

Study of Ammonium and Nitrate Adsorption Kinetics and Isotherm by Common reed (*Phragmites australis*) Biochar from Aqueous Solution

SHILA KHAJAVI-SHOJAEI¹, ABDOLAMIR MOEZZI^{*}, MOJTABA NOROUZI MASIR¹, MEHDI TAGHAVI ZAHEDKOLAEI²

1. Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

2. Department of Chemistry, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

(Received: Jan. 29, 2019- Revised: May. 14, 2019- Accepted: May. 18, 2019)

ABSTRACT

Nitrate and ammonium are the major contaminants of aquatic ecosystem causing eutrophication in water resources. Application of natural, inexpensive and ecofriendly adsorbents can be a useful approach for ammonium and nitrate removal from aqueous solutions. The aim of this study was to investigate the ability of common reed biochar to absorb nitrate and ammonium from aqueous solution. For this purpose, the common reed biochar was prepared at 500°C and its characteristics were measured. The effect of initial concentration, contact time, pH and biochar dosage on nitrate and ammonium adsorption was studied using batch experiment. Adsorption of nitrate and ammonium by biochar reached to equilibrium after 480 and 240 minutes, respectively. The optimal pH for removal of nitrate and ammonium was 3 and 9, respectively. The efficiency of nitrate and ammonium removal increased with increasing contact time and dose of biochar. The pseudo second order kinetic model provides a good description for the adsorption process of ammonium ($r^2=0.994$) and nitrate ($r^2=0.970$). Langmuir and Freundlich isotherms showed the best fit for ammonium and nitrate experimental data, respectively. Generally, the common reed biochar showed a high capacity for adsorption of nitrate (73.52 mg g⁻¹) and ammonium (42.55 mg g⁻¹). Therefore, the exhausted adsorbents containing ammonium and nitrate has a good potential as a soil conditioner that can supply part of plant's need to nitrogen.

Keywords: Adsorption, Common reed biochar, Isotherm, Nitrogen, Organic adsorbent.

بررسی سینتیک و همدمای جذب نیترات و آمونیوم از محلول آبی با استفاده از زغال زیستی نی

شیلا خواجهی شجاعی^۱، عبدالامیر معزی^{۱*}، مجتبی نوروزی مصیر^۱، مهدی تقوی زاهد کلابی^۲

۱. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

۲. گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۱/۹ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۸/۲/۲۴ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۸/۲/۲۸)

چکیده

نیترات و آمونیوم از آلاینده‌های مهم اکوسیستم‌های آبی هستند که سبب ایجاد غنی شدن منابع آبی می‌شوند. استفاده از جاذب‌های طبیعی، ارزان و دوستدار محیط‌زیست می‌تواند راهکار مناسبی برای حذف نیترات و آمونیوم از محیط‌های آبی باشد. هدف از این پژوهش، بررسی توانایی زغال زیستی گیاه نی (*Phragmites australis*) در جذب نیترات و آمونیوم از محلول آبی بود. برای این کار، زغال زیستی نی در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس تهیه و ویژگی‌های آن اندازه‌گیری شد. آزمایش‌های جذب سطحی و تأثیر برخی از پارامترهای مؤثر بر فرایند جذب نیترات و آمونیوم به‌وسیله زغال زیستی نی شامل غلظت اولیه، زمان تماس، pH و مقدار زغال زیستی، به‌صورت پیمانه‌ای بررسی شد. جذب نیترات و آمونیوم توسط زغال زیستی نی به‌ترتیب پس از گذشت ۴۸۰ و ۲۴۰ دقیقه به تعادل رسید. pH بهینه در حذف نیترات و آمونیوم به‌ترتیب برابر ۳ و ۹ بود. کارایی حذف نیترات و آمونیوم با افزایش زمان تماس و مقدار جاذب افزایش یافت. مدل سینتیک شبه درجه دوم توصیف مناسبی از فرایند جذب آمونیوم ($r^2=0/99$) و نیترات ($r^2=0/97$) ارائه داد. مدل‌های لانگمویر ($r^2=0/99$) و فروندلیچ ($r^2=0/99$) به‌ترتیب بهترین برازش را برای داده‌های آمونیوم و نیترات نشان دادند. به‌طورکلی نتایج این پژوهش نشان‌دهنده توانایی بالای زغال زیستی نی برای جذب نیترات (۷۳/۵ میلی‌گرم بر گرم) و آمونیوم (۴۲/۶ میلی‌گرم بر گرم) بود. بنابراین زغال زیستی نی پس از جذب نیترات و آمونیوم به‌دلیل ظرفیت مناسب در تأمین بخشی از نیتروژن موردنیاز گیاهان، پتانسیل خوبی به‌عنوان یک اصلاح‌کننده خاک دارد.

واژه‌های کلیدی: جاذب آلی، جذب سطحی، زغال زیستی نی، نیتروژن، همدم.

مقدمه

مصرف بی‌رویه و نامتعادل کودهای نیتروژنی منجر به آبهویی نیتروژن از مزارع به اکوسیستم آبی می‌شود. نیتروژن به‌ویژه به شکل نیترات به‌دلیل حالیت بالا و عدم نگهداشت آن در خاک، به‌راحتی در آب موجود در منافذ خاک حل شده و به‌سرعت از دسترس ریشه گیاه و لایه فعال خاک آبهویی می‌گردد (Wang *et al.* 2015). آبهویی نیتروژن از اراضی کشاورزی و همچنین استفاده از پساب‌های صنعتی و کشاورزی سبب ایجاد مشکلات زیست‌محیطی از جمله انتشار گازهای گلخانه‌ای و غنی‌شدن (Eutrophication) آب‌های سطحی و زیرزمینی شده است (Wang *et al.* 2015; Wu *et al.*, 2018). بیماری متهموگلوبینمیا در نوزادان، آسیب دستگاه تنفسی و دیابت در کودکان، تشکیل نیتروزآمین‌های سرطان‌زا و سرطان خون و دستگاه گوارش در بزرگسالان و همچنین سقط‌جنین از جمله پیامدهای خطرناک افزایش غلظت نیترات در منابع آبی می‌باشند (Volkmer *et al.*, 2005). همچنین افزایش غلظت آمونیوم سبب تهدید سلامت موجودات زنده می‌شود (Tang *et al.*, 2019). افزون بر حساسیت

دام‌ها، اختلال در سیستم عصبی و تولید انسولین در انسان به دلیل حساسیت به مقادیر بالای آمونیوم نیز گزارش شده است (Britto and Kronzucker, 2002).

تاکنون روش‌های گوناگونی از جمله جذب سطحی و تبادل یونی، رسوب شیمیایی، اسمز معکوس، نیترات‌زدایی و الکترودیالیز برای پالایش نیترات و آمونیوم از منابع آبی استفاده شده است (Huang *et al.*, 2018). از این میان روش جذب سطحی و تبادل یونی به‌دلیل کارایی بالاتر، ارزان بودن، سهولت استفاده و همچنین دوست‌دار محیط‌زیست بودن، بیش‌تر مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است (Yin *et al.*, 2018). تاکنون از جاذب‌های گوناگونی از جمله کربن فعال و زئولیت برای حذف آلاینده‌های معدنی مانند نیترات و آمونیوم استفاده شده است (al., 2015; Vu Marzi *et al.*, 2017). یکی از جاذب‌هایی که در سال‌های اخیر برای پالایش نیترات و آمونیوم مورد توجه قرار گرفته، زغال زیستی یا بیوچار (Biochar) است (Tang *et al.*, 2019).

زغال زیستی یک ماده بسیار متخلخل و غنی از کربن است که از تجزیه حرارتی بقایا و زیست‌توده‌های آلی طی فرایند

نتایج پژوهش‌های پیشین نشان داده که معادلات شبه (Pseudo) برازش قابل قبولی از جذب نیترات و آمونیوم دارند (Usman et al., 2016; Hou et al., 2016). بنابراین، برای بررسی سینتیک فرایند جذب از مدل‌های سینتیک شبه درجه اول، شبه درجه دوم و پخشیدگی درون ذره‌ای (به ترتیب معادلات ۴، ۵ و ۶) استفاده شد.

