

Regenerace olova z nebezpečného odpadu vznikajícího při zneškodňování vyřazené munice

Vratislav Bednařík, Milan Vondruška, Roman Slavík

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická,

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí, 762 72 Zlín

e-mail: bednarik@ft.utb.cz

Souhrn

Byl navržen a částečně experimentálně ověřen postup regenerace olova z nebezpečného odpadu vznikajícího při zneškodňování vyřazené vojenské munice. Uvedený postup spočívá v extrakci olova, jakožto amfoterního prvku, do vodného roztoku alkalického hydroxidu a jeho následné oxidaci ozonem za vzniku málo rozpustného pevného oxidu olovičitého, který je možno snadno separovat od vodné fáze filtrací nebo sedimentací. Při oxidaci ozonem dochází k regeneraci alkalického hydroxidu ve vyluhovacím médiu a to je pak možno používat opakovaně na vyluhování dalšího odpadu.

Klíčová slova: Nebezpečný odpad, regenerace kovů, olovo, oxidace ozonem, alkalické vyluhování

Úvod

Odpady obsahující olovo představují potenciální riziko pro životní prostředí a jejich zneškodňování je poměrně nesnadné a nákladné. Aplikace technologií stabilizace/solidifikace používajících jako pojiva portlandský cement či jiné zásadité materiály je velmi problematická, neboť olovo je amfoterní kov, který tvoří při této stabilizaci rozpustný hydroxokomplex, který se snadno vyluhuje. Schůdnou cestou environmentálně přijatelného zneškodnění takových odpadů je stabilizace/solidifikace asfaltovými emulsemi vyvinutá na řešitelském pracovišti autorů¹, případně stabilizace/solidifikace s využitím speciálních aditiv chemicky vázajících olovo v málo rozpustných sloučeninách, jako např. metoda popsaná v práci výzkumného týmu prof. Matsudy².

Výhodnějším, a to jak z hlediska ochrany životního prostředí, tak i z hlediska ekonomického, je samozřejmě takový technologický postup, při kterém by bylo olovo ze zneškodňovaného odpadu odstraněno a regenerováno pro další technické využití. V odborné literatuře je možno nalézt řadu návrhů, jak získávat olovo z odpadů a odpadních vod, zahrnující postupy metalurgické³, chemické⁴, fyzikálně-chemické⁵, elektrochemické⁶⁻⁹ i biochemické¹⁰. Skutečností však je, že v současné době existuje stále řada odpadů obsahujících značná množství olova, které jsou zneškodňovány/odstraňovány skládkováním.

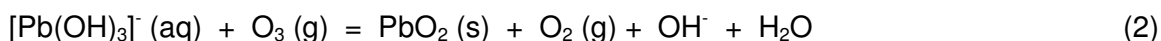
Jedním z odpadů obsahujících relativně velký podíl olova je odpad vznikající při likvidaci vyřazené vojenské munice¹. Vyřazená vojenská munice představuje obzvláště nebezpečný materiál, který je nutno účinně zneškodňovat, aby se zabránilo především jeho možnému zneužití. V současné době již průmyslově využívaný postup, jehož prioritou je vedle bezpečnosti rovněž eliminace poškozování životního prostředí, sestává z demontáže munice, separace a přepracování využitelných komponent (kovových konstrukčních prvků, palivových směsí raket a vlastní trhaviny) a destrukce nevyužitelných výbušnin (především iniciačních mechanismů munice) řízenou explozí v tzv. výbuchové komoře. Při této destrukci vznikají pevné odpady, které z větší části zůstávají ve výbuchové komoře, odkud jsou po dokončení každého pracovního cyklu odebírány. Menší část pevných produktů exploze, tvořená jemnými prachovými částicemi, je zachytávána filtračním systémem, kterým jsou z výbuchové komory odváděny plynné zplodiny. Složení těchto odpadů je ovšem velmi

proměnlivé a odvíjí se od složení aktuálně zneškodňované munice, což do značné míry komplikuje provedení účinného zneškodnění odpadu.

