

**NASTAVNO–NAUČNOM VEĆU
FAKULTETA ZA FIZIČKU HEMIJU
UNIVERZITETA U BEOGRADU**

Na VIII redovnoj sednici Nastavno-naučnog veća Fakulteta za fizičku hemiju održanoj 11.05.2017. godine imenovani smo za članove Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata Mie Omerašević, masterafizičke hemije i studenta doktorskih studija Fakulteta za fizičku hemiju, pod naslovom: “**Primena faznih transformacija cezijum-izmenjenih zeolita za dobijanje stabilnih cezijum-aluminosilikatnih kristalnih struktura, CsAlSi₅O₁₂ i CsAlSi₂O₆ – potencijalnih matrica za imobilizaciju jona cezijuma**”. Posle pregleda doktorske disertacije, podnosimo Nastavno-naučnom veću sledeći:

IZVEŠTAJ

A. Prikaz sadržaja disertacije

Doktorska disertacija Mie Omerašević sadrži sledeća poglavlja: Rezime i Apstrakt na engleskom jeziku, Uvod (2 strane), Teorijski deo (30 strana), Eksperimentalni deo (6 strana), Rezultati i diskusija (49 strana), Zaključak (2 strane) i Literatura (6 strana, ukupno 110 citiranih referenci), što čini ukupno 95 strana. Takođe, teza sadrži i Prilog na 11 strana. Tekst sadrži 15 tabela i 48 slika, od kojih 27 prikazuju vlastite rezultate kandidata.

U poglavlju **Uvod** je dat kratak prikaz značaja i aktuelnosti problematike istraživanja kao ciljevi rada.

Teorijski deo sadrži opis kristalne strukture korišćenih tipova zeolita i njihova jono-izmenjivačka svojstva. Detaljno su opisane osobine zeolita tipa LTA i klinoptilolita, i njihove do sada istraživane visokotemperaturske fazne transformacije. Prikazane su strukturne karakteristike cezijum aluminosilikatnih faza – polucitne i CAS faze koje se formiraju visokotemperaturskim faznim transformacijama cezijum izmenjenih zeolita. Dat je kratak pregled problema skladištenja radioaktivnih izotopa cezijuma kao i osnovni principi sinterovanja i toplog presovanja.

Eksperimentalni deo sadrži detaljni opis pripreme uzoraka, načine sinteze, kao i opise eksperimentalnih metoda koje su korišćene za karakterizaciju sintetisanih uzoraka tokom izrade ove teze.

U poglavlju **Rezultati i diskusija** su prikazani i diskutovani dobijeni rezultati. Opisani su postupci i date karakteristike uzoraka dobijenih jonskom izmenom cezijuma u zeolitu Na/Ca-LTA i klinoptilolitu. Analizirani su procesi visokotemperaturnih termalno indukovanih faznih transformacija cezijumom izmenjena zeolita u kojima nastaju cezijum-aluminosilikati: polucit i CAS faza. Prikazani su rezultati ispitivanja sinterovanja i temperaturne stabilnosti polucita i CAS faze, koje su potencijalne matrice za trajnu imobilizaciju jona Cs. Dati su rezultati uporedne analize dobijanja stabilnih i čvrstih kompakta sinterovanjem bez primene spoljašnjeg pritiska i toplim presovanjem i diskutovane su razlike koje pokazuju uzorci dobijeni visokotemperaturnim transformacijama LTA zeolita i klinoptilolita. U ovom poglavlju su prikazani i analizirani rezultati dobijeni ispitivanjem luženja cezijuma toplo presovanih i sinterovanih uzoraka obe faze.

U poglavlju **Zaključak** su sumirani svi rezultati doktorske disertacije.

B. Prikaz postignutih rezultata

Pokazano je da se termalno indukovanim faznim transformacijama Cs izmenjenih zeolita tipa LTA i klinoptilolita (CLI) dobijaju se kristalne aluminosilikatne strukture polucita ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$) i faze CAS ($\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$), visoke termalne stabilnosti i otpornosti na izluženje jona cezijuma, čime je pokazano da sintetisani i ispitani materijali mogu biti matrice za imobilizaciju jona cezijuma.

