

سنتیک رهاسازی فسفر از کامپوزیت استروویت/بیوچار تهیه شده از لجن فاضلاب خانگی

مرضیه پیری^{۱*}، ابراهیم سپهر^۲

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۱/۱۸ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۸/۱۵)

چکیده

فاضلاب شهری به عنوان یک منبع بالقوه غنی از فسفر است. از آنجا که منابع تجدید ناپذیر سنگ فسفات در جهان محدود است لذا بازیابی فسفر از لجن فاضلاب به صورت استروویت یا منیزیم آمونیوم فسفات ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) به عنوان کود کندرها در سراسر جهان مورد توجه قرار گرفته است. در این پژوهش رسوب فسفر از لجن فاضلاب خانگی به صورت استروویت و کامپوزیت استروویت/بیوچار با فرایند هضم-جذب در حضور اسید سولفوریک (۰/۲ نرمال) و نسبت مولی $Mg^{2+}/PO_4^{3-}/NH_4^+$ ۲:۱:۱ و pH برابر ۸/۵ انجام شد. بطوریکه برای تهیه استروویت و کامپوزیت استروویت/بیوچار از نسبت‌های متفاوت بیوچار ضایعات هرس انگور به استروویت شامل، ۱۰۰:۰، ۷۵:۲۵، ۵۰:۵۰ و ۲۵:۷۵ استفاده شد و برخی از ویژگی‌های فیزیکی‌شیمیایی آن‌ها مشخص گردید. سنتیک رهاسازی فسفر از نمونه‌ها در زمان‌های ۲۴ ساعت، ۳، ۵، ۱۰، ۱۴، ۲۸، ۴۲، ۵۶ و ۸۴ روز در آب مقطر، اسید سیتریک (۲۰ g/L) و HCl (۰/۵ مولار) بررسی شد. در بررسی سنتیک نمونه‌ها، سرعت رهاسازی عناصر فسفر، منیزیم و نیتروژن با افزایش زمان تماس نمونه‌ها با آب، اسید سیریک و HCl افزایش یافت و داده‌های سنتیک در آب و اسید سیتریک برازش بهتری با معادله درجه اول ($r^2=0.97-0.99$) و در محلول HCl برازش بهتری با معادله ایلوویج ($r^2=0.97-0.99$) نشان داد. نتایج آنالیز نمونه‌ها نشان داد غلظت فلزات سنگین اندازه‌گیری شده در این مطالعه در حضور بیوچار افزایش یافت ولی کمتر از غلظت مجاز در کودها بود. در نتایج آنالیز XRF رسوبات بدست آمده، بیشترین ترکیب را P_2O_5 (۲۸-۱۳٪) به خود اختصاص داده است. با حضور بیوچار رهاسازی فسفر، نیتروژن و منیزیم به آب، اسید سیتریک ۲۰ گرم بر لیتر و HCl نیم مولار بیشتر شد و حداکثر حلالیت فسفر در نسبت ۲۵:۷۵ کامپوزیت استروویت/بیوچار بدست آمد. بنابراین استفاده از بیوچار ضایعات هرس انگور در فرایند رسوب استروویت موجب افزایش حلالیت و سرعت رهاسازی فسفر می‌گردد.

واژه‌های کلیدی: بیوچار، لجن فاضلاب خانگی، فسفر، استروویت

پیری م.، سپهر ا. ۱۴۰۲. سنتیک رهاسازی فسفر از استروویت و کامپوزیت استروویت/بیوچار تهیه شده از لجن فاضلاب خانگی. تحقیقات کاربردی خاک. جلد ۱۱، شماره ۲، صفحه: ۱۱۳-۱۲۸.

۱- پژوهشگر پسادکتری، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

۲- استاد، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

* پست الکترونیک: ma.piri@urmia.ac.ir

مقدمه

نسبت مولی $(\frac{Al+Fe}{P})$ می‌تواند به عنوان یک شاخص موثر در ارزیابی استفاده از لجن به عنوان تأمین کننده فسفر در خاک باشد. در صورتی که مقادیر این نسبت کمتر از یک باشد لجن می‌تواند به عنوان تأمین کننده فسفر استفاده شود ولی در صورتی که این نسبت بیشتر از یک باشد نمی‌توان از لجن به صورت مستقیم به عنوان کود استفاده کرد (Shiba & Ntuli, 2016). روش‌های متفاوتی از جمله جذب^۲ (Rout et al. 2017)، الکتروکواگولاسیون^۳ (Kim et al. 2018)، سلول سوخت میکروبی (Ichihashi & Hirooka 2012) و کریستاله کردن (Tran et al. 2014) برای بازیافت فسفر از فاضلاب استفاده شده است. در بین این روش‌ها بازیابی فسفات به صورت رسوب با منیزیم به صورت استروویت^۴ (فسفات آمونیوم منیزیم) یک روش امیدوار کننده است (Huang et al. 2016). استروویت یا فسفات آمونیوم منیزیم (MAP) با فرمول شیمیایی $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ دارای ۶ درصد نیتروژن، ۱۳ درصد فسفر و ۱۰ درصد منیزیم، بدلیل حلالیت کمتر به عنوان کود آهسته رهش^۵ معرفی شده است (Rahman et al. 2013). استروویت را می‌توان از طریق ایجاد تغییراتی در فرایندهای هضم لجن در تصفیه خانه‌ها و با کنترل pH و قیاس سنجی نسبت فسفر: منیزیم: نیتروژن تولید کرد. استروویت ماده نرم با وزن مولکولی ۲۴۵/۴۳ گرم بر مول حلالیت کمی در شرایط خنثی و قلیایی دارد و در اسید به راحتی حل می‌شود (Chirmuley 1994) و از آنجا که ریزوسفر به دلیل تراوش اسید سیتریک اسیدی است لذا حضور این کود در محیط اطراف ریشه می‌تواند نیاز فسفات گیاه را فراهم کند. استروویت به رنگ سفید یا قهوه ای زرد است (Lee et al. 2009) و اندازه ذرات آن بسته به شرایط تولید در محدوده ۱۵ میکرومتر (Zhang et al. 2009) تا ۳/۵ میلی متر قرار دارد (Adnan et al. 2003). اخیراً در میان جاذب‌های متعدد برای حذف فسفر از فاضلاب، بیوچار نیز مورد توجه قرار گرفته است (Cheng et al. 2021; Qiu et al. 2021; Zhu et al. 2021; Jiang et al. 2019). یکی از راه کارهای استفاده از بقایای کشاورزی پیرولیز (Pyrolysis) است. تجزیه ی زیست توده در اثر حرارت را پیرولیز گویند و هنگامی که این فرآیند در شرایط بدون اکسیژن یا با مقادیر خیلی جزئی اکسیژن رخ دهد،

مصرف جهانی کودهای فسفاته برای حفظ امنیت غذایی تقریباً از ۴/۶ میلیون تن در سال ۱۹۶۱ به ۲۱ میلیون تن در سال ۲۰۱۵ افزایش یافته است (Bindraban et al. 2020). برآورد شده است تا سال ۲۰۵۰ تقاضای جهانی برای فسفر ۲۲-۲۷ میلیون تن در سال برای زمین های زراعی و ۴ تا ۱۲ میلیون تن برای مراعات باشد (Mogollon et al. 2018). از طرفی ذخایر سنگ فسفات در دنیا در حال اتمام است و پیش بینی می‌شود طی ۸۰-۶۰ سال آینده منابع معدنی کودهای فسفاته به اتمام برسد (Vance et al. 2003). بنابراین نیاز است تا از منابع دیگر کودهای فسفاته تأمین گردد که یکی از این منابع تولید کودهای فسفاته از فاضلاب‌ها می‌باشد. بعلاوه استفاده از کودهای سوپرفسفات و فسفات آمونیوم در خاک‌های آهکی باعث می‌شود که بیش از ۸۰ درصد کود در خاک تثبیت شده و کمتر از ۲۰ درصد آن به مصرف گیاه برسد (Grotz & Guerinot, 2002) بنابراین تولید کودهای فسفاته آهسته رهش یکی از ضروریات می‌باشد.

