



UNIVERZITET U NOVOM SADU

TEHNOLOŠKI FAKULTET NOVI SAD

**Mogućnost primene sintetičkog zeolita CR-100
(Crystal-Right™) za adsorpciju amonijaka iz
podzemnih voda Banatskog akvifera**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor: Prof. dr Aleksandar Jokić

Kandidat: Željko Tomić

Novi Sad, 2016 godine

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET NOVI SAD

Redni broj: RBR	
Identifikacioni broj: IBR	
Tip dokumentacije: TD	Monografska dokumentacija
Tip zapisa: TZ	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada (dipl., mag., dokt.): VR	Doktorska disertacija
Ime i prezime autora: AU	Željko Tomić
Mentor (titula, ime, prezime, zvanje): MN	Prof. dr Aleksandar Jokić, vanredni profesor
Naslov rada: NR	Mogućnost primene sintetičkog zeolita CR-100 (Crystal-Right™) za adsorpciju amonijaka iz podzemnih voda Banatskog akvifera
Jezik publikacije: JP	Srpski (latinica)
Jezik izvoda: JI	srpski/engleski
Zemlja publikovanja: ZP	Srbija
Uže geografsko područje: UGP	Novi Sad, AP Vojvodina
Godina: GO	2016
Izdavač: IZ	autorski reprint
Mesto i adresa: MA	Novi Sad, Bulevar Cara Lazara 1

Fizički opis rada: FO	8 poglavlja, 138 stranica, 40 slika, 35 tabela, 1 prilog, 162 literaturnih navoda
Naučna oblast: NO	Tehnološko inženjerstvo, Hemijsko-tehnološke nauke
Naučna disciplina: ND	Eko-energetsko inženjerstvo
Predmetna odrednica, ključne reči: PO	sintetički zeolit, CR-100 (Crystal-Right™), amonijak, adsorpcija, pijaća voda
UDK	549.67:661.53]:541.183
Čuva se: ČU	Biblioteka Tehnološkog fakulteta Novi Sad
Važna napomena: VN	-
Izvod: IZ	<p>Uklanjanje amonijaka iz podzemnih voda u cilju dobijanja pijaće vode predstavlja značajan problem, koji se do sada rešavao primenom različitih postupaka. Poznato je da zeoliti kao prirodni jonoizmenjivači i adsorbenti kvalitetno vezuju amonijum jone u svoju alumosilikatnu matricu. Njihova efektivnost, u različitim tehnološkim procesima, zavisi od fizičko-hemijskih osobina, koje su usko povezane sa njihovim geološkim nalazištima, kada se govori o prirodnim zeolitima. Pored prirodnih zeolita u praksi se koriste i sintetički zeoliti dobijeni raznim postupcima. Danas, je komercijalna primena sintetičkih zeolita rasprostranjenija u odnosu na primenu prirodnih, zbog čistoće kristalnih proizvoda i uniformne veličina čestica. Crystal-Right™ (CR-100) je zeolit koji spada u grupu najizdržljivijih proizvedenih minerala. Ovaj zeolit podiže pH vrednost tretiranih voda, dok istvremeno smanjuje tvrdoću i uklanjanja gvožđe i mangan. Ovo podešavanje pH i uklanjanje nepoželjnih mineralnih materija postiže se izvrsnim osobinama ovog zeolita u pogledu filtriranja, ali i ispiranja nakon primene.</p> <p>Maksimalna količina adsorbovanog amonijaka iznosi 2,31 mg (98%) i 2 mg (87%), iz model rastvora i uzorka podzemne, bunarske vode, redno. Prisustvo drugih komponenti u bunarskoj vodi uzrokuje promene u količini adsorbovanog amonijaka na zeolitu. Najbolje uklanjanje postignuto je za jone kalijuma već sa najmanjim masama upotrebljenog zeolita. Nasuprot tome, joni kalcijuma i magnezijuma se pri nižim vrednostima doziranja zeolita slabije uklanjaju iz bunarske vode, dok sa porastom doziranja raste i efikasnost uklanjanja na svim posmatranim temperaturama.</p> <p>Izbor adsorpcione izoterme je pokazao da najbolje rezultate daje Freundlich-ova adsorpcione izoterme, a rezultati aproksimacije ukazuju na fizičku adsorpciju na heterogenoj površini. Negativne vrednosti entropije aktivacije upućuju na zaključak da se radi o asocijativnoj adsorpciji amonijaka na površinu zeolita, odnosno da postoji interakcija između adsorbovanih molekula. Vrednosti entalpije aktivacije od 15,096 kJ/mol i 28,978 kJ/mol, za model rastvor i realan sistem, redno, upućuju da se radi o endotermnom procesu, što i potvrđuju podaci o ravnotežnim koncentracijama na različitim temperaturama.</p> <p>Tokom eksperimenata izvedenih sa poluindustrijskom kolonom ispunjenom zeolitom Crystal Right™ (tip CR-100) potvrđena je efikasnost u uklanjanju zeolita iz bunarske vode. Između ispitanih modela za određivanje kinetike u kolonskom</p>

	<p>uređaju najboljim se pokazao model Yoon-Nelson-a. Koeficijent linearne korelacije za model Yoon-Nelson-a iznosi -0,975, dok je koeficijent determinacije imao vrednosti 0,950. Iako je model razvijen jednodimenzionalne sisteme pokazao se kao zadovoljavajući iako se radi o realnom sistemu podzemne bunarske vode koja sadrži brojne rastvorene supstance, katjone zemnoalkalnih i alkalnih metala, huminske kiseline, anjone itd. Može se primetiti da je postignuto zadovoljavajuće slaganje eksperimentalnih podataka o vremenu probaja sloja (50%) sa Yoon-Nelson-ovim modelom, eksperimentalno određeno vreme proboja sloja iznosi oko 59 časova, dok je modelom dobijeno vreme 62 časa. Konstanta brzine Yoon-Nelson-ovog modela iznosi 0,051 1/h.</p>
<p>Datum prihvatanja teme od strane Senata: DP</p>	<p>03.12.2015.</p>
<p>Datum odbrane: DO</p>	
<p>Članovi komisije: (ime i prezime / titula / zvanje / naziv organizacije / status) KO</p>	<p>dr Zoltan Zavargo, redovni profesor Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu -predsednik-</p> <p>dr Aleksandar Jokić, vanredni profesor Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu -član (mentor)-</p> <p>dr Tatjana Vulić, vanredni profesor Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu -član-</p> <p>dr Dunja Sokolović, docent Fakultet tehničkih nauka Univerzitet u Novom Sadu -član-</p>

KEY WORD DOCUMENTATION

University of Novi Sad
Faculty of Technology

Accession number: ANO	
Identification number: INO	
Document type: DT	Monograph documentation
Type of record: TR	Textual printed material
Contents code: CC	PhD thesis
Author: AU	Željko Tomić
Mentor: MN	Prof. dr Aleksandar Jokić, associate professor
Title: TI	Possible application of synthetic zeolite CR-100 (Crystal-Right™) in ammonia adsorption from ground water of Banat aquifer
Language of text: LT	Serbian (Roman)
Language of abstract: LA	serbian/english
Country of publication: CP	Republic of Serbia
Locality of publication: LP	Novi Sad, Vojvodina
Publication year: PY	2016
Publisher: PU	Author's reprint
Publication place: PP	Novi Sad, Bulevar Cara Lazara 1

Physical description: PD	8 chapters / 134 pages / 162 ref. / 35 tables / 40 pictures / 1 appendixe
Scientific field SF	Technological engineering, Chemical-technological sciences
Scientific discipline SD	Eco-energetic engineering
Subject, Key words SKW	syntetic zeolite, CR-100 (Crystal-Right™), ammonia, adsorption, drinking water
UC	549.67:661.53]:541.183
Holding data: HD	Library, Faculty of Technology Novi Sad
Note: N	-
Abstract: AB	<p>Removing ammonia from groundwater to obtain drinking water is an important issue, which is so far solved using different methods. It is known that zeolites as natural ion exchangers and adsorbents that bind ammonium ions in its aluminosilicate matrix. Their effectiveness in various technological processes depends on the physical and chemical properties, which are closely related to their geological sites, when it comes to natural zeolites. In addition to the natural zeolites in practice synthetic zeolites are used. Today, the commercial application of synthetic zeolites is widespread in relation to the use of natural, due to the purity of crystal products and uniform particle size. Crystal-Right™ (CR-100) is a zeolite among the most durable minerals produced. This zeolite raises the pH of the treated water, while the same time it reduces the hardness and remove iron and manganese. This pH adjustment and removal of undesirable mineral substances is achieved by the excellent characteristics of the zeolite in terms of filtering, and rinsing after application. The maximum amount of adsorbed ammonia at 2.31 mg (98%) and 2 mg (87%), from the model solution and the sample of groundwater, well water, respectively. The presence of other components in the well water causes changes in the amount of ammonia adsorbed on zeolite. Selection of adsorption isotherms showed that the best results are achieved by Freundlich's adsorption isotherm, and the results indicate physical adsorption on heterogeneous surfaces. Negative values of entropy of activation lead to the conclusion that it is associative adsorption of ammonia on the surface of the zeolite, or that there is an interaction between the adsorbed molecules. The values of enthalpy of activation of 15,096 kJ / mol and 28,978 kJ / mol, for the model solution and real system, respectively, indicating that it is an endothermic process, which is confirmed by data on the equilibrium concentrations at different temperatures. Experiments conducted with the pilot plant column filled with zeolite Crystal Right™ (type CR-100) confirmed the effectiveness in removing zeolite from well water. Among the surveyed models to determine the kinetics of the column device Yoon-Nelson's model has proven to be the best. The linear correlation coefficient for the model Yoon-Nelson's is -0.975, and the value of the coefficient of determination was</p>

	0.950. Although the model developed for one-component systems it is proved to be satisfactory for ground water ammonia adsorption. The agreement between experimental data on the breakthrough point at 50% concentration (59 hours) with Yoon-Nelson's model, is good (62 hours). Constant of Yoon-Nelson's model is 0.051 1 / h.
Accepted on Senate on: AS	03.12.2015.
Defended: DE	
Thesis Defend Board: DB	<p>dr Zoltan Zavargo, full professor Faculty of Technology University of Novi Sad -president-</p> <p>dr Aleksandar Jokić, associate professor Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu - member (mentor)-</p> <p>dr Tatjana Vulić, associate professor Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu - member-</p> <p>dr Dunja Sokolović, assistant Professor Faculty of Technical Sciences University of Novi Sad - member-</p>

SPISAK TABELA

Tabela 2.1. Kategorizacija i strukturne osobine prirodnih zeolita

Tabela 2.2. Hemijski sastav prirodnih zeolita sa različitih nalazišta

Tabela 2.3. BET površina prirodnih i modifikovanih zeolita Srbije

Tabela 2.4. Strukturni stabilnost nekih prirodnih zeolita

Tabela 2.5. Tipična oksidna formula nekih sintetičkih zeolite

Tabela 3.1. Uklanjanje amonijum jona adsorpcijom na različitim adsorbentima

Tabela 3.2. Sumarni pregled postupaka uklanjanja amonijum jona primenom zeolita

Tabela 3.3. Uklanjanje amonijum jona biosorpcionim metodama

Tabela 4.1. Faze funkcionisanja upravljačkog ventila na pilot uređaju

Tabela 4.2. Operativni uslovi eksperimenta

Tabela 4.3. Parametri kvliteta bunarske vode - Kikinda

Tabela 5.1. AAS analiza, komponente u zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100) izražen u %

Tabela 5.2. EDS analiza, komponente u zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100) izražen u %

Tabela 5.3. Osobine porozne stukture zeolita Crystal Right™ (tip CR-100) izražen u %

Tabela 5.4. Ravnotežne koncentracije katjonskih vrsta u rastvoru - model rastvor

Tabela 5.5. Ekvivalentne koncentracije posmatranih katjonski vrsta - model rastvor

Tabela 5.6. Ravnotežne koncentracije amonijaka (mg/L) u rastvoru - podzemna voda

Tabela 5.7. Ravnotežne koncentracije posmatranih katjonski vrsta – podzemna voda

Tabela 5.8. Ekvivalentne koncentracije posmatranih katjonski vrsta - podzemna voda

Tabela 5.9. Efikasnost uklanjanja amonijaka izražena u %

Tabela 5.10. Efikasnost uklanjanja katjona izražena u % - podzemna voda

Tabela 5.11. Adsorpcione konstante Langmuir-ovog modela – model rastvor

Tabela 5.12. Adsorpcione konstante Freundlich-ovog modela

Tabela 5.13. Adsorpcione konstante Temkin-ovog modela

Tabela 5.14. Adsorpcione konstante Dubinin-Radushkevich-ovog modela

Tabela 5.15. Konstante modela pseudo prvog reda

Tabela 5.16. Konstante modela pseudo drugog reda

Tabela 5.17. Konstante Elovic modela

Tabela 5.18. Konstante modela međufazne difuzije

Tabela 5.19. Konstante modela unutarčestične difuzije

Tabela 5.20. Termodinamički parametri adsorpcije amonijaka

Tabela 5.21. Termodinamički parametri adsorpcije katjona K, Ca i Mg

Tabela 5.22. Adsorpcione izoterme na 289 K (pilot uređaj)

Tabela 5.23. Adsorpcione faze kinetike adsorpcije amonijaka – pilot kolona

Tabela 5.24. Model pseudo drugog reda za faze kinetike adsorpcije – pilot kolona

SPISAK SLIKA

Slika 2.1. Tetraedri TO_4 i primarna struktura zeolita: a) tetraedar, b) tetraedri povezani atomom kiseonika osnovna gradivna jedinica kristalne strukture zeolita

Slika 2.2. Sekundarne gradivne jedinice zeolita – a) međusobno povezani tetraedri preko kiseoničkih mostova i b) poliedri

Slika 2.3. Kristalna rešetka zeolita – konačna zeolitna struktura

Slika 2.4. Klase zeolita u odnosu na veličinu otvora pora (šupljina, kanala) određenih brojem tetraedara u prstenu

Slika 2.5. Klasifikacija izoterma za adsorpciju iz tečne faze

Slika 2.6. Šema jonske izmene amonijaka na zeolitu i procesa regeneracije natrijum-hloridom i natrijum –hipohloritom

Slika 3.1. Šema uklanjanja amonijumovih jona iz otpadne vode

Slika 4.1. Šematski prikaz pilot uređaja; 1 - zaštitini mikrofilter od 5 μm ; 2 – slavina za uzorkovanje ulazne vode; 2' – slavina za uzorkovanje efluenta; 3 – rotametar; 4- regulacioni ventil; 5 – vodomer; 6 – upravljački ventil; 7 – kolona sa zeolitom

Slika 5.1. Elektronski mikrografi površine zeolita pri uvećanjima od 50 do 20.000 puta

Slika 5.2. Prikaz područja na uzorku zeolita Crystal Right™ (tip CR-100) koje je izloženo snopu elektrona pri spektralnoj analizi

Slika 5.3. Adsorpciono-desorpciona izoterma azota na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100)

Slika 5.4. Raspodela pora po prečnicima zeolita Crystal Right™ (tip CR-100)

Slika 5.5. Promene koncentracije amonijaka, natrijum, kalijum i kalcijum jona u rastvoru posle procesa adsorpcije na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100) – model rastvor

Slika 5.6. Promene koncentracije amonijaka posle procesa adsorpcije na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100) – podzemna voda

Slika 5.7. Promene koncentracije natrijum, kalijum, kalcijum i magnezijum jona posle procesa adsorpcije na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100) – podzemna voda

Slika 5.8. Linearizovani oblici Langmuir-ove adsorpcione izoterme amonijaka na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100) – model rastvor (a. 279 K, b. 289 K i c. 299 K)

Slika 5.9. Linearizovani oblici Freundlich-ove adsorpcione izoterme amonijaka na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100) – model rastvor (a. 279 K, b. 289 K i c. 299 K)

Slika 5.10. Linearizovani oblici Freundlich-ove adsorpcione izoterme amonijaka na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100) – podzemna voda (a. 279 K, b. 289 K i c. 299 K)

Slika 5.11. Linearizovani oblici Temkin-ove adsorpcione izoterme amonijaka na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100) – model rastvor (a. 279 K, b. 289 K i c. 299 K)

Slika 5.12. Linearizovani oblici Temkin -ove adsorpcione izoterme amonijaka na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100) – podzemna voda (a. 279 K, b. 289 K i c. 299 K)

Slika 5.13. Linearizovani oblici Dubinin-Radushkevich -ove adsorpcione izoterme amonijaka na zeolitu Crystal Right™ (CR-100) – model rastvor (a. 279 K, b. 289 K i c. 299 K)

Slika 5.14. Linearizovani oblici Dubinin-Radushkevich -ove adsorpcione izoterme amonijaka na zeolitu Crystal Right™ (CR-100) – podzemna voda (a. 279 K, b. 289K i c. 299 K)

Slika 5.15. Promena adsorbovane količine amonijaka na zeolitu Crystal Right™ (CR-100) a.) model rastvor i b.) podzemna voda

Slika 5.16. Linearizovani oblik modela pseudo prvog reda a.) model rastvor i b.) podzemna voda

Slika 5.17 Linearizovani oblik modela pseudo drugog reda a.) model rastvor i b.) podzemna voda

Slika 5.18. Linearizovani oblik Elovich-evog model a.) model rastvor i b.) podzemna voda

Slika 5.19. Model međufazne difuzije a.) model rastvor i b.) podzemna voda

Slika 5.20. Model unutarčestične difuzije a.) model rastvor i b.) podzemna voda

Slika 5.21. Arrhenius-ova jednačina a.) model rastvor i b.) podzemna voda

Slika 5.22. Eyring-ova jednačina a.) model rastvor i b.) podzemna voda

Slika 5.23. Promena konstante ravnoteže sa temperaturom a.) model rastvor i b.) podzemna voda

Slika 5.23. Izosterna toplota a.) određivanje iz zavisnosti $\ln(C_e)$ u funkciji $1/T$ b.) izosterna toplota u funkciji konstantne količine adsorbovanog amonijaka

Slika 5.24. Promena koncentracije amonijaka na izlazu iz kolone sa punjenjem zeolita Crystal Right™ (tip CR-100)

Slika 5.25. Promena koncentracije amonijaka na izlazu iz kolone sa punjenjem zeolita Crystal Right™ (tip CR-100)

Slika 5.26. Adsorpcione izoterme a.) Langmuir-a, b.) Freundlich-a, c.) Temkin-a i d.) Dubinin-Radushkevich-a (pilot kolona)

Slika 5.27. Određivanje tačke proboja ispitivanog adsorpcionog procesa amonijaka na sintetičkom zeolitu u odnosu na kumulativnu zapreminu podzemne vode

Slika 5.28. Model pseudo prvog reda za eksperimente u pilot koloni

Slika 5.29. Proces III-faze adsorpcije amonijaka po modelu pseudo-drugog reda

Slika 5.30. Linearizovani Yoon-Nelson-ov model adsorpcije amonijaka

Slika 5.31. Linearizovani Thomas-ovog modela adsorpcije amonijaka

Slika 5.32. Linearizovani Wolborska model adsorpcije amonijaka

SADRŽAJ

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA	A
KEY WORD DOCUMENTATION.....	D
SPISAK TABELA.....	I
SPISAK SLIKA	III
SADRŽAJ.....	1
1. UVOD	4
CILJ ISTRAŽIVANJA.....	6
2. ZEOLITI	8
2.1. Struktura zeolita.....	8
2.2. Prirodni zeoliti.....	12
2.3. Sintetički zeoliti	19
2.4. Jonska izmena	23
2.5. Adsorpcija	24
2.5.1. Tipovi adsorpcionih izoterma	26
2.5.2. Kinetika adsorpcije.....	28
2.5.3. Termodinamika adsorpcionih procesa	29
2.6. Primena zeolita.....	29
2.5. Regeneracija zeolita.....	30
3. AMONIJAK.....	33
3.1. Zagađenje vode amonijakom	33
3.2. Izvori i posledice zagađenja amonijakom	35
3.3. Uklanjanje amonijaka iz vode.....	36
4. MATERIJAL I METOD	44
4.1. Karakterizacija zeolita CR-100	44

4.1.1. Hemijski sastav zeolita CR-100.....	44
4.1.2. Teksturalna analiza zeolita CR-100	45
4.2. Eksperimentalni postupak adsorpcionih eksperimenata	45
4.2.1. Postupak laboratorijskih eksperimenata.....	45
4.2.2. Ispitivanja na protočnim sistemima – pilot uređaj.....	46
4.3. Karakteristike podzemnih voda Banatskog akvifera - Kikinda	49
5. REZULTATI I DISKUSIJA	50
5.1. Rezultati karakterizacije zeolita CR-100	50
5.1.1. Rezultati analize hemijskog sastava zeolita CR-100	50
5.1.2. Rezultati teksturalne analize zeolita CR-100	53
5.2. Adsorpcija amonijaka na zeolitu CR-100 u šaržnom režimu.....	57
5.2.1. Adsorpcija amonijaka iz model rastvora	57
5.2.2. Adsorpcija amonijaka iz podzemne vode.....	61
5.2.3. Efikasnost adsorpcije amonijaka na zeolitu CR-100	66
5.3. Adsorpcione izoterme	69
5.3.1. Langmuir-ova adsorpciona izoterma	69
5.3.2. Freundlich-ova adsorpciona izoterma	72
5.3.3. Temkin-ova adsorpciona izoterma.....	76
5.3.4. Dubinin-Radushkevich-ova adsorpciona izoterma	80
5.4. Kinetika adsorpcije amonijaka na zeolitu CR-100.....	84
5.4.1. Model pseudo prvog reda.....	86
5.4.2. Model pseudo drugog reda.....	89
5.4.3. Elovich-ev model	92
5.4.5. Model međufazne difuzije.....	94
5.4.5. Model unutarčestične difuzije	97
5.5. Termodinamika adsorpcije amonijaka na zeolitu CR-100	99

5.5.1. Aktivacioni termodinamički parametri	99
5.5.2. Ravnotežni termodinamički parametri	102
5.5.3. Izosterna toplota adsorpcije	105
5.6. Ispitivanja u protočnim sistemima - pilot kolona	108
5.6.1. Adsorpcione izoterme – pilot kolona	109
5.6.2. Kinetika adsorpcije – pilot kolona.....	111
5.6.2.1. <i>Pseudo prvi i pseudo drugi model kinetike adsorpcije u pilot koloni.....</i>	113
5.6.2.2. <i>Yoon Nelson model kinetike adsorpcije u pilot koloni</i>	115
5.6.2.3. <i>Thomas model kinetike adsorpcije u pilot koloni.....</i>	116
5.6.2.4. <i>Wolborska model kinetike adsorpcije u pilot koloni.....</i>	117
6. ZAKLJUČAK	119
7. LITERATURA	123
8. PRILOG.....	138

1. UVOD

Voda je dragocen resurs neophodan za život ljudi. Obzirom na činjenicu da oko 50 % ukupnog svetskog stanovništva koristi podzemne vode za piće, od velikog je značaja praćenje kvaliteta podzemnih voda. Amonijak u životnoj sredini deo je globalnog ciklusa azota.

Podzemne vode u Vojvodini su poznate po povišenim koncentracijama amonijaka, posebno u vodama koje su istovremeno bogate i huminskim materijama. Ove podzemne vode na pojedinim izvorštima sadrže arsen, amonijak, prirodne organske materije, borate, natrijum, gvožđe i mangan iznad dozvoljenih koncentracija. U Vojvodini postoji mali broj postrojenja za pripremu vode za piće. Najugroženija područja u Vojvodini sa aspekta kvaliteta vode za piće su srednji i severni Banat kao i jugozapadni delovi Bačke. Prisustvo amonijaka u nekim vodama sa područja Vojvodine nije posledica samo zagađenja nego je njegovo poreklo i prirodna osobina vodonosnog sloja.

Uklanjanje amonijaka iz podzemnih voda u cilju dobijanja pijaće vode predstavlja značajan problem, koji se do sada rešavao primenom različitih postupaka kao što su: mikrobiološka transformacija amonijaka do nitrata ili elementarnog azota, hemijskom oksidacijom natrijum-hipohloritom do hloramina, membranskim tehnologijama, adsorpcijom i na brojne druge načine. Amonijak se može adsorbovati na različitim čvrstim materijalima. Poznato je da zeoliti kao prirodni jonoizmenjivači i adsorbenti kvalitetno vezuju amonijum jone u svoju alumo-silikatnu matricu.

Jonoizmenjivački postupci koriste se u raznim oblastima u poslednjih godina uključujući i uklanjanje amonijum jona iz vode, zbog svojih brojnih jedinstvenih osobina poput visokih kapacitet tretmana, visoke efikasnosti uklanjanja, niske cene i brzine procesa itd. Jedno od najčešće korišćenih jono izmenjivačkih jedinjenja za uklanjanje amonijaka je zeolit. Sorpcione i jono-izmenjivačke osobine zeolita koriste se za selektivno odvajanje katjona iz vodenih rastvora.

Zeoliti su aluminosilikatni materijali, prihvatljivi za upotrebu sa aspekta zaštite životne sredine, ali i sa ekonomskog stanovišta, sa izuzetnim jonoizmenjivačkim karakteristikama,

ali i sorpcionim mogućnostima. Njihova efektivnost, u različitim tehnološkim procesima, zavisi od fizičko-hemijskih osobina, koje su usko povezane sa njihovim geološkim nalazištima, kada se govori o prirodnim zeolitima. Pored prirodnih zeolita u praksi se koriste i sintetički zeoliti dobijeni raznim postupcima. Sinteza zeolita, omogućava kreiranje širokog spektra njihovih struktura i osobina, a zahteva temeljno poznavanje teorije zeolita i laboratorijskih postupaka njihove sinteze. U poslednje vreme došlo je do porasta interesovanja na polju kreiranja i dobijanja sintetičkih zeolita u tri glavna smera: sinteza modifikacijom prirodnih zeolita, tom prilikom se zadržava njihova početna kristalna struktura; iz prirodnih mineralnih glina i pomoću konvencionalne hidrotermalne sinteze.

Danas, je komercijalna primena sintetičkih zeolita rasprostranjenija u odnosu na primenu prirodnih, zbog čistoće kristalnih proizvoda i uniformne veličina čestica. Crystal-Right™ (CR-100) je zeolit koji spada u grupu najizdržljivijih proizvedenih minerala. Ovaj zeolit podiže pH vrednost tretiranih voda, dok istvremeno smanjuje tvrdoću i uklanjanja gvožđe i mangan. Ovo podešavanje pH i uklanjanje nepoželjnih mineralnih materija postiže se izvrsnim osobinama ovog zeolita u pogledu filtriranja, ali i ispiranja nakon primene.

CILJ ISTRAŽIVANJA

Osnovni cilj doktorske disertacije bio je definisanje mogućnosti sorpcije amonijaka primenom sintetičkog zeolita Crystal Right™ (tip CR-100) iz model rastvora kao i iz realnog sistema podzemne bunarske vode sa teritorije grada Kikinde. Naučno-istraživački rad u eksperimentalnom delu teze je sproveden sa ciljem definisanja svih relevantnih parametara procesa sorpcije amonijaka.

Cilj ispitivanja je i definisanja osnovnih parametara kinetike i termodinamike procesa sorpcije je formiranje modela koji dovoljno dobro opisuje proces sorpcije kako iz model rastvora tako i iz realnog uzorka bunarske vode. Model kinetike procesa predstavlja matematičku definiciju čitavog niza složenih fizičko-hemijskih procesa na granici faza i u velikoj meri pojednostavljuje mogućnost opisivanja složenog mehanizma adsorpcije amonijaka iz rastvora na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100).

Pojedinačni ciljevi disertacije su:

- Formiranje literaturnog pregleda uklanjanja amonijaka iz rastvora pomoću adsorpcije na zeolitima i drugim sorbentima.
- Fizičko-hemijska karakterizacija zeolita Crystal Right™ (tip CR-100) (elementarni sastav, specifična površina).
- Izbor odgovarajuće adsorpcione izoterme procesa sorpcije (modeli adsorpcionih izoterma Langmuir-a, Freundlich-a, Temkin-a i Dubinin-Radushkevich-a).
- Utvrđivanje kinetike procesa sorpcije amonijaka na zeolitu u diskontinualnim uslovima (difuzioni i reakcioni modeli).
- Određivanje termodinamičkih parametara procesa sorpcije amonijaka na zeolitu u diskontinualnim uslovima (aktivacionih i ravnotežnih parametara, izosterne toplote adsorpcije amonijaka)
- Ispitivanje kinetike adsorpcije amonijaka na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100) u kontinualnim uslovima u poluindustrijskoj koloni bez recirkulacije, odnosno pilot koloni (izbor modela kinetike u koloni Yoon-Nelson, Thomas i Wolborska modeli)

TEORIJSKI DEO

2. ZEOLITI

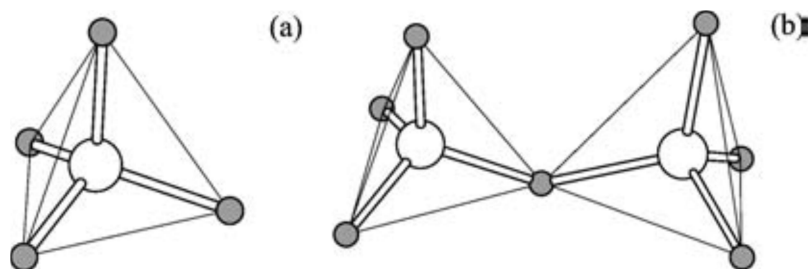
Zeoliti čine brojnu grupu minerala pravilne, veoma definisane kristalne strukture. Minerali ove grupe imaju hidrotermalno poreklo i njihova nalazišta se najčešće javljaju uz mlade vulkanske stene i pepeo, koji dolaze u kontakt sa alkalnim i zemnoalkalnim podzemnim (ili morskim) vodama. To su hidratizani alumosilikati alkalnih i zemnoalkalnih katjona (u nekim slučajevima čak i teških metala, koji mogu biti toksični za organizam: živa, olovo, uranijum, itd.) Mikroprozna struktura zeolita čini ih pogodnim za primenu u obliku adsorbensa.

1756. godine, prvi prirodni zeolit, stilbit, pronašao je *Freiherr Axel Fredrik Cronstedt* (1722 – 1765), švedski hemičar, koji je utvrdio da ovaj mineral, prilikom zagrevanja, bubri i brzo gubi vodu tako da izgleda kao da ključa. Zbog ovih njegovih osobina je i dobio naziv zeolit, koji potiče od grčkih reči zeo (ključati) i lithos (stena). Zeoliti su postali veoma popularni u poslednjim decenijama naročito u oblasti zaštite okoline, ali im je polje primene široko, medicina, industrija, poljoprivreda, zaštita životne sredine i dr.

U ovoj grupi minerala nalazi oko 200 različitih vrsta minerala, a najčešće se pojavljuju: šabazit, hojlandit, desmin, natrolit, filipsit, apofilit, analcim, tomsonit, klinoptilolit i mnogi drugi. Ovi minerali kristališu na više načina, a najčešće grade mimetske blizance, listaste, stubaste, igličaste i fibrozne (vlaknaste) agregate. Zeoliti mogu biti prirodni i sintetički. Okarakterisano je oko 40 prirodnih zeolita dok je broj okarakterisanih sintetičkih zeolita znatno veći i iznosi oko 160, od kojih se manji broj proizvodi i ima praktičnu primenu (Baerlocher i sar., 2007.).

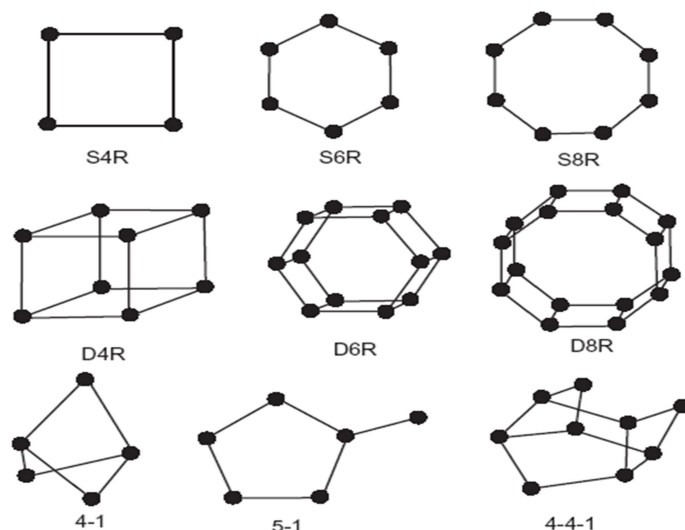
2.1. Struktura zeolita

Osnovu kristalne strukture zeolita čine tetraedri TO_4 , gde T predstavlja atom koji može biti trovalentan (Al, B, Ga), četvorovalentan (Si, Ge), ili petovalentan (P). Tetraedri, koji su međusobno spojeni preko zajedničkog atoma kiseonika, predstavljaju primarnu gradivnu jedinicu zeolita (slika 2.1.).



Slika 2.1. Tetraedri TO_4 i primarna struktura zeolita: a) tetraedar, b) tetraedri povezani atomom kiseonika osnovna gradivna jedinica kristalne strukture zeolita

Međusobnim povezivanjem tetraedara, preko zajedničkog atoma kiseonika (tzv. „kiseoničkog mosta“), dobijaju se sekundarne gradivne jedinice, a njihovim daljim povezivanjem dobijaju se poliedri (slika 2.2.).

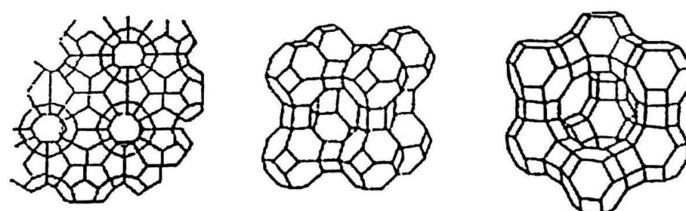


Slika 2.2. Sekundarne gradivne jedinice zeolita – a) međusobno povezani tetraedri preko kiseoničkih mostova i b) poliedri (Meier, 1968.)

Konačno, spajanjem poliedara dobija se konačna zeolitna struktura – pravilna beskonačna trodimenzionalna kristalna rešetka zeolita (slika 2.3.). Oblik rešetke zeolita zavisi upravo od polaznih gradivnih jedinica nižeg reda, kao i od njihovih kombinacija u kojima one učestvuju: poliedri u obliku kocke ili paralelopipeda.

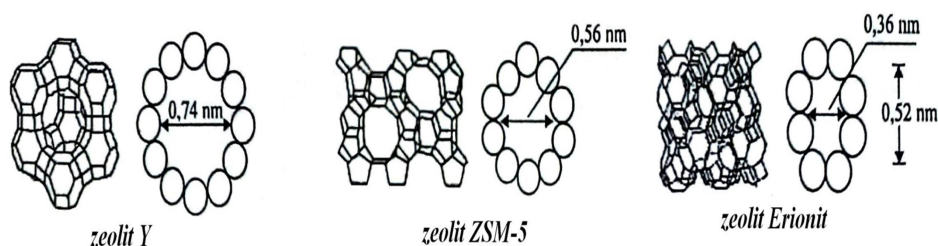
Tetraedri mogu biti uređeni na brojne načine dajući kao rezultat oko 800 kristalnih struktura, od kojih je manje od 200 nađeno u prirodnim ležištima (Yang, 2003.). Tako je

jedna od mogućih složenih struktura jedinične ćelije zeolita Y – šest tetraedara AlO_4 i SiO_4 , koje se vezuju pod određenim uglom, te grade u prostoru natrijumovu šupljinu unutrašnjeg prečnika 0,66 nm. Daljim prostornim kombinacijama natrijumovih šupljina i heksagonalnih prizmi dobija se rogalj, koji se sastoji od pet natrijumovih šupljina spojenih preko četiri heksagonalne prizme. Četiri ovakva roglja, koja međusobno dele natrijumove šupljine, konačno čine jednu ćeliju Y zeolita, u čijem centru se nalazi velika šupljina unutrašnjeg prečnika 1,3 nm (Bošković, 2007.).



Slika 2.3. Kristalna rešetka zeolita – konačna zeolitna struktura (Bošković, 2007.)

Važna osobina zeolita, posmatrano iz aspekta njihove primene, je veličina otvora ovih šupljina, koji su uvek manji od prečnika unutrašnjosti šupljine (npr. kod zeolita Y, prečnik otvora natrijumove šupljine 0,22 nm, a prečnik otvora velike šupljine 0,75 nm). Dimenzije otvora šupljina određene su brojem zajedničkih atoma kiseonika iz tetraedara koji su povezani u prostoru. Po broju prostorno povezanih tetraedara u prstenu, koji na taj način definišu i veličinu otvora pora (šupljina), može se izvršiti podela zeolita na tri klase (Bošković, 2007.): sa malim porama (6 – 8 članova, erionit), sa porama srednje veličine (prsten od 10 članova, ZMS-5) i sa velikim porama (12 tetraedara u prstenu, zeolit Y) (slika 2.4.).



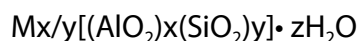
Slika 2.4. Klase zeolita u odnosu na veličinu otvora pora (šupljina, kanala) određenih brojem tetraedara u prstenu (Bošković, 2007.)

Razlika u dimenzijama otvora od presudnog je značaja za primenu zeolita bilo kao adsorbenta ili katalizatora. U oba slučaja, adsorbat/reaktant, mora da difunduje kroz poru u kojoj će se izvršiti razdvajanje u odnosu na veličinu molekula (molekulsko sito), odnosno u unutrašnjosti kanala u kojoj će se izvršiti reakcija na aktivnom centru (zeoliti katalizatori). Difuzione karakteristike molekula definisane su njihovim Lennard-Jones-ovim kinetičkim prečnicima. Jasno je da će pre svega odnos između dimenzija otvora pora nekog zeolita i kinetičkog prečnika molekula potencijalnog reaktanta, odrediti upotrebljivost nekog zeolita u konkretnoj reakciji npr. kako je u zeolitu Y prečnik otvora natrijumove šupljine samo 0,22 nm, to praktično znači da je jedino otvor velike šupljine 0,75 nm, jedini put za ulazak nekog molekula ugljovodonika, kinetičkog prečnika 0,33 – 0,60 nm, do aktivnog centra u unutrašnjosti rešetke (Bošković, 2007.).

Razlika u veličini i obliku pora nije jedina razlika između pojedinih klasa zeolita. Kao rezultat razlike u strukturi sekundarnih gradivnih jedinica i kombinacija poliedara, koji od njih nastaju, dobijaju se i kanali različitih poprečnih preseka i pravaca prostiranja. Zeoliti se u odnosu na pravac prostiranja ovih kanala mogu podeliti na tri klase: jednodimenzione, koje karakteriše prostiranje kanala samo u jednom pravcu (mordenit, omega, ZSM-12, SAPO-5, itd.), dvodimenzione, kod kojih se kanali prostiru u dva pravca u prostoru (ZSM-5, ZSM-11, klinoptilolit, ferierit, itd.) i trodimenzionalne, sa kanalima koji se prostiru u tri pravca (X, Y, β , erionit, itd.). Složenost kristalne rešetke najmanji je kod prve, a najveći kod treće konfiguracije prostiranja pora. Tako se prva klasa može aproksimirati uspravnim paralelnim cevima, koje su ispresecane grupom horizontalnih paralelnih (ZSM-11), ili horizontalnih sinusoidnih cevi (ZSM-5), a treća sa tri grupe cevi koje se seku u prostoru pod određenim uglovima.

Zahvaljujući tačno definisanoj veličini otvora pora, kao i njihovim oblicima i pravcima prostiranja, zeoliti ispoljavaju naglašenu selektivnost. S obzirom da je ovo rezultat sternih efekata, t.j. odnosa veličine i oblika pora zeolita i molekula koji kroz njih prolaze, ovakva selektivnost naziva se selektivnost u odnosu na oblik. Ovu osobinu nemaju svi zeoliti nego samo određene grupe, kao što su ZSM-5, silika-alumino-fosfatni (SAPO) zeoliti, itd. (Bošković, 2007.)

Hemijski satav zeolita može se prikazati opštom formulom:



gde je M vanmrežni metalni katjon sa valencom n, a odnos celih brojeva $y/x \geq 1$ s obzirom da nisu moguće veze Al-O-Al prema Löwenstein-ovom pravilu, dok je z broj molekula vode u svakoj jediničnoj ćeliji. Metalni katjon M je uvek prisutan, ali nije sastavni deo rešetke već je samo pridružen njenoj strukturi i to u blizini atoma aluminijuma. Ukupan broj Al- i Si-tetraedara u jednoj ćeliji, (x+y), je različit za pojedine vrste zeolite (npr.: 192 – Y zeolit, 48 – Mordenit zeolit, 96 – ZMS-5 zeolit).

SiO₄ tetraedri su elektroneutralni, za razliku od AlO₄ tetraedara koji nose jedinično negativno naelektrisanje, te se za svaki postojeći Al-jon, formira negativno naelektrisanje raspoređeno po celokupnoj mreži koje mora biti kompenzovano spoljašnjim, van mrežnim katjonom M. U hidratisanom zeolitu, van-mrežni katjoni su relativno pokretljivi i lako mogu biti zamenjeni u procesu jonske izmene. To su najčešće natrijum, kalijum i tetraalkilamonijum joni prisutni u sintetičkim zeolitima.

Metalni mrežni katjoni mogu biti zamenjeni protonima, bilo tretmanom slabim kiselinama ili jonskom izmenom sa amonijum katjonom nakon čega sledi zagrevanje zeolita uz otpuštanje amonijaka. Pošto protoni čine kisele centre, zeolit se može smatrati čvrstom kiselinom. Uzimajući u obzir elektron-akceptor svojstva metalnih katjona, zeoliti se mogu ponašati kao Lewis-ove kiseline, što je predstavljeno vrstama Al koje su ekstrahovane iz mreže zagrevanjem ili tretmanom kiselinama, čime se dobijaju oktaedarski koordinisani kompleksi Al. U zeolitsku mrežu se na tetraedarski koordinisana mesta mogu, osim Al i Si, uvesti i drugi elementi poput titanijuma, kobalta ili gvožđa i drugi, za potrebe proizvodnje katalizatora procesima oksidacije, u reakcijama dehidrogenacije, aromatizacije, itd.

2.2. Prirodni zeoliti

Jedinstvena trodimenziona porozna struktura prirodnim zeolitima, sa njihovim izuzetnim jonoizmenjivačkim i sorpcionim mogućnostima, daje brojne mogućnosti primene pa su tako prihvatljivi i za upotrebu sa aspekta zaštite životne sredine. Njihova efektivnost, u različitim poljima primene, zavisi od fizičko-hemijskih osobina, koje su usko povezane sa

njihovim geološkim nalazištima. Oni mogu izgubiti ili vezati vodu reverzibilno i izmeniti konstitucione katjone bez promene u strukturi. Iako je okarakterisano više od 40 poznatih pripodnih zeolita, samo je sedam (mordenit, klinoptilolit, kabazit, erionit, ferierit ifilipsit i analcim) prisutno u prirodi u dovoljnoj količini i čistoći da se mogu ekonomski eksploatisati (Yang, 2003.). Prirodni zeoliti su podeljeni u sedam glavnih grupa (Tabela 2.1.) prema njihovoj kristalnoj strukturi, morfologiji, fizičkim karakteristikama, putevima izgrađivanja sekundarnih jedinica u trodimenzionalnoj strukturi, slobodnoj zapremini pora i tipu izmenjivih katjona u strukturi zeolita. Svaki put kada je prijavljena nova struktura zeolita, ona je pregledana od strane komisije za strukturu Međunarodnog udruženja za zeolite (IZA-SC) i ako je utvrđeno da je jedinstvena, dodeljen joj je troslovni kod strukture, kao CLI, MOR, ANA, itd. Ovaj kod je deo zvanične IUPAC nomenklature mikroporoznih materijala (Baerlocher i sar, 2007.).

Tabela 2.1. Kategorizacija i strukturne osobine prirodnih zeolita (Margeta i sar., 2013.)

Zeolit	Dimenzije kanala ¹	Slobodna zapremina ²	Izmenljivi katjoni
Grupa 1			
analcim (ANA)	0,16 x 0,42	0,18	Na, K, Ca, Rb, Cs
laumontit (LAU)	0,40 x 0,53	-	K, Na, Ca
filipsit (PHI)	0,38 x 0,38	0,31	Na, K, Ca
Grupa 2			
erionit (ERI)	0,36 x 0,52	0,35	K, Na, Ca, Mg
Grupa 3			
zeolit A	-	0,47	-
Grupa 4			
šabazit (CHA)	0,38 x 0,38	0,47	Na, Ca, K
Grupa 5			
natrolit (NTA)	0,25 x 0,41	0,23	Na, Ca, K
Grupa 6			
mordenit (MOR)	0,65 x 0,70	0,28	Na, Ca, K
Grupa 7			
hojlandit (HEU)	0,44 x 0,72	0,39	Na, K, Ca, Sr, Ba
klinoptilolit (CLI)	0,44 x 0,72	0,34	Na, K, Ca, Sr, Ba

¹Dimenzija (nm) je dimenzija najvećeg kanala, ²ml H₂O/ml zeolita

Karakterizacija prirodnih zeolita uključuje hemijske i instrumentalne metode analize uzoraka i ključne su za njihovu dalju primenu. Hemijski sastav, se obično određuje pomoću nekoliko različitih metoda (klasičnom hemijskom analizom – gravimetrijskom metodom, atomskom apsorpcionom spektrometrijom, ili fluorescencijskom spektrometrijom X-zraka) i vrlo je bitan za efikasnost procesa prerade vode i daje uvid u glavni odnos sastava osnovnih oksidnih komponenti (SiO_2 i Al_2O_3), izmenljivih jona (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}) i drugih elemenata, koji su prisutni u manjim koncentracijama (kao što su atomi Ti). Prema odnosu izmenljivih jona, možemo ponekad unapred odrediti tip zeolita.

Prirodni zeoliti imaju prednost u odnosu na druge jonaizmenjivačke materijale, kao što su organske smole, zato što su jeftini, a pokazuju odličnu selektivnost prema različitim katjonima na niskim temperaturama, koja je praćena oslobađanjem (za životnu sredinu netoksičnih) izmenljivih katjona (K^+ , Na^+ , Ca^+ i Mg^+), oni su kompaktne veličine i omogućuju jednostavno i jeftino održavanje u industrijskim razmerama. Efikasnost u preradi vode, zavisi od tipa i kvantiteta upotrebljenog zeolita, raspodele veličina čestica zeolita, početne koncentracije kontaminanata (katjona/anjona), pH vrednosti rastvora, jonske jaćine rastvora, temperature, pritiska, kontaktnog vremena između zeolita i rastvora i prisustva drugih organskih jedinjenja i anjona.

Odnos oksidnih komponenti u materijalu prirodnog zeolita zavisi od geološkog nalazišta. U Tabeli 2.2. prikazane su osnovne informacije o hemijskom sastavu prirodnih zeolita iz razlićitih zemalja, izražene preko najviše prisutne masene frakcije oksidne komponente.

Za potpunu karakterizaciju zeolita moraju biti upotrebljene mikroskopske, spektroskopske i druge instrumentalne tehnike, usled vrlo složenog mineraloškog sastava prirodnih zeolita i posledićne neravnomerne raspodele razlićitih faza i elemenata u zeolitnom materijalu. Osnovne informacije, o pristupaćnosti pora za jone i molekule, mogu biti dobijene BET analizama zasnovanim na fizisorpciji azota. BET vrednosti su obićno u opsegu od 15 do 40 m^2/g (Cerjan-Stefanović i sar., 2007.). Analiza difrakcije X-zraka (X-ray powder diffraction analysis) omogućava kvantitativna određivanja mineraloškog sastava zeolitnih materijala, uključujući i tip zeolita i ključna je za sve dalje primene prirodnog zeolita. Velićina i morfologija kristala u uzorcima zeolita uobićajeno je proućavana skeniranjem elektronskim mikroskopom, praćenim sistemom za analiziranje, ćiji se rad

zasniva na spektroskopiji energetske disperzije X-zraka (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDXS) analysis system), koji je prikačen za elektronski mikroskop, kojim se snima uzorak. Očigledna prednost EDXS osnovne analize nad konvencionalnom hemijskom analizom je u tome, što možemo dobiti osnovni sastav izabrane faze u materijalu, a ne samo u masi uzorka. Prosečni osnovni sastav uzorka, koristeći EDXS, je obično dobijen iz podataka površine uzorka sa tri, ili više, različitih fotografija.

Tabela 2.2. Hemijski sastav prirodnih zeolita sa različitih nalazišta (Margeta i sar., 2013.)

Zeolit	Komponenta, wt (%)								Ref.
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	LOI*	
Srbija (CLI)	65,63	12,97	1,48	1,20	1,33	3,21	1,41	12,96	Cerjan-Stefanović i sar., 2007.
Hrvatska (CLI)	64,93	13,39	2,07	2,40	1,30	2,00	1,08	9,63	Farkaš i sar., 2005.
Australija (CLI)	68,26	12,99	1,37	0,64	4,11	2,09	0,83	8,87	Wang i Zhub, 2006.
Meksiko (CLI)	70,17	11,07	1,12	0,83	4,90	1,73	0,35	-	Davila-Jimenez i sar., 2008.
Kina (CLI)	65,72	13,50	1,30	1,16	3,14	3,10	0,63	11,12	Liang i Ni, 2009.
Turska (CLI)	64,28	12,07	0,84	5,62	0,83	2,47	2,07	-	Coruh i sar., 2010.
Kuba (CLI)	64,30	11,00	1,40	1,40	1,20	3,70	0,50	-	Farías i sar., 2009.
Bugarska (CLI)	64,20	11,67	1,03	2,36	3,84	7,42	0,35	8,66	Allen i sar., 2009.
Grčka (HEU)	68,62	11,80	0,07	1,13	2,92	2,14	0,75	12,34	Filippidis i Kantiranis, 2007.
Ukrajina (CLI)	68,64	11,50	1,57	0,29	3,12	2,38	0,89	-	Sprynsky i sar., 2010.
Ekvador (CLI)	65,80	11,32	3,42	4,10	0,45	1,23	0,96	12,29	Calvo B. i sar., 2009.
Brazil (STI)	68,79	11,71	5,25	2,75	0,62	3,34	1,31	5,84	Calvo i sar., 2009.
Italija (PHI)	52,47	17,57	3,70	0,92	7,47	4,99	1,50	9,48	Ruggieri i sar., 2008.
Argentina (CLI)	64,51	11,25	0,97	3,60	1,21	4,38	0,60	13,14	Ruggieri i sar., 2008.
USA (CLI)	66,61	12,91	1,70	0,39	2,44	3,18	1,54	10,72	Camacho i sar., 2011.

