

Comparison of the Effect of Pyrolysis Temperatures and Activating Materials on Properties of Modified Biochar

MOHAMMAD MALEHMIR CHEGINI¹, AHMAD GOLCHIN¹, NADER KHADEM MOGHADAM IGDELOU^{1*},
KAMRAN MORAVEJ¹

1. Soil Science Department, Faculty of Agriculture, University of Zanjan, Zanjan, Iran.
(Received: Oct. 30, 2019- Revised: June. 8, 2020- Accepted: July. 20, 20)

ABSTRACT

Agricultural wastes are appropriate precursors for producing modified biochar due to their availability and cheapness. To investigate the effect of activating material type, activation temperature and biochar type on the properties of modified biochar, a factorial experiment was conducted in a completely randomized design with three replications. Experimental factors included four types of activating agents (CaCl₂, ZnCl₂, H₃PO₄ 20%, and H₃PO₄ 50%), three types of biochar produced from organic wastes (wheat straw, almond, and walnut hull) and two activation temperatures (300 and 500°C). Also, the control treatment included non-treated biochar with activating material and heated at 300°C and 500°C. The results showed that the highest CEC content was related to modified biochar by H₃PO₄ 20% and 50% as an activating material at both 300 and 500°C activation temperatures. The maximum pH and EC values were related to the modified biochar by CaCl₂ at both activation temperatures of 300 and 500°C. The highest yield was obtained for modified biochar produced at an activation temperature of 300°C. The highest amount of organic carbon (OC) and nitrogen were obtained from the modified biochar produced at activation temperature of 300°C from H₃PO₄ (20% and 50%) and ZnCl₂ as an activating material, respectively. The maximum C/N content was related to the modified biochar activated with H₃PO₄ 20% and 50% at activation temperature of 300°C. According to the results, the best treatment for producing modified biochar in order to store carbon in the soil and to adsorb pollutants from the soil is the H₃PO₄ (20% and 50%) as an activating material and 300°C as an activation temperature.

Keywords: Activator, Almond Hull, Biochar, Biochar Modification, Walnut Hull.

مقایسه تأثیر دماهای گرماکافت و مواد فعال ساز بر ویژگی بیوچارهای اصلاح شده

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

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

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۸/۸ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۹/۳/۱۹ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۹/۴/۳۰)

چکیده

پسماندهای کشاورزی به دلیل در دسترس بودن و ارزان بودن، پیش ساز مناسبی برای تولید کربن فعال هستند. به منظور بررسی تأثیر نوع ماده فعال ساز، دمای فعال سازی و نوع بیوچار بر خصوصیات بیوچارهای اصلاحی، آزمایشی به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی و با سه تکرار انجام شد. فاکتورهای آزمایش شامل چهار نوع ماده فعال سازی (CaCl_2 ، ZnCl_2 و H_3PO_4 20% و H_3PO_4 50%) و سه نوع بیوچار تولید شده از ضایعات آلی (کاه و کلش گندم، پوست سخت بادام و گردو) و دو دمای فعال سازی (۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس) بودند. هم چنین تیمار شاهد شامل بیوچارهای بدون تلقیح با ماده فعال سازی و حرارت دیده در دمای ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس بود. نتایج نشان دادند که بیشترین میزان CEC مربوط به بیوچارهای اصلاح شده با H_3PO_4 20% و H_3PO_4 50% در هر دو دمای فعال سازی ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس بود. حداکثر میزان pH و EC مربوط به بیوچارهای اصلاح شده با CaCl_2 در هر دو دمای فعال سازی ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس بود. بیشترین میزان عملکرد از بیوچارهای اصلاح شده در دمای فعال سازی ۳۰۰ درجه سلسیوس به دست آمد. بیشترین میزان کربن آلی (OC) و نیتروژن از بیوچارهای اصلاح شده در دمای فعال سازی ۳۰۰ درجه سلسیوس به ترتیب با مواد فعال ساز H_3PO_4 (۲۰ و ۵۰٪) و ZnCl_2 حاصل شدند. حداکثر میزان C/N مربوط به بیوچارهای اصلاح شده با H_3PO_4 20% و H_3PO_4 50% در دمای فعال سازی ۳۰۰ درجه سلسیوس بود. با توجه به نتایج، بهترین تیمار برای تولید بیوچارهای اصلاح شده به منظور ذخیره کربن در خاک و جذب آلاینده‌ها از خاک، ماده فعال ساز H_3PO_4 (۲۰ و ۵۰٪) و دمای فعال سازی 300°C است.

واژه‌های کلیدی: بیوچار، پوست بادام، پوست گردو، فعال ساز، بیوچار اصلاح شده.

مقدمه

بیوچارهای اصلاح شده (کربن فعال) نوعی کربن با ساختار متخلخل متشکل از حفرات میکروسکوپی و ماکروسکوپی و با سطح ویژه زیاد می‌باشند که می‌توانند به عنوان جاذب سطحی برای یون‌ها و مولکول‌ها مورد استفاده قرار گیرند. هر ماده کربنی هم چون چوب، ساقه پنبه، بامبو، کاه و کلش گندم، پوست بادام، پوست گردو و بیوچار می‌تواند به عنوان ماده اولیه برای تولید بیوچارهای اصلاح شده باشد (Wang et al., 2009; Prauchner and Rodríguez, 2012). 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 (پیش از تقسیم)، 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 می‌باشد (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 این رو، 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).

تولید بیوچارهای اصلاح شده به دو روش فیزیکی و

کربونیزاسیون را سپری کرده و سپس بیوچار تولیدی در دمای بین ۶۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه سلسیوس در حضور گازهایی مانند کربن دی‌اکسید، هوا، بخار آب و اوزون به‌عنوان عامل فعال‌ساز، فعال می‌شوند (Lehmann and Joseph, 2015)، دمای ۶۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه سلسیوس برای تبدیل بخار آب به هیدروژن و واکنش آن‌ها با کربن سطح بیوچار است (دمای مذکور در مورد سایر گازها نیز فرایند مشابهی دارد) (Wang and Wang, 2019). خصوصیات بیوچار فعال‌شده با روش فیزیکی به خصوصیات مواد خام و بیوچار حاصل از آن در طی فرآیند گرماکافت، گاز فعال‌کننده و شرایط واکنش از قبیل دمای فعال‌سازی و مدت ماندگاری که همگی بازگوکننده شرایط گرماکافت جهت تولید بیوچار از ماده خام می‌باشد، بستگی دارد (Manocha et al., Hui and Zaini, 2015, 2010). در روش فعال‌سازی شیمیایی که راندمان و کارایی بالاتری نسبت به روش فعال‌سازی فیزیکی دارد، ابتدا مواد خام اولیه تحت شرایط گرماکافت کربونیزاسیون شده و سپس بیوچار تولیدی با مواد شیمیایی اسیدی و قلیایی مانند NaOH یا H₃PO₄ به‌عنوان عامل فعال‌ساز مخلوط شده و سپس دوباره برای انجام واکنش تحت شرایط گرماکافت (دما و ماندگاری) قرار می‌گیرد (Park et al., 2013). عواملی که در فعال‌سازی بیوچار به‌روش شیمیایی تأثیرگذار هستند عبارتند از؛ نوع، میزان و نحوه استفاده از ماده فعال‌کننده، شرایط دمای فعال‌سازی (دما و مدت زمان ماندگاری) (Lehmann and Joseph, 2009; Cha et al., 2016). Cha et al. (2016) گزارش کردند که افزودن عوامل فعال‌کننده شیمیایی باعث افزایش اندازه منافذ بیوچار، افزایش سطح‌ویژه، افزایش تعداد منافذ کوچک و تعداد گروه‌های عاملی بیوچار فعال شده می‌شود. اما خصوصیات آن‌ها با توجه به‌ویژگی و نوع مواد فعال‌کننده، خصوصیات فیزیکوشیمیایی بیوچار حاصل از زیست‌توده اولیه و شرایط دمای واکنش فعال‌سازی متفاوت می‌باشد. در فرآیند فعال‌سازی شیمیایی به کمک افزودنی‌هایی مانند کلریدهای فلزی و H₃PO₄ دمای فعال‌سازی به ۲۰۰-۴۰۰ درجه سلسیوس تقلیل می‌یابد (Mohan and Pittman, 2006). مطالعات صورت گرفته بر بیوچارهای اصلاح شده به‌عنوان جاذب آلاینده‌های آب و خاک، نشانگر عملکرد بالای آن در حذف گستره وسیعی از آلاینده‌ها است (Cha et al., 2016). Ghasemi et al. (2018) گزارش کردند که جاذب بیوچارهای اصلاح شده تولیدی از مخروط درختان کاج به‌دلیل سطح‌ویژه زیاد (۲۴۷/۹ مترمربع بر گرم)، توانایی بالایی در جذب کاتیون‌های عامل شوری آب داشت. Peng et al. (2016) اصلاح بیوچارهای حاصل از نی با

