

بررسی ویژگی‌های بخش مایع و جامد هیدرروچارهای تولید شده از ضایعات چوب سیب در دما و زمان‌های مختلف کربونیزه شدن گرمایی

یاسر عظیم‌زاده¹، نصرت‌اله نجفی، عادل ریحانی تبار و شاهین اوستان

دانشجوی دکتری خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز؛ yaser.azimzadeh@gmail.com

دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز؛ nanajafi@yahoo.com

دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز؛ areyhani@tabrizu.ac.ir

استاد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز؛ oustan@hotmail.com

دریافت: 97/2/3 و پذیرش: 97/10/10

چکیده

هیدرروچار، ماده جامد کربنی است که از کربونیزه شدن گرمایی (Hydrothermal carbonization, HTC) زیست‌توده تولید می‌شود و در بهبود ویژگی‌های خاک و تثبیت آلاینده‌های آن کاربرد دارد. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی هیدرروچار به ماهیت زیست‌توده و شرایط فرآیند تولید (دما و زمان HTC) وابسته است. هدف از این پژوهش بررسی برخی ویژگی‌های هیدرروچار حاصل از ضایعات هرس درختان سیب در دماهای 180، 200 و 220 درجه سلسیوس و زمان‌های ماندگاری 6، 9 و 12 ساعت بود. علاوه بر آن، در یک آزمایش فاکتوریل با طرح پایه کاملاً تصادفی و در سه تکرار، اثر هیدرروچار تولید شده در دمای 180 درجه سلسیوس و زمان 12 ساعت و کود فسفر بر فراهمی برخی عناصر در خاک و رشد گیاه ذرت در شرایط گلخانه‌ای بررسی شد. نتایج نشان داد که pH بخش‌های جامد و مایع هیدرروچارهای تولید شده به ترتیب در دامنه‌های 5/7-6/9 و 3/5-4/1 بود. با افزایش دما و زمان واکنش، بازده بخش جامد هیدرروچار و pH بخش مایع کم شد اما pH، درصد خاکستر و غلظت Ca، P، Mg بخش جامد و EC و غلظت N، P، Ca، Mg، Fe، Mn، Cu و Zn در بخش مایع افزایش یافت. یافته‌های این پژوهش نشان داد که HTC در دماهای بالاتر غلظت عناصر غذایی در هر دو بخش جامد و مایع هیدرروچار را افزایش داد که ممکن است برای اهداف کشاورزی مناسب باشد. نتایج آزمایش گلخانه‌ای نشان داد که هیدرروچار منجر به افزایش فراهمی فسفر خاک شد و جذب فسفر توسط گیاه ذرت را به‌طور معنادار افزایش داد.

واژه‌های کلیدی: راکتور HTC، ضایعات چوب، کود آلی، بهسازی خاک

¹ نویسنده مسئول، آدرس: گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

مقدمه

جهانی می‌شوند؛ در حالی که می‌توان با تبدیل این زایدات به هیدروچار و مصرف آن در خاک، علاوه بر بهبود ویژگی‌های خاک، میزان رهاسازی گاز CO₂ به اتمسفر را نیز کاهش داد. هیدروچار، یک ماده جامد قهوه‌ای با ویژگی‌هایی مشابه زغال سنگ است که از کربونیزه شدن گرمایی انواع زیست‌توده‌ها تولید می‌شود (کامان و همکاران، 2012؛ نوک و همکاران، 2014).

کربونیزه شدن فرآیندی برای تبدیل انواع زیست‌توده‌های آلی به مواد غنی از کربن است که شامل روش‌های مختلفی است. یکی از این روش‌ها که در چند سال اخیر زیاد مورد توجه قرار گرفته است، کربونیزه شدن گرمایی (Hydrothermal carbonization, HTC) است. کربونیزه شدن گرمایی یک فرآیند شیمیایی با تغییرات پیچیده فیزیکی و شیمیایی در ساختمان ماده آلی است که در طی آن، مواد آلی در حضور آب داغ تحت فشار، کربونیزه می‌شود. محصولات فرآیند HTC شامل سه فاز جامد، مایع و گاز است. فاز جامد فرآیند HTC علاوه بر کربن‌اندوزی در خاک، در بهبود ویژگی‌های خاک و حذف آلاینده‌ها از آب و خاک کاربرد دارد (زو و همکاران، 2012؛ پارشتی و همکاران، 2014). علاوه بر آن، از هیدروچارهای تولید شده از مواد آلی مختلف می‌توان در موارد متنوعی از جمله تولید آبرخازن‌ها (Supercapacitors)، بستر کاتالیست، کربن فعال، ذخیره‌کننده گازی نظیر CO₂ و H₂، حسگرهای شیمیایی و گازی، تصویربرداری زیستی (Bioimaging) و غیره استفاده کرد (پترسون و همکاران، 2008؛ جین و اینوموتو، 2009؛ لیبرا و همکاران، 2011). بخش مایع فرآیند HTC که به آن مایع فرآیندی (Process liquid (liquor)) نیز گفته می‌شود (رضا و همکاران، 2014)، حاوی آب و انواع مختلف ترکیب‌های آلی نظیر اسیدهای آلی و قندها (زیبا و همکاران، 2012؛ رضا و همکاران، 2014) و ترکیب‌های غیرآلی نظیر عناصر غذایی ضروری برای گیاهان از جمله N، P و K است (نوک و همکاران، 2014).

آب در فرآیند HTC دارای نقش‌های متعددی از جمله محیط انتقال گرما، حلال، واکنش‌گر و محصول است (فانک و زیگلر، 2010). فاز مایع HTC پیش‌ماده مفیدی برای تولید سوخت زیستی (Biodiesel)، متان (وینر و همکاران، 2016) و یا تولید مواد شیمیایی مختلف است (زیبا و همکاران، 2012). به‌عنوان مثال، گزارش شده است که با تخریب غیرزیستی ترکیب‌های آلی موجود در بخش مایع فرآیند HTC می‌توان متان تهیه کرد (وینر و همکاران، 2016). همچنین، ترکیب‌های آلی بسیار متنوعی از جمله اسید استیک، فورفورال، فوران‌ها، فنول‌ها، اتیل-

با توجه به کمبود مواد آلی در اغلب خاک‌های ایران، استفاده از مواد آلی مختلف برای بهبود حاصلخیزی خاک و تغذیه گیاهان توصیه می‌شود. با این حال، مواد آلی به‌سرعت در خاک تجزیه شده و به گاز CO₂، آب و مواد دیگر تبدیل می‌شود. با کربونیزه کردن مواد آلی و تبدیل آنها به بیوچار (Carbonization) و هیدروچار (Hydrochar) می‌توان زمان تجزیه مواد آلی را افزایش داد. از این رو، در سال‌های اخیر تکنولوژی کربونیزه کردن مواد آلی توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده است. با کربونیزه کردن زیست‌توده‌های آلی از جمله زیست‌توده‌های لیگنوسلولزی (Lignocellulose) و سپس افزودن آنها به خاک، علاوه بر کاهش سرعت تجزیه زیست‌توده و افزایش ترسیب کربن (Carbon sequestration) و کربن‌اندوزی در خاک، می‌توان ویژگی‌های خاک را بهبود داده و حاصلخیزی آن را افزایش داد (بارجمن و همکاران، 2013؛ نوک و همکاران، 2014). با تبدیل مواد آلی به هیدروچار، پایداری و اثر باقی‌مانده آن در خاک افزایش و pH آن کاهش می‌یابد (ناخشینیو و همکاران، 2014). علاوه بر آن، ریزجانداران مضر آن از بین رفته و ماده آلی استریل می‌شود. هیدروچار برخلاف بیوچار دارای pH اسیدی بوده و شوری کم‌تری نسبت به بیوچار دارد (لیبرا و همکاران، 2011؛ بارجمن و همکاران، 2013).

برای تولید هیدروچار نسبت به بیوچار انرژی کمتری لازم بوده و با مصرف مقدار مشخصی از زیست‌توده، درصد جرمی هیدروچار تولید شده بیشتر از بیوچار می‌باشد (هیو و همکاران، 2010). علاوه بر آن، بسته به ماهیت ماده آلی، بخش مایع هیدروچار ممکن است سرشار از عناصر غذایی مفید برای گیاهان باشد (پتروویچ و همکاران، 2016). با توجه به اینکه اغلب خاک‌های ایران آهکی بوده و دارای pH بیشتر از 7 می‌باشد، کاربرد هیدروچار در این خاک‌ها ضمن بهبود حاصلخیزی خاک، می‌تواند pH خاک را نیز تا حدودی تعدیل کند. نوک و همکاران (2014) اثرهای مثبت بیوچار و هیدروچار تولید شده از مواد لیگنوسلولزی و کود دامی بر ویژگی‌های خاک را گزارش کردند. بارجمن و همکاران (2013) نشان دادند که هیدروچار رشد گیاه جو و لوبیا را افزایش داد. هر سال با هرس درختان میوه به‌ویژه درختان سیب در منطقه آذربایجان حجم انبوهی از زایدات چوب تولید می‌شود. این زایدات معمولاً کاربرد خاصی ندارد و کشاورزان آن را از باغ خارج کرده و آتش می‌زنند و با این کار سبب رهاسازی گاز CO₂ به اتمسفر و تشدید پدیده گرمایش

مخزن با استفاده از جریان الکتریکی و یا سوخت حرارت داده می‌شود. برای تولید هیدروچار، معمولاً از دماهای 180 تا 220 درجه سلسیوس و زمان واکنش 1 تا 12 ساعت استفاده می‌شود (مبیر و همکاران، 2011). بر اثر حرارت، با تبخیر و منبسط شدن مولکول‌های مایع داخل مخزن، فشار درون مخزن به حدود 20 تا 30 اتمسفر افزایش می‌یابد. دما و فشار بالا در درون مخزن باعث انجام واکنش‌های شیمیایی متعدد در زیست‌توده شده و آن را دچار تغییرات مولکولی و ساختاری می‌کند (گاجیک و کوچ، 2012).

در این تحقیق با در نظر گرفتن شرایط لازم برای انجام فرآیند HTC، یک رآکتور طراحی و ساخته شد و سپس برای تبدیل زایدات چوب سیب به هیدروچار مورد استفاده قرار گرفت. همچنین برخی از ویژگی‌های هیدروچارها (شامل هر دو بخش جامد و مایع) در دما و زمان‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت، در یک آزمایش گلخانه‌ای، اثر یک نمونه از هیدروچارهای تولید شده بر فراهمی برخی عناصر خاک، جذب فسفر و رشد گیاه ذرت در شرایط با و بدون کود فسفر بررسی شد.

