

## سیتیک و همدمای جذب نیکل توسط زغال زیستی بقایای درخت خرما گرما کافت شده در دماهای مختلف

فاطمه مسعودی و مهران شیروانی<sup>\*۱</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۱/۱۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۶/۲۱)

### چکیده

در سال‌های اخیر آلودگی آب و خاک به فلزات سنگین به یکی از مشکلات جدی زیست محیطی تبدیل شده و توسعه روش‌های کارآمد و کم هزینه برای حذف این آلاینده‌ها از آب و یا تثبیت آنها در خاک در اولویت تحقیقاتی قرار گرفته است. زغال زیستی حاصل از گرما کافت ضایعات آلی به تازگی به عنوان یک جاذب مؤثر و ارزان قیمت برای این منظور مطرح شده است. این آزمایش با هدف استفاده از زغال‌های زیستی حاصل از بقایای خرما تهیه شده تحت دماهای گرما کافت ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس به عنوان جاذب فلز سنگین نیکل و بررسی اثر pH بر میزان جذب آن انجام گرفته است. بدین منظور، ابتدا آزمایش‌های سیتیک برای تعیین سرعت و زمان تعادل واکنش‌های جذب نیکل انجام گرفت. همچنین، همدماهای جذب نیکل توسط نمونه‌های زغال زیستی در pH طبیعی جاذب‌ها و pH=۷ انجام شد. نتایج این مطالعه نشان داد زغال زیستی تهیه شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس سرعت جذب نیکل بیشتری داشته و زمان تعادل برای واکنش مربوط به آن حدود ۵ ساعت به دست آمد. مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ همدماهای جذب نیکل توسط جاذب‌های مورد مطالعه را به خوبی توصیف نمودند. براساس پیش‌بینی مدل لانگمویر، زغال زیستی تهیه شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس بیشترین بقایای خام درخت خرما کمترین ظرفیت جذب نیکل را نشان دادند. جذب نیکل تحت تأثیر pH نیز قرار گرفت، به طوری که با افزایش pH، نیکل بیشتری توسط جاذب‌ها از محلول حذف شد. به طور کلی، با توجه به فراوانی بقایای خرما در مناطق جنوبی کشور، استفاده از زغال زیستی حاصل از این بقایا روش مناسب و کارا برای حذف فلزات سنگین از آب‌های آلوده و یا تثبیت این فلزات در محیط خاک است.

واژه‌های کلیدی: بیوجار، فلزات سنگین، جذب زیستی، آلودگی آب و خاک

۱. گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

\*: مسئول مکاتبات: پست الکترونیکی: shirvani@cc.iut.ac.ir

## مقدمه

با پیشرفت تمدن بشری، توسعه فناوری و ازدیاد روزافزون جمعیت، آلودگی محیط زیست زندگی ساکنان کره زمین را تهدید می‌کند، به طوری که در اغلب کشورها حفاظت محیط زیست در اولویت قرار گرفته است. فلزات سنگین از جمله مهم‌ترین آلاینده‌های زیست محیطی به‌شمار می‌روند که به طرق مختلف مانند فرونشست جوی غبار حاصل از احتراق زغال‌سنگ و سایر سوخت‌های فسیلی و دفع فاضلاب‌ها به منابع آب و خاک وارد می‌شوند (۲۰). نیکل یکی از فلزات آلاینده آب و خاک به‌شمار می‌رود که افزایش غلظت آن در منابع آب و خاک به دلیل فعالیت‌های انسانی باعث مخاطرات فراوان برای موجودات زنده می‌شود. ماندگاری این فلز در خاک زیاد بوده و در صورت ازدیاد باعث آلودگی خاک و به تبع آن مسمومیت گیاهان و جانوران خواهد شد. آلودگی آب، خاک و رسوب به نیکل در برخی مطالعات انجام شده در کشور گزارش شده است (۱، ۲ و ۴).

حذف فلزات سنگین از آب و پساب آلوده یکی از مهم‌ترین فرایندهای ضروری جهت استفاده مجدد از این منابع آبی است. یون‌های فلز سنگین به‌طور معمول توسط فرایندهای رسوب‌گذاری شیمیایی، تبادل یونی، استخراج حلال، واکنش‌های شیمیایی اکسایشی و کاهش‌ی، اسمز معکوس، فیلتراسیون و رزین‌های مختلف از محیط‌های آبی حذف می‌شوند (۳۰). تولید لجن زیاد و مشکلات مربوط به دفن آن، هزینه نسبتاً زیاد و کارایی اندک به ویژه در غلظت‌های کم فلزات سنگین و نیاز به تکنولوژی پیشرفته از معایب این روش‌ها می‌باشند (۵). بنابراین، امروزه توسعه فرایندهای مقرون به صرفه و دوستدار محیط زیست برای تصفیه فلزات سنگین از پساب مورد توجه جدی قرار گرفته است. فرایند جذب یکی از مناسب‌ترین روش‌هایی است که به دلیل هزینه کم، راندمان مناسب و سهولت عملیات برای حذف یون‌های فلزات سنگین از محیط‌های آبی به‌کار برده شده است (۱۱).

جذب زیستی که به جذب یون‌ها به‌وسیله زیست توده زنده

یا مرده گفته می‌شود نیز یک روش کارآمد برای حذف فلزات سنگین از آب به‌شمار می‌رود. از انواع جاذب‌های زیستی می‌توان به جلبک‌ها، قارچ‌ها، مخمرها و ضایعات آلی صنایع و کشاورزی و زغال زیستی تولید شده از آنها اشاره نمود (۵). زغالی که از زیست‌توده‌های گیاهی و ضایعات کشاورزی طی فرایند گرما کافت تولید می‌شود را زغال زیستی می‌گویند. این فرایند سوختن کند مواد آلی در شرایط کمبود یا نبود اکسیژن است (۱۶). ورودی فرایند تولید زغال زیستی زیست توده گیاهی است که می‌تواند بقایای گیاهی، چوب و ضایعات چوبی، برخی کودهای حیوانی، زباله‌ها و پس‌ماندها مانند بقایای کارخانه‌های چوب بری، تراشه‌های چوب، خاک اره، بقایای فضای سبز شهری مانند برگ، چمن بریده و شاخه درخت، بستر طیور، لجن فاضلاب و مواد زائد کاغذی باشد (۶، ۷ و ۲۲).

