

تغییرات کیفیت بیوچار تولید شده از کاه و کلش گندم در طی فرآیند پیرولیز آهسته در دماهای مختلف

مهدی بهشتی^۱، حسینعلی علیخانی^{۲*}

تاریخ دریافت: ۹۳/۸/۲۰ تاریخ پذیرش: ۹۴/۹/۱۷

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد علوم مهندسی خاک، گرایش بیولوژی و بیوتکنولوژی، دانشگاه تهران

۲- استاد گروه مهندسی و علوم خاک، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج

*مسئول مکاتبه: H.alikhan@ut.ac.ir

چکیده

به تازگی بیوچار به دلیل پتانسیل بهبود حاصلخیزی خاک، غیرمتحرک کردن آلودگی‌ها و همچنین یک روش مناسب برای متوقف کردن کربن و به عنوان مخزن کربن مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. در این تحقیق، یک سری بیوچار از کاه و کلش گندم در طی فرآیند پیرولیز آهسته در دماهای مختلف (۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سلسیوس) تولید و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آنها تعیین شد. عملکرد بیوچار، محتوای خاکستر، مقدار عناصر غذایی و سایر خصوصیات فیزیکوشیمیایی در تیمارها نسبت به ماده خام برای بررسی اثر درجه حرارت پیرولیز بر بیوچار کاه و کلش گندم و تعیین بهترین دمای پیرولیز برای تبدیل کاه و کلش به بیوچار برای استفاده در کشاورزی انجام گردید. آزمایشات با افزایش تدریجی دما بین ۳۰۰-۷۰۰ درجه سلسیوس، عملکرد بیوچار، مقدار نیتروژن کل و کربن آلی کاهش یافت. در حالی که pH، قابلیت هدایت الکتریکی، مقدار خاکستر و پایداری کربن افزایش نشان داد. همچنین درصد عملکرد بین ۵۸/۳۲ - ۲۸/۳۴ درصد از ماده خام، پایداری کربن آلی ۹۲/۱۴-۶۵/۳۲ درصد و pH بین ۷/۴-۱۰/۹ بود. حداکثر مقدار تبدیل کربن آلی ماده خام به کربن آلی پایدار در بیوچار در ۵۰۰ درجه سلسیوس رخ داد. مقدار گروه‌های عاملی با افزایش دمای پیرولیز در بیوچار کاه و کلش گندم کاهش یافت، با این وجود، اسیدیته کل گروه‌های عاملی با افزایش دمای پیرولیز بیوچار کاه و کلش افزایش داشت. برای استفاده کشاورزی بیوچار کاه و کلش گندم، دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس و برای ترسیب کربن بیوچار ۵۰۰ درجه سلسیوس پیشنهاد می‌شود.

واژه‌های کلیدی: بیوچار، پایداری کربن، دمای پیرولیز، عملکرد، کاه و کلش گندم، مقدار عناصر

Quality Variations of Biochar Generated from Wheat Straw During Slow Pyrolysis Process at Different Temperatures

Mehdi Beheshti¹, Hosseinali Alikhani^{2*}

Received: November 11, 2014 Accepted: December 8, 2015

1-MSc Student, Soil Biology and Biotechnology, College of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran.

2-Prof., Soil Biology and Biotechnology, College of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran.

* Corresponding Author: H.alikhan@ut.ac.ir

Abstract

Biochar has received great attention by many researchers recently due to its potential to improve soil fertility and immobilize contaminants and is proper as a way of carbon sequestration and therefore a possible carbon sink. In this work, a series of biochar were produced from wheat straw by slow pyrolysis at different temperatures (300, 400, 500, 600 and 700 °C) and their physicochemical properties were analyzed. Biochar yield, ash content, the amount of nutrients and other physicochemical properties in the all treatment of the raw material for the effect of temperature on the wheat straw biochar and to determine the best temperature pyrolysis temperature for converting wheat straw to biochar with agricultural usage. As temperature increased incrementally from 300 to 700°C, biochar yield, total N content and organic carbon (OC) decreased while pH, EC, ash content and OC stability increased. The generated biochars production caused yields 28.34-58.32 % of feed mass, stable OC % 65.32-92.14 and pH 7.4-10.9. The maximal transformation of feed OC into biochar recalcitrant OC occurred at 500 °C. There were reductions in the amount of functional groups as pyrolysis temperature increased for wheat straw biochar. However, total acidity of the functional groups increased with pyrolysis temperature increased for wheat straw biochar. To produce agricultural-use wheat straw biochar, 300 °C should be is suggested in pyrolysis process and for carbon sequestration biochar 500 °C is recommended.

Keywords: Biochar, Carbon Stability, Nutrient Content, Pyrolysis Temperature, Wheat Straw, Yield.

آب و هوا از طریق توقف بلند مدت کربن در خاک پیشنهاد شده است (ولف و همکاران ۲۰۱۰). ضایعات کشاورزی عمدتاً از مواد لیگنوسلولزی شامل سلولز، همی سلولز و لیگنین می‌باشند. سلولز یک نوع پلیمر منظم از گلوکز با زنجیره‌های طویل و ساختار منظم می‌باشد. همی سلولز، پلی ساکاریدی از زنجیره قند با

مقدمه

بیوچار یک محصول جانبی است که بر اثر فرآیند پیرولیز زیست توده تولید شده و به عنوان یک مخزن شیمیایی و بیولوژیکی پایدار کربن در خاک در نظر گرفته می‌شود (اشمیت و نوواک ۲۰۰۰). کاربرد بیوچار در خاک به عنوان یک روش برای جلوگیری از تغییرات

برای تولید بیوپار استفاده می‌شود اغلب ارزش اقتصادی کم و یا بدون ارزش اقتصادی می‌باشند و مشکل دفع دارند. در مالزی سالانه حدود ۱/۲ میلیون تن ضایعات کشاورزی در محل‌های دفع زباله امحاء می‌گردد (تاسی و همکاران ۲۰۰۷). بنابراین نیاز به تبدیل این مواد زائد به محصولات جانبی با هزینه کم و مفید به‌خوبی احساس می‌گردد. تبدیل این مواد زائد به بیوپار که ارزش اقتصادی قابل توجهی دارد و به بهبود محیط زیست کمک می‌کند، می‌تواند یک روش خوب برای دفع این مواد زائد باشد. همچنین این عمل به کاهش هزینه‌های دفع زباله نیز کمک می‌کند. اخیراً با توجه به پدیده گرم شدن کره زمین و تاثیر آن بر روی محیط زیست توجه به فرآیندهای سازگار با محیط زیست افزایش یافته است. روش‌های حرارتی مورد استفاده برای بدست آوردن انرژی از زیست توده که پیرولیز نامیده می‌شود به‌طور فزاینده‌ای مورد توجه قرار گرفته است. تولید انرژی از مواد تجدیدپذیر و محصولات زیستی از مواد غیرمغذی زیست توده یک راهبرد پایدار برای رسیدن به انرژی و چالش‌های تغییرات آب و هوایی در سراسر جهان است (دمیرباس ۲۰۰۱). استفاده از ذغال زیستی (بیوپار) و کربن فعال، یک راهبرد مهم برای افزایش مواد آلی خاک و کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای در کشاورزی محسوب می‌شود (لهمان ۲۰۰۷)، زیرا این فرآیند محصولات با کیفیت‌تری را نسبت به هر فرآیند حرارتی دیگر تولید می‌کند. هر چند این فرآیند هنوز در مرحله توسعه می‌باشد، می‌تواند برای تبدیل مستقیم زیست توده به ترکیبات جامد، مایع و گازی تحت تجزیه بر اثر حرارت در محیط عاری از اکسیژن قرار گیرد (گویال و همکاران ۲۰۰۸). از دیگر اثرات سودمند کاربرد بیوپار در خاک‌های کشاورزی، بهبود نگهداری آب در خاک، افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی و تعامل با چرخه مواد غذایی خاک از طریق تعدیل pH خاک و کاهش شستشوی عناصر غذایی در خاک می‌باشد (گلاسر

