

Прилагане на бяла пепел от оризови люспи като мелиорант на кислена почва от Бургаски регион

Веляна Георгиева, Златина Николова, Мариана Тавлиева

Use of white husk ash as ameliorant of acid soil from Burgas region Soil acidity is physicochemical characteristic that strongly affect the quality and quantity of the crops from agricultural lands. The pH decrease of soils is due to a variety of sources such as natural processes, i.e. erosion, leaching, etc. and anthropogenic influences from industrial enterprises, acid rains and the application of nitrogen fertilizers. Acid soils are usually characterized by high concentrations of toxic for plants grow ions, i.e. aluminum, manganese and hydrogen, which content should be decreased. This can be achieved by the application of different meliorants. The most commonly used acid soils enhancer is the lime. Its application increases the pH of the soil and the concentrations of calcium, magnesium, molybdenum, etc, and decreases the concentrations and the toxic effects of the soluble ions of aluminum and manganese. Nevertheless, this meliorant affects only the upper layers of the soil. In order to be effective in depth and to improve the underlying soil layers characteristics, the application of lime should be accompanied by special treatments and operations which increase the total cost of the meliorative treatment. Other, widely used enhancers are the natural phosphate and silicate materials, which drawbacks are mainly related to their high price due the shipping cost from the relevant field. However, since the natural sources are exhaustible and in some cases expensive, the researchers explore and test different low cost materials as soil enhancers, i.e. waste products from cement industry and biochars produced from vegetable and non-vegetable biomass wastes and sludges. Most of the studies investigate the influence of the chemical composition of the new meliorants, which is defined from the type of the biomass precursors and pyrolysis conditions, on the physicochemical properties of the soils. Indeed, when choosing alternative soil enhancer it is necessary to be carried out studies on their full characterization and their impact on acid toxicity of soils.

The aim of the current study is to investigate the suitability of white ash, obtained after pyrolysis of rice husks (a waste product of rice milling process) in an oxidizing atmosphere, as an alternative meliorant appropriate for reduction of toxic acidity of soil from the Burgas region.

Key words: Acid Soil, White Rice Husk Ash, Alternative ameliorant

ВЪВЕДЕНИЕ

Киселинността на почвите е физикохимична характеристика, която оказва силно влияние върху качеството на продукцията и добива от земеделските земи. Понижаване стойността на рН на почвения разтвор се дължи на различни източници като природни процеси – ерозия и излужване [1], антропогенно влияние – индустриални предприятия, както и киселинните дъждове и прилагането на азотни торове. Вкислените почви се характеризират с високо съдържанието на йоните на алуминия, мангана и водорода [1–3] и за намаляване на токсичния им ефект върху растенията се прилагат различни мелиоранти. В продължение на години като подобрител на вкислени почви се ползва вар. Тя повишава стойността на рН, намалява концентрацията на разтворимите йони на алуминия и мангана и увеличава съдържанието на калций, магнезий, молибден и др. Установено е, че този мелиорант е подходящ за по-горните слоеве на почвата и не се постига намаляване на токсичния ефект за по-долните слоеве, поради което е необходимо прилагане на специална обработка, която осъществява мелиоративните дейности [4-6]. Други използвани мелиоранти са природни фосфати и силикатни материали – гипс, фосфогипс [7], чиито недостатъци са свързани основно с по-високата им цена поради доставка от съответното находище. Всички природни източници са изчерпаеми и се търсят алтернативни техни заместители. За вкислени почви са проведени проучвания с отпадни продукти от циментовата промишленост [6], които намаляват киселинността на изследваната почва и алуминиевата токсичност. Друг алтернативен подобрител на вкислени почви е биовъглен [8], който се получава от различни източници на органична материя като отпадъци от дърводобив, селско стопанство, утайки от хартиената промишленост и др. Изследва се обстойно отношението между химичния състав, типа на биомасата и условия на пиролиза на изследваните нови мелиоранти, тъй като тези техни характеристики дават

отражение върху физикохимичните свойства на почвите. При избор на алтернативен мелиорант е необходимо предварително да се проведат изследвания за пълното му охарактеризиране и влияние върху киселинната токсичност на почвите.

