

## ИЗСЛЕДВАНЕ ВЛИЯНИЕТО НА ЧЕРНАТА ПЕПЕЛ ОТ ОРИЗОВИ ЛЮСПИ ВЪРХУ КИСЕЛИННАТА ТОКСИЧНОСТ НА ПОЧВА ОТ БУРГАСКИ РЕГИОН

Веляна Георгиева<sup>1</sup>, Люба Чепанова<sup>2</sup>, Златина Николова<sup>2</sup>, Мариана Тавлиева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Университет „Проф. д-р Асен Златаров“, Катедра „Физикохимия и Органична химия“,  
8010 Бургас, България

<sup>2</sup>Регионална лаборатория – Бургас към Изпълнителна агенция по опазване на околната  
среда, София

E-mail: velyana\_topalska@btu.bg

## STUDY OF THE EFFECT OF BLACK RICE HUSK ASH ON ACID TOXICITY OF SOIL FROM BURGAS REGION

Velyana Georgieva<sup>1</sup>, Luba Chepanova<sup>2</sup>, Zlatina Nikolova<sup>2</sup>, Mariana Tavlieva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Asen Zlatarov University, Department of Physical Chemistry, 8010 Burgas, Bulgaria

<sup>2</sup>Regional laboratory – Burgas, Executive Environment Agency, Sofia

E-mail: velyana\_topalska@btu.bg

### ABSTRACT

In the world practice are applied different ameliorative measures for improving the soil quality and fertility depending on the type and degree of deviation in the physicochemical composition, as well as the requirements for the crops grown in the region. An important feature of the physicochemical composition of the soils is their acidity since its increase influences on the growth and development of plants. The acidified soils are environmental problem as sources of pollution are the acid rain, the application of nitrogen fertilizers, industrial waste containing sulfur and nitrogen compounds, and the intensive motor traffic. The toxic effect of acid soils is lowered by the application of improvers such as alkaline earth carbonates and oxides, natural rock phosphate, silicate materials, and waste materials from various industries as saturated lime, basic slag from the iron and steel industry and waste products from the cement industry.

It was studied a new ameliorant – black rice husk ash obtained from the processing of waste from rice milling process, as well as its influence onto the toxic acidity of a soil from the Burgas region. It has been found that the black rice husk ash may be successfully used as an enhancer for acid soils, thus solving two environmental problems – the utilization of waste from rice production and restoration of the acid balance of the soil.

*Keywords:* acid soil toxicity, black rice husk ash, alternative ameliorant

### ВЪВЕДЕНИЕ

В световната практика за подобряване качествата и плодородието на почвите се прилагат различни мелиоративни мерки в зависимост от степента и вида на отклонението във физикохимичния им състав, както и от изискванията към културите, които се отглеждат в дадения регион. Важна характеристика на физикохимичния състав на почвите е тяхната киселинност, тъй като повишаването ѝ влияе силно на растежа и развитието на растенията. Екологичен проблем представляват вкислените почви, като източници на замърсяване са киселинните дъждове, прилагането на азотни торове, промишлени отпадни серни и азотни съединения и интензивния автомобилен трафик. Киселинната токсичност на почвите върху растенията се дължи на увеличено съдържание на лесно подвижните форми на алуминия, мангана и водорода [1–3]. Токсичният ефект на вкислените почви се понижава чрез прилагането на подобрители като алкалоземни карбонати и оксиди [4,5], природни фосфорити, силикатни материали; внедряват се и отпадни материали от различни производства като сатурачна вар [4], основна шлака от черната металургия, отпадъчни продукти от циментовата промишленост [6,7] и седименти от Черно море [3].

Основните недостатъци на алколоземните карбонати и оксиди са: липсата на буферен капацитет, поради което не осигуряват дългосрочно стабилизиране на реакцията на почвата; високи разходи за мелиоративните действия, както и необходимостта от предварителното им смилане, тъй като частици с размер над 0.25 mm не са способни да неутрализират киселата реакция на почвите [3].