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \log q_e - \log\left(\frac{k_1 t}{2.303}\right) \quad (\text{رابطه ۴})$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{رابطه ۵})$$

$$q_t = C + k_p t^{1/2} \quad (\text{رابطه ۶})$$

که در این معادلات q_e ، q_t ، k_1 ، k_2 ، k_p و C و t به ترتیب مقدار یون جذب شده در زمان t (mg g^{-1})، مقدار یون جذب شده در زمان تعادل (mg g^{-1})، ثابت سرعت مدل شبه درجه اول (min^{-1})، ثابت سرعت مدل شبه درجه دوم (mg min^{-1})، ثابت مدل درون ذره‌ای ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-0.5}$)، عرض از مبدأ بر حسب (mg g^{-1}) و زمان (min) است.

بررسی هم‌دمای جذب نیترات و آمونیوم

برای بررسی جذب نیترات و آمونیوم، ۰/۱ گرم از زغال زیستی به همراه ۵۰ میلی‌لیتر محلول حاوی هر یک از عناصر نیترات و آمونیوم با غلظت‌های مختلف به لوله‌های سانتریفیوژ پلی‌اتیلنی منتقل شده و لوله‌ها بعد از تکان دادن (۱۷۰ دور بر دقیقه) به مدت ۲۴ ساعت، سانتریفیوژ شدند تا سوسپانسیون به تعادل برسد. غلظت عناصر در محلول رویی با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر تعیین گردید (APHA, 1992). برای توصیف داده‌های جذب نیترات و آمونیوم توسط زغال زیستی از مدل‌های هم‌دمای لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین-رادوشکویچ استفاده شد (به ترتیب معادلات ۷، ۸، ۹ و ۱۰).

$$q_e = q_{\max} \frac{K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (\text{رابطه ۷})$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{رابطه ۸})$$

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (\text{رابطه ۹})$$

$$q_e = q_m \exp\left(-\beta \left[RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)\right]^2\right) \quad (\text{رابطه ۱۰})$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (\text{رابطه ۱۱})$$

در این معادلات q_e : مقدار ماده جذب شده بر روی جاذب در حالت تعادل (mg g^{-1})، q_{\max} : حداکثر ظرفیت جذب توسط جاذب (mg g^{-1})، C_e : غلظت تعادلی محلول (mg L^{-1})، K_L : ثابت تعادل معادله لانگمویر (L mg^{-1}): K_F : ثابت معادله فروندلیچ (L mg^{-1})، n : پارامتر شدت جذب معادله فروندلیچ، A : ثابت پیوند تعادلی (mg^{-1})، B : مرتبط با گرمای جذب سطحی و برابر RT/b (R : ثابت گاز، $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)، T : دمای مطلق (K)، β : ثابت مدل دوبینین-رادوشکویچ و E متوسط انرژی جذب (kJ mol^{-1}) است.

مؤثر بر فرایند جذب شامل غلظت اولیه نیترات و آمونیوم (غلظت-های ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)، زمان تماس (۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۴۸۰، ۶۰۰ و ۹۰۰ دقیقه)، pH (۳، ۵، ۷ و ۹) و مقدار زغال زیستی (۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ گرم بر لیتر) بررسی شد. محدوده غلظت نیترات و آمونیوم بررسی شده در این پژوهش بر اساس نتایج پژوهش‌های پیشین انتخاب شد. حد پایین این محدوده بر اساس حد مجاز نیترات در منابع آبی (بر اساس استانداردهای گزارش شده توسط سازمان بهداشت جهانی (WHO) و موسسه استاندارد تحقیقات صنعتی ایران (ISIRI و APHA)) انتخاب شد که در محدوده ۴۵ تا ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر گزارش شده است (WHO, 2005; APHA, 1992). حد بالای غلظت بر اساس بیشترین غلظت نیترات یافت شده در منابع آبی ایران (۳۱۸ میلی‌گرم بر لیتر) که در پژوهش‌های پیشین گزارش شده است (Khosravi Dehkordi et al., 2006)؛ انتخاب گردید. برای انجام آزمایش‌ها محلول‌های مادر حاوی $1000 \text{ mg L}^{-1} \text{NH}_4^+ \text{-N}$ و $1000 \text{ mg L}^{-1} \text{NO}_3^- \text{-N}$ از نیترات آمونیوم تهیه شد و غلظت‌های متفاوت با رقیق کردن مقادیر مشخصی از محلول مادر به دست آمد. آزمایش‌های جذب در لوله‌های سانتریفیوژ پلی‌اتیلنی ۵۰ میلی‌لیتری انجام شد (Fidel et al., 2018).

بررسی سینتیک جذب نیترات و آمونیوم

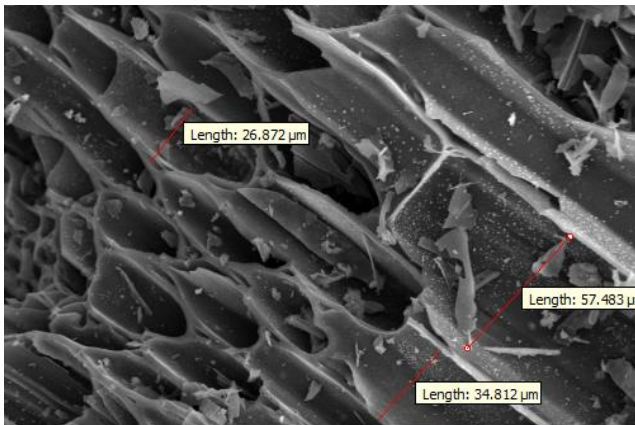
برای انجام آزمایش‌های سینتیک جذب نیترات و آمونیوم به وسیله زغال زیستی، ۰/۱ گرم از زغال زیستی به همراه ۵۰ میلی‌لیتر از هر یک از محلول‌های حاوی 100 mg L^{-1} از نیترات و آمونیوم به صورت جداگانه بر روی شیکر (۱۷۰ دور بر دقیقه) در دمای اتاق تکان داده شدند. سپس در فاصله‌های زمانی مختلف از ۰ تا ۹۰ دقیقه از شیکر خارج و با سرعت 7000 rpm به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شدند. در نهایت غلظت تعادلی نیترات و آمونیوم در محلول‌های رویی توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر (Apel PD-303 (UV, Japan) تعیین شد (APHA, 1992). مقدار یون‌های نیترات و آمونیوم جذب شده به وسیله زغال زیستی، از تفاوت غلظت اولیه و غلظت تعادلی یون‌ها در محلول باقیمانده با استفاده از معادله (۱) و کارایی جذب یون‌ها (RE) با استفاده از معادله (۲) محاسبه گردید (Zhan et al., 2016).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (\text{رابطه ۲})$$

$$RE = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \quad (\text{رابطه ۳})$$

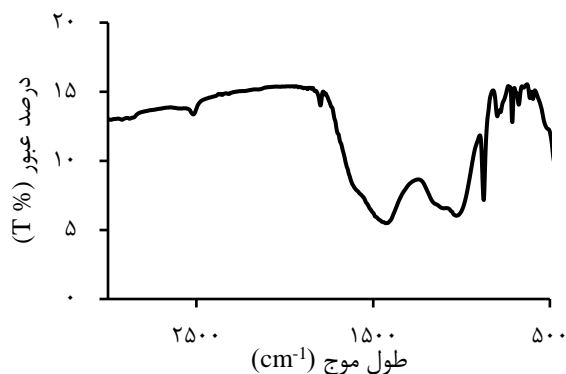
که در این معادلات C_0 و C_e به ترتیب غلظت‌های اولیه و تعادلی عناصر مورد نظر در محلول (mg L^{-1})، V : حجم محلول حاوی عنصر (L) و m : جرم جاذب (m) بر حسب گرم است.

زیستی ۲۳/۴ سانتی مول بر کیلوگرم بود. حضور گروه‌های عاملی سطحی فراوان از دلایل بالا بودن ظرفیت تبادل کاتیونی و حضور پیریدین (Pyridinium)، اوکسونیوم (Oxonium) و حلقه‌های آروماتیک پروتون‌دار از دلایل افزایش ظرفیت تبادل آنیونی گزارش شده است (Lawrinenko and Laird, 2015).



شکل ۱. تصویر میکروسکوپ الکترونی زغال زیستی تهیه شده از گیاه نی.

