تحقیقات آب و خاک ایران، دورهٔ ۴۷، شمارهٔ ۱، بهار ۱۳۹۵ (ص ۲۶۷-۲۵۹)

تغییرات کیفیت بیوچار تولید شده از کود گاوی در طی فرایند پیرولیز آهسته در دماهای مختلف

مهدی بهشتی[۱]، حسینعلی علیخانی[۲]*، بابک متشرع زاده[۳]و لیلا محمدی[۴]

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

۲. استاد گروه مهندسی و علوم خاک دانشگاه تهران

۳. دانشیار گروه مهندسی و علوم خاک دانشگاه تهران

۴. کارشناس آزمایشگاه بیولوژی و بیوتکنولوژی خاک دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۹/۲۴- تاریخ تصویب: ۱۳۹۴/۱۰/۱۲)

چکیده

به تازگی بیوچار به دلیل پتانسیل بهبود باروری خاک، غیر متحرک کردن آلودگی‌ها و همچنین یک روش مناسب برای ترسیب کربن در خاک مورد توجه قرار گرفته است. در این تحقیق، از کود گاوی در دماهای مختلف در طی فرآیند پیرولیز آهسته (۴۰۰،۳۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد) و در شرایط بدون اکسیژن بیوچار تهیه گردید و خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن اندازه‌گیری شد. آزمایش‌های لازم به منظور بررسی اثر درجه حرارت پیرولیز بر بیوچار حاصله و تعیین بهترین دمای پیرولیز برای تبدیل کود گاوی به بیوچار برای استفاده در کشاورزی انجام گردید. نتایج نشان داد با افزایش تدریجی دما بین ۳۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد، عملکرد بیوچار، محتوای نیتروژن کل و کربن آلی کاهش یافت در حالی که pH، قابلیت هدایت الکتریکی، محتوای خاکستر و پایداری کربن افزایش نشان داد. همچنین عملکرد بین ۴۴/۳۶- ۲۲/۱۴ درصد از ماده خام و پایداری کربن آلی بین ۷۲/۳۶-۳۵/۶۳ درصد تغییر کرد. حداکثر مقدار تبدیل کربن آلی ماده خام به کربن آلی پایدار در بیوچار در ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد رخ داد. برای استفاده کشاورزی بیوچار کود گاوی حاصله در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و برای ترسیب کربن بیوچار ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد پیشنهاد می‌شود.

واژه‌های کلیدی: بیوچار، پایداری کربن، پیرولیز آهسته، ترسیب کربن، کود گاوی

مقدمه

تجزیه‌ی زیست توده در اثر حرارت را پیرولیز (Pyrolysis) گویند و هنگامی که این فرآیند در شرایط بدون اکسیژن یا با مقادیر خیلی جزئی اکسیژن رخ دهد، بیوچار تولید می‌شود. کاربرد بیوچار در خاک به عنوان یک روش جهت جلوگیری از تغییرات آب و هوا از طریق ترسیب بلند مدت کربن در خاک پیشنهاد شده است (Woolf *et al*., 2010). بیوچار دارای پتانسیل بازیافت مواد مغذی، تهویه خاک، صرفه اقتصادی، مدیریت سیستم پسماند و عاملی بلند مدت برای ترسیب اقتصادی و مطمئن کربن است. تغییرات در فرایند پیرولیز تاثیر زیادی بر کیفیت بیوچار و پتانسیل کارایی آن در کشاورزی و یا ترسیب کربن دارد. در فرایند پیرولیز پارامترهای میزان دما و مدت زمان گرمادهی به ترتیب مهم‌تر از بقیه عوامل تولید بیوچار هستند اگرچه خصوصیات نهایی بیوچار تولید شده به ماهیت مواد خام استفاده شده بستگی دارد(Sohi *et al*., 2010).

بطور کلی کیفیت مواد اولیه خام و شرایط پیرولیز مهمترین فاکتورهای کنترل کننده خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و ساختاری بیوچار تولیدی هستند. فرایند پیرولیز بر اساس محدوده دما به سه کلاس:۱. پیرولیز آهسته (۹۵۰-۲۰۰ درجه سانتی‌گراد)، ۲. پیرولیز سریع (۱۲۵۰-۸۵۰ درجه سانتی‌گراد) و ۳. پیرولیز خیلی سریع (۱۳۰۰-۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد) تقسیم می‌شود(Maschio *et al*., 1992). از دیگر اثرات سودمند کاربرد بیوچار در خاک‌های کشاورزی به افزایش ماده آلی، بهبود نگهداری آب درخاک، افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی و تعامل با چرخه مواد غذایی خاک از طریق تعدیلpH خاک و کاهش شستشوی عناصر غذایی می‌توان اشاره کرد(Glaser *et al*., 2002). بیوچار ماده‌ای متخلخل با سطح ویژه بالاست (Liang *et al*., 2006) که می‌تواند اثرات معنی‌داری بر رطوبت خاک و پویایی عناصر غذایی داشته باشد(Lehmann *et al*., 2003). به دلیل ارزش غذایی بالا، بیوچار تولید شده از کود گاوی حاوی مقدار بالایی از عناصر غذایی ضروری گیاه و ظرفیت تبادل کاتیونی بالا در مقایسه با بیوچارهای تولید شده از مواد گیاهی