CLI – clinoptilolit, STI – stilbit, PHI – filipsit, HEU – hojlandit.*LOI – gubitak početne mase (Loss Of Ignition).

Potreba za modifikacijom zeolita kojom bi se dobio njegov odgovarajući oblik je uvek prisutna, s obzirom na veliki broj različitih procesa u kojima se oni koriste. Prirodni zeoliti se mogu modifikovati jednim, ili kombinovanim tretmanom poput zagrevanja i hemijske modifikacije (kiselinama, bazama i neorganskim solima). Hemijska i termička obrada zeolita može rezultovati katjonskom migracijom, koja utiče na lokaciju katjona i otvaranje pora. „Inženjerstvo pora“ je popularan naziv za metode koje se koriste u modifikaciji zeolita, u kojima se neki od osobina ovog sorbenata menjaju. Proces izmene jona i adsorpcija, u sistemu zeolit/rastvor, su konkurentni.

Najjednostavnija metoda modifikacije je svakako jonska izmena i ona se najčešće izvodi u vodenim rastvorima. Potrebno je napraviti i mešati suspenziju zeolita i rastvornih soli ili kompleksa jedinjenja čiji se katjoni planiraju uvesti u van-mrežne pozicije na zeolitu. Vrsta i način izmene zavise od različitih faktora: vrste zeolita, Si/Al odnosa, veličine, naelektrisanja i polarizabilnosti katjona, sredine iz koje se vrši izmena, zatim veličine i stabilnosti solvacionog omotača, itd.

Hemijska modifikacija sa neorganskim solima (NaCl, CaCl₂, BaCl₂, NH₄Cl, FeCl₃), ili katjonskim surfaktantom (heksadekil-metilamonijum-bromid, t.j. HDTMA) poboljšava osobine zeolita i povećava njegovu efikasnost u tretmanu voda (Cerjan-Stefanović i sar., 2007., Kumar i Hayashi, 2009.; Oliveira i Rubio, 2007.; Dávila-Jiménez i sar., 2008.; Chutia i sar., 2009.; Li i sar., 2007.). Za uspešnu modifikaciju prirodnih zeolita, značajno je prisustvo visoko-koncentrovanog rastvora neorganskih soli na njegovoj površini. Pod normalnim uslovima velike šupljine i ulazi u kanale unutar zeolitne strukture popunjeni su molekulima vode, formirajući hidratacione sfere oko izmenljivih katjona. Posle kontakta zeolita i rastvora neorganskih soli (kao što je NaCl), dolazi do razmene katjona (H⁺, ili Na⁺) iz rastvora sa izmenljivim jonima (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) iz zeolitne mreže. Za uklanjanje anjona iz vode, površina zeolita mora biti podvrgnuta modifikaciji rastvorom neorganskih soli poput FeCl₃, čija adsorpcija na površini zeolita vodi do formiranja oksid-hidroksida, koji potom formiraju stabilne komplekse sa anjonima u rastvoru. Ova modifikacija može imati za posledicu, u manjem ili većem obimu, formiranje adsorpcionog sloja na površini zeolita i modifikaciju površinskog naelektrisanja zeolita, od negativnog ka pozitivnom (Bosinceanu i Sulitanu, 2008.; Stefanakis i sar., 2009.). Specifična površina (BET), prirodnog i

modifikovanog zeolita (nalazište iz Srbije) posle pripremne obrade neorganskim solima, je prikazana u tabeli 2.3.

Ovakvi rezultati potvrđuju teorijska proučavanja pogodnog položaja natrijumovog jona u zeolitnoj strukturi i mogućnosti izmene zeolita metalnim jonima iz rastvora. Na-modifikacija je pokazala visoku selektivnost prema cinkovim jonima kada su izmešani sa Fe^{3+} jonima, što veoma zavisi od kiselosti rastvora i entalpije katjonske hidratacije. Hemijska modifikacija zeolita rastvorom $FeCl_3$, je definisana parametrima sistema: vrednošću pH rastvora, jonskom jačinom rastvora, oksido-redukcionim uslovima, koncentraciji gvožđa i tipom upotrebljene soli (hloridi, sulfati, nitrati, perhlorati, itd.).

Tabela 2.3. BET površina prirodnih i modifikovanih zeolita Srbije (Margeta i sar., 2013.)

Zeolit	BET površina, m ² /g	Ref.
Prirodni CLI	24	Li i sar., 2011.
Ca-CLI	20	Cerjan-Stefanović i sar, 2007.
Na-CLI	23	Cerjan-Stefanović i sar, 2007.
NaFe-CLI	91	Li i sar., 2011.
NaFe-CLI	51	Li i sar., 2011.
prirodni MOR	42	Rožić i Miljanić, 2011.
HDTMA (0,25 mmol/g)-MOR	6	Rožić i Miljanić, 2011.
HDTMA (0,85 mmol/g)-MOR	5	Rožić i Miljanić, 2011.

Fe^{2+} i Fe^{3+} odnos utiče na sorpciju jona gvožđa i gvožđe oksid-hidroksida na površini i u porama klinoptilolita. Bez obzira na udeo različitih oblika gvožđa, prisutnih u strukturi zeolita. Zajedničke osobine svih, gvoždem modifikovanih, zeolita je značajano povećanje kapaciteta sorpcije arsenovih oksid-anjona, prisutnih u vodenim rastvorima. Prema podacima iz literature, moguća su dva mehanizma vezivanja arsena površini gvožđe oksid-hidroksida: mehanizam površinske precipitacije i mehanizam površinskog kompleksiranja. Mehanizam površinskog kompleksiranja može biti monodentatan, dominantan na niskoj pokrivenosti površine modifikovanog zeolita, ili bidentatan na većoj pokrivenosti površine kada gvožđe formira komplekse sa arsenom (Grossal i sar., 1997.; Fendorf i sar., 1997.; Kragović i sar., 2012.).

Struktura zeolita i njegove fizičko-hemijske osobine mogu biti modifikovane i dovođenjem u kontakt sa neorganskim bazama (NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$), odnosno rastvorima kiselina (HCl , HNO_3). Tretman kiselinom spada u najčešće primenjivane i najjednostavnije metode za modifikaciju strukture zeolita. Efikasnost tretmana kiselinom zavisi od hemijskog sastava, strukture, čistoće minerala kao i radnih uslova. Rastvaranje nekih amorfni materijala, koji blokiraju pore prirodnog zeolita, je još jedna posledica modifikacije kiselinom. Prema Bronsted-ovoj i Lewis-ovoj teoriji rastvaranje prirodnog zeolita, u kiselom rastvoru, javlja se kao rezultat kiselo/baznog ponašanja aluminosilikatne strukture zeolita u prisustvu H^+ ili OH^- jona u rastvoru.

Tokom procesa dealuminacije zeolita dolazi do postepenog uklanjanja aluminijumovih jona, Al^{3+} , iz alumino-silikatne strukture. Reakciji pogoduju niže vrednosti pH rastvora, a formirane AlOH^{2+} jonske strukture se odvajaju zbog visokog stepena protonizacije površine. Dekatjonizacija (zamena katjona zeolita jonima H^+) je minimalna u rastvoru sa visokom katjonskom koncentracijom, ali je takođe, značajno zavisna od kiselosti rastvora i entalpije hidratacije katjona (Rožić i sar., 2005.).

Tretman rastvorom hlorovodonične kiseline dovodi do dekatjonizacije (dobija se, tzv. „vodonični oblik“ zeolita), dealuminacije i ponekad do razaranja kristalne rešetke. Uticaj hlorovodonične kiseline na razne tipove zeolite je različit, pa tako HCl -modifikacija prirodnih materijala mordenita i erionita, sprovedena pod sličnim uslovima, dovodi do slabe dekatjonizacije i skoro nikakve dealuminacije mordenita, dok je obim ugradnje alkalnih i zemnoalkalnih metala, kao i obim ugradnje aluminijuma u slučaju erionita, viši od 90% (Allen i sar., 2009.).

Promene u hemijskom sastavu i strukturi zeolita kao rezultat koraka dekatjonizacije i dealuminacije, vode ka promeni svojstva minerala. Priroda minerala i sadržaj izmenjivih katjona, kao i nečistoća, ima značajan uticaj na kiselu modifikaciju strukturno identičnih prirodnih zeolita. Vreme kontakta zeolit/rastvor, zagrevanje pre i posle modifikacije, predtretman vodom ili rastvorom, kao što je NH_4Cl , takođe, utiču na efikasnost modifikacije. Zeoliti sa malim sadržajem silicijuma su nestabilni u kiselinama, pa se njihova dekatjonizacija vrši drugim metodama. Početna faza je jonska izmena, sa rastvorljivijim amonijumovim solima (obično je to NH_4Cl), nakon čega sledi grejanje uzorka, radi

uklanjanja amonijaka i vodonika. Ovaj metod dekatjonizacije se takođe, primenjuje i na zeolite sa visokim sadržajem silicijuma. Uticaj koncentracije modifikacionog rastvora i vremena reakcije, takođe, se moraju uzeti u obzir.

Termički tretman na visokim temperaturama, u zavisnosti od obrađivanog uzorka kao i visine temperature, može da utiče na povećanje zapremine pora uklanjanjem molekula vode i organskih primesa koje se u njima nalaze. Voda prisutna u strukturi zeolita okvirno čini 10 - 25% ukupne mase zeolita. Za efikasnu upotrebu zeolita u tretmanu vode, potrebno je poznavati svojstva zeolita tokom procesa, kao i njihovu strukturnu stabilnost u pogledu tretmana na povišenim temperaturama (Tabela 2.4.).

Tabela 2.4. Strukturni stabilnost nekih prirodnih zeolita (Margeta i sar., 2013.)

Zeolit	Temperatura do koje je očuvana strukturna stabilnost
analcim (ANA)	do 700 °C
laumontit (LAU)	do 500 °C
erionit (ERI)	do 750 °C
mordenit (MOR)	do 800 °C
hojlandit (HEU)	do 300 °C
klinoptilolit (CLI)	do 750 °C

Zbog viška negativnog naelektrisanja na površini zeolita, koje je rezultat izomorfne zamene silicijuma aluminijumom, u primarnim strukturnim jedinicama, prirodni zeoliti pripadaju grupi katjonskih izmenjivača. Brojne studije su do sada potvrdile njihove odlične performanse u uklanjanju metalnih katjona iz otpadnih voda (Lazar i sar., 2015.).

2.3. Sintetički zeoliti

S obzirom na veliki broj različitih procesa u kojima se zeoliti koriste, često se javlja potreba za njihovom modifikacijom kojom bi se dobio njihov odgovarajući oblik. Sinteza zeolita, koja omogućava kreiranje širokog spektra struktura i osobina, zahteva temeljno poznavanje teorije zeolita i laboratorijskih postupaka njihove sinteze. U poslednje vreme došlo je do porasta interesovanja na polju kreiranja i dobijanja sintetičkih zeolita u tri glavna smera: sinteza modifikacijom prirodnih zeolita, tom prilikom se zadržava njihova

početna kristalna struktura; sinteza iz prirodnih mineralnih glina i sinteza pomoću konvencionalnog hidrotermalnog postupka.

Kako je već rečeno, zeoliti su kristalni, mikroporozni, hidratirani alumosilikati, koji su izgrađeni od beskonačno prožete trodimenzionalne mreže $[\text{SiO}_4]^{4-}$ i $[\text{AlO}_4]^{5-}$ tetraedara, međusobno povezanih zajedničkim atomom kiseonika (Breck, 1974.). Generalno, njihova struktura može se smatrati neorganskim polimerom, izgrađenim od tetraedarskih TO_4 gradivnih jedinica, gde je T: Si^{4+} ili Al^{3+} jon. Svaki atom kiseonika je podeljen između dva T atoma.

Danas se sintetički zeoliti komercijalno koriste češće nego prirodni, zbog čistoće kristalnih proizvoda i uniformnosti veličina čestica. Ranije su izvori za sintetizu zeolita bili standardni hemijski reagensi, a veći deo ispitivanja, osnovnih saznanja o zeolitima, urađena su na prirodnim zeolitima. Glavne prednosti sintetičkih zeolita, u odnosu na prirodni zeolit, su da se mogu konstruisati sa širokim spektrom hemijskih osobina i veličinom pora te da imaju veću termičku stabilnost. Kako prirodni zeoliti ne pokazuju odgovarajući jonski afinitet prema nekim jonskim vrstama npr. bakra (Doula, 2007.), cesijuma i kobalta (Foldesova i sar., 2007.), i uranijuma (Hosseini i sar., 2008.), teži se poboljšavaju jonoizmenjivačkih osobina zeolita prema ovim jonima.

Tabela 2.5. Tipična oksidna formula nekih sintetičkih zeolite (Georgiev i sar., 2009.)

Zeolit	Tipična oksidna formula
Zeolit A	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$
Zeolit N-A	$(\text{Na}, \text{TMA})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,8\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O};$
Zeolit H	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Zeolit L	$(\text{K}_2\text{Na}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Zeolit X	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Zeolit Y	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,8\text{SiO}_2 \cdot 8,9\text{H}_2\text{O}$
Zeolit P	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 - 5\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Zeolit Q	$(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{TMA}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O};$
Zeolit Ω	$(\text{Na}, \text{TMA})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O};$
Zeolit ZK-4	$0,85\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,15(\text{TMA})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,3\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Zeolit ZK-5	$(\text{R}, \text{Na}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4-6\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Uobičajena sinteza zeolita podrazumeva hidrotermalnu kristalizaciju aluminosilikatnih gelova (nastalih tokom mešanja rastvora aluminijum i silicijum oksida u prisustvu alkalnih hidroksida i/ili organskih baza), ili rastvora u osnovnim uslovima. Kristalizacija se odvija u zatvorenom hidrotermalnom sistemu na povišenoj temperaturi i pritisku, u različitom vremenskom trajanju (od nekoliko sati, do nekoliko dana). Tip zeolita koji se sintetiše definišu brojni uslovi (Ribeiro, 1984.; Szostak, 1989.; Terres, 1996.), sastav reakcione smeše (odnos silicijuma i aluminijuma; OH^- ; neorganski katjoni). Povećanje odnosa Si/Al značajno utiče na fizičke osobine zeolita. OH^- menja vreme nukleacije uticajem na transport silikata iz čvrste faze u rastvor. Neorganski katjoni deluju kao sredstva za usmeravanje strukture i uravnotežuju naelektrisanje strukture, takođe, oni utiču na čistoću kristala i prinos proizvoda.

Sinteza zeolita odvija se sa neorganskim i organskim prekursorima. Neorganski prekursori daju više hidroksilovanih površina, dok organski prekursori lako ugrađuju metale u mrežu. Brzina kristalizacije je direktno proporcionalna temperaturi, dok je brzina nukleacije obrnuto proporcionalna temperaturi. Kristalizacioni parametar mora biti prilagođen minimizovanju proizvodnje drugih faza uz istovremeno smanjenje vremena potrebnog za dobijanje željene kristalne faze. Proces sinteze zeolita se vrši u alkalnoj sredini ($\text{pH} > 10$). Sinteza se može izvesti na kontinualnom, ili polukontinualnom režimu, koji povećava kapacitet, što ga čini podesnim za industrijsku primenu.

Trenutno, glavni problem u istraživanjima sinteze zeolita predstavlja dostupnost i cena sirovina, posebno izvora silicijuma. Sa druge strane, primećeno je da komercijalni silicijum (proizveden iz peska), a koji je dostupan kao gel, pena ili amorfna supstanca, utiče na reaktivnost i selektivnost. Proizvodnja sintetičkih zeolita iz silicijumskih i aluminijumskih hemijskih izvora je skupa. Ipak danas se sve više koriste jeftiniji sirovi materijali, poput mineralne gline, prirodnih zeolita, pepela iz uglja, pepela dobijenog spaljivanjem komunalnog čvrstog otpada i industrijska šljaka, kao polazni materijali za sintezu zeolita. Upotreba otpadnih materija u sintezi zeolita doprinosi daljem ublažavanju problema ugrožavanja životne sredine, u oblasti prečišćavanja voda, uklanjanju teških metala, ili amonijum jona i pretvara otpad u atraktivne i korisne proizvode.

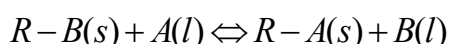
Kaolin je mineralna glina, čiju strukturu predstavlja SiO_4 tetraedarski listovi spojenih sa $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6$ oktaedarskim listovima, preko zajedničkog kiseonikovog atoma. Zeolit sintetisan iz prirodnog kaolina uvek je kontaminiran malom količinom (u tragovima) gvožđa, titanijuma, kalcijuma, magnezijuma, itd. koji su prirodno prisutni u kaolinu. Ovi elementi mogu imati uticaj na osobine zeolita, kao što su tvrdoća, katalitička aktivnost, električna svojstva, itd. Brojni istraživači ispitivali su različite aspekte sinteze zeolita iz kaolina (Breck, 1974.; Boukadir i sar., 2002.; Ríos i sar., 2009.), međutim i druge mineralne gline, poput ilita, smektita, slojeviti ilit-smektit (Baccouche i sar., 1998.), montmorilonit (Cañizares i sar., 2000.) i bentonit (Boukadir i sar., 2002.; Ruiz i sar., 1997.) koriste se za sintezu zeolita. Prednost korišćenja kaolina kao alumino-silikatnog izvora, u sintezi zeolita, je široko prihvaćena (Milton, 1959.; Breck, 1964.). Uslovi kalcinacije kaolina snažno utiču na reaktivnost dobijene čvrste materije. Najbolji uslovi za dobijanje veoma reaktivnog metakaolina je u opsegu temperature između 600-800 °C (Ruiz i sar., 1997.; Akolekar i sar., 1997.; Chandrasekhar i Pramada, 1999.).

Procesi razvijeni za sintezu zeolita iz pepela, objavljeni u nekoliko patenata i naučnih radova (Georgiev i sar., 2009.). Postupci sinteze uključuju različite postupke, sa varijacijama u koracima prethodne obrade, dodatku natrijum aluminata, itd. u funkciji razvoja strukture i jonoizmenjivačkog kapaciteta (Rayalu i sar., 2005.). Pepeo je neorganski ostatak, koji nastaje sagorevanjem uglja u termoelektranama, i sastoji se, uglavnom, od SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 . Kao industrijski nusproizvod, pepeo se u procesima koristi u više namena. Kako su koncentracije Si i Al definisane polaznim sastavom pepela, tip i prinos sintetizovanog zeolita izrazito zavisi od alkalnih uslova pored $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ odnosa polaznog pepela. Ovaj odnos je važno predvideti, da bi znali da li se pepeo može uspešno konvertovati u određeni zeolitni materijal, po usvojenoj sinteznoj proceduri (Somerset i sar., 2005.). Sa druge strane, neophodno je da se utvrdi uticaj odnosa silicijum-aluminijum u sastavu pepela za sintezu zeolita, zato što sastav pepela može da varira u zavisnosti od porekla uglja, sa ciljem sintetizovanja određenog tipa zeolita bez obtira na izvora pepela (Inada i sar., 2005.).

2.4. Jonska izmena

Kao što i sam naziv ukazuje, izmena jona je proces kojim se neželjeni joni prisutni u vodi izmenjuju jonima koji su prihvatljivi. Gotovo istovremeno, dvojica engleskih naučnika J. Thomas Way i Harry Thompson objavili su 1850. godine da prirodni zeoliti (alumosilikati hidrotermalnog porekla) pokazuju svojstvo izmene jona. Pod jonskom izmenom podrazumevala se reverzibilna izmena jona između neke čvrste supstance i rastvora. U konkretnom slučaju, Thompsona je interesovalo da li se u zemlji oranici apsorbirani amonijak može isprati kišom. Tokom eksperimenta konstatovano je da se u filtratu kod ispiranja zemlje koja je prethodno bila natopljena rastvorom $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, pojavio CaSO_4 umesto amonijum sulfata, na koji način je dokazana izmene kalcijumovih jona sa amonijum jonima.

Pri jonskoj izmeni, joni iz rastvora se vežu na čvrsti jonski izmenjivač koji otpušta stehiometrijski ekvivalentnu količinu jona istovrsnog naelektrisanja. Jonski izmenjivač je građen kao trodimenzionalni kostur na kojem su fiksirani pozitivni ili negativni električni naboji. Kostur stvara polupropusni sistem u koji difunduju joni. Izmenjivač je električno neutralan jer su nepokretni joni vezani za kostur izmenjivača kompenzovani pokretnim jonima suprotnog električnog naboja. Kada jonski izmenjivač dođe u dodir sa rastvorom jona koji su različiti od pokretnih jona vezanih na izmenjivač, joni će penetrirati u zrno jonskog izmenjivača do uspostavljanja ravnotežnog stanja. Ta ravnoteža poznata je pod nazivom Donnan-ova ravnoteža. Izmjena jona između izmenjivača i rastvora elektrolita može nastupiti samo između jona istih naelektrisanja i vrši se reverzibilno. To znači da se katjoni izmenjuju katjonima, a anjoni anjonima. U zavisnosti od toga da li se izmenjuju katjoni ili anjoni, izmenjivači se mogu podeliti na katjonske i anjonske. Uopšteno, jonska izmena rastvorenih jona (A) sa jonima (B) vezanim na nerastvornu makromolekularnu strukturu jonskog izmenjivača poput zeolita (R) prikazuje se izrazom:



gde oznake (s) i (l) označavaju čvrsto stanje jona (s) kada su vezani na izmenjivač odnosno rastvoreno stanje (l) kada se nalaze u rastvoru. Jonska izmena može da se odvija u koloni napunjenoj jonskim izmenjivačem, a posle zasićenja aktivnih grupa izmenjivača jonima iz

rastvora, jonski izmenjivač se regeneriše rastvorom sredstva za elauaciju vezanih jona sa izmenjivača, čime se izmenjivač ponovo prevodi u početni jonski oblik.

2.5. Adsorpcija

Adsorpcija je sposobnost neke čvrste supstance, adsorbenta, da na svojoj graničnoj površini veže (adsorbuje) molekule gasa ili rastvorene supstance iz rastvora formirajući tako molekularni ili atomski film koji nazivamo adsorbat. Ovaj pojam se često zamenjuje pojmom apsorpcije, međutim u pitanju je sasvim drugačiji proces. Oba procesa se mogu nazvati sorpcijama, dok se suprotan proces definiše kao desorpcija.

Adsorpcija se dešava u većini prirodnih, bioloških i hemijskih sistema, a takođe se široko upotrebljava u industriji, na primer kod prečišćavanja voda filtracijom aktivnim ugljem ili zeolitima. U analitičkoj hemiji, naročito u tehnikama poput hromatografije i izmene jona, adsorpcija igra važnu ulogu, tako da od odabira selektivno određenih adsorbenata, zavisi krajnji rezultat ispitivanja.

Osnova adsorpcije leži u energiji površine materijala. Kod većine materijala, svi atomi i molekuli su povezani hemijskim vezama (jonskim, kovalentnim ili vezama metalne prirode) sa drugim atomima i molekulima. Izuzetak predstavljaju atomi koji se nalaze na površini materijala, koji nisu potpuno okruženi drugim atomima. Iz tog razloga, površinski atomi imaju manji ili veći afinitet u formiranju veza s nekim drugim atomom koji se nađe u blizini.

Adsorbenti su obično materijali u obliku praha, cevčica ili monolita, veličine čestica od 0,1 do 10 mm. Neophodno je da adsorbenti imaju veliku otpornost na abraziju, visoku toplotnu stabilnost i mali prečnik mikropora, pošto kapacitet adsorbenta zavisi od njegove površine. Postoje različite vrste industrijskih adsorbenata:

- adsorbenti koji sadrže kiseonik - uglavnom su hidrofilni i polarni poput silikagela i zeolita.
- adsorbenti koji sadrže ugljenik - obično su hidrofobni i nepolarni poput aktivnog uglja.
- adsorbenti koji sadrže polimere - oni sadrže polarne ili nepolarne funkcionalne grupe u poroznoj polimernoj matrici.

Molekuli, atomi ili joni na čvrstoj površini nemaju zasićeno polje sila (postoji neravnotežnost sila) pa adsorbovanje čestica iz gasne ili tečne faze smanjuje površinsku energiju. Ako se posmatra jedan adsorbent pri različitim uslovima: prirodi adsorbovane supstance, temperaturi, koncentracije adsorbata, površine adsorbenta, onda količina adsorbovane supstance zavisi od svih ovih faktora.

U zavisnosti od načina vezivanja adsorbata za površinu adsorbenta, razlikuju se fizička adsorpcija (fizisorpcija) i hemijska adsorpcija (hemisorpcija). Kod fizičke adsorpcije između adsorbata i adsorbenta se ostvaruju Van der Waals-ove sile koje su slabe ali dugog dometa pa je moguća i višeslojna adsorpcija. Količina adsorbovane supstance kod fiziosorpcije zavisi od prirode adsorbenta, a veoma retko od prirode adsorbata. Fizička adsorpcija je reverzibilna.

Kod hemijske adsorpcije gradi se hemijska (kovalentna) veza uz pomoć jakih sila koje su kratkog dometa, zato je hemisorpcija monoslojna. Hemisorpcija zavisi kako od prirode adsorbenta tako i od prirode adsorbata i odigrava se spontano kao neaktivirana adsorpcija ili uz određenu energiju aktivacije kada se definiše kao aktivirana adsorpcija. Hemisorpcija je obično ireverzibilna.

Posle izvesnog vremena kontakta između adsorbenta i adsorbata uspostavlja se stanje adsorpcione ravnoteže koja ima dinamički karakter pošto je brzina adsorpcije jednaka brzini desorpcije adsorbata. Parametri stanja ravnoteže su broj molova adsorbovane supstance po jedinici površine ili mase adsorbenta, temperatura i koncentracija adsorbata.

U cilju izračunavanja ravnotežne adsorpcione koncentracije adsorbata na površini adsorbenta najčešće se temperatura drži konstantnom pri čemu se u funkciji od koncentracije adsorbata izračunava broj molova adsorbovane supstance. Grafički prikaz promene adsorbovane količine adsorbata po jedinici mase ili površine adsorbenta u zavisnosti od ravnotežne koncentracije adsorbata pri konstantnoj temperaturi naziva se adsorpciona izoterma.

Za izražavanje adsorpcione izoterme neophodno je izračunati ravnotežnu količinu adsorbovanog adsorbata po jedinici mase adsorbenta (q_e) u mg/g. Simbol q_e se koristi kao skraćénica za adsorbovanu ravnotežnu količinu (eng. equilibrium quantity) u fazi zasićenja

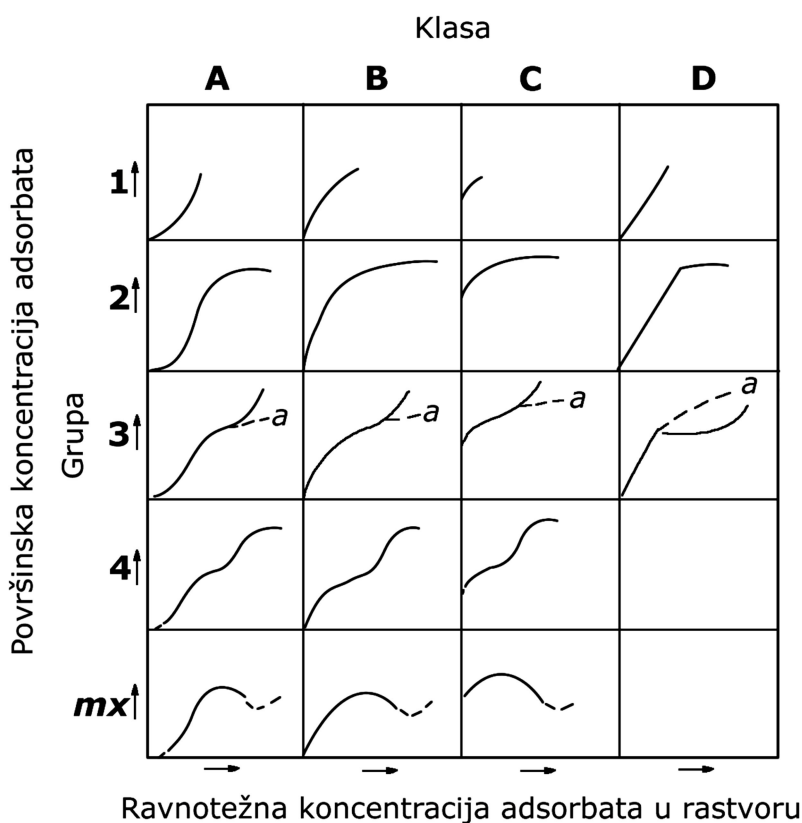
adsorbenta. q_e izuzetno zavisi od vremena kontakta rastvora i adsorbenta pri konstantnoj temperaturi i pH. U praksi se najčešće obavljaju laboratorijski eksperimenti pri kojima se različite mase adsorbenta dovode u kontakt sa rastvorima identične zapremine i koncentracije adsorbata ili pak identične mase adsorbenta sa rastvorima različitih koncentracija adsorbata identičnih zapremina (Kumar i Kirthika, 2009.). Takođe, mogu i da se izvode eksperimenti u protočnim sistemima gde se rastvor sa adsorbatom pod definisanim hidrauličkim uslovima propušta kroz fiksni sloj adsorbenta. Vrednosti q_e izračunate iz eksperimentalnih rezultata predstavljaju u stvari adsorbovanu ravnotežnu količinu adsorbata po jedinici mase adsorbenta u vremenu proteklom prilikom adsorpcionog procesa (q_t) u mg/g, (eng. equilibrium quantity in time). Adsorpciona ravnoteža nastupa kada je adsorbent potpuno zasićen i kada proces adsorpcije postane reverzibilan i tada se dostiže vrednost q_e . U beskonačnom vremenu odvijanja procesa adsorpcije sledi da je $q_t = q_e$.

$$q_t = \frac{C_0 - C}{m} \cdot V$$

2.5.1. Tipovi adsorpcionih izoterma

Adsorpciona izoterma je kriva od suštinskog značaja za opisivanje fenomena zadržavanja (ili odpuštanja), odnosno pokretljivosti supstance iz tečnog ili gasovitog okruženja u čvrstu fazu pri konstantnoj temperaturi i pH vrednosti (Allen i sar., 2004.; Limousin i sar., 2007.). Adsorpciona ravnoteža (odnos između adsorbovane i preostale količine adsorbata u rastvoru) je uspostavljena kada je faza koja sadrži adsorbat bila u kontaktu sa adsorbentom tokom određenog perioda vremena, u ravnoteži sa koncentracijom adsorbata u rastvoru i predstavlja dinamičku ravnotežu na granici faza (Ghiaci i sar., 2004.). Obično se matematička korelacija koja čini važnu ulogu u odnosu na korake modelovanja, operacioni dizajn i praktičnu primenljivost adsorpcionih sistema opisuje grafičkim izražavanjem koncentracije na čvrstoj fazi prema preostaloj koncentraciji u rastvoru (Ncibi, 2008.). Fizičko-hemijski parametri adsorbenata zajedno sa pripadajućim termodinamičkim pretpostavkama čine uvid u adsorpcioni mehanizam, površinske osobine kao i stepen afiniteta adsorbenata (Bulut i sar., 2008.).

Brojni modeli adsorpcionih izoterma (Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmett-teller, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Toth, Koble-Corrigan, Sips, Khan, Flory-Huggins i Radke-Prausnitz) formulirani su u smislu tri fundamentalna pristupa. Prvi pristup je kinetički, pošto je dinamička ravnoteža definisana kao stanje dinamičke ravnoteže kada su brzine adsorpcije i desorpcije podjednake (Langmuir, 1916.). Drugi pristup je baziran na termodinamici (De Boer, 1968.; Myers i Prausnitz, 1965.), dok je treći pristup potencijalna teorija koja najčešće kao rezultat ima karakteristične oblike adsorpcionih izoterma (Dubinin, 1960.). Najčešće je trend u modelovanju izoterma izvođenje više od jednog pristupa koji usmerava na razliku u fizičkoj interpretaciji modelovanih parametara (Ruthven, 1984.).



Slika 2.5. Klasifikacija izoterma za adsorpciju iz tečne faze (Gleston, 1967.).

Na osnovu adsorpcionih izoterma relativno lako se može utvrditi da li je moguće primeniti određeni adsorbent za adsorpciju. Ako se radi o adsorpciji iz tečne faze, ravnotežne adsorpcione izoterme predstavljaju zavisnost adsorbovane količine materije od

ravnotežne koncentracije adsorbata u rastvoru. Adsorpcione izoterme klasifikuju se na osnovu njihovog oblika, u odnosu na početni nagib i oblik adsorpcione krive u oblasti visokih koncentracija u rastvoru (Slika 2.5.).

Slučaj fizičke adsorpcije koja nastaje kao posledica vezivanja adsorbata disperzionim ili vodoničnim vezama, izoterme A i B. Jaka interakcija hemijske adsorpcije predstavljena je izotermama tipa C, dok se tip D dobija kod konstantne raspodele adsorbata između adsorbenta i rastvora. Izoterma može da pokaže i različite faze u jednom adsorpcionom procesu (faze su označene brojevima 1, 2, 3, 4 i mx). Porast koncentracije adsorbata može da dovede do promene u orijentaciji adsorbovanog molekula na međupovršini, višeslojne adsorpcije kao i bočne interakcije između adsorbovanih komponenti (Glestone, 1967.).

2.5.2. Kinetika adsorpcije

Kinetika adsorpcije pruža uvid u brzinu reakcije i mehanizam sorpcije koji uključuje prenos mase, difuziju i reakciju na površini adsorbenta tokom adsorpcije. Proces sorpcije adsorbata iz vodenih rastvora na adsorbent se sastoji od sledećih faza (Abramian i El-Rassy, 2009.; Cheng i sar., 2010.):

- a) Spoljni prenos mase preko graničnog sloja ili difuzionog filma između tečne faze i spoljne površine adsorbenta
- b) Difuzija koja se odvija u česticama adsorbenta pri čemu rastvor adsorbata ulazi u pore adsorbenta,
- c) Stvaranje fizičkih ili hemijskih veza adsorbata na aktivnim centrima u porama adsorbenta.

Najčešći kinetički modeli koji se koriste za praćenje kinetike adsorpcionih procesa su Lagergren-ov model pseudo-prvog reda i Ho-ov model pseudo-drugog reda, dok se za određivanje mehanizma adsorpcije najčešće koriste modeli međufazne i unutar čestične difuzije (Dąbrowski, 2001.; Günay i sar., 2007.).

2.5.3. Termodinamika adsorpcionih procesa

Termodinamička analiza adsorpcionih procesa se izvodi na različitim temperaturama, pre svega izračunavanjem standardne Gibbs-ove slobodne energije (Al-Anber i Al-Anber, 2008.; Chen i sar., 2008.; Oladoja i sar., 2008.). Entalpija i entropija adsorpcije izračunavaju se koristeći termodinamičku relaciju za Gibbs-ovu slobodnu energiju. Spontanost adsorpcionog procesa se može sagledati iz vrednosti Gibbs-ove slobodne energije (Hamscher i sar., 2002.). Negativna vrednost ove veličine ukazuje na to da je proces adsorpcije spontan, odnosno da sistem koristi sopstvenu energiju za odvijanje procesa adsorpcije.

2.6. Primena zeolita

Zeolit je u prirodi neaktivan. Njegove adsorpcione sposobnosti i kapacitet katjonske izmene se aktiviraju mehaničkom obradom – sitnjenjem. Aktivirani zeolit se kao ekološki preparat koristi u građevinarstvu, poljoprivredi i stočarstvu, veterini i medicini, kao antioksidans i kao adsorbens za teške i radioaktivne metale, zatim, u prehrambenoj, tekstilnoj i drugim industrijama. On se primenjuje za razdvajanje gasova usled njegove mogućnosti adsorpcije, a samim tim i za sakupljanje neprijatnih mirisa. Takođe, nalazi primenu i kao filter za akvarijume, prečišćavanju vode i otpadnih voda koje sadrže teške metale i amonijak, sorpciju gasova, kao katalizatori, itd.

U hemijskoj industriji najčešće se primenjuju sintetički zeoliti, sa tačno određenim osobinama, koje su u skladu sa zahtevima datog procesa, a mogu se upotrebljavati kao:

- katjonski izmenjivači – za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda, amonijaka iz vode za piće, radioaktivnih katjona iz radioaktivnih otpadnih tečnosti,
- katalizatori – za krekning nafte, odmašćivanje dizel goriva, razne selektivne reakcije u organskoj hemiji – pretežno kiseli katalizatori,
- adsorbensi vlage i molekulska sita – koji služe za izdvajanje molekula iste vrste iz smeše različitih molekula.

Od svih zeolita najviše se proizvodi zeolit A. Zeolit A, zeolit X, zeolit P1 upotrebljavaju se umesto fosfata u sredstvima za pranje – ekološki deterdženti, koji su vrlo popularni u

današnje vreme povećane ekološke svesti, jer nisu biološki aktivni, te puno manje zagađuju životnu sredinu nego polifosfati, koji sa Ca^{2+} i Mg^{2+} jonima stvaraju nerastvorne soli. Uočeno je da zeolit habazit vezuje za sebe H_2 , Cs_2 , H_2S , I_2 i Br_2 . Ako se zagreje na veće temperature, zeolit može vezati i živine pare. Primena zeolita u zbrinjavanju radioaktivnog otpada najčešće se svodi na uklanjanje ^{137}Cs i ^{90}Sr iz radioaktivnih otpadnih tokova, zato što su zeoliti čvršći i otporniji nego organske jono-izmenjivačke smole i nisu osetljivi na radijaciju. Organske smole se ređe koriste zbog svog većeg jonoizmenjivačkog kapaciteta, većih brzina reakcije i bolje hemijske otpornosti. Nasuprot tome, zeoliti pokazuju veću jonoizmenjivačku selektivnost, dobru otpornost na temperaturu i jonizacijsku radijaciju. Azot se jače adsorbuje od kiseonika na zeolitima s malim odnosom Si/Al (hidrofilni, imaju slobodne katjone), što je posledica osobina azota da ulazi u interakcije sa slobodnim katjonima zeolita.

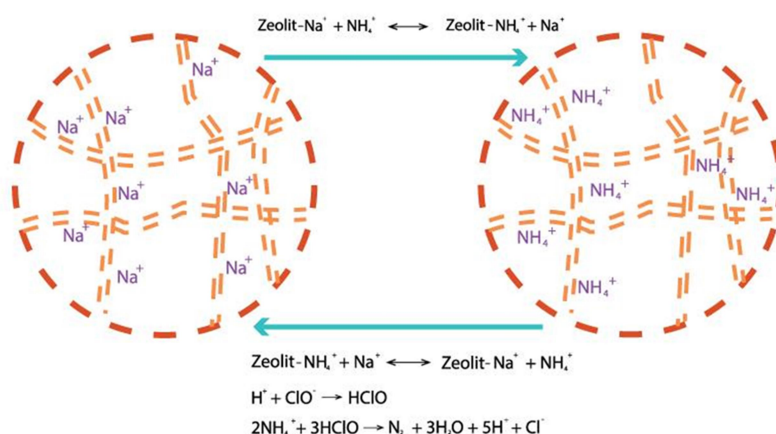
Nerazgranati ugljovodonici imaju visoke tačke topljenja i ulaze u sastav voskova što je nepoželjno kod dizel i drugih goriva, pa se zato uz pomoć zeolita ZSM-5, a u prisustvu razgranatih ugljovodonika, selektivno razbijaju. P-ksilen koji se koristi za proizvodnju poliestera, uz pomoć zeolita ZSM-5, koji selektivno prima na sebe (deluje kao katalizator) p-ksilen, može se dobiti više od 90 % p-ksilena u reakciji dobijanja ksilena, čiji su proizvodi p-, o- i m-ksilen. Takođe, toluen se uz pomoć ovog zeolita i transalkilacije, može prevesti u smešu p-ksilena i benzena.

Zeoliti mogu poslužiti u dobijanju alkena, pri čemu selektivnost reakcije zavisi od veličine pora zeolita. Benzin se može proizvesti dehidratacijom metanola putem ZSM-5 (proces koji koristi firma Mobile MTG – Novi Zeland). Većina benzina se dobija upotrebom Faujazit tipa zeolita – važna primena. Kreking (FCC – Fluid Catalytic Cracking) je najvažnija industrijska upotreba zeolita, pri čemu se koristi zeolit Y. Pokazalo se da prirodni zeoliti raspršuju UV zračenje, čime se povećava efikasnost zaštite na pamučnim materijalima.

2.5. Regeneracija zeolita

Regeneracija zasićenih zeolita je veoma važna faza u radnom ciklusu ovih jonoizmenjivača, odnosno adsorbenata. Principijelni šematski prikaz procesa jonske izmene amonijum jona i natrijumovih jona tokom jonske izmene i regeneracije zeolita je prikazan na Slici 2.6.

Revitalizacija pora zeolita popunjenih sorbentom izvodi se je dejstvom specifičnih hemikalija za regeneraciju (Leyva-Ramos i sar., 2004.; Šiljeg i sar., 2010.). Hemikalije za regeneraciju obnavljaju aktivna mesta i specifičnu površinu zeolita na principu jonske izmene, rastvaranja (Fosso-Kankeu i sar., 2013.) ili oksidacije (Nakasaka i sar., 2012.). Pored hemikalija i mikrobiološki procesi razgradnje adsorbovanih, posebno organskih materija takođe, mogu dovesti do pražnjenja pora zeolita (Danková i sar., 2013.). Miladinović i Weatherley (2008.) su ispitali kombinaciju nitrifikacije i jonske izmene u kolonskom sistemu koristeći prirodne zeolitne jonoizmenjivače, klinoptilolit i mordenit kojima su uzgajane nitrifikujuće bakterije.



Slika 2.6. Šema jonske izmene amonijaka na zeolitu i procesa regeneracije natrijum-hloridom i natrijum –hipohloritom (Huang i sar., 2015.)

Kombinovani sistem poboljšava uklanjanje amonijaka i pruža tehničke uslove manje osetljive na brze promene koncentracije amonijaka. Uklanjanje amonijaka u prisustvu nitrifikujućih bakterija je značajno poboljšano. Izučavani su optimalni uslovi regeneracije prirodnog kineskog klinoptilolita zasićenog amonijum jonom. Rezultati pokazuju da brzina protoka može uticati na kapacitet proboja klinoptilolita promenom hidrauličkog vremena zadržavanja i zapremine sloja od 15–20. Koncentracija 0,5 mol/L natrijum-hlorida na pH 11-12 dovoljna je za potpunu regeneraciju klinoplilolita (Du i sar., 2005.). Li i saradnici (2010.) ispitali su novi koncept uklanjanje amonijaka iz vodenih rastvora zeolitima praćen elektrohemijskom oksidacijom, odnosno regeneracijom. U prvom režimu, rastvor

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ je prošao kroz kolonu jonske izmene, gde je amonijak koncentrisan u zeolit. Uz elektrohemijsku oksidaciju/regeneraciju, količina konverzije adsorbovanog amonijaka preko zeolita u azot je više od 98%, a količina konverzije nitrita je bila manja od 2%, pri čemu u regenerisanom rastvoru nisu detektovani amonijak ili nitriti. Rastvor za regeneraciju se može koristiti više puta tokom dužeg vremenskog perioda uz dodavanje 2,0 g/l rastvora NaCl u rastvor za regeneraciju, čime se štede vodeni resursi i hemijski reagens (Li i sar., 2009.). Istovremeno regenerisanje zeolita i uklanjanje amonijaka koristeći elektrohemijsku metodu u prisustvu jona hlorida korišćenjem Ti/IrO₂-Pt anode i Fe katode u nepodeljenoj ćeliji su proučavali Li i grupa autora (2010.). Zeoliti mogu biti potpuno regenerisani korišćenjem ove metode, pri čemu posle regeneracije NH₄⁺(aq) ili nitriti nisu bili detektovani u rastvoru. Više od 97% NH₄⁺(aq) je pretvoreno u azot, a manje od 3% je pretvoreno u nitrate. Rastvor za regeneraciju je efikasan i posle 5 ciklusa upotrebe, na taj način čuvajući kako vodene resurse tako i hemijske reagenese. Elektrohemijska metoda je alternativa za regeneraciju zeolita kao i mogućnost potpune obnove zeolita i istovremeno uklanjanje amonijaka (Li i sar., 2010.). Lahav i saradnici (2013.) testirali su proces za uklanjanje amonijaka iz otpadne vode anaerobnih laguna svinjskog otpada, baziran na jonskoj izmeni i elektrohemijskoj regeneraciji. Proces koji se sastojao od dnevnih sekvencijalnih operacija adsorpcije, hemijske regeneracije i elektrooksidacije amonijaka u rastvoru regeneracije, pokazao se izvodljiv za smanjenje koncentracije amonijaka u otpadnoj vodi sa ~1.000 do ~60 mg/L. Proučavanja desorpcije amonijum jona sa zeolita pokazuju da je jonska izmena reverzibilna kada se za desorpciju koristio 1% rastvor NaCl. Međutim, više amonijum jona je desorbovano kada je korišćen 1% rastvor KCl. Rezultati pokazuju da je amonijum jon izmenjen na zeolitu dostigao novu ravnotežu koja je ispod ravnoteže dostignute tokom adsorpcije. Selektivnost klinoptilolita je opadala sledećim redosledom: K⁺ > NH₄⁺ > Na⁺ (Leyva-Ramos i sar., 2004.). Sintetički zeoliti vezuju amonijumove jone veoma efikasno, a za razliku od prirodnih zeolita koji imaju četvrtinu kapaciteta veštačkih zeolita. Regeneracija prirodnih zeolita manje je efikasna u odnosu na regeneraciju sintetičkih. Sintetički zeoliti poput Crystal-Right CR-100 i CR-200 mogu se regenerisati samo zasićenim rastvorom NaCl i Na-hipohloritom (Gruett, 2007.).

3. AMONIJAK

Amonijak (NH_3) je bezbojan gas, oštrog mirisa, na sobnoj temperaturi i pritisku. Može se skladištiti i transportovati kao tečnost, na pritisku od 10 atm i temperaturi od 25 °C. Zbir koncentracija amonijaka i amonijum jona ($\text{NH}_4^+(\text{aq})$) se naziva „totalni amonijak“ i, zbog vrlo bliskih molekulskih masa, mogu se izraziti kao „totalni amonijak-azot ($\text{NH}_3\text{-N}$)“. U većini slučajeva, $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ preovladava, ali pri porastu pH, ili temperature, ili pri opadanju jonske jačine, može doći do porasta nivoa nejonizovanog amonijaka.

Amonijak u životnoj sredini deo je globalnog ciklusa azota. On isparava u atmosferu, gde podpada pod mnoštvo hemijskih reakcija. Fotolitičke reakcije, jedan njegov deo prevode i uz reakcije sa sumpor dioksidom, ili ozonom, daju aerosole (najvažnije su amonijum sulfat i nitrat), koje se vraćaju na površinu zemlje kao vlažne, ili suve padavine. U površinskim vodama, amonijum soli mogu podpadati pod mikrobiološku nitrifikaciju, kojom se stvara vodonik, a troši kiseonik tako da u određenim sistemima acidifikacija i trošenje kiseonika mogu predstavljati velike ekološke probleme, a čak trećina kiselih kiša može se pripisati emisiji amonijaka u životnu sredinu.

3.1. Zagađenje vode amonijakom

Ispuštanje azotnih jedinjenja u komunalnim, industrijskim i poljoprivrednim otpadnim vodama, koje se zatim mešaju sa vodnim resursima vodi brojnim štetnim pojavama u životnoj sredini. Osnovni štetni uticaj azotnih jedinjenja uključuje ubranu eutrofizaciju jezerskih voda. Azot se pojavljuje u otpadnim vodama, kao amonijaka, nitrit, nitrat i organski azot. Organski azot se u vodama razlaže do amonijaka koji lako asimiluju bakterijske ćelije, što dovodi do njihovog neto rasta i velike potrošnje kiseonika tokom tog procesa, što ima negativan uticaj na biljni i životinjski svet vodenih ekosistema. Prisustvo amonijaka u vodi štetno je i za ljudsku upotrebu pa je stoga neophodno ukloniti amonijak iz vode pre nego što se ona može koristiti za piće. Pod terminom amonijak se podrazumeva i nejonizovani (NH_3) i jonizovani ($\text{NH}_4^+(\text{aq})$) oblik. Amonijak, u koncentracijama prisutnim u izvorištima vode za piće, se generalno ne smatra direktnim uzročnikom zdravstvenih problema kod ljudi, s obzirom da se lako metaboliše u jetri i bubrezima, i kao takav se izlučuje iz organizma. Međutim, prisustvo amonijaka u vodi

može izazvati širok spektar problema tokom tretmana i distribucije vode za piće. Prisustvo amonijaka u vodi dovodi do razvoja mikroorganizama i do pojave neprijatnog mirisa i ukusa vode. Zbog toga je Direktivom Evropske Unije uspostavljena maksimalna dozvoljena koncentracija amonijaka u vodi gornje granice je 0,5 mg/L. Prirodan nivo u podzemnim i površinskim vodama je ispod 0,2 mg/L dok anaerobne podzemne vode mogu da sadže do 3 mg/L. Amonijak u vodi je indikator moguće bakterijske aktivnosti, kanalizacionog i životinjskog otpada.

Podzemna voda se, u zavisnosti od dubine, može podeliti na tri regiona, 0 - 18 m, 18 - 80 m i > 80 m. U izdani prve zone amonijum jon je najčešće prisutan kao posledica aktivnosti čoveka ili kao rezidual animalnog porekla. Prisustvo amonijaka u drugoj zoni izdana, pored istih uzročnika kao u prvoj, je i rezultat dinamičke ravnoteže između materijala konstituenata geološkog sloja i podzemne vode. Na dubinama većim od 80 m amonijum jon je isključivo geološkog porekla. Povećane koncentracije $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ izrazite su u podzemnim vodama dubokih arteskkih bunara, u oblastima pojavljivanja nafte i gasa.

