

## محور مقاله: شیمی خاک

## جذب نیکل از محلول‌های آبی توسط زغال‌های زیستی حاصل از گرماکافت بقایای درختان خرما در دماهای مختلف

فاطمه مسعودی<sup>۱\*</sup>، مهران شیروانی<sup>۲</sup><sup>۱</sup> دانشجوی دکتری گروه علوم خاکدانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان<sup>۲</sup> دانشیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

## چکیده

در سال‌های اخیر آلودگی آب و خاک به فلزات سنگین به یکی از مشکلات جدی زیست محیطی تبدیل شده و توسعه روش‌های کارآمد و کم هزینه برای حذف این آلاینده‌ها از آب و یا تثبیت آن‌ها در خاک در اولویت تحقیقاتی قرار گرفته است. زغال زیستی حاصل از گرماکافت ضایعات آلی به تازگی به عنوان یک جاذب مؤثر و ارزان قیمت برای این منظور مطرح شده است. این آزمایش با هدف استفاده از زغال‌های زیستی حاصل از بقایای خرما تهیه شده تحت دماهای گرماکافت ۲۰۰ و ۴۰۰ درجه سلسیوس به عنوان جاذب فلز سنگین نیکل و بررسی اثر pH بر میزان جذب آن انجام گرفته است. هم‌دماهای جذب نیکل توسط نمونه‌های زغال زیستی در pH طبیعی جاذب‌ها و pH=۵ انجام شد. مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ هم‌دماهای جذب نیکل توسط جاذب‌های مورد مطالعه را به خوبی توصیف نمودند. براساس پیش‌بینی مدل لانگمویر، زغال زیستی تهیه شده در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس بیش‌ترین ظرفیت جذب نیکل را نشان داد. جذب نیکل تحت تأثیر pH نیز قرار گرفت، به طوری که با کاهش pH، نیکل کم‌تری توسط جاذب‌ها از محلول حذف شد. به طور کلی، زغال‌های زیستی حاصل از بقایای خرما جاذب مناسبی برای حذف نیکل از محلول‌های آبی می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** آلودگی آب و خاک، فلزات سنگین، هم‌دمای جذب.

## مقدمه

امروزه یکی از مشکلات زیست محیطی مناطق پر جمعیت و صنعتی، آلودگی خاک و آب‌های زیرزمینی به فلزات سنگین می‌باشد. نیکل یکی از فلزات آلاینده آب و خاک به شمار می‌آید که مقدار آن در خاک شدیداً به سنگ مادر وابسته است و افزایش نیکل در خاک سطحی بازتابی از فرایندهای خاک‌سازی و آلودگی است. ماندگاری این فلز در خاک زیاد بوده و در صورت ازدیاد باعث آلودگی خاک و به تبع آن مسمومیت گیاهان و جانوران خواهد گردید. آلودگی آب، خاک و رسوب به نیکل در برخی مطالعات انجام شده در کشور گزارش شده است (شاکری، ۱۳۹۴).

زغالی که از زیست‌توده‌های گیاهی و ضایعات کشاورزی طی فرآیند گرماکافت تولید می‌شود را زغال زیستی می‌گویند. این فرآیند سوختن کند و آرام مواد آلی در شرایط کمبود یا نبود اکسیژن می‌باشد (Lehmann و همکاران، ۲۰۰۳). می‌توان زغال زیستی را از بقایای محصولات کشاورزی مانند کاه گندم، ذرت، سیوس برنج، تفاله نیشکر و زباله‌ها و پس‌مانده‌ها مانند بقایای کارخانه‌های چوب بری، تراشه‌های چوب، خاک اره تهیه کرد (Ahmad و همکاران، ۲۰۱۲).

از اثرات مثبت زغال زیستی می‌توان به افزایش pH خاک‌های اسیدی، کاهش سمیت آلومینیوم، افزایش ظرفیت نگهداری آب و عناصر غذایی در خاک و کاهش مقاومت کششی خاک، افزایش کارایی استفاده از کودها، بهبود شرایط خاک برای ریزجانداران و کرم‌های خاک اشاره کرد (Sohi و همکاران، ۲۰۰۹).