شیمیایی انجام می‌گیرد. روش فیزیکی شامل دو مرحله کربنی-کردن و فعال‌سازی می‌باشد. در مرحله کربنی‌کردن، حرارت دادن به‌منظور انجام فرآیند گرماکافت (تجزیه حرارتی در شرایط بدون اکسیژن) صورت می‌گیرد در حالی که در مرحله فعال‌سازی، حفرات ایجاد گردیده در مرحله اول گسترش یافته و هم‌چنین حفرات جدید ایجاد می‌شود. در روش شیمیایی، تولید بیوچارهای اصلاح شده در یک مرحله و با انجام توأم فرآیند کربونیزاسیون و فرآیند فعال‌سازی در حضور عامل شیمیایی انجام می‌گیرد (Ioannidou and Zabaniotou, 2007). یک روش دو مرحله‌ای دیگر برای تولید بیوچارهای اصلاح شده، ترکیب دو روش فیزیکی و شیمیایی جهت جلوگیری از نگرانی‌های زیست‌محیطی ارائه شده است (Oh and Park, 2002). رایج‌ترین مواد شیمیایی برای فعال‌سازی کربن شامل CaCl₂, KOH, H₃PO₄, ZnCl₂ و به‌مقدار کم‌تر K₂CO₃ می‌باشد (Aygiin et al., 2003). به‌طور کلی پنج روش برای اصلاح شیمیایی بیوچار وجود دارد که دو مورد از آن‌ها ذکر گردید (اصلاح با اسید و باز) و از سایر روش‌های اصلاح شیمیایی بیوچار می‌توان به اصلاح با مواد اکسنده، اصلاح با نمک‌های فلزی یا اکسیدهای فلزی و اصلاح با مواد کربنی اشاره کرد (Wang and Wang, 2019). اصولاً موادی که دارای کربن بالا و میزان خاکستر پایین می‌باشند از طریق گرماکافت^۱، برای تولید بیوچارهای اصلاح شده استفاده می‌شوند (Demiral et al., 2016). محصولات مرحله کربونیزاسیون ظرفیت جذبی کمی نسبت به بیوچارهای اصلاح شده دارا می‌باشند و احتمالاً این مسئله به‌دلیل دمای کربونیزاسیون و وجود روغن‌های زیستی در منافذ بین بلورها و روی سطح آن‌ها می‌باشد. بنابراین می‌توان با خارج ساختن مواد قیری به‌وسیله حرارت دادن در بخار یا تحت گاز و با عمل خالص‌سازی به کمک حلال و یا با واکنش‌های شیمیایی آن‌ها را فعال ساخت. عمل فعال‌سازی باعث بزرگ شدن قطر حفره‌هایی می‌شود که در حین فرآیند کربونیزاسیون ایجاد شده‌اند و هم‌چنین باعث ایجاد یک سری حفره ریز و گروه‌های عاملی سطحی خواهد شد و بدین ترتیب می‌توان به یک ساختار حفره‌ای با مساحت سطح داخلی و گروه‌های عاملی زیاد دست پیدا کرد (Chan et al., 2008). یکی دیگر از مواد اولیه جهت تولید بیوچارهای اصلاح شده، بیوچار می‌باشد که دارای سطح‌ویژه و گروه‌های عاملی زیادی است (Hui and Zaini, 2015). دو روش فعال‌سازی فیزیکی و شیمیایی برای تهیه بیوچارهای اصلاح شده از بیوچار وجود دارد. در روش فعال‌سازی فیزیکی ابتدا مواد اولیه خام (مانند ضایعات کشاورزی) تحت شرایط گرماکافت فرایند

سپس میزان نیتروژن به روش کج‌دال اندازه‌گیری شد (Estefan *et al.*, 2013). pH و EC بیوچارهای اصلاح شده (با نسبت ۲۰:۱) بیوچارهای اصلاح شده و آب مقطر) به روش Lu *et al.* (2014) و به ترتیب به کمک دستگاه pHمتر و ECمتر اندازه‌گیری گردید. ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به روش Bower *et al.* (1952) به ازای یک گرم بیوچارهای اصلاح شده و کربن آلی (OC) به روش اکسیداسیون تر به ازای ۰/۲ گرم بیوچارهای اصلاح شده اندازه‌گیری شد (Walkley and Black, 1934). درصد عملکرد (Yield) بیوچارهای اصلاح شده تولیدی از بیوچار اولیه در هر دمای فعال‌سازی از رابطه (۱) محاسبه شد (Song and Guo, 2012).

$$\text{رابطه (۱)} \quad \text{عملکرد} = \frac{\text{وزن بیوچار اصلاح شده}}{\text{وزن بیوچار اولیه}} \times 100$$

