

اصلاح سطح کربن فعال گرانوله با روش تصفیه نهایی با هدف نیترات زدایی از آب آشامیدنی

محمود مزرچی^۱، محمد صبوحي^۲، بهنوش امین زاده^۳، مجید بغدادی^۳، علیرضا پرداختی^۳

۱- دانشجوی دکتری مهندسی محیط زیست آب و فاضلاب، دانشکده تحصیلات تکمیلی محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران
(نویسنده مسئول) ۸۲۰۹۶۷۶۸ (۰۲۱) mahmoudmazarji@gmail.com
۲- دانشجوی دکتری مهندسی محیط زیست آب و فاضلاب، دانشکده تحصیلات تکمیلی محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران
۳- استادیار گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده تحصیلات تکمیلی محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران

(دریافت ۹۴/۶/۱ پذیرش ۹۴/۱۱/۲۵)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام شود:

Mazarji, M., Sabouhi, M., Amin Zadeh, B., Baghdadi, M. & Pardakhti, A., 2017, "Modification of granular activated carbon with post-treatment to enhance nitrate removal from drinking water", *Journal of Water and Wastewater*, Vol. 28 No. 2 (108), 1-11 (In Persian)

چکیده

حضور نیترات در آب‌های زیرزمینی در دو دهه گذشته، نگرانی‌های زیادی را برای مدیران و نیز مصرف‌کنندگان آب به‌ویژه در بخش شرب و بهداشت ایجاد کرده است. از میان روش‌های مختلف حذف نیترات، استفاده از روش جذب به‌علت بازدهی بالا و همچنین ملاحظات اقتصادی بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. در این تحقیق، از کربن فعال صنعتی با اندازه دانه‌های ۰/۴ تا ۰/۵۹ میلی‌متر (مش ۳۰-۴۰) به‌عنوان جاذب اولیه به‌منظور حذف نیترات از محیط آبی استفاده شد. به‌منظور افزایش راندمان حذف نیترات این جاذب، چند مرحله بهینه‌سازی شیمیایی مختلف - شامل اسیدشویی، شستشو با سدیم‌هیدروکسید، اصلاح با پلیمر کاتیونی - در نظر گرفته شد. شستشو با سدیم‌هیدروکسید به همراه اصلاح با سورفکتانت کاتیونی سیئیل تری‌میتیل بروماید بیشترین راندمان حذف نیترات را در بین دیگر روش‌های به‌کار رفته از خود نشان داد. پس از مشخص شدن مؤثرترین روش تصفیه نهایی، آزمایش‌های جذب-واجذب گاز نیتروژن، SEM، FTIR برای تعیین مشخصات فیزیکی - شیمیایی و ویژگی سطح کربن فعال انجام شد. آزمایش‌های سینتیک نشان داد که جذب در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه به حالت تعادلی خود رسیده و معادله سینتیکی شبه درجه دوم بیشترین مطابقت را با داده‌ها داشت. بیشترین جذب نیترات در حدود ۱۵/۳۴ میلی‌گرم برگرم با پیروی از ایزوترم لانگمیر به‌دست آمد. ارتباط زیادی بین جذب نیترات و تغییرات pH مشاهده نشد. بیشترین کاهش در جذب نیترات در حضور یون سولفات و سپس به‌ترتیب برای یون‌های کلراید، فسفات و کربنات مشاهده شد. می‌توان گفت که جاذب تصفیه‌شده با روش شستشو با سدیم‌هیدروکسید به همراه اصلاح سورفکتانت کاتیونی دارای توانایی قابل ملاحظه‌ای به‌منظور جذب نیترات است.

واژه‌های کلیدی: جذب، نیترات، تصفیه نهایی، سورفکتانت کاتیونی، کربن فعال، تصفیه نهایی قلبایی

۱- مقدمه

شده است. به‌دلیل افزایش استفاده از کودهای کشاورزی برای افزایش بهره‌وری فعالیت‌های کشاورزی و همچنین به‌دلیل افزایش فعالیت‌های صنعتی، معضل افزایش غلظت نیترات به‌وجود آمده است (Rao & Puttanna 2000).

آشامیدن آب با غلظت نیترات فراتر از استاندارد سبب ایجاد مشکلاتی در افراد مصرف‌کننده می‌شود که شاخص‌ترین آن بیماری "متهموگلوبینا^۱ یا بلوویی سندرم^۲ کودکان است (Hassan et al. 2010) همچنین مصرف مرگ‌آور غلظت‌های بالای نیترات ممکن است سبب ایجاد مشکلات دیگری برای سلامت انسان نظیر ایجاد سرطان و سقط جنین شود (Esmaeili et al. 2014). همانند دیگر

افزایش غلظت نیترات در آب‌های زیرزمینی، در کشورهای مختلفی مشاهده شده است (Pacheco & Cabrera 1997; Spalding & Exner 1993; Kapoor & Viraraghavan 1997; Ota et al. 2013; Iida et al. 2013). نگرانی‌های به‌وجود آمده به‌علت وجود نیترات فراتر از حد استاندارد در منابع آب آشامیدنی، منجر به انجام تحقیقات گسترده‌ای در این زمینه شده است. در دو دهه اخیر در جهان، غلظت نیترات در آب‌های زیرزمینی سالانه با شیب ۱ تا ۳ میلی‌گرم در لیتر افزایش یافته است (Chen et al. 2010). در ایران، مطالعات زیادی نشان‌دهنده غلظت هشداردهنده نیترات در قسمت‌های مختلف کشور، مخصوصاً در شهر تهران است (Madani 2014). در جدول ۱ غلظت نیترات در برخی مناطق ایران آورده

¹ Methemoglobinemia

² Syndrome blue baby

Table 1. Nitrate pollution in water resources in some Iranian cities
جدول ۱- آلودگی نیترات در منابع آبی برخی شهرهای ایران

Province/City	Comment	Nitrate concentration (mg/L)		Year	Ref.
		Min	Max		
Gilan-Mazandaran	Groundwater	0	110	1994-95	(Panahi & Moghaddam 2012)
Western Tehran (Karaj)	Groundwater	5.19	85.49	1998	
Behshahr	Groundwater	3.1	45	1997-2001	
Ghazvin	Drinking water distribution system	6.95	96.6	2000-2001	
Isfahan	Groundwater	21.4	248.3	2002	
Zanjan	Drinking water distribution system	17.4	69.1	2003	
Kermanshah	Groundwater	4	84	2004	
Malayer	Groundwater	19.36	74.4	2004-2005	
Hamedan	Groundwater	5.28	17.6	2004-2005	
Arak	Drinking water distribution system	19.93	132.9	2005-2006	
Northwest of Tehran-Hashtgerd Plain	Groundwater	9.70	62.63	2007-2008	Wosrati & Van Den Eeckhout 2012)
Tehran	Groundwater	5.50	124.80	2000-2001	(Joekar-Niasar & Ataie Ashtiani 2009)

سطحی - آن را تغییر می‌دهد (Wang et al. 2005). مطالعات مختلفی در زمینه حذف نیترات با کربن فعال نشان داده‌اند که ساختار شیمیایی نسبت به خواص فیزیکی از اهمیت بیشتری برخوردار می‌باشد (Ota et al. 2013; Tofighy et al. 2012; Bhatnatgar et al. 2008) در این مطالعه روش‌های مختلف تصفیه نهایی از جمله اسیدشویی، شستشو با سدیم هیدروکسید و اصلاح با استفاده از سورفکتانت کاتیونی به کار گرفته شد. سپس از نقطه نظر بهبود راندمان حذف نیترات، بهترین روش تصفیه انتخاب شد. به منظور دستیابی به اطلاعات بیشتر، آزمایش‌های تعیین ویژگی فیزیکی و شیمیایی بر روی جاذب با عملکرد بهینه انجام شد. همچنین به منظور روشن شدن ظرفیت جاذب، زمان بهینه تماس، pH و اثر یون‌های مزاحم بر روی فرایند جذب به‌عنوان آزمایش‌های تکمیلی انجام شد.

