

بررسی کارایی زغال زیستی اصلاح شده با منیزیم کلرید در حذف نیتрат از محلول آبی: مطالعه سینتیک و همدمای جذب

شیلا خواجوی شجاعی^۱، عبدالامیر معزی^{۲*}، مجتبی نوروزی مصیر^۳، مهدی تقوی^۴

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۱/۲۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۴/۰۵)

چکیده

اصلاح زغال زیستی با هدف بهبود ساختار منافذ، افزایش سطح ویژه، گروه‌های عاملی و کاهش محدودیت زغال زیستی اولیه در جذب آلاینده‌ها صورت می‌گیرد. این پژوهش نیز به منظور بررسی کارایی زغال زیستی ذرت اصلاح شده در جذب نیترات از محلول آبی انجام شد. بدین منظور زغال‌های زیستی از بقایای ذرت و بقایای ذرت اصلاح شده با منیزیم کلرید ($MgCl_2$) در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس تهیه شدند و ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی آن‌ها اندازه‌گیری شد. آزمایش‌های جذب سطحی به صورت پیمانه‌ای انجام شد و تأثیر عوامل مؤثر بر فرآیند جذب نیترات توسط زغال‌های زیستی شامل غلظت اولیه، زمان تماس و pH بررسی شد. بررسی ویژگی‌های دو نوع زغال زیستی نشان داد، با اصلاح شیمیایی زغال زیستی عملکرد، pH، سطح ویژه، ظرفیت تبادل کاتیونی، ظرفیت تبادل آنیونی، محتوای اکسیژن، نسبت H/C و O/C افزایش یافت، در حالی که محتوای کربن و نسبت C/N کاهش یافت. نتایج جذب نیترات نشان داد فرآیند جذب در هر دو زغال زیستی پس از گذشت ۴۸۰ دقیقه به تعادل رسید. مقدار pH بهینه در حذف نیترات سه بود. نتایج نشان داد که اصلاح شیمیایی زغال زیستی سبب افزایش ظرفیت جذب نیترات شده و حداکثر جذب نیترات به وسیله زغال زیستی تهیه شده از بقایای ذرت و زغال زیستی اصلاح شده به ترتیب ۵۱/۷۲ و ۷۲/۱۸ میلی‌گرم بر گرم برآورد شد. مدل لانگمویر بهترین برازش را برای داده‌های هر دو نوع زغال زیستی نشان داد. همچنین فرآیند جذب نیترات با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم قابل توصیف بود. به‌طور کلی نتایج این پژوهش نشان داد اصلاح زغال زیستی ذرت با $MgCl_2$ می‌تواند سبب بهبود ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی و افزایش ظرفیت جذب نیترات از محلول‌های آبی گردد. بنابراین زغال زیستی ذرت اصلاح شده با $MgCl_2$ می‌تواند جاذب مناسبی برای پالایش منابع آبی آلوده به آلاینده‌های معدنی از جمله نیترات باشد.

واژه‌های کلیدی: اصلاح شیمیایی، جاذب آلی، پسماند کشاورزی، جذب سطحی

خواجوی شجاعی ش.، معزی ع.، نوروزی مصیر م.، تقوی م.، ۱۳۹۹. بررسی کارایی زغال زیستی اصلاح شده با منیزیم کلرید در حذف نیترات از محلول آبی: مطالعه سینتیک و همدمای جذب. تحقیقات کاربردی خاک. جلد ۸. شماره ۲. صفحه: ۱-۱۴.

۱- دانش‌آموخته دکتری علوم خاک، دانشکده کشاورزی دانشگاه شهید چمران اهواز

۲- دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی دانشگاه شهید چمران اهواز (مکاتبه کننده)

۳- استادیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی دانشگاه شهید چمران اهواز

۴- استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز

* پست الکترونیک: moezzi151@scu.ac.ir

مقدمه

نیترا ت توسط زغال زیستی اصلاح شده با منیزیم کلرید نشان می‌دهد اصلاح شیمیایی به دلیل افزایش سطح ویژه زغال زیستی (۳۹۱/۸ مترمربع بر گرم) و تشکیل کمپلکس‌های قوی با نیترا ت سبب افزایش سه برابری مقدار جذب نسبت به زغال زیستی اولیه شده است (Usman et al., 2015).

گروه‌های عاملی از جمله هیدروکسیل، کربوکسیل، اتر، آمید، آمین، آلکیل و کربونیل نقش مهمی در جذب آلاینده‌های آب و فاضلاب دارند. ویژگی‌های زغال زیستی به نسبت‌های اتمی مثل H/C (آروماتیسیتی)، O/C و N/C (شاخص قطبیت) وابسته است (Ahmed et al., 2016). با اصلاح شیمیایی گروه‌های عاملی و نسبت‌های اتمی و در نتیجه آن‌ها ظرفیت جذب زغال زیستی بهبود می‌یابد (Ahmed et al., 2016). تاکنون از برخی یون‌ها از جمله؛ لانتانیم، منیزیم، آلومینواکسیدهای آهن و آلومنیوم به- منظور اصلاح شیمیایی و بهبود ظرفیت جذب زغال زیستی استفاده شده است (Li et al., 2016; Wang et al., 2020). نتایج پژوهش عثمان و همکاران (Usman et al., 2015) نشان داد ظرفیت جذب نیترا ت برای زغال زیستی تهیه شده از کنوکارپوس و اصلاح شده با اکسید آهن و اکسید منیزیم به ترتیب ۳۸/۵ و ۴۴ میلی‌گرم بر گرم بود و تشکیل کمپلکس‌های قوی زغال زیستی با نیترا ت را مکانیسم اصلی جذب نیترا ت گزارش کردند. همچنین در مطالعه ژانگ و همکاران (Zhang et al., 2012) بیشترین ظرفیت جذب نیترا ت زغال زیستی چغندر قند اصلاح شده با منیزیم، ۹۵ میلی‌گرم بر گرم تعیین شد که عمدتاً به دلیل ساختار متخلخل و ذرات منیزیم موجود در زغال زیستی اصلاح شده، بود. بنابراین زغال زیستی اصلاح شده می‌تواند به عنوان جاذب مؤثری در حذف آلاینده‌های آلی و معدنی عمل کند (Zhang et al., 2015). افزون بر این زغال زیستی در ترسیب کربن، افزایش حاصلخیزی خاک و در نتیجه بهبود عملکرد محصولات کشاورزی نیز نقش مؤثری دارد (Hu et al., 2016). سالانه به واسطه تولید محصولات کشاورزی مقادیر بالایی بقایای لیگنوسولوزی در کشور تولید می‌گردد (Khanmohammadi et al., 2016). این ضایعات کشاورزی عمدتاً در محل سوزانده شده یا به طور طبیعی تجزیه می‌شوند که نتیجه آن اتلاف منابع و آلودگی‌های زیست‌محیطی جدی است (Karimi

