

Применение пироуглеродных сорбентов для повышения плодородности почвы и очищения от нефтяных загрязнений

А.Н. Сабитов^{1,2*}, Е.О. Досжанов^{1,2}, Ж.М. Жандосов¹, А.Р. Керимкулова²,
К.А. Саурыкова^{1,2}, Ж.М. Басыгараев^{1,2}, О.М. Досжанов²

¹Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

АННОТАЦИЯ

В последние годы пироуголь широко применяется в области улучшения качества почвы. Таким образом, при добавлении пироугля эффективно снижается плотность почвы и повышается плодородность почвенного покрова. В данной работе исследованы физико-химические свойства пироугля, полученного из различных остатков растительного сырья – абрикосовых косточек, соломы пшеницы, рисовой шелухи, стеблей тростника и опилок сосны. Определены такие характеристики, как пористость сорбента, насыпная плотность, гранулометрический состав, элементный состав и сорбционная емкость по отношению к иоду и углеводородам. Проведенный расчетный анализ экспериментальных данных изотерм сорбции азота на образцах пироугля методом Баррета-Джойнера-Халенды, а также уравнения Дубинина-Радушкевича показали, что пироуглеродные образцы из опилок сосны, абрикосовых косточек и рисовой шелухи обладают развитой удельной поверхностью, а также наличием микро- и мезопор. Максимальный объем микропор был определен в образцах пироугля из опилок сосны и составил 0,58 см³/г. Образцы пироуглерода из абрикосовых косточек с наивысшим показателем иодного числа 51,23% были использованы для сорбции комплексного иодорганического удобрения в целях повышения плодородности почвы. Все образцы пироуглерода растительного происхождения были испытаны в полевых условиях при очистке нефтезагрязненных территорий близ месторождения «Жанаталап» Исатайского района Атырауской области. Так, на 16-е сутки нефтезагрязненная почва при использовании пироугля из рисовой шелухи была очищена на 67,1%.

Ключевые слова: пироуголь, сорбционная емкость, комплексное иодорганическое удобрение, повышение плодородности, очистка от нефтезагрязнений

1. Введение

Потеря плодородия и деградация почв в Республике Казахстан – явление, усугубляемое изменением климата, вызванное сильными засухами и очень высокими или очень низкими температурами. Решением проблемы является применение пироугля – продуктов карбонизации различных материалов для улучшения структуры почвы. Для достижения повышенного плодородия почвы, а именно, достоверного увеличения урожайности корнеплодов, зерновых, овощных и плодовых сельскохозяйственных культур применяется пироуголь, полученный из растительных отходов.

Метод применения пироуглерода биологического происхождения в сельском хозяйстве приобрел актуальность в начале XXI века. Большая

группа международных ученых обратила внимание на плодородность почвы стран в пойме реки Амазонки. Почва этих территорий характеризуется низким плодородием, однако исследователями были найдены небольшие участки, имеющие характеристики горного чернозема. Физико-химические характеристики образцов почвенного материала сильно отличались от свойств глинистой почвы берегов Амазонки, а их плодородность была результатом накопления значимого количества углерода в составе почвы [1-2].

Пироуголь, включенный в почву, действует как резервуар длительного хранения углерода, задерживая его возвращение в атмосферу в виде CO₂, что поможет смягчить климатические изменения. Дополнительным преимуществом является то, что сырье для его производства поступает

из возобновляемых источников и органических отходов агропромышленности, которые часто создают проблемы загрязнения окружающей среды [3-5].

Одним из преимуществ использования пироугля в составе почв – это возможность управления процессом вымывания питательных микроэлементов за счет исключительных сорбционных свойств угля. Возможность дизайна поверхности сорбентов позволит контролировать высвобождение компонентов и моделировать процесс действия микроэлементов: калия, азота, иода, фосфора и т.д. Агрокультуры вызревают в разные периоды, поэтому обработка микроэлементами требуется в различное время. Использование иодкоординационных удобрений на основе природных сорбентов позволит моделировать время высвобождения иода и микроэлементов в заданные временные периоды [6-8].

В Республике Казахстан существует еще одна почвенная проблема – нефтезагрязненность, где можно с успехом применить пироуголь биологического происхождения. Основными конкурентными преимуществами являются: сорбционная емкость модифицированного пироугля в отношении нефтепродуктов, эффективность деструкции нефти и нефтепродуктов, стоимость технологии рекультивации; скорость рекультивации. Производство модифицированного пироуголя экологически менее вредный процесс.

В статье исследованы физико-химические свойства пироугля, полученного из различных остатков растительного сырья Республики Казахстан – абрикосовых косточек, соломы пшеницы, рисовой шелухи, стеблей тростника и опилок сосны, а также применение изученных образцов для повышения плодородности почвы и очистки нефтезагрязненных территорий почв близ месторождения «Жанаталап» Исатайского района Атырауской области.

2. Экспериментальная часть

2.1 Материалы

В данной работе были изучены характеристики пироугля, полученного из биомассы – растительных остатков: шелухи риса рода *Oryza sativa*, стебля тростника рода *Phragmites australis*, опилок сосны рода *Pinus sylvestri*, соломы пшеницы рода *Triticum aestivum*, абрикосовых косточек рода *Prunus armeniaca*.

2.2 Получение пироугля из растительных остатков

Приготовление образцов пироугля из биомассы растений проводят в два этапа. На первом этапе 5 г кондиционированных (предварительно очищенных и отобранных) растительных отходов смешивают с порошкообразным КОН в соотношении сорбент/щелочь – 1:1, 1:2, 1:3 и 1:4 по массе. Далее нагревают до 80 °С в течение 3 ч для обеспечения доступа КОН внутрь биомассы. Затем взвешенное количество пропитанных сорбентов помещают в вертикальную электрическую печь с подачей воздуха.

На втором этапе проводят пиролиз образцов при температурах от 300 до 850 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин. После достижения максимальной температуры образцы выдерживают в течение 3 ч, затем охлаждают до комнатной температуры. Полученный продукт тщательно промывают 0,1 М соляной кислотой и дистиллированной водой для удаления остатков щелочи. При этом контролируют значение рН промытого раствора. Оптимальным рН является значение 6-7. После промывания образцы пироугля сушат при температуре 100-105 °С.

2.3 Изучение физико-химических, технологических свойств природных сорбентов

После получения образцов пироугля определяют химический состав, насыпную плотность, гранулометрический состав и пористость.

