

**Beata KARWOWSKA, Ewa WIŚNIEWSKA, Elżbieta SPERCZYŃSKA
Marta JANOSZ-RAJCZYK**

Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Środowiska i Biotechnologii
Katedra Chemii, Technologii Wody i Ścieków
ul. Dąbrowskiego 69, 42-200 Częstochowa
e-mail: bkarwowska@is.pcz.czest.pl

Ekstrakcja metali z osadów przemysłowych i komunalnych przy użyciu roztworów EDTA

Celem prezentowanej pracy jest analiza możliwości usuwania metali z osadów oraz określenie skuteczności roztworów EDTA (kwas etylenodiaminotetraoctowy) w procesie ekstrakcji wybranych metali (Zn, Cu, Cd, Ni i Pb). W badaniach wykorzystano osady z przemysłu metalurgicznego oraz komunalne osady ściekowe. W osadach oznaczono całkowitą zawartość metali ciężkich po mineralizacji mieszaniną stężonych kwasów mineralnych: HNO_3 i HCl (1+3 - woda królewska). Efektywność EDTA w usuwaniu metali badano, poddając próbki osadów ekstrakcji z zastosowaniem wody demineralizowanej oraz roztworów wodnych EDTA o stężeniach 0,01; 0,05; 0,10 mol/dm³. Próbki osadów wytrząsano przez 6 godzin, następnie pozostawiały one w kontakcie z roztworem do 24 godzin, po czym były sączone i uzyskane przesącze analizowano, oznaczając w nich zawartość wybranych metali ciężkich. Roztwory EDTA okazały się wydajnymi ekstrahentami do wyodrębniania metali zarówno z osadów przemysłowych, jak i komunalnych. Jednak obserwowano różnice dla poszczególnych metali w podatności na wymywanie. Uzyskane wyniki wskazują, iż efektywność usuwania metali zależy od rodzaju matrycy, w jakiej związany jest metal. Efektywność usuwania metali była również zależna od stężenia roztworu stosowanego jako ekstrahent, osiągając najwyższe wartości dla roztworów o stężeniu 0,100 mol/dm³.

Słowa kluczowe: metale ciężkie, komunalne osady ściekowe, przemysłowe osady ściekowe, ekstrakcja EDTA

Wstęp

Osady ściekowe powstające w oczyszczalniach ścieków przemysłowych związanych z przeróbką metali zawierają znaczne ilości metali, w tym również metali ciężkich. Szczególnie takie gałęzie przemysłu, jak: przemysł galwanizacyjny, metalurgiczny, produkcji półprzewodników oraz obwodów drukowanych generują ścieki bogate w jony metali ciężkich. Klasyczne, proste i ekonomiczne metody oczyszczania takich ścieków, oparte na strącaniu w warunkach alkalicznych, powodują powstawanie niebezpiecznych stałych odpadów. Znaczne zawartości metali ciężkich zdarzają się również w osadach komunalnych, zwłaszcza tych powstających w oczyszczalniach z dużym udziałem ścieków przemysłowych. Znaczna zawartość jonów metali w osadach jest jednym z najistotniejszych czynników mających wpływ na stan środowiska. W przeciwieństwie do związków organicznych, które mogą podlegać biodegradacji lub spaleniowi, metale nie ulegają rozkładowi,

kumulują się w organizmach żywych i stanowią rzeczywiste potencjalne zagrożenie dla środowiska i zdrowia człowieka [1]. Zatem bezpośrednie składowanie niebezpiecznych, zawierających metale osadów może powodować poważne problemy związane z zanieczyszczeniem gleby i wód podziemnych. Ochrona środowiska przed oddziaływaniem zawierających metale osadów stanowi ważny kierunek badań nad właściwym zagospodarowaniem tych materiałów.

Zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych stanowi najistotniejszy powód ograniczenia ich praktycznego zastosowania, natomiast bezpośrednie składowanie osadów jest praktycznie uniemożliwione wymogami Dyrektywy Unii Europejskiej 99/31/EC.

