

TARTU ÜLIKOOL  
Loodus- ja täppisteaduste valdkond  
Keemia instituut  
Kolloid- ja keskkonnakeemia õppetool

Kaarina Seidelberg

**Struviidi sadestamise tehnoloogia fosforiärastuseks reoveepuhastis**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Keemia

Juhendajad: Taavo Tenno, PhD

Edith Viirlaid, PhD

Siiri Velling, PhD

Tartu 2025

## **INFOLEHT**

### **Struviidi sadestamise tehnoloogia fosforiärastuseks reoveepuhastis**

Bakalaureusetöös uuriti fosforiärastuse võimalusi reoveepuhasti setteveest, rakendades struviidi ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) sadestamise tehnoloogiat. Uurimus keskendus pilootseadme tööparameetrite optimeerimisele, sealhulgas sissevoolu pH ja P:N:Mg moolsuhte reguleerimisele, samuti seadme tõusuvoolukiirusele ja hüdrauliline viibeajale, mis avaldavad mõju fosfaatfosfori ( $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ) eemaldamise efektiivsusele vedelfaasist. Uurimistöö laiem eesmärk on toetada toitainete taaskasutust ning tõsta reoveepuhasti ressursitõhusust, pakkudes samal ajal võimalust väärtusliku väetisetoorme – struviidi – tootmiseks.

**Märksõnad:** *fosforiärastus, struviidi sadestamine, reovesi, reoveepuhastus*

**CERCS:** P305 Keskkonnakeemia, T270 Keskkonnatehnoloogia, reostuskontroll

### **Struvite precipitation technology for phosphorus recovery in wastewater treatment**

The bachelor's thesis investigated the potential for phosphorus removal from wastewater treatment plant sludge water by applying struvite ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) precipitation technology. The study focused on optimizing the operational parameters of a pilot-scale reactor, including influent pH, the molar ratio of phosphorus, nitrogen, and magnesium (P:N:Mg), as well as the reactor's upflow velocity and hydraulic retention time, all of which influence the efficiency of phosphate phosphorus ( $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ) removal from the liquid phase. The broader aim of the research is to support nutrient recycling and improve the resource efficiency of wastewater treatment plants, while also offering the possibility of producing a valuable fertilizer feedstock – struvite.

**Keywords:** *phosphorus removal, struvite precipitation, wastewater, wastewater treatment*

**CERCS:** P305 Environmental Chemistry, T270 Environmental technology, pollution control

## SISUKORD

INFOLEHT .....	2
1. KASUTATUD LÜHENDID .....	5
2. SISSEJUHATUS .....	6
3. KIRJANDUSE ÜLEVAADE .....	7
3.1 Fosfor ja fosforiühendid. Esinemine keskkonnas ja mõju keskkonnale .....	7
3.2 Fosforiühendite eemaldamine reoveepuhastusprotsessis .....	8
3.2.1 Reovesi ja settevesi .....	8
3.2.2 Fosfori esinemine reovees .....	10
3.2.3 Fosfori eemaldamine reoveest .....	10
3.2.3.1 Bioloogiline fosforiärastus .....	11
3.2.3.2 Keemiline fosforiärastus .....	11
3.2.3.3 Struviidi sadestamisel baseeruv fosforiärastus .....	12
3.4 Struviit ja selle omadused .....	13
3.5 Struviidi kristalliseerumise tingimused .....	14
3.6 Struviidi kuivatamine .....	15
4. EKSPERIMENTAALNE OSA .....	16
4.1 Kasutatud reaktiivid .....	16
4.2 Kasutatud meetodikate lühikirjeldus .....	17
4.2.1 Vedelast faasist üldfosfori ( $P_{\text{üld}}$ ) ja fosfaatfosfori ( $PO_4^{3-}-P$ ) kontsentratsiooni määramine askorbiinhappemeetodil .....	18
4.2.2 Vedelast faasist ammoniumlämmastiku ( $NH_4^+-N$ ) määramise meetodika .....	18
4.2.3 Tahkest faasist üldfosfori ( $P_{\text{üld}}$ ) kontsentratsiooni määramise meetodika .....	18
4.2.4 Tahkest faasist üldlämmastiku ( $N_{\text{üld}}$ ) määramise meetodika (Kjeldahli meetod) .....	18
4.3 Struviidi sadestamise meetodika väljatöötamine .....	19
4.3.1 Lahuse pH optimeerimine .....	19
4.3.2 P:Mg moolsuhte optimeerimine .....	19

4.3.3 Struviidi sadestamise katsed pilootseadmetega.....	19
4.3.4 Andmetöötlus ja mikroskoopiline vaatlus.....	21
4.3.5 Sademe kuivatamine ja selle koostise määramine .....	21
5. TULEMUSED JA ARUTELU.....	22
5.1 Settevett iseloomustavate parameetrite määramine .....	22
5.2 P:Mg moolsuhte ja pH optimeerimine struviidi sadestamiseks .....	22
5.2 Struviidi sadestamise katsed pilootseadmetega.....	25
5.2.1 Katseseadmete koostamine ja tehnilised väljakutsed.....	25
5.2.2 Struviidi sadestamise katsete tulemused .....	26
5.2.3 Saadud sademe elementkoostis ja raskmetallide sisaldus .....	30
5.3 Edasised väljundid.....	32
6. KOKKUVÕTE.....	33
7. SUMMARY .....	34
8. KASUTATUD KIRJANDUS .....	35
9. TÄNUAVALDUSED .....	38
10. LISAD .....	39
LIHTLITSENTS .....	40

## 1. KASUTATUD LÜHENDID

BHT<sub>7</sub> (BOD) – biokeemiline hapnikutarve (ingl *biochemical oxygen demand*), läbiviimise aeg 7 päeva

HA (TSS) – hõljuvaine ehk heljum (ingl *total suspended solids*)

ICP-MS – induktiivsidestatud plasma massispektromeetria (ingl *inductively coupled plasma mass spectrometry*)

KA (TS) – kuivaine ehk kuivjääk ehk aurutusjääk (ingl *total solids*)

KHT (COD) – keemiline hapnikutarve (ingl *chemical oxygen demand*)

MAP (MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O) – magneesiumammooniumfosfaat heksahüdraat (ingl *magnesium ammonium phosphate hexahydrate*) ehk struviit

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N – ammooniumlämmastik (ingl *ammonia nitrogen*)

PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P – fosfaatfosfor (ingl *phosphate phosphorus*)

P<sub>üld</sub> – üldfosfor (ingl *total phosphorus*)

## 2. SISSEJUHATUS

Fosfor on asendamatu element kõikide elusorganismide jaoks, kuna on DNA ja RNA ehituskomponent, osaleb rakkudevahelises energiaülekannetes (ATP) ning kuulub rakumembraanide koostises [1]. Lisaks on fosfor peamine ja asendamatu toitaine kõigile elusorganismidele [2]. Fosfor on inimkonna jaoks oluline, sest on üks peamisi põllumajanduses kasutusel olevatest väetise koostisosadest, mida saadakse taastumatutest loodusvaradest – apatiidist ja fosforiidist, aga on teada, et fosforit jätkub maapõues hinnanguliselt kuni 2300. aastani [1]. Seetõttu tuntakse üha enam muret alternatiivsete ressursside leidmise pärast [2].

Tiheasustus, elustiili muutused ning fosforit sisaldavate väetiste kasutamine põllumajanduses on pannud ühiskonna seisma silmitsi suure probleemiga – eutrofeerumisega [1]. Toitainete rikkus põhjustab veekogudes taimede ülemäärast kasvu, mis toob kaasa hapnikupuuduse ja veekvaliteedi halvenemise. Ühe lahendusena on viidud nõuded heitvee fosforisisaldusele väga madalaks, mis motiveerib reoveepuhasteid optimeerima fosforiärastusprotsesse ning otsima lahendusi toitainete taaskasutamiseks.

Töö teoreetilises osas antakse ülevaade fosfori esinemisest keskkonnas ja reovees ning käsitletakse fosfori olulist rolli. Selgitatakse, miks on oluline fosforit reoveest eemaldada ja taaskasutada, eelkõige loodusvarade ammendumise ja veeökosüsteemi kaitse seisukohast. Lisaks tutvustatakse erinevaid fosforiärastuse tehnoloogiaid, keskendudes magneesiumammooniumfosfaadi heksahüdraadi ehk struviidi kui ühe potentsiaalse taaskasutusvormi tekketingimustele ja rakendustele.

Lõputöö eesmärgiks oli uurida põhjalikumalt struviidi sadestamist, kui üht alternatiivset fosfori ärastustehnoloogiat, ühest Eesti reoveepuhastist pärit setteveest. Töös keskenduti setteveest struviidi sadestamiseks sobilike tingimuste optimeerimisele, sealhulgas magneesiumi, lämmastiku ja fosfori moolsuhte, lahuse pH-le, vooluhulkade reguleerimisele ja optimeeritud tingimuste rakendamisele erinevates labori pilootseadmetes. Eesmärgiks oli leida sobivaimad katsetingimused struviidi sadestamiseks, mida saaks kasutada Eesti reoveepuhastites. Saadud sademe elementkoostis määrati ICP-MS ja spektrofotomeetriliste meetoditega.

### 3. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

#### 3.1 Fosfor ja fosforiühendid. Esinemine keskkonnas ja mõju keskkonnale

Fosfor (P) on mittemetalliline element, mida esineb põhiliselt kahes allotroopses vormis: valge fosfor ja punane fosfor. Valges fosforis ei ole P<sub>4</sub> molekulid omavahel seotud, punases fosforis moodustavad molekulid kovalentsete sidemete abil pikki molekule, mistõttu on neil kahel allotroobil ka erinevad keemilised omadused. [3,4]

Fosfor on oluline element, mida leidub elusorganismide deoksüribonukleiinhappe (DNA), ribonukleiinhappe (RNA) ja adenosüin trifosfaadi (ATP) koostises. Fosforiühendid osalevad rakkude ehituses ja talitluses, energia ülekannetes ning paljudes ainevahetusprotsessides. [5] Muldades esineb fosforit laialdaselt pärandfosforina (ingl k *legacy phosphorus*) erinevates vormides: lahustunud kujul, mineraalides, adsorbeerununa oksohüdrosiididele ja saviosakestele ning orgaanilise aine koostises. [4,6] Maapõues leidub fosforit erinevate mineraalide, näiteks apatiidi koostises. Eestis esineb fosforit fosforiidis. See on settekivim, mille fosforisisaldus P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-na võib ulatuda 5–35%-ni. [7,8]

Taimede kasvu reguleeriva elemendina on fosfor üks anorgaaniliste väetiste koostisosadest [1,3]. Samuti leiavad fosforit sisaldavad ühendid kasutust loomasöödalise tootmises, toiduainetööstuses, pesupesemis- ja puhastusvahendites, metallpindade töötluses korrosioonitõrjeks ja pestitsiidide tootmises. [1,6,9].

Kaasaegne inimtegevus – sealhulgas põllumajandus, maavarade kaevandamine ja tööstus – on oluliselt muutnud fosfori liikumist looduses. Fosfor võib sattuda veekeskonda nii punktallikatest, nagu reoveeheitmed, kui ka hajusallikatest, näiteks põllumajanduslikest väetistest. [6] Selline liigne fosfori sattumine veekogudesse põhjustab eutrofeerumist – protsessi, mille käigus veekogud rikastuvad toitainetega, sealhulgas fosforiga [10,11] – tulemuseks on veetaimede ja vetikate massiline vohamine. Kui need taimed surevad ja vajuvad veekogu põhja, algab nende lagunemine [3], mille käigus tarbitakse suures koguses hapnikku. See omakorda viib hapnikuvaeste ehk anaeroobsete tsoonide tekkeni veekogu sügavamates kihtides mõjutades veekogude ökoloogiat [12].

Üheks olulisemaks eutrofeerumist põhjustavate vees lahustuvate fosfaatioonide allikaks on põllumajanduslik toidutootmine. Fosfor on põllumajanduses üks olulisemaid makroelemente,

mida taimed vajavad biomassi tootmiseks, energiaülekaneks ja rakuliste protsesside reguleerimiseks. Taimed ja põllukultuurid suudavad fosforit omastada vaid vees lahustunud kujul, peamiselt ortofosfaadina ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), mis on ka väetistes enim kasutatav fosfori vorm. Enamik fosforist maapõues esineb aga lahustumatutes ühendites nagu kaltsium-, alumiinium- ja raudfosfaat ning orgaanilistes ühendites, mis on taimedele kättesaamatu. [4] Hoolimata täppispõllumajanduse arengust ja väetamise tõhususe parandamisele suunatud tehnoloogiatest ei ole võimalik tagada, et kogu väetisega lisatud fosfor jõuab taimede kasutusse. Märkimisväärne osa fosforist jääb mullas sidumata või adsorbeerub mullaosakestele ning võib sademete ja äravooluveega liikuda põllult veekogudesse. Selline hajus reostus mõjutab veekogude toitainete tasakaalu ka kaugel algsest saasteallikast. [13]

Keskkonda satub fosfor elusorganismide elutsükli lõppemise ja lagunemise teel [3], põllumajanduses kasutatavate fosforväetistega ja reoveepuhastitest väljuva heitveega. Reoveepuhastite heitvesi on üks peamisi inimtekkelise fosforiallikaid. HELCOMi (Helsingi Komisjon) andmetel on Läänemeri toitainete, eriti fosfori ja lämmastiku, suhtes väga tundlik – piirkonna madal sügavus, aeglane veevahetus ja piiratud ühendus ookeaniga põhjustavad toitainete pikaajalise püsimise veekeskkonnas, mis võivad põhjustada ulatuslikke ökoloogilisi muutusi, nagu eutrofeerumine. Selle tundlikkuse tõttu on Läänemere-äärsete riikide reoveepuhastitele kehtestatud väga ranged nõuded fosfori ja lämmastiku eemaldamiseks. Enamik Läänemere-äärseid riike täidab neid nõudeid edukalt, mille tulemusel on vähenenud toitainete sissevool merre. [14,15]

