

Research Paper

مقاله پژوهشی

The Study of Nitrate Removal from Raw Sewage of Tehran City by Walnut Tree Sawdust using the Surface Absorption Method

مطالعه حذف نیترات از فاضلاب خام شهری (تهران) توسط خاک اره درخت گردو به روش جذب سطحی

Vahid Azizkhani^{1*}, Mehdi Soltani² and Mohammad Samipour Giri³

وحید عزیزخانی^{۱*}، مهدی سلطانی^۲ و محمد سمیع پور گیری^۳

1- Assistant Professor, Department of Chemistry, Payame Noor University (PNU), P.O. Box 19395-4697, Tehran, Iran.

۱- استادیار، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

2- M.Sc., Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

۲- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، تهران، ایران.

3- Assistant Professor, Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

۳- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، تهران، ایران.

*Corresponding Author, Email: vahidazizkhani@pnu.ac.ir

*نویسنده مسئول، ایمیل: vahidazizkhani@pnu.ac.ir

Received: 27/06/2022

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۴/۰۶

Revised: 29/08/2022

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۱/۰۶/۰۷

Accepted: 31/08/2022

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۶/۰۹

© IWWA

© انجمن آب و فاضلاب ایران

Abstract

چکیده

In this paper, the removal of nitrates from urban raw sewage (Tehran) by walnut tree sawdust using the surface absorption method was introduced as an efficient green method, and the effect of various parameters was studied. The results obtained from Langmuir isotherms $R^2=0.9951$ and Freundlich $R^2=0.9936$ indicated better absorption in low concentrations, which follows the Langmuir model. To complete the present studies, the adsorption diagram, the effect of pH, thermodynamic and kinetic studies were investigated. Kinetic studies showed that the surface adsorption process of nitrate by walnut tree sawdust follows the pseudo-first order kinetic. The adsorption capacity obtained from this equation was 34.2 mg/g (its experimental value of 32 mg/g). The results showed that this process is controlled by reversible physical adsorption. According to the FT-IR spectrum of the adsorbent, the phenomenon of nitrate adsorption takes place with the help of the cellulose structure of the adsorbent. The use of walnut tree sawdust (micro size) without chemical modification as a natural, green, environmentally friendly, efficient, and effective adsorbent in removing nitrates from the raw sewage of Tehran city was one of the important features of this research.

در این مقاله، حذف نیترات از فاضلاب خام شهری (تهران) توسط خاک اره درخت گردو به روش جذب سطحی به عنوان یک روش سبز کارآمد معرفی شد و تأثیر پارامترهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده از ایزوترم‌های لانگمویر $R^2=0.9951$ و فروندلیچ $R^2=0.9936$ نشان‌دهنده جذب بهتر در غلظت‌های پایین است که از مدل لانگمویر پیروی می‌کند. برای تکمیل مطالعات حاضر، نمودار جذب، تأثیر pH، مطالعات ترمودینامیکی و سینتیکی بررسی شد. مطالعات سینتیکی نشان داد که فرآیند جذب سطحی نیترات توسط خاک اره درخت گردو از سینتیک شبه مرتبه اول پیروی می‌کند. هم‌چنین ظرفیت جذب به دست آمده از این معادله 34.2 میلی‌گرم بر گرم است که به مقدار تجربی آن 32 میلی‌گرم بر گرم نزدیک است. نتایج نشان‌داد که این فرآیند با جذب فیزیکی برگشت‌پذیر کنترل می‌شود. با توجه به طیف FT-IR جاذب، پدیده جذب نیترات با کمک ساختار سلولزی جاذب صورت می‌گیرد. استفاده از خاک اره درخت گردو (سایز میکرو) بدون اصلاح شیمیایی به عنوان یک جاذب طبیعی، سبز، دوستدار محیط‌زیست، کارآمد و موثر در حذف نیترات‌ها از فاضلاب خام شهر تهران از ویژگی‌های مهم این تحقیق بود.

Keywords: Tehran wastewater, Walnut sawdust adsorbent, Adsorption isotherm, Nitrate removal, Scanning electron microscope.

کلمات کلیدی: فاضلاب شهری تهران، جاذب خاک اره گردو، ایزوترم جذب، حذف نیترات، میکروسکوپ الکترونی روبشی.

هدف‌گذاری شده بود. (de Lima et al., 2012) از پودر نارگیل اصلاح شده توسط مواد شیمیایی برای حذف آنیون‌های معدنی از طریق فرآیند جذب استفاده کردند. (Stjepanović et al., 2022) نیز به‌عنوان یک کار جدید از پوسته فندق اصلاح شده به‌عنوان یک جاذب جدید برای حذف نیترات از فاضلاب استفاده کردند. از منظر اقتصادی، جاذب‌ها باید کارآمد، ارزان و بسیار انتخابی برای آلاینده‌ها باشند. با در نظر گرفتن این موضوع، جاذب‌های مختلفی برای حذف نیترات و سایر آلاینده‌ها از آب، مانند خاک‌رس، کیتوزان، زئولیت، بیوچار، جاذب‌های مبتنی بر کربن و مواد زائد کشاورزی و صنعتی (که بسیاری از آن‌ها حاوی لیگنوسولز هستند) آزمایش شده‌اند (Katheresan et al., 2018). هزینه بالای جاذب‌های معمولی مانند کربن فعال پرکاربرد، کاهش ظرفیت جذب با افزایش تعداد سیکل‌ها، روش‌های جداسازی مرسوم خسته‌کننده و زمان‌بر برای جداسازی جاذب از محلول آبی است از معایب روش برخی جاذب‌ها است (Naushad et al., 2017).

با توضیحات ارائه شده، استفاده از جاذب طبیعی و دوستدار محیط‌زیست که آلاینده‌گی برای محیط‌زیست نداشته و بهره‌برداری آن آسان و دارای راندمان قابل‌قبولی باشد، کاندید مناسبی برای استفاده به‌عنوان یک جاذب هستند. با توجه به منابع موجود، مطالعه و تحقیق به‌منظور حذف نیترات از فاضلاب خام شهر تهران با استفاده از خاک اره درخت گردو به‌روش جذب سطحی قبلاً انجام نشده و به‌عنوان یک روش جدید است. به‌همین دلیل، در این تحقیق مطالعه حذف نیترات از فاضلاب خام شهر تهران توسط جاذب خاک اره‌ی درخت گردو به‌روش جذب سطحی انجام می‌شود.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

مواد شیمیایی مورد استفاده برای انجام آزمایش‌های سنجش نیترات عبارتند از: سدیم سالیلات، اسید سولفوریک، محلول استاندارد تهیه شده از تارتارات سدیم-پتاسیم، هیدروکسید سدیم. مواد شیمیایی و حلال‌های به‌کار رفته در این پژوهش از شرکت مرک (آلمان) و فلوکا (سوئیس) خریداری، و با درجه خلوص تجزیه‌ای و بدون نیاز به خالص‌سازی بیشتر استفاده شدند.

۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

طیف‌های زیر قرمز به‌وسیله طیف سنج زیر قرمز تبدیل فوریه

از نیترات می‌توان به‌عنوان یکی از آلودگی‌های موجود در آب اشاره کرد. از سال‌ها قبل، تلاش برای حذف یا به حداقل رساندن آن به‌یکی از چالش‌های مهم پژوهشگران و محققین در این حوزه تبدیل شده است و از این‌رو اهمیت فراوانی دارد (احمد پری و هاشمی گرم‌دره، ۱۳۹۷). نیترات یک ماده شیمیایی بی‌رنگ، بی‌بو، بی‌طعم (دارای فرمول شیمیایی NO_3^- و جرم مولکولی ۶۲/۰۰۴۹ گرم بر مول) است (احمد پری و هاشمی گرم‌دره، ۱۳۹۸). استاندارد نیترات در آب آشامیدنی طبق اعلام سازمان بهداشت جهانی (WHO) حداکثر ۵۰ میلی‌گرم در لیتر (برحسب نیترات) است. نیترات پس از ورود به بدن و تبدیل شدن به نیتريت توسط باکتری‌ها در دستگاه گوارش، وارد سیستم گردش خون شده و با اکسید کردن آهن هموگلوبین، ظرفیت آهن را از ۲ به ۳ تبدیل می‌کند. در اثر این فرآیند هموگلوبین به مت‌هموگلوبین تبدیل می‌شود که مت‌هموگلوبین ظرفیت اکسیژن‌رسانی بسیار کمتری دارد. در نتیجه اکسیژن کافی به بافت‌ها نمی‌رسد و موجب یک بیماری به نام "سندرم نوزاد کبود" می‌شود (Awwa et al., 1990).