Metale ciężkie w osadach ściekowych występują w różnych formach, a ich ruchliwość i biodostępność zależą od frakcji matrycy stałej. Co więcej, formy wiązania metali zmieniają się podczas procesów stabilizacji osadów [2]. Wspomniane metale charakteryzują się toksycznością zarówno w stosunku do organizmu człowieka, jak i organizmów roślin i zwierząt. Mogą się one kumulować do poziomów fitotoksyczności i powodować zmniejszenie wzrostu roślin, a po spożyciu przez zwierzęta zostają włączone do łańcucha pokarmowego [3]. Największe znaczenie w tym kontekście mają Zn, Cu, Cd, Pb i Ni. Cynk, miedź, kadm i ołów budzą szczególne zainteresowanie z powodu fitotoksyczności. Z kolei nikiel kumuluje się głównie w nerkach, wywołuje reakcje alergiczne oraz powoduje choroby, nerek, płuc i wątroby.

Efektywnym sposobem zmniejszenia toksyczności metali w osadach jest ich usunięcie. W ostatnich latach zaproponowano kilka metod usuwania metali ciężkich z osadów, na przykład na drodze wymiany jonowej, adsorpcji, elektrochemicznej, chemicznej ekstrakcji, bioługowania czy ekstrakcji w warunkach nadkrytycznych [4-9]. Poprzez właściwe działanie możliwe jest selektywne usunięcie metali z osadu i uzyskanie materiału bezpiecznego dla środowiska. Metody te umożliwiają również zatężenie, recykling oraz ponowne użycie metali [10].

Zastosowanie EDTA w remediacji osadów zanieczyszczonych metalami było często badane z powodu stabilności i dużej efektywności w ekstrakcji większości metali [11-13]. Polettini i inni [12] analizowali usuwanie metali ciężkich z osadów przy użyciu EDTA, NTA, EDDS i kwasu cytrynowego. Ocenili, że roztwór EDTA był skutecznym ekstrahentem analizowanych metali, osiągając wartość wydajności odpowiednio: 86% Pb, 76% Cu, 65% Zn, 65% Cd. Podobne rezultaty opisali Nair i inni [13]. Przeprowadzili wymywanie metali z osadów, wykorzystując między innymi EDTA. Wykazali, że roztwory EDTA są skuteczne w szczególności względem cynku i niklu. Jednak w wymywaniu ołowiu były znacznie mniej efektywne. Dane literaturowe zatem nie są jednoznaczne i wskazują na to, że wymywanie metali uzależnione jest od wielu czynników, w tym również od charakteru osadów poddawanych ekstrakcji.

W pracach prezentowanych dotychczas koncentrowano się głównie na bezwzględnej zawartości metali i ocenie możliwości przyrodniczego wykorzystania takich osadów.

Celem prezentowanych badań była ocena możliwości usuwania metali z osadów z przemysłu metalurgicznego oraz komunalnych i określenie skuteczności roztworów EDTA (kwas etylenodiaminotetraoctowy) w procesie ekstrakcji wybranych metali (Zn, Cu, Cd, Ni i Pb).

1. Materiał badany

W badaniach wykorzystano dwa rodzaje osadów. Osady z oczyszczalni ścieków przemysłowych zakładu metalurgicznego pobrano z pras filtracyjnych. Osady te wysuszone w warunkach laboratoryjnych, po czym rozdrobniono w młynku. Wykorzystane w badaniach osady komunalne miały postać wysuszonego granulatu, który w laboratorium wstępnie rozdrobniono w młynku, a następnie w młynku. Ostatecznie osady przesiano przez sito o średnicy oczek 2 mm.

2. Metodyka badań

W analizowanych osadach ściekowych oznaczono podstawowe parametry, takie jak: pH (metodą potencjometryczną w wyciągu wodnym), wilgotność, sucha pozostałość, pozostałość i straty po prażeniu (bezpośrednią metodą wagową) zgodnie ze standardowo przyjętymi procedurami [14, 15]. Oznaczono również całkowitą zawartość wybranych metali (cynk, miedź, kadm, nikiel i ołów) po mineralizacji mieszaniną stężonych kwasów mineralnych: HNO_3 i HCl (w stosunku objętościowym 1+3). Stężenie metali w roztworach po mineralizacji oznaczano metodą ASA przy użyciu spektrometru novAA 400 Analytik Jena.