زغال زیستی از دیر باز به‌عنوان ماده به‌ساز به خاک نیز افزوده می‌شده است. مدت زمانی که کربن موجود در زغال زیستی می‌تواند در خاک بماند، در طیف وسیعی از صدها تا هزاران سال تخمین زده شده، در حالی که این زمان برای کربن موجود در مواد گیاهی چند دهه است (۱۳). این ماده به‌علت سرعت بسیار کند تجزیه نسبت به سایر مواد آلی در خاک، می‌تواند کربن را برای مدت طولانی ذخیره کرده و تولید گازهای گلخانه‌ای را کاهش دهد. استفاده بهینه از ضایعات کشاورزی، افزایش ذخیره کربنی خاک، بهبود حاصل‌خیزی خاک، افزایش pH خاک‌های اسیدی، افزایش سرعت نیترات سازی و بهبود فعالیت میکروبی خاک از مزایای کاربرد زغال زیستی از دیدگاه کشاورزی می‌باشند (۲۶). به‌علاوه، زغال زیستی به‌علت دارا بودن سطح ویژه زیاد و گروه‌های عامل فعال، مانند کربوکسیل و هیدروکسیل، توانایی زیادی در جذب آلاینده‌ها از محیط آب و خاک دارد. پژوهش‌های انجام شده نشان می‌دهند که ظرفیت تبادل کاتیونی زغال زیستی بیشتر از هر نوع کانی رسی و مواد آلی است. این خاصیت زغال زیستی برخاسته از سطح ویژه زیاد و همچنین وفور گروه‌های

دقیقه اتفاق می‌افتد. این جاذب به‌علت ارزان بودن و سهولت دسترسی برای پالایش آب و فاضلاب مناسب شناخته شد (۲۹). کلدینسکا و همکاران مطالعات تعادلی و سیتتیکی حذف یون‌های فلزی مانند مس، روی، کادمیم و سرب توسط زغال زیستی حاصل از کود گاوی و کود خوکی انجام دادند. آنها به این نتیجه رسیدند با افزایش غلظت زغال زیستی، غلظت یون فلزی، pH و همچنین زمان تماس، حذف یون‌های مس، روی، کادمیم و سرب افزایش یافته و بیشترین جذب در ۶ تا ۵ pH انجام می‌گیرد (۱۴).

هدف از انجام این تحقیق ارزیابی زغال زیستی حاصل از بقایای درختان خرما به‌عنوان یک جاذب کارا، سهل الوصول و ارزان قیمت جهت جذب نیکل بود. با توجه به این‌که خرما یک محصول باغی مهم کشور بوده و سالانه بقایای قابل توجهی از این محصول تولید می‌شود، تبدیل این بقایا به زغال زیستی و استفاده از آن در بهسازی خاک‌ها و آب‌های آلوده می‌تواند یکی از روش‌های مؤثر و دوست‌دار محیط زیست در استفاده بهینه از این ضایعات باشد.

## مواد و روش‌ها

### آماده‌سازی زغال زیستی

برای تهیه زغال زیستی از بقایای درختان خرما شهرستان جهرم استفاده شد. بقایای مورد استفاده شده در تهیه زغال زیستی شامل ساقه، برگ و ضایعات میوه نخل بود که پس از جمع‌آوری، هوا خشک و آسیاب شده و سپس در ورقه آلومینیومی بسته‌بندی و به مدت چهار ساعت در دماهای ۲۰۰، ۴۰۰ یا ۶۰۰ درجه سلسیوس در کوره قرار داده شدند تا فرایند گرما کافت صورت گیرد. برای تولید زغال زیستی از فرایند گرما کافت آهسته با نرخ افزایش دمای ۱۰ درجه در هر دقیقه استفاده شد. پس از تهیه زغال‌های زیستی، نمونه‌ها مجدداً کوبیده و از الک یک میلی‌متر عبور داده شدند.

واکنش (pH) نمونه‌های زغال زیستی در عصاره ۱:۵ و با استفاده از الکتروود شیشه‌ای و هدایت الکتریکی (EC) آنها در

کربوکسیل در آن است. فراوانی گروه‌های کربوکسیل به مرور زمان در نتیجه اکسیداسیون مداوم سطوح قابل دسترس زغال زیستی به‌وسیله فرایندهای زیستی یا غیرزیستی افزایش می‌یابد. این عامل باعث می‌شود که CEC زغال زیستی پس از تولید با گذشت زمان افزایش یابد (۱۵). زغال‌های زیستی تولید شده در دمای زیاد (۷۰۰-۴۰۰ درجه سلسیوس) گروه‌های عامل کمتری داشته و دارای درصد کربن بیشتری هستند. این نوع زغال‌های زیستی عمدتاً ساختار آروماتیکی فشرده‌ای داشته و در نتیجه به دلیل مقامت زیاد در برابر تجزیه زیستی دارای نیمه عمر طولانی‌تری هستند. زغال‌های زیستی تولید شده در دمای کم (۴۰۰-۲۵۰ درجه سلسیوس) دارای مقادیر بیشتری از گروه‌های عامل اکسیژن‌دار و هیدروژن‌دار (کربوکسیل، فنل، هیدروکسیل) می‌باشند و تولید آنها نسبت به ماده اولیه از نظر وزنی عملکرد بیشتری دارد. به‌علاوه، زغال‌های زیستی تولید شده در دمای کمتر، قدرت تبادل کاتیونی بیشتری داشته و ساختار این زغال‌های زیستی را بیشتر ترکیبات آلیفاتیک و سلولوتیک کربن تشکیل می‌دهند، در نتیجه نسبت به زغال‌های زیستی تولید شده در دمای زیاد، در برابر تجزیه زیستی مقاومت کمتری دارند (۲۱).

تحقیقات زیادی توانایی زغال زیستی را به‌عنوان جاذب زیستی برای حذف آلودگی‌های مختلف از آب و خاک نشان داده است. تأثیر زغال‌های زیستی مختلف در جذب فلزات سنگین به نوع ماده خام، روش تولید و شرایط فرایند بستگی دارد (۲۸). به‌عنوان نمونه، حسین و همکاران نشان دادند که زغال زیستی لجن فاضلاب غنی از کربن و مواد مغذی است و مکان‌های جذب زیادی دارد که برای حذف آلاینده‌ها از فاضلاب مؤثر است (۱۲). تحقیقات دیگری نیز حذف کادمیم از محلول آبی با استفاده از زغال‌های زیستی تهیه شده از چمن، ضایعات بادام زمینی، کودهای آلی و چوب و پوست درخت را گزارش نموده‌اند (۱۹). زوار و سیدی حذف نیکل و کادمیم از محلول آبی را با استفاده از خاکستر گزنه مورد بررسی قرار داده و گزارش کردند تعادل جذب یون‌های فلزی پس از گذشت ۶۰

به دست می آید:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

در مدل شبه مرتبه دوم، سرعت جذب یک یون به وسیله فاز جامد با مجذور غلظت یون در فاز جامد رابطه معکوس دارد: رابطه سرعت بر این اساس به شکل زیر می باشد:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

که در آن  $k_2$  ( $g \text{ mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) ثابت سرعت شبه مرتبه دوم بوده و سایر پارامترهای مدل قبلاً توضیح داده شده اند. پس از انتگرال گیری از معادله فوق با در نظر گرفتن شرایط مرزی مناسب معادله شبه مرتبه دوم به شکل زیر حاصل می شود:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (4)$$

معادله الویج برای اولین بار برای بیان سینتیک جذب ناهمگن گازها بر روی سطوح جامد پیشنهاد شده است (۱۸). این معادله از خانواده توابع نمایی بوده و به شکل زیر بیان می شود:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{(-\beta q_t)} \quad (5)$$