* نویسنده مسئول: H.alikhan@ut.ac.ir

می‌باشد (Singh *et al*., 2010). استفاده از کود گاوی بیوچار نشده برای اصلاح خاک می‌تواند منجر به برخی از مشکلات زیست محیطی و ایمنی غذایی شود. کود گاوی بیوچار نشده منبع مهمی از آمونیاک قابل تصعید است که می‌تواند اثر سوء بر رشد گیاه هنگامی که در خاک به کار برده می‌شود بگذارد(; Pearson and Stewart, 1993Dueck *et al*., 1998). علاوه بر این، چون کود گاوی حاوی مقدار زیادی از فرم‌های قابل دسترس عناصر N وP در ترکیب با خاک است، می‌تواند خطر آبشویی و از دست رفتن عناصر N وP توسط رواناب را افزایش دهد، در نتیجه باعث آلودگی آب‌های سطحی می‌شود (; Peters and Basta, 1996James *et al*., 1996). کود گاوی همچنین می‌تواند یک منبع بالقوه مهم از پاتوژن‌های خطرناک باشد (Pell, 1997) که می‌تواند توسط رواناب سطحی منتقل شود. به طور مشابه، کود گاوی ضرر انتشار گاز آمونیاک و دی‌اکسیدکربن را دارد (Sommer and Dahl, 1999) و بنابراین می‌تواند باعث گرم شدن کره زمین شود. سالانه میلیون‌ها تن کود گاوی در کشور تولید می‌شود که اکثراً در گاوداری‌ها مورد استفاده بهینه قرار نمی‌گیرد را می‌توان با استفاده از روش‌های نوین مانند تولید بیوچار از این ضایعات استفاده بهتری کرد. استفاده از کود گاوی به‌عنوان ماده اولیه تولید بیوچار در مقایسه با مواد گیاهی مزایای بهتری خصوصاً در مناطق خشک و اراضی دیم دارد، زیرا کمبود زیست توده گیاهی در این مناطق بسیار رایج است (Lal, 2004). تاکنون مطالعات کمی در مورد خصوصیات بیوچار کود گاوی به دلیل گستردگی انتخاب نوع کود دامی و تنوع ساختاری بیوچار تولید شده ناشی از تفاوت‌های دمای پیرولیز اعمال شده است (Gaskin *et al*., 20092008; Novak *et al*.,). لذا هدف اصلی این تحقیق بررسی تأثیر دمای پیرولیز بر کیفیت بیوچار تولید شده از کود گاوی در دماهای مختلف جهت استفاده در کشاورزی می‌باشد.

مواد و روش‌ها

آماده سازی و تجزیه کود گاوی

برای آماده سازی نمونه‌ها، کود گاوی از مزرعه پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران جمع آوری و به آزمایشگاه انتقال داده شد، سپس به منظور همگن سازی نمونه‌ها به وسیله‌ی آسیاب خرد و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. بعضی از خصوصیات کود گاوی مورد استفاده در جدول(۱) آمده است.

جدول ۱. برخی از خصوصیات کود گاوی خام مورد استفاده برای تولید بیوچار در این پژوهش

خصوصیت	٪ Na^{+}	٪ Mg^{2+}	٪ Ca^{2+}	٪K^{+}	٪ P	٪ N	EC($dS.m^{-1}$)	pH(1:5)	وزن مخصوص ظاهری (g/cm^{3})	محتوای ماده آلی (٪)	محتوای خاکستر (٪)
مقدار	۰/۱	۰/۷۹	۱/۱۲	۰/۴۳	۰/۶۲	۱/۹۲	۸/۲	۷/۵	۱/٤	۷٦/٤٥	٦۲/٦۹

تهیه بیوچار

برای تهیه بیوچار، نمونه‌ها درشرایط فاقد اکسیژن درون کوره الکتریکی قرار داده شد. برای این کار ابتدا نمونه‌ها را به دقت توزین و در داخل ظروف درب دار ریخته شد. سپس به منظور ایجاد شرایط کم یا بدون اکسیژن در داخل کوره چندین شمع روشن کرده تا اکسیژن باقی‌مانده در محیط درون کوره حاوی مواد اولیه تمام شود یا مقدار آن به حداقل رسیده و شرایط برای انجام فرایند پیرولیز فراهم شود بعلاوه درب کوره با گریس نسوز کاملاً درزگیری شد و نمونه‌های کود گاوی به مدت زمان ۳ ساعت در داخل کوره الکتریکی در دماهای ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد(Kim *et al*., 2012). دمای ۳۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به این دلیل انتخاب شد که در دمای کمتر از ۳۰۰ همه کود گاوی به بیوچار تبدیل نمی‌شود و در دمای بالاتر از ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد عملکرد به شدت کاهش می‌یابد (Lua *et al*., 2004).

تجزیه بیوچار

محتوای عناصر غذایی بیوچار

کربن آلی بیوچار به روش هضم خشک، نیتروژن با دستگاه کجلدال ، فسفر با روش زرد (مولیبدو وانادات) پتاسیم و سدیم با روش هضم با اسید (هضم تر) و قلیم فتومتر (Ryan *et al*., 2007)، کلسیم و منیزیم با روش کلسیمتری اندازه‌گیری شد.

pH و قابلیت هدایت الکتریکی (EC)

بیوچار (کوچکتر از ۲ میلی‌متر) با آب مقطر با نسبت ۱:۵ (آب/بیوچار) برای ۲۴ ساعت شیک شد. سپس مقدار pH با دستگاه pH متر مدل EYELA اندازه‌گیری شد و قابلیت هدایت الکتریکی نیز با هدایت سنج مدل JENWAY-4320 اندازه‌گیری گردید و نتایج برحسب دسی زیمنس بر متر (dSm^{-1}) در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد گزارش شد (Haluschak, 2006).

عملکرد بیوچار

عملکرد بیوچار به مفهوم وزن بیوچار تولید شده در واحد وزن خشک ماده اولیه از طریق فرمول [1] محاسبه شد(Song and Guo, 2012).

