

## بیوچار لجن فاضلاب: ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی و جزءبندی فلزات روی و سرب

فروغ خائفی\*، علیرضا حسین پور و حمیدرضا متقیان<sup>۱</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۶/۱۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۴/۲۸)

### چکیده

یکی از فاکتورهای مؤثر بر ویژگی‌های بیوچار، دمای گرماکافت است. هدف از این مطالعه، بررسی اثر دمای گرماکافت بر ویژگی‌های شیمیایی و جزءبندی روی (Zn) و سرب (Pb) در بیوچارهای تولید شده از لجن فاضلاب بود. بیوچارها در دماهای ۳۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد آماده و خصوصیات فیزیکوشیمیایی، قابلیت استفاده و جزءبندی Zn و Pb بررسی شدند. نتایج نشان داد که pH<sub>ZPC</sub>، درصد کربنات کلسیم، ظرفیت تبادل کاتیونی، سطح ویژه و تخلخل در بیوچارها نسبت به ماده خام بیشتر بود و با افزایش دمای تولید بیوچار این ویژگی‌ها نیز افزایش یافتند. در طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) مشخص شد که گروه عاملی OH به شکل آزاد یا در ساختار C-OH و COOH- و گروه‌های آلیفاتیک در لجن فاضلاب وجود داشت و در بیوچارها شدت این پیک‌ها کاهش و در مقابل پیک‌های نشان‌دهنده ساختارهای آرماتیکی پیچیده نمایان شدند. در مقایسه با لجن فاضلاب قابلیت استفاده Zn و Pb کاهش یافت. نتایج جزءبندی نشان‌دهنده زیست‌فراهمی و سمیت Zn و Pb در لجن فاضلاب بود. در تبدیل لجن به بیوچار در دماهای مختلف مقدار جزءهای اکسید و باقیمانده این دو فلز افزایش یافت. به نظر می‌رسد تولید بیوچار از لجن فاضلاب، سمیت و زیست‌فراهمی Zn و Pb کاهش و با افزایش دمای تولید، پتانسیل زیست‌فراهمی (پیوند با ماده آلی) و غیرسمی بودن (باقیمانده) این فلزات افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: بیوچار لجن فاضلاب، دمای گرماکافت، قابلیت استفاده، جزءبندی، سرب و روی

۱. گروه علوم خاک، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران

\*: مسئول مکاتبات: پست الکترونیکی: khaefff@yahoo.com

## مقدمه

لجن فاضلاب ماده‌ای ناهمگن شامل ترکیبات مختلفی از قبیل مواد آلی، ریزجانداران، مواد معدنی و رطوبت است. برخی از اجزای آن مانند مواد آلی غیرسمی و دارای عناصر غذایی قابل بازیافت است، اما فلزات سنگین دارای پتانسیل سمیت نیز در آن وجود دارند که می‌توانند در محیط زیست تجمع یابند. در سال‌های اخیر به دلیل توسعه صنعتی، اقتصادی و رشد جمعیت شهری تولید این ماده افزایش یافته است. دفع لجن فاضلاب ممکن است منجر به اثرات مضر قابل توجه زیست‌محیطی مانند خطرات بهداشت عمومی و احتمال آلوده شدن جو، خاک و منابع آب شود (۶). به منظور کاهش سمیت فلزات سنگین در لجن، روش‌های مختلفی مانند استخراج شیمیایی، آبشویی و زیست‌آلایی برای حذف فلزات سنگین از لجن استفاده می‌شود اما این روش‌ها زمان‌بر و کنترل راندمان حذف فلزات سنگین بسیار دشوار است. اخیراً گرماکافت به عنوان روشی مؤثر برای بی‌حرک کردن فلزات سنگین در باقیمانده‌های گرماکافت لجن (بیوپچار) معرفی شده است (۳). لجن فاضلاب یک ماده اولیه جالب توجه برای تولید بیوپچار است زیرا برخی از اثرات منفی استفاده مستقیم آنها در خاک ممکن است با استفاده بیوپچار آن کاهش یابد (۱۴). پارامترهای فرایند گرماکافت از قبیل دما، زمان اقامت، سرعت گرمادهی و اندازه فیزیکی ذرات می‌توانند ویژگی‌های کیفی و کمی بیوپچار تولید شده و در نتیجه اثر کاربرد آن را در محیط زیست تحت تأثیر قرار دهند. در میان این پارامترها، دمای گرماکافت بیشترین تأثیر را بر کیفیت بیوپچار تولید شده دارد (۱۸). فرایند گرماکافت منجر به تغلیظ فلزات سنگین در بیوپچار لجن فاضلاب می‌شود که می‌تواند دلیل محدود کننده استفاده از این بیوپچار در کشاورزی باشد (۲۳). افزایش غلظت فلزات سنگین در بیوپچار لجن فاضلاب به دلیل تجزیه مواد آلی موجود در لجن در اثر حرارت و آزاد شدن فلزات پیوند شده با مواد آلی است (۳). همراه با تغلیظ فلزات در بیوپچار لجن فاضلاب خطر آلاینده‌گی آنها به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد که علت آن می‌تواند به دلیل کاهش

تحرک و در نهایت کاهش آبشویی این فلزات باشد (۲۳).

زیست‌فراهمی و سمیت فلزات سنگین در مواد جامد به شدت به شکل‌های شیمیایی آنها مرتبط است. بنابراین پاسخ به این سوال که آیا فلزات سنگین در بیوپچار لجن فاضلاب یک خطر زیست‌محیطی محسوب می‌شوند بستگی به نتایج استخراج متوالی این فلزات از بیوپچار لجن فاضلاب دارد (۷). انتقال فلزات سنگین از لجن فاضلاب به خاک و بعد به گیاه به میزان مصرف لجن فاضلاب، گذشت زمان، اتصال فلز با کلوئیدهای خاک و ماده آلی دارد؛ بنابراین جزءبندی فلزات یک نشانگر برای ارزیابی فلزات خواهد بود. فرایند استخراج متوالی باعث تقسیم فلزات به شکل‌های شیمیایی مختلف و تجزیه و تحلیل پتانسیل سمیت این فلزات در محیط زیست می‌شود (۱۶).

بیشتر مطالعات گرماکافت لجن فاضلاب به کاربرد آن به عنوان سوخت اشاره دارد، با این حال، اثرات بیوپچار لجن فاضلاب بر روی ویژگی‌های خاک، عناصر غذایی و زیست‌فراهمی فلزات سنگین برای گیاهان به ندرت مورد مطالعه قرار گرفته است (۱۰). از آنجا که تولید بیوپچار از لجن فاضلاب در سال‌های اخیر به طور فزاینده‌ای مورد توجه قرار گرفته است، برای ارزیابی تأثیر زیست‌محیطی کاربرد بیوپچار لجن در خاک، بسیار مهم است که قابلیت استفاده فلزات سنگین و تحرک آنها مورد بررسی و ارزیابی قرار گیرد. به همین منظور در این مطالعه، نمونه لجن فاضلاب شهرستان شهرکرد در دماهای مختلف به بیوپچار تبدیل شده و اثر دماهای مختلف بر برخی از خصوصیات فیزیکوشیمیایی بیوپچارها و همچنین تأثیر تغییرات دمایی بر قابلیت استفاده و جزءبندی روی و سرب مورد بررسی قرار گرفت.

