



## بررسی برخی از ویژگی‌های شیمیایی، مورفولوژیکی و خطرات آلودگی فلزات سنگین در

### لجن فاضلاب و بیوجار آن در دماهای مختلف

فروغ خائفی\*، علیرضا حسینی پور و حمیدرضا متقیان

دکتری گروه علوم خاک، دانشگاه شهرکرد؛ khaefif@yahoo.com

استاد گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد؛ hosseinpur-a@agr.sku.ac.ir

دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد؛ motaghian.h@yahoo.com

«مقاله پژوهشی»

دریافت: ۱۴۰۱/۱۲/۱ و پذیرش: ۱۴۰۲/۱۲/۲۱

#### چکیده

گرماکافت به عنوان یک فن آوری اقتصادی و سازگار با محیط زیست برای تسهیل بازیافت و کاهش خطر زیست محیطی لجن فاضلاب حائز اهمیت است. هدف از این پژوهش مطالعه تغییرات ساختار، سطح ویژه و منافذ بیوجار، خصوصیات شیمیایی و ارزیابی خطر آلودگی فلزات سنگین روی و سرب در اثر گرماکافت لجن فاضلاب بود. بیوجار لجن فاضلاب به مدت ۲ ساعت در شرایط محدود اکسیژن در دماهای ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سلسیوس تهیه شدند. سطح ویژه و بررسی منافذ با استفاده از ایزوترم جذب  $N_2$ ، معادله BET و تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تعیین شدند. خطر آلودگی فلزات سرب و روی با استفاده از روش جزءبندی BCR و فاکتورهای آلودگی ارزیابی شد. نتایج نشان داد سطح ویژه بیوجار تحت تأثیر دماهای ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سلسیوس به ترتیب ۲/۶۵، ۳/۶۵، ۸/۳۸، ۵/۵۷ برابر لجن بود. با مقایسه حجم کل و میانگین قطر منافذ، بیوجار تخلخل بیشتری نسبت به لجن فاضلاب داشت. عمده منافذ موجود در بیوجارها از نوع مزو (۱۹/۹۸-۸/۳۴ نانومتر) بود. ساختار مورفولوژیکی لجن فاضلاب صاف و نامنظم و بیوجارها دارای سطحی متخلخل و ناهموارتر بودند. حضور ساختارهای آروماتیکی به شکل لانه زنبوری در دماهای بالا به ویژه دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس به وضوح قابل تشخیص بود. خطر زیست محیطی ( $E_r$ ) برای لجن فاضلاب و بیوجارها در رده کم قرار داشت. با تبدیل لجن به بیوجار، فاکتور آلودگی (Cr) روی و سرب، بیش از ۵۰٪ کاهش یافت. تبدیل لجن به بیوجار سبب افزایش سطح، تخلخل بیشتر و تثبیت کربن به شکل ترکیبات آروماتیکی شد. به دلیل کاهش فاکتور آلودگی فلزات و احتمال خطر زیست محیطی در بیوجارها، از این مواد میتوان به عنوان جاذب یا اصلاح کننده در محیط‌های مختلف استفاده کرد.

کلمات کلیدی: دمای گرماکافت، فاکتور آلودگی روی و سرب، سطح ویژه، خطر زیست محیطی



## مقدمه

رشد جمعیت، توسعه اقتصادی، شهرنشینی سریع، افزایش استانداردهای بهداشت عمومی و سیستم‌های بهداشتی بهبود یافته، منجر به ایجاد تعداد زیادی تصفیه‌خانه فاضلاب در سراسر جهان شده است. در نتیجه، تولید لجن فاضلاب از شبکه‌های تصفیه‌خانه به‌طور مداوم در طول سالهای اخیر افزایش یافته است (یودیانگا و همکاران، ۲۰۱۸). به دلیل وجود عناصر و ترکیبات مضر مانند فلزات سنگین، باکتری‌های بیماری‌زا، ویروس‌ها، ترکیبات آلی سمی در لجن که می‌تواند مسمومیت حاد و مزمن را برای محیط زیست و سلامت انسان ایجاد کند، مقررات سختگیرانه‌ای برای محدود کردن استفاده مستقیم از لجن فاضلاب در دنیا اعمال شده است (لو و همکاران، ۲۰۱۶). در حال حاضر، گزینه‌های موجود برای دفع لجن شامل محل‌های دفن زباله (۱۴٪)، سوزاندن (۲۷٪)، برنامه‌های کشاورزی (۴۲٪) و سایر بخش‌های صنعتی (۱۷٪) مانند بازیافت انرژی، مواد جاذب و غیره می‌باشد (سینق و همکاران، ۲۰۲۰). گرماکافت یک رویکرد امیدوار کننده در مدیریت لجن فاضلاب است. گرماکافت، تجزیه حرارتی لجن فاضلاب در شرایط محدود یا فاقد اکسیژن است که حجم لجن را به حداقل می‌رساند، عوامل بیماری‌زا و انگلی را از بین برده و مواد آلی را به انرژی زیستی تغییر می‌دهد (جین و همکاران، ۲۰۱۷). این روش مزایایی مانند کاهش تغییرات آب و هوایی جهان را فراهم کرده و نگرانی‌های زیست محیطی، به دلیل مدیریت پسماند مواد جامد، از بین می‌برد (تومازیک و همکاران، ۲۰۲۰). در مقایسه با جامدات زیستی لجن فاضلاب به عنوان یک ماده ناهمگن حاوی مقدار قابل توجهی ترکیبات معدنی است که با فرآیند گرماکافت نمی‌توان آن را کاهش داد و بازده محصول جامد معدنی بالاتر است. بعد از تهیه بیوچار از لجن فاضلاب باید ویژگی‌هایی همچون بازده بیوچار، مقدار فلزات سنگین تثبیت شده در آن و ساختار بیوچار از لحاظ مورفولوژی و سطح مورد ارزیابی قرار گیرد

و با استانداردهای موجود سنجیده شود (رک و همکاران، ۲۰۲۰).

مطالعات متعددی نشان داد، ماده اولیه و دمای گرماکافت در تهیه بیوچار از جمله بیوچار لجن فاضلاب به طور قابل توجهی بر خصوصیات مختلف آن تأثیرگذار است (بهشتی و همکاران ۱۳۹۵، خانمحمدی و همکاران، ۲۰۱۵، کریمی و همکاران، ۲۰۱۷ و دخت و همکاران ۲۰۱۷). علاوه بر ماده اولیه و دمای گرماکافت، ویژگی‌های بیوچار تحت تأثیر زمان و سرعت اعمال گرما، اکسیژن و فشار نیز می‌باشد. بیوچار می‌تواند حاوی ورقه‌های بلوری گرافن و ترکیبات آروماتیکی بی‌شکل باشد. ترکیبات آروماتیکی به‌طور عمده دارای عناصر اکسیژن، نیتروژن، فسفر و گوگرد هستند. حضور این عناصر در حلقه آروماتیکی نقش زیادی در ناهمگنی و واکنش‌پذیر بودن سطح بیوچار دارند (شعبان و همکاران، ۲۰۱۸).

دمای گرماکافت نقش اصلی در مشخصات و کیفیت بیوچار لجن فاضلاب دارد (خانمحمدی و همکاران، ۲۰۱۵ و کریمی و همکاران ۲۰۱۷). با افزایش دمای گرماکافت، میزان خاکستر افزایش یافته اما عملکرد بیوچار کاهش می‌یابد. دمای گرماکافت همچنین بر خصوصیات سطح و ماهیت اسیدی بیوچار لجن فاضلاب تأثیر می‌گذارد (حسین و همکاران، ۲۰۱۷). بیوچار تولید شده در دمای پایین‌تر به طور کلی ماهیت اسیدی دارد، در حالی که در دمای بالا قلیایی است. ماهیت قلیایی بیوچار در دمای بالای ۵۰۰ درجه سلسیوس به دلیل آزاد شدن اکسید سدیم است که باعث افزایش pH بیوچار می‌شود. دمای گرماکافت همچنین بر مورفولوژی و ساختار بیوچار تأثیر دارد. با افزایش دما، سطح ویژه و سطح منافذ افزایش می‌یابد. با این حال، دمای بالا باعث کاهش تخلخل بیوچار می‌شود اما صافی ساختار سطح و ساختار آروماتیکی را افزایش می‌دهد (گائو و همکاران، ۲۰۱۷). به احتمال زیاد به دلیل تجزیه مواد آلی و تشکیل منافذ ریز

