

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
6th - 8th 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.

MODELOVANJE IZOTERMI SORPCIJE SR(II) JONA NA OTPADNIM OPEKAMA

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, marijasljivic@vin.bg.ac.rs, sdimovic@vin.bg.ac.rs, mjovic@vin.bg.ac.rs, ivanat@vin.bg.ac.rs

SADRŽAJ

Ispitivanje uticaja početne koncentracije Sr(II) jona u vodenom rastvoru na sorbovanu količinu omogućava definisanje sorpcionih izotermi. U ovom radu prikazani su rezultati matematičkog modelovanja izotermi Langmuir-ovim i Freundlich-ovim modelom, kao i linearnim modelom. ANOVA testom utvrđeni su koeficijenti određenosti (R^2) za Langmuir-ov i Freundlich-ov model. Izračunate vrednosti bile su manje od 0,9 što znači da se dati modeli ne slažu dobro sa eksperimentalnim podacima. Međutim, sorpcija Sr(II) jona na uzorcima otpadne opeke pokazala je skoro linearnu zavisnost, odnosno vrednosti koeficijenta određenosti većih od 0,9 na datom modelu.

1. Uvod

Građevinski otpad se sastoji od različitih materijala kao što su beton, razne vrste keramičkih, odnosno glinenih proizvoda, na primer opeka, crep ili keramičke pločice, zatim asfalt, drvo, staklo, čelik i drugi proizvodi od metala, razne plastične mase i slično. Građevinski šut predstavlja heterogenu smesu kompozitnih građevinskih materijala (kompozita) na bazi cementa i gline. Opeka je najmasovniji proizvod keramičke industrije. Dobija se oblikovanjem, sušenjem i pečenjem plastične smese glinenog materijala i vode. Dosadašnja istraživanja pokazuju da su kvarc i kalcit, pored minerala gline, najčešće primese u opekarskim i keramičkim proizvodima [1]. Ovi materijali zajedno čine oko 54 % ukupne količine građevinskog otpada [2].

Ispitivanje upotrebe otpadnih građevinskih glinenih proizvoda, prvenstveno opeke, kao sorbenata za prečišćavanje kontaminiranih voda i imobilizaciju radionuklida iz tečnog radioaktivnog otpada (RAO) poslednjih decenija sve je izraženije [3-7]. Istraživanja su pokazala da ovakvi procesi mogu da budu i ekološki i ekonomski prihvatljivi [3-4].

Radioaktivni izotop stroncijuma predstavlja jednu od značajnih komponenti tečnog RAO, te je u sistemima šaržne sorpcije proučavana imobilizacija ovih jona iz vodenih rastvora. U ovom radu prikazani su rezultati modelovanja sorpcionih izotermi jona Sr(II) na otpadnim opekama Langmuir-ovim i Freundlich-ovim matematičkim modelom.

2. Eksperimentalni deo

Sakupljeni su uzorci dve pune opeke (B1 i B2), poreklom iz ruševina zgrada koje su izgrađene oko 1930. (B1) i oko 1970. godine (B2), i jedan uzorak šuplje opeke (B3), koji datira s početka ovog veka. Opeke iz različitih perioda proizvodnje i gradnje prikupljene su u nameri da se ispita potencijalna razlika u ponašanju tokom eksperimenata usled različitog načina njihove proizvodnje tokom veoma dugačkog perioda eksploatacije ovog tradicionalnog građevinskog materijala.

