

Oczyszczanie wód z nuklidów promieniotwórczych z wykorzystaniem zeolitów

Removal of radionuclides from water with application of zeolite



*Dr hab. inż. Stanisław Chalupnik**



*Dr hab. inż. Małgorzata Wysocka**



*Dr Izabela Chmielewska**



*Mgr inż. Krzysztof Samolej**

Treść: Zeolity są uwodnionymi, krystalicznymi glinokrzemianami metali, w szczególności Na, K, Mg, Ca, Sr i Ba, I i II grupy układu okresowego. Obecnie znane jest ponad 35 zeolitów naturalnych i ponad 150 zeolitów syntetycznych. Wśród zeolitów syntetycznych do najważniejszych można zaliczyć zeolity typu NaP i Na-X, Na-Y, 4A-X a do naturalnych mordenit, klinoptylolit i chabazyt. Jedną z możliwości zastosowań zeolitów jest usuwanie z wód zanieczyszczeń promieniotwórczych. Podjęto badania dotyczące możliwości wykorzystania tych substancji do oczyszczania wód kopalnianych z nuklidów promieniotwórczych z wykorzystaniem zeolitów naturalnych i sztucznych. W badaniach skoncentrowano się na usuwaniu z wód naturalnych nuklidów promieniotwórczych. Prezentowane badania polegały na przepuszczaniu przez kolumny(ę) z zeolitami oczyszczanej wody i odbieraniu na wylocie z kolumny kolejnych porcji wody oczyszczonej. W ten sposób otrzymywano dla każdej z badanych mieszanin serię próbek, które następnie były poddawane preparatyce chemicznej i pomiarom z wykorzystaniem techniki spektrometrii ciekłoscyntylacyjnej. W badaniach wykorzystano zeolit syntetyczny typu NaP1. Zeolity typu NaP1 otrzymywane są w wyniku reakcji hydrotermalnej odpadów (popiołów lotnych – powstających w wyniku energetycznego spalania węgla) z ługiem sodowym (NaOH). Badania wykazały wysoką efektywność usuwania izotopów radu z wód przeznaczonych do spożycia oraz kopalnianych.

Abstract: Zeolites are hydrated, crystalline aluminosilicate minerals, containing metals from I and II group of periodic table of elements, especially Na, K, Mg, Sr, Ca and Ba. Nowadays more than 35 different natural zeolites are known as well as 150 synthetic ones. Among the latter zeolites, the most important are zeolites of NaP1 and Na-X types, Na-Y and 4A-X, while among natural zeolites best known are clinoptilolite, chabazite and mordenite. One of the possibilities of zeolite application is removal of radioactive contamination from water. For removal of radionuclides from mine waters the investigations on use of natural and synthetic zeolites have been undertaken, aimed on removal of radium isotopes. Laboratory experiments were performed with use of columns, filled with zeolite materials, through which treated water was percolating and aliquots of purified water were collected at outlet. For each of zeolite bed a series of samples (aliquots) were analysed – the radiochemical preparation of samples was done to retrieve radium isotopes. The prepared samples were measured with use of liquid scintillation spectrometry. The tested zeolite materials were synthetic zeolite NaP1, produced in the hydrothermal reaction of fly ash and sodium base (NaOH) and clinoptilolite. The high efficiency of radium removal with application of this technique was found not only for mine waters but also for potable waters.

*) Główny Instytut Górnictwa, Katowice

Słowa kluczowe:*zeolity, zanieczyszczenia wód, oczyszczanie wód, rad***Keywords:***zeolites, water contamination, water purification, radium***1. Wprowadzenie**

Informacje na temat skażeń środowiska powodowanych przez wydobycie i przetwórstwo rudy uranowej od wielu lat były dostępne i szeroko prezentowane stosowane metody ich ograniczania (Gauthier 1980; Joe 1984; Pickett, Joe 1974). Działania te wynikają zarówno z chęci maksymalizacji wydajności odzyskiwania uranu ze złóż, jak również zapobiegania rozprzestrzeniania radioizotopów w niekontrolowany sposób. Międzynarodowa Agencja Energii Atomowej świadoma negatywnego wpływu uwalnianych ścieków na ekosystemy wodne i jakość wody pitnej w 1996 roku zainicjowała skoordynowany projekt badawczy w celu ułatwienia wymiany doświadczeń i pomysłów na jeszcze wydajniejsze oczyszczanie wód, zarówno z czynnych kopalni uranowych, jak i zamkniętych już obszarów wydobycia uranu (IAEA 2004).

W słonych wodach występujących w kopalniach węgla kamiennego na Górnym Śląsku często mierzone są podwyższone stężenia izotopów radu ^{226}Ra i ^{228}Ra (Tomza, Lebecka 1981). W przypadku górnictwa nieuranowego problem skażeń środowiska powoli docierał do świadomości publicznej (Skubacz i in. 1992). Stężenie ^{226}Ra w wodach dopływających do wyrobisk podziemnych może sięgać nawet 390 kBq/m^3 , podczas gdy stężenia tego izotopu w wodach powierzchniowych zazwyczaj nie przekraczają 0.1 kBq/m^3 (Lebecka i in. 1991; Chałupnik 2007; Chałupnik i in. 2017). Wody o podwyższonych stężeniach izotopów radu występują nie tylko w kopalniach węgla kamiennego, ale również w kopalniach miedzi w Zagłębiu Lubinińskim (Chau i in. 2008). Tak wysokie stężenia izotopów radu, jakie mierzone są w polskich kopalniach węgla kamiennego, rzadko są spotykane w warunkach naturalnych w przyrodzie. Przykładowo, w Iranie znaleziono naturalne wody, w których stężenia radu sięgają wartości mierzonych w polskich podziemnych kopalniach węgla kamiennego (Khademi i in. 1980). Wody, w których mierzone są wysokie stężenia radu dość często towarzyszą wydobyciu surowców mineralnych, takich jak ropa naftowa, gaz czy fosforyty, na przykład w USA, Rumunii, na Ukrainie, w Australii, w Niemczech, w Brazylii i w wielu innych krajach (Dickson 1966; Gucało 1964; Koster i in. 1992; Paschoa, Nobrega 1981; Rowan i in. 2011; Rowan i in. 2015). W ostatnich latach badania tzw. NORM, czyli *Naturally Occurring Radioactive Materials* (Naturalnie Występujących Materiałów Promieniotwórczych) stają się coraz powszechniejsze i dotyczą różnych gałęzi przemysłu, w tym przemysłu wydobywczego (IAEA 2005; Michalik, Sidhu 2011), czy wręcz wymagane nowymi przepisami unijnymi (Euratom/59/2013).

