



# ЗБОРНИК РАДОВА



## XXX СИМПОЗИЈУМ ДРУШТВА ЗА ЗАШТИТУ ОД ЗРАЧЕЊА СРБИЈЕ И ЦРНЕ ГОРЕ

2. - 4. октобар 2019. године  
Хотел “Дивчибаре”, Дивчибаре, Србија

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



# **ЗБОРНИК РАДОВА**

**XXX СИМПОЗИЈУМ ДЗЗСЦГ  
Дивчибаре  
2- 4. октобар 2019. године**

**Београд  
2019. године**

**RADIATION PROTECTION SOCIETY OF  
SERBIA AND MONTENEGRO**



# PROCEEDINGS

**XXX SYMPOSIUM RPSSM  
Divčibare  
2<sup>nd</sup> - 4<sup>th</sup> October 2019**

**Belgrade  
2019**

ЗБОРНИК РАДОВА

XXX СИМПОЗИЈУМ ДЗЗСЦГ  
2-4.10.2019.

Издавачи:

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

За извршног издавача:

Проф. др Снежана Пајовић, научни саветник  
в.д. директора Института за нуклеарне науке Винча

Уредници:

Др Михајло Јовић  
Др Гордана Пантелић

**ISBN 978-86-7306-154-2**

©Institut za nuklearne nauke „Vinča“

Техничка обрада:

Михајло Јовић, Гордана Пантелић

Електронско издање:

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

Тираж:

150 примерака

Година издања:

Септембар 2019.

## MODELOVANJE SORPCIONIH IZOTERMI JONA Ni(II) NA OTPADNIM CEMENTNIM MATERIJALIMA

Marija ŠLJIVIĆ-IVANOVIĆ<sup>1</sup>, Ivana JELIĆ<sup>2</sup>, Slavko DIMOVIĆ<sup>1</sup>,  
Mihajlo JOVIĆ<sup>1</sup>, Vojislav STANIĆ<sup>1</sup> i Ivana SMIČIKLAS<sup>1</sup>

1) Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke "Vinča", Beograd, Srbija,  
[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),

[voyo@vin.bg.ac.rs](mailto:voyo@vin.bg.ac.rs), [ivanat@vin.bg.ac.rs](mailto:ivanat@vin.bg.ac.rs)

2) Istraživačko-razvojni Institut Lola, Beograd, Srbija, [ivana.jelic@li.rs](mailto:ivana.jelic@li.rs)

### SADRŽAJ

Otpadni cementni materijali (beton i fasada) su bazirani na kvarcu i kalcitu. Prvenstveno zahvaljujući kalcitu i baznom karakteru, ove matrice su pokazale visok afinitet prema jonima nikla. Ispitivanje uticaja početne koncentracije jona Ni u rastvoru na sorbovanu količinu omogućava definisanje sorpcionih izotermi. U ovom radu su prikazani rezultati matematičkog modelovanja izotermi Langmuir-ovim i Freundlich-ovim modelom. Langmuir-ov model znatno bolje opisuje eksperimentalne podatke dobijene za sorpciju na betonu, dok je sorpcija otpadnom fasadom bolje opisana Freundlich-ovom izotermom.

### 1. Uvod

Građevinski otpad je prema dostupnim podacima najzastupljeniji u ukupnom otpadu. Sastoji se od različitih materijala kao što su cementni (beton, malter), keramički (puna i šuplja opeka, crep ili keramičke pločice), materijali na bazi bitumena (asfalt), drvo, staklo, čelik i drugi proizvodi od metala, razne plastične mase i slično. Reciklaža i ponovna upotreba građevinskog otpada je najizraženija u oblasti proizvodnje građevinskog materijala, a poslednjih godina se sve više istražuju kao sorbenti, u cilju prečišćavanja otpadnih voda [1], njihove neutralizacije [2] ili u tretmanu tečnog radioaktivnog otpada [3–5].

