مقایسه سینتیک رهاسازی پتاسیم از سه نوع بیوچار با عصاره‌گیرهای مختلف

شهلا بهمنی [۱]، محبوبه ضرابی [۲]، اکرم فاطمی [۳]
۱ و ۲- به ترتیب دانشجوی کارشناسی ارشد و استادیار گروه علوم خاک، دانشگاه ملایر، ۳- استادیار گروه علوم خاک، دانشگاه رازی کرمانشاه

چکیده

در این پژوهش، سینتیک رهاسازی پتاسیم در سه نوع بیوچار تهیه شده از باگاس نیشکر، پوسته چوبی گردو و درختان جنگلی، توسط پنج عصاره‌گیر شامل آب مقطر، کلرید کلسیم ۰/۱ و ۰/۰۱مولار، کلرید سدیم ۰/۱ و ۰/۰۱ مولار مورد بررسی قرار گرفت. سینتیک رهاسازی پتاسیم تبادلی با ۱۲ بار عصاره‌گیری ۳۰ دقیقه‌ای متوالی توسط عصاره‌گیرهای فوق الذکر انجام شد. جهت بررسی سرعت رهاسازی پتاسیم از مدل‌های سینتیکی توصیف کننده استفاده شد. مقدار پتاسیم تجمعی آزاد شده در بیوچارهای مورد مطالعه در دامنه ۲/۱۱ تا ۲۶/۲۴ گرم برکیلوگرم به دست آمد. در تمامی بیوچارهای مورد آزمایش، بیشترین و کمترین پتاسیم تجمعی رها شده به ترتیب توسط عصاره‌گیرهای کلرید کلسیم ۰/۱ مولار و آب مقطر مشاهده شد. با توجه به مقادیر R^2 و SE سینتیک رهاسازی پتاسیم به طور رضایت بخشی با مدل الوویچ توصیف شد. میانگین سرعت رهاسازی پتاسیم از بیوچارهای باگاس نیشکر، درختان جنگلی و پوسته چوبی گردو در معادله الوویچ به ترتیب ۳/۶۰، ۰/۸۹ و ۰/۴۰ گرم بر کیلوگرم دقیقه به دست آمد.

کلید واژه‌ها: پتاسیم، سینتیک، بیوچار

مقدمه

بیوچار مواد آلی مقاوم به تجزیه بوده که از حرارت دادن زیست توده در شرایط عدم وجود اکسیژن به دست می‌آید (Namgay et al., 2010). شناخت تغییرات ایجاد شده بر اثر مصرف بیوچار در خاک، می‌تواند به عنوان کلید مدیریتی در خاکهای کشاورزی محسوب شود (Mustafa et al., 2010). بیوچار سبب افزایش حاصلخیزی خاک می‌شود و پتانسیلهای امیدبخشی در بسیاری از کاربردها شامل تثبیت کربن، بهبود حاصلخیزی خاک، تصفیه آب و اصلاح محیط زیست فراهم نموده است (Xue, 2012).

مطالعه سرعت رهاسازی پتاسیم در جهت مدیریت و استفاده صحیح از منابع خاکی و همچنین در فراهمی و قدرت تأمین پتاسیم از اهمیت فوق العاده‌ای برخوردار است (بحرینی طوحان و همکاران، ۱۳۸۹). سینتیک با تغییرات خصوصیات شیمیایی در واحد زمان سروکار دارد و به طور ویژه‌ای با سرعت تغییرات در ارتباط است. سرعت رهاسازی پتاسیم از خاک‌ها با روش‌های مختلفی مورد مطالعه قرار گرفته است. حسین پور و کاووسی(۱۳۸۳) سینتیک آزادسازی پتاسیم در خاک‌های گیلان را با استفاده از اسید سیتریک ۱۰ میلی مولار مورد بررسی قرار دادند. اهداف این مطالعه بررسی و مقایسه سرعت رهاسازی پتاسیم از سه نوع بیوچار تهیه شده از مواد اولیه متفاوت توسط عصاره‌گیرهای گوناگون و همچنین بررسی چگونگی رهاسازی پتاسیم از بیوچارهای مختلف به کمک معادلات سینتیکی می‌باشد.

