



ÚJV Řež, a. s.

## Problematika separace uranu z pitné vody

(Projekt TA02010044 „Zefektivnění systému čištění pitných vod ze zdrojů s nadlimitní koncentrací uranu (regenerační stanice pro radioaktivně kontaminované sorbenty“ je řešen s finanční podporou TA ČR)

Jan Krmela

14.05.2013

- **Úvod**
- **Zastoupení forem uranu v pitné vodě**
- **Technologie na separaci uranu z pitné vody**
- **Silně bazické ionexy**
- **Slabě bazické ionexy**
- **Legislativa**
- **Závěr**

- **Od roku 2010 – hlavní hygienik – zpřísnění limitu – z 30 na 15  $\mu\text{g/l}$  (doporučení WHO)**
- **Dotčené obce museli reagovat:**
  - technologie na separaci uranu z pitné vody
  - výjimka na 5 let
  - vybudování přípojky k jiném zdroji pitné vody
- **Nedochází v ČR k regeneraci ionexů**
  - Vodárenské společnosti nevlastní příslušná povolení
  - Nutná výměna ionexů za nový (2-3 roky)
  - Výměna ionexů – problematika kam s nasyceným ionexem
  - Ionexy jsou poměrně drahé – regenerace – snížení nákladů

## ■ Regenerace

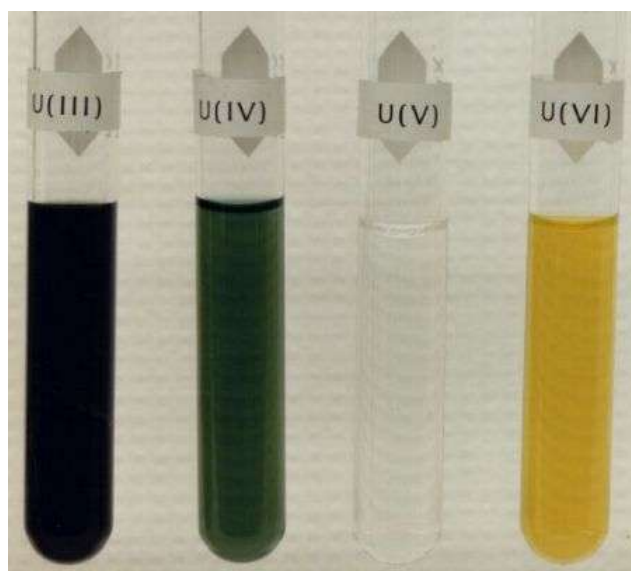
- Opětovné použití ionexu
- Na místě nebo v ÚJV
- Eluát – před srážení žlutého koláče (výroba jaderného paliva) – DIAMO

## ■ Nové doporučení WHO

- V roce 2012
- Nepotvrzení vlivu chemické toxicity na lidský organizmus
- Vrácení doporučeného limitu z 15 na 30  $\mu\text{g/l}$