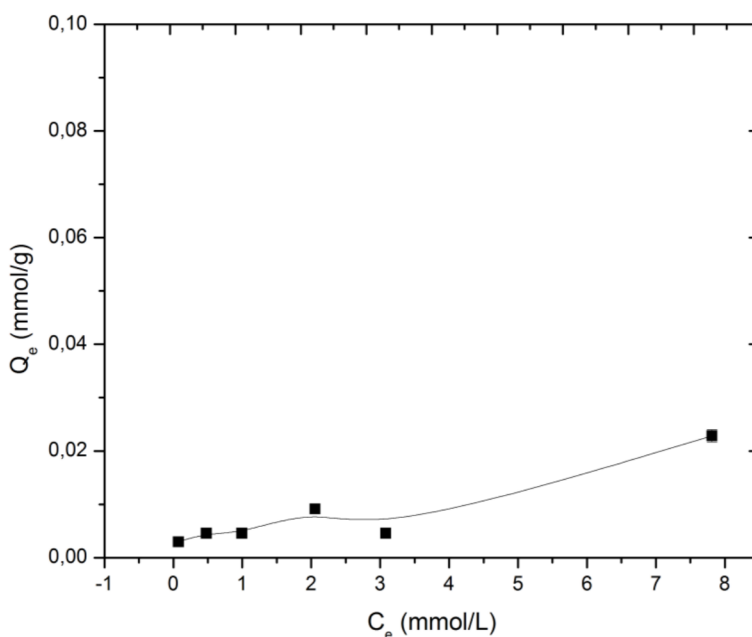
Određivanjem pH vrednosti i ispitivanjem aktivnosti gama-emitera, utvrđeno je da korišćenje ispitivanih materijala ne predstavlja opasnost po životnu sredinu i zdravlje ljudi [4].

U cilju definisanja sorpcionog kapaciteta ispitanih materijala prema jonima stroncijuma, konstruisane su sorpcione izoterme na osnovu rezultata eksperimenata u kojima je varirana početna koncentracija vodenog rastvora jona od $5 \cdot 10^{-4}$ 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.

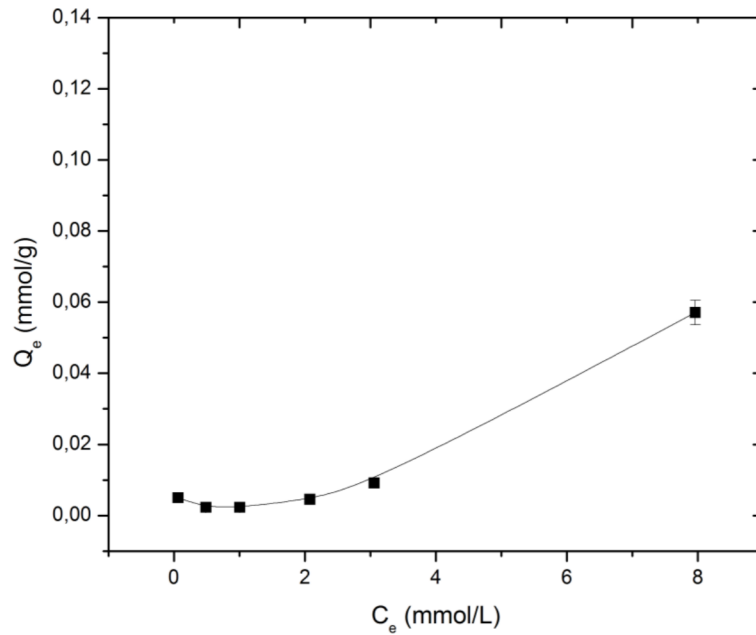
3. Rezultati i diskusija

XRD analiza pokazala je varijacije u sastavu uzoraka opeke. Uzorak B1 sastojao se uglavnom od anortita, pripadnika feldspar grupe, kalcijum salicida volastonita, mulita i elementarnog gvožđa. Uzorak B2 sadržao je kvarc, sanidin i anortit. Međutim, uzorak B3 je kao jedinu kristalnu fazu sadržao kvarc.