U ovom radu je iskorišćena prednost jednostavnog unošenja jona Cs metodom jonske izmene u zeolitnu strukturu i sposobnost izmenjenog zeolita da se na visokim temperaturama transformiše u stabilnu fazu. Istraživanja obuhvaćena ovom doktorskom disertacijom sadrže rezultate jonske izmene Cs u zeolitu Na/Ca-LTA i klinoptilolitu (CLI), izležišta Novaković (Prijedor, Bosna i Hercegovina), mehanizama termalno indukovanih faznih transformacija cezijum izmenjenih zeolita kao i ispitivanja stabilnosti dobijenih faza. Visokotemperaturnim faznim transformacijama dobijene su stabilne Cs-aluminosilikatne faze: polucit iz LTA zeolita i CAS faza iz klinoptilolita. Potencijalna primena dobijenih faza kao matrice za trajnu imobilizaciju jona Cs osim temperaturne stabilnosti zavisi i od njihove sinterabilnosti i brzine izluživanja jona Cs pa su ispitani uticaji procesa sinterovanja ovih materijala u atmosferskim uslovima i u uslovima simultane primene temperature i mehaničkog pritiska.

Višestrukom jonskom izmenom zeolita su dobijeni uzorci koji pored cezijuma sadrže i druge katjone. Jonskom izmenom zeolita Na/Ca-LTACs jon je zamenio prosečno 35% jona u LTAzeolitu. U slučaju početnog klinoptilolita koji je takođe sadržavao mešavinu katjona, jon Cs je zamenio 76% ukupnih jona u njegovoj strukturi. Rengdenskom difrakcijom prahova ovih uzoraka je utvrđeno da se, nakon jonske izmene, stepen kristaliničnosti LTA zeolita znatno smanjuje a da u slučaju klinoptilolita nije došlo do većih strukturnih promena. Ispitane su i analizirane termalno indukovane fazne transformacije Na/Cs-LTA i Cs-CLI uzoraka. U oba slučaja mehanizam faznih transformacija je takav da je prvi proces dehidratacija, zatim, na višim temperaturama sledi amorfizacija i nakon toga rekristalizacija i formiranje novih kristalnih struktura. Proces dehidratacije kod Na/Cs-LTA je jednostepen i završava se na 900 °C uz gubitak od 17 % vode. U slučaju Cs-CLI prva dehidrataciona faza je u intervalu od 25 - 500 °C a druga od 700- 1000 °C uz ukupan gubitak od 25% vode. Nakon dehidratacije Na/Cs-LTA zeolita, na temperaturama koje su iznad 800 °C dolazi do kolapsa strukture i formiranja amorfne faze iz koje, na temperaturama iznad 1000°C, uzorak rekristališe i stvara strukturnu mešavinu dve faze: dominantne polucitne ($\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$) i nefelinske faze koja je Na-aluminosilikat. U slučaju Cs-CLI, do kolapsa strukture i stvaranja amorfne faze dolazi na temperaturama iznad 900 °C. Daljim zagevanjem, na temperatura od 1150°C dolazi do rekristalizacije i stvaranja Cs-aluminosilikatne faze— $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ (CAS). Rezultati pokazuju da su dobijene faze Cs-aluminosilikata termalno stabilne. Polucitna faza je stabilna do 1400°C a CAS faza do 1300°C .

Ispitivanja kompaktnih uzoraka polucita i CAS faze su pokazala da je postupkom toplog presovanja moguće sniziti temperaturu formiranja ovih faza. Fazna transformacija u kojoj nastaje polucit kod toplog presovanog uzorka Na/Cs-LTA zeolita se odvija na 750 °C dok se kod CL-CLI ista odvija na 900°C, čime je temperatura faznih transformacija, snižena za 250 °C u odnosu na uzorke koji nisu dobijeni ovim postupkom.