## ■ Uran

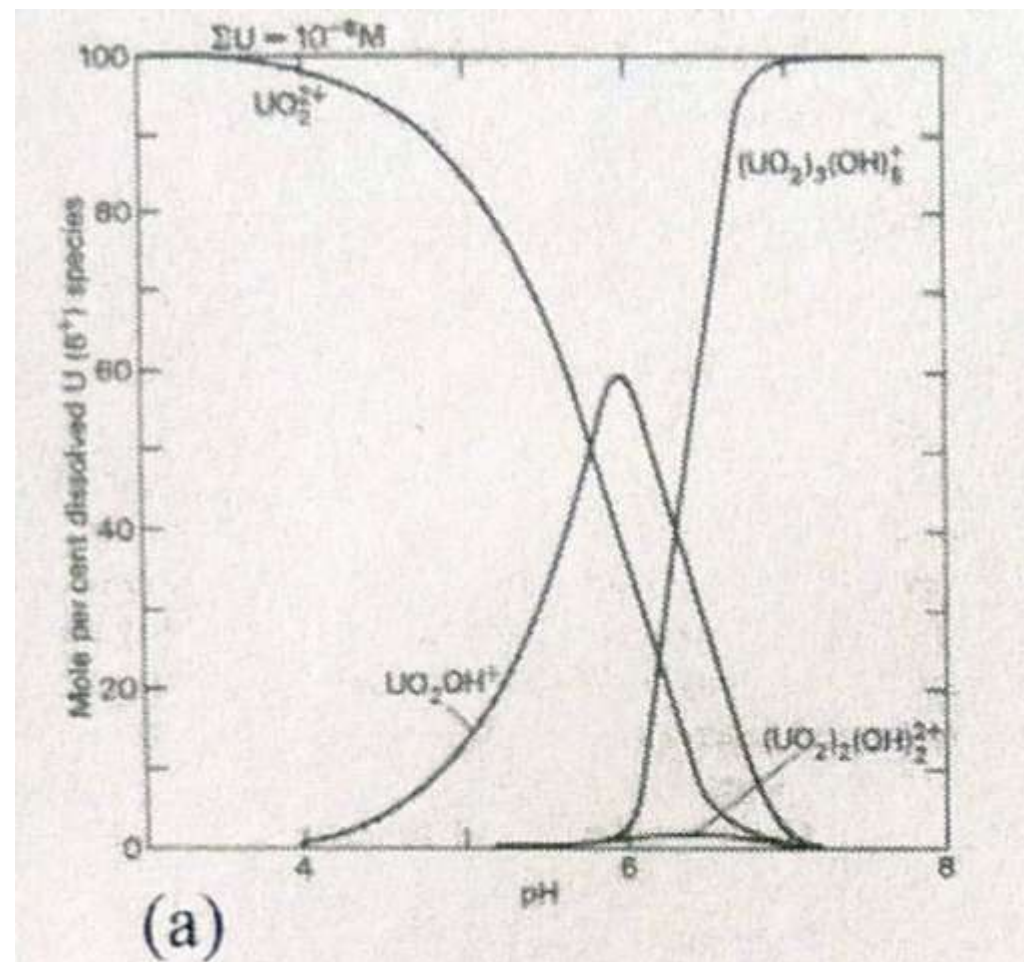
- 4 oxidační stavy (III, IV, V, VI)
- VI forma je dobře rozpustná ve vodě ( $\text{UO}_2^{2+}$ )
- Vliv na oxidační stav mají složité procesy v prostředí půd a přítomných sedimentů
  - Redox reakce –  $\text{U(IV)} \longleftrightarrow \text{U(VI)}$ 
    - Záchyt a rozpouštění v jednotlivých vrstvách podloží
- Obsahu uranu v pit. vodách může dosahovat až **stovky  $\mu\text{g/l}$**