ترکیبات فسفاته در بسیاری از فعالیتهای صنعتی مانند تولید انواع داروهای پزشکی، نهاده‌های شیمیایی مورد استفاده در کشاورزی، خوراک دام، تولید مواد غذایی و شوینده‌ها به عنوان ماده افزودنی استفاده می‌شود (Addagada 2020; Yuan et al. 2012; Cieřlik & Konieczka, 2017). بنابراین پساب‌ها و فاضلاب‌ها به عنوان مواد زائد و آلاینده زیست محیطی غنی از فسفر هستند و به عنوان منبعی برای بازیابی فسفر محسوب می‌شوند (Song et al. 2014; Huang et al. 2017). تصفیه فاضلاب شهرها ضمن حفاظت از محیط زیست و جلوگیری از ورود فسفر و نیتروژن به آب‌ها عوامل اصلی پدیده سرشارسازی^۱، باعث بهره برداری از فاضلاب و استحصال و بازیافت آب، می‌شود و در طی این فرایند مقدار نسبتاً زیاد لجن تولید می‌شود که می‌توان با استفاده از روش‌های مختلف از آن استفاده کرد (Huang et al. 2019). لجن فاضلاب از طرفی حاوی مواد آلی و ترکیبات معدنی مورد نیاز گیاه و از طرفی حاوی فلزاتی است که کاربرد آن‌ها را در کشاورزی محدود می‌کند.

4. Struvite
5. Slow-release fertilizer

1. Eutrophication
2. Adsorption
3. Electrocoagulation

علاوه بر روغن زیستی و گازها بخش جامد نیز بیوجار تولید می‌شود. بیوجار به دلیل سطح ویژه زیاد، تخلخل بالا، ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد و گروه‌های عاملی فراوان به عنوان یک ماده آلی جاذب ترکیبات معدنی و آلی مورد توجه قرار گرفته است (Mohan et al. 2014). اثرات استفاده از ترکیبات کودی بیوجار در بهبود خاک و عملکرد محصول مشاهده شده است (Chen et al. 2018; Qian et al. 2014; Zheng et al. 2017; Zhou et al. 2017). همکاران (۲۰۱۹) گزارش کردند استفاده از بیوجار کاه گندم باعث افزایش تشکیل استروویت، افزایش بازیافت عناصر و افزایش کیفیت کود استروویت با افزایش اندازه ذرات آن می‌شود. Hu و همکاران (۲۰۱۹) گزارش کردند استفاده از بیوجار کاه و پوسته گندم در تشکیل استروویت موجب افزایش بازیافت عناصر نیتروژن، فسفر و منیزیم می‌شود؛ به طوریکه درصد بازیافت عناصر به ترتیب ۹۹/۰۲ درصد، ۹۷/۲۳ درصد و ۹۵/۲۲ درصد افزایش یافت.

امروزه بازیافت فسفر از فاضلاب به روش‌های مختلف با هدف تولید کود به یکی از چالش‌های پژوهشی تبدیل شده است (Addagada 2020; Peng et al. 2018; Lorick et al. 2020; Kubar et al. 2021; Hu et al. 2019). استروویت به عنوان کود کند رها می‌باشد و سرعت رهاسازی عناصر از ترکیب این کود را می‌توان با راهکارهایی در فرایند رسوب تغییر داد. با توجه به این که تاکنون پژوهشی در کشور در رابطه با حذف فسفر از لجن فاضلاب با هدف بازیابی و استفاده دوباره آن بصورت استروویت به ویژه در حضور بیوجار انجام نشده است لذا هدف این پژوهش بازیافت فسفر از لجن فاضلاب خانگی برای تولید کود کندرها استروویت و کامپوزیت استروویت/بیوجار و بررسی تأثیر بیوجار بقایای هرس انگور در سنتیک رهاسازی عناصر از ترکیب این رسوبات می‌باشد.

مواد و روش‌ها

تهیه و آنالیز لجن فاضلاب و بیوجار

لجن خشک مورد استفاده برای این تحقیق از تصفیه خانه فاضلاب شهری، شهرستان ارومیه در فروردین سال ۱۴۰۰ تهیه شد. لجن تهیه شده در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد هوا خشک شده و بعد از آسیاب از الک ۱ میلی متری عبور داده شد. برخی ویژگی‌های لجن شامل هدایت الکتریکی (EC) و pH (در نسبت ۱ به ۵ لجن به آب) (Uysal et al. 2017).

$$\times 100\% \text{Ash} = \frac{W_A}{W_S}$$

کربن، نیتروژن و هیدروژن کل بیوجار به روش سوزاندن خشک با دستگاه ECS 4010 CHNSO Analyzer اندازه گیری شدند (Domingues et al. 2017). pH و هدایت الکتریکی در نسبت ۱:۲۰ بایوجار به آب (Rajkovich et al. 2016).

(2019). کارایی حذف فسفر با توجه به مقدار اولیه فسفر موجود در لجن با استفاده از رابطه (۲) اندازه‌گیری شد:

(۲)

$$P_{Removal}(\%) = \frac{P_{Initial} - P_{Final}}{P_{Initial}} \times 100\%$$

که در این رابطه P_{Final} و $P_{Initial}$ غلظت‌های فسفر در ابتدا و انتهای آزمایش ساخت استروویت و کامپوزیت استروویت/بیوچار از لجن فاضلاب می‌باشد.

برخی ویژگی‌های استروویت و نمونه‌های کامپوزیت استروویت/بیوچار شامل مقدار کل فسفر، نیتروژن، منیزیم، پتاسیم به روش‌های ذکر شده در بخش قبلی اندازه‌گیری شدند. پارامتر pH، EC (در نسبت ۱:۱۰ لجن و آب) و غلظت فلزات سنگین Ni، Cu، Zn، Pb، Cd، As، MO با دستگاه ICP (Varian, Vista-Pro-ICP-OES) اندازه‌گیری شد. مورفولوژی سطح ذرات در نمونه‌های ساخته شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM-XL 30-Philips) مشخص شد و تجزیه شیمیایی آن‌ها با استفاده از طیف‌نگار فلورسانس پرتو ایکس (XRF) انجام شد.

بررسی میزان حلالیت استروویت و کامپوزیت استروویت/بیوچار
برای بررسی میزان حلالیت استروویت مطابق پروتکل‌های استاندارد صنایع شیمیایی کودهای منیزیم فسفات پتاسیم منیزیم اندازه‌گیری شد (HG-2598-94). بطوریکه بر روی یک گرم از نمونه استروویت و درصدهای مختلف بیوچار/استروویت بطور مجزا ۱۵۰ میلی لیتر (۱) HCl ۰/۵ مولار (۲) ۲۰ گرم بر لیتر اسید سیتریک و (۳) آب دیونیزه افزوده شده و به مدت ۸۰ دقیقه در ۱۸۰ rpm (دمای ۲۰-۳۰ درجه سلسیوس) تکان داده شدند سپس با استفاده از کاغذ صافی واتمن ۴۲ صاف شدند و غلظت فسفر، نیتروژن و منیزیم در آن تعیین شد.

مطالعه سنتیک آزاد سازی فسفر استروویت و کامپوزیت استروویت/بیوچار

رهاسازی مواد مغذی طبق پروتکل استاندارد کود آهسته رهش انجام شد (GB 23348-2009). بر روی ۱۰ گرم نمونه کود ۲۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه ریخته و در انکوباتور در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد نگه داشته شد. برای شبیه سازی محیط اسیدی اطراف ریشه، ۲۰۰ میلی لیتر محلول ۲۰ گرم بر لیتر اسید سیتریک بر روی ۱۰ گرم نمونه‌های استروویت و کامپوزیت استروویت/بیوچار ریخته و در انکوباتور نگه داشته شد (Hu et al. 2017). بعلاوه میزان

(2011)، ظرفیت تبادل کاتیونی به روش استات آمونیوم یک مولار اصلاح شده (pH=7) اندازه‌گیری شدند (Domingues et al. 2017). سدیم و پتاسیم کل در عصاره حاصل از هضم خشک به روش فوتومتري و مقدار فسفر کل در عصاره با استفاده از روش رنگ‌سنجی اسید آسکوربیک-آمونیم-مولیبدات در طول موج ۸۸۰ نانومتر اندازه‌گیری شد (Black et al. 1965). آهن، روی، مس، منگنز و سرب در عصاره حاصل از هضم خشک با دستگاه جذب اتمی (Shimadzu AA-6300) مشخص شد. سطح ویژه بیوچار به روش تیتراسیون با سدیم هیدروکسید اندازه‌گیری شد (Debnath & Ghos 2009).