Předkládaná práce popisuje návrh technologického postupu regenerace olova z uvedeného nebezpečného odpadu. Podstatou navrhovaného postupu je extrakce olova z odpadu do vodného roztoku alkalického hydroxidu:



a následné vysrážení oxidu olovičitého z extraktu pomocí oxidace ozonem:



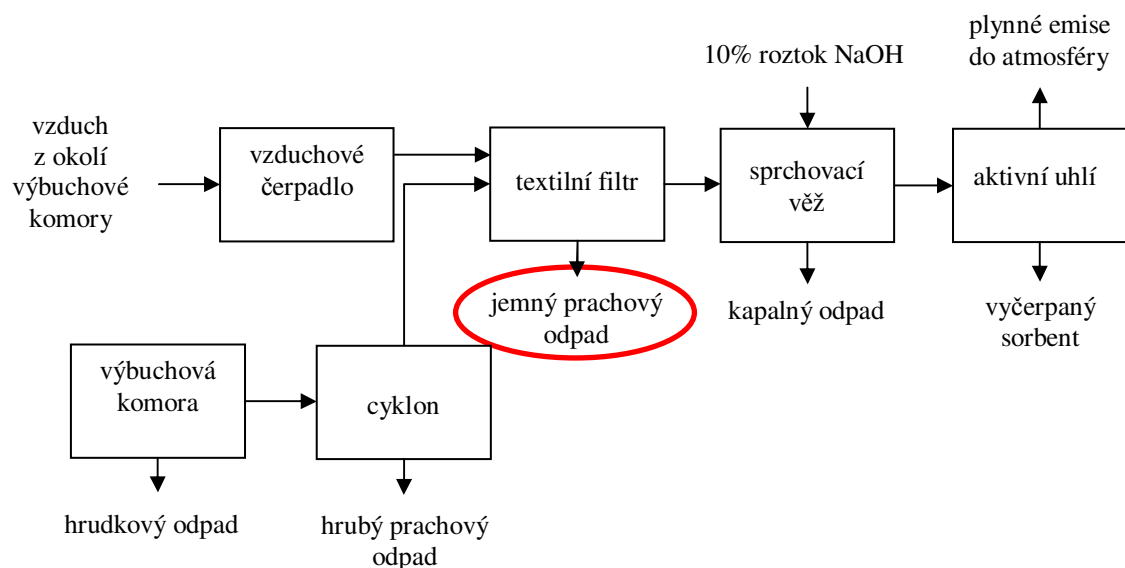
Jak je vidět z rovnice (2), při oxidaci ozonem se do reakčního roztoku nezanáší žádná další chemická individua. Navíc se při této reakci uvolňují do roztoku OH^- ionty, které se při první reakci spotřebovaly na rozpuštění olova. V ideálním případě by se tedy používaný roztok alkalického hydroxidu regeneroval a bylo by možno jej používat opakovaně. Popsaný princip by měl být poměrně selektivní pro regeneraci olova, neboť v prvním kroku by se z odpadu do roztoku alkalického hydroxidu vyluhovaly pouze amfoterní prvky, a v druhém kroku by se při oxidaci ozonem vysrážel pouze PbO_2 , a získalo by se tak olovo z odpadu v relativně čisté formě. Zbytkový odpad po odstranění olova, stejně jako znehodnocený roztok alkalického hydroxidu, by pak bylo možno stabilizovat/solidifikovat pomocí geopolymerizace¹¹⁻¹³.

Popsaný návrh regenerace olova z odpadu byl částečně experimentálně testován, což je uvedeno v experimentální části.