۲- مواد و روش‌ها

برای انجام آزمایش‌های مورد نظر در آزمایشگاه از وسایلی مانند همزن مغناطیسی، ترازوی دیجیتالی، pH متر، اسپکتروفتومتر مدل GBCUV/VIS 911 و ظروف معمولی آزمایشگاهی مورد نیاز استفاده شد. برای اندازه‌گیری غلظت نیترات از معرف با مشخصه NitraVer 5 HR ساخت شرکت مرک^۱ استفاده شد. کربن فعالی که در این تحقیق استفاده شد از نوع کربن فعال گرانولی با گرید صنعتی در سایز مش ۳۰-۴۰ بود. گروه‌های عاملی سطح جاذب، توسط

استانداردهای معتبر خارجی، استاندارد ۱۰۵۳ ایران نیز حداکثر مقدار نیترات و نیتريت را به ترتیب ۵۰ و ۳ میلی‌گرم در لیتر ذکر کرده است (WHO 2011; EPA 2012; Instiute... 2012). نیترات یک آنیون پایدار، با حلالیت بالا و تمایل پایین برای جذب یا هم‌رسوبی می‌باشد. بنابراین استفاده از فرایندهای متعارف نظیر انعقاد، لخته‌سازی یا فیلتراسیون، این آلاینده را از آب آشامیدنی حذف نخواهد کرد (Bhatnagar & Sillanpaa 2011). فناوری‌های دیگر شامل دینتریفیکاسیون بیولوژیکی، تعویض یونی، اسمز معکوس، الکترودیالیز، جذب سطحی، انعقاد شیمیایی و الکتریکی به منظور حذف نیترات مطالعه یا به کار برده شده است (Kapoor et al. 1997). در میان این روش‌ها، از نگاه بازدهی و اقتصادی، می‌توان روش جذب سطحی را به علت راحتی طراحی و بهره‌برداری به عنوان یک روش عملیاتی جایگزین روش‌های فعلی معرفی نمود (Tofighy & Mohammadi 2012; Bhatnagar et al. 2008). این موضوع در صورتی عملی است که بتوان در فرایند جذب از یک جاذب با ظرفیت بالا استفاده نمود. کربن فعال در زمینه تصفیه آب و فاضلاب به یک جاذب قابل اعتماد تبدیل شده است و عملکرد آن در حذف بسیاری از آلاینده‌ها مناسب بوده است (Nunell et al. 2012) با این وجود، عملکرد کربن فعال چه در حالت پودری و چه در حالت دانه‌ای در حذف نیترات تقریباً ضعیف بوده و تنها مطالعات اندکی جذب نیترات با کربن فعال را گزارش نموده‌اند (Bhatnagar et al. 2011; Nunell et al. 2011). به صورت کلی اصلاحات سطحی خواص فیزیکی کربن-نظیر مساحت سطح و حجم حفرات- و همچنین خواص شیمیایی- معرفی گروه‌های عاملدار

¹ Merck

سلسیوس، ۱۰ گرم از کربن فعال آماده شده (VG) در مرحله قبل به آن اضافه شد و به مدت ۷ ساعت اجازه داده شد تا بر روی همزن مغناطیسی بهم بخورد. بعد از اتمام این مرحله، محلول رویی بیرون ریخته شد. مراحل شستشو مانند شستشو در مرحله اسیدشویی انجام شد. کربن فعال آماده شده اختصاراً BG^{10} نامیده می‌شود.

۲-۴- اصلاح سطحی با استفاده از سورفکتانت کاتیونی

برای اصلاح سطحی از سیتیل تری میتیل آمونیوم بروماید^{۱۱} با فرمول شیمیایی $C_{19}H_{24}NBr$ و با نام اختصاری^{۱۲} CTAB، دارای غلظت بحرانی میسل^{۱۳} $0.92/100$ میلی‌مولار در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و جرم مولی $364/5$ مول بر گرم استفاده شد (Baghdadi et al. 2014). ساختار شیمیایی CTAB در شکل ۱ نشان داده شده است. CMC غلظتی از سورفکتانت است که در مقدار بالاتر از آن، مولکول‌های CTAB حالت پایدار داشته و تشکیل میسل می‌دهند ولی در غلظت‌های پایین‌تر از آن، مولکول‌های CTAB به صورت آزاد و پراکنده در محیط قرار داشته و تشکیل میسل نمی‌دهند. بنابراین مقدار نصف CMC به عنوان مقدار بیشینه‌ای که AG/BG می‌تواند جذب کند، انتخاب شد. بر این اساس مقدار $0.1677/100$ گرم از CTAB در حجم یک لیتر آب مقطر حل شد (Choi et al. 2009).

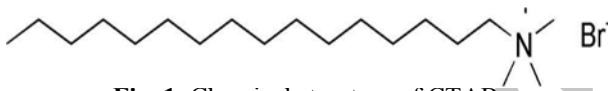


Fig. 1. Chemical structure of CTAB
شکل ۱- ساختار شیمیایی CTAB (Baghdadi et al. 2014)

بعد از اضافه کردن $0.1677/100$ گرم CTAB به حجم یک لیتر آب ($pH=7$)، محلول به مدت ۱۵ دقیقه بر روی همزن قرار گرفت. سپس ۲ گرم از AG/BG به آن اضافه شد و متعاقباً دو ساعت در دمای محیط، محلول بهم خورد. انتخاب زمان و دمای واکنش بر اساس مطالعه باسار و همکاران انجام شد (Basar et al. 2004). آنها نتیجه گرفتند که زمان تماس به منظور جذب کامل CTAB توسط کربن فعال، کمتر از ۱۲۰ دقیقه بوده و از طرفی دما هیچ گونه اثر قابل توجهی بر روی واکنش جذب ندارد. بعد از اصلاح، محلول چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد تا هیچ گونه اثری از کف در هنگام هم زدن محلول مشاهده نشود. سپس در آن با دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد. جاذب آماده شده از این پس با اختصار

اسپکترومتر مادون قرمز تبدیل فوریه^۱ مدل پرکین المر^۲ مشخص شد. ساختار تخلخلی، سطح و حجم حفرات، با اعمال آزمون‌های DR^۳ و BET^۴ بر روی داده‌های حاصل از نمودارهای جذب-واجذب گاز نیتروژن^۵ به دست آمده است. عکس برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی^۶ توسط دستگاه هیتاچی^۷ محصول کشور ژاپن انجام شد. تمامی مواد به کار رفته دیگر با مرتبه آزمایشگاهی بوده و از شرکت مرک آلمان تهیه شد.

۲-۱- آماده‌سازی جاذب

کربن فعال گرانوله در این تحقیق دارای گرید صنعتی و با اندازه ذرات $0.4/0.59$ تا $0.59/0.4$ میلی‌متر بود (مش ال ک $30-40$). قبل از استفاده به منظور جداسازی هرگونه ناخالصی این کربن با آب مقطر داغ شستشو داده شد. بعد از شستشو، کربن فعال به مدت ۲۴ ساعت در اون با درجه حرارت ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد و برای مصارف بعدی در دسیکاتور قرار داده شد. به منظور راحتی از این پس این کربن فعال با نام VG^8 در تحقیق نام برده می‌شود.

