

Preparat do usuwania metali ciężkich z gleb, sposób otrzymywania tego preparatu
i sposób usuwania z gleb metali ciężkich za pomocą tego preparatu

Przedmiotem wynalazku jest preparat do usuwania metali ciężkich z gleb, sposób otrzymywania tego preparatu i sposób usuwania z gleb metali ciężkich za pomocą tego preparatu. Preparat taki może być stosowany jako środek myjący w remediacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi.

Metale ciężkie, z uwagi na powszechność występowania, trwałość, tendencję do bioakumulacji oraz toksyczność stanowią poważny problem środowiskowy. W glebach ich udział niejednokrotnie przewyższa zawartość zanieczyszczeń ropopochodnych, uznawanych za priorytetowe. W celu eliminacji zagrożenia wywołanego obecnością metali, jak również spełnienia wymogów prawnych dla zapewnienia określonych standardów, glebę należy poddać oczyszczaniu. Jedną z metod sprawdzonych w skali technicznej jest ekstrakcja (płukanie) gleby. Skuteczność metody zależy w dużym stopniu od właściwego doboru środków myjących. Do tej pory stosowano środki chemiczne zwiększające kwasowość gleby (kwasy nieorganiczne oraz organiczne), roztwory soli, środki zmieniające potencjał oksydacyjno-redukcyjny oraz związki kompleksujące, np. EDTA.

W patencie US5744107 opisano usuwanie metali z gleb z zastosowaniem mieszaniny rozcieńczonego kwasu solnego lub siarkowego i soli. Anion kwasu tworzy rozpuszczalną w wodzie sól z metalami ciężkimi występującymi w glebie. Składnik soli składa się z co najmniej jednego metalu alkalicznego, metalu ziem alkalicznych lub soli amonowej posiadającej jeden lub więcej anionów, które z metalami ciężkimi usuniętymi z zanieczyszczonej gleby tworzą rozpuszczalną w wodzie sól.

Z opisu wynalazku CN104289515A znany jest sposób usuwania metali (Cd i Pb) z gleb z wykorzystaniem kwasu cytrynowego z dodatkiem chlorku sodu. Zastosowanie

mieszaniny kwasu cytrynowego z chlorkiem sodu w proporcjach od 5:1 do 2:1 pozwala na zwiększenie sprawności usuwania Pb z gleby o 11%, zaś Cd o 30-50%, w porównaniu z roztworem zawierającym tylko kwas cytrynowy.

W płukaniu gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi powszechnie wykorzystuje się również związki chelatujące, zwłaszcza kwas etylenodiaminotetraoctowy (EDTA). Istnieją doniesienia wskazujące na zwiększenie efektywności usuwania metali przy zastosowaniu EDTA w wyniku równoczesnego zastosowania środków redukujących. Potwierdzeniem jest zgłoszenie wynalazku CN103611725, którego istotą jest sposób usunięcia metali ciężkich (Cd, Pb) i arsenu z zanieczyszczonej gleby w wyniku wstępnej redukcji żelaza i manganu w glebie za pomocą $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, a następnie wymywania metali i arsenu z zastosowaniem roztworu Na_2EDTA . Takie rozwiązanie wpływa na poprawę stopnia usunięcia metali na skutek rozpuszczania tlenków żelaza i manganu pod wpływem środka redukującego.

Dane na temat wykorzystania kwasów, roztworów soli, środków redukujących oraz chelatujących zostały przedstawione w pracy przeglądowej Dermont i in. (2008), Leštan i in. (2008) oraz Karthika i in. (2016). Do usuwania metali z gleb wykorzystywano także roztwory surfaktantów i biosurfaktantów (Mao i in. 2015). Względy ekonomiczne oraz środowiskowe narzucają konieczność poszukiwania alternatywnych środków myjących. W opisie wynalazku WO2014135380A2 opisano sposób remediacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi z zastosowaniem odcieków powstających w fazie acetogennej beztlenowego rozkładu odpadów spożywczych.

W badaniach dotyczących stabilizacji metali za pomocą organicznych materiałów stabilizujących niejednokrotnie podkreśla się fakt, że zawarta w tych materiałach rozpuszczona materia organiczna - RMO może zwiększać biodostępność i mobilność metali, co ma niekorzystny wpływ na ich unieruchamianie. RMO stanowi mieszaninę nisko- i średniocząsteczkowych związków organicznych bogatych w grupy funkcyjne ($-\text{CO}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{CH}_2$, $-\text{NH}_2$) zdolnych do kompleksowania metali. Właściwości te stanowią przesłankę do tego by RMO mogła być stosowana jako środek do usuwania metali pod warunkiem wprowadzenia jej do gleby jako roztworu uprzednio wyekstrahowanego z materiałów organicznych.