آرایش شاخه‌ای طویل می‌باشد. لیگنین متشکل از مونومرهایی بوده که با یکدیگر پیوند داده و به صورت مولکول‌هایی با زنجیره طویل تشکیل شده است. ترکیب همی‌سلولز و لیگنین از یک گونه گیاهی به گونه دیگر با هم متفاوت می‌باشد. بیوپار یک محصول جانبی غنی از کربن می‌باشد که با گرما دادن زیست‌توده تحت شرایط اکسیژن محدود یا بدون اکسیژن که اصطلاحاً به آن گرماکافت^۱ گفته می‌شود ایجاد می‌شود (کووکانا و همکاران ۲۰۱۱). پیرولیز (تجزیه بر اثر حرارت یا گرماکافت) ممکن است منجر به تولید بیوپاری گردد که نسبت به تجزیه بسیار مقاوم است (تیس و ریلیج ۲۰۰۹). فرآیند پیرولیز تا حد زیادی ویژگی‌های بیوپار و پتانسیل استفاده از آن در کشاورزی و محیط زیست را تحت تاثیر قرار می‌دهد. طبق گفته ماچیو و همکاران (۱۹۹۲) فرآیند پیرولیز بر اساس محدوده دما به سه کلاس: ۱. پیرولیز آهسته (۹۵۰-۲۰۰ درجه سلسیوس)، پیرولیز سریع (۱۲۵۰-۸۵۰ درجه سلسیوس) و پیرولیز خیلی سریع (۱۳۰۰-۱۰۵۰ درجه سلسیوس) تقسیم می‌شود. کاربرد بیوپار در کشاورزی در کشورهای آسیایی و حاره‌ای از لحاظ تاریخی مستند است. مشخصه اصلی بیوپار پایداری آن در خاک به‌علت تغییرات شیمیایی در ساختار آن، عمدتاً با تشکیل ساختار آروماتیک و هتروسیکلیک^۲ کربنی می‌باشد (لهمان و همکاران ۲۰۰۷). اضافه کردن مواد بیوپار شده به خاک ترکیب شیمیایی ماده آلی خاک را با جذب کربن آلی محلول تغییر می‌دهد (پیتیکاین و همکاران ۲۰۰۰) و گروه‌های آروماتیک و کربوکسیلیک در مواد هومیک خاک افزایش می‌دهند (نواک و همکاران ۲۰۱۰). این تغییرات باعث مقاومت ماده آلی خاک در برابر تخریب میکروبی و معدنی شدن می‌شود، در نتیجه ماده آلی خاک می‌تواند از چند صد تا چند هزار سال در خاک باقی بماند (لهمان و همکاران ۲۰۰۷). موادی زائدی که

1 Pyrolysis

2 Heterocyclic

رفته یا به عنوان خوراک دام استفاده می‌شود. می‌توان با استفاده از روش‌های نوین مانند تولید بیوپچار از این ضایعات استفاده بهتری کرد. لذا هدف اصلی این تحقیق بررسی تأثیر دمای پیرولیز بر کیفیت بیوپچار تولید شده از کلش گندم در دماهای مختلف جهت استفاده در کشاورزی می‌باشد.

مواد و روش‌ها

آماده سازی و تجزیه کاه و کلش گندم

مواد اولیه کاه و کلش گندم از مزرعه پردیس کشاورزی و منابع طبیعی کرج جمع‌آوری و به آزمایشگاه منتقل شد، سپس نمونه‌ها برای همگن‌سازی به وسیله آسیاب خرد شد و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. بعضی از ویژگی‌های کاه و کلش در جدول ۱ آمده است.

۲۰۰۷). کاه و کلش گندم فراوانتر از سایر پسماندهای غلات می‌باشد. بورانو و ماززا در سال ۲۰۰۸ گزارش کردند که تولید جهانی کاه و کلش گندم تقریباً حدود ۵۲۹ میلیون تن در سال می‌باشد که به‌طور عمده در آسیا (۴۳٪)، اروپا (۳۲٪) و آمریکای شمالی (۱۵٪) تولید می‌شود. کاه و کلش گندم به‌علت قابلیت تجدیدپذیری سالانه و فراوانی بالا، ماده اولیه مناسبی برای تولید بیوپچار می‌باشد. اخیراً تحقیقاتی در مورد تأثیر دمای پیرولیز بر عملکرد و ترکیب بیوپچار تولید شده از کاه و کلش یولاف و کود مرغی به وسیله آتیس و ایسکیچ (۲۰۰۸) و سونگ و همکاران (۲۰۱۲) انجام گرفته است. ترکیب شیمیایی بیوپچار به نوع ماده اولیه و شرایط پیرولیز بستگی دارد (چن و ژو ۲۰۰۹). در ایران ۶/۵ میلیون هکتار از اراضی، تحت کشت گندم آبی و دیم قرار دارد و سالانه در کشور ۱۲/۵ میلیون تن گندم تولید می‌شود. سالانه حدود ۱/۵ میلیون تن کاه و کلش گندم در کشور تولید می‌شود که اکثراً در زمین هدر

جدول ۱- برخی از ویژگی‌های کاه و کلش خام مورد استفاده برای تولید بیوپچار

خصوصیت	مقدار ماده آلی (%)	مقدار خاکستر (%)	چگالی ظاهری (g/cm ³)	pH(1:5)	EC(dS.m ⁻¹)	% N	% P	% K	% Ca	% Mg	% Na
مقدار	۹۲/۳۲	۷/۶۸	۰/۲۸	۶/۶۴	۵/۳۸	۰/۴۷۳	۰/۱۷۴	۰/۲۴۳	۰/۱۱۴	۰/۰۷۶	۰/۰۵۲

تهیه بیوپچار

ساعت در داخل کوره الکتریکی با نرخ افزایش دمای ۲۰ درجه سلسیوس در دقیقه در دماهای ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سلسیوس قرار داده شد (روش اصلاح شده کیم و همکاران ۲۰۱۲). دمای ۳۰۰ تا ۷۰۰ درجه سلسیوس به این دلیل انتخاب شد که در دمای کمتر از ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد همه کاه و کلش به بیوپچار تبدیل نمی‌شود و در دمای بالاتر از ۷۰۰ درجه سلسیوس عملکرد به شدت کاهش می‌یابد (لئو و همکاران ۲۰۰۴).