۲-۲- اسیدشویی

اسیدشویی بر اساس تحقیق Moreno et al. انجام شد. به این منظور، یک گرم از VG با 10 میلی‌لیتر اسیدنیتریک غلیظ ($13/9$ مولار) در دمای ۸۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. واکنش تا زمانی که محلول کاملاً بخار شود، ادامه پیدا کرد. سپس با آب مقطر و پس از آن با اسید کلریدریک $0.5/100$ نرمال با حجم 100 سی سی، ۳ بار به مدت ۳۰ دقیقه شستشو داده شد. تا رسیدن pH محلول رویی به میزان pH آب مقطر، جاذب با آب مقطر شستشو داده شد. بعد از آن به مدت ۲۴ ساعت در آن ۶۰ درجه سلسیوس قرار گرفت تا کاملاً خشک شود. کربن فعال آماده شده که اختصاراً AG^9 نامیده می‌شود، برای مراحل بعدی آزمایش در دسیکاتور نگهداری شد.

۲-۳- شستشو با سدیم هیدروکسید

به منظور شستشو با سدیم هیدروکسید، ابتدا 5 گرم سدیم هیدروکسید در حجم 100 سی سی آب مقطر به مدت ۱۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی، مخلوط شد. سپس در دمای ۷۵ درجه

¹ Fourier Transform-Infrared (FTIR)
² Perkin-Elmer model Spectrum Two
³ Dubinin-Radushkevich (DR)
⁴ Brunauer, Emmett and Teller (BET)
⁵ BELsorp-mini II, Japan
⁶ Scanning Electron Microscope (SEM)
⁷ SEM HITACHI S-4160, Japan
⁸ Virgin Granular Activated Carbon
⁹ Acidic Granular Activated Carbon

¹⁰ Basic Granular Activated Carbon
¹¹ Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB)
¹² Cas Number:57-09-0
¹³ Critical Micelle Concentration (CMC)

زمان‌های مشخص، مقدار ۱۰ میلی‌لیتر از محلول برداشته شده و غلظت نیترات آن به روش ذکر شده، قرائت شد. میزان جذب نیترات (q_t) در زمان مشخص (t) توسط جاذب مورد نظر بر حسب میلی‌گرم بر گرم با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد

$$q_t = \left(\frac{C_0 - C_t}{m} \right) V \quad (3)$$

که در آن

C_t غلظت در زمان مشخص برداشت بر حسب میلی‌گرم در لیتر است.

آزمایش ایزوترم جذب بر اساس تغییر غلظت نیترات در محدوده ۲۵ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر در شرایط مشابه با آزمایش سینتیک انجام شد.

برای بررسی اثر رقابت یون‌های مزاحم، آنیون‌های SO_4^{2-} ، Cl^- ، PO_4^{3-} و CO_3^{2-} به‌عنوان آنیون‌های مداخله‌کننده در روند آزمایش انتخاب شد. اثر هر کدام از این یون‌ها، در حضور ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر یون مزاحم در حجم ۵۰ سی‌سی، با مقدار جاذب ۰/۲ گرم و همچنین مدت زمان دو ساعت مطالعه شد.

به‌منظور افزایش دقت، هر مرحله از آزمایش سه مرتبه انجام شد و مقدار میانگین آن در این تحقیق گزارش شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر تصفیه نهایی بر روی بازده حذف نیترات

همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، تمامی اصلاحات نهایی انجام شده، سبب افزایش بازده حذف شده‌اند. واضح است که شستشو با سدیم هیدروکسید نسبت به اسیدشویی، مؤثرتر عمل می‌کند. جذب پایین AG نسبت به BG می‌تواند به دلیل آزادسازی نیترات باقیمانده از اسیدشویی با HNO_3 در داخل جاذب AG باشد. مرحله دوم تصفیه، یعنی اصلاح با سورفکتانت کاتیونی، توانست به مقدار زیادی راندمان حذف نیترات را افزایش دهد. شکل ۲ جذب نیترات برای جاذب‌های مختلف با غلظت اولیه نیترات ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، دمای ۲۵ درجه سلسیوس، مقدار دز جاذب ۰/۲ گرم بر ۵۰ سی‌سی و pH برابر ۷ را نشان می‌دهد.

همانطور که مشخص است، اصلاح تک‌مرحله‌ای توسط سورفکتانت کاتیونی (CS-VG)، نمی‌تواند همانند اصلاح دومرحله‌ای (CS-BG/AG)، مؤثر عمل کند. این اتفاق می‌تواند بیشتر به علت عدم آمادگی کربن فعال به‌منظور جذب سورفکتانت کاتیونی بر

CS-BG^۱ و CS-AG^۲ نامیده می‌شود. به‌منظور مقایسه اثر سورفکتانت به تنهایی در افزایش راندمان حذف نیترات، در شرایط یکسان VG نیز با سورفکتانت تصفیه نهایی شد. این جاذب در ادامه با نام CS-VG معرفی می‌شود.

۲-۵- آزمایش‌های ناپیوسته

به‌منظور بررسی اصلاحات انجام شده بر روی راندمان حذف نیترات، ابتدا آزمایش‌های ناپیوسته انجام شد. مقدار ثابتی از هر جاذب (۰/۲ گرم) در حجم ۵۰ میلی‌لیتر از محلول ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات اضافه شد. pH و دما برای انجام این آزمایش‌های در محدوده خنثی و ۲۵ درجه سلسیوس نگه داشته شد. بعد از رسیدن جذب به حالت تعادلی خود، جاذب از محیط محلول توسط فیلتر کاغذی جدا شده، و نیترات محلول رویی آن توسط روش اسپکتروسکوپی قرائت شد. میزان درصد حذف نیترات با استفاده فرمول زیر محاسبه شد

$$Uptake(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

که در آن

C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی بر حسب میلی‌گرم در لیتر نیترات است.

به‌منظور بررسی تأثیر pH محلول بر روی جذب نیترات بر روی بهترین جاذب آماده شده، pH محلول ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات در محدوده ۲ تا ۹ توسط محلول‌های نیم نرمال اسیدکلریدریک و سدیم هیدروکسید تنظیم شد. به‌منظور انجام این مرحله از آزمایش در حجم ۵۰ سی‌سی از محلول ۱۰۰ میلی‌گرم نیترات در pHهای ذکر شده، مقدار ۰/۲ گرم از جاذب ریخته شد و اجازه داده شد که به مدت ۲ ساعت بر روی همزن مغناطیسی بهم بخورد. میزان جذب نیترات (q_e) توسط جاذب مورد نظر بر حسب میلی‌گرم بر گرم با استفاده از رابطه زیر به دست می‌آید

$$q_e = \left(\frac{C_0 - C_e}{m} \right) V \quad (2)$$

که در آن

V حجم محلول بر حسب لیتر و m وزن جاذب بر حسب گرم است. به‌منظور به‌دست آوردن سینتیک کنترل‌کننده واکنش جذب توسط جاذب آماده شده، ۴ گرم از جاذب در حجم یک لیتر از محلول نیترات در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات اضافه شد. در

¹ Cationic Surfactant-Acidic Activated Carbon
² Cationic Surfactant-Basic Activated Carbon

