

1 **Naučni rad**

2 **Uklanjanje amonijum jona zeolitima sintetizovanih alkalnim fuzionim postupkom od**
3 **različitih vrsta letećeg pepela**

4

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

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

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

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20 Autor za prepisku

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

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

23

24 IZVOD

25 U ovom radu ispitivano je uklanjanje amonijum jona iz vodene sredine pomoću zeolita sintetizovanih
26 od različitih uzoraka letećeg pepela alkalnim fuzionim postupkom uz naknadnu hidrotermalnu obradu.
27 Serijom eksperimenata ispitano je ravnotežno vrijeme kontakta dobijenih zeolita i model rastvora,
28 uticaj pH vrijednosti, kao i zavisnost adsorpcije od početne koncentracije amonijum jona. Ispitivanjem
29 kinetike adsorpcionog procesa ustanovljeno je da proces adsorpcije na svim zeolitima prati model
30 pseudo drugog reda uz visoke vrijednosti koeficijenta determinacije. Najveća količina adsorbovanog
31 amonijum jona po gramu zeolita nalazi u pH području 8 i iznosi 6,2; 6,54; 4,26 mg NH₄⁺/g zeolita za UF,
32 SF i GF ~~respektivno~~. Ispitivanje adsorpcionih izoterma pokazuje bolje slaganje dobijenih rezultata sa
33 ~~Langmuir~~-ovim modelom za uzorke zeolita sa ~~nižim~~ sadržajem kalcijuma (UF i SF), i ~~Tempkin~~-ovim
34 modelom za uzorak zeolita sa ~~višim~~ sadržajem kalcijuma (GF). Regenerisani zeoliti pokazuju približan
35 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
36 UF 12,2 mg/g; za SF 11,9 mg/g i za GF 14,3 mg/g). Primjena originalnih i regenerisanih zeolita na
37 realnom uzorku otpadne vode samo potvrđuje konstataciju da su sintetizovani zeoliti na bazi letećeg
38 pepela ~~obecavajući~~ materijal za uklanjanje amonijum jona iz otpadnih voda.

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

40

41

42

43

44

45

46

47

48

49

50 1. UVOD

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

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

58 Leteći pepeo, kao otpadni materijal, može se prevesti u zeolite kojima se uklanjanju različiti **emergenti**
59 prisutni u otpadnim vodama, kao što su teški metali, boje iz otpadnih voda tekstilne industrije,
60 amonijum jon, aromatski ugljovodonici [1-5]. Konverzijom letećeg pepela u zeolite ne rješava se samo
61 problem odlaganja, već se otpadni materijal prevodi u jedan novi proizvod koji ima izuzetnu vrijednost.

62 O upotrebi zeolita, sintetizovanih od letećeg pepela nastalog sagorijevanjem uglja, a koji je namijenjen
63 uklanjanju amonijum jona, govori i izvjestan broj autora [6-10]. Da bi se izvršila sinteza zeolita od
64 letećeg pepela, neophodno je sprovesti alkalni hidrotermalni tretman, ili izvršiti kalcinaciju, a potom
65 hidrotermalni tretman (fuzioni metod sinteze) [3,9,11,12]. U zavisnosti od koncentracije dodanog
66 NaOH, temperature reakcije, kao i vremena izvođenja reakcije, prema [6] može se sintetizovati 13
67 različitih tipova zeolita na bazi letećeg pepela. Veliku ulogu u sintezi zeolita ima početni hemijski sastav
68 pepela, koji direktno zavisi od kvaliteta uglja koji se koristi u termoelektranama.

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

75 2. MATERIJAL I METODE RADA

76 2.1. Leteći pepeo (LP)

