

Snižování obsahu iontů cesia a stroncia ve vodách pomocí přírodního zeolitu

Eva MIŠTOVÁ, Jelena TOROPITSYNA, Miloslav HOUŠŤAVA, Lenka MATOUŠKOVÁ, Helena PARSCHOVÁ, Luděk JELÍNEK

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta technologie ochrany prostředí, Ústav energetiky, Technická 5, 166 28 Praha 6,
e-mail: eva.mistova@vscht.cz

Souhrn

Cílem experimentů bylo ověřit možnosti použití přírodního zeolitu z lokality Nižný Hrabovec (Slovensko) při odstraňování iontů cesia a stroncia z různých druhů vod (demineralizovaná / pitná / mořská). Provedené rovnovážné vsádkové pokusy prokázaly vysokou sorpční účinnost zeolitu pro odstraňování iontů cesia, kterého bylo zachyceno 65 mg/g (tj. 0,49 meq/g) z roztoku demineralizované vody, množství zachyceného stroncia pak bylo 19 mg/g (tj. 0,44 meq/g). Za přítomnosti konkurenčních kationtů (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) v roztoku pak zachycené množství iontů cesia a stroncia klesalo, kdy z modelového roztoku pitné vody bylo zachyceno 61 mg/g (tj. 0,46 meq/g) cesia a 18 mg/g (tj. 0,41 meq/g) stroncia. Z modelového roztoku mořské vody bylo zachyceno 47 mg/g cesia a 5 mg/g stroncia. Kolonové dynamické experimenty také prokázaly vysokou selektivitu vůči iontům cesia. Byl potvrzen předpokládaný vliv hořečnatých a vápenatých iontů na sorpci stroncia. Nečekaně byl zjištěn velký vliv vápenatých iontů i na sorpci cesia, a to už při koncentraci vápníku běžné v pitné vodě (tj. 40 – 80 mg/l). Kolonová dynamická sorpce stroncia z mořské vody byla neúspěšná, u sorpce cesia pak bylo nutné změnit kondicionaci sorbentu a zároveň i snížit specifické kolonové zatížení z 15 na 6 $\text{m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$.

Klíčová slova: cesium; stroncium; přírodní zeolit; sorpce; pitná voda; mořská voda

Úvod

Při zkouškách jaderných zbraní¹ v letech 1945 až 1980 byl do životního prostředí uvolněn největší podíl z celkového množství všech antropogenních radionuklidů. Spektrum radionuklidů, které vzniká při výbuchu jaderných zbraní, je poměrně široké. Zahrnuje především samotné štěpné produkty jaderné reakce, zbytky nevybuchlé nálože a radionuklidy vzniklé z prvků prostředí aktivací neutrony.

Jednou z 16 bývalých oblastí zkoušek jaderných zbraní byl například² Semipalatinský jaderný polygon (SNTS) v bývalém Sovětském Svazu (dnes Kazachstán). V této oblasti o rozloze 18 500 km^2 byla před sedmdesáti lety odpálena první sovětská jaderná puma. V letech 1949 a 1989 zde bylo provedeno nejméně 459 jaderných zkoušek, při kterých bylo odpáleno nejméně 616 jaderných a termonukleárních zařízení, včetně 116 atmosférických a 343 zkušebních explozí pod zemí.

Poměrně dobře zmapovaným příkladem může být podzemním atomový výbuch² z roku 1965, kdy v rámci studie využití jaderných výbuchů, bylo na řece Čagan (přítok řeky Irtyš) jihovýchodně od města Kurčatov vytvořeno jezero Balapan, tzv. *Atomové jezero*. Je to kráter o hloubce sto metrů a objemu $6 \cdot 10^6 \text{ m}^3$.

Prvky uvolněné během jaderných zkoušek² pak výrazně ovlivnily krátkodobou a dlouhodobou radiační situaci v postižených oblastech. Jednalo se zejména o cesium (^{134}Cs a ^{137}Cs) a stroncium (^{90}Sr). Analýzou povrchových vzorků bylo stanoveno, že kolem jezera Balapan byla v půdních vzorcích koncentrace aktivit ^{137}Cs 0,42 – 17,64 kBq/kg a ^{90}Sr 0,96 – 18,25 kBq/kg. V oblasti samotného polygonu se koncentrace aktivit v půdních vzorcích měnila u ^{137}Cs od 87 až do 400 kBq/kg a u ^{90}Sr od 94 až do 1000 Bq/kg. Z naměřených dat vyplynulo, že vzorky odebrané z SNTS a vzorky půdy ve vzdálenosti 0,5 – 2,5 km od epicentra nesplňují bezpečnostní standardy a situace se nezmění dalších sto let.

Zatímco vysokoaktivní odpadní vody musí být skladovány (např. vitifikací), nízkoaktivní odpady jsou většinou po monitoringu vypouštěny do vodních recipientů. Příkladem může být jaderné středisko v Sellafieldu na severozápadní části Anglie, kdy například při požáru Windscale Pile v říjnu 1957 uniklo³ 8,8 TBq ²¹⁰Po, 740 TBq ¹³¹I nebo 22 TBq ¹³⁷Cs. Celkově⁴ bylo v letech 1950 – 1990 do Irského moře vypuštěno 30 – 40 PBq ¹³⁷Cs. V současné době je vypouštění odpadních vod z jaderných elektráren přísně monitorováno a vliv vypouštěného ¹³⁷Cs je zcela překrýván reziduální kontaminací z havárií jaderných elektráren či testů jaderných zbraní.

Mezi radioaktivními látkami^{5,6}, které byly uvolněny v dubnu 1986 při havárii jaderné elektrárny v Černobyli, převažovaly radionuklidy s relativně krátkými poločasy rozpadu (< třicet dní). Přibližně 1 % z celkového množství uvolněných látek tvořily radionuklidy s delším poločasem rozpadu (cca třicet let), a to především ¹³⁷Cs a ⁹⁰Sr. Celkový únik radioaktivity z Černobyli byl podle odhadu až 1,2·10¹⁹ Bq. Depozice ¹³⁷Cs se pak snižovala se vzdáleností od místa úniku a na disperzi ¹³⁷Cs do širokého okolí měl vliv zejména směr proudění vzdušných mas a spolupůsobení srážek při vymývání radionuklidů z atmosféry. Z hlediska vlivu na kontaminaci vodních toků a hydrosféry v České republice^{7,8} se plochy zvýšeného spadu ¹³⁷Cs dotýkají v povodí Labe, Moravy a Odry. Vedle ¹³⁷Cs bylo v povrchových vodách sledováno i ⁹⁰Sr. Sledování ⁹⁰Sr se provádělo pouze u vybraných profilů na Vltavě. Průměrné objemové aktivity ⁹⁰Sr v roce 1999 byly zjišťovány na úrovni kolem 0,008 Bq/l.

Druhou nejhorší havárií jaderné elektrárny v historii se stala Fukušimská havárie, která byla ohodnocena na stupnici INES, stejně jako havárie v Černobyli, nejvyšším stupněm sedm^{6,9}. 11. března 2011 zasáhlo severovýchodní pobřeží japonských ostrovů zemětřesení o síle 9,0 stupňů Richterovy škály. Po zemětřesení následovala ničivá vlna tsunami, která způsobila škody obrovského rozsahu. Tsunami zasáhla čtyři jaderné elektrárny umístěné při pobřeží. V jedné z nich, v jaderné elektrárně Fukušima Daiiči, způsobila po poškození systému chlazení reaktoru jadernou havárii. V průběhu havárie došlo k úniku radioaktivních látek do životního prostředí, a to do atmosféry a do oceánu. Celkové množství uniklých radioaktivních látek je uvedeno v tabulce 1.

Tabulka 1: Množství radioaktivních látek uniklých do atmosféry a oceánu^{6,9}

		¹³⁴ Cs (PBq)	¹³⁷ Cs (PBq)	⁹⁰ Sr (PBq)
do atmosféry	TEPCO	10	10	–
	ostatní instituce	18	6,1 – 15	0,02
do oceánu	TEPCO	3,5	3,6	–
	ostatní instituce	–	3,6 – 27	–

Do poloviny července 2011 bylo celkové množství uvolněného ¹³⁷Cs do mořského prostředí odhadnuto mezi 12 až 41 PBq, což vyústilo v historicky největší únik ¹³⁷Cs a ¹³⁴Cs do oceánské vody. Analýzou povrchových vzorků z více než 50 stanic ze vzdáleností 30 až 600 km od pobřeží Japonska o celkové rozloze 150 000 m² bylo zjištěno¹⁰, že povrchová aktivita ¹³⁷Cs a ¹³⁴Cs se pohybovala v rozmezí od 1 – 2 Bq/m³ do hodnot vyšších než 3000 Bq/m³.

