АКТИВИЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ БИОЧАРА, ПОЛУЧАЕМОГО ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ, ДЛЯ РЕМЕДИАЦИИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ

И.П. Лобзенко, Т.М. Минкина, М.В. Бурачевская, Т.В. Бауэр, С.С. Манджиева

ФГАУ ВО «Южный федеральный университет», Ростов-на-Дону, Россия

Введение

В настоящее время химическая деградация почв вследствие их загрязнения является очень важной проблемой всего человечества. Это отражено прежде всего в Целях устойчивого развития, определённых Генеральной Ассамблеей ООН в 2015 году [1]. В связи с этим остро становится вопрос борьбы с химическим загрязнением почв.

Из-за высокой сорбционной активности, углеродистые сорбенты всё чаще используются как для разделения и фильтрации газовых и водных сред, так и для очистки почв от химического загрязнения [2, 3]. При использовании в почвах сорбенты связывают подвижные соединения поллютантов, снижая их токсическое воздействие на объекты экосистемы. Всё большее внимание исследователей заслуживает биоуголь (биочар), полученный как из древесного, так и из не древесного сырья. Применение биочара в почвах способствует улучшению влагоудерживающей способности почв, улучшает порозность, способствует сокращению выбросов N_2O в атмосферу, повышает урожайность сельскохозяйственных культур, увеличивает численность почвенных микроорганизмов, что позволяет применять биоугли в качестве «зелёных» удобрений [2, 4].

Биочар получают преимущественно путём пиролиза растительного сырья. Наиболее распространённым сырьём является древесина, однако отмечается, что для получения данных сорбентов подходят практически любые растительные отходы [2, 4]. Для Ростовской области выгодным является получение биоугля из лозги подсолнечника. Подсолнечник является одной из основных культур нашего региона, занимая 1/3 посевных площадей, что приводит к накоплению лозги в размере до 300 тыс. тонн/год [5]. Исследования показали, что биоуголь, полученный из лозги подсолнечника, обладает высокой площадью поверхности, имеет развитую систему пор и содержит большое разнообразие поверхностных функциональных групп, что делает его эффективным сорбентом для восстановления загрязнённых почв [6, 7]. Тем не менее, по своим структурным характеристикам и эффективности сорбции он несколько уступает древесному биоуглю [7]. В связи с чем, цель работы состояла в улучшении сорбционных свойств биочара из лозги подсолнечника.

Как показывают многие исследования, распространённые способы активации в парогазовой среде мало пригодны для модификации углеродистого сырья, полученного из растительных отходов [3]. Следовательно, важным вопросом является изучение путей модификации углей и активации их поверхности. Был предложен электро-химический путь модификации биочара из морских водорослей с последующей температурной активацией [8]. Данный процесс способствует появлению на поверхности сорбентов прочно связанных с ней новых кристаллических структур, что увеличивает как площадь поверхности угля, так и его сорбционную способность по отношению к тяжёлым металлам. Некоторые исследователи рассказывают о модификации поверхности биочаров различными соединениями Fe [9]. Такая модификация не только увеличивает удельную площадь поверхности, но ещё и придаёт сорбентам магнитные свойства. Кроме того, модификация железом увеличивает сорбцию соединений металлов в разы за счёт образования дополнительных комплексов с Fe-содержащими функциональными группами. Имеется также целый ряд технологий «металлической» модификации биоуглей, в основе которой лежит встраивание в их поверхность соединений других металлов (например, Mg, Al, Zn или Mn). Однако, эти технологии требуют наличия определённого оборудования и сильно удорожают процесс модификации биоуглей [10].

Более релевантным является использование химической активации с помощью растворов минеральных кислот и щелочей [3, 10]. Данные методы способствуют развитию микропористой структуры сорбентов, а также увеличению их удельной площади поверхности. Известно, что степень увеличения сорбционных характеристик зависит не только от исходного материала биоугля, но и от вида реактива, используемого для обработки. Так, многие исследователи сходятся на том, что для модификации биочаров, полученных путём пиролиза с/х отходов подходят KOH и HCl [10, 11].

При этом важно также и соотношение реагента и сорбента. Чесноков и др. [3] показывают, что при увеличении соотношения сорбент / щёлочь от 1:1 до 1:5 происходит весьма значительное увеличение площади поверхности биоугля. Увеличение же соотношения до 1:7 вызывало заметное снижение площади поверхности. Минеральные кислоты и щёлочи способствуют выносу неразложившегося при пиролизе лигнина и масляных остатков из пор сорбента, тем самым освобождая их и увеличивая площадь поверхности и пористость угля.

