

Naučni rad

**Uklanjanje amonijum iona zeolitima sintetizovanih alkalnim fuzionim postupkom od
 različitih vrsta letećeg pepela**

Dijana Drljača^{1*}, Snežana Maletić², Božo Dalmacija²

¹Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, Banja Luka, Republika Srpska, Bosna i Hercegovina

²Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, Republika Srbija

Autor za prepisku

*Dijana Drljača, dijana.drljaca@tf.unibl.org

Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, S.Stepanovica 73, 78 000 Banja Luka

IZVOD

U ovom radu ispitivano je uklanjanje amonijum jona iz vodene sredine pomoću zeolita sintetizovanih od različitih uzoraka letećeg pepela alkalnim fuzionim postupkom uz naknadnu hidrotermalnu obradu. Serijom eksperimenata ispitano je ravnotežno vrijeme kontakta dobijenih zeolita i model rastvora, uticaj pH vrijednosti, kao i zavisnost adsorpcije od početne koncentracije amonijum jona. Ispitivanjem kinetike adsorpcionog procesa ustanovljeno je da proces adsorpcije na svim zeolitima prati model pseudo drugog reda uz visoke vrijednosti koeficijenta determinacije. Najveća količina adsorbovanog amonijum jona po gramu zeolita nalazi u pH području 8 i iznosi 6,0; 6,54; 4,26 mg NH_4^+ /g zeolita za UF, SF i GF, respektivno. Ispitivanje adsorpcionih izoterma pokazuje bolje slaganje dobijenih rezultata sa Langmuir-ovim modelom za uzorke zeolita sa nižim sadržajem kalcijuma (UF i SF), i Tempkin-ovim modelom za uzorak zeolita sa višim sadržajem kalcijuma (GF). Regenerisani zeoliti pokazuju približan kapacitet adsorpcije (za UFr 10,3 mg/g; za SF 12,0 mg/g i za GFr 7,8 mg/g) kao i originalni zeoliti (za UF 12,2 mg/g; za SF 11,9 mg/g i za GF 14,3 mg/g). Primjena originalnih i regenerisanih zeolita na realnom uzorku otpadne vode samo potvrđuje konstataciju da su sintetizovani zeoliti na bazi letećeg pepela obećavajući materijal za uklanjanje amonijum jona iz otpadnih voda.

Ključne riječi: leteći pepeo, sinteza zeolita, amonijum jon, adsorpcija

1. UVOD

Elektrofilterski pepeo – leteći pepeo je najsitnija frakcija pepela koja se izdvaja iz struje dimnih gasova elektrostatičkom separacijom u elektrofilterima. Leteći pepeo zapravo je ostatak nakon sagorijevanja uglja, tako da se ~~načelno~~ sastoji od nesagorljivih supstanci koje se nalaze u uglju. Te supstance su: silikati (SiO_2), oksidi kalcijuma i manganijuma (CaO i MgO), oksidi trovalentnih metala (Al_2O_3 , Fe_2O_3), sulfidi (FeS_2), karbonati (CaCO_3 , MgCO_3), sulfati (CaSO_4 , MgSO_4).

Pepeo se kao sekundarna sirovina sve više upotrebljava kao jeftin materijal koji može poslužiti kao zamjena drugim materijalima  ovaj način se čuva okolina i smanjuje eksploatacija materijala.

Leteći pepeo, kao otpadni materijal, može se prevesti u zeolite kojima se uklanjanju različiti ~~emergenti~~  prisutni u otpadnim vodama, kao što su teški metali, boje iz otpadnih voda tekstilne industrije, amonijum jon, aromatski ugljovodonici [1-5]. Konverzijom letećeg pepela u zeolite ne rješava se samo problem odlaganja, već se otpadni materijal prevodi u jedan novi proizvod koji ima izuzetnu vrijednost. O upotrebi zeolita, sintetizovanih od letećeg pepela nastalog sagorijevanjem uglja, a koji je namijenjen uklanjanju amonijum jona, govori i izvjestan broj autora [6-10]. Da bi se izvršila sinteza zeolita od letećeg pepela, neophodno je sprovesti alkalni hidrotermalni tretman, ili izvršiti kalcinaciju, a potom hidrotermalni tretman (fuzioni metod sinteze) [3,9,11,12]. U zavisnosti od koncentracije dodanog NaOH , temperature reakcije, kao i vremena izvođenja reakcije, prema [6] može se sintetizovati 13 različitih tipova zeolita na bazi letećeg pepela. Veliku ulogu u sintezi zeolita ima početni hemijski sastav pepela, koji direktno zavisi od kvaliteta uglja koji se koristi u termoelektranama.

Cilj ovog rada je ispitati sposobnosti zeolita, dobijenih od različitih uzoraka letećeg pepela (TE Ugljevik, Gacko i Stanari) aktiviranih alkalnim fuzionim metodom, za efikasno uklanjanje amonijum jona iz model rastvora. Na dobijenim zeolitima ispitan je uticaj vremena kontakta, pH vrijednosti, kao i početne koncentracije amonijum jona. Serija ispitivanja izvedena je na realnom uzorku otpadne vode, kako sa originalno dobijenim zeolitima, tako i sa regenerisanim, kako bi se utvrdila mogućnost njihove upotrebe.

2. MATERIJAL I METODE RADA

2.1. Leteći pepeo (LP)

Za ovaj rad korištene su tri vrste letećeg pepela, nastale sagorijevanjem uglja iz tri termoelektrane iz Republike Srpske, BiH (termoelektrane Ugljevik, Gacko i Stanari). Kvalitet i svojstva dobijenog letećeg pepela određuje kvalitet uglja. Prema karakterizaciji ugljeva, ugalj iz Ugljevika pripada mrkim ugljevima, dok ugalj iz Gacka i Stanara pripada mlađim ugljevima – lignitima. Elektrofilterski pepeo TE Gacko specifičan je po velikom sadržaju CaO, pa je u pepelu najzastupljenija kristalna faza slobodni CaO. U kontaktu sa vodom daje izuzetno alkalnu reakciju, $\text{pH} > 12$ [13].

2.2. Sinteza zeolita

Fuzioni tretman sinteze zeolita podrazumijevao je ~~prema [14]~~ homogenizaciju uzoraka letećeg pepela sa perlama NaOH u omjeru 1:1,3 (30 g LP sa 39 g NaOH), a zatim alkalno topljenje (kalcinacija) na 600°C tokom 2,5 h. Ohlađeni čvrsti produkt podvrgnut je hidrotermalnoj obradi, koja podrazumijeva dodatak destilovane vode (1:5) i miješanje na magnetnoj mješalici na temperaturi od $70\text{--}80^{\circ}\text{C}$ tokom 1,5 h pri čemu dolazi do formiranja alumosilikatnog gela. Zagrijavanje je potom nastavljeno pod pritiskom tokom 5 h. Nakon hidrotermalne obrade uzorci su isprani sa velikim količinama destilovane vode do postizanja pH vrijednosti oko 9, a potom su sušeni u sušioniku na 105°C tokom 12 h. Navedenim postupkom dobijeni su uzorci Ugljevik fuzioni (UF), Stanari fuzioni (SF) i Gacko fuzioni (GF).

2.3. Fizičko – hemijska karakterizacija letećeg pepela i zeolita

Hemijska analiza uzoraka letećeg pepela i dobijenih zeolita određena je rendgenskom fluorescentnom spektroskopijom (XRF) (Bruker, WDXRF „S8 TIGER“). Identifikacija površinskih funkcionalnih grupa sintetizovanih zeolita izvršena je upotrebom ATR - FTIR spektroskopije (Bruker, Tensor 27). IR spektar je sniman u talasnom području od $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Tačka nultog naelektrisanja (TNN) određena je primjenom metode titracije mase za porozne materijale. Metoda se sastoji u sljedećem: pripremljena su tri rastvora $0,01\text{ M NaNO}_3$ različite pH vrijednosti ($\text{pH} = 3, 6, 12$) podešenih sa $0,1\text{ M HNO}_3$ i $0,1\text{ M NaOH}$. Odmjerenoj čvrstoj masi materijalima dodan je rastvor $0,01\text{ M NaNO}_3$ u količini od $2,5\text{ mL}$, tako da se dobiju različiti maseni omjeri (1%, 5%, 10%, 15%). Suspenzije pripremljene na ovaj način su zatvorene i mućane na orbitalnom šejkeru (Laboratory Instruments WiseShake SHO-2D witeg,

Germani) tokom 24 h brzinom od 100 obr/min. Po isteku ovog vremenskog perioda, uzorci su ostavljeni da stoje oko 1 h, kako bi se adsorbent u potpunosti istaložio, a u dobijenim filtratima određena je pH vrednost.