W celu określenia efektywności EDTA w usuwaniu metali osady przemysłowe i komunalne poddano ekstrakcji za pomocą wody demineralizowanej oraz roztworów wodnych EDTA o stężeniach: 0,010; 0,050; 0,075 oraz 0,100 mol/dm³. Próbkę osadów o masie 5 g poddano wytrząsaniu z użyciem 50 cm³ roztworów ekstrahentów w ciągu 6 godzin, a następnie zawiesiny przesączono, po czym uzyskany ekstrakt poddano analizie zawartości metali.

3. Wyniki badań i analiza

W tabeli 1 przedstawiono wyniki analizy fizykochemicznej badanych osadów przemysłowych i komunalnych.

Wykorzystane do badań osady różniły się właściwościami. Osady przemysłowe miały znaczną wilgotność, wynoszącą 54%, oraz zdecydowanie mineralny charakter: straty po prażeniu odzwierciedlające zawartość materii organicznej oznaczono na poziomie 36,1 g/kg osadu. Z kolei osady komunalne miały znacznie mniejszą wilgotność: 5,7% i zawierały więcej substratu organicznego. Straty po prażeniu wynosiły 385,3 g/kg osadu.

Tabela 1. Parametry fizykochemiczne charakteryzujące badane osady

Table 1. Physicochemical parameters of analyzed sewage sludge

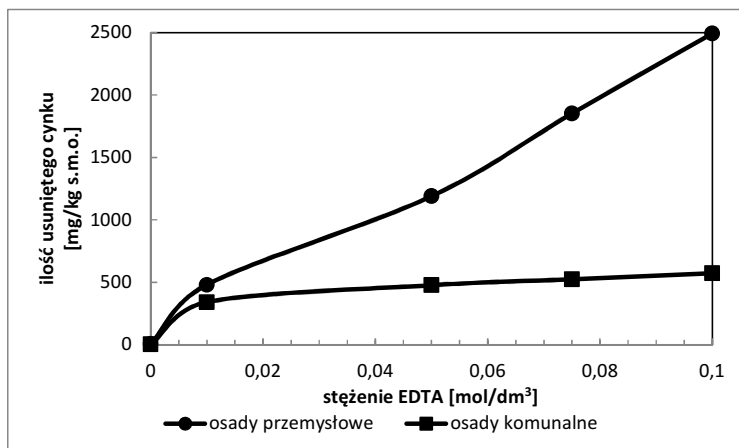
Parametr		Jednostka	Wartość	
			osady przemysłowe	osady komunalne
pH		–	9,1	7,3
wilgotność		%	54,0	5,7
sucha pozostałość		g/kg	460,9	942,4
pozostałość po prażeniu		g/kg	424,8	557,1
straty po prażeniu		g/kg	36,1	385,3
całkowita zawartość metali	Zn	mg/kg s.m.o.	3665,0	2229,5
	Cu	mg/kg s.m.o.	112,5	264,1
	Ni	mg/kg s.m.o.	85,0	104,4
	Cd	mg/kg s.m.o.	17,0	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, z tym, że rozkład poszczególnych metali był podobny. 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. odpowiednio dla osadów przemysłowych i komunalnych, znacznie mniej miedzi: 112,5 i 264,1 mg/kg s.m., ołowiu: 120,3 i 113,0 oraz niklu: 85,0 i 104,4 mg/kg s.m. Zawartość kadmu w badanych osadach była najmniejsza spośród wszystkich oznaczanych metali i wynosiła: 17,0 w osadach przemysłowych i 7,1 mg/kg s.m. w komunalnych.

Jednokrotna ekstrakcja metali wykazała różne zachowanie metali podczas procesu wymywania za pomocą roztworów EDTA. Różnice w efektywności usuwania metali były zależne zarówno od rodzaju rozważanego metalu, jak i rodzaju osadów poddawanych wymywaniu. Na rysunkach 1-5 przedstawiono zależność ilości metali wyługowanych z osadów od stężenia roztworu EDTA użytego do ekstrakcji.