Для анализа химического состава образцов использовали прибор QUANTA 3D 200i (FEI, США) в сочетании с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром EDAX и полупроводниковым детектором с энергетическим разрешением 128 эВ (материал – полимер, чувствительная область – $d = 0,3$ мм) [9].

Насыпную плотность образцов пироугля (кг/м³) определяли взвешиванием мерного цилиндра, наполненного веществом, согласно [10].

Насыпную плотность рассчитывают по формуле:

$$\rho_n = \frac{m}{V} = \frac{5 \times 10^3}{V}$$

где: ρ_n – насыпная плотность образца пироуглерода, кг/м³; m – масса пироуглерода, кг; V – объем пироуглерода в цилиндре после предварительного уплотнения, м³.

В зависимости от насыпной плотности пироуглерод можно классифицировать следующим образом: $\rho_n > 2000 \text{ кг/м}^3$ – весьма тяжелые; $2000 > \rho_n > 1100 \text{ кг/м}^3$ – тяжелые; $1100 > \rho_n > 600 \text{ кг/м}^3$ – средние; $\rho_n < 600 \text{ кг/м}^3$ – легкие.

Гранулометрический состав пироугля определяли с помощью вибрационного ситового анализа на приборе ВП-30Т. Образец материала помещали на верхнее сито прибора, затем включали прибор на 30 минут. Оставшиеся на каждом сите образцы взвешивали на электронных весах и выход каждого образца в граммах и в процентах от общей массы пробы записывали в таблицу [11].

Процесс адсорбции-десорбции азота проводили при температуре $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ с помощью анализатора удельной поверхности «Сорботметр-М». Площади поверхности образцов были определены с помощью метода расчета ВЕТ, примененного к адсорбционной ветви изотерм. Объем мезопор сорбентов определяли с помощью метода Баррета-Джойнера-Халенды – анализ десорбционной ветви изотермы. Объем микропор – применением логарифмической формы уравнения Дубинина-Радушкевича. Поверхностное натяжение азота в расчетах принимали равным $8,72 \text{ мДж/м}^2$, молярный объем – $34,7 \text{ см}^3/\text{моль}$ [12].

2.4 Изучение сорбционной емкости пироуглерода по отношению к иоду и углеводородам

Иодное число является широко используемым методом определения адсорбционной способности из-за его простоты и быстрой оценки качества активированного карбонизированного сорбента. Метод основан на изучении трехточечной изотермы адсорбции. Навески пироугля пропитывают раствором иода при комнатных условиях, полученные смеси фильтруют. Иодное число в фильтрате определяют титрованием и выражают в миллиграммах на 1 г пироугля или в % (весовые доли) при концентрации иода $0,02 \text{ моль/л}$. Концентрация стандартного раствора иода должна контролироваться и составлять $(0,100 \pm 0,001) \text{ моль/л}$ для всех анализов [13].

Сорбционную активность по отношению к нефтепродуктам изучали в статических условиях из модельных растворов. Модельные растворы были приготовлены следующим образом: водные растворы нефтепродуктов получали перемешиванием нефтепродуктов с дистиллированной водой с последующим отстаиванием и разделением двух фаз в аппарате Сокслете; водонефтяные эмульсии готовили перемешиванием воды и нефтепро-

дуктов с помощью механической мешалки при высоких оборотах. После сорбции на образцах пироугля исходную и текущую концентрации нефтепродуктов определяли флуориметрически с использованием стандартной методики для «Флуорат-02». Непосредственно перед исследованиями активные угли фракции $2,5+0,5 \text{ мм}$ подсушивали при температуре $105-110 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч [14].

3. Результаты и их обсуждение

3.1 Исследование физико-химических характеристик образцов пироугля

В качестве природных растительных источников были выбраны растительные остатки: рисовая шелуха; опилки сосны; стебли тростника; абрикосовые косточки и солома пшеницы. После двухстадийного пиролиза при $850 \text{ }^\circ\text{C}$ и химической активации гидроксидом калия были получены образцы пироугля. Эксперименты с полученными образцами пироугля на энергодисперсионном рентгеновском спектрометре EDAX показали, что карбонизированные образцы из стеблей тростника, опилок сосны, абрикосовых косточек и соломы пшеницы состоят из 87-97% по массе из углерода и содержат незначительное количество водорода, кислорода, азота. Помимо вышеуказанных компонентов, карбонизированная рисовая шелуха содержит от 5 до 10% кремния по массе. Последнее позволяет пироугльному сорбенту из рисовой шелухи обладать гидрофильными свойствами.

Основные физико-химические характеристики разных образцов пироугля представлены в таблице 1. Насыпная плотность для карбонизированных образцов рисовой шелухи, опилок сосны, абрикосовых косточек, стеблей тростника и соломы пшеницы составила $0,423 \text{ кг/м}^3$, $0,482 \text{ кг/м}^3$, $0,517 \text{ кг/м}^3$, $0,396 \text{ кг/м}^3$ и $0,388 \text{ кг/м}^3$, соответственно.

Измельченный пироуголь из рисовой шелухи состоит из мелкозернистых частиц с размерами $0,25-0,35 \text{ мм}$ и высокодисперсных частиц с размерами менее 40 мкм . Размеры частиц сорбента из опилок сосны и абрикосовых косточек были соразмерными, средний размер частиц был в диапазоне $1,5-2,5 \text{ мм}$. Карбонизированные солома пшеницы, стебли тростника легко измельчались и содержали углеродную пыль. Средний размер частиц составил $0,1-0,2 \text{ мм}$.

Данные расчетов на основе анализа изотерм сорбции азота на образцах пироугля по методу Баррета-Джойнера-Халенды, а также уравнения

Таблица 1. Физико-химические характеристики образцов пироугля

| Пироуголь | Насыпная плотность, кг/м ³ | Средний размер частиц, мм | Удельная поверхность по ВЕТ, м ² /г | Объем микропор, см ³ /г | Объем мезопор, см ³ /г |
|--|---------------------------------------|---------------------------|--|------------------------------------|-----------------------------------|
| Рисовая шелуха <i>Oryza sativa</i> | 0,423 | 0,30 | 668,3 | 0,26 | 0,09 |
| Стебель тростника <i>Phragmites australis</i> | 0,396 | 0,15 | 432,1 | 0,06 | 0,08 |
| Опилки сосны <i>Pinus sylvestri</i> | 0,482 | 2,50 | 1266,4 | 0,46 | 0,16 |
| Солома пшеницы <i>Triticum aestivum</i> | 0,388 | 0,20 | 379,4 | 0,08 | 0,06 |
| Абрикосовые косточки <i>Prunus armeniaca</i> | 0,517 | 1,80 | 943,8 | 0,58 | 0,17 |

Дубинина-Радушкевича показали, что пироуглеродные образцы из опилок сосны, абрикосовых косточек и рисовой шелухи обладают развитой удельной поверхностью и превосходят другие образцы в 1,5-3 раза. Пористая структура пироугля из опилок сосны, рисовой шелухи и абрикосовых косточек представлена развитой микро- и мезопористой структурой с преобладанием микропор на 63,2-70,7%.

