

بررسی تأثیر روش‌های مختلف اصلاح شیمیایی و سطحی بر ویژگی‌های زغال‌های زیستی تهیه شده از نی و بقایای ذرت

شیلا خواجوی شجاعی^{۱*}، عبدالامیر معزی^۲، مجتبی نوروزی مصیر^۳، مهدی تقوی^۴

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۴/۲۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۸/۱۴)

چکیده

در سال‌های اخیر استفاده از زغال زیستی اصلاح شده در حذف آلاینده‌های آلی و معدنی، به‌سازی خاک و تولید کودهای کندرها بر پایه زغال زیستی مورد توجه قرار گرفته است. این پژوهش با هدف بررسی تأثیر روش‌های مختلف اصلاح زغال زیستی بر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی زغال‌های زیستی نی و بقایای ذرت انجام شد. بدین منظور، زغال‌های زیستی نی و بقایای ذرت تهیه شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس به روش‌های شیمیایی (شامل اصلاح با کلرید آهن، کلرید منیزیم و کلرید کلسیم) و سطحی (شامل استفاده از اسید سولفوریک، اسید کلریدریک، پتاسیم هیدروکسید و سدیم هیدروکسید) اصلاح شد. سپس ویژگی‌های آن‌ها شامل عملکرد، آنالیز تقریبی، اسیدیته (pH)، هدایت الکتریکی (EC)، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)، ظرفیت تبادل آنیونی (AEC) و سطح ویژه (SSA) اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که بیش‌ترین مقدار سطح ویژه، ظرفیت تبادل کاتیونی و ظرفیت تبادل آنیونی مربوط به تیمارهای زغال زیستی نی اصلاح شده با آهن (به ترتیب ۲۱۷/۹۴ مترمربع بر گرم، ۱۱۱/۴۳ و ۲۲/۱۳ سانتی‌مول بر کیلوگرم) و زغال زیستی ذرت اصلاح شده با منیزیم (به ترتیب، ۲۱۰/۸۳ مترمربع بر گرم، ۱۳۷/۴۰ و ۱۶/۹۳ سانتی‌مول بر کیلوگرم) بود. محتوای کربن و نسبت C/N در نمونه‌های تیمار شده با اسید، باز و نمک فلزات نسبت به نمونه‌های اولیه کاهش یافت. محتوای اکسیژن، نسبت O/C و H/C در تمامی تیمارها در اثر اصلاح شیمیایی و سطحی کاهش یافت. به‌طور کلی، نتایج این پژوهش نشان داد استفاده از روش‌های مختلف اصلاح زغال زیستی می‌تواند در بهینه‌سازی ویژگی‌های آن، با توجه به هدف از کاربرد آن، بسیار موثر باشد.

واژه‌های کلیدی: اصلاح سطحی، اصلاح شیمیایی، زیست‌توده زغال زیستی، سطح ویژه، ظرفیت تبادل آنیونی

خواجوی شجاعی ش.، معزی ا.، نوروزی مصیر م.، تقوی م. ۱۴۰۰. بررسی تأثیر روش‌های مختلف اصلاح شیمیایی و سطحی بر ویژگی‌های زغال زیستی تهیه شده از نی و بقایای ذرت. تحقیقات کاربردی خاک. جلد ۹، شماره ۲. صفحه: ۷۳-۸۶.

۱- دانش‌آموخته دکتری گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی دانشگاه شهید چمران اهواز

۲- استاد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی دانشگاه شهید چمران اهواز

۳- استادیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی دانشگاه شهید چمران اهواز

۴- استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز

* پست الکترونیک: shila_khajavi@yahoo.com

مقدمه

در دو دهه اخیر، استفاده از زغال زیستی به‌عنوان یک ماده متخلخل و غنی از کربن در کشاورزی و محیط زیست مورد توجه قرار گرفته است. زغال زیستی حاصل تجزیه حرارتی بقایای آلی در شرایط بدون اکسیژن و یا حداقل اکسیژن و در دماهای مختلف می‌باشد که پتانسیل بالایی در بازیافت عناصر غذایی، مدیریت پسماند و ترسیب بلندمدت و اقتصادی کربن دارد (Lehmann & Joseph, 2015; El-Naggar *et al.*, 2019). زغال زیستی همچنین به دلیل داشتن ساختار متخلخل، حضور گروه‌های عاملی سطحی مختلف و ظرفیت تبادل کاتیونی بالا به‌عنوان یک اصلاح‌کننده برای خاک‌ها پیشنهاد شده است (Zhang *et al.*, 2014). از دیگر اثرات سودمند کاربرد زغال زیستی در خاک‌های کشاورزی می‌توان به بهبود حاصلخیزی خاک از طریق افزایش ماده آلی خاک، افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی، تعدیل pH خاک، بهبود فراهمی عناصر غذایی خاک و کاهش آبشویی عناصر غذایی اشاره کرد (Yu *et al.*, 2019; El-Naggar *et al.*, 2019). زغال زیستی ماده‌ای متخلخل با سطح ویژه بالا است، که می‌تواند اثرات معنی‌داری بر رطوبت خاک و پویایی عناصر غذایی داشته باشد (Yu *et al.*, 2019). استفاده از زغال زیستی تولید شده از بقایای گیاهی برای بهبود وضعیت عناصر غذایی خاک، راهکاری اقتصادی و پایدار برای مدیریت ضایعات کشاورزی در مقیاس کوچک و بزرگ خواهد بود (Ghezzehei *et al.*, 2014).

پتانسیل زغال زیستی برای بهبود کارایی آن به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن بستگی دارد که بسته به شرایط گرماکافت و زیست‌توده مورد استفاده متغیر است (Yu *et al.*, 2019). بنابراین، برای طراحی یک زغال زیستی با ویژگی‌های دلخواه، باید شرایط تولید و اصلاح مناسبی انتخاب شود. در ابتدا نیاز است تا زیست‌توده مناسب با در نظر گرفتن ترکیب عنصری و ویژگی‌های سطحی زغال زیستی شناسایی شود. پس از آن باید شرایط بهینه گرماکافت برای دستیابی به زغال زیستی مورد نظر، فراهم شود و در مرحله آخر می‌توان با استفاده از روش‌های اصلاح فیزیکی و شیمیایی ویژگی‌های زغال زیستی را بهبود داد (Ahmed *et al.*, 2016).

تاکنون روش‌های مختلف اصلاح شیمیایی، از جمله اکسیداسیون سطحی و عامل‌دار کردن، فعال‌سازی با بخار،

اصلاح شیمیایی، اشباع‌سازی با فلزات و عملیات حرارتی برای بهبود ویژگی‌های زغال زیستی مورد استفاده قرار گرفته است (Shen *et al.*, 2008; Xue *et al.*, 2012). روش اصلاح شیمیایی و اشباع‌سازی با فلزات، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی زغال زیستی را با ایجاد مکان‌های جدید بهبود می‌بخشد که معمولاً سبب افزایش عملکرد و سطح جذب می‌گردد. به‌منظور بهبود ویژگی‌های زغال زیستی، تاکنون از عناصری هم‌چون لانتانیم، منیزیم، اکسیدهای آهن و آلومینیوم استفاده شده است (Agrafioti *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2013; Zhang, 2015; Jung & Ahn, 2016; Yao *et al.*, 2013; Gao, 2013).

