

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA

David VOGLAR

**UPORABA ELEKTROKEMIJSKIH PROCESOV PRI
REMEDIACIJI TAL, ONESNAŽENIH S KOVINAMI**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Ljubljana, 2013

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA

David VOGLAR

**UPORABA ELEKTROKEMIJSKIH PROCESOV PRI REMEDIACIJI
TAL, ONESNAŽENIH S KOVINAMI**

DOKTORSKA DISERTACIJA

**USE OF ELECTROCHEMICAL PROCESSES FOR REMEDIATION
OF METAL CONTAMINATED SOIL**

DOCTORAL DISSERTATION

Ljubljana, 2013

Doktorsko delo je bilo opravljeno v Centru za pedologijo in varstvo okolja Oddelka za agronomijo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani.

Na podlagi Statuta Univerze v Ljubljani ter po sklepu Senata Biotehniške fakultete in sklepa Senata Univerze z dne 07. 12. 2011 je bilo odločeno, da kandidat izpolnjuje pogoje za opravljanje doktorata znanosti na Interdisciplinarnem doktorskem študiju Varstvo okolja. Za mentorja je bil izbran prof. dr. Domen Leštan.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik: prof. dr. Franc Lobnik
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta

Mentor in član: prof. dr. Domen Leštan
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta

Član: prof. dr. Viktor Grile
Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo

Datum zagovora:

Delo je rezultat lastnega raziskovalnega dela. Izjavljam, da so vsa vključena znanstvena dela identična objavljeni verziji. Podpisani se strinjam z objavo svoje naloge v polnem tekstu na spletni strani Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete. Izjavljam, da je naloga, ki sem jo oddal v elektronski obliki, identična tiskani verziji.

David VOGLAR

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

- ŠD Dd
- DK UDK 66.087+628.516+ 631.4(043.3)=163.6=111
- KG potencialno toksični elementi (PTEs)/pranje-spiranje tal/etilendiamintetraocetna kislina (EDTA)/elektrokemijski napredni oksidacijski procesi (ENPO)/ pilotni proces/remediacija tal
- AV VOGLAR, David, univ. dipl. inž. kem. inž.
- SA LEŠTAN, Domen (mentor)
- KZ SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
- ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Univerzitetni podiplomski študij Varstva okolja
- LI 2013
- IN UPORABA ELEKTROKEMIJSKIH PROCESOV PRI REMEDIACIJI TAL, ONESNAŽENIH S KOVINAMI
- TD Doktorska disertacija
- OP VIII, 115 str., 3 pregl., 7 sl., 86 vir.
- IJ sl
- JI sl/en
- AI V doktorskem delu smo predstavili novo tehnologijo pranja tal s kelatnim ligandom EDTA v pilotnem merilu. S postopki pranja tal smo odstranili potencialno toksične elemente (PTE) iz tal od 69 do 84 % Pb, od 22 do 64 % Zn in od 52 do 70 % Cd. Novost pri pranju tal je ločitev trdne in tekoče faze ter hkratno izpiranje z EDTA mobiliziranih PTE v komorni filter stiskalnici. Po tretiranju tal smo uspešno reciklirali do 76 % EDTA z kislinskim izobarjanjem in predhodnim alkalnim tretiranjem procesne raztopine, kjer smo iz kompleksa z EDTA odstranili večino PTE in vso Fe. Pralno raztopino smo tretirali z elektrokemijskimi naprednimi oksidacijskimi postopki (ENOP). Z obarjanjem na jekleno nerjavečo katodo smo odstranili preostale PTE (do 99.9 % Pb, 98.9 % Zn in do 99.4 % Cd) v raztopini in preostali EDTA (do 99.9 %). Tako smo lahko celotno pralno raztopino ponovno uporabili v procesu pranja/spiranja tal. Materialni stroški, elektrika in potrošni material segajo v okvire dosedanjih razvitih metod čiščenja tal. Najcenejši postopek pranja tal, ki smo ga razvili, predstavlja strošek 50.5 € na tono tal, kjer direktno odlagamo toksične odpadke na varna odlagališča in 56.1 € na tono tal, kjer stabiliziramo toksične odpadke z bitumnom za varno odlaganje na primernih odlagališčih.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dd
DC UDK 66.087+628.516+ 631.4(043.3)=163.6=111
CX potentially toxic elements (PTEs)/soil washing-rinsing/ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)/electrochemical advanced oxidation processes (EAOP)/pilote-scale processes/soil remediation
AU VOGLAR, David
AA LEŠTAN, Domen (supervisor)
PP SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, University Postgraduate Study Programme in Environmental Protection
PY 2013
TI USE OF ELECTROCHEMICAL PROCESSES FOR REMEDIATION OF METAL CONTAMINATED SOIL
DT Doctoral Dissertation
NO VIII, 115 p., 3 tab., 7 fig., 86 ref.
LA sl
AL sl/en
AB The aim of the doctoral thesis was to present a new pilot scale technology of chemical soil washing. Soil washing with EDTA chelating agent, removed potentially toxic metals (PTMs) from the soil (from 69 to 84 % of Pb, from 22 to 64 % of Zn and from 52 to 70 % of Cd). The novelty of soil washing is separating the solid-liquid phases and simultaneous leaching mobile EDTA PTMs complex in a chamber filter press. After soil treatment the EDTA was successfully recycled up to 76 % with acid precipitation and with alkaline pre-treatment of process solutions, which removed the PTE and all Fe from the EDTA complex. Treated washing solution by electrochemical advanced oxidation processes (EAOP), removed the remaining PTE (up to 99.9 % Pb, 98.9 % Zn and 99.4 % Cd) and EDTA (up to 99.9 %) in the solution with the electrodeposition of metals on the stainless steel cathode. The entire process solution was recycled and used for soil washing/rinsing. The material costs, electricity and consumables, were within the frame of currently available technologies. The best costs of this mode of operation amount to 50.5 € per ton of soil for direct disposal of toxic solid wastes and 56.1 € per ton of soil for waste stabilization with bitumen and disposal as non-hazardous material.

KAZALO VSEBINE

	str.
Ključna dokumentacijska informacija	III
Key words documentation	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic	I
Kazalo slik	II
Okrajšave	VIII
1 PREDSTAVITEV PROBLEMATIKE, HIPOTEZE IN CILJI	1
2 ZNANSTVENA DELA	15
2.1 OBJAVLJENA ZNANSTVENA DELA	Error! Bookmark not defined.
2.1.1 Elektrokemijska separacija in ponovna uporaba EDTA po ekstrakciji z bakrom onesnaženih tal	16
2.1.2 Elektrokemijsko tretiranje procesne raztopine po pranju tal z EDTA	23
2.1.3 Pranje onesnaženih vrtnih tal z EDTA v pilotnem merilu	34
2.2 OSTALO POVEZOVALNO ZNANSTVENO DELO	43
2.2.1 Uporaba reciklirane EDTA in procesne vode za pranje tal onesnažene z Pb, Zn in Cd v pilotnem merilu	43
2.2.2 Tehnologija remediacije onesnaženih tal z uporabo recikliranega EDTA in procesne vode	61
3 RAZPRAVA IN SKLEPI	91
3.1 RAZPRAVA	91
3.1.1 Tretiranje onesnaženih tal z EDTA	91
3.1.2 Čiščenje procesne raztopine z elektrokemijskimi procesi	96
3.1.3 Učinkovito in stroškovno sprejemljivo pranje tal v pilotnem merilu	99
3.2 SKLEPI	102
4 POVZETEK (SUMMARY)	103
4.1 POVZETEK	103
4.2 SUMMARY	105
4 VIRI	107
ZAHVALA	115

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Odstranjevanje PTE in mineralov iz različnih tal s postopkom pranja tal z EDTA.	92
Preglednica 2: Konstante stabilnosti ($\log K_s$) tvorjenja kompleksov liganda EDTA s kovinami pri 25 °C in ionski moči (μ) = 0,1 (Martell in Smith, 2003).	93
Preglednica 3: Poraba materiala, energije in cena pranja tal v 3 šaržah pri pH 10.7, 8.1 in 7.2	100

KAZALO SLIK

Slika 1: Tehnologije remediacije onesnaženih tal (Leštan, 2010).	3
Slika 2: Ocena stroškov za različne remediacijske tehnike (Dermont in sod., 2008).	4
Slika 3: Potrebni postopki pred in po remediaciji tal z različnimi postopki (Dermont in sod., 2008).	7
Slika 4: Shema primera pilotnega načina pranja tal (Ko in sod., 2005).	9
Slika 5: Koncentracija Cu v pralni raztopini pri različni koncentraciji EDTA opisana z eksperimentalno enačbo (Voglar in Leštan, 2010).	92
Slika 6: Primerjava konstant stabilnosti za različne komplekse kovin z EDTA v funkciji od pH (prilagojeno po Kim and Ong, 1999)	94
Slika 7: Procesna shema pranja tal z recikliranim EDTA in procesno raztopino.	95

OKRAJŠAVE

BDDA	z borom dopirana diamantna anoda
EDTA	etilendiamintetraocetna kislina
(E)NOP	(elektrokemijski) napredni oksidacijski proces
PTE	potencialno toksični elementi
[S,S]-EDDS	S,S izomer etilendiamindisukcinata
Me-EDTA	kompleks kovine in EDTA

1 PREDSTAVITEV PROBLEMATIKE IN HIPOTEZE

Povečana prisotnost potencialno toksičnih elementov (PTE) v tleh in s tem njihova onesnaženost je postal globalni problem. PTE predstavljajo tako okoljski kot človeku in organizmu za zdravje nevaren problem. Med PTE štejemo kovine, kot so svinec, kadmij, cink, baker, mangan, idr. Manjši del pa predstavljajo metaloidni elementi, kot je (arzen (As)), ki imajo tako lastnosti elementov kovin in nekovin, nekovine (selen) in halogeni elementi (Hooda, 2010).

Onesnaženosti s PTE so lahko naravnega izvora (matične kamnine, veterni nanosi, vulkanski izbruhi, erozija in biogeni viri), ki pa so redkejši od antropogenega izvora. Proizvodnja v 20. stoletju izkorišča tla za pridobivanje mineralnih snovi, posledično pa povzroča odlaganje odpadkov in kopičenje PTE. Glavni antropogeni viri onesnaženja pripadajo kmetijskim dejavnostim (uporaba pesticidov in gnojil), proizvodnji energije (proizvodnja akumulatorjev, baterij in elektrarne), metalurški industriji (rudarstvo, transport, obdelava kovin in talilništvo), elektrokemijski industriji, avtomobilski industriji, prometu, onesnaženim namakalnim vodam in neustreznemu odlaganju odpadkov. Vsi ti dejavniki imajo vpliv na spreminjanje talnih lastnosti in vsebnost kovin (Adriano, 2001).

Tla imajo sposobnost zadrževanja PTE, vendar je ta lastnost omejena. Povečana količina PTE lahko vpliva na njihovo mobilnost v talnem sistemu (Adriano, 2001), zavira aktivnost mikroorganizmov v tleh in posledično zmanjša rodovitnosti tal (Smejkalova in sod., 2003). PTE vplivajo na fotosintezo rastlin, njihovo dihanje (Clijsters in sod., 1999) ter na spremembe v kemijskih in bioloških lastnostih tal (Kabata-Pendias in Pendias, 1984). PTE (predvsem kovine) v visokih koncentracijah povzročajo inaktivacijo encimov, poškodujejo membrane, ovirajo delovanje funkcionalnih skupin biološko pomembnih molekul in povzročajo spremembe v strukturi bioloških molekul (Collins in Stotzky, 1989). Potencialno toksični elementi se tudi s pomočjo namakalnih sistemov in padavinskih voda izpirajo v površinske oziroma v podtalne vodne vire in tako ogrožajo tako zdravje živali kot človeka (Abdel-Sahab in sod., 1994).

Vsa tla vsebujejo sledove PTE, zato je samo njihova prisotnost še ne pomeni onesnaženja. Nekateri potencialno toksični elementi, (cink (Zn), baker (Cu), kobalt (Co)) in netoksični elementi, kot je železo (Fe), prisotni v tleh, predstavljajo esencialni pomen za organizem, a v zelo majhnih količinah. Ti elementi predstavljajo kofaktorje ali aktivatorje encimov in prispevajo k stabilnosti organskih molekul. Neesencialni elementi (svinec (Pb), kadmij (Cd) ali arzen (As)) predstavljajo v večjih količinah nevarnost za organizme. Prehajanje PTE v organizem poteka preko različnih poti: hrane pridelane na kontaminiranih tleh, z vdihavanjem prašnih delcev in preko ran (Ruby in sod., 1996, Oliver 1997, Abrahams in

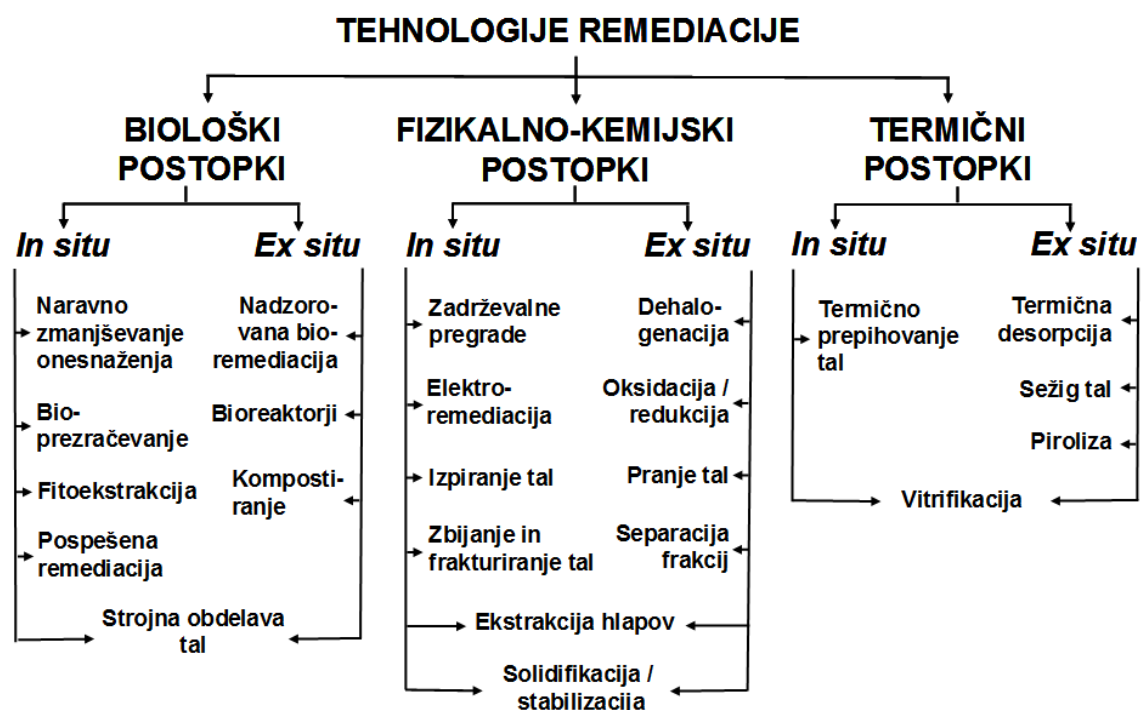
sod., 2006). Posledice, za organizem so odvisne od koncentracije kovin in časa izpostavljenosti. Najpogostejše posledice izpostavljenosti PTE pri človeku se kažejo v obolenjih ledvic, možganov in rakavih obolenjih, predvsem pri otrocih, ter tudi kot negativni vpliv na sposobnost razmnoževanja (Oliver, 1997, Ghosh in Singh, 2005).

