

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
Tartu Ülikooli tehnoloogiainstituut

Roostevaba terase järeltötluse jäätmekäitluse analüüs

Bakalaureusetöö
Materjaliteaduse eriala
(6 EAP)

Karl Kristjan Usin

Juhendajad: Ph.D. Tarmo Tamm
Ph.D. Urmas Johanson

Tartu 2021

Roostevaba terase järeltötluse jäätmekäitluse analüüs

Kaasajal on inimkonna poolt enim kasutatud metalliks raud. Peamiselt kasutatakse vähese süsinikusisaldusega rauda, mida tuntakse terase nime all. Teras on väga universaalne konstruktsiooni- ja ehitusmaterjal, kuid selle oluliseks puuduseks on kerge korrodeeruvus. Seda probleemi saab lahendada legeerivate lisandite abil ning selliseid teraseid nimetatakse roostevabadeks terasteks. Enim levinud metallid, mida legeerivate lisanditena kasutatakse on kroom ja nikkel. Roostevaba terase pinnale moodustub õhuke kroom(III)oksiidi kiht, mis kaitseb seda korrosiooni eest. Roostevaba terase pinnale oksiidikihi tekitamiseks läbib detail üldjuhul järeltötluse. Enim levinud roostevaba terase pinna- ja järeltötluse meetodid on söövitamine ja elektropoleerimine. Nende protsesside käigus sukeldatakse roostevabast terasest detailid erinevaid happelahuseid sisaldavatesse vannidesse. Söövitamise käigus kasutatakse peamiselt vesinikfluoriidhapet (HF) ja lämmastikhapet (HNO₃). Elektropoleerimise käigus kasutatakse peamiselt fosforhapet (H₃PO₄) ja väävelhapet (H₂SO₄). Antud protsesside käigus eemaldatakse roostevaba terase pinnalt erinevad metalliühendid ja/või õhukene metallikiht, seega söövitamise ja elektropoleerimise vedelad jäätmed sisaldavad suures osas happeid ja metalliühendeid. Käesoleva bakalaureusetöö raames uuriti ühest Eesti ettevõttest saadud roostevabade teraste söövitamisel ja elektropoleerimisel tekkinud nelja partii vedelate jäätmete käitlust ning selle protsessi optimeerimise võimalusi. Vedelad jäätmed valatakse suurde reservuaari kokku ning seejärel neutraliseeritakse lubjapiimaga. Neutraliseerimisprotsessi käigus sadenevad välja tahked jäägid, mis eraldatakse heitveest pressimise abil. Töö käigus uuriti neid jääke. Töö eesmärgiks oli selgitada välja pressimisjääkide koostis, anda hinnang nende koostise varieeruvusele ning ettevõttes teostatud jäätmekäitluse protsessi efektiivsusele. Jääkide veesisaldust uurides selgus, et veesisaldus varieerub partiide vahel märkimisväärselt ning keskmiselt üle poole jääkidest moodustab vesi. SEM-EDX elementanalüüsi tulemusena saab järeldada, et tahkete jääkide elementkoostis varieerub nii partii lõikes kui ka erinevate partiide vahel. Võrreldes tehtud elementanalüüsi tulemusi roostevaba terase koostisega on näha, et neljast partiist kolmes on nikli sisaldus oodatust madalam, mis viitab selle metalli välja sadestamise ebaefektiivsusele. Lubjapiima järk-järguline lisamine vedelatele jäätmetele võimaldaks vähendada neutraliseerimisel kuluva lubjapiima kogust ning selle kaudu antud protsessi optimeerida.

Märksõnad: Roostevaba terase järeltötlus; Söövitamine; Elektropoleerimine; Reoveekäitlus

CERCS: P360 Anorgaaniline keemia; T150 materjalitehnoloogia

An analysis of the waste management of stainless steel finishing

Today, iron is the most widely used metal by mankind. Low-carbon iron, known as steel, is mainly used. Steel is a very universal construction and building material, but its significant disadvantage is that it's prone to corrosion. This problem can be solved by alloying additives, and such steels are called stainless steels. The most common metals used as alloying additives are chromium and nickel. A thin layer of chromium(III)oxide forms on the surface of the stainless steel, which protects it from corrosion. In order to create an oxide layer on the surface of stainless steel, the part usually undergoes finishing. The most common methods of surface treatment and finishing of stainless steel are pickling and electropolishing. During these processes, stainless steel parts are immersed in baths containing various acid solutions. Hydrochloric acid (HF) and nitric acid (HNO₃) are mainly used in pickling. Phosphoric acid (H₃PO₄) and sulfuric acid (H₂SO₄) are mainly used in electropolishing. In these processes, different metal compounds and/or a thin layer of metal are removed from the surface of the stainless steel, so the liquid waste from pickling and electropolishing largely contains acids and metal compounds. In this bachelor's thesis, the waste management and optimization of waste management processes of four batches of liquid waste generated by pickling and electropolishing of stainless steels obtained from an Estonian company were studied. The liquid waste is poured into a large reservoir and then neutralized with lime milk. During the neutralization process, solid wastes precipitate out, which are separated from the liquid waste by pressing. These press wastes were studied in the course of the work. The aim of this work was to find out the composition of press wastes, to evaluate the variability of their composition and the efficiency of the waste management process performed in the company. It was found that the water content of the press wastes varies considerably between batches and that on average more than half of the wastes are water. As a result of the SEM-EDX elemental analysis, it can be concluded that the elemental composition of the solid residues varies both batch to batch and within each batch. Comparing the results of the elemental analysis with the composition of the stainless steel, it can be seen that in three of the four batches the nickel content is lower than expected, which indicates the inefficiency of precipitation of this metal. The gradual addition of lime milk to liquid waste would make it possible to reduce the amount of lime milk required for neutralization and thereby optimize the process.

Keywords: Stainless steel finishing; Pickling; Electropolishing; Wastewater management

CERCS: P360 Inorganic chemistry; T150 Material technology

Sisukord

Sisukord.....	4
Sissejuhatus.....	5
Autori osa töös	6
1. Kirjanduse ülevaade	7
1.1. Rauasulamid	7
1.2. Roostevabad terased	8
1.3. Roostevaba terase pinnatöötlusmeetodid.....	9
1.3.1. Elektropoleerimine	9
1.3.2. Söövitamine.....	11
1.4. Jäätmed ja nende ümbertöötlus.....	13
1.4.1. Tootmise käigus tekkinud jäätmed.....	13
1.4.2. Terase tootmise jäätmed ja ümbertöötlus	14
1.4.3. Roostevaba teras ja jäätmed	14
1.4.4. Roostevaba terase söövitamise ja elektropoleerimise jäätmed ning nende kahjutustamine	14
2. Töö eesmärk.....	16
3. Metoodika	17
3.1. Kasutatud seadmed	17
3.2. Proovide ettevalmistus	17
3.3. SEM-EDX analüüs	18
4. Tulemused ja analüüs	21
Kokkuvõte	31
Kasutatud kirjandus	32
Lisad	34

Sissejuhatus

Tänapäeval astutakse samme võitluseks kliimamuutuste ja keskkonnaseisundi halvenemise vastu, mis tuleneb tööstuses ja mujal tekkivatest jäätmetest. Peamiselt räägitakse tänapäeval kasvuhoonegaaside vähendamisest. Näiteks 2019. aasta detsembris kokku lepitud Euroopa Rohelise Kokkuleppe kohaselt püüdleval Euroopa Liidu liikmesriigid sellise eesmärgi poole, et 2050. aastaks puuduks kasvuhoonegaaside netoheide, majanduskasv oleks lahutatud ressursikasutusest ning mitte ühtegi piirkonda ei jäeta antud tulemuste saavutamisele kõrvale.¹ Lisaks kasvuhoonegaasidele toodavad enamuse tööstuseid ka muul kujul jäätmeid, kuid nendest räägitakse vähem. Üks selline jäätmete vorm on igasugused tööstuslikud heitveed.

Erinevates tööstustes tekivad erinevat tüüpi heitveed. Näiteks pabertööstuses tekib heitvette erinevaid kloori ühendeid ning metallitööstuses ja järeltöötlusel tekib erinevaid raskemetalli ühendeid ja happeid.²

Metallitööstuses toodetakse kõige rohkem rauasulameid, millest enim levinud on terased.³ Terasel on väga head füüsilised ja mehaanilised omadused ning teras on seetõttu paljudes valdkondades väga laialdaselt kasutatud. Üks suurimaid miinuseid tavaterase juures on selle korrodeeruvus. Legeerivaid lisandeid sisaldavad roostevabad terased pole nii korrosioonialtid kui tavaterased. Nende korrosioonikindlus saavutatakse järeltöötlusel. Peamised roostevaba terase järeltöötamise viisid on söövitamine ja elektropoleerimine. Mõlema järeltöötamise meetodi käigus kasutatakse happeid ning roostevabast terasest detaili pinnalt eemaldatakse pinnal olevad metallühendid ja/või õhuke kiht metalli.^{4,5}

Söövitamise ja elektropoleerimise käigus tekkinud jäätmed koosnevad seega hapetest ning roostevaba terase koostisesse kuuluvate metallide ühenditest. Nende jäätmete käitluse käigus esialgu neutraliseeritakse happeline lahus ja seejärel eemaldatakse pressimise teel lahusest neutraliseerimisel välja sadenenud tahked jäägid, millega tegeleb edasi jäätmekäitlusfirma. Jääkide setitamisel ja pressimisel eraldatud vedel osa moodustab heitvee, mis kanaliseeritakse. Kanaliseeritav vedel jääk peab vastama antud piirkonna heitvee normidele ning sellega tegeleb edasi heitvee puhastamisega tegelev ettevõtte.