Experimentální část

Odpad

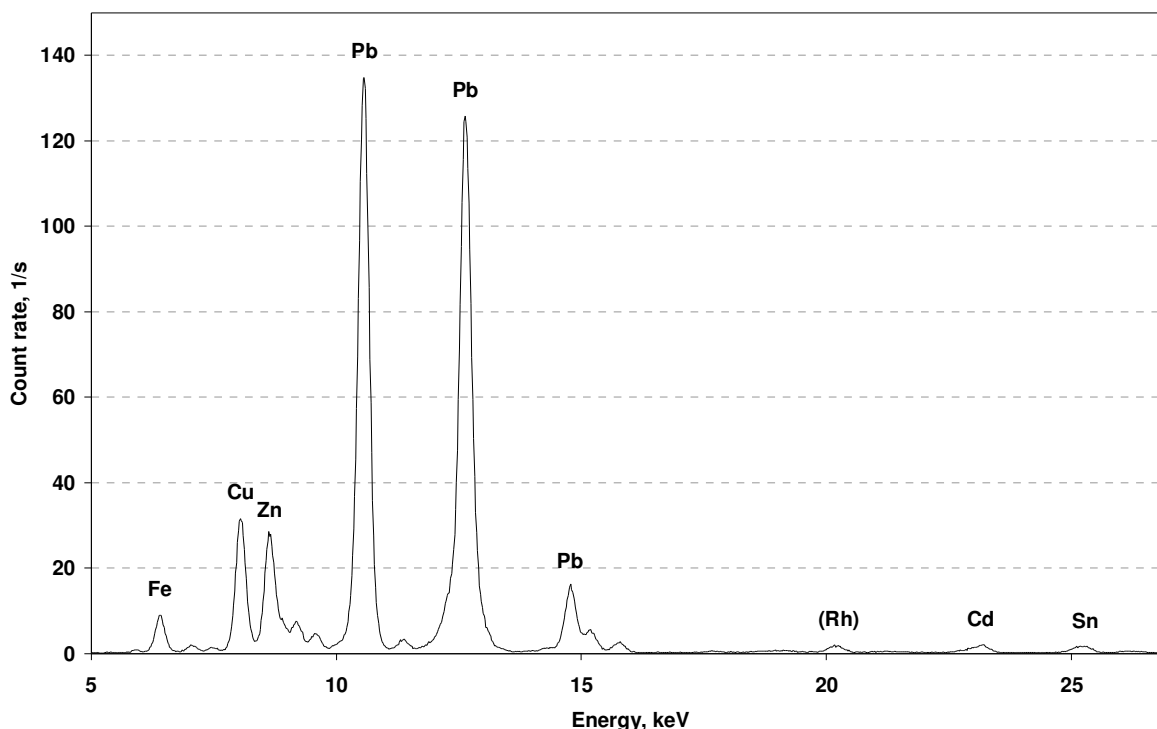
Schéma technologického zařízení pro likvidaci vyřazené vojenské munice je spolu s přehledem vznikajících odpadů znázorněno na **obrázku 1**.



Obrázek 1: Schéma zařízení pro likvidaci vyřazené vojenské munice

V této práci byl použit vzorek odpadu zachyceného na textilním filtru (na obrázku 1 je zakroužkovaný). Jedná se o velmi jemný prášek šedé barvy se sypnou hmotností $0,85 \text{ g/cm}^3$

a hustotou $3,96 \text{ g/cm}^3$. Dle provedené XRF (rentgenové fluorescenční) analýzy (viz **obrázek 2**) daný vzorek odpadu obsahuje Pb, Cu, Zn, Fe, Cd a Sn. Obsah olova v odpadu stanovený analýzou mineralizovaného vzorku odpadu metodou AAS (atomová absorpční spektrometrie) činí přibližně 27 %.