### **3.2 Fosforiühendite eemaldamine reoveepuhastusprotsessis**

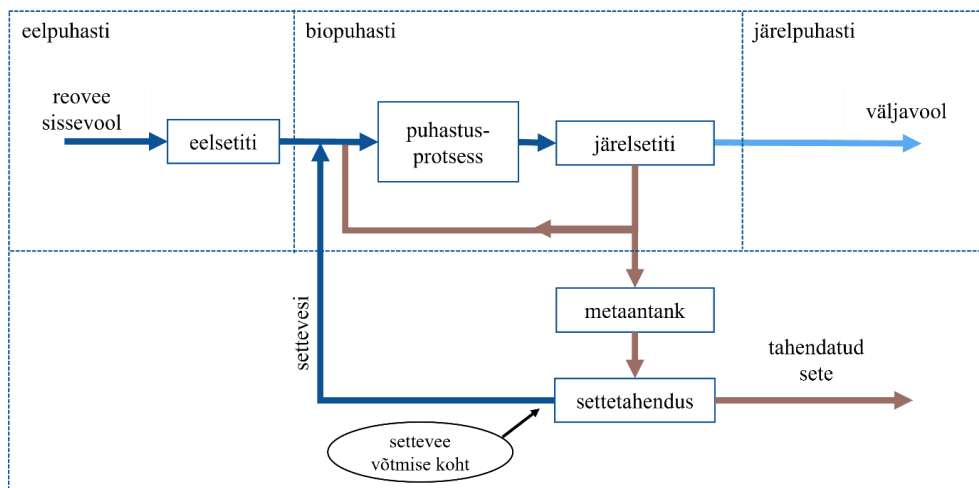
#### **3.2.1 Reovesi ja settevesi**

Reovesi on olmes või tootmises saastunud vesi, mille keemiline koostis või füüsikalised omadused on esialgsetega võrreldes muutunud. Eritatakse kolme tüüpi reovett: (1) olmereovesi, mis tekib elamutes, ühiskondlikes hoonetes ja kommunaalettevõtetes; (2) tootmisreovesi, see on tööstus- ja põllumajandusettevõtetes tekkinud vesi; (3) sademevesi. [16] Reoveepuhastisse juhitud reovesi on keemilise koostise poolest väga mitmekesine. Lihtsustatult võib öelda, et see koosneb 99,9 massiprotsendi ulatuses veest ning 0,1% orgaanilisest aineist, anorgaanilistest ühenditest ja mikroorganismidest. Lisaks võib reovesi sisaldada ka heljuvaid aineid. [17]

Puhastamata reovett ei tohi mitmetel põhjustel ringlusesse saata. Orgaaniliste ainete bioloogilise lagunemise protsessi käigus väheneb hapniku sisaldus vees. Vees olevate ainete lagunemisel võivad tekkida ka halvalõhnlised gaasilised ühendid. [18] Samuti võivad mürgised ühendid, eelkõige raskmetallid, olla ohtlikud nii taimedele kui ka loomadele ning fosfaatide ja lämmastiku olemasolu võib viia veetaimede kontrollimatu kasvuni [19,20]. Seetõttu tuleb reovees vähendada orgaaniliste komponentide, lämmastiku ja fosfori, mürgiste ühendite, samuti patogeensete või haigusi põhjustavate mikroorganismide sisaldust [21].

Reovett tuleb käidelda Eestis vastavalt keskkonnaministri määrusele nr 61 „Nõuded reovee puhastamise ning heit-, sademe-, kaevandus-, karjääri- ja jahutusvee suublasse juhtimise kohta, nõuetele vastavuse hindamise meetmed ning saasteainesisalduse piirväärtused“ (08.11.2019). Antud määruse lisa 1 „Saasteainetajate piirväärtused ja reovee puhastusastmed“ (jõustunud 29.11.2024) tabel 1 annab ette erinevate saasteainetajate piirväärtused. Käitlemata ja käideldud reovett iseloomustavad mõõdetavad näitajad on järgmised: biokeemiline hapnikutarve (BHT), keemiline hapnikutarve (KHT), heljumisisaldus (HA), üldfosfori ( $P_{\text{üld}}$ ) ja üldlämmastiku ( $N_{\text{üld}}$ ) sisaldus ja pH. [17,21,22]

Reovee puhastamine hõlmab mitut järjestikust etappi (joonis 1), mille eesmärk on eemaldada veest tahked osakesed, orgaaniline aine ning liigsed toitained, nagu fosfor ja lämmastik. Joonis 1 kirjeldab aktiivmudapuhastusega protsessi, mida rakendatakse ka selles Eesti reoveepuhastis, mille settevett uuritakse käesolevas bakalaureusetöös. Esmalt viiakse läbi mehaaniline eelpuhastus, mille käigus eraldatakse suuremad tahked osakesed. Seejärel järgneb bioloogiline ja vajadusel keemiline puhastus, mille käigus lagundatakse orgaaniline aine ja eemaldatakse toitained. Lõpuks toimub järelpuhastus, et tagada heitvee vastavus keskkonnanõuetele enne selle suunamist loodusesse. [6,17]



**Joonis 1. Reoveepuhastusprotsessi lihtsustatud skeem.**

### 3.2.2 Fosfori esinemine reovees

Olmereoves esineb fosfor peamiselt fosfaadi kujul: orto- ja polüfosfaadid, mis pärinevad peamiselt pesuvahenditest ja muudest kodukeemiatoodetest ning orgaanilised fosfaadid, mis on füsioloogilist päritolu. Polüfosfaadid hüdrolüüsuvad vees aeglaselt ortofosfaatideks. [11] Hüdrolüüsi protsess sõltub mitmetest faktoritest, sealhulgas pH-st, kuid produktiks on alati mingisugune ortofosfaadi vorm [23]. Lihtsaim hüdrolüüsi reaktsioon on selline, kus polüfosfaat hüdrolüüsib ortofosforhappeks ( $pK_{a1}$  2,17  $pK_{a2}$  7,31 ja  $pK_{a3}$  12,36 ) [23]:



Sõltuvalt pH-st esinevad ortofosfaadid vees erinevates vormides:  $PO_4^{3-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $H_3PO_4$ . Olmereoves on valdavaks vormiks  $HPO_4^{2-}$ . [11,17]

### 3.2.3 Fosfori eemaldamine reoveest

Rangete nõuete täitmiseks fosforiühendite eemaldamiseks reoveest ning lubatud piirmääraga heitvee saamiseks rakendatakse reoveepuhastites mitmesuguseid ärastustehnoloogiaid, millest kaks kõige levinumat on tõhustatud bioloogiline fosforiärastus (ingl *enhanced biological phosphorus removal*, EBPR või bio-P) ja keemiline fosforiärastus (ingl *chemical phosphorus removal*, CPR), mida võidakse rakendada ka kombineeritult [17,25]. Fosfori looduslikud varud on piiratud ning nende kaevandamine sõltub fosforiidirikastest kivimitest, mis on mittetaastuvad ja geograafiliselt ebaühtlaselt jaotunud. Kergemini ligipääsetavad ja kvaliteetsemad leiukohad on juba suures osas ammendatud. [25,26] Arvestades, et fosfor on eluks hädavajalik element, siis on mõistlik keskenduda selle ressursi taastamisele ja taaskasutamisele [27].

5–20% fosforiidi nõudlusest maailmas oleks teoreetiliselt võimalik lahendada olmereoveest fosfori eraldamisega [27]. Seetõttu on välja töötatud mitmeid fosfori eraldamistehnoloogiaid [10]. Reovees oleva heljumiga seotud fosfor on eemaldatav settimise või filtreerimise teel, lahustunud fosfor, mis esineb ortofosfaatidena, on eemaldatav koagulantide abil [17]. Fosforit saab eraldada ka termokeemiliste või biokeemiliste meetoditega, kuid fosfori hilisemat taaskasutamist võimaldab siiski struviidina sadestamine [27].

### 3.2.3.1 Bioloogiline fosforiärastus

Reovee bioloogiline puhastamine hõlmab endas reoveest reoainete kõrvaldamist bioloogiliste protsesside toimel [22]. See koosneb aeroobsetes ja anaeroobsetes tingimustes toimuvatest protsessidest [28]. Bioloogiline puhastus põhineb polüfosfaate akumulierivate mikroorganismide (*phosphate accumulating organisms*, PAO) elutegevusel, mis on võimelised koguma fosforit suuremates kogustes, kui on nende tegelik vajadus rakukasvuks ja energia saamiseks [11,17].

Bioloogilist fosforieemaldust on raskem juhtida – see on ebastabiilsem ja ebausaldusväärsem, sest osa eemaldataud fosforist võib uuesti veefaasi vabaneda [17]. Bioloogiline fosforiärastus ei pruugi olla efektiivsem kui keemiline fosforiärastus, siiski on sellel mõned eelised: puudub vajadus kemikaalide järele, protsessi käigus tekkiva muda kogus on väiksem kui keemilisel sadestamisel ning tekkinud bioloogilisi jääke on lihtsam kasutada kui keemilise sadestamise jääke [1].

### 3.2.3.2 Keemiline fosforiärastus

Keemilise fosforiärastuse põhimõte seisneb metallisoola reaktsioonil reovees lahustunud ortofosfaadiga, mille tulemusena tekib lahustumatu ühend, mis eemaldatakse koos liigimudaga järelsetitis (võrrand (2) [17]. Optimaalsete tingimuste korral on saavutatud keemilise fosforiärastusega 90%-lised efektiivsused [6]. Tänapäeval kasutatakse fosfori sadestamiseks sooli, mis sisaldavad kahe- ja kolmevalentseid metalliioone, enamasti  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  ja  $Al^{3+}$  [17,21]. Kolmevalentse metalliiooniga fosfori sadestamisreaktsiooni illustreerib võrrand 2:



Keemilisel fosforiärastusel on oluline metallisoola doseerimine – tagatud peab olema soola kiire segunemine reoveega ning kemikaalisegu voolamist peab olema võimalik visuaalselt

kontrollida. Samuti on täheldatud, et soola doosi suurendamine ei tingi tõhusamat fosforiärastust – siinkohal mängivad olulist rolli mitmed tegurid, sealhulgas heljumi hulk ja reaktiivse fosfori osakaal. [17]

Keemilise fosforiärastuse probleemkohad on vee pH muutumine, soolsuse tõus, kasutatavate metallisoolade raskmetallisisaldus, hind ja suurenenud liigmuda teke. Samas on keemilise fosforiärastuse puhul fosfori tagasileostumise oht väiksem ja kogu protsess paremini juhitav võrreldes bioloogilise fosforiärastusega. [17]

### **3.2.3.3 Struviidi sadestamisel baseeruv fosforiärastus**

Kui bioloogilise ja keemilise fosforiärastuse eesmärk on eemaldada fosfor reoveest, siis struviidi sadestamisel baseeruva fosforiärastuse eesmärgiks on fosfori kogumine ja taaskasutamine. Üks struviidi sadestamise eelistest on see, et protsessi käigus eemaldatakse reoveest samaaegselt nii fosfor kui ka lämmastik. Tüüpiliselt sisaldab struviit massi järgi ca 12% fosforit ja ca 5% lämmastikku [1].

Aktiivmudapuhastusprotsess põhineb keemiliste ühendite lagundamisel mikroorganismide juuresolekul, mis tähendab, et bakterid paljunevad ning aktiivmuda ehk reoveesetet tekib kogu aeg juurde. Reoveesete käitlemiseks on erinevaid võimalusi ning üheks neist on anaeroobne kääritamine metaantankis energia tootmiseks. Joonisel 1 on näha, et järelsetitis eraldatakse aktiivmuda puhastatud veest. Osa mudast juhitakse protsessi tagasi (s.o tagastusmuda). [11,17,29] Liigmuda suunatakse metaantanki anaeroobseks kääritamiseks ja biogaasi tootmiseks, mille käigus muundatakse orgaaniline fosfor anorgaaniliseks fosforiks [30]. Metaantanki settekäitluses leostub fosfor tahkest faasist tagasi lahustunud faasi, mida nimetatakse setteveeks (joonis 1). Ringiga tagasi puhastusprotsessi juhitav settevesi sisaldab lahustunud aineid (sealhulgas fosfori- ja lämmastikuühendeid) ja vähesel määral muda.

Setteveele on iseloomulik süsihappegaasiga üleküllastatus, mis võimaldab tõsta aereerimise teel lahusefaasi pH-d. Anaeroobne kääritamine on bioloogiline protsess, mille käigus mikroorganismid lagundavad orgaanilist ainet hapnikuvabas keskkonnas. Selle etappide: hüdrolüüsi, happefermentatsiooni, atsetogeneesi ja metanogeneesi tulemusena saadakse biogaas (sisaldab peamiselt metaani ja süsinikdioksiidi) ja stabiliseeritud reoveesete. CO<sub>2</sub> moodustub peamiselt happefermentatsiooni ja atsetogeneesi etappides, kus orgaanilised happed

ja alkoholid muundatakse äädikhappeks, veeks ja CO<sub>2</sub>-ks. Kuigi osa CO<sub>2</sub>-st lahustub biogaasi faasi, jääb märkimisväärne osa lahustunult vedelfaasi.

Reoveepuhastite suurus ja töömahud sõltuvad otseselt teenindatava elanikkonna hulgast. Näiteks ühe Eesti reoveepuhasti spetsialisti sõnul, kus puhasti teenindab ligikaudu 100 000 inimekvivalenti, puhastatakse hinnaguliselt 175 000 m<sup>3</sup> reovett nädalas. Sissevoolu keskmine fosfaatfosfori (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P) sisaldus võib olla 50 mg/l, kusjuures kehtiva määruse järgi on heitvee üldfosfori piirnorm sõltuvalt reoveekogumisala koormusest vahemikus 0,5–2 mg/l [22].

Anaeroobse kääritamise tulemusel metaantankis tekib ühes nädalas ligikaudu 700 m<sup>3</sup> settevett, mille PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P kontsentratsioon jääb vahemikku 100–180 mg/l. Koos kõrge ammoniumiioonide sisaldusega loob see soodsad tingimused struviidi (MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O) sadestumiseks. Struviidi sadestamise uurimistöö eksperimentaalse osa planeerimisel on otstarbekas lähtuda reoveepuhasti töömahtudest, et jäljendada realistlikke tingimusi ning näiteks koostada läbivoolne katseseade.

