

Odstranjevanje potencialno strupenih kovin iz odpadnega blata iz čistilne naprave z uporabo EDTA

Anela KAURIN^{1,2}, Juan Francisco MORALES ARTEAGA¹, Domen LESTAN^{1,3}

Received May 27, 2022; accepted October 27, 2022.
Delo je prispelo 27. maja 2022, sprejeto 27. oktobra 2022

Removal of potentially toxic metals from sewage sludge using EDTA

Abstract: Sewage sludge has the potential to be used as a fertilizer in agriculture because of its high nutritional value, but it is often contaminated with toxic metals (TM). This study investigated whether ReSoil® technology, based on the use of EDTA (50, 70, and 100 mmol l⁻¹), efficiently removes TM from sewage sludge collected after aerobic (blato1) and anaerobic (blato2) treatment. The highest removal efficiency of Pb was achieved in blato1 (up to 60 %) and of Zn and Cu in blato2 (up to 55 and 29 %, respectively). The content of nutrients did not change significantly after remediation, only available phosphorus decreased up to 1.7-times in blato2, but its content remained high (489-510 mg 100⁻¹ g⁻¹). After remediation, the concentration of all metals, except Zn, in the leachates was below the limit for non-hazardous substances. To demonstrate the possibility of recycling process solutions and EDTA, blato2 was washed in 5 consecutive batches with 50 mmol l⁻¹ washing solution, removing on average 28 % Pb, 48 % Zn, 35 % Cu, 30 % Mn, and 10 % Fe. ReSoil® technology removes metals from sludge and preserves its nutritional value. However, the efficiency of the technology depends on the treatment process used in the wastewater treatment plant.

Key words: EDTA; toxic metals; remediation; sewage sludge; wastewater treatment plants; aerobic biological treatment; anaerobic biological treatment

Odstranjevanje potencialno strupenih kovin iz odpadnega blata iz čistilne naprave z uporabo EDTA

Izvleček: Odpadno blato iz čistilnih naprav (ČN) ima zaradi velike hranilne vrednosti potencial za uporabo v kmetijstvu, vendar je pogosto onesnaženo s potencialno strupenimi kovinami (PSK). V raziskavi smo preverili ali ReSoil® tehnologija, ki temelji na uporabi EDTA (50, 70 in 100 mmol l⁻¹), omogoča učinkovito odstranjevanje PSK iz odpadnega blata, vzetelega po aerobni (blato1) in anaerobni (blato2) biološki obdelavi. Največji delež odstranitve Pb smo dosegli v blatu1 (do 60 %), največji delež odstranitve Zn in Cu pa v blatu2 (do 55 in 29 %). Vsebnost hranil se po remediaciji ni bistveno spremenila, le vsebnost dostopnega fosforja se je v blatu2 po remediaciji do 1,7-krat zmanjšala, vendar je še vedno ostala velika (489-510 mg 100⁻¹ g⁻¹). Po remediaciji so bile koncentracije v izpirkih za vse kovine, razen za Zn, pod mejo za nenevarne snovi. Za dokazovanje možnosti recikliranja procesnih raztopin in EDTA smo blato2 oprali s 50 mmol l⁻¹ pralno raztopino v seriji 5 zaporednih remediacij in pri tem v povprečju odstranili 28 % Pb, 48 % Zn, 35 % Cu, 30 % Mn in 10 % Fe. ReSoil® tehnologija sicer omogoča odstranjevanje PSK iz blata in pri tem ohrani njegovo hranilno vrednost, vendar je učinkovitost tehnologije odvisna od postopkov obdelave blata na ČN.

Ključne besede: EDTA; potencialno strupene kovine; remediacija; odpadno blato; čistilne naprave; aerobna biološka obdelava; anaerobna biološka obdelava

1 Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo, Ljubljana, Slovenija

2 Korespondenčni avtor, e-naslov: anela.kaurin@bf.uni-lj.si

3 ENVIT, okoljske tehnologije in inženiring, d.o.o, Ljubljana, Slovenija

1 UVOD

Pri čiščenju odpadnih voda čistilne naprave (ČN) proizvedejo ogromne količine odpadnega blata. Globalna proizvodnja odpadnega blata se ocenjuje na 45 milijonov ton (suhe snovi) letno, od tega je leta 2019 samo na Kitajskem proizvodnja odpadnega blata znašala 8 milijonov ton (suhe snovi) (Wei in sod., 2020). Po podatkih iz leta 2020, je v Evropi proizvodnja odpadnega blata znašala 13 milijonov ton (suhe snovi), kar je za 1,5 milijona tone več kot leta 2010 (Buta in sod., 2021). Naraščajoča proizvodnja blata iz čistilnih naprav vodi v zaskrbljujoče naraščanje razmerja med proizvedeno količino blata in kapaciteto ČN za njegovo obdelavo.

Zaradi velike hranilne vrednosti ima odpadno komunalno blato velik potencial za uporabo v kmetijstvu kot organsko gnojilo, saj je bogato z organsko snovjo in hranili, predvsem z dušikom (N) in fosforjem (P) (Hudcova in sod., 2019). Dodatek odpadnega blata lahko poveča vsebnost N, P in organskega ogljika v tleh, izboljša obstojnost strukturnih agregatov, poroznost, vodno zadrževalne lastnosti in biotske lastnosti tal (Hamdi in sod., 2019; Geng in sod., 2020). Roig in sod. (2012) so v 16-letni raziskavi dokazali, da gnojenje s pregnitim blatom povečuje vsebnost N in organske snovi ter mikrobeno in encimsko aktivnost tal. Uporaba odpadnega blata izboljša talne lastnosti, kar lahko spodbudi rast rastlin in s tem poveča količino pridelka ter zmanjša potrebo po dragih sintetičnih gnojilih (Geng in sod., 2020).

Poleg velike vsebnosti hranil, odpadno blato vsebuje tudi strupena organska onesažila, patogene organizme, mikroplastiko in potencialno strupene kovine (PSK), kar omejuje njegovo uporabo v kmetijstvu (Collivignarelli in sod., 2019). ČN uporabljajo številne tehnološke procese za obdelavo in nevtralizacijo odpadnega blata pred njegovo uporabo v kmetijstvu. Najpogosteje uporabljeni metodi stabilizacije odpadnega blata in mineralizacije organskih komponent sta aerobna in anaerobna razgradnja, ki omogočata zmanjšanje števila patogenih mikroorganizmov, odpravo neprijetnega vonja in preprečujeta nadaljnjo razgradnjo blata (Rorat in sod., 2019). Kljub temu pa PSK ostajajo ena glavnih težav odpadnega blata. PSK niso biorazgradljive in se s časom kopičijo v tleh, od koder zlahka prehajajo v podtalnico in rastline ter se preko prehranjevalne verige prenašajo v človeka (Suanon in sod., 2016). V državah EU je zato uporaba odpadnega blata v kmetijstvu regulirana z EU Direktivo (86/278/EGS), ki določa mejne vrednosti nekaterih kovin. Nekatere kovine so lahko strupene že pri majhnih koncentracijah, imajo kancerogen, mutagen in / ali teratogen potencial, zato predstavljajo nevarnost za okolje in zdravje človeka (Wuana in sod., 2010; Ali in sod., 2019). Med

najbolj potencialno strupenimi kovinami in polkovinami so Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn in As (Ali in sod., 2019).

Gnojenje kmetijskih obdelovalnih površin z odpadnim blatom lahko dolgoročno vodi v kopičenje PSK v tleh (Iglesias in sod., 2018) in s tem povečanje onesaženja. Pred uporabo odpadnega blata v kmetijstvu je zato odstranjevanje PSK nujno potrebno.

Za odstranjevanje kovin iz blata so v uporabi številne tehnike, kot so biološke metode (npr. biološko izpiranje z uporabo mikroorganizmov, vermikompostiranje), kemična ekstrakcija (npr. z organskimi in anorganskimi kislinami, kelatorji, solmi) in fizikalne metode (npr. temperaturna obdelava, elektrokinetična obdelava, ultrazvočna ekstrakcija) (Wen in sod., 2013; Suanon in sod., 2016; Hanay in sod., 2009; Babel in del Mundo Dacera, 2006). Kemična ekstrakcija je zaradi nezahtevnosti postopka, relativno kratkega časa ekstrakcije, velike učinkovitosti odstranitve kovin in nizke cene, najpogosteje uporabljena tehnika. S kovinami onesažena tla ali blato se pri tem tretira z močnimi anorganskimi kislinami, kot so H_2SO_4 , HCl, in HNO_3 , organskimi kislinami, kot sta oksalna in citronska kislina ter kelatorji kot so nitrilotriocetna kislina (NTA), N,N-bis(karboksimetil)glutaminska kislina (GLDA) in etilendiamin tetraacetat (EDTA) (Babel in del Mundo Dacera, 2006). V dosedanjih raziskavah je bilo ugotovljeno, da ekstrakcija samo z enim reagentom ni dovolj učinkovita za odstranjevanje kovin. Kou in sod. (2020) so z uporabo EDTA v kombinaciji s citronsko, glutaminsko in asparaginsko kislino, odstranili značilno večji delež PSK kot z uporabi posameznega reagenta, in sicer največ do 76 % Zn, 68 % Ni, 14 % Cu, 16 % Pb in do 27 % Cr. V nekaterih raziskavah so za večjo učinkovitost dekontaminacije blata kemijsko ekstrakcijo združili s fizikalnimi metodami. Na primer, Li in sod. (2019) so z uporabo mikrovalovne pečice in ob dodatku žveplene kisline, očetne kisline ali EDTA, učinkovito odstrani najmanj 90 % Cu, 70 % Zn in Pb, 45 % Fe in 20 % Ni. Uporaba elektromehanične metode remediacije ob dodatku EDTA učinkovito odstrani 88 % Zn, 78 % Cu in 58 % Pb (Pei in sod., 2016). Uporaba fizikalnih metod je precej draga, zato izvedljivost na večjem, komercialnem navju ni realna. Učinkovita kemijska ekstrakcija pa zahteva veliko količino reagentov (Geng in sod., 2020), zato je za ekonomsko izvedljivost dekontaminacije blata nujno potrebno recikliranje in ponovna uporaba reagentov.

