Uklanjanje amonijum – jona zeolitima sintetizovanih alkalnim fuzionim postupkom od različitih vrsta letećeg pepela

\*Dijana Drljača1, 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

\*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 (termoelektrana Ugljevik (U), Stanari (S) i Gacko (G)) alkalnim fuzionim postupkom uz naknadnu hidrotermalnu obradu. Sintezom su dobijeni sljedeći uzorci zeolita Ugljevik fuzioni (UF), Stanari fuzioni (SF), i Gacko fuzioni (GF). 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. Najveća količina adsorbovanog NH4+/g zeolita određena je pri pH vrijednosti 8. Ispitivanje adsorpcionih izotermi pokazuje bolje slaganje dobijenih rezultata sa Lengmirovim modelom za uzorke zeolita sa manjim sadržajem kalcijuma (UF i SF), i Tempkinovim modelom za uzorak zeolita sa većim sadržajem kalcijuma (GF). Regenerisani zeoliti (UFr, SFr i GFr) pokazuju približan kapacitet adsorpcije amonijum-jona (za UFr 10,3 mg NH4+/g; za SFr 12,0 mg NH4+/g i za GFr 7,8 mg NH4+/g) kao i originalni zeoliti (za UF 12,2 mg NH4+/g; za SF 11,9 mg NH4+/g i za GF 14,3 mg NH4+/g). Primjena originalnih i regenerisanih zeolita na realnom uzorku otpadne vode potvrđuje konstataciju da su sintetizovani zeoliti na bazi letećeg pepela materijal sa velikim potencijalom 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 sastoji od nesagorljivih supstanci koje se nalaze u uglju. Te supstance su: silikati (SiO2), oksidi kalcijuma i mangezijuma (CaO i MgO), oksidi trovalentnih metala (Al2O3, Fe2O3), sulfidi (FeS2), karbonati (CaCO3, MgCO3), i sulfati (CaSO4, MgSO4).

Pepeo se kao sekundarna sirovina sve više upotrebljava kao jeftin materijal koji može poslužiti kao djelimična zamjena drugim materijalima, npr. silikatnim ili siliko-aluminatnim materijalima u građevinskoj industriji. Na ovaj način se čuva okolina i smanjuje eksploatacija prirodnih materijala.

Leteći pepeo, kao otpadni materijal, može se prevesti u zeolite kojima se uklanjanju različite zagađujuće materije prisutne u otpadnim vodama, kao što su teški metali, boje iz otpadnih voda tekstilne industrije, amonijum-jon, i 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 uklanjanjanju amonijum-jona, govori i izvjestan broj autora [6-10]. Da bi se izvršila sinteza zeolita, polazeći 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 literaturi [6] može se sintetizovati 13 različitih tipova zeolita na bazi letećeg pepela. Takođe, veliku ulogu u sintezi zeolita ima i početni hemijski sastav pepela, koji direktno zavisi od kvaliteta uglja koji se koristi u termoelektranama.

Cilj ovog rada je bio ispitivanje karakteristika zeolita, dobijenih od različitih uzoraka letećeg pepela termoelektrana (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 amoniju-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.

1. **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, pH>12 [13].

**2.2. Sinteza zeolita**

Fuzioni tretman sinteze zeolita podrazumijevao je prema proceduri navedenoj u literaturi [14] homogenizaciju uzoraka letećeg pepela sa perlama NaOH u masenom 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 u masenom omjeru čvrsto:tečno (1:5) i miješanje na magnetnoj mješalici na temperaturi od 70-80 °C tokom 1,5 h pri čemu dolazi do formiranja alumosilikatnog gela. Zagrijavanje je potom nastavljeno pod pritiskom tokom 5 h (70-80 [kPa](https://sr.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%B0%D1%81%D0%BA%D0%B0%D0%BB_%28%D1%98%D0%B5%D0%B4%D0%B8%D0%BD%D0%B8%D1%86%D0%B0%29) i temperatura 120 °[C](https://sr.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D1%82%D0%B5%D0%BF%D0%B5%D0%BD_%D1%86%D0%B5%D0%BB%D0%B7%D0%B8%D1%98%D1%83%D1%81%D0%B0)) Nakon hidrotermalne obrade uzorci su isprani 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 zeolita označeni kao 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 fluoroscentnom spektroskopijom (XRF) (*Bruker, WDXRF „S8 TIGER“,* Njemačka*)*. Identifikacija površinskih funkcionalnih grupa sintetizovanih zeolita izvršena je upotrebom infracrvene spektroskopije sa Furijerovom transformacijom uz korištenje ATR komore (ATR - FTIR) (*Bruker, TENSOR 27,* Njemačka). IR spektar je sniman u talasnom području od 400-4000 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 mol/dm3 NaNO3 različite pH vrijednosti (pH = 3,6 i 12) podešenih primjenom rastvora 0,1 mol/dm3 HNO3 i 0,1 mol/dm3 NaOH. Odmjerenoj čvrstoj masi sintetizovanih uzoraka zeolita, u epruvetama, dodan je rastvor 0,01 mol/dm3 NaNO3 u količini od 2,5 cm3, tako da se dobiju suspenzije različitih masenih koncentracija (1 mas %, 5 mas %, 10 mas %, 15 mas %). Suspenzije, pripremljene na ovaj način, su zatvorene i miješane na orbitalnom šejkeru (*Laboratory Instruments WiseShake SHO-2D witeg,* Njemačka) 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 NH4Cl (prethodno osušen na 105 °C) u destilovanoj vodi pri čemu je koncentracija rastvora iznosila 2 g NH4Cl/dm3. Radni rastvori, koji su korišteni za adsorpcije, dobijeni su razblaživanjem osnovnog rastvora. Svi adsorpcioni eksperimenti izvedeni su u laboratorijskim čašama od 100 cm3 poklopljenim satnim staklom. U čaše su na analitičkoj vagi izmjereni sintetizovani zeoliti (sa tačnošću 0,001 mg) u finalnoj koncentraciji od 2 g/ dm3, a potom je dodano 50 cm3 odgovarajućeg radnog rastvora NH4Cl. Uzorci su kontinuirano miješani na magnetnim mješalicama na sobnoj temperaturi. Po završetku adsorpcije uzorci su filtrirani kroz acetatno-celulozni membranski filter papir 0,45 μm, a zatim je u filtratu određena koncentracija amonijum-jona Neslerovom (Nesller) metodom [15]. Svi adsorpcioni eksperimenti urađeni su u triplikatu.

*2.4.1. Kinetika*

Zavisnost stepena adsorpcije od kontaktnog vremena ispitivana je pri koncentraciji zeolita od 2 g/dm3, koncentraciji radnog rastvora od 100 mg NH4Cl/dm3 i temperaturi od 26 °C u vremenskom intervalu od 5 min do 72 h. Vrijednost pH radnog rastvora podešena je rastvorom 0,1 mol/dm3 NaOH neposredno pred izvođenje eksperimenta na pH~8 (zbog simulacije pH vrijednosti prirodnih voda).