2.4. Adsorpcioni eksperimenti na sintetizovanim zeolitima

Osnovni adsorpcioni rastvor dobijen je rastvaranjem NH_4Cl (prethodno sušenog na 105°C) u destilovanoj vodi čija koncentracija je iznosila $2\text{ g NH}_4\text{Cl/L}$. Svi adsorpcioni eksperimenti izvedeni su u laboratorijskim čašama od 100 mL poklopljenim sa satnim staklom. U čaše su na analitičkoj vagi izmjereni sintetizovani zeolit tačnošću $0,001\text{ mg}$ u g/L , a potom je dodan adsorpcioni rastvor NH_4Cl u količini od 50 mL . Uzorci su kontinuirano miješani na magnetnim mješalicama na ambijentalnoj temperaturi. Po završetku adsorpcije uzorci su filtrirani kroz acetatno-celulozni membranski filter papir $0,45\mu\text{m}$, a zatim je u filtratu određena koncentracija amonijum jona Nesllеровom metodom [15]. Svi adsorpcioni eksperimenti urađeni su u ~~trilekama~~.

2.4.1. Kinetika

Zavisnost adsorpcije od kontaktnog vremena izvedena je pri koncentraciji zeolita od 2 g/L , koncentraciji radnog rastvora od $100\text{ mg NH}_4\text{Cl/L}$ i ambijentalnoj temperaturi, a ispitivano vrijeme adsorpcije iznosilo je 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 6 h, 24 h, 48 h i 72h. pH vrijednost radnog rastvora podešena je sa $0,1\text{ M NaOH}$ neposredno pred izvođenje eksperimenta na $\text{pH}\sim 8$ (zbog simulacije pH vrijednosti prirodnih voda).

2.4.2. Adsorpcija u ravnotežnim uslovima

Ispitivanje zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije NH_4^+ jona vršeno je u intervalu od 40 do $400\text{ mg NH}_4\text{Cl/L}$. pH vrijednost radnih rastvora podešavana je sa $0,1\text{ M NaOH}$ neposredno pred izvođenje eksperimenta na $\text{pH}\sim 8$, uz koncentraciju zeolita od 2 g/L i dužinu trajanja adsorpcije dobijenu iz zavisnosti adsorpcije od kontaktnog vremena.

2.4.3. Uticaj pH

127 Zavisnost adsorpcije amonijum jona na sintetizovanim zeolitima od pH vrijednosti ispitivana je u pH
128 području od pH 3 do pH 11. Koncentracija adsorpcionog rastvora iznosila je 100 mg $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{L}$, a
129 koncentracija zeolita 2 g/L. Podešavanje pH vrijednosti adsorpcionog rastvora sa 0,1M NaOH ili 0,1M
130 HCl izvršeno je neposredno pred izvođenje eksperimenta. Ispitivana je zavisnost adsorpcije amonijum
131 jona na sljedećim pH vrijednostima 3, 5, 7, 8, 9 i 11. Vrijeme trajanja adsorpcije preuzeto je iz zavisnosti
132 adsorpcije od kontaktnog vremena.

133 2.5. Regeneracija zeolita

134 Za regeneraciju 1 g suvog zasićenog zeolita korišten je rastvor 1M NaCl u omjeru 1: 25. Miješanje je
135 izvedeno na magnetnoj mješalici, a vrijeme trajanja regeneracije preuzeto je iz kinetičke zavisnosti.
136 Nakon regeneracije uzorci su filtrirani, isprani sa 500 mL destilovane vode, i sušeni u sušioniku 24 h.
137 regenerisanim zeolitima ispitan je uticaj različite početne koncentracije rastvora NH_4Cl na adsorpciju
138 amonijum jona. Koncentracije radnih rastvora korištene za adsorpciju, kao i uslovi adsorpcije, identične
139 su eksperimentata na originalnim zeolitima.

140 2.6. Primjena zeolita na realnom uzorku otpadne vode

141 Za ovu seriju eksperimenata korištena je otpadna voda iz gradskog kanalizacionog toka (Grad Banja
142 Luka). Za analizu su korišteni kako originalno dobijeni zeoliti, tako i regenerisani. Sve analize urađene
143 su pri koncentraciji zeolita od 2 g/L i 50 mL uzorka iste otpadne vode (zbog izbjegavanja mogućih
144 interferencija) čija se pH vrijednost bez korekcije kretala između 7,97 – 8,17.

145 2.7. Obrada podataka

146 Količina adsorbovanog amonijum jona na sintetizovanim zeolitima, kao i procenat uklanjanja
147 amonijum jona izračunati su prema sljedećim relacijama:

$$148 \text{ Adsorbovani amonijum jon na zeolitu} = \frac{C_o - C_e}{m} \cdot V \quad (1)$$

$$149 \text{ Procenat uklanjanja amonijum jona (\%)} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \cdot 100 \quad (2)$$

150 gdje je: C_o i C_e – početna i konačna koncentracija amonijum jona u rastvoru ($\text{mg NH}_4^+/\text{L}$),

151 V – zapremina rastvora korištenog za adsorpciju (L),

152 m – masa adsorbenta (g).

153 2.7.1. Adsorpciona kinetika

154 Lagergren-ov model pseudo-prvog reda, Ho & McKay-ov model pseudo-drugog reda opisuju se
155 respektivno sljedećim jednačinama:

$$156 \frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

$$157 \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

158 Elovich-ev i Weber-Moris-ov model opisuju se respektivno sljedećim jednačinama:

$$159 q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t \quad (5)$$

$$160 q_t = k_i t^{0.5} \quad (6)$$

161 2.7.2. Adsorpcione izoterme

162 Za određivanje konstanti Langmuir-ove izoterme mogu se koristiti različiti linearizovani oblici ove
163 jednačine, a u ovom radu primenjen je sljedeći izraz:

$$164 \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (7)$$

165 Za određivanje konstanti Freundlich-ove izoterme koristi se linearizovani oblik jednačine:

$$166 \log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (8)$$

167 Za određivanje konstanti Tempkin-ove izoterme koristi se linearizovani oblik jednačine:

$$168 q_e = B \ln C_e + B \ln A \quad (9)$$

169 Za određivanje konstanti Dubinin-Radushkevich-ove izoterme koristi se linearizovani oblik jednačine:

$$170 \ln q_e = \ln(q_D) - (K_D \cdot \varepsilon^2) \quad (10)$$

$$171 \varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (11)$$

172 Na osnovu poznavanja konstante K_D moguće je odrediti slobodnu energije, E (kJ/mol) prema izrazu:

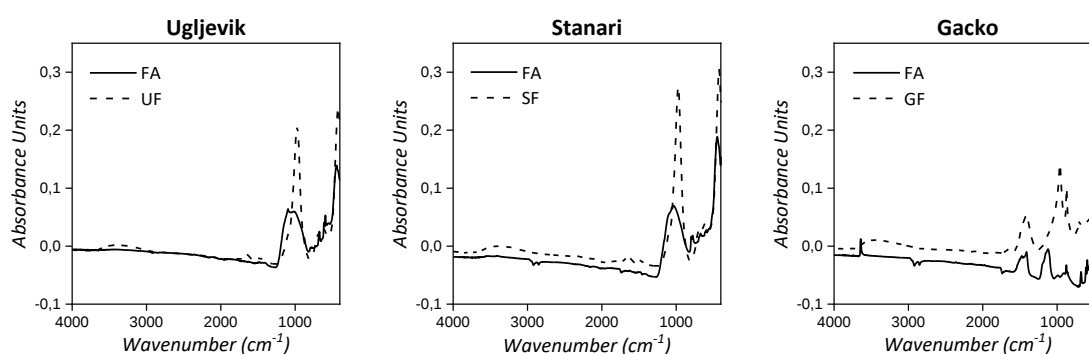
$$173 E = \left[\frac{1}{\sqrt{2 \cdot K_D}} \right] \quad (12)$$

Na osnovu brojne vrijednosti parametra E može se predvidjeti priroda adsorpcionog procesa. Brojne vrijednost E između 8 i 16 kJ/mol, karakteristike su hemisorpcije, dok su vrijednosti $E < 8$ kJ/mol karakteristične za fizičku adsorpciju.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Karakterizacija uzoraka LP i dobijenih zeolita

Identifikacija površinskih funkcionalnih grupa izvršena je IR spektroskopijom, a FTIR spektar uzoraka LP kao i dobijenih zeolita, prikazan je na slici 1.



