

## The Study of Phosphorous Adsorption from Aqueous Solution by Date Wood and Sugarcane Bagasse Biochars Produced at Different Pyrolysis Temperature

ALI KORAEI<sup>1</sup>, ABDOLAMIR MOEZZI<sup>1\*</sup>, SAEED KHODADOUST<sup>2</sup>

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

2. Department of Chemistry, Faculty of Science, Behbahan Khatam Alanbia University of Technology, Behbahan, Iran

(Received: Nov. 10, 2019- Revised: Dec. 3, 2019- Accepted: Dec. 7, 2019)

### ABSTRACT

The potential of biochar for pollutant removal from aqueous solution greatly depends on biochar characteristics and its production conditions. The objective of this research was to investigate the efficiency of phosphorous adsorption from aqueous solution by date wood and sugarcane bagasse biochars produced at different pyrolysis temperature. For this purpose, biochars were produced at different temperatures (250, 400, 550 °C) and their physio-chemical characteristics were measured. Batch experiments performed to evaluate equilibrium and kinetics phosphate adsorption on biochars surface. Then, experimental data of phosphate adsorption were analyzed using the kinetic (Pseudo First-order, Pseudo second-order, and intra-particle diffusion) and the adsorption isotherm (Langmuir, Freundlich) models. In addition, the effect of various initial phosphate concentrations (25–500 mg L<sup>-1</sup>) and solution pH was investigated. The results indicated that the removal efficiency of sugarcane bagasse biochars was more than the date wood and increased with increasing of pyrolysis temperature. The sugarcane bagasse biochar produced at 550 °C, had maximum phosphorus adsorption from aqueous solution (46.94 mg g<sup>-1</sup>). Freundlich model showed the best fit for experimental data of phosphate adsorption onto biochar with R<sup>2</sup>=0.96 and RMSE=0.004. The results also revealed that Pseudo second-order kinetic model (R<sup>2</sup> = 0.99) had the best fit for phosphate adsorption data. According to the results of this study, it can be concluded that the sugarcane bagasse biochar produced at 550 °C has high efficiency for removal phosphate from aqueous solution.

**Keywords:** Pyrolysis temperature, Organic adsorbent, Kinetic adsorption, Isotherm.

## بررسی جذب فسفر از محلول آبی توسط زغال‌های زیستی چوب نخل و باگاس نیشکر تهیه شده در دماهای مختلف گرماکافت

علی کرایبی<sup>۱</sup>، عبدالامیر معزی<sup>۱\*</sup>، سعید خدادوست<sup>۲</sup>

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

۲. گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه صنعتی خاتم‌الانبیا، بهبهان، بهبهان، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۸/۱۹ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۸/۹/۱۲ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۸/۹/۱۶)

### چکیده

پتاسیل زغال‌زیستی در جذب ترکیبات و عناصر از محلول‌های آبی به ویژگی‌های زغال‌زیستی و شرایط تولید آن بستگی دارد. هدف این پژوهش، بررسی کارایی جذب فسفر از محلول‌های آبی توسط زغال‌های زیستی چوب نخل و باگاس نیشکر تهیه شده در دماهای مختلف گرماکافت بود. بدین منظور زغال‌های زیستی در دماهای متفاوت گرماکافت (۲۵۰، ۴۰۰ و ۵۵۰ درجه سلسیوس) تهیه شدند و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن‌ها اندازه‌گیری شد. آزمایش‌های پیمان‌های برای بررسی سینتیک جذب و همدمای جذب فسفر توسط زغال‌زیستی انجام شد. سپس داده‌های به‌دست آمده با مدل‌های همدمای جذب (لانگ‌مویر و فروندلیچ) و سینتیک جذب (شبه‌درجه اول، شبه درجه دوم و پخش درون ذره‌ای) برازش داده شدند. همچنین تاثیر غلظت‌های مختلف فسفر (۲۵ تا ۵۰۰ میلی گرم در لیتر) و pH محلول بررسی شد. نتایج نشان داد به‌طور کلی کارایی جذب فسفر توسط زغال‌های زیستی باگاس نیشکر بیش‌تر (۲۲/۲ تا ۳۵/۳ درصد) از زغال‌های زیستی چوب نخل بود و با افزایش دمای گرماکافت، جذب فسفر توسط زغال‌های زیستی افزایش یافت. بیشترین مقدار جذب فسفر (۴۶/۹۴ میلی‌گرم بر گرم) مربوط به زغال‌زیستی باگاس نیشکر تهیه شده در دمای ۵۵۰°C بود. مدل فروندلیچ بهترین برازش را برای داده‌های همدمای جذب فسفر توسط زغال‌زیستی نشان داد (RMSE=۰/۰۴۳ و  $R^2=۰/۹۶$ ). نتایج همچنین نشان داد مدل شبه درجه دوم بهترین برازش را برای داده‌های سینتیک جذب فسفر ( $R^2=۰/۹۹$ ) داشت. با توجه به نتایج این پژوهش می‌توان نتیجه‌گیری کرد زغال‌زیستی تهیه شده از باگاس نیشکر در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس کارایی بالایی در جذب فسفر از محلول‌های آبی دارد.

واژه‌های کلیدی: دمای گرماکافت، جذب آلی، سینتیک جذب، همدمای.

### مقدمه

همچنین عدم امکان استفاده مجدد از فسفر پالایش شده، کارایی چندانی ندارند (Long et al., 2011). بنابراین استفاده از روشی کم‌هزینه و سریع که افزون بر جذب فسفر از محیط‌های آبی آلوده، امکان کاربرد فسفر بازیابی شده در بخش‌های دیگری (مانند کشاورزی) را داشته باشد، بسیار ضروری است (Wang et al., 2015).

زغال‌زیستی ماده‌ای است که از زیست‌توده‌های گوناگون طی فرایند گرماکافت و در شرایط بدون اکسیژن یا با اکسیژن محدود تولید می‌شود. زغال‌زیستی به‌دلیل ویژگی‌های آن مانند سطح ویژه بالا، ساختار متخلخل و منبع پایدار کربن مورد توجه پژوهش‌گران قرار گرفته است (Vithanage et al., 2017; Karimi et al., 2020). در سال‌های اخیر توانایی زغال‌زیستی به‌عنوان یک جاذب آلی در جذب فلزات سنگین، ترکیبات شیمیایی، ترکیبات آلی و سایر آلاینده‌های زیست محیطی مورد توجه قرار گرفته

فسفر عنصر ضروری و پر مصرف برای گیاهان است که در ساخت-وساز ترکیبات مهم زیستی گیاه نقش دارد و مصرف آن در کشاورزی و تولید محصول، به‌طور فزاینده‌ای بیش‌تر شده است (Boysan and Cimrin, 2006). مقدار زیادی از فسفر تولید شده در جهان، در تولید کودهای شیمیایی فسفره به‌کار می‌رود. نتایج تحقیقات نشان داده است کارایی استفاده از این کودها در خاک مناسب نیست (Wang et al., 2015). از سوی دیگر، فسفر یکی از آلاینده‌های مهم پساب‌های کشاورزی، صنعتی و شهری به‌شمار می‌رود و نقش مهمی در غنی شدن (Eutrophication) آب‌های سطحی دارد که به تعادل زیستی، آسیب جدی وارد می‌کند (Wang et al., 2015). تاکنون روش‌های فیزیکی و شیمیایی زیادی برای حذف آلاینده‌های فسفوری از منابع آب مورد استفاده قرار گرفته‌اند اما به دلیل هزینه بالا و کند بودن روند این روش‌ها و

زغال زیستی تهیه شده در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس بیشترین کارایی را در جذب فسفر داشت، در حالی که برای زغال‌های زیستی کاه برنج، بیشترین کارایی جذب فسفر مربوط به زغال زیستی تهیه شده در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس بود.