اصلاح سطحی زغال زیستی با استفاده از اسیدهای مختلف با حذف عناصر معدنی صورت می‌گیرد و در راستای افزایش اسیدیته و در نتیجه آن افزایش ویژگی آب‌دوستی زغال زیستی انجام می‌شود (Shen *et al.*, 2008). اصلاح زغال زیستی با اسید می‌تواند تغییرات عمده‌ای در ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی از قبیل سطح ویژه، تخلخل، ترکیب عنصری و نسبت‌های مولی مانند H/C, O/C و N/C ایجاد کند. نتایج نشان داده است که زغال زیستی درخت کاج تیمار شده با اسید فسفریک حداکثر سطح ویژه ۳۸۹/۹۵ مترمربع بر گرم را دارا است و نسبت به سطح ویژه اولیه زغال زیستی افزایش داشته است (Shen *et al.*, 2008). اکسیداسیون زغال زیستی با اسید منجر به ایجاد گروه‌های عاملی اسیدی بیشتری بر روی سطح آن می‌شود؛ برای مثال افزایش درصد اکسیژن سبب افزایش نسبت مولی O/C و H/C در تیمار اسید سولفوریک می‌شود. بدین ترتیب زغال‌های زیستی اصلاح شده اسیدی دارای گروه‌های عاملی اسیدی مانند هیدروکسیل، کربوکسیلیک، کتون و دیگر گروه‌های حاوی اکسیژن هستند (Li *et al.*, 2014). همانند اصلاح با اسید، استفاده از بازها برای اصلاح سطحی زغال زیستی نیز به بهبود ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن کمک می‌کند. زغال زیستی کاج تیمار شده با NaOH تخلخل و سطح ویژه بالا (به ترتیب، به ۱۱۵۱ و ۱۳۶۰ مترمربع بر گرم) و آروماتیسیتی (H/C) پایین‌تری نسبت به زغال زیستی اصلاح شده با سایر بازها نشان داد (Jung *et al.*, 2013). با توجه به حجم بالای تولید سالانه بقایای ذرت و نی در کشور، از جمله در استان خوزستان (Khajavi-Shojaei

درصد عملکرد (Y_B) زغال‌های زیستی مختلف تهیه شده از از نسبت وزن زغال زیستی (W_B) بر حسب گرم به وزن آن خشک زیست‌توده اولیه (W_{RB}) بر حسب گرم مطابق رابطه ۱ محاسبه شد (Singh *et al.*, 2017):

$$Y_B(\%) = \frac{W_B}{W_{RB}} \times 100 \quad (1)$$

برای اندازه‌گیری درصد خاکستر زغال‌های زیستی، پنج گرم از هر نمونه آن خشک شده، در بوتله چینی به مدت شش ساعت در کوره الکتریکی در دمای ۷۵۰ درجه سلسیوس در شرایط اکسیژن کافی قرار داده شد. سپس درصد خاکستر از نسبت وزن خاکستر (W_A) بر حسب گرم به وزن آن خشک زغال زیستی (W_B) بر حسب گرم (رابطه ۲) برآورد شد (Singh *et al.*, 2017):

$$Ash(\%) = \frac{W_A}{W_B} \times 100 \quad (2)$$

نمونه‌های آن خشک شده و زغال‌های زیستی در بوتله-های چینی در پوش‌دار در دمای ۹۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۰ دقیقه قرار داده شد. سپس با استفاده از رابطه ۳ کربن تثبیت‌شده یا C_{Fixed} غیرفعال (Fixed Carbon) هر یک از نمونه‌های زغال زیستی محاسبه شد (Singh *et al.*, 2017; Karimi *et al.*, 2019b).

$$C_{\text{Fixed}}(\%) = \frac{W_{105^\circ\text{C}} - W_{950^\circ\text{C}} - W_{750^\circ\text{C}}}{W_{105^\circ\text{C}}} \times 100 \quad (3)$$

که در این رابطه C_{Fixed} ، W_{950} و W_{750} و W_{105} به ترتیب درصد کربن تثبیت شده، وزن باقیمانده نمونه در دمای ۹۵۰ درجه سلسیوس، جرم خاکستر (۷۵۰ درجه سلسیوس) و وزن آن خشک نمونه‌ها می‌باشند. در این پژوهش pH و هدایت الکتریکی (EC) هر یک از نمونه‌ها با استفاده از نسبت یک به ۱۰ زغال زیستی به آب دیونیزه اندازه‌گیری شد (Singh *et al.*, 2017). ظرفیت تبادل کاتیونی و آنیونی به روش جانشین با کلرید پتاسیم یک مولار اندازه‌گیری شد (Singh *et al.*, 2017; Khajavi-*et al.*, 2020). سطح ویژه زغال‌های زیست‌توده استفاده از روش Brunauer-Emmett-Teller و با دستگاه (Micromeritics Gemini 2380, US) در حضور گاز نیتروژن اندازه‌گیری شد (Chen *et al.*, 2011). آنالیز عنصری نمونه‌های زغال زیستی به روش سوزاندن خشک و با استفاده از دستگاه CHNS آنالیز (CHNS analyzers Vario EL III) انجام شد. هم‌چنین مقدار

تاکنون مطالعات چندانی در زمینه تأثیر اصلاح سطحی و شیمیایی بر ویژگی‌های زغال‌های زیستی تهیه شده از نی و بقایای ذرت انجام نشده است. این پژوهش با هدف بررسی تأثیر اصلاح شیمیایی و سطحی بر ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی زغال زیستی انجام شد. برای این منظور تأثیر برخی از ترکیبات اصلاح کننده و نقش آن‌ها در اصلاح و بهبود ویژگی‌های زغال‌های زیستی مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

تهیه و اصلاح سطحی زغال زیستی

در این پژوهش زیست‌توده بقایای ذرت (CW) از مزارع تحقیقاتی دانشکده کشاورزی دانشگاه شهید چمران اهواز و زیست‌توده نی (CR) از کانال‌های آبیاری و زهکشی اطراف شهر اهواز، جهت تهیه زغال زیستی جمع‌آوری شدند. نمونه‌های جمع‌آوری شده پس از هوا خشک نمودن، در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس خشک شدند (Karimi *et al.*, 2019a). زغال‌های زیستی در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس به مدت سه ساعت گرم‌ماکافت آهسته شدند (Karimi *et al.*, 2020a, b). برای اصلاح سطحی زغال‌های زیستی، هر یک از آن‌ها به‌طور جداگانه با نسبت ۱:۳ (وزنی-حجمی) با پتاسیم هیدروکسید (KOH) و سدیم هیدروکسید (NaOH)، اسید کلریدریک (HCl) و اسید سولفوریک (H₂SO₄) ۱۰ درصد در دمای اتاق به-مدت دو ساعت مخلوط شدند، سپس با آب مقطر تا رسیدن pH به هفت آبشویی شده و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند (Park *et al.*, 2016; Takaya *et al.*, 2015).

تهیه و اصلاح شیمیایی زغال زیستی

در این روش پیش از فرآیند گرم‌ماکافت، زیست‌توده‌ها با نسبت ۱:۳ (وزنی-حجمی) با محلول‌های یک مولار از کلرید منیزیم (MgCl₂)، کلرید کلسیم (CaCl₂) و کلرید آهن (FeCl₂) به مدت دو ساعت مخلوط و هم‌زده شدند، سپس در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس به مدت دو ساعت خشک و در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس گرم‌ماکافت شدند (Usman *et al.*, 2015; Fang *et al.*, 2020).

اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی زغال زیستی

با اسید سبب کاهش محتوای خاکستر آن‌ها گردید (جدول ۱). به‌نحوی که محتوای خاکستر زغال‌های زیستی حدود ۲۰ درصد کاهش یافت. مقدار کاهش خاکستر در زغال زیستی‌های اصلاح شده با اسید سولفوریک یک تا سه درصد بیش‌تر از زغال زیستی‌های اصلاح شده با اسید کلریدریک بود. محتوای خاکستر زغال‌های زیستی اصلاح شده با باز نیز نسبت به زغال‌های زیستی اولیه کاهش یافت. بدین صورت که محتوای خاکستر زغال‌های زیستی پس از اصلاح با پتاسیم هیدروکسید و سدیم هیدروکسید ۱۵ تا ۱۷ درصد کاهش یافت. اصلاح با اسید و باز با انحلال و شستشوی عناصر معدنی همراه بوده که این سبب کاهش محتوای خاکستر زغال‌های زیستی اصلاح شده می‌گردد (Shen *et al.*, 2008). برخلاف اصلاح زغال‌های زیستی با اسید و باز، اصلاح شیمیایی آن‌ها با فلزات سبب افزایش معنی‌دار محتوای خاکستر در هر سه نوع نمک فلز استفاده شده گردید. محتوای خاکستر زغال‌های زیستی اصلاح شده حدود پنج درصد بیش‌تر از زغال‌های زیستی اولیه بود. نتایج همچنین نشان داد تفاوت معنی‌داری بین محتوای خاکستر زغال‌های زیستی اصلاح شده با سه نوع فلز وجود نداشت. افزایش محتوای خاکستر زغال‌های زیستی اصلاح شده با نمک‌های فلزات می‌تواند به‌دلیل افزایش مقدار منیزیم، کلسیم و آهن در ساختار زغال‌های زیستی باشد. یو و همکاران (Yu *et al.*, 2017) و تائو و همکاران (Tao *et al.*, 2019) با استفاده از نمک منیزیم و منگنز به‌عنوان اصلاح‌کننده زغال زیستی، نتایج مشابهی را گزارش کردند. اثر اصلاح سطحی و شیمیایی بر درصد مواد فرار بدست آمده از زغال‌های زیستی اصلاح شده با هر سه روش تفاوت معنی‌داری نشان نداد. این نتایج با نتایج پژوهش یو و همکاران (Yu *et al.*, 2017) هم‌خوانی داشت. نتایج اندازه‌گیری کربن تثبیت شده زغال‌های زیستی نی و ذرت اصلاح شده نشان داد که اصلاح با باز نسبت به زغال زیستی اولیه تغییری در مقدار کربن تثبیت شده ایجاد نکرد (جدول ۱). درحالی‌که اصلاح زغال‌های زیستی با اسید و نمک فلزات سبب کاهش مقدار کربن تثبیت شده، شد. این کاهش در تیمارهای اصلاح شده با اسید به‌طور معنی‌داری بیش‌تر از تیمارهای اصلاح شده با نمک فلزات بود.

