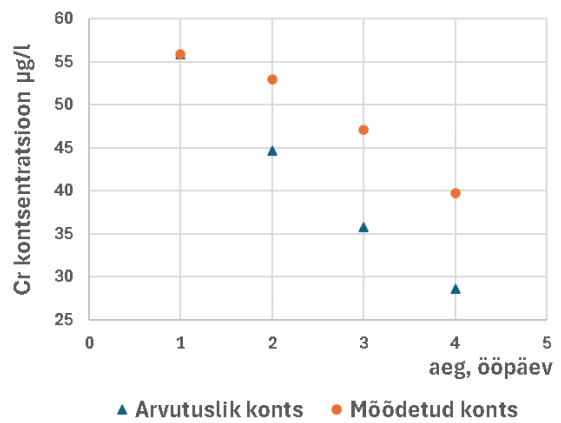
Joonis 2.11 Kroomi kontsentratsiooni muutumine liikumatus tuhaveses Põlevkivituhk L/S=20



Joonis 2.12 Kroomi kontsentratsiooni muutumine tuhaveses tuha ja tuhatee täielikul segunemisel Põlevkivituhk L/S=20

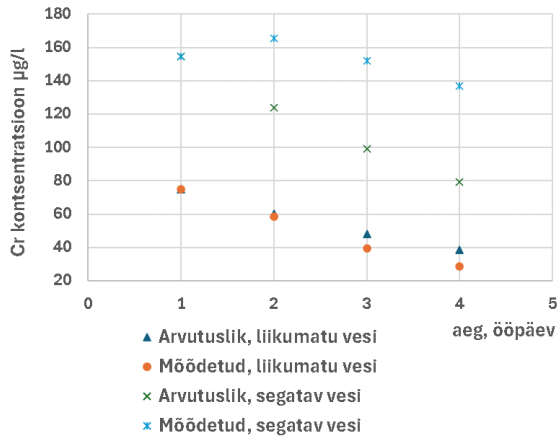


Joonis 2.13 Kroomi kontsentratsiooni muutumine liikumatus tuhaveses Põlevkivituhk L/S=50



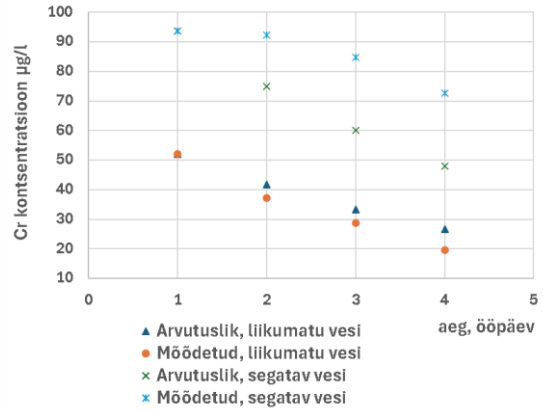
Joonis 2.14 Kroomi kontsentratsiooni muutumine tuhaveses tuha ja tuhatee täielikul segunemisel Põlevkivituhk L/S=50

Joonistel 2.15 - 2.18 on võrreldud kroomi kontsentratsiooni muutumist leostusvee lahjenemisel täieliku segunemisega ja liikumatus tuhaveses. Liikumatu tuhatee korral on vees (difusiooni tingimustes) on kroomi kontsentratsioon tuhaveses madalam kui täieliku segunemise tingimustes. Samuti on näha, et liikumatu tuhatee korral on mõõdetud ja arvutuslikud kroomi kontsentratsioonid suhteliselt lähedased, mis on loogiline kuna nendes tingimustes on massiülekanne aeglane ja leostumiskiirus madal. Siiski toimub mõlemas režiimis kroomi kontsentratsiooni vähenemine ajas.