که در آن  $\alpha$  و  $\beta$  ثابت های مدل بوده و سایر پارامترها همانند معادلات قبلی تعریف می شوند. بعد از انتگرال گیری از معادله فوق و قرار دادن شرایط مرزی مناسب معادله الویج به شکل زیر به دست می آید:

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

برخی پژوهشگران از ثابت های  $\alpha$  و  $\beta$  جهت تخمین سرعت واکنش ها استفاده نموده اند، زیرا در رابطه (۵) با افزایش  $\alpha$  و یا کاهش  $\beta$  سرعت واکنش افزایش می یابد (۹ و ۲۴). معادله تابع توانی به شکل زیر است:

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

که در آن  $a$  و  $b$  ثابت های مدل بوده و  $a$  مثبت و کوچک تر از یک است. با مشتق گیری از معادله (۷) خواهیم داشت:

$$\frac{dq_t}{dt} = abt^{(b-1)} \quad (8)$$

عصاره ۵:۱ با استفاده از دستگاه هدایت سنج الکتریکی اندازه گیری شد. درصد خاکستر (ash) نمونه ها نیز به روش سوزاندن در کوره الکتریکی اندازه گیری شد. بدین منظور نمونه های زغال زیستی به مدت چهار ساعت در کوره با دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس قرار داده شد تا مواد آلی آنها کاملاً اکسید شود. سپس جرم خاکستر باقی مانده اندازه گیری شد.

### سینتیک جذب نیکل

در آزمایش های سینتیک جذب، نمونه های ۰/۳ گرمی از جاذب ها در سه تکرار با ۳۰ میلی لیتر محلول حاوی نیکل با غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر به ظروف پلی اتیلنی منتقل و در زمان های مختلف (۰/۲۵، ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۳، ۶، ۱۲، ۱۸، ۲۴ ساعت) تکان داده شد. بعد از گذشت هر یک از زمان ها، بخش محلول آنها به وسیله سانتریفیوژ با سرعت دورانی ۲۵۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه از بخش جامد جدا شد. پس از انتقال محلول ها به ظروف ۵۰ میلی لیتری، غلظت نیکل در آنها به وسیله دستگاه طیف سنج جذب اتمی (AAnalyst 200 Perkin-Elmer) تعیین شد. سپس، برای هر زمان میزان جذب نیکل توسط هر ماده جامد از تفاوت غلظت های اولیه و نهایی این فلز در فاز محلول محاسبه شد (۲۵). برای توصیف داده های وابسته به زمان از معادله شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الویج، تابع توانی و پخشیدگی پارابولیک استفاده شد (۲۷).

بر اساس سینتیک شبه مرتبه اول، سرعت جذب یک یون به وسیله فاز جامد با مقدار یون جذب شده رابطه معکوس دارد. به عبارت دیگر هر چه واکنش با حالت تعادل فاصله بیشتری داشته باشد سرعت جذب بیشتر است. معادله سرعت شبه مرتبه اول را به صورت زیر می توان ارائه نمود:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

که در آن  $q_t$  و  $q_e$  ( $mg \text{ g}^{-1}$ ) به ترتیب مقدار عنصر آزاد شده در زمان  $t$  ( $h$ ) و در حالت تعادل و  $k_1$  ( $h^{-1}$ ) ثابت سرعت شبه مرتبه اول می باشند. با انتگرال گیری و تغییر آرایش رابطه (۱)، شکل غیرخطی معادله شبه مرتبه اول

غلظت‌های اولیه و نهایی این فلز در فاز محلول محاسبه شد. سپس همدماهای جذب نیکل ترسیم و از معادله‌های فروندلیچ و لانگمویر برای برازش آنها استفاده شد.

معادله لانگمویر به صورت زیر بیان می‌شود (۲۷):

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (12)$$

که در این معادله  $C_e$  غلظت تعادلی نیکل در محلول ( $\text{mg L}^{-1}$ )،  $q_{\max}$  مقدار نیکل جذب شده توسط زغال زیستی ( $\text{mg g}^{-1}$ )،  $K_L$  حداکثر ظرفیت جذب ( $\text{mg g}^{-1}$ ) و  $K_L$  شاخص تمایل جذب ( $\text{L mg}^{-1}$ ) مربوط به میل ترکیبی مکان‌های جذبی است و هرچه  $K_L$  بزرگ‌تر باشد این تمایل بیشتر است. معادله فروندلیچ نیز به صورت زیر است (۲۷):

$$q_e = K_F C_e^N \quad (13)$$

که در این معادله  $K_F$  ثابت فروندلیچ است که ظرفیت نسبی جذب را مشخص نموده و  $N$  ثابت تجربی مربوط به قدرت جذب (sorption strength) است که هرچه کوچک‌تر باشد قدرت جذب بیشتر است. پارامترهای  $q_e$  و  $C_e$  همانند معادله لانگمویر تعریف می‌گردند.

#### برازش مدل‌ها

برازش مدل‌های سینتیکی و همدمای جذب نیکل با استفاده از روش رگرسیون غیرخطی و رسم نمودارها به کمک نرم‌افزار GraphPad Prism انجام شد. مقایسه مدل‌ها در توصیف داده‌ها براساس ضرایب تبیین ( $R^2$ ) و خطاهای استاندارد برآورد (SEE) صورت گرفت. خطای استاندارد برآورد براساس رابطه زیر محاسبه شد:

$$SEE = \left[ \frac{\sum (q_t - q'_t)^2}{n-2} \right]^{1/2} \quad (14)$$

#### اثر pH بر جذب نیکل

pH پارامتر اصلی در جذب فلزات سنگین است که بر گونه‌بندی فلزات در محلول و پروتون‌گیری و پروتون زدایی گروه‌های عامل سطح زغال زیستی مؤثر است. به منظور بررسی اثر pH بر

در معادله (۸)، چنانچه  $t$  برابر واحد باشد سرعت واکنش برابر با  $ab$  خواهد بود. به همین دلیل حاصل ضرب دو ثابت مدل تابع توانی را سرعت ویژه در زمان واحد می‌نامند.

معادله پخشیدگی پارابولیک معمولاً برای نشان دادن این که سرعت واکنش تحت کنترل پدیده پخشیدگی است مورد استفاده قرار می‌گیرد. این معادله به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\frac{q_t}{q_e} = \left( \frac{4}{\pi} \right) R_D t^{1/2} - C \quad (9)$$

که در آن،  $R_D$  ضریب پخشیدگی کل و  $C$  ثابت مدل می‌باشند. سایر پارامترهای این معادله قبلاً تعریف شده‌اند. در عمل چنانچه تغییرات  $q_t/q_e$  در برابر جذر زمان خطی باشد سینتیک واکنش از معادله پخشیدگی پارابولیک تبعیت می‌کند. قانون سرعت پارابولیک به صورت زیر بیان شده است:

$$\frac{dq_t}{dt} = K t^{-1/2} \quad (10)$$

با انتگرال‌گیری از معادله (۱۰) شکل غیرخطی معادله پخشیدگی پارابولیک حاصل می‌شود:

$$q_t = R t^{1/2} + C \quad (11)$$

که در آن  $R$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1/2}$ ) ثابت سرعت پخشیدگی و  $q_t$  مقدار یون جذب شده در زمان  $t$  می‌باشند. این معادله از خانواده معادلات توانی است که در آن توان متغیر مستقل برابر ۰/۵ است.