اکسیژن نمونه‌ها با استفاده از رابطه ۴ تعیین شد (Domingues *et al.*, 2017).

$$O = 100 - (C+H+N+S+Ash) \quad (4)$$

در این رابطه، O، C، H، N، S و Ash به‌ترتیب درصد اکسیژن، کربن، هیدروژن، نیتروژن، گوگرد و خاکستر است.

تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها

تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها براساس طرح کاملاً تصادفی با ۱۴ تیمار شامل زغال‌های زیستی بقایای ذرت (BC-CR) و نی (CW) و زغال‌های زیستی اصلاح شده آن‌ها با HCl، NaOH، KOH، FeCl₂، CaCl₂، MgCl₂ و H₂SO₄ در سه تکرار و با استفاده از نرم‌افزار آماری SAS 9.4 انجام شد. مقایسه میانگین داده‌ها نیز با استفاده از آزمون دانکن و در سطح احتمال پنج درصد انجام شد.

نتایج و بحث

اثر اصلاح سطحی و شیمیایی بر عملکرد زغال زیستی

مقایسه عملکرد زغال‌های زیستی اصلاح شده با سه نوع نمک فلزات نشان داد که با اصلاح شیمیایی عملکرد زغال زیستی ذرت از ۳۶/۳۲ درصد در تیمار شاهد به ۴۰/۹۴ در تیمار کلسیم کلراید تا ۴۴/۵ درصد در تیمار آهن کلراید و عملکرد زغال زیستی نی از ۲۹/۲۶ در تیمار شاهد به ۳۷/۰۴ تا ۴۳/۰۶ درصد افزایش یافت (جدول ۱). در بین سه نوع فلز زغال‌های زیستی اصلاح شده با آهن بیش‌ترین عملکرد را داشتند. بهبود عملکرد زغال زیستی پس از اصلاح با فلزات عمدتاً به‌دلیل ایجاد اکسید و هیدروکسید فلزات و تشکیل مکان‌های جدیدی در سطح زغال زیستی است. افزایش چشم‌گیر محتوای اکسیژن (جدول ۵) تأییدکننده این نتیجه است. خواجوی شجاعی و همکاران (Khajavi-Shojaei *et al.*, 2019) دریافتند، اصلاح با MgCl₂، سبب تشکیل ذرات MgO در سطح زغال زیستی شده و از این طریق سبب افزایش عملکرد و سطح ویژه زغال زیستی اصلاح شده می‌شود.

اثر اصلاح سطحی و شیمیایی بر آنالیز تقریبی زغال زیستی

نتایج مربوط به مقدار خاکستر زغال‌های زیستی نی و ذرت اصلاح شده نشان داد که اصلاح سطحی زغال‌های زیستی

جدول ۱- اثر اصلاح سطحی و شیمیایی بر عملکرد، آنالیز تقریبی، pH و EC زغال زیستی.

Table 1. Effect of surface and chemical modification on yield, proximate analysis, pH and EC of biochar

Treatments	Yield	Ash	Fixed C.	pH	EC
	%	%	%	-	dS m ⁻¹
BC-CW	36.32 ^e	33.00 ^c	31.67 ^a	9.19 ^c	6.32 ^e
Mg-CW	41.77 ^c	38.91 ^a	21.8 ^d	10.02 ^b	24.58 ^a
Fe-CW	44.50 ^a	36.25 ^b	22.14 ^{cd}	9.14 ^c	6.49 ^e
Ca-CW	40.94 ^c	39.00 ^a	23.46 ^d	10.15 ^b	23.14 ^b
HCl-CW	-	15.63 ^e	15.39 ^f	7 ^e	1.88 ^h
H ₂ SO ₄ -CW	-	12.83 ^g	14.51 ^f	7 ^e	1.02 ⁱ
NaOH-CW	-	18.24 ^d	31.83 ^a	7 ^e	2.27 ^{gh}
KOH-CW	-	15.72 ^e	32.38 ^a	7 ^e	2.53 ^g
BC-CR	29.26 ^f	33.63 ^c	31.84 ^a	10.34 ^a	6.08 ^e
Mg-CR	39.04 ^d	36.80 ^b	26.82 ^b	10.40 ^a	19.42 ^d
Fe-CR	43.06 ^b	37.47 ^b	22.42 ^d	9.20 ^c	3.61 ^f
Ca-CR	37.38 ^d	39.01 ^a	25.40 ^{bc}	10.52 ^a	20.45 ^c
HCl-CR	-	14.19 ^e	12.07 ^g	7 ^e	0.91 ⁱ
H ₂ SO ₄ -CR	-	13.85 ^{fg}	17.72 ^e	7 ^e	0.87 ⁱ
NaOH-CR	-	16.97 ^{de}	32.18 ^a	7 ^e	1.22 ⁱ
KOH-CR	-	16.69 ^e	32.15 ^a	7 ^e	1.23 ⁱ

میانگین‌های داری حروف مشترک بر اساس آزمون دانکن در سطح احتمال پنج درصد اختلاف آماری معنی‌داری ندارند.

Means with similar letters are not significantly different at 5% probability level according to Duncan test.

CW: زغال زیستی بقایای ذرت؛ CR: زغال زیستی نی و BC, Mg, Fe, Ca, HCl, H₂SO₄, NaOH, KOH. به ترتیب زغال زیستی اصلاح نشده و زغال‌های زیستی اصلاح شده با MgCl₂, FeCl₂, CaCl₂, HCl, H₂SO₄, NaOH و KOH می‌باشند.

CW: Corn waste biochar; CR: Common reed biochar and BC, Mg, Fe, Ca, HCl, H₂SO₄, NaOH and KOH are unmodified biochar and modified biochar with MgCl₂, FeCl₂, CaCl₂, HCl, H₂SO₄, NaOH and KOH, respectively.

در حالی که در تیمارهای کلرید آهن کاهش یافت (جدول ۱). بالا بودن هدایت الکتریکی زغال زیستی اصلاح شده با کلرید منیزیم و کلسیم برخلاف زغال زیستی اصلاح شده با کلرید آهن، می‌تواند به دلیل تفاوت در ماهیت و حلالیت کاتیون‌های کلسیم و منیزیم با آهن باشد که سبب می‌شود آهن برخلاف کلسیم و منیزیم تأثیری در افزایش هدایت الکتریکی زغال‌های زیستی نداشته باشد. تغییرات pH و EC نمونه‌های اصلاح شده با نمک فلزات می‌تواند به دلیل تجمع کاتیون‌های قلیایی در محتوای خاکستر آن‌ها باشد (Tao *et al.*, 2019). نتایج اندازه‌گیری محتوای خاکستر زغال‌های زیستی اصلاح شده با نمک فلزات و ضریب همبستگی مثبت و بالای محتوای خاکستر با مقدار EC ($r=0.829, P<0.001$) می‌تواند تأییدکننده این نتایج باشد (جدول ۲). هدایت الکتریکی نمونه‌های اصلاح شده با اسید و باز به طور معنی‌داری نسبت به زغال‌های زیستی اولیه کاهش یافت که این می‌تواند به دلیل کاهش محتوای خاکستر در اثر انحلال و شستشوی عناصر غذایی و کاتیون‌های بازی زغال‌های زیستی باشد (جدول ۱).

نتایج مطالعات نشان داده اصلاح زغال‌های زیستی با اسید می‌تواند سبب تجزیه مواد لیگنوسولوزی، آلیفاتیک و آروماتیک آن‌ها شود (Fierro *et al.*, 2010). بنابراین، با تجزیه این مواد، بخش باقی‌مانده کربن پایدار در ساختار زغال‌های زیستی اصلاح شده با اسید نسبت به زغال زیستی اولیه کاهش می‌یابد. اصلاح شیمیایی با نمک فلزات منجر به افزایش نسبت H/C و آروماتیسیته در زغال زیستی نی و ذرت شد، که این می‌تواند دلیل افزایش پایداری زغال زیستی و کربن تثبیت شده آن باشد.