## مواد و روش‌ها

**تهیه بیوپچار:** لجن فاضلاب شهری از تصفیه‌خانه فاضلاب شهرکرد تهیه شده و هواخشک و سپس لجن خشک شده کوبیده و از الک یک میلی‌متری عبور داده شد. برای تهیه بیوپچار، لجن فاضلاب عبور داده شده از الک یک میلی‌متری در

فلزات روی و سرب ۱ گرم از بیوپچارهای تهیه شده و لجن فاضلاب با استفاده از روش تسیر و همکاران (۲۱) و در هر مرحله عصاره‌گیری به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ و سپس غلظت روی و سرب عصاره‌ها با دستگاه جذب اتمی تعیین شد. تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار Statistica واریانس Anova انجام شد. مقایسه میانگین‌ها با استفاده از آزمون حداقل اختلاف معنی‌دار (LSD) در سطح احتمال ۵ درصد انجام شد.

### نتایج و بحث

برخی ویژگی‌های لجن فاضلاب و بیوپچارهای حاصل از آن در جدول ۱ گزارش شده است. درصد عملکرد بیوپچار با افزایش دمای تولید بیوپچار کاهش یافت و این کاهش به‌طور کلی به دلیل تجزیه مواد آلی موجود در لجن در اثر افزایش دما بود (۸). درصد خاکستر با افزایش دما ۱۷ درصد افزایش یافت نتایج مشابهی نیز گزارش شده است (۲ و ۱۸). درصد خاکستر در بیوپچارها در مقایسه با لجن بیشتر (بیش از ۵۰ درصد) بود و با افزایش دما مقدار خاکستر افزایش یافت. این نتیجه می‌تواند نشان‌دهنده تغلیظ بیشتر ترکیبات معدنی در طول فرایند تجزیه در اثر گرم‌ماکافت باشد (۸).

با تبدیل شدن لجن به بیوپچار pH تغییر کرده و با افزایش دمای گرم‌ماکافت، pH افزایش یافت. با تبدیل لجن به بیوپچار، یک ماده خنثی به یک ماده با خاصیت بازی تبدیل می‌شود (۸). افزایش pH می‌تواند به‌علت واکنش‌های پلیمریزاسیون یا تراکم ترکیبات آلیفاتیک، آب‌زدایی همراه با کاهش گروه‌های اسیدی سطحی در طول تیمار حرارتی و غلظت مواد معدنی موجود در بیوپچار ناشی از جداسازی نمک‌های فلزی از ماده آلی در اثر افزایش دما باشد (۵). همچنین باقی ماندن اکسیدهای فلزی و مواد معدنی به‌عنوان محتوای خاکستر در بیوپچار باعث قلیائیت آن نسبت به لجن می‌شود (۲).

PZC به‌عنوان بار سطحی کل (خارجی و داخلی) در ذرات تعریف شده است. به‌طور کلی، PZC نقطه‌ای در مقیاس pH

درون استوانه‌ای با قطر ۲/۵۴ سانتی‌متر و ارتفاع ۳۰ سانتی‌متر در کوره به مدت ۲ ساعت با سرعت افزایش دمای ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه، در دماهای ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد (سه تکرار) در شرایط حداقل اکسیژن نگهداری شدند (۲۲). عملکرد بیوپچار با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد (۱۸):

$$100 * (\text{وزن اولیه لجن} / \text{وزن بیوپچار حاصل}) = \text{عملکرد}$$

**ویژگی‌های بیوپچار:** ویژگی‌های لجن فاضلاب و نمونه‌های بیوپچار در دماهای مختلف شامل درصد خاکستر بیوپچارها (۱۸)، pH با نسبت ۵ به ۱ آب مقطر به بیوپچار (۸)، قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره ۵ به ۱ آب مقطر به بیوپچار (۱۷)، کربنات کلسیم (۱۲)، ظرفیت تبادل کاتیونی (۲۰) اندازه‌گیری شدند. برای تعیین  $\text{pH}_{\text{zpc}} 0/2$  گرم از هر یک از بیوپچارها و لجن فاضلاب در سه تکرار به لوله سانتریفیوژ منتقل و به آن ۴۰ میلی‌لیتر محلول سدیم نیترات ۰/۱ مولار اضافه شد. pH نمونه‌ها با استفاده از اسید نیتریک ۰/۱ مولار (و سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار در صورت لزوم) به pH مناسب ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰ و ۱۱ (به‌عنوان pH<sub>i</sub> یا (اولیه) رسانده و نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت با استفاده از یک شیکر تکان داده شدند. پس از ته‌نشینی، مقادیر pH مایع رویی به‌عنوان pH<sub>f</sub> (نهایی) اندازه‌گیری و PZC از رسم  $\Delta\text{pH} (= \text{pH}_f - \text{pH}_i)$  در برابر pH به‌دست آمد (۱۳). بعد از خاکسترسازی بیوپچار، مقادیر کل عناصر روی و سرب و سایر عناصر سنگین (کادمیم، مس، نیکل، کروم و کبالت) با استفاده از هضم با اسید نیتریک ۴ مولار (۱۹) اندازه‌گیری شد. مقادیر قابل استفاده روی و سرب نیز با روش DTPA-TEA (لیندزی و نورول، ۱۹۷۸) عصاره‌گیری و با دستگاه جذب اتمی (جی‌بی‌سی، ۹۳۲) قرائت شد. نوع گروه عاملی در بیوپچارها و لجن فاضلاب با استفاده از طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) و سطح ویژه و آنالیز منافذ با استفاده از ایزوترم جذب N<sub>2</sub> و معادله BET و مقادیر عناصر O، H، N، C با دستگاه آنالیزگر (instrument Cotech element analysis 4010, Italy) (۸) تعیین شد. در جزءبندی

جدول ۱. برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی لجن فاضلاب و بیوچارها

دمای گرماکافت (°C)	عملکرد %	Ash %	pH	CaCO <sub>3</sub> %	OM %	EC dS.m <sup>-1</sup>	CEC cmol <sup>+</sup> . kg <sup>-1</sup>	pH <sub>ZPC</sub>
لجن فاضلاب	—	۴۳/۹۳	۶/۵	۲۱	۵/۷۹	۶/۲۵	۳۲/۳	۷/۴
۳۰۰	۷۶/۰	۵۸	۷/۳	۲۳	۵/۳۷	۱/۸۳	۲۱/۶	۸/۱
۴۰۰	۶۵/۵	۶۴/۳	۸/۶	۲۸	۴/۲۴	۱/۹۸	۳۳/۳	۸/۳
۵۰۰	۶۳/۵	۶۵/۴	۱۰/۵	۲۹	۲/۳۵	۱/۶۲	۳۰/۹	۸/۹
۶۰۰	۵۶/۷۵	۷۰/۲	۱۰/۳	۳۴	۲/۰۹	۱/۶۳	۳۵/۳	۹/۴
۷۰۰	۵۳/۰	۷۵	۱۱/۹	۳۰	۱/۸۸	۱/۳۴	۳۷/۲	۱۰/۷

دماهای بالای گرماکافت نیز نسبت داد (۲۳).