امروزه آلودگی‌های ناشی از پساب و فاضلاب به واسطه رشد روزافزون جمعیت جهان و گسترش صنعت از چالش‌های مهم بشر به شمار می‌رود (Wu et al., 2018). ورود عناصر معدنی (نیترا ت، فسفات و آمونیوم) از منابع مختلف نظیر پساب‌های شهری، صنعتی و کشاورزی به آب‌های سطحی سبب تشدید رشد ریز جانداران فتوسنتز-کننده آبی و بروز پدیده غنی شدن یا به‌پروردگی (Eutrophication) و برهم خوردن تعادل اکوسیستم‌های آبی شده است (Wang et al., 2015; Wu et al., 2018). اراضی کشاورزی مهم‌ترین منبع آلودگی نیترا تی منابع آبی به شمار می‌آیند، نتایج مطالعات نشان داده است که بیش از ۵۰ درصد نیترا ت کودهای نیتروژن‌دار، قبل از جذب توسط گیاه از دسترس آن خارج شده و به آب‌های زیرزمینی یا رودخانه‌ها وارد می‌شود (Wang et al., 2020a; Khajavi-Shojaei et al., 2015). افزایش غلظت نیترا ت در منابع آبی سبب ایجاد بیماری متهموگلوبینما در نوزادان، سرطان دستگاه گوارش و سقط جنین می‌شود، براساس استاندارد سازمان بهداشت جهانی، حداکثر غلظت مجاز نیترا ت در آب آشامیدنی، ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر تعیین شده است (Volkmer et al., 2005). زغال زیستی یک ماده بسیار متخلخل و غنی از کربن است که از تجزیه حرارتی بقایا و زیست توده‌های آلی طی فرآیند گرم‌ماکافت در شرایط بدون اکسیژن و یا اکسیژن محدود تهیه می‌شود (Yin et al., 2018). ساختار متخلخل زغال زیستی عامل مهمی در جذب آلاینده‌ها است، چرا که در سطح خود مکان‌هایی برای جذب فراهم می‌کند (Tang et al., 2019). گروه‌های عاملی و بار سطحی زغال زیستی، به‌طور قابل توجهی مقدار جذب را از طریق تعاملات فیزیکی و شیمیایی بین آلاینده‌ها و زغال زیستی تحت تأثیر قرار می‌دهند (Karimi et al., 2020b; Khajavi-Shojaei et al., 2019b). عناصر فلزی موجود در ساختار زغال زیستی نیز نقش مهمی در جذب نیتروژن دارند (Fidal et al., 2018). از آنجایی که جذب آلاینده‌های آلی و معدنی به وسیله زغال زیستی با محدودیت‌هایی روبرو است، اصلاح زغال زیستی به‌دلیل بهبود ساختار منافذ، افزایش سطح ویژه و گروه‌های عاملی، می‌تواند سبب افزایش ظرفیت جذب آلاینده‌ها شود (Ahmed et al., 2016). بررسی ظرفیت جذب

آزمایش جذب نیترات

آزمایش‌های جذب نیترات بوسیله زغال زیستی در حالت بسته (Batch) و در دمای ۲۵ درجه سلسیوس انجام شد. تأثیر پارامترهای مؤثر بر فرآیند جذب شامل غلظت اولیه نیترات (غلظت‌های ۰.۲۵، ۰.۵، ۱.۰، ۲.۰، ۳.۰ و ۵.۰ میلی‌گرم بر لیتر)، زمان تماس (۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۴۸۰، ۶۰۰ و ۹۰۰ دقیقه) و pH (۳، ۵، ۷ و ۹) بررسی شد. برای انجام آزمایش‌ها محلول‌های مادر حاوی ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترات از نیترات آمونیوم تهیه شد و غلظت‌های متفاوت با رقیق کردن مقادیر مشخصی از محلول مادر تهیه شد. آزمایش‌های جذب در لوله‌های سانتریفیوژ پلی اتیلنی ۵۰ میلی‌لیتری انجام شد (Fidel *et al.*, 2018).

سینتیک جذب

برای انجام آزمایش‌های سینتیک جذب نیترات به‌وسیله زغال‌های زیستی، ۰/۱ گرم از زغال‌های زیستی به همراه ۵۰ میلی‌لیتر از هر یک از محلول‌های حاوی ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از نیترات به صورت جداگانه بر روی شیکر (۱۷۰ دور بر دقیقه) در دمای اتاق تکان داده شدند. سپس در فاصله‌های زمانی مختلف از صفر تا ۶۰۰ دقیقه از شیکر خارج و با سرعت ۷۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شدند. در نهایت غلظت تعادلی نیترات در محلول‌های رویی توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۴۱۰ نانومتر (Apel PD-UV, Japan, 303 قرائت شد (APHA, 1992). مقدار یون‌های نیترات جذب شده به‌وسیله زغال زیستی، از تفاوت غلظت اولیه و غلظت تعادلی یون‌ها در محلول باقیمانده با استفاده از رابطه ۱ و کارایی جذب یون‌ها (RE) با استفاده از رابطه ۲ محاسبه شد (Zhan *et al.*, 2016).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$RE = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \quad (2)$$

که در این روابط C_0 و C_e به ترتیب غلظت‌های اولیه و تعادلی عناصر مورد نظر در محلول (میلی‌گرم بر لیتر)، V حجم محلول حاوی عنصر (لیتر) و m جرم جاذب برحسب گرم است. برای بررسی سینتیک فرآیند فرآیند جذب از مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و پخشیدگی (به ترتیب روابط ۴، ۵ و ۶) استفاده شد.

(*et al.*, 2019a). تاکنون مطالعات چندانی در زمینه اصلاح زغال زیستی ذرت با هدف افزایش کارایی حذف نیترات انجام نشده است. بنابراین با توجه به افزایش آلودگی نیترات در منابع آب و پیامدهای زیست‌محیطی ناشی از آن، در این پژوهش کارایی زغال زیستی تهیه شده از بقایای ذرت و زغال زیستی اصلاح شده با منیزیم کلرید ($MgCl_2$) در جذب نیترات از محلول آبی بررسی و مقایسه شد.

مواد و روش‌ها

تهیه و اصلاح زغال زیستی

در این مطالعه از بقایای ذرت برای تهیه زغال‌های زیستی استفاده شد. بقایای ذرت ابتدا هوا خشک شده و پس از آسیاب کردن، در آون در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس خشک شدند (Singh *et al.*, 2017). بقایای ذرت برای اصلاح شیمیایی به مدت دو ساعت با نسبت ۱:۳ (وزنی-حجمی) در محلول منیزیم کلرید یک مولار غوطه‌ور و پس از آن در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس خشک شدند. سپس زغال زیستی بقایای ذرت اصلاح نشده (BC) و بقایای اصلاح شده (Mg-BC) در کوره الکتریکی در شرایط گرماکافت آهسته، به مدت دو ساعت، در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس و با نرخ افزایش دمای پنج درجه سلسیوس در دقیقه در شرایط بدون اکسیژن تهیه شد. برای ایجاد شرایط بدون اکسیژن از جریان گاز نیتروژن استفاده شد (Fang *et al.*, 2014).

اندازه‌گیری ویژگی‌های زغال زیستی

پس از تهیه زغال‌های زیستی ویژگی‌های آن اندازه‌گیری شد. بدین ترتیب که عملکرد، خاکستر (Singh *et al.*, 2017)، pH و EC در عصاره یک به ۱۰ زغال زیستی به آب دیونیزه (Singh *et al.*, 2017; Karimi *et al.*, 2020)، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) و ظرفیت تبادل آنیونی (AEC) به‌روش اشباع کردن با KCl یک مولار (Mukherjee *et al.*, 2011) اندازه‌گیری شد. تجزیه عنصری زغال زیستی به‌روش سوزاندن خشک و با استفاده از دستگاه CHNS analyzers Vario EL III اندازه‌گیری شد (Domingues *et al.*, 2017). تجزیه ریخت‌شناختی سطحی زغال زیستی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (Leo 1455 VP) انجام شد.