В настоящем исследовании рассмотрено влияние различных обработок на площадь поверхности биочара из луги подсолнечника, изготовленный по авторской технологии.

Материалы и методы

Биочар для исследования был получен по авторской технологии ступенчатого пиролиза при конечной температуре 600 °С, время обработки при конечной температуре составило 45 мин, скорость нагрева 11 °С/мин. полученный биочар был измельчён и просеян через сито с диаметром отверстий 0,5 мм. Далее по 4 г. сорбента было помещено в колбы, к ним были добавлены 20 мл 0,3Н HCl (образец ВСА), 20 мл 0,3Н КОН (образец ВСВ) и 20 мл дистиллированной воды (образец ВСW). Далее образцы встряхивались на шейкере в течение 1 часа, после чего отстаивались в течение 16 часов. Затем проводилось центрифугирование образцов и их промывка дистиллированной водой до нейтральных значений рН в супернатанте после промывки. Полученные таким образом модифицированные угли сушились в сушильном шкафу при температуре 80 °С в течение 3 часов. Далее перетёртые образцы подвергались анализу по методу определения низкотемпературной сорбции азота на волюметрическом анализаторе «ASAP 2020». Расчет поверхности осуществлен методом Брунауэра – Эммета – Теллера (ВЕТ) по N₂ в диапазоне равновесных значений P/P0=0,05–0,33. Полученные результаты сравнивались с площадью поверхности биоугля из древесины фирмы «ДианАгро» (образец Wood) и необработанным вариантом (образец SFBC).

Результаты и обсуждение

Установлено, что биоугли, полученные путём пиролиза, наследуют биоморфную структуру сырья [12, 13]. Таким образом, исходный материал влияет на такие характеристики биоугля, как удельная площадь поверхности, соотношение и объём пор различного размера, что определяет во многом их сорбционные характеристики [13]. Однако, структурные характеристики определяются также и условиями пиролиза [14]. При увеличении конечной температуры пиролиза, скорости нагрева и времени выдержки увеличивается и площадь поверхности, но при этом уменьшается масса получаемого продукта. Также выход биочара уменьшается при увеличении скорости нагрева свыше 18 °С/мин, так как такой пиролиз уже характеризуется, как быстрый [14]. Также, увеличение конечной температуры пиролиза приводит к физическому разрушению сорбента на микроблоки, что негативно сказывается как на поровом пространстве, так и на площади поверхности [15]. В нашем случае биочар из луги подсолнечника изготовлен с подбором таких условий пиролиза, которые обеспечивают ему наибольшую площадь поверхности. Тем не менее, биочар из древесины обладает большей площадью поверхности в силу особенностей исходного сырья (табл. 1).

Таблица 1. Удельная площадь поверхности биоуглей

Образец	Вид обработки	Удельная площадь поверхности ВЕТ, м ² /г
BCV	20 мл 0,3Н КОН, 1 ч. на шейкере, 16 ч. выдержка	561,3 м ² /г
BCW	20 мл дист. воды, 1 ч. на шейкере, 16 ч. выдержка	542,2 м ² /г
BCA	20 мл 0,3Н HCl, 1 ч. на шейкере, 16 ч. выдержка	227,5 м ² /г
Wood	–	511,8 м ² /г
SFBC	–	213,1 м ² /г

В исследовании были применены обработки, которые помогли повысить удельную площадь поверхности биочара из луги подсолнечника (табл. 1). Наибольшее увеличение наблюдалось при обработке биоугля 0,3Н КОН: удельная площадь поверхности биочара увеличилась в 2,5 раза по сравнению с исходным образцом и в 1,7 раза по сравнению с древесным биоуглём. Обработка биочара дистиллированной водой также увеличила площадь поверхности в 2,5 раза, лишь немного уступая обработке щёлочью.

Вероятнее всего, продукты неполного разложения лигнина, содержащиеся в порах биочара из лужки подсолнечника, а также оставшиеся в порах масла вступили в реакции водного и щелочного гидролиза, частично или полностью разложившись, что и способствовало столь активному их удалению из порового пространства биочара. Однако обработка кислотой не дала значительных изменений в площади поверхности биочара. Вероятно, гидролиза продуктов термического разложения лигнина не происходило из-за неподходящей для этого кислотности ($\text{pH} = 1,4$).

