

**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.

POREĐENJE SORPCIONIH AFINITETA RAZLIČITIH OTPADNIH MATERIJALA PREMA JONIMA Sr^{2+} IZ RASTVORA

Marija ŠLJIVIĆ-IVANOVIĆ¹, Ana RADOVIĆ², Mihajlo JOVIĆ¹, Ivana
SMIČIKLAS¹, Slavko DIMOVIĆ¹

1) Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Beograd, Srbija

2) Treća beogradska gimnazija, Beograd, Srbija

SADRŽAJ

Primenom jonoizmenjivača ili sorbenata visokih kapaciteta i stabilnosti može se postići efikasno uklanjanje jona radionuklida iz vodenih rastvora. Pored organskih smola, u upotrebi su i prirodni i sintetički neorganski materijali. Oksidni, alumosilikatni i fosfatni minerali kontrolišu mobilnost radionuklida u životnoj sredini i pogodne su matrice za imobilizaciju katjona. U radu su prikazani rezultati poređenja sorpcionih karakteristika jeftinih, otpadnih materijala iz poljoprivrede, industrije, energetike i gradjevinarstva, a koji bi po svom hemijskom sastavu mogli da zamene prirodne mineralne sorbente. Razmatrani su otpadni beton (B), termički obrađene goveđe kosti (B400), pepeo pirinčane pleve (PPP), leteći pepeo (LP) i boksitni ostatak (BO), a jon Sr^{2+} je izabran kao sorbat zbog zastupljenosti i značaja izotopa ^{90}Sr u tečnom radioaktivnom otpadu. Variran je odnos čvrsto/tečno, pri konstantnoj polaznoj koncentraciji Sr^{2+} i vremenu kontakta. Najveća efikasnost procesa postignuta je primenom BO, pri odnosu čvrsto/tečno 1:100, dok je afinitet LP prema jonima Sr^{2+} bio najmanji. Finalne pH vrednosti rastvora su bile u neutralnom ili slabo baznom opsegu, osim u slučaju otpadnog betona (finalno $pH > 11$) koji bi mogao da nađe primenu u tretmanu otpada visokog aciditeta.

1. UVOD

Minimizacija količine polutanata prisutnih u vodenoj sredini najčešće se postiže nekom od dobro poznatih separacionih metoda kao što su taloženje, filtracija, jonska izmena, sorpcija, itd. Sorpcija se pokazala kao efikasna i jeftina metoda, a u istraživanjima se poseban akcenat stavlja na sintezu i razvoj visoko-selektivnih matrica, kao i na karakterizaciju jeftinih i dostupnih materijala zadovoljavajuće efikasnosti i selektivnosti. U ove svrhe sve se više proučavaju i otpadni materijalni, u cilju njihove reciklaže i primene [1, 2]. Najveći broj studija se odnosi na mogućnost separacije jona teških metala, dok je sorpciji radionuklida posvećena manja pažnja.

^{90}Sr je fisioni produkt čije je prisustvo značajno sa radiološkog aspekta u vodama iz nuklearnih reaktora, čak i 20-30 godina nakon njihovog zatvaranja [3]. Pored ^{90}Sr , dugoživeći radionuklidi prisutni u tečnom radioaktivnom otpadu su i ^{63}Ni , ^{137}Cs i ^{60}Co . Dosadašnja istraživanja, kao i praksa, pokazuju da je od navedenih jona najteže ukloniti jone Sr^{2+} . Efikasno i selektivno uklanjanje jona Cs^+ se može postići primenom zeolita odgovarajuće kristalne strukture [4, 5], a joni Co^{2+} i Ni^{2+} se mogu ukloniti precipitacijom u alkalnoj sredini ili sorpcijom [6, 7]. Sorpcija jona Sr^{2+} je do sada ispitivana na mnogim materijalima, kao što su sintetički hidroksiapatit [8], bio-apatit proizveden od ribljih kostiju nastalih kao otpad u prehrambenoj industriji [9], oksidi aluminijuma, gvožđa i mangana [10], itd.

