

The effect of Pyrolysis Temperature and Type of Organic Residues on Physicochemical Properties of Produced Biochar

MOHAMMAD MALEHMIR CHEGINI¹, AHMAD GOLCHIN^{1*}, NADER KHADEM MOGHADAM IGDELOU¹,
KAMRAN MORAVEJ¹

1. Soil Science Department, Faculty of Agriculture, University of Zanjan, Zanjan, Iran.

(Received: Oct. 24, 2019- Revised: Dec. 3, 2019- Accepted: Dec. 11, 2019)

ABSTRACT

Biochar has attracted the attention of many researchers because of its ability to improve soil fertility, immobilization of pollutants, as well as a suitable method of carbon sequestration and as a carbon reservoir. In order to investigate the effect of pyrolysis temperature and type of organic residues on physicochemical properties of biochars, a completely randomized design as a factorial experiment was designed with two factors of organic residues type (wheat straw and walnut and almond bark) and pyrolysis temperature (300 and 500°C) in three replicates. The results showed that EC, pH, ash, and CEC of biochar increased at pyrolysis temperature of 300°C. By increasing the pyrolysis temperature to 500°C, the amount of organic carbon (OC), CEC, and surface functional groups of biochar decreased compared to biochar produced at 300 °C whereas pH, ash, and EC increased. The highest EC, pH, water soluble materials, ash, and the lowest bulk density were recorded in wheat straw biochar produced at 500°C. The highest value of equivalent calcium carbonate was obtained in almond peel biochar produced at 500°C. Biochar production yield decreased and the loss of volatile compound such as CO₂ increased by increasing the pyrolysis temperature from 300°C to 500°C. In addition, the characteristics of biochar were dependent on type of feedstock and pyrolysis conditions (temperature and time residence).

Keywords: Almond hull, enrichment ratio, functional groups, walnut hull, wheat straw

تأثیر دمای گرماکافت و نوع ضایعات آلی بر ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی بیوپچارهای تولیدی

محمد ماله میر چگینی^۱، احمد گلچین^{۱*}، نادر خادم مقدم ایگده‌لو^۱، کامران مروج^۱

۱. گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۸/۲ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۸/۹/۱۲ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۸/۹/۲۰)

چکیده

بیوپچار به دلیل توانایی در بهبود حاصلخیزی خاک، غیرمتحرک کردن آلاینده‌ها و همچنین یک روش مناسب برای ترسیب کربن و به عنوان مخزن کربن مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. به منظور بررسی تأثیر دمای گرماکافت و نوع ضایعات آلی بر ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی بیوپچارهای تولیدی، آزمایشی در قالب طرح کاملاً تصادفی و به صورت فاکتوریل با دو عامل نوع ضایعات آلی (کاه و کلش گندم و پوست گردو و بادام) و دمای گرماکافت (۳۰۰ و ۵۰۰°C) و در سه تکرار طراحی شد. نتایج نشان داد که میزان EC، pH، خاکستر و CEC بیوپچارهای تولیدی در دمای گرماکافت ۳۰۰°C افزایش یافت. با افزایش دمای گرماکافت به ۵۰۰°C، میزان OC، CEC و گروه‌های عاملی سطحی بیوپچارهای تولیدی نسبت به بیوپچارهای تولیدی در دمای ۳۰۰°C کاهش یافت، ولی میزان pH، خاکستر و EC بیوپچار با افزایش دمای گرماکافت به ۵۰۰°C افزایش یافت. بیشترین میزان EC، pH، مواد محلول در آب، خاکستر و کمترین میزان جرم مخصوص ظاهری مربوط به بیوپچار کاه و کلش گندم تولیدی در دمای گرماکافت ۵۰۰°C بود. بیشترین میزان کربنات کلسیم معادل مربوط به بیوپچار پوست بادام تولیدی در دمای گرماکافت ۵۰۰°C حاصل شد. با افزایش دمای گرماکافت از ۳۰۰ به ۵۰۰°C درصد عملکرد تولید بیوپچار کاهش، ولی میزان هدررفت و خروج مواد فرار مانند CO₂ افزایش یافت. در کل، خصوصیات بیوپچارهای تولیدی تابع نوع مواد اولیه و شرایط گرماکافت (دما و زمان ماندگاری) بود.

واژه‌های کلیدی: پوست بادام، پوست گردو، کاه و کلش گندم، گروه‌های عاملی، نسبت غنی‌سازی

مقدمه

میزان تولید بادام در جهان، بیش از ۱/۳ میلیون تن است و ایران با بیش از ۱۱۰ هزار تن، پس از آمریکا و اسپانیا، رتبه سوم تولید جهانی را داراست (Salem and Zare, 2010). بادام با سطح زیر کشت کل ۱۴۶۰۵۵/۴ هکتار، یکی از مهم‌ترین محصولات باغی کشور است که بیش از ۷۲ درصد آن در ۵ استان خراسان، فارس، کرمان، آذربایجان شرقی و یزد قرار دارد (Salem and Zare, 2010). علاوه بر بادام، ایران بعد از چین، آمریکا و ترکیه با سطح زیر کشت ۶۵۰۰۰ هکتار و میزان تولید ۱۷۰۰۰۰ تن در سال ۲۰۱۰، مقام چهارم را در بین کشورهای تولیدکننده گردو در جهان دارد (Mahmoodi et al., 2015). مقدار تولید پوست این دو آجیل بیش از ۷۰ تا ۷۵ درصد از وزن کل تولیدی آن‌ها است (Pirayesh et al., 2012). تقریباً ۱/۵ میلیون تن از پوست گردو هر سال دور ریخته می‌شود (Pirayesh et al., 2012).

در ایران هر سال حدود ۶/۵ میلیون هکتار به کشت گندم اختصاص می‌یابد که ۶۲ درصد از این سطح در شرایط دیم و ۳۸

درصد بقیه آبی است (Mehnatkesh et al., 2016). از این‌رو، سالیانه مقدار زیادی کاه و کلش گندم در کشور تولید می‌شود. برآورد شده که هر سال ۷۳۹ میلیون تن کاه و کلش گندم در سطح جهان تولید می‌شود (Fazli et al., 2011).

زیست‌توده‌ها به دلیل تغییرات آب و هوایی، آلودگی محیط‌زیست و کاهش منابع انرژی فسیلی به عنوان منابع قابل تجدید، ارزان قیمت و قابل دسترس می‌توانند جهت تولید انرژی و اهداف زیست‌محیطی مورد استفاده قرار گیرند. بقایای زیست‌توده‌هایی که برای تولید بیوپچار به طور گسترده استفاده می‌شوند شامل بقایای جنگلی (مثل کاج نروژی و صنوبر اسکاتلندی)، بقایای کشاورزی (مثل کاه و کلش گندم، کلش و پوسته برنج، چغندر قند، پوست گردو و بادام) و بقایای شهری و خانگی (مثل لجن فاضلاب و پسماند غذا) است (Cui et al., 2011; Moradi et al., 2019; Cantrell et al., 2012; Kiran et al., 2017; Griffin et al., 2017). یکی از روش‌های مدیریت و فرآوری زیست‌توده‌ها و پسماندهای آلی، تجزیه حرارتی آن‌ها طی فرآیند گرماکافت^۱ است، که در این فرآیند زیست‌توده تجزیه

* نویسنده مسئول: agolchin2011@yahoo.com

(*al.*, 2008a). از دیگر مزایای بیوپچار می‌توان به مدت ماندگاری آن در خاک اشاره کرد. ماندگاری بیوپچار در خاک بسته به شرایط تولید، صدها و حتی هزاران سال برآورد شده است (Cheng *et al.*, 2008b). این امر از خروج CO₂ و سایر گازهای گلخانه‌ای از خاک جلوگیری کرده و از افزایش روند تجمعی غلظت این گازها در اتمسفر که خطرات گرم شدن کره زمین را در پی دارد، جلوگیری می‌کند. علاوه بر این، بیوپچار به‌عنوان یک ماده افزودنی مؤثر در بهبود ویژگی‌های شیمیایی خاک گزارش شده است (Vaccari *et al.*, 2011). Bourke *et al.* (2007) بیان کردند که بیوپچارهای حاصل از بستر حیوانات و ضایعات جامد به دلیل میزان کم کربن، بالا بودن نسبت هیدروژن به کربن و اکسیژن به کربن سطح ویژه کم‌تری نسبت به بیوپچارهای ضایعات کشاورزی و زیست‌توده‌های چوبی دارند. بیوپچار با داشتن ساختار متخلخل، سطح ویژه‌ی بالا، pH بالا، گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار فعال (کربوکسیل، هیدروکسیل، فنولیک و کربونیل) و کربن حلقوی و مقاوم به تجزیه، نقش مهمی در جذب و غیرمتحرک ساختن آلاینده‌های خاک و ترسیب کربن و مدیریت محیط‌زیست دارد (Novak *et al.*, 2009; Ahmad *et al.*, 2014). Kaihanynejad and Amirinejad (2018) در بررسی تأثیر زئولیت، بیوپچار آفتابگردان و کربن فعال به‌عنوان جاذب سرب، گزارش کردند که غلظت کل سرب واجذب شده از زئولیت و بیوپچار کم‌تر از کربن فعال بود و این امر نشان‌دهنده کارایی بالاتر این دو جاذب نسبت به کربن فعال است.

با توجه به سطح زیر کشت بادام و گردو در کشور، مطالعه بسیار اندکی در مورد بیوپچارهای تهیه‌شده از پوست بادام و گردو انجام شده و همچنین در بیش‌تر مطالعات از دمای گرماکافت بالا (<50°C) استفاده شده و اشاره‌ای به مدت زمان ماندگاری نشده است. مطالعه بیوپچارهای حاصل از پوست بادام و گردو در دمای گرماکافت ۳۰۰ و ۵۰۰°C با مدت‌زمان ماندگاری دو ساعت و مقایسه آن با بیوپچار کاه و کلش گندم می‌تواند اطلاعات ارزشمندی در زمینه‌های مختلف ارائه کند. هدف از این مطالعه، بررسی تأثیر دمای گرماکافت، مدت‌زمان ماندگاری و نوع ضایعات آلی بر روی خصوصیات فیزیکوشیمیایی بیوپچارهای تولیدی از سه نوع ضایعات آلی در دو دمای گرماکافت (دمای ۳۰۰°C به‌عنوان دمای گرماکافت پایین و ۵۰۰°C به‌عنوان دمای گرماکافت متوسط) و با مدت زمان ماندگاری دو ساعت است.

مواد و روش‌ها

کاه و کلش گندم از دامداری دانشگاه زنجان، پوست گردو و بادام پس از تهیه از بازار زنجان هواخشک شده و بعد از آسیاب شدن

حرارتی شده و زغال، سوخت و گاززیستی تولید می‌شود (Mani *et al.*, 2010). مهم‌ترین محصول گرماکافت آهسته زیست‌توده‌ها، بیوپچار یا زغال‌زیستی است. بیوپچار یا زغال‌زیستی ماده‌ای جامد و غنی از کربن است از تجزیه حرارتی زیست‌توده‌های مختلف در محدوده دمایی ۲۰۰ تا ۹۰۰°C در محیطی با اکسیژن محدود تولید می‌شود (Demirbas and Arin, 2002). ویژگی‌های شیمیایی و ترکیب ساختاری زیست‌توده اولیه بر ترکیب بیوپچار تولیدی و متعاقباً بر رفتار، کارکرد و سرنوشت آن در خاک مؤثر است. همچنین دامنه تغییرات فیزیکی و شیمیایی ایجادشده در زیست‌توده در مدت اعمال گرماکافت مانند شکستگی پیوندها و نظم مجدد ساختار ترکیبات، تحت تأثیر شرایط گرماکافت به‌خصوص شدت و مدت اعمال حرارت است (Fuertes *et al.*, 2010). معمولاً بیوپچارها به‌علت غالب بودن عناصر قلیایی و قلیایی خاکی، دارای pH قلیایی می‌باشند و بیوپچارهایی با منشأ چوبی دارای pH کم‌تری نسبت به بیوپچارهای علفی می‌باشند (Wang *et al.*, 2013). با توجه به این‌که خاک‌های کشور عمدتاً آهکی و قلیایی هستند، افزودن بیوپچارهایی با pH قلیایی به این خاک‌ها ممکن است اثر مطلوبی بر فراهمی برخی عناصر غذایی خاک نداشته باشد. بنابراین بهتر است برای تولید بیوپچار برای افزودن به خاک‌های آهکی و قلیایی از گرماکافت در دماهای پایین‌تر استفاده شود و یا از زیست‌توده‌هایی استفاده شود که pH بیوپچار حاصل از آنها کم‌تر باشد (Azimzadeh and Najafi, 2017). Kabiri *et al.* (2018) با بررسی تأثیر سه دمای گرماکافت ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰°C و چهار سطح کاربرد بیوپچارهای تهیه‌شده (صفر، ۱، ۲ و ۵ درصد وزنی) عنوان کردند که کاربرد دو درصد بیوپچار تهیه‌شده در دمای ۶۰۰°C، مقدار روی محلول و روی قابل‌استفاده را نسبت به شاهد به ترتیب ۶۳/۱ و ۳۴/۹ درصد کاهش داد. Zolfi *et al.* (2016) طی مطالعه‌ای روی بیوپچارهای حاصل از کود مرغی عنوان کردند که بیوپچارهای تهیه‌شده در دماهای گرماکافت ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰°C موجب افزایش فراهمی عناصر غذایی و مقادیر کربن آلی و افزایش قابلیت هدایت الکتریکی و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک شد، ولی بیوپچارهایی با دمای گرماکافت ۳۰۰°C بیش‌ترین تأثیر را در بهبود قابلیت استفاده عناصر غذایی و ماندگاری آن در خاک داشت. مطالعات نشان داده‌اند که بیوپچارهای تهیه‌شده از بقایای میکسکانتوس (Houben *et al.*, 2013) و بیوپچارهای تهیه‌شده از بقایای نیشکر (Puga *et al.*, 2015) قابلیت استفاده روی را به ترتیب ۹۲ و ۵۴ درصد کاهش دادند. زیرا روی توسط سطوح خارجی، مکان‌های داخلی، شبکه منافذ و شکاف‌های درون بیوپچار جذب‌شده و در ریزحفره‌های درون بیوپچار کمپلکس تشکیل می‌دهد (Cheng *et al.*

بوته در داخل دسیکاتور در دمای اتاق قرار داده شد تا سرد شود و دوباره توزین گردید. مقدار خاکستر از رابطه (۱) محاسبه شد (Song and Guo, 2012).

