

Tartu Ülikool
Loodus- ja täppisteaduste valdkond
Keemia instituut

Bakalaureusetöö keskkonnatehnoloogias (12 EAP)
Struviidi sadestamine olmereoveepuhasti setteveest
Anett Lee Melts

Juhendaja: PhD Siiri Velling

Tartu 2024

Infoleht

Struviidi sadestamine olmereoveepuhasti setteveest

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärk oli uurida struviidi sadenemist ja struviidikristallide suuruse muutust ajas erinevates katseseadme proovivõtupunktides. Töö praktiline osa sisaldas erinevaid analüüse, katseid ja meetodikaid struviidi kristalliseerumise uurimiseks. Uuringu tulemused näitasid, et magneesiumsulfaati setteveele lisades sadestus struviit läbivoolse katseseadmes peale 2,5 tundi proovivõtupunktis D keskmise suurusega 138 µm. Katse käigus sadestus kuupmeetri settevee kohta ligikaudu 185 g struviiti. Struviidi sadestamine võimaldab reovees oleva fosfori ringlusse võtmist ja mineraalväetise asemel põllumajanduses kasutamist. Struviidi uurimine ja selle potentsiaalne kasutamine väetisena on oluline samm linnakeskkonna ja põllumajanduse integreerimisel jätkusuutlikuma tuleviku suunas.

Märksõnad: olmereovesi, struviidi kristalliseerumine, struviidi sadestamine

CERCS: T270 Keskkonnatehnoloogia, reostuskontroll; P305 Keskkonnakeemia

Abstract

Precipitation of struvite from the sludge water of a municipal wastewater treatment plant

This bachelor's thesis aimed to study the precipitation of struvite and the variation in struvite crystals's size at different sampling points over time. The experiment included different analyses and methods to study struvite crystallization. The results demonstrated that by adding magnesium sulphate to the sludge water, struvite precipitated in the flow-through test device after 2,5 hours at sampling point D with an average size of 138 µm. During the experiment, approximately 185 g of struvite per cubic metre of sludge water was formed. The precipitation of struvite allows phosphorus to be recycled from wastewater and use struvite in agriculture instead of mineral fertilisers. Exploring struvite and its potential use as a fertiliser is an important step towards integrating urban environment and agriculture towards a more sustainable future.

Keywords: municipal wastewater, struvite crystallisation, struvite precipitation

CERCS: T270 Environmental technology, pollution control; P305 Environmental chemistry

Sisukord

Sissejuhatus.....	4
1. Kirjanduse ülevaade.....	5
1.1 Struviidi koostis ja allikad	5
1.1.1 Struviidi kristalliseerumine ja moodustumise mehhanismid	6
1.1.2 Struviidi teke reoveepuhastusprotsessis.....	7
1.2 Struviidi potentsiaal	8
1.2.1 Struviidi kasutamine põllumajanduses	8
2. Materjalid ja meetodika	10
2.1 Struviidi moodustumise eksperiment läbivoolse katseseadmega	10
2.1.1 Eeltööd	10
2.1.2 Läbivoolne katseseade	11
2.1.3 Struviidikristallide mikroskoopiline uurimine.....	12
3. Tulemused ja arutelu.....	14
Kokkuvõte.....	18
Summary	19
Tänuavaldused	20
Kasutatud allikad	21
Lisad.....	24

Sissejuhatus

Käesolev bakalaureusetöö keskendub magneesiumammooniumfosfaadile ehk struviidile – kristallilisele mineraalile. Struviidi uurimine on aktuaalne tänapäeva maailmas, kus väetiste puudus tõstab toiduainete hindu ning vähendab põllukultuuride hulka ja saagikust (Le Corre *et al.*, 2009). Fosfor on oluline väetis taimedele, aga olles taastumatu loodusvara, võivad selle varud pikas perspektiivis ammenduda (de Soto *et al.*, 2023). Lisaks on fosfori eemaldamine reoveest olulise tähtsusega, et vältida liigsete toitainete jõudmist veekogudesse läbi reoveepuhasti väljavoolu (Liu *et al.*, 2011).

Töö teoreetilises osas antakse ülevaade struviidist üldiselt, selle kristalliseerumise protsessist ja tekkest reoveepuhastussüsteemis. Lisaks kirjeldatakse struviidi potentsiaali ja kasutusvõimalusi põllumajanduses. Teoreetiline osa annab laiema arusaama struviidi uurimiseks, tuues välja selle olulisuse. Antud töö kirjutamiseks kasutatakse peamiselt eelretsenseeritud teadusartikleid. Töö praktilise osa käigus uuritakse struviidi moodustumist ja kasvu, et paremini mõista kogu protsessi detaile. Katsete käigus uuritakse läbivoolse katseseadmega fosforiärastust ning struviidi teket ja sadestamist setteveest.

Töö eesmärk on olmereoveepuhasti setteveest sadenenud struviidikristallide suuruse uurimine. Antud bakalaureusetöö hüpotees on, et struviit sadeneb sobival tingimustel ja struviidikristallid suurenevad ajas. Selle hüpoteesi kontrollimiseks viiakse läbi katse läbivoolse katseseadmega ja analüüsid nii mikroskoopiliselt kui ka spektrofotomeetriliselt. Töö tulemused võivad aidata kaasa struviidi efektiivsemale kasutamisele väetisena, mis omakorda aitab kaasa linnakeskkonna ja põllumajanduse integreerimisele jätkusuutlikuma tuleviku suunas.

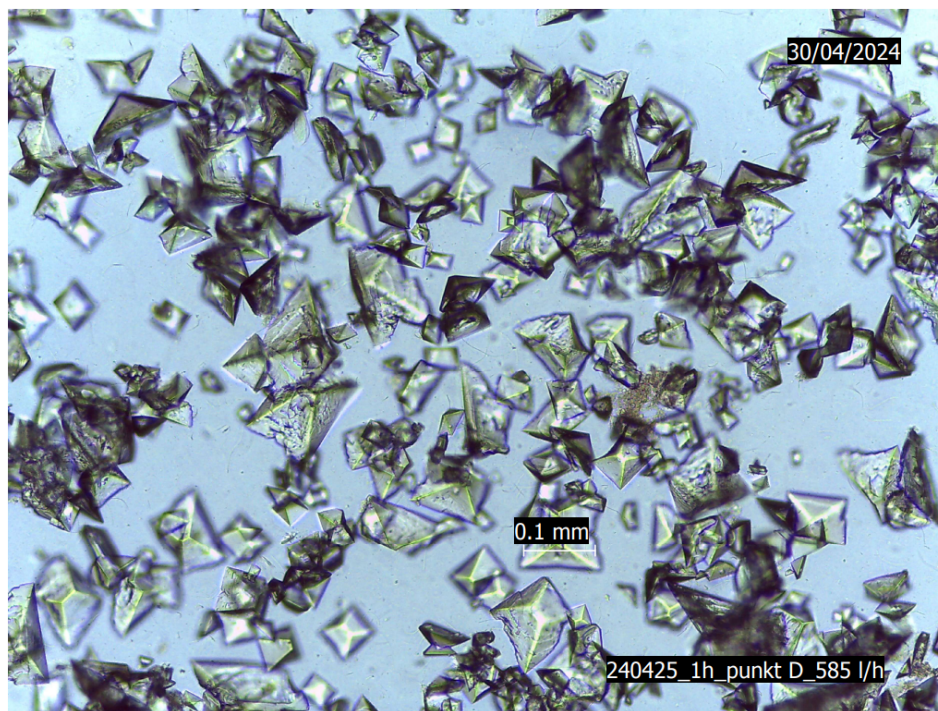
1. Kirjanduse ülevaade

1.1 Struviidi koostis ja allikad

Struviit ehk magneesiumammooniumfosfaat (MAP) on ortofosfaatmineraal, mille keemiline valem on $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, mis on oluline nii geoloogias kui ka keemias. Sellel on kristalliline struktuur ning teaduslikult ja praktiliselt huvipakkuvad moodustumisprotsessid (Zamparas, 2021). Sealhulgas on struviidi eelis selle vähene lahustuvus ja kõrge toitainete kontsentratsioon, mistõttu saab seda kasutada väetisena (Wang *et al.*, 2023).

Struviiti kirjeldas esimest korda üksikasjalikult 1845. aastal saksa keemik Georg Ludwig Ulex. Ta avastas struviidikristallid Saksamaal Hamburgis asuva keskaegse kalmistu kanalisatsioonisüsteemist. Geograafi ja geoloogi Heinrich Christian Gottfried von Struve auks nimetas Ulex uue mineraali "struviidiks". (Muryanto, 2017)

Struviit kristalliseerub ortorombilises süsteemis, moodustades peeneid püramiidikristalle (vt. Joonis 1). Need kristallid võivad olla värvitustest kuni kollaka või pruunikasvalge värvuseni. Struviit on pehme mineraal madala erikaaluga (1,7) ja selle Mohsi kõvadus on 1,5 – 2. Struviit on neutraalsetes ja leeliselistes tingimustes vähelahustuv, kuid happelises keskkonnas lahustub kergesti. (Tansel *et al.*, 2018)



Joonis 1. Läbivoolses katseseadmes moodustunud struviidikristallid ühe tunni möödudes.