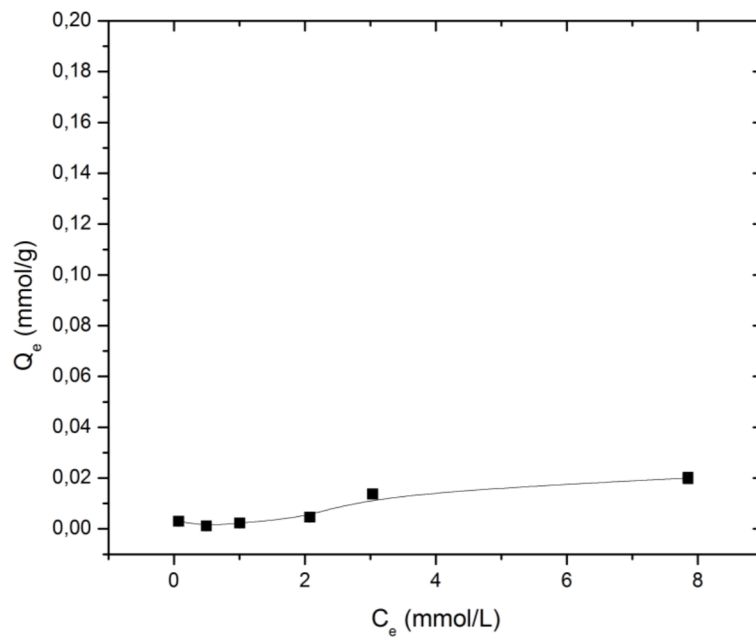
Kapaciteti sorpcije određeni su u šaržnim uslovima, u jednokomponentnom rastvoru. Afinitet otpadnih opeka prema Sr(II) jonima u rastvoru definisan je na osnovu sorpcionih izoterma. Odnos između količine jona sorbovanih na čvrstoj fazi Q_e otpadnih materijala i rezidualne koncentracije u tečnoj fazi C_e pri ravnotežnim uslovima, prikazan je na slikama od 1 do 3.



Slika 1. Izoterma sorpcije Sr(II) jona na uzorku pune opeke B1.



Slika 2. Izoterma sorpcije Sr(II) jona na uzorku pune opeke B2.



Slika 3. Izoterma sorpcije Sr(II) jona na uzorku šuplje opeke B3.

Proces sorpcije Sr(II) jona na B1, B2 i B3 uzorcima za početne koncentracije do $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L je zanemarljiva. Na slikama od 1 do 3, može da se zapazi da dalje povećanje inicijalnih koncentracija izaziva povećanje sorbovane količine. Međutim, i

ova količina ostaje niska od oko 0,05 mmol/g, 0,02 mmol/g i 0,01 mmol/g za B2, B1 i B3 uzorke, redom. Naime, katjoni stroncijuma i kalcijuma imaju sličnu reaktivnost i hemijsko ponašanje [8-9], što uzrokuje da je selektivnost sorbenta prema Sr(II) jonima niska u prisustvu Ca(II) jona. Prethodna istraživanja sorpcije katjona na kalcitu pokazala su da se katjoni Ba(II) i Sr(II), sa većim jonskim radijusom od Ca(II) slabo sorbuju, dok se manji katjoni (Cd, Mn, Zn, Co i Ni) vezuju više [8-9].

Za opisivanje izoterma L-tipa u upotrebi su najviše hipotetički *Langmuir*-ov i empirijski *Freundlich*-ov model. Matematički ovi modeli predstavljaju se i linearnim formulama. *Langmuir*-ova linearna jednačina [10]:

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

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 [11]:

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

gde je:

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

K_F , n - parametri *Freundlich*-ove izoterme; K_F [(mmol¹⁻ⁿ·dm³ⁿ/g)], parametar n nema jedinicu;

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

Na osnovu dobijenih rezultata određuju se konstante u jednačinama (1) i (2) sorpcionih izoterma za *Langmuir*-ov i *Freundlich*-ov model (tabela 1). Primenom *ANOVA* testa računaju se koeficijenti određenosti, gde $R^2 > 0,9$ znači da se određeni model dobro slaže sa eksperimentalnim podacima.

Tabela 1. Konstante za Langmuir-ov i Freundlich-ov model izoterma za Sr(II) jon.