Pro odstranění izotopů cesia a stroncia z radioaktivních odpadních vod se využívá iontová výměna, koagulace, elektrochemické a membránové procesy, extrakce, biosorpce, atd. Nejčastěji využívanou metodou je iontová výměna a extrakce. Iontová výměna je proces založený na výměně iontů mezi pevnou fází a elektrolytem, selektivita iontoměničů je dána jak velikostí iontů v hydratovaném stavu, tak velikostí náboje, obecně platí, že např. dvoumocné kationty jsou v ionexu poutány pevněji než jednomocné. Nicméně existují přírodní látky, jako například klinoptilolit^{11,12} (ten je obvykle majoritní složkou mnoha přírodních zeolitů), které vykazují vysokou selektivitu k univalentním iontům. Těchto vlastností lze využít¹¹ při odstraňování amonných iontů z odpadních vod, či při odstraňování radionuklidu ¹³⁷Cs. Empirický vzorec klinoptilolitu je (Ca, K₂, Na₂, Mg)₄Al₈Si₄₀O₉₆·24H₂O.

Zeolity patří mezi hydratované hlinítokřemičitany (aluminosilikáty) s porézní trojrozměrnou strukturou. Primární struktura zeolitů je tvořena tetraedrem, jehož střed je obsazen atomem hliníku či křemíku se čtyřmi atomy kyslíku ve vrcholech. V jejich krystalové struktuře vznikají poměrně velké dutiny, které jsou spojené kanálky, a tím zeolity dosahují velkého měrného povrchu. Zjednodušený obecný vzorec zeolitů¹² je M_{x/n}[Al_xSi_yO_{2(x+y)}]·pH₂O, kde M reprezentuje alkalické kovy či kovy alkalických zemin, n je náboj kationtu a celá čísla v poměru y/x = 1 – 6, p/x = 1 – 4.

Chemické složení a kationtové výměnné kapacity přírodních zeolitů (s přívlastkem klinoptilolit) z několika různých světových nalezišť ukazuje tabulka 2. Záporný náboj, který vzniká záměnou čtyřvazného křemíku za trojvazný hliník, může být ve struktuře zeolitů kompenzován kationty (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}). Ty mohou být nahrazeny kationty z roztoku, dochází k výměně iontů, a proto zeolity vykazují obdobné chování jako katexy (selektivita je ovšem jiná).

Tabulka 2: Chemické složení (%) a kationtové výměnné kapacity přírodních zeolitů¹³

zeolit	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	CEC (meq/g)
Turecký	69,72	11,74	1,21	2,30	0,31	0,76	4,14	-	1,84
Australský	68,29	12,99	1,37	2,09	0,83	0,64	4,11	0,23	1,20
Čínský	65,52	9,89	1,04	3,17	0,61	2,31	0,88	0,21	1,03
Slovenský	67,16	12,30	2,30	2,91	1,10	0,66	2,88	0,17	1,40

Studii zabývající se selektivním odstraňováním cesia a stroncia pomocí zeolitů existuje nepřeberné množství, následuje jen velmi krátký přehled námi vybraných prací, které uvádějí výsledky pro odstraňování radionuklidů cesia/stroncia nebo kolonové dynamické experimenty.

Abusafa¹⁴ studoval sorpci ¹³⁷Cs na přírodním klinoptilolitu pocházejícím ze Západní Anatolie v Turecku. Klinoptilolit byl převeden do Na, K, NH₄, Ca formy, kdy v poměru 100 ml roztoku příslušného chloridu o koncentraci 1 mol/l ku 1 g sorbentu byla směs třepána při teplotě 60 °C po dobu 24 h (sedmkrát proběhla výměna roztoku). Pomocí vsádkových experimentů provedených při počáteční koncentraci ¹³⁷Cs v rozmezí 10⁻⁶ – 10⁻¹ mol/l bylo zjištěno, že rovnováhy bylo dosaženo během čtyř hodin. Sorpční kapacita např. u Na formy sorbentu byla 1,7 meq/g a u K formy sorbentu pak 1,36 meq/g. Klinoptilolit použitý bez úpravy formy pak měl sorpční kapacitu zhruba poloviční. Pomocí kolonových dynamických experimentů bylo zjištěno, že při vstupní koncentraci Cs 1 meq/l (132 mg/l), průtoku 5 ml/min a objemu sorbentu v koloně 1,4 ml (1 g) byly celkové (rovnovážné) kapacity Na, K a NH₄ formy klinoptilolitu velmi podobné, kolem 1,5 meq/g, při limitní koncentraci 0,5 meq/l, pak užitečná kapacita byla nejvyšší u Na formy 1,4 meq/g, nejnižší hodnoty kapacit patří opět klinoptilolitu použitému bez předúpravy (0,79 meq/g, respektive 0,44 meq/g).

Borai¹⁵ publikoval studii, jejímž cílem bylo poskytnout finančně nenáročné materiály, které by vykazovaly vysokou sorpční kapacitu pro radionuklidy cesia v nízkoaktivních odpadních vodách. Mezi zkoumanými zeolity byl i přírodní klinoptilolit z provincie Akita v Japonku. Sorbent byl převeden do sodné formy pomocí roztoku NaCl (1 mol/l; 3 g sorbentu:100 ml; 24 h) při laboratorní teplotě. Vsádkové experimenty ukázaly, že rovnováhy bylo dosaženo až po 12 h kontaktu. Sorpční kapacita pro ¹³⁴Cs pak byla 1,27 meq/g.

Prajitno¹⁶ použil pro experimenty přírodní zeolit z oblasti Holistic Valley ve Velké Británii. Sorbent byl při vsádkových rovnovážných experimentech použit jak v původní formě, tak v Na formě (100 g sorbentu na 1 l roztoku NaCl o koncentraci 1 mol/l, 24 h, při laboratorní teplotě). Výměnná kapacita byla pro cesium 67 mg/g (0,51 meq/g) u sorbentu bez úpravy a 140 mg/g (1,06 meq/g) u Na formy; pro stroncium pak 36 mg/g (0,41 meq/g) respektive 52 mg/g (0,59 meq/g). Během kolonových dynamických experimentů¹⁷ byl použitý zeolit bez převedení do Na formy. Separace iontů cesia a stroncia probíhala z roztoků o koncentraci iontu 200 mg/l při neutrálním pH, při specifickém kolonovém zatížení dva kolonové objemy za hodinu (9,42 ml/h, tj. 0,157 ml/min), výměnná kapacita byla pro cesium 1,06 eq/l, pro stroncium byla za stejných podmínek kapacita 0,32 eq/l po snížení vstupní koncentrace na 100 mg/l stroncia 1,83 eq/l.

Experimentální část

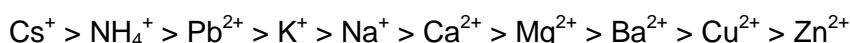
Všechny popsané experimenty v tomto článku byly prováděny již po optimalizaci pracovních podmínek, a to na základě prvotních jednoduchých experimentů a dlouhodobých zkušeností pracovní skupiny s prováděním vsádkových a kolonových experimentů.

Sorbent

Pro všechny experimenty byl použit přírodní zeolit pocházející z dobývacího prostoru Nižný Hrabovec (Slovensko), dodaný společností Zeocem, a.s., a to včetně certifikátu¹⁸ o jeho složení a fyzikálně-chemických vlastnostech (tabulka 3). Pro experimenty byl použit zeolit o velikosti zrn 400 – 1600 μm , tato frakce byla získána síťováním sorbentu v suchém stavu pomocí síťovacího přístroje AS 200 (*Retsch, Německo*) při použití sítí o velikosti pórů 1600 a 400 μm . Zařízení bylo spuštěno s amplitudou 40 po dobu dvaceti minut.