Всички природни мелиоранти се изчерпват с времето и трябва да се търсят и охарактеризират алтернативни подобрители, които да са деривати или отпадни продукти от различни производства и допълнително замърсяват околната среда. По този начин се решават два екологични проблема – оползотворяване на отпадъци и подобряване на киселинно-алкалния баланс в почвите.

В тази връзка целта на настоящата работа е изследване пригодността на черна пепел от оризови люспи, получена при преработката на отпадък от оризопреработването, като алтернативен мелиорант за намаляване токсичната киселинност на почва от Бургаски регион.

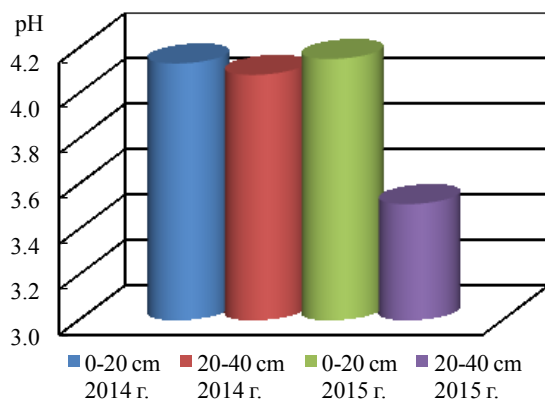
### ЕКСПЕРИМЕНТ

В настоящото изследване са проведени опити с почва от с. Подвис, която е пробонабрана и обработена съгласно БДС ISO 11464 [8]. Черната пепел от оризови люспи е получена при изгаряне на сурови оризови люспи от региона на гр. Пазарджик в инертна среда на пилотна инсталация с реактор „кипящ слой” [9].

Проведени са анализи на изследваната почвена проба, черната пепел от оризови люспи и на серия от смес от двете в хидролитично неутрална сол – 1M KCl при съотношение 1:2.5 за определяне на рН, както и за определяне на обменни йони на избраната почва съгласно БДС 17.4.4.07-97 [10]. За определяне на рН е използван рН-метър 7110 на фирма Inolab. Съгласно стандарта БДС EN 12457-част 4 [11] се елуира почвата от с. Подвис и черната пепел от оризови люспи при «меки» условия на екстракция в съотношение течност към твърдо вещество 10 към 1 в продължение на 24 часа и собствено рН и получените елуати са анализирани за съдържание на тежки метали по метода на маспектрометрията с индуктивно свързана плазма съгласно БДС EN ISO 17294-2/2005 [12] с апарат ICP-MS на фирма Agilent 7500.

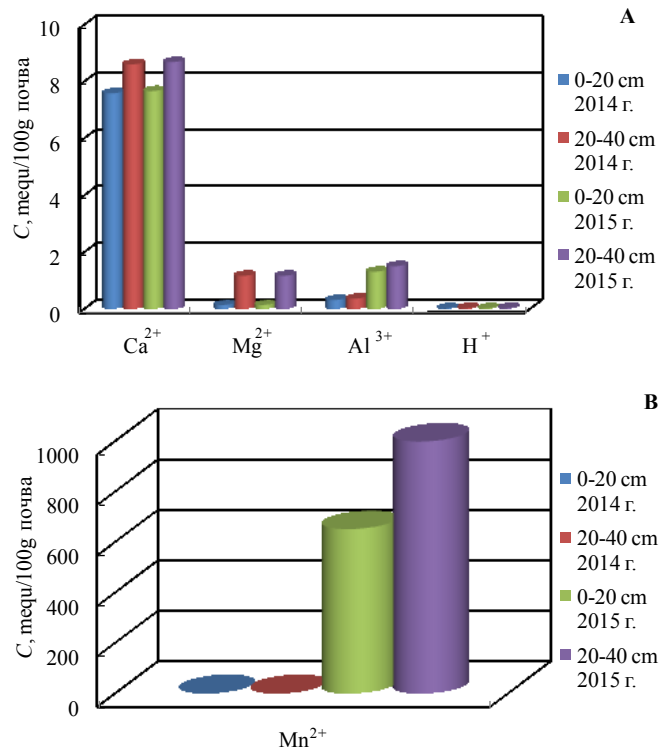
### РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

В наша предишна публикация [13] са изследвани почви от Бургаски регион и се установи, че пробонабраната почва от с. Подвис е със силно кисела почвена реакция според рН. По тази причина за настоящите изследвания е взета нова проба от с. Подвис, чиито стойностите на рН са сравнени с миналогодишните и са представени на фиг. 1.



