

**Liiprite põletamisel
põlemisgaasidega
välisõhku väljutatava heite
piirväärtuste arvutuslik
kontroll sõltuvalt
raskmetallide ja
halogeenitud orgaaniliste
ühendite sisaldusest
liiprites**

Tallinn 2007

Lepingu nr:

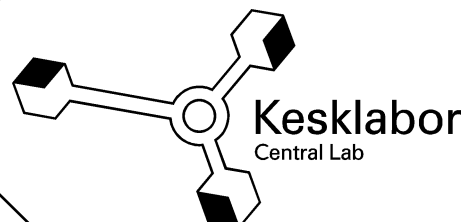
Tööde algus: 04.01.2007

Tööde lõpp: 31.03.2007

Tarmo Pauklin
Juhatuse liige

Erik Teinmaa
Õhukvaliteedi juhtimise osakonna juhataja

Erik Teinmaa
aruande koostaja



1. Sissejuhatus

Keskkonnaministri 4. juuni 2004. a määruse nr 66 «Jäätmepõletustehase ja koospõletustehase rajamise, kasutamise ja sulgemise nõuded» (edaspidi – jäätmepõletusmääruse) § 1 lõike 3 punkt 4 sätestab, et antud määrust ei kohaldata jäätmepõletustehasele või koospõletustehasele, mis põletab puidujäätmeid, välja arvatud puidujäätmeid, mis kemikaalidega töötlemise või pinna katmise tagajärjel võivad sisaldada halogeenitud orgaanilisi ühendeid või raskmetalle. Seega liipreid põletavad tehased või katlamajad, mille seadmed ja tehnoloogia ei vasta eelnimetatud määruse nõuetele ja tingimustele, peavad olema pidevalt veendunud, et liiprite koostises halogeenitud orgaanilised ühendid ja raskmetallid puuduvad.

Kuna antud ühendeid võib teatud määral sisaldada ka töötlemata, naturaalne puit, siis tuleb nende ühendite sisaldusele kehtestada konkreetsed piirväärtused, mida ei tohi liiprite puhul ületada. Keskkonnaministeeriumi jäätmeosakond ja ohtlike jäätmete käitluslitsentsi komisjon on teinud ettepaneku kehtestada nende ohtlike ainete sisalduste piirväärtusteks põletatavas puidus 0,1 %, mille ületamine tingiks ühtlasi vastavalt Vabariigi Valitsuse 6. aprilli 2004. a määruse nr 103 «Jäätmete ohtlike jäätmete hulka liigitamise kord» §-le 4 jäätmete liigitamise ohtlike hulka sõltuvalt just nende ainete sisaldusest. Raskmetallide sisalduse piirväärtusena tuleks vaadelda jäätmepõletusmääruse lisa 1 punktis 3 ja lisa 3 nimetatud raskmetallide (Cd, Tl, Hg, Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Zn) sisalduse summaarset väärtust, mis peaks jääma alla 0,1% (kusjuures Hg sisaldus ning Cd ja Tl summaarne sisaldus ei tohiks seejuures ületada 0,01%) ning halogeenitud orgaaniliste ühendite piirväärtusena samuti nende sisalduse summaarset väärtust 0,1%, või kui määratakse vaid orgaaniliste ühendite koostises olevate halogeenide (Cl, F, Br) sisaldust, siis 0,05%.

Uuringu eesmärgiks on arvutuslikult tõestada, et nende piirväärtuste kehtestamise puhul ei ole teoreetiliselt võimalik ületada jäätmepõletusmääruse lisa 1 punktis 1 - 3 toodud välisõhku väljutatavate heite piirväärtusi raskmetallide ja halogeenide suhtes ka kõige komplitseeritumate tingimuste korral – kui põletatakse ainult liipreid naturaalselt puitu lisamata, kusjuures vaadeldavate ohtlike ainete sisaldus vastab väljapakutud piirväärtustele. Kui selgub, et õhuheite piirväärtuste ületamine on

teoreetiliselt võimalik, siis tuleb välja arvutada, kui palju peaks protsentuaalselt liipripuidule lisama naturaalselt puitu, et koospõletamisel saasteainete sisaldus õhuheites piirväärtusi ei ületaks.

2. Kasutatav metoodika

Raskmetallide ja muude huvipakkuvate elementide sisaldus puidu põletamisel välisõhku juhitud suitsugaasides sõltub põlemistemperatuurist, püüdeseadmetest, puidu esialgselt keemilisest koostisest jm teguritest. Selleks, et hinnata immutatud puidu põletamisel gaasifaasi jõudvate raskmetallide koguseid, vaadeldakse esmalt naturaalses puidus vastavate ühendite sisaldusi. Võrreldes raskmetallide sisaldusi olemasolevate emissiooniteguritega on võimalik hinnata gaasifaasi jõudvate raskmetallide eriheiteid vastavate metallidega rikastatud puidu korral.

2.1. Raskmetallide ja halogeenide sisaldus naturaalses puidus

Raskmetallide sisaldus naturaalses puidus sõltub puu liigist, kasvukohast, aastaajast jms teguritest. Näiteks paplipuidu Cd, Zn ja Mn sisaldused varieeruvad augustis ja novembris raiutud puidus kuni 1,5 korda (Laureysens 2004). Samuti sõltub metalli sisaldus kõrgusest, olles reeglina suurem kasvavates okstes (Laureysens 2005). Järgnevalt on antud ülevaade raskmetallide sisalduse kohta puidus mõningate kirjandusviidete põhjal.