(رابطه ۱)

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

چگالی ظاهری

چگالی ظاهری یک ماده برابر وزن واحد ماده بر واحد حجم آن می‌باشد. این ویژگی یک پارامتر ضروری در طراحی محفظه‌های تولید بیوچار 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 وزن دقیقی از بیوچار را داخل سیلندر شیشه‌ای ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته و به مدت ۱ دقیقه روی دستگاه لرزاننده قرار داده تا بیوچار داخل سیلندر در حجم مشخصی ثابت شود، سپس چگالی ظاهری از وزن کردن مجدد سیلندر حاوی بیوچار بدست می‌آید، و در نهایت چگالی ظاهری (gr/cm^3) بیوچار از رابطه محاسبه شد (Song and Guo, 2012).

(رابطه ۲)

$$\text{چگالی‌ظاهری} = \frac{\text{وزن بیوچار}(g)}{\text{حجم بیوچار داخل سیلندر}(cm^3)}$$

محتوای خاکستر

محتوای خاکستر بیوچار طبق روش استاندارد ASTM D-2866 اندازه‌گیری شد. برای این منظور، ۵ گرم نمونه خشک آون را داخل ظرف بوته چینی ریخته و به مدت ۸ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت در محیط با اکسیژن کافی قرار داده شد. بعد از این زمان بوته را داخل دسیکاتور در دمای اتاق قرار داده تا سرد شود و دوباره وزن گردید. محتوای خاکستر از رابطه ۳ محاسبه شد(Song and Guo, 2012).

(رابطه ۳)

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

پایداری کربن بیوچار

پایداری کربن بیوچار در برابر معدنی شدن با استفاده از روش اکسید شدن با دی‌کرومات مورد بررسی قرار گرفت. به طور خلاصه، ۰/۱ گرم از بیوچار (کوچکتر از ۰/۱۵ میلی‌متر) به دقت توزین و در داخل یک فلاسک ۵۰۰ میلی‌لیتری وزن قرار داده شد، در ادامه ۱۰ میلی‌لیتر از محلول ۰/۱۶۷ مولار $K_2Cr_2O_7$ و ۲۰ میلی‌لیتر H_2SO_4 غلیظ اضافه شد و به دمای اتاق رسید. سپس مقدار کافی آب مقطر اضافه کرده تا این که مخلوط به حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر برسد. دقیقاً ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول رویی را با پیپت برداشته و داخل یک فلاسک ۲۵۰ میلی‌لیتری قرار داده شد و با محلول استاندارد نیم مولار $FeSO_4$ تازه تیتر گردید و از محلول آبی فنانترولین ۱/۵ درصد به عنوان شاخص نقطه پایان استفاده شد. شاهد شامل کلیه مراحل ذکر شده ولی بدون بیوچار بود. کربن ناپایدار از طریق رابطه ۴ بدست آمد (Schumacher, 2002).

(رابطه ۴)

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

V_0 حجم $FeSO_4$ مصرفی برای تیتر شاهد (ml)، V حجم $FeSO_4$ مصرفی برای تیتر نمونه بیوچار می‌باشد و 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 هم چسبی و دگرچسبی می‌باشد. برای اندازه‌گیری ظرفیت نگهداری آب بیوچار (۱۵ گرم بیوچار خشک آون) با آب مقطر برای 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. بعد از این ستون را تحت فشار خلاء ۰/۱ اتمسفر به مدت کافی قرار داده تا آب ثقلی از آن خارج شود. مقدار آب باقی‌مانده در بیوچار داخل ستون به روش وزنی تعیین شد. ظرفیت نگهداری طبق رابطه ۵ بدست آمد (Song and Guo, 2012).

(رابطه ۵)

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

گروه‌های عاملی اسیدی

گروه‌های عاملی اسیدی در کود گاوی به روش تیتراسیون (Song *et al.*, 2012) اندازه‌گیری شد. برای این منظور، بیوچارهایی با اندازه کوچکتر از ۰/۸۵ میلی‌متر را آماده کرده، با اسید HCL ۰/۱ مولار با نسبت ۱ به ۵۰ (نسبت بیوچار به محلول) مخلوط شد و برای ۲۴ ساعت در دمای اتاق نگهداری شد، سپس با آب مقطر به اندازه‌ای بیوچار شستشو داده شد تا Cl^- آن باقی نماند و نمونه‌ها در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد و

درون آون خشک شدند. بیوچار آماده شده به قسمت‌های ۰/۲ گرمی تقسیم و به هر کدام ۲۰ میلی‌لیتر از محلول‌های مختلف (۰/۱ مولار NaOH، ۰/۱ مولار Na_2CO_3 و ۰/۰۵ مولار $NaHCO_3$) اضافه گردید و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق شیک شدند. محلول‌ها را از فیلتر ۰/۲۲ میکرومتر عبور داده و دقیقاً به اندازه ۱۰ میلی‌لیتر از محلول صاف شده را برداشته و داخل ارلن ۱۰۰ میلی‌لیتری قرار داده شد، در ادامه ۱۵ میلی‌لیتر محلول ۰/۱ مولار HCl اضافه کرده و با محلول استاندارد ۰/۱ مولار NaOH تازه تیتر شدند. از فنل فتالئین به عنوان معرف استفاده شد. مقدار NaOH و NaHCO3 تیتر شده به ترتیب گروه‌های عاملی اسیدی کل و گروه‌های کربوکسیل را نشان می‌دهد. تفاوت بین NaOH و Na_2CO_3 تیتر شده مربوط به گروه‌های فنول و تفاوت بین Na_2CO_3 و $NaHCO_3$ تیتر شده مربوط به گروه‌های لاکتون می‌باشد(Song and Guo, 2012).