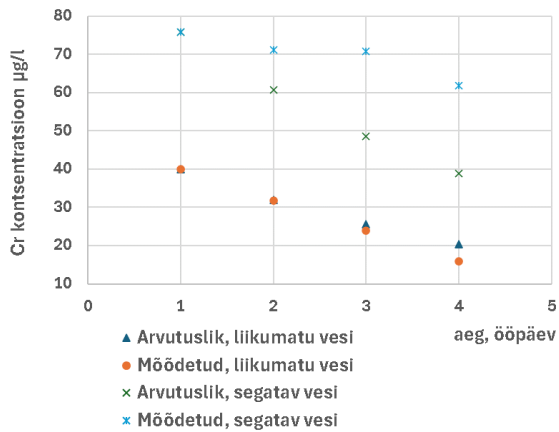
Joonis 2.15 Kroomi kontsentratsiooni muutumine täieliku segunemisega ja liikumatus tuhaves

Põlevkivi- ja puidutuha segu, L/S=20



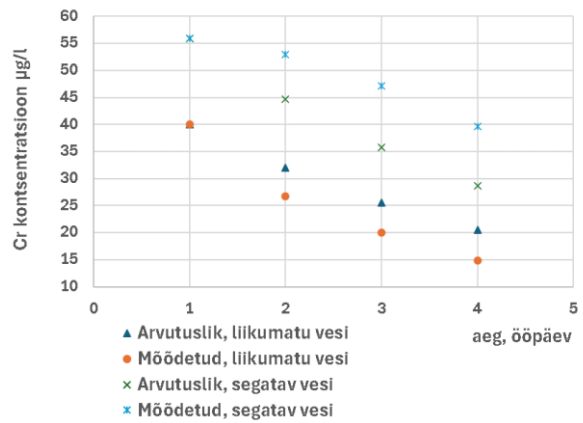
Joonis 2.16 Kroomi kontsentratsiooni muutumine täieliku segunemisega ja liikumatus tuhaves

Põlevkivi- ja puidutuha segu, L/S=50



Joonis 2.17. Kroomi kontsentratsiooni muutumine täieliku segunemisega ja liikumatus tuhaves

Põlevkivituhk L/S=20



Joonis 2.18. Kroomi kontsentratsiooni muutumine täieliku segunemisega ja liikumatus tuhaves

Põlevkivituhk L/S=50

## **II Katseseeria järeldused**

Katsed näitasid, et tingimustes, kus ei toimunud tuha juurdevoolu ning toimus tuhatee lahjenemine,

- vähenes kroomi kontsentratsioon leostusvees ajas nii liikumatu leostusvee kui ka selle täieliku segunemise tingimustes,
- liikumatu leostusvee korral on leostusvees (difusiooni tingimustes) kroomi kontsentratsioon madalam kui täieliku segunemise tingimustes,
- liikumatu tuhatee korral on mõõdetud ja arvutuslikud (lahjendusest põhjustatud) kroomi kontsentratsioonid suhteliselt lähedased, mis näitab, et massiülekanne aeglane ja leostumiskiirus madal,
- täieliku segunemise korral on mõõdetud kroomi kontsentratsioon on arvutuslikust kontsentratsioonist kõrgem, kuna nendes tingimustes on kroomi leostumine kiire,
- intensiivne segamine parandab lahustunud aine ühtlast jaotumist ja kiirendab leostumisprotsessi.

## KOKKUVÕTE

Käesoleva töö eesmärgiks on koostada ülevaade kroomi omaduste, lahustuvuse ja leostumise kohta põlevkivi- ja puidutuhast ning uurida eksperimentaalselt erinevate tegurite (pH, tuha koostise ja tuha ja leostusvee mass-suhe) mõju kroomi leostumisele põlevkivi- ja puidutuhast tuha transpordivette.

Kirjanduse ülevaates kirjeldati Balti Elektriijaama tuhaarastussüsteemi, kroomi keemilisi ja füüsikalisi omadusi ning kroomi keskkonnamõjusid. Esitati ülevaade kroomi leidumisest põlevkivis ja tuha transpordivees ning leostumise mehhanismidest. Kirjanduse põhjal on Cr(VI) ühendid vees hästi lahustuvad ja keskkonnale ohtlikumad, samas kui Cr(III) ühendid on vees halvasti lahustuvad ja vähem liikuvad.