درصد عملکرد (Yield) (Song and Guo, 2012)، هدر رفت (Kumar and Pant, 2015) و غنی‌سازی نسبی عناصر^۲ (RE) (Hossain et al., 2011) بیوجار با استفاده از روابط (۲، ۳ و ۴) محاسبه گردیدند.

$$\text{رابطه (۱)} \quad \times \frac{\text{وزن خاکستر}}{\text{نمونه وزن اولیه}} = \text{درصد خاکستر}$$

$$\frac{\text{خاکستروزن}}{\text{اولهمنمونهوزن}} \times 100$$

$$\text{رابطه (۲)} \quad \times 100 = \text{درصد عملکرد} \frac{\text{وزن بیوجار}}{\text{وزن نمونه اولیه}}$$

$$\text{رابطه (۳)} \quad \times 100 = \text{درصد هدر رفت} \frac{\text{وزن بیوجار-وزن زیست توده}}{\text{وزن زیست توده}}$$

$$\text{رابطه (۴)}$$

$$\frac{\text{عملکرد بیوجار}}{100} \times \frac{\text{غلظت عنصر در بیوجار}}{\text{غلظت عنصر در زیست توده}} = \text{غنی سازی نسبی عناصر}$$

چگالی ظاهری^۳ (BD) ضایعات آلی و بیوجار برطبق استاندارد ASTM D-285 و به روش (Song and Guo, 2012) اندازه‌گیری شد. کربن آلی (OC) ضایعات آلی و بیوجار در مجاورت دی‌کرومات پتاسیم یک نرمال و اسید سولفوریک غلیظ به روش اکسیداسیون تر (Walkley and Black, 1934) به‌ازای ۰/۲ گرم ضایعات آلی و بیوجار اندازه‌گیری شد. کربن آلی محلول در آب^۴ (DOC) توسط عصاره‌گیری با آب مقطر به روش (Gregorich et al., 2003) و اندازه‌گیری آن به روش اکسیداسیون تر انجام شد. به‌طور خلاصه ۰/۲ گرم ضایعات آلی و بیوجار با دقت ۰/۰۱ وزن و به‌داخل لوله سانتریفیوژ منتقل و ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر دیونیزه به آن اضافه و سپس ۳۰ دقیقه شیک و در ۴۵۰۰ rpm سانتریفیوژ و محتویات از کاغذ صافی واتمن ۴۲ میکرون عبور داده شد. به محتویات باقیمانده داخل لوله سانتریفیوژ دوباره ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر دیونیزه اضافه و نمونه‌ها به‌مدت ۱۶ ساعت درون حمام بخار در دمای ۸۰°C نگاه‌داشته و سپس سانتریفیوژ و از کاغذ صافی عبور داده شد. برای اندازه‌گیری DOC به هر یک از عصاره‌ها در هر مرحله از عصاره‌گیری ۱۰ میلی‌لیتر محلول دی‌کرومات پتاسیم ۰/۰۵ مولار و ۲۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ افزوده و حدود ۳۰ دقیقه صبر و بعد از خنک شدن کمی آب مقطر دیونیزه به آن اضافه و پس از افزودن چند قطره معرف اورتوفانترولین با محلول فرو سولفات ۰/۰۲۵ مولار تیترا گردید

از الک یک میلی‌متر عبور داده شدند. برای تهیه بیوجار از ضایعات آلی مذکور در دو دمای گرماکافت ۳۰۰ و ۵۰۰°C و با زمان ماندگاری دو ساعت (به‌منظور کاهش تولید سوخت‌ها و گازهای زیستی)، ابتدا ضایعات آلی به‌دقت توزین و به‌داخل بوته چینی منتقل شدند. برای ایجاد محیط فاقد اکسیژن، ابتدا درب کوره (ATRA-AFE1200L) با گریس‌نسوز کاملاً درزگیری شد و سپس زیست‌توده بقایا که در داخل کروزه چینی قرار داشتند، با فویل آلومینیومی کاملاً پوشانده شده و به‌داخل کوره منتقل شدند. در مرحله بعدی چندین شمع روشن که در داخل هاون چینی قرار داشتند، به‌داخل کوره منتقل و درب کوره بسته شد و بعد از سه ساعت که تقریباً اکسیژن داخل کوره در حال تمام شدن بود، کوره روشن شد (Kim et al., 2012; Beheshti et al., 2016; Boostani and Najafghiri, 2018) تا در ۳۰۰ و ۵۰۰°C فرآیند گرماکافت یا تجزیه حرارتی انجام شود. بعد از پایان فرآیند گرماکافت بوته‌ها از کوره الکتریکی خارج گردیدند تا در دمای محیط سرد شوند (Kinney et al., 2012; Limwikran et al., 2018). برای اندازه‌گیری غلظت عناصر غذایی ضایعات آلی و بیوجار ابتدا آن‌ها را به‌کمک مخلوطی از اسیدهای H₂SO₄، H₄SiO₂ و H₂O₂ هضم و سپس میزان نیتروژن به‌روش کج‌دال، فسفر به‌روش زرد (تشکیل کمپلکس آمونیوم مولیبدات وانادات)، سدیم و پتاسیم به‌روش فلیم فتومتر و کلسیم و منیزیم به‌روش تیتراسیون با EDTA اندازه‌گیری شد (Estefan et al., 2013). pH و EC (با نسبت ۲۰:۱ بیوجار/ضایعات آلی و آب مقطر) ضایعات آلی و بیوجار به‌روش (Lu et al., 2014) و به‌کمک دستگاه pH‌متر و EC‌متر اندازه‌گیری گردید. میزان عناصر غذایی محلول بیوجار (با نسبت ۲۰:۱ بیوجار و آب مقطر) شامل سدیم و پتاسیم به‌روش فلیم فتومتری، کلسیم و منیزیم به‌روش تیتراسیون با EDTA (کمپلکسومتری)، کلر به‌روش تیتراسیون با نیترات نقره ۰/۰۱ نرمال و فسفر به‌روش اسپکتروسکوپی (کلرید قلع) اندازه‌گیری شد (Estefan et al., 2013). میزان کلسیم کربنات معادل^۱ (CCE) ضایعات آلی و بیوجار به‌روش (Rayment and Higginson, 1992) اندازه‌گیری شد. ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به‌روش (Bower et al., 1952) به‌ازای یک گرم ضایعات آلی و بیوجار انجام شد.

مقدار خاکستر بیوجار و بقایای زیست‌توده طبق روش استاندارد ASTM D-2866 اندازه‌گیری شد. به‌طور خلاصه، ۵ گرم نمونه آن خشک در داخل بوته چینی ریخته و به‌مدت ۸ ساعت در دمای ۵۰۰°C در حضور اکسیژن کافی حرارت داده شد. سپس

3. Bulk Density (BD)
4. DOC (Dissolve Organic Carbon)

1. Calcium Carbonate Equivalent (CCE)
2. Relative Enrichment (RE)

طیف‌سنجی تبدیل فوری مادون قرمز^۴ (FTIR) انجام شد. ابتدا نمونه‌های بیوپچار و پودر پتاسیم برماید (KBr) در آون در دمای ۱۰۵°C به مدت ۱۲ ساعت قرار داده شد و پس از خشک شدن با نسبت ۱:۲۰ با هم مخلوط و در دستگاه قرار داده شد (Zhao et al., 2016). جدول (۱) نشان‌دهنده خصوصیات اندازه‌گیری شده سه نوع زیست‌توده جهت تولید بیوپچار در دو دمای گرماکافت ۳۰۰ و ۵۰۰°C است.

این پژوهش در قالب طرح کاملاً تصادفی و به صورت فاکتوریل با دو عامل نوع ضایعات آلی (کاه و کلش گندم و پوست گردو و بادام) و دمای گرماکافت (۳۰۰ و ۵۰۰°C) در سه تکرار انجام شد. تجزیه واریانس داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SAS 9.2 و مقایسه میانگین‌ها به کمک آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال ۵٪ انجام شد.

نتایج و بحث

برخی خصوصیات زیست‌سنجی سه نوع ضایعات آلی مورد استفاده برای تولید بیوپچار در جدول (۱) ارائه شده است.

تأثیر دمای گرماکافت بر غلظت عناصر غذایی کل بیوپچار
نتایج تجزیه واریانس داده‌ها در سطح احتمال ۵٪ نشان داد که دمای گرماکافت بر غلظت عناصر غذایی بیوپچار تأثیر معنی‌داری دارد (جدول ۲).

جدول ۱- خصوصیات زیست‌سنجی سه نوع زیست‌توده جهت تولید بیوپچار در دو دمای گرماکافت ۳۰۰ و ۵۰۰°C (%).

زیست‌توده			
خصوصیات	کاه و کلش گندم	پوست سبز گردو	پوست سبز بادام
همی سلولز	۳۶	۲۷	۱۹
سلولز	۳۹	۲۴	۲۱
لیگنین	۱۴	۲۸	۳۳

جدول ۲- نتایج تجزیه واریانس تأثیر دمای گرماکافت بر عناصر غذایی بیوپچار

میانگین مربعات	منابع تغییرات	درجه آزادی	نیتروژن	فسفر	پتاسیم	سدیم	کلسیم	منیزیم	روی
	نوع ضایعات آلی	۲	۰/۲۸*	۰/۱۵*	۷/۵۰*	۰/۸۴*	۱/۰۷۵*	۰/۲۸*	۴۹۱۹۶/۳۲*
	دما گرماکافت	۲	۰/۳۸*	۱/۶۲*	۶/۲۵*	۳/۴۳*	۹/۹۶*	۳/۴۷*	۳۴۰۸۹۰/۲۴*
	نوع ضایعات آلی × دما	۴	۰/۰۳۹*	۰/۰۴۴*	۰/۳۱۶*	۰/۱۳*	۰/۲۲۶*	۰/۰۱۱*	۱۰۶۳۳/۱۲*
	خطا	۱۸	۰/۰۰۰۷	۰/۰۰۱	۰/۰۱۰	۰/۰۰۲	۰/۰۰۲	۰/۰۰۲۹	۱۶
	ضریب تغییرات (CV)	-	۳/۳۶	۴/۴۸	۵/۹۴	۳/۰۶	۲/۵۰	۳/۶۳	۱/۷۷

* نشان‌دهنده تفاوت آماری معنی‌داری در سطح ۱٪ است.

(Moore, 1985; White et al., 2011).