Dle certifikátu má použitý zeolit následující mineralogické složení: 84 % klinoptilolitu, 8 % kristobalitu, 4 % jílovitých slídků, 3 – 4 % plagioklasu, 0,1 – 0,3 % rutilu a stopová množství křemene. Poměr Si/Al určující koncentraci záporného náboje, a tím i množství kationtů nutných k jeho kompenzaci, je 4,9 – 5,4; což je hodnota běžná v porovnání se zeolity z jiných lokalit¹³.

Podle certifikátu vykazuje zeolit selektivitu k odstraňovaným iontům v pořadí:



Tabulka 3: Vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti přírodního zeolitu¹⁸

Vlastnosti	Hodnoty	Vlastnosti	Hodnoty
Teplotní stabilita	< 400 °C	Pevnost v tlaku	33 MPa
Specifický povrch (BET)	30 – 60 m ² /g	Měrná hmotnost	2 200 – 2 440 kg/m ³
Stabilita vůči kyselinám	79,50 %	Hutnost	70 %
Pórovitost	24 – 32 %	Bod tání	1340 °C
Efektivní průměr pórů	0,4 nm	Bod měknutí	1260 °C

Pomocí rovnovážných vsádkových experimentů a dynamických kolonových experimentů byla studována sorpce cesia a stroncia a vliv doprovodných iontů (Na^+ ; K^+ ; NH_4^+ ; Ca^{2+} a Mg^{2+}) z různých druhů vod (demineralizovaná/pitná/mořská). Všechny experimenty byly provedeny za laboratorní teploty.

Rovnovážné vsádkové experimenty

Sorbent byl pro experimenty převeden do Na formy. Do skleněné kolony (vnitřní průměr 1,4 cm) s fritou bylo standartizovaným způsobem vloženo 50 ml sorbentu, tj. jeden kolonový objem (výška lože 32,5 cm). Na převedení sorbentu do Na formy bylo použito pět kolonových objemů (tj. 250 ml) roztoku NaOH (*p.a.*; *Lachmer*) o koncentraci 1 mol/l při specifickém kolonovém zatížení 5 m³/m³h (EBCT 0,2 h). Pro vytěsnění zbytku roztoku hydroxidu z hmoty sorbentu bylo použito deset kolonových objemů demineralizované vody (konduktivita $\leq 0,5 \mu\text{S}/\text{cm}$) s rychlým průtokem (25 m³/m³·h). Po vyjmutí z kolony byl sorbent 48 h sušen při laboratorní teplotě. Převedení sorbentu do Na formy v kolonovém uspořádání bylo zvoleno pro minimalizaci mechanického poškození sorbentu a pro maximální kontakt sorbentu s roztokem.

Modelový roztok demineralizované vody s nadávkovanými ionty cesia (CsCl ; $\geq 99,9\%$; *ROTH*) nebo stroncia ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; $\geq 99,9\%$; *ROTH*) o koncentraci 10 meq/l (tj. 132,6 mg/l Cs^+ respektive 43,8 mg/l Sr^{2+}) a příslušný doprovodný iont Na^+ (NaCl ; *p.a.*; *Lachner*); K^+ ; Ca^{2+} (KCl ; CaCl_2 ; *p.a.*; *PENTA*); NH_4^+ (NH_4NO_3 ; *p.a.*; *Lachema*) a Mg^{2+} ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; *p.a.*; *PENTA*) v ekvivalentním poměru 1:1; 1:3 a 1:5.

Modelový roztok pitné vody s přísadkou iontů cesia nebo stroncia o koncentraci 10 meq/l. Byla použita pitná voda z pražského vodovodního řádu o základních, pro experimenty důležitých, parametrech uvedených v tabulce 4.

Tabulka 4: Koncentrace vybraných iontů v modelových roztocích pitné a mořské vody

	Pitná voda		Mořská voda	
	ρ (mg/l)	c (meq/l)	ρ (mg/l)	c (meq/l)
Na	11,5 – 15,0	0,50 – 0,65	15 310 – 15 800	666 – 688
K	4,5 – 5,0	0,115 – 0,128	36 – 44	0,92 – 1,5
Mg	7	0,58	21	1,75
Ca	52 – 55	2,60 – 2,75	28 – 41	1,40 – 2,05
Sr	–	–	1,75	0,04

Modelový roztok mořské vody byl připraven rozpuštěním 36 g mořské soli v 1 l demineralizované vody (základní parametry v tabulce 4) a obsahoval přidané ionty cesia nebo stroncia o koncentraci 10 meq/l.

Do PE vzorkovnic bylo naváženo $0,5 \pm 0,01$ g sorbentu (analytické váhy Precisa 240A; PAG Oerlikon AG Zürich, Švýcarsko) a přidáno 25 ml příslušného modelového roztoku. Pro dosažení nepřetržitého kontaktu celého objemu sorbentu s modelovým roztokem byla použita třepačka Unimax 1010 (Heidolph Instruments, Německo), její princip je založen na vytvoření rotačního pohybu platformy s konstantní amplitudou, frekvence kmitů byla nastavena na 310 otáček za minutu. Po uplynutí doby kontaktu tj. 0,25; 0,5; 0,75; 1; 2; 4; 6; 24; 48; a 72 h byl zeolit odfiltrován (filtrační papír 390) a byly změřeny výstupní koncentrace iontů v roztoku příslušnými analytickými metodami.

Dynamické kolonové experimenty

Do skleněné kolony s fritou o vnitřním průměru 1 cm bylo standardizovaným způsobem převedeno vždy 10 ml zeolitu (výška lože 13 cm). Do Na formy byl sorbent převeden pomocí pěti kolonových objemů (V/V_0), tj. 50 ml roztoku NaOH o koncentraci 1 mol/l při specifickém kolonovém zatížení $5 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{h}$. Pro vytěsnění zbytku roztoku hydroxidu z hmoty sorbentu bylo použito deset kolonových objemů demineralizované vody s rychlým průtokem ($25 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{h}$). Pro některé experimenty byl postup převedení do Na formy změněn na použití 100 V/V_0 10% roztoku NaCl při specifickém zatížení $5 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{h}$. K vytěsnění roztoku NaCl z hmoty sorbentu bylo použito také 10 V/V_0 demineralizované vody s rychlým průtokem ($25 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{h}$).

Koncentrace cesia a stroncia v modelovém roztoku byla vždy 0,25 meq/l (tj. 33 mg/l Cs nebo 11 mg/l Sr). Byly připraveny modelové roztoky z demineralizované, pitné nebo mořské vody. Modelové roztoky demineralizované vody pro sledování vlivu doprovodných iontů na sorpci Cs obsahovaly příslušné ionty (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+}) v ekvivalentním poměru 1:1, 1:20 a 1:100. Limitní koncentrací cesia a stroncia pro ukončení sorpční fáze a výpočet užitečné kapacity sorbentu byla zvolena hodnota 0,023 meq/l (tj. 3 mg/l Cs, respektive 1 mg/l Sr).

Modelový roztok byl přiváděn pomocí peristaltického čerpadla PCD 21 (Kouřil Kyjov, Česko) do kolony naplněné sorbentem, jednotlivé frakce eluátu byly pak odebírané pomocí sběrače frakcí FCC 61 (Laboratorní přístroje Praha, Česko) nebo FC 500 (WATREX, Česko). Sorpční fáze pracovního cyklu byly provozovány (nebude-li řečeno jinak) při specifickém kolonovém zatížení $s = 15 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{h}$ (EBCT 0,067 h).

Pro **regeneraci sorbentu** po sorpci cesia bylo použito 20 V/V_0 roztoku NaNO_3 (p.a.; Lachner) nebo NaCl o koncentraci 1,5 mol/l při specifickém zatížení $5 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{h}$ (doba regenerace 4 hodiny).

Analytická stanovení

Pro stanovení Cs, Na, K, Mg, Ca a Sr byl použit atomový absorpční a emisní spektrometr SpectrAA 220 (Varian, USA).

Koncentrace Mg, Ca a Sr byla stanovována metodou absorpční atomové spektrometrie (AAS), koncentrace Cs, K a Na byla stanovena metodou atomové emisní spektrometrie (AES). Pro stanovení iontů Cs a Sr byl ke kalibračním roztokům a výstupním vzorkům přidán^{19,20} roztok KCl o koncentraci 25 g/l (deionizátor pro F-AAS od firmy ANALYTIKA®, spol. s. r. o.) v poměru 10: 1.