مواد و روش‌ها

برای انجام این تحقیق از سه نوع بیوچار شامل باگاس نیشکر، پوسته چوبی گردو و درختان جنگلی(توسکا، راش و ممرز) با پیرولیز در دمای ۳۵۰ تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد استفاده شد. ابتدا بیوچارها از الک نیم میلیمتری عبور داده شدند و برخی از خصوصیات شیمیایی آن‌ها توسط عصاره‌ای با نسبت ۱:۲۰ بیوچار به آب مقطر تعیین گردید. مقدار pH و EC بیوچارها بعد از ۲۴ ساعت توسط دستگاه‌های پ هاش متر و EC متر اندازه گیری شد (ASTM, 1999). کلسیم، منیزیم، سدیم و پتاسیم

تبادلی با استفاده از عصاره‌گیر استات آمونیوم یک مولار (pH=۷) بعد از یک ساعت شیک و سه دقیقه سانتریفیوژ عصاره‌گیری شد. در عصاره به‌دست آمده مقدار کلسیم و منیزیم توسط عمل تیتراسیون و مقدار سدیم و پتاسیم هم با دستگاه فلیم فتومتر قرائت شد (Hendershot et al., 2008). به منظور بررسی میزان پتاسیم تجمعی رها شده از بیوچارها از پنج عصاره گیر شامل آب مقطر، کلرید کلسیم ۰/۱ و ۰/۰۱مولار، کلرید سدیم ۰/۱ و ۰/۰۱ مولار استفاده شد. عصاره‌گیری به صورت پی در پی و در فواصل زمانی ۳۰ دقیقه‌ای و ۱۲ بار انجام شد. تمام آزمایشات در دو تکرار صورت گرفت. به منظور توصیف سرعت رهاسازی پتاسیم از بیوچارها توسط عصاره‌گیرهای مختلف از معادلات سینتیکی استفاده شد (جدول ۱).

جدول ۱- معادلات سینتیکی استفاده شده برای توصیف سرعت رهاسازی پتاسیم

نام معادله	مرتبه صفر	مرتبه اول	مرتبه دوم	الوویچ	تابع توانی	پارابولیک
معادله	$(q_o - q_t) = q_o$ - bt	$\mathrm{Ln}(q_o - q_t) = ln\ q_o$ - bt	$1/q_t$=a - bt	q_t=a + b lnt	$\ln q_t$=lna + b lnt	q_t=a + b $t^{0/5}$

نتایج و بحث

جدول ۲ برخی از ویژگیهای شیمیایی تعیین شده در بیوچارهای مختلف توسط عصاره‌ای با نسبت ۱:۲۰ بیوچار به آب مقطر را نشان می‌دهد. بیوچارهای مورد آزمایش دارای pH قلیایی هستند و هدایت الکتریکی بیوچار باگاس نیشکر در مقایسه با دو بیوچار پوسته چوبی گردو و درختان جنگلی بیشتر است. بیوچار باگاس نیشکر دارای بیشترین مقدار پتاسیم، سدیم و منیزیم تبادلی اندازه‌گیری شده نسبت به دو بیوچار دیگر می‌باشد. مقدار پتاسیم تجمعی خارج شده از باگاس نیشکر برخلاف دو بیوچار دیگر بیشتر از مقدار پتاسیم عصاره گیری شده توسط استات آمونیم یک مولار است.

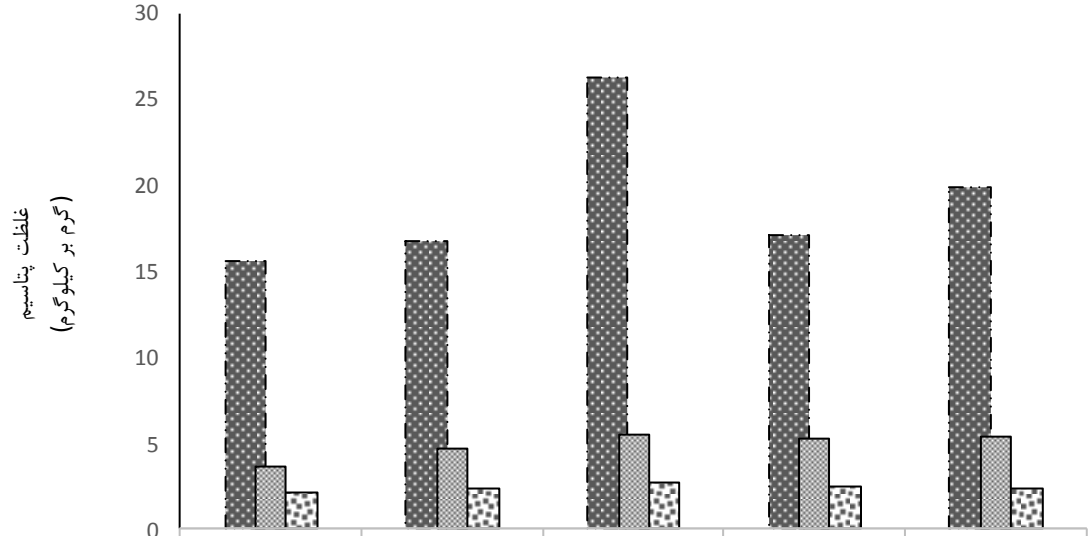
جدول ۲- برخی از ویژگیهای شیمیایی در بیوچارهای مورد مطالعه