**Фиг. 1.** Стойности на рН на почвени проби от с. Подвис в две дълбочини за 2014 г. и 2015 г.

От фиг.1. се вижда, че при пробата от 2015 г. с дълбочина от 20-40 см се наблюдава силно понижаване на стойността на рН. Проведени са анализи за определяне съдържанието на обменни йони с цел сравняване с миналогодишните данни, които са представени на фиг. 2.

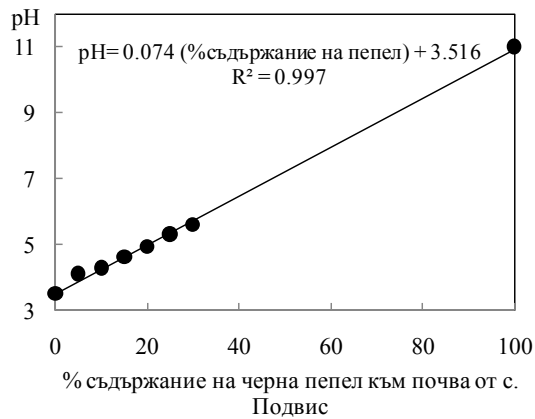


**Фиг. 2.** Съдържание на лесно подвижни катиони – концентрация на Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, H<sup>+</sup> (А) и на Mn<sup>2+</sup> (В) на почвени проби от с. Подвис в две дълбочини за 2014 г. и 2015 г.

От фиг. 2 се вижда, че съдържанието на Mn<sup>2+</sup> и Al<sup>3+</sup> йоните и в двете дълбочини за тази година е силно завишено. Това означава, че вредната киселинност на пробите от с. Подвис се дължи на тези йони. За настоящото изследване се подбра почвената проба с дълбочина от 20-40 см, тъй като е с най-изявена токсична киселинност.

За намаляване съдържанието на вредна киселинност се прилагат различни мелиоранти като CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, CaO, MgO, природни фосфорити, силикатни материали и др. В последните години се засили интересът към деривати и отпадни материали от различни производства, които се тестват и прилагат като подобрители на кисели почви.

Суровите оризови люспи се получават в огромни количества при обработката на ориз, но те са непригодни за храна на животните и гориво. При термичното им разлагане в азотна среда на пилотна инсталация с реактор „кипящ слой” се получава т. нар. „черна” пепел. Този продукт е с високо съдържание на аморфен SiO<sub>2</sub>, порест въглерод и алкалоземни и алкални оксиди. По тази причина се приготвят извлеци на серия от смес от черна пепел от оризови люспи и почва в хидролитично неутрална сол – 1M KCl при съотношение 1:2.5, като резултатите са представени на фиг. 3.



**Фиг. 3.** Влияние процентното съдържанието на черна пепел от оризови люспи върху рН на солевия извлек на почва от с. Подвис

От фигурата се вижда, че с увеличаване съдържанието на черната пепел линейно нараства стойността на рН на приготвените извлеци. Съгласно БДС 17.4.4.07-97 [10] проби, чиято стойност на рН е над 5.0 не се подлагат на анализ за обменни катиони, тъй като се счита, че слабо киселата реакция на почвата не оказва негативно влияние върху растенията. При 25 масови процента от черната пепел от оризови люспи се достига стойност на рН, съответстваща на неутрална реакция на почвата.

За допълнително охарактеризиране на изследвания отпадък се проведе 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. Чрез този метод се получава информация за съдържанието на различни компоненти в елуата, които биха попаднали в почвата при просмукване и циркулация на дъждовна вода или друга течност. 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 1.

