

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

Dijana Drljača<sup>1</sup>, Snežana Maletić<sup>2</sup>, Božo Dalmacija<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, Banja Luka, Republika Srpska, Bosna i Hercegovina

<sup>2</sup>Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, Republika Srbija

## 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 Elovichev model. Najveća količina adsorbovanog  $\text{NH}_4^+$ /g zeolita određena je pri pH vrijednosti 8. Ispitivanje adsorpcionih izoterma pokazuje bolje slaganje dobijenih rezultata sa Lengmirovim modelom za uzorak zeolita SF, i Tempkinovim modelom za uzorke zeolita UF i GF. Regenerisani zeoliti (UFR, SFR i GFR) pokazuju približan kapacitet adsorpcije amonijum-jona (za UFR 10,3 mg  $\text{NH}_4^+$ /g; za SFR 12,0 mg  $\text{NH}_4^+$ /g i za GFR 7,8 mg  $\text{NH}_4^+$ /g) kao i originalni zeoliti (za UF 12,2 mg  $\text{NH}_4^+$ /g; za SF 11,9 mg  $\text{NH}_4^+$ /g i za GF 14,3 mg  $\text{NH}_4^+$ /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 reči: adsorpcija, kinetika, zavisnost od pH, regeneracija, primjena.*

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

NAUČNI RAD

UDC: 549.67:661.53

Hem. Ind. 73 (4) 249-264 (2019)

## 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 ( $\text{SiO}_2$ ), oksidi kalcijuma i manganijuma ( $\text{CaO}$  i  $\text{MgO}$ ), oksidi trovalentnih metala ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), sulfidi ( $\text{FeS}_2$ ), karbonati ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ), i sulfati ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ).

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 uklanjanju 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

Korespondencija: Dijana Drljača, Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, S.Stepanovica 73, 78 000 Banja Luka. Bosna i Hercegovina

E-mail: [dijana.drljaca@tf.unibl.org](mailto:dijana.drljaca@tf.unibl.org)

Rad primljen: 11 February 2019.

Rad prihvaćen: 25 July 2019

<https://doi.org/10.2298/HEMIND190211022D>



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 amonijum-jona. Serija ispitivanja izvedena je na realnom uzorku otpadne vode, kako sa originalno dobijenim zeolitima, tako i sa regenerisanim, kako bi se utvrdila mogućnost njihove upotrebe.

## 2. MATERIJAL I METODE RADA

### 2. 1. Leteći pepeo (LP)

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

### 2. 2. Sinteza zeolita

Fuzioni tretman sinteze zeolita podrazumijevao je prema 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 i temperatura 120 °C) 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 fluorescentnom 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  $\text{cm}^{-1}$ . Tačka nultog naelektrisanja (TNN) određena je primjenom metode titracije mase za porozne materijale. Metoda se sastoji u sljedećem: pripremljena su tri rastvora 0,01  $\text{mol/dm}^3$   $\text{NaNO}_3$  različite pH vrijednosti (pH 3,6 i 12) podešenih primjenom rastvora 0,1  $\text{mol/dm}^3$   $\text{HNO}_3$  i 0,1  $\text{mol/dm}^3$  NaOH. Odmjerenoj čvrstoj masi sintetizovanih uzoraka zeolita, u epruvetama, dodan je rastvor 0,01  $\text{mol/dm}^3$   $\text{NaNO}_3$  u količini od 2,5  $\text{cm}^3$ , 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 vrijednost.

### 2. 4. Adsorpcioni eksperimenti na sintetizovanim zeolitima

Osnovni adsorpcioni rastvor dobijen je rastvaranjem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (prethodno osušen na 105 °C) u destilovanoj vodi pri čemu je koncentracija rastvora iznosila 2 g  $\text{NH}_4\text{Cl/dm}^3$ . Radni rastvori, koji su korišteni za adsorpcije, dobijeni su razblaživanjem osnovnog rastvora. Svi adsorpcioni eksperimenti izvedeni su u laboratorijskim čašama od 100  $\text{cm}^3$  poklopljenim satnim staklom. U čaše su na analitičkoj vagi izmjereni sintetizovani zeoliti (sa tačnošću 0,01 mg) u finalnoj koncentraciji od 2  $\text{g/dm}^3$ , a potom je dodano 50  $\text{cm}^3$  odgovarajućeg radnog rastvora  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Uzorci su kontinuirano

miješani na magnetnim mješalicama na sobnoj temperaturi. Po završetku adsorpcije uzorci su filtrirani kroz acetatno-celulozni membranski filter papir 0,45  $\mu\text{m}$ , a zatim je u filtratu određena koncentracija amonijum-jona Neslerovom (Nessler) 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  $\text{g}/\text{dm}^3$ , koncentraciji radnog rastvora od 100  $\text{mg NH}_4\text{Cl}/\text{dm}^3$  i temperaturi od 26  $^\circ\text{C}$  u vremenskom intervalu od 5 min do 72 h. Vrijednost pH radnog rastvora podešana je rastvorom 0,1  $\text{mol}/\text{dm}^3$  NaOH neposredno pred izvođenje eksperimenta na  $\text{pH} \approx 8$  (zbog simulacije pH vrijednosti prirodnih voda).

#### 2. 4. 2. Adsorpcione izoterme

Ispitivanje zavisnosti kapaciteta adsorpcije od početne koncentracije  $\text{NH}_4^+$  jona vršeno je u intervalu od 40 do 400  $\text{mg NH}_4\text{Cl}/\text{dm}^3$ . Vrijednost pH radnih rastvora podešavana je rastvorom 0,1  $\text{mol}/\text{dm}^3$  NaOH neposredno pred izvođenje eksperimenta na  $\text{pH} \approx 8$ , uz koncentraciju zeolita od 2  $\text{g}/\text{dm}^3$ , dužinu trajanja adsorpcije, dobijenu iz zavisnosti adsorpcije od vremena kontakta, i temperaturu od 24  $^\circ\text{C}$ .

#### 2. 4. 3. Uticaj pH

Zavisnost adsorpcije amonijum-jona na sintetizovanim zeolitima od pH vrijednosti ispitivana je u pH intervalu od pH 3 do pH 11. Koncentracija adsorpcionog rastvora iznosila je 100  $\text{mg NH}_4\text{Cl}/\text{dm}^3$ , koncentracija zeolita 2  $\text{g}/\text{dm}^3$ , a temperatura 19,7  $^\circ\text{C}$ . Podešavanje pH vrijednosti adsorpcionog rastvora rastvorima 0,1  $\text{mol}/\text{dm}^3$  NaOH ili 0,1  $\text{mol}/\text{dm}^3$  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  $\text{cm}^3$  rastvora 1  $\text{mol}/\text{dm}^3$  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  $\text{cm}^3$  destilovane vode, i sušeni na 105  $^\circ\text{C}$  tokom 24 h. Na regenerisanim zeolitima ispitan je uticaj različite početne koncentracije rastvora  $\text{NH}_4\text{Cl}$  na adsorpciju amonijum-jona, pri pH oko 8, i temperaturi od 24  $^\circ\text{C}$ . 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  $\text{mg NH}_4\text{Cl}/\text{dm}^3$ .

