

Adsorpcija amonijum jona i amonijaka iz vodene sredine na bentonitu i mordenitu

Rada Petrović^{1*}, Zora Levi¹, Jelena Penavin-Škundrić¹, Branko Škundrić², Darko Bodroža¹, Ljubiša Bera¹

¹Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, RS, B&H

²Akademija nauka i umjetnosti Republike Srpske, RS, B&H

ISSN 2232-755X

UDK: 541.128:66.097]:548.48

DOI: 10.7251/GHTE1915001P

Originalni naučni rad

Rad primljen: 13.05.2019.

Rad prihvaćen: 19.11.2019.

Rad dostupan od 31.12.2019. na

<https://glasnik.tf.unibl.org/>

Ključne riječi:

bentonit,

mordenit,

Freundlich-ova izoterma,

Langmuir-ova izoterma.

U radu su prikazani rezultati adsorpcije amonijaka iz vodene sredine na dva različita adsorbensa: bentonitu i sintetskom zeolitu mordenitu.

Dobijeni eksperimentalni rezultati su testirani primjenom Freundlich-ovog i Langmuir-ovog modela izoterma. Na osnovu vrijednosti koeficijenta korelacije (R^2) utvrđeno je da se adsorpcija amonijaka iz vode na bentonitu i mordenitu pokorava Freundlich-ovom adsorpcionom modelu. Rezultati pokazuju da bentonit ima veći adsorpcioni kapacitet nego mordenit.

UVOD

U zemljištu i otpadnim vodama, kao i vodi za piće, azot se može naći u obliku azotovih oksida, nitrita, nitrata, amonijaka i dr., (Rožić et al., 2000). Najveći izvori zagađenja azotovim jedinjenjima su otpadne vode iz domaćinstava, prehrambene industrije, naftnih rafinerija, poljoprivredne industrije, i drugih izvora, (Camargo & Alonso, 2006; Miladinovic & Weatherley, 2008; Penn et al., 2010; Shin et al., 2015). Prisustvo jedinjenja azota u životnoj sredini, je štetno za zdravlje ljudi i životinja i može izazvati ozbiljne ekološke probleme.

Amonijak je najvažnije jedinjenje azota, i najčešće jedinjenje azota prisutno kao polutant u otpadnim vodama. U vodenom rastvoru amonijak se može javiti u dva oblika, koja su u ravnoteži, nejonizovanom obliku ($\text{NH}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$) i/ili jonizovanom obliku (NH_4^+) u zavisnosti od pH rastvora, jonske jačine i temperature (Burgess et al., 2003; Nollet & De Gelder, 2014). Jednačina koja izražava ovu ravnotežu može se zapisati kao:



* Korespondentni autor: Rada Petrović, Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, Vojvode Stepe Stepanovića 73, Banja Luka, RS, B&H; email: rada.petrovic@tf.unibl.org

Rad je izložen na naučnom skupu XII Savjetovanje hemičara, tehnologa i ekologa Republike Srpske, novembar 2018.

Za vodene organizme nejonizovani amonijak je toksičan čak i u malim koncentracijama. Nejonizovani amonijak je mnogo više toksičan od jonizovanog oblika zbog toga što neutralne molekule slobodno difunduju kroz epitel membrana vodenih organizama, dok NH_4^+ difunduje u znatno manjoj mjeri (USEPA, 2013). To dovodi do oštećenja epitela škrge i gušenja, stimuliše glikolizu, smanjuje kapacitet krvi za prenošenje kiseonika zbog progresivne acidoze, oštećuje krvne sudove i utiče na funkciju jetre i bubrega (Augsburger et al., 2003). Takođe, prisustvo amonijaka u vodi izaziva neželjene mirise i neke bolesti, a višak azotovih jedinjenja dovodi do smanjenja rastvorljivosti kiseonika, eutrofikacije vodenih bazena, remeti ekološku ravnotežu, pretvara aerobni medij u anaerobni, i dr., (Kardag et al., 2006; Yusof et al., 2010; Kučić et al., 2012; Godini et al., 2017). Osim toga, povećana koncentracija amonijaka u vodi za piće je indikator fekalnog zagađenja (Mažeikien et al., 2010). Po preporuci Svjetske zdravstvene organizacije (WHO, 2003) maksimalna dozvoljena koncentracija amonijaka u vodi za piće je 1,5 mg/L.

Tradicionalne metode za uklanjanje amonijaka iz vode uključuju: biološke procese (Du et al., 2016), hemijsku precipitaciju (Huang et al., 2014), jonsku izmjenu (Lin & Wu, 1996; Ding & Sartay, 2016) adsorpciju i dr. (Eturki et al., 2012). Zbog svojih osobina poput efikasnosti, cijene, ekološke prihvatljivosti, jednostavnosti postupka i opreme, adsorpcija se smatra superiornom u poređenju sa drugim dostupnim metodama za uklanjanje amonijaka (Liang et al., 2016; Sen et al., 2011).