3.2 Исследование структурных характеристик образцов пироугля растровой электронной микроскопией

Изучение морфологии образцов из карбонизованных абрикосовых косточек (рис. 1(а)) и карбонизованных опилок сосны растровой электронной микроскопией (рис. 1(б)) показало, что полученные образцы пироуглерода отличаются наличием неразрушенных частиц и преобладают двумерные пленкообразные структуры.

По анализу РЭМ-снимков пироуглерода из рисовой шелухи (рис. 1(в)), а также по данным ВЕТ анализа можно судить о наличии в образцах не только макропор, но и о присутствии мезо- и микропор. РЭМ-снимки образцов пироуглерода из соломы пшеницы и стеблей тростника не выявили наличия развитой пористой структуры, что коррелирует с малыми значениями объемов микро- и мезопор.

3.3 Исследование сорбционной емкости образцов пироуглерода по отношению к йоду и углеводородам

Одной из конечных целей настоящего исследования является разработка минерального ком-

плексного иодорганического удобрения, которое планируется получить в виде гранулированного порошка. Основой гранулированного порошка будет пироуглерод, полученный из растительных отходов, который должен характеризоваться развитой пористостью, большой удельной поверхностью и высокой сорбционной активностью по отношению к сорбируемым веществам. Йодное число является широко используемым методом определения сорбционной емкости из-за его простоты и быстрой оценки качества пироуглерода.

Для определения возможности применения образцов пироуглерода для очистки почвы от нефтезагрязнений проведены исследования процессов сорбции нефтепродуктов на пироуглеродных образцах в модельных экспериментах при комнатной температуре.

Результаты сорбционной емкости исследуемых образцов пироуглерода в отношении иода и нефтепродуктов приведены в таблице 2.

Адсорбционная активность по иоду (сорбционная емкость по йоду) пироуглерода из рисовой шелухи, опилок сосны, абрикосовых косточек, стеблей тростника и соломы пшеницы составила 42,66%, 48,13%, 51,23%, 39,25% и 38,44%, соответственно, что говорит о том, что все образцы применимы для сорбции соединений иода. Однако, оценивая показатель иодного числа (51,23%), наличие микро- и мезопор, а также учитывая удельную поверхность образцов (943,8 м²/г), для дальнейшей разработки удобрения были выбраны образцы пироугля из абрикосовых косточек.

Рисовая шелуха рода *Oryza sativa* показала лучшую сорбционную емкость по отношению к нефтепродуктам – бензина, керосина и дизельного топлива и, соответственно, показала следующие результаты: 9,3 г/г, 9,0 г/г и 10,1 г/г. Это объяс-

