
ADSORPTION OF AMMONIA BY BASE ACTIVATED BENTONITE CLAY: KINETIC AND EQUILIBRIUM STUDIES

Miodrag Šmelcerović

Vocational High School for Technology and Art - Leskovac, Republic of Serbia

msmelcerovic@yahoo.com

Abstract: Nitrogen compounds are essential elements for living organisms. The increased concentration of ammonia in ionized (NH_4^+) and non-ionized form (NH_3) in surface waters causes negative effects on aquatic organisms, since it enters into the nitrogen cycle, and thus contributes to the eutrophication of water. The presence of higher concentrations of ammonia in surface waters than natural ones is the result of faecal contamination through the sewage system or runoff from arable areas which were treated with fertilizer. Water contaminated with ammonia can be purified by various methods: biological (nitrification-denitrification method), oxidation with chlorine, chemical precipitation, membrane filtration, etc. One of the alternative methods is removal by adsorption with natural materials such as clay and zeolite. Bentonite clay was marked off as a suitable adsorbent of cationic pollutants due to the permanent negatively charged surface. The textural properties (specific surface, porosity) and structural properties of bentonite clay (the distance between the layers, the type of ions in the space between the layers) and consequently its adsorption capacity for pollutants is changed with the activation by acid or base and intercalation. There is very little literature data on the application of bentonite clay for removal of ammonium ions. Therefore, the aim of this work is activating the raw bentonite clay with a base and its application as an adsorbent for removal of ammonium ions from aqueous solutions. The influence of the adsorption conditions (adsorbent dose, temperature, pH, adsorbate concentration and contact time) on the amount of removed ammonia from the aqueous solution was investigated. Equilibrium data were analyzed by Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherms. The best agreement with experimental data was obtained by Langmuir isotherm ($R^2 = 0.987$). The following kinetic models were applied: the pseudo-first order, pseudo-second order, and the intra-particle diffusion model. The pseudo-second order model is most suitable for describing the adsorption of ammonium ions onto the base activated bentonite from aqueous solutions ($R^2 = 0.997$). Removal of ammonium ions by activated clay is a pH-dependent and endothermic process, the adsorption degree of pollutants is increased with rising temperature. The highest adsorption capacity of the base activated bentonite clay of 26.82 mg/g was obtained in a solution of pH 6 and a temperature of 40 °C, at an adsorbent dose of 2 g/dm³ and at an adsorbate concentration of 100 mg/dm³. By activating the adsorbent in a 1 M NaOH solution, the adsorption ability of the bentonite clay towards ammonium ions is improved. The results of this study show that the base activated bentonite clay is a potential adsorbent material for ammonia, i.e. ammonium ions.

Keywords: adsorption, ammonium ions, bentonite clay, kinetics.

АДСОРПЦИЈА АМОНИЈАКА БАЗНО АКТИВИРАНОМ БЕНТОНИТНОМ ГЛИНОМ: КИНЕТИЧКА И РАВНОТЕЖНА ИСПИТИВАЊА**Миодраг Шмелцеровић**

Висока технолошко уметничка струковна школа - Лесковац, Република Србија

msmelcerovic@yahoo.com

Резиме: Једињења азота представљају есенцијалне елементе за живе организме. Повећана концентрација амонијака у јонизованом (NH_4^+) и нејонизованом облику (NH_3) у површинским водама узрокује негативне ефекте на водене организме, јер улази у циклус кружења азота, а самим тим доприноси еутрофикацији водних тела. Присутност амонијака у већим концентрацијама у површинским водама од природних је последица загађења фекалног порекла преко канализационог система или спирања са обрадивих површина која су третирана ђубривом. Воде контаминирани амонијаком се могу пречистити различитим поступцима: биолошким поступком (метод нитрификације-денитрификације), оксидацијом са хлором, хемијском преципитацијом, мембранском филтрацијом, итд. Један од алтернативних поступака јесте уклањање путем адсорпције са природним материјалима попут глине и зеолита. Бентонитна глина се издвојила као погодан адсорбент катјонских загађивача захваљујући перманентно негативно наелектрисаној површини. Поступком активације киселином или базом и интеркалацијом мењају се текстурална својства (специфична површина,