سالانه حجم زیادی یانگاس نیشکر در کشور و به‌ویژه در استان خوزستان تولید می‌شود که بخش عمده آن انبار شده و یا سوزانده می‌شود. باگاس انبار شده به سبب خطر خودسوزی، تهدیدی برای سلامت محیط زیست می‌باشد (Fathi et al., 2019a, c). ضایعات چوب درخت نخل از دیگر ضایعات کشاورزی فراوان در جنوب کشور و استان خوزستان است. تبدیل پسماندهای کشاورزی به زغال زیستی و استفاده از آن‌ها به‌عنوان جاذب آلاینده‌ها می‌تواند راهکاری مناسب جهت حفظ سلامت محیط زیست باشد (Gong et al., 2017). تاکنون تاثیر دمای گرماکافت بر توانایی جذب فسفر توسط زغال‌های زیستی تهیه شده از باگاس نیشکر و چوب نخل، چندان مورد توجه قرار نگرفته است؛ بنابراین با توجه به افزایش غلظت فسفر در منابع آب و پیامدهای نامطلوب ناشی از آن (Wang et al., 2015)، این پژوهش با هدف بررسی کارایی جذب فسفر از محلول‌های آبی توسط زغال‌زیستی تهیه شده از چوب نخل و باگاس نیشکر در دماهای مختلف گرماکافت، انجام شد.

## مواد و روش‌ها

تهیه زغال‌های زیستی و اندازه‌گیری ویژگی‌های آن‌ها در این پژوهش از دو زیست‌توده باگاس نیشکر و توده‌های چوب نخل، برای تهیه زغال‌های زیستی استفاده شد. زیست‌توده‌های تهیه شده ابتدا هوا خشک شده، سپس در آن در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس خشک شدند (Singh et al., 2017)، زیست‌توده‌ها آسیاب شده و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند. سپس زغال‌های زیستی باگاس نیشکر (B) و چوب نخل (W) در کوره الکتریکی در شرایط بدون اکسیژن، در دماهای ۲۵۰، ۴۰۰ و ۵۵۰ درجه سلسیوس (جمعاً ۶ نوع زغال‌زیستی)، با زمان ماندگاری ۳ ساعت در دمای اوج گرماکافت و با نرخ افزایش دمای ۵ درجه سلسیوس در دقیقه تهیه شدند. برای ایجاد شرایط بدون اکسیژن از جریان گاز نیتروژن استفاده شد (Cantrell et al., 2012). پس از آماده شدن زغال‌های زیستی، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن‌ها اندازه‌گیری شد. pH و هدایت الکتریکی (EC) زغال‌های زیستی، در سوسپانسیون ۱:۱۰ زغال‌زیستی به آب مقطر اندازه‌گیری شد (Singh et al., 2017). سطح ویژه (SA) به روش BET اندازه‌گیری شد. ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) زغال‌های زیستی

است (Yao et al., 2013; Wu et al., 2018; Tang et al., 2019; Moradi and Karimi, 2020). زغال‌زیستی به‌دلیل دارا بودن منافذ بسیار زیاد و ساختار بسیار متخلخل و همچنین داشتن گروه‌های عاملی سطحی فراوان می‌تواند به‌عنوان یک جاذب آلی برای پالایش فسفر از آب‌ها مورد استفاده قرار گیرد (Tang et al., 2019).

نتایج مطالعات مختلف نشان داده است زغال‌های زیستی تهیه شده از پسماندهای آلی، ظرفیت جذب بالایی برای جذب ترکیبات آنیونی مانند فسفات و نترات دارند (Tan et al., 2015; Khajavi-Shojaei et al., 2019). از سویی، ویژگی‌های زغال‌زیستی مانند ترکیب عنصری، اندازه منافذ و سطح ویژه که در توانایی زغال زیستی برای جذب آلاینده‌ها موثر هستند، به نوع زیست‌توده اولیه و شرایط گرماکافت آن از جمله دمای گرماکافت بستگی دارند (Zhao et al., 2017; Karimi et al., 2019a). از سوی دیگر توانایی جذب آلاینده‌ها توسط زغال‌های زیستی به ویژگی‌های زغال‌های زیستی از جمله سطح ویژه، بارهای مثبت و منفی سطحی و گروه‌های عامل سطحی بستگی دارد (Li et al., 2018). بنابراین بررسی ویژگی‌های زیست‌توده اولیه و شرایط گرماکافت که در تشکیل و پایداری گروه‌های عاملی در سطح زغال‌زیستی نقش اساسی دارند، در ارزیابی توانایی زغال‌زیستی در جذب ترکیبات مختلف، ضروری است (Li et al., 2018; Khajavi-Shojaei et al., 2020).

براساس مطالعات انجام شده، جذب آنیون‌ها (مانند نترات و فسفات) به بارهای مثبت سطوح زغال زیستی، گروه‌های عاملی قلیایی و مکان‌های تبدالی آنیونی بستگی دارد. همچنین عناصر فلزی موجود در ساختار زغال زیستی نیز نقش مهمی در جذب فسفر دارند (Yin et al., 2018). افزایش دمای گرماکافت، سبب افزایش مقدار کربن و کاهش اکسیژن در ساختار زغال‌زیستی می‌شود. علاوه بر این، افزایش دمای گرماکافت سبب می‌شود گروه‌های عاملی موجود در سطح زغال زیستی، اکسیژن خود را از دست دهند و گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار، کاهش پیدا کنند (Mukherjee et al., 2011). همچنین با افزایش دمای گرماکافت، ساختار کربنی زغال‌زیستی به ساختار آروماتیک تبدیل شده، نسبت اکسیژن به کربن (O/C) و قطبیت زغال‌زیستی کاهش پیدا می‌کند (Fu et al., 2011). بنابراین جذب فسفر توسط زغال‌های زیستی تهیه شده در دماهای مختلف، می‌تواند متفاوت باشد (Fidel et al., 2018). Zhou et al. (2019) با بررسی توانایی زغال‌های زیستی تهیه شده از کاه برنج و خاک اره تهیه شده در دماهای ۳۰۰، ۵۰۰ و ۷۰۰ درجه سلسیوس در جذب فسفر از محلول آبی گزارش کردند که از میان زغال‌های زیستی خاک اره،

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \log\left(\frac{k_1 t}{2.303}\right) \quad (\text{رابطه ۳})$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{رابطه ۴})$$

$$q_t = C + k_p t^{1/2} \quad (\text{رابطه ۵})$$

که در این معادلات  $q_e$ ،  $q_t$ ،  $k_1$ ،  $k_2$ ،  $k_p$  و  $C$  و به ترتیب مقدار یون جذب شده در زمان  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ )، مقدار یون جذب شده در زمان تعادل ( $\text{mg g}^{-1}$ )، ثابت سرعت مدل شبه درجه اول ( $\text{min}^{-1}$ )، ثابت سرعت مدل شبه درجه دوم ( $\text{mg min}^{-1}$ )، ثابت مدل درون ذره‌ای ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-0.5}$ )، عرض از مبدا بر حسب ( $\text{mg g}^{-1}$ ) و زمان (min) است (Fidel et al., 2018).

