

تأثیر دمای گرماکافت بر برخی ویژگی‌های زغال زیستی حاصل از ضایعات نخل و توانایی جذب کادمیوم توسط آن

سحر امیری نژاد ترک^{۱*}، دکتر عبدالامیر معزی^۲، دکتر عطاله خادم الرسول^۳، دکتر احمد فرخیان فیروزی^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد خاکشناسی دانشگاه شهید چمران اهواز، ۲- دانشیار گروه خاکشناسی دانشگاه شهید چمران اهواز، ۳- استادیار گروه خاکشناسی دانشگاه شهید چمران اهواز

چکیده

آلودگی آب و عناصر سنگین (Cd) استفاده از فاضلاب را محدود می‌سازد. راه کارهای فراوانی برای تصفیه و پالایش این آب‌ها از عناصر سنگین از جمله زغال زیستی وجود دارد. از آنجایی که خصوصیات زغال زیستی تحت تأثیر دمای گرماکافت قرار می‌گیرد لذا آزمایشی با هدف تعیین دمای گرماکافت مناسب جهت تولید زغال زیستی از ضایعات نخل و کاهش آلودگی کادمیوم فاضلاب توسط آن اجرا گردید. تیمارهای این آزمایش شامل سه درجه حرارت گرماکافت (۴۰۰، ۷۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد) با سه تکرار در طرح آزمایشی کرت‌های کاملاً تصادفی مستقر شدند. نتایج نشان داد که افزایش دمای گرماکافت موجب افزایش pH، EC، C/N و سطح ویژه زغال زیستی و کاهش ظرفیت تبادل کاتیونی گردید. زغال زیستی تولید شد در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان زغال زیستی مناسب انتخاب و در نسبت ۰/۲ درصد موجب کاهش غلظت کادمیوم در آب آلوده گردید.

کلیدواژه: ضایعات نخل، زغال زیستی، ویژگی‌ها، گرماکافت، کادمیوم

مقدمه

امروزه آلودگی آب به فلزات سنگین یکی از مشکلات رو به رشد، در سراسر جهان است. غلظت بیش از حد فلزات سنگین در آب و خاک، اغلب بوسیله فعالیت‌های بشر، از قبیل صنایع معدنی و استخراج از سنگ معدن‌های حاوی این فلزات، استفاده از کودها و مواد شیمیایی کشاورزی و غیره و نهایتاً تخلیه پساب‌ها و زهاب‌های حاصل از این فعالیت‌ها منتهج می‌شود. از طرفی آلودگی رو به افزایش فاضلاب‌های شهری و صنعتی دارای ترکیبات سمی حاصل از توسعه و رشد صنایع مسئله نگران‌کننده‌ای است. فلزات سنگین به لحاظ ماهیت غیر قابل تجزیه، سمیت شدید، تجمع‌پذیر و سرطان‌زا بودن آب‌های پذیرنده را جهت مصارف مختلف نامطلوب می‌سازد (یولمان و همکاران، ۲۰۰۳). کادمیوم یکی از مهم‌ترین فلزات سنگینی است که در صنایع الکتریکی، باتری‌سازی، آبکاری و ساخت راکتورهای هسته‌ای کاربرد دارد. عوارض سوءبهداشتی کادمیوم مانند آسیب به کلیه، تجمع خون در ریه و شش و زخم‌های پوستی در انسان به اثبات رسیده است (ین و همکاران، ۱۹۸۹). روش‌های زیادی برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب از جمله ته‌نشینی، فیلتراسیون، اکسیداسیون و احیاء، تبادل یونی و جداسازی غشایی وجود دارد. حذف یون‌های فلزات سنگین از محل‌های آبی از طریق جذب یک روش آسان و نسبتاً کم‌هزینه است. زغال زیستی یکی از موادی است که در سال‌های اخیر به منظور حذف آلاینده‌های مختلف از محلول آبی در فرایند جذب سطحی مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است. زغال زیستی از ضایعات کشاورزی و زیست‌توده‌های گیاهی تحت شرایط دمایی محدود اکسیژن که اصطلاحاً به آن گرماکافت گفته می‌شود تولید می‌شود (کووکانا و همکاران، ۲۰۰۱). فرایند گرماکافت تا حد زیادی ویژگی‌های زغال زیستی و پتانسیل استفاده از آن در کشاورزی و محیط زیست را تحت تأثیر قرار می‌دهد. دمای گرماکافت بر اساس محدودده دما به سه کلاس: گرماکافت آهسته، گرماکافت سریع و گرماکافت خیلی سریع تقسیم می‌شود. دمای گرماکافت سبب