Posljednjih godina fokus istraživanja usmjeren je na pronalaženju prirodnih, jeftinih, netoksičnih, efikasnih i lako dostupnih adsorbentasa, za uklanjanje amonijaka iz vode, posebno iz otpadnih voda. Većina istraživača za adsorbense koristi prirodne materijale, najčešće prirodne zeolite (Wang et al., 2007; Tosun, 2012; Lin et al., 2013; Mažeikien & Valentukevičienė, 2016; Chen et al., 2018; Jmayai et al., 2018). Međutim, nema mnogo radova koji se bave adsorpcijom amonijaka na prirodnim glinama (Eturki et al., 2012; Buragohain, 2013; El-Shafey, 2014). I zeoliti i gline su hidratizirani aluminosilikati, ali imaju različitu kristalnu strukturu. Takođe, oni imaju relativno visoke vrijednosti specifične površine i pokazuju visok afinitet prema amonijaku.

U ovom radu ispitivana je efikasnost uklanjanja amonijaka iz vodenog rastvora adsorpcijom na prirodnoj glini-bentonitu i sintetskom zeolitu-mordenitu. Adsorpcija amonijaka na ovim adsorbensima izvedena je na tri različite temperature a ispitan je i uticaj mase adsorbensa i vremena kontakta na efikasnost uklanjanja amonijaka. Eksperimentalno dobijeni podaci analizirani su primjenom Freundlich-ovog i Langmuir-ovog modela izoterma.

MATERIJALI I METODE RADA

U ispitivanjima su kao adsorbensi korišteni uzorci prirodne bentonitne gline (Šipovo, RS) i sintetskog zeolita mordenita (sintetizovan na PMF-u u Beogradu).

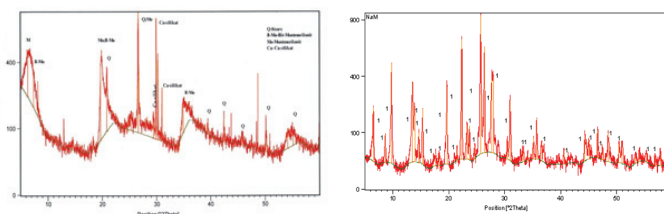
Fizičko-hemijska karakterizacija adsorbentasa je obuhvatala određivanje hemijskog sastava, rendgensko difrakcionu analizu i određivanje specifične površine.

Hemijski sastav bentonita i mordenita određen je primjenom različitih metoda ispitivanja: gravimetrijskih (sadržaj SiO_2), volumetrijskih (sadržaj Fe_2O_3 i Na_2O), spektrofotometrijskih (sadržaj TiO_2 i CaO) i potencijometrijskih titracija (sadržaj Al_2O_3) a dobijeni rezultati prikazani su u Tabeli 1. Rezultati prikazani u Tabeli 1 pokazuju da mordenit pored strukturnih katjona (silicijum i aluminijum) sadrži još samo natrijum. Natrijum je kompenzacioni katjon, a ovakav hemijski sastav mordenita je očekivan s obzirom da se radi o sintetskom zeolitu. Iz analize hemijskog

sastava bentonita uočava se visok sadržaj silicijuma i aluminijuma, što i ne iznenađuje, jer je hemijski sastav prirodne gline u najvećoj mjeri određen njenim faznim sastavom, tj. prisustvom glinenih i neglidenih minerala. Prisustvo željeza u uzorku gline rezultat je izomorfne supstitucije aluminijumovih jona u oktaedarskom sloju jonima željeza, dok prisustvo oksida kalcijuma (i oksida natrijuma i titana u tragovima) ukazuje da su međuslojni izmjenljivi katjoni, u najvećoj mjeri katjoni Ca^{2+} .

Fazni sastav adsorbentasa je određen primjenom metode rendgenske difrakcije praha (XRD) na difraktometru PHILIPS PW-1710, korištenjem $\text{CuK}\alpha$ zračenja (napon 40 kV, jačina struje 50 mA, ugaoni raspon 5-60°). Identifikacija prisutnih faza u uzorcima je izvršena korištenjem računarskog softvera koji sadrži bazu podataka sa ASTM karticama koje sadrže karakteristične d-vrijednosti i vrijednosti relativnih intenziteta za svaku kristalnu supstancu. Na Slici 1, prikazan je rendgenski difraktogram praha bentonita i mordenita. XDR analiza je pokazala da se bentonit sastoji od minerala montmorilonita i smjese ilit-montmorilonit, a od pratećih minerala ima najviše kvarca i kalcijum silikata. Na rendgenskom difraktogramu mordenita prisutni su samo pikovi karakteristični za zeolit mordenit, što i ne iznenađuje jer se radi o sintetskom uzorku zeolita.

Specifične površine bentonita i mordenita određene su BET-metodom, adsorpcijom azota na 77 K. Dobijena vrijednosti specifične površine za bentonit je 88,80 m^2/g a za mordenit 402,54 m^2/g .