درصد کربن باقیمانده در بیوپچار یا بازده بهره‌وری کربن با استفاده از رابطه (۵) محاسبه گردید (Song and Guo, 2012; Novak et al., 2009).
(رابطه ۵)

$$\text{درصد کربن باقیمانده} = \frac{\text{مقدار کربن موجود در بیوپچار}}{\text{مقدار کربن موجود در زیست‌توده}} \times 100$$

(رابطه ۶)

درصد کربن باقیمانده - ۱۰۰ = مقدار کربن خروجی به صورت CO₂ هم‌چنین مقدار کربنی که طی فرآیند گرماکافت به صورت CO₂ خارج شده است با استفاده از رابطه (۶) محاسبه گردید.
میزان همی سلولز، سلولز و لیگنین زیست‌توده به روش وزنی اندازه‌گیری شد. به طور خلاصه مقدار یک گرم زیست‌توده برداشته شد و پس از خشک کردن، مقدار فیبر نامحلول در شوینده خنثی^۱، فیبر نامحلول در شوینده اسیدی^۲ و لیگنین نامحلول در اسید^۳ به صورت متوالی، با استفاده از روش Komarek (1994) و محلول شوینده به روش Van Soest et al. (1991) اندازه‌گیری شدند. از اختلاف مقدار فیبر نامحلول در شوینده خنثی و فیبر نامحلول در شوینده اسیدی مقدار همی سلولز و از اختلاف فیبر نامحلول در شوینده اسیدی و لیگنین نامحلول در اسید مقدار سلولز زیست‌توده محاسبه شد (Van Soest et al., 1991; Komarek, 1994).
تعیین گروه‌های عاملی نمونه‌های بیوپچار به روش

پوسته برنج به ترتیب ۱۶/۷۶-۴/۲۸-۰/۵۹ و ۲/۱۹-۲/۹۷-۰/۹۷ گرم بر کیلوگرم حاصل شد. Beheshti and Alikhani (2016) تغییرات کیفیت بیوچار تولیدشده از کاه و کلش گندم در دماهای $300-700^{\circ}\text{C}$ را مورد بررسی قرار دادند و نشان دادند که با افزایش دمای گرماکافت، درصد عملکرد، درصد نیتروژن کل و کربن آلی بیوچار کاهش، ولی pH، قابلیت هدایت الکتریکی، درصد خاکستر و پایداری کربن بیوچار افزایش یافت. Wang *et al.* (2013) گزارش کردند که بیوچارهای تولیدی از ساقه سه نوع گیاه (گندم، برنج و ذرت) درصد خاکستر بیش تر، CEC، نیتروژن کل، فسفر، کلسیم و منیزیم بیش تری داشتند و عملکرد، pH، کربن، سدیم و پتاسیم بیش تری نسبت به بیوچارهای حاصل از چوب بامبو و نارون داشتند. آنان در کل نتیجه گیری کردند که بیوچارهای حاصل از ساقه گیاهان (گندم، برنج و ذرت) برای بهبود حاصلخیزی خاک و تثبیت کربن در خاکهای چین کارآمدتر و مطلوب تر هستند.

نسبت غنی شدگی (RE) کمک می کند تا فهم درستی از طبیعت مواد فرار تحت شرایط گرماکافت، شناسایی درجه RE در بیوچار حاصل شود. اگر RE در بیوچار بزرگ تر از یک باشد نشان دهنده بیش ترین درجه غنی سازی عناصر و اگر کم تر از یک باشد، وجود عناصر فرار را نشان می دهد (Hossain *et al.*, 2011). بیش ترین و کم ترین میزان RE عناصر به ترتیب مربوط به عنصر پتاسیم به میزان ۱/۹۲ برابر در بیوچار حاصل از پوست گردو در دمای گرماکافت 500°C و عنصر نیتروژن به مقدار ۰/۲۹ در بیوچار حاصل از پوست گردو در دمای گرماکافت 500°C بود (جدول ۳). این نتایج با یافته های Hossain *et al.* (2011) مطابقت داشت. مطابق با جدول (۳) با اینکه غلظت نیتروژن در ماده خام کاه و کلش گندم کم تر از ماده خام پوست گردو بود، ولی در دمای گرماکافت 500°C ، غلظت نیتروژن در بیوچار کاه و کلش گندم خیلی بیش تر از بیوچار پوست گردو در همین دمای گرما کافت بود. نسبت غنی شدگی عنصر نیتروژن در دمای گرماکافت 500°C در بیوچار حاصل از پوست گردو ۰/۲۹ بوده یعنی ۰/۷۱ از نیتروژن موجود در پوست گردو به صورت گاز خارج شده، ولی در بیوچار حاصل از کاه و کلش گندم در همین دما نسبت غنی شدگی ۰/۶۰ بود، به عبارتی دیگر ۰/۴ از نیتروژن موجود در بیوچار حاصل از کاه و کلش گندم به صورت گاز خارج شده است. در کل با افزایش دمای گرماکافت از میزان نیتروژن کل به شدت کاسته می شود. نیتروژن به صورت گاز از بقایا خارج می شود. Verheijen *et al.*

مقایسه میانگین اثرات متقابل نوع ضایعات آلی و دمای گرماکافت بر میزان عناصر غذایی طی فرآیند گرماکافت در جدول (۳) نشان داده شده است. بیش ترین میزان نیتروژن مربوط به بیوچار حاصل از پوست گردو در دمای گرماکافت 300°C به مقدار ۱/۲۱٪ و کم ترین میزان نیتروژن مربوط به پوست بادام به مقدار ۰/۴۴٪ بود (جدول ۳). میزان نیتروژن بیوچارهای کاه و کلش گندم، پوست بادام و گردو با افزایش دمای گرماکافت به 300°C نسبت به ضایعات آلی کاه و کلش گندم، پوست بادام و گردو به ترتیب ۵۰/۴۶، ۴۴/۳۰ و ۲۸/۹۲ درصد افزایش و با افزایش دمای گرماکافت به 500°C میزان نیتروژن به ترتیب ۸/۴۱، ۱۷/۷۲ و ۲۸/۹۲ درصد کاهش یافت. Bagreev *et al.* (2001) دلیل کاهش نیتروژن کل در تبدیل ضایعات آلی نسبت به بیوچار را تبدیل ترکیبات نیتروژن دار به نیتروژن-آمونومی و نیتروژن-نیتراتی در دماهای کم گرماکافت و به گازهای نیتروژن دار در دمای بالای گرماکافت بیان کردند. هم چنین Gaskin *et al.* (2008) و Hossain *et al.* (2011) علت تغییرات میزان نیتروژن کل بیوچارهای تولیدی را در خروج مواد فرار با افزایش دما طی فرآیند گرماکافت گزارش کردند. Singh *et al.* (2010) و Lehmann and Joseph (2009) گزارش کردند که جنس و نوع مواد اولیه و شرایط گرماکافت محتویات عنصری را در بیوچار تعیین می کند. بیش ترین و کم ترین میزان فسفر کل به ترتیب مربوط به بیوچار حاصل از پوست بادام در دمای گرماکافت 500°C و ضایعات آلی پوست بادام به ترتیب به مقدار ۱/۴۴ و ۰/۳۷٪ بود (جدول ۳). با افزایش دمای گرماکافت و هدررفت مقداری از کربن به صورت CO_2 و تخریب زیست توده اولیه، میزان فسفر کل بیوچارهای تولیدی به علت غیرفرار بودن ترکیبات فسفره و تجمع آن ها در محتوای خاکستر بیوچارها افزایش یافت (Novak *et al.*, 2009). غلظت سدیم، پتاسیم، کلسیم، منیزیم و روی هر شش نوع بیوچار با افزایش دمای گرماکافت افزایش یافت (جدول ۳)، اما این افزایش بسته به جنس و نوع ماده اولیه، شرایط گرماکافت و میزان خاکستر بستگی دارد. Singh *et al.* (2017) گزارش کردند که در بیوچار حاصل از زیست توده های کاه و کلش گندم، کود مرعی و پوسته برنج در دمای گرماکافت 550°C غلظت پتاسیم، کلسیم و منیزیم به ترتیب برابر با ۱۱/۶۵-۲/۶۷-۰/۲۴، ۱۰/۲۲-۴۰/۰۶-۴/۸۰ و ۹/۹۷-۳/۰۶-۰/۹۰ گرم بر کیلوگرم به دست آمد. آنان گزارش کردند که با افزایش دمای گرماکافت به 700°C غلظت عناصر مذکور در بیوچارهای کاه و کلش گندم و

تأثیر دمای گرماکافت روی pH، EC، CEC، میزان خاکستر، BD و CCE بیوچار
 نتایج تجزیه واریانس داده‌ها در سطح احتمال ۵٪ نشان داد
 که دمای گرماکافت بر روی pH، EC، CEC، میزان خاکستر، BD
 و CCE بیوچار تأثیر معنی‌داری دارد (جدول ۴).

طی تحقیقی گزارش کردند که با افزایش دمای گرماکافت از ۳۰۰ به ۷۰۰°C عملکرد تولید گاز از بقایا برحسب درصد جرمی از ۱۶/۹۷ به ۶۹/۴۵ درصد می‌رسد. Wang et al. (2013) نیز گزارش کردند که با افزایش دمای گرماکافت از ۵۰۰ به ۷۰۰°C مقدار خاکستر تولیدی، سطح ویژه، pH و مقدار کلسیم و فسفر کل افزایش یافت ولی عملکرد، CEC و نیتروژن کل کاهش یافت.

جدول ۳- مقایسه میانگین اثرات متقابل نوع ضایعات آلی و دمای گرماکافت بر میزان عناصر غذایی کل بیوچار

منابع بیوچار									واحد	عناصر
پوست گردو			پوست بادام			کاه و کلش گندم				
۵۰۰°C	۳۰۰°C	ماده خام	۵۰۰°C	۳۰۰°C	ماده خام	۵۰۰°C	۳۰۰°C	ماده خام		
۰/۸۶ ^d	۱/۲۱ ^a	۰/۸۶ ^d	۰/۶۵ ^f	۰/۷۹ ^e	۰/۴۴ ^h	۰/۹۸ ^c	۱/۰۷ ^b	۰/۵۳ ^g	%	نیتروژن
۰/۲۹	۰/۶۰	-	۰/۴۰	۰/۷۷	-	۰/۶۰	۰/۹۷	-	-	RE
۱/۰۴ ^c	۰/۵۶ ^f	۰/۳۹ ^g	۱/۴۴ ^a	۰/۷۶ ^d	۰/۳۷ ^g	۱/۳۷ ^b	۰/۷۱ ^d	۰/۶۴ ^e	%	فسفر
۰/۸۰	۰/۶۲	-	۱/۰۶	۰/۸۹	-	۰/۶۹	۰/۵۳	-	-	RE
۱/۲۰ ^e	۰/۷۰ ^f	۰/۱۹ ^g	۲/۸۳ ^b	۲/۱۰ ^c	۰/۶۱ ^f	۳/۲۶ ^a	۲/۷۰ ^b	۱/۵۴ ^d	%	پتاسیم
۱/۹۲	۱/۶۱	-	۱/۳۰	۱/۵۲	-	۰/۶۹	۰/۸۵	-	-	RE
۱/۸۶ ^c	۱/۲۵ ^e	۱/۱۲ ^f	۲/۳۸ ^b	۱/۴۰ ^d	۱/۰۵ ^f	۲/۸۵ ^a	۱/۸۶ ^c	۱/۳۲ ^{de}	%	سدیم
۰/۴۹	۰/۴۸	-	۰/۶۲	۰/۵۸	-	۰/۷۱	۰/۶۸	-	-	RE
۲/۸۵ ^b	۱/۳۰ ^e	۰/۹۸ ^g	۳/۳۴ ^a	۲/۵۰ ^c	۱/۱۲ ^f	۲/۸۷ ^b	۱/۶۶ ^d	۰/۶۷ ^h	%	کلسیم
۰/۸۶	۰/۵۷	-	۰/۸۲	۰/۹۶	-	۱/۴۱	۱/۲۰	-	-	RE
۱/۸۰ ^a	۰/۹۰ ^d	۰/۶۰ ^f	۱/۹۰ ^a	۱/۲۰ ^c	۰/۷۰ ^{ef}	۱/۶۰ ^b	۰/۸۰ ^{de}	۰/۳۳ ^g	%	منیزیم
۰/۹۱	۰/۶۷	-	۰/۷۵	۰/۷۷	-	۱/۶۰	۱/۱۸	-	-	RE
۸۳۸/۸ ^a	۵۵۳/۶ ^d	۳۳۵ ^g	۶۰۴/۸ ^c	۶۴۰ ^e	۲۳۰/۴ ^h	۶۶۳۰/۶ ^b	۵۵۸/۴ ^d	۳۷۵/۲ ^f	mg kg ⁻¹	روی
۰/۷۵	۰/۷۳	-	۰/۷۳	۰/۷۷	-	۰/۵۸	۰/۷۳	-	-	RE

حروف متفاوت در هر ستون نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار در سطح ۵٪ بر اساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن است. وجود حداقل یک حرف مشترک نشان‌دهنده نبود تفاوت آماری معنی‌دار در سطح ۵٪ است. RE در جدول نشان‌دهنده غنی‌سازی نسبی است.