### 3.4 Struviit ja selle omadused

Struviit (MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O) on valget värvi kristalne aine, mida saab põllumajanduses väetisena kasutada [10,31,32]. Struviit on neutraalsetes ja leeliselistes tingimustes vähelahustuv, kuid happelises keskkonnas lahustub hästi [33]. MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O lahustuvuskorrutis jääb vahemikku  $K_{sp}=3,90 \cdot 10^{-10}$ – $5,49 \cdot 10^{-14}$  [32,34]. Struviidi madal lahustuvus teeb temast aeglase vabanemisega väetise, mis sisaldab taimede kasvuks vajalikke põhitoiteelemente (P, N, Mg) [1]. Selleks, et struviiti väetisena saaks kasutada, on oluline ka kristalli suurus. Varasemate eksperimentide käigus on saadud keskmiseks MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O kristallide suuruseks 30–300 µm. [35,36]

Struviidimassi kvaliteedi hindamisel on olulisel kohal jääkelementide, sealhulgas raskmetallide nagu Fe, Sn, Cu, Zn, Be, Cd, Pb, As, Hg ja Co sisaldused. Raskmetallid häirivad elusorganismide biokeemilisi protsesse, põhjustades mitmesuguseid tervisehäireid. Raskmetalle sisaldub hulgaliselt ka tööstusreovees. [17,23]

### 3.5 Struviidi kristalliseerumise tingimused

Struviit on mineraal, mis võib tekkida spontaanselt kanalisatsioonisüsteemides ja reoveepuhastusjaamades, kui selleks esinevad sobivad tingimused. Struviidi kristalli tekkimist mõjutavad mitmed tegurid: pH,  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$  ja  $PO_4^{3-}$ -ioonide kontsentratsioonid, temperatuur ja segunemine. Struviidi tekkimist illustreerib (5võrrand 5. Samuti avaldavad mõju teised konkureerivate ionide sisaldused lahuses, näiteks  $Ca^{2+}$ , mis võib põhjustada kaltsiumfosfaatsoolade teket. Struviidi kristalliseerumine toimub kahe etapina: esmalt tekivad kristallituumad ja sellele järgneb kristallide kasv. [1,35,37]

Kristallide tekkeks on vajalik aluseline keskkond, sest happelises keskkonnas struviit lahustub [38]. Vajadusel kasutatakse pH taseme reguleerimiseks leelist, kõige sagedamini naatriumhüdrosiidi (NaOH) [1,35].



pH vahemikus 7–11 on domineerivaks iooniks  $HPO_4^{2-}$  [1]. Näiteks pH 8 juures toimub reaktsioon järgnevalt [39]:



Enamasti on reoveepuhastusjaamades struviidi tekkimise limiteerivaks faktoriks magneesiumi madal kontsentratsioon. Selleks, et tagada tekkimiseks vajalik stöhhiomeetriline tasakaal, lisatakse magneesiumiallikana juurde  $MgCl_2$ ,  $Mg(OH)_2$  või  $MgO$  [1]. Struviidi tekkeks vajalikku magneesiumi, fosfori ja lämmastiku moolsuhet 1:1:1 kirjeldab võrrand (3) [37]. Liu *et al.* katsetulemused näitasid, et lahuse algsel pH-l on suurem mõju fosfori ärastumisele ja kristalli suurusele võrreldes magneesiumi kogusega [35].

Struviidi sadenemine on efektiivseim reovee puhul, millel on madal heljumi sisaldus ja suhteliselt kõrge fosfori kontsentratsioon ( $PO_4^{3-}-P > 50$  mg/l). Uuringud on näidanud, et optimaalsetes tingimustes on võimalik saavutada fosfori vedelfaasist ärastamise efektiivsus 80–90% [1,36]. Protsessi hüdrauliline viibeag ehk aeg, mil lisatud reagent ja vees lahustunud ained on omavahel kontaktis, on tavaliselt alla 60 minuti [1].

Sõltuvalt keskkonna pH-st võib  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$  ja  $PO_4^{3-}$ -ioone sisaldavates lahustes tekkida viis erinevat magneesiumfosfaadi ühendit:  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ,  $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$ ,  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ ,

$Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$  ja  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ . Kui aga pH on 7 või sellest kõrgem, siis tekib ainult struviit -  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ . [31,40]

### 3.6 Struviidi kuivatamine

Struviidimass kuivatatakse tavaliselt enne elementkoostise analüüse. Kuivatamistemperatuur on oluline, sest sõltuvalt temperatuurist võib ühendi koostisest eemalduda lämmastik ammooniaagi lendumisega ja/või kristallvesi. Selle tulemusel kaotab struviit massi ja dissotsieerub teisteks kristallilisteks vormideks (tabel 1). [31,39]

On teada, et kõrgemal temperatuuril kui 50 °C kuivatades muutub struviidi struktuur. On eristatud kolme faasi: 1) 50–60 °C juures toimub kristallvee kadu, tulemuseks on  $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$ ; 2) 60 °C-st kõrgemal eraldub lisaks ka ammoniaak, moodustub  $MgHPO_4$ ; 3) 250 °C-st kõrgemal temperatuuril on produktiks magneesiumpürofosfaat ( $Mg_2P_2O_7$ ) [41]. Varasemates uuringutes on leitud, et struviidi struktuuri säilitamiseks on seda optimaalne kuivatada 48 tundi 40 °C juures [42,43].

**Tabel 1. Struviit ja selle lagunemisel tekkivad vormid. Tabel on kohandatud artiklist [31]. \* eestikeelne vaste puudub.**

	Keemiline valem	P (%)	Mg (%)	N (%)
Struviit	$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	12,6	9,9	5,7
Newberyite*	$MgHPO_4 \cdot 3H_2O$	17,8	13,9	5,8
Dittmarite*	$MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$	19,9	15,6	9,0
Hayesite*	$MgHPO_4 \cdot H_2O$	22,4	17,6	10,1
Dehydrite dittmarite*	$MgNH_4PO_4$	22,6	17,7	10,2
Dehydrated newberyite*	$MgHPO_4$	25,8	20,2	11,6

Teadmised struviidi termilisest stabiilsusest, struviidi võimalikest faasidevahelistest üleminekutest, aitavad tagada struviidi puhtuse sadenemisel [44]. Reoveest sadenenud produkti, struviiti, saab otse väetisena kasutada, kui see vastab Euroopa Liidus kehtestatud väetiste nõuetele [45]. Väetisetööstustes on võimalik seda normidele vastavaks töödelda. [1]

## 4. EKSPERIMENTAALNE OSA

Katsete jaoks kasutati ühest Eesti reoveepuhastist pärit setteveett. Eksperimentaalne osa teostati Tartu Ülikooli keemia instituudi kolloid- ja keskkonnakeemia õppelaboris ja sama õppetooli keskkonnaanalüüsi ja -tehnoloogia laboris ajavahemikul veebruar 2023 kuni aprill 2025.

### 4.1 Kasutatud reaktiivid

Kaaliumsulfaat ( $K_2SO_4$ ), 97% (Flucka)

Kaaliumpersulfaat ( $K_2S_2O_8$ ), 98% (Merck)

Askorbiinhape ( $C_6H_8O_6$ ), 99% (Ficher Chemicals)

Ammoonium heptamolübitaat-tetrahüdraat ( $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ ), (ч.д.а., Reachim)

Kaaliumantimon(III)tartraat [ $K(SbO)C_4H_4O_6$ ], 99% (Sigma-Aldrich)

Kaaliumdivesinikfosfaat ( $KH_2PO_4$ ), 100% (Lach-Ner)

Väävelhape (97%  $H_2SO_4$ ), Puriss. p.a. (Fluka)

Vesinikperoksiid (30 %  $H_2O_2$ ), Puriss p.a. (Stanchem)

Kaaliumhüdrosiid (1 N KOH), (Hach Lange GmbH)

Kaalium hüdrosiid (8 N KOH), (Hach Lange GmbH)

Abireagent (TKN Indicator Solution), (Hach Lange GmbH)

Nessleri reagent, (Hach Lange GmbH)

Nessleri abireagent (Mineral stabilizer), (Hach Lange GmbH)

Nessleri abireagent (Polyvinyl Alcohol Dispersing Agent), (Hach Lange GmbH)

Kaaliumdikromaat ( $K_2Cr_2O_7$ ) (ч.д.а., Reachim)

Elavhõbesulfaat ( $HgSO_4$ ), 100% (Lach-Ner)

Hõbesulfaat ( $Ag_2SO_4$ ), 99,7% (Lach-Ner)

Raud(III)kloriidheksahüdraat ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ), 99,0% (Lach-Ner)

Dikaaliumvesinikfosfaat ( $K_2HPO_4$ ), 100% (Lach-Ner)

Dinaatriumvesinikfosfaat ( $Na_2HPO_4$ ), 98% (Lach-Ner)

Ammooniumkloriid ( $NH_4Cl$ ), 99,5% (Sigma-Aldrich)

Kaltsiumkloriidihüdraat ( $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ ), 99% (Sigma-Aldrich)

Tiokarbamiid ( $SC(NH_2)_2$ ), 98% (Sigma-Aldrich)

Naatriumhüdrosiid (NaOH), 99,7% (Lach-Ner)

Magneesiumsulfaatheptahüdraat ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ), 99,5%, (Merck)

## 4.2 Kasutatud meetodikate lühikirjeldus

Analüüsid setteveega teostati samal päeval vahetult pärast vee jõudmist laborisse. Setteveele määrati vett iseloomustavad parameetrid: üldfosfori ( $P_{\text{üld}}$ ), fosfaatfosfori ( $PO_4^{3-}\text{-P}$ ) ja ammooniumlämmastiku ( $NH_4^+\text{-N}$ ) kontsentratsioonid, keemiline hapnikutarve (KHT), bioloogiline hapnikutarve ( $BHT_7$ ), hõljuvaine (HA) ja kuivaine (KA) sisaldused ning mõõdeti potentsiomeetriliselt settevee pH (tabel 2). KHT,  $BHT_7$  ning hõljuvaine sisaldus määrati töö eelkatsete käigus settevee kirjeldamiseks ja nende analüüsimetoodikatega tutvumiseks. Edaspidises töös nende mõju struviidi sadenemisele ei uuritud.

**Tabel 2. Kasutatud analüüsimetoodikad [46].**

Meetod	Parameeter	Aparatuur
Üldfosfori ja fosfaatfosfori määramine (EN ISO 6878:2004)	$P_{\text{üld}}$ , $PO_4^{3-}\text{-P}$ (vedel faas)	Spektrofotomeeter Hach Lange DR 2800
Üldfosfori (HACH 8048) ja üldlämmastiku (HACH 8075, Kjeldahli meetod) määramine	$PO_4^{3-}\text{-P}$ (tahke faas), $NH_4^+\text{-N}$ (tahke faas)	Hach Digesdahl Digestion Apparatus Model 23130-21, Spektrofotomeeter Hach Lange DR 2800
Ammooniumlämmastiku määramine (HACH 8038, Nessleri meetod)	$NH_4^+\text{-N}$ (vedel faas)	Spektrofotomeeter Hach Lange DR 2800
Keemilise hapnikutarbe määramine (ISO 6060:1989(E))	KHT	Spektrofotomeeter Hach Lange DR 2800, termostaat Hach Lange LT 200
Bioloogilise hapnikutarbe määramine (EVS-EN 1899-1:1999)	$BHT_7$	Hapnikuanalüsaator Marvet Junior 200
Hõljuvaine määramine (EVS-EN 872:2005)	Hõljuvaine (HA)	Vaakumfiltreerimiseseade, kuivatuskapp SNOL 67/350, analüütiline kaal Scaltec Instruments SBC31
pH potentsiomeetriline määramine (EVS-EN 10523)	pH	pH meeter Evikon E6115
Kuivaine gravimeetriline määramine temperatuuril 105 °C (SM 2540 D)	Kuivaine (KA)	Tsentrifuug Eppendorf Centrifuge 5430, kaal KERN ALS 220-4N, põletusahi

Struviidi tekkimist hinnati fosfaatfosfori ja ammooniumlämmastiku kontsentratsiooni vähenemise järgi lahusefaasis ja tekkinud sademe kuivaines sisalduva magneesiumi (Mg),

lämmastiku (N) ja fosfori (P) järgi (spektrofotomeeria ja ICP-MS). Settevee analüüsid ja struviidi sadestamise katsed viidi läbi toatemperatuuril.

#### **4.2.1 Vedelast faasist üldfosfori ( $P_{\text{üld}}$ ) ja fosfaatfosfori ( $PO_4^{3-}-P$ ) kontsentratsiooni määramine askorbiinhappemeetodil**

Meetodi EN ISO 6878:2004 järgi muudeti üldfosfori määramiseks proovis sisalduvad anorgaanilise fosfaadi kompleksühendid ja orgaaniliselt seotud fosfor happelises keskkonnas kaaliumperoksodisulfaadiga ( $K_2S_2O_8$ ) oksüdeerimisel ortofosfaadiks ( $PO_4^{3-}$ ). Oksüdeerimine viidi läbi kõrgel temperatuuril, suletud anumal rõhu all. Fosfaatfosfori kontsentratsiooni määramisel jäeti oksüdeerimisetapp vastavalt meetodikale vahele.

Järgnevalt lisati proovidele askorbiinhappe lahust ja molübdaadi ning antimon(III)tartraadi segu. Moodustunud sinise värvusega kompleksühendi neelduvust mõõdeti spektrofotomeetriliselt lainepikkusel 880 nm. Antud meetodiga on võimalik määrata fosfori sisaldust kontsentratsioonivahemikus 0,02 kuni 1,0 mg/l.

#### **4.2.2 Vedelast faasist ammooniumlämmastiku ( $NH_4^+-N$ ) määramise meetodika**

Nessleri meetodi (HACH 8038) järgi ammooniumlämmastiku sisalduse määramise juures lisati proovile Nessleri abireagente, mis aitavad kaasa värvuse moodustamisele Nessleri reagenti ning ammoniaagi ja teatud amiinide vahel. Moodustunud kollase värvusega kompleksühendi neelduvust mõõdeti lainepikkusel 425 nm. Antud meetodiga on võimalik määrata fosfori sisaldust kontsentratsioonivahemikus 0,02–2,5 mg/l.