Barvy roztoků solí uranu v různých oxidačních číslech

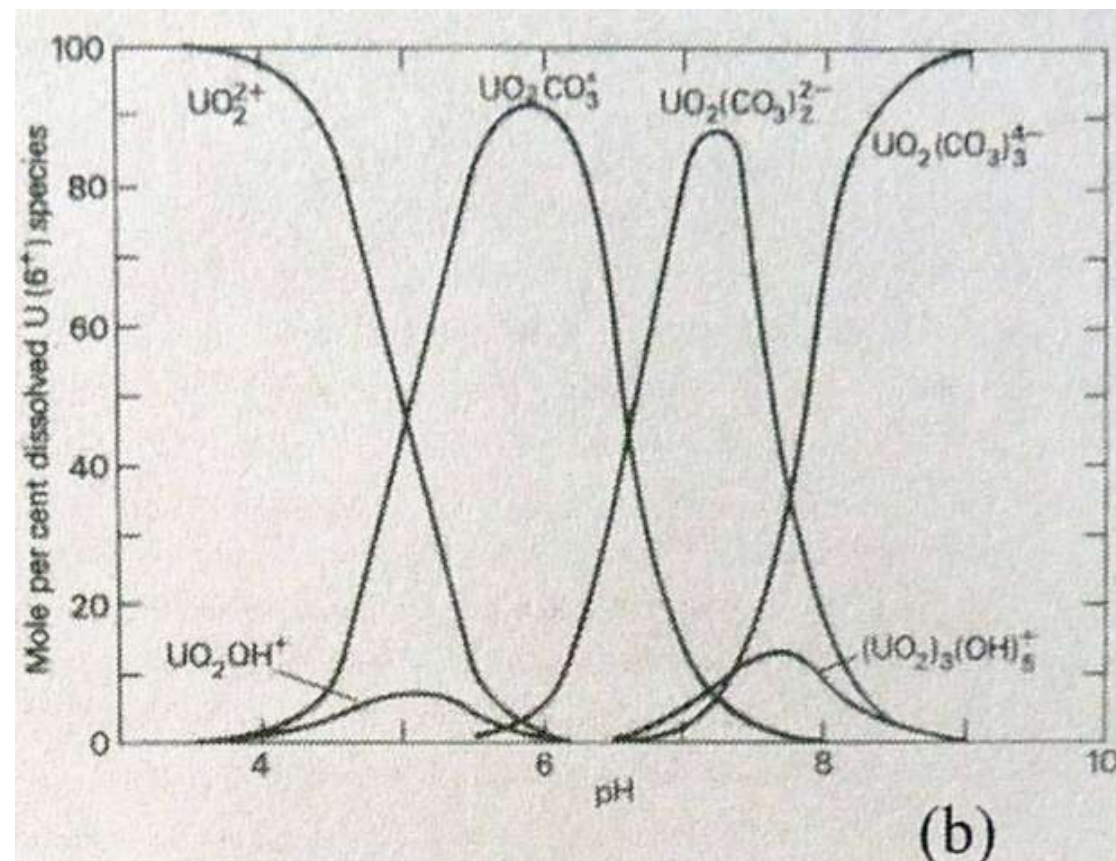
## ■ Čistý roztok

- Nepřítomnost komplexotvorných iontů
- $c(\text{U}) = 10^{-8}$  mol/l odpovídá asi 2,4  $\mu\text{g/l}$
- $\text{pH} < 5$ : převládá  $\text{UO}_2^{2+}$
- $\text{pH} \uparrow$ :  $\uparrow$  zastoupení hydroxo komplexů
- $c(\text{U}) \uparrow$ : převládají polynukleární specie



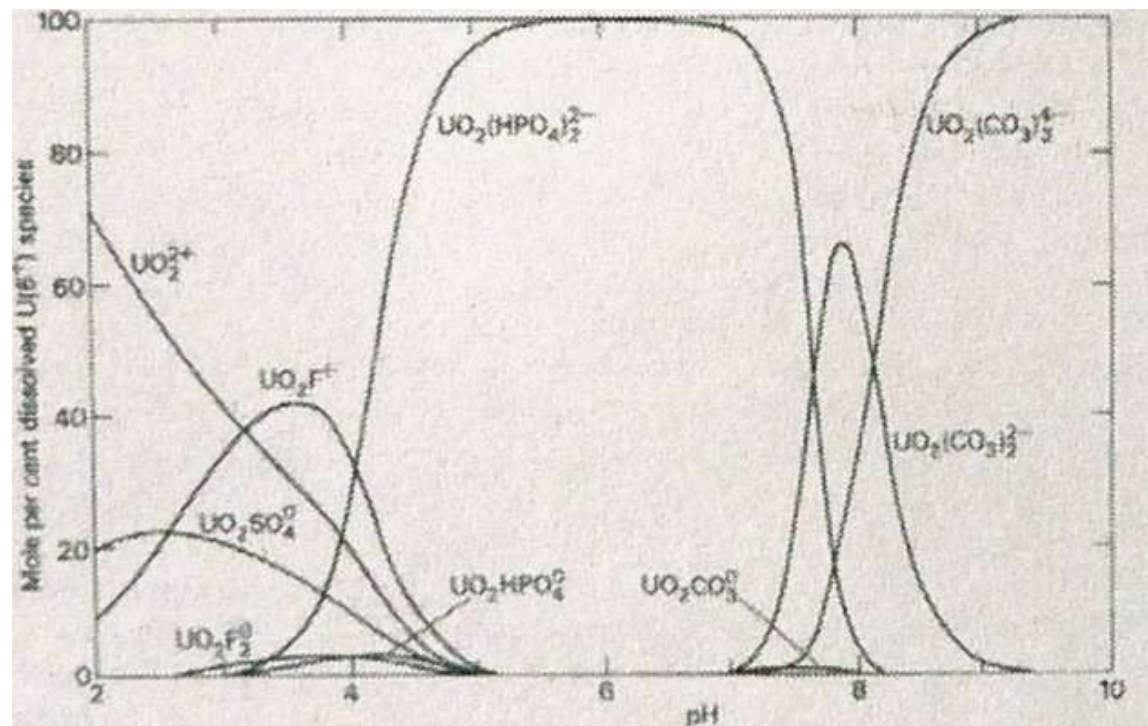
## ■ Přírodní podzemní vody

- Komplexotvorné ionty:  
 $\text{HCO}_3^-$  a  $\text{CO}_3^{2-}$
- $c(\text{U}) = 10^{-8}$  mol/l odpovídá asi 2,4  $\mu\text{g/l}$
- $\text{pH} < 5$ : převládá  $\text{UO}_2^{2+}$
- $\text{pH} \uparrow$ :  $\uparrow$  zastoupení karbonáto komplexů
- $\text{pH} \uparrow$ :  $\downarrow$  zastoupení hydroxo komplexů
- $\text{pH} 6-8$ : dominuje záporně nabitý komplex  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$



## ■ Vody vyskytující poblíž v blízkosti uranových dolů

- Komplexotvorné ionty:  
 $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  a  $\text{SO}_4^{2-}$
- $c(\text{U}) = 10^{-8}$  mol/l odpovídá asi 2,4  $\mu\text{g/l}$
- $\text{pH} < 4$ : převládají fluoridové a síranové komplexy
- $\text{pH} 4-8$ : převládají hydrogenfosforečnanové komplexy -  $[\text{UO}_2(\text{HPO}_4)_2]^{2-}$
- $\text{pH} 8-10$ : dominuje záporně nabitý komplex  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$