#### بررسی هم‌دمای جذب فسفر

برای بررسی جذب فسفر، ۰/۱ گرم از هر نمونه زغال زیستی به همراه ۵۰ میلی‌لیتر محلول حاوی فسفر با غلظت‌های مختلف (۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر فسفر) 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 فسفر در محلول‌های رویی با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد. برای توصیف داده‌های جذب فسفر توسط زغال‌های زیستی از مدل‌های هم‌دما لانگ‌مویر (رابطه ۶) و فروندلیچ (رابطه ۷) استفاده شد.

$$q_e = q_{\max} \frac{K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (\text{رابطه ۶})$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{رابطه ۷})$$

که در این روابط  $q_e$ : مقدار ماده جذب شده بر روی جاذب در حالت تعادل ( $\text{mg g}^{-1}$ )،  $q_{\max}$ : حداکثر ظرفیت جذب توسط جاذب ( $\text{mg g}^{-1}$ )،  $C_e$ : غلظت تعادلی محلول ( $\text{mg L}^{-1}$ )،  $K_L$ : ثابت تعادل معادله لانگ‌مویر ( $\text{L mg}^{-1}$ )،  $K_F$ : ثابت معادله فروندلیچ ( $\text{L mg}^{-1}$ ) و  $n$ : پارامتر شدت جذب معادله فروندلیچ می‌باشد.

#### نتایج و بحث

##### ویژگی‌های زغال‌های زیستی

داده‌های جدول (۱)، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی اندازه‌گیری شده زغال‌های زیستی تهیه شده از چوب نخل و باگاس نیشکر، در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی زغال‌های زیستی با تغییر دمای گرماکافت و نوع زیست-توده، تغییر کردند. پارامترهای pH، EC، سطح ویژه و درصد خاکستر زغال‌زیستی بر اثر افزایش دمای گرماکافت، روند افزایشی را نشان دادند. افزایش EC می‌تواند به این دلیل باشد، که افزایش دما با افزایش درصد خاکستر و تجمع کاتیون‌های قلیایی سبب شد که EC زغال‌های زیستی افزایش یابد. افزایش pH زغال‌های زیستی و قلیایی شدن آن‌ها در اثر افزایش دمای گرماکافت، می‌تواند به دلیل خارج شدن گروه‌های عاملی اسیدی از زغال زیستی

از روش جانشینی با استات آمونیوم (Yuan et al., 2011) و ظرفیت تبادل آنیونی (AEC) به روش جانشینی با کلرید پتاسیم، اندازه‌گیری شد (Mukherjee et al., 2011). تحلیل عنصری نمونه‌ها با دستگاه CHNS آنالیزر، (مدل Vario ELIII) و تحلیل گروه‌های عاملی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز (مدل JASCO.FTIR-4600) انجام شد (Rajkovich et al., 2012). مقدار فسفر موجود در ترکیب زغال‌های زیستی بررسی شده در این پژوهش، به روش رنگ‌سنجی و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (مدل Apel PD-303 UV)، در طول موج ۴۷۰ نانومتر، اندازه‌گیری شد (Singh et al., 2017).

##### آزمایش‌های جذب سطحی فسفر توسط زغال‌های زیستی

آزمایش‌های جذب فسفر توسط زغال‌های زیستی در حالت بسته (Batch) و در دمای  $25^\circ\text{C}$  انجام شد. تاثیر پارامترهای موثر بر فرایند جذب فسفر شامل غلظت اولیه فسفر (غلظت‌های ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) و pH محلول (در دامنه ۳ تا ۹) که با استفاده از محلول‌های HCl و NaOH تنظیم شد، بررسی شد (Bhatnagar et al., 2010).

##### بررسی سینتیک جذب فسفر توسط زغال‌های زیستی

برای بررسی سینتیک جذب فسفر توسط زغال‌های زیستی، ۰/۱ گرم از هر نمونه زغال‌زیستی در ۵۰ میلی‌لیتر از محلول حاوی ۱۰۰ میلی‌گرم فسفر بر لیتر در لوله‌های سانتریفیوژ پلی‌اتیلنی ریخته شد و بر روی شیکر (۱۷۰ دور در دقیقه) در دمای ثابت (۲۵ درجه سلسیوس) تکان داده شد. نمونه‌ها در فاصله زمانی ۵ تا ۷۲۰ دقیقه از شیکر خارج و سانتریفیوژ شدند و غلظت تعادلی فسفر در محلول‌های رویی توسط دستگاه اسپکتروفتومتر (مدل Apel PD-303 UV)، اندازه‌گیری شد. مقدار فسفر جذب شده توسط زغال‌های زیستی از تفاوت غلظت اولیه و غلظت تعادلی آن در محلول باقیمانده با استفاده از رابطه (۱) و درصد جذب فسفر با استفاده از رابطه (۲) محاسبه شد (Zhan et al., 2016).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (\text{رابطه ۱})$$

$$RE = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (\text{رابطه ۲})$$

که در این روابط  $C_e$  و  $C_0$  به ترتیب غلظت‌های اولیه و تعادلی فسفر در محلول ( $\text{mg L}^{-1}$ )،  $V$  حجم محلول حاوی عنصر ( $L$ ) و  $m$  جرم زغال زیستی ( $g$ ) و  $RE$  درصد فسفر جذب شده یا کارایی حذف فسفر توسط زغال‌های زیستی (%) است.

در مطالعه سینتیک جذب فسفر توسط زغال‌های زیستی، از سه مدل سینتیکی جذب شامل مدل‌های شبه درجه اول، شبه درجه دوم و مدل پخشیدگی درون ذره‌ای (به ترتیب معادلات ۳، ۴ و ۵) استفاده شد (Zhan et al., 2016; Fidel et al., 2018).

اسیدی از ترکیب زغال‌زیستی در اثر افزایش دما باشد و این یافته‌ها با یافته‌های Zhao *et al.*, (2017) و Guizani *et al.*, (2017) مطابقت داشت. Zhao *et al.*, (2017) گزارش کردند زغال‌های زیستی تولید شده از زیست‌توده‌های چوبی، کربن بیش‌تری در ساختار خود دارد زیرا حاوی مقادیر بالای سلولز، همی سلولز، لیگنین و ترکیبات آلی قابل استخراج می‌باشد.

(شکل ۱) و در نتیجه تغییر pH زغال‌های زیستی به سمت قلیایی باشد. همچنین افزایش pH می‌تواند به دلیل افزایش محتوای خاکستر زغال‌های زیستی (جدول ۱) و احتمالاً تجمع کاتیون‌های قلیایی در بخش خاکستر آن‌ها باشد. به‌طور کلی تغییرات ویژگی‌های زغال زیستی در اثر افزایش دمای گرماکافت می‌تواند ناشی از تجزیه و خروج مواد فرار و ناپایدار مانند سلولز، همی سلولز و لیگنین از ساختار زغال‌زیستی و تجزیه و خروج گروه‌های عاملی

جدول ۱. ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی زغال‌های زیستی مورد مطالعه

Ash (%)	SA (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	AEC (cmol kg <sup>-1</sup> )	CEC (cmol kg <sup>-1</sup> )	EC (dS m <sup>-1</sup> )	pH	زغال زیستی
۱۴/۲۷	۱۹/۵۲	۱۲/۶۷	۱۵/۹۸	۲/۲۷	۷/۸۸	B250
۱۳/۶۸	۱۶/۳۱	۸/۱۵	۳۸/۲۵	۳/۰۲	۸/۱۲	W250
۱۶/۲۲	۴۶/۱۴	۱۵/۳۴	۱۱/۸۳	۳/۱۴	۸/۳۱	B400
۱۶/۱۰	۳۲/۷۵	۱۰/۱۰	۲۵/۸۳	۳/۳۹	۸/۴۵	W400
۱۹/۷۲	۶۷/۷۹	۱۹/۲۴	۸/۸۲	۳/۴۸	۸/۵۳	B550
۱۹/۱۲	۴۵/۶۶	۱۴/۶۱	۱۷/۵۸	۴/۱۷	۸/۶۱	W550

B: زغال زیستی باگاس نیشکر و W: زغال زیستی چوب نخل؛ EC: هدایت الکتریکی؛ CEC: ظرفیت تبادل کاتیونی؛ AEC: ظرفیت تبادل آنیونی؛ SA: سطح ویژه و Ash: محتوای خاکستر

زیستی در اثر افزایش دمای گرماکافت می‌تواند به دلیل کاهش مواد فرار آن‌ها باشد. به دلیل این‌که افزایش دما در طی فرآیند گرماکافت سبب تجزیه ترکیبات سلولز، همی سلولز و لیگنین در زغال‌های زیستی و خارج شدن مواد فرار و ایجاد حفرات در زغال‌های زیستی شده و با افزایش حجم منافذ ریز آن‌ها سطح ویژه آن‌ها می‌یابد (Zhao *et al.*, 2018; Karimi *et al.*, 2019a; Xu *et al.*, 2019).

