



Dynamika ekstrakcji Zn, Cu, Ni, Pb i Cd z przemysłowych i komunalnych osadów ściekowych przy zastosowaniu roztworów EDTA i kwasu cytrynowego

Beata Karwowska
Politechnika Częstochowska

1. Wstęp

Obecność metali ciężkich w środowisku, ze względu na ich toksyczność, skupia na sobie zainteresowanie badaczy. Ich pochodzenie może być zarówno naturalne, jak i wynikać z antropogenicznej działalności człowieka. Osady generowane podczas oczyszczania ścieków bytowo – gospodarczych oraz wielu procesów przemysłowych mogą zawierać znaczne zawartości substancji niepożądanych dla środowiska. Zagospodarowanie zawierających metale ciężkie osadów ściekowych może być problematyczne, ponieważ w przeciwieństwie do zanieczyszczeń organicznych, metale nie ulegają degradacji, a wręcz są kumulowane w organizmach żywych (Dacera i in. 2009, Nair i in. 2008). Wspomniane pierwiastki są szkodliwe dla ludzi, zwierząt i roślin. Ich akumulacja w organizmach roślinnych może prowadzić do zahamowania wzrostu, a spożywanie roślin przez zwierzęta powoduje wprowadzenie metali ciężkich do łańcucha pokarmowego, a w efekcie tego wzrost ich zawartości w organizmie człowieka (Udom i in. 2004).

Z innego punktu widzenia osady ściekowe zwykle zawierają znaczne ilości cennych substancji nawozowych (związki azotu i fosforu) i materii organicznej, przez co wydają się idealnymi materiałami do zastosowań przyrodniczych poprawiającymi właściwości gleby (Bertoncini i in. 2008). Zagrożenie spowodowane obecnością metali ciężkich jest wówczas jednym z ważniejszych ograniczeń do takiego wykorzystania. Rozwiązaniem

w takim przypadku mogłoby być usunięcie pierwiastków niebezpiecznych (Hanay i in. 2009). Istnieje wiele metod usuwania metali ciężkich ze stałej matrycy osadów. Stosowane są procesy biolugowania metali (Babel & Dacera 2006, Pathak i in. 2009), wykorzystujące metabolizm mikroorganizmów utleniających żelazo i siarkę. Są one oceniane jako efektywne i niekosztowne metody zmniejszania zawartości metali w osadach (Wong & Gu 2004). Istnie również wiele doniesień na temat zastosowania chemicznej ekstrakcji metali przy zastosowaniu zarówno substancji nieorganicznych jak i organicznych. Wśród związków nieorganicznych wymieniane są kwasy mineralne, takie jak solny czy azotowy (Gheju i in. 2011). Popularne są również kwasy organiczne, które umożliwiają prowadzenie procesu ekstrakcji w środowisku umiarkowanie kwaśnym i dodatkowo są łatwo biodegradowalne w środowisku (Veeken & Hamelers 1999).

Coraz większym zainteresowaniem cieszy się stosowanie związków chelatujących do ekstrakcji metali ciężkich z osadów ściekowych. Substancje takie, a wśród nich EDTA i kwas cytrynowy, mają wiele ciekawych właściwości wpływających na ich przydatność (Di Palma & Meozzi 2007, Nair i in. 2008). Charakteryzują się one znacznym powinowactwem w stosunku do metali ciężkich i efektywnością kompleksowania, a w trakcie procesu ekstrakcji zachowują dużą stabilność. Autorzy prac podają, że efektywność usuwania metali ciężkich z osadów przy użyciu związków kompleksujących osiąga poziom 60-90% (Nair i in. 2008, Polettini i in. 2006, Polettini i in. 2007).

Prezentowane prace często opisują procesy ekstrakcji metali ciężkich w zależności od stężenia stosowanych ekstrahentów. Znacznie mniej jest doniesień na temat zmian ilości wmywanych metali następujących w różnych przedziałach czasowych. Celem przeprowadzonych badań było określenie optymalnego czasu prowadzenia ekstrakcji wybranych metali ciężkich (Zn, Cu, Cd, Ni, Pb) z zanieczyszczonych przemysłowych i komunalnych osadów ściekowych przy użyciu EDTA i kwasu cytrynowego oraz określenie zmian stężeń poszczególnych metali w cieczach po ekstrakcji w zależności od czasu prowadzenia procesu. Podjęto również próbę porównania efektywności stosowanych ekstrahentów.