Koncentrace amoniakových iontů byla stanovena fotometricky s Nesslerovým činidlem. Princip metody je založen na reakci amoniaku a hydroxidu alkalických kovů s tetrajodortuťnanem sodným či draselným za vzniku žlutohnědého koloidního roztoku (Millonovy báze). Absorbance vzorku byla změřena v 1 cm kyvetě na spektrofotometru Cecil CE 2041 (Cecil Instruments Limited; Velká Británie) při vlnové délce 425 nm.

Výpočty

Pro popis získaných dat jsou využívány následující veličiny:

- sorpční kapacita q (meq/g) (mg/g) (rovnice 1), tj. zachycené množství cesia/stroncia v pevné fázi
- účinnost sorpce A (%) (rovnice 2)
- užitečná kapacita C_u (meq/l) (rovnice 3), která vyjadřuje množství zachyceného iontu na litr sorbentu do okamžiku průniku předem určené limitní koncentrace (průniku) na výstupu z kolony.

$$q = (c_0 - c_n) \cdot V_V / m_S \quad (\text{mg/g}) \quad (\text{meq/l}) \quad (1)$$

$$A = 100 - (c_0 / c_n) \cdot 100 \quad (\%) \quad (2)$$

$$C_u = (V / V_0) \cdot c_0 \quad (\text{meq/l}) \quad (3)$$

c_0 . . . vstupní koncentrace odstraňovaného iontu (mg/l) (meq/l)

c_n . . . koncentrace iontu v odebraném n -tém vzorku (mg/l) (meq/l)

V_V . . . objem sorpčního roztoku (l)

m_S . . . hmotnost sorbentu (g)

V . . . objem proteklého roztoku (l)

V_0 . . . objem sorbentu (l)

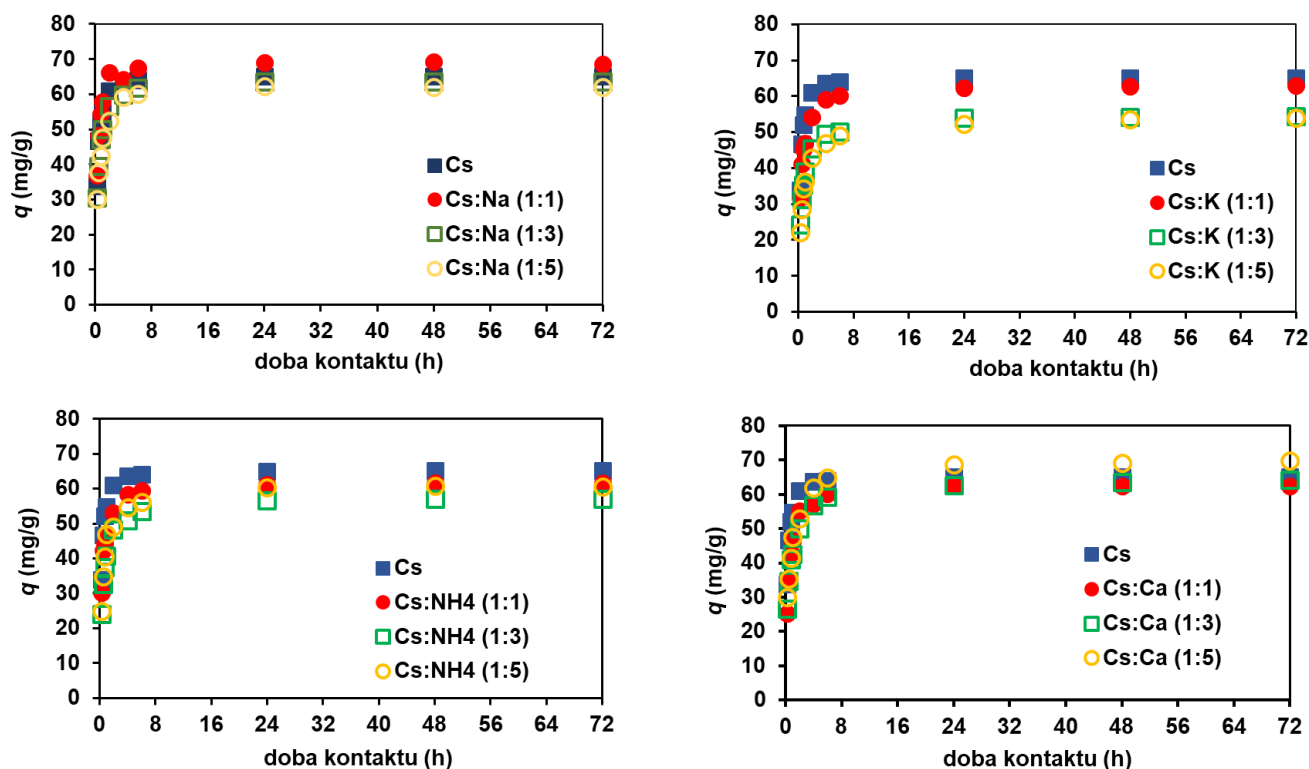
Výsledky a diskuse

Hlavním cílem této práce bylo zjistit, za jakých podmínek bude možné použít přírodní zeolit pro odstraňování iontů cesia a stroncia z roztoků, a to především zhodnotit vliv prostředí – vliv doprovodných iontů (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) a dalších iontů obsažených v pitné a mořské vodě. Po provedení vsádkových rovnovážných experimentů byly provedeny dynamické kolonové experimenty, u kterých vedle sledování vlivu prostředí byl sledován i vliv doby zdržení roztoku v koloně a v neposlední řadě i možnosti regenerace a znovupoužití sorbentu.

Vsádkové rovnovážné experimenty

Ke zjištění vlivu doprovodných iontů na sorpci iontů cesia a stroncia a také kinetiky sorpce pro určení rovnovážné doby kontaktu byly provedeny vsádkové pokusy s pracovními roztoky o stejné vstupní ekvivalentní koncentraci Cs a Sr iontů, ale při různém ekvivalentním poměru k doprovodným iontům (1:1; 1:3; 1:5) v demineralizované vodě a následně s pracovními roztoky pitné a mořské vody.

U všech takto provedených experimentů bylo pozorováno, že největší množství odstraňovaných iontů se zachytilo už během prvních šesti hodin kontaktu, změny výstupních koncentrací po 24 a 48 h už byly minimální a systém za daných experimentálních podmínek dospěl do rovnováhy po 72 h.



Obrázek 1: Vliv doprovodných iontů na sorpci iotu cesia z modelového roztoku demineralizované vody

Množství zachyceného cesia se zároveň snižuje se zvyšujícím se množstvím doprovodného iontu v modelovém roztoku (obrázek 1). V přítomnosti doprovodných Na^+ iontů došlo ke snížení účinnosti sorpce na 96,3 % (1:1), 94,6 % (1:3) a 92,7 % (1:5). Po 72 h kontaktu je účinnost sorpce Cs^+ snižována vlivem zvyšující se koncentrace K^+ iontů na hodnoty 93,1 % (1:1), 81,1 % (1:3) a 75,5 % (1:5). Z uvedených hodnot vyplývá, že v pětinasobném přebytku doprovodných K^+ iontů došlo ke snížení účinnosti sorpce Cs^+ o 23 %. Se vzrůstající koncentrací doprovodných NH_4^+ iontů ve vstupním roztoku dochází v 72. hodině postupně ke snížení účinnosti sorpce cesia na 94,2 % (1:1), 87,2 % (1:3) a 82,4 % (1:5).

V tabulce 5 jsou uvedeny hodnoty sorpčních kapacit a účinnosti sorpce po 72 h kontaktu z roztoků s nejvyšším poměrem příslušného doprovodného iontu a pro porovnání i hodnoty pro roztok bez doprovodných iontů.