تهیه و آنالیز استروویت و کامپوزیت استروویت/بیوچار

برای تهیه رسوب استروویت از لجن فاضلاب از روش Stuttgart Process استفاده شد (Meyer et al. 2019). نسبت‌های مختلف بیوچار به استروویت (کامپوزیت استروویت/بیوچار) شامل ۱۰۰:۰ درصد (استروویت)، ۷۵:۲۵ درصد، ۵۰:۵۰ و ۲۵:۷۵ درصد استفاده شد. در مرحله ۱: با افزودن اسید سولفوریک (۲/۰ نرمال) به محیط لجن (در نسبت ۱ به ۱۰ لجن به اسید) فسفرهای موجود در لجن خشک شده به حالت محلول تبدیل می‌شوند و سپس به مدت ۲ ساعت هم زده و سپس صاف و سانتریفیوژ می‌گردد تا لجن از محلول جدا شود، در مرحله ۲ (رسوب): فرایندهای رسوب و تراکم استروویت اتفاق می‌افتد. برای جلوگیری از ورود فلزات به ویژه فلزات سنگین به ساختار استروویت قبل از فرایند رسوب محلول ۵۰٪ (w/v) اسید سیتریک ($C_6H_8O_6$) به عنوان عامل کلات کننده افزوده شد. رسوب استروویت و کامپوزیت استروویت/بیوچار در نسبت‌های مولی $Mg^{2+}/PO_4^{3-}/NH_4^+$ ۲:۱:۱ انجام شد. بعد از افزودن منیزیم کلرید ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) به عنوان منبع منیزیم برای تهیه رسوب، pH محلول با افزودن NaOH (۵ نرمال) به ۸/۵ افزایش داده شد و سپس با سانتریفیوژ رسوب ایجاد شده از محلول رویی جدا شده و در اون به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۷۵ درجه سلسیوس خشک شد. برای تهیه رسوب کامپوزیت استروویت/بیوچار نسبت‌های مختلف بیوچار به طور جداگانه قبل از مرحله افزایش pH به محلول افزوده شد، سپس ۳۰ دقیقه هم زده و ۲۴ ساعت در دمای محیط استراحت داده شد و سپس با افزودن NaOH و ایجاد شرایط رسوب فاز محلول رویی خارج شد (Hu et al.

مهمترین پارامتر در این معادلات ثابت b می باشد که سرعت رهاسازی عناصر را نشان می دهد. از نرم افزار Excel برای ترسیم نمودارها و برازش داده‌ها بر روی معادلات استفاده شد و از پارامتر (R^2) برای مشخص کردن مدل بهتر در توصیف داده های سنتیک استفاده شد.

نتایج و بحث

ویژگی‌های لجن و بیوجار انگور

نتایج ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی لجن نمونه برداری شده در جدول زیر درج شده است (جدول ۱). میزان فسفر کل و اورتوفسفات در نمونه لجن به ترتیب ۱۵۹۲۷ و ۵۲۰۴ میلی گرم بر کیلوگرم بدست آمد. غلظت فلزات سنگین کادمیم (Cd)، مس (Cu)، نیکل (Ni)، سرب (Pb)، روی (Zn) و کروم (Cr) به ترتیب (۰/۳۲)، ۱۷۹، ۳۰، ۵۷، ۷۳۱ و ۸۰ میلی گرم بر کیلوگرم بدست آمد، مقادیر بدست آمده از غلظت فلزات سنگین کمتر از حد مجاز غلظت فلزات سنگین در لجن مورد استفاده در کشاورزی است (جدول ۲) ولی طبق نتایج ویژگی‌های لجن در جدول ۱ مقدار نسبت مولی ($\frac{Al+Fe}{p}$) در لجن مورد مطالعه ۲/۵۰۹ بدست آمد، در صورتی که این نسبت بیشتر از یک باشد نمی توان از لجن بطور مستقیم به عنوان تأمین کننده فسفر خاک و گیاه استفاده کرد (Shiba & Ntuli, 2016). برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بیوجار بقایای هرس انگور در جدول ۳ آورده شده است. نتایج نشان داد میزان pH در بیوجار بقایای هرس انگور ۹/۶ و میزان EC آن ۰/۲ $ds\ m^{-1}$ و دارای سطح ویژه $277\ m^2\ g^{-1}$ است.

رهاسازی در حضور ۰/۵ مولار HCl نیز بررسی شد بطوریکه بر روی ۱۰ گرم نمونه ۲۰۰ میلی لیتر محلول HCl نیم مولار ریخته شد. پس از آماده سازی تیمارها و قرار دادن در انکوباتور در زمان‌های ۲۴ ساعت، ۳، ۵، ۱۰، ۱۴، ۲۸، ۴۲، ۵۶ و ۸۴ روز نمونه برداری شده غلظت فسفر، نیتروژن و منیزیم مطابق روش‌های ذکر شده در بالا اندازه گیری شد. درصد تجمعی عناصر آزاد شده (cumulative release values) با استفاده از رابطه (۳) زیر مشخص شد:

(۳)

$$\% \text{ accumulative release} = \frac{C_t \times V}{M_{total}} \times 100$$

در معادله (۳) C_t غلظت فسفر، منیزیم و نیتروژن در زمان های مختلف است و M_{total} مقدار کل هر یک از عناصر می باشد. برای بررسی مکانسیم انتقال فسفر از نمونه‌های رسوب داده شده نتایج آزمایشات سنتیک بر روی معادلات غیر خطی درجه اول (۴)، درجه دوم (۵)، ایلوویج (۶) و توانی (۷) برازش داده شد (Jalali 2006):

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (4)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (5)$$

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t \quad (6)$$

$$q_t = at^b \quad (7)$$

در معادلات بالا ثابت K_1 و K_2 ، سرعت مقدار تجمعی عناصر آزاد شده q_e و q_t به ترتیب درصد تجمعی عناصر آزاد شده در زمان تعادل و زمان t (میلی گرم بر گرم)، α و β ، ثابت معادله ایلوویج و a و b ثابت‌های معادله توانی می‌باشند. از نرم افزار Excel برای ترسیم نمودارها و برازش داده‌ها بر روی معادلات استفاده شد و از پارامتر (r^2) برای مشخص کردن مدل بهتر در توصیف داده‌های سنتیک استفاده شد.

جدول ۱- ویژگی‌های لجن فاضلاب شهری مورد مطالعه

Table 1. Characteristics of the studied municipal wastewater sludge

pH	EC (1:5)	TOC%	PO ₄ ³⁻ -P	TP	NH ₄ ⁺ -N	TN	Mg	Na	K
	dS m ⁻¹								
6.6	1.79	48	5204	15927	904	18605	6513	2967	11207
Total concentration of metals (mg kg ⁻¹)									
Pb	Cd	Fe	Zn	Al	Cr	As	Cu	Ni	Ag
57	0.32	1323	731	21063	18	1.9	179	30	2.3
0									

EC: electrical conductivity; PO₄³⁻-P: Orthophosphate; TP: total phosphorus; TN: total nitrogen; TOC: total organic carbon

EC: قابلیت هدایت الکتریکی; TOC: ماده آلی کل; TN: ازت کل; NH₄⁺-N: نیتروژن آمونیاکی; TP: فسفر کل; PO₄³⁻-P: اورتوفسفات.

جدول ۲- حد مجاز غلظت فلزات سنگین در لجن طبق EPA 503

Heavy metals	allowable concentration of metals (mg kg ⁻¹)
Cd	85
Cu	1500
Ni	420
Pb	300
Zn	2500-4000
Cr	16-25

جدول ۳- برخی ویژگی‌های بیوچار بقایای هرس انگور

Table 3. Some properties of Gr-biochar

Biochar	pH	EC (ds m ⁻¹)	C	N %	H	CEC (cmol _c kg ⁻¹)	Surface Aria m ² g ⁻¹	Ash %
	9.6	0.2	71	0.87	2.9	34	277	11
	K	Na	P	Fe	Mn	Zn	Cu	Pb
	g kg ⁻¹	g kg ⁻¹	g kg ⁻¹			mg kg ⁻¹		
	21	2.4	1.3	383	269	94	34	3.3

EC: electrical conductivity; CEC: cation exchange capacity; Y_B= yield

EC: قابلیت هدایت الکتریکی؛ CEC: ظرفیت تبادل کاتیونی؛ Y_B: عملکرد بیوچار.