رشد فزاینده جمعیت جهانی سبب مصرف بیشتر کودهای شیمیایی در کشاورزی شده، که موجب آلوده شدن آب، منابع آبی، محصولات گیاهی و انسان استفاده‌کننده از این منابع شده است (یادگاری و همکاران، ۱۳۹۶). چندین روش فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی برای حذف نیترات اضافی از آب وجود دارد که از مهم‌ترین این روش‌ها می‌توان به جذب (Bhatnagar et al., 2006)، تبادل یونی (Hekmatzadeh et al., 2013)، اسمز معکوس (Schoeman et al., 2003)، الکترودیالیز (Elyanow et al., 2021)، دنیتروفیکاسیون (Pintar et al., 2001)، کاهش کاتالیزوری (Reddy et al., 2000) و فیلتراسیون کربن فعال (Wang et al., 2007) اشاره کرد. به‌دلیل تحرک بالای نیترات، این ترکیب تمایل کمتری برای رسوب و ته‌نشین شدن و جذب از خود نشان می‌دهد و بنابراین خارج‌سازی آن از آب با روش‌های رایج امروزی دشواری‌های خود را دارد.

از این‌رو، روش جذب و تبادل یونی یکی از محبوب‌ترین، ساده‌ترین و کارآمدترین روش‌ها برای حذف نیترات به‌شمار می‌رود (Battas et al., 2019). (Keränen et al., 2015). نیترات، سولفات، فسفات و بررسی تاثیر دما و غلظت و رقابت یون‌ها در جذب توسط جاذب خاک اره اصلاح شده را بررسی کردند که عملکرد آن‌ها شبیه رزین‌ها بوده و برای تبادل یون‌ها

تصفیه‌خانه جنوب شهر تهران برای بررسی تاثیر پارامترهای دما و نیترات اولیه در حذف نیترات مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۵- اندازه‌گیری مقدار نیترات فاضلاب

در یک بالن ۲۵۰ میلی‌لیتری، ۱/۵ میلی‌لیتر سدیم سالیفات ۰/۵٪ به ۲۰ میلی‌لیتر از محلول تهیه شده که در بخش ۲-۴ به آن اشاره شد، اضافه و در آن قرار گرفت تا تبخیر شده و کاملاً خشک شود. سپس به مدت ۳۰ دقیقه در دسیکاتور قرار گرفت. در ادامه ۲ میلی‌لیتر اسید سولفوریک ۹۸٪ اضافه شده و پس از گذشت ۱۰ دقیقه، مقدار ۱۵ میلی‌لیتر آب دمین و ۱۵ میلی‌لیتر تارتارات سدیم-پتاسیم (نمک راشل) و ۱۵ میلی‌لیتر هیدروکسید سدیم ۴۰٪ اضافه شد. پس از گذشت ۱۰ دقیقه نمونه در دستگاه اسپکتروفوتومتر قرار داده شد و مورد آنالیز قرار گرفت. در این زمینه از رابطه (۱) استفاده شد.

$$R = \frac{C_0 - C_r}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

که R : درصد کاهش نیترات محاسبه شده (میلی‌گرم بر لیتر)، C_0 : غلظت نیترات اولیه (میلی‌گرم بر لیتر)، C_r : غلظت نیترات باقی‌مانده (میلی‌گرم بر لیتر)، و C_0 : برای فاضلاب خام شهر تهران ۱۰۲/۳ میلی‌گرم بر لیتر اندازه‌گیری شد.

۲-۶- مشخصات فیزیکی و شیمیایی فاضلاب خام شهری و تصفیه‌خانه جنوب تهران

در جدول ۱، برخی از مشخصات فیزیکی و شیمیایی مربوط به فاضلاب خام شهر تهران (فاضلاب تصفیه‌خانه جنوب تهران) ارائه شده است.

جدول ۱- مشخصات فیزیکی و شیمیایی فاضلاب خام شهر

تهران

| پارامتر | واحد | مقدار و مشخصات |
|--------------------|------------------------|----------------|
| COD | (mg O ₂ /L) | ۸۳۰ |
| BOD ₅ | (mg O ₂ /L) | ۳۶۰ |
| N _{total} | (mg/L) | ۱۰۳ |
| N-NH ₄ | (mg/L) | ۳۹ |
| N-NO ₃ | (mg/L) | ۸ |
| pH | | ۷/۱ |
| Color | | Yellowish |

با توجه به اطلاعاتی که در وب‌گاه شرکت آب و فاضلاب تهران (<https://ts.tpww.ir>) در قسمت طرح‌ها و پروژه‌ها / چکیده اطلاعات تصفیه‌خانه‌ها / تصفیه‌خانه جنوب وجود دارد، واحدها و

(FT-IR) شیمادزو (مدل ۸۶۰۰، ژاپن) و با استفاده از قرص KBr در گستره عدد موجی ۴۰۰ - ۴۰۰۰ cm⁻¹ ثبت شد. ریخت‌شناسی و اندازه ذرات جاذب با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل VP۱۴۵۵، LEO Co. کمبریج، انگلستان) انجام شد. برای سنجش pH از دستگاه pH متر (METROHM) استفاده شد. برای اندازه‌گیری جذب از دستگاه اسپکتروفوتومتر دو پرتویی CECIL مدل CEV۵۰۰ و تک پرتوی HACH مدل DR۲۸۰۰ استفاده شد.

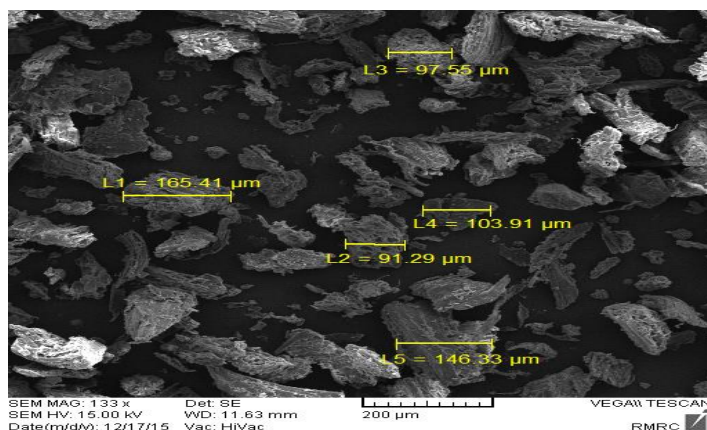
۲-۳- روش تهیه جاذب از خاک اره درخت گردو

جاذب مورد استفاده از خاک اره درخت گردو به‌وسیله یک نجاری (چوب بری) در شهر زنجان تهیه شد. خاک اره پس از خشک شدن به‌روش مکانیکی و توسط دستگاه آسیاب گلوله‌ای (بالمیل) به ذرات ریزتر (در اندازه میکرومتر) تبدیل شد. سپس خاک اره حاصل را با آب بدون یون شستشو داده تا تمام گرد و غبار آن گرفته شود. دلیل این عمل این است که خاک اره خام وقتی به آب اضافه می‌شود رنگ قهوه‌ای به آب می‌دهد و همین عامل سبب ایجاد خطا در مراحل سنجش می‌شود. به‌همین دلیل، برای رفع این مشکل خاک اره چندین مرتبه در آب بدون یون ریخته و خوب هم زده شد. سپس مدتی استراحت داده شد تا خاک اره ته‌نشین شود. آب بالای خاک اره دور ریخته و این عمل تکرار شد تا آب کاملاً صاف شود. در ادامه خاک اره حاصل به‌مدت ۲۴ ساعت در آن (در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد) قرار داده شد تا کاملاً خشک شود.