Üldiselt on struviit valge kristalliline mineraalühend, mis moodustub elementide üleküllastumise korral vedelikus (Münch & Barr, 2001). Seda võib leida näiteks reoveepuhastussüsteemides, kui Mg^{2+} , NH_4^+ ja PO_4^{3-} kontsentratsioonid ületavad lahustuvusastme, tekib üleküllastumine ning mineraalid ühinevad ja sadestuvad tahkel kujul (Achilleos *et al.*, 2022). Struviit tekib looduslikult mitmesugustes keskkondades, sealhulgas inimeste neerudes, ning seda on veel leitud basaltkoobastest ja soodest. Lisaks on looduslikus keskkonnas selle esinemist seostatud njuberiidi, hannaiidi, brushiidi ja sterkoriidi mineraalidega (Tansel *et al.*, 2018).

1.1.1 Struviidi kristalliseerumine ja moodustumise mehhanismid

Keerulised vastastikmõjude jadad ja ebakorrapärasused kristalliseerumise käigus põhjustavad erineva kuju ja koostisega struviidikristallide moodustumist (Tansel *et al.*, 2018). Üldiselt võib kristallisatsioonil eristada nelja erinevat etappi: üleküllastunud lahuse tekkimine, nukleatsioon, kristallide kasv ja rekristallisatsioon (Guan *et al.*, 2023). Nukleatsiooni võib kirjeldada kui lahusest kristallvõrelise struktuuri moodustumist.

Kristalliseerumisprotsess ja moodustuvate kristallide koostis sõltub fosfaat-, ammoonium- ja magneesiumioonide kontsentratsioonist, pH-st ja lahuste ioonitugevusest (Tansel *et al.*, 2018). Struviidikristallide suurust mõjutavad veel temperatuur ning struviidi viibeaeg seadmetes (Achilleos *et al.*, 2022). Lisaks võib kristallide kasvukiirust mõjutada teiste lisandite olemasolu lahuses, mis võivad moodustada sadet ja blokeerida aktiivseid struviidikristallide kasvukohti (Le Corre *et al.*, 2009).

Kristallid on korrapärased struktuurikomponendid, mis moodustavad teineteise vahel suurel hulgal sidemeid, sealhulgas vesiniksidemeid. Struviidikristallide moodustumine ja kasv võib olla tingitud soolasildade tekkimisest, mille põhjustavad vees leiduvad ioonid, nagu NH_4^+ ja PO_4^{3-} , mis suurendavad vesiniksidemete tugevust (Tansel *et al.*, 2018). Sellisel viisil paigutudes on keskkonna vabaenergia minimaalne, kristallvõresse organiseeritud molekulid kõrge stabiilsusega ning molekulide vabaenergia ja entroopia on vähenenud. Seetõttu on moodustuvad kristallid pigem madalatel kontsentratsioonidel (Guan *et al.*, 2023).

Struviidikristallide moodustumiseks on vaja, et tekiks sadenemistsentrid. Kristallide moodustumise esmase nukleatsiooniprotsessi kutsuvad esile kas võõrkehad või suur üleküllastus lahuses (Chen *et al.*, 2010). Tõhus sadenemine toimub kui struviiti moodustavaid ioone on piisavalt ja õiges proportsioonis ning lahustuvuskorrutis on madala väärtuse juures,

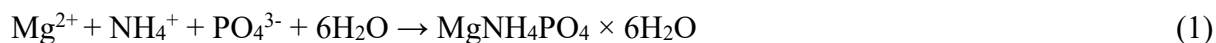
vahemikus $7,59 \cdot 10^{-14}$ kuni $3,89 \cdot 10^{-10}$ (Hanhoun *et al.*, 2011). Kristallide kasv jätkub kuni keskkonnas on kristalle moodustavate komponentide liig. Struviidi efektiivseks eraldamiseks reoveest on eriti oluline sekundaarne nukleatsiooniprotsess, mis käivitub lahuses moodustunud kristallidel kui magneesium-, ammoonium- ja fosfaatioonid sadenevad nende pinnale ja põhjustavad kristallide kasvu (Tansel *et al.*, 2018).

Struviidi kristalliseerumine toimub tavaliselt pH vahemikus 7 – 11, eriti aga vahemikus 8 – 9. Samuti on toodud välja, et kõrge fosfaadi- ja ammooniumisisalduse ning madala magneesiumisisalduse korral võib struviit moodustuda juba pH 5,3 juures. Selline lai pH-vahemik näitab, et võib olla palju erinevaid tingimusi ja mehhanisme, mis võivad põhjustada struviidi teket sõltuvalt ioonsetest vastastikmõjudest. (Tansel *et al.*, 2018)

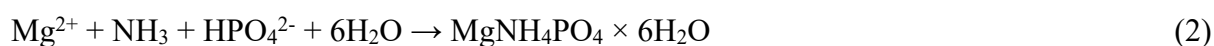
1.1.2 Struviidi teke reoveepuhastusprotsessis

Struviit moodustub kõrge ammoniaagi- ja fosfaatkonsentratsiooniga veesüsteemides. Struviidi moodustumist põhjustavad tingimused sõltuvad suuresti ioonkoostisest, temperatuurist, pH-st ja ionide omadustest. Samuti on struviidi teke väga tundlik ammoniaagi kontsentratsiooni suhtes ning reovees moodustuvad kristallid võivad sisaldada lisandeid (Tansel *et al.*, 2018).

Struviidi tekkimist kirjeldab võrrand (1):



Struviit võib moodustuda ka järgmise reaktsiooni teel (2) (Tansel *et al.*, 2018):



Üldiselt sadeneb struviit siis, kui Mg^{2+} , NH_4^+ ja PO_4^{3-} kontsentratsioonid ületavad selle lahustuvuskorrutise ja sadestuvad 1:1:1 molaarses suhtes, samal ajal kui temperatuur langeb (Kataki *et al.*, 2016). Struviit tekib siis, kui kääriti turbulentses tsoonis või väljundtorustike ja -seadmete sisepindadel tõuseb kergesti lenduva CO_2 tõttu pH. Lisaks võivad sellised ioonid, nagu Ca^{2+} , K^+ , CO_3^{2-} , mõjutada struviidi teket, reageerides magneesiumi, ammooniumi või fosfaadiga (Achilleos *et al.*, 2022).

Struviidi moodustumine on probleem, millega paljud reoveepuhastid, eriti need, mis sisaldavad sekundaarse puhastuse ja anaeroobse kääritamise seadmeid, peavad toime tulema. Struviit võib koguneda torudesse, ventiilidesse, pumpadesse, lintfilter- ja kruvipressidesse, tsentrifuugidesse, aeraatoritesse, kääritajatesse ja sõeladesse ning tekitada setteveega kokkupuutuvate pindade ummistumist ja rikkeid (Kõrgmaa *et al.*, 2023). See omakorda

aeglustab voolu, vähendab reoveepuhastusjaama efektiivsust ja suurendab töö- ja hoolduskulusid (Achilleos *et al.*, 2022). Struviit sadestub algselt kristallilisel kujul, aga kui struviit jäetakse töötlemata, muutub selle esialgne rabe kristallisadestus tahkeks katlakiviks ja lõpuks betoonilaadseks kõvaks kivimiks (Tansel *et al.*, 2018).

1.2 Struviidi potentsiaal

Umbes 90% väetisena kasutatavast fosforist saadakse fosfaatkivimist, mis on taastumatu ja geograafiliselt piiratud ressurss, mistõttu on palju tähelepanu hakatud pöörama reoveest bioloogilisele fosforiärastusele struviidi sadestamise teel. Struviidi teoreetiline fosforisisaldus on ligilähedane fosforiidile (12,6%) ning struviidi sadestustehnoloogia integreerimine anaeroobse settekäitlusega võimaldab fosfori taaskasutust. (de Soto *et al.*, 2023)

Struviidi sadestamine on tõenäoliselt kõige jätkusuutlikum lahendus fosforiärastuseks (Marti *et al.*, 2008). Oluline pole mitte ainult taaskasutatud fosfor vaid ka ressurss, mis muidu oleks kulunud fosfori keemilisele sadestamisele, lisaks veel vähenenud reoveesette teke ja sellega seotud halduskulud ning vähenenud vajadus seadmete puhastamiseks tänu väiksemale struviidi kogunemisele pindadel (Achilleos *et al.*, 2022).

Fosfori taaskasutamises nähakse palju positiivset, sest nii suureneks fosfori kättesaadavus ja väheneks selle sattumine keskkonda ja seeläbi veekogude eutrofeerumine (Liu *et al.*, 2011). Fosfor reovees kujutab endast märkimisväärset ressurssi ning pole keskkonnaalast ega tehnilist põhjust, miks fosforit ei võiks taaskasutada (Xie *et al.*, 2016).

Struviiti moodustavate peamiste ionide kättesaadavuse ja selle moodustumist mõjutada võivate väliste tegurite põhjal on näha suurt potentsiaali ja majanduslikku väärtust struviidi kasutamisel fosfori ringlusse viimiseks. Struviidi kontrollitud sadestamine kristalliseerumise teel võib reoveest eraldada struviiti lausa 80 – 90% ulatuses. (Achilleos *et al.*, 2022)

1.2.1 Struviidi kasutamine põllumajanduses

Struviidi kasutamist põllumajandusliku väetisena kirjeldati esmakordselt juba 1857. aastal (Kataki *et al.*, 2016). See sisaldab fosforit ja lämmastikku, mis on kaks kolmest peamisest taimsest makrotoitainest. Struviidi kui väetise kasulikkuse vastu on suur huvi seoses suurenevate ebasoodsate mullatingimuste, suurenenud nõudlusega väetiste järele ja fosfaatide

hinnatõusuga (Le Corre *et al.*, 2009). Eelkõige on struviidi taaskasutus põllumajanduses oluline reoveesettes sisalduva kõrge fosforisisalduse tõttu (de Soto *et al.*, 2023).