Za remediacijo s kovinami onesaženih tal smo pred kratkim razvili novo trajnostno tehnologijo ReSoil[®], ki temelji na uporabi in recikliranju kelatorja EDTA in procesnih vod v zaprti zanki (Lestan, 2017; Gluhar in sod., 2021; Morales Arteaga in sod., 2022a). V predhodni raziskavi, Morales Arteaga in sod. (2022b) smo uspeli optimizirati novo ReSoil[®] tehnologijo za učinkovito dekontaminacijo odpadnega blata po anaerobni razgradnji

(> 90 % suhe snovi) v zaprtem procesu, brez proizvodnje odpadne vode. Učinkovitost odstranitve kovin je v veliki meri odvisna od uporabljenih postopkov čiščenja in obdelave blata na posamezni ČN, saj ti postopki vplivajo na kemijske lastnosti obdelanega blata. Blato proizvedeno v različnih ČN ima veliko variabilnost v svoji kemični sestavi (Tytla in sod., 2016), saj ČN uporabljajo različne postopke za obdelavo blata. Kljub porastu uporabe anaerobne biološke obdelave odpadnega blata na ČN v zadnjih letih, predvsem v zahodnoevropskih državah, še vedno ostaja določen odstotek ČN, kjer poteka samo aerobna stopnja obdelave blata (Hanum in sod., 2019). Glavni namen te raziskave je bil preveriti ali je optimizirana tehnologija učinkovita za dekontaminacijo blata neodvisno od kemijskih lastnosti blata, ki so povezane z načinom obdelave blata na ČN. V ta namen smo uporabili odpadno blato po aerobni biološki obdelavi ter blato po anaerobni biološki razgradnji iz ČN, ki uporablja drugačne postopke obdelave blata kot ČN, iz katere smo uporabili blato v predhodni raziskavi, Morales Arteaga in sod. (2022b). Namen te raziskave je bil določiti (i) optimalno koncentracijo reagentov za učinkovito dekontaminacijo blata, (ii) preveriti ali tehnologija omogoča recikliranje procesnih vod in EDTA v seriji 5 zaporednih remediacij in (iii) preveriti vpliv remediacije na lastnosti ter varnost blata za njegovo potencialno uporabo v kmetijstvu.

2 MATERIAL IN METODE

2.1 VZORCI

Vzorci odpadnega blata smo leta 2021 odvzeli na eni izmed čistilnih naprav v Sloveniji. Vzorci smo odvzeli na dveh tehnoloških stopnjah obdelave na ČN, ter ju poimenovali blato1 in blato2. Blato1 je vzorec blata, vzet iz sekundarne sedimentacijske posode po aerobni biološki obdelavi industrijskega in komunalnega blata na ČN po ločevanju vode in zgoščenega blata. Preseženo blato se nato črpa v anaerobna gnilišča z namenom zmanjšanja dostopnosti organskih snovi oziroma stabilizaciji blata. Vzorec blata, vzet po anaerobni razgradnji (digestat oziroma pregnito blato), smo poimenovali blato2. Vsebnost suhe snovi je v blatu1 znašala 1,3 %, v blatu2 pa 25 %. Vzorci blata smo pred uporabo posušili na 60 °C do konstantne suhosti in zmleli v mlinčku (velikost delcev < 2 mm).

2.2 PRANJE BLATA Z RAZTOPINO EDTA IN OBDELAVA PROCESNIH VOD

Za remediacijo odpadnega blata smo kot osnovo

uporabili ReSoil® tehnologijo in jo ustrezno modificirali (Lestan, 2017; Gluhar in sod., 2021; Morales Arteaga in sod., 2022a). Odpadno blato smo oprali s pralno raztopino (PR) v razmerju suho blato:pralna raztopina = 1:7. Pralna raztopina je vsebovala 50 mmol l⁻¹, 70 mmol l⁻¹ ali 100 mmol l⁻¹ Ca-EDTA in H₂SO₄ v razmerju Ca-EDTA:H₂SO₄ = 1:1. Za kontrolo učinkovitosti delovanja kombinacije Ca-EDTA in H₂SO₄ v PR smo blato oprali s 50 mmol l⁻¹ Ca-EDTA (kontrola za smiselnost uporabe H₂SO₄) in s 50 mmol l⁻¹ H₂SO₄ (kontrola za smiselnost uporabe Ca-EDTA). Koncentracijo reagentov (50 mmol l⁻¹) v kontrolnih vzorcih smo izbrana glede na koncentracije reagentov, ki smo jih uporabili za serijo 5 zaporednih remediacij. Ekstrakcija je potekala na krožnem stresalniku 1 h. Po 1 h smo vzorce centrifugirali 10 min na 4000 rpm. Supernatant smo shranili za nadaljnje meritve, blato pa prelili z vodo (izpiralna raztopina 1, IR1), premešali in ponovno centrifugirali pri enakih razmerah. Proces spiranja z vodo smo ponovili še 2x (izpiralna raztopina 2 in 3, IR2 in IR3), da smo iz blata odstranili morebitne ostanke kompleksa EDTA-kovine. Po zadnjem spiranju smo blato posušili na 105 °C do konstantne suhosti. Za nadaljnje analize smo suhe vzorce blata strli v terilnici in presejali skozi 250 µm sito.

Najboljše obravnavanje, glede na učinkovitost odstranitve kovin in porabo reagentov, smo nato izbrali za serijo 5 zaporednih remediacij, pri čemer smo reciklirali vse procesne raztopine in EDTA ter jih uporabili za remediacijo v naslednji seriji. Uporabljene procesne raztopine smo obdelali pri pH gradientu med 12,5 in 2. Za recikliranje EDTA v obliki Ca-EDTA ter za obarjanje in odstranjevanje strupenih kovin v obliki netopnih kovinskih hidroksidov, smo uporabljeno pralno raztopino (uPR) ter uporabljeno prvo in tretjo raztopino za izpiranje (uIR1, uIR3) naalkalili s CaO (pH 12,5, približno 30 min). Oborino in presežek Ca(OH)₂, nastal po hidraciji CaO, smo odstranili iz raztopine s centrifugiranjem (10 min na 4000 rpm). Po alkalni fazi smo uIR1, z dodatkom 96 % H₂SO₄, nakisali na pH 2 (120 min reakcija) ter tako oborili in s centrifugiranjem reciklirali preostalo EDTA v kisli obliki kot H₄EDTA. RS1 in RS3 smo po tej obdelavi uporabili v naslednji seriji za izpiranje blata. Druge raztopine za izpiranje (IR2) nismo obdelali in smo jo neposredno uporabili za izpiranje blata v naslednji seriji. Pred vsako naslednjo serijo remediacij smo v obdelano PR iz prejšnje serije dodali H₂SO₄ ter EDTA v obliki H₄EDTA, pridobljeno iz uIR1 in svežo EDTA, v obliki Na-EDTA, za nadomeščanje izgub kelatorja v procesu, predvsem zaradi vezave na trdo fazo blata. Tako pripravljena raztopina je tvorila reciklirano pralno raztopino (PR), ki se je v naslednji seriji uporabila za pranje blata. V naslednji seriji smo blato po pranju s PR izprali z obdelanimi izpiralnimi raztopinami v sledečem vrstnem

redu: IR2 → IR3 → IR1. V IR1 smo na koncu dodali manjšo količino sveže vode za kompenzacijo izgube procesne vode: zaradi razlik v vlagi vhodnega (suh) in izhodnega (nasičen) vzorca blata ter hidraciji apna. Shema procesa je prikazana na Sliki 1.

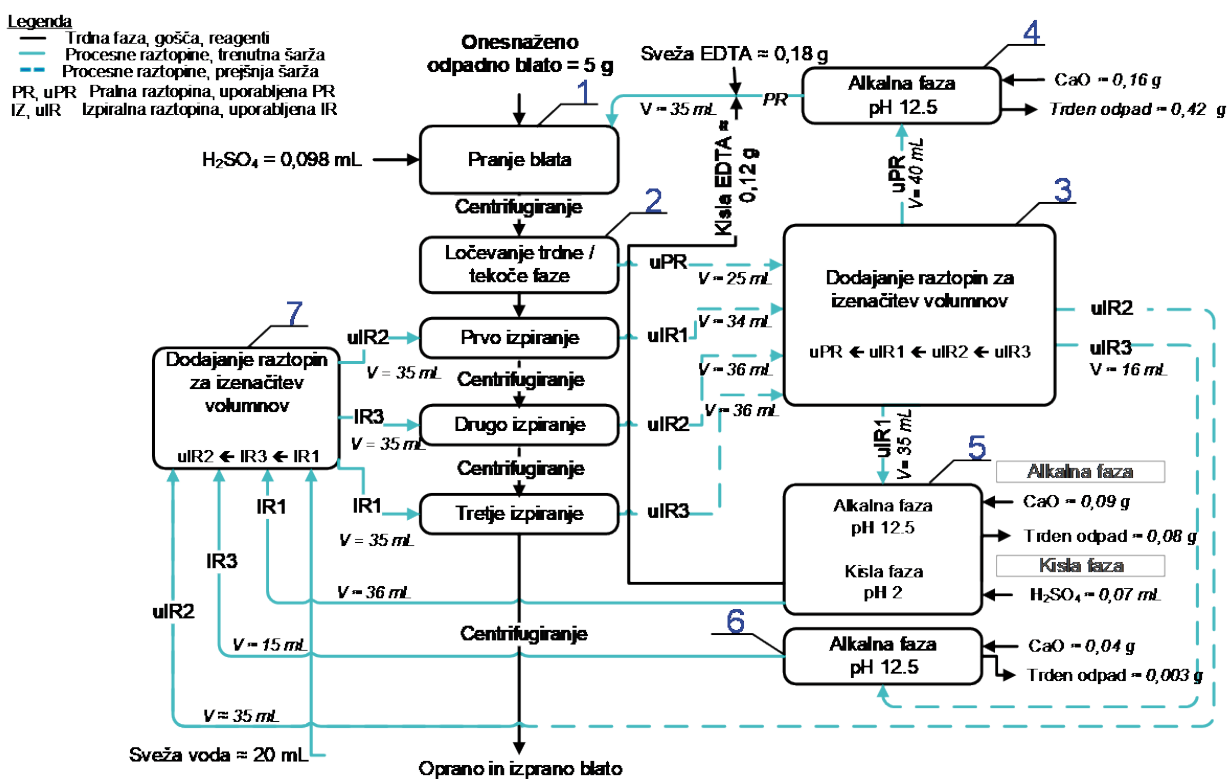
2.3 MERITVE EDTA

Za oceno kelatne aktivnosti EDTA v procesnih vodah po remediaciji smo uporabili spektrofotometrično metodo po Wang in sod. (2013), ki temelji na redukciji Fe³⁺ po dodatku Na₂SO₃. Nastali železovi ioni reagirajo z barvilom 1,10-fenantrolin monohidratom pri čemer pride do nastanka feroina. Izmerjena absorbanca feroina

predstavlja osnovo za izračun koncentracije EDTA. Meja detekcije je bila 0,15 mmol l⁻¹ EDTA.