اخیراً از زغال زیستی به عنوان یک جاذب مؤثر در حذف فلزات سنگین از آب‌های آلوده و تثبیت این فلزات در خاک‌های آلوده استفاده می‌گردد. Park و همکاران (۲۰۱۱) تحقیقی را با هدف بررسی اثر تثبیت فلزات توسط زغال زیستی کود مرغی و بقایای سبزی و تأثیر آن بر بهبود رشد گیاه انجام دادند. آن‌ها نشان دادند که کاربرد زغال زیستی به طور معنی‌داری غلظت کادمیم، مس و سرب قابل‌عصاره‌گیری با نیترات آمونیوم را کاهش می‌دهد و این نتیجه نشان دهنده بی‌تحرك شدن این عناصر در خاک می‌باشد. جزءبندی متوالی این فلزات نشان داد که زغال زیستی اساساً اجزاء این عناصر را از فاز آسان قابل تبادل به بخش پیوند شده با مواد آلی (کم‌تر قابل دسترس) تبدیل کرده است.

\* ایمیل نویسنده مسئول: fatemeh.masoudi70@gmail.com

استفاده از ضایعات کشاورزی در حذف آلاینده‌های آب و بهسازی خاک نه تنها گام موثری در جهت حفظ محیط زیست می‌باشد، بلکه با تبدیل مواد زائد به مواد قابل استفاده باعث ایجاد منافع اقتصادی خواهد شد. زغال زیستی می‌تواند به عنوان یک اصلاح‌کننده خاک و همچنین جاذب فلزات سنگین در خاک و محلول‌های آبی استفاده شود. این تحقیق در نظر دارد کارایی استفاده از زغال‌های زیستی تهیه شده از بقایای درخت خرما تحت شرایط گرماکافت مختلف را برای حذف نیکل از محلول‌های آبی بررسی نماید.

## مواد و روش‌ها

برای تهیه زغال زیستی از بقایای درختان خرما (برگ، ساقه و بقایای میوه) شهرستان جهرم استفاده شد. بقایا پس از جمع‌آوری، هوا خشک و آسیاب شده و سپس در ورقه آلومینیومی بسته بندی و به مدت چهار ساعت در دمای ۲۰۰ و ۴۰۰ سلسیوس در کوره قرار داده شدند تا فرآیند گرماکافت صورت گیرد. پس از تهیه زغال‌های زیستی، نمونه‌ها مجدداً کوبیده و از الک ۱ میلی‌متر عبور داده شدند.

## تعیین خصوصیات شیمیایی جاذب‌ها

برخی از خصوصیات جاذب‌ها به شرح زیر اندازه‌گیری شد. واکنش (pH) جاذب‌ها در عصاره ۱:۵ و با استفاده از الکتروود شیشه‌ای، هدایت الکتریکی (EC) در عصاره ۱:۵ با استفاده از دستگاه هدایت سنج الکتریکی، درصد کربن، نیتروژن، هیدروژن و گوگرد نمونه‌ها با دستگاه CHN Analyzer (Elementar, Vario III) اندازه‌گیری شد.