مواد و روش‌ها

طراحی و ساخت رآکتور HTC

برای طراحی رآکتور HTC از (اشنایدر و همکاران، 2011) الگو گرفته شد. شکل 1، تصویر شماتیک رآکتور HTC مورد استفاده در این پژوهش را نشان می‌دهد. مخزن رآکتور به شکل یک سیلندر و از جنس استیل ضدزنگ و مقاوم به خوردگی به ضخامت 0/9، قطر داخلی 10 و ارتفاع 45 سانتی‌متر ساخته شد. درپوش مخزن به ضخامت 2/5 سانتی‌متر، به وسیله پیچ و مهره به سیلندر بسته شد. حرارت مورد نیاز مخزن به وسیله یک المنت برقی با توان 2500 وات تأمین شد که بر روی سطح بیرونی مخزن تعبیه شده بود. یک عدد سوپاپ اطمینان فشار در رآکتور تعبیه شد که برای مواقعی که فشار درون مخزن بیش از حد افزایش یافت، مانع از انفجار مخزن شود. بعد از اتمام فرآیند HTC و قبل از باز کردن درپوش، گازهای تولید شده در طی واکنش، به وسیله یک عدد شیر تخلیه گاز که در درپوش تعبیه شده بود، تخلیه شد. دمای درون مخزن به وسیله یک عدد ترموکوپل و فشار آن به وسیله یک عدد فشارسنج تعیین و ثبت شد.

بنزن، اتیل استات و هیدروکربون را در بخش مایع حاصل از HTC شناسایی شده است (زیبا و همکاران، 2012). علاوه بر آن، می‌توان این بخش را به عنوان کود در کشاورزی مورد استفاده قرار داد (وژدایو و همکاران، 2015) و یا عناصر غذایی با ارزش نظیر نیتروژن و فسفر را از آن بازیابی کرد. در کارخانه AVA-CO₂ (AVALON Industries) در کشور سوئیس که به عنوان نخستین کارخانه صنعتی کربونیزه کردن گرمایی در جهان شناخته می‌شود، از بخش مایع هیدروچار، فسفر بازیافت می‌شود (چایلد، 2014). در فرآیند HTC مقدار بسیار اندکی گاز نیز تولید می‌شود که عمدتاً حاوی CO₂ است (فانکی و زیگلر، 2010).

عامل‌های متعددی نظیر نوع و اندازه ذرات زیست‌توده، فشار، دما، زمان واکنش، سرعت افزایش دما و نسبت آب به زیست‌توده بر ویژگی‌های هیدروچار تأثیر می‌گذارند. از این میان، دما و زمان واکنش از مهم‌ترین عامل‌های مؤثر بر ویژگی‌های هیدروچار می‌باشند (لیبرا و همکاران، 2011؛ سان و همکاران، 2014؛ فانگ و همکاران، 2015) به عنوان مثال، استفاده از سه دمای 225، 245 و 265 درجه سلسیوس و مدت زمان 20 ساعت برای کربونیزه کردن گرمایی چوب کاج نشان داد که با افزایش دمای کربونیزه شدن، بازده هیدروچار (درصد جرم هیدروچار خشک نسبت به جرم زیست‌توده خشک) کاهش و درصد خاکستر افزایش یافت (کانگ و همکاران، 2012). همچنین، استفاده از دماهای 200 و 300 درجه سلسیوس و مدت زمان 2 تا 16 ساعت برای کربونیزه شدن گرمایی پوشال برنج نشان داد که با افزایش دما، pH هیدروچارها کاهش و EC و غلظت نیتروژن افزایش یافت ولی زمان اثر قابل توجهی بر این تغییرات نداشت (کالدیس و همکاران، 2014). گزارش شده است که در تهیه هیدروچار از چوب درخت گردوی آمریکایی (Hickory) و باگاس نیشکر در سه دمای 200، 250 و 300 درجه سلسیوس و مدت زمان 6 ساعت، pH هیدروچار با افزایش دما افزایش یافت (فانگ و همکاران، 2015). علت این تناقض شاید به عامل‌های دیگری نظیر نوع زیست‌توده، نسبت زیست‌توده به آب، سرعت افزایش دما و سایر عامل‌ها مربوط باشد که بر ویژگی‌های هیدروچار مؤثرند (لیبرا و همکاران، 2011).

برای تولید هیدروچار از رآکتور HTC استفاده می‌شود. این رآکتور دارای یک مخزن از جنس استیل ضدزنگ مقاوم به خوردگی و دمای بالا است که پیش‌ماده (Feedstock) به همراه آب در داخل آن قرار گرفته و



شکل 1- تصویر رآکتور HTC ساخته شده در این پژوهش

تعیین ویژگی‌های بخش جامد و مایع هیدروچار
برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مهم
نظیر بازده و خاکستر، pH، EC، N، P، K، Na، Ca،
Mg، Fe، Mn، Cu و Zn در بخش‌های جامد و مایع
هیدروچارها تعیین شدند. بازده بخش جامد
هیدروچار به‌عنوان جرم هیدروچار تولید شده در
واحد جرم خشک ماده اولیه، با استفاده از فرمول زیر
محاسبه شد (کانگ و همکاران، 2012):

$$(1) \quad \text{جرم آن خشک هیدروچار (g)} = \frac{\text{جرم آن خشک ماده آلی خام (g)}}{\text{جرم آن خشک ماده آلی خام (g)}} \times 100$$

برای اندازه‌گیری درصد خاکستر، 5 گرم از
نمونه آن خشک هیدروچار در داخل کروزه چینی ریخته
شد و در داخل کوره الکتریکی به مدت 6 ساعت در دمای
550 درجه سلسیوس حرارت داده شد. بعد از خنک شدن
تا دمای اتاق، بوتله دوباره به‌دقت توزین شد و درصد
خاکستر هیدروچار از فرمول زیر محاسبه شد (فانگ و
همکاران، 2015):

$$(2) \quad \text{جرم خاکستر (g)} = \frac{\text{جرم خشک هیدروچار (g)}}{\text{جرم خشک هیدروچار (g)}} \times 100$$

برای تعیین pH و EC هیدروچار از نسبت 1:20
(آب مقطر): (جرم خشک هیدروچار) استفاده شد. به این
صورت که 1 گرم از نمونه با 20 میلی‌لیتر آب مقطر
مخلوط شده و به مدت 2 ساعت با سرعت 170 دور در
دقیقه تکان داده شد. سپس تعلیق (Suspension) به مدت
5 دقیقه به حال خود رها شد و بعد از ته‌نشینی

تولید هیدروچار از ضایعات چوب سیب

خرده‌های چوب سیب (تهیه شده از یک باغ
سیب در شهرستان میاندوآب در استان آذربایجان غربی)
با اندازه ذرات حدود 2-5 میلی‌متر در آن در دمای 105
درجه سلسیوس به مدت 24 ساعت خشک شد. سپس 20
گرم از زیست‌توده خشک شده به همراه 500 میلی‌لیتر آب
مقطر به درون مخزن رآکتور با قطر و ارتفاع به ترتیب 10
و 40 سانتی‌متر ریخته و درب آن محکم بسته شد. نمونه-
های چوب در داخل رآکتور در دماهای 180، 200 و 220
درجه سلسیوس و به مدت 6، 9 و 12 ساعت حرارت داده
شد. سرعت متوسط افزایش دمای درون مخزن تا رسیدن
به دمای تعیین شده برابر با 10 درجه سلسیوس بر دقیقه
بود. با افزایش دمای درون مخزن، بر اثر تبخیر آب درون
مخزن، فشار نیز افزایش یافت. دما و فشار واکنش تا
برقراری تعادل در هر دقیقه ثبت شد. بعد از اتمام مدت
زمان مورد نظر و خنک شدن مخزن رآکتور تا دمای اتاق،
درب آن باز شد و بخش مایع و جامد با استفاده از کاغذ
صافی جداسازی شد. بخش جامد هیدروچارهای تهیه
شده بعد از شستشو با آب مقطر، در داخل آن در دمای
105 درجه سلسیوس خشک شد (ژانگ و همکاران،
2014). بخش مایع هیدروچارها بلافاصله بعد از اتمام
واکنش با استفاده از کاغذ صافی واتمن 42 صاف و pH و
EC آن به ترتیب با استفاده از pH سنج HANNA مدل
pH209 ساخت کشور ایتالیا و EC سنج RS232 مدل
8301 ساخت کشور تایوان اندازه‌گیری شد.

Zn و با استفاده از دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی مدل AA-6300 Shimadzu اندازه‌گیری شد (اشنایدر و همکاران، 2011).

تیمارهای آزمایش شامل دمای واکنش (180، 200 و 220 درجه سلسیوس) و زمان واکنش (6، 9 و 12 ساعت) در 3 تکرار بود. برای تحلیل آماری داده‌ها از آزمایش کرت‌های خردشده در زمان در قالب طرح پایه کاملاً تصادفی استفاده شد. مقایسه میانگین‌ها با استفاده از آزمون دانکن در سطح احتمال 5 درصد انجام شد. برای تحلیل آماری داده‌ها از نرم‌افزار SPSS و برای رسم نمودارها از نرم‌افزار Excel استفاده گردید.

آزمایش گلخانه‌ای

اثر بخش جامد هیدروچار تولید شده در دمای 180 درجه سلسیوس و مدت 12 ساعت و کود فسفر بر pH، EC و فراهمی فسفر، پتاسیم، کلسیم، منیزیم، سدیم، آهن، منگنز، مس و روی در خاک و ماده خشک و جذب فسفر در شاخساره ذرت با انجام یک آزمایش به صورت فاکتوریل و در قالب طرح پایه کاملاً تصادفی با 3 تکرار در شرایط گلخانه‌ای بررسی شد. فاکتورهای آزمایش شامل هیدروچار در دو سطح (بدون هیدروچار و 1 درصد هیدروچار) و کود فسفر در دو سطح (صفر و 80 میلی‌گرم فسفر بر کیلوگرم خاک) بود. برای این کار، یک نمونه خاک آهکی دچار کمبود فسفر و مواد آلی از عمق 0-30 سانتی‌متری یک مزرعه در ایستگاه تحقیقات کشاورزی خلعت‌پوشان دانشگاه تبریز (38°01'15.1"N و 46°25'18.8"E) نمونه‌برداری و برخی از ویژگی‌های آن با استفاده از روش‌های استاندارد متداول (پیچ و همکاران، 1982؛ دان و تاپ، 2002) تعیین شد (جدول 1).