شکل (۲) طیف مادون قرمز زغال زیستی نی را نشان می‌دهد. باند پهن ایجاد شده در طول موج 1000 تا 2000 cm^{-1} بارزترین پیک در طیف زغال زیستی است. باند نزدیک 1700 cm^{-1} به وسیله کشش پیوند $C=O$ مربوط به گروه‌های عاملی کربوکسیل و کربونیل ایجاد شده است. پیک جذب تشکیل شده در 1450 تا 1690 cm^{-1} احتمالاً به دلیل حضور ارتعاشات کششی پیوند $C=C$ در آلکن‌ها و حلقه‌های بنزنی گروه‌های عاملی آروماتیک است (Karimi et al., 2019b). پیک جذب در 1000 تا 1200 cm^{-1} به حضور ارتعاشات کششی $C-O$ فنول‌ها نسبت داده می‌شود (Zhang et al., 2017). نتایج مشابه‌ای در مطالعات قبلی با استفاده از بقایای ذرت (Karimi et al., 2019c) به دست آمده است. به طور کلی، تغییرات ساختاری ایجاد شده طی فرایند گرماکافت و تهیه زغال زیستی سبب تغییر رفتار و افزایش ظرفیت جذب آلاینده آلی و معدنی می‌گردد (Ahmad et al., 2014).



شکل ۲. طیف آنالیز مادون قرمز زغال زیستی تهیه شده از گیاه نی

برای تعیین صحت مدل‌های سینتیک و همدمای برازش یافته، از دو معیار آماری ضریب تبیین و خطای معیار برآورد (SSE: Standard Error of Estimate) استفاده شد. برای محاسبه خطای معیار برآورد از معادله (۱۲) استفاده شد که در آن Y_p ، Y_o و N به ترتیب مقدار مشاهده شده، مقدار پیش‌بینی شده و تعداد کل نمونه است (Azimzadeh et al., 2017). برای کاهش خطا در برازش، از شکل غیرخطی مدل‌ها استفاده شد و برازش داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار Origin pro 9.5 انجام شد.

$$SEE = \sqrt{\frac{\sum(Y_o - Y_p)^2}{N-2}} \quad (\text{رابطه ۱۲})$$

نتایج و بحث

ویژگی‌های زغال زیستی

ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی زغال زیستی تهیه شده از گیاه نی در جدول (۱) آورده شده است. سطح ویژه زغال زیستی ۶۸/۸ مترمربع بر گرم بود (جدول ۱). تصویر میکروسکوپ الکترونی زغال زیستی نیز نشان‌دهنده ساختار متخلخل آن است (شکل ۱). به طور کلی افزایش منافذ در اثر فرایند گرماکافت و تهیه زغال زیستی عمدتاً به دلیل خروج مواد فرار و کربنیزاسیون ترکیبات رخ می‌دهد (Yang et al., 2017). خروج هیدروژن و اکسیژن گروه‌های عاملی CH_2 -آلکیل (آلیفاتیک)، CO -آروماتیک، OH -فنولی با افزایش دما در زغال زیستی سبب افزایش سطح ویژه می‌گردد (Chen et al., 2008). نتایج طیف مادون قرمز (شکل ۲) زغال زیستی و مقادیر هیدروژن و اکسیژن حاصل از آنالیز عنصری نیز تأیید کننده این موضوع است (جدول ۱).

جدول ۱. ویژگی‌های زغال زیستی تهیه شده از گیاه نی

ویژگی	واحد	مقدار
خاکستر	%	۳۳/۶
مواد فرار	%	۳۴/۵
pH	-	۱۰/۳
هدایت الکتریکی (EC)	$dS m^{-1}$	۶/۸
ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)	$cmol_c kg^{-1}$	۲۳/۴
ظرفیت تبادل آنیونی (AEC)	$cmol_c kg^{-1}$	۱۴/۵
سطح ویژه	$m^2 g^{-1}$	۶۸/۸
کربن	%	۶۱/۱
هیدروژن	%	۲/۱
نیتروژن	%	۰/۸۸
اکسیژن	%	۱/۹۸
گوگرد	%	۰/۸۸
C/N	-	۶۹/۳
O/C	-	۰/۰۳۲
H/C	-	۰/۰۳۵
(O+N)/C	-	۰/۰۴۷

نتایج نشان داد ظرفیت تبادل کاتیونی و آنیونی زغال

ویژگی‌های جذب

۱۰/۵ کاهش یافت (شکل ۴-ب). جذب نیترات و آمونیوم بر اساس هم‌دماهای ارائه‌شده توسط Giles *et al.* (1960) از نوع S است. در این نوع هم‌دما با افزایش غلظت ماده، جذب سطحی در ابتدا افزایش می‌یابد، اما نهایتاً با پر شدن مکان‌های جذب، مقدار جذب کاهش یافته و به صفر می‌رسد. این نوع هم‌دما نشان می‌دهد که زغال زیستی در غلظت‌های کم تمایل کمی به جذب نیترات و آمونیوم دارد و این تمایل در غلظت‌های بیش‌تر این عناصر افزایش می‌یابد.

اثر pH اولیه محلول

مؤثرترین pH در حذف نیترات و آمونیوم به ترتیب ۳ و ۹ بدست آمد، به این صورت که در این pHها و در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، درصد حذف نیترات و آمونیوم به ترتیب ۷۸/۷ و ۲۶/۵ درصد بود (شکل ۴-ج). شکل (۳-ج) اثر pH اولیه محلول بر ظرفیت جذب نیترات و آمونیوم با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر توسط زغال زیستی نی را نشان می‌دهد. در pH اولیه ۳، جذب نیترات ۳۹/۳ میلی‌گرم بر گرم بود و با افزایش pH اولیه به ۹، ظرفیت جذب به ۲۳/۵ میلی‌گرم بر گرم کاهش یافت. حداکثر جذب نیترات (۳۹/۳ میلی‌گرم بر گرم) در pH اولیه ۳ بدست آمد، بنابراین این نتایج نشان می‌دهد که شرایط اسیدی برای جذب بهینه نیترات مناسب است. گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن مانند کربونیل و کربوکسیل، با تغییرات pH محلول آبی دستخوش واکنش‌های پروتون‌دهی و پروتون‌زدایی می‌شوند (Uchimiya, 2014). با کاهش pH، بارهای مثبت سطح زغال زیستی به دلیل واکنش‌های پروتون‌دهی افزایش می‌یابد که سبب افزایش جذب الکترواستاتیک بین سطح زغال زیستی و یون‌های با بار منفی نیترات می‌گردد (Goh *et al.*, 2010). تبادل آنیونی نیز با شکستن تعاملات الکترواستاتیک بین آنیون‌ها و سطح زغال زیستی رخ می‌دهد (Chintala *et al.*, 2013). در pH بالا به دلیل پروتون‌زدایی و تولید بار منفی و رقابت بین یون‌های OH⁻ با یون‌های نیترات مقدار جذب کاهش می‌یابد (Chintala *et al.*, 2013).

نتایج جذب آمونیوم نیز نشان داد، در pHهای اسیدی (۳-۵) ظرفیت جذب آمونیوم کم بوده و به تدریج با افزایش pH از ۵ به ۹ ظرفیت جذب به ۱۳/۲ رسید. کاهش ظرفیت جذب در مقادیر pH متفاوت طی فرایند مشابه با یون نیترات و از طریق نیروهای الکترواستاتیک و تبادل یونی رخ می‌دهد. به این صورت که پروتون‌دهی بالای گروه‌های عاملی موجود در سطح زغال زیستی و ایجاد بار جزئی مثبت در محلول سبب خنثی شدن جذب قطبی آمونیوم و کاهش مقدار جذب می‌گردد (Novak *et al.*, 2010). رقابت بین یون هیدروژن و یون آمونیوم جذب‌شده