#### همدماهای جذب نیکل

آزمایشات همدماهای جذب نیکل در سیستم بسته انجام شد. بدین منظور، ۰/۳ گرم از جاذب‌های مورد استفاده، در سه تکرار در ظروف پلی اتیلن توزین و به هریک ۳۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۱ مولار کلسیم کلرید، حاوی غلظت‌های متفاوت نیکل (صفر، ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۸۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) افزوده شد. برای هر سطح نیکل به کار رفته یک نمونه شاهد (بدون حضور جاذب) نیز در نظر گرفته شد. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت تکان داده شد و سپس بخش محلول آنها به وسیله سانتریفیوژ از بخش جامد جدا و غلظت تعادلی نیکل در آنها به وسیله دستگاه طیف سنج جذب اتمی تعیین شد. میزان جذب نیکل توسط هر ماده جامد از تفاوت

جدول ۱. برخی ویژگی‌های شیمیایی جاذب‌های مورد استفاده

ویژگی‌ها	R	B <sub>۲۰۰</sub>	B <sub>۴۰۰</sub>	B <sub>۶۰۰</sub>
pH عصاره ۱:۵	۵/۳	۵/۵۴	۷/۴۸	۹/۹۲
هدایت الکتریکی عصاره ۱:۵ (dS m <sup>-1</sup> )	۹/۳۸	۱۲/۰۹	۱۳/۵۶	۱۴/۴۷
خاکستر (%)	۵	۱۰	۱۴	۲۲

R, B<sub>۲۰۰</sub>, B<sub>۴۰۰</sub> و B<sub>۶۰۰</sub> به ترتیب نشانگر بقایای خام درخت خرما و زغال‌های زیستی تهیه شده از آن در دمای ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس می‌باشد).

### سینتیک جذب نیکل

نمودارهای سینتیک جذب نیکل توسط بقایای خام درخت خرما و زغال‌های زیستی حاصل از آن در غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر نیکل در شکل (۱) نشان داده شده است. آنچه که در اولین نگاه از منحنی‌های برازش یافته حاصل می‌شود حالت دوفازی ضعیف سینتیک جذب است، بدین ترتیب که فرایند جذب در ۳ تا ۴ ساعت اول سریع بوده و بعد از آن به سرعت به تعادل نزدیک می‌شود و زغال زیستی تهیه شده در ۶۰۰ درجه سلسیوس سرعت جذب بیشتری برای نیکل دارد.

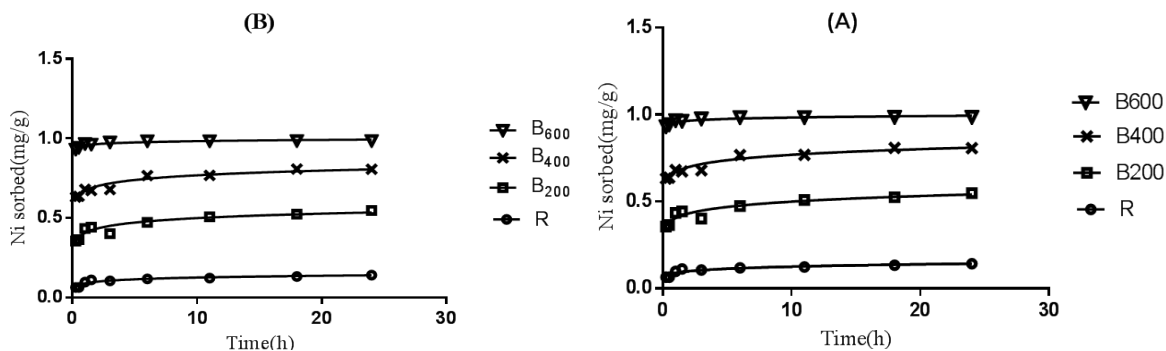
براساس داده‌های جدول (۲) سینتیک جذب نیکل توسط جاذب‌ها با مقادیر ضریب تبیین (R<sup>۲</sup>) در دامنه ۰/۵۹۰-۰/۹۰۲ به ترتیب توسط مدل‌های تابع توانی، الوویچ، پخشیدگی پارابولیک و شبه مرتبه دوم به خوبی توصیف شده ولی معادله شبه مرتبه اول با ضریب هم‌بستگی ضعیف‌تر برازش مناسبی از داده‌ها نشان نداده است. در معادله شبه مرتبه دوم، ثابت سرعت (k<sub>۲</sub>) بین ۱۲/۸۵ تا ۶۵/۶۱ متغیر بود و با افزایش دمای گرما کافت افزایش یافت که نشان دهنده سرعت بیشتر جذب نیکل توسط زغال زیستی تهیه شده در دماهای بالاتر است. همچنین با توجه به معادله شبه مرتبه دوم میزان ظرفیت جذب نیکل توسط جاذب‌ها در حالت تعادل (q<sub>e</sub>) با افزایش دمای گرما کافت افزایش یافت (جدول ۲). در معادله الوویچ، α و β که ثابت‌های مدل می‌باشند با افزایش دمای گرما کافت به ترتیب افزایش و کاهش یافتند که بیانگر افزایش سرعت جذب نیکل توسط زغال‌های زیستی تهیه شده در دماهای بیشتر است (جدول ۲). در معادله پخشیدگی پارابولیک نیز میزان R با

جذب نیکل توسط جاذب‌ها، آزمایش‌های هم‌دما علاوه بر pH طبیعی جاذب‌ها در pH برابر ۷ نیز انجام شد. برای این کار، سوسپانسیون‌های زغال زیستی و همچنین محلول‌های حاوی نیکل قبل از برهم‌کنش با یکدیگر با استفاده از اسیدکلریدریک و سدیم هیدروکسید ۰/۵ مولار روی pH مورد نظر تنظیم شد.

### نتایج و بحث

#### ویژگی‌های جاذب‌های مورد مطالعه

برخی ویژگی‌های بقایای خام و زغال‌های زیستی تهیه شده از آن در دماهای مختلف در جدول (۱) ارائه شده است. مقدار pH زغال زیستی با توجه به شرایط تجزیه حرارتی و ماده خام اولیه متفاوت بود، به طوری که pH ماده خام اولیه ۵/۳ و pH زغال‌های زیستی حاصل از آن از ۵/۵۴ تا ۹/۹۲ با افزایش دمای تهیه زغال زیستی تغییر نمود. زغال زیستی معمولاً دارای pH بین ۴ تا ۱۲ می‌باشد که این مقدار به ماده اولیه و شرایط تولید زغال زیستی بستگی دارد (۱۷). دمای نیز گزارش کرد ترکیب زغال زیستی برحسب نوع ماده اولیه و شرایط تجزیه در اثر حرارت، مختلف است (۹). احمد و همکاران نیز بیان کردند که زغال‌زیستی تولید شده در دمای زیادتر، pH بیشتری دارد (۶). نتایج جدول (۱) نشان می‌دهد درصد خاکستر زغال زیستی با افزایش دمای گرما کافت افزایش می‌یابد. کو و هریس نیز بیان کردند با افزایش دمای گرما کافت میزان خاکستر افزایش می‌یابد (۸).