*2.4.2. Adsorpcione izoterme*

Ispitivanje zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije NH4+ jona vršeno je u intervalu od 40 do 400 mg NH4Cl/dm3. Vrijednost pH radnih rastvora podešavana je rastvorom 0,1 mol/dm3 NaOH neposredno pred izvođenje eksperimenta na pH~8, uz koncentraciju zeolita od 2 g/dm3, dužinu trajanja adsorpcije, dobijenu iz zavisnosti adsorpcije od vremena kontakta, i temperaturu od 24 °C.

*2.4.3. Uticaj pH*

Zavisnost adsorpcije amonijum-jona na sintetizovanim zeolitima od pH vrijednosti ispitivana je u pH intervalu od 3 do pH 11. Koncentracija adsorpcionog rastvora iznosila je 100 mg NH4Cl/dm3, koncentracija zeolita 2 g/dm3, a temperatura 19,7 °C. Podešavanje pH vrijednosti adsorpcionog rastvora rastvorima 0,1 mol/dm3 NaOH ili 0,1 mol/dm3 HCl izvršeno je neposredno pred izvođenje eksperimenta. Ispitivana je zavisnost adsorpcije amonijum-jona na sljedećim pH vrijednostima 3, 5, 7, 8, 9 i 11. Vrijeme trajanja adsorpcije preuzeto je iz zavisnosti adsorpcije od vremena kontakta.

**2.5. Regeneracija zeolita**

Za regeneraciju 1 g suvog zasićenog zeolita korišteno je 25 cm3 rastvora 1 mol/dm3 NaCl. Miješanje je izvedeno na magnetnoj mješalici, a vrijeme trajanja regeneracije iznosilo je 24 h za UF i SF, a 48 h za GF. Nakon regeneracije uzorci su filtrirani, isprani sa 500 cm3 destilovane vode, i sušeni na 105 °C tokom 24 h. Na regenerisanim zeolitima ispitan je uticaj različite početne koncentracije rastvora NH4Cl na adsorpciju amonijum-jona, pri pH oko 8, i temperaturi od 24 °C. Koncentracije radnih rastvora korištene za adsorpciju, bile su identične kao u eksperimentima na originalnim uzorcima zeolita, tj. ispitivanje zavisnosti adsorpcije od početne koncentracije amonijum-jona izvedeno je u intervalu od 40 do 400 mg NH4Cl/dm3.

**2.6. Primjena zeolita na realnom uzorku otpadne vode**

Za posljednju seriju eksperimenata korištena je otpadna voda iz gradskog kanalizacionog toka (Grad Banja Luka, BiH). Za analizu su korišteni kako originalno dobijeni zeoliti, tako i regenerisani. Sve analize urađene su pri koncentraciji zeolita od 2 g/dm3, na temperaturi od 20 °C i u 50 cm3 uzorka iste otpadne vode (zbog izbjegavanja mogućih interferencija) čija se pH vrijednost bez korekcije kretala između 7,97 i 8,17.

**2.7. Obrada podataka**

Koncentracija adsorbovanog amonijum-jona na sintetizovanim zeolitima qt (mg/g), kao i procenat uklanjanja amonijum-jona u nekom trenutku (t), izračunati su prema sljedećim relacijama u skladu sa literaturom [14]:

$$q\_{t}= \frac{C\_{o}-C}{m}∙V (1)$$

$$Procenat uklanjanja amonijum-jona \left(\%\right)= \frac{C\_{o}-C}{C\_{o}}∙100 (2)$$

gdje je: $C\_{o} i C$ – koncentracija amonijum jona (mg/dm3) u rastvoru u početnom i trenutku t, V – zapremina rastvora korištenog za adsorpciju (dm3), i m – masa adsorbenta (g).

*2.7.1. Kinetika adsorpcije*

Kinetički modeli, pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i Elovičev (Elovich) model opisuju se nelinearnim jednačinama redom, u skladu sa literaturom [16]:

$$q\_{t}=q\_{e}\left(1-e^{-k\_{1}t}\right) (3)$$

$$q\_{t}=\frac{q\_{e}^{2}k\_{2}t}{1+k\_{2}q\_{e}t} (4)$$

$$q\_{t}=\frac{1}{β}ln\left(1+α∙β∙t\right) (5)$$

Gdje je*: qe* – ravnotežna količina adsorbovanog amonijum-jona (mg/g), *qt* – količina adsorbovanog amonijum-jona (mg/g) u određenom vremenskom trenutku *t* (min), *k1* – konstanta brzine reakcije pseudo-prvog reda (1/min), i *k2* – konstanta brzine reakcije pseudo-drugog reda (g/mg x min), *α* – početna brzina adsorpcije (mg/(g x min)) i *β* – konstanta desorpcije (mg/g).

Veber-Morisov (Weber-Moris) model, odnosno model unutrašnje difuzije, opisuje se linearnom jednačinom, u skladu sa literaturom [16]:

$$q\_{t}=k\_{p}\sqrt{t}+C (6)$$

Gdje je: kP – konstanta modela unutrašnje difuzije (mg/g x min1/2), a C – konstanta vezana za debljinu graničnog sloja (mg/g), a qt ima značenje kao što je navedeno u jednačini (3).

*2.7.2. Adsorpcione izoterme*

Za određivanje konstanti Lengmirove (Langmuir) izoterme u nelinearnom obliku koristiti se jednačina u skladu sa literaturom [16]:

$$q\_{e}=\frac{Q\_{max}^{0}∙K\_{L}∙C\_{e}}{1+K\_{L}∙C\_{e}} (7) $$

Gdje je: *qe* – ravnotežna količina adsorbovanog amonijum-jona (mg/g), *Q0max* – maksimalna količina adsorbovanog amonijum-jona po jednici mase adsorbenta pri potpuno formiranom monosloju (mg/g), *KL* – Lengmirova konstanta (dm3/mg) i *Ce* – ravnotežna koncentracija amonijum-jona (mg/dm3).

Analiza Lengmirove jednačine može se ostvariti i preko bezdimenzionalnog parametra ravnoteže RL predstavljenog izrazom prema [16]:

$$R\_{L}=\frac{1}{1+K\_{L}∙C\_{0}} (8)$$

Ukoliko je vrijednost *RL*<1 adsorpcija je povoljna, vrijednost *RL*>1 predstavlja nepovoljnu adsorpciju, *RL*=1 ukazuje na linearnu adsorpciju, dok vrijednost *RL*=0 označava ireverzibilnu adsorpciju.