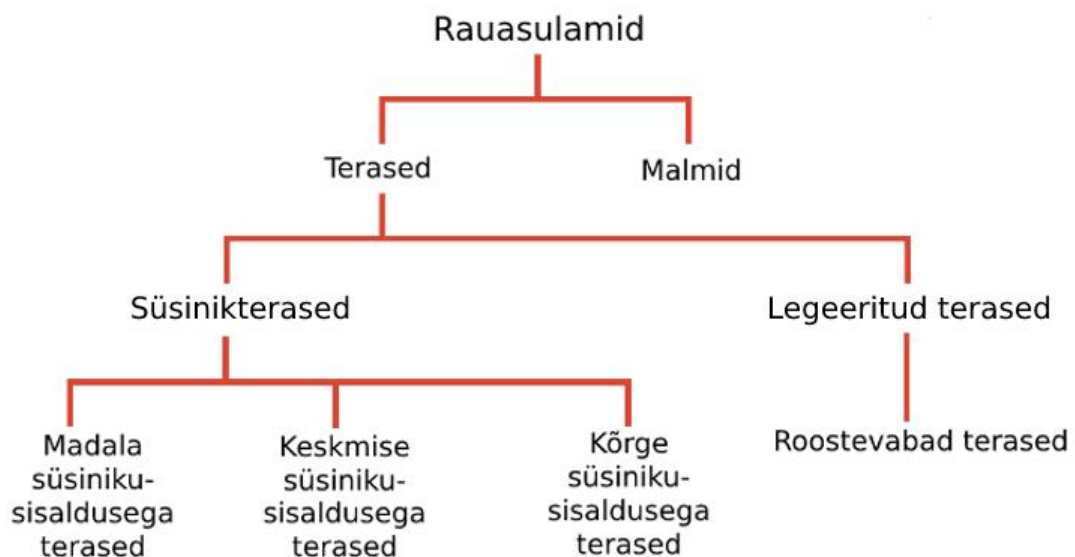
Autori osa töös

Töö autor teostas juhendajate Urmas Johanson ja Tarmo Tamme juhendamisel tahkete jääkide veesisalduse mõõtmised, SEM-EDX analüüsi proovide ettevalmistused ning SEM-EDX elementanalüüsi. Elementanalüüsi andmetest koostas autor kõikide partiide kohta piirväärtustega keskmised koostiste tabelid, kuhu on märgitud minimaalne, keskmine ja maksimaalne elemendi massiprotsendiline sisaldus kuivatatud jäägis. Samal põhimõttel koostas autor ka tabeli kõigi partiide lõikes keskmise elemendianalüüsi kohta. Autor koos juhendajatega arutas läbi saadud tulemused ning tegi nende põhjal järeldused, mille põhjal saab koostada jäätmekäitluse protsessi optimeerimise ettepanekud. Lisaks koostas autor antud töö tervikteksti.

1. Kirjanduse ülevaade

1.1. Rauasulamid

Rauasulamid on metallisulamid, milles raud on peamine koostisosa. Neid toodetakse suuremates kogustes, kui teisi metallisulameid. Rauasulamid on väga tähtsad ehitusmaterjalid, peamiselt konstruktsioonimaterjalid. Rauasulameid saab toota väga mitmekülgsede füüsikaliste ja mehaaniliste omadustega ning võrdlemisi ökonoomselt. Terased on raua ja süsiniku sulamid, mis sisaldavad alla 2,14% süsinikku. Sellest kõrgema süsiniku sisaldusega rauasulameid nimetatakse malmiks. Terastele lisatakse omaduste parandamiseks teisi metalle nagu näiteks kroomi, niklit, molübdeeni, mangaani jt. Madala süsinikusisaldusega terased on madala kõvaduse ja tugevusega, kuid on hea sepistatavuse ja sitkusega. Neid kasutatakse näiteks auto keredetailide ning prügikastide valmistamiseks. Keskmise süsinikusisaldusega terased on tugevamad kui madala süsinikusisaldusega terased, kuid need pole nii hea sepistatavuse ja sitkusega. Neid kasutatakse näiteks rongirataste ja raudteerelsside valmistamiseks. Kõrge süsinikusisaldusega terased on teistest kõige suurema tugevuse ja kõvadusega terased. Tavaliselt lisatakse nende sulamisse mitmeid erinevaid lisandeid, näiteks kroomi, vanaadiumi, volframi või molübdeeni, mis aitavad süsinikul moodustada kõvasid ja kulumiskindlaid karbiide. Kõrge süsinikusisaldusega teraseid kasutatakse näiteks nugade, žiletiterade ja vedrude valmistamiseks.⁴



Joonis 1. metalli sulamite jaotus.⁴

1.2. Roostevabad terased

Roostevabadele terastele on omane kõrge, üle 11% kroomi sisaldus sulamis, sest kroom moodustab terase pinnale õhukese oksiidikihi, mis tagab sellele korrosioonikindluse.⁴ Selle tõttu kasutatakse roostevabasid teraseid ilma täiendava kaitsekihita (värvimine, lakkimine) paljudes keskkondades, kus tavateras korrodeeruks. Korrosioonikindlust saab suurendada lisades ka näiteks niklit, molübdeeni või mangaani.⁶ Tabelil 1 on esitatud maailmas enim levinud AISI 304 standardiga roostevaba terase elementkoostis.

Tabel 1. AISI 304 roostevaba terase koostis.⁷

Element	Massiprotsent
Süsinik	≤0,08
Mangaan	≤2,00
Fosfor	≤0,045
Väävel	≤0,03
Räni	≤0,75
Kroom	18,00 - 20,00
Nikkel	8,00 - 12,00
Lämmastik	≤0,10
Raud	67,00 - 71,00

Roostevabasid teraseid toodeti 2019. aastal ülemaailmselt 52,2 miljonit tonni.⁸ Neid kasutatakse näiteks meditsiinis, biomeditsiinis, toiduainetetööstuses, autotööstuses, lennunduses ja ehituses. Lisaks heale korrosioonikindlusele on roostevabad terased väga tugevad. Oksiidikihi teke roostevaba terase pinnale normaaltingimustel on iseeneslik, kuid selle tekkimine võtab päevi. Samuti võib olla näiteks õhk saastunud sooladega, mis sisaldavad kloriide ning pärsivad kaitsva kroom(III)oksiidi kihi teket. Kuna suurtes roostevaba terase tööstustes pole võimalik nii kaua oodata ning ideaalseid tingimusi oksiidikihi iseeneslikuks tekkeks on raske luua, siis läbivad nad mingit sorti pinnatöötlust.^{6,9,10}

1.3. Roostevaba terase pinnatöötlusmeetodid

Roostevaba terase pinnatöötlusmeetodid saab jagada peamiselt mehaanilisteks, keemilisteks ja elektrokeemilisteks meetoditeks. Mehaanilise pinnatöötuse alla saab liigitada näiteks lihvimise, pritsimise või harjamise. Keemiliste ja elektrokeemiliste meetodite kasutamine annab detailile siledama pinna kui mehaaniliste meetodeite kasutamine, kuid keemiliste ja elektrokeemiliste meetodite kasutamine toodab rohkem ning ohtlikumaid jäätmeid. Mõnikord kasutatakse neid meetodeid koos, alustades suuremate defektide, näiteks keevituskohtade, eemaldamisest mehaanilisel viisil ning seejärel kasutades keemilisi või elektrokeemilisi meetodeid detaili lõppviimistluseks.⁵

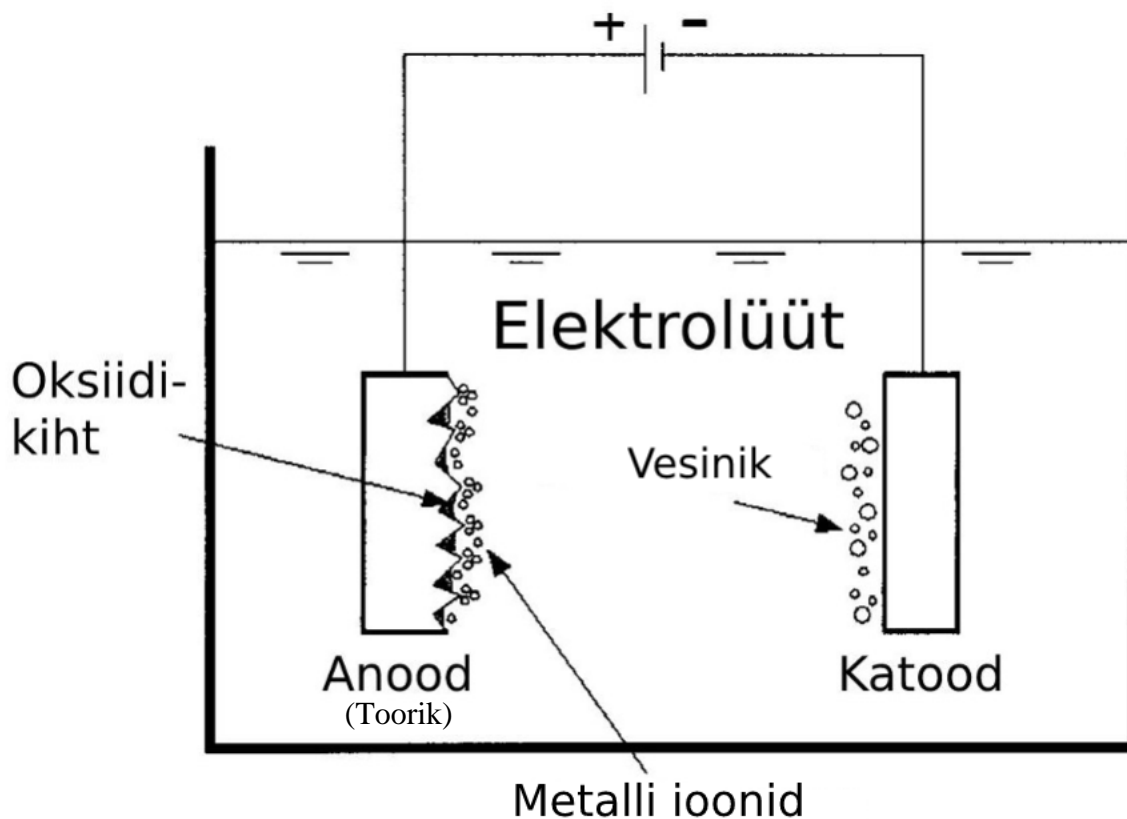
Levinuim keemiline pinnatöötlusmeetod on söövitamine, mille eesmärgiks on pinna puhastamine ja sellele järgnev pinnale korrosioonikindlust loova oksiidikihi tekitamine. Levinuim elektrokeemiline pinnatöötlusmeetod on elektropoleerimine, mille eesmärgiks on pinna siledaks tegemine ning oksiidikihi tekitamine.^{5,6}

1.3.1. Elektropoleerimine

Elektropoleerimine on elektrokeemilisel reaktsioonil põhinev meetod kõrge korrosioonikindlusega, sileda, läikiva ja peegeldava pinna saamiseks. Elektropoleerimise meetodil on võimalik poleerida keerulise kujuga objekte, mida on keeruline mehaanilisel teel siluda või poleerida.¹¹

Elektropoleerimise käigus toimuvad:

1. makropoleerimine ehk umbes 100 μ m kõrguste tippude eemaldamine, mis annab pinnale sileduse;
2. mikropoleerimine ehk umbes 10 μ m kõrguste tippude eemaldamine, mis annab pinnale läike;
3. metalli pinnal olevate koostise varieeruvusest tulenevate aktiivsete tsentrite eemaldamine;
4. passiveerimine ehk metalli pinnale tekib passiivne oksiidikiht.¹²



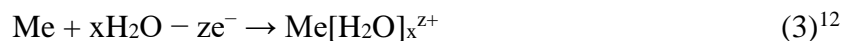
Joonis 2. Elektropoleerimise põhimõte.¹¹

Joonisel 2 on näha, et elektropoleerimise käigus eraldub anoodi (tooriku) pinnalt metalliioone ning see lahustub aeglaselt. Katoodi pinnalt eraldub vesinikku ning lahustumist ei toimu.¹¹

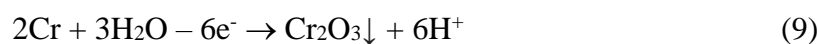
Reaktsioonid anoodil (1) ja katoodil (2) on järgmised:



Metalli ionide akvakomplekside moodustumist kirjeldab järgnev skemaatiline reaktsioonivõrrand (3):



Anoodil toimuvad konkreetsed reaktsioonid 4-11:





Reaktsioonivõrrandite 4-6 kohaselt oksüdeeritakse anoodil raud raud(II)- ja raud(III)ioonideks, samuti võivad tekkinud raud(II)ioonid oksüdeeruda edasi raud(III)ioonideks. Sarnaselt raua oksüdeerimisele toimub ka nikli ja kroomi oksüdeerumine vastavalt võrranditele 7 ja 8 nikkel(II)- ja kroom(III)ioonideks, kuid lisaks võib toimuda kroomi elektrokeemiline oksüdeerumine kroom(III)oksiidiks vastavalt võrrandile 9. Täiendavalt võib anoodil toimuda hapniku eraldumine vastavalt võrrandile 10 ning järgnev kroomi keemiline oksüdeerumine kroom(III)oksiidiks vastavalt võrrandile 11. Katoodil toimub vesinikioonide elektrokeemiline redutseerimine vastavalt võrrandile 2.