Slika 1. FTIR spektar za LP Ugljevik (UF), Stanari(SF) i Gacko(GF) i sintetizovane zeolite
Figura 1 FTIR spectrum for FA Ugljevik, Stanari and Gacko and for synthesized zeolites

Sa slike 1 vidljivo je da uzorci LP Ugljevik i Stanari kao i njihovi sintetizovani zeoliti imaju dva dominantna pika koji se nalaze između 970 - 1040 i oko 420 cm^{-1} . Manji pikovi koji se javljaju u području od 3340–1480, povezani su sa vibracijama OH grupe, ili adsorpcijom vode [16]. Kod LP Ugljevik uočava se pik na 1097 cm^{-1} koji je dosta širok, dok je kod sintetizovanog zeolita taj pik pomjeren prema 972 cm^{-1} uz sužavanje i izdužavanje pika, što ukazuje na sintezu silikata. Široki pik u području 1034 cm^{-1} , koji se javlja kod uzorka LP Stanari, izdužuje se kod sintetizovanog zeolita i pomijera na 972 cm^{-1} , što takođe ukazuje na formiranje alumo-silikata. Prema [3], ovi karakteristični pikovi se mogu pripisati supstituciji Si^{4+} sa Al^{3+} u tetraedru, tokom formiranja alumo-silikata i njihove interakcije sa Na^+ jonima sa kojima je vršena modifikacija uzoraka LP. Prema [17] uvođenje Na^+ jona rezultira djelimičnom promjenom lokacije i intenziteta pika, što se uočava i na predočenim slikama. Pikovi koji se pojavljuju

na 420 cm⁻¹ odnose se na istezanje Si–O–Al veza. Stoga, može se zaključiti da interakcija LP i NaOH dovodi do sineze zeolita uglavnom uz razaranje kvarca i mulita iz letećeg pepela [18].

Slika 1 pokazuje, na prvi pogled, nešto drugačije ponašanje uzorka LP Gacko od ostalih uzoraka. Kod uzorka LP Gacko javljaju se tri dominantna pika: oko 1411 cm⁻¹, između 960 i 1123 cm⁻¹, i oko 437 cm⁻¹. Pik u području 1411 cm⁻¹, vezan je za prisustvo karbonata (ili silikata) [3], dok je kod uzorka zeolita taj pik dosta manji, što ukazuje na smanjenje koncentracije karbonata (silikata). Sa slike je vidljivo da se pik, koji se javlja kod LP Gacko u području 1123 cm⁻¹ pomjeren je i istegnut kod sintetizovanog zeolita na 960 cm⁻¹, dok pikovi koji se javljaju u području od 500 – 900 cm⁻¹ odnose se na simetrična i asimetrična istezanja Si–O–Si(Al).

Hemijska analiza uzoraka letećeg pepela i dobijenih zeolita određenih na XRF prikazana je u tabeli 1.

Tabela 1. Hemijska analiza uzoraka letećih pepela i dobijenih zeolita
Table 1. Chemical composition of samples of FA and obtained zeolite

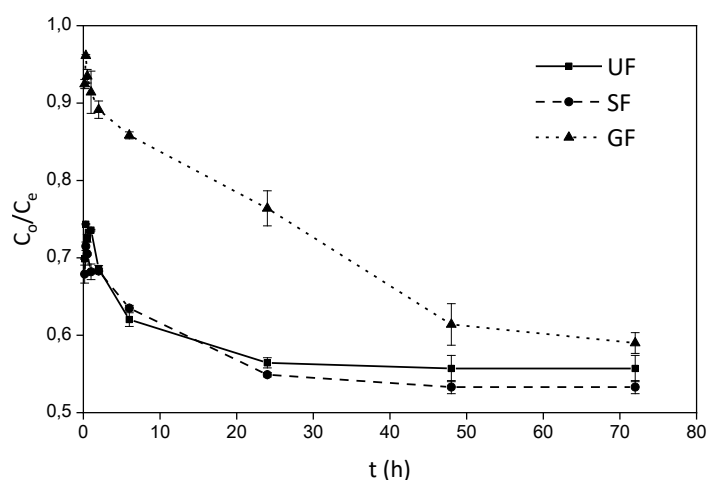
Komponenta (mas%)	LP Ugljevik	UF	LP Stanari	SF	LP Gacko	GF
SiO ₂	36,4	27,0	48,2	38,0	7,7	23,3
Al ₂ O ₃	16,5	16,1	21,6	21,1	4,0	11,6
Fe ₂ O ₃	15,5	17,3	8,6	8,7	5,2	9,2
CaO	10,8	9,6	8,4	8,0	65,9	45,4
MgO	2,7	1,8	2,8	2,2	0,8	1,8
Na ₂ O	1,8	6,6	-	11,9	-	0,3
SO ₃	6,3	1,4	2,0	0,9	7,8	0,6
MnO	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
TiO ₂	0,7	0,7	1,4	1,36	0,2	0,4

Hemijskom analizom ustanovljeno je da su dominantne komponente kod LP Ugljevik SiO₂ – 36,4%; Al₂O₃ – 16,5%; Fe₂O₃ – 15,5% i CaO – 10,8%, čime se ovaj pepeo svrstava u LP klase F. Kod pepela klase F ukupna količina kalcijuma obično varira od 1% do 12%, većinom u obliku kalcijum hidroksida, kalcijum sulfata i staklastih komponenti u kombinaciji sa silicijum dioksidom i aluminijum oksidom. Dominantne komponente kod LP Stanari takođe su SiO₂ – 48,2%; Al₂O₃ – 21,6%; Fe₂O₃ – 8,6% i CaO – 8,4%, što i ovaj uzorak svrstava u LP klase F. Kod LP Gacko dominantna komponenta je CaO – 65,9%, dok je sadržaj SiO₂ – 7,7%; Al₂O₃ – 4,0%; Fe₂O₃ – 5,2%, čime se ovaj pepeo svrstava u LP klase C, s obzirom da pepeo klase C prema standardu sadrži od 30% do 40% kalcijum oksida. Iz tabele 1, takođe je vidljivo da se obradom uzoraka letećeg pepela povećava sadržaj Na⁺ jona kod svih ispitivanih zeolita.

Tačka nultog naelektrisanja pH_{tnn}, zeolita UF, SF i GF, nalazi se na pH vrijednostima manjim od 9,92; 10,19; i 9,55 respektivno. Na nižim pH vrijednostima površine zeolita će biti pozitivno naelektrisane, odnosno na pH vrijednostima većim od navedenih površine zeolita biće negativno naelektrisane.

3.2. Zavisnost adsorpcije od kontaktnog vremena

Određivanje kontaktnog vremena adsorpcije je prvi korak u izvođenju svih adsorpcionih eksperimenata. Na slici 2. predstavljen je odnos ravnotežnih i početnih koncentracija sintetizovanih zeolita u funkciji kontaktnog vremena na T=26 °C.



Slika 2. Zavisnost uklanjanja amonijum iona od kontaktnog vremena ($C_0 = 100 \text{ mg NH}_4\text{Cl/L}$, Koncentracija zeolita = 2 g/L, pH =8, T=26 °C)

Figura 2. Dependence of ammonium ion removal from the contact time ($C_0 = 100 \text{ mg NH}_4\text{Cl/L}$, Concentration of zeolite = 2 g/L, pH =8, T=26 °C)

Sa slike 2 je vidljivo da zeoliti UF i SF postižu ravnotežno stanje nakon 24h, dok je za uzorak GF neophodno 48h. Mnogi autori navode da je adsorpcija amonijum iona na zeolitima sintetizovanim od LP termoelektrana brz proces. Adsorpcija se u najvećim dijelom odigrava u prvih 10 – 15 min [19], ili 30 minuta [20], a kao ravnotežno vrijeme često je primijenjivano 1,25 h [14], 2h [21], ali i 24h [22]. Takođe pojedini autori navode da je za visokokalcijumske zeolite potrebno nešto duže vrijeme za postizanje ravnotežnog stanja, tačnije oko 60 min [7], što je potvrđeno i u ovom radu (slika 2). Razlog za postizanje različitih ravnotežnih vremena u različitim studijama može se tražiti u specifičnostima korištenih materijala, ali i u različitim eksperimentalnim uslovima [7].

3.2.1. Adsorpciona kinetika

238 U cilju identifikacije koraka koji određuje brzinu ukupnog procesa adsorpcije amonijum jona na
 239 sintetizovanim zeolitima, kao i opisivanja mehanizma i reakcionih puteva prema kome se isti odvija,
 240 urađeno je modelovanje eksperimentalnih podataka primjenom najčešćih kinetičkih modela
 241 Lagergren-ov model pseudo-prvog reda, Ho & McKay-ov model pseudo-drugog reda, Elovich-ev i
 242 Weber-Moris-ov model.
 243 Grafički prikaz modela za sintetizovane zeolite predstavljen je u Dodatnom materijalu 1, a izračunate
 244 konstante modela predstavljene su u tabeli 2.