#### **4.2.3 Tahkest faasist üldfosfori ( $P_{\text{üld}}$ ) kontsentratsiooni määramise meetodika**

Struviidi sadestamiskatsetes tekkinud ja kuivatatud tahkes settes määrati fosfori sisaldus HACH 8048 meetodi järgi. Selleks töödeldi proov mineraliseerimise eesmärgil kõrgel temperatuuril (440 °C) kontsentreeritud väävelhappe ja vesinikperoksiidiga. Seejärel määrati fosfori kontsentratsioon spektrofotomeetriliselt askorbiinhappe meetodil lainepikkusel 880 nm. Antud meetodiga on võimalik määrata fosfori sisaldust kontsentratsioonivahemikus 0,02–2,50 mg/l.

#### **4.2.4 Tahkest faasist üldlämmastiku ( $N_{\text{üld}}$ ) määramise meetodika (Kjeldahli meetod)**

Struviidi sadestamiskatsetes tekkinud ja kuivatatud tahkes settes määrati lämmastiku sisaldus Kjeldahli meetodiga (HACH 8075). Selleks mineraliseeriti proovi kõrgel temperatuuril (440°C)

kontsentreeritud väävelhappe ja vesinikperoksiidiga. Töödeldud proovi neutraliseerimiseks lisati kaaliumhüdroksiidi. Seejärel määrati lämmastiku kontsentratsioon spektrofotomeetriliselt Nessleri meetodi järgi lainepikkusel 460 nm. Antud meetodikaga on võimalik määrata lämmastiku sisaldust kontsentratsioonivahemikus 1 kuni 150 mg/l.

### **4.3 Struviidi sadestamise meetodika väljatöötamine**

Settevett iseloomustavate parameetrite määramise järel optimeeriti struviidi tekkimist määravad parameetrid – pH ja fosfori ning magneesiumi moolsuhe (P:Mg). Seejärel teostati optimeeritud tingimustel pilootseadmetes struviidi sadestamise katsed. Katsed viidi läbi kahe erineva pilootseadmega, et uurida settevee tõusuvoolukiiruse (m/h) ja hüdraulilise viibeaja mõju fosfaatiooni ärastusefektiivsusele vedelfaasis ja seega struviidi tekkimisele.

#### **4.3.1 Lahuse pH optimeerimine**

Eelkatsetes käigus kasutati settevee pH reguleerimiseks 0,1 M ja 0,2 M NaOH lahuseid. Settevee pH määrati potentsiomeetrilise meetodiga. Lisaks katsetati settevee pH tõstmiseks selle aereerimist akvaariumi õhupumbaga (Tetratex APS 300). Lahuse aereerimine võimaldab süsinikdioksiidiga (CO<sub>2</sub>) küllastunud veest CO<sub>2</sub> välja tõrjuda ja seeläbi tõsta pH-d. Pilootseadmetega läbiviidud katsete rakendati pH reguleerimiseks aereerimist.

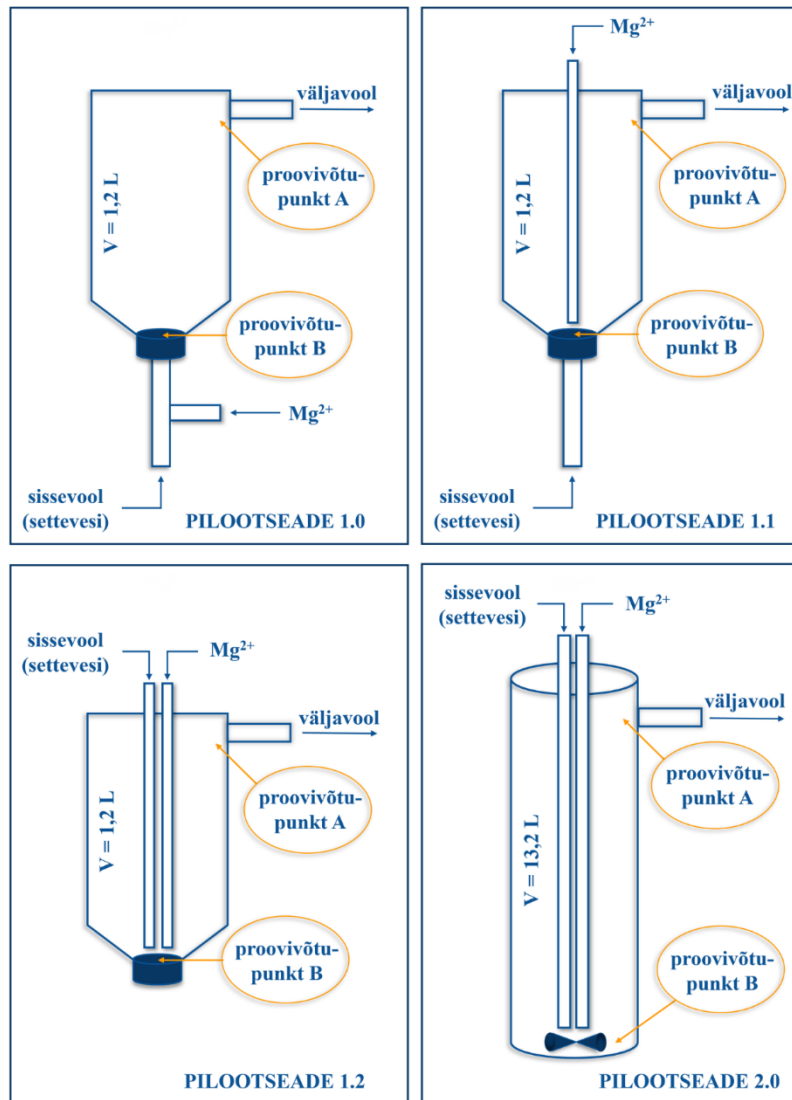
#### **4.3.2 P:Mg moolsuhte optimeerimine**

Struviidi sadestamise uurimiseks erinevates fosfori ja magneesiumi moolsuhetes lisati setteveele MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O lahust (10 g/l) vastavalt settevee fosfaatfosfori kontsentratsioonile. Optimeerimiskatsed viidi läbi kahe erineva P:Mg moolsuhtega – 1:1 ja 1:1,5. Pärast MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O lahuse lisamist jäeti proovid seisma. Seejärel määrati lahuse faasist fosfaatfosfori kontsentratsioon 12 tunni möödumisel. Järeldused struviidi sadenemise efektiivsuse kohta tehti PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P kontsentratsiooni vähenemise kaudu.

#### **4.3.3 Struviidi sadestamise katsed pilootseadmetega**

Optimeeritud katsetingimusi (pH ja P:Mg moolsuhet) rakendati katsete läbiviimiseks labori pilootseadmetes. Kokku katsetati kahte pilootseadet, millest esimesele tehti erinevaid modifikatsioone (joonis 2). Pilootseadmetega katsetes osalesid ka teised töögrupi liikmed. Settevee ja magneesiumsulfaadi lahuse pilootseadmesse viimiseks kasutati peristaltilisi pumпасid. Reoveepuhastist pärit settevett pumbati pilootseadmesse Seko peristaltiliste

pumpadega MP2–R.  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  lahuse lisamiseks kasutati GE Healthcare Bio–Sciences AB P–1 pumpa.



**Joonis 2. Töös konstrueeritud struviidi sadestamise pilootseadmed.**

Settevee pumpamise kiirus sõltus tööks valitud tõusuvoolukiirusest ( $v_{\text{üles}}$ ), mis määras ka hüdraulilise viibeaja (HRT) ehk aja, mil  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ja vees lahustunud ained on omavahel kontaktis. Tõusuvoolukiirus sõltub süsteemist läbi juhitud keskmisest vooluhulgast,  $Q_{\text{keskm}}$  ( $\text{m}^3/\text{h}$ ) ja seadme ristlõikepindalast järgnevalt,  $S$  ( $\text{m}^2$ ) [17]:

$$v_{\text{üles}} = \frac{Q_{\text{keskm}}}{S} \quad (5)$$

Teostatud katsetes jäid settevee tõusuvoolukiirus vahemikku 0,07–3,3 m/h ning hüdrauliline viibeag vahemikku 0,05–2,4 h. Hüdraulilise viibeaja arvutamise aluseks on pilootseadme ruumala,  $V$  ( $\text{m}^3$ ) ja settevee keskmine vooluhulk,  $Q_{\text{keskm}}$  ( $\text{m}^3/\text{h}$ ) [17]:

$$\text{HRT} = \frac{V}{Q_{\text{keskm}}} \quad (6)$$

Magneesiumsulfaadi lahuse lisamise kiirus reguleeriti paika vastavalt settevees sisalduvale  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  kontsentratsioonile, et tagada struviidi tekkimiseks vajalik P:Mg moolisuhe. Enne settevee pilootseadmesse juhtimist tõsteti vee pH-d akvaariumi õhupumbaga aereerimise teel. Suuremad reoveesetete jäägid eemaldati sõela abil enne vee pilootseadmesse juhtimist. Pilootseadmega 2.0 kasutati reaktsioonisegu segamiseks magnetsegajat Falc Instruments F30.

#### 4.3.4 Andmetöötlus ja mikroskoopiline vaatlus

Andmete töötlemiseks kasutati arvutiprogrammi Microsoft Excel (MS Office). Pilootseadmetega läbi viidud katsete käigus tekkinud sadet uuriti mikroskoobiga Leica ICC50 HD ja mikroskoobipilte analüüsiti arvutiprogrammiga LAS EZ. Mikroskoobivaatluse eesmärgiks oli visuaalselt hinnata, kas katsete käigus moodustus lahusesse kristalle. Kuigi käesoleva töö raames ei teostatud mikroskoobipiltidele põhjalikku analüüsi, täheldati struviidile iseloomulikke kristallivorme, mida on kirjeldatud kui ortorombilisi struktuure [10,32]. Illustreerivad näited mikroskoobipiltides on esitatud lisas 1.

#### 4.3.5 Sademe kuivatamine ja selle koostise määramine

Pilootseadmetega läbiviidud katsete käigus tekkinud sademe gravimeetriliseks määramiseks tsentrifuugiti seadmest väljavõetud sette-vee segu ja saadud settemass kuivatati 105 °C ja 40 °C juures. Seejärel kuivanud jääk kaaluti.

Settes sisalduva struviidi koostisse kuuluvate elementide P ja Mg ning jälgelementide sisaldust lasti määrata Tartu Ülikooli ökoloogia ja maateaduste instituudi geoloogia osakonnas. Analüüs viidi läbi induktiivsidadestatud plasma massispektromeetria (ICP-MS) meetodiga. ICP-MS on väga tundlik ja täpne meetod, mida kasutatakse tahketes, vedelates ja gaasilistes proovides keemiliste elementide määramiseks [47].

Struviidi koostisesse kuuluva lämmastiku sisaldust sademes analüüsiti spektrofotomeetiliselt üldlämmastiku määramismeetodiga koos proovide eelneva mineraliseerimisetaapiga (Kjeldahli meetod) kolloid- ja keskkonnakeemia õppetooli laborandi Anne Paaveri poolt. Samuti määrati struviidimassis sisalduv fosfor spektrofotomeetiliselt üldfosfori määramismeetodiga koos eelneva mineraliseerimisetaapiga. Määramise meetodid on toodud peatükkides 4.2.3 ja 4.2.4.

## 5. TULEMUSED JA ARUTELU

### 5.1 Setteveet iseloomustavate parameetrite määramine

Settevee iseloomustamiseks määrati mitme settevee partii korral biokeemilise hapnikutarbe (BHT) ja keemilise hapnikutarbe (KHT) väärtused. BHT tulemused jäid vahemikku 63–95 mg O<sub>2</sub>/l, KHT väärtused vahemikku 397–579 mg O<sub>2</sub>/l. Nende kahe näitaja põhjal arvatati biodegradeeruvuse indeks (BHT ja KHT suhe), milleks saadi ligikaudu 0,16. Biodegradeeruvuse indeks alla 0,3 loetakse madalaks. See näitab, et settevees ei toimu märkimisväärseid aeroobseid bioloogilisi protsesse, mis võiksid mõjutada struviidi sadenemist. [48] Analüüsid näitasid, et settevee partiide hõljuvaine (HA) sisaldus varieerus oluliselt – vahemikus 88–260 mg/l. Osa hõljuvainest võib struviidi sadestamisprotsessi käigus kaasa settida.

Settevee PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P kontsentratsioon varieerus vahemikus 74–211 mg/l ning NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N kontsentratsioon 520–1667 mg/l. Struviidi sadestamise järel vähenesid PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P ja NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N kontsentratsioonid lahuse faasis jäädes vahemikku 11–40 mg/l ning 525–665 mg/l. Nende parameetrite järgi hinnati optimeerimiskatsete käigus struviidi sadenemist.