Целта на настоящата работа е да се изследва пригодността на бяла пепел от оризови люспи, получена при преработката на отпадък от оризопреработването, като алтернативен мелиорант за намаляване токсичната киселинност на почва от Бургаски регион.

МЕТОДИ И МАТЕРИАЛИ

За провеждане на настоящото изследване е прилагана почва от с. Подвис, която е пробонабрана и обработена съгласно БДС ISO 11464 [9]. Бяла пепел е получена при пиролиза на сурови оризови люспи от региона на гр. Пазарджик в кислородна среда на пилотна инсталация с реактор „кипящ слой” [10].

За определяне на стойностите на рН и на обменните йони съгласно БДС 17.4.4.07-97 и са проведени анализи на изследваната почвена проба, бялата пепел от оризови люспи и на серия от смеси от двете в хидролитично неутрална сол – 1М KCl при съотношение 1:2.5 [11]. При изследванията е използван рН-метър 7110 на фирма Inolab. Съгласно стандарта БДС EN 12457-част 4 [12] се елуира почвата от с. Подвис и бяла пепел от оризови люспи при «меки» условия на екстракция в съотношение течност-твърдо вещество 10:1 в продължение на 24 часа и собствено рН и получените елуати са анализирани за съдържание на тежки метали по метода на масспектрометрията с индуктивно свързана плазма съгласно БДС EN ISO 17294-2/2005 [12] с апарат ICP-MS на фирма Agilent 7500. Приложено е киселинно разлагане на изследваните обекти в царска вода в микровълнова система Milestone ETHOS TC за определяне на Na, K, Ca и Mg с апарат ICP-MS на фирма Agilent 7500 [13].

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

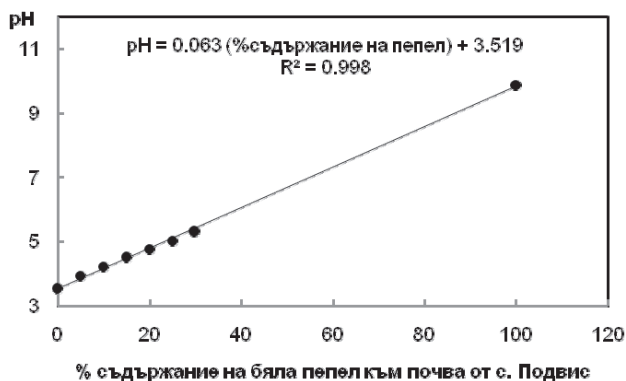
След проведени изследвания на почвите в Бургаски регион [13] се установи, че разпространението на кисели почви е обхванало и изследвания район. От всички изследвани обекти с най-изявена киселинна токсичност е пробата от с. Подвис, поради което се взе нова проба от същия обект за настоящото изследване. В таблица 1 са представени и сравнени резултатите от физикохимичните изследвания на пробите от 2014 г. и 2015 г.

Таблица 1. Физикохимични характеристики на почва от с. Подвис за 2014 г. и 2015 г.

Физикохимични характеристики, mequ/100g почва	2014		2015	
	0-20 cm	20-40 cm	0-20 cm	20-40 cm
pH	4.130	4.080	4.150	3.510
$C_{Ca^{2+}}$ mequ/100g почва	7.574	8.593	7.654	8.673
$C_{Mg^{2+}}$ mequ/100g почва	0.128	1.154	0.128	1.154
$C_{Al^{3+}}$ mequ/100g почва	0.298	0.349	1.298	1.490
C_{H^+} mequ/100g почва	0.010	0.015	0.011	0.019
$C_{Mn^{2+}}$ mequ/100g почва	0.007	0.003	650.0	997.0
$V_3, \%$	96.1	96.4	1.181	0.975