است. بیشترین ترکیب نمونه از P₂O₅ تشکیل شده است بطوریکه مقدار آن در استروویت و در حضور نسبت‌های مختلف بیوچار انگور شامل ۲۵٪ بیوچار انگور+۷۵٪ استروویت، ۵۰٪ بیوچار انگور+۵۰٪ استروویت و ۷۵٪ بیوچار انگور+۲۵٪ به ترتیب ۲۸، ۲۵، ۲۲، ۱۳ درصد بدست آمد (جدول ۴) تفاوت نمونه‌های رسوب داده شده می‌تواند بدلیل حضور آهن، آلومینیوم و بیوچار باشد (Rahman et al. 2014; Shiba & Freeman, 2016) بعلاوه مقدار اکسید منیزیم (MgO) با افزایش مقدار بیوچار کاهش یافت. Shiba و Ntuli (۲۰۱۶) مقدار P₂O₅ در استروویت بدست آمده از لجن فاضلاب در شرایط مختلف را ۱۴ تا ۳۲ درصد گزارش کرده است.

بیوچار به عنوان نوعی ماده آلی پایدار و مقاوم به تجزیه میکروبی ممکن است در افزایش فراهمی عناصر غذایی بومی و کم‌محلول خاک (از جمله فسفر) به گیاه کمک نماید و از این طریق سبب کاهش آلودگی ناشی از مصرف کودهای فسفاته محلول گردد. برخی محققان گزارش کردند نیتروژن، فسفر و منیزیم در ترکیب استروویت-بیوچار بیشتر به حالت پایدار قرار دارند لذا کندرها بودن عناصر در این ترکیب افزایش می‌یابد (Hu et al. 2019).

ویژگی‌های رسوبات فسفر در حضور بیوچار

نتایج برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های رسوب داده شده (شکل ۱) در جداول زیر درج شده است (جدول ۴ و جدول ۵). نتایج تجزیه شیمیایی استروویت و درصد‌های مختلف بیوچار/استروویت با استفاده از طیف‌نگار فلورسانس پرتو ایکس (XRF) در جدول ۴ نشان داده شده



شکل ۱- استروویت (Struvite)، ۲۵٪ بیوچار انگور+۷۵٪ استروویت (G25)، ۵۰٪ بیوچار انگور+۵۰٪ استروویت (G50)، ۷۵٪ بیوچار انگور+۲۵٪ استروویت (G75)

Figure 1. Struvite, 25%biochar +75%struvite (G25), 50%biochar+50%struvite (G50), 75%biochar+25% struvite (G75)

فسفر از این منبع می‌تواند استخراج فسفر را منابع تجدید ناپذیر سنگ فسفات کاهش دهد. بطور کلی استروویت خالص ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) دارای ۶ درصد نیتروژن، ۱۳ درصد فسفر و ۱۰ درصد منیزیم است (Rahman *et al.* 2014).

در کودهای NPK میزان P_2O_5 بایستی در مقادیر ۵ تا ۱۲ درصد باشد و در کودهای PK مقدار آن بایستی در محدوده ۱۸ تا ۲۰ درصد باشد (Adam, 2009). بنابراین نمونه‌های بدست آمده در این مطالعه از مواد زائد می‌توانند به عنوان منبع فسفات بکار برده شود و بازیابی و استفاده دوباره از

جدول ۴- آنالیز ترکیب شیمیایی استرویت (100:0) و کامپوزیت استروویت/بیوچار
Table 4. Chemical analysis of composites (%Struvite: % biochar)

%Struvite: %biochar	SiO ₂	Al ₂ O ₃	BaO	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂
	%										
100:0	0.53	1.05	<0.05	28.19	2.77	16.51	1.45	1.38	1.59	14.77	<0.05
75:25	1.36	0.86	<0.05	25.40	0.30	11.53	0.85	2.36	0.22	14.27	<0.05
50:50	0.72	0.75	<0.05	22.63	0.16	10.23	1.06	0.78	0.34	9.32	<0.05
25:75	0.43	0.65	<0.05	13.44	0.43	7.17	1.37	1.30	0.65	4.22	<0.05

(جدول ۵) همانگونه که مشاهده می‌شود با افزایش مقدار بیوچار میزان حضور فلزات سنگین در ترکیبات بدست آمده افزایش یافته است زیرا بیوچار به دلیل داشتن سطح ویژه بالا و ظرفیت تبادل کاتیونی بالا ظرفیت زیادی در جذب فلزات سنگین دارد بعلاوه حضور فسفر محلول می‌تواند موجب رسوب فلزات سنگین شود (Zhang *et al.* 2020a; Deng *et al.* 2019; Dai *et al.* 2018). همان‌طوریکه مشاهده می‌شود غلظت فلزات سنگین در نمونه‌ها کمتر از حد مجاز قابل قبول برای کودها می‌باشد. بسیاری از محققان از بیوچار به دلیل داشتن ظرفیت جذب بالا به عنوان جاذب فلزات سنگین استفاده کرده اند (Lu *et al.* 2017; Wu *et al.* 2017; O'Connor *et al.* 2018).

از آنجا که بیوچار بقایای هرس انگور دارای pH قلیایی (۹/۶) با افزایش درصد بیوچار در نمونه‌های رسوب داده شده پی‌اچ افزایش یافته است (جدول ۵). در فرایند استخراج فسفر از لجن به صورت رسوب استروویت در حضور نسبت‌های مختلف بیوچار انگور شامل ۲۵٪ بیوچار/انگور+۷۵٪ استروویت، ۵۰٪ بیوچار/انگور+۵۰٪ استروویت و ۷۵٪ بیوچار/انگور+۲۵٪ درصد حذف فسفر به ترتیب ۹۲، ۹۳ و ۹۶ درصد بدست آمد بطوریکه با افزایش مقدار بیوچار حذف فسفر افزایش یافته است. نمونه‌های بدست آمده علاوه بر دارا بودن عناصر فسفر، منیزیم، نیتروژن و پتاسیم دارای مقادیر متفاوتی از فلزات سنگین کادمیم (Cd)، مس (Cu)، نیکل (Ni)، سرب (Pb)، روی (Zn) و آرسنیک (As) هستند

جدول ۵- برخی ویژگی‌های استرویت (100:0) و کامپوزیت استروویت/بیوچار
Table 5. Properties of composites (%Struvite: % biochar)

Parameter	%Struvite: % biochar				
	100:0	75:25	50:50	25:75	
P%	12.67	10.36	9.38	6.27	
N%	8.40	7.46	5.60	4.60	
Mg%	9.88	7.87	6.14	4.89	
K%	1.20	0.26	0.40	0.78	
pH _(1:10)	7.48	8.23	8.32	8.43	
EC _(1:10) (ds m ⁻¹)	3.15	4.15	6.39	7.46	
(mg kg ⁻¹)	EU Fertilizer limit (Muys <i>et al.</i> 2021)				
Cd	2.80	1.80	1.90	2.40	60
Pb	7	6	16	19	120
Cu	16	37	43	51	600
Zn	900	1011	1132	1321	1500
AS	29.30	32.10	33.90	37.14	40
Mo	0.55	0.57	0.87	1.19	-
Ni	13	13	14	15	

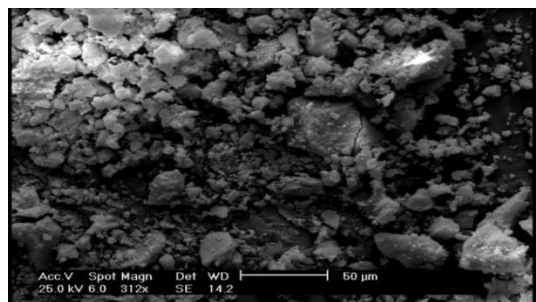
EU Fertilizer limit حد مجاز غلظت فلزات سنگین در کود

مورفولوژی سطح ذرات در نمونه استروویت ساخته شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM) در شکل ۲ نشان

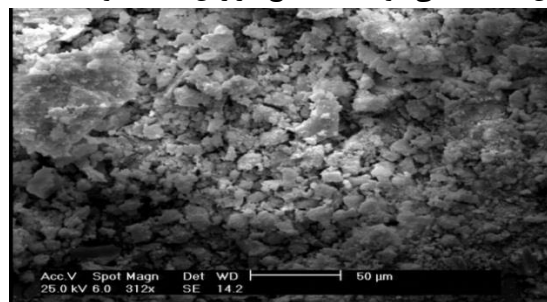
بعلاوه برخی محققان گزارش کردند بیوچار باعث افزایش قابلیت دسترسی عناصر می‌گردد (Li *et al.* 2019).