Vnos potencialno toksičnih snovi v okolje je trajen in nepovraten poseg. Narava sama pozna načine zmanjševanja koncentracije snovi, med njimi tudi toksičnih snovi. Po nekaterih ocenah je čas, v katerem se koncentracija kovine v tleh zmanjša za polovico, zaradi izpiranja, za element Zn 70 do 510 let, za Cd 13 do 1.100 let, za Cu 310 do 1.500 let in za Pb 740 do 5.900 let (Kabata Pendias in Pendias, 2001). Podatki se razlikujejo glede na lastnosti in vrste tal.

Leta 1991 je Shuman (1991) opisal stanja PTE (kovin), ki jih lahko najdemo v tleh. Tako so kovine raztopljene v talne raztopine, zasedajo anorganska izmenjevalna mesta v tleh, adsorbirajo se na anorganske komponente v tleh, oborijo se kot čiste ali mešane trdne snovi, povezane so z netopnimi organskimi snovmi v tleh, prisotne so v strukturi sekundarnih mineralov in/ali strukturi primarnih mineralov. V primerih kjer gre za antropogeno onesnaženje so možna vsa stanja z izjemo struktur sekundarnih ali primarnih mineralov, ki pa so bolj značilna za geološko stanje tal.

Onesnažena tla predstavljajo enega ključnih okoljskih problemov v svetu in tudi v Sloveniji. Tako imamo najbolj znana onesnažena območja s PTE na območju Celja (Cd, Pb, Zn), Jesenic (Ni, Cr), Šmarja pri Kopru (Cu), Mežiške doline (Cd, Zn, Pb), Idrije (Hg) in Litije (Pb, Hg, Ag).

Zaradi izboljšanja kakovosti življenja in preprečevanja tveganja, ki ga PTE predstavljajo v tleh za ljudi in za samo okolje, je pomembno, da takšna tla saniramo. Kot sanacijske postopke imamo na voljo različne postopke remediacije. Glavni namen je pretvorba PTE v tleh v neškodljive oblike ali odstranitev tal z metodo izkopa in deponiranja na varna odlagališča. Slednja je zaradi krčenja obdelovalnih površin na prebivalca vse bolj sporna in ne pride več v poštev kot trajnostna rešitev. Tako se v zadnjih desetletjih izredno hitro razvijajo novi postopki remediacije za tla onesnažena s PTE. Izbira postopka je odvisna od lastnosti tal, njihove uporabe, dostopnosti območja in vrste ter koncentracije PTE (Mulligan in sod., 2001).



Slika 1: Tehnologije remediacije onesnaženih tal (Leštan, 2010).

Figure 1: Different technologies for remediation of contaminated soils (Leštan, 2010).

Pri procesih remediacije moramo upoštevati tudi lastnosti tal, kjer so poglavitne predvsem sestava, homogenost, prepustnost, vlaga, pH, redoks potencial, vsebnost humusa, biokemijska potreba po kisiku in koncentracija akceptorjev elektronov v tleh. Čiščenje lahko poteka na mestu onesnaženja (*in situ*) ali pa onesnažena tla izkoplujemo in šele nato začnemo s postopki čiščenja (*ex situ*). *In situ* čiščenje je precej cenejše, vendar tudi dolgotrajnejše od *ex situ*.

Po načinu obdelave tal ločimo biološko, fizikalno kemijsko in termično obdelavo onesnaženih tal (Slika 1). V večini primerov so se tovrstne remediacijske metode izvajale v laboratorijskem merilu. Vendar se zaradi potrebe po sanaciji onesnaženih zemljin s PTE remediacijski postopki izvajajo tudi v pilotnih merilih.

Najbolj osnovni način čiščenja tal je izkop onesnaženih tal in deponiranje na primerna odlagališča. Metoda se zaradi pomembnosti tal za človeka, in druge organizme ne uporablja več kot trajnostna rešitev. Dermont in sodelavci (2008) poročajo, da cena tovrstnega postopka znaša od 300-510 \$ na m³ (Slika 2).

Technology	Development status ^a	Implementation frequency ^a	Estimated cost range ^b
In situ containment (capping and barriers)	Full scale	Commonly used in Europe and the United States	\$175k–225k/acre
Off-site disposal	Full scale	Commonly used in Europe and the United States	\$300–510/m ³
Solidification/stabilization	Full scale	Widely used in the United States; not extensively used in Europe	\$128 ^c –248 ^d /m ³ (E) \$50–330/m ³ (I)
In situ chemical stabilization ^e	Pilot/field scale	In development phase in both Europe and the United States (few used)	\$40 ^e –65 ^e /m ³
Vitrification	Full scale	Specific applications (not often used)	\$375–425/ton (I)
Chemical Red/Ox	Full scale	Moderately used in the United States; no data for Europe	\$190–660/m ³ (E)
Phytostabilization	Full scale	In the development phase in both Europe and the United States (Few used)	\$147 ^e –2,322 ^d /m ³
Biological stabilization	Pilot/field scale in the United States; R&D in Europe	Limited applications	NA
Soil washing (PS/CE)	Full scale	Not extensively used in the United States; commonly used in Europe	\$70 ^e –187 ^d /m ³ (PS) \$358 ^e –1,717 ^d /m ³ (CE)
Biological extraction	Bench scale	Not demonstrated at full scale	NA
Thermal treatments	Full scale	Specific applications	\$250 ^f –560 ^f /m ³
Electrokinetics	Full scale	Not often used in the United States; moderately used in Europe	\$50–117/m ³
Phytoextraction	Full scale	In development phase; used more in the United States rather than in Europe	\$147 ^e –2,322 ^d /m ³
Soil flushing	Full scale (water flushing); Limited research (reagent flushing)	Limited applications in the United States; no data for Europe	\$33–327/m ³

Note: PS=physical separation; CE=chemical extraction; I=in situ; E=ex situ.

^aFRTR (2007a) and CLARINET (2002b).

^bData (in US \$) extracted from FRTR (2007a) except for in situ chemical stabilization and thermal treatments.

^cFor a large site and easy remedial action.

^dFor a small site and difficult remedial action.

^eMartin and Ruby (2004).

^fUSEPA (1997c).

Slika 2: Ocena stroškov za različne remediacijske tehnike (Dermont in sod., 2008).

Figure 2: Estimated cost range for remediation technologies (Dermont in sod., 2008).

Pri biološki obdelavi onesnaženih tal se uporabljajo mikroorganizmi, tako da poizkušamo pospešiti rast mikroorganizmov in posledično s tem razgradnjo organskih onesnažil. Prednost metode je njena cena, slabost pa dolgotrajnost in težavno nadzorovanje mikroorganizmov. Do sedaj so se *in situ* uspešno preizkusile sledeče biološke tehnologije; biostimulacija (mikroorganizmi v tleh lahko razgradijo organske polutante z dodajanjem hranil in akceptorjev elektronov z vzdrževanjem optimalne vlage), biostimulacija s prezračevanjem (vpihovanje zraka v tla in stimulacija mikrobne rasti povzročita razgradnjo polutantov z aerobnimi mikroorganizmi), mikrobna razgradnja (razgradnjo polutantov pospešimo z inokulacijo posebej izbranega in vzgojenega seva ali več sevov mikroorganizmov).

Med biološke *ex situ* tehnologije sodijo obdelovanje s kmetijskimi stroji (tla izkoplje in jim naravnamo pH, dodamo hranila in mikroorganizme; tla prezračujemo in homogeniziramo s kmetijskimi stroji), bioremediacija tal v kontroliranih pogojih (tla izkoplje in jim naravnamo pH, dodamo hranila in mikroorganizme; tla oblikujemo v kope z drenažnim, prezračevalnim in vlažilnim sistemom, sistemom reguliranja temperature in sistemom za zajemanje izhodnih plinov), bioremediacija tal s

kompostiranjem (tlem dodamo po izkopu večjo količino odpadnih organskih snovi, oblikujemo kope in kompostiramo pri temperaturi 65°C) in biološko čiščenje v poltrdni fazi (mikrobiološka razgradnja poteka v posebnih bioreaktorjih, kjer izkopana tla navlažimo, da dobimo pol trdno fazo; tlem dodamo hranilne snovi in izbrane mikroorganizme) (Leštan in sod., 1997).

V pilotnem merilu je bilo narejenih veliko raziskav na področju mikroorganizmov, ki bi bili primerni za odstranjevanje organskih PTE iz tal. Študije aktivnosti *Acidithiobacilli*, ki proizvajajo žveplovo kislino, so pokazale, da so ti mikroorganizmi v suspenziji ob kontroliranih pogojih (pH, vlaga in temperatura) očistili visok delež PTE (Seidel in sod., 2004). Onesnažila, ki jih je najlažje odstraniti iz tal, so policiklični aromatski ogljikovodiki, kljub temu pa so bakterije *Thiobacillus* uspešno očistile tudi do 75 % PTE z izjemo Pb in As (Karavaiko in sod., 1988).

Mikroorganizmi lahko tudi reducirajo in oksidirajo elemente in na ta način ugodno vplivajo na mobilnost PTE v tleh. Pomembni parametri so tudi pH, vlaga in temperatura, ki morajo biti optimalni za dobro delovanje mikroorganizmov. Cena bioremediacije za tona tal se giblje od 15-200 \$. Slabost tovrstnih metod je, da so v večini primerov bolj ugodne za organska onesnažila, prav tako pa je metoda dolgotrajna saj je v povprečju retenzijski čas od 30-120 dni (Mulligan in sod., 2001).

Zelo razširjena metoda remediacije je tudi remediacija tal z rastlinami. V naravi skorajda ni rastline, ki ne bi imela sposobnosti akumulacije kovin. Najpogosteje so omenjeni predstavniki nebinovk, križnic, klinčnic, metuljnic, ustnatic, trav, mlečkovk in razhudnikovk (Duffus, 2002). Prizadevanje strokovnjakov je usmerjeno k iskanju in testiranju hitro rastočih rastlin, torej takih s hitrim povečanjem biomase in sposobnostjo kopičenja PTE, postopki pa so nezahtevni in poceni. V praksi se tovrstne rastline sejejo na onesnažena tla, tako rastline kopičijo toksične snovi v vseh delih, v nadzemnih delih ali samo koreninah. Ugodneje je kopičenje v nadzemnih delih, kjer je odstranjevanje PTE manj zahtevno kot iz podzemnih delov (Adams in sod., 2000).

Postopki remediacije z rastlinami so: fitoremediacija (nanaša se na postopke razstrupljanja okolja s pomočjo rastlin; rastline privzemajo PTE iz tal in jih vgradijo v svojo biomaso), fitoekstrakcija (je postopek razstrupljanja tal s pomočjo dejavnosti rastlin; gre za koreninsko absorpcijo PTE iz tal, njihovo premeščanje v druge nadzemne dele rastlin in kopičenje v njih, a to je neprimeren postopek za globlja onesnaženja), rizofiltracija (postopek razstrupljanja naravnega ali umetnega vodnega okolja rastlin s pomočjo dejavnosti korenin; za tovrstno čiščenje so uporabne tako vodne kot kopenske rastline), fitostabilizacija (namen je preprečevanje širjenja onesnažil oziroma njihovo zadrževanje na onesnaženih mestih; rastline tako ne razstrupljajo okolja ampak omejijo onesnaženje, da ne

preide v globlje plasti tal, podtalnico ali zrak; postopek je zelo poceni in dokaj preprost, a primeren le kot začasna strategija) in fitovolatilizacija (sposobnost rastlin absorpcije kovin in fiziološke spremembe le teh v plinaste molekule, ki se sprostijo v ozračje; te hlapne komponente so ponavadi manj nevarne, vendar je vseeno to najbolj sporen način remediacije tal) (Raskin in Ensley, 2000; McCutcheon in Schoor, 2003).

Doumett in sod. (2008) poročajo o možnosti fitoremediacije tal, onesnaženih s Cd, Pb in Cu, s pomočjo drevesne vrste *Paulownia tomentosa* in različnimi dodatki kelatnih ligandov v pilotnem merilu. Najpogostejši kelatni ligand, ki se uporablja je EDTA. Zaradi dobre kompleksacije EDTA s Cd, Cu, Pb in Zn ta postopek običajno vodi k translokaciji PTE iz tal do rastline (Wong in sod., 2004; Begonia in sod., 2005). Drugi uspešno uporabljeni kelatni ligandi so naravnega ali sintetičnega izvora (Chiu in sod., 2005). Vendar zaradi dodatkov kelatnih ligandov z veliko afiniteto do PTE lahko privede do prevelike koncentracije PTE in rastline nimajo dovolj velike sposobnosti, da bi lahko vse mobilne kovine privzele vase (Cao s sod., 2007).

Raziskave nakazujejo, da je za prehod (translokacija) PTE iz tal v rastlinski del pomembna tudi kemijska vezava PTE in ne samo njihova koncentracija v tleh (Kamnev in van der Lelie, 2000). Tako je potrebna zelo dobra analiza tal in preliminarni testi, s pomočjo katerih je pomembno ugotoviti najboljši kelatni ligand, njegovo količino in obnašanje v samih tleh. Problematici dejavnik pri tovrstnih procesih je tudi odpadna biomasa, ki vsebuje PTE in jo je potrebno pravilno tretirati ter odlagati, oziroma predelati na primeren način. Cena fitoremediacije na m³ tal znaša 147-2322 \$ (Dermont in sod., 2008).

Postopki termične obdelave tal so hitri in učinkoviti, vendar je oprema zelo draga in poraba energije zelo velika. Med termično obdelavo sodijo procesi termično pospešene ekstrakcije hlapov polutantov (uvajamo vroč zrak ali paro v onesnažena tla, s čimer pospešim mobilizacijo in izhlapevanje organskih snovi), vitrifikacija (v onesnažena tla namestimo elektrode pod visoko električno napetostjo; tla se močno segrejejo, tako da se talijo mineralni talni delci, na katere se vežejo anorganski polutanti, organski pa razpadejo), nizekotemperaturna (90-320°C) in visokotemperaturna (320-560°C) termična desorpcija, incineracija (izkopana onesnažena tla sprazimo pri visoki temperaturi (870-1200°C), metoda je najdražja vendar izredno učinkovita) in piroliza (termična razgradnja organskih polutantov brez prisotnosti kisika) (Leštan in sod., 1997). Problemi pri tej vrsti remediacije so v tretiranju sedimenta, velikosti ustreznih naprav in visoki ceni, ki znaša med 250-560 \$ na m³ tal (Dermont in sod., 2008).