Konverzija amonijum jona do nitrata se odigrava prvenstveno putem učešća mikroorganizama koji nastanjuju tlo (Smil, 2000.). Prvi stepen nitrifikacije je oksidacija $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ jona koju vrše bakterije soja *Nitrosomonas* koje oksiduju amonijum jon do nitrita (NO_2^-). Drugi bakterijski soj *Nitrobacter* je odgovoran za oksidaciju nitrita do nitrata (NO_3^-). Ovaj drugi stepen nitrifikacije je izuzetno važan, pošto su nitriti toksični i kao takvi neadekvatni u izvorištu pijaće vode. Opisani prirodni procesi se primenjuju kao kontrolisani industrijski procesi kojima se konvertuje amonijak iz bunarske vode u nitrate tako što voda prolazi kroz filtracioni sloj u koji se kroz dizne uvodi vazduh na donjem delu filtera. Vazduh obezbeđuje zasićenje vode kiseonikom kroz celu zapreminu filtera da bi se nesmetano mogle razvijati bakterijske kolonije koje konvertuju amonijak u nitrate (Lytle, 2010.).

Zahvaljujući velikoj rastvorljivosti soli, nitrati lako dospevaju u podzemnu vodu. Određivanje nitrata u podzemnoj vodi je veoma važno sa aspekta njenog kondicioniranja za piće. Ukoliko je podzemna voda u kontaktu sa površinskim vodama, nitrati iz podzemne vode mogu doprineti eutrofikaciji, procesu koji favorizuje rast posebno plavo-zelenih populacija algi. Efekat eutrofikacije je nestanak akvatičnog života zbog enormno smanjene

količine rastvorenog kiseonika. Iako nitrati nisu direktno toksični za ribe kao što je amonijak, oni katališu procese eutrofikacije i izazivaju indirektno štetne efekte.

U prirodi se odvija i suprotan proces nitrifikaciji, odnosno denitrifikacija. Proces denitrifikacije je redukcija nitrata do azota u gasovitom stanju koji se odvija učešćem bakterijskih sojeva *Pseudomonas* i *Clostridium* u anaerobnim uslovima (Smil, 2000.). Na ovaj način se zatvara ciklus kruženja azota u prirodi.

3.2. Izvori i posledice zagađenja amonijakom

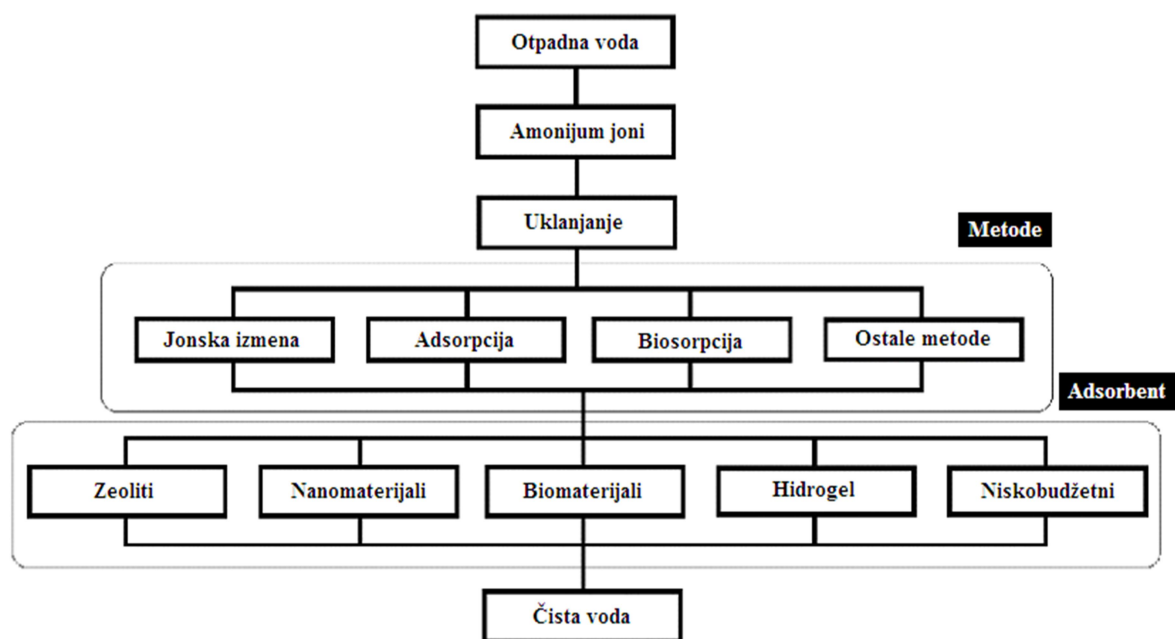
Najveći izvori zagađenja amonijakom su đubriva primenjena na poljoprivrednim površinama, septičke jame, kanalizacione vode, atmosferske padavine, animalna zagađenja, erodirano tlo i sedimenti, amonijak iz vazduha, depoziti vodenih organizama, prirodno đubrivo, ostaci razgradnje akvatičnih organizama, organska materija u vodi i mnogi drugi. Izvori zagađenja se razlikuju u zavisnosti od specifičnosti i karakteristika prirodne i urbanizovane okoline.

Značajan faktor su i promene u intenzitetu i vrstama zagađenja tokom različitih godišnjih doba. Tokom zimskog perioda primena veštačkih đubriva na obradivom zemljištu povećava rizik od zagađenja vodotoka s obzirom na to da primenjeno biljno hranivo sporo reaguje sa smrznutim zemljištem. Rizik je još veći ukoliko dođe do naglog otopljanja snežnog pokrivača. U proleće kada su kiše intenzivnije, đubrivo nedostaje adekvatno vreme da izreaguje sa zemljištem.

Amonijak nema toksične efekte u koncentracijama koje se javljaju u vodi. Ipak, visoke koncentracije $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ u vodi nisu poželjne, jer mogu da se konvertuju u nitrata u vodovodnoj mreži, da uzrokuju kvar filtera za uklanjanje mangana, jer velika količina kiseonika utrošena tokom nitrifikacije, rezultira zemljanim ukusom vode (Dieter i Möller, 1991). Prisustvo amonijaka u sirovoj vodi može za posledicu imati pitku vodu koja sadrži nitrite kao rezultat katalitičke reakcije ili slučajanu kolonizaciju filtera bakterijama koje učestvuju u procesu oksidacije amonijaka (Reichert i Lochtmann, 1984.).

3.3. Uklanjanje amonijaka iz vode

Osnovni pravac, u vezi zagađenja amonijakom, mora biti usmeren ka vodenim sistemima, naročito u regionima brojne populacije ljudi i/ili velikog broja farmi domaćih životinja (Ip i sar., 2001.). Prema Metcalf i Eddy, (2003.) najrasprostranjenije metode za uklanjanje amonijaka iz otpadnih voda su uklanjanje aeracijom (air stripping), jonska izmena (ion exchange), tačka prekida u procesu hlorisanja (breakpoint chlorination) i biološka nitrifikacija (biological nitrification-denitrification). Jonska izmena se pokazala kao postupak konkurentan drugim metodama, kako u pogledu efikasnosti tako i troškova (Mercer i sar., 1970.; Culp i sar., 1978.). Mnoge metode zasnovane na adsorpciji, ili jonskoj izmeni se koriste za uklanjanje amonijaka. Pregled savremenih tehnika i adsorbenata koji se koriste za uklanjanje amonijum jona iz otpadnih voda prikazan je na Slici 3.1.



Slika 3.1. Šema uklanjanja amonijumovih jona iz otpadne vode

Dakle, amonijum joni i razna jedinjenja zasnovani na nima, takođe, čine grupu jedinjenja koja su toksična i opasna, kako za okruženje tako i za ljudski organizam, stoga je za uklanjanje ove zagađujuće materije razvijeno više tipova adsorbenata koji imaju odličan kapacitet za njihovo uklanjanje (Gupta i sar., 2015.). Jono-izmenjivački postupci koriste se

u raznim oblastima u poslednjih nekoliko godina uključujući i uklanjanje amonijum jona iz otpadnih voda (Tabela 3.1.). Zbog svojih brojnih jedinstvenih osobina poput visokih kapaciteta za tretman, visoke efikasnosti uklanjanja, niske cene i brza kinetika, a u skladu sa danas dostupnim podacima adsorpcija je prepoznata kao efikasan i ekonomski pogodan metod za uklanjanje amonijaka (Cooney i sar., 1999.; Kang i sar., 2004.; Moradi, 2011.).

Tabela 3.1. Uklanjanje amonijum jona adsorpcijom na različitim adsorbentima

Adsorbent	Maximalni adsorpcioni kapacitet (mg/g)	Specifična površina (m ² /g)	Procenat uklanjanja (%)	Uslovi	Ref.
Ugljenične nanocevi (CNT)	17,05	-	75-83	pH: 7-11; C ₀ : 100 mg/L dodatak adsorbenta: 0,05 g vreme mešanja: 35 min temperatura: 25 °C	Moradi i Zare, 2013.
Nanomaterijal - paligorskitnano kompozit	237,6	-	-	pH: 4-8; C ₀ : 100 mg/L dodatak adsorbenta: 0,2 g vreme mešanja: 15 min temperatura: 20-30 °C	Wang i sar., 2014.
vulkanski materijal	19	52,02±0,28	-	pH: 7; C ₀ : 100 mg/L dodatak adsorbenta: 1 g vreme mešanja: 180 min temperatura: 22 °C	Maranon i sar., 2006.
Pšenična slama	148,7	-	91,5	pH: 7; C ₀ : 0,3 mg/L dodatak adsorbenta: 1 g vreme mešanja: 90 min temperatura: 25±1 °C	Ma i sar., 2011.
Polimer-hidrogel (PVA)	42,74	-	70	pH: 3-8; C ₀ : 100 mg/L dodatak adsorbenta: 1 i 1,8g vreme mešanja: 35 min temperatura: 30 °C	Zheng i sar., 2011.
Aerobni aktivirani granulirani mulj	40	-	65	pH: 7; C ₀ : 30 mg N/L dodatak adsorbenta: 0,2 mg vreme mešanja: 35 min temperatura: 20-30 °C	Bassin i sar., 2011.
Aerobne granule	24,5	-	-	pH: 7; C ₀ : 300 mg/L dodatak adsorbenta: 1mg vreme mešanja: 60min temperatura: 30 °C	Yu i sar., 2014.
Biosorbent	-	-	97,5	pH: 5; C ₀ : 300 mg/L dodatak adsorbenta: 5 mg vreme mešanja: 360 min temperature: 25 °C	Suneetha i Ravindhranath, 2012.
Mulj iz prerade gradskih komunalnih voda	-	-	89	pH: 10; C ₀ : 300 mg/L dodatak adsorbenta: 5 mg mgvreme mešanja: 2 min temperatura: 25 °C	Ismail i sar., 2010.

C₀: početna koncentracija (mg/L)

Moradi i Zare, (2013.) su objavili studiju o ispitivanju izvodljivosti uklanjanja amonijum jona iz vodenih rastvora, pomoću višezidnih ugljeničnih nanocevi (multiwalled carbon nanotube - MWCNT) i objavili da je procenat uklanjanja i adsorpcije amonijum jona na

ugljeničnim nanocevima bio vrlo efikasan. Wang i sar., (2014.) su ispitivali palogorskit (palygorskite - PGS) nanokompozitni materijal kao adsorbujući materijal, a rezultati ukazuju na to da je novi kompozitni hidrogel (PGS) pogodan za adsorpciju $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ iz vodenog rastvora, naročito u poljoprivrednom sektoru, gde azotom opterećeni materijal nosača može ponovo da se upotrebi kao multifunkcionalno sporo razlagajuće đubrivo za poboljšanje plodnosti zemljišta.

Potruga za jeftinijim i lako dostupnim adsorbenatima za uklanjanje amonijum jona je danas postala glavni cilj istraživanja, stoga je do danas, objavljen izvestan broj radova o upotrebi jeftinih adsorbenata. U radu Maranon i sar., (2006.) ustanovljeno je da je rumunski vulkanski materijal u stanju da adsorbuje amonijum jone iz vodenog rastvora, pokazujući visoku specifičnu selektivnost za ovaj katjon i zaključeno je da se ovaj materijal može uspešno koristiti kao alternativni adsorbens u tretmanu otpadnih voda koje sadrže amonijum jone u koncentracijama do 100 mg/L. Ma i sar., (2011.) ispitivali su uklanjanje amonijum jona iz vode pomoću adsorbensa pripremljenog iz pšenične slame. Kao prirodni adsorbent koriste se i gline, kao jedan od značajnih i primenljivih adsorpcionih sredstava, zbog njihove niske cene, dostupnosti i lake aplikacije u uklanjanju amonijaka iz okruženja (Wang i sar., 2014.).

Zheng i sar., (2011.) su objavili rezultate primene površine hidrogela polivinil alkohola (PVA) u uklanjanju amonijum jona. Bassin i sar., (2011.) su koristili aerobni granulirani mulj, aktivni mulj i anammoks granule kao adsorbent za adsorpciju amonijum jona. Yu i sar., (2014.) takođe, koriste aerobne granule, dok su Suneetha i Ravindhranath, (2012.) koristili adsorbente dobijene iz prahova pravljenih od listova ili delova stabljike određenih biljaka. Pored toga, Ismail i sar., (2010.) za adsorpciju amonijum jona koristili mulj iz postrojenja za preradu gradskih komunalnih voda.

Jedno od najčešće korišćenih jono-izmenjivačkih jedinjenja za uklanjanje amonijum jona su zeoliti (Ćurković i sar., 1997.). Negativno naelektrisanje koje je kod zeolita uravnoteženo katjonima, lako je zamenljivo određenim katjonskim vrstama iz rastvora, odnosno otpadne vode.

Visoki jonoizmenjivački kapacitet i relativno visoke specifične površine, a što je još važnije, njihove relativno niske cene, čine zeolit atraktivnim adsorbentom u uklanjanju amonijum

jona (Haralambous i sar., 1992.; Blocki, 1993.; Sprinsky i sar., 2005.; Zhao i sar., 2007.; Ning i sar., 2008.). Sprinsky i sar., (2005.) ispitivali su uklanjanje amonijum jona iz sintetičkih vodenih rastvora na sirovom i prethodno tretiranom prirodnom zeolitu. Rezultati studije pokazali su da zeolitne sedre (porozne stene), poput mordenita, mogu da uklone 1000 ppm rastvorenog amonijaka.

Tabela 3.2. Sumarni pregled postupaka uklanjanja amonijum jona primenom zeolita

Adsorbent	Maksimalni adsorpcioni kapacitet (mg/g)	Specifična površina (m ² /g)	Procenat uklanjanja (%)	Uslovi	Ref.
Turski prirodni zeolit	-	-	75-83	pH: 4-9; C ₀ :60 mg/L dodatak adsorbenta:0,4 g vreme mešanja: 60 min temperatura: 21 °C	Saltali i sar.,2007.
Prirodni zeolit	0,38	2,0+1,0	-	pH:7-7,5; C ₀ :80mg/L dodatak adsorbenta:10g vreme mešanja:20 min temperatura:20 °C	Demir i sar., 2002.
Prirodni zeolit	1,64	--	-	pH: NA; C ₀ : 100 mg/L vreme mešanja: 45 min dodatak adsorbenta: 0.5 g temperatura: 25 °C	Sprinsky i sar., 2005.
Iranski prirodni zeolit	-	-	91,5	pH: 7; C ₀ : 0,3 mg/L dodatak adsorbenta: 1g vreme mešanja: 90 min temperatura: 25±1 °C	Malekian i sar., 2011.
Australijski prirodni zeolit	1,5	-	75-95,6	pH: to 11; C ₀ : 8,79 mg/L dodatak adsorbenta: 1g vreme mešanja: 65 min temperatura: 20 °C	Cooney i sar., 1999.
Zeolit klinoptilolit	1,05	-	95-98	pH: 7; C ₀ :101 mg/L dodatak adsorbenta: 30 g vreme mešanja: 25 min temperatura: 20 °C	Rahmani i sar., 2004.
Zeoliti	74,7	-	88-99,9	pH: 7,35-7,77; C ₀ : 580mg/L dodatak adsorbenta:0,7-27,3g vreme mešanja: 80 min temperatura: 20 °C	Malovanyy i sar., 2013.
Jemenski prirodni zeolit	11	35,85	99	pH: 8; C ₀ : 80 mg/L dodatak adsorbenta: 1,2 g vreme mešanja: 30 min temperatura: 80 °C	Alshameri i sar., 2014.
Zeolit mezolit	49	-	70	pH: 6-7; C ₀ : 400 mg/L dodatak adsorbenta: 1-5 g vreme mešanja: 25 min temperatura: -°C	Thornton i sar., 2007.a
Zeolit mezolit	55	-	95	pH: 6-8; C ₀ :50 mg/L dodatak adsorbenta:1g vreme mešanja:120min temperatura: 25 °C	Thornton i sar., 2007.b
Zeolit	13,73	-	75-95,6	pH: 8,2; C ₀ : 18,5 mg/L dodatak adsorbenta: 3g vreme mešanja: 25 min temperatura: 20 °C	Otal i sar., 2013.

Tabela 3.2. nastavak

Zeolit Klinoptilolit	-	-	95-98	pH: 8,2; C ₀ : 18,5 mg/L dodatak adsorbenta: NA vreme mešanja: 3h temperatura: 30 °C	Huo i sar., 2012.
Kineski prirodni zeolit	9,41	-	88-99,9	pH: 8; C ₀ : 80 mg/L dodatak adsorbenta: 24g vreme mešanja: 180 min temperatura: 25 °C	Huang i sar., 2010.
Zeolit Klinoptilolit	12,29	26,00	99	pH: 6; C ₀ : 175 mg/L dodatak adsorbenta: 0,25g vreme mešanja: 60 min temperatura: 20 °C	Vassileva i Voikova, 2009.
Zeolit 13X	4,80	-	70	pH: 7; C ₀ : 25 mg/L dodatak adsorbenta: 0,5 g vreme mešanja: 200 min temperatura: 23 °C	Arslan i Veli, 2012.
Zeolit	12	-	95	pH: 7; C ₀ : 150 mg/L dodatak adsorbenta: 50 g vreme mešanja: 2000 min temperatura: 25 °C	Cincotti i sar., 2001.
Zeolit	9,479	-	89	pH: 5,23; C ₀ : 30 mg/L dodatak adsorbenta: 1g vreme mešanja: 480 min temperatura: 95-100 °C	Zheng i sar., 2008.
Prirodni zeolit	3,11	-	90	pH: 7; C ₀ : 30 mg/L dodatak adsorbenta: 0,05g vreme mešanja: 30 min temperatura: 25 °C	Alshameri i sar., 2014.

C₀: početna koncentracija (mg/L)

Malekian i sar., (2011.) su koristili prirodni iranski zeolit, koji je pogodan kao jono-izmenjivač za amonijum jone i shodno tome, ima potencijal za primenu kao đubrivo sa kontrolisanim oslobađanjem NH₄⁺(aq). Oni su utvrdili sposobnost uklanjanja amonijum jona iz vodenih rastvora sa različitim koncentracijama Na⁺ (0,03, 0,1 i 0,3 mol/L) korišćenjem prirodnog iranskog zeolita milimetarskih i nanometarskih veličina čestica. Dobijeni rezultati pokazuju da ulazne koncentracije NH₄⁺(aq) i Na⁺(aq) imaju značajan uticaj na količinu razmenjenog NH₄⁺(aq):

Demir i sar., (2002.) proučavali su uklanjanje amonijum jona iz vodenog rastvora pomoću jonske izmene, korišćenjem kolona ispunjenjih prirodnim zeolitom. Rezultati pokazuju da kondicioniranje (mehanička aktivacija usitnjavanjem) zeolita uvećava jono-izmenjivački kapacitet, ali i da manja veličina čestica dovodi do veće jono-izmenjivačke sposobnosti zbog veće dostupne površine. Otkriveno je da stvarni jono-izmenjivački kapacitet kondicioniranog finog (1,00 mm) i grubog (2,00 mm) klinoptiolita iznosi 0,57 i 0,38 meq/g zeolita, respektivno.

Cooney i sar., (1999.) su pokazali da je najveći procenat efikasnosti uklanjanja amonijum jona pri upotrebi prirodnog australijskog zeolita. Rahmani i sar., (2004.) su proučavali efikasnost uklanjanja amonijum jona pomoću klinoptilolita i zaključili su da se on može efikasno primeniti u njihovom uklanjanju.

U radu Malovanyy i sar., (2013.) proučavana je primena četiri tipa jono-izmenjivačkih materijala u kolonama sa punjenjem, odnosno jako i slabo kisele jonoizmenjivačke smole te prirodnim i sintetičkim zeolitom. Pokazalo se da je efikasnost uklanjanja amonijum jona u većini slučajeva bila veća od 95 %. Nedavno, Alshameri i sar., (2014.) su objavili potencijalnu upotrebu jemenskog prirodnog zeolita i njegov uticaj na efikasnost uklanjanja amonijum jona ($\text{NH}_4^+(\text{aq})$) i ovo istraživanje pokazuje da modifikovani jemenski zeolit ima značajan potencijal kao ekonomski pogodan i efikasn adsorbujući materijal, za uklanjanje amonijum jona iz vodenog rastvora.

Thornton i sar., (2007.a; 2007.b) utvrdili su da korišćenjem mezolita kao jono-izmenjivačkog sredstva, za uklanjanje amonijum jona iz rastvora, dobijen odličan rezultat i visoka procenat uklanjanja. Zhao i sar., (2007.) su objavili da se magnetični zeolit može koristiti za uklanjanje amonijum jona, zahvaljujući dobrim performansama adsorpcije i lakom postpku separacije iz vodenog rastvora.

Kapacitet razmene amonijum jona iz prirodnog habazita ispitivali su Leyva-Ramos i saradnici (2010.). Ispitivani su efekti temperature i pH na kapacitet razmene amonijum jona habazitom, pri čemu je kapacitet povećan povećanjem temperature od 15 do 35°C i pri pH vrednostima od 3 do 6. Prirodni habazit je modifikovan hidrotermalnim tretmanom koristeći rastvore NaCl i KCl. Pronađeno je da je modifikacija uticala na kapacitet razmene amonijum jona na habazitu. Kapacitet prirodnog habazita je upoređen sa kapacitetom prirodnog klinoptilolita a dobijeni rezultati pokazuju je da je kapacitet habazita 1,43 puta veći od onog za klinoptilolit.

Prilikom ispitivanja primenljivosti prirodnog zeolita za istovremeno uklanjanje amonijaka i huminskih kiselina pri različitim pH vrednostima, koncentracijama zeolita i početnim koncentracijama amonijaka i huminskih kiselina, dobijene su maksimalne eksperimentalne vrednosti adsorpcionih kapaciteta amonijaka i huminskih kiselina, kao binarnih komponenti koje su iznosile 49,7 i 10,5 mg/g, respektivno (Moussavi i sar., 2011.).

Primena sintetizovanog zeolita kockaste nano strukture tipa NaA od prirodnog minerala nano cevaste strukture halozita – halloysite i ispitivanju adsorpcije amonijum jona na rezultovala su maksimalnim adsorpcionim kapacitetom od 44,3 mg/g (Zhao i sar., 2010.).

Uklanjanje amonijaka iz vodenih rastvora koristeći zeolit sintetizovan iz pepela metodom fuzije, koja kombinuje alkalnu fuziju praćenu hidrotermalnim tretmanom objavljeno je u radu Zheng i sar. 2011. Kapacitet katjonske razmene se povećavao od 0,03 do 2,79 meq/g tokom procesa sinteze. Ispitivani su efekti kontaktnog vremena, pH vrednosti, koncentracija ulaznog amonijuma, doziranje adsorbenta, kao i prisustvo drugih katjona i anjona. Rezultati istraživanja pokazuju da ovi parametri imaju značajne efekte na uklanjanje amonijuma sa sintetizovanim zeolitima. Maksimalni dobijen kapacitet adsorpcije amonijum jona je iznosio 24,3 mg/g. Regenerisani zeolit je imao skoro isti kapacitet adsorpcije amonijum jona kao novi zeolit. Dobijeni rezultati ukazuju na to da je sintetizovani zeolit obećavajući materijal za uklanjanje amonijum jona iz otpadnih voda.

Biosorpcija amonijum jona, iz vodenih rastvora, je relativno nov proces koji se pokazao kao veoma obećavajući proces u uklanjanju zagađivača na bazi amonijum jona. Glavne prednosti biosorpcije su njene visoke efikasnosti u smanjenju kocentracije jona i korišćenje jeftinih biosorbenata. Biosorpcioni procesi su posebno pogodni za tretman razblaženih otpadnih rastvora amonijum jona (otpadne vode). Tipični biosorbenti mogu biti izvedeni iz tri glavna izvora (Apiratikul i Pavasant, 2008.): (1) ne-žive biomase, kao što je lignina, škampi, kril, lignje, krabina ljuska, itd.; (2) biomase dobijene iz algi; (3) mikrobna biomasa, npr. bakterije, gljivice i kvasac. Koriste se i različiti oblici jeftinih materijala, kao što su vlakana *P.oceanica* (Jellali i sar., 2011.), aktivnog mulja (Ren i sar., 2011.), heterotrofska bakterija (Zhang i sar., 2013.). Primeri objavljenih rezultata istraživanja uključuju oksidaciju vlažanim vazduhom (wet air oxidation - WAO) (Bernardi i sar., 2012.), ozonizaciju (Tanaka i Macumura, 2003.; Schroeder i sar., 2011.), primenu biofiltera sa naizmeničnim tokom (intermittent flow biofilter - IBF) (Sabahh i sar., 2013.), biofiltraciju (Azman i sar., 2014.), nitrifikaciju i denitrifikaciju (Qiao i sar., 2010.; Feng i sar., 2012.; Huang i sar., 2013.). U tabeli 3.3. prikazani su kratki opisi referenci o uklanjanju amonijum jona pomoću biosorpcionih metoda.

Tabela 3.3. Uklanjanje amonijum jona biosorpcionim metodama

Adsorbent	Maximalni adsorpcioni kapacitet (mg/g)	Specifična površina (m ² /g)	Procenat uklanjanja (%)	Uslovi	Ref.
Posidonia oceanica (L.) vlakna	1,8	-	-	pH: 6; C ₀ : 50 mg/L dodatak adsorbenta: 3 g vreme mešanja: 40 min. temperatura: 18 ± 02 °C	Apiratikul i Pavasant, 2008.
Aktivni mulj	88,4	31,84	95	pH: 6; C ₀ : 20 mg/L dodatak adsorbenta: 3 g vreme mešanja: 40 min temperatura: 25 °C	Ren i sar., 2011.
Microbacterium sp. Loza SFA13	-	-	91,8	pH: 7; C ₀ : 80 mg/L dodatak adsorbenta: 10 g vreme mešanja: 60 min. temperatura: 5 °C	Zhang i sar., 2013.
Pt katalizatori	-	-	97,5	pH: 8; C ₀ : 1700, 1400 i 60 mol /L dodatak adsorbenta: ... g vreme mešanja: 6h. temperatura: 200°C	Bernardi i sar., 2012.
Ozon	-	-	99	pH: 6,5-8,5; C ₀ : 1700, 1400, 0,06 mg/L dodatak adsorbenta: 1 g vreme mešanja: 6 h. temperatura: 27 °C	Schroeder i sar., 2011.
Ozon	8	-	81,3	pH: 7 -7,5; C ₀ : 35,5 i 181 mg/L dodatak adsorbenta: 1 g vreme mešanja: 3,5 d temperatura: 25 °C	Baozhen i sar., 1989.
Ozon	0,0009 - 0,445	85	-	pH: 3; C ₀ : 1700, 1400, 701 mg/L dodatak adsorbenta: 1 g vreme mešanja: 15h. temperatura: 20 °C	Tanaka i Matsumura, 2003.
Makro alge	0,03	-	70	pH: 5-9; C ₀ : 1,8-2,2 mg/L dodatak adsorbenta: 1 g vreme mešanja: 60 i 120 d temperatura: 26-27 °C	Sabbah i sar., 2013.
Gac-pesak dvomedijumski filter	-	-	35 - 42	pH: 7,2; C ₀ : 1 mg/L dodatak adsorbenta: 3,06 mg vreme mešanja: 20 min temperatura: 10-30 °C	Feng i sar., 2012.
Novi akrilni materijal, nosač biofilma	-	-	98,7	pH: 6,8-7,8; C ₀ : 20 mg/L dodatak adsorbenta: 3,06 mg vreme mešanja: 20 min temperatura: 5-30 °C	Qiao i sar., 2010.
Isparavanje amonijaka	-	-	90 - 99	pH: 10,1; C ₀ : 6,13 mg/L dodatak adsorbenta: 0,5 mg vreme mešanja: 36 h temperatura: 17,1 °C	Valero i Mara, 2007.

C₀: početna koncentracija (mg/L)

Ostale metode uklanjanja amonijaka uključuju: isparavanje amonijaka (Valero i Mara, 2007.), sharon-proces (Hellingsa i sar., 1998.), simultano uklanjanje (Rahimpour i Mottaghi, 2009.; Lv i sar., 2013.; Tang i sar., 2014.) i difuzna aeracija (Patoczka i Vilson, 1984.).

4. MATERIJAL I METOD

Ispitivanje fizičko-hemijskih karakteristika veštačkog zeolita Crystal Right™ (tip CR-100) kao i njegov afinitet prema vezivanju amonijum jona iz model rastvora i podzemne vode rađeno je u laboratorijskim i poluindustrijskim uslovima. Eksperimentalni postupak daće rezultate o adsorpcionim karakteristikama ovog zeolita, tipu adsorpcije amonijaka na njemu, kao i termodinamičke parametre procesa adsorpcije.

4.1. Karakterizacija zeolita CR-100

Zeolit Crystal Right™ (tip CR-100) ispitan je metodama strukturne i teksturalne analize. Hemijski sastav zeolita utvrđen je na dva načina, i to hemijskm razaranjem i spektralnom analizom. Tekstura materijala (specifična površina, raspodela pora) ispitivana je niskotemperaturnom adsorpcijom azota.

4.1.1. Hemijski sastav zeolita CR-100

Atomska apsorpciona spektroskopija (AAS) je spektroanalitička procedura za kvalitativno i kvantitativno određivanje hemijskih elementa koristeći apsorpciju optičke radijacije (svetlosti) slobodnim atomima u gasnom stanju. U analitičkoj hemiji ova tehnika se koristi za određivanje koncentracije pojedinog elementa (analita) u analiziranom uzorku. AAS se može koristiti za određivanje preko 70 različitih elemenata. Kvantitativna hemijska analiza polaznog uzorka zeolita urađena je na atomskom adsorpcionom spektro-fotometru Shimadzu, Japan, tip AA-7000 sa GFA.

Skenirajućom elektronskom mikroskopijom određivana je morfologija uzorka. Skenirajući elektronski mikroskop (Scanning Electron Microscopy), (SEM), predstavlja vrstu elektronskog mikroskopa pomoću koga je moguće dobiti visoko rezolutivnu sliku površine uzorka. Usled načina na koji se formira slika, SEM snimci imaju karakteristični, skoro trodimenzionalni izgled i daju mogućnost proučavanja strukture površine uzorka. Ukoliko je mikroskop opremljen odgovarajućim detektorima za energodisperzionu spektroskopiju

(EDS) ili talasno disperzionu spektroskopiju (WDS), može se uraditi i istovremena hemijska mikroanaliza posmatranog dela površine uzorka. Odgovarajućim podešavanjem detektora, tako da on reaguje na određenu talasnu dužinu (određenog elementa), može se formirati slika i od karakterističnog X-zračenja, i ona ustvari predstavlja raspodelu odgovarajućeg elementa po ispitivanoj površini. Korišćen je uređaj JOEL, JSM-6460L, pri naponu od 10 kV i rastojanju WD od 10 nm.

4.1.2. Teksturalna analiza zeolita CR-100

Ispitivanje teksturalnih karakteristika zeolita urađeno je niskotemperaturnom adsorpcijom azota na -196°C , u uređaju Micromeritics ASAP 2000. Specifična površina je određena primenom BET metode. Primenom BJH metode, preko desorpcione grane izoterme, ispitana je raspodela pora po prečnicima. Oblik pora utvrđen je pomoću IUPAC klasifikacije izoterma i histerezisnih petlji. Pre teksturalne analize uzorci su degasirani na 150°C , u trajanju od 12 h radi uklanjanja svih primesa sa površine uzoraka.

4.2. Eksperimentalni postupak adsorpcionih eksperimenata

Svi prikazani rezultati su srednje vrednosti tri ponovljena eksperimenta. Laboratorijski adsorpcioni procesi su izvođeni adsorpcijom amonijaka na zeolitu iz model rastvora kao i iz podzemne vode garada Kikinde, koja prirodno sadrži povećane količine amonijaka.

Model rastvor amonijum hlorida koncentracije $3 \text{ mg NH}_4^+\text{-N/L}$ pripremljen je rastvaranjem odgovarajuće mase čistog NH_4Cl p.a. u ultra-čistoj vodi. Prirodna podzemna voda iz akvifera Kikinde je sadrži oko $2,02 \text{ mg NH}_4^+\text{-N/L}$. Podzemna voda je pored amonijum jona sadržavala i jone natrijuma, kalijuma, kalcijuma, magnezijuma, kao i bikarbonate, hloride, sulfate i humine, kao preovladavajuće komponente hemijskog sastava.

4.2.1. Postupak laboratorijskih eksperimenata

Uzorak zeolita izmeren je na analitičkoj vagi klase tačnosti 1 (proizvođač „Precisa“, Švajcarska, tip XT 220 A). Nakon odmeravanja određene količine zeolita uzorak je sušen u

trajanju od dva časa na 180°C u sušnici „Vims electronic“, Srbija, tip LSW-53. Posle sušenja uzorak je premešten u eksikator, ohlađen i izmerena mu je masa, na osnovu čega je određen procenat vlage koji je iznosio 4,14% ± 2%. Uzorak je zatim ispran ultra-čistom vodom (UPW) i profiltriran kroz filter papir (LLG-qualitative, slow) u cilju odstranjivanja sitnih čestica i ponovo osušen na isti način. U tikvice sa šlifovanim grlom zapremine 250 ml, dodato je po 100 ml rastvora amonijum hlorida i u svaku tikvicu definisana masa ispitivanog zeolita. Zatvorene tikvice sa rastvorom i sorbentom postavljene su na aparat sa magnetnim mešalicama, „Thermo Scientific“, U.S.A., tip Poly 15, koji se nalazio u termostatskom uređaju. Izvedeno je tri serije laboratorijskih eksperimenata na različitim temperaturama, na 279 K, 289 K i 299 K. Vreme kontakta zeolita sa rastvorom amonijum hlorida iznosilo je 120 minuta. Posle završene serije eksperimenata rastvor iz tikvice je dekantovan i profiltriran kroz špric filter 0,22 µm („Nylon Syringe“ filter-AMTAST), a zatim su metodom jonske hromatografije određivane koncentracije amonijaka, natrijuma, kalijuma, kalcijuma i magnezijuma. Koncentracije pomenutih jona određivane su na uređaju „Dionex Corporation“ U.S.A., tip IC/ ICS 3000.

4.2.2. Ispitivanja na protočnim sistemima – pilot uređaj

Ispitivano je uklanjanje amonijaka iz vode vodovodne mreže grada Kikinda. Podzemna voda iz akvifera grada Kikinde koja se koristi kao pijaća voda u lokalnom vodovodu je blago alkalna, natrijum bikarbonatnog tipa i intenzivno žute boje usled prisustva rastvorenih organskih materija geološkog porekla. Uzimajući u obzir pH ispitivane podzemne vode koji prosečno iznosi od 8,10 do 8,30, prisutni amonijak je najvećim delom u obliku NH_4^+ (aq) jona.

Na jonskom hromatografu (DIONEX Corporation USA, tip IC/ ICS 3.000), u vodi i efluentima određivane su koncentracije amonijaka, natrijuma, kalijuma, kalcijuma i magnezijuma. pH metrom WTW InoLab Nemačka, tip pH/ION, praćene su pH vrednost efluenata i podzemne vode.

Svi prikazani rezultati koncentracija amonijaka i drugih jona u podzemnoj vodi i efluentima su srednje vrednosti tri eksperimentalna ponavljanja. Regeneracija zasićenog zeolita nije bila predmet istraživanja ove disertacije.

Dinamički eksperimenti izvedeni su u kompozitnoj koloni sa otvorom na gornjem delu (Structural composite pressure vessel Q-0844, Belgija). Zapremina kolone iznosi 38 L. Kolona je sadržala centralnu cev sa donjom diznom finoće proreza od 200 μm , kao i tropoložajnim upravljačkim ventilom sa ručnim upravljanjem (Fleck 2750, Pentair Water, USA) koji je sadržao gornju diznu finoće proreza od 200 μm . Tokom istraživanja upravljački ventil je omogućavao tri operacije opisane u Tabeli 4.1.

Tabela 4.1. Faze funkcionisanja upravljačkog ventila na pilot uređaju

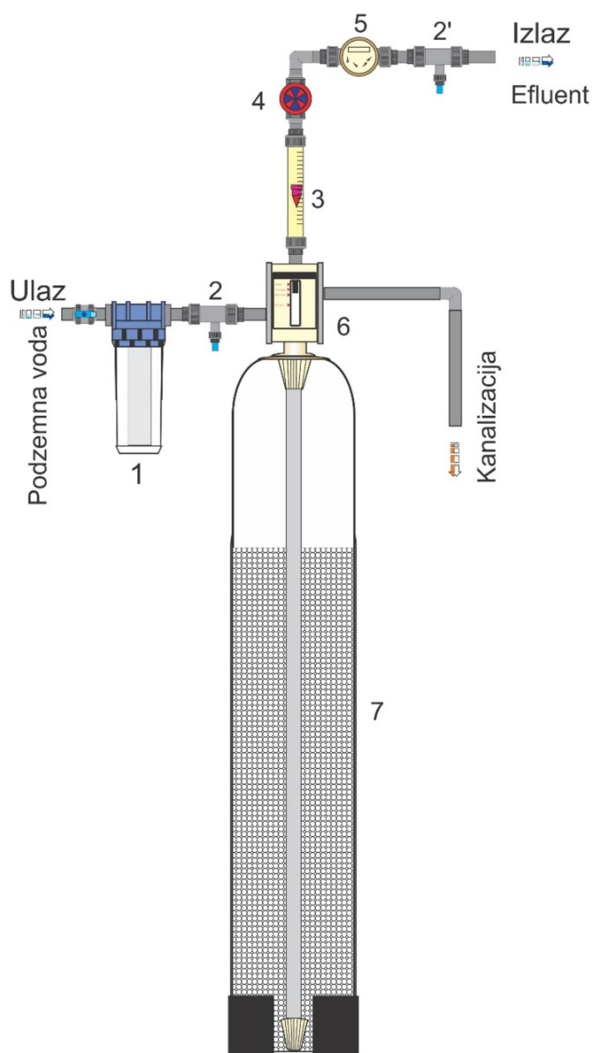
naziv operacije	smer vode kroz kolonu	Proizvod	namena
radni protok	od gore na dole	efluent za ispitivanja	analize vode
protivstrujno pranje	od dole na gore	otpadna voda	uklanjanje vazduha i suspendovanih materija
istostrujno pranje	od gore na dole	otpadna voda	stabilizacija sloja zeolita pre uspostavljanja radnog protoka

Eksperimentalna kolona je napunjena sa 28 L zeolita Crystal Right™ (tip CR-100) iz proizvođačkog pakovanja, masa zeolita iznosila je 13,77 g zeolita preračunato na suhu masu. Na izlaznom cevovodu je instaliran vodomer kojim je merena ukupna zapremina proteklog efluenta, kao i rotametar sa regulacionim ventilom pomoću kojeg je podešavan radni protok efluenta iz kolone. Šematski izgled pilot uređaja je prikazan na Slici 4.1. Svaki od ponovljenih eksperimenata je rađen kontinualno u trajanju od ~140 časova, odnosno do trenutka kada je došlo do uspostavljanja ravnoteže između amonijum jona na aktivnoj površini zeolita i amonijum jona u efluentu.

Voda je prvo prolazila kroz zaštitni polipropilenski filter finoće filtracije od 5 μm u cilju sprečavanja prolaska suspendovanih materija iz vodovodne mreže. Filtrirana voda je zatim ulazila u kolonu sa zeolitom preko upravljačkog ventila. Uzorci efluenata su uzimani u vremenskim razmacima od 0,5 do 2h i analiziran je sadržaj amonijaka. Tokom vremena odigravanja eksperimenata, prilikom svakog uzorkovanja efluenta, registrovana je ukupna zapremina efluenta kao i trenutni protok vode kroz sloj zeolita. Svi dinamički adsorpcioni eksperimenti su izvedeni pri temperaturi ispitivane podzemne vode od $16 \pm 1^\circ\text{C}$ (289 K). Operativni uslovi eksperimenata prikazani su tabeli 4.2.

Tabela 4.2. Operativni uslovi eksperimenta

pritisak vode (bar)	protok vode (L/h)	brzina vode (m/h)	dimenzije čestica zeolita (mm)	kolona		
				prečnik (mm)	visina (mm)	unutrašnji poprečni preseki (m ²)
3,0 ± 0,2	300 ± 10	8,82 ± 0,3	0,3 – 2,4	203	1,118	0,034



Slika 4.1. Šematski prikaz pilot uređaja; 1 - zaštitini mikrofilter od 5 μm; 2 – slavina za uzorkovanje ulazne vode; 2' – slavina za uzorkovanje efluenta; 3 – rotametar; 4- regulacioni ventil; 5 – vodomjer; 6 – upravljački ventil; 7 – kolona sa zeolitom

Adsorpcioni proces je bio zaustavljen onda kada su merenje sadržaja amonijaka u tri uzastopna uzoraka efluenata, tokom vremena trajanja eksperimenta, pokazala približno jednaku koncentraciju onoj u ulaznoj vodi, odnosno u periodu zasićenja zeolita.

4.3. Karakteristike podzemnih voda Banatskog akvifera - Kikinda

Vodosnabdevanje područja severnog Banata uglavnom je bazirano na izvorištima koja eksploatišu podzemne vode iz sedimenata plioceno-pleistocenske starosti. Izdani u plioceno-pleistocenim sedimentima, peskovima debljine više desetina metara i neograničenog prostornog razvića (osnovni vodonosni kompleks), predstavlja osnovu svih postojećih izvorišta. Kapacitet je uslovno ograničen, sa nedovoljno istraženim kvalitetom podzemnih voda. Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće ("Sl. list SRJ", br. 42/98 i 44/99) propisuje higijensku ispravnost vode za piće koja služi za javno snabdevanje stanovništva ili za proizvodnju namirnica namenjenih prodaji, preko definisanja maksimalno dozvoljenih količina (MDK) pojedinih komponenti.

Tabela 4.3. Parametri kvaliteta bunarske vode - Kikinda

Opšti parametri			
Parametar	Jedinica	MDK	Podzemna (bunarska) voda
Boja stalna	°Co-Pt	5	45
pH vrednost	/	6,8 – 8,5	7,9 - 8,3
Elektroprovodljivost (EC)	µS/cm	1.000	705
Bikarbonati (HCO ₃ ⁻)	mg/L	/	687,49
Utrošak KMnO ₄ (COD)	mg/L	8	28,65
Ukupni organski ugljenik (TOC)	mg/L	/	3,52
Amonijum-jon	mg/L	0,1	2,07
Ortofosfati	mg/L	0,15	0,21
Bor ³⁺	mg/L	0,3	0,6
Arsen ukupni (As)	µg/L	10	18,07
Natrijum, Na ⁺ (Na)	mg/L	150	206,9
Ukupna tvrdoća	°dH	/	1,5

Hemijska ispravnost vode za piće u celoj opštini Kikinda je takva da gotovo svi uzorci ne odgovaraju Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće, zbog povećane oksidabilnosti, povećane boje kao i zbog povećane koncentracije amonijaka. U hemijskom smislu voda za piće je nezadovoljavajućeg kvaliteta.

5. REZULTATI I DISKUSIJA

Zeoliti se smatraju važnim materijalima za veliki broj različitih adsorpcionih i separacionih procesa i cilj je ispitati njihovu potencijalnu ulogu uklanjanju zagađivača iz životne sredine. Eksperimenti su izvedeni u laboratorijama Instituta za zaštitu na radu, Novi Sad, „Envirotech“, d.o.o., Kikinda, Tehnološkog fakulteta, Novi Sad i Prirodno-matematičkog fakulteta, Novi Sad.

5.1. Rezultati karakterizacije zeolita CR-100

Zeolit Crystal Right™ (tip CR-100) ispitivan je metodama strukturne i teksturalne analize. Hemijski sastav ispitan je hemijskim razaranjem i spektralnom analizom. Tekstura materijala (specifična površina, raspodela pora) ispitivana je niskotemperaturnom adsorpcijom azota.

5.1.1. Rezultati analize hemijskog sastava zeolita CR-100

Da bi se zeolit analizirao atomskom spektrometrijom (AAS) trebalo je sve analite iz uzoraka prevesti iz čvrste faze u rastvor jer se svi spektrometri temelje na analizi rastvora. Zato se koristi raščinjavanje odnosno hemijska digestija. Hemijska digestija uzorka CR je izvedena u skladu sa standardom SRPS EN 14385:2009. U pripremljenom rastvoru posle rastvaranja zeolita, njegov hemijski sastav je određen na atomskom apsorpcionom spektro-fotometru Shimadzu, Japan, tip AA-7000 sa GFA. Dobijeni rezultati određivanja hemijskog sastava zeolita su prikazani u Tabeli 5.1.

Tabela 5.1. AAS analiza, komponente u zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100) izražen u %

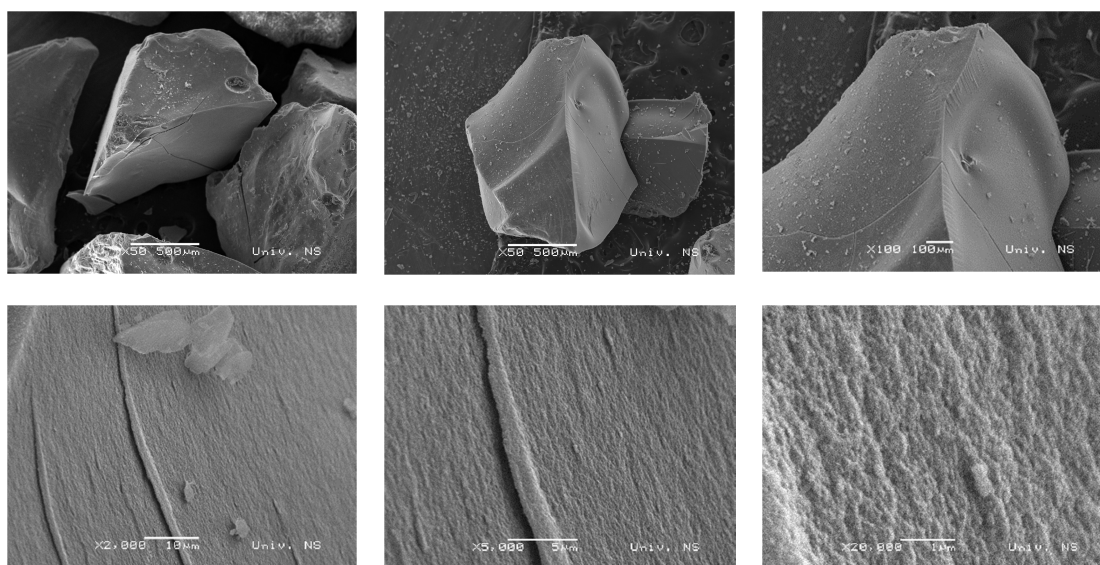
Si	O*	Al	Na	K	Ca	Mg	Fe
51,6	33,915	7,28	6,54	0,17	0,34	0,14	0,015

*O - Sadržaj kiseonika je dobijen oduzimanjem zbira procentualnog učešća hemijskih elemenata od 100

Dobijeni elementi hemijskog sastava zeolita Crystal Right™ (tip CR-100) ukazuju da on ima uobičajenu strukturu kristala zeolita u kojoj prevladavaju Si, Al, i O, kao i da su potencijalni supstituenti pri jonskoj izmeni Na, K, Ca i Mg, uz primese Fe.

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) je metoda kojom se ispituje topografija površine i hemijski sastav različitih materijala na mikrometarskom ili nanometarskom nivou, bilo direktnim posmatranjem materijala ili proučavanjem digitalnih zapisa (mikrografija). Uvećana slika materijala dobija se skeniranjem njegove površine dobro fokusiranim snopom visokoenergetskih elektrona koji emituje elektronski top skenirajućeg elektronskog mikroskopa.

Izgled i veličina čestica ispitivani su SEM tehnikom na aparatu JEOL-JSM-6460L, Japan. Fotografije zeolita dobijene elektronskom mikroskopijom koje prikazuju površinu prikazane su na Slici 5.1.