Benjamin Franklin tõestas, et elektriga laetud metallitükil on servades ning muudes teravates tippudes suurem laengu kontsentratsioon.¹² See tähendab, et igal tipul, mis ulatub veidi tooriku pinnalt välja, on seevõrra suurem laengu kontsentratsioon kui madalamatel kohtadel. Seetõttu kõrgemad punktid lahustuvad kiiremini kui madalamad ning selle tulemusel tekib väga sile pind. Sile pind annab meile detaili, millel on vähem defekte ning on seetõttu korrosioonikindlam. Kuna anoodil on elektropoleerimise käigus kõrge positiivne potentsiaal, siis tekib pinnale oksiidikiht, mis omakorda parendab detaili korrosioonikindlust.¹¹ Roostevaba terase elektropoleerimist viiakse läbi fosforhapet ning väävelhapet sisaldavas elektrolüüdi lahuses.¹²

1.3.2. Söövitamine

Söövitamine on keemiline pinnatötluse protsess, mis eemaldab objekti pinnalt mitmesugused jääkained ning lahuses oksüdeeruva happe olemasolul loob uue oksiidikihi.¹³ Söövitamist saab läbi viia kolmel erineval meetodil: kasutades söövituspastat/söövitusgeeli, pritsides söövituslahust detaili pinnale või sukeldades detaili söövitusvanni.^{5,10} Antud töö raames käsitletakse detaili söövitusvanni sukeldamise meetodit. Söövitusvannis eemaldatakse jääkained valdavalt happelistes lahustes. Roostevaba terase söövitamisel kasutatakse peamiselt lämmastikhapet ja vesinikfluoriidhapet.^{5,10,14}

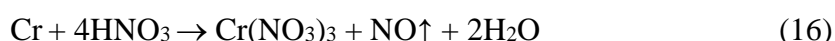
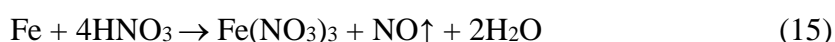
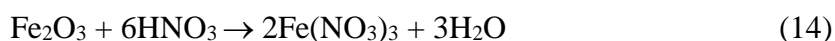
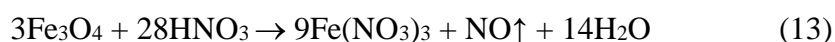
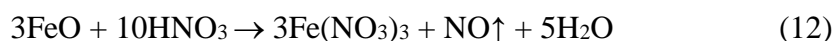
Söövitamise protsessi käigus toimuvad:

1. tagieemaldus, mille käigus eemaldatakse roostevaba terase pinnalt näiteks kuumtööluse käigus tekkinud (tumehall) raurikas oksiidikiht (segu FeO, Fe₂O₃ ja Fe₃O₄). tagieemaldus protsess annab pinnale puhta metalli kihi;
2. söövitamine, mille käigus eemaldatakse roostevaba terase pinnalt õhuke metallikiht. Söövitamise käigus eemaldatakse kroomivaesemad, näiteks keevitamise käigus tekkinud ning tooni muutnud kihid;
3. passiveerimine, mille käigus tekib passiivne oksiidikiht.¹⁰



Pilt 1. Vasakul roostevaba teras enne söövitamise protsessi, paremal roostevaba teras peale söövitamise protsessi.¹⁵

Söövitamisel toimuvad olulisemad reaktsioonid (12-19):



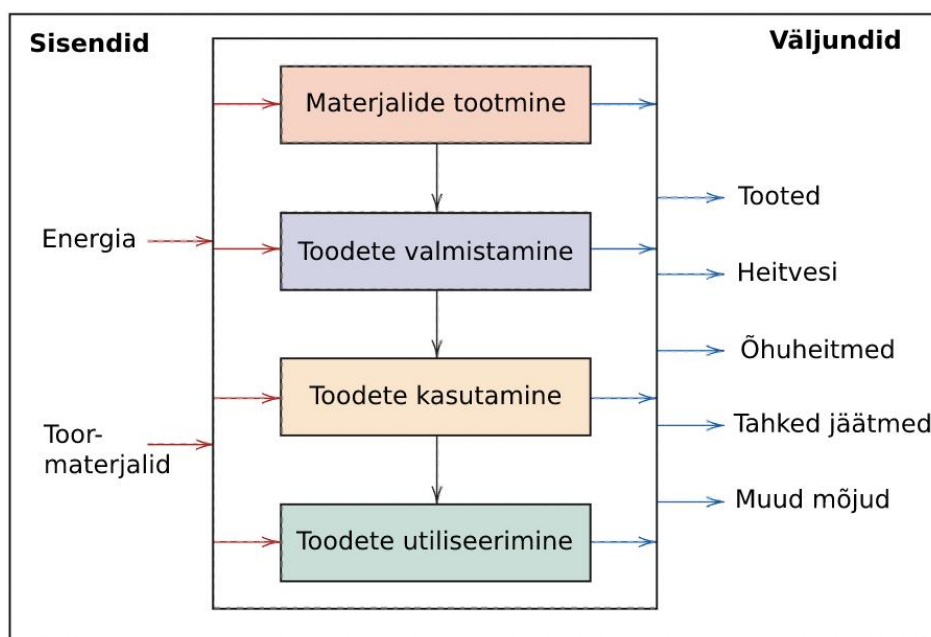
Reaktsioonivõrrandite 12-14 kohaselt toimub terase pinnale tekkinud tagi koostisesse kuuluvate erinevate rauaoksiidide reageerimine lämmastikhappega ja moodustub raud(III)nitraat. Reaktsioonivõrrandite 15-17 kohaselt toimub raua, kroomi ja nikli keemiline oksüdeerimine lämmastikhappe abil raud(III)-, kroom(III), ja nikkel(II)nitraadiks. Vesinikfluoriidhappe juuresolekul võib kroom oksüdeeruda lämmastikhappe toimele kroom(III)fluoriidiks, vastavalt

reaktsioonivõrrandile 18. Kroomi oksüdeerimine lämmastikhappe toimel kroom(III)oksiidiks metalli pinnale toimub vastavalt võrrandile 19. Reaktsioonides, kus lämmastikhape käitub oksüdeerijana võivad tekkida lisaks NO-le ka teistsugused lämmastikhappe redutseerimise saadused, nagu näiteks NO₂, HNO₂ ja teised. Redutseerimisel tekivad lämmastikühendid ja nende osakaal sõltub reaktsiooni tingimustest, nagu näiteks happe kontsentratsioon, temperatuur, lisandite omadused, hulk ja kontsentratsioon happes, reageeriva metalli koostis. Söövitamise käigus happe kogus väheneb ja metallisoolasid tekib juurde.¹⁴ Seetõttu tuleb protsessi käigus hapet juurde lisada või happevanni sisu välja vahetada.^{13,14,16} Pärast söövitamist ja elektropoleerimist loputatakse detaile loputusvannides. Detailide ümber tõstmise käigus satub ka loputusvannidesse happevannis kasutatud hapet ning seetõttu leidub ka loputusvannides samu aineid, mida happevannides.¹⁴

1.4.Jäätmed ja nende ümbertöötlus

1.4.1. Tootmise käigus tekkinud jäätmed

Hinnanguliselt eeldatakse, et igal aastal kaevandatakse maakoorest ligikaudu 15 miljardit tonni toormaterjale, millest mingi osa on taaskasutatav ning mingi osa ei ole. Aja möödudes on saanud selgeks tõsiasi, et maakera on suletud süsteem ning maakeral leiduvate materjalide hulk on piiratud. Kasutatud materjalide taaskasutus on jätkusuutlikum ja progressiivsem lähenemine.⁴



Joonis 3. Selgitus tootmistsüklist.⁴

Jooniselt 3 tuleb väga hästi välja, kuidas iga asi, mida inimkond toodab, vajab selleks energiat ning toormaterjale, millest seejärel valmib toode. Nii materjalide tootmise, toote valmistamise kui ka toote kasutamise ja selle realiseerimise käigus tekib maailma erinevaid jäätmeid.⁴

1.4.2. Terasse tootmise jäätmed ja ümbertöötlus

Kaasajal maailmas toodetavast terasest 70% valmistatakse rauamaagist ja 30% valmistamisel lähtutakse vanametallist ja jääkidest. Ühe tonni terase valmistamisel rauamaagist tekib 400kg kõrvalsaadusi, kuid ühe tonni terase valmistamisel vanametallist tekib vaid 200kg kõrvalsaadusi. Terasse tööstuses tekkivad jäätmed on näiteks räbu, tolm, valtsimistagi ja setted. Räbu on sulatamisel vedelmetalli pinnale tekkiv mineraali kiht, mida tekib terasetööstuses kõige rohkem. Seda saab taaskasutada näiteks betooni või asfaldi lisaainena, kuigi suur osa sellest visatakse lihtsalt ära. Roostevaba terase töötlemisel tekib tolmu ja setteid. Need sisaldavad peamiselt raudoksiide ja süsinikku ning seetõttu on neid kerge tehases uuesti kasutada. Antud jäätmed on hinnatud ka muudes tööstustes, näiteks tsemenditehastes, kuhu saab need edasi müüa. Metallide kuumtöötlemisel tekkinud valtsimistagi kasutatakse samuti üldiselt toormaterjalina uuesti ära või müüakse mõnda teise tehasesse edasi.¹⁷

1.4.3. Roostevaba teras ja jäätmed

Roostevaba terase tootmisel kuumutatakse ahjus teras ning lisatakse juurde kroomi, niklit mangaani ja muid legeerivaid elemente ning saadakse parendatud korrosioonikindlusega sulam. Roostevaba terase tootmisel ja töötlemisel jääb üle palju kasutamata metallitükke, laaste ja tolmu.¹⁸ Lisaks metallilistele jäätmetele tekivad roostevaba terase töötlemisel ka pinnatööstlusest vedelad jäätmed, näiteks söövitamise ja elektropoleerimise käigus.

