تاثیرات دمای گرماکافت بر خصوصیات شیمیایی بیوچار تولید شده از ضایعات نی

سحر امیری نژاد ترک، عطاالله خادم الرسول، عبدالامیر معزی و احمد فرخیان فیروزی
بترتیب دانشجوی کارشناسی ارشد، استادیار، دانشیاران گروه علوم و مهندسی خاک دانشگاه شهید چمران اهواز
Coressponding author: a.khademalrasoul@scu.ac.ir

چکیده

بیوچار (زغال گیاهی) از جمله محصولات جانبی فرایند گرماکافت است که بعنوان منبعی از کربن و به دلیل خصوصیات ساختاری ویژه می تواند در کاهش تصاعد گازهای گلخانه ای و لذا حفظ و بهبود شرایط مطلوب زیست محیطی موثر باشد. متاثر از درجه حرارت فرایند گرماکافت و نیز خصوصیات زیتوده آلی مورد استفاده، بیوچارهای با خصوصیات مختلفی تولید می شود. لذا به منظور بررسی تاثیرات درجه حرارت بر فرایند گرماکافت این پژوهش بر پایه طرح بلوک کاملا تصادفی در ۳ تکرار، با ۳ دمای گرماگافت (۴۰۰، ۷۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد) بر تغییرات خصوصیات شیمیایی بیوچار (EC، pH، نسبت C به N، سطح ویژه، CEC، گروه های عاملی) تهیه شده از نی انجام شد و در این ارتباط از تکنیک FTIR جهت بررسی تغییرات گروه های عاملی متاثر از دمای گرماکافت استفاده شد. نتایج نشان داد که با افزایش دمای گرماکافت از ۴۰۰ به ۹۰۰ درجه سانتی گراد، هدایت الکتریکی(EC)، سطح ویژه، نسبت کربن به نیتروژن(C/N) بیوچار افزایش معنی داری (سطح ۵ درصد) نشان می دهد. نتایج طیف سنجی مادون قرمز نشان داد که با افزایش دمای گرماکافت از فراوانی گروه‌های عاملی غیرآروماتیک (O-H) کاسته و بر آروماتیسیته بیوچار افزوده می شود.

واژه های کلیدی: بیوچار، دمای گرماکافت، خصوصیات شیمیایی،FTIR، ضایعات نی

مقدمه

اساسا مدیریت ضایعات و پسماندها از اهمیت و جایگاه ویژه ای برخوردار است که هم از جهت زیست محیطی و هم از ابعاد اقتصادی می تواند برای مدیران و تصمیم گیران حائز اهمیت باشد. در این ارتباط مواد مختلفی وجود دارد که از آنجمله می توان به بیوچار اشاره نمود. بیوچار ماده‌ایی غنی از کربن و گروه‌های آروماتیک است که در اثر هیدرولیز حرارتی مواد آلی تحت شرایط محدود اکسیژن و در دماهای بالا تولید می شود و در برابر تجزیه شیمیایی و میکروبی مقاوم است در نتیجه سبب می شود کربن برای مدت صدها هزار سال غیر فعال شود. همچنین شامل عناصر دیگری (Si، P، S، N، H، O، K، کاتیون های بازی و فلزات سنگین) با نسبت های مختلف می باشد. بیوچار در درجه اول از حلقه آروماتیک کربنی تک و فشرده تشکیل شده است و با توجه به سطح بالا در واحد جرم و چگالی بار بالای آن در مقایسه با مواد آلی، ظرفیت بالاتری در جذب کاتیون‌ها را دارد.