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

83 2.2. Sinteza zeolita

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

92 2.3. Fizičko – hemijska karakterizacija letećeg pepela i zeolita

93 Hemijska analiza uzoraka letećeg pepela i dobijenih zeolita određena je rendgenskom fluorescentnom
94 spektroskopijom (XRF) (Bruker, WDXRF „S8 TIGER“). Identifikacija površinskih funkcionalnih grupa
95 sintetizovanih zeolita izvršena je upotrebom ATR - FTIR spektroskopije (Bruker, Tensor 27). IR spektar
96 je sniman u talasnom području od $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Tačka nultog naelektrisanja (TNN) određena je
97 primjenom metode titracije mase za porozne materijale. Metoda se sastoji u sljedećem: pripremljena
98 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 $0,1\text{M}$
99 NaOH. Odmjerenoj čvrstoj masi u vijalima dodan je rastvor $0,01\text{M NaNO}_3$ u količini od 2,5 mL, tako da
100 se dobiju različiti maseni omjeri (1%, 5%, 10%, 15%). Suspenzije pripremljene na ovaj način su
101 zatvorene i mućkane na orbitalnom šejkeru (Laboratory Instruments WiseShake SHO-2D witeg,

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

105 2.4. Adsorpcioni eksperimenti na sintetizovanim zeolitima

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

114 2.4.1. Kinetika

115 Zavisnost adsorpcioje od kontaktnog vremena izvedena je pri koncentraciji zeolita od 2 g/L,
116 koncentraciji radnog rastvora od 100 mg $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{L}$ i ambijentalnoj temperaturi, a ispitivano vrijeme
117 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
118 vrijednost radnog rastvora podešena je sa 0,1M NaOH neposredno pred izvođenje eksperimenta na
119 $\text{pH}\sim 8$ (zbog simulacije pH vrijednosti prirodnih voda).

120 2.4.2. Adsorpcija u ravnotežnim uslovima

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

125

126 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 NH₄Cl/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 **etičke zavisnosti**.
136 Nakon regeneracije uzorci su filtrirani, isprani sa 500 mL destilovane vode, i sušeni u sušioniku 24h. Na
137 regenerisanim zeolitima ispitan je uticaj različite početne koncentracije rastvora NH₄Cl 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, (mg NH₄⁺/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-ov i Weber-Morris-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:

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

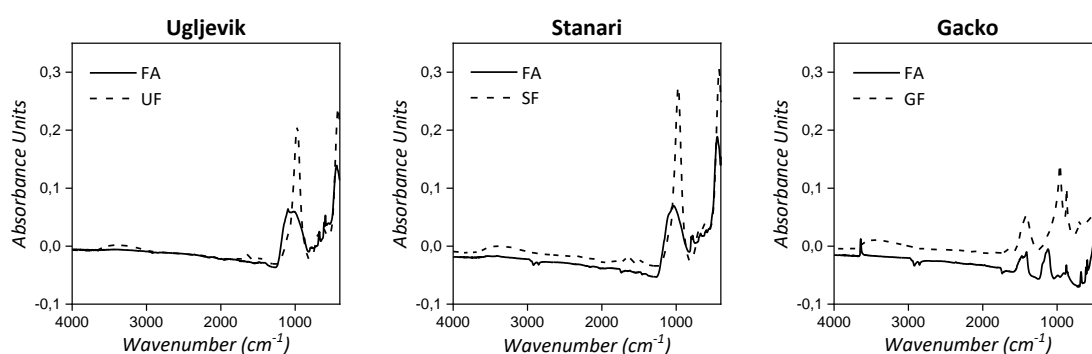
174 Na osnovu brojne vrijednosti parametra E može se predvidjeti priroda adsorpcionog procesa. Brojne
175 vrijednost E između 8 i 16 kJ/mol, karakteristike su hemisorpcije, dok su vrijednosti $E < 8$ kJ/mol
176 karakteristične za fizičku adsorpciju.