Obrázek 2: XRF spektrum vzorku odpadu z likvidace vyřazené vojenské munice

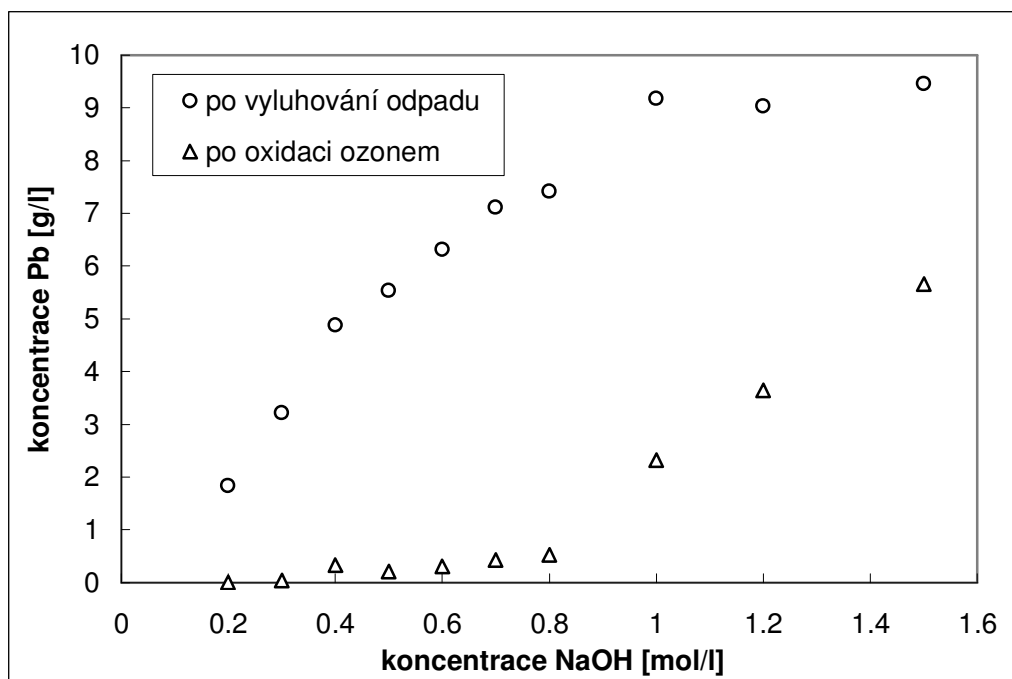
Použité přístroje

- atomový absorpční spektrofotometr GBC 933 AA, výrobce Scientific Equipment Pty Ltd., Austrálie
- rentgenový fluorescenční spektrometr, výrobce Elvatech Ltd., Ukrajina
- analyzátor rtuti AMA 254 (Advanced Mercury Analyser), výrobce Altec, s. r. o., Česká republika
- ultrazvukový homogenizátor Sonopuls HD 2070, výrobce Progen Scientific Ltd., Velká Británie
- generátor ozonu Ozone 300, výrobce Ab Aqua Medic GmbH, Německo

Stanovení optimální koncentrace hydroxidu sodného pro vyluhování olova

Byl navážen 1 gram odpadu do plastové květy o objemu 50 ml. Bylo přidáno 20 ml hydroxidu sodného o zvolené koncentraci. Vzniklá směs byla homogenizována ultrazvukovým homogenizátorem po dobu 5 minut. Poté byla směs odstředěna, přefiltrována přes filtr ze skelných vláken a ve filtrátu byla stanovena koncentrace olova metodou AAS. Do vysoké úzké zkumavky bylo odměřeno 10 ml filtrátu výluhu odpadu a tento filtrát byl probubláván vzduchem obohaceným o ozon po dobu 20 minut. Poté byla vyloučená sraženina odfiltrována přes filtr ze skelných vláken a ve filtrátu byla opět stanovena koncentrace olova metodou AAS. K vyluhování byly použity roztoky NaOH o koncentracích 0,2 – 1,5 mol/l. Výsledky tohoto pokusu jsou znázorněny na **obrázku 3**. Z obrázku je zřejmé, že koncentrace olova ve výluhu odpadu roste s rostoucí koncentrací NaOH, a tedy, že pro odstranění co největšího množství olova z odpadu by bylo vhodné použít co nejvyšší koncentrace NaOH.

Naproti tomu koncentrace olova v roztoku po jeho vysrážení oxidací ozonem zůstává až do koncentrace NaOH 0,8 mol/l relativně nízká a poté začíná prudce růst a množství získaného olova z odpadu tím pádem začíná klesat. Při orientačním pokusu s roztokem NaOH o koncentraci 4 mol/l se dokonce již nevytvořila žádná sraženina PbO_2 ani po několika hodinách probublávání ozonem. To může být způsobeno buďto snížením účinnosti oxidace ozonem v silně zásaditém prostředí (jak je vidět z rovnice (2) v úvodu, uvolňují se při reakci OH^- ionty, a tedy vysoká koncentrace hydroxidu by měla posouvat chemickou rovnováhu směrem doleva) nebo rozpouštěním vznikajícího oxidu olovičitého v silně zásaditém prostředí za vzniku hydroxoolovičitanu.