(۲۰۱۷) با استفاده از بیوپچار لجن فاضلاب، تغییرات جذب و تحرک منگنز، روی، کروم و مس را ارزیابی کردند. مطالعه آنها نشان داد بیوپچار لجن فاضلاب از تحرک فلزات سنگین می‌کاهد بنابراین می‌توان از آن به عنوان اصلاح کننده استفاده کرد. به دلیل افزایش غلظت فلزات سنگین در بیوپچارهای آن به دلیل گرماکافت، ارزیابی خطر زیست محیطی این فلزات در لجن فاضلاب و بیوپچار آن، منجر به تصمیم‌گیری مناسب و میزان استفاده بهینه از آنها در چرخه عناصر غذایی خواهد شد. برای ارزیابی خطر بالقوه آلودگی مربوط به حضور فلزات سنگین در لجن فاضلاب، از روش‌های جزءبندی استفاده می‌شود. با تعیین جزءهای فلزات سنگین، می‌توان در دسترس بودن آنها برای گیاهان یا ریزجانداران خاک و در نتیجه سمیت بالقوه آنها را ارزیابی کرد. استخراج متوالی BCR یکی از روش‌های جزءبندی بوده و شامل جزءهای: محلول در آب و تبادل (F1)، متصل به کربنات‌ها و اکسیدهای (F2) Fe-Mn، متصل به مواد آلی و سولفیدها (F3) و باقیمانده (F4) است (بوگازس و اولزوک، ۲۰۲۰). مقدار کل فلز سنگین معمولاً براساس قابلیت دسترسی زیستی به سه دسته زیست فراهم، زیست‌فراهمی بالقوه و غیر زیست‌فراهم تقسیم می‌شوند. جزء قابل حل در اسید و قابل تبادل و همچنین قابل احیا (F1 و F2) در دسته فلزات زیست فراهم قرار گرفته و به شدت در معرض آبخوبی هستند. جزء قابل اکسید (F3) به عنوان فلزات با زیست فراهم بالقوه، به‌سختی آبخوبی شده و تحت شرایط اکسیدی و اسیدی شدید، آبخوبی می‌شوند. جزء باقیمانده در گروه غیرزیست‌فراهم قرار گرفته و آبخوبی نمی‌شوند (جین و همکاران، ۲۰۱۶).

برای مشخص شدن خطر آلاینده‌گی فلزات سنگین از شاخص‌های فاکتور آلودگی (C<sub>f</sub>) و احتمال خطر زیست محیطی (E<sub>f</sub>) استفاده می‌شود (زاهو و همکاران، ۲۰۱۲) و در لجن فاضلاب و بیوپچارهای آن بر اساس جزءبندی به روش BCR محاسبه می‌شوند با توجه به مطالب گفته‌شده به دلیل حضور منافذ با اندازه‌های مختلف و سطح ویژه بالا بیوپچار

یک همبستگی مثبت بین حجم منافذ ریز بیوپچار و مساحت آن وجود دارد (تومازیک و همکاران، ۲۰۲۰). در دمای پایین گرماکافت، چگالش مواد فرار آلی رخ داده و سبب گرفتگی منافذ می‌شود در نتیجه، سطح برای جذب، کاهش می‌یابد (فرایدا و ویسر، ۲۰۱۵). در مقابل دمای بالا و تبخیر مواد و ایجاد فضاهای خالی در بیوپچار آن را متخلخل‌تر می‌کند (سینق و همکاران، ۲۰۲۰). با افزایش دما ممکن است لایه‌های گرافن بسیار نامنظم توسعه یافته و سبب تشکیل منافذ ریز بیشتر در ساختار بیوپچار شود. ترک‌خوردگی سطح بیوپچار و ایجاد فضاهای خالی در داخل آن، به دلیل خروج انواع ترکیبات آلی طی فرایند گرماکافت، سبب افزایش سطح قابل‌دسترس خارجی می‌شوند (زی و همکاران، ۲۰۱۶).

توزیع اندازه منافذ در بیوپچار به صورت میکروپورها، مزوپورها و ماکروپورها هستند که فاکتورهای مهم در نحوه عملکرد بیوپچار هستند. منافذ موجود در بیوپچار به منافذ نانو (< ۹ nm)، منافذ میکرو (< ۲ nm)، منافذ مزو (۵۰-۲۰۰ nm) و منافذ بزرگ (> ۵۰۰ nm) دسته‌بندی شده‌اند. هر چه توزیع منافذ به سمت منافذ میکرو باشد سطح کل بیوپچار بزرگتر است (لهمن و جوزف، ۲۰۱۵). بررسی ساختار بیوپچارها با استفاده از روش میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، امکان ریخت‌شناسی فیزیکی و بررسی تخلخل مواد جامد را فراهم می‌کند (کیم و همکاران، ۲۰۱۳). بررسی بیوپچارهای تهیه شده در دمای مختلف با استفاده از SEM نشان داد به دلیل وجود آلاینده‌های مختلف آلی و غیرآلی، لجن فاضلاب دارای لایه‌ای بشقاب مانند با ساختار نازک، صاف و متراکم است (برولمن و همکاران، ۲۰۱۷).

شرایط گرماکافت، دما و ماده خام باعث ایجاد ویژگی‌های متمایز کننده بیوپچار شده و بر کارایی آن برای فلزات سنگین مختلف تأثیر می‌گذارد (لیما و همکاران، ۲۰۱۴). دخت و همکاران (۲۰۱۷) گزارش کردند در دماهای بالای گرماکافت، غلظت فلزات سنگین، pH خاک، مقدار خاکستر و ساختار آروماتیکی افزایش یافت. ژو و همکاران،

کل فلزات روی و سرب (جین و همکاران، ۲۰۱۶) تعیین شدند.

(۱)

۱۰۰ \* (وزن اولیه لجن / وزن بیوپچار حاصل) = عملکرد

مقادیر عناصر C, N, H, O و S با دستگاه بررسی (element analysis instrument Cotech 4010, Italy)

سطح ویژه و بررسی منافذ با استفاده از همدمای جذب N<sub>2</sub>,

سطح BET و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، تعیین

شدند. سطح، Brunauer-Emmett-Teller (BET).

مساحت هر گرم نمونه است و معمولاً با جذب فیزیکی گاز

نیتروژن N<sub>2</sub> و CO<sub>2</sub> روی سطح بیوپچار در دمای نیتروژن مایع

اندازه گیری می شود. (جین و همکاران، ۲۰۱۶). توانایی ایجاد

زیستگاه های میکروبی، ایجاد هسته های خاکدانه، حفظ آب و

مواد مغذی اضافه شده، و حذف آلاینده ها به سطح (BET)

وابسته است. سطح (BET) معیاری برای کیفیت و ویژگی های

بیوپچار است و با توجه به دمای گرمایافت مورد استفاده در

تهیه بیوپچار، ترجیحاً باید بیشتر از ۱۵۰ مترمربع برگرم

باشد جزء بندی فلزات روی و سرب در لجن فاضلاب و

بیوپچارهای آن مطابق روش BCR (رائورت و

همکاران، ۱۹۹۹). که جزئیات آن در جدول ۱ آورده شده،

انجام و غلظت فلزات با استفاده از دستگاه جذب اتمی (مدل

جی بی سی، ۹۳۲) تعیین شد.

جدول ۱- خلاصه روش BCR مورد استفاده در جزء بندی روی و سرب

زمان-دما	عصاره گیرها	جزء های فلزات
۱۶ ساعت شیک در دمای آزمایشگاه	۴۰ میلی لیتر اسید استیک ۰/۱۱ مولار	قابل حل در اسید و تبادل
۱۶ ساعت شیک در دمای آزمایشگاه	۴۰ میلی لیتر Na <sub>2</sub> OH-HCl، ۰/۵ مولار (pH=۱/۵)	کربناتها، اکسیدها و قابل احیا
۱ ساعت شیک در دمای آزمایشگاه +	۱۰ میلی لیتر آب اکسیژنه ۸/۸ مولار +	پیوند شده با ماده آلی، قابل اکسید
۲ ساعت در دمای ۸۵°C	۵۰ میلی لیتر آمونیوم استات (pH=۲)	
۱۶ ساعت در دمای ۸۰°C	هضم با اسید نیتریک ۴ مولار	باقیمانده

احتمال خطر زیست محیطی (E<sub>r</sub>) و فاکتور آلودگی (C<sub>f</sub>) با استفاده از روابط زیر محاسبه شدند

$$C_f = (F_1 + F_2 + F_3) / F_4 \quad (2)$$

$$E_r = T_r * C_f \quad (3)$$

C<sub>f</sub>: فاکتور آلودگی<sup>۱</sup>، مجموع جزء های محلول در اسید و قابل

تبادل (F<sub>1</sub>)، قابل احیا (F<sub>2</sub>) و قابل اکسید (F<sub>3</sub>) (جزء قابل

دسترس در BCR)، F<sub>4</sub>: جزء باقیمانده، E<sub>r</sub>: احتمال خطر

<sup>1</sup> - Contamination factor

اولیه بوده و با افزایش دما افزایش می‌یابد (رک و همکاران، ۲۰۲۰).