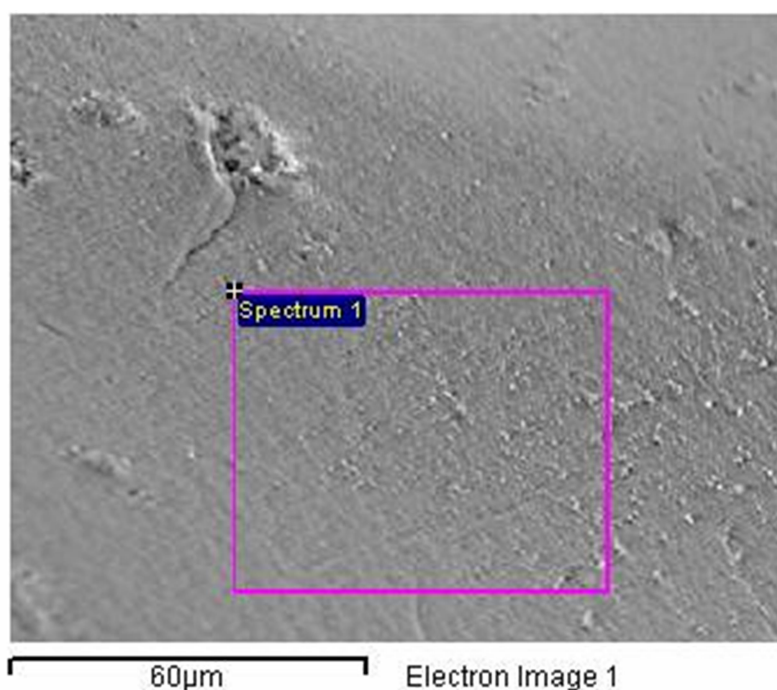


Slika 5.1. Elektronski mikrografi površine zeolita pri uvećanjima od 50 do 20.000 puta

Neuniformna raspodela makro kristala zeolita Crystal Right™ (tip CR-100) kako po obliku tako i po dimenzijama kao i njihove nepravilne površine upućuju na prirodno poreklo ovog zeolita (Lazar i sar., 2015.).

Spektralna analiza uzorka površine zeolita izvedena dejstvom snopa elektrona pod naponom od 10 kV. Izgled površine zeolita na kojoj je izvršena spektralna analiza je

prikazan na Slici 5.2., dok je kvantitativni hemijski sastav zeolita Crystal Right™ (tip CR-100) dat u Tabeli 5.2.



Slika 5.2. Prikaz područja na uzorku zeolita Crystal Right™ (tip CR-100) koje je izloženo snopu elektrona pri spektralnoj analizi

Mnogi zeoliti imaju širok raspon odnosa silicijuma i aluminijuma. Iako se definisanje zeolite preko odnosa silicijuma i aluminijuma (Si/Al) ne preporučuje za njihovo tačno svrstavanje u određenu grupu zeolita, izuzetak su zeoliti u grupi 7, hojlandit i klinoptilolit (Douglas i sar., 1997.). Naime, izuzetak u nedefinisanju zeolita preko Si/Al odnosa čine hojlandit u koje se ubrajaju zeoliti odgovarajuće stukture i odnos $Si/AL < 4,0$; odnosno u slučaju klinoptilolit odnos $Si/AL > 4,0$ i odgovarajuće stukture.

Tabela 5.2. EDS analiza, komponente u zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100) izražen u %

Si	O	Al	Na	Ca
42,83	30,06	13,20	4,00	9,92

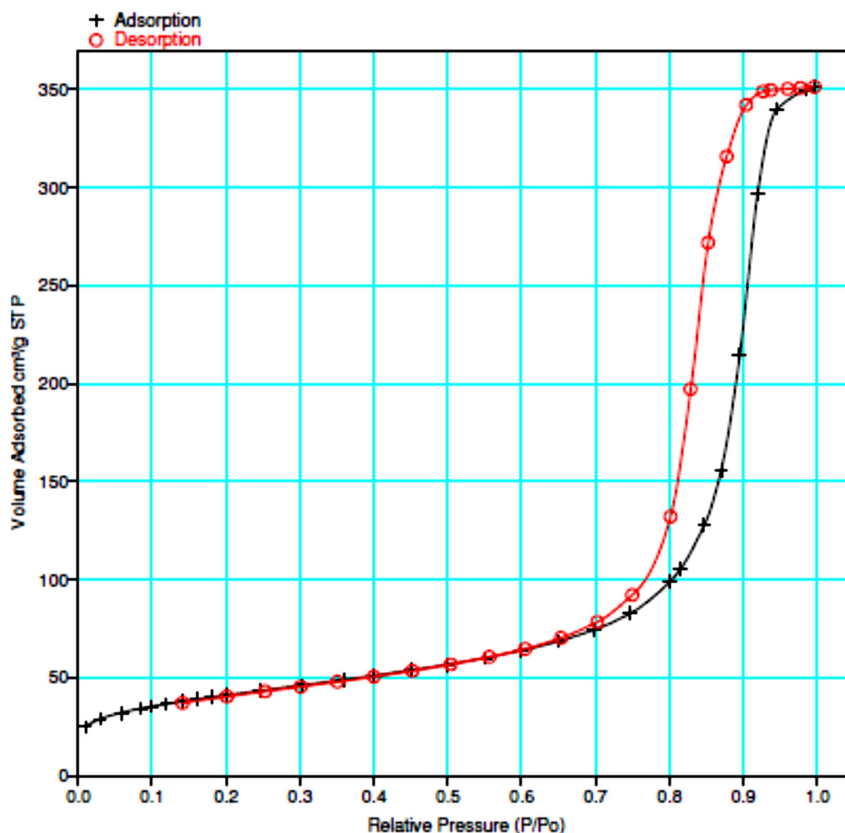
Spektralna analiza uzorka površine zeolita pokazuje da je odnos silicijuma i aluminijuma u zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100) 3,21. Ovi rezultati u saglasni su sa rezultatima

objavljenim u literaturi za isti zeolit korišten za omekšavanje vode (Lazar i sar., 2015.). Ovaj tip katalizatora mogao bi da spada u klasu hojlandit, ali za pouzdanu klasifikaciju potrebno je raspolagati sa još informacija o njegovoj strukturi.

5.1.2. Rezultati teksturalne analize zeolita CR-100

Teksturalna struktura nativnog zeolita Crystal Right™ (tip CR-100) ispitivana je niskotemperaturnom adsorpcijom tečnog azota (77,35 K). Specifična površina uzorka određena je na osnovu njihovog kapaciteta BET-metodom (Brunauer, Emmett i Teller), dok su zapremina i površina mezopora određene Barret-Joyner-Halenda (BJH) metodom. Raspodela pora po prečnicima i zapremina pora su izračunati pomoću desorpcione grane BET izoterme. Rezultati ispitivanja su prikazani na Slikama 5.3 i 5.4.

Na osnovu oblika i međusobnog položaja krivih adsorpcije i desorpcije azota na silikatnom materijalu mogu se izvesti zaključci o doprinosu strukturne i teksturalne poroznosti ukupnoj poroznosti materijala.



Slika 5.3. Adsorpciono-desorpciona izoterma azota na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100)

Strukturna poroznost je posledica postojanja uniformnih kanala u strukturi materijala. Na prisustvo ove poroznosti ukazuje adsorpcioni stupanj na adsorpciono-desorpcionoj izotermi azota za vrednosti relativnog pritiska (p/p_0) od 0,1 do 0,5. Teksturalna poroznost predstavlja poroznost koja potiče od unutrašnjih praznina i prostora koji su nastali u međučestičnim kontaktima. Na prisustvo teksturalne poroznosti ukazuje postojanje dobro definisane histerezisne petlje na adsorpciono-desorpcionoj izotermi azota u oblasti od 0,5 do 1,0 (Lee i sar., 2001.). Na osnovu Slike 5.3. može se zaključiti da zeolit Crystal Right™ (tip CR-100) ima i strukturnu i teksturalnu poroznost.

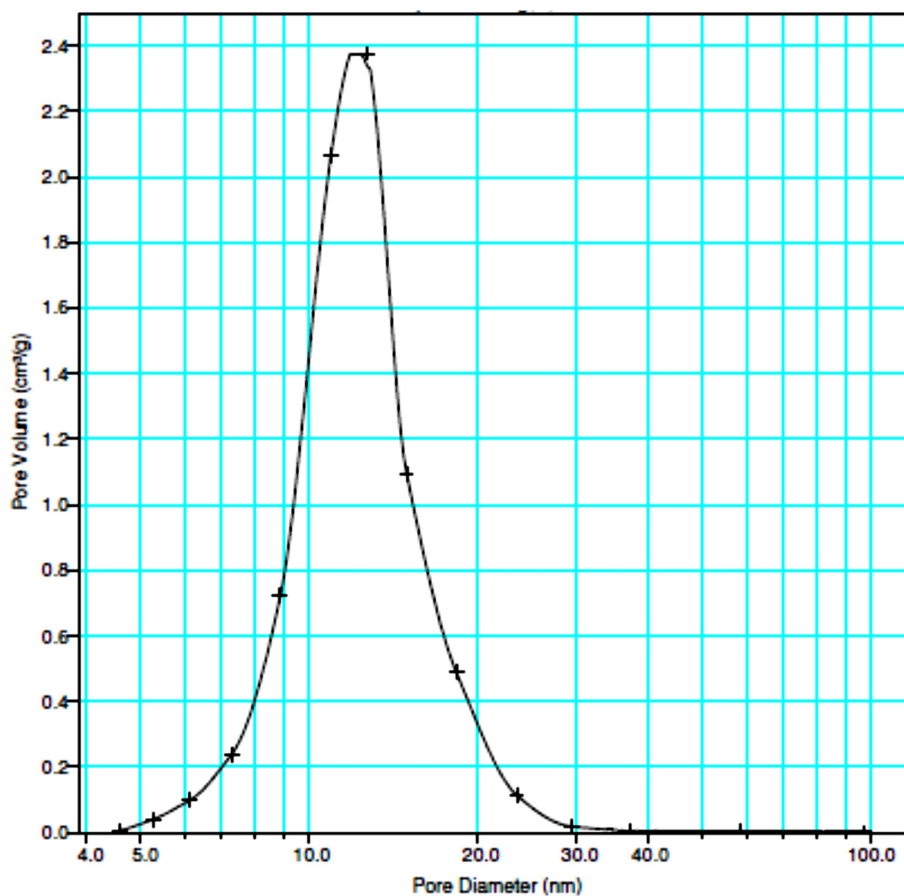
Na osnovu IUPAC klasifikacije oblik adsorpciono-desorpciona izoterma zeolita Crystal Right™ (tip CR-100) odgovara tipu IV, odnosno po novoj klasifikaciji IVa (Thommes i sar., 2015.). Ovakav tip adsorpciono-desorpcioni izoterme karakterističan je za mezoporozne materijale poput industrijskih adsorbenata, oksidnih gelova i mezoporoznih molekularnih sita. Proces adsorpcije u mezoporama određen je interakcijama adsorbat - adsorbans kao i interakcijama između molekula u kondenzovanom stanju. U ovom slučaju početna monoslojna-višeslojna adsorpcija na zidovima mezopora (koja se odvija po pravilu adsorpciono-desorpciona izoterme IUPAC tipa II) nastavlja se kapilarnom kondenzacijom (Thommes i sar., 2015.).

Na nižim relativnim pritiscima uočen je plato (Slika 5.3.), karakterističan za formiranje monosloja, nakon čega dolazi do višeslojne adsorpcije i konačno do kondenzacije u mezoporama. B-tačka koja označava granicu između monoslojne i višeslojne adsorpcije, a definisana je na početku srednjeg, skoro linearnog dela adsorpcione izoterme u slučaju adsorpciono-desorpcione izoterme zeolita Crystal Right™ (tip CR-100) nalazi se na vrednostima relativnog pritiska oko 0,15.

Proces kapilarne kondenzacije odvija se na relativnim pritiscima većim od 0,7 usled čega dolazi do veoma naglog porasta adsorpcione zapremine. Oblik izoterme ukazuje da zeolit Crystal Right™ (tip CR-100) ima mezoporozne osobine, a pomeraj procesa kapilarne kondenzacije ka višim relativnim pritiscima ukazuje na prisustvo mezopora većih prečnika (Lowell i sar., 2004.). Tipična odlika adsorpciono-desorpcionih izotermi ovog tipa je i postojanje krajnjeg platoa zasićenja adsorpcije, koja se u nekim slučajevima svedena na

tačku infleksije (pregiba), u slučaju kod zeolita Crystal Right™ (tip CR-100), može se uočiti postojanje kratkog platoa zasićenja pri relativnom pritisku 0,95, Slika 5.3.

Sa druge strane, oblik adsorpciono-desorpcione izoterme zeolita Crystal Right™ (tip CR-100) ukazuje na postojanje histerezisne petlje tokom desorpcionog dela analize. Ova pojava se javlja kada prečnik pora prelazi određenu kritičnu dimenziju koja zavisi od sistema i temperature. Kada se radi o niskotemperaturnoj adsorpciji azota (77 K) histerezisna petlja se javlja kod pora većih prečnika od 4 nm (Thommes i sar., 2015.). Prema IUPAC klasifikaciji tipa histerezisa u slučaju zeolita Crystal Right™ (tip CR-100) može se govoriti o histerezisnoj petlji tipa H1. Ovakav tip histerezisne petlje tipičan je za materijale koji imaju uzak opseg uniformnih mezopora poput silikatnih materijala MCM-41 ili SBA-15, kao i mezoporoznih ugljenika (Thommes i sar., 2015.). Kod ovih materijala efekti mreže pora su minimalni, a strma i uska histerezisna petlja jasan je znak odložene kapilarne kondenzacije tokom adsorpcije gasa na površinu materijala.



Slika 5.4. Raspodela pora po prečnicima zeolita Crystal Right™ (tip CR-100)

Posmatranjem dimenzija prečnika pora zeolita razlikujemo mikropore (< 2 nm), mezopore (2-50 nm) i makropore (> 50 nm), bitna karakteristika zeolita je da ove veličine pora dozvoljavaju brže migracije gostujućih molekula u okviru njihove kristalne strukture što može uticati na njihove radne osobine tokom primene. Raspodela pora po prečnicima zeolita Crystal Right™ (tip CR-100) prikazana je na Slici 5.4.

Kod zeolita Crystal Right™ (tip CR-100) može se uočiti monomodalna raspodela pora po prečnicima. Zapažen je razvučen, ali intenzivan pik uzorka sa najzastupljenijim prečnikom mezopora u oblasti od ~15 nm. Pik je blago asimetričan ka mezoporama sa manjim prečnicima. Usled prisustva mezopora, ovaj zeolit ima razvijenu specifičnu površinu (~ 147,16 m²/g). Analiza raspodele pora po prečnicima zeolita Crystal Right™ (tip CR-100) potvrđuje osobine zeolita utvđrene razmatranjem oblika njegove adsorpciono desorpcione izoterme.

Tabela 5.3. Osobine porozne stukture zeolita Crystal Right™ (tip CR-100) izražen u %

Površina pora		
Specifična površina - BET	m ² /g	147,16
Površina mikropora	m ² /g	20,32
Zapremina pora		
Zapremina mikropora	cm ³ /g	0,0079
Kumulativna zapremina pora	cm ³ /g	0,5454
Srednji prečnik pora		
Srednji prečnik pora - Adsorpcija BET	nm	14,71
Srednji prečnik pora - Adsorpcija	nm	14,75
Srednji prečnik pora - Desorpcija	nm	11,81

5.2. Adsorpcija amonijaka na zeolitu CR-100 u šaržnom režimu

Primenom jednačine (5.1.) izračunate su vrednosti ravnotežnog adsorpcionog kapaciteta amonijaka q_e izražene mg $\text{NH}_4^+\text{-N/g}$ zeolita u vremenu trajanja eksperimenta iz model rastvora i podzemne vode:

$$q_e = \frac{C_0 - C}{m} \cdot V \quad (5.1.)$$

gde su: C_0 je početna koncentracija amonijaka u mg $\text{NH}_4^+\text{-N/L}$, C je ravnotežna koncentracija amonijaka u rastvoru, izražena u mg $\text{NH}_4^+\text{-N/L}$, V je zapremina rastvora amonijum hlorida u L, dok je m je masa zeolita u mg. Efikasnost uklanjanja amonijaka, η , izražena u %, izračunata je primenom izraza (5.2.):

$$\eta = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \cdot 100 \quad (5.2.)$$

gde su: C_0 je početna koncentracija amonijaka u mg $\text{NH}_4^+\text{-N/L}$, i C je ravnotežna koncentracija amonijaka u rastvoru, izražena u mg $\text{NH}_4^+\text{-N/L}$,

5.2.1. Adsorpcija amonijaka iz model rastvora

U Tabeli 5.4. prikazane su izmerene vrednosti koncentracije amonijaka, natrijuma, kalijuma i kalcijuma za adsorpciju iz model rastvora. Iako je u eksperimentima određivan i magnezijum, ne može se uočiti njegovo značajno prisustvo u svim uzorcima, te magnezijum nije dalje razmatran u analizi adsorpcije na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100).

Tabela 5.4. Ravnotežne koncentracije katjonskih vrsta u rastvoru - model rastvor

Masa zeolita (g)	C (mg $\text{NH}_4^+\text{-N/L}$)	Na^+ (mg/L)	K^+ (mg/L)	Ca^{2+} (mg/L)
279 K				
0,01	1,045	5,338	0,143	0,509
0,04	0,314	10,414	0,064	0,019
0,08	0,289	12,409	0,217	0,030
0,12	0,359	16,090	0,040	0,037
0,15	0,320	16,238	0,047	0,048
0,18	0,316	15,376	0,016	0,236
0,20	0,121	15,498	0,055	0,112
0,28	0,185	18,936	0,038	2,632
0,35	0,138	20,331	0,070	0,185
C_0	2,360	-	-	-

Tabela 5.4. Nastavak

Masa zeolita (g)	C (mg NH ₄ ⁺ -N/L)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)
289 K				
0,01	0,508	5,702	0,106	0,034
0,04	0,264	8,858	0,128	0,052
0,08	0,195	11,229	0,035	0,092
0,12	0,172	12,366	0,071	0,082
0,15	0,108	12,224	0,079	0,124
0,18	0,115	13,419	0,071	0,069
0,20	0,094	13,389	0,040	0,035
0,28	0,090	14,418	0,063	0,102
0,35	0,078	16,665	0,078	0,094
C ₀	2,366	-	-	-
299 K				
0,01	0,654	3,951	0,036	0,085
0,04	0,308	7,229	0,079	1,243
0,08	0,242	9,445	0,036	0,524
0,12	0,180	12,358	0,039	0,124
0,15	0,116	14,213	0,042	0,208
0,18	0,103	16,465	0,031	0,162
0,20	0,066	16,335	0,036	1,454
0,28	0,058	17,242	0,029	0,983
0,35	0,054	17,007	0,056	0,128
C ₀	2,364	-	-	-

Tokom adsorpcionog procesa amonijak iz model rastvora u svim eksperimentalnim tačkama uočeno je značajno smanjenje njegove koncentracije u rastvoru što ukazuje da je deo amonijaka adsorbovan na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100). Preostala koncentracija u rastvoru, ravnotežna koncentracija, posle procesa adsorpcije, različita je za svaki temperaturni režim, upoređujući odgovarajuće tačke sa identičnom masom zeolita.

Iz rezultata u Tabeli 5.4. uočava se promena koncentracije jona natrijuma, kalijuma i kalcijuma. Očigledno je da su ovi joni (detektovani i kvantitativno određeni) u rastvorima posle završenog procesa adsorpcije posledica jonske izmene katjona iz rastvora sa katjonima iz zeolitnog materijala. Istovremeno amonijum jon, kao dominantna katjonska vrsta u model rastvoru vezuje se na aktivne centre zeolita Crystal Right™ (tip CR-100) umesto jona natrijuma, kalijuma i kalcijuma.

Da bi se definisao doprinos jonske izmene jona natrijuma, kalijuma i kalcijuma amonijakom iz model rastvora, odnosno da bi se odredio doprinos adsorpcije amonijaka na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100) ravnotežne koncentracije pomenutih jona su

izražene u miliekvivalentima odgovarajućih jona po litru rastvora na posmatranim eksperimentalnim uslovima, odnosno pri variranim količinama adsorbenta i posmatranim temperaturama 279 K, 289 K i 299 K. U isto vreme određena je i suma miliekvivalenata jona natrijuma, kalijuma i kalcijuma. Pored toga određena je i adsorbovana količina amonijaka iz model rastvora i takođe, prikazana u miliekvivalentima. Rezultati ovog proračuna prikazani su u Tabeli 5.5.

Tabela 5.5. Ekvivalentne koncentracije posmatranih katjonski vrsta - model rastvor

C_{adt} (g/L)	Na^+ (meq/L)	K^+ (meq/L)	Ca^{2+} (meq/L)	Σ katjona (meq/L)	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ (meq/L)	$(\text{NH}_4^+\text{-N})_{\text{ads}}$ (meq/L)	$\frac{\Sigma \text{ katjona}}{(\text{NH}_4^+ - \text{N})_{\text{ads}}}$
279 K							
0,1	0,232	0,004	0,006	0,242	0,056	0,071	3,408
0,4	0,453	0,002	0,025	0,48	0,016	0,112	4,286
0,8	0,54	0,001	0,001	0,542	0,014	0,113	4,796
1,2	0,7	0,001	0,001	0,702	0,018	0,109	6,440
1,5	0,706	0,001	0,002	0,709	0,016	0,112	6,330
1,8	0,669	0	0,002	0,671	0,016	0,112	5,991
2	0,674	0,001	0,012	0,687	0,005	0,123	5,585
2,8	0,824	0,001	0,006	0,831	0,008	0,119	6,983
3,5	0,884	0,002	0,131	1,017	0,006	0,122	8,336
289 K							
0,1	0,248	0,003	0,002	0,253	0,027	0,122	2,074
0,4	0,385	0,003	0,003	0,391	0,014	0,135	2,896
0,8	0,488	0,001	0,005	0,494	0,010	0,139	3,554
1,2	0,538	0,002	0,004	0,544	0,008	0,140	3,886
1,5	0,532	0,002	0,006	0,54	0,005	0,144	3,750
1,8	0,584	0,002	0,003	0,589	0,005	0,144	4,090
2,0	0,582	0,001	0,002	0,585	0,004	0,145	4,034
2,8	0,627	0,002	0,005	0,634	0,004	0,145	4,372
3,5	0,725	0,002	0,005	0,732	0,003	0,146	5,014
299 K							
0,1	0,172	0,001	0,004	0,177	0,035	0,089	1,989
0,4	0,314	0,002	0,061	0,377	0,015	0,108	3,491
0,8	0,411	0,001	0,026	0,438	0,012	0,112	3,911
1,2	0,538	0,001	0,006	0,545	0,008	0,115	4,739
1,5	0,618	0,001	0,01	0,629	0,005	0,119	5,286
1,8	0,716	0,001	0,008	0,725	0,004	0,119	6,092
2,0	0,711	0,001	0,071	0,783	0,002	0,121	6,471
2,8	0,75	0,001	0,048	0,799	0,001	0,122	6,549
3,5	0,74	0,001	0,006	0,747	0,001	0,122	6,123

C_{adt} (g/L) - koncentracija adsorbenta

Rezultati ispitivanja uklanjanja amonijaka iz model rastvora pomoću zeolita Crystal Right™ (tip CR-100) pokazuju da pri svim posmatranim količinama zeolita, kao i na svim odabranim temperaturama pored jonske izmene sa katjonima zeolita dolazi i do adsorpcije amonijaka u poroznoj strukturi zeolita. U posmatranim eksperimentalnim uslovima, odnos zamenjenih katjona zeolita i količine amonijaka koja je adsorbovana iz model rastvora kreće se od ~ 1,9 do ~ 8,2.

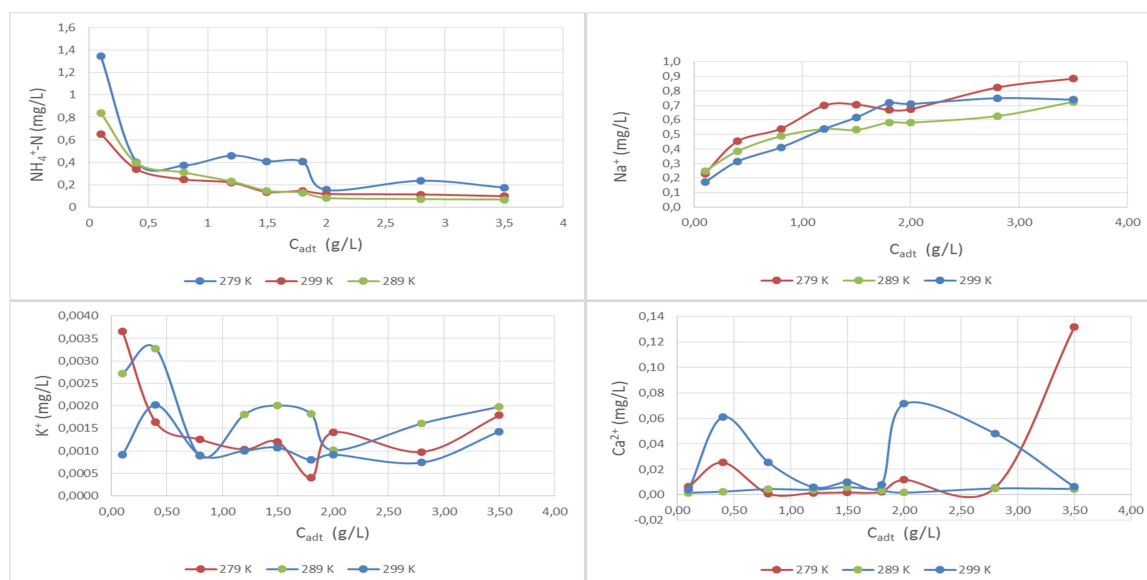
Ekvivalentni odnosi zbira ekvivalentnih koncentracija jona natrijuma, kalijuma i kalcijuma pokazuju da je adsorbovano oko 3 do 8 puta manje amonijaka na temperaturi od 279 K; 1,9 do 4,9 puta manje na temperaturi od 289 K; kao i 1,9 do 6 puta manje na temperaturi od 299 K. Dakle, koncentracije adsorbovanog amonijaka i otpuštenih jona iz kristalne strukture zeolita Crystal Right™ (tip CR-100), izražene u miliekvivalentima nisu jednake. Iz dobijenih rezultata ne može se zaključiti da li je kompletna adsorbovana koncentracija amonijaka vezana za aktivne centre zeolita jonskom izmenom ili adsorpcijom. Vidi se da odnos zamenjenih katjona zeolita i količine amonijaka koja je adsorbovana iz model rastvora raste sa porastom koncentracije adsorbenta.

Takođe, nije moguće eksplicitno definisati da li je povećanje koncentracije jona natrijuma, kalijuma i kalcijuma u ispitivanom model rastvoru posledica jonske izmene ili pak procesa rastvaranja. Najverovatnije da je najvećim delom u pitanju rastvaranje pošto su u rastvorima detektovane niske koncentracije navedenih jona, posebno natrijuma, kalcijuma i kalijuma, ali i malih količina magnezijuma. Može se pretpostaviti da je najveći deo amonijaka adsorbovan drugim mehanizmima, različitim od jonske izmene.

Uticaj temperature i koncentracije zeolita na koncentracije amonijum, natrijum, kalijum i kalcijum jona u rastvoru posle procesa adsorpcije na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100) – model rastvor je prikazan na Slici 5.5. Koncentracija amonijaka opada na svim posmatranim temperaturama, a kako se moglo i očekivati najviši procenat uklanjanja je dobijen pri većim koncentracijama zeolita.

Koncentracija jona natrijuma raste sa porastom mase zeolita na svim ispitivanim temperaturama. Najizraženije povećanje koncentracije je na 279 K. Kalijumov jon se izdvaja najviše u tačkama gde je bila najmanja koncentracija adsorbenta, a jon kalcijuma

se izdvaja u rastvor bez nekih uočljivih pravila koja mogu ukazivati i na greške usled osetljivosti primenjene analitičke metode prilikom merenja veoma niskih koncentracija.



Slika 5.5. Promene koncentracije amonijaka, natrijum, kalijum i kalcijum jona u rastvoru posle procesa adsorpcije na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100) – model rastvor

5.2.2. Adsorpcija amonijaka iz podzemne vode

Tokom adsorpcionog procesa amonijaka iz podzemne vode u svim eksperimentalnim tačkama značajno je smanjena njegova koncentracija u podzemnoj vodi, što potvrđuje da se amonijak adsorbuje na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100). Preostala koncentracija amonijaka, odnosno amonijaka u ispitivanoj vodi razlikuje se svaku od odabranih temperatura za istovetnu masu zeolita, što potvrđuje uticaj izbora temperature odvijanja adsorpcije (Tabela 5.6.).

Tabela 5.6. Ravnotežne koncentracije amonijaka (mg/L) u rastvoru - podzemna voda

Masa zeolita (g)	279 K	289 K	299 K
0,01	1,390	1,413	1,400
0,04	1,128	0,978	0,900
0,08	0,655	0,633	0,600
0,12	0,617	0,649	0,550
0,15	0,581	0,607	0,500
0,18	0,493	0,491	0,450
0,20	0,400	0,385	0,378
0,28	0,442	0,338	0,302
0,35	0,329	0,320	0,300
C_0	2,393	2,393	2,390

C_0 - početna koncentracija amonijaka (mg/L)

Kao i kod eksperimenata u kojima je ispitivana adsorpcija amonijaka iz model rastvora, i u eksperimentima sa podzemnom vodom praćena je promena koncentracije katjona natrijuma, kalijuma, kalcijuma i magnezijuma. Kako je u podzemnoj vodi prisutan i magnezijum promene u njegovoj koncentraciji nisu zanemarene kao kod model ratvora (Tabela 5.7.).

Tabela 5.7. Ravnotežne koncentracije posmatranih katjonski vrsta – podzemna voda

Masa zeolita (g)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)
279 K				
0,01	218,070	0,361	4,104	2,207
0,04	226,569	0,311	3,245	1,587
0,08	232,986	0,273	1,965	1,059
0,12	232,138	0,175	1,354	0,666
0,15	230,480	0,169	1,065	0,610
0,18	236,967	0,169	0,303	0,263
0,20	238,200	0,120	0,543	0,435
0,28	242,450	0,120	0,538	0,213
0,35	244,630	0,083	0,433	0,142
C ₀	212,334	0,719	4,244	1,902
289 K				
0,01	215,379	0,497	3,971	1,891
0,04	227,165	0,301	2,904	1,719
0,08	228,887	0,258	2,092	1,251
0,12	232,713	0,183	1,309	0,899
0,15	234,915	0,182	1,052	0,768
0,18	233,342	0,142	0,865	0,584
0,20	234,701	0,149	0,602	0,365
0,28	232,809	0,132	0,569	0,242
0,35	241,207	0,131	0,492	0,133
C ₀	215,262	1,230	4,711	1,857
299 K				
0,01	217,131	0,655	3,297	1,681
0,04	222,735	0,342	2,620	1,474
0,08	232,668	0,172	1,324	0,880
0,12	228,743	0,201	0,877	0,656
0,15	234,000	0,170	0,672	0,576
0,18	233,457	0,174	0,530	0,351
0,20	239,797	0,190	0,329	0,231
0,28	234,780	0,202	0,432	0,220
0,35	241,890	0,197	0,486	0,173
C ₀	219,708	0,948	3,813	1,907

C₀ – Početna koncentracija Na⁺, K⁺, Ca²⁺ i Mg⁺, (mg/L)

Dobijeni rezultati promene katjonskih vrsta tokom praćenja adsorpcije amonijaka iz podzemne vode na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100) pokazuju da je podzemna voda

nakon kontakta sa zeolitom (trajanje 2h) obogaćena jonima natrijuma, a istovremeno osiromašena jonima kalijuma, kalcijuma i magnezijuma. Kako je ovaj tip komercijalnog zeolita pre svega namenjen omekšavanju vode (Gruett, 2007.), može se i očekivati da će dovesti do promene u količini katjona koji predstavljaju tvrdoću vode. Smanjenje količine jona kalcijuma potvrđeno je i ispitivanjima Lazar-a i sar. (2015.).

Prevođenjem ravnotežnih koncentracija u miliekvivalente praćene su ekvivalentne ravnotežne (natrijum) i ekvivalentne adsorbovane količine posmatranih katjona, (amonijak, kalijum, magnezijum i kalcijum). U Tabeli 5.8. prikazani su rezultati proračuna za odabrane temperature izvođenja eksperimenata i odgovarajuće koncentracije zeolita; 0,1; 0,4; 0,8; 1,2; 1,5; 1,8; 2,0; 2,8 i 3,5 g/L; redno.

Tabela 5.8. Ekvivalentne koncentracije posmatranih katjonski vrsta - podzemna voda

Na ⁺ (meq/L)	K ⁺ _{ads} (meq/L)	Ca ²⁺ _{ads} (meq/L)	Mg ²⁺ _{ads} (meq/L)	Σ(katjona) _{ads} (meq/L)	(NH ₄ ⁺ -N) _{ads} (meq/L)	$\frac{\Sigma(\text{katjona})}{(\text{NH}_4^+ - \text{N})_{ads}}$	$\frac{\text{izmenjeni Na}^+}{\text{svi katjoni}_{ads}}$		
279 K									
9,485	0,009	0,007	0,000	0,016	0,033	1,485	0,000		
9,855	0,010	0,05	0,026	0,086	0,051	2,686	4,518		
10,134	0,011	0,114	0,070	0,195	0,063	4,095	3,481		
10,097	0,014	0,144	0,102	0,260	0,101	3,574	2,385		
10,025	0,014	0,159	0,107	0,280	0,102	3,745	2,065		
10,307	0,014	0,197	0,135	0,346	0,103	4,359	2,385		
10,361	0,015	0,185	0,121	0,321	0,106	4,028	2,635		
10,546	0,015	0,185	0,139	0,339	0,112	4,027	2,905		
10,641	0,016	0,190	0,145	0,351	0,113	4,106	3,028		
Početne koncentracije (meq/L)									
Na ⁺	9,236	K ⁺	0,018	Ca ²⁺	0,212	Mg ²⁺	0,157	NH ₄ ⁺ -N	0,133
289 K									
Na ⁺ (meq/L)	K ⁺ _{ads} (meq/L)	Ca ²⁺ _{ads} (meq/L)	Mg ²⁺ _{ads} (meq/L)	Σ(katjona) _{ads} (meq/L)	(NH ₄ ⁺ -N) _{ads} (meq/L)	$\frac{\Sigma(\text{katjona})}{(\text{NH}_4^+ - \text{N})_{ads}}$	$\frac{\text{izmenjeni Na}^+}{\text{svi katjoni}_{ads}}$		
9,368	0,018	0,037	0,000	0,055	0,054	2,019	0,046		
9,881	0,023	0,090	0,012	0,125	0,078	2,603	2,552		
9,956	0,024	0,131	0,050	0,205	0,097	3,113	1,964		
10,122	0,026	0,170	0,079	0,275	0,096	3,865	2,046		
10,218	0,026	0,183	0,090	0,299	0,098	4,051	2,154		
10,150	0,027	0,192	0,105	0,324	0,105	4,086	1,834		
10,209	0,027	0,205	0,123	0,355	0,111	4,198	1,815		
10,127	0,028	0,207	0,133	0,368	0,113	4,257	1,588		
10,492	0,028	0,210	0,142	0,380	0,113	4,363	2,290		
Početne koncentracije (meq/L)									
Na ⁺	9,363	K ⁺	0,031	Ca ²⁺	0,235	Mg ²⁺	0,153	NH ₄ ⁺ -N	0,132

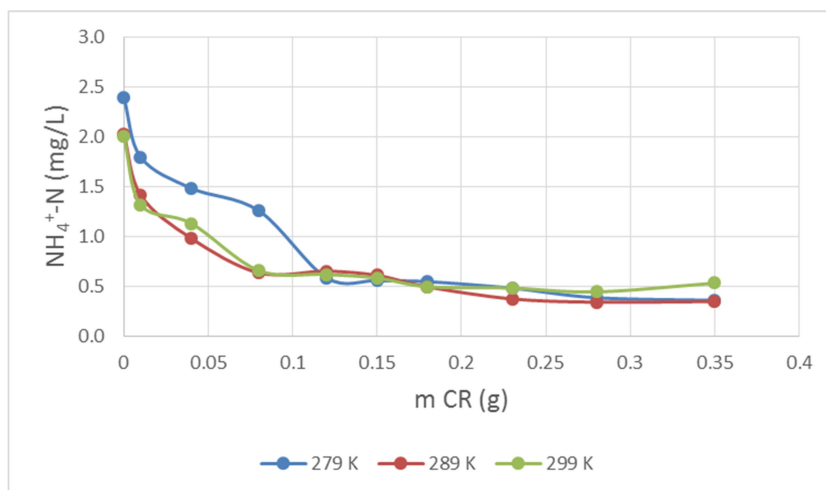
Tabela 5.8. Nastavak

Na ⁺ (meq/L)	K ⁺ _{ads} (meq/L)	Ca ²⁺ _{ads} (meq/L)	Mg ²⁺ _{ads} (meq/L)	Σ(katjona) _{ads} (meq/L)	(NH ₄ ⁺ -N) _{ads} (meq/L)	$\frac{\Sigma(\text{katjona})}{(\text{NH}_4^+ - \text{N})_{ads}}$	$\frac{\text{izmenjeni Na}^+}{\text{svi katjoni}_{ads}}$		
299 K									
9,445	0,007	0,025	0,019	0,051	0,038	2,342	0,000		
9,688	0,015	0,059	0,036	0,110	0,048	3,292	0,829		
1,120	0,020	0,124	0,085	0,229	0,075	4,053	1,852		
9,950	0,019	0,146	0,103	0,268	0,077	4,481	1,139		
10,178	0,020	0,156	0,110	0,286	0,079	4,620	1,701		
10,155	0,020	0,164	0,128	0,312	0,084	4,714	1,510		
10,430	0,019	0,174	0,138	0,331	0,084	4,940	2,104		
10,212	0,019	0,168	0,139	0,326	0,086	4,791	1,590		
10,522	0,019	0,166	0,143	0,328	0,082	5,000	2,354		
Početne koncentracije (meq/L)									
Na ⁺	9,557	K ⁺	0,024	Ca ²⁺	0,190	Mg ²⁺	0,157	NH ₄ ⁺ -N	0,111

Zbir ekvivalentnih ravnotežnih koncentracija katjona natrijuma, kalijuma, kalcijuma i magnezijuma za odabrane eksperimentalne temperature od 279 K, 289 K i 299 K i celokupan opseg upotrebljenih masa zeolita Crystal Right™ (tip CR-100) pokazuje prosečnu vrednost od približno oko 10 meq/L. Istovremeno količina adsorbovanog amonijaka raste sa porastom mase adsorbenta prosečno od oko 0,033 meq/L do oko 0,08 meq/L.

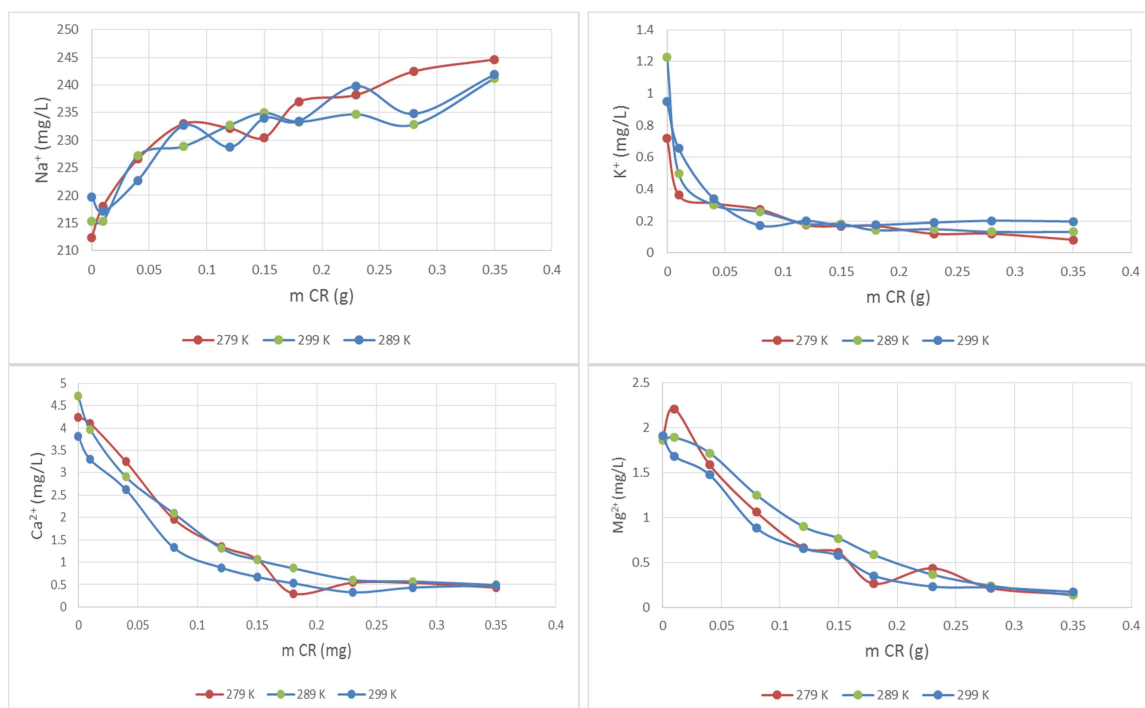
Odnosi zbira ekvivalentnih koncentracija jona kalijuma, magnezijuma, kalcijuma i amonijaka pokazuju da je adsorbovano oko 2,6 do 4,5 puta manje katjona na temperaturi od 279 K; 0,05 do 2,3 puta manje na temperaturi od 289 K; kao i 0,83 do 2,35 puta manje na temperaturi od 299 K, u odnosu na količinu otpuštenih natrijumovih jona.

Promena koncentracije amonijaka tokom procesa adsorpcije na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100) u funkciji njegove mase iz podzemne vode prikazana je na Slici 5.6. rezultati ukazuju da sa porastom mase adsorbenta dolazi do pada koncentracije amonijaka, kao i što se očekivalo. Sa druge strane, može se primetiti da temperatura nema velik uticaj na proces adsorpcije. Sa porastom mase adsorbenta oko 0,15 g početna koncentracija amonijaka iz podzemne vode opada do oko 0,5 mg/L



Slika 5.6. Promene koncentracije amonijaka posle procesa adsorpcije na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100) – podzemna voda

Sadržaji jona natrijuma, kalijuma, magnezijuma i kalcijuma kvantitativno određenih u rastvorima posle završenog procesa adsorpcije se razlikuju od njihovih koncentracija u polaznim uzorcima podzemne vode. Pri svim eksperimentalnim uslovima nakon adsorpcionog vremena su određene veće koncentracije natrijumovih jona, izuzev kod eksperimenata sa najmanjom masom adsorbenta (slika 5.7.).



Slika 5.7. Promene koncentracije natrijum, kalijum, kalcijum i magnezijum jona posle procesa adsorpcije na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100) – podzemna voda

Koncentracije kalijum, magnezijum i kalcijum jona u ispitivanim uzorcima podzemne vode nakon adsorpcije na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100) bile su manje od odgovarajućih u podzemnoj vodi pre tretmana. Takođe, zapaža se da temperatura procesa adsorpcije u opsegu od 279 K do 299 K blago utiče na promene koncentracija ispitivanih jona alkalnih i zemnoalkalnih metala.

Proces jonske izmene se dominantno odigrao između jona natrijuma matrice kristala zeolita i amonijaka, odnosno, kalcijum i magnezijum jona. Jonima kalijuma, prisutnim u podzemnoj vodi u najmanjoj koncentraciji od svih određivanih supstanci, koncentracija se smanjivala sa porastom koncentracije adsorbenta. Verovatno je mnogostruko veća koncentracija natrijumovih jona iz podzemne vode u dinamičkoj ravnoteži sa jonima centara zeolita usled povećane jonske sile omogućila kalijumovim jonima da se vežu za strukturni kostur zeolita analogno jonima kalcijuma i magnezijuma.

5.2.3. Efikasnost adsorpcije amonijaka na zeolitu CR-100

Efikasnost uklanjanja amonijaka iz model rastvora i podzemne vode izračunata je primenom izraza (5.2). U poglavljima 5.2.2. i u 5.2.3. prikazani su rezultati adsorpcije amonijaka na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100) iz model rastvora i iz podzemne bunarske vode. Kako je već pomenuto tokom kontakta zeolita i rastvora, kao i podzemne vode dolazi do značajnog uklanjanja amonijaka. U Tabeli 5.9. prikazane su vrednosti efikasnosti uklanjanja, η , amonijaka iz ova dva sistema na posmatranim temperaturama, 279 K, 289 K i 299 K.

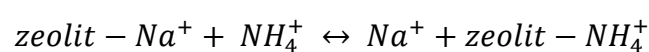
Tabela 5.9. Efikasnost uklanjanja amonijaka izražena u %

Zeolit m (g)	Model rastvor			Podzemna voda		
	279 K	289 K	299 K	279 K	289 K	299 K
0,01	56	78	71	42	41	41
0,04	87	89	87	53	59	62
0,08	88	92	90	73	74	75
0,12	85	93	92	74	73	77
0,15	86	95	95	76	75	79
0,18	87	95	96	79	79	81
0,20	95	96	97	83	84	84
0,28	92	96	98	82	86	87
0,35	94	97	98	86	87	87

Efikasnost uklanjanja amonijaka za sve tri temperature generalno posmatrano pokazuje trend rasta adsorbovane količine amonijaka sa porastom mase adsorbenta, odnosno zeolita. Razlog za porast adsorbovane količine amonijaka sa povećanjem količine zeolita može se pronaći u broju raspoloživih mesta za adsorpciju, odnosno aktivnih centara. Sa druge strane, pri nekim vrednostima doziranja zeolita Crystal Right™ (tip CR-100) primećen je neznatan pad u efikasnosti uklanjanja amonijaka. Za model rastvor, kao i za uzorke podzemne, bunarske, vode sa povećanim sadržajem amonijaka pad u efikasnosti primećen je pri doziranju zeolita u količini od 0,12 i 0,28 g, na temperaturi 279 K (6 °C). Ovakvo ponašanje može biti uslovljeno slepljivanjem čestica zeolita i na taj način prekrivanja aktivnih centara adsorpcije amonijaka na površinu zeolita. Ovakvo ponašanje registrovano je i pri uklanjanju amonijaka primenom kineskog prirodnog zeolita (Huang i sar., 2010.) i turskog prirodnog zeolita (Saltali i sar., 2007.).

Sa druge strane sa porastom temperature na kojoj se odvija adsorpcija amonijaka uočen je trend povećanja efikasnosti njegovog uklanjanja i kod model rastvora kao i kod podzemne vode. Ova činjenica ukazuje na endotermni karakter adsorpcije amonijaka na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100), mada je za potvrdu ove pretpostavke neophodno ispitati termodinamiku samog procesa. Takođe, uočeno je da se sa porastom temperature sa 279 K na 289 K efikasnost više povećava, nago sa porastom temperature na 299 K.

Maksimalna količina adsorbovanog amonijaka iznosi 2,31 mg (98%) i 2 mg (87%), iz model rastvora i uzorka podzemne, bunarske vode, redno. Prisustvo drugih komponenti u bunarskoj vodi uzrokuje promene u količini adsorbovanog amonijaka na zeolitu. Sadržaji jona natrijuma, kalijuma, magnezijuma i kalcijuma kvantitativno određenih u rastvorima posle završenog procesa adsorpcije razlikuju se od njihovih koncentracija u polaznim uzorcima podzemne vode. Pri svim eksperimentalnim uslovima nakon adsorpcionog vremena određene su veće koncentracije natrijumovih jona, izuzev kod eksperimenata sa najmanjom masom adsorbenta, a razlog za ovakvo ponašanje može se pronaći u zameni jona natrijuma zeolita jonima amonijaka kada se radi o model rastvoru:



Ipak, ekvivalentne koncentracije natrijumovih jona veće su od ekvivalentnih koncentracija svih adsorbovanih vrsta tako da se tokom uklanjanja amonijaka iz vodene sredine

primenom zeolita Crystal Right™ (tip CR-100) veći deo amonijaka uklanja drugim mehanizmima, a ne jonskom izmenom.

Efikasnost uklanjanja katjona kalijuma, kalcijuma i magnezijuma prikazana je u Tabeli 5.10., a tokom procesa adsorpcije amonijaka iz podzemne bunarske vode dolazi i do značajnog uklanjanja ovih jona.

Tabela 5.10. Efikasnost uklanjanja katjona izražena u % - podzemna voda

Zeolit m (g)	K ⁺			Ca ²⁺			Mg ²⁺		
	279 K	289 K	299 K	279 K	289 K	299 K	279 K	289 K	299 K
0,01	50	60	31	3	16	14	0	0	12
0,04	57	76	64	24	38	31	17	7	23
0,08	62	79	82	54	56	65	44	33	54
0,12	76	85	79	68	72	77	65	52	66
0,15	76	85	82	75	78	82	68	59	70
0,18	76	88	82	93	82	86	86	69	82
0,20	83	88	80	87	87	91	77	80	88
0,28	83	89	79	87	88	89	89	87	88
0,35	88	89	79	90	90	87	93	93	91

Najbolje uklanjanje postignuto je za jone kalijuma već sa najmanjim masama upotrebljenog zeolita. Nasuprot tome, joni kalcijuma i magnezijuma se pri nižim vrednostima doziranja zeolita slabije uklanjaju iz bunarske vode, dok sa porastom doziranja raste i efikasnost uklanjanja na svim posmatranim temperaturama.

Prisustvo Ca²⁺ i Mg²⁺ u vodi čini ukupnu tvrdoću vode, dok njihove visoke koncentracije dovode do stvaranja kamenca i nisu povoljne za upotrebu u javnom vodosnabdevanju. Zahvaljujući mehanizmu jonske izmene, zeoliti vezuju ove jone, dok u rastvor prelaze joni natrijuma i na taj način se odvija omekšavanje vode. Zeolit Crystal Right™ (tip CR-100) je pre svega namenjen omekšavanju vode, te iz tog razloga ne čudi visoka efikasnost uklanjanja ovih jona.

Iako je uklanjanje jona kalijuma, kalcijuma i magnezijuma dominantan proces tokom primene ovog zeolita za adsorpciju amonijaka iz podzemne bunarske vode (efikasnost nešto manja u odnosu na model rastvor), i koncentracije amonijaka su smanjenje ispod dozvoljenih koncentracija za pijaću vodu, što ga čini pogodnim za istovremeno omekšavanje i deamonizaciju vode za piće poreklom iz ovog i sličnih akfivera.

5.3. Adsorpcione izoterme

Za opisivanje procesa adsorpcije primenjuju se jednačine adsorpcionih izotermi koje se zasnivaju na brojnim pretpostavkama o tipu kao i načinu odvijanja adsorpcije, pa se modeli adsorpcionih izotermi ne mogu jednoznačno primeniti na sve sisteme adsorbent – adsorbat.