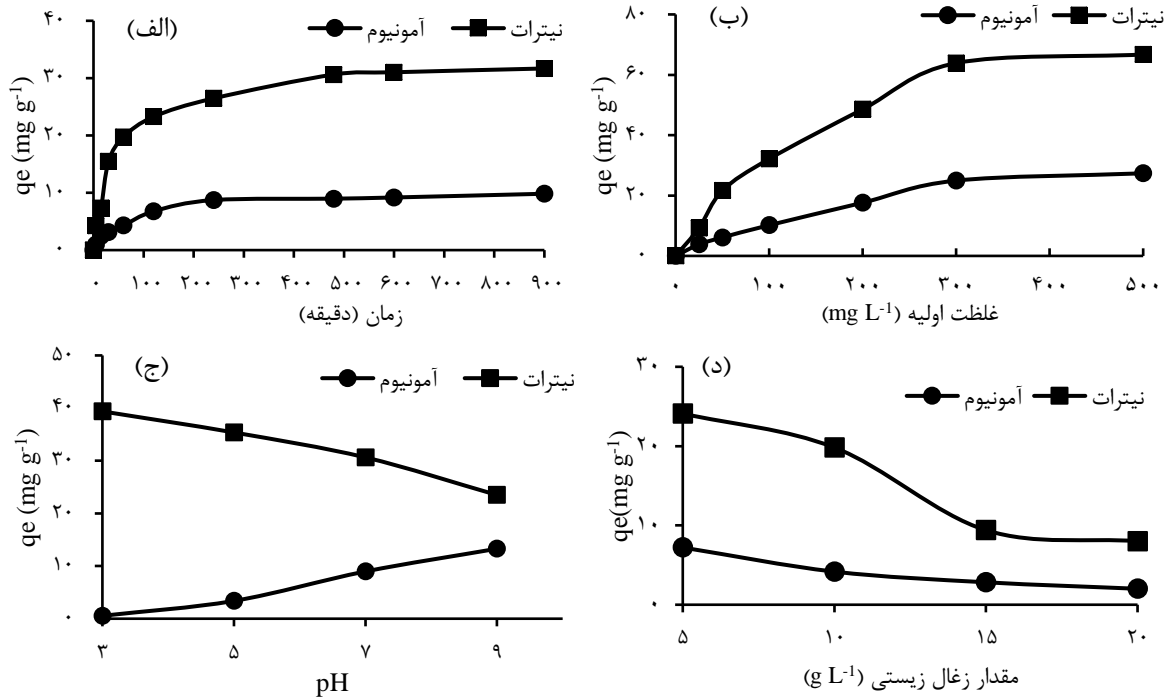
اثر زمان تماس و غلظت اولیه

همان‌گونه که در شکل (۳-الف) مشاهده می‌شود، جذب نیترات در ابتدا سریع بوده و پس از آن به تدریج افزایش یافته تا به تعادل برسد. در واقع جذب نیترات و آمونیوم توسط زغال زیستی نی شامل سه مرحله سریع، آهسته و تعادل بود. بر این اساس جذب نیترات و آمونیوم توسط زغال زیستی نی به ترتیب پس از گذشت ۸ ساعت (۴۸۰ دقیقه) و ۴ ساعت (۲۴۰ دقیقه) به تعادل رسید و این زمان مبنای انجام سایر آزمایش‌های جذب قرار گرفت. غلظت نیترات و آمونیوم جذب‌شده پس از رسیدن به تعادل به ترتیب ۳۰/۶ و ۸/۷ میلی‌گرم بر گرم بود و پس از آن با افزایش زمان تماس، مقدار جذب تغییر قابل توجهی نداشت. Gong *et al.* (2017) گزارش کرد که جذب آمونیوم در ۳۰ دقیقه ابتدایی آزمایش به سرعت افزایش یافت و در زمان ۱۰ ساعت به دلیل کاهش مکان‌های جذب کاهش یافت و به تعادل رسید. نتایج مطالعه Marzi *et al.* (2016) نشان داد، جذب نیترات توسط زغال زیستی الیاف خرما پس از ۳۰ دقیقه به تعادل می‌رسد. در ابتدای فرایند جذب، یون‌ها تحت تأثیر لایه مرزی زغال زیستی قرار می‌گیرند و جذب بسیار بالا است، در این حالت یون‌ها از طریق انتشار به سطح زغال زیستی می‌رسند و پس از جذب در سطح زغال زیستی از طریق انتشار داخلی در داخل منافذ آن قرار می‌گیرند، به تدریج و با پر شدن این مکان‌ها مقدار جذب کاهش می‌یابد و جذب به تعادل می‌رسد (Hou *et al.*, 2016). در تکمیل نتایج به دست آمده در ارتباط با سرعت واکنش می‌توان چنین توصیف کرد، زمانی که گروه‌های آنیونی یا کاتیونی با بارهای مثبت و منفی در سطح زغال زیستی وجود دارند به سرعت با یون آمونیوم و نیترات وارد واکنش می‌شوند، در پایان این واکنش جذب نیترات و آمونیوم وارد فرایند آهسته می‌شود که شامل جذب در ساختار داخلی زغال زیستی است.

با افزایش غلظت اولیه نیترات از ۲۵ به ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر مقدار جذب از ۹/۲ به ۶۶/۷ میلی‌گرم بر گرم افزایش یافت. مقدار افزایش جذب آمونیوم نیز از ۳/۸ به ۲۷/۳ میلی‌گرم بر گرم افزایش نشان داد (شکل ۳-ب). با افزایش غلظت نیترات و آمونیوم نیرو محرکه‌ی بین عناصر و جاذب بیشتر می‌شود و احتمال برخورد این یون‌ها با سطح زغال زیستی افزایش می‌یابد (Hou *et al.*, 2016). با این حال افزایش غلظت اولیه نیترات و آمونیوم در محلول با درصد حذف این یون‌ها نسبت عکس نشان داد؛ به این ترتیب که با افزایش غلظت از ۲۵ به ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، درصد حذف نیترات از ۷۶/۱ به ۴۱/۸ و درصد حذف آمونیوم از ۳۰/۵ به

مقادیر pH بالاتر از ۱۰ منجر به تبدیل بخش زیادی از یون‌های آمونیوم به آمونیاک شده که قابل جذب نمی‌باشند، بنابراین تمام مراحل جذب در pH ۷-۸ انجام می‌شود (Jindo et al., 2014).

در سطح زغال زیستی در زمان کاهش pH محلول به نفع یون هیدروژن خواهد بود (Novak et al., 2010). در این حالت جذب آمونیوم از مکانسیم تبادل یونی پیروی می‌کند (Vu et al., 2017).



شکل ۳. اثر (الف) زمان تماس، (ب) غلظت اولیه، (ج) pH اولیه محلول و (د) مقدار جاذب بر جذب نیترات و آمونیوم

بیشتری ایجاد شده که سبب افزایش کارایی حذف می‌گردد (Amin et al., 2018).