W porównaniu ze stosowanymi do tej pory komercyjnymi środkami myjącymi, zaletą stosowania RMO jest niski koszt i wysoka dostępność. Dodatkowo, zastosowanie środków myjących pozyskiwanych ze źródeł odpadowych w znacznym stopniu wpływa na rozwój

technologii proekologicznych („green engineering”) i wpisuje się w strategię gospodarki cyrkulacyjnej, w której odpady stanowią surowiec.

Do tej pory nie została opatentowana możliwość wykorzystanie RMO jako środka myjącego do usuwania metali. Nieliczne prace badawcze z ostatnich lat wskazują jednak na możliwość wykorzystania RMO z różnych materiałów odpadowych w remediacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi.

W pracy Chen i in. opisano usuwanie ołowiu (5340 mg/kg) z gleby stanowiącej pył ilasty z zastosowaniem RMO wyekstrahowanej z odpadów powstających podczas przeróbki wina. Jako roztwory ekstrakcyjne stosowane są alkalia o różnym składzie i w różnych proporcjach: *roztwór 1* - mieszanina 0,5M KOH i 0,5M NaOH w proporcji obj. 4:1, *roztwór 2* - mieszanina 0,8M KOH, 0,2 M NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ w proporcji obj. 1:1:1:1, *roztwór 3* - 0,53 M KOH, 0,13 M NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ w proporcji obj. 1:1:1:1. Płukanie gleby zachodzi w warunkach statycznych w układzie dwustopniowym przy następujących warunkach operacyjnych: proporcja masy gleby do objętości roztworu $\text{m/V} = 1:80$, stężenie RMO 2,5 g $\text{C}_{\text{org}}/\text{dm}^3$, pH 3,0, temperatura 40°C, prędkość wytrząsania 150 rpm, czas płukania 60 min. Zastosowanie RMO wyekstrahowanego za pomocą *roztworu 2* i *3* pozwala na usunięcie Pb ze sprawnością odpowiednio 93 i 96%. Obecność $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i $\text{Mg}(\text{OH})_2$ w roztworze płuczącym zapobiega utracie z gleby przyswajalnych jonów Ca i Mg oraz zwiększa efektywność usuwania Pb o 20%.

Liu and Chen wskazują na przydatność do usuwania Cd (21,5 mg/kg) RMO pochodzącej z osadów z przeróbki wina (ekstrakcja za pomocą NaOH lub KOH). Proces płukania gleby prowadzony jest w warunkach statycznych, w układzie dwustopniowym, przy proporcji $\text{m/V} = 1/40$, prędkości wytrząsania 150 rpm, czasie 30 min. Większy wpływ stężenia RMO na usuwanie Cd obserwuje się przy pH 5 niż pH 2 roztworu myjącego. Niezależnie od odczynu RMO, sprawność usuwania Cd wzrasta wraz ze wzrostem temperatury (w zakresie od 10 do 40°C). Dwustopniowy proces płukania gleby roztworem RMO w stężeniu 1,25 g $\text{C}_{\text{org}}/\text{dm}^3$ i odczynie pH 2,0 umożliwia obniżenie stężenia Cd w glebie o 85%.

Jako źródło RMO do usuwania Cu z gleby, Liu i Lin wskazują osad z destylacji whisky. Przygotowanie roztworu RMO z tego odpadu wymaga ekstrakcji za pomocą mieszaniny 0,5M KOH i 0,5M NaOH (10:1) w proporcji $\text{m/V} = 1/30$ i temperaturze 70°C. Następnie całość jest odwirowywana (4000 rpm/15 min.) i sączona. Roztwór RMO w stężeniu 1,5 g $\text{C}_{\text{org}}/\text{dm}^3$ i pH 8,5 jest stosowany jako etap doczyszczania gleby po jej uprzednim płukaniu roztworem 0,3 M EDTA lub roztworem 0,34 M kwasu cytrynowego. Zastosowanie wariantu z RMO umożliwia

uzyskanie porównywalnej sprawności usuwania Cu (92%) z jednostopniowym płukaniem gleby za pomocą 0,43 M EDTA lub 0,47 M kwasu cytrynowego.