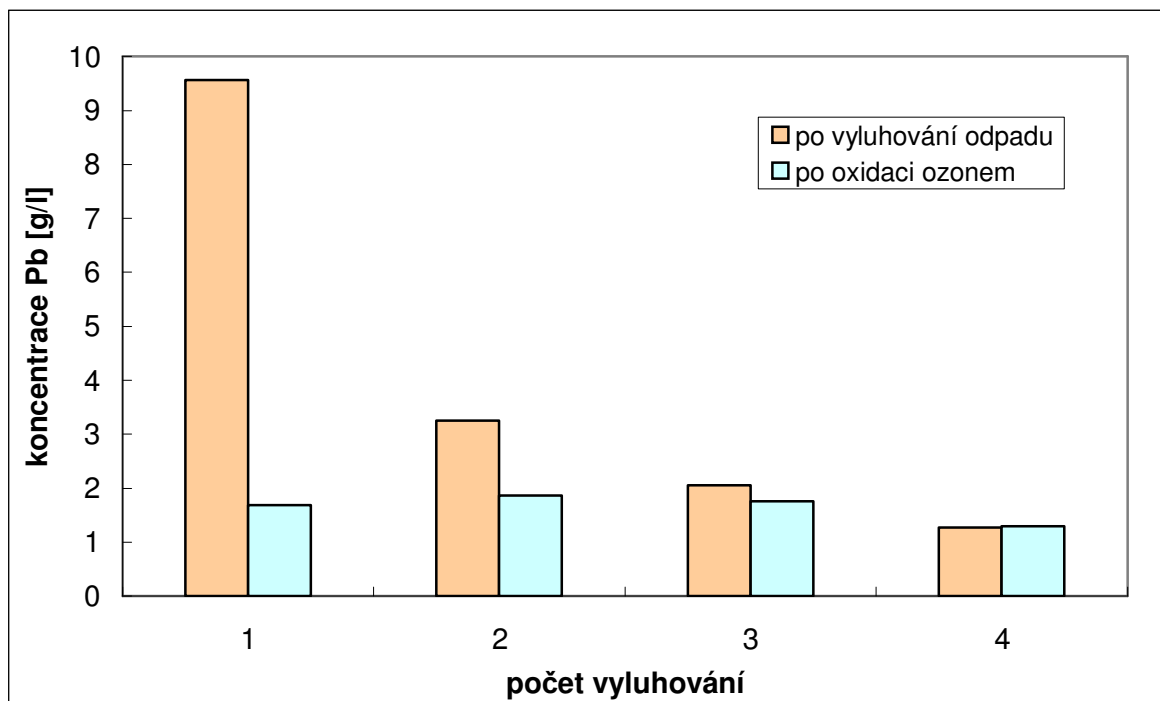
Obrázek 3: Závislost koncentrace olova ve výluhu odpadu a ve filtrátu výluhu odpadu po oxidaci ozonem na koncentraci NaOH použitého pro vyluhování

Z uvedeného pokusu plyne, že optimální koncentrace NaOH pro získávání olova z odpadu je přibližně 0,8 mol/l. Obdobných výsledků bylo dosaženo i při obdobném pokusu používajícím namísto hydroxidu sodného hydroxid draselný. Vzhledem ke skutečnosti, že mezi NaOH a KOH nebyly z tohoto hlediska zjištěny významné rozdíly, a NaOH je levnější než KOH, byl by při praktickém provádění presentovaného postupu pravděpodobně preferován NaOH. Nicméně je třeba poznamenat, že pro geopolymizaci, která byla uvažována jako závěrečný krok stabilizace/solidifikace zbytkového odpadu po odstranění olova, je jednoznačně vhodnější KOH.

Opakované vyluhování odpadu

Jak je možno též z **obrázku 3** usuzovat, při použití NaOH o koncentraci 0,8 mol/l nedojde k vyloužení veškerého olova obsaženého v odpadu, neboť při použití vyšší koncentrace NaOH je i koncentrace olova ve výluhu vyšší. Tento nedostatek by mohl být odstraněn opakovaným loužením již vylouženého odpadu. K opakovanému vyluhování odpadu může být s výhodou použit roztok NaOH z prvního vyluhování, neboť při oxidaci ozonem se NaOH spotřebovaný na rozpouštění olova regeneruje (viz rovnice (1) a (2) v úvodu). V ideálním případě by se NaOH vůbec nespoteboval, což pochopitelně při reálném provádění postupu neplatí: NaOH se může spotřebovávat na rozpouštění dalších amfoterních kovů z odpadu, reakcí se vzdušným CO_2 a podobně.