Eksperimentaalses osas viidi läbi kaks katseseeriat. Esimeses katseseerias uuriti kroomi leostumist puhtast põlevkivi- ja puidutuhast ning nende segudest, leostuveena kasutati Balti Elektriijaama tuhaarastussüsteemi tsirkulatsioonivett. Teises katseseerias uuriti kroomi leostumise käitumist tingimustes, kus tuha juurdevoolu ei toimu ja toimub tuhavee lahjenemine. Katsed viidi läbi kahes hüdrodünaamilises režiimis: liikumatus vees ja täieliku segunemise tingimustes. Katsete tulemuste põhjal võib järeldada, et kroomi leostumine sõltub oluliselt tuha koostisest ja vedeliku-tahke aine suhtest ja keskkonna pH-st. Kroomi kontsentratsioon leostusvees on kõrgem, kui segus oli rohkem puidutuhka.

## **SUMMARY**

The aim of this research is to compile an overview of the properties, solubility and leaching of chromium from oil shale and wood ash and to experimentally investigate the effect of various factors (pH, ash composition and the mass ratio of ash and leachate) on chromium leaching from oil shale and wood ash to ash transportation water.

The literature review described the ash removal system of the Baltic Power Plant, the chemical and physical properties of chromium, and the environmental effects of chromium. An overview of the presence of chromium in oil shale and ash transportation water and leaching mechanisms was presented. Based on the literature, Cr(VI) compounds are highly soluble in water and more hazardous to the environment, while Cr(III) compounds are poorly soluble in water and less mobile.

In the experimental part, two series of tests were carried out. In the first series of tests, chromium leaching from pure oil shale and wood ash and their mixtures was investigated, the circulation water of the Baltic Power Plant ash disposal system was used as leaching water. In the second series of tests, the leaching behavior of chromium was investigated under conditions where there is no ash input and ash water dilution is taking place. The experiments were carried out in two hydrodynamic regimes: in still water and under conditions of complete mixing. Based on the test results, it can be concluded that chromium leaching depends significantly on the composition of the ash and the liquid-solid ratio and the pH of the environment. The concentration of chromium in the leachate is higher when there was more wood ash in the mixture.

## KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] A. Siirde, T. Pihu, A. Konis, O. Järvik, D. Nešumajev, B. Maaten, R. Rannaveski, M. Sulg, K. Kirsimäe, K. Paiste, M. Liira, R. Mõtlep, P. Somelar, K. Leben ja P. Paaver, „Põlevkivituhkade ohtlikkuse uuring,“ Tallinn, 2019.
- [2] Riigi Teataja, „Nõuded reovee puhastamise ning heit-, sademe-, kaevandus-, karjääri- ja jahutusvee suublasse juhtimise kohta, nõuetele vastavuse hindamise meetmed ning saasteainesisalduse piirväärtused,“ 22 September 2021. [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.riigiteataja.ee/akt/122092021002?leiaKehtiv>. [Kasutatud 25 Aprill 2024].
- [3] M. Osjamets, „Uurimistööd Balti Elektriijaama tuhavälja nr 1 ja nr 2 vee kroomiga saastumise põhjuste ja allikate leidmiseks,“ AS MAVES, Tallinn, 2017.
- [4] Hans-JoachimLunk, „Discovery, properties and applications of chromium,“ *Springer International Publishing*, 2015.
- [5] H. Karik, U. Palm ja V. Past, Üldine ja anorgaaniline keemia, Tallinn, 1981.
- [6] A. Bielicka, I. Bojanowska ja A. Wiśniewski, „Two Faces of Chromium - Pollutant and Bioelement,“ *Polish Journal of Environmental Studies*, pp. 5-10, 2005.
- [7] S. Prasad, K. K. Yadav, S. Kumar, N. Gupta, M. M. Cabral-Pinto, S. Rezania, N. Radwan ja J. Alam, „Chromium contamination and effect on environmental health and its remediation: A sustainable approaches,“ *ScienceDirect*, 2021.
- [8] M. M. Islam, A. A. Mohana, M. A. Rahman, M. Rahman, R. Naidu ja M. M. Rahman, „A Comprehensive Review of the Current Progress of Chromium Removal Methods from Aqueous Solution,“ *MDPI*, 2023.
- [9] S. Wilbur, H. Abadin, M. Fay, D. Yu ja B. T. etc, TOXICOLOGICAL PROFILE FOR, Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2012.
- [10] P. Siitman ja A. Raukas, „Põlevkivi vajab senisest paremat vääristamist,“ %1 XX ] *Aprillikonverentsi Rakendusgeoloogilistest uuringutest Eestis teesid*, Tallinn, Eesti Geoloogiakeskus, 2012, pp. 8-10.
- [11] V. E. Pakade, N. T. Tavengwab ja L. M. Madikizela, „Recent advances in hexavalent chromium removal,“ *RSC Advances*, 2019.
- [12] J. J. Coetzee, N. Bansal ja E. M. N. Chirwa, „Chromium in Environment, Its Toxic Effect from Chromite-Mining and Ferrochrome Industries, and Its Possible Bioremediation,“ *SpringerLink*, 2022.