2.4 KARAKTERIZACIJA ODPADNEGA BLATA

Vzorci blata smo okarakterizirali pred in po remediaciji. Delež suhe snovi oziroma vlažnost blata, smo določili po metodi sušenja na 105 °C do konstantne teže (ISO12880, 2000). Delež suhe snovi smo izračunali na podlagi masnega količnika med vlažnimi in suhimi vzorci. Vsebnost organske snovi, organskega ogljika (C_{org}) in skupnega dušika (TN), smo določili po suhem sežigu na instrumentu vario MAX CNS (Elementar) (ISO15936, 2012 in ISO 16168, 2012). Vsebnosti skupnega (TP) in



Slika 1: Okvirni diagram novega postopka pranja blata onesnaženih s potencialno strupenimi kovinami. (1) Pranje blata. (2) Ločevanje trdne in tekoče faze, spiranje blata. (3) Kompenzacija izgub vode v procesu. (4) Alkalizacija uPR. (5) Alkalizacija in zakisanje uIR1. (6) Alkalizacija uIR3. (7) Dodajanje drugih raztopin in sveže vode vsaki od procesnih raztopin, da se doseže končni volumen. PR in uPR označujeta pralno in uporabljeno pralno raztopino, IR1 in uIR1 predstavljata prvo in uporabljeno prvo raztopino za izpiranje, IR2 in uIR2 predstavljata drugo in uporabljeno drugo raztopino za izpiranje, IR3 in uIR3 predstavljata tretjo in uporabljeno tretjo raztopino za izpiranje. Modre črte označujejo pretok raztopin, črtkane modre črte označujejo pretok raztopin iz prejšnje serije, črne črte označujejo pretok trdnih snovi

Figure 1: The flow chart of the washing process of sewage sludge contaminated with toxic metals. Process steps: (1) sewage sludge washing, (2) solid-liquid separation and sludge rinsing, (3) compensation of water losses, (4) alkalization of uPR, (5) alkalization/acidification of uIR1, (6) alkalization of uIR3. (7) Addition of other solutions and fresh water to each of the process solutions to reach the final volume. PR and uPR denotes washing and used washing solution, IR1 and uIR1 represent first rinsing and used rinsing solution, IR2 and uIR2 represent second rinsing and used rinsing solution, IR3 and uIR3 third rinsing and used rinsing solution. Blue lines denote flow of solutions, dashed blue lines denote flow of solutions from previous batch, black lines denote flow of solids

rastlinam dostopnega fosforja (kot P_2O_5) smo izmerili kolorimetrično (ISO 13346, 2001; ÖNORM 1087, 1993).

2.5 DOLOČANJE IZPIRANJA (MOBILNOST) KOVIN

Varnost remediiranega blata za okolje smo preverili z določanjem kovin v vodnem izpirku. Suh vzorec blata smo v razmerju blato:deionizirana voda = 1:10 ekstrahirali 24 h na krožnem stresalniku. Po 24 h smo vzorce centrifugirali in v supernatantu izmerili pH in koncentracijo kovin v skladu z Uredbo o odlagališčih odpadkov (Ur. l. RS, št. 10) in nemško standardno metodo izpiranja (DIN 38414-S4), ki se v EU pogosto uporablja za ocenjevanje izpiranja kovin v tla in podtalnico ter za primerjavo z zakonsko določenimi mejami za odlaganje nevarnih odpadkov na odlagališča.

2.6 DOLOČANJE KOVIN

Koncentracijo kovin smo v blatu določili po kislin-skem razkroju z zlatotopko (mešanica HNO_3 in HCl v razmerju 1:3) v mikrovalovni pečici (Mars Xpress, CEM MDS-2000), razredčili z deionizirano vodo (ISO 54321, 2020) in pomerili na AAS (Varian, AA240FS) oziroma AAS z elektrotermično atomizacijo v grafitni kivet (GF-AAS, Agilent, 240Z AA). Prav tako smo pomerili kovine v procesnih vodah (pred in po obdelavi z apnom) in vodnih ekstraktih, ki smo jih predhodno filtrirali (45 μm celulozni acetat membranski filter). Meja detekcije za Pb, Zn, Cu, Cr, Mn in Fe, je bila 10, 10, 30, 20, 20 in 60 $\mu g l^{-1}$.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Uporaba odpadnega blata iz čistilnih naprav kot gnojilo v kmetijstvu, je v Evropi urejena z Direktivo Sveta (86/278/EGS), ki je uvedla mejne vrednosti koncentracij za potencialno strupene kovine v obdelanem odpadnem blatu z namenom varovanja zdravja človeka. Primerjava koncentracij kovin v originalnem (ne-remediiranem) odpadnem blatu po aerobni (blato1) in anaerobni (blato2) stopnji obdelave v naši raziskavi z zakonodajo na podlagi Direktive EU in slovenske zakonodaje (Ur. l. RS, št. 62) je pokazala, da je vsebnost Pb ($< 250 mg kg^{-1}$) in Cr znotraj dovoljenih mejna ($< 200 mg kg^{-1}$), medtem ko koncentracije Zn ($> 1200 mg kg^{-1}$) in Cu ($> 300 mg kg^{-1}$) presegajo dovoljene mejne vrednosti (Preglednica 1). Elementi v sledovih, kot so Cu, Zn, Mo, Mn in Fe, so esencialna mikrohranila, potrebna za rast rastlin, ven-

dar lahko pri velikih koncentracijah postanejo strupena (Parveen in sod., 2015). Poleg kovin, ki imajo v Uredbi določene mejne vrednosti, smo zaznali tudi veliko koncentracijo Mn in Fe. Velika koncentracija Fe je predvsem posledica dodajanja Fe na ČN za lažje ločevanje vode in blata (Wei in sod., 2018). Glede na literaturo lahko koncentracije potencialno strupenih kovin v odpadnem blatu razvrstimo v naslednjem vrstnem redu: $Zn > Cu > Cr > Ni > Pb > Cd$ (Kowalik in sod., 2021), kar je skladno tudi z našimi rezultati ($Zn > Cu > Cr > Pb$, Preglednica 1). Uporaba blata, ki izpolnjuje zahteve glede dovoljene vsebnosti PSK za kmetijske namene na podlagi direktive EU, lahko predstavlja veliko tveganje za geoakumulacijo v tleh (Kowalik in sod., 2021), zato je za kmetijske namene koncentracijo kovin potrebno čim bolj zmanjšati.

V raziskavi, ki smo jo izvedli pred kratkim (Morales Arteaga in sod., 2022b) smo pokazali, da je tehnologija ReSoil®, sicer razvita za čiščenje onesnaženih tal, dovolj robustna, da omogoča dekontaminacijo peletov dehidriranega blata z $> 90\%$ suhe snovi, vzete po anaerobni stopnji obdelave. Z novo ReSoil® tehnologijo smo iz dehidriranega blata odstranili 34-43 % Pb, 56-64 % Zn, 57-62 % Cu, 15-25 % Cr, 20-35 % Mn in 0-7 % Fe (Morales Arteaga in sod., 2022b).

Lastnosti blata variirajo tako med različnimi ČN, kot znotraj posameznega obrata, zaradi različnih tehnoloških pristopov obdelave in sprememb v sestavi vhodnega vzorca. Ker je učinkovitost odstranitve kovin z ReSoil® tehnologijo v prvi vrsti odvisna od kemijskih lastnosti vzorca, je za preverjanje učinkovitosti tehnologije in njenega potenciala za morebitno komercialno uporabo potrebno raziskati, ali tehnologija omogoča dekontaminacijo blata neodvisno od načina njegove obdelave na ČN. V ta namen samo uporabili blato iz druge ČN kot v predhodni študiji (Morales Arteaga in sod., 2022b) ter vzorce odvzeli po aerobni biološki obdelavi (blato1) in po anaerobni biološki obdelavi (blato2). Lastnosti blata1 in blata2 so prikazane v Preglednici 1.