Tabela 2. Parametri kinetičkih modela

($C_0 = 100 \text{ mg NH}_4\text{Cl/L}$, Koncentracija zeolita = 2 g/L , $\text{pH} = 8$, $T = 26^\circ\text{C}$)

Table 2. Parameters of kinetic models

($C_0 = 100 \text{ mg NH}_4\text{Cl/L}$, Concentration of zeolites = 2 g/L , $\text{pH} = 8$, $T = 26^\circ\text{C}$)

Model	Parametar	Vrijednosti parametara		
		UF	SF	GF
<i>Pseudo-prvi red</i>	R^2	0,9241	0,8941	0,8365
	$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,0016	0,0023	0,0017
	$q_e \text{ eksp. (mg/g)}$	7,5550	8,0100	7,3445
	$q_e \text{ model. (mg/g)}$	2,6009	3,4971	8,7158
<i>Pseudo-drugi red</i>	R^2	0,9994	0,9955	0,9441
	$k_2 \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	0,0065	0,0034	0,0004
	$h \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	0,3641	0,2114	0,0221
	$q_e \text{ eksp. (mg/g)}$	7,5550	8,0100	7,3445
	$q_e \text{ model. (mg/g)}$	7,5820	7,9084	7,3990
<i>Elovich</i>	R^2	0,8514	0,8150	0,8418
	$\alpha \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-2}\text{)}$	258,77	4977,6	0,1408
	$\beta \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	1,8701	2,3274	1,0747
<i>Weber-Moris</i>	R_1^2	0,7416	0,7193	0,7568
	$k_{11} \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}\text{)}$	1,0990	1,1779	0,1505
	Odsječak	0,8344	0,9908	0,2958
	R_2^2	0,8252	0,9655	0,9710
	$k_{12} \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}\text{)}$	0,0615	0,0568	0,1112
	Odsječak	4,7517	4,9871	0,2246

245
 246 Iz tabele 2 je vidljivo da su koeficijenti determinacije (R^2) za sintetizovane zeolite primjenom Lagergren-
 247 ovog modela pseudo-prvog reda dosta visoki i iznose 0,9241 za UF, 0,89411 za SF, i 0,8365 za GF.
 248 Međutim, vrijednosti q_e izračunate na osnovu modela (tabela 2) daju značajno manju procjenu
 249 adsorbovanog amonijum jona od eksperimentalno dobijenih vrijednosti za uzorke UF i SF, i višu
 250 vrijednost za uzorak GF te stoga Lagergren-ov model pseudo prvog reda ne može biti primijenjen za
 251 modelovanje adsorpcije amonijum jona na sintetizovanim zeolitima.

Vrijednosti koeficijenta determinacije za Ho & McKay-ov model su takođe visoke i iznose 0,9994 za UF, 0,9955 za SF, i 0,9441 za GF. Pored visokih vrijednosti koeficijenata determinacije izračunate vrijednosti ravnotežnih količina adsorbovanog amonijum jona pokazuju izuzetno dobro slaganje sa eksperimentalno dobijenim vrijednostima. Greška procjene ravnotežne koncentracije dobijene iz primijenjenog modela iznosi 0,4% za UF, 1,3% za SF, i 0,7% za GF, tako da se sa sigurnošću može reći da Ho & McKay-ov model pseudo-drugog reda veoma dobro prati kinetiku ispitivanih zeolita, što je evidentno i kod drugih autora [14,22,23].

Visoke vrijednosti koeficijenta determinacije, za Elovich-ev model koje iznose 0,8514 (UF); 0,8150 (SF); 0,8418 (GF) ukazuju na dosta jaku linearnu vezu između posmatranih promijenljivih. Međutim, početna brzina adsorpcije α značajno je viša kod svih sintetizovanih zeolita i nije u skladu sa početnom brzinom kod modela pseudo drugog reda.

Rezultati modelovanja Weber-Morisovog modela pokazuju da se adsorpcija amonijum jona odvijala u dvije faze: površinska adsorpcija i difuzija unutar čestica zeolita. Pozitivne vrijednosti odsječka ukazuju na to da granični sloj ima uticaja na brzinu adsorpcije, međutim, korelacioni koeficijenti modela su niži od modela pseudo drugog reda, pa možemo reći da ni ovaj model ne opisuje najbolje kinetiku ispitivane adsorpcije. Takođe, linearizovani oblik krive ne prolazi kroz koordinatni početak, što ukazuje na to da je unutarčestična difuzija uključena u proces adsorpcije, ali nije ograničavajući korak u njenom izvođenju, a što je u skladu i sa radovima drugih autora [20].

3.3. Adsorpcija u ravnotežnim uslovima

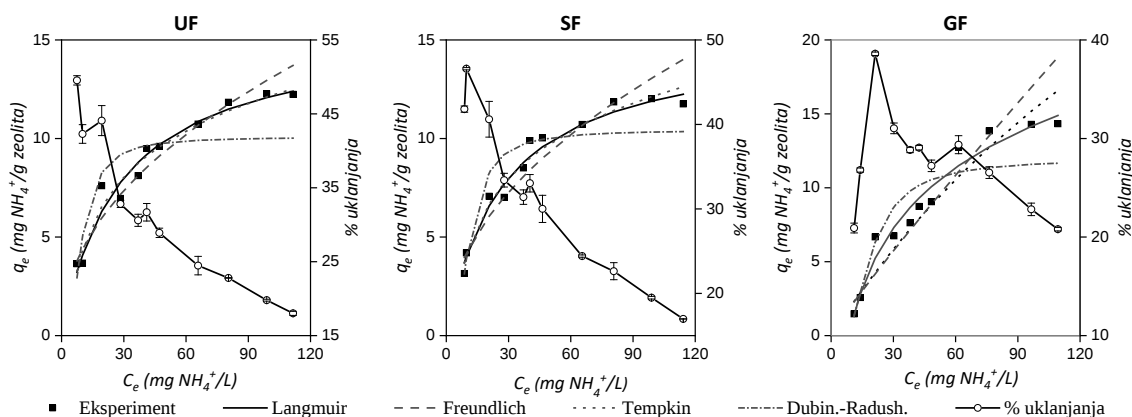
Za ~~upotpunjavanja optimalnih~~ uslova uklanjanja amonijum jona na sintetizovanim zeolitima neophodno je dati prikaz adsorpcije sa različitim početnim koncentracijama amonijum jona.

Primijenjene su početne koncentracije NH_4Cl u intervalu od 40 – 400 mg/L; vrijeme adsorpcije iznosilo je 24h za UF i SF, dok je za GF vrijeme adsorpcije iznosilo 48h.

Određivanje kapaciteta adsorpcije amonijum jona na sintetizovanim zeolitima izvršeno je ~~provedenjem~~ adsorpcionog eksperimenta uz naknadnu obradu dobijenih podataka primjenom

najčešće korištenog Freundlich-ovog i Langmuir-ovog adsorpcionog modela, kao i Tempkin-ovog i Dubinin-Radushkevich-ovog adsorpcionog modela.

Na slici 3. predstavljeni su ispitivani adsorpcioni modeli u nelinearizovanom obliku, sa procentom uklanjanja amonijum jona.



Slika 3. Nelinearizovani modeli adsorpcionih izoterma sa % uklanjanja amonijum jona
Figura 3. Nonlinearized models of adsorption isotherms with % removal of ammonium ions

Sa povećavanjem početne koncentracije amonijum jona raste kapacitet adsorpcije, koji dostiže maksimalnu vrijednost za UF 12,2 mg NH_4^+ /g zeolita pri najvišoj početnoj koncentraciji, SF 12,1 mg NH_4^+ /g zeolita i za GF 14,3 mg NH_4^+ /g zeolita (slika 3). Međutim, povećavanjem početne koncentracije amonijum jona smanjuje se efikasnost uklanjanja sa 49,5% na 18,0% za UF; sa 41,8% na 17,0% za SF. Za uzorak GF efikasnost uklanjanja se bitnije ne mijenja i iznosi 20,8 % pri najvišoj početnoj koncentraciji, dok je na najnižoj 20,9 %, uz izrazit skok u porastu efikasnosti na 38,6% pri početnoj koncentraciji od 21,3 mg NH_4^+ /L. Povećavanje kapaciteta adsorpcije pri višim početnim koncentracijama, uz istovremeno smanjenje efikasnosti može se objasniti povećavanjem gradijenta koncentracije, koji je viši što je početna koncentracija veća, a broj mjesta za adsorpciju manji [21,24].

Sa slike 3 vidljivo je da Langmuir-ov i Tempkin-ov model daju skoro identične krive za uzorke UF i SF i da ovi modeli najbolje opisuju adsorpciju amonijum jona na ispitivanim zeolitima, a najlošije ih opisuje model Dubinin-Radushkevich-a. Uzorak GF najbolje opisuje Tempkin-ov model, a najlošije je opisuje Langmuir-ov model.

U tabeli 3. predstavljene su vrijednosti koeficijenta determinacije za ispitivane adsorpcione izoterme.