هیدروچارها، pH و EC محلول رویی به ترتیب با استفاده از pHسنج HANNA مدل pH209 و ECسنج RS232 مدل 8301 اندازه‌گیری شد (فانگ و همکاران، 2015). برای تجزیه عنصری بخش جامد هیدروچار، 1 گرم از نمونه در داخل کوره الکتریکی در دمای 550 درجه سلسیوس در مدت 6 ساعت خاکستر شد. سپس به هر یک از نمونه‌های خاکستر 20 میلی‌لیتر محلول 2 مولار HCl اضافه شد (فانگ و همکاران، 2015). نمونه‌های هضم‌شده از کاغذ صافی عبور داده شدند و غلظت Na و K عصاره‌ها با دستگاه فلیم‌فوتومتر مدل CORNING 410. P با استفاده از روش اسید آسکوربیک و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل SU6100 ساخت شرکت Philler Scientific آمریکا (مورفی و ریلی، 1962) و غلظت Ca، Mg، Fe، Mn و Cu با استفاده از دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی مدل AA-6300 Shimadzu اندازه‌گیری شد. غلظت نیتروژن هیدروچار با روش کج‌لدال (جونز، 2001) تعیین شد.

برای تجزیه عنصری بخش مایع هیدروچار، 25 میلی‌لیتر از هر محلول در داخل کروزه چینی ریخته شد. سپس در داخل آون در دمای 105 درجه سلسیوس در مدت 24 ساعت خشک شد. نیتروژن بقایای خشک شده با استفاده از روش کج‌لدال (جونز، 2001) اندازه‌گیری شد. نمونه‌های آون‌خشک، در داخل کوره الکتریکی در دمای 550 درجه سلسیوس و مدت 6 ساعت به خاکستر تبدیل شد. سپس هر یک از نمونه‌های خاکستر با افزودن 20 میلی‌لیتر محلول 2 مولار HCl به آن هضم شد و سپس عصاره هضم شده از کاغذ صافی عبور داده شد. غلظت K و Na عصاره‌ها با استفاده از دستگاه فلیم‌فوتومتر مدل CORNING 410. P با استفاده از روش اسید آسکوربیک و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل SU6100 (مورفی و ریلی، 1962) و غلظت Ca، Mg، Fe، Mn و Cu

جدول 1- برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه قبل از کاشت ذرت

ویژگی	مقدار	ویژگی	مقدار
بافت	لوم شنی	فسفر قابل جذب (mg/kg)	4/8
طبقه‌بندی با Soil Taxonomy	Fine, mixed, active, mesic Typic Calcixerepts	پتاسیم قابل جذب (mg/kg)	188
pH گل اشباع	7/59	آهن قابل جذب (mg/kg)	2/13
قابلیت هدایت الکتریکی (dS/m)	2/57	روی قابل جذب (mg/kg)	0/65
کربنات کلسیم معادل (%)	30/7	مس قابل جذب (mg/kg)	0/56
کربن آلی (%)	0/79	منگنز قابل جذب (mg/kg)	7/3
نیتروژن کل (%)	0/05		

از گلدان‌ها ریخته شد و پس از آماده‌سازی، 8 عدد بذر جوانه‌دار شده ذرت رقم سینگل کراس 704 (Zea mays L.) در هر گلدان کشت و بعد از 10 روز به 4 گیاه تنک شد. خاک همه گلدان‌ها با استفاده از آب مقطر، به ورش وزنی آبیاری و در رطوبت ظرفیت مزرعه‌ای نگه داشته شد. 100 روز پس از کاشت، گیاهان از محل طوقه قطع و شاخساره گیاهان با استفاده از آب مقطر شسته و در 60 درجه سلسیوس به مدت 72 ساعت در آن تهویه‌دار خشک شد. سپس خرد و الک شده و غلظت فسفر آنها به روش خشک‌سوزانی و حل کردن خاکستر در اسید تعیین شد (مورفی و ریلی، 1962؛ وسترن، 1990). جذب فسفر از حاصلضرب ماده خشک در غلظت فسفر محاسبه شد.

نتایج و بحث

تصاویر خرده‌های چوب بخش‌های جامد و مایع هیدروچار در شکل 2 نشان داده شده است.

دو کیلوگرم از خاک مذکور با 20 گرم از هیدروچار مخلوط و به داخل گلدان 5 لیتری ریخته شد. کود فسفر از منبع مونوکلسیم فسفات $(Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O)$ تهیه شده از شرکت مرک آلمان به صورت محلول در آب مقطر به تیمارهای دارای فسفر افزوده شد. سپس با استفاده از آب مقطر، رطوبت خاک به ظرفیت مزرعه‌ای رسانده شده و به مدت 100 روز در شرایط گلخانه‌ای و در کنار سایر گلدان‌ها نگهداری شد. سپس غلظت عناصر قابل جذب گیاه در خاک هر یک از تیمارها با عصاره‌گیر سلطانیور و شواب (1977) تعیین شد. غلظت عناصر در عصاره‌ها با همان روش‌هایی که در بخش هیدروچار آمده است، تعیین شد.

در یک آزمایش فاکتوریل و در قالب طرح پایه کاملاً تصادفی با 3 تکرار، اثر هیدروچار (در دو سطح صفر و 1 درصد) و کود فسفر (در دو سطح صفر و 80 میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک) بر جذب فسفر و رشد گیاه ذرت بررسی شد. مقدار دو کیلوگرم خاک داخل هر یک

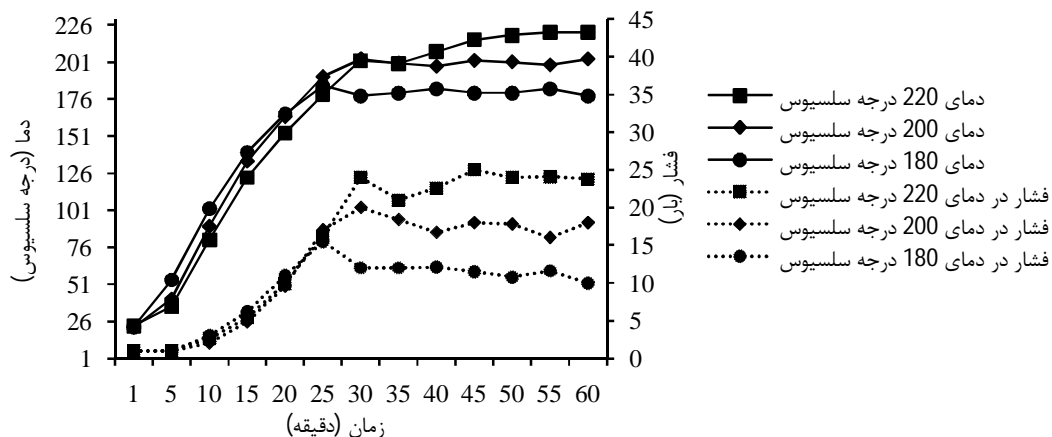


شکل 2- به ترتیب از چپ به راست: خرده‌های چوب، هیدروچار مرطوب، بخش جامد هیدروچار و بخش مایع هیدروچار

شیمیایی متعددی باعث تبدیل بخشی از ترکیب‌های آلی زیست‌توده به گاز (نظیر CO_2 ، CO ، H_2 و غیره) می‌شود (لیو و همکاران، 2014). افت فشار مشاهده شده در دامنه زمانی 25 و 35 دقیقه را می‌توان به میعان بخشی از گازهای حاصل از تجزیه زیست‌توده مربوط دانست (رضا و همکاران، 2013).

تغییرات دما و فشار در فرآیند HTC

تغییرات دما و فشار درون مخزن رآکتور از زمان شروع واکنش تا رسیدن به تعادل در شکل 3 ارائه شده است. با افزایش دمای درون مخزن، آب موجود در مخزن تبخیر شده و با یک شیب تند باعث افزایش فشار گردید. مدت زمان لازم برای حصول دمای حداکثر در این رآکتور حدود 30 دقیقه بود. در طی فرآیند HTC، واکنش‌های



شکل 3- تغییرات فشار و دما در فرآیند HTC از زمان شروع واکنش تا رسیدن به دماهای تعادل 180، 200 و 220 درجه سلسیوس

مقایسه ویژگی‌های بخش جامد هیدروچار نسبت به

زیست توده چوب

میانگین غلظت تمام عناصر غذایی مورد بررسی و همچنین میانگین pH و درصد خاکستر هیدروچارهای تولید شده به‌طور معنادار بیشتر از زیست توده چوب بود در حالی که میانگین قابلیت هدایت الکتریکی (EC) هیدروچارها کمتر از میانگین قابلیت هدایت الکتریکی زیست توده بود (جدول 2).

برای مقایسه ویژگی‌های بخش جامد هیدروچارهای تولید شده در دماها و زمان‌های مختلف نسبت به زیست توده چوب، از آزمون تی (t-test) استفاده شد. برای این کار، میانگین هر یک از ویژگی‌های هیدروچارهای تولید شده با زیست توده چوب مورد مقایسه آماری قرار گرفت (جدول 2). نتایج نشان داد کظه

جدول 2- میانگین pH، EC، درصد خاکستر و غلظت عناصر بخش جامد هیدروچارهای تولید شده در دماها و زمان‌های مختلف

و زیست توده												
خاکستر	EC	pH	Zn	Cu	Mn	Fe	Mg	Ca	Na	K	P	N
(%)	(dS/m)						(mg/kg)					(%)
1/48 ^a	0/087 ^b	6/21 ^a	228 ^a	98/3 ^a	9/8 ^a	463 ^a	657 ^a	2083 ^a	399 ^a	1115 ^a	184 ^a	0/38 ^a
1/24 ^b	0/114 ^a	6/0 ^b	133 ^b	74/7 ^b	3/9 ^b	328 ^b	438 ^b	1657 ^b	327 ^b	637 ^b	148 ^b	0/36 ^b

زیست توده در طی HTC و انباشت نسبی این عناصر در هیدروچار است. قابلیت هدایت الکتریکی (EC) بخش جامد هیدروچارها کمتر از زیست توده چوب بود که نشان می‌دهد با تبدیل زیست توده به هیدروچار، به‌علت حل شدن و خارج شدن برخی ترکیب‌ها از ساختار زیست توده و وارد شدن آنها به بخش مایع (اسمیت و همکاران، 2016) EC آن کاهش یافته است.