Teoreetiliselt on struviit kompleksväetis, kuid teadlased tunnustavad seda üldiselt alternatiivse fosforväetisena peamiselt fosfaatkivimi ülemaailmse ammendumiskriisi tõttu (Wang *et al.*, 2023). Tasakaalustamata toitained koos madala lahustuvusega piiravad selle otsesest asendamist kaubandusliku kompleksväetisega (de Soto *et al.*, 2023). Struviidi fosforväetisena kasutamine on näidanud sarnast või kohati isegi paremat tõhusust võrreldes kaubanduslike väetistega erinevate mulla- ja kultuuritüüpide puhul (Huygens & Saveyn, 2018).

Struviit aitab parandada mulla happesust ning seeläbi suurendada mullaviljakust ja saagikust (Achilleos *et al.*, 2022). On leitud, et struviidiga väetamine suurendab mullabakterite mitmekesisust, reguleerib pH-d ja mullas olevat lämmastikku, leevendades seeläbi N₂O heitkoguseid, mis on kasulik nii põllumajandusele kui ka keskkonnale (Wang *et al.*, 2023). Struviidi aeglane toimeomadus võimaldab pikemat toitainete vabanemisperioodi, mis vastab põllukultuuride kasvuvajadusele ja vähendab toitainete leostumisohtu veekogudesse (Kataki *et al.*, 2016).

Üldiselt on leitud, et happelised mullad sobivad paremini struviidi kasutamiseks, sest seal lahustub struviit hõlpsamini, mistõttu suureneb ka väetise tõhusus. Veel üks positiivne tegur on see, et struviiti saab kasutada nii-öelda lubiainena, et suurendada suhteliselt happeliste muldade tootlikkust, kuna happelise mulla pH-väärtus tõuseb kohe pärast selle kasutamist. (de Soto *et al.*, 2023)

Kohati aga tekitavad struviidi kvaliteet ja selles sisalduvad ohtlikud ühendid, nagu raskmetallid (Cd, Co, As, Ni, Pb ja Hg) probleeme selle otsesel kasutamisel väetisena (Bai *et al.*, 2023). Lisaks sõltub struviidi lahustuvus temperatuurist, saavutades oma maksimumi 35 °C juures, mistõttu ei pruugi selle kasutamine olla sobiv mõnes piirkonnas, kus seda temperatuuri ei saavutata (de Soto *et al.*, 2023). Oluline on ka selle mineraalne vorm, sest teraline struviit lahustub aeglasemalt kui peenestatud struviit (Achilleos *et al.*, 2022).

2. Materjalid ja metoodika

2.1 Struviidi moodustumise eksperiment läbivoolse katseseadmega

Eksperimentaalse töö teostamiseks kasutati AS Tartu Veevärgi reoveesette töötlemise käigus eralduvat ammoonium- ja fosfaatiooni rikast setteveett. Katsed viidi läbi Tartu Ülikooli keemia instituudi kolloid- ja keskkonnakeemia õppetooli keskkonnaanalüüsi ja -tehnoloogia õppelaboris 2024. aasta kevadel.

Läbivoolse katseseadme jaoks kasutati peristaltilisi pumпасid Seko PR7 ja PR4 settevee pumpamiseks ja GE Healthcare Bio-Sciences AB P-1 pumpa magneesiumsulfaadi lisamiseks. Magneesiumiallikana kasutati $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ standardlahust kontsentratsiooniga 200 mg/l. Struviidikristallide uurimiseks kasutati mikroskoopi Leica ICC50 HD ja mikroskoobipiltide analüüsimiseks kasutati arvutiprogrammi Leica LAS EZ.

Praktilise töö käigus määrati fosfaatfosfori sisaldus spektrofotomeetriliselt askorbiinhappe meetodiga (EVS-EN ISO 6878). Fosfaadi määramiseks tehti võetud proovidest vajalikud lahjendused 25 ml mõõtekolbi. Mõõtekolbi pipeteeriti vajalik kogus proovi, 1 ml askorbiinhappe lahust, misjärel täideti mõõtekolb destilleeritud veega jooneni ning lisati sinna veel 1 ml molübdadilahust. Seejärel suleti mõõtekolb korgiga ja loksutati, et proov ja reagentid omavahel seguneksid. Oodati 10 minutit, mille jooksul tekkis sinine värvus ning seejärel mõõdeti proovidest spektrofotomeetriliselt lahustunud fosfaatfosfori ($\text{PO}_4\text{-P}$) kontsentratsioonid, kasutades 10 mm küveti. Enne mõõtmisi kalibreeriti programm destilleeritud veega ning kasutati spektrofotomeetrit Hach Lange DR 2800.

Kaalumised viidi läbi digitaalsel kaalul KERN PCB 350-3. Lisaks kasutati pH potentsiomeetrilist määramist (EVS-EN 10523) pH-meetriga Evikon E6115. Kõikide saadud andmete töötlemiseks kasutati arvutiprogrammi MS Excel. Settevee ammooniumlämmastiku sisaldust analüüsiti Nessleri meetodiga (HACH 8038, Nessler).

2.1.1 Eeltööd

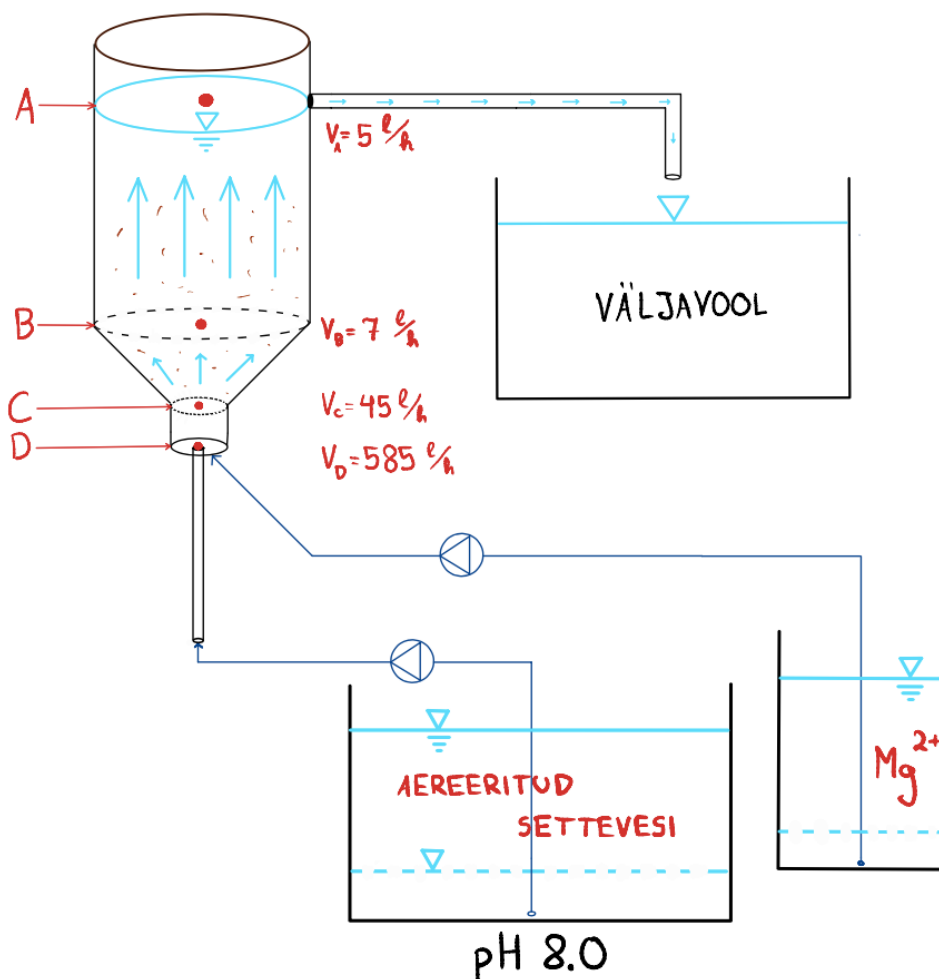
Läbivoolse katseseadme seadistamiseks viidi läbi mitmeid eeltöid nagu settevee ja lisatava MgSO_4 peristaltiliste pumpade töökiiruse määramine ja aeratsiooniprotsessi ajakulu mõõtmine pH viimiseks 8,0-ni. Töös uuritud settevesi, mis saadi pärast reoveesette tihendamist ja eemaldamist Tartu reoveepuhasti metaantanki väljavoolust, oli üleküllastatud süsihappegaasiga. Aereerimist kasutati süsihappegaasi eemaldamiseks setteveest selle pH

tõstmiseks. Lisaks filtreeriti setteveet läbi sõela, kuna puhastist toodud proovis oli liigselt suuri reoveesette jääke.

Töörühmas läbiviidud varasemate uuringute käigus leiti, et setteveest struviidi sadestamiseks on optimaalne pH 8 ja sadenevate ionide moolsuhe 1:1:1. Töö läbiviimisel eeldati, et settevee magneesiumiooni sisaldus on väga madal. Eeltöödena analüüsiti fosfaatfosfori ja ammoniumlämmastiku sisaldust settevees ning arvutati juurdepumbatav Mg^{2+} -iooni kogus.