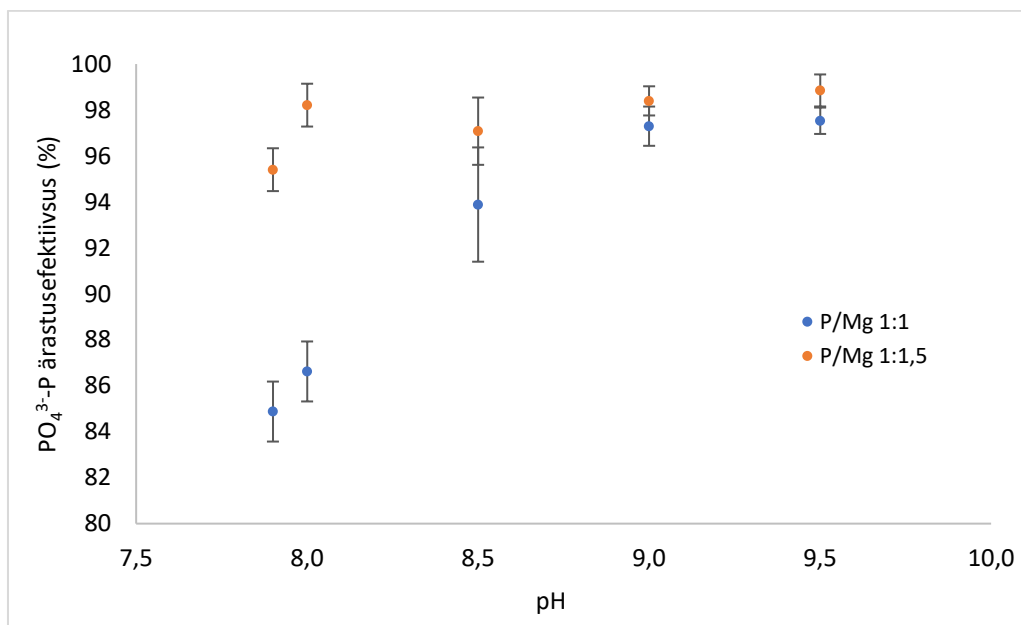
Fosfori ja lämmastiku moolsuhe on struviidis 1:1, vastav massisuhe 1 g:0,45 g. Katsetingimustes, kus pH oli 8,0 ja fosfori ning magneesiumi moolsuhe vastas 1:1-le, sadenes ligikaudu 131 mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P. Teoreetiliselt pidi samaaegselt sadenema ligikaudu 59 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N. Katse lõpus oli NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N kontsentratsiooni muutus aga 139 mg/l. Kõrgemat ammooniumlämmastiku kontsentratsiooni selgitab struviidina sadenemisele lisaks lämmastiku võimalik sadenemine muude ühenditena ja ammoniaagina lendumine. pH 8 juures võib 5–10% lämmastikust esineda gaasilise ammoniaagina (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> pK<sub>a</sub> 9,26). [48] Settevee ammooniumlämmastiku sisaldus oli katsete jooksul alati kõrgem kui teoreetiliselt struviidi tekkimiseks vajalik, seega eeldati selle püsivat ülejääki. Pilootseadmetega katsetes piirduti seetõttu lämmastiku kontsentratsiooni määramisega esialgses settevees, kuid struviidi sadenemist selle kaudu ei hinnatud.

### 5.2 P:Mg moolsuhte ja pH optimeerimine struviidi sadestamiseks

Katsetes kasutatud settevee algne pH jäi vahemikku 7,4–7,7. Kirjandusallikate põhjal on teada, et struviidi tekkimine on efektiivsem kõrgemal pH-l [1]. Struviidi sadestamiseks vajalikku pH-d ja P:Mg moolsuhet optimeeriti katsetega, mis viidi läbi erinevatel pH-tasemetel ja kahel P:Mg

moolsuhtel (joonis 3). Struviidi sadenemist hinnati fosfaatfosfori ärastusefektiivuse kaudu, mis arvutati  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  kontsentratsiooni vähenemisest lahuse faasis.

Sõltumata P:Mg moolsuhtest suureneb fosfaatfosfori ärastusefektiivsus pH kasvades (joonis 3). Kusjuures, P:Mg moolsuhte 1:1,5 korral olid  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  ärastusefektiivsused kõrgemad võrreldes P:Mg moolsuhtega 1:1. P:Mg moolsuhe avaldab suuremat mõju ärastusefektiivsusele madalama pH juures, mis on selgunud ka varasmates uuringutes [35]. Näiteks settevee, mille algne  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  kontsentratsioon oli 151 mg/l, ning millega viidi läbi katse pH 8,0 ja P:Mg 1:1 juures, oli pärast sadestamist lahusefaasis  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  kontsentratsioon 20 mg/l. Fosfaatfosfori kontsentratsioon vähenes 131 mg/l võrra, seega fosfaatfosfori ärastusefektiivsus on 87% (joonis 3).

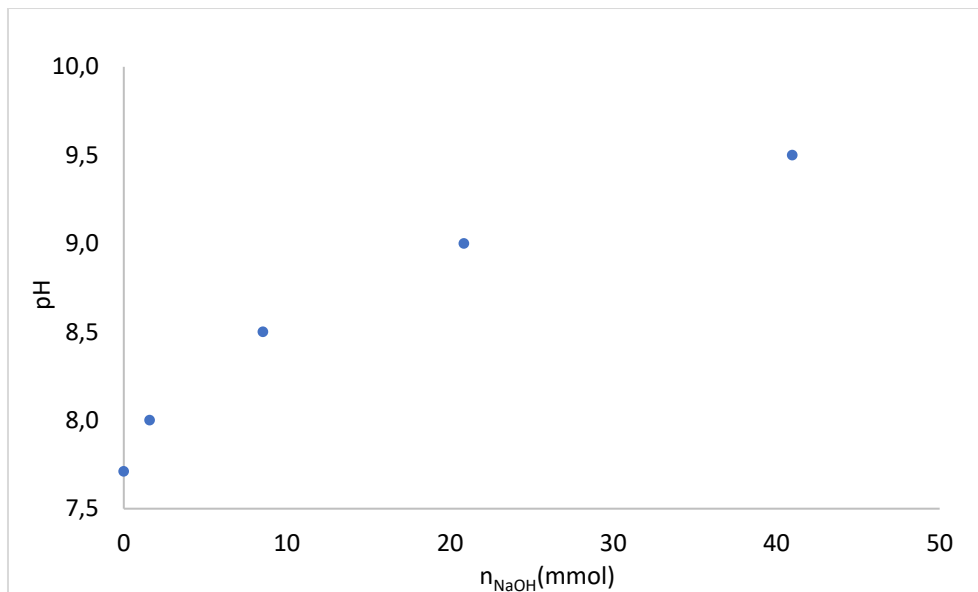


**Joonis 3. Optimeerimiskatsed. Fosfaatfosfori ( $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ) ärastusefektiivsuse sõltuvus sõltuvalt pH-st ja P:Mg moolsuhtest.** Katsed viidi läbi toatemperatuuril. Siin tähistavad veavälbad korduskatsete aritmeetilise keskmise standardhälvet.

P:Mg moolsuhtel 1:1 oli settevee muutmata pH-l ja pH tõstmisel 8,0-ni fosfaatfosfori ärastusefektiivsus ligikaudu 85–87%. P:Mg moolsuhte 1:1 korral andis pH tõstmine esialgselt väärtuselt kuni pH 8,5-ni ligikaudu 10% kõrgema ärastusefektiivsuse. pH 9,0 ja 9,5 juures olid fosfaatfosfori ärastusefektiivsused ligilähedased (98–99%).

Katsetest selgus, et 1 liitri settevee pH tõstmiseks algväärtuselt 7,4–7,7 kuni 8,0-ni kulub ligikaudu 1,59 mmol naatriumhüdroksiidi (joonis 4), mis vastab 63,60 grammile NaOH-le ühe

kuupmeetri settevee kohta. Arvestades NaOH keskmist hinda 2645 €/1000 kg [49,50], on 1 m<sup>3</sup> settevee pH reguleerimise kulu 8,0-ni 0,17€. Võttes aluseks, et anaeroobse kääritamise tulemusel tekib nädalas keskmiselt 700 m<sup>3</sup> setteveet oleks pH reguleerimise nädala kulu 119 €. Aastase koguse (ca 36 400 m<sup>3</sup>) töötlemisel oleks väljaminek NaOH-le hinnanguliselt 6188 €.



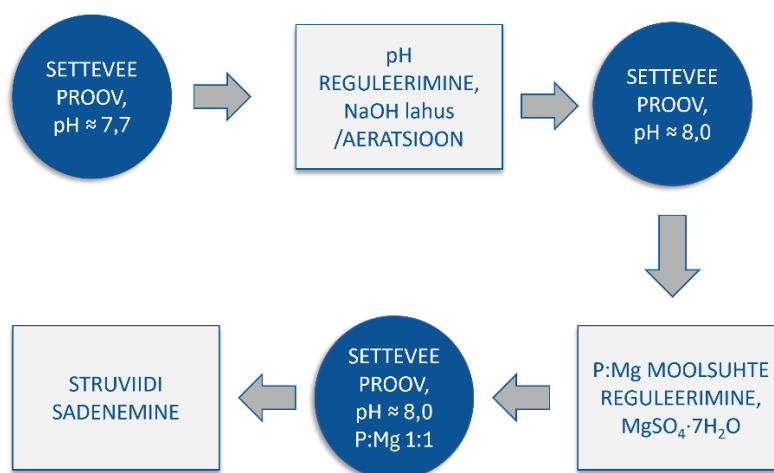
**Joonis 4. pH sõltuvus lisatud NaOH hulgast (mmol) 1 liitri settevee kohta. Katsed viidi läbi toatemperatuuril. Algandmed on mõõdetud 50 ml settevee kohta ning on hiljem teisendatud.**

Naatriumhüdroksiid on kemikaal, mille käsitlemisele kehtivad ranged ohutusnõuded, seetõttu kasutati pilootkatsetes alternatiivse settevee pH reguleerimise meetodina setteveest CO<sub>2</sub> välja tõrjumist aereerimise teel. Aereerimise tulemusel tõusis 25 liitri settevee pH 8,0-ni 10 kuni 60 minuti jooksul sõltuvalt õhupumpade arvust ja nende võimsusest.

Pärast pH tõstmist lisati setteveele Mg<sup>2+</sup>-ioone. Magneesiumsulfaadi (MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) lisamise kogus sõltus settevee PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P algkontsentratsioonist, mis oli katses keskmiselt 120 mg/l. Fosfori ja magneesiumi moolsuhte viimiseks 1:1-le kulus ühe liitri settevee kohta keskmiselt 3,87 mmol MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, mis vastab 0,95 kg MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 1 m<sup>3</sup> settevee kohta. Lähtudes sellest, et üks tonn MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O maksab 132 € [51], kujuneb 700 m<sup>3</sup> settevee töötlemise kuluks ligikaudu 88 €, mis teeb aastaseks kuluks ca 4500 €.

Struviidi sadestamiseks sobiliku pH ja P:Mg moolsuhte valimisel arvestati saadud fosfaatfosfori ärastusefektiivsusi, NaOH ja Mg kulusid ja aereerimise teel saadavat pH väärtust.

Pilootkatsed viidi läbi pH 8,0 ja P:Mg moolsuhte 1:1 juures, mis võimaldas saada kõrge  $\text{PO}_4^{3-}$ -P ärastusefektiivsuse (87%). Struviidi sadestamise etappe illustreerib joonis 5.



*Joonis 5. Struviidi sadestamise etapid.*

## 5.2 Struviidi sadestamise katsed pilootseadmetega

### 5.2.1 Katseseadmete koostamine ja tehnilised väljakutsed

Pilootkatsete eesmärk oli välja töötada sobiv tehniline lahendus struviidi sadestamiseks. Katsed viidi läbi mitmes järjestikuses etapis, kus testiti erinevaid labori pilootseadmeid. Iga modifikatsioon lähtus eelnevate seadistuste toimivusest ja täheldatud kitsaskohtadest. Järgnevalt tuuakse välja katsetes kasutatud pilootseadmed ning nendega seotud tehnilised tähelepanekud. Pilootseadmete modifikatsioonid on esitatud joonisel 2.

Pilootseade 1.0. Koonusekujulise põhjaga anum, kuhu juhiti settevesi ja  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  lahus alt kahe eraldiseisva vooliku kaudu (joonis 2). Katsete käigus täheldati sademe teket kahe lahuse kokkupuutekohas. Kuid reaktsioonitsentri tekkimine võrdlemisi väikese läbimõõduga voolikute ühenduslülis põhjustas korduvalt ummistusi erinevate tõusuvoolukiiruste juures. Ummistuste vältimiseks jätkati katseid modifitseeritud seadmega.

Pilootseadme 1.1 puhul säilitati koonusekujuline anum, kuid muudeti seadme tööprintsipi: settevesi juhiti seadmesse alt ning  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  lahuse voolik suunati süsteemi läbi vedeliku pinna kuni proovivõtupunktini B. Nii tekkis  $\text{Mg}^{2+}$ -ioonide ning settevee kokkupuutepunkt koonuse tippu (joonis 2). Siiski esines selle modifikatsiooni korral ummistusi – tekkinud sade vajus raskusjõu mõjul settevee sisendvoolikusse ja põhjustas voolikute liitekoha katkemise.

Pilootseade 1.2 lahendusena suunati nii settevesi kui  $Mg^{2+}$  -iooni lahuse pilootseadmesse läbi vedelfaasi pinna kuni proovivõtupunktini B (joonis 2). Sellisel moel kõrvaldati ummistuste tekkerisk voolikutes ning välditi pilootseadme tehnilisi rikkeid. Saadud teadmised olid piisavad, et läbi viia järgmised eksperimendid suurema mahutiga.

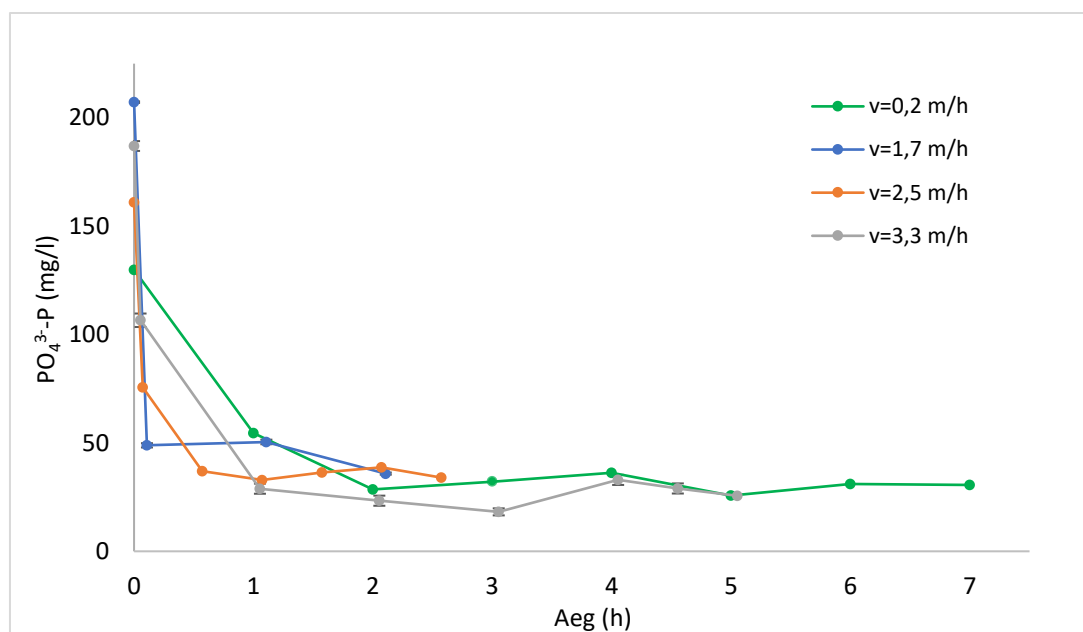
Pilootseade 2.0 oli silindrikujuline mahuti, mille läbimõõt vastas eelnevatele pilootseadmetele, kuid seadme kõrgus oli oluliselt suurem. Pilootseadmete 1.0–1.2 ja pilootseadme 2.0 mahud erinesid 10 korda (joonis 2). Settevesi ja  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  lahuse kokkupuutepunkt paiknes pilootseadme põhja lähedal. Reaktsioonisegu segati magnetsegajal, ent tehnilistel põhjustel seiskus magnetsegaja pulk korduvalt, seega ei saavutatud soovitud segunemise efekti.