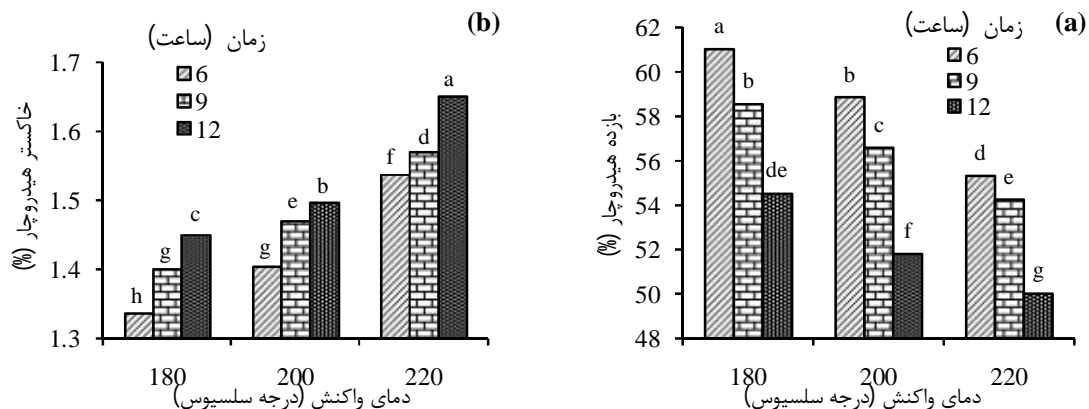
تغییرات بازده و خاکستر بخش جامد هیدروچار

تغییرات بازده و درصد خاکستر هیدروچارها در شکل 4 ارائه شده است. بیشترین میزان بازده برای هیدروچار تولید شده در دمای 180 درجه سلسیوس و مدت 6 ساعت (61 درصد) و کم‌ترین آن برای هیدروچار

با تبدیل زیست توده به هیدروچار، به‌علت حل شدن و ورود بخشی از ترکیب‌های آلی زیست توده به بخش مایع و باقی ماندن و تغلیظ بخش معدنی در هیدروچار، درصد برخی از عناصر در هیدروچار افزایش یافته و منجر به افزایش درصد وزنی خاکستر آن می‌شود (وانگ و همکاران، 2013؛ سان و همکاران، 2014). خاکستر زیست توده‌های آلی بیانگر غلظت عناصر معدنی موجود در زیست توده بوده و علت کمتر بودن خاکستر زیست توده‌های چوبی نسبت به علفی، مقادیر کمتر عناصر معدنی در زیست توده‌های چوبی است (وانگ و همکاران، 2013). بنابراین، بیشتر بودن غلظت عناصر در هیدروچارها نسبت به زیست توده ناشی از کاهش وزن

مدت 6 ساعت (1/34 درصد) مشاهده شد (شکل 4). کاهش بازده هیدروچار در دماهای بالا ممکن است به علت تشدید واکنش‌های اکسیژن‌زدایی (Deoxygenation) (نظیر دفع آب یا پسایش (Dehydration) و کربوکسیل‌زدایی (Decarboxylation) باشد (فانگ و زیگلر، 2010).

تولید شده در دمای 220 درجه سلسیوس و مدت 12 ساعت (50 درصد) به دست آمد (شکل 4). با افزایش دما و زمان واکنش، بازده هیدروچار کاهش، ولی درصد وزنی خاکستر هیدروچار افزایش یافت. بیشترین درصد وزنی خاکستر در هیدروچار تولید شده در دمای 220 درجه سلسیوس و زمان 12 ساعت (1/65 درصد) و کم‌ترین آن در هیدروچار تولید شده در دمای 180 درجه سلسیوس و



شکل 4- میزان بازده (a) و درصد خاکستر (b) بخش جامد هیدروچارهای تولید شده در دماها و زمان‌های مختلف. میانگین‌های دارای حروف لاتین متفاوت با آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال 5 درصد تفاوت معنادار دارند.

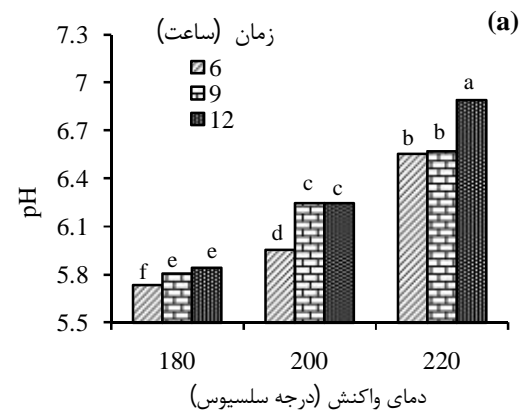
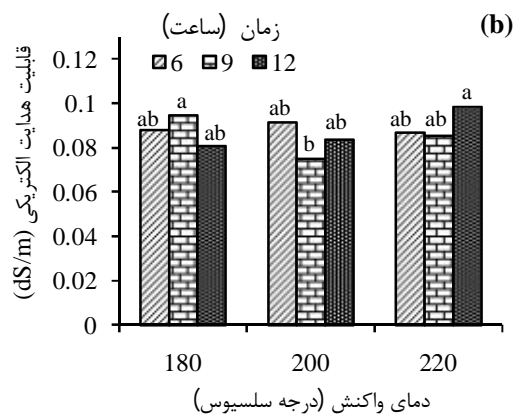
سلسیوس (22 درصد)، حدود 6 درصد و با افزایش زمان از 6 به 12 ساعت (100 درصد)، تنها حدود 5 درصد از وزن هیدروچار کاهش یافت (شکل 4a). بنابراین، دما نسبت به زمان، اثر بیشتری بر تغییرات درصد بازده و خاکستر هیدروچار داشت. همچنین، این نتایج نشان می‌دهد که بیشتر واکنش‌های کربنیزه‌شدن در دمای 180 درجه سلسیوس و 6 ساعت اول انجام می‌شود. کالدریس و همکاران (2014) نشان دادند که اغلب واکنش‌های مربوط به فرآیند تبدیل گرمایی زیست‌توده معمولاً در 6 ساعت اول رخ می‌دهد و با افزایش زمان، ممکن است تغییرات قابل توجهی در برخی از ویژگی‌های هیدروچار مانند بازده مشاهده نشود. لذا، پیشنهاد کردند که برای افزایش کارایی اقتصادی در تولید هیدروچار از زمان‌های کوتاه‌تری استفاده شود. با تبدیل زیست‌توده به هیدروچار، میزان تغییرات درصد خاکستر کمتر از تغییرات درصد بازده بود و این نشان می‌دهد که مقدار عناصر معدنی زیست‌توده (خاکستر) در طی فرآیند HTC تغییرات قابل-توجهی نمی‌کند؛ چون در طی فرآیند HTC هم‌زمان با کاهش درصد جرمی زیست‌توده (بازده هیدروچار)، با خروج بخشی از عناصر از زیست‌توده مقدار عناصر

چن و همکاران (2008) بازده بیوچار تولید شده از چوب کاج در دمای 200 درجه سلسیوس و مدت 6 ساعت را 75 درصد گزارش کردند که در مقایسه با بازده هیدروچار تولید شده از چوب سیب در دمای 200 درجه سلسیوس و مدت 6 ساعت (58/6 درصد) بیشتر بود. فانگ و همکاران (2015) چوب درخت گردوی آمریکایی را در سه دمای 200، 250 و 300 درجه سلسیوس و مدت 6 ساعت به هیدروچار تبدیل کردند. آنان بازده هیدروچار را در این سه دما به ترتیب 54/6، 49/6 و 27/8 درصد گزارش کردند که با افزایش کاهش یافت. محققان دیگری نیز کاهش بازده و افزایش درصد خاکستر هیدروچار را با افزایش دما و زمان واکنش گزارش کرده‌اند (کانگ و همکاران، 2012؛ بارجمن و همکاران، 2013؛ ژانگ و همکاران، 2014؛ فانگ و همکاران، 2015؛ گائو و همکاران، 2016).

6 ساعت بعد از شروع فرآیند HTC، به‌طور میانگین حدود 40 درصد از وزن زیست‌توده کاهش یافت. میانگین بازده هیدروچارهای تولید شده در دمای 180 درجه سلسیوس حدود 58 درصد بود که با افزایش دما به 220 درجه سلسیوس، این میانگین به حدود 52 درصد کاهش یافت. با افزایش دما از 180 به 220 درجه

تغییرات pH و EC بخش جامد هیدروچار تغییرات pH و قابلیت هدایت الکتریکی (EC) بخش جامد هیدروچارهای تولید شده در دما و زمان‌های مختلف در شکل 5 نشان داده شده است.

موجود در زیست‌توده نیز کاهش می‌یابد. در نتیجه، درصد جرمی عناصر (درصد خاکستر) تغییر قابل توجهی نمی‌کند.



شکل 5- تغییرات pH (a) و EC (b) بخش جامد هیدروچارهای تولید شده در دماها و زمان‌های مختلف. میانگین‌های دارای حروف لاتین متفاوت با آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال 5 درصد تفاوت معنادار دارند.

(K و Na) و قلیایی خاکی (Ca و Mg) از ساختار آن باشد. در صورتی که نسبت آب به زیست‌توده در درون رآکتور بیشتر شود، درصد بیشتری از عناصر از زیست‌توده خارج خواهند شد که ممکن است باعث کاهش pH در دماهای بالا شود، ولی در صورتی که از نسبت‌های پایین آب به زیست‌توده استفاده شود، ممکن است با افزایش دما، بر اثر افزایش درصد خاکستر و عناصر معدنی، pH هیدروچار در دماهای بالا افزایش یابد (موخرجی و همکاران، 2011).

با افزایش دما و زمان واکنش، روند مشخصی در تغییرات قابلیت هدایت الکتریکی هیدروچار مشاهده نشد. روند نامشخص تغییرات برخی از ویژگی‌های هیدروچارها با افزایش دما و زمان در بررسی‌های مختلف گزارش شده است و هنوز دلیل روشنی برای آن ارائه نشده است (فانگ و همکاران، 2015؛ پتروویچ و همکاران، 2016).