**Таблица 1.** Съдържание на химични елементи в елуати от почва и черна пепел от оризови люспи

Химичен елемент	Елуат черна пепел, mg/kg	Елуат вкислена почва от с. Подвис, mg/kg	Норми за оползотворяване и обезвреждане на отпадъци, mg/kg
Na	116	66.8	-
Al	0.300	24.5	-
K	3.14	44.5	-
V	<0.010	<0.010	-
Cr	0.200	<0.010	0.5
Mn	2.06	0.880	-
Fe	13.9	25.8	-
Co	0.050	0.060	-
Ni	0.030	0.210	0.4
Cu	<0.100	0.120	2
Zn	0.930	0.290	4
As	0.150	<0.010	0.5
Se	<0.010	<0.010	0.1
Mo	0.110	0.040	0.5
Cd	<0.010	<0.010	0.04
Sb	0.060	0.060	0.06
Ba	0.150	0.280	20
Pb	<0.100	<0.100	0.5

От таблицата се вижда, че съдържанието на алкалните метали, желязото, мангана и цинка в елуата на черната пепел от оризови люспи е високо. При кисели почви с ниско съдържание на желязо прилагането на тези мелиоранти е от полза, тъй като ще се постигне понижаване на киселинността на почвата и ще се внесе допълнително този микроелемент, необходим за растежа и развитието на растенията. Във високо количество в този елуат са и алкалните метали, които са необходими макроелементи за растежа и развитието на растенията. 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 се наблюдава трайна тенденция на вкисляване на почвата от с. Подвис, чиято вредна киселинност се дължи не само на  $Al^{3+}$  йоните, а и на  $Mn^{2+}$  йоните. Тези два показателя трябва да се контролират занапред, за да се проследява динамиката на почвените процеси. 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 им съдържание. Изследваната черна 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. Upjohn, B., G. Fenton, M. Conyers, 2005. Soil acidity and liming. New South Wales: Agfact AC.19, 3rd edition
2. Parker, W., 2014. Break crops being sown onto unsuitable soils, unsuspectingly. WA Crop Updates : Convened by GIWA, 1-5.
3. Nikolov, N., 2014. Application of deep water black sea sediments (sapropels) for neutralization of soil acidity at different types of acidic soils, Journal of International Scientific Publications: Ecology & Safety, 8, 454-460.
4. Никова, И., 2008. Дисертация: Физико-химична оценка и мелиорация на кисели почви, София.
5. Ngane, E. B., A. S. Tening, E. E. Ehabe, F. Tchuenteu, 2012. 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, 3(8), 326-331
6. Oguntoyinbo, F. I., E. A. Aduayi, R. A. Sobulo, 1996. Effectiveness of some local liming materials in Nigeria as ameliorants of soil acidity, Journal of Plant Nutrition, 19, 999-1016.
7. Dann, P. R., B. S. Dear, R. B. Cunningham, 1989. Comparison of sewage ash, crushed limestone and cement kiln dust as ameliorants for acid soils, Australian Journal of Experimental Agriculture, 29(4), 541 – 549.
8. Български Държавен Стандарт, Качество на почвите. Предварителна подготовка на пробите за физико-химичен анализ, БДС ISO 11464, 2012.
9. Genieva, S., S. Turmanova, A. Dimitrov, P. Petkov, L. Vlaev, 2012. 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, 110, 111–118
10. Български Държавен Стандарт, Опазване на природата. Почви. Метод за определяне на вредна киселинност. 17.4.4.07-97, 1997.
11. Български Държавен Стандарт, Характеризиране на отпадъци. Излугване. Изпитване за съответствие при излугване на зърнести отпадъчни материали и утайки. Част 4: Едностепенно изпитване на определено количество при съотношение течност към твърдо вещество 10 l/kg за материали с големина на частиците под 10 mm (със или без намаляване на големината), БДС EN 12457-част 4, 2003.

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

13. Георгиева, В., М. Тавлиева, Д. Кирчева, Обследване на киселини почви в Бургаски регион, Научни трудове на Русенския университет - 2014, том 53, серия 10.1 (2014) 148–152.