جدول ۴- نتایج تجزیه واریانس تأثیر دمای گرماکافت بر pH، EC، CEC، میزان خاکستر، BD و CCE بیوچار

میانگین مربعات							درجه آزادی	منابع تغییرات
BD	CEC	CCE	Ash	EC	pH			
۰/۲۴*	۴۵/۷۲*	۲۳/۹۸*	۱۲۱۰/۳۰*	۴۱/۷۱*	۱/۱۰*	۲	نوع ضایعات آلی	
۰/۰۴*	۲۲۴۶/۲۷*	۱۰۱/۴۸*	۳۲۸/۶۷*	۴/۸۷*	۴۶/۰۹*	۲	دما گرماکافت	
۰/۰۱*	۱۰۲/۱۳*	۱/۴۶*	۶۶/۰۵*	۱/۴۵*	۰/۹۶*	۴	نوع ضایعات آلی × دما	
۰/۰۰۰۰۳	۸/۰۸	۰/۰۱۵	۰/۰۱۴	۰/۰۰۳	۰/۰۰۶	۱۸	خطا	
۱/۴۹	۶/۱۰	۲/۴۶	۰/۹۵	۲/۶۰	۰/۹۹	-	ضریب تغییرات (CV)	

* نشان‌دهنده تفاوت آماری معنی‌داری در سطح ۱٪ است. EC، CCE، CEC و BD به ترتیب نشان‌دهنده هدایت الکتریکی، کربنات کلسیم معادل، ظرفیت تبادل کاتیونی و چگالی مخصوص ظاهری است.

گرماکافت ۳۰۰ و ۵۰۰°C با افزایش دمای گرماکافت افزایش یافت. بیش‌ترین میزان pH مربوط به بیوچار کاه و کلش گندم در دمای گرماکافت ۵۰۰°C به مقدار ۱۰/۳۵۳ و کم‌ترین میزان pH مربوط به ضایعات آلی پوست گردو به مقدار ۵/۲۶ بود (جدول ۵)،

مقایسه میانگین اثرات متقابل نوع ضایعات آلی و دمای گرماکافت بر میزان pH، EC، CEC، میزان خاکستر، BD و CCE بیوچار طی فرآیند گرماکافت در جدول (۵) نشان داده شده است. میزان pH بیوچارهای حاصل از سه نوع زیست‌توده در دو دمای

حاصل از پوست گردو در دمای گرماکافت 300°C نسبت به بقایای پوست گردو کاهش یافته ولی غلظت عناصر کلسیم و منیزیم افزایش داشته است. وقتی EC در محلول $1:20$ (آب مقطر به بیوچار) اندازه‌گیری می‌شود، به دلیل اثر رقت ظرفیت، کاتیون‌های پرفرفیتی مثل کلسیم و منیزیم (که در این نوع بیوچار هم مقادیر زیادی دارند) در سایت‌های تبدلی قرار گرفته ولی عناصر تک‌طرفیتی مثل سدیم و پتاسیم وارد فاز محلول می‌شوند (غلظت سدیم و پتاسیم در فاز محلول کم بود) و از این رو EC کاهش می‌یابد. با افزایش دمای گرماکافت BD بیوچارهای تولیدی به علت وقوع واکنش‌های تخریب اولیه و ثانویه، خروج مواد فرار و افزایش میزان خاکستر کاهش می‌یابد (Song and Guo, 2012). بیش‌ترین و کم‌ترین BD به ترتیب از پوست بادام (ماده خام) و کاه و کلش گندم (در دمای گرماکافت 500°C) به مقدار 0.66 و 0.17 g cm^{-3} حاصل شد (جدول ۵). علت پایین بودن BD بیوچارهای حاصل از کاه و کلش گندم نسبت به بیوچارهای پوست بادام و گردو، تفاوت در جنس زیست‌توده اولیه و شرایط گرماکافت (دما و ماندگاری) می‌باشد (Wang et al., 2017). ظرفیت تبادل کاتیونی، شاخص مهمی از بیوچار برای جذب و واجذب کاتیون‌ها به‌عنوان یک اصلاح‌کننده در خاک و افزایش حاصلخیزی و ظرفیت بافری و جلوگیری از هدررفت و آبشویی عناصر از خاک می‌باشد. میزان CEC بیوچار متغیر و به جنس و نوع زیست‌توده و شرایط گرماکافت بستگی دارد. بیش‌ترین و کم‌ترین مقدار CEC به ترتیب از بیوچار کاه و کلش گندم (در دمای گرماکافت 300°C) و ضایعات آلی پوست بادام به‌میزان 66 و $24/76 \text{ cmol}^{+} \text{ kg}^{-1}$ به‌دست آمد (جدول ۵). به‌طورکلی با افزایش دمای گرماکافت به 300°C میزان CEC بیوچارها به‌علت افزایش گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مثل هیدروکسیل، کربوکسیل، فنولیک و لاکتیک افزایش یافت (Suliman et al., 2016)، ولی با افزایش دمای گرماکافت به 500°C میزان CEC به‌علت خروج گروه‌های عاملی و تشکیل کربن آروماتیک کاهش یافت. زیست‌توده‌های با میزان خاکستر بالا به‌علت وجود فلزات قلیایی و قلیایی خاکی موجب گسترش تشکیل گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار می‌شوند و بیوچارهایی با CEC بالا تولید می‌کنند (Tag et al., 2016). بیوچار ماده‌ای غنی از کربن، دارای تخلخل، سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی بالا و هم‌چنین گروه‌های عامل سطحی می‌باشد و به دلیل بهبود حاصلخیزی خاک، غیرمتحرک کردن آلودگی‌ها و ترسیب کربن مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است (Liang et al., 2015). Zolfi Bavariani et al. (2016) نشان دادند که افزودن دو درصد جرمی از بیوچار تولیدشده از کود مرغی در دمای 200 و 400°C به یک خاک

که علت آن تفاوت در میزان عناصر قلیایی، محتوای خاکستر، میزان CCE، کاهش گروه‌های عاملی اسیدی، جنس و نوع بقایای اولیه طی فرآیند گرماکافت جهت تولید بیوچار می‌باشد (Mukherjee et al., 2011; Singh et al., 2010). علت افزایش میزان pH بیوچارهای تولیدی با افزایش دمای گرماکافت از 300 به 500°C ، افزایش میزان نمک‌های قلیایی، محتوای خاکستر و میزان CCE بیوچارهای تولیدی بود (Limwikran et al., 2018; Al-Wabel et al., 2013). کم‌ترین میزان CCE مربوط به ضایعات آلی کاه و کلش گندم به مقدار 0.82 و بیش‌ترین میزان CCE مربوط به بیوچار پوست بادام در دمای گرماکافت 500°C به مقدار $10/26$ بود (جدول ۵). با افزایش دمای گرماکافت میزان خاکستر و CCE افزایش یافت. علت تفاوت در میزان CCE تفاوت در جنس و نوع مواد اولیه و شرایط گرماکافت جهت تولید بیوچار می‌باشد (Singh et al., 2010). با افزایش دمای گرماکافت میزان خاکستر بیوچارها به‌دنبال فرآیند کربونیزاسیون به دلیل تجزیه مواد آلی، حذف مواد فرار و تجمع مواد معدنی افزایش یافت (Tag et al., 2016). بیش‌ترین میزان خاکستر مربوط به بیوچار حاصل از کاه و کلش گندم در دمای گرماکافت 500°C به مقدار $36/61$ و کم‌ترین میزان خاکستر مربوط به ضایعات آلی پوست گردو به مقدار $2/11$ بود (جدول ۵). به‌طورکلی میزان هدررفت وزنی و خاکستر در ضایعات کشاورزی مانند گندم به دلیل جنس لیگنوسلولزی بودن آن‌ها و وجود مقادیر بالای سلولز و همی‌سلولز نسبت به ضایعات کشاورزی چوبی مانند پوست بادام و گردو است (Irfan et al., 2016). به‌طور کلی میزان EC بیوچارهای حاصل از سه نوع زیست‌توده کاه و کلش گندم، پوست گردو و بادام در دو دمای گرماکافت 300 و 500°C با افزایش دمای گرماکافت افزایش یافت (جدول ۵). مقدار EC بالای بیوچارهای حاصل از کاه و کلش گندم در دو دمای 300 و 500°C نسبت به بیوچارهای دیگر به‌علت سلولزی بودن جنس بقایای اولیه و بالا بودن میزان خاکستر نسبت به سایر بیوچارهای تولیدی بود. کم‌ترین و بیش‌ترین میزان EC به ترتیب مربوط به بیوچارهای حاصل از پوست گردو (در دمای گرماکافت 300°C) و کاه و کلش گندم (در دمای گرماکافت 500°C) به مقدار 0.38 و $6/15 \text{ mS cm}^{-1}$ بود (جدول ۹). Beheshti and Alikhani (2015) علت افزایش EC را خروج مواد فرار و افزایش غلظت عناصر معدنی و افزایش میزان خاکستر در اثر تجزیه مواد آلی با افزایش دمای گرماکافت گزارش کردند. مطابق با جدول (۵) کاهش در EC بیوچار پوست گردو در دمای گرماکافت 300°C به مقدار 0.38 mS cm^{-1} نسبت به زیست‌توده خود به مقدار 0.54 mS cm^{-1} مشاهده گردید. با توجه به جدول (۷) غلظت عناصر سدیم و پتاسیم در بیوچار

خاک آهکی با pH ۷/۸۷ نشان داد که بیوچارهای تولیدشده از بقایای پنبه و کنجد باعث افزایش ولی بیوچار تولیدشده از بقایای گندم باعث کاهش pH خاک شد و بیوچارهای تولید شده از چوب ذرت و بقایای ذرت اثر معنی‌داری بر pH خاک نداشت.

آهکی با pH ۷/۹، به ترتیب باعث کاهش و افزایش pH خاک شد و بیوچار تولید شده در دمای ۳۰۰°C اثر معنی‌داری بر pH خاک نداشت. Najafi-Ghiri (2015) با افزودن دو درصد جرمی از بیوچارهای تولید شده از زیست‌توده‌های مختلف شامل بقایای ذرت، گندم، پنبه، کنجد و چوب ذرت در دمای ۵۰۰°C به یک

جدول ۵- مقایسه میانگین اثر ضایعات آلی و دمای گرماکافت بر pH، EC، CEC، میزان خاکستر، BD و CCE بیوچار

BD	CEC	CCE	Ash	EC	pH		
g cm ⁻³	cmol kg ⁻¹		%	mS cm ⁻¹	-		
۰/۲۰ ^g	۳۸/۰۲۵ ^{dc}	۰/۸۲ ⁱ	۱۴/۱۳ ^c	۳/۲۰ ^c	۶/۰۵ ^f	ماده خام	
۰/۱۸ ^h	۶۶/۰۰ ^a	۳/۷۸ ^f	۲۷/۷۱ ^b	۴/۴۶ ^b	۸/۱۵ ^d	کاه و کلش گندم	۳۰۰°C
۰/۱۷ ⁱ	۶۳/۹۵ ^d	۷/۶۸ ^c	۳۶/۶۱ ^a	۶/۱۵ ^a	۱۰/۳۵ ^a		۵۰۰°C
۰/۶۶ ^a	۲۴/۷۶ ^e	۴/۰۹ ^e	۲/۸۰ ^h	۰/۷۰ ^f	۵/۵۴ ^g	ماده خام	
۰/۴۵ ^b	۶۴/۵۷ ^a	۶/۴۷ ^d	۹/۴۹ ^e	۱/۳۱ ^e	۹/۳۴ ^c	پوست سبز بادام	۳۰۰°C
۰/۴۲ ^d	۴۳/۰۵ ^{bc}	۱۰/۲۶ ^a	۱۰/۸۱ ^d	۱/۹۳ ^d	۹/۹۳ ^b		۵۰۰°C
۰/۴۴ ^c	۳۹/۵۶ ^{bcd}	۱/۶۸ ^h	۲/۱۱ ⁱ	۰/۵۴ ^g	۵/۲۶ ^h	ماده خام	
۰/۴۰ ^e	۶۲/۴۴ ^a	۲/۴۰ ^g	۴/۷۳ ^g	۰/۳۸ ^h	۷/۵۸ ^e	پوست سبز گردو	۳۰۰°C
۰/۳۱ ^f	۴۳/۷۲ ^b	۸/۳۳ ^b	۷/۴۳ ^f	۰/۷۴ ^f	۱۰/۰۴ ^b		۵۰۰°C

حروف متفاوت در هر ستون نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار در سطح ۵٪ بر اساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن است. وجود حداقل یک حرف مشترک نشان‌دهنده نبود تفاوت آماری معنی‌دار در سطح ۵٪ است. CCE، CEC و BD به ترتیب نشان‌دهنده کربنات کلسیم معادل، ظرفیت تبادل کاتیونی و چگالی مخصوص ظاهری است.

بیوچار پوست بادام در این دما بیش‌تر از بیوچار کاه و کلش گندم بود، دلیل این امر را می‌توان به CEC نسبت داد، CEC بیوچار کاه و کلش گندم در این دما بیش‌تر از سایرین است (جدول ۵) و این امر باعث شده وقتی محلول ۱:۲۰ برای اندازه‌گیری pH تهیه می‌شود، مطابق با اثر رقت ظرفیت؛ کاتیون‌هایی با ظرفیت بیش‌تر مثل کلسیم و منیزیم جذب سایت‌های تبادلی شده و فقط عناصر تک‌ظرفیتی در pH ایفای نقش کنند، ولی برعکس در بیوچار حاصل از پوست بادام که CEC کم‌تری نسبت به کاه و کلش گندم داشت، تا حدودی کاتیون‌های دو ظرفیتی نیز در pH دخیل بودند، به همین دلیل pH بیوچار پوست بادام در دمای ۳۰۰°C بیش‌تر از بیوچار کاه و کلش گندم بود.