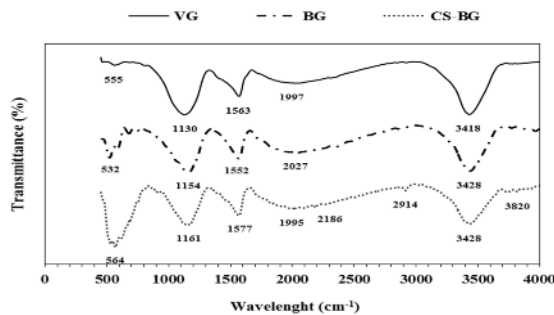


Fig. 3. FTIR spectrum curves of the VG, BG, CS-BG adsorbents

شکل ۳- نمودار طیف FTIR جاذب‌های VG, BG, CS-BG

مهم در محدوده $2700-3900\text{ cm}^{-1}$ وجود دارد که در نتیجه نوسان متقارن و نامتقارن CH_2 کششی را می‌توان ناشی از وجود سورفکتانت کاتیونی دانست. این نتیجه در مطالعه چو و همکاران نیز مشاهده شد (Cho et al. 2011). آنها نیز برای اصلاح کربن فعال از پلیمر کاتیونی با ساختار مشابه سورفکتانت مصرف شده در این تحقیق بهره برده‌اند. باندهای جذب شده در محدوده cm^{-1} $1800-1000$ احتمال کلی داده می‌شود که مربوط وجود گروه‌های اکسیژن‌دار نظیر C=O و ساختارهای C-O-R است. بر اساس گزارش‌ها، در این محدوده به وجود اشکال مختلف C=O نظیر: آمیدها، استرها، کربوکسیلیک اسیدها و غیره اشاره شده است. همچنین از اشکال C-O-R می‌توان به اترهای آریل و آلکیل، فنل‌ها، الکل‌ها و کربوهیدرات‌ها اشاره نمود. این ساختار در کربن بستگی به گستره زغالی شدن دارد (Park et al. 2002). باند C-Cl کششی در محدوده $550-850\text{ cm}^{-1}$ از خود جذب نشان می‌دهد (Mahapatra et al. 2012). این پیک در جاذب‌های VG و CS-BG مشاهده می‌شود. دلیل مشاهده این پیک در جاذب‌ها این است که کربن فعال VG در پایان مرحله شستشو با سدیم هیدروکسید توسط اسید کلریدریک نیم نرمال شستشو داده شده است که می‌توان گفت کلر در سطح جاذب‌ها باقی مانده است.

۳-۲-۲- آزمایش جذب- واجذب گاز نیتروژن

بر اساس طبقه‌بندی آیوپاک^۱، ایزوترم‌های به‌دست آمده در این کار را می‌توان در طبقه IV, H_4 قرار داد. در شکل ۴، ایزوترم جذب- واجذب نیتروژن در دمای 77 درجه کلوین برای کربن‌های فعال نمایش داده شده است. وجود ساختار میکروپور، سبب می‌شود که در فشارهای نسبی خیلی پایین پر شدن حفره‌ها اتفاق افتد. وجود حلقه هیستریس نمایان‌گر ساختار مزوپور کربن فعال بر اساس نوع H_4 است (Khalili et al. 2000; Li et al. 2011). از طرفی دیگر در

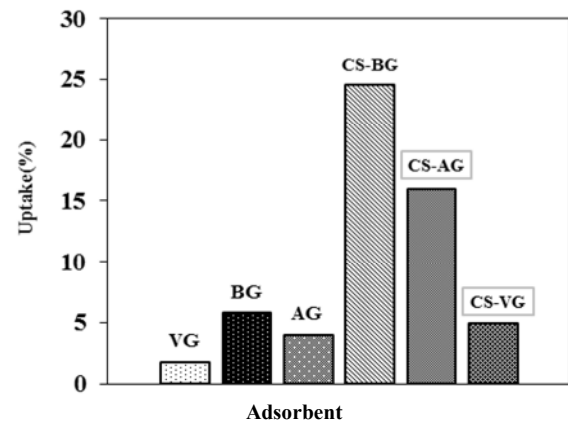


Fig. 2. Nitrate adsorption by different sorbents (initial Nitrate concentration = 100 mg/l, temperature = 25 °C, and adsorbent dosage = 0.2 g/50 cc, pH = 7)

شکل ۲- جذب نیترات برای جاذب‌های مختلف (غلظت اولیه نیترات 100 میلی‌گرم در لیتر، دما 25 درجه سلسیوس، مقدار دز جاذب $0.2/50$ گرم بر 50 سی‌سی، $\text{pH}=7$)

روی خود باشد. بعد از اسیدشویی یا شستشو با سدیم هیدروکسید، انتظار می‌رود که مقدار زیادی از گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار بر روی سطح کربن فعال قرار گیرد، لذا سورفکتانت کاتیونی می‌تواند از طریق جاذبه الکتروستاتیک ناشی از سطح منفی کربن و سر مثبت مولکول سورفکتانت بر روی سطح کربن قرار گیرد (Patterson 2011). به دلیل جذب بالاتر CS-BG، در ادامه آزمایش‌های ناپوسته، مابقی جاذب‌ها کنار گذاشته شد. به منظور پی‌بردن به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی جاذب CS-BG و همچنین روشن شدن مکانیسم دخیل در واکنش جذب، آزمایش‌های FTIR، جذب- واجذب گاز نیتروژن و SEM بر روی این نمونه انجام شد.

۳-۲- تعیین ویژگی‌های سطحی جاذب

۳-۲-۱- آزمایش FTIR

استفاده از FTIR این امکان را مهیا می‌کند تا گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار و دیگر گروه‌ها بر روی سطح مشخص شوند. نتایج این طیف در شکل ۳ نشان داده شده است.

جذب در محدوده $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ مربوط به باندهای نوسانی O-H کششی مربوط به جزء هیدروکسیل موجود در گروه عاملی کربوکسیلیک اسید و آب فیزیکی جذب شده، بعد از فعال‌سازی شیمیایی است (Park & Jang 2002). برای CS-BG، در محدوده $3400-3900\text{ cm}^{-1}$ نوساناتی دیده می‌شود که به دلیل جذب مولکول آب و در نتیجه قرارگیری باند O-H کششی متعلق به گروه هیدروکسیل است. همچنین بر روی این جاذب پیک جذب

¹ International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

Table 2. BET and DR test results
جدول ۲- نتایج حاصل از آزمون BET و DR

Adsorbents	BET ($\frac{m^2}{g}$)	$V_{micropore}$ ($\frac{cm^3}{g}$)	V_{total} ($\frac{cm^3}{g}$)	$V_{mesopors}$ ($\frac{cm^3}{g}$)	Micropore fraction (%)
VG	888	0.376	0.480	0.104	78
BG	901	0.400	0.490	0.09	82
CS-BG	722	0.310	0.420	0.11	74

افزایش حجم حفرات میکروپور در کربن فعال بازشویی شده (VG) می‌تواند در ارتباط با نوع کربن فعال استفاده شده باشد. در این تحقیق از کربن فعال گرانوله با منشاء پوست نارگیل به صورت فیزیکی فعال شده، استفاده شد. از این رو می‌توان گفت که شستشو با سدیم هیدروکسید سبب آزادسازی لیگنین به جای مانده از زمان فعال شدن در لابه‌لای حفرات کربن فعال شده است. مکانیسم آزادسازی از طریق کاهش نیروی واندروالسی مابین ذرات به دام افتاده و کربن فعال است (Sun et al. 2009). سورفکتانت تمایل زیادی دارد که ابتدا حفرات میکروپور را اشغال نماید. همچنین، بعد از فرایند شستشو با سدیم هیدروکسید، میزان حفرات میکروپور به مقدار ناچیزی افزایش یافته است؛ پس می‌توان انتظار داشت که میزان سطح ویژه نیز افزایش یابد. آزمون BET نیز تاکید کننده همین مورد است. از سوی دیگر، بعد از اصلاح سطحی با استفاده از سورفکتانت، میزان سطح به دلیل قرارگیری سورفکتانت در آن، کاهش می‌یابد.

