

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND  
Tehnoloogiainstituut

**Lämmastikhappejääkide vaakumdestillatsioon – laborist tööstusesse**

Bakalaureusetöö

Materjaliteaduse eriala

(6 EAP)

Maarja Täht

Juhendajad: Urmas Johanson, PhD

Tarmo Tamm, PhD

Tartu 2022

## **Infoleht/ Abstract**

### **Lämmastikhappejääkide vaakumdestillatsioon – laborist tööstusesse**

Hetkel puuduvad väikeettevõtetele sobivad ja kättesaadavad seadmed ja protsessid lämmastikhappe ümbertöötlemiseks. Käesolevas töös uuriti metallitööstuses tekkinud lämmastikhappejääkide puhastamist ja kontsentreerimist vaakumdestillatsiooni teel. Eesmärgiks oli välja töötada lämmastikhappe taaskasutusprotsess ning hinnata selle efektiivsust. Lisaks määrati kasutatud happejääkide koostised ja lämmastikhappe sisaldused massiprotsentides.

Välja töötatud protsess koosneb tööstuses saastunud happe vaakumdestillatsioonist ning kogutud fraktsioonide osalisest teistkordsest vaakumdestillatsioonist. Protsessi saagiseks määrati 73-82%.

**Märksõnad:** lämmastikhape, vaakumdestillatsioon, taaskasutus

**CERCS:** P360 Anorgaaniline keemia, T350 Keemiatehnoloogia ja -masinaehitus

### **Vacuum distillation of nitric acid waste – from laboratory to industry**

Currently there are no accessible devices and processes for small businesses to regenerate nitric acid. In this thesis the purification and concentration of nitric acid waste was studied using vacuum distillation. The aim of this thesis was to develop a regeneration process for nitric acid and to estimate its yield. In addition, the nitric acid content in percent by weight and the composition of the nitric acid waste used in experiments were determined.

The process developed in this thesis consists of vacuum distilling nitric acid waste and partially redistilling the fractions from previous distillations. The yield of this process is 73-82%.

**Keywords:** nitric acid, vacuum distillation, regeneration

**CERCS:** P360 Inorganic chemistry, T350 Chemical technology and engineering

## Sisukord

Sissejuhatus .....	4
Autori osa töös .....	5
1. Kirjanduse ülevaade .....	6
1.1. Lämmastikhape.....	6
1.1.1. Lämmastikhappe kasutamine metallitööstuses .....	7
1.1.2. Lämmastikhappe utiliseerimise keskkonnamõjud .....	8
1.2. Destillatsioon .....	9
1.2.1. Vaakumdestillatsioon .....	10
2. Töö eesmärk .....	11
3. Metoodika.....	12
3.1. Kasutatud katsevahendid ja mõõteseadmed .....	12
3.2. HNO <sub>3</sub> vaakumdestillatsioon .....	14
3.2.1. Destillatsiooni läbiviimine .....	15
3.3. Jääkhapete happesisalduse määramine .....	16
3.4. Jääkhappes sisalduvate soolade elementanalüüs .....	17
4. Tulemused ja analüüs .....	18
4.1. Kasutatav lämmastikhape .....	18
4.2. Vaakumdestillatsioon .....	19
Kokkuvõte .....	23
Kasutatud allikad.....	24
Lisad .....	27
Lisa 1. Jääkhappe esimese partii keskmine koostis EDX andmete põhjal .....	27
Lisa 2. Jääkhappe teise partii keskmine koostis EDX andmete põhjal .....	28
Lisa 3. Teise katseseeria keskmised temperatuurid ja lämmastikhappe sisaldused .....	29
Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks .....	30

## Sissejuhatus

Lämmastikhape on üks enimtoodetud kemikaale maailmas, olles suure reaktsioonivõime tõttu kasutusel erinevates valdkondades, näiteks väetiste ja lõhkeainete tootmisel ning metallitööstuses. [1, 2] Lämmastikhape on metallitööstuses vajalik metalli söövitamiseks, passiveerimiseks ja puhastamiseks, kuid happesuhane kasutades saastub neis olev hape metallide sooladega ja puhastusvahendite jääkidega ning lämmastikhappe kontsentratsioon langeb. Saastunud ja lahjenenud hape ei ole enam sobilik eesmärgipäraseks kasutamiseks ning muutub inimesele ja keskkonnale ohtlikuks jäätmeks. Ohtlike jäätmete tekke vähendamiseks võiks lämmastikhapet taaskasutada, milleks tuleb hape eraldada muudest lisanditest. Lämmastikhappe puhastamiseks ja kontsentreerimiseks on olemas spetsiaalselt kohandatud seadmed ettevõttesse, mis tegelevad suurtes kogustes lämmastikhappe kasutamisega [3, 4], kuid sellised lahendused ei ole sobivad kõikidele lämmastikhapet kasutavatele ettevõtetele. Taaskasutamise asemel saastunud lämmastikhape neutraliseeritakse ja utiliseeritakse, mis on kulukas ja kahjulik keskkonnale, kuna selle tagajärjel satuvad reovette nitraatioonid. Negatiivsete keskkonnamõjude vältimiseks on vaja tõhusat protsessi lämmastikhappejäägi ümbertöötlemiseks, mis oleks rakendatav ka väiksemates ettevõtetes.

Käesoleva töö peamine eesmärk oli töötada välja taaskasutusprotsess, mille põhjal metallitööstuses tekkivat jääkhapet puhastada lahustunud sooladest ja lisanditest ning saada 60 massi-% sisaldusega lämmastikhappelahus. Töös uuriti ühe galvaaniliste katetega tegeleva ettevõtte lämmastikhappejääke kahest erinevast partiist, mis erinesid teineteisest lisandite ja lämmastikhappe sisalduse poolest. Protsessi väljatöötamiseks viidi läbi vaakumdestillatsioonid mõlema jääkhappe partiiga ning osaliselt ka läbiviidud destillatsioonidest saadud fraktsioonidega, eesmärgiga fraktsioone täiendavalt kontsentreerida.

## **Autori osa töös**

Kõik töös kirjeldatud katsed on läbi viidud töö autori poolt. Eelkatsed, vaakumdestillatsioonid ja jääkhape koostiste määramised on tehtud juhendajate Urmas Johanson ja Tarmo Tamme juhendamisel. Jääkhapetes sisalduva happe sisalduse määramised hape-alus tiitrimiste abil tegi töö autor keemia instituudis Margus Marandi juhendamisel. Kõikides katsetes ja analüüsides saadud katse- ja analüüsitulemused arutas töö autor läbi juhendajatega ning koostas neist kokkuvõtvad tabelid ja graafikud. Bakalaureusetöö tekst on koostatud töö autori poolt.

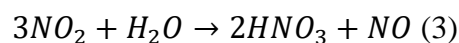
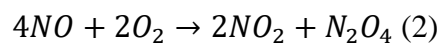
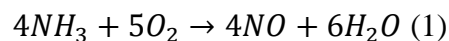
## 1. Kirjanduse ülevaade

### 1.1. Lämmastikhape

Lämmastikhape, keemilise valemiga  $\text{HNO}_3$ , on tugev hape ja oksüdeerija. Kontsentreeritud  $\text{HNO}_3$  reageerib enamuse metallidega ning reaktsiooni ühe saadusena tekib enamasti vastav sool – nitraat. Üksikud metallid, nagu näiteks Al, Fe ja Cr, passiveeruvad kokkupuutel kontsentreeritud  $\text{HNO}_3$ -ga. Au, Pt ja teised Pt-rühma metallid ei reageeri puhta lämmastikhappega. Segu, milles on moolide järgi üks osa kontsentreeritud  $\text{HNO}_3$  ja kolm osa kontsentreeritud HCl, tuntud ka kui kuningvesi, reageerib ka vähemaktiivsete väärismetallidega – platinaga ja kullaga. [2] Orgaanilises sünteesis kasutatakse lämmastikhapet laialdaselt nitrorühma lisamisel aine molekulile ehk nitreerimisel. [5]