Tabulka 5: Vliv doprovodných iontů na rovnovážnou sorpci iontů Cs^+ a Sr^{2+}

		A (%)	Cs^+		Sr^{2+}	
			q (meq/g)	q (mg/g)	q (meq/g)	q (mg/g)
Cs^+		98,4	0,491	65,2	--	--
$\text{Cs}^+ : \text{Na}^+$	(1:5)	92,7	0,467	62,1	--	--
$\text{Cs}^+ : \text{K}^+$	(1:5)	75,5	0,406	54,0	--	--
$\text{Cs}^+ : \text{NH}_4^+$	(1:5)	82,4	0,455	60,5	--	--
$\text{Cs}^+ : \text{Ca}^{2+}$	(1:5)	94,3	0,466	62,0	--	--
Sr^{2+}		94,9	--	--	0,434	19,0
$\text{Sr}^{2+} : \text{Ca}^{2+}$	(1:5)	75,0	--	--	0,330	14,5
$\text{Sr}^{2+} : \text{Mg}^{2+}$	(1:5)	90,5	--	--	0,422	18,5

Sledováním i výstupní koncentrace doprovodných iontů bylo zjištěno, že během experimentů dochází také k sorpci draselných, amonných a vápenatých iontů, kdy např. při vstupním poměru 1:5 bylo

zachyceno po 72 hodinách 0,573 meq K⁺/g nebo 0,492 meq NH₄⁺/g. Je tedy patrné, že sorpční kapacita zeolitu nebyla zcela vyčerpána zachycením iontu Cs.

Porovnáním účinnosti sorpce Cs⁺ v přítomnosti Ca²⁺ iontů bylo dle předpokladů zjištěno, že přítomnost dvoumocných iontů nemá se zvyšující se dobou kontaktu na sorpci Cs⁺ tak negativní vliv jako přítomnost konkurenčních jednomocných iontů. Po 72 h sorpce byla účinnosti sorpce Cs⁺ vlivem zvyšující se vstupní koncentrace Ca²⁺ iontů postupně snižena na 95,7 % (1:1), 95,3 % (1:3) a 94,3 % (1:5), což je podstatně méně než v přítomnosti jednomocných kationtů, nicméně i zde docházelo k zachycení vápenatých iontů z roztoku, a to např. pro poměr 1:5 to bylo 0,240 meq/g.

Na základě výsledků těchto experimentů byl proveden jednoduchý experiment, kdy byla vstupní koncentrace Cs ve vstupním modelovém roztoku zvýšena z 10 na 20 meq/l (2,6 g/l) a směs byla ponechána na třepačce po dobu jednoho týdne. Výstupní koncentrace Cs byla 3,2 meq/l, což odpovídá 112 mg zachyceného Cs v 1 g sorbentu (0,85 meq/g) při účinnosti odstranění 84,2 %.

Porovnáním provedených vsádkových experimentů vyplývá, že doprovodné ionty ovlivňují negativně účinnost sorpce cesia v pořadí K⁺ > NH₄⁺ > Ca²⁺ ≈ Na⁺.

Při porovnání vlivu dvoumocných kationtů Ca²⁺, Mg²⁺ na odstranění iontu Sr²⁺ byl pozorován výraznější vliv vápenatých iontů (tabulka 6). V případě, že bylo do pracovního roztoku přidáno cesium, tak se jako jednomocný iont přednostně zachytávalo právě cesium. Při ekvivalentním poměru Cs:Sr (1:1) se snížila účinnost sorpce stroncia z 94,9 % na 66,5 %, zatímco cesium bylo zachytáváno s 92% účinností. Zvýšením ekvivalentního poměru na 1:5 pak poklesla účinnost sorpce pro stroncium na 36 % a pro cesium na 86 %.

Tabulka 6: Zachycené rovnovážné množství iontů Cs a Sr z různých druhů vod

	Demineráлизованá voda			Pitná voda			Mořská voda		
	A (%)	q (meq/g)	q (mg/g)	A (%)	q (meq/g)	q (mg/g)	A (%)	q (meq/g)	q (mg/g)
Cs ⁺	98,4	0,491	65,1	97,6	0,461	61,1	72,9	0,352	46,7
Sr ²⁺	94,9	0,434	19,0	89,6	0,414	18,1	24,2	0,119	5,21

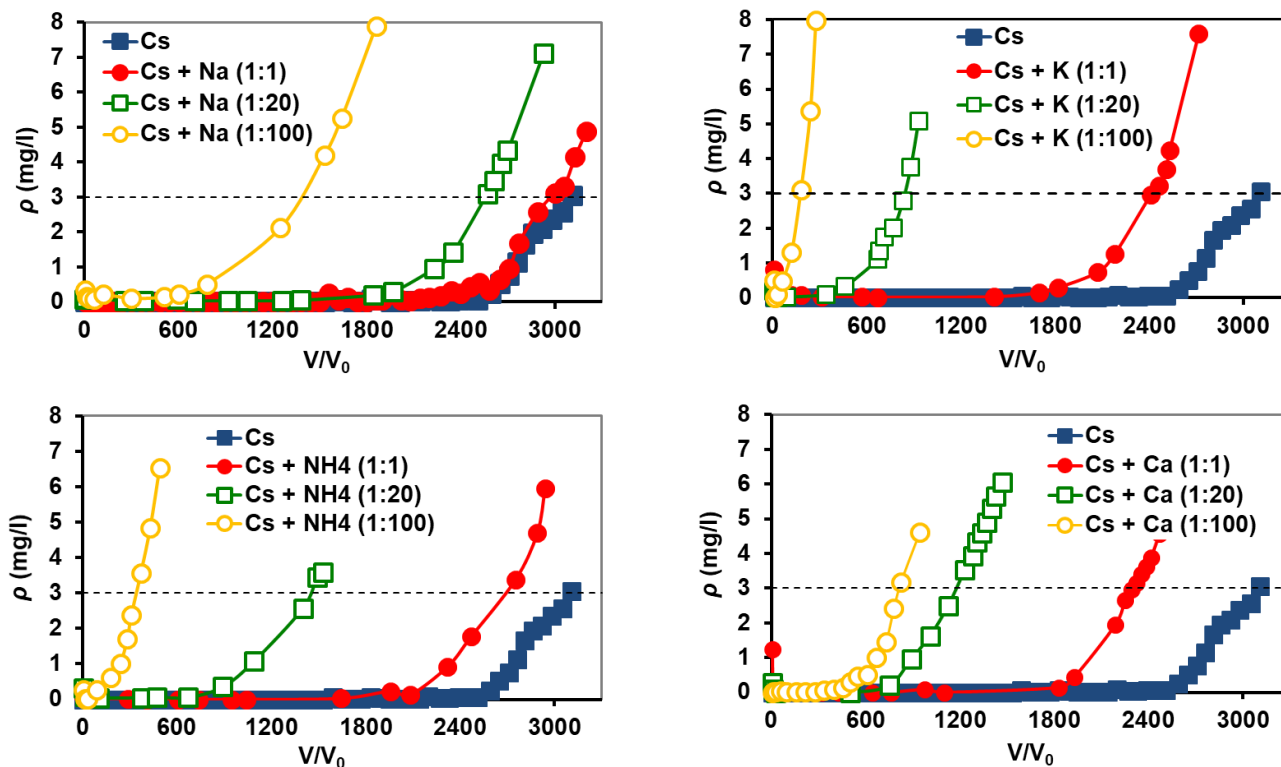
Rovnovážné experimenty s modelovými roztoky pitné a mořské vody (tabulka 6) pak potvrzují, že zvyšování solnosti roztoku má vliv na sorpční účinnost zeolitu. Účinnost sorpce cesia z mořské vody se oproti demineráлизованé dle předpokladu snížila o čtvrtinu, u stroncia byl pokles ještě výraznější, a to více jak 70 %.

Směrem ke kolonovým dynamickým experimentům, pak vsádkové rovnovážné experimenty naznačily, že i se zvyšující se solností vstupního roztoku se dá očekávat, že použití zeolitu bude možné, jen bude nutné počítat s nižší užitkovou kapacitou. Kinetika výměny iontů byla dobrá, a proto bude možné použít i vyšší specifické kolonové zatížení 15 m³/m³h (2,5 ml/min), což není u anorganických sorbentů při stejném objemu/výšce sorbentu v koloně běžné, kdy např. Prajtno¹⁷ provozoval kolony při specifickém kolonovém zatížení 2 m³/m³h tj. 0,157 ml/min, ale naopak Abusafa¹⁴ použil rychlost 5 ml/min, to při přepočtu na objem sorbentu v koloně bylo dokonce 212 m³/m³h. Námi zvolená rychlost průtoku 2,5 ml/min byla optimem i vzhledem ke vstupní koncentraci iontů cesia a stroncia. Dále bude možné zvýšit i ekvivalentní poměr doprovodných iontů vůči cesiu/stronciu a bude přínosné sledovat i průběh jejich koncentrací, ať už se ze sorbentu budou uvolňovat, nebo zachytávat společně s cesiem a stronciem.