با تبدیل شدن لجن به بیوچار درصد کربنات کلسیم به طور کلی افزایش یافت که این افزایش ممکن است به دلیل افزایش بخش معدنی در اثر گرماکافت باشد و این روند افزایش تا دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد قابل مشاهده است (جدول ۱). به طوری که درصد کربنات کلسیم معادل در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد نسبت به لجن، ۱۳ درصد افزایش نشان داد. اما در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد مقدار کربنات کلسیم کاهش یافت که احتمالاً به دلیل تجزیه آن در دمای بالا باشد. خان محمدی و همکاران (۹) نیز نتایج مشابهی را گزارش کردند.

با تبدیل لجن به بیوچار درصد ماده آلی بیش از ۵۰ درصد کاهش یافت (جدول ۱) که نشان دهنده تخریب بخش آلی موجود در بیوچار با افزایش دما است. ظرفیت تبادل کاتیونی (جدول ۱) بیوچارها در دماهای مختلف از لجن فاضلاب بیشتر بود. با افزایش دمای تولید بیوچار، ظرفیت تبادل کاتیونی روند افزایشی داشت. این روند را می توان به دلیل آزاد شدن فلزات قلیایی (سدیم، پتاسیم) و قلیایی خاکی (کلسیم، منیزیم) در خاکستر بیوچارها در دمای بالاتر و به دنبال آن خالی ماندن مکان های تبادل نسبت داد که توسط کاتیون های دیگر جایگزین می شوند (۲). از طرفی آنیون های آلی قلیایی موجود در بیوچارها با افزایش دما قوی تر شده و باعث افزایش pH و بار منفی سطحی روی بیوچارها می شوند (۱۵).

تجزیه عناصر لجن فاضلاب و بیوچارهای آن در جدول ۲

است که در آن مجموع آنیون و کاتیون تبدلی در حالت تعادل است (۱۱). در حقیقت بار خالص روی سطوح اکسیدها و هیدروکسیدهای فلزی نامحلول صفر بوده (نقطه بار صفر (PZC) در pH سوسپانسیون) و نقش مهمی در خصوصیات سطحی این ترکیبات دارد (۱۳). pH<sub>PZC</sub> در تمامی بیوچارها از ۸ بیشتر و با افزایش دما مقدار pH<sub>PZC</sub> افزایش یافت. با افزایش دمای گرماکافت، pH<sub>PZC</sub> به طور کلی افزایش یافت، که دلیل آن می تواند تثبیت مکان های فعال در طول عملیات حرارتی و به دنبال آن کاهش گروه های سطحی حاوی اکسیژن اسیدی نسبت به مکان های دارای اکسیژن آزاد بر پایه ساختار لوویس در سطح بیوچار باشد. وجود اکسیدهای فلزی و مواد معدنی نیز باعث می شود که pH<sub>PZC</sub> بیوچارها بالاتر از ۸ باشد که می تواند نشان دهنده بار سطحی مثبت در بیوچار در محلول اسیدی، ختشی یا حتی قلیایی ضعیف باشد و مانع حضور کاتیون های فلزی بر سطح بیوچار خواهد شد (۱۱).

هدایت الکتریکی لجن فاضلاب ۶/۲۵ دسی زیمنس بر متر اندازه گیری شد (جدول ۱) در حالی که بیوچار آن با کاهش قابل توجه EC همراه بود که نشان دهنده کاهش نمک های محلول در بیوچار نسبت به لجن است. با افزایش دما هدایت الکتریکی در بیوچارها روند کاهشی را نشان داد. با افزایش دمای گرماکافت و افزایش مقدار خاکستر حلالیت نمکها و فلزات کاهش می یابد (۱۴). این روند را می توان به تجزیه نمک های محلول در

جدول ۲. آنالیز برخی از عناصر لجن فاضلاب و بیوجارهای تهیه شده از آن در دماهای مختلف

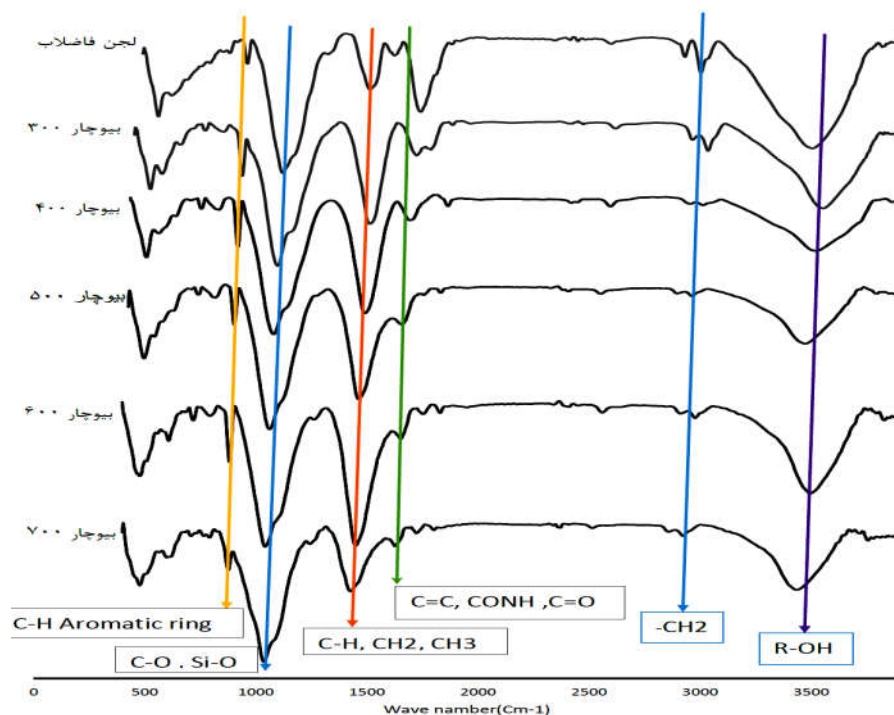
Total P mg.kg <sup>-1</sup>	Total Na g.kg <sup>-1</sup>	Total K g.kg <sup>-1</sup>	O/C	H/C	S	H	N %	O	C	دمای بیوجار (°C)
۳۵۶۰	۱/۶۸۹	۶/۸۰۲	۰/۵۴۲	۰/۳۰۶	۰/۲۹	۵/۵۱	۵/۸۸	۲۳/۲۹	۳۲/۱۷	لجن فاضلاب
۵۱۹۸	۲/۱۸۸	۹/۲۴۶	۰/۴۸۵	۰/۵۸۰	۱/۳۳	۱/۳۷	۴/۰۳۶	۱۸/۳۲	۲۸/۳۲	۳۰۰
۵۷۳۸	۲/۱۸۵	۱۰/۱۳۵	۰/۴۶۶	۰/۵۷۷	۱/۳۰	۱/۹۶	۲/۸۷	۱۳/۷۱	۲۲/۰۲	۴۰۰
۵۷۸۵	۲/۵۷۵	۱۰/۸۰۲	۰/۴۵۴	۰/۵۸۵	۰/۶۴	۱/۰۷	۲/۸۵	۱۳/۰۴	۲۱/۵۰	۵۰۰
۷۵۵۱	۳/۴۱۶	۱۴/۴۶۸	۰/۴۱۳	۰/۵۴۱	۱/۰۸	۰/۹۷	۲/۸۱	۱۲/۰۸	۲۱/۹۲	۶۰۰
۸۵۸۲	۳/۷۵۲	۱۶/۰۲۳	۰/۳۵۸	۰/۵۲۱	۱/۴۱	۰/۸۹	۲/۳۲	۱۰/۹۸	۲۰/۹۵	۷۰۰

درجه آروماتیکی شدن بیوجار در طی فرایند گرماکافت است. با افزایش دما، این نسبت کاهش یافت. نسبت O/C و H/C در بیوجارهای دمای بالاتر کمتر از بیوجارهای تهیه شده در دمای پایین تر است که نشان دهنده خاصیت آروماتیکی، آبگریزی و کاهش قطبیت بیوجار با افزایش دما است (۴).

طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) روشی است که می‌توان به کمک آن نوع گروه‌های عاملی در ماده خام اولیه را تشخیص و تغییرات گروه‌های عاملی سطحی در طی فرایند گرماکافت ماده خام اولیه را بررسی کرد. محدوده عدد موج در لجن فاضلاب ۳۷۴۷ تا ۴۶۹ cm<sup>-1</sup> گسترده شده است (شکل ۱) و این محدوده عدد موج در بیوجارهای تولید شده با تغییراتی مشاهده شد. عدد موج ۳۴۳۰ cm<sup>-1</sup> نشان دهنده گروه عاملی OH به شکل آزاد و یا هیدروکسیل در ساختار C-OH و COOH است. این پیک در لجن فاضلاب نسبت به بیوجارها دارای شدت بیشتری است و با تبدیل شدن به بیوجار و در اثر افزایش دما شدت این پیک‌ها کاهش می‌یابد که دلیل آن را می‌توان به شکسته شدن گروه‌های هیدروکسیل در طی فرایند گرماکافت نسبت داد. این نتایج توسط پژوهشگران دیگر (۱، ۸ و ۲۴) نیز گزارش شده است. عدد موج در پهنای طیفی ۲۸۵۲ و ۲۹۲۵ cm<sup>-1</sup> در لجن فاضلاب و بیوجارها، مربوط به گروه‌های -CH<sub>2</sub> آلیفاتیک یا هیدروکربن‌های چرب آلی است که با

آورده شده است. با تبدیل لجن به بیوجار و افزایش دمای گرماکافت درصد C، O و N کاهش یافت که نشان دهنده جدا شدن بخشی از این مواد در طی فرایند گرماکافت است (۱). در این مطالعه با افزایش دما تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد مقدار C کاهش یافت در آزمایش‌های مختلف که روی مواد خام اولیه متفاوت در تهیه بیوجار انجام شده، در طی فرایند گرماکافت هم افزایش و هم کاهش مقدار C در اثر این فرایند گزارش شده است. این پدیده احتمالاً به دلیل کاهش گروه عاملی OH سطحی در اثر آب‌زدایی بیوجار است (۲۴).

با تبدیل لجن فاضلاب به بیوجار درصد N روند کاهشی داشت و با افزایش دمای گرماکافت این روند ادامه یافت (جدول ۲). علت آن می‌تواند جدا شدن N طی فرایند گرماکافت، از طریق از دست دادن NH<sub>4</sub>-N، NO<sub>3</sub>-N و همچنین از دست دادن مواد فرار حاوی N باشد (۱۵). نسبت مولی اکسیژن به کربن (O/C) به عنوان یکی از خصوصیات ترکیبات آلی آروماتیکی مورد استفاده قرار می‌گیرد. نسبت کوچک‌تر به معنی ساختار آروماتیکی قوی‌تر است (۲۴). نسبت O/C در لجن فاضلاب ۰/۵۴۲ بود و با تبدیل آن به بیوجار این نسبت کاهش یافت (جدول ۲). در نمونه‌های بیوجار نیز با افزایش دما این نسبت کاهش یافت که می‌تواند دلیلی بر ساختار آروماتیکی پیچیده‌تر در دماهای بالا باشد (۲۳). نسبت H/C نیز نشان دهنده



شکل ۱. طیف سنج مادون قرمز فوریه لجن فاضلاب و بیوچارهای تهیه شده از آن در دماهای مختلف

تا  $1800\text{ cm}^{-1}$  در دماهای بالاتر از  $300^\circ\text{C}$  درجه سانتی گراد مربوط به شکسته شدن و نوآرایی پیوندهای شیمیایی و تشکیل یک سری گروه‌های عاملی به ویژه  $\text{C}=\text{O}$  در سطح و درون بیوچارها باشد (۱۱). عدد موج محدوده  $1420\text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده گروه  $\text{C}-\text{H}$  در ساختار ترکیبات آلیفاتیک و همچنین کربن‌هایی با ساختار هتروآروماتیک است (۲). با افزایش دما شدت این باندها افزایش یافته (به جز دمای  $700^\circ\text{C}$  درجه سانتی گراد) که ممکن است به دلیل شکستن زنجیره هیدروکربنی و کاهش گروه‌های عاملی باشد. به دلیل پیوندهای قوی  $\text{C}-\text{H}$ ، این پیوندها تا دمای  $600^\circ\text{C}$  درجه ناپدید نمی‌شوند (۸). طول موج در محدوده  $1028-1031\text{ cm}^{-1}$  معرف گروه‌های مقاوم  $\text{C}-\text{O}$  در ساختار بیوچار و  $\text{Si}-\text{O}$  در کوارتز است (۱۸). طول موج در این محدوده نشان‌دهنده حلقه‌های آروماتیک با ساختار  $\text{C}-\text{O}$  نیز است (۲) و (۲۴). عدد موج  $870\text{ cm}^{-1}$  در لجن فاضلاب و تمامی بیوچارها با تغییرات بسیار جزئی می‌تواند نشان‌دهنده حضور کربنات کلسیم در ترکیبات باشد (۱۸). طیف‌ها در محدوده  $600$  تا  $800$

افزایش دما شدت آنها کاهش یافت این ترکیبات در اثر حرارت  $\text{CO}_2$ ، متان و دیگر گازها یا ساختار آروماتیک تبدیل می‌شوند (۸، ۱۱ و ۱۸). عدد موج  $1538\text{ cm}^{-1}$  ممکن است مربوط به آنیون‌های کربوکسیلات باشد که فقط در لجن فاضلاب مشاهده شده و با فرایند گرماکافت این پیک حذف شده است. این می‌تواند نشان‌دهنده تبدیل این ترکیبات به ترکیبات پیچیده تر از جمله حلقه‌های آروماتیک باشد (۲۴). طیف  $1657\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای آمیدی در ساختار لجن فاضلاب است (۸) و (۱۱). با افزایش دما این طیف‌ها ضعیف‌تر شده‌اند با افزایش دما به بالاتر از  $300^\circ\text{C}$  درجه سانتی گراد آمیدها ناپایدار بوده، بنابراین حضور طیف در محدوده  $1620\text{ cm}^{-1}$  مربوط به شکسته شدن این پیوندها و آرایش جدید پیوندهای  $\text{C}=\text{C}$  در ساختار ترکیبات آروماتیک بیوچارها بود (۸).

