

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



**ЗБОРНИК
РАДОВА**

**XXIX СИМПОЗИЈУМ ДЗЗСЦГ
Сребрно језеро
27- 29. септембар 2017. године**

**Београд
2017. године**

**SOCIETY FOR RADIATION PROTECTION OF
SERBIA AND MONTENEGRO**



PROCEEDINGS

**XXIX SYMPOSIUM DZZSCG
Srebrno jezero
27- 29. September 2017**

**Belgrade
2017**

ЗБОРНИК РАДОВА

XXIX СИМПОЗИЈУМ ДЗЗСЦГ
27-29.09.2017.

Издавачи:

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

За извршног издавача:

Др Борислав Грубор

Уредници:

Др Јелена Станковић Петровић
Др Гордана Пантелић

ISBN 978-86-7306-144-3

©Institut za nuklearne nauke „Vinča“

Техничка обрада:

Јелена Станковић Петровић, Гордана Пантелић

Штампа:

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

Тираж:

150 примерака

Година издања:

Септембар 2017.

STABILNOST Co^{2+} , Sr^{2+} I Ni^{2+} JONA SORBOVANIH OTPADNIM KERAMIČKIM PLOČICAMA I CREPOM

Marija ŠLJIVIĆ-IVANOVIĆ¹, Ivana JELIĆ², Ivana SMIČIKLAS¹, Mihajlo JOVIĆ¹, Slavko DIMOVIĆ¹

1) Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke Vinča, Beograd, Srbija, marijasljivic@vin.bg.ac.rs

2) Univerzitet Singidunum, Fakultet za primenjenu ekologiju "Futura", Beograd, Srbija

SADRŽAJ

Građevinski otpad, kao inertan čvrsti otpad, zauzima značajne kapacitete komunalnih deponija. U ovom radu ispitana je mogućnost valorizacije otpadnih keramičkih pločica i crepa, kao silikatnih matrica za uklanjanje jona Co^{2+} , Sr^{2+} i Ni^{2+} iz trokomponentne smeše. U cilju utvrđivanja stabilnosti veza uspostavljenih između katjona i sorbenata, primenjena je metoda sekvencijalne ekstrakcije. Sorpcija jona Sr^{2+} je bila najmanje efikasna, usled kompeticije između jona u polaznoj smeši i značajne količine konkurentnih Ca^{2+} jona otpuštenih iz otpadnih materijala. Sorbovani joni Sr^{2+} su u visokom procentu ekstrahovani u okviru jonoizmenjivačke frakcije i frakcije rastvorne u slabim kiselinama, te su pokazali i najmanju stabilnost. Nasuprot tome, ispitani materijali su sorbovali Co^{2+} i Ni^{2+} jone u značajnoj količini, a njihova distribucija ukazuje na uspostavljanje jačih hemijskih veza. Uzimajući u obzir, količine, dostupnost i hemijsku kompatibilnost sa solidifikacionim matriksima koji se koriste za trajno odlaganje radioaktivnog otpada, rezultati ukazuju na potencijal primene građevinskog otpada umesto prirodnih mineralnih sorbenata.

1. UVOD

Tri decenije nakon zatvaranja nuklearnih reaktora, dominantni radionuklidi u tečnom radioaktivnom otpadu (LRW) su joni Sr^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} i Cs^+ [1]. Nakon tretmana LRW procesima jonske izmene, sorpcije, taloženja, itd., nastaje čvrsti radioaktivni otpad ili mulj koji se pre trajnog odlaganja solidifikuje matriksima kao što su beton, bitumen, plastika ili staklo (vitifikacija) [2]. Dekontaminacija efluenata sorpcionim procesima podrazumeva vezivanje radionuklida iz vodene sredine na površinu čvrstog materijala (sorbenta) različitim mehanizmima, pri čemu je neophodno da sorbent po svom hemijskom sastavu bude kompatibilan sa matricom za solidifikaciju.

Građevinski otpad, iako je inertan, predstavlja opterećenje za životnu sredinu usled količina koje se kontinualno generišu. Takođe, građevinski otpadni materijali sadrže prvenstveno silikate, kao i razne vrste glina, što omogućava njihovo povezivanje sa matriksima na bazi cementa i stakla. S obzirom da su komponente građevinskog otpada pogodne za solidifikaciju, sa stanovišta tretmana LRW je značajno ispitati i njihova sorpciona svojstva prema jonima radionuklida.