порозност) и структурна својства бентонитне глине (растојање између слојева, врста јона у простору између слојева), а самим тим и њен капацитет адсорпције загађивача. У литератури постоји врло мало података о примени бентонитне глине за уклањање амонијум јона. Стога је циљ рада активација сирове бентонитне глине базом и њена примена као адсорбента за уклањање амонијум јона из водених раствора. Испитан је утицај услова адсорпције (доза адсорбента, температура, рН, концентрација адсорбата и контактено време) на количину уклоњеног амонијака из воденог раствора. Равнотежни подаци су анализирани Лангмировом, Фројндлиховом и Дубинин-Радушкевичевом изотермом. Најбоље слагање експерименталних података је добијено Лангмировом изотермом ($R^2 = 0,987$). Од кинетичких модела су примењени модел псеудо-првог реда, псеудо-другог реда и модел дифузије унутар честица. Модел псеудо-другог реда је најпогоднији за описивање адсорпције амонијум јона на базно активирани бентонит из водених раствора ($R^2 = 0,997$). Уклањање амонијум јона активираним глином је рН зависан и ендотерман процес, са повишењем температуре расте степен адсорпције загађивача. Највећи адсорпциони капацитет базно активирани бентонитне глине од 26,82 mg/g је добијен у раствору рН вредности 6 и температуре 40 °C при дози адсорбента 2 g/dm³ и концентрацији адсорбата 100 mg/dm³. Адсорпциона способност бентонитне глине према амонијум јонима је побољшана активацијом адсорбента у 1 М раствору NaOH. Резултати овог истраживања показују да је базно активирани бентонитна глина потенцијални адсорбентни материјал за амонијак тј. амонијум јоне.

Кључне речи: адсорпција, амонијум јони, бентонитна глина, кинетика.

1. УВОД

Већа количина амонијум јона у водним телима узрокује брзи раст алги и смањење концентрације раствореног кисеоника у воденом медијуму, што за последицу има прекривање површина водних ресурса. Крајњи ефекат је промена укуса и боје воде [1]. Површинске воде се загађују амонијаком преко ефлуената из домаћинства и индустрије као што је петрохемија. Отпадне воде из домаћинства садрже органска једињења азота, која се током транспорта до постројења за третман отпадних вода могу разложити до амонијум јона. Као главни извори амонијака издвајају се: отпадне воде фабрика за производњу хемијских влакана и вештачких ђубрива и отицај са обрадивих површина [1-4].

Адсорпција је широко коришћена метода за уклањање загађивача. Економски аспект процеса адсорпције зависи од цене адсорбента и његове способности регенерације. Бентонитна глина је јефтин адсорбентни материјал који је значајно распрострањен у природи [5]. Бентонит је природна глина која припада групи 2:1 диоктаедарских смектита и карактерише је висок садржај монтморионита. Структурно је састављен од два тетраедарска слоја (лист или плоча) силиката између којих се налази октаедарски слој алуминијума. Негативно наелектрисање бентонита се приписује изоморфној супституцији Si⁴⁺ јона тетраедарског слоја са Al³⁺ јонима и Al³⁺ јона октаедарског слоја са Mg²⁺ јонима. Негативно наелектрисање је уравнотежено изменљивим катјонима попут Ca²⁺ и Na⁺ јона [6-8]. Хемијски састав бентонитне глине зависи од њеног порекла и одређује особине као што су наелектрисање слоја, капацитет катјонске измене, адсорпциони капацитет и морфологију. Ради повећања адсорпционих способности сирове бентонитне глине примењују се различити поступци модификације: активирање киселинама или базама, термичка активација, третирање катјонским сурфактантима, итд. [9].

Циљ рада је модификација бентонитне глине у базној средини на повишеној температури (70 °C) и дефинисање оптималних услова адсорпције амонијум јона из водених раствора у погледу дозе адсорбента, температуре, рН вредности, концентрације адсорбата и контактеног времена.