2.1.2 Läbivoolne katseseade

Struviidi esmase ja sekundaarse sadenemistsentrite protsessi uurimiseks oli laboris konstrueeritud läbivoolne katseseade (vt. Joonis 2). Setteveet pumbati kahe pumbaga katseseadmesse keskmise voolukiirusega 16,5 liitrit tunnis. Laboris loodud läbivoolusel katseseadmel oli neli proovivõtupunkti, millest põhitähtsusega punktid D ja C.



Joonis 2. Läbivoolse katseseadme skeem koos proovivõtupunktidega.

Läbivoolse katseseadme põhiosa moodustas Värskä mineraalvee 2-liitrine plastpudel, mille põhi oli ära lõigatud ja korgi otsa tehtud auk. Korgi otsa oli suunatud otse settevee kanistrist aereeritud settevesi läbi kahe peristaltilise pumba ja kolmanda peristaltilise pumbaga lisati magneesiumsulfaati. Pudelist üle ajav vesi ehk niinimetatud väljavool juhiti silikoonist toruga kraanikaussi.

Läbivoolset katseseadet rakendati erinevate settevee voolukiiruste juures, kuid käesolevas bakalaureusetöös uuritakse struviidi moodustumist parimaid tulemusi andnud voolukiirustel (vt. tabel 1). Voolukiiruste arvutamiseks erinevates proovivõtupunktides võeti arvesse punktide ristlõikepindalasid ja kolme pumba kiiruseid.

Tabel 1. Läbivoolse katseseadme vedeliku voolukiirused erinevates proovivõtupunktides.

Proovivõtupunkt (vt. Joonis 2)	Vedeliku voolukiirus (l/h)
A	5
B	7
C	45
D	585

Katsete käigus aereeriti setteveett ja sellele lisati jooksvalt magneesiumi, et struviit saaks sadestuda ning kokku lasti läbivoolisel katseseadmél käia 2,5 tundi. Proove võeti katse alguses, poole tunni möödudes, 1. tunnil, pooleteise tunni möödudes, 2. tunnil ning 2,5 tunni möödudes ehk katse lõpus. Kõikidest proovidest määrati pH ning lahustunud fosfaatfosfori ($\text{PO}_4\text{-P}$) kontsentratsioonid, ammooniumlämmastiku kontsentratsioon määrati seevastu ainult katse alguses.

2.1.3 Struviidikristallide mikroskoopiline uurimine

Praktilise osa käigus leiti kõige sobivam meetodika struviidi sadestamiseks. Sadestunud struviidikristalle määrati mikroskoopilisel meetodil (vt. Lisa 1). Valiti kaks meetodit, et tulemused oleksid statistiliselt usaldusväärsed ja inimesest võimalikult vähe mõjutatud. Mõõdeti struviidikristalle, mis olid piisavalt selgelt ekraanilt mõõtmiseks nähtavad.

Igast proovivõtupunktist võeti erinevatel ajahetkedel proovid. Enne analüüsimist proove loksutati, seejärel asetati pipetiga tilk katseklaasile ja uuriti mikroskoobiga. Mikroskoobipiltide

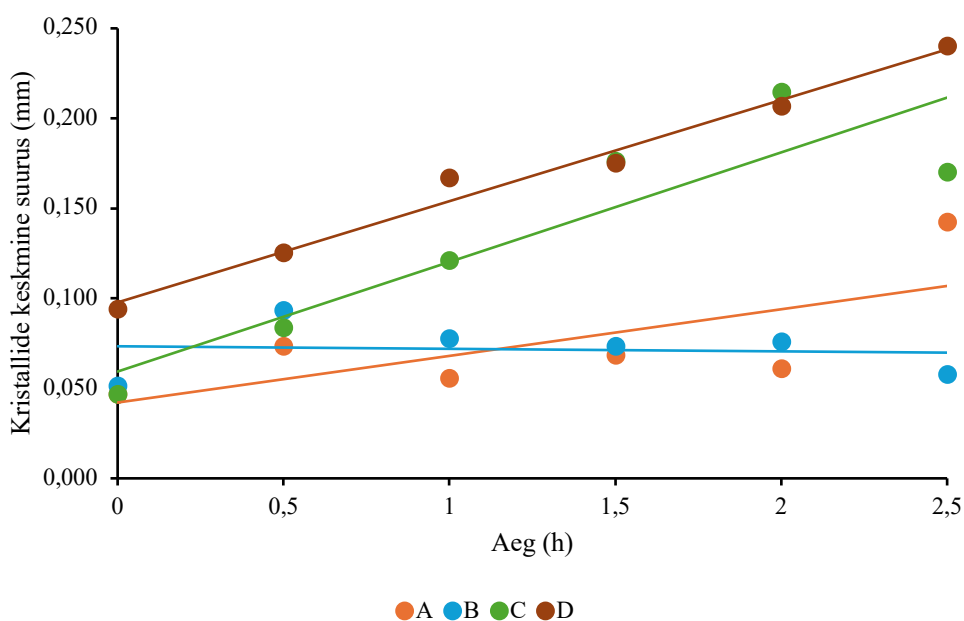
tegemiseks struviidikristallid fookseeriti ja kõik pildid tehti sama suurendusega. Arvutiprogramm kalibreeriti struviidikristallide mõõtmiseks ning piltidele lisati juurde skaala ja kuupäev. Analüüsimiseks muudeti kõik pildifailid vajalikku vormingusse.

Esimene meetoodika oli mikroskoobipiltidelt viie suurima struviidikristalli mõõtmine. Teise meetoodika puhul markeeriti kõik mikroskoobipildid ühtemoodi sirgega diagonaalis vasakult ülevalt nurgast paremale alla ning mõõdeti kümme esimest struviidikristalli joone pealt ja/või selle lähedusest. Esimene meetoodika väljendab suurimate kristallide keskmisi mõõte ja teine väljendab keskmist kristalli suurust igas proovivõtupunktis erinevatel ajahetkedel. Mõlema meetoodika puhul mõõdeti struviidikristallide kõige pikemad tasapinnalised mõõdud ning esimese puhul võeti nende pikkuste aritmeetilised keskmised ja teise puhul mediaanväärtused.

3. Tulemused ja arutelu

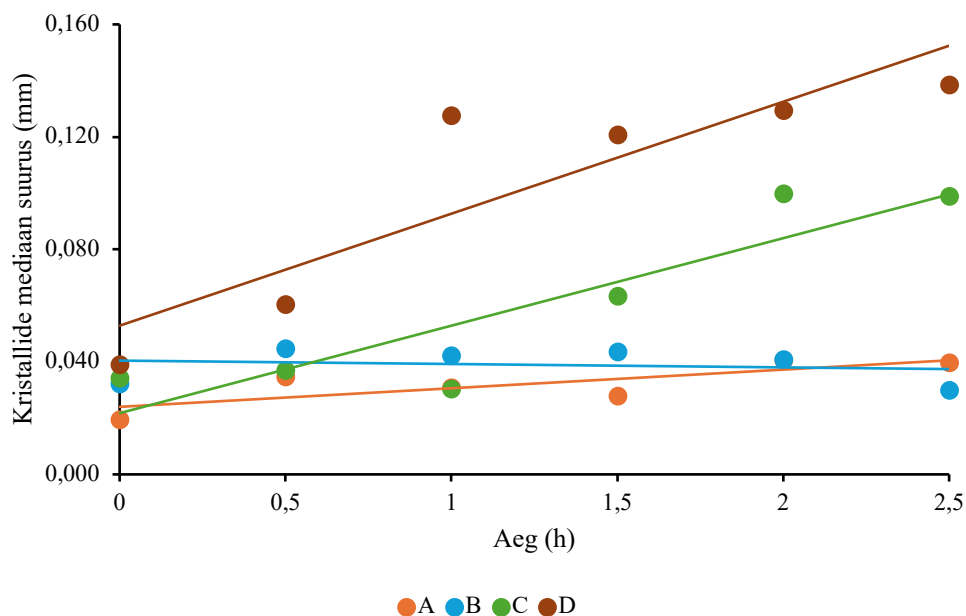
Antud bakalaureusetöö tulemus oli see, et sobivatel tingimustel ja sobiva tehnoloogiaga sadeneb struviit olmereoveepuhasti setteveest ning struviidikristallid suurenevad ajas mõlema kristallisuuruse mõõtmismetoodika puhul. Kaks tunnust – struviidikristalli suurus ja sadenemise aeg on omavahelises tugevas positiivses seoses.

Proovivõtupunktis D suurenesid struviidikristallid alghetkest katse lõpuni keskmiselt 66% ja punktis C 68%. Punktis D on struviidikristallid keskmiselt kõige suuremad ja proovivõtupunktis C on näha samuti struviidikristallide kasvu. Kõige suuremad kristallid langevad alumisele punktile D. Punkt A ja B olid võetud kontrollpunktideks ja seal eelduste kohaselt kristallid ei pidanud kasvama. Punktis B vastab see eeldus tõele, et struviidikristallid ei kasvanud. (vt. Joonis 3 ja 4).



Joonis 3. Viie suurima struviidikristalli pikima tasapinnalise mõõdu aritmeetiline keskmine pikkus ja lineaarne trend ajas igas proovivõtupunktis.