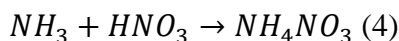
Puhas lämmastikhape on värvitu ja läbipaistev, aga kõrge temperatuuri ja valguse toimel võib see hakata lagunema ning sellest hakkab eralduma punakaspruun gaas – lämmastikdioksiid. [2]  $\text{NO}_2$  on punakaspruun teravalõhnaline mürgine gaas, mistõttu selle sissehingamine võib viia tõsiste tervisekahjustuste tekkeni ja halvimal juhul surmani. [6] Seetõttu tohib lämmastikhapet kasutada vaid hästiventileeritud ja tõmbega siseruumides või vabas õhus. [7] Lämmastikhappega töötades tuleb kasutada nõuetekohaseid isikukaitsevahendeid, kuna tegu on mürgise ja söövitava ainega. [8]

Lämmastikhappe tootmiseks on erinevaid meetodeid, mille valik sõltub lahuse kontsentratsioonist, mida soovitakse saada. Lämmastikhapet sisaldusega kuni 68 massi-% on võimalik saada kolmeetapilise protsessi teel: ammoniaagi oksüdeerimisel (võrrand 1)  $750\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$  juures saadakse lämmastikoksiid ehk NO. Järgmise sammuna juhitakse lämmastikoksiid läbi jahuti, jahutatakse rõhul kuni 8 bari temperatuurini  $\leq 38\text{ }^\circ\text{C}$  ning seejärel oksüdeeritakse (võrrand 2), saades lämmastikdioksiidi ehk  $\text{NO}_2$  ja selle dimeeri, dilämmastiktetraoksiidi ehk  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Viimase sammuna juhitakse eelmise etapi saadused läbi deioniseeritud veega täidetud absorptsioonikoloni, mille tulemusena tekib lämmastikhape (võrrand 3). Kirjeldatud meetodiga toodetud lämmastikhape on tüüpiliselt sisaldusega 55-65 massi-%. [9, 10]



Kõrgema sisaldusega lämmastikhappe tootmiseks kontsentreeritakse madalama sisaldusega lämmastikhapet ekstraheeriva destillatsiooni teel. [10] Lihtne fraktsioneeriv destillatsioon lämmastikhappe kontsentreerimiseks üle 68 massi-% ei sobi, kuna lämmastikhappe ja vee segu umbes 68 massi-% lämmastikhappe sisalduse juures on aseotroopne. Aseotroopse segu destilleerimisel on destilleeritav vedelik ja sellest eralduv aur sama koostisega, mis teeb sel viisil happe kontsentreerimise võimatuks. [11, 12] Lämmastikhappe ekstraheerival destillatsioonil seotakse lahuses olev vesi kontsentreeritud väävelhappega. Destillatsioonil saadud kontsentreeritud lämmastikhappeaur kondenseeritakse ning eraldatakse kõrvalproduktid lämmastikoksiidid ja hapnik. Kirjeldatud viisil on võimalik toota lämmastikhapet sisaldusega 98-99 massi-%. [10] Lämmastikhapet sisaldusega >86 massi-% nimetatakse suitsevaks lämmastikhappeks. [11]

Lämmastikhape on üks maailma enimtoodetud kemikaale – igal aastal toodetakse seda umbes 60 miljonit tonni. [1] Tänu suurele aktiivsusele on lämmastikhappel erinevad kasutusvaldkonnad. Peamiselt kasutatakse lämmastikhapet väetiste, näiteks ammooniumnitraadi, tootmises. Ammooniumnitraat, keemilise valemiga  $NH_4NO_3$ , tekib lämmastikhappe ja ammoniaagi omavahelisel reaktsioonil (võrrand 4). Ammooniumnitraadi tootmiseks kulub ligi 80% igaaastasest lämmastikhappe toodangust. [10, 13]



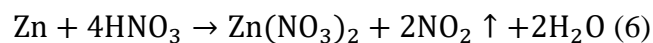
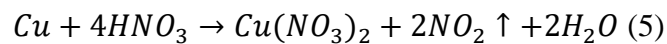
Teiseks oluliseks lämmastikhappe kasutusala on lõhkeainete tootmine. Lõhkeainete tootmisel kasutatakse lämmastikhappe nitreerivaid omadusi, näiteks glütserooli nitreerimisel nitroglütseriiniks ja tolueeni nitreerimisel trinitrotolueeniks ehk TNT-ks. Lämmastikhape leiab kasutust ka polümeeride ja värvide tootmisel ning metallitööstuses, millest on lähemalt kirjutatud järgmises alapeatükis. [1]

### **1.1.1. Lämmastikhappe kasutamine metallitööstuses**

Tänu oksüdeerivatele omadustele ja reaktsioonivõimele passiivsete metallidega, näiteks vasega ja hõbedaga, kasutatakse lämmastikhappevanne galvaanikatööstuses metalldetailide puhastamiseks erinevate töötlusetappide vahel. Lämmastikhappe ja metalli reageerides moodustuvad nitraatioone

sisaldavad soolad, mis on vees hästi lahustuvad, seega on neid lihtne metalli pinnalt maha pesta. Lisaks reageerib lämmastikhape ka muude ainetega, mis on metallidetaili pinnale kogunenud. Valdav enamus tekkinud reaktsioonisaaduseid jäävad kasutatud lämmastikhappesse lahustunud kujul. [14]

Happevanne kasutades langeb neis oleva lämmastikhappe kontsentratsioon mitmel põhjusel. Lämmastikhape reageerib selles töödeldud metallidetailidega ja osa happest laguneb. Keemilise reaktsiooni tulemusena moodustuvad soolad ja lämmastikoksiidid ning lämmastikhappe kontsentratsioon happevannis väheneb ära reageerinud happe tõttu. Käesolevas töös analüüsitud, puhastatud ja kontsentreeritud jääkhape pärineb ettevõttest, kus üheks peamiseks puhastatavaks metallisulamiks on vase ja tsingi sulam – messing. Vase ja tsingi reageerimine kontsentreeritud lämmastikhappes toimub põhiliselt vastavalt reaktsioonivõrranditele:



Ülaltoodud reaktsioonivõrrandid on toodud peamiste reaktsioonidena lämmastikhappe ja vase või tsingi vahel metallitööstuses olevates reaktsioonitingimustes, kuid tegelikult tekib lämmastikhappe ja metallide omavahelisel reaktsioonil mitmeid erinevaid saaduseid. [7]

Kuna happevannidesse kastetavad detailid läbivad varem ka erinevaid pesulahuseid, millest osad on leeliselise koostisega, siis detailide külge jäänud aluseline lahus reageerib happevannis oleva lämmastikhappes, vähendades taaskord lämmastikhappe kontsentratsiooni. Lisaks kandub pesulahustest mürkade detailidega happevannidesse vett, mis lahjendab seal olevat hapet. [14]

### **1.1.2. Lämmastikhappe utiliseerimise keskkonnamõjud**

Suurtes kogustes üldisesse veeringlusesse jõudvatel nitraatioone sisaldavatel heitvetel on keskkonnale negatiivne mõju. Bakalaureusetöös kasutatud jääkhapped pärinevad ettevõttest, kus hetkel kasutuskõlbmatu jääkhape neutraliseeritakse naatriumhüdrokksiidiga ehk NaOH-ga. [14] Selle tulemusena ei kao lahusest aga lämmastikuühendid ning need satuvad kanaliseeritavasse