2. Materiał i metodyka badań

W badaniach wykorzystano dwa rodzaje osadów. Osady z oczyszczalni ścieków przemysłowych zakładu metalurgicznego pobra-

no z pras filtracyjnych. Osady te wysuszono w warunkach laboratoryjnych, rozdrobniono w moździerz. Wykorzystane w badaniach osady z mechaniczno – biologicznej oczyszczalni ścieków komunalnych miały postać wysuszonego granulatu, które w laboratorium wstępnie rozdrobniono w młynku, a następnie w moździerz. Oba rodzaje osadów wysuszono do stałej masy w suszarce w temperaturze 105°C i ostatecznie przesiano przez sito o średnicy oczek 0,4 mm. Do momentu wykonania analiz osady przechowywano w lodówce, w szczelnie zamkniętych pojemnikach plastikowych.

W analizowanych osadach ściekowych oznaczono podstawowe parametry takie jak: pH (metodą potencjometryczną w wyciągu wodnym), uwodnienie, sucha pozostałość, pozostałość i straty po prażeniu (bezpośrednią metodą wagową) zgodnie ze standardowo przyjętymi procedurami (Clesceri i in. 1998, Hermanowicz i in. 1999).

Oznaczono również całkowitą zawartość wybranych metali (cynk, miedź, kadm, nikiel i ołów) po mineralizacji mieszaniną stężonych kwasów mineralnych: HNO₃ i HCl (w stosunku objętościowym 1:3).

W celu określenia efektywności EDTA (sól dwusodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego) i kwasu cytrynowego w usuwaniu metali, osady przemysłowe i komunalne poddano ekstrakcji za pomocą roztworów wodnych EDTA i kwasu cytrynowego o stężeniu 0.1 M. Próby osadów o masie 5 g poddano wymywaniu z użyciem 50 cm³ roztworów ekstrahentów w ciągu 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 8.0, 12.0 i 24.0 godzin. Po zakończeniu wytrząsania zawiesiny przesączono, a uzyskany ekstrakt poddano analizie zawartości metali.

Stężenie metali w roztworach po procesach ekstrakcji oraz w cieczach po mineralizacji oznaczano metodą ASA przy użyciu spektrometru novAA 400 Analytik Jena.

3. Omówienie i dyskusja wyników

3.1. Charakterystyka analizowanych osadów ściekowych

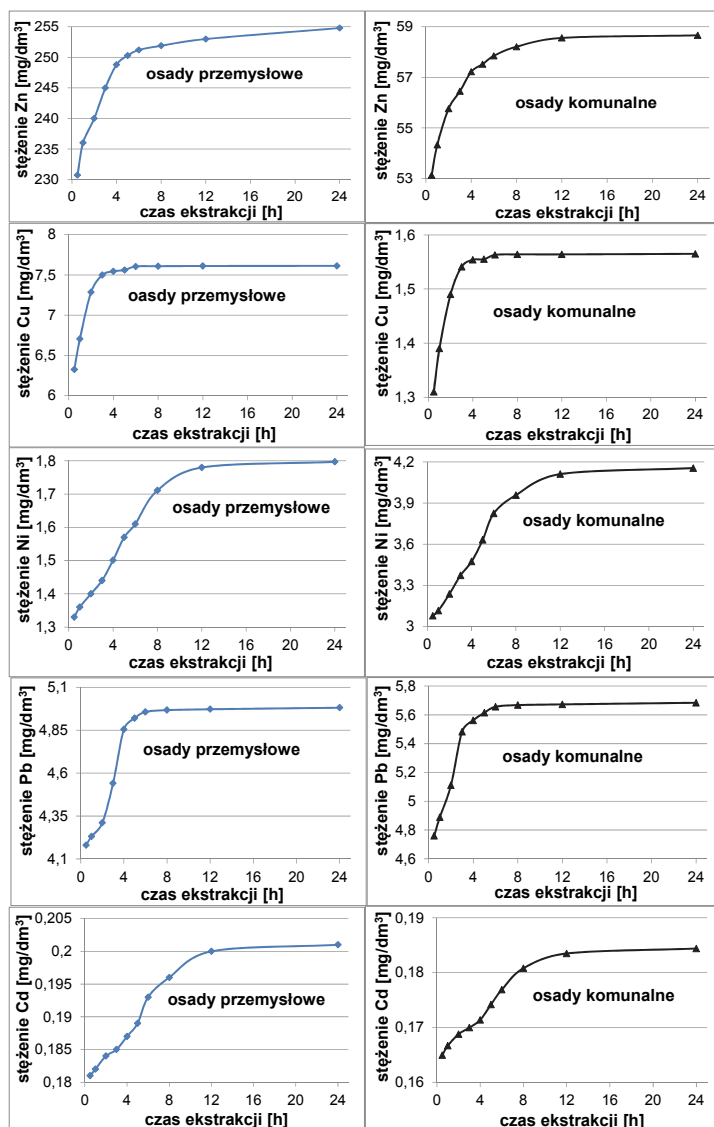
Wybrane właściwości osadów wykorzystanych w badaniach przedstawiono w tabeli 1. Wykorzystane do badań osady charakteryzowały się różnymi właściwościami. Osady przemysłowe miały znaczną wilgotność wynoszącą 54% oraz nieorganiczny charakter: straty po prażeniu odpowiadające zawartości materii organicznej oznaczono na po-