Slika 1. Rendgenski difraktogram praha bentonita i mordenita
Figure 1. X-ray powder diffraction pattern of bentonite and mordenite

Tabela 1. Hemijski sastav adsorbentasa

Table 1. The chemical composition of adsorbents

Sorbent/ Sorbent	Hemijski sastav/Chemical composition, (%)									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	GŽ	H_2O
Bentonit/ Bentonite	52,88	23,72	6,80	1,80	-	0,02	-	0,83	12,62	-
Mordenit/ Mordenite	90,25	3,64	-	-	-	6,11	-	-	-	13,32

*GŽ – gubitak žarenjem/loss through ignition;

**procenti oksida kod mordenita računati su na 100 g suvog materijala/ percentages of oxides in the mordenite were calculated for 100 g of dry material

Za sve eksperimente korištene su hemikalije analitičke čistoće a za pripremu rastvora korištena je destilovana voda. Vodeni rastvori amonijaka koncentracija: 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07 i 0,08 mol/L pripremljeni su razblaživanjem osnovnog rastvora amonijaka koncentracije 2,0 mol/L. Tačne koncentracije amonijaka prije i nakon adsorpcije određene su titracijom sa 0,1 mol/L standardnim rastvorom HCl uz metiloranž kao indikator. Količina adsorbovanog amonijaka po gramu adsorbensa q_e (mol/g), i procenat uklonjenog amonijaka E (%), iz rastvora je računata na osnovu jednačina:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \cdot V}{m} \quad (2)$$

$$E(\%) = \frac{(c_0 - c_e) \cdot 100}{c_0} \quad (3)$$

gdje su c_0 i c_e početna i ravnotežna koncentracija (u mol/L) amonijaka u rastvoru, m je masa adsorbensa (kg), a V je zapremina vodenog rastvora amonijaka (u L) iz kog je vršena adsorpcija.

Adsorpcija amonijaka iz vodenog rastvora na bentonitu i mordenitu praćena je na tri temperature: 293, 303 i 313 K. Eksperimenti adsorpcije izvedeni su u termostatu (WiseCircu WCR, model WCR-P22, Witeg, Wertheim, Germany) a nakon završenog eksperimenta uzorci su profiltrirani kroz 0,45 μ m mikroporozni membranski filter. Za sve eksperimente su korišteni uzorci oba sorbenta prethodno sušena 2 časa na 383 K i svi eksperimenti su duplirani pod identičnim uslovima. Vrijeme kontakta i masa adsorbensa su jedni od najvažnijih parametara koji utiču na efikasnost adsorpcije. Uticaj mase adsorbensa za izabrane adsorbense je ispitan pri masi bentonita od 0,1 do 1,0 g i mordenita od 0,5 do 3,0 g za zapreminu rastvora od 50 mL i za početnu koncentraciju amonijaka od 0,08 mol/L tokom 4 časa na 293 K. Uticaj vremena kontakta na kapacitet adsorpcije pri početnoj koncentraciji amonijaka od 0,08 mol/L i za zapreminu rastvora od 50 mL ispitan je u periodu od 4 časa za bentonit i 24 časa za mordenit. Dobijeni eksperimentalni rezultati su analizirani korištenjem Freundlich-ove i Langmuir-ove adsorpcione izoterme.

Adsorpcione izoterme pokazuju kako se molekule adsorbata distribuiraju između tečne faze i čvrste faze kada proces adsorpcije dostigne ravnotežno stanje. Freundlich-ova adsorpciona izoterma je empirijski izraz koji se koristi za opis višeslojne adsorpcije sa interakcijom između adsorbovanih molekula. Ovaj model izoterme pretpostavlja da je površina adsorbensa heterogena sa neujednačenom distribucijom toplote adsorpcije na površini adsorbensa. Freundlich-ova adsorpciona izoterma data je jednačinom:

$$q_e = K_F \cdot c_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

gdje je: c_e ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru (mol/L); q_e je količina adsorbovane supstance u ravnoteži (mol/kg); K_F i $1/n$ su parametri Freundlich-ove adsorpcione izoterme. Vrijednost parametra K_F ((mol/L)(mol/kg)^{1/n}) ukazuje na adsorpcioni kapacitet adsorbensa, $1/n$ je faktor heterogenosti i povezan je sa intezitetom adsorpcije. Linearni oblik Freundlich-ove adsorpcione izoterme je:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (5)$$

Jednačina (5) predstavlja jednačinu prave u koordinatnom sistemu $\ln q_e$ naspram $\ln c_e$. Nagib ove prave daje vrijednost $1/n$, dok presjek sa ordinatom daje vrijednost za $\ln K_F$.

Langmuir-ov model izoterme pretpostavlja monoslojnu adsorpciju adsorbata na homogenoj površini adsorbensa koja sadrži ograničen broj identičnih adsorpcionih mjesta i odsustvo interakcije između adsorbovanih molekula. Langmuir-ov model izoterme dat je jednačinom:

$$q_e = \frac{q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (6)$$

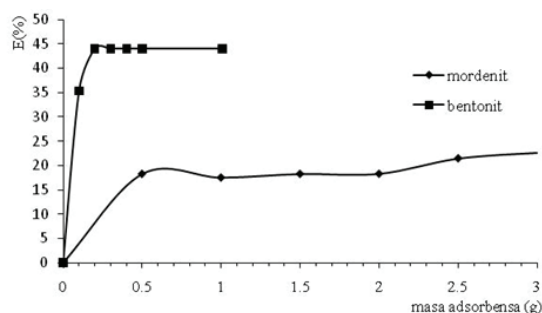
gdje je: c_e ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru (mol/L); q_m (mol/kg) teorijski monoslojni adsorpcioni kapacitet (maksimalni adsorpcioni kapacitet); K_L (L/kg) Langmuir-ova konstanta povezana sa energijom adsorpcije. Linearni oblik Langmuir-ove adsorpcione izoterme je:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} c_e \quad (7)$$

Konstante Langmuir-ov izoterme q_m (mol/kg) i K_L (L/kg) se određuju grafički iz dijagrama c_e/q_e naspram c_e , nagib dobijene prave je jednak $1/q_m$ a presjek sa ordinatom osom daje vrijednost $1/K_L q_m$.