Modeli adsorpcionih izotermi koji se najčešće koriste su modeli adsorpcionih izotermi Langmuir-a i Freundlich-a. Ovi modeli, razvijeni početkom XX veka, vrlo su jednostavni ali uprkos tome imaju najviše uspeha u prikazivanju adsorpcionih izotermi brojnih sistema adsorbent – adsorbat. Drugi modeli razvijeni tokom izučavanja procesa adsorpcije, uglavnom se zasnivaju na ovim modelima, uz određena poboljšanja, ali im je primena shodno tome i komplikovanija, posebno kod modela koji se teško linearizuju. Često se primenjuju i BET (Brunauer – Emmett – Teller), Dubinin-Radushkevich-ev, Redlich-Peterson-ov i Temkin-ov model.

U ovom radu ispitani su modeli adsorpcionih izotermi Langmuir-a, Freundlich-a, Temkin-a i Dubinin-Radushkevich-a.

5.3.1. Langmuir-ova adsorpciona izoterma

Langmuir-ova adsorpciona izoterma razvijena je sa u ciljem opisivanja adsorpcije gasne faze na aktivnom uglju i tradicionalno je korištena za kvantifikaciju i poređenje performansi različitih biosorbenata (Huo i sar., 2012.). Ovaj empirijski model podrazumeva monoslojnu adsorpciju (adsorbovani sloj je debljine jednog molekula), sa adsorpcijom koja se može dogoditi samo na konačnom (fiksno) broju lokalizovanih aktivnih centara. U svojoj suštini Langmuir-ova izoterma upućuje na homogenu adsorpciju, čiji svaki molekul ima konstantne entalpije i aktivacione energije sorpcije usled toga što svaki sajt poseduje podjednak afinitet prema adsorbatu. Langmuir-ova teorija povezana je sa pretpostavkom o brzom smanjivanju međumolekulskih privlačnih sila usled povećanja rastojanja. U matematičkom prikazu Langmuir-ova adsorpciona izoterma glasi:

$$q_t = \frac{q_m K_L C}{1 + K_L C} \quad (5.3.)$$

Gde su: q_t – ravnotežna količina adsorbovanog adsorbata (mg/g), q_m – maksimalna količina adsorbovanog adsorbata po jedinici mase adsorbenta pri potpuno formiranom monosloju (mg/g), K_L – parametar afiniteta, vezan za entalpiju vezivanja adsorbata (L/mg) i C – ravnotežna koncentracija adsorbata (mg/l).

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

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot K_L} \cdot \frac{1}{C} \quad (5.4.)$$

Vrednosti konstanti u linearizovanom modelu Langmuir-ve izoterme izračunavaju se pomoću grafičkog prikaza zavisnosti $1/q_t$ u funkciji $1/C$, koja daje pravu liniju, nagiba $1/q_m$ i odsečka $1/(K_L q_m)$.

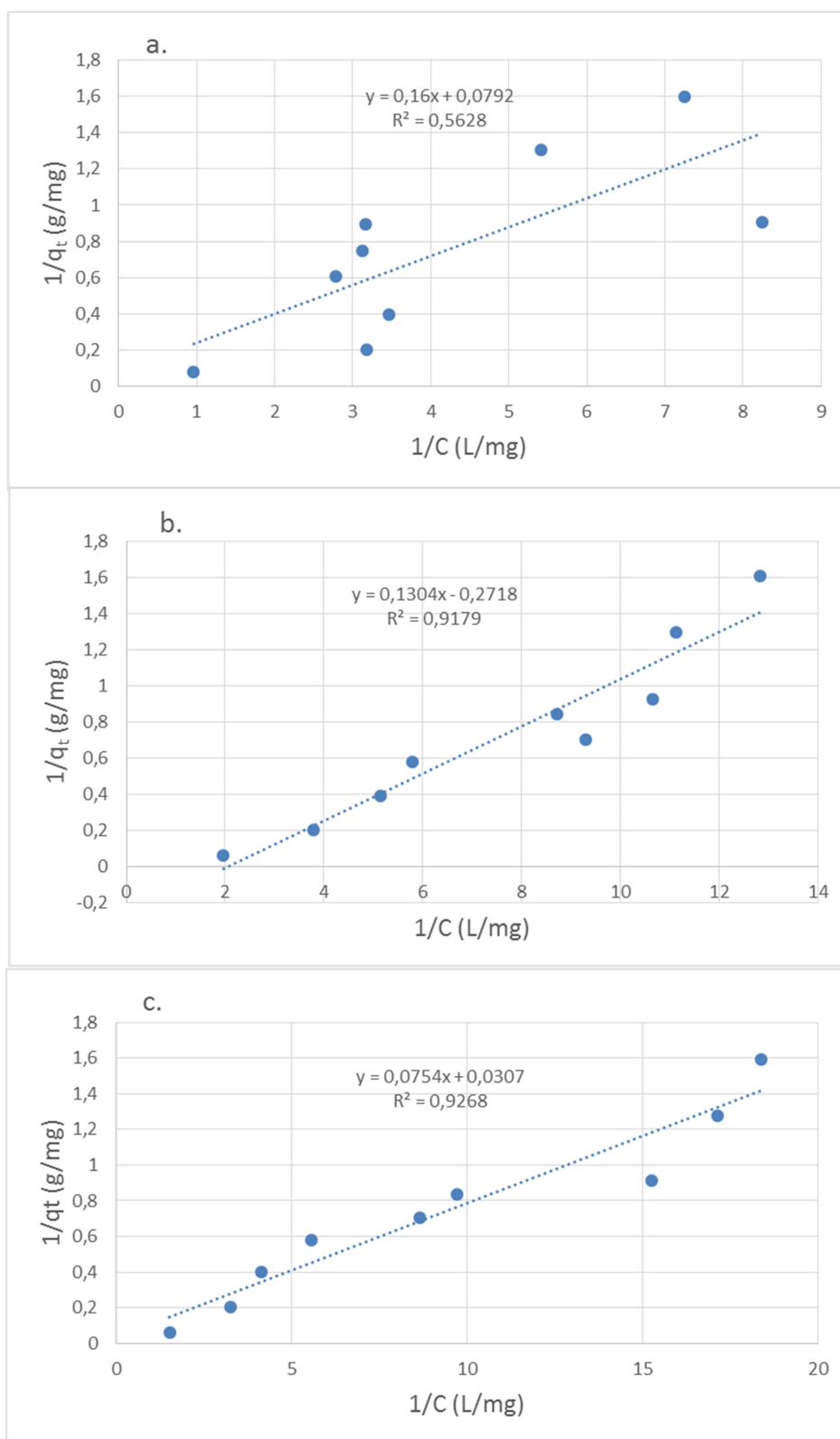
Rezultati modelovanja podataka o ravnotežnim količinama adsorbovanog amonijaka iz model rastvora prikazani su na slici 5.8., dok su u tabeli 5.11. date adsorpcione konstante izračunate iz nagiba odnosno odsečka linearizovanog modela izoterme. Konstante q_m i K_L nije bilo moguće izračunati za eksperiment na 289 K pošto je dobijena negativna vrednost preseka regresione prave sa Y-osom. Vidi se da Langmuir-ov adsorpcioni model najbolje aproksimuje eksperiment izveden na 299 K, a vrednost separacionog faktora R_L ukazuje da je proces adsorpcije izraženiji na 299 K, što ukazuje na endotermni karakter adsorpcije.

Tabela 5.11. Adsorpcione konstante Langmuir-ovog modela – model rastvor

T	K	279	289	299
q_m	mg/g	12,630	/	32,570
K_L	L/mg	0,495	/	0,195
R^2		0,563	0,918	0,927

Sa druge strane, kada se analiziraju podaci dobijeni za adsorpciju amonijaka iz podzemne vode rezultati modelovanja Langmuir-ovim adsorpcionim modelom nisu adekvatni jer se na svim posmatranim temperaturama dobijaju negativne vrednosti odsečka linearizovanog oblika modela što onemogućava proračun odgovarajućih adsorpcionih konstanti. Kako je osnovna pretpostavka na kojoj je izveden Langmuir-ov adsorpcioni

model formiranja monosloja adsorbata može se pretpostaviti da se tokom adsorpcije amonijaka na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100) javlja višeslojna adsorpcija.



Slika 5.8. Linearizovani oblici Langmuir-ove adsorpcione izoterme amonijaka na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100) – model rastvor (a. 279 K, b. 289 K i c. 299 K)

5.3.2. Freundlich-ova adsorpciona izoterma

Freundlich-ov model adsorpcione izoterme, empirijski po prirodi, zasniva se na postojanju energetski heterogenih adsorpcionih centara na površini adsorbenta. Freundlich-ova izoterma najranije je izvedena relacija koja opisuje neidealnu i reverzibilnu adsorpciju koja nije ograničena na formiranje monosloja.

Ovaj model dobro opisuje višeslojnu adsorpciju sa neuniformnom raspodelom toplote adsorpcije i adsorpciju na heterogenim površinama. Količina adsorbovane supstance predstavlja zbir odigranih adsorpcija na svim aktivnim centrima adsorbenta (pri čemu svaka poseduje sopstvenu energiju vezivanja), a da se prvenstveno zauzimaju jači vezivni centri, pri čemu energija adsorpcije eksponencijalno opada usled kompeticije adsorpcionih procesa.

Matematički oblik Freundlich -ove izoterme može se prikazati jednačinom:

$$q_t = K_f C^{1/n} \quad (5.5.)$$

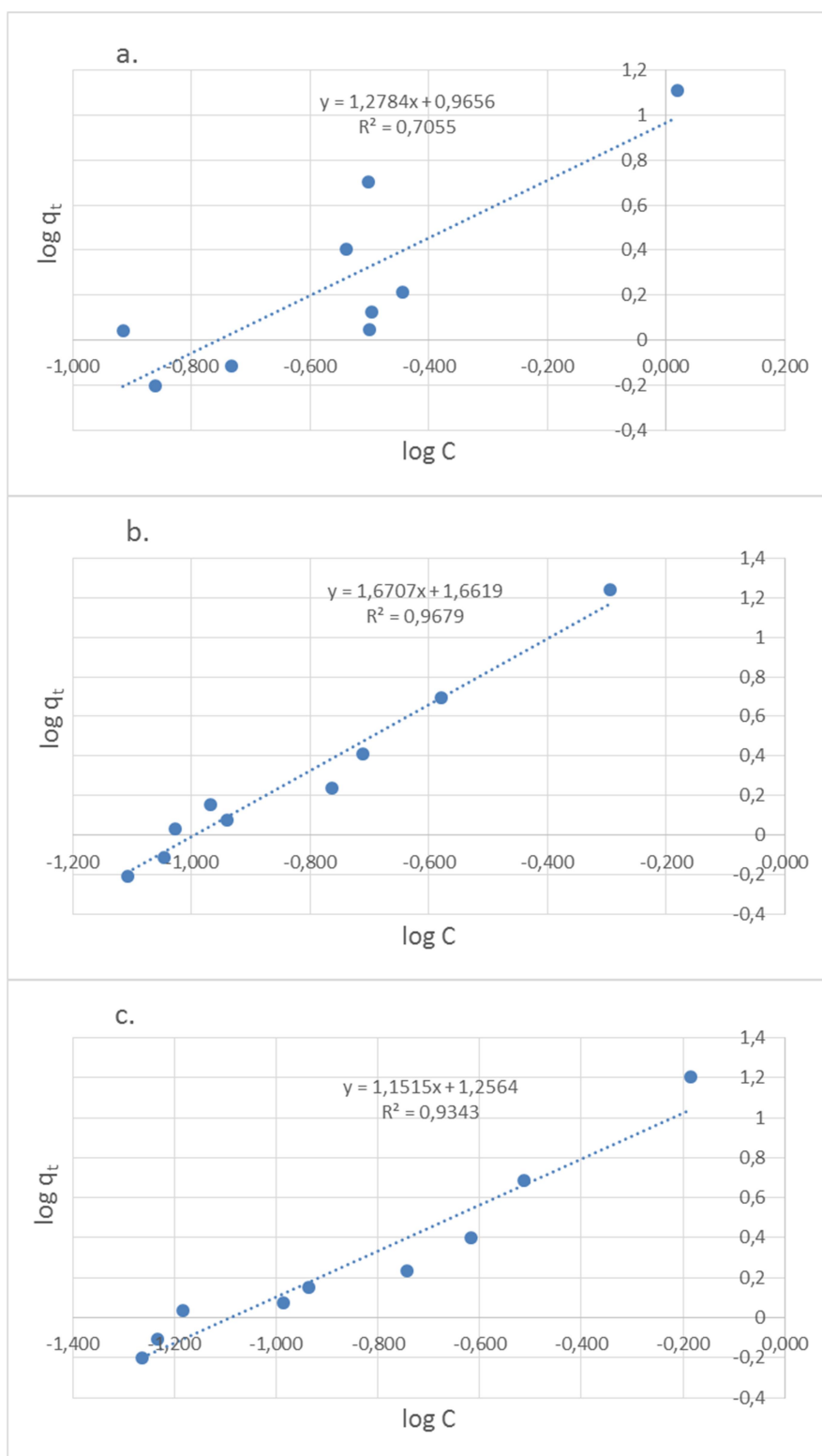
gde su: q_t – ravnotežna količina adsorbovanog adsorbata (mg/g), K_f – parametar koji se odnosi na kapacitet vezivanja adsorbata, C – ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru (mg/l) i $1/n$ – konstanta koja ukazuje na afinitet adsorbenta prema adsorbatu.

Logaritmovanjem izraza za Freundlich-ovu izotermu dobija se linearna zavisnot (jednačina 5.6.) pomoću koje su mogu odrediti konstante Freundlich-ove izoterme, K_f kao antilogaritam vrednosti odsečka prave na ordinati, a n iz recipročne vrednosti koeficijenta pravca, $1/n$, prave. Vrednost koeficijenta pravca prave, $1/n$, predstavlja meru adsorpcionog intenziteta ili površinske heterogenosti adsorbensa.

$$\log q_t = \log K_f + \frac{1}{n} \log C \quad (5.6.)$$

Na slikama 5.9. i 5.10. prikazani su rezultati fitovanja ravnotežnih količina adsorbovanog amonijaka Freundlich-ovom adsorpcionom izotermom za model rastvor i podzemnu bunarsku vodu, redno. Može se zaključiti da za razliku od Langmuir-ove adsorpcione izoterme, Freundlich-ova predstavlja adekvatan model za opisivanje adsorpcije amonijaka na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100). Vrednosti koeficijenata determinacije kreću se u

opsegu 0,706 do 0,968. Najniže vrednosti dobijene su na temperaturi 279 K i za model rastvor kao i za podzemnu bunarsku vodu i iznose 0,706 i 0,803; redno.



Slika 5.9. Linearizovani oblici Freundlich-ove adsorpcione izoterme amonijaka na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100) – model rastvor (a. 279 K, b. 289 K i c. 299 K)

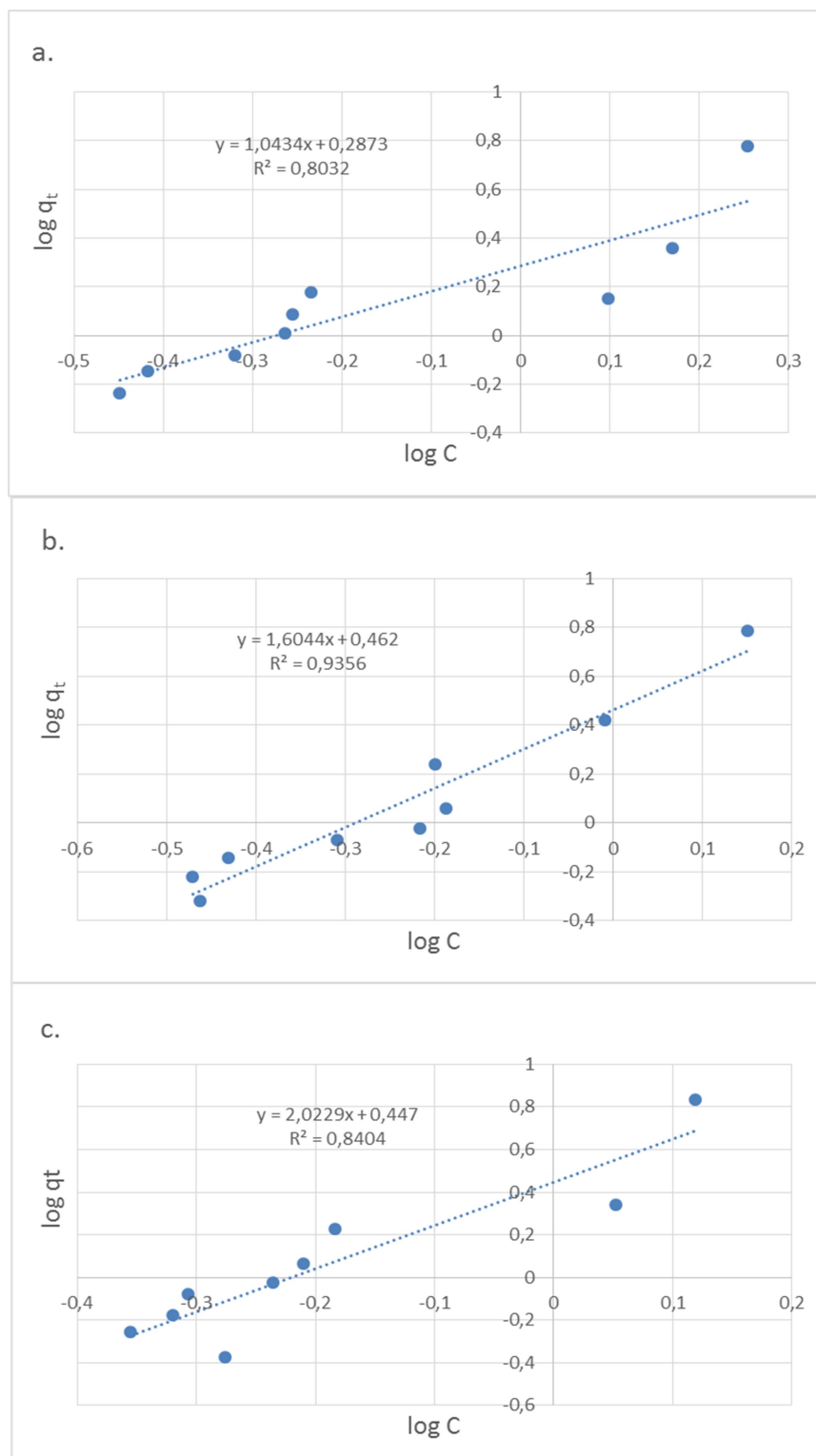
Na osnovu rezultata aproksimacije eksperimentalnih rezultata linearizovanovim oblikom Freundlich-ove adsorpcione izoterme vrednosti konstanti u modelu su određene iz nagiba i odsečaka pravih na svim posmatranim temperaturama (Tabela 5.12.). Prema ovom modelu adsorpcije, vrednosti adsorpcione konstante ravnoteže za model rastvor na temperaturama 279 K, 289 K i 299 K iznose 9,238; 9,288 i 8,596 redom, dok faktor heterogenosti površine iznosi 1,278; 1,671 i 1,152. Sa druge strane vrednosti adsorpcione konstante ravnoteže za podzemnu bunarsku vodu iznose 1,938; 2,897 i 2,800 za temperature 279 K, 289 K i 299 K, redom. Faktor heterogenosti površine kada je adsorpcija amonijaka praćena iz podzemne vode iznosi 1,043; 1,604 i 2,023; na posmatranim temperaturama, redom.

Tabela 5.12. Adsorpcione konstante Freundlich-ovog modela

		Model rastvor		
T	K	279	289	299
1/n	-	1,278	1,671	1,152
n	(L/mg)	0,782	0,599	0,868
K_F	((mg/g) (L/mg) ^{1/n})	9,238	9,288	8,596
R ²	-	0,706	0,968	0,934
		Podzemna voda		
1/n	-	1,043	1,604	2,023
n	(L/mg)	0,959	0,623	0,494
K_F	((mg/g) (L/mg) ^{1/n})	1,938	2,897	2,800
R ²	-	0,803	0,9356	0,840

Konstanta K_F je približni pokazatelj kapaciteta adsorpcije, dok je 1/n je funkcija snage adsorpcije. Ako je $n = 1$ onda je raspodela između dve faze nezavisna od koncentracije. Vrednost 1/n ispod jedan, ukazuje na običnu adsorpcije, dok s druge strane, vrednost 1/n, iznad jedan ukazuje na kooperativnu adsorpciju (Mohan i Karthikeyan, 1997.). Ovi parametri su karakteristika sistema sorbenta-sorbat. Na osnovu dobijenih podataka vidi se da kapacitet adsorpcije raste sa porastom temperature, premda je rast relativno mali, dok se kod model rastvora uočava smanjenje kapaciteta na najvišoj temperaturi što bi se moglo objasniti slepljivanjem čestica, tokom eksperimenta odnosno nedovoljnim mešanjem. Sa druge strane, kapacitet adsorpcije značajno se smanjuje kada je u pitanju podzemna voda, koja za razliku od model rastvora sadrži i druge katjone, anjone, organske kiseline itd. koji se takođe adsorbuju na zeolit. Vrednosti faktora heterogenosti površine

koje su u svim slučajevima veće od jedan ukazuju na fizičku adsorpciju na površini zeolita. Istovremeno ove vrednosti ukazuju na heterogenost površine sorbenta (Madaeni i Salehi, 2009.).



Slika 5.10. Linearizovani oblici Freundlich-ove adsorpcione izoterme amonijaka na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100) – podzemna voda (a. 279 K, b. 289 K i c. 299 K)

5.3.3. Temkin-ova adsorpciona izoterma

Temkin-ova adsorpciona izoterma predstavlja model kod kog se pretpostavlja da površina adsorbenta sadrži mesta sa različitim afinitetima prema adsorbentu pri čemu za svako mesto važe pravila Langmuir-ovog modela sa različitim vrednostima energije adsorpcije. Ovaj model zanemaruje veoma niske kao i veoma visoke koncentracije uz pretpostavku da je energija adsorpcije linearna, a ne logaritamska funkcija pokrivenosti površine adsorbenta. Pokazalo se da mesta sa velikim energijama adsorpcije moraju biti zauzeta već pri vrlo malim koncentracijama adsorbata, te su za zavisnost adsorpcije od koncentracije odgovorna mesta sa manjim energijama vezivanja. Kompleksni adsorpcioni sistemi uključujući adsorpcione izoterme tečne faze obično nisu pogodni za prikazivanje ovim tipom izoterme. Temkin-ova adsorpciona izoterma može se prikazati izrazom:

$$q_t = \frac{RT}{b} \cdot \ln(A \cdot C) \quad (5.7.)$$

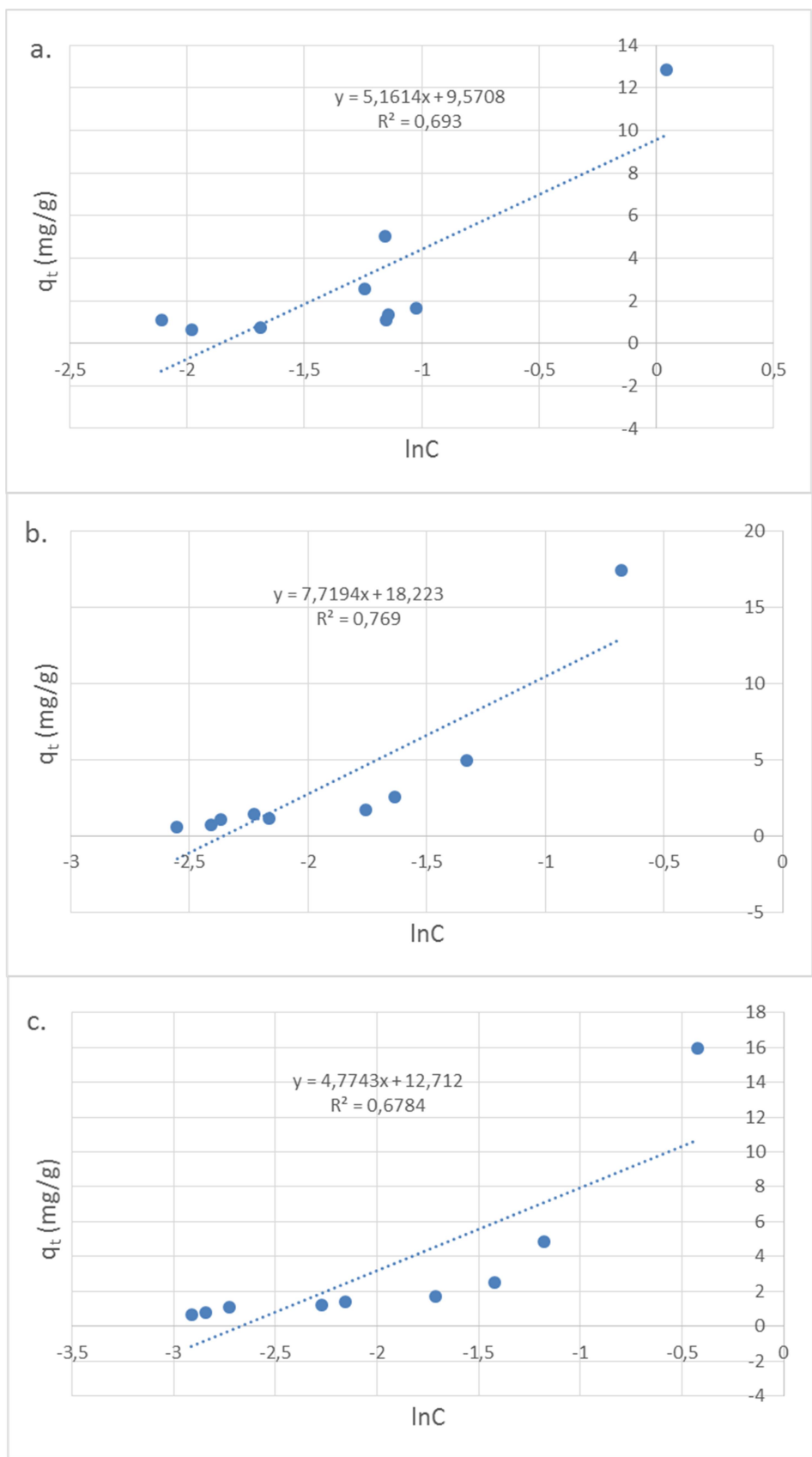
odnosno u linearizovanom obliku:

$$q_t = B \cdot \ln A + B \cdot \ln C \quad (5.8.)$$

gde su: q_t – ravnotežna količina adsorbovanog adsorbata (mg/g), $B=RT/b_T$ – toplotna konstanta adsorpcije (J/(mol K)), b_T – je Temkin-ova konstanta izoterme, A – je ravnotežna konstanta vezivanja koja definiše maksimalnu energiju veze (L/g), C – ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru (mg/L), R – univerzalna gasna konstanta (J/(mol K)) i T – temperatura (K).

Na slikama 5.11. i 5.12. prikazani su rezultati fitovanja ravnotežnih količina adsorbovanog amonijaka Temkin-ovom adsorpcionom izotermom za model rastvor i podzemnu bunarsku vodu, redno. Može se zaključiti da za razliku od Langmuir-ove adsorpcione izoterme, ova izoterma daje zadovoljavajuće modelovanje procesa adsorpcije, ali ipak lošije u poređenju sa Freundlich-ovom adsorpcionom izotermom.

Vrednosti koeficijenta determinacije kreću se u opsegu 0,608 do 0,769. Najniža vrednost dobijena za model rastvor je na temperaturi 299 K i iznosi 0,678. Za podzemnu bunarsku vodu najniža vrednost koeficijenta determinacije dobijena je na temperaturi 279 K i iznosi 0,608.



Slika 5.11. Linearizovani oblici Temkin-ove adsorpcione izoterme amonijaka na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100) – model rastvor (a. 279 K, b. 289 K i c. 299 K)

Na osnovu izraza 5.8. i prikazane grafičke zavisnosti q_t i $\ln C$ izračunate su vrednosti konstanti Temkin-ovih adsorpcionih izoterma na 279 K, 289 K i 299 K koje su prezentovane u Tabeli 5.13.

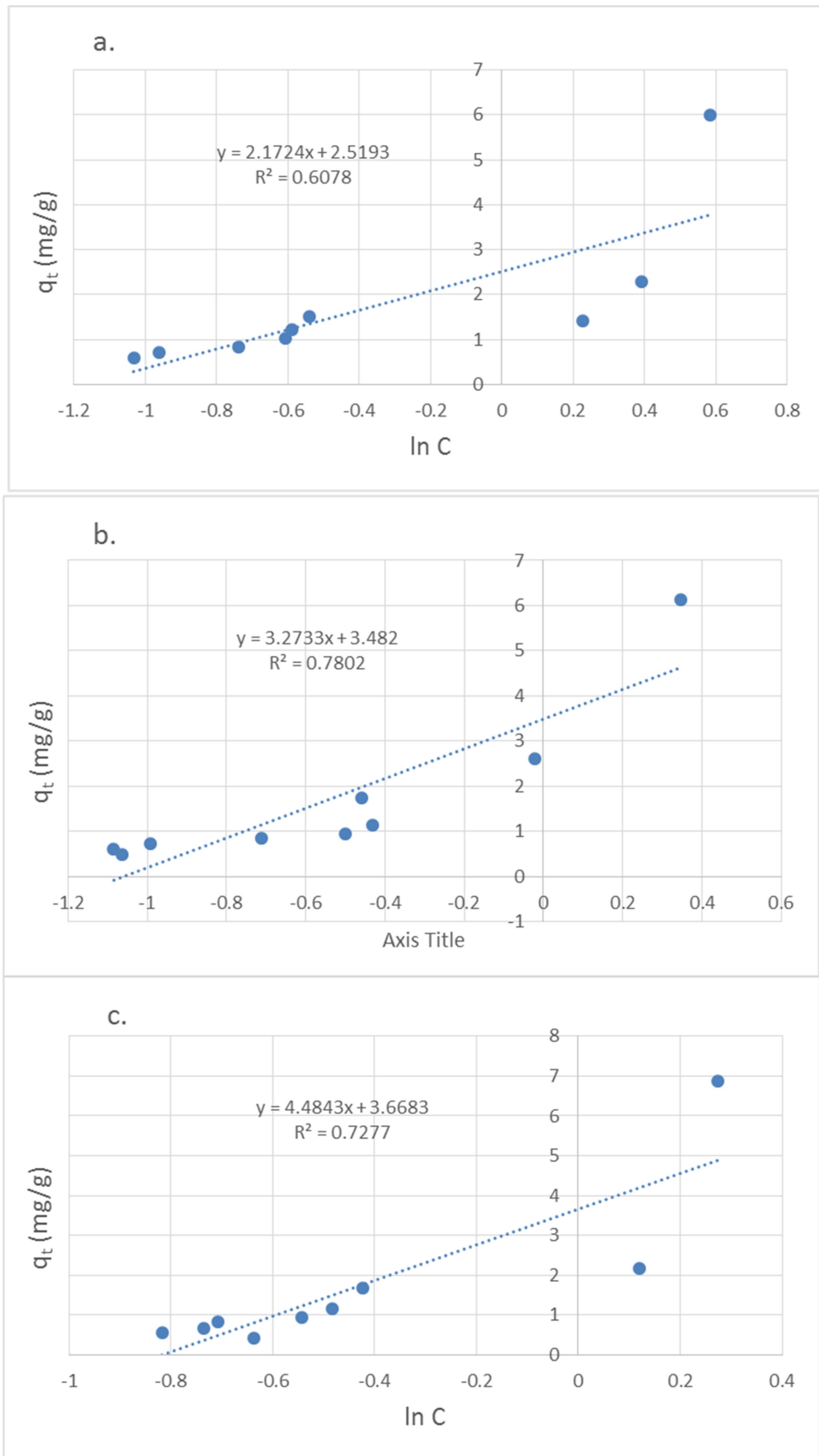
Tabela 5.13. Adsorpcione konstante Temkin-ovog modela

Model rastvor				
T	K	279	289	299
B	J/mol	5,161	7,719	4,774
A	L/g	6,387	10,599	14,336
R ²	-	0,693	0,769	0,678
Podzemna voda				
B	J/mol	2,172	3,273	4,484
A	L/g	6,387	10,599	14,336
R ²	-	0,608	0,780	0,728

Analiza paramtera dobijenih primenom Temkin-ovog modela adsorpcione izoterme ukazuje da dolazi do porasta toplote adsorpcije sa porastom temperature kada se posmatra adsorpcija amonijaka iz podzemne bunarske vode. Kada se posmatra energije (toplota) adsorpcije amonijaka na zeolit Crystal Right™ (tip CR-100) iz model rastvora amonijaka registrovan je pad toplote adsorpcije na temperaturi 299 K, što se kao i kod analize podataka pomoću Freundlich-ove adsorpcione izoterme može objasniti grupisanjem (slepljivanjem) čestica zeolita, te na taj način i limitiranja pristupa amonijaku delu aktivnih centara na površini zeolita.

Temkin-ov dvoparametarski model adsorpcione izoterme uzima za osnovnu pretpostavku da je adsorpcija rezultat hemijskog vezivanja adsorbata, a kako Temkin-ov model ne koreliše dobro sa eksperimentalnim podacima može se zaključiti da se u ovom sistemu adsorbent – adsorbat proces sorpcije ne dešava na osnovu hemisorpcije. Vrednosti energije adsorpcije amonijaka kreću se u opsegu 2,172 J/mol na temperaturi 279 K za podzemnu, bunarsku vodu do 7,719 J/mol na temperaturi 289 K za model rastvor što ukazuje da se proces odvija u vidu fizičke adsorpcije.

Pozitivne vrednosti energije adsorpcije dobijene primenom Temkin-ovog ukazuju da se radi o endotermnom procesu, odnosno da sa porastom temperature dolazi do većeg uklanjanja amonijaka i iz model rastvora, ali i iz podzemne vode. Ovaj zaključak u saglasnosti je sa rezultatima prikazanim u Tabeli 5.9.



Slika 5.12. Linearizovani oblici Temkin -ove adsorpcione izoterme amonijaka na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100) – podzemna voda (a. 279 K, b. 289 K i c. 299 K)

5.3.4. Dubinin-Radushkevich-ova adsorpciona izoterma

Dubinin-Radushkevich-ev model je empirijski po prirodi i odnosi se na adsorpciju u mikroporama adsorbenta. Primenjuje se za opisivanje mehanizma adsorpcije na heterogenoj površini i razvijen je za interpretaciju sorpcije organskih jedinjenja u gasnoj fazi na poroznim adsorbentima, ali se može primeniti i za opisivanje sorpcije iz tečnosti. Matematički oblik Dubinin-Radushkevich-eve izoterme može se prikazati jednačinom:

$$q_t = q_D \cdot e^{(-K_D \cdot \varepsilon^2)} \quad (5.9.)$$

odnosno u linearizovanom obliku:

$$\ln q_t = \ln(q_D) - (K_D \cdot \varepsilon^2) \quad (5.10.)$$

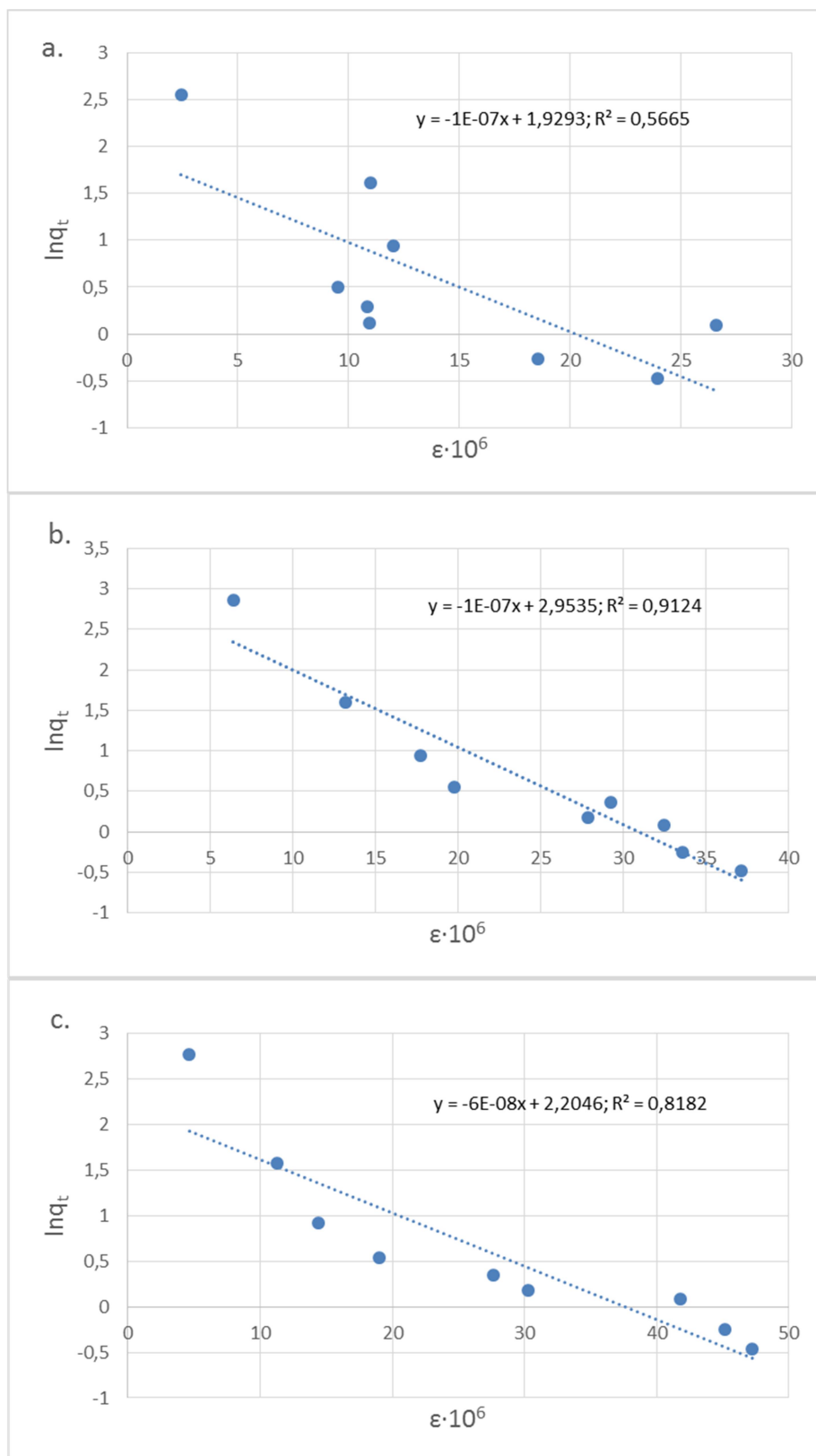
gde su: q_t - teorijski ravnotežni kapacitet adsorpcije (mg/g), K_D - konstanta izoterme (mol^2/kJ^2), ε - konstanta izoterme Dubinin-Radushkevich-a koja je jednaka izrazu $(RT \cdot \ln(1+1/C))^2$, R - univerzalna gasna konstanta, (8,314 J/(mol·K)) i T - temperatura adsorpcionog procesa (K).

Na osnovu poznavanja konstante K_D moguće je odrediti slobodne energije, E (kJ/mol) po molekulu adsorbata koja je neophodna za uklanjanje molekula sa njegove lokacije u prostoru sorpcije do beskonačnosti:

$$E = \left[\frac{1}{\sqrt{2 \cdot K_D}} \right] \quad (5.11.)$$

Na slikama 5.13. i 5.14. prikazani su rezultati fitovanja ravnotežnih količina adsorbovanog amonijaka Dubinin-Radushkevich-evom adsorpcionom izotermom za model rastvor i podzemnu bunarsku vodu, redno. Može se zaključiti da za razliku od Temkin-ove adsorpcione izoterme, ova izoterma daje zadovoljavajuće modelovanje procesa adsorpcije, ali ipak lošije u poređenju sa Freundlich-ovom adsorpcionom izotermom.

Vrednosti koeficijenta determinacije kreću se u opsegu 0,567 do 0,912. Najniža vrednost dobijena za model rastvor je na temperaturi 279 K i iznosi 0,566. Za podzemnu bunarsku vodu najniža vrednost koeficijenta determinacije dobijena je na temperaturi 279 K i iznosi 0,760.



Slika 5.13. Linearizovani oblici Dubinin-Radushkevich -ove adsorpcione izoterme amonijaka na zeolitu Crystal Right™ (CR-100) – model rastvor (a. 279 K, b. 289 K i c. 299 K)

U Tabeli 5.14. prikazane su vrednosti adsorpcionih konstanti modela dobijene na osnovu izraza 5.10. i prikazane grafičke zavisnosti na temperaturama 279 K, 289 K i 299 K. Pored konstanti modela određena je i slobodna energija, E (kJ/mol) po molekulu adsorbata na osnovu izraza 5.11. Na osnovu brojne vrednosti parametra E može se predvideti priroda sorpcionog procesa. Brojna vrednost E između 8 i 16 kJ/mol, ukazuje na hemisorpciju, dok su vrednosti E < 8 kJ/mol karakteristične za fizičku sorpciju.

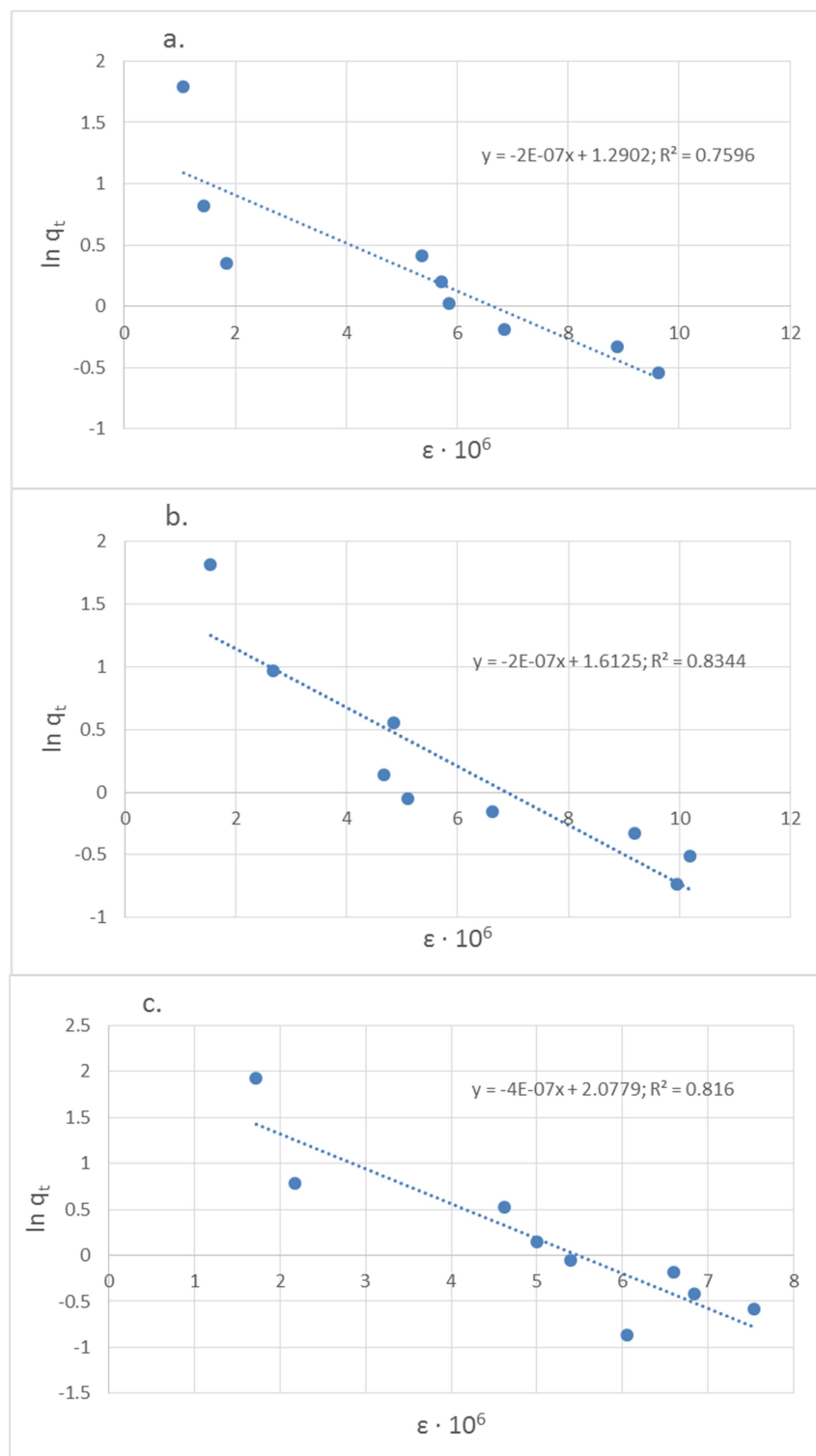
Tabela 5.14. Adsorpcione konstante Dubinin-Radushkevich–ovog modela

Model rastvor				
T	K	279	289	299
q_D	mg/g	6,885	19,173	9,067
K_D	mol ² /kJ ²	1x10 ⁻⁷	1x10 ⁻⁷	6x10 ⁻⁸
E	kJ/mol	2,236	2,236	2,886
R ²	-	0,566	0,912	0,818
Podzemna voda				
q_D	mg/g	3.634	5.015	5.015
K_D	mol ² /kJ ²	2x10 ⁻⁷	2x10 ⁻⁷	4x10 ⁻⁷
E	kJ/mol	5,000	5,000	3,535
R ²		0.7596	0.8344	0.816

Eksperiment izveden na 289 K pokazuje najbolju korelaciju između eksperimentalnih i izračunatih vrednosti modelom Dubinin-Radushkevich-a, kao i najveći adsorpcioni kapacitet amonijaka na zeolitu Crystal Right™ (CR-100) od 19,17 mg/g. Prividna energija adsorpcije je iznosila 2,236 kJ/mol za 279 K i 289 K, a neznatno veća je bila na 299 K gde je iznosila 2,886 kJ/mol.

U slučaju adsorpcije amonijaka iz podzemne bunarske vode eksperiment izveden na 289 K pokazuje najbolju korelaciju sa modelom Dubinin-Radushkevich-a. Adsorpcioni kapaciteti amonijaka podzemne vode na zeolitu Crystal Right™ (CR-100) u ovom slučaju ne pokazuju zavisnost od temperature.

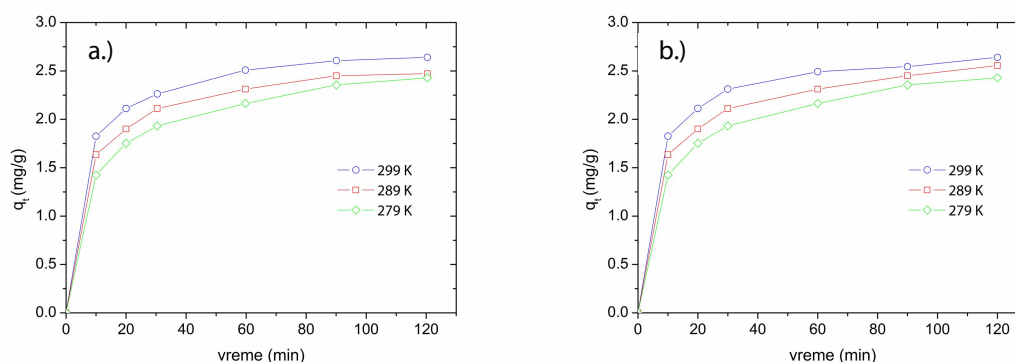
Vrednosti prividne energije adsorpcije u oba eksperimentalna dela, i sa model rastvorom amonijaka kao i sa podzemnom bunarskom vodom bile su manje od 8 kJ/mol. U slučaju adsorpcije amonijaka iz podzemne bunarske vode ona je iznosila 5 kJ/mol za 279 K i 289 K, a manja je bila na 299 K gde je iznosila 3,535 kJ/mol. Ispitivani proces adsorpcije odigrava se kao fizička adsorpcija pošto su dobijene vrednosti manje od 8 kJ/mol



Slika 5.14. Linearizovani oblici Dubinin-Radushkevich -ove adsorpcione izoterme amonijaka na zeolitu Crystal Right™ (CR-100) – podzemna voda (a. 279 K, b. 289K i c. 299 K)

5.4. Kinetika adsorpcije amonijaka na zeolitu CR-100

Ispitivanja kinetike procesa adsorpcije vrlo su značajna, jer pružaju informacije o mogućim mehanizmima adsorpcije, obezbeđuju razumevanje dinamike procesa koja se primenjuju za razvoj adsorbenata na industrijskom nivou i nužni su za formiranje odgovarajućeg matematičkog modela procesa. Kinetičkim ispitivanjima određuje se brzina adsorpcije, odnosno dovođenjem adsorbenta u kontakt sa adsorbatom u toku različitih vremenskih perioda određuje se količina adsorbovanog amonijaka. U ovom radu vremenski intervali u kojima je posmatrana količina adsorbovanog amonijaka su 10, 20, 30, 60, 90 i 120 minuta. Kinetička ispitivanja rađena su sa koncentracijom adsorbenta 0,8 g/L, na odabranim temperaturama 279 K, 289 K i 299 K.



Slika 5.15. Promena adsorbovane količine amonijaka na zeolitu Crystal Right™ (CR-100) a.) model rastvor i b.) podzemna voda

Rezultati adsorpcije amonijaka na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100) pokazuju da se intenzivna adsorpcija amonijaka dešava u prvih 30 minuta procesa kada se uklanja oko 85% ukupne uklonjene količine. Preostala količina amonijaka u rastvoru uklanja se postepeno do dostizanja ravnoteže u periodu od 100 do 120 minuta. Ispitivanja kinetike adsorpcije amonijaka na zeolitima potvrđuju ovakav tok procesa adsorpcije (Mazloomi i Jalali, 2016.).