یافته از دو معیار آماری ضریب تبیین و خطای معیار برآورد (Standard Error of Estimate: SSE) استفاده شد. برای محاسبه خطای معیار برآورد از معادله ۹ استفاده شد، که در آن Y_p ، Y_o و N به ترتیب مقدار مشاهده شده، مقدار پیش بینی 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 نرم افزار Origin pro 9.5 انجام شد.

$$SEE = \sqrt{\frac{\sum(Y_o - Y_p)^2}{N-2}} \quad (9)$$

نتایج و بحث

ویژگی‌های زغال‌های زیستی

به منظور مقایسه ویژگی‌های زغال زیستی تهیه شده از بقایای ذرت و زغال زیستی اصلاح شده با منیزیم کلرید برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن‌ها مورد اندازه‌گیری قرار گرفت (جدول ۱ و ۲). مقایسه عملکرد دو نوع زغال زیستی نشان داد، با اصلاح شیمیایی عملکرد از ۳۶/۲۳ به ۴۱/۷۷ درصد افزایش یافت. نتایج مطالعات پیشین نشان داده که بهبود عملکرد زغال زیستی پس از اصلاح با $ZnCl_2$ و KOH به دلیل آب‌زدایی و جلوگیری از تشکیل مواد فرار که عامل مهمی در انسداد و عدم تشکیل منافذ هستند، ایجاد می‌شود (Azargohar & Dalai, 2008; Dolas et al., 2011). گانگ و همکاران (Gong et al., 2017) دریافتند، اصلاح با $MgCl_2$ ، افزون بر جلوگیری از تولید مواد فرار، سبب تشکیل ذرات MgO در سطح زغال زیستی اصلاح شده می‌شود. افزایش چشم‌گیر درصد اکسیژن و رسوب تشکیل شده در سطح و ماتریکس زغال زیستی پس از اصلاح نیز تأیید کننده این نتیجه است (جدول و شکل ۱).

زغال زیستی اصلاح شده در مقایسه با زغال زیستی اصلاح نشده سطح ویژه بالاتری داشت. بدین ترتیب که سطح ویژه زغال زیستی پس از اصلاح شیمیایی از ۶۵/۲۳ به ۱۲۶/۱۷ متر مربع بر گرم افزایش یافت. افزایش سطح ویژه پس از اصلاح زغال زیستی با $MgCl_2$ عمدتاً به دلیل جلوگیری از تشکیل قطران^۱ و مواد فرار گزارش شده است، این مواد در طول فرآیند گرم‌کافت مانع از تشکیل منافذ بیشتر می‌گردند (Williams &

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \log\left(\frac{k_1 t}{2.303}\right) \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

$$q_t = C + k_p t^{1/2} \quad (5)$$

که در این روابط q_e ، k_1 ، k_2 ، k_p ، C و t به ترتیب مقدار یون جذب شده در زمان t (میلی‌گرم بر گرم)، مقدار یون جذب شده در زمان تعادل (میلی‌گرم بر گرم)، ثابت سرعت مدل شبه مرتبه اول (دقیقه)، ثابت سرعت مدل شبه مرتبه دوم (میلی‌گرم بر دقیقه)، ثابت مدل پخشیدگی (گرم بر میلی‌گرم در جذر دقیقه)، عرض از مبدا بر حسب (میلی‌گرم بر گرم) و زمان (دقیقه) است.

همدمای جذب

به منظور بررسی جذب نیترات، ۰/۱ گرم از زغال زیستی به همراه ۵۰ میلی‌لیتر محلول حاوی هر یک از عناصر نیترات 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 نیترات در محلول رویی با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۴۱۰ نانومتر تعیین گردید (APHA, 1992). برای توصیف داده‌های جذب نیترات توسط زغال زیستی از مدل‌های هم‌دما لانگمویر، فروندلیچ و تمکین استفاده شد (به ترتیب روابط ۷، ۸ و ۹). معادلات لانگمویر و فروندلیچ گسترده‌ترین مدل‌های مورد استفاده برای توضیح ارتباط بین جذب عنصر تعادلی (q_e) و غلظت نهایی (C_e) هستند.

$$q_e = q_{\max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (8)$$

در این روابط q_e : مقدار ماده جذب شده بر روی جاذب در حالت تعادل (میلی‌گرم بر گرم)، q_{\max} : حداکثر ظرفیت جذب توسط جاذب (میلی‌گرم بر گرم)، C_e : غلظت تعادلی محلول (میلی‌گرم بر لیتر)، K_L : ثابت تعادل معادله لانگمویر (لیتر بر میلی‌گرم)، K_F : ثابت معادله فروندلیچ (یک بر میلی‌گرم)، n : پارامتر شدت جذب معادله فروندلیچ، A : ثابت پیوند تعادلی (میلی‌گرم)، B : مرتبط با گرمای جذب سطحی و برابر RT/b ، R : ثابت گاز (۸/۳۱۴ ژول بر مول در کلوین) و T دمای مطلق (کلوین) است. برای تعیین و صحت مدل‌های سینتیک و هم‌دما برازش

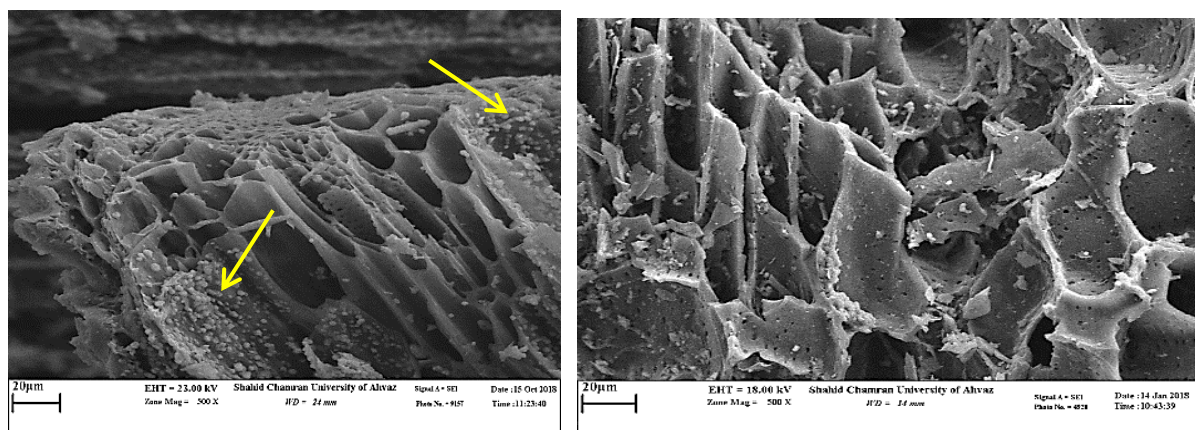
فعال کننده به منظور تولید منافذ بیشتر در ساختارهای کربنی استفاده شده است (Liu *et al.*, 2013; Moradi & Karimi, 2020).