2. МАТЕРИЈАЛ И МЕТОДЕ

Сирова бентонитна глина у праху (БВП-2) је добијена од фирме “Кварц доо” из Младеновца. Коришћене хемикалије у овом раду су: HCl (Zorka Pharma, Србија), NaOH (J.T. Baker, Netherlands), NH₄Cl (Здравље, Србија) и Nessler-ов реагенс.

Активирање глине

Сирова бентонитна глина је активираним са 1 М раствором NaOH (однос глине према раствору је 1:5 g/cm³) у току 5 h на 70 °C уз мешање од 100 obr/min на магнетној мешалици (MSH-30A, Witeg, Germany). Након тога суспензија је филтрирана на Бихнеровом левку и испрана неколико пута дестилованом водом. Бентонитна глина је пре примене подвргнута сушењу 24 h на 105 °C.

Адсорпциони експерименти

Адсорпциони експерименти су извођени у ерленмајерима са 50 cm³ раствора адсорбата при константној брзини мешања од 150 obr/min на магнетној мешалици. Доза адсорбента (0,25-6 g/dm³), температура (25-40

°C), pH (2-10), концентрација амонијум јона ($10-100 \text{ mg/dm}^3$) и контактено време ($10-360 \text{ min}$) су варирани током адсорпционог процеса. Раствори амонијум јона су припремљени растварањем адекватне количине NH_4Cl у дестилованој води. pH раствора адсорбата је подешен додатком HCl или NaOH на дигиталном pH метру (HI-2209, HANNA, USA). Након процеса адсорпције амонијум јона узимани су аликвоти у одређеним временским периодима и разблажени, а потом и профилирани кроз $0,45 \mu\text{m}$ филтере (Nylon Syringe filters, USA). У 5 cm^3 узорка додато је по $0,1 \text{ cm}^3$ Nessler-овог реагенса и након 10 min је мерена апсорбанца на 425 nm на UV-VIS LLG спектрофотометру UniSpec 2.

Адсорбована количина амонијум јона од стране бентонитне глине током времена, $q_t \text{ (mg/g)}$, је израчуната по следећој једначини:

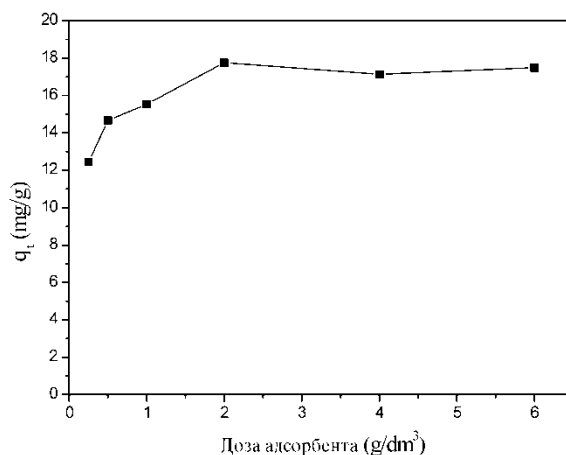
$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \quad (1)$$

где су c_0 и c_t почетна концентрација раствора амонијум јона и концентрација раствора амонијум јона у временском тренутку $t \text{ (mg/dm}^3)$, редом. V је почетна запремина раствора амонијум јона (dm^3), док је m маса бентонитне глине (g).

При оптималним условима адсорпције амонијум јона на активiranу бентонитну глину (доза адсорбента 2 g/dm^3 , температура $40 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 6 и концентрација амонијум јона 75 mg/dm^3) вршен је и експеримент са сировом глином за временски период од 180 min .

3. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

На Слици 1 приказана је зависност адсорбоване количине амонијум јона од дозе адсорбента ($0,25-6 \text{ g/dm}^3$). Испитивања су извођена у раствору pH вредности 6, температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$ и концентрације 150 mg/dm^3 за временски период од 180 min .