### **5.2.2 Struviidi sadestamise katsete tulemused**

Pilootseadmetega läbiviidud katsetes monitooriti struviidi sadenemist fosfaatfosfori kontsentratsiooni muutuse kaudu lahuse faasis optimeeritud tingimustel. Käesolevas alapeatükis on analüüsitud saadud tulemusi.

Joonis 6 illustreerib pilootseadmega 1.0–1.2  $PO_4^{3-}$ -P kontsentratsiooni muutusi lahusefaasis proovivõtupunktis A sõltuvalt ajast ning erinevatest settevee tõusuvoolukiirustest. Katseprotseduuri alguses määrati fosfaatfosfori kontsentratsioon settevees enne selle pilootseadmesse pumpamist. Teine mõõtepunkt registreeriti hetkel, mil pilootseade täitus esmakordselt täielikult settevee ja  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  lahuse seguga. Seejärel koguti andmeid kindlate ajavahemike järel – kas iga tunni või poole tunni möödumisel.

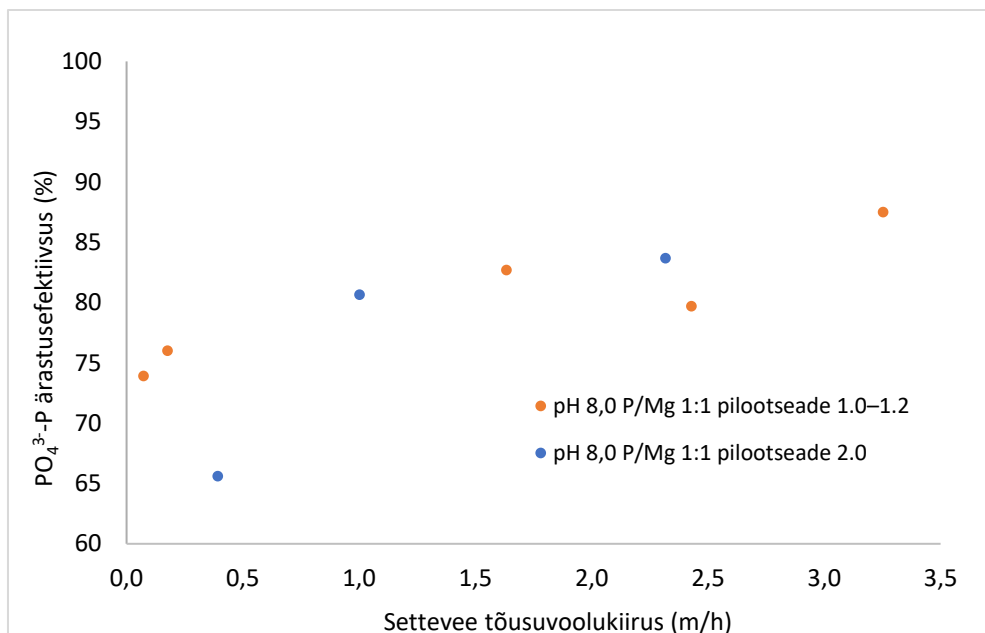
Fosfaatfosfori kontsentratsioon lahuse faasis langeb võrdlemisi järsult ning on pilootseadme täitumise hetkeks alanenud vähemalt 50% võrra sõltumata tõusuvoolukiirusest. Katsete põhjal püsib fosfaatfosfori kontsentratsioon proovivõtupunktis A vahemikus 26–36 mg/l. Katse, mille tõusuvoolukiirus oli 0,18 m/h, kestis kokku 27 tundi. Alates kuuendast tunnist jäi fosfaatfosfori sisaldus väljavoolus konstantseks, mille tõttu ei ole järgnevaid mõõtepunkte joonisel 6 esitatud.



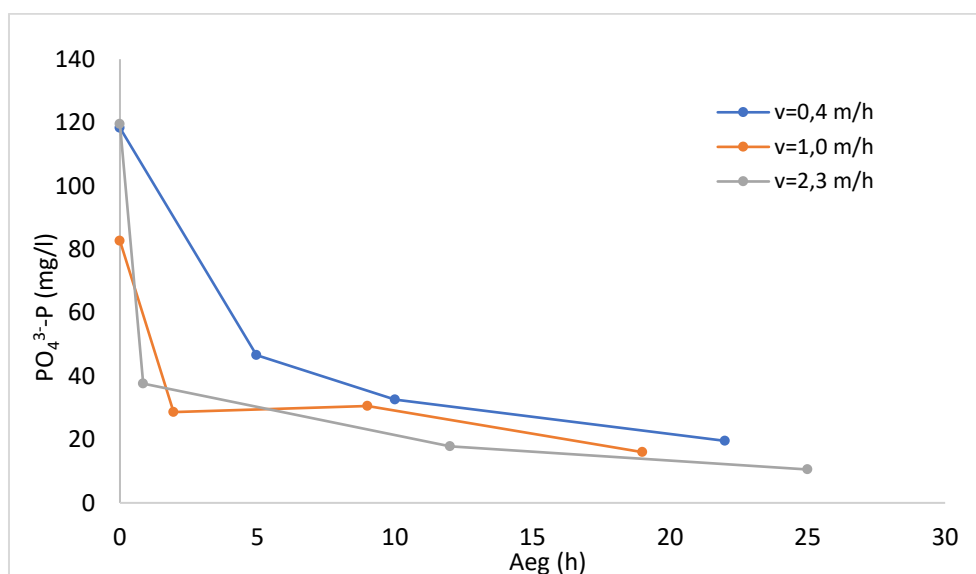
**Joonis 6. Lahuse faasis fosfaatfosfori ( $PO_4^{3-}-P$ ) kontsentratsiooni muutus ajas. Katsed viidi läbi toatemperatuuril, pH 8,0 ja P:Mg moolsuhtel 1:1 pilootseadmetega 1.0–1.2. Graafikul on toodud kõigi esinduslike katsete tulemused kindla intervalli tagant. Algpunkt määrati settevee sissevoolust ja järgnevad punktid on määratud proovivõtupunktist A.**

Joonis 7 kirjeldab  $PO_4^{3-}-P$  ärastusefektiivsuse ja settevee tõusuvoolukiiruse seost. Laboriseadmete eripära tõttu ei ole fosfaatioonide suurem ärastusefektiivsus alati otseses vastavuses moodustunud struviidi sademe massiga. Suuremate voolukiiruste korral võib osa juba moodustunud kolloidsest struviidist seadme kaudu välja kanduda enne, kui see jõuab täielikult kristalliseeruda ja sadestuda. Tulemustest järeldub, et mida kõrgem on tõusuvoolukiirus, seda efektiivsem  $PO_4^{3-}-P$  ärastus. Pilootseadmetega saavutatud maksimaalne tõusuvoolukiirus oli ligikaudu 3,3 m/h. Kiiruse edasine suurendamine ei osutunud laborikatsete tingimustes otstarbekas mitmel põhjusel. Esiteks kaasnes suuremate tõusuvoolukiirustega märkimisväärne settevee kulu - näiteks kiirusel 3,3 m/h kulus 5,5 tundi kestnud katse jooksul ligikaudu 121,4 liitrit setteveet. Eelmainituna, vähenes kõrgemate voolukiiruste korral hüdrauliline viibeaeg, mis piirab struviidi sadenemise efektiivsust.

Pilootseadmega 2.0 viidi läbi struviidi sadenemise katsed kolmel eri tõusuvoolukiirusel, mille jooksul monitooriti fosfaatfosfori kontsentratsiooni muutust ajas pilootseadme väljavoolus (proovivõtupunkt A). Seadme täitumise hetkeks oli fosfaatfosfori kontsentratsioon lahuse faasis märgatavalt alanenud. Saadud tulemused on kujutatud joonisel 8.



**Joonis 7. Fosfaatfosfori ( $PO_4^{3--}P$ ) ärastusefektiivsuse sõltuvus settevee tõusvoolukiirusest. Katsed viidi läbi toatemperatuuril, pH 8,0 ja P:Mg moolsuhtel 1:1 pilootseadmetega 1.0–1.2 ja 2.0.**



**Joonis 8. Lahuse faasis fosfaatfosfori ( $PO_4^{3--}P$ ) kontsentratsiooni muutus ajas. Katsed viidi läbi toatemperatuuril, pH 8,0 ja P:Mg moolsuhtel 1:1 pilootseadmega 2.0. Algpunkt määrati settevee sissevoolust ja järgnevad punktid on määratud proovivõtupunktist A.**

Lisaks viidi pilootseadmega 2.0 läbi järelsettimise katse, mille eesmärk oli hinnata struviidi potentsiaalset lisaärastust ja järelsettimist, kui võimaldada reaktsiooniseigule pikem setteaeg. Katsetulemused näitasid, et fosfaatfosfori kontsentratsioon langes üleöö seismisel ligikaudu 7–15 mg/l võrra. Tulemus on kooskõlas varasemate uuringutega [1].

Pilootseadmetega sooritatud esinduslike katsete läbiviimise tingimused ja saadud tulemused on toodud tabelis 3.  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  ärastus veefaasis (g) näitab, kui palju oleks pidanud kulunud settevee kohta fosforit tekkima. Suure voolukiirusega katsete tulemustest selgub, et kätte saadud sademete kaalutised on madalad, mistõttu võib järeldada, et lühikese hüdraulilise viibeaja tõttu ei jõudnud kolloidne sade settida ning kandus seadmest vooluga välja.

**Tabel 3. Pilootkatsete andmed ja tulemused.**

Piloot-seade	Tõusu- voolu- kiirus (m/h)	HRT (h)	Settevee ruumala (l)	Katse kestus (h)	$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ärastus veefaasis (g)	Sademe kuivatam- istemp. (°C)	Sademe mass (g)	Teor. struviidi mass (g)	Sademe % teoreeti- lisest
1.0	0,0075	2,4	6,0*	12	0,67	105	1,5*	5,3	28
1.0	1,7	0,11	18,9	2	3,06	105	1,5*	24,3	6
1.1	3,3	0,054	121,4	5	20,81	105	13,0	164,9	8
1.1	2,5	0,073	44,4	3	5,70	105	2,5	45,2	6
1.2	0,2	1,0	31,9	27	5,88	105	11,3	46,6	24
2.0	0,4	0,45	58,7	22	2,74	40	11,4	21,7	52
	1,0	0,18	61,3	9	4,09	40	17,7	32,4	55
	2,3	0,08	189,0	12	10,20	40	111,8	163,2	69

Pilootkatses ärastatud fosfaatfosfori massi järgi arvutati võimalik teoreetiline struviidi mass (tabel 1). Eksperimentaalselt saadi vähem sadet (tabel 3), mille üheks põhjuseks oli pilootseadmete ehitusest tingitud settevee ja magneesiumi sisestamise viis ja sette kogunemise asukoht, mis põhjustas ummistuse settevee voolikus ja raskendas ka settinud aine kättesaamist, põhjustades massikadu. Teoreetilise massi arvutamisel kasutati läbivoolutatud settevee kogust ja  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  ärastust veefaasis (g) ja eeldati, et kogu settinud aine on struviit. Teaduslikud allikad on täheldanud, et sademe kuivatamine kõrgemal temperatuuril põhjustab struviidi lagunemise erinevateks laguproduktideks, mille fosforisisaldus on varieeruv (tabel 1). Järelikult fosfaatfosfori vedelfaasist ärastamise järgi arvutatud võimalik struviidi mass võib olla kõrgem eksperimendi tulemusel saadud sademe massist.

Pilootseadmega 1.0–1.2 läbiviidud katsete tulemuste põhjal saadi kuivainet fosfaatfosfori kontsentratsiooni järgi hinnates vaid 6–28% teoreetilisest. Pilootseadmega 2.0 saadi kuivainet rohkem – kahel esimesel kiirusel 52–55% teoreetilisest, kolmandal kiirusel saadi kuivainet 69%. Kõrgemad kuivaaine massid andis üleöö settima jätmine ja madalamal temperatuuril kuivatamine. Pilootseadmest 2.0 kättesaadud tahke aine mass kokku moodustas 65% teoreetiliselt arvatud maksimaalsest võimalikust saagisest.

### 5.2.3 Saadud sademe elementkoostis ja raskmetallide sisaldus

Pärast sademe kuivatamist määrati valitud proovides spektrofotomeetriliselt üldlämmastiku ja üldfosfori sisaldused. Lisaks hinnati sademe elementkoostis (sealhulgas raskmetallide sisaldust) ICP-MS meetodil. Tulemused on toodud tabelis 4.