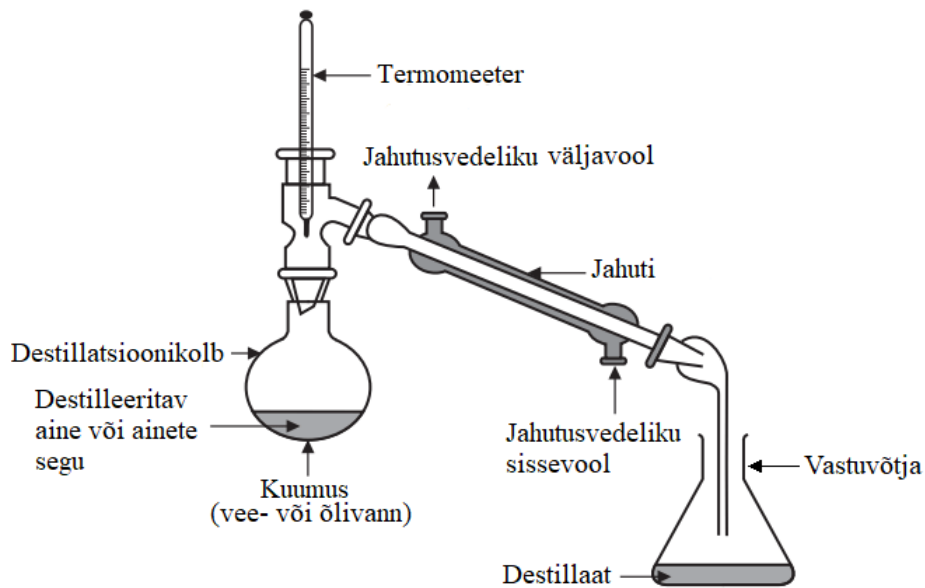
heitvette. Lämmastikuühendid heitvees soodustavad veetaimede ja vetikate kasvu, tekitades seeläbi veekogude eutrofeerumist. [15]

Vältimaks lämmastikuühendite sattumist heitvette, on mõistlik kasutatud ja lahjenedud lämmastikhapet ümber töödelda taaskasutuse eesmärgil. On olemas suurtootmisele kohandatud seadmed ja protsessid lämmastikhappe puhastamiseks ja kontsentreerimiseks [3, 4], kuid need ei ole kõikidele lämmastikhapet kasutavatele ettevõtetele sobivad.

## **1.2. Destillatsioon**

Destillatsioon on protsess, mida kasutatakse vedelas faasis aine eraldamiseks mittelenduvatest ainetest või erinevate keemistemperatuuridega vedelate ainete eraldamiseks. Destillatsiooni käigus destilleeritavat lahust kuumutatakse, misjärel aurustub kõigepealt madalama keemistemperatuuriga komponent või mitme aine segu, milles sisaldub kõige rohkem madalaima keemistemperatuuriga komponenti. Tekkinud aur jahtub ja kondenseerub ning saadud vedelikku nimetatakse destillaadiks. [16, 17]

Destillatsiooniseade (joonis 1) koosneb peamiselt destillatsioonikolvist, vee-, õhk- või õlivannist destilleeritava aine kuumutamiseks, jahutist, kus destilleeritava aine aur jahutatakse kondenseerumiseni ja vastuvõtjast, kuhu koguneb vedel destillaat. Temperatuuri jälgimiseks on seadmele võimalik lisada termomeeter. [16]



Joonis 1. Lihtsas destillatsioonis kasutatav destillatsiooniseade [18]

Käesolevas töös on kasutatavaks meetodiks valitud vaakumdestillatsioon.

### 1.2.1. Vaakumdestillatsioon

Vaakumdestillatsiooni korral on destillatsiooniseade ühendatud vaakumpumbaga või aspiraatoriga, mis tekitavad süsteemis alandatud rõhu. Vaakumdestillatsiooni kasutatakse termiliselt ebapüsivate või kõrge keemistemperatuuriga ainete destilleerimiseks. [16] Kuna ainete keemistemperatuurid on otseses sõltuvuses rõhust, saab rõhku vähendades alandada ainete keemistemperatuure, mis on kasulik ainete destilleerimiseks, mille termiline lagunemine toimub enne aine keemist normaalarõhul. Vaakumdestillatsioon on levinud viis näiteks orgaaniliste ainete üksteisest eraldamiseks, kuna nende lagunemistemperatuurid on tihti madalamad kui keemistemperatuurid normaalarõhul. Parema eralduse saavutamiseks võib vaakumdestillatsiooniseadmele lisada ka fraktsioneerimiskolooni. [19]

## 2. Töö eesmärk

Antud bakalaureusetöö eesmärk oli töötada välja efektiivne protsess lämmastikhappejääkide puhastamiseks ja kontsentreerimiseks, kasutades selleks vaakumdestillatsiooni, mille käigus kogutakse fraktsioone. Protsessi efektiivsuse tõstmiseks katsetati destilleeritud lämmastikhappe teistkordset vaakumdestillatsiooni, et esmakordsel destillatsioonil saadud madala kontsentratsiooniga fraktsioone veelkord kontsentreerida. Protsessi väljatöötamisel lähtuti plaanist seda edaspidi automatiseerida, mille jaoks vajalikud parameetrid – kindla lämmastikhappe sisaldusega fraktsioonide destilleerumistemperatuuride vahemikud – pandi paika töös tehtud katsete tulemuste põhjal.

Lisaks määrati katsetes kasutatud jääkhapete koostised, et hinnata välja töötatud protsessi saagist ja võrrelda kahe erineva jääkhappe koostiseid ning koostise mõju saagisele.

### 3. Metoodika

#### 3.1. Kasutatud katsevahendid ja mõõteseadmed

Uurimistöös tehtud destillatsioonid viidi läbi veesärgiga 10-liitrisel reaktoris Nanbei NB-10L, mis oli lihtsustatud ja kohandatud destillaatorina kasutamiseks (joonis 2). Destilleerimiseseade oli ühenduses kemikaalikindla vaakumpumbaga Vacuubrand ME 8C NT, mis tekitab süsteemis rõhu  $73 \pm 1$  mbar. [20] Happeaurude kondenseerimiseks kasutati jahutiga ühendatud krüostaati Nanbei DLSB-10/30, mis täideti deioniseeritud veega ja mida jahutati temperatuurini  $5.0 \pm 0.2$  °C. [21] Destillaatori veesärgi kuumutamiseks kasutati termostaati Nanbei GY-20, mis täideti deioniseeritud veega ja mida kuumutati temperatuurini  $95 \pm 1$  °C. [22] Vee keemistemperatuuri järgi valiti destillatsioonis kuumutamiseks kasutatava vee temperatuuriks 95 °C, et vee kuumutav mõju oleks võimalikult suur ilma, et vesi hakkaks keema. Vee tahkumistemperatuuri järgi valiti destillatsioonis jahutusvedelikuna kasutatava vee temperatuuriks 5 °C, et vee jahutav mõju oleks võimalikult suur ilma, et vesi jäätuks.

Saadud fraktsioone kaaluti analüütilise kaaluga Mettler Toledo AB204-S/PH ja kaaluga Medisana.

Happejägis sisalduvate soolade elementanalüüsiks kasutati Hitachi TM3000 Tabletop skaneerivat elektronmikroskoopi (SEM) koos energiadiispersiivse röntgenmikroanalüsaatoriga (EDX; Oxford Instruments, SwiftED-3000), mille jaoks valmistati proovid ette tiigelahjus MF-2000 temperatuurini  $395 \pm 5$  °C kuumutades.