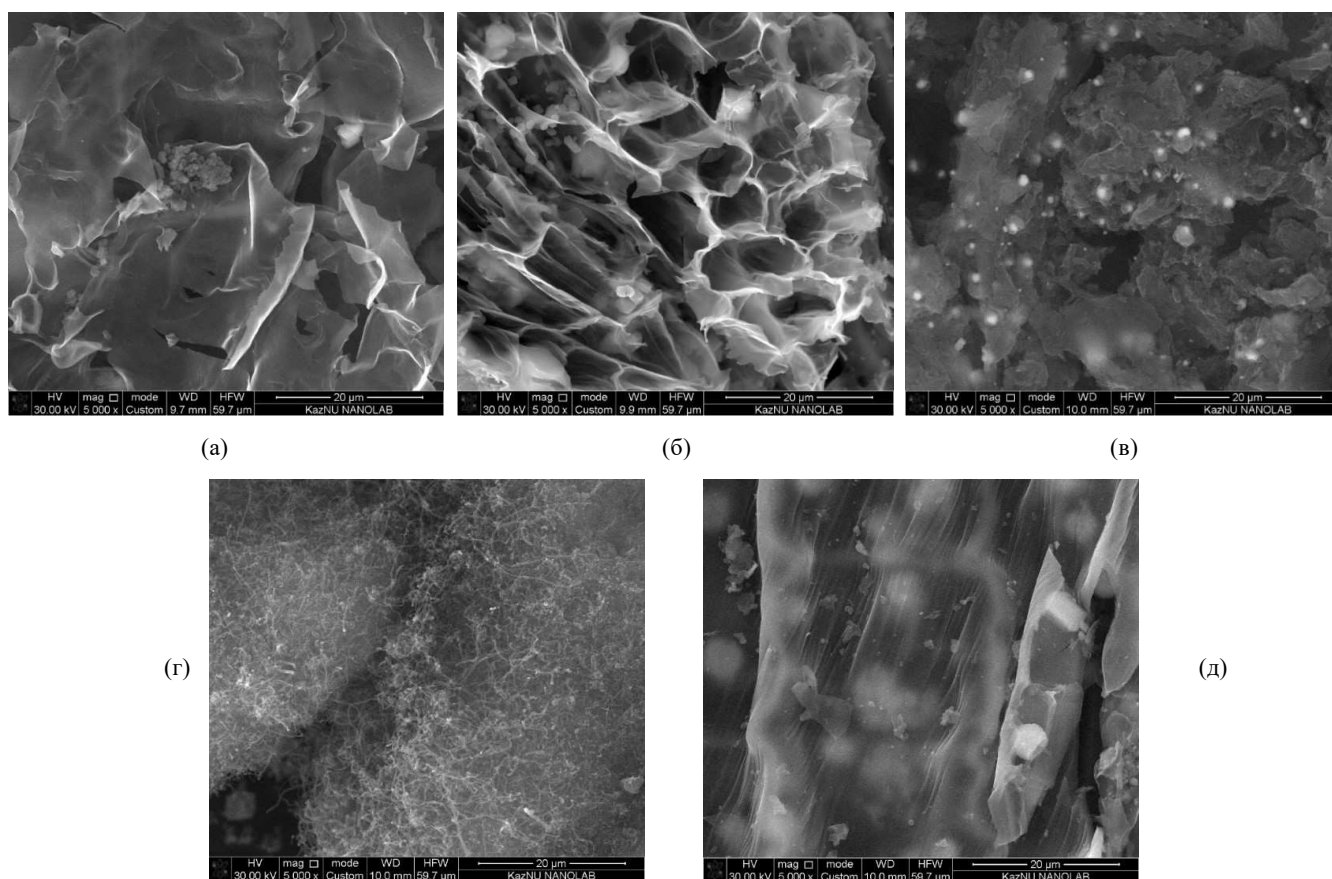


Рис. 1. РЭМ-изображения структуры пироуглерода (масштаб 1:10000) из (а) – абрикосовых косточек; (б) – опилок сосны; (в) – рисовой шелухи; (г) – соломы пшеницы и (д) – стеблей тростника.

Таблица 2. Сорбционные емкости образцов пироугля в отношении иода и нефтепродуктов

| Образец пироуголя | Сорбционная емкость | | | |
|---|---------------------|-------------|--------------|------------------------|
| | Иодное число, % | Бензин, г/г | Керосин, г/г | Дизельное топливо, г/г |
| Рисовая шелуха <i>Oryza sativa</i> | 42,66 | 9,30 | 9,00 | 10,10 |
| Стебли тростника <i>Phragmites australis</i> | 39,25 | 6,10 | 6,50 | 7,00 |
| Опилки сосны <i>Pinus sylvestri</i> | 48,13 | 4,70 | 4,60 | 5,10 |
| Солома пшеницы <i>Triticum aestivum</i> | 38,44 | 3,80 | 3,80 | 4,50 |
| Абрикосовые косточки <i>Prunus armeniaca</i> | 51,23 | 6,90 | 7,20 | 8,10 |

няется наличием микропористых и мезопористых структур в образцах пироугля, что подтверждается данными экспериментов по определению сорбционных характеристик методом расчета изотерм адсорбции/десорбции азота.

Пироуголь из опилок сосны, а также из абрикосовых косточек показал средние значения сорбционной емкости нефтепродуктов – 7,0-8,0 г/г. Образцы пироугля из стеблей тростника рода

Phragmites australis и из соломы пшеницы рода *Triticum aestivum* для ряда бензин: керосин: дизельное топливо показали малую сорбционную емкость по отношению к нефтепродуктам на уровне 3-4 г/г.

Из результатов экспериментов по определению сорбционной емкости образцов пироуглерода видно, что поглощаемость бензина и керосина всеми исследуемыми образцами пироуглерода

меньше, чем у дизельного топлива. Это связано с различиями в вязкостных характеристиках нефтепродуктов, т.е. чем более вязкий нефтепродукт, тем выше поглотительная способность пироуглерода к нему.

Далее была определена полная сорбционная емкость образцов пироуглерода при изменении времени сорбции: 5, 10, 30, 60 минут. Анализ полученных данных показал, что в процессе сорбции нефти и нефтепродуктов, пироуглерод, вне зависимости от образца, насыщается углеводородами в течение 10 минут и в дальнейшем происходит заполнение межплоскостного пространства между порами в структуре углеродного материала.

Эффективность процесса сорбции оценивали по степени извлечения нефтепродуктов из растворов. Образцы пироугля оставляли в контакте с раствором на 2 ч, после чего твердую фазу отделяли декантацией, нефтепродукты экстрагировали гексаном при соотношении водной и органической фаз 4:1 и количественно определяли их остаточное содержание.

Эффективность процесса оценивали по степени извлечения $S(\%)$ нефтепродуктов из растворов по формуле:

$$S = \frac{C_{исх} - C_{кон}}{C_{исх}} \cdot 100$$

где: $C_{исх}$ и $C_{кон}$ – исходная и конечная концентрации нефтепродуктов в растворе, мг/л.

Наиболее эффективным был образец из рисовой шелухи, который показал степень извлечения нефти из раствора до 90%. Для абрикосовых косточек, опилок сосны, стеблей тростника и соломы пшеницы максимальные значения степени извлечения составили 70-80%. Однако почва по сравнению с раствором является более сложной пористой структурой и степень извлечения углеводов из почвы будет иной.

На основании проведенных модельных исследований делаем вывод о том, что рассматриваемые природные пироугли возможно применять в процессах сорбционной очистки при разливе нефти в почву.

3.4 Изготовление минерального комплексного иодорганического удобрения в лабораторных условиях

Наиболее близким по технической сущности разрабатываемого минерального комплексного удобрения является способ получения гранули-

рованного удобрения на основе пироугля, содержащего микроэлемент йод [15]. Данный способ был модифицирован нами, в качестве гидрофилизующего агента вместо кремнезоля был применен поливиниловый спирт и добавлен иодорганический комплекс – ди-((2S)-2-амино-3-(1H-индол-3-ил)пропионат)-дигидротетраиодид, обладающий противовирусными и противомикробными свойствами для защиты растений от болезней [16].

Предварительно получали карбонизированный растительный сорбент (пироуголь) из абрикосовых косточек. В 100 мл дистиллированной воды растворяли: 14 г ди-((2S)-2-амино-3-(1H-индол-3-ил)пропионат)-дигидротетраиодида, 2 г иодида калия, 10 г фосфата аммония, 0,3 г поливинилового спирта, 10 г нитрата натрия, 0,1 соли лития, 0,1 г соли селена. В полученный готовый раствор добавляли пироуголь в соотношении 1:1 по массе, смешивали и сушили горячим воздухом до образования рассыпчатой массы влажностью 17-20%. Далее проводили грануляцию полученного подсушенного материала в конусном грануляторе до получения гранул диаметром и длиной до 5-6 мм. 1 г полученных гранулированных удобрений тестировали на антимикробную и антивирусную активность (табл. 3). Антивирусную или антимикробную активность иодсодержащего удобрения на основе пироуглерода из абрикосовых косточек проверяли тестом на способность подавлять рост/размножение вируса или микробов, выращенных на специальных культурных средах, в лаборатории. Так, для культивирования вируса некротического пожелтения жилок свеклы использовались культуры клеток из новозеландского шпината.