سینتیک جذب

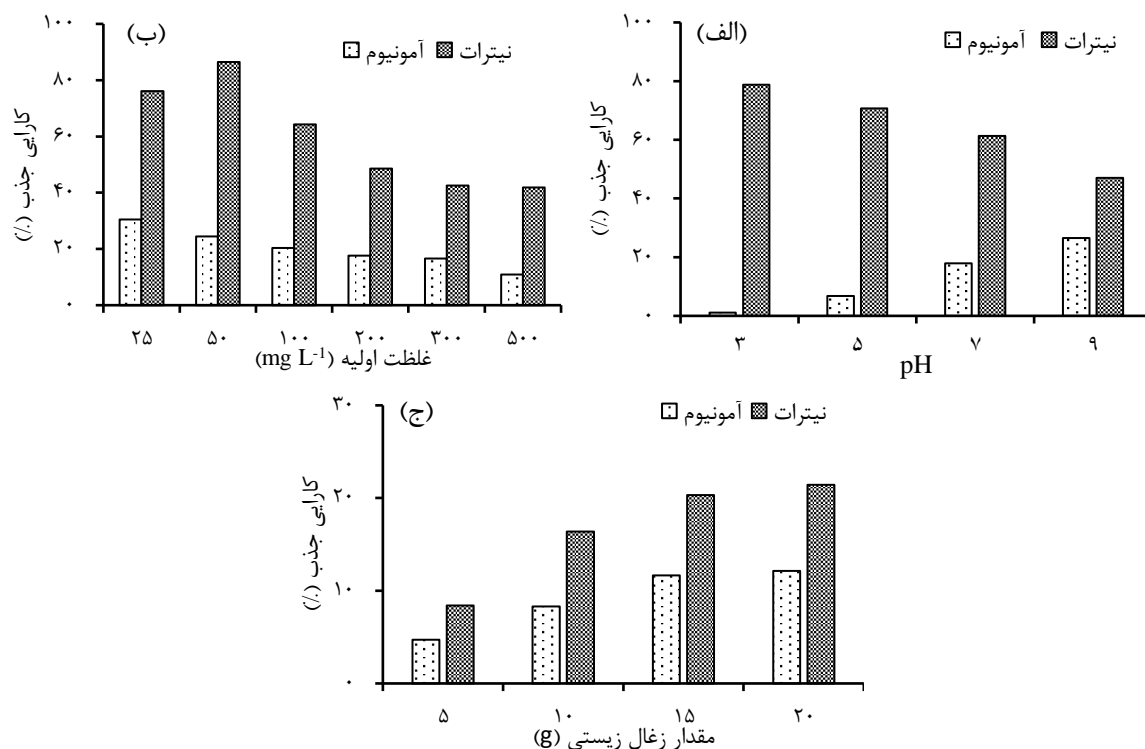
از سه مدل سینتیک شبه درجه اول، شبه درجه دوم و پخشیدگی درون ذره‌ای جهت توصیف سازوکارهای کنترل‌کننده فرایند جذب نیترات و آمونیوم استفاده شد. نتایج آزمایش سینتیک نشان داد مدل شبه درجه دوم با بالاترین ضریب همبستگی ($r^2 = 0.97$) و کمترین مقدار خطا ($SEE = 0.143$) بهتر از سایر مدل‌ها توانایی توصیف جذب نیترات بر زغال زیستی نی را داشت (شکل ۵). ظرفیت جذب نیترات در داده‌های آزمایشگاهی ۳۰/۵۸ میلی‌گرم بر گرم محاسبه شد که به مقدار محاسبه شده در مدل شبه درجه دوم (۳۰/۳ میلی‌گرم بر گرم) بسیار نزدیک بود (جدول ۲). با توجه به این امر که داده‌های آزمایشگاهی به خوبی توسط مدل شبه درجه اول و پخشیدگی درون ذره‌ای برازش نشدند (ضریب همبستگی کمتر از ۰/۹)، بنابراین می‌توان گفت که فرایند جذب نیترات عمدتاً توسط جذب شیمیایی، شامل واکنش با گروه‌های عاملی و تبادل یونی کنترل شده است (Wang et al. 2015).

اثر مقدار زغال زیستی

همان‌گونه که در شکل (۴-ج) نشان داده شده است، کارایی حذف نیترات و آمونیوم با افزایش مقدار زغال زیستی افزایش می‌یابد. به این ترتیب که با افزایش مقدار زغال زیستی از ۵ به ۲۰ گرم، کارایی حذف نیترات از ۸/۴ به ۲۱/۴ درصد و کارایی حذف آمونیوم از ۴/۷ به ۱۲/۱ درصد افزایش یافت. با این حال ظرفیت جذب این عناصر با افزایش مقدار زغال زیستی افزایش می‌یابد، اما با افزایش جاذب به بالاتر از ۱۵ گرم بر لیتر ظرفیت جذب نیترات و آمونیوم ثابت ماند. کاهش ظرفیت جذب عناصر با افزایش مقدار زغال زیستی به دلیل غیریکنواخت بودن مکان‌های جذب در سطح زغال زیستی است. در واقع در غلظت مشخص با مقدار کم زغال زیستی، تمامی مکان‌های جذب در این فرایند شرکت کرده و پس از مدت زمان کوتاهی سطح زغال زیستی سریعاً از جذب شونده اشباع می‌شود. اما با افزایش مقدار جاذب، جایگاه‌های با انرژی پایین‌تر اشغال می‌شود که در نتیجه آن، انرژی پیوندی کاهش یافته و برگشت‌پذیری جذب افزایش می‌یابد (Azimzadeh et al., 2017). همچنین در غلظت ثابتی از یون‌ها، با افزایش مقدار جاذب، گروه‌های عاملی و مکان‌های جذب فعال

شبه درجه دوم و الویج با نتایج حاصل برآزش خوبی نشان دادند، با این حال مدل شبه درجه دوم نقش مهم‌تری در کنترل جذب آمونیوم بر عهده داشت. Yin *et al.* (2018) با بررسی سینتیک زغال زیستی حاصل از بقایای سویا، مدل پخشیدگی درون‌ذره‌ای و مدل شبه درجه دوم را به ترتیب برای جذب آمونیوم و نیترات مناسب دانستند.

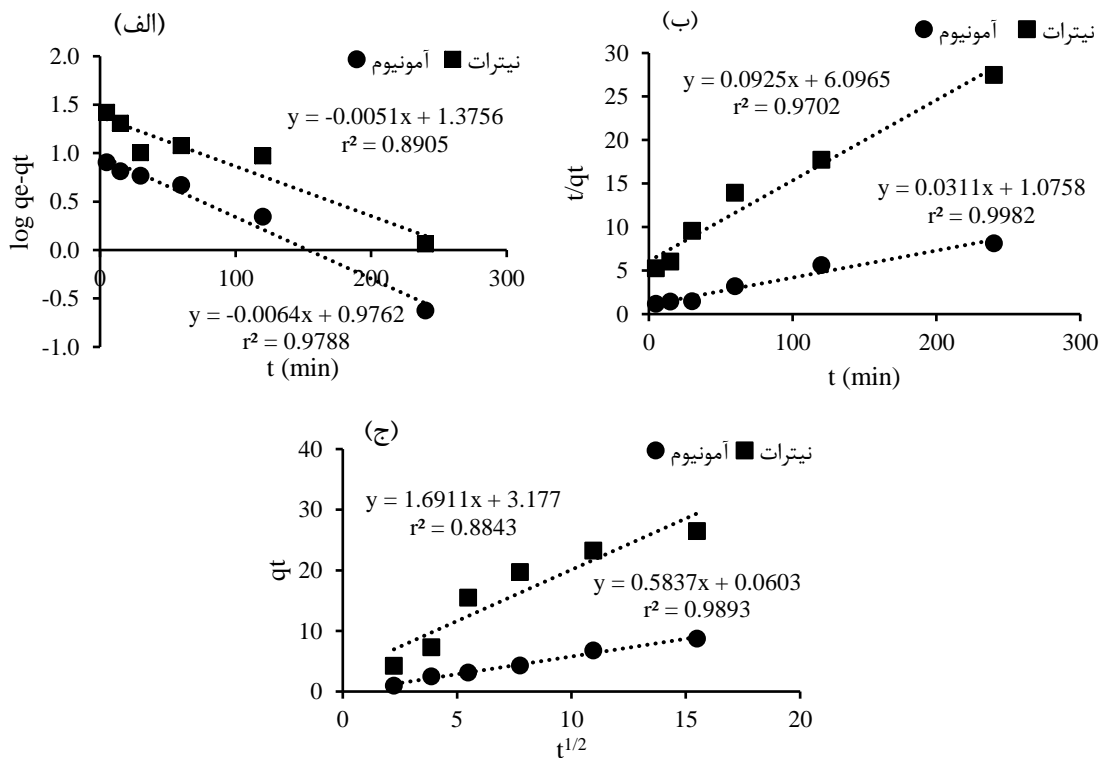
برخلاف نیترات، فرایند جذب آمونیوم بر زغال زیستی نی علاوه بر مدل شبه درجه دوم، همبستگی خوبی با مدل شبه درجه اول و پخشیدگی درون‌ذره‌ای نشان داد (جدول ۲). با این حال بهترین توصیف به دلیل ضریب تبیین بالاتر ($r^2=0/99$) و خطای معیار کمتر ($SEE=0/087$) مربوط به مدل شبه درجه دوم بود. Khalil *et al.* (2018) با بررسی سینتیک جذب آمونیوم بر زغال زیستی تهیه‌شده از برنج گزارش کردند، مدل‌های شبه درجه اول،



شکل ۴. تغییرات کارایی جذب زغال زیستی نی با افزایش الف) pH اولیه محلول، ب) غلظت اولیه نیترات و آمونیوم، ج) مقدار زغال زیستی