1.4.4. Roostevaba terase söövitamise ja elektropoleerimise jäätmed ning nende kahjutustamine

Söövitamise käigus tekkivatest jäätmetest on kõige keskkonnakahjulikum söövitusvannis tekkinud kasutatud söövituslahus. Selle lahuse koostis on põhiliselt määratud kasutatavate hapetega. Enamasti kasutatakse vesinikfluoriidhapet ja lämmastikhapet sisaldavat lahust, kuid teatud juhtudel on sellises lahuses väävelhape ja vesinikfluoriidhape. Lämmastikhappe kasutamine väävelhappe asemel vähendab söövitusvanni agressiivsust. Roostevaba terase

söövitamisel lämmastikhappe ja vesinikfluoriidi seguga lämmastikhape oksüdeerib rauda, kroomi ja niklit ning fluoriidid moodustavad metalli komplekse samal ajal neid stabiliseerides. Kui metalli ionide kontsentratsioon söövitamisel vannis ületab 5%, hakkavad fluorokompleksid sadestuma ja sellisel juhul happesegu asendatakse uuega.¹⁶

Elektropoleerimisel tekkivad jäätmed on põhimõttelt sarnased söövitamisel tekkivatele jäätmetele. Elektropoleerimise vannides kasutatavad lahused on samuti happelahused, peamiselt väävelhappe ja fosforhappe lahused. Need happed tagavad muuhulgas lahusele juhtivuse.¹⁹ Roostevaba terase elektropoleerimise jäätmed sisaldavad metalliühendeid ja happeid.

2. Töö eesmärk

Töö eesmärk on määrata roostevaba terase söövitamise ja elektropoleerimise jääkide kahjutustamisel tekkinud jäätmete koostis ning selle alusel hinnata protsessi optimaalsust ja esitada soovitud protsessi parendamiseks.

Uurimisküsimused:

- 1) Milline on jäätmete koostis?
 - a) Milline on jäätmete veesisaldus?
 - b) Milline on jäätmete elementkoostis?
- 2) Kui palju jääkide koostis erinevates partiides varieerub?
 - a) Kui palju jääkide koostis varieerub partii siseselt
 - b) Kui palju jääkide koostis varieerub partiide vahel
- 3) Kas kõik pesulahuses olevad ohtlikud komponendid on õnnestunud välja seeditada?
- 4) Kas Ca(OH)_2 kasutamine neutraliseerimisprotsessis on efektiivne?

3. Metoodika

3.1. Kasutatud seadmed

Töös kasutati elementanalüüsiks sobiva piirkonna leidmiseks Hitachi TM3000 SEM-i (Scanning electron microscope – skaneeriv elektronmikroskoop). Elementanalüüsi teostati Oxford Instruments Swift 3000 EDX (Energy-dispersive x-ray spectroscopy – energiadispersiivne röntgenspektroskoopia) analüsaatoriga, mille detektor on integreeritud eelnevalt kirjeldatud SEM-iga. Kõik kaalumised tehti Mettler Toledo AB204-S/PH analüütiliste kaaludega. Proovide kuivatamiseks kasutati vaakumahju Memmert VO200, milles vaakumi tekitamiseks kasutati Vacuubrand MD 4C NT vaakumpumpa.

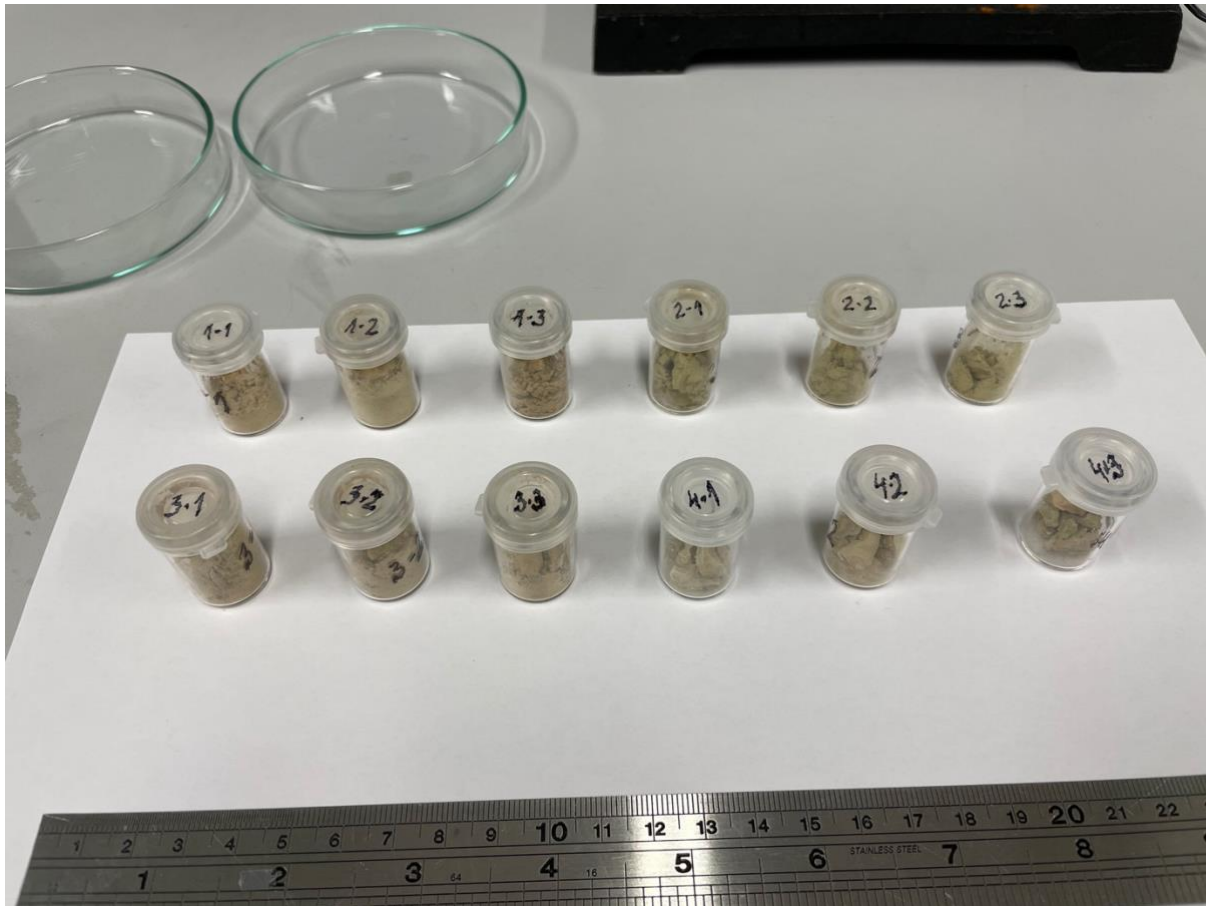
3.2. Proovide ettevalmistus

Antud töö käigus uuriti elektropoleerimise ja söövitamise tsehhist saadud pressjääkide keemilist koostist ning kuidas antud tsehhis tehtavat protsessi paremaks muuta. Jäätmed saabusid Tartu Ülikooli Tehnoloogia Instituuti neljas erinevas partii (pilt 2).



Pilt 2. Töös uuritud jäätmed. Vasakult paremale 1-4 partii.

Partiide koostise erinevus ilmnes juba esmasel vaatlusel. Esimene partii oli pruunikas, suhteliselt kuiv ja homogeenne. Teises partii oli kollakas-pruunikas-roheka värvusega jääk ning see oli üldiselt suhteliselt homogeenne hästi kleepuv möss. Kolmanda partii jääk oli pruunikas, väga märg ja teraline. Neljanda partii jääk oli seest pruunikas, pealt rohekas ja väga kuiv, üsna heterogeenne. Kõikide partiide sisu uuriti nii, et igast partiist võeti kolme viaali proovid ja kokku saadi 12 viaali proovidega. Viaalid märgistati vastavalt 1-1, 1-2, 1-3, 2-1, 2-2, 2-3, 3-1, 3-2, 3-3, 4-1, 4-2 ja 4-3, kus esimene number tähendab mitmendast partiist proov võeti ja teine number tähistab proovi numbrit. (pilt 3).



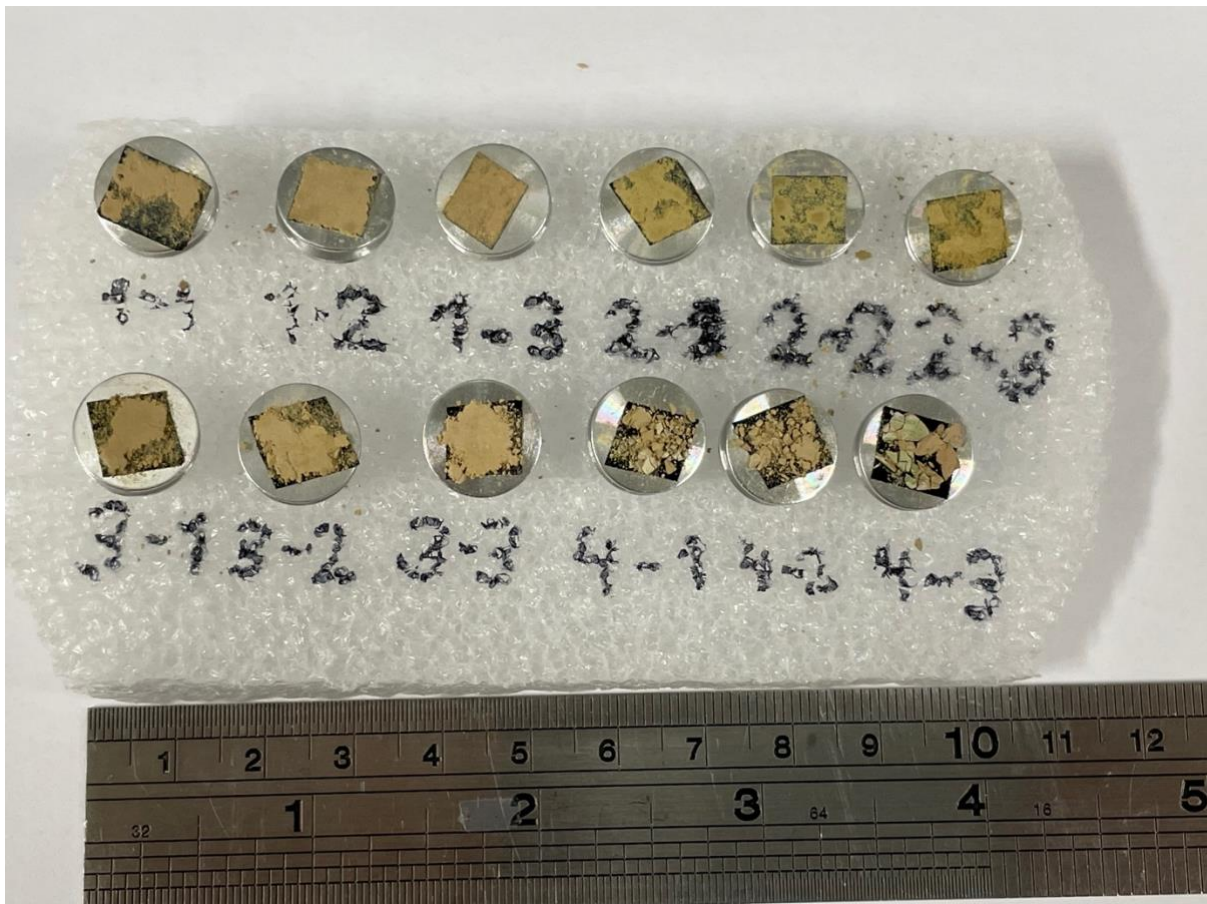
Pilt 3. Viaalidesse jagatud proovid.