Radonośne wody kopalniane zawierają czasami jony baru, których stężenie może sięgać do 2 g/l , w pozostałych przypadkach wody radonowe zawierają jony siarczanowe SO_4^{2-} (Chałupnik i in. 2013). Obecność jonów baru w wodach determinuje zachowanie radu (Lebecka i in. 1994; Chałupnik i in. 2013). Jest on współstrącony w postaci siarczanu barowo-radowego, po zmieszaniu wód zawierających jony baru i jony siarczanowe. Stężenie izotopu ^{226}Ra w tworzących się w ten sposób osadach może osiągać wartość 400 kBq/kg (Chałupnik, Wysocka 2009), a izotopu ^{228}Ra - 200 kBq/kg (Michalik, 2011). Dla porównania: średnie stężenia tych izotopów w glebie wynosi tylko około 0.025 kBq/kg (UNSCEAR 2000). Wytrącanie się promieniotwórczych osadów może

zachodzić nie tylko w podziemnych wyrobiskach górniczych, ale także na powierzchni, na przykład w osadnikach, rurociągach czy małych ciekach powierzchniowych (Lebecka i in. 1992; Chałupnik 2007; Michalik 2002). Powstałe osady mogą powodować skażenia promieniotwórcze środowiska oraz utrudniać eksploatację rurociągów i kolektorów wód słonych. Ponadto osady o podwyższonej są źródłem skażenia promieniotwórczego terenów przyległych do osadników i cieków powierzchniowych (Michalik 2002).

W przypadku, jeśli w wodach nie ma baru, cały rad transportowany jest z wodami kopalnianymi na powierzchnię, do osadników kopalnianych, a stamtąd do rzek. W warunkach naturalnych rad może być sorbowany na ilastych osadach dennych w ciekach powierzchniowych (Chałupnik, Wysocka 2000). Proces ten jest powolny, dlatego podwyższone stężenia radu w ciekach wodnych (0.035 kBq/m^3) obserwuje się w dużych odległościach (80 km) od miejsca zrzutu wody z osadników do rzek (Chałupnik i in. 2001). Badania osadów dennych rzek, do których uwalniane są ścieki wytwarzane przez zakłady wydobywcze gazu i ropy naftowej pokazują podwyższone stężenia radu na odcinku 31 km od miejsc zrzutów wody (Van Sice i in. 2018).

Izotopy radu mogą występować nie tylko w wodach podziemnych w kopalniach, ale również w wodach gruntowych i powierzchniowych, zazwyczaj w stężeniach niższych, niż w solankach kopalnianych. Podwyższone stężenia izotopów radu mogą zawierać również wody przeznaczone do spożycia, zwłaszcza czerpane z ujęć podziemnych. Obowiązujące przepisy obligują do monitorowania stężeń nuklidów promieniotwórczych w wodach przeznaczonych do spożycia (Euratom/50/2013; Rozporządzenie Ministra Zdrowia 2017). Z powyższych powodów opracowanie metod oczyszczania wód kopalnianych i wód przeznaczonych do spożycia z nuklidów promieniotwórczych, a przede wszystkim izotopów radu, ma duże znaczenie dla ochrony środowiska na terenach górniczych, jak i dla konsumentów wód pitnych.

2. Cel badań

Celem przedstawionej w artykule pracy było zbadanie możliwości wykorzystania sztucznego zeolitu NaP1 do usuwania wybranych nuklidów promieniotwórczych – izotopów radu ^{226}Ra i ^{228}Ra – z wód przeznaczonych do spożycia oraz ze słonych wód kopalnianych.

3. Materiały do badań**3.1. Zeolity**

Zeolity są uwodnionymi, krystalicznymi glinokrzemianami metali I i II grupy układu okresowego (w szczególności Na, K, Mg, Ca, Sr i Ba), składającymi się z przestrzennie ułożonych tetraedrów SiO_4 , AlO_4 . W licznych krzemianach może dojść do zastąpienia części jonów Si^{4+} przez jony Al^{3+} , w wyniku czego powstaje nadmiarowy ładunek ujemny, który zobojetniony jest przez kationy metali I lub II grupy układu okresowego, umieszczone w wolnych przestrzeniach struktury (Franus 2012). Obecnie znanych jest ponad 35 zeolitów

naturalnych i ponad 150 zeolitów syntetycznych. Praktyczne znaczenie mają te, które po dehydratacji wykazują istnienie przenikających się systemów kanałów połączonych między sobą, ich rozmiary mieszczą się w granicach 3 Å do 30 Å. Wśród zeolitów syntetycznych do najważniejszych można zaliczyć zeolity typu NaP i Na-X, a do naturalnych klinoptylolit, mordenit i chabazyt (Franus 2012).

Do badań jako materiał sorpcyjny wykorzystano zeolit syntetyczny typu NaP1, otrzymywany w wyniku reakcji syntezy hydrotermicznej popiołów lotnych (krzemianowo-glinianowych), powstających w wyniku energetycznego spalania węgla kamiennego (konwencjonalne spalanie węgla bez odsiarczania spalin) z ługiem sodowym (NaOH). Zeolit syntetyczny, wykorzystany do badań opisanych w artykule wyprodukowany został w instalacji syntezy zeolitów Politechniki Lubelskiej (Franus 2012).

3.2. Próbkki wód do oczyszczania z wykorzystaniem zeolitów

W badaniach wykorzystano 2 próbki wód kopalnianych i 1 próbkę wody przeznaczonej do spożycia. Tabela 1 zawiera krótką charakterystykę tych wód.

Badania miały na celu ocenę możliwości wykorzystania zeolitów syntetycznych do oczyszczania wód z izotopów radu, dlatego skupiono się na pomiarach stężenia radu. Wyniki badań chemicznych wody, wykonane w dwóch testach, zaprezentowane są poniżej. Miały one na celu zapoznanie się z wpływem zeolitu na zachowanie pozostałych pierwiastków zawartych w wodzie.

3.3. Zastosowane metody pomiarowe

W badaniach zastosowano metodę oznaczania radu za pomocą techniki ciekłych scyntylatorów żelujących, która umożliwia równoczesny pomiar izotopów ^{226}Ra i ^{228}Ra . Pomiar stężenia nuklidów promieniotwórczych poprzedza preparatyka chemiczna próbek, polegająca na wytrąceniu izotopów radu z nośnikiem barowym w postaci drobnokrystalicznego siarczynu radowo-barowego. Powstały w ten sposób osad miesza się z wodą destylowaną i ciekłym scyntylatorem żelującym, co zapewnia wytworzenie jednorodnej mieszaniny w postaci żelu. Następnie dokonywany jest pomiar na spektrometrze ciekłoscyntylacyjnym QUANTULUS. Zaletą tej metody jest bardzo niski próg detekcji, wynoszący 0.002 kBq/m³ dla ^{226}Ra i 0.020 kBq/m³ dla ^{228}Ra (Chałupnik, Lebecka 1993). Ograniczeniem metody jest pracochłonna preparatyka próbek i długi okres oczekiwania na wyniki, około miesiąca od zakończenia preparatyki. W celu wstępnego określania efektywności oczyszczania wykonywano pierwszy pomiar po 24 godzinach od zakończenia preparatyki i drugi, ostateczny pomiar – po 30 dniach od zakończenia preparatyki próbek.