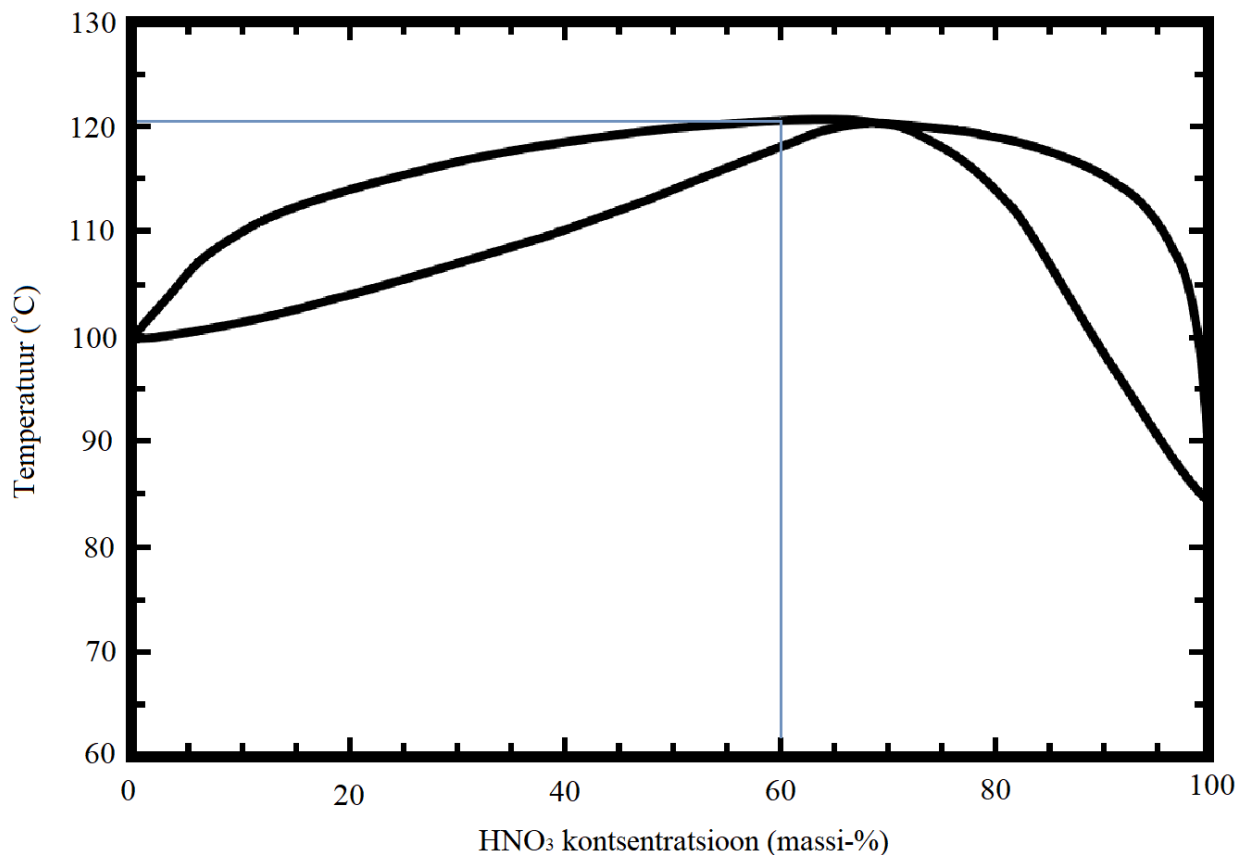
Joonis 2. Töös kasutatud destillatsiooniseade

Joonisel 2 on märgitud destillatsiooniseadme osad:

- 1) termostaat;
- 2) krüostaat;
- 3) vaakumpump;
- 4) destillatsiooninõu;
- 5) jahuti;
- 6) vastuvõtja.

### 3.2. HNO<sub>3</sub> vaakumdestillatsioon

Lämmastikhappe alandatud rõhul destilleerimisel on normaalrõhul destilleerimise ees mitmeid eeliseid, millest üheks on destilleeritava happe madalam keemistemperatuur. 60% lämmastikhappe lahuse keemistemperatuur normaaltingimustel on 120 °C (joonis 3). Bakalaureusetöö käigus läbi viidud katsetes tekitati destillatsiooniseadmes rõhk 73±1 mbar. [20] Katseliselt määrati, et 73 mbar juures on 60% lämmastikhappe lahuse keemistemperatuur 65 °C.

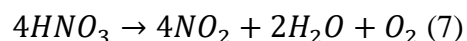


Joonis 3. HNO<sub>3</sub> faasidiagramm [23]

Madalama keemistemperatuuri tõttu on võimalik kasutada kuumutava ainena vett, mille keemistemperatuur normaaltingimustel on 100 °C. [24] Vett kasutati katsetes ka jahutusvedelikuna. Vee kasutamine kuumutus- ja jahutusvedelikuna on ohutum kui muude vedelike kasutamine, kuna siis puudub oht, et süsteemi purunemisel lämmastikhappe destillatsiooni ajal reageerib jahutus- või

kuumutusvedelik destillaatoris oleva happega. Tänu lämmastikhappe madalamale aurustumistemperatuurile vaakumdestillatsiooni käigus peatub süsteemi purunemise korral destillatsiooniprotsess kohe, kuna lahuse temperatuur ei ole piisavalt kõrge lämmastikhappe keemiseks normaalarõhul. See muudab samuti kasutatava meetodi ohutumaks.

Teine eelis vaakumdestillatsiooni kasutamisel lämmastikhappe destilleerimiseks on see, et madalamal temperatuuril lämmastikhapet kuumutades ei toimu lämmastikhappe termokeemilist lagunemist (võrrand 7), mille tagajärjel tekib lämmastikdioksiid ehk NO<sub>2</sub>. [25]



Töös tehtud katsetes kasutatava rõhu valimiseks varieeriti eelkatsete käigus rõhku ning leiti, et optimaalne lämmastikhappe destilleerimisel kasutatav rõhk on 73 mbar piirkonnas. Antud töös kasutati rõhku 73±1 mbar. Madalama rõhu korral lämmastikhappe aurustumine kiireneb, mistõttu lämmastikhappeaurud liiguvad jahutist liiga kiirelt läbi, ega jõua täielikult kondenseeruda ja kaod suurenevad. Kõrgemat rõhku kasutades oleks lämmastikhappe keemistemperatuur aga liiga kõrge ja selle temperatuuri saavutamine aja- ja energiakulukas.

### **3.2.1. Destillatsiooni läbiviimine**

Bakalaureusetöös läbiviidud katsed toimusid ventileeritud laboris ja vaakumpump asetses tõmbekapis. Hapete ja happejääkide valamised toimusid tõmbekapis, et vähendada ohtlike gaaside sattumist laboris viibivate inimeste hingamisteedesse. Katsete läbiviimisel jälgiti ohutusnõudeid ja kasutati nõuetekohaseid isikukaitsevahendeid.

Katsetes kasutati ühe ettevõtte happejääke, mis pärinesid kahest erinevast partiist ja mis moodustasid vastavalt kaks katsetulemuste seeriat.

#### **Esimene katseseeria**

Esimese katseseeria katsete alguses valati destillaatorisse ligikaudu 2,2 liitrit lämmastikhappe jääki, mille täpne kogus määrati kaalumise teel. Tekkivad destillaadi fraktsioonid lasti süsteemist välja ja koguti eraldi kolbidesse ning kogumise ajaks peatati destillatsioon, taastades destillaatoris

normaalrõhu. Destillatsiooni viidi läbi seni, kuni lõppes happeaurude silmnähtav kondenseerumine jahutis. Iga destillatsiooni käigus saadi 7 läbipaistvat värvitut fraktsiooni, mis märgistati ja jäeti tõmbekappi jahtuma vähemalt 24 tunniks. 24 tunni möödudes sai olla kindel, et fraktsioonid on saavutanud toatemperatuuri. Fraktsioonid valati 100-250 ml mõõtkolbidesse, misjärel kaaluti nende massid ja arvutati iga fraktsiooni tihedus. Tiheduste ja lahuste temperatuuri, mis kaalumiste hetkel oli labori temperatuur, kaudu saadi teada lahuste lämmastikhappe sisaldused kasutades veebilehte „*The Complete Aqueous Nitric Acid Solutions Density-Concentration Calculator*“. [26] Pärast destillatsiooni lõppu lasti destillatsiooninõusse jäänud jääkidel voolata põhjakraani kaudu välja ja need koguti eraldi pudelisse. Destillaatori sisemust loputati deioniseeritud veega.

### **Teine katseseeria**

Teise katseseeria alguseks lisati destillatsioonisüsteemile soojusisolatsioon, et vähendada energiakadusid ning seeläbi kiirendada destillatsiooni. Süsteemile lisati ka termoandur, et koguda andmeid selle kohta, mis temperatuuride juures erinevad fraktsioonid destilleeruvad.

Teises katseseerias kasutatud happejääk sisaldas lisaks lämmastikhappele ka väävelhapet. Katsete läbiviimine toimus samamoodi nagu esimeses katseseerias.