177

178 3. REZULTATI I DISKUSIJA

179 3.1. Karakterizacija uzoraka LP i dobijenih zeolita

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



182

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

185

186 Sa slike 1 vidljivo je da uzorci LP Ugljevik i Stanari kao i njihovi sintetizovani zeoliti imaju dva
187 dominantna pika koji se nalaze između 970 - 1040 i oko 420 cm⁻¹. Manji pikovi koji se javljaju u području
188 od 3340–1480 povezani su sa vibracijama OH grupe, ili adsorpcijom vode [16]. Kod LP Ugljevik uočava
189 se pik na 1097 cm⁻¹ koji je dosta širok, dok je kod sintetizovanog zeolita taj pik pomjeren prema 972
190 cm⁻¹ uz sužavanje i izdužavanje pika, što ukazuje na sintezu silikata. Široki pik u području 1034 cm⁻¹,
191 koji se javlja kod uzorka LP Stanari, izdužuje se kod sintetizovanog zeolita i pomijera na 972 cm⁻¹, što
192 takođe ukazuje na formiranje alumo-silikata. Prema [3], ovi karakteristični pikovi se mogu pripisati
193 supstituciji Si⁴⁺ sa Al³⁺ u tetraedru, tokom formiranja alumo-silikata i njihove interakcije sa Na⁺ jonima
194 sa kojima je vršena modifikacija uzoraka LP. Prema [17] uvođenje Na⁺ jona rezultira djelimičnom
195 promjenom lokacije i intenziteta pika, što se uočava i na predočenim slikama. Pikovi koji se pojavljuju

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

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

205 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	C
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

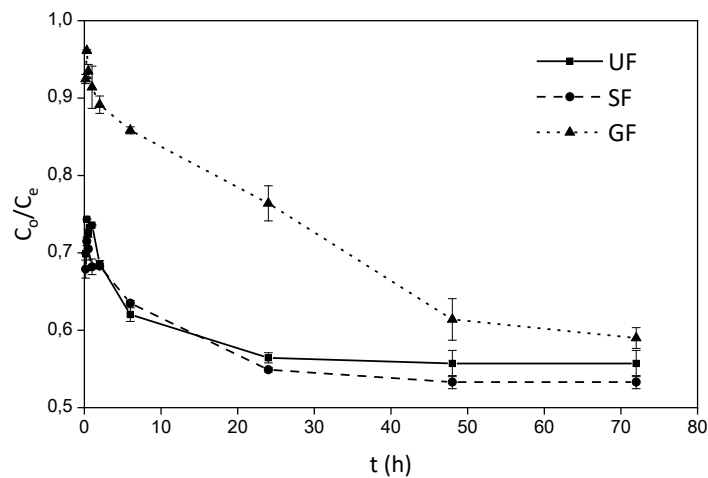
206

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

216 Tačka nultog naelektrisanja p_Htnn, zeolita UF, SF i GF, nalazi se na pH vrijednostima manjim od 9,92;
217 10,19; i 9,55 ~~respektivno~~. Na nižim pH vrijednostima površine zeolita će biti pozitivno naelektrisane,
218 odnosno na pH vrijednostima većim od navedenih površine zeolita biće negativno naelektrisane.

219 3.2. Zavisnost adsorpcije od kontaktnog vremena

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



223

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

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

228

229 Sa slike 2 je vidljivo da zeoliti UF i SF postižu ravnotežna stanje nakon 24h, dok je za uzorak GF
230 neophodno 48h. Mnogi autori navode da je adsorpcija amonijum jona na zeolitima sintetizovanim od
231 LP termoelektrana brz proces. Adsorpcija se u najvećim dijelom odigrava u prvih 10 – 15 min [19], ili
232 30 minuta [20], a kao ravnotežno vrijeme često je primijenjivano 1,25 h [14], 2h [21], ali i 24h [22].
233 Takođe pojedini autori navode da je za visokokalcijumske zeolite potrebno nešto duže vrijeme za
234 postizanje ravnotežnog stanja, tačnije oko 60 min [7], što je potvrđeno i u ovom radu (slika 2).
235 Razlog za postizanje različitih ravnotežnih vremena u različitim studijama može se tražiti u
236 specifičnostima korištenih materijala, ali i u različitim eksperimentalnim uslovima [7].

237 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, pH =8, T=26°C)

Table 2. Parameters of kinetic models

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

Model	Parametar	Vrijednosti parametara		
		UF	SF	GF
Pseudo-prvi red	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
Pseudo-drugi red	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
Elovich	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
Weber-Moris	R_1^2	0,7416	0,7193	0,7568
	$k_{r1} \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}\text{)}$	1,0990	1,1779	0,1505
	Odsječak	0,8344	0,9908	0,2958
Weber-Moris	R_2^2	0,8252	0,9655	0,9710
	$k_{r2} \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}\text{)}$	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 Lagergrin-
 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 Lagergrin-ov model pseudo prvog reda ne može biti primijenjen za
 251 modelovanje adsorpcije amonijum jona na sintetizovanim zeolitima.