### 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  $\text{g}/\text{dm}^3$ , na temperaturi od 20  $^\circ\text{C}$  i u 50  $\text{cm}^3$  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  $q_t$  ( $\text{mg}/\text{g}$ ), kao i količina uklonjenih amonijum-jona u nekom trenutku ( $t$ ), izračunati su prema sljedećim relacijama u skladu sa literaturom [14]:

$$q_t = \frac{C_0 - C_1}{m} V \quad (1)$$

$$\text{Uklanjanje amonijum-jona, \%} = \frac{C_0 - C_1}{C_0} 100 \quad (2)$$

gdje su:  $C_0$  i  $C_1$  – koncentracija amonijum jona ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ) u rastvoru u početnom i trenutku  $t$  (min),  $V$  – zapremina rastvora korištenog za adsorpciju ( $\text{dm}^3$ ) 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]:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (4)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (5)$$

gdje su:  $q_e$  – ravnotežna količina adsorbovanog amonijum-jona (mg/g),  $q_t$  – količina adsorbovanog amonijum-jona (mg/g) u određenom vremenskom trenutku  $t$  (min),  $k_1$  – konstanta brzine reakcije pseudo-prvog reda (1/min),  $k_2$  – konstanta brzine reakcije pseudo-drugog reda (g/mg min),  $\alpha$  – početna brzina adsorpcije (mg/(g min)) i  $\beta$  – konstanta desorpcije (mg/g).

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

$$q_t = k_p \sqrt{t} + C \quad (6)$$

gdje su:  $k_p$  – konstanta modela unutrašnje difuzije (mg/g min<sup>1/2</sup>), a  $C$  – konstanta vezana za debljinu graničnog sloja (mg/g), a  $q_t$  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]:

$$q_e = \frac{(Q_{\max}^0 K_L C_e)}{(1 + K_L C_e)} \quad (7)$$

gdje su:  $q_e$  – ravnotežna količina adsorbovanog amonijum-jona (mg/g),  $Q_{\max}^0$  – maksimalna količina adsorbovanog amonijum-jona po jedinici mase adsorbenta pri potpuno formiranom monosloju (mg/g),  $K_L$  – Lengmirova konstanta (dm<sup>3</sup>/mg) i  $C_e$  – ravnotežna koncentracija amonijum-jona (mg/dm<sup>3</sup>).

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

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (8)$$

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

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

$$q_e = K_f C_e^n \quad (9)$$

gdje je:  $K_f$  – parametar koji se odnosi na kapacitet vezivanja adsorbata ((mg g<sup>-1</sup>)/(mg dm<sup>-3</sup>)<sup>n</sup>),  $n$  – konstanta koja ukazuje na afinitet adsorbenta prema adsorbentu, ili površinske heterogenosti adsorbenta,  $C_e$  – ima isto značenje kao u jednačini (7).

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

$$Q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \quad (10)$$

gdje su:  $b_T$  – je energija adsorpcije (J/mol),  $A_T$  – je Tempkinova konstanta, koja definiše maksimalnu energiju veze (L/g),  $R$  – univerzalna gasna konstanta (J/(mol K)) i  $T$  – temperatura (K),  $Q_e$  i  $C_e$  – imaju 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]:

$$q_e = q_{DR} e^{-K_{DR} \epsilon^2} \quad (11)$$

$$\epsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (12)$$

gdje su:  $q_{DR}$  – maksimalni kapacitet adsorpcije (mg/g),  $K_{DR}$  – konstanta izoterme ( $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ ),  $\epsilon$  – konstanta izoterme,  $R$ ,  $T$  – imaju isto značenje kao u jednačini (10), a  $C_e$  – ima isto značenje kao u jednačini (7).

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

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (13)$$

Za izračunavanje parametara kinetičkih modela i adsorpcionih izotermi nelinearnom metodom korišćena je alatka „Solver“ u programskom paketu „Microsoft Excel“.

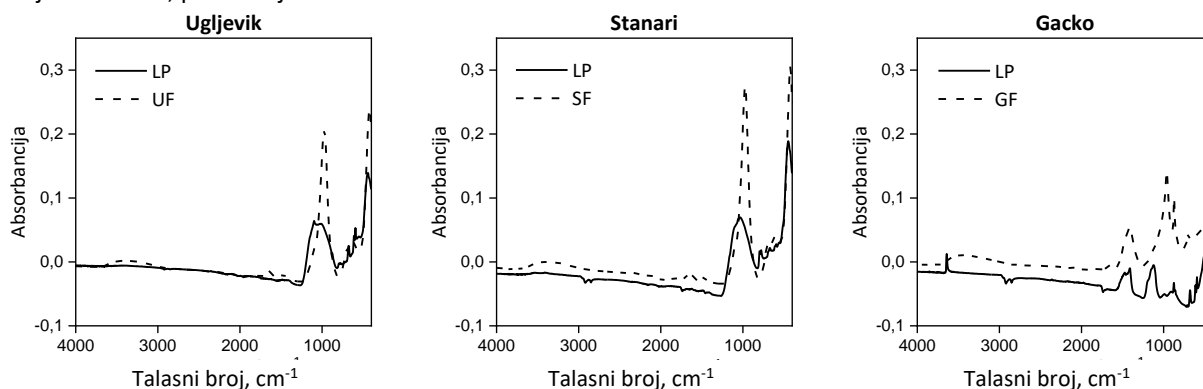
Matematička funkcija korištena u radu, a koja opisuje greške regresione analize, je nelinearni hi-kvadrat test („nonlinear chi-square test“,  $\chi^2$ ), izračunat predstavljenom jednačinom u skladu sa literaturom [16]:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{e,\text{exp}} - q_{e,\text{izrač.}})^2}{q_{e,\text{izrač.}}} \quad (14)$$