جدول ۲. مقدار پارامترهای مدل‌های شبیه‌سازی سینتیک جذب نیترات و آمونیوم

شبه درجه اول				
عنصر	SEE	r^2	K_1 (min^{-1})	q_e (mg g^{-1})
نیترات	۰/۴۳۱	۰/۸۹	۰/۰۰۷	۲۱/۷۷
آمونیوم	۰/۳۷۹	۰/۹۷	۰/۰۱۴	۹/۴۶
شبه درجه دوم				
عنصر	SEE	r^2	K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	q_e (mg g^{-1})
نیترات	۰/۱۴۳	۰/۹۷	۰/۰۰۱	۳۰/۳۹
آمونیوم	۰/۰۸۷	۰/۹۹	۰/۰۰۱	۱۰/۸۱
پخش درون‌ذره‌ای				
عنصر	SEE	r^2	K_p ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-0.5}$)	C (mg g^{-1})
نیترات	۰/۲۹۶	۰/۸۸	۱/۶۹۱	۳/۱۷
آمونیوم	۰/۱۵۸	۰/۹۸	۰/۵۸۳	۰/۰۶

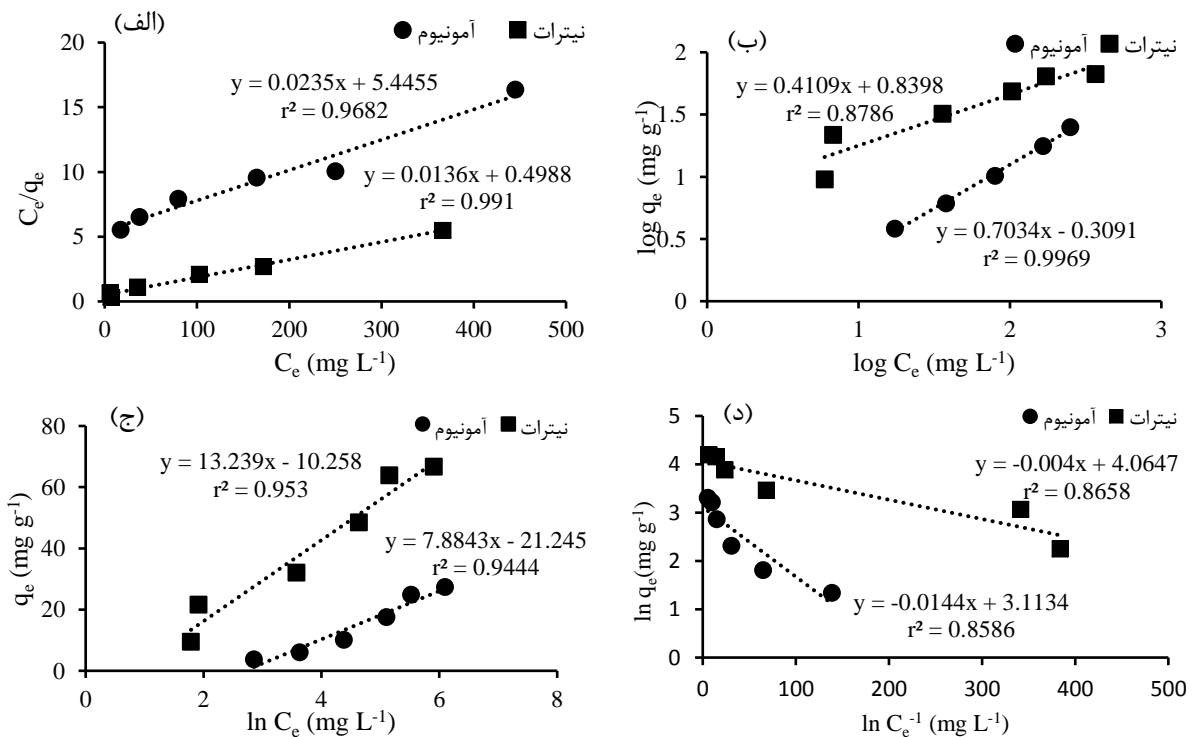


شکل ۵. برازش مدل‌های سینتیک (الف) شبه درجه اول، (ب) شبه درجه دوم و (ج) پخشیدگی درون‌ذره‌ای بر داده‌های جذب نیترات و آمونیوم.

مشابه یکدیگر هستند. مدل فروندلیچ یک مدل تجربی است که معمولاً برای توصیف فرایند جذب شیمیایی روی سطوح ناهمگن استفاده می‌شود (Cui *et al.*, 2016). حداکثر ظرفیت جذب نیترات و آمونیوم بر اساس مدل‌های مورد مطالعه به ترتیب ۷۳/۵ و ۴۲/۵ میلی‌گرم بر گرم بر گرم به دست آمد (جدول ۳).

همدمای جذب

چهار مدل لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین-رادوشکویچ برای توصیف همدمای جذب نیترات و آمونیوم مورد استفاده قرار گرفت. در معادله لانگمویر فرض بر این است که جذب به صورت یک لایه‌ای در سطوح همگن اتفاق می‌افتد و تمام مکان‌های جذب



شکل ۶. برازش مدل‌های همدمای (الف) لانگمویر، (ب) فروندلیچ، (ج) تمکین و (د) دوبینین-رادوشکویچ بر داده‌های جذب نیترات و آمونیوم.

Bamboo) تهیه شده در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس با سطح ویژه ۲/۱۷ مترمربع بر گرم ظرفیت جذب آمونیوم بالاتری از کربن فعال با سطح ویژه ۱۶۷۰ مترمربع بر گرم نشان داد. بدیهی است وجود گروه‌های عاملی مثبت و منفی در یک جاذب سبب افزایش توانایی آن برای جذب یون‌ها می‌گردد. بنابراین دارا بودن ظرفیت تبادل آنیونی و کاتیونی بالا از دیگر ویژگی‌های مؤثر در افزایش ظرفیت زغال زیستی است (Murkani *et al.*, 2015). بر اساس مقدار متوسط انرژی جذب هر دو عنصر (جدول ۳) نیز می‌توان نتیجه‌گیری کرد که در این مطالعه جذب شیمیایی نقش عمده‌ای در حذف نیترات دارد. زیرا بر اساس مدل دوبینین-رادوشکوویچ چنانچه انرژی جذب (E) بین ۸ تا ۱۶ کیلوژول بر مول باشد جذب شیمیایی و اگر کوچکتر از ۸ کیلوژول بر مول باشد جذب فیزیکی است (Murkani *et al.*, 2015).

جذب آمونیوم روی زغال زیستی نی با مدل لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برآزش خوبی نشان داد که بیانگر این امر است که احتمالاً چندین مکانسیم در فرایند جذب آمونیوم مؤثر هستند (شکل ۶). در حالی که همبستگی داده‌ها با مدل دوبینین-رادوشکوویچ ($r^2 = 0/85$) به خوبی صورت نگرفت. با توجه به این امر، مدل فروندلیچ با بالاترین ضریب همبستگی ($r^2 = 0/99$) و کمترین خطای معیار ($SEE = 0/163$)، بهترین برآزش را با داده‌های آزمایشگاهی جذب آمونیوم نشان داد. این نتایج نشان داد زغال زیستی نی با وجود سطح ویژه نه چندان بالا، می‌تواند غلظت بالایی از آمونیوم را جذب کند و همان‌گونه که در پژوهش‌های قبلی اشاره شده است نشان‌دهنده آن است که سطح ویژه زغال زیستی به تنهایی عامل اصلی جذب آمونیوم از محلول نیست (EL-Wakil *et al.*, 2014; Asada *et al.*, 2006). در مطالعه انجام شده توسط Asada *et al.* (2006)، زغال زیستی بامبو

جدول ۳. مقدار پارامترهای مدل‌های شبیه‌سازی همدمای جذب نیترات و آمونیوم

لانگمویر					
عنصر	SEE	r^2	K_L	q_m (mg g ⁻¹)	
نیترات	۰/۵۶۳	۰/۹۹	۰/۰۲۷	۷۳/۵	
آمونیوم	۰/۴۲۱	۰/۹۶	۰/۰۰۴	۴۲/۵	
فروندلیچ					
عنصر	SEE	r^2	1/n	K (mg g ⁻¹)	
نیترات	۰/۳۲۱	۰/۸۷	۰/۱۴۴	۲۳/۸	
آمونیوم	۰/۱۶۳	۰/۹۹	۰/۰۵۷	۵/۵	
تمکین					
عنصر	SEE	r^2	b	A (g ⁻¹)	
نیترات	۰/۷۹۲	۰/۹۴	۷/۸	۰/۴۶	
آمونیوم	۰/۹۱۵	۰/۹۵	۱۳/۲	۰/۰۶	
دوبینین-رادوشکوویچ					
عنصر	SEE	r^2	β	E (kJ mol ⁻¹)	q_m (mg g ⁻¹)
نیترات	۰/۶۶۳	۰/۸۶	۰/۰۰۴	۱۵/۸	۵۸/۲
آمونیوم	۰/۵۴۹	۰/۸۵	۰/۰۰۷	۸/۳	۲۲/۴