نتایج و بحث

محتوای عناصر بیوچار کود گاوی

با افزایش دمای پیرولیز مقدار عناصر K، P، Ca^{2+}، Na^{+}و Mg^{2+}نسبت به ماده خام کود گاوی افزایش نشان داد (جدول ۲). تغییرات در عناصر غذایی بیوچار با افزایش درجه حرارت به علت تأثیر دما بر ترکیب و ساختار شیمیایی بیوچار می‌باشد. علاوه بر این افزایش غلظت عناصر با افزایش دما به جزء بندی و یا تصعید عناصر در دماهای بالاتر بستگی دارد (Hossain *et al.*, 2011). در بیوچار شلتوک برنج محتوای نیتروژن کل با افزایش دمای پیرولیز کاهش و مقدار عناصر K^{+}، P، Ca^{2+}، Na^{+}و Mg^{2+}افزایش یافت ولی این تغییرات هیچ الگوی مشخصی را نشان نداد(Claoston *et al.*, 2014). در بیوچار کود مرغی در طی فرآیند پیرولیز مشاهده شد که عناصر K، P، Ca^{2+}، Na^{+} و Mg^{2+}با افزایش دمای پیرولیز از ۳۰۰ به ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش نشان داد و مقدار نیتروژن با افزایش دما کاهش پیدا کرد. بیوچار تولید شده از کود مرغی در دماهای پایین (برای مثال ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد) غنی از N، K، P، Ca^{2+} و Mg^{2+}می‌تواند برای اصلاح حاصلخیزی خاک به کار برده شود (Song and Guo, 2012).

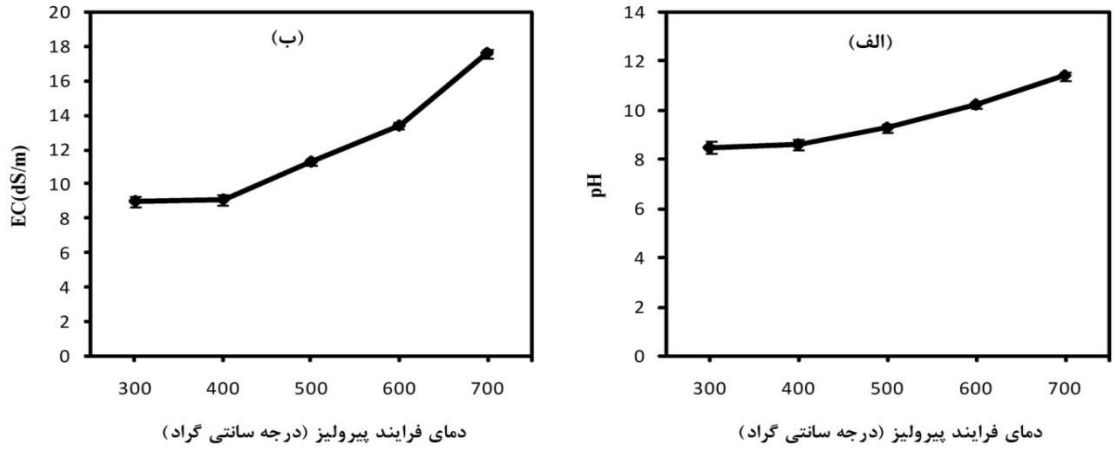
pH وEC بیوچار کود گاوی

در بیوچار کود گاوی دامنه pH بین ۸/۵ تا ۱۱/۴ بود و با افزایش دمای فرایند پیرولیز pH افزایش یافت (شکل ۱- الف). افزایش pH بیوچار در کود مرغی با افزایش دمای فرایند پیرولیز از ۳۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد گزارش شده که دلیل آن این است که این افزایش به علت افزایش مقدار K^{+}،Ca^{2+}،Mg^{+2} و Na^{+} در بیوچار کود مرغی می‌باشد. به طور کلی بیوچار دارای واکنش قلیایی است (Song and Guo, 2012). نشان داده شد که سلولز و همی‌سلولز در دمای بین ۲۰۰ تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد تجزیه شده و مواد آلی اسیدی و فنولیک تولید می‌شود که pH بیوچار را کمی کاهش می‌دهد. در دمای بالاتر از ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد کربن تبدیل به خاکستر شده و نمک‌های قلیایی از ساختار آلی جدا می‌شود که باعث افزایش pH به بالاتر از ۱۰ می‌گردد(Shinogi and Kanri, 2003). از pH بالا در دمای بین ۵۰۰-۴۰۰ می‌توان برای اصلاح اسیدیته خاک در خاک‌های اسیدی استفاده نمود(Abe, 1988).

محدوده EC بیوچار کود گاوی بین ۷/۱ تا ۱۸/۷ dSm^{-1} می‌باشد، که با افزایش دمای فرایند پیرولیز مقدار EC افزایش می‌یابد (شکل ۱- ب). این امر احتمالاً به دلیل از دست دادن مواد فرار و افزایش غلظت عناصر در بخش خاکستر می‌باشد (Kim *et al.*, 2012).به خصوص مقدار بالای K^{+} در بخش خاکستر به علت متحرک بودن این کاتیون باعث افزایش قابلیت هدایت الکتریکی می‌شود (Joseph *et al.*, 2007).