ziomie 36.1 g/kg s.m.o. Z kolei osady komunalne miały znacznie mniejsze uwodnienie: 5.7% i zawierały istotnie więcej substancji organicznych. Straty po prażeniu wynosiły 385.3 g/kg s.m.o.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne badanych osadów ściekowych
Table 1. Physicochemical characteristics of the analyzed sewage sludge

Parametr	Jednostka	Wartość		
		osady przemysłowe	osady komunalne	
pH	-	9.1	7.3	
uwodnienie	%	54.0	5.7	
sucha pozostałość	g/kg	460.9	942.4	
pozostałość po prażeniu	g/kg	424.8	557.1	
straty po prażeniu	g/kg	36.1	385.3	
całkowita zawartość po mineralizacji wodą królewską	Zn	mg/kg s.m.o.	3665.0	2229.5
	Cu	mg/kg s.m.o.	112.5	264.1
	Ni	mg/kg s.m.o.	85.0	104.4
	Cd	mg/kg s.m.o.	3.2	7.1
	Pb	mg/kg s.m.o.	120.3	113.0

Całkowita zawartość metali ciężkich w obu badanych osadach była znaczna, większa w osadach przemysłowych niż komunalnych. Zawartość metali w osadach przemysłowych układała się w następującej kolejności: Zn > Pb > Cu > Ni > Cd, a w komunalnych: Zn > Cu > Pb > Ni > Cd. Oba analizowane typy osadów zawierały najwięcej cynku: 3665.0 i 2229.5 mg/kg s.m.o. odpowiednio dla osadów przemysłowych i komunalnych, znacznie mniej miedzi: 112.5 i 264.1 mg/kg s.m.o., ołowiu: 120.3 i 113.0 oraz niklu: 85.0 i 104.4 mg/kg s.m.o. Zawartość kadmu w badanych osadach była najmniejsza spośród wszystkich oznaczanych metali i wynosiła: 3.2 w osadach przemysłowych i 7.1 mg/kg s.m.o. w komunalnych.



Rys. 1. Stężenia metali w cieczach po ekstrakcji z osadów przemysłowych i komunalnych za pomocą 0.1M roztworu EDTA w zależności od czasu procesu
Fig. 1. Concentration of metals in liquids after extraction from industrial and municipal sewage sludge with 0.1M EDTA solution versus time of process

3.2. Usuwanie metali z osadów przy użyciu EDTA

Oznaczone zawartości poszczególnych metali w cieczach uzyskanych w wyniku wytrząsania osadów ściekowych z roztworem EDTA przedstawiono na rysunku 1.