Za određivanje konstanti Frojndlihove (Freundlich) izoterme u nelinearnom obliku koristiti se jednačina u skladu sa literaturom [16]:

$$q\_{e}=K\_{f}∙C\_{e}^{n} (9)$$

Gdje je: *Kf* – parametar koji se odnosi na kapacitet vezivanja adsorbata*,* *n* – konstanta koja ukazuje na afinitet adsorbenta prema adsorbatu, ili površinske heterogenosti adsorbenta, *Ce* – ima isto značenje kao u jednačini (7).

Za određivanje konstanti Tempkinove (Tempkin) izoterme u nelinearnom obliku koristiti se jednačina u skladu sa literaturom [14]:

$$Q\_{e}=\frac{RT}{b\_{T}}ln⁡(A\_{r}∙C\_{e}) (10)$$

Gdje je: *bT* – je energija adsorpcije (J/mol), *Ar* – je Tempkinova konstanta, koja definiše maksimalnu energiju veze (L/g), *R* – univerzalna gasna konstanta (J/(mol K)) i *T* – temperatura (K), Qe i *Ce* – ima isto značenje kao u jednačini (7).

Za određivanje konstanti Dubinjin-Raduškevičeve (Dubinin-Radushkevich) izoterme u nelinearnom obliku koristiti se jednačina u skladu sa literaturom [16]:

$$q\_{e}=q\_{DR}∙e^{-K\_{DR}∙ε^{2}} (11)$$

$$ε=RTln\left(1+\frac{1}{C\_{e}}\right) (12)$$

Gdje je: *qDR* -maksimalni kapacitet adsorpcije (mg/g), *KDR* - konstanta izoterme (mol2/kJ2), ε - konstanta izoterme, R, T – ima isto značenje kao u jednačini (10), a *Ce –* ima isto značenje kao u jednačini (7).

Na osnovu poznavanja konstante *KD* moguće je odrediti srednju adsorpcionu energiju, *E* (kJ/mol) koja je neophodna za uklanjanje molekule iz prostora sorpcije do beskonačnosti, prema izrazu:

$$E=\left[\frac{1}{\sqrt{2∙K\_{DR}}}\right] (13)$$

Za računanje parametara kinetičkih modela i adsorpcionih izotermi nelinearnom metodom korišćen je „Solver“ u Excel-u, u skladu sa literaturom [16]:

Matematička funkcija korištena u radu, a koja opisuje greške regresione analize, je nelinearni hi-kvadrat test ( nonlinear chi-square test, χ2), izračunat predstavljenom jednačinom u skladu sa literaturom [16]:

$$χ^{2}=\sum\_{i=n}^{n}\frac{(q\_{e, exp}-q\_{e, izrač.})^{2}}{q\_{e, izrač.}} (14)$$

1. **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 spektri za leteći pepeo (LP) Ugljevik, Stanari, i Gacko i sintetizovane zeolite UF, SF i GF, redom*

**Figura 1.** *FTIR spectra for flying ash(FA) Ugljevik, Stanari and Gacko and for synthesized zeolites UF, SF, GF, respectively*

Sa slike 1 vidljivo je da uzorci LP Ugljevik i Stanari kao i njihovi sintetizovani zeoliti imaju dvije dominantne apsorpcione trake koji se nalaze između 970 - 1040 i oko 420 cm-1. Vibracione trake manjeg intenziteta koje se javljaju u području od 3340 –1480 cm-1 pripisuju se vibracijama OH grupe, ili adsorpcijom vode [16]. Kod LP Ugljevik uočava se apsorpciona traka na 1097 cm-1 koja je dosta široka, dok je kod sintetizovanog zeolita ta traka pomjerena prema 972 cm-1 uz sužavanje i izduživanje, što ukazuje na sintezu silikata. Široka vibraciona traka u području 1034 cm-1, koja 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 literaturi, ove karakteristične trake mogu se pripisati supstituciji Si4+ sa Al3+ u tetraedru, tokom formiranja alumo-silikata i njihove interakcije sa Na+ jonima kojima je vršena modifikacija uzoraka LP [3]. Uvođenje Na+ jona, prema literaturom navodu, uzrokuje djelimičnu promjenu lokacije i intenziteta apsorpcione trake, što se uočava i na predočenim slikama [17]. Apsorpcione trake koje 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 sinteze 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 dominantne apsorpcione trake: oko 1411 cm-1, između 960 i 1123 cm-1, i oko 437 cm-1. Apsorpciona traka u području 1411 cm-1, vezana je za prisustvo karbonata (ili silikata) [3], dok je kod uzorka zeolita ta traka dosta manja, što ukazuje na smanjenje koncentracije karbonata (silikata). Sa slike je vidljivo da je traka, koji se javlja kod LP Gacko u području 1123 cm-1 pomjerena i istegnuta kod sintetizovanog zeolita na 960 cm-1, dok trake koje se javljaju u području od 500 – 900 cm-1 odnose se na simetrična i asimetrična istezanja Si-O-Si(Al).

Hemijska analiza uzoraka letećih pepela i dobijenih zeolita određenih primjenom XRF prikazana je u tabeli 1.

|  |
| --- |
| **Tabela 1.**Hemijska analiza uzoraka letećih pepela i dobijenih zeolita**Table 1.**Chemical composition of flying ash samples and the obtained zeolites |
| ***Komponenta (mas%)*** | ***LP******Ugljevik*** | ***UF*** | ***LP******Stanari*** | ***SF*** | ***LP******Gacko*** | ***GF*** |
| SiO2 | 36,4 | 27,0 | 48,2 | 38,0 | 7,7 | 23,3 |
| Al2O3 | 16,5 | 16,1 | 21,6 | 21,1 | 4,0  | 11,6 |
| Fe2O3 | 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 |
| Na2O | 1,8 | 6,6 | - | 11,9 | - | 0,3 |
| SO3 | 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 |
| TiO2 | 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 pHtnn, zeolita UF, SF i GF, nalazi se na pH vrijednostima manjim od 9,92; 10,19; i 9,55, redom. Na manjim 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 vremena kontakta**

Određivanje kontaktnog vremena adsorpcije, potrebnog za dostizanje ravnoteže, je prvi korak u izvođenju svih adsorpcionih eksperimenata. Na slici 2 predstavljena je zavisnost količine adsorbovanog amonijum-jona po gramu zeolita, qt, u funkciji kontaktnog vremena na T=26 °C.



