

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE
FAKULTA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ
KATEDRA GEOENVIRONMENTÁLNÍCH VĚD

**Separace těžkých kovů z odpadních vod sorpčně-redukčním
postupem a technika zpracování výsledné směsi kovů na
využitelné produkty**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vedoucí práce: doc. RNDr. Vladislav Chrastný, Ph.D.

Bakalant: Věra Mozolová

2015

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Katedra geoenvironmentálních věd

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Věra Mozolová

Územní technická a správní služba

Název práce

Separace těžkých kovů z odpadních vod sorpčně-redukčním postupem a technika zpracování výsledné směsi kovů na využitelné produkty

Název anglicky

Separation of metals from wastewaters by sorption-reduction method and consequent techniques for treatment the metal mixture

Cíle práce

Cílem práce je sestavit literární přehled zahrnující informace o možnostech čištění a separace odpadních vod z průmyslu a popis konkrétního případu z provozu kovohuti Příbram

Metodika

Základním prostředkem dosažení cíle je práce s literaturou, zejména jde o vědecké databáze Web of Science a Scopus. Při popisu konkrétní situace se využije dokumentů ke stávajícímu projektu, poloprovozu a testované technologii.

Doporučený rozsah práce

40 stran

Doporučené zdroje informací

Web of Science, Scopus



Předběžný termín obhajoby

2015/06 (červen)

Vedoucí práce

doc. RNDr. Vladislav Chrastný, Ph.D.

Elektronicky schváleno dne 7. 4. 2015

doc. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 7. 4. 2015

prof. Ing. Petr Sklenička, CSc.

Děkan

V Praze dne 08. 04. 2015

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením doc. RNDr. Vladislava Chrastného, Ph.D., a že jsem uvedla všechny literární prameny a publikace, ze kterých jsem čerpala.

V Praze 9. 4. 2015

.....

Poděkování

Touto cestou bych chtěla poděkovat doc. RNDr. Vladislavu Chrastnému, Ph.D. za odborné vedení, trpělivost a pomoc v průběhu zpracování bakalářské práce. Tímto také děkuji rodičům a manželovi za podporu během mého dosavadního studia.

V Praze 9. 4. 2015

.....

Abstrakt

Společnost Kovohutě Příbram nástupnická, a. s., se zabývá recyklací odpadů s obsahem olova a dalších neželezných a drahých kovů. Skládá se ze 4 divizí, z nichž tři jsou zaměřeny na recyklaci kovů a jedna na výrobu komponent a hotových výrobků zejména na bázi olova, cínu, mědi a stříbra. Nejvýznamnější co do objemu výroby, obratu a vlivu na životní prostředí je divize Recyklace, jejíž hlavní náplní je pyrometalurgické zpracování odpadů s obsahem olova, především pak vyřazených olověných akumulátorů a kusového olova, s cílem vyrobit olovo o chemické čistotě 99,97 až 99,99 % nebo slitiny olova.

Odpady s obsahem olova jsou nejprve taveny v šachtové peci spolu s ostatními složkami vsázky za vzniku surového olova, strusky, olovářského kamínku a plynných produktů s úlety. Surové olovo je dále zpracováno fyzikálně-chemickými procesy za účelem dosažení požadovaného chemického složení.

Filozofií společnosti je maximální materiálové a ekologické využití všech tzv. vedlejších produktů vznikajících v průběhu celého procesu recyklace olova.

Jedním z tzv. vedlejších produktů jsou úlety ze šachtové pece, které jsou zachytávány na soustavě pytlových filtrů a následně jsou zpracovány hydrometalurgicky.

Princip hydrometalurgického zpracování úletů spočívá v převedení olova ve formě chloridů na uhličitán zpracovatelný technologií šachtové pece. Současně vzniká i odpadní voda s obsahem solí a kovů, zejména thallia a kadmia.

Stávající čistička odpadních vod, situovaná v areálu společnosti, dokáže kovy z těchto odpadních vod s výjimkou Tl, jehož separace je neúplná, poměrně účinně odstranit.

Hlavním cílem této bakalářské práce je popsat a vyhodnotit unikátní technologii, kterou vyvinul VÚAnCh Ústí nad Labem ve spolupráci se společností Kovohutě Příbram nástupnická, a.s. v rámci projektu „**Výzkum a vývoj separace těžkých kovů z odpadních vod redukčně-sorpčním způsobem a technik zpracování vyredukované směsi těžkých kovů a jejich sloučenin na využitelné produkty**“, který byl zahájen v roce 2010 a ukončen 30.6.2014. Hlavním úkolem vyvíjené technologie bylo snížit znečištění silně kontaminovaných vod z loužení pecních úletů, zejména eliminovat vysoký obsah Tl v nich, izolovat Tl z vyredukované směsi kovů a jejich sloučenin ve formě čistých thallných solí s konečnou preparací a vytavením Tl do kovové formy o nejvyšší možné čistotě pro případný prodej.

Klíčová slova: thallium, loužení, odpadní voda, redukce

Abstract

The company Kovohute Příbram nastupnicka, a.s., deals with the recycling of waste containing lead and other non-ferrous and precious metals. It consists of four divisions, three of which are focused on metal recycling and one on the production of components and finished products mainly based on lead, tin, copper and silver. The most important division in terms of production volume, turnover and the impact on the environment is The Recycling Division, whose main task is pyrometallurgical processing of wastes containing lead, especially discarded lead-acid batteries and piece of lead, to produce lead of the chemical purity of 99.97 to 99.99 % or lead alloys.

Wastes containing lead are first melted in a shaft furnace together with the other components to produce crude lead, slag and lead matte and gaseous products. Crude lead is further processed by physico-chemical processes to achieve the desired chemical composition.

The company's philosophy is the maximum material and ecological use of the so-called byproducts produced during the whole process of recycling lead.

One of the so-called byproducts are drifts from the blast furnace, which are captured in a bag filter system and are subsequently processed by hydrometallurgy.

The principle of hydrometallurgical processing of the drifts lies in transferring lead in the form of chloride to carbonate processable by technologies of shaft furnace. Simultaneously there is also wastewater containing salts and metals, especially cadmium and thallium.

The existing wastewater treatment plant, situated in the premises of the company, can remove these metals from wastewater except Tl, whose separation is incomplete, quite effectively.

The main objective of this thesis is to describe and evaluate the unique technology developed by VÚAnCh Ústí nad Labem in collaboration with Kovohute Příbram nastupnicka, a. s. within the project "**Research and development of the separation of heavy metals from wastewater – by reduction- sorption method and techniques for processing the reduced mixture of heavy metals and their compounds into useful products**", which was launched in 2010 and ended June 30, 2014. The main task of the developing technology was to reduce the pollution of water heavily contaminated by leaching of furnace drifts and particularly eliminate the high content of Tl in them, isolate Tl from the reduced mixture of metals and their compounds in the form of the pure Tl salt with the final dissection and fusion of Tl into a metal mold for the highest possible purity for eventual sale.

Keywords: thallium, leaching, removal, waste water, reduction

Obsah

1	Úvod.....	9
2	Cíl práce	10
3	Profil společnosti.....	10
3.1	Divize Recyklace.....	10
3.2	Divize Drahé kovy.....	10
3.3	Divize Elektroodpad.....	11
3.4	Divize Produkty.....	11
4	Zdroje thallia v podniku	11
5	Výskyt a vliv thallia na zdraví a životní prostředí, průmyslové využití	12
5.1	Vlastnosti thallia.....	12
5.2	Výskyt thallia	12
5.3	Vliv thallia na zdraví a životní prostředí	13
5.4	Průmyslové využití thallia.....	15
6	Hledání řešení snížení obsahu kovů v odpadních vodách.....	16
6.1	Stávající způsob čištění odpadních vod s obsahem thallia, limitní hodnoty.....	16
6.2	Čistírna odpadních vod dešťových SD – 10.....	16
6.3	Chemické složení odpadních vod z procesů loužení úletů.....	17
7	Princip a popis navržené technologie na redukci thallia v odpadních vodách... ..	20
7.1	Hledání vhodných náplní a činidel separační linky.....	20
7.1.1	Zinek	20
7.1.2	Lignit.....	22
7.2	Proces separace kovů.....	22
7.3	Chod navrženého zařízení a účinnost separačního procesu	23
7.4	Výstavba čtvrtprovozní aparatury	24
8	Popis chemických procesů získání thallia v podobě jeho solí	29
8.1	Izolace čistých thallných solí.....	29
8.1.1	Čtvrtprovozní výzkum zpracování Tl-recyklátů na Tl-koncentráty	30
8.1.2	Izolace Tl solí z Tl koncentrátů.....	30
8.1.3	Prototypový výzkum izolace surových Tl-solí z Tl-recyklátů.....	32
8.1.4	Izolace čistých Tl-solí	33
9	Finální výroba kovového thallia o vysoké čistotě.....	37
9.1	Elektrochemické vylučování kovového thallia	37
9.1.1	Laboratorní výzkum elektrochemického vylučování thallia.....	37
9.2	Aparatura pro elektrochemické vylučování thallia	38
9.3	Tavení kovového thallia	40
9.3.1	Aparatura pro tavení kovového thallia.....	40
9.3.2	Vyhodnocení výzkumu izolace kovového thallia	42
10	Vyhodnocení technologie separace thallia z odpadních vod	42
11	Závěr a zhodnocení z pohledu ochrany životního prostředí včetně ekonomického přínosu	43
12	Seznam použité literatury.....	45

1 ÚVOD

Příbramské hutnictví je po stovky let spjato s dolováním některých zájmových kovů v této lokalitě. I když v historických pramenech nenajdeme mnoho dokladů o existenci příbramské hutě na přelomu prvního a druhého tisíciletí našeho letopočtu, můžeme si být jisti, že za doby Přemyslovců již v okolí Příbrami huť na zpracování stříbra stávala (Kunický et Vurm, 2011; Plucha, 2011).

Nejstarším dochovaným dokladem v písemné podobě, který stříbrnou huť dokládá, je listina z 21. dubna 1311. Touto listinou stvrzuje pražský rychtář Wolfin a městská rada pražská, že pan Konrád z Příbrami a jeho synové předali huť pražskému biskupovi Janu IV. z Dražic (Kunický et Vurm, 2011; Plucha, 2011).

Z jiných historických dokladů je patrné, že huť se zpočátku rozvíjela, ale za doby husitských válek, které poznamenali Příbramsko, byl tento rozvoj přerušen. V roce 1525 je doložena existence nové stříbrné hutě v Podlesí. Poté uvádějí historické prameny v třicátých letech tohoto století dokonce hutě dvě – starou huť v údolí Litavky (pravděpodobně poblíž stávajících Kovohutí) a novou huť u Starého Podlesí. Rozvoj hutí vyvrcholil povýšením města Příbram na svobodné horní město (Rudolf II. v roce 1579). Koncem 16. století však došlo ke značnému úpadku v důsledku morové epidemie (Kunický et Vurm, 2011; Plucha, 2011).

Příchodem Jana Antonína Alise do příbramského revíru v roce 1772 nastal skutečný převrat ve vývoji hornictví. Začal s rozsáhlou přestavbou a modernizací příbramských dolů, čímž se dostaly na světovou úroveň. Došlo k otevření nového dolu Vojtěch (kolem roku 1779) a protože v té době poměrně nová huť (z roku 1725) nestačila svojí kapacitou, začal J. A. Alis pracovat na výstavbě nové moderní hutě, která začala 10. dubna 1786 na místě staré hutě roku 1632, která byla opuštěná (Kunický et Vurm, 2011; Plucha, 2011).

Dnešní Kovohutě Příbram nástupnická, a.s. staví na základech této hutě z roku 1786, která zpracovávala stříbrné rudy nejen z Příbramska. Protože výskyt stříbra je v horninách spojen s výskytem olova, začalo se i olovo dostávat postupně do popředí zájmu při zpracování, proto bylo v 60 letech 19. století postaveno osm vysokých pecí na zpracování olova a v roce 1886 bylo započato s olověnými výrobky (Kunický et Vurm, 2011; Plucha, 2011).

Se zvyšující se spotřebou olova se huť postupně přeorientovala spíše na jeho výrobu, do roku 1972 z olověných koncentrátů a odpadů a poté již jen z olověných odpadů (olověné akumulátory). Tyto jsou přepracovány na olovo definované kvality, olověné výrobky a slitiny olova (Kunický et Vurm, 2011; Plucha, 2011).

Kovohutě Příbram vznikla jako akciová společnost roku 1994. Stávající technologie byly modernizovány a v roce 1997 byla postavena nová, moderní šachtová pec Varta (Kunický et Vurm, 2011; Plucha, 2011).

2 CÍL PRÁCE

Hlavním cílem této bakalářské práce je popsat a vyhodnotit unikátní technologii, kterou vyvinul VÚAnCh Ústí nad Labem ve spolupráci se společností Kovohutě Příbram nástupnická, a.s. v rámci projektu „**Výzkum a vývoj separace těžkých kovů z odpadních vod redukčně-sorpčním způsobem a technik zpracování vyredukované směsi těžkých kovů a jejich sloučenin na využitelné produkty**“, který byl zahájen v roce 2010 a ukončen 30.6.2014. Hlavním úkolem vyvíjené technologie bylo snížit znečištění silně kontaminovaných vod z loužení pecních úletů, zejména eliminovat vysoký obsah Tl v nich, izolovat Tl z vyredukované směsi kovů a jejich sloučenin ve formě čistých thallných solí s konečnou preparací a vytavením Tl do kovové formy o nejvyšší možné čistotě pro případný prodej.

3 PROFIL SPOLEČNOSTI

3.1 DIVIZE RECYKLACE

Tato divize zpracovává největší množství odpadu a má také největší finanční obrát. Podstatou je výroba surového olova recyklací odpadů a vratných surovin na šachtové nebo bubnové peci. Dále je pak olovo rafinováno do prodejné podoby.

Základní vstupní surovinou je odpad – vyřazené olověné baterie, kusové olovo, stěry, strusky a pro chod pece důležité pomocné suroviny (koks, struskotvorné přísady aj.)

Na šachtovou pec navazují zařízení pro čištění spalin – dohořivací komora a filtrační zařízení, kde se zachycují pecní úlety. Tyto jsou louženy, aby byly zbaveny chlóru a mohli být zpět zpracovány na šachtové peci. Odpady v podobě kamínku a strusky jsou drceny před jejich odvozem k využití (Plucha, 2011).

Během posledních let bylo vybudováno zařízení na drcení olověných baterií, jehož cílem je separovat polypropylén pro další zpracování a zbavit odpady co největšího objemu kyseliny před zpracováním na šachtové peci. Část této kyseliny je pak využívána na loužení odpadů s obsahem zinku (např. alkalické baterie), (Plucha, 2011).

Jedním z mála produktů, které jsou ukládány na skládky, jako jejich technické zabezpečení, je chudý pecní kamínek a struska (Plucha, 2011).

3.2 DIVIZE DRAHÉ KOVY

Divize Drahé kovy navazuje na historii zpracování stříbra. Mimo něj zpracovává i odpady s obsahem jiných drahých kovů (zlato, paladium, platina). Pro zpracování jsou používány dle hlavní technologie – třídění a drcení na homogenizační lince (desky plošných spojů a jiné elektrosoučástky) pro chudé materiály a zpracování na kelímkových píčkách pro bohaté homogenní materiály. Druhá zásadní technologie slouží ke zpracování odpadů do poměrně vysoké čistoty stříbra (více jak 90%) s příměsí zlata, platiny a paladia (v obsahu 2-5%). Tyto tzv. anody se dodávají pro elektrolytické zpracování v zahraničí (Plucha, 2011).

3.3 DIVIZE ELEKTROODPAD

Vznik této divize je spjat s platností legislativy, která zavedla povinnost sběru neupotřebených elektrozařízení a vznik kolektivních systémů. V roce 2005 byla tedy vybudována drtící linka pro zpracování elektrických a elektronických zařízení, kdy po nezbytném ručním vytrídění nebezpečných složek jsou odpady drceny a tříděny na jednotlivé využitelné frakce. Tyto jsou pak využívány ke zpracování v divizi Recyklace nebo předávány k dalšímu využití (Plucha, 2011).