3.1 UČINKOVITOST ODSTRANITVE KOVIN

Optimalno razmerje med blatom in pralno raztopino, čas ekstrakcije in reagente ($EDTA$, H_2SO_4 , oksalna kislina, ditionit) smo določil v raziskavi Morales Arteaga in sod. (2022b), medtem ko smo koncentracijo reagentov določili v tej raziskavi, saj je koncentracija $EDTA$ odvisna od kemijskih lastnosti blata. Kot je razvidno na Sliki 2, smo z uporabo $EDTA$ in H_2SO_4 iz blata uspešno odstranili Pb, Zn, Cu, Mn in Fe. Za razliko od prve raziskave (Morales Arteaga in sod., 2022b), v kateri smo v 10 zaporednih serijah odstranili 15-25 % Cr, Cr s koncentracijo $71,4 \pm 6,9 mg kg^{-1}$ v blatu1 in $103,4 \pm 2,6 mg kg^{-1}$ v blatu2

Preglednica 1: Kemijske lastnosti originalnega (Orig) in remediranega (50, 70 in 100 mmol l⁻¹) blata1 (aerobna stopnja obdelave) in blata2 (anaerobna stopnja obdelave). Analiza za pH, organsko snov, C_{org}, TN, TP in P₂O₅ je narejena na združenem vzorcu 3 ponovitev. Koncentracije kovin so prikazane kot povprečne vrednosti s standardno napako (n = 3)

Table 1: The chemical properties of the original (Orig) and remediated (50, 70 in 100 mmol l⁻¹) blato1 (sewage sludge after aerobic treatment) and blato2 (sewage sludge after anaerobic treatment). Analyses of pH, organic matter (organska snov), organic C (C_{org}), TN, TP, and P₂O₅ refer to the combined sample of 3 replicates. Data for metal concentrations are given as average values with standard error (n = 3)

	Blato1					Blato2				
	Orig	50 mmol l ⁻¹	70 mmol l ⁻¹	100 mmol l ⁻¹	Orig	50 mmol l ⁻¹	70 mmol l ⁻¹	100 mmol l ⁻¹	70 mmol l ⁻¹	100 mmol l ⁻¹
pH	7,2	6,2	6,1	6,0	7,5	7,0	6,7	6,7	6,7	6,7
Organska snov (%)	59,6	64,6	65,9	67,0	51,4	54,6	54,8	56,2	54,8	56,2
C _{org} (%)	34,6	37,5	38,2	38,9	29,8	31,7	31,8	32,6	31,8	32,6
TN (%)	5,4	5,3	5,4	5,5	4,2	4,3	4,3	4,4	4,3	4,4
TP (g kg ⁻¹)	27,2	25,3	22,5	20,4	29,0	29,8	27,8	25,6	27,8	25,6
P ₂ O ₅ (mg 100 ⁻¹ g ⁻¹)	10,0	10,8	11,7	14,8	867,7	510,1	543,1	498,3	543,1	498,3
Kovine										
Pb (mg kg ⁻¹)	78,7 ± 0,3	35,5 ± 0,7	34,3 ± 0,3	31,3 ± 0,3	62,6 ± 1,4	44,6 ± 2,2	44,7 ± 0,8	36,6 ± 1,1	44,7 ± 0,8	36,6 ± 1,1
Zn (mg kg ⁻¹)	1258,5 ± 26,5	743,2 ± 5,1	751,4 ± 5,6	674,1 ± 3,1	1450 ± 30,1	762,8 ± 24,6	717,5 ± 5,4	658,9 ± 9,9	717,5 ± 5,4	658,9 ± 9,9
Cu (mg kg ⁻¹)	357,5 ± 2,6	316,0 ± 4,9	334,7 ± 7,6	368,3 ± 2,2	423,5 ± 1,7	300,6 ± 6,5	298,7 ± 2,9	298,9 ± 7,4	298,7 ± 2,9	298,9 ± 7,4
Cr (mg kg ⁻¹)	71,4 ± 6,9	108,1 ± 13,5	113,5 ± 6,1	133 ± 7,0	103,4 ± 2,6	128,6 ± 3,1	130,9 ± 1,4	126,5 ± 5,8	130,9 ± 1,4	126,5 ± 5,8
Min (mg kg ⁻¹)	347,1 ± 1,5	261,7 ± 2,7	227,4 ± 1,7	191,9 ± 3,2	337,9 ± 1,7	253,6 ± 5,2	233,9 ± 4,4	216,0 ± 1,3	233,9 ± 4,4	216,0 ± 1,3
Fe (g kg ⁻¹)	46,9 ± 0,7	43,4 ± 0,4	36,4 ± 0,9	29,5 ± 1,0	50,0 ± 0,2	44,2 ± 1,3	41,2 ± 0,5	36,4 ± 0,0	41,2 ± 0,5	36,4 ± 0,0

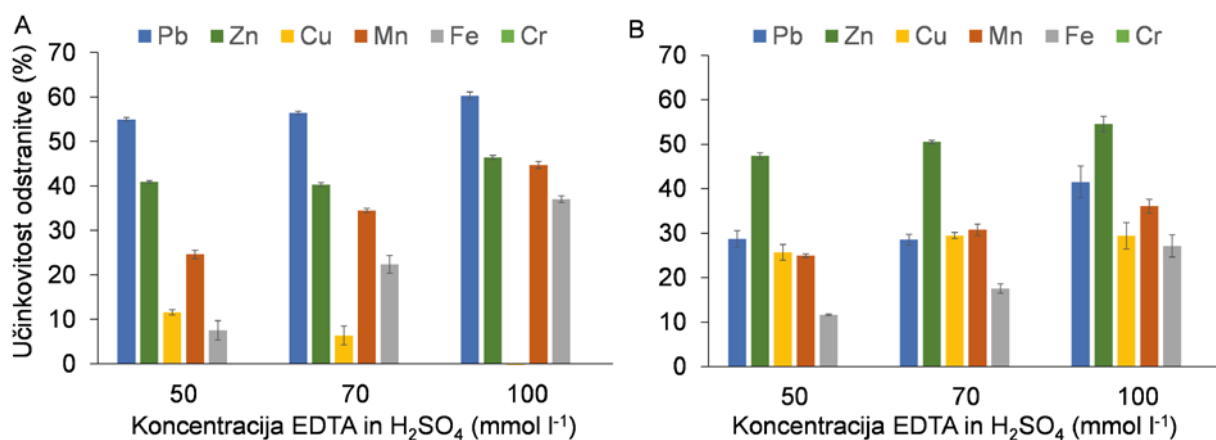
v tej raziskavi nismo uspeli odstraniti. V predhodni raziskavi (Kolbl Repinc in sod., 2021) v kateri smo uporabili blato iz iste čistilne naprave, enako blatu1, smo ugotovili, da je 79 % celotnega Cr v blatu vezanega na organsko snov in 20 % vezanega na rezidualni del, kar pomeni, da je le 1 % Cr vezanega na dostopnejše frakcije (Kolbl Repinc in sod., 2021), kar bi lahko razložilo močnejšo vezavo Cr v blatu in s tem neučinkovitost vezave Cr na EDTA.

Največjo stopnjo odstranitve v blatu1 v tej raziskavi, smo dosegli pri Pb (55-60 %), sledili so Zn (40-47 %), Mn (25-45 %), Fe (8-37 %) in Cu (0-12 %) (Slika 2A). V blatu2, smo največjo učinkovitost odstranitve dosegli pri Zn (47-55 %), ki so mu sledili Pb (29-42 %), Mn (25-36 %), Cu (26-30 %) in Fe (12-28 %) (Slika 2B). Remediacija blata samo s H_2SO_4 ni bila uspešna, saj nismo odstranili nobene izmed kovin. Prav tako je bila učinkovitost odstranitve kovin samo s Ca-EDTA majhna in je znašala 12 % za Pb, 32 % za Zn, 19 % za Cu, 13 % za Mn in 0 % za Fe. Ca-EDTA ima v primerjavi z Na-EDTA počasnejšo kinetiko kemijske reakcije, zato je za učinkovito odstranjevanje kovin potrebna več kot 10 h ekstrakcija (Jez in Lestan, 2016; Gluhar in sod., 2021). Dodatek H_2SO_4 v PR aktivira Ca-EDTA preko znižanja pH vrednosti in tvorbe netopnega kompleksa s Ca (v $CaSO_4$), hkrati se zmanjša čas ekstrakcije na 1 h. Kot smo pokazali v nedavni raziskavi (Morales Arteaga in sod., 2022b), s H_2SO_4 aktivirana EDTA za 2,2-krat poveča odstranitev Pb iz tal v primerjavi s samo EDTA.

Primerjava učinkovitost odstranitve PSK v obeh vzorcih blata kaže, da je bila odstranitev Pb v blatu1 med 1,5-2,0-krat večja kot v blatu2 (Slika 2). Odstranitev glavnih onesnažil blata, Zn in Cu, s koncentracijami nad zakonsko določenimi mejami, je bila v blatu2 večja kot v blatu1. Odstranitev Zn je bila v blatu2 v povprečju

sicer 1,2-krat večja kot v blatu1, vendar je koncentracija v obeh vzorcih blata (Preglednica 1) značilno padla pod mejno vrednost. Največje razlike med blatom1 in blatom2 v učinkovitosti odstranitve smo opazili pri Cu (Slika 2). Učinkovitost odstranitve Cu iz blata1 je bila med 0 in 12 %, kar je za najmanj 2,2-krat manj kot v blatu2 (Slika 2). Koncentracija Cu v blatu2 je bila po remediaciji v povprečju med 299-301 $mg\ kg^{-1}$, kar je ravno na nivoju mejne vrednosti 300 $mg\ kg^{-1}$ (Ur. l. RS, št. 62), medtem ko je koncentracija Cu v blatu1 (316-368 $mg\ kg^{-1}$) presejala dovoljeno mejo tudi po remediaciji (Preglednica 1). Razlike v učinkovitosti odstranitve Cu iz blata1 in blata2 se najverjetneje nahaja v različni moči vezave Cu v obeh vzorcih blata. V zgoraj omenjeni raziskavi (Kolbl Repinc in sod., 2021) smo ugotovili, da je v blatu po aerobni obdelavi iz iste ČN 96 % celotnega Cu vezanega na organsko snov in 2 % na preostanku, kar pomeni, da je le slaba 2 % Cu vezanega na dostopnejše frakcije (1,3 % vezanega na vodotopno fazo, 0,5 % na izmenljivo fazo in 0,2 % vezanega na karbonate). V raziskavi Jenkins in Scheybeler (1981) je bila uspešnost odstranitve Cu s H_2SO_4 iz blata le 1 %, kar so razložili z vezavo večine Cu v blatu na organski kompleks, tako kot v naši raziskavi, ter domnevo, da je Cu v kompleksu močnejše vezan z organsko snovjo kot ostale kovine. Pri anaerobni razgradnji kislinke bakterije v odsotnosti kisika razgradnjo organske snovi v nižje organske kisline (Roš, 2001), kar bi lahko povečalo dostopnost Cu v blatu2 in s tem njegovo vezavo z EDTA kompleksom.