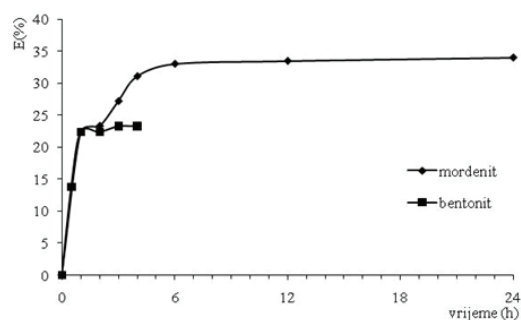
REZULTATI I DISKUSIJA

Masa adsorbensa je važan parametar jer određuje kapacitet adsorbensa za datu početnu koncentraciju adsorbata. Slika 2, prikazuje procenat uklonjenog amonijaka za različite mase bentonita (od 0,1 g do 1,0 g) i mordenita (od 0,5 g do 3,0 g) za zapreminu rastvora od 50 mL i za koncentraciju amonijaka od 0,08 mol/L u toku 4 časa na 293 K. Sa Slike 2, se vidi da sa povećanjem mase oba adsorbensa raste i procenat uklonjenog amonijaka i dostiže ravnotežne vrijednosti od 19,44 % za 0,5 g mordenita i 43,96 % za 0,2 g bentonita. Ovakvo ponašanje može se pripisati povećanju aktivne površine adsorbensa i povećanju broja slobodnih adsorpcionih mjesta. Dalje povećanje mase bentonita do 1,0 g ne dovodi do povećanja procenta uklonjenog amonijaka, dok povećanje mase mordenita do 3,0 g neznatno povećava procenat uklonjenog amonijaka. Masa od 0,5 g mordenita i masa od 0,2 g bentonita je izabrana za dalje proučavanje adsorpcionog procesa.



Slika 2. Uticaj mase adsorbensa na procenat uklonjenog amonijaka

Figure 2. The effect of the mass of adsorbent on the percentage of the removed ammonia



Slika 3. Uticaj vremena kontakta na procenat uklonjenog amonijaka

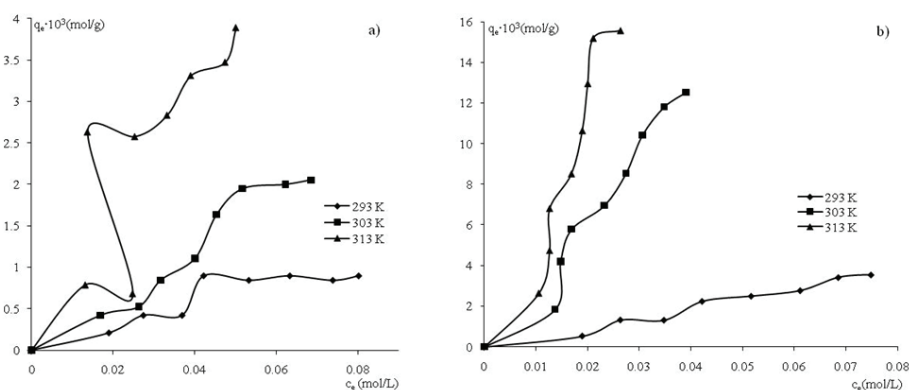
Figure 3. The effect of contact time on the percentage of the removed ammonia

Uticaj vremena kontakta na promjenu procenta uklonjenog amonijaka sa fiksnom masom bentonita (0,2 g) i mordenita (0,5 g) je ispitan u periodu od 4 časa za bentonit i 24 časa za mordenit. Vrijednost ostalih parametara je: zapremina rastvora 50 mL, koncentracija rastvora amonijaka 0,08 mol/L i temperatura 293 K. Sa Slike 3, se vidi, da se ravnoteža postiže nakon 3 časa na bentonitu kada je maksimalan procenat uklonjenog amonijaka 23,28 % i nakon 24 časa na mordenitu kada je maksimalan procenat uklonjenog amonijaka 33,98 %. Brzo uklanjanje amonijaka u početnoj fazi na oba adsorbensa se pripisuje velikom broju slobodnih aktivnih mjesta na površini adsorbensa. Postepenim zauzimanjem ovih mjesta dolazi do zasićenja aktivnih centara a procenat uklonjenog amonijaka vrlo malo se povećava i nakon određenog vremena uspostavlja se ravnoteža. Vrijeme kontakta od 3 časa za bentonit i 24 časa za mordenit je izabrano kao optimalno vrijeme u svim ostalim eksperimentima.

Adsorpcione izoterme daju ključne podatke o adsorbat/adsorbens interakcijama tokom procesa adsorpcije i omogućavaju izračunavanje količine uklonjenog adsorbata iz rastvora. Slika 4, prikazuje adsorpcione izoterme za adsorpciju amonijaka iz vodene sredine na bentonitu i na mordenitu na temperaturama: 293, 303 i 313 K.