***Slika 2.*** *Zavisnost količine adsorbovanog amonijum-jona, qt, od kontaktnog vremena*

*(C0 = 100 mg NH4Cl/dm3, koncentracija zeolita = 2 g/dm3, pH =8, T=26 °C)*

***Figura 2.*** *Adsorbded ammonium ion concentration, qt, as a function of the contact time*

*(C0 = 100 mg NH4Cl/dm3, zeolite concentration = 2 g/dm3, pH =8, T=26 °C)*

Sa slike 2 je vidljivo da zeoliti UF i SF postižu ravnotežna stanje nakon 24 h, dok je za uzorak GF neophodno 48 h. Prema literaturnim navodima adsorpcija amonijum-jona, na zeolitima sintetizovanim od LP termoelektrana, je brz proces. Adsorpcija se najvećim dijelom odigrava u prvih 10 – 15 min [19], ili 30 minuta [20], a kao ravnotežno vrijeme često je primijenjivano 1,25 h [14], 2 h [21], ali i 24 h [22]. Takođe, pojedini autori navode da je za zeolite sa velikim sadržajem kalcijuma potrebno nešto duže vrijeme za postizanje ravnotežnog stanja, tačnije oko 60 min [7], što je potvrđeno i u ovom radu za uzorak GF, koji postiže ravnotežno stanje za 48 h (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. Kinetika adsorpcije*

U cilju identifikacije koraka koji određuje brzinu ukupnog procesa adsorpcije amonijum jona na sintetizovanim zeolitima, kao i opisivanja mehanizma i reakcionih puteva prema kome se isti odvija, urađeno je modelovanje eksperimentalnih podataka primjenom najčešće korišćenih kinetičkih modela. Primijenjeni su kinetički modeli pseudo-prvog reda i pseudo-drugog reda, Elovičev i Veber-Morisovov kinetički model.

Grafički prikaz svih ispitivanih kinetičkih modela u nelinearnom obliku za sintetizovane zeolite predstavljen je u dodatnom materijalu 1, a izračunate srednje vrijednosti konstanti kinetičkih modela predstavljene su u tabeli 2.

|  |
| --- |
| **Tabela 2**. Parametri kinetičkih modela u nelinearnom obliku sa koeficijentima determinacije, R2 i Χ2 testom(C0 = 100 mg NH4Cl/dm3, Koncentracija zeolita = 2 g/dm3, pH =8, T=26 °C)**Table 2.** Parameters of kinetic models in nonlinear form with coefficients of determination, R2 and Χ2 test(C0 = 100 mg NH4Cl/dm3, zeolites concentration = 2 g/dm3, pH =8, T=26 °C) |
| **Model** | **Parametar** | **Vrijednosti parametara** |
| **UF** | **SF** | **GF** |
| *Pseudo-prvi* *red* | *k1(1/min)* | 0,243 | 0,346 | 0,001 |
| *qe model* (mg/g) | 5,92 | 6,38 | 6,67 |
| *Parametri izračunati iz modela* | R2 | 0,7442 | 0,8059 | 0,8735 |
| *Χ2* | 1,816 | 1,287 | 46,60 |
| *Pseudo-drugi red* | *k*2 (g/mg x min) | 0,042 | 0,077 | 0,0002 |
| *qe model* (mg/g) | 6,40 | 6,38 | 7,35 |
| *Parametri izračunati iz modela* | R2 | 0,8189 | 0,8484 | 0,8999 |
| *Χ2* | 1,321 | 0,999 | 22,02 |
| *Elovičev model* | *α* (mg/g x min) | 230,7 | 4472,3 | 0,032 |
| *β* (mg/g) | 1,86 | 2,32 | 0,70 |
| *Parametri izračunati iz modela* | R2 | 0,9550 | 0,9621 | 0,9357 |
| *Χ2* | 0,368 | 0,268 | 6,643 |
| *Veber-Morisov model* | *kp*(mg/g x min1/2) | 0,088 | 0,082 | 0,102 |
| *C* (mg/g) | 3,82 | 4,13 | 0,52 |
| *Parametri izračunati iz modela* | R2 | 0,5285 | 0,4731 | 0,9752 |
| *Χ2* | 0,990 | 4,976 | 1,051 |

Na osnovu podataka dobijenih primjenom pomenutih kinetičkih modela (tabela 2), najveći koeficijent determinacije (R2) uočava se primjenom Elovičevog modela za uzorke zeolita UF i SF. S obzirom da Elovičev kinetički model opisuje hemijske adsorpcione procese na heterogenoj površini adsorbenta, može se konstatovati da je brzina adsorpcije amonijum-jona na ispitivanim zeolitima kontrolisana hemisorpcijom. Takođe, brzina adsorpcije opada sa vremenom zbog porasta brzine desorpcije. Najveća brzina desorpcije dobijena je za uzorak SF (2,14 mg/g), kod koga je i početna brzina adsorpcije najveća (4472,3 mg/g min). Najmanja brzina desorpcije uočava se kod uzorka GF (0,70 mg/g), kod koga je i početna brzina adsorpcije najmanja (0,032 mg/g min).

Kod uzorka GF najveći koeficijent determinacije uočava se primjenom Veber-Morisovog modela (R2=0,9752), Kriva ne prolazi kroz koordinatni početak (C=0,52), tako da možemo konstatovati da proces difuzije značajno utiče na proces adsorpcije, ali nije njegov ograničavajući faktor. Ukoliko je odnos kp i t1/2 linearan i prava prolazi kroz koordinatni početak (C=0), proces adsorpcije u potpunosti je regulisan difuzijom unutar čestica [16].

Najniža vrijednost Χ2 testa za uzorak UF i SF dobijena je primjenom Elovičevog kinetičkog modela (0,368 i 0,268, redom), kod koga je i ustanovljen najveći koeficijent determinacije, dok je za uzorak GF najniža vrijednost Χ2 testa (Χ2=1,051) dobijena je primjenom Veber-Morisovog modela.

**3.3. Adsorpcione izoterme**

Za optimizaciju uslova uklanjanjanja amonijum-jona primjenom sintetizovanih zeolita neophodno je odrediti kapacitet adsorpcije pri različitim početnim koncentracijama amonijum-jona.

Na dobijene ravnotežne podatke primijenjeni su najčešće korišćeni Frojndlihov (Freundlich) i Lengmirov (Langmuir) adsorpcioni model, kao i Tempkinov (Tempkin) i Dubinjin-Raduškevičev (Dubinin-Radushkevich) adsorpcioni modeli.

Na slici 3. predstavljeni su ispitivani adsorpcioni modeli u nelinearnom obliku, uporedo sa procentima uklanjanja amonijum-jona.