Najwyższe stężenia, zarówno w ekstraktach uzyskanych z osadów przemysłowych jak i komunalnych, uzyskano dla cynku, którego całkowite zawartości w obu typach osadów były największe spośród analizowanych metali. Obserwowano stopniowy wzrost zawartości cynku dla czasów ekstrakcji od 0.5 do 5 godzin od 230.7 do 250.3 mg/dm³ oraz 53.1 do 57.5 mg/dm³ odpowiednio dla osadów przemysłowych i komunalnych. Obserwowane zależności stężenia cynku od czasu ekstrakcji w tym przedziale czasowym były niemal liniowe. Dla czasów w przedziale od 6 do 24 godzin ekstrakcji przyrosty zawartości cynku były znacznie mniejsze i nie przekraczały 10% stężeń uzyskanych po pierwszych 5 godzinach procesu a obserwowane zależności ulegały załamaniu zarówno dla osadów przemysłowych jak i komunalnych. Na podstawie analizy przebiegu omawianych zależności stężenia cynku w ekstrakcie od czasu wymywania, oceniono, że optymalny czas wymywania dla cynku wynosi 6 godzin. Zawartości miedzi, niklu i ołowiu w badanych osadach ściekowych przemysłowych i komunalnych były znacznie mniejsze niż cynku, również stężenia tych metali w cieczach uzyskanych po ekstrakcji osadów były mniejsze. Stężenia miedzi w zależności od czasu zmieniały się proporcjonalnie w przedziale od 0.5 do 3 godzin od wartości 6.3 do 7.5 mg/dm³ w przypadku osadów przemysłowych oraz od 1.3 do 1.5 mg/dm³ w przypadku osadów komunalnych. Dla czasów powyżej 4 godzin w obu analizowanych rodzajach osadów przyrosty stężeń metalu przy wydłużaniu czasu procesu wymywania były nieznaczne. Zatem dla miedzi wymywanej zarówno z osadów przemysłowych jak i komunalnych praktycznie maksymalne stężenie w ekstrakcie osiąga się już po 4 godzinach prowadzenia procesu. Zawartości niklu w roztworach po ekstrakcji wzrastały z od wartości 1.3 po 0.5 godzinnej ekstrakcji do 1.7 mg/dm³ po 8 godzinach procesu dla osadów przemysłowych oraz od 3.1 do 4.0 dla osadów komunalnych w takim samym przedziale czasowym. W obu przypadkach zmiany stężenia niklu w zależności od czasu miały w tym zakresie przebieg niemal liniowy. Z kolei dla czasów powyżej 8 godzin obserwowano wyraźne załamanie obserwowanej zależności, a powyżej 12 godzin zmiany były praktycznie do pominięcia. Zatem dla niklu optymalny czas prowadzenia procesu wynosi 8 godzin.

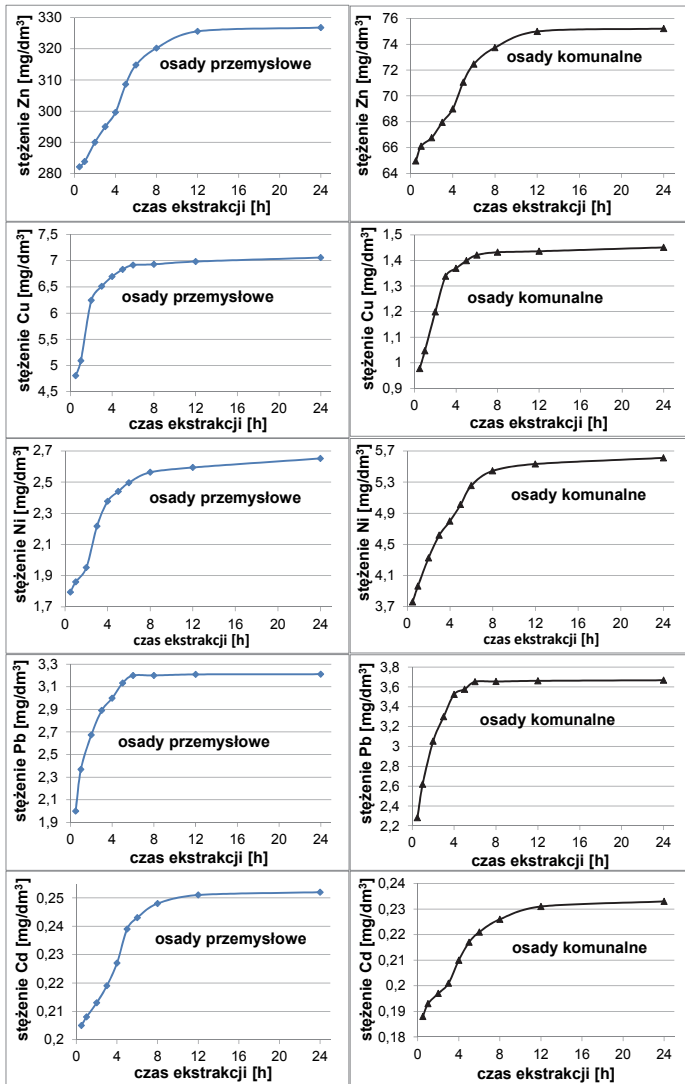
W przypadku ołowiu obserwowano podobne przebiegi zależności stężenia osiąganego w roztworze po ekstrakcji od czasu jak dla wcześniej omawianych metali. Niemal liniowe zmiany obserwowano w przedziale czasowym od 0.5 do 5 godzin, a zmiany stężenia ołowiu osiąganego w cieczy poreakcyjnej wynosiły: od 4.2 do 4.9 mg/dm³ oraz od 4.8 do 5.6 mg/dm³ odpowiednio dla osadów przemysłowych i komunalnych. Dla czasów procesu powyżej 6 godzin stężenia obserwowane w cieczach po procesie praktycznie nie ulegały zmianie. Ustalono, że optymalny czas prowadzenia procesu dla ołowiu wynosi 6 godzin.