جدول ۲. ترکیب شیمیایی بیوچار کود گاوی تولید شده در دماهای مختلف

مقدار عنصر (٪)	دمای پیرولیز (درجه سانتی‌گراد)				
	۳۰۰	۴۰۰	۵۰۰	۶۰۰	۷۰۰
OC	۶۸/۵۳	۵۲/۳۲	۴۴/۴۳	۲۸/۵۴	۲۲/۳۶
N	۲/۴۳	۲/۲	۱/۸۹	۱/۷۶	۱/۵۳
P	۱/۷۹	۲/۳۵	۲/۶۸	۲/۹۲	۳/۲۱
K	۰/۵۳	۰/۷۸	۰/۹۸	۱/۲۳	۱/۳۸
Ca^{2+}	۳/۵۳	۴/۵۶	۴/۷۹	۵/۶۹	۶/۶۸
Mg^{2+}	۱/۶۲	۲/۶	۲/۷۴	۲/۹۸	۳/۱۲
Na^{+}	۰/۱۵	۰/۲۴	۰/۳۶	۰/۳۹	۰/۴۹

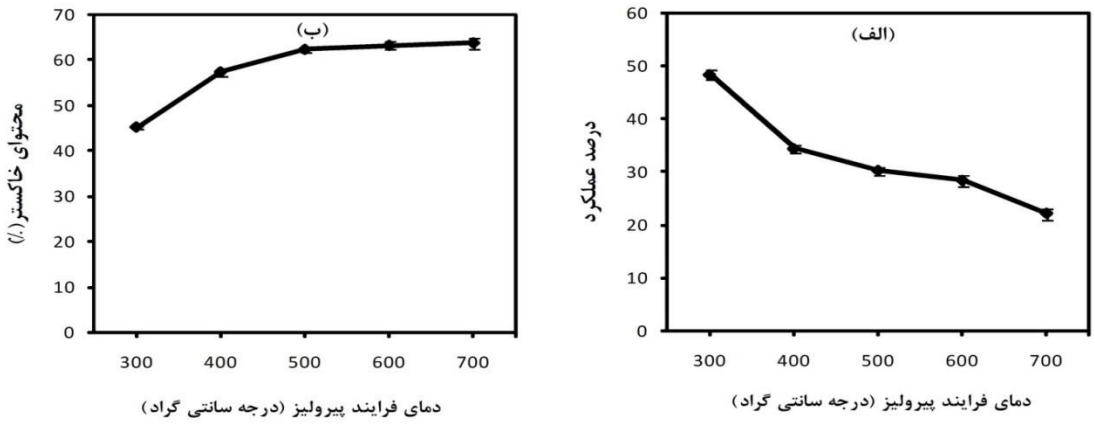


شکل۱.تغییرات(الف) pH و (ب) EC بیوچارتولید شده از کود گاوی در دماهای مختلف. مقادیر Error bar از انحراف خطای سه تکرار به دست آمده است.

محتوای خاکستر و عملکرد بیوچار کود گاوی

عملکرد بیوچار کود گاوی در دمای ۳۰۰ درجه‌سانتی‌گراد ۴۸/۳ درصد بود که با افزایش دما کاهش و در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد ۲۲/۱ درصد است که کمترین عملکرد تولید بیوچار را در این دما دارد (شکل ۲-الف). بیشترین کاهش عملکرد در دمای ۳۰۰ و ۴۰۰ درجه رخ می‌دهد که با نتایج (Shinogi and Kanri, 2003) که نشان دادند عملکرد بیوچار باگاس نیشکر، شلتوک برنج و کود گاوی در دمای ۴۰۰-۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به طور معنی‌داری کاهش پیدا می‌کند که به علت تخریب سلولز و همی‌سلولز می‌باشد، همخوانی دارد. عملکرد بیوچار به واکنش‌های تخریب سلولز و فرآیند پلیمریزه شدن بیوچار بستگی دارد (Demirbaş, 2001). کاهش عملکرد بیوچار شلتوک برنج با افزایش دما احتمالاً به علت تجزیه اولیه و یا ثانویه باقیمانده بیوچار در دماهای بالاتر می‌باشد (Horne and Williams, 1996). به طور کلی تخریب حرارتی زیست‌توده در دماهای بالای پیرولیز رخ می‌دهد. با این وجود، با افزایش دمای پیرولیز مواد فرار پیرولیتیکی به مولکولهای آلی با وزن کم و گاز تبدیل می‌شوند (Thangalazhy-Gopakumar *et al*., 2010).

محتوای خاکستر بیوچار با افزایش دما افزایش می‌یابد که کمترین آن در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد برابر ۴۵/۲۳ درصد و بیشترین مقدار آن در دمای ۷۰۰ برابر ۶۳/۷۸ درصد می‌باشد (شکل ۲-ب)؛ که این امر احتمالاً به علت حضور مقدار بالای مواد معدنی مانند کلسیت و کوارتز در کود گاوی می‌باشد که به علت افزایش غلظت مواد معدنی و سوختن مواد آلی باقی‌مانده است (Shinogi and Kanri, 2003). به طور کلی افزایش محتوای خاکستر به علت کاهش محتوای کربن آلی در طی فرایند پیرولیز می‌باشد. عناصری مثل هیدروژن، کربن، اکسیژن، نیتروژن و گوگرد در طی فرآیند پیرولیز متصاعد می‌شوند در حالی که این عمل در کانی‌هایی مانند کلسیت و کوارتز انجام نمی‌شود. افزایش مقدار خاکستر بیوچار با افزایش درجه حرارت به دلیل افزایش تدریجی غلظت مواد معدنی و تخریب حرارتی مواد لیگنوسلولزی می‌باشد (Tsai *et al*., 2012).