(Reed, 2004). پتانسیل تخلخل سازی $MgCl_2$ و نقش آن به عنوان آب زدای قوی از دیگر عوامل مؤثر در افزایش سطح ویژه می باشد (Kim *et al.*, 2001). تاکنون از نمک های $MgCl_2$ ، $ZnCl_2$ و $FeCl_3$ به عنوان عامل

جدول ۱- ویژگی های زغال زیستی ذرت و زغال زیستی ذرت اصلاح شده

Table 1. Properties of corn biochar (BC) and corn-modified biochar (Mg-BC)

Properties	Yield	pH	Cation exchange capacity	Anion exchange capacity	Surface area
Unit	%	-	(cmol _c kg ⁻¹)	(cmol _c kg ⁻¹)	(m ² g ⁻¹)
BC	36.23	9.19	27.62	11.64	65.33
Mg-BC	41.77	10.02	113.4	16.9	126.17



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی؛ سمت راست: زغال زیستی بقایای ذرت، سمت چپ: زغال زیستی بقایای ذرت اصلاح شده (پیکان محل رسوب ذرات منیزیم را نشان می دهد).

Figure 1. SEM images; Right: corn biochar (BC); Left: corn-modified biochar (Mg-BC) (arrows indicate the magnesium particles).

شده افزایش یافت. افزایش کربن های آروماتیک که ممکن است برای دستیابی به پایداری بیشتر به بار مثبت نیاز داشته باشند یکی از عوامل ایجاد ظرفیت آنیونی در زغال زیستی است که در اثر اصلاح این ساختارها افزایش می یابد. افزایش نسبت H/C که یکی از شاخص های نشان دهنده آروماتیسیته و کربن های آروماتیک است و می تواند تایید کننده افزایش کربن های آروماتیک و بارهای منفی خنثی نشده باشد (Lawrinenko *et al.*, 2017). به طور کلی اصلاح زغال زیستی سبب ایجاد کامپوزیت های جدید با توزیع نانوذرات در سطح می گردد که باعث بهبود قابل توجه گروه های عاملی و افزایش ظرفیت جذب آلاینده های آب و خاک می شود (Ahmed *et al.*, 2016). نتایج ترکیب عنصری دو نوع زغال زیستی در جدول ۲

pH زغال زیستی اصلاح شده 0.83 واحد بیشتر از زغال زیستی اصلاح نشده بود. ظرفیت تبادل کاتیونی و ظرفیت تبادل آنیونی BC به ترتیب 27.62 و 11.64 سانتی مول بر کیلوگرم بود، که پس از اصلاح با منیزیم کلرید این مقادیر در Mg-BC به ترتیب به 113.4 و 16.9 سانتی مول بر کیلوگرم افزایش یافت. افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی در اثر اصلاح زغال زیستی می تواند به دلیل افزایش گروه های عاملی حاوی اکسیژن از جمله گروه های فنول، کربوکسیل و هیدروکسیل باشد (Lehmann & Joseph, 2009). اصلاح شیمیایی سبب افزایش محتوای اکسیژن و کاهش محتوای کربن نسبت به زغال زیستی اولیه شد، همچنین نسبت های مولی O/C، C/N و H/C و به عبارتی گروه های عاملی سطحی در زغال زیستی اصلاح

افزایش یافت، در حالی که نسبت C/N به ۲۹/۷ کاهش یافت. افزایش نسبت مولی O/C در Mg-BC به افزایش آبدوستی و قطبیت نسبت به زغال زیستی اولیه اشاره دارد (Cui *et al.*, 2016). تفاوت واضحی در مورفولوژی سطح زغال زیستی اولیه و زغال زیستی اصلاح شده با منیزیم کلرید در تصاویر SEM قابل مشاهده بود (شکل ۱). در مقایسه با زغال زیستی اصلاح نشده، تصویر SEM زغال زیستی اصلاح شده رسوب اکسید منیزیم در سطح و ماتریکس زغال زیستی را به خوبی نشان داد (شکل ۱).

آمده است. تمایل به کاهش درصد کربن و افزایش درصد اکسیژن در اثر اصلاح زغال زیستی مشاهده شد. کاهش محتوای کربن و افزایش اکسیژن در Mg-BC در مقایسه با زغال زیستی اولیه احتمالاً به دلیل تشکیل گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن در سطح زغال زیستی اصلاح شده است (Cui *et al.*, 2016). نسبت H/C و O/C به ترتیب برای تعیین آروماتیسیته و قطبیت زغال‌های زیستی محاسبه شد. نسبت H/C و O/C پس از اصلاح زغال زیستی به ترتیب به ۰/۸۸۱ و ۰/۱۳۴

جدول ۲- ترکیب عنصری و نسبت‌های اتمی زغال زیستی ذرت و زغال زیستی اصلاح شده

Table 2. Elemental competition and atomic ratios of corn biochar (BC) and modified biochar (Mg-BC)

Properties	C	H	N	O	S	C/N	O/C	H/C
Unit	%	%	%	%	%	-	-	-
BC	59.93	2.15	1.55	3.06	0.300	38.66	0.051	0.060
Mg-BC	28.72	3.85	0.95	25.32	0.440	29.70	0.881	0.134

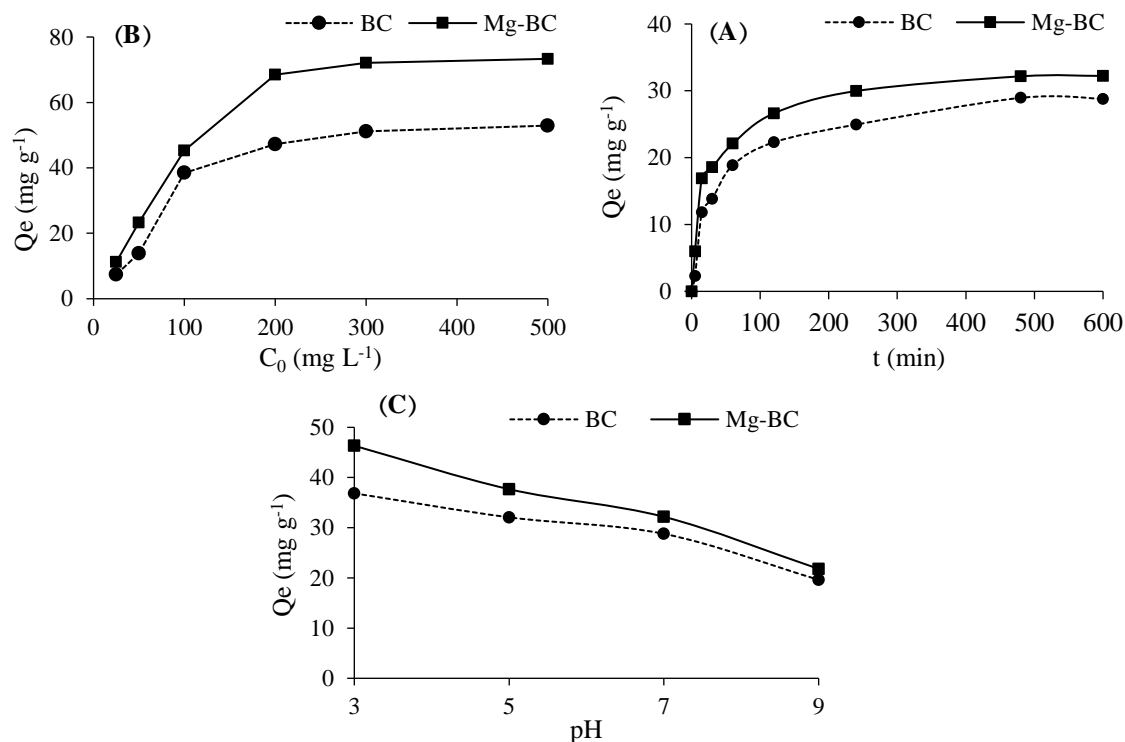
کاهش یافته و فرآیند جذب به تعادل می‌رسد (Hou *et al.*, 2016). در تکمیل نتایج بدست آمده در ارتباط با سرعت واکنش می‌توان چنین توصیف کرد که زمانی که گروه‌های آنیونی یا کاتیونی با بارهای مثبت و منفی در سطح زغال زیستی وجود دارند به سرعت با یون نیترات وارد واکنش می‌شوند، در پایان این واکنش جذب نیترات آهسته می‌شود، که شامل جذب در ساختار داخلی زغال زیستی است (Hou *et al.*, 2016).

