

# ЗБОРНИК РАДОВА



## XXXI Симпозијум Друштва за заштиту од зрачења Србије и Црне Горе



**06-08. октобар 2021.  
Београд, Србија**

**ДРУШТВО ЗА ЗАШТИТУ ОД ЗРАЧЕЊА  
СРБИЈЕ И ЦРНЕ ГОРЕ**



# **ЗБОРНИК РАДОВА**

**XXXI СИМПОЗИЈУМ ДЗЗСЦГ  
Београд  
06-08. октобар 2021.**

**Београд  
2021.**

**RADIATION PROTECTION SOCIETY OF  
SERBIA AND MONTENEGRO**



# **PROCEEDINGS**

**XXXI SYMPOSIUM RPSSM  
Belgrade  
6<sup>th</sup> - 8<sup>th</sup> October 2021**

**Belgrade  
2021**

ЗБОРНИК РАДОВА

XXXI СИМПОЗИЈУМ ДЗЗСЦГ

06-08.10.2021.

Издавачи:

Институт за нуклеарне науке „Винча“  
Друштво за заштиту од зрачења Србије и Црне Горе

За извршног издавача:

Проф. Др Снежана Пајовић

Уредници:

Др Ивана Вуканац  
Др Милица Рајачић

e-ISBN 78-86-7306-161-0

©Institut za nuklearne nauke „Vinča“

Техничка обрада:

Милица Рајачић, Милош Ђалетић, Наташа Сарап

Електронско издање:

Институт за нуклеарне науке „Винча“, Мике Петровића Аласа 12-14, 11351  
Винча, Београд, Србија

Година издања:

Октобар 2021.



Овај Зборник као и сви радови у њему подлежу лиценци:  
Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International  
License, <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

Ова лиценца дозвољава само преузимање и дистрибуцију дела, ако/док се правилно назначавача име аутора, без икаквих промена дела и без права комерцијалног коришћења дела.



**MODELI IZOTERMI SORPCIJE JONA SR(II) I CO(II) NA OTPADNIM  
CEMENTNIM MATERIJALIMA**

**Ivana JELIĆ, Marija ŠLJIVIĆ-IVANOVIĆ, Slavko DIMOVIĆ,  
Mihajlo JOVIĆ i Ivana SMIČIKLAS**

*Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke Vinča - Institut od nacionalnog  
značaja za Republiku Srbiju, Laboratorija za zaštitu od zračenja i zaštitu životne  
sredine, Beograd, Srbija, [ivana.jelic@vin.bg.ac.rs](mailto:ivana.jelic@vin.bg.ac.rs), [marijasljivic@vin.bg.ac.rs](mailto:marijasljivic@vin.bg.ac.rs),  
[sdimovic@vin.bg.ac.rs](mailto:sdimovic@vin.bg.ac.rs), [mjovic@vin.bg.ac.rs](mailto:mjovic@vin.bg.ac.rs), [ivanat@vin.bg.ac.rs](mailto:ivanat@vin.bg.ac.rs)*

**SADRŽAJ**

*Sastav otpadnih cementnih materijala (OCM), kao što su beton i fasadni materijal, baziran je na kvarcu i kalcitu. Zahvaljujući kalcitu i baznom karakteru, ovakvi matriksi pokazali su zadovoljavajući afinitet sorpcije Sr(II) i Co(II) jona. Ispitivanjem uticaja početne koncentracije jona u rastvoru na sorbovanu količinu omogućeno je definisanje sorpcionih izotermi. U ovom radu prikazani su rezultati matematičkog modelovanja izotermi Langmuir-ovim, Freundlich-ovim i linearnim modelom. Ustanovljeno je da Langmuir-ov model znatno bolje opisuje eksperimentalne podatke dobijene za sorpciju Co(II) jona na fasadnom materijalu, dok je sorpcija na uzorku otpadnog betona bolje opisana Freundlich-ovom izotermom. Sorpcija Sr(II) jona na OCM pokazala je praktično linearnu zavisnost.*