Joonisel 4 toodud struviidikristalli pikima tasapinnalise mõõdu mediaanväärtused erinevates proovivõtupunktides erinevatel aegadel on väiksemad samast väärtusest keskmise pikkusega võrreldes (vt. Lisa 2). Õnnestunud sekundaarse nukleatsiooni puhul sisaldab proov suuri struviidikristalle.



Joonis 4. Joone meetodiga saadud struviidikristallide pikima tasapinnalise mõõdu mediaan ja lineaarne trend ajas igas proovivõtupunktis.

Mõõdetud andmetest ja andmetöötlusest selgus, et proovivõtupunktis A oli keskmine struviidikristalli pikim tasapinnalise mõõdu pikkus ligikaudu 0,053 mm ehk 53 μm , punktis B 55 μm , punktis C 98 μm ja proovivõtupunktis D 135 μm . Viie suurima struviidikristalli keskmine pikim tasapinnalise mõõdu pikkus punktis D oli 168 μm ning kõige suurem kristall mõõduga 311 μm tuvastati 2,5 h juures punktis D. Punktidel A ja B oli peamiselt monitoorimise eesmärk, sest kui nendes kontrollpunktides oleks esinenud suur osakeste väljakanne, oleks pidanud läbivoolse katseseadme tingimusi muutma. Väljavoolu võib vähesel määral midagi sattuda tugeva voolu tõttu, aga üldiselt sadeneb suurem osa struviidikristalle siiski põhja ehk proovivõtupunktide D või C juurde. Proovivõtupunktis B oli vähe suuri struviidikristalle, sest see oli suhteliselt katseseadme keskel.

Tulemused näitavad, et punkt A puhul on 2,5 h juures ilmselt analüüsist tingitud viga. Osad suured struviidikristallid on põhjast üles kerkinud, mis võib olla kasutatud läbivoolse katseseadmega seotud tööprobleem või proovi võtmisel tekkinud viga. On väike võimalus, et kristallid võivad vooluga üles kanduda. Samuti võib see olukord tingitud olla sellest, et magneesiumsulfaat seguneb katseseadmes hästi ja jõuab ülemistesse kihtidesse, kus seetõttu tekib rohkem suuremaid struviidikristalle, kuid enamasti siiski palju väiksemad kui allpool punktides. Lisaks olid kiirused voolikutes, sealhulgas üleslükkekiirus, muutlikud. Jättes välja

punkti A eksperimentaalne viga 2,5 h juures, saab järeldada, et struviidikristallid üldiselt suurenevad ajas ja väljavoolus tekib kristalle vähem, sest kristallid sadestuvad allpool ning kristalle tekib sinna juurde, kus neid juba esineb, sest tekivad sadenemistsentrid ehk toimub sekundaarne nukleatsioon.

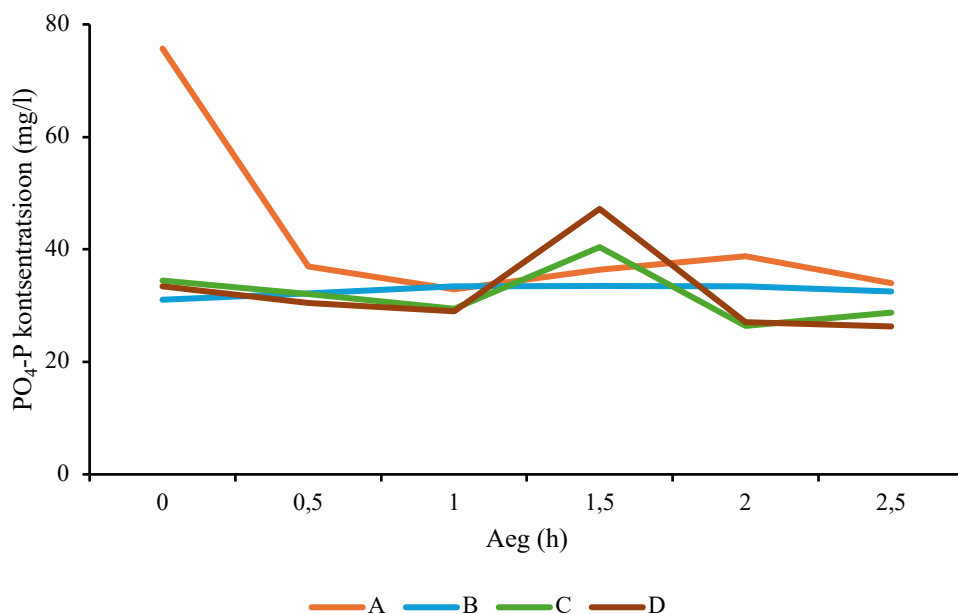
Saadud tulemused on sõltuvad proovivõtust, mikroskoobipildi asukohast ja mõõtemääramatusest struviidikristallide mõõtmisel. Seetõttu esineb graafikutel väikseid kõikumisi, aga üldiselt kirjeldavad need siiski struviidikristallide suuruste muutust ajas hästi.

Läbivooluses katseseadmes oli keskmine voolukiirus 16,5 l/h ning 44,4 liitrit sai setteveet antud katse jaoks ära kasutatud. Fosfaatiooni oli alguses 161 mg/l ning arvutustest selgub, et 2,5 h jooksul liikus 6,6 g fosfaati läbi katseseadme, millest 80% ehk 5,7 g sadenes liitri settevee kohta. Kui 5,7 g oli $\text{PO}_4\text{-P-d}$, siis arvutuste kohaselt tekkis antud katse käigus 8,2 g struviiti. See tähendab, et kuupmeetri settevee kohta tekiks ligikaudu 185 g struviiti.

Achilleos *et al.* (2022) on väitnud, et 100 m³-st saab eraldada 1 kg struviiti, samuti toodi välja, et kõrge fosfori kontsentratsiooni (>200 mg/l) korral võivad struviidikristallid kasvada kuni 0,177 mm päevas. Antud töö tulemustest selgus, et 100 m³ kohta tekib arvutuste kohaselt umbes 18,5 kg struviiti ning fosfori kontsentratsioon oli algselt 161 mg/l. Bakalaureusetöös uuriti struviidi sadestamist laboratoorse katseseadmega, kuid Achilleos *et al.* (2022) pilootprojekti või täismahus seadme puhul võib sadenenud mineraali saagis erineda laboriskaalal katsetest. Lisaks sõltub kõik settevee keemilisest koostisest ja kasutatud tehnoloogiast.

Ühe uuritava mõõtmisprotsessi efektiivsuse näitajana analüüsiti lahustunud $\text{PO}_4\text{-P}$ kontsentratsioone erinevates proovivõtupunktides (vt. Joonis 5). Alates pool tundi pärast katse algust on fosfaatiooni ärastamise määr erinevates katse proovivõtupunktides 78 – 80%. Shu *et al.* (2006) on struviidi, kui alternatiivse fosforväetise taaskasutamise teostatavust laboratoorselt olmereoveest tõestanud, kusjuures keskmine fosfaatiooni ärastamise määr jäi 50 – 80% juurde, mis vastab ka antud töö tulemustele.

Jooniselt 5 on näha, et alghetkel pole proovivõtupunktis A jõudnud struviit hakata sadenema, seetõttu pole ka $\text{PO}_4\text{-P}$ jõudnud ärastuma hakata. Jättes välja punkti C ja D eksperimentaalsed vead 1,5 h juures, on näha, et keskmiselt jääb fosforit proovis aina vähemaks, kuna sadeneb struviidikristallideks.



Joonis 5. Keskmise fosforiärastus proovivõtupunktides.

Statistikaameti andmete põhjal kasutati Eestis 2022. aastal kokku 8 862 tonni fosforit (P_2O_5) 458 792 hektari väetatud pinna peale ehk ligikaudu 19,3 kg P_2O_5 ehk 1,38 kg PO_4-P kulus hektari kohta (Statistikaamet, 2022). Arvestades töös läbiviidud laboriskaalal katse tulemusi ning teoreetilist kogu ärastatava fosfaadi 100% sadenemist, on 1 hektari fosfori vajaduse rahuldamiseks vaja töödelda umbes 240 liitrit setteveet.

Metoodika edasiarenduse soovitusena peaks igas proovivõtupunktis iga kord pipetiga vähemalt kaks proovi võtma. Seejärel need kas kokku segama või eraldi analüüsima, tulemusi jälgima ja keskmistama ning modelleerima täpsema tulemuse jaoks. Lisaks tuleks teha rohkem ja erineva nurga alt mikroskoobipilte, et saada statistiliselt korrektsemaid tulemusi ja nende põhjal järeldusi teha. Võib kaaluda põhjalikuma mikroskoobipiltide analüüsi jaoks eraldi metoodika väljatöötamist.

Kokkuvõte

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärk oli analüüsida olmereoveepuhasti setteveest välja sadestatud struviidikristallide suurust ning selgitada välja, kas konstrueeritud läbivoolse katseseadmega üldse sadestub struviidikristalle. Tehtud töö kaugem eesmärk on bioloogilise fosforiärastuse opereerimise täiendamine, madalate fosfaatiooni kontsentratsiooni saavutamine reoveepuhastussüsteemi väljavoolus ja struviidi kui põllumajanduses kasutatava mineraali eraldamine reoveest.