(2017). نتایج برخی از مطالعات قبلی جذب آمونیوم و نیترات بر روی زغال زیستی در جدول (۴) آورده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده از این پژوهش، زغال زیستی تهیه شده از نی در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس با ظرفیت جذب ۴۲/۵ میلی گرم بر گرم آمونیوم و ۷۳/۲ میلی گرم بر گرم نیترات قادر به تأمین حدوداً ۹ کیلوگرم نیتروژن (آمونیومی) بر تن (کود نیتروژن در هر تن زغال زیستی) و ۶/۸ کیلوگرم نیتروژن (نیتراتی) در هر تن زغال زیستی است. از آنجایی که به طور معمول مقدار کود نیتروژنی توصیه شده برای گیاه بین ۸۰ تا ۲۰۰ کیلوگرم بر هکتار است و در کشورهای در حال توسعه مانند ایران کارایی

نتایج برآزش داده‌ها نشان داد، مدل‌های لانگمویر و تمکین بهترین توصیف برای فرایند جذب نیترات روی سطوح زغال زیستی بودند. از بین این دو مدل، داده‌ها بیشترین برآزش را با مدل لانگمویر ($r^2 = 0/991$ و $SEE = 0/563$) داشتند. در حالی که همبستگی داده‌ها با مدل فروندلیچ و دوبینین-رادوشکوویچ (r^2 کمتر از ۰/۹) به خوبی صورت نگرفت. بر اساس مدل لانگمویر حداکثر مقدار جذب نیترات ۷۳/۵ میلی گرم محاسبه شد که داده‌های آزمایشگاهی بسیار نزدیک بود. طبق نتایج به دست آمده، جذب آمونیوم به صورت یک لایه‌ای رخ می‌دهد و رسوب سطحی ذرات ممکن است در این فرآیند نقش داشته باشد (Vu *et al.*

می‌گیرند. نهایتاً زغال زیستی به دلیل تمایل زیاد به جذب آمونیوم و نیترا ت و ظرفیت نگهداری بالای عناصر غذایی می‌تواند در کاهش آلودگی حاصل از تصعید و آبشویی نیتروژن توسط کودهای مرسوم نیتروژنی مؤثر باشد. بنابراین زغال زیستی غنی‌شده به‌عنوان فناوری دوست‌دار محیط‌زیست، پتانسیل بالایی در بهبود ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک و باروری محصولات کشاورزی دارد (Zhang et al., 2014).

مصرف نیتروژن تنها ۳۰-۳۵ درصد است، استفاده از زغال زیستی غنی‌شده با منابع نیتروژنی می‌تواند به تأمین بخشی از نیتروژن موردنیاز گیاه و کاهش تلفات نیتروژن و افزایش کارایی کودهای شیمیایی کمک کند (Zhang et al., 2014). افزون بر این کاربرد زغال زیستی می‌تواند آبشویی عناصر غذایی (نیترا ت، پتاسیم و فسفر) را کاهش دهد، بنابراین آمونیوم و نیترا ت جذب‌شده به‌طور مؤثرتری نسبت به کودهای مرسوم نیتروژنی در دسترس گیاه قرار

جدول ۴. ظرفیت جذب نیترا ت و آمونیوم زغال زیستی در منابع مختلف

منبع	همدمای جذب	مقدار جذب نیترا ت (mg g ⁻¹)	مقدار جذب آمونیوم (mg g ⁻¹)	نوع زغال زیستی
Sarkhot et al. (2013)	فروندلیچ	-	۵/۳	تراشه چوب
Vu et al. (2017)	لانگمویر و سیس	-	۲۲/۶	ذرت
Zhang et al. (2014)	فروندلیچ	-	۱۵/۳	ذرت
Hafshejani et al. (2016)	لانگمویر	۲۸/۲	-	باگاس نیشکر
Usman et al. (2016)	لانگمویر	۱/۰۳	-	کنوکارپوس
Marzi et al. (2016)	لانگمویر	۱۸/۸	-	الیاف خرما

جذب نیترا ت کاهش یافت در حالی که مقدار جذب آمونیوم افزایش نشان داد. بررسی همدمای جذب آمونیوم و نیترا ت نشان داد جذب نیترا ت با مدل لانگمویر و جذب آمونیوم با مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ قابل توصیف است. به‌طور کلی با توجه به نتایج این پژوهش می‌توان نتیجه‌گیری کرد زغال زیستی تهیه‌شده از نی به‌عنوان یک جاذب، پتانسیل بالایی در جذب نیترا ت و آمونیوم در منابع آبی دارد. همچنین زغال زیستی با جذب نیترا ت و آمونیوم احتمالاً می‌تواند با تأمین بخشی از نیاز نیتروژنی گیاه، اصلاح‌کننده مناسبی جهت کاربرد در خاک‌های کشاورزی باشد.

نتیجه‌گیری کلی

در این پژوهش توانایی زغال زیستی تهیه‌شده از نی در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس در جذب نیترا ت و آمونیوم بررسی شد. مطالعه سینتیک نشان داد فرایند جذب در ابتدا سریع بوده و جذب نیترا ت و آمونیوم به‌ترتیب پس از گذشت ۸ ساعت (۴۸۰ دقیقه) و ۴ ساعت (۲۴۰ دقیقه) به تعادل رسیدند. داده‌های سینتیکی جذب نیترا ت و آمونیوم با مدل‌های شبه درجه دوم به‌خوبی برازش شدند. مقدار جذب تعادلی نیترا ت و آمونیوم به‌ترتیب ۷۳/۵ و ۴۲/۵ میلی‌گرم بر گرم بود. مقدار جذب هر دو عنصر با افزایش مقدار زغال زیستی افزایش یافت. با افزایش pH اولیه محلول،

REFERENCES

- Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S. S. and Ok, Y. S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, 99, 19-33.
- Amin, M. T., Alazba, A. A. and Shafiq, M. (2018). Removal of copper and lead using banana biochar in batch adsorption systems: isotherms and kinetic studies. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 43(11), 5711-5722.
- APHA, AWWA, WEF. (1992). Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association.
- Akhavan, S., Zare Abyaneh, H. and Bayat Varkeshi, M. A. 2014. Systematic review on nitrate concentration in water resources of Iran. *Iranian Journal of Health and Environment*, 7(2), 205-228. (In Farsi)
- Asada, T., Ohkubo, T., Kawata, K. and Oikawa, K. (2006). Ammonia adsorption on bamboo charcoal with acid treatment. *Journal of Health Science*, 52(5), 585-589.
- Azimzadeh, Y., Najafi, N., Reyhanitabar, A. and Oustan, S. (2017). Efficiency of Mg-Al layered double hydroxide for phosphorous removal from aqueous solution. *Iranian Journal of Health and Environment*. 10(1), 125-138. (In Farsi)
- Britto, D. T. and Kronzucker, H. J. (2002). NH₄⁺ toxicity in higher plants: A critical review. *Journal of Plant Physiology*, 159(6), 567-584.
- Cantrell, K. B., Hunt, P. G., Uchimiya, M., Novak, J. M. and Ro, K. S. (2012). Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource Technology*, 107, 419-428.
- Chen, B., Zhou, D., and Zhu, L. (2008). Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environmental Science and Technology*, 42(14), 5137-5143.
- Chintala, R., Mollinedo, J., Schumacher, T. E.,