От таблицата се вижда, че стойността на рН на пробата от тази година с дълбочина 20-40 см е силно понижена в сравнение с предходната. В сравнение с миналата година концентрацията на Mn^{2+} и Al^{3+} йоните в пробите от двете дълбочини се е увеличила многократно. Добавена е стойността на наситеността на постоянните сорбционни позиции с лесноподвижни обменни бази по Палавеев и Тотев $V_3\%$ [13], която служи като критерий за определяне на степента на варопотребност при отглеждане на устойчиви земеделски култури. Прави впечатление огромната разлика в стойностите на тази характеристика между двете наблюдавани години. Изследваната почва е от обработваема площ, поради тази причина трябва да се отбележи, че при предходната година необходимостта от мелиоративни дейности за устойчиви земеделски култури е била слаба, то в последната година тя е нарастна до силна. За настоящото изследване се подбра почвената проба с дълбочина от 20-40 см, тъй като е с изключително вредна киселинност.

В оризопреработваща промишленост огромен проблем се явяват суровите оризови люспи, които се получават в огромни количества, а са неприложими за храна на животните и гориво. При пиролиза в присъствие на кислород в пилотна инсталация с реактор „кпящ слой“ от суровите оризови люспи се получава т. нар. „бяла“ пепел. Полученият материал съдържа почти чист SiO_2 , алкалоземни и алкални оксиди. Известно е, че като мелиоранти се прилагат алкалоземни оксиди, както и силикатни материали, поради наличието на тези вещества в състава на получения продукт се предполага, че може да притежава свойства на подобрител на кислена почва. По тази причина се приготвят извлеци на серия от смес от бяла пепел от оризови люспи и почва в хидролитично неутрална сол – 1М KCl при съотношение 1:2.5, като резултатите са представени на фиг. 1.



Фиг. 1. Влияние процентното съдържанието на бяла пепел от оризови люспи върху рН на солевия извлек на почва от с. Подвис

От фигурата се вижда, че с увеличаване съдържанието на бялата пепел линейно нараства стойността на рН на пригответените извлеци. Съгласно БДС 17.4.4.07-97 [11] проби, чиято стойност на рН е над 5.0, не се анализират за съдържание на обменни катиони. Приема се, че слабо киселената почва не влияе отрицателно върху растежа и развитието на растенията. При 25 масови процента от бялата пепел от оризови люспи се достига стойност на рН, съответстваща на неутрална реакция на почвата.

При напояване или промускване на дъждовна вода в почвата попадат различни вещества, чийто състав и съдържание е от съществено значение за растенията. За получаване на тази информация се провежда елуиране съгласно стандарта БДС EN 12457-част 4 при «меки» условия на екстракция в съотношение течност към твърдо вещество 10 към 1 в продължение на 24 часа и собствено рН. Полученият елуат се анализира по метода на масспектрометрията с индуктивно свързана плазма съгласно БДС EN ISO 17294-2/2005 [12], като резултатите и нормите за условията и изискванията за оползотворяване и обезвреждане на отпадъци съгласно наредба 6/27.08.2013 г. са представени в таблица 2.

Таблица 2. Съдържание на химични елементи в елуати от почва и бяла пепел от оризови люспи

Химичен елемент	Елуат бяла пепел, mg/kg	Елуат вкислена почва от с. Подвис, mg/kg	Норми за оползотворяване и обезвреждане на отпадъци, mg/kg
Na	237.3	66.8	-
Al	0.400	24.5	-
K	510.0	44.5	-
V	0.949	<0.010	-
Cr	0.500	<0.010	0.5
Mn	3.74	0.880	-
Fe	14.3	25.8	-
Co	0.126	0.060	-
Ni	0.060	0.210	0.4
Cu	<0.100	0.120	2
Zn	0.460	0.290	4
As	0.490	<0.010	0.5
Se	0.040	<0.010	0.1
Mo	0.496	0.040	0.5
Cd	<0.010	<0.010	0.04
Sb	0.070	0.060	0.06
Ba	0.180	0.280	20
Pb	<0.100	<0.100	0.5

От таблицата се вижда, че съдържанието на алкалните метали, цинка, селена и молибдена в елуата на бялата пепел от оризови люспи е по-високо в сравнение с този на почвата. Молибденът и селенът са важни за растежа и развитието на растенията микроелементи. Внасянето на този материал в кисели почви под формата на мелиорант ще доведе не само до намаляване на вредната киселинността на почвата, но ще я обогати с необходими за земеделските култури елементи. Елуатът на изследвания продукт от термичното разлагане на оризовите люспи отговаря на условията и изискванията за оползотворяване и обезвреждане на отпадъци.