U ovom radu je ispitana mogućnost primene recikliranih keramičkih pločica i crepa kao sorbenata u tretmanu LRW. Definisani su kapaciteti odabranih materijala prema jonima Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} , a metodom sekvencijalne ekstrakcije definisana je stabilnost uspostavljenih interakcija sorbent/sorbat.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Ispitana je distribucija jona metala Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} nakon sorpcije na uzorcima sprasenog otpadnog crepa (roof tiles - RT) i keramičkih pločica (ceramic tiles - CT). Fizičko-hemijska karakterizacija ispitivanih materijala pokazala je da CT sadrži kvarc i kalcit kao glavne mineraloške komponente, dok se uzorak RT sastoji od kvarca i albita [3]. Utvrđeno je i da su selektovani materijali stabilni u vodenim rastvorima od slabo kiselih do slabo baznih pH vrednosti. Određivanje pH vrednosti otpada, kao i γ -spektrometrijska analiza, pokazuju da RT i CT nisu hemijski opasni usled korozivnosti, niti predstavljaju opasnost po životnu sredinu sa radiološkoga spekta [3].

U cilju definisanja distribucije sorbovanih jona u datim materijalima, najpre su pripremljeni uzorci uravnotežavanjem 1,0 g svakog materijala sa 20 mL ekvimolarnog trokomponentnog rastvora katjona (Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+}) ukupne koncentracije $3 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Suspenzije su mešane na laboratorijskom rotacionom šejkeru tokom 48 h (10 rpm, $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$). Čvrste faze su, nakon sorpcije, odvojene centrifugiranjem i isprane sa po 10 mL destilovane vode.

Dobijeni čvrsti ostaci su sukcesivno tretirani hemijskim reagensima prema modifikovanoj proceduri sekvencijalne ekstrakcije po *Tessier*-u [4]. Metoda podrazumeva primenu agenasa različite jačine i selektivnosti, koji omogućavaju separaciju jona metala vezanih: nespecifičnim interakcijama i jonskom-izmenom (F1), za karbonate i specifičnom sorpcijom (F2), za Fe-Mn-oksidge (F3), za organsku frakciju (F4) i za rezidualnu frakciju (F5). Jačina interakcija između katjona metala i čvrste faze raste od F1 do F5 faze ekstrakcije. Protokol sekvencijalne ekstrakcije detaljno je prikazan u tabeli 1.

Tabela 1. Eksperimentalna procedura sekvencijalne ekstrakcije

Frakcija	Eksperimentalni uslovi
F1	1,000 g uzorka tretirano je sa 8 mL 1,0 M MgCl_2 (pH = 7,0) na sobnoj temperaturi tokom 1 h uz kontinualno mućkanje
F2	Ostatak nakon izdvajanja frakcije F1 tretiran je sa 8 mL 1,0 M NaOAc (pH = 5,0, podešeno dodatkom HOAc) na sobnoj temperature, tokom 5 h uz kontinualno mućkanje
F3	Ostatak nakon izdvajanja frakcije F2 tretiran je sa 20 mL 0,04 M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ u 25% (v/v) HOAc , tokom 6 h, na $96 \pm 3^\circ\text{C}$ uz povremeno mućkanje
F4	Ostatak nakon izdvajanja frakcije F3 tretiran je sa 3 mL 0,02 M HNO_3 i 5 mL 30% H_2O_2 (pH = 2, podešeno dodatkom HNO_3) tokom 2 h na $85 \pm 2^\circ\text{C}$ uz povremeno mućkanje. Zatim je dodat drugi alikvot od 3 mL 30% H_2O_2 (pH = 2, podešeno dodatkom HNO_3) i uzorak je zagrevan 3 h na $85 \pm 2^\circ\text{C}$ uz povremeno mućkanje. Nakon hlađenja, dodato je 5 mL 3,2 M NH_4OAc u 20% (v/v) HNO_3 i razblaženo do 20 mL, a potom kontinualno mućkano 30 minuta na sobnoj temperaturi
F5	Ostatak nakon izdvajanja frakcije F4 tretiran je sa 50 mL 6,0 M HCl tokom 9 h na $85 \pm 2^\circ\text{C}$

Nakon svakog koraka ekstrakcije, tečna i čvrsta frakcija su razdvojene centrifugiranjem, a koncentracije Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} jona su određene metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije, na instrumentu Perkin Elmer 3100. Istom metodom određene su i kon-

centracije metala u trokomponentnom rastvoru pre i nakon sorpcije. Inicijalna pH vrednost trokomponentnog rastvora, kao i finalne vrednosti nakon procesa sorpcije, izmerene su WTW InoLab pH-metrom.