۲-۴- روش کار آزمایشگاهی

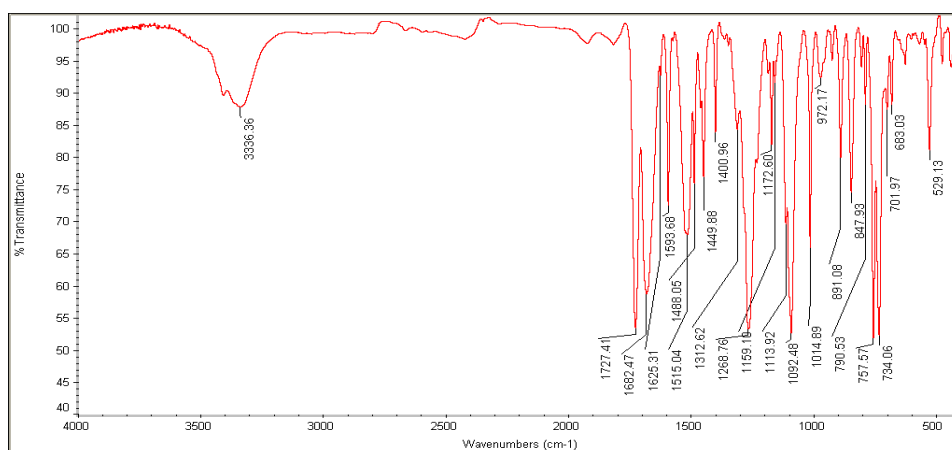
در این مرحله، جاذب (خاک اره درخت گردو) پس از خشک شدن که مراحل آن در بخش قبلی ارائه شد، به‌صورت خام مورد استفاده قرار گرفت. در ابتدا به‌منظور پیش‌تصفیه و حذف برخی عوامل مزاحم نظیر مواد معلق و کدورت از کاغذ صافی واتمن سایز ۴۲ استفاده شد. مقدار ۱۰۰ میلی‌لیتر از نمونه فاضلاب خام (زیر صافی) در یک بشر ریخته و سپس ۱۰ گرم از جاذب (خاک اره درخت گردو) که در بخش ۲-۳ به آن اشاره شد) به محلول فاضلاب خام اضافه شد. مخلوط واکنش چند بار به‌خوبی هم‌زده شده و به‌مدت یک ساعت استراحت داده‌شد، تا نیترات موجود در فاضلاب جذب خاک اره شود. در ادامه نمونه به‌روش فیلتراسیون از طریق کاغذ صافی جدا شده و محلول صاف شده برای اندازه‌گیری نیترات حذف شده به‌کار برده شد. این مراحل برای تمام نمونه‌های تهیه شده در غلظت‌های مختلف انجام شد. نمونه فاضلاب شهری

به وسیله دستگاه آسیاب گلوله‌ای (بالمیل) ریزتر (حدوداً بین ۹۰ تا ۱۰۵ میکرومتر) شده است. اندازه ذرات خاک اره با میکروسکوپ الکترونی SEM در مرکز پژوهش متالوژی رازی اندازه‌گیری شد. اکثر ذرات دارای اندازه کمتر از ۱۰۰ میکرومتر بودند. مهم‌ترین خصوصیت جاذب، سطح کل آن است معمولاً جاذب‌ها دارای خلل و فرج زیادی در سطح هستند و ذراتی به شکل‌های کروی و یا نامنظم دارند. هرچه ذرات جسم جاذب کوچکتر باشند سریع‌تر و بهتر در تماس با فاز سیال قرار می‌گیرند و سرعت فرآیند جذب بیشتر خواهد بود. با توجه به این‌که ذرات جاذب مورد استفاده در این تحقیق کوچک‌تر و متخلخل‌تر هستند، این خصوصیت یکی از پارامترهای موثر و مثبت در میزان جذب نیترات از فاضلاب به‌شمار می‌رود (Katal et al., 2012).



شکل ۱- تصویر SEM از خاک اره درخت گردو میکرو سایز

این‌منظور قبل از انجام آزمایش جذب و همین‌طور بعد از جذب (اشباع‌شده در مرحله جذب) طیف زیر قرمز تهیه شد. شکل ۲ مربوط به طیف زیر قرمز (FT-IR) گرفته‌شده از خاک اره ریز سایز خام است. شکل ۳ مربوط به طیف زیر قرمز (FT-IR) از جاذب خاک اره درخت گردو بعد از استفاده به‌عنوان جاذب است.



شکل ۲- طیف زیر قرمز (FT-IR) گرفته شده از خاک اره ریز سایز خام

مراحل تصفیه‌خانه جنوب دارای مراحل مختلفی است که عبارتند از: واحد تلمبه‌خانه ورودی، واحد آشغال‌گیر دهانه باز، واحد آشغال‌گیر دهانه تنگ، واحد دانه‌گیر، واحد ته‌نشینی اولیه، واحد حوض هوادهی، واحد ته‌نشینی ثانویه، واحد صافی چکنده، واحد تغلیظ کننده ثقیلی و ذخیره لجن خام، واحد تغلیظ کننده مکانیکی و آبگیری از لجن، واحد هاضم‌های بی‌هوازی.

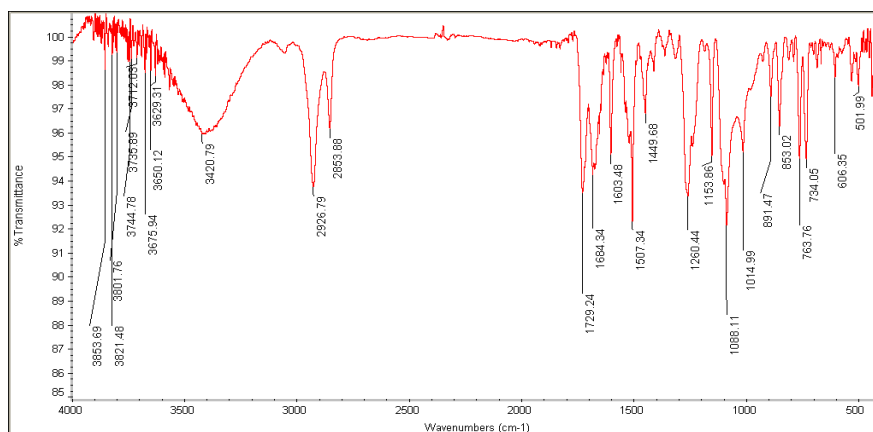
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی خصوصیات جاذب و تاثیر آن در فرآیند جذب

شکل ۱، تصویر مربوط به خاک اره را نشان می‌دهد که

۳-۲- طیف‌های زیر قرمز جاذب خاک اره خام و استفاده شده

برای بررسی خصوصیات جاذب و علت جذب نیترات توسط خاک اره از نمونه‌های خاک اره (قبل از آزمایش و بعد از آزمایش) طیف زیر قرمز (FT-IR) گرفته‌شد تا تاثیر گروه‌های عاملی و تفاوت چگونگی طیف‌ها به‌دلیل جذب مشخص شود. برای