Največji odstotek odstranitve kovin smo načeloma opazili pri blatu opranem z največjo koncentracijo EDTA (Slika 2). Da učinkovitost odstranitve kovin narašča z naraščanjem koncentracije EDTA poročajo tudi Ren in sod. (2015). Optimalna koncentracija EDTA je v njihovi razis-



Slika 2: Učinkovitost odstranitve kovin (%) v blatu1 (A) in blatu2 (B)

Figure 2: Removal efficiency of metals (%) in sewage sludge: blato1 (A) and blato2 (B)

kavi znašala 125 mmol l⁻¹, pri čemer so uspeli odstraniti 48 % Pb, 39 % Zn, 43 % Cd, 40 % Cr in 20 % Cu (Ren in sod., 2015). V primerjavi z Ren in sod. (2015) smo z uporabo manjših koncentracije EDTA, manjšega razmerja blato:PR (1:7 vs 1:10) in krajšega časa ekstrakcije (1 h vs 24 h) dosegli boljšo učinkovitost odstranitve Zn, Cu in Pb (Slika 2). Razlike v učinkovitosti odstranitve PSK med najmanjšo in največjo koncentracijo EDTA so bile relativno majhne, zato smo za nadaljnja testiranja možnosti recikliranja procesnih vod izbrali najmanjšo koncentracijo, 50 mmol l⁻¹, saj ravno reagenti predstavljajo glavni strošek ReSoil® tehnologije. Z uporabo 50 mmol l⁻¹ PR smo v blatu1 odstranili 55 % Pb, 41 % Zn, 12 % Cu, 25 % Mn in 8 % Fe ter v blatu2 29 % Pb, 47 % Zn, 28 % Cu, 25 % Mn in 12 % Fe (Slika 2).

Rezultati kažejo, da je s H₂SO₄ aktivirana EDTA učinkovita za dekontaminacijo blata tako po aerobni kot anaerobni obdelavi ter da je učinkovitost odstranitve posamezne kovine odvisna od stopnje obdelave blata na ČN.

3.2 VPLIV REMEDIACIJE NA MOBILNOST KOVIN

Z namenom določanja mobilnosti kovin in s tem varnosti remediiranega blata za okolje, smo izmerili koncentracije kovin v vodnih ekstraktih. Mobilnost Pb, Zn, Cu in Cr je bila v obeh originalnih vzorcih blata pod mejnimi vrednostmi za nenevarne snovi določenimi z Ur. l. RS, št. 10 in DIN 38414-S4 (Preglednica 2). Kot je razvidno iz Preglednice 2, je bila mobilnost vseh kovin v blatu2 vsaj za polovico manjša kot v blatu1, kar kaže na stabilizacijo kovin po anaerobni biološki obdelavi.

Po remediaciji se je mobilnost Pb v blatu1 zmanjšala za med 1,9-krat in 5,5-krat v primerjavi z originalnim blatom1, medtem ko je v blatu 2 opranem s 50 in 70 mmol l⁻¹ PR mobilnost Pb bila podobna, v blatu2, opranem s 100 mmol l⁻¹ PR, pa za 1,8-krat večja kot v originalnem vzorcu (Preglednica 2). Mobilnost Cu in Cr se je po remediaciji povečala v obeh vzorcih blata, in sicer za med 1,3- in 2,1-krat za Cu in med 1,5- in 2,3-krat za Cr v primerjavi z originalnimi vzorci (Preglednica 2). Kljub temu so bile koncentracije Pb, Cu in Cr po remediaciji krepko pod mejnimi vrednostmi izpiranja za nenevarne odpadke v obeh vzorcih blata. Največje povečanje mobilnosti po remediaciji smo opazili pri Zn: koncentracija Zn v remediiranem blatu1 je bila 2,2-4,1-krat večja, v blatu2 pa kar za 10,0-14,5-krat večja od originalnega blata (Preglednica 2). Koncentracije Zn so v vseh vzorcih blata po remediaciji presegale dovoljeno koncentracijo za nenevarne snovi, razen s 50 mmol l⁻¹ PR oprano blatu2 (Preglednica 2). Mobilnost Mn in Fe, ki sicer nista zakonsko regulirana, se je v izpirkih po remediaciji prav

Preglednica 2: Koncentracije kovin v vodnih ekstraktih (mg kg⁻¹) originalnega (Orig) in remediiranega (50, 70 in 100 mmol l⁻¹) blata1 (aerobna stopnja obdelave) in blata2 (anaerobna stopnja obdelave). Podatki so prikazani kot povprečne vrednosti s standardno napako (n = 3)
Table 2: The concentration of metals in leachate (mg kg⁻¹) in the original (Orig) and remediated (50, 70 in 100 mmol l⁻¹) blata1 (sewage sludge after aerobic treatment) and blata2 (sewage sludge after anaerobic treatment). The data are given as average values with standard error (n = 3)

	Blato1					Blato2					Mejne vrednosti izpiranja mg kg ⁻¹
	Orig	50 mmol l ⁻¹	70 mmol l ⁻¹	100 mmol l ⁻¹	Orig	50 mmol l ⁻¹	70 mmol l ⁻¹	100 mmol l ⁻¹	100 mmol l ⁻¹		
Pb	1,13 ± 0,01	0,21 ± 0,00	0,41 ± 0,02	0,58 ± 0,01	0,47 ± 0,08	0,44 ± 0,00	0,51 ± 0,00	0,82 ± 0,01	0,82 ± 0,01	10	
Zn	25,25 ± 0,38	51,10 ± 1,50	68,95 ± 1,15	104,25 ± 1,85	4,66 ± 0,09	46,50 ± 0,70	62,17 ± 0,35	67,65 ± 0,81	67,65 ± 0,81	50	
Cu	15,21 ± 0,85	19,51 ± 0,21	19,21 ± 0,09	21,66 ± 0,49	7,93 ± 0,04	17,90 ± 0,61	18,32 ± 0,62	14,62 ± 0,08	14,62 ± 0,08	50	
Cr	0,27 ± 0,00	0,38 ± 0,00	0,41 ± 0,00	0,46 ± 0,00	0,09 ± 0,00	0,21 ± 0,00	0,22 ± 0,00	0,20 ± 0,00	0,20 ± 0,00	10	
Mn	3,12 ± 0,00	1,39 ± 0,00	1,89 ± 0,00	2,60 ± 0,00	1,65 ± 0,00	1,21 ± 0,00	1,21 ± 0,00	1,53 ± 0,00	1,53 ± 0,00		
Fe	192,3 ± 0,4	139,3 ± 0,7	186,2 ± 1,2	249,4 ± 0,7	40,4 ± 0,8	156,8 ± 1,0	155,8 ± 1,3	162,5 ± 0,9	162,5 ± 0,9		

¹Mejne vrednosti izpiranja nenevarnih snovi v skladu z Uredbo o odlagaljskih odpadkov (Ur. l. RS, št. 10, 2014) in DIN 38414-S4, ki določata kriterije in postopke za prevzem odpadkov na odlagaljskih (L/S = 10 l kg⁻¹)

tako spremenila: koncentracija Mn je bila v vseh remediiranih vzorcih manjša, medtem ko je bila koncentracija Fe v blatu1 opranem s 50 in 70 mmol l⁻¹ PR manjša, v vseh ostalih vzorcih pa večja kot v originalnem vzorcu (Preglednica 2).

V skladu s pričakovanji je koncentracija kovin v vodnih ekstraktih naraščala z naraščanjem koncentracije reagentov v PR, saj EDTA lahko poveča mobilnost kovin (Chen in Cutright, 2001), kar še dodatno potrjuje izbiro 50 mmol l⁻¹ PR za nadaljnje poskuse.

3.3 VPLIV REMEDIACIJE NA KEMIJSKE LASTNOSTI BLATA

Z namenom vrednotenja vpliva remediacije na kakovost odpadnega blata, namenjenega uporabi v kmetijstvu, smo določili vsebnost organske snovi, organskega C (C_{org}), skupnega N (TN) ter predvsem vsebnost skupnega P (TP) in rastlinam dostopnega P (kot P₂O₅). Povpraševanje po P gnojilih se povečuje in pričakovati je, da bodo zaloge ekonomsko upravičenega pridobivanja fosforja z izkopavanjem fosfatne rude oziroma s fosfatom bogatega minerala apatita v naslednjih 50-100 letih izčrpane (Černe, 2017), zato je pridobivanje P iz odpadkov in drugih alternativnih virov ključnega pomena. Blato iz ČN je bogat vir hranil, zato je cilj novega postopka remediacije, poleg odstranitve kovin, ohraniti vsebnost P in ostalih hranil. Znano je namreč, da pranje z EDTA spodbuja razgradnjo organske snovi in povzroča izgube C_{org} (Jez in sod., 2021). Ren in sod. (2015) na primer ugotavljajo, da se po pranju z EDTA v blatu zmanjša vsebnost organske snovi, TN, TP in zniža pH vrednost, koncentracija rastlinam dostopnega P pa je ostala skoraj nespremenjena. Tudi Kou in sod. (2020) poročajo o zmanjšanju vsebnosti TN in TP po pranju blata z EDTA v kombinaciji z organskimi kislinami, medtem je bila vsebnost organske snovi in dostopnega P po remediaciji v nekaterih kombinacijah večja kot v originalnem blatu.