مطابق با جدول (۵)، مقدار EC بیوچار حاصل از پوست گردو در دمای گرماکافت ۳۰۰°C نسبت به بقایای پوست گردو کاهش معنی‌داری داشته است. با توجه به جدول (۷)، غلظت عناصر سدیم و پتاسیم در بیوچار حاصل از پوست گردو در دمای گرماکافت ۳۰۰°C نسبت به بقایای پوست گردو کاهش یافته ولی غلظت عناصر کلسیم و منیزیم افزایش داشته است. وقتی EC در محلول ۱:۲۰ (آب مقطر به بیوچار) اندازه‌گیری می‌شود، باز هم

مطابق با جدول (۵) CCE بیوچارها و بقایای پوست بادام بسیار بیش‌تر از کاه و کلش گندم است، اما pH بقایای کاه و کلش گندم بیش‌تر از بقایای پوست بادام است. با وجود این‌که بقایای کاه و کلش گندم دارای CCE خیلی کمی نسبت به بقایای پوست بادام و گردو بود، pH بیش‌تری نسبت به بقایای پوست بادام و گردو داشت، کربنات کلسیم موجود در بافت‌های بقایای گیاهی چون به‌روش تیتراسیون و با اضافه کردن اسید HCl و سپس تیترا با NaOH اندازه‌گیری می‌گردند، بنابراین با اضافه کردن اسید تمام کربنات کلسیم موجود در بقایا حل می‌شود و از آن‌جایی که برای اندازه‌گیری pH از نسبت ۱:۲۰ (آب مقطر به زیست‌توده) استفاده شد و با توجه به حلالیت بسیار کم کربنات کلسیم در آب مقطر (۰/۱۳g/L)، عملاً کربنات کلسیم در اندازه‌گیری pH تأثیر خود را از دست می‌دهد، بلکه وجود کاتیون‌های بازی مثل سدیم، پتاسیم، منیزیم و کلر در بقایاست که در pH تأثیرگذار هستند و این عناصر در بقایای کاه و کلش گندم بسیار بیش‌تر از بقایای پوست بادام و گردو هست. انتظار بر این بود که در دمای ۳۰۰°C نیز pH بیوچار حاصل از کاه و کلش گندم بیش‌تر از بیوچار حاصل از پوست بادام در همین دما باشد، ولی مطابق با جدول (۵) pH

فسفر نسبت به بقایای زیست‌توده‌ها کاهش یافت (در هر سه نوع زیست‌توده)، علت کاهش فسفر محلول در آب با افزایش دمای گرماکافت به ۳۰۰°C تشکیل کریستال‌های Ca-Mg-P می‌باشد (Cao and Harris, 2010). با افزایش دمای گرماکافت میزان مواد محلول در آب شامل سدیم، پتاسیم، کلسیم، منیزیم و کلر افزایش یافت که باعث افزایش در میزان EC همه بیوچارهای تولیدی شد (جدول ۵) و علت آن افزایش میزان خاکستر و افزایش میزان کلسیم اکسید (CaO) در اثر افزایش تجزیه حرارتی کلسیت و هدررفت مواد آلی به صورت CO₂ می‌باشد (Rodriguez-Navarro *et al.*, 2009).

به دلیل اثر رقت ظرفیت، کاتیون‌های پرظرفیتی مثل کلسیم و منیزیم (که در این نوع بیوچار هم مقادیر زیادی دارند) در سایت‌های تبادلی قرار گرفته ولی عناصر تک ظرفیتی مثل سدیم و پتاسیم که مقادیر کمی هم داشته‌اند، وارد فاز محلول می‌شوند و از این رو EC هم کاهش می‌یابد.

تأثیر دمای گرماکافت بر میزان مواد محلول در آب بیوچار
نتایج تجزیه واریانس داده‌ها در سطح احتمال ۵٪ نشان داد که دمای گرماکافت بر میزان مواد محلول در آب بیوچار تأثیر معنی‌داری دارد (جدول ۶).
مطابق با جدول (۷) در دمای گرماکافت ۳۰۰°C غلظت

جدول ۶- نتایج تجزیه واریانس تأثیر دمای گرماکافت بر میزان مواد محلول در آب بیوچار.

میانگین مربعات							
منابع تغییرات	درجه آزادی	فسفر	پتاسیم	سدیم	کلسیم	منیزیم	کلر
نوع ضایعات آلی	۲	۰/۰۱۹۸*	۸۴۷/۱۵*	۱۴۳/۹۵*	۱۶/۳۷*	۱۰/۶۱*	۲۰۰۲/۹۴*
دمای گرماکافت	۲	۰/۰۶۸*	۱۰۹/۳۹*	۵/۸۷*	۴۴/۲۱*	۵/۷۷*	۳۲۳/۸۹*
نوع ضایعات آلی × دما	۴	۰/۰۰۸۳*	۵۵/۴۱*	۶/۸۰*	۰/۹۳*	۱/۰۲۷*	۲۰۲/۱۸*
خطا	۱۸	۰/۰۰۰۰۰۲۳	۰/۲۰۳	۰/۰۲۸	۰/۰۰۰۰۰۶۳	۰/۰۰۰۰۰۱۲	۰/۰۰۰۰۰۱۶
ضریب تغییرات (CV)	-	۱/۲۴	۴/۸۰	۵/۰۵	۱/۰۵	۱/۱۶	۱/۰۳

* نشان‌دهنده تفاوت آماری معنی‌داری در سطح ۱٪ است.

جدول ۷- مقایسه میانگین ضایعات آلی و دمای گرماکافت بر میزان مواد محلول در آب

منابع بیوچار	فسفر	پتاسیم	سدیم	کلسیم	منیزیم	کلر
g kg ⁻¹						
کاه و کلش	۰/۱۰۵ ^d	۱۳/۷۰ ^c	۵/۶۴ ^c	۴/۰۰ ^c	۱/۹۲ ^c	۱۵/۹۰ ^c
گندم	۰/۰۳ ⁱ	۱۸/۱۰ ^b	۷/۵۱ ^b	۶/۴۰ ^b	۳/۳۶ ^b	۲۲/۷۲ ^b
ماده خام	۰/۰۷ ^g	۲۹/۸۰ ^a	۱۰/۶۶ ^a	۸/۰۰ ^a	۴/۸۰ ^a	۴۵/۴۴ ^a
ماده خام	۰/۲۵ ^b	۴/۰۶ ^e	۰/۸۶ ^f	۱/۶۰ ^g	۱/۲۰ ^f	۱/۴۲ ^h
منابع بیوچار	۰/۰۸ ^f	۵/۰۱ ^d	۰/۸۲ ^f	۳/۶۰ ^d	۱/۴۴ ^e	۱/۹۸ ^f
پوست بادام	۰/۱۱ ^c	۵/۰۹ ^d	۰/۷۲ ^f	۶/۴۰ ^b	۱/۹۲ ^c	۴/۵۴ ^d
ماده خام	۰/۳۱ ^a	۲/۳۴ ^f	۱/۵۴ ^d	۲/۰۰ ^f	۰/۷۲ ^g	۰/۸۵ ⁱ
پوست گردو	۰/۰۵۳ ^h	۱/۲۵ ^g	۱/۰۱ ^{fe}	۲/۸۰ ^e	۱/۶۸ ^d	۱/۷۰ ^g
ماده خام	۰/۰۹ ^e	۵/۰۸ ^d	۱/۲۸ ^{de}	۶/۴۰ ^b	۱/۹۲ ^c	۲/۶۵ ^e

حروف متفاوت در هر ستون نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار در سطح ۵٪ بر اساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن است. وجود حداقل یک حرف مشترک نشان‌دهنده نبود تفاوت آماری معنی‌دار در سطح ۵٪ است.

تأثیر دمای گرماکافت بر عملکرد، هدررفت، هدررفت کربن به صورت CO₂ و کربن باقیمانده بیوچار تأثیر معنی‌داری دارد (جدول ۸). مقایسات میانگین اثرات ضایعات آلی و دمای گرماکافت و همچنین برهم‌کنش بین آن‌ها بر عملکرد، هدررفت، هدررفت کربن به صورت CO₂ و کربن باقیمانده بیوچار نشان داد، نوع

تأثیر دمای گرماکافت بر عملکرد، هدررفت، هدررفت کربن به صورت CO₂ و کربن باقیمانده بیوچار
نتایج تجزیه واریانس داده‌ها در سطح احتمال ۵٪ نشان داد که دمای گرماکافت بر عملکرد، هدررفت، هدررفت کربن به صورت

میزان هدررفت و هدررفت کربن به صورت CO₂ افزایش اما عملکرد و کربن باقیمانده کاهش یافت (جدول ۹).

ضایعات آلی تأثیر معنی داری روی ویژگی‌های مذکور در بیوپار داشته و همین طور با افزایش دمای گرمکافت از ۳۰۰ به ۵۰۰°C

جدول ۸- نتایج تجزیه واریانس تأثیر دمای گرمکافت بر میزان عملکرد، هدررفت، هدررفت کربن به صورت CO₂ و کربن باقیمانده بیوپار

میانگین مربعات					
منابع تغییرات	درجه آزادی	عملکرد	هدررفت	هدررفت کربن به صورت CO ₂	کربن باقیمانده
نوع ضایعات آلی	۲	۴۶/۰۱*	۲۶۶/۳۴*	۴۰۳/۹۷*	۱۴۳/۱۱*
دما گرمکافت	۱	۱۰۱۴/۳۰*	۴۲۵/۱۵*	۴۴۸۱/۸۳*	۵۸۱۱/۴۹*
نوع ضایعات آلی × دما	۲	۲/۶۳*	۱۰۵/۷۱*	۲۶۱/۵۵*	۸۶/۹۵*
خطا	۱۲	۳/۵۹	۷/۶۴	۲۱/۸۳	۱/۱۸
ضریب تغییرات (CV)	-	۵/۰۳	۴/۲۵	۵/۹۰	۴/۶۸

* نشان دهنده تفاوت آماری معنی داری در سطح ۱٪ است.

تبدیل زیست توده به بیوپار مربوط به بیوپار کاه و کلش گندم در دمای گرمکافت ۳۰۰°C به مقدار ۵۱/۵۳٪ بود (جدول ۹). بیوپار کاه و کلش گندم در دمای گرمکافت ۳۰۰°C بیشترین میزان کربن باقیمانده به مقدار ۵۰/۲۲٪ و بیوپار پوست بادام در دمای گرمکافت ۵۰۰°C کمترین میزان کربن باقیمانده به مقدار ۳/۰۸٪ از آن خود ثبت کردند (جدول ۹). بیشترین و کمترین میزان هدررفت کربن به صورت CO₂ به ترتیب مربوط به بیوپار پوست بادام در دمای گرمکافت ۵۰۰°C به مقدار ۹۶/۹۲٪ و بیوپار کاه و کلش گندم در دمای گرمکافت ۳۰۰°C به مقدار ۴۹/۷۷٪ بود (جدول ۹). از بقایای زیستی سه نوع محصول می توان استحصال کرد؛ بیوپار، روغن‌های زیستی و گازهای زیستی. استحصال این سه نوع محصول به جای آن که بیش تر تابع محتوای سلولز، همی سلولز و لیگنین باشد، بلکه بیش تر تابع دمای گرمکافت و مدت زمان ماندگاری است. در دمای گرمکافت ۵۰۰°C بیشترین مقدار روغن‌های زیستی تولید می شود و اگر دمای گرمکافت بیش تر افزایش یابد و یا مدت زمان ماندگاری در این دما بیش تر باشد، خود روغن‌های زیستی تجزیه شده و بر مقدار CO₂ تولیدی افزوده می شود، به همین دلیل است که در دمای گرمکافت ۵۰۰°C بیشترین مقدار CO₂ متصاعد شده از بیوپار پوست بادام حاصل شد. مطابق با گزارش‌های Verheijen *et al.* (2010) با بررسی اثر دمای گرمکافت بر مقدار نسبی بیوپار، گاززیستی، روغن‌زیستی و آب، عنوان کردند که با افزایش دما، درصد بیوپار کاهش و درصد تولید گاززیستی افزایش می یابد. درصد تولید روغن‌زیستی با افزایش دما تا حدود ۵۰۰°C افزایش یافت و سپس با افزایش دما کاهش یافت. کاهش روغن در دمای ۵۰۰°C به علت تبدیل آن به گاززیستی می باشد. در صورتی که هدف اصلی از گرمکافت، تولید سوخت زیستی باشد باید از