برای تهیه بیوپچار، نمونه‌ها در شرایط فاقد اکسیژن (با استفاده از شمع) درون کوره الکتریکی قرار داده شد. برای این کار نمونه‌ها را ابتدا در داخل ظروف درب‌دار ریخته و به دقت توزین شد. سپس برای ایجاد شرایط کم یا بدون اکسیژن، چندین شمع در داخل کوره روشن شد تا اکسیژن باقی‌مانده در محیط درون کوره و همچنین ظروف حاوی مواد اولیه یا مقدار آن به حداقل رسیده و شرایط برای انجام فرآیند پیرولیز فراهم شود. درب کوره با گریس نسوز کاملاً درزگیری شد و نمونه‌های ماده آلی کلش گندم به مدت زمان ۳

تجزیه بیوپچار

مقدار عناصر غذایی بیوپچار

پُر کند. چگالی ظاهری از وزن کردن مجدد سیلندر بدست آمد، و در نهایت چگالی ظاهری (gr/cm^3) بیوپچار از فرمول [۲] محاسبه شد (سونگ و همکاران ۲۰۱۲).

فرمول [۲]

$$\text{چگالی ظاهری} = \frac{\text{وزن بیوپچار (g)}}{\text{حجم بیوپچار داخل سیلندر (cm}^3\text{)}}$$

کربن آلی بیوپچار به روش هضم خشک، نیتروژن با دستگاه کجلدال، فسفر با روش زرد (مولیبدو وانادات) پتاسیم و سدیم با روش هضم با اسید (هضم تر) (رایان و همکاران ۲۰۰۷)، کلسیم و منیزیم با روش تیتراسیون با EDTA اندازه‌گیری شد.

pH و قابلیت هدایت الکتریکی (EC)

مقدار خاکستر

مقدار خاکستر بیوپچار طبق روش استاندارد ASTM D-2866 اندازه‌گیری شد. به‌طور خلاصه، ۵ گرم نمونه آون خشک در داخل بوتله چینی ریخته و به مدت ۸ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس در حضور اکسیژن کافی حرارت داده شد. سپس بوتله در داخل دسیکاتور در دمای اتاق قرار داده شد تا سرد شود و دوباره توزین گردید. مقدار خاکستر از فرمول [۳] محاسبه شد (سونگ و همکاران ۲۰۱۲).

فرمول [۳]

$$\text{مقدار خاکستر (\%)} = \frac{\text{وزن خاکستر (g)}}{\text{وزن خشک بیوپچار}} \times 100$$

پایداری کربن بیوپچار

پایداری کربن بیوپچار در برابر معدنی شدن با استفاده از روش دی‌کرومات مورد بررسی قرار گرفت. به‌طور خلاصه، ۰/۱ گرم از بیوپچار (ذرات کوچکتر از ۰/۱۵ میلی‌متر) در داخل یک فلاسک ۵۰۰ میلی‌متری وزن شد، در ادامه ۱۰ میلی‌لیتر از محلول ۰/۱۶۷ مولار $K_2Cr_2O_7$ و ۲۰ میلی‌لیتر H_2SO_4 غلیظ اضافه و به دمای اتاق رسانده شد. سپس محلول بدست آمده با استفاده از آب مقطر به حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر رسانده شد. ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول رویی با پیپت برداشته و در داخل یک فلاسک ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و با استاندارد $FeSO_4$ نیم مولار تازه تیترا گردید و از محلول آبی فانترویلین ۱/۵ درصد به‌عنوان شاخص نقطه پایان استفاده شد. شاهد، نمونه بدون بیوپچار بود. کربن

بیوپچار (کوچکتر از ۲ میلی‌متر) با آب مقطر با نسبت ۱:۵ (آب/بیوپچار) برای ۲۴ ساعت با تکان دادن اتفاقی خیس‌انده شد. سپس مقدار pH با دستگاه pH مدل EYELA اندازه‌گیری شد (هالوشاک ۲۰۰۶) و قابلیت هدایت الکتریکی با هدایت سنج مدل JENWAY-4320 اندازه‌گیری شده و نتایج برحسب $ds.m^{-1}$ در دمای ۲۵ درجه سلسیوس گزارش شد (هالوشاک ۲۰۰۶).

عملکرد بیوپچار

عملکرد بیوپچار به‌عنوان وزن بیوپچار تولید شده در واحد وزن خشک ماده اولیه از طریق فرمول [۱] محاسبه شد (سونگ و همکاران ۲۰۱۲).

فرمول [۱]

$$\text{عملکرد بیوپچار (\%)} = \frac{\text{وزن بیوپچار (g)}}{\text{وزن آون خشک ماده خام (g)}} \times 100$$

چگالی ظاهری

چگالی ظاهری یک ماده برابر جرم واحد ماده بر واحد حجم آن می‌باشد. این ویژگی یک پارامتر ضروری در طراحی محفظه‌های تولید بیوپچار و تهیه ماده اولیه برای پر کردن کامل ظرف‌ها می‌باشد. چگالی ظاهری نمونه‌ها طبق روش ASTM D-285 با کمی اصلاح اندازه‌گیری شد. برای این منظور بیوپچار را داخل سیلندر شیشه‌ای ۱۰۰ میلی‌لیتری با وزن مشخص ریخته و داخل آن از بیوپچار پر شد و به مدت ۱ دقیقه روی ویبریتور قرار دادهد شد تا بیوپچار داخل سیلندر را

ساعت در دمای اتاق نگهداری شد، سپس بیوچار با استفاده از آب مقطر به اندازه‌ای شستشو داده شد تا Cl^{-1} آن باقی نماند و نمونه‌ها در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس آون خشک شدند. تعداد ۳ نمونه ۰/۲ گرمی از بیوچار خشک شده توزین شد و به هر یک ۲۰ میلی‌لیتر از محلول‌های ۰/۱ NaOH مولار، ۰/۱ Na_2CO_3 مولار و ۰/۰۵ $NaHCO_3$ مولار اضافه گردید و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق تکان داده شدند. محلول‌ها از فیلتر ۰/۲۲ میکرومتر عبور داده شدند و ۱۰ میلی‌لیتر از محلول صاف شده به داخل ارلن ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل شد، سپس ۱۵ میلی‌لیتر محلول HCL ۰/۱ مولار اضافه شد و نمونه‌ها با استفاده از محلول استاندارد ۰/۱ NaOH مولار تازه تیترا شدند و از فنل فتالین به‌عنوان معرف استفاده شد. مقدار NaOH و $NaHCO_3$ تیترا شده به ترتیب گروه‌های عاملی اسیدی کل و گروه‌های کربوکسیل را نشان می‌دهد. تفاوت بین NaOH و Na_2CO_3 تیترا شده مربوط به گروه‌های فنول و تفاوت بین Na_2CO_3 و $NaHCO_3$ تیترا شده مربوط به گروه‌های لاکتون می‌باشد (سونگ و همکاران ۲۰۱۲).