Töö käigus uuriti sekundaarse nukleatsiooniprotsessi toimimist fosfaadirikka settevee puhul struviidi sadestamise ajal. Töö hüpotees, et struviit sadeneb ja struviidikristallid suurenevad ajas, leidis kinnitust. Katsete käigus selgus, et sadenemistsentrid tekkisid ja struviit sadestus. Sobivate keskkonnatingimuste ja ioonide olemasolu korral sadeneb magneesiumammooniumfosfaat struviidina ning pidevavoolse protsessi puhul hakkavad kristallid ajas kasvama.

Töö käigus leiti, et struviidikristallid üldiselt suurenevad ajas ja katseseadme väljavoolus on kristalle vähem, sest need sadestuvad allpool. Antud katse käigus tekkis 8,2 g struviiti, mis tähendab, et kuupmeetri settevee kohta tekkis ligikaudu 185 g struviiti. Samuti selgus, et fosfaatiooni ärastamise määr erinevates proovivõtupunktides oli keskmiselt 78 – 80%.

Antud töö tulemused aitavad tõsta reoveepuhastite pädevust ja teadmisi bioloogilise fosforiärastuse rakendamisel. Olgugi, et see on tuntud protsess, on seda keeruline opereerida, ja fosfori üleliigne kogus väljavoolus on halb nii majanduslikust kui ka keskkonna seisukohast. Lisaks tekitab struviit reoveepuhastusjaamades probleeme, seega on hea võimalus kasutada ära midagi, mis muidu puhastis kasuks ei tule. Struviidi uurimine ja selle potentsiaalne kasutamine väetisena on oluline samm jätkusuutliku tulevikus suunas.

Edasised uuringud võiksid keskenduda struviidi kasutamise optimeerimisele ja selle positiivsele mõjule põllumajandussaadustele. Kokkuvõttes on struviidi kasutamisel väetisena mitmeid eeliseid nii põllumajanduslikus, keskkonnavalas kui ka majanduslikus mõttes.

Precipitation of struvite from the sludge water of a municipal wastewater treatment plant

Anett Lee Melts

Summary

This thesis examines magnesium ammonium phosphate, commonly known as struvite, a crystalline mineral. Struvite is particularly relevant today, as phosphorus, a crucial fertiliser for plants has finite reserves. Moreover, removing phosphorus from wastewater is vital to prevent excess nutrients from contaminating water bodies through wastewater treatment discharges.

The aim of this bachelor's thesis was to analyse the size of struvite crystals precipitated from the sludge water of a municipal wastewater treatment plant, and to find out whether the designed flow-through test device precipitates struvite crystals at all. The ultimate aim of this work is to improve the operation of biological phosphorus removal, to achieve low phosphate ion concentrations in the effluent of wastewater treatment systems, and to separate struvite from wastewater and use as a mineral fertiliser in agriculture.

The process of secondary nucleation in phosphate-rich sludge water was investigated. The hypothesis that struvite precipitates and struvite crystals increase over time was confirmed. The experiments showed that sedimentation centres formed, and struvite precipitated. Under suitable conditions and in the presence of ions, magnesium ammonium phosphate precipitates as struvite and, in a continuous flow process, the crystals start to grow over time.

The experiments showed that struvite crystals generally increase in size over time, and fewer crystals are formed in the effluent as the crystals precipitate below. In this experiment, 8.2 g of struvite was formed, which means that approximately 185 g of struvite was formed per cubic metre of sludge water. It was also found that the phosphate ion removal rate averaged between 78 – 80% at different sampling points.

The results show that this work will help to improve the competence and knowledge of wastewater treatment plants in the implementation of biological phosphorus removal. Although it is a well-known process, it is difficult to operate, and excess phosphorus in the effluent is bad both economically and environmentally. In addition, struvite causes problems in wastewater treatment plants, so it is a good opportunity to utilise something that would otherwise be of no benefit to the treatment plant. Studying struvite and its potential use as a fertiliser is an important step towards a sustainable future.

Tänuavaldused

Töö autor soovib avaldada tänu oma juhendajale Siiri Vellingule. Lisaks soovib autor avaldada tänu AS Tartu Veevärgile settevee eest ning töö eksperimentaalse osa teostamist toetanud keskkonnakeemia kaasprofessorile Taavo Tennole ja kaastudengile Kaarina Seidelbergile.

Kasutatud allikad

- Achilleos, P., Roberts, K. R., & Williams, I. D. (2022). Struvite precipitation within wastewater treatment: A problem or a circular economy opportunity? *Heliyon*, 8(7), e09862. <https://doi.org/10.1016/J.HELIYON.2022.E09862>
- Bai, W., Tang, R., Wu, G., Wang, W., Yuan, S., Xiao, L., Zhan, X., & Hu, Z. H. (2023). Co-precipitation of heavy metals with struvite from digested swine wastewater: Role of suspended solids. *Journal of Hazardous Materials*, 455, 131633. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2023.131633>
- Chen, L., Shen, Y., Xie, A., Huang, F., Zhang, W., & Liu, S. (2010). Seed-mediated synthesis of unusual struvite hierarchical superstructures using bacterium. *Crystal Growth and Design*, 10(5), 2073–2082. https://doi.org/10.1021/CG900974N/SUPPL_FILE/CG900974N_SI_001.PDF
- de Soto, I. S., Itarte, M., Virto, I., López, A., Gómez, J., & Enrique, A. (2023). Evaluation of the Use of a Material with Struvite from a Wastewater Treatment Plant as N Fertilizer in Acid and Basic Agricultural Soils. *Agriculture (Switzerland)*, 13(5). <https://doi.org/10.3390/agriculture13050999>
- Guan, Q., Li, Y., Zhong, Y., Liu, W., Zhang, J., Yu, X., Ou, R., & Zeng, G. (2023). A review of struvite crystallization for nutrient source recovery from wastewater. *Journal of Environmental Management*, 344, 118383. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2023.118383>
- Hanhoun, M., Montastruc, L., Azzaro-Pantel, C., Biscans, B., Frèche, M., & Pibouleau, L. (2011). Temperature impact assessment on struvite solubility product: a thermodynamic modeling approach. *Chemical Engineering Journal*, 167(1), 50–58. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2010.12.001>
- Huygens, D., & Saveyn, H. G. M. (2018). Agronomic efficiency of selected phosphorus fertilisers derived from secondary raw materials for European agriculture. A meta-analysis. *Agronomy for Sustainable Development*, 38(5), 1–14. <https://doi.org/10.1007/S13593-018-0527-1/FIGURES/5>
- Kataki, S., West, H., Clarke, M., & Baruah, D. C. (2016). Phosphorus recovery as struvite: Recent concerns for use of seed, alternative Mg source, nitrogen conservation and