اثرات متقابل نوع بیوپار و دمای گرمکافت بر عملکرد، هدررفت، هدررفت کربن به صورت CO₂ و کربن باقیمانده بیوپار در جدول (۹) ارائه شده است. بیشترین میزان عملکرد تولید بیوپار مربوط به بیوپار کاه و کلش گندم در دمای گرمکافت ۳۰۰°C به مقدار ۴۸/۶۳٪ و کمترین میزان عملکرد مربوط به بیوپار پوست بادام در دمای گرمکافت ۵۰۰°C به مقدار ۲۷/۶۲٪ بود (جدول ۹). علت متفاوت بودن عملکرد بیوپارهای تولیدی تفاوت در جنس، نوع و میزان مواد تشکیل دهنده پیکره زیست توده می باشد (Suliman *et al.*, 2016). کاه و کلش گندم ماهیت لیگنوسلولزی داشته ولی پوست بادام و گردو ماهیت لیگنینی دارند. با افزایش دمای گرمکافت عملکرد بیوپار کاهش می یابد که علت آن وقوع تبدیلات گرمکافتی شامل واکنش‌های تخریب اولیه (تجزیه حرارتی همی سلولز، سلولز و لیگنین در زیست توده) و واکنش‌های تخریب ثانویه در زغال (تبدیل مایعات به بخارات گرمکافتی در چارچوب زغال)، خروج مواد فرار و افزایش میزان خاکستر طی فرآیند گرمکافت می باشد (Huang *et al.*, 2017). Demeirbas (2004) گزارش کرد که هرچه میزان لیگنین بیش تر باشد عملکرد بیوپار بیش تر است، اما علت بالا بودن عملکرد بیوپار حاصل از کاه و کلش گندم در دمای گرمکافت ۳۰۰°C بالا بودن میزان خاکستر و تجمع عناصر معدنی مانند پتاسیم و روی با افزایش دمای گرمکافت در محتوای خاکستر بیوپارهای تولیدی می باشد. بیوپارهای تولیدی در دمای گرمکافت ۳۰۰°C رنگی متمایل به سیاه و قهوه‌ای داشتند که علت آن پایین بودن دما برای وقوع کامل واکنش‌های تخریب اولیه و ثانویه و خروج نسبتاً کم مواد فرار طی فرآیند گرمکافت می باشد (Wang *et al.*, 2017). بیشترین میزان هدررفت مربوط به بیوپار پوست بادام در دمای گرمکافت ۵۰۰°C به مقدار ۷۲/۳۹٪ و کمترین میزان

و بیوچار تولید شده از کلش جو، انتشار هر سه گاز گلخانه‌ای را در هر دو خاک کاهش داد.

تأثیر دمای گرماکافت بر OC، C/N و DOC در آب گرم و سرد بیوچار

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها در سطح احتمال ۵٪ نشان داد که دمای گرماکافت بر میزان OC، C/N و DOC در آب گرم و سرد بیوچار تأثیر معنی‌داری دارد (جدول ۱۰).

دماهای بالاتر و زمان ماندگاری کم‌تر استفاده شود، ولی برای تولید مقدار بیش‌تر بیوچار، باید از دماهای پایین و زمان بیش‌تر استفاده شود. Yoo and Kang (2012) بیوچار تولیدشده از کود خوکی و کلش جو را به‌میزان ۲۰ تن در هکتار به دو نوع خاک با محتوای نیتروژن متفاوت افزودند و میزان انتشار گازهای CO₂، CH₄ و N₂O را در طی ۳۶ روز بررسی کردند. آنان مشاهده کردند که با افزودن بیوچار کود خوک به خاک حاوی نیتروژن کم، میزان انتشار CO₂ و CH₄ از خاک کاهش، ولی انتشار N₂O افزایش یافت

جدول ۹- مقایسه میانگین اثر نوع ضایعات آلی و دمای گرماکافت بر عملکرد، هدررفت، هدررفت کربن به‌صورت CO₂ و کربن باقیمانده بیوچار

عملکرد	هدررفت	هدررفت کربن به‌صورت CO ₂	کربن باقیمانده
%			
۳۰۰°C	۴۸/۶۳ ^a	۵۱/۵۳ ^d	۴۹/۷۷ ^d
۵۰۰°C	۳۲/۹۶ ^c	۶۷/۰۹ ^b	۹۳/۸۵ ^a
۳۰۰°C	۴۳/۵۰ ^b	۷۲/۲۹ ^a	۷۹/۱۵ ^b
۵۰۰°C	۲۷/۶۲ ^d	۷۲/۳۹ ^a	۹۶/۹۱ ^a
۳۰۰°C	۴۳/۳۵ ^b	۵۶/۶۷ ^c	۶۱/۳۳ ^c
۵۰۰°C	۲۹/۸۷ ^{cd}	۷۰/۱۶ ^{ab}	۹۴/۱۷ ^a

حروف متفاوت در هر ستون نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار در سطح ۵٪ بر اساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن است. وجود حداقل یک حرف مشترک نشان‌دهنده نبود تفاوت آماری معنی‌دار در سطح ۵٪ است.

جدول ۱۰- نتایج تجزیه واریانس تأثیر دمای گرماکافت بر میزان OC، C/N و DOC در آب گرم و سرد بیوچار

میانگین مربعات	درجه آزادی	OC	C/N	DOC در آب سرد	DOC در آب گرم
نوع ضایعات آلی	۲	۱۹۰/۰۵*	۶۰۷/۴۶*	۰/۰۷*	۰/۰۷*
دما گرماکافت	۲	۳۰۶۹/۸۵*	۱۰۶۵۷/۹۵*	۱/۶۸*	۲/۴۴*
نوع ضایعات آلی × دما	۴	۹۶/۸۱*	۴۰۸/۸۹*	۰/۰۲*	۰/۰۳*
خطا	۱۸	۲/۲۰	۱۵/۷۷	۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۰۰۹
ضریب تغییرات (CV)	-	۵/۱۶	۹/۶۷	۲/۴۳	۱/۵۸

* نشان‌دهنده تفاوت آماری معنی‌داری در سطح ۱٪ است. OC، C/N و DOC به‌ترتیب نشان‌دهنده کربن آلی، نسبت کربن به نیتروژن و کربن آلی محلول در آب است.

دمای ۲۰۰°C تحت تأثیر اجزای کربن آلیفاتیک (سلولز و همی‌سلولز) است و در این دما تغییر شکل کربن به فرم‌های آروماتیک به‌صورت محدود اتفاق افتاده است، ولی با افزایش دمای گرماکافت به ۴۰۰ و ۶۰۰°C میزان کربن آلیفاتیک (کربن متصل به اکسیژن O-alkyl) و ناپایدار کاهش و بر میزان کربن آروماتیک یا aryl-C و پایدار افزوده می‌شود. هم‌چنین آنان بیان نمودند که واکنش‌های تخریب اولیه و ثانویه زیست‌توده و زغال و خروج مواد فرار علت تغییر شکل فرم‌های کربن طی فرآیند گرماکافت می‌باشد و طی فرآیند گرماکافت آهسته حلقه‌های کربن آروماتیک پیوند شده با هیدروژن به‌خاطر وجود گروه‌های عاملی کربوکسیل

مقایسه میانگین اثرات متقابل نوع ضایعات آلی و دمای گرماکافت بر میزان OC، C/N و DOC در آب گرم و سرد بیوچار در جدول (۱۱) نشان داده شده است. بیش‌ترین و کم‌ترین میزان OC به‌ترتیب از بیوچار کاه و کلش گندم (در دمای ۳۰۰°C) و بیوچار پوست بادام (در دمای ۵۰۰°C) به‌میزان ۴۷/۰۱ و ۵/۵۳٪ به‌دست آمد. علت تفاوت در میزان OC بیوچارهای تولیدی تفاوت در جنس و نوع زیست‌توده و شرایط گرماکافت است (Zhang et al., 2015). Zhang et al. (2015) با بررسی طیف NMR مواد چوبی و بیوچار حاصل از آن در دماهای ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰°C گزارش کردند که میزان OC مواد چوبی و بیوچار حاصل از آن در

ماندگاری کمتر از ۳۰ دقیقه و در دمای متوسط ۵۰۰°C امکان پذیر است (Wang et al., 2013). آنان گزارش کردند که مدت زمان ماندگاری از چند دقیقه تا چند ساعت ممکن است منجر به تغییر خصوصیات مواد فرار تولیدی، خاکستر و کربن تثبیت شده در بیوچار شود که ارتباط نزدیکی با کیفیت و عملکرد بیوچار دارد.

نسبت O/C، نسبت مهمی است که برای اندازه گیری درجه آروماتیک بودن و بلوغ بیوچار مورد استفاده قرار می گیرد. این نسبت در بیوچارهایی که در دماهای پایین تولید شده اند بیشترین مقدار را دارد و برعکس در بیوچارهایی که در دماهای بالا تولید می شود و یا در بیوچارهایی که به صورت طبیعی و از چوب تهیه می شوند، کمترین مقدار را دارد. در کل، نسبت O/C با افزایش دمای گرماکافت کاهش می یابد (Krull et al., 2012). با افزایش دمای گرماکافت از نسبت C/N نیز کاسته می شود. با افزایش دمای گرماکافت هم از مقدار نیتروژن و هم از مقدار کربن بیوچار تولیدی کاسته می شود، ولی میزان کاهش این دو عنصر در بیوچارهای تولیدی از یک نوع زیست توده و در دمای گرماکافت یکسان به یک اندازه نیست، میزان هدر رفت کربن با افزایش دمای گرماکافت بیش تر از نیتروژن است، لذا این نسبت نیز مشابه با نسبت O/C با افزایش دمای گرماکافت کاهش می یابد. نسبت C/N هر چقدر در بیوچارهای تولیدی بیش تر باشد، کیفیت بیوچار بیش تر بوده و محصول غنی از کربن خواهد بود (Krull et al., 2012).

و فنولی تولید می شود. علت بالا بودن میزان OC بیوچار کاه و کلش گندم در دمای ۳۰۰°C نسبت به زیست توده کاه و کلش گندم با افزایش دمای گرماکافت خروج مواد فرار و ایجاد فرم های متنوع کربن ناپایدار طی فرآیند تخریب اولیه می باشد. Verheijen et al. (2010) گزارش کردند که با افزایش دمای گرماکافت درصد بیوچار تولیدی و OC کاهش ولی درصد آروماتیک بودن و میزان کربن پایدار آن افزایش می یابد. در هر سه نوع بقایا OC با افزایش دمای گرماکافت از ۳۰۰ به ۵۰۰°C به شدت کاهش پیدا کرد. هر چه قدر دمای گرماکافت بیش تر افزایش یابد، کربن بیش تری هم به صورت CO₂ هدر می رود. Verheijen et al. (2010) با افزایش دمای گرماکافت از ۳۰۰ به ۵۰۰°C، گزارش کردند که در دمای گرماکافت ۳۰۰°C عملکرد تولید بیوچار ۸۲/۵۱ درصد بوده و با افزایش دمای گرماکافت به ۵۰۰°C عملکرد تولید بیوچار به ۱۹/۳۷ درصد کاهش یافت، یعنی با افزایش دمای گرماکافت از ۳۰۰ به ۵۰۰°C به اندازه ۶۳/۱۴ درصد از عملکرد تولید بیوچار کاسته شد. برای کاهش هدر رفت کربن به صورت CO₂ در دمای ۵۰۰°C، باید از زمان ماندگاری کمتری استفاده شود. Wang et al. (2013) گزارش کردند که هدف از فرایند گرماکافت آهسته در دماهای بالا (۳۵۰°C-۷۰۰) و انتخاب مدت زمان ماندگاری (از چند ساعت تا چند روز) برای به حداکثر رساندن عملکرد بیوچار و کاهش تولید سوخت ها و گازهای زیستی است. افزایش ۳۰ درصدی عملکرد تولید بیوچار در مدت زمان

در آب گرم و سرد DOC و C/N، جدول ۱۱- مقایسه میانگین اثر نوع ضایعات آلی و دمای گرماکافت بر میزان

DOC در آب گرم	DOC در آب سرد	C/N	OC		
%	%	-	%		
۱/۲۱ ^a	۰/۴۹ ^a	۸۷/۷۹ ^a	۴۵/۴۳ ^{ab}	ماده خام	
۰/۷۵ ^d	۰/۴۶ ^d	۴۳/۸۳ ^c	۴۷/۰۱ ^a	کاه و کلش گندم	۳۰۰°C
۰/۱۶ ^e	۰/۱۵ ^f	۹/۳۳ ^e	۸/۴۷ ^d		۵۰۰°C
۱/۱۶ ^b	۰/۹۲ ^b	۹۱/۵۱ ^a	۴۱/۷۷ ^c	ماده خام	
۰/۴۸ ^e	۰/۱۲ ^e	۳۳/۳۹ ^d	۲۶/۲۲ ^e	پوست سبز بادام	۳۰۰°C
۰/۱۳ ^h	۰/۰۳ ⁱ	۸/۵۶ ^e	۵/۵۳ ^g		۵۰۰°C
۱/۱۴ ^c	۰/۸۴ ^c	۵۴/۷۴ ^b	۴۳/۳۷ ^{cb}	ماده خام	
۰/۳۱ ^f	۰/۱۷ ^e	۲۸/۳۶ ^d	۳۰/۸۶ ^d	پوست سبز گردو	۳۰۰°C
۰/۱۳ ^h	۰/۰۶ ^h	۱۱/۹۳ ^e	۱۰/۱۴ ^f		۵۰۰°C

حروف متفاوت در هر ستون نشان دهنده تفاوت معنی دار در سطح ۵٪ بر اساس آزمون چند دامنه ای دانکن است. وجود حداقل یک حرف مشترک نشان دهنده نبود تفاوت آماری معنی دار در سطح ۵٪ است. OC، C/N و DOC به ترتیب نشان دهنده کربن آلی، نسبت کربن به نیتروژن و کربن آلی محلول در آب است.