دو فرایند مهم در تولید بیوچار شامل گرماکافت[1] و گازسازی[2] است. ممکن است گرماکافت منجربه تولید بیوچاری گردد که نسبت به تجزیه مقاوم است (Thies and Rillig, 2009). فرایند گرماکافت تا حدی ویژگی‌های بیوچار و پتانسیل استفاده از آن در کشاورزی و محیط زیست را تحت تأثیر قرار می دهد. فرایند گرماکافت بر اساس محدوده دما به سه کلاس: پایرولیز آهسته، پایرولیز سریع و پایرولیز خیلی سریع تقسیم می‌شود (Maschio and Koufopanos, 1992). هر فراورده‌ای به شکل گاز یا نفت می‌تواند به همراه بیوچار تولید گردد، که انرژی تولید شده برای مصارف دیگر قابل بازیافت بوده و یا می‌تواند به سادگی سوزانده شده و به شکل گرما آزاد شود. علاوه برآن بیوچار می‌تواند از توده‌های زیستی گوناگون تهیه شود. در نتیجه، سیستم‌های بسیار مختلف تولید بیوچار در مقیاس های مختلفی تولید شده اند. ممکن است این سیستم‌ها از تکنولوژی جدیدی استفاده کنند که همچون بیوچار، انرژی قابل بازیافتی تولید کرده و یا نکنند که این سیستم‌ها بسیار متنوع بوده و از واحدهای کوچک خانگی تا کارخانه‌های برق انرژی زیستی بزرگ را شامل می‌شوند(Lehmann and Joseph, 2009) روش‌های

[1] Pyrolysis
[2] Gasification

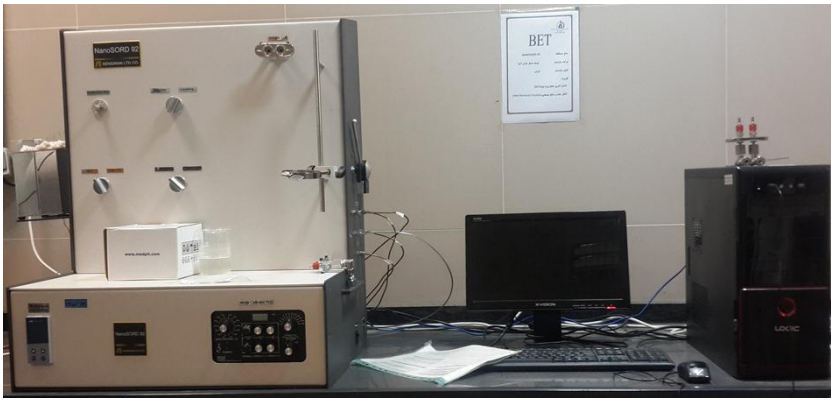
نام‌برده شده می‌توانند انرژی خالص را به شکل گاز و یا روغن همراه با بیوچار تولید کنند. ممکن است که این انرژی برای مصارف دیگر قابل بازیافت باشند. بیوچار به عنوان یک ماده آلی می تواند به بهبود خصوصیات فیزیکی و لذا شیمیایی خاک کمک نماید لذا استفاده از آن ضمن بهبود خصوصیات خاک در تحقق اهداف مدیریت پایدار نیز موثر می باشد. همچنین این ماده علاوه بر بخش سخت دارای یک بخش کاملا پویا (لابیل) می باشد که قادر به شرکت در واکنش های شیمیایی و بیولوژیکی با فاز محلول و تبادلی خاک است که این امر سبب می شود بعضا تاثیرات مثبت بیوچار در کوتاه مدت نیز مشاهده گردد. از دیگر اثرات سودمند بیوچار بهبود نگهداری آب در خاک، افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی و تعامل با چرخه مواد غذایی خاک از طریق تعدیل pH خاک و کاهش آبشویی عناصر غذایی در خاک می‌باشد. طی فرایند دو هزار ساله مواد آلی درون خاک تبدیل به هوموس کشاورزی می‌شود که می‌تواند کربن را حفظ کرده، امنیت تغذیه را افزایش دهد و مانع از جنگل زدایی شود. این پژوهش با هدف تاثیر دمای گرماکافت بر روند تغییرات بیوچار تهیه شده از نی انجام شد.

مواد و روش‌ها

برای انجام این پژوهش از ضایعات نی به عنوان بیوماس اولیه[3] استفاده شد (شکل ۱). این ضایعات در فرایند گرماکافت تحت تاثیر درجه حرارت های مختلف قرار گرفته و در نهایت بیوچار تولید گردید. به منظور تولید بیوچار، نمونه در شرایط فاقد اکسیژن را در جعبه‌ایی از جنس آهن گالوانیزه به مدت ۱ ساعت در کوره Muffle furnace مدل SEF-101 در سه سطح دمایی ۴۰۰ درجه سانتی گراد، ۷۰۰ درجه سانتی گراد و ۹۰۰ درجه سانتی گراد قرار داده شدند. تا هر سه مرحله گرماکافت به خوبی انجام گیرد پس از پایان مدت زمان مذکور خصوصیات بیوچار حاصله اندازه‌گیری شد.