بیوچارهای تولید شده دارای pH قلیایی و با افزایش دمای گرماکافت، pH افزایش یافت. با تبدیل لجن فاضلاب به بیوچار در دماهای مختلف، تقریباً همه اکسیدهای فلزی و مواد معدنی به عنوان محتوای خاکستر در بیوچارها حفظ می‌شوند و می‌تواند دلیل بر خصلت قلیایی و افزایش pH باشند. همبستگی مثبت بین دمای بیوچار و pH ( $r=0.98$  و  $P<0.05$ )، همچنین بین pH و خاکستر ( $r=0.92$  و  $P<0.05$ ) وجود داشت. این نتایج می‌تواند نشان دهد که مقدار خاکستر بیوچار اثر قابل توجهی بر قلیانیت بیوچارها داشته است. حضور ساختارهای آروماتیکی در بیوچارها نیز به عنوان عامل موثر بر pH قلیایی بیوچارها معرفی شده است. سایر محققین نیز چنین نتایجی را گزارش کرده‌اند (مندز و همکاران، ۲۰۱۳، چن و همکاران، ۲۰۱۴ و جین و همکاران، ۲۰۱۷). قابلیت هدایت الکتریکی (EC) لجن فاضلاب ۶/۲۵ دسی زیمنس بر متر اندازه‌گیری شد (جدول ۲)، در حالی که EC بیوچارهای آن با کاهش قابل توجه همراه بود که نشان‌دهنده کاهش نمک‌های محلول در بیوچار است. EC به نوع ماده خام و شرایط گرماکافت وابسته بوده و با افزایش دمای گرماکافت و افزایش مقدار خاکستر، حلالیت نمک‌ها و فلزات کاهش می‌یابد (مندز و همکاران، ۲۰۱۳). این روند می‌تواند به تجزیه نمک‌های قابل حل در دماهای بالای گرماکافت نیز نسبت داد (یوان و همکاران، ۲۰۱۵) و با افزایش دمای گرماکافت این پارامتر می‌تواند کاهش یابد (رک و همکاران، ۲۰۲۰).

زیست محیطی برای هر یک از فلزات سنگین است.  $T_r$ : فاکتور پاسخ سمیت<sup>۲</sup> برای فلزات سنگین، در مباحث بررسی آلودگی این فلزات تعریف شده است. این فاکتور برای روی ۱ و برای سرب ۵ در نظر گرفته شد (جین و همکاران، ۲۰۱۷). شاخص %RAC (رابطه ۴) به عنوان خطر محیطی ناشی از وجود فلزات سنگین در جزء قابل تبادل توصیف می‌شود (جین و همکاران، ۲۰۱۷).

$$\%RAC = (F1)/(F2 + F3 + F4) \quad (4)$$

## نتایج و بحث

### ویژگی‌های بیوچار لجن فاضلاب

ویژگی‌های لجن فاضلاب و بیوچارهای آن در جدول ۲ آورده شده است. به طور کلی درصد عملکرد بیوچار با افزایش دمای تولید بیوچار کاهش یافت. کاهش عملکرد احتمالاً به دلیل تبدیل و تغییرات در طول گرماکافت بوده و می‌توان آن را به تجزیه مواد خام اولیه و یا واکنش‌های ثانویه در باقیمانده جامد در اثر گرماکافت نسبت داد. درصد خاکستر در بیوچارها در مقایسه با لجن بیشتر و با افزایش دما مقدار خاکستر ۱۷٪ افزایش یافت. این نتیجه می‌تواند نشان‌دهنده تغلیظ بیشتر ترکیبات معدنی در طول فرآیند تجزیه در اثر گرماکافت باشد نتایج مشابهی توسط سایر پژوهشگران گزارش شده است (آگروفیتی و همکاران ۲۰۱۳، جین و همکاران، ۲۰۱۷). به طور کلی مقدار خاکستر معدنی یک معرف از مواد معدنی و عناصر غذایی موجود پس از حذف مواد آلی و آب در طی گرماکافت است. بنابراین مقدار خاکستر در بیوچار منعکس کننده محتوای مواد معدنی در ماده خام

جدول ۲- برخی خصوصیات فیزیکوشیمیایی لجن فاضلاب و بیوچارهای تهیه شده در دماهای مختلف

دمای بیوچار (°C)	عملکرد %	خاکستر %	pH	EC dS.m <sup>-1</sup>	C	O	N %	H	H/C	O/C
لجن فاضلاب	-	۴۴	۶/۵	۳۶/۲۵	۳۲/۱۷	۳۲/۲۹	۵/۸۸	۵/۵۱	۰/۱۵۶	۰/۵۴۲
۳۰۰	۷۶/۰*	۵۸	۷/۳	۱/۸۳	۲۸/۳۲	۱۸/۳۲	۴/۰۳۶	۱/۳۷	۰/۱۳۱	۰/۴۸۵
۴۰۰	۶۵/۵	۴۴/۳	۸/۶	۱/۹۸	۲۲/۰۲	۱۲/۷۱	۲/۸۷	۱/۹۶	۰/۱۱۱	۰/۴۶۶
۵۰۰	۳۳/۵	۴۵/۴	۱۰/۵	۱/۶۲	۲۱/۵۰	۱۲/۰۴	۲/۸۵	۱/۰۷	۰/۱۱۳	۰/۴۵۴
۶۰۰	۵۶/۷۵	۷۰/۲	۱۰/۳	۱/۶۳	۲۱/۹۲	۱۲/۰۸	۲/۸۱	۰/۹۷	۰/۱۰۹	۰/۴۱۳

<sup>2</sup>- Toxic response factor

EC: هدایت الکتریکی - C: کربن آلی - نسبت های مولی H:C درجه آروماتیکی و O:C پایداری ساختار - \* اعداد دارای حروف متفاوت، تفاوت معنی داری در سطح ۵ درصد دارند (آزمون دانکن)

از اکسیژن پایه در گروه های عاملی است (رک و همکاران، ۲۰۲۰). نسبت کوچکتر به معنی ساختار آروماتیکی قوی تر می باشد (یوان و همکاران، ۲۰۱۵). نسبت O/C در لجن فاضلاب ۰/۵۴۲ بود. این نسبت در بیوپچارهای دماهای مختلف در مقایسه با لجن فاضلاب کاهش یافت و در نمونه های بیوپچار نیز با افزایش دما از ۳۰۰ به ۷۰۰ کاهش نسبت O:C مشاهده شد. نسبت O:C کمتر از ۰/۲ مربوط به پایداری بیش از ۱۰۰۰ سال، نسبت بین ۰/۲-۰/۶ مربوط به پایداری ۱۰۰-۱۰۰۰ سال و نسبت بیش از ۰/۶ مربوط به پایداری کمتر از ۱۰۰ سال است (رک و همکاران، ۲۰۲۰). بنابراین بیوپچارهای تولید شده در این مطالعه بین ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ سال پایدار هستند. نسبت H/C نیز نشان دهنده درجه آروماتیکی شدن بیوپچار در طی فرایند گرماکافت است. با افزایش دما، این نسبت از ۰/۱۳۱ در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس به ۰/۱۰۳ در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس کاهش یافت. نسبت O/C و H/C در بیوپچارهای دمای بالاتر کمتر از بیوپچارهای تهیه در دمای پایین تر است که نشان دهنده خاصیت آروماتیکی، آبگریزی و کاهش قطبیت بیوپچار با افزایش دما می باشد (فرایدا و ویسر، ۲۰۱۵). مقدار کل فلزات روی و سرب در لجن فاضلاب و بیوپچارهای آن در جدول ۳ آورده شده است. لجن فاضلاب به عنوان منبعی از مواد آلی و حاوی غلظت های متفاوت از فلزات سنگین است.