Как видно из таблицы 3, новое удобрение имеет значимое антивирусное действие на вирус некротического пожелтения жилок свеклы – вирусной болезни часто возникающей у сахарной свеклы и эффективен в отношении патогенных микробов как чувствительных, так и резистентных штаммов *S. aureus* ATCC 6538-P и *S. aureus* ATCC-ВАА-33591.

Для определения влияния гранулированного удобрения на основе пироугля, содержащего органическое соединение иода – ди-((2S)-2-амино-3-(1H-индол-3-ил)пропионат)-дигидротетраиодид на всход семян сахарной свеклы 1 г удобрения вносили в почву с черноземом и семенами сахарной свеклы рода *Beta vulgaris* L. и ежедневно поливали водой в течение 7 суток. В качестве образцов сравнения использовали:

Таблица 3. Данные по антимикробным и антивирусным свойствам гранулированного удобрения на основе пироугля из абрикосовых косточек

| Органическое соединение иода | Действие на вирус некротического пожелтения жилок свеклы | Антимикробная активность |
|--|---|---|
| ди-((2S)-2-амино-3-(1H-индол-3-ил)пропионат)-дигидротетраиодид | Индекс ингибирования в дозах 0,188; 0,094 и 0,063 мг/мл составляет 1,7-2,4 lg БОЕ/мл, при действии на очищенный вирус, репродукция вируса полностью подавляется | Эффективен в отношении как чувствительных, так и резистентных штаммов <i>S. aureus</i> ATCC 6538-P и <i>S. aureus</i> ATCC-ВАА-33591, значение минимальной бактерицидной концентрации составляет 155 мкг/мл. Эффективен против чувствительного штамма <i>P. aeruginosa</i> ATCC 9027, а также штамма <i>P. aeruginosa</i> ТА2 в концентрации 350 мкг/мл |

1) раствор, содержащий лишь 2% иодида калия без внесения удобрения;

2) пироуглеродное удобрение, не содержащее ди-((2S)-2-амино-3-(1H-индол-3-ил)пропионат)-дигидротетраиодид;

3) воду.

Результаты исследования влияния образцов гранулированного пироуглеродного удобрения из абрикосовых косточек на всход семян свеклы представлены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, при применении удобрения на основе пироугля, содержащего органическое соединение иода – ди-((2S)-2-амино-3-(1H-индол-3-ил)пропионат)-дигидротетраиодид, всхожесть семян составила 100% и за 7 суток длина растений составила 3-4,5 см. В случаях с внесением раствора, содержащего лишь 2% KI, без внесения удобрения, а также пироуглеродное удобрение, не содержащее йодорганический комплекс, всхожесть растений составила 70-80%, а длина ростков – 2-3 см. Если не вносить микроэлементы и пироуглерод, то семена свеклы плохо взрастают и их всхожесть составила 30-40%, длина ростков за неделю составила в среднем 1,5 см.

Таким образом, можно утверждать, что гранулированное удобрение на основе пироугля из абрикосовых косточек, содержащее органическое соединение иода – ди-((2S)-2-амино-3-(1H-индол-3-ил)пропионат)-дигидротетраиодид, обеспечивает высокую схожесть семян свеклы, защищает от вирусных и микробных патогенов. Результаты исследования послужили основанием для получения патента Республики Казахстан на полезную модель [17]. В дальнейшем запланированы полевые испытания на территории крестьянских хозяйств Восточного Казахстана.



Рис. 2. Снимок результатов всхода семян сахарной свеклы под действием комплексного гранулированного пироуглеродного удобрения из абрикосовых косточек, содержащего органическое соединение иода – ди-((2S)-2-амино-3-(1H-индол-3-ил)пропионат)-дигидротетраиодид.

3.5 Проведение полевых работ на территории нефтедобывающих предприятий Атырауской области

В начале экспериментов была подготовлена нефтезагрязненная почва месторождения «Жанаталап» Исатайского района Атырауской области (координаты 47.053498158210495, 50.74402863920371). Ближайшим населенным пунктом является пос. Аккистау, расположенный соответственно в 10 км на северо-восток. Областной центр г. Атырау находится на расстоянии 110 км к юго-востоку. Климат территории резко континентальный, годовое колебание температур составляет от +40-50 °С летом и до -45 °С зимой. Среднегодовой показатель атмосферных осадков колеблется от 70 до 150 мм. Рельеф площади

месторождения нефти – равнина Прикаспийской низменности. Характеризуется мягким грунтом с включением суглинок и с содержанием природного гипса, концентрация соли высокая (рис. 3).

В начале экспериментов были приготовлены две делянки: первая – контрольная нефтезагрязненная почва, вторая – нефтезагрязненная почва с испытанием образцов пироугля, площадь каждой делянки составила 4 м² (2,0 м х 2,0 м), масса почвы на участке примерно 50 кг. Следующим этапом было внесение в нефтезагрязненную почву образцов пироугля.

После внесения образцов пироугля поверхностный слой почвы увлажняли и рыхлили. После прохождения 8-16 суток отбирали образцы почв и определяли содержание нефти в загрязненных почвах. Содержание нефти в почвах определяли весовым методом после экстракции углеводородов из навески почвы горячим гексаном в аппарате Сокслета.

В таблице 4 представлены значения содержания нефти в загрязненных почвах. Исходная степень загрязнения почвы нефтяными углеводородами составила 79,2 г/кг или 7,9 мас. %.

Как видно из таблицы, после внесения образцов пироугля в нефтезагрязненную почву содержание нефти постепенно снижается. На образцах почвы с внесением пироугля на 8-е сутки содержание нефти составило 5,7-6,7%, на 10-ые сутки – 2,6-3,3%. По содержанию нефти в образцах почв рассчитывали степень очистки почвы, значение которой через 16 суток составило в почвах с сорбентом 58,2-67,1%.