Kot je prikazano v Preglednici 1 se hranilna vrednost blata po remediaciji ni bistveno spremenila. Vsebnost TN je po remediaciji v obeh vzorcih blata ostala skoraj nespremenjena, prav tako nismo zaznali večjih razlik v vsebnosti organske snovi in C_{org} (Preglednica 1). Koncentracija TP je po remediaciji v blatu2 (25,6-29,8 g kg⁻¹) ostala skoraj nespremenjena, medtem ko je bila koncentracija TP v blatu1 po remediaciji (20,4-25,3 g kg⁻¹) za 1,1-1,3-krat manjša kot v originalnem blatu (27,2 g kg⁻¹) (Preglednica 1). Koncentracija rastlinam dostopnega fosforja, izraženega kot P₂O₅, se je po remediaciji v blatu1 povečala (med 1,1- in 1,5-krat), v blatu2 pa zmanjšala (1,6- in 1,7-krat) (Preglednica 1). Kljub temu, je bila

koncentracija rastlinam dostopnega P v remediiranem blatu2 za 34-47-krat (498-543 mg 100⁻¹ g⁻¹) večja kot v remediiranem blatu1 (11-15 mg 100⁻¹ g⁻¹) (Preglednica 1). Razlog za to je precej večja koncentracija dostopnega P v originalnem blatu2 (868 mg 100⁻¹ g⁻¹), in sicer 87-krat večja kot v blatu1 (10 mg 100⁻¹ g⁻¹) (Preglednica 1). V anaerobnih razmerah fosfat akumulirajoče bakterije za privzem organskih spojin sprostitjo fosfat iz svojih celic (Ubukata, 2006), kar bi lahko pojasnilo razlike v dostopnem P med blatoma 1 in 2.

Po remediacij smo v vseh vzorcih opazili znižanje pH vrednosti (Preglednica 1). Razlog je dodatek H₂SO₄ za aktivacijo Ca-EDTA in recikliranje EDTA iz PR1 (opisano v Poglavju 2.2, Slika 1).

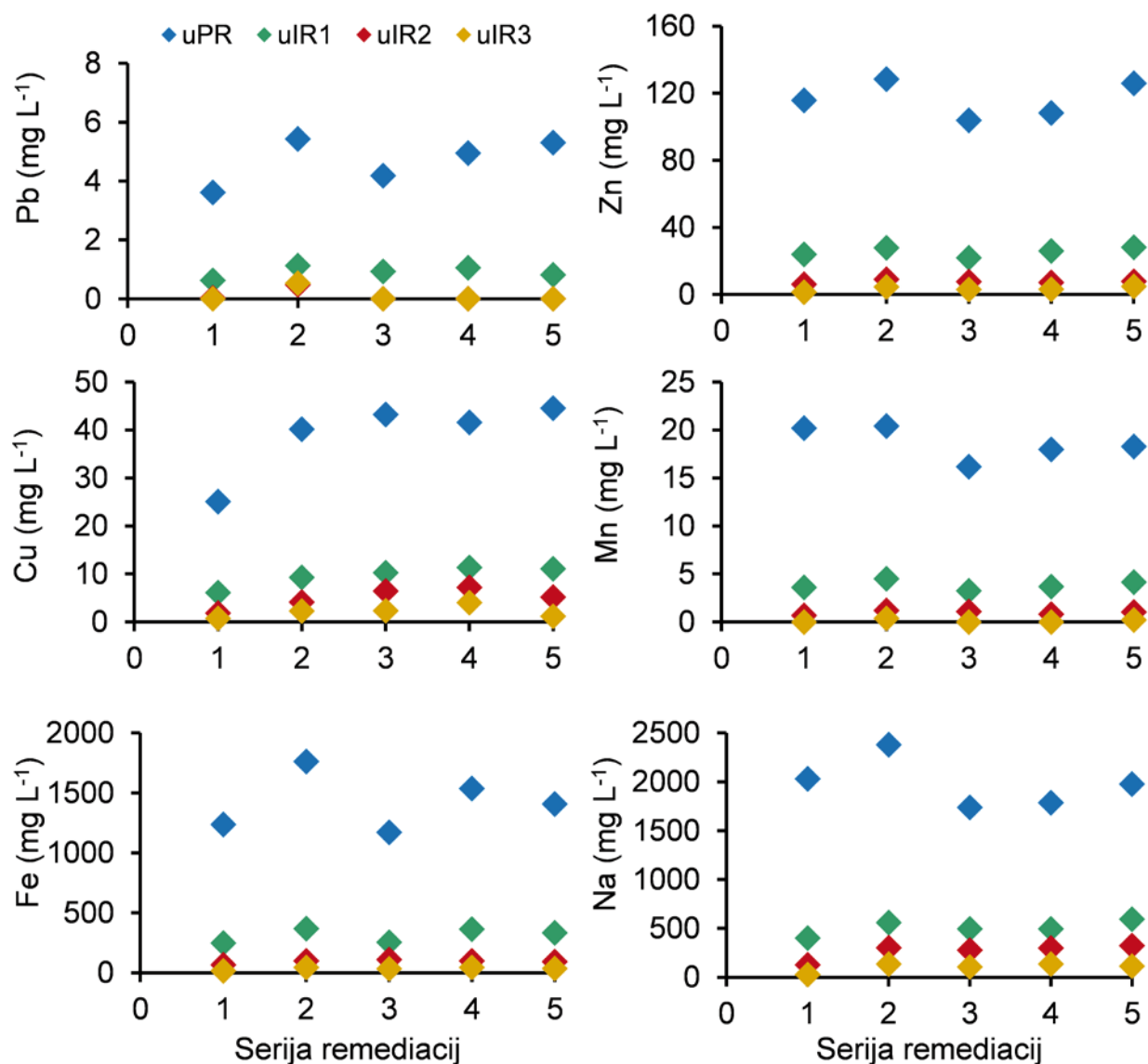
3.4 SERIJA ZAPOREDNIH REMEDIACIJ Z REKILIRANJEM RAZTOPIN IN EDTA

Za preverjanje možnosti recikliranja procesnih vod in EDTA, smo uporabili blato2 zaradi: (i) lažje priprave vzorca pred remediacijo – zaradi velikega deleža vode (98,7 %) v blatu1 bi bile potrebne velike količine blata, ki bi ga bilo potrebno centrifugirati; (ii) večje učinkovitost odstranitve Zn in Cu, glavnih onesnažil blata; (iii) majhne mobilnost PSK, koncentracije vseh kovin pod mejnimi vrednostmi za nenevarne snovi; in (iv) večje koncentracije skupnega in rastlinam dostopnega P. Blato2 smo v seriji 5 zaporednih remediacij oprali s 50 mmol l⁻¹ PR, kot je razloženo v Poglavju 2.2. Povprečna koncentracija kovin v seriji 5 zaporednih remediacij je znašala 44,7 ± 1,0 mg kg⁻¹ Pb, 705,7 ± 13,3 mg kg⁻¹ Zn, 308,5 ± 5,0 mg kg⁻¹ Cu, 237,7 ± 4,0 mg kg⁻¹ Mn in 51,5 ± 4,0 g kg⁻¹ Fe. Učinkovitost odstranitve kovin je v seriji 5 zaporednih remediacij bila podobna oziroma nekoliko večja kot v predposkusu in je v povprečju znašala

Preglednica 3: Učinkovitost odstranitve kovin (%) iz blata2 v seriji 5 zaporednih remediacij opranih s 50 mmol l⁻¹ pralno raztopino

Table 3: Removal efficiency of metals (%) in blato1 (A) and blato2 (B) over the 5 consecutive remediation batches washed with 50 mmol l⁻¹ washing solution

Serija	Učinkovitost odstranitve (%)				
	Pb	Zn	Cu	Mn	Fe
1	30	49	38	32	0
5	30	49	36	31	0
3	22	44	32	26	12
4	29	48	37	31	17
5	32	48	34	32	21



Slika 3: Koncentracija kovin v uporabljeni pralni, prvi izpiralni, drugi izpiralni in tretji izpiralni raztopini (uPR, uIR1, uIR2 in uIR3) v seriji 5 zaporednih remediacij

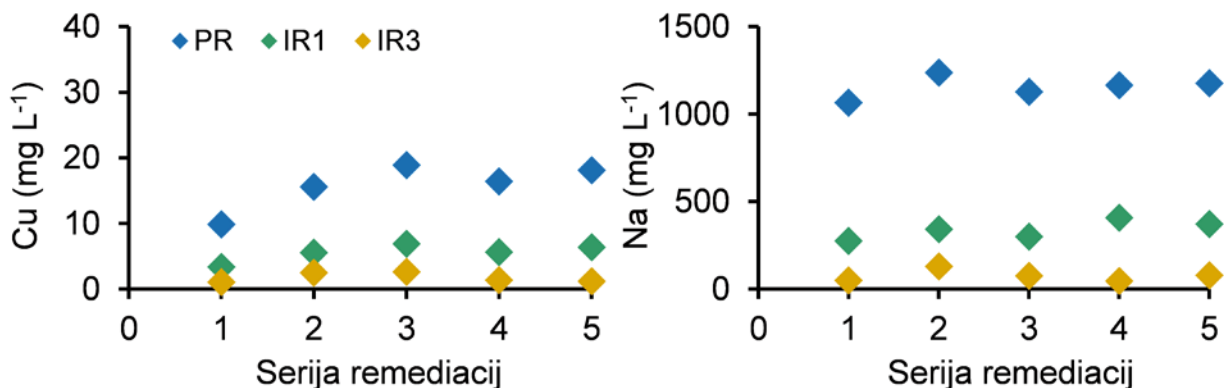
Figure 3: The concentration of metals in used washing, first, second, and third rinsing solutions (uPR, uIR1, uIR2, and uIR3, respectively) over the 5 consecutive remediation batches

28 % za Pb, 48 % za Zn, 35 % za Cu, 30 % za Mn in 10 % za Fe (Preglednica 3).