Od roku 2012 je k divizi přidružena samostatná společnost Recyklace Ekovuk a.s., která se zabývá recyklací světelných zdrojů, především zářivek, v menší míře i výbojek a úsporných žárovek (Plucha, 2011).

3.4 DIVIZE PRODUKTY

Již z názvu divize je patrné, že divize Produkty se jako jediná zabývá výrobou, která není založená na recyklaci odpadů. Hlavními výrobky jsou měkké pájky na bázi olova a cínu, pájky plněné tavidlem, klempířské pájky, apod. Dále pak ložiskové kovy, plechy, fólie, profily, trubky, ale také střelivo do vzduchových, brokových a kulových zbraní. Sortiment obsahuje asi 2000 výrobků, které jsou vyráběny za dodržení přísných ekologických parametrů (Plucha, 2011).

4 ZDROJE THALLIA V PODNIKU

Thallium je doprovodným prvkem především v zinkových a olovnatých rudách. Při jejich metalurgickém zpracování v pecních agregátech na olovo, resp. odpadů s obsahem olova přechází Tl do tuhých znečišťujících látek, které jsou z velké části zachyceny na filtračních zařízeních jednotlivých pecí. Při zpětném zpracování těchto prachů s vysokým podílem olova dochází ke koloběhu Tl v procesu výroby olova. Pro vyšší obsah chlóru, který pochází z tzv. PVC separátorů, kterými byly v nedávné minulosti vybaveny olovené akumulátory, a velmi jemné zrnitosti prachů, bylo a je nutné tyto úlety před jejich opětovným zpracováním upravit. Dříve se v Kovohutích tyto prachy přidávaly za přídavku sody (hydrogenuhličitanu sodného) do tzv. krátkých bubnových pecí, kde kromě surového olova vznikalo velké množství částečně rozpustného nebezpečného odpadu na bázi chloridů a síranů (Plucha, 2011).

Od roku 2006 jsou odpady s obsahem olova také nejprve taveny v šachtové peci spolu s ostatními složkami vsázky za vzniku surového olova, strusky, olovářského kamínku a plyných produktů s úlety. Surové olovo je dále zpracováno fyzikálně-chemickými procesy za účelem dosažení požadovaného chemického složení (Plucha, 2011).

Filozofií společnosti bylo a je maximální materiálové a ekologické využití všech tzv. vedlejších produktů vznikajících v průběhu celého procesu recyklace olova.

Jedním z tzv. vedlejších produktů jsou zmiňované úlety ze šachtové pece, které jsou zachytávány na soustavě pytlových filtrů a následně jsou zpracovány hydrometalurgicky (Plucha, 2011).

Princip hydrometalurgického zpracování úletů spočívá v převedení olova ve formě chloridů na uhličitán zpracovatelný technologií šachtové pece. Tomuto procesu se říká alkalické loužení úletů a upravené úlety jsou po odvodnění na kalolisu vráceny zpět do šachtové pece ke zpracování. Současně ale vzniká i odpadní voda s obsahem solí a kovů, zejména kadmia a thallia (Plucha, 2011, Technologický předpis).

Stávající čistička odpadních vod, situovaná v areálu společnosti, dokáže kovy z odpadní vody s výjimkou Tl, jehož separace je neúplná a složitá, účinně odstranit. Na podzim roku 2010 se společnost Kovohutě Příbram nástupnická, a.s. a VÚAnCh (výzkumný ústav anorganické chemie) v Ústí nad Labem dohodly na řešení úkolu spočívajícího na vývoji technologie, která by z nejvíce znečištěných provozních odpadních vod dokázala účinně vyseparovat kovy, především Tl, a to takovou formou, aby získaný separát byl ve formě jeho eventuálního dalšího využití. Cílovým stavem celého projektu mělo být získáno Tl v nejvyšší možné čistotě. Takto získané Tl by bylo možné dále prodávat (Plucha, 2011).

5 VÝSKYT A VLIV THALLIA NA ZDRAVÍ A ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ, PRŮMYSLOVÉ VYUŽITÍ

5.1 VLASTNOSTI THALLIA

Thallium (Tl) objevil William Crookes roku 1861 spektroskopicky v kalu olovených komor jedné harzské továrny na výrobu kyseliny sírové a pojmenoval ho podle význačné zelené čáry v jeho spektru a zeleného zbarvení plamene (z řečtiny tallos = zelená ratolest), (Remy, 1965).

Thallium se nachází v periodické tabulce mezi dalšími dvěma kovy - rtutí (Hg) a olovem (Pb). Thallium má liché atomové číslo (81) a tomu odpovídá malé množství stálých přírodních izotopů (2), (Greenwood et Earnshaw, 1984). Thallium je kov na čerstvé řezné ploše lesklý, avšak na vzduchu ihned šedě nabíhající. Je měkký a také méně pevné než olovo (Remy, 1965). Atomová hmotnost Tl činí 203 g/mol (Saha, 2005), hustota je 11,85 g/cm³ a teplota tání 302°C (Nriagu, 1998). Vzhledem k poměrně nízkému bodu varu (1450°C) může snadno docházet ke vstupu Tl do atmosféry při metalurgických procesech nebo spalování uhlí (Nriagu, 1998). Thallium bývá velmi často srovnáváno s draslíkem (K), protože ionty Tl⁺ a K⁺ mají podobný iontový poloměr a mohou se tak snadno zastupovat v geochemických reakcích (Nriagu, 1998). V endogenních procesech vystupuje ve formě Tl⁺ (thalný), v exogenních podmínkách jako Tl³⁺ (thalitý), (Trebichavský et al. 1998). První ze dvou uvedených je více běžný a stabilní.

5.2 VÝSKYT THALLIA

Thallium patří k prvkům, které se v přírodě vyskytují na mnoha místech, avšak téměř vždy jen ve velmi malých koncentracích (Remy, 1965). Z přírodních zdrojů jde o zvětrávání hornin, uvolňování Tl z oxidačních zón ložisek sulfidických rud, transport přírodními vodami, kumulaci v sedimentech dna a živých organismech či rostlinách, říční odnos nebo roznášení prachu větrem (Trebichavský et al. 1998). Thallium je častým průvodcem kovů, jako mědi, zinku a železa. Thallium můžeme

také dokázat v draselných solích a slídě (Remy, 1965). Průměrná koncentrace Tl v zemské kůře je $0,8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Sahl et al. 1978). Obsah Tl v půdě závisí především na jeho koncentraci v geologickém substrátu a intenzitě zvětrávání matečné horniny. Díky svému chalkofilnímu charakteru může Tl vstupovat do struktury sulfidů, jako je galenit (PbS), pyrit (FeS₂) chalkopyrit (CuFeS₂) a sfalerit (ZnS), ze kterých se také průmyslově získává (Nriagu, 1998). Sfalerit je typickým minerálem hydrotermálních rudních žil (nejčastěji v asociaci s galenitem), nejznámější ložiska jsou Příbram, Kutná Hora, Jihlava nebo Banská Štiavnica. O sfaleritu bylo napsáno mnoho publikací, avšak informací o obsahu Tl ve sfaleritu je velmi málo. Podle Bambase (1990) a Růžičky (1986) sfalerit na příbramsku (místní Březohorský rudní revír) Tl neobsahuje. Výskyt sfaleritu je uváděn zejména s prvky stříbro (Ag), kadmium (Cd), železo (Fe) a indium (In).

Samostatné minerály Tl jsou mimořádně vzácné. V Makedonii byl nalezen thioarsenitan TlAsS₂ (lorandit), narostlý na realgaru. Izomorfní směsí selenidů mědi, thallia a stříbra je Tl poměrně bohatý crookesit ze Skrikerumu ve Švédsku. Podobné složení má i berzelianit, vyskytující se tamtéž a také u Leibachu v Horním Harzu, které však je Tl mnohem chudší (Remy, 1965).

Geochemickou anomálii Tl představuje celá oblast Krušných hor (především s ložisky Sn-W rud) a ložisko Hradiště u Kadaně, kde jsou vysoké obsahy Tl v pyritu (150 g/t) a markazitu (až 330 g/t). Stopy Tl obsahují též některé minerály pegmatitů z Jeclova a Nové Vsi u Křemže (polucit) a z Rudolfova u Českých Budějovic (mikroklin). Thallium je typickým stopovým prvkem na lokalitách Stříbro, Horní Benešov a Horní Město. Zajímavý je i vysoký obsah Tl v popelu uhlí z dolu Novátor u Trutnova (Trebichavský et al. 1998).

Antropogenními zdroji Tl jsou metalurgické procesy spojené s těžbou, úpravou a zhutňováním rud (zejména olověných a zinkových), (Smith et Carson, 1977), spalování uhlí v uhelných elektrárnách (Ewers, 1988), aplikace pesticidů, odpady z výroby a použití kovu, slitin a sloučenin (elektrotechnika, elektronika, sklářství, farmaceutický průmysl aj.) a spalování odpadů (Trebichavský et al. 1998). Zdrojem Tl mohou být i imise z cementáren (Kaplan et al. 1990). Thallium patří mezi kovy s nejnižší světovou spotřebou a nejnižšími ověřenými zásobami rud, takže v globálním měřítku je absolutní hodnota antropogenních zdrojů (s výjimkou spalování uhlí a odpadů) nízká (Trebichavský et al. 1998).

Distribucí Tl v pitných vodách z různých regionů ČR se zabýval Zýka (1982). Thallium bylo nejvíce rozšířeno v pitných vodách jihočeského a severočeského regionu (Pitter, 2009).

5.3 VLIV THALLIA NA ZDRAVÍ A ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ

Neustálé zvyšování znečištění životního prostředí, mimo jiné i kovy, znamená vážné nebezpečí pro biologickou rovnováhu přírody a tím ve svém konečném důsledku i pro lidskou populaci. Přitom rizika vyvolaná škodlivinami, které v životním prostředí reprezentují různé typy znečišťujících látek, je nutné posuzovat vždy

komplexně, na základě celé řady kritérií, z nichž jako nejvýznamnější je možné zmínit toxicitu a rychlost interakce na živou hmotu. Mnoho kovů, resp. jejich sloučenin, zaujímá v této oblasti významné místo a z hlediska ochrany životního prostředí je jim nutné věnovat mimořádnou pozornost (Šváb et al. 1991).

O Tl jako kontaminantu je doposud známo relativně málo informací. Vzhledem k jeho vysoké toxicitě mohou však i jeho stopová množství negativně ovlivnit životní prostředí. Nebezpečí pro životní prostředí představuje především Tl antropogenního původu, které je v půdách zastoupeno ve větším množství a je také lépe biologicky dostupné.

Thallium může být aktivně nebo pasivně přebíráno mikroorganismy. Obsah Tl v rostlinách je funkcí koncentrace Tl v půdách, kde dané rostliny rostou (Kabata-pendias et Pendias, 1992). Tl je snadno absorbováno kořeny i pomocí listů. Studie prokázaly, že Tl z antropogenních zdrojů je rostlinám více dostupné než Tl geologického původu (Lehn et Bopp, 1987). Zvýšená míra příjmu Tl byla prokázána u hořčice bílé (*Sinapis alba L.*), (Vaněk et al. 2010). Nejvýznamnější akumulace Tl byla zaznamenána u rostlin z čeledi brukvovitých (*Brassicaceae*), (Vaněk et al. 2010). Vzhledem k tomu, že mnoho rostlin patřících k čeledi brukvovitých jsou významné kulturní plodiny, hrozí zde riziko vstupu Tl do potravního řetězce. Například lidé žijící v blízkosti cementáren, uhelných elektráren a tepláren, spaloven odpadů jsou vystaveni významným množstvím Tl, hlavně díky konzumaci kontaminovaného ovoce a zeleniny pěstované na vlastních zahrádkách v půdě, jež byla kontaminována Tl, a ne inhalací Tl z kontaminovaného vzduchu (Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999; Trebichavský et al. 1998).

V důsledku povětrnostních vlivů každoročně vstoupí do životního prostředí odhadem 2400 t Tl (Bowen, 1979). Nicméně v důsledku lidské činnosti se navíc každoročně uvolní do životního prostředí dalších 2000 - 7000 t Tl. Hlavními zdroji úniků Tl do přírody jsou emise a odpadní materiály ze spalování fosilních paliv, tavení železných i neželezných rud, zpracování kovů a výroby cementu. Průmysl zpracovávající Tl však nevypouští významná množství Tl (Schoer 1984, ATSDR, 1992). Dalším kontaminantem životního prostředí jsou skládky důlních odpadů a historické doly, kdy při nedostatečném zabezpečení Tl vstupuje do povrchových a podzemních vod (Nriagu, 1998).

Množství antropogenních zdrojů Tl s negativním vlivem na životní prostředí lze snížit recyklací, omezováním spotřeby, využíváním náhrad, případně změnou technologií při výrobě neželezných kovů a spalování uhlí (Trebichavský et al. 1998).

Kovové Tl a jeho sloučeniny jsou vysoce toxické a svými účinky připomínají olovo nebo arzén. Nebezpečný je styk s pokožkou, požití i vdechnutí. Kromě toho, že poškozují nervovou soustavu a zažívací orgány, způsobují vypadávání vlasů (pro tuto vlastnost sloužily sloučeniny Tl jako depilační prostředek při onemocnění kůže hlavy), (Remy, 1965). Thallium je rychle přijímáno organismem, v němž nahrazuje draslík. Narušuje účinky vitamínu B, enzymů a metabolismus mědi a železa. Nejzávažnějším důsledkem otravy Tl je kromě jiného poškození centrálního

nervového systému, zažívacího traktu a ledvin (Trebichavský et al. 1998). Thallium je zařazeno mezi prvky podezřelé z karcinogenity (Kazantis, 2000).

V závislosti na způsobu expozice a dávce Tl, se vyskytují akutní nebo chronické projevy intoxikace. Akutní otrava se projevuje zvracením a průjmy (často krvavými), velké dávky vyvolávají křeče, delirium, hluboké bezvědomí až smrt. Jindy se projevují bolesti na prsou a v břiše, slinění, bolesti končetin, zrychlení tepu, poškození jater a ledvin, kožní vyrážky, ztráta vlasů apod. Chronická otrava je vzácná a její příznaky jsou obecně mírnější než případy akutních otrav. Při požití působí Tl toxicky již od 0,01 g, letální dávka je asi 0,5-1 g, nejvyšší přípustná koncentrace rozpustných Tl-sloučenin ve vzduchu je 0,1 mg/m³, (Trebichavský et al. 1998; Saha, 2005).

Diagnosa je založena na charakteristickém klinickém obrazu a laboratorním potvrzení přítomnosti Tl v tělních tekutinách. Trojice gastroenteritida, polyneuropatie a alopecie je považována za klasické syndromy otravy. Množství Tl je obvykle stanoveno ve vzorcích moči, krve a vlasů (Saha, 2005). Studie ukázaly, že stanovení Tl v moči jsou nejvíce spolehlivým indikátorem absorpce Tl a účinný nástroj ke screeningu nízkých expozicích z pracovního nebo životního prostředí (Singh et al. 1975).

5.4 PRŮMYSLOVÉ VYUŽITÍ THALLIA

Thallium a jeho sloučeniny jsou vysoce toxické, díky čemuž je jejich použití v oblasti průmyslu, zemědělství i medicíně značně limitováno.