V zadnji sklop tehnologij remediacije tal sodi fizikalno-kemijska obdelava onesnaženih tal, kjer se izkorišča fizikalno-kemijske lastnosti, za pretvorbo PTE v neškodljive ali nemobilne oblike. Tovrstne metode so cenejše, zanesljivejše in zahtevajo bistveno manj

časa kot metode bioremediacije. Najbolj znane metode so ekstrakcija hlapov polutantov iz onesnaženih tal z uporabo vakuuma, izpiranje tal (uporaba vode z dodatki površinsko aktivnih snovi, kot so ligandi PTE), soldifikacija in stabilizacija anorganskih in organskih polutantov (mehansko zbijanje tal ali frakcionacija delcev v tleh pospeši vezavo polutantov na talne delce in jih na ta način imobilizira, fizične ovire, ki preprečujejo spiranje onesnažil v podtalnico in kemijske reakcije, ki zmanjšajo mobilnost PTE), redukcija ali oksidacija polutantov v posebnih reaktorjih, kjer kot oksidant uporabljamo ozon ali vodikov peroksid in dehalogenacija halogeniranih polutantov v posebnih reaktorjih z dodatkom natrijevega bikarbonata in segrevanjem zmesi do 330°C ter elektrokinetične metode, kjer se v onesnažena tla namesti anodo in katodo, med katerima se vzpostavi šibek električni tok, ki omogoča gibanje ionov in majhnih nabitih delcev v vodni raztopini med elektrodama.

Technology	Pretreatment	Posttreatment/residuals managements
In situ containment ^a (capping and barriers)	Chemical Red/Ox, S/S, vitrification	Groundwater monitoring; potential revegetation; controlling of site use
Off-site disposal ^a	Chemical Red/Ox, S/S, volume reduction by physical separation/soil washing	Capping
Stabilization/solidification (S/S) ^a	Chemical Red/Ox, volume reduction by physical separation/soil washing; barriers (I)	Off-gas treatment; off-site disposal and capping (E); controlling of site use (I)
In situ chemical stabilization	—	Biological stabilization; phytostabilization; controlling of site use
Vitrification ^a	Volume reduction by physical separation/soil washing or thermal extraction; barriers (I)	Off-gas treatment; vitrified material can be reused as construction aggregates, paving blocks, clean fills (E). Capping; controlling of site use (I)
Chemical Red/Ox ^a	Barriers (I)	S/S, disposal and capping
Phytostabilization	In situ chemical stabilization (amendment of silicates, phosphates, lime, mineral fertilizers, etc.) and biological stabilization	Controlling of site use
Biological stabilization	In situ chemical stabilization	Phytoremediation; controlling of site use
SW/physical separation ^a	Oversize reduction (crushing or declumping)	Water treatment; S/S and disposal of concentrated fraction; disposal (on site or off site) of soil processed; metal recovery by chemical/thermal extraction
SW/chemical extraction	Volume reduction by physical separation	Washwater treatment; disposal of solid residuals; metal recovery from extraction fluid by aqueous processing (e.g., electrowinning and ion exchange)
Biological extraction	—	Metal recovery from extraction fluid by aqueous processing (e.g., electrowinning and ion exchange)
Thermal treatments ^a	Volume reduction by soil washing	S/S; off-site disposal; metal recovery and metal recycling
Electrokinetics ^a	Addition of reagents/fluid to mobilize metals	Disposal or treatment of liquid/solid residuals
Phytoextraction	Addition of reagents/fluid to mobilize metals	Further management of biomass is required (disposal, incineration, or metal recovery)
Soil flushing ^a	Barriers; addition of reagents/fluid to mobilize metals	Treatment of flushing fluid; off-site disposal of liquid processes; groundwater treatment

Note: SW=soil washing; I=in situ application; E=ex situ application.

^aInformation extracted from USEPA (1995c).

Slika 3: Potrebni postopki pred in po remediaciji tal z različnimi tehnologijami (Dermont in sod., 2008).

Figure 3: Potential pretreatment and posttreatment for metal remediation technologies (Dermont in sod., 2008).

Cena redukcijsko-oksidacijske remediacije znaša od 190-660 \$ na m³ tal (Dermont in sod., 2008), stroški soldifikacije in stabilizacije znašajo med 128-248 \$ na m³ tal in cena postopka pranja tal s kelatnimi 350-1717 \$ na m³ tal, oziroma 60-250 \$ na tono tal (Mulligan in sod., 2001).

Pri vseh metodah remediacije pa moramo upoštevati tudi postopke, ki jih je potrebno izvesti pred samim postopkom tretiranja in po postopku tretiranja (Slika 3).

Pranje tal s fizično separacijo je veliko bolj v uporabi kot uporaba kemijske ekstrakcije predvsem zaradi cene, ki je precej višja pri pranju tal s kelatnimi ligandi (Dermont in sod., 2008). Pranje tal s fizično separacijo je že zelo uveljavljeno v severni Evropi, predvsem na Nizozemskem. Danes so nizozemska podjetja svoje metode aplicirala že v ZDA, prav tako pa tudi v Nemčiji, na Švedskem, na Norveškem in v Belgiji.

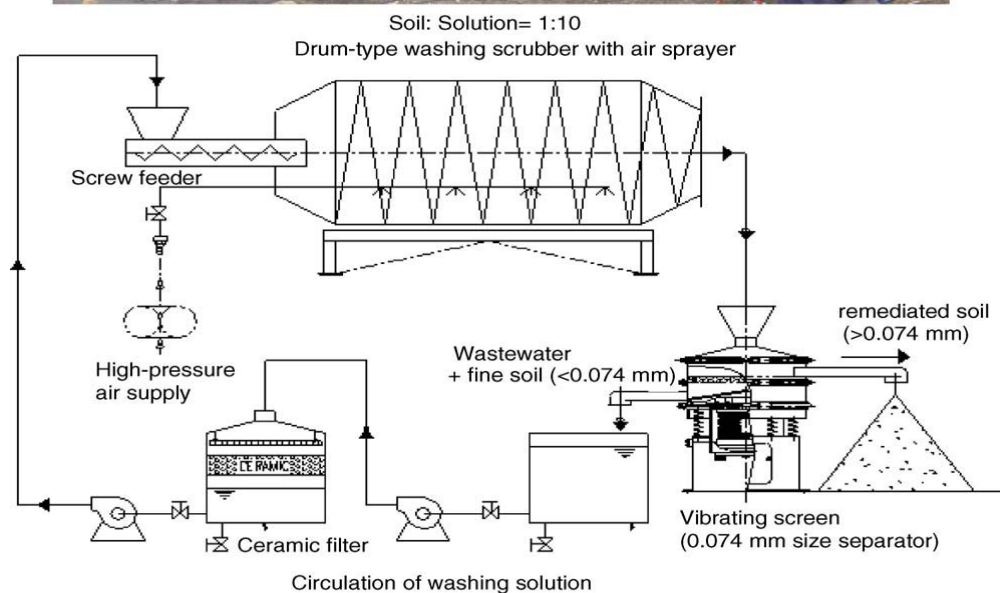
V ZDA sta bili v letih 1980 aplicirani dve metodi, ena na kemijski osnovi ekstrakcije, druga na separaciji delcev različnih velikosti (Griffiths, 1995). Sodelovanje z nizozemskimi podjetji je prispevalo k razvoju pranja tal v ZDA. Število tehnologij za čiščenje tal s PTE v pilotnem merilu je težko oceniti. Po nekaterih ocenah naj bi jih bilo okoli sedem na osnovi pranja tal in ena na osnovi kislinske ekstrakcije. Še vedno so v ospredju metode stabilizacije in solidifikacije, ki so cenejše v primerjavi s pranjem tal (Annual Status Report, 2007).

Podobne aplikacije tehnologij pranja tal se pojavljajo tudi na območju Kanade in Južne Koreje. Ko in sod. (2005) so v Južni Koreji postavili pilotni proces (Slika 4) čiščenja tal, onesnaženih z As, Zn in Ni v treh sekvenčnih korakih. Čeprav so metode pranja tal s kemijskimi ekstrahiranjem dražje od ostalih metod, ki so v uporabi v pilotnih merilih, še vedno predstavljajo veliko prednosti. V prvi vrsti s pranjem tal trajno odstranimo PTE iz tal, tla lahko izkoplremo in jih tretiramo drugje ter vrnemo na mesto izkopa. Največja prednost tovrstne metode pa je v njeni hitrosti. Metoda pranja tal ima bistveno krajši čas izvajanja postopka od ostalih metod (Dermont in sod., 2008). Kvaliteta in uspešnost metode pa so pogojene s karakteristiko tal, koncentracijo kovin v pralni raztopini in ceno tehnologije.

Zaradi zgoraj navedenih dejstev je potrebno razviti kemijsko uspešno, hitro in cenovno ugodno tehnologijo pranja tal v pilotnem merilu, ki bi bila konkurenčna že obstoječim tehnologijam v pilotnem merilu. V naših raziskavah smo se osredotočili na metodo pranja tal s kelatnimi ligandi (kemijska ekstrakcija), ki je v dosedanjih raziskavah kazala najboljše rezultate v primerjavi z ostalimi postopki remediacije (Babel in del Mundo Dacera, 2006).

Metoda pranja tal temelji na izkopu tal (*ex situ*), ki jih kasneje očistijo z raztopino kislin ali kelatnih ligandov in ponovno vrnejo na mesto izkopa. Tla lahko ekstrahiramo ali izpiramo, odvisno od hidravlične prevodnosti tal. Pri obeh metodah kisline, kelatni ligandi ali mešanica obeh (Finžgar in Leštan, 2006) raztapljajo karbonate in ostale talne frakcije na katere so PTE vezani, ter izmenjajo kovine s talnih koloidov s H^+ ioni. Ligandi odstranijo

PTE iz trdnih faz tal tako, da z njimi tvorijo močne vodotopne komplekse. PTE za vezavna mesta na ligandu tekmujejo z drugimi ioni v tleh, kot so Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} in Al^{3+} , zato je potrebno pri pranju tal uporabiti presežno koncentracijo liganda za zadostno odstranitev onesnažil (Elliot in Brown, 1989). Pri tem pride tudi do odstranitve koristnih hranil v tleh, kot so Mn, Fe, Ca, zato je potrebno ta hranila v očiščenih tleh vrniti v tla.



Slika 4: Shema primera pilotnega načina pranja tal (Ko in sod., 2005).

Figure 4: Scheme of pilote-scale soil washing treatment (Ko in sod., 2005).

PTE (v tleh prisotni v različnih kemijskih oblikah in talnih frakcijah) niso v celoti kemijsko dosegljivi za ligande, posebno, ker je pri remediaciji uporaba visokih koncentracij ligandov omejena z njihovo relativno visoko ceno (Leštan in sod., 2008). Vseeno pa so ligandi bolj sprejemljivi za pranje tal od kislin, saj imajo manjši vpliv na okolje. Zaradi močnih vezi s trdno fazo tal, PTE z izpiranjem tal običajno ne moremo popolnoma odstraniti, posebno, če so tla bogata z organsko snovjo ali glino. Kot kažejo številne raziskave, po izpiranju tal preostane v tleh precejšen del PTE. Nekateri PTE so v kemijsko stabilnih oblikah in vezani

na težje dosegljive talne frakcije. Kot taki so tudi manj mobilni, bio-dostopni in manj potencialno toksični (Nowack in sod., 2006). Prav zato se za ugotavljanje uspešnosti remediacije v zadnjem času pogosto predlaga določevanje mobilnosti in bio-dostopnosti PTE in ne samo določevanje njihove celokupne vsebnosti. Ker kisle raztopine lahko povzročijo slabšanje fizikalno-kemijskih in bioloških lastnosti tal, ter se kislina v karbonatnih tleh nevtralizira (karbonatna tla so značilna za Mežiško dolino), je uporaba ligandov bolj sprejemljiv in bolj učinkovit način remediacije.

Preizkušeni so bili številni ligandi. Pri sami izbiri liganda je pomemben ekstrakcijski potencial (ligand mora tvoriti močne in stabilne komplekse s kovinami pri različnih vrednostih pH), selektivnost liganda, možnost ponovne uporabe liganda v primeru recikliranja, nizek redoks potencial in toksičnost ter sprejemljiva cena. Tako so tretirali tla z različnimi ligandi HCl (klorovodikova kislina), HNO₃ (dušikova kislina), H₂SO₄ (žveplove kislina), (S,S)-EDDS ([S,S]- izomer etilendiamin disukcinata) in Na₂EDTA (dinatrijeva sol etilendiamintetraocetna kislina) (Leštan in sod., 2008; Mulligan in sod., 2001; Moutsatsou in sod., 2006). Za odstranjevanje najpogosteje prisotnih PTE (Pb, Zn, Cu in Cd) v onesnaženih tleh se je pogosto kot najučinkovitejši ligand pokazala etilendiamintetraocetna kislina (EDTA) (Leštan, 2002; Dermont in sod., 2008). Pranje tal z ligandi je kompleksen proces, zato je potrebno za vsaka tla določiti optimalne remediacijske pogoje (Leštan in sod., 2008). Zhang in sodelavci (2010a) poročajo o pomenbnosti koncentracije liganda in o časovni odvisnosti ekstrakcije liganda pri uspešnem odstranjevanju PTE iz tal. Pb in Zn se slabše vežeta s kelatnim ligandom (S,S)-EDDS zaradi desorpcije PTE. Učinkovitost (S,S)-EDDS je tako slabša v primerjavi z EDTA. Yip in sodelavci (2010) so preverjali možnosti kombinacije kelatnega liganda EDTA in (S,S)-EDDS na onesnaženih tleh. Ugotovili so, da je ekvimolarno razmerje (S,S)-EDDS in EDTA bistveno bolje odstranilo Pb iz tal in ni bilo opaziti bistvene desorpcije Pb v tleh, kot se je to izkazalo pri uporabi (S,S)-EDDS. Gusiatin in Klimiuk (2012) sta preverjala učinkovitost detergenta saponin (mešanica kemijskih komponent) na učinkovitost izpiranja Cu, Zn in Cd iz različnih tal. Rezultati kažejo, da je učinkovitost odstranitve PTE največja v peščenih tleh (82-90 %), medtem ko je bila najslabša odstranitev PTE v glinenih tleh (39-62 %). Delež Cu, Zn in Cd, ki se je odstranil iz ilovantih tal pa je znašal med 67 in 88 %. Na odstranitev niklja (Ni) pri spiranju tal se je kot najboljši ligand izkazala EDTA, kljub temu, da je EDDS pri izpiranju hitreje odstranil mobilni delež Ni iz tal. Poleg časa izpiranja sta Yan in Lo (2012) preverjala tudi koncentracijo in različne vrste ligandov za izpiranje tal.