شکل ۱- بیوماس نی (سمت چپ) و بیوچار تولید شده از ضایعات نی (سمت راست)

پس از انجام فرایند گرماکافت و تولید بیوچار یکسری از خصوصیات شیمیایی بیوچارهای تولید شده در درجه حرارت های مختلف اندازه گیری شد. خصوصیات اندازه گیری شده شامل pH ، EC، سطح ویژه (شکل ۲)، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)، نسبت C به N و گروه های عاملی می باشند.



شکل ۲- دستگاه اندازه گیری سطح ویژه

[3] Feed stock

به منظور اندازه گیری EC و pH بیوچار تهیه شده از ضایعات نی با نسبت ۱:۱۰ با آب مقطر به مدت ۳۰ دقیقه شیک شد، سپس pH آن با دستگاه pH سنج و هدایت الکتریکی با دستگاه EC سنج بر حسب دسی زیمنس بر متر (ds/m) قرائت گردید. اندازه گیری نیتروژن و کربن نمونه های بیوچار با استفاده از دستگاه آنالیز عنصری انجام شد. به منظور تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی بیوچار، ابتدا ۴ گرم نمونه بیوچار وزن گردید و درون لوله مخصوص ریخته شد. سپس ۲۰ میلی لیتر محلول استات آمونیوم ۱ مولار به آن اضافه شده و مدت ۳۰ دقیقه بر روی دستگاه شیکر تکان داده سپس غلظت هر کدام از عناصر کلسیم ، پتاسیم، سدیم و منیزم نمونه اندازه گیری شد. ظرفیت تبادل کاتیونی بیوچار از جمع جبری غلظت کاتیون‌های مذکور محاسبه گردید(Herbert et al., 2012).

اندازه‌گیری سطح ویژه بیوچار به روش BET انجام شد.این روش بر اساس سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط سطح ماده در دمای ثابت نیتروژن مایع کار می‌کند. اندازه گیری گروه عاملی بیوچار به روش طیف سنجی مادون قرمز(FTIR) انجام شد.

آنالیز داده ها

این پژوهش بر پایه طرح بلوک کاملا تصادفی در ۳ تکرار ، با هدف تأثیر دمای گرماگافت (۴۰۰، ۷۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد) بر روند تغییر خصوصیات شیمیایی بیوچار تهیه شده از نی انجام گرفت. آنالیز واریانس داده‌ها با استفاده از نرم افزار SPSS و مقایسه میانگین با آزمون چند دامنه ایی دانکن انجام شد.

نتایج و بحث

نتایج آنالیز آماری تاثیر دمای گرماکافت بر روند تغییر خصوصیات بیوچاردر جدول۱ ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود تاثیر افزایش دمای گرماکافت بر خصوصیات بیوچار در سطح ۵ درصد معنی‌دار شده است.

جدول ۱- نتایج آنالیز آماری تاثیر دمای گرماکافت بر خصوصیات شیمیایی بیوچار

منابع تغییرات	درجه آزادی	pH	EC	BET	CEC	C/N
نوع بیوچار	۲	۵/۵۱۸$^{n.s}$	۴/۲۰۳ *	۲۳۶۲۱/۰۴*	۱۰۱۲/۷۵*	۴۱۰/۳۲*
خطا	۶	۸/۴۵	۰/۰۰۹	۰/۰۰۷	۲۷۶/۷۲	۳۳/۳
کل	۸					

n.s: عدم معنی داری، *: معنی داری در سطح ۵ درصد

نتایج آنالیز تأثیر دمای گرماکافت بر خصوصیات شیمیایی بیوچار تهیه شده از نی در جدول ۲ ارائه شده است. همانگونه که در جدول ۲ مشاهده می شود با افزایش درجه حرارت فرایند گرماکافت میزان pH بیوچارهای تولید شده نیز افزایش یافته است به گونه ای که میزانpH بیوچار از ۹/۱۶ به ۱۰/۳۹ رسیده است. ولیکن تجزیه و تحلیل های آماری حاکی از عدم وجود اختلاف معنی دارد بین pH بیوچارهای مختلف تولید شده در درجه حرارت های ۴۰۰، ۷۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتیگراد می باشد (جدول ۲).