استفاده از مواد فعال‌کننده برای تولید بیوچارهای اصلاح شده باعث افزوده شدن انواع گروه‌های عاملی به سطح بیوچارها و افزایش سطح ویژه آن‌ها در دماهای پایین می‌شود که می‌توان برای اهداف مختلف از انواع فعال‌کننده‌ها استفاده نمود. برای تولید بیوچارهای اصلاح شده با H_3PO_4 مقدار ۱۰ گرم از هر کدام از شش نوع بیوچار تولیدی را به داخل ارلن مایر ریخته و به آن‌ها ۳۰ میلی‌لیتر محلول ۲۰٪ H_3PO_4 اضافه گردید. سپس دور دهانه ارلن را پارافیلیم کشیده و با سوزن چند سوراخ روی آن جهت خروج گازهای سمی ایجاد گردید. نمونه‌های تیمار شده با H_3PO_4 ۲۰٪ به مدت سه روز روی شیکر با ۳۰۰ rpm قرار داده شدند. پس از گذشت مدت زمان مذکور نمونه‌ها توزین و سپس آن‌ها را درون آون در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس برای چند ساعت قرار داده تا نمونه‌های تیمار شده خشک شوند. مجدداً آن‌ها را توزین و سپس درون بوته چینی ریخته و با فویل آلومینیوم درب آن‌ها را بسته و در کوره حرارت داده شدند. بیوچارهایی که در دمای ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس و با زمان ماندگاری دو ساعت تولید شده بودند به ترتیب با محلول‌های ۲۰٪ H_3PO_4 و ۵۰٪ H_3PO_4 تیمار شده و در مرحله بعد به ترتیب در دمای گرم‌ماکافت ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس و با زمان ماندگاری دو ساعت فعال شدند. پس از پایان فرآیند فعال‌سازی، نمونه‌های فعال شده با آب مقطر نسبتاً گرم شستشو داده شده تا مواد سمی آن‌ها خارج و pH کربن‌های فعال تولیدی به حالت طبیعی برسد (pH قبل از استفاده از مواد فعال ساز). بعد از مرحله شستشو، کربن‌های فعال را مجدداً درون آون در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس قرار داده تا خشک شوند (Anisuzzaman *et al.*, 2015). ۵۰ گرم از هر شش نوع بیوچار تولیدی را وزن و به داخل

هیدروکلریک اسید یک مولار به‌طور موثری مقدار خاکستر را از ۲۹/۵ درصد به ۱۱/۸ درصد کاهش داد و جذب سطحی پنتاکلوروفنول^۱ آب‌گریز را افزایش داد. Jin *et al.* (2014) اصلاح بیوچارهای تولیدی طی فرایند گرم‌ماکافت از ضایعات شهری با KOH سطح ویژه بیوچارها را از ۱۴/۴ به ۴۹/۱ m^2/g افزایش داد و همین‌طور گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار نیز افزایش یافت و منجر به افزایش حذف آرسنیک (As(V)) شد. Feng and Zhu (2018) از NaOH برای اصلاح بیوچارهای تهیه شده از زیست‌توده‌های مختلف در دماهای مختلف استفاده کردند و گزارش کردند که اصلاح بازی بیوچارها می‌تواند ظرفیت جذب فنانتترین^۲ را افزایش دهد.

هدف از این مطالعه بررسی تأثیر چهار نوع ماده فعال‌ساز (CaCl_2 ، ZnCl_2 و H_3PO_4 ۲۰٪ و H_3PO_4 ۵۰٪)، دو دمای فعال‌سازی (۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس) و نوع بیوچار (کاه و کلش گندم، پوست سخت بادام و گردو) بر ویژگی‌های بیوچارهای اصلاح شده تولیدی است.

مواد و روش‌ها

کاه و کلش گندم از دامداری دانشگاه زنجان، پوست گردو و بادام پس از تهیه از بازار زنجان هوا خشک شده و بعد از آسیاب شدن از الک یک میلی‌متر عبور داده شدند. برای تهیه بیوچار از ضایعات آلی مذکور در دو دمای گرم‌ماکافت ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس (Verheijen *et al.*, 2010) 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 درجه سلسیوس فرآیند گرم‌ماکافت یا تجزیه حرارتی انجام شود. بعد از پایان فرآیند گرم‌ماکافت، بوته‌ها از کوره الکتریکی خارج گردیدند تا در دمای محیط سرد شوند (Kinney *et al.*, 2012; Limwikran *et al.*, 2018). برای اندازه‌گیری میزان نیتروژن بیوچارهای اصلاح شده ابتدا آن‌ها را به‌روش هضم تر (H_2SO_4 ، H_4SiO_4 و H_2O_2) هضم و

افزوده شد. برای خوب آغشته شدن بیوچارها به محلول، چند ساعت به هم زده شدند. سپس درب آن‌ها را بسته و اجازه داده شد به مدت یک شب به همین حالت بمانند. بعد از گذشت مدت زمان مذکور برای از حذف CaCl_2 ، بیوچارهای تیمار شده را به یک ظرف زهکش‌دار منتقل و به مدت ۳۰ تا ۴۵ دقیقه با آب مقطر شستشو داده شدند. سپس نمونه‌ها را به مدت دو ساعت درون آن در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس قرار داده و پس از خشک شدن، وزن مشخصی از نمونه‌های تیمار شده را درون بوته چینی ریخته و با فویل آلومینیوم درب آن‌ها را بسته و در کوره حرارت داده شدند. بیوچارهای که در دمای ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس و با زمان ماندگاری دو ساعت و تولید شده با محلول CaCl_2 25% تیمار شده بودند به ترتیب در دمای گرماکافت ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس با زمان ماندگاری دو ساعت فعال شدند (Gumus and Okpeku, 2015). جدول (۱) نشان‌دهنده ویژگی‌های ضایعات آلی و بیوچارهای حاصل از آن‌ها در دو دمای گرماکافت می‌باشد.

بشر ریخته و به آن‌ها ۱۵۰ میلی‌لیتر محلول ZnCl_2 ۰/۵ مولار اضافه شد. وزن مشخصی از هر شش نوع بیوچار تیمار شده را به درون بوته چینی ریخته و سپس آن‌ها را برای چند دقیقه روی هیتر قرار داده تا حرارت ببینند و شکل دوغاب به خود بگیرند. بعد از خنک شدن نمونه‌ها، درب بوته‌های چینی با فویل آلومینیوم بسته شد. بیوچارهای که در دمای ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس و با زمان ماندگاری دو ساعت تولید شده و با محلول ZnCl_2 ۰/۵ مولار تیمار شده بودند در دمای گرماکافت ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس و با زمان ماندگاری دو ساعت فعال گردیدند. پس از پایان فرآیند فعال‌سازی، نمونه‌های فعال شده با آب مقطر شستشو داده شده و سپس آن‌ها را درون آن در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس برای چند ساعت قرار داده تا نمونه‌های فعال شده خشک شوند (Gumus and Okpeku, 2015). ۵۰ گرم از هر کدام از شش نوع بیوچار تولیدی وزن و به‌داخل ارلن ریخته و به آن‌ها ۵۰ میلی‌لیتر محلول CaCl_2 25%

جدول ۱- ویژگی ضایعات آلی و بیوچارهای حاصل از آن‌ها در دو دمای گرماکافت

منابع بیوچار										
پوست گردو			پوست بادام			کاه و کلش گندم			واحد	خصوصیات
ماده	درجه	سلسیوس	ماده	درجه	سلسیوس	ماده	درجه	سلسیوس		
خام	۵۰۰	۳۰۰	خام	۵۰۰	۳۰۰	خام	۵۰۰	۳۰۰		
۱۰/۰۴	۷/۵۸	۵/۲۶	۹/۹۳	۹/۳۴	۵/۵۴	۱۰/۳۵	۸/۱۵	۶/۰۵	-	pH
۰/۷۴	۰/۳۸	۰/۵۴	۱/۹۳	۱/۳۱	۰/۷۰	۶/۱۵	۴/۴۶	۳/۲۰		EC
۴۳/۷۲	۶۲/۴۴	۳۹/۵۶	۴۳/۰۵	۶۴/۵۷	۲۴/۷۶	۳۶/۹۵	۶۶/۰۰	۳۸/۰۲		CEC
۱۰/۱۴	۳۰/۸۶	۴۳/۳۷	۵/۵۳	۲۶/۲۲	۴۱/۷۷	۸/۴۷	۴۷/۰۱	۴۵/۴۳	%	OC

نتایج و بحث

تأثیر دما و مواد فعال‌کننده بر pH، EC، CEC، عملکرد، OC، نیتروژن و C/N بیوچارهای اصلاح شده نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که اثر متقابل بیوچار، مواد و دمای فعال‌کننده بر pH، EC، CEC، عملکرد، OC، نیتروژن و C/N تأثیر معنی‌داری ($P \leq 0.05$) داشت (جدول ۲).