**1. Uvod**

Studije o korišćenju otpadnih cementnih materijala (OCM) u svrhu sorpcije teških metala i radionuklida uključuju širok spektar otpadnog betona, fasadnih materijala, maltera ili njihovih smesa. Osnova za ovakva naučna istraživanja predstavlja činjenicu da navedeni otpadni materijali imaju značajne sličnosti sa uobičajenim kompozitnim materijalima, odnosno matriksima za imobilizaciju (solidifikaciju) tečnog radioaktivnog otpada (RAO), kao što su betoni i malteri [1-4].

Istraživanja su pokazala da bi upotreba otpadnih cementnih materijala u procesu sorpcije mogla da bude vrlo efikasna, ali i ekonomski isplativa alternativa za standardno korišćene metode. Pošto su radioaktivni izotopi stroncijuma i kobalta značajne komponente tečnog RAO, u sistemima šaržne sorpcije proučavana je imobilizacija njihovih jona iz vodenih rastvora. U ovom radu prikazani su rezultati modelovanja sorpcionih izotermi jona Sr(II) i Co(II) otpadnim betonom i fasadnim materijalom Langmuir-ovim, Freundlich-ovim i linearnim matematičkim modelom.

**2. Eksperimentalni deo**

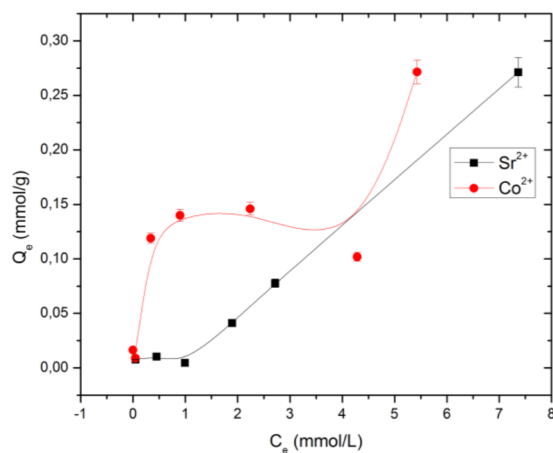
Prikupljeni su uzorci otpadnog betona i fasadnog materijala, eksploatisanog duži vremenski period (minimum 40 godina) [2]. Fizičko-hemijskom karakterizacijom ustanovljeno je da su, usled starenja materijala, u ovim uzorcima najviše zastupljeni kalcit i kvarc kao kristalne faze [5]. Određivanjem pH vrednosti i ispitivanjem aktivnosti gama-emitera, utvrđeno je da korišćenje ispitivanih materijala ne predstavlja opasnost po životnu sredinu i zdravlje ljudi [2].

U cilju definisanja sorpcionog kapaciteta ispitanih materijala prema jonima stroncijuma i kobalta, konstruisane su sorpcione izoterme na osnovu rezultata eksperimenata u kojima je varirana početna koncentracija vodenog rastvora oba jona od  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/L do  $3 \cdot 10^{-3}$  mol/L tokom 24 h na sobnoj temperaturi [2].

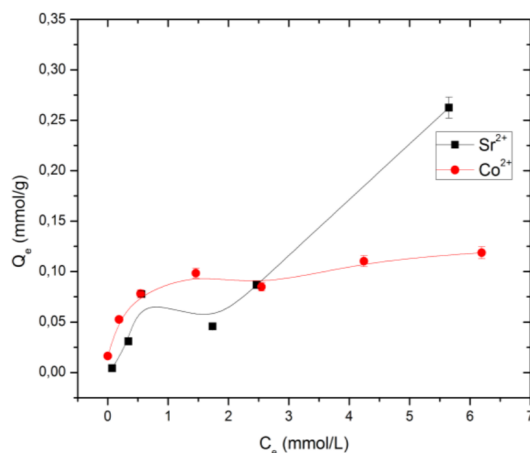
Grafik zavisnosti sorbovanih ravnotežnih količina ( $Q_e$ ) od rezidualne koncentracije jona metala u rastvoru ( $C_e$ ) predstavlja sorpcionu izotermu. Dobijene krive su fitovane najčešće korišćenim modelima, *Langmuir*-ovim i *Freundlich*-ovim modelom.