هدایت الکتریکی(EC) بیوچار با افزایش دمای گرماکافت از ۴۰۰ به ۹۰۰ درجه سانتیگراد از(ds/m) ۲/۰۷ به (ds/m) ۴/۲۶ رسیده است. آنالیزهای آماری انجام شده بیانگر وجود اختلاف آماری معنی دار بین تیمارهای حرارتی مختلف می باشد. طی پژوهشی بر روی بیوچارهای تولید شده از بیوماس های مختلف شامل نی، کلزا، ذرت، بادام زمینی و سویا تغییر در خصوصیات اسیدیته و هدایت الکتریکی بیوچارها را با افزایش دما گزارش نمودند (Yuan et al., 2011).

ظرفیت تبادل کاتیونی(CEC) با افزایش دمای گرماکافت کاهش یافته است. میزان اختلاف بین نمونه ها در سطح ۵ درصد معنی دار شده است. با افزایش دما از ۴۰۰ به ۹۰۰ درجه میزان ظرفیت تبادل کاتیونی از ۷۶/۶۴ به ۴۰/۴۷ رسیده است.

جدول ۲- مقایسه خصوصیات شیمیایی بیوچارهای تولید شده در درجه حرارت های مختلف فرایند گرماکافت

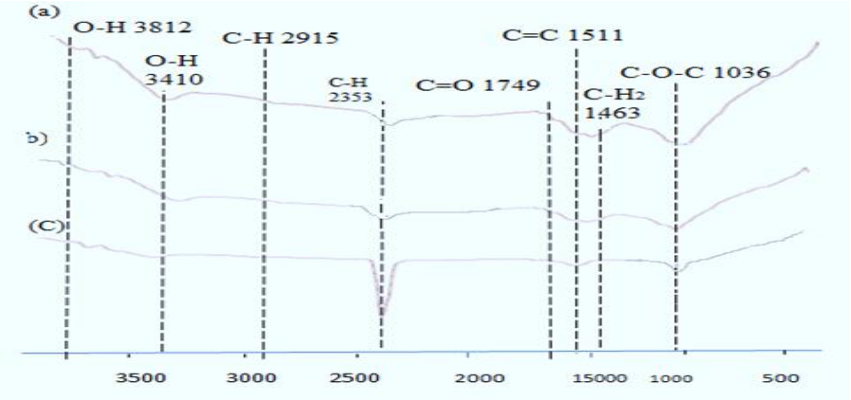
دمای گرماکافت	خصوصیات بیوچار				
	pH	EC	CEC	BET	C/N
۴۰۰	۹/۱۶ [a]	۲/۰۸ [c]	۷۶/۶۴ [a]	۱/۳۵ [c]	۲۳/۴۶ [c]
۷۰۰	۱۰/۰۵ [a]	۳/۹۲ [b]	۵۳/۱ [b]	۱۳/۴۶[b]	۳۶/۹۵[b]
۹۰۰	۱۰/۳۹ [a]	۴/۲۷[a]	۴۰/۴۷ c	۱۶۰/۷۴ [a]	۴۶/۷۵ [a]

سطح ویژه بیوچار با افزایش دمای گرماکافت به صورت معنی‌داری افزایش یافته است و میزان اختلاف بین سطح ویژه نمونه‌های بیوچار با افزایش دما از ۴۰۰ به ۷۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتی گراد در سطح ۵ درصد معنی دار شده است. به طوری که از ۱/۳۵ به ۱۶۰/۷۴ افزایش قابل توجهی یافته است. پژوهش های دیگری نیز افزایش در سطح ویژه را ناشی از افزایش دمای گرماکافت گزارش نموده اند. افزایش سطح ویژه با افزایش دمای گرماکافت به دلیل تبخیرآب و ترکیبات آلی بیوچار با افزایش دما اتفاق می‌افتد که سبب ایجاد منافذ ریز زیاد در سطح بیوچار شده و به دنبال آن سطح ویژه بیوچار افزایش می‌یابد، این افزایش در سطح ویژه عملا خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی را در خاک تحت تاثیر قرار می دهد (Ghani et al., 2013).