#### طیف سنجی مادون قرمز زغال‌های زیستی (FT-IR)

نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز زغال‌های زیستی نشان داد با افزایش دمای گرماکافت، شدت پیک‌های مربوط به گروه‌های عاملی OH خطی (۳۵۰۰-۳۲۰۰ cm<sup>-1</sup>) و C-H خطی (۳۰۰۰ cm<sup>-1</sup>) در زغال‌های زیستی تهیه شده از هر دو نوع زیست‌توده باگاس نیشکر و چوب نخل، به دلیل افزایش واکنش‌های آب‌زدایی، کاهش پیدا کردند و در نتیجه شدت گروه‌های عاملی قطبی نیز کاهش پیدا کرد (شکل ۱). با افزایش دمای گرماکافت ساختارهای خطی کربن و بسیاری از گروه‌های عامل سطحی در اثر دهیدراته شدن، از بین می‌روند و ساختارهای تغییر شکل یافته C-H و یا کربن، باقی خواهند ماند (Zhao *et al.*, 2017). Jindo *et al.*, (2014) گزارش کردند با افزایش دمای گرماکافت، میزان کربن آروماتیک افزایش می‌یابد. نتایج پژوهش Zhao *et al.*, (2017) نیز نشان داد با افزایش دمای گرماکافت غلظت گروه‌های عاملی کربوکسیلیک، فنولیک و لاکتونیک سطحی، کاهش یافت (شکل

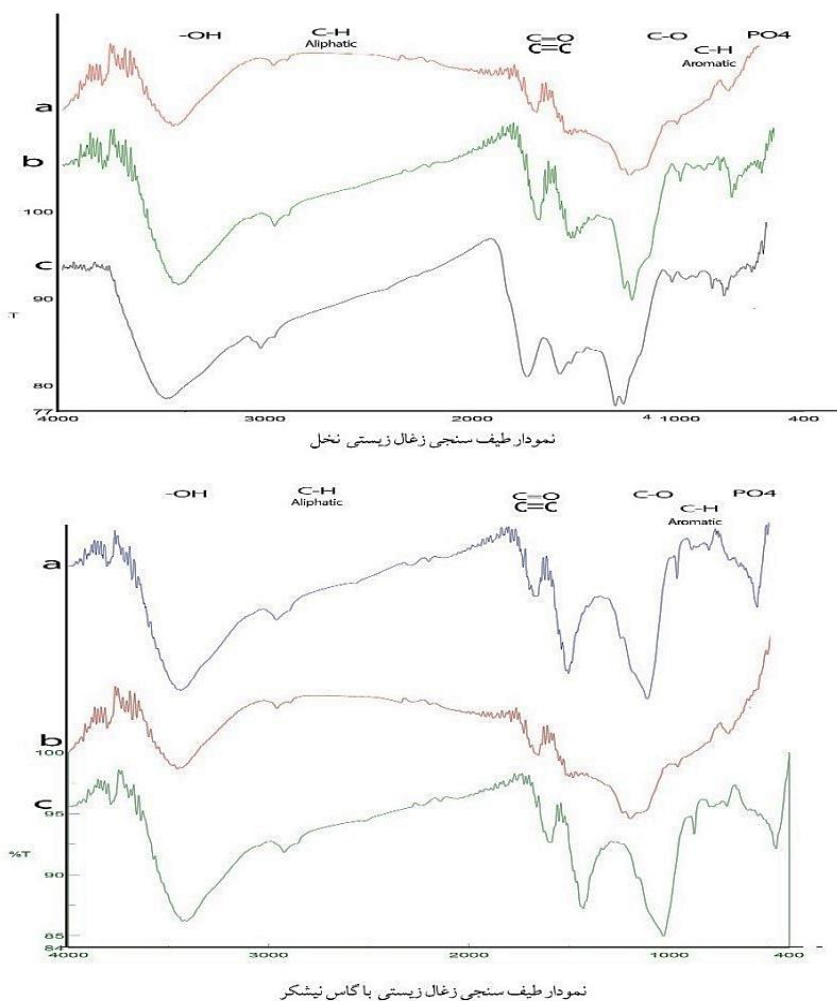
در این پژوهش (جدول ۱) زغال‌زیستی تهیه شده از باگاس نیشکر نسبت به زغال‌زیستی چوب نخل، ظرفیت تبادل آنیونی و سطح ویژه بیش‌تری داشت و بنابراین ممکن است پتانسیل بیش‌تری در جذب آنیون‌هایی مانند فسفات را نشان دهد. همچنین ظرفیت تبادل آنیونی و سطح ویژه زغال‌زیستی با افزایش دمای گرماکافت، افزایش یافت که با نتایج پژوهش (Lawrinenko and Laird, 2015) مطابقت دارد. این نتایج نشان داد نوع زیست‌توده و دمای گرماکافت می‌تواند ساختار زغال‌زیستی و توزیع اندازه منافذ آن را تحت تاثیر قرار دهد. نتایج مطالعات نشان داده تشکیل گروه‌های عاملی بازی در زغال‌های زیستی می‌تواند سبب افزایش ظرفیت تبادل آنیونی آن‌ها (AEC) شود (Kameyama *et al.*, 2012; Lawrinenko and Laird, 2015). بنابراین افزایش تشکیل گروه‌های عاملی بازی در اثر افزایش دمای گرماکافت می‌تواند یکی از دلایل احتمالی افزایش AEC زغال‌های زیستی باشد. تغییر گروه‌های عاملی سطحی از اسیدی به بازی نیز به عنوان سازوکار احتمالی افزایش AEC با افزایش دمای گرماکافت توسط پژوهش‌گران مطرح شده است (Kameyama *et al.*, 2012; Lawrinenko and Laird, 2015). همچنین تشکیل گروه‌های پیریدینیوم (Pyridinium)، اکسونیوم (Oxonium) و حلقه‌های آروماتیک پروتون‌دار در اثر افزایش دمای گرماکافت می‌تواند در افزایش AEC زغال‌های زیستی موثر باشد (Lawrinenko and Laird, 2015). افزایش سطح ویژه زغال‌های

در اثر افزایش غلظت اولیه را می‌توان به افزایش برخوردهای موثر بین زغال‌زیستی و فسفر موجود در محلول نسبت داد. Jung *et al.* (2015) نیز به نتایج مشابهی در پژوهش خود دست یافتند. کارایی حذف فسفر از محلول آبی (درصد فسفر جذب شده) توسط زغال‌های زیستی باگاس نیشکر و چوب نخل، با افزایش غلظت اولیه فسفر کاهش یافت (شکل ۲ ب و ۳ ب). در غلظت‌های اولیه کم، مکان‌های جذب نسبتاً زیاد بوده و نسبت تعداد یون‌های فسفات به تعداد مکان‌های جذب کم بوده، بنابراین فسفر به سهولت می‌تواند جذب این مکان‌ها شود. در حالی که در غلظت‌های اولیه زیاد، مکان‌های جذب در دسترس به دلیل اشباع شدن مکان‌های جذب و ایجاد رقابت، محدود شده و فسفر بیش‌تری در محلول باقی می‌ماند، بنابراین درصد فسفر جذب شده توسط زغال‌های زیستی کاهش می‌یابد (Zhang *et al.*, 2017).