Chiang i in. podają, że źródłem RMO do usuwania Zn z gleby może być płynny nawóz z kompostowania odpadów spożywczych i resztek roślinnych. Nawóz charakteryzuje się wysokim stężeniem RMO ($7,5 \text{ C}_{\text{org}}/\text{dm}^3$) i obojętnym odczynem (pH 7,4). Na potrzeby procesu płukania gleby jest rozcieńczany do stężenia $1,5 \text{ g C}_{\text{org}}/\text{dm}^3$, a odczyn obniżany do pH 2,0. Proces płukania gleby prowadzi się w warunkach statycznych, w układzie dwustopniowym, przy proporcji $m/V = 1/40$, prędkości wytrząsania 150 rpm, czasie płukania 60 min. Zastosowanie takich warunków pozwala na obniżenie stężenia Zn w glebie z 992 do 406 mg/kg. Poza obniżeniem stężenia metalu w glebie po procesie płukania następuje obniżenie odczynu (z pH 5,4 do pH 4,1), wzrost stężenia materii organicznej (z 6,2 do 6,5%), a także wzrost przyswajalnych form azotu, fosforu i potasu.

Ze względu na dostępność osadów ściekowych podjęto próbę ich wykorzystania jako źródła RMO, które w postaci roztworu mogą być stosowane do usuwania metali z gleb metodą płukania w warunkach statycznych.

Według wynalazku preparat do usuwania metali ciężkich z gleb składa się z jednej części osadu ścieków komunalnych i 10 części wody i charakteryzuje stężeniem rozpuszczonych związków organicznych od 4 do $7 \text{ g C}_{\text{org}}/\text{dm}^3$, odczynem pH 4-7, zdolnością obniżania napięcia powierzchniowego od 40 do 45 mN/m, zakresem stężenia metali z osadów Cu $0,5\text{-}1,5 \text{ mg}/\text{dm}^3$, Pb $0\text{-}0,02 \text{ mg}/\text{dm}^3$, Zn $0,2\text{-}1,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$, Cd $0\text{-}0,05 \text{ mg}/\text{dm}^3$, Ni $0,1\text{-}1,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$.

Według wynalazku sposób otrzymywania preparatu do usuwania metali ciężkich z gleb charakteryzuje się tym, że 1 część komunalnych osadów ściekowych po procesie fermentacji metanowej, które wysuszone i zmielone do frakcji o średnicy $\leq 0,5 \text{ mm}$ zalewa się 10 częściami wody i poddaje wstrząsaniu i ekstrakcji w temp. pokojowej przez min. 2h, następnie osad oddziela się od fazy ciekłej poprzez wirowanie przez min. 10 min i prędkości min. 9000 obr./min., a fazę ciekłą poddaje się sączeniu w warunkach próżni przez sączonek $0,45 \text{ mm}$.

Według wynalazku sposób usuwania metali ciężkich z gleb charakteryzuje się tym, że preparat zgodny z wynalazkiem dodaje się do gleby zanieczyszczonej metalami ciężkimi w proporcji wagowej 40:1, następnie całość poddaje się wytrząsaniu przy prędkości min. 150 obr./min., przez 1-3 h, co najmniej 1 raz.

Wytworzony preparat charakteryzuje się wysoką skutecznością usuwania miedzi i kadmu z gleb. Z uwagi na niską zawartość metali ciężkich nie stanowi wtórnego zanieczyszczenia gleby podczas procesu jej oczyszczania. Przewaga niniejszego wynalazku nad innymi środkami

stosowanymi do oczyszczania gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi dotyczy łatwości wytworzenia preparatu oraz powszechności występowania odpadów, z których otrzymuje się preparat. Jego źródło stanowią komunalne osady ściekowe, co oznacza, że produkcja preparatu nie jest ograniczona terytorialnie, a dodatkowo pozwala traktować odpady (osady) jako źródło bioproduktów. Dodatkowo preparat wytwarzany jest na bazie wody. Do jego wytworzenia nie stosuje się alkalicznych środków ługujących czy innych chemikaliów. Do wytwarzania nie jest wymagany specjalistyczny sprzęt, a jedynie urządzenie zapewniające intensywne mieszanie wody z osadami. Preparat może być wykorzystany bezpośrednio po ekstrakcji osadów do oczyszczania gleby.

Przedmiot wynalazku został przedstawiony w przykładach wykonania.