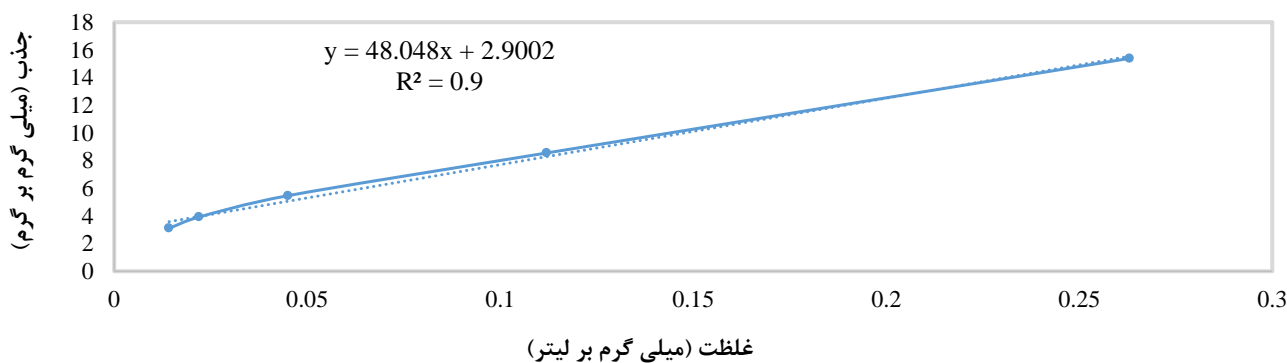


شکل ۳- طیف زیر قرمز (FT-IR) گرفته شده از خاک اره ریز سایز استفاده شده

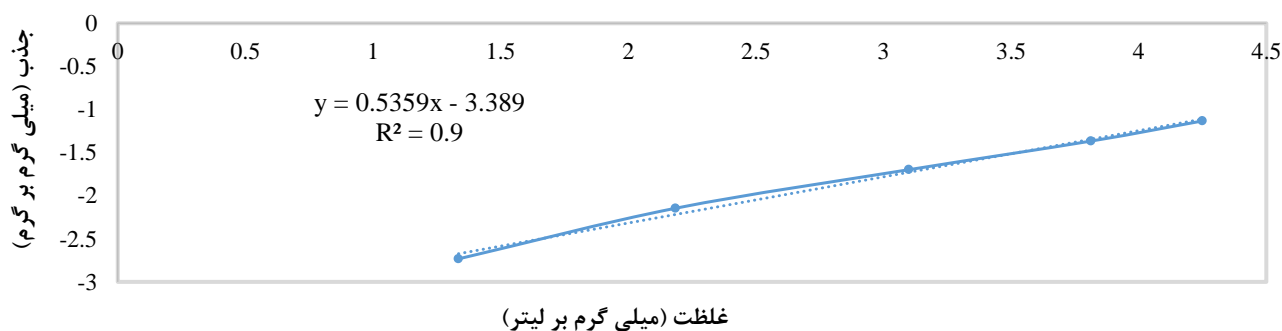
۳-۳- تاثیر غلظت بر روی جذب نیترات

به منظور بررسی تاثیر غلظت در میزان حذف نیترات از فاضلاب، نمونه‌های مختلفی از فاضلاب در ۴ غلظت رقیق تهیه شد. سپس تمام مراحل تست نیترات برای این محلول‌ها نیز انجام و در نهایت نمودار ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ رسم و سپس رگرسیون آن‌ها محاسبه شد. مقدار جذب در هر غلظت و ضرایب لانگمویر و فروندلیچ (جدول ۲) محاسبه شد. ملاحظه می‌شود همانند سایر پژوهش‌ها، با رقیق کردن نمونه و کاهش غلظت اولیه نیترات در نمونه‌ها، حذف نیترات افزایش می‌یابد. شکل‌های ۴ و ۵ نشان دهنده نمودار ایزوترم‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ هستند.

خاک اره یک سلولز است که از حلقه‌های آلیفاتیک دارای گروه‌های عاملی (OH) تشکیل شده است. شکل ۲ طیف خاک اره قبل از جذب را نشان می‌دهد. منطقه ۵۰۰-۲۰۰۰ مربوط به CH_2 آلیفاتیک است و عدد حداکثر ۳۳۳۶ مربوط به رطوبت خاک اره و (OH) است. در طیف خاک اره بعد از جذب (شکل ۳)، عدد حداکثر ۳۴۲۰ مربوط به رطوبت و (OH) سلولز است و عدد حداکثر دوشاخه‌ای در ۲۹۰۰ و ۲۸۰۰ مربوط به نیترات جذب شده و گروه‌های نیتروژنی و آمینی است. چون خاک اره در حین عمل جذب از محیط واکنش جدا می‌شود، امکان تشکیل آمونیاک و دیگر ترکیبات نیتروژنی و گروه‌های آمینی به دلیل قرار گرفتن در معرض هوا و تاثیر شرایط محیط بر آن وجود دارد (اسلامپور، ۱۳۸۹؛ اکبری و همکاران، ۱۳۸۵).



شکل ۴- نمودار مربوط به ایزوترم جذب لانگمویر



شکل ۵- نمودار مربوط به ایزوترم جذب فروندلیچ

روی جاذب است. (Akhtar et al. (2007) نشان دادند که در غلظت‌های بالا، جذب از طریق اتصال سطحی به دلیل اشباع شدن سایت‌های جاذب بسیار ناچیز است. در این کار پژوهشی، رابطه‌های (۲) تا (۴) مربوط به ایزوترم لانگمویر و رابطه‌های (۵) و (۶) مربوط به ایزوترم فروندلیچ است.

معادلات لانگمویر

$$q_{m,exp} = \frac{V(C_0 - C_r)}{m} \quad (2)$$

که q_m : ظرفیت جذب نیتراژ محاسبه شده (میلی گرم بر لیتر)، C_0 : غلظت نیتراژ اولیه (میلی گرم بر لیتر)، C_r : غلظت نیتراژ باقی‌مانده (میلی گرم بر لیتر)، V : حجم نمونه و m : وزن جاذب (گرم) هستند.

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

که C_e : غلظت تعادلی جذب (میلی گرم بر لیتر)، q_m : حداکثر ظرفیت جذب (میلی گرم بر لیتر)، q_e : حداکثر ظرفیت جذب (میلی گرم بر لیتر)، و B : ثابت لانگمویر (لیتر بر میلی گرم) هستند.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K q_m} \quad (4)$$

که K از رسم نمودار $1/q$ بر حسب $1/c$ به دست می‌آید (شکل ۵).

معادلات فروندلیچ

$$q_e = K C_e^{1/n} \quad (5)$$

که q_e : ظرفیت جذب تعادلی (میلی گرم بر گرم)، K : ثابت جذب فروندلیچ (میلی گرم بر گرم)، و C_e : غلظت تعادلی ماده جذب شونده (میلی گرم بر لیتر) هستند.

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

که K از رسم نمودار موجود در شکل ۶ به دست می‌آید که در این رابطه k وابسته به ظرفیت جذب و $1/n$ تابعی از شدت جذب هستند.

$$R_L = \frac{1}{1 + K C_0} \quad (7)$$

با استفاده از محاسبات ریاضی، نشان داده شد که در رابطه (۷)، پارامتر R_L در ایزوترم لانگمویر با توجه به اطلاعات زیر تفسیر می‌شود. وقتی $R_L = 0$ باشد یعنی غیرقابل بازگشت است. وقتی $0 < R_L < 1$ باشد یعنی مطلوب است. زمانی که $R_L = 1$ باشد یعنی به صورت خطی است، و زمانی که $R_L > 1$ باشد یعنی نامطلوب است.

با توجه به تطابق بهتر نتایج و نمودار لانگمویر در این تحقیق نشان‌دهنده تناسب خوب مدل تک لایه‌ای لانگمویر برای حذف نیتراژ توسط جاذب‌های این تحقیق است. این انطباق خوب به دلیل توزیع همگون سایت‌های جذب بر روی سطح جاذب‌ها است، زیرا ایزوترم لانگمویر سطح جاذب را به صورت همگون فرض می‌کند. در غلظت‌های پایین محلول، تعداد مکان‌های فعال برای جذب روی سطح جاذب بیشتر از حالتی است که غلظت نیتراژ در محلول بیشتر است. بنابراین در صد بالایی از نیتراژ، جذب جاذب می‌شوند و هم‌چنین در غلظت‌های پایین سایت‌های خاصی مسئولیت جذب را برعهده دارند که این سایت‌ها در غلظت‌های بالا اشباع می‌شوند. در نتیجه در غلظت‌های بالا اشغال مکان‌های سطحی خالی باقی‌مانده مشکل است، چون بین مولکول‌های جذب‌شده روی سطح جامد و مولکول‌هایی که در فاز محلول قرار دارند دافعه به وجود می‌آید.

در یک فرآیند جذب، غلظت اولیه یون‌های ماده جذب شونده در محلول یک نقش کلیدی به عنوان نیروی محرک برای غلبه بر مقاومت انتقال جرم بین فاز مایع و فاز جامد را دارا است. لذا انتظار می‌رود که با افزایش غلظت، مقدار یون‌های جذب شده افزایش یابد. با این حال تعداد این سایت‌های فعال جذب به تدریج با افزایش زمان فرآیند و افزایش تعداد یون‌های جذب‌شده بر روی جاذب، کاهش پیدا می‌کند، به طوری که سرعت جذب به طور محسوسی کاهش یافته و منجر به شکل‌گیری تعادل در جذب می‌شود. درحالی‌که میزان راندمان حذف روند معکوسی را نشان می‌دهد. به طوری که با افزایش غلظت اولیه درصد حذف کاهش می‌یابد. زیرا در غلظت پایین سایت‌های جذب قابل دسترس بوده و به راحتی اشغال می‌شوند. در واقع در غلظت پایین نیتراژ، نسبت بین تعداد مول‌های اولیه در محلول و مساحت سطح قابل دسترس کم بوده و لذا جذب مستقل از غلظت اولیه است. اما در غلظت‌های بالاتر تعداد سایت‌های قابل دسترس در مقایسه با تعداد مول‌های نیتراژ موجود کمتر شده و بنابراین درصد حذف وابسته به غلظت اولیه خواهد بود.