محققان دیگر مطابقت دارد (Regy *et al.* 2001; Rahman *et al.* 2014; Shiba & Freeman 2016).

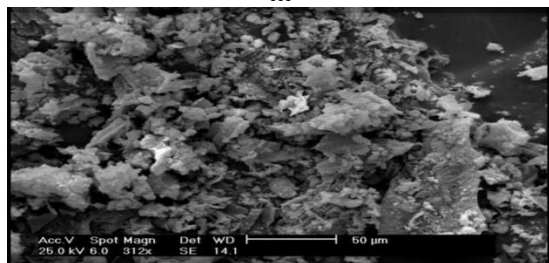
داده شده است، اشکال نامنظم به شکل ذرات گرد و میله ای شکل مشاهده می شود که با نتایج گزارش شده به وسیله



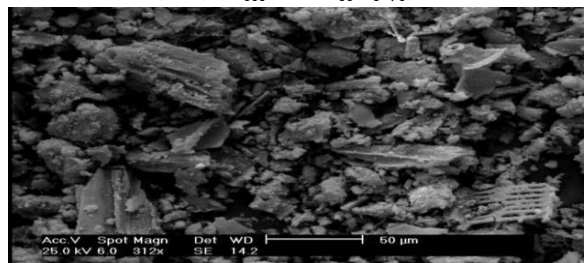
استروویت



۲۵٪ بیوجارانگور+ استروویت (G25)



۷۵٪ بیوجارانگور+ استروویت (G75)



۵۰٪ بیوجارانگور+ استروویت (G50)

شکل ۲- تصویر SEM نمونه ها
Figure 2. SEM of samples

values) از نمونه ها بصورت مقابل است ۲۵٪ استروویت : ۷۵٪ بیوجار (G75) < ۵۰٪ استروویت: ۵۰٪ بیوجار (G50). < ۷۵٪ استروویت: ۲۵٪ بیوجار (G25) < استروویت (St). از آنجا که بیوجار انگور دارای سطح ویژه بالا است لذا جذب و رهاسازی عناصر را تحت تأثیر قرار می دهد. مقدار تجمعی فسفر آزاد شده در آب مقطر در نمونه های St، G25، G50 و G75 به ترتیب ۵/۵۷، ۶/۳۰، ۷/۵۲ و ۹/۴۴ درصد بدست آمد و در اسید سیتریک ۲۰ g/L به ترتیب ۸۴، ۸۸، ۹۲ و ۹۴ درصد بدست آمد و در HCl نیم مولار نیز به ترتیب ۸۷، ۹۰، ۹۶ و ۹۹ درصد بدست آمد. مقدار تجمعی نیترژن و منیزیم آزاد شده از آن نمونه ها همان روند را نشان دادند. همانگونه که مشاهده می شود درصد تجمعی عناصر آزاد شده در HCl نیم مولار (pH=۰/۳) بیشتر از آب مقطر و ۲۰ g/L اسید سیتریک (pH ~ ۳).

حلالیت و سنتیک رهاسازی فسفر

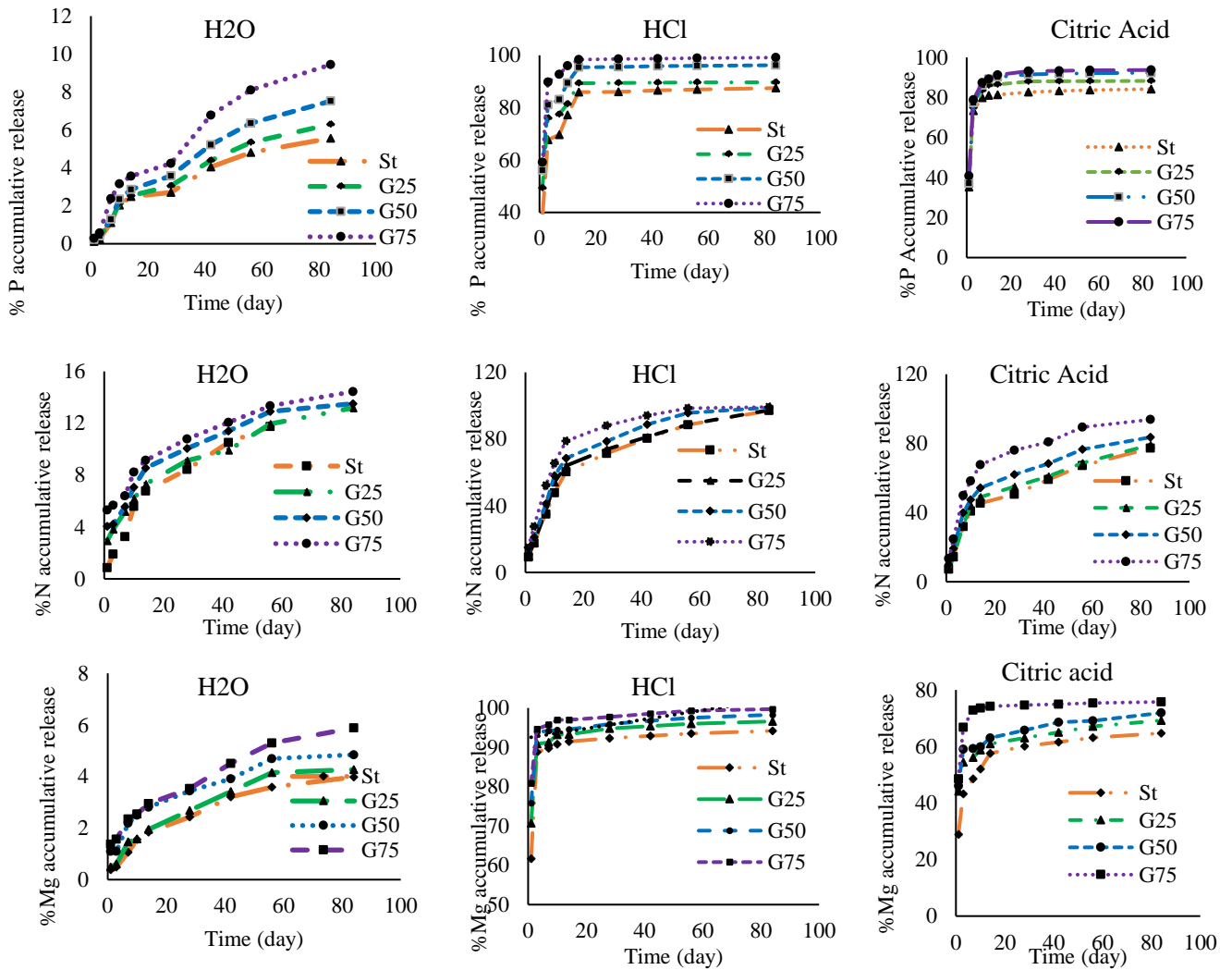
حلالیت نمونه های رسوب داده شده در حضور مقادیر مختلف بیوجار انگور (استروویت : بیوجار) در آب مقطر، ۲۰ g/L اسید سیتریک و ۰/۵ مولار HCl در جدول ۶ نشان داده شده است. حلالیت نمونه ها در اسید کلریدریک نیم مولار بیشتر از اسید سیتریک و آب مقطر بدست آمد و از آنجا که مقدار عناصر فسفر، نیترژن و منیزیم در استروویت < ۷۵٪ استروویت: ۲۵٪ بیوجار < ۵۰٪ استروویت: ۲۵٪ بیوجار < ۵۰٪ استروویت: ۵۰٪ بیوجار (جدول ۶) لذا این روند در مقدار عناصر عصاره گیری شده در حضور اسید کلریدریک، اسید سیتریک و آب مقطر مشاهده شد اما سرعت رهاسازی عناصر در حضور بیوجار افزایش یافت (جدول ۶). درصد تجمعی عناصر آزاد شده (%cumulative release)