Zawartość kadmu w osadach przemysłowych i komunalnych była najmniejsza ze wszystkich analizowanych metali, zatem i stężenia w cieczach po ekstrakcji były również najmniejsze. Przebiegi liniowe zmian stężenia metalu w ekstrakcie od czasu procesu obserwowano w zakresie od 0.5 do 8 godzin. Stężenia kadmu w tym zakresie czasowym wzrastały od 0.181 do 0.196 mg/dm³ dla osadów przemysłowych oraz od 0.165 do 0.181 mg/dm³ dla osadów komunalnych. Dla dłuższego czasu ekstrakcji stężenia metalu zmieniały się nieznacznie osiągając dla 24 godzin odpowiednio wartości 0.201 i 0.184 mg/dm³ dla osadów przemysłowych i komunalnych. Ustalono, że optymalny czas procesu w przypadku kadmu wynosi 8 godzin.

Tabela 2. Stężenia metali w mg/dm³ w cieczach po ekstrakcji z osadów komunalnych i przemysłowych za pomocą 0.1M roztworu EDTA i 0.1M roztworu kwasu cytrynowego po 6 godzinach procesu

Table 2. Metals concentration in mg/dm³ in liquids after extraction from industrial and municipal sewage sludge by using 0.1M EDTA and 0.1M citric acid solutions, after 6 hours of process

Stężenie metalu w cieczy po ekstrakcji z osadów [mg/dm ³]					
Osady		przemysłowe		komunalne	
Metal	Ekstrahent	EDTA	kwas cytrynowy	EDTA	kwas cytrynowy
	Zn		251.2	314.8	57.9
Cu		7.6	6.9	1.6	1.4
Ni		1.6	2.5	3.8	5.3
Pb		5.0	3.2	5.7	3.7
Cd		0.193	0.239	0.181	0.217



Rys. 2. Stężenia metali w cieczach po ekstrakcji z osadów przemysłowych i komunalnych za pomocą 0.1M roztworu kwasu cytrynowego w zależności od czasu prowadzenia procesu

Fig. 2. Concentration of metals in liquids after extraction from industrial and municipal sewage sludge with 0.1M citric acid solution versus time of process

3.3. Usuwanie metali z osadów przy użyciu kwasu cytrynowego

Stężenia wybranych metali ciężkich wyekstrahowanych za pomocą 0.1 M roztworu kwasu cytrynowego z osadów przemysłowych i komunalnych przedstawiono na rysunku 2.

Stężenia cynku w cieczach po ekstrakcji, podobnie jak w przypadku zastosowania EDTA, były najwyższe w porównaniu z pozostałymi analizowanymi metalami. Zawartości cynku wzrastały niemal liniowo w przedziale czasu od 0.5 do 6 godzin dla obu rodzajów osadów od wartości 282.1 do 314.8 mg/dm³ dla osadów przemysłowych oraz od 65.0 do 72.5 mg/dm³ dla osadów komunalnych. Dla dłuższych czasów ekstrakcji obserwowana zależność ulegała załamaniu i powyżej 8 godzin obserwowane wzrosty stężenia w cieczach były nieznaczne osiągając dla czasu 24 godzin wartość 326.8 oraz 75.2 mg/dm³ odpowiednio dla osadów przemysłowych i komunalnych. Na podstawie analizy uzyskanych zależności stężenia metalu od czasu prowadzenia procesu określono optymalny czas ekstrakcji cynku na poziomie 6 godzin. Ponadto zaobserwowano, że stężenia cynku uzyskiwane w roztworze kwasu cytrynowego były nieco większe niż w przypadku roztworu EDTA (tabela 2). Oznacza to, że efektywność kwasu cytrynowego w wymywaniu cynku jest wyższa niż EDTA.