## هم‌ماهای جذب نیکل

آزمایشات هم‌ماهای جذب نیکل در سیستم بسته انجام شد. بدین منظور، ۰/۳ گرم از جاذب‌های مورد استفاده، در سه تکرار در ظروف پلی اتیلن توزین و به هر یک ۳۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۱ مولار کلسیم کلرید، حاوی غلظت‌های متفاوت نیکل (۰، ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۸۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) افزوده شد. برای هر سطح نیکل به کار رفته یک نمونه شاهد (بدون حضور جاذب) نیز در نظر گرفته شد. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت تکان داده شدند و سپس بخش محلول آن‌ها به وسیله سانتریفیوژ با سرعت دورانی ۲۵۰۰ rpm به مدت ۱۵ دقیقه از بخش جامد جدا شد. پس از انتقال محلول‌های تعادلی به ظروف ۵۰ میلی‌لیتری، غلظت تعادلی نیکل به وسیله دستگاه طیف سنج جذب اتمی (Perkin-Elmer AAnalyst 200) تعیین گردید. میزان جذب نیکل توسط هر ماده جامد از تفاوت غلظت‌های اولیه و نهایی این فلز در فاز محلول محاسبه گردید. سپس هم‌ماهای جذب نیکل ترسیم و از معادله‌های فروندلیچ و لانگمویر برای برازش آن‌ها استفاده شد. مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ با استفاده از روش رگرسیون غیر خطی و به کمک نرم افزار Graphpad Prism (V.5.0) برای داده‌های جذب نیکل برازش داده شد و بهترین مدل برای توصیف داده‌ها از مقایسه ضرایب تبیین ( $R^2$ ) و خطاهای استاندارد (SEE) انتخاب گردید. معادله لانگمویر به صورت زیر است:

$$q_e = \frac{K_L q_{\max} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

که در این معادله  $C_e$  غلظت تعادلی نیکل در محلول ( $\text{mg L}^{-1}$ )،  $q_e$  مقدار نیکل جذب شده توسط زغال زیستی ( $\text{mg g}^{-1}$ )،  $q_{\max}$  حداکثر ظرفیت جذب ( $\text{mg g}^{-1}$ ) و  $K_L$  شاخص تمایل جذب ( $\text{L mg}^{-1}$ ) مربوط به میل ترکیبی سایت‌های جذبی است و هرچه  $K_L$  بزرگ‌تر باشد این تمایل بیش‌تر است.

معادله فروندلیچ نیز به صورت زیر می‌باشد:

$$q_e = K_F C_e^N \quad (2)$$

که در این معادله  $q_e$  مقدار نیکل جذب شده در واحد جرم زغال زیستی ( $\text{mg g}^{-1}$ )،  $K_F$  ثابت فروندلیچ که ظرفیت نسبی جذب را مشخص می‌کند،  $N$  ثابت تجربی مربوط به قدرت جذب و درجه ناهمگنی سطح جاذب و  $C_e$  غلظت تعادلی نیکل در محلول ( $\text{mg L}^{-1}$ ) می‌باشند.

## اثر pH بر جذب نیکل

pH پارامتر اصلی در جذب فلزات سنگین است که بر گونه‌بندی فلزات در محلول و پروتون‌گیری و پروتون‌زدایی گروه‌های عامل سطح زغال زیستی مؤثر است. به‌منظور بررسی اثر pH بر جذب نیکل توسط جاذب‌ها، آزمایش‌های هم‌دما علاوه بر pH طبیعی جاذب‌ها در pH برابر ۵ نیز انجام شد. برای این کار، سوسپانسون‌های زغال زیستی و همچنین محلول‌های حاوی نیکل قبل از برهم‌کنش با یکدیگر با استفاده از اسیدکلردریک و سدیم هیدروکسید ۰/۵ مولار روی pH مورد نظر تنظیم شد.

## نتایج و بحث

ویژگی‌های جاذب‌های مورد مطالعه برخی ویژگی‌های زغال‌های زیستی تهیه شده در دماهای مختلف در جدول ۱ آورده شده است. مقدار pH زغال زیستی با توجه به شرایط تجزیه حرارتی متفاوت بود و با افزایش دمای گرماکافت افزایش یافت. Kanri و Shinogi (۲۰۰۳) گزارش کردند که در حین پیرولیز نمک‌های قلیایی از مواد خام اولیه آزاد می‌شوند که سبب افزایش pH می‌گردد. میزان عناصر زغال‌های زیستی مانند درصد کربن، گوگرد و نیتروژن با افزایش دمای پیرولیز افزایش و درصد هیدروژن کاهش یافت. با افزایش دمای پیرولیز محتوای کربن زغال زیستی افزایش درحالی که میزان هیدروژن کاهش یافت که علت آن کربونیزاسیون و هیدروژن زدایی زیست‌توده می‌باشد. Ahmad و همکاران (۲۰۱۴) گزارش کردند که بین دمای گرماکافت و محتوای نیتروژن زغال‌های زیستی ارتباطی وجود ندارد، هرچند که میزان نیتروژن زغال‌های زیستی به نوع ماده خام اولیه وابسته است و زغال‌های تولیدی از لجن فاضلاب و کود دامی نیتروژن زیادی دارند.

