

Effects of pyrolysis temperatures on some properties of Biochar of pistachio waste

F. Miri¹ and J. Zamani^{2*}

1. Master Student of Soil Science, University of Jiroft
2. Assistant Professor of Soil Science, College of Agriculture, University of Jiroft

Received: 12 October 2019

Accepted: 13 April 2020

Abstract

Introduction Biochar is defined as a stable-carbon-rich product that endures in soil for thousands of years and may be used as a soil amendment. It is produced from biomass such as wood, manure, leaves, and other agricultural waste via pyrolysis, by heating at temperatures of 300-1000°C in a closed container with little or no available air. Because of its potential to improve the physical and chemical properties of soil, biochar is known as an effective soil amendment. Different types of organic waste, particularly the residual of plants, can be used as feedstock to produce biochar, but it is important to assess biochar properties to apply it as a soil amendment.

Materials and Methods In this study, we investigated some physicochemical properties of biochar of pistachio waste produced in different pyrolysis temperatures. The pistachio harvesting waste was collected from pistachio orchards in Zarand city, which mainly consisted of the green husk, pistachio cluster, leaves, small amounts of nuts, woody shell and thin wood waste. To find out the best temperature for the production of biochar from pistachio waste, a series of biochar was produced by slow pyrolysis at different temperatures (300, 450, 600 and 750°C, for 2 h). After preparation of biochars, their physicochemical properties including pH, electrical conductivity (EC), bulk density, particle density, biochar yield (mass of the biochar to dry mass of feedstock), ash content, water holding capacity (WHC) and stable-OC were measured.

Results and Discussion In general, optimal biochar is the one that its yield, water holding capacity and stable organic carbon (OC) are higher and its electrical conductivity is lower. The results showed that as temperature increased from 300 to 750°C, biochar yield and bulk density decreased. In contrast, with increasing the temperature, pH, EC, particle density, ash content and stability of OC increased. The electrical conductivity (EC) in the feedstock material was about 5.8 dS/m and its conversion to biochar and the increase in pyrolysis temperature increased the salinity of this material. The highest EC was observed at 750°C, which was 6 times as much as at temperature 300°C and 2.5 times as much as in the feedstock. The biochars produced at all temperatures have a high pH, which may suggest them as an amendment for the reclamation of acidic soils; however, the high salinity of the biochars could be a negative factor for plant growth. Also, as the pyrolysis temperature increased, the amount of ash in the biochar increased. The highest of ash content was observed at the highest temperature (58.3%), which was about 460% as much as in the feedstock. Stable organic carbon in biochars produced at temperatures of 300, 450, 600 and 750°C was about 49, 206, 227 and 227% higher than that of raw pistachio residue, respectively. The percentage of yield of biochar at 300°C was more than 65% higher than that of 750°C. Although the WHC of biochars in different temperatures had no clear trend, it was slightly lower at a temperature of 450°C compared to other temperatures. Also, in a trend, the biochars prepared at the higher temperatures showed higher stable-OC but lower yield.

Conclusion The temperature of the pyrolysis process is a key factor in the yield, quality, and physicochemical properties of the pistachio waste biochar. Considering carbon sequestration, as an environmental aspect, and more yield of biochar, as an economic aspect in the production of biochar and application of this matter in the soil, our results recommend the preparation of biochar from pistachio waste at temperature of 450°C or 600°C, or a temperature in between. In the previous studies, it has also been indicated that the biochar produced at temperatures of 450°C or higher was most likely to improve soil drainage and make more water available to plants, but it needs more energy in the production procedure, while those produced at lower temperatures could induce soil water repellency.

Keywords: *Pyrolysis, Biochar of pistachio waste, Stable organic carbon, Biochar properties*



تاثیر دمای فرآیند پیرولیز آهسته بر برخی ویژگی‌های بیوجار تولید شده از ضایعات برداشت پسته

فاطمه میری^۱ و جواد زمانی بابهگهری^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه علوم خاک، دانشگاه جیرفت

۲- استادیار گروه علوم خاک، دانشگاه جیرفت

تاریخچه مقاله

دریافت: ۱۳۹۸/۰۷/۲۰

پذیرش نهایی: ۱۳۹۹/۰۱/۲۵

کلمات کلیدی:

گرماکافت،

بیوجار پسته،

کربن پایدار،

ویژگی‌های بیوجار

چکیده

ضایعات آلی، به ویژه بقایای گیاهان، می‌توانند به عنوان ماده اولیه در تولید بیوجار مورد استفاده قرار گیرند؛ اما اطلاع از ویژگی بیوجار تولید شده برای استفاده به عنوان یک ماده اصلاحی در خاک ضروری می‌باشد. در این مطالعه، فرایند آماده‌سازی بیوجار از ضایعات برداشت پسته مورد بررسی قرار گرفت. برای تعیین بهترین دما، تهیه بیوجار تحت فرایند پیرولیز آهسته در دماهای مختلف (۳۰۰، ۴۵۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سلسیوس) انجام شد و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بیوجارها شامل pH، شوری (EC)، چگالی ظاهری، چگالی حقیقی، عملکرد، مقدار خاکستر، ظرفیت نگهداشت آب و کربن پایدار مورد بررسی قرار گرفت. به طور کلی، بیوجار مناسب، ترکیبی است که شوری آن کم و مقدار ظرفیت نگهداشت آب، عملکرد و کربن پایدار در آن بالا باشد. نتایج این تحقیق نشان داد که با افزایش درجه حرارت از ۳۰۰ به ۷۵۰ درجه سلسیوس مقدار عملکرد و چگالی ظاهری بیوجارها کاهش یافت و در مقابل مقدار pH، EC، چگالی حقیقی، درصد خاکستر و مقدار کربن پایدار در بیوجارهای تولیدی افزایش نشان داد. همچنین نظم مشخصی در تغییرات ظرفیت نگهداشت آب بیوجارها در دماهای مختلف مشاهده نشد، هر چند که این ویژگی به مقدار جزئی در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس نسبت به دیگر دماها کمتر بود. بیوجارهای تولید شده در دماهای بالا، مقدار بیشتری از کربن پایدار و مقدار کمتری از عملکرد را داشتند. نتایج این پژوهش با در نظر گرفتن جنبه‌های مثبت تثبیت کربن و بهبود وضعیت خاک از لحاظ نگهداشت آب و نیز عملکرد بیوجار در تولید انبوه و اقتصادی این ماده، تهیه آن را در دمایی بین ۴۵۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس توصیه می‌کند، هر چند انجام پژوهش‌های گلخانه‌ای و مزرعه‌ای در مورد تاثیر این بیوجار بر عملکرد گیاهان نیز پیشنهاد می‌شود.

* عهده دار مکاتبات

Email: zamani@ujiroft.ac.ir

مقدمه

بیوچار ماده ای جامد، سیاه رنگ و غنی از کربن پایدار می باشد که در نتیجه سوزاندن انواع مواد آلی در شرایط بدون اکسیژن و یا با اکسیژن کم، در دماهای ۳۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سلسیوس تولید می شود (۳۷) که به این فرآیند، پیرولیز^۱ می گویند. در سال های اخیر کاربرد مواد آلی به صورت بیوچار در خاک مورد توجه بسیاری از مجامع علمی قرار گرفته است، زیرا این ماده در بسیاری از منابع به عنوان یک اصلاح کننده ی مناسب برای خاک شناخته شده است (۳۶) و نیز کاربرد آن به عنوان روشی برای جلوگیری از تغییرات آب و هوایی از طریق ترسیب بلندمدت کربن در خاک، راهکاری مناسب برای مدیریت پایدار خاک معرفی شده است (۳۹)؛ در واقع استفاده از مواد آلی زائد به صورت بیوچار در خاک، کربن موجود در این مواد را به مدت بیشتر در حالت پایدار نگه می دارد و مانع از ورود آن به صورت گاز کربنیک به اتمسفر شده و در پی آن منجر به کاهش اثرات سوء در ناشی از تغییرات اقلیمی می شود.