نتایج آنالیز عنصری نمونه‌های بیوچار تولید شده در دماهای گرماکافت مختلف نشان می‌دهد که با افزایش دمای گرماکافت اختلاف بین نمونه‌های بیوچار در سطح ۵ درصد معنی‌دار شده است. با افزایش دمای گرماکافت نسبت کربن به نیتروژن افزایش یافت و از ۲۳/۴۵ در نمونه ۴۰۰ درجه سانتی گراد به ۴۶/۷۵ در نمونه ۹۰۰ درجه سانتی گراد افزایش یافت.

دمای گرماکافت بر ویژگی‌های فیزیکی وشیمیایی بیوچار حاصل از بقایای کنوکارپوس در دمای ۲۰۰،۴۰۰،۶۰۰ و ۸۰۰ درجه نشان داد که محتوای عناصر H و N با افزایش دمای گرماکافت کاهش یافته و میزان کربن بیوچار با افزایش دما افزایش یافته است. .کاهش در میزان عناصر ناشی از شکسته شدن پیوندهای ضعیف در ساختار بیوچار و و کربونیزه شدن مواد در دمای بالا می‌باشد(Demirbas, 2004).

شکل ۳ مجموعه طیف های تهیه شده به روش طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) از بیوچار نی تهیه شده در دماهای گرماکافت مختلف را نشان می دهد. در دمای گرماکافت ۴۰۰ درجه سانتی گراد (شکل۴-۱-a) نمونه بیوچار در محدودهcm^{-1} ۱۰۱۲، cm^{-1} ۱۴۵۳، cm^{-1} ۱۶۹۳،cm^{-1} ۱۷۴۹ cm^{-1}، ۱۸۴۲ cm^{-1}، ۲۳۵۳cm^{-1}، ۳۴۱۴ cm^{-1}، ۳۸۱۲cm^{-1} پیک هایی را از خود نشان می‌دهد که به ترتیب مربوط به گروههای عاملی C-O-C خطی، C-H، C=C، آلکن، C=O (کربونیل)، C-H و O-H حلقوی می‌باشند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش دمای پایرولیزاز ۴۰۰ به ۷۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتی گراد از فراوانی گروه‌های عاملیC=O و C=C کاسته شده و گروه عاملی C-O، O-H حلقوی و C-H با شدت ضعیف‌تر باقی می‌مانند. نواک و همکاران طی مطالعه ایی به این نتیجه رسیدند که در دمای گرماکافت بالا، در محدوده پیک‌های ۳۴۰۰ که گروه‌های O-H و پیوندهای قوی اکسیژن را بسط می‌دهد شدت گروه عاملی مربوطه با افزایش دمای گرماکافت کاسته می‌شود، که نشان از دست دادن آب و تشکیل ساختار آروماتیک همراه با افزایش دمای پایرولیز می‌باشد.در دمای پایرولیز پایین نمونه‌های بیوچار عمدتا ساختار هیدراته و کربوهیدرات خود را حفظ می‌کنند در حالی که در دمای گرماکافت بالا حالت هیدراته خود را از دست می دهند (از دست دادن گروه های O-H) و خاصیت آروماتیکی بیوچارها افزایش می‌یابد. دمای گرماکافت بالا منجر به ناپدید شدن گروه‌های کربن از گروه‌های کربوکسیل، کربونیل و هیدروکسیل از گروه‌های عاملی مربوطه می گردد. به بیان بهتر با افزایش دمای گرماکافت بر آروماتیسیته بیوچار حاصله از فرایند افزوده می گردد. نتایج حاصل از این پژوهش با نتایج (Chen et al., 2014) انطباق دارد که محتوای کربن بیوچارها با افزایش دمای گرماکافت افزایش می یابد و افزایش کربن در نتیجه افزایش دمای گرماکافت ناشی از کربونیزه شدن می باشد.