***Slika 3.*** *Primjena nelinearnog* Lengmirovog, Frojndlihovog, Tempkinovog i Dubinjin-Raduškevičevog *modela na eksperimentalne podatke ravnotežne koncentracije adrobovanih NH4+ jona na zeolitu (lijeva ordinata) i eksperimentalno određen procenat uklanjanja NH4+ jona (desna ordinata) u zavisnosti od ravnotežne koncentracije NH4+ jona u rastvoru*

***Figure 3.*** *Equilibrium concentrations of adsorbed NH4+ on zeolites: experimental data and predictions of the Langmuir, Freundlich, Tempkin and Dubinin – Radushkevich models (left ordinate) and NH4+ efficiency (right ordinate) as functions of equilibrium NH4+ concentrations in the solution*

Sa povećavanjem početne koncentracije amonijum-jona raste kapacitet adsorpcije, koji dostiže maksimalnu vrijednost za UF 12,24 mg NH4+/g zeolita pri najvećoj početnoj koncentraciji, za SF 12,12 mg NH4+/g zeolita i za GF 14,32 mg NH4+/g zeolita (slika 3). U tabeli 3 dat je uporedni pregled kapaciteta adsorpcije dobijen u ovom radu sa literaturnim navodima za zeolite dobijene fuzionim postupkom.

|  |
| --- |
| **Tabela 3**. Literaturni pregled kapaciteta adsorpcije za zeolite sintetizovane od LP**Table 3.** A literature review of the adsorption capacity for zeolites synthesized by FA |
| **Adsorbens** | **Uslovi adsorpcije** | **Kapacitet adsorpcije mg/g** | **Literaturni navodi** |
| *Zeoliti sintetizovani od LP fuzionom metodom* | pH=8 ; T=25 °C ; C0=100 mg/dm3; koncentracija zeolita 4 g/dm3 | *24,30* | [14] |
| *Zeoliti sintetizovani od LP sa manjim sadržajem kalcijuma fuzionom metodom* | pH=8,0 ; T=25 °C ; C0=100 mg/dm3; koncentracija zeolita 4 g/dm3 | 18,19 | [7] |
| *Zeoliti sintetizovani od LP sa većim sadržajem kalcijuma fuzionom metodom* | pH=8,0 ; T=25 °C ; C0=100 mg/dm3; koncentracija zeolita 4 g/dm3 | *2,54* | [7] |
| *Zeoliti sintetizovani od LP fuzionom metodom (UF)* | pH=8,0 ; T=24 °C ; C0=100 mg/dm3; koncentracija zeolita 2 g/dm3 | *12,24* | U ovom radu |
| *Zeoliti sintetizovani od LP (SF) fuzionom metodom* | pH=8,0 ; T=24 °C ; C0=100 mg/dm3; koncentracija zeolita 2 g/dm3 | *12,12* | U ovom radu |
| *Zeoliti sintetizovani od LP (GF) fuzionom metodom* | pH=8,0 ; T=24 °C ; C0=100 mg/dm3; koncentracija zeolita 2 g/dm3 | *14,32* | U ovom radu |

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 najvećoj početnoj koncentraciji, dok je na najmanjoj 20,9 %, uz izrazit skok u porastu efikasnosti na 38,6 % pri početnoj koncentraciji od 34,6 mg NH4+/dm3. Povećavanje kapaciteta adsorpcije pri većim početnim koncentracijama, uz istovremeno smanjenje efikasnosti može se objasniti povećavanjem gradijenta koncentracije, koji je veći što je početna koncentracija veća, a broj mjesta za adsorpciju manji [21,24]. Sa slike 3 vidljivo je da Lengmirov i Tempkinov model daju skoro identične krive za uzorke UF i SF i da ovi modeli najbolje opisuju adsorpcione izoterme amonijum-jona na ispitivanim zeolitima. Uzorak GF najbolje opisuje Tempikonov model, a najlošije ga opisuje Frojndlihov model, kao i uzorak SF. Uzorak UF najlošije opisuje model Dubinjin-Raduškeviča. U tabeli 4. predstavljene su vrijednosti koeficijenata determinacije za ispitivane adsorpcione izoterme.

|  |
| --- |
| **Tabela 4.** Adsorpcione konstante ispitivanih izotermi primjenom nelinearnih modela(Koncentracija zeolita = 2 g/dm3, pH~8, T= 24 °C, Vrijeme adsorpcije 24 h (UF i SF) i 48 h (GF))**Table 4. Adsorption constants of the isotherms studied using nonlinear models**(zeolite concentration = 2 g/dm3, pH~8, T= 24 °C, Adsorption time 24 h (UF and SF), and 48 h (GF)) |
| **Model** | **Parametar** | **Vrijednosti parametara** |
| **UF** | **SF** | **GF** |
| *Lengmir* | *KL* (dm3/mg)  | 0,036 | 0,037 | 0,010 |
| *Q0m* (mg/g) | 15,43 | 15,22 | 28,21 |
| *Parametri izračunati iz modela* | R2  | 0,9595 | 0,9737 | 0,9470 |
| *RL* | 0,17-0,67 | 0,16-0,64 | 0,41-0,87 |
| *χ2* | 0,519 | 0,334 | 1,942 |
| *Frojndlih* | *n*  | 0,413 | 0,401 | 0,668 |
| *KF* (mg/g)/( mg/dm3)n | 1,867 | 1,953 | 0,693 |
| *Parametri izračunati iz modela* | R2 | 0,9432 | 0,9170 | 0,9209 |
| *χ2* | 0,755 | 1,099 | 2,680 |
| Tempkin | A (dm3/g) | 0,35 | 0,33 | 0,11 |
| *bT* (J/mol)  | 724,0 | 710,5 | 420,0 |
| *Parametri izračunati iz modela* | R2 | 0,9608 | 0,9675 | 0,9609 |
| *χ2* | 0,499 | 0,372 | 0,976 |
| *Dubinjin-**Raduškevič* | *KDR (mol2/kJ2)* | 0,005 | 0,006 | 0,012 |
| *qDR  (mg/g)* | 13,22 | 13,34 | 19,13 |
| *Parametri izračunati iz modela* | R2 | 0,9307 | 0,9653 | 0,9551 |
| *E (kJ/mol)* | 9,67 | 9,48 | 6,41 |
| *χ2* | 0,957 | 0,465 | 1,297 |

Dobijene vrijednosti koeficijenta determinacije kod Lengmirovog modela za uzorak SF 0,9737 pokazuju dosta dobro slaganje sa ispitivanim modelom u nelinearnom obliku. Uzorci UF i GF imaju vrijednosti koeficijenta determinacije 0,9595 i 0,9470, redom. Vrijednosti *qm* dobijene nelinearnim Lengmirovim modelom pokazuju veće vrijednosti od eksperimentalno dobijenih i iznose za uzorak UF 15,43 mg NH4+/g (najveći eksperimentalno dobijeni kapacitet izmjene 12,26 mg NH4+/g), za uzorak SF dobijena vrijednost *qm* iznosi 15,22 mg NH4+/g (najveći eksperimentalno dobijeni kapacitet izmjene 12,23 mg NH4+/g), dok je dobijena vrijednost *qm* za uzorak GF 28,21 mg NH4+/g (najveći eksperimentalno dobijeni kapacitet izmjene 14,33 mg NH4+/g). Male vrijednosti Lengmirove konstante *KL* za UF 0,036 dm3/mg, za SF 0,037 dm3/mg, i za GF 0,010 dm3/mg ukazuju na visok afinitet ispitivanih zeolita prema amonijum-jonima. Bezdimenzionalni parametar *RL*, za sve ispitivane zeolite je manji od 1, i ukazuje na povoljnu adsorpciju.