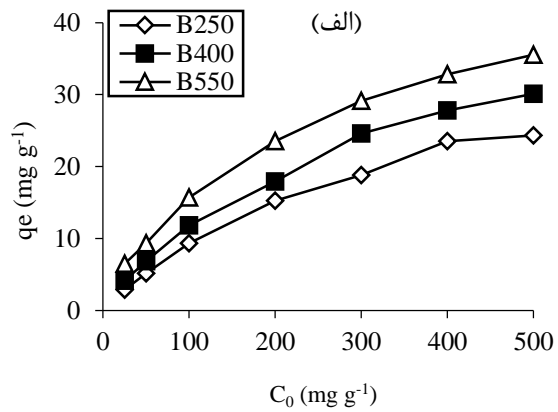
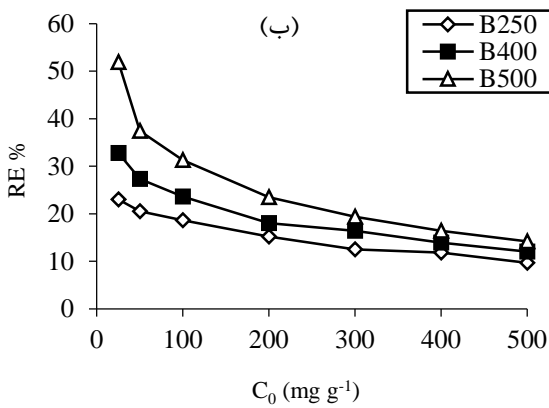
(۱) Karimi *et al.* (2019b) نیز نتایج مشابهی را برای زغال‌های زیستی تهیه شده از بقایای ذرت گزارش کردند.

### اثر غلظت اولیه فسفر بر کارایی جذب فسفر توسط زغال‌های زیستی

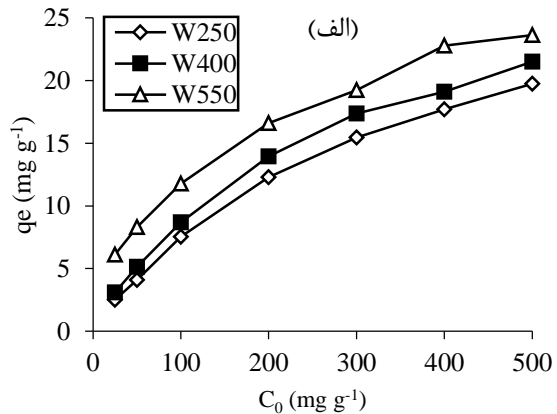
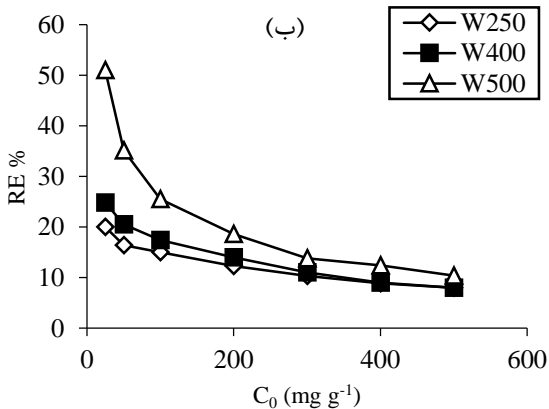
نتایج نشان داد با افزایش غلظت اولیه فسفر از ۲۵ به ۵۰۰ میلی-گرم در لیتر، مقدار جذب فسفر توسط زغال‌های زیستی افزایش یافت و در طول فرایند به تدریج افزایش نشان داد تا به تعادل رسید (شکل ۲ الف و ۳ الف). این روند افزایشی در زغال‌های زیستی نخل و باگاس تهیه شده در هر سه دمای گرم‌اکافت مشاهده شد. حداکثر مقدار جذب در زغال‌های زیستی تهیه شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس بود. همچنین مقدار جذب فسفر در زغال‌های زیستی تهیه شده از زیست‌توده باگاس نیشکر بیش‌تر از زغال‌های تهیه شده از چوب نخل بود که این احتمالاً به دلیل سطح ویژه بالاتر این زغال‌زیستی است. افزایش مقدار جذب فسفر



شکل ۱. طیف مادون قرمز زغال‌های زیستی چوب نخل و باگاس نیشکر تهیه شده در دماهای (a) ۲۵۰، (b) ۴۰۰ و (c) ۵۵۰ درجه سلسیوس



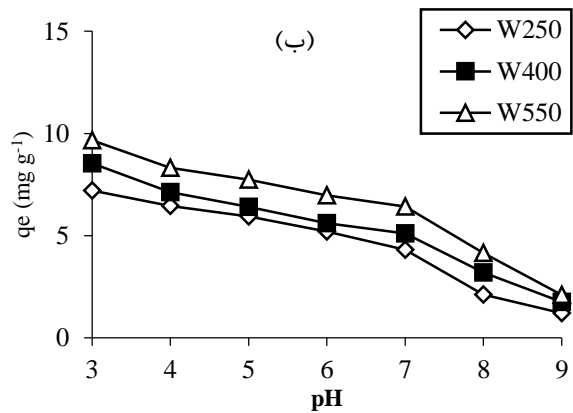
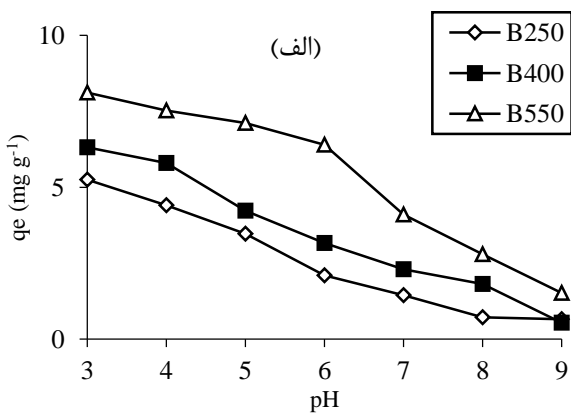
شکل ۲. اثر غلظت اولیه فسفر بر مقدار و کارایی حذف فسفر (درصد فسفر جذب شده) توسط زغال زیستی باگاس نیشکر



شکل ۳. اثر غلظت اولیه فسفر بر مقدار و کارایی حذف فسفر (درصد فسفر جذب شده) توسط زغال زیستی چوب نخل

با افزایش pH، مقدار جذب یون فسفات از محلول بوسیله زغال‌های زیستی کاهش یافت و در pH=۹ کم‌ترین مقدار جذب مشاهده شد.

اثر pH محلول بر جذب فسفر توسط زغال‌های زیستی داده‌های شکل (۴)، اثر pH را بر جذب فسفر توسط زغال‌زیستی نشان می‌دهد. حداکثر مقدار جذب فسفر در pH=۳ به دست آمد.



شکل ۴. اثر pH بر مقدار جذب فسفر توسط زغال‌های زیستی باگاس نیشکر (B) و چوب نخل (W).

در محلول آبی رخ می‌دهد و به دلیل ایجاد بار جزئی مثبت در سطح زغال‌های زیستی جذب آنیون‌ها از جمله فسفات افزایش می‌یابد، بنابراین با افزایش pH محلول، غلظت یون‌های

نتایج به دست آمده نشان داد که شرایط اسیدی برای جذب بهینه فسفر مناسب بود. با تغییرات pH واکنش‌های پروتون‌دهی و پروتون‌زدایی گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن مانند کربوکسیل

از سه مدل سینتیک جذب، مورد بررسی قرار گرفت. در جدول (۲)، داده‌های مربوط به این مدل‌ها ارائه شده‌است. بررسی این داده‌ها نشان داد مدل شبه درجه دوم با  $R^2$  بالاتر و RMSE کمتر، بهترین مدل برای توصیف واکنش‌های جذب بود (شکل ۵ و ۶). Han et al. (2011) نیز نتایج مشابهی را گزارش کردند.