V současnosti jsou slitiny Tl používány jako anodové desky, nízkoteplotní spínače a těsnění. Různé sloučeniny Tl jsou také používány při výrobě spektrofotometrů, fotoelektrických článků, žáruvzdorných čoček, nízko tavitelného skla, umělých drahokamů (klenotů), keramických čoček, fotografických a xerografických prostředků a ohňostrojů (Hammond, 1990; ATSDR, 1992). Jelikož je Tl bez chuti, barvy a zápachu, bylo často využíváno k sebevraždám, vraždám a nezákonným potratům (Saha, 2005). Tl₂SO₄ byl dříve používán jako prostředek na hubení hlodavců a mravenců, nyní je v mnoha zemích jako příliš jedovatý pro obecné použití zakázán. Malé, speciální využití Tl je v infračervené technologii, protože TlBr a TlI propouštějí záření o dlouhých vlnových délkách, a lze je proto použít na fotocitlivé diody a infračervené detektory. Velké hustoty vodných roztoků mravenčanu a malonanu thallného se využívá v malé míře k separaci minerálů a ke stanovení jejich hustoty (Greenwood et Earnshaw, 1984). Někdy se Tl užívá v laboratoři k dosažení monochromatického světla zelené barvy (Remy, 1965). Využívá se také při výrobě speciálních skel. Společně se sírou, selenem a arzenem, poskytuje velmi těžká, ale snadno tavitelná skla s vysokým indexem lomu (Karlsson, 2006). Je důležitým prvkem při výrobě některých polovodičů, např. tranzistorů a supravodičů.

6 HLEDÁNÍ ŘEŠENÍ SNÍŽENÍ OBSAHU KOVŮ V ODPADNÍCH VODÁCH

Společnost Kovohutě Příbram nástupnická, a.s. (dále Kovohutě) začala počátkem roku 2011 ve spolupráci s Výzkumným ústavem anorganické chemie, a.s. (dále VÚAnCh) řešit projekt: „Výzkum a vývoj separace těžkých kovů z odpadních vod (OV) redukčně-sorpčním způsobem a technik zpracování vyredukované směsi těžkých kovů a jejich sloučenin na využitelné produkty“ (dále projekt). Filozofií obou spolu řešitelů bylo za využití nejmodernějších technologií vytvořit ze vznikajících odpadů využitelné druhotné suroviny.

Současná technologie čistírny odpadních vod (ČOV) ve společnosti Kovohutě Příbram je optimální pro odstranění kovů s výjimkou Tl, jehož separace je neúplná.

Z tohoto důvodu bylo dalším cílem řešeného projektu vyvinout a provozně ověřit technologii separace Tl, jeho konverzi na využitelnou (prodejnou) formu.

Řešení projektu bylo uspořádáno do čtyř tematických okruhů tvořící bloky logicky souvisejících činností (Kudrlička et al. 2014):

- I. „Redukčně-sorpční separace kovů z OV“
- II. „Izolace čistých thallných solí“ (řešen pouze ve VÚAnCh)
- III. „Preparace kovového Tl“
- IV. „Likvidace toxických kyselých vod“ (řešen pouze ve VÚAnCh)

6.1 STÁVAJÍCÍ ZPŮSOB ČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD S OBSAHEM THALLIA, LIMITNÍ HODNOTY

Z procesu loužení pecních úletů denně odcházelo do kanalizace vedoucí na ČOV SD 10 cca 6 – 10 m³ odpadní vody značně alkalické, s vysokým obsahem rozpuštěných anorganických solí (RAS) a kovů, zejména thallia a kadmia. V průběhu nátoky na ČOV byla tato voda značně dotována vodami z dalších kanalizačních větví podniku a často také vodami dešťovými, popř. při vyšších stavech spodních vod i těmito. Průměrné koncentrace kovů přicházejících společnou kanalizací na ČOV byly v roce 2010 3,0 mg Tl a 4,4 mg Cd. Na výstupu z ČOV pak u Tl 2,6 mg/l a u Cd 0,03 mg. Bylo tedy zřejmé, že účinnost čištění v ukazateli Tl je mnohem horší než u kadmia. Ukázalo se, že je výhodnější čištění silně kontaminovaných provozních vod přímo v místě jejich vzniku než naředěné vody o velkém objemu, (Plucha, 2011).

Pro kadmium byl v roce 2010 limit pro vypouštění 0,2 mg/l. Naopak pro Tl nemají Kovohutě Příbram nástupnická, a.s. tento limit stanoven, přestože nebezpečné vlastnosti Tl jsou obdobné jako u kadmia (Plucha, 2011).

6.2 ČISTÍRNA ODPADNÍCH VOD DEŠŤOVÝCH SD – 10

Zajišťuje odstraňování kovů pomocí dávkování aktivovaného bentonitu BA – 03, síranu železitého, sokofloku 26 a dodržováním správného pH v rozmezí 6 - 9. Voda se upravuje ve dvouhodinových cyklech střídavě ve dvou 10 m³ nádržích. Pro zvýšení kapacity se přečerpává do betonové jímky, odkud se provádí

řízené vypouštění v max. množství 3 l.s^{-1} . Měření objemu vypouštěného průtoku odpadních vod se provádí pomocí indukčního průtokoměru. Způsob odběru vzorků, tj. 24 hodinový směsný vzorek odpadních vod, a výstupní limity jsou dány integrovaným povolením. Pro zachycení zvýšeného množství vody při deštích jsou pro vyrovnání k dispozici dvě venkovní betonové jímky. Kal jako nebezpečný odpad je předáván k odstranění oprávněným odpadovým firmám (Plucha, 2011).

Vzhledem k trvalému provozu loužení úletů se v roce 2006 provedly technologické úpravy ČOV pro případ zvýšeného obsahu kovů ve vstupních odpadních vodách, které spočívají ve zvýšení pH a jeho dodatečným snížení pomocí foukaného CO_2 před výstupem do recipientu. V roce 2011 bylo instalováno dávkovací zařízení pro snížení obsahu Tl v odpadní vodě. Do podnikové kanalizace užitkové vody jsou také svedeny historické kanály, které drénují velkou část podzemních a průsakových vod z areálu společnosti (Plucha, 2011).

6.3 CHEMICKÉ SLOŽENÍ ODPADNÍCH VOD Z PROCESŮ LOUŽENÍ ÚLETŮ

Pro volbu správného postupu separace kovů z OV bylo nezbytné zjištění chemického složení OV z technologie hydrometalurgického zpracování odpadů s obsahem olova, tedy provozu loužení úletů. Byla stanovena koncepce odběru vzorků, které byly analyzovány v akreditované laboratoři společnosti Kovohutě Příbram nástupnická, a.s. (Pistulka et Plucha, 2012).

Pro odebrání reprezentativních vzorků, při procesu diskontinuální tlakové filtrace – oddělování uhlíčitanu olovnatého od odpadní vody, byl použit režim dvanácti odběrů (vzorků) za 24 hodin. Typické chemické složení odpadní vody pak bylo získáno chemickou analýzou průměrného vzorku - směsi všech denních vzorků, minimalizujícího kolísání koncentrace kontaminantů v průběhu technologického procesu, (Pistulka et Plucha, 2012).

Měření bylo provedeno ve dvou 5 denních etapách. První etapa probíhala od 6. června 2011 do 10. června 2011 (přehled chemického složení odebraných vzorků v tabulce *tabulka č. 1*) a druhá pak od 5. září 2011 do 9. září 2011 (přehled chemického složení vzorků viz *tabulka č. 2*).

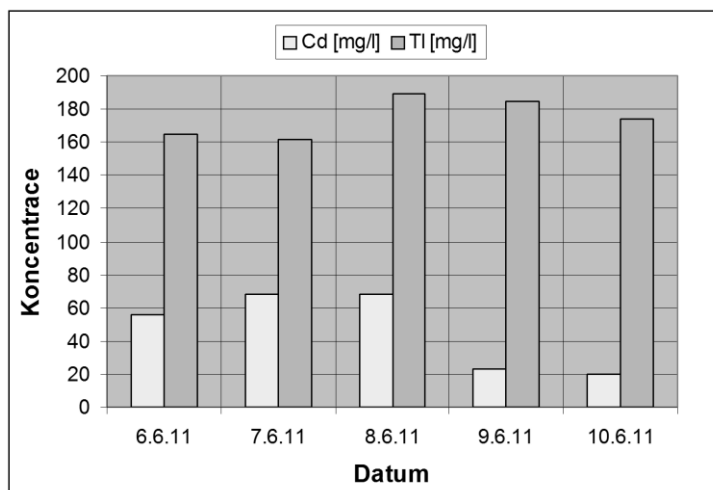
Datum odběru	Označení vzorku	As	Cd	Ni	Pb	Sb	Tl	Zn	Chloridy	Sírany
		c [mg.l ⁻¹]								
6. 6. 2011	2E 35	<5	56,0	<2	<10	<10	165	<1	41900	67800
7. 6. 2011	2E 38	<5	68,1	<2	<10	<10	162	<1	40100	69000
8. 6. 2011	2E 39	<5	68,1	<5	<10	<10	189	<1	39100	66300
9. 6. 2011	2E 40	<5	22,8	<2	<10	<10	185	<1	36600	66600
10. 6. 2011	2E 58	<5	20,0	<2	<10	<10	174	<1	29800	59200

Tabulka č. 1: Chemické složení OV z procesu loužení úletů v období I. etapy od 6. 6. do 10. 6. 2011, (Kovohutě, VÚAnCh 2011)

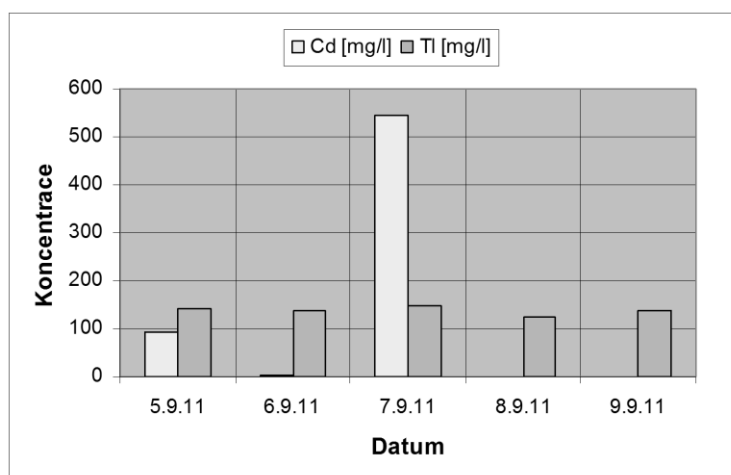
Datum odběru	Označení vzorku	As	Cd	Ni	Pb	Sb	Tl	Zn	Chloridy	Sírany
		c [mg.l ⁻¹]								
5. 9. 2011	2E76	<5	93,5	<1	<10	<10	142	<1	58000	57100
6. 9. 2011	2E77	<5	3,2	<1	<10	<10	137	<1	41100	43100
7. 9. 2011	2E78	<5	546,0	<1	<10	<10	149	<1	51700	60100
8. 9. 2011	2E79	<5	<1,0	<1	31,6	<10	123	<1	48900	104000
9. 9. 2011	2E80	<5	<1,0	<1	<10	<10	137	<1	53100	87700

Tabulka č. 2: Chemické složení OV z procesu loužení úletů v období II. etapy od 5. 9. do 9. 9. 2011, (Kovohutě, VÚAnCh 2011)

Získané hodnoty stěžejních ukazatelů pro ekotoxikologickou charakterizaci odpadních vod a stanovení hmotnostních toků kontaminantů během obou etap provozu sledované technologie byly názorně vyjádřeny v grafech (graf 1 a graf 2).



Graf č. 1: Znázornění vyhodnocení koncentrace sledovaných kontaminantů v I. etapě vzorkování, (Kovohutě, VÚAnCh 2011)



Graf č. 2: Znárodnění vyhodnocení koncentrace sledovaných kontaminantů v II. etapě vzorkování, (Kovohutě, VÚAnCh 2011)

Z grafického znázornění výsledků stanovení chemického složení sledovaných majoritních toxických kontaminantů bylo patrné, že:

- koncentrace Tl v OV se v obou obdobích jeho monitorování udržuje na poměrně konstantní úrovni bez výrazných skokových změn,
- koncentrace kadmia v OV v obou obdobích jeho monitorování se poměrně významně mění (v období II. etapy více) patrně vlivem kolísání pH ve vodách.

Při monitorování OV z procesu loužení a z výsledků chemických analýz vzorků těchto OV byla zjištěna skutečnost, že proces loužení úletů vykazuje značně nerovnoměrnou hodnotu kyselosti výstupních vod. Přesto, že se jedná o problém jiného technologického celku, než je předmětem projektu, má přímý vliv na vstupní parametry OV pro tento výzkumný projekt a tím i vůbec možnost OV uvažovaným způsobem zpracovávat, (Pistulka et Plucha, 2012).

V současnosti jsou všechny OV z loužení úletů smíchány s ostatními OV z celého areálu Kovohutí a případné zvýšené kontaminace se řeší v takto zředěném stavu až na čističce odpadních vod. Občas zvýšené obsahy kadmia se pak mohli přičítat různým zdrojům a jejich určení nebylo snadné. Jak však odhalilo proběhlé monitorování, zdroj občasné zvýšeného obsahu kadmia může pocházet právě z této technologie loužení, (Pistulka et Plucha, 2012).

Hlavní nebezpečí při používání OV ve zkoumaném projektu separace kovů je v případě, že by reaktory se zinkovou náplní protékala značně kyselá voda. V takovém případě by mohla nastat reakce, při níž se začne uvolňovat vodík a při určité koncentraci tohoto plynu by už nebylo daleko k výbuchu (Pistulka et Plucha, 2012).

7 PRINCIP A POPIS NAVRŽENÉ TECHNOLOGIE NA REDUKCI THALLIA V ODPADNÍCH VODÁCH

7.1 HLEDÁNÍ VHODNÝCH NÁPLNÍ A ČINIDEL SEPARAČNÍ LINKY

7.1.1 ZINEK

Pro redukci kovů z OV byl v 1. fázi procesu navržen kovový zinek s co největším specifickým povrchem.

Nejdříve byl použit tzv. dendritický zinek, který běžně vzniká při procesu rafinace olova tzv. vakuovým odzinkováním, tj. technologickou operací, kdy se přebytečný zinek z olova za téměř absolutního vakua odpařuje (destiluje) a při kontaktu s chlazeným víkem kotle vytváří plástve dendritů zinku v tloušťce 1 – 3 cm (viz obrázek č. 3). Tato forma zinku se poměrně snadno rozpadá na menší kusy. Pro proces redukce kovů se provádělo síťování na vhodnou zrnitost. Vzhledem k pokračujícímu se rozpadání tohoto typu zinku docházelo sice k významné redukci kovů na jeho povrchu, při jeho regeneraci zároveň docházelo k jeho značným ztrátám a neúměrné potřebě jeho doplňování.



Obrázek č. 2: Čelistový drtič, (Kovohutě, 2012) **Obrázek č. 3:** Plástve dendritického zinku, (Kovohutě, 2012)

Další možností byl tzv. granulovaný zinek, který se taval a odléval přímo v Kovohutích. Jeho výhodou byla tvorba granulí vhodného tvaru a zrnitosti, ovšem dosti často se stávalo, že výsledným produktem při odlévání byly i značně nevhodné jehlice (obrázek č. 4 a 5).



Obrázek č. 4: Zinkové granule nevhodného tvaru (jehlicovitý tvar), (Kovohutě, 2012)



Obrázek č. 5: Vyhovující tvar zinkových granulí, (Kovohutě, 2012)

Alternativou k výše uvedeným postupům je nákup již hotových granulí vhodného tvaru a velikosti. Na trhu bylo k dispozici několik variant. V praxi byly jednotlivé alternativy hodnoceny z hledisek, jako jsou cena nebo fyzikálně-chemické vlastnosti zinku – schopnosti zachytávat kovy (obrázek č. 6 a 7).