Выводы

Из-за высоких значений площади поверхности биочары являются потенциально эффективными сорбентами для уменьшения последствий химического загрязнения почв. Установлено, что для модификации биочара из лужки подсолнечника более всего подходит обработка 0,III КОН и дистиллированной водой в соотношении 1:5. При данных обработках наблюдалось увеличение площади поверхности биоуглей за счёт разложения остаточных продуктов пиролиза. Стоит отметить, что в щелочной среде происходило более полное разложение продуктов пиролиза, чем в нейтральных и тем более, кислых средах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта Министерства науки и высшего образования РФ по поддержке молодежной лаборатории "Агробиотехнологии для повышения плодородия почв и качества сельскохозяйственной продукции" в рамках программы развития межрегионального научно-образовательного центра Юга России (№ ЛабНОЦ-21-01АБ, FENW-2021-0014) и программы стратегического академического лидерства Южного федерального университета ("Приоритет 2030")".

Литература

1. Сахаров А.Г., Колмар О.И. Перспективы реализации Целей устойчивого развития ООН в России // Вестник международных организаций: образование, наука, новая экономика. – 2019. – Т. 14. – №. 1. – С. 189–206.
2. Копчик Г.Н. Современные подходы к ремедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами (обзор литературы) // Почвоведение. – 2014. – №. 7. – С. 851–851.
3. Чесноков Н.В., Микова Н.М., Иванов И.П., Кузнецов Б.Н. Получение углеродных сорбентов химической модификацией ископаемых углей и растительной биомассы // Журнал сибирского федерального университета. Химия. – 2014. – Т. 7. – №. 1. – С. 42–53.
4. Sun Y., Wang T., Bai L., Han C., Sun X. Application of biochar-based materials for remediation of arsenic contaminated soil and water: Preparation, modification, and mechanisms // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2022. – С. 108292.
5. Бурачевская М.В. и др. Влияние биочара на адсорбционную способность чернозема обыкновенного при загрязнении медью // Почва как связующее звено функционирования природных и антропогенно-преобразованных экосистем. 2021. С. 343–346.
6. Sushkova S. et al. Influence of carbon-containing and mineral sorbents on the toxicity of soil contaminated with benzo[a]pyrene during phytotesting // Environmental geochemistry and health. 2021.
7. Лобзенко И.П., Бауэр Т.В., Манджиева С.С., Сушкова С.Н., Минкина Т.М. Оценка влияния биочара на фитотоксичность чернозёма обыкновенного, загрязнённого медью // Состояние и перспективы развития агропромышленного комплекса. – 2020. – С. 181–184.
8. Jung K.W., Hwang M.J., Jeong T.U., Ahn K.H. A novel approach for preparation of modified-biochar derived from marine macroalgae: dual purpose electro-modification for improvement of surface area and metal impregnation // Bioresource technology. – 2015. – Т. 191. – С. 342–345.
9. Wang G., Peng C., Tariq M., Lin S., Wan J., Liang W., Zhang L. Mechanistic insight and bifunctional study of a sulfide Fe₃O₄ coated biochar composite for efficient As (III) and Pb (II) immobilization in soils // Environmental Pollution. – 2022. – Т. 293. – С. 118587.
10. Godwin P.M., Pan Y., Xiao H., Afzal M.T. Progress in preparation and application of modified biochar for improving heavy metal ion removal from wastewater // Journal of Bioresources and Bioproducts. – 2019. – Т. 4. – №. 1. – С. 31–42.
11. Hu J., Zhou X., Shi Y., Wang X., Li H. Enhancing biochar sorption properties through self-templating strategy and ultrasonic fore-modified pre-treatment: Characteristic, kinetic and mechanism studies // Science of The Total Environment. – 2021. – Т. 769. – С. 144574.
12. Wang X., Li Y., Wang H., Wang Y., Biswas A., Wai Chau H., Liang J., Zhang F., Bai Y., Wu S., Chen J., Liu H., Yang G., Pulatov A. Targeted biochar application alters physical, chemical, hydrological and thermal properties of salt-affected soils under cotton-sugarbeet intercropping // CATENA. – 2022. – Т. 216. – С. 106414.
13. Kim, P., Johnson, A., Edmunds, C.W., Radosevich, M., Vogt, F., Rials, T.G., Labbé, N. (2011). Surface functionality and carbon structures in lignocellulosic-derived biochars produced by fast pyrolysis. Energy & fuels, 25(10), 4693–4703.
14. Jafri, N., Wong, W.Y., Doshi, V., Yoon, L.W., Cheah, K.H. A review on production and characterization of biochars for application in direct carbon fuel cells // Process safety and environmental protection. – 2018. – Т. 118. – С. 152–166.
15. Горовцов А.В. и др. Получение биоуглей с заданными характеристиками пористой структуры и перспективы их применения в сельском хозяйстве // Актуальные вопросы развития отраслей сельского хозяйства: теория и практика. 2019. С. 33–40.