Cilj ovog rada je skrining efikasnosti nekih otpadnih materijala u procesu vezivanja Sr^{2+} jona iz rastvora. Kao rezultat dobijaju se informacije o performansama ispitanih materijala u manje kompleksnom sistemu, koji se tokom istraživanja usložnjava do multi-komponentne smeše čiji sastav odgovara sastavu tečnog radioaktivnog otpada.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Kao sorbenti su korišćeni otpadni materijali nastali u različitim sektorima privrede:

- goveđe kosti žarene na 400°C (B400), otpad iz industrije prerade mesa;
- otpadni beton (B) iz građevinarstva;
- pepeo pirinčane pleve (PPP), poljoprivredni otpad;
- leteći pepeo (LP), otpad iz energetike;
- boksitni ostatak (BO), nus-proizvod iz metaloprerađivačke industrije.

Uzorak B400 je dobijen žarenjem goveđih kostiju na 400°C , a detaljan opis procedure kao i fizičko-hemijske karakteristike sorbenta su dati u prethodnom radu [11]. Otpadni beton je sakupljen na mestu rušenja zgrade sagrađene tokom 70-tih godina XX veka, ustitnjen je i frakcija čestica granulacije $< 250\ \mu\text{m}$ je korišćena kao sorbent B. Uzorak PPP je komercijalni proizvod firme EV. GE Pistiolas S.A. (AGRINO) iz Grčke, LP je uzorkovan na deponiji pepela TE "Kostolac", Republika Srbija, a uzorak BO je uzet sa deponije mulja nastalog u proizvodnji aluminijuma iz boksitne rude u fabrici "Alumina", Zvornik, Republika Srpska. Fizičko-hemijska svojstva uzorka BO su prethodno publikovana [12]. Svi uzorci su homogenizovani i osušeni na 105°C .

U sorpcionim eksperimentima je korišćen rastvor stabilnog izotopa Sr, koji se u pogledu hemijskih svojstava i reaktivnosti ne razlikuje od radioaktivnog izotopa. Rastvori su pripremljeni od nitratsne soli (p.a. čistoće, Merck) i destilovane vode.

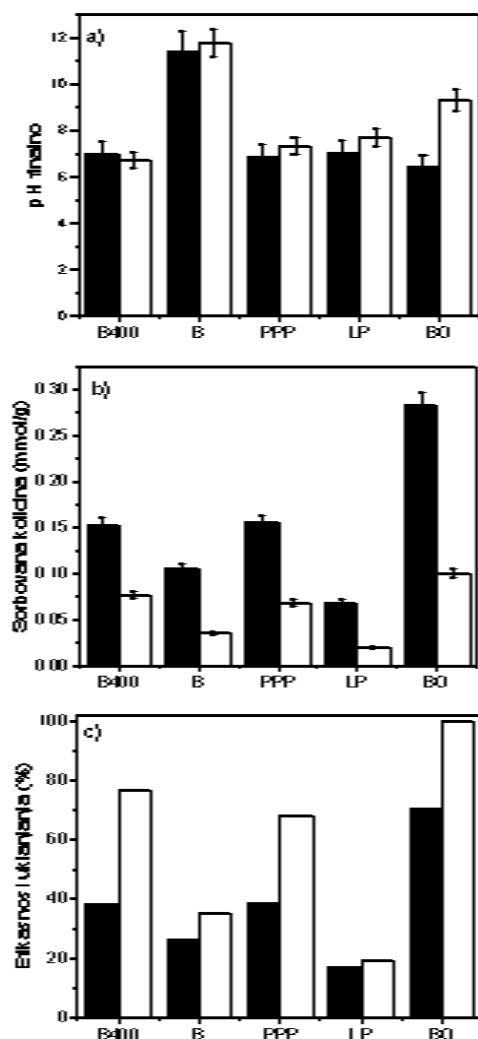
Sorpcioni eksperimenti su izvedeni u šaržnom sistemu, uravnotežavanjem 20 mL rastvora $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ koncentracije $10^{-3}\ \text{mol/L}$ i 0,05 g odnosno 0,2 g svakog sorbenta, (odnos čvrsto/tečno 1/400 i 1/100). Dobijene suspenzije su mućkane na rotacionom šejkeru (10 rpm), na $20^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$, tokom 24 h, a zatim centrifugirane (10 min, 9000 rpm).