بیوچار	pH	EC ($ds.m^{-1}$)	K*	Na*	Ca*	Mg*
			($g\ kg^{-1}$)			
بیوچار باگاس نیشکر	۷/۴۸	۲/۸۷	۱۶/۲۷	۲/۷۲	۷/۶۰	۳/۱۲
بیوچار پوسته چوبی گردو	۷/۵۳	۰/۴۲	۲/۳۰	۰/۰۸	۲/۰۰	۰,۷۲
بیوچار درختان جنگلی	۸/۰۰	۰/۵۷	۶/۰۸	۰/۷۷	۱۱/۲۰	۱/۹۲

* : اندازه گیری شده توسط استات آمونیم یک مولار

عصاره‌گیرها مقادیر متفاوتی از پتاسیم را از بیوچارهای مورد مطالعه عصاره‌گیری کردند. بیشترین مقدار پتاسیم تجمعی عصاره‌گیری شده توسط عصاره‌گیر کلرید کلسیم ۰/۱ مولار، از هر سه نوع بیوچار باگاس نیشکر(۲۶/۲۴ گرم بر کیلوگرم)، پوسته چوبی گردو (۲/۶۸ گرم بر کیلوگرم) و درختان جنگلی (۵/۵۴ گرم بر کیلوگرم) استخراج شد. آبی که محتوی غلظت بالایی از کلسیم، منیزیم و سدیم باشد باعث افزایش در واجذبی و آبشویی پتاسیم می‌شود (جلالی و مریخ پور، ۲۰۰۸). کمترین مقدار پتاسیم تجمعی نیز در هر سه بیوچار توسط آب مقطر استخراج شد.

شکل(۱) مقدار تجمعی پتاسیم آزاد شده با عصاره‌گیرهای متفاوت بعد از ۱۲ بار عصاره‌گیری متوالی در بیوچارهای مورد مطالعه را نشان می‌دهد.



	آب مقطر	کلرید کلسیم ۰,۰۱	کلرید کلسیم ۰,۱	کلرید سدیم ۰,۰۱	کلرید سدیم ۰,۱
بیوچار باگاس نیشکر	15.62	16.72	26.24	17.11	19.86
بیوچار پوسته گردو	2.11	2.39	2.68	2.44	2.38
بیوچار درختان جنگلی	3.63	4.64	5.54	5.3	5.38

عصاره گیرها

شکل ۱- میانگین پتاسیم تجمعی آزاد شده از بیوچارهای مختلف با عصاره‌گیرهای متفاوت

با توجه به نتایج به‌دست آمده از برازش نتایج حاصل از داده‌ها بر معادلات سینتیکی، معادلات الوویچ، نمایی و پارابولیک دارای بیشترین ضرایب تبیین(R^2) و کمترین خطای استاندارد (SE) در بیوچارهای مورد مطالعه بوده و به عنوان مدلهای سینتیکی توصیف کننده معرفی می‌شوند(جدول ۳). در مطالعه جلالی و ضرابی (۲۰۰۶) در تعدادی از خاک های آهکی استان همدان بهترین معادله توصیف کننده رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی با کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار معادله توانی گزارش شد.