اثر اصلاح سطحی و شیمیایی بر pH و هدایت الکتریکی زغال زیستی

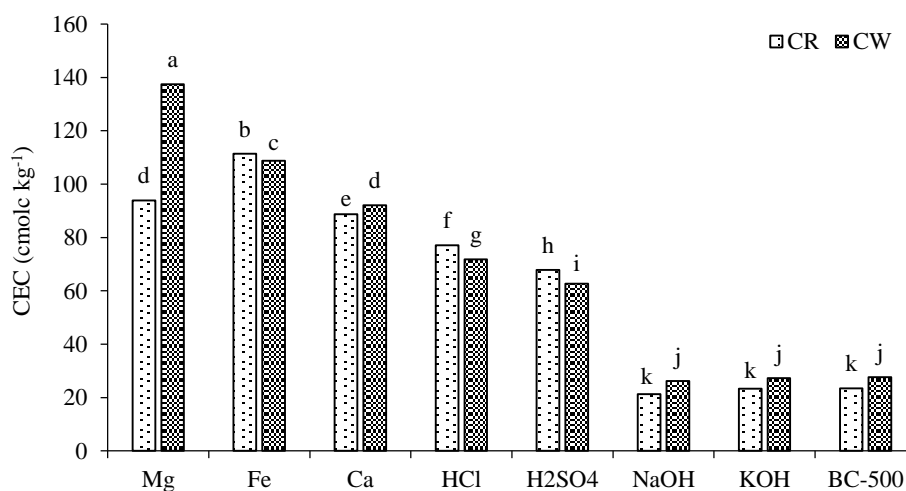
pH زغال‌های زیستی نی و ذرت اصلاح شده با کلرید منیزیم و کلسیم نسبت به pH زغال‌های زیستی اولیه افزایش یافت، در حالی که در تیمارهای اصلاح شده با کلرید آهن این مقدار به طور معنی‌داری کاهش نشان داد (جدول ۱). تغییرات هدایت الکتریکی تیمارهای اصلاح شده با نمک فلزات مشابه pH آن‌ها بود. EC تیمارهای کلرید منیزیم و کلسیم نسبت به زغال‌های زیستی اصلاح نشده (به ترتیب ۶/۸۰ و ۶/۳۲ دسی‌زیمنس بر متر برای زغال‌های زیستی نی و ذرت) افزایش یافت،

اثر اصلاح سطحی و شیمیایی بر ظرفیت تبادل کاتیونی و آنیونی زغال زیستی

ظرفیت تبادل کاتیونی اولیه زغال‌های زیستی نی و ذرت در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس به ترتیب ۲۳/۴۵ و ۲۷/۶۲ سانتی‌مول بر کیلوگرم بود (شکل ۱). اصلاح با اسید و نمک فلزات منجر به افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی هر دو نوع زغال زیستی شد. به‌طور کلی پس از اصلاح با کلرید منیزیم، آهن و کلسیم ظرفیت تبادل کاتیونی در زغال زیستی ذرت به ترتیب به ۱۳۷/۴۰ (۷۹/۸ درصد)، ۱۰۸/۷۰ (۷۴/۵ درصد) و ۹۲/۱۰ (۷۰ درصد) سانتی‌مول بر کیلوگرم و زغال زیستی نی ۹۳/۹ (۷۵ درصد)، ۱۱۱/۴۳ (۷۸/۹ درصد) و ۸۸/۷۷ (۷۳/۵ درصد) سانتی‌مول بر کیلوگرم افزایش یافت. افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی در اثر اصلاح زغال زیستی با نمک فلزات می‌تواند به دلیل افزایش گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن از جمله گروه‌های فنول، کربوکسیل و هیدروکسیل باشد (Lehman & Joseph, 2015). افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی پس از اصلاح زغال‌های زیستی با اسید کلریدریک و اسید سولفوریک نیز متفاوت و معنی‌دار بود. افزایش

ظرفیت تبادل کاتیونی با اسید کلریدریک به‌طور معنی‌داری بیش‌تر از اسید سولفوریک بود. نتایج ترکیب عنصری بسیاری از پژوهش‌ها نیز نشان می‌دهد که با اصلاح شیمیایی زغال زیستی، محتوای کربن کاهش و محتوای اکسیژن افزایش می‌یابد (جدول ۵)، که به دنبال آن گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار موجود در سطح نیز بیش‌تر می‌شود (Sizmur et al., 2017; Tao et al., 2019).

نتایج تجزیه عنصری این پژوهش نیز نشان داد درصد اکسیژن زغال‌های زیستی در اثر اصلاح با نمک فلزات و اسید، به‌طور چشم‌گیری افزایش یافت (جدول ۵). بنابراین افزایش چشم‌گیر درصد اکسیژن زغال‌های زیستی به دنبال آن افزایش گروه‌های عاملی سطحی آن‌ها می‌تواند دلیل احتمالی افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی آن‌ها در اثر اصلاح با نمک فلزات و اسیدها باشد. تائو و همکاران (Tao et al., 2019) نیز نتایج مشابهی را برای اصلاح زغال زیستی تهیه شده از گیاه آبری *Thalia dealbata* گزارش کردند.



شکل ۱- اثر اصلاح سطحی و شیمیایی بر ظرفیت تبادل کاتیونی زغال زیستی

Figure 1. Effect of chemical and surface modification on cation exchange capacity of biochar.

میانگین‌های داری حروف مشترک بر اساس آزمون دانکن در سطح احتمال پنج درصد اختلاف آماری معنی‌داری ندارند.

Means with similar letters are not significantly different at 5% probability level according to Duncan test.

CW: زغال زیستی بقایای ذرت؛ CR: زغال زیستی نی و BC, Mg, Fe, Ca, HCl, H₂SO₄, NaOH, KOH. به ترتیب زغال زیستی اصلاح نشده و زغال‌های زیستی اصلاح شده با MgCl₂, FeCl₂, CaCl₂, HCl, H₂SO₄, NaOH و KOH می‌باشند.

CW: Corn waste biochar; CR: Common reed biochar and BC, Mg, Fe, Ca, HCl, H₂SO₄, NaOH and KOH are unmodified biochar and modified biochar with MgCl₂, FeCl₂, CaCl₂, HCl, H₂SO₄, NaOH and KOH, respectively.

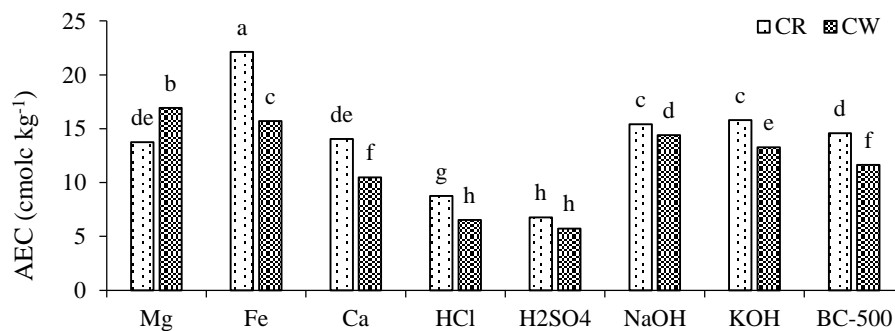
اصلاح شده ذرت نسبت به زغال‌های زیستی اصلاح شده نی، ظرفیت تبادل کاتیونی بیش‌تری داشته و تیمار Mg- CW بالاترین ظرفیت تبادل کاتیونی را در بین زغال‌های

استفاده از سدیم هیدروکسید و پتاسیم هیدروکسید به‌عنوان اصلاح‌کننده اثر چشم‌گیری بر افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی نداشت. به‌طور کلی زغال‌های زیستی

اکسیژن‌دار طی فرآیند گرماکافت زیست‌توده است (Lawrinenko *et al.*, 2017). ظرفیت تبادل آنیونی پس از اصلاح زغال‌های زیست‌تیا سدیم هیدروکسید و پتاسیم هیدروکسید در مقایسه با تیمارهای اصلاح‌نشده، افزایش یافت (شکل ۲). با این حال تفاوت معنی‌داری بین ظرفیت تبادل آنیونی زغال زیستی نی حاصل از اصلاح با دو نوع باز مشاهده نشد. وارد شدن سدیم و پتاسیم در ساختار زغال زیستی و تغییر مینرالوژی آن باعث تغییر در شیمی سطح زغال‌های زیستی اصلاح‌شده می‌گردد و افزایش بارهای مثبت در سطح زغال‌های زیستی، احتمالاً سبب افزایش ظرفیت تبادل آنیونی زغال‌های زیستی‌اصلاح شده با باز شود (Mao *et al.*, 2014) همچنین افزایش ظرفیت تبادل آنیونی زغال‌های زیستی اصلاح‌شده با هیدروکسید سدیم و پتاسیم می‌تواند به دلیل تشکیل گروه‌های عاملی بازی مانند آمین و آمید باشد (Ahmad *et al.*, 2016). افزایش درصد نیتروژن پس از اصلاح زغال‌های زیستی نیز مؤید این مطلب است (جدول ۳).