Tabela 3. Adsorpcione konstante ispitivanih izoterma
(Koncentracija zeolita = 2 g/L, pH~8, T= 24°C, Vrijeme adsorpcije 24 h i 48 h)
Table 3. Adsorption constants of the isotherm studied
(Concentration of zeolites = 2 g/L, pH~8, T= 24 °C, Adsorption time 24 h and 48 h)

Model	Parametar	Vrijednosti parametara		
		UF	SF	GF
Langmuir	R^2	0,9825	0,9780	0,1828
	q_m (mg/g)	15,5403	15,1537	57,2200
	K_L (L/mg)	0,0352	0,0369	0,0039
	R_L	0,17- 0,67	0,16 -0,66	0,61- 0,96
Freundlich	R^2	0,9340	0,9113	0,8822
	K_f (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	1,4678	1,3765	0,2516
	n (L/mg)	2,1106	2,0435	1,0875
	$1/n$	0,4738	0,4904	0,9201
Tempkin	R^2	0,9624	0,9573	0,9548
	B (J/mol)	3,4122	3,4669	5,8791
	A (L/g)	0,3516	0,3341	0,1149
Dubinin- Radushkevich	R^2	0,7992	0,8853	0,9176
	q_D (mg/g)	10,0755	10,4068	11,9063
	K_D (mol ² /kJ ²)	0,0126	0,0166	0,0483
	E (kJ/mol)	6,2996	5,5398	3,2223

299

300 Dobijene vrijednosti koeficijenta determinacije kod Langmuir-ovog modela za uzorak UF 0,9825; za SF
301 0,9780 pokazuju dosta dobro slaganje sa ispitivanim modelom. Uzorak GF ima vrijednost koeficijenta
302 determinacije dosta nisku 0,1828. Vrijednosti q_m dobijene Langmuir-ovim modelom pokazuju više
303 vrijednosti od eksperimentalno dobijenih i iznose za uzorak UF 15,540 mg/g (najviši eksperimentalno
304 dobijeni kapacitet izmjene 12,258 mg/g), za uzorak SF dobijena vrijednost q_m iznosi 15,1537 mg/g
305 (najviši eksperimentalno dobijeni kapacitet izmjene 12,229 mg/g), dok za uzorak GF dobijena
306 vrijednost q_m iznosi 57,2200 mg/g (najviši eksperimentalno dobijeni kapacitet izmjene 14,590 mg/g).
307 Niske vrijednosti Langmuir-ove konstante K_L za UF 0,0352 (L/mg), za SF 0,0369 (L/mg), i za GF 0,0039
308 (L/mg) ukazuju na visok afinitet između amonijum jona i ispitivanih zeolita. Bezdimenzioni parametar
309 R_L nalazi se u opsegu od 0 – 1 za sve ispitivane zeolite, i ukazuje na favorizovanu (povoljnu) adsorpciju.
310 Koeficijent determinacije kod Freundlich-ovog iznosi za UF 0,9340, i za SF 0,9113 što ukazuje na to da
311 Langmuir-ov model mnogo bolje odgovara eksperimentalno dobijenim podacima. Nasuprot tome,
312 uzorak GF ima viši koeficijent determinacije Freundlich-ovog nego Langmuir-ovog modela koji iznosi
313 0,8822 i ukazuje na to da Freundlich-ov model bolje odgovara eksperimentalno dobijenim podacima
314 od Langmuir-ovog modela. Dobijene vrijednosti n su veće od 1 za sve ispitivane uzorke zolita, što

ukazuje da se radi o favorizovanoj adsorpciji, kao što je dobijeno i Langmuir-ovom izotermom, a vrijednosti $1/n$ su između 0 i 1, što govori da kriva adsorpcije ima konveksan oblik za sve uzorke zeolita.

~~U mnogobrojnim radovima mogu se uočiti različiti mehanizmi adsorpcije. U radu [22] ustanovljeno je da je adsorpcija amonijum jona na zeolitima sintetizovanim od LP monoslojna (bolji koeficijent determinacije pokazuje Langmuir-ov model), dok je u radu [14] ustanovljeno da je adsorpcija amonijum jona višeslojna (bolji koeficijent determinacije pokazuje Freundlich-ov model).~~

Koeficijent determinacije kod Tempkin-ovog modela pokazuje više vrijednosti u odnosu na Freundlich-ov model, ali ipak niže vrijednosti u odnosu na Langmuir-ov model za uzorke UF i SF i iznose 0,9624; 0,9573; ~~respektivno~~. Za uzorak GF koeficijent determinacije je viši od ostalih modela i iznosi 0,9548.

Pozitivne vrijednosti energije adsorpcije (B) kod svih ispitivanih uzoraka ukazuju da se radi o endotermnom procesu, tj. da se sa porastom temperature kapacitet adsorpcije povećava što je evidentno i u radovima drugih autora [14,21].

Koeficijenti determinacije kod Dubinin-Radushkevich-ovog modela za uzorke UF ($R^2=0,7992$); SF ($R^2=0,8853$) su niže od svih ostalih ispitivanih modela, što ukazuje na to da ispitivani model ne opisuje dobro adsorpciju na pomenutim zeolitima. Vrijednosti slobodnih energija kod svih ispitivanih uzoraka su ispod 8 kJ/mol, što ukazuje da se radi o fizičkoj adsorpciji.

3.4. Zavisnost adsorpcije od pH vrijednosti

~~pH-vrijednost~~ ima značajan uticaj na uklanjanje amonijum jona kod zeolita sintetizovanih od letećeg pepela, jer može da utiče ne samo na efikasnost uklanjanja amonijum jona, već i na sam zeolit [25].

Međutim, u vodenim rastvorima amonijačni azot se pojavljuje u dva oblika, u zavisnosti od pH vrijednosti i temperature: kao nejonizovani amonijak (NH_3), koji u gasovitom stanju izlazi iz sistema i jonizovani amonijum jon (NH_4^+), koji učestvuje u procesu adsorpcije, što se predstavlja jednačinom:

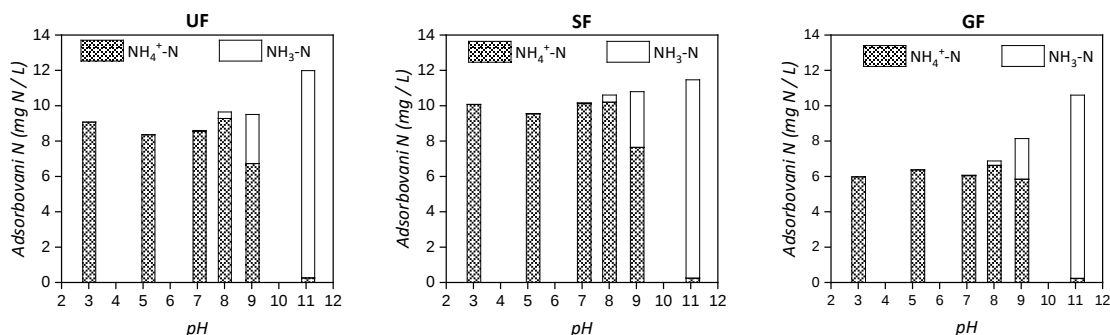


Jednačine (14) i (15) ~~koju su predstavili [26,27]~~ omogućavaju izračunavanje udjela nejonizovanog amonijaka (f) u ukupno prisutnom amonijačnom azotu, i prikazuje se preko jonizirajuće konstante pK_a koja je važeća u temperaturnom opsegu od 0 – 50 °C [23].

$$pKa = 0,0901821 + \left(\frac{2729,92}{T(K)} \right) \quad (14)$$

$$f = \frac{1}{[10^{(pKa-pH)} + 1]} \quad (15)$$

Na slici 4 predstavljene su zavisnosti jonizovanog i nejonizovanog oblika adsorbovanog azota od pH vrijednosti i temperature za sintetizovane zeolite.



Slika 4. Zavisnost jonizovanog i nejonizovanog oblika adsorbovanog azota od pH vrijednosti kod sintetizovanih zeolita ($C_0 = 100 \text{ mg NH}_4\text{Cl/L}$, Koncentracija zeolita = 2 g/, $T=19,7^\circ\text{C}$)
Figura 4. The dependence of ionized and non-ionized adsorbed nitrogen on the pH value of synthetic zeolites ($C_0 = 100 \text{ mg NH}_4\text{Cl/L}$, Concentration of zeolites = 2 g/, $T=19,7^\circ\text{C}$)

Sa slike 4 je vidljivo da je količina nejonizovanog azota (NH_3) u adsorbovanoj količini, pri pH vrijednosti 11,08 i $T = 19,7^\circ\text{C}$ izuzetno visoka za sve ispitivane zeolite. Za UF iznosi 11,7 od ukupno adsorbovanog 12,0 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$, za SF iznosi 11,2 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$ od ukupno adsorbovanog 11,5 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$ dok za GF iznosi 10,4 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$ od ukupno adsorbovanog 10,6 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$. Procenat nejonizovanog azota pri pH = 11,08 i $T = 19,6^\circ\text{C}$ iznosi 97,9%, i zavisi isključivo od ispitivane pH vrijednosti i temperature. Slični rezultati dobijeni su i u radu [28], tačnije oko 1% nejonizovanog azota na 35°C .

