

# ODSTRAŇOVÁNÍ URANU Z KONTAMINOVANÝCH VOD

**Ing. Hana Porschová, Dr. Ing. Helena Parschová, Ing. Eva Mištová, Ph.D.**

Ústav energetiky, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6;  
hana.porschova@vscht.cz

## Výskyt a problematika uranu

Uran je radioaktivní toxický těžký kov a v přírodě se nachází v různých rudách, jejichž zvětráváním a vyluhováním se může dostat také do půdy a vody. V České republice je několik významných lokalit s výskytem uranu, např. Jáchymov, Příbram, Hamr nebo Stráž pod Ralskem, kde se uranové rudy těžily a zpracovávaly pro další použití v průmyslu: pro výrobu zářivých barev, lékařské účely a následně také pro výrobu jaderných zbraní v Sovětském svazu. Jeho výskyt ve vodách ovlivňuje mnoho faktorů, jako je pH, oxidačně-redukční potenciál nebo přítomnost látek, které jsou s uranem schopny tvořit dobře rozpustné komplexy. Při pH nižším než 4,9 převažuje uran ve formě uranylového kationtu a ve vodách o pH vyšším než 7 převážně ve formě uhličitanových, hydrogenuhličitanových, síranových či hydroxo-komplexů [1,2,3,4].

Uran se dostává také do lidského těla, a to inhalací, absorpcí přes kůži a nejvýznamnějším způsobem příjmu je pomocí gastrointestinálního traktu - z potravy nebo vody. Uran se snadno šíří po těle krví, prochází i skrze placentární bariéru a kumuluje se v ledvinách a v kostech, kde nahrazuje vápník v krystalické kostní mřížce. Nejnáchylnějším orgánem jsou ledviny, kde poškozuje epitel proximálních tubulů i při nízké úrovni expozice. Uran je alfa zářič a může také ozařovat další tkáně a orgány v okolí místa depozitu. Díky radioaktivním vlastnostem může mít uran genotoxické a karcinogenní účinky [4,5].

Z výše uvedených důvodů je nutné omezit příjem uranu do těla. Vyhláška MZ č.252/2004 Sb. ani evropská Směrnice Rady č.98/83/ES limitní koncentraci pro uran z hlediska jeho chemické toxicity nestanovují. Vyhláška SÚJB č.307/2002 Sb. uvádí směrnou hodnotu celkové objemové aktivity alfa, po jejímž překročení se teprve provádí rozbor na jednotlivé radionuklidy. WHO v roce 2012 upravila maximální přípustnou hodnotu uranu na  $30 \mu\text{g l}^{-1}$ , avšak SZÚ doporučil ve svém Stanovisku z roku 2013 maximální přípustnou hodnotu  $15 \mu\text{g l}^{-1}$ . Tato hodnota je problematická pro několik lokalit na území ČR, které musí v nejbližší době zajistit odstraňování uranu z pitné vody [4,6].

## Způsoby odstranění uranu z vody

Uran lze z vody odstranit spolusrážením s hydroxidem železitým nebo sorpcí na hydratovaných oxidech a dalších materiálech [1]. Využívá se mnoho anorganických, polymerních nebo kompozitních sorbentů, jako např. oxidy železa, titanu, manganu, které je často třeba díky své struktuře nějak modifikovat, aby byly dobře separovatelné od upravované vody (např. magneticky) nebo se daly využít jako náplň kolon a nebyl problém se zanášením filtru a tlakovými ztrátami (např. použitím nějakého nosiče, na jehož povrchu se nachází sorpční materiál) [7,8,9]. Moderní je také využití nejrůznějších biosorbentů, jako jsou např. řasy smíšené s jílovitými materiály [10] či

magneticky modifikované kvasinky [11]. Zde je však problém s mechanickou a chemickou stabilitou a případným znovupoužitím sorbentů. Využití ionexových technologií pro sorpci uranu [12,13,14] je výhodné z důvodu vysoké účinnosti, selektivity a také možného opakovaného využití ionexů po provedení regenerace. Používají se katexy i anexy, přičemž pro úpravu pitné vody jsou vhodné silně bazické anexy právě z důvodu výskytu uranu ve formě aniontových komplexů.

## Experimentální část

Cílem výzkumu bylo porovnat několik ionexů - anexů (Tabulka 1) mezi sebou při sorpci uranu z vody. Byly prováděny vsádkové experimenty, při kterých byl zkoumán např. vliv pH na kapacitu ionexu a kinetiku sorpce a také byly prováděny kolonové dynamické experimenty, při kterých byla zjišťována délka sorpčního cyklu, užitná kapacita, ale také účinnost regenerace ionexu z důvodu zjištění možnosti jeho opakovaného využití pro další sorpci.

