

PROBLEMATIKA ODSTRAŇOVÁNÍ URANU Z PITNÝCH VOD

Ing. Lucie Černá, dipl. tech. Karel Kohn

Inform Consult Aqua, s.r.o. Příbram, Květenská, 261 01 Příbram,
e-mail: cerna.lucie@volny.cz

ÚVOD

Uran je v přírodě přirozeně se vyskytující prvek vázaný v horninách, jako je například granit. V kontaktu s vodou může dojít k jeho mobilizaci a následnému výskytu v podzemních vodách jako stopového prvku, a to až do koncentrací 1 mg/l. V důsledku toho mohou být zdroje pitné vody kontaminovány a k využití pro pitné účely je nutná jejich úprava. Přírodně se vyskytující uran dosahuje velmi nízké hladiny radioaktivity. Jeho nebezpečí pro lidské zdraví spočívá ve vlastnostech jako těžkého kovu. Uran je většinou z těla rychle vylučován, nicméně malé množství může projít do krevního oběhu. Studie ukazují, že zvýšené hodnoty uranu v pitné vodě mohou ohrozit především ledviny - nefrotoxicita. (1)

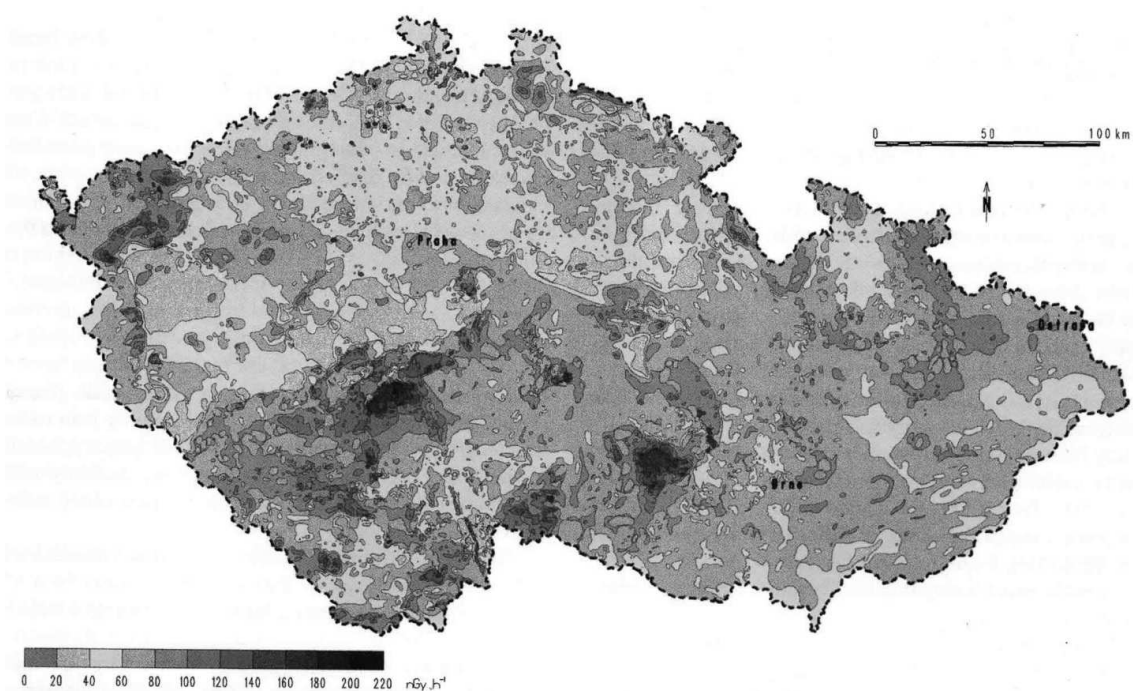
Uran se v přírodě vyskytuje jako směs přírodních izotopů – ^{234}U , ^{235}U a ^{238}U . Nejvíce zastoupeným isotopem je ^{238}U , a to z 99,28%. (2) Jeho oxidační stavy nabývají hodnot od +2 do +6. V neutrálních a slabě alkalických vodách je dominantní dvojmocný a trojmocný uran v karbonátové formě – $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ a $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$. V přítomnosti vápenatých iontů pak převažuje $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$. (1)