کاهش درصد نیتروژن با افزایش دما در بیوچارها (جدول ۲) این نتایج را تأیید می‌کند. با مقایسه طول موج لجن فاضلاب و بیوچارها در دماهای مختلف می‌توان گفت طیف محدوده  $1700$

دماهای مختلف در جدول ۴ آورده شده است. در بین فلزات سنگین غلظت فلز روی در لجن فاضلاب بیشترین و غلظت کبالت کمترین مقدار بود. با افزایش دمای بیوچار غلظت این عناصر افزایش یافت و بیشترین مقادیر مربوط به دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد است. چنین نتایجی توسط پژوهشگران دیگر نیز گزارش شده است (۱۱، ۱۴ و ۲۳). با تبدیل لجن فاضلاب به بیوچار به‌طور کلی غلظت عناصر در دماهای مختلف افزایش یافت. جین و همکاران (۸) بیان کردند احتمالاً در طی گرماکافت به‌دلیل کمتر بودن کاهش وزن فلزات سنگین نسبت به کاهش وزن ترکیبات آلی، غلظت فلزات سنگین در بیوچار افزایش می‌یابد. احتمالاً جدا شدن ترکیبات آلی و برخی از مواد معدنی، مانند کربنات با افزایش دمای گرماکافت در غنی شدن فلزات سنگین مشارکت دارند (۹). در لجن فاضلاب فلزات سنگین بیشتر به‌صورت نمک‌های معدنی، سولفیدها، اکسیدها، هیدروکسیدها حضور دارند و در اثر گرماکافت به‌طور عمده نمک‌های معدنی و هیدروکسیدها به اکسیدها و سولفیدها که پایداری حرارتی بیشتری دارند تبدیل می‌شوند (۲۳). داده‌های جدول ۲ و ۶ به‌ترتیب نشان دهنده افزایش ترکیبات حاوی سولفید با افزایش دما و افزایش غلظت فلزات سنگین مورد بررسی در بخش اکسیدها بود.

**اثر دمای بیوچار بر قابلیت استفاده و جزءبندی روی و سرب**  
 قابلیت استفاده روی و سرب با عصاره‌گیر DTPA-TEA در لجن فاضلاب و بیوچارها در جدول ۵ آورده شده است. بررسی مقادیر روی قابل استخراج با DTPA-TEA نشان داد که ۲۹/۵ درصد از فلز روی موجود در لجن توسط DTPA-TEA به‌عنوان روی قابل استفاده عصاره‌گیری شد. غلظت Zn قابل استفاده در بیوچارها نسبت به لجن فاضلاب به‌طور چشمگیری کاهش یافت. در دمای ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌ترتیب ۱/۹، ۲/۶، ۳، ۳/۴۸ و ۳/۹۵ درصد از کل روی به‌صورت قابل استفاده برآورد شد. غلظت Pb استخراج شده با DTPA-TEA در لجن فاضلاب ۳/۷۹ درصد از کل فلز

$\text{Cm}^{-1}$  نشان‌دهنده ترکیبات آروماتیک است. این طیف‌ها در لجن فاضلاب وجود ندارند و در طی گرماکافت و افزایش دما نمایان شده‌اند (۸). حضور طیف‌های ۳۴۲۰، ۱۴۲۰، ۱۰۳۵ و  $780 \text{ Cm}^{-1}$  نشان‌دهنده ساختار کربن سطحی در بیوچارها هستند و این ساختار شامل زنجیره هیدروکربنی و گروه‌های عاملی مانند هیدروکسیل و حلقه بنزن است. ساختارهای آروماتیکی با پیوند  $\pi$  پتانسیل قوی برای پیوند با فلزات سنگین دارند (۲).

با تبدیل لجن فاضلاب به بیوچار به‌طور کلی سطح ویژه افزایش یافت (جدول ۳). سطح بیوچار دمای ۳۰۰ نسبت به لجن فاضلاب کاهش یافته و سطح آن ۰/۷۲ سطح لجن بود. سطح بیوچار ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ به‌ترتیب ۲/۶۵، ۳/۶۵، ۸/۳۸ و ۵/۵۷ برابر لجن فاضلاب (به‌جز دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد) بود. با ایجاد منافذ ریز، سطحی ویژه در اثر افزایش دمای گرماکافت افزایش یافت. مقادیر سطح ویژه کمتر از  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  نشان‌دهنده تولید کربن غیرفعال در اثر گرماکافت مستقیم لجن فاضلاب است (۱۴).

افزایش سطح ویژه در اثر افزایش دما به‌دلیل تغییر در ساختار شیمیایی ماده اولیه و ایجاد ساختار آروماتیکی پیچیده‌تر در بیوچارها است. کاهش نواحی سطحی در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد نسبت به ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، ممکن است به‌دلیل نفوذ خاکستر یا بلوک شدن منافذ در بیوچار باشد (۲). اندازه قطر منافذ بیوچارها (به‌جز دمای ۳۰۰) نسبت به لجن فاضلاب کمتر بود و با افزایش دما میانگین قطر منافذ کاهش یافت و این کاهش در دمای ۶۰۰ سانتی‌گراد بیشتر بود که می‌تواند دلیلی برای سطح ویژه بیشتر نسبت به سایر بیوچارها باشد. با توجه به حجم کل منافذ می‌توان گفت که با تبدیل لجن به بیوچار و افزایش دما در بیوچارها تخلخل در آنها افزایش می‌یابد (۲).

### غلظت کل عناصر در بیوچارهای لجن فاضلاب

لجن فاضلاب از جمله مواد آلی است که وجود غلظت‌های متفاوت از فلزات سنگین در آن گزارش شده است (۱۱). مقدار کل عناصر سنگین در لجن فاضلاب و نمونه‌های بیوچار در

جدول ۳. خصوصیات سطح لجن و بیوچارها (BET)

میانگین قطر منافذ nm	حجم کل منافذ cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	سطح BET m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	منافذ Cm <sup>3</sup> (STP)g <sup>-1</sup>	دمای بیوچار (°C)
۱۹/۹۸	۰/۰۲۲	۴/۴۷	۱/۰۲	لجن فاضلاب
۳۲/۲۲	۰/۲۶۰	۳/۲۳	۰/۷۴	۳۰۰
۱۶/۳۱	۰/۰۴۸	۱۱/۸۹	۲/۷۳	۴۰۰
۱۴/۴۳	۰/۰۵۹	۱۶/۳۸	۳/۷۶	۵۰۰
۸/۴۳	۰/۰۷۹	۳۷/۵۷	۸/۶۳	۶۰۰
۱۳/۹۱	۰/۰۸۶	۲۴/۹۸	۵/۷۳	۷۰۰