Kao što se vidi na Slici 4, adsorpcione krive za amonijak na oba adsorbensa i na svim posmatranim temperaturama prolaze kroz više „platoa“ i prema Giles-ovoj klasifikaciji (Giles et al., 1960) spadaju u izoterme S4-tipa koje opisuju višeslojnu adsorpciju. Izoterme S4-tipa su rezultat kooperativne adsorpcije i jake kompeticije za adsorpciona mjesta između molekula rastvarača i molekula rastvorene supstance. Kooperativna adsorpcija se javlja kada molekule adsorbata imaju mali afinitet prema adsorbensu, tj. kada se ima slaba adsorbat/adsorbens interakcija. Slaba adsorbat/adsorbens interakcija uzrokuje mali iznos adsorpcije pri nižim koncentracijama, ali kada se molekule adsorbata adsorbuju, adsorbat/adsorbens interakcije potpomažu adsorpciju narednih molekula iz rastvora-„koopeativnim procesom“ i adsorpcija se odvija lakše (Hinz, 2001). Ranija istraživanja adsorpcije amonijaka na alumosilikatnim adsorbensima dali su izoterme istog tipa (Levi i sar., 2006; Levi i sar., 2016; Penavin-Škundrić i sar., 2017; Penavin-Škundrić i sar., 2010).

U uvodu je već pomenuto da u vodenom rastvoru amonijaka egzistiraju dva oblika: nejonizovani oblik koji se konvencionalno predstavlja kao NH_3 i jonizovani oblik koji se predstavlja kao NH_4^+ . Izraz „ukupni



Slika 4. Adsorpcione izoterme amonijaka na a) mordenitu i b) bentonitu
Figure 4. The adsorption isotherms of ammonia on a) mordenite and b) bentonite

amonijak“ se odnosi na zbir ova dva oblika ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$). Studije su pokazale da je pH rastvora kritičan faktor u procesu sorpcije, posebno kod adsorpcije amonijaka jer utiče na odnos ova dva oblika i na efikasnost uklanjanja amonijaka (Ji et al., 2007). Poznato je da se odnos ova dva oblika amonijaka mijenja sa promjenom pH rastvora i temperature, sa porastom pH i temperature raste koncentracija NH_3 , i u rastvorima sa $\text{pH} > 9,5$ dominantan oblik je NH_3 (Emerson et al., 1975; Chen et al., 2017). Kako su za eksperimentalni rad korišteni vodeni rastvori amonijaka čije su koncentracije u rasponu od 0,02-0,08 mol/L, jasno je da je pH ovih rastvora iznad 9,5, i da je u ovim rastvorima NH_3 dominantan oblik. Zbog toga se, pretpostavlja da je proces adsorpcije glavni mehanizam uklanjanja amonijaka, dok je proces jonske izmjene zanemarljivo prisutan.

Prema podacima iz literature (Rožić et al., 2000; Lin et al., 2013) jonska izmjena je glavni mehanizam uklanjanja amonijum jona na zeolitu a na glini (bentonitu) je rezultat i jonske izmjene i adsorpcije; proces adsorpcije se javlja na površini a jonska izmjena unutar aluminosilikatne mreže.

Eksperimentalno dobijeni rezultati su fitovani prema Freundlich-ovom i Langmuir-ovom linearizovanom teorijskom modelu. "Podudaranje" sa odgovarajućim modelom adsorpcije određuje se na osnovu vrijednosti koeficijenta korelacije (R^2) dobijenih nakon linearnog fitovanja. Vrijednosti koeficijenta korelacije za Langmuir-ov adsorpcioni model su za oba adsorbensa niske ($R^2 \leq 0,0500$) i sugerišu da eksperimentalni podaci pokazuju veoma nizak stepen korelacije sa Langmuir-ovim adsorpcionim modelom, zbog čega se neće dalje komentarisati. Za razliku od Langmuir-ovog modela, adsorpcione izoterme po Freundlich-ovom modelu pokazuju visok stepen korelacije sa eksperimentalnim rezultatima za oba adsorbensa na posmatranim temperaturama ($R^2 > 0,9000$, Tabela 2). Visoka vrijednost koeficijenta korelacije ukazuje da fizička sorpcija preovladava u ukupnoj sorpciji amonijaka, u prilog ovoj pretpostavci ide i tip dobijenih adsorpcionih izoterma.

Konstante Freundlich-ovog modela izoterme, K_F i n , za adsorpciju amonijaka iz vodene sredine na bentonitu i mordenitu na temperaturama: 293, 303 i 313 K dati su u Tabeli 2. Kao što se može vidjeti u Tabeli 2, vrijednost konstante K_F za oba adsorbensa raste sa porastom temperature, što ukazuje na endotermnu prirodu adsorpcionog procesa a upućuje i na zaključak da se pored fizičke adsorpcije dešava i hemisorpcija. Dobijeni rezultati pokazuju da je adsorpcioni kapacitet bentonita veći nego mordenita (veća vrijednost konstante K_F), što se moglo i pretpostaviti jer je, s obzirom na uslove eksperimenta, proces adsorpcije dominantan mehanizam uklanjanja amonijaka, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima (Şahin et al., 2018).