I v řadě oblastí České republiky jsou podzemní vody využívány k zásobování obyvatelstva pitnou vodou zatíženy sloučeninami uranu. Na Obr. 1 je zobrazena radiometrická mapa České republiky. Barevná škála ukazuje dávkový příkon v $\text{nGy}\cdot\text{h}^{-1}$. Z mapy vystupují tmavými barvami granitoidové masivy, zejména velkomeziříčský na západní Moravě a část střeodočeského plutonu na Táborsku. Mladé platformní sedimenty Českého masivu i třetihorní sedimenty Západních Karpat mají vesměs nižší radioaktivitu. (3)

Firma Inform-Consult-Aqua, s. r. o. Příbram nabízí ucelené řešení problematiky ve formě technologického návrhu úpravy vody pro danou lokalitu, s následnou komplexní realizací navrhované technologické linky. Součástí navrhované technologické varianty je zároveň ekologická likvidace sorbentu po vyčerpání jeho pracovní kapacity. Navrhovaná separace uranu z upravované vody včetně technologické koncovky, tj. likvidace sorpční hmoty, je v souladu se všemi legislativními podklady pro provoz úpraven vody s realizovanou technologickou variantou. Zvýšená koncentrace uranu, kde je již technologie instalovaná, se vyskytuje například v obci Vrchotovy Janovice (72 $\mu\text{g/l}$), koncentrace 26 $\mu\text{g/l}$ byla stanovena v podzemní vodě dodávané do veřejného vodovodu obce Horní Kalná, další aplikace se nachází ve Štětkovicích.

Firma Inform-Consult-Aqua s. r. o. Příbram rovněž zabezpečuje záruční i pozáruční servis, včetně dodávek sorpčního materiálu a provozních chemikálií. Při provozování instalované technologie v souladu s pokyny uvedenými v provozním řádu bude

upravená voda vyhovovat v upravovaných kvalitativních parametrech požadavkům dle Vyhlášky č. 252/2004 Sb. ve znění pozdějších předpisů (4).



Obr. 1. Radiometrická mapa České republiky (3)

LEGISLATIVNÍ PODKLADY

Pro zjišťování jednotlivých přírodních radionuklidů ve vodě byly českou legislativou zavedeny dva skupinové ukazatele - tzv. celková objemová aktivita alfa a celková objemová aktivita beta. Teprve při překročení některého z uvedených ukazatelů je nutné zjišťovat obsah jednotlivých radionuklidů ve vodě. Jedním z těchto přírodních radionuklidů je uran. Koncentrace tohoto prvku v podzemních vodách závisí na charakteru geologického podloží. Limitní koncentrace uranu byla s rokem 2010 podle metodického pokynu hlavního hygienika České republiky k provedení stanovení nejvyšší mezní hodnoty uranu v pitné vodě, čj. OVZ-32.4-19.4.2007/13199 ze dne 16. 4. 2007, snížena z 30 $\mu\text{g/l}$ na 15 $\mu\text{g/l}$. (5)

Výše uvedená hodnota vychází z doporučených limitů WHO z roku 2004. Pro její stanovení bylo uvažováno s osobou vážící 60 kg, která denně vypije 2 litry vody, a s alokací 80 % TDI (přijatelný denní příjem) z vody. (6)

Provoz úpraven vod s instalovanou technologií snižování koncentrace uranu podléhá oproti ostatním technologiím svou charakteristikou pod legislativu vydanou Státním úřadem pro jadernou bezpečnost.