Pri ReSoil® se procesne vode vsakič znova uporabljajo v zaprtem procesu, zato je pomembno ohraniti njihovo kakovost. Kot indikatorje kakovosti smo po vsaki seriji v uporabljenih procesnih vodah izmerili koncentracije kovin, Na in EDTA. Koncentracije Pb, Zn, Mn in Fe so v uporabljeni PR (uPR) nihale, vendar trenda naraščanja, ki bi povzročil poslabšanje raztopin ni bilo opaziti (Slika 3). Koncentracija Cu se je po prvi seriji remediacij v uPR sicer za 1,6-krat povečala, vendar se je koncentraci-

ja po drugi seriji stabilizirala med 40 in 44 mg l⁻¹ (Slika 3). Podobno kot v predhodni raziskavi, Morales Arteaga in sod. (2022b), smo v primerjavi s Pb, Zn, Cu in Mn v uPR opazili visoko koncentracijo Fe (Slika 3), ki smo ga v alkalni fazi, kot je razloženo v nadaljevanju, uspešno odstranili v obliki Fe hidroksidov, saj je koncentracija Fe v obdelani PR, IR1 in IR3 padla pod mejo kvantifikacije.

Koncentracija kovin je z vsakim naslednjim izpiranjem značilno padala in je v uporabljeni izpiralni raztopini 3 (uIR3) bila za večino kovin okrog 0, le pri Fe in Na so bile koncentracije nekoliko večje (16-44 mg l⁻¹ za Fe



Slika 4: Koncentracija Cu in Na v pralni, prvi izpiralni in tretji izpiralni raztopini (PR, IR1, IR3) po obdelavi raztopin s CaO v seriji 5 zaporednih remediacij

Figure 4: The concentration of Cu and Na in washing, first, and third rinsing solutions (PR, IR1, and IR3, respectively) after CaO treatment over the 5 consecutive remediation batches

in 27-135 mg l⁻¹ za Na) (Slika 3). V ReSoil® tehnologiji remediiran vzorec po pranju z EDTA 3-krat speremo z vodo, da odstranimo večino strupenih kelatov, saj zaradi slabe biološke razgradljivosti in potencialnega izpiranja, lahko EDTA predstavlja težavo za okolje (Bloem in sod., 2017). Kot smo pokazali v predhodnih raziskavah, strupene emisije ne predstavljajo težav v ReSoil® tehnologiji (Kaurin in sod., 2020; Gluhar in sod., 2021).

Uporabljene procesne raztopine (uPR, uIR1, uIR3) smo obdelali in reciklirali v močnem alkalno-kislem pH gradientu. Pri visoko alkalnih razmerah (pH 12,5), ki jih dosežemo z dodatkom CaO, se kovine v EDTA kompleksu zamenjajo s Ca, sproščene kovine pa se oborijo kot hidroksidi, ki jih lahko odstranimo s centrifugiranjem (Slika 1, Lestan, 2017; Gluhar in sod., 2021). Z dodatkom CaO smo iz uPR, uIR1 in uIR3 popolnoma odstranili Pb, Zn, Mn in Fe, saj je koncentracija teh kovin padla pod mejo kvantifikacije. Le v obdelani PR smo izmerili Cu in Na. Koncentracija Cu se je v PR po dodatku apna zmanjšala za v povprečju 2,5-krat in je po drugi seriji remediacij dosegla vrh, saj so koncentracije med drugo in peto serijo nihale med 16 in 19 mg l⁻¹ (Slika 4). Do podobnih opažanj smo prišli tudi v naši predhodni raziskavi, kjer je koncentracija Cu dosegla vrh v peti seriji in se do desete ni več bistveno spreminjala (Morales Arteaga in sod., 2022b). Razlog za slabšo odstranitev Cu iz uPR bi lahko bil večja stabilnost Cu-EDTA kelata v alkalnih razmerah v primerjavi s Pb- in Zn-EDTA (Kim in sod., 2003).

Podobno kot pri Cu, je bila koncentracija Na v uporabljeni in obdelani PR velika. Razlog za prisotnost Na je redno dodajanje sveže EDTA v obliki Na-EDTA, saj pride med samim procesom do manjših izgub EDTA. Kljub temu se Na, tako kot Cu, v raztopinah ni kopičil, saj je bila njegova koncentracija precej stabilna skozi vseh 5 serij remediacij (Slika 3,4).

Poleg omenjenih elementov lahko težavo v zaprtem procesu predstavlja tudi kopičenje Ca²⁺ in SO₄²⁻ v procesnih vodah. Presežek Ca²⁺ iz alkalnega in SO₄²⁻ iz kislega dela procesa, se v ReSoil® iz procesnih raztopin odstrani skupaj z opranim blatom kot netopni gips (CaSO₄; Lestan, 2017; Gluhar in sod., 2021), ki je bogat vir hranil (Islam in sod., 2021). Tako istočasno povečamo hranilno vrednost remediiranega blata ter preprečimo kopičenje ionov in poslabšanje procesnih raztopin v naslednjih serijah.

Zaradi delnega mešanja procesnih raztopin med spiranjem blata pride do prenosa EDTA iz PR v IR, kar bi v seriji zaporednih remediacij lahko pripeljalo do naraščanja koncentracije EDTA v IR in posledično slabše učinkovitosti izpiranja blata. EDTA smo po vsaki seriji reciklirali v alkalni fazi v obliki Ca-EDTA, ki je ostala raztopljena v PR in IR1 (Slika 1). Za preprečitev poslabšanja kakovosti IR smo iz IR1 v kislih razmerah oborili in odstranili EDTA v obliki H₄EDTA, saj je znano, da se EDTA obarja v močno kislih razmerah. Oborjeno H₄EDTA smo prenesli v obdelano PR. Koncentracija EDTA je bila v obdelani RS1 in RS3 pod mejo kvantifikacije v vseh petih serijah remediacij, medtem ko je v PR v 5 zaporednih serijah znašala: 50, 22, 33, 38 in 36 mmol l⁻¹. Podobno kot v naši prvi raziskavi (Morales Arteaga in sod., 2022b) so bile izgube EDTA v posamezni seriji v povprečju 36 %. Izgube EDTA v procesu smo v vsaki naslednji seriji nadomestili z dodatkom sveže EDTA v obliki Na-EDTA, kot je to opisano v Poglavju 2.2.

V procesu je nastal le trdni odpadke, in sicer 2,55 g v petih serijah. Neposreden prenos vrednosti iz laboratorijskega v večje merilo, tako za količino uporabljenih reagentov in nastanek trdnega odpadka, kot tudi učinkovitost odstranitve kovin iz blata in procesnih raztopin, ni mogoč. Za realnejšo oceno tehnološke in stroškovne

učinkovitosti novega ReSoil® postopka je zato v prihodnje potrebno narediti poskuse v večjem merilu.

4 SKLEPI

V raziskavi smo pokazali, da nova ReSoil® tehnologija v splošnem omogoča odstranjevanje PSK iz odpadnega blata, ne glede na stopnjo njegove obdelave na ČN, vendar je učinkovitost odstranitve posamezne kovine odvisna od stopnje obdelave blata na ČN. Uporaba 50 mmol l⁻¹ PR se je izkazala kot dovolj učinkovita za odstranjevanje kovin, kar znatno znižuje stroške nove ReSoil® tehnologije. Nova ReSoil® tehnologija omogoča recikliranje procesnih raztopin in EDTA ter proizvaja le trden odpad, kar smo dokazali v seriji 5 zaporednih remediacij.

Oba vzorca remediiranega blata sta kljub zmanjšanju koncentracije skupnega in dostopnega P ohranila veliko hranilno vrednost. Skrb je povzročala le povečana koncentracija Zn v izpirkih, ki je presegala dovoljeno mejno vrednost v večini remediiranih vzorcev. Rezultati kažejo, da je blato po anaerobni biološki obdelavi iz ČN, na kateri smo opravili vzorčenje, primernejše za uporabo v kmetijstvu kot blato po aerobni biološki obdelavi, saj je zadovoljilo vse kakovostne in varnostne kriterije. Vendar pa vse ČN ne uporabljajo anaerobne biološke razgradnje za stabilizacijo blata, zato so potrebne nadaljnje raziskave v smeri povečanja učinkovitosti odstranitve vseh PSK, ne glede na stopnjo obdelave blata ter raziskati možnosti za zmanjšanje mobilnosti kovin v remediiranem blatu.

5 ZAHVALE

Prispevek je nastal v okviru programa P4-0085 in projekta J7-2601 s finančno podporo Javne agencije za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije.

6 VIRI

- 86/278/EGS. (1986). Directive 86/278/EEC on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture. *Official Journal L*, 6-12. <http://data.europa.eu/eli/dir/1986/278/oj>
- Ali, H., Khan, E., Ilahi, I. (2019). Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: Environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation. *Hindawi Journal of Chemistry*, 2019, 6730305. <https://doi.org/10.1155/2019/6730305>
- Babel, S., del Mundo Dacera, D. (2006). Heavy metal removal from contaminated sludge for land application: A review. *Waste Management*, 26, 988-1004. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.09.017>
- Bloem, E., Haneklaus, S., Haensch, R., Schnug, E. (2017). EDTA application on agricultural soils affects microelement uptake of plants. *Science of The Total Environment*, 577, 166-173. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.153>
- Buta, M., Hubeny, J., Zielinski, W., Harnisz, M., Korzeniewska, E. (2021). Sewage sludge in agriculture – the effects of selected chemical pollutants and emerging genetic resistance determinants on the quality of soil and crops – a review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 214, 112070. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112070>
- Chen, H., & Cutright, T. (2001). EDTA and HEDTA effects on Cd, Cr, and Ni uptake by *Helianthus annuus*. *Chemosphere*, 45, 21-28. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00031-5](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00031-5)
- Collivignarelli, M.C., Abbà, A., Frattarola, A., Carnevale Mii-no, M., Padovani, S., Katsoyiannis, I., Torretta, V. (2019). Legislation for the reuse of biosolids on agricultural land in Europe: Overview. *Sustainability*, 2019(11), 6015. <https://doi.org/10.3390/su11216015>
- Černe, D. (2017). Izzivi trajnostne rabe fosforja. J. Pihler (Ur.), 26. *mednarodno posvetovanje »Komunalna energetika 2017«* (str. 87-96). Maribor: Univerzitetna založba Univerze v Mariboru. Pridobljeno s <https://press.um.si/index.php/ump/catalog/book/227>
- DIN Standards. (1984). *German standard procedure for water, wastewater and sludge analysis, sludge and sediments (Group S); determination of water leachability (DIN 38414-S4)*.
- Geng, H., Xu, Y., Zheng, L., Gong, H., Dai, L., Dai, X. (2020). An overview of removing heavy metals from sewage sludge: Achievements and perspectives. *Environmental Pollution*, 266, 115375. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115375>
- Gluhar, S., Kaurin, A., Finžgar, N., Gerl, M., Kastelec, D., Lestan, D. (2021). Demonstrational gardens with EDTA-washed soil. Part I: Remediation efficiency, effect on soil properties and toxicity hazards. *Science of The Total Environment*, 792, 149060. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149060>
- Hamdi, H., Hechmi, S., Khelil, M.N., Zoghlami, I.R., Benzarti, S., Mokni-Tlili, S., Hassen, A., Jedidi, N. (2019). Repetitive land application of urban sewage sludge: Effect of amendment rates and soil texture on fertility and degradation parameters. *Catena*, 172, 11-20. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2018.08.015>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.008>
- Hanum, F., Yuan, L.C., Kamahara, H., Aziz, H.A., Atsuta, Y., Yamada, T., Daimon, H. (2019). Treatment of sewage sludge using anaerobic digestion in Malaysia: Current state and challenges. *Frontiers in Energy Research*, 2019(7), 19. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2019.00019>
- Hudcova, H., Vymazal, J., Rozkošný, M. (2019). Present restrictions of sewage sludge application in agriculture within the European Union. *Soil and Water Research*, 14(2), 104-120. <https://doi.org/10.17221/36/2018-SWR>