- Papiernik, S. K., Malo, D. D., Clay, D. E., Kumar, S. and Gulbrandson, D.W. (2013). Nitrate sorption and desorption in biochars from fast pyrolysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 179, 250-257.
- Cui, X., Dai, X., Khan, K. Y., Li, T., Yang, X. and He, Z. (2016). Removal of phosphate from aqueous solution using magnesium-alginate/chitosan modified biochar microspheres derived from *Thalia dealbata*. *Bioresource Technology*, 218, 1123-1132.
- Domingues, R. R., Trugilho, P. F., Silva, C. A., de Melo, I. C. N., Melo, L. C., Magriotis, Z. M. and Sánchez-Monedero, M. A. (2017). Properties of biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental benefits. *PLoS one*, 12(5), 0176884.
- El-Wakil, A. M. and Awad, F. S. (2014). Removal of lead from aqueous solution on activated carbon and modified activated carbon prepared from dried water hyacinth plant. *Journal of Analytical and Bioanalytical Techniques*, 5(2), 1-14.
- Fidel, R. B., Laird, D. A. and Spokas, K. A. (2018). Sorption of ammonium and nitrate to biochars is electrostatic and pH-dependent. *Scientific Reports*, 8(1), 17627.
- Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N. and Smith, D. (1960). Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 3973-3993.
- Goh, K. H., Lim T. T., Banas A. and Dong Z. (2010). Sorption characteristics and mechanisms of oxyanions and oxyhalides having different molecular properties on Mg/Al layered double hydroxide nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1), 818-27.
- Gong, Y. P., Ni, Z. Y., Xiong, Z. Z., Cheng, L. H. and Xu, X. H. (2017). Phosphate and ammonium adsorption of the modified biochar based on *Phragmites australis* after phytoremediation. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(9), 8326-8335.
- Hafshejani, L. D., Hooshmand, A., Naseri, A. A., Mohammadi, A. S., Abbasi, F. and Bhatnagar, A. (2016). Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarcane bagasse biochar. *Ecological Engineering*, 95, 101-111.
- Hou, J., Huang, L., Yang, Z., Zhao, Y., Deng, C., Chen, Y. and Li, X. (2016). Adsorption of ammonium on biochar prepared from giant reed. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(19), 19107-19115.
- Huang, J., Kankanamge, N. R., Chow, C., Welsh, D. T., Li, T., and Teasdale, P. R. (2018). Removing ammonium from water and wastewater using cost-effective adsorbents: A review. *Journal of Environmental Sciences*, 63, 174-197.
- Jindo, K., Mizumoto, H., Sawada, Y., Sanchez-Monedero, M. A. and Sonoki, T. (2014). Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues. *Biogeosciences*, 11(23), 6613-6621.
- Karimi, A., Moezzi, A., Chorom, M., Enayatizamir, N. (2019a). Investigation of physicochemical characteristics of biochars derived from corn residue and sugarcane bagasse in different pyrolysis temperature. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 50(3), 725-739. (In Farsi)
- Karimi, A., Moezzi, A., Chorom, M. and Enayatizamir, N. (2019b). Chemical fractions and availability of Zn in a calcareous soil in response to biochar amendments. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 19(4), 851-864.
- Karimi, A., Moezzi, A., Chorom, M. and Enayatizamir, N. (2019c). Application of biochar changed the status of nutrients and biological activity in a calcareous soil. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 1-10.
- Khalil, A., Sergeevich, N. and Borisova, V. (2018). Removal of ammonium from fish farms by biochar obtained from rice straw: Isotherm and kinetic studies for ammonium adsorption. *Adsorption Science and Technology*, 36(5-6), 1294-1309.
- Khosravi Dehkordi, A., Afyuni, M. and Mousavi, S. F. 2006. Groundwater pollution by nitrate in the vicinity of Zayanderud river. *Journal of Environmental Studies*, 32(39), 33-40. (In Farsi)
- Lawrinenko, M. and Laird, D. A. (2015). Anion exchange capacity of biochar. *Green Chemistry*, 17(9), 4628-4636.
- Marzi, M., Farahbakhsh, M. and Kheial, S. (2016). Kinetics and isotherm of nitrate sorption from aqueous solution using biochar. *Water and Soil Science*, 26(1-1), 145-158. (In Farsi)
- Marzi, M., Farahbakhsh, M. and Shahbazi, K. (2015). Characteristics of nitrate sorption onto activated carbon. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 46(3), 545-553. (In Farsi)
- Mukherjee, A., Zimmerman, A. R. and Harris, W. (2011). Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. *Geoderma*, 163(3-4), 247-255.
- Murkani, M., Nasrollahi, M., Ravanbakhsh, M., Bahrami, P. and Jaafarzadeh Haghghi Fard, N. (2015). Evaluation of natural zeolite clinoptilolite efficiency for the removal of ammonium and nitrate from aquatic solutions. *Environmental Health Engineering and Management Journal*, 2(1), 17-22.
- Novak, J. M., Busscher, W. J., Watts, D. W., Laird, D. A., Ahmedna, M. A. and Niandou, M. A. (2010). Short-term CO₂ mineralization after additions of biochar and switchgrass to a Typic Kandiodult. *Geoderma*, 154(3-4), 281-288.
- Sarkhot, D. V., Ghezzehei, T. A. and Berhe, A. A. (2013). Effectiveness of biochar for sorption of ammonium and phosphate from dairy effluent. *Journal of Environmental Quality*, 42(5), 1545-1554.

- Singh, B., Camps-Arbestain, M. and Lehmann, J. (2017). *Biochar: a guide to analytical methods*. Csiro Publishing.
- Tang, Y., Alam, M. S., Konhauser, K. O., Alessi, D. S., Xu, S., Tian, W. and Liu, Y. (2019). Influence of pyrolysis temperature on production of digested sludge biochar and its application for ammonium removal from municipal wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 209, 927-936.
- Usman, A. R., Ahmad, M., El-Mahrouky, M., Al-Omran, A., Ok, Y. S., Sallam, A. S., El-Naggar, H. and Al-Wabel, M. I. (2016). Chemically modified biochar produced from conocarpus waste increases NO_3^- removal from aqueous solutions. *Environmental Geochemistry and Health*, 38(2), 511-521.
- Volkmer, B.G., Ernst, B., Simon, J., Kuefer, R., Bartsch Jr., G., Bach, D., Gschwend, J.E., 2005. Influence of nitrate levels in drinking water on urological malignancies: A community-based cohort study. *British Journal of Urology International*, 95(7), 972-976.
- Vu, T.M., Doan, D.P., Van, H.T., Nguyen, T.V., Vigneswaran, S. and Ngo, H. H. (2017). Removing ammonium from water using modified corncob-biochar. *Science of the Total Environment*, 579, 612-619.
- Wang, Z., Guo, H., Shen, F., Yang, G., Zhang, Y., Zeng, Y., Wang, L., Xiao, H. and Deng, S. (2015). Biochar produced from oak sawdust by Lanthanum (La)-involved pyrolysis for adsorption of ammonium (NH_4^+), nitrate (NO_3^-), and phosphate (PO_4^{3-}). *Chemosphere*, 119, 646-653.
- WHO. Guideline for drinking water quality. Geneva, 2005.
- Wu, Z., Xu, F., Yang, C., Su, X., Guo, F., Xu, Q., Peng, G., He, Q. and Chen, Y. (2018). Highly efficient nitrate removal in a heterotrophic denitrification system amended with redox-active biochar: a molecular and electrochemical mechanism. *Bioresource Technology*, 275, 297-306.
- Yang, D. I. N. G., Yunguo, L. I. U., Shaobo, L. I. U., Huang, X., Zhongwu, L. I., Xiaofei, T. A. N., Guangming Z. E. N. G. and Lu, Z. H. O. U. (2017). Potential benefits of biochar in agricultural soils: A Review. *Pedosphere*, 27(4), 645-661.
- Yin, Q., Wang, R., and Zhao, Z. (2018). Application of Mg-Al-modified biochar for simultaneous removal of ammonium, nitrate, and phosphate from eutrophic water. *Journal of Cleaner Production*, 176, 230-240.
- Zhan, T., Zhang, Y., Yang, Q., Deng, H., Xu, J., and Hou, W. (2016). Ultrathin layered double hydroxide nanosheets prepared from a water-in-ionic liquid surfactant-free microemulsion for phosphate removal from aquatic systems. *Chemical Engineering Journal*, 302, 459-465.
- Zhang, Y., Li, Z., and Mahmood, I. B. (2014). Recovery of NH_4^+ by corn cob produced biochars and its potential application as soil conditioner. *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, 8(6), 825-834.
- Zhang, Y., Ma, Z., Zhang, Q., Wang, J., Ma, Q., Yang, Y., Luo, X. and Zhang, W. (2017). Comparison of the physicochemical characteristics of bio-char pyrolyzed from moso bamboo and rice husk with different pyrolysis temperatures. *BioResources*, 12(3), 4652-4669.