**Tabel 4. Pilootseadmetega 1.1, 1.2 ja 2.0 saadud sademete ICP-MS ja spektrofotomeetriliste mõõtmiste tulemused.** Tahkest faasist üldlämmastiku määramiseks spektrofotomeetrilisel meetodil on kasutatud standardit HACH 9075 ning üldfosfori määramiseks HACH 8048. Tulemused on esitatud ühikuga mg/kg kuivaine (KA) kohta

Piloot-seade	Kuivatamistemperatuur (°C)	Spektrofotomeetria			ICP-MS		
		N (g/kg KA)	P (g/kg KA)	P:N moolsuhe	P (g/kg KA)	Mg (g/kg KA)*	P:Mg moolsuhe
1.1	105	41±1	196±3	2,2	258	204	1,3
1.1	105	60±1	201±3	1,5	218	179	1,2
1.1	40	65±5	143±2	1,0	126	108	1,2
1.2	105	51±1	210±6	1,8	230	184	1,2
1.2	40	52±2	127±4	1,1	129	109	1,2
2.0	40	52±1	129±5	1,1	132	106	1,2

Spektrofotomeetriliselt määratud üldlämmastiku ja üldfosfori kontsentratsioonid näitavad, et kõigis kuivatatud sademetes on fosfori ja lämmastiku moolsuhe vähemalt 1:1. P:N suhe näitab, et lämmastik ei ole kuivatamisel ühendi koostisest ammoniaagina eemaldunud. Saadud andmetest on näha, et 40 °C juures kuivatades on sademes P:N:Mg ligilähedane moolsuhe 1:1:1. 105 °C juures kuivatatud sademes on P:N moolsuhe veidi kõrgem, mis viitab sellele, et tegemist ei ole struviidiga, vaid mõne muu struviidi vormiga. ICP-MS analüüsil saadud magneesiumi kontsentratsioonid on suurema veamääraga, sest jäävad kvantitatiivsest mõõtepiirkonnast väljapoole (>100g/kg KA). Kuna korduskatseteks ei jagunud sademe proove, jäi magneesiumi täpne sisaldus proovides määratama.

Euroopa Liidu määrus (EL) 2019/1009 sätestab turule lubatud väetisetoodetele mõningate raskmetallide sisalduse piirnormid, mille eesmärk on kaitsta keskkonda ja inimeste tervist. Käesolevas töös võrreldi laborikatsetes saadud sademete raskmetallide sisaldust nimetatud määruses sätestatud piirnormidega (tabel 5), mis kehtivad makrotoitaineid sisaldavatele mineraalväetistele (määruse lisa I). [45] Tulemused näitavad, et pilootseadme 1.0–1.2 puhul kaasneb sadestumisega märkimisväärne kogus kaadmiumi (Cd), mille sisaldus ületab lubatud piirmäära. Lisaks on märgata, et kõikides analüüsitud sademetes on kroomi (Cr) sisaldus üle lubatud piirmäära. Need asjaolud tuleb kindlasti arvesse võtta edasistes arendustes ja protsessi optimeerimisel.

**Tabel 5. Pilootseadmetega saadud sademe raskmetallide sisalduse võrdlus määruse (EL) 2019/1009 piirnormidega [45]. Tulemused on esitatud ühikuga mg/kg kuivaine (KA) kohta.**

Raskmetall	Kuivatamis-temp. (°C)	Cr <sup>6+</sup>	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
<b>Piirnorm (mg/kg KA)</b>	-	<b>2</b>	<b>100</b>	<b>600</b>	<b>1500</b>	<b>40</b>	<b>3</b>	<b>120</b>
Pilootseade 1.1	105	36,3	25,6	18,6	44,6	14,0	11,5	10,8
Pilootseade 1.1	105	44,6	26,7	14,8	18,4	6,9	6,4	11,7
Pilootseade 1.2	40	20,6	8,1	6,1	0,3	10,6	3,6	8,0
Pilootseade 2.0	40	14,6	4,3	1,8	<0.1	2,1	1,2	1,6
Pilootseade 2.0 väljavool	40	12,3	3,7	3,5	<0.1	1,8	0,6	1,9

Arvestada tuleb ka sellega, et kõrgemal temperatuuril (105 °C) kuivatatud sademe kuivaine mass võib ca 40% madalam olla ja seega tulevad raskmetallide sisaldused kõrgemad. Erinevate pilootseadmetega saadud tulemuste erinevused tulenevad ka katseks kasutatud settevee varieeruvast koostisest. Väetisetooteid kasutatakse põllumajanduses väga erinevates kulunormides [52], milles sisalduvad raskmetallid on oma olemuselt püsivad saasteained, ega lagune keskkonnas kergesti. Nende akumulatsioon mullas ja võimalik leostumine põhjaveekihtidesse võib põhjustada põhjavee reostumist ning seeläbi ohustada nii ökosüsteeme

kui ka inimeste tervist. Seetõttu on oluline, et raskmetallide sisaldust väetisetoodes minimeeritakse nii palju kui võimalik või välditakse nende kasutamist täielikult. Käesoleva töö käigus saadud kuivainet ei tohi ICP-MSi analüüsi tulemustest lähtuvalt väetisena kasutada. Lisaks tabelis 5 esitatud raskmetallidele määrati sademetes ka järgmiste elementide sisaldused: naatrium (Na), vanaadium (V), mangaan (Mn), raud (Fe), koobalt (Co), strontsium (Sr), tina (Sn), baarium (Ba), toorium (Th) ja uraan (U). Nende tulemused on esitatud lisa 2.

### **5.3 Edasised väljundid**

Käesoleva töö tulemused loovad aluse edasistele katsetele, mille eesmärgiks on tõhustada struviidi sadestamisprotsessi, parandada sademe kvaliteeti lõppeesmärgina töötada välja reoveepuhastites rakendatav fosfori taaskasutamise tehnoloogia.

Oluline on leida viise, kuidas suurendada moodustuvate struviidiosakeste mõõtmeid. Suuremad kirstallid võimaldavad setet lihtsamini eraldada ja efektiivsemalt töödelda. Selleks tuleb rakendada kristallide suurendamist soodustavaid meetodeid – segamist ja eelnevalt sadestatud struviidimassi kasutamist kristalliseerumise algmaterjalina, mis soodustavad kristallide kasvu olemasolevate osakeste pinnale [1,10,53].

Pilootseadmes moodustunud sadet tuleks süstemaatiliselt uurida: enne kuivatamist mikroskoobiga ning kuivatamise järgselt elementkoostise ja kristallstruktuuri tuvastamiseks, kasutades ICP-MS ja röntgendifraktsioonanalüüsi (XRD) meetodeid. Uurida, kas võimalikud magneesiumammooniumfosfaadi heksahüdraadi laguproduktid on väetisena kasutamiseks sobivad, et hinnata protsessi praktilist rakendatavust. Lahendamist vajab ka pilootseadmest vooluga väljuva kolloidse struviidi kogumine. Üheks võimalikuks lahenduseks on järel settimismahuti lisamine pilootseadmele. Labori pilootseadme abil välja töötatud lahendus on võimalik rakendada ja katsetada juba reoveepuhastis.

## 6. KOKKUVÕTE

Bakalaureusetöö eesmärgiks oli uurida fosforiärastust reoveepuhasti setteveest struviidi ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) sadestamise teel. Töö keskendus optimaalse pH ning fosfori ja magneesiumi moolsuhte leidmisele, et saavutada võimalikult kõrge fosfaatfosfori ärastusefektiivsus arvestades selle juures, et tingimused oleks sobilikud rakendamiseks tulevikus reoveepuhastis. Uurimuse eksperimentaalne osa viidi läbi ühest Eesti reoveepuhastist pärit setteveega.

Teoreetilises osas anti ülevaade fosfori ja fosforiühendite olulisusest ning nende esinemisvormidest keskkonnas. Käsitleti reovee puhastamise vajalikkust, reoveele kehtestatud nõudeid, selles esinevaid fosforivorme ja nende eemaldamise võimalusi reoveest. Tutvustati põhjalikult fosforiärastust struviidi sadestamise teel. Kirjeldati struviidi omadusi ja tekketingimusi.

Eksperimentaalses osas leiti esmalt struviidi sadestamise optimaalsed tingimused. Tulemused näitasid, et aluselises keskkonnas ning fosfori ja magneesiumi kõrgema moolsuhte juures on fosforiärastus tõhusam. Pilootkatseteks valiti pH 8,0 ning P:Mg 1:1-le, sest need tingimused andsid optimeerimiskatsetes häid tulemusi ning on samas otstarbekad ohutust, kulutõhusust ja tulevikus reoveepuhastis rakendatavust silmas pidades. Pilootseadmetega läbi viidud katsetes erinevate settevee tõusuvoolukiirustel selgus, et kuigi fosfaatfosfori ärastusefektiivsus oli lahusefaasis kõrge, kuni 87% jäi struviidimassi kätte saamise protsent madalaks – 65% teoreetilisest. Saadud tulemused on aluseks pilootseadme edasiseks optimeerimiseks, et suurendada sademe kättesaamise kogust ja parandada protsessi rakendatavust.

## 7. SUMMARY

The aim of this bachelor's thesis was to investigate phosphorus removal from wastewater treatment plant sludge water through the precipitation of struvite ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). The focus was on determining the optimal pH and phosphorus and magnesium molar ratio to achieve the highest possible phosphate phosphorus removal efficiency, while ensuring that the selected conditions would be suitable for potential implementation in full-scale wastewater treatment plants. The experimental part of the study was carried out using sludge water obtained from a wastewater treatment plant in Estonia.

In the theoretical part of this work provides an overview of the importance of phosphorus and its compounds, including their forms and occurrence in the environment. It discusses the necessity of wastewater treatment, the regulatory requirements for effluent quality, the forms of phosphorus in wastewater, and available phosphorus removal methods. Special attention is given to phosphorus recovery via struvite precipitation, including a detailed description of struvite properties and formation conditions.

In the experimental part, the optimal conditions for struvite precipitation were determined. The results showed that phosphorus removal is more effective in alkaline conditions and at phosphorus-to-magnesium molar ratios higher than 1:1. For pilot-scale experiments, conditions of pH 8.0 and a P:Mg molar ratio of 1:1 were selected, as they had yielded favorable results during optimization trials and were also considered safe, cost-effective, and applicable in practice. Pilot-scale tests using different upflow velocities of sludge water revealed that although phosphate phosphorus removal efficiency in the liquid phase was high (up to 87%), the actual recovery of struvite mass remained low only – 65% of the theoretical yield. These findings provide a foundation for further optimization of the pilot unit to improve struvite recovery and enhance the practical applicability of the process.

## 8. KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] S. Daneshgar, A. Callegari, A. Capodaglio, D. Vaccari, The Potential Phosphorus Crisis: Resource Conservation and Possible Escape Technologies: A Review, *Resources* 7 (2018) 37. <https://doi.org/10.3390/resources7020037>.
- [2] X. Niu, L. Shen, Release and transformation of phosphorus in chemical looping combustion of sewage sludge, *Chemical Engineering Journal* 335 (2018) 621–630. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.015>.
- [3] U. Kask, J.D. Rawn, *General Chemistry*, William C. Brown Publishers, United States of America, 1993.
- [4] S.S. Zumdahl, *Chemical Principles*, Second Edition, D. C. Health and Company, United States of America, 1995.
- [5] O.I. Kolodiaznyi, Phosphorus Compounds of Natural Origin: Prebiotic, Stereochemistry, Application, *Symmetry* 13 (2021) 889. <https://doi.org/10.3390/sym13050889>.
- [6] E. Valsami-Jones, *Phosphorus in Environmental Technology: Principles and Applications*, IWA Publishing, 2004. <https://doi.org/10.2166/9781780402758>.
- [7] Settekivimid, *Eesti Entsüklopeedia*. <http://entsyklopeedia.ee/artikkel/settekivimid1> (viimati vaadatud 13.05.2025).
- [8] Fosfor, *Eesti Entsüklopeedia*. <http://entsyklopeedia.ee/artikkel/fosfor1> (viimati vaadatud 13.05.2025).
- [9] D.W.A. Sharp, *Dictionary of Chemistry*, Second edition, Penguin Books, England, 1990.
- [10] H. Sun, A.N. Mohammed, Y. Liu, Phosphorus recovery from source-diverted blackwater through struvite precipitation, *Science of The Total Environment* 743 (2020) 140747. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140747>.
- [11] M. von Sperling, *Wastewater Characteristics, Treatment And Disposal*, IWA Publishing, United Kingdom, 2007.
- [12] M. Oliveira, A.V. Machado, The role of phosphorus on eutrophication: a historical review and future perspectives, *Environmental Technology Reviews* 2 (2013) 117–127. <https://doi.org/10.1080/21622515.2013.861877>.
- [13] Water Science School, *Phosphorus and Water*, The U.S. Geological Survey (2018). <https://www.usgs.gov/special-topics/water-science-school/science/phosphorus-and-water> (viimati vaadatud 23.05.2025).
- [14] E. Nyysönen, R. Stempel, Annual Report 2024. An overview of HELCOM’s activities in 2024, (2025).
- [15] L. Bergström, J. Haldin, State of the Baltic Sea 2023. Third HELCOM holistic assessment 2016-2021, (2023).
- [16] V. Masing, H. Rauk, *Ökoloogialeksikon: loodusteaduslik oskussõnastik*, Tallinn: Eesti Entsüklopeediakirjastus, 1992. <https://dspace.ut.ee/server/api/core/bitstreams/4749746b-7c4c-49d7-802c-a58e1a80341f/content>.
- [17] A. Kuusik, A. Kivirüüt, A. Noorvee, A. Maastik, *Reoveepuhastuse käsiraamat*, Tallinn, 2023. <https://dspace.emu.ee/items/c2bd8524-784e-4280-a445-2f8d74eac8bc>.
- [18] J. Werther, T. Ogada, Sewage sludge combustion, *Progress in Energy and Combustion Science* 25 (1999) 55–116. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(98\)00020-3](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(98)00020-3).
- [19] K. Santhosh, K. Kamala, P. Ramasamy, M.S. Musthafa, S.S. Almuji, S.M.B. Asdaq, P. Sivaperumal, Unveiling the silent threat: Heavy metal toxicity devastating impact on aquatic organisms and DNA damage, *Marine Pollution Bulletin* 200 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2024.116139>.
- [20] Basic Information on Nutrient Pollution, United States Environmental Protection Agency (2025). <https://www.epa.gov/nutrientpollution/basic-information-nutrient-pollution#:~:text=Too%20much%20nitrogen%20and%20phosphorus%20in%20the%20>