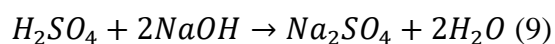
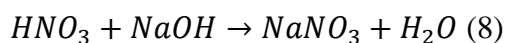
### **Keskmise lämmastikhappe sisaldusega fraktsioonide taasdestilleerimine**

Fraktsioonid lämmastikhappe sisaldusega 25-55 massi-% koguti kokku ning teise katseseeria lõppedes destilleeriti uuesti. Eelnevalt hoolikalt loputatud destillaator täideti kokkukogutud fraktsioonidega ning viidi läbi vaakumdestillatsioon sarnaselt esimesele ja teisele katseseeriale. Destillatsiooni märgataval aeglustumisel protsess lõpetati ja destillaatorisse jäänud hape lasti välja. Pärast fraktsioonide ja destillatsioonijäägi jahtumist määrati nende tihedused ja lämmastikhappe sisaldused sarnaselt esimesele ja teisele katseseeriale.

### **3.3. Jääkhapete happesisalduse määramine**

Katsetes kasutatud jääkhapete happesisalduse määramiseks kasutati hape-alus tiitrimist. Jääkhapetest tehti 100-kordsed lahjendused 1000 ml mõõtkolbidesse. Ühe tiitrimise läbiviimiseks

võeti 10 ml saadud happelahust, millele lisati indikaatoriks 3 tilka fenoolftaleiinilahust. Tiitrimiseks kasutatav titrant oli kindla kontsentratsiooniga naatriumhüdroksiidi vesilahus. Titranti lisati tilkhaaval happelahusele kuni lahuses olev fenoolftaleiin muutus püsivalt roosaks. Mõlema jääkhappe partii korral tiitriti seni, kuni saadi 3 kokkulangevat tulemust. Teise jääkhappe partii tiitrimisel saadi jäägi summaarne happelisus, kuna titrant reageeris nii jäägis oleva lämmastikhappega (võrrand 8) kui ka väävelhappega (võrrand 9). Saadud tulemusi kasutati hiljem täpse lämmastikhappe sisalduse määramiseks jääkhappes.



### 3.4. Jääkhappes sisalduvate soolade elementanalüüs

Jääkhappes sisalduvate soolade analüüsiks jääkhape aurutati kokku ja kuumutati ning seejärel tehti SEM-EDX analüüs. Happejäägi kokkuaurutamiseks valati keeduklaasi umbes 5 ml happejääki ning kaeti keeduklaas puhta klaasriidega. Klaasriidega katmine aitas püüda kinni happejäägi keetmisel tekkivaid pritsmeid. Keeduklaas asetati elektripliidile ning kuumutati seni, kuni vedelik oli keeduklaasist ära aurustunud. Seejärel asetati keeduklaas koos jääkidega ja klaasriidega tiigelahju ning kuumutati 400 °C juures 45 minutit ja jäeti koos tiigelahjuga jahtuma. Keeduklaasi koos happejäägi ja klaasriidega kaaluti enne ja pärast keetmist ning kuumutamist, et määrata happejäägis sisalduvate soolade massiprotsent. Pärast jahtumist kanti saadud tahke jääk süsinikteibiga kaetud alumiiniumalusele, et teha SEM-EDX elementanalüüs. SEM-EDX analüüsiks kasutati tööpinget 15 kV ja 500x suurendust ning tehti mikrograafid ja elementanalüüsid iga proovi kuues erinevas piirkonnas. Saadud tulemusi võrreldi erinevate proovide ja ühe proovi erinevate piirkondade lõikes. Mõlema jääkhappe partii kohta tehti 3 erinevat happejäägi keetmist, saades 3 erinevat proovi, millele tehti elementanalüüs. Saadud tulemused keskmistati mõlema jääkhappe partii jaoks eraldi.

## 4. Tulemused ja analüüs

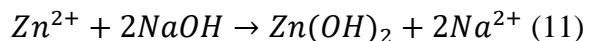
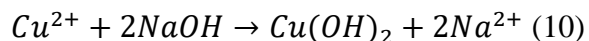
### 4.1. Kasutatav lämmastikhape

Katsetes kasutatud jääkhapete partiid erinesid nii lämmastikhappe sisalduse kui ka lisandite poolest (lisa 1-2). Esimeses katseseerias kasutatud jääkhape koosnes lämmastikhappest ja selles lahustunud sooladest (tabel 1). EDX elementanalüüsiga määrati kvantitatiivselt metallid, mille sisaldus jääkhappes oli vähemalt 1 g/dm<sup>3</sup>. Lisaks allolevas tabelis märgitud koostiosadele määrati kvalitatiivselt elemendid, mille sisaldus jääkhappes oli <1 g/dm<sup>3</sup>.

Tabel 1. Esimese jääkhappe partii koostis

Tihedus [g/dm <sup>3</sup> ]	HNO <sub>3</sub> sisaldus [massi-%]	Cu sisaldus [g/dm <sup>3</sup> ]	Zn sisaldus [g/dm <sup>3</sup> ]	Na sisaldus [g/dm <sup>3</sup> ]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> sisaldus [g/dm <sup>3</sup> ]
1289	42	4	3	3	5

Fenoolftaleiini pöördeala, kus toimub värvuse muutus värvitust roosaks, on pH väärtusel 8,3. Sellest tingituna reageerisid NaOH-ga tiitrides ka jääkhappes sisaldunud vase (võrrand 10) ja tsingi (võrrand 11) katioonid moodustades vastavad hüdroksiidid, mistõttu võeti lämmastikhappe sisalduse arvutustel arvesse titrandiga reageerinud vase ja tsingi koguseid. Tiitrimiste ja tahkele happejäägile tehtud elementanalüüsi põhjal määrati lämmastikhappe sisalduseks 42 massi-%. Elementanalüüsi andmete alusel oli jääkhappes vähesel määral alumiiniumit, kaltsiumit ja kaaliumit. Metallitööstuses kasutatud lämmastikhappe esialgne sisaldus oli 60 massi-%.



Teises katseseerias kasutatud jääkhape koosnes lämmastikhappe ja väävelhappe segust ning neis lahustunud sooladest (tabel 2). Sarnaselt esimesele jääkhappe partii analüüsile määrati ka teise partii jääkhappes EDX elementanalüüsiga kvantitatiivselt metallid, mille sisaldus jääkhappes oli vähemalt 1 g/dm<sup>3</sup>. Lisaks allolevas tabelis märgitud koostiosadele määrati kvalitatiivselt elemendid, mille sisaldus jääkhappes oli <1 g/dm<sup>3</sup>.

Tabel 2. Teise jääkhappe partii koostis

Tihedus [g/dm <sup>3</sup> ]	HNO <sub>3</sub> sisaldus [massi-%]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> sisaldus [massi-%]	Cu sisaldus [g/dm <sup>3</sup> ]	Zn sisaldus [g/dm <sup>3</sup> ]	Na sisaldus [g/dm <sup>3</sup> ]
1327	39	6	8	3	2

Elementanalüüsi andmete alusel oli jääkhappes vähesel määral niklit, alumiiniumit, kaltsiumit ja räni. Jääkhappe lämmastikhappe sisalduseks määrati 39 massi-% ning väävelhappe sisalduseks 6 massi-%. Arvutused tehti sarnaselt esimesele partiile, kuid lisaks arvestati lämmastikhappe ja väävelhappe moolsuhet, mille arvutamiseks saadi infot ettevõttelt, kust jääkhape pärines. Lämmastikhappe sisaldus metallitööstuses enne selle kasutamist oli 55 massi-% ja väävelhappe sisaldus oli 9 massi-%.