تغییر در خصوصیات جذبی زغال زیستی حاصله می‌شود به گونه ایی که با افزایش دمای گرماکافت میزان سطح ویژه زغال زیستی و میزان کربن در ساختار زغال زیستی افزایش می‌یابد (لهمان و همکاران، ۲۰۰۷) در حالی که زغال زیستی تحت تأثیر دمای گرماکافت آهسته حجم زیتوده اولیه در اثر تبخیر آب کاهش می‌یابد ولی تغییری در ساختار زغال زیستی حاصله ایجاد نمی‌شود (گاسکین و همکاران، ۲۰۰۸).

وفور گروه‌های عاملی در سطح زغال زیستی به ویژه گروه‌های اکسیژن دار مانند (کربوکسیل و هیدروکسیل)، موجب ایجاد پیوند قوی با فلزات سنگین به وسیله مکانیزم‌های مختلف می‌شوند، این موضوع را می‌توان با مشاهده میزان تغییر در گروه عاملی زغال زیستی قبل و بعد از وجود فلزات سنگین درک کرد. جذب آلاینده‌های آلی از آب توسط زغال زیستی به دلیل سطح بالای زغال زیستی و منافذ ریز آن است (لو و همکاران، ۲۰۱۴). لذا آزمایشی با هدف تعیین دمای گرماکافت مناسب جهت تولید زغال زیستی از ضایعات نخل و کاهش آلودگی کادمیوم فاضلاب توسط آن اجرا گردید.

مواد و روش

در این پژوهش از ضایعات نخل به عنوان زیتوده اولیه استفاده شده است. ضایعات نخل (زیتوده اولیه) تحت تأثیر درجه حرارت‌های مختلف گرماکافت قرار گرفتند و نهایتاً زغال زیستی نخل تولید شد. به منظور تولید زغال زیستی، نمونه در شرایط کم اکسیژن به مدت ۱ ساعت در کوره Muffle france مدل SEF-101 در سه سطح دمایی ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد و ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند تا هر سه مرحله گرماکافت به خوبی انجام گیرد سه تیمار حرارتی با سه تکرار در طرح آماری کرت‌های کاملاً تصادفی مستقر شده و تأثیر این سه دما بر برخی خصوصیات هریک از زغال‌های زیستی مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۲- زیتوده ضایعات نخل و زغال زیستی حاصل از آن



شکل ۱- کوره الکتریکی برای تهیه زغال زیستی

جهت اندازه‌گیری pH و EC زغال زیستی با نسبت ۱:۱۰ با آب مقطر به مدت ۳۰ دقیقه شیک شدند، سپس pH آن با دستگاه PH سنج و هدایت الکتریکی با دستگاه EC سنج برحسب (ds/m) اندازه‌گیری شدند (روش استاندارد ASTM، ۲۰۰۰). اندازه‌گیری سطح ویژه به روش BET انجام شد. اندازه‌گیری نیتروژن و کربن نمونه‌های زغال زیستی با استفاده از دستگاه آنالیز عنصری موجود در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه شهید چمران اهواز انجام شد.

به منظور تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی زغال زیستی، ابتدا ۴ گرم نمونه زغال زیستی وزن گردید و درون لوله مخصوص ریخته شد. سپس ۲۰ میلی‌لیتر محلول استات آمونیوم ۱ مولار به آن اضافه شده و مدت ۳۰ دقیقه بر روی دستگاه شیکر تکان داده شد سپس محلول از کاغذ عبور داده شد و غلظت هر یک از عناصر کلسیم، پتاسیم، سدیم و منیزم در عصاره مورد نظر اندازه‌گیری شد. ظرفیت تبادل کاتیونی زغال زیستی از جمع جبری غلظت کاتیون‌های مذکور محاسبه گردید (هربرت و همکاران، ۲۰۱۲). اندازه‌گیری گروه عاملی زغال زیستی به روش طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) انجام شد.