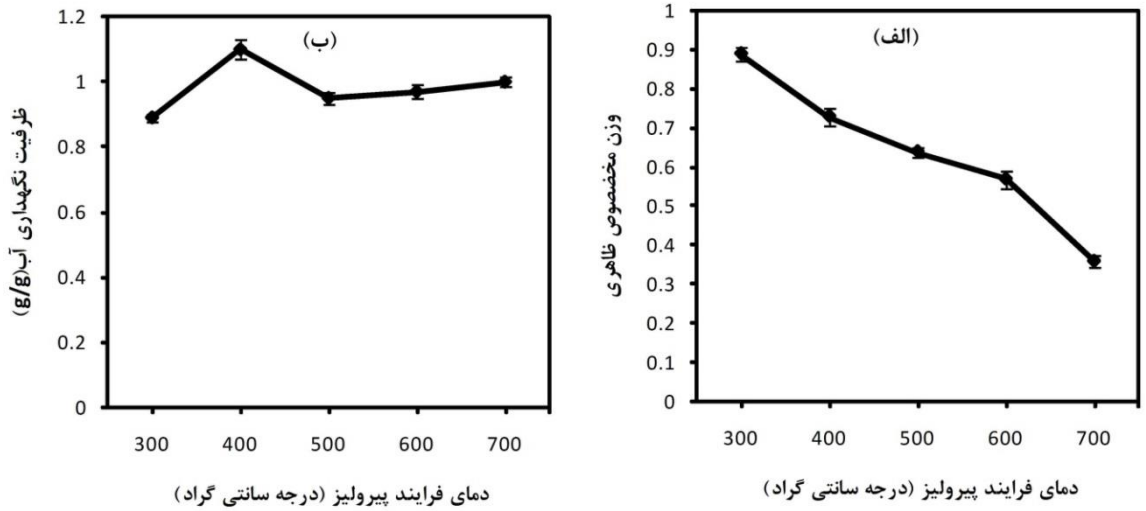


شکل ۲. تغییرات (الف) درصد عملکرد و (ب) درصد خاکستر بیوچار تولید شده از کود گاوی در دماهای مختلف. مقادیر Error bar از انحراف خطای سه تکرار به دست آمده است.

چگالی ظاهری و ظرفیت نگهداری آب

دامنه چگالی ظاهری بیوچار کود گاوی بین ۰/۳۶ تا ۰/۸۹ گرم بر سانتی‌مترمکعب بوده که کمترین میزان چگالی ظاهری مربوط به دمای ۷۰۰ درجه و بیشترین آن مربوط به دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد بود (شکل۳-الف). چگالی ظاهری خاک مزرعه حدود ۱/۴ گرم بر سانتی‌متر مکعب می‌باشد که بیوچار کود گاوی می‌تواند با کاهش چگالی ظاهری باعث اصلاح آن شود. چگالی ظاهری بیوچار به ماهیت ماده اولیه و فرآیند پیرولیز بستگی دارد (Hwang *et al*., 2007). چگالی ظاهری یکی از خصوصیات فیزیکی مهم بیوچار می‌باشد.چگالی ظاهری بیوچار 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 (Mohan *et al*., 2006).

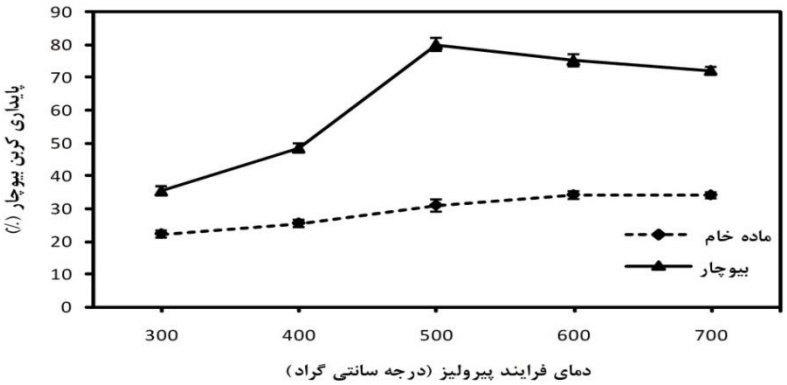
ظرفیت نگهداری آب بیوچار کود گاوی بین ۱/۱-۰/۸۹ گرم برگرم می‌باشد که بیشترین مقدار آن در بیوچار ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شود. با افزایش دمای پیرولیز مقدار این پارامتر افزایش و در ۴۰۰ درجه به بالاترین میزان خود می‌رسد و بعد از این دما مقدار ظرفیت نگهداری کمی کاهش می‌یابد (شکل۳-ب). و احتمالاً به دلیل است که در این دما، بالاترین میزان خلل و فرج ریز و متوسط در بیوچار مشاهده شد که باعث جذب و نگهداری آب در بیوچار می‌شود. با بررسی بیوچار کود مرغی نشان داده شدکه بالاترین میزان ظرفیت نگهداری آب در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده شده که به میزان ۱/۱ گرم بر گرم می‌باشد که در این حدود ۱۱۰ درصد آب جذب کرده است (Song and Guo, 2012).



شکل3 . تغییرات (الف) وزن مخصوص ظاهری و (ب) ظرفیت نگهداری آب (WHC) بیوچار تولید شده از کود گاوی در دماهای مختلف. مقادیر Errorbar از انحراف خطای سه تکرار به دست آمده است.