Tabela 2. Konstante Freundlich-ove adsorpcione izoterme za adsorpciju amonijaka i amonijum jona iz vodene sredine na bentonitu i mordenitu

Table 2. The constants of Freundlich adsorption isotherms for the adsorption of ammonia and ammonium ion from the aqueous medium on mordenite and bentonite

Adsorbens/ Adsorbent	T (K)	K_F ((mol/L)(mol/kg) ^{1/n})	1/n	R ²
Bentonit/ Bentonite	293	0,0397	0,9303	0,9829
	303	0,4450	1,0906	0,9742
	313	1,2317	1,1948	0,9427
Mordenit/ Mordenite	293	0,0247	1,1851	0,9447
	303	0,0692	1,2788	0,9430
	313	0,2806	1,3373	0,9456

Vrijednost parametra 1/n je mjera za sorpcioni intezitet. Za $n=1$ raspodjela između dvije faze je nezavisna od koncentracije i adsorpcija je linearna, vrijednost $1/n < 1$ odnosno $n > 1$ ukazuje na favorizovanu adsorpciju a vrijednost $1/n > 1$ ukazuje na kooperativnu adsorpciju (Güzel et al., 2012). Vrijednost parametra 1/n za oba adsorbensa (osim za bentonit na 293 K) leži između 1,0906 i 1,3373 i sugeriše da je adsorpcija amonijaka na oba adsorbensa rezultat kooperativne adsorpcije a što je u saglasnosti i sa tipom dobijenih adsorpcionih izoterma. Za adsorpciju amonijaka na bentonitu na 293 K vrijednost parametra 1/n je manja od jedan, i ukazuje na favorizovanu adsorpciju.

ZAKLJUČCI

Ispitana je adsorpcija amonijaka iz vodene sredine na bentonitu i mordenitu na tri različite temperature: 293, 303 i 313 K. Adsorpcione krive za amonijak na oba adsorbensa i na svim posmatranim temperaturama prolaze kroz više „platoa“ i prema Giles-ovoj klasifikaciji spadaju u izoterme S4-tipa. Ove izoterme opisuju višeslojnu adsorpciju i rezultat su „kooperativne adsorpcije“. Eksperimentalni rezultati su u saglasnosti sa Freundlich-ovim modelom adsorpcije. Glavni mehanizam uklanjanja amonijaka je proces adsorpcije. Adsorpcija amonijaka na bentonitu je veća nego na mordenitu.

LITERATURA

Augspurger, T., Keller, A. E., Black, M. C., Cope, W. G., & Dwyer, F. J. (2003). Water quality guidance for protection of freshwater mussels (Unionidae) from ammonia exposure. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22(11), 2569–2575. <https://doi.org/10.1897/02-339>

- Buragohain, P., Sredeep, S., & Saiyouri, N. (2013). A study on the adsorption of ammonium in bentonite and kaolinite. *International Journal of Chemical, Environmental & Biological Sciences*, 1(1), 157-160. Retrieved January 17, 2019 from <http://www.isaet.org/images/extraimages/IJCEBS%200101133.pdf>
- Burgess, R. M., Pelletier, M. C., Ho, K. T., Serbst, J. R., Ryba, S. A., Kuhn, A., Perron, M. M., Raczekowski, P., & Cantwell, M. G. (2003). Removal of ammonia toxicity in marine sediment TIEs: A comparison of *Ulva lactuca*, zeolite and aeration methods. *Marine Pollution Bulletin*, 46(5), 607-618. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(03\)00038-9](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(03)00038-9)
- Camargo, J. A., & Alonso, Á. (2006). Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: A global assessment. *Environment International*, 32(6), 831-849. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.05.002>
- Chen, Q., Zhou, K., Chen, Y., Wang, A., & Liu, F. (2017). Removal of ammonia from aqueous solutions by ligand exchange onto Cu(II)-loaded chelating resin: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *RSC Advances*, 7, 12812-12823. <https://doi.org/10.1039/c6ra28287c>
- Chen, H-F., Lin, Y-J., Chen, B-H., Yoshiyuki, I., Liou, S.Y-H., & Huang, R-T. (2018). A further investigation of NH_4^+ removal mechanisms by using natural and synthetic zeolites in different concentrations and temperatures. *Minerals*, 8(11), 499-512. <https://doi.org/10.3390/min8110499>
- Ding, Y., & Sartay, M. (2016). Optimization of ammonia removal by ion-exchange resin using response surface methodology. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13(4), 985-994. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-0939-x>
- Du, H., Li, F., Yu, Z., Feng, C., & Li, W. (2016). Nitrification and denitrification in two-chamber microbial fuel cells for treatment of wastewater containing high concentrations of ammonia nitrogen. *Environmental Technology*, 37(10), 1232-1239. <https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1108369>
- El-Shafey, O. I., Fathy, N. A., & El-Nabarawy, T. A. (2014). Sorption of ammonium ions onto natural and modified Egyptian kaolinites: Kinetic and equilibrium studies. *Advances in Physical Chemistry*, 1-12. <https://doi.org/10.1155/2014/935854>
- Emerson, K., Russo, R. C., & Lund, R. E. (1975). Aqueous ammonia Equilibrium calculations: Effect of pH and temperature. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, 32(12), 2379-2383. <https://doi.org/10.1139/f75-274>
- Eturki, S., Ayari, F., Jedidi, N., & Ben Dhia, H. (2012). Use of clay mineral to reduce ammonium from wastewater: Effect of various parameters. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 48(3), 276-283. <https://doi.org/10.3103/S1068375512030064>
- Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., & Smith, D. (1960). Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 3973-3993. <https://doi.org/10.1039/JR9600003973>
- Godini, H., Dargahi, A., Tabandeh, L., Mohammadi, M., Vaziri, Y., Ahagh, M. M. H., Sharafi, K., & Jalilian, Z. (2017). The efficiency of modified powdered activated carbon for removal of ammonia nitrogen from aqueous solution: A process optimization using RSM (Response surface methodology), adsorption isotherm and kinetic study. *Journal of Advances in Environmental Health Research*, 5(3), 172-182. <https://doi.org/10.22102/jaehr.2017.93007.1028>
- Güzel, F., Aksoy, Ö., & Akkaya, G. (2012). Application of pomegranate (*Punica granatum*) pulp as a new biosorbent for the removal of a model basic dye (Methylene Blue). *World Applied Sciences Journal*, 20(7), 965-975. <https://doi.org/10.5829/idosi.wasj.2012.20.07.1069>
- Hinz, C. (2001). Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma*, 99(3-4), 225-243. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(00\)00071-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(00)00071-9)
- Huang, H., Chen, Y., Jiang, Y., & Ding, L. (2014). Treatment of swine wastewater combined with MgO-saponification wastewater by struvite precipitation technology. *Chemical Engineering Journal*, 254, 418-425. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.054>
- Jmayai, A., Hermassi, M., Alouani, R., Cortina, J. L., & Amara, A. B. H. (2018). Characterization of natural Yemeni zeolites as powder sorbents for ammonium valorization from domestic waste water streams using high rate activated sludge processes. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 93(6), 1748-1756. <https://doi.org/10.1002/jctb.5550>
- Ji, Z. Y., Yuan, J. S., & Li, X. G. (2007). Removal of ammonium from wastewater using calcium form clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, 141(3), 483-488. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.010>