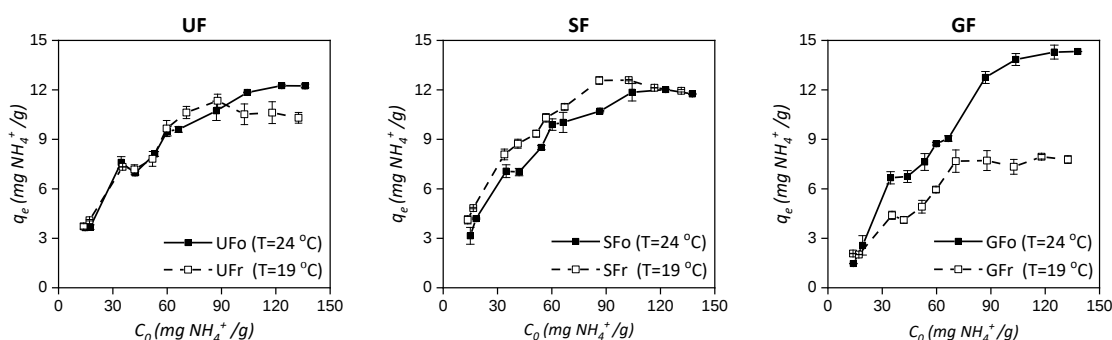
Potvrda ovakvih konstatacija dobijena je i eksperimentalno desorpcijom amonijum jona na pH 11. Uzorci zeolita nakon adsorpcije na pH 11, isprani su sa destilovanom vodom, a potom sušeni u sušioniku na 105°C . Desorpcija je izvedena sa 50 mL rastvora 0,1M NaCl na $T = 25^\circ\text{C}$, dok je vrijeme desorpcije identično vremenu adsorpcije. Nakon određivanja koncentracije amonijum jona dobijene su vrijednosti koje su prikazane u Dodatnom materijalu 2. Prema Dodatnom materijalu 2 vidljivo je da je desorbovana količina amonijum jona na ispitivanim zeolitima dobijena eksperimentalno i računski približno istih vrijednosti.

S obzirom da je eksperiment za sve sintetizovane zeolite izveden na istim pH vrijednostima i temperaturama, procentualno učešće nejonizovanog i jonizovanog azota je identično za sve zeolite, i predstavljeno u Dodatnom materijalu 3. Prema Dodatnom materijalu 3 za očekivati je da će se najveći kapacitet adsorpcije amonijum jona nalaziti u području pH 3, pri kojem je koncentracija amonijum jona najveća. Međutim slika 4 pokazuje najveći kapacitet adsorpcije amonijum jona u pH području 8 za sve ispitivane zeolite, što je u skladu i sa mnogim autorima [14,28].

Takođe slika 4 pokazuje nešto niži kapacitet adsorpcije na pH 3 i 5 u odnosu na pH 8 kod svih ispitivanih zeolita. Ovakva ~~kontradiktornost~~ može se objasniti činjenicom, da se smanjivanjem pH vrijednosti povećava koncentracija H^+ jona, čime se povećava afinitet adsorbovanja H^+ jona u odnosu na NH_4^+ jon [28,29]. Najbolju adsorpciju amonijum jona pokazuje zeolit sintetizovan od letećeg pepela koji potiče iz TE Stanari, dok najlošiji kapacitet adsorpcije pokazuje zeolit sintetizovan od pepela koji potiče iz TE Gacko. Jedinjenja kalcijuma koja su prisutna u velikim količinama u uzorku letećeg pepela (LP Gacko) mogu biti inhibitori sinteze zeolita [7,30], pošto dolazi do formiranja kalcijum silikata.

3.5. Regeneracija zeolita

Nakon regeneracije sintetizovanih zeolita sa 1M NaCl, filtracije i sušenja, na regenerisanim zeolitima eksperimentalno je određena zavisnost kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije. Na slici 5 dat je uporedni prikaz dobijenih zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije amonijum jona za originalne i regenerisane zeolite.



Slika 5. Uporedni prikaz kapaciteta adsorpcije amonijum jona za originalne i regenerisane zeolite
Figura 5. Comparative display of ammonium ion adsorption capacity for genuine and regenerated zeolites

387 Sa slike 5 vidljivo je da regenerisani uzorci pokazuju sličnu zavisnost kapaciteta adsorpcije od početne
388 koncentracije kao i originalni uzorci. Regenerisani uzorak UFr pokazuje skoro identične kapacitete
389 adsorpcije kao i originalni uzorak, osim u stanju ravnoteže kad je ustanovljen nešto niži kapacitete
390 adsorpcije (10,3 mg/g) u odnosu na originalni uzorak (12,2 mg/g). Regenerisani uzorak SFr, nasuprot
391 tome, pokazuje neznatno više vrijednosti adsorpcija u odnosu na originalni uzorak, dok je ravnotežna
392 vrijednost kapaciteta regenerisanog uzorka (12,0 mg/g) skoro identična originalnom uzorku (11,9
393 mg/g). Regenerisani uzorak GFr ima znatno slabiji kapacitet adsorpcije za sve ispitivane početne
394 koncentracije, i u ravnotežnom stanju kapacitet adsorpcije iznosi 7,8 mg/g, dok kod originalnog uzorka
395 kapacitet adsorpcije iznosi 14,3 mg/g. U radu [31] izvještavaju da do smanjenja kapaciteta adsorpcije
396 regenerisanog uzorka dolazi ukoliko se regeneracija izvodi na povišenoj temperaturi, jer može doći do
397 začepijavanja pora zeolita, a time i do smanjenja specifične površine, što je potvrđeno i u radu [22] u
398 kojem je regeneracija izvedena na 70, 120 i 170 °C. Međutim, regeneracija zeolita u ovom radu
399 izvedena je na 20 °C tako da pomenute konstatacije ne mogu objasniti smanjenje kapaciteta adsorpcije
400 kod zeolita GFr. Izrazito smanjenje adsorpcije kod uzorka GFr moglo bi se objasniti većom
401 temperaturnom zavisnošću adsorpcionog procesa, jer je eksperiment sa regenerisanim uzorkom
402 izveden na nižoj temperaturi (19 °C) u odnosu na eksperiment sa originalnim zeolitom (24 °C).
403 Obradom eksperimentalnih podataka regenerisanih uzoraka korištenjem Freundlich-ovog, Langmuir-
404 ovog, Tempkin-ovog i Dubinin-Radushkevich-ovog modela dobijene su vrijednosti parametara koje su
405 predstavljene u tabeli 4.

Tabela 4. Adsorpcione konstante izoterma regenerisanih uzoraka

(Koncentracija zeolita = 2 g/L, pH~8, Vrijeme adsorpcije 24 h i 48 h)

Table 4. Adsorption constants of isotherms of regenerated samples

(Zeolite concentration = 2 g / L, pH ~ 8, adsorption time 24 h and 48 h)

Model	Parametar	Vrijednosti parametara		
		UFr	SFr	GFr
Langmuir	R^2	0,9785	0,9914	0,9097
	q_m (mg/g)	12,2704	13,8916	11,8231
	K_L (L/mg)	0,0686	0,0801	0,0198
	R_L	0,09-0,51	0,09-0,48	0,28-0,79
Freundlich	R^2	0,8997	0,9316	0,9209
	K_f (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	1,9400	2,5047	0,5183
	n (L/mg)	2,5341	2,6998	1,6474
	$1/n$	0,3947	0,3710	0,6071

<i>Tempkin</i>	R^2	0,8976	0,9553	0,9098
	B (J/mol)	2,7155	2,9123	2,6885
	A (L/g)	0,6303	0,8512	0,1883
<i>Dubinin-Radushkevich</i>	R^2	0,8151	0,8696	0,7721
	q_D (mg/g)	9,5685	10,9021	6,5729
	K_D (mol ² /kJ ²)	0,0088	0,0063	0,0250
	E (kJ/mol)	7,5668	8,9930	4,4724

406

407 Dobijene vrijednosti koeficijenta determinacije kod Langmiur-ovog modela za regenerisani uzorak UFr

408 0,9785; za SFr 0,9914 i za GFr 0,9097 pokazuju dosta dobro slaganje sa ispitivanim modelom.

409 Vrijednosti q_m dobijene Langmuir-ovim modelom pokazuju više vrijednosti od eksperimentalno

410 dobijenih i iznose za uzorak UF 12,27 mg/g (najviši eksperimentalno dobijeni kapacitet izmjene 11,62

411 mg/g), za uzorak SFr dobijena vrijednost q_m iznosi 13,89 mg/g (najviši eksperimentalno dobijeni

412 kapacitet izmjene 12,57 mg/g), dok za uzorak GFr dobijena vrijednost q_m iznosi 11,82 mg/g (najviši

413 eksperimentalno dobijeni kapacitet izmjene 8,16 mg/g).