Kolonové dynamické experimenty

Pomocí dynamických kolonových experimentů bylo zjištěno, že bez přítomnosti velkého přebytku doprovodných iontů lze použít přírodní zeolit považovat za velmi účinný sorbent pro odstraňování cesia z vodných roztoků (obrázek 2). Při vstupní koncentraci Cs⁺ iontů 0,25 meq/l (33 mg/l) a specifickém kolonovém zatížení 15 m³/m³h bylo limitní koncentrace 0,023 meq/l (3 mg/l) dosaženo po 3100 zpracovaných kolonových objemech, což odpovídá užitkové kapacitě 107 g Cs⁺ na litr sorbentu

(109 g/kg). To je sice hodnota nižší než v dřívě zmiňovaných pracích^{14,17}, kde dosáhli užitečných kapacit 1,4 eq/l¹⁴, respektive 1,06 eq/l¹⁷, kdy užitečné kapacity byly vztaženy k výstupní hodnotě 0,5 c_e/c_0 (66 mg/l respektive 100 mg/l). Námi zvolené limitní koncentrace 3 mg/l (tj. 0,09 c_e/c_0) je tedy dosaženo dřívě, ale dá se předpokládat, že by při užití reálných vod s radionuklidy musela být ještě nižší, tudíž by klesla i reálná užitečná kapacita. Vypočtené hodnoty užitečných kapacit jsou shrnuty v tabulce 7.



Obrázek 2: Vliv doprovodných iontů na sorpci iontu cesia z roztoku demineralizované vody při specifickém kolonovém zatížení $15 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$

Tabulka 7: Shrnutí užitečných kapacit zeolitu při sorpci Cs v přítomnosti doprovodných iontů

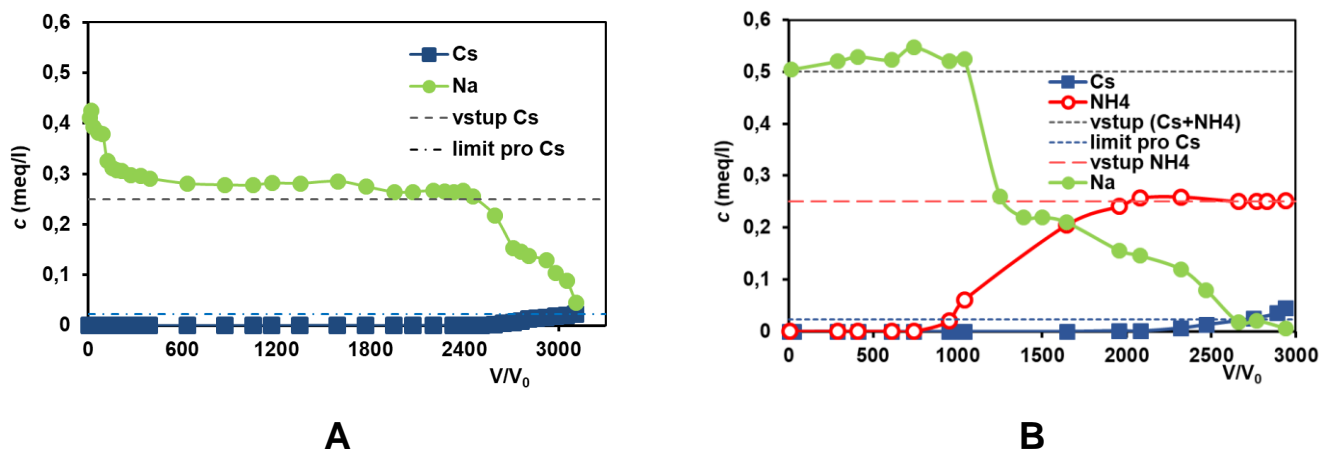
Cs : DI	Na^+		K^+		NH_4^+		Ca^{2+}	
	(eq/l)	(mg/g)	(eq/l)	(mg/g)	(eq/l)	(mg/g)	(eq/l)	(mg/g)
1 : 1	0,78	105	0,60	80,9	0,66	87,8	0,56	74,6
1 : 20	0,64	85,9	0,21	28,6	0,35	47,5	0,28	37,9
1 : 100	0,37	50,1	0,04	5,9	0,08	11,0	0,20	26,5

Dle očekávání na zachycení cesia měly nejmenší vliv ionty sodíku, kdy při nejvyšším ekvivalentním poměru byl počet zpracovaných kolonových objemů 1350 (užitečná kapacita poklesla o více jak 50 %), nicméně pro experimenty s modelovou mořskou vodou, jejíž hlavní součástí je NaCl, je to výsledek pozitivní.

Z uvedených hodnot užitečných kapacit si lze povšimnout, že Ca^{2+} ionty měly při dynamických pokusech na účinnost sorpce Cs^+ podstatně větší vliv než při rovnovážných experimentech. Už při poměru 1:1 byl pokles kapacity 30 % a u poměru 1:20 dokonce 65 %, pro experimenty s pitnou vodou, kde se množství vápníku pohybuje obvykle v rozmezích cca 40 – 80 mg/l (2 – 4 meq/l tj. v poměru k vstupní koncentraci Cs 1:8 – 16), představuje nečekaně špatnou prognózu.

Největší pokles užitečné kapacity byl pro doprovodný iont draslíku v ekvivalentním poměru vůči cesiu 1:100, a to 0,04 eq/l sorbentu, tj. 95% pokles, nicméně 25 meq/l (978 mg/l) draslíku je koncentrace v reálných vodách přinejmenším ojedinělá.

Během experimentů byly sledovány i koncentrace doprovodných iontů (obrázek 3). Průběh koncentrací iontů v eluátu byl ukázkovým příkladem výměny iontů, kdy při zachytu cesia z modelového roztoku bez doprovodných iontů se do roztoku uvolňují ekvivalentně ionty sodíku (A), stejný průběh je vidět i při sorpci z modelového roztoku s přítomnými amonnými ionty v poměru 1:1 (B), kdy prvních 900 V/V₀ byly z roztoku zachycovány, jak ionty cesia, tak amonné ionty a po tuto dobu se do roztoku uvolňovalo ekvivalentní množství iontů sodíku. Sorbent má vyšší afinitu k cesiu, to bylo zachytáváno i poté, co amonné ionty v eluátu dosáhly vstupní koncentrace.



Obrázek 3: Koncentrace sledovaných iontů v eluátu při sorpci z modelových roztoků demineralizované vody (A) Cs bez doprovodných iontů; (B) Cs⁺: NH₄⁺ (1:1)

Regenerace zeolitu byla provedena pomocí 20 V/V₀ roztoku NaNO₃ nebo NaCl o koncentraci 1,5 mol/l při specifickém zatížení 5 m³/m³·h. Pro vyhodnocení účinnosti regenerace byla počítána bilance zachyceného a desorbovaného cesia. Účinnost regenerace sorbentu roztokem NaNO₃ byla 49 % a roztokem NaCl pak 47 %. Vzhledem k nízké účinnosti regenerace nebyly provedeny následné sorpční cykly. Vzhledem k ceně sorbentu se jednorázové použití pro případ zachytu radionuklidu Cs jeví ekonomicky i bezpečnostně přijatelnou možností.