Kondicioniranje radioaktivnog otpada podrazumeva operacije transformacije u forme pogodne za kasniju manipulaciju (rukovanje, prevoz, privremeno skladištenje i trajno odlaganje). Proces sorpcije je metod pogodan za tretman radioaktivnog otpada sa ciljem koncentrisanja radionuklida u čvrstom matriksu koji bi dalje bio solidifikovan u odgovarajuće cementne, staklene ili polimerne forme.

Radionuklidi koji su često prisutni u tečnom radioaktivnom otpadu i kao takvi, interesantni za istraživanje su <sup>60</sup>Co, <sup>63</sup>Ni, <sup>90</sup>Sr i <sup>137</sup>Cs itd [6]Error! Reference source not found.

U ovom radu su dati rezultati modelovanja sorpcionih izotermi jona Ni(II) otpadnim betonom i fasadom Langmuir-ovom i Freundlich-ovim matematičkim modelom.

## 2. Eksperimentalni deo

Sakupljeni su kompozitni uzorci otpadnog betona i fasade čije je vreme starenja duže od 40 godina. Fizičko-hemijska karakterizacija materijala je pokazala da je usled starenja materijala, u betonu najzastupljenija kristalna faza kvarc uz primese kalcita, dok je kod fasade uočeno i prisustvo muskovita [5]. Ispitivanjem aktivnosti prisutnih  $\gamma$ -emitera i određivanjem pH vrednosti ovih otpadnih materijala, pokazano je da ne predstavljaju opasnost po zdravlje i životnu sredinu.

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

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

Sorpcione izoterme Ni(II) jona na otpadnim cementnim materijalima su date na slici 1. Maksimalno sorbovana količina je 0,130 mmol/g na betonu i 0,300 mmol/g na fasadi. Poređenjem sa dostupnim literaturnim podacima vezanim za sorpciju Ni(II) jona na otpadnim materijalima, utvrđeno je da ispitani građevinski materijali na bazi cementa poseduju viši sorpcioni kapacitet u odnosu na isprani (0,372 mmol/g) i termički tretirani crveni mulj (0,470 mmol/g) [7]. Takođe, pokazano je da je višestruko niži sorpcioni kapacitet kiselinski tretiranog crvenog mulja [8], letećeg pepela, keramičkih pločica i crepa [3], asfalta i različitih vrsta cigli [5]. Poređenjem sa prirodnim mineralima, maksimalni sorpcioni kapacitet šabazita je 0,076 mmol/g, a klinoptilolita 0,008 mmol/g [9].

Primenjeni modeli su:

Langmuir-ova izoterma data sledećim izrazom [10]:

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

čija je najčešće korišćena linearna forma predstavljena izrazom:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{q_m \cdot K_L} \quad (2)$$

Freundlich-ova izoterma je data nelinearnom jednačinom [11]:

$$Q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (3)$$

dok je njen linearizovani oblik dat sledećim izrazom:

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

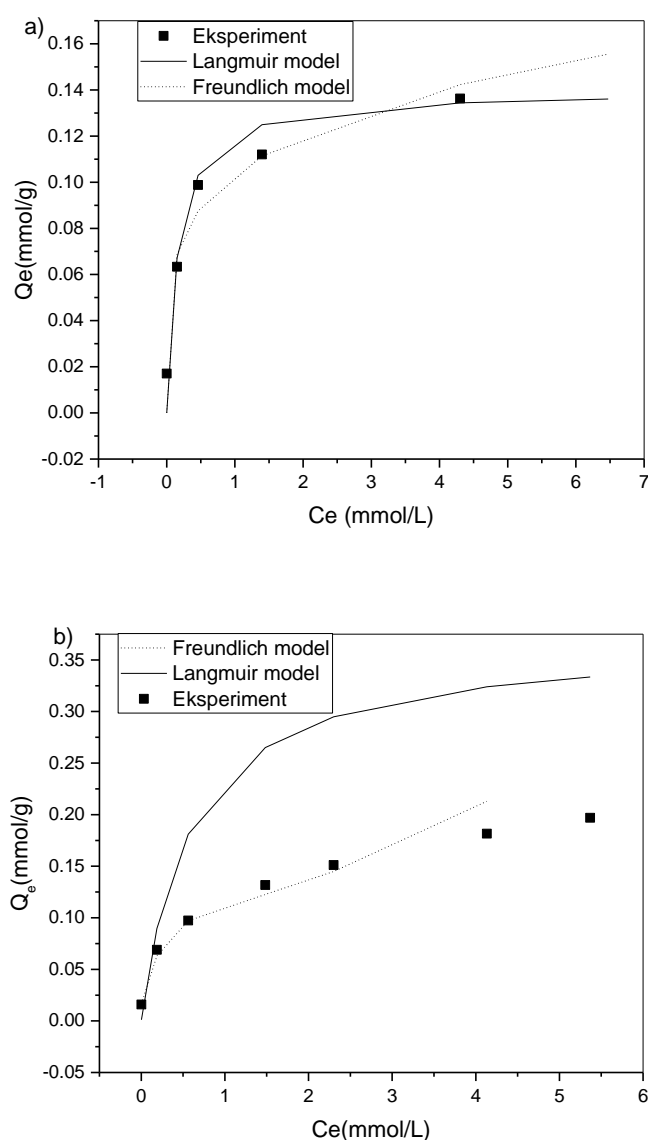
gde su u jednačinama (1-4):

$C_e$  - 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],  $K_F$ ,  $n$  - parametri Freundlich-ove izoterme:  $K_F$  [(mmol<sup>1-n</sup>·dm<sup>3n</sup>/g)],  $n$  bezdimenzioni parametar.

**Tabela 1. Konstante za Langmuir-ov i Freundlich-ov model izoterme.**

<b>Langmuir model</b>			
	$q_m$	$K_L$	$R^2$
<b>beton</b>	0,1395	6,130	0,995
<b>fasada</b>	0,3700	1,705	0,912
<b>Freundlich model</b>			
	$n$	$K_F$	$R^2$
<b>beton</b>	0,2172	0,1036	0,926
<b>fasada</b>	0,3130	0,1165	0,989

Na osnovu eksperimentalno dobijenih podataka, primenom jednačina (2) i (4) izračunati su parametri primenjenih matematičkih modela (tabela 1).



**Slika 1. Sorpcione izoterme Ni(II) jona na: a) betonu i b) fasadi.**

Korišćenjem vrednosti parametara datih u tabeli 1, konstruisane su teorijske sorpcione izoterme predstavljene na slici 1.

Na osnovu  $R^2$  vrednosti kao i na osnovu grafičkog prikaza, uočava se znatno bolje poklapanje eksperimentalnih vrednosti sa Langmuir-ovim modelom u slučaju betona, odnosno sa Freundlich-ovim modelom u slučaju fasade. Izračunati maksimalni sorpcioni kapaciteti primenom Langmuir-ovog modela su u saglasnosti sa eksperimentalno dobijenom vrednošću za fasadu. Nagib prave ( $n$ ) date jednačinom (4) je manji od jedan što ukazuje na uspostavljanje jačih veza sorbent-sorbat, tj. najčešće na hemisorpciju, ali i na činjenicu da se radi o sorpciji na heterogenim površinama, tj. aktivnim centrima različitih energija aktivacije. Prema literaturnim podacima, za opis rezultata sorpcione ravnoteže jona Ni(II) na građevinskim komponentama su korišćeni različiti modeli. Tako, na primer, sorpcija Ni(II) jona na crepu se bolje opisuje Freundlich-ovom izotermom, dok su za sorpciju na keramičkim pločicama podjednako dobra oba modela [3].