زیستی داشت. ظرفیت تبادل آنیونی اولیه زغال‌های زیستی نی و ذرت در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس به ترتیب ۱۴/۵۸ و ۱۱/۶۳ سانتی‌مول بر کیلوگرم بود (شکل ۲).

همان‌گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود اصلاح شیمیایی با باز و نمک فلزات منجر به افزایش ظرفیت تبادل آنیونی هر دو نوع زغال زیستی نسبت به زغال‌های زیستی اولیه شده است. اصلاح شیمیایی با نمک فلزات می‌تواند سبب تشکیل ساختارهای اکسی هیدروکسید فلزات در سطح و ساختمان زغال‌های زیستی شود. فازهای فلزی سبب پوشاندن یا جایگزینی سطوح کربناتی زغال‌های زیستی با گروه‌های اکسونیوم شده و از این رو سبب افزایش ظرفیت تبادل آنیونی می‌شوند (Lawrinenko *et al.*, 2017). اکسی هیدروکسیدهای فلزی بسته به توزیع در سطح و ساختار زغال زیستی و به دنبال آن توزیع بار مثبت بر روی سطوح آن می‌توانند باعث افزایش یا کاهش AEC شوند، که توزیع فلزات در زغال زیستی تحت تأثیر هم‌آرایی آن‌ها با گروه‌های عاملی



شکل ۲- اثر اصلاح شیمیایی بر ظرفیت تبادل آنیونی زغال زیستی.

Figure 2. Effect of chemical and surface modification on anion exchange capacity of biochar

میانگین‌های داری حروف مشترک بر اساس آزمون دانکن در سطح احتمال پنج درصد اختلاف آماری معنی‌داری ندارند.

Means with similar letters are not significantly different at 5% probability level according to Duncan test.

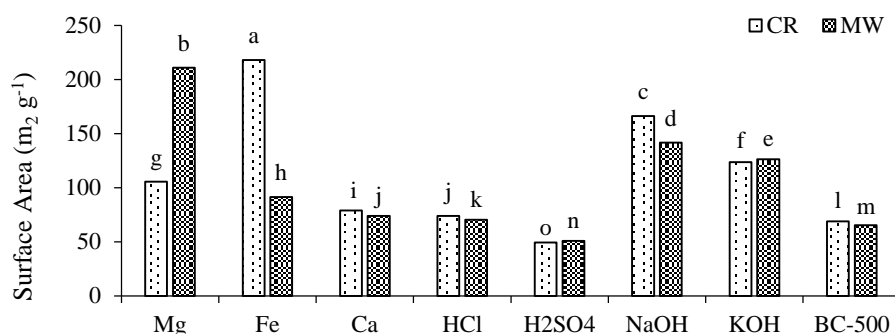
CR: زغال زیستی بقایای ذرت؛ CW: زغال زیستی نی و KOH, NaOH, H₂SO₄, HCl, Ca, Fe, Mg, BC. به ترتیب زغال زیستی اصلاح نشده و زغال‌های زیستی

اصلاح شده با MgCl₂, FeCl₂, CaCl₂, HCl, H₂SO₄, NaOH و KOH می‌باشند.

CW: Corn waste biochar; CR: Common reed biochar and BC, Mg, Fe, Ca, HCl, H₂SO₄, NaOH and KOH are unmodified biochar and modified biochar with MgCl₂, FeCl₂, CaCl₂, HCl, H₂SO₄, NaOH and KOH, respectively.

ظرفیت تبادل آنیونی زغال‌های زیستی شد (شکل ۲). به-طور کلی زغال‌های زیستی اصلاح‌شده نی نسبت به زغال‌های زیستی اصلاح‌شده ذرت ظرفیت تبادل آنیونی بالاتری داشتند و تیمار Fe-CR با ۲۲/۱۳ سانتی‌مول بر کیلوگرم بیش‌ترین ظرفیت تبادل آنیونی را در بین زغال‌های زیستی‌داشت.

افزایش کربن آروماتیک که ممکن است برای دست‌یابی به پایداری بیش‌تر به بار مثبت نیاز داشته باشند، یکی از عوامل ایجاد ظرفیت تبادل آنیونی در زغال زیستی است، که در اثر اصلاح این ساختارها افزایش می‌یابند (Lawrinenko *et al.*, 2017). استفاده از اسید کلریدریک و اسید سولفوریک به‌عنوان اصلاح‌کننده سبب بر افزایش



شکل ۳- اثر اصلاح شیمیایی بر سطح ویژه زغال زیستی

Figure 3. Effect of chemical and surface modification on surface area of biochar

میانگین‌های دارای حروف مشترک بر اساس آزمون دانکن در سطح احتمال پنج درصد اختلاف آماری معنی‌داری ندارند.

Means with similar letters are not significantly different at 5% probability level according to Duncan test.

CW: زغال زیستی بقایای ذرت؛ CR: زغال زیستی نی و BC, Mg, Fe, Ca, HCl, H₂SO₄, NaOH, KOH: به ترتیب زغال زیستی اصلاح نشده و زغال‌های زیستی اصلاح شده با NaOH, H₂SO₄, HCl, CaCl₂, FeCl₂, MgCl₂ و KOH می‌باشند.

CW: Corn waste biochar; CR: Common reed biochar and BC, Mg, Fe, Ca, HCl, H₂SO₄, NaOH and KOH are unmodified biochar and modified biochar with MgCl₂, FeCl₂, CaCl₂, HCl, H₂SO₄, NaOH and KOH, respectively.

جدول ۲- ضریب همبستگی پیرسون (r) بین ویژگی‌های زغال‌های زیستی اصلاح شده (n=۴۲)

Table 2. Pearson coefficient of modified biochars parameters

	Ash	Fix C.	pH	EC	SA	CEC	AEC
Ash	1.00						
Fixed C.	0.958**	1.00					
pH	0.936**	- 0.791**	1.00				
EC	0.829**	- 0.870**	0.939**	1.00			
SA	0.335*	- 0.120 ^{ns}	0.110 ^{ns}	0.127 ^{ns}	1.00		
CEC	- 0.567**	- 0.365*	0.335	0.220	0.144 ^{ns}	1.00	
AEC	0.763**	- 0.819**	0.722**	0.636**	0.835**	0.205 ^{ns}	1.00

^{ns}, **, * و * به ترتیب غیرمعنی‌دار و معنی‌دار در سطح احتمال ۱ و ۵ درصد را نشان می‌دهند.

^{ns}, ** and * represent non-significant, significant at 1% and 5% probability level and, respectively.

Ash: خاکستر؛ Fixed C: کربن تثبیت شده؛ pH: اسیدیته؛ EC: هدایت الکتریکی، SA: سطح ویژه؛ CEC: ظرفیت تبادل کاتیونی و AEC: ظرفیت تبادل آنیونی.

Fixed C: Fixed carbon; EC: electrical conductivity; SA: surface area; CEC: cation exchange capacity; AEC: anion exchange capacity.