Základními legislativními dokumenty jsou:

- Zákon 18/1997 Sb. o mírovém využívání jaderné energie a ionizujícího záření (atomový zákon) a o změně a doplnění některých zákonů (7)
- Vyhláška Státního úřadu pro jadernou bezpečnost o radiační ochraně 307/2002 Sb. (8)

- Vyhláška 499/2005 Sb., kterou se mění Vyhláška Státního úřadu pro jadernou bezpečnost o radiační ochraně 307/2002 Sb. (9)

Objekty úpraven vod s technologií snižování koncentrace uranu jsou dle §6 Zákona 18/1997 Sb. pracovištěm charakterizovaným §87 Vyhlášky 307/2002 Sb., na kterém je nakládáno s vodou z podzemních zdrojů a zároveň s vodou, ve které je překročena uvolňovací úroveň.

V rámci povinností vlastníka provozu plynoucí z legislativy České republiky je nutno se zaměřit především na odpadní vody. Tyto vody vznikají při proplachu filtrační náplně a jejím nakypření. Povolené hodnoty odpadní vody uvádí předpis 499/2005 Sb., §91 odst. 3. Rozlišují se maximální hodnoty Bq/l při vypouštění odpadních vod do životního prostředí (0,5 Bq/l) a do kanalizace pro veřejnou potřebu (50 Bq/l). Pouze při splnění těchto uvolňovacích úrovní plynoucích z Vyhlášky 307/2002 §57 odst. 1 a §91 odst. 3 lze odpadní vody vypouštět bez povolení Státního úřadu pro jadernou bezpečnost (SÚJB).

Dále se legislativa dotýká odpadu vznikajícího v technologii, a to konkrétně vyčerpané sorpční náplně filtrů. Pokud odpad splňuje podmínky dané Vyhláškou 499/2005 Sb. §91 odst. 3 písm. d), může být ukládán na skládku. V opačném případě je nutno zabezpečit jeho likvidaci jako radioaktivního odpadu. O způsobu naložení je nutno pro případnou inspekci archivovat dokumentaci a likvidaci zmíněného odpadu.

Poslední povinností vlastníka výše uvedeného typu pracoviště je zajistit bezpečnost a zdravotní ochranu pro pracovníky vykonávající na pracovišti svou činnost, a to v rámci Zákona 18/1997 Sb., §6. V rámci splnění písm. b) uvedené legislativy bude akreditovanou společností s oprávněním SÚJB instalován dozimetr pro sledování efektivní dávky v rozsahu daném Vyhláškou 499/2005 Sb. §89 *Rozsah měření, hodnocení, evidence a předávání údajů*. Tato společnost po roce provozu zajistí vyhodnocení sledování. Pokud by byly překročeny vyšetřovací úrovně dané Vyhláškou 499/2005 Sb. §88, bude se postupovat podle § 90 *Významně zvýšené ozáření z přírodních zdrojů*. Na úpravách vod se zmíněnou instalovanou technologií se však překročení vyšetřovacích úrovní nepředpokládá.

Všechny uvedené legislativní předpoklady zajišťuje naše společnost s dodávkou technologie.

MOŽNOSTI ODSTRAŇOVÁNÍ URANU Z PITNÉ VODY

Literatura uvádí několik způsobů odstraňování uranu z vod s různou účinností (10):

- koagulace / filtrace	80 – 89 %
- iontová výměna – anex	90 – 100 %
- reverzní osmóza	90 – 99 %
- aplikace vápna	85 – 99 %
- aktivovaná alumina	90 %

Koagulace, aplikace vápna, reverzní osmóza

Hlavním nedostatkem těchto metod snižování koncentrace uranu ve vodách není účinnost procesu, ale vznik odpadních vod či tekutých odpadů s vysokou koncentrací

uranu. Jejich následná likvidace je z hlediska dopravy i možnosti ukládání na skládky či jiného způsobu zneškodňování problémová. I z hlediska jednoduchosti procesu a provozování technologie je výhodnější použít například sorbent v koloně.