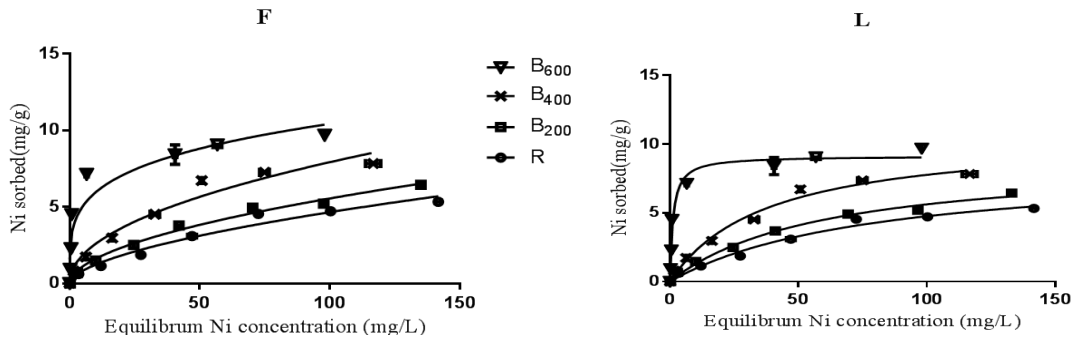
شکل ۱. سینتیک جذب نیکل توسط جاذب‌ها به همراه مدل‌های تابع توانی (A) و الویج (B)

(R, B<sub>۲۰۰</sub>, B<sub>۴۰۰</sub> و B<sub>۶۰۰</sub> به ترتیب نشانگر بقایای خام درخت خرما و زغال‌های زیستی تهیه شده از آن در دمای ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد).

جدول ۲. پارامترهای سینتیک جذب نیکل توسط جاذب‌ها در غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر نیکل

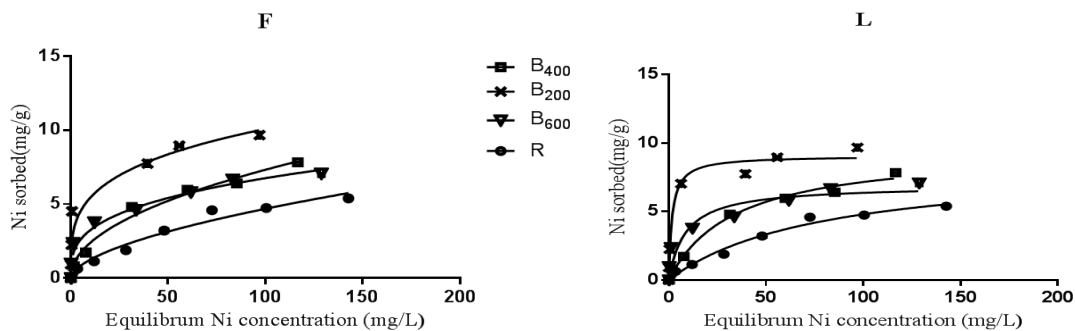
مدل	پارامتر	R	B <sub>200</sub>	B <sub>400</sub>	B <sub>600</sub>
شبه مرتبه اول	q <sub>e</sub>	۰/۱۱۵۲	۰/۴۶۵۷	۰/۷۲۹۴	۰/۹۷۳۹
	k <sub>۱</sub>	۶/۱۸۹	۹/۱۷۵	۱۱/۶۹	۱۶/۵
	R <sup>۲</sup>	۰/۴۱۷**	۰/۳۱۶۰*	۰/۲۱۷۹ <sup>ns</sup>	۰/۴۷۸۸**
	SEE	۰/۰۱۹۷۲	۰/۰۵۵۹۱	۰/۰۶۲۳۷	۰/۱۴۳۸۰
شبه مرتبه دوم	k <sub>۲</sub>	۱۲/۸۵	۱۴/۲۴	۱۷/۷۵	۶۵/۶۱
	q <sub>e</sub>	۰/۱۳۱۴	۰/۴۹۸۹	۰/۷۶۱۰	۰/۹۸۲۶
	R <sup>۲</sup>	۰/۸۵۷۹**	۰/۶۸۵۷**	۰/۵۸۱۰**	۰/۸۵۸۱**
	SEE	۰/۰۱۰۲۳	۰/۰۳۷۹	۰/۰۴۵۲۷	۰/۰۰۷۵۰۷
الویج	β	۶۲/۴۲	۲۴/۷۹	۲۳/۶۷	۲۰/۵۴
	α	۴/۲۵۶	۹۶۹/۷	۳۳۸۷	۴۰۵۲/۷۸
	R <sup>۲</sup>	۰/۸۶۶۹**	۰/۸۸۷۳**	۰/۸۹۴۱**	۰/۸۱۹۲**
	SEE	۰/۰۰۹۸۱۲	۰/۰۲۲۶۹	۰/۰۲۲۹۵	۰/۰۰۸۴۶۵
پخشیدگی پارابولیک	R	۰/۰۱۴۹۸	۰/۰۴۰۱۵	۰/۰۴۲۳۸	۰/۰۰۹۳
	C	۰/۰۷۳۲۵	۰/۳۶۰۸	۰/۶۲۲۴	۰/۹۴۶۹
	R <sup>۲</sup>	۰/۷۵**	۰/۸۶۷**	۰/۸۸۷۸**	۰/۶۱۰۷**
	SEE	۰/۰۱۳۵۷	۰/۰۲۴۶۵	۰/۰۲۳۶۲	۰/۱۲۴۳۰
تابع توانی	a	۰/۰۸۸۸۴	۰/۴۰۴۴	۰/۶۶۹۵	۰/۹۵۶۷
	b	۰/۱۴۷۸	۰/۰۹۱۰۹	۰/۰۵۹۸۴	۰/۰۶۱۷۴
	R <sup>۲</sup>	۰/۸۴۱۶**	۰/۸۹۳۷**	۰/۹۰۲۵**	۰/۸۱۵۲**
	SEE	۰/۰۱۰۸۰	۰/۰۲۲۰۹	۰/۰۲۲۰۲	۰/۰۰۸۵۴۶

\*: معنی‌دار در سطح آماري ۰/۰۱ (R, B<sub>۲۰۰</sub>, B<sub>۴۰۰</sub> و B<sub>۶۰۰</sub> به ترتیب نشانگر بقایای خام درخت خرما و زغال‌های زیستی تهیه شده از آن در دمای ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد).