۳-۲-۳- آزمایش تصویربرداری SEM

شکل ۵ تصاویر میکروسکوپی از سطح جاذب‌ها را نشان می‌دهد. همانطور که از شکل‌ها برمی‌آید، بعد از شستشو با سدیم هیدروکسید سطح کربن به صورت خورده شده درآمده و زبر شده است. بعد از اصلاح با سورفکتانت کاتیونی به علت قرارگیری این ماده در حفره، حفرات میکرو و مزو به صورت پر شده درآمده و سطح به صورت صاف دیده می‌شود.

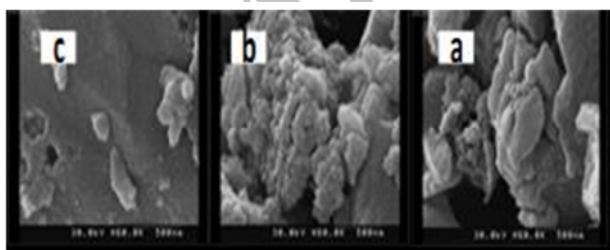


Fig. 5. SEM images of sorbents (a): VG, (b): BG, and (c): CS-BG

شکل ۵- تصاویر SEM جاذب‌های (a): VG, (b): BG, (c): CS-BG

فشار نسبی بالاتر از ۰/۱، ایزوترم‌های جذب ناشی از مسطح شدن ندارند که نشانگر وجود حفره‌های مزوپور در درون سطح کربن است (Eddoudi 2005). حلقه واجذب ناشی از ایجاد میعان مویینه^۱ در حفرات مزوپور است. این حلقه نشان دهنده وجود ساختار مزوپور و همچنین ناشی از وجود حفرات با ساختار لابه‌ای شکل^۲ می‌باشد. نکته قابل توجه این است که ساختار حفرات، همانند قبل از اصلاح با باز و سورفکتانت می‌باشد (Yazdankhah et al. 2010). حلقه H4 معمولاً در موادی که شامل هر دو ساختار میکرو و مزو هستند، مشاهده می‌شود (Thommes 2010).

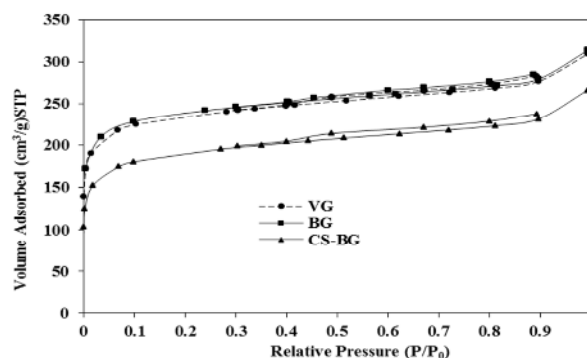


Fig. 4. Nitrogen adsorption-desorption Isotherm at a temperature of 77 Kelvin Degrees for VG, BG, CS-BG
شکل ۴- نمودار ایزوترم جذب-واجذب گاز نیتروژن در دمای ۷۷ درجه کلون برای VG, BG, CS-BG

آزمون‌های BET و DR بر روی داده‌های به دست آمده از جذب-واجذب گاز نیتروژن انجام شد و نتایج آن به صورت خلاصه در جدول ۲ آورده شد.

همانطور که مشخص است شستشو با سدیم هیدروکسید باعث شده است که حجم حفرات میکروپور به میزان ۴ درصد افزایش یابد. این افزایش بسیار ناچیز است. از طرف دیگر، انتظار می‌رفت که اصلاح سطحی با سورفکتانت، میزان حجم میکروپور را کاهش دهد، که این موضوع از روی داده‌های آزمون DR قابل نتیجه‌گیری است.

¹ Capillary Condensation

² Slit-shaped

۳-۴- سینتیک جذب

به منظور دستیابی به زمان تعادل برای رسیدن به بیشینه جذب نیترات و شناخت سینتیک فرایند جذب، این آزمایش بر اساس شرایطی که قبلاً به آن اشاره شد، انجام گردید. اثر زمان تماس بر

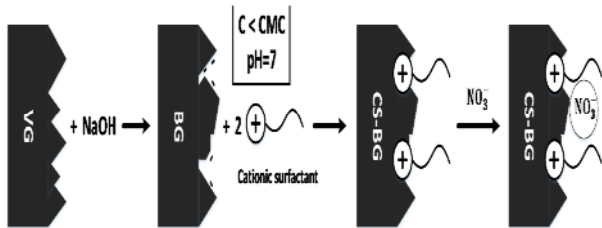


Fig. 6: Schematic of impact analysis of each step of final treatment and nitrate adsorption mechanism by the CS-BG sorbent

شکل ۶- شماتیک تحلیل اثر هر مرحله از تصفیه نهایی و مکانیسم جذب نیترات توسط جاذب CS-BG

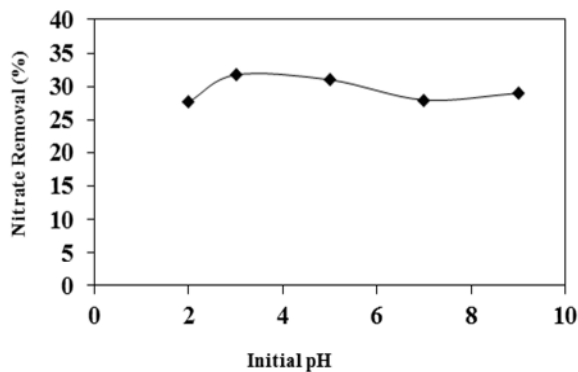


Fig. 7. Effect of pH on the efficiency of nitrate removal by CS-BG (initial nitrate concentration = 100 mg/L, temperature = 25 degrees Celsius, sorbent dosage = 0.2 g/50 cc)

شکل ۷- نمودار تأثیر pH بر روی راندمان حذف نیترات با استفاده از CS-BG (غلظت اولیه نیترات ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، دما ۲۵ درجه سلسیوس، مقدار دز جاذب ۰/۲ گرم بر ۵۰ سی‌سی)

۳-۲-۴- تحلیل اثر هر مرحله از تصفیه نهایی و مکانیسم جذب نیترات توسط جاذب CS-BG

پس از شستشو با سدیم هیدروکسید جاذب VG، گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار بر روی جاذب BG قرار گرفتند که نتایج طیف FTIR این موضوع را تأیید کرد. همچنین همانطور که اشاره شد، شستشو با سدیم هیدروکسید سبب شد که حفرات میکروپور بیشتری به جاذب BG اضافه شود. در اثر این دو عامل، مولکول سورفکتانت بیشتری توسط سر مثبت آب دوست به سطح منفی حاصل از گروه‌های اکسیژن‌دار بر روی جاذب BG جذب شدند و جاذب CS-BG دارای سطح مثبت پوشیده از مولکول‌های سورفکتانت کاتیونی شد. همین عامل سبب شد که آنیون منفی نیترات از طریق جاذبه الکترواستاتیکی بر روی سطح کربن جذب شود. این موضوع در شکل ۶ به صورت شماتیک نمایش داده شده است.

۳-۳- آزمایش اثر pH

با توجه به نتایج قابل قبول جاذب CS-BG، به منظور مشخص شدن تأثیر شرایط pH بر روی جذب نیترات، آزمایش زیر انجام شد و نتایج آن در شکل ۷ نشان داده شد.