Koncentracija Sr^{2+} jona u tečnoj fazi je određena nakon sorpcije na atomskom absorpcionom spektrofotometru Perkin Elmer 3100. Merene su i finalne pH vrednosti dobijenih bistrnih rastvora, pomoću WTW InoLab pH-metra. Eksperimenti su urađeni u duplikatu i prikazane su srednje vrednosti rezultata.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Ispitani materijali različitog porekla i fizičko-hemijskih svojstava pokazali su značajno različite afinitete prema jonima Sr^{2+} (slika 1, a). Izmerene finalne pH vrednosti su zavisile kako od vrste, tako i od količine dodatog sorbenata. Za odnos čvrsto/tečno 1/400, finalne pH vrednosti su rasle u nizu: $\text{BO} < \text{PPP} < \text{B400} \approx \text{LP} < \text{B}$. Pri tome, pH vrednosti su bile u neutralnom regionu, osim nakon kontakta sa betonom koji je pokazao visok alkalitet (finalno $\text{pH} = 11,4$).

Nakon sorpcije u suspenzijama sa većim udelom čvrste faze, pH vrednosti filtrata su pratile sledeći rastući niz: $\text{B400} < \text{PPP} < \text{LP} < \text{BO} < \text{B}$. Pri odnosu čvrste i tečne faze 1/100, filtrati dobijeni iz suspenzija uzoraka BO i B su bili bazni ($\text{pH} > 9$), dok su ostali filtrati bili neutralni ili slabo bazni.



Slika 1. Sorpcija jona Sr^{2+} na otpadnim materijalima:
a) finalne pH vrednosti, b) sorbovane količine Sr^{2+} jona i c) efikasnost uklanjanja.
■- odnos čvrsto/tečno=1/400, □ - odnos čvrsto/tečno=1/100

Sorpcioni kapaciteti izraženi po jediničnoj masi sorbenta su bili generalno veći za manje udele čvrste faze u suspenziji (slika 1, b). Ovo je posledica rasipanja koncentracionog gradijenta između sorbenta i sorbata u slučaju veće količine sorbenta u suspenziji, te dolazi do vezivanja manje količine katjona iz rastvora po jedinici mase [13]. Nasuprot tome, sorbovane količine izražene u procentima su veće u suspenzijama koje sadrže veću masu sorbenta (slika 1, c).

Sorpcioni kapaciteti uzoraka su opadali u nizu: BO>B400>PPP>B>LP. Kapacitet BO je varirao između 0,28 mmol/g ($\check{c}/t=1/400$) i 0,1 mmol/g ($\check{c}/t=1/100$). Dobijene vrednosti su uporedive sa publikovanim sorbovanim količinama jona Sr^{2+} na netretiranom (0,2 mmol/g [7]) i na ispranom boksitnom ostatku (0,12 mmol/g [14]) pri odnosu $\check{c}/t=1/200$, za istu početnu koncentraciju sorbata. Boksitni ostatak predstavlja smešu oksida gvožđa, aluminijuma, silicijuma, titanijuma, kao i alumosilikata (sodalit) i kalcijum-karbonata [12], za koje se joni Sr^{2+} mogu vezivati elektrostatičkim privlačnim silama, jonskom izmenom kao i specifičnom sorpcijom (hemisorpcijom) [4]. Sodalit i

kalcijum-karbonat su delimično ratvorne mineralne komponente boksitnog ostatka, ogovorne za visoke finalne pH vrednosti rastvora, posebno pri većim količinama BO u suspenziji. U alkalnoj sredini se povećava broj negativno naelektrisanih površinskih centara na ostalim mineralnim frakcijama, što pogoduje sorpciji katjona.