آنالیز داده‌ها

ارور بارهای به دست آمده برای تیمارها standard deviations می‌باشد که با استفاده از نرم افزار SAS 9.2 بست آمده است که از طریق فرمول: $\pm t_{pSx}$ میانگین محاسبه شد. تمام نمودارها به کمک نرم‌افزار Excel 2013 رسم گردید.

نتایج و بحث

مقدار عناصر بیوچار کاه و کلش

با افزایش دمای پیرولیز مقدار عناصر Ca, P, K, Mg و Na نسبت به دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس افزایش یافت (جدول ۲). تغییرات در عناصر غذایی بیوچار با افزایش درجه حرارت به‌علت تأثیر دما بر ترکیب و ساختار شیمیایی بیوچار می‌باشد. علاوه بر این افزایش غلظت عناصر با افزایش دما به جزء بندی و یا تبخیر

ناپایدار از طریق فرمول [۴] بدست آمد (اسچوماچر ۲۰۰۲).

فرمول [۴]

$$\text{وزن خشک بیوچار} = \frac{(V_0 - V) \times C \times 7.5}{\text{کربن ناپایدار (g.Kg}^{-1}\text{)}}$$

V_0 حجم $FeSO_4$ مصرفی برای تیترا شاهد (mL)،
 V حجم $FeSO_4$ مصرفی برای تیترا نمونه بیوچار می‌باشد،
 C مولاریته محلول استاندارد $FeSO_4$ می‌باشد.
 کربن آلی پایدار بیوچار از تفاوت بین کربن آلی کل و کربن آلی ناپایدار بدست آمد.

ظرفیت نگهداری آب

ظرفیت نگهداری آب (WHC) یک پارامتر مهم برای اندازه‌گیری توانایی بیوچار در نگهداری آب توسط نیروهای هم‌چسبی و دگرچسبی می‌باشد. برای اندازه‌گیری ظرفیت نگهداری آب بیوچار، ۱۵ گرم بیوچار آون خشک با آب مقطر به مدت ۲۴ ساعت اشباع گردید. سپس مخلوط به یک ستون شیشه‌ای منتقل شد و فشار خلاء ۰/۶ بار برای ۱۰ دقیقه به ستون اعمال گردید تا هوای محبوس شده در منافذ بیوچار خارج شود. ستون ۲۴ ساعت دیگر نگهداری شد. سپس ستون تحت فشار خلاء ۰/۱ اتمسفر قرار داده شد تا آب ثقیلی از آن خارج شود. مقدار آب باقی‌مانده در بیوچار داخل ستون به روش وزنی تعیین شد. ظرفیت نگهداری طبق فرمول [۵] بدست آمد (سونگ و همکاران ۲۰۱۲).

فرمول [۵]

$$\text{ظرفیت نگهداری آب (g)} = \frac{\text{آب نگهداری شده (g)}}{\text{وزن بیوچار (g)}} \times 100$$

گروه‌های عاملی اسیدی

گروه‌های عاملی اسیدی در کاه و کلش گندم به روش تیتراسیون (سونگ و همکاران ۲۰۱۲) اندازه‌گیری شد. به‌طور خلاصه، بیوچار(ذرات کوچکتر از ۰/۸۵ میلی‌متر) با اسید HCL ۰/۱ مولار با نسبت ۱ به ۵۰ (نسبت بیوچار به محلول) مخلوط شد و به مدت ۲۴

کل با افزایش دمای پیرولیز کاهش و مقدار عناصر K، Ca، P و Mg افزایش یافت ولی این تغییرات هیچ الگوی مشخصی را نشان نداد.

عناصر در دماهای بالاتر بستگی دارد (حسین و همکاران ۲۰۱۱). کلاستون و همکاران (۲۰۱۴) با بررسی بیوپار شلتوک برنج گزارش کردند که مقدار نیتروژن

جدول ۲- ترکیب شیمیایی بیوپار کاه و کلش بعد از فرآیند پیرولیز در دماهای مختلف

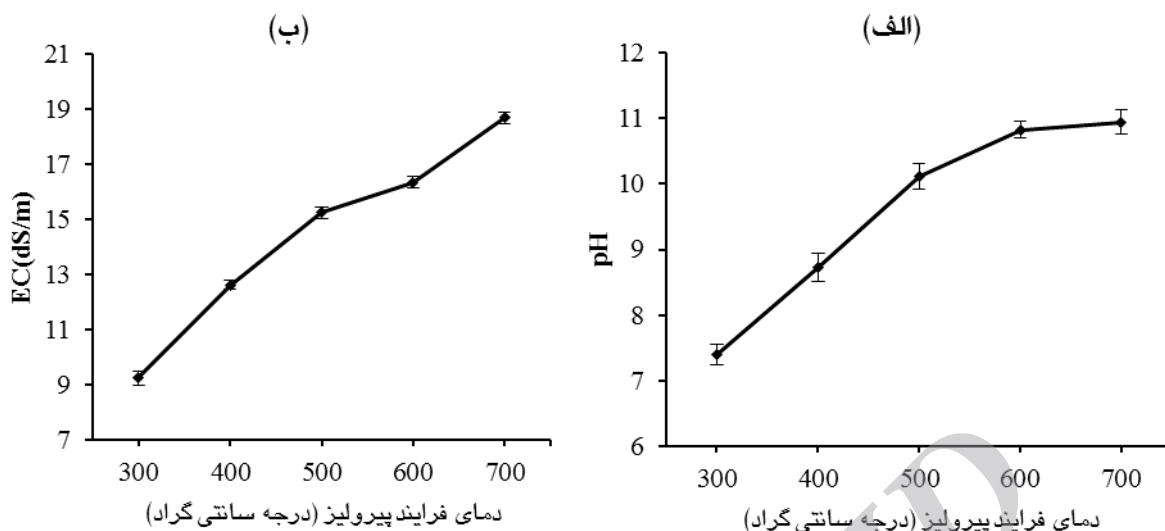
مقدار عنصر (%)	دمای پیرولیز (درجه سلسیوس)				
	۷۰۰	۶۰۰	۵۰۰	۴۰۰	۳۰۰
OC	۲۸/۶۹	۳۵/۳۶	۴۳/۳۶	۵۷/۵۸	۶۴/۲۵
N	۰/۴۶۱	۰/۵۷۲	۰/۶۲۳	۰/۷۲۱	۰/۶۲۵
P	۰/۱۹۸	۰/۱۹۶	۰/۱۹۶	۰/۱۹۲	۰/۱۸۶
K ⁺	۰/۲۸۸	۰/۲۸۲	۰/۲۹۱	۰/۲۷۶	۰/۲۵۸
Ca ²⁺	/۱۹۳	۰/۱۸۹	۰/۱۷۸	۰/۱۵۸	۰/۱۳۶
Mg ²⁺	۰/۱۱۳	۰/۱۱۴	۰/۱۰۷	۰/۱۰۵	۰/۰۹۲
Na ⁺	۰/۰۸۹	۰/۰۸۲	۰/۰۷۲	۰/۰۶۹	۰/۰۶۳