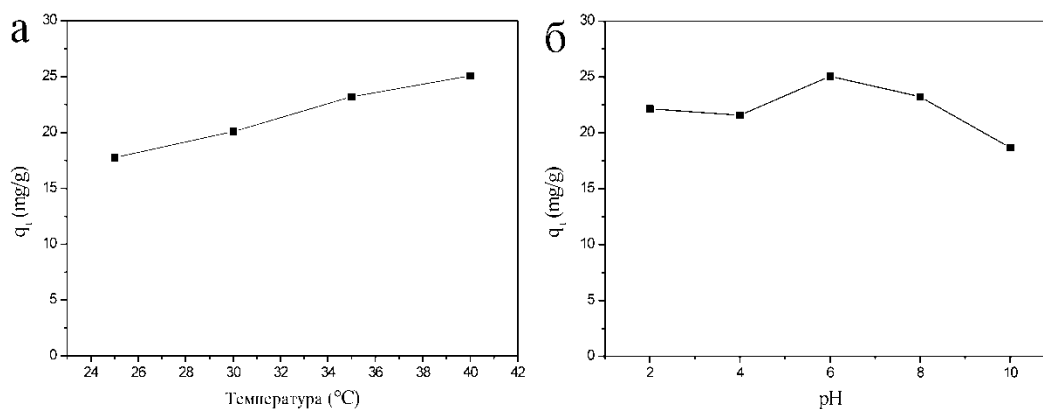


Слика 1. Утицај дозе активираних бентонитних глине на адсорпцију амонијум јона

Уклањање амонијум јона из водених раствора расте са порастом дозе адсорбента од $0,25$ до 2 g/dm^3 , што се приписује повећању броја доступних адсорпционих места за везивање загађивача. Незнатна промена количине адсорбованих амонијум јона се јавља са повећањем дозе адсорбента изнад 2 g/dm^3 . Зато је та доза адсорбента коришћена за даље сетове експеримената.

Температура и pH су параметри који могу лимитирати или побољшати капацитет уклањања загађујуће материје адсорбентом. Амонијак у воденој средини постоји у два облика, нејонизовани (NH_3) и јонизовани (NH_4^+), што зависи од температуре, pH вредности и јонске јачине раствора [10]. Адсорпциона способност базно активираних бентонитних глине за амонијум јоне у функцији температуре и pH вредности приказана је на Слици 2а и б. Утицај ових параметара адсорпције је испитан при концентрацији боје 75 mg/dm^3 у току 180 min .

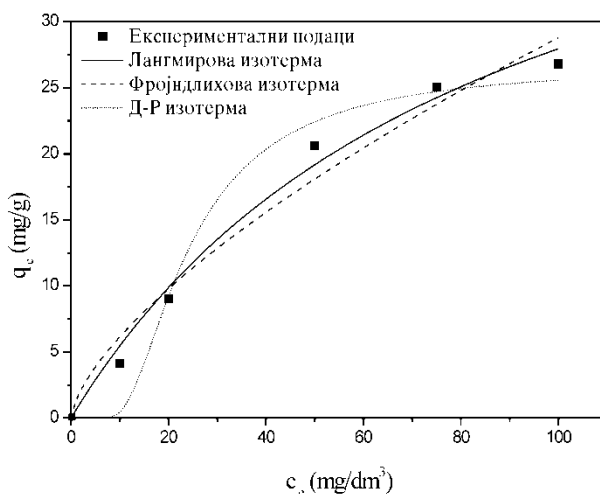
Температура има позитиван ефекат на уклањање амонијум јона бентонитом из раствора pH вредности 6, и са повишењем температуре од 25 до $40 \text{ }^\circ\text{C}$ долази до раста адсорпције овог загађивача. Изводи се закључак да је адсорпција амонијачног азота из водених раствора на бентонитну глину ендотерман процес.



Слика 2. Зависност адсорбоване количине амонијум јона базно активираним бентонитном глином од температуре (а) и рН вредности (б)

Највећи адсорпциони капацитет глине у испитиваном опсегу рН вредности (2-10) за амонијум јоне на 40 °C је постигнут при рН 6, и износи 25,06 mg/g. На рН вредности раствора испод 8 амонијак је већим делом присутан у јонизованом облику [4], тако да се између адсорбента и загађивача при овим условима могу успоставити електростатичке интеракције или пак процес јонске измене.