منظور تولید منافذ بیش‌تر در ساختارهای کربنی استفاده شده است (Liu *et al.*, 2013). اصلاح زغال‌های زیستی نی و ذرت با استفاده از هیدروکسید پتاسیم و سدیم سبب افزایش معنی‌دار سطح ویژه نسبت به تیمارهای اسیدی شد (شکل ۳). سدیم هیدروکسید به طور معنی‌داری سبب افزایش بیش‌تر سطح ویژه شد. زغال‌های زیستی با سطح ویژه بسیار بالا، پس از اصلاح با پتاسیم هیدروکسید و سدیم هیدروکسید گزارش شده‌اند (Chia *et al.*, 2015). از آنجایی که اصلاح با سدیم هیدروکسید و پتاسیم هیدروکسید سبب ورود سدیم و پتاسیم به ساختار زغال زیستی و تغییر مینرالوژی آن می‌شود، می‌تواند در افزایش سطح ویژه زغال زیستی اصلاح شده مؤثر باشد (Mao *et al.*, 2014). به‌عنوان مثال گونه‌های پتاسیمی (K₂O) و

اثر اصلاح سطحی و شیمیایی بر سطح ویژه زغال‌های زیستی

سطح ویژه زغال‌های زیستی اصلاح‌شده با کلرید منیزیم، کلسیم و آهن به‌طور معنی‌داری نسبت به زغال‌های زیستی اولیه افزایش یافت (شکل ۳). ساختارهای اکسی هیدروکسید فلزات در سطح و ساختمان زغال‌های زیستی که در اثر اصلاح شیمیایی با نمک فلزات تشکیل می‌شود، سبب افزایش سطح ویژه زغال‌های زیستی می‌گردد (Lawrinenko *et al.*, 2017). پتانسیل تخلخل‌سازی (porogen) اصلاح با نمک فلزات و نقش آن به‌عنوان آب‌زدایی قوی از دیگر عوامل مؤثر در افزایش سطح ویژه می‌باشد (Kim *et al.*, 2001). تاکنون از نمک‌های MgCl₂، ZnCl₂ و FeCl₃ به‌عنوان عامل فعال‌کننده به

سبب شکستن دیواره منافذ و گسترش منافذ میکرو به منافذ مزو و ماکرو می‌شود که در نتیجه آن گروه‌های عاملی مانند هیدروکسیل، کربوکسیل، کتون و سایر گروه‌های اکسیژن‌دار بیش‌تری در زغال زیستی اصلاح شده ایجاد می‌شوند (Li *et al.*, 2014). افزایش قطبیت می‌تواند به جذب شیمیایی آلاینده‌های آلی و معدنی از آب و خاک آلوده منجر شود. نسبت H/C و O/C زغال‌های زیستی اصلاح شده با اسید نسبت به زغال‌های زیستی اولیه افزایش یافت. در حالی که نسبت C/N آن‌ها کاهش پیدا کرد (جدول ۳). میانگین نسبت H/C و O/C زغال‌های زیستی اصلاح‌شده با اسید نسبت به زغال‌های زیستی اصلاح شده با نمک فلزات به دلیل محتوای کربن کم‌تر، بالاتر بود (جدول ۳). اصلاح شیمیایی با اسید سبب افزایش محتوای اکسیژن می‌شود که به دنبال آن نسبت-های H/C و O/C افزایش می‌یابند. افزایش نسبت‌های H/C و O/C نشان دهنده کاهش مقدار آگریزی است (Vithanage *et al.*, 2015). اصلاح بازی با پتاسیم هیدروکسید و سدیم هیدروکسید سبب افزایش محتوای اکسیژن و خاصیت بازی سطح زغال‌های زیستی می‌شود (Li *et al.*, 2014؛ Fan *et al.*, 2010).

زغال‌های زیستی اصلاح‌شده با سدیم هیدروکسید آروماتیسیته (H/C) کم‌تری نسبت به تیمار پتاسیم هیدروکسید داشتند، که احتمالاً در این زغال‌های زیستی ساختارهای آروماتیک نقشی کم‌تری در ایجاد منافذ و افزایش سطح ویژه داشتند (Jung *et al.*, 2013).

افزایش نسبت H/C پس از اصلاح زغال زیستی به دلیل حذف ترکیبات آلیفاتیک و تشکیل ساختارهای کربن آروماتیک از طریق واکنش‌های دهیدراته شدن می‌باشد (Ahmad *et al.*, 2016). نسبت O/C کم‌تر نشان‌دهنده کاهش آب‌دوستی زغال‌های زیستی با افزایش آروماتیسیته آن‌ها است. افزایش نیتروژن و اکسیژن و کاهش کربن زغال‌های زیستی اصلاح‌شده منجر به اتصالات عرضی (Cross linked) در سطح زغال زیستی با عامل اصلاح کننده می‌شود (Ma *et al.*, 2014). افزایش نسبت C/N در زغال‌های زیستی اصلاح‌شده با باز احتمالاً به دلیل افزایش گروه‌های عاملی حاوی نیتروژن (عامل ایجاد ویژگی‌های بازی سطح زغال زیستی) است.

K_2CO_3 طی فعال‌سازی و در اثر ورود پتاسیم به لایه‌های کریستالی شده و منجر به تشکیل ساختار کربنی متراکم می‌گردند. این گونه‌ها در ساختمان داخلی زغال زیستی پخشیده می‌شوند و سبب گسترش منافذ موجود و ایجاد منافذ جدید می‌شوند (Mao *et al.*, 2014).

علاوه بر این، اصلاح بازی منجر به انحلال خاکستر موجود در منافذ می‌شود که این می‌تواند در افزایش سطح ویژه مؤثر باشد (Li *et al.*, 2014؛ Fan *et al.*, 2010). نتایج نشان داد که استفاده از اسید کلریدریک نیز سبب افزایش سطح ویژه زغال‌های زیستی نسبت به زغال‌های زیستی اولیه نی و ذرت شد. با این حال سطح ویژه زغال‌های زیستی نی و ذرت با استفاده از اسید سولفوریک کاهش یافت. اسیدها به دلیل ماهیت خورندگی و از بین بردن منافذ میکرو و تبدیل آن‌ها به منافذ درشت‌تر سبب تغییر سطح ویژه زغال‌های زیستی می‌شود. بنابراین نسبت به سایر روش‌های اصلاح شیمیایی کم‌تر در افزایش سطح ویژه مؤثر هستند. به طور کلی روند افزایش سطح ویژه به صورت نمک فلزات < باز (هیدروکسید سدیم) < هیدروکسید پتاسیم < اسید (اسید کلریدریک) < اسید سولفوریک) بود. همچنین بالاترین سطح ویژه در تیمار Fe-CR و Mg-CW به ترتیب با ۲۱۷/۹۴ و ۲۱۰/۸۳ مترمربع بر گرم مشاهده شد (شکل ۳).

اثر اصلاح سطحی و شیمیایی بر ترکیب عنصری و نسبت‌های اتمی زغال زیستی‌ها

نتایج مقایسه میانگین داده‌ها نشان دهنده کاهش درصد کربن و افزایش درصد اکسیژن در اثر اصلاح با کلرید منیزیم، کلسیم و آهن، بود (جدول ۳). کاهش درصد کربن و افزایش درصد اکسیژن در اثر اصلاح با کلرید منیزیم، کلسیم و آهن، بود (جدول ۳). تغییرات ایجاد شده در نسبت‌های مولی C/N، O/C و H/C در زغال زیستی‌ها اصلاح شده در مقایسه با زغال زیستی اولیه احتمالاً به-دلیل تشکیل گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن در سطح زغال زیستی اصلاح شده است (Cui *et al.*, 2016). اصلاح با نمک‌های فلزات ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی زغال زیستی را با تشکیل مکان‌های جدید مانند کامپوزیت‌ها بهبود می‌بخشد (Ahmad *et al.*, 2016). اصلاح با اسید

جدول ۳- تأثیر اصلاح سطحی و شیمیایی بر ترکیب عنصری و نسبت‌های اتمی زغال زیستی

Table 3. Effect of surface and chemical modification on elemental composition and atomic ratio of biochar