شده است (تسای و همکاران ۲۰۱۲). همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده شد با افزایش دمای فرآیند پیرولیز مقدار عناصر قلیایی در بیوپار افزایش یافت که این باعث افزایش pH می‌شود و همچنین در شکل (۲-ب) مشاهده می‌شود که درصد خاکستر بیوپار با افزایش دما افزایش یافت که این بر افزایش pH اثر دارد.

محدوده EC بیوپار کاه و کلش بین ۷/۱ تا ۱۸/۷ بود. با افزایش دمای فرآیند پیرولیز مقدار EC افزایش یافت (شکل ۱-ب). افزایش مقدار هدایت الکتریکی با افزایش دما ممکن است مربوط به افزایش مقدار خاکستر باشد (کلاستون و همکاران ۲۰۱۴). این امر به دلیل از دست دادن مواد فرار و افزایش غلظت عناصر در بخش خاکستر می‌باشد (کیم و همکاران ۲۰۱۲). به خصوص مقدار بالای K⁺ در بخش خاکستر به علت تحرک بالا باعث افزایش هدایت الکتریکی می‌شود (ژوزف و همکاران ۲۰۰۷).

pH و EC بیوپار کاه و کلش گندم

دامنه pH بیوپار کاه و کلش گندم بین ۷/۴ تا ۱۰/۹ بود که با افزایش دمای فرآیند پیرولیز افزایش یافت (شکل ۱-الف). سونگ و همکاران (۲۰۱۲) افزایش pH بیوپار در کود مرغی با افزایش دمای فرآیند پیرولیز از ۳۰۰ تا ۶۰۰ درجه سلسیوس را گزارش کردند، آنان عنوان کردند که این افزایش به علت افزایش مقدار K⁺، Ca²⁺، Mg²⁺ و Na⁺ در بیوپار کود مرغی می‌باشد. به طور کلی بیوپار قلیایی است. گاسکین و همکاران (۲۰۰۸) گزارش کردند که بیوپارهای کود مرغی، پوست بادام زمینی و چوب درخت کاج تولید شده در دمای پیرولیز ۴۰۰ درجه سلسیوس به ترتیب دارای pH ۱۰/۱، ۱۰/۵ و ۷/۶ می‌باشد. کلاستون و همکاران (۲۰۱۴) افزایش pH را در بیوپار شلتوک برنج با افزایش دمای فرآیند گرماکافت گزارش کردند. این به علت جدا شدن مواد معدنی از بخش آلی هنگامی که بیوپار در دمای بالاتر از ۳۵۰ درجه سلسیوس تشکیل



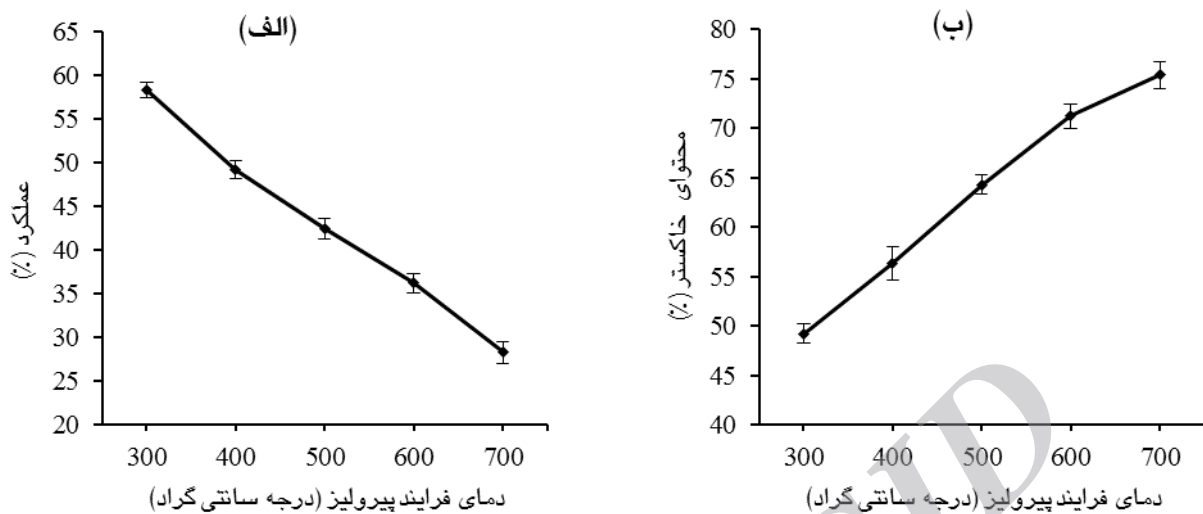
شکل ۱- تغییرات (الف) pH و (ب) EC بیوچار تولید شده از کلس گندم در دماهای مختلف

مقدار خاکستر و عملکرد بیوچار کاه و کلس گندم

محدوده عملکرد بیوچار در کاه و کلس گندم بین ۵۸/۳۲ درصد در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس تا ۲۸/۲۴ درصد در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس می باشد (شکل ۲ الف). دمبیس (۲۰۰۴) گزارش کرد که عملکرد بیوچار به واکنش های تخریب سلولز و فرآیند پلیمریزه شدن زیست توده بستگی دارد. کاهش عملکرد بیوچار شلتوک برنج با افزایش دما احتمالاً به علت تجزیه اولیه و یا ثانویه باقیمانده بیوچار در دماهای بالاتر می باشد (هورن و ویلیامز ۱۹۹۶). کاهش عملکرد در بیوچار چوب درخت کاج توسط وانگ و همکاران (۲۰۱۲) گزارش شده است. به طور کلی تخریب حرارتی زیست توده در دماهای بالای پیرولیز رخ می دهد. با این وجود، با افزایش دمای پیرولیز مواد فرار پیرولیتیکی به مولکولهای آلی با وزن کم و گاز تبدیل می شوند (تانگلاژی و همکاران ۲۰۱۰). کاهش عملکرد بیوچار با افزایش دما در زیست توده چوب در طی فرآیند پیرولیز سریع توسط کیلوویت و همکاران (۲۰۱۰) گزارش شده است.