Добијени равнотежни подаци за адсорпцију амонијум јона при оптималним условима (рН 6, температура 40 °C) за временски период од 180 min у концентрационом опсегу од 10-100 mg/dm³ анализирани су Лангмировом, Фројндлиховом и Дубинин-Радушкевичевом (Д-Р) изотермом (Слика 3) [11-13].



Слика 3. Изотерме адсорпције амонијум јона на базно активирани бентонитну глину

Параметри адсорпције су одређени методом нелинеарне регресије помоћу програма Origin Pro 8.0 (OriginLab Corporation, USA), и дати Табелом 1. Лангмирова изотерма показује најбоље слагање са добијеним подацима ($R^2 = 0,987$), што указује да се амонијум јони вероватно адсорбују монослојно на површину активираниг бентонита. Физичка сорпција је механизам процеса уклањања амонијум јона глином, јер су вредности средње слободне енергије из Д-Р модела мање од 8 kJ/mol (Табела 1) [14]. Највећи степен уклањања амонијум јона бентонитном глином, 26,82 mg/g, добијен је у раствору концентрације 100 mg/dm³.

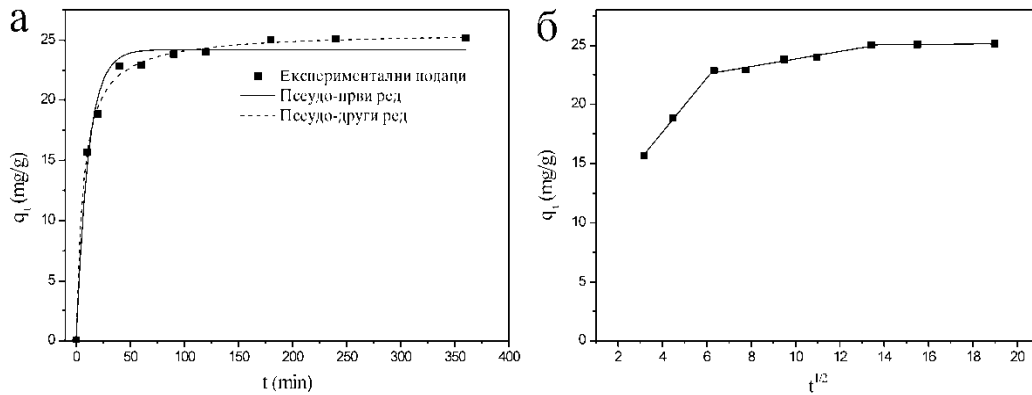
Од кинетичких модела за описивање адсорпције амонијум јона на активирани бентонитну глину примењени су: модел псеудо-првог реда, псеудо-другог реда и модел дифузије унутар честица [15-17]. Експериментални услови за одређивање кинетике адсорпције амонијум јона су: рН 6, температура 40 °C, концентрација амонијум јона 75 mg/dm³. Процес адсорпције је праћен до 360 min.

Графици кинетичких модела дати су на Слици 4, а кинетички параметри са коефицијентима корелације у Табели 2.

Табела 1. Параметри изотерми за адсорпцију амонијум јона на бентонитну глину

Изотерма	Једначина	Параметар	NH ₄ ⁺
Лангмирова [11]	$q_e = \frac{q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e}$	$K_L \times 10^3$ (dm ³ /mg)	11,83
		q_m (mg/g)	51,58
		R^2	0,987
Фројндлихова [12]	$q_e = K_F c_e^{1/n}$	K_F ((mg/g) (dm ³ /mg) ^{1/n})	1,31
		n (g/dm ³)	1,49
		R^2	0,968
Д-Р [13]	$q_e = q_{DR} \exp(-K_{DR} \varepsilon^2)$ $\varepsilon = RT \ln\left(\frac{1}{1+c_e}\right)$ $E = \left(\frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}}\right)$	q_{DR} (mg/g)	26,73
		$K_{DR} \times 10^5$ (mol ² /J ²)	7,30
		E (J/mol)	82,76
		R^2	0,964