Koeficijent determinacije kod Frojndlihovog modela iznosi za UF 0,9432, za SF 0,9170 i za uzorak GF 0,9209 što ukazuje na to da Lengmirov model mnogo bolje odgovara eksperimentalno dobijenim podacima. Dobijene vrijednosti *n* su manje od 1 za sve ispitivane uzorke zeolita, što ukazuje da se radi o povoljnoj adsorpciji, kao što je dobijeno i Langmirovom izotermom. U mnogobrojnim radovima objavljeni su različiti mehanizmi adsorpcije amonijum jona na zeolitima. U literaturnim navodima uočeno je da adsorpcija amonijum-jona na zeolitima sintetizovanim iz LP može biti monoslojna (dobijen je bolji koeficijent deretminacije za linearni Lengmirov model) ili višeslojna (dobijen je bolji koeficijent determinacije za linearni Frojndlihov model) [22,14]

Koeficijent determinacije Tempkinovog modela za uzorak SF (0,9675) pokazuje veću vrijednost u odnosu na Frojndlihov model, ali ipak manju vrijednost u odnosu na Lengmirov model. Koeficijenti determinacije Tempkinovog modela za uzorke UF i GF, veći su od ostalih modela i iznosi 0,9608 i 0,9609, redom. Tempkinov model pretpostavlja da se toplota adsorpcije svih molekula u sloju smanjuje linearno sa povećavanjem stepena pokrivenosti površine adsorbenta. Pozitivne vrijednosti energije adsorpcije (*bT*), kod svih ispitivanih uzoraka, pokazuju da se sa porastom temperature kapacitet adsorpcije povećava što je evidentno i u radovima drugih autora [14,21].

Koeficijenti determinacije kod Dubinjin-Raduškevičevog modela za uzorke iznose UF (R2=0,9307); SF (R2=0,9653) i GF (R2=0,9551).

Najniža vrijednost Χ2 testa za uzorak UF i GF dobijena je primjenom Tempkinovog modela (0,499; 0,976, redom), kod koga je i ustanovljen najveći koeficijent determinacije, dok je za uzorak SF najniža vrijednost Χ2 testa dobijena je primjenom Lengmirovog modela (0,334), koji takođe pokazuje najveći najveći koeficijent determinacije.

**3.4. Zavisnost adsorpcije od pH vrijednosti**

Vrijednost pH ima značajan uticaj na uklanjanje amonijum jona kod zeolita sintetizovanih od letećeg pepela, jer može da utiče ne samo na efikasnost uklanjanja, već i na sam zeolit [25]. Međutim, u vodenim rastvorima amonijačne vrste azota se pojavljuju u dva oblika, u zavisnosti od pH vrijednosti i temperature: kao nejonizovani amonijak (NH3), koji je u gasovitom stanju pa izlazi iz sistema i kao jonizovani amonijum jon (NH4+), koji učestvuje u procesu adsorpcije, koja se predstavlja jednačinom:

$$NH\_{4}^{+}+OH^{-}\leftrightarrow NH\_{3}+H\_{2}O (13)$$

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

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

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

Na slici 4 predstavljene su eksperimentalno dobijene količine adsorbovanog azota po g zeolita, u obliku nejonizovane molekule NH3 i jonske molekule NH4+ u zavisnosti od pH vrijednosti i temperature za sintetizovane zeolite, izračunate primjenom jednačina 14 i 15.



***Slika 4.*** *Zavisnost količine adsorbovanog azota u obliku nejonizovane molekule NH3 i jona NH4+ od pH vrijednosti kod sintetizovanih zeolita (C0 = 100 mg NH4Cl/dm3, koncentracija zeolita = 2 g/dm3,*

*T=19,7 °C)*

***Figure 4.*** Adsorbed nitrogen in NH3 and NH4+ species on synthesized zeolites as a function of the pH value *(C0 = 100 mg NH4Cl/dm3, zeolites concentration = 2 g/dm3, T=19,7 °C)*

Sa slike 4 je vidljivo da je količina azota u obliku nejonizovane molekule (NH3) u adsorbovanoj količini, pri pH vrijednosti 11,08 i temperaturi 19,7 °C izuzetno velika za sve ispitivane zeolite. Za UF iznosi 7,56 mg NH3-N/g zeolita od ukupno adsorbovanih 7,72 mg NH3-N/g zeolita, za SF iznosi 7,21 mg NH3-N/g zeolita od ukupno adsorbovanih 7,36 mg NH3-N/g zeolita, dok za GF iznosi 6,66 mg NH3-N/g zeolita od ukupno adsorbovanih 6,81 mg NH3-N/g zeolita. Procenat nejonizovanog azota za sve ispitivane uzorke pri pH 11,08 i temperaturi od 19,7 °C iznosi 97,9 %, pa je u ovom radu potvrđena zavisnost od pH vrijednosti. Potvrda temperaturne zavisnosti u ovom radu nije ispitana, jer su svi eksperimenti izvedeni na istoj temperaturi. Slični rezultati dobijeni su i u literaturi [28], tačnije oko 1 % jonizovanog azota, odnosno 99 % nejonizovanog azota ustanovljeno je pri sljedećim eksperimentalnim uslovima: C0= 100 mg NH4+- N/dm3; C0= 1000 mg NH4+- N/dm3; pH= 11,1 i T= 35 °C.

Potvrda prethodnih konstatacija dobijena je i eksperimentalno desorpcijom amonijum jona na pH 11. Uzorci zeolita nakon adsorpcije na pH 11, isprani su destilovanom vodom, a potom sušeni na 105 °C. Desorpcija je izvedena sa 50 cm3 rastvora 0,1 mol/dm3 NaCl na temperaturi 25 °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, približno istih vrijednosti kao i računski dobijena adsorbovana količina amonijum-jona.

S obzirom da je ispitivanje zavisnosti adsorpcije od pH vrijednosti za sve sintetizovane zeolite izvedeno pri istim pH vrijednostima i temperaturama, procentualno učešće nejonizovanog i jonizovanog oblika 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 pri pH 3, gdje je koncentracija amonijum-jona najveća. Međutim slika 4 pokazuje najveći kapacitet adsorpcije amonijum-jona u pH području 8 za sve ispitivane zeolite (za UF 5,98 mg NH4+/g zeolita; za SF 6,54 mg NH4+/g zeolita; i za GF 4,23 mg NH4+/g zeolita), a što je u skladu i sa mnogim literaturnim navodima [14,28].