252 Vrijednosti koeficijenta determinacije za Ho & McKay-ov model su takođe visoke i iznose 0,9994 za UF,
253 0,9955 za SF, i 0,9441 za GF. Pored visokih vrijednosti koeficijenata determinacije izračunate vrijednosti
254 ravnotežnih količina adsorbovanog amonijum jona pokazuju izuzetno dobro slaganje sa
255 eksperimentalno dobijenim vrijednostima. Greška procjene ravnotežne koncentracije dobijene iz
256 primijenjenog modela iznosi 0,4% za UF, 1,3% za SF, i 0,7% za GF, tako da se sa sigurnošću može reći
257 da Ho & McKay-ov model pseudo-drugog reda veoma dobro prati kinetiku ispitivanih zeolita, što je
258 evidentno i kod drugih autora [14,22,23].

259 Visoke vrijednosti koeficijenta determinacije, za Elovich-ev model koje iznose 0,8514 (UF); 0,8150 (SF);
260 0,8418 (GF) ukazuju na dosta jaku linearnu vezu između posmatranih promijenljivih. Međutim, početna
261 brzina adsorpcije α značajno je viša kod svih sintetizovanih zeolita i nije u skladu sa početnom brzinom
262 kod modela pseudo drugog reda.

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

270 3.3. Adsorpcija u ravnotežnim uslovima

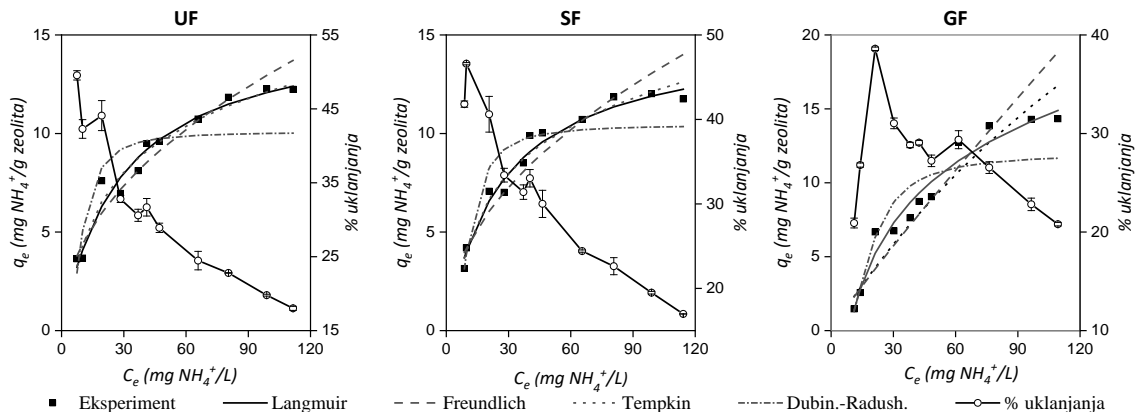
271 Za potpunjavanja optimalnih uslova uklanjanja amonijum jona na sintetizovanim zeolitima
272 neophodno je dati prikaz adsorpcije sa različitim početnim koncentracijama amonijum jona.

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

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

277 najčešće korištenog Freundlich-ovog i Langmuir-ovog adsorpcijskog modela, kao i Tempkin-ovog i
278 Dubinin-Radushkevich-ovog adsorpcijskog modela.