جدول ۴. مقدار کل عناصر سنگین در لجن فاضلاب و نمونه‌های بیوچار در دماهای مختلف

بیوچار (درجه سانتی‌گراد)					لجن فاضلاب	فلزات سنگین
۷۰۰	۶۰۰	۵۰۰	۴۰۰	۳۰۰		
mg.kg <sup>-1</sup>						
۶۲۹	۵۹۴	۵۲۸	۵۱۲	۴۳۹	۴۳۴	Pb
۱۴۳۲	۱۳۸۶	۱۳۷۳	۱۱۸۰	۱۲۲۵	۹۴۱/۶	Zn
۶۳/۶۳	۵۸/۱۰	۵۲/۵۳	۴۹/۳۰	۴۳/۶۶	۳۴/۲۶	Ni
۱۴۱/۶۶	۱۳۰/۶	۱۱۶/۴۶	۱۱۰/۱۰	۱۰۱/۶	۷۷/۲۶	Cu
۱۰/۵۶	۹/۲۶	۸/۲۶	۷/۶۶	۶/۴۳	۵/۸۳	Co
۱۴/۴	۱۳/۲	۱۱/۰۳	۱۰/۳۳	۹/۶۵	۷/۷۶	Cd
۳۴۶	۳۰۷	۲۹۰	۲۷۹	۲۳۸	۱۸۶	Cr

جدول ۵. قابلیت استفاده Zn و Pb با عصاره گیر DTPA-TEA در لجن فاضلاب و بیوچارها

بیوچار (سانتی‌گراد)					لجن فاضلاب	فلز
۷۰۰	۶۰۰	۵۰۰	۴۰۰	۳۰۰		
mg/kg						
۱۲/۶۴ <sup>a</sup>	۱۱/۲۵ <sup>b</sup>	۹/۶۳ <sup>c</sup>	۷/۹۴ <sup>d</sup>	۶/۴۶ <sup>e</sup>	۱۲/۶۹ <sup>a*</sup>	Pb
۵۶/۷ <sup>b</sup>	۴۸/۳۴ <sup>c</sup>	۴۱/۳ <sup>d</sup>	۳۰/۸ <sup>e</sup>	۲۴/۲۵ <sup>f</sup>	۲۷۸ <sup>a</sup>	Zn

\* اعداد دارای حروف متفاوت، تفاوت معنی‌داری در سطح ۵ درصد دارند.



اکسیدهای آهن و منگنز در بیوجارها نسبت به سه بخش دیگر غلظت سرب بیشتر برآورد شد. در مقایسه با لجن فاضلاب، درصد جزء باقیمانده و جزء پیوند شده با ماده آلی در بیوجارها افزایش یافت. بنابراین پتانسیل زیست‌فراهمی (بخش ۴) و غیرسمی بودن سرب (بخش ۵) افزایش یافت. بیشتر فلزات سنگین بعد از گرماکافت در ماده جامد باقی مانده و باعث تغلیظ فلز در بخش‌های مختلف می‌شود. دمای گرماکافت بر مقدار باقیمانده فلزات سنگین تا اندازه‌ای متفاوت است. افزایش دمای گرماکافت به‌طور فزاینده‌ای باعث افزایش غلظت فلزات سنگین در باقیمانده شده، بنابراین بخش زیست‌فراهم فلزات سنگین در بیوجارها نسبت به لجن فاضلاب کاهش می‌یابد (۷). مقادیر فلز روی در جزءبندی لجن فاضلاب (جدول ۶) نشان داد بخش باقیمانده < پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز > پیوند با ماده آلی < پیوند با کربنات > قابل تبادل بود. این نتایج نشان می‌دهد که پتانسیل آبشویی و زیست‌فراهمی و سمیت روی در لجن فاضلاب وجود دارد.

با تبدیل شدن لجن فاضلاب به بیوجار در دماهای مختلف توزیع فلز روی دچار تغییرات شد. زیست‌فراهمی و سمیت آن کاهش یافت. در بخش پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز افزایش غلظت روی با افزایش دمای تولید بیوجار مشاهده شد اما در بخش ماده آلی، غلظت فلز روی نسبت به غلظت آن در لجن فاضلاب در تمامی دماهای بیوجار کاهش یافت. در تمامی بیوجارها مقدار روی در بخش باقیمانده نسبت به بخش باقیمانده لجن بین ۶ تا ۱۸ درصد افزایش یافت. این نتایج نشان داد با تبدیل لجن به بیوجار فلز روی بیشتر در بخش باقیمانده قرار گرفته و زیست‌فراهمی این فلز کاهش یافت. با تبدیل لجن خام به بیوجار فلزات سنگین بیشتر در جزء اکسید کننده و باقیمانده قرار می‌گیرند و در نتیجه خطر آبشویی آنها کاهش می‌یابد (۸). لو و همکاران (۱۱)، در جزءبندی فلزات سنگین در لجن فاضلاب نشان دادند که فلز روی به‌ترتیب در بخش‌های قابل احیا < جزء اکسید کننده > محلول در اسید/ قابل تبادل < باقیمانده حضور داشت. گرماکافت و تبدیل آن به بیوجار،

سرب عصاره‌گیری شده بود با تبدیل شدن لجن به بیوجار قابلیت استفاده سرب کاهش یافت.

با افزایش دمای تولید بیوجار غلظت Pb استخراج شده با DTPA-TEA افزایش یافت. دمای گرماکافت بر توزیع گونه‌های فلزی، سمیت و زیست‌فراهمی آنها تأثیرات متناقضی دارد در مقابل اثر آلاینده‌گی آن نسبت به لجن فاضلاب کمتر می‌شود (۱۱). pH بالاتر بیوجارها در مقایسه با لجن فاضلاب احتمالاً مانع انتشار فلزات شده است. بنابراین گرماکافت باعث کاهش شکل‌های محلول فلزات سنگین و تبدیل آنها به شکل‌های غیرقابل حل می‌شود (۹).

به‌طور گسترده‌ای پذیرفته شده است که زیست‌فراهمی و سمیت زیست‌محیطی فلزات سنگین در طبیعت بیشتر به ویژگی شیمیایی آنها وابسته است. مقادیر فلزات سنگین در بخش‌های مختلف فازهای جامد مانند لجن فاضلاب یا بیوجار را می‌توان با استخراج متوالی مشخص کرد. این مقادیر در روش تسیر و همکاران (۲۱) به پنج بخش تقسیم می‌شوند: بخش ۱: قابل تبادل، بخش ۲: جزء پیوند شده با کربنات، بخش ۳: جزء پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز، بخش ۴: جزء پیوند شده با ماده آلی و بخش ۵: جزء باقیمانده است. بخش ۱ و ۲، ۳ و ۴ قابلیت زیست‌فراهمی و سمیت، بخش ۴ پتانسیل زیست‌فراهمی و سمیت، بخش باقیمانده غیرسمی و بخش پایدار فلزات سنگین در فاز جامد است (۷). نتایج حاصل از جزءبندی Zn و Pb به روش تسیر و همکاران (۲۱) در دماهای مختلف در جدول ۶ آورده شده است. توزیع فلز سرب در بخش‌های مختلف در لجن فاضلاب نشان داد بیشترین غلظت سرب در مجموع دو بخش پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز و پیوند شده با ماده آلی قرار داشت، بنابراین لجن فاضلاب پتانسیل زیست‌فراهمی و سمیت فلز سرب را دارا بود.