Takođe slika 4 pokazuje nešto manji kapacitet adsorpcije na pH 3 i 5 u odnosu na pH 8 kod svih ispitivanih zeolita. Ovakva suprotnost može se objasniti činjenicom, da se smanjivanjem pH vrijednosti povećava koncentracija H+ jona, čime se povećava afinitet adsorbovanja H+ jona u odnosu na NH4+ 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 u rastvoru 1 mol/dm3 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,qe, za originalne (indeks o) i regenerisane (indeks r) zeolite u zavisnosti od početne koncentracije amonijum-jona u rastvoru*

***Figure 5.*** *Comparison of equilibrium concentrations of adsorbed NH4+, qe, on newly synthesized (subscript o) and regenerated (subscript r) zeolites as functions of initial NH4+ concentrations in the solution*

Sa slike 5 vidljivo je da regenerisani uzorci pokazuju sličnu zavisnost kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije kao i originalni uzorci. Regenerisani uzorak UFr pokazuje skoro identične kapacitete adsorpcije kao i originalni uzorak, osim pri najvećim početnim koncentracijama kad je ustanovljen nešto niži kapacitete adsorpcije (10,3 mg NH4+/g) u odnosu na originalni uzorak (12,2 mg NH4+/g). Takođe, u literaturnom navodu [14] autori izvještavaju o blagom padu kapaciteta adsorpcije regenerisanih zeolita u odnosu na originalne zeolite u količini od 1,49 mg NH4+/g.

Regenerisani uzorak SFr, nasuprot tome, pokazuje neznatno više vrijednosti kapaciteta u odnosu na originalni uzorak, dok je statistička vrijednost kapaciteta regenerisanog uzorka (12,0 mg NH4+/g) skoro identična originalnom uzorku (11,9 mg NH4+/g).

Regenerisani uzorak GFr ima znatno manji kapacitet adsorpcije za sve ispitivane početne koncentracije, i maksimalni kapacitet adsorpcije iznosi 7,8 mg NH4+/g, dok kod originalnog uzorka on iznosi 14,3 mg NH4+/g. U literaturi [31] je navedeno da do smanjenja kapaciteta adsorpcije regenerisanog uzorka može doći ukoliko se regeneracija izvodi na povišenoj temperaturi, jer dolazi do začepljavanja pora zeolita, a time i do smanjenja specifične površine, što je potvrđeno i u radu [22] u kojem je regeneracija izvodena na 70, 120 i 170 °C. Međutim, regeneracija zeolita u ovom radu izvedena je na 20 °C tako da pomenute konstatacije ne mogu objasniti smanjenje kapaciteta adsorpcije kod zeolita GFr. Izrazito smanjenje adsorpcije kod ovog uzorka moglo bi se objasniti većom temperaturnom zavisnošću adsorpcionog procesa, jer je eksperiment sa regenerisanim uzorkom izveden na nižoj temperaturi (19 °C) u odnosu na eksperiment sa originalnim zeolitom (24 °C).

Obradom eksperimentalnih podataka regenerisanih uzoraka korištenjem Lengmirovog, Frojndlihovog, Tempkinovog i Dubinjin-Raduškevičevog modela u nelinearnom obliku dobijene su vrijednosti parametara koje su predstavljene u dodatnom materijalu 4. U tabeli 5 predstavljeni su parametri modela za regenerisane uzorke UFr i GFr, koji najbolje opisuju adsorpcione izoterme amonijum-jona, s obzirom na to da se regenerisani uzorak SFr identično ponaša kao i SFo.

|  |
| --- |
| **Tabela 5. Adsorpcione konstante izoterme regenerisanih uzoraka UFr i GFr**(Koncentracija zeolita = 2 g/dm3, pH~8, T= 24 °C, Vrijeme adsorpcije 48 h)**Table 5. Adsorption constants of the isotherm of regenerated samples UFr and GFr**(Zeolite concentration = 2 g /dm3, pH ~ 8, T= 24 °C, adsorption time 48 h) |
| **Model** | **Parametar** | **Vrijednosti parametara** |
| **UFr** | **GFr** |
| *Lengmir* | *KL* (dm3/mg) | 0,06 | 0,021 |
| *Q0m* (mg/g) | 12,82 | 11,80 |
| *Parametri izračunati iz modela* | R2 | 0,9248 | 0,9248 |
| *RL* | 0,11-0,55 | 0,27-0,78 |
| *χ2* | 0,592 | 0,694 |

Na osnovu tabele 5 i dodatnog materijala 4 može se konstatovati da sve regenerisane zeolite najbolje opisuje Lengmirov model.

***3.6. Primjena sintetisanih zeolita na realnom uzorku otpadne vode***

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 NH4+/dm3. Eksperiment je izveden pri koncentracija zeolita od 2 g/dm3, temperaturi 20 °C, i vremenima kontakta 24 h za zeolite UF, UFr, SF i SFr, a 48 h za zeolite GF i GFr. 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 ~ 20 °C; pH ~ 8; Koncentracija zeolita 2 g/dm3 vrijeme kontakta 24 h za UF i SF, i 48 h za GF).*

***Figura 6.*** *Application of* newly synthesized *and regenerated zeolites on a real wastewater sample*

*(T ~ 20 °C; pH ~ 8; Zeolite concentration 2 g/dm3, adsorption time 24 h for UF i SF, and 48 h for GF).*

Na slici 6 vidljivo je neujednačeno ponašanje regenerisanih u odnosu na originalne uzorke. Regenerisani uzorak SFr pokazuje nešto manji kapacitet adsorpcije (1,884 mg NH4+/g) u odnosu na originalni uzorak SFo (2,086 mg NH4+/g). Slično ponašanje originalnih i regenerisanih zeolita pronađeno je u literaturi [14].

Nasuprot tome, regenerisani uzorci zeolita UFr (1,933 mg NH4+/g) i GFr (0,978 mg NH4+/g) pokazuju veći kapacitet adsorpcije, u odnosu na originalne zeolite UFo (1,446 mg NH4+/g) i GFo (0,823 mg NH4+/g). Razlog za povećanje kapaciteta regenerisanog uzoraka UFr i GFr leži u procesu regeneracije. Regeneracijom uzoraka sa 1 mol/dm3 NaCl, pored istiskivanja NH4+ jona, može doći i do uvođenja nove količine Na+ u strukturu zeolita. Potvrda za ovakvu konstataciju može se naći u literaturi gdje se aktivacija LP izvodi sa rastvorom NaCl [24,28] ili se nakon aktivacije sa NaOH uvodi naknadna obrada sa NaCl kako bi se homogenizovao uzorak i povećala efikasnost adsorpcije [32,33]. Međutim, na slici 5 vidljivo je da regenerisani zeolit GFr ima dosta manji kapacitet adsorpcije u odnosu na originalni zeolit GFo, dok se primjenom na realnom uzorku otpadne vode uočava veći kapacitet adsorpcije regenerisanog uzorka u odnosu na originalni uzorak (slika 6).