این پژوهش به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه فاکتور شامل نوع بیوچار (کاه و کلش گندم و پوست گردو و بادام)، ماده فعال‌کننده (CaCl_2 ، ZnCl_2 و H_3PO_4 20% و H_3PO_4 50%) و دمای فعال‌سازی (۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس) و با سه تکرار انجام شد. مقایسه میانگین‌ها به کمک آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال ۵٪ توسط نرم‌افزار SAS نسخه ۹/۲ انجام شد.

جدول ۲- نتایج تجزیه واریانس تأثیر مواد فعال‌کننده بر میزان pH، EC، CEC، عملکرد، OC، نیتروژن و C/N بیوچارهای اصلاح‌شده

میانگین مربعات							درجه آزادی	منابع تغییرات
C/N	N	OC	عملکرد	EC	pH	CEC		
۳۰۰/۹۳*	۱/۵۲*	۷۶۵/۷۸*	۳۰۳/۱۷*	۲۰/۵۰*	۱/۷۵*	۴۹۱/۶۰*	۲	نوع بیوچار
۲۴۶۲/۷۰*	۰/۵۸*	۳۲۲۲/۳۸*	۲۴۹/۴۰*	۱۰/۴۲*	۱۰/۶۵*	۱۶۷۵۶/۷۴*	۱	دمای فعال‌کننده
۱۴۷/۶۷*	۰/۷۰*	۸۵/۹۵*	۴۲۸/۸۴*	۸۴/۹۴*	۱۶۲/۳۰*	۱۲۰۳۸/۷۲*	۴	ماده فعال‌کننده
۳۲۸/۵۳*	۰/۰۳*	۶۵۲/۴۱*	۲۳/۷۷*	۰/۳۹*	۰/۶۳*	۱۴۲/۷۰*	۲	بیوچار × دما
۱۴/۳۱*	۰/۱۳*	۳/۷۱*	۱۵۲/۵۶*	۸/۲۶*	۱/۱۵*	۱۱۹/۸۷*	۸	بیوچار × ماده فعال‌کننده
۳۸/۰۰*	۰/۰۶*	۱۳/۵۶*	۵/۳۱*	۱/۷۱*	۰/۸۸*	۸۴/۸۸*	۴	دما × ماده فعال‌کننده
۱۲/۴۰*	۰/۰۴*	۲/۸۸*	۱۶/۶۱*	۰/۳۹*	۰/۳۶*	۹۴/۵۱*	۸	بیوچار × ماده فعال‌کننده × دما
۰/۲۱	۰/۰۰۲	۰/۲۷۵	۲/۲۵	۰/۰۱	۰/۰۱۵	۰/۶۹	۶۰	خطا

۴/۸۹	۵/۱۲	۵/۵۲	۱/۸۱	۵/۲۷	۲/۰۱	۱/۷۳	-	ضریب تغییرات
------	------	------	------	------	------	------	---	--------------

* نشان دهنده تفاوت آماری معنی داری در سطح ۵٪ است.

فعال کننده و تفاوت در تعداد بنیان های عاملی ایجاد شده توسط مواد فعال کننده شیمیایی می باشد. Peng *et al.* (2017) بیان کردند که بیوچارهای فعال شده با H_3PO_4 گروه های عاملی اکسیژن دار سطحی، سطح ویژه و تخلخل بیش تری نسبت به بیوچارهای غیرفعال شده خود دارند. همچنین آنالیز فوتوالکترونی اشعه X نشان داد که مقدار گروه های عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل در بیوچارهای فعال شده در مقایسه با بیوچارهای ساده در دمای گرماکافت یکسان، بیش تر بود. در مقایسه با بیوچار ساده، توانایی بالای گروه های عاملی کربوکسیل ($-COOH$) و هیدروکسیل ($-OH$) بیوچارهای اصلاح شده در تشکیل کمپلکس با مس و کادمیوم که منجر به افزایش قابل توجه جذب فلزات سنگین نسبت به بیوچار معمولی می شود، ثابت شده است. گروه های عاملی فسفردار بیوچارهای فعال شده مانند $P-O-P$ ، $P=O$ و $P=OOH$ منجر به واکنش و تشکیل کمپلکس با مس و کادمیوم می شود (Zhao *et al.*, 2017; Peng *et al.*, 2017). بیوچار به دلیل داشتن بارهای سطحی منفی با آنیون هایی مانند آرسنیک و آنتیموان دافعه الکتریکی ایجاد و مانع جذب آن ها روی سطح بیوچار می شود (Uchimiya *et al.*, 2011). Dehghani *et al.* (2018) نشان دادند که بیوچارهای اصلاحی تهیه شده از برگ های زعفران فعال شده با $CaCl_2$ توانایی بالایی در جذب کلر از محلول های آبی دارد. Xia *et al.* (2016) نشان دادند که بیوچار فعال شده با $ZnCl_2$ توانایی بالایی در حذف آنیون آرسنات ($As(III)$) نسبت به بیوچار اصلاح نشده در محلول های آبی دارد. بنابراین بسته به هدف محقق ماده فعال کننده انتخاب می شود.

بیشترین و کمترین میزان pH به ترتیب مربوط به بیوچارهای اصلاح شده کاه و کلش گندم در دمای فعال سازی ۵۰۰ درجه سلسیوس به مقدار ۱۰/۲۰ مربوط به ماده فعال کننده $CaCl_2$ و بیوچارهای اصلاح شده کاه و کلش گندم در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس به مقدار ۲/۵۷ مربوط به ماده فعال کننده H_3PO_4 50% بود که اختلافی برابر با ۷۴/۸۰٪ داشتند (جدول ۳). علت این امر ماهیت اسیدی H_3PO_4 و قلیایی $CaCl_2$ می باشد. با افزایش دمای گرماکافت از ۳۰۰ به ۵۰۰ درجه سلسیوس، pH تیمارهای شاهد (بیوچارهای تولید شده از زیست توده بقایا بدون استفاده از مواد فعال کننده) افزایش یافت. علت افزایش میزان pH بیوچارهای تولیدی با افزایش دمای گرماکافت از ۳۰۰ به ۵۰۰ درجه سلسیوس، افزایش میزان نمک های قلیایی، محتوای خاکستر و

اثرات متقابل نوع بیوچار، دما و ماده فعال کننده بر pH، EC و CEC بیوچارهای اصلاح شده