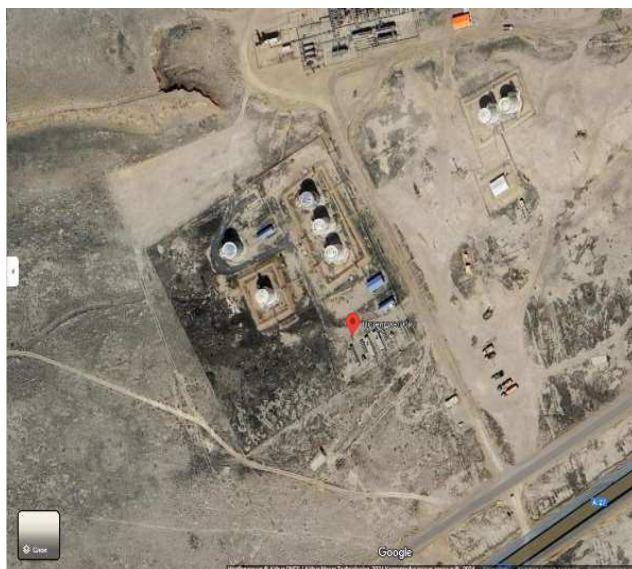


Рис. 3. Месторождение «Жанаталап» Исатайского района Атырауской области (снимок территории с Google Map).

По результатам проведенных испытаний можно сделать вывод о том, что образцы пироугля показали достаточно высокую степень очистки почвы. Через 16 суток степень очистки нефтезагрязненной почвы, в которой использовали образцы пироугля из рисовой шелухи, составила 67,1%. Степень очистки нефтепродуктов в полевых условиях пироуглем из рисовой шелухи в 1,5 раза ниже показателей полученных в лабораторных условиях (до 90%). Это связано с тем, что в качестве нефтепродуктов в лабораторных условиях были использованы бензин, керосин и

Таблица 4. Содержание нефти в образцах почв, отобранных из нефтезагрязненного участка после обработки образцами пироугля

| Дата | Количество суток | Образец пироугля | Содержание нефти в почве, мас. % | Степень очистки почвы, % |
|---------------|------------------|----------------------|----------------------------------|--------------------------|
| 25.07.2023 г. | - | - | 7,9 | - |
| 02.08.2023 г. | 8 | Рисовая шелуха | 5,7 | 27,8 |
| | | Стебли тростника | 5,9 | 25,3 |
| | | Опилки сосны | 6,1 | 22,8 |
| | | Солома пшеницы | 6,7 | 15,2 |
| | | Абрикосовые косточки | 5,8 | 26,5 |
| 10.08.2023 г. | 16 | Рисовая шелуха | 2,6 | 67,1 |
| | | Стебли тростника | 3,1 | 60,8 |
| | | Опилки сосны | 3,2 | 59,5 |
| | | Солома пшеницы | 3,3 | 58,2 |
| | | Абрикосовые косточки | 2,9 | 63,3 |

дизельное топливо без содержания смолистых остатков тяжелой нефти. Легкие фракции нефти подвижны, хорошо сорбируются на углеродных образцах, легко заполняя поры. В полевых испытаниях были обработаны территории с природной сырой нефтью с содержанием тяжелой фракции (мазут, гудрон) от 10 до 45%. Согласно литературным данным, сорбция указанных фракций на образцах пироуглерода за короткий период – недостижимый процесс [18].

В целом, проведенные полевые испытания на реальных нефтезагрязненных почвах продемонстрировали эффективную утилизацию углеводов нефти пироуглем, полученного из биомассы – растительных остатков: шелухи риса рода *Oryza sativa*, стебля тростника рода *Phragmites australis*, опилок сосны рода *Pinus sylvestri*, соломы пшеницы рода *Triticum aestivum*, абрикосовых косточек рода *Prunus armeniaca*.

4. Заключение

Пироуглерод, полученный из различных остатков растительного сырья – абрикосовых косточек, соломы пшеницы, рисовой шелухи, стеблей тростника и опилок сосны, является отличным экологически чистым материалом для формирования гранулированных минеральных иодкоординационных комплексных удобрений. Исследование адсорбции и десорбции азота установило наличие развитой структуры с мезо- и микропорами. Полученный в лабораторных условиях пилотный образец гранулированного удобрения на основе пироугля из абрикосовых косточек, содержащего органическое соединение иода – ди-((2S)-2-амино-3-(1Н-индол-3-ил)пропионат)-дигидротетраиодид, обеспечивает высокую всхожесть семян свеклы, защищает от вирусных и микробных патогенов.

Результаты полевых испытаний на территории месторождения «Жанаталап» Исатайского района Атырауской области показали перспективность применения пироугля растительного происхождения в процессах сорбционной очистки при ликвидации нефтяных загрязнений.

5. Информация о финансировании

Исследования по разработке гранулированного минерального комплексного удобрения на основе пироугля финансируются за счет средств гранта молодым ученым МНВО РК АР19576946 «Разработка комплексных иодкоординационных биоразлагаемых удобрений на основе природ-

ных сорбентов для повышения плодородности почвы».

Исследования по изучению свойств пироугля в полевых работах на территории нефтедобывающих предприятий финансируются за счет средств гранта МНВО РК АР14870186 «Разработка способов обеззараживания нефтезагрязненной почвы с применением биоразлагаемых сорбентов растительного происхождения».

Список литературы

- [1]. Nakamura S, Hiraoka M, Matsumoto E, Tamura K, Higashi T. Humus composition of Amazonian Dark Earths in the Middle Amazon, Brazil. // Soil Science and Plant Nutrition. – 2007. – Vol. 53, №3 – P. 229-235.
- [2]. Many J. Pyrolysis for biocarbon purposes: A review to establish current knowledge gaps and research needs. // Environ.Sci. Technol. – 2012. – Vol. 46. – P.7939-7954.
- [3]. Unger R, Killorn R. Effect of the application of biochar on selected soil chemical properties, corn grain, and biomass yields in Iowa. // Commun. Soil Sci. Plant Anal. – 2011. – Vol. 42. – P.2441-2451.
- [4]. Gao J, Liu D, Xu Y, Chen J, Yang Y, Xia D, Ding Y, Xu W. Effects of two types of activated carbon on the properties of vegetation concrete and *Cynodon dactylon* growth. // Sci Rep. – 2020. – Vol. 10(1). – P.14483.
- [5]. Khan ZI, Ugulu I, Zafar A, Mehmood N, Bashir H, Ahmad K, Sana M. Biomonitoring of Heavy Metals Accumulation in Wild Plants Growing at Soon Valley, Khushab, Pakistan. // Pak. J. Bot. – 2021. – Vol. 53 – P.247-252.
- [6]. Thakur P, Kumar P. Leaching Losses of Micronutrient: A review. // Biological Forum – An International Journal. – 2020. – Vol. 12(2). – P.13-21.
- [7]. Beisbekova A, Raushanova A, Juszkiewicz K, Kainarbayeva M, Chuyenbekova A, Khassenova G, Kenessary D. Medico-social effectiveness of biological monitoring of iodine deficiency status (IDS) among women of reproductive age in Kazakhstan. // Ann Agric Environ Med. – 2019. – Vol. 26(1). – P.73-77.
- [8]. Nascimento VL, Souza BCOQ, Lopes G, Guilherme LRG. On the Role of Iodine in Plants: A Commentary on Benefits of This Element. // Front Plant Sci. – 2022. – Vol.13. – P.836835.
- [9]. Жандосов ЖМ, Керимкулова АР, Бийсенбаев МА, Мансуров ЗА, Жубанова АА. Возможность использования углеродного материала на основе абрикосовых косточек в процессе гемоперфузии. // Вестник КазНУ. Серия биологическая – 2012. – Том 56, № 4 – С. 256-258