Tabel 1 Elementide sisaldus puidus, ppm (Oberberger 2004)

Element	Pelletid		Puitbrikett	
	Keskmine	Maksimaalne	Keskmine	Maksimaalne
Cd	0,14	0,20	0,13	0,43
Pb	0,43	2,19	1,81	7,69
Zn	13,2	25,4	12,4	23,2
Cr	0,6	3,3	0,7	2,2
Cu	1,1	2,7	1,4	2,8
Cl	48	126	153	384

Tabel 2 Elementide sisaldus okas- ja lehtpuudes, ppm (Oberberger 2006)

Element	Okaspuud		Lehtpuud	
	Puit	Koor	Puit	Koor
As	0,1	1	0,1	-
Cd	0,1	0,5	0,1	0,5
Pb	2	4	2	5
Zn	10	100	10	50
Cr	1	5	1	5
Cu	2	5	2	5
Hg	0,02	0,05	0,02	0,05
Ni	0,5	10	0,5	10
V	2	1	2	-
Mn	147	500	83	190
Cl	100	200	100	200
F	5	10	5	-

Tabel 3 Elementide sisaldused männipuidus, ppm (Saarela 2005)

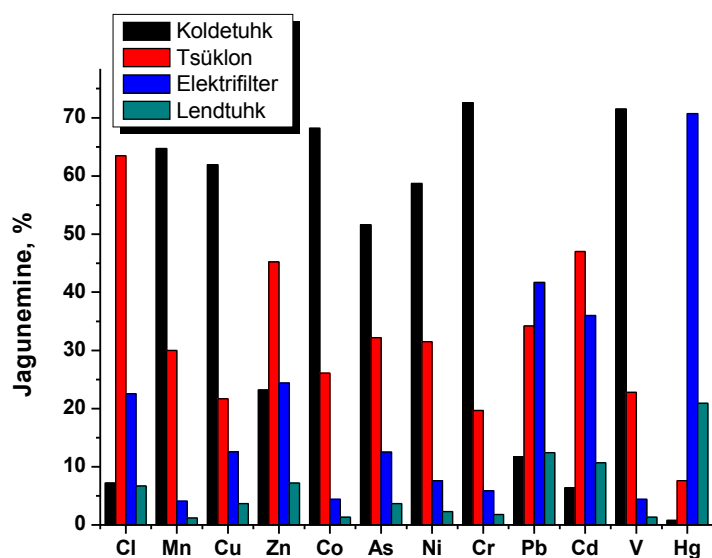
Element	Kasvukoht					
	Nagu		Ostrobothnia		Harjavalta	
	Puit	Koor	Puit	Koor	Puit	Koor
As	-	-	-	-	0,01	0,92
Cd	-	1,0	-	0,8	0,48	0,92
Pb	0,1	1,0	-	-	0,08	9,1
Zn	11,7	15,0	5,6	45,0	7,8	43,3
Cu	0,59	3,5	0,86	3,4	0,96	89
Ni	0,21	0,60	0,13	1,71	0,34	18

Nagu ülaltoodud andmetest näha kõiguvad raskmetallide sisaldused küllaltki olulisel määral sõltuvalt puiduliigist ja selle kasvukohast. Antimoni sisalduse kohta puidus andmed puuduvad, kuid soontaimedes on 0,5-22,4 ppm, olles siiski keskmiselt 1 ppm (Murciego 2007). Koobalti sisalduse kohta on andmed Norra kasepuidu kohta, kus keskmine koobalti sisaldus on 0,12 ppm (Reimann 2007). Talliumi sisalduse kohta puidus on andmed männi saepurust valmistatud puitbriketi kohta, kus talliumi sisaldus on alla 1 ppm (Ross 2002). Puukoos on talliumi sisalduseks toodud 0,086 ppm (Miller 2002).

Halogeenide sisalduse kohta puidus on kirjanduses küllaltki erinevaid andmeid. Vierle jt (1999) pakuvad kloori sisalduseks kuusepuidus 120 ppm. Sarnaseid väärtusi annavad ka Oberberger jt (2004) ja Oberberger jt (2006) (Tabel 1, Tabel 2).

2.2. Heited puidu põletamisel

Biomassi, sealhulgas puidu põletamisel jagunevad raskmetallid sõltuvalt põlemistemperatuurist ja -protsessist erinevate tuhafraktsioonide ja suitsugaasi (lendtuhk) vahel. Tuhafraktsioonide ja suitsugaaside vaheline jagunemine sõltub vastava raskmetalli lenduvusest. Näiteks kuni 90% Cr, Cu ja Ni sisaldub tuha kõige jämedamas fraktsioonis ehk koldetuhas ja alla 10% sisaldub elektrifiltrite tuhas. Samas Zn ja Pb jagunevad ligikaudu võrdselt koldetuha ja elektrifiltrite tuha vahel ning Cd on isegi 60% elektrifiltrite tuha fraktsioonid (Oberberger 1997). Narodoslowsky (1996) andmetel jagunevad 4 MW_{th} põletusseadmes raskmetallid vastavalt joonisele 1.