نتایج نشان داد با تبدیل لجن به بیوجار مقادیر فلز سرب در تمامی بخش‌ها با افزایش دما افزایش یافت. که نشان‌دهنده تغلیظ فلز در اثر حرارت بود. سرب در بخش پیوند شده با کربنات‌ها کمتر از سایر جزءها بود. در بخش پیوند شده با

جدول ۶. جزءبندی Zn و Pb به روش تسیر و همکاران (۲۱) و مقایسه میانگین بین بخش‌ها

لجن فاضلاب		بیوپچار <sup>۰C</sup> ۳۰۰		بیوپچار <sup>۰C</sup> ۴۰۰		بیوپچار <sup>۰C</sup> ۵۰۰		بیوپچار <sup>۰C</sup> ۶۰۰		بیوپچار <sup>۰C</sup> ۷۰۰	
mg.kg <sup>-1</sup>											
Pb											
تبادلی	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
پیوند شده با کربنات	۱۸/۶۹ <sup>e*</sup>	۲۲/۵۶ <sup>cd</sup>	۱۹/۸۹ <sup>de</sup>	۲۶/۷۳ <sup>ab</sup>	۳۰/۳۸ <sup>d</sup>	۳۵/۲۲ <sup>a</sup>					
پیوند شده با اکسیدها	۹۳/۸۵ <sup>f</sup>	۱۳۸/۸۵ <sup>e</sup>	۲۱۱/۳۲ <sup>d</sup>	۲۲۱/۹۳ <sup>c</sup>	۲۴۱/۴۰ <sup>b</sup>	۲۶۰/۵۵ <sup>a</sup>					
پیوند شده با ماده آلی	۹۷/۳ <sup>f</sup>	۱۳۳/۴۵ <sup>d</sup>	۱۳۱ <sup>e</sup>	۱۶۰/۴۲ <sup>c</sup>	۱۶۴/۴۲ <sup>b</sup>	۲۰۱/۱۷ <sup>a</sup>					
باقیمانده	۱۲۴/۱۲ <sup>e</sup>	۱۴۴/۳ <sup>c</sup>	۱۵۳/۷۶ <sup>b</sup>	۱۲۱/۷۶ <sup>e</sup>	۱۵۹/۴۸ <sup>a</sup>	۱۳۳/۹۵ <sup>c</sup>					
Zn											
تبادلی	۲/۰۹ <sup>a</sup>	۱/۵۲ <sup>b</sup>	۰/۵ <sup>d</sup>	۰/۸۱ <sup>c</sup>	۰/۵۱ <sup>d</sup>	۰/۳۳ <sup>d</sup>					
پیوند شده با کربنات	۳/۲۲ <sup>a</sup>	۳/۵۲ <sup>b</sup>	۳/۱۹ <sup>b</sup>	۳/۶۸ <sup>b</sup>	۳/۹۶ <sup>b</sup>	۳/۳۳ <sup>b</sup>					
پیوند شده با اکسیدها	۲۸۲/۶۷ <sup>cd</sup>	۲۶۹/۲۸ <sup>d</sup>	۳۰۶/۳۶ <sup>cd</sup>	۳۲۵/۲ <sup>c</sup>	۳۵۰/۴ <sup>b</sup>	۴۴۲/۱۴ <sup>a</sup>					
پیوند شده با ماده آلی	۲۶۰/۳ <sup>a</sup>	۲۴۱/۷۲ <sup>b</sup>	۲۲۴/۴ <sup>c</sup>	۱۸۹/۲۵ <sup>d</sup>	۱۷۶/۸۸ <sup>e</sup>	۱۶۰/۱۴ <sup>f</sup>					
باقیمانده	۳۳۵/۵ <sup>b</sup>	۵۵۳/۶۶ <sup>a</sup>	۶۱۳/۳۵ <sup>a</sup>	۶۳۸/۹۱ <sup>a</sup>	۶۴۸/۱۳ <sup>a</sup>	۵۰۵/۵۶ <sup>a</sup>					

\*اعداد دارای حروف متفاوت، تفاوت معنی‌داری در سطح ۵ درصد دارند.

سطحی در اثر افزایش دمای گرماکافت باشد. غلظت فلزات سنگین با تبدیل لجن فاضلاب به بیوپچار و افزایش دمای تولید بیوپچار افزایش یافت. احتمالاً به دلیل کمتر بودن کاهش وزن فلزات سنگین نسبت به کاهش وزن ترکیبات آلی در طول گرماکافت باعث غنی شدن این فلزات سنگین در بیوپچار می‌شود. قابلیت استفاده فلزات روی و سرب با عصاره‌گیر DTPA-TEA نشان داد با تبدیل لجن به بیوپچار قابلیت استفاده روی و سرب در بیوپچارها نسبت به ماده خام اولیه کاهش یافت که می‌تواند به دلیل قرار گرفتن این فلزات در اثر تغلیظ و تغییر ساختار ماده اولیه در ساختار آروماتیکی بیوپچارهای تولید شده باشد. نتایج حاصل از جزءبندی فلز سرب و روی نشان داد لجن فاضلاب دارای قابلیت زیست‌فراهمی و سمیت فلز سرب و روی بود. در مقابل در بیوپچارها پتانسیل زیست‌فراهمی و غیرسمی بودن سرب افزایش یافت. توزیع فلز روی در لجن فاضلاب نشان داد بیشترین مقدار روی در بخش باقیمانده وجود دارد و با تبدیل آن به بیوپچار مقدار روی در جزء باقیمانده افزایش یافت که می‌تواند سمیت فلز روی در بیوپچارها را کاهش دهد.

باعث کاهش جزء محلول در اسید/ قابل تبادل شد. علاوه بر آن جزء قابل احیا کاهش و جزء اکسید کننده افزایش یافته که باعث می‌شود روی در بیوپچار به‌ویژه در محیط اکسیدی دارای پتانسیل زیست‌فراهمی و سمیت باشد.

### نتیجه‌گیری

بررسی ویژگی‌های عمومی نمونه‌های بیوپچار در دماهای مختلف نشان داد که با افزایش دمای تولید بیوپچار، درصد عملکرد، EC و درصد ماده آلی، درصد کربن، اکسیژن و نیتروژن کاهش در مقابل pH<sub>zpc</sub>، pH، درصد کربنات کلسیم، ظرفیت تبادل کاتیونی، افزایش یافت. در بررسی FT-IR مشخص شد پیک‌های مربوط به گروه عاملی OH به شکل آزاد یا هیدروکسیل در ساختار C-OH، COOH و گروه‌های -CH<sub>2</sub>-آلیفاتیک یا هیدروکربن‌های چرب آلی در لجن فاضلاب وجود دارد و با تبدیل آن به بیوپچار پیک‌هایی که نشان‌دهنده ساختارهای آروماتیکی پیچیده است نمایان شد. با تبدیل لجن فاضلاب به بیوپچار به‌طور کلی سطح ویژه افزایش یافت که می‌تواند به دلیل ایجاد منافذ ریز در نواحی