شکل ۲. همدماهای جذب نیکل توسط جاذب‌ها به همراه مدل‌های لانگمویر (L) و فروندلیچ (F)

(R)، B<sub>۲۰۰</sub>، B<sub>۴۰۰</sub> و B<sub>۶۰۰</sub> به ترتیب نشانگر بقایای خام درخت خرما و زغال‌های زیستی تهیه شده از آن در دمای ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس می‌باشد)



شکل ۳. همدماهای جذب نیکل توسط جاذب‌ها در pH=7 به همراه مدل‌های لانگمویر (L) و فروندلیچ (F)

(R)، B<sub>۲۰۰</sub>، B<sub>۴۰۰</sub> و B<sub>۶۰۰</sub> به ترتیب نشانگر بقایای خام درخت خرما و زغال‌های زیستی تهیه شده از آن در دمای ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد)

می‌توان نتیجه گرفت که در غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر نیکل، جاذب B<sub>۶۰۰</sub> سرعت جذب بیشتری برای نیکل دارد.

#### همدماهای جذب نیکل

جهت بررسی کارایی زغال‌های زیستی بقایای خرما در شرایط گرما کافت متفاوت برای حذف نیکل از محلول‌های آبی، همدماهای جذب نیکل در pH طبیعی جاذب‌ها و همچنین pH برابر ۷ مورد آزمایش قرار گرفت. داده‌های آزمایش به همراه مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ برازش داده بر آنها در شکل‌های (۲) و (۳) و جدول‌های (۳) و (۴) ارائه شده است. همدماهای مطابق طبقه‌بندی گیلز و همکاران از نوع L می‌باشند که

افزایش دمای گرما کافت افزایش یافت که نشان می‌دهد سرعت پخشیدگی نیکل از فاز محلول به سطح و فضای درونی زغال زیستی افزایش یافته است. پارامتر a در معادله تابع توانی نشان دهنده غلظت اولیه نیکل جذب شده (در زمان نزدیک به صفر) است (۳). این پارامتر برای B<sub>۶۰۰</sub> برابر ۰/۹۵۶۷ میلی‌گرم بر گرم بود که حدود ۱۰ برابر R، ۲ برابر B<sub>۲۰۰</sub> و ۱/۵ برابر B<sub>۴۰۰</sub> است و نشان دهنده ظرفیت بیشتر جذب نیکل توسط B<sub>۶۰۰</sub> نسبت به سایر جاذب‌ها است. با محاسبه شاخص ab از مدل تابع توانی نیز می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش دمای گرما کافت سرعت جذب در زمان واحد از ۰/۳۷۰٪ به ۰/۰۶۰٪ افزایش یافته است. به‌طور کلی با مقایسه شاخص‌های سرعت و مدل‌های سینتیکی



جدول ۳. پارامترهای همدمای جذب نیکل توسط زغال‌های زیستی

مدل	جاذب	$q_{max}(mg\ g^{-1})$	$K_L(L\ mg^{-1})$	$R^2$	SEE ( $mg\ g^{-1}$ )
لانگمویر	R	۸/۵۲	۰/۰۱	۰/۹۸**	۰/۲۴
	$B_{2..}$	۸/۹۷	۰/۰۱۶	۰/۹۹**	۰/۲۰
	$B_{۴..}$	۹/۱۴	۰/۰۲	۰/۹۶**	۰/۶۵
	$B_{۶..}$	۱۰/۷۱	۰/۸۳	۰/۹۸**	۰/۳۷
مدل	جاذب	$K_F$	N	$R^2$	SEE ( $mg\ g^{-1}$ )
فرون‌دلیچ	R	۰/۳۲	۰/۵۷	۰/۹۷**	۰/۳۳
	$B_{2..}$	۰/۴۶	۰/۵۳	۰/۹۸**	۰/۲۲
	$B_{۴..}$	۰/۸۴	۰/۴۸	۰/۹۶**	۰/۵۳
	$B_{۶..}$	۳/۳۹	۰/۲۴	۰/۸۹**	۱/۲۱

\*\* : معنی‌دار در سطح آماری ۰/۰۱ (R),  $B_{۲..}$ ,  $B_{۴..}$  و  $B_{۶..}$  به ترتیب نشانگر بقایای خام درخت خرما و زغال‌های زیستی تهیه شده از آن در دمای ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد)

جدول ۴. پارامترهای جذب همدمای نیکل توسط زغال‌های زیستی در pH=۷

مدل	جاذب	$q_{max}(mg\ g^{-1})$	$K_L(L\ mg^{-1})$	$R^2$	SEE( $mg\ g^{-1}$ )
لانگمویر	R	۸/۵۷	۰/۰۱	۰/۹۸**	۰/۲۷
	$B_{۲..}$	۹/۵۸	۰/۰۲	۰/۹۸**	۰/۳۰
	$B_{۴..}$	۹/۰۵	۰/۰۲	۰/۹۸**	۰/۵۰
	$B_{۶..}$	۶/۹۲	۰/۵۷	۰/۹۰**	۰/۷۷
مدل	جاذب	$K_F$	N	$R^2$	SEE( $mg\ g^{-1}$ )
فرون‌دلیچ	R	۰/۳۳	۰/۵۷	۰/۹۶**	۰/۳۵
	$B_{۲..}$	۰/۷۷	۰/۴۸	۰/۹۸**	۰/۳۸
	$B_{۴..}$	۰/۸۳	۰/۴۹	۰/۹۳**	۰/۹۶
	$B_{۶..}$	۱/۵۵	۰/۳۱	۰/۹۵**	۰/۵۳

\*\* : معنی‌دار در سطح آماری ۰/۰۱ (R),  $B_{۲..}$ ,  $B_{۴..}$  و  $B_{۶..}$  به ترتیب نشانگر بقایای خام درخت خرما و زغال‌های زیستی تهیه شده از آن در دمای ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد)

مطالعه به خوبی منطبق بود ( $R^2=0/96-0/99$ ). مقایسه مقادیر  $q_{max}$  برای جذب نیکل به وسیله جاذب‌ها در pH طبیعی آنها نشانگر این است که حداکثر ظرفیت در مورد زغال‌های زیستی تهیه شده در دمای زیادتر گرما کافت رخ داده است، به طوری که مقدار  $q_{max}$  برای جذب نیکل با افزایش دما از ۲۰۰ به ۶۰۰ درجه سلسیوس از ۸/۹۷ به ۱۰/۷۱  $mg\ g^{-1}$  رسید. مقایسه

نشان‌دهنده تمایل نسبتاً شدید نیکل به جاذب‌های مورد استفاده است (۳).