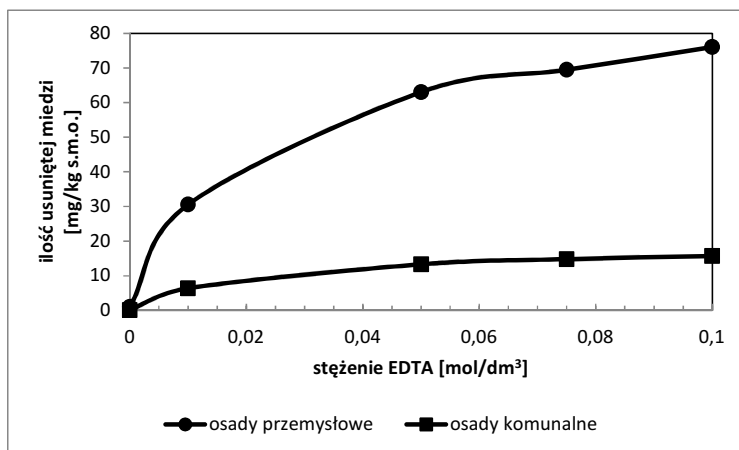
Spośród analizowanych metali największą zawartość w badanych osadach odnotowano dla cynku. Również ilość cynku usunięta po ekstrakcji w przypadku obu rodzajów osadów była największa. Zależność zmian ilości usuniętego metalu przypadającej na 1 kg suchej masy osadu od stężenia EDTA przedstawia rysunek 1. Najmniejszą wartość ilości cynku po 6 godzinach ekstrakcji zanotowano po zastosowaniu wody demineralizowanej, wynosiła ona 5 i 3 mg Zn/kg s.m. odpowiednio dla osadów przemysłowych i komunalnych. W miarę wzrostu stężenia EDTA rosła również ilość usuwanego cynku, osiągając najwyższą wartość 2492 i 570 mg/kg s.m. odpowiednio dla osadów przemysłowych i komunalnych po użyciu 0,100 mol/dm³ EDTA jako ekstrahenta. Ze względu na ograniczoną rozpuszczalność EDTA w wodzie za optymalne stężenie EDTA dla usuwania cynku z badanych osadów uznano 0,100 mol/dm³. W tych warunkach eksperymentu efektywność EDTA

w usuwaniu cynku, obliczona na podstawie stężenia jonów cynku w eluacie oraz całkowitej zawartości cynku w osadach, wynosiła 68 i 26% odpowiednio dla osadów przemysłowych i komunalnych. W przypadku cynku lepszą efektywność usuwania obserwuje się z osadów przemysłowych niż komunalnych w całym zakresie stężeń roztworów EDTA stosowanych jako ekstrahenty, z tym że ilość usuniętego cynku z osadów przemysłowych rośnie w całym zakresie, natomiast w przypadku osadów komunalnych ilość usuniętego cynku zaczyna się stabilizować już od stężenia EDTA, wynoszącego $0,050 \text{ mol/dm}^3$.



Rys. 1. Ilość cynku usuniętego z osadów przemysłowych i komunalnych po procesie ekstrakcji w zależności od stężenia stosowanego roztworu EDTA

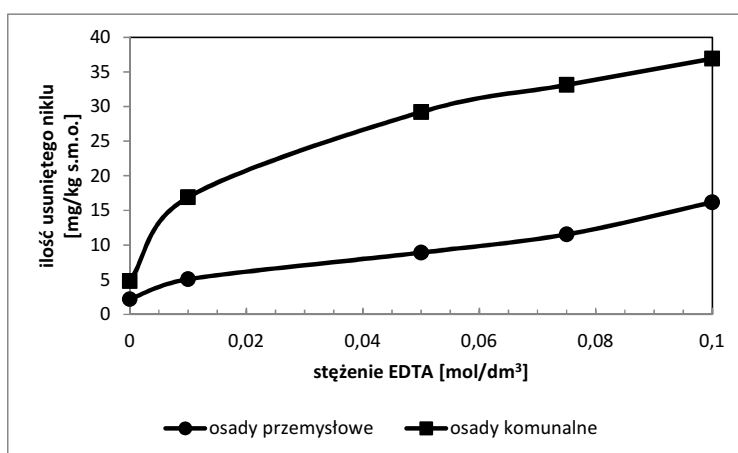
Fig. 1. Amount of zinc removed from industrial and municipal sewage sludge after extraction versus EDTA concentration