- water%20causes%20algae,aquatic%20life%20need%20to%20survive (viimati vaadatud 11.05.2025).
- [21] G. W. vanLoon, S. J. Duffy, Environmental Chemistry: A Global Perspective, Third Edition, Oxford University Press, United States, 2011.
- [22] Nõuded reovee puhastamise ning heit-, sademe-, kaevandus-, karjääri- ja jahutusvee suublasse juhtimise kohta, nõuetele vastavuse hindamise meetmed ning saasteainesisalduse piirväärtused, Riigiteataja. <https://www.riigiteataja.ee/akt/112112019006?leiaKehtiv> (viimati vaadatud 04.05.2025).
- [23] S.E. Manahan, Environmental Chemistry, CRC Press, Inc, United States of America, 1994.
- [24] R. Li, B. Li, X. Li, An integrated membrane bioreactor system with iron-dosing and side-stream co-fermentation for enhanced nutrient removal and recovery: System performance and microbial community analysis, *Bioresource Technology* 260 (2018) 248–255. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.100>.
- [25] EurEau, Fosfor reoveesettes. Kokkuvõtte, (2014).
- [26] D. Cordell, J.-O. Drangert, S. White, The story of phosphorus: Global food security and food for thought, *Global Environmental Change* 19 (2009) 292–305. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2008.10.009>.
- [27] Z. Yuan, S. Pratt, D.J. Batstone, Phosphorus recovery from wastewater through microbial processes, *Current Opinion in Biotechnology* 23 (2012) 878–883. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2012.08.001>.
- [28] M.C. Wentzel, Y. Comeau, G.A. Ekama, M.C.M. van Loosdrecht, D. Brdjanovic, *Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design*, IWA Publishing, United Kingdom, 2008.
- [29] Explaining the Activate Sludge Process, 2 14 (2003).
- [30] D.E. Carey, Y. Yang, P.J. McNamara, B.K. Mayer, Recovery of agricultural nutrients from biorefineries, *Bioresource Technology* 215 (2016) 186–198. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.02.093>.
- [31] B. Saerens, Thermal Decomposition of Struvite, (2020). [https://www.researchgate.net/publication/339401303\\_Thermal\\_Decomposition\\_of\\_Struvite](https://www.researchgate.net/publication/339401303_Thermal_Decomposition_of_Struvite).
- [32] K.S. Le Corre, E. Valsami-Jones, P. Hobbs, S.A. and Parsons, Phosphorus Recovery from Wastewater by Struvite Crystallization: A Review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 39 (2009) 433–477. <https://doi.org/10.1080/10643380701640573>.
- [33] CHEBI:149427 - ammonium magnesium phosphate hexahydrate, Chemical Entities of Biological Interest (ChEBI). [https://www.ebi.ac.uk/chebi/searchId.do?chebiId=CHEBI:149427#:~:text=Struvite%20\(magnesium%20ammonium%20phosphate\)%20is,in%20platy%20mica%2Dlike%20forms](https://www.ebi.ac.uk/chebi/searchId.do?chebiId=CHEBI:149427#:~:text=Struvite%20(magnesium%20ammonium%20phosphate)%20is,in%20platy%20mica%2Dlike%20forms) (viimati vaadatud 16.05.2025).
- [34] V. Babic-Ivancic, J. Kontrec, D. Kralj, L. Brecevic, Precipitation Diagrams of Struvite and Dissolution Kinetics of Different Struvite Morphologies, *Croatica Chemica Acta* 75 (2002).
- [35] X. Liu, G. Wen, Z. Hu, J. Wang, Coupling effects of pH and Mg/P ratio on P recovery from anaerobic digester supernatant by struvite formation, *Journal of Cleaner Production* 198 (2018). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652618320468> (viimati vaadatud 06.05.2025).
- [36] D. Stumpf, S. Gros, B. Heinzmann, M. Kraume, Phosphorus recovery by induced map-precipitation, (2008).

- [37] K.S. Le Corre, E. Valsami-Jones, P. Hobbs, S.A. Parsons, Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity, *Journal of Crystal Growth* 283 (2005) 514–522. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.06.012>.
- [38] P. Wongphudphad, P. Kemacheevakul, Development of phosphorus recovery reactor for enlargement of struvite crystals using seawater as the magnesium source, *Water Science and Technology* 79 (2019) 1376–1386. <https://doi.org/10.2166/wst.2019.133>.
- [39] Y. Chen, J. Tang, W. Li, Z. Zhong, J. Yin, Thermal decomposition of magnesium ammonium phosphate and adsorption properties of its pyrolysis products toward ammonia nitrogen, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 25. 497–503.
- [40] A. Atalay, B. Whitehead, Thermodynamic Principles of Dittmarite Precipitation, *Journal of Environmental Science and Engineering* (2018) 331–336. <https://doi.org/10.17265/2162-5263/2018.09.002>.
- [41] S.J. Kiehl, H.B. Hardt, The Dissociation Pressures of Magnesium Ammonium Phosphate Hexahydrate and Some Related Substances. VII, *J. Am. Chem. Soc.* 55 (1933) 605–618. <https://doi.org/10.1021/ja01329a022>.
- [42] F. Corona, H. Dolores, J. Martín-Marroquín-Marroquin, J. Castro, S. Sanz-Bedate, G. Antolín, Study of the Crystallisation Reaction Behaviour to Obtain Struvite, *Waste and Biomass Valorization* 13 (2022) 3767–3786. <https://doi.org/10.1007/s12649-022-01797-8>.
- [43] M. Muys, R. Phukan, G. Brader, A. Samad, M. Moretti, B. Haiden, S. Pluchon, K. Roest, S.E. Vlaeminck, M. Spiller, A systematic comparison of commercially produced struvite: Quantities, qualities and soil-maize phosphorus availability, *Science of The Total Environment* 756 (2021) 143726. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143726>.
- [44] M.I.H. Bhuiyan, D.S. Mavnic, F.A. Koch, Thermal decomposition of struvite and its phase transition, *Chemosphere* 70 (2008) 1347–1356. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.09.056>.
- [45] Euroopa parlamendi ja nõukogu määrus (EL) 2019/1009, Euroopa Liidu Teataja (2019). [https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ET/TXT/HTML/?uri=CELEX:32019R1009#anx\\_II](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ET/TXT/HTML/?uri=CELEX:32019R1009#anx_II) (viimati vaadatud 16.05.2025).
- [46] A. Greenberg, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 16th ed., 1985.
- [47] G. Nageswaran, Y.S. Choudhary, S. Jagannathan, Chapter 8 - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, in: S. Thomas, R. Thomas, A.K. Zachariah, R.K. Mishra (Eds.), *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, Elsevier, 2017: pp. 163–194. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46140-5.00008-X>.
- [48] S. Manahan, *Environmental Chemistry*, 10th Edition, CRC Press. Taylor & Francis Group, 2017.
- [49] Lerochem. Sodium Hydroxide (caustic soda) 99%, kg, Lerochem. [https://lerochem.eu/en/pagrindinis/47-165-sodium-hydroxide-caustic-soda-99-kg.html#/37-product\\_size\\_kg-1000\\_kg](https://lerochem.eu/en/pagrindinis/47-165-sodium-hydroxide-caustic-soda-99-kg.html#/37-product_size_kg-1000_kg) (viimati vaadatud 21.05.2025).
- [50] masterchem.ee, MasterChem. <https://masterchem.ee/toode/naatriumhüdrosiid-graanulid/> (viimati vaadatud 21.05.2025).
- [51] Alibaba, (2025). <https://www.alibaba.com/> (viimati vaadatud 27.05.2025).
- [52] J. Kanger, T. Kevvai, L. Kevvai, H. Kärblane, A. Astover, E. Ilumäe, E. Lauringson, V. Loide, P. Penu, L. Rooma, K. Sepp, T. Talgre, U. Tamm, *Väetamise ABC*, (2014).
- [53] Y.-J. Shih, R.R.M. Abarca, M.D.G. De Luna, Y.-H. Huang, M.-C. Lu, Recovery of phosphorus from synthetic wastewaters by struvite crystallization in a fluidized-bed reactor: Effects of pH, phosphate concentration and coexisting ions, *Chemosphere* 173 (2017) 466–473. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.088>.

## 9. Tänuavaldused

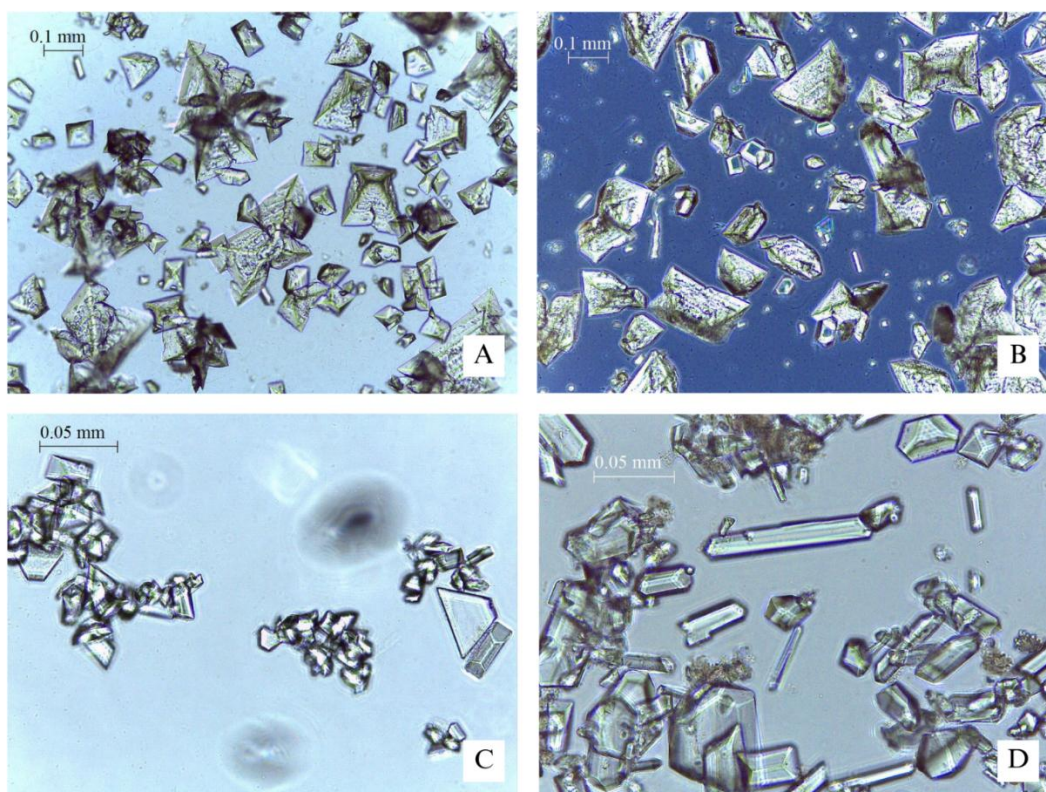
Täna oma juhendajaid Taavo Tennot, Edith Viirlaidi ja Siiri Vellingut kasulike nõuannete, toetuse ja väärtusliku aja eest kogu töö jooksul. Suur aitäh, Edith Viirlaid ja Anne Paaver, kes õpetasid mulle selgeks hulgaliselt keskkonnakeemias kasutatavaid analüüsimeetodikke. Aitäh, Siiri Vellingule, kes vedas eest fosforiärastuse pilootseadmetega tehtud katseid ning juhendas kriitilistel hetkedel proovide võtmist. Täna, Taavo Tennot, usalduse ning projekti ellukutsumise ja juhtimise eest.

Lisaks täna kogu ülejäänud fosforiärastuse projekti meeskonda: Christina Mürki, kes aitas pingelistel hetkedel analüüsi teostada, Risto Riidet ja Furkan Karadenizi, kes varustasid laborit sadade liitrite setteveega, ning Tartu Ülikooli geoloog Kalle Kirsimäed, Peeter Paaverit, Marian Külaviiri, kes teostasid ICP-MS analüüsid.

Käesolev töö valmis projekti “Reoveepuhastite bioloogilise fosforiärastuse tõhustamine ja selle rakendamine toiteainete taaskasutamise võimaluste arendamiseks” RE.4.10.22-0071, kestus 01.07.2022 - 17.06.2025 raames. Projekti rahastas Keskkonnainvesteeringute Keskus (KIK).

## 10. LISAD

**Lisa 1. Pilootseadmete katsete sademete mikroskoobipildid.** A – pilootseade 1.1 (2,4 m/h); B – pilootseade 1.1 (3,3 m/h); C – pilootseade 1.2 (0,2 m/h); D – pilootseade 2.0 (2,3 m/h). Pildid on tehtud mikroskoobiga Leica ICC50 HD ja analüüsitud arvutiprogrammiga LAS EZ. Pildid A ja B on tehtud 10x objektiiviga, C ja D 40x objektiiviga.



**Lisa 2. Labori pilootseadmetega saadud sademe metallide sisaldused.** Väärtused on esitatud ühikuga mg/kg kuivaine (KA) kohta.

Metall (mg/kg KA)	Na	V	Mn	Fe	Co	Sr	Sn	Ba	Th	U	P
Pilootseade 1.1	2130	22,3	118,8	3495	10,0	30,4	<5	53,8	3,0	14,5	258464
Pilootseade 1.1	1848	12,3	103,2	3535	11,5	31,9	<5	59,3	3,6	15,7	218359
Pilootseade 1.2	743	7,6	39,7	1350	2,0	12,2	<5	35,1	0,9	4,2	229928
Pilootseade 2.0	604	2,2	38,8	1699	0,9	10,4	<5	23,0	0,3	1,4	135179
Pilootseade 2.0 väljavool	977	1,8	34,9	1903	1,2	9,1	<5	25,4	0,3	1,1	132791

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

Mina, Kaarina Seidelberg,

annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose “Struviidi sadestamise tehnoloogia fosforiärastuseks reoveepuhastis”, mille juhendajad on Taavo Tenno, Edith Viirlaid ja Siiri Velling, reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni;

1. annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi 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, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni;
2. olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile;
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

*Kaarina Seidelberg*

**27.05.2025**