Za pripravo pralne raztopine je potrebna velika količina vode za pranje tal in odstranitve mobiliziranih delcev v tleh. Nerecikliranje EDTA-ja je cenovno neugodno, kot tudi ligandi v pralni raztopini, ki jih je potrebno tretirati, če želimo procesne vode izpustiti v okolju (Nörtemann, 1999) ali uporabiti ponovno v procesu.

Za separacijo EDTA in procesnih vod pri remediaciji s pranjem tal so bile predlagane različne metode. Kim in Ong (1999) sta predlagala trans-kompleksacijo: Pb v EDTA kompleksu nadomesti Fe^{3+} pri nizkih pH in posledično sledi izobarjanje Pb ionov s fosfatnimi ali sulfatnimi ioni. Železov kompleks lahko kasneje ločimo od EDTA pri visokem pH z izobarjanjem v obliki hidroksidov. Metoda ima potencial ponovne uporabe liganda, a odpove, če je EDTA zakompleksirana z več kot enim PTE. Ager in Marshall (2003) sta raziskala možnost, da PTE, kompleksirane z EDTA, nadomestita kovinski nič-valentni Mg in Pd. PTE so se iz raztopine izoborili v alkalnem, vezani na površine odvečnega Mg ali kot netopni hidroksidi. Metoda je uspešna a precej draga. Zeng in sod. (2005) so predlagali izobarjanje PTE iz pralne raztopine v obliki netopnih sulfidov. Tudi Juang in Wang (2000) sta poizkušala reciklirati EDTA, z uporabo dveh komor z elektrolitskimi celicami, kjer sta uporabila titanovo anodo obloženo z iridij-oksdom in katodo iz nerjavečega jekla. Celici sta bili ločeni s kationsko selektivno membrano, ki preprečuje oksidacijo EDTA na anodi. Koncentracija PTE se manjša, vendar se težava pojavi pri membranah, ki se mašijo. Di Palma in sod. (2003) so predlagali reverzno osmozo za separacijo EDTA kompleksov iz pralne raztopine. Koloidni delci so pri tem mašili membrane. Z evaporacijo so zmanjšali volumen ekstrakcijske raztopine in oborili EDTA komplekse z zakisanjem. Proces zahteva veliko količino energije, ki jo potrebujemo pri evaporaciji vode. Tejowulan in Hendershot (1998) sta separirala EDTA z anionsko-izmenjevalnimi smolami. Te so drage (več kot \$100 za 500g) tako, da bi bilo potrebno razviti učinkovite načine regeneracije.

V naših raziskavah smo se odločili za tretiranje procesnih vod z elektrokemijskimi postopki. Ti postajajo vse pomembnejši pri čiščenju različnih odpadnih vod. Zanje je značilna primerna velikost opreme, enostavno delovanje in nizki stroški procesiranja (Chen, 2004).

V doktorskem delu smo se navezovali na postopek po Pociecha in Leštan (2008), kjer so z elektrokoagulacije z žrtvovalno Al anodo (ta pri elektrokemijskem procesu sprošča Al^{3+} ione, ki delujejo kot koagulant za izobarjanje kelatov in PTE) poizkušali separirati kovine in kelate iz pralne raztopine. Upoštevali smo pH vrednost pralne raztopine, saj Canizares in sod. (2008), ter Mouedhen in sod. (2007) opisujejo pomembnost izbire pH vrednosti pri elektrokemijskih postopkih. Različne vrednosti pH drugače vplivajo na separacijo PTE v pralni raztopini. Adhoum in sod. (2004) so uspešno odstranjevanje PTE iz pralne raztopine preverjali z vplivom pH, gostote toka in koncentracije kovinskih ionov pri elektrokemijskem procesu z aluminijevo elektrodo. Kobya in sod. (2003) so primerjali uporabnost železove in aluminijeve žrtvovalne elektrode, kjer so ugotovili, da je uporaba železove elektrode uspešnejša od aluminijeve glede na ceno, izkoristek in trajnost elektrod.

Naša raziskovalna skupina je predlagala tudi uporabo naprednih oksidacijskih procesov (NOP) (Finžgar in Leštan, 2006) in uporabo elektrokemijskih naprednih oksidacijskih procesov (ENOP) (Finžgar in Leštan, 2008). Pri NOP se je uporaba ozona in UV sevanja izkazala za manj učinkovito metodo, zato sta Finžgar in Leštan (2008) razvila dvo-fazno metodo remediacije PTE iz tal s procesom elektrokemijske napredne oksidacije. V prvem koraku sta tla tretirala s pralno raztopino liganda, v drugem koraku pa sta pralno raztopino tretirala z ENOP. Ligand se je v drugem koraku oksidiral s hidroksilnimi radikali ($\cdot\text{OH}$), PTE pa so se obarjali na katodo in odstranili s filtracijo. Raztopino je bilo možno ponovno uporabiti v zaprti procesni zanki za spiranje tal. Preizkušenih je bilo veliko anodnih materialov; grafit, platina, različni oksidi kovin na titanovi osnovi in z borom dopirana diamantna anoda (BDDA) (Troster in sod., 2002).

BDDA omogoča zelo učinkovito proizvodnjo $\cdot\text{OH}$ v ENOP. Za BDDA je značilna izjemna prenapetost ($> 3\text{V}$), preden se začne tvoriti O_2 (Kraft in sod., 2003). Metoda ENOP se je izkazala za bolj učinkovito kot metoda NOP, saj je enostavnejša in cenejša. Tako se iz pralne raztopine EDTA oksidira z radikali, medtem ko se PTE vežejo na katodo. Slaba stran metode je, da ne reciklira EDTA in draga BDDA. Čeprav EDTA ni pretirano drag ligand, je njegovo recikliranje ali popolno uničenje v pralni raztopini težavno. Zato smo preverili proces uporabe grafitne anode, kjer lahko sistem prezračujemo z kisikom, kar povzroči tvorbo vodikovega peroksida, na anodi pa pride do nastanka $\cdot\text{OH}$, ki se lahko oksidira z EDTA, PTE pa se vežejo na katodo (Karuppiah s sod., 2009).

Drugi takšen proces je elektro-Fenton proces. Fenton reagent je raztopina vodikovega peroksida in katalizatorja železa, ki se uporablja za oksidacijo PTE v odpadnih vodah, za uničenje organskih spojin. Kot elektrodni material lahko uporabimo grafit ali kisikovo difuzivno elektrodo. Zgodi se, da železovi (II) ioni oksidirajo z vodikovim peroksidom v, hidroksilne radikale in hidroksilne anione. Železov (III) oksid se nato reducira nazaj v železov (II) oksid, radikal peroksida in proton vodikovega peroksida (disproporcinacija). Molekula vodikovega peroksida se spremeni v dva hidroksilna radikala in vodo, ki se vključita v sekundarne reakcije (Pozzo in sod., 2005; Jiang in Zhang, 2007). Namesto vodikovega peroksida lahko pri elektro-Fenton procesu uporabimo tudi ozon (Shuang in sod., 2006). Pri separaciji EDTA in PTE iz pralne raztopine bi Fentonov reagent uporabili za pospešeno oksidacijo pralne raztopine.

Z raziskavami v okviru doktorske disertacije smo želeli oceniti potencialno nevarnost onesnaženih zemljin, določiti optimalne pogoje pranja tal z EDTA, PTE iz pralne raztopine odstraniti s pomočjo specifičnih lastnosti anod, raztopino z EDTA reciklirati in jo ponovno uporabiti v postopku remediacije tal, določiti učinkovitost remediacije z merjenjem celokupne koncentracije posameznih PTE, mobilnost PTE s TCLP testom («Toxicity Characteristic Leaching Procedure») in ponovno uporabiti reciklirano EDTA.

Določiti strošek remediacije upoštevajoč strošek porabljene energije ter porabljenih surovin in materialov.

Pri načrtovanju in izvajanju raziskav smo bili pozorni na sledeče elemente, ki bi vplivali na uspešnost procesa:

- optimizacija koncentracije EDTA in način ekstrakcije;
- optimizacija elektrokemijskega procesa (izbira elektrod, izbira toka, napetosti, kontaktnega časa);
- izbira pH med procesom elektrolize;
- recikliranje procesnih vod;
- recikliranje EDTA in ponovno uporabo le-te za pranje tal;
- totalne bilance procesa (masne in ekonomske bilance).

Za vse postopke elektrokoagulacije je značilno, da nanjo vplivajo različni parametri, elektrodni material, pH, dodatek NaCl, temperatura procesa, električni tok ter napetost (Chen, 2004). Zato smo v laboratorijskem merilu preverjali optimalne pogoje, ki smo jih kasneje aplicirali v pilotnem merilu.

V laboratorijskem merilu smo tudi preverili uspešnost in vpliv koncentracije EDTA na odstranitev Cu iz tal in primerjali učinkovitost odstranjevanja Cu iz pralne raztopine s pomočjo žrtovalne aluminijeve elektrode pri različnih vrednostih pH. Uspešnost odstranitve Cu iz tal smo ocenili glede na kritične vrednosti elementa v tleh, določene z evropsko zakonodajo (Evropska direktiva 86/278/EEC, 1986). V pralni raztopini smo učinkovitost preverjali s ponovno uporabo pralne raztopine po elektrokemijskem postopku. S preprostim elektrokemijskim postopkom smo prvi uspešno dokazali, da je ob pravilni izbiri optimalnih pogojev, možna ponovna uporaba pralne raztopine brez dodatka svežega kelatnega liganda.

Pri kemijski ekstrakciji z EDTA nastane velika količina onesnažene pralne raztopine s Pb, Zn, Cd, As, ki jo je potrebno tretirati preden jo lahko odvržemo. Zato smo v nadaljnjih raziskavah preverjali možnost uporabe ENOP. Preverjali smo tudi uspešnost elektro-Fenton reakcije ob dodatku vodikovega peroksida in pri različnih vrednostih pH. Pri eksperimentu smo uporabili tri različne vrste anod; z borom dopirano diamantno, grafitno in železovo anodo. Efektivnost regeneracije EDTA smo primerjali z uspešnostjo odstranitve PTE iz tal z svežo raztopino EDTA iste molarosti.

Na podlagi pridobljenih rezultatov smo raziskovalno delo nadaljevali v pilotnem merilu, kjer smo za čim boljše odstranitev PTE v tleh izvajali tudi spiranje tal v komornem filtrirnem sistemu (komorna filter stiskalnica) in na ta način poizkušali odstraniti znaten del PTE. Tovrstni način spiranja tal je pomemben z vidika mobilnosti kovin po pranju, saj

Zhang in sodelavci (2010a), poročajo o mobilnosti in bio-dostopnosti kovin, kot najpomembnejšem faktorju za ocenitev kvalitete očiščenih tal. Zhang in sodelavci (2010b) ugotovijo, da kelatni ligand EDTA imobilizira elemente Ca in Cr v tretiranih tleh, medtem ko se popolnoma drugačen učinek izkaže za elementa Pb in Zn. EDTA pri pranju tal odstrani večino mobilnih PTE v tleh, vendar povzroči tudi mobilnost PTE v tleh, ki so pred tretiranjem v stabilnem kompleksu. Zaradi tovrstnih raziskav smo naš postopek pranja tal na koncu preverili s testi na očiščenih tleh. Odpadne in procesne vode, ki so bile onesnažene s PTE, smo pred izpustom tretirali z elektrokemijskimi postopki. Izbira anodnega materiala je temeljila na podlagi eksperimentalnih podatkov. Na koncu eksperimentalnega pilotnega procesa smo ocenili stroške surovin in energije in primerjali le-te z dosedanjimi raziskavami.

Kot smo že omenili, je pri pilotnih procesih pranja tal s kelatnim ligandom EDTA iz stroškovnega vidika zelo pomembno zagotoviti možnost recikliranja EDTA in možnost recikliranja procesnih voda. Na podlagi tovrstnih zahtev, smo se v sledečih pilotnih raziskavah osredotočili na izboljšanje sistema pranja tal, na recikliranje procesnih voda, recikliranje kemijskega reagenta EDTA in nižanje stroškov. V raziskavah smo se osredotočili tudi na različna tla z različnim deležem peščene in glinene frakcije ter različno vsebnostjo PTE. S tem smo želeli z našo metodo v pilotnem merilu zagotoviti uspešnost procesa ne glede na vrsto tal in koncentracijo onesnažil. Tako smo s kratkimi preliminarnimi poizkusi določili molarnost potrebnega EDTA za posamezna tla.

HIPOTEZE

Pri raziskovalnem delu smo si zastavili sledeče hipoteze:

- postopek pranja tal z svežo in reciklirano EDTA učinkovito odstrani PTE iz tal in zmanjša njihovo mobilnost v očiščenih tleh;
- elektrokemijski napredni oksidacijski procesi, z grafitno anodo in BDDA, omogočajo recikliranje pralne raztopine, ki je neškodljiva in jo lahko ponovno uporabimo v procesu zaprte zanke pri pranju tal;
- z izobarjanjem EDTA v pH gradientu in uporabo ENOP, lahko razvijemo v pilotnem merilu tehnologijo pranja tal, ki bo tako tehnološko kot stroškovno primerljiva z ostalimi razvitimi metodami.

CILJI

Pri raziskovalnem delu smo si zastavili sledeče cilje:

- uspešno odstraniti PTE in EDTA iz pralne raztopine s pomočjo elektrokemijskih postopkov;
- ponovno uporabiti pralno raztopino po elektrokemijskem postopku za izpiranje mobilnih PTE iz zemljine po pranju tal;
- optimizirati porabo surovin pri elektrokemijskih procesih in optimizirati kontrolne procese;
- razviti pilotno napravo.