کاربرد بیوچار، راهکاری مناسب برای بازیافت مواد آلی و مدیریت پسماندهای آلی می باشد و عاملی است که با صرفه اقتصادی که دارد، می تواند موجب بهبود شرایط خاک شود. ساختار مولکولی گسترده کربن های آروماتیک در بیوچار می تواند سبب پایداری زیاد آن در خاک و نیز افزایش ظرفیت نگهداشت آب خاک (۳۲) و تغییر و بهبود بسیاری از شرایط خاک شود. از دیگر اثرات سودمند کاربرد بیوچار در خاک های کشاورزی، می توان به افزایش ماده آلی، افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی و تعامل با چرخه مواد غذایی خاک از طریق تعدیل pH خاک و کاهش شستشوی عناصر غذایی اشاره کرد (۱۱). بیوچار ماده ای متخلخل با سطح ویژه بالا است (۲۳) که می تواند اثرات معنی داری بر رطوبت خاک و پویایی عناصر غذایی در خاک داشته باشد (۲۲). از طرفی چگالی ظاهری بیوچار بسیار کمتر از خاک های

معدنی است، بنابراین کاربرد بیوچار مانند دیگر مواد آلی به دلیل سبک تر بودن نسبت به مواد تشکیل دهنده خاک می تواند بر چگالی ظاهری خاک تاثیر بگذارد و آن را نیز کاهش دهد (۱۲). بنا به برخی گزارش ها، بیوچار همچنین نگهداری مواد مغذی خاک و دسترسی به عناصر غذایی را افزایش می دهد (۱۱، ۱۳ و ۲۳)؛ بنابراین به نظر می رسد که اصلاح خاک با بیوچار می تواند زمینه را برای حفظ بیشتر آب و مواد مغذی برای تولید محصول بیشتر فراهم کند و کاربرد آن می تواند به عنوان یک راهکار مناسب در مدیریت پایدار محیط زیست و حفاظت از خاک مورد توجه باشد اما به طور کلی، بیوچار مناسب، ترکیبی است که شوری آن کم و مقدار ظرفیت نگهداشت آب، عملکرد و کربن پایدار در آن بالا باشد.

ضایعات آلی به ویژه بقایای گیاهان، می توانند به عنوان ماده اولیه در تولید بیوچار مورد استفاده قرار گیرند، اما اطلاع از ویژگی بیوچار تولید شده برای استفاده به عنوان یک ماده اصلاحی در خاک ضروری می باشد. تغییرات در فرایند پیرولیز تاثیر زیادی بر کیفیت بیوچار، پتانسیل کارایی آن در کشاورزی و توانایی آن در ترسیب کربن دارد. در فرایند پیرولیز آهسته، در تولید بیوچار، عوامل زیادی موثر می باشند اما مقدار درجه حرارت و مدت زمان گرمادهی مهم تر از بقیه عوامل می باشند، هر چند ویژگی های نهایی بیوچار تولید شده به ماهیت مواد خام استفاده شده نیز بستگی دارد (۳۲). در این باره لهما^۲ و همکاران^۲ (۲۱) گزارش کردند که تغییر پذیری در خواص فیزیکی و شیمیایی بیوچار به مواد مورد استفاده برای تولید بیوچار، اکسیژن موجود و دمای پیرولیز بستگی دارد. بر اساس گزارش دوونین و همکاران^۳ (۸) تخلخل بیوچار به ماده خام اولیه و نیز شرایط پیرولیز (نظیر دمای استفاده شده) بستگی دارد.

2- Lehmann et al.

3- Downin et al

1- Pyrolysis

حشرات مزاحم در اطراف آن‌ها دیده می‌شود، در نتیجه آلودگی زیست‌محیطی گسترده‌ای را نیز ایجاد می‌کنند. علاوه بر این، توده‌ی این مواد روی هم، بستر بسیار مناسبی برای زمستان‌گذرانی اسپور قارچ‌ها محسوب می‌شوند که این امر مبارزه با گسترش زهرابه آفلاتوکسین را مشکل نموده و به توسعه آن نیز کمک شایانی می‌نماید (۳). بنابراین تبدیل این مواد زائد به بیوچار که ارزش اقتصادی قابل توجهی دارد و به بهبود محیط زیست نیز کمک می‌کند، می‌تواند یک روش مناسب برای مدیریت این مواد زائد در طبیعت باشد.

با وجود مطالعات متعددی که در سال‌های اخیر پیرامون استفاده از بیوچار بر ویژگی‌های مختلف شیمیایی و فیزیکی خاک شده است، توجه کمتری به تاثیر دماهای پیرولیز بر ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی این مواد به ویژه در مورد بیوچار ضایعات برداشت پسته شده است. بنابراین با توجه به مقدار ضایعات تولیدی در این بخش اهمیت این روش برای بازیافت این مواد مورد توجه قرار گرفت. لذا هدف اصلی تحقیق حاضر «بررسی تأثیر دمای‌های مختلف پیرولیز، بر کیفیت بیوچار تولید شده از ضایعات برداشت پسته» بود.

مواد و روش‌ها

تهیه و آماده‌سازی ضایعات برداشت پسته

ضایعات برداشت پسته استفاده شده در این تحقیق مربوط به باغات پسته‌ی شهرستان زرنده بود که از ترمینال ضبط پسته «شرکت پسته طلای سبز» جمع‌آوری شد و در معرض نور خورشید خشک و به آزمایشگاه دانشگاه جیرفت منتقل شد. این ضایعات به طور عمده شامل پوسته سبز، خوشه پسته، برگ و مقادیر جزئی مغز و پوسته چوبی و ضایعات نازک چوب بودند. نمونه‌ها بعد از خشک شدن برای همگن‌سازی به وسیله آسیاب خرد و برای داشتن بقایای یکنواخت در تهیه بیوچار، از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند.

می‌توان از بسیاری مواد برای تولید بیوچار استفاده کرد، اما موادی که برای تولید بیوچار استفاده می‌شود اغلب مواد زائندی هستند که ارزش اقتصادی کم و یا بدون ارزش اقتصادی می‌باشند و حتی در برخی موارد نیز مشکل دفع دارند. پسته یکی از محصولات مهم کشاورزی ایران است که با توجه به سطح زیر کشت آن، بررسی مدیریت ضایعات این محصول بعد از برداشت، اهمیت دارد. همچنین به لحاظ اهمیتی که اندام‌های مختلف گونه‌های متعدد درختان پسته از نظر خوراکی، طبی و صنعتی دارند و افزون بر این، انسان از میوه، پوست و همچنین برگ، ساقه، ریشه و صمغ آن‌ها استفاده می‌برد، از دیرباز تمایل زیادی به شناختن خواص این محصول و کاربرد ضایعات آن وجود داشته است (۱).

تجربه نشان داده است که از هر سه کیلوگرم بار پسته‌ای که از باغ به ترمینال ضبط پسته وارد می‌شود حدود یک کیلوگرم پسته خشک حاصل می‌شود و دو کیلوگرم باری که در ترمینال باقی می‌ماند، ضایعات پسته هستند. با توجه به اینکه حدود دو سوم وزن این ضایعات نیز آب است می‌توان گفت که نزدیک به ۶۶۰ گرم ماده خشک خالص از این ضایعات به دست می‌آید (۱۰). در نتیجه، می‌توان بیان کرد وزن خشک کل ضایعات در کشور حدود حدود ۶۶ درصد وزن پسته خشک تولیدی در کشور می‌باشد. بنابراین با فرض متوسط تولید سالانه‌ی ۲۵۰ هزار تن پسته خشک در ایران، حدود ۱۳۲ تا ۱۶۵ هزار تن ضایعات پسته در سال در ایران وجود خواهد داشت (۱۰). در تحقیقی دیگر مقدار کل تولید ضایعات پسته در سال در ایران ۵۲۰۴۰۰ تن گزارش شده بود (۳۴) که به نظر می‌رسد این مقدار، جرم تازه‌ی این ضایعات می‌باشد. بنابراین، لزوم تبدیل این مواد زائد به محصولات جانبی با هزینه کم و مفید به خوبی احساس می‌شود. همچنین از آنجا که این مواد، طبیعتی فسادپذیر دارند، به گونه‌ای که با گذشت چند روز (گاهی اوقات ۱ یا ۲ روز)، سیاه، گندیده و کپک زده و هجوم و تراکم

تهیه بیوچار

وزن آون خشک ماده خام با توجه به ظرف مورد استفاده در تولید بیوچار، بسته به تکرارهای مختلف متفاوت بود اما به گونه‌ای انتخاب شد که ضمن پر شدن ظرف، مواد خام با استفاده از ضرباتی نیز فشرده شد تا شرایط با اکسیژن کم، بیشتر محیا باشد (به طور متوسط مقدار مواد اولیه در ظروف ۳۱۲ گرم بود).