#### 4. Zaključak

Ispitivanjem sorpcije jona Ni(II) na uzorku betona i fasade, pokazano je da ispitane čvrste matrice poseduju visok 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. Pokazano je da je sorpcija otpadnom fasadom bolje opisana Freundlich-ovom izotermom, dok je sorpcija na betonu bolje opisana Langmuir-ovim modelom.

#### 5. Zahvalnica

Ovaj rad je podržan od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja republike Srbije (Projekat III 43009 i TR34023).

#### 6. Literatura

- [1] Ş. Kubilay, R. Gürkan, A. Savran, T. Şahan. Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite. *Adsorption*. 13, 2007, 41–51.
- [2] H. Raclavská, M. D. H. Škrobánková. Potential utilization of crushed concrete in the acid mine drainage treatment. Proceedings 12th International Conference of Environment and Mineral Processing Part III, VŠB- Technical University, Ostrava, 2008, 147–154.
- [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] M. Šljivić-Ivanović, I. Jelić, S. Dimović, D. Antonijević, M. Jović, A. Mraković, I. Smičiklas. Exploring innovative solutions for aged concrete utilization: treatment of liquid radioactive waste. *Clean Technol. Environ. Policy*. 20, 2018, 1343–1354.
- [5] I. Jelić, M. Šljivić-Ivanović, S. Dimović, D. Antonijević, M. Jović, M. Mirković, I. Smičiklas. The applicability of construction and demolition waste components



- for radionuclide sorption. *J. Clean. Prod.* 171, 2018, 322–332.
- [6] Handling and Treatment of Radioactive Aqueous Wastes. No. 654, IAEA, Vienna, 1992.
- [7] S. Smiljanić, I. Smičiklas, A. Perić-Grujić, B. Lončar, M. Mitrić. Rinsed and thermally treated red mud sorbents for aqueous Ni<sup>2+</sup> ions. *Chem. Eng. J.* 162, 2010, 75–83.
- [8] I. Smičiklas, S. Smiljanić, A. Perić-Grujić, M. Šljivić-Ivanović, M. Mitrić, D. Antonović. Effect of acid treatment on red mud properties with implications on Ni(II) sorption and stability. *Chem. Eng. J.* 242, 2014, 27–35.
- [9] S. Babel. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review. *J. Hazard. Mater.* 97, 2003, 219–243.
- [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. *Capillary and colloid chemistry*, Methuen and Co. Ltd., London, 1926.

### SORPTION ISOTHERM MODELING FOR Ni(II) SORPTION ON TO WASTE CEMENTOUS MATERIALS

**Marija ŠLJIVIĆ-IVANOVIĆ<sup>1</sup>, Ivana JELIĆ<sup>2</sup>, Slavko DIMOVIĆ<sup>1</sup>,  
Mihajlo JOVIĆ<sup>1</sup>, Vojislav STANIĆ<sup>1</sup> and Ivana SMIČIKLAS<sup>1</sup>**

1) *University of Belgrade, Vinča Institute of Nuclear Sciences, Belgrade, Serbia,*  
[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),

[voyo@vin.bg.ac.rs](mailto:voyo@vin.bg.ac.rs), [ivanat@vin.bg.ac.rs](mailto:ivanat@vin.bg.ac.rs)

2) *Research and Development Institute Lola Ltd., Belgrade, Serbia,* [ivana.jelic@li.rs](mailto:ivana.jelic@li.rs)

#### ABSTRACT

Waste cementous materials like concrete and facade are primary consisted of quartz and calcite minerals. As a consequence of calcite content as well as strong alkalinity, these matrices showed high sorption potential toward nickel ions. The investigation of initial Ni concentration effect onto sorbed amounts, enabled the sorption isotherm curves determination. In this paper are given results of mathematical modelling using Langmuir and Freundlich model. The better sorption data description was obtained using Langmuir model in the case of concrete sample, while, Freundlich model was more suitable for description of sorption onto facade.