

Результаты проекта на 10 января 2018 года

Объектом исследования являются экспериментальные образцы пироугля, полученные в лабораторных условиях при температурах 400-800°C и длительностях 1-4 часа.

Целью данного этапа работ являлись обоснование и выбор направления исследований и разработок, а также получение и оценка пироугля в лабораторных условиях.

На первом этапе работ проведен аналитический обзор современной научно-технической, нормативной и методической литературы в области получения и применения в агропроизводстве пироугля из различных источников. Проанализировано влияние температуры пиролиза и состава биомассы как основных факторов, определяющих почвоулучшительные свойства пироугля, его склонность к минерализации и взаимодействие с микробиологическим сообществом почв. Рассмотрены примеры режимов пиролиза и технологий карбонизации масс для получения помимо пироугля еще и жидкой фракции (биодизеля) и газообразных продуктов (сингаза). Отмечено влияние применения пироугля в обороте углерода и азота как мера, направленная на снижение выделения основных парниковых газов (закиси азота и диоксида углерода), запасание микроэлементов, создание благоприятных условий для развития почвенной микрофауны. Рассмотрены факторы, определяющие роль пироугля в ремедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами и органическими контаминантами. Выделены причины разнонаправленного влияния пироугля на урожайность ряда сельскохозяйственных культур и снабжение растений питательными веществами и микроэлементами, выявленными в ряде публикаций. Также представлены сведения о требованиях к почвам для возделывания культур, выбранных для мелкоделяночных и крупномасштабных экспериментов с внесением пироугля (пшеница, свекла и овес) и дана краткая характеристика точного земледелия для оценки ее совместимости с применением в агропроизводстве пироугля. Проведенный анализ литературы использован для обоснования цели проекта (применение пироугля из куриного помета в рамках концепции точечного земледелия при выращивании ряда сельскохозяйственных культур) и способов ее достижения.

Далее проведены патентные исследования по предметам: «пироуголь», «биочар», «(пироуголь) биочар как удобрение», «биоуголь», «биочар в качестве носителя микроорганизмов», «модификации с биочаром», «модификация пироугля», «точное земледелие», а также «biochar», «bio-char», «biochar complex», «biochar-based composition», «biochar-based fertilizer», «precision agriculture» в англоязычных источниках. Поиск патентов проводился с помощью информационного ресурса Google Patents, информационной базы

Европейского патентного ведомства и Всемирной организации интеллектуальной собственности. В результате поиска было обнаружено 52 документа, содержание которых являлось релевантным для исследуемой темы. В информационной базе Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам были выявлены 6 новейших устройств и изобретений, относящихся к области сельского хозяйства и агротехнологии, применяемых для получения пироугля, высушивания исходной биомассы для его получения, а также устройства в области точного (координатного) земледелия. Установлено, что основная часть разработок приходится на период 2016-2017 гг. Найденные зарегистрированные патенты, как правило, посвящены особенностям производства и способам получения пироугля (биочара), методам его внесения в почву, получению композитных удобрений из пироугля и другими видами сырья для улучшения физико-химических свойств почвы, различным модификациям в процессе его получения для увеличения восстановительного эффекта почв и тем самым, повышения урожайности сельскохозяйственных культур, а также системам и устройствам, применяемым в области точного (координатного) земледелия.

На следующем этапе работ обоснован выбор направления исследований и разработок. Главным основанием для выбора являлась необходимость достижения поставленной цели – разработать комплекс технологий, позволяющий увеличить продуктивность почв и обеспечивающий экологически чистое агропроизводство. Основными направлениями исследования выбраны два – разработка нового вида нетрадиционного удобрения и разработки системы точного земледелия. В качестве нетрадиционного удобрения рассматривается продукт пиролиза органических отходов птицеводства (пироуголь). Для увеличения удобрительных свойств пироугля в проекте будут исследованы возможности его химической (для увеличения в составе пироугля содержания N, P, K) и биологической модификации (для увеличения в почве биологического азота и доступного фосфора). Также будут рассмотрены возможности биологической модификации пироугля за счет иммобилизации на нем микроорганизмов, обладающих подавляющим действием в отношении фитопатогенных грибов. Это позволит снизить заболеваемость растений, а, следовательно, их урожайность. Планируется проверить эффективность исходных и модифицированных пироуглей в условиях лабораторного, мелкоделяночного и полевого экспериментов. Исследования пироугля в полевых условиях планируется провести на одной территории совместно с приемами точного земледелия. При оценке эффективности разрабатываемых приемов планируется применить широкий спектр аналитических

(химических, физических, агрохимических), токсикологических, биохимических, микробиологических, молекулярно-биологических методов, что позволит дать системную оценку состояний агроценозов. Полученные фундаментальные зависимости лягут в основу решения прикладных задач увеличения продуктивности почв и обеспечения экологически чистого агропроизводства.