تغییرات غلظت عناصر غذایی در بخش جامد هیدروچار
 غلظت N, P, K, Na, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu و Zn بخش جامد هیدروچارهای تولید شده در دما و زمان‌های مختلف در جدول 3 ارائه شده است. با افزایش دما، شدت واکنش‌های کربونیزه‌شدن افزایش یافته و منجر به خروج انواع ترکیب‌های آلی و معدنی از زیست‌توده می‌شود. بخش اندکی از عناصر غذایی از هیدروچار خارج

pH هر 9 هیدروچار تولید شده کمتر از 7 (اسیدی) بود. بیشترین و کمترین pH (6/89 و 5/73) به ترتیب مربوط به هیدروچار تولید شده در دمای 220 درجه سلسیوس و مدت 12 ساعت و هیدروچار تولید شده در دمای 180 درجه سلسیوس و مدت 6 ساعت بود. به طور کلی، با افزایش دما و زمان واکنش، pH هیدروچار افزایش یافت و دما نسبت به زمان، اثر بیشتری بر تغییرات pH هیدروچار داشت. پارچمن و همکاران (2013) pH هیدروچار و بیوچار تولید شده از چوب را به ترتیب 4/4 و 12/1 به دست آوردند. با توجه به pH اسیدی هیدروچار، کاربرد آن در خاک‌های قلیایی می‌تواند باعث تعدیل pH خاک و در نتیجه، بهبود فراهمی برخی از عناصر غذایی نظیر فسفر و عناصر غذایی کم‌مصرف شود. با این حال، با افزایش دما pH هیدروچار بسته به نوع زیست‌توده و شرایط تولید ممکن است افزایش یا کاهش یابد. نتایج متعددی توسط پژوهشگران گزارش شده است به طوری که کالدیس و همکاران (2014) کاهش ولی فانگ و همکاران (2015) افزایش pH هیدروچار را با افزایش دما و زمان گزارش کردند. pH هیدروچار به وسیله غلظت عناصر معدنی زیست‌توده کنترل می‌شود (پارشیتی و همکاران، 2014). کاهش pH هیدروچار ممکن است به علت وجود برخی از اسیدهای آلی در ساختار هیدروچار و یا خارج شدن بخشی از عناصر قلیایی

عناصر به‌وسیله هیدروچار نیز افزایش یافته و منجر به افزایش غلظت این عناصر در هیدروچار می‌شود (پتروویچ و همکاران، 2016). ژانگ و همکاران (2014) با انجام کربونیزه شدن گرمایی لجن فاضلاب در دماهای 190 و 260 درجه سلسیوس و زمان‌های 1 تا 24 ساعت نشان دادند که فرآیند HTC باعث افزایش غلظت فسفر هیدروچار شد.

شده و وارد فاز مایع می‌شود؛ ولی بخش زیادی از آن در ساختمان هیدروچار باقی مانده و با کاهش جرم هیدروچار، درصد وزنی این عناصر در هیدروچار افزایش می‌یابد (پتروویچ و همکاران، 2016). علاوه بر آن، بخشی از عناصر که بر اثر واکنش‌های HTC از ساختار زیست-توده خارج شده، دوباره جذب ساختار متخلخل هیدروچار می‌شود. در نتیجه، با افزایش دما که منجر به افزایش تخلخل و سطح ویژه هیدروچار می‌شود، جذب

جدول 3- غلظت عناصر بخش جامد هیدروچارهای تولید شده در دماها و زمان‌های مختلف

Mg	Zn	Cu	Mn	Fe	Ca	Na	K	P	N (%)	دما (°C)	زمان (ساعت)
(mg/kg)											
581 ^{de}	225 ^{b-d}	84/8 ^c	8/1 ^d	272 ^c	1588 ^c	395 ^{bc}	1223 ^a	155 ^f	0/36 ^{de}	180	
641 ^{cd}	226 ^{b-d}	95/2 ^b	8/5 ^d	445 ^b	2003 ^d	413 ^{ab}	1137 ^{a-c}	174 ^{de}	0/40 ^a	200	6
737 ^{ab}	236 ^{bc}	108/9 ^a	11/2 ^{bc}	546 ^a	2372 ^b	386 ^{cd}	998 ^d	194 ^b	0/39 ^{a-c}	220	
533 ^{ef}	203 ^{de}	95/0 ^b	8/0 ^d	426 ^b	1732 ^e	411 ^d	1050 ^{cd}	167 ^e	0/38 ^{cd}	180	
656 ^{cd}	221 ^{c-e}	108/2 ^a	8/4 ^d	449 ^b	2200 ^c	428 ^{ab}	1193 ^{ab}	187 ^c	0/38 ^{cd}	200	9
810 ^a	249 ^{ab}	109/6 ^a	14/4 ^a	524 ^a	2533 ^a	395 ^a	1031 ^{cd}	212 ^a	0/40 ^{ab}	220	
463 ^f	235 ^{bc}	88/3 ^{bc}	9/7 ^{cd}	454 ^b	1680 ^e	382 ^{bc}	1140 ^{a-c}	179 ^{de}	0/36 ^e	180	
689 ^{bc}	198 ^e	89/8 ^{bc}	7/9 ^d	525 ^a	2190 ^c	382 ^{cd}	1183 ^{ab}	187 ^c	0/35 ^e	200	12
799 ^a	261 ^a	105/2 ^a	12/0 ^b	529 ^a	2453 ^{ab}	411 ^{ab}	1077 ^{b-d}	205 ^a	0/38 ^{bc}	220	

اعداد با حروف لاتین متفاوت در هر ستون با آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال 5 درصد تفاوت معنادار دارند.

آنان افزایش غلظت این عناصر در هیدروچار در دماهای بالاتر را به جذب دوباره آن‌ها به‌وسیله هیدروچار در دماهای بالاتر مربوط دانستند. این محققان دو سازوکار اصلی را برای جذب P، Ca، Mg و Fe به‌وسیله هیدروچار مطرح کردند که عبارتند از جذب فسفر از طریق پل‌های کاتیونی تشکیل شده بین آنیون‌های فسفات و کاتیون‌های Ca^{2+} ، Mg^{2+} و Fe^{3+} و جذب به‌علت افزایش حجم منافذ هیدروچار. آنان با استفاده از تصاویر SEM (Scanning electron microscopy) و تعیین غلظت فسفر، کلسیم، منیزیم و آهن در هیدروچار، هر دو فرضیه مطرح شده در مورد سازوکارهای جذب فسفر به‌وسیله هیدروچار را تأیید کردند. رضا و همکاران (2013) نیز نتایج مشابهی را گزارش کردند. احتمالاً افزایش غلظت P، Ca، Mg، Fe، Mn، Cu و Zn در هیدروچارهای تولید شده در دمای بالاتر ناشی از همین فرضیه باشد. بیشترین غلظت N و P به‌ترتیب برابر با 0/4 درصد و 212 میلی‌گرم بر کیلوگرم در هیدروچار تولید شده در دمای 220 درجه سلسیوس و زمان 9 ساعت به‌دست آمد.

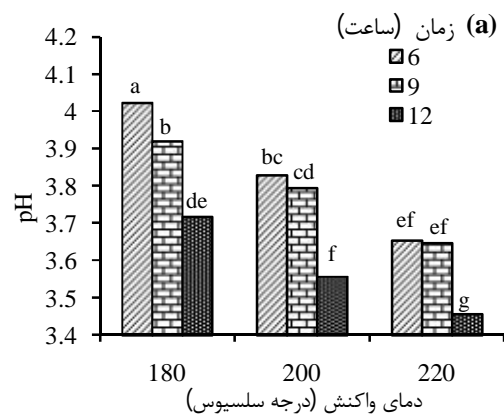
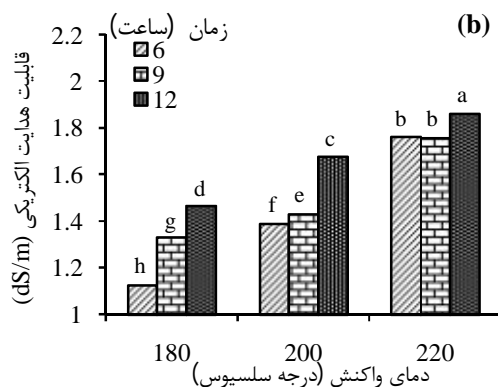
کالدیس و همکاران (2014) از دمای 200 و 300 درجه سلسیوس و مدت زمان 2 تا 16 ساعت برای کربونیزه شدن گرمایی پوشال برنج استفاده کردند. آنان

پتروویچ و همکاران (2016) گزارش کردند که افزایش دمای HTC از 200 به 220 درجه سلسیوس باعث افزایش غلظت P، Ca، Mg و Fe در هیدروچار تولید شده از تفاله انگور شد. رضا و همکاران (2013) افزایش غلظت P، Ca و Mg در هیدروچار تولید شده از ساقه ذرت و پورشمن و همکاران (2015) افزایش P و Ca در هیدروچار تولید شده از علف مرداب (*Elodea nuttallii*) را با افزایش دمای HTC گزارش کردند. اسمیت و همکاران (2016) با کربونیزه کردن گرمایی زیست‌توده-های مختلف در دو دمای 200 و 250 درجه سلسیوس، گزارش کردند که با افزایش دمای واکنش، غلظت P، Ca، Mg و Fe در هیدروچار افزایش یافت.

با افزایش دمای واکنش، غلظت N، P، Ca، Mg، Fe، Mn، Cu و Zn هیدروچار افزایش یافت ولی در تغییرات غلظت K و Na روند مشخصی مشاهده نشد. فانگ و همکاران (2015) گزارش کردند که با افزایش دمای واکنش از 200 به 300 درجه سلسیوس، غلظت P، Ca و Mg در هیدروچار تولید شده از پوست بادام‌زمینی افزایش یافت. پتروویچ و همکاران (2016) بیشترین غلظت P، Ca، Mg و Fe را در هیدروچار تولید شده از تفاله انگور در دمای 220 درجه سلسیوس به‌دست آوردند.

تغییرات pH و EC بخش مایع هیدروچار
 pH تمام نمونه‌های بخش مایع هیدروچار
 اسیدی بود (شکل 6). کم‌ترین مقدار pH (3/46) و
 بیشترین مقدار pH (4/02) به ترتیب مربوط به بخش
 مایع تولید شده در دمای 220 درجه سلسیوس و زمان
 12 ساعت و دمای 180 درجه سلسیوس و زمان 6
 ساعت بود.