(Horsfall et al. (2006) این ایده را تقویت و اظهار کرد که کاهش درصد حذف هنگام افزایش غلظت اولیه به خاطر افزایش تعداد یون‌های رقابت‌کننده برای سایت‌های جذبی قابل دسترس بر روی جاذب و نهایتاً کمبود سایت‌های مذکور در غلظت‌های بالا است. ضمناً در غلظت‌های بالاتر کاهش متوسط فاصله بین اجزای جذب‌شده بر روی توزیع شارژ الکتریکی مجاور خود تاثیر گذاشته، بنابراین قابلیت و توانایی اجزای جذب‌شونده در مهاجرت به سوی سطح جاذب تغییر می‌یابد و نتیجه آن کاهش تثبیت یون‌ها بر

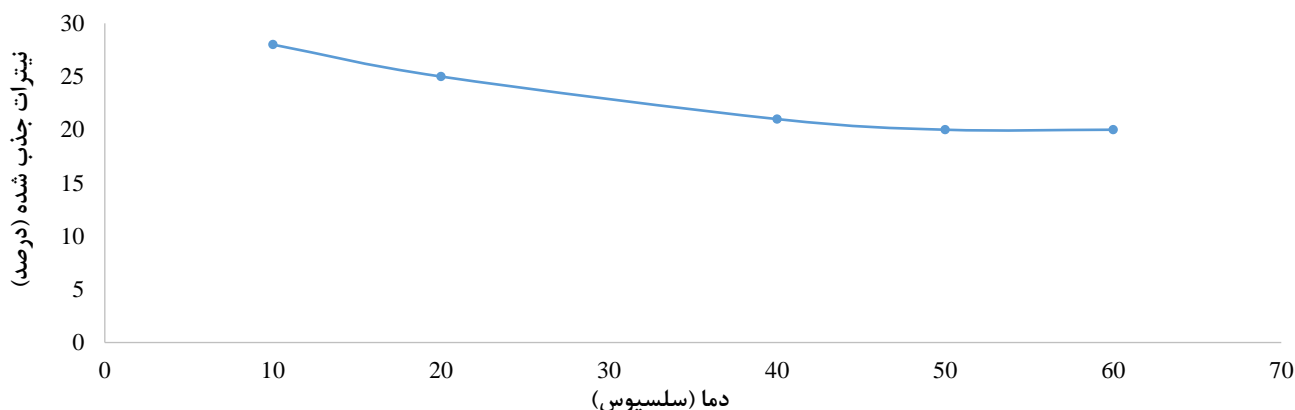
جدول ۲- ایزوترم‌های جذب مربوط به مدل‌های لانگمویر و فرندلیچ

| مدل ایزوترم | معادله | R ² | K |
|-------------|------------------------|----------------|---------|
| لانگمویر | $y = 48.048x + 2.9002$ | ۰/۹۹۵۱ | ۰/۰۶۰۳۶ |
| فرندلیچ | $y = 0.5359x - 3.389$ | ۰/۹۹۳۶ | ۷۳/۴۵۱۳ |

۳-۴- تاثیر دما

جذب به وجود می‌آید، ولی توانایی کل جذب کاهش می‌یابد. تاثیر دما بستگی کلی به نوع جاذب مورد استفاده دارد، به طوری که برای هر جاذب مخصوص باید در دمای بهینه به کار برده شود تا میزان جذب بهتری صورت گیرد (شکل ۶).

دمای محلول بر روی میزان جذب موثر است، چون جذب سطحی یک فرآیند گرمازا است، در درجه حرارت‌های پایین میزان جذب بیشتر است و در درجه حرارت‌های بالا افزایش در سرعت

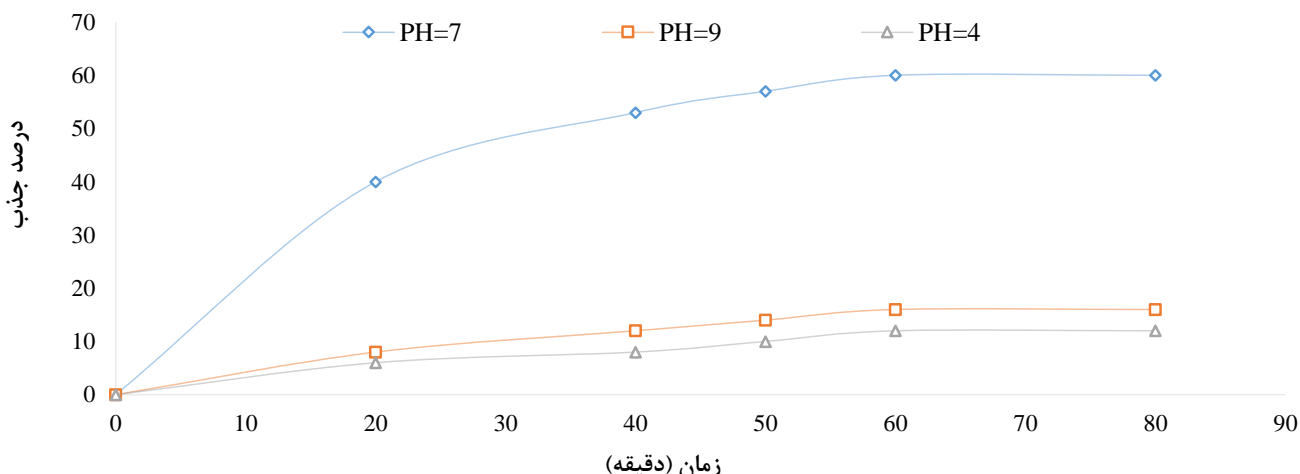


شکل ۶- نمودار تاثیر دما بر مقدار جذب نیترات توسط جاذب خاک اره درخت گردو

۳-۵- اثر pH بر روی جذب

اسیدی، به دلیل وجود یون H^+ ، فعالیت عامل‌های کربونیل، کربوکسیل و هیدروکسیل که عامل‌های جذب یون نیترات در سطح جاذب هستند کاهش می‌یابد. در نتیجه میزان جذب یون نیترات به دلیل عدم جذب سطحی مناسب کاهش دارد.

همان‌طور که در شکل ۷ دیده می‌شود، با تغییر pH اولیه از محیط اسیدی (pH = 2) به محیط خنثی (pH = 7) به ترتیب درصد حذف نیترات از ۱۲ به ۶۰ افزایش یافته است. در محیط



شکل ۷- نمودار تاثیر pH بر روی جذب

۳-۶- مطالعه ترمودینامیک جذب

تعادل با دما در حالت تعادلی مورد بررسی و محاسبه قرار داد. تغییرات انرژی آزاد گیبس واکنش جذب به وسیله رابطه (۸) محاسبه می‌شود.

عامل‌های ترمودینامیکی مانند انرژی آزاد گیبس، تغییرات آنتالپی و تغییرات آنتروپی را می‌توان با استفاده از تغییرات ثابت

جذب نیترات با دما را نشان می‌دهد. با توجه به این نمودار دیده می‌شود که با افزایش دما انرژی آزاد استاندارد گیبس سیستم کاهش می‌یابد. از طرف دیگر تغییرات انرژی آزاد استاندارد گیبس با دماهای گوناگون نشان می‌دهد که رفتار خطی با ضریب همبستگی ($R^2 = 0.999$) مناسب بین این دو عامل وجود دارد. تغییرات آنتالپی استاندارد و تغییرات انتروپی استاندارد فرآیند جذب نیترات توسط خاک اره درخت گردو، به ترتیب با اندازه‌گیری عرض از مبدا و شیب این نمودار خطی (شکل ۸) به دست آمده است. نتایج محاسبات مربوط به این اندازه‌گیری در جدول ۳ ارائه شده است. با توجه به این جدول، مقادیر $9775.6/23.298$ ژول بر مول و $23/298$ ژول بر مول درجه کلون به ترتیب برای تغییرات استاندارد آنتالپی و تغییرات استاندارد انتروپی به دست آمده است.

$$K_d = \frac{\text{مقدار نیترات جذب شده}}{\text{مقدار نیترات جذب نشده}} \times \frac{V}{m} \quad (10)$$

که K_d : ثابت تشکیل، V : حجم (لیتر)، و m : جرم (گرم) هستند.