ИЗВОДИ

В заключение може да се каже, че изследвата почва от с. Подвис е трайно вкислена, което се дължи най-вече на Mn^{2+} йоните. Охарактеризиран е продуктът от термичното разлагане на отпадък от оризопреработващата промишленост и е установена линейна зависимост между рН на солевите му извлеци с почва и

процентното му съдържание. Изследваната бяла пепел отговарят на условията и изискванията за оползотворяване и обезвреждане на отпадъци съгласно наредба 6/27.08.2013 г. и е подходяща за приложение като мелиорант.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Naramabuye, F.-X., Thesiss: Use of organic amendments as meliorants for soil acidity in laboratory and field experiments, University of Kwazulu-Natal, Republic of South Africa, 2004.

[2] Upjohn, B., G. Fenton, M. Conyers. Soil acidity and liming. New South Wales: Agfact AC.19, 3rd edition, 2005.

[3] Parker, W., Break crops being sown onto unsuitable soils, unsuspectingly. WA Crop Updates : Convened by GIWA, 2014, 1-5.

[4] Noble, A. D., P. J. Randall, T. R. James, Evaluation of two coal-derived organic products in ameliorating surface and subsurface soil acidity, European Journal of Soil Science, 1995, 46, 65-15

[5] Никова, И., Дисертация: Физико-химична оценка и мелиорация на кисели почви, София, 2008.

[6] Ngane, E. B., A. S. Tening, E. E. Ehabe, F. Tchuenteu, Potentials of some cement by-products for liming of an acid soil in the humid zone of South-Western Cameroon, Agriculture and Biology of North America, 2012, 3(8), 326-331.

[7] Ali, M.T.,S.H. Shahram, Converter slag as a liming agent in the amelioration of acidic soils, Int. J. Agri. Biol., 2007, 9(5), 715-720.

[8] Singh, B., B. P. Singh, A. L. Cowie, Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment, Australian Journal of Soil Research, 2010, 48, 516–525.

[9] Български Държавен Стандарт, Качество на почвите. Предварителна подготовка на пробите за физико-химичен анализ, БДС ISO 11464, 2012.

[10] Genieva, S., S. Turmanova, A. Dimitrov, P. Petkov, L. Vlaev, Thermal degradation of rice husks on a pilot plant, Utilization of the products as adsorbents for oil spill cleanup, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2012, 110, 111–118.

[11] Български Държавен Стандарт, Опазване на природата. Почви. Метод за определяне на вредна киселинност. 17.4.4.07-97, 1997.

[12] Български Държавен Стандарт, Качество на водата. Приложение на масспектрометрията с индуктивно свързана плазма (ICP-MS). Част 2: Определяне на 62 елемента БДС EN ISO 17294-2/2005

[13] Cheranova, L., Z. Aneva, V. Simeonov, Evaluation of aqua regia microwave-assisted digestion procedures for metal elements determination in environmental samples by FAAS and ICP-MS, Ecol. Chem. Eng., 2008,16(6), 505-519.

[14] Георгиева, В., М. Тавлиева, Д. Кирчева, Обследване на киселини почви в Бургаски регион, Научни трудове на Русенския университет, 2014, том 53, серия 10.1, 148–152.

За контакти:

Доц. д-р Веляна Георгиева Топалска, Катедра “Физикохимия и Органична химия”, Университет “Проф. д-р Асен Златаров” – Бургас, тел.: 056-714 404, e-mail: velyana_topalska@btu.bg

Златина Николова, старши експерт, Регионална лаборатория – Бургас към Изпълнителна агенция по опазване на околната среда, София

Гл. ас. д-р Мариана Петкова Тавлиева, Катедра “Физикохимия и Органична химия”, Университет “Проф. д-р Асен Златаров” – Бургас, тел.: 056-714 404, e-mail: mariana_tavlieva@btu.bg

Докладът е рецензиран