در جدول۴ ضرایب a و b بهترین معادلات سینتیکی توصیف کننده رها سازی پتاسیم آورده شده است. مقدار ثابتb شیب معادله و به عنوان معیاری از سرعت رهاسازی در نظر گرفته می‌شود. ثابت سرعت رهاسازی پتاسیم در بیوچار باگاس نیشکر بیشترین و در بیوچار پوسته چوبی گردو کمترین مقدار را در عصاره‌گیرهای مختلف به خود اختصاص داده است. مقدار a یا عرض از مبدا نشان دهنده سرعت اولیه و فوری رهاسازی پتاسیم است (Rahmatullah Mengel., 1998) . بیشترین مقدار a توسط عصاره‌گیرهای کلرید کلسیم و سدیم ۰/۱ مولار در بیوچار باگاس نیشکر و کمترین مقدار a در بیوچار پوسته چوبی گردو با عصاره‌گیر آب مقطر به دست آمد.

بیشترین سرعت رهاسازی در همه بیوچارها با توجه به مقدار b مربوط به معادله الوویچ بود. میانگین سرعت رهاسازی بیوچارهای باگاس نیشکر، درختان جنگلی و پوسته گردو در معادله الوویچ به ترتیب ۳/۶۰، ۰/۸۹ و ۰/۴۰گرم بر کیلوگرم دقیقه بود.

جدول ۳- مقادیر ضرایب تبیین (R^2) و خطای استاندارد (SE) در مدلهای سینتیکی

عصاره گیر	بیوچار	الوویچ		نمایی		پارابولیک	
		R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE
کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار	بیوچار باگاس نیشکر	۰/۹۵۷	۰/۵۳۴	۰/۹۰۹	۰/۰۶۴	۰/۸۶۰	۰/۹۶۵
	بیوچار پوسته گردو	۰/۹۷۰	۰/۰۵۳	۰/۹۳۳	۰/۰۴۲	۰/۸۹۴	۰/۰۹۹
	بیوچار درختان جنگلی	۰/۹۶۲	۰/۱۲۷	۰/۹۲۱	۰/۰۵۲	۰/۸۶۹	۰/۲۳۵
کلرید کلسیم ۰/۱ مولار	بیوچار باگاس نیشکر	۰/۹۶۳	۰/۷۶۰	۰/۹۶۹	۰/۰۳۷	۰/۹۵۷	۰/۸۱۷
	بیوچار پوسته گردو	۰/۹۹۱	۰/۰۳۵	۰/۹۸۵	۰/۰۲۲	۰/۹۷۲	۰/۰۶۲
	بیوچار درختان جنگلی	۰/۹۶۴	۰/۱۲۹	۰/۹۲۹	۰/۰۴۲	۰/۸۷۷	۰/۲۳۸
آب مقطر	بیوچار باگاس نیشکر	۰/۹۷۰	۰/۴۰۲	۰/۹۲۸	۰/۰۵۳	۰/۸۸۳	۰/۷۸۷
	بیوچار پوسته گردو	۰/۹۹۶	۰/۰۲۰	۰/۹۹۵	۰/۰۱۲	۰/۹۸۲	۰/۰۳۹
	بیوچار درختان جنگلی	۰/۹۹۶	۰/۰۳۷	۰/۹۷۳	۰/۰۳۵	۰/۹۴۳	۰/۱۳۵
کلرید سدیم ۰/۰۱ مولار	بیوچار باگاس نیشکر	۰/۹۸۸	۰/۳۳۳	۰/۹۴۹	۰/۰۵۷	۰/۹۱۹	۰/۸۵۳
	بیوچار پوسته گردو	۰/۹۹۶	۰/۰۲۳	۰/۹۸۱	۰/۰۲۷	۰/۹۶۱	۰/۰۷۰
	بیوچار درختان جنگلی	۰/۹۹۴	۰/۰۷۲	۰/۹۶۱	۰/۰۵۲	۰/۹۳۸	۰/۲۳۹
کلرید سدیم ۰/۱ مولار	بیوچار باگاس نیشکر	۰/۹۱۶	۰/۸۱۱	۰/۸۶۶	۰/۰۶۸	۰/۷۹۶	۱/۲۶۳
	بیوچار پوسته گردو	۰/۹۹۵	۰/۰۲۰	۰/۹۸۸	۰/۰۱۶	۰/۹۶۶	۰/۰۵۱
	بیوچار درختان جنگلی	۰/۹۴۷	۰/۱۶۷	۰/۹۰۴	۰/۰۵۴	۰/۸۴۱	۰/۲۸۶
میانگین		۰/۹۷۴	۰/۲۳۵	۰/۹۴۶	۰/۰۴۲	۰/۹۱۰	۰/۴۰۹