Podobnie jak w przypadku EDTA, stężenia miedzi, niklu i ołowiu w roztworach po wymywaniu kwasem cytrynowym były na porównywalnym poziomie i równocześnie były znacznie niższe niż uzyskane w przypadku cynku. Zawartości jonów miedzi oznaczone w cieczach po ekstrakcji zmieniały się liniowo od wartości 4.8 mg/dm³ dla po 0.5 godzinnym procesie do 6.5 mg/dm³ po 3 godzinach dla osadów przemysłowych. Podobne zachowanie miedzi zaobserwowano dla osadów komunalnych, gdzie stężenie w cieczy po 0.5 godzinie wynosiło 1.0, a po 3 godzinach 1.3 mg/dm³. Dłuższy czas procesu przynosił zmiany stężenia znacznie mniejsze, a w zakresie czasów od 6 do 24 godzin obserwowane przyrosty były znikome zarówno w osadach przemysłowych jak i komunalnych, a oznaczone stężenia metalu po 24 godzinach wymywania wynosiły odpowiednio: 7.1 oraz 1.4 mg/dm³. Na tej podstawie oceniono optymalny czas procesu dla miedzi na 3 godziny. Stężenia miedzi przy takich samych warunkach prowadzenia procesu ekstrakcji w cieczach poreakcyjnych były w przypadku kwasu cytrynowego nieco niższe niż te obserwowane po użyciu EDTA (tabela 2), co wskazuje na niższą efektywność kwasu cytrynowego w odniesieniu do tego metalu.

Nikiel był wymywany przez kwas cytrynowy z analizowanych osadów w ilości wprost proporcjonalnej do czasu procesu w przedziale od 0.5 do 6 godzin, a jego stężenie w cieczach po ekstrakcji zmieniało się z 1.8 do 2.5 mg/dm³ dla osadów przemysłowych oraz z 3.8 do 5.3 mg/dm³ dla osadów komunalnych. Dla czasów procesu powyżej 8 godzin obserwowana zależność załamywała się a przyrosty stężeń niklu w cieczy dla obu rodzajów badanych osadów były nieznaczne. Optymalny czas ekstrakcji niklu oceniono na 6 godzin. Stężenia niklu w cieczach po ekstrakcji za pomocą kwasu cytrynowego były tylko nieznacznie wyższe niż po zastosowaniu EDTA (tabela 2), zatem efektywność obu stosowanych ekstrahentów w przypadku tego metalu była porównywalna.

Z kolei zmiany stężenia ołowiu w roztworach uzyskanych w wyniku ekstrakcji wzrastały dynamicznie dla czasów od 0.5 do 5 godzin zarówno w przypadku osadów przemysłowych jak i komunalnych. Dla dłuższych czasów ekstrakcji zawartości ołowiu wzrastały znacznie wolniej, a powyżej 8 godzin praktycznie nie zmieniały się. Uzyskane wartości stężeń ołowiu zmieniały się od 2.0 mg/dm³ po 0.5 h do 3.1 mg/dm³ po 5 godzinach dla osadów przemysłowych oraz odpowiednio od 2.3 do 3.6 mg/dm³ dla osadów komunalnych. Stężenia zmierzone po 24 godzinach procesu wynosiły 3.2 oraz 3.7 mg/dm³ odpowiednio dla osadów przemysłowych i komunalnych. Optymalny czas procesu dla ołowiu oceniono na 5 godzin. Równocześnie zaobserwowano, że stężenia ołowiu w cieczach po ekstrakcji kwasem cytrynowym były o około 50% niższe niż po ekstrakcji EDTA (tabela 2). Zatem z tych dwóch ekstrahentów bardziej wydajnym w przypadku ołowiu był roztwór EDTA.

Zawartości kadmu z roztworach po wymywaniu kwasem cytrynowym podobnie jak w przypadku zastosowania EDTA były najniższe spośród badanych metali. W przypadku kadmu obserwowano podobne przebiegi zależności stężenia osiąganego w roztworze po ekstrakcji od czasu jak dla wcześniej omawianych metali. Niemal liniowe zmiany obserwowano w przedziale czasowym od 0.5 do 6 godzin, a zmiany stężenia kadmu osiąganego w cieczy poreakcyjnej wynosiły: od 0.21 do 0.24 mg/dm³ oraz od 0.19 do 0.22 mg/dm³ odpowiednio dla osadów przemysłowych i komunalnych. Dla czasów procesu powyżej 6 godzin stężenia obserwowane w cieczach po procesie praktycznie nie ulegały zmianie i po 24 godzinach procesu osiągnęły wartość 0.25 oraz 0.23 mg/dm³ odpowiednio dla osadów przemysłowych i komunalnych. Ustalono, że optymalny czas

przewodzenia procesu za pomocą kwasu cytrynowego dla kadmu wynosi 6 godzin. Zawartości tego metalu w cieczach, podobnie jak w przypadku niklu, dla obu analizowanych roztworów ekstrahentów oznaczono na podobnym poziomie (tabela 2), co oznacza podobną efektywność obu związków chemicznych w usuwaniu kadmu z osadów ściekowych.