بررسی اثر غلظت اولیه نیترات نشان داد، با افزایش غلظت اولیه از ۲۵ به ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر مقدار جذب BC از ۷/۳۸ به ۵۲/۹۲ میلی‌گرم بر لیتر و Mg-BC از ۱۰/۲۵ به ۶۹/۱۵ افزایش یافت (شکل ۲-B). با این حال افزایش غلظت اولیه نیترات در محلول با درصد حذف این یونها رابطه عکس نشان داد، به این ترتیب که با افزایش غلظت از ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر به ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر درصد حذف نیترات در BC از ۵۹/۰۷ به ۲۱/۱۷ و در Mg-BC از ۸۲ به ۴۳/۳۳ درصد کاهش یافت (شکل ۳-A). این نتایج احتمالاً به این دلیل است که با افزایش غلظت نیترات نیرو محرکه‌ی بین عناصر و جاذب بیشتر می‌شود و احتمال برخورد این یونها با سطح زغال زیستی افزایش می‌یابد (Hou *et al.*, 2016).

ویژگی‌های جذب

اثر زمان تماس و غلظت اولیه

همان‌طور که در شکل ۲-A نشان داده شده است، جذب نیترات در ابتدا سریع بوده و پس از آن به تدریج افزایش یافته تا به تعادل برسد. بر این اساس جذب نیترات توسط هر دو زغال زیستی به ترتیب پس از گذشت هشت ساعت (۴۸۰ دقیقه) به تعادل رسید و این زمان مبنای انجام سایر آزمایش‌های جذب قرار گرفت. غلظت نیترات جذب شده در BC و Mg-BC پس از رسیدن به تعادل به ترتیب ۲۸/۹۵ و ۳۲/۱۷ میلی‌گرم بر گرم بود و پس از آن با افزایش زمان تماس مقدار جذب تغییر قابل توجهی نکرد (شکل ۲-A). نتایج مطالعه مازری و همکاران (Mazri *et al.*, 2016) نشان داد، جذب نیترات توسط زغال زیستی الیاف خرما پس از ۳۰ دقیقه به تعادل رسید. عثمان و همکاران (Usman *et al.*, 2015) نیز با بررسی اثر اصلاح زغال زیستی کنوکارپوس با نمک‌های آهن و منیزیم گزارش دادند، مدت زمان تعادل بسته به نوع تیمار بین ۳۰ تا ۶۰ دقیقه بود. در ابتدای فرآیند 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

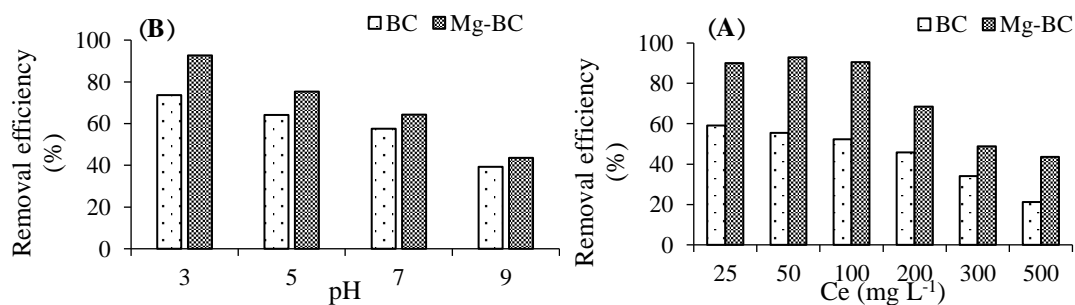


شکل ۲- اثر (A) زمان تماس، (B) غلظت اولیه و (C) pH اولیه محلول بر جذب نیترات توسط زغال‌های زیستی
Figure 2. Effect of A) contact time, B) initial concentration and C) initial pH of solution on nitrate sorption by biochars

عاملی حاوی اکسیژن مانند کربوکسیل، با تغییرات pH واکنش‌های پروتون‌دهی و پروتون‌زدایی در محلول آبی رخ می‌دهند. 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. در pH بالا بدلیل پروتون‌زدایی و تولید بار منفی و رقابت بین یون‌های OH⁻ با یون‌های نیترات مقدار جذب کاهش می‌یابد (Chintala *et al.*, 2013).

اثر pH اولیه محلول

مؤثرترین pH در حذف نیترات ۳ بدست آمد، به این صورت که در این pH و در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، درصد حذف نیترات در BC و Mg-BC به ترتیب ۷۸/۷۳ و ۲۶/۵۷ درصد بود (شکل ۲-۳). در pH اولیه ۳، جذب نیترات در BC و Mg-BC به ترتیب ۳۶/۸۵ و ۴۶/۳۳ میلی‌گرم بر گرم بود و با افزایش pH اولیه به ۹ ظرفیت جذب به ترتیب به ۱۹/۶۳ و ۲۱/۸ میلی‌گرم بر گرم کاهش یافت (شکل ۲-۳). نتایج بدست آمده نشان داد که شرایط اسیدی برای جذب بهینه نیترات مناسب بود. گروه‌های



شکل ۳- تغییرات کارایی جذب زغال‌های زیستی با افزایش (A) غلظت اولیه نیترات، (B) pH اولیه محلول
Figure 3. Changes in nitrate removal of biochars with increasing of A) initial concentration and B) initial pH of solution