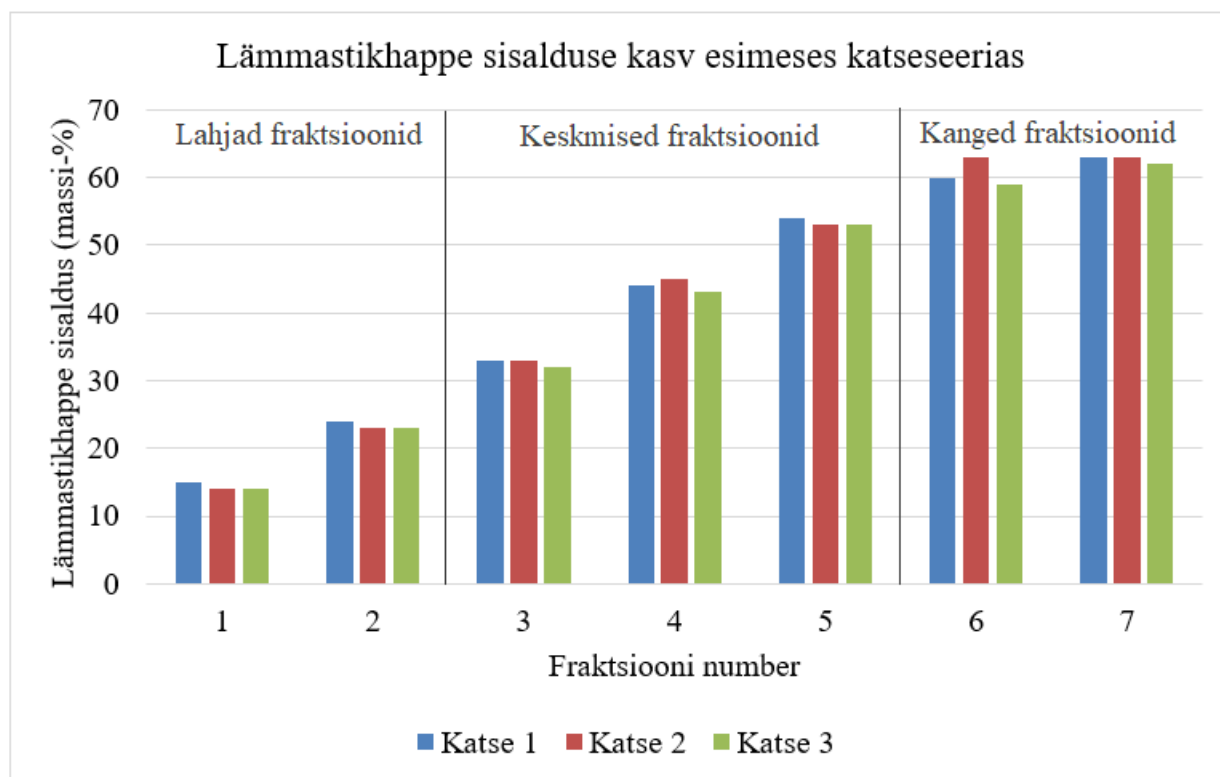
Jääkhappe kuumutamisel maksimaalne saavutatud temperatuur oli 400 °C, mille juures lagunesid jääkhapetes sisaldunud Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ja Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ning ei lagunenuud NaNO<sub>3</sub>, CuSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub> ja Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. [27, 28, 29, 30, 31]

#### 4.2. Vaakumdestillatsioon

Kõik vaakumdestillatsioonides saadud fraktsioonid jagati kolme kategooriasse: lahjad fraktsioonid ehk fraktsioonid lämmastikhappe sisaldusega <25 massi-%, keskmised fraktsioonid ehk fraktsioonid lämmastikhappe sisaldusega 25-55 massi-% ja kanged fraktsioonid ehk fraktsioonid lämmastikhappe sisaldusega >55 massi-%.

Esimeses katseseerias tehti kolm korduskatset. Kõigi korduskatsete raames saadi 7 värvitut ja läbipaistvat fraktsiooni, mille lämmastikhappe sisaldused langesid kokku korduskatsete vastavate fraktsioonide lämmastikhappe sisaldustega (joonis 4). Kogutud fraktsioonide ruumala oli määratud destillatsiooniseadme vastuvõtja ruumalaga, milleks oli ligikaudu 300 ml. Katsetulemused on katsete lõikes kokkulangevad, mis näitab stabiilsust katsete läbiviimisel ning kasutatud meetodi usaldusväärsust. Katsetega tehti kindlaks, milliste lämmastikhappe sisaldustega fraktsioone saab

jääkhape destilleerimisel alandatud rõhul ja kas meetod on kasutatav 60 massi-% sisaldusega lämmastikhappe saamiseks.



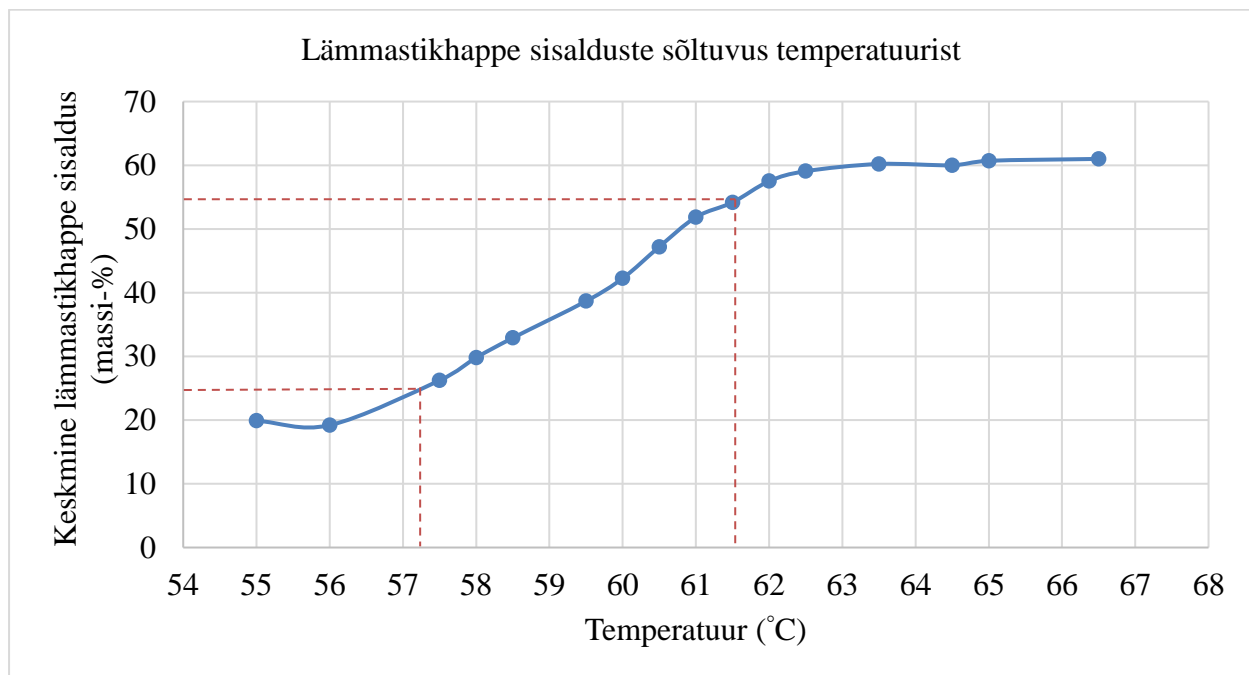
Joonis 4. Lämmastikhappe sisalduse kasv esimeses katseseerias

Jooniselt 4 on näha, et esimese jääkhape partii vaakumdestilleerimisel saadi fraktsioonid lämmastikhappe sisaldustega vahemikus 14-63 massi-%. Destilleeritud lämmastikhappest 43% oli pärast destillatsiooni kohe sobilik taaskasutuseks ning 39% sobis taasdestillatsiooni teel kontsentreerimiseks.

Teises katseseerias tehti samuti kolm kokkulangevate tulemustega korduskatset. Teise jääkhape partii vaakumdestillatsioonil saadi fraktsioonid lämmastikhappe sisaldustega vahemikus 19-61 massi-%. Destilleeritud lämmastikhappest 44% oli pärast destillatsiooni kohe sobilik taaskasutuseks ning 49% sobis taasdestillatsiooni teel kontsentreerimiseks.