Ove promene u brzini adsorpcije na početku i kraju procesa mogu se objasniti činjenicom da su svi aktivni centri za adsorpciju na početku prazni, dok je koncentracija amonijaka u rastvoru visoka, tako da je formirani gradijent koncentracije visok. Daljim tokom procesa broj aktivnih centara za adsorpciju se smanjuje što i smanjuje njenu brzinu. Sa druge

strane, usled smanjenja koncentracije amonijaka u rastvoru, odnosno u uzorku podzemne bunarske vode, dolazi do smanjenja koncentracionog gradijenta što dalje utiče na smanjenje brzine adsorpcije amonijaka.

Razlike u količini adsorbovanog amonijaka iz model rastvora i uzoraka bunarske vode mogu se objasniti brojem adsorbovanih vrsta. Naime, u bunarskoj vodi pored amonijaka koji se adsorbuje postoje i drugi katjoni alkalnih i zemnoalkalnih metala koji se mogu adsorbovati. Pored katjonskih vrsta prisustvo brojnih drugih nečistoća, takođe utiče na adsorpciju amonijaka (Mazloomi i Jalali, 2016.). Tokom adsorpcije amonijaka iz podzemne bunarske vode količina uklonjenog amonijaka iz rastvora bila je oko 20% manja od količine amonijaka uklonjene iz model rastvora. Ipak uklonjene količine amonijaka iz rastvora su značajne, tako da se zeolit Crystal Right™ (tip CR-100) može uspešno koristiti za uklanjanje amonijaka iz pijaće vode koja ga sadrži.

Ravnoteža koja u procesu adsorpcije amonijaka na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100) nastupa nakon 120 minuta, i ne nastupa trenutno, što se posebno odnosi na adsorbente porozne strukture. Prenos mase iz rastvora do mesta adsorpcije na česticama zeolita ograničen je otporom prenosu mase koji određuje vreme potrebno za postizanje ravnoteže (Worch, 2012.). Brzina kojom se joni amonijaka prenose iz rastvora na površinu adsorbenta i tamo akumuliraju, određuje kinetiku adsorpcije. Proces adsorpcije odvija se kroz niz "mikro procesa" koji imaju sopstvene kinetike koje zavise od niza faktora i posredno ili neposredno utiču na ukupnu kinetiku adsorpcije koja ograničena najsporijim korakom procesa transporta amonijaka do aktivnih centara adsorpcije. Primena osnovnih jednačina kojima bi se opisala kinetika procesa adsorpcije često je nemoguća zbog učestvovanja dve faze u procesu.

Moguće je upotrebiti više različitih modela kinetike za opisivanje procesa sorpcije amonijaka na prirodnim i sintetičkim zeolitima. Prema izboru odgovarajućeg pristupa tokom ispitivanja kinetike modeli mogu biti podeljeni u dve grupe. Reakcioni modeli kinetike koji se koriste principima izučavanja brzine odvijanja hemijskih reakcija, a osnovu ovih modela čini oblast inženjerstva koja se bavi ispitivanjima brzine odvijanja hemijskih reakcija i faktora koji na nju utiču.

Reakcioni modeli kinetike adsorpcije jona iz vodenih rastvora zasnivaju se na principima hemijske kinetike, gde se red brzine hemijske reakcije može posmatrati kao broj parametara koji utiču na brzinu njenog odvijanja. Najčešće korišćeni reakcioni modeli za opisivanje kinetike adsorpcije jona iz rastvora su Lagergren-ov model pseudo prvog reda, Ho-ov model pseudo drugog reda i Elovich-ev model.

Drugu grupu modela za opisivanje kinetike adsorpcije čine difuzioni modeli, nastali proučavanjem difuzionih procesa u dvofaznim sistemima u kojima se odvijaju fenomeni adsorpcije. Osnovu ovih modela predstavljaju zakonitosti i principi difuzionih procesa u vodenom rastvoru.

Polazeći od teorijskih principa fenomena na granici faza, mogu se definisati tri koraka koji opisuju kompletan mehanizam difuzije jona iz vodenih rastvora na površinu zeolita. Prvi korak je difuzija jona iz rastvora do filma tečnosti koji se obrazuje oko čestica zeolita (nije značajna ukoliko se suspenzija meša čime se onemogućava formiranje koncentracionog gradijenta); zatim sledi difuzija jona kroz film do površine čestica i na kraju difuzija jona sa površine u jezgro adsorbenta, odnosno zeolita. Za opisivanje kinetike ovih procesa koriste se modeli međufazne i unutarčestične difuzije.

5.4.1. Model pseudo prvog reda

Lagergrenov model pseudo prvog reda je jedan od najviše korišćenih modela koji opisuje adsorpciju rastvorene supstance iz rastvora na adsorbentu, a po ovom modelu jedna adsorbat vrsta reaguje sa jednim aktivnim centrom formirajući adsorpcioni kompleks. Ovaj model može se predstaviti sledećom jednačinom:

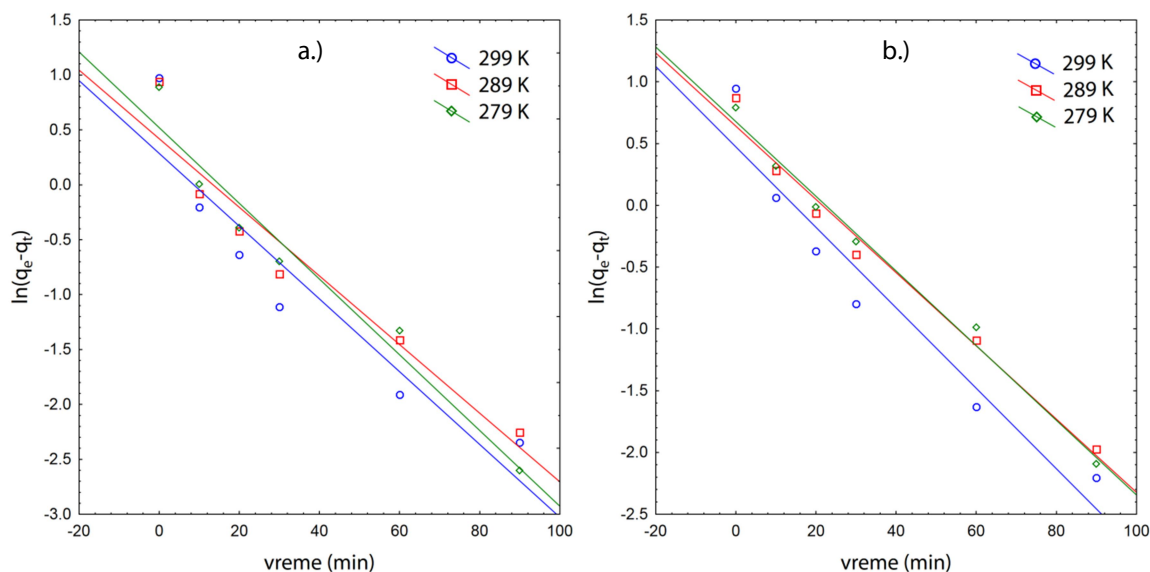
$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (5.12.)$$

Integraljenjem ove jednačine za granične uslove $q_t = 0$ za $t = 0$ i $q_t = q_e$ za $t = t$ i njenom linearizacijom dobija se sledeći oblik:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (5.13.)$$

gde su q_e – ravnotežna količina adsorbovanog amonijaka na adsorbentu (mg/g), q_t – količina adsorbovanog amonijaka na adsorbentu (mg/g) u određenom vremenskom trenutku t (min) i k_1 – Lagergrenova konstanta brzine reakcije prvog reda (g/(mg min)).

Konstante modela pseudo prvog reda određene su iz rezultata fitovanja podataka na svim eksperimentalnim temperaturama, odnosno iz nagiba i odsečka prave linije linearizovanog modela (Slika 5.16.).



Slika 5.16. Linearizovani oblik modela pseudo prvog reda a.) model rastvor i b.) podzemna voda

Adekvatnost aproksimacije eksperimentalnih rezultata modelom pseudo prvog reda procenjivana je preko vrednosti koeficijenta korelacije, r , i koeficijenta determinacije, R^2 . Koeficijent korelacije ima vrednosti od -1 do +1, a govori o linearnoj vezi dve veličine kao i pravcu te veze. Korelacije koje imaju vrednost koeficijenta veću od 0,8 smatraju se za dobre linearne korelacije, dok vrednosti koeficijenta korelacije manje od 0,5 ukazuju na slabu linearnu korelaciju između posmatranih veličina.

Koeficijent determinacije ukazuje na kvalitet prikazivanja rezultata pomoću regresione linije. Ova vrednost ukazuje na pouzdanost predviđanja jedne varijable pomoću druge. Vrednosti koeficijenta determinacije kreću se od 0 do 1, a predstavljaju procenat podataka koji je najbliži liniji najboljeg fitovanja.

Rezultati fitovanja eksperimentalnih podataka za kinetiku adsorpcije primenom modela pseudo prvog reda prikazani su u Tabeli 5.15. Koeficijent korelacije linearnog oblika modela kreće se od -0,936 do -0,979 za model rastvor amonijaka, dok se vrednosti za podzemnu vodu kreću u opsegu od -0,966 do -0,995. Najniže vrednosti koeficijenta korelacije dobijene su za eksperiment na temperaturi 289 K.

Tabela 5.15. Konstante modela pseudo prvog reda

		Model rastvor		
T	K	279	289	299
q_e eksp.	mg/g	2,429	2,555	2,640
q_e model	mg/g	1,331	1,520	1,680
k_1	1/min	0,033	0,031	0,035
r	-	-0,936	-0,961	-0,979
R^2	-	0,876	0,924	0,959
		Podzemna voda		
q_e eksp.	mg/g	2,206	2,390	2,576
q_e model	mg/g	1,604	1,900	1,970
k_1	1/min	0,033	0,030	0,030
r	-	-0,966	-0,991	0,995
R^2	-	0,932	0,981	0,990

Sa duge strane vrednosti koeficijenta determinacije za eksperimente sa model rastvorom amonijaka kreću se u opsegu od 0,876 do 0,959; dok su za podzemnu vodu u opsegu od 0,932 do 0,990. Najniže vrednosti dobijene su za temperaturu 279 K. Sudeći po vrednostima odabranih parametara za procenu kvaliteta linearnog modela pseudo prvog reda dobijeni su zadovoljavajući rezultati fitovanja.

Međutim, kao drugi kriterijum za procenu adekvatnosti modela pseudo prvog reda može se uzeti vrednost ravnotežne količine adsorbovanog amonijaka dobijena kao rezultata primene modela upoređena sa eksperimentalno određenim vrednostima. Vrednosti izračunate na osnovu modela daju manju procenu adsorbovane količine amonijaka koja je značajno manja od eksperimentalno dobijenih rezultata ravnotežne količine adsorbovanog amonijaka. Vrednosti predviđene u slučaju model rastvora amonijaka gotovo su dvostruko manje od eksperimentalnih, dok su za podzemnu vodu dobijene nešto bolje procene, ali ipak nedovoljno dobre da bi model pseudo prvog reda mogao biti

primenjen za modelovanje kinetike adsorpcije amonijaka na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100).

5.4.2. Model pseudo drugog reda

Ho-ov model pseudo drugog reda zasnovan je na pretpostavci da se na površini adsorbenta odigravaju istovremeno adsorpcija i jonska izmena, a da je ograničavajući faktor brzine adsorpcije hemijsko vezivanje za aktivna mesta. Model pseudo-drugog reda može se prikazati jednačinom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (5.13.)$$

Integraljenjem ove jednačine za granične uslove $q_t = 0$ za $t = 0$ i $q_t = q_t$ za $t = t$ i njenom linearizacijom dobija se sledeći oblik:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{1}{q_e} t \quad (5.14.)$$

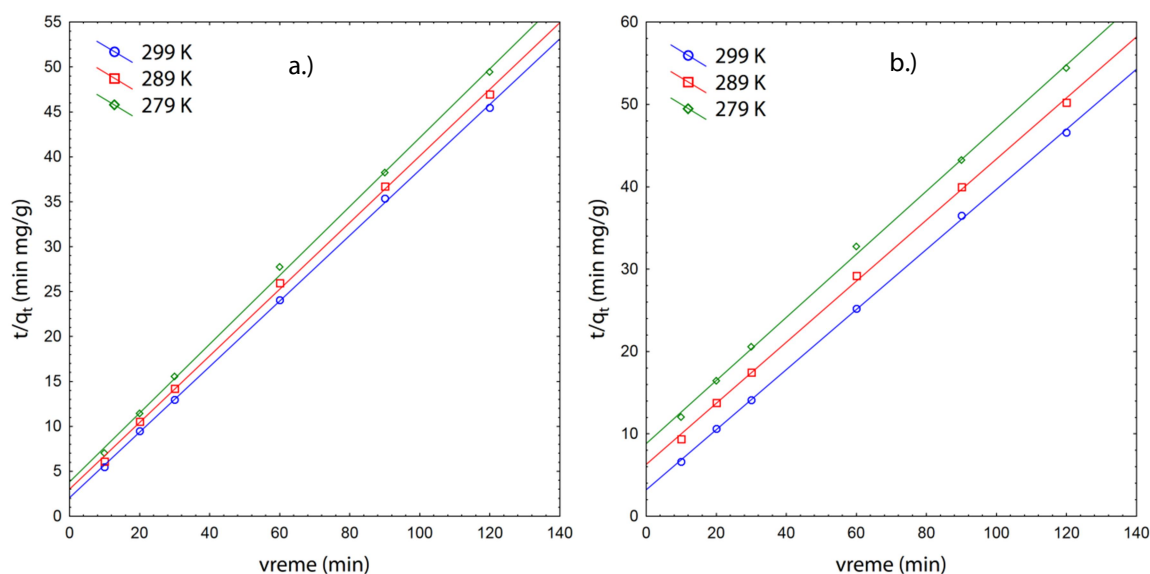
gde su: q_t – količina adsorbovanog amonijaka nakon određenog vremena (mg/g), q_e – količina adsorbovanog amonijaka u ravnotežnom stanju (mg/g), t – vreme (min), k_2 – konstanta brzine pseudo drugog reda (g/(mg min)). Recipročna vrednost odsečka prave linearizovanog modela može se posmatrati kao početna brzina adsorpcije (Ho i McKay, 1998.):

$$h = k_2 q_e^2 \quad (5.15.)$$

Grafički prikaz linearizovanog modela pseudo drugog reda t/q_t u funkciji t daje linearnu zavisnost odakle se određuju q_e i k_2 kao nagib i odsečak. Model pseudo-drugog reda naročito dobro opisuje hemisorpciju na čvrstim materijalima.

Konstante modela pseudo prvog reda određene su iz rezultata fitovanja podataka na svim eksperimentalnim temperaturama, odnosno iz nagiba i odsečka prave linije linearizovanog modela (Slika 5.17.). Koeficijent korelacije linearnog oblika modela pseudo drugog reda ima veoma visoke vrednosti na sve tri posmatrane temperature i iznosi 0,999 za model rastvor amonijaka. Vrednosti za eksperimente adsorpcije amonijaka iz podzemne

vode, takođe, imaju visoke vrednosti koeficijenta korelacije (0,999) na svim posmatranim vrednostima temperature (Tabela 5.16.). Ovako visoke vrednosti koeficijenta linearne korelacije ukazuju na jaku linearnu vezu između posmatranih promenljivih, odnosno ukazuju na kvalitet fitovanja eksperimentalnih rezultata modelom pseudo drugog reda. Pored koeficijenta korelacije i vrednostii koeficijenta determinacije su visoke oko 0,999 kako za adsorpciju amonijaka iz model rastvora, tako i za adsorpciju iz bunarske vode.



Slika 5.17. Linearizovani oblik modela pseudo drugog reda a.) model rastvor i b.) podzemna voda

Pored visokih vrednosti koeficijenata korelacije i determinacije i izračunate vrednosti ravnotežne količine adsorbovanog amonijaka pokazuju dobro slaganje sa eksperimentalnim vrednostima. Vrednosti ravnotežnih količina adsorbovanog amonijaka procenjene modelom pseudo drugog reda veće su od eksperimentalno dobijenih vrednosti na svim posmatranim temperaturama.

Greška procene ravnotežne koncentracije za adsorpciju iz model rastvora iznosi 7,5%, 5,5% i 4% na temperaturama 279 K; 289 K i 299 K, redom. Procene ravnotežne koncentracije adsorbovanog amonijaka za adsorpciju iz podzemne bunarske vode, takođe, daju veće vrednosti u odnosu na eksperimentalno dobijene vrednosti. Greška procene ravnotežne koncentracije za adsorpciju iz realnog uzorka su veće i iznose 10% na temperaturi 279 K, do su greške na temperaturama 289 K i 299 K približno 13% i 6,5%, redom.

Pored dobrih procena ravnotežnih koncentracija adsorbovanog amonijaka uočava se i trend porasta ovih vrednosti sa porastom temperature, što ukazuje na endotermni karakter procesa adsorpcije amonijaka na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100) i za model rastvor, kao i za realan sistem, bunarske vode.

Tabela 5.16. Konstante modela pseudo drugog reda

		Model rastvor		
T	K	279	289	299
q_e eksp.	mg/g	2,429	2,555	2,640
q_e model	mg/g	2,608	2,695	2,742
h	mg/(g min)	0,263	0,332	0,482
k_2	g/(min mg)	0,039	0,046	0,064
r	-	0,999	0,999	0,999
R^2	-	0,999	0,999	0,999
		Podzemna voda		
q_e eksp.	mg/g	2,206	2,390	2,576
q_e model	mg/g	2,429	2,695	2,742
h	mg/(g min)	0,114	0,160	0,311
k_2	g/(min mg)	0,017	0,022	0,041
r	-	0,999	0,999	0,999
R^2	-	0,998	0,999	0,999

Konstanta brzine modela pseudo drugog reda raste sa porastom odabranih eksperimentalnih temperatura u oba sučaja, odnosno i za model i za realan rastvor, što opet ukazuje na endoterman karakter procesa adsorpcije amonijaka na ovom zeolitu.

Isti trend zapažen je i u slučaju vrednosti početne brzine adsorpcije amonijaka. Za model rastvor one imaju vrednosti 0,263; 0,332 i 0,482 mg/(g min), na temperaturama 279 K; 289 K i 299 K, redom. Uzimajući u obzir male koncentracije amonijaka na početku adsorpcije amonijaka (oko 2,3 mg/L) ove velike brzine adsorpcije mogu se smatrati karakteristikom zeolita kod kojih se u toku prvih 30 minuta procesa adsorbuje najveća količina amonijaka nakon čega sledi postepeno približavanje ravnotežniom vrednostima (Mazloomi i Jalali, 2016.).

Trend porasta početne brzine adsorpcije sa porastom temperature na kojoj se ona odigrava uočen je i kod adsorpcije iz realnog sistema, odnosno bunarske vode. U ovom slučaju vrednosti početnih brzina adsorpcije su niže u poređenju sa model rastvorom

amonijaka. Naime na temperaturama 279 K; 289 K i 299 K njihove vrednosti su 0,114; 0,160 i 0,311 mg/(g min), redom. Niže vrednosti početnih brzina adsorpcije, kao ustalom i adsorbovanih ravnotežnih koncentracija amonijaka, mogu se objasniti adsorpcijom iz realnog sistema kakav je podzemna bunarska voda. Prisustvo dugih jonskih vrsta u vodi (kalijum, kalcijum i magnezijum) kao i drugih nečistoća koje učestvuju u procesu adsorpcije na zeolit Crystal Right™ (tip CR-100) ometaju adsorpciju amonijaka, te smanjuju njegovu ravnotežnu adsorbovanu količinu (Kizito i sar., 2015.). iz istog razloga uočene su i niže vrednosti početne brzine adsorpcije amonijaka iz podzemne bunarske vode.

5.4.3. Elovich-ev model

Elovich-ev model zasniva se na kapacitetu adsorpcije, uz pretpostavku da je čvrsta površina adsorbenta energetski heterogena i na kinetiku adsorpcije pri maloj pokrivenosti površine ne utiču desorpcija, ali ni interakcije između adsorbovanih vrsta. U model je uvrštena i pretpostavka da brzina adsorpcije opada eksponencijalno sa povećanjem količine adsorbovanog jedinjenja (Gupta i Bhattacharyya, 2011.). Model je prvobitno razvijen i korišćen kako bi se njime opisala adsorpcija gasova, međutim, u poslednje vreme sve je više rezultata koji ukazuju da ovaj model može efikasno da se koristi i za adsorpciju iz vodenih rastvora.

U literaturi model je osim pod imenom Elovic model poznat i kao Roginsky-Zeldovich model, a može se prikazati jednačinom:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (5.16.)$$

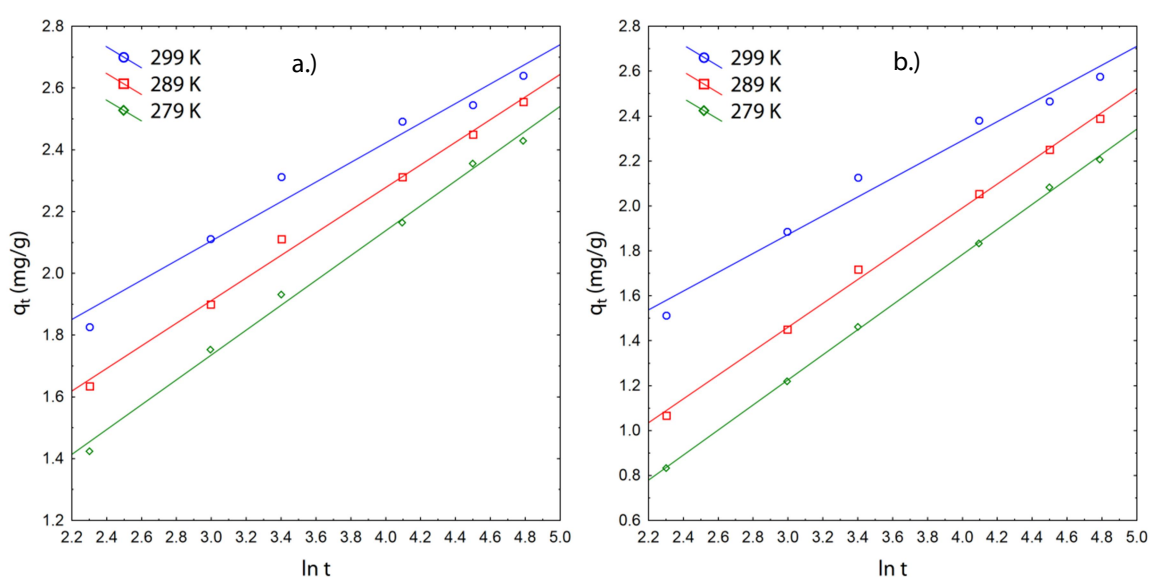
Ako se usvoji pretpostavka da je vrednost $\alpha\beta t$ mnogo manja od 1 ($\alpha\beta t \gg 1$), nakon integracije, za granične uslove $q_t = 0$, za $t = 0$ i $q_t = q_t$ za $t = t$ dobija se linearni oblik ovog modela:

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t \quad (5.17.)$$

gde su: q_t – količina adsorbovanih jona nakon određenog vremena (mg/g), t – vreme (min), α – početna brzina adsorpcije (mg/(g min)) i β – konstanta desorpcije (g/mg).

I ovaj model je prvobitno razvijen i korišten kako bi se njime opisala adsorpcija gasova, međutim, u poslednje vreme sve je više rezultata koji ukazuju da ovaj model može efikasno da se koristi i za adsorpciju iz vodenih rastvora. Iz ovako dobijenog linernog oblika modela lako se određuje konstanta desorpcije iz nagiba prave, a pomoću odsečka na y-osi i dobijene konstante desorpcije se izračunava i početna brzina adsorpcije.

Konstante Elovic modela određene su iz rezultata fitovanja podataka na svim eksperimentalnim temperaturama, odnosno iz nagiba i odsečka prave linije linearizovanog modela (Slika 5.18.).



Slika 5.18. Linearizovani oblik Elovich-evog model a.) model rastvor i b.) podzemna voda

Koeficijent korelacije linearnog oblika Elovich-evog modela ima visoke vrednosti na sve tri posmatrane temperature, od 0,985 na temperaturi 279 K, i 0,997 na temperaturama 289 K i 299 K za adsorpciju na zeolitu iz model rastvora amonijaka. Vrednosti za eksperimente adsorpcije amonijaka iz podzemne vode, takođe, imaju nešto više vrednosti koeficijenta korelacije na svim posmatranim vrednostima temperature (Tabela 5.17.). Ove vrednosti koeficijenta linearne korelacije ukazuju na jaku linearnu vezu između posmatranih promenljivih. Vrednosti koeficijenta determinacije kreću se u opsegu od 0,971 do 0,995 za adsorpciju amonijaka iz model rastvora, dok su u opsegu od 0,978 do 0,998 za proces adsorpcije iz realnog sistema, bunarske vode. Početna brzina adsorpcije, α , smanjuje se sa porastom temperature, dok koeficijent desorpcije, β , raste. Ovi rezultati označavaju smanjenju brzinu hemisorpcije sa poratom temperature, iako ovako visoke vrednosti

početne brzine značajno odstupaju od vrednosti dobijenih za model pseudo drugog reda. Razlog za ovakav rezultat se može pronaći o načinu izračunavanja početne brzine adsorpcije, α , iz računskih podataka za koeficijent desorpcije.

Tabela 5.17. Konstante Elovic modela

Model rastvor				
T	K	279	289	299
α	mg/(g min)	117,281	25,132	9,239
β	mg/g	0,318	0,366	0,404
r	-	0,985	0,997	0,997
R ²	-	0,971	0,994	0,995
Podzemna voda				
α	mg/(g min)	10,372	1,459	0,800
β	mg/g	0,419	0,532	0,556
r	-	0,989	0,999	0,999
R ²	-	0,978	0,998	0,994

5.4.5. Model međufazne difuzije

Model međufazne difuzije spada u grupu difuzionih modela za opisivanje kinetike adsorpcije. Ovaj model zasniva se na jednačini brzine prenosa mase kroz film tečnosti koji se formira oko čestica adsorbenta. Model se može prikazati jednačinom:

$$\ln(1-F) = -k_{fd}t \quad (5.18.)$$

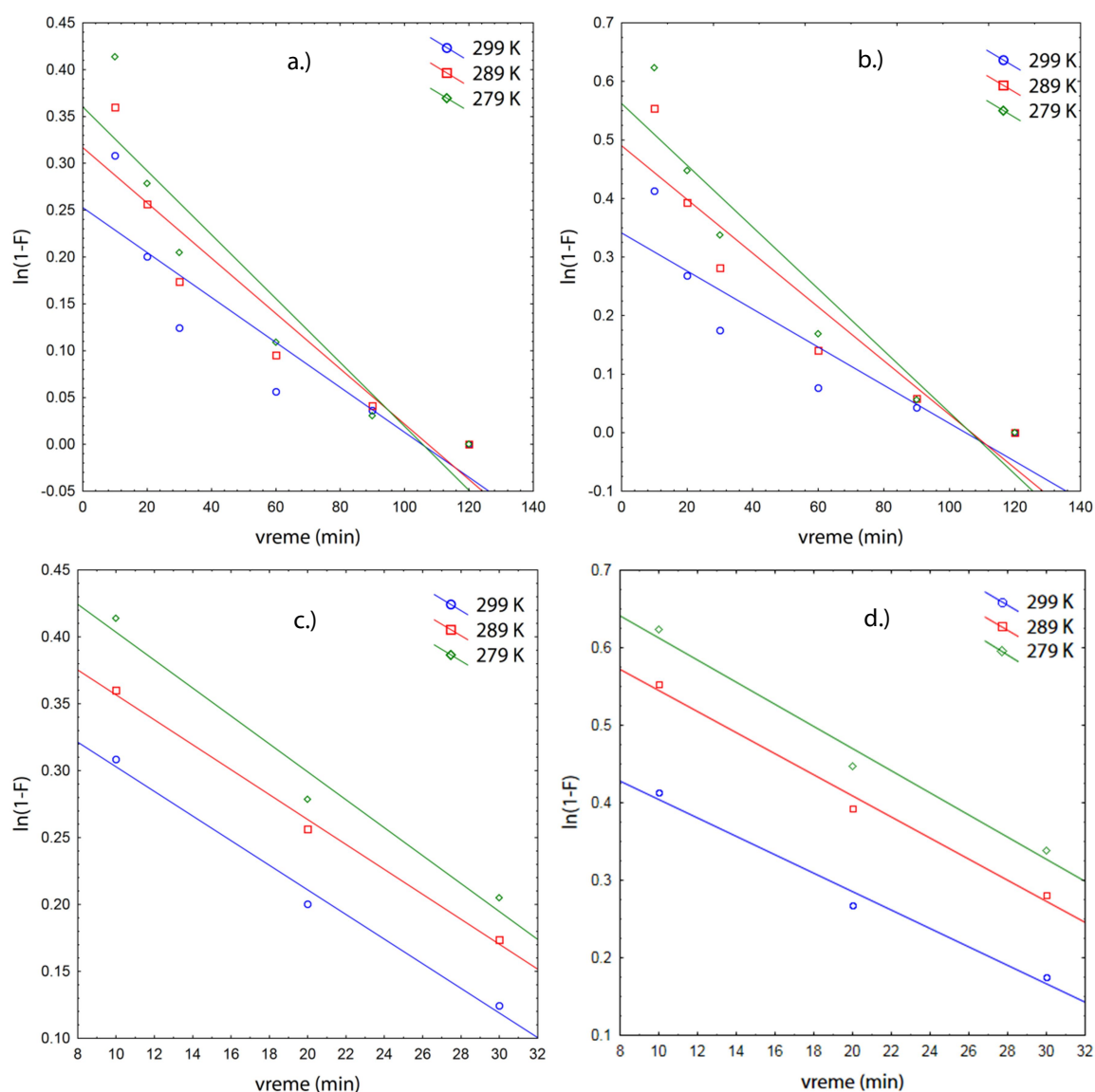
gde su F – frakciono dostignuta ravnoteža, odnosno odnos q_t/q_e , k_{fd} – konstanta brzine prenosa mase kroz film tečnosti (1/min) i t – vreme (min).

Model difuzije kroz film je dat relacijom 5.18. koja u koordinatnom sistemu [t, ln(1-F)] predstavlja pravu liniju, a koeficijent pravca prave odgovara relativnoj brzini difuzije, odnosno konstanti brzine prenosa mase kroz film tečnosti. Rezultati fitovanja eksperimentalnih podataka adsorpcije iz model i realnog rastvora prikazani su na slici 5.19.

Koeficijent korelacije modela međufazne difuzije ima za model rastvor amonijaka vrednosti u opsegu -0,894 do -0,935. Vrednosti za eksperimente adsorpcije amonijaka iz podzemne vode imaju vrednosti koeficijenta korelacije na svim posmatranim vrednostima temperature od -0,901 do -0,948 (Tabela 5.18.). Ovakve vrednosti koeficijenta linearne korelacije ukazuju na značajnu linearnu vezu između posmatranih promenljivih. Sa druge

strane vrednosti koeficijenta determinacije imaju niže vrednosti i kreću se u opsezima od 0,799 do 0,874 za model rastvor amonijaka i od 0,812 do 0,899 za podzemnu vodu.

Model kinetike difuzije jona kroz film do površine čestice u velikoj meri utiče na ukupnu brzinu prenosa mase naročito tokom početnih 30 minuta procesa. Značajno je istaći da ova faza ima posebno izražen uticaj kada su u pitanju heterogene površine, kao što je to slučaj kod zeolita. Iz tog razloga model je fitovan i samo za period prvih 30 minuta procesa adsorpcije amonijaka.



Slika 5.19. Model međufazne difuzije za ceo proces adsorpcije a.) model rastvor i b.) podzemna voda i za prvih 30minuta procesa c.) model rastvor i d.) podzemna voda

U slučaju posmatranja početka adsorpcije (do 30 minuta) dobijeni rezultati bolje se aproksimiraju modelom međufazne difuzije, odnosno model difuzije kroz film dobro opisuje proces za ispitivani vremenski interval. Ovakvo ponašanje se moglo i očekivati obzirom da difuzija jona iz rastvora do filma koji se obrazuje oko čestica zeolita nije od značaja ukoliko se suspenzija meša, čime se sprečava pojava koncentracionog gradijenta.

Uticaj temperature nije značajan obzirom, da se konstanta brzine ne menja značajno sa njenom promenom.

Tabela 5.18. Konstante modela međufazne difuzije

Model rastvor ceo proces adsorpcije				
T	K	279	289	299
odsečak	-	0,360	0,317	0,253
k_{fd}	1/min	0,003	0,003	0,002
R	-	-0,935	-0,935	-0,894
R^2	-	0,873	0,874	0,799
Podzemna voda ceo proces adsorpcije				
odsečak	-	0,562	0,490	0,341
k_{fd}	1/min	0,005	0,005	0,003
R	-	-0,948	-0,939	-0,901
R^2	-	0,899	0,881	0,899
Model rastvor 30 minuta				
odsečak	-	0,508	0,450	0,395
k_{fd}	1/min	0,009	0,009	0,010
r	-	-0,986	-0,998	-0,995
R^2	-	0,972	0,996	0,990
Podzemna voda 30 minuta				
odsečak	-	0,755	0,682	0,523
k_{fd}	1/min	0,015	0,014	0,012
r	-	-0,991	-0,995	-0,992
R^2	-	0,983	0,989	0,985

Bez obzira što je primenom ovog modela dobijen visok stepen korelacije sa eksperimentalnim podacima, prave koje opisuju kinetiku ne prolaze kroz koordinatni početak što znači da difuzija amonijaka kroz film na površini čestica nije jedini mehanizam koji kontroliše ukupnu brzinu adsorpcije na zeolit Crystal Right™ (tip CR-100). Značajniji uticaj filma tečnost zapaža se u prvih 30 minuta procesa kada su procesi adsorpcije na površini brzi, odnosno kada postoji velik broj slobodnih aktivnih centara na površini zeolita.

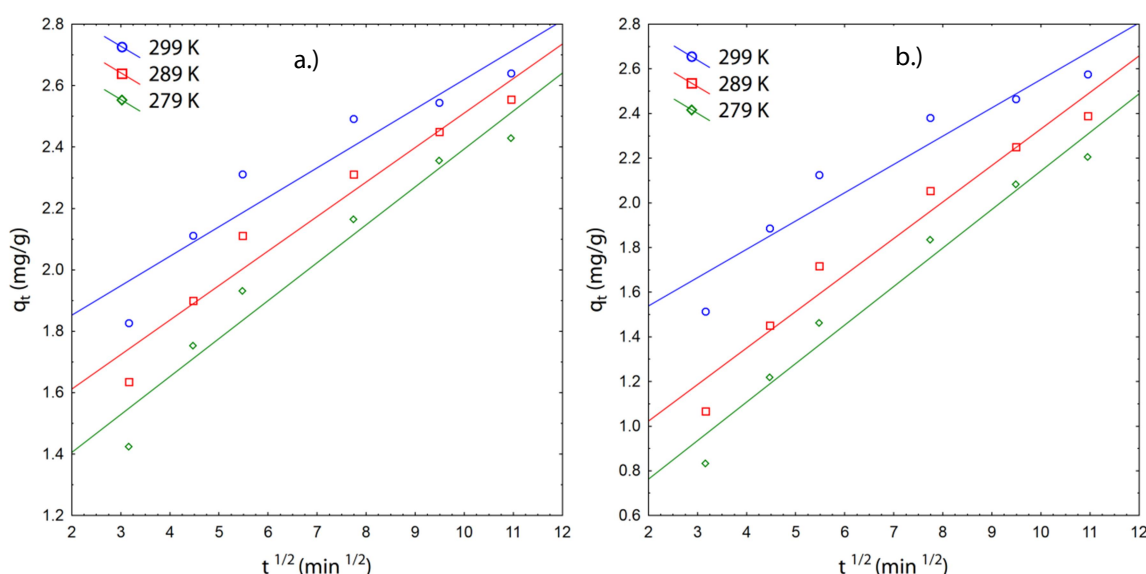
5.4.5. Model unutarčestične difuzije

Kada je difuzija čestica adsorbata kroz adsorbent korak koji ograničava brzinu adsorpcije, poželjno je razmatrati model unutarčestične difuzije ili Veber-Morisov (Weber-Morris) model. Model se može prikazati jednačinom:

$$q_t = k_i t^{1/2} \quad (5.19.)$$

gde su k_i – konstanta brzine unutarčestične difuzije ($\text{mg}/(\text{g} (\text{min})^{-1/2})$) i dobija se iz nagiba prave koja se dobija crtanjem zavisnosti q_t od $t^{1/2}$.

Karakteristika ovog modela je to da bi linearna zavisnost q_t od $t^{1/2}$ treba da prođe kroz koordinatni početak, ako je difuzija unutar čestice ograničavajući korak adsorpcije. Ukoliko na brzinu adsorpcije utiču i druge faze procesa tada prava neće prolaziti kroz koordinatni početak ili ova zavisnost daje izlomljenu pravu liniju sa dva ili više linearnih delova. Konstanta modela unutarčestične difuzije na posmatranim temperaturama određene su iz rezultata fitovanja, odnosno iz nagiba prave linije modela (Slika 5.20.).



Slika 5.20. Model unutarčestične difuzije a.) model rastvor i b.) podzemna voda

Koeficijent korelacije modela unutarčestične difuzije ima za model rastvor amonijaka vrednosti u opsegu 0,947 do 0,975. Vrednosti za eksperimente adsorpcije amonijaka iz podzemne vode imaju vrednosti koeficijenta korelacije na svim posmatranim vrednostima temperature od 0,952 do 0,984 (Tabela 5.18.). Ovakve vrednosti koeficijenta linearne korelacije ukazuju na značajnu linearnu vezu između posmatranih promenljivih. Sa druge

strane vrednosti koeficijenta determinacije imaju niže vrednosti i kreću se u opsezima od 0,896 do 0,951 za model rastvor amonijaka i od 0,907 do 0,968 za podzemnu vodu.

Tabela 5.19. Konstante modela unutarčestične difuzije

Model rastvor				
T	K	279	289	299
odsečak	-	1,159	1,387	1,661
k_i	$\text{mg}/(\text{g} (\text{min})^{-1/2})$	0,124	0,113	0,096
R	-	0,975	0,975	0,947
R^2	-	0,951	0,950	0,896
Podzemna voda				
odsečak	-	0,417	0,696	1,285
k_i	$\text{mg}/(\text{g} (\text{min})^{-1/2})$	0,173	0,164	0,127
R	-	0,984	0,978	0,952
R^2	-	0,968	0,957	0,907

Ovaj model je delimično primenljiv na ispitivani sistem. Linearna zavisnost q_t od $t^{1/2}$ ne prolazi kroz koordinatni početak, što nas upućuje na zaključak da je pored unutarčestične difuzije i spoljni prenos mase kontrolišući u ukupnoj za brzinu sorpcije. Pozitivne vrednosti odsečaka ukazuju na to da granični sloj ima uticaja na brzinu adsorpcije. Vrednosti k_i opadaju sa porastom temperature, što se može objasniti većim otporima difuziji usled povećane pokretljivosti rastvorenih vrsta na višim temperaturama, odnosno zbog smanjenje gustine vodenog rastvora.

Obzirom, da je zavisnost q_t od $t^{1/2}$ pravolinijska zaključeno je da unutrašnja difuzija utiče na brzinu reakcije tokom celog procesa adsorpcije te nije detaljno analiziran uticaj u pojedinim vremenskim intervalima. Ipak mogu se uočiti dva posebna perioda u odvijanju procesa adsorpcije, tokom prvih 30 minuta i do kraja procesa, odnosno uspostavljanja ravnoteže. U oba slučaja dobijene su bolje korelacije u odnosu na onu za ceo proces, s tim što je korelacija bila bolja za podatke u prvih 30 minuta. Ovakvo ponašanje može se objasniti velikim brojem slobodnih aktivnih centara na površini na početku procesa. Iz tog razloga brzina adsorpcije ograničena je difuzionim procesima, a ne ograničenjima koraka adsorpcije na samoj površini zeolita.

5.5. Termodinamika adsorpcije amonijaka na zeolitu CR-100

Adsorpcija je proces koji zavisi od temperature, ispitivanjem temperature zavisnosti mogu se dobiti informacije o tipu i mehanizmu adsorpcije i steći uvid u to koji je korak limitirajući za adsorpciju neke jonske vrste i na taj način se otvara mogućnost poboljšanja, odnosno optimizacije procesa.

U zavisnosti od strukture i tipa aktivnih centara na površini adsorbenta, temperatura može da utiče na kapacitet adsorpcije, a određivanjem termodinamičkih parametara definiše se priroda adsorpcionog procesa, kao i vrednosti promene entalpije, entropije i Gibbs-ove slobodne energije.

5.5.1. Aktivacioni termodinamički parametri

Prilikom ispitivanja kinetike adsorpcije amonijaka na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100) dobijeni rezultati ukazuju da je model pseudo drugog reda najbolje reprezentovao eksperimentalne rezultate. Dobijene konstante brzine reakcije, k_2 , na odabranim temperaturama 279 K; 289 K i 299 K mogu se iskoristiti za izračunavanje aktivacionih termodinamičkih parametara posmatranog procesa adsorpcije.

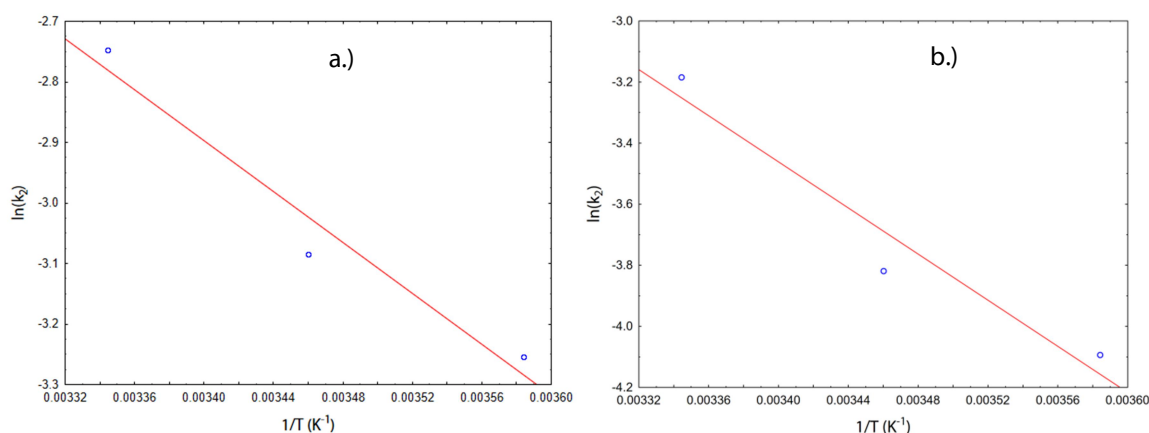
Da bi odredili energiju aktivacije sorpcije amonijaka na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100) korišćena je Arrhenius-ova jednačina:

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5.20.)$$

gde su: E_a – energija aktivacije sorpcije (kJ/mol), A – Arrheniusov faktor, R – univerzalna gasna konstanta ($R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol K})$), T – temperatura (K) i k_2 – konstanta brzine sorpcije pseudo-drugog reda (g/(min mg)) data u Tabli 5.16.

Grafički prikaz u funkciji Arrhenius-ove jednačine $\ln k_2$ u funkciji $1/T$, t daje linearnu zavisnost iz koje se određuju E_a i A , iz nagiba, odnosno odsečka, redom. Na slici 5.21. prikazani su rezultati fitovanja Arrhenius-ove jednačine za model rastvor i podzemnu vodu. Koeficijent linearne korelacije za model rastvor iznosi -0,978, dok je uslučaju podzemne, bunarske vode njegova vrednost nešto niža i iznosi -0,970. Koeficijent

determinacije ima vrednosti 0,957 i 0,941 za model rastvor i realan sistem podzemne vode, redom.



Slika 5.21. Arrhenius-ova jednačina a.) model rastvor i b.) podzemna voda

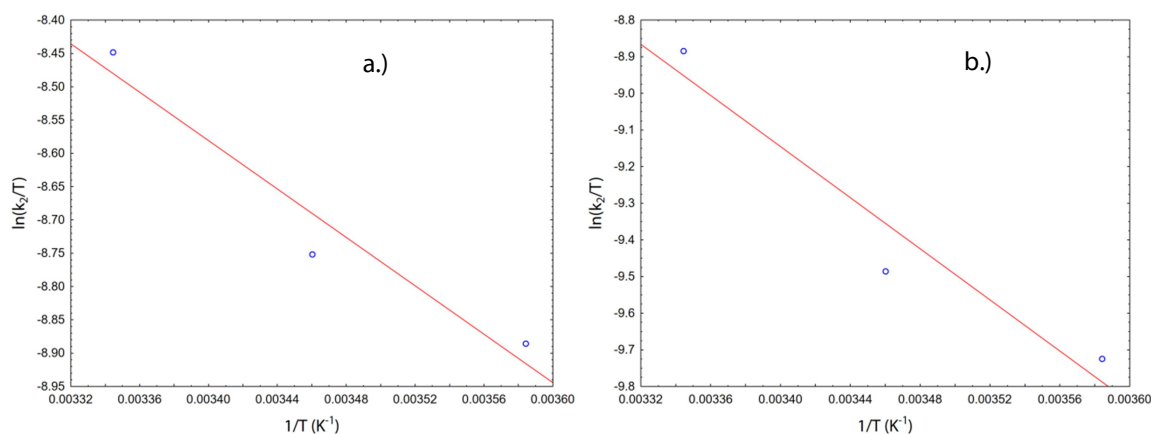
Arrhenius-ov faktor ima vrednost 1,449 u slučaju model rastvora amonijaka, dok je za podzemnu vodu njegova vrednost 2,238. Iz nagiba pravolinijske zavisnosti određena je energija aktivacije sorpcije, koja ima vrednosti 17,496 kJ/mol i 31,378 kJ/mol, za model rastvor i bunarsku vodu, redom. Male energije aktivacije ukazuju na brzinu procesa koja je velika, a ravnotežno stanje se dostiže u periodu oko 120 minuta. Dobijena vrednost za energiju aktivacije sorpcije amonijaka na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100) pokazuje koji je tip sorpcije dominantan za posmatrani sistem, fisorpcija (E_a u opsegu 5 - 40 kJ/mol) ili hemisorpcija (E_a u opsegu 40 - 800 kJ/mol) (Chowdhury i sar. 2011.). Vrednost energije aktivacije dobijene u ovom radu ukazuje na to da je fisorpcija dominantan proces sorpcije i kada se radi o model rastvoru amonijaka ali i za realna sistem bunarske vode.

Drugi izraz koji se koristi za opisivanje zavisnosti konstante brzine reakcije pseudo drugog reda od temperature, a koji potiče iz teorije prelaznog stanja, je Eyring-ova jednačina:

$$\ln\left(\frac{k_2}{T}\right) = \left(\ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^*}{R} \right) - \frac{\Delta H^*}{RT} \quad (5.21.)$$

gde su: ΔH^* – entalpija aktivacije (kJ/mol), ΔS^* – entropija aktivacije (kJ/mol K), k_B – Boltzmann-ova konstanta ($k_B = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K) i h – Planck-ova konstanta ($h = 6,63 \times 10^{-34}$ J s), R – univerzalna gasna konstanta ($R = 8.314$ J/(mol K), T – temperatura (K) i k_2 – konstanta brzine sorpcije pseudo-drugog reda (g/(min mg)) data u Tabli 5.16.

Crtanjem zavisnosti $\ln(k_2/T)$ u funkciji $1/T$ dobija se prava linija iz čijeg nagiba se određuje entalpija aktivacije, a iz odečka entropija aktivacije. Na slici 5.22. prikazani su rezultati fitovanja Eyring-ove jednačine za model rastvor i podzemnu vodu. Koeficijent linearne korelacije za model rastvor iznosi -0,972, dok je u slučaju podzemne, bunarske vode njegova vrednost nešto niža i iznosi -0,966. Koeficijent determinacije ima vrednosti 0,944 i 0,932 za model rastvor i realan sistem podzemne vode, redom.



Slika 5.22. Eyring-ova jednačina a.) model rastvor i b.) podzemna voda

Iz odsečka pravolinijske zavisnosti određena je entropija aktivacije, njene vrednosti iznose za model rastvor amonijaka $-217,543 \text{ J}/(\text{mol K})$, dok je za podzemnu vodu entropija aktivacije imala vrednost $-175,036 \text{ J}/(\text{mol K})$. Negativne vrednosti entropije aktivacije upućuju na zaključak da se radi o asocijativnoj adsorpciji amonijaka na površinu zeolita, odnosno da postoji interakcija između adsorbovanih molekula.

Iz nagiba zavisnosti $\ln(k_2/T)$ u funkciji $1/T$ dobija se podatak o entalpiji aktivacije procesa sorpcije. U ovom radu dobijene su vrednosti entalpije aktivacije od $15,096 \text{ kJ}/\text{mol}$ i $28,978 \text{ kJ}/\text{mol}$, za model rastvor i realan sistem, redno. Pozitivne vrednosti entalpije aktivacije upućuju da se radi o endotermnom procesu, što i potvrđuju podaci o ravnotežnim koncentracijama na različitim temperaturama.

Poznavanjem vrednosti entalpija i entropija aktivacije moguće je odrediti i slobodnu Gibbs-ovu energiju aktivacije, odnosno njenu zavisnost od temperature. Tokom odvijanja adsorpcije iz model rastvora amonijaka vrednosti slobodne energije aktivacije su $80,278 \text{ kJ}/\text{mol}$, $78,098 \text{ kJ}/\text{mol}$ i $75,918 \text{ kJ}/\text{mol}$, za temperature 299 K , 288 K i 279 K , redom.

Prilikom adsorpcije amonijaka iz podzemne vode vrednosti su bile 81,303 kJ/mol, 79,553 kJ/mol i 77,803 kJ/mol, za temperature 299 K, 288 K i 279 K, redom. Ove visoke i pozitivne vrednosti slobodne energije aktivacije ukazuju da je energija neophodna za reakciju adsorpcije, odnosno da bi reaktanti prešli u produkte (amonijak iz rastvora na površinu adsorbensa). Slični rezultati mogu se pronaći u literaturi (Chowdhury i sar. 2011.). Nešto veće slobodne energije aktivacije u slučaju adsorpcije iz realnog sistema, odnosno bunarske vode ukazuju da je adsorpcija tom prilikom nešto otežana i sporija zbog prisustva drugih komponenti koje se, takođe, adsorbuju na površini zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100).