سینتیک جذب

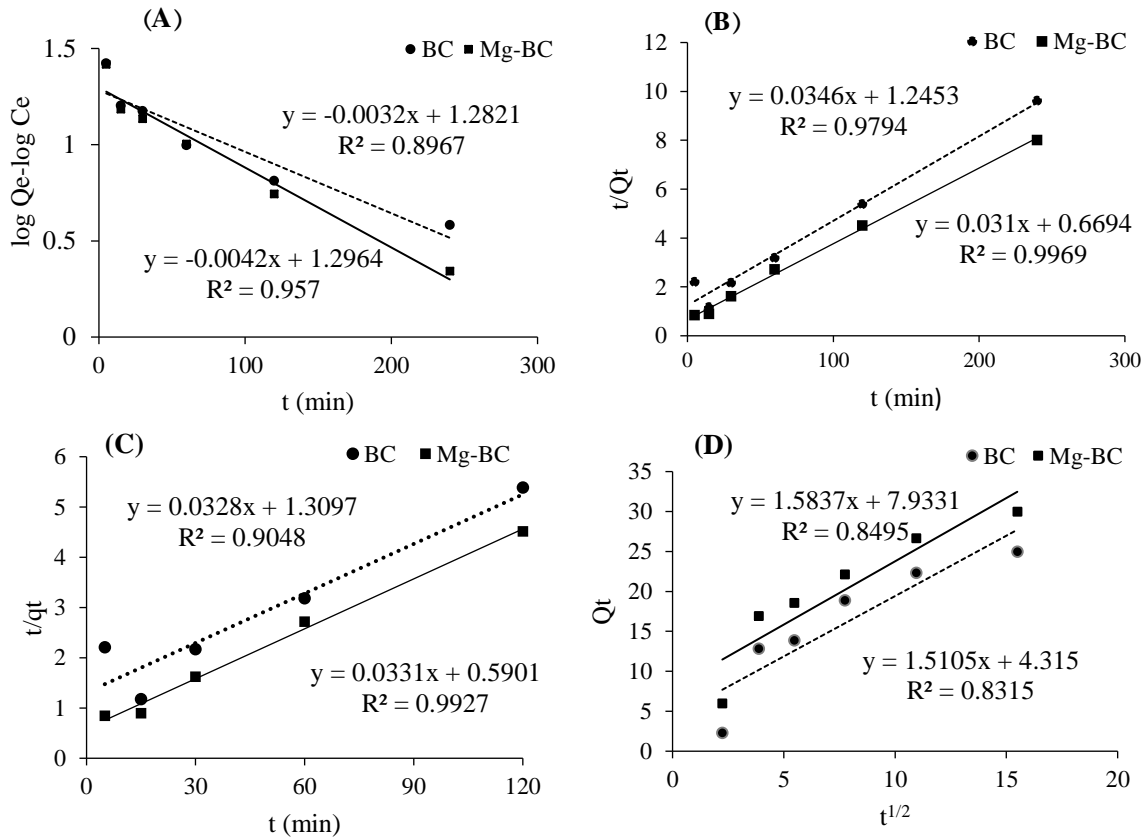
۵ تا ۴۸۰ دقیقه به ترتیب برای زغال زیستی و زغال زیستی اصلاح شده $R^2=0/979$ و $R^2=0/996$ بود. بنابراین مدل شبه مرتبه دوم مناسب برای پیش‌بینی ماکزیمم جذب تعادلی (Q_e) و ثابت سرعت (K_2) جذب نیترات است. K_2 فاکتور مقیاس زمان است که زمان لازم برای رسیدن به تعادل را پیش‌بینی می‌کند (Ahmad *et al.*, 2013). این ضریب در هر دو نوع زغال زیستی برابر با ۰/۰۰۱ بود که نشان می‌دهد زمان رسیدن به جذب حداکثری در هر دو زغال زیستی مشابه است (Plazinski, 2009). با توجه به این‌که داده‌های آزمایشگاهی به خوبی توسط مدل شبه مرتبه اول و پخشیدگی برازش نشدند (ضریب همبستگی کمتر و خطای معیار بالاتر نسبت به مدل شبه مرتبه دوم)، می‌توان گفت که فرآیند فرآیند جذب نیترات عمدتاً توسط جذب فیزیکی و شیمیایی، شامل واکنش با گروه‌های عاملی و تبادل یونی درون کره‌ای کنترل شده است (Wang *et al.*, 2015). بین و همکاران (Yin *et al.*, 2018) با بررسی سینتیک زغال زیستی حاصل از بقایای سویا، مدل شبه مرتبه دوم برای جذب نیترات مناسب دانستند.

از سه مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و پخشیدگی برای توصیف مکانیسم‌های کنترل کننده فرآیند جذب نیترات استفاده شد (جدول ۳). نتایج آزمایش سینتیک نشان داد جذب نیترات BC و Mg-BC با مدل شبه مرتبه دوم و پخشیدگی برازش خوبی نشان داد (شکل ۴). با این حال نتایج آزمایش سینتیک نشان داد مدل شبه مرتبه دوم با بالاترین ضریب همبستگی (به ترتیب ۰/۹۷۹ و ۰/۹۹۶ برای BC و Mg-BC) و کمترین خطای معیار (به ترتیب ۰/۰۸۴ و ۰/۱۰۲ برای BC و Mg-BC)، بهتر از سایر مدل‌ها توانایی توصیف جذب جذب نیترات بوسیله BC و Mg-BC را داشت (شکل ۴). برازش داده‌های جذب در زمان‌های ۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه با مدل شبه درجه دوم انجام شد. نتایج این داده‌ها نشان داد، این مدل در زمان‌های کوتاه نیز برازش خوبی برای جذب نیترات توسط زغال زیستی و زغال زیستی اصلاح شده با منیزیم داشت، به طوری که ضریب تبیین این مدل برای زغال زیستی و زغال زیستی اصلاح شده به ترتیب $R^2=0/904$ و $R^2=0/992$ بدست آمد (شکل ۴- C). همچنین ضریب تبیین داده‌ها در زمان‌های

جدول ۳- مقدار پارامترهای مدل‌های شبیه‌سازی سینتیک جذب نیترات

Table 3. Kinetic parameters of nitrate sorption models

Pseudo-first-order				
	SEE	R ²	K ₁ (min ⁻¹)	Q _e (mg g ⁻¹)
BC	0.431	0.896	0.008	20.78
Mg-BC	0.524	0.957	0.01	21.79
Pseudo-second-order				
	SEE	R ²	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	Q _e (mg g ⁻¹)
BC	0.084	0.979	0.001	29.85
Mg-BC	0.102	0.996	0.001	33.11
Intra-particle diffusion				
	SEE	R ²	K _p (mg g ⁻¹ h ^{-0.5})	C (mg g ⁻¹)
BC	0.425	0.849	2.95	3.56
Mg-BC	0.703	0.831	3.04	0.32



شکل ۴- برازش مدل‌های سینتیک (A) شبه مرتبه اول، (B) شبه مرتبه دوم، (C) شبه مرتبه دوم در زمان‌های کوتاه و (D) پخشیدگی بر داده‌های جذب نیترات

Figure 4. Sorption kinetic of nitrate on A) pseudo-first-order, B) pseudo-second-order and intra-particle diffusion models.

و ۰/۵۶ بدست آمد. مقدار $1/n$ کوچک‌تر از یک شرایط جذب مطلوب نیترات را نشان می‌دهد. همچنین کوچک بودن مقدار این ضریب بیانگر همگن بودن فرآیند جذب بوده و نشان دهنده برازش بهتر مدل لانگ مویر بر داده‌های آزمایش است (Marzi et al., 2016).