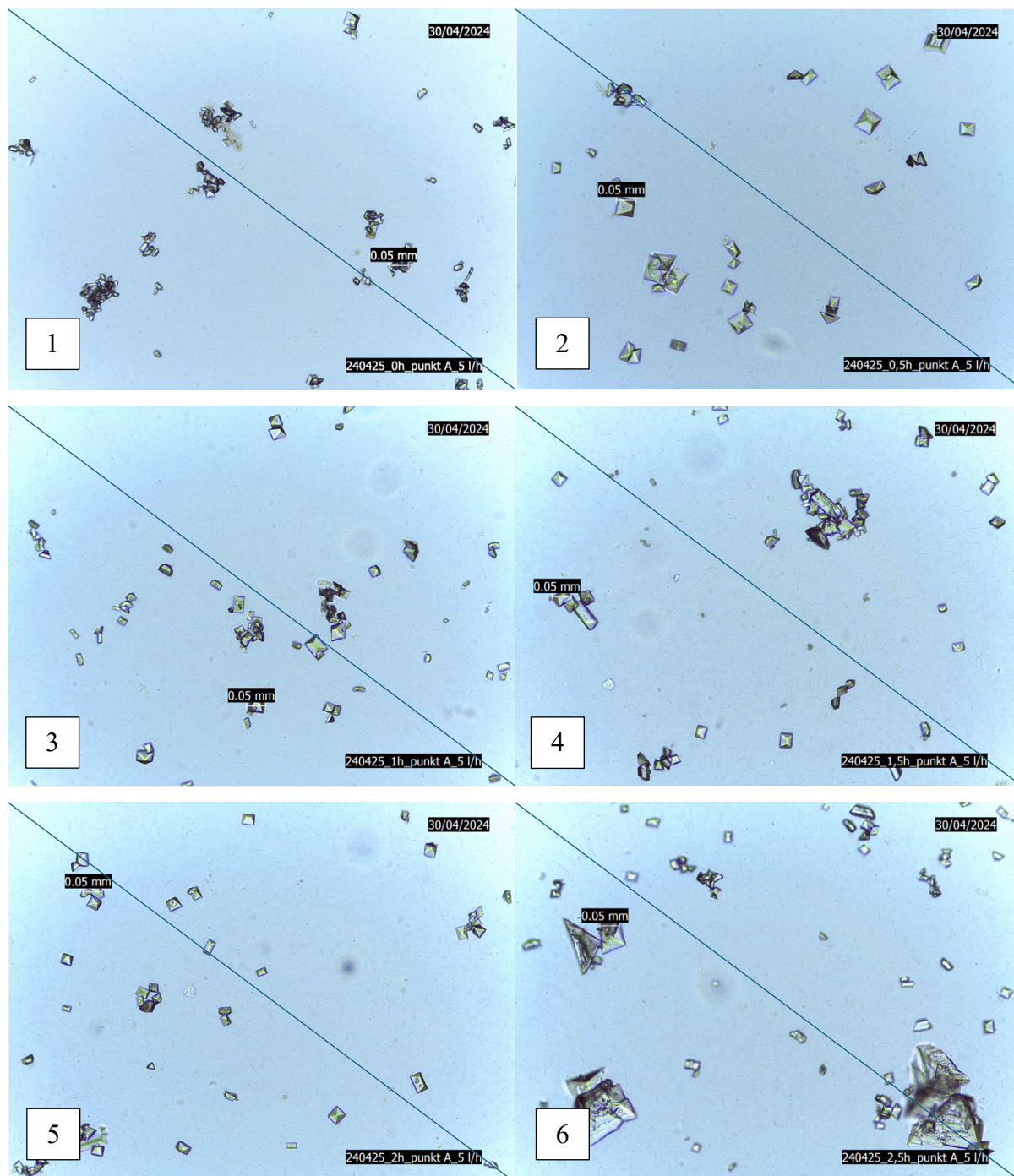
- fertilizer potential. *Resources, Conservation and Recycling*, 107, 142–156. <https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2015.12.009>
- Kõrgmaa, V., Kriipsalu, M., Maastik, A., Kuusik, A., Kivirüüt, A., Noorvee, A., Villers, A., Menert, A., Kuusik, A., Sikk, A., Rist, D., Haiba, E., Saaremäe, E., Tõnisberg, E., Lember, E., Jaaku, J., Truu, J., Orupõld, K., Karabelnik, K., ... Lemmiksoo, V. (2023). *Reoveepuhastuse käsiraamat*. <http://hdl.handle.net/10492/8620>
- Le Corre, K. S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., & Parsons, S. A. (2009). Phosphorus Recovery from Wastewater by Struvite Crystallization: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39(6), 433–477. <https://doi.org/10.1080/10643380701640573>
- Liu, Y. H., Rahman, M. M., Kwag, J. H., Kim, J. H., & Ra, C. S. (2011). Eco-friendly Production of Maize Using Struvite Recovered from Swine Wastewater as a Sustainable Fertilizer Source. *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences*, 24(12), 1699–1705. <https://doi.org/10.5713/AJAS.2011.11107>
- Marti, N., Bouzas, A., Seco, A., & Ferrer, J. (2008). Struvite precipitation assessment in anaerobic digestion processes. *Chemical Engineering Journal*, 141(1–3), 67–74. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2007.10.023>
- Muryanto, S. (2017). On precipitation of struvite (MgNH₄PO₄·6H₂O). *Journal of Science and Science Education*, 1(2), 21–29. <https://doi.org/10.24246/JOSSE.V1I2P21-29>
- Münch, E. V., & Barr, K. (2001). Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. *Water Research*, 35(1), 151–159. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00236-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00236-0)
- Shu, L., Schneider, P., Jegatheesan, V., & Johnson, J. (2006). An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant. *Bioresource Technology*, 97(17), 2211–2216. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2005.11.005>
- Statistikaamet. (2022). *PM065: Mineraalväetiste kasutamise aruandeaasta saagile*. https://andmed.stat.ee/et/stat/majandus__pellumajandus__pellumajandussaaduste-tootmine__taimekasvatussaaduste-tootmine/PM065/table/tableViewLayout2 (Viimati vaadatud: 23.05.2024)
- Zamparas, M. (2021). The role of resource recovery technologies in reducing the demand of fossil fuels and conventional fossil-based mineral fertilizers. *Low Carbon Energy*

Technologies in Sustainable Energy Systems, 3–24. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822897-5.00001-8>

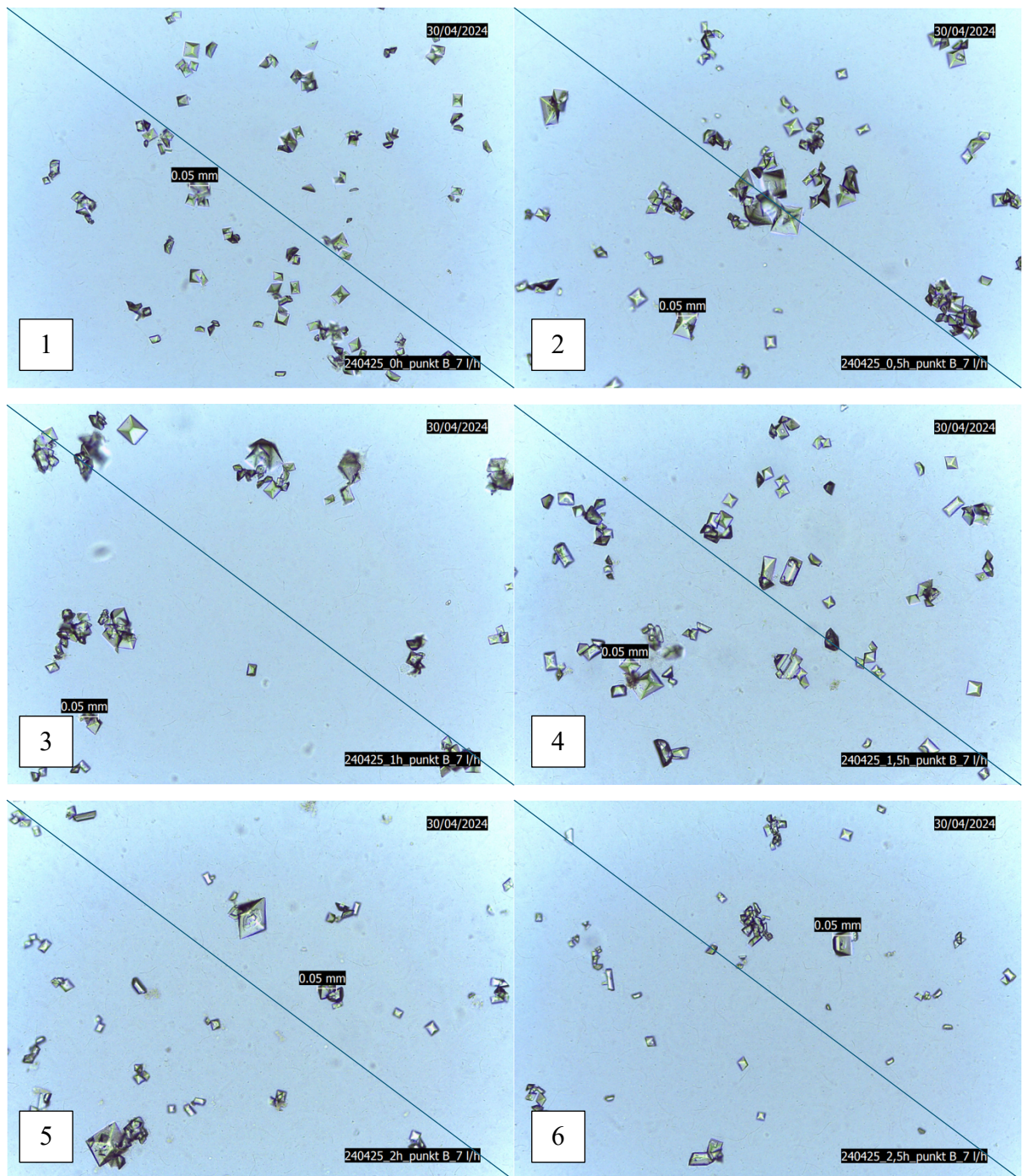
- Tansel, B., Lunn, G., & Monje, O. (2018). Struvite formation and decomposition characteristics for ammonia and phosphorus recovery: A review of magnesium-ammonia-phosphate interactions. *Chemosphere*, *194*, 504–514. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.12.004>
- Wang, L., Ye, C., Gao, B., Wang, X., Li, Y., Ding, K., Li, H., Ren, K., Chen, S., Wang, W., & Ye, X. (2023). Applying struvite as a N-fertilizer to mitigate N₂O emissions in agriculture: Feasibility and mechanism. *Journal of Environmental Management*, *330*, 117143. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2022.117143>
- Xie, M., Shon, H. K., Gray, S. R., & Elimelech, M. (2016). Membrane-based processes for wastewater nutrient recovery: Technology, challenges, and future direction. *Water Research*, *89*, 210–221. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2015.11.045>