Joonis 1 Raskmetallide jagunemine põletusseadmes (Narodoslawsky 1996)

Eestis ametlikult kasutatavad raskmetallide eriheidet puidu põletamisel kütteväärtuse kohta on toodud KKM 2. augusti 2004 a. määruse nr 99 lisas 8 (Tabel 4). Kuna Eesti määrus ei käsitle kõikide huvipakkuvate raskmetallide ja halogeenide emissioonitegureid, siis on ära toodud ka US-EPA poolt ametlikult kasutatavad emissioonitegurid puidu põletamisele juhendmaterjali AP-42 põhjal (Tabel 5). AP-42 toodud eriheidet kehtivad ilma puhastusseadmeteta (tsüklon või elektrifilter) põletusseadmete kohta.

Tabel 4 Raskmetallide eriheide kütteväärtuse kohta

Kütuseliik – katel, püüdesead	Raskmetalli eriheide q, mg/GJ								
	Hg	Cd	Pb	Cu	Zn	As	Cr	Ni	V
Puu- ja koorekatel:									
puhastuseta	0,5	5	200	5	500	1	35	30	100
tsükloniga	0,5	2	60			0,3	10	10	30
elektrifiltriga	0,5	0,5	15			0,1	2	2	9
Turbakatel:									
puhastuseta	5	10	200	50	150	100	80	350	250
tsükloniga	5	4	50			30	20	80	60
elektrifiltriga	5	0,7	15			7	6	25	20

Tabel 5 Raskmetallide eriheide US-EPA järgi

Element	mg/GJ	mg/kg
Sb	3,40	0,06590
As	9,46	0,18352
Ba	73,10	1,41814
Be	0,47	0,00918
Cd	1,76	0,03420
Cr	9,03	0,17518
Cr (VI)	1,51	0,02920
Co	2,80	0,05422
Cu	21,07	0,40876
Fe	425,70	8,25858
Pb	20,64	0,40042
Mn	688,00	13,34720
Hg	1,51	0,02920
Mo	0,90	0,01752
Ni	14,19	0,27529
Se	1,20	0,02336
Ag	731,00	14,18140
Na	154,80	3,00312
Sr	4,30	0,08342
Sn	9,89	0,19187
Ti	8,60	0,16684
V	0,42	0,00818
Yt	0,13	0,00250
Zn	180,60	3,50364

Tabel 6 Halogeenühendite eriheide US-EPA järgi

Ühend	mg/GJ	mg/kg
Heksaklorobifenüül	0,00024	0,000005
Heptaklorodibenso-p-dioksiinid	0,00086	0,000017
Heptaklorodibenso-p-furaanid	0,00010	0,000002
Heksaklorodibenso-p-dioksiinid	0,69	0,013
Heksaklorodibenso-p-furaanid	0,00012	0,000002
Vesinikkloriid	8170	158,5
Monoklorobifenüül	0,00009	0,000002
Oktaklorodibenso-p-dioksiinid	0,028	0,00055
Oktaklorodibenso-p-furaanid	0,00004	0,000001
Pentaklorodibenso-p-dioksiinid	0,00065	0,000013
Pentaklorodibenso-p-furaanid	0,00018	0,000004
Pentaklorobifenüül	0,00052	0,000010
Pentaklorofenool	0,022	0,00043
Tetraklorodibenso-p-dioksiinid	0,00020	0,000004
2,3,7,8-Tetraklorodibenso-p-furaanid	0,00004	0,000001
Tetraklorodibenso-p-furaanid	0,00032	0,000006
Tetraklorobifenüül	0,0011	0,000021
Tetrakloroeteen	16,34	0,32
Triklorobifenüül	0,0011	0,000022
1,1,1-Trikloroetaan	13,33	0,26
Trikloroeteen	12,90	0,25
Triklorofluormetaan	17,63	0,34
2,4,6-Triklorofenool	0,0095	0,00018
Bromometaan	6,45	0,13
Kloor	339,70	6,59
Klorobenseen	14,19	0,28
Kloroform	12,04	0,23
Klorometaan	9,89	0,19
2-Kloronaftaleen	0,0010	0,000020
2-Klorofenool	0,010	0,00020
Dekaklorobifenüül	0,00012	0,000002
1,2-Dibromoeteen	23,65	0,46
Diklorobifenüül	0,00032	0,000006
1,2-Dikloroetaan	12,47	0,24
Diklorometaan	124,70	2,42
1,2-Dikloropropaan	14,19	0,28
Heptaklorobifenüül	0,00003	0,000001

Nagu tabelist näha on vesinikkloriidi emissioon võrreldes muude klooriühenditega märkimisväärselt kõrgem ja arvutustes vaadeldakse vaid vesinikkloriidi emissiooni. See on kooskõlas ka KKM määrusega nr 66, millega kehtestatakse piirväärtus vaid HCl ja HF sisaldusele põlemisgaasides.

Puidu kütteväärtus on küllaltki stabiilne ja ei kõigu oluliselt sõltuvalt puuliigist ja puu eri osadest.

Tabel 7 Puidu kuivaine kütteväärtus (Paist 2001)

Puuliik	Puidu kuivaine alumine kütteväärtus, MJ/kg		
	Puit	Koor	Keskmiselt
Kask	17,4 – 19,4	28,4 – 29,3	19,4
Kuusk	18,0 – 19,0	17,8 – 19,8	19,0
Mänd	18,7 – 19,3	18,4 – 20,7	19,4
Lepp	18,7	-	18,5
Haab	18,5	-	18,4

Lähtuvalt raskmetallide eriheitest kütteväärtuse kohta ja puidu kuivaine keskmisest kütteväärtusest arvutati raskmetallide eriheidet kuiva puidu massiühiku kohta (Tabel 8).