میزان N هیدروچارهای تولید شده در دمای 200 درجه
 سلسیوس و مدت 6 و 12 ساعت را به ترتیب برابر 0/44
 و 0/53 درصد گزارش کردند و نشان دادند که با افزایش
 دما و زمان واکنش، درصد N هیدروچارها افزایش یافت و
 گزارش کردند که دما نسبت به زمان اثر بیشتری بر
 تغییرات درصد N هیدروچار داشت.



شکل 6- تغییرات pH (a) و EC (b) بخش مایع هیدروچارهای تولید شده در دماها و زمان‌های مختلف. میانگین‌های دارای حروف لاتین متفاوت با آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال 5 درصد تفاوت معنادار دارند.

اندازه‌گیری شد. بخش مایع هیدروچار بسته به نوع ماده اولیه ممکن است حاوی مقادیر نسبتاً بالایی از عناصر غذایی نظیر N، P و K باشد. تغییرات غلظت N، P، K، Na، Ca، Mg، Fe، Mn، Cu و Zn بخش مایع واکنش HTC در دما و زمان‌های مختلف در جدول 4 ارائه شده است.

با افزایش دما و زمان واکنش، غلظت N، P، Ca، Mg، Fe، Mn، Cu و Zn در بخش مایع هیدروچار افزایش یافت ولی در تغییرات غلظت K و Na روند مشخصی مشاهده نشد. معمولاً با افزایش دمای واکنش، به علت تجزیه ترکیب‌های آلی و ورود آنها به بخش مایع، غلظت N در فاز مایع افزایش می‌یابد (ژانگ و همکاران، 2014). در مواد لیگنوسلولزی نظیر چوب، همی سلولز حاوی عناصر معدنی زیادی است و تخریب همی سلولز از دمای 180 درجه سلسیوس آغاز می‌شود. در نتیجه، باعث آزاد شدن عناصر معدنی از ساختار زیست توده و وارد شدن آن به درون بخش مایع می‌شود (رضا و همکاران، 2013؛ کامبو و دوتا، 2014).

با افزایش دما و زمان واکنش، pH بخش مایع کاهش یافت. یکی از علل کاهش pH در بخش مایع مربوط به تشکیل برخی از اسیدهای آلی در طی فرآیند HTC است (فانگ و زیگلر، 2010).

قابلیت هدایت الکتریکی بخش مایع با افزایش دمای واکنش، افزایش یافت. با افزایش دمای واکنش، شدت واکنش‌های HTC افزایش یافته و منجر به آزاد شدن بیشتر عناصر به درون بخش مایع می‌شود. در نتیجه، غلظت املاح محلول افزایش یافته و منجر به افزایش EC مایع می‌شود (فانگ و همکاران، 2015). بارجمن و همکاران (2013) pH و EC بخش مایع حاصل از تولید هیدروچار از چوب مرکبات در دمای 180 درجه سلسیوس و مدت 10 ساعت را به ترتیب برابر با 4/0 و 2/51 به دست آوردند.

تغییرات غلظت عناصر غذایی بخش مایع هیدروچار از آنجایی که بخش مایع واکنش HTC قابلیت استفاده به عنوان کود را دارد (نواک و همکاران، 2014، ووژدیو و همکاران، 2015)، غلظت عناصر غذایی آن

جدول 4- تغییرات غلظت عناصر بخش مایع هیدروچارهای تولید شده در در دماها و زمان‌های مختلف

Zn	Cu	Mn	Fe	Mg	Ca	Na	K	P	N	دما (°C)	زمان (ساعت)
(mg/L)											
4/85 ^a	0/33 ^c	1/67 ^b	7/29 ^d	29/0 ^d	452/0 ^h	10/2 ^b	173/3 ^{ab}	22/0 ^c	75/9 ^{dc}	180	6
4/95 ^a	0/62 ^c	1/83 ^b	9/12 ^{bc}	30/5 ^d	498/0 ^f	10/5 ^{ab}	178/7 ^a	26/5 ^{ab}	85/0 ^b	200	
7/66 ^c	0/71 ^b	2/60 ^a	10/39 ^{ab}	42/1 ^b	927/7 ^b	9/3 ^c	164/3 ^d	25/5 ^c	90/4 ^a	220	
5/73 ^f	0/47 ^d	1/65 ^b	8/30 ^{cd}	30/5 ^d	499/1 ^g	10/3 ^b	173/3 ^{ab}	22/1 ^e	74/7 ^e	180	9
7/47 ^{cd}	0/71 ^b	2/86 ^a	9/33 ^{a-c}	34/6 ^c	809/2 ^c	10/1 ^b	136/3 ^e	25/9 ^{bc}	81/9 ^c	200	
9/44 ^b	0/70 ^b	2/85 ^a	11/03 ^a	42/1 ^b	935/2 ^b	8/5 ^d	177/7 ^{ab}	27/4 ^a	90/9 ^a	220	
6/16 ^e	0/51 ^d	1/83 ^b	9/62 ^{a-c}	26/2 ^e	653/7 ^e	9/3 ^c	167/3 ^{cd}	24/5 ^d	77/6 ^d	180	12
7/16 ^d	0/65 ^c	2/63 ^a	10/35 ^{ab}	34/9 ^c	770/5 ^d	8/4 ^d	172/7 ^{bc}	26/1 ^{bc}	85/5 ^b	200	
11/40 ^a	0/82 ^a	2/94 ^a	11/03 ^a	50/1 ^a	1018/6 ^a	11/2 ^a	165/0 ^d	26/7 ^{ab}	92/3 ^a	220	

اعداد با حروف لاتین متفاوت در هر ستون با آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال 5 درصد تفاوت معنادار دارند.

غلظت N، P و K بخش مایع هیدروچارهای تولید شده در مقایسه با غلظت این عناصر در سه نوع مکمل کود آلی شامل آمینول فورته (Aminol forte)، فسفوترن (Fosnutren) و کادوستیم (Kadostim) که به‌وسیله عاشوری و همکاران (1392) گزارش شده است، کمتر بود؛ در حالی که غلظت Fe و Zn در بخش مایع هیدروچارهای تولید شده نسبت به هر سه مکمل کود آلی بیشتر بود و غلظت Mg بخش مایع هیدروچارهای تولید شده نزدیک به غلظت Mg در آمینول فورته و فسفوترن بود. عاشوری و همکاران (1392) نشان دادند که مصرف این سه مکمل کود آلی به‌همراه کود شیمیایی کامل، باعث افزایش عملکرد دانه برنج، کارایی جذب نیتروژن و شاخص برداشت نیتروژن شد. آنان نتیجه گرفتند که مصرف مکمل‌های کود آلی، علاوه بر صرفه‌جویی در مصرف کود نیتروژن، باعث افزایش کارایی جذب آن می‌شود. بنابراین، کاربرد بخش مایع هیدروچارهای تولید شده به‌صورت کود آبیاری و استفاده به‌عنوان مکمل کود آلی ممکن است نتایج مفیدی بر افزایش کیفیت و کمیت محصولات کشاورزی داشته باشد. با توجه به اینکه محلول‌پاشی عناصر غذایی معمولاً با غلظت 3-6 در هزار انجام می‌شود (کریمی و همکاران، 1391)، غلظت نسبتاً بالای برخی از عناصر غذایی در بخش مایع هیدروچارهای مورد مطالعه امکان استفاده از آن به صورت محلول‌پاشی را فراهم می‌کند. با این حال، در کاربرد بخش مایع هیدروچار به‌صورت محلول‌پاشی باید pH اسیدی بخش مایع هیدروچار و حضور برخی ترکیب‌های آلی سمی در آن در نظر گرفته شود.

اشنایدر و همکاران (2011) عناصر N، P و K بخش مایع واکنش کربونیزه شدن گرمایی چوب بامبو در دمای 220 درجه سلسیوس و مدت 6 ساعت را به ترتیب 100، 52 و 1642 میلی‌گرم بر لیتر گزارش کردند. فانگ و همکاران (2015) غلظت P، K و Na بخش مایع حاصل از کربونیزه شدن گرمایی چوب گردوی آمریکایی در سه دمای 200، 250 و 300 درجه سلسیوس را به ترتیب برابر با 6/8، 10/9 و 1/7 میلی‌گرم بر لیتر برای P، 181/3، 137/8 و 174/0 میلی‌گرم بر لیتر برای K و 6/8، 7/2 و 6/1 میلی‌گرم بر لیتر برای Na گزارش کردند. بارجمن و همکاران (2013) غلظت P و K بخش مایع حاصل از تولید هیدروچار از چوب مرکبات در دمای 180 درجه سلسیوس و مدت 10 ساعت را به ترتیب 29/5 و 65 میلی‌گرم بر لیتر گزارش کردند. پتروویچ و همکاران (2016) نشان دادند که با افزایش دمای HTC، غلظت Na، K، Fe و Si در بخش مایع هیدروچار تفاله انگور افزایش یافت.

غلظت N، P، K، Ca، Fe، Zn و Mn بخش مایع هیدروچارهای تولید شده بیشتر و pH و EC آن کمتر از مقادیر گزارش شده برای پساب تصفیه شده فاضلاب شهری (احمدی آغ‌تپه و همکاران، 1391) بود؛ در حالی که غلظت N، P، K، Fe، Cu، Mn و Zn در بخش مایع هیدروچارهای تولید شده کمتر از مقادیر گزارش شده برای کود کامل (احمدی آغ‌تپه و همکاران، 1391) بود. احمدی آغ‌تپه و همکاران (1391) نشان دادند که آبیاری ارزن دم‌روبه‌ای با پساب تصفیه‌شده فاضلاب شهری باعث افزایش اجزای عملکرد علوفه شد؛ ولی شدت تأثیر پساب در افزایش اجزای عملکرد کمتر از محلول‌پاشی با کود کامل بود.

اثر هیدروچار و کود فسفر بر ویژگی‌های خاک و رشد گیاه

کاتیون‌های تثبیت‌کننده فسفر در خاک از جمله Ca^{2+} ، Mg^{2+} و Fe^{3+} و قرار گرفتن برخی ترکیب‌های هیدروچار بر روی سطوح تثبیت‌کننده فسفر در خاک (پتروویچ و همکاران، 2016؛ لوسیبا و همکاران، 2017) باعث جلوگیری از تثبیت فسفر افزوده شده به خاک شده و فراهمی آن را در خاک افزایش داده است.