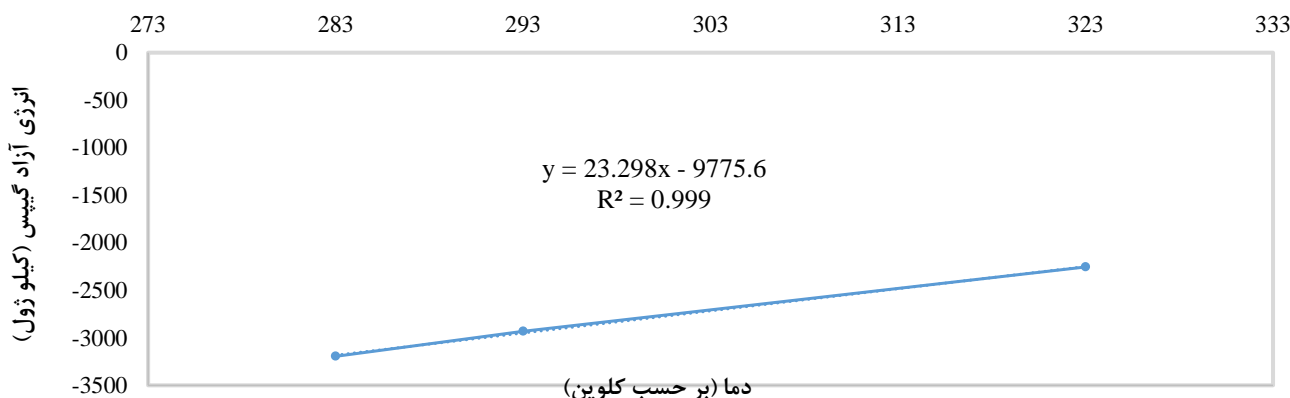
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (8)$$

که ΔG° : تغییرات انرژی آزاد گیبس (کیلو ژول)، R : ثابت عمومی گازها، T : دما (بر حسب کلون)، و K_d : ثابت تعادل (تشکیل) هستند.

پس با تغییر دما و اندازه‌گیری و محاسبه ثابت تعادل می‌توان تغییرات انرژی آزاد استاندارد را با تغییرات دما به دست آورد. از طرف دیگر با رسم نمودار خطی تغییرات انرژی آزاد استاندارد با دما به کمک رابطه (۹) می‌توان تغییرات انتروپی استاندارد جذب و تغییرات آنتالپی استاندارد جذب را حساب کرد. با توجه به رابطه (۹)، با رسم نمودار خطی تغییرات انرژی آزاد گیبس فرآیند جذب با دما، با استفاده از شیب خط، تغییرات انتروپی و عرض از مبدا، تغییرات آنتالپی فرآیند جذب محاسبه می‌شود.

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$

که ΔG° : تغییرات انرژی آزاد گیبس (کیلو ژول)، ΔS : تغییرات انتروپی (ژول بر کلون)، و T : دما (بر حسب کلون) هستند. شکل ۸ نمودار تغییرات انرژی آزاد استاندارد گیبس فرآیند



شکل ۸- نمودار تغییرات انرژی آزاد استاندارد گیبس با دما (بر حسب کلون) در فرآیند جذب نیترات

آزادی در بین فاز مایع جامد است که همان افزایش بی‌نظمی در فصل مشترک فرآیند جذب است. این یافته نشان می‌دهد که جذب نیترات همیشه خود به خود است. (Katal et al. (2012) رفتار مشابهی را در جذب نیترات در پوسته برنج اصلاح شده گزارش کردند.

مقادیر منفی انرژی آزاد گیبس استاندارد نشان می‌دهد که جذب نیترات در تمام دماهای مشاهده شده خود به خود و امکان‌پذیر است. مقادیر منفی آنتالپی استاندارد نشان می‌دهد که جذب نیترات توسط خاک اره درخت گردو، گرمازا است، یعنی میل ترکیبی برای نیترات در دماهای بالا کاهش می‌یابد. مقدار انتروپی استاندارد مثبت است و نشان‌دهنده افزایش درجه

جدول ۳- پارامترهای ترمودینامیکی جذب نیترات توسط خاک اره درخت گردو

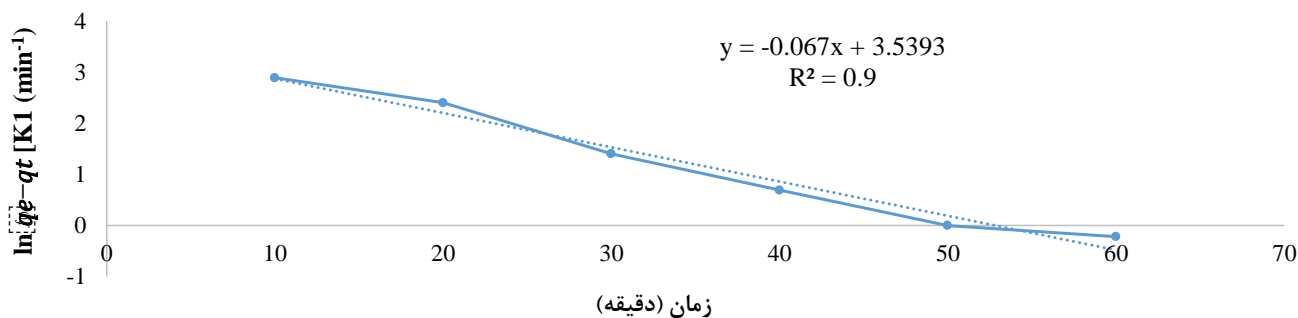
| R^2 | K_d | ΔG° ($\frac{j}{mol}$) | ΔH ($\frac{j}{mol}$) | ΔS ($\frac{j}{mol \cdot K}$) | دما (کلون) |
|-------|-------|---|-----------------------------------|---|------------|
| | ۳/۸۸۸ | -۳۱۹۴/۹۲۷ | | | ۲۸۳ |
| ۰/۹۹۹ | ۳/۳۳۳ | -۲۹۳۲/۶۳۰ | -۹۷۷۵/۶ | ۲۳/۲۹۸ | ۲۹۳ |
| | ۲/۵ | -۲۲۵۴/۶۴۸ | | | ۳۲۳ |

۷-۳- سینتیک فرآیند جذب

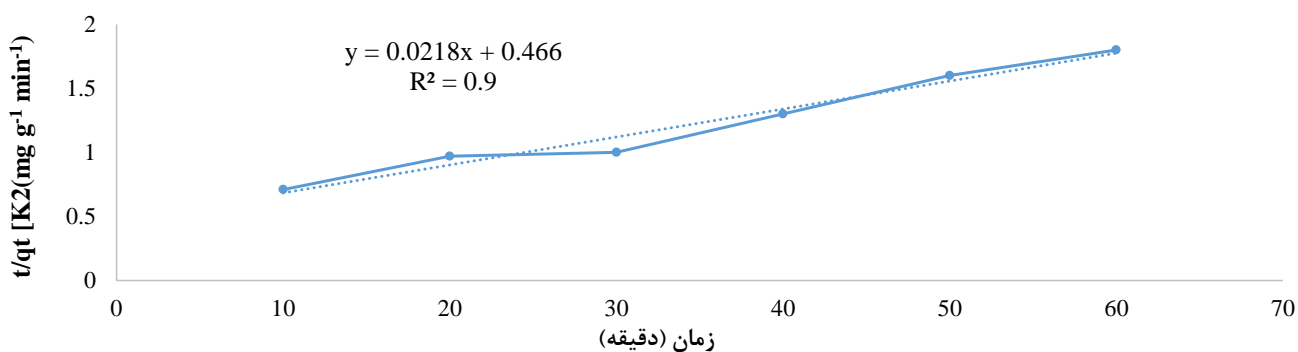
به منظور بررسی سینتیک فرآیند جذب در خاک اره درخت گردو و حذف نیترات از فاضلاب خام شهر تهران، مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مدل انتشار درون ذره‌ای و بر و موریس بررسی شد. مدل شبه مرتبه اول برای نشان دادن جذب فیزیکی برگشت‌پذیر، مدل شبه مرتبه دوم جذب شیمیایی بین جاذب و جذب شونده را نشان داد. برای اعتبارسنجی مرحله کنترل سرعت در طول جذب، از مدل (وبر و موریس) نفوذ درون ذره استفاده شد. با توجه به نتایج جدول‌های ۴ و ۵ و شکل‌های ۹، ۱۰ و ۱۱، مقدار q_e در مدل شبه مرتبه اول برابر با $34/2$ میلی گرم بر گرم را نشان می‌دهد، در حالی که مقدار q_e در مدل شبه مرتبه دوم $45/87$ میلی گرم بر گرم است. از طرفی مقدار تجربی q_e به دست آمده برابر با 32 میلی گرم بر گرم بود. در ادامه، ضرایب همبستگی رگرسیون خطی (R^2) به عنوان مبنایی برای ارزیابی

کاربرد مدل در داده‌های تجربی استفاده شد. طبق جدول ۴ و شکل ۸، سینتیک جذب نیترات از مدل شبه مرتبه اول پیروی می‌کند، زیرا ضریب R^2 بالاتری نسبت به R^2 شبه مرتبه دوم دارد. شکل ۱۱، دو مرحله جذب را نشان می‌دهد: مرحله اول شکل با شیب تند، نشان می‌دهد که جذب به سرعت رخ می‌دهد (احتمالاً به دلیل جذب سطحی)، و مرحله دوم با شیب متوسط، نشان دهنده جذب آهسته‌تر، معمولاً به دلیل نفوذ درون ذره است.