Przykład I – preparat

Preparat składa się z jednej części osadu ścieków komunalnych i 10 części wody i charakteryzuje stężeniem rozpuszczonych związków organicznych $7 \text{ g C}_{\text{org}}/\text{dm}^3$, odczynem pH 7, zdolnością obniżania napięcia powierzchniowego 45 mN/m , zakresem stężenia metali z osadów Cu $1 \text{ mg}/\text{dm}^3$, Pb $0,02 \text{ mg}/\text{dm}^3$, Zn $0,5 \text{ mg}/\text{dm}^3$, Cd $0 \text{ mg}/\text{dm}^3$, Ni $0,5 \text{ mg}/\text{dm}^3$.

Przykład II – sposób otrzymywania preparatu

Sposób otrzymywania preparatu do usuwania metali ciężkich z gleb polega na tym, że 1 część komunalnych osadów ściekowych po procesie fermentacji metanowej, które wysuszone i zmielone do frakcji o średnicy $0,3 \text{ mm}$ zalewa się 10 częściami wody i poddaje wstrząsaniu i ekstrakcji w temp. pokojowej przez 2h, następnie osad oddziela się od fazy ciekłej poprzez wirowanie przez 10 min i prędkości $9000 \text{ obr}/\text{min.}$, a fazę ciekłą poddaje się sączeniu w warunkach próżni przez sączonek $0,45 \text{ mm}$.

Przykład III – usuwanie Cu z gleby w zależności od stężenia preparatu

Do probówek polietylenowych o objętości 50 cm^3 odważano po $0,5 \text{ g}$ gleby zawierającej Cu w stężeniu $8109 \text{ mg}/\text{kg}$ oraz odmierzano preparat, przygotowany zgodnie z wynalazkiem, w objętości 20 cm^3 o stężeniu (wyrażonym jako stężenie rozpuszczonego węgla organicznego): 4, 5, 6 lub $7 \text{ g}/\text{dm}^3$. Roztwory o stężeniu $4-6 \text{ g}/\text{dm}^3$ przygotowano poprzez rozcieńczenie wodą roztworu podstawowego preparatu o stężeniu $7 \text{ g}/\text{dm}^3$. Gleba została uprzednio powietrznie wysuszona i przesiana przez sito o średnicy oczek 2 mm . Pod względem granulometrycznym gleba stanowiła pył ilasty (25,7% frakcja piaskowa, 67% frakcja pyłowa, 7,3% frakcja iłowa). Tak przygotowane próby wytrząsano na wytrząsarce przez 2h, przy prędkości $150 \text{ obr.}/\text{min.}$, w

temperaturze pokojowej. Po tym czasie glebę oddzielano od roztworu preparatu w wyniku wirowania (9000 rpm, 10 min.). W dalszej kolejności roztwór preparatu sączono przez sączek 0,45µm i poddawano analizie na zawartość Cu metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Efektywność usuwania Cu w zależności od stężenia preparatu była porównywalna i wyniosła: 61% (4 g/dm³), 62% (5 g/dm³), 63% (6 g/dm³) oraz 63% (7 g/dm³).

Przykład IV – usuwanie Cu z gleby w zależności od odczynu w roztworze preparatu

Do probówek polietylenowych o objętości 50 cm³ odważano po 0,5 g gleby zawierającej Cu w stężeniu 8109 mg/kg oraz odmierzano preparat, w objętości 20 cm³ i stężeniu 4 g C_{org}/dm³. Odczyn w roztworze preparatu regulowano uprzednio za pomocą 0,1 M HCl lub 0,1 M NaOH do wartości pH 4, 5 lub 7. Próby wytrząsano na wytrząsarce przez 2h, przy prędkości 150 obr./min., w temperaturze pokojowej. Po tym czasie glebę oddzielano od roztworu preparatu w wyniku wirowania (9000 rpm, 10 min.). W dalszej kolejności roztwór preparatu sączono przez sączek 0,45µm i poddawano analizie na zawartość Cu metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

Efektywność usuwania Cu w zależności od odczynu (pH) w roztworze preparatu wyniosła: 63% (pH 4), 64% (pH 5), 64% (pH 7).

Przykład V – usuwanie Cu z gleby w zależności od czasu ekstrakcji gleby za pomocą preparatu

Do probówek polietylenowych o objętości 50 cm³ odważano po 0,5 g gleby zawierającej Cu w stężeniu 8109 mg/kg oraz odmierzano preparat, w objętości 20 cm³, stężeniu 4 g C_{org}/dm³ oraz odczynie pH 7. Próby wytrząsano na wytrząsarce przy prędkości 150 obr./min., w temperaturze pokojowej przy zmiennym czasie ekstrakcji: 1h, 2h oraz 3h. Po tym czasie glebę oddzielano od roztworu preparatu w wyniku wirowania (9000 rpm, 10 min.). W dalszej kolejności roztwór preparatu sączono przez sączek 0,45µm i poddawano analizie na zawartość Cu metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

Efektywność usuwania Cu w zależności od czasu ekstrakcji gleby zmieniała się następująco: 60% (1h), 62% (2h), 61% (3h).