Tabel 8 Raskmetallide eriheidet puidu massiühiku kohta

Raskmetall	Eriheidet, mg/kg		
	Puhastuseta	Tsükloniga	Elektrifiltritega
Hg	0,0097	0,0097	0,0097
Cd	0,0970	0,0388	0,0097
Pb	3,8800	1,1640	0,2910
Cu	0,0970	-	-
Zn	9,7000	-	-
As	0,0194	0,0058	0,0019
Cr	0,6790	0,1940	0,0388
Ni	0,5820	0,1940	0,0388
V	1,9400	0,5820	0,1746

Vastavalt KKM 2. augusti 2004 a. määrusele nr 99 eraldub kütuse kuivaine stöhhioomeetrilisel põlemisel 0,25 Nm³/MJ kuivi suitsugaase.

Liigõhutegur 6 %-lise hapniku sisalduse puhul:

$$20,9 / (20,9 - 6) = 1,4$$

Standartse 6%-lise hapnikusisalduse juures on gaaside mahtkulu:

$$0,35 \times 1,0 = 0,35 \text{ Nm}^3/\text{MJ}$$

Töötemperatuuril 400 °C on mahtkulu:

$$0,35 \times 673 / 273 = 0,86 \text{ Tm}^3/\text{MJ} \text{ ehk } 860 \text{ Tm}^3/\text{GJ}$$

Töötemperatuuril 120 °C on mahtkulu:

$$0,35 \times 393 / 273 = 0,50 \text{ Tm}^3/\text{MJ} \text{ ehk } 500 \text{ Tm}^3/\text{GJ}$$

Vastavalt ülaltoodud mahtkulule arvutatakse raskmetallide sisaldus kuivades suitsugaasides KKM määruses toodud eriheite põhjal.

Tabel 9 Raskmetallide sisaldus kuivades suitsugaasides puidu põletamisel suitsugaaside temperatuuril 400 °C

Raskmetall	Sisaldus, mg/Tm ³		
	Puhastuseta	Tsükloniga	Elektrifiltritega
Hg	0,0006	0,0006	0,0006
Cd	0,0058	0,0023	0,0006
Pb	0,2326	0,0698	0,0174
Cu	0,0058	-	-
Zn	0,5814	-	-
As	0,0012	0,0003	0,0001
Cr	0,0407	0,0116	0,0023
Ni	0,0349	0,0116	0,0023
V	0,1163	0,0349	0,0105
Summaarne (v.a. Zn)	0,4378	0,1312	0,0338

Tabelist 9 on näha, et ilma puhastusseadmeteta tavalise puidu põletamisel on põlemisgaasides raskmetallide summaarne sisaldus küllaltki piirväärtuse 0,5 mg/m³ lähedal, kusjuures arvestatud ei ole KKM määruses puuduvate raskmetallide eriheiteid.

2.3. Heited töödeldud puidu põletamisel

Mitmesuguste kemikaalidega töötlemisel rikastatakse puitu teatud raskmetallidega ja muude keskkonnale ohtlike ühenditega. Nende ühendite jagunemine tahke- ja gaasifaasi vahel immutatud puidu põletamisel sõltub oluliselt põlemistemperatuurist. Näiteks Kakitani jt (2004) on uurinud kroom-vask-arsenaadiga töödeldud puidu pürolüüsil lenduva arseeni koguseid. Arseni märgatav emissioon gaasifaasi algab temperatuuril ligikaudu 300 °C, mil eraldub ligikaudu 20% arseenist, temperatuuril 500 °C on eraldunud 50% arseenist. Puidu põletamisel lendub temperatuuril 400 °C 13-27%, temperatuuril 800 °C 22-44% ja temperatuuril 1000 °C 70-77% puidus sisalduvast arseenist (McMahon 1986). Kuna gaasifaasis olev arseen on väga liikuv, siis tavapärase puhastusseadmetega on keeruline põlemisgaase arseenist puhastada.

Ettepaneku kohaselt tuleks raskmetallide sisalduse piirväärtusena vaadelda jäätmepõletusmääruse lisa 1 punktis 3 ja lisa 3 nimetatud raskmetallide (Cd, Tl, Hg, Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Zn) sisalduse summaarset väärtust, mis peaks jääma alla 0,1% (kusjuures Hg sisaldus ning Cd ja Tl summaarne sisaldus ei tohiks seejuures ületada 0,01%) ning halogeenitud orgaaniliste ühendite piirväärtusena samuti nende sisalduse summaarset väärtust 0,1%, või kui määratakse vaid orgaaniliste ühendite koostises olevate halogeenide (Cl, F, Br) sisaldust, siis 0,05%.

Ülaltoodud piirväärtus käsitleb huvipakkuvate raskmetallide summaarset sisaldust. Arvutustes võeti aluseks maksimaalselt halvim võimalik olukord, kus kõige suurema eriheitega ühend moodustab 100% maksimaalselt lubatavast piirväärtusest. Suurima eriheitega raskmetall on määruse järgi tsink, kuid tsingi jaoks puudub heite piirväärtus põlemisgaasides (Tabel 12). Suurima eriheitega metall, millele kehtib heite piirväärtus põlemisgaasides, on plii. Plii eriheide kasutatava kütuse massiühiku kohta parima võimaliku tehnika (PVT) ehk elektrifiltrite kasutamisel on 0,29 mg/kg.