Proto byl učiněn pokus, při kterém se v prvním kroku odpad vyluhoval v roztoku NaOH stejným postupem jako v předchozí kapitole. Roztok získaný po oxidaci ozonem a odfiltrování vzniklého PbO_2 byl doplněn na původní objem 20 ml pomocí roztoku NaOH o koncentraci 1 mol/l, čímž se přibližně kompenzovaly ztráty NaOH jinými chemickými reakcemi, a tento roztok byl použit pro druhé vyluhování již jednou vylouženého odpadu. Takto byly provedeny celkem 4 cykly vyluhování a oxidace ozonem, a při každém kroku byla stanovena koncentrace olova ve výluhu a ve filtrátu po oxidaci ozonem. Výsledky tohoto pokusu jsou znázorněny v grafu na **obrázku 4**. Jak je z obrázku zřejmé, při čtvrtém cyklu se již koncentrace olova před a po oxidaci ozonem prakticky neliší a tedy více než 3 vyluhovací cykly by nemělo smysl provádět.



Obrázek 4: Koncentrace olova ve výluhu odpadu a ve filtrátu výluhu odpadu po oxidaci ozonem při vícenásobném vyluhování odpadu

Vyluhování dalších kovů z odpadu

Jak už bylo uvedeno, roztokem NaOH se z odpadu mohou vedle olova vyluhovat i další amfoterní kovy. V případě testovaného odpadu z likvidace vyřazené vojenské munice to byly zejména zinek a měď. Vyluhování těchto dalších kovů zvyšuje spotřebu NaOH a komplikuje jeho regeneraci, neboť Zn a Cu se oxidací ozonem z vyluhovacího roztoku neodstraní a tedy by se v něm neustále akumulovaly.

Jednou z možností, jak tomuto jevu předejít, je odstranění těchto kovů z odpadu ještě před vlastním vyluhováním v roztoku NaOH. Toho je možno dosáhnout například vyluhováním daného odpadu v roztoku amoniaku a uhličitanu amonného¹⁴. V této práci byl použit roztok obsahující 5 mol/l NH_3 a 0,3 mol/l $(NH_4)_2CO_3$. K vyluhování bylo použito 100 ml uvedeného vyluhovacího roztoku na 10 g odpadu; vyluhování probíhalo po dobu 4 hodin za neustálého míchání pomocí magnetického míchadla. Poté byla směs odpadu a vyluhovacího roztoku přefiltrována, ve filtrátu byly stanoveny koncentrace jednotlivých kovů a vyloužený odpad byl dále vyluhován roztokem NaOH za účelem odstranění olova. Výsledky tohoto pokusu jsou uvedeny v **tabulce 1**.

Tabulka 1: Koncentrace dalších kovů ve výluzích při vyluhování v roztoku NaOH a v roztoku $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

	Zn (g/l)	Cu (g/l)
výluh odpadu pouze v roztoku NaOH	0,3	0,02
výluh odpadu v roztoku $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	1,3	3,7
výluh odpadu v roztoku NaOH po vyluhování v roztoku $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	0,03	0,006

Jak je z uvedených výsledků zřejmé, vyluhováním odpadu v roztoku $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ před vlastním vyluhováním v roztoku NaOH se výrazně sníží kontaminace vyluhovacího roztoku NaOH dalšími kovy, přičemž do vyluhovacího roztoku $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ se vylouží výrazně víc Zn a Cu než do vyluhovacího roztoku NaOH. Vyluhovací roztok $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ je možno používat opakovaně na vyluhování dalšího odpadu; experimentálně bylo ověřeno, že koncentrace jak Cu, tak Zn v tomto vyluhovacím roztoku stoupala naprosto lineárně v průběhu 5 vyluhování. Takto je tedy možno z daného odpadu regenerovat navíc i Zn a Cu, které lze z vyluhovacího roztoku $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ snadno získat například elektrolýzou¹⁴.

Závěr

Pro regeneraci olova z daného odpadu se jeví jako nejvhodnější vodný roztok hydroxidu sodného o koncentraci přibližně 0.8 mol/l. Při nižší koncentraci NaOH se snižuje množství olova odstraněného z odpadu. Naopak při vyšší koncentraci NaOH se zhoršuje účinnost oxidace vylouženého olova ozonem na oxid olivičitý.

Při jednom vyluhovacím cyklu nedojde k odstranění veškerého olova z odpadu, avšak vyššího množství odstraněného olova je možno dosáhnout opakovaným vyluhováním odpadu. Experiment ukázal, že v případě daného odpadu z likvidace vyřazené vojenské munice je postačující provedení tří vyluhovacích cyklů.