- Iglesias, M., Marguí, E., Camps, F., Hidalgo, M. (2018). Extrac-tability and crop transfer of potentially toxic elements from mediterranean agricultural soils following long-term sewage sludge applications as a fertilizer replacement to barley and maize crops. *Waste Management*, 75, 312-318. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.01.024>
- International Organization for Standardization. (2000). *Characterization of sludges – Determination of dry residue and water content* (ISO Standard No. 12880).
- International Organization for Standardization. (2001). *Characterization of sludges - Determination of trace elements and phosphorus - Aqua regia extraction methods* (ISO Standard No. 13346).
- International Organization for Standardization. (2012). *Sludge, treated biowaste and soil - Determination of total nitrogen using dry combustion method* (ISO Standard No. 16168).
- International Organization for Standardization. (2012). *Sludge, treated biowaste, soil and waste - Determination of total organic carbon (TOC) by dry combustion* (ISO Standard No. 15936).
- International Organization for Standardization. (2020). *Soil, treated biowaste, sludge and waste - Digestion of aqua regia soluble fractions of elements* (ISO Standard No. 54321).
- Islam, K.R., Roth, G., Rahman, M.A., Didenko, N.O., Reeder, R.C. (2021). Cover crop complements flue gas desulfurized gypsum to improve no-till soil quality. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 52, 926-947. <https://doi.org/10.1080/00103624.2021.1872594>
- Jenkins, R.L., & Scheybeler, B.J. (1981). Metals removal and recovery from municipal sludge. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 5, 25-31.
- Jez, E., Leštan, D. (2016). EDTA retention and emissions from remediated soil. *Chemosphere*, 151, 202-209. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.088>
- Jez, E., Bravo, C., Lestan, D., Gluhar, S., Martin-Neto, L., De Nobili, M., Contin, M. (2021). Changes in organic matter composition caused by EDTA washing of two soils contaminated with toxic metals. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 65687-65699. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15406-z>
- Kaurin, A., Gluhar, S., Tilikj, N., Leštan, D. (2020). Soil washing with biodegradable chelating agents and EDTA: Effect on soil properties and plant growth. *Chemosphere*, 260, 127673. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127673>
- Kim, C., Lee, Y., Ong, S.K. (2003). Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils. *Chemosphere*, 51, 845-853. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00155-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00155-3)
- Kolbl Repinc, S., Bizjan, B., Budhiraja, V., Dular, M., Gostiša, J., Brajer Humar, B., Kaurin, A., Kržan, A., Levstek, M., Artega, J.F.M., Petkovšek, M., Rak, G., Stres, B., Širok, B., Žagar, E., Zupanc, M. (2022). Integral analysis of hydrodynamic cavitation effects on waste activated sludge characteristics, potentially toxic metals, microorganisms and identification of microplastics. *Science of The Total Environment*, 806, 151414. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151414>
- Kou, Y., Zhao, Q., Cheng, Y., Wu, Y., Dou, W., Ren, X. (2020). Removal of heavy metals in sludge via joint EDTA-acid treatment: Effects on seed germination. *Science of the Total Environment*, 707, 135866. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135866>
- Kowalik, R., Latosinska, J., Gawdzik, J. (2021). Risk analysis of heavy metal accumulation from sewage sludge of selected wastewater treatment plants in Poland. *Water*, 2021(13), 2070. <https://doi.org/10.3390/w13152070>
- Leštan, D. (2017). Novel chelant-based washing method for soil contaminated with Pb and other metals: A pilot-scale study. *Land Degradation and Development*, 28, 2585-2595. <https://doi.org/10.1002/ldr.2818>
- Li, S., Li, R., Tang, Y., Chen, G. (2019). Microwave-induced heavy metal removal from dewatered biosolids for cost-effective composting. *Journal of Cleaner Production*, 241, 118342. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118342>
- Morales Arteaga, J.F., Gluhar, S., Kaurin, A., Leštan, D. (2022a). Simultaneous removal of arsenic and toxic metals from contaminated soil: Laboratory development and pilot scale demonstration. *Environmental Pollution*, 294, 118656. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118656>
- Morales Arteaga, J.F., Kaurin, A., Leštan, D. (2022b). Removal of toxic metals from sewage sludge by EDTA in a closed-loop washing process. *Chemosphere*, 307, 135917. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135917>
- ÖNORM L1087 (1993). *Chemical analysis of soils: Determination of plant-available phosphate and potassium by calcium-acetate-lactate*. Österreichisches Normungsinstitut, Austria.
- Parveen, T., Hussain, A., Rao, M.S. (2015). Growth and accumulation of heavy metals in turnip (*Brassica rapa*) irrigated with different concentrations of treated municipal wastewater. *Hydrology Research*, 46(1), 60-71. <https://doi.org/10.2166/nh.2014.140>
- Pei, D., Xiao, C., Hu, Q., Tang, J. (2016). Electrokinetic gathering and removal of heavy metals from sewage sludge by ethylenediamine chelation. *Procedia Environmental Sciences*, 31, 725-734. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.02.058>
- PIS. (2008). Uredba o uporabi blata iz komunalnih čistilnih naprav v kmetijstvu. *Ur. l. RS, št. 62*. Pridobljeno s <http://www.pisrs.si/Pis.web/pregledPredpisa?id=URED4880>
- PIS. (2014). Uredba o odlagališčih odpadkov. *Ur. l. RS, št. 10*. Pridobljeno s <http://www.pisrs.si/Pis.web/pregledPredpisa?id=URED6660>
- Roig, N., Sierra, J., Martí, E., Nadal, M., Schuhmacher, M., Domingo, J.L. (2012). Long-term amendment of Spanish soils with sewage sludge: Effects on soil functioning. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 158, 41-48. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2012.05.016>
- Rorat, A., Courtois, P., Vandenbulcke, F., Lemiere, S. (2019). Sanitary and environmental aspects of sewage sludge management. *Industrial and Municipal Sludge, Emerging Concerns and Scope for Resource Recovery*, 2019, 155-180. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815907-1.00008-8>
- Ren, X., Yan, R., Wang, H.C., Kou, Y.Y., Chae, K.J., Kim, I.S., Park, Y.J., Wang, A.J. (2015). Citric acid and ethylene diamine tetra-acetic acid as effective washing agents to treat sewage sludge for agricultural reuse. *Waste Management*, 46, 440-448. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.07.021>
- Roš, M. (2001). *Biološko čiščenje odpadne vode*. Prvi natis. Ljubljana, GV založba.

- Suanon, F., Sun, Q., Dimon, B., Mama, D., Yu., C.P. (2016). Heavy metal removal from sludge with organic chelators: Comparative study of N,N-bis(carboxymethyl) glutamic acid and citric acid. *Journal of Environmental Management*, 166, 341-347. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.10.035>
- Tytła, M., Widziewicz, K., Zielewicz, E. (2016). Heavy metals and its chemical speciation in sewage sludge at different stages of processing. *Environmental Technology*, 37(7), 899-908. <https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1090482>
- Ubukata, Y. (2006). Fundamental mechanisms of phosphate removal by anaerobic/aerobic activated sludge in treating municipal wastewater. Phosphate removal from wastewater. *Engineering in Life Sciences*, 6(1), 51-56. <https://doi.org/10.1002/elsc.200620114>
- Wang, J., Yu, J., Kong, X.Z., Hou, L. (2013). Spectrophotometric determination of EDTA in aqueous solution through ferri-formation using sodium sulfite as the reducer. *Chemosphere*, 91, 351-357. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.11.060>
- Wei, H., Gao, B., Ren, J., Li, A., Yang, H. (2018). Coagulation/flocculation in dewatering of sludge: A review. *Water Research*, 143, 608-631. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.07.029>
- Wei, L., Zhu, F., Li, Q., Xue, C., Xia, X., Yu, H., Zhao, Q., Jiang, J., Ba, S. (2020). Development, current state and future trends of sludge management in China: Based on exploratory data and CO₂-equivalent emissions analysis. *Environment International*, 144, 106093. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106093>
- Wen, Y., Cheng, Y., Tang, C., Chen, Z. (2013). Bioleaching of heavy metals from sewage sludge using indigenous iron-oxidizing microorganisms. *Journal of Soils and Sediments*, 13, 166-175. <https://doi.org/10.1007/s11368-012-0580-3>
- Wuana, R., Okieimen, F., Imborvungu, J. (2010). Removal of heavy metals from a contaminated soil using organic chelating acids. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 7(3), 485-496. <https://doi.org/10.1007/BF03326158>