جدول ۱- برخی خصوصیات شیمیایی زغال‌های زیستی مورد استفاده

B <sub>400</sub>	B <sub>200</sub>	ویژگی‌ها
۷/۴۸	۵/۵۴	pH عصاره ۱:۵
۱۳/۵۶	۱۲/۰۹	هدایت الکتریکی عصاره ۱:۵ (dS m <sup>-1</sup> )
۰/۳۴۵	۰/۲۹۳	نیتروژن کل (%)
۵۷/۶۱	۴۹/۶۴	کربن کل (%)
۰/۸۵	۰/۶۴۹	گوگرد کل (%)
۳/۹۵۴	۴/۲۶۲	هیدروژن کل (%)

B<sub>400</sub>, B<sub>200</sub> به ترتیب نشانگر زغال‌های زیستی تهیه شده در دمای ۲۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد.

## هم‌دمای جذب نیکل

مدل لانگمویر بر داده‌های جذب نیکل به وسیله جاذب‌های مورد مطالعه به خوبی منطبق بود ( $R^2=0/96-0/99$ ). مقایسه مقادیر  $q_{max}$  برای جذب نیکل به وسیله جاذب‌ها در pH طبیعی آن‌ها نشانگر این است که حداکثر ظرفیت جذب در مورد زغال‌های زیستی تهیه شده در دمای زیادتر گرماکافت رخ داده است، مقایسه مقادیر  $K_L$  برای جذب نیکل به وسیله جاذب‌ها نشان داد که تمایل نیکل برای جذب شدن به وسیله جاذب‌ها، با افزایش دمای گرماکافت افزایش می‌یابد.

مدل فروندلیچ نیز جذب نیکل به وسیله جاذب‌ها را به طور معنی‌داری توصیف نمود ( $R^2=0/96-0/98$ ). ثابت فروندلیچ که معیاری از ظرفیت جذب می‌باشد، با افزایش دمای گرماکافت افزایش یافت، که با روند مشاهده شده در مورد  $q_{max}$  مدل لانگمویر هم‌خوانی دارد و به افزایش ظرفیت جذب زغال زیستی با افزایش دمای گرماکافت اشاره می‌کند. مقادیر ثابت N مدل فروندلیچ برای جذب نیکل به وسیله جاذب‌ها با افزایش دمای گرماکافت کاهش یافت. مقادیر N کوچک‌تر از واحد، نشان‌دهنده جذب غیرخطی بر روی سطح جاذب‌ها بوده و کاهش این پارامتر با افزایش دمای گرماکافت نشان‌دهنده بیش‌تر شدن قدرت جذب نیکل توسط زغال‌های زیستی آماده شده در دماهای بیش‌تر است. (۴)

جدول ۲- پارامترهای جذب هم‌دمای نیکل توسط زغال‌های زیستی

مدل	جاذب	$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R^2$	SEE (mg g <sup>-1</sup> )
لانگمویر	B <sub>200</sub>	۸/۹۷	۰/۰۱۶	۰/۹۹**	۰/۲۰
	B <sub>400</sub>	۹/۱۴	۰/۰۲	۰/۹۶**	۰/۶۵
مدل	جاذب	$K_F$	N	$R^2$	SEE (mg g <sup>-1</sup> )
فروندلیچ	B <sub>200</sub>	۰/۴۶	۰/۵۳	۰/۹۸**	۰/۲۲
	B <sub>400</sub>	۰/۸۴	۰/۴۸	۰/۹۶**	۰/۵۳

\*\*معنی دار در سطح آماری ۰/۰۱

(B<sub>400</sub>, B<sub>200</sub>) به ترتیب نشانگر زغال‌های زیستی تهیه شده در دمای ۲۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد.