Destillaatorile lisatud termoanduri kaudu saadi infot iga fraktsiooni destilleerumise temperatuuri kohta. Teades lämmastikhappe sisalduse sõltuvust temperatuurist (joonis 5) ja destilleeruva auru temperatuuri, on võimalik kindla rõhuga süsteemis destillatsiooni ajal otsustada, mis

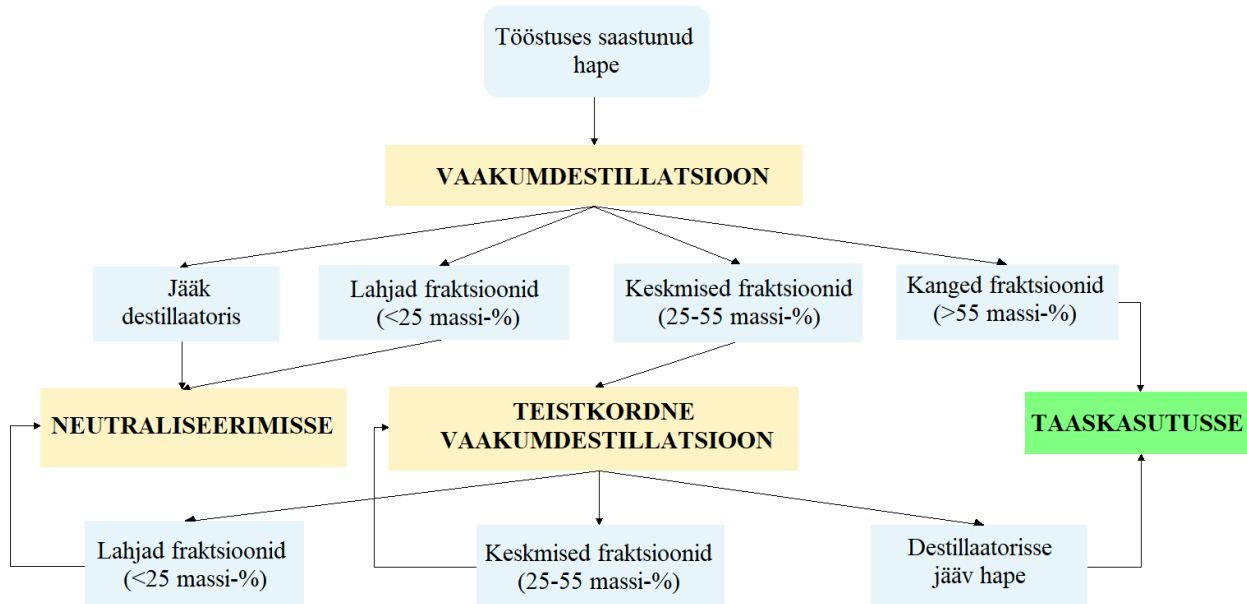
lämmastikhappe sisalduste vahemikku jääb destilleeruv hape ning seeläbi protsessi automatiseerides suunata hape kohe sobivasse vastuvõtjasse. Teise katseseeria tulemusena määrati lahjade, keskmiste ja kangete fraktsioonide keemistemperatuuride vahemikud rõhul  $73 \pm 1$  mbar. Lahjade fraktsioonide keemistemperatuur on  $< 57,3$  °C, keskmiste fraktsioonide keemistemperatuur on  $57,3$ - $61,5$  °C ja kangete fraktsioonide keemistemperatuur on  $> 61,5$  °C.



Joonis 5. Teises katseseerias kogutud fraktsioonide lämmastikhappe sisalduse sõltuvus temperatuurist  $73 \pm 1$  mbar juures

Tehtud töö tulemusena töötati välja protsess (joonis 6), mida on võimalik kasutada metallitööstustes, kus puuduvad spetsiaalselt kohandatud seadmed lämmastikhappe taaskasutamiseks. Protsess algab tööstuses saastunud ja lahjenenud happe vaakumdestillatsiooniga, mille käigus saadakse lahjad, keskmised ja kanged fraktsioonid. Lisaks jääb destillaatorisse sooladega happejääk, mida ei saa kasutatud tingimustel edasi destilleerida. Lahjad fraktsioonid ja destillaatorisse jääv happejääk suunatakse neutraliseerimisse ning kanged fraktsioonid võetakse taaskasutusse. Keskmised fraktsioonid kogutakse kokku ning pärast destillaatori põhjalikku loputust suunatakse need destillaatorisse teistkordseks vaakumdestillatsiooniks. Teistkordse vaakumdestillatsiooni korral kogutakse fraktsioonid, mida saab jagada kahte kategooriasse: lahjad fraktsioonid ehk fraktsioonid lämmastikhappe sisaldusega  $< 25$  massi-% ja keskmised fraktsioonid

ehk fraktsioonid lämmastikhappe sisaldusega 25-55 massi-%. Lisaks jääb destillaatorisse jääk, mis teistkordsel destillatsioonil ei sisalda soolasid ning destillatsiooni lõppedes on lämmastikhappe sisaldusega >55 massi-% ja seega kohelelt taaskasutuseks sobilik.



Joonis 6. Välja töötatud protsess lämmastikhappe puhastamiseks ja kontsentreerimiseks.

Keskiste fraktsioonide teistkordse destillatsiooniga tõestati, et sel meetodil happe kontsentreerimine on võimalik ja efektiivne. Destillatsiooni käigus saadi lahjasid ja keskmiseid fraktsioone ning destillaatorisse jäänud puhas lämmastikhappelahus oli lämmastikhappe sisaldusega 64 massi-%. Teistkordse destillatsiooni tulemusena oli 53% keskiste fraktsioonide lämmastikhappest taaskasutatav ning 34% sobis uuesti taasdestillatsiooni teel kontsentreerimiseks.

Välja töötatud koguprotsessi saagised erinesid partiide lõikes: esimese katseseeria saagis oli arvutuste kohaselt 73% ning teise katseseeria saagis 82% algse lämmastikhappe massiga võrreldes. Suurem saagis teise partii jääkhappe destilleerimisel oli tõenäoliselt osaliselt tingitud jäägis sisaldunud väävelhappest, mis oma hügrokoopsete omaduste tõttu sidus endaga osa vett. Lämmastikhappe parema lenduvuse (madalam keemistemperatuur kui väävelhappel) tõttu võib oletada, et hapete segu vaakumdestillatsioonil jäävad jääkidesse nitraatide asemel metallide sulfaadid ning aurustuva lämmastikhappe hulk on proportsionaalselt suurem.

## Kokkuvõte

Bakalaureusetöö käigus tõestati, et lämmastikhappejäägi destilleerimiseks saab edukalt ja ohutult kasutada vaakumdestillatsiooni. Töös kasutati ühe galvaaniliste katetega tegeleva ettevõtte jääkhappeid kahest partiist, mille koostised ja lämmastikhappe sisaldused määrati hape-alus tiitrimiste ja EDX elementanalüüside kaudu. Jääkhappe partiid erinesid teineteisest nii koostise kui ka lämmastikhappe sisalduse osas.

Töö tulemusena koostati optimaalne protsess lämmastikhappe ümbertöötlemiseks tööstuses. Välja töötatud protsess koosneb saastunud ja lahjenenud happejäägi vaakumdestillatsioonist, milles kogutud fraktsioonid jaotatakse kolme kategooriasse lämmastikhappe sisalduse järgi: lahjad sisaldusega <25 massi-%, keskmised sisaldusega 25-55 massi-% ja kanged sisaldusega >55 massi-%. Lisaks jääb destillaatorisse osa happejäägist ja selles lahustunud soolad, mida edasi destilleerida ei saa. Lahjad fraktsioonid ja destillaatorisse jääv happejääk neutraliseeritakse ja utiliseeritakse ning kanged fraktsioonid lähevad taaskasutusse. Keskmiste fraktsioonidega viiakse läbi teistkordne vaakumdestillatsioon, milles kogutud fraktsioonid jaotatakse kahte kategooriasse lämmastikhappe sisalduse järgi: lahjad sisaldusega <25 massi-% ja keskmised sisaldusega 25-55 massi-%. Lisaks jääb destillaatorisse puhas lämmastikhappelahus sisaldusega >55 massi-%. Lahjad fraktsioonid neutraliseeritakse ja utiliseeritakse ja destillaatorisse jääv kange hape läheb taaskasutusse. Keskmiste fraktsioonidega viiakse taaskord läbi teistkordne vaakumdestillatsioon. Protsessi automatiseerimiseks pandi paika temperatuuride piirid, et destillatsiooni ajal oleks võimalik destilleeruv hape suunata kohe õigesse vastuvõtjasse vastavalt lämmastikhappe sisaldusele. Saadi, et rõhul  $73 \pm 1$  mbar on lahjade fraktsioonide keemistemperatuur  $<57,3$  °C, keskmiste fraktsioonide keemistemperatuur  $57,3-61,5$  °C ja kangete fraktsioonide keemistemperatuur  $>61,5$  °C. Välja töötatud protsessi saagiseks jääkhappe esimese partiiga saadi 73% ning teise partiiga 82%, mis näitab, et välja töötatud protsess on efektiivne.