Units	Carbon %	Oxygen %	Hydrogen %	Nitrogen %	Sulfur %	C/N	O/C	H/C	(O+N)/C
BC-CW	59.93 ^b	4.16 ⁱ	1.04 ^f	1.55 ^c	0.30 ^e	44.90 ^g	0.05 ^f	0.21 ^f	0.08 ^f
Mg-CW	30.71 ^l	8.65 ^e	0.85 ^h	0.96 ^{ef}	0.44 ^e	37.32 ^j	0.21 ^b	0.33 ^{cd}	0.24 ^b
Fe-CW	27.12 ⁿ	11.02 ^b	0.71 ⁱ	0.82 ^{gh}	0.38 ^e	38.59 ⁱ	0.30 ^a	0.31 ^{de}	0.33 ^a
Ca-CW	45.35 ^j	8.49 ^e	0.94 ^g	1.02 ^e	0.41 ^e	40.55 ^h	0.18 ^{cd}	0.32 ^{de}	0.20 ^{bc}
HCl-CW	29.08 ^m	12.24 ^a	0.96 ^{fg}	1.23 ^d	0.28 ^{ef}	27.58 ^m	0.32 ^a	0.40 ^c	0.35 ^a
H ₂ SO ₄ -CW	31.14 ^k	11.91 ^{ab}	1.01 ^{fg}	0.97 ^{ef}	0.40 ^d	37.45 ^j	0.29 ^a	0.39 ^c	0.31 ^a
NaOH-CW	50.13 ^e	8.16 ^e	1.23 ^e	1.74 ^b	0.23 ^{ef}	33.61 ^k	0.12 ^{def}	0.29 ^{def}	0.15 ^{de}
KOH-CW	49.47 ^e	9.27 ^d	1.47 ^d	1.90 ^a	0.27 ^{ef}	30.54 ^l	0.14 ^{def}	0.35 ^{cd}	0.17 ^{bcd}
BC-CR	61.10 ^a	3.04 ^j	1.06 ^f	0.88 ^{fg}	1.33 ^c	80.91 ^a	0.03 ^{fg}	0.21 ^f	0.05 ^f
Mg-CR	46.27 ^f	10.50 ^a	0.48 ^h	0.90 ^{fg}	1.40 ^b	59.99 ^e	0.20 ^{bc}	0.22 ^f	0.21 ^{bc}
Fe-CR	49.54 ^e	12.04 ^{ac}	1.05 ^f	0.82 ^{gh}	1.36 ^c	70.48 ^c	0.16 ^{de}	0.25 ^f	0.17 ^{bcd}
Ca-CR	53.30 ^d	6.21 ^g	0.80 ^h	0.75 ^h	1.48 ^b	75.13 ^b	0.10 ^{ef}	0.20 ^f	0.11 ^{ef}
HCl-CR	38.49 ⁱ	6.76 ^g	2.98 ^c	1.00 ^{ef}	0.31 ^e	44.91 ^g	0.13 ^{def}	0.93 ^a	0.15 ^{de}
H ₂ SO ₄ -CR	39.78 ^h	7.43 ^f	3.00 ^c	0.74 ^h	4.14 ^a	62.72 ^d	0.14 ^{def}	0.90 ^a	0.16 ^{de}
NaOH-CR	58.47 ^b	8.14 ^e	3.12 ^b	1.25 ^d	0.43 ^e	54.57 ^f	0.10 ^{ef}	0.64 ^b	0.12 ^{ef}
KOH-CR	55.16 ^{cc}	5.32 ^h	3.31 ^a	1.18 ^d	0.46 ^e	54.54 ^f	0.07 ^f	0.72 ^b	0.09 ^f

میانگین‌های داری حروف مشترک بر اساس آزمون دانکن در سطح احتمال پنج درصد اختلاف آماری معنی‌داری ندارند.

Means with similar letters are not significantly different at 5% probability level according to Duncan test.

CW: زغال زیستی بقایای ذرت؛ CR: زغال زیستی نی و BC, Mg, Fe, Ca, HCl, H₂SO₄, NaOH, KOH: به ترتیب زغال زیستی اصلاح نشده و زغال‌های زیستی اصلاح شده با MgCl₂, FeCl₂, CaCl₂, HCl, H₂SO₄, NaOH و KOH می‌باشند.

CW: Corn waste biochar; CR: Common reed biochar and BC, Mg, Fe, Ca, HCl, H₂SO₄, NaOH and KOH are unmodified biochar and modified biochar with MgCl₂, FeCl₂, CaCl₂, HCl, H₂SO₄, NaOH and KOH, respectively.

نتیجه‌گیری کلی

عناصر غذایی بیشتری را نسبت به زغال زیستی اولیه در ساختار خود نگهداری کنند و با توجه به پایین‌تر بودن نسبت C/N آن‌ها تجزیه و آزادسازی عناصر غذایی نیز در این زغال‌های زیستی اصلاح‌شده با سهولت بیشتری انجام خواهد شد. با این حال مطالعات بیشتری برای بررسی ارتباط بین روش تهیه و گرماکافت، نوع زیست‌توده اولیه و روش اصلاح زغال زیستی لازم است تا بتوان براساس هدف از کاربرد آن در خاک، روش تولید و اصلاح مناسبی برای آن ارائه داد.

نتایج این پژوهش نشان داد زغال‌های زیستی اصلاح‌شده نی و ذرت صرف‌نظر از روش اصلاح به دلیل سطح ویژه بالا، احتمالاً جاذب مناسبی برای آلاینده‌های معدنی و غیرمعدنی خواهند بود. زغال زیستی نی اصلاح‌شده با آهن و زغال زیستی ذرت اصلاح‌شده با منیزیم با توجه به ویژگی‌های آن‌ها، به ترتیب پتانسیل مناسبی برای کاربرد به‌عنوان جاذب آلاینده‌های کاتیونی و آنیونی از محیط‌های آبی و یا تثبیت‌کننده آن‌ها در خاک‌های آلوده، خواهند داشت. همچنین این زغال‌های زیستی قادر خواهند بود

References

- Agrafioti E., Kalderis D., and Diamadopoulos E. 2014. Ca and Fe modified biochars as adsorbents of arsenic and chromium in aqueous solutions. *Journal of Environmental Management*, 146: 444-450.
- Ahmed M.B., Zhou J.L., Ngo H.H., Guo W., and Chen, M. 2016. Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater. *Bioresource Technology*, 214: 836-851.
- Chen B., Chen Z., and Lv S. 2011. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate. *Bioresource Technology*, 102(2):716-723.
- Chia C.H., Downie A. and Munroe, P. 2015. Characteristics of biochar: physical and structural properties. In: *Biochar for environmental management* (pp. 121-142). Routledge.

- Cui X., Dai X., Khan K.Y., Li T., Yang X., and He Z. 2016. Removal of phosphate from aqueous solution using magnesium-alginate/chitosan modified biochar microspheres derived from *Thalia dealbata*. *Bioresource Technology*, 218: 1123-1132.
- Domingues R.R., Trugilho P.F., Silva C.A., de Melo I.C.N., Melo L.C., Magriotis Z.M., and Sanchez-Monedero M.A. 2017. Properties of biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental benefits. *PloS One*, 12(5): 176884.
- El-Naggar A., Lee S.S., Rinklebe J., Farooq M., Song H., Sarmah A.K., immerman A.R., Ahmad M., Shaheen S.M., and Ok Y.S. 2019. Biochar application to low fertility soils: a review of current status, and future prospects. *Geoderma*, 337: 536-554.
- Fan Y., Wang B., Yuan S., Wu X., Chen J., and Wang L. 2010. Adsorptive removal of chloramphenicol from wastewater by NaOH modified bamboo charcoal. *Bioresource Technology*, 101(19): 7661-7664.
- Fang L., Li J.S., Donatello S., Cheeseman C.R., Poon C.S., and Tsang D.C. 2020. Use of Mg/Ca modified biochars to take up phosphorus from acid-extract of incinerated sewage sludge ash (ISSA) for fertilizer application. *Journal of Cleaner Production*, 244: 118853.
- Fierro V., Muñoz G., Basta A.H., El-Saied H., and Celzard A. 2010. Rice straw as precursor of activated carbons: Activation with ortho-phosphoric acid. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3): 27-34.
- Ghezzehei T.A., Sarkhot D.V., and Berhe A.A. 2014. Biochar can be used to capture essential nutrients from dairy wastewater and improve soil physico-chemical properties. *Solid Earth*, 5(2): 953-962.
- Jung C., Heo J., Han J., Her N., Lee S.J., Oh J., Ryu J. and Yoon Y. 2013. Hexavalent chromium removal by various adsorbents: powdered activated carbon, chitosan, and single/multi-walled carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology*, 106: 63-71.
- Jung K.W., and Ahn K.H. 2016. Fabrication of porosity-enhanced MgO/biochar for removal of phosphate from aqueous solution: application of a novel combined electrochemical modification method. *Bioresource Technology*, 200: 1029-1032.
- Karimi A., Moezzi A., Chorom M., and Enayatizamir N. 2019a. Chemical fractions and availability of Zn in a calcareous soil in response to biochar amendments. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 19(4): 851-864.
- Karimi A., Moezzi A., Chorom M., Enayatizamir N. 2019b. Investigation of physicochemical characteristics of biochars derived from corn residue and sugarcane bagasse in different pyrolysis temperature. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 50(3): 725-739. (In Persian)
- Karimi A., Moezzi A., Chorom M., and Enayatizamir N. 2020a. Application of biochar changed the status of nutrients and biological activity in a calcareous soil. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 20(2): 450-459.
- Karimi A., Moezzi A., Chorom M., and Enayatizamir N. 2020b. Influence of sugarcane bagasse biochar on nutrient availability and biological properties of a calcareous soil. *Applied Soil Research*, 8(1): 1-17. (In Persian)
- Khajavi-Shojaei S., Moezzi A., Norouzi Masir M., and Taghavi zahedkolaei M. 2020. Study of ammonium and nitrate adsorption kinetics and isotherm by Common reed (*Phragmites australis*) Biochar from Aqueous Solution. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 50(8): 2009-2021. (In Persian)
- Khajavi-Shojaei S., Moezzi A., Norouzi Masir M. and Taghavi M. 2020. Characteristics of conocarpus wastes and common reed biochars as a predictor of potential environmental and agronomic applications. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, <https://doi.org/10.1080/15567036.2020.1783396>.
- Kim J.W., Sohn M.H., Kim D.S., Sohn S.M., and Kwon Y.S. 2001. Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for Cu²⁺ ion. *Journal of Hazardous Materials*, 85(3): 301-315.
- Kuppusamy S., Thavamani P., Megharaj M., Venkateswarlu K., and Naidu R. 2016. Agronomic and remedial benefits and risks of applying biochar to soil: current knowledge and future research directions. *Environment International*, 87: 1-12.
- Lawrinenko M., Jing D., Banik C., and Laird D.A. 2017. Aluminum and iron biomass pretreatment impacts on biochar anion exchange capacity. *Carbon*, 118: 422-430.