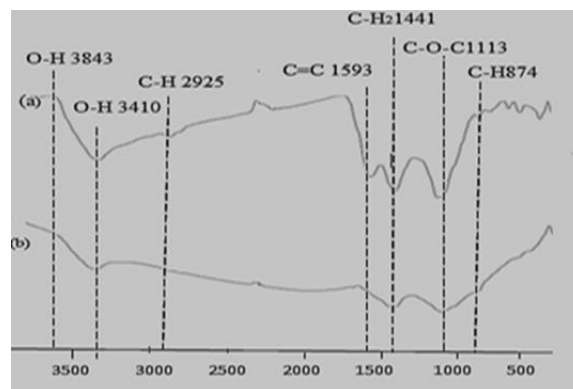
بر اساس خصوصیات هر یک از زغال‌های زیستی از بین آنها مناسب‌ترین زغال زیستی انتخاب (۷۰۰ درجه سانتی‌گراد) و غلظت‌های ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۸ و ۱ درصد زغال زیستی به فاضلاب حاوی کادمیوم با غلظت ۱/۲ میلی‌گرم بر لیتر اضافه نموده و به مدت ۱۰ ساعت همزده شد. سپس مخلوط فیلتر شده و غلظت کادمیوم در محلول فیلتر شده توسط دستگاه‌های جذب اتمیک و ICP اندازه‌گیری شد.

آنالیز واریانس داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار spss و مقایسه میانگین با آزمون چند دامنه ایی دانکن انجام شد.

نتایج

تأثیر دمای گرماکافت بر برخی خصوصیات زغال زیستی

شکل ۳ طیف‌های تهیه شده از زغال زیستی نخل در دماهای مختلف گرماکافت را نشان می‌دهد. گروه عاملی زغال زیستی با افزایش دما از ۴۰۰ به ۹۰۰ درجه تغییرات قابل توجهی داشته است. در دمای ۴۰۰ درجه زغال زیستی دارای پیک‌هایی در محدوده ۸۷۴، ۱۱۱۳، ۱۴۳۶، ۱۷۰۹، ۱۵۲۹، ۲۲۷۷، ۳۴۳۴ می‌باشد که به ترتیب مربوط به گروه عاملی C-H خطی، C-O-C، O-H و C-H، C=O، C=C حلقوی می‌باشد که با افزایش دما تا ۷۰۰ درجه از شدت پیک گروه‌های عاملی خطی کاسته شده ولی گروه O-H حلقوی پیک قوی از خود نشان دادند.



شکل ۳- طیف FTIR نمونه زغال زیستی ضایعات نخل در دمای 400 (a) و 700 (b) درجه سانتی‌گراد

در دمای ۹۰۰ هیچ‌گونه پیکی برای زغال زیستی به دست نیامد که نشان می‌دهد گروه C-H حلقوی حذف شده و O-H حلقوی در سطح زغال زیستی باقی نمی‌ماند که به علت از دست دادن آب در دمای بالا اتفاق افتاده است. (چن و همکاران، ۲۰۱۱). زغال زیستی تهیه شده در دمای پایین (پیک‌های کمتر از ۴۰۰ درجه) تعداد گروه عاملی قطبی بیشتری در سطح خود دارد. در زغال زیستی ۹۰۰ درجه نخل تمامی گروه عاملی از بین رفته و هیچ‌گونه پیکی قابل مشاهده نبود. نتایج آنالیز واریانس و میانگین تأثیر دمای گرماکافت بر برخی خصوصیات زغال زیستی مختلف به ترتیب در جدول ۱ و ۲ حاکی از تأثیر متفاوت و معنی‌دار دمای گرماکافت مختلف بر EC، CEC، C/N، BET زغال زیستی می‌باشد.

جدول ۱- نتایج آنالیز آماری تأثیر دمای گرماکافت بر خصوصیات زغال زیستی

C/N	CEC	BET	EC	pH	درجه آزادی	منابع تغییرات
۵۶/۴۳*	۲۲۱۳/۱۴*	۳۸۳۲۷/۲۶*	۰/۳۱۶*	۴/۱۹*	۲	نوع زغال زیستی
۲/۷	۷/۵۱	۷/۱۷	۰/۰۱	۰/۰۵۳	۶	خطا
					۸	کل

با افزایش دمای گرماکافت از ۴۰۰ به ۹۰۰ درجه سانتی گراد مقادیر pH، EC، CEC، BET و C/N به ترتیب ۲/۳، ۰/۶، ۰/۱۵/۲۳ و ۴۶/۶۳ واحد افزایش داشتند. اما CEC به مقدار ۱۵۳/۲۳ واحد کاهش نشان داد. علت افزایش pH و EC در اثر افزایش دمای گرماکافت می تواند به علت خروج عناصر قلیایی از ساختار زغال زیستی و تولید املاح معدنی یا آلی و تغلیظ آن ها با افزایش دمای گرماکافت باشد که منجر به افزایش قلیائیت و شوری می گردد (دینواک و همکاران، ۲۰۰۷). افزایش سطح ویژه زغال زیستی در اثر افزایش دمای گرماکافت احتمالاً به دلیل تبخیر آب و ترکیبات آلی زغال زیستی با افزایش دما است که منجر به تولید منافذ ریز زیاد و سطح ویژه بزرگ در زغال زیستی می گردد (احمد و همکاران، ۲۰۱۲؛ قانی و همکاران، ۲۰۱۳).