تجزیه عناصر لجن فاضلاب و نمونه های بیوپچار (جدول ۲)، نشان داد با تبدیل لجن به بیوپچار و افزایش دمای گرماکافت درصد کربن، اکسیژن و نیتروژن کاهش یافت که نشان دهنده تبخیر این مواد در طی فرایند گرماکافت است (آگروفیتی و همکاران، ۲۰۱۳). کربن در دو بخش کربن آلی و کربن معدنی و مجموع این دو به عنوان کربن کل در لجن فاضلاب و بیوپچارها وجود دارد. مقدار کربن کل و کربن آلی به نوع ماده خام اولیه وابسته است. از کربن آلی برای محاسبه نسبت های مولی H:C در تعیین درجه آروماتیکی و O:C برای تعیین پایداری ساختار استفاده می شود (رک و همکاران، ۲۰۲۰). با تبدیل لجن به بیوپچار و افزایش دمای گرماکافت درصد C، کاهش یافت که نشان دهنده تبخیر آن در طی فرایند گرماکافت است. در این مطالعه با افزایش دما تا ۵۰۰ درجه سلسیوس مقدار C کاهش یافت. در آزمایشات مختلف که بر روی مواد خام اولیه متفاوت در تهیه بیوپچار 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 آب زدایی بیوپچار می باشد (آگروفیتی و همکاران، ۲۰۱۳، زلنيسکا و همکاران، ۲۰۱۵ و رک و همکاران، ۲۰۲۰). از نسبت O:C (جدول ۲) می توان برای پیش بینی پایداری بیوپچار در خاک استفاده کرد. این نسبت به طور معمول با افزایش دمای گرماکافت کاهش می یابد، که نشانگر بیوپچار پایداری تر با محتوای کمتری

جدول ۳- مقدار کل عناصر سنگین در لجن فاضلاب و بیوپچار در دماهای مختلف

فلزات سنگین	لجن فاضلاب	بیوپچار (درجه سلسیوس)				
		۳۰۰	۴۰۰	۵۰۰	۶۰۰	۷۰۰
		mg.kg <sup>-1</sup>				
Pb	<sup>d</sup> ۴۳۴	<sup>d</sup> ۴۳۹	<sup>c</sup> ۵۱۲	<sup>c</sup> ۵۲۸	<sup>b</sup> ۵۹۴	<sup>a</sup> ۶۲۹
Zn	<sup>e</sup> ۹۴۱/۶	<sup>c</sup> ۱۲۲۵	<sup>d</sup> ۱۱۸۰	<sup>b</sup> ۱۳۷۳	<sup>b</sup> ۱۳۸۶	<sup>a</sup> ۱۴۳۲

\* اعداد دارای حروف متفاوت، تفاوت معنی داری در سطح ۵ درصد دارند (آزمون دانکن)

بیوپچار در دماهای ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ به ترتیب ۲/۶۵، ۸/۳۸، ۳/۶۵

و ۵/۵۷ برابر لجن فاضلاب برآورد شدند. مقادیر نواحی سطحی کم BET ( $100\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) نشان دهنده تولید کربن غیر فعال در اثر گرماکافت مستقیم لجن فاضلاب می‌باشد (مندز و همکاران، ۲۰۱۳). این افزایش سطح ممکن است به دلیل تغییر در ساختار شیمیایی ماده اولیه و ایجاد ساختارهای آروماتیکی باشد. نواحی سطحی BET به ویژگی‌های ماده خام و دمای گرماکافت، سرعت حرارت دادن و زمان واکنش در ارتباط است (آگروفیتی و همکاران، ۲۰۱۳). از طرفی کاهش نواحی سطحی در دمای ۷۰۰ درجه نسبت به ۶۰۰ درجه سلسیوس، ممکن است به دلیل نفوذ خاکستر یا بلوکه شدن میکروپورها در بیوپچار باشد. هوانگ و همکاران (۲۰۱۸) گزارش کردند افزایش سطح BET به دلیل تجزیه ماده آلی و اثر کاتالیزوری عناصر فلزی موجود در ماده اولیه در طی فرایند گرماکافت است.

با افزایش دمای تولید بیوپچار غلظت کل عناصر سرب و روی در مقایسه با لجن فاضلاب به طور متوسط به

ترتیب ۲۴/۵٪، ۴۰٪ افزایش یافت. جدا شدن ترکیبات آلی و برخی از مواد معدنی، مانند کربنات با افزایش دمای گرماکافت در غنی شدن فلزات سنگین مشارکت دارند (جین و همکاران، ۲۰۱۶).

### سطح ویژه و ساختار منافذ

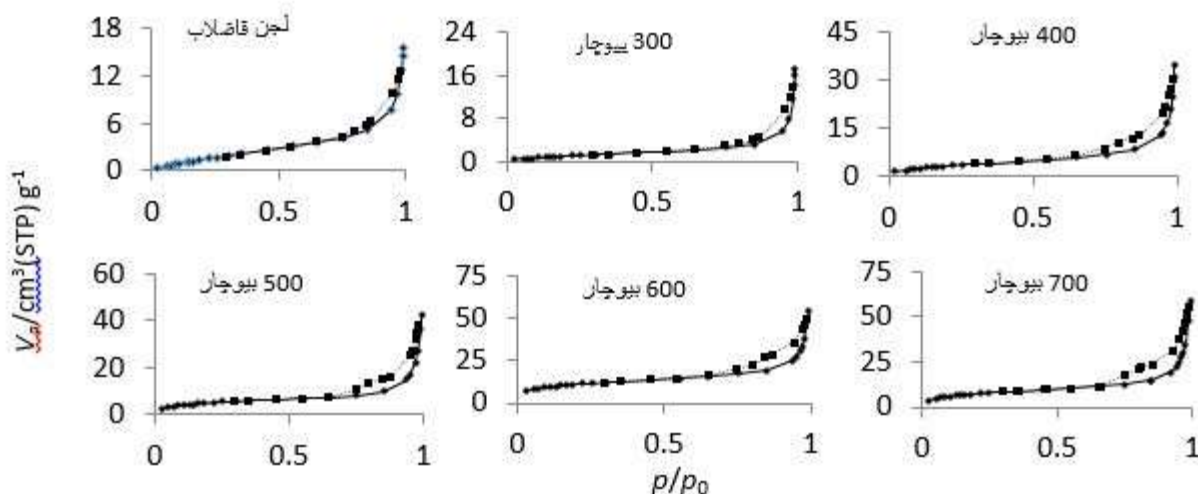
با تبدیل لجن فاضلاب به بیوپچار به جز دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس سطح ویژه افزایش یافت (جدول ۴) کمترین سطح مربوط به بیوپچار دمای ۳۰۰ و بیشترین مربوط به بیوپچار دمای ۶۰۰ بود. کاهش سطح بیوپچار دمای درجه سلسیوس ۳۰۰ نسبت به لجن فاضلاب می‌تواند به دلیل تغییر اثر دما و تغییر ساختار یک زیست جامد به بیوپچار باشد. اما سطح

جدول ۴- خصوصیات سطح لجن و بیوپچارها (BET)

دمای بیوپچار(°C)	سطح BET $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	حجم کل منافذ $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	میانگین قطر منافذ nm
لجن فاضلاب	۴/۴۷	۰/۰۲۲	۱۹/۹۸
۳۰۰	۳/۲۳	۰/۰۲۶	۳۲/۲۲
۴۰۰	۱۱/۸۹	۰/۰۴۸	۱۶/۳۱
۵۰۰	۱۶/۳۸	۰/۰۵۹	۱۴/۴۳
۶۰۰	۳۷/۵۷	۰/۰۷۹	۸/۴۳
۷۰۰	۲۴/۹۸	۰/۰۸۶	۱۳/۹۱

به سایر بیوپچارها بود. کاهش قطر منافذ در اثر افزایش دمای گرماکافت ممکن است به دلیل چسبیدن ذرات بیشتر به سطح خارجی و منافذ بیوپچار بوده که سبب انسداد منافذ می‌شود (هوانگ و همکاران، ۲۰۱۷).