با مصرف کود فسفر در خاک، فراهمی فسفر در حضور هیدروچار بیشتر از خاک بدون هیدروچار افزایش یافت (جدول 5) که نشان می‌دهد احتمالاً هیدروچار با سازوکارهایی مانند کاهش pH خاک، جذب فسفر، جذب

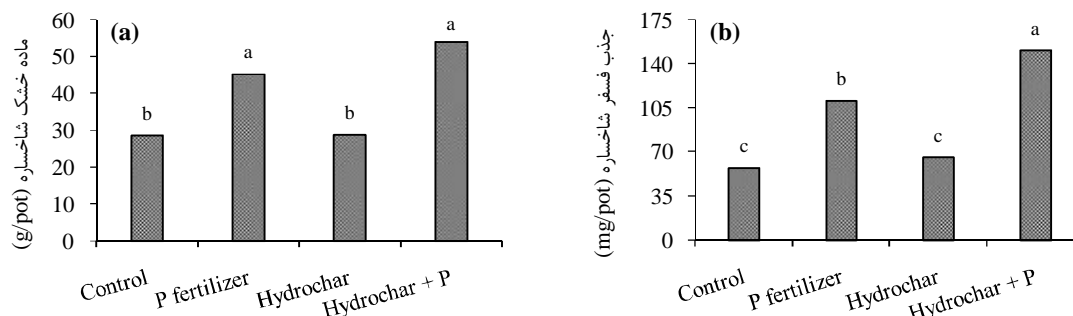
جدول 5- مقایسه میانگین‌های pH، EC و فراهمی عناصر در خاک برای اثر متقابل هیدروچار و کود فسفر

Zn	Cu	Mn	Fe	Mg	Ca	K	Na	P	EC	pH	کود فسفر (mg/kg soil)	هیدروچار (%)
(mg/kg)											(dS/m)	
8/03 ^a	4/89 ^a	7/23 ^a	10/56 ^a	21/64 ^a	35/67 ^a	92/87 ^a	78/56 ^a	2/46 ^c	1/41 ^c	7/56 ^a	صفر	
7/83 ^a	4/51 ^{ab}	7/34 ^a	9/26 ^a	19/40 ^a	32/01 ^a	77/29 ^{ab}	66/50 ^a	10/44 ^b	1/71 ^{ab}	7/57 ^a	80	صفر
8/16 ^a	4/56 ^{ab}	7/17 ^a	10/13 ^a	20/53 ^a	34/16 ^a	90/94 ^a	77/19 ^a	2/53 ^c	1/57 ^{bc}	7/43 ^a	صفر	1
7/78 ^a	3/79 ^b	8/71 ^a	9/37 ^a	17/06 ^a	29/85 ^a	81/19 ^{ab}	67/88 ^a	14/25 ^a	1/78 ^a	7/40 ^a	80	

اعداد با حروف لاتین متفاوت در هر ستون با آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال 5 درصد تفاوت معنادار دارند.

حضور کود فسفر به اندازه 0/17 و در شرایط بدون حضور کود فسفر به اندازه 0/13 کاهش داد هرچند که این تغییرات معنادار نشد (جدول 5). کاهش pH خاک به- وسیله هیدروچار احتمالاً به pH اسیدی خود هیدروچار (شکل 5a) و نقش هیدروچار در بهبود فعالیت میکروبی خاک مربوط می‌باشد (نثیم و همکاران، 2018). نتایج بررسی اثر هیدروچار و کود فسفر بر رشد ذرت نشان داد که کاربرد کود فسفر باعث افزایش ماده خشک و جذب فسفر در شاخساره ذرت شد (شکل 7). با توجه به اینکه خاک مورد مطالعه دچار کمبود فسفر بود، پاسخ گیاه به کود فسفر قابل انتظار بود.

کود فسفر و هیدروچار بر غلظت K، Ca، Mg، Fe، Mn و Zn اثر معنادار نداشت اما مصرف کود فسفر باعث افزایش قابلیت هدایت الکتریکی و غلظت فسفر فراهم خاک شد (جدول 5). لوسیبا و همکاران (2017) گزارش کردند که بیوچار و کود فسفر بر غلظت K، Na، Ca و Mg تبادل‌ی خاک اثر معنادار نداشت. با این حال، آنان بین بیوچار و کود فسفر در بهبود ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک رابطه هم‌افزایی (سینرژیستی) گزارش کردند. هیدروچار در حضور کود فسفر فراهمی Cu را نسبت به شاهد کاهش داد که احتمالاً به تمایل زیاد مس به تشکیل پیوند با مواد آلی مربوط می‌باشد (کاباتا-پندیاس، 2010). همچنین، هیدروچار pH خاک را در



شکل 7- مقایسه میانگین‌های ماده خشک (a) و جذب فسفر (b) در شاخساره ذرت برای اثر متقابل کود فسفر و هیدروچار. میانگین‌های دارای حروف لاتین متفاوت با آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال 5 درصد تفاوت معنادار دارند.

داد. به‌طور کلی با افزایش دما و زمان واکنش HTC، درصد خاکستر، pH و غلظت P، Ca و Mg در بخش جامد و EC و غلظت N، P، Ca، Mg، Fe، Mn، Cu و Zn در بخش مایع هیدروچار افزایش یافت. همچنین، بازده بخش جامد هیدروچار و pH بخش مایع هیدروچار کاهش یافت. دمای واکنش نسبت به زمان اثر بیشتری بر ویژگی‌های هیدروچار داشت. با توجه به اینکه فرآیند HTC همراه با مصرف انرژی است و بخش زیادی از واکنش‌های کربونیزه شدن در 6 ساعت اول انجام می‌شود، پیشنهاد می‌شود برای کاهش میزان مصرف انرژی، از زمان‌های کمتری استفاده شود و در صورت نیاز به شدت بیشتری از کربونیزه شدن، از دماهای بالاتر به جای زمان-های طولانی‌تر استفاده شود. افزودن هیدروچار به خاک باعث افزایش فراهمی فسفر افزوده شده به خاک و در نتیجه، باعث افزایش جذب فسفر و ماده خشک گیاه ذرت شد. به هر حال، افزایش 19/2 درصدی ماده خشک شاخساره ذرت در حضور هیدروچار و کود فسفر نسبت به شاهد و هیدروچار از نظر آماری معنادار نبود. با توجه به نوظهور بودن فناوری تبدیل زیست‌توده به هیدروچار، اطلاعات بسیار اندکی در این زمینه در دسترس می‌باشد. بنابراین، پیشنهاد می‌شود در مورد کاربرد بخش جامد و مایع هیدروچار (به صورت تنها و یا همراه با سایر مواد آلی) به عنوان کود در خاک‌های ایران تحقیقات بیشتری انجام شود.

در شرایط بدون کود فسفر، ماده خشک شاخساره و جذب فسفر توسط ذرت در حضور هیدروچار و بدون حضور هیدروچار تفاوت معنادار نداشت، در حالی که بعد از افزودن کود فسفر به خاک، هیدروچار باعث افزایش جذب فسفر توسط شاخساره ذرت شد (شکل 7)، که احتمالاً به علت افزایش فسفر فراهم خاک بوده (جدول 5) و نشان‌دهنده برهم‌کنش مثبت بین هیدروچار و کود فسفر می‌باشد. همچنین، هیدروچار ماده خشک شاخساره ذرت را در حضور کود فسفر به میزان 19/2 درصد افزایش داد ولی این افزایش از نظر آماری معنادار نشد. نثیم و همکاران (2018) نقش بیوچار در افزایش کارایی کودهای شیمیایی (NPK) و افزایش عملکرد ذرت را گزارش و بیان کردند که برهم‌کنش مثبت بین بیوچار و کودهای شیمیایی در افزایش عملکرد گیاه به نقش بیوچار در بهبود ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی خاک مربوط می‌باشد. بارجمن و همکاران (2014) افزایش رشد گیاه جو و لوبیا با افزودن هیدروچار به خاک را گزارش کردند و به این نتیجه رسیدند که پاسخ گیاه به کاربرد هیدروچار به گونه گیاه وابسته است.

نتیجه‌گیری کلی

با توجه به نتایج، pH تمام هیدروچارهای تولید شده کمتر از 7 بود. علاوه بر آن، قابلیت هدایت الکتریکی هیدروچارها کمتر از زیست‌توده بود که نشان می‌دهد با تبدیل مواد آلی به هیدروچار می‌توان شوری آن را کاهش

فهرست منابع:

1. احمدی آغ‌تپه، ا.، قنبری، ا.، سیروس‌مهر، ب.، سیاه‌سر و م. ر. اصغری‌پور. 1391. اثر پساب تصفیه شده، همراه با محلول پاشی کود کامل بر برخی خصوصیات کمی و کیفی علوفه ارزن دم‌روباهی (*Setaria italica*). نشریه آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی). 26(3): 660-671.
2. کریمی، ز. ع. نصراله‌زاده اصل، ف. جلیلی و ر. ولیلو. 1391. تأثیر کود زیستی فسفات بارور-2 و محلول پاشی عناصر ریزمغذی بر عملکرد و اجزای عملکرد ذرت دانه‌ای 704. مجله پژوهش در علوم زراعی. 4(15): 33-43.
3. عاشوری، م.، م. اصفهانی، س. عبدالمی و ب. ربیعی. 1392. اثر محلول‌پاشی مکمل‌های کود آلی بر عملکرد دانه، اجزای عملکرد و خصوصیات کیفی دو رقم برنج (*Oryza sativa L.*). تحقیقات غلات. 3(4): 291-305.
4. Bargmann, I., M.C. Rillig, A. Kruse, J.M. Greef, and M. Kücke. 2014. Effects of hydrochar application on the dynamics of soluble nitrogen in soils and on plant availability. *J. Plant Nutr. Soil Sc.* 177 (1): 48-58.
5. Bargmann, I., M.C. Rillig, W. Buss, A. Kruse, and M. Kuecke. 2013. Hydrochar and biochar effects on germination of spring barley. *J. Agron. Crop Sci.* 199(5): 360-373.