Plii keskmine sisaldus puidus on 1-2 ppm (0,0001-0,0002%), keskmiselt 1,5 ppm (0,00015%). Kui plii sisaldus töödeldud puidus oleks 0,1%, siis muude tingimuste samaks jäädes oleks eriheide vastavalt 19,3 mg/kg või 10 g/GJ ning sisaldus põlemisgaasides oleks vastavalt 11,6 mg/m³, mis ületaks kehtivat piirväärtust (Tabel

12).

Kaadmiiumi ja talliumi sisaldusele puidus on kehtestatud eraldi piirväärtus 0,01%. Kaadmiumi eriheide puidu põletamisel kasutatava kütuse massiühiku kohta parima võimaliku tehnika (PVT) ehk elektrifiltrite kasutamisel on 0,0097 mg/kg.

Kaadmiiumi keskmine sisaldus puidus on vahemikus 0,1-0,5 ppm, keskmiselt 0,25 ppm (0,000025%). Kui kaadmiumi sisaldus töödeldud puidus oleks maksimaalselt lubatud 0,01%, siis muude tingimuste samaks jäädes oleks eriheide vastavalt 3,8 mg/kg või 200 mg/GJ ning kaadmiumi sisaldus põlemisgaasides oleks 0,23 mg/m³, mis ületaks kehtivat piirväärtust (Tabel 12). Kasutades arvutustes US-EPA emissioonitegureid on tulemused veel suuremad.

Puidus sisalduvate raskmetallide summaarse piirväärtuse kasutamine põhjustab halvimal võimalikul juhul põlemisgaasidele kehtestatud piirväärtuse kuni 10 kordset ületamist.

Põlemisgaasidele kehtestatud piirväärtusi on võimalik saavutada immutatud puidu koospõletamisel töötlemata puhta puiduga. Sõltuvalt konkreetsest ühendist on piirväärtuse saavutamiseks töödeldud ja puhta puidu vahekord küllaltki erinev. Kuna plii on kõnealustest raskmetallidest suurima eriheitega, siis kasutatakse arvutustes esmalt plii näidet eeldusel, et kogu puidus sisalduva raskmetalli (0,1%) moodustab plii. Sellisel juhul peaks puhta puidu ja immutatud puidu koospõletamisel olema puhta puidu osakaal 96% (piirnorm A) või 92% (piirnorm B). Samas peale otsese eriheite on oluline ka metalli algne sisaldus puhtas puidus, mis põhjustab vastava eriheite ehk milline osa sellest metallist jõuab põlemisgaasidega atmosfääri. Nagu ülal kirjeldati käituvad eri metallid vägagi erinevalt. Selle lähenemise põhjal on üheks probleemsemaks raskmetalliks kahtlemata elavhõbe. Põhjuseks see, et elavhõbe esineb põlemisgaasides gaasilisel kujul, mistõttu on selle eraldamine tavapäraste püüdeseadmetega ülimalt keeruline. Kui elavhõbeda sisaldus on maksimaalne lubatud 0,01%, siis immutatud puidu põletamisel oleks elavhõbeda sisaldus põlemisgaasides 2,91 mg/m³. Piirnormati A tagamiseks peaks puhta puidu osakaal olema 98,5% ja piirnormati B tagamiseks 96,5%. Kõikide huvipakkuvate metallide jaoks arvutati välja eraldi vastavad vahekorrad, mis on toodud tabelis 10.

Halogeenühenditele, täpsemalt vesinikkloriidile ja vesinikfluoriidile on Keskkonnaministri 4. juuni 2004. a määrusega nr 66 kehtestatud tabelis 11 toodud piirnormid. Kuna Eesti seadusandluses puuduvad halogeenühendite eriheited puidu põletamisele, siis kasutati US-EPA publikatsioonis AP-42 toodud eriheiteid (Tabel 6). Arvutuste põhjal sisalduks puhastusseadmeteta põletusseadme põlemisgaasis kuni 59 mg/m³ vesinikkloriidi, mis on madalam kui piirnorm A, kuid ületab piirnormi B. Piirnormi B tagamiseks võib immutatud puidu osakaal kogu põletatavas puidus olla alla 1% kui kasutatakse puhastusseadmeteta põletusseadet (Tabel 10). AP-42 toodud eriheited kehtivad ilma puhastusseadmeteta põletusseadmetele. Eeldades, et puhastusefektiivsus oleks 90% saame, et vesinikkloriidi piirväärtuse A ja B tagamiseks ei pea lisama puhast puitu, kuna immutatud puidu põletamisel ei ületata vastavaid piirväärtuseid. Samas tuleks arvestada ka seda, et kuigi piirväärtus on kehtestatud vesinikkloriidile, on tegelik probleem seotud siiski kloororgaanika tekkimisega ja emissiooniga. Nii nagu põletamisel tekkiva vesinikkloriidi emissioon sõltub kloori sisaldusest puidus, sõltub ka püsivate orgaaniliste klooriühendite emissioon puidu algsest kloorisisaldusest (Vierle 1999).

Eelnevates näidetes ja alljärgnevatel tabelitel vaadeldi olukordi, kus mõni raskmetall või halogeen moodustas kogu lubatud sisalduse immutatud puidus. Kõikide huvipakkuvate raskmetallide summaarse sisalduse põhjal on tegelikkuses äärmiselt keeruline hinnata nende maksimaalset lubatud sisaldust segus kuna nende metallide käitumine põlemisprotsessis, eriheide ja algne sisaldus puhtas puidus on sedavõrd erinevad. Samuti erinevad huvipakkuvad raskmetallid oma keskkonnaohtlikkuse ja terviseohu poolest, mistõttu nende summaarse sisalduse piiramine ei ole loogiline.