Rys. 2. Ilość miedzi usuniętej z osadów przemysłowych i komunalnych po procesie ekstrakcji w zależności od stężenia stosowanego roztworu EDTA

Fig. 2. Amount of copper removed from industrial and municipal sewage sludge after extraction versus EDTA concentration

Podobny do zachowania cynku przebieg zależności ilości usuniętego metalu od stężenia EDTA obserwowano dla miedzi (rys. 2). Masy wymytego metalu były najmniejsze w wodzie demineralizowanej: 1,0 i 0,1 mg/kg s.m.o. odpowiednio dla osadów przemysłowych i komunalnych. Wzrost stężenia ekstrahenta powodował wzrost ilości wyekstrahowanego metalu, a obserwowane zależności od stężenia EDTA miały kształt zbliżony do przebiegu krzywych dla cynku usuwanego z osadów komunalnych. W 0,100 mol/dm³ EDTA wyznaczone ilości usuniętej miedzi wynosiły 76 i 16 mg Cu/kg s.m.o. odpowiednio dla osadów przemysłowych i komunalnych. Efektywności procesów ekstrakcji przy optymalnej wartości stężenia EDTA (0,100 mol/dm³) wynosiły 67 i 6%. Podobnie jak w przypadku cynku, efektywność usuwania miedzi jest wyższa w przypadku osadów przemysłowych niż komunalnych i dla obu typów osadów początkowo rośnie, a od stężenia EDTA wynoszącego 0,050 mol/dm³ obserwowane zmiany są niewielkie.

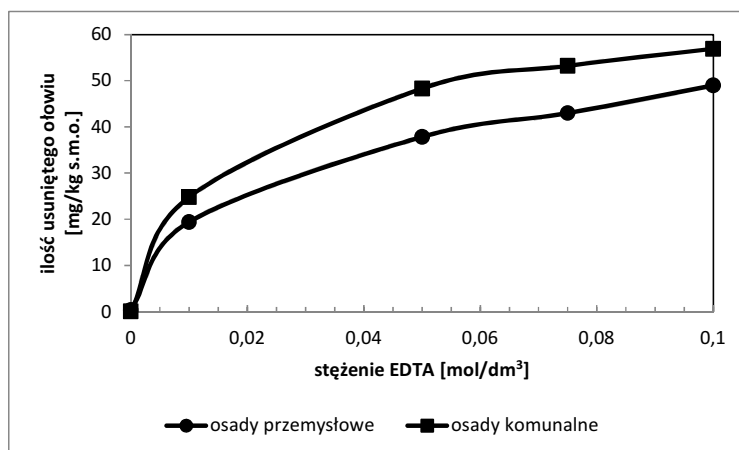


Rys. 3. Ilość niklu usuniętego z osadów przemysłowych i komunalnych po procesie ekstrakcji w zależności od stężenia stosowanego roztworu EDTA

Fig. 3. Amount of nickel removed from industrial and municipal sewage sludge after extraction versus EDTA concentration

Całkowite zawartości niklu i ołowiu w badanych osadach były na zbliżonym poziomie, podobnie również przedstawiają się ich przebiegi zależności usunięcia metali od stężenia ekstrahenta widoczne na rysunkach 3 i 4 odpowiednio dla niklu i ołowiu. Wraz ze wzrostem stężenia roztworu wymywającego zaobserwować można wzrost ilości metali usuniętych z osadów. Gdy ekstrahentem była woda demineralizowana, ilość wymywanego niklu wynosiła 1,0 i 4,8 mg/kg s.m.o. oraz ołowiu 0,4 i 0,1 mg/kg s.m.o. odpowiednio dla osadów przemysłowych i komunalnych. Przy wzroście stężenia EDTA do 0,001 mol/dm³ ilości te wzrosły dla niklu do 5,1 i 16,0 mg/kg s.m.o., a dla ołowiu do 19,4 i 24,8 mg/kg s.m.o. Dalszy wzrost stężenia roztworu wymywającego powodował zwiększenie ilości usuniętych metali, osiągając dla 0,100 mol/dm³ EDTA 16,2 i 36,9 mg/kg s.m.o. niklu oraz 49,0 i 56,9 mg/kg s.m.o. w przypadku ołowiu. Uzyskany kształt krzywych usunięcia