### 3. Rezultati i diskusija

Kapaciteti sorpcije određeni su u šaržnim uslovima, u jednokomponentnim rastvorima. Afinitet OCM prema Sr(II) i Co(II) jonima u rastvoru definisana je na osnovu sorpcionih izoterma. Odnosi između količine jona sorbovanih na čvrstoj fazi,  $Q_e$  otpadnih materijala i rezidualne koncentracije u tečnoj fazi,  $C_e$  pri ravnotežnim uslovima prikazani su na slikama 1 i 2.



**Slika 1. Izoterme sorpcije Sr(II) i Co(II) jona na uzorku betona.**



**Slika 2. Izoterme sorpcije Sr(II) i Co(II) jona na uzorku fasadnog materijala.**

Za uzorke betona i fasade dobija se praktično linearna zavisnost. OCM pokazuju značajan afinitet prema sorpciji Sr(II) katjona, sa ekvivalentnim kapacitetom od oko 0,25 mmol/g za maksimalne rezidualne koncentracije u tečnoj fazi. Dobijeni rezultati se dobro slažu sa sorpcionim kapacitetom Sr(II) jona na C-S-H komponentama, koje su

glavni sastojci cementa [6]. S obzirom da proces sorpcije prati linearnu zavisnost, maksimalni sorpcioni kapacitet nije postignut i može se očekivati da dostigne i višu vrednost sa povećanjem početnih koncentracija datog katjona.

Veća efikasnost vezivanja Co(II) dostignuta je pri korišćenju uzorka betona. Maksimalni sorpcioni kapacitet eksperimentalno određen za uzorak fasade je 0,12 mmol/g, dok je na uzorku betona 0,27 mmol/g.

Za opisivanje izoterma L-tipa najviše se koriste hipotetički *Langmuir*-ov i empirijski *Freundlich*-ov model [7], predstavljeni jednačinama (1), odnosno (2):

$$Q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1)$$

$$Q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (2)$$

Matematički, ovi modeli mogu da se predstave i linearnim formulama.

*Langmuir*-ova linearna jednačina [8]:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot K_L} \quad (3)$$

gde je:

$C_e$ - ravnotežna koncentracija jona u tečnoj fazi [mmol/L];

$Q_e$ - ravnotežna koncentracija jona na čvrstoj fazi [mmol/g];

$q_m$ - maksimalni sorpcioni kapacitet [mmol/g];

$K_L$ -*Langmuir*-ova konstanta koja se odnosi na energiju adsorpcije [L/mmol].

*Freundlich*-ova linearna jednačina [9]:

$$\ln Q_e = \ln K_F + n \cdot \ln C_e \quad (4)$$

gde je:

$Q_e$ - ravnotežna koncentracija jona na čvrstoj -fazi [mmol/g];

$K_F$ ,  $n$  – parametri *Freundlich*-ove izoterme;  $K_F$  [(mmol<sup>1-n</sup>·dm<sup>3n</sup>/g)], parametar  $n$  nema jedinicu;

$C_e$ - ravnotežna koncentracija jona u tečnoj fazi [mmol/L].

Na osnovu dobijenih rezultata određene su konstante u jednačinama (3) i (4) sorpcionih izoterma za *Langmuir*-ov i *Freundlich*-ov model (tabela 1). Primenom *ANOVA* testa mogu da se izračunaju tzv. koeficijenti određenosti ( $R^2$ ). Određeni model dobro se slaže sa eksperimentalnim podacima kada je  $R^2 > 0,9$ .