Vyluhování dalších amfoterních kovů z odpadu (v uvedeném případě konkrétně Zn a Cu), a tedy nežádoucí kontaminaci vyluhovacího roztoku NaOH, je možné omezit předchozím vyloužením odpadu v roztoku $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Vyloužené amfoterní prvky by se z tohoto roztoku následně mohly izolovat např. elektrolýzou.

Poděkování

Finanční podpora výzkumu byla poskytnuta MŠMT ČR, projekt č. MSM 7088352101.

Literatura

1. Cervinkova M, Vondruska M, Bednarik V, Pazdera A: "Stabilizaton/Solidification of Munition Destruction Waste by Asphalt Emulsion", *Journal of Hazardous Materials*, 142 (2007), 222–226
2. Sawada K, Matsuda H, Mizutani M: "Immobilizatoion of lead compounds in fly ash by mixing with asphalt, sulfur and sodium hydroxide", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 34 (2001), 878 – 883
3. Kruger J: "Lead recovery from waste", *Neue Hutte*, 28(1983), 125 – 131
4. Okada T, Tojo Y, Tanaka N, et al.: "Recovery of zinc and lead from fly ash from ash-melting and gasification-melting processes of MSW – Comparison and applicability of chemical leaching methods", *Waste Management*, 27 (2007), 69 – 80
5. Saeed A, Iqbal M, Akhtar MW: "Removal and recovery of lead(II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk)", *Journal of Hazardous Materials*, 117 (2005), 65 – 73
6. Pruksathorn K, Damronglerd S: "Lead recovery from waste frit glass residue of electronic plant by chemical-electrochemical methods", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 22 (2005), 873 – 876

7. Beauchesne I, Meunier N, Drogui P, et al.: "Electrolytic recovery of lead in used lime leachate from municipal waste incinerator", *Journal of Hazardous Materials*, 120 (2005), 201 – 211
8. Gopal V, April GC, Schrodt VN: "Selective lead ion recovery from multiple cation waste streams using the membrane-electrode process", *Separation and Purification Technology*, 14 (1998), 85 – 93
9. Zador L, Muresan L, Oniciu L: "Electrolytical lead recovery from industrial waste", *Revista de Chimie*, 47 (1996), 1141 – 1146
10. Lin CC, Lai YT: "Adsorption and recovery of lead(II) from aqueous solutions by immobilized *Pseudomonas aeruginosa* PU21 beads", *Journal of Hazardous Materials*, 137 (2006), 99 – 105
11. Davidovits J: "Geopolymers. Inorganic polymeric new materials", *Journal of Thermal Analysis*, 37 (1991), 1633 – 1656
12. Van Jaarsveld JGS, Van Deventer JSJ, Schwartzman A: "The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part II. Material and leaching characteristics", *Minerals Engineering*, 12 (1999), 75 – 91
13. Fernandez Jimenez AM, Lachowski EE., Palomo A, Macphee DE: "Microstructural characterisation of alkali-activated PFA matrices for waste immobilisation", *Cement and Concrete Composites*, 26 (2004), 1001 – 1006
14. Bingöl D., et al. Dissolution kinetics of malachite in ammonia/ammonium carbonate leaching. *Hydrometallurgy*. 76 (2005), 55 – 62.

Recovery of lead from hazardous waste generated by destruction of discarded munitions

Vratislav Bednarik, Milan Vondruska, Roman Slavik

Tomas Bata University, Faculty of Technology,

Dept. of Environment Protection Engineering, 762 72 Zlin, Czech Republic

e-mail: bednarik@ft.utb.cz

Summary

A procedure for recovery of lead from hazardous waste generated by destruction of discarded military munitions has been suggested and partially verified by experiments. The presented procedure consists in extraction of lead as an amphoteric element into aqueous solution of alkali hydroxide, and subsequent oxidation of lead by ozone producing low soluble lead dioxide, which can be easily separated by filtration or sedimentation. In the process of lead precipitation by ozone oxidation, the alkali hydroxide is regenerated and the leaching medium can be reused for leaching of another waste.

Keywords: *Hazardous waste, metal recovery, lead, ozone oxidation, alkaline leaching*