اولیه و بیوچارهای تولیدی در دمای گرماکافت ۳۰۰°C به ویژه بیوچار کاه و کلش گندم تولیدی در همین دمای گرماکافت بود (جدول ۱۱). به طور کلی C/N بیوچار پیش بینی کننده رفتار

بیشترین و کمترین میزان C/N به ترتیب مربوط به ضایعات آلی پوست بادام به مقدار ۹۱/۵۱ و بیوچار پوست بادام در دمای ۵۰۰°C به مقدار ۸/۵۶ بود. بیشترین میزان C/N مربوط به مواد

نیترژن در خاک است. به گونه‌ای که اگر C/N کمتر از ۲۰ باشد باعث معدنی شدن نیترژن و اگر بیش‌تر از ۳۰ باشد موجب توقف یا ایموبیلیزاسیون نیترژن در خاک و بروز علائم کمبود نیترژن در گیاه می‌شود (Stevenson *et al.*, 1999). میزان کربن ناپایدار و قابل دسترس در بیوچارهای تولیدی در دمای ۵۰۰°C پایین ولی میزان کربن آروماتیک یا پایدار بالا می‌باشد و ممکن است باعث کاهش فعالیت میکروبی خاک شود (Singh *et al.*, 2010). این مباحث نشان‌دهنده تجزیه سریع کربن بیوچار در خاک نیست، چرا که قسمت عمده کربن بیوچار از کربن‌های آروماتیک تشکیل شده که در برابر تجزیه میکروبی بسیار مقاوم‌اند، از این‌رو، متوسط اقامت کربن بیوچار در خاک (t_{mt}) به هزاران سال نیز می‌رسد (متوسط اقامت کربن در خاک، یعنی مدت‌زمانی که طول می‌کشد تا مقدار ماده آلی اضافه‌شده به خاک به‌صورت CO₂ از خاک به اتمسفر وارد شود)، چرا که حتی اگر بخشی از کربن بیوچار سریع تجزیه شود، همیشه بخشی مقاوم در خاک می‌ماند که متوسط اقامت کربن را خیلی بالا می‌برد (Golchin, 2016). کربن بیوچار را به دو دسته کربن لبایل^۲ و کربن مقاوم^۳ تقسیم می‌کنند (Cross and Sohi, 2011). کربن لبایل بیوچار بعد از اضافه شدن بیوچار به خاک می‌تواند به‌آسانی توسط ریزجانداران خاک مورد استفاده قرار گیرد. از این‌رو، معدنی شدن کربن پس از افزودن بیوچار به خاک افزایش می‌یابد و این موضوع توجه‌کننده تحریک معدنی شدن کربن در مراحل اولیه توسط بیوچار پس از اضافه شدن به خاک است. محتوای کربن مقاوم بیوچار خیلی بیش‌تر از کربن لبایل بیوچار است (Crombie *et al.*, 2015). کربن مقاوم می‌تواند برای مدت طولانی در خاک دوام آورد. بنابراین، کربن ورودی به خاک از طریق افزودن بیوچار همیشه بیش‌تر از کربن خروجی از طریق معدنی شدن کربن لبایل است (Wang and Wang, 2019).

بیوچار کاه و کلش گندم در دمای گرماکافت ۳۰۰°C بیش‌ترین میزان DOC با عصاره‌گیر آب مقطر گرم به‌مقدار ۰/۷۵٪ و بیوچار پوست بادام در دمای گرماکافت ۵۰۰°C کم‌ترین میزان DOC با عصاره‌گیر آب مقطر سرد به‌مقدار ۰/۰۴٪ و کربن باقیمانده به‌مقدار ۳/۰۸٪ بود (جدول ۱۱). DOC توانایی بالایی در ایجاد کمپلکس‌های محلول و نامحلول با فلزات سنگین دارد به‌همین دلیل درک محتوا و ماهیت شیمی کربن آلی محلول در آب بیوچار یک فاکتور مهم برای پیش‌بینی رفتار و کارایی بیوچار در خاک می‌باشد (Gusiatin *et al.*, 2016).

بررسی طیف مادون‌قرمز (FT-IR) بیوچارهای تولیدی

مطابق با (شکل ۱)، پیک‌های ضعیف بین ۵۲۸ تا ۸۹۳ cm⁻¹ مربوط به باندهای آروماتیک C-H می‌باشد و با افزایش دمای

گرماکافت از ۳۰۰ به ۵۰۰°C این باندها به‌ویژه در پیک ۸۷۴ cm⁻¹ تقویت گردید و نشان‌دهنده افزایش درجه کربونیزاسیون می‌باشد. پیک قوی در ناحیه ۱۰۲۳ cm⁻¹ در پوست گردو نشان‌دهنده ساختارهای آلیفاتیک C-O استرها و قطبیت سلولز و همی‌سلولز می‌باشد و با افزایش دمای گرماکافت این ساختارها مخصوصاً در پیک ۱۰۳۱ cm⁻¹ در دمای ۳۰۰°C کاهش می‌یابد. پیک قوی در ناحیه ۱۱۶۷ cm⁻¹ مربوط به کشش ارتعاشی C-O آروماتیک است که در این ناحیه نمایان گشته است. پیک ناحیه ۱۲۰۰ تا ۱۲۵۱ cm⁻¹ مربوط به کشش ساختار C-O آروماتیک فنول که نماینده ساختار لیگنین است و با افزایش دما تا ۵۰۰°C این ناحیه به‌جز در بیوچار پوست بادام تولیدشده در دمای ۵۰۰°C کاملاً ناپدید گشت. پیک ناحیه ۱۳۵۰ تا ۱۴۵۱ cm⁻¹ مربوط به گروه‌های آلیفاتیک -CH₃ است و با افزایش دمای گرماکافت به ۳۰۰°C شدت این پیک در ناحیه ۱۴۵۱ cm⁻¹ کم می‌شود و با افزایش دمای گرماکافت به ۵۰۰°C این پیک در ناحیه ۱۴۳۱ cm⁻¹ به‌جز بیوچار پوست گردو تولیدی در دمای ۵۰۰°C تقویت گردید که نمایانگر تشکیل بیش‌تر گروه‌های آروماتیک است. پیک ناحیه ۱۳۰۰ تا ۱۶۰۰ cm⁻¹ مربوط به باندهای آروماتیک C=O مربوط به گروه‌های عاملی کربوکسیلیک، کتون، استر و C=C آروماتیک هسته لیگنین است که در پوست بادام دارای یک پیک ضعیف است ولی با افزایش دمای گرماکافت به ۵۰۰°C این پیک تقویت گردید که مربوط به C=C آروماتیک است. پیک ناحیه ۱۷۰۰ تا ۱۹۰۰ cm⁻¹ مربوط به کشش ارتعاشی C=O کربوکسیلیک اسید و کربونیل است که در کاه و کلش گندم در ناحیه ۱۷۳۹ cm⁻¹ دارای یک پیک قوی است و با افزایش دمای گرماکافت به ۳۰۰°C تغییر چندانی نکرد. با افزایش دمای گرماکافت به ۵۰۰°C این پیک در ناحیه ۱۷۳۵ cm⁻¹ خیلی ضعیف شده و به کم‌ترین مقدار خود می‌رسد و بیانگر تجزیه گروه‌های عاملی مذکور است. پیک ناحیه ۲۱۱۴ cm⁻¹ مربوط به کشش ارتعاشی باندهای C=C هسته لیگنین است که با افزایش دمای گرماکافت به ۵۰۰°C این پیک تقویت می‌گردد. پیک ناحیه ۲۸۰۰ تا ۳۰۰۰ cm⁻¹ مربوط به کشش ارتعاشی گروه‌های آلیفاتیک -CH₃ و -CH₂ است که در کاه و کلش گندم دارای یک پیک قوی در ناحیه ۲۹۱۸ cm⁻¹ است. با افزایش دمای گرماکافت به ۵۰۰°C شدت این پیک کاهش یافت که نشانه تجزیه گروه‌های آلیفاتیک مذکور است. پیک ناحیه ۳۱۰۰ تا ۳۶۰۰ cm⁻¹ مربوط به کشش ارتعاشی گروه -OH است که این ناحیه نیز در پوست گردو دارای یک پیک قوی است (شکل ۱) ولی با افزایش دمای گرماکافت به ۵۰۰°C به‌دلیل تجزیه گروه عاملی مذکور از شدت آن در پیک ناحیه ۳۳۸۵ cm⁻¹ کاسته شده است (Gusiatin *et al.*, 2016).

نتیجه‌گیری

عملکرد و OC از بیوچار کاه و کلش گندم در دمای گرماکافت 300°C به‌دست آمدند. با افزایش دمای گرماکافت از 300°C به 500°C درصد عملکرد تولید بیوچار کاهش ولی میزان هدررفت و خروج مواد فرار مانند CO_2 افزایش یافت. با توجه به نتایج این پژوهش می‌توان اظهار داشت در صورتی که هدف از تولید بیوچار اصلاح خاک، تثبیت کربن و یا تغذیه گیاه باشد، بیوچارهای حاصل از کاه و کلش گندم تولیدی در دمای گرماکافت 300°C به‌دلیل بالا بودن CEC و OC کارایی مطلوب‌تری نسبت به پوست گردو خواهد داشت.

نتایج نشان داد که بیش‌ترین میزان عناصر غذایی مربوط به بیوچارهای تولیدی در دمای گرماکافت 500°C بود اما مقدار آن‌ها به جنس مواد اولیه جهت تولید بیوچار بستگی داشت. بیش‌ترین میزان EC، pH، مواد محلول و خاکستر مربوط به بیوچار کاه و کلش گندم در دمای گرماکافت 500°C بود، اما بیش‌ترین میزان CEC و تعداد گروه‌های عاملی و همین‌طور بیش‌ترین C/N از بیوچارهای تولیدی در دمای 300°C حاصل شدند (مواد اولیه هم حاوی بیش‌ترین C/N بودند). حداکثر میزان

REFERENCES

- Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D. and Ok, Y. S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere*, 99, 19-33.
- Al-Wabel, M. I., Al-Omran, A., El-Naggar, A. H., Nadeem, M. and Usman, A. R. (2013). Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. *Bioresource Technology*, 131, 374-379.
- Azimzadeh, Y., and Najafi, N. (2017). Biochar: the Material with Unique Properties for Carbon Sequestration and Global Warming Mitigation. *Land Management Journal*, 5.1(1), 51-63. (In Farsi)
- Bagreev, A., Bandoz, T. J. and Locke, D. C. (2001). Pore structure and surface chemistry of adsorbents obtained by pyrolysis of sewage sludge-derived fertilizer. *Carbon*, 39(13), 1971-1979.
- Beheshti, M. and Alikhani, H. (2015). Quality Variations of Biochar Generated from Wheat Straw During Slow Pyrolysis Process at Different Temperatures. *Tabriz Journal of Sustainable Agriculture and Production Science*, 26(2), 189-201. (In Farsi)
- Beheshti, M., Alikhani, H., Motesharezadeh, B. and Mohammadi, L. (2016). Quality variations of cow manure biochar generated at different pyrolysis temperatures. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 47(2), 259-267. (In Farsi)
- Beheshti, M., and Alikhani, H. (2016). Quality variations of biochar generated from wheat straw during slow pyrolysis process at different temperatures. *Journal of Agricultural Science and Sustainable Production*, 26(2), 189-201. (In Farsi)
- Boostani, H. and Najafghiri, M. (2018). Effect of biochar and natural zeolite application on desorption kinetic and chemical fractions of zinc in a zn-contaminated calcareous soil. *Journal of Soil Management and Sustainable Production*, 8(1), 69-88. (In Farsi)
- Bourke, J., Manley-Harris, M., Fushimi, C., Dowaki, K., Nunoura, T. and Antal, M. J. Jr. (2007). Do all carbonised charcols have the same structure? A model of the chemical structure of carbonized charcoal. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46, 5954-5967.
- Bower, C. A., Reitemeier, R. F. and Fireman, M. (1952). Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils. *Soil Science*, 73(4), 251-262.
- 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.
- Cao, X. and Harris, W. (2010). Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresource Technology*, 101(14), 5222-5228.
- Cheng, C. H., Lehmann, J., and Engelhard, M. H. (2008a). Natural oxidation of black carbon in soils: changes in molecular form and surface charge along a climosequence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(6), 1598-1610.
- Cheng, C. H., Lehmann, J., Thies, J. E., and Burton, S. D. (2008b). Stability of black carbon in soils across a climatic gradient. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 113(G2).
- Crombie, K., Mašek, O., Cross, A. and Sohi, S. (2015). Biochar-synergies and trade-offs between soil enhancing properties and C sequestration potential. *GCB bioenergy*, 7(5), 1161-1175.
- Cross, A. and Sohi, S. P. (2011). The priming potential of biochar products in relation to labile carbon contents and soil organic matter status. *Soil biology and biochemistry*, 43(10), 2127-2134.
- Cui, H. J., Wang, M. K., Fu, M. L., and Ci, E. (2011). Enhancing phosphorus availability in phosphorus-fertilized zones by reducing phosphate adsorbed on ferrihydrite using rice straw-derived biochar. *Journal of Soils and Sediments*, 11(7), 1135.
- Demeirbas, A. (2004). Effects of temperature and particle size on biochar yield from pyrolysis of agriculture Die-back. *Environmental Pollution*, 38, 375-381.
- Demirbas, A. and Arin, G. (2002). An overview of biomass pyrolysis. *Energy sources*, 24(5), 471-482.
- Estefan, G., Sommer, R. and Ryan, J. (2013). Methods