جذب نیکل به وسیله بقایای درخت خرما و زغال‌های زیستی حاصل از آن در pH=۵

براساس نتایج جدول ۳ مدل لانگمویر به عنوان بهترین مدل در توصیف جذب نیکل به وسیله زغال‌های زیستی در  $pH=5$  انتخاب گردید ( $R^2=0.989-0.993$ ). مقایسه مقادیر  $q_{max}$  نشان می‌دهد که با کاهش  $pH$  حداکثر ظرفیت جذب  $Ni$  نیز کاهش یافته است. در  $pH$  کم، سهم بیش‌تری از گروه‌های عامل زغال زیستی پروتونه شده و بار منفی سطح کاهش می‌یابد. همچنین پروتون با کاتیون‌های فلزی برای جذب روی گروه‌های عامل زغال زیستی رقابت نموده و باعث کاهش جذب فلز می‌شود (Lee و Reddy، ۲۰۱۴)، بنابراین کاهش  $pH$  باعث کاهش ظرفیت جذب  $Ni$  توسط جاذب‌ها می‌گردد.

مدل فروندلیچ نیز جذب نیکل به وسیله جاذب‌ها را به طور معنی‌داری توصیف نمود. ثابت فروندلیچ ( $K_F$ ) که معیاری از ظرفیت جذب می‌باشد، برای جذب نیکل به وسیله زغال‌های زیستی با کاهش  $pH$  طبیعی آن‌ها به  $pH=5$  کاهش یافت، که با روند مشاهده شده در مورد  $q_{max}$  مدل لانگمویر هم‌خوانی دارد و به کاهش ظرفیت جذب با کاهش  $pH$  اشاره می‌کند. مقادیر ثابت  $N$  مدل فروندلیچ بین  $0.58$  تا  $0.58$  متغیر بود و با کاهش  $pH$  از مقادیر طبیعی آن‌ها به  $pH=5$  افزایش یافت که نشان‌دهنده کاهش قدرت جذب نیکل در  $pH$  های کم‌تر می‌باشد.

جدول ۳- پارامترهای جذب هم‌دمای نیکل توسط زغال‌های زیستی در  $pH=5$

مدل	جاذب	$q_{max}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$K_L$ ( $L\ mg^{-1}$ )	$R^2$	SEE ( $mg\ g^{-1}$ )
لانگمویر	B <sub>200</sub>	۸/۶۷	۰/۰۱۱	۰/۹۹**	۰/۱۶
	B <sub>400</sub>	۷/۸۴	۰/۰۱۵	۰/۹۸**	۰/۲۱

  

مدل	جاذب	$K_F$	N	$R^2$	SEE ( $mg\ g^{-1}$ )
فروندلیچ	B <sub>200</sub>	۰/۳۷	۰/۵۸	۰/۹۷**	۰/۳۲
	B <sub>400</sub>	۰/۴۹	۰/۵۵	۰/۹۸**	۰/۲۲

\*\*معنی دار در سطح آماری ۰/۰۱

B<sub>200</sub>, B<sub>400</sub> به ترتیب نشانگر زغال‌های زیستی تهیه شده از آن در دمای ۲۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد.