اندازه قطر منافذ بیوپچارها (به جز دمای ۳۰۰) نسبت به لجن فاضلاب کمتر بود (جدول ۴). با افزایش دما، میانگین قطر منافذ کاهش یافت و این کاهش در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس بیشتر بود. که دلیلی برای سطح BET بیشتر نسبت



شکل ۱- همدمای جذب و واجذب نیتروژن در لجن فاضلاب و بیوجارهای آن

P: فشار جزئی گاز جذب شده (پاسکال)، P0: فشار اشباع گاز جذب شده، Va: حجم گاز جذب شده در شرایط استاندارد

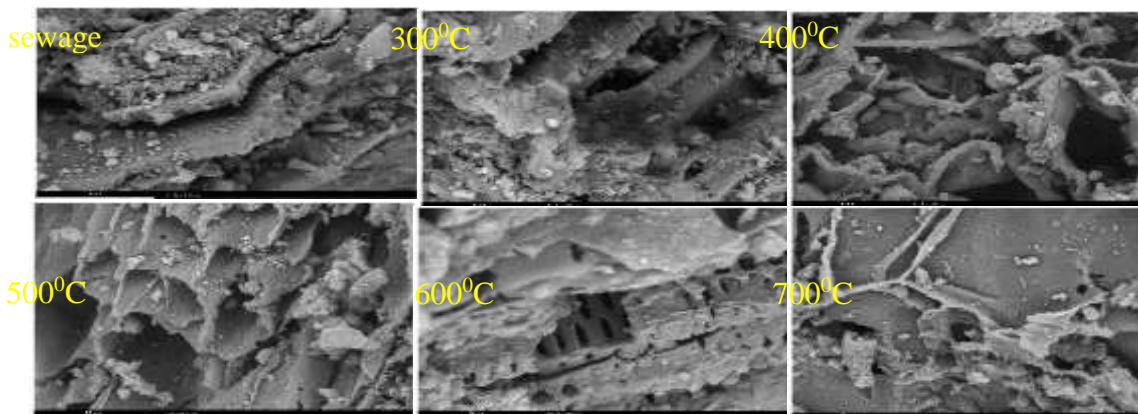
ویژگی های خاص جاذب های کربن است. منشاء مزوپورها ممکن است در محتوای زیاد مواد معدنی در لجن فاضلاب که عمدتاً از سیلیس، آلومینا و اکسیدهای آهن تشکیل شده است، باشد (چن و همکاران، ۲۰۱۴).

### خصوصیات مورفولوژیکی

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) یک روش مفید برای مطالعه مورفولوژی ذرات جامد است. تصاویر SEM در بزرگنمایی ۲۰ میکرومتر گرفته شده است (شکل ۳). ساختار لجن فاضلاب در مقایسه با بیوجارها مسطح بود. تغییر ساختار در مقایسه ی لجن فاضلاب و بیوجارها به وضوح مشخص است. بیوجار دمای ۳۰۰ و ۴۰۰ ساختاری شبیه دسته های نانولوله با پراکندگی ذرات مختلف اجزای غیرآلی و حاوی غلظت بالایی از فلزات به نمایش می گذراد (چین و همکاران، ۲۰۱۶).

با توجه به حجم کل منافذ می توان نتیجه گرفت که با تبدیل لجن به بیوجار و افزایش دما در بیوجارها تخلخل در آنها افزایش می یابد. همدمای جذب و واجذب لجن فاضلاب و بیوجارهای آن (شکل ۲)، منعکس کننده ساختار منافذ است. بررسی این همدمای نشان داد با افزایش دمای گرمایافت مقدار جذب N<sub>2</sub> افزایش یافته و بیشترین مقدار در بیوجارهای ۶۰۰ و ۷۰۰ بود. مطابق با دسته بندی ایوپاک، این ایزوترمها از نوع ایزوترم IV و نوع H3 و نشان دهنده جذب فیزیکی بوده و فرضیه رفتاری این ایزوترمها نشان دهنده ی ۱- منافذ از نوع مزو (۵۰-۲ نانومتر)، ۲-رخ دادن تراکم مویبندی ۳-گردن باریک و بدنه پهن که منعکس کننده پدیده (ink bottle) بود. منافذ در بیوجارها به سه دسته میکرو (< ۲nm)، مزو (۵۰nm-۲) و ماکرو (> ۵۰ nm) دسته بندی شده است. حلقه های نوع H<sub>3</sub> از نوع شکاف مانند بوده و از





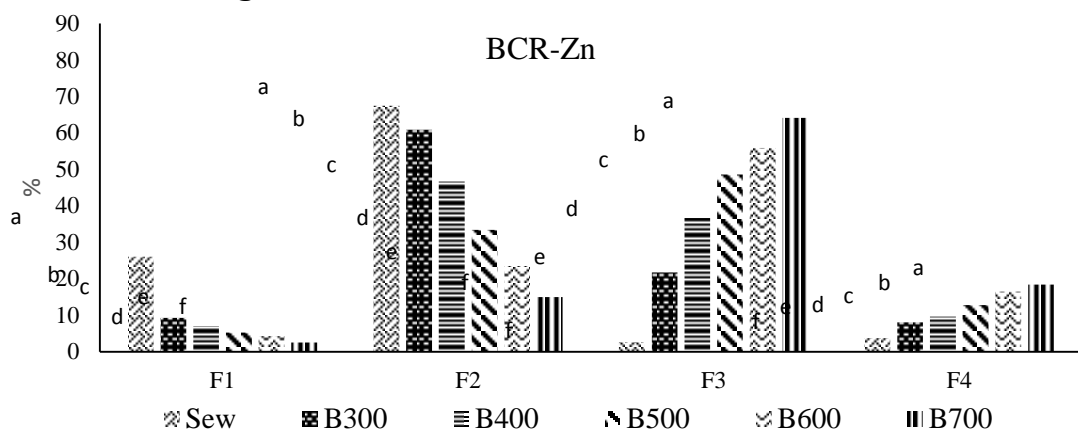
شکل ۳- ساختار در لجن فاضلاب و بیوجار آن با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با بزرگنمایی ۲۰ Um

### ارزیابی خطر آلاینده‌گی لجن فاضلاب و بیوجار آن

در بین پروتکل‌های مختلف جزءبندی، روش استخراج متوالی (Community Bureau of Reference) BCR، یکی از پرکاربردترین روش‌ها است که امکان ارزیابی سریع خطرات احتمال آلودگی را فراهم می‌کند (بوگاس و همکاران، ۲۰۱۸). با تعیین جزءهای فلزات سنگین، می‌توان در دسترس بودن آنها برای گیاهان یا ریزجانداران خاک و در نتیجه سمیت بالقوه آنها را ارزیابی کرد. استخراج متوالی BCR شامل جزءهای: محلول در آب، متصل به کربناتها، فلزات قابل مبادله ( $F_1$ )، متصل به اکسیدهای Fe-Mn ( $F_2$ )، متصل به مواد آلی و سولفیدها ( $F_3$ ) و متصل به جزء باقیمانده ( $F_4$ ) است (لیو و همکاران، ۲۰۱۶ و بوگاس و همکاران، ۲۰۲۰). جزء قابل حل در اسید و قابل تبادل و همچنین قابل احیاء از فلزات سنگین قابل استخراج با BCR در دسته فلزات زیست فراهم قرار گرفته و به شدت در معرض آبشویی هستند. جزء قابل اکسید به عنوان فلزات سنگین با زیست فراهمی بالقوه دسته بندی شده‌اند که به سختی آبشویی شده و تحت شرایط اکسیدی و اسیدی شدید، آبشویی می‌شوند (لیو و همکاران، ۲۰۱۶). در نهایت جزء باقیمانده که در گروه غیرزیست فراهم قرار گرفته و آبشویی نمی‌شوند (جین و همکاران، ۲۰۱۷). توزیع درصد اجزاء روی (Zn) در شکل ۴ آورده شده درصد بازیابی روی در لجن فاضلاب، با روش BCR.

با افزایش دما، تخلخل و ناهمواری بر سطح بیوجارها افزوده شده و در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس ساختار لانه زنبوری قابل مشاهده و نشان‌دهنده ترکیبات آروماتیکی پیچیده بر سطح بیوجار است (شکل ۳). اجزای معدنی به طور نامنظم به هر دو سطح خارجی و منافذ داخلی بیوجار چسبیده‌اند (یانگ و همکاران، ۲۰۱۶). از مقایسه تصویر SEM بیوجارها (شکل ۲) مشخص شد بیوجار تولید شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس نسبت به سایر بیوجارها متخلخل‌تر است و هنگامی که دما به ۷۰۰ درجه افزایش یافت، سطح بیوجار ناهمواری کمتری داشت. داده‌های BET از سطح بیوجار در بخش قبل، تأیید کننده تخلخل زیاد بیوجار دمای ۶۰۰ است زیرا بیشترین سطح مربوط به این بیوجار بود. فعل و انفعالات بین اجزای لجن فاضلاب در فرایند گرمکافت سبب افزایش ناهمگنی در بیوجار می‌شود. وقتی پیوندهای شیمیایی شکسته و کمپلکس‌ها ذوب می‌شوند، منافذ بیشتری در ساختار مواد ایجاد می‌شود (کریمی و همکاران، ۲۰۲۰). ساختار مورفولوژیکی (شکل ۳) مختلفی در سطح بیوجارها شامل: ۱- ساختار متخلخل، ۲- ذره های با شکل نامنظم، ۳- ساختار متراکم صاف (سینق و همکاران، ۲۰۲۰) وجود داشت. این ساختارها برای همه بیوجارها مشابه بود.