- Karadag, D., Koc, Y., Turan, M., & Armagan, B. (2006). Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 604-609. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.042>
- Kučić, D., Markić, M., & Briški, F. (2012). Ammonium adsorption on the natural zeolite (Clinoptilolite): Adsorption isotherms and kinetics modeling. *The Holistic Approach to Environment*, 2(4), 145-158. Retrieved April 20, 2019 from <https://hrcak.srce.hr/93541>
- Levi, Z., Čegar, N., Penavin-Škundrić, J., Lazić, D., Škundrić, B., i Vasiljević, Lj. (2006). Mogućnost uklanjanja amonijaka iz otpadne vode adsorpcijom pomoću alumosilikatnih uzoraka. U M. Pašić (ur.), *Proceedings of the 6th Scientific/Research Symposium with International Participation: Metallic and Nonmetallic Inorganic Materials* (pp. 573-578). Zenica: Univerzitet u Zenici, Fakultet za metalurgiju i materijale.
- Levi, Z., Penavin-Škundrić, J., Sladojević, S., & Bodroža, D. (2016). Influence of surface active substances on 4A zeolite characteristics. In R. V. Pantović & Z. S. Marković (Eds.), *Proceedings of the XXIV International conference: Ecological truth - Eco-Ist'16*. (pp. 407-413). Vrnjačka Banja: Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet Bor.
- Liang, P., Yu, H., Huang, J., Zhang, Y., & Cao, H. (2016). The review on adsorption and removing ammonia nitrogen with Biochar on its mechanism. *MATEC Web of Conferences*, 67, 07006, <https://doi.org/10.1051/mateconf/20166707006>
- Lin, S. H., & Wu, C. L. (1996). Ammonia removal from aqueous solution by ion exchange. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(2), 553-558. <https://doi.org/10.1021/ie950303f>
- Lin, L., Lei, Z., Wang, L., Liu, X., Zhang, Y., Wan, C., Lee, D. J., & Tay, J. H. (2013). Adsorption mechanisms of high-levels of ammonium onto natural and NaCl-modified zeolites. *Separation and Purification Technology*, 103, 15-20. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.10.005>
- Mažeikien, A., Valentukevičienė, M., & Jankauskas, J. (2010). Laboratory study of ammonium removal by using zeolite (Clinoptilolite) to treat drinking water. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 18(1), 54-61. <https://doi.org/10.3846/jeelm.2010.0>
- Mažeikien, A., & Valentukevičienė, M. (2016). Removal of ammonium ions from digested sludge fugate by using natural zeolite. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 24(3), 176-184. <https://doi.org/10.3846/16486897.2016.1172075>
- Miladinovic, N., & Weatherley, L. R. (2008). Intesification of ammonia removal in a combined ion-exchange and nitrification column. *Chemical Engineering Journal*, 135(1-2), 15-24. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.02.030>
- Nollet, L. M. L., & De Gelder, L. S. P. (2014). *Handbook of water analysis* (3rd ed.). CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC.
- Penn, C. J., Warren, J. G., & Smith, S. (2010). Maximizing ammonium nitrogen removal from solution using different zeolites. *Journal of Environmental Quality*, 39(4), 1478-1485. <https://doi.org/10.2134/jeq2009.0324>
- Penavin-Škundrić, J., Levi, Z., Sladojević, S., Petrović, R., i Bodroža, D. (2017). Uticaj modifikacije na adsorpcione osobine 4A zeolita. U R. Kuzmanović (ur.), *Knjiga radova sa IX Međunarodnog naučnog skupa: Savremeni materijali* (str. 175-179). Banja Luka: ANURS.
- Penavin-Škundrić, J., Levi, Z., Čegar, N., Zeljković, S., Sladojević, S., Škundrić, B., i Lazić, D. (2010). Neorganski oksidi modifikovani surfaktantima kao adsorbensi za organske supstrate. U R. Kuzmanović (ur.), *Knjiga radova sa Međunarodnog naučnog skupa: Savremeni materijali* (str. 247-257). Banja Luka: ANURS.
- Rožić, M., Cerjan Stefanović, Š., Kurajica, S., Vančina, V., & Hodžić, E. (2000). Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites. *Water Research*, 34(14), 3675-3681. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00113-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00113-5)
- Şahin, D., Öz, M., Sertasi, E., Öz, Ü., Karsli, Z., & Aral, O. (2018). Evaluation of natural minerals (zeolite and bentonite) for nitrogen compounds adsorption in different water temperatures suitable for aquaculture. *International Letters of Natural Sciences*, 71, 34-42. <https://doi.org/10.18052/www.scipress.com/ILNS.71.34>
- Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2011). Equilibrium, kinetics and mechanism of removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pine cone biomass of *Pinus radiata*. *Water, Air, & Soil Pollution*, 218, 499-515. <https://doi.org/10.1017/s11270-010-0663-y>
- Shin, J. W., Seo, S. J., Maitlo, H. A., & Park, J. Y. (2015). The enhancement of ammonium removal from ethanalamine wastewater using air-cathode microbial fuel cells coupled to ferric reduction. *Bioresource Technology*, 190, 466-473. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.048>
- Tosun, I. (2012). Ammonium removal from aqueous solutions by clinoptilolite: Determination of isotherm and thermodynamic parameters and comparasion of kinetics by the double