Kaalumise teel määrati kõikide proovide massid. Seejärel pandi kõik proovid ööpäevaks temperatuuril 50°C ja rõhul 2 mbar vaakumkuivatusahju kuivama nii, et viaalidel polnud korke peal. Ööpäeva möödudes võeti proovid ahjust välja ning mõõdeti uuesti iga proovi mass ja arvutati, kui suur oli massi kadu kuumutusprotsessi käigus.

3.3.SEM-EDX analüüs

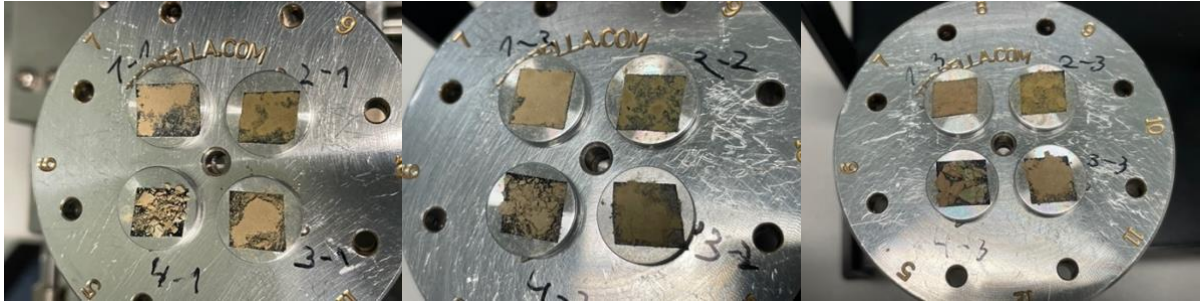
Peale kuumutamist tuli kanda proovide sisu kaheteistkümnele SEM-EDX masinas kasutatavale alumiiniumalusele. Esiteks tuli kinnitada alusele kahepoolne süsinikteip, mis kindlustab proovide seostumise alusele. Kuna proovid olid kuumutamisel kõvastunud, pidi neid viaali sees spaatliga peenestama. Seejärel kanti igast viaalist üks proov vastavale alusele ning suruti süsinikteibi külge kinnastatud näpu ja spaatliga kinni. Üleliigne lahtine osa, mis teibi külge ei kinnitunud, raputati ära, et mitte saastada SEM-EDX masina kambrit. Seejärel paigutati alumiiniumalused koos proovidega vahtplastist alusele hoiule. Proovi 4-3 (pilt 4) puhul oli

märgata suuremaid erineva värvusega tükke seega antud proovi suruti väiksema jõuga, et tükke mitte purustada. See võimaldas uurida erineva värvusega alade keemilist koostist eraldi.



Pilt 4. Proovid alumiiniumist SEM-EDX alusel.

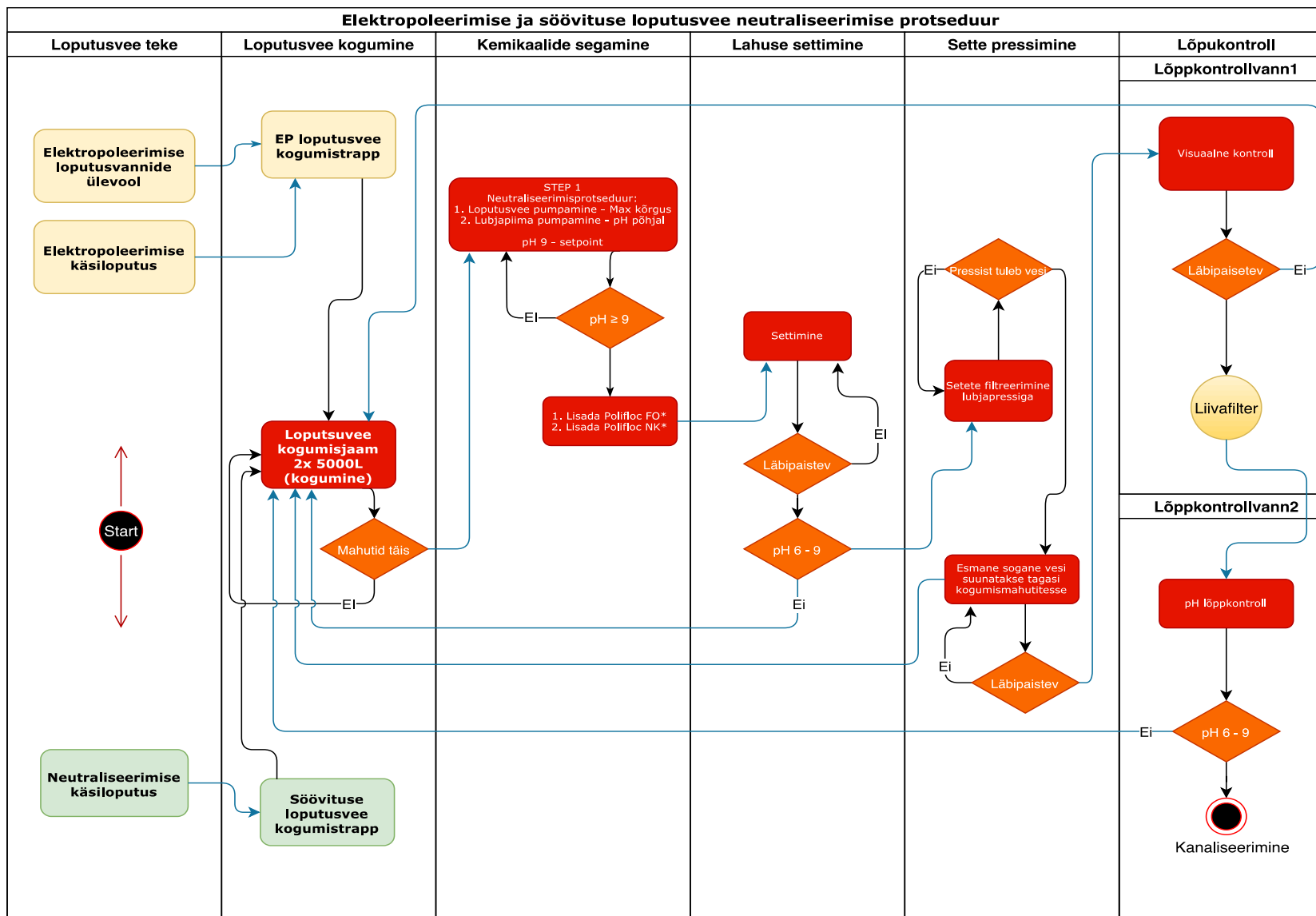
SEM-EDX-iga uuriti antud proovide elementkoostist ning tehti elementide kaardistamine. Mõõtmisel kasutati pinget 15kV ning kõiki proove uuriti nii väiksema (100x) kui suurema (1000x) suurendusega. Proovi 4-3 uurimisel eristati rohelised ja pruunid alad, sest antud proovile olid jäänud suuremad tükid ning sai selgelt eristada erineva värvusega alasid. Proovide uurimine SEM-EDX-iga toimus kolmes osas, sest proovide alusele oleks küll mahtunud rohkem proove, kuid need ei oleks jäänud enam SEM-i elektronkiire vaatevälja. Selleks tõsteti masinas kasutatavale alusele uurimiseks korraga neli proovi vastavalt esimene osa, mis koosnes kõigi erinevate jääkide esimestest korduskatsetest: 1-1, 2-1, 3-1 ja 4-1, teine osa, mis koosnes kõigi erinevate jääkide teisest korduskatsetest: 1-2, 2-2, 3-2 ja 4-2 ning kolmas osa, mis koosnes kõigi erinevate jääkide kolmandast korduskatsetest: 1-3, 2-3, 3-3 ja 4-3.



Pilt 5. Vasakult paremale esimene kuni kolmas korduskatsete osa.

4. Tulemused ja analüüs

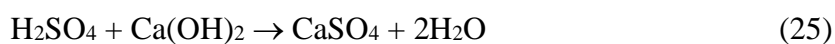
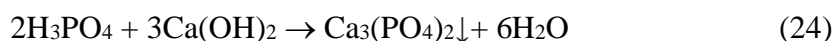
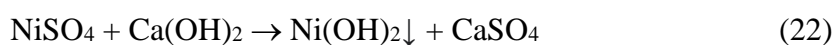
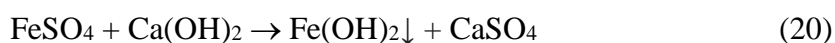
Söövitamise ja elektropoleerimise lahusesse sukeldatud detailid tõstetakse pärast pinnatöötlusprotsessi lõppu välja ning detailide pinnale jääb lahusest pärit happeid. Seetõttu sukeldatakse detailid mitmesse järgnevasse loputusvanni, et pinda paremini puhtaks pesta. Pärast loputusvannides pesemist puhastatakse pinda täiendavalt käsitsi survepesuriga. Seejärel kogutakse tugevalt happelised loputusvedelikud (ja vajadusel ka lõpuni kasutatud happevannide sisu) kokku suurde reservuaari.



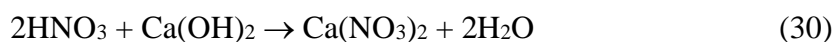
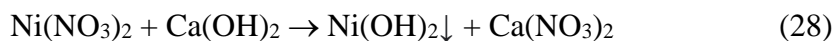
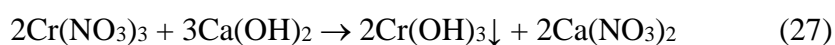
Joonis 4. Antud töös uuritud ettevõtte söövitamise ja elektropoleerimise jäätmete käitluse skeem.