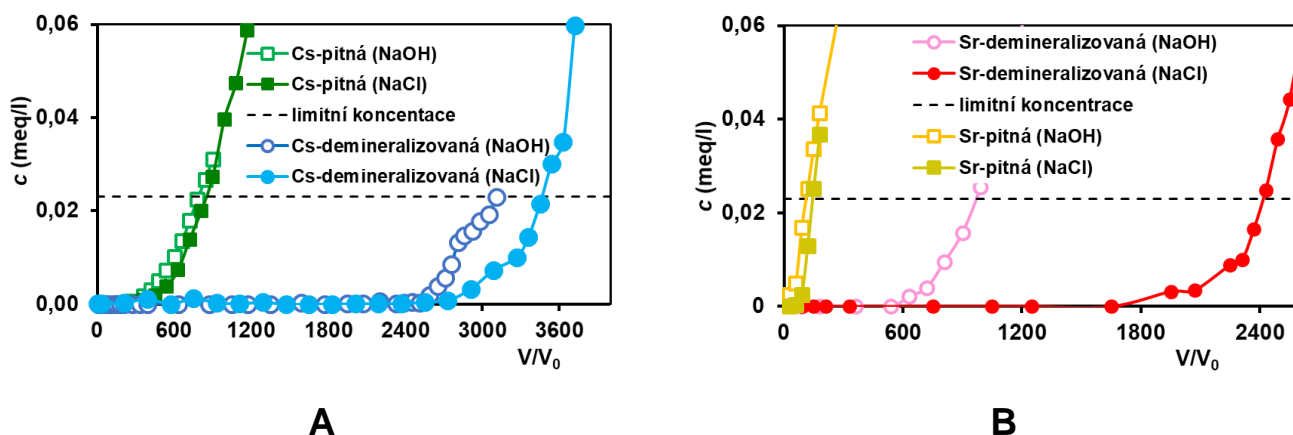
Kolonové dynamické experimenty s modelovými roztoky pitné a mořské vody neodpovídaly výsledkům z rovnovážných experimentů (tabulka 8). Užitečná kapacita zeolitu pro sorpci cesia z roztoku pitné vody se snížila na 0,18 eq/l (24,5 mg/g), to představuje pokles o přibližně 75 % oproti sorpci z demineralizované vody. Sorpce stroncia byla už z roztoku demineralizované vody poloviční, oproti výsledkům rovnovážných experimentů. U roztoku pitné vody pak byla kapacita dokonce jen 0,02 eq/l, to bylo ani ne 10 % očekávaných hodnot.

Tabulka 8: Užitečné kapacity zeolitu při sorpci iontů Cs a Sr z různých druhů vod

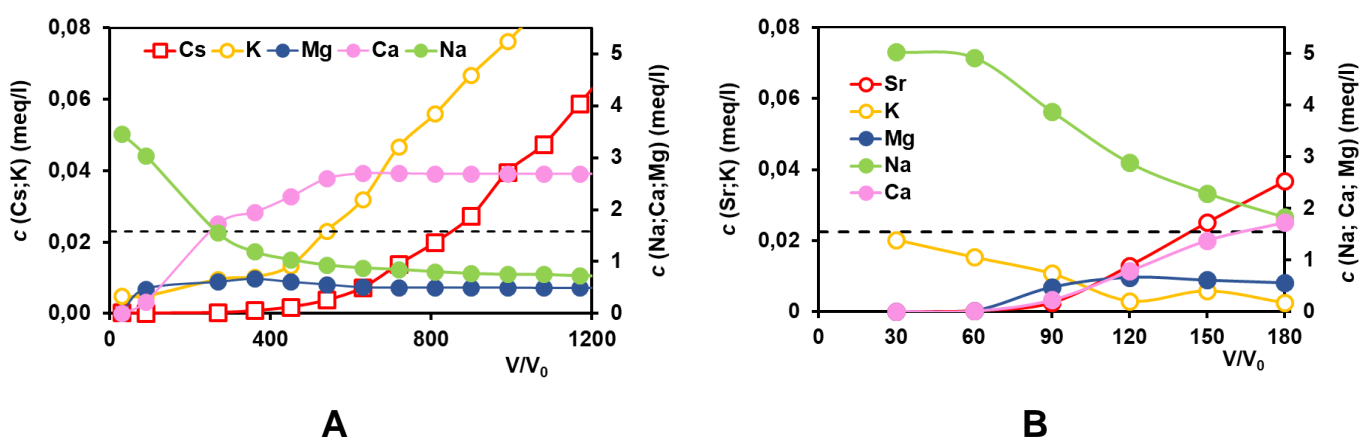
	Demineralizovaná voda		Pitná voda		Mořská voda	
	C _u (eq/l)	C _u (mg/g)	C _u (eq/l)	C _u (mg/g)	C _u (eq/l)	C _u (mg/g)
Cs ⁺	0,803	109	0,183	24,5	0,005	0,680
Sr ²⁺	0,236	10,5	0,018	0,810	--	--

Z důvodu výraznému poklesu užitečné kapacity při sorpci cesia z roztoků pitné a stroncia z demineralizované a pitné vody byla následně pozměněna předúprava sorbentu. Sorbent byl převeden do Na formy pomocí sta kolonových objemů 10% roztoku chloridu sodného (s = 5 m³/m³·h).

U sorpce stroncia z modelového roztoku demineralizované vody (obrázek 4 B) užitečná kapacita zvýšila na 0,537 eq/l (23,9 mg/g), což bylo 25 % vyšší hodnota než z rovnovážných experimentů. Nicméně z roztoku pitné vody se užitečná kapacita cesia a stroncia zvýšila jen o 10 % oproti užitečné kapacitě při použití zeolitu původním převáděním sorbentu do Na formy roztokem NaOH.



Obrázek 4: Vliv změny převedení sorbentu do Na formy na sorpci cesia (A) a stroncia (B)

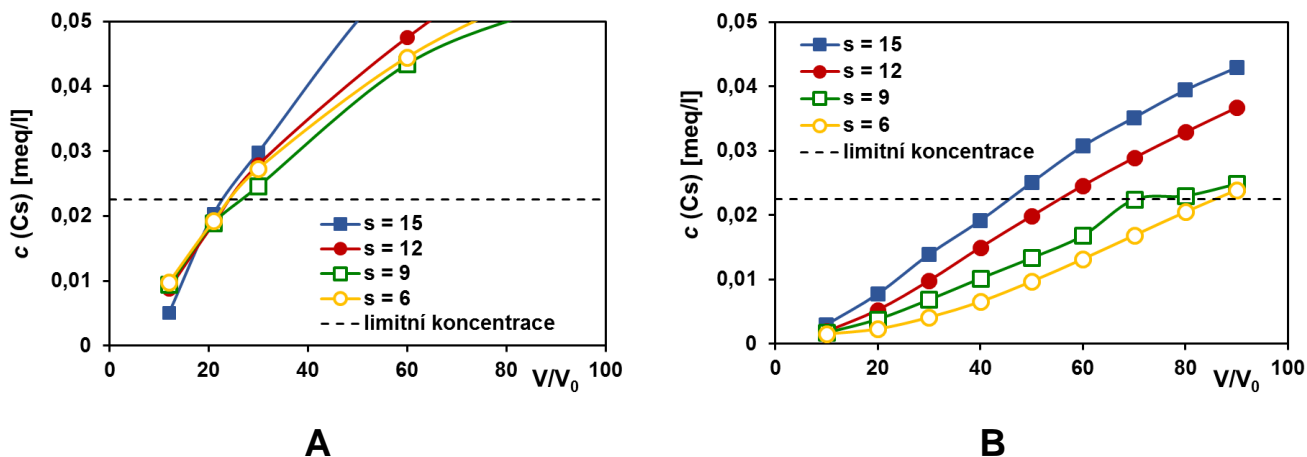


Obrázek 5: Koncentrace sledovaných iontů v eluátu při sorpci cesia (A) a stroncia (B) z modelových roztoků pitné vody

Z obrázku 4 není jasné, proč hodnoty užitečných kapacit při sorpci z roztoku pitné vody po změně způsobu převádění sorbentu do sodné formy zůstaly v podstatě beze změny, proto byla pozornost zaměřena i na další ionty v eluátu (obrázek 5 – kvůli výrazným rozdílům hodnot koncentrací Na, Ca a Mg bylo nutné vztáhnout je k vedlejší (pravé) ose y). Průběhy koncentrací sledovaných iontů při sorpci z modelového roztoku pitné vody ukazují, že prvních 60 V/V₀ se zachycovaly všechny kationty, s výjimkou sodíku, za který se vyměňovaly. Postupně pak začaly narůstat koncentrace dvoumocných kationtů v pořadí Mg, Ca, které postupně dosáhly vstupní koncentrace. Z roztoku se stronciem se zachycovaly ionty draslíku, ten jako jednomocný ion má k sorbentu vyšší afinitu. Z roztoku s cesiem se také draslík nějaký čas zachycoval a jeho množství v eluátu se začalo zvyšovat před cesiem, protože z těchto dvou jednomocných iontů je lépe poutáno cesium. V případě zeolitu po úpravě roztokem NaOH byl tento průběh obdobný, jen rychlejší. Hlavní příčinou nízkých užitečných kapacit zůstává přítomnost vápenatých a hořečnatých iontů ve vstupním roztoku. Pro použití zeolitu při úpravě reálných kontaminovaných vod bude nutné jeho množství zohlednit i při návrhu dekontaminační stanice (tj. množství sorbentu/výšku vrstvy, rychlost průtoku kolonou, případně i předúprava vstupního roztoku).