Obrázek č. 6 a 7: Různé tvary Zn granulí nabízené na trhu, (Kovohutě, 2012)

Provedené pokusy přípravy zinkové náplně pro reaktory ukázaly, že všechny tři popsané cesty jsou možné. Každá z možností má své výhody i nevýhody a to většinou v takové kombinaci, že jednoznačně rozhodnout o nejlepší variantě nebylo jednoduché. Teprve následné pokračování provozních experimentů ukázalo převažující výhody nad nevýhodami té které varianty a určilo tak jednoznačnou cestu k přípravě Zn pro náplň reaktorů. Pokusně zakoupený a následně vyzkoušený zinek ve tvaru hexagonů se bohužel neosvědčil a pro další výzkumné testy ho nešlo používat (obrázek č. 7 výše uvedený vpravo).

Po zvážení všech pozitiv a negativ se nejvíce osvědčil zinek ve formě malých (10-20 mm) granulí nakoupený od firmy A.M.P.E.R.E., který nejlépe uspěl v dalších testech technologické linky na separaci kovů z OV z technologie „Loužení úletů“. Během procesu regenerace nedocházelo zejména k odrolu (ztrátě zinku) vlivem obrušování Zn částic (viz obrázek č. 8), (Pistulka et Plucha, 2012; Pistulka et Oktábec, 2013).



Obrázek č. 8: Použité Zn granule nakoupené od společnosti A.M.P.E.R.E, (Kovohutě, 2012)

7.1.2 LIGNIT

Lignitem je nazýváno nejmladší a nejméně karbonizované hnědé uhlí. Z chemického hlediska se jedná především o makromolekulární komplex polysacharidů, huminových kyselin, polyaromátů a uhlíkových řetězců se sirnatými, dusíkatými a kyslíkatými skupinami (Kučerík, 1998). Zejména díky huminovým látkám je tak vhodný k odstraňování kovů z odpadních vod. V případě projektu separace kovů bylo využito schopnosti lignitu k plynulé konverzi iontů kadmia a thallia za ionty zinku a jejich následnou imobilizaci na lignitu iontově-výměnnou adsorpcí za ionty neškodného vápníku a hořčíku.

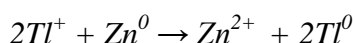
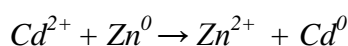
Lignit v objemu jednoho kamionu byl zakoupen na Slovensku v lignitovém dole Baňa Čáry. V Kovohutích byl nadrcen a na zapůjčeném přesně definovaném mechanickém klasifikátoru separován ve formě granulí o velikosti 5-10 mm.

7.2 PROCES SEPARACE KOVŮ

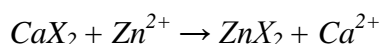
Vlastní proces separace kovů redukčně-sorpčním způsobem byl uspořádán ve dvou stupních, přičemž v prvním stupni proběhla redukce kovů z odpadních vod kovovým zinkem a ve druhém stupni imobilizace iontů zinku adsorpcí na přírodním adsorbentu, lignitu, náhradou za ionty netoxických kovů vápníku a hořčíku z matrice adsorbentu (Kudrlička et al. 2014).

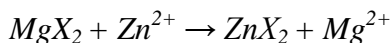
Konkrétně lze celý chemismus separace kovů popsat následovně:

V první fázi procesu dochází k vyredukování iontů kovů z OV v metalické formě působením kovového zinku za současného uvolňování zinečnatých kationtů do roztoku. Redukce probíhá podle následujících rovnic:



Ve druhé fázi separačního procesu jsou ionty Zn^{2+} , uvolněné při redukci toxických kovů z OV v první fázi procesu, imobilizovány na lignitu. Imobilizace iontů Zn^{2+} na lignitu z OV probíhá iontově-výměnnou adsorpcí za netoxické ionty Ca^{2+} a Mg^{2+} z matrice lignitu podle následujícího reakčního schématu:





kde X = „aniont“ matrice přírodního sorbetu – lignitu (Kudrlička et al. 2014).

V průběhu separačního procesu dochází při dekontaminaci OV ke vzniku dvou pevných odpadů. Prvním z nich je vyredukováná směs kovů a jejich sloučenin, která byla při řešení projektu označena jako Tl-recyklát. Tl-recyklát je polymetalická směs primárně tvořená kovovým thalliem a kadmiem, majoritně přítomnými v dekontaminované OV, pro niž je obsah těchto dvou toxických kovů charakteristický (Kudrlička et al. 2014).

Chemické složení vyredukováné směsi doplňuje zinek, který do ní přechází při pravidelné regeneraci reakčních náplní konverzních reaktorů mechanickou abrazí Zn-zrn. V rámci projektu bylo navrženo chemické zpracování tohoto Tl-recyklátu na využitelné produkty, čisté soli Tl případně na kovové Tl. Zpracování tohoto recyklátu bude popsáno v dalších kapitolách (Kudrlička et al. 2014).

Druhým pevným odpadem je použitý adsorbent – lignit, nasycený ionty zinku, který bylo možné využít jako redukční činidlo v recyklačních zařízeních Kovohutí. Konkrétně v zařízení krátké bubnové pece jako náhrada za hnědouhelný mour, resp. petrokoks, sloužící k redukci kovového olova z vratných materiálů procesů recyklace olovených odpadů (Kudrlička et al. 2014).

7.3 CHOD NAVRŽENÉHO ZAŘÍZENÍ A ÚČINNOST SEPARAČNÍHO PROCESU

V průběhu podzimu 2011 a jara 2012 byly provedeny separační testy ST-1 a ST-2 navrženého redukčního zařízení.

Separální test ST-1 probíhal po dobu 53 dnů. Bylo při něm zpracováno celkem 56 m³ reálných provozních odpadních vod. Účinnost separace redukcí, vyjádřená snížením koncentrace Tl a Cd v OV, byla po celou dobu testu ST-1 vyšší než 99 %. Účinnost separace adsorpcí na lignitu, vyjádřená snížením koncentrace Zn v OV, byla funkční v 1. polovině testu, poté došlo k průrazu náplně adsorbérů. Důvodem bylo zvýšení koncentrací zinku v OV, ke kterým došlo důsledkem koncentračních rázů Tl a Cd ve zpracovávaných OV z technologických důvodů výrobního úseku závodu Kovohutě (Kudrlička et al. 2014).

Reakční náplň redukčních reaktorů byla regenerována každý pátek. Délka pracovní periody reaktoru byla proměnlivá v závislosti na koncentraci kovů v OV a pohybovala se v rozmezí 4 až 7 dní. Při pravidelných regeneracích reakčních náplní bylo za dobu trvání separačního testu připraveno pro navazující výzkumné práce cca 53 kg Tl-recyklátu s přibližným obsahem kovů: 13 % Tl, 45 % Cd, 18% Zn a 3 % Pb (Kudrlička et al. 2014).

V průběhu testu byly testovány obě připravené tvarové formy Zn-tělísek (Zn-zrna, Zn-granule). Z hlediska účinku na proces separace byly obě tvarové formy rovnocenné. Z hlediska odolnosti, tj. ztrát zinku otěrem Zn-tělísek při regeneraci,

a z hlediska náročnosti přípravy byly vhodnější Zn-granule firmy A.M.P.E.R.E zmíněné v kapitole 6.1.1 (Kudrlička et al. 2014).

Při testu bylo ověřováno konstrukční řešení stěžejního prvku redukčních reaktorů – nosného roštu. Bylo vyzkoušeno několik konstrukčních provedení, z nichž nejvhodnější vlastnosti vykazoval rošt vyrobený z nerezového síta (Kudrlička et al. 2014).

Separáční test ST2 probíhal po dobu 70 dní. Poruchy se v průběhu separáčního testu nevyskytovaly, aparatura byla odstavena pouze jednou z důvodů technických problémů v závodě na cca 56 hodin. Regenerací reakčních náplní bylo způsobeno celkem cca 10 hodin odstávek. Z celkové doby provozu separáční jednotky 1680 hodin, činily ztráty pouze 4 %. Při testu bylo zpracováno 80 m³ reálných vod (Kudrlička et al. 2014).

Z dosažených výsledků bylo patrné, že účinnost separace redukcí, vyjádřená snížením koncentrace Tl a Cd v OV, byla po celou dobu testu vysoká. Koncentrace obou byla snížena na hodnoty nižší než 4 mg/l. Účinnost separace adsorpčí na lignitu byla nižší než při separáčním testu ST-1, ale odpovídala granulometrii použitého lignitu (vzhledem k havárii v dole Baňa Čáry byl použit pouze obchodní druh „Orech“ s velikostí zrn 20–40 mm místo tříděného lignitu s velikostí zrn 10–20 mm, který byl použit v testu ST-1), (Kudrlička et al. 2014).

Při pravidelných regeneracích reakčních náplní bylo za dobu trvání separáčního testu získáno celkem 18 filtračních koláčů s celkovou hmotností cca 81 kg Tl-recyklátu (cca 80 kg sušiny) s přibližným obsahem kovů: 7–30 % Tl, 20–60 % Cd, 10–30 % Zn a do 1 % Pb. Jedná se především o Tl, TlCl, Tl₂ SO₄, Cd, Cd(OH)₂, Zn, ZnO a Zn (OH)₂ (Kudrlička et al. 2014).

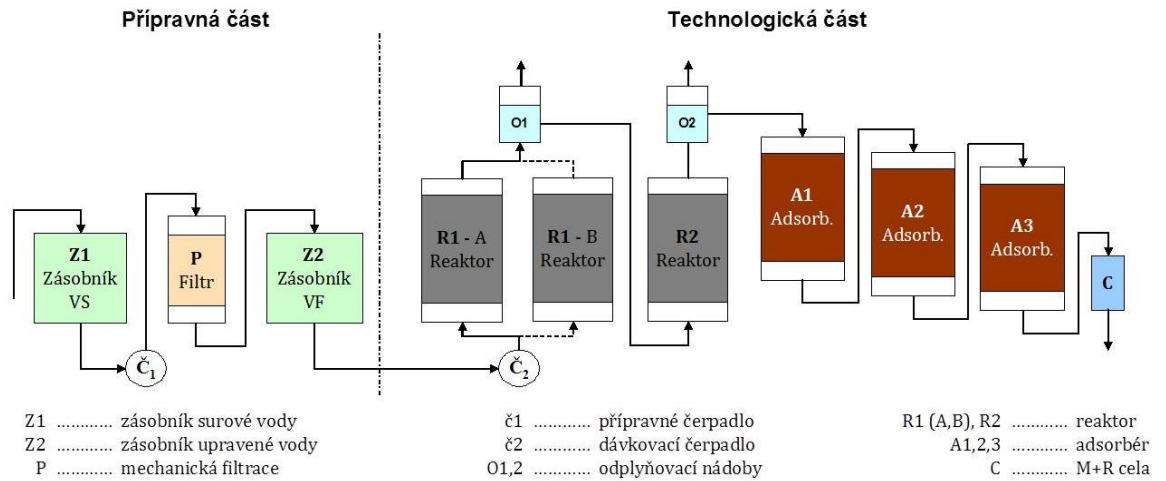
Při testu byla ověřována možnost automatické regulace provozu separáční jednotky na základě signálu tlaku na vstupu do reaktorů R101A, B (přepínání chodu reaktorů, odstraňování plynných zplodin z reaktorů třesením atd.). Na základě provozních poznatků obsluhy zařízení a vzhledem k tomu, že se během testu nevyskytovaly závažné poruchy, lze konstatovat, že provedené konstrukční úpravy separáční jednotky měly pozitivní vliv na celkový průběh separáčního testu (Kudrlička et al. 2014).

7.4 VÝSTAVBA ČTVRTPROVOZNÍ APARATURY

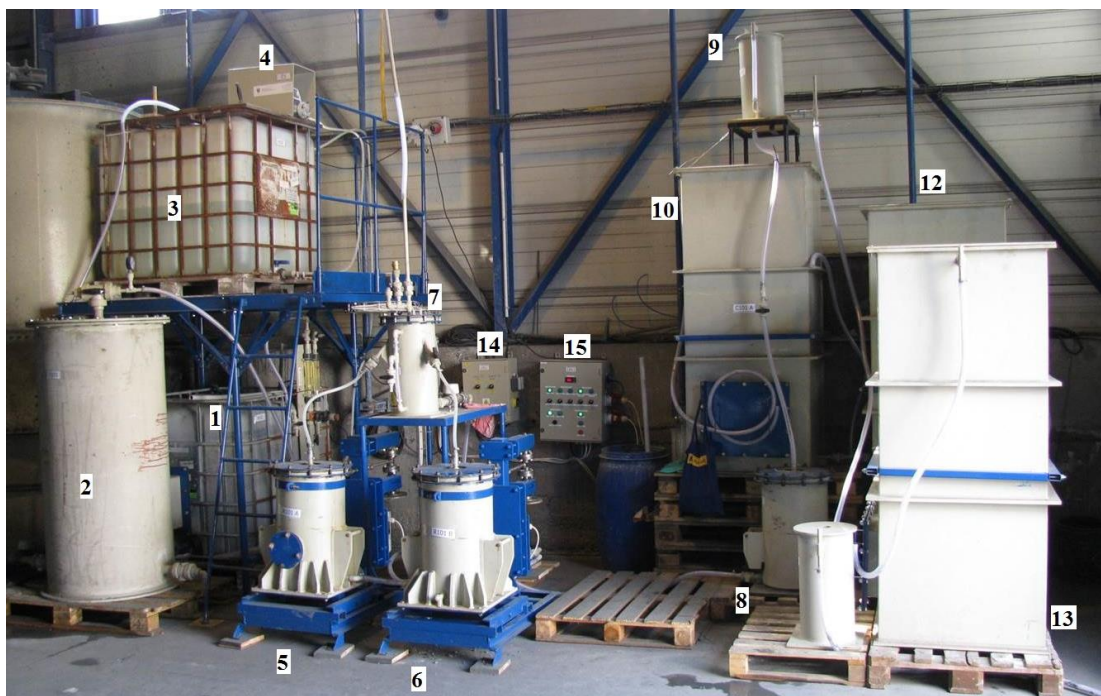
Během separáčních testů ST-1 a ST-2 byl odzkoušen průběh redukce kovů v provozních podmínkách. Bylo zpracováváno cca 10 až 15 % z celkového množství OV produkovaných v provozu loužení úletů ve společnosti Kovohutě Příbram nástupnická, a.s. Na základě výsledků obou testů a zkušeností z provozování separáční jednotky byla navržena tzv. čtvrtprovozní aparatura, která měla být schopná zpracovat 80 až 90 % z celkového množství produkovaných OV (Oktábec et Matuška, 2014).

Navržené zařízení (*obrázky č. 9 a 10*) bylo z technologického hlediska rozděleno do 3 provozních částí:

- 1) Přípravná část
- 2) Technologická část
- 3) Regenerace reaktivních náplní



Obrázek č 9: Blokové schéma separační jednotky na odstraňování kovů z OV bez regenerace reaktivních náplní, (Kovohutě, 2013)



Obrázek č 10: Aparatura pro separační test ST-2, (Kovohutě, 2013)

Legenda:

1	... zásobník surové vody – H101,	9	... odplyňovací nádoba O (beztlakovém režim),
2	... pískový filtr – F101,	10	... adsorbér – C101_A,
3	... zásobník upravené (filtrované) OV – H102,	11	... adsorbér – C101_B,
4	... dávkovací čerpadlo Č3,	12	... adsorbér – C101_C,
5, 6	... redukční reaktory R101 (A, B) s „třasáky“,	13	... vzorkovací a měřicí cela Z101,
7	... odplyňovací nádoba O1 (tlakový režim),	14	... regulační panel RP1,
8	... redukční reaktor R102,	15	... regulační panel RP2.

Přípravná část - zahrnovala stabilizaci toku, vytváření provozní zásoby OV a její mechanické čištění. Jejými součástmi byly stávající provozní sběrné nádrže OV pod provozním kalolise, sběrné nádrže surové a upravené vody, umístěné v ocelové konstrukci, lapač kalu, pískový filtr, čerpadla, regulační panel a vodoměr. Propojení jednotlivých aparátů bylo řešeno hadicovými spoji. Hlavním cílem přípravné části byla separace pevných částic ze surové OV na pískovém filtru (Oktábec et Matuška, 2014).