تأثیر دمای گرما کافت بر جذب نیکل توسط بقایای خام و زغال‌های زیستی حاصل از آن

مدل لانگمویر بر داده‌های جذب نیکل به وسیله جاذب‌های مورد

می‌دهد در مورد جاذب‌های R و  $B_{\infty}$  با افزایش pH از ۵/۵ به ۷ میزان جذب نیکل افزایش یافته که می‌تواند به دلیل بیشتر شدن بار منفی سطح در  $pH=7$  و در نتیجه جذب بیشتر نیکل در اثر جاذبه الکتروستاتیک باشد. به‌علاوه، تشکیل کمپلکس سطحی درون کره‌ای بین نیکل و گروه‌های عامل زغال‌زیستی و هم‌چنین هیدرولیز و رسوب نیکل در pH های بیشتر تسهیل می‌شود (۲۷). همچنین در  $pH=7$  ثابت تمایل جذب نیکل ( $K_L$ ) افزایش یافته که به مفهوم افزایش تمایل برای جذب نیکل می‌باشد. در مورد جاذب‌های  $B_{\infty}$  و  $B_{60}$  که خود pH زیادی داشتند، با کاهش pH به ۷ نسبت به pH طبیعی آنها میزان جذب نیکل کاهش یافت که می‌تواند به دلیل کاهش بار منفی سطح باشد. در  $pH=7$ ،  $B_{\infty}$  دارای بیشترین ظرفیت جذب ( $q_{max}$ ) و  $B_{60}$  دارای کمترین مقدار  $q_{max}$  بود که نشان می‌دهد pH زیاد دلیل اصلی زیاد بودن ظرفیت جذب  $B_{60}$  بوده و در pH یکسان جاذب  $B_{\infty}$  ظرفیت بیشتری برای نیکل دارد. با این وجود، ثابت تمایل جذب ( $K_L$ ) برای  $B_{60}$  در مقایسه با دیگر جاذب‌ها بیشتر بود که نشان‌دهنده تمایل بیشتر این جاذب برای نیکل می‌باشد و احتمالاً به تشکیل کمپلکس سطحی قوی‌تر بین گروه‌های عامل سطوح این جاذب و یون‌های نیکل اشاره دارد. مدل فروندلیچ نیز جذب نیکل را توسط جاذب‌ها در  $pH=7$  به‌طور معنی‌داری توصیف نمود ( $R^2=0/93-0/96$ ). در  $pH=7$  بیشترین  $K_F$  متعلق به  $B_{60}$  و کمترین آن مربوط به R بود و همچنین بیشترین مقدار N متعلق به R و کمترین آن به  $B_{60}$  مربوط بود که نشان می‌دهد  $B_{60}$  بیشترین ظرفیت و قدرت جذب را برای نیکل دارد.

### نتیجه‌گیری

نتایج این تحقیق نشان می‌دهد با افزایش دمای گرما کافت، میزان ظرفیت جذب نیکل به‌وسیله زغال‌های زیستی افزایش یافته و قدرت و تمایل جذب نیکل توسط زغال زیستی تهیه شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس بیشتر از سایر جاذب‌ها بود. pH پارامتری تأثیرگذار در جذب نیکل از محلول‌های آبی بود و

مقادیر  $K_L$  نیز نشان داد که تمایل نیکل برای جذب شدن به‌وسیله جاذب‌ها، با افزایش دمای گرما کافت افزایش می‌یابد. مقدار این ثابت با افزایش دما از ۲۰۰ به ۶۰۰ درجه سلسیوس، از ۰/۰۱ به  $0/83 \text{ L g}^{-1}$  افزایش یافت که نشان‌دهنده تمایل بیشتر نیکل به جاذب  $B_{60}$  است.

مدل فروندلیچ نیز جذب نیکل به‌وسیله جاذب‌ها را به‌طور معنی‌داری توصیف نمود ( $R^2=0/89-0/99$ ). ثابت  $K_F$  فروندلیچ که معیاری از ظرفیت جذب می‌باشد، با افزایش دمای گرما کافت از ۰/۴۶ به ۳/۳۹ افزایش یافت، که با روند مشاهده شده در مورد  $q_{max}$  مدل لانگمویر همخوانی دارد و به افزایش ظرفیت جذب زغال زیستی با افزایش دمای گرما کافت اشاره می‌کند. مقادیر ثابت N مدل فروندلیچ برای جذب نیکل به‌وسیله جاذب‌ها بین ۰/۵۷ و ۰/۲۴ متغیر بود و با افزایش دمای گرما کافت از ۲۰۰ به ۶۰۰ درجه سلسیوس کاهش یافت. مقادیر N کوچک‌تر از واحد، نشان‌دهنده تمایل زیاد نیکل به سطح جاذب‌ها بوده و کاهش این پارامتر با افزایش دمای گرما کافت نشان‌دهنده بیشتر شدن قدرت جذب نیکل توسط زغال‌های زیستی آماده شده در دماهای بیشتر است (۳).

در گزارشی بیان شد که همدماهای جذب مس، روی، کادمیم و سرب به‌وسیله زغال زیستی حاصل از پوسته برنج از نوع L بوده و داده‌های جذب با مدل لانگمویر ( $R^2=0/96-0/99$ ) در مقایسه با مدل فروندلیچ ( $R^2=0/82-0/89$ ) برازش بهتری داشت. همچنین گزارش شد که همدمای جذب مس، روی و کادمیم توسط زغال زیستی حاصل از کود دامی از نوع H بوده و مدل فروندلیچ ( $R^2=0/86-0/97$ ) در مقایسه با مدل لانگمویر ( $0/98$ ) - ( $R^2=0/74$ ) برازش بهتری بر داده‌ها داشت (۲۳).

جذب نیکل به‌وسیله بقایای درخت خرما و زغال‌های زیستی

حاصل از آن در  $pH=7$

براساس نتایج ارائه شده در جدول (۴) مدل لانگمویر به خوبی جذب نیکل به‌وسیله جاذب‌ها را در  $pH=7$  بیان نمود ( $0/99$  -  $R^2=0/90$ ). مقادیر  $q_{max}$  برای جذب نیکل در  $pH=7$  نشان

با افزایش آن ظرفیت جذب نیکل به‌وسیله جاذب‌های مورد مطالعه افزایش یافت. سرعت جذب نیکل نیز توسط زغال زیستی تهیه شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس بیشتر از سایر زغال‌ها بود. به‌طور کلی زغال زیستی حاصل از گرما کافت بقایای درخت خرما در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس بیشترین توانایی را برای حذف نیکل از محلول‌های آبی داشته و می‌توان از این ماده ارزان قیمت و فراوان جهت بهسازی آب‌ها و خاک‌های آلوده استفاده نمود.