414 Niske vrijednosti Langmuir-ove konstante K_L za UFr 0,0686 (L/mg), za SFr 0,0801 (L/mg), i za GFr

415 0,01987 (L/mg) ukazuju na visok afinitet između amonijum jona i ispitivanih zeolita. Bezdimenzioni

416 parametar R_L nalazi se u opsegu od 0 – 1 za sve ispitivane zeolite, i ukazuje na favorizovanu (povoljnu)

417 adsorpciju. Poređenjem parametara Langmuirovog modela originalnih (Tabela 3) i regenerisanih

418 zeolita (Tabela 4) može se ustanoviti da dobijene vrijednosti q_m kod regenerisanih uzoraka za UFr i SFr

419 pokazuju bolje slaganje sa eksperimentalnim vrijednostima u odnosu na originalne uzorke UF i SF.

420 Koeficijent determinacije kod Freundlich-ovog iznosi za UFr 0,8997, i za SFr 0,9316 što ukazuje na to

421 da Langmuir-ov model mnogo bolje odgovara eksperimentalno dobijenim podacima, što je evidentno

422 i kod originalnih uzoraka. Uzorak GFr ima viši koeficijent determinacije Freundlich-ovog nego Langmiur-

423 ovog modela koji iznosi 0,9209 i ukazuje na to da Freundlich-ov model bolje odgovara eksperimentalno

424 dobijenim podacima od Langmuir-ovog modela, što je vidljivo i kod originalnih uzoraka. Dobijene

425 vrijednosti n su veće od 1 za sve ispitivane uzorke zolita, što ukazuje da se radi o favorizovanoj

426 adsorpciji, kao što je dobijeno i Langmuir-ovom izotermom, a vrijednosti $1/n$ su između 0 i 1, što govori

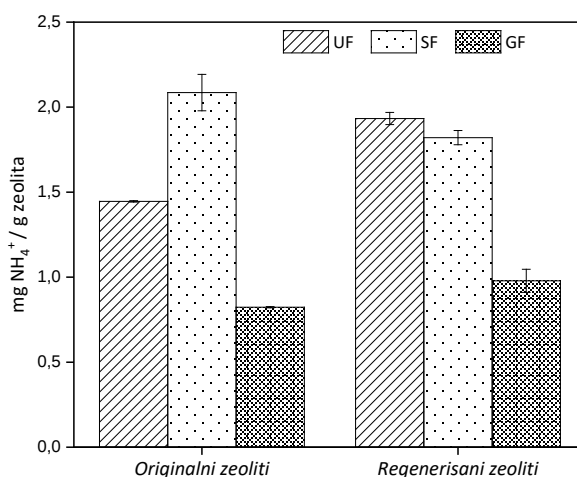
427 da kriva adsorpcije ima konveksan oblik za sve uzorke zeolita.

Koeficijent determinacije Tempkin-ovog modela pokazuje slične vrijednosti kao Freundlich-ov model, za regenerisane uzorke UFr i SFr, ali ipak niže u odnosu na Langmuir-ov model. Za uzorak GFr koeficijent determinacije je isti kao kod Langmuirovog modela i iznosi 0,9098, što ukazuje na to da regenerisani uzorak bolje opisuje Freundlichov model. Pozitivne vrijednosti energije adsorpcije (B) kod svih ispitivanih regenerisanih uzoraka, isto kao i kod originalnih, ukazuju da se radi o endotermnom procesu.

Dubinina-Radushkevich-ev model kod regenerisanih uzoraka ima najniže koeficijente determinacije, kao što je ustanovljeno i za originalne zeolite (Tabela 3.), pa stoga možemo konstatovati da ovaj model ne opisuje dobro adsorpciju na ispitivanim zeolitima.

3.6. Primjena na realnom uzorku

Kao realni uzorak korištena je otpadna voda iz gradskog kanalizacionog toka, čija se polazna koncentracija amonijum jona kretala u opsegu od 6,395 – 6,909 mg NH_4^+ /L. Rezultati ispitivanja kapaciteta adsorpcije na realnom uzorku otpadne vode sa originalnim i regenerisanim uzorcima predstavljeni su na slici 6.



Slika 6. Primjena originalnih i regenerisanih zeolita na realnom uzorku otpadne vode
($T \sim 20^\circ\text{C}$; $\text{pH} \sim 8$; Koncentracija zeolita 2 g/L)

Figura 6. Application of original and regenerated zeolites on a real wastewater sample
($T \sim 20^\circ\text{C}$; $\text{pH} \sim 8$; Zeolite concentration 2 g / L)

Na slici 6 vidljivo je neujednačeno ponašanje regenerisanih i originalnih uzoraka. Regenerisani uzorak SFr pokazuje nešto manji kapacitet adsorpcije (1,884 mg NH_4^+ /g) u odnosu na originalni uzorak SFr

(2,086 mg NH_4^+ /g). Upravo takvo ponašanje konstatovano je i u radovima drugih autora [14] jer dolazi do kompeticije za adsorpciona mjesta sa katjonima Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} prisutnih u otpadnoj vodi. Nasuprot tome, regenerisani uzorci zeolita UFr (1,933 mg NH_4^+ /g) i GFr (0,978 mg NH_4^+ /g) pokazuju veći kapacitet adsorpcije, u odnosu na originalne zeolite UFO (1,446 mg NH_4^+ /g) i GFo (0,823 mg NH_4^+ /g). Razlog za povećanje kapaciteta regenerisanih uzoraka leži u procesu regeneracije. Regeneracijom uzoraka sa 1M NaCl, pored istiskivanja NH_4^+ jona, može doći i do uvođenja nove količine Na^+ u strukturu zeolita. Potvrda za ovakvu konstataciju može se naći u radovima mnogih autora koji izvedu aktivaciju LP sa rastvorom NaCl [24,28] ili se nakon aktivacije sa NaOH uvodi naknadni obrada sa NaCl kako bi se homogenizovao uzorak i povećala efikasnost adsorpcije [32,33].

Navedena ponašanja originalnih i regenerisanih zeolita potvrđena su i FTIR analizom, a rezultati su prikazani u Dodatnom materijalu 4. U Dodatnom materijalu 4 vidljivo je dodatno istezanje pikova u području oko 970 cm^{-1} za regenerisane zeolite UFr i GFr, što ide u prilog konstataciji da regeneracijom zeolita može doći do naknadnog uvođenja Na^+ jona u strukturu zeolita, a time i do većeg kapaciteta adsorpcije. Kod regenerisanog zeolita SFr istezanje pika u ovom području nije evidentno. Sve ovo ukazuje na činjenicu da regenerisani zeoliti, sintetizovani od letećeg pepela termoelektrana, imaju približno isti kapacitet izmjene kao i originalni zeoliti, što predstavlja veliku prednost u njihovoj realnoj primjeni.

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu, leteći pepeli različitog hemijskog sastava prevedeni su u zeolite meodom alkalne fuzije, kako bi se na njima ispitala mogućnost uklanjanja amonijum jona. Kinetičke studije pokazuju da pepeo sa nižim sadržajem kalcijuma pokazuje bolje efekte uklanjanja kako u model uzorku tako i u realnom uzorku otpadnih voda. Takođe, provedena ispitivanja u ovom radu potvrđuju činjenicu da su sintetički zeoliti na bazi letećeg pepela obećavajući materijal za uklanjanje amonijum jona iz otpadnih voda.

5. LITERATURA

1. Sukpreabprom H, Arquero OA, Naksata W, Sooksamiti P, Janhom S. Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies on the Adsorption of Cd (II) and Zn (II) ions from Aqueous Solutions onto Bottom Ash. *Int J Environ Sci De*. 2014; 5(2): 165–170.