مقدار خاکستر بیوچار با افزایش دما

یافت . کمترین مقدار آن در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس و برابر ۴۹/۲۶ درصد و بیشترین مقدار آن در دمای ۷۰۰ برابر ۷۵/۳۶ درصد بود. افزایش درصد خاکستر در بیوچار چوب درخت کاج در دمای بین ۳۰۰ تا ۵۰۰ درجه سلسیوس توسط وانگ و همکاران (۲۰۱۲) گزارش شده است. همچنین افزایش مقدار خاکستر با افزایش دما در شلتوک برنج و کود مرغی گزارش شده است (کلاستون و همکاران ۲۰۱۴، سونگ و همکاران ۲۰۱۲). این افزایش قابل انتظار است زیرا افزایش تبخیر در طی فرآیند پیرولیز منجر به تولید بیوچار با درصد کربن بالا می شود. به طور کلی افزایش مقدار خاکستر بیوچار به علت افزایش مقدار عناصر در طی فرآیند پیرولیز می باشد. افزایش مقدار خاکستر بیوچار با افزایش درجه حرارت به دلیل افزایش تدریجی غلظت مواد معدنی و تخریب حرارتی مواد لیگنوسلولوزی می باشد (تسای و همکاران ۲۰۱۲).



شکل ۲- تغییرات (الف) درصد عملکرد و (ب) درصد خاکستر بیوپار تولید شده از کلش گندم در دماهای مختلف.

چگالی ظاهری و ظرفیت نگهداری آب

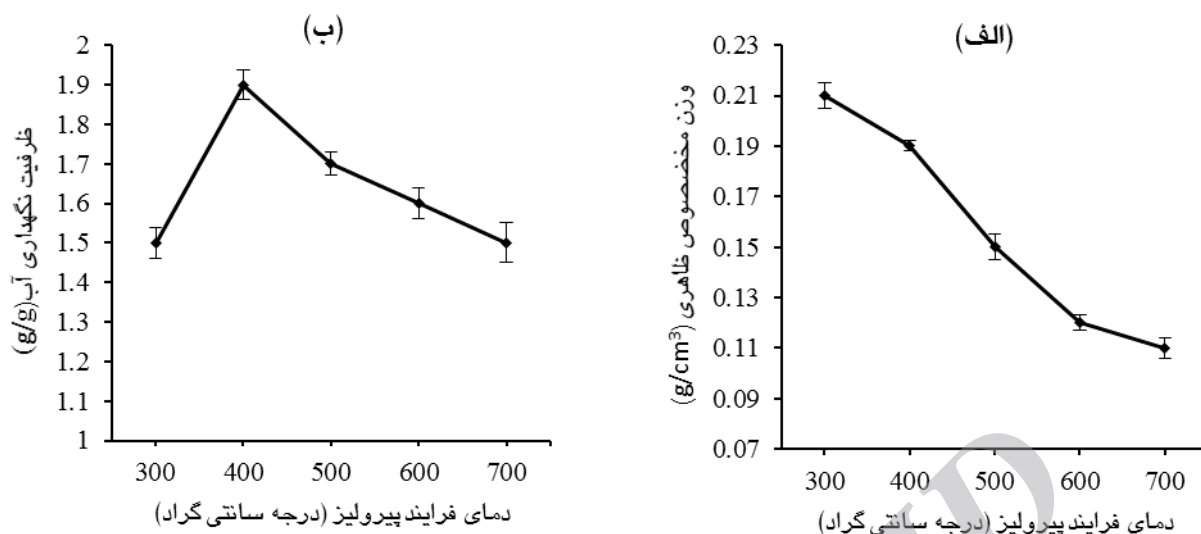
ظرفیت نگهداری آب کاهش می‌یابد. این به این دلیل است که در این دما بالاتر میزان خلل و فرج ریز و متوسط را در بیوپار مشاهده می‌کنیم که باعث جذب و نگهداری آب در بیوپار می‌شود (یو و همکاران ۲۰۱۳). سونگ و همکاران (۲۰۱۲) با بررسی بیوپار کود مرغی نشان دادند که بیشترین مقدار ظرفیت نگهداری آب در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس مشاهده شد که برابر با ۱/۱ گرم بر گرم بود.

پایداری کربن بیوپار کاه و کلش گندم

اگرچه بیوپار کاه و کلش گندم تولید شده در دمای کم، بیشترین مقدار مقدار کربن آلی را داشت، ولی بخش زیادی از این کربن آلی ناپایدار بوده و در معرض اکسیداسیون قرار دارد. به طور کلی، بخش مقاوم کربن آلی بیوپار کاه و کلش گندم (مقاوم در برابر اکسیداسیون توسط دی‌کرومات اسیدی) با افزایش درجه حرارت فرآیند پیرولیز افزایش یافت (شکل ۴). در مقابل، عملکرد و مقدار کربن آلی بیوپار با افزایش دما کاهش یافت. به طور بخشی از کربن آلی کاه و کلش گندم که در طی فرآیند پیرولیز به کربن پایدار در بیوپار

دامنه چگالی ظاهری بیوپار کاه و کلش گندم بین ۰/۱۱ تا ۰/۲۱ گرم بر سانتی‌متر مکعب بود که کمترین آن مربوط به دمای ۷۰۰ درجه و بیشترین آن مربوط به دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس بود. چگالی ظاهری خاک مزرعه حدود ۱/۴ گرم بر سانتی‌متر مکعب می‌باشد که بیوپار کاه و کلش می‌تواند با کاهش چگالی ظاهری باعث اصلاح آن شود. چگالی بیوپار به ماهیت ماده اولیه و فرآیند پیرولیز بستگی دارد (هوانگ ۲۰۰۷). چگالی ظاهری یکی از ویژگی‌های فیزیکی مهم بیوپار می‌باشد. موهان و همکاران (۲۰۰۶) گزارش کردند که چگالی ظاهری بیوپار تولید شده از چوب در کوره‌های سنتی دامنه‌ای بین ۰/۴۳-۰/۳ گرم بر سانتی‌متر مکعب دارد که نسبت به ماده خام کاهش داشته ولی هیچ روند مشخصی را با افزایش دما نشان نداد.