Dane literaturowe potwierdzają przydatność stosowania kwasów organicznych o charakterze kompleksującym metale w celu ich usuwania z osadów (Nair i in. 2008, Polettini i in. 2006). Opisane podatności dla różnych metali na wymywanie są odmienne (Nair i in. 2008, Polettini i in. 2006). W pracach Polletiniego i in. (Polettini i in. 2006) wykazano, że najlepiej ekstrahowalny przez EDTA był Pb, następnie Cu, Zn, Cd i praktycznie niewymywany Ni. W innej pracy tych samych autorów (Polettini i in. 2007) kolejność ta była odpowiednio: $Pb > Cd > Zn > Cu$. Z kolei Nadir in. (Nair i in. 2008) określił Zn i Cd jako metale o największej tendencji do wymywania przez roztwór EDTA, a ekstrakcję ołowiu określił jako niejednoznaczną. Dane opisane w literaturze oraz wyniki uzyskane w pracy wskazują, że podatność metali na usuwanie zależy od sposobu wiązania metalu z matrycą osadów i może być różna dla osadów o różnym charakterze oraz zależy od rodzaju stosowanego ekstrahenta.

4. Wnioski

Badane osady ściekowe i komunalne charakteryzowały się porównywalnymi i znaczącymi zawartościami analizowanych metali ciężkich, które ulegały istotnemu wymywaniu w trakcie ekstrakcji zarówno przy użyciu roztworów EDTA jak i kwasu cytrynowego.

Na podstawie porównania stężeń metali uzyskiwanych w cieczach po procesie można stwierdzić, że metale w różny sposób poddawały się ekstrakcji. Miedź i ołów wykazywały większe powinowactwo do roztworów EDTA, cynk do kwasu cytrynowego, a nikiel i kadm ulegały procesowi ługowania przez oba ekstrahenty w stopniu porównywalnym.

Przebiegi zależności stężenia metalu w cieczy poreakcyjnej od czasu prowadzenia ekstrakcji miały podobny kształt dla obu stosowanych ekstrahentów i wszystkich analizowanych metali. Początkowo obserwowano dynamiczny wzrost ilości wymywanego metalu z wydłużeniem czasu procesu, po czym następowało wyraźne załamanie zależności i dla czasów powyżej 8 godzin stężenia metali w cieczach nie ulegały zmianie.

Ustalone na podstawie analizy przebiegów wspomnianych wyżej zależności optymalne czasy prowadzenia procesu wymywania były różne dla poszczególnych metali, ale 6 godzinne wytrząsanie osadów z roztworami ekstrahentów zwykle było wystarczające do uzyskania praktycznie niezmiennych stężeń metali w ekstraktach. Zatem przyjęto, że optymalny czas prowadzenia wymywania metali z osadów ściekowych wynosi 6 godzin.

*Badania wykonano w ramach realizacji projektu badawczego
BS-PB-402-301/2011*

Literatura

- Babel, S. & Dacera, D.D.M. (2006). Heavy metal removal from contaminated sludge for land application: a review. *Waste Management*, 26 (9), 988–1004.
- Bertoncini, E.I., D’Orazio, V., Senesi, N. & Mattiazzo, M.E. (2008). Effects of sewage sludge amendment on the properties of two Brazilian oxisols and their humic acids. *Bioresource Technology*, 99 (11), 4972-497.
- Clesceri, L. S., Greenberg, A.E., Eaton, A.D. (Eds.) (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed., Washington DC: APHA, AWWA, WEF.
- Dacera, D. D. M., Babel, S. & Parkpian, P. (2009). Potential for land application of contaminated sewage sludge treated with fermented liquid from pineapple wastes. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 866-872.
- Di Palma, L. & Mecozzi, R. (2007). Heavy metals mobilization from harbor sediments using EDTA and citric acid as chelating agents. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 768-775.
- Gheju, M., Pode, R. & Manea, F. (2011). Comparative heavy metal chemical extraction from anaerobically digested biosolids. *Hydrometallurgy*, 108, 115-121.
- Hanay, O., Hasar, H. & Kocer, N. N. (2009). Effect of EDTA as washing solution on removing of heavy metals from sewage sludge by electrokinetic. *Journal of Hazardous Materials*, 169, 703-710.
- Hermanowicz, W., Dojlido, J., Dożańska, W., Kozirowski, B., Zerbe, J. (1999). *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*. Warszawa: Arkady.
- Nair, A., Juwarkar, A.A. & Devotta, S. (2008). Study of speciation of metals in an industrial sludge and evaluation of metal chelators for their removal. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 545-553.