Hydroxid železitý – GEH

Použití sorbentů na různě modifikovaném hydroxidu železitém zažívá velký rozmach. Stejně tak byl vyvinut komerční sorbent GEH[®] (z německého „Granuliertes Eisenhydroxid“, anglicky se někdy označuje GFH „Granulated Ferric Hydroxide“). Tento sorbent je běžně využíván k odstraňování arsenu z pitné vody. Nevýhodami tohoto sorbentu pro kolonovou aplikaci může být nerovnoměrné zrnění, tvar částic a mechanická stabilita. I když jsou při plnění kolony odstraněny všechny prachové částice, které by zvyšovali tlakové ztráty na koloně, může při provozu dojít k rozpadu a tím ke vzniku problémů. (11)

Při aplikaci tohoto sorbentu v praxi je nutné dodržet několik podmínek. Jednou z nejdůležitějších je hodnota pH, která se ustavuje v rozmezí 7,3 – 8,0, či dodržení minimální koncentrace železa a manganu v upravované vodě. Kapacita tohoto sorbentu se předpokládala okolo 1 g/l (U; I GEH), avšak takové hodnoty při zachování minimální průnikové koncentrace v praxi nebylo dosaženo. Druhou příčinou, která vedla ke změně sorpčního materiálu používaného naší společností, bylo částečné uvolňování uranu do odpadní vody při praní filtru a zatěžování vodního toku.

Po dosažení kapacitního maxima uranu v sorbentu a jeho průniku do upravené vody bude filtrační komplet vytěžen a nahrazen novou náplní - ionexem. Odvoz vzniklého odpadu k ekologickému zpracování, který splňuje veškeré požadavky z hlediska radiační ochrany ve smyslu Státního úřadu pro jadernou bezpečnost dle výše uvedených legislativních předpisů, bude zajištěn dodavatelem technologie. Ekologické zneškodnění nasyceného sorbentu GEH zabezpečuje výhradně pro naši firmu státní podnik DIAMO, odštěpný závod Správa uranových ložisek.

Ionexová technologie

Nejjednodušší použití a vysokou účinnost představuje ionex Lewatit[®] DW 630, silně bazický makropórezní ionex (Typ I), který nemá významný vliv na zastoupení hlavních složek v upravované vodě (jako jsou Cl⁻, HCO₃⁻, NO₃⁻). Je tomu tak díky sulfátové skupině, která zajišťuje vyšší selektivitu. Upravovaná voda tedy nemění vyjma odstraňovaného uranu své složení. Díky vysoké rychlosti, vysoké celkové kapacitě, dobré chemické stabilitě, osmotickým vlastnostem a porozitě je Lewatit[®] DW 630 vhodný zvláště pro odstraňování sulfátových a uhličitánových komplexů uranu z pitných vod pod hodnotu 10 µg/l. Dále pak nachází uplatnění při odstraňování organických složek ve vodách, jako jsou huminové kyseliny a fulvokyseliny. Při používání ionexu Lewatit[®] DW 630 k úpravě pitných vod by pozornost měla být věnována zvláště počáteční sterilitě při technické instalaci, hygienickému skladování a plnění ionexu, stejně tak i uvedení do provozu. (12) Výhradním dodavatelem ionexu Lewatit[®] DW 630 je pro Českou republiku společnost Inform-Consult-Aqua s. r. o. se sídlem v Příbrami, která je rovněž vlastníkem hygienického atestu pro využití tohoto ionexu v technologii úpravy pitných vod.