حداکثر ظرفیت جذب نیترات Mg-BC توسط مدل لانگ مویر $75/18$ میلی‌گرم بر گرم بود که به وضوح بالاتر از مقدار جذب زغال زیستی اولیه است. ظرفیت جذب بالاتر در Mg-BC به دلیل افزایش سطح ویژه آن در اثر اصلاح شیمیایی با منیزیم کلرید و تشکیل ذرات اکسید منیزیم است. همچنین اتصال ذرات اکسید منیزیم به سطح زغال زیستی نیز می‌تواند به تشکیل کمپلکس‌های قوی بین نیترات و MgO کمک کند. در پژوهش عثمان و همکاران (Usman et al., 2015)، بررسی اثر اصلاح زغال زیستی کنوکارپوس با نمک‌های آهن و منیزیم، جذب نیترات از مدل لانگ مویر پیروی کرد و حداکثر جذب تعادلی $45/36$ میلی‌گرم بر گرم گزارش شد، که عمدتاً مربوط به

همدمای جذب

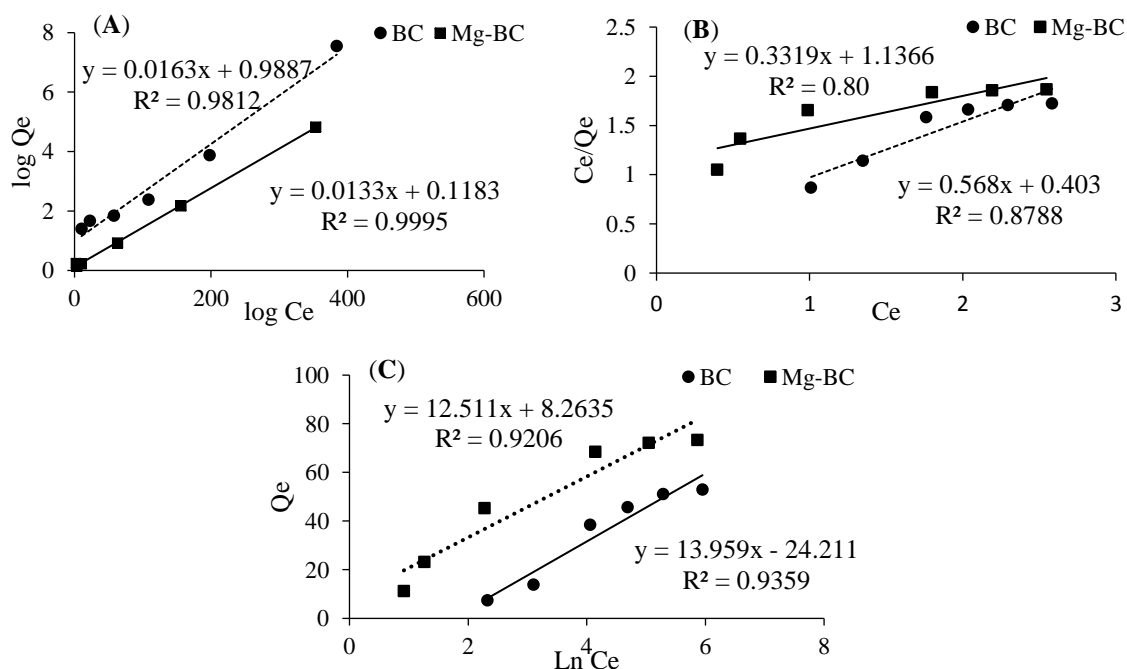
در این پژوهش سه مدل لانگ مویر، فروندلیچ و تمکین برای توصیف همدمای جذب نیترات مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۵). جذب نیترات روی هر دو نوع زغال زیستی با مدل لانگ مویر و تمکین برازش خوبی نشان داد ($R^2 > 0/9$). با توجه به این امر، مدل لانگ مویر با بالاترین ضریب همبستگی (به ترتیب $0/981$ و $0/999$ برای BC و Mg-BC) و کمترین خطای معیار (به ترتیب $0/253$ و $0/441$ برای BC و Mg-BC)، بهترین برازش را با داده‌های آزمایشگاهی جذب نیترات در هر دو نوع زغال زیستی نشان داد (جدول ۴). طبق نتایج به‌دست آمده و فرضیات مدل لانگ مویر جذب نیترات به صورت یک لایه یکنواخت بر روی مکان‌های جذبی جاذب رخ می‌دهد و رسوب سطحی ذرات ممکن است در این فرآیند نقش داشته باشد (Vu et al. 2017). همچنین مقدار $1/n$ در مدل همدمای فروندلیچ برای جذب نیترات در زغال زیستی ذرت و زغال زیستی اصلاح شده به ترتیب $0/33$

افزایش غلظت ماده جذب سطحی شونده 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 در زغال زیستی در غلظت‌های کم تمایل کمی به جذب نیترات دارد و این تمایل در غلظت‌های بیش‌تر این عناصر افزایش می‌یابد.

سطح ویژه بالا و تشکیل کمپلکس‌های قوی یونی نیترات با اکسید منیزیم بود. مقایسه پارامترهای هم‌دمای جذب دو نوع زغال زیستی، Mg-BC توانایی جذب بالاتری در تمام محدوده‌های غلظت مورد بررسی نیترات داشت. جذب نیترات بر روی BC و Mg-BC براساس هم‌دماهای ارائه شده توسط Giles *et al.* (1960) از نوع S است، در این نوع هم‌دما با

جدول ۴- مقدار پارامترهای مدل‌های شبیه‌سازی هم‌دمای جذب نیترات
Table 4. Isotherm parameters of nitrate sorption models

Langmuir				
	SEE	R ²	K _L	Q _m (mg g ⁻¹)
BC	0.253	0.981	1.93	51.72
Mg-BC	0.441	0.999	8.89	75.18
Freundlich				
	SEE	R ²	1/n	K _f (mg g ⁻¹)
BC	0.450	0.878	0.56	0.40
Mg-BC	0.693	0.800	0.33	1.13
Temkin				
	SEE	R ²	b	A (g ⁻¹)
BC	0.841	0.920	12.51	1.68
Mg-BC	0.925	0.935	13.59	1.93



شکل ۵- برازش مدل‌های هم‌دمای (A) لانگ مویر، (B) فروندلیچ و (C) تمکین بر داده‌های جذب نیترات
Figure 5. Sorption isotherm of nitrate on A) Langmuir, B) Freundlich and Temkin models

نتیجه‌گیری کلی

نشان داد جذب نیترات با مدل لانگ‌مویر قابل توصیف بود. به‌طور کلی با توجه به نتایج این پژوهش می‌توان نتیجه‌گیری کرد زغال زیستی ذرت اصلاح شده با منیزیم کلرید جاذب مناسبی در حذف نیترات از محلول آبی است. بنابراین Mg-BC نه تنها می‌تواند در پالایش آب-های آلوده مؤثر باشد، بلکه به دلیل جذب نیترات، احتمالاً افزودن آن به خاک به‌عنوان یک اصلاح‌کننده می‌تواند در کاهش آبخش نیترات از خاک و همچنین بهبود حاصلخیزی خاک مؤثر باشد.