- Limit pH pro pitnou vodu 6,5 až 9,5
- Dominantní formy:  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ ,  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$
- Vyšší koncentrace síranů:  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$
- Výjimečně vyšší koncentrace fosforečnů:  $[\text{UO}_2(\text{HPO}_4)_2]^{2-}$
- Výskyt huminových a fulvonových kyselin v půdě – tvorba komplexů při nižším pH, neutrální pH – dominantní karbonátové komplexy

## ■ Písková filtrace (účinnost 0 – 10 %)

- Málo efektivní
- Používání jako předfiltry ionexové filtrace

## ■ Aktivní uhlí (účinnost 50 – 100 %)

- Není možná regenerace,
- Závislé na složení vody a typu aktivního uhlí,
- Mění složení pitné vody

## ■ Anexy (účinnost 95 – 100 %)

- Možná regenerace
- Složení vody částečně ovlivňuje kapacitu ionexů (Mn, Fe)
- Nejefektivnější a nejpoužívanější technologie
- Výrazně nemění složení pitné vody
- Musí být certifikován pro styk s pitnou vodou – výluhové zkoušky



## ■ Katexy (účinnost 5 – 84 %)

- Nízká účinnost - sorbuje pouze kationty
- Nutná úprava pH pitné vody - nevhodné

## ■ Nanofiltrace (účinnost 95 – 100 %)

- Dobrá účinnost
- Separuje veškeré ionty
- Nutná následná úprava složení pitné vody

## ■ Reverzní osmóza (účinnost 95 – 100 %)

- Ekonomicky náročný proces
- Doporučován v oblastech, kde není možné vodu upravovat centrálně – použití výhradně v USA
- Odstraňuje prakticky veškeré ionty – nutná následná úprava vody

## ■ Aktivní alumina (účinnost 90 %)

- Anorganický sorbent
- Nemožnost regenerace

## ■ Silná afinita ke karbonátovým komplexům



## ■ Výměnu uranových komplexů na anexu:



## ■ Optimální pH: 6 – 8,2

- pH ↑ - tvorba nerozpustných komplexů U

- pH ↓ - tvorba neutrálních a kladně nabitých forem uranu

## ■ Vyšší koncentrace síranů (chloridová forma) – snižuje kapacitu ionexu pro uran – dochází k výměně $\text{Cl}^-$ za $\text{SO}_4^{2-}$

## ■ Provoz v síranové formě

- Omezení sorbce aniontů s nižší afinitou (dusičnany, sírany, bikarbonáty, fluoridy), Prakticky nemění kvalitu pitné vody, Vyšší ekonomické náklady spojené s regenerací na rozdíl od Cl formy

## ■ Obecné složení - $R.(NR_2 \cdot H_2O)$ :

- R – polyakrylátová nebo polystyrenová matrice ionexu
- $R_2$  – H, sub., nesub. alkyl (aryl), terciální, sekundární amin
- Aminy – výměnné skupiny

## ■ Výhoda

- není potřeba převádět do různých iontových forem
- Nepatrná změna složení ani pH pitné vody
- Nízké investice a provozní náklady

## ■ Výměnu uranových komplexů na anexu:

- $R-(NR_2 \cdot H_2O) + [UO_2(CO_3)_2]^{2-} \leftrightarrow R-NR_2 [UO_2(CO_3)_2]^{2-} + 2 H_2O$
- $R-(NR_2 \cdot H_2O) + [UO_2(CO_3)_3]^{4-} \leftrightarrow R-NR_2 [UO_2(CO_3)_3]^{4-} + 4 H_2O$

## ■ Optimální pH: 6,8 – 7,2 (lze i při pH 5,8 – 8,0)

- Nelze přesně změřit koncentraci uranu nasorbovaného v ionexu -> nelze uran v ionexu považovat za jaderný materiál -> neuplatňují se záruky v souladu s mezinárodními závazky ČR.
- Jaderným materiálem se stává až po eluci ionexu a certifikovaném stanovení přesného celkového množství uranu.
- Řídí se Atomovým zákonem, vyhláškou SÚJB č. 213/2010, nařízením EK č. 302/2005,...
- Doporučení k nakládání s ionexy - stránky SÚJB

- **Problematika separace uranu v pitné vodě je poměrně rozsáhlá.**
- **Důležité si uvědomit v jakých formách se uran v pitné vodě vyskytuje.**
- **Existuje řada technologií na separaci uranu z pitné vody.**
- **Nejefektivnější technologií pro separaci uranu z pitné je ionexová technologie – anexy.**
- **Jedna z hlavních výhod ionexové technologie je regenerace, která má však svá úskalí – nakládání s radioaktivními látkami (jaderným materiálem).**

---

**Děkuji za pozornost**