هیدروکسیل افزایش یافته و با یون فسفات برای قرار گرفتن در جایگاه‌های جذب بر روی زغال زیستی رقابت می‌کنند و در نتیجه جذب فسفر کاهش پیدا می‌یابد (Olgun et al., 2013).

### سینتیک جذب فسفر توسط زغال‌های زیستی و همدماهای جذب

با هدف درک نوع واکنش‌های جذب فسفر، داده‌های به‌دست آمده

جدول ۲. پارامترهای مدل‌های سینتیک جذب

پارامترهای مدل شبه درجه اول			دمای گرماکافت	نوع زغال زیستی
$R^2$	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )		
۰/۹۵	۸/۳۴	۰/۴۵۴۳	۲۵۰	نخل
۰/۹۲	۹/۲۰	۰/۰۰۵۳	۴۰۰	
۰/۹۴	۹/۶۷	۰/۰۰۶۲	۵۵۰	
۰/۹۵	۱۴/۱	۰/۴۷۹	۲۵۰	باگاس نیشکر
۰/۹۲	۱۵/۱۸	۰/۴۷۶	۴۰۰	
۰/۹۱	۱۶/۹۲	۰/۵۱۵۸	۵۵۰	
پارامترهای مدل شبه درجه دوم			دمای گرماکافت	نوع زغال زیستی
$R^2$	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )		
۰/۹۹	۸/۴۷	۰/۰۰۷	۲۵۰	نخل
۰/۹۹	۹/۳۴	۰/۰۰۶	۴۰۰	
۰/۹۹	۱۰	۰/۰۰۴	۵۵۰	
۰/۹۸	۱۴/۱	۰/۰۱۴۴	۲۵۰	باگاس نیشکر
۰/۹۸	۱۵/۱۸	۰/۰۱۴۳	۴۰۰	
۰/۹۹	۱۶/۹۲	۰/۰۱۴۲	۵۵۰	
پارامترهای مدل پخشیدگی درون ذره‌ای			دمای گرماکافت	نوع زغال زیستی
$R^2$	$C$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_p$ (mg g <sup>-1</sup> h <sup>-0.5</sup> )		
۰/۹۴	۸/۳۴	۰/۱۰۶	۲۵۰	نخل
۰/۹۴	۹/۲	۰/۱۰۱۹	۴۰۰	
۰/۹۶	۹/۶۷	۰/۱۲۲	۵۵۰	
۰/۹۳	۱۴/۱	۰/۲۵۴۵	۲۵۰	باگاس نیشکر
۰/۹۵	۱۵/۱۸	۰/۲۲۴۳	۴۰۰	
۰/۹۵	۱۹/۶۲	۰/۱۶۱۲	۵۵۰	

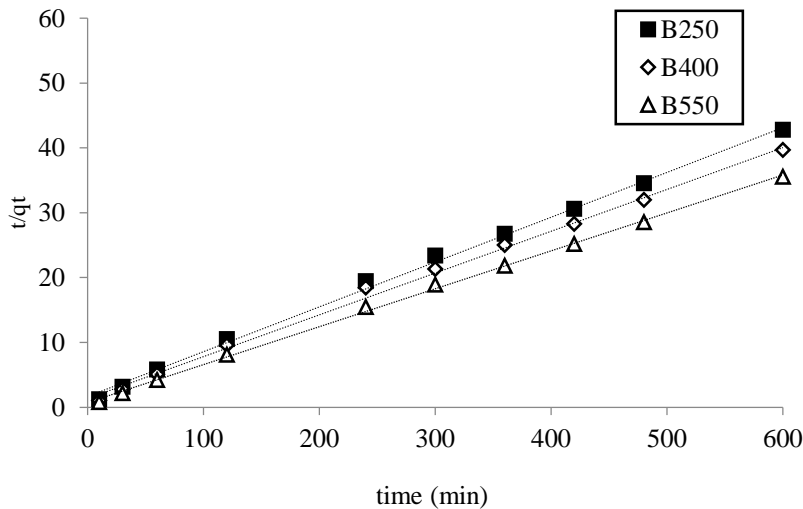
گرماکافت نیز مطابقت دارد (Lawrinenko and Laird 2015). نتایج پژوهش Trazzi et al. (2016) نشان داد ظرفیت جذب فسفر توسط زغال زیستی به شرایط تولید زغال زیستی بستگی دارد و افزایش دمای گرماکافت و بیشتر شدن زمان ماندگاری دمای اوج گرماکافت، ظرفیت جذب فسفر را افزایش داد. مقایسه‌ی مقدار ضرایب سرعت  $K_1$  و  $K_2$  مدل‌های شبه درجه اول و دوم برای زغال‌های زیستی نشان داد که سرعت جذب سطحی عناصر بر روی زغال‌های زیستی تهیه شده در دمای گرماکافت بالاتر

برازش بهتر مدل شبه درجه دوم برای داده‌های سینتیک جذب فسفر ممکن است به این علت باشد که جذب شیمیایی از راه ایجاد پیوند کووالانسی، فرایند کنترل کننده سرعت واکنش بوده است (Hafshejani et al., 2016). بررسی نتایج مربوط به مدل‌های سینتیک جذب نیز نشان داد با افزایش دمای گرماکافت در فرایند تولید زغال زیستی، مقدار جذب فسفر توسط زغال-زیستی افزایش یافت، که این فرایند با افزایش ظرفیت تبادل آنیونی و افزایش سطح ویژه زغال زیستی در اثر افزایش دمای

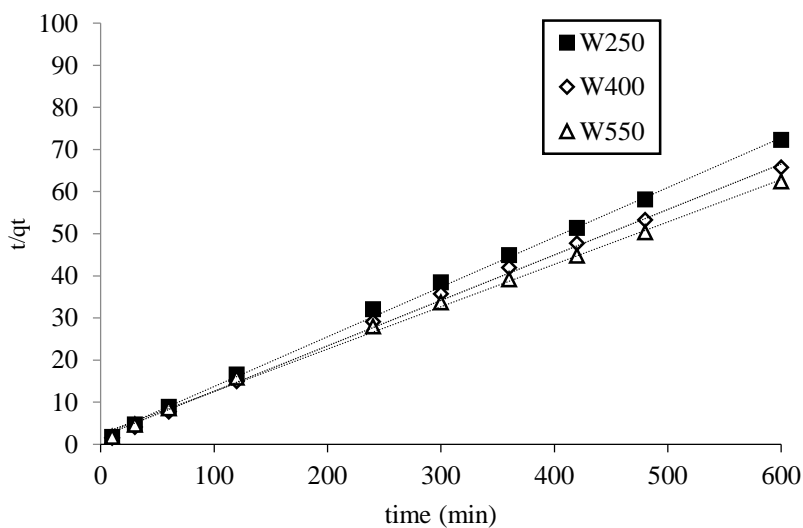


در زغال‌های زیستی ۵۰۰ درجه سلسیوس کم‌تر بود، که نشان دهنده کاهش زمان رسیدن به جذب ماکزیمم در این زغال‌های زیستی است (Plazinski et al., 2009).