obu metali sugeruje rosnący charakter zależności, jednak intensywność wzrostu stopniowo maleje, powodując wypłaszczenie krzywej. Stężenie EDTA wynoszące $0,100 \text{ mol/dm}^3$ uznano za optymalne dla wymywania omawianych metali. Efektywności procesów ekstrakcji przy optymalnej wartości EDTA ($0,100 \text{ mol/dm}^3$) wynosiły dla niklu 19 i 35%, a dla ołowiu 41 i 50% odpowiednio w przypadku osadów przemysłowych i komunalnych. Odwrotnie niż w przypadku cynku i miedzi, efektywność usuwania rozważanych metali jest wyższa w przypadku osadów komunalnych niż przemysłowych.

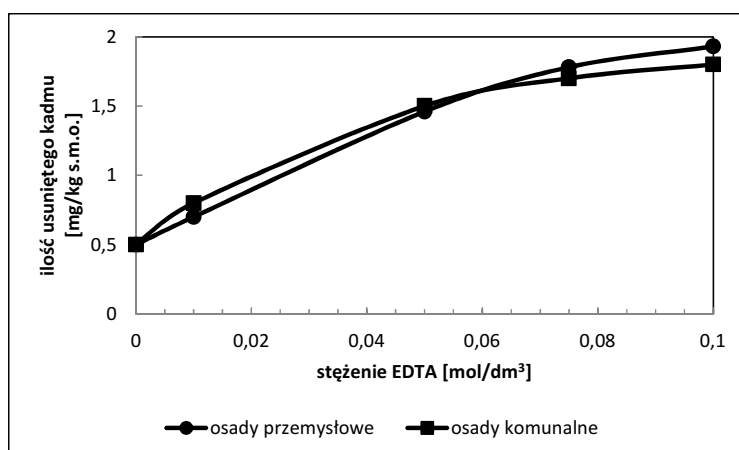


Rys. 4. Ilość ołowiu usuniętego z osadów przemysłowych i komunalnych po procesie ekstrakcji w zależności od stężenia stosowanego roztworu EDTA

Fig. 4. Amount of lead removed from industrial and municipal sewage sludge after extraction versus EDTA concentration

Wśród analizowanych metali najmniejszą zawartością zarówno w osadach przemysłowych, jak i komunalnych charakteryzował się kadm. Zawartości tego metalu w obu rodzajach osadów były zbliżone. Również krzywe usunięcia metalu w zależności od stężenia stosowanego roztworu EDTA praktycznie się pokrywały. Początkowo dla wody demineralizowanej i EDTA $0,050 \text{ mol/dm}^3$ usuwano nieco więcej kadmu z osadów komunalnych, dla stężeń EDTA wyższych od $0,050 \text{ mol/dm}^3$ ilość usuniętego metalu była nieznacznie wyższa dla osadów przemysłowych. W osadach przemysłowych ilość kadmu usuniętego za pomocą $0,010 \text{ mol/dm}^3$ EDTA, w porównaniu z usunięciem przy użyciu wody demineralizowanej, wzrosła z 0,5 do 0,7 mg/kg s.m.o., z kolei przy zmianie stężenia z 0,050 do $0,100 \text{ mol/dm}^3$ usunięcie kadmu zmienia się z 1,4 do 1,9 mg/kg s.m.o. W osadach komunalnych analogiczne zmiany stężeń EDTA powodują zmiany ilości usuniętego kadmu odpowiednio z 0,5 do 0,8 mg/kg s.m.o oraz z 1,5 do 1,8 mg/kg s.m.o. Efektywności usunięcia kadmu za pomocą $0,100 \text{ mol/dm}^3$ EDTA wynoszą 60% z osadów przemysłowych i 25% z komunalnych.

Podobną tendencję do wzrostu ilości usuniętych metali ze wzrostem stężenia roztworu EDTA stosowanego jako ekstrahent opisywali Polettini i inni [12, 16].