Relativno dobra sorpciona svojstva sorbenta B400 prema jonima Sr^{2+} su pokazana iz jednokomponentnih [15] i multikomponentnih rastvora [4]. Uzorak B400 je u osnovi kalcijum-fosfatna (apatitna) matrica sa visoko razvijenom specifičnom površinom zahvaljujući mnoštvu pora, i sa manjim udelom ugljenične faze koja nastaje termičkom degradacijom organskih komponenata kostiju. Ovaj materijal je pokazao efikasno vezivanje većine dvovalentnih katjona [4,15], a mehanizam vezivanja Sr^{2+} uključuje jonsku izmenu sa Ca^{2+} jonima kristalne rešetke apatita i specifičnu sorpciju na protonovonim aktivnim centrima.

Preostala tri materijala predstavljaju uzorke sa visokim sadržajem silicijum-dioksida. Beton je građevinski materijal koji se dobija mešanjem cementa, vode i agregata. Izloženost atmosferskim uslovima rezultira procesom “starenja” betona, koji je izazvan hemijskim reakcijama dekalifikacije i polimerizacije silikata, čiji je krajnji proizvod - silicijum-dioksid. Takođe, formiranje karbonata je rezultat reakcije betona sa atmosferskim CO_2 [2]. Leteći pepeo pored SiO_2 sadrži i druge okside kao što su Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , TiO , itd. [2]. Pirinčana pleva je otpad koji nastaje nakon prerade pirinča, a najčešće se koristi kao biogorivo čijim sagorevanjem je dobijen čvrsti ostatak – PPP. Primena PPP u industriji je široka jer se kao materijal veoma bogat SiO_2 (>89%), može koristiti u proizvodnji specijalnih vrsta betona, u nuklearnim elektranama, u proizvodnji specijalnih boja, vodootpornih hemikalija, čelika, itd. Povećan sorpcioni kapacitet uzorka PPP u odnosu na uzorke B i LP može biti objašnjen prisustvom male količine karbonizovanog ugljenika, koji usled razvijene specifične površine može značajno da doprinese sorpciji.

Ukoliko se posmatra efikasnost procesa (slika1, c), primenom BO u odnosu $\check{c}/t=1/100$ postignuto je 100% uklanjanje jona Sr^{2+} iz rastvora, B400 je uklanio oko 78%, a PPP oko 70%. Relativno visoka efikasnost (70%) može se postići i dodavanjem manje količine uzorka BO (odnos $\check{c}/t=1/400$), dok su otpadni materijali B i LP pokazali efikasnost <40%, pri oba ispitivana odnosa čvrste i tečne faze.

4. ZAKLJUČAK

Upoređena je efikasnost otpadnih materijala različitog hemijskog sastava kao sorbenata za uklanjanje jona Sr^{2+} iz vodenih rastvora. Testirani su boksitni ostatak, koštani sorbent, leteći pepeo, pepeo pirinčane pleve i otpadni beton. Najefikasniji je boksitni ostatak koji primenjen na 10^{-3} mol/L rastvor Sr^{2+} u odnosu 1/100 uklanja ispitivane katjone ispod granice detekcije. Zadovoljavajuća efikasnost (>70%) može se postići i upotrebom termički tretiranih otpadnih materijala - kostiju i pirinčane pleve. Dobijeni rezultati pokazuju da se među otpadnim materijalima mogu pronaći alternativne, jeftine, lako dostupne i ekološki prihvatljive matrice za primenu u procesima zaštite i prečišćavanja voda kontaminiranih radioaktivnim ^{90}Sr .

5. ZAHVALNICA

Ovaj rad je podržan od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (Projekat br. III 43009).