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

#### 3. 1. Karakterizacija uzoraka LP i dobijenih zeolita

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



Slika 1. FTIR spektri za leteći pepeo (LP) Ugljevik, Stanari, i Gacko i sintetizovane zeolite UF, SF i GF, redom  
Figure 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  $\text{cm}^{-1}$ . Vibracione trake manjeg intenziteta koje se javljaju u području od 3340–1480  $\text{cm}^{-1}$  pripisuju se vibracijama OH grupe, ili adsorpcijom vode [16]. Kod LP Ugljevik uočava se apsorpciona traka na 1097  $\text{cm}^{-1}$  koja je dosta široka, dok je kod sintetizovanog zeolita ta traka pomjerena prema 972  $\text{cm}^{-1}$  uz sužavanje i izduživanje, što ukazuje na sintezu silikata. Široka vibraciona traka u području 1034  $\text{cm}^{-1}$ , koja se javlja kod uzorka LP Stanari, izdužuje se kod sintetizovanog zeolita i pomijera na 972  $\text{cm}^{-1}$ , što takođe ukazuje na formiranje alumo-silikata. Prema literaturi, ove karakteristične trake mogu se pripisati supstituciji  $\text{Si}^{4+}$  sa  $\text{Al}^{3+}$  u tetraedru, tokom formiranja alumo-silikata i

njihove interakcije sa Na<sup>+</sup> jonima kojima je vršena modifikacija uzoraka LP [3]. Uvođenje Na<sup>+</sup> jona, prema literaturom navodu, uzrokuje djelimičnu promjenu lokacije i intenziteta apsorpcione trake, što se uočava i na predodređenim slikama [17]. Apsoptionske trake koje se pojavljuju na 420 cm<sup>-1</sup> 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 apsoptionske trake: oko 1411 cm<sup>-1</sup>, između 960 i 1123 cm<sup>-1</sup>, i oko 437 cm<sup>-1</sup>. Apsoptionska traka u području 1411 cm<sup>-1</sup>, 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<sup>-1</sup> pomjerena i istegnuta kod sintetizovanog zeolita na 960 cm<sup>-1</sup>, dok trake koje se javljaju u području od 500 – 900 cm<sup>-1</sup> 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

Parametar	Sadržaj, wt%					
	LP Ugljevik	UF	LP Stanari	SF	LP Gacko	GF
SiO <sub>2</sub>	36,4	27,0	48,2	38,0	7,7	23,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,5	16,1	21,6	21,1	4,0	11,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub> O	1,8	6,6	-	11,9	-	0,3
SO <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub>	0,7	0,7	1,4	1,36	0,2	0,4

Hemijskom analizom ustanovljeno je da su dominantne komponente kod LP Ugljevik SiO<sub>2</sub> – 36,4 %; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 16,5 %; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 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 SiO<sub>2</sub> – 48,2 %; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 21,6 %; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 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 SiO<sub>2</sub> – 7,7 %; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 4,0 %; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 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<sup>+</sup> jona kod svih ispitivanih zeolita.

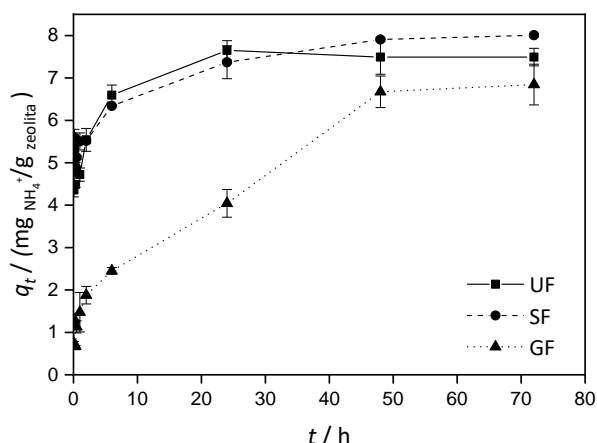
Tačka nultog naelektrisanja pH<sub>tn</sub>, zeolita UF, SF i GF, nalazi se na pH vrijednostima manjim od 9,92; 10,19; i 9,55, redom. Na manjim pH vrijednostima, površine zeolita će biti pozitivno naelektrisane, odnosno na pH vrijednostima većim od navedenih, površine zeolita biće negativno naelektrisane.

### 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, q<sub>t</sub>, u funkciji kontaktnog vremena na 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].



Slika 2. Zavisnost količine adsorbovanog amonijum-jona,  $q_t$ , od kontaktnog vremena ( $C_0 = 100 \text{ mg NH}_4\text{Cl} / \text{dm}^3$ , koncentracija zeolita =  $2 \text{ g/dm}^3$ , pH 8,  $T = 26 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Figure 2. Adsorbed ammonium ion concentration,  $q_t$ , as a function of the contact time ( $C_0 = 100 \text{ mg NH}_4\text{Cl} / \text{dm}^3$ , zeolite concentration =  $2 \text{ g/dm}^3$ , pH 8,  $T = 26 \text{ }^\circ\text{C}$ )

### 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 (Slika D1 i D2), a izračunate srednje vrijednosti konstanti kinetičkih modela predstavljene su u Tabeli 2.

Tabela 2. Parametri kinetičkih modela u nelinearnom obliku sa koeficijentima determinacije,  $R^2$  i  $\chi^2$  testom ( $C_0 = 100 \text{ mg NH}_4\text{Cl}/\text{dm}^3$ , Koncentracija zeolita =  $2 \text{ g/dm}^3$ , pH =8,  $T=26 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Table 2. Parameters of kinetic models in nonlinear form with coefficients of determination,  $R^2$  and  $\chi^2$  test ( $C_0 = 100 \text{ mg NH}_4\text{Cl}/\text{dm}^3$ , zeolites concentration =  $2 \text{ g/dm}^3$ , pH =8,  $T=26 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Model	Parametar	Ispitivani uzorci		
		UF	SF	GF
Pseudo-prvi red	$k_1 / \text{min}^{-1}$	0,243	0,346	0,001
	$q_e$ model / $\text{mg g}^{-1}$	5,92	6,38	6,67
	$R^2$	0,7442	0,8059	0,8735
Parametri izračunati iz modela	$\chi^2$	1,816	1,287	46,60
	<hr/>			
Pseudo-drugi red	$k_2 / \text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,042	0,077	0,0002
	$q_e$ model / $\text{mg g}^{-1}$	6,40	6,38	7,35
	$R^2$	0,8189	0,8484	0,8999
Parametri izračunati iz modela	$\chi^2$	1,321	0,999	22,02
	<hr/>			
Elovičev model	$\alpha / \text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$	230,7	4472,3	0,032
	$\beta / \text{mg g}^{-1}$	1,86	2,32	0,70
	$R^2$	0,9550	0,9621	0,9357
Parametri izračunati iz modela	$\chi^2$	0,368	0,268	6,643
	<hr/>			
Veber-Morisov model	$k_p / \text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$	0,088	0,082	0,102
	$C / \text{mg g}^{-1}$	3,82	4,13	0,52
	$R^2$	0,5285	0,4731	0,9752
Parametri izračunati iz modela	$\chi^2$	0,990	4,976	1,051

Na osnovu podataka dobijenih primjenom pomenutih kinetičkih modela (Slika D1 i D2, Tabela 2), najbolje slaganje i najveći koeficijent determinacije ( $R^2$ ) 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, ali i zbog zauzeća broja aktivnih mjesta na adsorbentu. Najveća brzina desorpcije dobijena je za uzorak SF (2,32 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 ( $R^2=0,9752$ ), Kriva ne prolazi kroz koordinatni početak ( $C = 0,52$  mg/g), tako da je ovaj model neprihvatljiv za objašnjavanje kinetike na uzorku zeolita GF. Ukoliko je odnos  $qt$  i  $t_{1/2}$  linearan i prava prolazi kroz koordinatni početak ( $C=0$ ), proces adsorpcije u potpunosti je regulisan difuzijom unutar čestica [16].