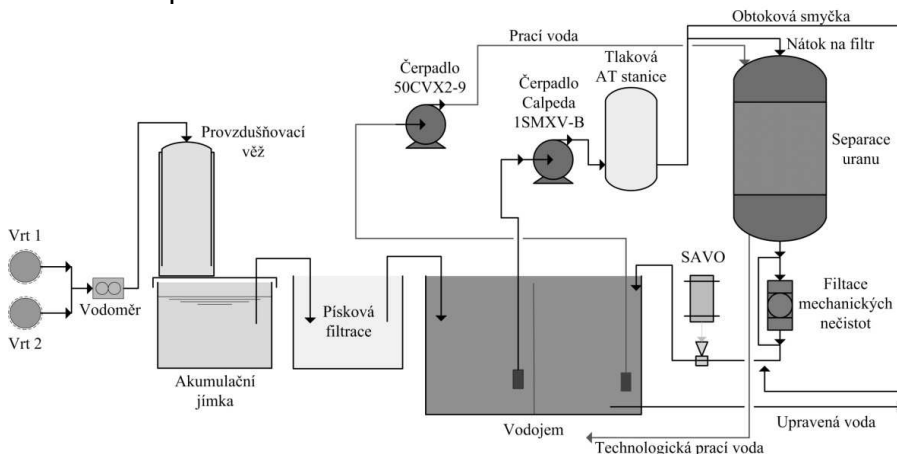
Pro snížení hodnoty uranu pod limitované maximum, tj. 15,0 µg/l U, je tedy navržena nová technologická varianta firmy Inform-Consult-Aqua s.r.o. Příbram, která upřednostňuje separaci uranu v ionexové sorpční hmotě s vysokou pracovní kapacitou.

Uran je při navrhovaném průtoku vody, který plně využívá povolené odběrové maximum, v ionexovém sorbentu pevně chemicky vázán. Nedochází tak ke zpětnému uvolňování uranu do technologické prací vody, která ionexovou filtrační náplň v intervalu cca 1x za 2 měsíce jednorázově protiproudě proplachuje.

Kapacita ionexu Lewatit® DW 630 je předpokládána okolo 10 g/l. Z důvodu dodržení legislativních limitů pro nakládání s odpadem (dodržení takových parametrů, aby se nejednalo o radioaktivní odpad) se předpokládá využití kapacity ze 40 % (4 g/l). Skutečná hodnota však bude určena průběžnou analýzou vzorků odebraných z provozu. Po dosažení kapacitního maxima uranu v ionexu, které splňuje veškeré požadavky i z hlediska radiační ochrany dle výše uvedených legislativních předpisů, bude likvidace ionexu zajištěna dodavatelem technologie k ekologickému zpracování a filtrační komplety budou naplněny novým ionexem.

Sorpce uranu probíhá na ionexu v širokém spektru hodnoty pH 6,0 – 9,0. Uran je v něm pevně chemicky vázán a nedochází tak k jeho samovolnému uvolňování do prací vody v průběhu protiproudého kypření filtrační náplně. Součástí dodávky technologie je rovněž uvedení zařízení do provozu, zapracování obsluhy úpravy vody a zpracování provozního řádu pro obsluhu daného zařízení se všemi náležitostmi. Navrhovaná technologie pro separaci uranu z vody je z hlediska obsluhy daného zařízení zcela nenáročná. Sorpce uranu probíhá ve filtračních kompletech s optimálním množstvím ionexového sorbentu dle spotřeby vody v odbytišti. V pravidelných časových intervalech, cca 1x za dva měsíce (upřesňováno dle množství upravované vody), provede obsluha daného zařízení pouze protiproudě vyprání sorpční náplně vodou.