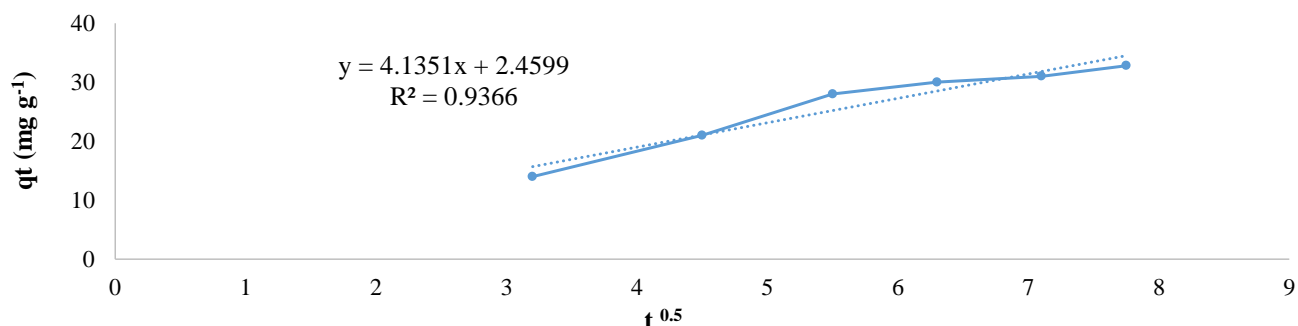
این یافته‌ها نشان می‌دهد جذب نیترات توسط خاک اره درخت گردو به طور قابل توجهی سریع بود، که مدل شبه مرتبه اول با داده‌های سینتیک جذب نیترات توسط خاک اره درخت گردو با حداکثر ظرفیت جذب $34/2$ میلی گرم در گرم برآزش دارد. در شکل‌های ۱۲ و ۱۳ منحنی سینتیک مرتبه اول و مرتبه دوم نشان داده شده است. پارامترهای مناسب برای هر مدل و معادلات خطی برای هر مدل در جدول‌های ۴ و ۵ ارائه شده است.



شکل ۹- نمودار سینتیک شبه مرتبه اول حذف نیترات از فاضلاب توسط خاک اره درخت گردو



شکل ۱۰- نمودار سینتیک شبه مرتبه دوم حذف نیترات از فاضلاب توسط خاک اره درخت گردو



شکل ۱۱- نمودار نفوذ در فرآیند جذب نیترات توسط خاک اره درخت گردو

جدول ۴- بررسی مدل‌ها و پارامترهای شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ (Wahab et al., 2010 ; Lee et al., 2015 ; Wang et al., 2019) مربوط به سینتیک جذب نیترات توسط خاک اره درخت گردو

| مدل | معادله خطی | پارامترها (واحدها) | جذب نیترات | $q_{e.exp} (mg g^{-1})$ |
|---------------|---|----------------------------|------------|-------------------------|
| | | $q_e (mg g^{-1})$ | ۳۴/۲ | ۳۲ |
| شبه مرتبه اول | $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$ | $k_1 (min^{-1})$ | ۰/۰۶۷ | |
| | | R^2 | ۰/۹۷۶۴ | |
| | | $q_e (mg mg^{-1})$ | ۴۵/۸۷ | ۳۲ |
| شبه مرتبه دوم | $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$ | $k_2 (mg g^{-1} min^{-1})$ | ۰/۰۰۱۰ | |
| | | R^2 | ۰/۹۷۲۳ | |
| | | $k_b (mg g^{-1} h^{-0.5})$ | ۴/۱۳۵۱ | |
| نفوذ | $q_t = kt^{0.5} + C$ | C | ۲/۴۵۹۹ | |
| | | R^2 | ۰/۹۳۶۶ | |

جدول ۵- مدل ایزوترم لانگمویر (Nodeh et al., 2017) و فروندلیچ (Yin et al., 2018) به همراه معادلات خطی و پارامترهای آن در جذب نیترات از فاضلاب مورد مطالعه

| مدل ایزوترم | معادله خطی | پارامترها (واحدها) | جذب نیترات |
|-------------|---|--------------------------------------|------------|
| | | $q_{Lm} (mg mg^{-1})$ | ۳۴/۴۸ |
| لانگمویر | $\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m}$ | $K_L (L mg^{-1})$ | ۰/۰۶۰۳ |
| | | R^2 | ۰/۹۹۵۱ |
| | | $R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$ | ۰/۱۳۹۳ |
| | | $k_f [(mg g^{-1})(L mg^{-1})^{1/n}]$ | ۷۳/۴۵۱۳ |
| فروندلیچ | $\ln q_e = \ln q_f + (1/n) \ln C_e$ | n | ۱/۸۶۶۰ |
| | | R^2 | ۰/۹۹۳۶ |

استفاده از جاذب‌هایی که از خاک اره درختان تهیه شده باشد اطلاعات زیادی در دسترس نیست.

جدول ۶ مقایسه ظرفیت جذب نیترات از فاضلاب مورد استفاده در این تحقیق توسط خاک اره درخت گردو را با سایر جاذب‌ها را نشان می‌دهد. با توجه به جستجو در منابع علمی

جدول ۶- مقایسه ظرفیت جذب خاک اره درخت گردو با سایر جاذب‌های مشابه بر مبنای مدل لانگمویر

| مقدار | پارامترها (واحد) | ایزوترم | جاذب |
|--------|--------------------|----------|---|
| ۳۲/۲ | $q_{m.exp} (mg/g)$ | | |
| ۳۲/۵ | $q_m (mg/g)$ | لانگمویر | خاک اره کاج |
| ۰/۹۸۹۶ | R^2 | | (Keränen et al., 2015) |
| ۱۰۰ | $q_m (mg/g)$ | لانگمویر | خاک اره بلوط (اصلاح شده، بیوچار) La-600 |
| ۰/۹۵ | R^2 | | (Wang et al., 2015) |
| ۸/۹۴ | $q_m (mg/g)$ | لانگمویر | خاک اره بلوط (اصلاح شده، بیوچار) CK-600 |
| ۰/۹۹ | R^2 | | (Wang et al, 2015) |
| ۴/۳۶۶ | $q_{m.exp} (mg/g)$ | | |
| ۴/۳۷۶ | $q_m (mg/g)$ | لانگمویر | مواد زائد لیگنوسلولزی |
| ۱ | R^2 | | (Stjepanović et al., 2019) |
| ۳۲ | $q_{m.exp} (mg/g)$ | | |
| ۳۴/۲ | $q_m (mg/g)$ | لانگمویر | خاک اره درخت گردو (این تحقیق) |
| ۰/۹۹۵۱ | R^2 | | |

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق با بررسی‌ها و مطالعات انجام شده حذف نیترات از فاضلاب خام شهری (تهران) توسط خاک اره درخت گردو به روش جذب سطحی به‌عنوان یک روش سبز، موثر و کارآمد معرفی و تاثیر برخی عوامل نظیر ساختار، غلظت و دما مطالعه شد. با آزمایش‌های انجام شده مدل‌های مختلف ایزوترم جذب (فروندلیچ و لانگمویر) رسم و پردازش شد. نتایج به‌دست آمده از ایزوترم‌های لانگمویر $R^2 = 0/9951$ و فروندلیچ $R^2 = 0/9936$ بیانگر جذب بهتر در غلظت‌های پایین بود که از مدل لانگمویر تبعیت می‌کند. در ادامه بررسی‌ها، تاثیر دما بر جذب بررسی شد و نتایج بیانگر بهتر بودن جذب در دماهای پایین بود. به‌منظور بررسی تاثیر pH در میزان جذب، آزمایش‌های متعددی انجام شد. بررسی‌ها نشان داد شرایط بهینه برای تاثیر pH در محدوده خنثی (pH=7) بود. به‌منظور تکمیل شدن پارامترهای جذب، مطالعات ترمودینامیکی نیز بررسی شد. در این بررسی تغییرات آنتالپی به‌گرمایا بودن جذب نیترات، و تغییرات آنتروپی به افزایش بی‌نظمی در فرآیند جذب حکایت دارد. منفی بودن انرژی آزاد گیبس نیز دلالت بر خود به‌خودی بودن فرآیند دارد. به‌منظور بررسی سینتیک فرآیند جذب در خاک اره درخت گردو و حذف نیترات از فاضلاب خام شهر تهران، مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مدل انتشار درون ذره‌ای وبر و موریس بررسی شدند. مطالعات سینتیکی نشان داد فرآیند جذب سطحی نیترات توسط خاک اره درخت گردو از معادله سینتیکی شبه مرتبه اول تبعیت می‌کند.