جدول (۳) اثرات متقابل دمای فعال کننده، نوع بیوچار و ماده فعال کننده بر pH، EC و CEC بیوچارهای اصلاح شده را نشان می دهد. بیشترین و کمترین مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به ترتیب مربوط به بیوچارهای اصلاح شده کاه و کلش گندم در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس به مقدار $99/11 \text{ cmol}^+ \text{ kg}^{-1}$ با فعال کننده 50% H_3PO_4 و بیوچارهای اصلاح شده پوست گردو در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس به مقدار $12/61 \text{ cmol}^+ \text{ kg}^{-1}$ با ماده فعال کننده $CaCl_2$ بود که اختلاف بین بیشترین و کمترین مقدار CEC برابر با ۸۷/۲۸٪ بود (جدول ۳). مقدار CEC بیوچارهای اصلاح شده با ماده فعال کننده 20% H_3PO_4 در دمای ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس نسبت به بیوچار اولیه آن ها افزایش یافت (CEC بیوچارهای اولیه در جدول (۱) ارائه شده است). همچنین افزایش غلظت H_3PO_4 به ۵۰٪ نیز باعث افزایش مقدار CEC بیوچارهای اصلاح شده نسبت به بیوچارهای اولیه و بیوچارهای اصلاح شده با 20% H_3PO_4 شد. ظرفیت تبادل کاتیونی بیوچارهای اصلاح شده با ماده فعال کننده $ZnCl_2$ با افزایش دمای گرماکافت از ۳۰۰ به ۵۰۰ درجه سلسیوس در همه موارد کاهش یافت (جدول ۳). دلیل افزایش مقدار CEC بیوچارهای اصلاح شده با اسید فسفریک را می توان به افزایش گروه های عاملی مختلفی مثل کربوکسیلیک اسید، فنولیک اسید و غیره ربط داد. Li *et al.* (2014) نیز عنوان کردند که اصلاح بیوچارهای تولیدی از بامبو با استفاده از اسید نیتریک دو مولار گروه های عاملی کربوکسیلیک، لاکتونیک^۱، فنولیک و کربونیلیک^۲ را به سطح بیوچارهای مذکور وارد کرد. با افزایش دمای گرماکافت از ۳۰۰ به ۵۰۰ درجه سلسیوس از مقدار CEC بیوچارهای اصلاح شده کاسته شد (جدول ۳)، دلیل این امر را می توان به تغییر شکل اسید فسفریک نسبت داد. MalehMir Chegini *et al.* (2019) نتایج مشابهی را با بررسی الگوهای FT-IR بیوچارهای حاصل از کاه و کلش گندم، پوست بادام و پوست گردو در دو دمای گرماکافت ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس گزارش کردند. CEC بیوچارهای اصلاح شده با ماده فعال کننده $CaCl_2$ در دمای فعال سازی ۳۰۰ درجه سلسیوس نسبت به بیوچارهای اولیه خود کاهش و این روند با افزایش دمای فعال سازی به ۵۰۰ درجه سلسیوس ادامه یافت. علت این امر ماهیت شیمیایی ماده

دمایی با مواد فعال کننده H_3PO_4 و $ZnCl_2$ بود، درحالی که در روش فعال سازی با $CaCl_2$ قبل از فرآیند دمایی بیوچارهای آغشته به $CaCl_2$ شسته می شوند. به طور کلی علت تفاوت در میزان EC، pH و CEC بیوچارهای اصلاح شده تفاوت در نوع و روش فعال سازی، میزان شستشو بیوچارهای اصلاح شده بعد از فرآیند فعال سازی، تفاوت در نوع، غلظت و ماهیت مواد فعال کننده شیمیایی، تفاوت در ویژگی های بیوچارهای تولیدی از زیست توده های اولیه به عنوان مواد فعال شونده و شرایط فعال سازی شامل دما و مدت ماندگاری می باشد (Peng *et al.*, 2017; Zhao *et al.*, 2017).

میزان کربنات کلسیم معادل بیوچارهای تولیدی بود. Al-Wabel *et al.* (2013) و Limwikran *et al.* (2018) نیز دلایل مشابهی در افزایش pH با افزایش دمای گرماکافت ارائه دادند. بیشترین و کمترین میزان EC به ترتیب مربوط به بیوچارهای اصلاح شده کاه و کلش گندم در دمای فعال سازی ۵۰۰ درجه سلسیوس به مقدار $7/76 \text{ dS m}^{-1}$ با ماده فعال کننده $CaCl_2$ و بیوچارهای اصلاح شده پوست گردو در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس به مقدار $0/14 \text{ dS m}^{-1}$ با ماده فعال کننده 20% H_3PO_4 بود که اختلاف بین بیشترین و کمترین مقدار EC برابر با ۹۸/۲۰٪ بود (جدول ۳). علت این امر شستشوی بیوچارهای اصلاح شده بعد از فرآیند

جدول ۳- اثرات متقابل تأثیر نوع بیوچار، دما و مواد فعال کننده بر pH، EC و CEC بیوچارهای اصلاح شده

CEC $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$	EC dS m^{-1}	pH -	دمای فعال کننده	ماده فعال کننده	نوع بیوچار
۸۸/۱۵ ^c	۰/۲۸ ^{op}	۲/۹۱ ^o	۳۰۰ درجه سلسیوس	H_3PO_4 20%	کاه و کلش گندم
۹۹/۱۱ ^a	۰/۳۶ ^o	۲/۵۷ ^p		H_3PO_4 50%	
۴۸/۰۵ ^k	۶/۴۵ ^c	۸/۲۱ ^f		$CaCl_2$	
۶۶/۴۳ ^g	۰/۳۲ ^{op}	۵/۷۶ ⁱ		$ZnCl_2$	
۴۴/۴۳ ^l	۴/۶۰ ^f	۸/۷۵ ^e		شاهد	
۵۸/۰۴ ⁱ	۰/۵۴ ⁿ	۶/۰۶ ^o	۵۰۰ درجه سلسیوس	H_3PO_4 20%	
۷۱/۵۰ ^f	۰/۶۷ ^{lmn}	۲/۹۰ ^o		H_3PO_4 50%	
۱۳/۴۰ ^t	۷/۷۶ ^a	۱۰/۲۰ ^{bc}		$CaCl_2$	
۲۳/۰۳ ^r	۰/۸۲ ^l	۶/۱۰ ⁱ		$ZnCl_2$	
۱۷/۶۶ ^s	۶/۷۴ ^b	۱۰/۸۰ ^a		شاهد	
۸۵/۷۸ ^d	۰/۳۴ ^o	۲/۹۳ ^o	۳۰۰ درجه سلسیوس	H_3PO_4 20%	پوست گردو
۹۷/۸۰ ^{ab}	۰/۲۶ ^{op}	۲/۶۳ ^p		H_3PO_4 50%	
۲۶/۵۴ ^q	۳/۸۵ ^g	۷۰/۱۰ ^h		$CaCl_2$	
۴۲/۷۹ ^m	۰/۳۵ ^o	۵/۳۰ ^l		$ZnCl_2$	
۴۰/۰۰ ⁿ	۰/۶۱ ^{mn}	۸/۹۵ ^e		شاهد	
۵۲/۷۴ ^j	۰/۶۴ ^{lmn}	۳/۶۳ ⁿ	۵۰۰ درجه سلسیوس	H_3PO_4 20%	
۶۲/۷۵ ^h	۰/۸۱ ^l	۲/۹۴ ^o		H_3PO_4 50%	
۱۲/۶۱ ^t	۵/۶۳ ^d	۸/۲۰ ^f		$CaCl_2$	
۲۵/۵۹ ^q	۰/۷۴ ^{lm}	۵/۶۸ ^{jk}		$ZnCl_2$	
۱۳/۴۳ ^t	۱/۰۶ ^k	۱۰/۰۰ ^{cd}		شاهد	
۸۲/۰۱ ^e	۰/۱۴ ^p	۳/۵۷ ⁿ	۳۰۰ درجه سلسیوس	H_3PO_4 20%	پوست بادام
۹۶/۷۴ ^b	۰/۱۹ ^{op}	۳/۰۸ ^o		H_3PO_4 50%	
۳۳/۷۵ ^p	۳/۱۰ ^h	۷/۹۳ ^g		$CaCl_2$	
۳۵/۹۶ ^o	۰/۵۳ ⁿ	۵/۵۱ ^k		$ZnCl_2$	
۴۱/۳۵ ⁿ	۲/۰۱ ^j	۹/۸۵ ^d		شاهد	
۵۲/۵۰ ^j	۰/۱۵ ^p	۴/۰۵ ^m	۵۰۰ درجه سلسیوس	H_3PO_4 20%	
۶۳/۵۰ ^h	۰/۱۹ ^{op}	۳/۵۷ ⁿ		H_3PO_4 50%	
۱۳/۶۳ ^t	۴/۹۸ ^e	۸/۳۱ ^f		$CaCl_2$	
۱۲/۶۷ ^t	۰/۶۵ ^{lmn}	۵/۶۵ ^{jk}		$ZnCl_2$	
۲۵/۴۰ ^q	۲/۲۳ ⁱ	۱۰/۳۰ ^b		شاهد	