پایداری کربن بیوچار کود گاوی

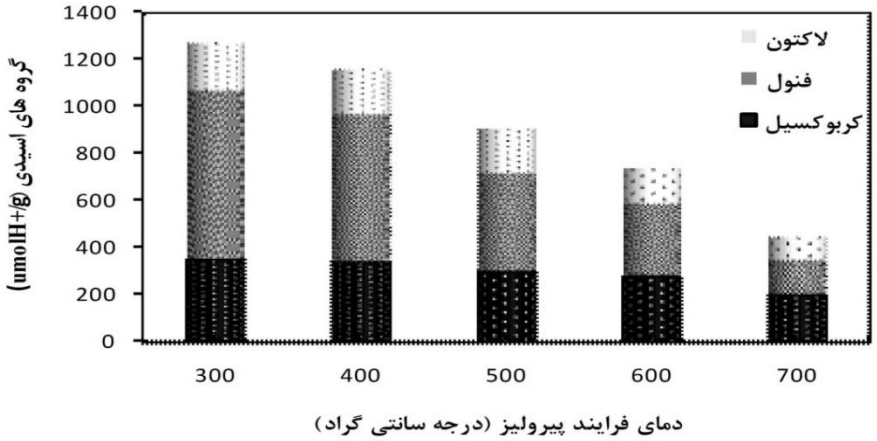
اگرچه بیوچار کود گاوی تولید شده در دمای کمتر بالاترین میزان محتوای کربن آلی را دارد، ولی اکثر این کربن آلی ناپایدار بوده و در معرض اکسیداسیون قرار دارد. به طور کلی، بخش مقاوم کربن آلی بیوچار کاه وکلش گندم (مقاوم در برابر اکسیداسیون توسط دی‌کرومات اسیدی) با افزایش درجه حرارت فرایند پیرولیز افزایش نشان داد (شکل۴). در مقابل عملکرد و محتوای کربن آلی بیوچار، با افزایش دما کاهش یافت. به طور کلی، بخشی از کربن آلی در مواد خام که به کربن پایدار در بیوچار تبدیل می‌شود در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد بیشترین مقدار بود (شکل ۴). زیرا پیرولیز کود گاوی در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد بیشترین مقدار کربن آلی پایدار را دارد، اگر ترسیب کربن مورد توجه باشد، یک پیک دمایی ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌تواند در تولید بیوچار از کاه و کلش استفاده شود. در بیوچار کود مرغی مشاهده شد که بیشترین مقدار کربن آلی که در بیوچار به شکل پایدار تبدیل می‌شود در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد که حدود ۳۹/۵ درصد از کربن ماده خام به شکل پایدار تبدیل می‌شود(Song and Guo, 2012). گزارش شده که در بیوچار تولید شده از چوب و برگ درخت اکالیپتوس، لجن، بستر مرغ و کود دامی در دماهای مختلف، بیوچار در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد بالاترین پایداری کربن در مقابل معدنی شدن را دارد و برای ترسیب کربن در خاک و کاهش گازهای گلخانه‌ای مناسب است (Singh *et al*., 2012).



شکل ۴. درصد کربن آلی پایدار باقی‌مانده در بیوچار تولید شده از کود گاوی در مقایسه با ماده اولیه خام در دماهای مختلف. مقادیر Error bar از انحراف خطای سه تکرار به دست آمده است.

گروه‌های عاملی اسیدی بیوچار

گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن مانند هیدروکسیل، کربوکسیل، کربونیل، اتر و لاکتون در بیوچار در طی افزایش دما در پیرولیز افزایش می‌یابد (Dai and Antal, 1999). این گروههای عاملی تا حد زیادی ظرفیت جذب بیوچار برای نمک‌های یونی را تعیین می‌کند. بیوچار کود گاوی دارای گروه‌های عاملی سطحی اسیدی بین $\mu molH^{+}$ ۴۵۰-۱۲۷۰ می‌باشد که با افزایش درجه حرارت پیرولیز این گروه‌های اسیدی کاهش پیدا می‌کنند (شکل ۵). کاهش گروه‌های عاملی اسیدی سطحی با افزایش دمای پیرولیز در بیوچار چوب و کود مرغی گزارش شده است (Dai and Antal, 1999; Song and Guo, 2012). در بیوچار کود گاوی مقدار گروه‌های کربوکسیل بین ۴۷-۲۷ درصد، گروه‌های فنول بین ۵۷-۳۳ درصد و گروه‌های لاکتون بین ۲۲-۱۶ بود؛ بنابراین درصد گروه‌های فنول در گروه‌های سطحی اسیدی افزایش پیدا کرده در حالی که گروه‌های کربوکسیلیک با افزایش دمای پیرولیز کاهش نشان داد. این افزایش در دمای بین ۵۰۰-۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به خوبی مشاهده می‌شود. درصد گروه‌های عاملی لاکتون با افزایش دما افزایش می‌یابد که بیشترین مقدار آن در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد حدود ۲۲ درصد گروه‌های عاملی اسیدی بیوچار در این دما را شامل می‌شود. با بررسی بیوچار کود مرغی مشاهده شد که در دمای بین ۶۰۰-۳۰۰ درجه سانتی‌گراد بیشترین گروه‌های عاملی اسیدی مربوط به گروه‌های کربوکسیل ۵۶/۵ درصد می‌باشد و گروه‌های فنولی با افزایش دما در بیوچار کاهش می‌یابد(Song and Guo, 2012). عمده CEC بیوچار ناشی از این گروه‌های اسیدی می‌باشد. پس از اضافه کردن بیوچار به خاک، این ماده در معرض اکسیداسیون زیستی و غیرزیستی قرار گرفته و بخش کربن آلی ناپایدار آن اکسیده شده و این به نوبه خود باعث افزایش گروه‌های عاملی اسیدی و CEC می‌شود(Cheng *et al*., 2006).در بیوچار شلتوک برنج گزارش شده است که این بیوچار دارای گروه‌های اسیدی کربوکسیل و لاکتون بالایی می‌باشد(Claoston *et al*., 2014).



شکل ۵. گروه‌های عاملی اسیدی بیوچار در طی پیرولیز در دماهای مختلف

نتیجه‌گیری کلی

دمای فرآیند پیرولیز یک فاکتور کلیدی در تعیین عملکرد، کیفیت، ساختار و خصوصیات فیزیکوشیمیایی بیوچار تولید شده از کود گاوی در طی فرآیند پیرولیز آهسته می‌باشد. نتایج نشان داد که بیوچار کود گاوی دارای مشخصات و پتانسیل خوبی برای بهبود باروری و اصلاح خاک‌های کشاورزی است. بیوچار تولید شده در دمای بالاتر از ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد pH بالایی داشته و می‌تواند برای اصلاح خاک‌های اسیدی استفاده شود. عملکرد، محتوای نیتروژن کل و محتوای کربن آلی با افزایش دمای پیرولیز در دمای بین تا ۳۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد کاهش در حالی که پایداری کربن آلی، pH و محتوای خاکستر افزایش می‌یابد. بیوچار تولید شده در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد بالاترین عملکرد را داشت. بیوچارهای تولید شده ماهیت قلیایی دارند. لذا توصیه می‌شود در خاک از بیوچار ۵۰۰-۳۰۰ درجه سانتی‌گراد استفاده شود.