نتایج نشان داد این فرآیند به وسیله جذب فیزیکی برگشت پذیر کنترل می‌شود. هم‌چنین ظرفیت جذب به‌دست آمده از این معادله $34/2$ میلی‌گرم بر گرم بود که به‌مقدار تجربی آن 32 میلی‌گرم بر گرم نزدیک است. با توجه به طیف FT-IR جاذب، پدیده جذب نیترات با کمک ساختار سلولزی جاذب صورت می‌گیرد. استفاده از خاک اره درخت گردو (میکرو سایز) بدون اصلاح شیمیایی به‌عنوان یک جاذب طبیعی، سبز، دوستدار محیط‌زیست، کارآمد و موثر در حذف نیترات فاضلاب خام شهری (تهران) از ویژگی‌های بارز و مهم این تحقیق بود.

۵- مراجع

احمد پری، ه. و هاشمی گرم دره، س.، (۱۳۹۸)، " کاربرد دیواره دنیتریفیکاسیون در حذف نیترات از سفره‌های آب

زیرزمینی"، نشریه علوم و مهندسی آب و فاضلاب، ۴(۳)، ۱۳-۲۵.

احمد پری، ه. و هاشمی گرم‌دره، س.ا.، (۱۳۹۷)، "مروری بر کارایی راکتورهای زیستی دنیتریفیکاسیون در حذف نیترات از زهاب کشاورزی"، نشریه علوم و مهندسی آب و فاضلاب، ۳(۴)، ۷۳-۸۹.

اسلامپور، غ.، (۱۳۸۹)، طیف‌سنجی مولکولی، انتشارات دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

اکبری، ب.، نوروزی، پ.، و گنجعلی، م.، (۱۳۸۵)، مبانی طیف‌بینی اتمی و مولکولی، انتشارات دانشگاه تهران، تهران، ایران.

یادگاری، ف.، عبدالله‌زاده شرقی، ا.، و عدل، م.، (۱۳۹۶)، "حذف بیولوژیکی نیترات از آب آشامیدنی در سیستم هیبریدی بیوراکتور انوکسیک - بیوراکتور غشایی"، نشریه علوم و مهندسی آب و فاضلاب، ۲(۲)، ۲۴-۳۳.

AWWA, (1990), *Water quality and treatment*, 4th Edition, Mc Grow-Hill. Inc.

Akhtar, K., Akhtar, M.W., and Khalid, A.M., (2007), "Removal and recovery of uranium from aqueous solutions by *Trichoderma harzianum*", *Water Research*, 41, 1366-1378.

Battas, A., El Gaidoumi, A., Ksakas, A., and Kherbeche, A., (2019), "Adsorption study for the removal of nitrate from water using local clay", *The Scientific World Journal*, vol?? issue??, 9529618, <https://doi.org/10.1155/2019/9529618>.

Bhatnagar, A., and Minocha, A.K., (2006), "Conventional and non-conventional adsorbents for removal of pollutants from water, A review", *Indian Journal of Chemical Technology*, 13, 203-217.

de Lima, A.C.A., Nascimento, R.F., de Sousa, F.F., Filho, J.M., and Oliveira, A.C., (2012), "Modified coconut shell fibers: a green and economical sorbent for the removal of anions from aqueous solutions", *Chemical Engineering Journal*, 185-186, 274-284, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.037>.

Elyanow, D., and Persechino, J., (2021), "Advances in nitrate removal", Available online: https://www.gewater.com/kcpguest/documents/TechnicalPapers_Cust/Americas/English/TP1033EN.pdf (accessed on 15 June 2021).

Hekmatzadeh, A.A., Karimi-Jashni, A., Talebbeydokhti, N., and Kløve, B., (2013), "Adsorption kinetics of nitrate ions on ion exchange resin", *Desalination*, 326, 125-134, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.07.017>.

Horsfall, M., Abia, A.A., and Spiff, A.I., (2006), "Kinetic studies on the adsorption of Cd^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solutions by cassava (*Manihot sculenta* Cranz) tuber bark waste", *Bioresource Technology*, 97, 283-291, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.02.016>.

Katal, R., Baei, M.S., Rahmati, H.T., and Esfandian, H., (2012), "Kinetic, isotherm and thermodynamic study

- adsorption and biodegradation removal mechanisms during granular activated carbon filtration of microcystin toxins", *Water Research*, 41(18), 4262-4270.
- Wahab, M.A., Jellali, S., and Jedidi, N., (2010), "Ammonium biosorption onto sawdust: FTIR analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling", *Bioresource Technology*, 101, 5070-5075, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.121>.
- Wang, C., Tan, H., Liu, H., Wu, B., Xu, F., and Xu, H., (2019), "A nanoscale ferroferric oxide coated biochar derived from mushroom waste to rapidly remove Cr(VI) and mechanism study", *Bioresource Technology Reports*, 7, 100253, <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100253>.
- Xue, L., Gao, B., Wan, Y., Fang, J., Wang, S., Li, Y., Muñoz-Carpena, R., and Yang, L., (2016), "High efficiency and selectivity of MgFe-LDH modified wheat-straw biochar in the removal of nitrate from aqueous solutions", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 63, 312-317, <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.03.021>.
- Xu, X., Gao, B.-Y., Yue, Q.-Y., and Zhong, Q.-Q., (2010), "Preparation of agricultural byproduct based anion exchanger and its utilization for nitrate and phosphate removal", *Bioresource Technology*, 101, 8558-8564, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.060>.
- 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, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.117>.
- of nitrate adsorption from aqueous solution using modified rice husk", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, 295-302, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2011.11.035>.
- Katheresan, V., Kansedo, J., Lau, S., (2018), "Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 4676-4697, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>.
- Keränen, A., Leiviskä, T., Hormi, O., and Tanskanen, J., (2015), "Removal of nitrate by modified pine sawdust: Effects of temperature and co-existing anions", *Journal of Environmental Management*, 147, 46-54.
- Lee, J.E., Park, and Y.-K., (2020), "Applications of modified biochar-based materials for the removal of environment pollutants: A mini review", *Sustainability*, 12, 6112.
- Naushad, M., Ahamad, T., Al-Maswari, B.M., Abdullah Alqadami, A., and Alshehri, S.M., (2017), "Nickel ferrite bearing nitrogen-doped mesoporous carbon as efficient adsorbent for the removal of highly toxic metal ion from aqueous medium", *Chemical Engineering Journal*, 330, 1351-1360, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.079>.
- Nodeh, H.R., Sereshti, H., Afsharian, E.Z., and Nouri, N., (2017), Enhanced removal of phosphate and nitrate ions from aqueous media using nanosized lanthanum hydrous doped on magnetic graphene nanocomposite", *Journal of Environmental Management*, 197, 265-274, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.004>.
- Pintar, A., Batista, J., and Levec, J., (2001), "Catalytic denitrification: Direct and indirect removal of nitrates from potable water", *Catalysis Today*, 66, 503-510, [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00622-2](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00622-2).
- Reddy, K.J., and Lin, J., (2000), "Nitrate removal from groundwater using catalytic reduction", *Water Research*, 34, 995-1001, [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00227-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00227-4).
- Schoeman, J.J., and Steyn, A., (2003), "Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa", *Desalination*, 155, 15-26.
- Stjepanović, M., Velić, N., and Habuda-Stanić, M., (2022), "Modified hazelnut shells as a novel adsorbent for the removal of nitrate from wastewater", *Water*, 14(5), 816.
- Stjepanović, M., Velić, N., Lončarić, A., Gašo-Sokač, D., Bušić, V., and Habuda-Stanić, M., (2019), "Adsorptive removal of nitrate from wastewater using modified lignocellulosic waste material", *Journal of Molecular Liquids*, 285, 535-544.
- 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 (NH₄⁺), nitrate (NO₃⁻), and phosphate (PO₄³⁻)", *Chemosphere*, 119, 646-653.
- Wang, H., Ho, L., Lewis, D.M., Brookes, J.D., and Newcombe, G., (2007), "Discriminating and assessing



This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC-BY) license.