Tabel 10 Immutatud ja puhta puidu koospõletamise vahekord piirnormide tagamiseks (elektrifiltrid)

Element	Piirnorm A		Piirnorm B	
	Puhas puit %	Immutatud %	Puhas puit %	Immutatud %
Pb	96	4	92	8
Hg	98,5	1,5	96,5	3,5
Sb	88	12	75	25
As	57	43	15	85
Cr	80	20	57	43
Co	98,5	1,5	96,5	3,5
Cu	87,5	12,5	75	25
Mn	100	0	96	4
Ni	90	10	79	21
V	91	9	81	19
Cd	96	4	92	8
Tl	92	8	83	17
Cl	0	100	99	1
F				

Tabel 11 Immutatud ja puhta puidu koospõletamise vahekord piirnormide tagamiseks (ilma puhastusseadmeteta)

Element	Piirnorm A		Piirnorm B	
	Puhas puit %	Immutatud %	Puhas puit %	Immutatud %
Pb	96	4	92	8
Hg	98,5	1,5	96,5	3,5
Sb	88	12	75	25
As	57	43	15	85
Cr	80	20	57	43
Co	98,5	1,5	96,5	3,5
Cu	87,5	12,5	75	25
Mn	100	0	96	4
Ni	90	10	79	21
V	91	9	81	19
Cd	96	4	92	8
Tl	92	8	83	17
Cl	0	100	99	1
F				

Tabel 12 Raskmetallide heite piirväärtus põlemisgaasides

Raskmetall	A (100% mõõtmiste arvust)	B (97% mõõtmiste arvust)
Kaadmium (Cd) ja selle ühendid, arvatuna kaadmiumiks	kokku 0,05 mg/m ³	kokku 0,1 mg/m ^{3*}
Tallium (Tl) ja selle ühendid, arvatuna talliumiks		
Elavhõbe (Hg) ja selle ühendid, arvatuna elavhõbedaks	0,05 mg/m ³	0,1 mg/m ^{3*}
Antimon (Sb) ja selle ühendid, arvatuna antimoniks	kokku 0,5 mg/m ³	kokku 1 mg/m ^{3*}
Arseen (As) ja selle ühendid, arvatuna arseeniks		
Plii (Pb) ja selle ühendid, arvatuna pliiks		
Kroom (Cr) ja selle ühendid, arvatuna kroomiks		
Koobalt (Co) ja selle ühendid, arvatuna koobaltiks		
Vask (Cu) ja selle ühendid, arvatuna vaseks		
Mangaan (Mn) ja selle ühendid, arvatuna mangaaniks		
Nikkel (Ni) ja selle ühendid, arvatuna niklik		
Vanaadium (V) ja selle ühendid, arvatuna vanaadiumiks		

Tabel 13 Halogeenühendite heite piirväärtus põlemisgaasides

Ühend	Ööpäevakeskmine piirväärtus, mg/m ³	Poole tunni keskmine, mg/m ³	
		A (100% mõõtmiste arvust)	B (97% mõõtmiste arvust)
Vesinikkloriid	10	60	10
Vesinikfluoriid	1	4	2

3. Kokkuvõte

Puidus sisalduvate raskmetallide summaarse piirväärtuse kasutamine põhjustab halvimal võimalikul juhul põlemisgaasidele kehtestatud piirväärtuse mitmekordset ületamist. Põlemisgaasidele kehtestatud piirväärtusi on võimalik osaliselt saavutada immutatud puidu koospõletamisel töötlemata puhta puiduga. Sõltuvalt konkreetsest ühendist on piirväärtuse saavutamiseks töödeldud ja puhta puidu vahekorrad küllaltki erinevad (Tabel 10). Tabelis toodud vahekorrad aluseks on maksimaalselt halvim olukord, kus kogu lubatud koguse immutatud puidus moodustab suurima eriheitega aine. Halvim olukord on sellistel eeldustel elavhõbeda või koobalti osas, kus immutatud puidu osakaal on alla 1%.

Mangaani puhul võib piinormi A saavutamine olla probleem ka puhta puidu põletamisel kui võtta aluseks publikatsioonis AP-42 toodud mangaani eriheide. Arvutustes kasutatud eriheidete aluseks on elektrifiltritega varustatud põletusseadmed. Kui lisameetmena kasutatakse suitsugaaside pesemist metallide eraldamiseks, siis on põletatava puhta puidu ja immutatud puidu vahekorrad märkimisväärselt erinevad. Siiski sõltub konkreetne suhe suitsugaaside pesemise efektiivsusest.

Siiski oleks loogiline kehtestada igale huvipakkuvale raskmetallile eraldi maksimaalne lubatud sisaldus põletatavas (immutatud) puidus. Selline lähenemine oleks kooskõlas ka üksikute raskmetallide ohtlikkusega inimtervisele ja nende erineva käitumisega põlemisprotsessides ning jagunemisega tuhafraktsioonide ja suitsugaaside vahel. Samuti on väga erinev raskmetallide algne sisaldus puhtas puidus.