**Tabulka 1. Použité ionexy**

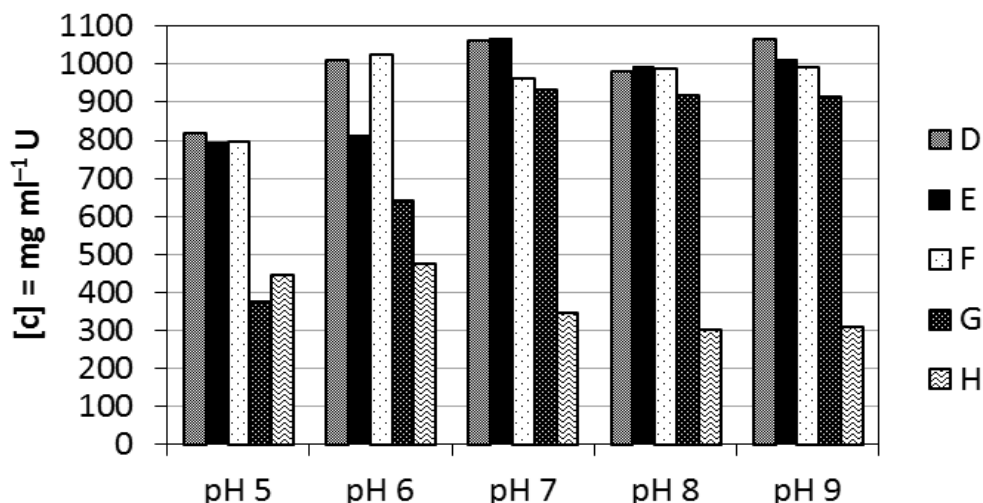
Ionex	Lewatit DW 630	Amberlite IRA 910 Cl	Amberjet 4200 Cl	Smola AMP	Purolite S 910
Označení	D	E	F	G	H
Funkční skupina	Trimethylammoniová	Dimethylethanolammoniová	Trimethylammoniová	Benzylpyridiniová	Amidoximová
Celková kapacita*	0,97 eq l <sup>-1</sup>	1,17 eq l <sup>-1</sup>	1,28 eq l <sup>-1</sup>	1,03 eq l <sup>-1</sup>	40 g l <sup>-1</sup> Cu**
Velikost částic**	640 μm	530-800 μm	600-800 μm	800-2000 μm	300-1200 μm

\* v síranové formě, stanoveno v laboratoři

\*\* uvádí produktový list

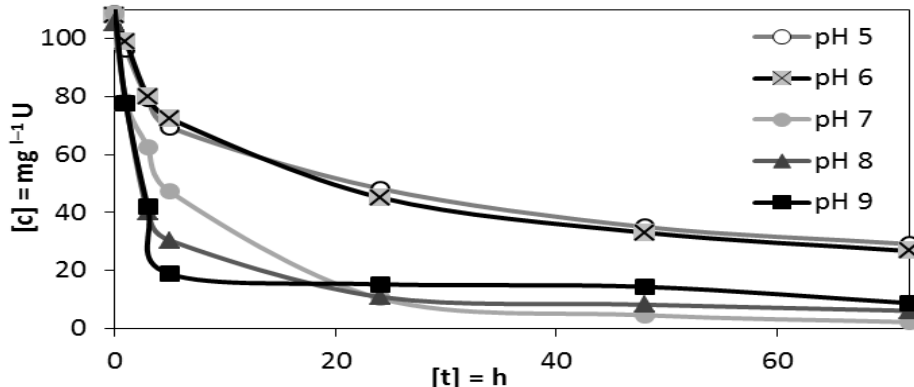
## Vsádkové experimenty

Při vsádkových experimentech byla stanovována kinetika sorpce a kapacita ionexů po 72 hodinách sorpce při pH 5–9. Experimenty byly prováděny s 0,1 ml ionexů v síranové formě (ionexy D – G), příp. ve formě volné báze (H). Bylo použito 100 ml roztoku s koncentrací uranu 100 mg l<sup>-1</sup> ve vodovodní vodě, jejíž pH bylo upraveno na hodnoty 5, 6, 7, 8 a 9. V daných časových intervalech byly odebírány vzorky roztoku, ve kterých byla stanovena koncentrace uranu. Na Obr. 1 jsou výsledky kapacity ionexů po 72 h sorpce při různých pH. Při pH < 7 dosahují ionexy D – G nižších kapacit než při pH ≥ 7, naopak ionex H má při nižších pH vyšší kapacitu. Nejvyšších kapacit dosahuje ionex D (Lewatit DW 630), výrazně nejnižší hodnoty vykazuje ionex H (Purolite S 910) a při pH < 7 také ionex G (Smola AMP).