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.

بر میزان عملکرد، OC، نیتروژن و C/N بیوچارهای اصلاح شده را نشان می دهد. بیشترین عملکرد مربوط به بیوچار پوست بادام در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس بدون استفاده از ماده فعال کننده

اثرات متقابل نوع بیوچار، مواد و دمای فعال کننده بر عملکرد، OC، نیتروژن و C/N بیوچارهای اصلاح شده
جدول (۴) اثرات متقابل نوع بیوچار، مواد و دمای فعال کننده را

کلش گندم در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس با ماده فعال کننده 20% H_3PO_4 به مقدار ۲۷/۶۴ و کمترین میزان C/N مربوط به بیوچار پوست گردو تولید شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس بدون ماده فعال کننده به مقدار ۱/۳۶ بود، بین بیشترین و کمترین مقدار C/N اختلافی برابر با ۹۵/۰۸٪ بود (جدول ۴). میزان کربن ناپایدار و قابل دسترس در بیوچارهای تولیدی در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس پایین، ولی میزان کربن آروماتیک یا پایدار بالا می باشد و ممکن است باعث کاهش فعالیت میکروبی خاک شود و از این رو ممکن است باعث ایموبیلیزاسیون یا توقف نیتروژن در خاک نشود (Singh *et al.*, 2010).

مطابق با جدول (۴) با افزایش دمای فعال کننده از ۳۰۰ به ۵۰۰ درجه سلسیوس عملکرد، OC، N و نسبت C/N کاهش یافتند. بعد از تیمار شاهد کاه و کلش گندم، بیشترین عملکرد از بیوچارهای اصلاح شده پوست بادام و پوست گردو با $CaCl_2$ و در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس حاصل شد. عملکرد بیوچار اصلاح شده کاه و کلش گندم با $CaCl_2$ در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس در مقایسه با سایر دماها و مواد فعال ساز کم تر بود. دلیل این امر را می توان به نوع زیست توده اولیه نسبت داد، چرا که زیست توده های پوست گردو و بادام نسبت به کاه و کلش گندم لیگنوسولوز بیشتری دارند و چوبی هستند و نسبت به دما مقاوم تر از کاه و کلش گندم می باشند. از این رو، عملکرد بیوچار در آن ها بالاست. نسبت C/N و OC در بقایای کاه و کلش گندم بیش تر از سایر بقایا بوده و با افزایش دما از ۳۰۰ به ۵۰۰ درجه سلسیوس از میزان آن کاسته شد، ضمن آن که در بیوچارهای اصلاح شده با H_3PO_4 مقدار پارامترهای ذکر شده در مقایسه با سایر مواد فعال کننده بیش تر بود. H_3PO_4 نسبت به سایر فعال کننده ها تأثیر خیلی بیشتری بر رفتار تبدیل حرارتی زیست توده ها داشته به طوری که باعث شده در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس فرایند کربونیزاسیون با کارایی بالایی انجام شود، لذا میزان هدر رفت کربن به صورت گاز CO_2 کاهش یابد. از این رو، مقدار OC و C/N در این تیمارها بیش تر باشد به طوری که این مطالب توسط Zhao *et al.* (2017) تأیید شده است.

به مقدار ۹۲/۰۵٪ و کمترین عملکرد مربوط به بیوچارهای اصلاح شده کاه و کلش گندم تولید شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس با ماده فعال کننده $ZnCl_2$ به مقدار ۶۲/۳۶٪ بود که اختلافی برابر با ۳۲/۲۵٪ داشتند (جدول ۴). با افزایش دمای فعال سازی عملکرد تولید بیوچارهای اصلاح شده کاهش می یابد که علت آن وقوع تبدیلات گرماکافتی شامل واکنش های تخریب اولیه (تجزیه حرارتی همی سلولز، سلولز و لیگنین در زیست توده) و واکنش های تخریب ثانویه در کربن (تبدیل مایعات به بخارات گرماکافتی در ماتریکس کربن)، خروج مواد فرار و افزایش میزان خاکستر طی فرآیند گرماکافت می باشد (Huang *et al.*, 2017)، اما مواد فعال کننده باعث کاهش هدررفت مواد کربنی و افزایش نگه داشت کربن و افزایش سطح ویژه بیوچارهای اصلاح شده می شود (Peng *et al.*, 2017; Zhao *et al.*, 2017). مواد فعال کننده از جمله اسیدها با وارد ساختن گروه های عاملی اسیدی از جمله کربوکسیلیک اسید، فنولیک اسید و غیره به سطح بیوچار و فرایند کربونیزاسیون، موجب نگه داشت کربن شده و همچنین این مواد با افزایش حفرات موجود در بیوچار سطح ویژه آن را افزایش می دهند. بیشترین میزان OC مربوط به بیوچارهای اصلاح شده کاه و کلش گندم در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس با ماده فعال کننده 50% H_3PO_4 به مقدار ۲۸/۶۳٪ و کمترین میزان OC مربوط به بیوچار پوست گردو تولید شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس بدون ماده فعال کننده به مقدار ۱/۲۸٪ بود، اختلاف به دست آمده بین آن ها برابر با ۹۵/۵۳٪ بود (جدول ۴). Zhao *et al.* (2017) بیان کردند که مواد فعال ساز موجب نگه داشت کربن و افزایش درجه کربنیزاسیون در بیوچار اصلاح شده نسبت به بیوچار اصلاح نشده است. بیشترین میزان نیتروژن از بیوچارهای اصلاح شده کاه و کلش گندم با $ZnCl_2$ در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس به مقدار ۱/۸۶٪ و کمترین مقدار آن نیز از بیوچار اصلاح شده پوست بادام با $CaCl_2$ در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس به مقدار ۰/۵۶٪ حاصل شد که اختلافی برابر با ۹۵/۵۳٪ داشتند (جدول ۴). بیشترین میزان C/N مربوط به بیوچارهای اصلاح شده کاه و

جدول ۴- اثرات متقابل تأثیر نوع بیوچار، دما و مواد فعال کننده بر روی میزان عملکرد، OC، نیتروژن و C/N بیوچارهای اصلاح شده