* q_e је равнотежни адсорпциони капацитет за адсорбат (mg/g); q_m је максимални адсорпциони капацитет за адсорбат; c_e је равнотежна концентрација адсорбата (mg/dm³); K_L је Лангмирова равнотежна константа која је у вези са енергијом адсорпције; n је константа која указује на фаворизованост процеса адсорпције; K_F је константа која одговара адсорпционом капацитету; q_{DR} је Д-Р максимални адсорпциони капацитет; K_{DR} је константа која је у вези са средњом слободном енергијом E ; R је универзална гасна константа (J/mol K); T је температура (K)



Слика 4. Кинетички модели адсорпције амонијум јона на бентонитну глину: псеудо-први ред (а), псеудо-други ред (а) и дифузија унутар честица (б)

Табела 2. Кинетички параметри адсорпције амонијум јона на бентонитну глину

Модел	Једначина	Параметар	NH ₄ ⁺
Псеудо-први ред [15]	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	$q_{e, eks}$ (mg/g)	25,16
		$q_{e, izr}$ (mg/g)	24,21
		$k_1 \times 10^2$ (1/min)	8,94
		R^2	0,983
Псеудо-други ред [16]	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$	$q_{e, izr}$ (mg/g)	25,70
		$k_2 \times 10^3$ (g/mg min)	5,93
		R^2	0,997
		k_{id1} (mg/g min ^{1/2})	2,28
		C_1	8,53
Дифузија унутар честица [17]	$q_t = k_{id} t^{1/2} + C$	R^2	0,998
		k_{id2} (mg/g min ^{1/2})	0,32
		C_2	20,70
		R^2	0,943
		k_{id3} (mg/g min ^{1/2})	0,02
		C_3	24,82
	R^2	0,962	

* k_1 , k_2 и k_{id} су константе брзине адсорпције псеудо-првог реда, псеудо-другог реда и дифузије унутар честица, редом; C је константа која се односи на дебљину граничног слоја.

На основу вредности коефицијента корелације и слагања добијене експерименталне вредности адсорпционог капацитета ($q_{e, eks}$) и вредности израчунатог адсорпционог капацитета ($q_{e, izr}$) закључује се да адсорпција амонијум јона на активiranу бентонитну глину прати модел псеудо-другог реда (Табела 2). Линеарна права зависности q_t од $t^{1/2}$ не пролази кроз координатни почетак, тако да дифузија унутар честица није једини корак који контролише уклањање амонијум јона. Са графика на Слици 4б се уочавају три линеарне праве које указују да се адсорпциони процес одиграва у три фазе: 1) транспорт јона кроз дифузиони слој раствора до спољашње површине адсорбента (површинска адсорпција), 2) дифузија унутар честица и 3) завршна фаза адсорпције и успостављање стања равнотеже. Адсорпциони капацитет базно активираних бентонитних глина за амонијум јоне ($q_t = 25,06 \text{ mg/g}$) је знатно већи при оптималним условима адсорпције (доза адсорбента 2 g/dm^3 , температура $40 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 6, концентрација амонијум јона 75 mg/dm^3 и време 180 min) у поређењу са капацитетом сирове бентонитне глина ($q_t = 11,54 \text{ mg/g}$).

4. ЗАКЉУЧАК

Процесом модификације бентонитне глина, активацијом са NaOH на повишеној температури, повећан је адсорпциони капацитет сирове бентонитне глина за амонијум јоне. Адсорпција амонијум јона на базно активiranу глину је процес на који утиче температура и pH вредност (оптимални услови су $40 \text{ }^\circ\text{C}$ и pH 6). Од примењених адсорпционих изотерми, Лангмирова изотерма најбоље описује процес уклањања амонијум јона активiranом бентонитном глином ($R^2 = 0,987$). Интеракција активiranог адсорбента и амонијум јона је физичке природе. Кинетички резултати указују да адсорпција амонијум јона прати модел псеудо-другог реда ($R^2 = 0,997$). На основу модела дифузије унутар честица се изводи закључак да уклањање амонијум јона модификованим адсорбентом обухвата три фазе: површинску адсорпцију, дифузију унутар честица и успостављање равнотеже. У овом раду је базно активiranом глином адсорбована највећа количина амонијум јона, $q_m = 26,82 \text{ mg/g}$, при pH 6, температури $40 \text{ }^\circ\text{C}$, дози глина 2 g/dm^3 и концентрацији раствора 100 mg/dm^3 .