- Lehmann J., and Joseph S. 2015. Biochar for environmental management: an introduction. *In: Lehmann, J., Joseph, S. (Eds.), Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation*, 2nd ed. Earthscan from Routledge, London, pp.1–1214.
- Lehmann J., da Silva J.P., Steiner C., Nehls T., Zech W., and Glaser B. 2003. Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. *Plant and Soil*, 249(2): 343-357.
- 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 and Fuels*, 28(8): 5119-5127.
- Liu W.J., Jiang H., Tian K., Ding Y.W. and Yu H.Q. 2013. Mesoporous carbon stabilized MgO nanoparticles synthesized by pyrolysis of MgCl₂ preloaded waste biomass for highly efficient CO₂ capture. *Environmental Science and Technology*, 47(16): 9397-9403.
- Ma Y., Liu W.J., Zhang N., Li Y.S., Jiang H., and Sheng G.P. 2014. Polyethylenimine modified biochar adsorbent for hexavalent chromium removal from the aqueous solution. *Bioresource Technology*, 169: 403-408.
- Mao H., Zhou D., Hashisho Z., Wang S., Chen H., and Wang H.H. 2015. Preparation of pinewood- and wheat straw-based activated carbon via a microwave-assisted potassium hydroxide treatment and an analysis of the effects of the microwave activation conditions. *BioResources*, 10(1): 809-821.
- Moradi N. and Karimi A. 2020. Effect of corn stover modified biochar on some biological properties of a Cd-contaminated calcareous soil. *Journal of Soil Management and Sustainable Production*. 9(4): 127-144. (In Persian)
- Novak J.M., Lima I., Xing B., Gaskin J.W., Steiner C., Das K.C., Ahmedna M., Rehrh D., Watts D.W., Busscher W.J., and Schomberg H. 2009. Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand. *Annals of Environmental Science*. 3: 195-206.
- Park J.H., Ok Y.S., Kim S.H., Cho J.S., Heo J.S., Delaune R.D., and Seo D.C. 2015. Evaluation of phosphorus adsorption capacity of sesame straw biochar on aqueous solution: influence of activation methods and pyrolysis temperatures. *Environmental Geochemistry and Health*, 37(6): 969-983.
- Shen W., Li Z., and Liu Y. 2008. Surface chemical functional groups modification of porous carbon. *Recent Patents on Chemical Engineering*, 1(1): 27-40.
- Singh, B., Camps-Arbestain, M. and Lehmann, J. eds. 2017. Biochar: a guide to analytical methods. Csiro Publishing.
- Sizmur T., Fresno T., Akgül G., Frost H., and Moreno-Jiménez E. 2017. Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water. *Bioresource Technology*, 246: 34-47.
- Takaya C.A., Fletcher L.A., Singh S., Okwuosa U.C., and Ross A.B. 2016. Recovery of phosphate with chemically modified biochars. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1): 1156-1165.
- Tao Q., Li B., Li Q., Han X., Jiang Y., Jupa R., Wang C., and Li T. 2019. Simultaneous remediation of sediments contaminated with sulfamethoxazole and cadmium using magnesium-modified biochar derived from *Thalia dealbata*. *Science of the Total Environment*, 659: 1448-1456.
- Usman A.R., Ahmad M., El-Mahrouky M., Al-Omran A., Ok, Y.S., Sallam A.S., El-Naggar A.H., and Al-Wabel M.I. 2016. Chemically modified biochar produced from *Conocarpus* waste increases NO₃⁻¹ removal from aqueous solutions. *Environmental Geochemistry and Health*, 38(2): 511-521.
- Vithanage M., Rajapaksha A.U., Zhang M., Thiele-Bruhn S., Lee S.S., and Ok Y.S. 2015. Acid-activated biochar increased sulfamethazine retention in soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(3): 2175-2186.
- Wang Z., Guo H., Shen F., Yang G., Zhang Y., Zeng Y., Wang L., Xiao H., and Deng S. 2015. Biochar produced from oak sawdust by Lanthanum (La)-involved pyrolysis for adsorption of ammonium (NH₄⁺), nitrate (NO₃⁻), and phosphate (PO₄³⁻). *Chemosphere*, 119: 646-653.
- 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.
- Yao Y., Gao B., Chen J., and Yang L. 2013. Engineered biochar reclaiming phosphate from aqueous solutions: mechanisms and potential application as a slow-release fertilizer. *Environmental Science & Technology*, 47(15): 8700-8708.
- Yu X.Y., Ying G.G., and Kookana R.S. 2006. Sorption and desorption behaviors of diuron in soils amended with charcoal. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(22): 8545-8550.
- Yu H., Zou W., Chen J., Chen H., Yu Z., Huang J., Tang H., Wei X., and Gao B. 2019. Biochar amendment improves crop production in problem soils: A review. *Journal of Environmental Management*, 232: 8-21.
- Zhang M., Gao B., Varnoosfaderani S., Hebard A., Yao Y. and Inyang M. 2013. Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal. *Bioresource Technology*, 130: 457-462.
- Zhang Y., Li Z., and Mahmood I.B. 2014. Recovery of NH_4^+ by corn cob produced biochars and its potential application as soil conditioner. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 8(6): 825-834.

Investigating the Effect of Various Surface and Chemical Modification Approaches on Corn Residue and Common Reed Derived-biochar Traits

Shila Khajavi-Shojaei^{1*}, Abdolamir Moezzi², Mojtaba Norouzi Masir³ and Mehdi Taghavi⁴

(Received: July, 2020 Accepted: November, 2020)

Abstract

In recent years, modified biochar application has been receiving attention in removal of organic and inorganic contaminants, soil amelioration and production of biochar based slow release fertilizers. The aim of this study was to investigate the effect of various modification approaches on physical and chemical traits of corn residue and common reed derived-biochar. For this purpose, chemical modification methods (using iron- magnesium- and calcium- chloride) and surface modification (using sulfuric- and hydrochloric- acid, potassium- and sodium- hydroxide) were used to modify common reed and corn residues derived biochars in a completely randomized design. Then, the characteristics of modified biochars including yield, approximate analysis, pH, electrical conductivity (EC), cation exchange capacity (CEC), anionic exchange capacity (AEC) and specific surface area (SSA) were measured. The results showed that the highest specific surface area, cation exchange capacity and anion exchange capacity were observed in iron modified common reed biochar (217.94 m² g⁻¹, 111.43 cmolc kg⁻¹ and 22.13 cmolc kg⁻¹, respectively) and magnesium corn residue biochar (respectively, 210.83 m² g⁻¹, 137.40 cmolc kg⁻¹ and 16.93 cmolc kg⁻¹, respectively). Carbon content and C/N ratio decreased in the samples treated with acid, base and metal salts compared to the initial samples. Oxygen content, O/C and H/C ratios showed a decrease in all treatments after chemical and surface modification. While the content of hydrogen and nitrogen in the acids and metal salts modified biochars were increased and decreased in the base modified treatments. In general, using various modification methods can play a very important role in optimizing biochar properties, according to the aim of its application in soil.

Keywords: Anion exchange capacity, Biochar feedstock, Chemical modification, Surface area, Surface modification.

Khajavi-Shojaei S., Moezzi A., Norouzi Masir M. and Taghavi M. 2021. Investigating the effect of various surface and chemical modification approaches on corn residue and common reed derived-biochar traits. *Applied Soil Research*, 9(2): 73-86.

1.Ph.D. of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Iran

2. Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Iran

3.Assistant Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Iran

4. Assistant Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Iran

*Corresponding Author Email: shila_khajavi@yahoo.com