جدول ۲- مقایسه میانگین خصوصیات زغال زیستی در درجه حرارت های مختلف فرایند گرماکافت

دمای گرماکافت	خصوصیات زغال زیستی				C/N
	pH	EC(ds/m)	CEC(cmol/kg)	BET(m ² /gr)	
۴۰۰	۹/۳ ^c	۱/۹۲ ^c	۱۱۱/۰۶ ^a	۳۰/۹۲ ^c	۵۱/۷۹ ^c
۷۰۰	۱۰/۵۲ ^b	۲/۳۴ ^b	۷۵/۴۲ ^b	۱۹۸/۴ ^b	۸۰/۲۸ ^b
۹۰۰	۱۱/۶۷ ^a	۲/۵۶ ^a	۵۷/۷۴ ^c	۲۴۶/۱۵ ^a	۹۸/۴۱ ^a

کاهش غلظت عناصر ناشی از شکسته شدن پیوندهای ضعیف در ساختار زغال زیستی و کربونیزه شدن مواد و هدررفت نیتروژن با افزایش دمای گرماکافت منجر به بزرگ شدن نسبت C/N در زغال زیستی می گردد (دمیر باس، ۲۰۰۴). افزایش دما از طریق تغییر ساختار و تبخیر عناصر منجر به تجزیه گروه های عاملی موجود در زغال زیستی گشته و موجب کاهش CEC می شود. این دست آوردها با گزارش سونگ و گئو ۲۰۱۲ هم راستا است.

تأثیر زغال زیستی بر جذب کادمیوم فاضلاب

مطابق با جدول ۳ کاربرد سطوح مختلف زغال زیستی (۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۸ و ۱ درصد) بر جذب کادمیوم از فاضلاب تأثیر معنی داری داشته است.

جدول ۳- نتایج آنالیز آماری تأثیر غلظت های مختلف زغال زیستی بر جذب کادمیوم از فاضلاب

منبع تغییرات	درجه آزادی	غلظت کادمیوم
غلظت زغال زیستی نخل	۵	۰/۵۴۹*
خطا	۱۲	۰/۰۳
کل	۱۷	

*معنی داری در سطح ۵ درصد.

بر اساس جدول ۴ با کاربرد ۰/۰۵ درصد زغال زیستی غلظت کادمیوم در فاضلاب از ۱/۲ میلی گرم بر لیتر به ۱/۰۴ میلی گرم بر لیتر کاهش یافت در حالی که با افزایش سطح زغال زیستی به ۰/۲ درصد غلظت عنصر کادمیوم به ۰/۰۵۳ میلی گرم بر لیتر و سطح کادمیوم جذب شده به بیشترین میزان خود رسید، با افزایش سایر سطوح زغال زیستی تغییر معنی داری بر میزان جذب عنصر کادمیوم مشاهده نشد و سطح غلظت عنصر کادمیوم ثابت ماند. لذا جهت تصفیه فاضلاب سطح ۰/۲ درصد زغال زیستی انتخاب شد. علت کاهش غلظت کادمیوم محلول در فاضلاب احتمالا به دلیل جذب سطحی شدن در سطوح زغال زیستی باشد، چرا که سطوح زغال زیستی حاوی گروه های عاملی دارای بار منفی (شکل ۳) و CEC بالایی (جدول ۲) می باشد.

جدول ۴- میانگین تأثیر سطح کاربردی زغال زیستی بر جذب کادمیوم از فاضلاب صنعتی

سطح زغال زیستی	۰/۰۵	۰/۱	۰/۲	۰/۴	۰/۸	۱
غلظت کادمیوم (mg/l)	۱/۰۴ ^a	۰/۶۴ ^b	۰/۰۵۳ ^c	۰/۰۵۱ ^c	۰/۰۵ ^c	۰/۰۵ ^c