جدول ۶- حلالیت نمونه ها در آب مقطر، ۲۰ g/L اسید سیتریک و ۰/۵ مولار اسید کلرید ریک
 Table 6. Solubility of samples in water, citric acid 20 g L⁻¹, and HCl 0.5 mol L⁻¹

%Struvite:% biochar	solution	P(g L ⁻¹)	Dissolution (%) rate	N(g L ⁻¹)	Dissolution rate (%)	Mg (g L ⁻¹)	Dissolution rate (%)
	water	1.35	1.06	0.046	5.50	0.0096	1.45
100:0	citric acid	77.88	61.43	0.17	20.41	0.4464	67.71
	HCl	104.05	82.08	0.23	27.32	0.648	98.30
	water	1.16	1.12	0.047	6.31	0.0096	1.82
75:25	citric acid	73.51	70.89	0.18	33.34	0.3793	72.20
	HCl	90.95	87.71	0.25	33.24	0.520	99.69
	water	1.09	1.16	0.048	8.56	0.0096	2.34
50:50	citric acid	78.24	83.41	0.19	33.62	0.2976	72.20
	HCl	85.16	90.79	0.26	45.78	0.40	99.60
	water	0.83	1.33	0.50	10.78	0.0096	2.94
25:75	citric acid	54.94	87.55	0.19	45.32	0.2544	77.90
	HCl	57.12	91.03	0.28	59.90	0.32	100

نشان داد (Hu *et al.* 2019; Jalali 2006). فاکتور K به عنوان شاخصی از سرعت رهاسازی فسفر است و مطابق معادلات درجه اول و درجه دو در جدول ۷ بیشترین سرعت رهاسازی فسفر در HCl نیم مولار و سپس در اسید سیتریک و آب بدست آمد.

نتایج برازش داده‌های سنتیک رهاسازی فسفر در آب، اسید سیتریک و هیدروکلریک اسید بر روی معادلات درجه اول (First-order)، درجه دو (Second-order)، تابع توانی (Fractional power) و ایلوویچ (Elovich) در جدول ۷ نشان داده شده است. نتایج نشان داد داده‌های سنتیک رهاسازی فسفر در آب و اسید سیتریک با مدل درجه اول (r²=۰/۹۷-۰/۹۹) برازش بهتری نشان داد. بعلاوه مقدار تجمعی فسفر آزاد شده در محلول هیدروکلریک اسید نیم مولار برازش بهتری به معادله ایلوویچ (r²=۰/۹۸-۰/۹۹)



شکل ۳- مقدار تجمعی آزاد شده عناصر فسفر (P)، نیتروژن (N) و منیزیم (Mg) از استروویت (St)، ۲۵٪ استروویت : ۷۵٪ بیوجار (G75)، ۵۰٪ استروویت : ۵۰٪ بیوجار (G50)، ۷۵٪ استروویت : ۲۵٪ بیوجار (G25) در حضور آب (H₂O)، ۲۰ g/L اسید سیتریک (Citric acid) و نیم مولار HCl

Figure3. Cumulative release of P, N, and Mg from different %Struvite:% biochar (100:0 (St), 75:25 (G25), 50:50 (G50), 25:75 (G75)) in water, 20 g L⁻¹ citric acid and 0.5 mol L⁻¹ HCl

جدول ۷- پارامترهای مدل‌های سنتیک برای رهاسازی فسفر از نمونه‌ها در آب مقطر، اسید سیتریک و اسید کلریدریک
Table 7. Parameters of kinetic models for P release from samples in water, HCL and citric acid

Water		HCL			Citric acid				
First-order	K_1	q_e	r^2	K_1	q_e	r^2	K_1	q_e	r^2
St	0.03	5.91	0.97	0.81	92.37	0.89	0.93	82.42	0.99
G25	0.03	6.95	0.98	1.11	93.26	0.89	0.82	87.18	0.99
G50	0.04	8.62	0.98	1.14	95.24	0.88	0.73	90.97	0.99
G75	0.05	10.52	0.98	1.23	97.39	0.97	0.77	92.05	0.99
Water		0.5 mol L ⁻¹ HCL			20 g L ⁻¹ Citric acid				
Second-order	K_2	q_e	r^2	K_2	q_e	r^2	K_2	q_e	r^2
St	0.01	8.13	0.96	1.01	96.33	0.96	0.06	87.26	0.91
G25	0.01	9.79	0.98	1.21	97.35	0.96	0.06	92.25	0.93
G50	0.02	12.43	0.93	1.41	99.89	0.97	0.64	96.26	0.93
G75	0.04	14.76	0.97	1.62	101.25	0.96	0.88	97.75	0.98
Water		HCL			Citric acid				
Elovich	α	β	r^2	α	β	r^2	α	β	r^2
St	0.52	0.68	0.91	4.74	6.13	0.99	3.54	5.12	0.94
G25	0.76	0.70	0.91	4.98	6.76	0.99	3.78	5.13	0.93
G50	0.88	0.71	0.89	5.72	7.88	0.98	4.03	5.98	0.87
G75	1.18	0.73	0.90	6.71	8.52	0.99	4.67	6.21	0.90
Water		HCL			Citric acid				
Fractional power	a	b	r^2	a	b	r^2	a	b	r^2
St	0.43	0.59	0.92	72.97	0.07	5.12	57.13	0.01	0.67
G25	0.43	0.62	0.95	73.34	0.08	3.65	59.67	0.01	0.76
G50	0.46	0.64	0.96	74.32	0.09	3.89	61.05	0.05	0.79
G75	0.66	0.67	0.94	75.41	0.16	2.19	62.97	0.08	0.85

مولار و اسیدسیتریک ۲۰ گرم بر لیتر افزایش یافت و کمترین حلالیت را در آب مقطر دارند. از آنجا که در کودهای NPK میزان P_2O_5 بایستی در محدوده ۵ تا ۱۲ درصد باشد و میزان این ترکیب در نسبت‌های متفاوت هر دو نوع بایوچار به استروویت شامل ۱۰۰:۰، ۷۵:۲۵، ۵۰:۵۰ و ۲۵:۷۵ بیشتر از این مقدار است لذا رسوبات بدست آمده به عنوان کود فسفات‌کنده می‌باشند. بنابراین استراتژی بازیابی فسفر از فاضلاب نه تنها از جنبه مسائل زیست محیطی و جلوگیری از فرایند پدیده سرشارسازی در آبها ضروری است بلکه به دلیل نقش ضروری، پر مصرف و غیرقابل جایگزین فسفر در گیاهان و محدودیت منابع سنگ فسفات مهم است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از معاونت علمی و فناوری ریاست جمهوری و دانشگاه ارومیه نهایت تشکر را دارند، که این پژوهش با حمایت صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور در قالب طرح پسا دکتری (شماره طرح: ۹۹۰۱۶۰۰۵) در دانشگاه ارومیه، گروه علوم خاک انجام شده است.