V případě sorpce stroncia z modelového roztoku mořské vody se nesnížila výstupní koncentrace sledovaného iontů pod limitní koncentraci 0,023 meq/l, a to ani při snížení rychlosti průtoku kolonou, experimenty proběhly postupně při specifickém kolonovém zatížení 15; 12; 9 a 6 m³/(m³.h). Podobné experimenty proběhly i při sorpci cesia z roztoku mořské vody (obrázek 6 – A), přesto užitečné kapacity byly zanedbatelné, následně byly pokusy provedeny se sorbentem převedeným do Na formy opět pomocí 100 V/V₀ 10% roztoku chloridu sodného ($s = 5 \text{ m}^3/(\text{m}^3.\text{h})$) a je vidět (obrázek 4 – B), že bylo dosaženo lepšího výsledku, nicméně užitečná kapacita sorbentu byla maximálně 17 meq/l, a to při nejnižším použitém průtoku kolonou. Zde je také nutné zdůraznit, že převádění do Na formy pomocí

100 V/V₀ 10% roztoku NaCl bylo už v laboratoři poměrně časově náročné a pro průmyslové měřítko by to znamenalo i další finanční náklady. Výsledky se ani zdaleka nepřiblížily k hodnotám z rovnovážných vsádkových experimentů, bude tedy třeba přehodnotit další parametry jako vstupní koncentraci, množství sorbentu v koloně/výšku vrstvy.



Obrázek 6: Průběh sorpčních křivek při sorpci cesia z roztoku mořské vody při různém specifickém zatížení (převedení zeolitu do Na formy: A – 1M NaOH; B – 10% NaCl)

Závěry

Přírodní zeolit z lokality Nižný Hrabovec (Slovensko) má vysokou sorpční kapacitu vůči iontům cesia. Rovnovážnými vsádkovými experimenty bylo zjištěno, že kinetika sorpce i sorpční kapacita je velmi dobrá, nicméně se snižuje se zvyšující se solností vstupního roztoku. Ve vstupních i výstupních roztocích je nutné sledovat i další ionty, které mají vliv na sorpci cesia i stroncia, to jsou především ionty draslíku, vápníku a amonné ionty.

Bylo zjištěno, že je možné tento sorbent použít i kolonovém dynamickém uspořádání, kdy sorpci cesia a stroncia ovlivňuje vhodně zvolený postup převedení sorbentu do Na formy, zde by bylo vhodné experimentálně ověřit i zvýšení teploty, ať už v průběhu úpravy sorbentu nebo jako její poslední krok. Omezujícím faktorem snižujícím užitkovou kapacitu zeolitu je koncentrace vápenatých iontů ve vstupním roztoku. Ta omezuje použití tohoto sorbentu pro sorpci iontů cesia, stroncia a jejich radionuklidů z běžných typů vod.

Dalším krokem bude u společné sorpce cesia a stroncia ověřit, kdy je výhodný/možný společný záchyt a kdy by bylo lepší zvážit jejich separaci, byť s pomocí jiného sorbentu, pak mohl být využit systém více kolon s různou náplní (např. zeolit-slabě/silně kyselý katex aj.).

Seznam symbolů

SNTS	Semipalatinský jaderný
INES	polygon Mezinárodní stupnice jaderných událostí
TEPCO	Tokijská elektrárenská společnost
V/V ₀	kolonový objem (m ³ /m ³)
DI	doprovodné ionty

Literatura

- 1 Freintinger Skalická Z., Halaška J., Havránková R., Kubeš J., Navrátil L., Navrátil V., Sabol J., Zölzer F.: Radiobiologie. <http://fbmi.sirdik.org/> (9. 5. 2024).
- 2 Evseeva T., Belykh E., Geras'kin S., Majstrenko T.: J. Environ. Radioact. 109, 52 (2012).
- 3 Webb G. A. M., Anderson R. W., Gaffney M. J. S.: J. Radiol. Prot. 26, 33 (2006).
- 4 Avery S. V.: J. Environ. Radioact. 30, 139 (1996).
- 5 Hanslík E., Marešová D., Juranová E., Sedlářová B: VTEI 59, 18 (2017).
- 6 Juranová E., Hanslík, E.: VTEI 54, 1 (2012).
- 7 Gnojek I., Hanák J. a Dědáček K.: *Distribuce spadu Cs-137 ve vztahu k možné kontaminaci vodních toků v České republice, Výzkumná zpráva*, Geofyzika Brno 1997.
- 8 Hanslík E., Jedináková-Křížová V., Ivanovová D., Kalinová E., Sedlářová B., Šimonek, P.: J. Environ. Radioact. 81, 307 (2005).
- 9 Steinhauser G., Brandl A., Johnson E.: Sci. Total Environ. 470, 800 (2014)
- 10 Bailly du Bois P., Laguionie P., Bousta D., Korsakissok I., Didier D., B. Fiévet: J. Environ. Radioact. 114, 2 (2011).
- 11 Pitter P.: *Hydrochemie*, 4. vydání, Vydavatelství VŠCHT Praha, Praha 2009.
- 12 Gottardi G., Galli E.: *Naturales Zeolites*, Springer Berlin, Heidelberg 1985.
- 13 Wang S., Peng Y.: Chem. Eng. J. 156, 11 (2010).
- 14 Abufasa A., Yücel H.: Sep. Purif. Technol. 28, 103 (2002).
- 15 Borai E. H., Harjula R., Malinen N., Paajanen A.: J. Hazard. Mater. 172, 416 (2009).
- 16 Prajitno M. Y., Harbottle D., Hondow N., Zhang H., Hunter T. N.: J. Environ. Chem. Eng. 8, 102991 (2020).
- 17 Prajitno M. Y., Taufiqurrakham M., Harbottle D., Hunter T. N.: ChemEngineering 5, 9 (2021)
- 18 Zeolite data sheet. Zeocem.
- 19 Černohorský T. a kol.: *Atomová absorpční spektrometrie I*, Vydavatelství VŠCHT Praha, Praha 2003.
- 20 Houšťava M: *Vliv doprovodných iontů na odstraňování iontů cesia z vodných roztoků, Diplomová práce*, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2013.

Remove of cesium and strontium ions in water using natural zeolite

Eva MIŠTOVÁ, Jelena TOROPITSYNA, Miloslav HOUŠŤAVA, Lenka MATOUŠKOVÁ, Helena PARŠCHOVÁ, Luděk JELÍNEK

University of Chemistry and Technology Prague, Faculty of Environmental Technology,
Department of Power Engineering, Technická 5, 166 28 Prague 6, Czech Republic,
e-mail: eva.mistova@vscht.cz

Summary

The aim of the experiments was to verify the possibilities of using natural zeolite from the locality Nižný Hrabovec (Slovakia) in the removal of cesium and strontium ions from various types of water (demineralized/drinking/sea). Equilibrium batch experiments were carried out and demonstrated the high sorption efficiency of zeolite for the removal of cesium ions, where 65 mg/g (i.e. 0.49 meq/g) was captured from the demineralized water solution, while the amount of captured strontium was 19 mg/g (i.e. 0.44 meq/g). In the presence of competing cations (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}), the captured amount of cesium and strontium ions decreases. Thus, 61 mg/g (i.e. 0.46 meq/g) of cesium and 18 mg/g (i.e. 0.41 meq/g) of strontium was captured from the model drinking water solution and from the model seawater solution 47 mg/g of cesium and 5 mg/g of strontium was captured from. Column dynamic experiments also demonstrated high selectivity towards cesium ions. The expected effect of both magnesium and calcium ions on strontium sorption was confirmed. Unexpectedly, a strong effect of calcium ions on cesium sorption was also found, even at the calcium concentration common in drinking water (i.e. 40 – 80 mg/L). Dynamic column arrangement for the sorption of strontium from seawater was unsuccessful, for the sorption of cesium it was necessary to change the pretreatment and to reduce the specific column load from 15 to 6 $\text{m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$.

Keywords: cesium; strontium; natural zeolite; sorption; drinking water; seawater