Imajući u vidu izračunate vrednosti  $R^2$  koje su veće od 0,9 može da se smatra da postoji posebno dobro slaganje sa *Langmuir*-ovim modelom pri sorpciji Co(II) jona na uzorku fasade. Sorpcija Co(II) jona na betonu bolje se opisuje *Freundlich*-ovim modelom.

Kako se iz tabele 1 vidi, najniže vrednosti za  $K_F$  u *Freundlich*-ovom modelu dobijene su za Sr(II) jon, što je u saglasnosti sa njegovim relativno niskim sorpcionim kapacitetima, dok su sorpcioni kapaciteti Co(II) jona na ispitivanim otpadnim materijalima značajno bolji, što je i u skladu sa višim vrednostima  $K_F$ .

Tabela 1. Konstante za Langmuir-ov i Freundlich-ov model izoterma.

<b>Sr(II) jon</b>			
<b>Langmuir-ov model</b>			
	$q_m$	$K_L$	$R^2$
beton	NP*	NP*	0,0476
fasada	0,4935	0,1201	0,1390
<b>Freundlich-ov model</b>			
	$n$	$K_F$	$R^2$
beton	0,7029	0,0264	0,6001
fasada	0,8107	0,0544	0,8496
<b>Co(II) jon</b>			
<b>Langmuir-ov model</b>			
	$q_m$	$K_L$	$R^2$
beton	0,1837	1,9199	0,6672
fasada	0,1191	3,1736	0,9787
<b>Freundlich-ov model</b>			
	$n$	$K_F$	$R^2$
beton	0,5678	0,0944	0,7368
fasada	0,2094	0,0808	0,8839

\*NP –nije primenljivo

Odstupanja od L-tipa izoterme pokazuje i sorpcija Sr(II) jona, koja pokazuje nešto raznovrsnije karakteristike. Naime, proces sorpcije Sr(II) jona na većini komponenta građevinskog otpada, opisuje se linearnim izotermama prema jednačini linearnog oblika (5):

$$Q_s = k \cdot C_s \quad (5)$$

gde je  $Q_s$  koncentracija jona sorbovanih na čvrstoj fazi,  $C_s$  rezidualna koncentracija u tečnoj fazi, a  $k$  nagib prave (koeficijent pravca prave).

Koeficijenti određenosti ( $R^2$ ) sa odgovarajućim koeficijentima pravca za odgovarajuće linearne jednačine procesa sorpcije Sr(II) jona navedeni su u tabeli 2. Kako je moguće zapaziti,  $R^2$  vrednosti su veće od 0,9 što ukazuje da se navedeni linearni modeli dobro slažu sa eksperimentalnim podacima.

Tabela 2. Proces sorpcije Sr(II) jona na OCM uzorcima opisan linearnim izotermama.

<b>Uzorak</b>	<b><math>k(L/g)</math></b>	<b><math>R^2</math></b>
beton	0,03458	0,9744
fasada	0,04417	0,9454

Proces sorpcije ispitanih jona iz rastvora pri ravnotežnim uslovima najbolje je opisan Langmuir-ovim ili Freundlich-ovim modelom sorpcionih izoterma kod većine ispitanih komponenti građevinskog otpada, osim pri sorpciji Sr(II) jona na kompozitima na bazi cementa, gde je zavisnost skoro linearna.

### 4. Zaključak

Ispitivanjem sorpcije Sr(II) i Co(II) jona na uzorcima betona i fasadnog materijala, pokazano je da ispitane čvrste matrice poseduju zadovoljavajući sorpcioni kapacitet. Krive dobijene kao zavisnost sorbovane količine u čvrstoj fazi od rezidualne koncentracije jona u tečnoj fazi nakon dostizanja ravnoteže su fitovane različitim modelima izoterma. Sorpcija Sr(II) jona na uzorcima OCM pokazuje skoro linearnu zavisnost. S druge strane, sorpcija Co(II) jona na otpadnom fasadnom materijalu bolje se opisuje *Langmuir*-ovim modelom, dok je sorpcija na betonu bolje opisana *Freundlich*-ovim modelom.