جدول ۴- ثابتهای معادلات سینتیکی برازش داده شده بر پتاسیم تجمعی آزاد شده با عصاره‌گیرهای مختلف در بیوچارهای مورد مطالعه

عصاره گیر	بیوچار	الوویچ		نمایی		پارابولیک	
		a g kg^{-1}	**b** g kg^{-1} min^{-1}	**a** g kg^{-1}	**b** g kg^{-1} min^{-1}	**a** g kg^{-1}	**b** g kg^{-1} $min^{-1/2}$
کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار	بیوچار باگاس نیشکر	-۱/۵۳۶	۳/۱۸۴۸	۱/۳۷۶۹	۰/۲۵۴۱	۷/۴۷۸۳	۰/۵۳۳۵
	بیوچار پوسته گردو	۰/۱۸۸۹	۰/۳۷۸۳	-۰/۲۸۱	۰/۲۰۰۴	۱/۲۴۸۳	۰/۰۶۴۲
	بیوچار درختان جنگلی	۰/۰۴۲۹	۰/۸۰۱۱	۰/۲۷۳	۰/۲۲۲۲	۲/۳۰۵۵	۰/۱۳۴۶
کلرید کلسیم ۰/۱ مولار	بیوچار باگاس نیشکر	-۴/۱۰۷۵	۴/۸۵۸۵	۱/۶۷۰۸	۰/۲۶۳	۹/۰۸۲۱	۰/۸۵۶
	بیوچار پوسته گردو	-۰/۰۷۶۱	۰/۴۶۰۴	-۰/۳۳۰۸	۰/۲۲۳۵	۱/۱۸۱۲	۰/۰۸۰۶
	بیوچار درختان جنگلی	۰/۶۸۳۵	۰/۸۳۸۹	۰/۶۲۸۳	۰/۱۸۹۲	۳/۰۴۷	۰/۱۴۱۳
آب مقطر	بیوچار باگاس نیشکر	-۰/۷۴۱۵	۲/۸۵۲۹	۱/۳۹۷۳	۰/۲۳۸۲	۷/۲۹۲	۰/۴۸۱
	بیوچار پوسته گردو	-۰/۰۴۴۴	۰/۳۶۲۱	-۰/۵۴۷۵	۰/۲۲۰۷	۰/۹۴۱۹	۰/۰۶۳۶
	بیوچار درختان جنگلی	-۰/۵۲۴۵	۰/۷۱۱۶	-۰/۲۱۷۳	۰/۲۶۱۷	۱/۴۴۷۴	۰/۱۲۲۴
کلرید سدیم ۰/۰۱ مولار	بیوچار باگاس نیشکر	-۴/۵۹۴۱	۳/۷۵۳۴	۱/۰۹۶	۰/۳۰۵۹	۵/۸۸۲۹	۰/۶۳۹۷
	بیوچار پوسته گردو	-۰/۱۸۲۹	۰/۴۴۲۲	-۰/۵۰۲۷	۰/۲۳۸۹	۰/۰۳۲۹	۰/۰۷۶۸
	بیوچار درختان جنگلی	-۱/۷۲۱۴	۱/۲۰۶۳	-۰/۱۸۳۷	۰/۳۲۳۳	۱/۶۲۷۳	۰/۲۰۷
کلرید سدیم ۰/۱ مولار	بیوچار باگاس نیشکر	۰/۷۹۱۶	۳/۳۷۰۵	۱/۷۶۲۵	۰/۲۱۸۶	۱۰/۴۵۷	۰/۵۵۵۲
	بیوچار پوسته گردو	۰/۳۴۰۵	۰/۳۴۲۳	-۰/۱۷۷۱	۰/۱۷۷۴	۱/۲۷۹۳	۰/۰۵۹۶
	بیوچار درختان جنگلی	۰/۳۵۳۶	۰/۸۸۱۸	۰/۵۰۹۶	۰/۲۰۷۷	۲/۸۵۹۲	۰/۱۴۷

نتیجه گیری

مقادیر مختلف پتاسیم رهاسازی شده در این پژوهش نشان می‌دهد، عصاره‌گیرهای مختلف توانایی متفاوتی در عصاره‌گیر پتاسیم از بیوچارها دارند. بیشترین مقدار پتاسیم تجمعی رهاسازی شده در بیوچار باگاس نیشکر توسط عصاره‌گیر کلرید کلسیم ۰/۱۰ مولار مشاهده شد. میانگین سرعت رهاسازی بیوچارهای باگاس نیشکر، درختان جنگلی و پوسته گردو در معادله الوویچ به ترتیب ۳/۶۰، ۰/۸۹ و ۰/۴۰گرم بر کیلوگرم دقیقه به‌دست آمد.