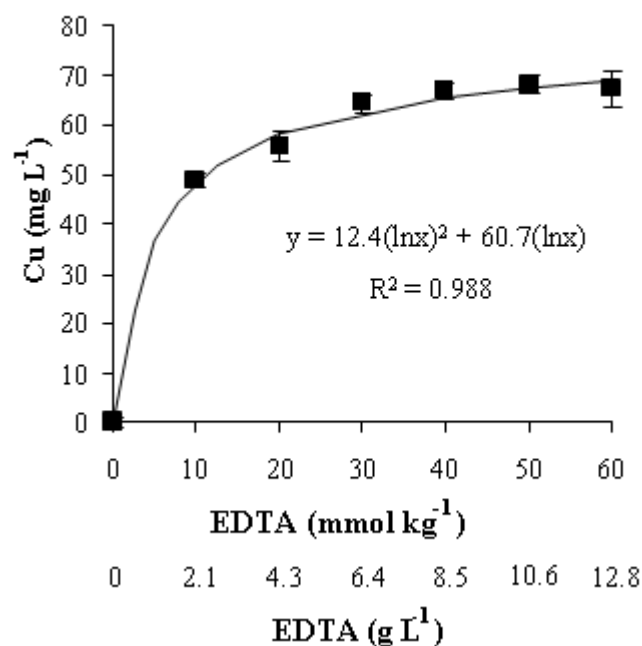
3 RAZPRAVA IN SKLEPI

3.1 RAZPRAVA

V doktorskem delu smo raziskovali remediacijsko metodo *ex situ* pranja tal s kelatnim ligandom EDTA v laboratorijskem in pilotnem merilu. Metoda pranja tal ima potencialno dobre lastnosti za remediacijski postopek, zaradi bistveno krajšega izvajanja postopka od ostalih metod (Dermont in sod., 2008; Babel in del Mundo Dacera, 2006). Kvaliteta in učinkovitost pa sta odvisni predvsem od lastnosti tal in cene tehnologije. Odstotek odstranjenih PTE je različen glede na njihovo začetno koncentracijo in lastnosti tal (delež organskih snovi, delež gline, vezave na trdno fazo tal). Preverjanje uspešnosti odstranitve PTE, lahko zelo hitro izvedemo v laboratorijskem merilu in na podlagi rezultatov, določimo optimalne pogoje za procese v večjem merilu (Voglar in Leštan, 2012b). Ligand za pranje tal je bil izbran glede na dosedanje raziskave, kjer se je za tla onesnažena s Pb, Zn, Cu in Cd, kot najuspešnejši izkazal ligand EDTA (Dermont in sod., 2008). Znano je, da kljub visoki koncentraciji ligandi ne morejo popolnoma odstraniti PTE. Del PTE še vedno ostane v tleh, kjer pa so vezani na težje dosegljive talne frakcije z različno topnostjo (Nowack in sod., 2006). Uspešnost remediacije se ne določa samo na podlagi deleža odstranjenih PTE. Zhang in sod. (2010a), poročajo o mobilnosti in bio-dostopnosti PTE, kot najpomembnejšem faktorju za ocenitev kvalitete očiščenih tal.

3.1.1 Tretiranje onesnaženih tal z EDTA

V naših raziskavah smo preverjali uspešnost odstranitve PTE v laboratorijskem in pilotnem merilu. V laboratorijskem merilu smo preverjali uspešnost odstranitve Cu. Rezultati so pokazali, da lahko uporaba 40 mmol EDTA kg⁻¹ tal z večkratno ekstrakcijo tal odstranido 76 % Cu iz tal. Molarno razmerje med koncentracijo Cu in koncentracijo EDTA je znašalo 1:8.8. Izbira molarne razmerja je pomembna, saj smo v raziskavi dokazali, da je izbira koncentracije EDTA pomembna (Slika 5). V raziskavi smo pokazali, da je potrebno izbrati optimalno koncentracijo EDTA, saj tudi večje koncentracije EDTA ne zagotavljajo boljše učinkovitosti odstranitve Cu. Tudi tako močni ligandi, kot je EDTA, nimajo potenciala za popolno odstranitev PTE iz tal (Nowack in sod., 2006).



Slika 5: Koncentracija Cu v pralni raztopini pri različni koncentraciji EDTA opisana z eksperimentalno enačbo (Voglar in Leštan, 2010).

Figure 5: The concentration of Cu in the washing solution after extraction with different concentration of EDTA and described with regression model (Voglar in Lestan, 2010).

Preglednica 1: Odstranjevanje PTE in mineralov iz različnih tal s postopkom pranja tal z EDTA.

Table 1: PTE and mineral removal from different soils with chemical extraction using EDTA.

Elementi v tleh (mg kg ⁻¹)								Konc. liganda (mmol kg ⁻¹)	Odstranjeni PTE iz tal (%)							
Pb	Zn	Cd	As	Cu	Fe	Ca	Mn		Pb	Zn	Cd	As	Cu	Fe	Ca	Mn
/	/	/	/	364	/	/	/	40	/	/	/	/	44	/	/	/
/	/	/	/	364	/	/	/	4 x EDTA ^a	/	/	/	/	76	/	/	/
1431	587	12.7	/	/	/	/	/	2 x 15	69	47	52	/	/	/	/	/
1935	800	10.2	120	/	/	/	/	60	79	38	70	80	/	/	/	/
5249	3348	20.6	231	/	42451	86101	/	120	75	26	66	71	/	6	4.5	/
5381	3278	20.1	/	/	40559	87488	996	120 ^{b,1}	72	24	66	/	/	2	2	54
6635	3571	31.4	/	/	37630	88214	926	120 ^{b,2}	72	25	63	/	/	4	3	47
6670	3143	30.7	/	/	39824	89380	954	120 ^{b,3}	69	22	66	/	/	5	5	44
736	492	/	/	/	11552	104404	300	120 ^b	79	35	/	/	/	4	2	95
1125	638	/	/	/	12959	105564	538	120 ^b	84	64	/	/	/	4	2	86
1903	1074	/	/	/	21826	101164	653	120 ^b	69	22	/	/	/	5	2	79
1146	786	/	/	/	14009	100688	507	120 ^b	75	41	/	/	/	7	2	84

^a zaporedna ekstrakcija z reciklirano pralno raztopino brez dodatka svežega EDTA

^b uporaba recikliranega EDTA

¹ tla ekstrahirana pri pH 10.7

² tla ekstrahirana pri pH 8.1

³ tla ekstrahirana pri pH 7.2

Iz preglednice 1 je razvidno, da smo večino nadaljnjih raziskav posvetili tlem, onesnaženih z Pb, Zn in Cd. Pri kemijskih ekstrakcijah smo preverjali odstranitev PTE v tleh. Kot lahko vidimo smo z optimizirano uporabo EDTA odstranili od 69 do 84 % Pb, od 22 do 64 % Zn in od 52 do 70 % Cd. Delež odstranjenih kationov v tleh ni presegel 5 % za Ca in 7 % za Fe. Odstotek odstranjenega Mn je bil precej višji in različen, saj smo ga odstranili od 44 do 95 %. Različni odstotki odstranitve posameznih PTE so lahko posledica lastnosti tal ali posledice konstant stabilnosti tvorjenja kompleksov liganda EDTA s PTE (Voglar in Leštan, 2012c).

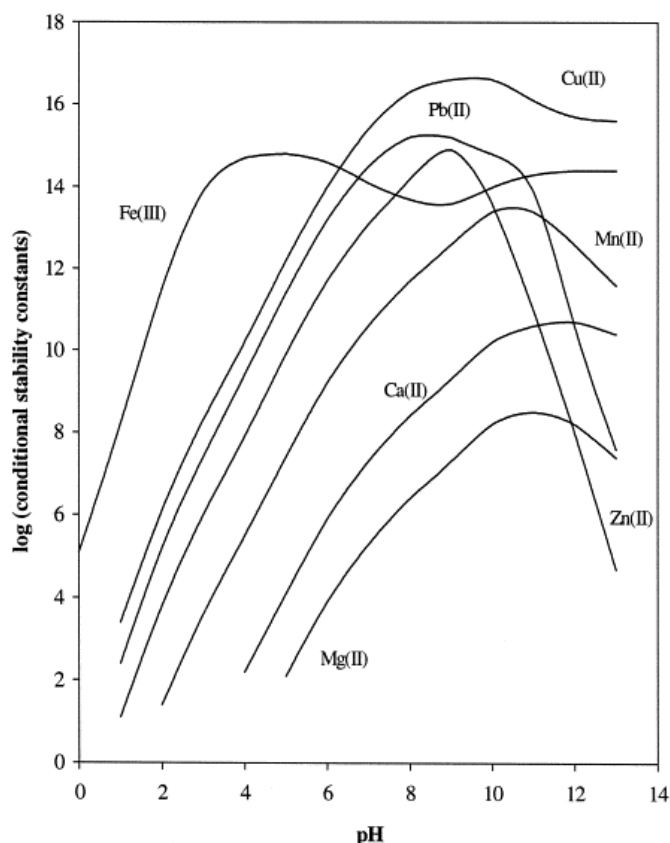
Preglednica 2: Konstante stabilnosti ($\log K_s$) tvorjenja kompleksov liganda EDTA s kovinami pri 25 °C in ionski moči (μ) = 0,1 (Martell in Smith, 2003).

Table 2: Stability constants ($\log K_s$) of EDTA complex formation with metals at 25 °C and ionic strength (μ) = 0,1 (Martell in Smith, 2003).

Kovinski kation	Log K_s
Al ³⁺	16,1
Ca ²⁺	10,7
Cd ²⁺	16,5
Cu ²⁺	18,8
Fe ²⁺	14,3
Fe ³⁺	25,1
Pb ²⁺	18,0
Zn ²⁺	16,5
Mn ²⁺	13,6

Samo del EDTA pri pranju tal je v kompleksu z različnimi PTE, ostali del ostane v protonirani obliki ali kompleksiran z glavnimi kationi v tleh, kot je na primer Fe, Mn ali Ca (Wong in sod., 1997). Pranje tal s 120 mmol EDTA kg⁻¹ se je pri večini tal izkazal kot optimalna koncentracija za odstranjevanje PTE iz tal. Nižje koncentracije odstranjenega Zn iz tal, nakazujejo na močno vezavo Zn z delci v tleh (Rivero in sod., 2000). Sun in sodelavci (2001) poročajo, da so ostali faktorji, ki vplivajo na uspešnost ekstrakcije posameznega elementa, mineralogija PTE, adsorpcija in kinetika raztapljanja elementov ter lastnosti tal (pH in redox potencial). EDTA raztopi precejšnje količine Fe v tleh (Preglednica 1), verjetno iz dobro topnih oksihidroksilnih železovih kristalov. V osnovi Fe tvori šibak kompleks z EDTA, saj je konstanta stabilnosti ($\log K_s$) za Fe²⁺ (25 °C in ionska moč (μ) = 0.1) nižja od konstante stabilnosti ostalih elementov z izjemo Ca²⁺ in Mn²⁺. Vpliv pH na delež odstranjenega Fe je odvisen tudi od pH vrednosti ekstrakcijske raztopine. Tako smo pri pH vrednosti 10.7 odstranili 2.5-krat manj Fe kot pri pH vrednosti 7.2. Verjetna razlaga je v oslavitvi Fe-EDTA kompleksa v alkalnem območju pH in posledično slabši ekstrakciji Fe (Kim in sod., 2008). Večina literature navaja, da je optimalen pogoj za

odstranitev PTE pri pranju tal, rahlo kisel ali nevtralen pH (Zou in sod, 2009). To je posledica stabilnostnega kompleksa PTE-EDTA v različnih pH območjih, kjer v alkalnem optimalnem pH območju elementi konkurirajo s kemijskimi reakcijami (Cushnie, 2009).



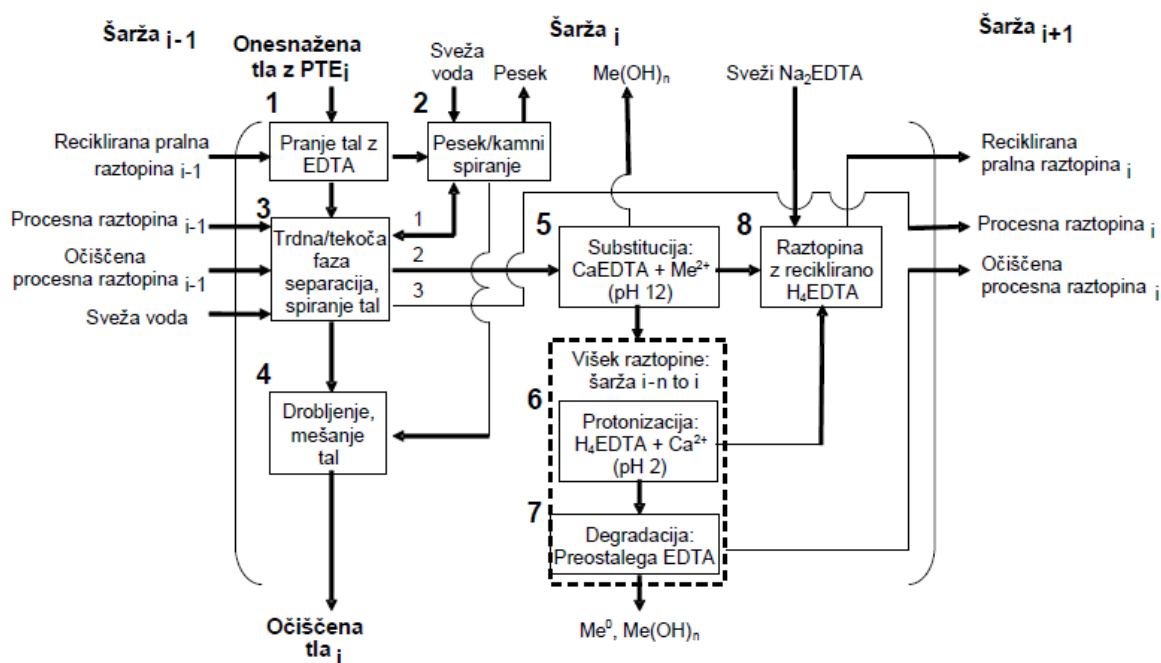
Slika 6: Primerjava konstant stabilnosti za različne komplekse kovin z EDTA v funkciji od pH (prilagojeno po Kim and Ong, 1999)

Figure 6: Comparison of conditional stability constants for various metal-EDTA complexes as a function of pH (adapted from Kim and Ong, 1999).

Vseeno pa smo v naši raziskavi pokazali, da je učinkovitost ekstrakcije PTE skoraj enaka pri različnih pH vrednostih. Zaradi nizke stabilnosti Fe-EDTA kompleksa pri visokem pH smo 4.9-krat več Fe odstranili z ekstrakcijo z pH 7.2, kot pri 10.7. Ker Fe tekmuje z drugimi PTE za kompleksacijo z EDTA, lahko to negativno vpliva na ekstrakcijski potencial PTE iz tal. Papassiopi in sod. (1999) poročajo, da v karbonatnih tleh EDTA raztaplja Ca, kar pomeni izgubo Ca iz tal. Kljub temu je bil odstotek izpranega Ca pri ekstrakciji tal 5 % pri pH 7.2, medtem, ko je bil pri vrednosti pH 10.7 2.5-krat manjši. Trend je zelo podoben tistemu, ki se pojavlja pri Fe. Konstanta stabilnosti za Ca je precej manjša od konstante stabilnosti za Fe, kar je lahko posledica Fe kompeticije pri kompleksaciji Ca z EDTA. V vseh raziskavah, ki smo jih opravili je bil odstotek

odstranjenega Ca nizek. Nasprotno od Fe in Ca se je obnašal Mn. Stabilnostni koeficient kompleksa Mn-EDTA (13.6) je višji od Ca kompleksa in nižji od ostalih PTE in Fe. Več Mn smo ekstrahirali v alkalnem območju pri pH 10.7, kot pri pH 7.2. Ta rezultat je v nasprotnem trendu glede na rezultate Fe in Ca. To lahko razložimo z močnim stabilnostnim kompleksom Mn-EDTA v alkalnem območju (Slika 6), ki je višji od večine konkurenčnih PTE. Koncentracija odstranjenega Mn je zelo pomemben podatek, saj je Mn esencialni element za živali in rastline v tleh in v takšnem primeru je potrebno izgubo Mn v očiščenih tleh nadomestiti (Voglar in Leštan, 2012d).