- Pathak, A., Dastidar, M.G. & Sreerishnan, T.R. (2009). Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: A review. *Journal of Environmental Management*, 90, 2343-2353.
- Polettini, A., Pomi, R., Rolle, E., Ceremigna, D., Proprijs, L. De., Gabellini, M. & Tornato, A. (2006). A kinetic study of chelant-assisted remediation of contaminated dredged sediment. *Journal of Hazardous Materials*, B137, 1458-1465.
- Polettini, A., Pomi, R. & Rolle E. (2007). The effect of operating variables on chelant – assisted remediation of contaminated dredged sediment. *Chemosphere*, 66, 866-877.
- Udom, B.E., Mbagwu, J.S.C., Adesodun, J.K. & Agbim, N.N. (2004). Distribution of zinc, copper, cadmium and lead in a tropical ultisol after long – term disposal of sewage sludge. *Environment International*, 30, 476-470.
- Veeken, A.H.M. & Hamelers, H.V.M. (1999). Removal of heavy metals from sewage sludge by extraction with organic acids, *Water Science and Technology*, 40(1), 129-136.
- Wong, J.W. & Gu, X.Y. (2004). Enhanced heavy metal bioleaching efficiencies from anaerobically digested sewage sludge with coinoculation of *Acidithiobacillus ferrooxidans* ANYL-1 and *Blastoschizomyces capitatus* Y5. *Water Science and Technology*, 50(9), 83-89.

Dynamics of Zn, Cu, Ni, Pb and Cd Extraction from Industrial and Municipal Sewage Sludge Using EDTA and Citric Acid Solutions

Abstract

Sewage sludge generated in wastewater treatment plants accumulates varied contaminations of inorganic as well as organic character. Among them, heavy metals constitute a group of chemical substances which are highly dangerous for natural environment, because of the possibility of their mobilization and migration in environment as a result of changes in surrounding system. Moreover, they are pollutants toxic for humans, non-biodegradable and accumulate in living organisms. In recent years, there has been a great interest in the removal of heavy metals from sewage sludge with different chemical compounds solution and especially metal chelating agents.

The goal of this work was to determine the optimal time for extraction of selected metals (Zn, Cu, Cd, Ni, Pb) from contaminated industrial and municipal sewage sludge by using 0.1 M solutions of EDTA (disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid), as well as citric acid. The analyzed wastewater

sludge was collected from metallurgic industry treatment plant and from municipal wastewater treatment plant. In sewage sludge samples, the principal parameters were determined and after mineralization with mixture of concentrated mineral acids: HNO_3 and HCl (1 : 3) the total content of analyzed heavy metals was detected using atomic absorption spectrophotometry.

Chemical extraction of metals from sewage sludge 5 g samples was carried out with 50 cm³ portions of 0.1M EDTA and citric acids solution for different periods of time, i.e. from 0.5 to 24 hours. After given time of shaking, the liquids were decanted, filtered through a filter paper, and finally the extracts were analyzed for heavy metals content with AAS method.

It was observed that both applied solutions effectively washed metals from studied sewage sludge samples. For the period of time from 0.5 up to 5.0 hours, the concentration of almost all metals increased linearly and in the 6th hour of extraction the process was limited and finally for the period of time from 8.0 up to 24 hours, the detected metal contents in extracts were practically the same. The analysis of dependences of metal concentration versus time of extraction yielded in the optimal time of process, what value was determined as equal to 6 hours.

The efficiencies of the metals removal from the studied sewage sludge by means of the analyzed solutions of extractants were compared. Copper and lead reached higher concentration in liquids after EDTA extraction. It indicated that EDTA solution was a more effective extractant for the afore-mentioned metals. The concentration of zinc was higher in citric acid solution and citric acid was determined as more effective compound for zinc removal. For nickel and cadmium, the concentrations of metals were similar in both type of washing solution, which indicated that the efficiencies of both solutions were comparable.

Słowa kluczowe:

osady ściekowe, metale ciężkie, ekstrakcja chemiczna, EDTA, kwas cytrynowy

Key words:

sewage sludge, heavy metals, chemical extraction, EDTA, citric acid