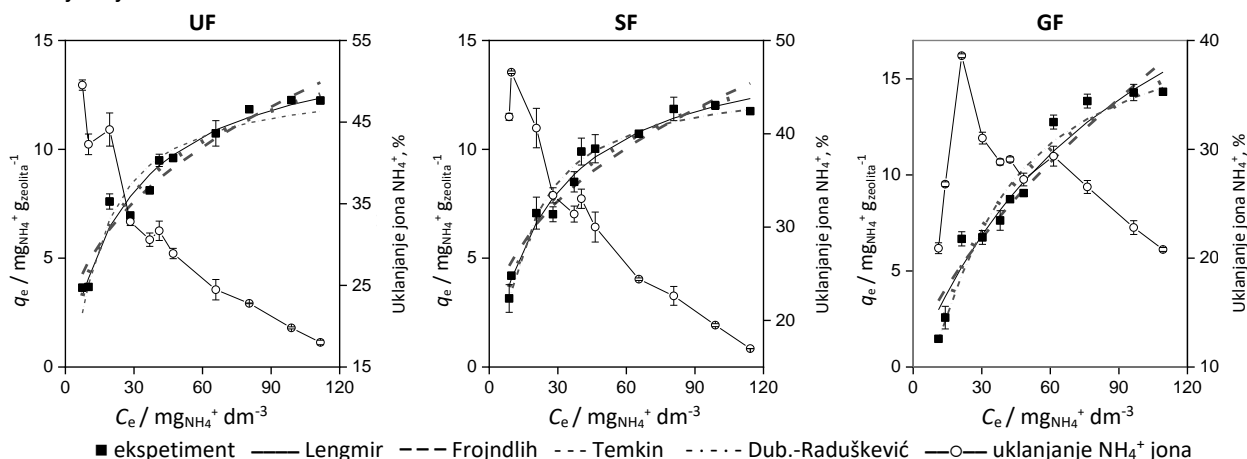
Najniže vrijednosti  $\chi^2$  testa za uzorke UF i SF dobijena su primjenom Elovičevog kinetičkog modela (0,368 i 0,268, redom), kod koga je i ustanovljen najveći koeficijent determinacije, dok je za uzorak GF najniža vrijednost  $\chi^2$  testa ( $\chi^2 = 1,051$ ) dobijena je primjenom Veber-Morisovog modela.

### 3. 3. Adsorpcione izoterme

Za optimizaciju uslova uklanjanja 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 količinom uklonjenih amonijum-jona.



Slika 3. Primjena nelinearnog Lengmirovog, Frojndlihovog, Tempkinovog i Dubinjin-Raduškevičevog modela na eksperimentalne podatke ravnotežne koncentracije adsorbovanih  $\text{NH}_4^+$  jona na zeolitu (lijeva ordinata) i eksperimentalno određena količina uklonjenih  $\text{NH}_4^+$  jona (desna ordinata) u zavisnosti od ravnotežne koncentracije  $\text{NH}_4^+$  jona u rastvoru

Figure 3. Equilibrium concentrations of adsorbed  $\text{NH}_4^+$  on zeolites: experimental data and predictions of the Langmuir, Freundlich, Tempkin and Dubinin – Radushkevich models (left ordinate) and  $\text{NH}_4^+$  efficiency (right ordinate) as functions of equilibrium  $\text{NH}_4^+$  concentrations in the solution

Sa povećavanjem početne koncentracije amonijum-jona raste kapacitet adsorpcije, koji dostiže maksimalnu vrijednost za UF 12,24 mg  $\text{NH}_4^+$ /g zeolita pri najvećoj početnoj koncentraciji, za SF 12,12 mg  $\text{NH}_4^+$ /g zeolita i za GF 14,32 mg  $\text{NH}_4^+$ /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.

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  $\text{NH}_4^+$ /dm<sup>3</sup>. 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 Dubinjina-Raduškeviča. U Tabeli 4. predstavljene su vrijednosti koeficijenta determinacije za ispitivane adsorpcione izoterme.

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

Adsorbent	Uslovi adsorpcije	Kapacitet adsorpcije, mg/g	Ref.
Zeoliti sintetizovani od LP fuzionom metodom	pH 8; $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $C_0 = 100\text{ mg/dm}^3$ ; koncentracija zeolita $4\text{ g/dm}^3$	24,30	[14]
Zeoliti sintetizovani od LP sa manjim sadržajem kalcijuma fuzionom metodom	pH 8,0; $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $C_0 = 100\text{ mg/dm}^3$ ; koncentracija zeolita $4\text{ g/dm}^3$	18,19	[7]
Zeoliti sintetizovani od LP sa većim sadržajem kalcijuma fuzionom metodom	pH 8,0; $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $C_0 = 100\text{ mg/dm}^3$ ; koncentracija zeolita $4\text{ g/dm}^3$	2,54	[7]
Zeoliti sintetizovani od LP fuzionom metodom (UF)	pH 8,0; $T = 24\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $C_0 = 100\text{ mg/dm}^3$ ; koncentracija zeolita $2\text{ g/dm}^3$	12,24	U ovom radu
Zeoliti sintetizovani od LP (SF) fuzionom metodom	pH 8,0; $T = 24\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $C_0 = 100\text{ mg/dm}^3$ ; koncentracija zeolita $2\text{ g/dm}^3$	12,12	U ovom radu
Zeoliti sintetizovani od LP (GF) fuzionom metodom	pH 8,0; $T = 24\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $C_0 = 100\text{ mg/dm}^3$ ; koncentracija zeolita $2\text{ g/dm}^3$	14,32	U ovom radu

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  $q_m$  dobijene nelinearnim Lengmirovim modelom pokazuju veće vrijednosti od eksperimentalno dobijenih i iznose za uzorak UF 15,43 mg  $\text{NH}_4^+$ /g (najveći eksperimentalno dobijeni kapacitet izmjene 12,26 mg  $\text{NH}_4^+$ /g), za uzorak SF dobijena vrijednost  $q_m$  iznosi 15,22 mg  $\text{NH}_4^+$ /g (najveći eksperimentalno dobijeni kapacitet izmjene 12,23 mg  $\text{NH}_4^+$ /g), dok je dobijena vrijednost  $q_m$  za uzorak GF 28,21 mg  $\text{NH}_4^+$ /g (najveći eksperimentalno dobijeni kapacitet izmjene 14,33 mg  $\text{NH}_4^+$ /g). Male vrijednosti Lengmirove konstante  $K_L$  za UF 0,036  $\text{dm}^3/\text{mg}$ , za SF 0,037  $\text{dm}^3/\text{mg}$ , i za GF 0,010  $\text{dm}^3/\text{mg}$  ukazuju na visok afinitet ispitivanih zeolita prema amonijum-jonima. Bezdimenzionalni parametar  $R_L$ , za sve ispitivane zeolite je manji od 1, i ukazuje na povoljnu adsorpciju.