**Obr. 1. Kapacita ionexů po 72 h sorpce při různých pH**

Z výsledků kinetiky sorpce ionexů D – G vyplývá, že čím je vyšší pH roztoku, tím rychleji dojde k ustálení rovnováhy (při pH 9 během 6 h, při pH 8 během 24 h), naproti tomu při pH 5 a 6 u většiny ionexů nestačilo 72 h sorpce pro ustálení rovnováhy. K největšímu snížení koncentrace uranu v roztoku docházelo většinou při neutrálním pH po ustálení rovnováhy během 48 h sorpce. Pro ilustraci jsou výsledky jednoho z ionexů zobrazeny na Obr. 2. Tento trend jako jediný nevykazoval ionex H (Purolite S 910 s amidoximovou funkční skupinou), u kterého došlo k ustálení rovnováhy po 48 h sorpce při všech pH a k nejvyššímu snížení koncentrace U v roztoku docházelo při pH 5 a 6.

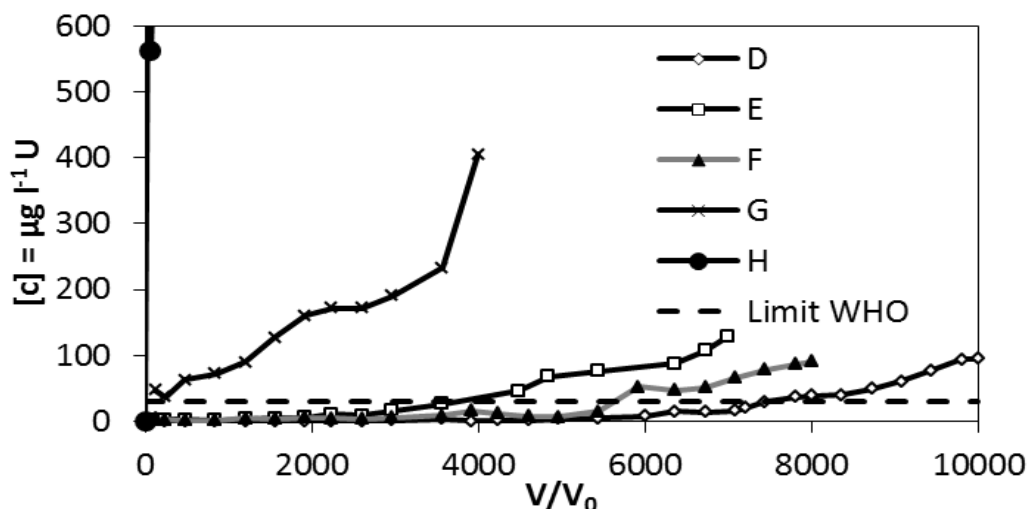


**Obr. 2. Kinetika sorpce ionexu E**

### Kolonové dynamické experimenty

Kolonové dynamické experimenty byly prováděny na kolonách o vnitřním průměru 9 mm, kde bylo použito 5 ml ionexu v síranové formě (kromě ionexu H, který byl ve formě volné báze). Pro experimenty byly připravovány modelové roztoky z vodovodní vody, do které byl přidán uran ve formě dusičnanu uranylu, aby výsledný roztok měl koncentraci  $5 \text{ mg l}^{-1} \text{ U}$ . V modelových roztocích bylo měřeno pH, které se většinou pohybovalo mezi 7,1–7,3. Specifické zatížení bylo zvoleno  $25 \text{ V/V}_0 \text{ h}^{-1}$ , případně  $5 \text{ V/V}_0 \text{ h}^{-1}$ . Na výstupu z kolony byly odebírány vzorky roztoku, ve kterých byla měřena koncentrace uranu. Sorpční cyklus byl provozován, dokud koncentrace na výstupu