منابع

بحرینی طوحان، م.، دردی پور، ا .و موحدی نائینی، ع.۱۳۸۹ . سرعت رها سازی پتاسیم غیر تبادلی با استفاده از اسید سیتریک و کلرید کلسیم .رقیق در خاک های زراعی سری های غالب استان گلستان .مجله علوم وفنون کشاورزی و منابع طبیعی، شماره‌ی ۱۴، صفحه ۱۱۳ تا ۱۲۶.

حسین پور، ع. و کاووسی، م ۱۳۸۳ . سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی و پاسخ گیاه در تعدادی از خاک های گیلان . مجله علوم کشاورزی، شماره‌ی ۸، صفحه های ۳۴۷ تا ۳۵۵.

ASTM. ۱۹۹۹. ASTM C۹۹-۲۵ Standard Test Methods for Chemical Analysis of Limestone, Quicklime, and Hydrated Lime. American Society for Testing Materials, West Conshohocken, PA.

Hendershot, W.H., Lalande, H., Duquette, M., 2008. Ion exchange and exchangeable cations. In: Carter, M.R., Gregorich, E.G. (Eds.), Soil Sampling and Methods of Analysis, second ed. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 197–206

Jalali M. and Zarabi M. 2006. Kinetics of nonexchangeable-potassium release and plant response in some calcareous soils. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 169:196-204

Jalali M., Merikhpour H., Kaledhonkar M.J. and Van Der Zee S.E.A.T.M. 2008. Effects of wastewater irrigation on soil sodicity and nutrient leaching in calcareous soils. Agriculture Water Management. 95: 143-153.

Mustafa K.H., Strezov V., Chan K.Y. and Nelson P.F. 2010. Agronomic properties of wastewater sludge biochar and bioavailability of metals in production of cherry tomato (Lycopersicon esculentum).Chemosphere, 78:1167- 1171

Mengel K. and Rahmatullah D.H. 1998. Release of Potassium from the silt and sand fraction of loess-drived soils.Soil Science, 163: 805-813.

Najafi-Ghiri, M., A. Abtahi, H. Owliaie, S.S. Hashemi, H. Koohkan. 2011. Factors Affecting Potassium Pools Distribution in Calcareous Soils of Southern Iran. Arid Land Research and Management.25 (4):313-27.

Namgay T., Singh B. and Singh B.P. 2010. Influence of biochar application to soil on the availability of As, Cd,Cu, Pb, and Zn to maize (Zea mays). Aust. J. Soil Res., 48: 638-647.

Xue Y., Gao B., Yao Y., Inyang M., Zhang M., Zimmerman A.R. and Ro K.S. 2012. "Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: Batch and column tests". Chemical Engineering Journal, 200: 673-680.

Kinetics of Potassium Release in Three Kinds Biochar with Different Extractants

Sh. Bahmani[1], M. Zarabi[2], A. Fatemi[3]

1 and 2- M.Sc. Student and Assistant professor, Department of soil science, Faculty of Agriculture, Malayer university, Malayer, Iran, 3- Assistant Professor, Faculty of agriculture, Razi university, Kermanshah, Iran

Abstract

We studied kinetics of cumulative potassium (K) release in three kinds biochar (sugarcane bagasse, walnut shell and forest tree bark). Kinetics experiments were conducted with 12 consecutive 30-minute extraction using distilled water, 0.1 and 0.01 M calcium chloride, and 0.1 and 0.01 M sodium chloride. Kinetics models were used to describe cumulative K release. Cumulative K released from Biochars using different extractants ranged from 2.11 to 26.24 g kg^{-1}. In all Biochars, the highest and lowest cumulative K wsa released by 0.1 M calcium chloride and distilled water, respectively. Due to the highest R^2 and lowest SE K release was described best with Elovich model, in all extractants. Average K release rate of Elovich model in sugarcane bagasse, walnut shell and forest tree bark biochars were 3.60, 0.89 and 0.4 g kg^{-1} min^{-1}, respectively.

Keywords: Potassium, Kinetics, Biochar