Tabela 4. Adsorpcione konstante ispitivanih izoterma primjenom nelinearnih modela  
(Koncentracija zeolita =  $2\text{ g/dm}^3$ , pH  $\approx 8$ ,  $T = 24\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Vrijeme adsorpcije 24 h (UF i SF) i 48 h (GF))

Table 4. Adsorption constants of the isotherms studied using nonlinear models  
(zeolite concentration =  $2\text{ g/dm}^3$ , pH  $\approx 8$ ,  $T = 24\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Adsorption time 24 h (UF and SF), and 48 h (GF))

Model	Parametar	Ispitivani uzorci		
		UF	SF	GF
Lengmir	$K_L / \text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$	0,036	0,037	0,010
	$Q_m^0 / \text{mg g}^{-1}$	15,43	15,22	28,21
	$R^2$	0,9595	0,9737	0,9470
Parametri izračunati iz modela	$R_L$	0,17-0,67	0,16-0,64	0,41-0,87
	$\chi^2$	0,519	0,334	1,942
Frojndlih	$n$	0,413	0,401	0,668
	$K_F / ((\text{mg g}^{-1})/(\text{mg dm}^{-3})^n)$	1,867	1,953	0,693
	$R^2$	0,9432	0,9170	0,9209
Parametri izračunati iz modela	$\chi^2$	0,755	1,099	2,680
Tempkin	$A / \text{dm}^3 \text{g}^{-1}$	0,35	0,33	0,11
	$b_T / \text{J mol}^{-1}$	724,0	710,5	420,0
	$R^2$	0,9608	0,9675	0,9609
Parametri izračunati iz modela	$\chi^2$	0,499	0,372	0,976
Dubinjina-Raduškevič	$K_{DR} / \text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$	0,005	0,006	0,012
	$q_{DR} / \text{mg g}^{-1}$	13,22	13,34	19,13
	$R^2$	0,9307	0,9653	0,9551
Parametri izračunati iz modela	$E / \text{kJ mol}^{-1}$	9,67	9,48	6,41
	$\chi^2$	0,957	0,465	1,297

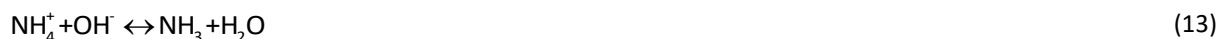
Koeficijent determinacije kod Frojndlihovog modela iznosi za UF 0,9432, za SF 0,9170 i za uzorak GF 0,9209 što ukazuje na to da Lengmirov model mnogo bolje odgovara eksperimentalno dobijenim podacima. Dobijene vrijednosti  $n$  su manje od 1 za sve ispitivane uzorke zeolita, što ukazuje da se radi o 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 iznose 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 ( $R^2=0,9307$ ); SF ( $R^2=0,9653$ ) i GF ( $R^2=0,9551$ ).

Najmanje vrijednosti  $\chi^2$  testa za uzorke UF i GF dobijene su primjenom Tempkinovog modela (0,499; 0,976, redom), kod koga je i ustanovljen najveći koeficijent determinacije, dok je za uzorak SF najmanja vrijednost  $\chi^2$  testa dobijena je primjenom Lengmirovog modela ( $\chi^2 = 0,334$ ), koji takođe pokazuje najveći najveći koeficijent determinacije za ovaj uzorak.

### 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 ( $\text{NH}_3$ ), koji je u gasovitom stanju pa izlazi iz sistema, i kao jonizovani amonijum jon ( $\text{NH}_4^+$ ), koji učestvuje u procesu adsorpcije, koja se predstavlja jednačinom:



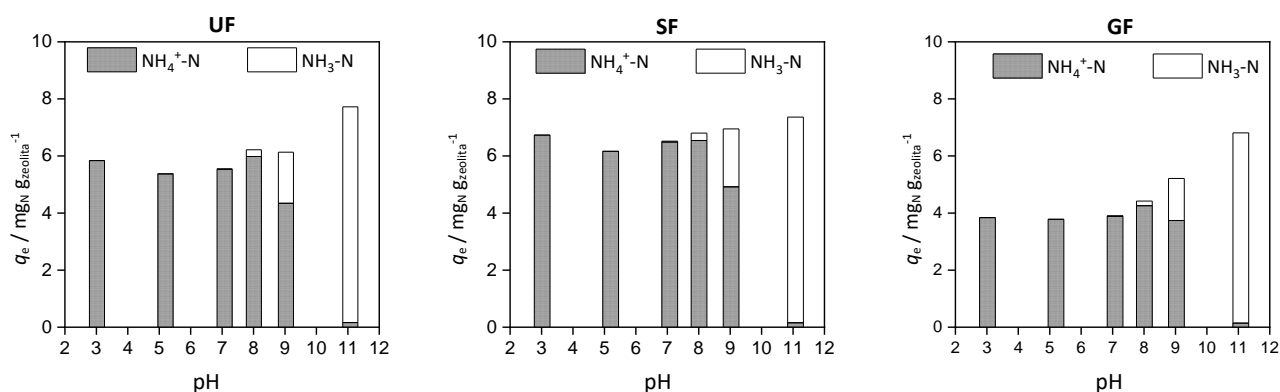
Jednačine (14) i (15), koje su predstavljene u literaturi [26,27], omogućavaju izračunavanje udjela nejonizovanog amonijaka ( $f$ ) u ukupno prisutnom amonijačnom obliku azotu, i prikazuje se preko jonizirajuće konstante  $pK_a$  koja je važeća u temperaturnom opsegu od 0 – 50 °C [23].

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

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

Na Slici 4 predstavljene su eksperimentalno dobijene količine adsorbovanog azota po g zeolita, u obliku nejonizovane molekule  $\text{NH}_3$  i jonske molekule  $\text{NH}_4^+$  u zavisnosti od pH vrijednosti i temperature za sintetizovane zeolite, izračunate primjenom jednačina 14 i 15.

Sa Slike 4 je vidljivo da je količina azota u obliku nejonizovane molekule ( $\text{NH}_3$ ) 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  $\text{NH}_3\text{-N/g}$  zeolita od ukupno adsorbovanih 7,72 mg  $\text{NH}_3\text{-N/g}$  zeolita, za SF iznosi 7,21 mg  $\text{NH}_3\text{-N/g}$  zeolita od ukupno adsorbovanih 7,36 mg  $\text{NH}_3\text{-N/g}$  zeolita, dok za GF iznosi 6,66 mg  $\text{NH}_3\text{-N/g}$  zeolita od ukupno adsorbovanih 6,81 mg  $\text{NH}_3\text{-N/g}$  zeolita. Sadržaj 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:  $C_0 = 100 \text{ mg NH}_4^+\text{-N} / \text{dm}^3$ ;  $C_0 = 1000 \text{ mg NH}_4^+\text{-N} / \text{dm}^3$ ; pH 11,1 i  $T = 35 \text{ °C}$ .