Poređenje Arrhenius-ove i Eyring-ove jednačine pokazuje da su energija aktivacije i entalpija aktivacije analogne veličine, kao i Arrhenius-ov faktor, $\ln A$, i entropija aktivacije. Male vrednosti energija aktivacije i entalpija aktivacije se javljaju kod velikih brzina, a velike vrednosti kod malih brzina. Dobijene vrednosti su relativno male pa se može očekivati i velika brzina sorpcije, što je u skladu sa eksperimentalno dobijenim rezultatima.

5.5.2. Ravnotežni termodinamički parametri

Određivanje spontanosti procesa u hemijskoj sredini, bazira se na određivanju termodinamičkih parametra poput promene Gibbs-ove slobodne energije (ΔG), promene entalpije (ΔH) i promena entropije (ΔS) koje su povezane sledećim izrazom:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5.22.)$$

Promena standardne Gibbs-ove slobodne energije indikator je spontanosti hemijske reakcije, a sa temperaturom i ravnotežnom konstantom povezana je Van't Hoff-ovom jednačinom:

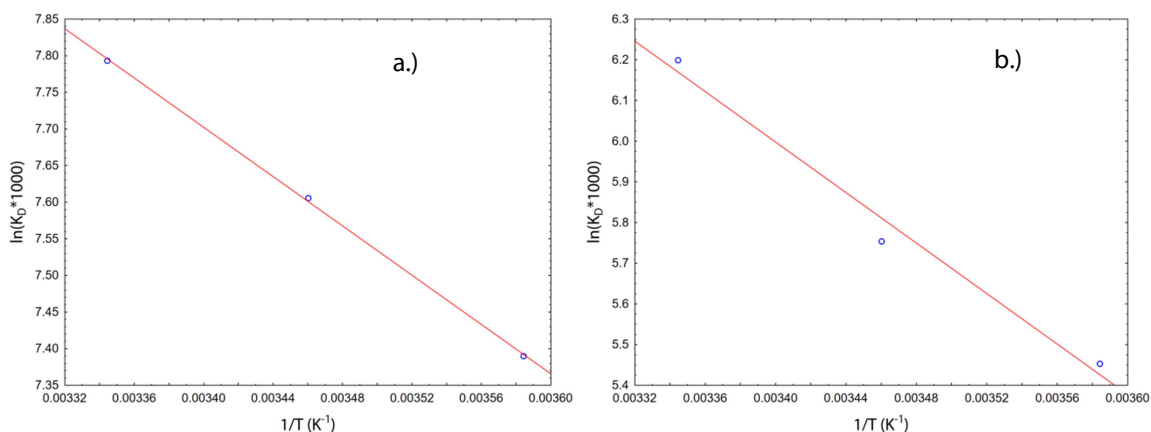
$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (5.23.)$$

gde su: ΔG – promena standardne Gibbs-ove slobodne energije (J/mol), R – univerzalna gasna konstanta (J/molK) i K_c – termodinamička ravnotežna konstanta.

Termodinamička ravnotežna konstanta u brojnim istraživanjima poistovećena je sa vrednošću Langmuir-ove ili Freundlich-ove konstante, ali ovo izjednačavanje nije adekvatno pošto se radi o bezdimenzionoj veličini, dok pomenute konstante dobijene iz adsorpcionih izotermi imaju jedinice tako da njihova primena nije opravdana. U ovom radu termodinamička konstanta ravnoteže određena je postupkom Khan-a i Singh-a (1987). Ovom metodom termodinamička konstanta ravnoteže se može odrediti crtanjem zavisnosti $\ln(q_e/C_e)$ u funkciji q_e , na osnovu ravnotežnih podataka dobijenih prilikom ispitivanja adsorpcionih izotermi. Ekstrapolacijom za $q_e = 0$ dobija se vrednost konstante ravnoteže. Uzimajući u obzir korekciju Milonjića (2007) konstanta je pomnožena sa 1000 kako bi se dobila bezdimenziona vrednost.

Kada su vrednosti standardne Gibbs-ove slobodne energije negativne, sorpcija je spontan proces. Za vrednosti do - 20 kJ/mol, govori se o fizičkoj adsorpciji, koja nastaje kao rezultat elektrostatičke interakcije između mesta vezivanja i sorbata; a za vrednosti standardne Gibbs-ove slobodne energije manje od - 40 kJ/mol, radi se o hemisorpciji, koja uključuje transfer sorbata iz rastvora na površinu sorbenta i razmenu elektrona uz formiranja hemijske veze.

Promena konstante ravnoteže sa temperaturom prikazana je na Slici 5.23. Koeficijent linearne korelacije za model rastvor iznosi -0,999, dok je uslučaju podzemne, bunarske vode njegova vrednost nešto niža i iznosi -0,991. Koeficijent determinacije ima vrednosti 0,999 i 0,983 za model rastvor i realan sistem podzemne vode, redom.



Slika 5.23. Promena konstante ravnoteže sa temperaturom a.) model rastvor i b.) podzemna voda

Na osnovu veze između jednačina 5.22. i 5.23. određene su vrednosti Gibbs-ovih slobodnih energija, a iz linearne zavisnosti promene termodinamičke konstante ravnoteže, odnosno, iz odsečka linearne zavisnosti entropija, dok je iz nagiba određena entalpija. Rezultati proračuna termodinamičkih veličina stanja za model rastvor amonijaka kao i za podzemnu vodu dati su Tabeli 5.20.

Tabela 5.20. Termodinamički parametri adsorpcije amonijaka

Temperatura (K)	K_D (mg/L)	K_C	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol)
Model rastvor ($R^2=0.999$)					
279	1.6197	1619.7	-17.144	13.990	0.112
289	2.0096	2009.6	-18.277		
299	2.4242	2424.2	-19.376		
Podzemna voda ($R^2=0.983$)					
279	0.2335	233.5	-12.651	28.798	0.137
289	0.3154	315.4	-13.827		
299	0.4923	492.3	-15.412		

Adsorpcija amonijaka iz posmatranih rastvora je spontan proces, s obzirom da su sve vrednosti slobodnih energija negativne. Izračunate vrednosti slobodne Gibbs-ove energije upućuju da se radi o fizisorpciji na površinu zeolita Crystal Right™ (tip CR-100).

Sa porastom temperature apsolutne vrednosti slobodne energije rastu, tako da se može zaključiti da je afinitet zeolita prema amonijaku veći na višim temperaturama. Razlike u vrednostima između model rastvora i bunarske vode mogu se objasniti većom spontanošću procesa kada se adsorbuje samo amonijak. U prisustvu drugih katjonskih vrsta koje se adsorbuju na površini zeolita konkurentna adsorpcija utiče na smanjenje spontanosti procesa, odnosno smanjene su apsolutne vrednosti slobodne Gibbs-ove energije (Kizito i sar., 2015.).

Dobijene pozitivne vrednosti entalpije adsorpcije govore da je proces endoternog karaktera, što se odražava na povećano uklanjanje amonijaka sa porastom temperature. Toplotni efekat je nešto veći kada se radi o bunarskoj vodi, što se opet može objasniti uticajem drugih supstanci prisutnih u vodi.

Pozitivne vrednosti promene entropije potvrđuju da je reč o fizičkoj sorpciji, što je u skladu sa relativno niskim vrednostima slobodne energije adsorpcije. Takođe, pozitivne vrednosti

entropije u ravnoteži ukazuju na afinitet zeolita prema amonijaku, kao i veću neuređenost na međufaznoj površini zeolit-rastvor.

Tokom adsorpcije amonijaka iz podzemne, bunarske vode praćena je i promena ravnotežnih koncentracija katjona kalijuma, kalcijuma i magnezijuma koji su takođe uklanjani iz sistema. Na osnovu tih podatak određeni su i njihovi ravnotežni termodinamički parametri (Tabela 5.21.). Rezultati fitovanja primenom Van't Hoff-ove jednačine lošiji su odnosu na vrednosti koeficijenta determinacije dobijene za amonijak.

Na osnovu apsolutnih vrednosti slobodne energije može se videti da adsorpcija ovih katjona ima veću spontanost odvijanja procesa. Iz tog razloga je efikasnost uklanjanja amonijaka iz podzemne vode manja u poređenju sa efikasnošću uklanjanja iz model rastvora amonijaka. Sa druge strane, samo je proces adsorpcije kalcijuma egzoterman, obzirom da je entalpija adsorpcije negativna. U svim slučajevima dobijene su pozitivne vrednosti promene entropije što ukazuje na veću neuređenost sistema na površini zeolita.

Tabela 5.21. Termodinamički parametri adsorpcije katjona K, Ca i Mg

Temperatura (K)	K_D (mg/L)	K_C	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol)
Kalijum ($R^2=0.794$)					
279	0.1733	173.3	-11.959	45.275	0.112
289	0.6019	601.9	-15.380		
299	0.6310	631.0	-16.030		
Kalcijum ($R^2=0.768$)					
279	1.5041	1504.1	-16.972	-13.205	0.013
289	1.0326	1032.6	-16.677		
299	1.0321	1032.1	-17.253		
Magnezijum ($R^2=0.446$)					
279	1.0691	1069.1	-16.180	2.208	0.066
289	1.0397	1039.7	-16.693		
299	1.1410	1141.0	-17.502		

5.5.3. Izosterna toplota adsorpcije

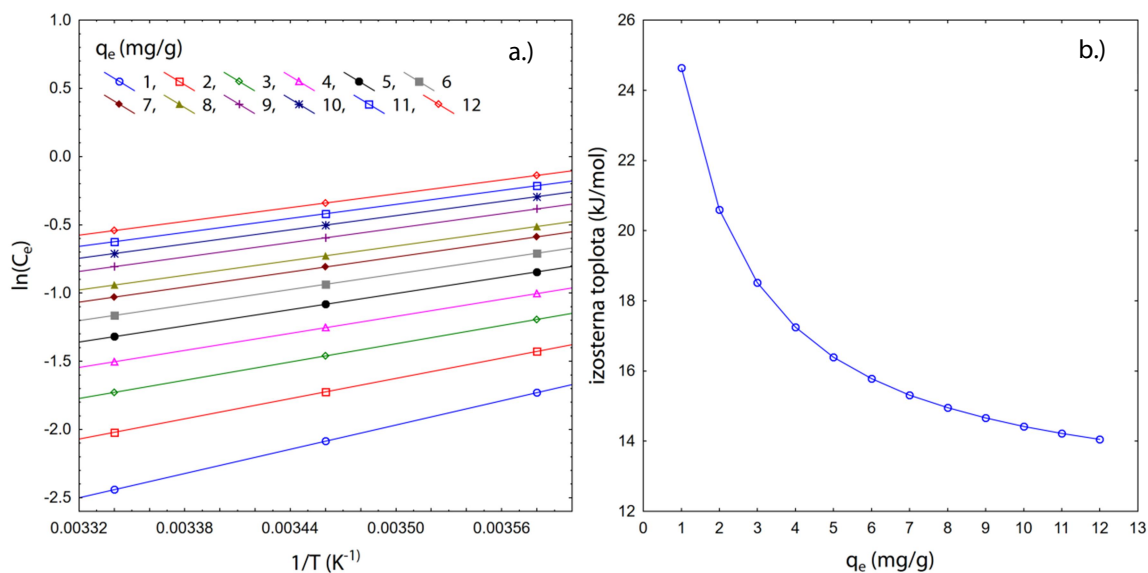
Izosterna toplota se može koristiti za određivanje tipa adsorpcije kao i za karakterizaciju površine adsorbenta, a njeno poznavanje neophodno je za projektovanje kako procesa adsorpcije tako i opreme za adsorpciju. Izosterna toplota može se definisati kao toplota koja se razvija tokom adsorpcije jedinične količine (1 mol) adsorbata pri njegovoj

konstantnoj koncentraciji na površini adsorbensa (Chowdhury i sar. 2011.). Izosterna toplota adsorpcije izračunava se na osnovu Claussius-Clapeyron-ove jednačine:

$$\frac{d \ln C_e}{dT} = \frac{-\Delta H_{st,a}}{RT^2} \quad \text{ili} \quad \Delta H_{st,a} = R \left. \frac{d \ln C_e}{d(1/T)} \right|_{q_e} \quad (5.24.)$$

Gde su: C_e – ravnotežna koncentracija u rastvoru pri konstantnoj količini adsorbovanog katjona dobijena iz podataka o adsorpcionim izotermama, $\Delta H_{st,a}$ – izosterna toplota, R – univerzalna gasna konstanta (J/molK) i T – temperatura (K).

Crtanjem zavisnosti $\ln(C_e)$ u funkciji $1/T$ za različite količine adsorbovanog amonijaka moguće je na osnovu linearnih zavisnost odrediti izosterne toplote u funkciji konstantne količine adsorbovanog amonijaka iz nagiba pravih linija za odgovarajuću količinu adsorbovanog amonijaka (Slika 5.24.). Na istoj slici prikazana je i zavisnost izosterne toplote od konstantne količine adsorbovanog amonijaka, q_e . Promena izosterne toplote pokazuje tipičnu zavisnost za energetski heterogene adsorbense, što potvrđuje rezultate dobijene iz Freundli-ove adsorpcione izoterme.



Slika 5.23. Izosterna toplota a.) određivanje iz zavisnosti $\ln(C_e)$ u funkciji $1/T$
b.) izosterna toplota u funkciji konstantne količine adsorbovanog amonijaka

Za male vrednosti konstantne količine adsorbovanog amonijaka, odnosno za malu prekrivenost površine zeolita adsorbovanom vrstom vrednosti izosterne toplote kreću se

oko 24 kJ/mol, što bi moglo označavati hemisorpciju. Verovatno se u početku amonijak vezuje za energetske najbogatije aktivne centre, odnosno verovatno dolazi do jonske izmene. Dalji rast prekrivenosti površine zeolita dovodi do smanjenja izosterne toplote što nedvosmisleno ukazuje na energetske heterogenost površine zeolita.

Promena izosterne toplote prikazana na Slici 5.23. može se podeliti u dve posebne oblasti. U prvom delu njene vrednosti se smanjuju prilično oštro sve dok prekrivenost površine, odnosno, konstantna ravnotežna količina adsorbovanog amonijaka ne dostigne vrednost od oko 8 do 9 mg/g. Dalji pad vrednosti izosterne toplote je mnogo blaži i njena vrednost ima približno konstantnu vrednost između 14 do 15 kJ/mol.

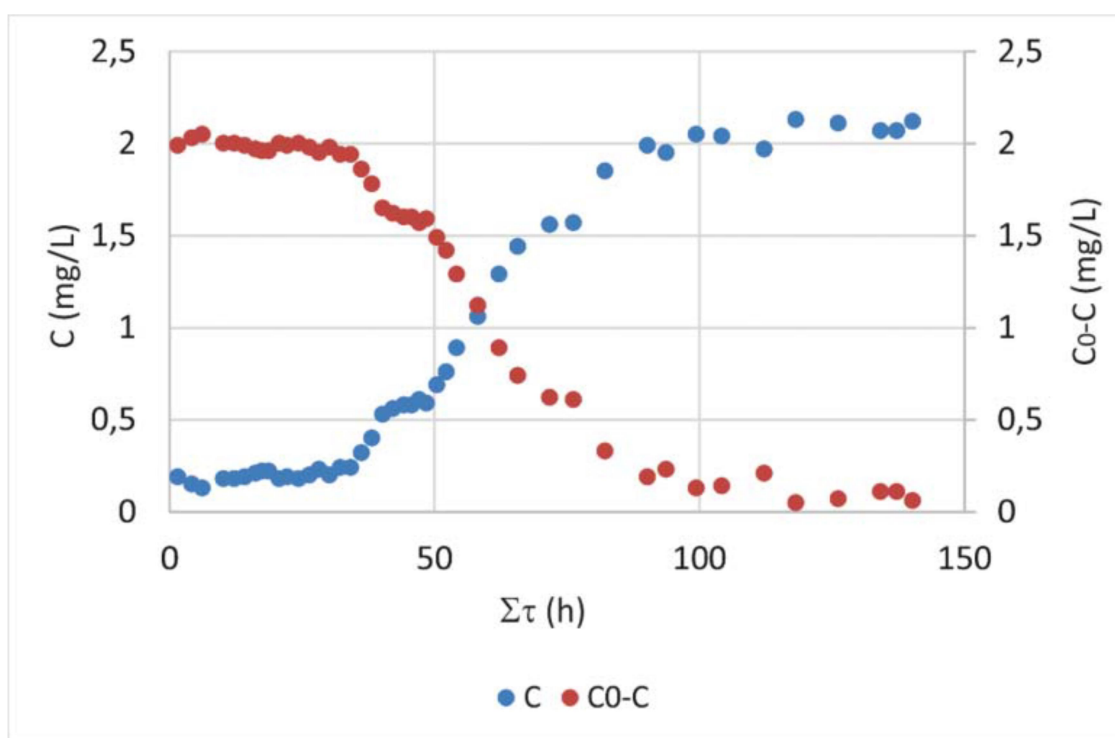
Ovaj fenomen se može objasniti delovanjem dva međusobno suprotna efekta tokom procesa adsorpcije amonijaka na površinu zeolita Crystal Right™ (tip CR-100). Naime, adsorpcija se u početku dešava na aktivnim centrima sa najvišom energijom, što za posledicu ima opadajući trend vrednosti izosterne toplote sa porastom prekrivenosti površine usled smanjenja broja aktivnih centara bogatih energijom. Sa druge strane kako raste količina adsorbovanog amonijaka na površini zeolite među adsorbovanim molekulima dolazi do lateralnih interakcija, odnosno do uspostavljanja veza između molekula koji se nalaze sa strana adsorbovanog molekula na površini zeolita. Stoga, što je veći broj molekula na adsorbovan na površini doprinos lateralnih interakcija toploti adsorpcije raste (Eguez i Cho, 1987.).

Na taj način ova dva efekta koja na suprotne načine utiču na vrednosti izosterne toplote adsorpcije međusobno kompenzuju svoje delovanje. Ovo kompenzujuće delovanje javlja se pri određenim opsezima prekrivenosti površine za adsorpciju, odnosno pri određenim količinama adsorbovanih molekula amonijaka. Ovaj fenomen se upravo dešava u drugom delu krive promene izosterne toplote, kada je promena vrednosti izosterna toplote manja i može se posmatrati kao da ima približno konstantnu vrednost.

5.6. Ispitivanja u protočnim sistemima - pilot kolona

Eksperimentalni podaci koji se koriste za proračune adsorpcione izoterme i krive proboja dobijeni su iz eksperimenata na protočnom sistemu opisanom u poglavlju 4.2.2. Tokom eksperimenta na pilot uređaju u definisanim vremenskim intervalima uzimani su uzorci koji su analizirani (Kalender i Akosman, 2015.).

Jedna od najbitnijih karakteristika koje definišu rad kolone za adsorpciju je brzina odvijanja adsorpcije amonijaka, koja istovremeno definiše trajanje eksperimenta. Na Slici 5.24. prikazane su promene koncentracije amonijaka na izlazu iz kolone, a pored toga prikazana je i uklonjena količina amonijaka (Prilog).

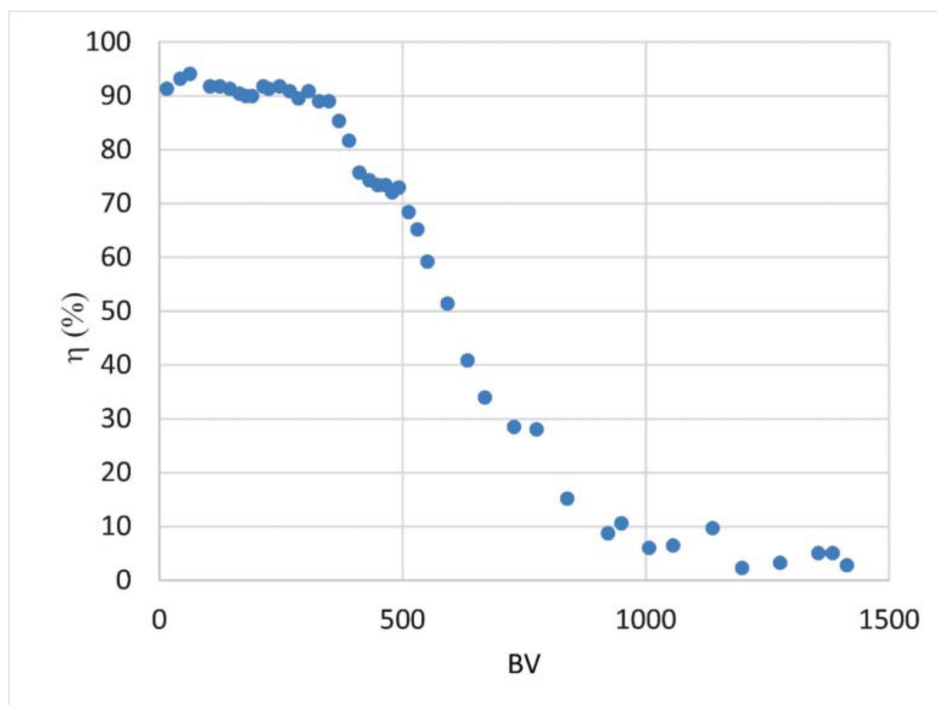


Slika 5.24. Promena koncentracije amonijaka na izlazu iz kolone sa punjenjem zeolita Crystal Right™ (tip CR-100)

Kao što se može primetiti, kinetički proces bi mogao biti podeljen u tri odvojena koraka. Prvi korak je sporo povećanje koncentracije amonijaka do 35 h, a zatim sledi drugi korak brzog povećanja adsorpcije do 90 h. Poslednji korak sorpcije karakteriše nedostatak značajne promene brzine adsorpcije do 140 h, što ukazuje da je postignuta ravnoteža.

Efikasnost prikazana je na Slici 5.25. Najbolje uklanjanje amonijaka zabeleženo je do 400 zapremina sloja (Bed Volume, BV), a tokom ovog perioda nisu uočene velike promene

efikasnosti. Brzo smanjenje sposobnosti adsorpcije zeolita Crystal Right™ (tip CR-100) za sorpciju amonijaka uočeno je do vrednosti zapremina sloja oko 1000, kada je dostignuta efikasnost 10% koja se nije značajno menjala do kraja eksperimenta.



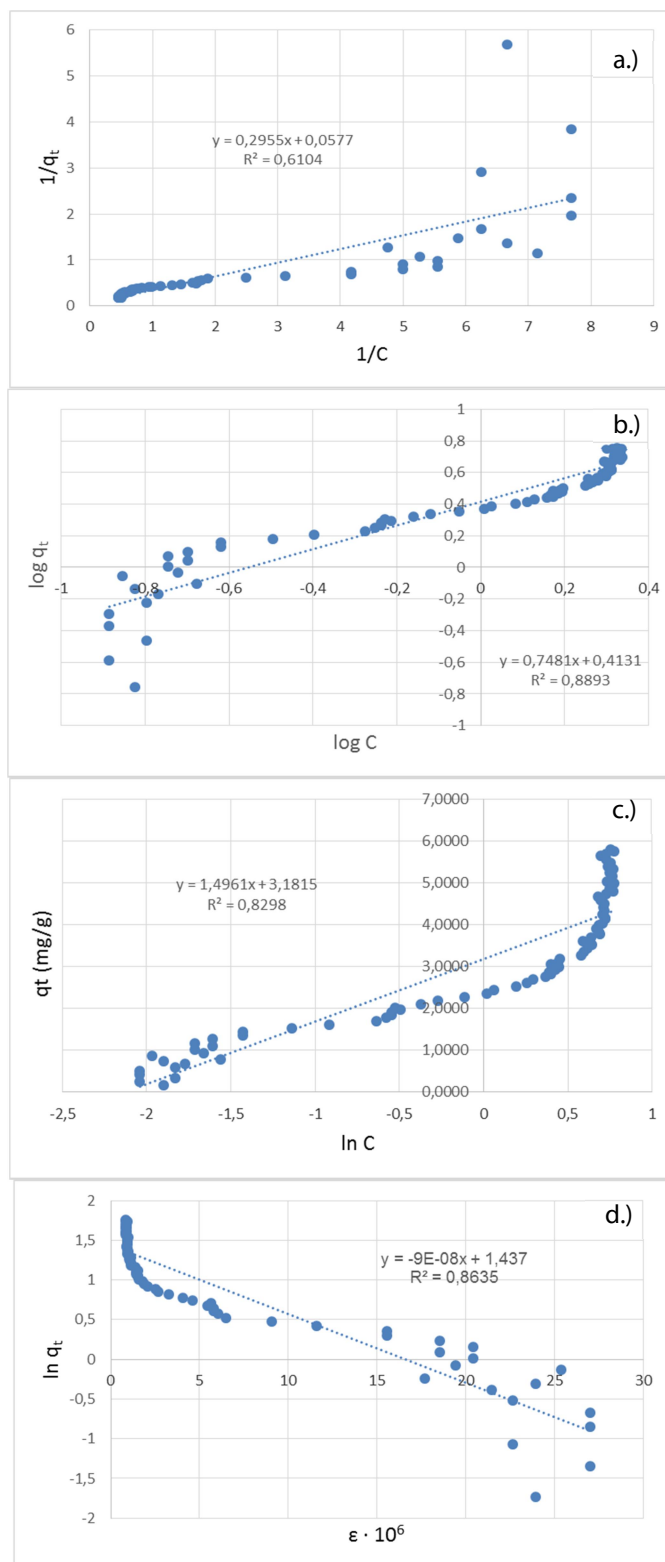
Slika 5.25. Promena koncentracije amonijaka na izlazu iz kolone sa punjenjem zeolita Crystal Right™ (tip CR-100)

5.6.1. Adsorpcione izoterme – pilot kolona

Podaci dobijeni iz eksperimenata na pilot uređaju su iskorišteni da se ispita i mogućnost primene fitovanja eksperimentalnih podataka adsorpcionim izotermama (Kalender i Akosman, 2015.).

Kao i u slučaju šaržnih eksperimenata na laboratorijskom nivou ispitane su adsorpcione izoterme Langmuir-a, Freundlich-a, Temkin-a i Dubinin-Radushkevich-a (Slika 5.26.). Sve adsorpcione izoterme rađene su na temperaturi podzemne bunarske vode 289 K.

Freundlich-ov adsorpcioni model najbolje prikazuje ispitivani adsorpcioni proces ($R^2=0,8893$), dok najlošije procene daje Langmuir-ova adsorpciona izoterma, čiji koeficijent determinacije iznosi 0,610. Ovakvi rezultati u skladu su sa rezultatima ispitivanjima u šaržnim sistemima. Koeficijenti determinacije modela izoterma Temkin-a i Dubinin-Radushkevich-a su iznosili 0,830 i 0,864, redom.



Slika 5.26. Adsorpcione izoterme a.) Langmuir-a, b.) Freundlich-a, c.) Temkin-a i d.) Dubinin-Radushkevich-a (pilot kolona)

Na osnovu linearizovanih adsorpcionih izotermi određeni su parametri odabranih modela (Tabela 5. 22.). Shodno Freundlich-ovom modelu kod ispitivane adsorpcije je uočen adsorpcija sa povećanim intenzitetom i površinskom heterogenošću, pošto je izračunata

vrednosti $1/n$ manja od 1. Priroda adsorpcionog procesa po Dubinin-Raduschkevich-u je definisana prividnom energijom adsorpcije koja je u ovom slučaju okarakterisana kao fizička adsorpcija kako je energija, E , manja od 8 kJ/mol.

Tabela 5.22. Adsorpcione izoterme na 289 K (pilot uređaj)

Langmuir	q_m	mg/g	17,33
	K_L	L/mg	0,195
	R^2		0,610
Freundlich	$1/n$	-	0,7481
	n	(L/mg)	1,337
	K_F	$((\text{mg/g}) (\text{L/mg})^{1/n})$	2,588
	R^2	-	0,889
Temkin	B	J/mol	1,496
	A	L/g	8,387
	R^2	-	0,830
Dubinin-Raduschkevich	q_D	mg/g	4,208
	K_D	mol^2/kJ^2	9×10^{-8}
	E	kJ/mol	2,357
	R^2	-	0,864

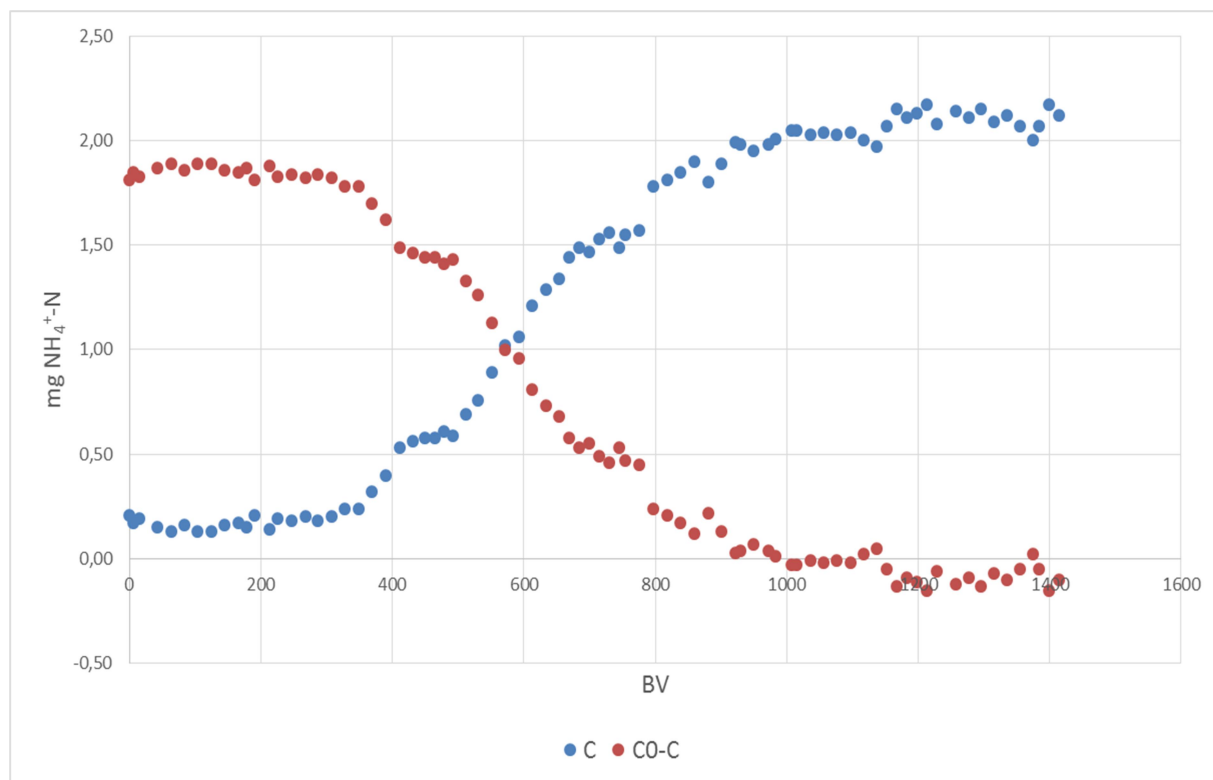
5.6.2. Kinetika adsorpcije – pilot kolona

Klasični kinetički modeli koji dobro opisuju proces sorpcije u šaržnim uslovima nisu naišli na veliku primenu u sistemima za kontinualno precišćavanje otpadnih voda kao što je kolona. Kontinualni sistemi su složeniji zbog većeg broja parametara koji imaju uticaja na kinetiku odvijanja procesa pa su, samim tim, i modeli koji opisuju ovakve sisteme u izvesnoj meri komplikovaniji.

Iz tog razloga u ovom radu ispitana je mogućnost primene modela pseudo prvog i drugog reda za opisivanje kinetike procesa u koloni. Pored ovih modela namenjenih prvenstveno ispitivanjima u diskontinualnim, šaržnim sistemima ispitana je i mogućnost primene modela koji se primenjuju na kolonske adsorpcione uređaje, odnosno, Yoon-Nelson, Thomas i Wolborska modela.

Grafičke prikaz promene adsorbovanih količina amonijaka prikazane preko izmerenih koncentracija amonijaka u efluentima tokom odigravanja eksperimenta prikazane su u zavisnosti od broja izmenjenih zapremina sloja (Slika 5.27). Zapremina sloja (bed volume, BV) efluenta predstavlja odnos zapremine efluenta koja je protekla kroz kolonu i zapremina sloja zeolita koja se nalazi u koloni. Pregled adsorpcione kinetike procesa preko

početne faze, tačke proboja (breakthrough point) i završne faze ravnoteže se može prikazati preko oblika dobijenih krivih. Prikazane krive vrlo sličnog oblika koje definišu uticaj BV na promene koncentracije u efluentima.



Slika 5.27. Određivanje tačke proboja ispitivanog adsorpcionog procesa amonijaka na sintetičkom zeolitu u odnosu na kumulativnu zapreminu podzemne vode

Presek krivih pokazuje tačku proboja posle koje naglo dolazi do povećanja koncentracije amonijaka, C , i smanjenja razlike, $C_0 - C$, odnosno moment kada adsorbent počinje u potpunosti popunjavati svoje pore i aktivne grupe adsorbatom (Slika 5.24).

Vrlo slični oblici krivih prikazuju uticaj proteklih zapremina sloja, BV , na promene koncentracija (Slika 5.27.). Prikazane kinetičke krive su u suštini koncentracioni profili u odnosu na $\Sigma\tau$ i BV koji određuju kapacitet adsorbenta u probnoj tački.

Tačku proboja možemo definisati kao vreme proteklo tokom trajanja eksperimenta u kojem vrednost odnosa C/C_0 iznosi 0,5. Iz rezultata prikazanih na slikama 5.24. i 5.27. vidi se da je za $C/C_0 = 0,5$ vrednost ukupnog proteklog vremena eksperimenta 59 h, po analogiji očekivana probna tačka se može uočiti vrednost protekle zapremine ispitivane vode od oko 600 BV.

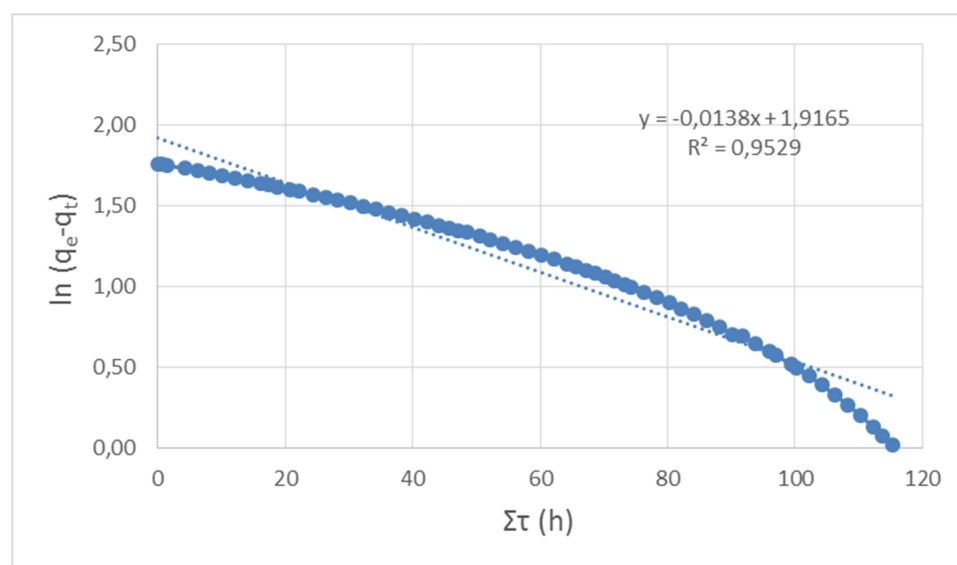
Kako je već rečeno, promene koncentracije amonijaka u zavisnosti od ukupnog vremena trajanja eksperimenta, kao i u zavisnosti od ukupne zapremine protekle vode mogu se podeliti u tri faze prikazane u Tabeli 5.23.

Tabela 5.23. Adsorpcione faze kinetike adsorpcije amonijaka – pilot kolona

Parametar	I – Početna faza spore adsorpcije	II – Srednja faza brze adsorpcije	III – Završna faza zasićenja
C (mg NH ₄ ⁺ -N/L)	0,13-0,24	0,32-1,99	1,95-2,12
Στ (h)	0-34,2	36,2-116,7	116,7-140,2
BV	0-349	369-922	950-1414

5.6.2.1. Pseudo prvi i pseudo drugi model kinetike adsorpcije u pilot koloni

Primenom linearizovane jednačine modela pseudo prvog reda dobijen je grafik $\ln(q_e - q_t)$, u zavisnosti vremena trajanja adsorpcionog procesa u koloni, koji je prikazan na Slici 5.28. Vrednost adsorpcionog kapaciteta prema amonijaka u ravnoteži određena je iz podataka dobijenih iz adsorpcionih izoterma, pri čemu je odabrana tačka sa najvećom vrednošću 17,33 mg/g. Iz nagiba regresione prave izračunata je konstanta brzine adsorpcije pseudo prvog reda koja je iznosila $k_1=0,0138$ 1/h. Ispitivani proces adsorpcije u potpunosti prati model pseudo prvog reda, a koeficijent determinacije ima vrednost 0,953.



Slika 5.28. Model pseudo prvog reda za eksperimente u pilot koloni

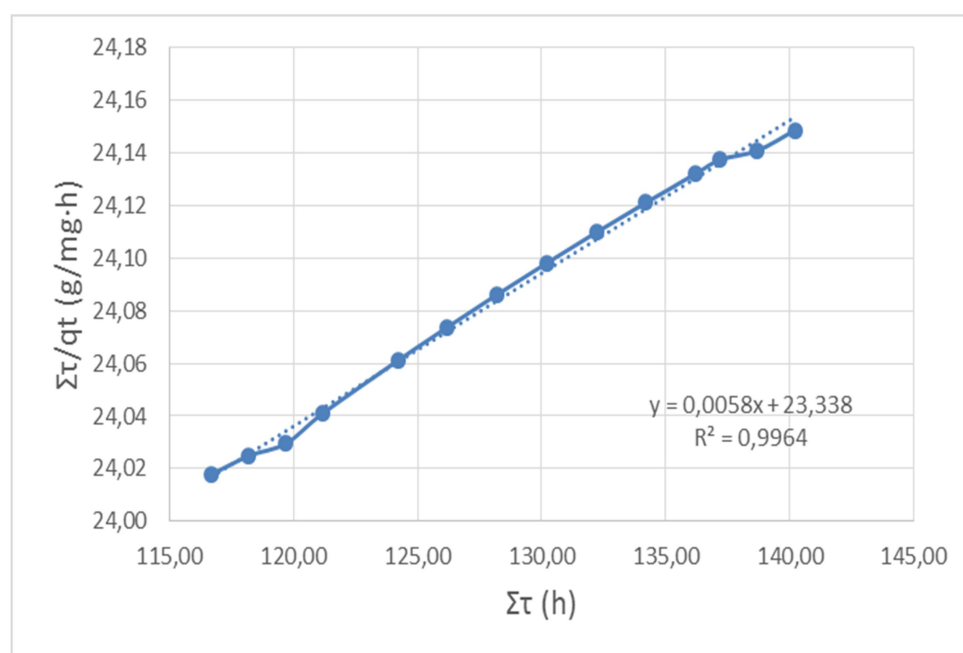
Model pseudo drugog reda primenjen na sve eksperimentalne tačke u slaboj je korelaciji sa procesom adsorpcije amonijaka iz podzemne vode na zeolit u kolonskom pilot uređaju.

Iz tog razloga podaci za adsorpcioni model pseudo drugog reda fitovani su posebno za sve tri kinetičke faze ispitivanog procesa (Tabela 5.23.) i prikazani su Tabeli 5.24.

Tabela 5.24. Model pseudo drugog reda za faze kinetike adsorpcije – pilot kolona

Parametar	Sve tačke	I – Početna faza	II – Srednja faza	III – Završna
$\Sigma\tau$ (h)	0-140,2	0-34,2	36,2-116,7	116,7-140,2
BV	0-1413,5	0-348,6	369,4-983,1	1006,6-1413,5
R ²	0,5375	0,1131	0,3277	0,9964

Najslabija korelacija sa modelom pseudo drugog reda je postignuta kod početne faze adsorpcionog procesa što je u saglasnosti sa termodinamičkim podacima. Visoka korelacija vremena odigravanja eksperimenta i adsorpcionog kapaciteta zeolita prema amonijaku po modelu pseudo drugog reda je dostignuta u trećoj adsorpcionoj fazi (Slika 5.29).



Slika 5.29. Proces III-faze adsorpcije amonijaka po modelu pseudo-drugog reda

Iz preseka prave sa ordinatom je izračunata konstanta brzine reakcije pseudo drugog reda koja iznosi $1,442 \times 10^{-6}$ g/(mg·h). Vrednost konstante brzine zavisi od operativnih uslova, kao što su pH, početna koncentracija adsorbata, temperature, brzine protoka rastvora i drugih.

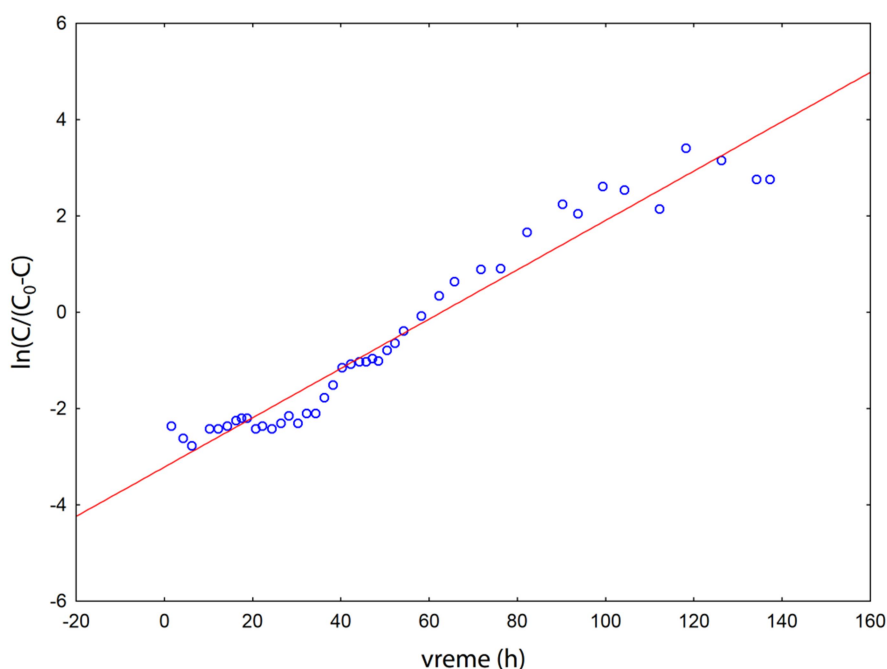
5.6.2.2. Yoon-Nelson-ov model kinetike adsorpcije u pilot koloni

Ovaj model ne uzima u obzir parametre sistema kao što su vrsta adsorbenta i fizička svojstva nasutog sloja punjenja kao faktore koji mogu da utiču na kinetiku procesa. To pojednostavljuje njegovu primenu. Model se može prikazati u linearizovanom obliku jednačinom:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = k_{YN}t - k_{YN}\tau \quad (5.25.)$$

Gde su: C_0 – početna koncentracija amonijaka (mg/g), C_t – koncentracija amonijaka u trenutku vremena t (mg/g), k_{YN} – konstanta brzine Yoon-Nelson-a (1/h), τ – vreme potrebno da se dostigne 50% proboja sloja (h) i t – vreme trajanja procesa adsorpcije (h).

Crtanjem zavisnosti $\ln(C_t/(C_0 - C_t))$ u funkciji vremena, t , moguće je na osnovu linearne zavisnost odrediti parametre modela Yoon-Nelson-a (Slika 5.30.).



Slika 5.30. Linearizovani Yoon-Nelson-ov model adsorpcije amonijaka

Koeficijent linearne korelacije za model Yoon-Nelson-a iznosi -0,975, dok je koeficijent determinacije imao vrednosti 0,950. Iako je model razvijen jednodimenzionalne sisteme pokazao se kao zadovoljavajući iako se radi o realnom sistemu podzemne bunarske vode koja sadrži brojne rastvorene supstance, katjone zemnoalkalnih i alkalnih metala,

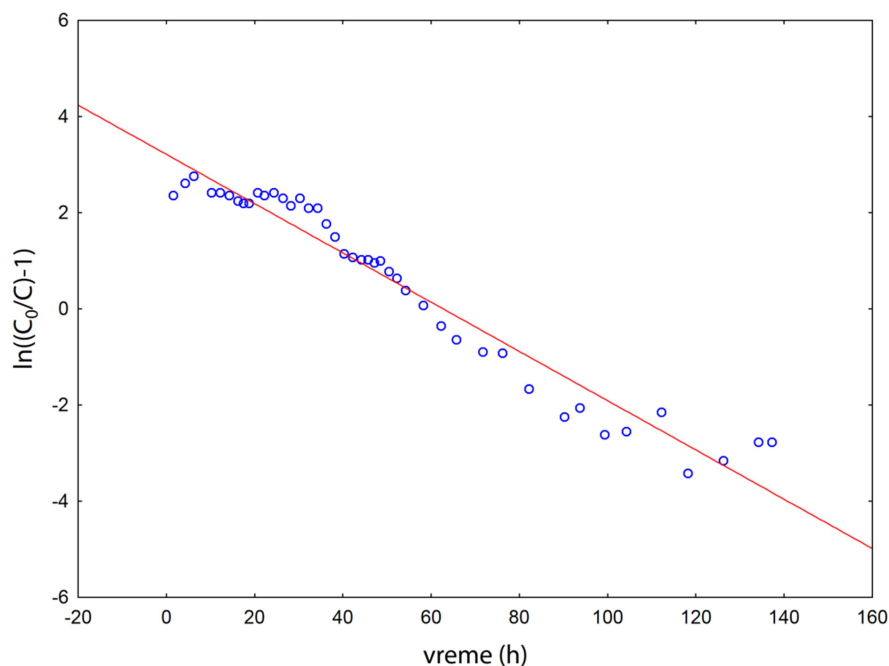
huminske kiseline, anjone itd. Može se primetiti da je postignuto zadovoljavajuće slaganje eksperimentalnih podataka o vremenu probaja sloja (50%) sa Yoon-Nelson-ovim modelom, eksperimentalno određeno vreme proboja sloja iznosi oko 59 časova, dok je modelom dobijeno vreme 62 časa. Konstanta brzine Yoon-Nelson-ovog modela iznosi 0,051 1/h.

5.6.2.3. Thomas-ov model kinetike adsorpcije u pilot koloni

Thomas-ov model je jedan od najčešće korišćenih modela za opisivanje kinetike adsorpcije u koloni posebno za sisteme gde važi Langmuir-ova izoterma i pseudo drugi red kinetike:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_{Th} q_0 M}{v} - k_{Th} C_0 t \quad (5.26.)$$

Gde su: C_0 – početna koncentracija amonijaka (mg/g), C_t – koncentracija amonijaka u trenutku vremena t (mg/g), k_{Th} – konstanta brzine Thomas-ovog modela (L/(mg h)), q_0 – maksimalna količina adsorbovanog amonijaka (mg/g), M – masa adsorbata, zeolita (g), v – brzina proticanja (L/min) i t – vreme trajanja procesa adsorpcije (h).



Slika 5.31. Linearizovani Thomas-ovog modela adsorpcije amonijaka

Crtanjem zavisnosti $\ln((C_t/C_0)-1)$ u funkciji vremena, t , moguće je na osnovu linearne zavisnost odrediti parametre modela Thomas-a (Slika 5.31.). Koeficijent linearne korelacije za model Thomasa-a iznosi -0,975, dok je koeficijent determinacije imao vrednosti 0,950. Dobijene su iste vrednosti kao za prethodni model. Konstanta brzine modela iznosi 0,051 (L/(mg h)). U isto vreme dobijena vrednosti za maksimalnu količinu adsorbovanog amonijaka na površini zeolita Crystal Right™ (tip CR-100) iznosi 2,18 mg/g, što je u skladu sa eksperimentalnim rezultatima dobijenim za adsorpciju amonijaka u šaržnim uslovima od 2,39 mg/g na istoj temperaturi 289 K.

5.6.2.4. Wolborska model kinetike adsorpcije u pilot koloni

Model Wolborske predstavlja još jedan pojednostavljeni model adsorpcije u koloni koji se bazira na uopštenoj jednačini prenosa mase difuzionim mehanizmom za niske opsege koncentracija krivih proboja. Ako se zanemari aksijalna difuzija u koloni model se može prikazati jednačinom:

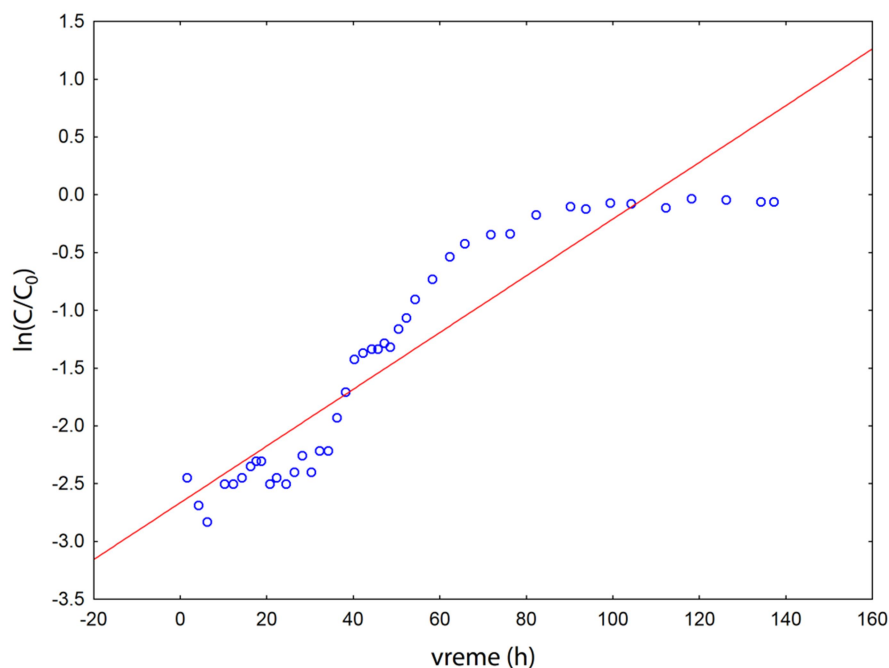
$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = \frac{\beta_a C_0}{q} t - \frac{\beta_a H}{v} \quad (5.27.)$$

Gde su: C_0 – početna koncentracija amonijaka (mg/g), C_t – koncentracija amonijaka u trenutku vremena t (mg/g), β_a – kinetički koeficijent spoljnog prenosa mase (1/h), q – maksimalna količina adsorbovanog amonijaka (mg/g), H – visina sloja adsorbenta, zeolita (m), v – brzina proticanja (m/h) i t – vreme trajanja procesa adsorpcije (h).