بیش‌تر از زغال‌های زیستی تهیه شده در ۲۰۰ درجه سلسیوس است.  $K_2$  فاکتور مقیاس زمان است که زمان لازم برای رسیدن به تعادل را پیش‌بینی می‌کند (Ahmad et al., 2014). این ضریب



شکل ۵. برازش مدل شبه درجه دوم بر داده‌های جذب فسفر توسط زغال زیستی باگاس



شکل ۶. برازش مدل شبه درجه دوم بر داده‌های جذب فسفر توسط زغال زیستی نخل

خود گزارش کرده‌اند اگرچه همدمای لانگمویر بیش‌ترین کاربرد را در زمینه برازش جذب سطحی فسفر دارد، اما همدمای فروندلیچ و همدمای فروندلیچ-لانگمویر نیز برای تفسیر جذب شیمیایی چند لایه‌ای غیر یکنواخت فسفر روی سطوح غیر یکنواخت زغال‌زیستی برازش بهتری نشان می‌دهد. شکل‌های (۷) و (۸) نیز نشان می‌دهند زغال‌زیستی تولید شده از باگاس نیشکر، فسفر بیش‌تری از محلول جذب نمود و زغال‌زیستی که در دمای گرماکافت بالاتر تولید شد فسفر بیشتری از محلول جذب کرد. ژانگ و همکاران (Zhang et al., 2017) نیز در مطالعات خود گزارش نمودند افزایش دمای گرماکافت با تاثیر بر ویژگی‌های شیمیایی زغال‌زیستی، جذب فسفر از محلول را افزایش داده است.

بررسی همدمای جذب سطحی لانگمویر و فروندلیچ در جذب فسفر (شکل‌های ۷ و ۸) نشان داد داده‌های جذب فسفر بر روی زغال‌زیستی در هر دو نوع همدمای، به خوبی برازش یافتند، که پارامترهای آن در جدول (۳) آمده است. همدمای جذب فسفر توسط زغال‌زیستی نشان داد مدل‌های فروندلیچ و لانگمویر در برازش داده‌های جذب سطحی، تفاوت اندکی داشتند و داده‌های جذب سطحی، بوسیله مدل فروندلیچ که RMSE کمتر و  $R^2$  بالاتر داشت، بهتر برازش شدند. دلیل این نتیجه می‌تواند غیرهمگن بودن و غیریکنواخت بودن نقاط جذب بر روی سطح زغال‌زیستی و وجود لایه‌های متفاوت در جذب فسفر باشد (Sohn and Kim, 2005). Foo and Hameed (2010) نیز در پژوهشی

آن می‌تواند به بیش از ۱۰۰ میلی‌گرم بر گرم برسد. همچنین نتایج نشان داد که جذب فسفر عمدتاً توسط رسوب سطحی در سطوح زغال زیستی کنترل می‌شود.

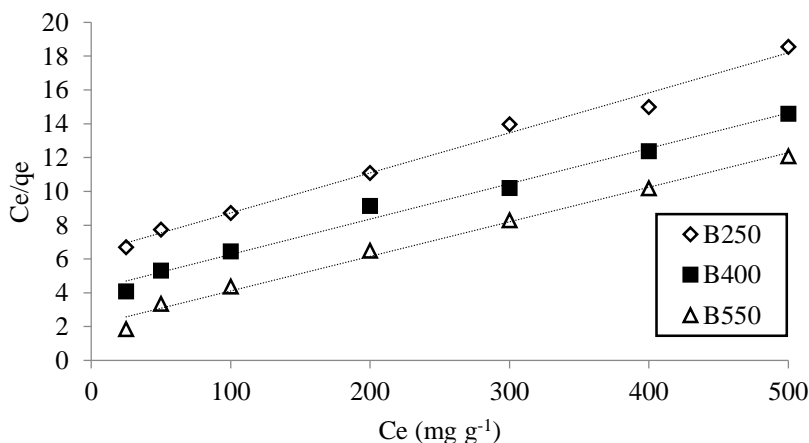
یافته‌های پژوهش Yao et al. (2013) بر روی زغال زیستی گوجه فرنگی نشان داد، جذب فسفر توسط زغال زیستی به‌وسیله سینتیک نسبتاً آهسته کنترل می‌شود و حداکثر ظرفیت جذب

جدول ۳. پارامترهای مدل‌های ایزوترم جذب

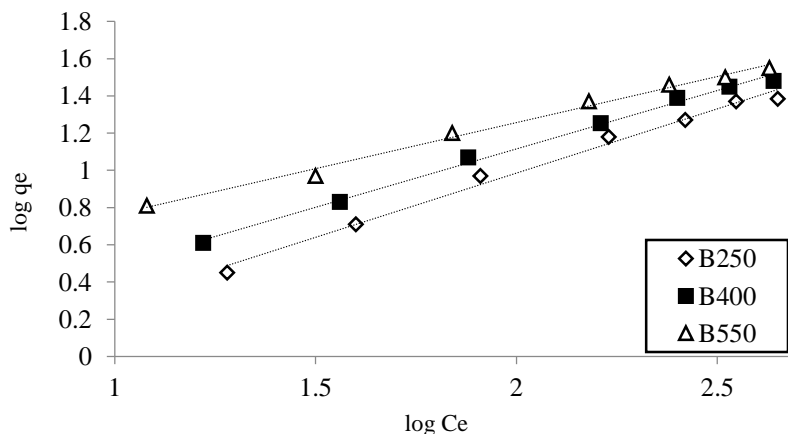
فروندلیج				دمای گرماکافت	نوع زغال زیستی
RMSE	R <sup>2</sup>	1/n	K <sub>f</sub>		
۰/۰۱۴۳	۰/۹۸	۰/۶۵۳	۰/۴۳۵	۲۵۰	نخل
۰/۰۱۰۶	۰/۹۹	۰/۶۱۳	۰/۲۶۵	۴۰۰	
۰/۰۰۴۳	۰/۹۸	۰/۳۹۶	۰/۳۳	۵۵۰	
۰/۰۶۰۶	۰/۹۹	۰/۶۹۱	۰/۳۹۷	۲۵۰	
۰/۰۰۰۸	۰/۹۹	۰/۶۲۸	۰/۱۴۱	۴۰۰	باگاس نیشکر
۰/۰۱۲	۰/۹۹	۰/۴۹۴	۰/۲۶۷	۵۵۰	

لانگ‌مویر				دمای گرماکافت	نوع زغال زیستی
RMSE	R <sup>2</sup>	q <sub>m</sub>	K <sub>L</sub>		
۰/۹	۰/۹۸	۳۲/۱۵	۰/۰۰۳۸	۲۵۰	نخل
۰/۹۸	۰/۹۸	۳۱/۸۴	۰/۰۰۵۳	۴۰۰	
۰/۹	۰/۹۸	۲۹/۱۵	۰/۰۰۴۲	۵۵۰	
۰/۳۶	۰/۹۸	۴۲/۱۹	۰/۰۰۳۷	۲۵۰	
۰/۸	۰/۹۸	۴۵/۲۴	۰/۰۰۵۵	۴۰۰	باگاس نیشکر
۰/۶۵	۰/۹۸	۴۶/۹۴	۰/۰۰۹۸	۵۵۰	



شکل ۷. برازش مدل لانگ‌مویر بر داده‌های جذب فسفر توسط زغال زیستی باگاس نیشکر



شکل ۸. برازش مدل فروندلیج بر داده‌های جذب فسفر توسط زغال زیستی باگاس نیشکر

زیستی تهیه شده از چوب نخل در دماهای مختلف، بیشترین مقدار فسفر را از محلول آبی جذب نمود. بررسی مدل‌های سینتیک جذب و همدماهای جذب نیز این نتایج را تایید نمود. بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری کرد زغال زیستی باگاس نیشکر تهیه شده در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس می‌تواند به‌عنوان یک جاذب آلی مناسب، برای جذب فسفر از محیط‌های آبی آلوده به فسفر به‌کار رود.