### منابع مورد استفاده

۱. شاکری، ع. ۱۳۹۴. تعیین منشا و آلودگی عناصر بالقوه سمناک در خاک‌های آلوده مناطق نفتی، استان بوشهر، ایران. مجله زمین شناسی مهندسی ۹: ۲۶۹۶-۲۶۷۵.
۲. شاکری، ع.، ر. شاکری و ب. مهرابی. ۱۳۹۴. بررسی آلودگی عناصر کروم، نیکل، آرسنیک و کادمیم در آب، رسوب و ماهی سد شهید رجایی مازندران، شمال ایران. محیط شناسی ۴۱: ۲۴-۱۳.
۳. شیخ حسینی، ا. ح. ۱۳۹۲. برهم‌کنش نیکل و کانی‌های پالیگورسکیت، سپولیت و کلسیت در حضور برخی لیگاندهای آلی. رساله دکترای خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان.
۴. قویدل، آ. و ف. معطر. ۱۳۹۳. بررسی سرب، روی و نیکل رودخانه‌های حوزه آبریز تالاب انزلی (مورد مطالعاتی رودخانه گوهررود). علوم و تکنولوژی محیط زیست ۱۶: ۸۹-۹۶.
۵. کوتاه‌زاده، ن. ۱۳۹۰. مروری بر آلودگی ناشی از فلزات سنگین و معرفی تکنولوژی جذب زیستی جهت حذف آلاینده‌ها از پساب. دومین کنفرانس ملی پژوهش‌های کاربردی منابع آب ایران. شرکت آب منطقه ای زنجان. ۲۸ تا ۲۹ اردیبهشت ۱۳۹۰.
6. Ahmad, M., S. S. Lee, X. Dou, D. Mohan, J. K. Sung, J. E. Yang and Y. S. Ok. 2012. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresour. Technol.* 118: 536-544.
7. Beesley, L. and M. Marmiroli. 2011. The immobilization and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar. *Environ. Pollut.* 159: 474-480.
8. Cao, X. D. and W. Harris. 2010. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresour. Technol.* 101: 5222-522.
9. Chien, S. H. and W. R. Clayton. 1980. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44: 265-268.
10. Downie, A., A. Crosky and P. Munroe. 2009. Physical properties of biochar. PP. 13-32. *In* Lehmann L. J. and Joseph S. (Eds.), *Biochar Environmental Management: Science and Technology*, Earthscan, London, UK.
11. Dubey, S. S. and R. K. Gupta. 2005. Removal behavior of Babool bark (*Acacia nilotica*) for submicro concentrations of  $Hg^{2+}$  from aqueous solutions. *Sep. Purif. Technol.* 41: 21-28.
12. Hossain, M. K. Strezov, V. Chan. K.Y. Ziolkowski. A. Nelson. P. F. 2011. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *J. Environ. Manage.* 92 (1): 223-228.
13. Iswaran, V., K. S. Jauhri and A. Sen. 1980. Effect of charcoal, coal and peat on the yield of moong, soybean and pea. *Soil Biol. Biochem.* 12: 191-192.
14. Kolodnynska, D., R. Wnertzak, J. J. Leahy, M. H. B. Hayes, W. Kwapinski and Z. Hubicki. 2012. Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. *Chem. Eng. J.* 197: 295-30
15. Laird, D. A., P. Fleming, D. D. Davic, R. Horton, B. Wang and D. L. Karlen. 2010. Impact of biochar amendments on the quality of a typical Midwestern agricultural soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 158: 443-449.
16. Lehmann, J. Jr. de Silva, C. Steiner, T. Nehls, W. Zech, and B. Glaser. 2003. Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferrasol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. *Plant Soil* 249: 343-377.
17. Lehmann, J. 2007. Bioenergy in the black carbon. *Front. Ecol. Environ.* 5: 381-387.
18. Low, M. J. D. 1960. Kinetics of chemisorption of gases on solids. *Chem. Rev.* 60: 267-312.
19. Lu, H., W. Zhang, Y. Yang, X. Huang, S. Wang and R. Qiu. 2012. Relative distribution of  $Pb^{2+}$  sorption

- mechanisms by sludge-derived biochar. *Water Res.* 46: 854-862.
20. Maroulis, M., A. Economou and A. Voulgaropoulos. 2007. Determination of Cd and Pb in phosphorites and phosphate fertilizers by means of a portable voltammetric analyzer based on "Virtual Instrumentation". *Electroanalysis* 19: 2149-2154.
  21. Novak, J., M. W. J. Busscher, D. L. Laird, M. Ahmedna, D. W. Watts and M. A. S. Niandou. 2009. Impact of biochar amendment on fertility of a southeastern coastal plain soil. *Soil Sci.* 174: 105-112.
  22. Qiu, Y. Z., Zheng, Z. Zhou and G. D. Sheng. 2009. Effectiveness and mechanisms of dye adsorption on a straw-based biochar. *Bioresour. Technol.* 100: 5348-5351.
  23. Reddy, D. H. K. and S. M. Lee. 2014. Magnetic biochar composite: Facile synthesis, characterization and application for heavy metal removal. *Colloid. Surf. A.* 545: 96-103.
  24. Shariatmadari, H., M. Shirvani and A. Jafari. 2006. Phosphorus release kinetics and availability in calcareous soils of selected arid and semiarid toposequences. *Geoderma* 132: 261-272.
  25. Sheikhsosseini, A., M. Shirvani, H. Shariatmadari, F. Zvomuya and B. Najafi. 2014. Kinetics and thermodynamics of nickel sorption to calcium-palygorskite and calcium-sepiolite: A batch study. *Geoderma* 111-117.
  26. Sohi, S., E. Loez-Capel, E. Krull and R. Bol. 2009. Biochar climate change and soil: a review to guide future research. *CSIRO Land and Water Science Report* 05/09.
  27. Sparks, D.L. 2003. *Environmental Soil Chemistry*. Academic press, San Diego, CA.
  28. Uchimiya, M., L. H. Wartelle, K. T. Klasson, C. A. Fortier and I. M. Lima. 2011. Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil. *J. Agr. Food Chem.* 59: 2501-2510.
  29. Zavar Mousavi, H. and S. R. Seyedi. 2011. Nettle ash as a low cost adsorbent for the removal of nickel and cadmium for waste water. *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 8(1): 195-202.
  30. Zhao, P. 2008. Removal of lead from aqueous solutions by vermiculite., Faculty of Engineering, University of Regina, Regina, Saskatchewan.

## Kinetic and Isothermal Studies of Ni Sorption on Biochars Prepared from Date Palm Residues Pyrolyzed under Different Temperatures

F. Masoudi and M. Shirvani\*<sup>1</sup>

(Received: Feb. 08-2016 ; Accepted: Sept. 11-2016)

### Abstract

Water and soil pollution with heavy metals has become a worldwide environmental issue. Therefore, development of efficient and low-cost methods for removal of metals from water or metal stabilization in soil has been identified as priority research areas. Biochar, produced from plant biomass and agricultural wastes, has recently been used to remove heavy metals from aqueous solutions as an effective sorbent. In this study, biochars were made from pyrolysis of palm tree residues at different temperatures of 200, 400 and 600 °C. The prepared biochars were then used to remove Ni from aqueous solutions in batch systems without pH adjustment and with pH adjustment at 7. To investigate Ni sorption rate, kinetic experiments were also carried out at a Ni concentration of 10 mg/L. The results of kinetic tests showed that the biochar prepared at 600 °C had more Ni sorption rate with equilibration time of about 5 h. Power function and Elovich models were the best equations fitted the kinetic data. Langmuir and Freundlich isotherms described sorption of Ni on the sorbents very well. According to the Langmuir model predictions, the biochar produced at 600 °C and the palm raw residues had highest and the lowest capacity to sorb Ni from the solution, respectively, and the biochars produced at 200°C and 400°C were intermediate in this respect. Both the capacity and affinity of the biochars for Ni sorption increased with pH. Overall, under the experimental conditions applied in this study, the biochar prepared at 600 °C showed the highest efficiency for Ni removal from aqueous solution.

**Keywords:** Biosorption, Char, Heavy Metals, Soil and Water Pollution.

---

1. Dept. of Soil Sci., Faculty of Agric., Isf. Univ. of Technol., Isfahan, Iran.

\*: Corresponding Author, Email: shirvani@cc.iut.ac.ir