Linearna zavisnost $\ln(C_t/C_0)$ u funkciji vremena trajanja eksperimenta, t , daje vrednosti nagiba i odsečka iz kojih je moguće odrediti parametre Wolborska modela (Slika 5.32.). Iz odsečka određuje se vrednost kinetičkog koeficijenta spoljašnjeg prenosa mase, β_a , čija je vrednost 20,032 1/h, odnosno 0,333 1/min.

Koeficijent linearne korelacije za Wolborska model 0,932, dok je koeficijent determinacije imao vrednosti 0,868. Ovi rezultati ukazuju da nije postignuto zadovoljavajuće slaganje eksperimentalnih podataka sa Wolborska modelom i da se vrednosti dobijene primenom ovog modela u velikoj meri ne poklapaju sa eksperimentalnim. Tako da se može zaključiti da je ovaj model lošiji u slučaju modelovanja rezultat adsorpcije amonijaka na zeolit

Crystal Right™ (tip CR-100) u pilot koloni. Procene vrednosti maksimalne količine adsorbovanog amonijaka, 0,011 mg/g, dobijene iz nagiba ukazuju na smanjenju adsorpciju amonijaka. Na ovaj način iz podzemne bunarske vode bilo bi uklonjeno oko 153 g amonijaka u celom sloju, tokom trajanja eksperimenta. Sa druge strane, eksperimentalni rezultati ukazuju da je ukupno uklonjena masa znatno veća i iznosi oko 520 g amonijaka.



Slika 5.32. Linearizovani Wolborska model adsorpcije amonijaka

6. ZAKLJUČAK

Dobijeni elementi hemijskog sastava zeolita Crystal Right™ (tip CR-100) ukazuju da on ima uobičajenu strukturu kristala zeolita u kojoj prevladavaju Si, Al, i O, kao i da su potencijalni supstituenti pri jonskoj izmeni Na, K, Ca i Mg, uz primese Fe. Neuniformna raspodela makro kristala zeolita Crystal Right™ (tip CR-100) kako po obliku tako i po dimenzijama, kao i njihove nepravilne površine upućuju na prirodno poreklo ovog zeolita.

Na osnovu IUPAC klasifikacije oblik adsorpciono-desorpciona izoterma zeolita Crystal Right™ (tip CR-100) odgovara tipu IVa karakterističnom za mezoporozne materijale poput industrijskih adsorbenata, oksidnih gelova i mezoporoznih molekularnih sita. Prema IUPAC klasifikaciji tipa histerezisne petlje u slučaju zeolita Crystal Right™ (tip CR-100) može se govoriti o petlji tipa H1. Ovakav tip histerezisne petlje tipičan je za materijale koji imaju uzak opseg uniformnih mezopora poput silikatnih materijala MCM-41 ili SBA-15. Kod zeolita uočena je monomodalna raspodela pora po prečnicima, uz razvučen, ali intenzivan pik sa najzastupljenijim prečnikom mezopora u oblasti od ~15 nm. Usled prisustva mezopora, ovaj zeolit ima razvijenu specifičnu površinu (~ 147,16 m²/g).

Tokom adsorpcionog procesa amonijak iz model rastvora je u svim eksperimentalnim tačkama uočeno je značajno smanjenje njegove koncentracije u rastvoru što ukazuje da je deo amonijaka adsorbovan na zeolitu. Rezultati ispitivanja uklanjanja amonijaka iz model rastvora pomoću zeolita Crystal Right™ (tip CR-100) pokazuju da pri svim posmatranim količinama zeolita kao i na svim odabranim temperaturama pored jonske izmene sa katjonima zeolita dolazi i do adsorpcije amonijaka u poroznoj strukturi zeolita. U posmatranim eksperimentalnim uslovima, odnos zamenjenih katjona zeolita i količine amonijaka koja je adsorbovana iz model rastvora kreće se od ~ 1,9 do ~ 8,2.

Dobijeni rezultati promene katjonskih vrsta tokom praćenja adsorpcije amonijaka iz podzemne vode na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100) pokazuju da je podzemna voda nakon kontakta sa zeolitom (trajanje 2h) obogaćena jonima natrijuma, a istovremeno osiromašena jonima kalijuma, kalcijuma i magnezijuma. Kako je ovaj tip komercijalnog zeolita pre svega namenjen omekšavanju vode, može se i očekivati da će dovesti do promene u količini katjona koji predstavljaju tvrdoću vode.

Maksimalna količina adsorbovanog amonijaka iznosi 2,31 mg (98%) i 2 mg (87%), iz model rastvora i uzorka podzemne, bunarske vode, redno. Prisustvo drugih komponenti u bunarskoj vodi uzrokuje promene u količini adsorbovanog amonijaka na zeolitu. Najbolje uklanjanje postignuto je za jone kalijuma već sa najmanjim masama upotrebljenog zeolita. Nasuprot tome, joni kalcijuma i magnezijuma se pri nižim vrednostima doziranja zeolita slabije uklanjaju iz bunarske vode, dok sa porastom doziranja raste i efikasnost uklanjanja na svim posmatranim temperaturama.

Iako je uklanjanje jona kalijuma, kalcijuma i magnezijuma dominantan proces tokom primene ovog zeolita za adsorpciju amonijaka iz podzemne bunarske vode (efikasnost nešto manja u odnosu na model rastvor), i koncentracije amonijaka su smanjenje ispod dozvoljenih koncentracija za pijaću vodu, što ga čini pogodnim za istovremeno omekšavanje i deamonizaciju vode za piće poreklom iz ovog i sličnih akfivera.

Izbor adsorpcione izoterme je pokazao da najbolje rezultate daje Freundlich-ova adsorpcione izoterme, a rezultati aproksimacije ukazuju na fizičku adsorpciju na heterogenoj površini.

Rezultati kinetičkih ispitivanja adsorpcije amonijaka na zeolitu Crystal Right™ (tip CR-100) pokazuju da se intenzivna adsorpcija amonijaka dešava u prvih 30 minuta procesa kada se uklanja oko 85% ukupne uklonjene količine. Preostala količina amonijaka u rastvoru uklanja se postepeno do dostizanja ravnoteže u periodu od 100 do 120 minuta. Visoke vrednosti koeficijenta linearne korelacije (0,996) i koeficijenta determinacije (0,999) ukazuju na kvalitet fitovanja eksperimentalnih rezultata modelom pseudo drugog reda, kako za adsorpciju amonijaka iz model rastvora, tako i za adsorpciju iz bunarske vode.

Greška procene ravnotežne koncentracije primenk modela pseudo drugog reda za adsorpciju iz model rastvora iznosi 7,5%, 5,5% i 4% na temperaturama 279 K; 289 K i 299 K, redom. Procene ravnotežne koncentracije adsorbovanog amonijaka za adsorpciju iz podzemne bunarske vode, takođe, daju veće vrednosti u odnosu na eksperimentalno dobijene vrednosti. Greška procene ravnotežne koncentracije za adsorpciju iz realnog uzorka su veće i iznose 10% na temperaturi 279 K, do su greške na temperaturama 289 K i 299 K približno 13% i 6,5%, redom.

Konstanta brzine modela pseudo drugog reda raste sa porastom odabranih eksperimentalnih temperatura u oba sučaja, odnosno i za model i za realan rastvor, što ukazuje na endoterman karakter procesa adsorpcije amonijaka na ovom zeolitu.

U slučaju posmatranja početka adsorpcije (do 30 minuta) dobijeni rezultati bolje se aproksimiraju modelom međufazne difuzije, odnosno model difuzije kroz film dobro opisuje proces za ispitivani vremenski interval. Ovakvo ponašanje se moglo i očekivati obzirom da difuzija jona iz rastvora do filma koji se obrazuje oko čestica zeolita nije od značaja ukoliko se suspenzija meša, čime se sprečava pojava koncentracionog gradijenta.

Energija aktivacije sorpcije ima vrednosti 17,496 kJ/mol i 31,378 kJ/mol, za model rastvor i bunarsku vodu, redom. Male energije aktivacije ukazuju na brzinu procesa koja je velika. Entropija aktivacije ima vrednosti za model rastvor amonijaka -217,543 J/(mol K), dok za podzemnu vodu entropija aktivacije ima vrednost -175,036 J/(mol K). Negativne vrednosti entropije aktivacije upućuju na zaključak da se radi o asocijativnoj adsorpciji amonijaka na površinu zeolita, odnosno da postoji interakcija između adsorbovanih molekula. Vrednosti entalpije aktivacije od 15,096 kJ/mol i 28,978 kJ/mol, za model rastvor i realan sistem, redno, upućuju da se radi o endotermnom procesu, što i potvrđuju podaci o ravnotežnim koncentracijama na različitim temperaturama.

Sa porastom temperature apsolutne vrednosti slobodne energije rastu, tako da se može zaključiti da je afinitet zeolita prema amonijaku veći na višim temperaturama. Razlike u vrednostima između model rastvora i bunarske vode mogu se objasniti većom spontanošću procesa kada se adsorbuje samo amonijak. U prisustvu drugih katjonskih vrsta koje se adsorbuju na površini zeolita konkurentna adsorpcija utiče na smanjenje spontanosti procesa, odnosno smanjene su apsolutne vrednosti slobodne Gibbs-ove energije

Za male vrednosti konstantne količine adsorbovanog amonijaka, odnosno za malu prekrivenost površine zeolita adsorbovanom vrstom vrednosti izosterne toplote kreću se oko 24 kJ/mol, što bi moglo označavati hemisorpciju. Verovatno se u početku amonijak vezuje za energetske najbogatije aktivne centre, odnosno verovatno dolazi do jonske izmene. Dalji rast prekrivenosti površine zeolita dovodi do smanjenja izosterne toplote što nedvosmisleno ukazuje na energetske heterogenost površine zeolita. Promena izosterne

toplote može se podeliti u dve posebne oblasti. U prvom delu njene vrednosti se smanjuju prilično oštro sve dok prekrivenost površine, odnosno, konstantna ravnotežna količina adsorbovanog amonijaka ne dostigne vrednost od oko 8 do 9 mg/g. Dalji pad vrednosti izosterne toplote je mnogo blaži i njena vrednost ima približno konstantnu vrednost između 14 do 15 kJ/mol.

Tokom eksperimenata izvedenih sa poluindustrijskom kolonom ispunjenom zeolitom Crystal Right™ (tip CR-100) potvrđena je efikasnost u uklanjanju zeolita iz bunarske vode. Između ispitanih modela za određivanje kinetike u kolonskom uređaju najboljim se pokazao model Yoon-Nelson-a. Koeficijent linearne korelacije za model Yoon-Nelson-a iznosi -0,975, dok je koeficijent determinacije imao vrednosti 0,950. Iako je model razvijen jednokomponentne sisteme pokazao se kao zadovoljavajući iako se radi o realnom sistemu podzemne bunarske vode koja sadrži brojne rastvorene supstance, katjone zemnoalkalnih i alkalnih metala, huminske kiseline, anjone itd. Može se primetiti da je postignuto zadovoljavajuće slaganje eksperimentalnih podataka o vremenu probaja sloja (50%) sa Yoon-Nelson-ovim modelom, eksperimentalno određeno vreme proboja sloja iznosi oko 59 časova, dok je modelom dobijeno vreme 62 časa. Konstanta brzine Yoon-Nelson-ovog modela iznosi 0,051 1/h.

7. LITERATURA

Abramian, L.; El-Rassy, H. (2009). Adsorption kinetics and thermodynamics of azo-dye Orange II onto highly porous titania aerogel. *Chemical Engineering Journal*, 150(2–3), 403-410.

Akolekar, D.; Chaffee, A.; Howe, R. F. (1997). The transformation of kaolin to low-silica X zeolite. *Zeolites*, 19, 359-365.

Al-Anber, Z. A.; Al-Anber, M. A. S. (2008). Thermodynamics and Kinetic Studies of Iron (III) Adsorption by Olive Cake in a Batch System. *Journal of Mexican Chemical Society*, 52, 108-115.

Allen, S. J.; Ivanova, E.; Koumanova, B. (2009). Adsorption of sulfur dioxide on chemically modified natural clinoptilolite. Acid modification. *Chemical Engineering Journal*, 152, 389-395.

Allen, S. J.; McKay, G.; Porter, J. F. (2004). Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280(2), 322-333.

Alshameri, A.; Ibrahim, A.; Assabri, A. M.; Lei, X.; Wang, H.; Yan, C. (2014). The investigation into the ammonium removal performance of Yemeni natural zeolite: Modification, ion exchange mechanism, and thermodynamics. *PowderTech*, 258(20-31).

Apiratikul, R.; Pavasant, P. (2008). Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpalentillifera*. *Bioresource Technology*, 99(8).

Arslan, A.; Veli, S. (2012). Zeolite 13X for adsorption of ammonium ions from aqueous solutions and henslaught house wastewaters. *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(3), 393-398.

Azman, S.; Mohd Said, M. I.; Ahmad, F.; Mohamad, M. (2014). Biofiltration potential of macroalgae for ammonium removal in outdoor tank shrimp wastewater recirculation system. *Biomass and Bioenergy*, 66, 103-109.

Baccouche, A.; Srasra, E.; Maaoui, M. E. (1998). Preparation of Na-P1 and sodalite octahydrate zeolites from interstratified illite-smectite. *Applied Clay Science*, 13, 255-273.

Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Olson, D. H. *Atlas of Zeolite Framework*, Sixth Revised Edition. Netherlands: Elsevier. (2007).

Baozhen, W.; Jinzhi, T.; Jun, Y. (1989). Ammonia, Nitrite and Nitrate Nitrogen Removal from Polluted Source Water with Ozonation and BAS Processe. *Ozone: Science and Engineering*, 2.

Bassin, J. P.; Pronk, M.; Kraan, R.; Kleerebezem, R.; VanLoosdrecht, M. C. M. (2011). Ammonium adsorption in aerobic granular sludge, activated sludge and anammox granules. *Water Research*, 45(16), 5257-5265.

Bernardi, M.; Le Du, M.; Dodouche, I.; Descorme, C.; Deleris, S.; Blanchet, E.; Besson, M. (2012). Selective removal of the ammonium-nitrogen in ammonium acetate aqueous solutions by catalytic wet air oxidation over supported Pt catalysts. *Applied Catalysis B*, 128, 64-71.

Blocki, S. W. (1993). Hydrophobic zeolite adsorbent: a proven advancement in solvent separation technology. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 12(3).

Bosinceanu, R.; Sulitanu, N. (2008). Synthesis and characterization of FeO(OH)/Fe₃O₄ nanoparticles encapsulated in zeolite matrix. *Journal of Optoelectronic Advanced Materials*, 10, 3482-3486.

Bošković, G. *Heterogena kataliza u teoriji i praksi*. Novi Sad. (2007).

Boukadir, D.; Bettahar, N.; Derriche, Z. (2002). Synthesis of zeolites 4A and HS from natural materials. *Annales de Chimie - Science des Matériaux*, 27, 1-13.

Breck, D. W. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*. London: John Wiley and Sons. (1974).

Bulut, E.; Özacar, M.; Şengil, İ. A. (2008). Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115(3), 234-246.

Calvo, B.; Canoira, L.; Morante, F.; Martínez-Bedia, J. M.; Vinagre, C.; García-González, J. E.; Elsen, J.; Alcantara, R. (2009). Continuous elimination of Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, H⁺ and NH₄⁺ from acidic waters by ionic exchange on natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2-3), 619-627.

Camacho, L. M.; Parrab, R. R.; Denga, S. (2011). Arsenic removal from groundwater by MnO₂-modified natural clinoptilolite zeolite: Effects of pH and initial feed concentration. *Journal of Hazardous Materials*, 189, 286-293.

Cañizares, P.; Durán, A.; Dorado, F.; Carmona, M. (2000). The role of sodium montmorillonite on bounded zeolite-type catalysts. *Applied Clay Science*, 16, 273-287.

Cerjan-Stefanović, Š.; Zabukovec Logar, N.; Margeta, K.; Novak Tušar, N.; Arčon, I.; Maver, K.; Kovač, J.; Kaučič, V. (2007). Structural investigation of Zn²⁺ sorption on clinoptilolite tuff from the Vranjska Banja deposit in Serbia. *Microporous and Mesoporous Materials*, 105(3), 251-259.

Chandrasekhar, S.; Pramada, P. N. (1999). Investigation on the synthesis of zeolite NaX from Kerala kaolin. *Journal of Porous Materials*, 6, 283-297.

Chen, F.-x.; Zhou, C.-r.; Li, G.-p.; Peng, F.-f. Thermodynamics and kinetics of glyphosate adsorption on resin D301. *Arabian Journal of Chemistry*.

Cheng, Z.; Liu, X.; Han, M.; Ma, W. (2010). Adsorption kinetic character of copper ions onto a modified chitosan transparent thin membrane from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 182(1-3), 408-415.

Chowdhury, S.; Mishra, R.; Saha, P.; Kushwaha, A. (2011). Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. *Desalination*, 265(1-3), 159-168

Chutia, P.; Kato, S.; Kojima, T.; Satokawa, S. (2009). Adsorption of As(V) on surfactant modified natural Zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, 162(1), 204-211.

Cincotti, A.; Lai, N.; Orrù, R.; Cao, G. (2001). Sardinian natural clinoptilolites for heavy metals and ammonium removal: experimental and modeling. *Chemical Engineering Journal*, 84(3), 275-282.

Coombs S.D. (1997). Recommended nomenclature for zeolite minerals: Report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names, *The Canadian Mineralogist*, 35, 1571-1606.

Cooney, E. L.; Booker, N. A.; Shallcross, D. C.; Stevens, G. W. (1999). Ammonia removal from wastewaters using natural Australian zeolite. I. Characterization of the zeolite. *Separation Science and Technology*, 34(12), 2307-2327.

Coruh, S.; Senel, G.; Nuri Ergun, O. (2010). A comparison of the properties of natural clinoptilolites and their ion-exchange capacities for silver removal. *Journal of Hazardous Materials*, 180, 486-492.

Culp, H. L.; Wesner, G. M.; Culp, G. L. *Handbook of advanced wastewater treatment*. 2nd. Ed. New York: Van Nostrand Reinhold Co. (1978).

Ćurković, L.; Cerjan-Stefanović, Š.; Filipan, T. (1997). Metal ion exchange by natural and modified zeolites. *Water Reserch*, 31(6), 1379-1382.

Dąbrowski, A. (2001). Adsorption — from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1–3), 135-224.

Danková, Z.; Štyriaková, I.; Mockovčiaková, A.; Štyriak, I.; Orolínová, M. (2013). Bioleaching as Possible Method of Sorbent Regeneration. *Bioengineering and Bioscience*, 1, 31-36.

Dávila-Jiménez, M. M.; Elizalde-González, M. P.; Mattusch, J.; Morgenstern, P.; Pérez-Cruz, M. A.; Reyes-Ortega, Y.; Wennrich, R.; Yee-Madeira, H. (2008). In situ and ex situ study of the enhanced modification with iron of clinoptilolite-rich zeolitic tuff for arsenic sorption from aqueous solutions. *Journal of Colloid Interface Science*, 322(2), 527-536.

De Boer, J. H. *The Dynamical Character of Adsorption*, Second ed. London: Oxford University Press. (1968).

Demir, A.; Gunay, A.; Debik, E. (2002). Ammonium removal from aqueous solution by ion-exchange using packed bed natural zeolite. *Water SA*, 28(3), 329-336.

Dieter, H. H.; Möller, R. (1991). Ammonium. *Die Trinkwasser verordnung, Einführung und Erläuterungen*. [The drinking-water regulations, introduction and explanations.]. Aurand K et al., eds., 362-368.

Doula, M. (2007). Synthesis of a clinoptilolite-Fe system with high Cu sorption capacity. *Chemosphere*, 67, 731-740.

Du, Q.; Liu, S.; Cao, Z.; Wang, Y. (2005). Ammonia removal from aqueous solution using natural Chinese clinoptilolite. *Separation and Purification Technology*, 44(3), 229-234.

Dubinin, M. M. (1960). The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces. *Chemical Reviews*, 60(2), 235-241.

Eguez, H. E.; Cho, E.H. (1987). Adsorption of Arsenic on Activated Charcoal. *Journal of Metals*, 39(7), 38–41

Fariás, T.; Ruiz-Salvador, A. R.; Velazco, L.; Charles de Ménorval, L.; Rivera, A. (2009). Preparation of natural zeolitic supports for potential biomedical applications. *Materials Chemistry and Physics*, 118, 322-328.

Farkaš, A.; Rožić, M.; Barbarić-Mikočević, Ž. (2005). Ammonium exchange in leakage waters of waste dumps using natural zeolite from the Krapina region, Croatia. *Journal of Hazardous Materials*, 117(1), 25-33.

Fendorf, S.; Eick, M. J.; Grossal, P. R.; Sparks, D. L. (1997). Arsenate and Chromate Retention Mechanisms on Goethite. 1. Surface Structure. *Environmental Science and Technology*, 31, 315-320.

Feng, S.; Xie, S.; Zhang, X.; Yang, Z.; Ding, W.; Liao, X.; Chen, C. (2012). Ammonium removal pathways and microbial community in GAC-sand dual media filter in drinking watertreatment. *Journal of Environmental Science*, 24(9), 1587-1593.

Filippidis, A.; Kantiranis, N. (2007). Experimental neutralization of lake and stream waters from N. Greece using domestic HEU-type rich natural zeolitic material. *Desalination*, 213, 47-55.

Foldesova, M.; Hudec, P.; Dillinger, P. (2007). Chemically modified zeolites: Surfaces and interaction with Cs and Co. *Institut Petroleum & Coa*, 49, 60-63.

Fosso-Kankeu, E.; Mulaba-Bafubiandi, A. F.; Modipe, J. T.; Maroga, E. S. (2013). Regeneration and Reuse of Clinoptilolite for Recovery of Copper and Cobalt from Aqueous Solutions. Paper presented at the International Conference on Mining, Mineral Processing and Metallurgical Engineering, Johannesburg (South Africa).

Fraissard, J.; Conner, C. W. *Physical adsorption: Experiment, Theory and Applications*. Dordrecht: Kluwer Accademic Publishers. (1997).

Georgiev, D.; Bogdanov, B.; Angelova, K.; Markovska, I.; Y., H. (2009). Synthetic zeolites - structure, clasification, current trends in zeolite synthesis - review Paper presented at the Economics and Society development on the Base of Knowledge International Science conference, Stara Zagora, Bulgaria.

Ghiaci, M.; Abbaspur, A.; Kia, R.; Seyedeyn-Azad, F. (2004). Equilibrium isotherm studies for the sorption of benzene, toluene, and phenol onto organo-zeolites and as-synthesized MCM-41. *Separation and Purification Technology*, 40(3), 217-229.

Gleston S. (1967). "Udžbenik fizičke hemije", Naučna knjiga, Beograd

Grossal, P. R.; Eick, M. J.; Sparks, D. L.; Goldberg, S.; Ainsworth, C. C. (1997). *Environmental Science and Technology*, 31, 321-326.

Gruett, G. (2007). Contaminant Removal Made Easy. Water Quality Products.

Günay, A.; Arslankaya, E.; Tosun, İ. (2007). Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 146(1–2), 362-371.

Gupta, S.S.; Bhattacharyya, K.G. (2011). Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 162, 39–58.

Gupta, V. K.; Khamparia, S.; Tyagi, I.; Jaspal, D.; Malviya, A. (2015). Decolorization of mixture of dyes: A critical review. *Global Journal of Environmental Science and Management*, 1(1), 71-94.

Hamscher, G.; Sczesny, S.; Hoper, H.; Nau, H. (2002). Determination of persistent tetracycline residues in soil fertilized with liquid manure by high-performance liquid chromatography with electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 74, 1509-1518.

Haralambous, A.; Maliou, E.; Malamis, M. (1992). The use of zeolite for ammonium uptake. *Water Science and Technology*, 25(1), 139-145.

Hellinga, C.; Schellen, A. A. J. C.; Mulder, J. W.; Van Loosdrecht, M. C. M.; Heijnen, J. J. (1998). The SHARON process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water. *Water Science and Technology*, 37(9), 135-142.

Ho, Y.S.; McKay, G. (1998). A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, 76(4), 332-340

Hosseini, G. M.; Hosseini, K.; Ali, N. M.; Ali, M.; Reza, P. M. (2008). Ion Exchange Behavior of Zeolites A and P Synthesized Using Natural Clinoptilolite. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 27, 111-117.

Huang, H.; Xiao, X.; Yan, B.; Yang, L. (2010). Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1), 247-252.

Huang, H.; Yang, L.; Xue, Q.; Liu, J.; Hou, L.; Ding, L. (2015). Removal of ammonium from swine wastewater by zeolite combined with chlorination for regeneration. *Journal of Environmental Management*, 160, 333-341.

Huang, X.; Li, W.; Zhang, D.; Qin, W. (2013). Ammonium removal by a novel oligotrophic *Acinetobacter* sp. Y16 capable of heterotrophic nitrification–aerobic denitrification at low temperature. *Bioresource Technology*, 146, 44-50.

Huo, H.; Lin, H.; Dong, Y.; Cheng, H.; Wang, H.; Cao, L. (2012). Ammonia-nitrogen and phosphates sorption from simulated reclaimed waters by modified clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, 229, 292-297.

Inada, M.; Eguchi, Y.; Enomoto, N.; Hojo, J. (2005). Synthesis of zeolite from coal ashes with different silica–alumina composition. *Fuel*, 84, 299-304.

Ip, Y. K.; Chew, S. F.; Randall, D. J. (2001). Ammonia toxicity, tolerance, and excretion. *Fish Physiology*, 20, 109-148.

Ismail, Z. Z.; Tezel, U.; Pavlostathis, S. G. (2010). Sorption of quaternary ammonium compounds to municipal sludge, 44(7): 2303-2313. *Water Research*, 44(7), 2303-2313.

Jellali, S.; Wahab, M. A.; Anane, M.; Riahi, K.; Jedidi, N. (2011). Biosorption characteristics of ammonium from aqueous solutions onto *Posidonia oceanica* (L.) fibers. *Desalination*, 270(1), 40-49.

Kalender, M.; Akosman C. (2015). Removal of chlorinated volatile organic compounds by fixed bed adsorption technique: Adsorption equilibrium and breakthrough analyses, *Romanian Biotechnological Letters*, 20(2)

Kang, S. Y.; Lee, J. U.; Moon, S. H.; Kim, K. W. (2004). Competitive adsorption characteristics of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cr^{3+} by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater. *Chemosphere*, 56(2), 141-147.

Kizito, S.; Wu, S.; Kipkemoi Kirui, W.; Lei, M.; Lu, Q.; Bah, H.; Dong, R. (2015). Evaluation of slow pyrolyzed wood and rice husks biochar for adsorption of ammonium nitrogen from piggery manure anaerobic digestate slurry. *Science of the Total Environment*, 505, 102-112

Kragović, M.; Daković, A.; Sekulić, Ž.; Trgo, M.; Ugrina, M.; Perić, J.; Gatta, G. D. (2012). Removal of lead from aqueous solution by using the natural and Fe(III) modified zeolite. *Applied Surface Science*, 258(8), 3667-3673.

Kumar, J. V.; Hayashi, S. (2009). Modification on natural clinoptilolite zeolite for its NH_4^+ retention capacity. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1), 29-35.

Kumar, P. S.; Kirthika, K. (2009). Equilibrium and Kinetic Study of Adsorption of Nickel from Aqueous Solution onto Bael Tree Leaf Powder. *Journal of Engineering Science and Technology*, 4(4), 351-363.

Lahav, O.; Schwartz, Y.; Nativ, P.; Gendel, Y. (2013). Sustainable removal of ammonia from anaerobic-lagoon swine waste effluents using an electrochemically-regenerated ion exchange process. *Chemical Engineering Journal*, 218, 214-222.

Langmuir, I. (1916). The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids. *Journal of American Chemistry Society*, 38(1), 2221-2295.

Lazar, L.; Bandrabur, B.; Tataru-Fărmuș, R.-E.; Droboța, M.; Stroe, S.-G.; Gutt, G. (2015). Equilibrium Performances of Crystal-Right TM CR100 zeolite used in water softening process. *Environmental Engineering and Management Journal*, 14(3), 541-549.

Lee B.; Kim Y.; Lee H.; Yi J. (2001). Synthesis of functionalized porous silica via templating method as heavy metal ion adsorbents: the introduction of surface hydrophilicity onto the surface of adsorbents. *Microporous and Mesoporous Materials*, 50, 77-90.

Leyva-Ramos, R.; Aguilar-Armenta, G.; Gonzalez-Gutierrez, L. V.; Guerrero-Coronado, R. M.; Mendoza-Barron, J. (2004). Ammonia exchange on clinoptilolite from mineral deposits located in Mexico. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79, 651-657.

Leyva-Ramos, R.; Monsivais-Rocha, J. E.; Aragon-Piña, A.; Berber-Mendoza, M. S.; Guerrero-Coronado, R. M.; Alonso-Davila, P.; Mendoza-Barron, J. (2010). Removal of ammonium from aqueous solution by ion exchange on natural and modified chabazite. *Journal of Environmental Management*, 91(12), 2662-2668.

Li, M.; Feng, C.; Zhang, Z.; Lei, X.; Chen, N.; Sugiura, N. (2010). Simultaneous regeneration of zeolites and removal of ammonia using an electrochemical method. *Microporous and Mesoporous Materials*, 127(3), 161-166.

Li, M.; Feng, C.; Zhang, Z.; Zhao, R.; Lei, X.; Chen, R.; Sugiura, N. (2009). Application of an electrochemical-ion exchange reactor for ammonia removal. *Electrochimica Acta*, 55, 159-164.

Li, M.; Zhu, X.; Zhu, F.; Ren, G.; Cao, G.; Song, L. (2011). Application of modified zeolite for ammonium removal from drinking water. *Desalination*, 271(1-3), 295-300.

Li, Z.; Kirk Jones, H.; Zhang, P.; Bowman, R. S. (2007). Chromate transport through columns packed with surfactant-modified zeolite/zero valent iron pellets. 68:1861–1866. *Chemosphere*, 68, 1861-1866.

Liang, Z.; Ni, J. (2009). Improving the ammonium ion uptake onto natural zeolite by using an integrated modification process. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 52-60.

Limousin, G.; Gaudet, J. P.; Charlet, L.; Szenknect, S.; Barthès, V.; Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22(2), 249-275.

Lowell S.; Shields J.E.; Thomas M.A.; Thommes M. (2004). *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 101-128.

Lv, G.; Wang, X.; Liao, L.; Li, Z.; He, M. (2013). Simultaneous removal of low concentrations of ammonium and humic acid from simulated groundwater by vermiculite/palygorskite columns. *Applied Clay Science*, 86, 119-124.

Lytle, D. A. (2010). *Biological filter for oxidizing ammonia in drinking water treatment (Vol. 12/457,107)*. The United States of America: The United States Environmental Protection Agency, Washington, DC (US).

Ma, Z.; Li, Q.; Yue, Q.; Gao, B.; Li, W.; Xu, X.; Zhong, Q. (2011). Adsorption removal of ammonium and phosphate from water by fertilizer controlled release agent prepared from wheat straw. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 1209-1217.

Madaeni S.S.; Salehi E. (2009). Adsorption of cations on nanofiltration membrane: Separation mechanism, isotherm confirmation and thermodynamic analysis. *Chemical Engineering Journal*, 150, 114–121.

Malekian, R.; Abedi-Koupai, J.; Eslamian, S. S.; Mousavi, S. F.; Abbaspour, K. C.; Afyuni, M. (2011). Ion-exchange process for ammonium removal and release using natural Iranian zeolite. *Applied Clay Science*, 51(3), 323-329.

Malovanyy, A.; Sakalova, H.; Yatchyshyn, Y.; Plaza, E.; Malovanyy, M. (2013). Concentration of ammonium from municipal wastewater using ion exchange process. *Desalination*, 329, 93-102.

Maranon, E.; Ulmanu, M.; Fernandez, Y.; Anger, I.; Castrillón, L. (2006). Removal of ammonium from aqueous solutions with volcanic tuff. *Journal of Hazardous Materials*, 137(3), 1402-1409.

Margeta, K.; Zabukovec Logar, N.; Siljeg, M.; Farkas, A. (2013). Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective is Their Use. *Water Treatment*, Dr. Walid Elshorbagy, InTech.

Matthias, T.; Kaneko K.; Neimark V.A.; Olivier P.J.; Rodriguez-Reinoso F.; Rouquerol J.; Sing SW K. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069.

Mazloomi, F.; Jalali, M. (2016). Ammonium removal from aqueous solutions by natural Iranian zeolite in the presence of organic acids, cations and anions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 240-249

Mercer, B. W.; Ames, L. L.; Touhill, J. C.; Van Slyke, W. J.; Dean, R. B. (1970). Ammonium removal from secondary effluents by selective ion-exchange. *Research Journal of the Water Pollution Control Federation*, 42(2), 95-107.

Metcalf; Eddy. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. 4th. Ed. New York: Mc Graw Hill Co. (2003).

Miladinovic, N.; Weatherley, L. R. (2008). Intensification of ammonia removal in a combined ion-exchange and nitrification column. *Chemical Engineering Journal*, 135(1–2), 15-24.

Milonjić, S. (2007). A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of Serbian Chemical Society*, 72(12), 1363–1367

Milton, R. M. US Pat. 2 882 243. (1959).

Mohan S.; and Karthikeyan J. (1997). Removal of lignin and tannin color from aqueous solution by adsorption on to activated carbon solution by adsorption on to activated charcoal, *Environmental Pollution*, 97, 183-187.

Moradi, O. (2011). The removal of ions by functionalized carbon nanotube: equilibrium, isotherms and thermodynamic studies. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly Journal*, 25(2), 229-240.

Moradi, O.; Zare, K. (2013). Adsorption of Ammonium Ion by Multi-walled Carbon Nanotube: Kinetics and Thermodynamic Studies. *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostructure*, 21(6), 449-459.

Moussavi, G.; Talebi, S.; Farrokhi, M.; Sabouti, R. M. (2011). The investigation of mechanism, kinetic and isotherm of ammonia and humic acid co-adsorption onto natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 1159-1169.

Myers, A. L.; Prausnitz, J. M. (1965). Thermodynamics of mixed-gas adsorption. *AIChE Journal*, 11(1), 121-127.

Nakasaka, Y.; Tago, T.; Konno, H.; Okabe, A.; Masuda, T. (2012). Kinetic study for burning regeneration of coked MFI-type zeolite and numerical modeling for regeneration process in a fixed-bed reactor. *Chemical Engineering Journal*, 207–208, 368-376.

Ncibi, M. C. (2008). Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 207-212.

Ning, P.; Bart, H. J.; Li, B.; Lu, X.; Zhang, Y. (2008). Phosphateremoval from wastewater by model-La (III) zeoliteadsorbents, 20(6): 670-674 *Journal of Environmental Science*, 20(6), 670-674.

Oladoja, N. A.; Aboluwoye, C. O.; Oladimeji, Y. B. (2008). Kinetics and Isotherm Studies on Methylene Blue Adsorption onto Ground Palm Kernel Coat. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Science*, 32.

Oliveira, C. R.; Rubio, J. (2007). New basis for adsorption of ionic pollutants onto modified zeolites. *Minerals Engineering*, 20(6), 552-558.

Otal, E.; Vilches, L. F.; Luna, Y.; Poblete, R.; García-Maya, J. M.; Fernández-Pereira, C. (2013). Ammonium Ion Adsorption and Settleability Improvement Achieved in a Synthetic Zeolite-Amended Activated Sludge. *Chinese Journal of Chemical Engineers*, 21(9), 1062-1068.

Patoczka, J.; Wilson, D. J. (1984). Kinetics of the desorption of ammonia from water by diffused aeration. *Separation Science and Technology*, 19(1), 77-93.

Qiao, S.; Matsumoto, N.; Shinohara, T.; Nishiyama, T.; Fujii, T.; Bhatti, Z.; Furukawa, K. (2010). High-rate partial nitrification performance of high ammonium containing wastewater under low temperatures. *Bioresource Technology*, 101(1), 111-117.

Rahimpour, M. R.; Mottaghi, H. R. (2009). Simultaneous Removal of Urea, Ammonia, and Carbon Dioxide from Industrial Wastewater Using a Thermal Hydrolyzer Separator Loop. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(22), 10037-10046.

Rahmani, A. R.; Mahvi, A. H.; Mesdaghinia, A. R.; Nasser, S. (2004). Investigation of ammonia removal from polluted waters by Clinoptilolite zeolite. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 1(2), 125-133.

Rayalu, S. S.; Udhoji, J. S.; Meshram, S. U.; Naidu, R. R.; Devotta, S. (2005). Estimation of crystallinity in flyash-based zeolite-A using XRD and IR spectroscopy. *Current Science*, 89, 2147-2151.

Reichert, J.; Lochtmann, S. (1984). Auftreten von Nitrit in Wasserversorgungssystemen. [Occurrence of nitrite in water distribution systems.] *Gas- und Wasserfach, Wasser-Abwasser*, 125, 442-446.

Ren, R.; Li, K.; Zhang, C.; Liu, D.; Sun, J. (2011). Biosorption of tetradecyl benzyl dimethyl ammonium chloride on activated sludge: Kinetic, thermodynamic and reaction mechanisms. *Bioresource Technology*, 102(4), 3799-3804.

Ribeiro, F. R. *Zeolites: Science and Technology*. The Hague: Martinus Nijhoff Publishers. (1984).

Ríos, C. A.; Williams, C. D.; Fullen, M. A. (2009). Nucleation and growth history of zeolite LTA synthesized from kaolinite by two different methods. *Applied Clay Science*, 42, 446-454.

Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. *Adsorption of powders and porous solids: Principles, Methodology and Applications*. London: Academic Press. (1999).

Rožić, M.; Cerjan-Stefanović, Š.; Kurajica, S.; Mačefat, M.; Margeta, K.; Farkaš, A. (2005). Decationization and dealumination of clinoptilolite tuff and ammonium exchange on acid-modified tuff. *Journal of Colloid Interface Science*, 284(1), 48-56.

Rožić, M.; Miljanic, S. (2011). Sorption of HDTMA cations on Croatian natural mordenite tuff. *Journal of Hazardous Materials*, 185(1), 423-429.

Ruggieri, F.; Marín, V.; Gimeno, D.; Fernandez-Turiel, J. L.; García-Valles, M.; Gutierrez, L. (2008). Application of zeolitic volcanic rocks for arsenic removal from water. *Engineering Geology*, 101(3-4), 245-250.

Ruiz, R.; Blanco, C.; Pesquera, C.; Gonzalez, F.; Benito, I.; Lopez, J. L. (1997). Zeolitization of a bentonite and its application to the removal of ammonium ion from waste water. *Applied Clay Science*, 12, 73-83.

Ruthven, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. New York: Wiley Interscience Publication. (1984).

Sabbah, I.; Baransi, K.; Massalha, N.; Dawas, A.; Saadi, I.; Nejidat, A. (2013). Efficient ammonia removal from wastewater by a microbial biofilm in tuff-based intermittent biofilters, *Ecological Engineering*, 53, 354-360.

Saltalý, K.; Sarý, A.; Aydýn, M. (2007). Removal of ammonium ion from aqueous solution by natural Turkish (Yýldýzeli) zeolite for environmental quality. *Journal of Hazardous Materials*, 141(1), 258-263.

Schroeder, J. P.; Croot, P. L.; Von Dewitz, B.; Waller, U.; Hanel, R. (2011). Potential and limitations of ozone for the removal of ammonia, nitrite, and yellow substances in marine recirculating aquaculture systems. *Aquacultural Engineering*, 42(1), 35-41.

Smil, V. *Cycles of life*. New York: Scientific American Library. (2000).

Somerset, V. S.; Petrik White, R. A.; Klink, M. J.; Key, D.; Iwuoha, E. I. (2005). Alkaline hydrothermal zeolites synthesized from high SiO₂ and Al₂O₃ co-disposal fly ash filtrates. *Fuel*, 84(2324-2329).

Sprynskyy, M.; Golembiewski, R.; Trykowski, G.; Buszewski, B. (2010). Heterogeneity and hierarchy of clinoptilolite porosity. *Journal of Physical Chemistry Solids*, 71, 1269-1277.

Sprynskyy, M.; Lebedynets, M.; Terzyk, A. P.; Kowalczyk, P.; Namieśnik, J.; Buszewski, B. (2005). Ammonium sorption from aqueous solutions by the natural zeolite Transcarpathian clinoptilolite studied under dynamic conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284(2), 408-415.

Stefanakis, A. I.; Akrotos, C. S.; Gikas, G. D.; Tsihrintzis, V. A. (2009). Effluent quality improvement of two pilot-scale, horizontal subsurface flow constructed wetlands using natural zeolite. *124:1-3:131-143. Microporous and Mesoporous Materials*, 124(1-3), 131-143.

Suneetha, M.; Ravindhranath, K. (2012). Removal of ammonia from polluted waters using biosorbents derived from powders of leaves, stems or barks of some plants. *Pharmaceutical Chemistry*, 4(1), 214-227.

Szostak, R. *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification*. New York: Van Nostrand Reinhold. (1989).

Šiljeg, M.; Foglar, L.; Kukučka, M. (2010). The ground water ammonium sorption onto Croatian and Serbian clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1–3), 572-577.

Tanaka, J.; Matsumura, M. (2003). Application of ozone treatment for ammonia removal in spent brine. *Advances in Environmental Research*, 7(4), 835-845.

Tang, C. J.; Zheng, P.; Ding, S.; Lu, H. F. (2014). Enhanced nitrogen removal from ammonium-rich wastewater containing high organic contents by coupling with novel high-rate ANAMMOX granules addition. *Chemical Engineering Journal*, 240, 454-461.

Terres, E. (1996). Influence of the Synthesis Parameters on Textural and Structural Properties of MCM-41 Mesoporous Material. *Microporous and Mesoporous Materials*, 431, 111-116.

Thornton, A.; Pearce, P.; Parsons, S. A. (2007a). Ammonium removal from solution using ion exchange on to MesoLite, an equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials*, 147(3), 883-889.

Thornton, A.; Pearce, P.; Parsons, S. A. (2007b). Ammonium removal from digested sludge liquors using ion exchange. *Water Research*, 41(2), 433-439.

Valero, M. C.; Mara, D. D. (2007). Nitrogen removal via ammonia volatilization in maturation ponds. *Water Science and Technology*, 55(11), 87-92.

Vassileva, P.; Voikova, D. (2009). Investigation on natural and pretreated Bulgarian clinoptilolite for ammonium ions removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2), 948-953.

Wang, S.; Zhub, Z. H. (2006). Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 946-952.

Wang, X.; Lü, S.; Gao, C.; Xu, X.; Zhang, X.; Bai, X.; Wu, L. (2014). Highly Efficient Adsorption of Ammonium onto Palygorskite Nanocomposite and Evaluation of its Recovery as a Multifunctional Slow-release Fertilizer. *Chemical Engineering Journal*, 252, 404-414.

Worch, E. (2012). *Adsorption technology in water treatment. Fundamentals, Processes and Modeling*, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin/Boston.

Yang, R. T. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*: Wiley. (2003).

Yu, X.; Wan, C.; Lei, Z.; Liu, X.; Zhang, Y.; Lee, D. J.; Tay, J. H. (2014). Adsorption of ammonium by aerobic granules under high ammonium levels. *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineering*, 45(1), 202-206.

Zhang, D.; Li, W.; Huang, X.; Qin, W.; Liu, M. (2013). Removal of ammonium in surface water at low temperature by a newly isolated *Microbacterium* sp. strain SFA13. *Bioresource Technology*, 137, 147-152.

Zhao, Y.; Zhang, B.; Zhang, X.; Wang, J.; Liu, J.; Chen, R. (2010). Preparation of highly ordered cubic NaA zeolite from halloysite mineral for adsorption of ammonium ions. *Journal of Hazardous Materials*, 178, 658-664.

Zhao, Z.; Cui, X.; Ma, J.; Li, R. (2007). Adsorption of carbon dioxide on alkali-modified zeolite 13X adsorbents. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1(3), 355-359.

Zheng, H.; Han, L.; Ma, H.; Zheng, Y.; Zhang, H.; Liu, D.; S., L. (2008). Adsorption characteristics of ammonium ion by zeolite 13X. *Journal of Hazardous Materials*, 158(2), 577-584.

Zheng, Y.; Liu, Y.; Wang, A. (2011). Fast removal of ammonium ion using a hydrogel optimized with response surface methodology. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 1201-1208.

8. PRILOG

<i>Rezultati eksperimenta – pilot kolona</i>										
UKUPNO vreme rada - $\Sigma\tau$ (h)	V_{out} (L) kumulativna zapremina	BV	Protok (L/h)	Brzina protoka (m/h)	AMC_{out} (mg/L)	AMC_{in}^- / AMC_{out} (mg/L)	η (%)	AM_{in} (g)	AM_{out} (g)	AM_{ads} (g)
1,53	437,99	15,64	285,65	8,40	0,19	1,99	91,28	0,95	0,08	0,87
4,20	1199,72	42,85	285,65	8,40	0,15	2,03	93,12	2,62	0,18	2,44
6,20	1771,01	63,25	285,65	8,40	0,13	2,05	94,04	3,86	0,23	3,63
10,20	2913,60	104,06	285,65	8,40	0,18	2	91,74	6,35	0,52	5,83
12,20	3484,90	124,46	285,65	8,40	0,18	2	91,74	7,60	0,63	6,97
14,20	4056,19	144,86	285,65	8,40	0,19	1,99	91,28	8,84	0,77	8,07
16,20	4627,49	165,27	285,65	8,40	0,21	1,97	90,37	10,09	0,97	9,12
17,45	4984,55	178,02	285,65	8,40	0,22	1,96	89,91	10,87	1,10	9,77
18,70	5341,61	190,77	285,65	8,40	0,22	1,96	89,91	11,64	1,18	10,47
20,70	5977,61	213,49	318,00	9,35	0,18	2	91,74	13,03	1,08	11,96
22,20	6302,61	225,09	216,67	6,37	0,19	1,99	91,28	13,74	1,20	12,54
24,37	6924,61	247,31	287,08	8,44	0,18	2	91,74	15,10	1,25	13,85
26,37	7498,61	267,81	287,00	8,44	0,2	1,98	90,83	16,35	1,50	14,85
28,20	8011,61	286,13	279,82	8,23	0,23	1,95	89,45	17,47	1,84	15,62
30,20	8594,32	306,94	291,36	8,57	0,2	1,98	90,83	18,74	1,72	17,02
32,20	9177,04	327,75	291,36	8,57	0,24	1,94	88,99	20,01	2,20	17,80
34,20	9759,75	348,56	291,36	8,57	0,24	1,94	88,99	21,28	2,34	18,93
36,20	10342,46	369,37	291,36	8,57	0,32	1,86	85,32	22,55	3,31	19,24
38,20	10925,18	390,18	291,36	8,57	0,4	1,78	81,65	23,82	4,37	19,45
40,20	11507,89	411,00	291,36	8,57	0,53	1,65	75,69	25,09	6,10	18,99
42,20	12090,61	431,81	291,36	8,57	0,56	1,62	74,31	26,36	6,77	19,59
44,20	12579,61	449,27	244,50	7,19	0,58	1,6	73,39	27,42	7,30	20,13
45,70	13020,61	465,02	294,00	8,65	0,58	1,6	73,39	28,38	7,55	20,83
48,45	13780,61	492,16	287,25	8,45	0,59	1,59	72,94	30,04	8,13	21,91
50,45	14341,61	512,20	280,50	8,25	0,69	1,49	68,35	31,26	9,90	21,37
52,20	14847,10	530,25	288,85	8,50	0,76	1,42	65,14	32,37	11,28	21,08
54,20	15424,80	550,89	288,85	8,50	0,89	1,29	59,17	33,63	13,73	19,90
58,20	16580,21	592,15	288,85	8,50	1,06	1,12	51,38	36,14	17,58	18,57
62,20	17735,62	633,42	288,85	8,50	1,29	0,89	40,83	38,66	22,88	15,78
65,70	18746,61	669,52	288,85	8,50	1,44	0,74	33,94	40,87	27,00	13,87
71,70	20419,61	729,27	274,00	8,06	1,56	0,62	28,44	44,51	31,85	12,66
76,20	21717,86	775,64	293,13	8,62	1,57	0,61	27,98	47,34	34,10	13,25
82,20	23476,61	838,45	293,13	8,62	1,85	0,33	15,14	51,18	43,43	7,75
93,70	26600,61	950,02	282,00	8,29	1,95	0,23	10,55	57,99	51,87	6,12
99,37	28186,61	1006,66	282,43	8,31	2,05	0,13	5,96	61,45	57,78	3,66
104,20	29564,43	1055,87	285,07	8,38	2,04	0,14	6,42	64,45	60,31	4,14
118,20	33540,55	1197,88	277,33	8,16	2,13	0,05	2,29	73,12	71,44	1,68
126,20	35737,93	1276,35	273,88	8,06	2,11	0,07	3,21	77,91	75,41	2,50
134,20	37928,93	1354,60	273,88	8,06	2,07	0,11	5,05	82,69	78,51	4,17
137,20	38750,55	1383,95	273,88	8,06	2,07	0,11	5,05	84,48	80,21	4,26
140,20	39579,55	1413,56	274,00	8,06	2,12	0,06	2,75	86,28	83,91	2,37