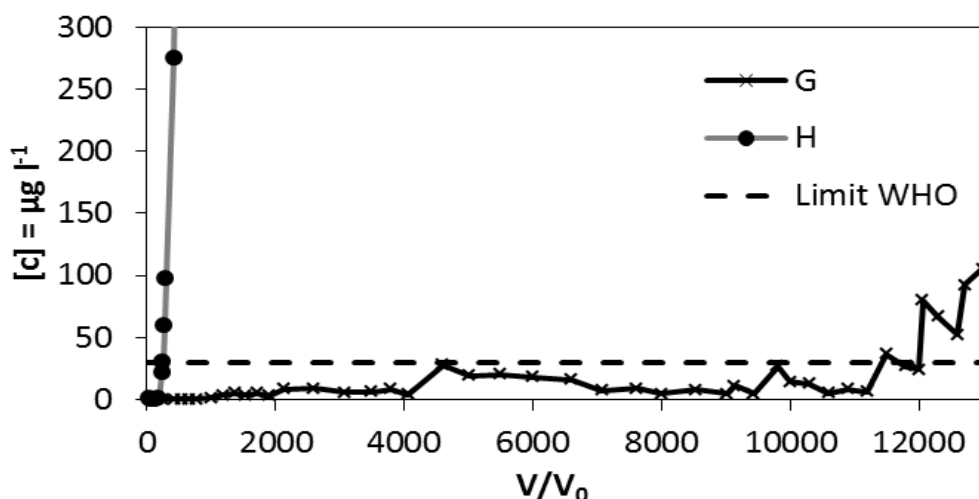
z kolony nepřekročila limitní koncentraci  $30 \mu\text{g l}^{-1}$ . Limitní koncentrace byla zvolena podle limitní koncentrace uranu v pitné vodě stanovené WHO v roce 2012.



**Obr. 3. Kolonové dynamické experimenty při  $s = 25 \text{ V/V}_0 \text{ h}^{-1}$**

Na Obr. 3 jsou zobrazeny výsledky kolonových dynamických experimentů. Z nich je patrné, že při specifickém zatížení  $25 \text{ V/V}_0 \text{ h}^{-1}$  nebyly ionexy G a H schopny snížit koncentraci uranu v roztoku pod limitní koncentraci. Tyto ionexy je tedy nutné provozovat při nižším specifickém zatížení nebo při nižších vstupních koncentracích uranu. Ionexy D, E a F za těchto podmínek odstranily uran z roztoku pod limitní koncentraci. Délka sorpčního cyklu ionexu D byla  $7500 \text{ V/V}_0$ , E  $4000 \text{ V/V}_0$  a F  $5600 \text{ V/V}_0$ .

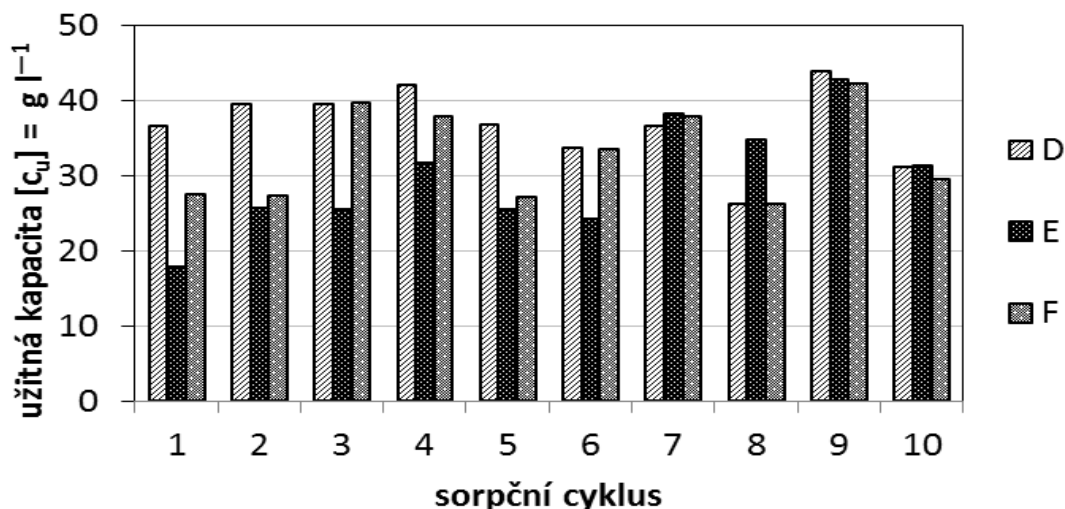
Pokud však bylo specifické zatížení sníženo na  $5 \text{ V/V}_0 \text{ h}^{-1}$ , byly ionexy G a H také schopny snížit koncentraci uranu ve vodě pod limitní hodnotu, jak je patrné z Obr. 4. Sorpční cyklus ionexu G byl v tomto případě dlouhý  $12000 \text{ V/V}_0$ , sorpční cyklus ionexu H pouze  $250 \text{ V/V}_0$ .