Uspešnost odstranjevanja PTE in kvaliteta očiščenih tal je odvisna tudi od načina pranja. V raziskavah smo prvi poročali o tehnologiji pranja tal v pilotnem merilu s spiranjem tal v komorni filter preši (na ta način odstranimo mobilne kovinske komplekse), z uporabo substitucije v alkalnem in protonizacije v kislem za reciklirane pralne raztopine in EDTA za ponovno ekstrakcijo in uporabo v procesu. Tako smo uspešno reciklirali v povprečju do 76 % H_4EDTA , ki pa v primerjavi z Na_2EDTA ni izgubil učinkovitosti (Voglar in Leštan, 2012d). Manjši del EDTA se je izgubil v postopku degradacije EDTA, del pa ga je, stabilno vezanega z minerali in železovimi oksidi, ostalo v tleh (Nowacek, 2002).



Slika 7: Procesna shema pranja tal z recikliranim EDTA in procesno raztopino.
Figure 7: Process scheme for soil washing with recycled EDTA and process solution.

Uspešnost remediacije tal smo preverjali tudi s testi mobilnosti in biodostopnosti PTE v očiščenih in onesnaženi tleh. Testi z deionizirano vodo, ekstrakcija z

dietilentriaminpentaocetno kislino (DTPA), test mobilnosti PTE- toksično značilno izpiranje (TCLP) in fiziološko osnovnimi ekstrakcijskimi testi (PBET) so pokazali precej manjšo mobilnost in biodostopnost v očiščenih tleh (Voglar in Leštan, 2012b). Po remediaciji smo zmanjšali mobilnost Pb za 29% Cd za 41% in Zn za 18%, biodostopnost pa za več kot 40% pri vseh elementih, tudi do 74% za Cd.

3.1.2 Čiščenje procesne raztopine z elektrokemijskimi procesi

Za ponovno uporabo procesne raztopine v sistemu pranja tal ali njen izpust, je pomembno, da iz nje odstranimo PTE. EDTA v raztopini je potrebno odstraniti ali pa obdržati v aktivni obliki za ponovno uporabo pri pranju/spiranju tal.

V elektrolitskih celicah z Al anodo smo tretirali pralno raztopino onesnaženo z Cu. Al ioni se generirajo s površine Al anode po En. (1).



Hidrolizirani Al ioni tvorijo velike verige Al-O-Al-OH kosme, z veliko specifično površino in adsorpcijsko kapaciteto (Shen in sod., 2003). Učinek elektrokemijskega postopka smo preverjali pri pH vrednosti 6, 10 in nereguliranem pH. Najučinkovitejši postopek se je izkazal pri pH 10. Uspelo nam je večino EDTA obdržati v elektrolitski raztopini, medtem, ko so smo pri ostalih tretmanih (pH nereguliran in pH 6) uspeli obdržati okoli 75 in 50 % EDTA. Elektrokoagulacija negativno nabitega EDTA kompleksa (Cu-EDTA²⁻), zaradi različnih Al hidroksidov, ki se tvorijo med elektrokemijskim procesom, povzročijo, da imajo molekule dolgotrajen pozitiven naboj, preden se transformirajo v amorfni Al(OH)³ (Mouedhen in sod., 2008). Al(OH)³ v alkalnem tvori negativno nabit hidroksid po En. (2).



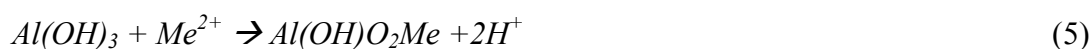
Ti negativno nabiti kosmi aluminijevega hidroksida povzročijo ohranitev negativno nabitega EDTA kompleksa v pralni raztopini.

Medtem, ko nam je pri pH 10 uspelo obdržati aktiven EDTA v tretirani pralni raztopini, smo prav tako tudi uspešno odstranili do 94 % PTE. To lahko razložimo s sprostitvijo Cu iz EDTA kompleksa, njegovo redukcijo in depozitiranjem na katodo. Cu v kompleksu EDTA zamenjajo Al ioni (trans-kompleksacija). Stopnja degradacije EDTA in kompleksacije je odvisna od pH in lastnosti PTE v pralni raztopini (Voglar in Leštan, 2010).

Cu in tudi ostali PTE se sprostijo iz EDTA kompleksa po redukciji na katodi (En. 3).



Po trans-kompleksaciji proste kovinske ione, sproščene iz EDTA kompleksa, odstranimo iz pralne raztopine z izobarjanjem v obliki netopnih hidroksidov, obarjanjem na katodo po En. 4 ali adsorbicijo/izobarjanjem na Al hidrokside, En. 5.



Pralna raztopina z recikliranim EDTA je po uspešnem tretiranju obdržala ekstrakcijski potencial za odstranitev Cu iz zemljine. Na ta način smo ugotovili postopek, ki bi bil primeren za stroškovno učinkovito pranje tal onesnaženih s Cu.

V nadaljevanju raziskav smo se osredotočili na čiščenje in recikliranje pralne raztopine onesnažene s Pb, Zn, Cd in As. V teh raziskavah smo preverjali uspešnost odstranitve PTE iz pralne raztopine s pomočjo grafitne, železove in z borom dopirane diamantne anode. Pralno raztopino smo tretirali pri nereguliranem pH in primerjali učinkovitost anod. Grafitna anoda in BDDA sta bili enako učinkoviti pri odstranjevanju Pb, pri odstranjevanju Zn je bila bolj uspešna grafitna anoda, pri odstranjevanju Cd pa BDDA. Železova anoda je bila pri vseh PTE manj uspešna, še posebej pri odstranjevanju Pb. Kljub temu smo pri vseh treh elektrokemijskih postopkih v večini vse PTE odstranili iz raztopine (do 99 % Pb, do 97 % Zn in do 99 % Cd). EDTA v raztopini se pri tretiranju z BDDA in grafitno anodo ni razlikovala, medtem ko je bila pri tretiranju s Fe elektrodo, degradacija EDTA počasnejša. Na odstranjevanje PTE in EDTA lahko vplivajo tudi klor (Cl_2) oziroma klorohidroksilni radikali ($\cdot HOCl$), ki so močni oksidanti in bi lahko nastali na anodi ob dodatku NaCl v elektrolitske celice, zaradi kontrole napetosti in porabe energije. V raziskavi smo preizkušali tudi možnosti uporabe anod v kislem območju, pri pH 3, in ob dodatku vodikovega peroksida pri vzpostavitvi elektro-Fenton procesa, za izboljšanje ENOP. Rezultati so pokazali, da dodatek optimalne količine H_2O_2 (Mert in sod., 2010) in optimalni pH 3 (Jiang in Zhang, 2007), nimata vpliva na izboljšanje elektrokemijskega tretiranja pralne raztopine. Zn in pri železovi anodi Cd sta se precej slabše odstranjevala pri pH 3, kot pri pH 10. Pri BDDA in grafitni anodi je bil a hitrost odstranjevanja Fe (merili smo tudi Fe v sistemu), precej počasnejša, kot pri procesu z nereguliranim pH. Pri železovi anodi pa smo opazili naraščanje koncentracije Fe v raztopini, zaradi alkanih razmer v elektrolitski celici in izobarjanja železovih hidroksidov. Zaradi visoke koncentracije Fe ionov smo v takšnem sistemu pričakovali ob dodatku H_2O_2 najbolj tipične elektro-Fenton reakcije in

hitrejšo odstranjevanje EDTA in PTE. Vendar se to ni zgodilo, odstranjevanje je bilo manj učinkovito kot z BDDA in grafitno anodo (Voglar in Leštan, 2012a).

Učinkovitost odstranjevanja PTE in EDTA v pralnih raztopinah z ENOP je odvisna od veliko parametrov. Kot najučinkovitejši sistem za odstranjevanje PTE in oksidacijo EDTA se je izkazala uporaba grafitne ali BDDA anode. Tudi sama poraba grafitne anode ($0.0009 \text{ g g}^{-1} \text{ PTE}$) je bila majhna v primerjavi z železovo anodo ($0.02 \text{ g g}^{-1} \text{ PTE}$), a nekoliko večja od BDDA, ki pa je kemijsko inertna in se ne porablja. Železova anoda je pri elektrokemijskem postopku pri pH 3 izkazala možnost recikliranja kelatnega liganda EDTA, vendar je bila odstranitev PTE slabša kot pri grafitni anodi in BDDA. EDTA je slabo topen v kislem območju ($\text{pH} < 3$) in se izobarja ter protonizira v H_4EDTA obliko (Allen and Chen, 1993). Dodatno izobarjanje pa bi lahko povzročil tudi nizek pH blizu anode, zaradi elektrodne polarizacije (Gyliene in sod., 2004). Naraščanje koncentracije železa med elektrokemijskim procesom po elektro-korozijski na železovi anodi je rezultiralo v nastanek topnega Fe-EDTA kompleksa (Fe tvori kompleks z EDTA v kislem območju) (Lim in sod., 2005). Pri ostalih anodah je bilo izobarjanje EDTA onemogočeno, zaradi učinkovitega razpadanja EDTA (Voglar in Leštan, 2012b). Kljub možnosti recikliranja EDTA pri uporabi železove anode, tovrstne metode nismo razvijali naprej zaradi težjega kontroliranja procesa in manj učinkovitega odstranjevanja PTE iz pralne raztopine.

V nadaljevanju smo pri elektrokemijskih procesih uporabljali grafitno anodo in BDDA, ki sta se izkazali za najbolj učinkoviti pri odstranjevanju PTE, hkrati pa preostali EDTA v pralni raztopini uničita. Posledično smo razvili metodo recikliranja liganda EDTA pred ENOP in tako EDTA ponovno uporabili pri pranju tal.

Reciklirano raztopino smo tudi preverili s testom kaljivosti in dolžino korenin kaljivih semen vrtno kreše (*L. sativum*), zelene solate (*Lactuca sativa*) in radiča (*Cichorium intybus*). Ugotovili smo, da je bila kaljivost vrtno kreše (93 %) in radiča (96 %) precej visoka v primerjavi s kontrolno raztopino (destilirana voda). Prav tako ni bilo nobenih statističnih razlik med semeni v reciklirani raztopini in kontrolni raztopini. Dolžina korenin je bila v povprečju daljša v kontrolni raztopini, prav tako pa je to bolj statistično značilno za radič in vrtno krešo. Na splošno očiščena procesna voda ni imela učinka na rast semen in dolžino njihovih korenin, torej ni bila toksična (Voglar in Leštan, 2012a). Iz tega lahko sklepamo, da je pralna raztopina primerna za ponovno uporabo v procesu (pranje/spiranje tal) ali za izlitje v skladu s predpisi za odpadne vode (Uredba o emisiji snovi pri odvajanju odpadne vode iz komunalnih čistilnih naprav, 2007).

3.1.3 Učinkovito in stroškovno sprejemljivo pranje tal v pilotnem merilu

Rezultati pranja tal z EDTA v pilotnem merilu nakazujejo možnost razvoja tehnologije pranja tal, ki je tako procesno kot tudi stroškovno učinkovita. Kot je omenjeno v uvodu, poznamo različne načine čiščenja tal, onesnaženih s PTE in ceno samih postopkov. V naši raziskavi smo želeli razviti tehnologijo, ki bo okolju prijazna, hitra in stroškovno primerljiva z najcenejšimi tehnologijami. V pilotnem procesu pranja tal, smo uspešno očistili tla, onesnažena s PTE, in očistili pralno raztopino z ENOP. Uspešno smo reciklirali drag ligand EDTA in ga uspešno uporabili v procesu za pranje tal. Novost, ki smo jo izvajali v procesu je spiranje tal v komorni filter stiskalnici. Na ta način smo uspešno izprali mobilne PTE in EDTA iz tal.

Med samim procesom smo merili porabo energije aparaturne opreme (črpalke, kompresorji, komorni filter stiskalnici, mešalni reaktorji za tla in raztopine, separator/centrifuga, pH regulator, merilnik temperature, sušilna komora in računalniki) in porabo energije za elektrokemijske procese (elektrolitske celice in računalniki). Merili smo porabo posameznih surovin, ki smo jo uporabljali med pilotnim procesom: količino porabljenega EDTA, žveplove kisline, apna, vode, grafita in bitumna. Tako smo pri posameznih pogojih pranja tal dobili podatke s pomočjo katerih smo lahko izračunali stroške izvajanja procesa.

V prvem pilotnem procesu pranja tal smo postopek izvajali brez recikliranja procesne vode in EDTA. Stroški čiščenja ene tone tal so znašali 75 €. V ceno niso vključeni stroški stabilizacije ali deponiranja stranskih toksičnih produktov, ki nastanejo pri čiščenju katod v elektrolitski celici (200 € ton^{-1}). Kljub vsemu je cena tovrstnega pranja tal cenovno veliko bolj sprejemljiva kot cene nekaterih drugih postopkov pranja tal, ki znašajo tudi do 350 € t^{-1} tal. Ker cena elektrolize in EDTA znaša 93 % totalne cene, smo nadaljnje raziskave posvetili recikliranju EDTA in procesne raztopine (Voglar in Leštan, 2012b).

Kljub temu, da je bilo predlaganih veliko primerov recikliranja EDTA (Ager in Marshall, 2001; Di Palma in sod., 2000; Juang in Wang, 2000), nihče ni predlagal stroškovno in komercialno primernega postopka recikliranja EDTA v pilotnem merilu. Tako smo v nadaljnjih raziskavah razvili alkalno/kislinski postopek, kjer v prvi fazi odstranimo PTE iz procesne raztopine, nato pa v kislinski fazi izoborimo EDTA. Tega smo nato ločili s pomočjo komorne filter stiskalnice. Na ta način smo uspešno odstranili do 76 % EDTA v procesu. Del EDTA ostane vezan v tleh (okoli 20 %), del se ga uniči z ENOP in majhen del se ga izgubi tekom izvajanja posameznih postopkov (Voglar in Leštan, 2012d). Prav tako smo v postopek vključili recikliranje procesne vode, tako da smo količino in strošek vode za proces zmanjšali. Cena čiščenja tone tal je znašala 66 €. Tako smo stroške znižali v primerjavi s prejšnjo raziskavo, kljub temu, da smo prali tla, ki so imela bistveno višje

koncentracije PTE v zemljini (5249 mg kg⁻¹ Pb, v primerjavi s 1896 mg kg⁻¹ Pb), uporabili pa smo višjo koncentracijo EDTA.