شکل ۳—طیف های FTIR بیوچار تهیه شده از نی در دمای پایرولیز(a)۴۰۰، (b)۷۰۰ (c) ۹۰۰ درجه سانتی گراد

نتیجه گیری

دمای گرماکافت یک عامل کلیدی و تاثیرگذار بر خصوصیات شیمیایی بیوچار تهیه شده از نی می‌باشد. نتایج نشان داد که با افزایش دمای گرماکافت از ۴۰۰ به ۹۰۰ درجه سانتی گراد سطح ویژه، هدایت الکتریکی و نسبت کربن به نیتروژن بیوچار افزایش یافت. همچنین بررسی گروه های عاملی به کمک تکنیک طیف سنجی مادون قرمز بیانگر کاهش گروه های عاملی O-H و افزایش گروه های عاملی با ساختار حلقوی متاثر از افزایش دمای گرماکافت می باشد. در نتیجه انتخاب دمای گرماکافت با توجه به هدف ما از تولید بیوچار می باشد زیرا خصوصیات بیوچارهای تولید شده در دماهای مختلف با هم متفاوت می باشد.

منابع

Chen Tan, Zhang Yaxin, Wang Hongtao, Lu Wenjing, Zhou Zeyu, Zhang Yuancheng, Ren Lulu.2014. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. Bioresource technology 164(2014)47-54

Demirbas, A. 2004. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. J. Anal. Appl. Pyrolysis 72, 243–248.

Ghani,W.A.W.A.K., Mohd,A., da Silva,G.,Bachmann,R.T., Taufiq-Yap,Y.H., Rashid,U and Ala'a,H. 2013. Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: Chemical and physical characterization. Industrial Crops and Products

Herbert, L., Hosek, I. and Kripalani, R. 2012. The characterization and comparison of Biochar produced from a decentralized reactor using forced air and natural draft Pyrolysis. California Polytechnic State University, San Luis Obispo. Materials Engineering Department, pp: 24-26.

Lehmann, J., and Joseph, S. 2009. Biochar for environmental management: an introduction. In: Biochar for Environmental Management: Science and Technology. J. Lehmann, and S. Joseph (eds.). Earthscan, London, UK, pp. 1–12.

Maschio GC, Koufopanos AL. 1992. Pyrolysis, a promising route for biomass utilization. Bioresource Technology, 42(3): 219-231. Glaser B. 2007. Prehistorically modified soils of central Amazonia: a model for sustainable agriculture in the twenty-first century. Philosophical Transactions of the Royal Society, Biological Sciences, 362(1478): 187-196

Thies JE, and Rillig MC, 2009. Characteristics of biochar: biological properties. Biochar for Environmental Management: Science and Technology: 85-105.

Yuan, J., Xu, R., Zhang, H., 2011. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. Bioresour. Technol. 102, 3488–3497

Study the effects of pyrolysis temperature on chemical characteristics of biochar produced from Cane sewage

S. Amirinejad tork, A. Khademalrasoul, A. Amir Moezzi, A. Farokhian Firouzi
Master student, Assistant Professor, Associate Professors respectively of Shahid Chamran University of Ahvaz

Abstract
Biochar is one of the main by-products of pyrolysis that is the source of Carbon and regarding its aromatic structure is able to mitigate greenhouse gases emission so to maintain favorable environmental condition. The pyrolysis temperature and biomass characteristics are effective on biochar properties. Therefore in this study effects of different pyrolysis temperature (400, 700, 900) on chemical characteristics of biochar (EC, pH, C/N, specific surface area, CEC, functional groups) based on randomized completely block design with 3 replications done and in order to investigate functional group changes FTIR technique used. Results showed that with increase the pyrolysis temperature from 400 to 900, EC, specific surface area, C/N, significantly (5%) is increased. The results from FTIR showed that with temperature increasing linear functional groups (O-H) decreased and the biochar aromaticity increased.

Keywords: Biochar, temperature of pyrolysis, chemical characteristics, FTIR, Cane sewage