چگالی ظاهری و چگالی حقیقی

چگالی ظاهری یک ماده، برابر جرم واحد حجم توده‌ی آن ماده می‌باشد. دانستن این ویژگی به عنوان یک ویژگی مهم در طراحی محفظه‌های تولید بیوچار و تهیه ماده اولیه برای پر کردن کامل ظرف‌ها در تولیدهای انبوه ضروری می‌باشد. چگالی ظاهری نمونه‌های بیوچار طبق روش ASTM D-285 با کمی اصلاح اندازه‌گیری شد. برای این منظور مقداری از بیوچار داخل سیلندر شیشه‌ای ۱۰۰ میلی‌لیتری وزن شده‌ای ریخته و به مدت ۱ دقیقه روی دستگاه لرزاننده قرار داده شد تا بیوچار داخل سیلندر در حجم مشخصی ثابت شود، و بعد از وزن کردن مجدد سیلندر حاوی بیوچار، چگالی ظاهری بیوچار بر حسب گرم در سانتی‌متر مکعب ($g\ cm^{-3}$) با استفاده از معادله ۲ محاسبه شد (۳۳).

$$(۲) \quad \text{چگالی ظاهری} = \frac{\text{وزن بیوچار (g)}}{\text{حجم بیوچار داخل سیلندر (cm}^3\text{)}}$$

چگالی حقیقی یک ماده هم عبارت از جرم واحد حجم مجموعه ذرات جامد آن ماده است (۹) و از نسبت جرم کل ذرات به حجم آن‌ها، صرف نظر از حجم منافذ بین ذرات بدست می‌آید. چگالی حقیقی در تجزیه‌های مربوط به رسوبگذاری، محاسبه جرم و حجم ماده، محاسبه تخلخل و غیره به کار می‌رود. چگالی حقیقی نمونه‌ها با استفاده از پیکنومتر اندازه‌گیری شد (۶).

مقدار خاکستر

مقدار خاکستر بیوچارها طبق روش استاندارد ASTM D-2866 اندازه‌گیری شد. برای این منظور، ۵ گرم نمونه آون خشک از بیوچارها داخل ظرف بوتله چینی بدون درب ریخته شد و به مدت ۸ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. بعد از این زمان ظرف

برای تهیه بیوچار، نمونه‌ها به صورت کاملاً فشرده، در یک استوانه فلزی درب‌دار، در شرایط اکسیژن کم، درون کوره الکتریکی قرار داده شد. برای این کار، ابتدا نمونه‌ها به دقت توزین و در داخل ظروف استوانه‌ای درب‌دار ریخته شد، سپس به منظور ایجاد شرایط کم یا بدون اکسیژن کاملاً فشرده شدند و به منظور کاهش ورود اکسیژن درب ظرف و درب کوره نیز به طور کامل بسته شد تا شرایط اکسیژن کم، برای انجام فرایند پیرولیز فراهم شود. نمونه‌های ضایعات پسته به مدت زمان ۲ ساعت در داخل کوره الکتریکی در دماهای ۳۰۰، ۴۵۰، ۶۰۰ و ۷۵۰ درجه سلسیوس قرار داده شد که در مجموع تولید بیوچار در هر دما حدود ۳ ساعت طول کشید. دمای ۳۰۰ تا ۷۵۰ درجه سلسیوس به این دلیل انتخاب شد که طبق مطالعات محققین در دمای کمتر از ۳۰۰ درجه سلسیوس تمام ضایعات آلی به بیوچار تبدیل نمی‌شود و در دمای بالاتر از ۷۵۰ درجه سلسیوس عملکرد تولید بیوچار به شدت کاهش می‌یابد (۲۴).

بررسی ویژگی‌های بیوچار

قابلیت هدایت الکتریکی (EC) و اسیدیته (pH)

بیوچار (با اندازه‌ی کوچکتر از ۲ میلی‌متر) با آب مقطر با نسبت ۱:۵ (آب:بیوچار) برای ۲۴ ساعت شیک شد. سپس مقدار pH و EC در عصاره بدست آمده توسط دستگاه pH متر و شوری‌سنج اندازه‌گیری شد و نتایج هدایت الکتریکی بر حسب دسی‌زیمنس بر متر (dS m^{-1}) در دمای ۲۰ درجه سلسیوس گزارش شد (۳۱).

عملکرد بیوچار

عملکرد بیوچار به عنوان یکی از ویژگی‌های اساسی برای تصمیم‌گیری و بررسی صرفه اقتصادی در تولید بیوچار از مواد زائد، محسوب می‌شود. مقدار این ویژگی به عنوان جرم بیوچار تولید شده در واحد جرم ماده خشک اولیه و با استفاده از معادله ۱ تعیین شد (۳۳).

$$(۱) \quad \text{عملکرد بیوچار (\%)} = \frac{\text{وزن بیوچار (g)}}{\text{وزن آون خشک ماده خام (g)}} \times 100$$

گرم بیوچار آون خشک با آب مقطر به مدت ۲۴ ساعت اشباع شد، سپس تحت فشار ۰/۱ اتمسفر قرار داده شد تا آب ثقیلی از آن خارج شود. مقدار رطوبت جرمی باقی مانده در بیوچار به روش وزنی تعیین شد و ظرفیت نگهداشت آب بیوچار محاسبه شد (۳۳).

آنالیز داده‌ها

بعد از انجام آزمایش‌ها و مشخص شدن مقادیر ویژگی‌ها، داده‌های آزمایشگاهی با ۳ تکرار با استفاده از نرم‌افزار آماری SAS9.1 به صورت طرح کاملاً تصادفی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج به صورت نمودار در نرم‌افزار Excel ترسیم شد و میانگین‌ها توسط آزمون دانکن با هم مقایسه شدند ($P < 0.05$).

نتایج و بحث

مقدار pH و EC بیوچار

دامنه مقدار pH بیوچار ضایعات برداشت پسته بین ۱۰/۷ تا ۱۳/۲ متغیر بود و مقدار این ویژگی با افزایش دمای فرایند پیرولیز افزایش پیدا کرده بود (شکل ۱ (a)). این افزایش در بالاترین مقدار یعنی در دمای ۷۵۰ درجه سلسیوس حدود ۱۲۰ درصد بیشتر از مقدار pH در ماده خام اولیه بود. سینگ و همکاران^۱ (۳۰) هم، افزایش pH بیوچار برگ خرما با افزایش دمای فرآیند پیرولیز از دمای ۳۰۰ تا ۵۰۰ درجه سلسیوس را گزارش کردند. همانطور که قبلاً هم گفته شد، دلیل افزایش در مقدار pH بیوچارها می‌تواند ناشی از افزایش حضور نمک فلزات قلیایی (مانند پتاسیم، کلسیم و منیزیم) در آن باشد (۱۸). خادم و همکاران^۲ (۱۵) نیز افزایش pH در بیوچار بقایای ذرت با افزایش دمای فرآیند پیرولیز را گزارش کردند. بنا به گزارش‌های موجود، علت افزایش pH بیوچار با افزایش دمای پیرولیز می‌تواند به دلیل تشکیل اکسیدهای فلزات و خروج دی‌اکسید کربن، دی‌اکسید نیتروژن و دی‌اکسید گوگرد در حین فرایند پیرولیز (۳۰)،

را داخل دسیکاتور در دمای اتاق قرار داده تا سرد شود و مجدد توزین انجام شد و درصد مقدار خاکستر برای هر دما با استفاده از معادله ۳ محاسبه شد (۳۳).