4. Wyniki badań

W ramach opisywanej pracy wykonano łącznie ponad 50 różnych eksperymentów oczyszczania wód z nuklidów promieniotwórczych z wykorzystaniem zeolitów. Badania polegały na przepuszczaniu przez kolumny ze złożem zeolitym badanej wody i odbieraniu na wylocie z kolumny kolejnych porcji wody oczyszczonej. W badaniach nie używano czystego zeolitu ze względu na jego bardzo drobne uziarnienie, powodujące zatykanie się kolumn. Dla zapewnienia odpowiedniej przepuszczalności kolumn wykonywano mieszaniny zeolitu z piaskiem (średnica ziaren poniżej 2 mm) i żwirem (średnica ziaren pomiędzy 10-30 mm). Następnie dla każdego rodzaju wody (3 osobne testy) przygotowano mieszaninę zeolitu i materiału wypełniającego, dokładna charakterystyka złożeń znajduje się w opisie testu. Test polegał na przepuszczaniu badanej wody przez przygotowane złoża. W uzyskanych eluatach badano stężenia izotopów radu. W ten sposób określano wydajność oczyszczania wód w funkcji całkowitej objętości wody przepuszczonej przez złożo zeolitywe.

4.1. Oczyszczani wody dołowej z KWK A (8588A)

Próbka wody została pobrana w kopalni oznaczonej KWK A, na wylocie z chodników wodnych na poziomie 500 m i oznaczona numerem 8588A. Stężenie zawiesiny mechanicznej w próbce nie przekraczało 30 mg/l, mineralizacja właściwa 100 g/l, a przewodność właściwa wynosiła 112 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (tabela 1). Woda ta nie zawierała jonów baru mogącego być konkurencyjnym dla radu w procesach sorpcji. Bar należy do II grupy układu okresowego, jest chemicznie podobny do radu, a jego stężenia w wodach kopalnianych mogą sięgać 2-3 g/l (Chałupnik i inni, 2013). Dlatego mógłby prowadzić do zapełnienia pojemności sorpcyjnej zeolitu – przebicie – i braku możliwości dalszej adsorpcji radu. Potwierdzają to badania, w których wykorzystano „syntetyczną” wodę z barem o stężeniu 6 g/l, oszacowano, że 1 kg zeolitu umożliwia usunięcie 40 g baru a później następuje przebicie złoża (Chałupnik i inni, 2013).

Do adsorpcji radu z wody nr 8588A wykorzystano mieszaninę o następującym składzie: 20 kg piasku (średnica ziaren poniżej 2 mm), 12,5 kg żwiru (średnica ziaren pomiędzy 10 a 30 mm) oraz 1,5 kg zeolitu NaP1. Przez kolumnę przepuszczono 32 litry wody. Objętość próbek wody oczyszczonej – eluatu wynosiła 4 litry.

Wyniki pomiarów stężeń izotopów radu w próbkach po oczyszczeniu – w eluatach zawiera tabela 2.

Z oszacowania wynika, że adsorpcji uległo około 50 Bq ^{226}Ra i prawie 100 Bq ^{228}Ra . Z wykresu (rys. 1) wynika, że wydajność oczyszczania była nie mniejsza niż 90%. Na podstawie badania dwóch pierwszych eluatów stwierdzono wydajność oczyszczania około 92% (91.8% dla ^{226}Ra , 93.5% dla ^{228}Ra) i 96% (zarówno dla ^{226}Ra , jak i ^{228}Ra). Badanie kolejnych 6 eluatów wykazało ustabilizowaną wy-

Tabela 1. Opisy i charakterystyka próbek wód, wykorzystywanych w eksperymentach

Table 1. Description and characteristic of water samples used the experiments

Identyfikacja próbki	Opis próbki	Stężenie ^{226}Ra [kBq/m ³]	Stężenie ^{228}Ra [kBq/m ³]	Przewodność właściwa [$\mu\text{S}/\text{cm}$]
8588A	Woda dołowa KWK A, poz. 500 m; woda po usunięciu zawiesiny mechanicznej	1.833 ± 0.296	3.16 ± 0.51	112 400
2049B	Woda przeznaczona do spożycia z ujęcia komunalnego B	0.033 ± 0.008	0.09 ± 0.04	1 250
2194B	Woda dołowa KWK C, poziom 650 m	4.216 ± 0.534	7.81 ± 1.46	119 000

Tabela 2. Wyniki oczyszczania wody 8858A z KWK A
Table 2. Results of water purification number 8858A, Coal Mine A

Numer eluatu	Identyfikacja próbki	Opis próbki	Stężenie ^{226}Ra [kBq/m ³]	Stężenie ^{228}Ra [kBq/m ³]
0	8588A	Woda surowa z KWK A	1.833 ± 0.296	3.16 ± 0.51
1	1933B	Próbka A-2/1	0.151 ± 0.010	0.20 ± 0.05
2	1934B	Próbka A-2/2	0.070 ± 0.007	0.11 ± 0.04
3	1935B	Próbka A-2/3	0.022 ± 0.005	< 0.03
4	1936B	Próbka A-2/3	0.024 ± 0.005	< 0.03
5	1937B	Próbka A-2/4	0.027 ± 0.005	< 0.03
6	1938B	Próbka A-2/5	0.013 ± 0.004	< 0.03
7	1939B	Próbka A-2/6	0.033 ± 0.005	< 0.03
8	1940B	Próbka A-2/7	0.013 ± 0.004	< 0.02

dajność oczyszczania wynoszącą 98-99%. Na podstawie wyników badań stwierdzono, że przepuszczenie przez kolumnę 32 litrów wody słonej o dużej mineralizacji, dla wszystkich badanych próbek po przejściu przez kolumnę skuteczność oczyszczania wynosiła ponad 98% dla obu izotopów radu.

Niekorzystnym zjawiskiem było to, że w trakcie odbierania początkowych eluatów zaobserwowano wymywanie z kolumny, bardzo drobnych cząstek zeolitu. Przejawiało się to widocznym zmętnieniem próbek. Po przelaniu przez kolumnę około 16 litrów wody nie rejestrowano już widocznych wypłukanych cząstek.