Lisad

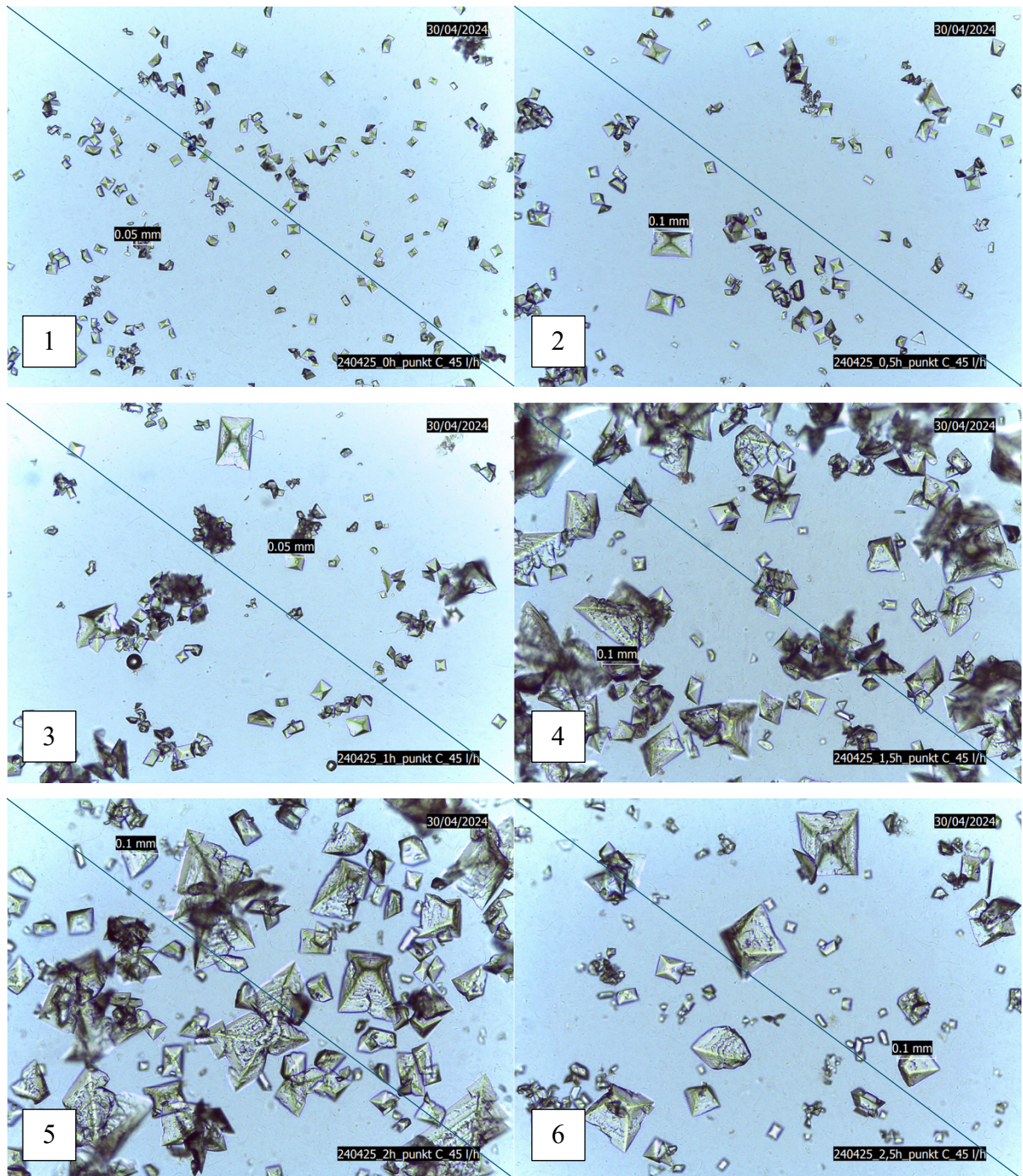
Lisa 1. Markeeritud mikroskoobipildid katseseadme proovivõtupunktides.



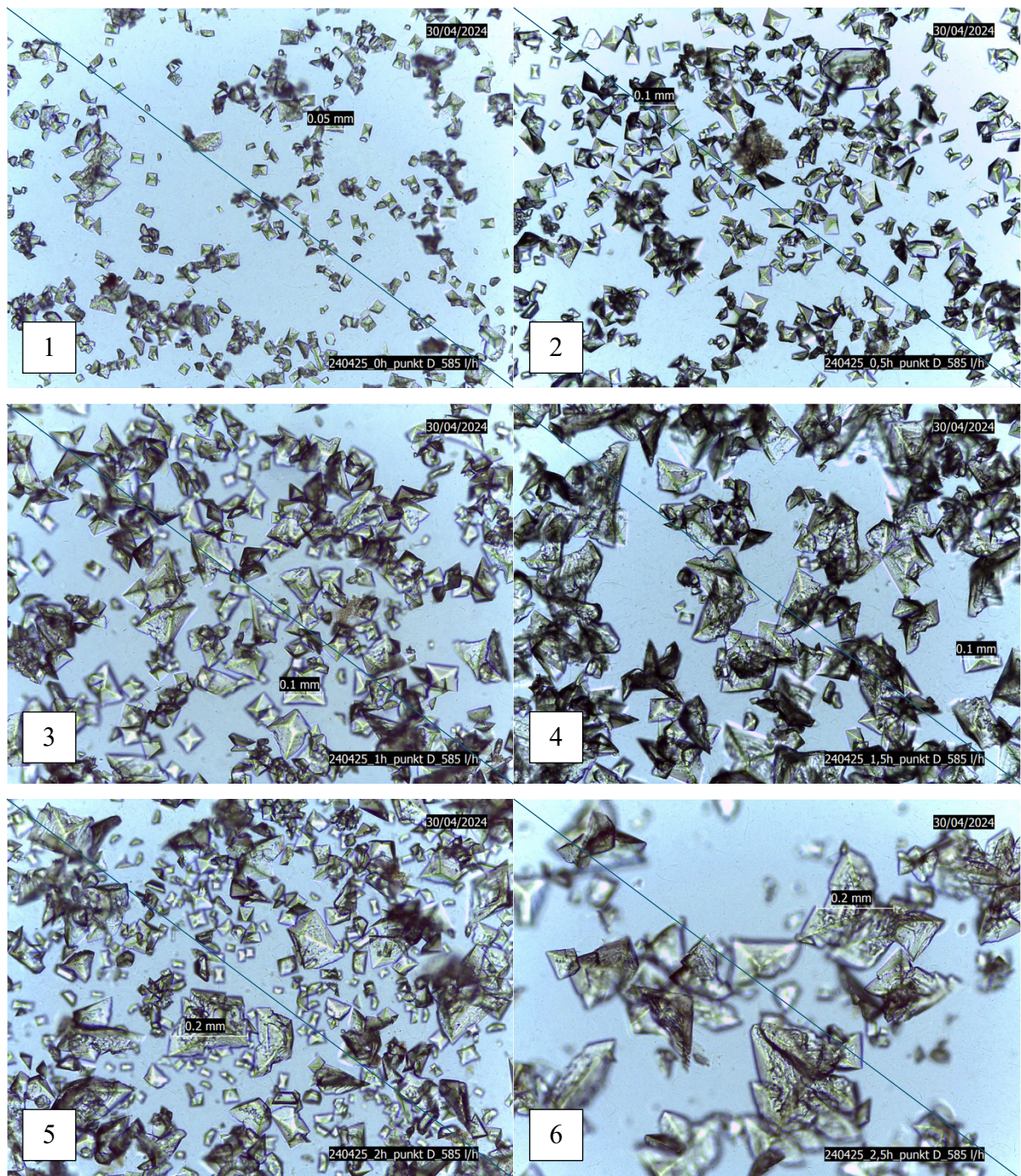
Joonis 1. Markeeritud mikroskoobipildid katseseadme proovivõtupunktis A, kus (1) on kohe pärast katseseadme käivitamist, (2) 0,5 h pärast, (3) 1 h pärast, (4) 1,5 h pärast, (5) 2 h pärast ja (6) 2,5 h pärast.



Joonis 2. Markeeritud mikroskoobipildid katseseadme proovivõtupunktis B, kus (1) on kohe pärast katseseadme käivitamist, (2) 0,5 h pärast, (3) 1 h pärast, (4) 1,5 h pärast, (5) 2 h pärast ja (6) 2,5 h pärast.



Joonis 3. Markeeritud mikroskoobipildid katseseadme proovivõtupunktis C, kus (1) on kohe pärast katseseadme käivitamist, (2) 0,5 h pärast, (3) 1 h pärast, (4) 1,5 h pärast, (5) 2 h pärast ja (6) 2,5 h pärast.



Joonis 4. Markeeritud mikroskoobipildid katseseadme proovivõtupunktis D, kus (1) on kohe pärast katseseadme käivitamist, (2) 0,5 h pärast, (3) 1 h pärast, (4) 1,5 h pärast, (5) 2 h pärast ja (6) 2,5 h pärast.

Lisa 2. Andmetabelid kristallide keskmiste suuruste kahe erineva mikroskoobipiltide töötlemise meetodiga.

Tabel 1. Viie suurima struviidikristalli pikima tasapinnalise mõõdu keskmised pikkused igas proovivõtupunktis.

Aeg (h)	Keskmised pikkused (mm)			
	A	B	C	D
0	0,047	0,051	0,047	0,094
0,5	0,073	0,093	0,084	0,125
1	0,056	0,078	0,121	0,167
1,5	0,068	0,073	0,176	0,175
2	0,061	0,076	0,215	0,207
2,5	0,142	0,058	0,170	0,240

Tabel 2. Joone meetodiga saadud struviidikristallide pikima tasapinnalise mõõdu mediaanväärtused igas proovivõtupunktis.

Aeg (h)	Mediaanväärtused (mm)			
	A	B	C	D
0	0,020	0,032	0,034	0,039
0,5	0,035	0,045	0,037	0,060
1	0,031	0,042	0,030	0,128
1,5	0,028	0,044	0,063	0,121
2	0,041	0,041	0,100	0,129
2,5	0,040	0,030	0,099	0,138

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Anett Lee Melts,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose “**Struviidi sadestamine olmereoveepuhasti setteveest**”, mille juhendaja on Siiri Velling, 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 27.05.2024 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.

Anett Lee Melts

Tartus, 27.05.2024