$$(۳) \quad \text{وزن خشک بیوچار} (\%) = \frac{\text{وزن خاکستر} (g)}{\text{وزن خشک بیوچار} (g)} \times 100$$

پایداری کربن بیوچار

پایداری کربن بیوچار در برابر معدنی شدن به عنوان یکی از ویژگی‌هایی که در ترسیب و تثبیت کربن در خاک و تاثیر آن در جنبه‌های محیط‌زیستی تولید و استفاده از بیوچار مهم می‌باشد، با استفاده از روش دی‌کرومات اندازه‌گیری شد (۲۹). در این روش ۰/۱ گرم از بیوچار آون خشک شده درون یک ارلن ۵۰۰ سی‌سی ریخته شد و در ادامه ۱۰ میلی‌لیتر از محلول ۰/۱۶۷ نرمال دی‌کرومات پتاسیم ($K_2Cr_2O_7$) و ۲۰ میلی‌لیتر H_2SO_4 غلیظ به آن اضافه شد و به مدت نیم ساعت به حال خود رها شد تا ضمن تکمیل فرایند اکسیداسیون به دمای اتاق برسد. سپس حدود ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه و با استاندارد فروآمونیم سولفات ۰/۵ نرمال تیترو شد. از محلول فناترولین ۱/۵ درصد هم به عنوان شاخص و معرف نقطه پایان استفاده شد. همچنین شاهد آزمایش یعنی نمونه‌ی بدون بیوچار نیز استفاده شد. کربن ناپایدار در بیوچارها بعد از انجام این آزمایش از طریق معادله ۴ محاسبه شد:

$$(۴) \quad \text{وزن خشک بیوچار} (g \cdot kg^{-1}) = \frac{(V_0 - V) \times C \times 7.5}{\text{وزن خشک بیوچار}}$$

در این معادله V_0 و V به ترتیب حجم فروآمونیم سولفات مصرفی برای تیترو شاهد و نمونه بیوچار (mL) و C نرمالیه محلول استاندارد فروآمونیم فروسولفات می‌باشد. در حقیقت کربن پایدار بیوچار از تفاوت بین کربن آلی کل و کربن آلی ناپایدار به دست آمده است (۲۹).

ظرفیت نگهداشت آب

ظرفیت نگهداشت آب (WHC) یک ویژگی مهم برای اندازه‌گیری توانایی بیوچارها در نگهداشت آب توسط نیروهای هم‌دوسی و دگر‌دوسی می‌باشد. برای اندازه‌گیری ظرفیت نگهداشت آب بیوچار، حدود ۱۵

1- Singh et al.

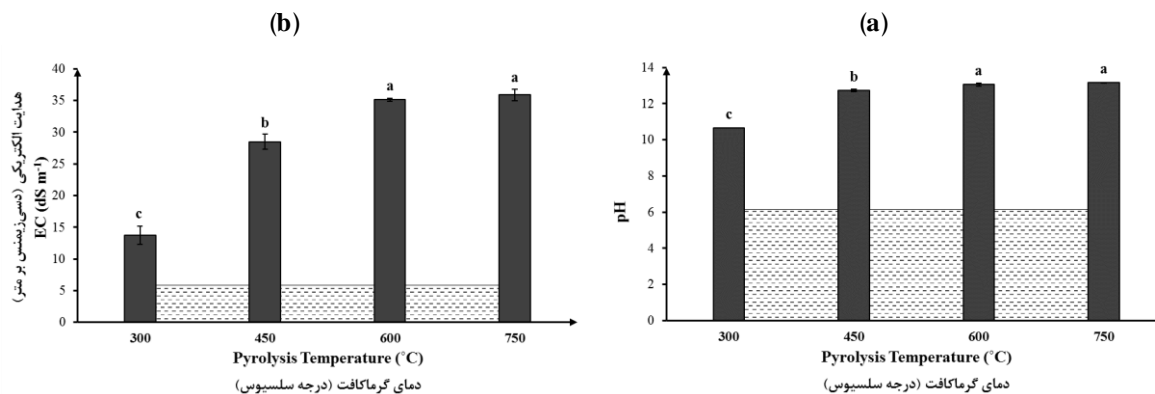
2- Khadem et al.

تحقیق می‌باشد و می‌تواند کاربرد آن را به عنوان یک اصلاح‌کننده خاک با مشکل مواجه کند. هرچند این موضوع یکی از مشکلات در بسیاری از بیوچارهای تولیدی به ویژه بیوچارهای تولیدی در دماهای بالا می‌باشد (۴۳) ولی کاربرد کم آن و در برخی خاک‌ها به ویژه خاک‌های با بافت ریزتر می‌تواند مفید باشد که نیاز به تحقیقات بیشتر دارد. خادم و همکاران (۱۵) نیز روند تغییرات مقدار EC را در بیوچار حاصل از بقایای ذرت بررسی کردند و افزایش این ویژگی را با افزایش دمای فرآیند پیرولیز گزارش کردند. این محققین علت افزایش مقدار EC بیوچار را به تخریب ساختارهای مواد اولیه و آزاد شدن برخی از عناصر ساختمانی و خروج مواد فرار، مرتبط دانستند (۳۸). خان‌محمدی و همکاران (۱۶) در تحقیقی دیگر که روی تاثیر دمای پیرولیز بر مقدار EC بیوچار بقایای پسته و باگاس نیشکر انجام دادند به این نتیجه دست یافتند که به طور کلی مقدار EC بیوچار پسته در مقایسه با مقدار آن در بیوچار باگاس نیشکر بیشتر است، که این نتایج را به وجود ترکیبات محلول بیشتر در بقایای پسته و شورپسند بودن این گیاه نسبت به نیشکر احتمال دادند. همچنین نتایج این پژوهشگران نشان داد که با افزایش دما، مقدار EC در هر دو نوع بیوچار روندی افزایشی دارد. به نظر می‌رسد وجود املاح بیشتر در اثر آزاد شدن در فرآیند گرماکافت مهمترین دلیل افزایش مقدار شوری در بیوچار با افزایش درجه حرارت پیرولیز محسوب می‌باشد.

افزایش گروه‌های عاملی قلیایی و کاهش گروه‌های عاملی اسیدی (۲)، جدا شدن نمک‌های قلیایی از ساختار مواد آلی (۴۱) و افزایش غلظت عناصر قلیایی در ترکیب بیوچارها نیز باشد. به نظر می‌رسد پیرولیز باعث افزایش مقدار عناصر قلیایی کلسیم، منیزیم و پتاسیم در بیوچار نسبت به ماده خام اولیه شده است که این موضوع می‌تواند یکی از دلایل افزایش pH محسوب شود. همچنین افزایش خاکستر موجود در بیوچار نیز نشان‌دهنده‌ی افزایش حضور مواد تاثیرگذار در مقدار pH می‌باشند که در این مطالعه نیز مشاهده شده است، یعنی موادی که قابلیت خروج از بیوچار را به صورت گاز دارند در طی فرآیند پیرولیز از آن خارج شده‌اند و این موضوع روی مقدار pH تاثیرگذار بوده است. خان‌محمدی و همکاران (۱۷) نیز افزایش مقدار pH بیوچارهای تولید شده از لجن فاضلاب را با افزایش درجه حرارت پیرولیز گزارش کردند که نتایج بسیاری از محققین با نتایج تحقیق حاضر همخوانی داشت. یوان و همکاران^۱ (۴۲) نیز دلیل افزایش مقدار pH بیوچار در اثر افزایش دمای پیرولیز را به افزایش مقدار کربنات‌ها ارتباط داده بودند.

مقدار هدایت الکتریکی (EC) در مواد خام اولیه حدود ۵/۸ دسی‌زیمنس بر متر بود و تبدیل آن‌ها به بیوچار و همچنین افزایش درجه حرارت پیرولیز موجب افزایش مقدار این ویژگی شد. محدوده مقدار EC در بیوچار ضایعات برداشت پسته بین ۱۲/۹۵ تا ۳۵/۸ دسی‌زیمنس بر متر بود که با افزایش دمای فرآیند پیرولیز، مقدار EC افزایش نشان داد (شکل ۱ (b)). مقدار این ویژگی در بالاترین مقدار خود، یعنی در دمای ۷۵۰ درجه سلسیوس، بیش از ۶ برابر مقدار آن در مواد خام اولیه و حدود ۳ برابر آن در بیوچار تولید شده در دمای ۳۰۰ درجه بود. در این تحقیق مقادیر هدایت الکتریکی بیوچارها به ویژه در دماهای زیاد بسیار بالا بود، که این موضوع یکی از معایب بیوچارهای تولید شده در این

میری و زمانی بایگه‌ری: تاثیر دمای فرآیند پیرولیز آهسته بر...