Technický popis:

Neupravená OV z provozní sběrné nádrže vtékala do lapače kalu, odkud byla čerpadlem čerpána do sběrné nádrže surové vody. Z nádrže surové vody byla neupravená OV čerpána čerpadlem přes pískový filtr, v němž docházelo k odstranění mechanických nečistot, do nádrže upravené vody. Výška hladiny v nádržích i chod čerpadel byly regulovány plovákovými spínači prostřednictvím regulačního panelu. Celkové množství upravené OV bylo měřeno vodoměrem (Oktábec et Matuška, 2014).

V průběhu výzkumného testu došlo k výměně stávajícího pískového filtru za dvojici pískových bazénových filtrů, které byly naplněny 25 kg sušeného filtračního písku frakce PR 0,5-1 mm (Oktábec et Matuška, 2014).

Technologická část - zahrnovala regulaci objemového toku odpadní vody, redukci a adsorpci kovů z OV, měření hodnot fyzikálně-chemických parametrů a regeneraci reaktivní náplně redukčních reaktorů. Jejými součástmi byly čerpadlo, plovákové průtokoměry, redukční reaktory, kývací zařízení, odplyňovací nádoby, adsorbér a měřicí a vzorkovací cela. Propojení jednotlivých částí bylo řešeno hadicovými spoji. Hlavním cílem technologické části bylo přepracování OV redukčně-sorpčními pochody na vodu splňující koncentrační limity pro vypouštění odpadních vod do vod povrchových, (Oktábec et Matuška, 2014).

Technický popis:

Upravená kontaminovaná OV byla z nádrže upravené vody nasávána dávkovacím čerpadlem a přes dvojici plastových plovákových průtokoměrů (rotametrů) dávkována do redukčního úseku technologické části aparatury. Druhý rotametr byl zařazen jako záložní (Oktábec et Matuška, 2014).

V redukčním úseku OV nejprve vstupuje do jednoho z dvojice střídavě pracujících redukčních reaktorů (1. stupeň redukce) spojených s elektromechanickým kývacím

zařízením a odtud do tlakové odplyňovací nádoby vybavené automatickým odfukem plyných reakčních zplodin redukčního pochodu. Dále postupuje do reaktoru (2. stupeň redukce) spojeného s elektromechanickým kývacím zařízením a následně do atmosférické odplyňovací nádoby, kde je opětovně zbavena plyných reakčních zplodin redukčního pochodu. Poté vstupuje do adsorbéru a přes měřicí a vzorkovací celu vytéká do kanalizace odpadních vod, ústící na ČOV SD 10 (Oktábec et Matuška, 2014).

Regenerace reaktivních náplní – doplněna později, zajišťovala regeneraci povrchu tělísek reaktivní náplně redukčních reaktorů a oddělení suspenze vyredukované směsi kovů a jejich sloučenin filtrací (Oktábec et Matuška, 2014).

Regenerace zahrnovala vibrační žlab, bubnovou pračku reaktivních náplní, filtrační nuč, zdroj vakua – vývěvu, čerpadlo filtrátu, ocelovou konstrukci a sběrnou nádrž filtrátu. Filtrační nuč je nádobka opatřená skleněnou nebo keramickou vložkou pro filtraci chemicky agresivních roztoků v místech, kde není možné použít klasický filtrační papír nebo textilii (Oktábec et Matuška, 2014).

Hlavním cílem regenerace reaktivních náplní bylo znovu aktivovat náplně redukčních reaktorů separací vyloučeného kalu vyredukované směsi kovů (Oktábec et Matuška, 2014).

Technický popis:

Reaktivní náplň spojená s vyredukovanou směsí kovů byla z redukčních reaktorů postupně pomocí vysokozdvížného vozíku vsypána do vibračního žlabu. Po mechanickém vyčištění reaktoru a nosného síťového roštu náplně byl prázdný a vyčištěný reaktor včetně roštu umístěn na plnicí pozici a byla zahájena vlastní regenerace tělísek reaktivní náplně (Oktábec et Matuška, 2014).

Regenerace probíhala po částech abrazí tělísek reaktivní náplně o sebe v pračce. Dávkování částí reaktivní náplně do regenerátoru – pračky se provádělo vibračním podavačem (Oktábec et Matuška, 2014).

Regenerace probíhala pod vodou ve 3–5 cyklech zahrnujících vždy praní, slití kalu vyredukované směsi kovů do nálevky nuče a dolití dávky čisté vody do pračky. Zregenerovaná reaktivní náplň byla převedena do vyčištěného redukčního reaktoru (Oktábec et Matuška, 2014).

Vakuum pro filtraci suspenze vyredukované směsi ve vodě bylo vytvářeno vývěvou. Filtrát po filtraci byl soustředěn do nádrže pomocí čerpadla a následně použit pro ředění suspenze úletů před loužením (Oktábec et Matuška, 2014).

Pohled na čtvrtprovozní aparaturu je na následujícím obrázku (*viz obrázek č. 11*).



Obrázek č. 11: Pohled na čtvrtprovozní výzkumnou aparaturu, (Kovohutě, 2013)

Uvedení „Čtvrtprovozní výzkumné aparatury pro separaci kovů z OV“ do provozu se uskutečnilo v březnu roku 2013 a zkoušky byly ukončeny v květnu 2014. Během testu byly prověřovány stěžejní konstrukční prvky, systém odplyňování redukčních reaktorů a systém řízení procesu byl doplněn o funkci automatického startu po výpadku dodávky elektrické energie a zjišťována možnost předat obsluhu aparatury pracovníkům Kovohutí (Oktábec et Matuška, 2014).

Čistá délka tohoto výzkumného testu byla v důsledku provozních odstávek v Kovohutích Příbram 294 dnů.

Během testu bylo zpracováno celkem 1210 m³ OV. Z výsledků analýz vzorků odebraných během testu bylo zřejmé, že koncentrace Tl ve vstupní odpadní vodě kolísala v rozmezí od 100 do 300 mg/l. U kadmia bylo kolísání hodnot výraznější, hodnoty se pohybovaly v rozmezí od 0 až do 2000 mg/l. Redukcí bylo thallium i kadmium odstraněno téměř se 100% účinností, hodnoty koncentrace se na výstupu ze separační jednotky pohybovaly okolo 1 mg/l OV, která byla odváděna k dočištění do kanalizace vedoucí na ČOV SD 10 (Oktábec et Matuška, 2014).

Regenerace náplní redukčních reaktorů byla prováděna každý pátek. Celkem bylo separováno cca 514 kg suchého Tl-recyklátu se zastoupením kovů v poměru cca 10–30 % Tl, 15–60 % Cd, 10–35 % Zn a do 2 % Pb. Podle analýz jednotlivých vzorků Tl-recyklátu bylo během testu odstraněno cca 103 kg Tl, 153 kg Cd, 123 kg Zn a 5 kg Pb (Oktábec et Matuška, 2014).

8 POPIS CHEMICKÝCH PROCESŮ ZÍSKÁNÍ THALLIA V PODOBĚ JEHO SOLÍ

8.1 IZOLACE ČISTÝCH THALLNÝCH SOLÍ

První variantou recyklační části projektu, tj. zpracování vyredukované směsi kovů a jejich sloučenin (Tl-recyklát) na využitelné produkty, je izolace Tl ve formě čistých thallných solí prováděná standardními chemickými operacemi. Postup zpracování vyredukované směsi kovů a jejich sloučenin (Tl-recyklát) na čisté thallné soli byl stejně jako v minulých letech rozdělen do tří okruhů (Jarvinen, 2006):

- zpracování Tl-recyklátu na Tl-koncentrát,
- izolace surových Tl-solí z Tl-koncentrátu,
- izolace čistých Tl-solí.

Získaný čistý síran thallný lze deklarovat jako čistou Tl-sůl nebo ho lze využívat jako prekurzor pro přípravu celé řady čistých solí Tl včetně Tl ve formě homogenního kovu (Bodson, 1978).

Na počátku výzkumu izolace thallných solí bylo stanoveno složení Tl-koncentrátů. Převládající formy výskytu majoritních prvků v Tl-recyklátu ukazuje následující tabulka č. 3:

Prvek	Převládající forma výskytu
Zn	Zn(OH) ₂ , Zn(HSO ₄) ₂ , C ₄ H ₆ O ₄ Zn (octan zinečnatý), Zn ⁰
Cd	Cd(OH) ₂ , CdCO ₃ , CdS, Cd ₂ SO ₄ (OH) ₂ , C ₄ H ₆ CdO ₄ (octan kademnatý), stopy Cd ⁰
Tl	TlCl, Tl ₂ SO ₄ , stopy Tl ⁰
Pb	Pb(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ , K ₂ Pb(SO ₄) ₂

Tabulka č. 3: Převládající formy výskytu majoritních prvků v Tl-recyklátech, (Kovohutě, VÚAnCh 2013)

Úvodní operace chemického zpracování byly zvoleny tak, aby byly pokud možno odstraněny majoritní vedlejší složky Tl-recyklátu zinek, kadmium a olovo za vzniku koncentrované směsi s vysokým obsahem Tl, tj. Tl-koncentrátu, tvořeného především směsí TlCdCl₃ a TlCl (Kudrlička et al. 2014).

Odstranění zbytkového obsahu kadmia bylo řešeno hydrolytickým štěpením podvojného chloridu TlCdCl₃ za vzniku surového TlCl se zbytkovým obsahem kadmia < 1 % (Kudrlička et al. 2014).

Způsob izolace čistých Tl-solí ze surových Tl-solí spočíval v zavedení postupů směřujících ke zvýšení čistoty a založených na opakovaném rozkladu surových Tl-solí kyselinou sírovou s následným srážením TlCl kyselinou chlorovodíkovou s vysokou čistotou (Kudrlička et al. 2014).

8.1.1 ČTVRTPROVOZNÍ VÝZKUM ZPRACOVÁNÍ Tl-RECYKLÁTŮ NA Tl-KONCENTRÁTY

V letech 2013 a 2014 bylo provedeno celkem 14 pokusů ze vzorku Tl-recyklátů získaných z výstupů ze separačních testů a čtvrtprovozních výzkumných testů, které proběhly v roce 2012 a 2013 v Kovohutích Příbram.

Rozklad Tl-recyklátů:

Šarže Tl-recyklátu byla převedena do míchaného reaktoru a rozplavena ve vodě do vytvoření homogenní suspenze. Poté byla do reaktoru přidáno stechiometrické množství kyseliny sírové a reakční směs byla vytemperována na teplotu cca 80 °C a ponechána reagovat po dobu čtyř hodin. Po ukončení rozkladu byla reakční směs přefiltrována vakuovou filtrací. Separovaný filtrát byl dále použit jako meziproduct pro navazující krok izolačního postupu (Kudrlička et al. 2014).

V roce 2014 byl tento postup ověřen 4 pokusy, které byly provedeny se stejným vzorkem o celkové hmotnosti vlhkého koláče cca 11 až 15 kg. Doba reakce byla prodloužena na základě výsledků laboratorních testů na šest hodin (Kudrlička et al. 2014).

Srážení Tl-koncentrátů:

Kapalný meziproduct byl vždy nejprve vytemperován na reakční teplotu cca 60 °C, poté bylo upraveno pH reakční směsi amoniakem na hodnotu 2 až 3. Kyselinou chlorovodíkovou byl srážen směsný chlorid kadmia a thallia – $TlCdCl_3$, který byl po separaci vakuovou filtrací usušen a dále zpracováván na čisté soli Tl. V roce 2014 byl odzkoušen i zjednodušený postup, kdy byla suspenze s vysráženým $TlCdCl_3$ převedena bez filtrace a sušení k dalšímu zpracování (Kudrlička et al. 2014).

Vyhodnocení pokusů:

Z vyhodnocení provedených pokusů vyplynulo, že použitým separačním postupem lze získávat Tl-koncentráty s obsahem Tl 25–45 % tvořené směsí krystalických fází $CdTiCl_3$ a $TlCl$. Vyhodnocení průběhu pokusů rozkladu Tl-recyklátů bylo provedeno hmotnostním bilancováním Tl ve výstupních proudech, jak výtěžkového, tak i ztrátových. Na základě vypočítaného podílu hmotnosti získaného Tl (výtěžku) z celkové výstupní hmotnosti Tl lze konstatovat, že rozklady proběhly z cca 80 % (Kudrlička et al. 2014).

8.1.2 IZOLACE Tl SOLÍ Z Tl KONCENTRÁTŮ

Izolace surového $TlCl$ z Tl-koncentrátů vzniklých rozkladem Tl-recyklátů v kyselině sírové byl druhým krokem zpracování Tl-recyklátu na čisté soli Tl. Tl-koncentráty vždy obsahovaly dvě krystalické fáze, a to dominantní podvojnou sůl $TlCdCl_3$ a $TlCl$ (Kudrlička et al. 2014).

Nečistota v podobě kadmia byla odstraněna prostřednictvím rozkladu podvojného chloridu kademnato-thallného ve vodě. Kadmium bylo z Tl-koncentrátů separováno opakovaným opatrným slitím, tzv. dekantací vodou. Pro omezení ztrát Tl navrženého separačního pochodu, způsobeným částečnou rozpustností $TlCl$ ve vodě, byly k

dekantací místo vody používány zředěné roztoky HCl a dekantace nebyly vedeny za zvýšené teploty, ale při teplotách 15–20 °C (Kudrlička et al. 2014).

Identifikace míry separace kadmia z Tl-koncentrátu, tj. určení posledního dekantačního stupně, byla prováděna kvalitativním zkumavkovým testem na přítomnost kadmia srážením žlutého sulfidu ve vzorku dekantační vody po oddělení Tl ve formě jodidu. Zavedením těchto jednoduchých identifikačních technik pro určení posledního dekantačního stupně byl obsah TlCl v produktech upraven na hodnoty cca 80–85 % se zbytkovým obsahem kadmia < 1 % (Kudrlička et al. 2014).

Za účelem snížení počtu tzv. dekantačních stupňů a zpracování většího objemu Tl-recyklátu, bylo vyvinuto dekantační zařízení – dekantér (viz obrázek č. 18).



Obrázek č. 18: Celkový pohled na laboratorní dekantér, (Kovohutě, VÚAnCh 2013)

V roce 2013 bylo provedeno několik laboratorních pokusů, při kterých se zpracovávané množství vzorku pohybovalo v rozmezí od 770 do 2400 g. Experimenty probíhaly tak, že byl celý vzorek převeden do dekantéru a zalit roztokem 3% HCl. Množství roztoku bylo závislé na celkové hmotnosti kadmia v dekantovaném vzorku a postupně bylo snižováno s klesajícím obsahem kadmia zjištěným v dekantačních vodách (dále jen DV) z jednotlivých stupňů. Doba míchání suspenze pro proběhnutí rozkladné reakce podvojně soli a doba potřebná pro sedimentaci pevné fáze byly cca 30 minut. Po ukončení sedimentace a odběru vzorku byla DV slita do sběrné nádrže o objemu 1 m³ a připravena ke zneškodnění neutralizací a redukcí. Pomocí laboratorních zkumavkových testů byla zjištěna potřeba provedení dalšího dekantačního cyklu. V případě zjištění dostatečné míry separace kadmia z Tl-koncentrátu byla hydrolytická separace kadmia ukončena, suspenze byla vakuově zfiltrována, koláč byl promyt zředěnou kyselinou

chlorovodíkovou a usušen při 105 °C do konstantní hmotnosti (Kudrlička et al. 2014).

V roce 2014 byly nejprve provedeny pokusy, jejichž cílem bylo ověřit nutnost používat k dekantacím místo vody zředěné roztoky HCl. Pokusy byly prováděny obvyklým způsobem se stejným množstvím koláče 1 kg, ale DV obsahovaly 0, 1, 2 a 3 % HCl. Výsledky těchto pokusů potvrdily, že bylo z důvodů omezení ztrát Tl výhodné používat pro promývání zředěné roztoky kyseliny chlorovodíkové. Vzhledem k tomu, že se výsledky při použití různé koncentrace kyseliny nelišily, bylo zbytečné používat silnější roztoky, proto byly pro další pokusy používány roztoky HCl o koncentraci 1 %. V dalších třech pokusech byly stejným postupem zpracovány ostatní tři vysušené vzorky z rozkladů Tl-recyklátů (Kudrlička et al. 2014).