Naslednji korak pri optimizaciji porabe energije in surovin se je nanašal na procesne parametre. Preverjali smo učinkovitost in ceno izvajanja procesa pri različnih vrednostih pH. Proces smo izvajali pri vrednostih pH 7.2, 8.1 in 10.7 (pH pralne raztopine med pranjem). Rezultati so pokazali, da je energijsko in stroškovno najbolj optimalen postopek pri pH 10.7. Zaradi nepotrebne reguliranja pH med nekaterimi procesi smo tako privarčevali pri porabi materiala in energije, kot lahko vidimo na primeru v Preglednici 3.

Preglednica 3: Poraba materiala, energije in cena pranja tal v 3 šaržah pri pH 10.7, 8.1 in 7.2.

Table 3: Material and energy consumption of the soil remediation process for 3 soil batches at pH 10.7, 8.1 and 7.2.

Poraba	Totalna poraba	Poraba na tono tal	Cena	Cena na tono tal
Energija				
Aparature	46.8 ^a , 49.1 ^β , 51.7 ^γ kWh	260.1 ^a , 272.8 ^β , 287.2 ^γ kWh	0.0545 € kWh ⁻¹	14.2 ^a , 14.9 ^β , 15.7 ^γ €
ENOP	20.7 ^δ , 21.9 ^ε kWh	120.7 ^δ , 127.7 ^ε kWh	0.0545 € kWh ⁻¹	6.6 ^δ , 7.0 ^ε €
Material				
Grafit	79 g	439 g	1.8 € kg ⁻¹	0.8 €
EDTA	2.7 kg	14.7 kg	1.5 € kg ^{-1*}	22.1 €
Voda	165 L	765 L	0.5347 € m ⁻³	0.41 €
H₂SO₄	1.21 ^a , 1.38 ^β , 1.46 ^γ kg	6.71 ^a , 7.67 ^β , 8.12 ^γ kg	0.187 € kg ^{-1*}	1.26 ^a , 1.43 ^β , 1.51 ^γ €
Apno	1.04 ^a , 1.67 ^β , 2.14 ^γ kg	5.78 ^a , 9.29 ^β , 11.91 ^γ kg	0.095 € kg ^{-1*}	0.55 ^a , 0.88 ^β , 1.13 ^γ €
Bitumen	3.70 ^a , 4.05 ^β , 4.32 ^γ kg	20.56 ^a , 22.51 ^β , 24.01 ^γ kg	0.411 € kg ^{-1*}	8.45 ^a , 9.25 ^β , 9.87 ^γ €
Odpadki				
Toksični odpadki	4.1 ^a , 4.5 ^β , 4.8 ^γ kg	22.8 ^a , 25.0 ^β , 26.7 ^γ kg	0.2 € kg ^{-1π}	4.6 ^a , 5 ^β , 5.3 ^γ €
Stabilizirani odpadki	7.8 ^a , 8.6 ^β , 9.1 ^γ kg	43.1 ^a , 47.5 ^β , 50.6 ^γ kg	0.04 € kg ^{-1π}	1.7 ^a , 1.9 ^β , 2.0 ^γ € ^μ

^apranje tal pri pH 10.7

^βpranje tal pri pH 8.1

^γpranje tal pri pH 7.2

^δgrafita elektroda

^εBDDA elektroda

*internetni vir (<http://www.alibaba.com>) average price of 5 sellers

^πtrdni odpadki odlagani kot stabilizirani odpadki

^μlokalni ponudnik

Iz Preglednice 3 lahko vidimo, da smo toksične odpadke tudi stabilizirali z optimalno količino bitumna (trdne delce oblili z bitumnom, naredili test TCLP in test z deionizirano vodo, ter tako preverili izpiranje PTE iz zmesi bitumna), ki znaša 90 % mase toksičnega produkta (Voglar in Leštan, 2012d).

Cena optimalnega procesa pranja tal tako znaša 50.5 € na tono tal za direktno odlaganje toksičnih odpadkov na primerna odlagališča in 56.1 € na tono tal za stabiliziranje odpadkov in odlaganje na primerna odlagališča. V tem primeru so odpadki neškodljivi. Cena tovrstne tehnologije je bistveno nižja, kot cena še vedno pogosto uporabljene

tehnologije izkopa in deponiranja (“dig and dump”), ki znaša 400 € t⁻¹ (Dermont in sod., 2008).

Pilotni postopek pranja tal smo v nadaljevanju preverili na različnih vrstah tal in različno onesnaženih tleh. Kot je vidno v Preglednici 1, je postopek primeren za različno onesnažena tla in različne tipe tal (članek v pripravi).

Tako smo v pilotnem merilu izvedli postopek čiščenja tal, ki je tako tehnološko kot cenovno ugoden, hkrati pa tlem primeren in neškodljiv.

3.2 SKLEPI

V okviru doktorskega dela smo prišli do naslednjih zaključkov:

- razvili smo uspešno tehnologijo pranja tal z ligandom EDTA. Iz tal smo z uporabo EDTA odstranili od 69 do 84 % Pb, od 22 do 64 % Zn in od 52 do 70 % Cd. Delež odstranjenih mineralov v tleh ni presegel 5 % za Ca in 7 % za Fe;
- razvili smo tehnologijo spiranja mobilnih kovinskih kompleksov tal. S tem postopkom smo uspešno izprali mobilizirane z EDTA PTE po pranju tal iz komorne filter stiskalnice;
- po uporabi substitucije za odstranjevanje PTE v alkalnem in protonizaciji v kislem smo uspešno izborili v povprečju 76 % liganda EDTA. Reciklirana EDTA ni imela slabšega ekstrakcijskega učinka od sveže EDTA;
- z elektrokemijskimi postopki (aluminijeva, grafitna, z borom dopirana diamantna in železova anoda) smo uspešno odstranili preostale PTE (do 99.9 % Pb, do 98.9 % Zn in do 99.4 % Cd) in EDTA (do 99.9 %) v procesni raztopini. Procesno raztopino smo ponovno uporabili v procesu za pranje/spiranje tal;
- porabo energije in surovin, v pilotnem procesu pranja tal, smo uspešno optimizirali z nastavitvijo kemijskih in fizikalnih parametrov;
- razvili smo stroškovno in energijsko učinkovito metodo pranja tal v pilotnem merilu. Cena celotnega postopka znaša 50.5 € na tono tal za direktno odlaganje toksičnih odpadkov na primerna odlagališča in 56.1 € na tono tal za stabiliziranje odpadkov in odlaganje na primerna odlagališča. Tako je razvita metoda primerljiva z najcenejšimi metodami čiščenja tal.

4 POVZETEK (SUMMARY)

4.1 POVZETEK

Povečana prisotnost potencialno toksičnih elementov (PTE) v tleh in s tem njihova onesnaženost je postal globalni problem. PTE predstavljajo tako okoljski kot človeku in organizmu za zdravje nevaren problem, predvsem zaradi njihove stabilnosti v tleh. Zahteve po čiščenju onesnaženih zemljin so vse bolj iskane, zato je raziskovanje stroškovno in okoljsko učinkovitih tehnologij vse bolj pomembno področje.

Pranje tal z uporabo kelatnega liganda predstavlja eno izmed najobetavnejših remediacijskih metod. Vsebuje separacijo PTE iz vezanih delcev v tleh z raztapljanjem PTE s pomočjo pralne raztopine. Kelatni ligand kemijsko desorbira PTE iz tal in tvori močan vodotopen kompleks. Kompleksi so lahko zelo stabilni in se ne izoborijo, ne vežejo na drug element in ne razpadejo, če ne pride do velikega padca pH. Analiziranih je bilo veliko kelatnih ligandov (najpogosteje aminopolikarboksilne kisline), vendar se je kot najučinkovitejša izkazala elilendiamintetraocetna kislina (EDTA). V praksi se uporaba EDTA v pilotnem merilu ni izvajala zaradi velike količine vode, ki je bila potrebna za pranje in izpiranje tal. Zato je bilo potrebno razviti metodo pranja tal, ki bi bila tako energijsko, materialno in stroškovno primerljiva z najcenejšimi metodami remediacije tal.

Rezultati našega pranja tal v pilotnem merilu nakazujejo, da je pranje tal z EDTA učinkovito in izvedljivo. Predlagana metoda ima sledeče prednosti pred ostalimi tehnologijami tal:

- uporabna je na različnih tipih tal v Mežiški dolini, med njimi tudi na vrtnih tleh, ki predstavljajo pomemben naravni vir;
- omogoča tretiranje tal, onesnažena z različnimi PTE;
- učinkovito odstrani PTE v tleh od 69 do 84 % Pb, od 22 do 64 % Zn in od 52 do 70 % Cd);
- količina odpadnega materiala je majhna v primerjavi z ostalimi separacijskimi metodami in njihova stabilizacija je možna z bitumnom;
- novost pri pranju tal je ločitev trdne in tekoče faze ter hkratno izpiranje z EDTA mobilizirane PTE v komorni filter stiskalnici in recikliranje procesne vode;

- uspešno smo reciklirali do 76 % EDTA iz pralne raztopine po postopku pranja tal z izobarjanjem v kislem območju pH in predhodnim alkalnim tretiranjem, kjer smo odstranili vso Fe in večino PTE ki tvorijo komplekse z EDTA;
- z naprednimi elektrokemijskimi postopki se je z uporabo grafitne, z borom dopirane diamantne in železove anode uspešno odstranilo do 99.9 % Pb, do 98.9 % Zn in do 99.4 % Cd iz procesne raztopine z obarjanjem PTE na jekleno nerjavečo katodo;
- odpadne produkte elektrokemijskih postopkov in alkalnega obarjanja PTE iz pralne raztopine, smo stabilizirali z bitumnom in jih lahko varno odlagamo kot netoksični material;
- materialni stroški, elektrika in potrošni material segajo v okvir dosedaj razvitih metod čiščenja tal. Najcenejši postopek pranja tal, ki smo ga razvili predstavlja strošek 50.5 € na tono tal, kjer direktno odlagamo toksične odpadke na varna odlagališča in 56.1 € na tono tal kjer stabiliziramo toksične odpadke z bitumnom in jih varno odlagamo na odlagališča.

4.2. SUMMARY

Soil contamination with potentially toxic elements (PTE) is ubiquitous worldwide and represents a serious health and environmental problem, since PTE are not degradable and persist in soils for centuries. The demand for soil treatment techniques is consequently growing and the development of efficient remediation technologies has become one of the key research activities in environmental science and technology.

Soil washing using chelating agents is one of the most promising and studied PTE removal remediation techniques. It involves the separation of PTE from soil solid phases by solubilizing the metals in a washing solution. Chelating agents desorb PTE from soil by forming strong and water-soluble PTE-chelant coordination compounds (complexes). These complexes are very stable, prevent the precipitation and sorption of PTE and do not release their PTE ions unless there is a significant drop in soil pH. While many different chelants (mostly aminopolycarboxylic acids) have been tested for soil washing, di-sodium salt of ethylenediamine tetraacetate (EDTA) is the most frequently used because of its efficiency, availability and relatively low cost. In practice, the use of EDTA in full-scale soil washing is prevented by the large volumes of waste washing solution generated, which must be treated before disposal. Therefore it was necessary to develop a method of soil washing, which would have been energy and materially efficient and also comparable to the least expensive soil remediation methods.

The results of our pilot-scale study indicate that chemical soil washing with EDTA is feasible. The proposed method has the following advantages over other remediation processes:

- can be used for different types of soils in Mezica Valley, such as garden soil, rich with fines, which is a valuable natural resource;
- enables treatment of multi-metal contaminated soil;
- efficiently removes the more toxic, easily bio-available (accessible) part of the PTMs from the soil (from 69 to 84 % of Pb, from 22 to 64 % of Zn, from 52 to 70 % of Cd and from 71 to 80 % of As);
- enables treatment of multi-metal contaminated soil;
- the amount of waste material is reduced compared to other remediation methods;

- the novelties are soil-liquid separation combined with soil rinsing in the chamber filter press and recycling of process waters;
- we recovered the EDTA, up to 76 %, from the used soil washing solution by using acid precipitation coupled with initial alkaline removal of PTE and all iron as a major soil cation extractable by EDTA;
- in electrochemical advanced oxidation process we used graphite, boron-doped diamond and iron anode, for cleansing and recycling the process water. We managed to remove, up to 99.9 % of Pb, up to 98.9 % of Zn and up to 99.4 % of Cd with electrodeposition on stainless steel catode;
- we stabilized toxic solid wastes, from alkaline precipitation of PTMs and electrochemical treatment, with bitumen, afterwards they can be disposed as non-hazardous material;
- material costs, electricity and consumables, are within the frame of currently available technologies. The lowest costs of this mode of operation amount to 50.5 and 56.1 € per ton of soil for direct disposal of toxic solid wastes and for waste stabilization with bitumen and disposal as non-hazardous material, respectively.