شکل (۱) تاثیر دماهای مختلف پیرولیز بر مقدار pH و EC بیوچارهای تولید شده (ناحیه هاشورزده شده مربوط به مقدار ویژگی در مواد خام اولیه می‌باشد - ستون‌های با حروف متفاوت دارای اختلاف معنی‌دار در سطح ۵ درصد می‌باشند)

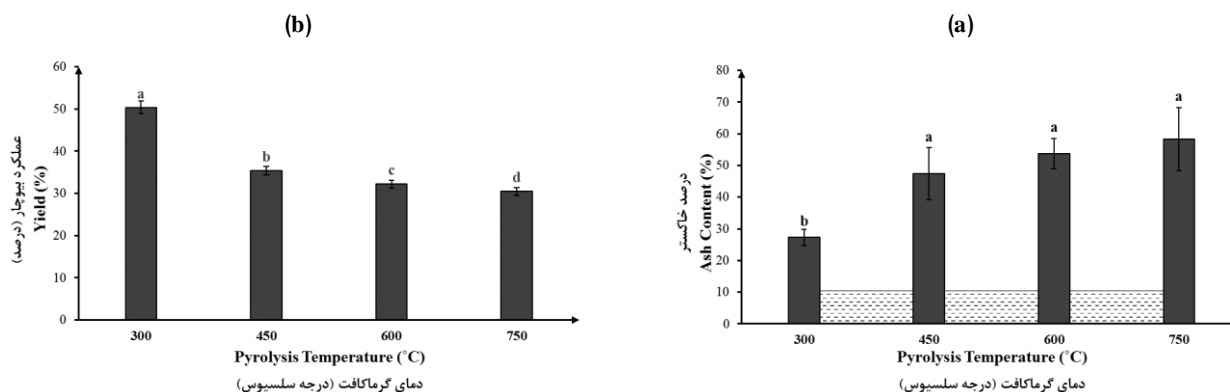
Figure (1) The effect of pyrolysis temperatures on pH and EC of the biochars (dashed area shows the value in the feedstock - The columns with different letters have a significant difference ($P < 0.05$))

مقدار خاکستر و عملکرد بیوچار محدود به برداشت پسته بین ۳۰/۵ - ۵۰/۳ درصد بود که بیشترین مقدار آن در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس مشاهده شده و با افزایش دما مقدار آن روند کاهشی داشت (شکل ۲ (b)). محققین مختلف دلیل این کاهش عملکرد با افزایش دمای پیرولیز را عمدتاً به تخریب ساختار ترکیباتی از قبیل سلولز و همی سلولز و سوختن ترکیبات آلی مرتبط می‌دانند (۷، ۲۶ و ۳۰). آستون و همکاران^۱ (۵) تأثیر دمای پیرولیز و نوع مواد اولیه بر ویژگی‌های بیوچار را مورد بررسی قرار دادند و گزارش کردند با افزایش دمای پیرولیز عملکرد بیوچار در محدوده دمایی ۳۵۰ تا ۵۰۰ درجه سلسیوس به مقدار زیادی کاهش می‌یابد. این شاخص یکی از مهمترین ویژگی‌ها در بررسی صرفه اقتصادی تولید این ماده به عنوان یک محصول کاربردی مدنظر می‌باشد، یعنی هرچه مقدار آن بیشتر باشد، صرفه اقتصادی در تولید بیوچار از ضایعات آلی بیشتر است. البته در این باره باید کیفیت بیوچار که حاصل دیگر ویژگی‌های آن می‌باشد نیز مدنظر قرار گرفته شود.

مقدار خاکستر و عملکرد بیوچار

مقدار خاکستر در مواد اولیه ضایعات برداشت پسته حدود ۱۰/۴ درصد بود، که تبدیل آن‌ها به بیوچار، موجب افزایش این ویژگی شد و با افزایش دمای فرآیند پیرولیز، مقدار خاکستر موجود در بیوچار افزایش نشان داد. کمترین مقدار این ویژگی در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس (۲۷/۲ درصد) و بیشترین مقدار آن در دمای ۷۵۰ (۵۸/۳ درصد) مشاهده شد که این مقادیر به ترتیب حدود ۱۶۰ و ۴۶۰ درصد بیش از مقدار خاکستر در ماده خام اولیه بود (شکل ۲ (a)).

نتایج تحقیق خادم و همکاران (۱۵) نیز نشان داد که با افزایش دمای فرآیند پیرولیز بر مقدار خاکستر بیوچار افزوده شد، بطوریکه از دمای ۲۰۰ تا ۶۰۰ درجه سلسیوس مقدار خاکستر بیوچار ذرت از ۸ درصد در مواد اولیه خام به ۳۹ درصد در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس افزایش یافت. بطور کلی مقدار درصد خاکستر در بیوچارها، بستگی به نوع ترکیبات تشکیل‌دهنده آن دارد و هرچه ترکیباتی که قابلیت سوختن و معدنی شدن ندارند در مواد استفاده شده برای تولید بیوچار بیشتر باشد (مانند ترکیبات سیلیکاتی)، درصد بیشتری از آن ماده به صورت خاکستر باقی می‌ماند (۴).



شکل (۲) تاثیر دماهای مختلف پیرولیز بر مقدار خاکستر و عملکرد بیوجارهای تولید شده (ناحیه هاشور زده شده مربوط به مقدار ویژگی در مواد خام اولیه می باشد - ستون های با حروف متفاوت دارای اختلاف معنی دار در سطح ۵ درصد می باشند) Figure (2) The effect of pyrolysis temperatures on ash content and yield of the biochars (dashed area shows the value in the feedstock - The columns with different letters have a significant difference (P<0.05))

۰/۳۲ و ۰/۳۲ گرم بر سانتی متر مکعب گزارش شده بود که این نتایج تا حد زیادی با نتایج تحقیق حاضر همخوانی داشت.

مقدار چگالی حقیقی در ضایعات برداشت پسته حدود ۱/۲۳ گرم بر سانتی متر مکعب بود. تبدیل این مواد به بیوجار سبب افزایش مقدار این ویژگی شد. دامنه تغییرات چگالی حقیقی بیوجار ضایعات برداشت پسته بین ۱/۲۴ تا ۲/۴۷ گرم بر سانتی متر مکعب بود که کمترین آن مربوط به دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس بود و بیشترین آن در دمای ۷۵۰ درجه مشاهده شد (شکل ۳ (b)). هرچند دماهای کم یعنی ۳۰۰ و ۴۵۰ درجه سلسیوس تغییر چندانی بر مقدار این ویژگی نسبت به مواد خام اولیه نداشت اما دمای بالا یعنی دمای ۷۵۰ به مقدار زیادی چگالی حقیقی را افزایش داده بود و مقدار آن در بیوجار تولید شده در دمای ۷۵۰ درجه سلسیوس تقریباً دو برابر آن در تیمار ۳۰۰ درجه سلسیوس و مواد خام اولیه بود و مقدار آن نزدیک به میانگین چگالی حقیقی ذرات خاک (یعنی ۲/۶۵ گرم بر سانتی متر مکعب) بود. دلیل افزایش مقدار چگالی حقیقی مواد در اثر تبدیل آن به بیوجار می تواند ناشی از تغییرات ایجاد شده در ماهیت مواد در طی فرایند گرماکافت باشد (۱۴).