### 5. Zahvalnica

Istraživanje predstavljeno u ovom radu urađeno je uz finansijsku podršku Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, u okviru finansiranja naučno istraživačkog rada Univerziteta u Beogradu, Institut za nuklearne nauke Vinča (Ugovor br. 451-03-9/2021-14/200017).

### 6. Literatura

- [1] I. Jelic, M. Sljivic-Ivanovic, S. Dimovic, D. Antonijevic, M. Jovic, M. Mirkovic, I. Smiciklas. The Applicability of Construction and Demolition Waste Components for Radionuclide Sorption. *J. Clean. Prod.* 171, 2018, 322–332.
- [2] M. Sljivic-Ivanovic, I. Jelic, S. Dimovic, D. Antonijevic, M. Jovic, A. Mrakovic, I. Smiciklas. Exploring innovative solutions for aged concrete utilization: treatment of liquid radioactive waste. *Clean Technol. Environ. Policy* 20 (6), 2018, 1343–1354.
- [3] I. Jelic, M. Sljivic-Ivanovic, S. Dimovic, D. Antonijevic, M. Jovic, R. Serovic, I. Smiciklas. Utilization of Waste Ceramic and Roof Tiles for Radionuclide Sorption. *Process Saf. Environ. Prot.* 105, 2016, 348–360.
- [4] S. Kubilay, R. Gürkan, A. Savran, T. Sahan. Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite. *Adsorption*. 13, 2007, 41–51.
- [5] M. El-Gohary, M. Al-Naddaf. Characterization of bricks used in the external casing of Roman bath walls “Gadara-Jordan”. *Mediterr. Archaeol. Archaeom.* 9, 2009, 29–46.
- [6] J. Tits, E. Wieland, C. Müller, C. Landesman, M. Bradbury. Strontium binding by calcium silicate hydrates. *J. Colloid Interface Sci.* 300, 2006, 78–87.
- [7] G. Limousin, J. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, M Krimissa. Review sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Appl. Geochem.* 22, 2007, 249–275.
- [8] I. Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1918, 1361–1403.
- [9] H. Freundlich, *Kapillarchemie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, Germany, 1909.



**MODELS OF SR(II) AND CO(II) IONS SORPTION ISOTHERMS ON WASTE CEMENT MATERIALS**

**Ivana JELIĆ, Marija ŠLJIVIĆ-IVANOVIĆ, Slavko DIMOVIĆ,  
Mihajlo JOVIĆ and Ivana SMIČIKLAS**

*University of Belgrade, Vinča Institute of Nuclear Sciences - National Institute for the Republic of Serbia, Radiation and Environmental Protection Department, Belgrade, Serbia, [ivana.jelic@vin.bg.ac.rs](mailto:ivana.jelic@vin.bg.ac.rs), [marijasljivic@vin.bg.ac.rs](mailto:marijasljivic@vin.bg.ac.rs), [sdimovic@vin.bg.ac.rs](mailto:sdimovic@vin.bg.ac.rs), [mjovic@vin.bg.ac.rs](mailto:mjovic@vin.bg.ac.rs), [ivanat@vin.bg.ac.rs](mailto:ivanat@vin.bg.ac.rs)*

**ABSTRACT**

The composition of waste cementitious materials (OCM), such as concrete and facade material, is based on quartz and calcite. Due to calcite and base character, these matrices showed a satisfactory sorption affinity for Sr(II) and Co(II) ions. By examining the influence of the initial concentration of ions in the solution on the sorbed amount, it is possible to define sorption isotherms. In this paper, the results of mathematical modeling of isotherms by Langmuir, Freundlich, and linear models were presented. It was found that Langmuir's model significantly better describes the experimental data obtained for the sorption of Co(II) ions on the facade material, while the sorption on the waste concrete sample is better described by the Freundlich isotherm. Sorption of Sr(II) ions on OCM showed practically linear dependence.