Slika 4. Zavisnost količine adsorbovanog azota u obliku nejonizovane molekule  $\text{NH}_3$  i jona  $\text{NH}_4^+$  od pH vrijednosti kod sintetizovanih zeolita ( $C_0 = 100 \text{ mg NH}_4\text{Cl} / \text{dm}^3$ , koncentracija zeolita =  $2 \text{ g/dm}^3$ ,  $T = 19,7 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Figure 4. Adsorbed nitrogen in  $\text{NH}_3$  and  $\text{NH}_4^+$  species on synthesized zeolites as a function of the pH value ( $C_0 = 100 \text{ mg NH}_4\text{Cl} / \text{dm}^3$ , zeolites concentration =  $2 \text{ g/dm}^3$ ,  $T = 19,7 \text{ }^\circ\text{C}$ )

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  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ . Desorpcija je izvedena sa  $50 \text{ cm}^3$  rastvora  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  NaCl na temperaturi  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , dok je vrijeme desorpcije identično vremenu adsorpcije. Nakon određivanja koncentracije amonijum-jona dobijene su vrijednosti koje su prikazane u dodatnom materijalu (Slika D3). Prema Slici D3 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, sadržaj nejonizovanog i jonizovanog oblika azota je identičan za sve zeolite, i predstavljeno u dodatnom materijalu (Slika D4). Prema Slici D4 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  $5,98 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$  zeolita; za SF  $6,54 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$  zeolita; i za GF  $4,23 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$  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  $\text{H}^+$  jona, čime se povećava afinitet adsorbovanja  $\text{H}^+$  jona u odnosu na  $\text{NH}_4^+$  jon [28,29]. Najbolju adsorpciju amonijum-jona pokazuje zeolit sintetizovan od letećeg pepela koji potiče iz TE Stanari, dok najlošiji kapacitet adsorpcije pokazuje zeolit sintetizovan od pepela koji potiče iz TE Gacko. Jedinjenja kalcijuma koja su prisutna u velikim količinama u uzorku letećeg pepela (LP Gacko) mogu biti inhibitori sinteze zeolita [7,30], pošto dolazi do formiranja kalcijum silikata.

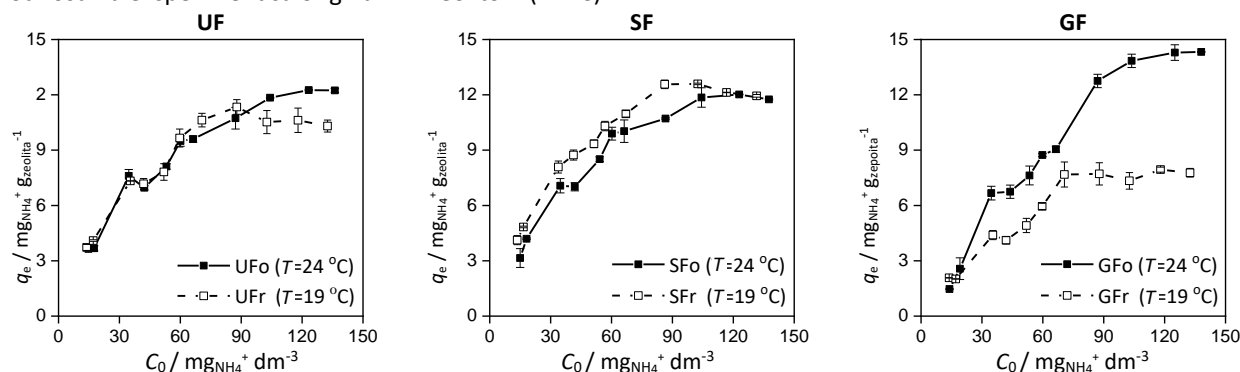
### 3. 5. Regeneracija zeolita

Nakon regeneracije sintetizovanih zeolita u rastvoru  $1 \text{ mol/dm}^3$  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.

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 ( $10,3 \text{ mg NH}_4^+ / \text{g}$ ) u odnosu na originalni uzorak ( $12,2 \text{ mg NH}_4^+ / \text{g}$ ). Takođe, u literaturnom navodu [14] autori izvještavaju o blagom padu kapaciteta adsorpcije regenerisanih zeolita u odnosu na originalne zeolite u količini od  $1,49 \text{ mg NH}_4^+ / \text{g}$ .

Regenerisani uzorak SFr, nasuprot tome, pokazuje neznatno više vrijednosti kapaciteta u odnosu na originalni uzorak, dok je statistička vrijednost kapaciteta regenerisanog uzorka ( $12,0 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$ ) skoro identična originalnom uzorku ( $11,9 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$ ).

Regenerisani uzorak GFr ima znatno manji kapacitet adsorpcije za sve ispitivane početne koncentracije, sa maksimalnim kapacitetom adsorpcije od 7,8 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g, dok kod originalnog uzorka on iznosi 14,3 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/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 začepijavanja pora zeolita, a time i do smanjenja specifične površine, što je potvrđeno i u radu [22] u kojem je regeneracija izvedena 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).



Slika 5. Uporedni prikaz kapaciteta adsorpcije amonijum jona,  $q_e$ , 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 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>,  $q_e$ , on newly synthesized (subscript o) and regenerated (subscript r) zeolites as functions of initial NH<sub>4</sub><sup>+</sup> concentrations in the solution

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 (Tabela D1). 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/dm<sup>3</sup>, pH ≈ 8, T = 24 °C, Vrijeme adsorpcije 48 h)

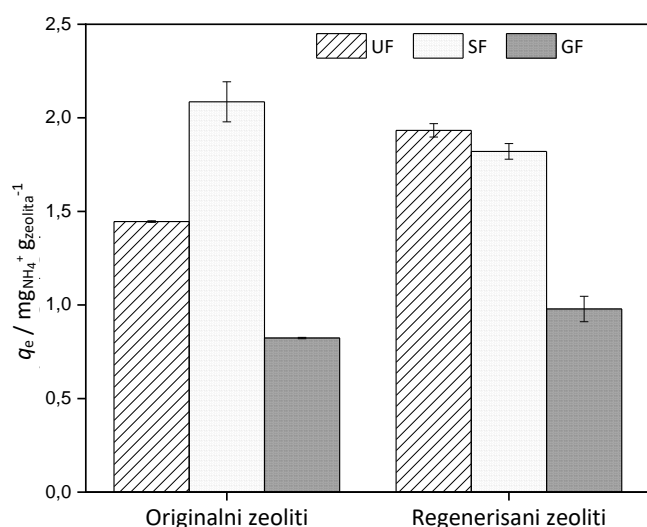
Table 5. Adsorption constants of the isotherm of regenerated samples UFr and GFr (Zeolite concentration = 2 g/dm<sup>3</sup>, pH ≈ 8, T = 24 °C, adsorption time 48 h)

Model	Parametar	Ispitivani uzorci	
		UFr	GFr
Lengmir	$K_L / \text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$	0,06	0,021
	$Q_m^0 / \text{mg g}^{-1}$	12,82	11,80
Parametri izračunati iz modela	$R^2$	0,9248	0,9248
	$R_L$	0,11-0,55	0,27-0,78
	$\chi^2$	0,592	0,694

Na osnovu Tabela 5 i D1 može se konstatovati da sve regenerisane zeolite najbolje opisuju 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 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup>. Eksperiment je izveden pri koncentracija zeolita od 2 g/dm<sup>3</sup>, 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. Na Slici 6 vidljivo je neujednačeno ponašanje regenerisanih u odnosu na originalne uzorke. Regenerisani uzorak SFr pokazuje nešto manji kapacitet adsorpcije (1,884 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g) u odnosu na originalni uzorak SFo (2,086 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g). Slično ponašanje originalnih i regenerisanih zeolita pronađeno je u literaturi [14].