Primenom procesa toplog presovanja Na/Cs-LTA zeolita u kome nastaje polucit dobija se uzorak koji poseduje visoku gustinu (94,88% od teorijske vrednosti) i kompresionu čvrstoću u iznosu od 50 MPa. Rezultati dobijeni ispitivanjem konverzije Cs-CLI u CAS ukazuju da primenom tople prese nije postignuta željen agustina i kompresiona čvrstoća uzorka. U slučaju Cs-CLI mehaničke karakteristike uzorka dobijenog toplim presovanjem su znatno niže od karakteristika uzorka dobijenog konvencionalnim postupkom sinterovanja (gustina 87,31% od teorijske vrednosti,

kompresiona čvrstoća 190MPa) što je pripisano visokom sadržaju vode u početnom uzorku cezijum izmenjenog klinoptilolita.

Ispitivanje izluživanja Cs jona pokazuju da najmanji stepen luženja ima kompaktni uzorak u kome je iz Na/Cs-LTA zeolita je tolim presovanjem nastala faza Cs-aluminosilikata polucita, što je posledica visoke gustine i niske poroznosti uzorka. Prikazani rezultati pokazuju da cezijum izmenjeni zeolit tipa LTA koji visokotemperaturskom faznom transformacijom u procesu tolog presovanja daje Cs-aluminosilikat polucit može biti matrica za imobilizaciju radioaktivnih izotopa Cs.

C. Uporedna analiza rezultata Kandidata sa rezultatima iz literature

U literaturi postoje radovi u kojima su autori proučavali fazne transformacije kako prirodnih tako i sintetičkih Cs izmenjenih zeolita. Opisani su mehanizmi visokotemperaturskih faznih transformacija cezijum izmenjenog zeolita tipa LTA je u skladu sa objavljenim rezultatima formiranja mešavine polucita i nefelina (*H. Mimura T. Kanno, Sci. Rept. Res. Inst. 29 (1980)102-111*) ili samo faze polucita (*R. Dimitrijevic, V. Dondur, N. Petranovic, J. Solid State Chem. 95 (1991) 335-345*) na temperaturi 1000°C. U radu *A. Brundu, G. Cerri, Micropor. Mesopor. Mater, 208 (2015) 44-49.* ispitivan je postupak sinteze CsAlSi₅O₁₂ faza iz Cs izmenjenog klinoptilolita. Zaključeno je da se fazna rekristalizacija Cs-klinoptilolita dešava na temperaturama iznad 1150°C.

Po prvi put je u tokom izrade ove teze u ispitivanju termalno indukovanih transformacija zeolita primenjen postupak tolog presovanja. Utvrđeno je da se temperatura formiranja cezijumskih aluminosilikata snižavaju za 250 °C. Polucit (CsAlSi₂O₆) se formira na 750 °C a faza CAS (CsAlSi₅O₁₂) na 950 °C.

Sprovedena ispitivanja osobina uzoraka dobijenih toplim presovanjem su pokazala da TP-polucit ima dobre mehaničke osobine: kompresionu čvrstoću od 50 MPa visoku relativnu gustinu 94,9% i izolovane pore prosečanog prečnika od oko 5 mikrona, što je od značaja za potencijalnu primenu.

Ispitivanje luženja jona cezijuma je najčešće sprovodi primenom AVA testa (*P. Cappelletti, G. Rapisardo, B. de Gennaro, A. Colella, A. Langella, S. Fabio Graziano, D. Lee Bish, M. de Gennaro, J. Nucl. Mater 414 (2011) 451-457.*) i to na praškastim uzorcima. U radu kandidata korišćena je standardna ASTM C1220-10 test metoda za statično luženje čvrstih uzoraka u obliku diska (*Standard Test Method for Static Leaching of Monolithic Waste Forms for Disposal of Radioactive Waste*”, *ASTM C1220-10*).Ispitani proces luženja iz kompaktnih formi pokazuje da su

brzine izluženja jona cezijuma iz polucita ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$): TP-polucit ($2,602 \text{ g/m}^2$) i PLS-polucit ($3,735 \text{ g/m}^2$) znatno niže od brzina kojom Cs jon napušta CAS - ($\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$) fazu: TP-CAS ($15,1872 \text{ g/m}^2$) i PLS-CAS ($7,532 \text{ g/m}^2$).