4.2. Oczyszczanie wody pitnej z ujęcia komunalnego B (2049B)

Ujęcie komunalne wody pitnej, z którego pobrano próbki wody do badań znajduje się na terenie opuszczonego szybu kopalnianego. Analiza obejmowała wodę surową (przed procesem uzdatniania). Wyniki badań chemicznych oraz radiochemicznych, które zostały wykonane w 2009 roku w wodzie z tego ujęcia wykazały podwyższoną zawartość żelaza, manganu i izotopów radu. W wodzie surowej zmierzono stężenie ^{226}Ra 0.034 ± 0.004 kBq/m³, natomiast ^{228}Ra 0.088 ± 0.020 kBq/m³ (Chmielewska i in. 2011).

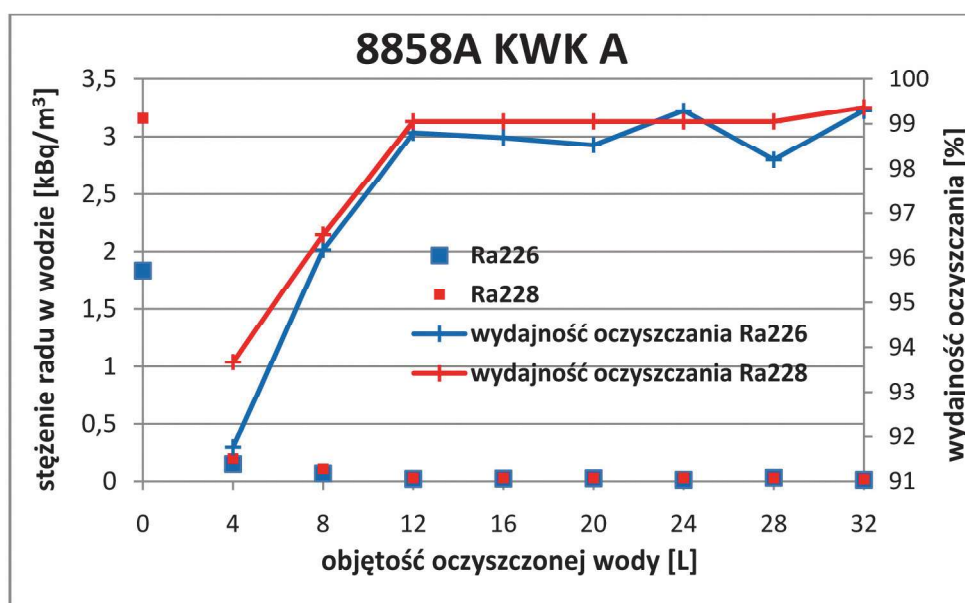
Do badań przeprowadzonych w eksperymencie pobrano 60 litrów wody surowej z tego ujęcia, próbkę oznaczono symbolem 2049B, a wyniki pomiarów stężeń izotopów radu w wodzie zamieszczono w tabeli 1. Zmierzone stężenia izotopów radu w pobranej wodzie były niższe, niż zmierzone w trakcie kampanii z roku 2009 i wynosiły 0.033 ± 0.003 kBq/m³ dla ^{226}Ra i 0.09 ± 0.04 kBq/m³ dla ^{228}Ra . Przewodność właściwa wody wynosiła $1\,250$ $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Do oczyszczania wody użyto mieszaninę o następującym składzie: 11 kg piasku, 7 kg żwiru oraz 1 kg zeolitu NaP1. Przez kolumnę przepuszczono 60 litrów wody. Objętość próbek wody oczyszczonej – eluatu wynosiła 5 litrów.

Aby uniknąć wspomnianego we wcześniejszym teście wypłukiwania najdrobniejszej frakcji zeolitu z kolumny, przed rozpoczęciem oczyszczania wody przepłukano złożo, czyli przepuszczono przez kolumnę wodę destylowaną (około 30 litrów). Zastosowanie takiej procedury pozwoliło na ustabilizowanie się złoża pod względem mechanicznym.

Wyniki analizy zawartości izotopów radu w próbkach pobieranych na wylocie z kolumny (w eluatach) przedstawiono w tabeli 3.

Z wyników pomiarów widać, że dla wszystkich badanych eluatów skuteczność oczyszczania wody z ^{226}Ra była większa niż 70%. Oszacowanie wydajności oczyszczania wody z ^{228}Ra



Rys 1. Wyniki oczyszczania wody 8858A z KWK A: stężenia ^{226}Ra i ^{228}Ra oraz wydajności oczyszczania dla kolejnych eluatów

Fig. 1. Results of water purification number 8858A, Coal Mine A: radium ^{226}Ra and ^{228}Ra concentration, purification efficiency for subsequent effluents

Tabela 3. Wyniki oczyszczania wody 2049B z ujęcia komunalnego B

Table 3. Results of water purification number 2049B from municipal water intake B

Numer eluatu	Identyfikacja próbki	Opis próbki	Stężenie ^{226}Ra [kBq/m ³]	Stężenie ^{228}Ra [kBq/m ³]
0	2049B	Woda pitna z ujęcia komunalnego	0.033 ± 0.003	0.09 ± 0.04
1	2079B	Próbka B-7/2	< 0.003	0.08 ± 0.07
2	2080B	Próbka B-7/4	< 0.008	0.19 ± 0.08
3	2081B	Próbka B-7/6	< 0.008	0.14 ± 0.07
4	2082B	Próbka B-7/8	< 0.003	< 0.03
5	2083B	Próbka B-7/10	< 0.003	< 0.03
6	2084B	Próbka B-7/12	0.009 ± 0.007	< 0.03
7	2085B	Próbka B-7/14	< 0.003	< 0.03
8	2086B	Próbka B-7/16	< 0.003	< 0.03
9	2087B	Próbka B-7/18	< 0.003	< 0.06
10	2088B	Próbka B-7/20	< 0.003	< 0.06
11	2089B	Próbka B-7/22	< 0.003	< 0.07
12	2090B	Próbka B-7/24	< 0.003	< 0.06

jest niemożliwe, gdyż już początkowa wartość stężenia tego radioizotopu była poniżej limitu detekcji metody. Bazując na danych z poprzedniego eksperymentu oraz tym, że ^{226}Ra i ^{228}Ra to izotopy tego samego pierwiastka, można jednak założyć podobną wydajność oczyszczania. Aktywność ^{226}Ra zaadsorbowanego przez zeolit oszacowano na 2 Bq.