6. Child, M. 2014. Industrial-Scale hydrothermal carbonization of waste sludge materials for fuel production. MSc dissertation, Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, Finland.
7. Dane, J.H., and G.C.Topp. 2002. Methods of soil analysis. Part 4, Physical methods. ASA-CSSA-SSSA Publisher, USA.
8. Fang, J., B. Gao, J. Chen, and A.R. Zimmerman. 2015. Hydrochars derived from plant biomass under various conditions: Characterization and potential applications and impacts. *Chem. Eng. J.* 267: 253-259.
9. Funke, A., and F. Ziegler. 2010. Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuel Bioprod. Bior.* 4(2): 160-177.
10. Gajić, A., and H.J. Koch. 2012. Sugar beet growth reduction caused by hydrochar is related to nitrogen supply. *J. Environ. Qual.* 41(4): 1067-1075.
11. Gao, P., Y. Zhou, F. Meng, Y. Zhang, Z. Liu, W. Zhang, and G. Xue. 2016. Preparation and characterization of hydrochar from waste eucalyptus bark by hydrothermal carbonization. *Energy.* 97: 238-245.
12. Hu, B., K. Wang, L. Wu, S.H. Yu, M. Antonietti, and M.M. Titirici. 2010. Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass. *Adv. Mater.* 22(7): 813-828.
13. Jin, F., and H. Enomoto. 2009. Hydrothermal conversion of biomass into value-added products: technology that mimics nature. *BioRes.* 4(2): 704-713.
14. Jones Jr, J.B. 2001. Laboratory guide for conducting soil tests and plant analysis. CRC press, Boca Raton, FL, USA.
15. Kabata-pendias, A. 2010. Trace elements in soils and plants. CRC press, Boca Raton, FL, USA.
16. Kalderis, D., M. Kotti, A. Méndez, and G. Gascó. 2014. Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of rice husk. *Solid Earth.* 5(1): 477-483.
17. Kambo, H.S., and A. Dutta. 2014. Strength, storage, and combustion characteristics of densified lignocellulosic biomass produced via torrefaction and hydrothermal carbonization. *Appl. Energ.* 135: 182-191.
18. Kammann, C., S. Ratering, C. Eckhard, and C. Müller. 2012. Biochar and hydrochar effects on greenhouse gas (carbon dioxide, nitrous oxide, and methane) fluxes from soils. *J. Environ. Qual.* 41(4): 1052-1066.
19. Kang, S., X. Li, J. Fan, and J. Chang. 2012. Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of lignin, cellulose, D-xylose, and wood meal. *Indust. Engin. Chem. Res.* 51(26): 9023-9031.
20. Libra, J.A., K.S. Ro, C. Kammann, A. Funke, N.D. Berge, Y. Neubauer, and J. Kern. 2011. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels.* 2(1): 71-106.
21. Liu, Z., A. Quek, and R. Balasubramanian. 2014. Preparation and characterization of fuel pellets from woody biomass, agro-residues and their corresponding hydrochars. *Appl. Energ.* 113: 1315-1322.
22. Lusiba, S., J. Odhiambo, and J. Ogola. 2017. Effect of biochar and phosphorus fertilizer application on soil fertility: soil physical and chemical properties. *Arch. Agron. Soil. Sci.* 63: 477-490.
23. Meyer, S., B. Glaser, and P. Quicker. 2011. Technical, economical, and climate-related aspects of biochar production technologies: a literature review. *Environ. Sci. Technol.* 45(22): 9473-9483.
24. Mukherjee, A., A. Zimmerman, and W. Harris. 2011. Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. *Geoderma.* 163(3): 247-255.

25. Murphy, J., and J.P. Riley. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta.* 27: 31-36.
26. Naeem, M.A., M. Khalid, M. Aon, G. Abbas, M. Amjad, B. Murtaza, W.D. Khan, and N. Ahmad. 2018. Combined application of biochar with compost and fertilizer improves soil properties and grain yield of maize. *J. Plant Nutr.* 41: 112-122.
27. Nakhshiniev, B., M.K. Biddinika, H.B. Gonzales, H. Sumida, and K. Yoshikawa. 2014. Evaluation of hydrothermal treatment in enhancing rice straw compost stability and maturity. *Bioresource Technol.* 151: 306-313 .
28. Novak, J., K. Spokas, K. Cantrell, K. Ro, D. Watts, B. Glaz, and P. Hunt. 2014. Effects of biochars and hydrochars produced from lignocellulosic and animal manure on fertility of a Mollisol and Entisol. *Soil Use Manage.* 30(2): 175-181.
29. Page, A.L., R.H. Miller, and D.R. Keeney. 1982. *Methods of soil analysis. Part 2, Chemical and microbiological properties.* ASA-CSSA-SSSA Publisher, Madison, Wisconsin, USA.
30. Parshetti, G.K., S. Chowdhury, and R. Balasubramanian. 2014. Hydrothermal conversion of urban food waste to chars for removal of textile dyes from contaminated waters. *Bioresource Technol.* 161: 310-319.
31. Peterson, A.A., F. Vogel, R.P. Lachance, M. Fröling, M.J. Antal Jr, and J.W. Tester. 2008. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: a review of sub- and supercritical water technologies. *Energ. Environ. Sci.* 1(1): 32-65.
32. Petrović, J., N. Perišić, J.D. Maksimović, V. Maksimović, M. Kragović, M. Stojanović, and M. Mihajlović. 2016. Hydrothermal conversion of grape pomace: Detailed characterization of obtained hydrochar and liquid phase. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 118: 267-277.
33. Poerschmann, J., B. Weiner, H. Wedwitschka, A. Zehnsdorf, R. Koehler, and F.D. Kopinke. 2015. Characterization of biochars and dissolved organic matter phases obtained upon hydrothermal carbonization of *Elodea nuttallii*. *Bioresource Technol.* 189: 145-153.
34. Reza, M.T., W. Becker, K. Sachsenheimer, and J. Mumme. 2014. Hydrothermal carbonization (HTC): Near infrared spectroscopy and partial least-squares regression for determination of selective components in HTC solid and liquid products derived from maize silage. *Bioresource Technol.* 161: 91-101.
35. Reza, M.T., J.G. Lynam, M.H. Uddin, and C.J. Coronella. 2013. Hydrothermal carbonization: Fate of inorganics. *Biomass Bioenerg.* 49: 86-94.
36. Schneider, D., M. Escala, K. Supawittayayothin, and N. Tippayawong. 2011. Characterization of biochar from hydrothermal carbonization of bamboo. *Int. J. Energ. Environ.* 2(4): 647-652.
37. Smith, A.M., S. Singh, and A.B. Ross. 2016. Fate of inorganic material during hydrothermal carbonisation of biomass: Influence of feedstock on combustion behaviour of hydrochar. *Fuel.* 169: 135-145.
38. Soltanpour, P.N., and A.P. Schwab. 1977. A new soil test for simultaneous extraction of macro and micro nutrients in alkaline soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 8(3): 195-207.
39. Sun, Y., B. Gao, Y. Yao, J. Fang, M. Zhang, Y. Zhou, and L. Yang. 2014. Effects of feedstock type, production method, and pyrolysis temperature on biochar and hydrochar properties. *Chem. Eng. J.* 240: 574-578.
40. Vozhdayev, G.V., K.A. Spokas, J.S. Molde, S.M. Heilmann, B.M. Wood, and K.J. Valentas. 2015. Response of maize germination and growth to hydrothermal carbonization filtrate type and amount. *Plant Soil.* 396(1-2): 127-136.

41. Wang, Y., Y. Hu, X. Zhao, S. Wang, and G. Xing. 2013. Comparisons of biochar properties from wood material and crop residues at different temperatures and residence times. *Energ. Fuel.* 27(10): 5890-5899.
42. Weiner, B., H. Wedwitschka, J. Poerschmann, and F.D. Kopinke. 2016. Utilization of organosolv waste waters as liquid phase for hydrothermal carbonization of chaff. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4(10): 5737-5742.
43. Westerman, R.L. 1990. *Soil Testing and Plant Analysis*. Soil Science Society of America, USA.
44. Xiao, L.P., Z.J. Shi, F. Xu, and R.C. Sun. 2012. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technol.* 118: 619-623.
45. Xue, Y., B. Gao, Y. Yao, M. Inyang, M. Zhang, A.R. Zimmerman, and K.S. Ro. 2012. Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: batch and column tests. *Chem. Eng. J.* 200: 673-680.
46. Zhang, J.H., Q.M. Lin, and X.R. Zhao. 2014. The hydrochar characters of municipal sewage sludge under different hydrothermal temperatures and durations. *J. Integr. Agr.* 13(3): 471-482.

Investigation of Properties of Liquid and Solid Fractions of Hydrochars Produced from Apple Wood Wastes at Different Temperatures and Times of Hydrothermal Carbonization

Y. Azimzadeh¹, N. Najafi, A. Reyhanitabar, and S. Oustan

PhD student of Soil Science, College of Agriculture, Tabriz University;

E-mail: yaser.azimzadeh@gmail.com

Associate Professor of Soil Science, College of Agriculture, Tabriz University, Tabriz, Iran;

E-mail: nanajafi@yahoo.com

Associate Professor of Soil Science, College of Agriculture, Tabriz University, Tabriz, Iran;

E-mail: areyhani@tabrizu.ac.ir

Professor of Soil Science, College of Agriculture, Tabriz University, Tabriz, Iran;

E-mail: oustan@hotmail.com

Received: April, 2018 and Accepted: December, 2018

Abstract

Hydrochar is a carbonaceous solid material obtained from hydrothermal carbonization (HTC) of biomass and has received more attention as a potential agent for soil contaminants stabilization and soil improvement. Physical and chemical properties of hydrochar are affected by the feedstock nature and production processes (HTC temperature and reaction time). The aim of this work was investigation of some properties of hydrochars produced from apple pruning wastes at temperatures of 180, 200, and 220 °C and 6, 9, and 12 h reaction times. In addition, the effect of the hydrochar produced at 180 °C and 12 h on availability of some nutrients in soil and corn growth was investigated. The results showed that pH of solid and liquid fractions of hydrochars were in the range of 5.7-6.9 and 3.5-4.1, respectively. By increasing conversion temperature and reaction time, the hydrochar yield and the pH of the liquid fraction were decreased, but pH and concentrations of P, Ca, Mg, and ash of solid fraction and concentrations of N, P, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu and Zn and EC of liquid fraction were increased. Findings from this work suggested that HTC at higher temperatures increased elements concentrations in both solid and liquid fractions, and may be useful for agricultural aims. The results of the greenhouse experiment showed that hydrochar increased the availability of P added to the soil and the corn P uptake.

Keywords: Hydrothermal carbonization reactor, Organic fertilizer, Wood wastes, Soil improvement

¹ Corresponding author: Soil Science Department, Faculty of Agricultural Engineering, Tabriz University, Tabriz.