ЛИТЕРАТУРА

- [1] H. Shan, J. P. Obbard, Ammonia removal from freshwater using nitrifying bacteria enriched from a seawater aquaculture pond, *Biotechnology Letters*, vol. 25, pp. 1469–1471, 2003.
- [2] M. Rožić, Š. Cerjan-Stefanović, S. Kurajica, V. Vančina, E. Hodžić, Ammoniacal Nitrogen Removal from Water by Treatment with Clays and Zeolites, *Water Research*, vol. 34, pp. 3675–3681, 2000.
- [3] Hedstrom, Ion Exchange of Ammonium in Zeolites: A Literature Review, *Journal of Environmental Engineering*, vol. 127, pp. 673–681, 2001.
- [4] S. Eturki, F. Ayari, N. Jedidi, H. Ben Dhia, Use of Clay Mineral to Reduce Ammonium from Wastewater. Effect of Various Parameters, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, vol. 48, pp. 276–283, 2012.
- [5] J. Ma, J. Qi, C. Yao, B. Cui, T. Zhang, D. Li, A novel bentonite-based adsorbent for anionic pollutant removal from water, *Chemical Engineering Journal*, vol. 200-202, pp. 97–103, 2012.
- [6] E. Eren, B. Afsin, Y. Onal, Removal of lead ions by acid activated and manganese oxide-coated bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 161, pp. 677–685, 2009.
- [7] P. Baskaralingam, M. Pulikesi, D. Elango, V. Ramamurthi, S. Sivanesan, Adsorption of acid dye onto organobentonite, *Journal of Hazardous Materials*, vol. B 128, pp. 138–144, 2006.
- [8] K. Chinoune, K. Bentaleb, Z. Bouberka, A. Nadim, U. Maschke, Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by dirty bentonite, *Applied Clay Science*, vol. 123, pp. 64–75, 2016.
- [9] M. Toor, B. Jin, S. Dai, V. Vimonses, Activating natural bentonite as a cost-effective adsorbent for removal of Congo-red in wastewater, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 21, pp. 653–661, 2015.
- [10] R. M. Burgess, M. C. Pelletier, K. T. Ho, J. R. Serbst, S. A. Ryba, A. Kuhn, M. M. Perron, P. Raczekowski, M. G. Cantwell, Removal of Ammonia Toxicity in Marine Sediment TIEs: A Comparison of Ulva Lactuca, Zeolite and Aeration Methods, *Marine Pollution Bulletin*, vol. 46, pp. 607–618, 2003.
- [11] Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 40, pp. 1361–1403, 1918.
- [12] H. M. F. Freundlich, Over the Adsorption in Solution, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 57, pp. 385–471, 1906.

- [13] M. M. Dubinin, L. V. Radushkevich, Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal, Proceedings of the USSR Academy of Sciences, vol. 55, pp. 331–337, 1947.
- [14] V. B. H. Dang, H. D. Doan, T. Dang-Vu, A. Lohi, Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw, Bioresource Technology, vol. 100, pp. 211-219, 2009.
- [15] S. Lagergren, About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances, Handlingar, vol. 24, pp. 1–39, 1898.
- [16] Y. S. Ho, G. McKay, Sorption of dye from aqueous solution by peat, Chemical Engineering Journal, vol. 70, pp. 115–124, 1998.
- [17] W. J. Weber, J. C. Morris, Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, Journal of the Sanitary Engineering Division, vol. 89, pp. 31–60, 1963.