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



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

285 Sa povećanjem početne koncentracije amonijum jona raste kapacitet adsorpcije, koji dostiže
286 maksimalnu vrijednost za UF 12,2 mg NH_4^+ /g zeolita pri najvišoj početnoj koncentraciji, SF 12,1 mg
287 NH_4^+ /g zeolita i za GF 14,3 mg NH_4^+ /g zeolita (slika 3). Međutim, povećanjem početne koncentracije
288 amonijum jona smanjuje se efikasnost uklanjanja sa 49,5% na 18,0% za UF; sa 41,8% na 17,0% za SF.
289 Za uzorak GF efikasnost uklanjanja se bitnije ne mijenja i iznosi 20,8 % pri najvišoj početnoj
290 koncentraciji, dok je na najnižoj 20,9 %, uz izrazit skok u porastu efikasnosti na 38,6% pri početnoj
291 koncentraciji od 3 mg NH_4^+ /L. Povećavanje kapaciteta adsorpcije pri višim početnim
292 koncentracijama, uz istovremeno smanjenje efikasnosti može se objasniti povećanjem gradijenta
293 koncentracije, koji je viši što je početna koncentracija veća, a broj mjesta za adsorpciju manji [21,24].
294 Sa slike 3 vidljivo je da Langmuir-ov i Tempkin-ov model daju skoro identične krive za uzorke UF i SF i
295 da ovi modeli najbolje opisuju adsorpciju amonijum jona na ispitivanim zeolitima, a najlošije ih opisuje
296 model Dubinin-Radushkevich-a. Uzorak GF najbolje opisuje Tempkin-ov model, a najlošije je opisuje
297 Langmuir-ov model.

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

Table 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
Freundlich	R^2	0,17- 0,67	0,16 -0,66	0,61- 0,96
	K_f (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	0,9340	0,9113	0,8822
	n (L/mg)	1,4678	1,3765	0,2516
	$1/n$	2,1106	2,0435	1,0875
Tempkin	R^2	0,4738	0,4904	0,9201
	B (J/mol)	0,9624	0,9573	0,9548
	A (L/g)	3,4122	3,4669	5,8791
Dubinin-Radushkevich	R^2	0,3516	0,3341	0,1149
	q_D (mg/g)	0,7992	0,8853	0,9176
	K_D (mol ² /kJ ²)	10,0755	10,4068	11,9063
	E (kJ/mol)	0,0126	0,0166	0,0483

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 do 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

315 ukazuje da se radi o favorizovanoj adsorpciji, kao što je dobijeno i Langmuir-ovom izotermom, a
316 vrijednosti $1/n$ su između 0 i 1, što govori da kriva adsorpcije ima konveksan oblik za sve uzorke zeolita.
317 U mnogobrojnim radovima mogu se uočiti različiti mehanizmi adsorpcije. U radu [22] ustanovljeno je
318 da je adsorpcija amonijum jona na zeolitima sintetizovanim od LP monoslojna (bolji koeficijent
319 determinacije pokazuje Langmuir-ov model), dok je u radu [14] ustanovljeno da je adsorpcija
320 amonijum jona višeslojna (bolji koeficijent determinacije pokazuje Freundlich-ov model).
321 Koeficijent determinacije kod Tempkin-ovog modela pokazuje više vrijednosti u odnosu na Freundlich-
322 ov model, ali ipak niže vrijednosti u odnosu na Langmuir-ov model za uzorke UF i SF i iznose 0,9624;
323 0,9573, respektivno. Za uzorak GF koeficijent determinacije je viši od ostalih modela i iznosi 0,9548.
324 Pozitivne vrijednosti energije adsorpcije (B) kod svih ispitivanih uzoraka ukazuju da se radi o
325 endotermnom procesu, tj. da se sa porastom temperature kapacitet adsorpcije povećava što je
326 evidentno i u radovima drugih autora [14,21].

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

331 3.4. Zavisnost adsorpcije od pH vrijednosti

332 pH vrijednost ima značajan uticaj na uklanjanje amonijum jona kod zeolita sintetizovanih od letećeg
333 pepela, jer može da utiče ne samo na efikasnost uklanjanja amonijum jona, već i na sam zeolit [25].
334 Međutim, u vodenim rastvorima amonijačni azot se pojavljuje u dva oblika, u zavisnosti od pH
335 vrijednosti i temperature: kao nejonizovani amonijak (NH_3), koji u gasovitom stanju izlazi iz sistema i
336 jonizovani amonijum jon (NH_4^+), koji učestvuje u procesu adsorpcije, što se predstavlja jednačinom:

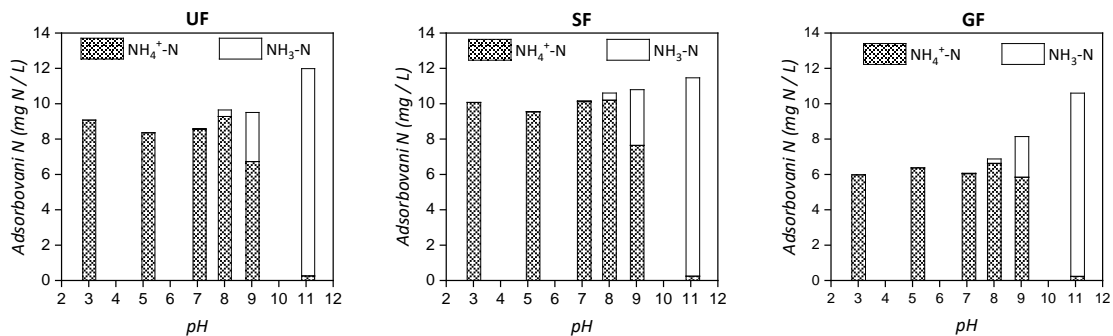


338 Jednačine (14) i (15) koju su predstavili [26,27] omogućavaju izračunavanje udjela nejonizovanog
339 amonijaka (f) u ukupno prisutnom amonijačnom azotu, i prikazuje se preko jonizirajuće konstante pK_a
340 koja je važeća u temperaturnom opsegu od 0 – 50 °C [23].

$$341 \quad pK_a = 0,0901821 + \left(\frac{2729,92}{T(K)} \right) \quad (14)$$

$$342 \quad f = \frac{1}{[10^{(pK_a - pH)} + 1]} \quad (15)$$

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



345

346 **Slika 4.** Zavisnost jonizovanog i nejonizovanog oblika adsorbovanog azota od pH vrijednosti
347 kod sintetizovanih zeolita ($C_0 = 100 \text{ mg NH}_4\text{Cl/L}$, koncentracija zeolita = 2 g , $T = 19,7 \text{ }^\circ\text{C}$)

348 **Figura 4.** The dependence of ionized and non-ionized adsorbed nitrogen on the pH value of synthetic
349 zeolites ($C_0 = 100 \text{ mg NH}_4\text{Cl/L}$, Concentration of zeolites = 2 g , $T = 19,7 \text{ }^\circ\text{C}$)
350

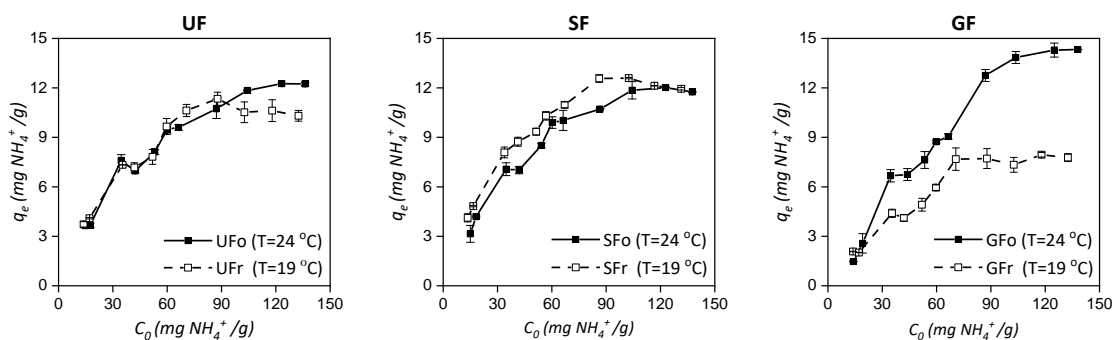
351 Sa slike 4 je vidljivo da je količina nejonizovanog azota (NH_3) u adsorbovanoj količini, pri pH vrijednosti
352 11,08 i $T = 19,7 \text{ }^\circ\text{C}$ izuzetno visoka za sve ispitivane zeolite. Za UF iznosi 11,7 od ukupno adsorbovanog
353 $12,0 \text{ mg NH}_3\text{-N/L}$, za SF iznosi 11,2 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$ od ukupno adsorbovanog 11,5 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$ dok za GF
354 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
355 $\text{pH} = 11,08$ i $T = 19,6 \text{ }^\circ\text{C}$ iznosi 97,9%, i zavisi isključivo od ispitivane pH vrijednosti i temperature. Slični
356 rezultati dobijeni su i u radu [28], koji nije oko 1% nejonizovanog azota na $35 \text{ }^\circ\text{C}$.