LISA 1 Töö täiendus vastavalt 12. oktoobri koosolekule

Raskmetallide sisaldus puidus ja heite piirväärtus põlemisgaasides

Raskmetall/ Halogeen	Raskmetalli max sisaldus puhtas puidus mg/kg ¹	Õhuheitesse mineva raskmetalli osakaal puidus sisalduvast üldisest kogusest, % ²		Õhuheitesse mineva raskmetalli sisaldus põlemisgaasides, mg/m ³		Õhuheitesse mineva raskmetalli sisaldus põlemisgaasides, summeeritud mg/ m ³		Heite piirväärtus A vastavalt määrusele
		Tsüklonite olemasolul	Filtrite olemasolul	Tsüklonite olemasolul	Filtrite olemasolul	Tsüklonite olemasolul	Filtrite olemasolul	
Kaadmium (Cd) ja selle ühendid, arvutatuna kaadmiumiks	0.50	46,7	10,7	0,0143	0,0033	0,0146	0,0034	kokku 0,05 mg/m ³
Tallium (Tl) ja selle ühendid, arvutatuna talliumiks	0.01	54,1 ³	12,4 ⁴	0,0003	0,0001			
Elavhõbe (Hg) ja selle ühendid, arvutatuna elavhõbedaks	0.05	91,6	20,9	0,0028	0,0006	0,0028	0,0006	0,05 mg/m ³
Antimon (Sb) ja selle ühendid, arvutatuna antimoniks	0.2*	54,1 ⁵	12,4 ⁶	0,0066	0,0015	1,7805	0,4049	kokku 0,5 mg/m ³
Arseen (As) ja selle ühendid, arvutatuna arseniks	1.0	16,2	3,7	0,0099	0,0023			
Plii (Pb) ja selle ühendid, arvutatuna pliiiks	10.0	54,1	12,4	0,3311	0,0759			
Kroom (Cr) ja selle ühendid, arvutatuna kroomiks	10.0	7,7	1,8	0,0471	0,0110			

¹ Typical values of solid biomass fuels; * - G.Bärnthaler, ... I.Obenberger – Determination of major and minor element contents in solid fuels

² Narodoslowsky and Obenberger (1996)

³ Kasutatud plii jagunemist

⁴ Kasutatud plii jagunemist

⁵ Kasutatud plii jagunemist

⁶ Kasutatud plii jagunemist

Raskmetall/ Halogeen	Raskmetalli max sisaldus puhtas puidus mg/kg	Õhuheitesse mineva raskmetalli osakaal puidus sisalduvast üldisest kogusest, %		Õhuheitesse mineva raskmetalli sisaldus põlemisgaasides, mg/m ³		Õhuheitesse mineva raskmetalli sisaldus põlemisgaasides, summeeritud mg/ m ³		Heite piirväärtus A vastavalt määrusele
		Tsüklonite olemasolul	Filtrite olemasolul	Tsüklonite olemasolul	Filtrite olemasolul	Tsüklonite olemasolul	Filtrite olemasolul	
Koobalt (Co) ja selle ühendid, arvutatuna koobaltiks	0.6*	5,7	1,3	0,0021	0,0005			
Vask (Cu) ja selle ühendid, arvutatuna vaseks	10.0	16,3	3,7	0,0998	0,0226			
Mangaan (Mn) ja selle ühendid, arvutatuna mangaaniks	375*	5,3	1,2	1,2163	0,2754			
Nikkel (Ni) ja selle ühendid, arvutatuna nikliks	10.0	9,9	2,3	0,0606	0,0141			
Vanaadium (V) ja selle ühendid, arvutatuna vanaadiumiks	2.0	5,7	1,3	0,0070	0,0016			
Kloor (Cl), arvutatuna vesinik- kloriidiks	300	22,6	6,7	5,3794	1,2301	5,46	1,25	kokku 10 mg/m ³
Fluor (F), arvutatuna vesinik- fluoriidiks	5	22,6 ⁷	6,7 ⁸	0,0897	0,0205			

⁷ Kasutatud kloori jagunemist

⁸ Kasutatud kloori jagunemist

4. Kasutatud kirjandus

1. Põletusseadmetest välisõhku eralduvate saasteainete heitkoguste määramise kord ja määramismeetodid, Keskkonnaministri 2. augusti 2004. a määrus nr 99
2. Ingwald Obernberger and Gerold Thek, Physical characterisation and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behaviour, *Biomass and Bioenergy*, Volume 27, Issue 6, 653-669 (2004)
3. Ingwald Obernberger, Thomas Brunner and Georg Barnthaler, Chemical properties of solid biofuels - significance and impact, *Biomass and Bioenergy*, Volume 30, Issue 11, 973-982 (2006)
4. Ingwald Obernberger, Friedrich Biedermann, Walter Widmann and Rudolf Riedl, Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions, *Biomass and Bioenergy*, Volume 12, Issue 3, 211-224, (1997)
5. C.K. McMahon, P.B. Bush and A.E. Woolson, How much arsenic is released when CCA treated wood is burned?. *Forest Products Journal* 36 11, 45-50 (1986)
6. M. Narodoslowsky and I. Obernberger, From waste to raw material--the route from biomass to wood ash for cadmium and other heavy metals, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 50, Issues 2-3, 157-168 (1996)
7. Jäätmete ohtlike jäätmete hulka liigitamise kord, Vabariigi Valitsuse 6. aprilli 2004. a määrus nr 103
8. Jäätmepõletustehase ja koospõletustehase rajamise, kasutamise ja sulgemise nõuded, Keskkonnaministri 4. juuni 2004. a määrus nr 66
9. I. Laureysens, L. De Temmerman, T. Hastir, M. Van Gysel and R. Ceulemans, Clonal variation in heavy metal accumulation and biomass production in a poplar coppice culture. II. Vertical distribution and phytoextraction potential, *Environmental Pollution*, Volume 133, Issue 3, 541-551 (2005)
10. I. Laureysens, R. Blust, L. De Temmerman, C. Lemmens and R. Ceulemans, Clonal variation in heavy metal accumulation and biomass