Slika 6. Primjena originalnih i regenerisanih zeolita na realnom uzorku otpadne vode ( $T \approx 20^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} \approx 8$ ; Koncentracija zeolita  $2 \text{ g/dm}^3$  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 ( $T \approx 20^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} \approx 8$ ; Zeolite concentration  $2 \text{ g/dm}^3$ , adsorption time 24 h for UF i SF, and 48 h for GF).

Nasuprot tome, regenerisani uzorci zeolita UFr ( $1,933 \text{ mg NH}_4^+ / \text{g}$ ) i GFr ( $0,978 \text{ mg NH}_4^+ / \text{g}$ ) pokazuju veći kapacitet adsorpcije, u odnosu na originalne zeolite UFo ( $1,446 \text{ mg NH}_4^+ / \text{g}$ ) i GFo ( $0,823 \text{ mg NH}_4^+ / \text{g}$ ). Razlog za povećanje kapaciteta regenerisanog uzorka UFr i GFr leži u procesu regeneracije. Regeneracijom uzorka sa  $1 \text{ mol} / \text{dm}^3 \text{ NaCl}$ , pored istiskivanja  $\text{NH}_4^+$  jona, može doći i do uvođenja nove količine  $\text{Na}^+$  u strukturu zeolita. Potvrda za ovakvu konstataciju može se naći u literaturi gdje se aktivacija LP izvodi sa rastvorom  $\text{NaCl}$  [24,28] ili se nakon aktivacije sa  $\text{NaOH}$  uvodi naknadna obrada sa  $\text{NaCl}$  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 većim početnim koncentracijama amonijum-jona, dok su pri manjim početnim koncentracijama, kao što je slučaj sa realnom otpadnom vodom ( $6\text{-}7 \text{ mg NH}_4^+ / \text{dm}^3$ ), te razlike neznatne. Takođe, temperaturna zavisnost 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 manjim 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 ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), ali i anjona ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ).

Količina uklonjenih amonijum-jona sintetizovanim zeolitima iz realnog uzorka otpadne vode, uz uslove procesa  $6,91 \text{ mg NH}_4^+ / \text{dm}^3$ ,  $\text{pH} 7,94$ ;  $T = 20^\circ\text{C}$  i koncentraciji zeolita od  $2 \text{ g} / \text{dm}^3$ , iznose: za uzorak UFo  $45,1\%$ ; i UFr  $60,7\%$ ; za SFo  $60,6\%$ , i za SFr  $55,2\%$ ; dok za uzorak GFo iznosi  $26,0\%$ , a za GFr  $30,1\%$ .

U literaturnom navodu [14] autori izvještavaju količinama uklonjenih amonijum jona iz realnog uzorka otpadne vode: za originalne zeolite  $28,1\%$  i regenerisane zeolite  $27,5\%$ , pri radnim uslovima  $7,3 \text{ mg NH}_4^+ / \text{dm}^3$ ,  $\text{pH} \approx 8$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$  i koncentraciji zeolita  $2 \text{ g/dm}^3$ .

Navedena ponašanja originalnih i regenerisanih zeolita potvrđena su i FTIR analizom, a rezultati su prikazani u dodatnom materijalu (Slika D5). Uočava se dodatno istezanje apsorpcionih traka u području oko  $970 \text{ cm}^{-1}$  za regenerisane zeolite UFr i GFr, što ide u prilog konstataciji da regeneracijom zeolita može doći do naknadnog uvođenja

Na<sup>+</sup> jona u strukturu zeolita, a time i do većeg kapaciteta adsorpcije. Kod regenerisanog zeolita SFr istežanje 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.

#### 4. 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.

Dodatni material dostupan je na WEB stranici časopisa: <https://www.ache-pub.org.rs/index.php/HemInd/>