Vyhodnocení izolace surových Tl-solí:

Celkový výtěžek surového TlCl byl v roce 2013 cca 4,3 kg, v roce 2014 celkem 7,3 kg. Produkt byl znečištěn pouze Cd, jehož množství kolísalo v rozmezí 0,3 až 1,0 %. Z vyhodnocení provedených pokusů vyplynulo, že použitý separační postup je jednoduchou a účinnou metodou získávání surového TlCl tvořeného jedinou krystalickou fází. Systém identifikace ukončení procesu kvalitativními testy byl rychlý a spolehlivý. Ztráty Tl separací, vypočtené hmotnostní bilancí výstupních proudů, byly < 5 % a míra separace kadmia byla > 98 % (Kudrlička et al. 2014).

Z vyhodnocení provedených pokusů bylo zřejmé, že tento separační postup je jednoduchou a účinnou metodou získávání TlCl. Systém identifikace ukončení procesu kvalitativními laboratorními zkumavkovými testy byl rychlý a spolehlivý (Kudrlička et al. 2014).

V průběhu experimentálních prací v roce 2014 bylo ověřeno, že lze postup získávání surových solí zjednodušit spojením obou po sobě následujících kroků tak, že byla vynechána separace Tl-koncentrátu z reakční suspenze a jeho sušení. Reakční směs byla přímo zpracována několika dekantacemi (Kudrlička et al. 2014).

8.1.3 PROTOTYPOVÝ VÝZKUM IZOLACE SUROVÝCH TL-SOLÍ Z TL-RECYKLÁTŮ

Cílem prototypových pokusů bylo ověřit navržený zjednodušený postup, kdy byl surový TlCl získáván bez filtrace a sušení přímým zpracováním suspenze vysráženého TlCdCl₃ získané z rozkladů Tl-recyklátů. K suspenzi byl přidán roztok kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 1% a další postup opakovaných dekantací byl beze změny. Výsledkem pokusů byly opět usušené vzorky surového chloridu thallného. Kadmium bylo odstraněno provedením pěti dekantacních stupňů, jeho koncentrace v posledním dekantacním stupni byla v rozmezí 40–100 mg/l. Zinek, který byl spolu s kadmíem přítomný v Tl-koncentrátech, byl z Tl-koncentrátů dekantacemi oddělen již v prvních dvou stupních procesu, v dalších dekantacních stupních byl jeho obsah nižší než 30 mg/l. V získaných vzorcích surového TlCl nebyla jeho přítomnost použitými analytickými metodami zjištěna ani ve stopách.

Obsah kadmia se ve vzorcích chloridu thallného pohyboval v rozmezí 0,7–1 %. Celkem bylo získáno 5,71 kg surového chloridu thallného (Kudrlička et al. 2014).

Vyhodnocení izolace surových Tl-solí zjednodušeným postupem

Navrženým zjednodušeným preparačním postupem bylo získáno 5,7 kg surového TlCl. Výsledky provedených analýz prokázaly, že byly získané vzorky tvořeny jedinou krystalickou fází, kterou byl TlCl znečištěný pouze Cd, jehož obsah byl v rozmezí 0,5–1,0 % (Kudrlička et al. 2014).

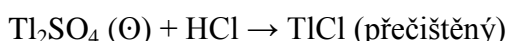
Z vyhodnocení provedených pokusů je zřejmé, že tímto zjednodušeným postupem byly získány stejné produkty jako v předchozích pokusech. Vynecháním filtrace a sušení bylo dosaženo časové i finanční úspory. Výsledky těchto pokusů byly využity při zpracování návrhu zařízení pro zpracování Tl-recyklátů (Kudrlička et al. 2014).

8.1.4 IZOLACE ČISTÝCH Tl-SOLÍ

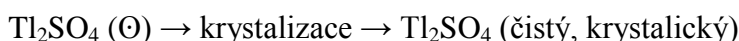
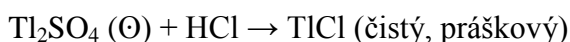
Izolace čistých solí je posledním krokem při zpracování Tl-recyklátu. Navrženými postupy lze získat čistý chlorid nebo síran thallný. Získaný čistý síran thallný lze deklarovat jako čistou Tl-sůl nebo ho lze využívat jako prekurzoru pro přípravu celé řady dalších čistých solí Tl. Slouží také jako suroviny pro získávání Tl ve formě homogenního kovu (Kudrlička et al. 2014).

Laboratorní výzkum izolace čistých Tl-solí

Princip získávání čistých Tl-solí byl založen na opakovaném (dvoustupňovém) rozkladu surového chloridu thallného koncentrovanou kyselinou sírovou. V prvním stupni byl po rozkladu vysrážen kyselinou chlorovodíkovou znovu chlorid thallný. Zjednodušeně to lze popsat následující chemickou reakcí (Kudrlička et al. 2014):



V dalším stupni čištění je možné získat buď znovu chlorid thallný nebo síran thallný



Pro upřesnění výše uvedeného procesu je nutno podotknout, že byl přidán 10% roztoku Na_2SO_3 , čímž bylo nastaveno redukční prostředí a reakční směs byla poté cca 30 minut míchána. Po úpravě pH pomocí zředěného roztoku čpavku na hodnotu cca 2–3, byl koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou srážen TlCl. Po ukončení jeho vylučování byl dávkován přebytek koncentrované kyseliny chlorovodíkové odpovídající srážecímu objemu (Kudrlička et al. 2014).

Postup získávání čistého chloridu thallného byl stejný jako v prvním stupni. Transformace chloridu thallného na síran thallný měla shodný průběh jako rozklad

suchého TlCl do okamžiku ukončení úniku HCl a počátku úniku bílých dýmů H₂SO₄. V tomto okamžiku byla směs zchlazena a současně zředěna vodou na úroveň nasyceného roztoku Tl₂SO₄ ve vodě při cca 80–90°C, převedena do krystalizační misky, ponechána volně krystalovat do dosažení teploty okolí a následně do teploty cca 5 °C v chladicím boxu. Vyloučené krystalky Tl₂SO₄ byly odděleny vakuovou filtrací, promyty lihem a sušeny při 105 °C do konstantní hmotnosti. Matečný loup po krystalizaci byl zahuštěn na úroveň nasyceného roztoku a volná krystalizace byla opakována. Opětvou filtrací, promýváním a sušením byl získán druhý podíl Tl₂SO₄ (Bodson, 1978, Kudrlička et al. 2014).

Z výsledků experimentů bylo patrné, že čistota krystalického Tl₂SO₄ byla ve všech čtvrtprovozních experimentech vyšší než 98 %, celkové ztráty postupu byly pod 15 % a s nárůstem hmotnosti zpracovávané šarže lze očekávat jejich mírné snížení (Kudrlička et al. 2014).

V roce 2013 byla provedena experimentální série čtvrtprovozních pokusů, kdy byl připravován síran thallný pro elektrochemické vylučování kovového Tl. Preparace probíhaly cca v 600 g šaržích podle navrženého pracovního postupu s odlišným postupem krystalizace síranu thallného. Matečné louhy po krystalizacích nebyly opětovně zahušťovány na úroveň nasyceného roztoku pro získání dalších podílů krystalů Tl₂SO₄, ale byly soustředovány do zásobníku a použity k izolaci čistého chloridu thallného srážením kyselinou chlorovodíkovou (Kudrlička et al. 2014).

Z průběhu preparativních prací vyplynulo, že ztráty při izolaci krystalického síranu thallného byly poměrně vysoké a dosahovaly hodnoty cca 18 %. Příčinou takto vysokých ztrát bylo vedení krystalizace pouze v jednostupňovém uspořádání. Ztráty dosažené při izolaci chloridu thallného dosahovaly hodnoty cca 1 %. Při kombinované izolaci čistých Tl-solí, kdy byl nejprve získán síran krystalizací a následně chlorid z matečných louhů, byly celkové ztráty Tl minimální, jejich hodnota byla < 1 % (Kudrlička et al. 2014).

Čistota připravených vzorků Tl₂SO₄ byla posuzována pomocí zbytkového obsahu kadmia stanoveného pomocí OES-ICP a u žádného ze vzorků nepřesáhla hodnotu 10 mg/kg (Kudrlička et al. 2014).

V případě preparátů chloridu thallného byl RTG analýzou vyhodnocenou metodou kalibrační křivky stanoven průměrný zbytkový obsah kadmia v preparátech 0,1 %. Výsledky analýz koncentrace Tl v čistém TlCl poskytly průměrnou hodnotu obsahu > 84 %, což odpovídá v přepočtu čistotě produktu > 99 % (Kudrlička et al. 2014).

Shrnutí výsledků provedené série experimentů:

- čistota získaných preparátů Tl₂SO₄ byla vysoká, obsah Cd se podařilo snížit pod 10 mg/kg,
- čistota získaných preparátů TlCl byla vyšší než 99 % při obsahu Cd cca 0,1 %,
- celkové ztráty izolace čistých Tl-solí (krystalizace Tl₂SO₄ a následné srážení TlCl z matečných louhů po krystalizaci) byly minimální – pohybovaly se pod 1 % (Kudrlička et al. 2014).

Charakteristický vzhled připravovaných preparátů je na obrázku (obrázek č. 19).



Obrázek č. 19: Ukázka vzhledu preparátů z izolace čistých Tl-solí: TlCl (vlevo) a Tl₂SO₄ (vpravo), (Kovohutě, VÚAnCh 2014)

Prototypová čtvrtprovozní aparatura pro výzkum izolace čistých solí

Laboratorní preparativní práce byly realizovány pomocí standardních laboratorních přístrojů, nádob a pomůcek a pro plynulý průběh řešení výzkumu izolace čistých solí Tl nebylo potřeba sestavovat experimentální aparatury z atypických prvků (Kudrlička et al. 2014).

Prototypová aparatura pro přípravu čistých Tl-solí ve čtvrtprovozním měřítku byla sestavena v roce 2014 ze standardních laboratorních přístrojů, nádob a pomůcek na horní hranici jejich velikostního provedení. Aparatura (viz obrázek č. 20) byla sestavena pro uvažovanou maximální hmotnost zpracovávané šarže surového TlCl 2,5 kg dvoustupňovým preparativním postupem přípravy čistých Tl-solí (Kudrlička et al. 2014).

Z důvodu extrémně agresivního reakčního prostředí při rozkladu surového TlCl (reakční teplota 250–300 °C a přítomnost 96% H₂SO₄) a též potřeby vizuálního sledování průběhu procesu při rozkladu surového TlCl bylo jedinou možnou materiálovou volbou použití skleněných konstrukčních prvků. Veškeré operace s horkými, agresivními a toxickými roztoky a suspenzemi byly realizovány čerpáním pomocí peristaltického čerpadla a gravitačního samospádu (Kudrlička et al. 2014).

Vzhledem k úniku toxických plynů (HCl a SO₂) při rozkladech a redukci před srážením byla aparatura umístěna v digestoři (Kudrlička et al. 2014).



Obrázek č. 20: Prototypová aparatura pro přípravu čistých Tl-solí, (Kovohutě, VÚAnCh 2014)

Prototypový výzkum izolace čistých Tl-solí

Hlavním cílem této experimentální série přípravy čistých Tl-solí bylo provést zkušební provoz prototypové aparatury, ověřit a porovnat v prototypové aparatuře jednostupňový a dvoustupňový technologický postup zpracování surového TlCl na čistý síran thallný navržený dle poznatků získaných z předchozího výzkumu a ověřit maximální hmotnostní šarži surového TlCl navrženou pro experimenty izolace čistého Tl_2SO_4 prováděné v prototypové aparatuře. Princip chemického čištění surového TlCl byl založen na jeho rozkladu koncentrovanou H_2SO_4 a po následném nastavení redukčního prostředí a úpravě pH ve vzniklém roztoku Tl_2SO_4 na opětovném vysrážení přečištěného TlCl koncentrovanou HCl (Kudrlička et al. 2014).

Princip transformace přečištěného TlCl na síran thallný spočíval v jeho rozkladu koncentrovanou H_2SO_4 , úpravě reakční směsi na nasycený roztok Tl_2SO_4 ve vodě při cca 95 °C a následné volné krystalizaci Tl_2SO_4 , filtraci, promytí lihem a sušení (viz obrázek č. 21), (Kudrlička et al. 2014).



Obrázek č. 21: Krystalizace (vlevo), filtrace a promývání lihem (uprostřed) a sušení krystalků Tl_2SO_4 (vpravo), (Kovohutě, VÚAnCh 2014)

Finální postup izolace čistých Tl-solí byl též testován zjednodušeným jednostupňovým postupem spočívajícím v přímé krystalizaci Tl_2SO_4 po prvním rozkladu surového TlCl (Kudrlička et al. 2014).

Vyhodnocení preparativních prací a posouzení čistoty Tl-solí

Posouzení průběhu preparativních prací při izolaci čistých Tl-solí bylo provedeno hmotnostním bilancováním výstupních proudů. Ztráty Tl u modelových čtvrtprovozních experimentů v prototypové aparatuře dosahují po zohlednění dodatečného zpracování matečných louhů na čisté Tl-solí v prvním stupni pochodu (při rozkladu) 0,7 % a v druhém stupni pochodu (při krystalizaci) 0,4 %, tudíž celkové ztráty byly cca 1 % (Kudrlička et al. 2014).

Vyhodnocení čistoty bylo provedeno stanovením skupiny vytypovaných kontaminantů čistých preparátů metodou OES-ICP, obsah majoritní složky, Tl byl dopočítán. V případě stanovení obsahu Tl v síranu thallném dopočtem po odečtu obsahu nečistot a korekci tohoto odečtu na anionty lze předpokládat, že čistota preparátů byla vyšší než 99,5 % (Kudrlička et al. 2014).

9 FINÁLNÍ VÝROBA KOVOVÉHO THALLIA O VYSOKÉ ČISTOTĚ

9.1 ELEKTROCHEMICKÉ VYLUČOVÁNÍ KOVOVÉHO THALLIA

Problematika preparace kovového Tl elektrochemickým vylučováním jeho solí byla řešena formou technické pomoci na Ústavu chemické technologie FCHT VŠCHT v Praze. Zde byla navržena a sestavena laboratorní aparatura a proveden navazující laboratorní výzkum preparace kovového Tl. Na základě vyhodnocení jeho výsledků byl vypracován návrh čtvrtprovozní aparatury.

9.1.1 LABORATORNÍ VÝZKUM ELEKTROCHEMICKÉHO VYLUČOVÁNÍ THALLIA

Proces laboratorního elektrochemického vylučování Tl z roztoku TlCl byl uspořádán jak galvanostaticky (za konstantního proudu), tak i potenciostaticky (za konstantního potenciálu vztaženého vůči referenční elektrodě SCE – nasycená kalomelová elektroda), (Johal et al. 1988; Kudrlička et al. 201; Lehman et Wojtaszek, 1979).

Získané preparáty kovového Tl byly v případě elektrochemického vylučování z roztoku TlCl ve formě kovových dendritů ve tvaru jehliček. V případě elektrochemického vylučování z roztoku Tl₂SO₄ měly preparáty kovového Tl mírně odlišný tvar – vylučované dendrity měly vzhled lístečků, eventuálně šupinek. Při postupném vyčerpání roztoku Tl₂SO₄ docházelo ke změně tvaru krystalků opět na jehličky (Johal et al. 1988; Kudrlička et al. 2014; Lehman et Wojtaszek, 1979).