نتیجه گیری

در پژوهش مورد بررسی، با افزایش دمای گرماکافت از ۴۰۰ به ۹۰۰ درجه سانتی گراد pH، هدایت الکتریکی، نسبت کربن به نیتروژن و سطح ویژه زغال زیستی افزایش یافت و ظرفیت تبادل کاتیونی کاهش پیدا کرد. حال با توجه به اینکه با افزایش دما از میزان گروه عاملی زغال زیستی به شدت کاسته می شود و pH در نمونه افزایش پیدا می کند، به همین دلیل نمونه زغال زیستی تولید شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد به عنوان بهترین نمونه زغال زیستی جهت تصفیه فاضلاب انتخاب شد و در بین سطوح مختلف زغال زیستی سطح ۰/۲ درصد به جهت حذف بیشتر کادمیوم از فاضلاب به عنوان بهترین سطح زغال زیستی انتخاب شد.

منابع

- Ahmad, m., lee, s. s., dou, x., mohan, d., sung, j. k yang, j. e and ok, y. s. 2012. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover-and peanut shell-derived biochar properties and tce adsorption in water. *Bioresource technology*. 118: 536-544.
- ASTM Standard, 2009. Standard test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal. American Society for Testing and Materials, Conshohocken, PA.
- Chen X, Chen G, Chen L, Chen Y, Lehmann J, McBride M B, and Hay A G .2011. Adsorption of copper and zinc by biochar produced from pyrolysis of hardwood and corn and straw in aqueous solution. *Bioresource Technology* 102: 8877- 8884.
- 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.
- Gaskin, J., Steiner, C., Harris, K., Das, K., and Bibens, B. 2008. Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use. *Transactions of the ASABE* 51: 2061-2069.
- Ghani, W. A. W. A. K., Mohd, A., da Silva, G., Bachmann, R. T., Taufiq-Yap, Y. H., Rashid, U and Ala, H. 2013. Biochar production from wasterubber-wood-sawdust and its potential use in Csequestration: 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
- Kookana RS, Sarmah AK, Van Zwieten L, Krull E, Singh B . 2011. Biochar Application to Soil: Agronomic and Environmental Benefits and Unintended Consequences. *Advances in Agronomy*, 112(10):103-143.
- Lehmann, j. 2007. A handful of carbon. *Nature* 447(7141) 143-144.
- Lu, S.G., Sun, F.F. and Zong, Y.T. 2014. Effect of rice husk biochar and coal fly ash on some physical properties of expansive clayey soil (Vertisol). *Catena*, 114, 37-44.



- Novak, J. M., Lima, I., Xing, B., Gaskin, J. W., Steiner, C., Das, K. C., Ahmedna, M. A., Rehrh, D., Watts, D.W., Busscher, W.J., Schomberg, H. 2009. Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand. *Ann. Environ. Sci.* 3, 195–206.
- Song, W., Guo, M., 2012. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 94, 138–145.
- Ulmanu, M., E. Maranon, Y. Fernandez, L. Castrillón, I. Anger, and D. Dumitriu. 2003. Removal of Copper and Cadmium Ions from Diluted Aqueous Solutions by Low Cost and Waste Material Adsorbents, *Water, Air, and Soil Pollution.*, Vol. 142, pp. 357-373.
- Yin, J., and Blanch, H.W. 1989. Abio-mimetic Cadmium adsorbent design, synthesis, and characterization. *Bioeng.*, 34 (2), 180-188 .

Abstrac

Effect of pyrolysis temperature on some characteristics of date palm by product made biochar and its Cadmium adsorption capacity.

S. Amiri nejad tork*¹, A. Moezzi², A. Khademalrasoul³, A. Farokhiyan Firouzi²

1-M.S.c Soil S.ci Dept. Chamran University of Ahvaz.

(*S_amiri67@yahoo.com)

2-Associate Professor, Soil Sci the Dept Chamran University of Ahvaz.

3-Assistant Professor, Soil S.ci the Dept Chamran University of Ahvaz.

Heavy metal polluted water (cadmium) causes limitation in using this vital natural resource. There are many ways including use of biochar to refine heavy metal (cadmium) from polluted water. Biochar characteristics are affected by pyrolysis temperature. Therefore an experiment with the object of determination of optimum pyrolysis temperature to produce date Palm by product made biochar and its cadmium adsorption capacity was conducted with three temperatures. viz 400, 700 and 900 °C with three replications arranged in complete randomized design. The result indicated that increasing pyrolysis temperature increased pH, EC, C/N and specific surface area of biochar. Never the less reduced the CEC. Biochar produced at 700°C was found to be optimum at ratio to 0.2 percent to reduce concentration of cadmium from polluted water safely.