D. Naučni radovi iz doktorske disertacije

Delovi teze kandidata publikovani su u vidu tri rada u međunarodnim naučnim časopisima i to dva kategorije M21a i jedan rad kategorije M22 kao i šest saopštenja na konferencijama međunarodnog ranga.

Rad u međunarodnom časopisu izuzetnih vrednosti (M21a):

1. **Mia Omerašević**, Ljiljana Matović, Jovana Ružić, Željko Golubović, Uroš Jovanović, Slavko Mentus, Vera Dondur, Safe trapping of cesium into pollucite structure by hot-pressing method, J. Nucl. Mater 474 (2016) 35-44., doi:10.1016/j.jnucmat.2016.03.006.
2. **Mia Omerašević**, Jovana Ružić, Bojana Nedić Vasiljević, Zvezdana Bašcarević, Dušan Bučevac, Jovana Orlić, Ljiljana Matović, Transformation of Cs-exchanged clinoptilolite to $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ by hot- pressing, Ceram Int (u štampi), doi: 10.1016/j.ceramint.2017.07.055.

Rad u istaknutom međunarodnom časopisu (M22):

1. **Mia Omerašević**, Jovana Ružić, Nikola Vuković, Uroš Jovanović, Miljana Mirković, Vesna Maksimović, Vera Dondur, Removal of Cs Ions from Aqueous Solutions by Using Matrices of Natural Clinoptilolite and its Safe Disposal, Sci Sinter, 48(2016) 101-107., doi: 10.2298/SOS1601101O.

E. Zaključak komisije

Na osnovu činjenica izloženog u ovom izveštaju može se zaključiti da rezultati prikazani u ovoj tezi predstavljaju originalan naučni doprinosu oblasti fizičke hemije materijala posebno u razvoju sinteze stabilnih Cs-aluminosilikatnih faza kao potencijalnih matrica za imobilizaciju Cs jona.

Rezultati ispitivanja prikazanih u ovom radu pokazuju da je polucitna matrica ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$) dobijena u procesu toplog presovanja, sa stanovišta odlaganja Cs materijala ima osobine koje materijala pogodnog za ovu namenu jer poseduje: visoku termalnu stabilnost, dobru mehaničku čvrstoću, nisku poroznost i malu brzinu izlučivanja jona cezijuma.

Delovi disertacije Kandidata publikovani su u vidu dva rada u časopisu izuzetnih vrednosti (M21a) i jednog rada u istaknutom međunarodnom časopisu (M22) na kojima je kandidat prvi autor.

Na osnovu svega izloženog, Komisija predlaže Nastavno-naučnom veću Fakulteta za fizičku hemiju, da doktorsku disertaciju mastera fizičke hemije Mie Omerašević pod naslovom: **“Primena faznih transformacija cezijum-izmenjenih zeolita za dobijanje stabilnih cezijum-aluminosilikatnih kristalnih struktura, CsAlSi₅O₁₂ i CsAlSi₂O₆ – potencijalnih matrica za imobilizaciju jona cezijuma”** prihvati i odobri njenu javnu odbranu u cilju sticanja naučnog stepena doktora fizičko-hemijskih nauka.

Članovi Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije:

dr Vera Dondur, redovni profesor,
Fakultet za fizičku hemiju,
Univerzitet u Beogradu

dr Ljiljana Matović, viši naučni saradnik,
Institut za nuklearne nauke Vinča,
Univerzitet u Beogradu

dr Nikola Vukelić, redovni profesor,
Fakultet za fizičku hemiju,
Univerzitet u Beogradu

dr Bojana Nedić-Vasiljević, docent
Fakultet za fizičku hemiju,
Univerzitet u Beogradu

U Beogradu, 10.06.2017.