چگالی ظاهری و چگالی حقیقی

دامنه تغییر چگالی ظاهری بیوجار ضایعات برداشت پسته بین ۰/۳۵ تا ۰/۴ گرم بر سانتی متر مکعب و مقدار آن در دماهای ۳۰۰، ۴۵۰، ۶۰۰ و ۷۵۰ درجه سلسیوس به ترتیب ۰/۴، ۰/۳۶، ۰/۳۵ و ۰/۳۶ گرم بر سانتی متر مکعب بود. به طور کلی تغییرات دمای پیرولیز به ویژه در دامنه ۴۵۰ تا ۷۵۰ درجه سلسیوس اثرات معنی داری بر چگالی ظاهری بیوجار نداشت. اما مقدار این ویژگی در این دماها به طور معنی داری کمتر از مقدار آن در بیوجارهای تولید شده در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس و نسبت به ضایعات خام اولیه بود (شکل ۳ (a)).

جرم حجمی مواد تولید شده در فرایند پیرولیز ویژگی مهمی در طراحی ظروف و وسایل تولید انبوه بیوجار می باشد، که نتایج این تحقیق تفاوت چندانی از این لحاظ بین دماهای مختلف تولید بیوجار نشان نداد. نوروزی و همکاران (۲۷) نیز گزارش کردند تغییرات دمای پیرولیز در دامنه ۳۰۰ تا ۵۰۰ درجه سلسیوس اثرات معنی داری بر چگالی ظاهری بیوجار برگ خرما نداشت، بطوریکه در مطالعه این محققین چگالی ظاهری بیوجارهای تولید شده در دماهای ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس به ترتیب ۰/۳۱، ۰/۳۲، ۰/۳۲، ۰/۳۲ و

در حقیقت فرایند پیرولیز ضمن اینکه تا حدی موجب جداسازی و تبخیر مواد سبک‌تر از مواد اولیه می‌شود موجب تبدیل و تغییر در نظم کربن در ساختار بیوجار می‌شود (۱۷). طبق گزارش‌ها معمولاً چگالی ذرات بیوجار تولید شده در دماهای بالا نزدیک چگالی گرافیت یعنی $2/25$ گرم بر سانتی‌متر مکعب می‌باشد (۱۷ و ۲۸). بنابراین با در نظر گرفتن اینکه مقدار ویژگی چگالی ظاهری تغییرات چندانی در اثر فرایند پیرولیز نداشته است، و با دانستن رابطه بین مقدار تخلخل با چگالی ظاهری و چگالی حقیقی ($f = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_s}$)، می‌توان چنین برداشت کرد که مقدار تخلخل بیوجارها در اثر افزایش مقدار دمای پیرولیز روندی افزایشی داشته است که این موضوع در مطالعات پیشین نیز گزارش شده است (۱۹ و ۲۰).

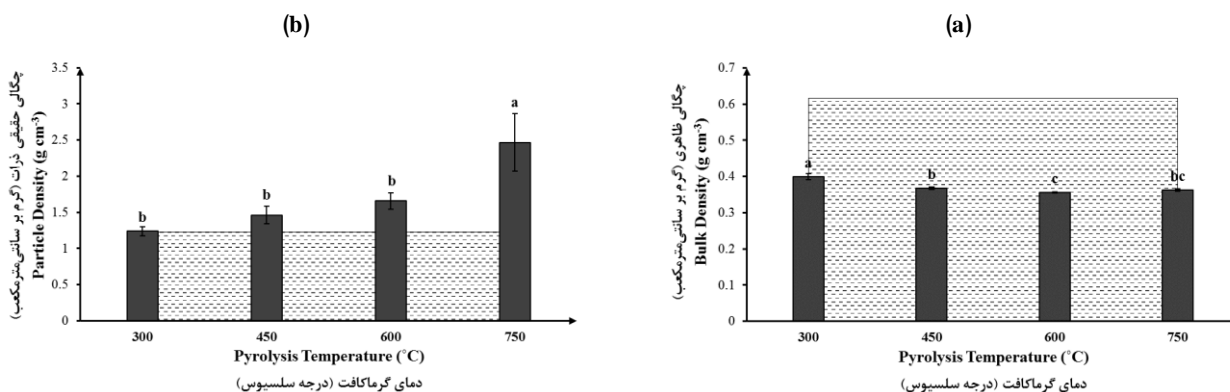
ظرفیت نگهداشت آب

شکل ۴ تاثیر دماهای مختلف فرایند پیرولیز را بر ظرفیت نگهداشت آب در بیوجارهای تولید شده نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که روند مشخصی بین تغییرات ظرفیت نگهداشت آب در بیوجارهای تولید شده تحت تاثیر دماهای مورد مطالعه وجود نداشت. مقدار این ویژگی در ضایعات برداشت پسته و بیوجار حاصله از آن بین $182/8$ تا 243 درصد بود و در این بین بیشترین مقدار این ویژگی مربوط به بیوجار تولیدی در دمای 750 درجه سلسیوس بود. محققین بیشتر بودن این ویژگی در دماهای بالای تولید بیوجار را ناشی از تخلخل بیشتر بیوجار در دمای بیشتر و توان بیشتر آن در جذب آب مرتبط می‌دانند (۲۵)، هرچند در این مطالعه مقدار این ویژگی در دمای 750 درجه سلسیوس تفاوت معنی‌داری با مقدار آن در تیمارهای 300 و 600 درجه سلسیوس نداشت. در واقع کمترین مقدار نگهداشت آب، مربوط به بیوجار تولید شده در دمای 450 درجه سلسیوس بود، یعنی با افزایش دمای پیرولیز از 300 به 450 درجه سلسیوس، مقدار این ویژگی کاهش یافت و به کمترین مقدار خود در این دما رسید که مقدار آن در این دما و دمای 600

درجه سلسیوس تا حدودی از مقدار آن در مواد خام اولیه نیز کمتر بود. تفاوت در مقدار نگهداشت آب در بیوجار تولید شده در دمای 450 درجه سلسیوس با این ویژگی در بیوجارهای تولید شده در دمای 300 و 600 درجه سلسیوس وجود نداشت و فقط تفاوت بین مقدار این ویژگی در دمای 450 درجه سلسیوس و 750 درجه سلسیوس از لحاظ آماری معنی‌دار بود. سانگ و گوو^۱ (۳۳) هم با بررسی ظرفیت نگهداشت آب بیوجار کود مرغی، مشاهده کردند که با افزایش دمای پیرولیز از 300 تا 450 درجه سلسیوس ظرفیت نگهداری آب افزایش یافته و با افزایش دما به 600 درجه سلسیوس مقدار این ویژگی کاهش نشان داد. این محققین بیشترین مقدار ظرفیت نگهداشت آب را در دمای 450 درجه سلسیوس گزارش کردند که مقدار آب $1/1$ گرم بر گرم بود؛ هرچند نتایج در تحقیق حاضر چندان نظم مشخصی نداشت اما نتایج این تحقیق تقریباً متفاوت از نتایج سانگ و گوو^۲ (۳۲) بود و از طرفی مارشال و همکاران^۳ (۲۵) نیز مقادیر بیشتر نگهداشت آب را در بیوجارهای تولید شده در دماهای بالا (دمای 700 درجه سلسیوس) گزارش کردند.

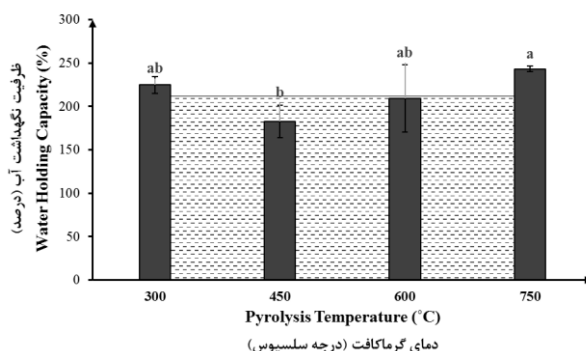
پایداری کربن

مقدار کربن پایدار در بقایای اولیه ضایعات برداشت پسته $29/5$ درصد بود، که مقدار آن در بیوجارهای تولید شده با افزایش محدوده دمایی، افزایش یافت (شکل ۵). کمترین مقدار کربن پایدار در بیوجارهای مربوط به دمای 300 درجه سلسیوس برابر با $43/9$ درصد و بیشترین مقدار آن مربوط به دمای 750 درجه برابر با $96/5$ درصد بود. یعنی مقدار پایداری کربن در بیوجار تولید شده در بیشترین دما (750 درجه سلسیوس) حدود 120 درصد بیشتر از مقدار آن در بیوجار تولید شده در کمترین دما (300 درجه سلسیوس) بود که این مقدار در مقایسه با مواد خام اولیه عدد بزرگتری و بیش از 200 درصد بود.