**Obr. 4. Kolonové dynamické experimenty při  $s = 5 \text{ V/V}_0 \text{ h}^{-1}$**

Pro sorpci uranu byly ze zkoušených ionexů nejlepší ionexy D, E a F. Ty byly použity pro další experimenty, při kterých byla zjišťována možnost opakovaného použití ionexu po regeneraci. Bylo zkoumáno, zda je při opakované sorpci délka sorpčního cyklu stejná, a zda je tedy také stejná užitečná kapacita ionexu. Celkem bylo provedeno deset sorpčních cyklů, u kterých byla vypočtena užitečná kapacita jako množství

nasorbovaného uranu (v gramech) v 1 litru ionexu do bodu průniku, tj. do bodu, kdy koncentrace uranu na výstupu z kolony přesáhla limitní koncentraci.



**Obr. 5. Užitná kapacita ionexů D, E a F při opakované sorpci**

Z výsledků na Obr. 5 je patrné, že se užitná kapacita ionexů mění. Ionex D dosahoval od začátku podobných hodnot, zatímco ionexy E a F se musely nejprve během několika prvních sorpčních cyklů zapracovat. Odchytky mezi jednotlivými sorpčními cykly lze vysvětlit tím, že záviselo na způsobu regenerace – zda byla použita klasická regenerace pomocí kyseliny sírové (viz dále) nebo zda po této regeneraci následovala ještě nápravná regenerace – promývání roztoky HCl a NaOH. Po nápravné regeneraci dosahovala užitná kapacita ionexů vyšších hodnot (7. a 9. sorpční cyklus). Průměrná délka sorpčního cyklu ionexu D byla 7300 V/V<sub>0</sub>, E 5900 V/V<sub>0</sub> a F 6600 V/V<sub>0</sub>, průměrná užitná kapacita ionexu D byla 37 g l<sup>-1</sup>, E 30 g l<sup>-1</sup> a F 33 g l<sup>-1</sup>. Za těchto podmínek tedy dosahuje nejlepších hodnot ionex D.

U všech ionexů byla prováděna protiproudá regenerace. Ta zajišťuje větší účinnost regenerace, a pokud je prováděna na ionexovém loži ve směru zdola nahoru, zaručuje také menší problémy s uvolňujícím se oxidem uhličitým, který při regeneraci v ionexovém loži vzniká při reakci s procházející kyselinou sírovou. Pro regeneraci bylo použito 20 V/V<sub>0</sub> 10% kyseliny sírové při specifickém zatížení 5 V/V<sub>0</sub> h<sup>-1</sup>. Poté bylo použito 10 V/V<sub>0</sub> demineralizované vody při specifickém zatížení 5 V/V<sub>0</sub> h<sup>-1</sup>, aby se vytěsnil zbytek kyseliny z ionexového lože a ionex se při pomalém průtoku promyl. Poslední fází sorpčního cyklu bylo rychlé promývání demineralizovanou vodou (10 V/V<sub>0</sub>) při specifickém zatížení 25 V/V<sub>0</sub> h<sup>-1</sup>. Regenerát byl jímán do odměrné baňky, ve které byla stanovena koncentrace uranu a následně byla vypočítána účinnost regenerace, výsledky jsou v Tabulce 2. Kromě ionexu G bylo všechny ionexy možné zregenerovat téměř se 100% účinností.

**Tabulka 2. Účinnost regenerace ionexů**

Ionex	D	E	F	G	H
Účinnost regenerace	100 %	98 %	98 %	78 %	100 %

## Závěr

V rámci výzkumu bylo porovnáváno 5 ionexů, 4 silně bazické anxy s různými funkčními skupinami (D – G) a 1 chelatační ionex s amidoximovou funkční skupinou (H). Z výsledků vsádkových experimentů vyplývá, že sorpci ovlivňuje pH roztoku a