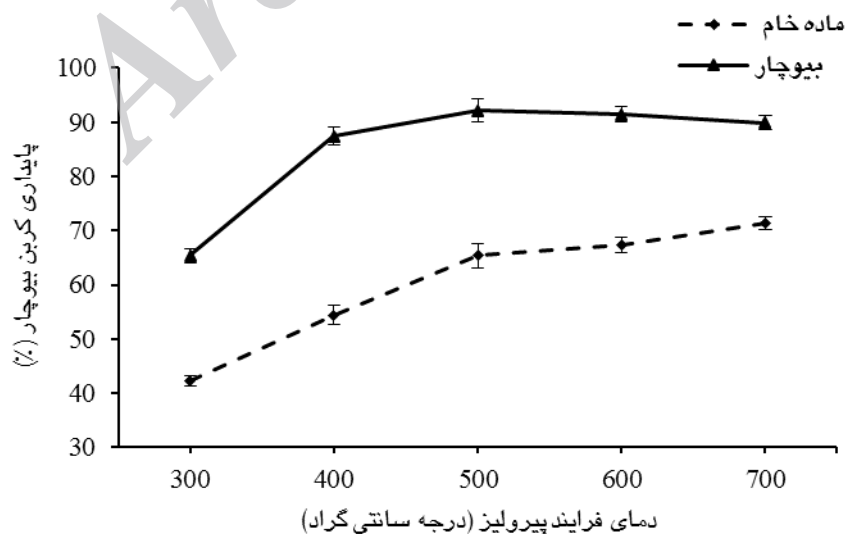
ظرفیت نگهداری آب بیوپار کاه و کلش بین ۱/۵ تا ۱/۹ گرم بر گرم می‌باشد که بیشترین مقدار آن در بیوپار ۴۰۰ درجه سلسیوس مشاهده شد. با افزایش دمای پیرولیز مقدار این پارامتر افزایش و در ۴۰۰ درجه به بالاترین میزان خود می‌رسید و بعد از این مقدار



شکل ۳- تغییرات (الف) چگالی ظاهری و (ب) ظرفیت نگهداری آب (WHC) بیوچار تولید شده از کلش گندم در دماهای مختلف

همکاران (۲۰۱۲) با بررسی بیوچار کود مرغی مشاهده کردند که بیشترین مقدار کربن آلی که در بیوچار به شکل پایدار تبدیل می‌شود در دمای ۵۰۰ درجه رخ می‌دهد که حدود ۳۹/۵ درصد از کربن ماده خام به شکل پایدار تبدیل می‌شود.

تبدیل می‌شود در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس بیشترین مقدار را داشت (شکل ۴). چون پیرولیز گاه و کلش گندم در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس بیشترین مقدار کربن آلی پایدار را داشت، اگر ترسیب کربن مورد توجه باشد، یک پیک دمایی ۵۰۰ درجه سلسیوس می‌تواند در تولید بیوچار از گاه و کلش استفاده شود. سونگ و

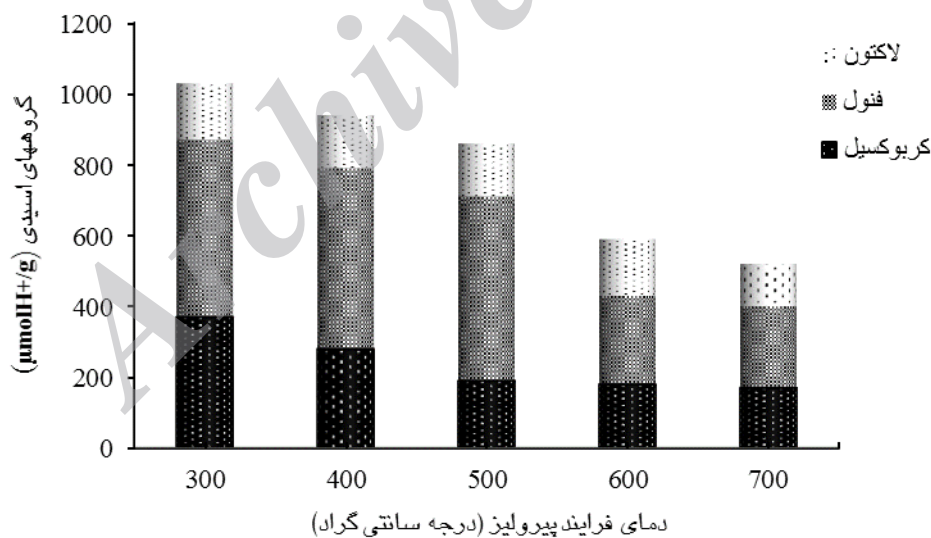


شکل ۴- درصد کربن آلی پایدار باقی‌مانده در بیوچار تولید شده از کلش گندم در مقایسه با ماده خام در دماهای مختلف

گروه‌های عاملی اسیدی بیوپار کاه و کلش گندم

عاملی لاکتون با افزایش دما افزایش یافت و بیشترین مقدار آن در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس حدود ۲۷/۲ درصد گروه‌های عاملی اسیدی بیوپار در این دما را شامل می‌شود. سونگ و همکاران (۲۰۱۲) با بررسی بیوپار کود مرغی مشاهده کردند که در دمای بین ۶۰۰-۳۰۰ درجه سلسیوس بیشترین گروه‌های عاملی اسیدی مربوط به گروه‌های کربوکسیل (۵/۵۶ درصد) می‌باشد و گروه‌های فنولی با افزایش دما در بیوپار کاهش می‌یابد. عمده CEC بیوپار ناشی از این گروه‌های اسیدی می‌باشد. بعد از افزودن بیوپار به خاک، کربن ناپایدار آلی بیوپار در معرض اکسیداسیون زیستی و غیر زیستی قرار می‌گیرد، و گروه‌های اسیدی سطحی و CEC خاک را افزایش می‌دهند (چنگ و همکاران ۲۰۰۶). کلاستون و همکاران (۲۰۱۴) با بررسی بیوپار شلتوک برنج گزارش کردند که این بیوپار دارای گروه‌های اسیدی کربوکسیل و لاکتون بالایی می‌باشد.

این گروه‌های عاملی تا حد زیادی ظرفیت جذب بیوپار برای نمک‌های یونی را تعیین می‌کند. بیوپار کاه و کلش دارای گروه‌های عاملی سطحی اسیدی بین $g^{-} \cdot g^{-1}$ $10^{-3} - 10^{-2}$ $mol H$ بود، که با افزایش درجه حرارت پیرولیز این گروه‌های اسیدی کاهش پیدا کردند (شکل ۵). کاهش گروه‌های عاملی اسیدی سطحی با افزایش دمای پیرولیز در بیوپار چوب و کود مرغی گزارش شده است (دای و همکاران ۱۹۹۹، سونگ و همکاران ۲۰۱۲). در بیوپار کاه و کلش گندم مقدار گروه‌های کربوکسیل بین $g^{-} \cdot g^{-1} \cdot mol H$ $10^{-4} - 10^{-3}$ و گروه‌های لاکتون بین $g^{-} \cdot g^{-1} \cdot mol H$ $10^{-5} - 10^{-4}$ بود. بنابراین درصد گروه‌های فنول در گروه‌های سطحی اسیدی افزایش پیدا کرده در حالی که گروه‌های کربوکسیلیک با افزایش دمای پیرولیز کاهش یافت. این افزایش در دمای بین ۳۰۰-۵۰۰ درجه سلسیوس به خوبی مشاهده می‌شود. درصد گروه‌های



شکل ۵- گروه‌های عاملی اسیدی بیوپار در طی پیرولیز در دماهای مختلف

آهسته می‌باشد. عملکرد، مقدار نیتروژن کل و مقدار کربن آلی با افزایش دمای پیرولیز در دمای بین ۶۰۰-۳۰۰ درجه سلسیوس کاهش یافت در حالی که پایداری کربن آلی، pH و مقدار خاکستر افزایش نشان داد.