2. Franus M, Wdowin M, Bandura L, Franus W. Removal of environmental pollutions using zeolites from fly ash: A review. *Fresen Environ Bull.* 2015; 24(3a): 854 – 866.
3. Bandura L, Panek R, Rotko M, Franus W. Synthetic zeolites from fly ash for an effective trapping of BTX in gas stream. *Micropor Mesopor Mat.* 2016; 223: 1–9.
4. Attari M, Bukharia SS, Kazemianb H, Rohania S. A low-cost adsorbent from coal fly ash for mercury removal from industrial wastewater. *J Environ Chem Eng.* 2017; 5: 391–399.
5. Zhang Y, Dong J, Guo F, Shao Z, and Wu J. Zeolite Synthesized from Coal Fly Ash Produced by a Gasification Process for Ni²⁺ Removal from Water. *Minerals.* 2018; 8(3): 1–14.
6. Querol X, Moreno N, Umana JC, Alastuey A, Hernandez E, Lopez-Soler A, Plana F. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. *International Journal of Coal Geology* 2002; 50(1-4): 413– 423.
7. Zhang M, Zhang H, Xu D, Han L, Niu D, Zhang L, Wu W, Tian B. Ammonium removal from aqueous solution by zeolites synthesized from low-calcium and high-calcium fly ashes. *Desalination* 2011b; 277: 46–53.
8. Franus W. Characterization of X-type Zeolite Prepared from Coal Fly Ash. *Pol J Environ Stud.* 2012; 21 (2): 337–343.
9. Cheng H, Song H, Xue F, Chen X, Cheng F. Influence of Modified Coal Fly Ash on Its Cation Exchange Capacities. *Pol J Environ Stud.* 2014; 23(4): 1307–1312.
10. Shaila K, Nisha D, Pralhad P, Deepa P. Zeolite Synthesis Strategies from Coal Fly Ash: A Comprehensive Review of Literature – Review Paper. *Int Res J Environment Sci.* 2015; 4(3): 93–99.
11. Hung PA, Hai NX. Mineral composition and properties of modified flyash. *J Agr Biol Sci.* 2014; 9(2): 51–54.
12. Belviso C. State-of-the-art applications of fly ash from coal and biomass: A focus on zeolite synthesis processes and issues. *Prog Energ Combust Sci.* 2018; 65: 109–135.
13. Drljača D, Vukić Lj, Šinik A, Maletić S. Izluživanje teških metala iz uzoraka elektrofilterskog pepela termoelektrana. *IV međunarodni kongres „Inženjerstvo, ekologija i materijali u procesnoj industriji“.* Jahorina, Bosna i Hercegovina, 2015, 569-578. (in Serbian)
14. Zhang M, Zhang H, Xu D, Han L, Niu D, Tian B, Zhang J, Zhang L, Wu W. Removal of ammonium from aqueous solutions using zeolite synthesized from fly ash by a fusion method. *Desalination* 2011a; 271: 111–121.
15. ASTM D1426-08 –Test Method A: Title of the Standard. 2008.
16. Kunecki P, Panek R, Koteja A, Franus W. Influence of the reaction time on the crystal structure of Na-P1 zeolite obtained from coal fly ash microspheres. *Micropor Mesopor Mat.* 2018; 266: 102–108.
17. Mozgawa W, Król M, Barczyk K. FT-IR studies of zeolites from different structural groups. *Chemik* 2011; 65(7): 667–674.
18. Jha B, Padmakumar GP, Singh DN, Iyer K. Synthesis of zeolites by flyash-alkali interaction. In: *Proceedings of Indian Geotechnical Conference.* Cochi, India, 2011, 1089–1091.
19. Karadag D, Koc Y, Turan M, Armagan B. Removal of ammonium ion from aqueous solution using Turkish clinoptilolite. *J Hazard Mater.* 2006; 136(3): 604–609.
20. Mazloomi F, Jalali M. Ammonium removal from aqueous solutions by natural Iranian zeolite in the presence of organic acids, cations and anions. *J Environ Chem Eng.* 2016; 4(1): 240–249.
21. Tomić Ž, Kukučka M, Kukučka Stojanović N, Kukučka A, Jokić A. CR-100 synthetic zeolite adsorption characteristics toward Northern Banat groundwater ammonia. *Journal of Environmental Science and Health, Part A.* 2016; 51(12): 1068-1074.

22. Yu H, Tian W, Huang R, Wang Y. Preparation of a coal cinder-zeolite ball and its adsorption performance for ammonia nitrogen. *5th International Conference on Information Engineering for Mechanics and Materials*. Huhhot, Inner Mongolia, 2015, 1530–1535.
23. Karadag D, Koc Y, Turan M, Ozturk M. A comparative study of linear and non-linear regression analysis for ammonium exchange by clinoptilolite zeolite. *J Hazard Mater*. 2007; 144(1-2): 432–437.
24. Niu Y, Zhao Y, Xi B, Hu X, Xia X, Wang L, LD, Lu J. Removal of ammonium from aqueous solutions using synthetic zeolite obtained from coal fly-ash. *Fresen Environ Bull*. 2012; 21(7): 1732–1739.
25. Alias MY, Lee KK, Zaharah I, Zaiton AM, Nik AN. Kinetic and equilibrium studies of the removal of ammonium ions from aqueous solution by rice husk ash-synthesized zeolite Y and powdered and granulated forms of mordenite. *J Hazard Mater*. 2010; 174(1-3): 380–385.
26. Emerson K, Russo RC, Lund LE, Thurston RV Aqueous ammonia equilibrium calculations: effects of pH and temperature. *Journal of the Fisheries Research, Board of Canada*. 1975; 32(12): 2379–2383.
27. Erikson RJ. An evaluation of mathematical models for the effects of pH and temperature on ammonia toxicity to aquatic organisms. *Wat Res*. 1985; 19(8): 1047–1058.
28. Lin L, Lei Z, Wang L, Liu X, Zhang Y, Wan C, Lee DJ, Tay JH. Adsorption mechanisms of high-levels of ammonium onto natural and NaCl-modified zeolites. *Sep Purif Technol*. 2013; 103: 15–20.
29. Zhang B, Wu D, Wang Ch, He Sh, Zhang Z, Kong H. Simultaneous removal of ammonium and phosphate by zeolite synthesized from coal fly ash as influenced by acid treatment. *J Environ Sci*. 2007;19(5): 540–545.
30. Juan R, Hernández S, Andrés JM, Ruiz C. Synthesis granular zeolitic materials with high cation exchange capacity from agglomerated coal fly ash. *Fuel*. 2007; 86: 1811–1821.
31. Yujie B, Aili Z, Jiti Z. Study on treatment of methylene blue wastewater by fly ash adsorption-fenton and thermal regeneration. *Environmental Sci*. 2012; 33(7): 2419–3426.
32. Hui KS, Chao CYH, Kot SC. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. *J Hazard Mater B*. 2005; 127(1-3): 89–101.
33. Franus W, Wdowin M, Franus M. Synthesis and characterization of zeolites prepared from industrial fly ash. *Environ Monit Assess*. 2014; 186(9): 5721–5729.

Summary

Ammonium ion removal from water using fly ash derivated zeolites by alkaline fusion process

D.Drljača¹, S.Maletić², B.Dalmacija²

¹Univerzity of Banja Luka, Faculty of Tecnology, S.Stepanovica 73, 78000 Banja Luka, Bosnia and Hercegovina

²University of Novi Sad, Faculty of Sciences, Trg Dositeja Obradovica 3, 21000 Novi Sad, Republic of Serbia

(Scientific paper)

In this study, fly ash different chemical composition, was converted into zeolite by a fusion method, as confirmed by the FTIR spectrum. At LP, a peak of 1097 cm^{-1} is observed, which is quite wide, while in the synthesized zeolite, this peak is displaced toward 972 cm^{-1} with narrowing and elongation of the peak. These characteristic peaks can be attributed to the substitution of Si^{4+} with Al^{3+} in the tetrahedron, during the formation of aluminosilicate and their interaction with Na^+ ions. By chemical analysis it was established that the dominant components in LP Ugljevik SiO_2 – 36,43%; in LP Stanari are also SiO_2 – 48,18% and in LP Gacko is CaO – 65,89%. Zeolites of UF and SF achieve equilibrium state after 24 hours, while for the GF sample it is necessary 48h period. By examining the kinetics of the adsorption process it was found that the adsorption process on all zeolites follows a pseudo-second order model with a high value of the coefficient of determination for UF ($R^2 = 0,9994$), SF ($R^2 = 0,9955$) and GF ($R^2 = 0,9441$). The largest amount of adsorbed ammonium ions is in the pH range 8 and amounts to 6,0; 6,54; 4,26 $\text{mg NH}_4^+/\text{g}$ zeolite for UF, SF and GF respectively. Examination of adsorption isotherms shows the better agreement of the obtained results with the Langmuir model for samples of zeolite (UF and SF) with lower content of calcium, and the Tempkin model for the higher calcium-containing zeolite (GF) model. Regenerated zeolites show a similar adsorption capacity (for UFr 10,3 mg/g ; for SF 12,0 mg/g ; for GFr 7,8 mg/g) as original zeolites (for UF 12,2 mg/g ; for SF 11,9 mg/g ; for GF 14,3 mg/g). Examination of the adsorption isotherms of regenerated samples also shows the best agreement with the Langmuir model for UFr and SFr samples, while the GFr sample best describes the Freundlich model. The obtained percentage of the removal of ammonium ions with the original (for UF 45%; for SF 60%; for GF 26%) and regenerated zeolites (for UFr 61%; for SFr 55%; and for GFr 31%) on a real sample of wastewater.

Keywords: fly ash, synthesized zeolite, ammonium ion, adsorption