Rys. 5. Ilość kadmu usuniętego z osadów przemysłowych i komunalnych po procesie ekstrakcji w zależności od stężenia stosowanego roztworu EDTA

Fig. 5. Amount of cadmium removed from industrial and municipal sewage sludge after extraction versus EDTA concentration

Efektywność usuwania badanych metali z przemysłowych osadów ściekowych przy użyciu $0,100 \text{ mol/dm}^3$ roztworu EDTA zmieniała się w następującej kolejności: $\text{Zn} \geq \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Pb} > \text{Ni}$. W przypadku osadów komunalnych obserwowana kolejność była następująca: $\text{Pb} > \text{Ni} > \text{Zn} \geq \text{Cd} > \text{Cu}$. Oznacza to, że ruchliwość i dostępność metali może się zmieniać w zależności nie tylko od rodzaju stosowanego ekstrahenta, ale również rodzaju matrycy wiążącej metale oraz formy metalu w osadach. Opisane efektywności ekstrakcji dla różnych metali są odmienne [12, 13, 16]. W pracach Polettiniego i innych [12] najlepiej ekstrahowalny był Pb, następnie Cu, Zn, Cd i praktycznie niewymywalny Ni. W innej pracy tych samych autorów [16] kolejność ta była odpowiednio: $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu}$. Z kolei Nadir i inni [13] określili Zn i Cd jako najlepiej wymywane przez roztwór EDTA, a ekstrakcję ołowiu określili jako niejednoznaczna. Dane opisane w literaturze oraz wyniki uzyskane w pracy wskazują, że kolejność usuwanych metali zależy od siły wiązania metalu z matrycą osadów i może być różna dla osadów o innym charakterze. Zatem w praktyce należy ją określić eksperymentalnie.

Wnioski

Badane osady przemysłowe i komunalne zawierały znaczne ilości cynku, miedzi i ołowiu, w związku z czym mogłyby zostać sklasyfikowane jako materiały niebezpieczne dla środowiska. Usuwanie analizowanych jonów metali było uzależnione od stężenia ekstrahenta i wzrastało ze wzrostem stężenia stosowanego do ekstrakcji roztworu EDTA. Efektywność usuwania metali osiągnęła najwyższe wartości dla roztworów o stężeniu $0,100 \text{ mol/dm}^3$.

Roztwory EDTA okazały się skutecznymi ekstrahentami do wyodrębniania metali zarówno z osadów przemysłowych, jak i komunalnych. Jednak dla poszczególnych metali obserwowano różnice w podatności na wymywanie. Cynk, miedź i kadm znacznie silniej związane były w osadach komunalnych, z kolei ołów i nikiel - w osadach przemysłowych.

Uzyskane wyniki wskazują, iż efektywność usuwania metali zależy od rodzaju matrycy, w jakiej związany jest metal, oraz formy specjacyjnej metalu w badanych osadach. Dalsze badania, rozszerzone o analizę sekwencyjną metali w analizowanych osadach, mogą wyjaśnić dokładniej, jakie cechy osadów mają wpływ na skuteczność wymywania metali przez roztwory wodne EDTA.

Podziękowania

Badania zostały sfinansowane w ramach BS-PB-402-301/11.