نتیجه‌گیری کلی

دمای فرآیند پیرولیز یک فاکتور کلیدی در تعیین عملکرد، کیفیت و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بیوپار تولید شده از کاه و کلش گندم در طی فرآیند پیرولیز

بیوچار تولید شده در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس بالاترین عملکرد را داشت. برای کاربرد بیوچار کاه و کلش گندم در کشاورزی، پیرولیز در دمای حدود ۴۰۰ درجه سلسیوس مناسب می‌باشد. بیوچار تولید شده در دمای ۳۰۰ درجه تا حدی خنثی، درحالی که بیوچار ۷۰۰ درجه ماهیت قلیایی دارد.

منابع مورد استفاده

- Ates F and Isikdag MJA. 2008. Evaluation of the role of the pyrolysis temperature in straw biomass samples and characterization of the oils by GC/MS. *Energy & Fuels*, 22(3): 1936-1943.
- Boehm H, 1994. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 32(5): 759-769.
- Buranov AU and Mazza G. 2008. Lignin in straw of herbaceous crops. *Industrial Crops and Products*, 28(3): 237-259.
- Chan KY and Xu Z. 2009. Biochar nutrient properties and their enhancement. *Biochar for environmental management. Science and Technology*, 67-84.
- Cheng CH, Lehmann J, Thies JE, Burton SD. 2006. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes. *Organic Geochemistry*, 37(11): 1477-1488.
- Claoston NA, Samsuri, MH, Husni A. 2014. Effects of pyrolysis temperature on the physicochemical properties of empty fruit bunch and rice husk biochars. *Waste Management & Research*, 32(4): 331-339.
- Demirbaş A. 2001. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management*, 42(11): 1357-1378.
- Gaskin JC, Steiner. 2008. Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use. *Trans. Asabe*, 51(6): 2061-2069.
- Glaser B. 2007. Prehistorically modified soils of central Amazonia: a model for sustainable agriculture in the twenty-first century. *Philosophical Transactions of the Royal Society, Biological Sciences*, 362(1478): 187-196.
- Goyal HB, Seal D, Saxena RC. 2008. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(2): 504-517.
- Haluschak P. 2006. Laboratory methods of soil analysis. *Canada-Manitoba Soil Survey*: 3-133.
- Horne PA, and Williams PT. 1996. Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass. *Fuel*, 75(9): 1051-1059.
- Hossain MK, Strezov V, Saxena R. 2011. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of Environmental Management*, 92(1): 223-228.
- Hwang I, Ouchi Y, Matsuto T. 2007. Characteristics of leachate from pyrolysis residue of sewage sludge. *Chemosphere*, 68(10): 1913-1919.
- Joseph S, Downie A, Munroe P, Crosky A. 2007. Biochar for carbon sequestration, reduction of greenhouse gas emissions and enhancement of soil fertility; A review of the materials science. *Proceeding of the Australian Combustion Symposium*.
- Keiluweit M P, Nico S, Johnson MG. 2010. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environmental Science and Technology*, 44(4): 1247-1253.
- Kim KH, Kim JY, Cho TS, Choi JW. 2012. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine. *Bioresource Technology*, 118: 158-162.

- Kookana RS, Sarmah AK, Van Zwieten L, Krull E, Singh B . 2011. 3 Biochar Application to Soil: Agronomic and Environmental Benefits and Unintended Consequences. *Advances in Agronomy*, 112(10):103-143.
- Lehmann J. 2007. A handful of carbon. *Nature*, 447(7141): 143-144.
- Lehmann JJ, Gaunt MR. 2006. Biochar sequestration in terrestrial ecosystems a review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 11(2): 395-419.
- Lua AC, Yang T, Guo J. 2004. Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72(2): 279-287.
- Maschio GC, Koufopoulos AL. 1992. Pyrolysis, a promising route for biomass utilization. *Bioresource Technology*, 42(3): 219-231
- Mohan D, Pittman CU, Steele PH. 2006. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & Fuels*, 20(3): 848-889.
- Novak JM, Busscher WJ, Watts DW, Laird DA. 2010. Short-term CO₂ mineralization after additions of biochar and switchgrass to a typic Kandiodult. *Geoderma*, 154(3): 281-288.
- Ogawa, M. and Okimori Y. 2010. "Pioneering works in biochar research, Japan." *Soil Research*, 48(7): 489-500.
- Pietikäinen J and Kiikkilä O. 2000. "Charcoal as a habitat for microbes and its effect on the microbial community of the underlying humus." *Oikos*, 89(2): 231-242.
- Ryan J , Estefan G, Rashid A. 2007. *Soil and Plant Analysis Laboratory Manual*, ICARDA.
- Schmidt M W, and Noack A G. 2000. Black carbon in soils and sediments: analysis, distribution, implications, and current challenges. *Global Biogeochemical Cycles*, 14(3): 777-793.
- Schumacher BA. 2002. Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments. *Ecological Risk Assessment Support Center*: 1-23.
- Song W, and Guo M. 2012. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 94: 138-145.
- Thangalazhy-Gopakumar S S, Adhikari, 2010. Physiochemical properties of bio-oil produced at various temperatures from pine wood using an auger reactor. *Bioresource Technology*, 101(21): 8389-8395.
- Thies JE, and Rillig MC, 2009. Characteristics of biochar: biological properties. *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*: 85-105.
- Tsai WT, Liu SL, Chen HR, Chang YM, Tsai YL. 2012. Textural and chemical properties of swine-manure-derived biochar pertinent to its potential use as a soil amendment. *Chemosphere*, 89(2): 198-203.
- Tsai W, Lee M, Chang YM. 2007. Fast pyrolysis of rice husk: product yields and compositions. *Bioresource Technology*, 98(1): 22-28.
- Wang T, Camps-Arbestain M, Hedley M, Bishop P. 2012. Predicting phosphorus bioavailability from high-ash biochars. *Plant and Soil*, 357, 173-187.
- Woolf DJ, Amonette E, Street-Perrott, FA. 2010. Sustainable biochar to mitigate global climate change. *Nature Communications*, 1: 56.
- Yanik J, Kornmayer C, Saglam M, Yüksel M, 2007. Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products. *Fuel Processing Technology*, 88(10): 942-947.
- Yu, OY, Raichle B, Sink S. 2013. Impact of biochar on the water holding capacity of loamy sand soil. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, 4, 1-9.