W pobranej wodzie surowej i w próbkach po oczyszczeniu wykonano oznaczenia stężenia izotopów radu i niektórych jonów metali ciężkich (patrz tabela 4). Stężenia jonów żelaza i manganu badano ze względu na ich podwyższone stężenia w wodzie surowej, Natomiast stront i bar należą do tej samej grupy chemicznej (II grupa układu okresowego) i mogą być konkurencyjne w procesach adsorpcji na zeolitach.

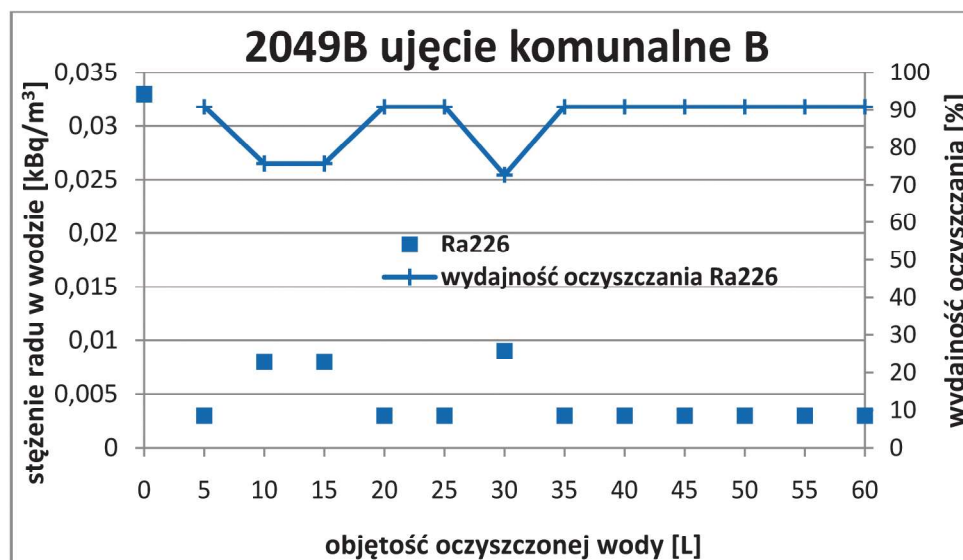
Rys 3. Wyniki oczyszczania wody 2049B z ujęcia komunalnego, stężenia ^{226}Ra i ^{228}Ra oraz wydajności oczyszczania dla kolejnych eluatówFig. 3. Results of water purification number 2049B from municipal water intake B, radium ^{226}Ra and ^{228}Ra concentration, purification efficiency for subsequent effluents

Tabela 4. Wyniki analiz chemicznych wody surowej z ujęcia komunalnego B oraz po jej oczyszczeniu za pomocą zeolitów

Table 4. Results of chemical analyses of raw water from municipal water intake B and after its treatment by means of zeolites

Rodzaj oznaczenia	Woda surowa 2049B	Próbka B-7/25, woda po oczyszczeniu
Mineralizacja [mg/l]	820	850
Bar [mg/l]	0.0046	0.0850
Mangan [mg/l]	0.1300	0.0093
Stront [mg/l]	0.300	0.270
Żelazo [mg/l]	0.310	0.085

Wyniki analiz chemicznych pokazały, że stężenia baru w wodach po oczyszczeniu są nieco większe, niż w wodzie surowej. Efekt taki był pewnym zaskoczeniem, wcześniejsze wyniki badań (Chałupnik i inni, 2013) wykazały, że bar jest adsorbowany przez zeolit. Podobne wyniki oznaczeń baru uzyskano dla solanki kopalnianej (patrz paragraf 4.3) Początkowo przypuszczano, że powodem tego nieprzewidzianego i niespodziewanego efektu może być zastępowanie atomów baru w zeolicie przez inne jony. Bar pochodzić mógł z popiołów lotnych, z których wytwarzane są zeolity syntetyczne.

4.3. Oczyszczanie solanki o dużej mineralizacji z KWK C

W KWK C pobrano do badań 150 litrów wody o wysokiej przewodności właściwej 119 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, pochodzącej z odwadniania zrobów jednej ze ścian na poziomie 650 metrów (tabela 1). Próbkę oznaczono symbolem 2194B, a wyniki pomiarów stężeń izotopów radu w wodzie surowej zamieszczono w tabeli 1, stężenie ^{226}Ra wynosiło $4.216 \pm 0.534 \text{ kBq}/\text{m}^3$ a ^{228}Ra $7.81 \pm 1.46 \text{ kBq}/\text{m}^3$. Stężenie baru w badanej wodzie nie przekraczało 0,2 mg/l, nie było możliwości przebiccia kolumny po jej zablokowaniu przez jony tego pierwiastka.

Do oczyszczania wody użyto mieszaniny o następującym składzie: 11 kg piasku, 7 kg żwiru oraz 2 kg zeolitu NaP1. Przed przystąpieniem do badań kolumnę przemyto około 60 litrami wody destylowanej dla usunięcia najdrobniejszej frakcji zeolitu, która znacząco utrudnia dalsze analizy próbek. Efektem ubocznym tego procesu jest częściowe rozcieńczenie eluatów z początkowego etapu eksperymentu, co widać w wynikach prezentowanych w tabeli 6 (próbki C-2/1, C-2/3). Obrazuje to obniżenie przewodności właściwej, stężeń niektórych jonów, m.in. chlorków, jonów magnezu, sodu, jonów siarczanowych. Następnie przez kolumnę przepuszczono około 125 litrów wody słonej 2194B. Objętość próbek wody oczyszczonej – eluatu wynosiła 5 litrów. Ze względu na dużą liczbę próbek analizie poddano tylko próbki o numerach nieparzystych. Wyniki zamieszczone zostały w tabeli 5, widać z nich wyraźnie, że uzyskano w badaniach skuteczność oczyszczania ponad 98% dla wszystkich próbek. Wynika z tego, że mimo adsorpcji około 500 Bq radu ^{226}Ra i około 1000 Bq radu ^{228}Ra nie nastąpiło przebiccie kolumny. Z danych, uzyskanych przy oczyszczaniu syntetycznej wody z barem wynika, że 1 kilogram zeolitu NaP1 pozwala na usunięcie około 40 gramów baru z wody (Chałupnik i in. 2013). Na tej podstawie można

określić, że w przypadku wody 2194B przebiccie kolumny mogłoby nastąpić dopiero przy przepuszczeniu przez nią około 1200 litrów wody o podobnych parametrach, jak w eksperymencie. Wyniki analiz chemicznych próbki wody surowej (przed oczyszczeniem) oraz próbek po oczyszczeniu zamieszczono w tabeli 6.