یا قابل اکسید (جزء آلی و سولفید) غنی می شود، در حالی که کمتر در کسر باقیمانده است (چاناکا و همکاران، ۲۰۱۸). با تبدیل لجن به بیوجار بخش زیست فراهم (جزء تبدیلی+جزء قابل احیاء) به طور قابل توجهی کاهش یافت. بخش زیست فراهم با افزایش دمای گرماکافت از ۳۰۰ به ۷۰۰ درجه سلسیوس به تدریج ۱۸ تا ۷۰ درصد کاهش یافت (شکل ۴).

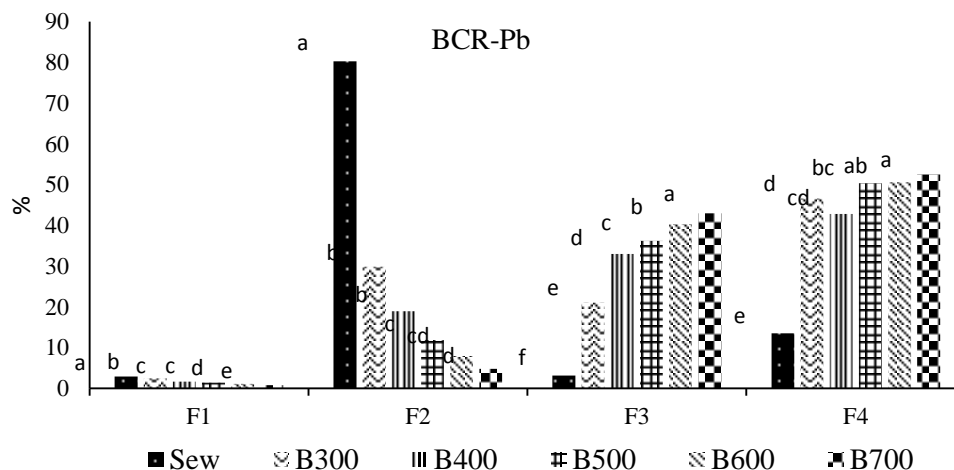


شکل ۴- درصد توزیع جزءهای روی (F1: جزء تبالی، جزء F2 قابل احیا، F3: جزء قابل اکسید و F4: جزء باقیمانده)، حروف نشان دهنده تفاوت معنی داری در سطح ۵ درصد (آزمون دانکن)

تا ۸۲ درصد بیشتر شد. چن و همکاران (۲۰۱۴)، نیز چنین نتایجی را ارائه کردند. با تغییر دمای گرماکافت جزءهای سرب (Pb) دچار تغییرات شدند (شکل ۵). درصد بازیابی سرب در لجن فاضلاب، با روش BCR ۸۷٪ برآورد شد. بیش از ۸۰٪ از سرب در لجن فاضلاب به شکل قابل احیاء بود. سرب در جزء تبدیلی و قابل حل در اسید در حدود ۳ درصد از کل سرب عصاره گیری شده بود. سرب به ترتیب به شکل قابل احیاء باقیمانده < قابل اکسید < تبدیلی در لجن فاضلاب وجود داشت. در مجموع در لجن فاضلاب ۸۳ درصد از سرب به شکل زیست فراهم بود. با تبدیل لجن فاضلاب به بیوجارها، جزء تبدیلی به طور متوسط ۱/۴ درصد کاهش یافت و با مقایسه این جزء در بیوجارها، با افزایش دمای گرماگافت از ۳۰۰ به ۷۰۰ درجه سلسیوس ۱/۶ درصد کاهش یافت.

۹۵٪ برآورد شد. نتایج نشان داد بیش از نیمی از روی در لجن فاضلاب به شکل قابل احیاء بود. ۲۶٪ از کل روی عصاره گیری شده در جزء تبدیلی قرار داشت که به شدت در معرض آبشویی قرار دارد. در مجموع ۹۳ درصد از روی به شکل زیست فراهم در لجن فاضلاب حضور دارد. روی در لجن فاضلاب به طور عمده در جزء قابل احیاء (اکسید Fe-Mn)

بیشترین تغییر روی در جزء تبدیلی مشاهده شد، به طوریکه به تدریج ۱۴ تا ۴۸ درصد با افزایش دما از ۳۰۰ به ۷۰۰ درجه سلسیوس در مقایسه با لجن فاضلاب کاهش داشت. افزایش دما سبب کاهش جزء تبدیلی و قابل احیاء روی در بیوجارها شد. با افزایش دمای گرماکافت بیشترین درصد تغییرات در جزء قابل احیاء (۴۶٪ کاهش) و جزء قابل اکسید (۴۳٪ افزایش) مشاهده شد. در بخش باقیمانده با تغییر دمای گرماکافت از ۳۰۰ به ۷۰۰ درجه سلسیوس مقدار روی ۱۰٪ افزایش یافت. در حالی که جزء تبدیلی با افزایش دمای گرماکافت در حدود ۷ درصد کاهش داشت. این نتایج نشان دهنده تغییر شکل فلز روی از بخش زیست فراهم به بخش غیرزیست فراهم (جزء قابل اکسید+باقیمانده) بود. این تغییر با افزایش دمای گرماکافت از ۳۰۰ به ۷۰۰ درجه سلسیوس، ۳۰



شکل ۵- درصد توزیع جزءهای سرب  
(F1: جزء تبالی، جزء F2 قابل احیا، F3: جزء قابل اکسید و F4: جزء باقیمانده)،  
حروف نشان دهنده تفاوت معنی داری در سطح ۵ درصد (آزمون دانکن)

اکسید قابل احیا < تبادلی بود. مشابه این نتایج توسط دیگر محققین نیز گزارش شده است (چن و همکاران، ۲۰۱۵، جین و همکاران، ۲۰۱۷ و بوگاس و همکاران، ۲۰۲۰). جزء بندی دو فلز روی و سرب به روش BCR نشان داد گرماکافت لجن فاضلاب سبب کاهش زیست فراهمی این دو فلز شده و افزایش دمای گرماکافت با تغییر خصوصیات فیریکوشیمیایی بیوچارها این اثر را تشدید می‌کند. به دلیل سمیت و زیست فراهمی فلزات سنگین در لجن فاضلاب و افزایش غلظت این فلزات در بیوچارهای آن، تعیین و ارزیابی خطر زیست محیطی در لجن فاضلاب و بیوچار آن منجر به تصمیم‌گیری مناسب و میزان استفاده مطلوب از آنها در چرخه عناصر غذایی خواهد شد (هو و همکاران، ۲۰۱۶). برای مشخص شدن خطر فلزات سنگین از فاکتور آلودگی (Cf)، احتمال خطر زیست محیطی (Er) (جدول ۵ و ۶) و شاخص RAC به عنوان خطر محیطی ناشی از وجود فلزات سنگین در جزء قابل تبادلی لجن فاضلاب و بیوچارها (شکل ۶) تعیین شدند.