6. LITERATURA

- [1] A. Bhatnagar, M. Sillanpää. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review. *Chem. Eng. J.* 157, 2010, 277–296.
- [2] M.A. Grace, E. Clifford, M.G. Healy. The potential for the use of waste products from a variety of sectors in water treatment processes. *J. Clean. Prod.* 137, 2016, 788–802.
- [3] Radiological Characterization of Shut Down Nuclear Reactors for Decommissioning Purposes, No. 389, IAEA, Vienna, 1998.
- [4] 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
- [5] B. Yildiz, H.N. Erten, M. Kis. The sorption behavior of Cs⁺ ion on clay minerals and zeolite in radioactive waste management: sorption kinetics and thermodynamics. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 288, 2011, 475–483.
- [6] S. Smiljanić, I. Smičiklas, A. Perić-Grujić, M. Šljivić, B. Dukić, B. Lončar. Study of factors affecting Ni²⁺ immobilization efficiency by temperature activated red mud. *Chem. Eng. J.* 168, 2011, 610–619.
- [7] A. Milenkovic, I. Smiciklas, J. Markovic, N. Vukelic. Immobilization of ⁶⁰Co and ⁹⁰Sr ions using red mud from aluminum industry. *Nucl. Technol. Radiat. Prot.* 29, 2014, 79–87.
- [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] J. Krejzler, J. Narbutt. Adsorption of strontium, europium and americium(III) ions on a novel adsorbent Apatite II. *Nukleonika.* 48, 2003, 171–175.
- [10] P. Trivedi, L. Axe. A Comparison of strontium sorption to hydrous aluminum, iron, and manganese oxides. *J. Colloid Interface Sci.* 218, 1999, 554-563.
- [11] S. Dimović, I. Smičiklas, I. Plečaš, D. Antonović, M. Mitrić. Comparative study of differently treated animal bones for Co²⁺ removal. *J. Hazard. Mater.* 164, 2009, 279–287.
- [12] I. Smičiklas, S. Smiljanić, A. Perić-Grujić, M. Šljivić-Ivanović, D. Antonović. The influence of citrate anion on Ni(II) removal by raw red mud from aluminum industry. *Chem. Eng. J.* 214, 2013, 327–335.
- [13] K.V. Kumar, K. Porkodi. Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using *Paspalum notatum*. *J. Hazard. Mater.* 146, 2007, 214–226.
- [14] A. Milenković, I. Smičiklas, M. Šljivić-Ivanović, L. Živković, N. Vukelić. Effect of experimental variables onto Co²⁺ and Sr²⁺ sorption behavior in red mud-water suspensions. *J. Environ. Sci. Health - Part A* 51, 2016, 679–690.
- [15] I. Smičiklas, S. Dimović, M. Šljivić, I. Plečaš, B. Lončar, M. Mitrić. Resource recovery of animal bones: Study on sorptive properties and mechanism for Sr²⁺ ions. *J. Nucl. Mater.* 400, 2010, 15–24.
- [16] M. Šljivić-Ivanović, A. Milenković, M. Jović, S. Dimović, A. Mraković, I. Smičiklas. Ni(II) immobilization by bio-apatite materials: Appraisal of chemical, thermal and combined treatments. *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* 22, 2016, 117–126.

- [17] 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.
- [18] 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.

COMPARISON OF SORPTION AFFINITIES OF VARIOUS WASTE MATERIALS TOWARDS AQUEOUS Sr^{2+} IONS

Marija ŠLJIVIĆ-IVANOVIĆ¹, Ana RADOVIĆ², Mihajlo JOVIĆ¹, Ivana SMIČIKLAS¹, Slavko DIMOVIĆ¹

1) University of Belgrade, „Vinča“ Institute of Nuclear Sciences, Belgrade, Serbia

2) The Third Belgrade Gymnasium, Belgrade, Serbia

ABSTRACT

The radionuclides can be efficiently removed from aqueous solutions using ion-exchangers and sorbents of high capacity and stability. In addition to organic resins, natural and synthetic inorganic materials can also be utilized. Aluminosilicates, oxides and phosphates are the minerals that control radionuclide mobility in the environment, which implies that such matrices are suitable for cation immobilization. The paper presents the results of comparison of sorption characteristics of low-cost, waste materials from agriculture, industry, construction and energy production, which could replace natural mineral sorbents according to their chemical composition. The waste concrete (B), thermally treated bovine bones (B400), rice husk ash (PPP), fly ash (LP) and bauxite residue (BO) were tested as sorbents, while Sr^{2+} ion was chosen as sorbate because of its occurrence in the liquid radioactive waste. Sorption experiments were conducted by varying solid/liquid ratio, while contact time and initial metal concentration were constant. The highest efficiency of the process was achieved using BO at solid/liquid ratio 1/100, while LP exhibited the lowest affinity toward Sr^{2+} ions. Final pH values were found to be neutral or weakly alkaline, except using waste concrete (final pH > 11) which might be suitable for the treatment of acidic wastewaters.