C/N	N	OC	عملکرد	دمای فعال کننده	ماده فعال کننده	نوع بیوچار
%						
۲۷/۶۴ ^a	۱/۰۲ ^{ef}	۲۸/۱۶ ^a	۸۲/۸۳ ^{ghi}	۳۰۰ درجه سلسیوس	H_3PO_4 20%	کاه و کلش گندم
۲۳/۶۷ ^c	۱/۲۱ ^{cd}	۲۸/۶۳ ^a	۸۲/۸۱ ^{ghi}		H_3PO_4 50%	
۲۶/۴۹ ^b	۱/۰۲ ^{ef}	۲۷/۰۰ ^b	۸۷/۵۳ ^{cde}		$CaCl_2$	
۱۳/۹۸ ^f	۱/۸۶ ^a	۲۶/۰۰ ^c	۶۸/۸۰ ⁿ		$ZnCl_2$	
۱۸/۱۰ ^d	۱/۲۶ ^c	۲۲/۸۰ ^d	۹۱/۷۴ ^a		شاهد	
۵/۸۱ ^{lm}	۰/۷۹ ⁱ	۴/۶۰ ^{kl}	۷۷/۶۷ ^{lm}			
۵/۹۹ ^{klm}	۱/۰۲ ^{ef}	۶/۱۲ ^j	۷۵/۷۴ ^m	۵۰۰ درجه سلسیوس	H_3PO_4 20%	
					H_3PO_4 50%	

۳/۱۷ ^{qr}	۱/۰۲ ^{ef}	۳/۲۵ ^{mno}	۸۸/۶۵ ^{bcd}		CaCl ₂	
۲/۵۳ ^{rs}	۱/۲۰ ^{cd}	۳/۰۵ ^{mno}	۶۲/۳۶ ^o		ZnCl ₂	
۲/۱۷ ^s	۱/۲۶ ^c	۲/۷۵ ^{no}	۸۴/۸۷ ^{e-e}		شاهد	
۱۴/۱۲ ^f	۰/۹۸ ^{ef}	۱۳/۸۴ ^{ef}	۸۰/۶۹ ^{ijk}		H ₃ PO ₄ 20%	
۱۱/۳۲ ^h	۱/۲۶ ^c	۱۴/۲۶ ^e	۷۹/۰۹ ^{ijk}	درجه ۳۰۰	H ₃ PO ₄ 50%	
۱۵/۱۰ ^e	۰/۶۳ ^{kl}	۹/۵۰ ^h	۹۱/۱۶ ^{ab}	سلسیوس	CaCl ₂	
۸/۳۵ ^l	۱/۵۸ ^b	۱۳/۲۰ ^f	۷۸/۴۰ ^{klm}		ZnCl ₂	
۶/۴۶ ^{kl}	۱/۱۶ ^d	۷/۵۰ ⁱ	۸۲/۳۳ ^{hi}		شاهد	
۵/۳۹ ^{nm}	۰/۸۸ ^{gh}	۴/۷۵ ^{kl}	۷۹/۳۱ ^{kl}		H ₃ PO ₄ 20%	پوست گردو
۴/۴۸ ^{op}	۱/۰۷ ^e	۴/۸۰ ^{kl}	۷۷/۸۰ ^{lm}	درجه ۵۰۰	H ₃ PO ₄ 50%	
۳/۸۰ ^{pq}	۰/۶۰ ^l	۲/۳۰ ^{op}	۸۵/۹۸ ^{de}	سلسیوس	CaCl ₂	
۲/۷۷ ^{rs}	۱/۲۶ ^c	۳/۵۰ ^{mn}	۷۵/۸۳ ^m		ZnCl ₂	
۱/۳۶ ^t	۰/۹۳ ^{fg}	۱/۲۸ ^q	۸۵/۷۷ ^{ef}		شاهد	
۱۷/۷۲ ^d	۰/۶۵ ^{kl}	۱۱/۵۰ ^g	۸۵/۲۹ ^{efg}		H ₃ PO ₄ 20%	
۱۲/۳۹ ^g	۱/۰۷ ^e	۱۳/۲۶ ^f	۸۳/۱۱ ^{g-i}	درجه ۳۰۰	H ₃ PO ₄ 50%	
۸/۲۳ ^j	۰/۶۵ ^{kl}	۵/۳۵ ^{jk}	۸۹/۵۰ ^{abc}	سلسیوس	CaCl ₂	
۹/۷۸ ⁱ	۰/۸۰ ^{hi}	۷/۸۳ ⁱ	۹۱/۰۰ ^{ab}		ZnCl ₂	
۴/۶۷ ^{no}	۰/۷۰ ^{jk}	۳/۲۸ ^{mno}	۹۲/۰۵ ^a		شاهد	
۶/۱۳ ^{klm}	۰/۶۵ ^{kl}	۴/۰۰ ^{mi}	۸۱/۷۷ ^{ij}		H ₃ PO ₄ 20%	پوست بادام
۶/۷۴ ^k	۰/۷۴ ^{ij}	۵/۰۰ ^k	۷۸/۷۷ ^{kl}	درجه ۵۰۰	H ₃ PO ₄ 50%	
۴/۴۳ ^{op}	۰/۵۶ ^l	۲/۵۰ ^{op}	۸۸/۹۴ ^{bc}	سلسیوس	CaCl ₂	
۳/۷۳ ^{pq}	۰/۸۰ ^{hi}	۳/۰۰ ^{no}	۸۷/۴۰ ^{cde}		ZnCl ₂	
۲/۵۸ ^{rs}	۰/۶۵ ^{kl}	۱/۷۰ ^{pq}	۸۵/۶۹ ^{ef}		شاهد	

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

داشت که استفاده از بیوچارهای اصلاح شده با CaCl₂ در خاک اسیدی می‌تواند pH خاک را تعدیل نماید ولی نمی‌توان از آن در خاک‌های شور استفاده کرد (مثل بیوچار اصلاح شده کاه و کلش گندم در دمای فعال‌سازی ۵۰۰ درجه سلسیوس). حداکثر میزان عملکرد مربوط به بیوچارهای اصلاح شده پوست بادام در دمای فعال‌سازی ۳۰۰ درجه سلسیوس مربوط به ماده فعال‌ساز ZnCl₂ به مقدار ۹۱٪ بود. بیش‌ترین میزان نیتروژن و C/N مربوط به بیوچارهای اصلاح شده حاصل از کاه و کلش گندم در دمای فعال‌سازی ۳۰۰ درجه سلسیوس به ترتیب مربوط به مواد فعال‌ساز ZnCl₂ و H₃PO₄ 20% با مقادیر ۱/۸۶ و ۲۷/۶۴٪ بود. در کل می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از بیوچارهای اصلاح شده کاه و کلش گندم با H₃PO₄ در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس چه در زمینه جذب فلزات سنگین از خاک‌های آلوده به این فلزات، چه در وارد ساختن کربن به خاک و سایر مطالعات خاکشناسی می‌تواند مثر ثمر باشد.