## منابع مورد استفاده

1. Agrafiotia, E., G. Bourasa, D. Kalderisb and E. Diamadopoulou. 2013. Biochar production by sewage sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 101: 72-78.
2. Chen, T., Y. Zhang, H. Wang, W. Lu, Z. Zhou and Y. Zhang. 2014. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. *Bioresource Technology* 164: 47-54.
3. Devi, P. and A. Saroha. 2014. Risk analysis of pyrolyzed biochar made from paper mill effluent treatment plant sludge for bioavailability and eco-toxicity of heavy metals. *Bioresource Technology* 162: 308-315.
4. Fryda, L. and R. Visser. 2015. Biochar for soil improvement: Evaluation of biochar from gasification and slow pyrolysis. *Agriculture* 5: 1076-1115.
5. Gaskin, J. W., C. Steiner, K. Harris, K. C. Das and B. Bibens. 2008. Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use. *Transactions of the ASABE* 51: 2061-2069.
6. Huang, H. and Z. Yuan. 2016. The migration and transformation behaviors of heavy metals during the hydrothermal treatment of sewage sludge: A Review. *Bioresource Technology* 200: 991-998.
7. Hu, Y., G. Chen, W. Ma, M. Yan and L. Han. 2016. Distribution and contamination hazards of heavy metals in solid residues from the pyrolysis and gasification. *Journal of Residuals Science & Technology* 13: 87-96.
8. Jin, J., Y. Lia, J. Zhang, S. Wu, Y. Cao, P. Liang, J. Zhang, M. Hung, M. Wang, S. Shand and K. Christie. 2016. Influence of pyrolysis temperature on properties and environmental safety of heavy metals in biochars derived from municipal sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials* 320: 417-426.
9. Khanmohammadi, Z., M. Afyuni and M. R. Mosaddeghi. 2015. Effect of pyrolysis temperature on chemical and physical properties of sewage sludge biochar. *Waste Management & Research* 33: 275-283.
10. Liu, T., B. Liu and W. Zhang. 2014. Nutrients and heavy metals in biochar produced by sewage sludge pyrolysis: Its application in soil amendment. *Polish Journal of Environmental Studies* 23: 271-275.
11. Lu, T., H. Yuan, Y. Wang, H. Huang and Y. Chen. 2016. Characteristic of heavy metals in biochar derived from sewage sludge Mater Cycles. *Waste Management* 18: 725-733.
12. Loeppert, R. H. and D. L. Suarez. 1996. Carbonate and gypsum. pp. 437-474. In: Sparks D. L. (ed.) *Methods of Soil Analysis*. Soil Science Society of America. Madison.
13. Mahmood, T., M. Saddique, A. Naeem, P. Westerhoff, S. Mustafa and A. Alum. 2011. Comparison of Different Methods for the Point of Zero Charge Determination of NiO. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50: 10017-10023.
14. Mendez, A., M. Terradillos and G. Gasco. 2013. Physicochemical and agronomic properties of biochar from sewage sludge pyrolysed at different temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 102: 124-130.
15. Novak, J., I. Lima, B. Xing, J. Gaskin, C. Steiner and K. Das. 2009. Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand. *Annals of Environmental Science* 3: 195-206.
16. Rashid, I., G. Murtaza, Z. Ahmad and M. Farooq. 2018. Effect of humic and fulvic acid transformation on cadmium availability to wheat cultivars in sewage sludge amended soil. *Environmental Science and Pollution Research* 25: 16071-16079.
17. Rhoades, J. D. 1996. Salinity: electrical conductivity and total dissolved Solids. PP. 417-435. In: Sparks D. L. (e.d). *Methods of Soil Analysis*. Soil Science Society of America Journal Madison.
18. Song, X. D., X. Y. Xue, D. Z. Chen, P. J. He and X. H. Dai. 2014. Application of biochar from sewage sludge to plant cultivation: Influence of pyrolysis temperature and biochar-to-soil ratio on yield and heavy metal accumulation. *Chemosphere* 109: 213-220.
19. Sposito, G., L. J. Lund and A. Chang. 1982. Trace metal chemistry in arid-zone fild soil amended with sewage sludge. I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. *Soil Science Society of America Journal* 46: 260-264.
20. Sumner, M. E. and P. M. Miller. 1996. Cation exchange capacity and exchange coefficient. PP. 1201-1230. In: Sparks D.L. (ed.). *Methods of Soil Analysis*. Soil Science Society of America Journal. Madison.
21. Tessier, A., P. G. C. Campbell and M. Bisson. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51: 844-851.
22. Yang, X., J. Liu, M. Kim, H. Huang, K. Lu, X. Guo, L. He, X. Lin, L. Che, Z. Ye and H. Wang. 2016. Environ effect of biochar on the extractability of heavymetals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and enzyme activity in soil. *Environmental Science and Pollution Research* 23: 974-984.
23. Yuan, X., L. Leng, H. Huang, X. Chen, H. Wang, Z. Xiao, Y. Zhai, H. Chen and G. Zeng. 2015. Speciation and environmental risk assessment of heavy metal in bio-oil from liquefaction/pyrolysis of sewage sludge. *Chemosphere* 120: 645-652.

24. Zielinska, A., P. Oleszczuk, B. Charmas, J. Skubiszewska-Zieba and Z. Pasieczna-Patkowska. 2015. Effect of sewage sludge properties on the biochar characteristic. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 112: 201-213.

## Sewage Sludge Biochar: Physicochemical Properties and Fractionation of Zinc and Lead Metals

F. Khaefi\*, A. R. Hosseinpour and H. R. Motaghian<sup>1</sup>

(Received: September 5-2020; Accepted: July 19-2021)

### Abstract

One of the significant factors affecting biochar properties is the pyrolysis temperature. This study aimed to investigate the effect of pyrolysis temperature on the properties and fractionation of Zn and Pb in biochars produced by sewage sludge. Biochars were prepared at temperatures of 300 to 700 °C and the physicochemical properties, availability, and fractionation of Zn and Pb were investigated. The results showed that pH, pHzpc, percentage of calcium carbonate, cation exchange capacity, specific surface area, and porosity in biochars were higher than in the feedstock. By increasing biochar production temperature, the mentioned properties increased. FT-IR revealed that the OH functional group is present in free form, either in the structure of C-OH and -COOH and aliphatic-CH<sub>2</sub> groups in the sewage sludge. By converting sewage sludge to biochar, the intensity of these peaks decreased. In contrast, peaks representing complex aromatic structures appeared. The availability of Zn and Pb in biochar was reduced as compared to sewage sludge. The results of fractionation indicated that sewage sludge has bio-availability and toxicity of Pb and Zn. The amount of oxide and residual fractions of these two metals increased by converting sewage sludge to biochar at different temperatures. Therefore, it seems that biochar production from sewage sludge reduces the toxicity and bio-availability of Zn and Pb. Also, by incrementing the temperature of production, the bio-availability potential (bonding with organic matter), and non-toxicity (residual) of these metals increased.

**Keywords:** Sewage sludge biochar, Pyrolysis temperature, Availability, Fractionation, Pb, Zn.

---

<sup>1</sup>- Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahrekord University, Shahrekord, Iran.

\*: Corresponding author, Email: [khaefif@yahoo.com](mailto:khaefif@yahoo.com)