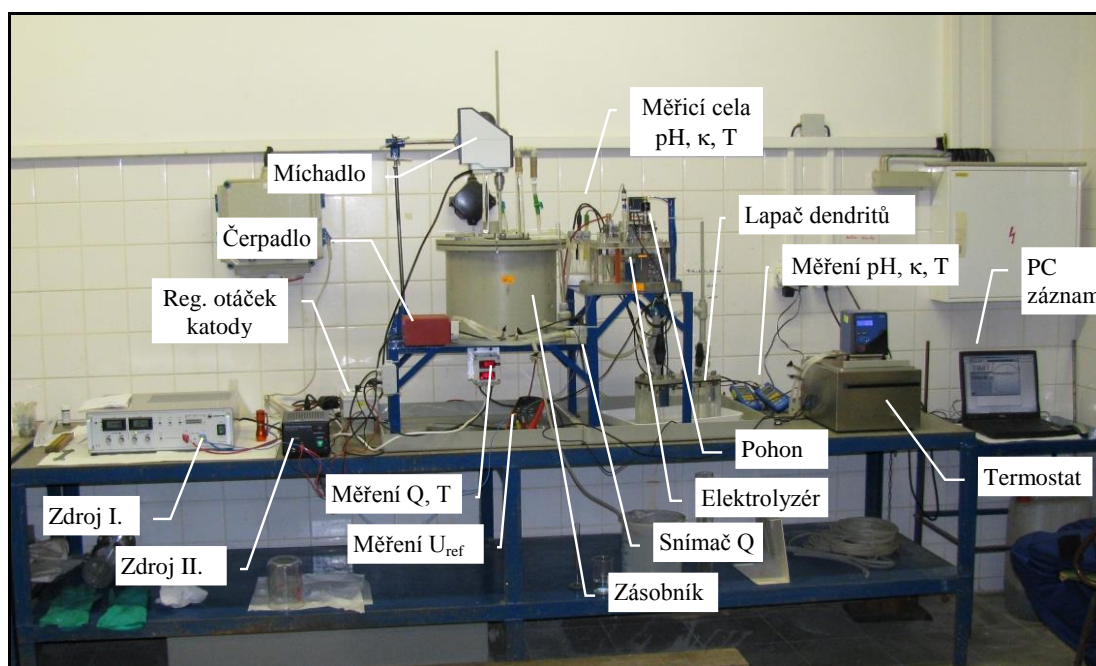
Elektrochemické vylučování Tl z roztoku TlCl bylo z důvodu jeho nízké rozpustnosti a tudíž potřeby vedení procesu za zvýšené teploty opuštěno. Obava byla zejména z nemožnosti udržení zvýšené teploty v celé aparatuře a z toho pramenícího vypadávání krystalů TlCl v chladnějších částech technologického okruhu. To by mělo pravděpodobně za následek mísení vyloučených krystalků TlCl s produktem, kovovými krystalky Tl, v lapači dendritů. Další výzkum byl prováděn pouze s roztoky Tl₂SO₄ (Johal et al. 1988; Kudrlička et al. 2014; Lehman et Wojtaszek, 1979).

Pro navazující výzkum elektrochemického vylučování Tl byla zvolena varianta galvanostatického uspořádání s občasou kontrolou potenciálu mezi katodou a referenční laboratorní elektrodou (např. SCE) umístěnou v katodovém prostoru (Motl et Paidar, 2012).

9.2 APARATURA PRO ELEKTROCHEMICKÉ VYLUČOVÁNÍ THALLIA

Zpracování projekčního návrhu aparatury, elektrolyzéry, bylo zahájeno po dokončení úvodního laboratorního výzkumu a po předání technických podkladů v říjnu 2011 a ukončeno v únoru 2012. Aparatura byla navržena pro čtvrtprovozní výzkum, její stavba byla dokončena v srpnu 2012 (viz obrázek č. 22). Čtvrtprovozní aparatura byla kompletně vyrobena a sestavena v prototypové dílně VÚAnCh a zahrnovala:

- 1) Technologický okruh
- 2) Temperovací okruh
- 3) Měřicí okruhy
- 4) Proudové zdroje



Obrázek č. 22: Pohled na aparaturu pro elektrochemické vylučování Tl, (Kovohutě, VÚAnCh 2014)

Aparatura byla na základě první série pokusů několikrát optimalizována a v září 2012 bylo na čtvrtprovozní aparatuře ve VÚAnCh provedeno 8 experimentů preparace kovového Tl elektrolytickým vylučováním. Jednotlivé experimenty byly označeny ETS-1 až ETS-8. Výzkum elektrochemického vylučování Tl byl proveden pro roztoky síranu thallného s provozními koncentracemi cca 30–50 g/l při teplotě cca 50 °C a průtoku 10 l/h (Kudrlička et al. 2014).

Thallium se na katodě vylučovalo v podobě rostoucích lístečků – kovových dendritů (viz obrázek č. 23 A). Kovové dendrity se následně slepovaly, zhutňovaly a vytvářely jednotlivý útvar, na kterém postupně narůstaly další shluky kovových dendritů různých tvarů – shluky různě velikých lístečků, řetízky a drobné chuchvalce (viz obrázek č. 23 B), (Kudrlička et al. 2014).



A

B

Obrázek č. 23: Ukázka vzniku kovových dendritů Tl, vyluč. elektrochemicky z roztoku Tl_2SO_4 , (Kovohutě, VÚAnCh 2014)

A ... detail nárůstu dendritů kovového Tl ve tvaru lístečků,

B ... vznik různotvarého útvaru z dendritů kovového Tl.

Vyloučený útvar kovového Tl byl z válce katody mechanicky oddělen, promyt destilovanou vodou, osušen, zvážen, opětovně zalit destilovanou vodou a uchován k dalšímu zpracování v chladu a temnu (Kudrlička et al. 2014).

Druhá série experimentů elektrochemického vylučování Tl byla provedena na podzim roku 2013 a jejím cílem bylo ověření a zlepšení výsledků na základě úprav zařízení a vedení provozu zařízení doporučených po vyhodnocení první série experimentů. Jako vstupní surovina byl použit čistý krystalický síran thallný o celkové hmotnosti 8139 g (Kudrlička et al. 2014).

Vylučování Tl z roztoku síranu thallného bylo vedeno snahou o zvýšení intenzity procesu zvýšením přenosu hmoty k povrchu katody. Z toho důvodu byl proces veden za zvýšené koncentrace Tl v elektrolyzovaném roztoku za respektování maximální provozní teploty 60 °C. Zvýšení přenosu hmoty zvýšením otáček katody nebo použitím míchadla v katodovém prostoru byly z důvodu rizika odletování dendritů kovu do roztoku zavrhnuty (Kudrlička et al. 2014).

Thallium bylo vylučováno ve formě souvislých nepravidelných útvarů zhutnělých metalických dendritů kovu – metalické houby. Vylučování kovu probíhalo v jednodenních experimentech po cca 2hodinových cyklech při hodnotách elektrického proudu $I=5-8$ A a napětí $U=8-18$ V. Po ukončení cyklu byl vyloučený útvar kovu o hmotnosti cca 100–200 g rychle vyjmut, zvážen a uložen pod vodou do připraveného kontejneru. Důvodem pro rychlou manipulaci se vzorky kovového Tl a jejich následné ukládání pod vodou byla chemická nestálost vlivem atmosférického

kyslíku způsobujícím tvorbu oxidu thallného na povrchu vzorků. Na počátku každého jednodenního experimentu byla koncentrace Tl v elektrolytu, snížená produkcí zařízení, upravena přidavkem pevného krystalického síranu thallného na hodnotu cca 100 g/l. Hmotnost denních výtěžků se pohybovala v rozmezí 300–550 g vlhkého produktu (obsah matečného roztoku byl cca 20 %). Získané vzorky byly pro jejich další zpracování tavením uschovány pod vodou (Kudrlička et al. 2014; Paidar, 2013; Paidar, 2014).

Z čistého krystalického síranu thallného o celkové hmotnosti 8 139 gramů bylo získáno 7 485 gramů tzv. thallné houby o odhadovaném obsahu vlhkosti 20 %. Teoretický výtěžek čistého Tl byl tak cca 5 988 gramů (Kudrlička et al. 2014).

9.3 TAVENÍ KOVOVÉHO THALLIA

Způsob tavení kovového Tl byl navržen v 2. pol. roku 2012. Bylo stanoveno, že vlastní tavby musí probíhat kvůli snadné oxidovatelnosti kovového Tl v ochranné atmosféře (Kudrlička et al. 2014).

Pracoviště pro tavení Tl muselo být z důvodu bezpečnostních charakteristik taveného kovu (vysoce toxický) vybaveno dokonalým odsáváním a pracovníci, provádějící operace tavení a odlévání roztaveného kovu, byli vybaveni ještě přilbami s přívodem filtrovaného vzduchu ze samostatných filtračních jednotek. Z těchto důvodů bylo tavení kovového Tl prováděno v Kovohutích, které vyčlenili v provozu jednu místnost, kam bylo zařízení včetně vzduchotechniky a přípravných procesů umístěno (Kudrlička et al. 2014).

9.3.1 APARATURA PRO TAVENÍ KOVOVÉHO THALLIA

Pro tavení byla použita upravená elektrická laboratorní pec Clasic L-1013 s pracovním objemem cca 13 litrů a programovatelnou regulací teploty (*viz obrázek č. 24*).

Z důvodu volby redukčního způsobu tavení nebyla použita pec s keramickou muflí, ale upravená pec s kovovou retortou z nerezové oceli. Pro zajištění ochranné atmosféry uvnitř retorty bylo vybavení pece ještě doplněno plynovým hospodářstvím sestávajícím ze zásobní tlakové láhve o objemu 50 litrů, redukčního ventilu s průtokoměrem a tlakovými hadicemi. Do výstupní hadice byla pro indikaci doby sušení vzorku vložena skleněná trubice (sušení = kondenzace odcházejících par). Pro dosažení požadovaných mírně redukčních podmínek tavení byl pro vytvoření ochranné atmosféry použit formovací plyn (5 % H₂ v N₂). Pro sledování průběhu procesu byla pec vybavena pozorovacím a osvětlovacím průzorem (Pistulka et Oktábec, 2013).

Jako doplňkové pracovní pomůcky a nástroje pro tavení a lití byly používány keramické tavné misky, grafitové tavné kelímky, litinové licí formy, keramické a grafitové tyčinky pro míchání roztaveného kovu a kleště pro přenášení horkých misek a kelímků, teplu odolné rukavice a další stanovené ochranné pomůcky (Pistulka et Oktábec, 2013).



Obrázek č. 24: Tavicí pec a pracoviště pro přípravu finálních vzorků – odlitků kovového Tl, (Kovohutě, 2013)

Zpracování metalické houby Tl získané elektrolýzou roztoků čistých Tl-solí tavením na homogenní kovové odlitky probíhalo v Kovohutích ve dvou etapách v únoru 2013 a v lednu 2014 (Pistulka et Oktábec, 2013).

Preparace kovového Tl byla vedena ve dvou stupních. V prvním stupni byly ze vzorků Tl z elektrolýzy, ve formě metalické houby, dokonalým protavením na tavných miskách získány primární slitky kovu. V druhém stupni byly společně protaveny primární slitky kovu v grafitovém kelímku a ze vzniklé taveniny byly odlévány vzorky – odlitky homogenního kovu ve tvaru destiček (Pistulka et Oktábec, 2013).

Ze vzorků metalické houby byl mechanicky „mačkáním“ odstraněn hlavní podíl vody a vytvořeny zhutnělé Tl-hrudky. Vytvořené Tl-hrudky byly vloženy na keramické tavné misky a postupně zahřívány v ochranné atmosféře na teplotu cca 550 °C s výdrží cca 30 minut, (Pistulka et Oktábec, 2013).

Vzhledem k tomu, že tavby musely probíhat kvůli snadné oxidovatelnosti kovového Tl v inertní atmosféře, byla zajištěna dostatečná zásoba tzv. formovacího plynu (5 % H₂ v N₂). Při zahřívání upravených vzorků bylo nejprve pozorováno odpaření zbytků vody (indikováno z kondenzace par na čelním pozorovacím sklíčku a v trubičce odtahu), následně zmenšování (borcení) tvaru Tl-hrudek až po úplné zborcení jejich tvaru. Tento stav byl považován za dosažení úplného protavení kovu a vytvoření primárního slitku. Po zchlazení tavicího prostoru pece na teplotu cca 250 °C byla pec otevřena, získané ztuhlé primární slitky na tavných miskách byly

rychle vyjmuty, zváženy a před dalším zpracováním opětovně uschovány uložením pod vodou. Získané odlitky Tl měly tvar destiček o rozměrech 65x45x5mm (Pistulka et Oktábec, 2013).

V průběhu obou etap tavení kovového Tl bylo zpracováno celkem 7 365 g thallné houby na odlitky kovového Tl o celkové hmotnosti 5 637 g. Při tavení byla ověřena nutnost uchovávat vzorky v destilované vodě (Kudrlička et al. 2014; Pistulka et Oktábec, 2013).

9.3.2 VYHODNOCENÍ VÝZKUMU IZOLACE KOVOVÉHO THALLIA

V rámci výzkumu izolace kovového Tl byly provedeny dvě etapy elektrochemického vylučování Tl z roztoku síranu thallného. Po každé následovala etapa tavení získané thallné houby na kovové odlitky (Kudrlička et al. 2014).

Na podkladě provedeného laboratorního výzkumu elektrochemického vylučování kovového Tl z roztoku síranu thallného ve formě metalické houby byly stanoveny podmínky vylučování kovu a koncepce pro stavbu čtvrtprovozní aparatury. Při čtvrtprovozních pokusech elektrochemického vylučování Tl bylo preparováno cca 1,2 kg kovu ve formě zhutnělých útvarů metalických dendritů. Výsledkem vyhodnocení těchto pokusů byl návrh změn aparatury (Kudrlička et al. 2014).

Při druhé sérii experimentů se podařilo preparacemi získat cca 7,5 kg kovu při výkonu cca 60–80 g/h. Na základě těchto modelových experimentů na prototypové aparatuře byla navržena možnost intenzifikace procesu a byl vytvořen návrh „Zařízení pro elektrochemické vylučování Tl z roztoku síranu thallného“ s vylučovacím výkonem cca 2 kg kovu za den při 8hodinové pracovní době (Kudrlička et al. 2014).

Dále byly uskutečněny dva tavicí testy, které umožnily stanovit pracovní postup, materiálové vybavení pracoviště a režim práce pro dosažení potřebného tavicího a licího výkonu cca 12,5 kg/týden. Na základě výsledků těchto testů byly navrženy podmínky provádění těchto obou spojených operací – jak tavení thallné houby získané z elektrochemického vylučování, tak tavení konečných odlitků kovového Tl. Výsledkem byl návrh odborného pracoviště a stanovení konečných podmínek tavení (Kudrlička et al. 2014).

Čistota kovu byla ověřena externí firmou ALS, s. r. o., poskytující služby v oblasti analytické chemie. Čistota kovu byla z důvodu vysoké ceny určena jen u jednoho, náhodně vybraného odlitku. Dosažená čistota tohoto odlitku byla 99,999 % (viz příloha č. 1), (Kudrlička et al. 2014).