#### LITERATURA

- [1] Sukpreabprom H, Arquero OA, Naksata W, Sooksamiti P, Janhom S. Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies on the Adsorption of Cd (II) and Zn (II) ions from Aqueous Solutions onto Bottom Ash. *Int J Environ Sci De.* 2014; 5(2): 165–170.
- [2] Franus M, Wdowin M, Bandura L, Franus W. Removal of environmental pollutions using zeolites from fly ash: A review. *Fresen Environ Bull.* 2015; 24(3a): 854 – 866.
- [3] Bandura L, Panek R, Rotko M, Franus W. Synthetic zeolites from fly ash for an effective trapping of BTX in gas stream. *Micropor Mesopor Mat.* 2016;223: 1–9.
- [4] Attari M, Bukharia SS, Kazemianb H, Rohania S. A low-cost adsorbent from coal fly ash for mercury removal from industrial wastewater. *J Environ Chem Eng.* 2017; 5: 391–399.
- [5] Zhang Y, Dong J, Guo F, Shao Z, and Wu J. Zeolite Synthesized from Coal Fly Ash Produced by a Gasification Process for Ni<sup>2+</sup> Removal from Water. *Minerals.* 2018; 8(3): 1–14.
- [6] Querol X, Moreno N, Umama 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.
- [7] Zhang M, Zhang H, Xu D, Han L, Niu D, Zhang L, Wu W, Tian B. Ammonium removal from aqueous solution by zeolites synthesized from low-calcium and high-calcium fly ashes. *Desalination* 2011b; 277: 46–53.
- [8] Franus W. Characterization of X-type Zeolite Prepared from Coal Fly Ash. *Pol J Environ Stud.* 2012; 21 (2): 337–343.
- [9] Cheng H, Song H, Xue F, Chen X, Cheng F. Influence of Modified Coal Fly Ash on Its Cation Exchange Capacities. *Pol J Environ Stud.* 2014;23(4): 1307–1312.
- [10] Shaila K, Nisha D, Pralhad P, Deepa P. Zeolite Synthesis Strategies from Coal Fly Ash: A Comprehensive Review of Literature – Review Paper. *Int Res J Environment Sci.* 2015; 4(3): 93–99.
- [11] Hung PA, Hai NX. Mineral composition and properties of modified flyash. *J Agr Biol Sci.* 2014;9(2): 51–54.
- [12] Belviso C. State-of-the-art applications of fly ash from coal and biomass: A focus on zeolite synthesis processes and issues. *Prog Energ Combust Sci.* 2018;65: 109–135.
- [13] Drljača D, Vukić Lj, Šinik A, Maletić S. Izluživanje teških metala iz uzoraka elektrofilterskog pepela termoelektrana. *IV međunarodni kongres „Inženjerstvo, ekologija i materijali u procesnoj industriji“*. Jahorina, Bosna i Hercegovina, 2015, 569-578. (in Serbian)
- [14] Zhang M, Zhang H, Xu D, Han L, Niu D, Tian B, Zhang J, Zhang L, Wu W. Removal of ammonium from aqueous solutions using zeolite synthesized from flyash by a fusion method. *Desalination* 2011a; 271: 111–121.
- [15] ASTM D1426-08 – Standard Test Methods for Ammonia Nitrogen In Water: Test Method A, 2008.
- [16] Tran HN, You Sh-J, Bandegharai AH, Chao H-P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Wat. Res.* 2017; 120:88-116.
- [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 fly ash-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. *J Environ Sci and Health, Part A*. 2016; 51(12):1068-1074.
- [22] Yu H, Tian W, Huang R, Wang Y. Preparation of a coal cinder-zeolite ball and its adsorption performance for ammonia nitrogen. *5th International Conference on Information Engineering for Mechanics and Materials*. Huhhot, Inner Mongolia, 2015, 1530–1535.
- [23] Karadag D, Koc Y, Turan M, Ozturk M. A comparative study of linear and non-linear regression analysis for ammonium exchange by clinoptilolite zeolite. *J Hazard Mater*. 2007; 144(1-2): 432–437.
- [24] Niu Y, Zhao Y, Xi B, Hu X, Xia X, Wang L, LD, Lu J. Removal of ammonium from aqueous solutions using synthetic zeolite obtained from coal fly-ash. *Fresen Environ Bull*. 2012; 21(7): 1732–1739.
- [25] Alias MY, Lee KK, Zaharah I, Zaiton AM, Nik AN. Kinetic and equilibrium studies of the removal of ammonium ions from aqueous solution by rice husk ash-synthesized zeolite Y and powdered and granulated forms of mordenite. *J Hazard Mater*. 2010; 174(1-3): 380–385.
- [26] Emerson K, Russo RC, Lund LE, Thurston RV Aqueous ammonia equilibrium calculations: effects of pH and temperature. *Journal of the Fisheries Research, Board of Canada*. 1975; 32(12): 2379–2383.
- [27] Erikson RJ. An evaluation of mathematical models for the effects of pH and temperature on ammonia toxicity to aquatic organisms. *Wat Res*. 1985; 19(8): 1047–1058.
- [28] Lin L, Lei Z, Wang L, Liu X, Zhang Y, Wan C, Lee DJ, Tay JH. Adsorption mechanisms of high-levels of ammonium onto natural and NaCl-modified zeolites. *Sep Purif Technol*. 2013; 103: 15–20.
- [29] Zhang B, Wu D, Wang Ch, He Sh, Zhang Z, Kong H. Simultaneous removal of ammonium and phosphate by zeolite synthesized from coal fly ash as influenced by acid treatment. *J Environ Sci*. 2007; 19(5): 540–545.
- [30] Juan R, Hernández S, Andrés JM, Ruiz C. Synthesis granular zeolitic materials with high cation exchange capacity from agglomerated coal fly ash. *Fuel*. 2007; 86: 1811–1821.
- [31] Yujie B, Aili Z, Jiti Z. Study on treatment of methylene blue wastewater by fly ash adsorption-fenton and thermal regeneration. *Environmental Sci*. 2012; 33(7): 2419-3426.
- [32] Hui KS, Chao CYH, Kot SC. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. *J Hazard Mater B*. 2005; 127(1-3): 89–101.
- [33] Fransus W, Wdowin M, Fransus M. Synthesis and characterization of zeolites prepared from industrial fly ash. *Environ Monit Assess*. 2014; 186(9): 5721–5729.



**SUMMARY****Ammonium ion removal from aqueous solutions using fly ash derived zeolites by alkaline fusion**Dijana Drljača<sup>1</sup>, Snežana Maletić<sup>2</sup>, Božo Dalmacija<sup>2</sup><sup>1</sup>University of Banja Luka, Faculty of Technology, S. Stepanovica 73, 78000 Banja Luka, Bosnia and Hercegovina<sup>2</sup>University of Novi Sad, Faculty of Sciences, Trg Dositeja Obradovica 3, 21000 Novi Sad, Republic of Serbia

(Scientific paper)

In this study, fly ash (FA) with different chemical compositions was converted into zeolites by a fusion method, as confirmed by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). FA was obtained from three different thermal power plants in Bosnia and Herzegovina: Ugljevik, Stanari and Gacko. In the FA spectrum, a quite wide absorption band was observed at 1097 cm<sup>-1</sup>, while in those of the synthesized zeolites, this absorption band is narrowed and elongated and displaced toward 972 cm<sup>-1</sup>. These characteristic bands can be attributed to substitution of Si<sup>4+</sup> with Al<sup>3+</sup> in the tetrahedron, during the formation of aluminosilicate and their interaction with Na<sup>+</sup> ions. Chemical analysis has shown that the dominant component was SiO<sub>2</sub> in the FA Ugljevik (UF) and FA Stanari (SF) with mass fractions of – 36.43 and 48.18 %, respectively and CaO in the FA Gacko (GF) with the mass fraction of 65.89 %. In studies of ammonium ion adsorption equilibrium was achieved after 24 h in zeolites of UF and SF, while for the GF sample it was necessary 48 h to reach the equilibrium. Kinetic studies have shown that the adsorption process on all zeolites followed the Elovich model with high values of the coefficient of determination. The largest amounts of adsorbed ammonium ions were measured at the pH 8 amounting to 5.98, 6.54 and 4.23 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g zeolite for UF, SF and GF, respectively. Examination of adsorption isotherms have shown the better agreement of the obtained results with the Langmuir model for the SF zeolite sample, and the Tempkin model for the UF and GF zeolite samples. Regenerated zeolites have shown similar adsorption capacities for ammonium ions (for UFr 10.3 mg/g; for SF 12.0 mg/g; for GFr 7.8 mg/g) as initial zeolites (for UF 12.2 mg/g; for SF 12.1 mg/g; for GF 14.3 mg/g). Examination of adsorption isotherms of regenerated samples has also shown the best agreement with the Langmuir model for all regenerated samples. The obtained similar and even higher removal percentages of ammonium ions from a real sample of wastewater by using regenerated zeolites (for UFr 60.7 %; for SFr 55.2%; and for GFr 30.7 %) as compared to the initial ones (for UF 45.1 %; for SF 60.6%; for GF 26.0 %) show potentials of the synthesized zeolites from fly ash for ammonium ion removal from wastewaters.

*Keywords:* adsorption, kinetics, pH dependence, regeneration, application