"هیچ‌گونه تعارض منافع بین نویسندگان وجود ندارد"

نتیجه‌گیری

نتایج نشان داد که بیش‌ترین میزان CEC مربوط به بیوچارهای اصلاح شده کاه و کلش گندم در دمای فعال‌سازی ۳۰۰ درجه سلسیوس مربوط به ماده فعال‌ساز H₃PO₄ 50% به مقدار ۹۹/۱۱ kg⁻¹ cmol⁺ بود. در مورد CEC می‌توان اظهار کرد که با افزایش غلظت ماده فعال‌ساز H₂PO₄ از ۲۰٪ به ۵۰٪، CEC افزایش یافت. از این‌رو، بیوچارهای اصلاح شده با این ماده می‌توانند برای جذب آلاینده‌ها از خاک و آب مناسب باشند (مثل بیوچار اصلاح شده کاه و کلش گندم با H₃PO₄ 50% و در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس). علاوه بر این، افزودن بیوچار اصلاح شده کاه و کلش گندم با H₃PO₄ در دمای فعال‌سازی ۳۰۰ درجه سلسیوس به خاک، به دلیل دارا بودن کربن آلی بیش‌تر می‌تواند در کاهش گرمایش جهانی نقش موثری داشته باشد. بیش‌ترین میزان pH و EC مربوط به بیوچارهای اصلاح شده کاه و کلش گندم در دمای فعال‌سازی ۵۰۰ درجه سلسیوس مربوط به ماده فعال‌ساز CaCl₂ به ترتیب با مقادیر ۱۰/۲۰ و ۷/۷۶ dS m⁻¹ بود. می‌توان اظهار

REFERENCES

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.

Anisuzzaman, S. M., Joseph, C. G., Taufiq-Yap, Y. H., Krishnaiah, D. and Tay, V. V. (2015). Manuscript

Title: Modification of commercial activated carbon for the removal of 2, 4-dichlorophenol from simulated wastewater.

- Aygün, A., Yenisooy-Karakaş, S. and Duman, I. (2003). Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 66(2), 189-195.
- 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)
- Boostani, H. and Najafighiri, 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)
- Bower, C. A., Reitemeier, R. F. and Fireman, M. (1952). Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils. *Soil Science*, 73(4), 251-262.
- Cha, J. S., Park, S. H., Jung, S. C., Ryu, C., Jeon, J. K., Shin, M. C. and Park, Y. K. (2016). Production and utilization of biochar: a review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 40, 1-15.
- Chan, L. S., Cheung, W. H. and McKay, G. (2008). Adsorption of acid dyes by bamboo derived activated carbon. *Desalination*, 218(1-3), 304-312.
- Dehghani, M. H., Farhang, M., Alimohammadi, M., Afsharnia, M. and McKay, G. (2018). Adsorptive removal of fluoride from water by activated carbon derived from CaCl₂-modified Crocus sativus leaves: Equilibrium adsorption isotherms, optimization, and influence of anions. *Chemical Engineering Communications*, 205(7), 955-965.
- Demiral, İ., Aydın Şamdan, C. and Demiral, H. (2016). Production and characterization of activated carbons from pumpkin seed shell by chemical activation with ZnCl₂. *Desalination and Water Treatment*, 57(6), 2446-2454.
- 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.
- Feng, Z. and Zhu, L. (2018). Sorption of phenanthrene to biochar modified by base. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 12(2), 1.
- Ghasemi, M., Abedikoopahi, J., Heidarpoor, M. and Dinari, M. (2018). Effect of activated carbon produced from pine cones in reducing of irrigation water salinity parameters. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 48(5), 1097-1107. (In Farsi)
- 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.
- Hui, T. S. and Zaini, M. A. A. (2015). Potassium hydroxide activation of activated carbon: a commentary. *Carbon letters*, 16(4), 275-280.
- Ioannidou, O. and Zabaniotou, A. (2007). Agricultural residues as precursors for activated carbon production- a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(9), 1966-2005.
- Jin, H., Capareda, S., Chang, Z., Gao, J., Xu, Y. and Zhang, J. (2014). Biochar pyrolytically produced from municipal solid wastes for aqueous As (V) removal: adsorption property and its improvement with KOH activation. *Bioresource Technology*, 169, 622-629.
- 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.
- Lehmann, J. and Joseph, S. (2009). *Biochar for Environmental Management: Science and Technology* (1th ed.). London and Sterling: Earthscan.
- Lehmann, J. and Joseph, S. (2015). *Biochar for environmental management: science, technology and implementation*. Routledge: UK.
- Li, Y., Shao, J., Wang, X., Deng, Y., Yang, H. and Chen, H. (2014). Characterization of modified biochars derived from bamboo pyrolysis and their utilization for target component (furfural) adsorption. *Energy & Fuels*, 28(8), 5119-5127.
- 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.
- 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)
- MalehMir Chegini, M., Golchin, A., Khadem Moghadam Igdelou, N., Moraveij, K. (2020). The effect of pyrolysis temperature and type of organic residues on the physicochemical properties of produced biochar. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 51(3), 575-593.
- Manocha, S. M., Patel, H. and Manocha, L. M. (2010).

- Effect of steam activation parameters on characteristics of pine based activated carbon. *Carbon letters*, 11(3), 201-205.
- 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)
- Mohan, D. and Pittman Jr, C. U. (2006). Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri-and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials*, 137(2), 762-811.
- Oh, G. H. and Park, C. R. (2002). Preparation and characteristics of rice-straw-based porous carbons with high adsorption capacity, *Fuel*, 81(3), 327-336.
- Park, J., Hung, I., Gan, Z., Rojas, O. J., Lim, K. H. and Park, S. (2013). Activated carbon from biochar: Influence of its physicochemical properties on the sorption characteristics of phenanthrene. *Bioresource Technology*, 149, 383-389.
- Peng, H., Gao, P., Chu, G., Pan, B., Peng, J. and Xing, B. (2017). Enhanced adsorption of Cu (II) and Cd (II) by phosphoric acid-modified biochars. *Environmental Pollution*, 229, 846-853.
- Peng, P., Lang, Y. H. and Wang, X. M. (2016). Adsorption behavior and mechanism of pentachlorophenol on reed biochars: pH effect, pyrolysis temperature, hydrochloric acid treatment and isotherms. *Ecological Engineering*, 90, 225-233.
- 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.
- Prauchner, M. J. and Rodríguez, R. F. (2012). Chemical versus physical activation of coconut shell: A comparative study. *Microporous and Mesoporous Materials*, 152, 163-171.
- 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., 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.
- Uchimiya, M., Wartelle, L. H., Klasson, T., Fortier, C. A., Lima, I. M. (2011). Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 2501-2510.
- 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, T., Tan, S. and Liang, C. (2009). Preparation and characterization of activated carbon from wood via microwave-induced ZnCl₂ activation. *Carbon*, 47(7), 1880-1883.
- Xia, D., Tan, F., Zhang, C., Jiang, X., Chen, Z., Li, H. and Wang, Y. (2016). ZnCl₂-activated biochar from biogas residue facilitates aqueous As (III) removal. *Applied Surface Science*, 377, 361-369.
- Zhao, L., Zheng, W., Mašek, O., Chen, X., Gu, B., Sharma, B. K. and Cao, X. (2017). Roles of phosphoric acid in biochar formation: synchronously improving carbon retention and sorption capacity. *Journal of Environmental Quality*, 46(2), 393-401.
- Zhou, N., Chen, H., Feng, Q., Yao, D., Chen, H., Wang, H. and Lu, X. (2017). Effect of phosphoric acid on the surface properties and Pb (II) adsorption mechanisms of hydrochars prepared from fresh banana peels. *Journal of Cleaner Production*, 165, 221-230.