4 VIRI

- Abdel-Sahab I., Schwab A.P., Banks M.K., Hetrick B.A. 1994. Chemical characterization of heavy metal contaminated soil in Southeast Kansas. *Water, Air and Soil Pollution* 78, 1/4: 73-82
- Abrahams P.W., Follansbee M.H., Hunt A., Smith B., Wragg J. 2006. Iron nutrition and possible lead toxicity: an appraisal of geophagy undertaken by pregnant women of UK Asian communities. *Applied Geochemistry*, 21, 1: 98-108
- Adams N., Carroll D., Madalinski K., Rock S., Wilson T., Pivetz B. 2000. Introduction to phytoremediation. Cincinnati (Ohio), National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental protection agency (EPA).
- Adriano D. C. 2001. Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability and risks of metals. 2nd ed. New York, Springer. 867 str.
- Adhoum N., Monser L., Bellakhal N., Belgaied J.-E. 2004. Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr(VI) by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 112, 3: 207-213
- Ager P., Marshall W.D. 2001. The removal of metals and release of EDTA from pulp wash water. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 21, 4: 413-425
- Ager R., Marshall W.D. 2003. Recycle of thermomechanical pulp filtrate after removal of metals: A study with EDTA. *Journal of Pulp and Paper Science*, 29, 9: 303-307
- Allen H.E., Chen P.H. 1993. Remediation of metal contaminated soil by EDTA incorporating electrochemical recovery of metal and EDTA. *Environmental Progress*, 12, 4: 284-293
- Annual Status Report (ASR). 2007. Remediation Database, USEPA.
<http://cfpub.epa.gov/asr/> (29. 12. 2007).
- Babel S., Dacera D.M. 2006. Heavy metal removal from contaminated sludge for land application: a review. *Waste Management*, 26, 9: 988-1004

- Begonia M.T., Begonia G.B., Igboavodha M., Gilliard D. 2005. Lead accumulation by Tall Fescue (*Festuca arundinacea* Schreb) grown on a lead-contaminated soil. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2, 2: 228-233
- Canizares P., Jimenez C., Martinez F., Rodrigo M. A., Saez C. 2008. The pH as a key parameter in the choice between coagulation and electrocoagulation for the treatment of wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 1: 158-164
- Cao A., Crucci A., Lai T., La Colla P., Tamburini E. 2007. Effect of biodegradable chelating agents on heavy metals phytoextraction with *Mirabilis jalapa* and on its associated bacteria. *European Journal of Soil Biology*, 43, 4: 200-206
- Chen G. 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38, 1: 11-41
- Chiu K.K., Ye Z.H., Wong M.H. 2005. Enhanced uptake of As, Zn and Cu by *Vetiveria zizanioides* and *Zea mays* using chelating agents. *Chemosphere*, 60, 10: 1365-1375
- Clijsters H., Cuypers A., Vangrosveld J. 1999. Physiological responses to heavy metals in higher plants; defence against oxidative stress. *Zeitschrift für Naturforschung C-A. Journal of Biosciences*, 54, 9/10: 730-734
- Collins Y.E., Stotzky G. 1989. Factors affecting the toxicity of heavy metals to microbes. V: Metal Ions and Bacteria. Beveridge T.J., Doyle R.J. (eds.). Toronto, Wiley: 461 str.
- Cushnie G.C. 2009. *Pollution Prevention and Control Technologies for Plating Operation*, 2nd ed.; Ann Arbor, MI, USA, National Center for Manufacturing Sciences
- Da Pozzo A., Di Palma L., Merli C., Petrucci E. 2004. An experimental comparison of a graphite electrode and a gas diffusion electrode for the cathodic production of hydrogen peroxide. *Journal of Applied Electrochemistry*. 35, 4: 413-419
- Dermont G., Bergeron M., Mercier G., Richer-Lafleche M. 2008. Metal-contaminated soils: remediation practices and treatment technologies. *The Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, 12, 3: 188-209
- Di Palma L., Ferrantelli P., Merli C., Biancifiori F. 2003. Recovery of EDTA and metal precipitation from soil flushing solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 103, 1/2: 153-168

- Doumett S., Lamperi L., Checchini L., Azzarello E., Mugnai S., Mancuso S., Petruzzelli G., Del Bubba M. 2008. Heavy metal distribution between contaminated soil and *Paulownia tomentosa*, in a pilot-scale assisted phytoremediation study: Influence of different complexing agents. *Chemosphere*, 72, 10: 1481-1490
- Duffus J. H. 2002. "Heavy metals« A meaningless term? (IUPAC Technica Report). *Pure and Applied Chemistry*, 74, 5: 793-807
- Elliot H. A., Brown G. A. 1989. Comparative evaluation of NTA and EDTA for extractive decontamination of Pb-polluted soils. *Water, Air and Soil Pollution*, 45, 3/4: 361-369
- Evropska direktiva 86/278/EEC. 1986. On the Protection of the Environment, and in Particular of the Soil, When Sewage Sludge is Used in Agriculture., EC Official J. L.181.
- Finžgar N., Leštan D. 2006. Heap leaching of Pb and Zn contaminated soil using ozone/UV treatment of EDTA extractants. *Chemosphere*, 63, 10: 1736-1743
- Finžgar N., Leštan D. 2008. The two-phase leaching of Pb, Zn and Cd contaminated soil using EDTA and electrochemical treatment of the washing solution. *Chemosphere*, 73, 9: 1484-1491
- Ghosh M., Singh S.P. 2005. A review on phytoremediation of heavy metals and utilization of its byproducts. *Applied Ecology and Environmental Research*, 1, 3: 1-18
- Griffiths R.A. 1995. Soil-washing technology and practice. *Journal of Hazardous Materials*, 40, 2: 175-190
- Gusiatin Z. M., Klimiuk E. 2012. Metal (Cu, Cd and Zn) removal and stabilization during multiple soil washing by saponin. *Chemosphere*, 86, 4: 383-391
- Gyliene O., Aikaite J., Nivinskiene O. 2004. Recovery of EDTA from complex solution using Cu(II) as precipitant and Cu(II) subsequent removal by electrolysis. *Journal of Hazardous Materials*, 116, 1/2: 119-124
- Hooda P. S. 2010. *Trace Elements in Soils*. Chichester, UK, John Wiley & Sons
- Jiang C. –chun, Zhang J. –fa. 2007. Progress and prospect in electro-Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Zhejiang University, Science A*, 8, 7: 1118-1125

- Juang R.S., Wang S.W. 2000. Electrolytic recovery of binary metals and EDTA from strong complexed solutions. *Water Research*, 34, 12: 3179-3185
- Kabata-Pendias A., Pendias H. 1984. *Trace Elements in Soils and Plants*. 1st ed. London, New York, Elsevier: 315 str.
- Kabata-Pendias A., Pendias H. 2001. *Trace Elements in Soils and Plants*. 3rd ed., Boca Raton, FL., USA, CRC Press: 413 str.
- Kamnev A.A., van der Lelie D. 2000. Chemical and biological parameters as tools to evaluate and improve heavy metal phytoremediation. *Bioscience Reports*, 20, 4: 239-258
- Karavaiko G.I, Rossi G., Agates A.D., Groudev S.N., Avakyan Z.A. 1988. *Biogeotechnology of Metals: manual*. Moscow, Soviet Union.Center for International Projects GKNT.
- Karuppiah M.T., Raju G.B. 2009. Anodic degradation of CI Reactive Blue 221 using graphite and IrO₂/TaO₂/RuO₂ coated titanium electrodes *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 4: 2149-2156
- Kim C., Ong S-K. 1999. Recycling of lead-contaminated EDTA wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 69, 3: 273-286
- Kim C., Lee Y., Ong S.-K. 2003. Factors effecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils. *Chemosphere*, 51, 9: 845-853
- Ko I., Chang Y.Y., Lee C.H., Kim K.W. 2005. Assessment of pilot-scale acid washing of soil contaminated with As, Zn and Ni using the BCR three-step sequential extraction. *Journal of Hazardous Materials*, 127, 1/3: 1-13
- Koby M., Can O.T., Bayramoglu M. 2003. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 100, 1/3: 163-178
- Kraft A., Stadelmann M., Blaschke M. 2003. Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, 103, 3: 247-261

- Kumpiene J., Lagerkvist A., Maurice C. 2007. Stabilization of Pb- and Cu-contaminated soil using coal fly ash and peat. *Environmental Pollution*, 145, 1: 365-373
- Leštan D., Zupan M., Hudnik V., Lobnik F. 1997. Kemikalije v tleh. V: Kemizacija okolja in življenja – do katere mere? Lah A. (ur.). Ljubljana, Slovensko ekološko gibanje: 187-204 str.
- Leštan D., Luo C., Li X. 2008. The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: a review. *Environmental Pollution*, 153, 1: 3-13
- Leštan D. 2010. 'Remediacija zemljine na območju stare Cinkarne v Celju'. V: Onesnaženost okolja in naravni viri, kot omejitveni dejavnik razvoja v Sloveniji - modelni pristop za degradirana območja. Ribarič Lasnik C. In Lakota M. (ur.). (Zbornik v pripravi).
- Lim T.T., Chui P.C., Goh K.H. 2005. Process evaluation for optimisation of EDTA use and recovery for heavy metal removal from a contaminated soil. *Chemosphere* 58, 8: 1031-1040
- Martell A.E., Smith R.M. 2003. NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes; Version 7.0, Gaithersburg, MD, NIST
- McCutcheon S. C., Schoor J. L. 2003. Phytoremediation. Transformation and Control of Contaminants. New Jersey (USA), John Wiley & Sons
- Mert B.K., Yonar T., Kilic M.Y., Kestioglu K. 2010. Pre-treatment studies on olive oil mill effluent using physicochemical, Fenton and Fenton-like oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 174, 1/3: 122-128
- Mouedhen G., Feki M., De Petris Wery M., Ayedi H. F. 2007. Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process. *Journal of Hazardous Materials*, 150, 1: 124-135
- Moutsatsou A., Gregou M., Matsas D., Protonotarios V. 2006. Washing as a remediation technology applicable in soils heavily polluted by mining–metallurgical activities. *Chemosphere*, 63, 10: 1632-1640
- Mulligan C. N., Yong R. N., Gibbs B. F. 2001. Remediation technologies for metal contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology*, 60, 1/4: 193-207

- Nowack B. 2002. Environmental chemistry of aminopolycarboxylate chelating agents. *Environmental Science Technology*, 36, 19: 4009-4016
- Nowack B., Schulin R., Robinson B.H. 2006. Critical assessment of chelant-enhanced metal phytorextraction. *Environmental Science and Technology*, 40, 17: 5225-5232
- Nörtemann B. 1999. Biodegradation of EDTA. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 51, 6: 751-759
- Oliver M. A. 1997. Soil and human health: a review. *European Journal of Soil Science*, 48, 4: 573-592
- Papassiopi N., Tambouris S., Kontopoulos A. 1999. Removal of heavy metals from calcareous contaminated soils by EDTA leaching. *Water Air Soil Pollution*, 109, 1/4: 1-15
- Pociecha M., Leštan D. 2009. EDTA leaching of Cu contaminated soil using electrochemical treatment of the washing solution. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 1/3: 533-539
- Raskin I., Ensley B. D. 2000. *Phytoremediation of Toxic Metals*. New Jersey (USA), John Wiley&Sons Inc.
- Rivero V.C., Masedo M.D., De la Villa R.V. 2000. Effect of soil properties on zinc retention in agricultural soils. *Agrochimica*, 43, 46-54
- Ruby M.V., Davis A., Schoof R., Eberle S., Sellstone C.M. 1996. Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test. *Environmental Science and Technology*, 30, 2: 422-430
- Seidel H., Loser C., Zehnsdorf A., Hoffmann P., Schmerold R. 2004. A bioremediation process for heavy metal contaminated sediments: feasibility study on a pilot scale. *Environmental Science and Technology*, 38, 5: 1582-1588
- Smejkalova M., Mikanova O., Boruvka L. 2003. Effects of heavy metal concentration on biological activity of soil micro-organisms. *Plant Soil and Environment*, 49, 7: 321-326
- Shen F., Gao P., Chen X., Chen G. 2003. Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewaters. *Chemical Engineering Science*, 58, 3/6: 987-993

- Shuang S., Zhiqiao H., Jianping Q., Lejin X., Jianmeng C. 2007. Ozone assisted electrocoagulation for decolorization of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution: an investigation of the effect of operational parameters. *Separation and Purification Technology*, 55, 2: 238-245
- Shuman L.M. 1991. Chemical forms of micronutrients in soils. V: *Micronutrients in Agriculture*. 2nd. ed. Mortvedt J.J in sod. (ur.). Madison, Soil Science Society of America: 113-144
- Sun B., Zhao F.J., Lombi E., McGrath S.P. 2001. Leaching of heavy metals from contaminated soil using EDTA. *Environmental Pollution*, 113, 2: 111-120
- Tejowulan R.S., Hendershot W.H. 1998. Removal of trace metals from contaminated soils using EDTA incorporating resin trapping techniques. *Environmental Pollution*, 103, 1: 135-142
- Troster I., Fryda M., Herrmann D., Schafer L., Hanni W., Perret A., Blaschke M., Kraft A., Stadelmann M. 2002. Electrochemical advanced oxidation process for water treatment using DiaChem electrodes. *Diamond and Related Materials*, 11, 3/6: 640–645
- Uredba o emisiji snovi pri odvajanju odpadne vode iz komunalnih čistilnih naprav. Ur.L1.RS, št. 45 /2007.
- Annual Status Report (ASR). 2007. Remediation Database, USEPA.
<http://cfpub.epa.gov/asr/> (29. 12. 2007).
- Voglar D., Leštan D. 2010. Electrochemical separation and reuse of EDTA after extraction of Cu contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 180, 1/3: 152-157
- Voglar D., Leštan D. 2012a. Electrochemical treatment of spent solution after EDTA-based soil washing. *Water Research*, 46, 6: 1999-2008
- Voglar D., Leštan D. 2012b. Pilot-scale washing of metal contaminated garden soil using EDTA. *Journal of Hazardous Materials*, 215-216, 32-39
- Voglar D., Leštan D. 2012c. Pilot-scale washing of Pb, Zn and Cd contaminated soil using EDTA and process water recycling. *Chemosphere*: (neobjavljen delo c).

- Voglar D., Leštan D. 2012d. Novel remediation technology with EDTA and process water recycling for metal contaminated soils: a plot-scale study. *Environmental Science and Technology*: (neobjavljeno delo d).
- Wong J.W.C., Wong W.W.Y., Wei Z., Jagadeesan H. 2004. Alkaline biosolids and EDTA for phytoremediation of an acidic loamy soil spiked with cadmium. *Science of the Total Environment*, 324, 1/3: 235-246
- Yan D.Y.S., Lo I.M.C. 2012. Pyrophosphate coupling with chelant-enhanced soil flushing of field contaminated soils for heavy metal extraction. *Journal of Hazardous Materials*, 199-200, 51-57
- Yip Theo C.M., Yan Dickson Y.S., Yui Matthew M.T., Tsang Daniel C.W., Lo Irene M.C. 2010. Heavy metal extraction from an artificially contaminated sandy soil under EDDS deficiency: Significance of humic acid and chelant mixture. *Chemosphere*, 80, 4: 416-421
- Zeng Q.R., Sauve S., Allen H.E., Hendershot W.H. 2005. Recycling EDTA solutions used to remediate metal-polluted soils. *Environmental Pollution*, 133, 2: 225-231
- Zou Z., Qiu R., Zhang W., Dong H., Zhao Z., Zhang T., Wei X., Cai X. 2009. The study of operating variables in soil washing with EDTA. *Environmental Pollution*, 157, 1: 229-236
- Zhang W., Huang H., Tan F., Wang H., Qiu R. 2010a. Influence of EDTA washing on the species and mobility of heavy metals residual in soils. *Journal of Hazardous Materials*, 173, 1/3: 369-376
- Zhang W., Tong L., Yuan Y., Liu Z., Huang H., Tan F., Qiu. R. 2010b. Influence of soil washing with a chelator on subsequent chemical immobilization of heavy metals in a contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 178, 1/3: 578-587

ZAHVALA

Pri izdelavi doktorske disertacije se iskreno zahvaljujem mentorju prof. dr. Domnu Leštanu za usmerjanje in koristne nasvete.

Zahvala članom komisije za konstruktiven pregled doktorske disertacije.

Zaposlenim na CPVO, hvala za vse skupaj preživete ure v laboratoriju in koristne pogovore.

Hvala Metki, Neži, Urški, Maji, Dragani in Gregu za kameleonsko prilagajanje okolju, hitro osvojitvev laboratorijskih veščin in produktivnemu vzdušju.

Najlepša hvala starim staršem, sorodnikom in prijateljem za sproščujoče trenutke v domačem okolju in drugod.

Posebna zahvala bratu Gregu za lažje premagovanje ovir in izjemno koristne življenjske informacije.

Ati, mami najlepša hvala za vzpodbude na moji poti in podporo pri vseh življenjskih preprekah.

Hvala TEBI NINA*** ... :)