<i>Langmuir</i> -ov model			
	q_m	K_L	R^2
B1	0,0249	0,2392	0,2530
B2	NP*	NP*	0,0112
B3	0,0699	0,0487	0,2388
<i>Freundlich</i> -ov model			
	n	K_F	R^2
B1	0,3570	0,0060	0,6366
B2	0,4286	0,0061	0,3624
B3	0,4779	0,0044	0,5079

*NP - nije primenljivo

Kako se iz tabele 1 vidi, koeficijenti određenosti imaju vrednosti $R^2 < 0,9$, te ni jedan navedeni model ne može dovoljno precizno da opiše proces sorpcije na datim uzorcima. Takođe, najniže vrednosti za K_F u *Freundlich*-ovom modelu dobijene su upravo za Sr(II) jon, što je u saglasnosti sa njegovim relativno niskim sorpcionim kapacitetima. Sorpcija Sr(II) jona na uzorcima otpadne opeke može najbolje da se opiše linearnim modelom izoterme (tabela 2), prema jednačini (3):

$$Q_s = k \cdot C_s \quad (3)$$

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

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

Uzorak	$k(L/g)$	R^2
B1	0,00287	0,9265
B2	0,00633	0,9230
B3	0,00276	0,9353

4. Zaključak

Ispitivanje sorpcije Sr(II) na uzorcima otpadne opeke, pokazalo je da ispitani čvrsti matriksi ne pokazuju zadovoljavajući sorpcioni kapacitet u oblasti koncentracija vodenih rastvora jona od $5 \cdot 10^{-4}$ do $3 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Međutim, kako sorpcija Sr(II) jona na uzorcima otpadne opeke pokazuje skoro linearnu zavisnost, sledi da će se sorpcioni kapacitet ovih otpadnih materijala povećavati sa porastom koncentracije primenjenog jona.

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] 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.
- [2] O. Zimbili, W. Salim, M. Ndambuki. A Review on the Usage of Ceramic Wastes in Concrete Production. *Inter. J. Civil Architect. Structur. Construct. Engineer.* 8 (1), 2014, 91–95.
- [3] M. Ahmaruzzaman. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Adv. Colloid Interface Sci.* 166, 2011, 36–59.
- [4] 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.
- [5] 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.

- [6] 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.
- [7] J. Tits, E. Wieland, C. Müller, C. Landesman, M. Bradbury. Strontium binding by calcium silicate hydrates. *J. Colloid Interface Sci.* 300, 2006, 78–87.
- [8] I. Smičiklas, A. Onjia, S. Raičević, Đ. Janačković, M. Mitrić. Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite. *J. Hazard. Mater.* 152, 2008, 876–884.
- [9] Z. Park, W. Sik Shin, S. Choi. Sorptive removal of cobalt, strontium and cesium onto manganese and iron oxide-coated montmorillonite from ground water. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 292, 2012, 837–852.
- [10] I. Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1918, 1361–1403.
- [11] H. Freundlich, *Kapillarchemie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, Germany, 1909.

MODELING OF SR(II) ION SORPTION ISOTHERMS ONTO WASTE BRIKS

**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, marijasljivic@vin.bg.ac.rs, sdimovic@vin.bg.ac.rs,
mjovic@vin.bg.ac.rs, ivanat@vin.bg.ac.rs*

ABSTRACT

Investigation of the influence of the initial concentration of Sr(II) ions in an aqueous solution on the sorbed amount enables the definition of sorption isotherms. This paper presents the results of mathematical modeling of isotherms by the Langmuir and Freundlich models, as well as by the linear model. The coefficients of determination (R^2) for the Langmuir and Freundlich models were determined by the ANOVA test. The calculated values were less than 0.9, which means that the given models do not agree well with the experimental data. However, the sorption of Sr(II) ions on waste brick samples showed an almost linear dependence, i.e. values of the coefficient of determination greater than 0.9 on a given model.