- [13 A. Ots, Põlevkivi põletustehnika, Tallinn, 2004.  
]
- [14 V. Vares, Ü. Kask, P. Muiste, T. Pihu ja S. Soosaar, Biokütuse kasutaja käsiraamat,  
] Tallinn: TTÜ Kirjastus, 2005, pp. 107-108.
- [15 A. Ots, Oil shale combustion technology, Estonian Academy Publishers, 2004.  
]
- [16 E. B. S. E. Jorgensen, Encyclopedia of Environmental Management, CRC Press,  
] 2013.
- [17 J. Beukes, J. Pienaar, G. Lachmann ja E. Giesecke, „The reduction of hexavalent  
] chromium by sulphite in,“ *Water S.A*, pp. 363-370, 1999.
- [18 „Determination of Cr(VI) in Water, Wastewater, and Solid Waste Extracts“. *Thermo  
] Scientific*.
- [19 C. J. Geankoplis, Transport Processes and Separations Process Principles, Upper  
] Saddle River, NJ: Prentice-Hall International, Inc, 2003.
- [20 W. L. McCabe, J. C. Smith ja P. Harriot, Unit Operations of Chemical Engineering,  
] Seventh toim., McGraw-Hill's.
- [21 J. F. Richardson., H. J. Harker ja J. R. Backhurst, „Leaching,“ %1 *Chemical  
] Engineering*, 2002, pp. 502-541.
- [22 PerkinElmer, „The 30-Minute Guide to ICP-MS,“ Waltham, 2004.  
]
- [23 V. Kattai, T. Saarde ja L. Savitski, Eesti Põlevkivi, Tallinn: Eesti Geoloogiakeskus,  
] 2000.
- [24 A. Konist, D. Neshumayev, Z. S. Baird, E. J. Anthony, M. Maasikmets ja O. Järvik,  
] „Mineral and Heavy Metal Composition of Oil Shale Ash from Oxyfuel Combustion,“  
ACS Omega , 2020.
- [25 „Ilmateenistus,“ Keskkonnaagentuur, [Vörgumaterjal]. Available:  
] [https://www.ilmateenistus.ee/ilm/ilmavaatlused/vaatlusandmed/oopaevaandme  
d/](https://www.ilmateenistus.ee/ilm/ilmavaatlused/vaatlusandmed/oopaevaandmed/). [Kasutatud 25 Aprill 2024].
- [26 „BASIC CONCEPTS IN CORROSION,“ %1 *Principles of Corrosion Engineering and  
] Corrosion Contr*, Butterworth-Heinemann, 2006, pp. 9-56.