Instalovaná technologie je v provozu již na několika lokalitách, největší z nich ve Vrchotových Janovicích, kde byl sorbent GEH koncem roku 2009 nahrazen uvedeným ionexem, dále pak obec Štětkovice, Horní kalná, Vestec a další. Městys Vrchotovy Janovice se nachází ve Středočeském kraji, okres Benešov u Prahy, a čítá okolo 900 obyvatel. Zdroj pitné vody představují dva vrty o vydatnosti 0,9 a 1,3 l/s denní spotřeba vody 70 m³/den. Technologie úpravy vody se skládá z provzdušňovací věže pro odradonování, odželezování a odmanganování a následné pískové filtrace (původní zařízení), tlakové AT stanice, filtru s ionexovou náplní a finálního zabezpečení mikrobiologické nezávadnosti vody (Obr. 2). Při instalaci technologie se sorbentem GEH byla navíc zařazena úprava hodnoty pH, sorbentem byly naplněny dva filtrační komplety o celkovém objemu 2800 l. Po vyčerpání kapacity byl sorbent vytěžen a po analýze odvezen k odborné likvidaci. Dnes je díky vysoké kapacitě v provozu jeden filtrační komplet s ionexem Lewatit® DW 630.



Obr. 2. Technologické schéma úpravy vody Vrchotovy Janovice

ZÁVĚR

Pro zjišťování jednotlivých přírodních radionuklidů ve vodě jsou českou legislativou zavedeny dva skupinové ukazatele - tzv. celková objemová aktivita alfa a celková objemová aktivita beta. Teprve při překročení některého z uvedených ukazatelů je nutné zjišťovat obsah jednotlivých radionuklidů ve vodě, např. uranu. Koncentrace tohoto prvku v podzemních vodách závisí na charakteru geologického podloží. Limitní koncentrace uranu byla s rokem 2010 podle metodického pokynu hlavního hygienika České republiky snížena z 30 µg/l na 15 µg/l. Jako nejvýhodnější se z hlediska jak kapacity, tak jednoduchosti provedení a následného provozování jeví použití ionexové technologie. Výhradním distributorem ionexu Lewatit® DW 630 je pro Českou republiku naše společnost Inform Consult Aqua, s.r.o. se sídlem v Příbrami. Zároveň zajišťujeme ekologickou likvidaci nasyceného sorbentu a bezpečnost provozu včetně nezávadnosti odpadních vod v souvislosti s platnou legislativou ČR.

Literatura

1. Riegel M., Tokmachev M., Hoell W. H.: *Kinetics of uranium sorption onto weakly basic anion exchangers, Reactive & Functional Polymers*, 68, 1072-1080, (2008).
2. Herranz M., Abelairas A., Legarda F.: *Uranium Contents in Raw Waters from Biscay (Spain), Applied Radiation and Isotopes*, 51, 203-208, (1999).
3. Kukul Z., Reichmann F.: *Horninové prostředí České republiky, jeho stav a ochrana, Ministerstvo životního prostředí a Český geologický ústav* (2000).
4. *Vyhláška 252/2004 Sb. kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody (platnost od 1. května 2004).*
5. *Metodický pokyn hlavního hygienika České republiky k provedení stanovení nejvyšší mezní hodnoty uranu v pitné vodě, čj. OVZ-32.4-19.4.2007/13199 ze dne 16. 4. 2007.*
6. WHO: *Guidelines for drinking-water quality, incorporating 1st and 2nd addenda, Vol.1, Recommendations. – 3rd ed., World Health Organisation, Geneva, (2008), ISBN 978 92 4 154761 1.*
7. *Zákon 18/1997 Sb. o mírovém využívání jaderné energie a ionizujícího záření (atomový zákon) a o změně a doplnění některých zákonů (platnost od 1. července 1997).*
8. *Vyhláška 307/2002 Sb. Státního úřadu pro jadernou bezpečnost o radiační ochraně (platnost od 1. ledna 2005).*
9. *Vyhláška 499/2005 Sb., kterou se mění Vyhláška Státního úřadu pro jadernou bezpečnost 307/2002 Sb., o radiační ochraně.*
10. WHO: *Uranium in Drinking Water, Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, Geneva, (2003) (WHO/SDE/WSH/03.04/118).*
11. Jelínek, L. a kol.: *Desalinační a separační metody v úpravě vody, Vydavatelství VŠCHT, Praha, (2009).*
12. *Interní materiály firmy LANXESS.*