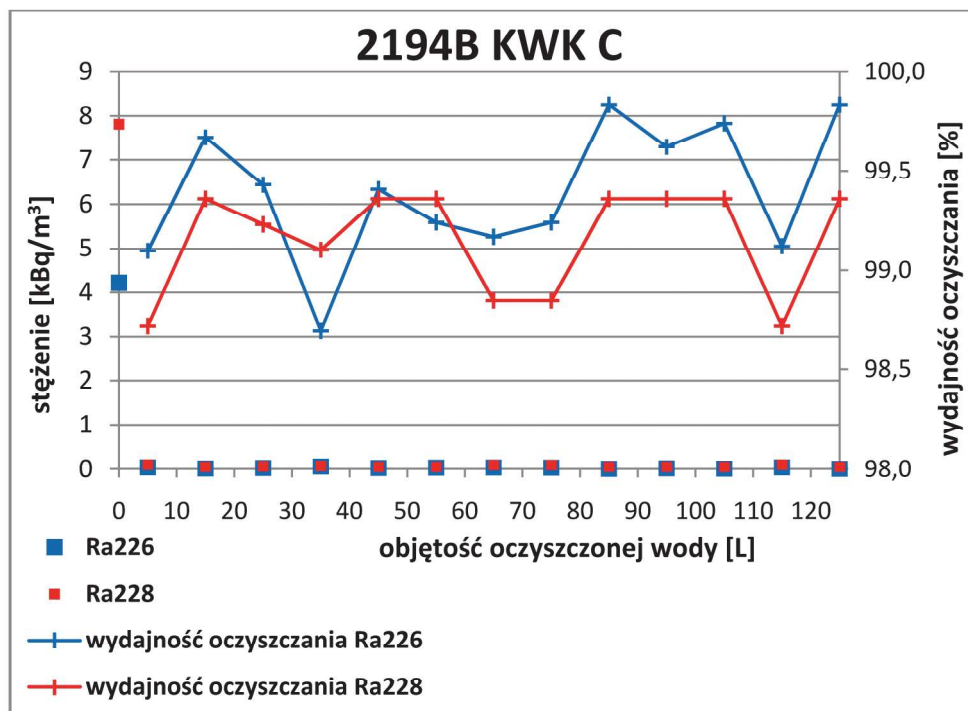
Na żółto w tabeli zaznaczono pierwiastki, pochodzące z tej samej grupy chemicznej co rad. W przeciwieństwie do badań próbek wód syntetycznych, wykonanych wcześniej (Chałupnik i in. 2013) wydaje się, że po stabilizacji warunków oczyszczania w tym przypadku zeolity nie mają wpływu na poziom stężenia innych jonów poza radem. Zeolity nie powodują usuwania z roztworu metali jednowartościowych, z pierwszej grupy, takich jak sód czy potas. W niewielkim stopniu ulega zmianie stężenie jonów cynku, miedzi, manganu, żelaza oraz niklu – na poziomie odpowiadającym niepewności pomiaru. Nie ulegają zmianie stężenia nieabsorbowanych przez zeolit anionów: jonów chlorkowych, siarczanowych czy wodorowęglanowych.

Zachowanie baru w oczyszczanej wodzie kopalnianej wykazało podobną tendencję jak w opisywanej w paragrafie 4.2 wodzie przeznaczanej do spożycia. Wyniki analiz radiochemicznych potwierdzają, że woda z kopalni C jest oczyszczana z radu i efektywność oczyszczania jest bardzo dobra. Natomiast wyniki analiz chemicznych kolejnych eluatów nie wskazują na usuwanie baru i strontu z tej wody. W kilku pierwszych próbkach wód zebranych po oczyszczeniu obserwowany jest wzrost stężenia baru. Zgodnie z charakterystyką używanego do badań zeolitu Na-P1 (Franus i in. 2014), może on zawierać do 30% nieprzereagowanych popiołów lotnych, o strukturze zmienionej działaniem zasady sodowej w trakcie produkcji zeolitu. Autorzy przypuszczają, że z pozostałości popiołów lotnych są prawdopodobnie wymywane jony baru, co tłumaczyłoby fakt, że efekt ten obserwowany jest przede wszystkim na początku poszczególnych serii badawczych.

Opierając się na wynikach testów podjęto próbę oszacowania, jaka ilość zeolitu byłaby potrzebna do oczyszczenia wód dopływających w ciągu doby do chodników wodnych KWK C. Wyniki szacowania pokazują, że potrzebne byłoby około 1000 kg zeolitu. Prawdopodobnie w warunkach kopalnianych rzeczywiste zużycie zeolitu będzie przewyższać wartość wyznaczoną laboratoryjnie. Można więc przypuszczać, że do oczyszczenia dobowego zrztu wód z poziomu 650 metrów kopalni C potrzebne byłoby co najmniej 1500

Tabela 5. Wyniki oczyszczania solanki z KWK C
Table 5. Results of brine purification from KWK C

Numer eluatu	Identyfikacja próbki	Opis próbki	Stężenie ^{226}Ra [kBq/m ³]	Stężenie ^{228}Ra [kBq/m ³]
0	2194B	Woda surowa z KWK C, poz.650 m	4.216 ± 0.534	7.81 ± 1.46
1	2239B	Próbka C-2/1	0.038 ± 0.009	0.10 ± 0.06
2	2240B	Próbka C-2/3	0.014 ± 0.007	< 0.05
3	2241B	Próbka C-2/5	0.024 ± 0.008	0.06 ± 0.06
4	2242B	Próbka C-2/7	0.055 ± 0.009	0.07 ± 0.06
5	2243B	Próbka C-2/9	0.025 ± 0.008	< 0.05
6	2244B	Próbka C-2/11	0.032 ± 0.009	< 0.05
7	2245B	Próbka C-2/13	0.035 ± 0.009	0.09 ± 0.06
8	2246B	Próbka C-2/15	0.032 ± 0.009	0.09 ± 0.06
9	2247B	Próbka C-2/17	0.007 ± 0.007	< 0.05
10	2248B	Próbka C-2/19	0.016 ± 0.007	< 0.05
11	2249B	Próbka C-2/21	0.011 ± 0.007	< 0.05
12	2253B	Próbka C-2/23	0.037 ± 0.009	0.10 ± 0.06
13	2254B	Próbka C-2/25	0.007 ± 0.007	< 0.05



Rys. 3. Wyniki oczyszczania wody 2194B z KWK C, stężenia 226Ra oraz wydajności oczyszczania dla kolejnych eluatów

Fig. 3. Results of water purification number 2194B z KWK C: radium 226Ra and 228Ra concentration, purification efficiency for subsequent effluents

Tabela 6. Wyniki analiz fizykochemicznych wody surowej 2194B oraz próbek wód po oczyszczeniu
Table 6. Results of physico-chemical analyses of raw water number 2194B and after its treatment