در pH حذف نیترات با کربن فعال گرانوله اصلاح شده تأثیر زیادی ندارد. انتظار می‌رفت که در pH پایین به دلیل مثبت شدن سطح جاذب، نیترات به صورت الکترواستاتیکی جذب شود، اما به دلیل اینکه در pH خیلی اسیدی، میزان یون کلراید نیز در محلول بالاتر می‌رود، رقابت کلراید با نیترات باعث می‌شود که مقدار کمتری نیترات جذب شود. در pHهای بازی نیز به دلیل منفی شدن سطح جاذب، مقدار جذب نیترات به دلیل دافعه الکترواستاتیکی کاهش می‌یابد. می‌توان گفت که برای جاذب آماده شده، بیشترین حذف در بازه ۴ تا ۸ اتفاق می‌افتد. این نتیجه با مطالعات مشابه یکسان است (Bhatnagar et al. 2008; Cho et al. 2011; Ozturk & Bektas 2004)

Table 3. Synthetic coefficients and constants for the CS-BG sorbent
جدول ۳- ضرایب و ثوابت سینتیک جاذب CS-BG

Intra-particle diffusion		Pseudo-second-order			Pseudo-first-order			
R ²	k ₂ (mg/g min ^{1/2})	R ²	q _e (cal) (mg/g)	K _s × 10 ⁻² (g.min ⁻¹ .mg ⁻¹)	R ²	q _e (cal) (mg/g)	K _f × 10 ⁻³ (min ⁻¹)	q _e exp. (mg/g)
0.70	0.033	0.99	6.402	8.42	0.89	68.39	1.84	6.4

Table 4. Langmuir and Freundlich isotherm coefficients and constants
جدول ۴- ضرایب و ثوابت مربوط به ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ

Adsorbent	Langmuir isotherm model				Freundlich isotherm model		
	Q _{max}	K _L	R _L	R ²	K _F	1/n	R ²
CS-BG	15.34	0.02	0.20-0.67	0.99	0.78	0.54	0.99

Table 5. Comparison of the coefficients and isotherms for nitrate removal by carbonic sorbents obtained in the present study with those reported elsewhere

جدول ۵- مقایسه ضرایب و ایزوترم با مطالعات مشابه برای حذف نیترات با جاذب کربنی

Adsorbents	Isotherm model	K_L (lit/mg)	Q_{max} (mg/g)	K_f	n	Ref.
Commercial activated carbon	Freundlich	-	-	0.00026	0.359	(Ozturk et al. 2004)
HCl activated sepiolite	Freundlich	-	-	2.49	1.133	(Ozturk et al. 2004)
Untreated activated carbon	Langmuir	0.0268	14.25	-	-	(Cho et al. 2011)
Activated carbon post-treated by cationic polymer	Langmuir	0.0476	27.65	-	-	(Cho et al. 2011)
Granular activated carbon post-treated by two-step: alkaline followed by cationic surfactant post-treatment	Langmuir	0.02	45.34	-	-	Present work

سینتیک جذب از این مدل پیروی می‌کند. این نتیجه با نتایج محققان دیگر نیز همخوانی دارد (Bhatnagar et al. 2008; Ozturk et al. 2011; Namasivayam & Sangeetha 2005)

۳-۵- ایزوترم جذب

شکل ۹ ایزوترم جذب را برای جذب نیترات نشان می‌دهد. اطلاعات جذب بر روی مدل‌های شناخته شده فروندلیچ^۴ و لانگمیر^۵ اعمال شد و نتایج آن در جدول ۴ جمع‌آوری شد (Hayati and Mohammadi 2012).

ضریب تعیین برای مدل لانگمیر مقدار بالاتری نسبت به مدل فروندلیچ داشت. پس می‌توان گفت که جذب نیترات توسط جاذب CS-BG توسط مدل ایزوترم لانگمیر کنترل می‌شود. ظرفیت بیشینه لانگمیر جاذب مقدار ۱۵/۳۴ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. در جدول ۵، اطلاعات به دست آمده در این تحقیق با مطالعات مشابه دیگر مقایسه شده است.

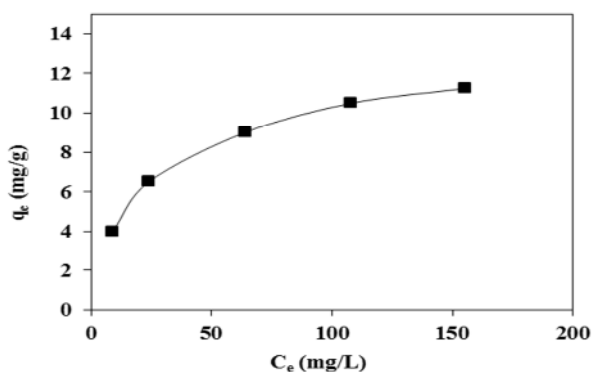


Fig. 9. Nitrate adsorption isotherm for the CS-BG sorbent (temperature = 25 degrees Celsius, sorbent dosage = 0.2 g/50 cc, pH = 7)

شکل ۹- ایزوترم جذب نیترات برای جاذب CS-BG (دما ۲۵ درجه سلسیوس، مقدار دز جاذب ۰/۲ گرم بر ۵۰ سی‌سی، pH=۷)

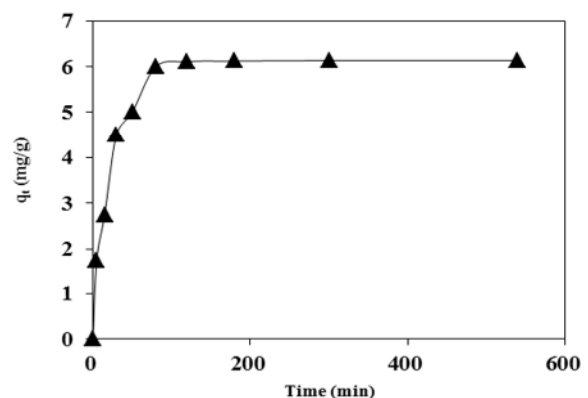


Fig. 8. Impact of time on CS-BG sorbent capacity (nitrate initial concentration = 100 mg/L, temperature = 25 degrees Celsius, sorbent dosage = 4 g/L, pH = 7)

شکل ۸- نمودار تأثیر زمان بر روی ظرفیت جاذب CS-BG (غلظت اولیه نیترات ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد، مقدار دز جاذب ۴ گرم در لیتر، pH=۷)

روی حذف نیترات با چندین جاذب در شکل ۸ نشان داده شده است. زمان تعادلی تماس ۱۲۰ دقیقه برای CS-BG به دست آمد. همانطور که از نمودار برمی‌آید، جذب نیترات در زمان‌های آغازین با سرعت بالایی انجام می‌شود و ۵۰ درصد جذب تنها در نیم ساعت اول واکنش اتفاق می‌افتد. این سرعت جذب در زمان ابتدایی را می‌توان مربوط به در دسترس بودن فضا برای جذب نیترات دانست. به منظور بررسی بیشتر فرایند جذب، مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول^۱، شبه درجه دوم^۲ و مدل نفوذ بین ذره‌ای^۳ بر روی داده‌های به دست آمده از آزمایش، تطبیق داده شد و نتایج آن در جدول ۳ خلاصه شد (Li et al. 2011; Ho 2006).

برای معادله شبه درجه دوم، ضریب تعیین R^2 و مقادیر q_e و $q_e(\text{cal})$ همخوانی خوبی با هم داشتند، لذا می‌توان نتیجه‌گیری کرد که

¹ Pseudo-first-order

² Pseudo-second-order

³ Intraparticle Diffusion Models

⁴ Freundlich Isotherm Model

⁵ Langmuir Isotherm Model

بزرگ بودن یون فسفات در مقابل نیترات مربوط دانست (Krasicka-Cydzik 2012).