نتیجه گیری کلی

نتایج آنالیز نمونه لجن فاضلاب خانگی نشان داد غلظت فلزات سنگین در آن کمتر از حد مجاز قابل قبول برای استفاده از لجن به عنوان کود است اما مقدار $(Al + Fe)/P$ بیشتر از یک بود و لذا پتانسیل ضعیفی برای استفاده مستقیم از آن به عنوان کود فسفات‌دار دارد. در بررسی بازیافت فسفر از فاضلاب به صورت رسوب استروویت و نسبت‌های مختلف بایوچار به استروویت شامل ۲۵٪ بایوچارانگور+۷۵٪ استروویت، ۵۰٪ بایوچارانگور+۵۰٪ استروویت و ۷۵٪ بایوچارانگور+۲۵٪ استروویت مشاهده شد با افزایش نسبت بایوچار میزان حذف فسفر از فاضلاب افزایش یافت. بیشترین ترکیب در نتایج آنالیز رسوبات را فسفر به خود اختصاص داده و درصد فسفر در نسبت‌های متفاوت بایوچار به استروویت شامل ۷۵:۲۵، ۵۰:۵۰ و ۲۵:۷۵ در حضور بایوچار انگور به ترتیب ۱۰، ۹ و ۶ درصد بدست آمد. در حضور نسبت‌های مختلف بایوچار غلظت فلزات سنگین در رسوبات بدست آمده افزایش یافت ولی کمتر از غلظت مجاز در کودها می‌باشد. بعلاوه با افزایش زمان تماس سرعت رهاسازی عناصر فسفر، منیزیم و نیتروژن در آب، HCl نیم

Reference

- Adnan A., Koch FA., and Mavinic DS. 2003. Pilot-scale study of phosphorus recovery through struvite crystallisation-II: applying in-reactor supersaturation ratio as a process control parameter. *Environmental engineering science*, 2: 473–483.
- Adam C., Peplinski B., Michaelis M., Kley G., & Simon F. 2009. Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery. *Waste Management*, 29:1122–1128.
- Addagada L. 2020. Enhanced Phosphate Recovery Using Crystal-Seed-Enhanced Struvite Precipitation: Process Optimization with Response Surface Methodology. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, 24(4): 04020027.
- Bindraban PS., Dimkpa CO., & Pandey R. 2020. Exploring phosphorus fertilizers and fertilization strategies for improved human and environmental health. *Biology and Fertility of Soils*, 56:299–317.
- Black CA. 1965. Methods of Soil Analysis: Part I, Physical and Mineralogical Properties. American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin.
- Brewer CE, 2012. Biochar characterization and engineering. Graduate Theses and Dissertations. P 1284. Iowa State University.
- Bremner J.M. 1996. Nitrogen-total. PP. 1085-1121. In: D. L. Sparks (Ed.), Methods of Soil Analysis. Part 3 chemical methods. American Society of Agronomy, Madison, WI
- Cie'slik B., and Konieczka P. 2017. A review of phosphorus recovery methods at various steps of wastewater treatment and sewage sludge management. The concept of “no solid waste generation” and analytical methods. *Journal of Cleaner Production*, 142: 1728–1740.
- Chirmuley DG. 1994. Struvite precipitation in WWTPs: causes and solutions. *A Journal of the International Water Association*, 21–23.
- Cheng N., Wang B., Wu P., Lee X., Xing Y., Chen M., and Gao B. 2021. Adsorption of emerging contaminants from water and wastewater by modified biochar: a review. *Environmental pollution*, 273, 116448.
- Chen J., Sun X., Zheng J., Zhang X., Liu X., Bian R., Li L., Cheng K., Zheng J., and Pan, G. 2018. Biochar amendment changes temperature sensitivity of soil respiration and composition of microbial communities 3 years after incorporation in an organic carbon-poor dry cropland soil. *Biology and Fertility of Soils*, 54:1–14.
- Dai YH., Liang Y., Xu XY., Zhao, L., and Cao, X.D. 2018. An integrated approach for simultaneous immobilization of lead in both contaminated soil and groundwater: laboratory test and numerical modeling. *Journal of Hazardous Materials*, 342: 107–113.
- Deng R., Huang D., Wan J., Xue W., Lei L., Wen X., Liu X., Chen S., Yang Y., Li Z., and Li, B. 2019. Chloro-phosphate impregnated biochar prepared by co-precipitation for the lead, cadmium and copper synergic scavenging from aqueous solution. *Bioresource technology*, 293: 122102.
- Debnath S., and Ghos U.C. 2009. Nanostructured hydrous titanium(IV) oxide: Synthesis, characterization and Ni (II) adsorption behavior. *Chemical Engineering Journal*, 152(2): 480–491.
- EPA method 350.1. Determination of Ammonia Nitrogen by automated colorimetry. Revision 2.0. August 1993.
- Grotz N., and Guerinet ML. 2002. Limiting nutrients: An old problem with new solutions. *Plant Biology*, 5: 158-163.
- Giovannini G., Riffaldi R., and Levi- Minzi, R. 1985. Determination of organic matter in sewage sludges ¹. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 16(7): 775–785. doi:10.1080/0010362850936764
- Hu P., Zhang Y., Zhou Y., Ma X., Wang X., Tong W., Luan X., and Chu P.K. 2017. Preparation and effectiveness of slow-release silicon fertilizer by sintering with iron ore tailings. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 37: 1011–1019.
- Hu P., Zhang Y., Liu L., Wang X., Luan X., Ma X., Chu P.K., Zhou J., and Zhao P. 2019. Biochar/struvite composite as a novel potential material for slow release of N and P. *Environmental Science and Pollution Research*, <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04458-x>.
- Huang H., Liu J., Xiao J., Zhang P., and Gao, F. 2016. Highly efficient recovery of ammonium nitrogen from coking wastewater by coupling struvite precipitation and microwave radiation technology. *ACS*

- Sustainable Chemistry and Engineering*, 4 (7): 3688–3696. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00247>.
- Huang H., Guo G., Zhang P., Zhang D., Liu J., and Tang S. 2017. Feasibility of physicochemical recovery of nutrients from swine waste-water: Evaluation of three kinds of magnesium sources. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 70: 209–218. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.10.051>.
- Huang H., Li B., Li J., Zhang P., Yu W., Zhao N., Guo G., and Young, B. 2019. Influence of process parameters on the heavy metal (Zn^{2+} , Cu^{2+} and Cr^{3+}) content of struvite obtained from synthetic swine wastewater. *Environmental Pollution*, 245: 658–665. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.11.046>.
- Ichihashi, O. and Hirooka K. 2012. Removal and recovery of phosphorus as struvite from swine wastewater using microbial fuel cell. *Bioresour. Technol.*, 114: 303–307. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.02.124>.
- Jalali M. 2006. Kinetics of non-exchangeable potassium release and availability in some calcareous soils of western Iran. *Geoderma*, 135:63–71.
- Jiang YH., Li AY., Deng H., Ye CH., Wu YQ., Linmu YD., and Hang HL. 2019. Characteristics of nitrogen and phosphorus adsorption by Mg-loaded biochar from different feedstocks. *Bioresour. Technol.*, 276, 183–189.
- Kim JH., An BM, Lim DH., and Park J.Y. 2018. Electricity production and phosphorous recovery as struvite from synthetic wastewater using magnesium-air fuel cell electrocoagulation. *Water Research*, 132: 200–210. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.003>.
- Kubar AA., Huang Q., Sajjad M., Yang C., and Lian F. 2021. The Recovery of Phosphate and Ammonium from Biogas Slurry as Value-Added Fertilizer by Biochar and Struvite Co-Precipitation. 13: 2-17. <https://doi.org/10.3390/su13073827>
- Kuo S. 1996. Phosphorus. PP. 869-920. In: D. L. Sparks (Ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 3 chemical methods*. American Society of Agronomy, Madison, WI.
- Lee JE., Rahman MM., and Ra CS. 2009. Dose effects of Mg and PO_4 sources on the composting of swine manure. *Journal of Hazardous Materials*, 169: 801–807.
- Lu KP., Yang X., Gielen G., Bolan N., Ok YS., Niazi NK., Xu S., Yuan GD., Chen X., Zhang XK., Liu D., Song ZL., Liu XY., and Wang HL. 2017. Effect of bamboo and rice straw biochars on the mobility and redistribution of heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) in contaminated soil. *Journal of Environmental Management*, 186:285–292.
- Lorick D., Macura B., Ahlstrom M., Grimvall A., and Harder R. 2020. Effectiveness of struvite precipitation and ammonia stripping for recovery of phosphorus and nitrogen from anaerobic digestate: a systematic review. *Environmental Evidence*, 9: 27. <https://doi.org/10.1186/s13750-020-00211-x>.
- Li Z., Song Z., Singh BP., and Wang H. 2019. The impact of crop residue biochars on silicon and nutrient cycles in croplands. *Science of the Total Environment*, 659:673–680.
- Mohan D., Sarswat A., Ok Y.S., and J, PC. (2014). Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent—a critical review. *Bioresour. Technol.*, 160:191–202.
- Meyer C., Preyl V., Steinmetz H., Maier W., Mohn RE., Schönberger H. 2019. The Stuttgart Process (Germany). In: Ohtake, H., Tsuneda, S. (Eds) *Phosphorus Recovery and Recycling*. Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-10-8031-9_19
- Muhmood A., Lu J., Kadam R., Dong R., Guo J., and Wu S. 2019. Biochar seeding promotes struvite formation, but accelerates heavy metal accumulation. *Science of the Total Environment*, 652:623–632.
- Mogollón JM., Beusen AHW., Mvan Grinsven HJ., Westhoek H., and Bouwman AF. 2018. Future agricultural phosphorus demand according to the shared socioeconomic pathways. *Global Environmental Change*, 50= 149-163.
- O'Connor D., Peng T., Zhang J., Tsang DCW., Alessi DS., Shen Z., Bolan NS., Hou D. 2018. Biochar application for the remediation of heavy metal polluted land: a review of in situ field trials. *Science of the Total Environment*, 619-620:815–826.
- Peng L., Dai H., Wu Y., and Lu X. 2018. A comprehensive review of phosphorus recovery from wastewater by crystallization processes. *Chemosphere*, 197:768-781.