Rodzaj oznaczenia	Woda surowa 2194B	Próbka C-2/1	Próbka C-2/3	Próbka C-2/11	Próbka C-2/19	Próbka C-2/25
Mineralizacja [mg/l]	172 000	148 000	145 000	172 000	172 000	167 000
Przewodnictwo właściwe [μS/cm]	143 000	129 000	119 000	135 000	134 000	132 000
pH	5,90	6,65	7,75	5,70	7,05	7,05
Wapń [mg/l]	2 970	3 110	3 060	3 070	3 130	3 110
Magnez [mg/l]	4 410	3 840	3 610	4 420	4 430	4 390
Sód [mg/l]	49 700	42 400	39 800	48 800	50 100	48 400
Potas [mg/l]	755	657	794	808	793	778
Żelazo [mg/l]	0,40	0,55	0,17	0,11	0,38	0,31
Mangan [mg/l]	4,43	3,89	0,82	2,60	3,23	3,28
Bar [mg/l]	0,10	2,68	0,65	0,46	0,46	0,47
Stront [mg/l]	67,2	66,7	73,9	69,5	69,9	68,0
Bor [mg/l]	14,8	11,9	7,7	13,7	14,4	14,5
Cynk [mg/l]	1,46	2,25	0,15	0,15	0,18	0,46
Miedź [mg/l]	<0,05	0,29	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Nikiel [mg/l]	0,14	0,25	0,24	0,18	0,20	0,17
Chlorki [mg/l]	93 000	79 200	75 700	90 500	92 400	92 400
Siarczany [mg/l]	3 690	3 120	2 940	3 710	3 820	3 770
Wodorowęglany [mg/l]	119	122	140	125	149	140

kilogramów zeolitu NaP1. Należy zwrócić uwagę na fakt, że złożo zawierające zeolit musi wystarczyć przynajmniej na kilka miesięcy pracy systemu oczyszczania. Przy założeniu okresu 6-miesięcznego masa użytego zeolitu musiałaby wynosić co najmniej 270-300 ton. W przypadku stosowania mieszaniny z piaskiem i żwirem dla zapewnienia przepływu oraz obniżenia promieniotwórczości zużytego złoża, przyjmując stosunek mas 1:1, byłoby to około 600 ton materiału. Założono, że badania modelowe pozwolą na precyzyjne

określenie parametrów systemu oczyszczania działających w warunkach rzeczywistych.

5. Wnioski

1. Badania wód z dwóch różnych kopalni oraz wody przeznaczonej do spożycia pokazały, że syntetyczny zeolit NaP1 pozwala na wysoce efektywne (od 70% do 99%) oczyszczanie wód z izotopów radu.

- II. W badaniach nie używano czystego zeolitu ze względu na bardzo drobne uziarnienie, powodujące zatykanie się kolumn i trudności z przepływem wody w trakcie eksperymentów z oczyszczaniem wód. Dla zapewnienia odpowiedniej przepuszczalności kolumn wykonywano mieszaniny zeolitu z piaskiem i żwirem, dzięki czemu uzyskiwano odpowiedni przepływ przez badane złoża. Na podstawie doświadczeń z eksperymentu z wodami z kopalni A zastosowano w kolejnych przepływaniach wstępne złoża zeolitowego wodą destylowaną.
- III. Badania nad oczyszczaniem próbek wód przeznaczonych do spożycia z ujęcia B wykazały efektywność zastosowania zeolitów także w przypadku wód o małej mineralizacji i niskim stężeniu radu. Wydajność usuwania radu z wody przekraczała w tym eksperymencie 70%. Zaobserwowano zjawisko wypłukiwania baru ze złoża w początkowym etapie eksperymentu.
- IV. Rezultaty oczyszczania słonej wody dołowej z KWK C wykazały, po przepuszczeniu przez kolumnę 125 litrów wody słonej, że uzyskana skuteczność oczyszczania wynosiła ponad 98% dla wszystkich próbek. Wynika z tego, że mimo adsorpcji około 500 Bq ^{226}Ra i około 1000 Bq ^{228}Ra nie nastąpiło przebicie kolumny. Także w tym przypadku stwierdzono wymywanie baru ze złoża w początkowym etapie eksperymentu. Może być to spowodowane obecnością baru w nieprzereagowanej frakcji popiołu użytego do produkcji zeolitu. Zjawisko to wymaga wyjaśnienia w trakcie dalszych badań.

Praca finansowana z środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, numer projektu PBS2/B2/14/2014.