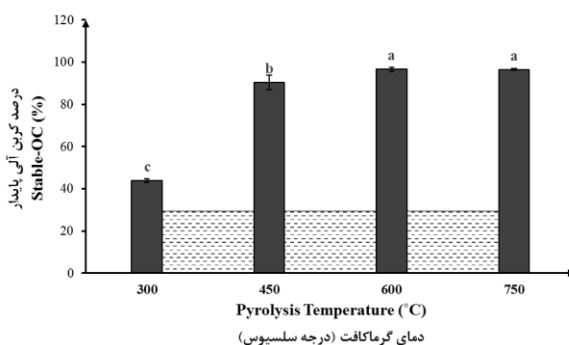
شکل (۳) تاثیر دماهای مختلف پیرولیز بر چگالی ظاهری و چگالی حقیقی بیوجارهای تولید شده (ناحیه هاشور زده شده مربوط به مقدار ویژگی در مواد خام اولیه می باشد - ستون های با حروف متفاوت دارای اختلاف معنی دار در سطح ۵ درصد می باشند)

Figure (3) The effect of pyrolysis temperatures on bulk density and particle density of biochars (dashed area shows the value in the feedstock - The columns with different letters have a significant difference (P<0.05))



شکل (۴) تاثیر دماهای مختلف پیرولیز بر ظرفیت نگهداشت آب بیوجارهای تولید شده (ناحیه هاشور زده شده مربوط به مقدار ویژگی در مواد خام اولیه می باشد - ستون های با حروف متفاوت دارای اختلاف معنی دار در سطح ۵ درصد می باشند)

Figure (4) The effect of pyrolysis temperatures on water holding capacity of biochars (dashed area shows the value in the feedstock - The columns with different letters have a significant difference (P<0.05))



شکل (۵) تاثیر دماهای مختلف پیرولیز بر درصد کربن پایدار بیوجارهای تولید شده (ناحیه هاشور زده شده مربوط به مقدار ویژگی در مواد خام اولیه می باشد - ستون های با حروف متفاوت دارای اختلاف معنی دار در سطح ۵ درصد می باشند)

Figure (5) The effect of pyrolysis temperatures on stability of organic carbon of biochars (dashed area shows the value in the feedstock - The columns with different letters have a significant difference (P<0.05))

نتیجه گیری

دمای فرایند پیرولیز یک فاکتور کلیدی در تعیین عملکرد، کیفیت و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بیوچار تولید شده از ضایعات برداشت پسته در طی فرآیند پیرولیز آهسته می‌باشد. عملکرد و چگالی ظاهری بیوچارها با افزایش دمای پیرولیز کاهش یافت، در حالی که پایداری کربن آلی، pH، EC، چگالی حقیقی و مقدار خاکستر افزایش نشان داد.

بیوچار تولید شده از ضایعات پسته در تمامی دماها، pH بالایی داشته که این موضوع می‌تواند آن را به عنوان یک اصلاح کننده برای اصلاح خاک‌های اسیدی مطرح نماید، هرچند شوری بالای بیوچارهای تولید شده به عنوان یک فاکتور منفی می‌تواند تاثیر نامناسبی بر رشد گیاه داشته باشد که این موارد می‌تواند موضوع تحقیقات بیشتر در ارتباط با این نوع بیوچار باشد. با بررسی ویژگی‌های مورد مطالعه در این تحقیق، برای کاربرد بیوچار ضایعات برداشت پسته در کشاورزی و با در نظر گرفتن جنبه‌های زیست محیطی استفاده از این ماده، تولید آن با پیرولیز در دماها بین ۴۵۰ تا ۶۰۰ درجه سلسیوس پیشنهاد می‌شود. بیوچار تولید شده در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس عملکرد بیشتری نسبت به بیوچار تولید شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس داشت، و از طرفی پایداری کربن نیز در بیوچار تولید شده در دمای ۴۵۰ هرچند از مقدار آن در دمای ۶۰۰ به طور معنی‌داری کمتر بود، اما این تفاوت چندان زیاد نبود. بنابراین با در نظر گرفتن تمام ویژگی‌های مورد بررسی در این تحقیق و با در نظر گرفتن پایداری کربن بیوچار به عنوان یک جنبه محیط‌زیستی در کاربرد و تولید بیوچارها و نیز عملکرد بیوچار به عنوان یک شاخص در صرفه اقتصادی تولید آن، دو دمای ۴۵۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس برای تولید این نوع بیوچار پیشنهاد می‌شود، هرچند اگر مقدار انرژی مصرفی در تولید این مواد مدنظر باشید، دما ۴۵۰ درجه سلسیوس یا دمایی بین ۴۵۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس می‌تواند دمای مناسب‌تری برای این منظور باشد.

تفاوت در مقدار این ویژگی در بیوچارهای تولید شده در دو دمای ۶۰۰ و ۷۵۰ درجه سلسیوس معنی‌دار نبود. از طرفی اختلاف بین پایداری کربن در بیوچار تولید شده در دمای ۷۵۰ و ۴۵۰ درجه سلسیوس تنها حدود ۷ درصد، اما معنی‌دار بود. بررسی داده‌ها همچنین نشان داد که مقدار پایداری کربن در بیوچارهای تولید شده در دماهای ۳۰۰، ۴۵۰، ۶۰۰ و ۷۵۰ درجه سلسیوس به ترتیب حدود ۴۹، ۲۰۶، ۲۲۷ و ۲۲۷ درصد بیشتر از مقدار آن در بقایای خام ضایعات برداشت پسته بود، هرچند در این تحقیق بررسی آماری و معنی‌دار بودن این ویژگی در مقایسه با ماده خام اولیه انجام نشد.

نتایج تحقیقات خادم و همکاران (۱۵) نشان داد که مقدار کربن پایدار بیوچار ذرت در دماهای ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس به ترتیب ۴۸/۷، ۵۶/۴ و ۶۳ درصد بود که به ترتیب افزایش ۱۹، ۳۸ و ۵۴ درصدی کربن پایدار را نسبت به بقایای خام ذرت داشت. با افزایش دما، با خروج مواد فرار و ترکیبات آسان تجزیه‌شو، درجه کربنی‌شدن افزایش می‌یابد که این موضوع با افزایش مقدار کربن و کاهش هیدروژن و اکسیژن بیوچار نشان داده می‌شود (۳۵). بر اساس مطالعه یانگ و شینگ^۱ (۴۰) با افزایش دمای پیرولیز، مقدار کربن پایدار در دمای ۳۵۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس از ۱۷/۳ درصد در مواد اولیه به ترتیب به ۶۱/۱ و ۷۹/۵ درصد افزایش یافته بود و مقدار خاکستر در دمای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه ۵ و ۷ برابر آن در مقایسه با ماده خام اولیه بود.