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

364 S obzirom da je **eksperiment** za sve sintetizovane zeolite izveden na istim pH vrijednostima i
365 temperaturama, procentualno učešće nejonizovanog i jonizovanog azota je identično za sve zeolite, i
366 predstavljeno u **Dodatnom materijalu 3. Prema Dodatnom materijalu 3** za očekivati je da će se najveći
367 kapacitet adsorpcije amonijum jona nalaziti u području pH 3, pri kojem je koncentracija amonijum jona
368 najveća. Međutim slika 4 pokazuje najveći kapacitet adsorpcije amonijum jona u pH području 8 za sve
369 ispitivane zeolite, što je u skladu i sa mnogim **autorima** [14,28].
370 Takođe slika 4 pokazuje nešto niži kapacitet adsorpcije na pH 3 i 5 u odnosu na pH 8 kod svih ispitivanih
371 zeolita. Ovakva kontradiktornost može se objasniti činjenicom, da se smanjivanjem pH vrijednosti
372 povećava koncentracija H⁺ jona, čime se povećava afinitet adsorbovanja H⁺ jona u odnosu na NH₄⁺ jon
373 [28,29]. Najbolju adsorpciju amonijum jona pokazuje zeolit sintetizovan od letećeg pepela koji potiče
374 iz TE Stanari, dok najlošiji kapacitet adsorpcije pokazuje zeolit sintetizovan od pepela koji potiče iz TE
375 Gacko. Jedinjenja kalcijuma koja su prisutna u velikim količinama u uzorku letećeg pepela (LP Gacko)
376 mogu biti inhibitori sinteze zeolita [7,30], pošto dolazi do formiranja kalcijum silikata.

377 3.5. Regeneracija zeolita

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



382

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

386

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 začepeljavanja pora zeolita, a time i do smanjenja specifične površine, što je potvrđeno i u radu [22] u
 398 kojem je regeneracija izvodena 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 izoterme 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

	R^2	0,8976	0,9553	0,9098
<i>Tempkin</i>	B (J/mol)	2,7155	2,9123	2,6885
	A (L/g)	0,6303	0,8512	0,1883
	R^2	0,8151	0,8696	0,7721
<i>Dubinin- Radushkevich</i>	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 Langmuir 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 Langmuir-~~

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~~

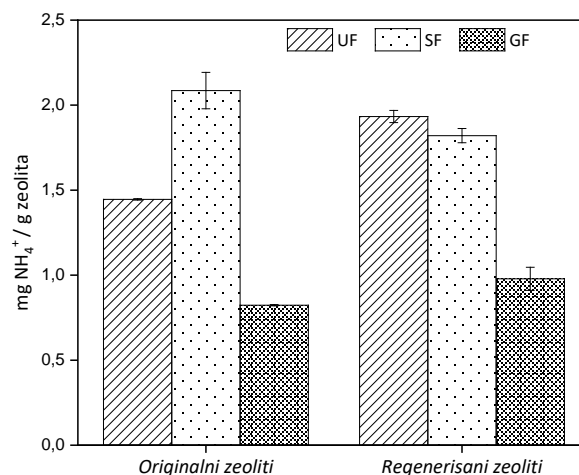
427 ~~da kriva adsorpcije ima konveksan oblik za sve uzorke zeolita.~~

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

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

437 3.6. Primjena na realnom uzorku

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



442
443 **Slika 6.** Primjena originalnih i regenerisanih zeolita na realnom uzorku otpadne vode
444 ($T \sim 20^\circ\text{C}$; $\text{pH} \sim 8$; Koncentracija zeolita 2 g/L)

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

447
448 Na slici 6 vidljivo je neujednačeno ponašanje regenerisanih i originalnih uzoraka. Regenerisani uzorak
449 SFr pokazuje nešto manji kapacitet adsorpcije (1,884 mg NH_4^+ /g) u odnosu na originalni uzorak SFr