Literatura

- CHAŁUPNIK S. 2007- Rad w wodach kopalni węgla kamiennego na Górnym Śląsku – metody badań, ocean wpływu na środowisko, zapobieganie skażeniom. Prace Naukowe Głównego Instytutu Górnictwa nr 870, Katowice.
- CHAŁUPNIK S., LEBECKA J. 1993 - Determination of ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{224}Ra in water and aqueous solutions by liquid scintillation counting. W: J. E. Noakes, F. Schonhofer, and H. A. Polach (eds.) Proceedings of Int. Conf. on Advances in LSC, Radiocarbon Tucson, Arizona, USA, 397-403.
- CHAŁUPNIK S., MICHALIK B., WYSOCKA M., SKUBACZ K., MIELNIKOW A. 2001- Contamination of settling ponds and rivers as a result of discharge of radium-bearing waters from Polish coal mines. Journal of Environmental Radioactivity 54: 85-98.
- CHAŁUPNIK S., WYSOCKA M. 2000 - Removal of radium from mine waters – the experience from the coal mine. W: Silesian University Proceedings (ed) Proceedings of 7th International Mine Water Association Congress, 352-362.
- CHAŁUPNIK S., WYSOCKA M. 2009 - Radium balance in discharge waters from coal mines in Poland the ecological impact of underground water treatment. Radioprotection, 44(5):813–820, doi: 10.1051/radiopro/20095145
- CHAŁUPNIK S., FRANUS W., WYSOCKA M., GZYL G. 2013 - Application of zeolites for radium removal from mine water. Environmental Science and Pollution Research, 20(11): 7900-7906. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1877-5>.
- CHAŁUPNIK S., WYSOCKA M., JANSON, E., CHMIELEWSKA, I., WIESNER, M. 2017 - Long term changes in the concentration of radium in discharge waters of coal mines and Upper Silesian rivers. Journal of Environmental Radioactivity, 171: 117–123, doi:10.1016/j.jenvrad.2017.02.007.
- CHAU N.D., JODŁOWSKI P., KALITA S. J., OLKO P., CHRUSCIEL E., MAKSYMOWICZ A., WALIGÓRSKI M., BILSKI P., BUDZANOWSKI M. 2008 - Natural radiation and its hazard in copper ore mines in Poland, Acta Geophysica 56(2) 505-517, DOI: 10.2478/s11600-007-0047-x
- CHMIELEWSKA I., CHAŁUPNIK S., MICHALIK B., MIELNIKOW A. 2011 - Methods for determination of natural radioactivity in drinking water samples, Liquid Scintillation Spectrometry 2010, Radiocarbon, Tuscon, Arizona, USA.
- DICKSON B. L. 1966 - Evaluation of the Radioactive Anomalies Using Radium Isotopes in Groundwaters. Journal of Geochemical Exploration, 19:195-204.
- EUROPEAN COUNCIL DIRECTIVE 2013/59/EURATOM of 5 December 2013.
- FRANUS W. 2012 - Zastosowanie zeolitów wytworzonych z popiołów lotnych do usuwania zanieczyszczeń z wody i ścieków. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN nr 102:131.
- FRANUS W., WDOVIN M., FRANUS M. 2014 - Synthesis and characterization of zeolites prepared from industrial fly ash. Environmental Monitoring and Assessment, 186(9): 5721-5729.
- GAUTHIER J.G. 1980 - Removal of heavy metals from tailings recycle water at Mattabi Mines Ltd. Canadian Mineral Journal, 101(3):29-36.
- GUCALO L.K. 1964 - Characteristics of radium distribution in underground waters of Dnieprowsko-Donieckoj Basin. Geochimija, 12: 1305-1312 (po rosyjsku).
- IAEA, 2004 - Treatment of Liquid Effluent from Uranium Mines and Mills, Report of a co-ordinated research project 1996–2000, IAEA-TECDOC-1419, IAEA, Vienna.
- IAEA, 2005 - Naturally Occurring Radioactive Materials (NORM IV) – Proceedings of an International Conference held in Szczyrk, Poland, 17-21 May 2004, IAEA-TECDOC-1472, IAEA, Vienna.
- JOE E.G. 1984 - Water and solution recycling practice in the Canadian mineral industry, in: Jones, MJ. and Oblatt R. (eds), Mineral Processing and Extractive Metallurgy, IMM London, 137-146.
- KHADEMI A., ALEMI A.A., NASSERI A. 1980 - Transfer of radium of soil to plants in an area of high natural radioactivity in Ramsar, Iran. W: Lowder W.M. (ed), Conference on Natural Radiation Environment III, CONF-780422, USA, 1:600-610.
- KOSTER H.W., MARWITZ P.A., BERGER G.W., VAN WEERS A.W., HAGEL P. 1992 - ^{210}Po , ^{210}Pb , ^{226}Ra in Aquatic Ecosystems and Polders, Anthropogenic Sources, Distribution and Enhanced Radiation Doses in the Netherlands. Radiation Protection Dosimetry, 45(1-4):715-719.
- LEBECKA J., CHAŁUPNIK S., ŚLIWKAM. 1992 - Wyniki badań zachowania się radu podczas transportu słonych wód rurociągami (na przykładzie kolektora wód słonych OLZA). „Wiadomości Górnicze”, 5:23-28.
- LEBECKA J., CHAŁUPNIK S., WYSOCKA M. 1994 - Radioactivity of Mine Waters in Upper Silesian Coal Basin, and its Influence on Natural Environment. 5th International Mine Water Congress, Nottingham, International Mine Water Association 1994.
- LEBECKA J., SKUBACZ K., CHAŁUPNIK S., WYSOCKA M., 1991- Skażenia promieniotwórcze środowiska naturalnego na Górnym Śląsku powodowane przez wody kopalniane i promieniotwórcze osady. „Wiadomości Górnicze”, 6:149-152.
- MICHALIK B. 2011- Skażenie promieniotwórcze środowiska powodowane działalnością podziemnych zakładów górniczych. Prace Naukowe Głównego Instytutu Górnictwa nr 883, Katowice.
- MICHALIK B., CHAŁUPNIK S., SKUBACZ K. 2002—Contamination of settling ponds of coal mines, caused by natural radionuclides, II International Symposium on Technologically Enhanced Natural Radiation, Technical Report IAEA-TECDOC-1271, Vienna, IAEA: 19-29.
- MICHALIK B., SIDHU, R.S. 2011- NORM in the extraction industry: Challenges and opportunities. Radioprotection. 46(6): 675-680. doi10.1051/radiopro/20116736s.
- PASCHOA A.S., NOBREGA A.W. 1981- Non-nuclear mining with radiological implications in Araxa. W: Gomez M. (ed) International Conference On Radiation Hazards in Mining, Golden, Colorado, American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers Inc., New York, USA:82-88.
- PICKETT D.E., JOE E.G. 1974 - Water recycling experience in Canadian mills. SME Trans, AIME, 256:230-235.

ROWAN E., ENGLE M., KIRBY C., KRAEMER T. 2011- Radium Content of Oil- and Gas-field Produced Waters in the Northern Appalachian Basin (USA) - Summary and Discussion of Data. U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2011-5135, 1-31.

ROWAN E., ENGLE M., KRAEMER T., SCHROEDER K., HAMMACK R., DOUGHTEN M. 2015- Geochemical and isotopic evolution of water produced from Middle Devonian Marcellus shale gas wells, Appalachian basin, Pennsylvania. American Association of Petroleum Geologists Bulletin. 99 (2):181-206.

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, Dz.U. 2017 poz. 2294.

SKUBACZ K., LEBECKA J., CHAŁUPNIK S., WYSOCKA M. 1992 - Possible changes in radiation background of the natural environment caused by coal mines activity. Energy Sources Journal, 14(2):149-153.

TOMZA I., LEBECKA J. 1981- Radium-bearing waters in coal mines: oc-

currence, methods of measurements and radiation hazard. W: Gomez M. (ed) International Conference On Radiation Hazards in Mining, Golden, Colorado, American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers Inc., New York, USA:945-948.

UNSCEAR. 2000 - Sources and effects of ionizing radiation. Report of United Nations Scientific Committee on the effects of Atomic. Radiation, New York.

VAN SICE K., CRAVOTTA CH., MCDEVITT B., TASKER T., LANDIS J., PUHR J., WARNER N. 2018 - Radium attenuation and mobilization in stream sediments following oil and gas wastewater disposal in western Pennsylvania. Applied Geochemistry, 98:93-403, ISSN 0883-2927, <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.10.011>.

Artykuł wpłynął do redakcji – maj 2019

Artykuł akceptowano do druku – 15 lipiec 2019




FTT WOLBROM®

Twój wypróbowany partner!

**Innowacyjna
droga
rozwoju**

www.fttwolbrom.com.pl