- [10]. ГОСТ EN 1236-2013. Удобрения. Метод определения насыпной плотности без уплотнения. – Введ. 2013-11-22 – М: Стандартинформ, 2013.
- [11]. Кантаев А.С., Брус И.Д. Определение гранулометрического состава дисперсных материалов. Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Оборудование производств редких элементов» для студентов IV курса, обучающихся по специальности 240501 – Химическая технология материалов современной энергетики. – Т: Издательство Томского политехнического университета, 2014. – 12с.
- [12]. Mansurov ZA, Velasco LF, Lodewyckx P. et al. Modified Carbon Sorbents Based on Walnut Shell for Sorption of Toxic Gases. // J. Eng. Phys. Thermophy. – 2022. – Vol. 95. – P. 1383–1392.
- [13]. Межгосударственный стандарт ГОСТ 33618-2015. Уголь активированный. Стандартный метод определения иодного числа. – Введ. 2017-04-01 – М: Стандартинформ, 2016.
- [14]. Еремина АО. Адсорбция фенола и нефтепродуктов на сорбционных материалах из бурого угля // Химия твердого топлива. – 2004. – № 4. – С. 32–39.
- [15]. Патент 2720913. РФ, МПК C05 G3/00, C05 F3/00. Способ получения удобрения на основе пироугля, содержащего микроэлемент иод, и удобрение, полученное указанным способом // Селивановская С.Ю., Галицкая П.Ю., Гордеев А.С., Канунников К.Б., Курынцева П.А., Рудакова М.А. – Оpubл. 14.05.2020; Бюл. № 14.
- [16]. Sabitov AN, Turganbay S, Dzhumagazieva A. Structure and Properties of the di- ((2S)-2-amino-3-(1H-indol-3-yl)propionate)-dihydro-tetraiodide // Chemical Journal of Kazakhstan. – 2021. – Vol. 2(74). – P.86 – 102.
- [17]. Патент 8791. РК, МПК C05G 3/00 (2006.01) C05D 9/02 (2006.01). Способ получения гранулированного удобрения на основе пироугля / Сабитов А.Н., Досжанов Е.О., Тұрғанбай С., Нұрболатұлы Д. – Оpubл. 19.01.2024; Бюл. № 3.
- [18]. Maimona S, Noshin I, Krish J, Shagufta G, Muhammad A, Muhammad SA, Fatima B, Kaouthar J, Kamel H. Biostimulation potential of biochar for remediating the crude oil contaminated soil and plant growth // Saudi Journal of Biological Sciences. – 2021. – Vol. 28(5). – P. 2667-2676.
- [2]. Manya JJ (2022) Environ Sci Technol 46:7939-7954. <https://doi.org/10.1021/es301029g>
- [3]. Unger R, Killorn R. (2011) Commun Soil Sci Plant Anal 42:2441-2451. <https://doi.org/10.1080/00103624.2011.609253>
- [4]. Gao J, Liu D, Xu Y, Chen J, Yang Y, Xia D, Ding Y, Xu W (2020) Sci Rep 10(1):14483. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-71440-w>
- [5]. Khan ZI, Ugulu I, Zafar A, Mehmood N, Bashir H, Ahmad K, Sana M (2021) Pak J Bot 53:247–252. [https://doi.org/10.30848/PJB2021-1\(14\)](https://doi.org/10.30848/PJB2021-1(14))
- [6]. Thakur P, Kumar P (2020) Biological Forum – An International Journal 12(2):13-21.
- [7]. Beisbekova A, Raushanova A, Juskiewicz K, Kainarbayeva M, Chuyenbekova A, Khassenova G, Kenessary D. (2019) Ann Agric Environ Med 26(1):P.73-77. <https://doi.org/10.26444/aaem/90718>
- [8]. Nascimento VL, Souza BCOQ, Lopes G, Guilherme LRG (2022) Front Plant Sci 13:836835. <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.836835>
- [9]. Jandosov JM, Kerimkulova AR, Biysenbayev MA, Mansurov ZA, Zhubanova AA (2012) Vestnik KazNU. Seriya biologicheskaya 56(4):256-258 (in Russian) <https://bb.kaznu.kz/index.php/biology/article/view/484/454>
- [10]. GOST EN 1236-2013. Fertilizers. Method for determining bulk density without compaction [Udobreniya. Metod opredeleniya nasypnoi plotnosti bez uplotneniya]. Moscow, Russia, 2013 (in Russian).
- [11]. Kantayev AS, Brus ID. (2014) Determination of the granulometric composition of dispersed materials. Guidelines for performing laboratory work in the course “Equipment for the production of rare elements” for fourth-year students studying in specialty 240501 - Chemical technology of materials for modern energy Tomsk, Russia, Tomsk university press (in Russian).
- [12]. Mansurov ZA, Velasco LF, Lodewyckx P et al (2022) J Eng Phys Thermophy 95:1383-1392. <https://doi.org/10.1007/s10891-022-02607-7>
- [13]. GOST 33618-2015. Activated carbon. Standard method for determination of iodine value [Ugol aktivirovannyi. Standartnyi metod opredeleniya iodnogo chisla] Moscow, Russia, 2016 (in Russian).
- [14]. Yeremina AO (2004) Adsorption of phenol and petroleum products on sorption materials from brown coal [Adsorpciya phenola i nefteproduktov na sorpciyennykh materiyalakh iz burgoo uglya]. 4:32–39 (in Russian).
- [15]. Selivanovskaya SYu, Galitskaya PYu, Gordeev AS, Kanunnikov KB, Kuryntseva PA, Rudakova MA (2020) Method for producing fertilizer based on pyrocharcoal containing the microelement iodine, and fertilizer obtained by this method [Sposob polucheniya udobreniya na osnove pirouglya, soderzhashchego mikroelement iod, i