- production in a poplar coppice culture: I. Seasonal variation in leaf, wood and bark concentrations, *Environmental Pollution*, Volume 131, Issue 3, 485-494 (2004)
11. S. Rossini Oliva and A.J. Fernandez Espinosa, Monitoring of heavy metals in topsoils, atmospheric particles and plant leaves to identify possible contamination sources, *Microchemical Journal*, Volume 86, Issue 1, 131-139 (2007)
 12. M.D. Mingorance, B. Valdes and S. Rossini Oliva, Strategies of heavy metal uptake by plants growing under industrial emissions, *Environment International*, In Press, Corrected Proof, Available online 28 March 2007.
 13. S. Rossini Oliva and M.D. Mingorance, Assessment of airborne heavy metal pollution by aboveground plant parts, *Chemosphere*, Volume 65, Issue 2, 177-182 (2006).
 14. A.J. Fernandez Espinosa and S. Rossini Oliva, The composition and relationships between trace element levels in inhalable atmospheric particles (PM10) and in leaves of *Nerium oleander L.* and *Lantana camara L.*, *Chemosphere*, Volume 62, Issue 10, 1665-1672 (2006)
 15. K.-E. Saarela, L. Harju, J. Rajander, J.-O. Lill, S.-J. Heselius, A. Lindroos and K. Mattsson, Elemental analyses of pine bark and wood in an environmental study, *Science of The Total Environment*, Volume 343, Issues 1-3, 231-241 (2005)
 16. P. Vervaeke, F.M.G. Tack, F. Navez, J. Martin, M.G. Verloo and N. Lust, Fate of heavy metals during fixed bed downdraft gasification of willow wood harvested from contaminated sites, *Biomass and Bioenergy*, Volume 30, Issue 1, 58-65 (2006)
 17. Tomo Kakitani, Toshimitsu Hata, Takeshi Kajimoto and Yuji Imamura, Two possible pathways for the release of arsenic during pyrolysis of chromated copper arsenate (CCA)-treated wood, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 113, Issues 1-3, 247-252 (2004)
 18. Tomo Kakitani, Toshimitsu Hata, Takeshi Kajimoto and Yuji Imamura, Effect of pyrolysis on solvent extractability of toxic metals from chromated copper arsenate (CCA)-treated wood, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 109, Issues 1-3, 53-57 (2004)
 19. Aadu Paist, Maris Nuutre, Raaja Aluvee. Puitkütuste omadused.

- Ehituskaar* nr. 9-10, 32-35 (2001)
20. "Compilation of Air Pollutant Emission Factors." "[Volume I: Stationary Point and Area Sources](#)" US-EPA
 21. A. Murciego Murciego, A. Garcia Sanchez, M.A. Rodriguez Gonzalez, E. Pinilla Gil, C. Toro Gordillo, J. Cabezas Fernandez and T. Buyolo Triguero, Antimony distribution and mobility in topsoils and plants (*Cytisus striatus*, *Cistus ladanifer* and *Dittrichia viscosa*) from polluted Sb-mining areas in Extremadura (Spain), *Environmental Pollution*, Volume 145, Issue 1, 15-21 (2007)
 22. Clemens Reimann, Arnold Arnoldussen, Tor Erik Finne, Friedrich Koller, Oystein Nordgulen and Peter Englmaier, Element contents in mountain birch leaves, bark and wood under different anthropogenic and geogenic conditions, *Applied Geochemistry*, **In Press**, Accepted Manuscript, Available online 9 April 2007
 23. Clemens Reimann, Arnold Arnoldussen, Rognvald Boyd, Tor Erik Finne, Friedrich Koller, Oystein Nordgulen and Peter Englmaier, Element contents in leaves of four plant species (birch, mountain ash, fern and spruce) along anthropogenic and geogenic concentration gradients, *Science of The Total Environment*, **In Press, Corrected Proof**, Available online 26 March 2007
 24. A. B. Ross, J. M. Jones, S. Chaiklangmuang, M. Pourkashanian, A. Williams, K. Kubica, J. T. Andersson, M. Kerst, P. Danihelka and K. D. Bartle, Measurement and prediction of the emission of pollutants from the combustion of coal and biomass in a fixed bed furnace, *Fuel*, Volume 81, Issue 5, 571-582 (2002)
 25. Brendon B. Miller, Denis R. Dugwell and Rafael Kandiyoti, Partitioning of trace elements during the combustion of coal and biomass in a suspension-firing reactor, *Fuel*, Volume 81, Issue 2, 159-171 (2002)
 26. O. Vierle, T. Launhardt, A. Strehler, R. Dumler-Grادل, H. Thoma and M. Schreiner, Investigation of organic pollutants from house heating systems using biogenic fuels and correlations with other exhaust gas components, *Analytica Chimica Acta*, Volume 393, Issues 1-3, 131-140 (1999)