Literatura

- [1] del Mundo Dacera D., Babel S., Parkpian P., Potential for land application of contaminated sewage sludge treated with fermented liquid from pineapple wastes, *J. Hazard. Mat.* 2009, 167, 866-872.
- [2] Dąbrowska L., Rosińska A., Janosz-Rajczyk M., Heavy metals and PCBs in sewage sludge during thermophilic digestion processes, *Arch. Env. Prot.* 2011, 37, 3, 3-13.
- [3] Udom B.E., Mbagwu J.S.C., Adesodun J.K., Agbim N.N., Distribution of zinc, copper, cadmium and lead in a tropical ultisol after long-term disposal of sewage sludge, *Env. International* 2004, 30, 476-470.
- [4] Babel S., del Mundo Dacera D., Heavy metal removal from contaminated sludge for land application: a review, *Waste Management* 2006, 26, 988-1004.
- [5] Chen Y.-X., Hua Y.-M., Zhang S.-H., Tian G.-M., Transformation of heavy metal forms during sewage sludge bioleaching, *J. Hazard. Mat.* 2005, B123, 196-202.
- [6] Lee I.H., Kuan Y.-Ch., Chern J.-M., Factorial experimental design for recovering heavy metals from sludge with ion - exchange resin, *J. Hazard. Mat.* 2006, B138, 549-559.
- [7] Peng G., Tian G., Using electrode electrolytes to enhance electrokinetic removal of heavy metals from electroplating sludge, *Chem. Eng. J.* 2010, 165, 388-394.
- [8] Sun B., Zhao F.J., Lombi E., McGrath S.P., Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA, *Environ. Pol.* 2001, 113, 111-120.
- [9] Zagury G.J., Dartiguenave Y., Setier J.C., Ex situ electroreclamation of heavy metals contaminated sludge: pilot scale study, *J. Environ. Eng. ASCE* 1999, 125, 972-978.
- [10] Di Palma L., Ferrantelli P., Medici F., Heavy metals extraction from contaminated soil: Recovery of the flushing solution, *J. Environ. Manage.* 2005, 77, 205-211.
- [11] Kim S.-O., Moon S.-H., Kim K.-W., Yun S.-T., Pilot scale study on the ex situ electrochemical removal of heavy metals from municipal wastewater sludges, *Wat. Res.* 2002, 36, 4765-4774.
- [12] Poletini A., Pomi R., Rolle E., Ceremigna D., Propris L. De, Gabellini M., Tornato A., A kinetic study of chelant-assisted remediation of contaminated dredged sediment, *J. Hazard. Mat.* 2006, B137, 1458-1465.
- [13] Nair A., Juwarkar A.A., Devotta S., Study of speciation of metals in an industrial sludge and evaluation of metal chelators for their removal, *J. Hazard. Mat.* 2008, 152, 545-553.

- [14] Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziorowski B., Zerbe J., Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków, Arkady, Warszawa 1999.
- [15] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewaters, APHA, Washington 1998.
- [16] Poletini A., Pomi R., Rolle E., The effect of operating variables on chelant-assisted remediation of contaminated dredged sediment, Chemosphere 2007, 66, 866-877.

Extraction of Metals from Industrial and Municipal Sludge using Aqueous Solutions of EDTA

Sewage sludge formed in industrial wastewater treatment plants contains high amount of heavy metal ions. Especially electroplating, metallurgical, semiconductors production and printed circuit board industry generate wastewaters containing toxic metal ions. Significant concentration of heavy metals could be present in municipal sludge, especially one produced on treatment plants with high inflow of industrial wastewater. Classical treatment of that wastewater involving chemical precipitation under alkaline condition results in hazardous solid waste. High concentration of heavy metals in sludge is one of the most important environmental problems. The aim of this study was analysis of heavy metals removal from sewage sludge as well as determination of selected heavy metals (Zn, Cu, Ni, Cd and Pb) removal efficiency from industrial and municipal sludge using aqueous solutions of EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid). Total content of analysed heavy metals (Zn, Cu, Ni, Pb) in sewage sludge was determined after digestion with mixture of concentrated mineral acids: HNO_3 and HCl (1+3 - aqua regia). Efficiency of EDTA solutions for selected heavy metals removal from industrial and municipal sludge was determined using the single step washing tests with deionized water and EDTA solution at concentration 0.010, 0.050, 0.075 and 0.100 mol/dm³. Samples of dried and homogenized industrial as well as municipal sludge were shaken for 6 hours with EDTA solutions. The extracts were filtered and finally analyzed for heavy metals content by atomic absorption spectrophotometry. The removal of analyzed metals was dependent on concentration of extracting agent and raised with increasing concentration of EDTA. Optimal concentration of EDTA for analyzed heavy metals removal from industrial and municipal sludge was determined as 0.100 mol/dm³. Calculated efficiencies for optimal concentration of EDTA solution used for industrial sludge extraction were 68, 67, 19, 60 and 41% and for municipal sludge: 26, 5, 35, 25 and 50% for Zn, Cu, Ni, Cd and Pb, respectively. Studied metals removal from the industrial wastewater sludge was in the order: $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Pb} > \text{Ni}$ and from the municipal: $\text{Pb} > \text{Ni} > \text{Zn} \geq \text{Cd} > \text{Cu}$. The results indicated that heavy metals removal efficiency changed for different types of solid matrix. Zinc, copper and cadmium were strongly connected to municipal organic type sludge, while lead and nickel rather to mineral industrial sludge.

Keywords: heavy metals, communal sewage sludge, industrial wastewater, EDTA extraction