- Qiu B., Tao X., Wang H., Li W., Ding X., and Chu H. 2021. Biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal: A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 155: 105081.
- Qian L., Chen L., Joseph S., Pan G., Li L., Zheng J., Zhang X., Zheng J., Yu X., and Wang J. 2014. Biochar compound fertilizer as an option to reach high productivity but low carbon intensity in rice agriculture of China. *Carbon Management*, 5:145–154.
- Rahman M., Salleh M., Ahsan A., Hossain M., and Ra C. 2014. Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization. *Arabian Journal of Chemistry*, 7: 139–155.
- Rajkovich S., Enders A., Hanley K., Hyland C., Zimmerman AR., and Lehmann J. 2012. Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to a temperate soil. *Biology and Fertility of Soils*, 48:271–284.
- Regy S., Mangin D., Klein J.P., and Lieto, J. 2001. Phosphate recovery by struvite precipitation in a stirred reactor. *Lagep*, 1–65.
- Rout P.R., Bhunia P., and Dash RR. 2017. Evaluation of kinetic and statistical models for predicting breakthrough curves of phosphate removal using dolochar-packed columns. *The Journal of Water Process Engineering*, 17:168–180. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.04.003>.
- Rahman MdM., Salleh MAM., Rashid U., Ahsan A., Hossain MM., and Ra C.S. 2013. Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization – A review. *Arabian Journal of Chemistry*, 7:139–155.
- Shiba CN., and Freeman N. 2016. Extraction and precipitation of phosphorus from sewage sludge. *Waste Management*, 60: 191–200.
- Shiba NC., and Ntuli, F. 2016. Extraction and precipitation of phosphorus from sewage sludge. *Waste Management*, dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.07.031.
- Singh B., Camps-Arbestain M., and Lehmann J. 2017. Biochar: a guide to analytical methods. CSIRO Publishing.
- Soon YK., and Abboud S. 1993. Cadmium, chromium, lead and nickel. In: Soil sampling and methods of analysis (Ed. M.R. Carter). Lewis, Boca Raton, Fl. pp.101-108.
- Song Y., Dai Y., Hu Q., Yu X., and Qian F. 2014. Effects of three kinds of organic acids on phosphorus recovery by magnesium ammonium phosphate (MAP) crystallization from synthetic swine wastewater. *Chemosphere*. 101: 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.11.019>.
- 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.
- Tran ATK., Zhang Y., De Corte D., Hannes J.B., Ye W., Mondal P., Jullok N., Meesschaert B., Pinoy L., and Van Der Bruggen B. 2014. P-recovery as calcium phosphate from wastewater using an integrated selectrodialysis/crystallization process. *Journal of Cleaner Production*, 77: 140–151. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.01.069>.
- Uysal A., Tuncer D., Kir E., and Sardohan Köseoğlu T. 2016. Phosphorus recovery from hydrolysed sewage sludge liquid containing metals using Donnan dialysis. In: 6th International Conference on Environmental Pollution and Remediation (ICEPR'16), Proceedings of the 2nd World Congress on New Technologies (NewTech'16) Budapest, Hungary, August 18–19, 2016, ICEPR 125 1-7, ISBN: 978-1-927877-26-5. Bitton G. 1999. Wastewater Microbiology. 2 nd Edition. Wiley-Liss.
- Vance CP, Uhde- Stone C., and Allan DL. 2003. Phosphorus acquisition and use: critical adaptations by plants for securing a nonrenewable resource. *New Phytologist*, 157: 423-447.
- Wu WD., Li JH., Lan T., Muller K., Niazi NK., Chen X., Xu S., Zheng LR., Chu YC., Li JW., Yuan GD., and Wang HL. 2017. Unraveling sorption of lead in aqueous solutions by chemically modified biochar derived from coconut fiber: a microscopic and spectroscopic investigation. *Science of the Total Environment*, 576:766–774
- Yuan Z., Pratt S., and Batstone DJ. 2012. Phosphorus recovery from wastewater through microbial processes. *Current Opinion in Biotechnology*, 23: 878–883.
- Zhang SS., Du Q., Cheng K., Antonietti M., and Yang F. 2020. Efficient phosphorus recycling and heavy metal removal from wastewater ludge by a novel hydrothermal humification-technique. *Chemical engineering science*, 394, 10.
- Zhang T., Ding, L., and Ren, H. 2009. Pretreatment of ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. *Journal of Hazardous Materials*. 166: 911–915.

- Zhu D., Yang H., Chen X., Chen W., Cai N., Chen Y., Zhang S., and Chen H. 2021. Temperature-dependent magnesium citrate modified formation of MgO nanoparticles biochar composites with efficient phosphate removal. *Chemosphere*, 274: 129904.
- Zhou H., Zhang D., Wang P., Liu X., Cheng K., Li L., Zheng J., Zhang X., Zheng J., and Crowley D. 2017. Changes in microbial biomass and the metabolic quotient with biochar addition to agricultural soils: a meta-analysis. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 239:80–89.

Kinetics of Phosphorus Release from Struvite/Biochar Composites Prepared from Domestic Sewage Sludge

Marziyeh Piri^{1*}, Ebrahim Sepehr²

(Received: February, 2022

Accepted: November, 2022)

Abstract

Municipal wastewater is a rich source of phosphorus. Due to the limited non-renewable resources of phosphate in the world, the recovery of phosphorus from wastewater in the form of struvite or magnesium ammonium phosphate ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) as slow release fertilizer has been considered worldwide. In this study, phosphorus removal from sewage sludge with digestion-absorption process with H_2SO_4 (0.2 N) and the molar ratio of magnesium/ ammonium/ phosphorus in 2:1:1 at pH=8.5. The struvite and struvite/biochar composites were performed in different ratio of grape biochar to struvite including 0:100, 25:75, 50:50 and 75:25 and some of their physicochemical properties were identified. Kinetic Phosphorus release of samples were investigated at 24 hr, 3, 5, 10, 14, 28, 42, 56 and 84 days in distilled water, citric acid (20g/L) and HCl (0.5 M). The release of phosphorus, magnesium and nitrogen in the samples increased with increasing contact time. The results showed that the phosphorus-cumulative-release of composites in water and 20 g/L citric acid good fitted to the first-order kinetic model ($R^2 = 0.97-0.99$), whereas it followed the Elovich model ($R^2 = 0.98-0.99$) in 0.5 mole per liter hydrochloric acid. In addition, the analysis of samples showed that the concentration of heavy metals studied in this study, increased in the presence of biochar but were less than the allowable concentration in fertilizers. In XRF analysis, P_2O_5 has the highest composition of the obtained sediments. By increasing percentage of biochar the release of phosphorus, nitrogen and magnesium increased in water, citric acid 20 g/L and HCl 0.5 M and the maximum solubility of phosphorus was obtained in the ratio of 75:25 biochar to struvite. Therefore, the use of waste grape pruning biochar in the struvite deposition process increases phosphorus removal, solubility and phosphorus release rate.

Keywords: Biochar, domestic sewage sludge, phosphorus, struvite

Piri M., Sepehr E. 2023. Kinetics of Phosphorus Release from Struvite and Biochar Prepared from Domestic Sewage Sludge. *Applied Soil Research*, 11(2):113-128.

1- Post-doctoral research fellow, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Urmia University

3-Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Urmia University

* Corresponding Author Email: ma.piri@Urmia.ac.ir