References:

- [1]. Nakamura S, Hiraoka M, Matsumoto E, Tamura K, Higashi T (2007) Soil Science and Plant Nutrition 53(3):229-235. <https://doi.org/10.1111/j.1747-0765.2007.00138.x>

- udobreniye, poluchennoye ukazannym sposobom] Patent of Russian Federation No. 2720913
- [16]. Sabitov AN, Turganbay S, Dzhumagazieva A. (2021) Chemical Journal of Kazakhstan 2(74):86 – 102. <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.31>
- [17]. Sabitov AN, Doszhanov YeO, Turganbay S, Nurbolatuly D (2024) Method for producing granular fertilizer based on pyrocharcoal [Sposob polucheniya granulirovannogo udobreniya na osnove pirouglya] Patent of Republic of Kazakhstan No. 8791
- [18]. Maimona S, Noshin I, Krish J, Shagufta G, Muhammad A, Muhammad SA, Fatima B, Kaouthar J, Kamel H (2021) Saudi Journal of Biological Sciences 28(5):2667-2676. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2021.03.044>

Application of plant pyrocarbon sorbents to increase soil fertility and clean from oil pollution

A.N. Sabitov^{1,2*}, E.O. Doszhanov^{1,2}, J.M. Jandosov¹, A.R. Kerimkulova², K.A. Saurykova^{1,2}, Zh.M. Basygaraev^{1,2}, O.M. Doszhanov²

¹Institute of Combustion Problems, 172 Bogenbay batyr str., Almaty, Kazakhstan

²Al-Farabi Kazakh National University, 71, Al-Farabi ave., Almaty, Kazakhstan

ABSTRACT

In recent years, pyrochar has been widely used in the field of soil quality improvement. Adding pyrochar led to the effectively reducing of soil density and the fertility of the soil cover is increased. In this work, the physicochemical properties of pyrochar obtained from various plant material residues - apricot kernels, wheat straw, rice husks, reed stems and pine sawdust - were investigated. Such characteristics as sorbent porosity, bulk density, particle size distribution, elemental composition and sorption capacity with respect to iodine and hydrocarbons were determined. A computational analysis of experimental data on nitrogen sorption isotherms on pyrocarbon samples using the Barrett-Joyner-Halenda method, as well as the Dubinin-Radushkevich equation, showed that pyrocarbon samples from pine sawdust, apricot kernels and rice husks have a developed specific surface area, as well as the presence of micro- and mesopores. The maximum volume of micropores was determined in samples of pyrolytic charcoal from pine sawdust and amounted to 0.58 cm³/g. Samples of pyrocarbon from apricot kernels with the highest

iodine number of 51.23% were used for the sorption of complex organiodine fertilizer in order to increase soil fertility. All samples of pyrocarbon of plant origin were tested in field tests to clean up oil-contaminated areas near the Zhanatalap field in the Isatay district of the Atyrau region. Thus, on the 16th day of testing pyrochar from rice husks in field conditions, it was possible to achieve a soil oil purification value of 67.1%.

Key words: pyrocarbon, sorption capacity, iodine-organic complex fertilizer, increasing fertility, cleaning from oil pollution.

Топырақтың құнарлылығын арттыру және мұнайды ластаудан тазарту үшін өсімдік пирокөмірді сорбенттерін қолдану

А.Н. Сабитов^{1,2*}, Е.О. Досжанов^{1,2}, Ж.М. Жандосов¹, А.Р. Керімқұлова², К.А. Саурықова^{1,2}, Ж.М. Басығараев^{1,2}, О.М. Досжанов²

¹Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр көш., 172, Алматы, Қазақстан

²Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, әл-Фараби даңғ. 71, Алматы, Қазақстан

АҢДАТПА

Соңғы жылдары пирокөмір топырақтың сапасын жақсарту саласында кеңінен қолданылуда. Пирокөмірді қосу топырақ тығыздығының тиімді төмендеуіне және топырақ жамылғысының құнарлылығының артуына әкелді. Бұл жұмыста әр түрлі өсімдік шикізатының қалдықтарынан – өрік дәнінен, бидай сабанынан, күріш қауызынан, қамыс сабағынан және қарағай үгінділерінен алынған пирокөмірдің физика-химиялық қасиеттері зерттелді. Йод пен көмірсутектерге қатысты сыйымдылығы, кеуектілігі, көлемдік тығыздығы, бөлшектердің мөлшерінің таралуы, элементтік құрамы сияқты сипаттамалары анықталды. Барретт-Джойнер-Халенда әдісін, сондай-ақ Дубинин-Радушкевич теңдеуін пайдалана отырып, пирокөміртекті үлгілердегі азоттың сорбция изотермалары бойынша тәжірибелік мәліметтерді есептеу талдауы қарағай үгінділерінен, өрік дәндері мен күріш қауызынан алынған пирокөміртекті үлгілердің дамыған меншіктік бетінің ауданы барын, сонымен қатар микро- және мезокеуектердің болуын көрсетті. Микрокеуектердің максималды көлемі қарағай үгінділерінен алынған пи-

ролитикалық көмір үлгілерінде анықталды және $0,58 \text{ см}^3/\text{г}$ құрады. Топырақтың құнарлылығын арттыру мақсатында күрделі органикалық тыңайтқышты сорбциялау үшін ең жоғары йод мөлшері $51,23\%$ өрік дәнінен алынған пирокөміртек үлгілері пайдаланылды. Егістік жағдайында күріш қауызынан алынған пирокөмірді 16 күн бойы сынау топырақтың мұнайдан тазарту көрсеткіші $67,1\%$ жетуге мүмкіндік тудырғанын көрсетті.

Өсімдік тектес пирокөміртектің барлық үлгілері Атырау облысы Исатай ауданындағы Жаңата-лап кен орны маңындағы мұнаймен ластанған аумақтарды тазарту үшін далалық сынақтарда сыналды.

Түйін сөздер: пирокөміртек, сорбциялық қабілеті, йодты-органикалық кешенді тыңайтқыш, құнарлылықты арттыру, мұнай ластануынан тазарту.