References

1. Abrishami, M.H. 1994. Iranian Pistachio (Historical Recognition). University Publication Center, Tehran, 673p. (in Persian).
2. Al-Wabel, M., 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.
3. Aminian, A. and ShakerArdakani, A. 2008. Pistachio waste and its applications. Publication Center of Iranian Pistachio Research Institute. (in Persian).
4. Amonette, J. E. and Joseph, S. 2009. Characteristics of biochar micro chemical properties. Chapter 3: *In: Lehmann, J. and Joseph, S. (Eds), Biochar for environmental management: science and technology.* Earth scan, London, PP. 33–52.
5. Aston, S., Doerr, S. and Street-Perrott, A. 2013. The impacts of pyrolysis temperature and feedstock type on biochar properties and the effects of biochar application on the properties of sandy loam. EGU General Assembly 2013, held 7-12 April, 2013 in Vienna, Austria, ID. EGU2013-1108.
6. Blake, G.R., and Hartge, K.H. 1986. Particle density. *In: Klute, A. (ed). Methods of soil Analysis- Part 1. Physical and Mineralogical Methods.* 2nd Ed. Agron. Monogr, 9. ASA and SSSA, Madison, WI. PP. 377-382.
7. Cao, X. and Harris, W. 2010. Properties of dairy manure derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresource Technology*, 101: 5222–5228.
8. Downie, A., Crosky, A., and Munroe, P. 2009. Physical properties of biochar. *In: Lehmann, J. and Joseph, S. (Eds.), Biochar for Environmental Management: Science and Technology.* Earth scan, London, PP. 13–32.
9. Flint, A.L., and Flint, L.E. 2002. Particle density. *In: Dane, J.H. and Topp, G.C. (Eds.), Methods of soil Analysis- Part 4. Physical Methods- ASA and SSSA Book Series No. 5. Soil Sci, Madison, PP. 299-240.*
10. Forogh Amari, N. 1997. Determination of the nutritional value and digestibility of soft pistachio shells. Master thesis, Isfahan University of Technology (in Persian).
11. Glaser, B., Lehmann, J., and Zech, W. 2002. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal - a review. *Biology and Fertility of Soils*, 35 (4): 219–230.
12. Gundale, M.J. and Deluca, T.H. 2006. Temperature and substrate influence the chemical properties of charcoal in the ponderosa pine/Douglas-fir ecosystem, *Forest. Ecology and Management*, 231: 86-93.
13. Karhu, K., Mattila, T., Bergstrom, I., and Regina, K. 2011. Biochar addition to agricultural soil increased CH₄ uptake and water holding capacity – Results from a short-term pilot field study. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 140(1): 309–313.
14. Kercher, A.K. and Nagle, D.C. 2002. Evaluation of carbonized medium-density fiberboard for electrical applications. *Carbon*, 40: 1321–1330.
15. Khadem, A., Fekri, M., and Mahmudbadi, M. 2016. Biochar effect of pistachio waste at two different temperatures to removal fluoride from aqueous. 4th international congress of structure, architecture and urban development. ICSAU04_2118.

16. Khanmohammadi, Z., Afyuni, M., and Mosaddeghi, M.R. 2015a. Effect of Pyrolysis Temperature on Chemical Properties of Sugarcane Bagasse and Pistachio residues Biochar. *Applied Soil Research*, 3(1): 1-13 (in Persian).
17. Khanmohammadi, Z., Afyuni, M., and Mosaddeghi, M.R. 2015b. Effect of pyrolysis temperature on chemical and physical properties of sewage sludge biochar. *Waste Management and Research*, 33(3):275-283.
18. Kookana, R.S., Sarmah, A.K., Van Zwieten, L., Krull, E., and Singh, B. 2011. Biochar application to soil: Agronomic and environmental benefits and unintended consequences. *Advances in Agronomy*, 112: 103-143.
19. Kwon, S. and Pignatello, J.J. 2005. Effect of natural organic substances on the surface and adsorptive properties of environmental black carbon (char): pseudo pore blockage by model lipid components and its implications for N₂-probed surface properties of natural sorbents. *Environmental Science and Technology*. 39(20):7932-7939.
20. Laird, D.A., Fleming, P., Davis, D.D., Horton, R., Wang, B., and Karlen, D.L. 2010. Impact of biochar amendments on the quality of a typical Midwestern agricultural soil. *Geoderma*, 158(3): 443-449.
21. Lehmann, J., Gaunt, J., and Rondon, M. 2006. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems: A review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 11(2): 403-427.
22. Lehmann, J., Kern, D., German, L., McCann, J., Martins, G.C., and Moreira, A. 2003. Soil fertility and production potential. *In: Lehmann, J., Kern, D.C., Glaser, B., and Wodos, W.I. (Eds), Amazonian Dark Earths: Origin, Properties, and Management. Kluwer Academic Publishers, PP. 105-124.*
23. Liang, B., Lehmann, J., Solomon, D., Kinyangi, J., Grossman, J., O'Neill, B., Skjemstad, J.O., Thies, J., Luizão F.J., Petersen, J., and Neves, E.G. 2006. Black carbon increases cation exchange capacity in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 70(5): 1719-1730.
24. Lua, A.C. and Yang, T. 2004. Effects of vacuum pyrolysis conditions on the characteristics of activated carbons derived from pistachio-nut shells. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276(2): 364-372.
25. Marshall, J., Muhlack, R., Morton, B.J., Dunnigan, L., Chittleborough, D., and Kwong, C.W. 2019. Pyrolysis Temperature Effects on Biochar-Water Interactions and Application for Improved Water Holding Capacity in Vineyard Soils. *Soil System*, 3 (27): 1-14.
26. Novak, J.M., Busscher, W.J., Laird, D.L., Ahmedna, M., Watts, D.W., and Niandou, M.A.S. 2009. Impact of biochar amendment on fertility of a Southeastern Coastal Plain soil. *Soil Science*, 174: 105-112.
27. Nowroozi, M., Tabatabaei, S.H., Nouri, M.R., and Motaghian, H. 2017. Short-term effects of biochar produced from date palms leaves on moisture retention in sandy loam soil. *Journal of Water and Soil Resources Conservation*, 6 (2): 137150. (In Persian).
28. Oberlin, A. 2002. Pyrocarbons. *Carbon*, 40: 7-24.
29. Schumacher, B.A. 2002. Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments. *Ecological Risk Assessment Support Center*, PP. 1-23.
30. Singh, A., Biswas, A.K., Singhai, R., Lakaria, L.B., and Dubey, A.K. 2015. Effect of pyrolysis temperature and retention time on mustard straw derived biochar for soil amendment. *Journal of Basic and Applied Scientific Research*, 5: 31-37.

31. Singh, B., Mei Dolk, M., Shen, Q., and Camps-Arbestain, M. 2017. Biochar pH, electrical conductivity and liming potential. In: *Biochar: A Guide to Analytical Methods*, Chapter 3, Singh, B., Camps-Arbestain, M., and Lehmann J., (Eds.). Publisher CSIRO, PP. 23-38.
32. Sohi, S.P., Krull, E., Lopez-Capel, E., and Bol, R. 2010. A review of biochar and its use and function in soil. *Advances in Agronomy*, 105: 47-82.
33. 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.
34. Taghizadeh-Alisaraei, A., AlizadehAssar, H., Ghobadian, B., and Motevali, A. 2017. Potential of biofuel production from pistachio waste in Iran. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 72: 510-522.
35. Uchimiya, M., Wartelle, L.H., Klasson, K.T., Fortier, C.A., and Lima, I.M. 2011. Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 59: 2501-2510.
36. Van Zwieten, L., Kimber, S., Morris, S., Chan, K., Downie, A., Rust, J., Joseph, S., and Cowie, A. 2010. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. *Plant and Soil*, 327: 235-246.
37. Verheijen, F.G.A., 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 EN, Office for the Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 149pp.
38. Wang, B., Gao, A.R., Zimmerman, Y.Li., Mad, L., Harris, W.G., and Migliaccio, K.W. 2015. Physicochemical and sorptive properties of biochars derived from woody and herbaceous biomass. *Chemosphere*, 134: 257-262.
39. Woolf, D.J., Amonette, E., and Street-Perrott, F.A. 2010. Sustainable biochar to mitigate global climate change. *Nature Communications*, 1: 1-9.
40. Yang, H., and Sheng, K. 2012. Characterization of biochar properties affected by different pyrolysis temperatures using visible near infrared spectroscopy. *International Scholarly Research Network Spectroscopy*, ID: 712837.
41. Yuan, J.H. and Xu, R.K. 2011. The amelioration effects of low temperature biochar generated from nine crop residues on an acidic Ultisol. *Soil Use Management*, 27: 110-115.
42. Yuan, J.H., Xu, R.K., and Zhang, H. 2011. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresource technology*, 102(3): 3488-3497.
43. Zhao, S.X., Ta, N., and Wang, X.D. 2017. Effect of temperature on the structural and physicochemical properties of biochar with apple tree branches as feedstock material. *Energies*, 10, 1293: 1-15.