۴- نتیجه گیری

نتایج مطالعه حاضر برای جذب نیترات بر روی جاذب کربن فعال اصلاح شده را می توان به صورت زیر جمع بندی نمود:

۱- آزمایش FTIR بعد از شستشو با سدیم هیدروکسید نشان داد که گروه های عاملی نظیر گروه های اکسیژن دار، فنولیک، لاکتان و کربوکسیلیک در جاذب BG نسبت به VG افزایش معنی داری پیدا می کند. جذب باندهای ناشی از سورفکتانت کاتیونی به خوبی در جاذب CS-BG شناسایی شد.

۲- آزمایش SEM نشان داد که شستشو با سدیم هیدروکسید سبب می شود که در سطح کربن، زبری و ناصافی ایجاد شده و حفرات میکروپور پر شده آن، آزاد شود. بعد از اصلاح سطحی توسط سورفکتانت، این سطح جاذب توسط مولکول های سورفکتانت پر شده و به صورت صاف و یکنواخت تبدیل می شود.

۳- کربن فعال گرانولی هیچ علاقه ای نسبت به جذب نیترات نداشته و باید به منظور حذف نیترات، آماده سازی بر روی آن انجام پذیرد. شستشو با سدیم هیدروکسید و اسیدشویی با شرایط ذکر شده در این تحقیق، باعث می شود که گروه های عاملی اکسیژن دار بر روی سطح قرار بگیرد. اما اسیدشویی با اسید نیتریک به دلیل باقیمانده نیترات در سطح آن بعد از تصفیه، باعث می شود که در هنگام جذب، نیترات آزاد شده و راندمان حذف را پایین بیاورد.

۴- ایزوترم لانگمیر و سینتیک شبه درجه دوم با موفقیت بر روی داده ها منطبق شد. ظرفیت جاذب CS-BG با توجه به ایزوترم لانگمیر مقدار ۱۵/۳۴ میلی گرم بر گرم به دست آمد.

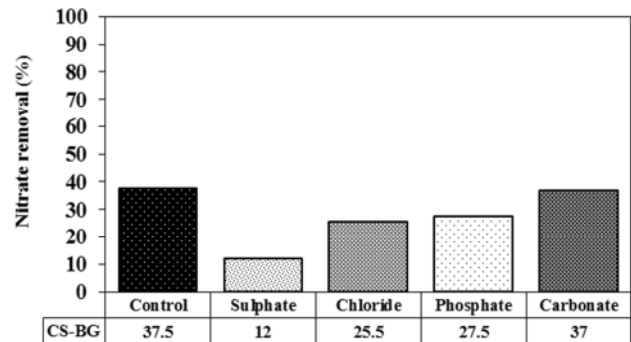
۵- زمان ماند بهینه برای تماس در شرایط آزمایش های ناپیوسته ۱۲۰ دقیقه به دست آمد که نیمی از حذف در همان دقایق ابتدایی آزمایش اتفاق افتاد.

۶- عدم وابستگی جذب به pH و عملیاتی بودن آن در گستره pH ۴ تا ۸ یکی از ویژگی های مثبت جاذب آماده شده است. لذا این جاذب می تواند در محدوده pH آب های زیرزمینی نیز عملکرد بهینه از خود نشان دهد.

۷- نتایج بررسی یون های مزاحم برای جاذب CS-BG در شرایط آزمایش نشان داد که اثر مزاحمت $SO_4^{2-} < Cl^- < PO_4^{3-} < CO_3^{2-}$ به این صورت است. در بدترین شرایط یعنی حضور یون سولفات در محلول، راندمان به میزان ۲۵/۵ درصد، در شرایط آزمایش کاهش نشان داد.

۳-۶- تاثیر یون های مزاحم

در پژوهش حاضر تمامی آزمایش ها به همراه یک یون تنها، در محلول حاوی نیترات انجام شد. در حالت واقعی چندین یون متفاوت در سیستم وجود دارند که می توانند با نیترات رقابت کنند. لذا تأثیر حضور یون های سولفات، فسفات، کربنات و کلراید بر روی حذف نیترات مطالعه شد. ظرفیت جذب نیترات در حضور تنها یون نیترات و همچنین در حضور دیگر یون ها SO_4^{2-} ، CO_3^{2-} ، PO_4^{3-} ، Cl^- در شکل ۱۰ نشان داده شده است.



یون ها

Fig. 10. Impact of the presence of disturbing ions on nitrate removal efficiency (initial nitrate concentration = 100 mg/L, temperature = 25 degrees Celsius, disturbing ion concentration = 200 mg/L, sorbent dosage = 0.2 g/50 cc) شکل ۱۰- تأثیر حضور یون های مزاحم بر روی راندمان حذف نیترات (غلظت نیترات ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، دما ۲۵ درجه سلسیوس، غلظت یون های مزاحم ۲۰۰ میلی گرم در لیتر، pH=۷، دز جاذب ۰/۲ گرم در حجم ۵۰ سی سی)

در حضور ۲۰۰ میلی گرم سولفات، ۲۰۰ میلی گرم کلراید، ۲۰۰ میلی گرم فسفات و ۲۰۰ میلی گرم کربنات، راندمان حذف نیترات از ۳۷/۵ درصد به ترتیب به ۱۲، ۲۵/۵، ۲۷/۵ و ۳۷ درصد رسید. بیشترین تأثیر یون های رقیب به ترتیب مربوط به سولفات، کلراید و فسفات بود و حضور یون کربنات تأثیر خاصی بر راندمان نیترات نگذاشت. نتایج نشان می دهد که تأثیر مزاحمت برای آنیون هایی نظیر سولفات و کلراید که تمایل به واکنش تبادل یونی با گروه چهارگانه آمونیوم بر روی جاذب دارند؛ بسیار واضح تر است (Cho et al. 2011). در pH آزمایش، یون کربنات بیشتر به صورت H_2CO_3 است که در این حالت قابلیت رقابت با نیترات را نخواهد داشت. علت عدم تمایل به رقابت فسفات با نیترات این است که در شرایط pH آزمایش، شکل فسفات در محیط آبی به صورت $H_2PO_4^-$ است. بنابراین این گونه فسفات، از نظر بار با یون نیترات در شرایط برابر قرار دارد. موضوع دیگری که باعث کاهش تمایل جاذب اصلاح شده کاتیونی برای جذب آن می شود را می توان به