REFERENCES

Abe, F., (1988). The thermochemical study of forest biomass. *Bulletin of the Forestry and Forest Products Research Institute, Japan*(352): 1-95.

Cheng, C.-H., Lehmann, J., Thies, J.E., Burton, S.D. and Engelhard, M.H., (2006). Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes. *Organic Geochemistry*, 37(11): 1477-1488.

Claoston, N. Samsuri, A.,Husni, M.A. and Amran, M.M .,(2014). Effects of pyrolysis temperature on the physicochemical properties of empty fruit bunch and rice husk biochars. *Waste Management & Research*, 32(4): 331-339.

Dai, X. and Antal, M.J., (1999). Synthesis of a high - yield activated carbon by air gasificat ion of macadamia nut shell charcoal. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(9): 3386-3395.

Demirbaş, A., (2001). Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy conversion*

Dueck, T.A., Zuin, A. and Elderson, J., (1998). Influence of ammonia and ozone on growth and drought sensit ivity of(Pinus sylvestris). *Atmospheric Environment*, 32(3): 545-550.

Gaskin, J., Steiner, C., Harris, K., Das, K. and Bibens, B., (2008). Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use. Trans. *Asabe*, 51(6): 2061-2069.

Glaser, B., Lehmann, J. and Zech, W., (2002). Ameliorating physical an d chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal–a review. *Biology and Fertility of Soils*, 35(4): 219-230.

Haluschak, P., (2006). Laboratory methods of soil analysis. *Canada -Manitoba soil survey*: 3-133.

Horne, P.A. and Williams, P.T.,(1996). Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of b iomass. *Fuel*, 75(9): 1051-1059.

Hossain, M.K., Strezov, V., Chan, K.Y., Ziolkowski, A. and Nelson, P.F., (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. and Matsuto, T., (2007). Characteristics of leachate from pyrolysis residue of sewage sludge. *Chemosphere*, 68(10): 1913-1919.

James, D., Kotuby -Amacher, J., Anderson, G. and Huber, D., (1996). Phosphorus mobility in calcareous s oils under heavy manuring. *Journal of environmental quality*, 25(4): 770-775.

Joseph, S., Downie, A., M unroe, P., Crosky, A. and Lehmann, J., (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*.

Kim, K.H., Kim, J.-Y ., Cho, T.-S. and Choi, J.W., (2012). Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*). *Bioresource technology*, 118: 158-162.

Lal, R., (2004). Carbon sequestration in dryland ecosystems. *Environmental management*, 33(4): 528-544.

Lehmann, J. and Joseph, S.,(2009). Biochar for environmental management: science and technology. *Earthscan*.

Liang, B. et al., (2006). Black carbon increases cation exchange capacity in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 70(5): 1719-1730.

Lua, A.C., Yang, T. and 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, G., Koufopanos, C. and Lucchesi, A., (1992). Pyrolysis, a promising route for biomass utilization. *Bioresource technology*, 42(3): 219-231.

Mohan, D., Pittman, C.U. and Steele, P.H., (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio -oil: a critical review. *Energy & Fuels*, 20(3): 848-889.

Novak, J.M. *et al*., (2009). Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand. *Annals of Environ mental Science*, 3(1): 2.

Pearson, J. and Stewart, G.R., (1993). The

deposition of atmospheric ammonia and its effects on plants. *New phytologist*, 125(2): 283-305.

Peters, J. and Basta, N., (1996). Reduction of excessive bioavailable phosphorus in soils by using municipal and industrial wastes. *Journal of environmental quality*, 25(6): 1236-1241.

Ryan, J., Estefan, G. and Rashid, A., (2007). Soil and plant analysis laboratory manual. *ICARDA* .

Schumacher, B.A., (2002). Methods for the determination of total organic c arbon (TOC) in soils and sediments. *Ecological Risk Assessment Support Center*: 1-23.

Shinogi, Y. and Kanri, Y., (2003). Pyrolysis of plant, animal and human waste: physical and chemical characterization of the pyrolytic products. *Bioresource technology*, 90(3): 241 -247.

Singh, B., Singh, B.P. and Cowie, A.L., (2010). Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment. *Soil Research*, 48(7): 516-525.

Singh, B.P., Cowie, A.L. and Smernik, R.J., (2012). Biochar carbon stability in a clayey soil as a function of feedstock and pyrolysis temp erature. *Environmental Science & Technology*, 46(21): 11770-11778.

Sohi, S., Krull, E., Lopez-Capel, E. and Bol, R., (2010). A review of biochar and its use and function in soil. *Advances in agronomy*, 105: 47-82.

Sommer, S.G. and Dahl, P., (1999). Nutrient and carbon balance during the composting of deep litter. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 74(2): 145-153.

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. et al., (2010). Physiochemical properties of bio -oil produced at various temperatures from pine wood using an auger reactor. *Bioresource technology*, 101(21): 8389 -8395.

Tsai, W.-T., Liu, S.-C., Chen, H.-R., Chang, Y .-M. and Tsai, Y.-L., (2012). Textural and chemical properties of swine-manure-derived biochar pertinent to its potential use as a soil amendment. *Chemosphere*, 89(2): 198-203.

Woolf, D., Amonette, J.E., Street-Perrott, F.A., Lehmann, J. and Joseph, S., (2010). Sustainable biochar to mitigate global climate change. *Nature communications*, 1: 56.