doba kontaktu ionexu s roztokem. Chelatační ionex (H) má oproti ostatním ionexům výrazně nižší kapacitu pro sorpci uranu a pH roztoku nemá na kinetiku sorpce výrazný vliv. U ostatních ionexů dochází s vyšším pH k rychlejšímu dosažení rovnováhy a nejvyšší kapacity ionexy dosahují při pH 7. Z tohoto důvodu byly kolonové experimenty prováděny při pH  $\sim 7$ . Při kolonových experimentech dosahoval nejlepších výsledků ionex D (Lewatit DW 630), který měl nejvyšší užitečnou kapacitu ( $37 \text{ g l}^{-1}$ ), nejdelší sorpční cykly ( $7300 \text{ V/V}_0$ ) a bylo ho možné zregenerovat ze 100 %. Ten je tedy pro úpravu pitné vody v těchto ohledech nejvhodnější. Ionex G (Smola AMP) nebyl při specifickém zatížení  $25 \text{ V/V}_0 \text{ h}^{-1}$  schopen snížit koncentraci uranu ve vodě pod limitní hodnoty, ale při snížení specifického zatížení na  $5 \text{ V/V}_0 \text{ h}^{-1}$ , už probíhala sorpce bez problémů. Ionex H (chelatační ionex Purolite S 910) nebyl při specifickém zatížení  $25 \text{ V/V}_0 \text{ h}^{-1}$  schopen snížit koncentraci uranu ve vodě pod limitní hodnoty a při snížení specifického zatížení na  $5 \text{ V/V}_0 \text{ h}^{-1}$  dosahovaly výstupní koncentrace pod limitní hodnotu pouze v prvních  $250 \text{ V/V}_0$ . Tento ionex tedy není vhodný pro úpravu pitné vody na požadovanou koncentraci uranu.

## Literatura

1. Pitter, P.: Hydrochemie (4. vydání). Praha (2009), VŠCHT Praha. ISBN 978-80-7080-701-9
2. Petrová, Š. a kol.: Remediací oblastí těžby uranu v České republice. *Chemické listy* 107(4), 283–291, 2013.
3. Lepka, F.: Český uran. Liberec (2003), Knihy 555. ISBN 80-86660-05-2
4. SZÚ: Stanovisko Státního zdravotního ústavu – Národního referenčního centra pro pitnou vodu k limitní hodnotě uranu v pitné vodě ze dne 12. 3. 2013.
5. Jelíková J.: Uran v pitné vodě – aktuální toxikologické informace. Prezentace SZÚ, ze dne 24. 11. 2009 dostupná na adrese:  
[http://www.szu.cz/uploads/documents/chzp/ovzdusi/konz\\_dny\\_a\\_seminare/konz\\_den\\_hzp\\_2009/07\\_kozisek\\_uran\\_zdr\\_rizika.pdf](http://www.szu.cz/uploads/documents/chzp/ovzdusi/konz_dny_a_seminare/konz_den_hzp_2009/07_kozisek_uran_zdr_rizika.pdf) (staženo 12. 11. 2015)
6. WHO: Uranium in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. WHO/SDE/WSH/03.04/118/Rev/1. WHO, Geneva, 2012.
7. Bonato, M. a kol.: Removal of Uranium(VI), Lead(II) at the Surface of TiO<sub>2</sub> Nanotubes Studied by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Water Air Soil Pollut*, 223, 3845–3857, 2012.
8. Hritcu, D.; Humelnicu, D.; Dodi, G.; Popa, M. I.: Magnetic chitosan composite particles: Evaluation of thorium and uranyl ion adsorption from aqueous solutions. *Carbohydrate Polymers* 87, 1185–1191, 2012.
9. Pendelyuk, O. I. a kol.: Amorphous MnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Composites as Sorbents for Sr<sup>2+</sup> and UO<sub>2</sub><sup>+2</sup>. *Adsorption* 11, 799–804, 2005.
10. Donat, R.; Aytas, S.: Adsorption and thermodynamic behavior of uranium(VI) on *Ulva* sp. Na bentonite composite adsorbent. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 265(1), 107–114, 2005.
11. Jing Bai a kol.: Biosorption of uranium by magnetically modified *Rhodotorula glutinis*. *Enzyme and Microbial Technology* 51, 382–387, 2012.
12. Nekrasova – růžkové anexy
13. Riegel, M.; Tokmachev, M.; Hoell, W. H.: Kinetics of uranium sorption onto weakly basic anion exchangers. *Reactive & Functional Polymers* 68, 1072–1080, 2008.
14. Rychkov, V.N.; Smirnov, A.L.; Gortsunova, K.R.: Sorption of uranium from underground leaching solutions with highly basic anion exchangers. *Radiochemistry* 56(1), 38–42, 2014.