۵- مراجع

- Baghdadi, M., Mazarji, M., Sabouhi, M., Jafari Kang, A. & Jafari, A., 2014, "Removal of cationic surfactants from aqueous solutions by modified cotton as a novel high-capacity and low-cost adsorbent", *Journal Advanced Chemistry*, 9(3), 2062-2071.
- Basar, C.A., Karagunduz, A., Cakici, A. & Keskinler, B., 2004, "Removal of surfactants by powdered activated carbon and microfiltration", *Water Reserach*, 38(8), 2117-2124.
- Bhatnagar, A., and Sillanpaa, M., 2011, "A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water", *Chemical Engineering Journal*, 68(2), 493-504.
- Bhatnagar, A., Ji, M., Choi, Y., Jung, W., Lee, S., and Kim, S.S., 2008, "Removal of nitrate from water by adsorption onto zinc chloride treated activated carbon", *Separation Science Technology*, 43(4), 886-907.
- Chen, S., Wu, W., Hu, K., & Li, W., 2010, "The effects of land use change and irrigation water resource on nitrate contamination in shallow groundwater at county scale", *Ecology Complex*, 7(2), 131-138.
- Cho, D-W., Chon, C-M., Kim, Y, Jeon, B-H., Schwartz, F.W. & Lee, E-S., 2011, "Adsorption of nitrate and Cr (VI) by cationic polymer-modified granular activated carbon", *Chemical Engineering Journal*, 175, 298-305.
- Choi, H-D., Jung, W-S., Cho, J-M., Ryu, B-G., Yang, J-S. & Baek, K., 2009, "Adsorption of Cr (VI) onto cationic surfactant-modified activated carbon", *Journal Hazardous Materials*, 166(2), 642-646.
- Eddaoudi, M., 2005, "Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density by S. Lowell (Quantachrome Instruments, Boynton Beach), JE Shields (CW Post Campus of Long Island University), MA Thomas, and M. Thommes (Quantachrome In-struments)", *Kluwer Journal American Chemical Society*, 127(40), 14117.
- EPA., 2012, *Drinking water standards and health advisories tables*, US Environmental Protectoin Agency.
- Esmacili, A., Moore, F. & Keshavarzi, B., 2014, "Nitrate contamination in irrigation groundwater, Isfahan, Iran", *Environmental Earth Science*, 72(7), 2511-2522.
- Hassan, M.L., Kassem, N.F. & El-Kader, A.H., 2010, "Novel Zr (IV)/sugar beet pulp composite for removal of sulfate and nitrate anions", *Journal Applied Polymer Science*, 117(4), 2205-2212.
- Hayati, B. & Mahmoodi, N.M., 2012, "Modification of activated carbon by the alkaline treatment to remove the dyes from wastewater: Mechanism, isotherm and kinetic", *Desalin Water Treatment*, 47(1-3), 322-333.
- Ho, Y-S., 2006, "Review of second-order models for adsorption systems", *Journal Hazardous Material*, 136(3), 681-689.
- Iida, T., Amano, Y., Machida, M. & Imazeki, F., 2013, "Effect of surface property of activated carbon on adsorption of nitrate ion", *Chemocal Pharmaceutical Bulletin*, 61(11), 1173-1177.
- Institute of Standards and Industrial Research of Iran, 2012, *Drinking water standard*, No. 1053., Tehran, Iran. (In Persian)
- Joekar-Niasar, V. & Ataie-Ashtiani, B., 2009, "Assessment of nitrate contamination in unsaturated zone of urban areas: The case study of Tehran, Iran", *Environmental Geology*, 57(8), 1785-1798.
- Kapoor, A. & Viraraghavan, T., 1997, "Nitrate removal from drinking water-review", *Journal Environmental Engineering*, 123(4), 371-380.
- Khalili, N.R., Campbell, M., Sandi, G. & Golaś, J., 2000, "Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge: I. Effect of zinc chloride activation", *Carban*, 38(14), 1905-1915.
- Krasicka-Cydzik, E., 2012, *Anodic layer formation on titanium and its alloys for biomedical applications*, University of Zielona Gora, Poland.
- Li, Y., Ding, X., Guo, Y., Wang, L., Rong, C. & Qu, Y., 2011, "A simple and highly effective process for the preparation of activated carbons with high surface area", *Materials Chemistry Physics*, 127(3), 495-500.
- Li, Y., Zhang, P., Du, Q., Peng, X., Liu, T. & Wang, Z., 2011, "Adsorption of fluoride from aqueous solution by graphene", *Journal Colloid Interface Science*, 363(1), 348-354.
- Madani, K., 2014, "Water management in Iran: What is causing the looming crisis?", *Journal Environmental Study Science*, 4(4), 315-328.
- Mahapatra, K., Ramteke, D.S. & Paliwal, L.J., 2012, "Production of activated carbon from sludge of food processing industry under controlled pyrolysis and its application for methylene blue removal", *Journal Analytical Applied Pyrolysis*, 95, 79-86.

- Moreno-Castilla, C., Ferro-Garcia, M.A., Joly, J.P., Bautista-Toledo, I., Carrasco-Marin, F. & Rivera-Utrilla, J., 2011, "Activated carbon surface modifications by nitric acid, hydrogen peroxide, and ammonium peroxydisulfate treatments", *Langmuir, ACS Publications*, 11(11), 4386-4392.
- Namasivayam, C. & Sangeetha, D., 2005, "Removal and recovery of nitrate from water by ZnCl₂ activated carbon from coconut coir pith, an agricultural solid waste", *Indian Journal Chemical Technology*, 12(5), 513.
- Nosrati, K. & Van Den Eeckhaut, M., 2012, "Assessment of groundwater quality using multivariate statistical techniques in Hashtgerd Plain, Iran", *Environmental Earth Science*, 65(1), 331-344.
- Nunell, G. V., Fernandez, M.E., Bonelli, P.R. & Cukierman, A.L., 2015, "Nitrate uptake improvement by modified activated carbons developed from two species of pine cones", *Journal Colloid Interface Science*, 440, 102-108.
- Nunell, G. V., Fernández, M.E., Bonelli, P.R. & Cukierman, A.L., 2012, "Conversion of biomass from an invasive species into activated carbons for removal of nitrate from wastewater", *Biomass and Bioenergy*, 44, 87-95.
- Ota, K., Amano, Y., Aikawa, M. & Machida, M., 2013, "Removal of nitrate ions from water by activated carbons (ACs)—Influence of surface chemistry of ACs and coexisting chloride and sulfate ions", *Applied Surface Science*, 276, 838-842.
- Öztürk, N. & Bektaş, T.E., 2004, "Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials", *Journal Hazardous Material*, 112(1), 155-162.
- Pacheco, J. & Cabrera, A., 1997, "Groundwater contamination by nitrates in the Yucatan Peninsula, Mexico", *Journal Hydrogeol*, 5(2), 47-53.
- Panahi, S. & Moghaddam, M.R.A., 2012, *Evaluation of nitrate concentration in groundwater and drinking water distribution network of Robat-Karim City, Tehran Province, Iran*, Water Pract, Technol. IWA Publishing, Alliance House London SW 1 H 0 QS United Kingdom.
- Park, S-J.J. & Jang, Y-SS., 2002, "Pore structure and surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption mechanism and rate of Cr(VI)", *Journal Colloid Interface Science*, 249(2), 458-463.
- Patterson, J., Parette, R., Cannon, F.S., Lutes, C. & Henderson, T., 2011, "Competition of anions with perchlorate for exchange sites on cationic surfactant-tailored GAC", *Environmental Engineering Science*, 28(4), 249-256.
- Rao, P. & Puttanna, K., 2000, "Nitrates, agriculture and environment", *Current Science*, 79(9), 1163-1169.
- Spalding, R.F. & Exner, M.E., 1993, "Occurrence of nitrate in groundwater—a review", *Journal Environmental Quality American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America*, 22(3), 392-402.
- Sun, K., Jiang, J. & Xu, J., 2009, "Chemical regeneration of exhausted granular activated carbon used in citric acid fermentation solution decoloration", *Iranian Journal Chemical Chemistry Engineering*, 28(4), 79-83
- Thommes, M., 2010, "Physical adsorption characterization of nanoporous materials", *Chemical Engineering Technology*, 82(7), 1059-1073.
- Tofighy, M.A. & Mohammadi, T., 2012, "Nitrate removal from water using functionalized carbon nanotube sheets", *Chemical Engineering Research Design*, 90(11), 1815-1822.
- Wang, S., Zhu, Z.H., Coomes, A., Haghseresht, F. & Lu, G.Q., 2005, "The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater", *Journal Colloid Interface Science*, 284(2), 440-446.
- WHO, 2011, *Guidelines for drinking-water quality*, 4th Ed., World Health Organ.
- WHO, 2011, *Nitrate and nitrite in drinking-water-background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality*, World Health Organ.
- Yazdankhah, A., Moradi, S.E., Amirmahmoodi, S., Abbasian, M. & Shoja, S.E., 2010, "Enhanced sorption of cadmium ion on highly ordered nanoporous carbon by using different surfactant modification", *Microporous Mesoporous Material*, 133(1-3), 45-53.