## Kasutatud allikad

[1] M. C. Groves, „Nitric Acid,“ *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 1-37 (2020).

[2] H. Karik ja K. Truus, *Elementide keemia* (Ilo, Tallinn, 2003)

[3] De Dietrich Process Systems, “High concentration of nitric acid,” <https://www.dedietrich.com/en/solutions-and-products/mineral-acid-treatment/nitric-acid-treatment/high-concentration-nitric-acid>. viimati vaadatud 30.05.2022

[4] Goel Scientific Glass Works Ltd, “Nitric acid purification system,” <https://goelscientific.in/nitric-acid-purification-system/>. viimati vaadatud 30.05.2022

[5] Britannica, The Editors of Encyclopaedia, „nitro compound,” *Encyclopedia Britannica*, <https://www.britannica.com/science/nitro-compound>. viimati vaadatud 30.05.2022

[6] B. Weinberger, D. L. Laskin, D. E. Heck ja J. D. Laskin, „The toxicology of inhaled nitric oxide,” *Toxicological Sciences*, 59, 5–16 (2001).

[7] D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller ja F. A. Armstrong, *Inorganic chemistry* (Oxford University Press, 2006)

[8] Cameo Chemicals, „Nitric acid, red fuming,” <https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/4044>. viimati vaadatud 20.05.2022

[9] P.N. Cheremisinoff, “Industry profile-fertilizers” kogumikus *Waste minimization and cost reduction for the process industries*, (1995), lk 222-284.

[10] J. G. Speight, “Industrial inorganic chemistry” kogumikus *Environmental inorganic chemistry for engineers*, (Butterworth-Heinemann, 2017), lk. 111-169.

[11] Fisher Scientific, „Nitric acid (HNO<sub>3</sub>),“ <https://www.fishersci.ca/ca/en/products/I9C8K490/nitric-acid.html>. viimati vaadatud 20.05.2022

[12] Britannica, The Editors of Encyclopaedia, „azeotrope,” *Encyclopedia Britannica*, <https://www.britannica.com/science/azeotrope>. viimati vaadatud 30.05.2022

[13] W. Büchner, R. Schliebs, G. Winter ja K. H. Büchel, *Industrial inorganic chemistry* (VCH, Weinheim, 1989)

[14] Urmas Johanson poolt varem kogutud publitseerimata eelandmete põhjal

[15] Z. Zhou, "A global assessment of nitrate contamination in groundwater," <https://www.un-igrac.org/sites/default/files/resources/files/A%20Global%20Assessment%20of%20Nitrate%20Contamination%20in%20Groundwater.pdf>. viimati vaadatud 30.05.2022

[16] Britannica, The Editors of Encyclopaedia, „distillation,” *Encyclopedia Britannica* (2020), <https://www.britannica.com/science/distillation>. viimati vaadatud 14.05.2022

[17] L. F. Albright, *Albright's chemical engineering handbook* (CRC Press, Boca Raton, 2009).

[18] Pharmacy Gyan, „Simple distillation,” <https://pharmacygyan.com/simple-distillation/>. viimati vaadatud 30.05.2022

[19] J. R. Mohrig, C. N. Hammond ja P. F. Schatz, *Techniques in organic chemistry, second edition* (W. H. Freeman, 2006).

[20] Chemistry diaphragm pump ME 8C NT, <https://www.vacuubrand.com/en/page725.html>. viimati vaadatud 12.12.2021

[21] DLSB series Recirculating chiller, <https://www.nanbei-china.com/product/laboratory/low%20temperature201402111455.html>. viimati vaadatud 12.12.2021

[22] High temperature circulating oil (water) bath, <http://www.nanbeire.com/view-3020.html>. viimati vaadatud 24.05.2021

[23] L. Filipovic, „Topography simulation of novel processing techniques," <https://www.iue.tuwien.ac.at/phd/filipovic/diss.html>. viimati vaadatud 30.05.2022

[24] Britannica, The Editors of Encyclopaedia, „boiling point," *Encyclopedia Britannica* (2020), <https://www.britannica.com/science/boiling-point>. viimati vaadatud 12.12.2022

[25] G. D. Robertson, D. M. Mason ja W. H. Corcoran, „The kinetics of the thermal decomposition of nitric acid in the liquid phase,” *The Journal of Physical Chemistry*, 59, 683-690 (1955).

[26] The Complete Aqueous Nitric Acid Solutions Density-Concentration Calculator, <https://www.handymath.com/cgi-bin/nitricble2.cgi?submit=Entry>. viimati vaadatud 30.05.2022

[27] National Center for Biotechnology Information, “Copper sulfate,” <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Copper-sulfate>. viimati vaadatud 26.05.2022

[28] W. L. Ebert, S. D. Rosine ja A. J. Bakel, “Gas evolution during vitrification of sodium sulfate and silica,” [https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/29/009/29009685.pdf](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/29/009/29009685.pdf). viimati vaadatud 26.05.2022

[29] G. Kurban, A. Rego, N. Mello, E. Brocchi, R. Navarro ja R. Souza, “Thermodynamics and kinetic modeling of the ZnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O thermal decomposition in the presence of a Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst,” *Energies*, 15, 548 (2022)

[30] W. M. Keely ja H. W. Maynor, “Thermal studies of nickel, cobalt, iron and copper oxides and nitrates,” *J. Chem. Eng. Data*, 8, 3, 297-300 (1963)

[31] M. Pudukudy, Z. Yaakob, R. Rajendran ja T. Kandaramath, “Photodegradation of methylene blue over novel 3D ZnO microflowers with hexagonal pyramid-like petals,” *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 112, 2, 527-542 (2014)

## Lisad

### Lisa 1. Jääkhappe esimese partii keskmine koostis EDX andmete põhjal

Element	Sisaldus (massi-%)	Sisaldus (aatom-%)
Hapnik	37	56
Vask	21	8
Naatrium	13	14
Tsink	13	5
Väävel	8	6
Lämmastik	6	11
Alumiinium	<1	<1
Kaltsium	<1	<1
Kaalium	<1	<1

**Lisa 2. Jääkhappe teise partii keskmine koostis EDX andmete põhjal**

<b>Element</b>	<b>Sisaldus (massi-%)</b>	<b>Sisaldus (aatom-%)</b>
Hapnik	44	68
Vask	24	9
Väävel	17	13
Tsink	10	4
Naatrium	6	6
Nikkel	1	1
Kaltsium	<1	<1
Alumiinium	<1	<1
Räni	<1	<1

### Lisa 3. Teise katseseeria keskmised temperatuurid ja lämmastikhappe sisaldused

Temperatuur (°C)	HNO <sub>3</sub> sisaldus (massi-%)
55,0	19,9
56,0	19,2
57,5	26,2
58,0	29,8
58,5	32,9
59,5	38,7
60,0	42,3
60,5	47,2
61,0	51,9
61,5	54,2
62,0	57,5
62,5	59,1
63,5	60,2
64,5	60,0
65,0	60,7
66,5	61,0

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Maarja Täht,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose  
“Lämmastikhappejääkide vaakumdestillatsioon – laborist tööstusesse“,

mille juhendajad on Urmas Johanson ja 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 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, alates **01.06.2024** 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.

*Maarja Täht*

**31.05.2022**