10 VYHODNOCENÍ TECHNOLOGIE SEPARACE THALLIA Z ODPADNÍCH VOD

Při procesu výroby surového olova recyklací olověných odpadů jejich tavením v šachtové peci vznikají prachové podíly, které jsou zachytávány na odlučovacích (filtračních) zařízeních. V těchto tuhých látkách se koncentrují toxické kovy, především thallium a kadmium. Pro repetiční použití zachycených prachů v šachtové

peci je nutné jejich odchlórování a zvýšení kusovosti. Provádí se to alkalickým loužením úletů a jejich následným tlakovým odvodněním pomocí kalolisu, kdy kromě eliminace chlóru v podobě chloridu sodného, se do vod dostávaly i toxické kovy, které poté vstupovaly do kanalizace vedoucí na podnikovou ČOV. Technologie čištění na ČOV si bez problémů poradí s kadmíem, pro čištění odpadních vod s Tl je nutný speciální proces založený na dávkování sirníku sodného, který přináší řadu problému. Např. vzhledem k nebezpečí vzniku sulfanu musí být při dávkování z bezpečnostních důvodů přítomni dva zaměstnanci ČOV. Proto bylo rozhodnuto o vybudování takového zařízení, které by dokázalo eliminovat výskyt kovů, hlavně Tl, již v zárodku, tj. v procesu s nejmenším objemem nejvíce kontaminované vody, kterým je výstup ze zařízení na loužení úletů. Po řadě laboratorních zkoušek na několika set litrech vody, ať už z retenčních nádrží na ČOV nebo přímo získaných na výstupu z loužení, bylo rozhodnuto o výstavbě zařízení přímo v technologii loužení úletů a v laboratořích VÚAnCh byla pořízena laboratorní aparatura s cílem získání čistých thallných solí, resp. kovové thallné houby. Proces čištění koncentrovaných odpadních vod z technologie loužení úletů byl po řadě testů v průběhu let 2011 – 2014 optimalizován na účinnost čištění těchto vod až o 98 % oproti původní surové odpadní vodě. Technologie byla navržena postupně tak, že vody byly nejen čištěny od Tl a Cd, ale vedlejší produkt z čištění, tzv. Tl-recyklát byl zakoncentrován na tzv. Tl-koncentrát, který byl laboratorní cestou transformován na čisté thallné soli, chlorid a síran thallný, z nichž byl dále v elektrolytickém procesu v podobě tzv. metalické Tl houby vyseparováno Tl. To bylo ve finále opět v Kovohutích Příbram vytaveno v podobě čistého Tl v prodejné podobě. Navržená technologie tedy dokázala významně snížit obsahy Tl a Cd v odpadních vodách před jejich nátokem na ČOV, ale hydrometalurgickou cestou ze zachycených kalů (recyklátů) vytěžit i poměrně vzácné Tl v čisté kovové formě (Kudrlička et al. 2014).

11 ZÁVĚR A ZHODNOCENÍ Z POHLEDU OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ VČETNĚ EKONOMICKÉHO PŘÍNOSU

Zařízení na separaci kovů, zejména Tl, z odpadních vod původem z loužení pecních úletů se ukázalo jako vysoce účinné. V případě podchycení veškerého objemu vod z rizikových provozů, kde se manipuluje s pecními úlety s obsahem Tl, by došlo až k 98 % snížení znečištění vypouštěných odpadních vod do vodního toku. Reálně je možné zajistit vyčištění asi 80 % objemu vod s obsahem Tl, které se dostávají do kanalizace. Zbytek vnosu Tl do kanalizačních sběračů pochází z technologie tzv. dohořivací komory mezi šachtovou pecí a filtračním zařízením. Zde dochází po dopálení CO a organických látek ve spalinách k prudkému zchlazení spalin z důvodu omezení rekonfigurace některých perzistentních látek na bázi PCDD/PCDF (polychlorované dibenzodioxiny a dibenzofurany). Jako medium na rychlé chlazení spalin se používá užitková, popř. skládková voda s mírně vyšším pH. V koncové chlazené části komory tak dochází ke styku pecních úletů s vodou a k určitému vyloužení Tl z nich. Část vody se v komoře neodpaří a odtéká do podnikové kanalizace. Při rekonstrukci dohořivací komory plánované v nejbližších letech se

předpokládá svedení těchto vod do procesu loužení úletů a jejich vyčištění v zařízení na separaci kovů (Vladimír Plucha, 2014, in verb.).

Kapacita ČOV SD 10 je 73 000 m³. V 1. pololetí roku 2012 proběhlo měření objemu a analýzy odpadních vod na vstupu a výstupu z ČOV do vodního recipientu (viz příloha č. 2). ČOV SD 10 byla v roce 2011 - 2012 rekonstruována a byla navýšena její kapacita ze 43 500 m³ na již zmiňovaných 73 000 m³, dalším významným doplněním technologie čištění byla mj. instalace zařízení na dávkování sirníku sodného k dočištění odpadních vod s obsahem Tl. Hlavním důvodem navýšení kapacity ČOV byl velký objem vod (odhadem až 40 %), které odcházely na blízký vodní tok tzv. havarijním přepadem, zejména při vyšších srážkových úhrnech, přívalových deštích nebo prudkém tání sněhu. Podle měření z 1. poloviny roku 2012 je zřejmé, že z ČOV SD 10, řízenou výpustí či havarijním přepadem, bylo vypuštěno cca 43,5 kg Tl, tj. za rok přibližně 87 kg. V tu dobu probíhala občasná zkušební aplikace sirníku sodného a proběhly první testy čištění malého objemu vod z loužení úletů na separačním zařízení kovů. To znamená, že celkové množství Tl by bylo vyšší, odhadem okolo 100 kg. V případě zajištění čištění veškerého objemu provozních vod s obsahem Tl by při 98 % účinnosti čištění zařízení na separaci kovů byl hmotnostní bilanční tok Tl v odpadních vodách asi 2 kg za rok. Vzhledem k vlastnostem a účinkům Tl se jedná o velice významné snížení a přínosnou technologii zejména pro vodní ekosystém a přeneseně i zdraví člověka (Vladimír Plucha, 2014, in verb.).

Zachycené thalium v tzv. Tl-recyklátu lze poměrně úspěšně regenerovat do kovové formy. Cena kovového Tl o čistotě 99,99 % se v roce 2014 obchodovala za průměrnou cenu 7200 USD za kg. Při průměrném kurzu USD vůči Kč v roce 2014 ve výši 20,746 Kč (www.kurzy.cz) to znamená, že teoreticky je možné zobchodovat 1 kg Tl za necelých 150 000 Kč. V případě zachycení a zpracování Tl z celého objemu vod při 98 % separace a 90 % účinnosti recyklace v této práci popsanou technologií, je možno uvažovat až o částce cca 13,2 mil. Kč za rok. Ovšem je to pouze teorie. V praxi je obchodování vlivem vysoké toxicity a omezením prodeje Tl i úzké specifikace použití velice problematické. Jednotlivé obchody se dějí v řádu max. stovek gramů až kilogramů. Celkový obrat Tl celosvětově za rok je okolo 10 tun (www.minerals.usgs.gov), (Vladimír Plucha, 2014, in verb.).

Ze zpracovávání podkladů pro projekt „Linky na separaci kovů z OV“, návrhu zařízení "Linka na zpracování Tl-recyklátu" a ostatních aparatur a pracovišť pro izolaci čistých forem Tl uvádí *tabulka č. 4*.

Zařízení	Popis	Počet	Cena/j.	Cena/celk.
	Dekontaminace			
1.	"Linka na separaci kovů z OV"	1	2 010 430	2 010 430
	Celkem "Separace kovů z OV"			2 010 430
	Recyklace			
1.	"Linka na zpracování Tl-recyklátu"	1	7 955 378	7 955 378
2.	"Aparatura pro přípravu čistých solí Tl"	1	320 460	320 460
3.	"Elektrochemické vylučování Tl z roztoku Tl_2SO_4 "	1	298 470	298 470
4.	"Zařízení pracoviště pro tavení a odlévání Tl"	1	99 800	99 800
5.	„Rekonstrukce budovy loužení úletů“	1	1 255 000	1 255 000
	Celkem "Recyklace"			9 929 108
CELKEM				11 939 538

Tabulka č 4: Rekapitulace nákladů zařízení pro realizaci jednotlivých etap věcné náplně projektu, (Kovohutě, VÚAnCh 2014)

Výše uvedená specifikace, nezahrnuje normy spotřeb, které vyplynuly ze zkušebního provozu. Ve výše uvedené není uvedena celková spotřeba fondu pracovní doby pro realizaci dekontaminační a recyklační části provozu, která se rovnala časovému fondu tří pracovníků (jeden pracovník pro obsluhu dekontaminační části provozu, dva pracovníci pro obsluhu recyklační části provozu), (Kudrlička et al. 2014; Oktábec et Matuška, 2014).

Na podkladě výše uvedeného přehledu možného zisku z prodeje čistých forem Tl, nákladů na realizaci strojních zařízení pro dekontaminaci OV a recyklaci Tl lze vyslovit závěr, i přes chybějící výši provozních nákladů, že vyvinuté technologie recyklace Tl z Tl-recyklátů **dávají předpoklad přiměřeného zisku a návratnosti** vložených investic. Příspěvek vůči ochraně blízkého vodního ekosystému a životního prostředí a zdraví člověka jako celku je ovšem velice obtížně vyčíslitelný.

12 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

ATSDR (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY), 1992: Toxicological profile for thallium. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA.

BAMBAS J., 1992: Březohorský rudní revír. Komitét sympozia Hornická Příbram ve vědě a technice, Příbram, 200s.

BODSON F. J. J., 1978: Process for the removal of impurities contained in a zinc and cadmium sulfate solution. Patent US 4096233 (A).

BOWEN H. J. M., 1979: Environmental chemistry of the elements. Academic Press, London.

- CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT, 1999: Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Thallium. Excerpt from Publication No. 1299, ISBN 1-896997-34-1.
- EWERS U., 1988: Environmental Exposure to Thallium. *Sci. Total Environ.* 71, 285-292.
- GREENWOOD N. N., EARNSHAW A., 1984: *Chemistry of the Elements*. Pergamon Press Plc, Oxford.
- HAMMOND C. R., 1990: *The elements*. CRC handbook of chemistry and physics, 71st ed., D. R. Lide, CRC Press, Boca Raton, Fl.
- JARVINEN A., 2006: Metod for removing thallium from a uinc-containing solution. Patent US 7645372 B2.
- JOHAL C. P. S., GABE D. R., EASTHAM D. R., 1988: Electrodeposition of thallium from a sulphate solution. *Surface and Coatings Technology* 35: 181 – 194.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H., 1992: *Trace elements in soils and plants*. 2d ed. CRC Press, London.
- KAPLAN D. I., ADRIANO D. C., SAJWAN K. S., 1990: Thallium toxicity in bean. *Journal of Environmental Quality* 19: 359 – 365.
- KARLSSON U., 2006: Environmental levels of thallium – Influence of redox properties and anthropogenic sources. *Frolunda* 2.
- KAZANTIS G., 2000: Thallium in the environmental and health effects. *Environmental Geochemistry and Health* 22: 275 – 280.
- KOVOHUTĚ PŘÍBRAM NÁSTUPNICKÁ, a.s.: *Technologický předpis č. 7, Loužení PbCl úletů*.
- KUČERÍK J., 1998: *Aplikace metody Terrella L-Hilla na problém partikulace lignitu*. Diplomová práce, FCH VUT Brno.
- KUDRLIČKA L. a kol., 2014: *Výzkum a vývoj separace těžkých kovů z odpadních vod redukčně-sorpčním způsobem a technik zpracování vyredukované směsi těžkých kovů a jejich sloučenin na využitelné produkty*. Závěrečná zpráva o výsledcích řešení projektu č. FR-TI3/187 v programu TIP, MPO ČR od roku 2011 do roku 2014, zpráva VÚAnCh, VZ-S-2166.
- KUNICKÝ Z., VURM K., 2011: *700 let hutnictví stříbra a olova na Příbramsku*. Příbram, 213 s.
- KURZY, 2008: Kurzy.cz, spol. s r.o., Praha, online: <http://www.kurzy.cz/kurzy-men/historie/USD-americky-dolar/2014/>, cit. 22.3.2015.
- LEHN H., BOPP M., 1987: Prediction of heavy-metals concentrations in mature plants by chemical analysis of seedlings. *Plant Soil* 101: 9 - 14.
- LEHMAN R., WOJTASZEK Z., 1979: Preparation of high purity Thallium. *Journal of the Less-Common Metals* 65: 271 – 277.

MINERAL COMMODITY SUMMARIES, 2014: National Minerals Information Center, online: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/thallium/mcs-2015-thall.pdf>, cit. 22.3.2015.

MOTTL M., PAIDAR M., 2012: Zpráva z provozu elektrolyzéro pro vylučování kovového thallia. Zpráva VŠCHT, Praha.

NRIAGU J. O., 1998: Thallium in the Environment. John Wiley and Sons, Inc, New York. 284s.

OKTÁBEC I., MATUŠKA P., 2014: Výzkum a vývoj separace těžkých kovů z odpadních vod redukčně-sorpčním způsobem a technik zpracování vyredukované směsi těžkých kovů a jejich sloučenin na využitelné produkty. Závěrečná zpráva o výsledcích řešení projektu č. FR-TI3/187 v programu TIP, MPO ČR za období 2011 - 2014, zpráva Kovohutě.

PAIDAR M., 2013: Návrh úprav aparatury elektrolyzéro pro vylučování kovového thallia. Zpráva VŠCHT, Praha.

PAIDAR M., 2014: Zvýšení kapacity elektrolytického vylučování kovového thallia optimalizací konstrukce elektrolyzéro. Zpráva VŠCHT Praha, Praha.

PISTULKA P., OKTÁBEC I., 2013: Výzkum a vývoj separace těžkých kovů z odpadních vod redukčně-sorpčním způsobem a technik zpracování vyredukované směsi těžkých kovů a jejich sloučenin na využitelné produkty III. Průběžná zpráva o výsledcích řešení projektu č. FR-TI3/187 v programu TIP, MPO ČR za období 01-07/2013, zpráva Kovohutě.

PISTULKA P., PLUCHA V., 2012: Výzkum a vývoj separace těžkých kovů z odpadních vod redukčně-sorpčním způsobem a technik zpracování vyredukované směsi těžkých kovů a jejich sloučenin na využitelné produkty II. Roční zpráva o výsledcích řešení projektu č. FR-TI3/187 v programu TIP MPO ČR za rok 2012, zpráva Kovohutě.

PITTER P., 2009: Hydrochemie. VŠCHT, Praha, 571 s.

PLUCHA V., 2011: Zpráva o zdraví, bezpečnosti a životním prostředí 2008-2011. Kovohutě Příbram nástupnická, a.s.

REMY H., 1965: Lehrbuch der anorganischen Chemie. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K. – G., Lipsko, 887 s.

RŮŽIČKA J., 1986: Nerosty příbramského uranového ložiska. 1. vydání, Kamenná, VZUP, STVTS 60/503/87.

SAHA A., 2005: Thallium toxicity: A growing concern. Indian Journal of Occupational and Environmental Medicine 9: 53 – 56

SAHL K., ALBUQUERQUE C. A. R., SHAW D. M., 1978: Thallium. In Handbook of Chemistry, Wedepohl K. H. Springer – Verlag, Berlin, volume II: section 5.

SCHOER J., 1984: Thallium. Handbook of environmental chemistry 3: 143 - 214.

SINGH N. P., BOGDEN J. D., JOSELOW M. M., 1975: Distribution of thallium and lead in children's blood. Arch. Environ. Health 30: 557 – 558.

SMITH I. C., CARSON B. L., 1977: Trace Metals in the Environment. Volume 1, Thallium. Ann Arbor Science, MI

ŠVÁB J., BENEŠ J., GREGAR M., MLEJNEK J., KOŽOUSKOVÁ J., 1991: Odstraňování těžkých kovů a doprovodných škodlivin z odpadních vod v zahrničí. Ústav pro životní prostředí, Ústí nad Labem, 170 s.

TREBICHAVSKÝ J., HAVRDOVÁ D., BLOHBERGER M., 1997: Toxické kovy. NSO – Ing. František Nekvasil, Praha, 509 s.

VANĚK A., KOMÁREK M., CHRASTNÝ V., BEČKA D., MIHALJEVIČ M., ŠEBEK O., PANUŠKOVÁ G., SCHUSTEROVÁ Z., 2010: Thallium uptake by white mustard (*Sinapis alba* L.) grown on moderately contaminated soils – Agro-environmental implications. Journal of Hazardous Materials 182: 303-308. ISSN: 0304-3894.

ZÝKA V., 1982: Geochemie pitných vod ČSR. Sborník geologických věd, ÚÚG, Praha.