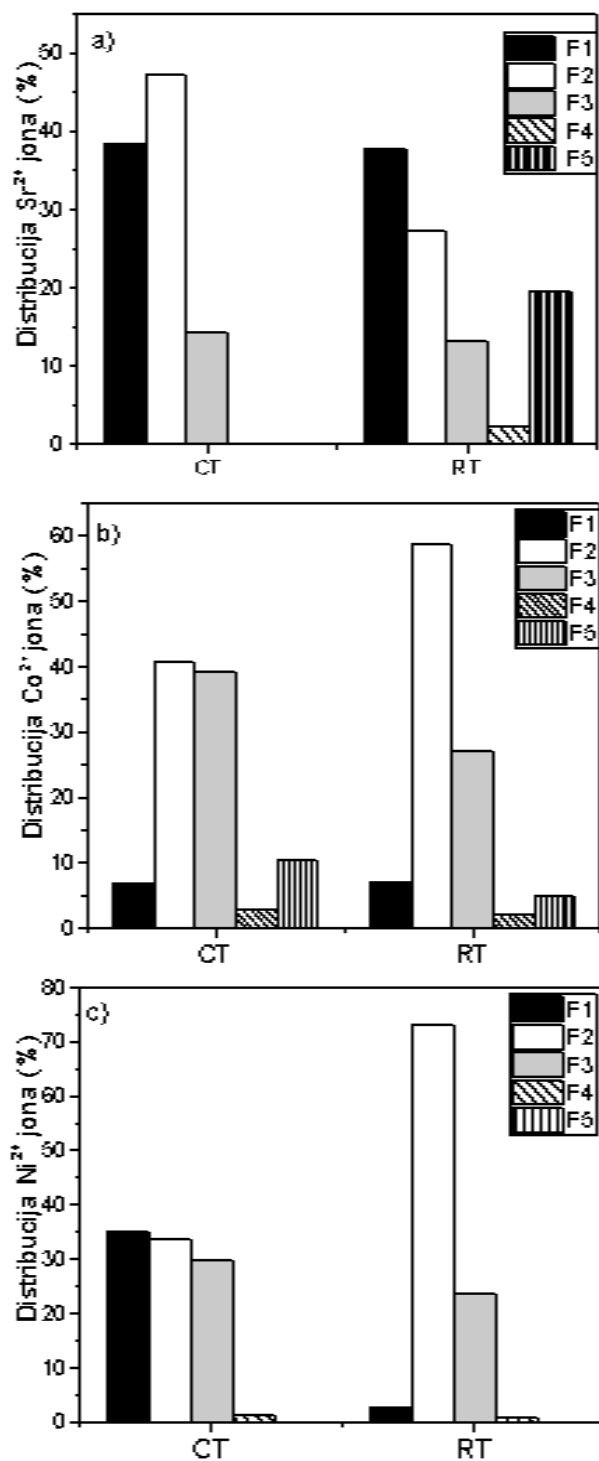
3. REZULTATI I DISKUSIJA

Otpadna keramika i crep pokazuju različite sorpcione afinitete prema dvovalentnim jonima u smeši. Sorpcija metala na RT je rasla u nizu Sr^{2+} ($4,1 \cdot 10^{-3}$ mmol/g) < Co^{2+} (0,010 mmol/g) < Ni^{2+} (0,012 mmol/g). Afinitet uzorka CT prema ispitanim katjonima rastao je u nizu Sr^{2+} ($2,7 \cdot 10^{-3}$ mmol/g) < Ni^{2+} (0,020 mmol/g) \approx Co^{2+} (0,022 mmol/g).

Ispitivanjem procesa sorpcije u ravnotežnim uslovima pri nižem odnosu čvrsto/tečno (1/200), utvrđeno je da maksimalni sorpcioni kapaciteti za uzorak CT rastu u nizu $\text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$, dok se na uzorku RT najbolje sorbuju joni nikla ($\text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$) [3]. Niska efikasnost uklanjanja jona Sr^{2+} iz rastvora je rezultat kompeticije sa drugim jonima iz smeše (Co^{2+} i Ni^{2+}), kao i kompeticije sa Ca^{2+} jonima koji bivaju otpušteni sa površine sorbenta u rastvor. Ca^{2+} joni najznačajnije inhibiraju vezivanje jona stroncijuma usled njihove hemijske sličnosti. Negativan uticaj jona Co^{2+} na sorpciju jona Sr^{2+} uočen je i primenom drugih sorbenata [5].

pH vrednost rastvora pre sorpcije je bila 5,8, dok su nakon sorpcije na CT i RT pH vrednosti bile ekvivalentne i iznosile su 7,8. Porast pH vrednosti nakon kontakta između rastvora metala i građevinskih otpadnih materijala rezultat je rastvorljivosti pojedinih mineralnih komponenata i njihovih puferskih svojstava. Promena pH vrednosti nakon sorpcije uzorkom CT je prouzrokovana delimičnim rastvaranjem kalcita, dok je albit glavna puferska faza uzorka RT [3].