450 (2,086 mg NH₄⁺/g). Upravo takvo ponašanje konstatovano je i u radovima drugih autora [14] jer dolazi
451 do kompeticije za adsorpciona mjesta sa katjonima Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ prisutnih u otpadnoj vode.
452 Nasuprot tome, regenerisani uzorci zeolita UFr (1,933 mg NH₄⁺/g) i GFr (0,978 mg NH₄⁺/g) pokazuju
453 veći kapacitet adsorpcije, u odnosu na originalne zelite UFo (1,446 mg NH₄⁺/g) i GFo (0,823 mg NH₄⁺/g).
454 Razlog za povećanje kapaciteta regenerisanih uzoraka leži u procesu regeneracije. Regeneracijom
455 uzoraka sa 1M NaCl, pored istiskivanja NH₄⁺ jona, može doći i do uvođenja nove količine Na⁺ u strukturu
456 zeolita. Potvrda za ovakvu konstataciju može se naći u radovima mnogih autora koji izvode aktivaciju
457 LP sa rastvorom NaCl [24,28] ili se nakon aktivacije sa NaOH uvodi naknadni obrada sa NaCl kako bi se
458 homogenizovao uzorak i povećala efikasnost adsorpcije [32,33].
459 Navedena ponašanja originalnih i regenerisanih zeolita potvrđena su i FTIR analizom, a rezultati su
460 prikazani u Dodatnom materijalu 4. U Dodatnom materijalu 4 vidljivo je dodatno istežanje pikova u
461 području oko 970 cm⁻¹ za regenerisane zeolite UFr i GFr, što ide u prilog konstataciji da regeneracijom
462 zeolita može doći do naknadnog uvođenja Na⁺ jona u strukturu zeolita, a time i do većeg kapaciteta
463 adsorpcije. Kod regenerisanog zeolita SFr istežanje pika u ovom području nije evidentno.
464 Sve ovo ukazuje na činjenicu da regenerisani zeoliti, sintetizovani od letećeg pepela termoelektrana,
465 imaju približno isti kapacitet izmjene kao i originalni zeoliti, što predstavlja veliku prednost u njihovoj
466 realnoj primjeni.

467 4. ZAKLJUČAK

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

473 5. LITERATURA

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

- 477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
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 Energy 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, 1089–1092.
 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.

- 530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
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.

564
565
566
567
568
569
570

Summary

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

D.Drljača¹, S.Maletić², B.Dalmacija²

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

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

573 574 (Scientific paper)

575 In this study, fly ash different chemical composition, was converted into zeolite by a fusion method, as confirmed
576 by the FTIR spectrum. At LP, a peak of 1097 cm⁻¹ is observed, which is quite wide, while in the synthesized zeolite,
577 this peak is displaced toward 972 cm⁻¹ with narrowing and elongation of the peak. These characteristic peaks can
578 be attributed to the substitution of Si⁴⁺ with Al³⁺ in the tetrahedron, during the formation of aluminosilicate and
579 their interaction with Na⁺ ions. By chemical analysis it was established that the dominant components in LP
580 Ugljevik SiO₂ 43%; in LP Stanari are also SiO₂ 48,18% and in LP Gacko is CaO 65,89%. Zeolites of UF and
581 SF achieve equilibrium state after 24 hours, while for the GF sample it is necessary 48h period. By examining the
582 kinetics of the adsorption process it was found that the adsorption process on all zeolites follows a pseudo-
583 second order model with a high value of the coefficient of determination for UF (R² = 0,9994), SF (R² = 0,9955)
584 and GF (R² = 0,9441). The largest amount of adsorbed ammonium ions is in the pH range 8 and amounts to 6,0;
585 6,54; 4,26 mg NH₄⁺/g zeolite for UF, SF and GF respectively. Examination of adsorption isotherms shows the
586 better agreement of the obtained results with the Langmuir model for samples of zeolite (UF and SF) with lower
587 content of calcium, and the Tempkin model for the higher calcium-containing zeolite (GF) model. Regenerated
588 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
589 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
590 regenerated samples also shows the best agreement with the Langmuir model for UFr and SFr samples, while
591 the GFr sample best describes the Freundlich model. The obtained percentage of the removal of ammonium ions
592 with the original (for UF 45%; for SF 60%; for GF 26%) and regenerated zeolites (for UFr 61%; for SFr 55%; and
593 for GFr 31%) on a real sample of wastewater.

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