## نتیجه‌گیری کلی

نتایج این پژوهش نشان داد افزایش دمای گرماکافت، جذب فسفر را از محلول‌های آبی توسط زغال‌زیستی به‌طور قابل توجهی افزایش داد. زغال‌زیستی تهیه شده از باگاس نیشکر در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس، در مقایسه با زغال‌های زیستی تهیه شده در دماهای ۲۵۰ و ۴۰۰ درجه سلسیوس و همچنین زغال‌های

## REFERENCES

- Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S. S. and Ok, Y. S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, 99, 19-33.
- Bhatnagar, A., Kumar, E. and Sillanpää, M. (2010). Nitrate removal from water by nano-alumina: Characterization and sorption studies. *Chemical Engineering Journal*, 163(3), 317-323.
- Boysan, S. and Cimrin, K.M., 2006. Determination of the phosphorus fixation of the wheat-growing soils in the Lake Van Basin. *Journal of Agronomy*, 5(2), 196-200.
- Cantrell, K. B., Hunt, P. G., Uchimiya, M., Novak, J. M. and Ro, K. S. (2012). Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource technology*. 107, 419-428.
- Fathi Gerdelidani, A., Mirseyed Hosseini, M. and Farahbakhsh, M. (2015). Some effects of spent mushroom compost and bagasse biochar on alkaline phosphatase activity and phosphorus availability in some calcareous soils. *Iranian Journal of Soil and Water Research*. 46(4), 801-812. (In Farsi)
- 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.
- Foo, K.Y. and Hameed, B.H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*, 156(1), 2-10.
- Fu, P., Yi, W., Bai, X., Li, Z., Hu, S. and Xiang, J. (2011). Effect of temperature on gas composition and char structural features of pyrolyzed agricultural residues. *Bioresource Technology*, 102(17), 8211-8219.
- 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.
- Guizani, C., Jeguirim, M., Valin, S., Limousy, L. and Salvador, S. (2017). Biomass chars: The effects of pyrolysis conditions on their morphology, structure, chemical properties and reactivity. *Energies*, 10(6), 796.
- Hafshejani, L.D., Hooshmand, A., Naseri, A.A., Mohammadi, A.S., Abbasi, F. and Bhatnagar, A. (2016). Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarcane bagasse biochar. *Ecological Engineering*, 95, 101-111.
- Han, Y.U., Lee, W.S., Lee, C.G., Park, S.J., Kim, K.W. and Kim, S.B. (2011). Entrapment of Mg-Al layered double hydroxide in calcium alginate beads for phosphate removal from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 36(1-3), 178-186.
- Jindo, K., Mizumoto, H., Sawada, Y., Sanchez-Monedero, M.A. and Sonoki, T. (2014). Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues. *Biogeosciences*, 11(23), 6613-6621.
- Jung, K.W., Hwang, M.J., Ahn, K.H. and Ok, Y.S. (2015). Kinetic study on phosphate removal from aqueous solution by biochar derived from peanut shell as renewable adsorptive media. *International journal of environmental science and technology*, 12(10), 3363-3372.
- Kameyama, K., Miyamoto, T., Shiono, T. and Shinogi, Y. (2012). Influence of sugarcane bagasse-derived biochar application on nitrate leaching in calcareous dark red soil. *Journal of Environmental Quality*, 41(4), 1131-1137.
- Karimi, A., Moezzi, A., Chorom, M. and Enayatzamir, 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 Farsi)
- Karimi, A., Moezzi, A., Chorom, M. and Enayatzamir, 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 Enayatzamir, N. (2019c). Effect of sugarcane bagasse derived biochar on distribution of zinc fractions in a calcareous soil. *Journal of Water and Soil*, 33(3): 445-461. (In Farsi)
- Karimi, A., Moezzi, A., Chorom, M., and Enayatzamir, N. (2019). 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 Farsi)
- 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.
- Lawrinenko, M. and Laird, D.A. 2015. Anion exchange capacity of biochar. *Green Chemistry*, 17(9):4628-4636.
- Li, R., Wang, J.J., Gaston, L.A., Zhou, B., Li, M., Xiao, R., Wang, Q., Zhang, Z., Huang, H., Liang, W. and Huang, H. (2018). An overview of carbothermal synthesis of metal-biochar composites for the removal of oxyanion contaminants from aqueous solution. *Carbon*, 129, 674-687.
- Long, F., Gong, J.L., Zeng, G.M., Chen, L., Wang, X.Y., Deng, J.H., Niu, Q.Y., Zhang, H.Y. and Zhang, X.R. (2011). Removal of phosphate from aqueous solution by magnetic Fe-Zr binary oxide. *Chemical Engineering Journal*, 171(2), 448-455.
- Moradi, N. and Karimi, A. (2020). Effect of corn stover-modified biochar on some biological properties of a Cd-contaminated calcareous soil. *Journal of Soil Management and Sustainable Production*, 9(4), 127-144. (In Farsi).
- Mukherjee, A., Zimmerman, A.R. and Harris, W. (2011). Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. *Geoderma*, 163(3-4), 247-255.
- Olgun, A., Atar, N. and Wang, S. (2013). Batch and column studies of phosphate and nitrate adsorption on waste solids containing boron impurity. *Chemical engineering journal*, 222, 108-119.
- 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.
- Rajkovich, S., Enders, A., Hanley, K., Hyland, C., Zimmerman, A.R. and Lehmann, J. (2012). Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to a temperate soil. *Biology and Fertility of Soils*, 48(3), 271-284.
- Singh, B., Camps-Arbestain, M. and Lehmann, J. (2017). *Biochar: a guide to analytical methods*. Csiro Publishing.
- Sohn, S. and Kim, D. (2005). Modification of Langmuir isotherm in solution systems—definition and utilization of concentration dependent factor. *Chemosphere*, 58(1), 115-123.
- Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y. and Yang, Z. (2015). Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*, 125, 70-85.
- 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.
- Trazzi, P.A., Leahy, J.J., Hayes, M.H. and Kwapinski, W. (2016). Adsorption and desorption of phosphate on biochars. *Journal of environmental chemical engineering*, 4(1), 37-46.
- Vithanage, M., Herath, I., Joseph, S., Bundschuh, J., Bolan, N., Ok, Y.S., Kirkham, M.B. and Rinklebe, J. (2017). Interaction of arsenic with biochar in soil and water: a critical review. *Carbon*, 113, 219-230.
- Wang, Z., Guo, H., Shen, F., Yang, G., Zhang, Y., Zeng, Y., Wang, L., Xiao, H. and Deng, S. (2015). Biochar produced from oak sawdust by Lanthanum (La)-involved pyrolysis for adsorption of ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), and phosphate (PO<sub>4</sub><sup>-</sup>). *Chemosphere*, 119, 646-653.
- 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.
- Yao, Y., Gao, B., Chen, J. and Yang, L. (2013). Engineered biochar reclaiming phosphate from aqueous solutions: mechanisms and potential application as a slow-release fertilizer. *Environmental science & technology*, 47(15), 8700-8708.
- 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.
- Yuan, J.H., Xu, R.K. and Zhang, H. (2011). The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresource technology*, 102(3), 3488-3497.
- 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, H., Voroney, R.P. and Price, G.W. (2017). Effects of temperature and activation on biochar chemical properties and their impact on ammonium, nitrate, and phosphate sorption. *Journal of environmental quality*, 46(4), 889-896.
- Zhao, S.X., Ta, N. and Wang, X.D. (2017). Effect of temperature on the structural and physicochemical properties of biochar with apple tree branches as feedstock material. *Energies*, 10(9), p.1293.
- Zhao, B., O'Connor, D., Zhang, J., Peng, T., Shen, Z., Tsang, D. C. and Hou, D. (2018). Effect of pyrolysis temperature, heating rate, and residence time on rapeseed stem derived biochar. *Journal of Cleaner Production*, 174, 977-987.
- Zhou, L., Xu, D., Li, Y., Pan, Q., Wang, J., Xue, L. and Howard, A. (2019). Phosphorus and nitrogen adsorption capacities of biochars derived from feedstocks at different pyrolysis temperatures. *Water*, 11(8), 1559.