- exponential model and conventional kinetic models. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 9(3), 970-984. <https://doi.org/10.3390/ijerph9030970>
- USEPA. (2013). *Aquatic life ambient water quality criteria for ammonia-freshwater*. Office of Science and Tech. Washington, DC. Retrieved April 19, 2019 from <http://water.epa.gov/scitech/swguidance/standards/criteria/aqlife/ammonia/upload/AQUATIC-LIFE-AMBIENT-WATER-QUALITY-CRITERIA-FOR-AMMONIA-FRESH-WATER-2013.pdf>
- Wang, Y. F., Lin, F., & Pang, W. Q. (2007). Ammonium exchange in aqueous solution using Chinese natural clinoptilolite and modified zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1-2), 160-164. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.074>
- WHO. (2003). *Ammonia in drinking-water*. Background documentation for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Retrieved February 21, 2019 from http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/ammonia.pdf
- Yusof, A. M., Keat, L. K., Ibrahim, Z., Majid, Z. A., & Nizam, N. A. (2010). 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. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3), 380-385. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.063>

Adsorption of ammonia ions and ammonium from aqueous solutions on bentonite and mordenite

Rada Petrović^{1*}, Zora Levi¹, Jelena Penavin-Škundrić¹, Branko Škundrić², Darko Bodroža¹, Ljubiša Bera¹

¹University of Banja Luka, Faculty of Technology, RS, B&H

²Academy of Sciences and Arts of the Republic of Srpska, RS, B&H

Keywords:
ammonium ion,
ammonia,
bentonite,
mordenite,
Freundlich's isotherm,
Langmuir's isotherm.

This paper studies adsorption of ammonium ions and ammonia from aqueous solution onto bentonite and on a synthetic zeolite mordenite. Bentonite and mordenite are characterized by chemical composition and specific surface determination, and X-ray diffraction analysis. The removal of ammonium ions and ammonia was performed in a batch system. The influence of various parameters, such as adsorbent weight, contact time and temperature, on adsorption process was examined. Optimal contact time for reaching adsorption equilibrium is 3 hours for bentonite and 24 hours for mordenite, while the optimal weights are 0,2 g and 0,5 g respectively. The pH values of the solution and temperature are the parameters which affect the equilibrium of the non-ionized form of ammonia ($\text{NH}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$) and/or the ionized form (NH_4^+). In the acidic medium, the predominant form of ammonia is NH_4^+ , while in the alkali medium (pH over 9,5) the dominant form is NH_3 . As aqueous solutions of ammonia in the concentration range 0,02-0,08 mol/L are used in this study, pH of these solutions is over 9,5 and dominant form in this case is NH_3 . Due to this, it can be assumed that adsorption process is the primary mechanism of ammonia removal, while the ion exchange process is negligible.

Temperatures effect on adsorption process was studied at three temperatures: 293, 303 and 313 K. The adsorption capacity of both adsorbents increases with increasing temperature, which indicates that adsorption process is endothermic and chemisorption occurs in addition to physical adsorption.

Experiments show that adsorption curves of both adsorbents, at all observed temperatures, pass through multiple "plateaus" and, according to Giles classification, these isotherms are S4-type. This type of isotherms described multilayered and cooperative adsorption. The obtained results were fitted to Freundlich's and Langmuir's linear theoretical model. Based on the values of the correlation coefficient (R^2), the results showed that the adsorption of ammonium ions and ammonia from aqueous solution obeys the Freundlich adsorption model. Bentonite proved to be a better adsorbent than mordenite.