Metodom sekvencijalne ekstrakcije procenjena je jačina veza između jona metala i datih materijala (slika 1). Metoda je originalno razvijena za analizu distribucije katjona metala u zemljištu, a u literaturi je primenjivana i za procenu mobilnosti polutanata u otpadnim materijalima [6]. Posmatrajući uzorak CT, može se uočiti da su sorbovani Sr^{2+} joni dominantno akumulirani u fazama F1 (38%), F2 (47%) i F3 (14%) što ukazuje na veliku mobilnost Sr^{2+} jona. Nešto manja mobilnost Sr^{2+} jona je utvrđena na uzorku RT, pri čemu je 37% ekstrahovano u fazi F1, 27% u fazi F2, a 13% u fazi F3. Za razliku od uzorka CT, koji praktično ne sadrži jone Sr^{2+} u najstabilnijoj fazi F5, u uzorku RT je u ovoj fazi detektovano 19% ukupne količine Sr^{2+} . Stroncijum je jedan od najmobilnijih katjona u prirodi, što je potvrđeno ispitivanjem mobilnosti i biodostupnosti Sr^{2+} sorbovanog na nizu čvrstih matrica. Različiti tipovi zemljišta sorbuju jone Sr^{2+} dominantno u F1 i F2 frakciji, nezavisno od fizičko-hemijskih karakteristika zemljišta, koncentracije sorbovanog jona i vremena starenja [7], a u zemljištu u okolini istraživačkog nuklearnog reaktora utvrđena je izraženija mobilnost i biodostupnost Sr^{2+} jona u odnosu na jone Cs^+ [8]. Rezultati dobijeni u ovom radu su u saglasnosti sa literaturim podacima o tendenciji Sr^{2+} jona da se za površinu silikata i glina vezuju slabim interakcijama [9]. Mogućnost inkorporacije jona Sr^{2+} u kristalnu rešetku kalcijum-karbonata, precipitacija nove čvrste faze -stroncijanita (SrCO_3) i doprinos mehanizma specifične sorpcije [9], moguća su objašnjenja za prisustvo Sr^{2+} u F2 frakciji uzoraka CT i RT.



Slika 1. Distribucija jona a) Sr²⁺, b) Co²⁺ i c) Ni²⁺ nakon sorpcije iz trokomponentne smeše na uzorcima CT i RT

Joni Co^{2+} su u uzorku CT dominantno akumulirani u F2 i F3 frakciji (približno po 40%), 7% je labilno vezano u F1 fazi, a 10% stabilno u F5 fazi. U uzorku RT, Co^{2+} joni su preferentno vezani u frakciji F2 (oko 60%), kao i u F3 (27%), dok je manje od 10% ekstrahovano u ostalim fazama.

Sorbovani joni Ni^{2+} na CT uzorku su bili skoro ravnomerno raspodeljeni između prve tri faze, dok je kod uzorka RT dominantna faza F2 (73%), a zatim F3 (23%). Dobijena raspodela jona Ni^{2+} i Co^{2+} sorbovanih na CT i RT u saglasnosti je sa formiranjem kompleksa unutrašnje sfere, vezivanjem za Fe i Mn-oksidge i jonskom izmenom, kao dominantnim mehanizmima sorpcije ovih jona u prirodi [10].

Sa stanovišta stabilnosti jona Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} imobilisanih otpadnim materijalima CT i RT, njihovog izluživanja i negativnih efekata na životnu sredinu, najveći potencijalni rizici potiču od jona Sr^{2+} s obzirom na akumulaciju u frakciji F1. Distribucija jona Co^{2+} i Ni^{2+} ukazuje na uspostavljanje jačih, hemijskih veza, koje bi mogle biti narušene u uslovima niskog pH i u redukcionoj sredini. Solidifikacija zasićenih sorbenata cementnim matriksom visokog pH, obezbeđuje uslove niske mobilnosti ovih jona.