### نتیجه گیری

نتایج این تحقیق نشان می‌دهد میزان ظرفیت جذب نیکل به وسیله زغال‌های زیستی به دمای گرم‌ماکافت بستگی دارد و در زغال زیستی تهیه شده در  $400^{\circ}C$  بیش‌تر از جاذب دیگر بود. همچنین،  $pH$  پارامتری تاثیرگذار در جذب نیکل از محلول‌های آبی است که با کاهش آن ظرفیت جذب نیکل به وسیله زغال زیستی کاهش می‌یابد. به طور کلی زغال زیستی درخت خرما در  $pH$  طبیعی تولید خود توانایی بیشتری برای حذف نیکل از محلول‌های آبی داشته و می‌توان از آن به عنوان جاذب فلزات سنگین در خاک و محلول‌های آبی استفاده نمود.

### منابع

شاکری، ع. ۱۳۹۴. تعیین منشا و آلودگی عناصر بالقوه سمناک در خاک‌های آلوده مناطق نفتی، استان بوشهر، ایران. مجله زمین‌شناسی مهندسی، ۹: ۲۶۷۵-۲۶۹۴.

Lehmann, J. Jr. de Silva. C. Steiner. T. Nehls. W. Zech. and B. Glaser. 2003. Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferrasol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. *Plant Soil* 249: 343-377.

Ahmad, M. S. S. Lee. X. Dou. D. Mohan. J. K. Sung. J. E. Yang. and Y. S. Ok. 2012. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresour. Technol.* 118: 536-544.

Sohi. S. E. Loez-Capel. E. Krull. and R. Bol. 2009. Biochar climate change and soil: a review to guide future research. *CSIROL and Water Science Report* 5: 17-31.

Park, J. H., K. Chappala, N. S. Bolan, J. W. Chung and T. Chuasavathi. 2011. Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals. *Plant Soil*. 348: 439.

Shinogi, Y., Y. Kanri. 2003. Pyrolysis of plant, animal and human waste: physical of the pyrolytic products. *Bioresour. Technol.* 90: 241-247.

Ahmad, M., S. S. Lee, J. E. Lim, S. E. Lee., J. S. Cho., D. H. Moon., Y. Hashimoto and Y. S. Ok. 2014. Speciation and phytoavailability of lead and antimony in a small arms range soil amended with mussel shell, cow bone and biochar: EXAFS spectroscopy and chemical extractions. *Chemosphere* 95: 433-441.



Reddy, D, H, K., S. M. Lee. 2014. Magnetic biochar composite: Facile synthesis, characterization, and application for heavy metal removal. *Colloid. Surf. A*. 545: 96-103.



## Topic for submission: Soil Chemistry

### Removal of nickel from aqueous solutions by biochars pyrolyzed from date palm residues under different heating conditions

Masoudi<sup>1\*</sup>, F., Shirvani<sup>2</sup>, M.

<sup>1</sup> Ph.D. Student, Soil Science Department, Isfahan University of Technology, Iran

<sup>2</sup> Associate Prof., Soil Science Department, Isfahan University of Technology, Iran

#### Abstract

Water and soil pollution with heavy metals has become a worldwide environmental issue. Therefore, development of efficient and low-cost methods for removal of metals from water or metal stabilization in soil has been identified as priority research areas. Biochar, produced from plant biomass and agricultural wastes, has recently been used to remove heavy metals from aqueous solutions as an effective sorbent. In this study, biochars were made from pyrolysis of palm tree residues at different temperatures of 200 and 400 °C. The prepared biochars were then used to remove Ni from aqueous solutions in batch systems without pH adjustment and with pH adjustment at 5. Langmuir and Freundlich isotherms described sorption of Ni on the sorbents very well. According to the Langmuir model predictions, the biochar produced at 400 °C had a higher capacity to sorb Ni from the solution as compared to that produced at 200 °C. Both the capacity and affinity of the biochars for Ni sorption decreased with decreasing pH. In conclusion, under the experimental conditions applied in this study, the biochar prepared at 400 °C showed desirable efficiency for Ni removal from aqueous solutions.

**Key words:** Soil and water pollution, Heavy metals, Ni, Sorption isotherm.

---

\* Corresponding author, Email: fatemeh.masoudi70@gmail.com