Ettevõttes, kust uuritud jäätmed saadi, lisatakse joonis 4 kohaselt reservuaari lubjapiima (pulbrilise $\text{Ca}(\text{OH})_2$ suspensioon küllastatud $\text{Ca}(\text{OH})_2$ lahuses), et reservuaari sisu neutraliseerida. Koagulantide Polifloc FO ja Polifloc NK lisamisel tagatakse sadestamise käigust tekkida võivate kolloidosakeste viimine sademesse. Neutraliseerimisreaktsioonil viiakse lahuse pH tugevalt happelisest (<2) aluseliseks (≥ 9). Protsess on suure pH erinevuse tõttu eksotermiline ja temperatuur võib minna väga kõrgeks (kuni 70°C). Lubjapiima reaktsioonil erinevate hapetega tekivad järgnevad ühendid:

Elektropoleerimislahusest:



Söövituslahusest:



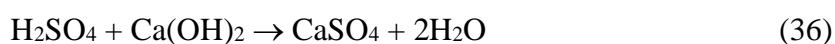
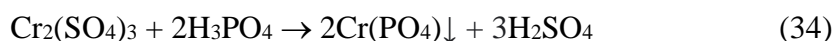
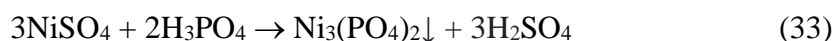
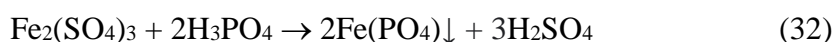
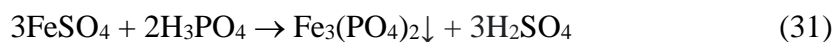
Võrranditest 20-23 ja 26-28 on näha, et neutraliseerimisel sadenevad välja roostevabast terasest pärit metallide ioonid (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cr^{3+}) hüdroksiididena, sest pH viiakse algselt kõrgele väärtusele ≥ 9 . Võrranditest 24-25 ja 29-30 on näha, et lahustes kasutatud happed moodustavad lubjapiima lisamisel kaltsiumisoolad. Tabelist 2 on näha, et kaltsiumnitraat on väga hästi lahustuv, seega see ühend neutraliseerimisel välja ei sadene ja jääb heitvee koostisesse. Kaltsiumsulfaat on suhteliselt vähelahustuv ühend, seega sadeneb see valdavalt välja, kuid vähesel määral jääb lahustununa heitvette. Setete koostisesse lähevad seega metallide hüdroksiidid, kaltsiumfosfaat, kaltsiumfluoriid ja suures osas ka kaltsiumsulfaat.

Tabel 2. Happelahuse neutraliseerimisel tekkinud anorgaaniliste ühendite lahustuvuse tabel.²⁰

Ühend	Lahstuvus (g/100 g H ₂ O)
CaF ₂	0,0016
Ca(NO ₃) ₂	144
Ca ₃ (PO ₄) ₂	0,00012
CaSO ₄	0,205
Fe(OH) ₃	<0,000005
Fe(OH) ₂	0,000052
FePO ₄	<0,000005
Ni(OH) ₂	0,00015
Ni ₃ (PO ₄) ₂	<0,000005
Cr(OH) ₃	<0,000005
CrPO ₄	<0,000005
CrF ₃	<0,000005
Cr ₂ O ₃	<0,000005

Seejärel eraldatakse tahked jäägid lahusest pressimise teel ning need kogutakse kokku. Sellisel kujul tekkinud tahked jäägid on ohtlikud jäätmed ning nende edasise käitlusega tegeleb jäätmekäitluse ettevõtte. Ülejäänud tahketest jääkidest puhastatud aluseline lahus kanaliseeritakse reoveena ja selles sisalduvad saateainete kontsentratsioonid peavad vastama piirnormidele.

Happeliste jääklahuste järk-järgulisel lubjapiimaga neutraliseerimisel võiksid toimuda nõrgalt happelises keskkonnas reaktsioonid 31-35 mille käigus lahustuvatest raua-, kroomi- ja nikliühenditest moodustuvad lahustumatud fosfaadid ja kroom(III)fluoriid ning reaktsioonil tekkiv hape neutraliseeritakse järk-järgult lubjapiimaga vastavalt võrrandile 36:



Sel viisil järk-järgult neutraliseerides oleks lubjapiima kulu väiksem selle arvel, et raua-, kroomi- ja nikliühendid reageerivad jääkide koosseisus olevate fosfaatide ja fluoriididega.

Antud töös uuriti neutraliseerimisel välja sadenenud ja seejärel pressitud ning kuivatatud tahkeid ühendeid SEM-EDX-iga ning määrati tahkete jääkide elementkoostis. Sellest saab tuletada millised ühendid lahuses leiduvad.

Töös uuriti nelja erineva tahkete jääkide partii keemilisi koostisi. Esiteks määrati tahkete jääkide veesisaldus.

Tabel 3. Uuritud jääkide veesisaldus.

Partii number	Keskmine veesisaldus
1	54%
2	56%
3	64%
4	42%
Partiide keskmine	54%

Tabelist 3 on näha, et partiide vahel on märgatavaid veesisalduse erinevusi. Kõige suurem veesisaldus oli 3. partiis 64% ning kõige väiksem veesisaldus oli 4. partiis 42%. Tahkete jääkide pildil 2 on näha, et 3. partii on kõige niiskem ning 4. partii on kõige kuivem. Partiide keskmine veesisaldus on 54% ja seega kogu partiide tahkest massist moodustavad tahked jäägid ainult 46%.

Neljanda partii keskmised SEM-EDX analüüsi elementkoostise tulemused on toodud välja Tabelis 4.

Tabel 4. Neljanda partii EDX elementanalüüsi tulemused.

Element	Min. massi-%	Kesk. massi-%	Max. massi-%
Süsinik	2,6	3,5	4,5
Lämmastik	2,4	2,6	2,8
Hapnik	49,0	51,3	55,6
Fluor	<0,1	1,2	1,9
Naatrium	<0,1	0,1	0,2
Magneesium	<0,1	0,1	0,2
Alumiinum	0,2	0,2	0,3
Räni	0,4	0,6	0,7
Fosfor	6,9	9,9	12,2
Väävel	4,8	6,1	10,0
Kaalium	<0,1	<0,1	<0,1
Kloor	<0,1	0,1	0,2
Kaltsium	10,0	18,8	24,6
Raud	2,5	4,5	9,5
Kroom	0,6	1,0	1,6
Nikkel	<0,1	0,1	0,1
Mangaan	<0,1	0,1	0,1
Vask	<0,1	0,1	0,1
Plii	<0,1	0,4	0,6

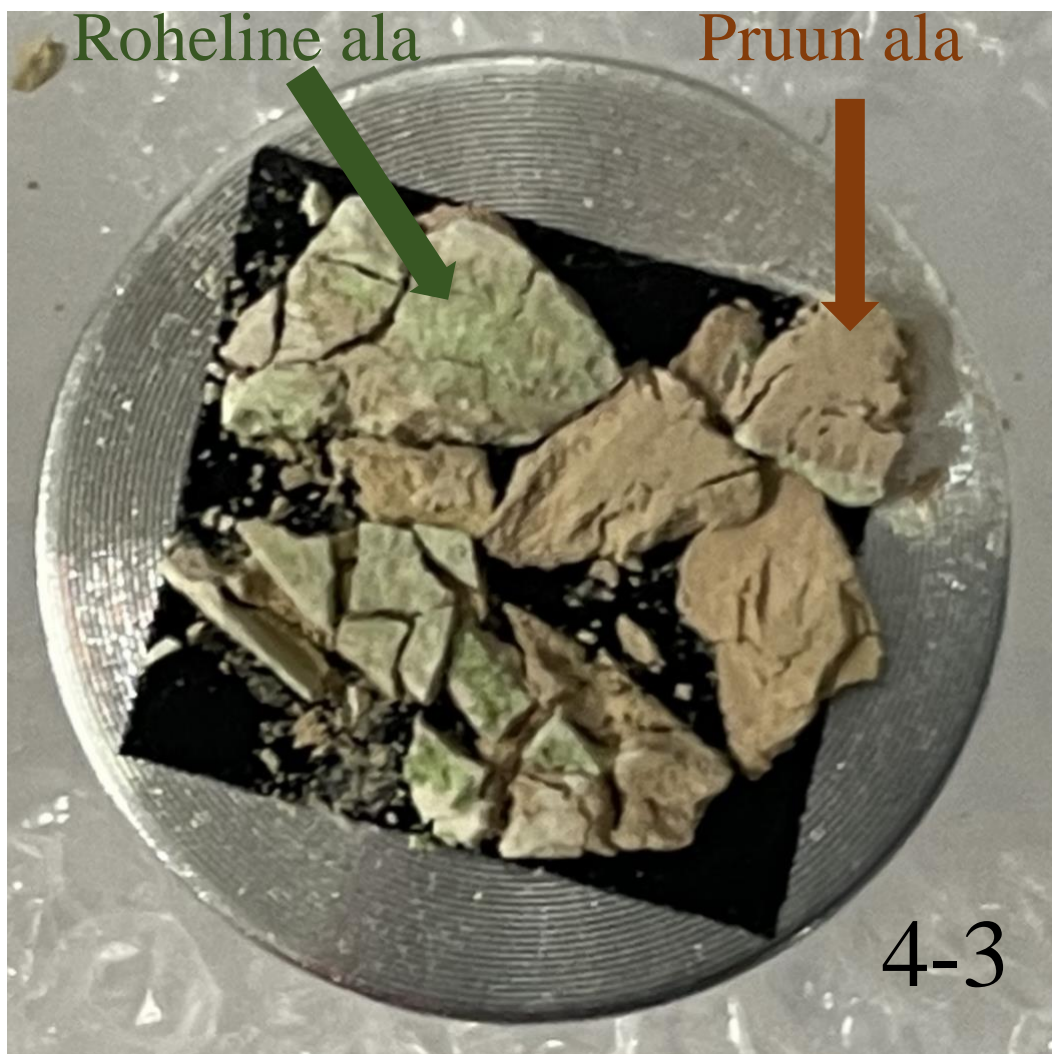
Uuritud proovide süsiniku sisaldus tuleneb eelkõige kasutatud orgaanilist päritolu koagulantidest. Vähesel määral võib süsiniku sisaldus kasvada pressjääkides ka pressimise järgselt, kui reageerimata Ca(OH)_2 reageerib õhus sisalduva CO_2 -ga. Täiendavalt võib tekitada süsiniku signaali ka proovide kinnitamiseks kasutatud süsinikteip juhul, kui teip ei ole ideaalselt uuritava prooviga kaetud. Lämmastiku sisaldust uuritud proovides saab selgitada söövitushuse neutraliseerimisel tekkinud ning sette kuivatamisel proovi jäänud lahustunud nitraatide olemasoluga, samuti sisaldavad vähesel määral lämmastikku ka kasutatud

koagulandid. Hapnikku leidub erinevates neutraliseerimisel välja sadenenud metallide hüdroksiidides, kõikides fosfaatides, sulfaatides ja nitraatides. Kuigi hapnikku võib leiduda ka H₂O kujul, on see siiski kuivatusprotsessi käigus suures osas välja lendunud. Fluor pärineb söövitushahuses olevast vesinikfluoriidhapest ning esineb tahkes jäägis kaltsiumhüdroksiidiga neutraliseerimisel tekkinud kaltsiumfluoriidi kujul. Naatrium, magneesium, kloor ja kaalium on lisandid, mis võivad pärineda näiteks tsehhis kasutatud loputusveest või kasutatud tehnilistest reaktiividest. Raud on roostevaba terase põhikomponent ning seal esinevad peamiste legerivate elementidena kroom ja nikkel ning võivad sisaldada ka mangaani, süsinikku, räni, fosforit, väävlit, lämmastikku ja molübdeeni. Uuritud proovides esinevad metallid (raud, kroom, nikkel, mangaan) peamiselt hüdroksiididena. Alumiinium võib olla pärit tehnilistes reaktiivides olevatest lisanditest. Fosforit ja väävlit leidub vastavalt elektropoleerimislahuse neutraliseerimisel tekkinud ja välja sadenenud fosfaatides ja sulfaatides. Kaltsium satub lahusesse lubjapiima lisamisel ning leidub uuritud proovides kaltsiumfosfaadi, kaltsiumsulfaadi ja kaltsiumfluoriidina. Kaltsiumnitraat on väga hästi lahustuv sool ning see võib tahketesse jääkidesse sattuda ainult lahustunud kujul jääkidesse jäänud vees. Elementkoostises tuvastati vähesel määral ka vaske ja pliid, mis pärinevad elektropoleerimisvanni kontaktliinidest. Tähtsaimad elemendid, mida antud töös võrreldi on fluor, fosfor, väävel, kaltsium, raud, kroom ja nikkel.