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu je ispitana jačina interakcija između jona Sr^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} i sorbenata pripremljenih od otpadnih keramičkih pločica i crepa. Pokazano je da dati materijali preferentno vezuju jone Co^{2+} i Ni^{2+} iz trokomponentne smeše, dok je sorpcija jona Sr^{2+} generalno niska u kompetitivnim uslovima. Metodom sekvencijalne ekstrakcije utvrđeno je da su sorbovani joni Sr^{2+} vezani u jonoizmenjivačkoj i karbonatnoj frakciji, što ukazuje na njihovu veliku mobilnost. Joni Co^{2+} i Ni^{2+} značajno su distribuirani u karbonatnoj i redukcionoj frakciji, te je i njihova stabilnost veća. Ispitani reciklirani materijali imaju potencijala za primenu u procesu tretmana LRW, a zasićeni sorbenti bi mogli da budu solidifikovani cementnim matriksom pre trajnog odlaganja.

5. ZAHVALNICA

Rad je podržan od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja republike Srbije (Projekat br. III 43009).

6. LITERATURA

- [1] Radiological Characterization of Shut Down Nuclear Reactors for Decommissioning Purposes, No. 389, IAEA, Vienna, 1998.
- [2] M.I. Ojovan, W.E. Lee. An Introduction to Nuclear Waste Immobilization, Elsevier Ltd. 2005
- [3] I. Jelić, M. Šljivić-Ivanović, S. Dimović, D. Antonijević, M. Jović, R. Šerović, I. Smičiklas. Utilization of waste ceramics and roof tiles for radionuclide sorption. *Process Saf. Environ. Prot.* 105,2017, 348–360.
- [4] A. Tessier, P.G.C. Campbell, M. Bisson. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 1979, 844–851.
- [5] M. Šljivić-Ivanović, I. Smičiklas, S. Dimović, M. Jović, B. Dojčinović. Study of simultaneous radionuclide sorption by mixture design methodology. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54, 2015, 11212–11221.
- [6] R. Milačić, T. Zuliani, J. Ščančar. Environmental impact of toxic elements in red mud studied by fractionation and speciation procedures. *Sci. Total Environ.* 426,

- 2012, 359–365.
- [7] I. Smičiklas, M. Jović, M. Šljivić-Ivanović, V. Mrvić, D. Čakmak, S. Dimović. Correlation of Sr²⁺ retention and distribution with properties of different soil types. *Geoderma*. 253-254, 2015, 21–29. .
- [8] A. Bouzidi, A. Ararem, D. Imessaoudene, B. Yabrir. Sequential extraction of Cs and Sr from Ain Oussera soils around Es-Salam research reactor facility. *J. Environ. Sci.* 36, 2015, 163–172.
- [9] S.A. Carroll, S.K. Roberts, L.J. Criscenti, P.A. O'Day. Surface complexation model for strontium sorption to amorphous silica and goethite. *Geochem. Trans.* 9, 2008, 2.
- [10] H.B. Bradl. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *J. Colloid Interface Sci.* 277, 2004, 1–18.

STABILITY OF Co²⁺, Sr²⁺ AND Ni²⁺ IONS SORBED ONTO WASTE CERAMIC AND ROOF TILES

Marija ŠLJIVIĆ-IVANOVIĆ¹, Ivana JELIĆ², Ivana SMIČIKLAS¹, Mihajlo JOVIĆ¹, Slavko DIMOVIĆ¹

- 1) *University of Belgrade, Vinča Institute of Nuclear Sciences, Belgrade, Serbia*
2) *Singidunum University, Faculty of Applied Ecology – Futura, Belgrade, Serbia*

ABSTRACT

Construction and demolition waste is an inert solid waste which occupies significant capacities of the municipal landfills. The possibility of the valorization of waste ceramic and roof tiles, as silicate matrices for Co²⁺, Sr²⁺ and Ni²⁺ removal from three-component solution, was explored. In order to determine the stability of the bonds established between the cations and the sorbents, the method of sequential extraction was applied. Sr²⁺ sorption was the least efficient, due to the competition with other cations in the starting mixture and significant amounts of concurrent Ca²⁺ ions released from the waste materials. High percentages of sorbed Sr²⁺ ions were extracted in ion-exchangeable and acid soluble fractions, showing the lowest stability. On the other hand, Co²⁺ and Ni²⁺ sorption was more efficient and their distribution implies establishment of stronger chemical bonds. Taking into account the amounts, availability and chemical compatibility with matrixes for radioactive waste solidification and disposal, the obtained results demonstrate the potential applicability of construction and demolition waste as an alternative to natural mineral sorbents.