Przykład VI – usuwanie Cu z gleby za pomocą preparatu w zależności od liczby płukań

Do probówek polietylenowych o objętości 50 cm^3 odważano po 0,5 g gleby zawierającej Cu w stężeniu 8109 mg/kg oraz odmierzano preparat, w objętości 20 cm^3 , stężeniu $4 \text{ g C}_{\text{org}}/\text{dm}^3$ oraz odczynie pH 7. Ekstrakcję prowadzono przez 2 h na wytrząsarce przy prędkości 150 obr./min. , w temperaturze pokojowej. Po tym czasie glebę oddzielano od roztworu preparatu w wyniku wirowania (9000 rpm , 10 min.). W dalszej kolejności roztwór preparatu sączono przez sączek $0,45 \mu\text{m}$ i poddawano analizie na zawartość Cu metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

Do pozostałości glebowej po płukaniu jednostopniowym ponownie odmierzano 20 cm^3 preparatu w stężeniu $4 \text{ g C}_{\text{org}}/\text{dm}^3$ oraz odczynie pH 7. Powtórna ekstrakcję prowadzono w takich samych warunkach operacyjnych, jak przy płukaniu jednostopniowym.

Efektywność usuwania Cu po płukaniu jednostopniowym wyniosła 62%, zaś po płukaniu dwustopniowym wzrosła do 77%.

Przykład VII – usuwanie Cd z gleb za pomocą preparatu

Badania prowadzono dla dwóch gleb stanowiących glinę piaszczysto-ilastą (*gleba 1*, 20% frakcji ilowej) oraz ił zwykły (*gleba 2*, 40% frakcji ilowej). Gleby zanieczyszczono w warunkach laboratoryjnych siarczanem kadmem w stężeniu 300 mg Cd/kg . Proces płukania prowadzono w warunkach statycznych. Do probówek polietylenowych o objętości 50 cm^3 odważano po 0,5 g gleby oraz odmierzano 20 cm^3 preparatu ($m/V = 1/40$), przygotowanego zgodnie z wynalazkiem, rozcieńczonego wodą do stężenia $5 \text{ g C}_{\text{org}}/\text{dm}^3$. Po zakończeniu procesu płukania glebę oddzielano od roztworu preparatu w wyniku wirowania (9000 rpm , 10 min.). W dalszej kolejności roztwór preparatu sączono przez sączek $0,45 \mu\text{m}$ i poddawano analizie na zawartość Cd metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

Usuwanie Cd z gleb prowadzono w zależności od następujących warunków operacyjnych:

- a) odczyn w roztworze preparatu pH 4, 5 oraz 7, regulowanym za pomocą $0,1 \text{ M HCl}$ lub $0,1 \text{ M NaOH}$. Próbkę kontrolną stanowiła woda z odpowiednio wyregulowanym odczynem.

Efektywność usuwania Cd w zależności od odczynu (pH) w roztworze preparatu wyniosła:

gleba 1: 67% (pH 4), 59% (pH 5), 38% (pH 7)

gleba 2: 69% (pH 4), 53% (pH 5), 35% (pH 7)

- b) czas płukania: 1h, 2h, 3h; odczyn w roztworze preparatu regulowano do pH 4.

Efektywność usuwania Cd w zależności od czasu płukania wyniosła:

gleba 1: 67% (1h), 68% (2h), 68% (3h)

gleba 2: 67% (1h), 67% (2h), 68% (3h)

- c) liczba płukań: płukanie jedno- i dwustopniowe. Na każdym stopniu proces płukania prowadzono przy odczynie pH 4 oraz czasie płukania 1h.

Efektywność usuwania Cd kształtowała się następująco:

gleba 1: 67% po płukaniu jednostopniowym, zaś po płukaniu dwustopniowym wzrosła do 82%.

gleba 2: 67% po płukaniu jednostopniowym, zaś po płukaniu dwustopniowym wzrosła do 86%.

RZECZNIK PATENTOWY
Izabella Faniszewska
Izabella Faniszewska
nr ewid. 1987