Tabel 5. Neljanda partii elementanalüüsi lühendatud tabel.

Element	Min. massi-%	Kesk. massi-%	Max. massi-%
Fluor	<0,1	1,2	1,9
Fosfor	6,9	9,9	12,2
Väävel	4,8	6,1	10,0
Kaltsium	10,0	18,8	24,6
Raud	2,5	4,5	9,5
Kroom	0,6	1,0	1,6
Nikkel	<0,1	0,1	0,1

Kõikide partide keskmisest elementanalüüsist (lisa 2) ja esimese kuni neljanda partii elementanalüüsist (tabel 4 ja lisa 3-5) selgub, et kõikide partiide siseselt esines elementkoostise erinevusi, kuid neljandal partiil on partii siseselt kõige suuremad erinevused.



Pilt 6. Proovi 4-3 pilt, kus on välja toodud roheline ja pruun ala.

Proovil 4-3 (pilt 6) on selgelt eristatavad nii roheline kui ka pruun ala. Proov 4-3 oli ainus, millele sai tehtud erinevate piirkondade elementanalüüs. Piirkondade vahelised elementkoostised erinesid palju ning 4. partii koostise tabeli (tabel 5) maksimaalse ja minimaalse massiprotsendi väärtused tulevad peamiselt proovi 4-3 erinevate piirkondade uurimisest. Proovi 4-3 rohelisel alal oli fluori sisaldus vähem kui 0,1%, kuid pruunil alal oli see 0,8. Isegi fosfori ja väevli sisalduste suhted erinesid erinevatel aladel väga palju. Sarnaselt kõigile teistele elementanalüüsi mõõtmistele oli pruunil alal väevlit rohkem kui fosforit, kuid rohelisel alal oli fosforit 1,5 korda rohkem kui väevlit. Ka kaltsiumi sisaldus erines piirkondade lõikes väga palju. Kõikide teiste proovide puhul oli kaltsiumi sisaldus massiprotsentides ligikaudu 20%, kuid proovi 4-3 rohelisel alal oli kaltsiumi sisaldus pea 2 korda väiksem kui mujal proovides (kaasa arvatud pruun ala). Raua sisaldus erines samuti. Rohelisel alal oli raua sisaldus 2 korda suurem kui pruunil alal. Kroomi sisalduse erinevus oli märgatav, kuid mitte

nii suur kui raua korral. Nikli sisalduse erinevust selle proovi raames uurida ei saanud, kuna mõlema proovi puhul oli see väiksem kui 0,1, seega nikli kogusisaldus oli väike. Ka paljude teiste jääkide puhul on nikli sisaldus väga väike, mis võib viidata probleemile nikli jääkide sidumisel lahustumatutes ühendites. Seega partiide siseselt erineb elementkoostis üsna palju ning need pole homogeensed.

Kõikide partiide elementanalüüside keskmisest tabelist saab järeldada partiide erinevust partiide lõikes võrreldes tabeli 6 minimaalseid ja maksimaalseid massiprotsendi väärtusi.

Tabel 6. Elementanalüüsi kõikide partiide keskmise üldtabeli lühendatud versioon.

Element	Min. massi-%	Kesk. massi-%	Max. massi-%
Fluor	0,1	2,5	5,8
Fosfor	6,9	10,1	12,8
Väävel	2,2	5,2	10,0
Kaltsium	10,0	21,4	24,6
Raud	2,4	3,6	9,5
Kroom	0,6	0,9	1,6
Nikkel	0,1	0,2	0,6

Üldpildis erinevad samas roostevaba terase pinnatöötlemise tsehhis tekkinud jäätmehäkkide tahked jäägid partiide lõikes väga palju. Fluori protsentuaalne erinevus oli üldpildis kõige suurem. Mõne proovi uurimisel ei tuvastatud peaaegu üldse fluori, kuid mõnel proovil oli fluori sisaldus 5,8%. Samuti erines väävli ja raua sisaldus partiide lõikes vastavalt 4,5 ja 4 korda. Krooni ja väävli sisaldused erinesid vastavalt 2,7 ja 1,9 korda. Kaltsiumi sisaldus oli kõikide proovide seas väga vähe muutuv peale proovi 4-3.

Teises partii on fluori sisaldus kordades kõrgem, kui ülejäänud partiides. Seega teises partii on söövitamisel tekkinud jääkide osakaal palju suurem. Esimeses partii on märgatavalt vähem väävli, kui ülejäänud partiides, seega sellel juhul oli vedelate happejääkide kontsentratsioon madalam, mistõttu jäi oluline osa kaltsiumsulfaati lahusesse. Esimeses ja kolmandas partii on vähem rauda ja krooni kui teises ja neljandas partii, sealjuures kaltsiumi kogus märgatavalt ei erine. Teise partii jääkide puhul on näha suuremat nikli sisaldust kui ülejäänud partiide puhul. Ülejäänud partiide puhul on nikli sisaldus liiga väike, mis võib viidata probleemile nikli jääkide sidumisel lahustumatutes ühendites. Teise partii jääkide korral (lisa 3) on nikli sisaldus

kroomiga võrreldes samas proportsioonis sisaldusega sulamis. Roostevaba terase koostise tabelist (tabel 1) on näha, et nikli ja kroomi suhe on keskmiselt 2:1. Teise partii elementanalüüsist (lisa 3) ilmneb, et keskmine nikli ja kroomi suhe on ligikaudu 2:1, seega nikli ärastus on olnud optimaalne. Esimese partii puhul (lisa 2) on nikli ja kroomi suhe 7:2 kuni 6:1, kolmanda partii puhul (lisa 4) on sama suhe 7:2 kuni 7:1, neljanda partii puhul (lisa 5) 6:1 kuni 16:1 ning kõikide partiide lõikes (tabel 6) on keskmiselt sama suhe 7:2. Sellest saab järeldada, et nikli sidumine tahketesse jääkidesse on ebaõnnestunud ning nikkel jääb suurel määral kanaliseeritava heitvette.

Kui vaadata samu suhteid teiste tähtsamate roostevaba terase komponentide vahel, siis näeme, et teiste metallide sidumine on olnud edukas. Raua ja kroomi suhe roostevaba terase koostise tabelit (tabel 1) vaadates on 3:1 kuni 4:1, ning vaadates kõikide partiide elementkoostise keskmist tabelit (tabel 6) näeme, et antud jääkides on raua ja kroomi suhe 4:1.

Kokkuvõte

Antud bakalaureusetöö käigus uuriti roostevaba terase söövitamise ja elektropoleerimise käigus tekkinud jäätmeid ning hinnati nende jäätmete käitluse efektiivsust. Mõõdeti söövitamisel ja elektropoleerimisel tekkinud tahkete jääkide veesisaldust. Seejärel tehti kuivatatud tahketele jääkidele EDX elementanalüüs ning hinnati nelja partii raames nii partii siseselt kui ka partiide lõikes koostise varieeruvust. Töö tulemusena selgus, et söövitamise ja elektropoleerimise tahkete jääkide veesisaldus oli väga suur ning erines partiide lõikes märkimisväärselt. Samuti erines tahkete jääkide elementkoostis partiide siseselt ning erinevate partiide lõikes väga palju. Elementanalüüsi tulemusena selgus, et nikli ärastamine tahketesse jääkidesse oli esimese, kolmanda ja neljanda partii puhul ebaõnnestunud. Happeliste lahuste järk-järgulisel lubjapiimaga neutraliseerimisel moodustavad lahustuvatest raua-, nikli- ja kroomiühenditest lahustumatud fosfaadid ja kroom(III)fluoriid ning seeläbi väheneb kasutatava lubjapiima kogus.

Kuna pressjääkide veesisaldus on niivõrd suur, siis tuleks kaaluda nende kuivatamise võimalusi enne jäätmekäitlusettevõttele üle andmist.

Kasutatud kirjandus

1. Euroopa roheline kokkulepe. *Euroopa Komisjon - European Commission*
https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_et.
2. Yi, Q. *Point Sources of Pollution: Local Effects and their Control - Volume II*. (EOLSS Publications, 2009).
3. LePan, N. All the World's Metals and Minerals in One Visualization. *Visual Capitalist*
<https://www.visualcapitalist.com/all-the-worlds-metals-and-minerals-in-one-visualization/>
(2020).
4. Callister, W. D. & Rethwisch, D. G. *Materials science and engineering: an introduction*.
(John Wiley & Sons, 2010).
5. Manual for surface treatment of stainless steels. *Voestalpine Böhler Welding*
<http://www.voestalpine.com/welding/Company/News/Finishing-Chemicals> (2019).
6. Coelho, L. B. *et al.* Mechanical and corrosion characterization of industrially treated 316L stainless steel surfaces. *Surface and Coatings Technology* **382**, 125175 (2020).
7. Kumar, S., Singh, P., Patel, D. & Prasad, S. Optimization of tig welding process parameters using taguchi's analysis and response surface methodology. *International Journal of Mechanical Engineering and Technology* **8**, 932–941 (2017).
8. Global stainless steel production 2019. *Statista*
<https://www.statista.com/statistics/223028/world-stainless-steel-production/>.
9. Kosmač, A. *Electropolishing stainless steels*. (Euro Inox, 2010).
10. Crookes, R. *Pickling and passivating stainless steel*. (Euro Inox, 2007).
11. Lee, E.-S. Machining Characteristics of the Electropolishing of Stainless Steel (STS316L). *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* **16**, 591–599 (2000).

12. Łyczkowska-Widłak, E., Lochyński, P. & Nawrat, G. Electrochemical Polishing of Austenitic Stainless Steels. *Materials* **13**, 2557 (2020).
13. Pickling: An Overview of This Metal Treatment Process. <https://monroengineering.com/blog/pickling-an-overview-of-this-metal-treatment-process/> (2019).
14. *Industrial waste treatment handbook*. (Elsevier/Butterworth-Heinemann, 2006).
15. Stainless Steel Pickling – Metal Surface Treatment. <https://metalsurfacetreatment.nl/stainless-steel-pickling/>.
16. Regel-Rosocka, M. A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing. *Journal of Hazardous Materials* **177**, 57–69 (2010).
17. Branca, T. A. *et al.* Reuse and Recycling of By-Products in the Steel Sector: Recent Achievements Paving the Way to Circular Economy and Industrial Symbiosis in Europe. (2020).
18. Stainless Steel Production – SSINA. <https://www.ssina.com/education/technical-resources/stainless-steel-production/>.
19. Chatterjee, B. Science and Industry of Electropolishing. *Jahrbuch Oberflächen technik* (2015).
20. Lide, D. R. *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*. (CRC Press, 2009).