در طی گرماکافت بیشترین درصد تغییرات مربوط به جزء قابل احیا بود به طوریکه این جزء در بیوچار ۳۰۰ حدود ۵۰ درصد و به تدریج با افزایش دمای گرمافت تا ۷۰۰ درجه سلسیوس، حدود ۷۵ درصد در مقایسه با لجن فاضلاب کاهش یافت. بنابراین بخش زیست فراهم سرب با افزایش دمای گرماکافت از ۳۲ درصد (بیوچار ۳۰۰) به ۶ درصد (بیوچار ۷۰۰) به تدریج کاهش یافت. بخش قابل اکسید و باقیمانده در همه بیوچارها در مقایسه با لجن فاضلاب افزایش یافت. سرب از بخش زیست فراهم لجن فاضلاب به بخش زیست فراهمی بالقوه و غیرزیست فراهم در بیوچارها تغییر شکل داد (شکل ۵). مجموع این دو جزء در بیوچار ۳۰۰ درجه سلسیوس ۶۸ درصد بود و به تدریج با افزایش دمای گرماکافت تا ۷۰۰ درجه سلسیوس به ۹۴ درصد رسید. نکته قابل توجه اینکه بیشترین مقدار سرب در بیوچارها، به شکل باقیمانده تغییر شکل یافت. در دماهای بالاتر از ۳۰۰ درجه سلسیوس، فلزات متصل به جزء قابل اکسید در نتیجه تجزیه مواد آلی و سولفیدها به باقیمانده تبدیل می‌شوند. در همه بیوچارها، سرب به ترتیب در جزء باقیمانده <

جدول ۵- شاخص های آلودگی زیست محیطی فلزات سنگین (جین و همکاران، ۲۰۱۷)

Cf	Metal contamination	Er	Potential ecological risk	RAC%	Risk assessment code
Cf < 1	Clean	Er ≤ ۴۰	Low	RAC < ۱	No risk
۱ < Cf < ۳	Low	۴۰ < Er ≤ ۸۰	Moderate	۱ < RAC < ۱۰	Low
۳ < Cf < ۶	Moderate	۸۰ < Er ≤ ۱۶۰	Considerable	۱۰ < RAC < ۳۰	Medium
۶ < Cf < ۹	Considerable	۱۶۰ < Er ≤ ۳۲۰	High	۳۰ < RAC < ۵۰	High
Cf > ۹	High	Er > ۳۲۰	Very high	> ۵۰	Very high

(Moderate) و با احتیاط (Considerate) بودند. بررسی شاخص احتمال خطر زیست محیطی (Er) فلز روی نشان داد این شاخص برای لجن فاضلاب و بیوچارهای آن از ۴۰ کمتر بوده و در رده خطر کم (Low) قرار داشت. فاکتور آلودگی سرب (Cf) در لجن فاضلاب جدول ۸ در رده احتیاط (Considerate) قرار گرفت.

داده های جدول ۶ نشان داد فاکتور آلودگی روی (Cf) در لجن فاضلاب از ۹ بزرگتر بود و بر اساس اطلاعات جدول ۵، در رده زیاد (High) قرار گرفت. با تبدیل لجن فاضلاب به بیوچار ۳۰۰، این فاکتور در حدود ۵۴ درصد کاهش یافت. با افزایش دما به ۷۰۰ درجه سلسیوس در مقایسه با لجن فاضلاب Cf برای فلز روی ۸۰٪ کاهش یافت. بیوچارها (به جز بیوچار دمای ۳۰۰) در رده متوسط

جدول ۶- ارزیابی خطر زیست محیطی فلزات موجود در لجن فاضلاب و بیوچارهای آن

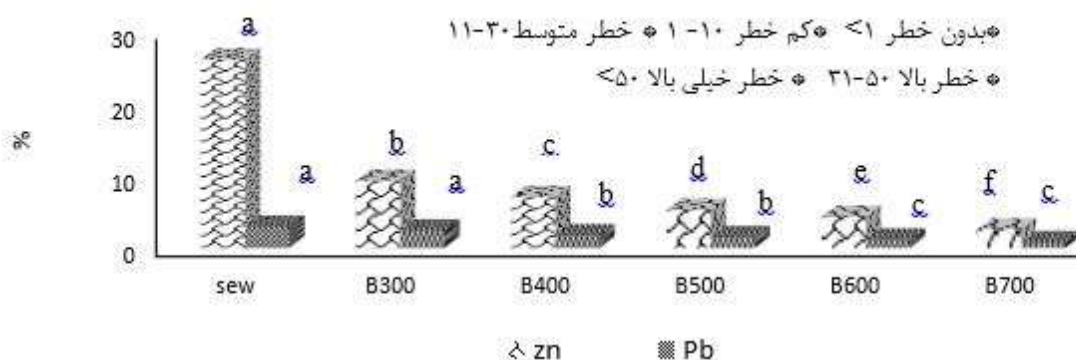
Er		Cf		
Pb	Zn	Pb	Zn	
<sup>a</sup> ۳۶/۳۵	<sup>a</sup> ۲۵/۴۲	<sup>a</sup> ۷/۲۷	<sup>a</sup> ۲۵/۴۲	لجن فاضلاب
<sup>b</sup> ۳۳/۷۹	<sup>b</sup> ۱۱/۴۰	<sup>b</sup> ۴/۷۵	<sup>b</sup> ۱۱/۴۰	بیوچار ۳۰۰
<sup>c</sup> ۱۳/۳۷	<sup>c</sup> ۹/۳۸	<sup>c</sup> ۲/۶۷	<sup>c</sup> ۹/۳۸	بیوچار ۴۰۰
<sup>d</sup> ۱۳/۳۳	<sup>d</sup> ۶/۸۰	<sup>d</sup> ۲/۶۶	<sup>d</sup> ۶/۸۰	بیوچار ۵۰۰
<sup>e</sup> ۱۲/۲۷	<sup>e</sup> ۵/۰۷	<sup>e</sup> ۲/۴۵	<sup>e</sup> ۵/۰۷	بیوچار ۶۰۰
<sup>e</sup> ۱۰/۵۵	<sup>f</sup> ۴/۴۲	<sup>e</sup> ۲/۱۱	<sup>f</sup> ۴/۴۲	بیوچار ۷۰۰

\*اعداد دارای حروف متفاوت، تفاوت معنی داری در سطح ۵ درصد دارند (آزمون دانکن)

خطر متوسط از نظر آلودگی بود. با تبدیل شدن لجن به بیوچار این شاخص برای روی به کم خطر تغییر یافت. در شکل ۶ این شاخص برای لجن فاضلاب و بیوچارهای آن نشان داده شده است. شاخص RAC٪ برای سرب در لجن فاضلاب و بیوچارهای آن به جز بیوچار ۷۰۰ (بدون خطر) در محدوده کم خطر قرار داشت. در مجموع در لجن فاضلاب و بیوچارهای آن شاخص های آلودگی روی بیشتر از سرب بود. نتایج نشان داد بیوچار لجن فاضلاب در مقایسه با ماده خام اولیه در تمامی دماها خطر آلودگی کمتری برای سرب و روی داشت و با افزایش دما این خطر به حداقل رسید.

با تبدیل لجن به بیوچار ۳۰۰ این فاکتور در حدود ۳۴ درصد کاهش یافت. با افزایش دما به ۷۰۰ درجه سلسیوس در مقایسه با لجن فاضلاب Cf سرب ۷۱٪ کاهش یافت. بیوچارها (به جز بیوچار دمای ۳۰۰) در رده کم (Low) بودند. بررسی شاخص احتمال خطر زیست محیطی (Er) نشان داد این شاخص برای لجن فاضلاب و بیوچارهای آن از ۴۰ کمتر بوده و در رده خطر کم (Low) قرار داشت (هو و همکاران، ۲۰۱۶ و جین و همکاران، ۲۰۱۷).

شاخص RAC٪ (رابطه ۴) به عنوان خطر محیطی ناشی از وجود فلزات سنگین در جزء قابل تبادل توصیف می شود. بر اساس این شاخص، روی در لجن فاضلاب دارای



شکل ۶- شاخص RAC % در لجن فاضلاب و بیوچارهای آن

(اعداد دارای حروف متفاوت، تفاوت معنی‌داری در سطح ۵ درصد دارند (آزمون دانکن))

### نتیجه‌گیری

لانه زنبوری بهم پیوسته که نشان دهنده ساختار ترکیبات آروماتیک پیچیده است قابل رویت بود. نتایج جزءبندی روی و سرب نشان داد با تبدیل شدن لجن فاضلاب به بیوچار و افزایش دمای گرماکافت بخش زیست‌فراهم به بخش غیرزیست‌فراهم منتقل شده و خطر آبشویی این دو فلز کاهش یافت. فاکتور آلودگی روی و سرب در لجن فاضلاب به ترتیب در کلاس زیاد و احتیاط قرار داشت. اما در بیوچارها این فاکتور کاهش قابل ملاحظه‌ای یافت و در کلاس کم قرار گرفت. شاخص RAC% نیز تأییدکننده کاهش خطر آلودگی روی و سرب در اثر تبدیل لجن فاضلاب به بیوچار بود.