- of soil, plant, and water analysis. *A Manual for the West Asia and North Africa Region*, 170-176.
- Fazli, R., Kamrani, S., and Nazarnezhad, N. (2011). Estimating amount of agricultural residuals useable in wood and paper Industries (case study: Golestan province). *Human & Environment*, 9(4), 33-38.
- Fuertes, A. B., Arbestain, M. C., Sevilla, M., Maciá-Agulló, J. A., Fiol, S., López, R., Smernik, R. J., Aitkenhead, W. P., Arce, F., and Macías, F. (2010). Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of corn stover. *Soil Research*, 48(7), 618-626.
- Gaskin, J. W., Steiner, C., Harris, K., Das, K. C. and Bibens, B. (2008). Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use. *Transactions of the ASABE*, 51(6), 2061-2069.
- Golchin, A. (2016). *Soil organic matter*. Zanjan: Jahade Daneshgahi, 300p. (In Farsi)
- Gregorich, E. G., Beare, M. H., Stoklas, U. and St-Georges, P. (2003). Biodegradability of soluble organic matter in maize-cropped soils. *Geoderma*, 113(3-4), 237-252.
- Griffin, D. E., Wang, D., Parikh, S. J., and Scow, K. M. (2017). Short-lived effects of walnut shell biochar on soils and crop yields in a long-term field experiment. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 236, 21-29.
- Gusiatin, Z. M., Kurkowski, R., Brym, S. and Wiśniewski, D. (2016). Properties of biochars from conventional and alternative feedstocks and their suitability for metal immobilization in industrial soil. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(21), 21249-21261.
- 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.
- Houben, D., Evrard, L., and Sonnet, P. (2013). Beneficial effects of biochar application to contaminated soils on the bioavailability of Cd, Pb and Zn and the biomass production of rapeseed (*Brassica napus* L.). *Biomass and Bioenergy*, 57, 196-204.
- Huang, H. J., Yang, T., Lai, F. Y. and Wu, G. Q. (2017). Co-pyrolysis of sewage sludge and sawdust/rice straw for the production of biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 125, 61-68.
- Irfan, M., Chen, Q., Yue, Y., Pang, R., Lin, Q., Zhao, X. and Chen, H. (2016). Co-production of biochar, bio-oil and syngas from halophyte grass (*Achnatherum splendens* L.) under three different pyrolysis temperatures. *Bioresource Technology*, 211, 457-463.
- Kabiri, P., Motaghian, H. R., and Hosseinpour, A. R. (2018). Effect of biochars produced at different temperatures on the availability of zinc and maize (*Zea mays* L.) responses in a contaminated soil. *Journal of Water and Soil*, 32(4), 779-793. (In Farsi)
- Kaihanynejad, R., and Amirinejad, A. (2018). Investigating the effect of zeolite, sunflowers biochar and activated carbon on Pb stabilization in soils with different characteristics. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 49(3), 573-581. (In Farsi)
- 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.
- Kinney, T. J., Masiello, C. A., Dugan, B., Hockaday, W. C., Dean, M. R., Zygourakis, K. and Barnes, R. T. (2012). Hydrologic properties of biochars produced at different temperatures. *Biomass and Bioenergy*, 41, 34-43.
- Kiran, Y. K., Barkat, A., Cui, X. Q., Ying, F. E. N. G., Pan, F. S., Lin, T. A. N. G., and Yang, X. E. (2017). Cow manure and cow manure-derived biochar application as a soil amendment for reducing cadmium availability and accumulation by *Brassica chinensis* L. in acidic red soil. *Journal of integrative agriculture*, 16(3), 725-734.
- Komarek, A. R. (1994). *Fiber analysis system*. United States Patent. 370p.
- Krull, E. S., Baldock, J. A., Skjemstad, J. O. and Smernik, R. J. (2012). Characteristics of biochar: organo-chemical properties. In J. Lehmann and S. Joseph (Eds.). *Biochar for environmental management* (pp. 85-98). Routledge, UK.
- Kumar, D. and Pant, K. K. (2015). Production and characterization of biocrude and biochar obtained from non-edible de-oiled seed cakes hydrothermal conversion. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 115, 77-86.
- Lehmann, J. and S. Joseph. (2009). Biochar for environmental management: science and technology. *Earthscan*, London and Sterling, VA. 416p.
- Liang, J., Liu, J., Yuan, X., Dong, H., Zeng, G., Wu, H., Wang, H., Liu, J., Hua, S., Zhang, S., Yu, Z., He, X., and He, Y. (2015). Facile synthesis of alumina-decorated multi-walled carbon nanotubes for simultaneous adsorption of cadmium ion and trichloroethylene. *Chemical Engineering Journal*, 273, 101-110.
- Limwikran, T., Kheoruenromne, I., Suddhiprakarn, A., Prakongkep, N. and Gilkes, R. J. (2018). Dissolution of K, Ca, and P from biochar grains in tropical soils. *Geoderma*, 312, 139-150.
- Lu, K., Yang, X., Shen, J., Robinson, B., Huang, H., Liu, D. and Wang, H. (2014). Effect of bamboo and rice straw biochars on the bioavailability of Cd, Cu, Pb and Zn to *Sedum plumbizincicola*. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 191, 124-132.
- Mahmoodi, R., Hassani, D., Amiri, M. E., Aghaei, M. J., and Vahdati, K. (2015). Relationship between Some traits and nut production in walnut cultivars and genotypes. *Journal of Crop Production and Processing*, 4(13), 63-74. (In Farsi)

- Mani, T., Murugan, P., Abedi, J. and Mahinpey, N. (2010). Pyrolysis of wheat straw in a thermogravimetric analyzer: effect of particle size and heating rate on devolatilization and estimation of global kinetics. *Chemical Engineering Research and Design*, 88(8), 952-958.
- Mehnatkesh, A., Ayoubi, S., and Dehghani, A. A. (2016). Determination of the Most Important Factors on Rainfed Wheat Yield by Using Sensitivity Analysis in Central Zagros. *Iranian Journal of Field Crops Research*, 15(2), 257-266. (In Farsi)
- Moore, T. R. (1985). The Spectrophotometric Determination of Dissolved Organic Carbon in Peat Waters 1. *Soil Science Society of America Journal*, 49(6), 1590-1592.
- Moradi, N., Rasouli-Sadaghiani, M., and Sepehr, E. (2019). The effect of biochar produced from plant residues (pruning waste of trees and straw) on some of the microbiological indices in calcareous soils. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 50(6), 1381-1394.
- 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.
- Najafi-Ghiri, M. (2015). Effect of different biochars application on some soil properties and nutrients availability in a calcareous soil. *Iranian Journal of Soil Research*, 29(3), 352-358. (In Farsi)
- Novak, J. M., Lima, I., Xing, B., Gaskin, J. W., Steiner, C., Das, K. C., Ahmedna, M., Rehrah, D., Watts, D. W., Busscher, W. J. and Schomberg, H. (2009). Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand. *Annals of Environmental Science*, 3, 195-206.
- Pirayesh, H., Khazaeian, A., and Tabarsa, T. (2012). The potential for using walnut (*Juglans regia* L.) shell as a raw material for wood-based particleboard manufacturing. *Composites Part B: Engineering*, 43(8), 3276-3280.
- Puga, A. P., Abreu, C. A., Melo, L. C. A., and Beesley, L. (2015). Biochar application to a contaminated soil reduces the availability and plant uptake of zinc, lead and cadmium. *Journal of environmental management*, 159, 86-93.
- Rayment, G. E. and Higginson, F. R. (1992). Australian laboratory handbook of soil and water chemical methods, Australia.
- Rodriguez-Navarro, C., Ruiz-Agudo, E., Luque, A., Rodriguez-Navarro, A. B. and Ortega-Huertas, M. (2009). Thermal decomposition of calcite: Mechanisms of formation and textural evolution of CaO nanocrystals. *American Mineralogist*, 94(4), 578-593.
- Salem, J., and Zare, E. (2010). Study of almond marketing and comparative advantage in Yazd province. *Journal of Agricultural Economics Research*, 2(2), 73-90. (In Farsi)
- Singh, B., Camps-Arbestain, M. and Lehmann, J. (2017). *Biochar: a guide to analytical methods* (1th ed.). Australia: Csiro Publishing.
- 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.
- 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.
- Stevenson, F. J., Stevenson, E. J. and Cole, M. A. (1999). *Cycles of soils: carbon, nitrogen, phosphorus, sulfur, micronutrients*. John Wiley and Sons.
- Suliman, W., Harsh, J. B., Abu-Lail, N. I., Fortuna, A. M., Dallmeyer, I. and Garcia-Perez, M. (2016). Influence of feedstock source and pyrolysis temperature on biochar bulk and surface properties. *Biomass and Bioenergy*, 84, 37-48.
- Tag, A. T., Duman, G., Ucar, S. and Yanik, J. (2016). Effects of feedstock type and pyrolysis temperature on potential applications of biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 120, 200-206.
- Vaccari, F. P., Baronti, S., Lugato, E., Genesio, L., Castaldi, S., Fornasier, F., and Miglietta, F. (2011). Biochar as a strategy to sequester carbon and increase yield in durum wheat. *European Journal of Agronomy*, 34(4), 231-238.
- Van Soest, P. V., Robertson, J. B. and Lewis, B. A. (1991). Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber, and nonstarch polysaccharides in relation to animal nutrition. *Journal of Dairy Science*, 74(10), 3583-3597.
- Verheijen, F., Jeffery, S., Bastos, A. C., Van der Velde, M. and Diafas, I. (2010). Biochar application to soils. A critical scientific review of effects on soil properties, processes, and functions. *EUR*. 24099, 162.
- Walkley, A. and Black, I. A. (1934). An examination of Degtjareff method for determining soil organic matter and proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*, 37, 29-37.
- Wang, J. and Wang, S. (2019). Preparation, modification and environmental application of biochar: a review. *Journal of Cleaner Production*, 227, 1002-1022.
- Wang, Q., Han, K., Gao, J., Li, H. and Lu, C. (2017). The pyrolysis of biomass briquettes: Effect of pyrolysis temperature and phosphorus additives on the quality and combustion of bio-char briquettes. *Fuel*, 199, 488-496.
- Wang, Y., Hu, Y., Zhao, X., Wang, S. and Xing, G. (2013). Comparisons of biochar properties from wood material and crop residues at different temperatures and residence times. *Energy & fuels*, 27(10), 5890-5899.
- White, J. E., Catallo, W. J. and Legendre, B. L. (2011). Biomass pyrolysis kinetics: a comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91(1), 1-33.
- Yoo, G., and Kang, H. (2012). Effects of biochar

addition on greenhouse gas emissions and microbial responses in a short-term laboratory experiment. *Journal of Environmental Quality*, 41(4), 1193-1202.

Zhang, H., Voroney, R. P. and Price, G. W. (2015). Effects of temperature and processing conditions on biochar chemical properties and their influence on soil C and N transformations. *Soil Biology and Biochemistry*, 83, 19-28.

Zhao, Y., Feng, D., Zhang, Y., Huang, Y. and Sun, S.

(2016). Effect of pyrolysis temperature on char structure and chemical speciation of alkali and alkaline earth metallic species in biochar. *Fuel Processing Technology*, 141, 54-60.

Zolfi Bavariani, M., Ronaghi, A., Karimian, N., Ghasemi, R., and Yasrebi, J. (2016). Effect of poultry manure derived biochars at different temperatures on chemical properties of a calcareous soil. *Journal of Water and Soil Science*, 20(75), 73-86. (In Farsi)