به‌طور کلی مطالعه سینتیک نشان داد فرآیند جذب در ابتدا سریع بوده و جذب نیترات پس از گذشت هشت ساعت (۴۸۰ دقیقه) به تعادل رسید. داده‌های سینتیکی جذب نیترات با مدل‌های شبه مرتبه دوم به خوبی برازش شدند. مقدار جذب تعادلی نیترات BC و Mg-BC براساس مدل‌های مورد مطالعه به ترتیب ۵۱/۷۲ و ۷۵/۱۸ میلی گرم بر گرم بدست آمد. با افزایش pH اولیه محلول، جذب نیترات کاهش یافت. همچنین همدمای جذب نیترات

References

- Ahmad M., Lee S.S., Rajapaksha A.U., Vithanage M., Zhang M., Cho J.S., Lee S.E. and Ok, Y.S. 2013. Trichloroethylene adsorption by pine needle biochars produced at various pyrolysis temperatures. *Bioresource Technology*, 143: 615-622.
- Ahmed M.B., Zhou J.L., Ngo H.H., Guo W., and Chen M. 2016. Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater. *Bioresource Technology*, 214: 836-851.
- APHA, AWWA, WEF. 1992. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. *American Public Health Association*.
- Azargohar R., and Dalai A.K. 2008. Steam and KOH activation of biochar: experimental and modeling studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, 110 (2-3):413-421.
- 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.
- Dolas H., Sahin O., Saka C., and Demir H. 2011. A new method on producing high surface area activated carbon: the effect of salt on the surface area and the pore size distribution of activated carbon prepared from pistachio shell. *Chemical Engineering Journal*, 166(1): 191-197.
- 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.
- Fang C., Zhang T., Li P., Jiang R.F., and Wang Y.C. 2014. Application of magnesium modified corn biochar for phosphorus removal and recovery from swine wastewater. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 11(9): 9217-9237.
- 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.
- 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.
- 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.
- Karimi A., Moezzi A., Chorom M. and Enayatizamir N. 2019a. Investigation of physicochemical characteristics of biochars derived from corn residue and sugarcane bagasse in different

- pyrolysis temperatures. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 50(3): 725-739. (In Persian)
- 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. 2020. Application of biochar changed the status of nutrients and biological activity in a calcareous soil. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 20(2): 540-549.
- Khajavi-Shojaei S., Moezzi A., Norouzi Masir M. and Taghavi zahedkolaei M. 2019. Study of kinetic and Isotherm for ammonium and nitrate adsorption by common reed (*Phragmites australis*) biochar from aqueous solution, *Iranian Journal of Soil and Water Research*. 50(8): 2009-2021. (In Persian)
- Khajavi-Shojaei S., Moezzi A., Norouzi Masir M. and Taghavi M. 2020. Characteristics of conocarpus wastes and common reed biochars as a predictor of potential environmental and agronomic applications. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. doi: 10.1080/15567036.2020.1783396.
- Khanmohammadi Z., Afyuni M. and Mosaddeghi M. 2016. Effect of pyrolysis temperature on chemical properties of Sugarcane bagasse and Pistachio residues biochar. *Applied Soil Research*, 3(1), 1-13. (In Persian)
- Kim J.W., Sohn M.H., Kim D.S., Sohn S.M., and Kwon Y.S. 2001. Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for Cu²⁺ ion. *Journal of Hazardous Material*, B85: 301–315.
- Lawrinenko M., Jing D., Banik C., and Laird D.A. 2017. Aluminum and iron biomass pretreatment impacts on biochar anion exchange capacity. *Carbon*, 118: 422-430.
- Lehmann J. and Joseph S. 2009. Biochar for Environmental Management: Science and Technology, Earthscan/James & James, London, UK, 450p.
- Li G., Zhu W., Zhang C., Zhang S., Liu L., Zhu L., and Zhao W. 2016. Effect of a magnetic field on the adsorptive removal of methylene blue onto wheat straw biochar. *Bioresource Technology*, 206: 16-22.
- Liu W., Jiang H., Tian K., Ding Y., and Yu H. 2013. Mesoporous carbon stabilized MgO nanoparticles synthesized by pyrolysis of MgCl₂ preloaded waste biomass for highly efficient CO₂ capture. *Environmental Science and Technology*, 47: 9397-9403.
- 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 Persian)
- Moradi N. and Karimi A. 2020. Effect of corn stovermodified biochar on some biological properties of a Cd-contaminated calcareous soil. *Journal of Soil Management and Sustainable Production*, 9(4): 127-144. (In Persian)
- Mukherjee A., and Zimmerman A.R., Harris W. 2011. Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. *Geoderma*, 163(3-4): 247-255.
- Plazinski W., Rudzinski W., and Plazinska, A. 2009. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 152(1-2): 2-13.
- Singh B., Camps-Arbestain M. and Lehmann J. 2017. Biochar: A Guide to Analytical Methods. Csiro Publishing, 320p.
- 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., Bach D., and Gschwend J.E. 2005. Influence of nitrate levels in drinking water on urological malignancies: a community-based cohort study. *BJU 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 (NH₄⁺), nitrate (NO₃⁻), and phosphate (PO₄³⁻). *Chemosphere*, 119: 646-653.
- Williams P.T., and Reed A.R. 2004. High grade activated carbon matting derived from the chemical activation and pyrolysis of natural fibre textile waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71(2): 971-986.
- 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.
- 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 J., Liu J., and Liu R. 2015. Effects of pyrolysis temperature and heating time on biochar obtained from the pyrolysis of straw and lignosulfonate. *Bioresource Technology*, 176: 288-291.
- Zhang M., Gao B., Yao Y., Xue Y., and Inyang M. 2012. Synthesis of porous MgO-biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 210: 26-32.

Investigation of Modified Biochar Performance on Nitrate Removal from Aqueous Solution: Kinetic and Isotherm Study

Shila Khajavi-Shojaei¹, Abdolamir Moezzi^{2*}, Mojtaba Norouzi Masir³ and Mehdi Taghavi⁴

(Received: April 2019 Accepted: Jun 2019)

Abstract

Biochar modification is performed to improve the structure of pores, increase the specific surface area, functional groups, and reduction of raw biochar limits in absorption of pollutants. This study was conducted to evaluate the efficiency of corn stover modified biochar in adsorption of nitrate from aqueous solution. For this purpose, corn stover biochar (BC) and chemically modified corn stover biochar with $MgCl_2$ (Mg-BC) was prepared at $500^\circ C$ and its physico-chemical characteristics were measured. Adsorption batch experiments were carried. Effects of initial concentration of nitrate, contact time and pH on adsorption capacity mechanism were studied. The study of the characteristics of the two types of biochar showed that by the chemical modification of corn stover, enhanced yields, pH, surface area, cation exchange capacity and anion exchange capacity, oxygen content, H/C and O/C ratio, while decreased carbon content and C/N ratio. Adsorption of nitrate by both biochar reached to equilibrium after 480. The optimal pH for removal of nitrate was 3. The results demonstrated that chemical modification of biochar enhanced nitrate adsorption and maximum nitrate adoption by BC and Mg-BC was 51.72 and 72.18, respectively. Langmuir isotherm showed the best fit for nitrate in both biochars. The pseudo second order kinetic model also provided a good description for the adsorption process nitrate. Generally, result of present study revealed that modification of biochar could improve physico-chemical and adsorption capacity of nitrate from aqueous solution. Therefore, $MgCl_2$ modified biochar could be a suitable adsorbent for purifying water resources which contaminated by inorganic pollutants, including nitrate.

Keywords: Adsorption, Agricultural waste, Chemical modification, Organic adsorbents.

Khajavi-Shojaei S., Moezzi A., Norouzi Masir M., and Taghavi M. 2020. Investigation of modified biochar performance on nitrate removal from aqueous solution: kinetic and isotherm study. *Applied Soil Research*, 8(2): 1-14.

1. Graduated Ph.D. Student of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz
2. Associate Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz
3. Assistant Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz
4. Assistant Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz

*Corresponding Author Email: moezzi151@scu.ac.ir