Takođe, na slici 5 može se uočiti da su razlike u kapacitetu adsorpcije daleko izraženije pri višim početnim koncentracijama amonijum-jona, dok su pri nižim početnim koncentracijama, kao što je slučaj sa realnom otpadnom vodom (6-7 mg NH4+/dm3), te razlike neznatne. Takođe, temperaturna zavisnosnost ima veliku ulogu u adsorpcionom procesu. Primjenom zeolita GFo i GFr na realni uzorak otpadne vode sa manjom koncentracijom amonijum-jona, uz iste temperaturne uslove izvođenja adsorpcije, potvrđuju se prethodne konstatacije.

Za preciznija tumačenja dobijenih rezultata neophodno bi bilo detaljnije ispitivanje kapaciteta adsorpcije pri nižim početnim koncentracijama amonijum-jona kako u model rastvoru, tako i u realnim uzorcima otpadne vode, vodeći pri tom računa i o mogućim kompeticijama za adsorpciona mjesta amonijum-jona i prisutnih katjona (Ca2+, Mg2+, Na+, K+), ali i anjona (SO42-, Cl-, CO32-).

Procenti uklanjanja amonijum-jona sintetizovanim zeolitima iz realnog uzorka otpadne vode, uz uslove procesa 6,91 mg NH4+/dm3, pH 7,94; T=20 °C i koncentraciji zeolita od 2 g/dm3, iznose: za uzorak UFo 45,1 %; i UFr 60,7 %; za SFo procenat uklanjanja amonijum-jona iznosi 60,6 %, i za SFr 55,2 %; dok za uzorak GFo procenat uklanjanja amonijum-jona iznosi 26,0 %, a za GFr 30,1 %.

U literaturnom navodu [14] autori izvještavaju o procentima uklanjanja amonijum jona iz realnog uzorka otpadne vode: za originalne zeolite 28,1 % i regenerisane zeolite 27,5 %, pri radnim uslovima 7,3 mg NH4+ /dm3,pH oko 8; T=25 °C i koncentraciji zeolita 2 g/dm3.

Navedena ponašanja originalnih i regenerisanih zeolita potvrđena su i FTIR analizom, a rezultati su prikazani u dodatnom materijalu 5. Uočava se dodatno istezanje apsorpcionih traka 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 apsorpcionih traka u ovom području nije evidentno.

Sve ovo ukazuje na činjenicu da regenerisani zeoliti UFr i SFr, sintetizovani od letećeg pepela termoelektrana, imaju približno isti kapacitet izmjene kao i originalni zeoliti, što predstavlja potencijal za njihovu primjenu, ali bi se dodatno morali ispitati u više ciklusa adsorpcije – desorpcije.

1. **ZAKLJUČAK**

U ovom radu, leteći pepeli različitog hemijskog sastava prevedeni su u zeolite metodom alkalne fuzije, kako bi se na njima ispitala mogućnost uklanjanja amonijum-jona iz vodenog rastvora. Kinetičke studije pokazuju da pepeo sa manjim sadržajem kalcijuma pokazuje bolje efekte uklanjanja kako u model uzorku tako i u realnom uzorku otpadnih voda. Takođe, istraživanja sprovedena u ovom radu potvrđuju činjenicu da sintetički zeoliti na bazi letećeg pepela imaju značajan potencijal za uklanjanje amonijum-jona iz otpadnih voda, uz napomenu da je za praktičnu primjenu zeolita potrebno izvršiti dodatna ispitivanja u više ciklusa adsorpcija-desorpcija.

1. **LITERATURA**
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. Querol X, Moreno N, Umana JC, Alastuey A, Hernandez E, Lopez-Soler A, Plana F. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. *Int J Coal Geology* 2002; 50(1-4): 413– 423.
8. 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.
9. Franus W. Characterization of X-type Zeolite Prepared from Coal Fly Ash. *Pol J Environ Stud*. 2012; 21 (2): 337–343.
10. 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*.*
11. 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.
12. Hung PA, Hai NX. Mineral composition and properties of modified flyash*. J Agr Biol Sci*. 2014;9(2): 51–54*.*
13. Belviso C. State-of-the-artapplications of fly ash from coal and biomass: A focus on zeolite synthesis processes and issues. *Prog Energ Combust Sci*.2018;65: 109–135.
14. 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)
15. 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 flyash by a fusion method. *Desalination* 2011a; 271: 111–121.
16. ASTM D1426-08 – Standard Test Methods for Ammonia Nitrogen In Water: Test Methoda A, 2008.
17. Tran HN, You Sh-J, Bandegharaei AH, Chao H-P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. Wat.Res. 2017; 120:88-116.
18. Mozgawa W, Król M, Barczyk K. FT-IR studies of zeolites from different structural groups. *Chemik* 2011;65**(**7): 667–674.
19. Jha B, Padmakumar GP, Singh DN, Iyer K. Synthesis of zeolites by fly ash-alkali interaction. In: *Proceedings of Indian Geotechnical Conference*. Cochi, India, 2011, 1089–1092.
20. 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.
21. 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.
22. Tomić Ž, Kukučka M, Kukučka Stojanović N, Kukučka A, Jokić A. CR-100 synthetic zeolite adsorption characteristics toward Northern Banat groundwater ammonia. *J Environ Sci and Health, Part A.* 2016; 51(12):1068-1074.
23. 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.
24. 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.
25. 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.
26. 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.
27. 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.
28. 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.
29. 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.
30. 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.
31. 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.
32. 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.
33. 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.
34. Franus W. Wdowin M. Franus M. Synthesis and characterization of zeolites prepared from industrial fly ash. *Environ Monit Assess.* 2014; 186(9): 5721–5729.

**Ammonium ion removal from aqueous solutions using fly ash derived 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

**Abstract**

In this study, fly ash (FA) with different chemical compositions, was converted into zeolites by a fusion method, as confirmed by the FTIR analysis. FA was obtained from three different thermal power plants in Bosnia and Herzegovina: Ugljevik, Stanari and Gacko. At fly ash (FA), an absorption band 1097 cm-1 is observed, which is quite wide, while in the synthesized zeolite, this absorption band is displaced toward 972 cm-1 with narrowing and elongation of the band. These characteristic bands can be attributed to the substitution of Si4+ with Al3+ in the tetrahedron, during the formation of alumosilicate and their interaction with Na+ ions. By chemical analysis it was established that the dominant components in FA Ugljevik (UF) SiO2 – 36.43 %; in FA Stanari (SF) are also SiO2 – 48.18 % and in FA Gacko (GF) is CaO – 65.89 %. Zeolites of UF and SF achieve equilibrium after 24 hours, while for the GF sample it is necessary 48 h 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. The largest amount of adsorbed ammonium ions is in the pH 8 and amounts to 5.98; 6.54; 4.23 mg NH₄⁺/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 toward ammonium ions (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 12,1 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 45.1 %; for SF 60.6%; for GF 26.0 %) and regenerated zeolites (for UFr 60.7 %; for SFr 55.2%; and for GFr 30.7 %) on a real sample of wastewater.

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