Lisad

Proovi number	Märja proovi mass (g)	Kuiva proovi mass (g)	Vee mass (g)	Proovi veesisaldus
1-1	1,51	0,64	0,87	58%
1-2	1,77	0,76	1,01	57%
1-3	1,82	0,98	0,84	46%
2-1	2,28	1,00	1,29	56%
2-2	1,08	0,48	0,60	55%
2-3	1,04	0,47	0,58	55%
3-1	1,63	0,61	1,02	63%
3-2	2,43	0,87	1,56	64%
3-3	1,30	0,46	0,83	64%
4-1	1,37	0,88	0,49	36%
4-2	1,15	0,64	0,51	44%
4-3	0,82	0,45	0,37	45%
Keskmine				54%

Lisa 1. Proovide veesisalduse täistabel.

Element	Min. massi-%	Kesk. massi-%	Max. massi-%
Süsinik	2,9	3,3	4,0
Lämmastik	2,7	2,9	3,1
Hapnik	49,9	51,5	53,2
Fluor	0,5	1,3	1,9
Naatrium	<0.1	0,1	0,1
Magneesium	<0.1	0,2	0,3
Alumiinium	<0.1	0,1	0,2
Räni	0,6	0,7	0,7
Fosfor	9,3	10,7	12,8
Väävel	2,2	3,7	4,7
Kaalium	<0.1	0,1	0,1
Kloor	<0.1	<0.1	<0.1
Kaltsium	18,9	21,7	23,8
Raud	2,4	2,7	3,3
Kroom	0,6	0,6	0,8
Nikkel	0,1	0,2	0,2
Mangaan	<0.1	0,1	0,1
Vask	<0.1	0,1	0,1
Plii	<0.1	0,3	0,3

Lisa 2. Esimese partii EDX elementanalüüsi tulemused

Element	Min. massi-%	Kesk. massi-%	Max. massi-%
Süsinik	3,4	3,5	3,6
Lämmastik	2,5	2,5	2,6
Hapnik	43,5	44,4	45,5
Fluor	5,4	5,6	5,8
Naatrium	<0.1	0,1	0,1
Magneesium	0,1	0,1	0,1
Alumiinium	0,1	0,2	0,2
Räni	0,3	0,3	0,3
Fosfor	9,4	9,7	9,9
Väävel	5,1	5,1	5,1
Kaalium	<0.1	0,1	0,1
Kloor	<0.1	<0.1	0,1
Kaltsium	21,9	22,4	22,9
Raud	3,9	4,0	4,2
Kroom	1,1	1,1	1,1
Nikkel	0,3	0,5	0,6
Mangaan	<0.1	0,1	0,1
Vask	<0.1	<0.1	<0.1
Plii	0,3	0,4	0,4

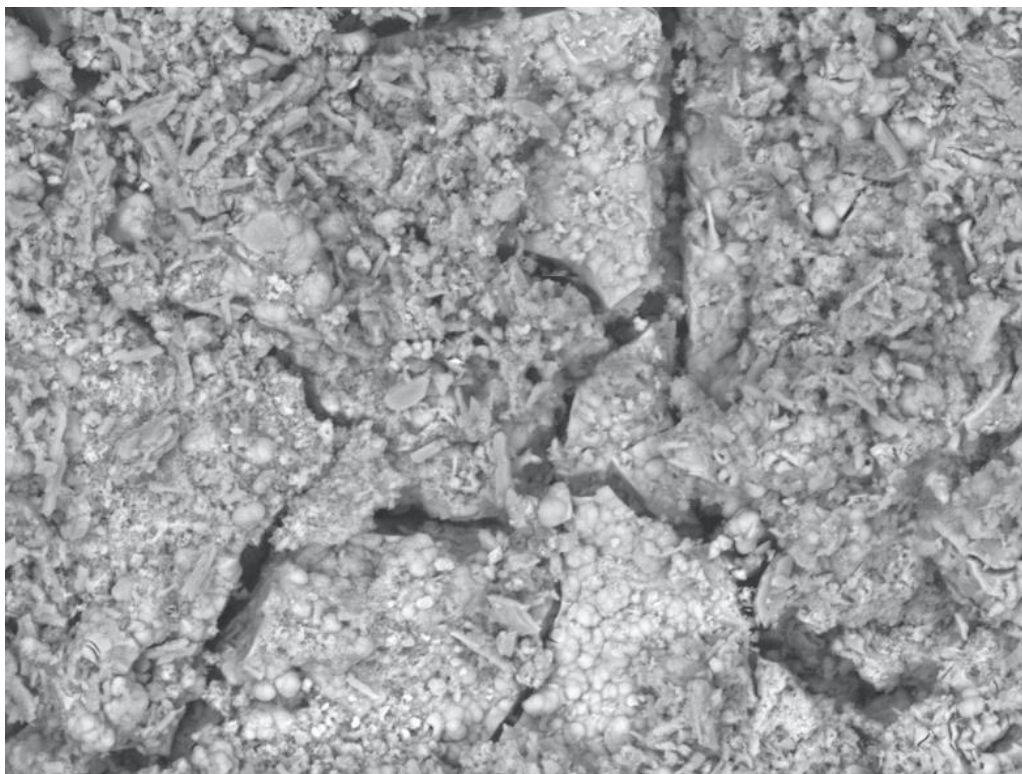
Lisa 3. Teise partii EDX elementanalüüsi tulemused

Element	Min. massi-%	Kesk. massi-%	Max. massi-%
Süsinik	3,5	3,7	4,0
Lämmastik	2,5	2,6	2,7
Hapnik	45,7	48,5	50,5
Fluor	1,1	1,7	2,1
Naatrium	<0.1	0,1	0,1
Magneesium	0,1	0,1	0,1
Alumiinium	0,1	0,1	0,2
Räni	0,4	0,5	0,5
Fosfor	9,8	9,9	10,0
Väävel	5,7	5,8	5,9
Kaalium	<0.1	<0.1	<0.1
Kloor	<0,1	<0,1	0,1
Kaltsium	22,0	22,5	22,9
Raud	3,1	3,2	3,4
Kroom	0,7	0,7	0,8
Nikkel	0,1	0,2	0,2
Mangaan	<0,1	<0,1	0,1
Vask	<0.1	<0.1	<0.1
Plii	<0.1	<0.1	<0.1

Lisa 4. Kolmanda partii EDX elementanalüüsi tulemused

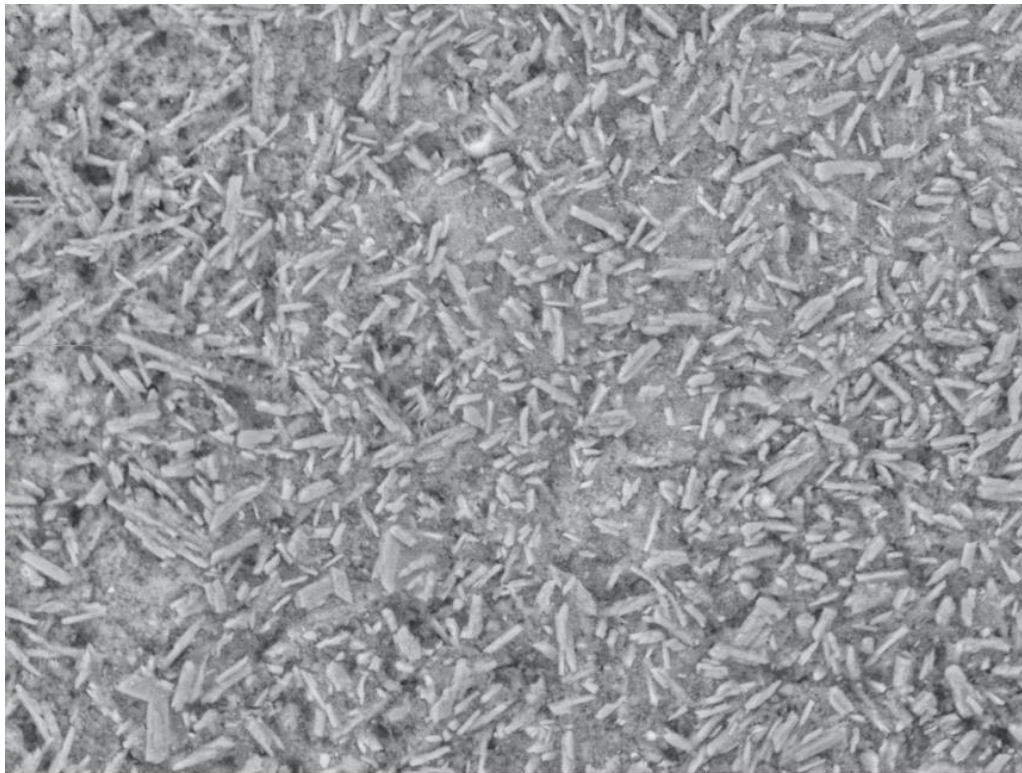
Element	Min. massi-%	Kesk. massi-%	Max. massi-%
Süsinik	2,6	3,5	4,5
Lämmastik	2,4	2,7	3,1
Hapnik	43,5	48,9	55,6
Fluor	<0,1	2,5	5,8
Naatrium	<0.1	0,1	0,2
Magneesium	<0.1	0,1	0,3
Alumiinium	<0.1	0,2	0,3
Räni	0,3	0,5	0,7
Fosfor	6,9	10,1	12,8
Väävel	2,2	5,2	10,0
Kaalium	<0.1	<0.1	0,2
Kloor	<0.1	<0.1	0,1
Kaltsium	10,0	21,4	24,6
Raud	2,4	3,6	9,5
Kroom	0,6	0,9	1,6
Nikkel	<0,1	0,2	0,6
Mangaan	<0.1	0,1	0,1
Vask	<0.1	<0.1	0,1
Plii	<0.1	0,3	0,6

Lisa 5. Kõikide partiide EDX elementanalüüsi tulemuste keskmine



0020 2020-12-21 12:17 A D8.3 x1.0k 100 μm

Lisa 6. Proovi 4-3 roheline ala 1000x suurendusega SEM-i mikrograaf



0022 2020-12-21 12:41 A D8.5 x1.0k 100 μm

Lisa 7. Proovi 4-3 pruuni ala 1000x suurendusega SEM-i mikrograaf

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Karl Kristjan Usin,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose

Roostevaba terase järeltötluse jäätmekäitluse analüüs,

mille juhendajad on Ph.D. Urmas Johanson ja Ph.D. Tarmo Tamm,

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Karl Kristjan Usin

04.06.2021