با تبدیل لجن فاضلاب به بیوچار، ماده‌ای جدید با ویژگی‌های منحصر به فرد تولید می‌شود. بیوچارها تحت تأثیر دمای گرماکافت، دارای ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی متفاوتی بودند. از جمله سطح بیوچار که در اثر افزایش دما تا ۶۰۰ درجه سلسیوس افزایش یافت. این افزایش را می‌توان به تشکیل منافذ بیشتر با اندازه قطر کمتر نسبت داد. تصاویر SEM نیز تأییدکننده ساختار متخلخل و همچنین تشکیل ترکیبات آروماتیک در بیوچارها بود. در بیوچار ۶۰۰ ساختار

### فهرست منابع

۱. بهشتی، م.، ح.، علیخانی، ب.، متشع زاده و ل. محمدی. ۱۳۹۵. تغییرات کیفیت بیوچار تولید شده از کود گاوی در طی فرایند گرماکافت آهسته در دماهای مختلف. مجله تحقیقات آب و خاک. جلد ۳: ۲۴۷-۲۵۹
2. Agrafiotia, E., G. Bourasa, D. Kalderisb, and E. Diamadopoulou. 2013. Biochar production by sewage sludge pyrolysis. JAAP. 101: 72-78
3. Bogusz, A. and P. Oleszczuk. 2020. Effect of biochar addition to sewage sludge on cadmium, copper and lead speciation in sewage sludge-amended soil. Chemosphere. 239: 719-726.
4. Breulmann, M., M. Van Afferden, R. A. Muller, E. Schulz, and C. Fuhner. 2017. Process conditions of pyrolysis and hydrothermal carbonization affect the potential of sewage sludge for soil carbon sequestration and amelioration. JAAP. 124: 256-265.
5. Dokht H.F, E. Dordipour, A.M.N. Seyed. 2017. Adsorption and desorption of lead in Iranian acid and alkaline soils amended with sewage sludge-derived biochar. JAEHR. 5: 59-69.

6. 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. *Bioresour. Technol.* 164:47-54
7. Fryda, L. and R. Visser. 2015. Biochar for soil improvement: Evaluation of biochar from gasification and slow pyrolysis. *Agriculture.* 5:1076–1115.
8. Huang, H. and Z. Yuan. 2016. The migration and transformation behaviors of heavy metals during the hydrothermal treatment of sewage sludge: A Review. *Bioresour. Technol.* 200:991-998.
9. Jin, J.W., Y.A. Li, J.Y. Zhang, S.C. Wu, Y.C. Cao, P. Liang, J. Zhang, M.H. Wong, M.Y. Wang, S.D. Shan, and P. Christie. 2016. Influence of pyrolysis temperature on properties and environmental safety of heavy metals in biochars derived from municipal sewage sludge. *J. Hazard. Mater.* 320: 417-426
10. Jin, J. M. wang, Y. Cao, S .Wu, P. Liang, Y. Li , J. Zhang, J. Zang, M.H. Hung Wong, S. Shan, and P. Christie. 2017. Cumulative effects of bamboo sawdust addition on pyrolysis of sewage sludge: Biochar properties and environmental risk from metals. *Bioresour. Technol* 228: 218-22
11. Karimi, F., G. Rahimi, Z. Kolahchi, A. Khademi, and J .Nezhad. 2019. Using Industrial Sewage Sludge-Derived Biochar to Immobilize Selected Heavy Metals in a Contaminated Calcareous Soil. *Waste Biomass Valorization.* 11: 2825–2836
12. Khanmohammadi, Z., M. Afyuni, and M.R. Mosaddeghi. 2015. Effect of pyrolysis temperature on chemical and physical properties of sewage sludge biochar. *J.Waste Manag.* 33:275-283
13. Lehmann, J., and S. Joseph. 2015. *Biochar for environmental management: science, technology and implementation*, Routledge.
14. Lu, T., H. Yuan, Y. Wang, H. Huang, and Y. Chen. 2016. Characteristic of heavy metals in biochar derived from sewage sludge *Mater Cycles. Journal of Material Cycles and Waste Management* 18:725–733.
15. Mendez, A., M. Terradillos, and G. Gasco. 2013. Physicochemical and agronomic properties of biochar from sewage sludge pyrolysed at different temperatures. *JAAP.* 102:124-130
16. Rauret, G., J.F. Lopez-Sanchez, A. Sahuquillo, R. Rubio, C. Davidson, A. Ure, and P. Quevauviller. 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *JEM.* 1: 57–61.
17. Racek, J., J. Sevcik, T. Chorazy, J. Kucerik and P. Hlavinek. 2020. Biochar–Recovery Material from Pyrolysis of Sewage Sludge: A Review. *Waste Biomass Valorization.* 11:3677–3709.
18. Singh C., S. Tiwari and J. S. Singh, 2020. Biochar: A Sustainable Tool in Soil Pollutant Bioremediation. *Bioremediation of Industrial Waste for Environmental Safety.* 475-494.
19. 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
20. Tomczyk, A., Z. Sokołowska, and P. Boguta. 2020. Biochar phys[ icochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. *Rev Environ Sci Biotechnol.* 19:191–215
21. Udayaga, W. C., A.Veksha, A. Giannis, G.Lisak, V.W.C. Chang, and T.T. Lim. 2018. Fate and distribution of heavy metals during thermal processing of sewage sludge. *Fuel.* 226, 721-744.

22. Xie, T., B. Y.Sadasivam, K. R. Reddy, C. Wang, and K. Spokas. 2016. Review of the effects of biochar amendment on soil properties and carbon sequestration. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*. 20, 04015013.
23. 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. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23:974-984.
24. 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
25. Zhao, S., C.H. Feng, Y.R. Yang, J.F. Niu, and Z.Y. Shen. 2012. Risk assessment of sedimentary metals in the Yangtze Estuary: new evidence of the relationships between two typical index methods. *J. Hazard. Mater.* 242: 164–172.
26. Zielinska, A., P. Oleszczuk, B. Charnas, J. Skubiszewska-Zieba, and Z. Pasieczna-Patkowska. 2015. Effect of sewage sludge properties on the biochar characteristic. *JAAP*. 112: 201–213.

# Investigating Some Chemical, Morphological Characteristics and Contamination Risk Assessment of Heavy Metals in Sewage Sludge and Its Biochar at Different Temperatures

**F. Khaefi\*, A.R. Hosseinpur, and H. Motaghian**

Soil Sci. Dept. Shahrekord University, Shahrekord, Iran. [khaefif@yahoo.com](mailto:khaefif@yahoo.com)

Prof. Soil Sci. Dept. Shahrekord University, Shahrekord, Iran. [hosseinpur-a@sku.ac.ir](mailto:hosseinpur-a@sku.ac.ir)

Soil Sci. Dept. Shahrekord University, Shahrekord, Iran. [motaghian.h@yahoo.com](mailto:motaghian.h@yahoo.com)

Received: February 20, 2023 and Accepted: March 11, 2024

## Abstract

Pyrolysis is important as an economical and environmentally friendly technology to facilitate recycling and reduce the environmental risk of sewage sludge. The aim of this research was to study changes in the structure, specific surface area, and pores of biochar, and to evaluate the risk of heavy metals contamination due to pyrolysis of sewage sludge. Sewage sludge biochar was prepared under limited oxygen conditions at temperatures of 300, 400, 500, 600 and 700 °C. Specific surface area and pore analysis were determined using the N<sub>2</sub> adsorption isotherm, BET equation, and scanning electron microscopy (SEM) images. The risk of lead and zinc contamination was assessed using the BCR fractionation method and contamination factors. The results showed that the specific surface of biochar under the influence of temperatures of 400, 500, 600 and 700 °C was 2.65, 3.65, 8.38, and 5.57 times that of sludge, respectively. By comparing the total volume and the average pore diameter, biochar had more porosity than sewage sludge. The main pores in the biochar were meso (8.34-19.98 nm). The morphological structure of the sewage sludge was smooth and irregular, and, in contrast to the biochars, they had more porous and uneven surface. The presence of honeycomb-shaped structures was detectable at high temperatures, especially at 600 °C. The toxic response factor ( $E_r$ ) for sewage sludge and biochar was low. By converting the sewage sludge to biochar, the contamination factor ( $C_r$ ) of Zn and Pb was reduced by more than 50%. The conversion of sewage sludge to biochar increased the specific surface, increased porosity, and stabilized carbon in the form of aromatic compounds. Due to the reduction of metal contamination factor and the possibility of environmental risk in biochar, these materials can be used as adsorbents or modifiers in different environments.

**Keywords:** Environmental hazard, Pb and Zn contamination, Pyrolysis temperature, Specific surface

---

\* Corresponding author's email: [khaefif@yahoo.com](mailto:khaefif@yahoo.com)