Далее из 9 типов куриного помета, образующихся на предприятии ООО «Челны Бройлер», для дальнейшего производства пироугля было выбрано 2: тип 1 (куриный помёт без подстилки); тип 2 (куриный помет с соломой). Данные образцы характеризовались рН 8,1 и 8,8, электропроводностью 3,89 и 4,45 мСм/см, содержанием атомарного углерода 29,42 и 24,88%, содержанием органического углерода 20,14 и 22,80% и содержанием растворимого углерода 7,5 и 5,1%, содержанием атомарного азота 2,62 и 3,18%, содержанием К 9775 мг/кг и 10350 мг/кг, Р - 4350 и 10600 мг/кг для образцов 1 и 2, соответственно. Была установлено, что образец 1 был более токсичен по отношению к *C. affinis* ($Kp_{10} = 60$), и менее токсичен по отношению к *P. caudatum* ($Kp_{10} = 28$), а образец 2 – более токсичен по отношению к *P. caudatum* (Kp_{10} составляет 40) и менее токсичен по отношению к *C. affinis* ($Kp_{10} = 12$). Определен гранулометрический состав образцов куриного помета: наибольшее количество частиц у обоих образцов куриного помета имеет размеры 101-500 мкм (39% в образце 1 и 45% в образце 2). Установлено, что проанализированные образцы куриного помета по большинству параметров достоверно не различаются.

На следующем этапе проводили отработку режимов пиролиза. Ее осуществляли на проанализированных ранее двух типах куриного помета. Было выбрано 5 температурных режимов (400, 500, 600, 700, 800°C) и 4 длительности пиролиза (1, 2, 3, 4 часа). Скорость нагрева была выбрана постоянной 10 °С/мин, так как в литературе при медленном пиролизе не уделяется особого внимания скорости нагрева. После исследовательских испытаний образцов пироугля, полученных при различных режимах пиролиза, была разработана Технологическая инструкция получения пироугля с оптимальными свойствами.

Далее проводили наработку партий пироугля. Ее осуществляли в муфельной печи в металлических сосудах с завинчивающейся крышкой объемом 1,4 л. Сосуды наполнялись максимально возможным количеством куриного помета (с уплотнением с помощью ручного надавливания средней силы) для обеспечения бескислородных условий пиролиза. Каждый образец изготавливался в не менее чем 6-кратной повторяемости для получения требуемой для дальнейших манипуляций массы. Начальные масса и объем куриного помета фиксировались, так же как масса и объем получаемого пироугля – для оценки выхода пироугля после

пиролиза. Полученные значения усреднялись. Всего было изготовлено 2 партии пироугля – на основе куриного помета первого и второго типов. Выход пироугля из помета первого типа составил 44-85% по объему и 27-60% по массе, из помета второго типа – 20-94% по объему и 22-56% по массе.

На следующем этапе изготовлены экспериментальные образцы пироугля. Образцы готовили на основе ранее отработанных режимов пиролиза, различающихся температурой и временем, из различных видов куриного помета. В итоге получен 41 экспериментальный образец пироугля (без модификации). Экспериментальные образцы различались содержанием биогенных элементов – азота, фосфора калия. Масса полученных экспериментальных образцов составила 2,1-2,7 кг. Изготовлено 8 химически модифицированных экспериментальных образцов пироугля. Для получения модифицированных образцов использовали ранее разработанные методы, включающие 1) обработка исходного субстрата сухими реагентами и пиролиз, как при получении немодифицированного образца (4 часа); 2) пиролиз исходного субстрата в течение 4 часов, обработка раствором реагентов, высушивание; 3) пиролиз исходного субстрата в течение 2 часов, обработка раствором реагентов, высушивание образцов, повторный пиролиз в течение 2 часов; 4) пиролиз исходного субстрата в течение 2 часов, обработка сухими реагентами, повторный пиролиз в течение 2 часов. Анализ содержания в модифицированных образцах биогенных элементов на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICPE 9000 Shimadzu и элементном анализаторе Perkin Elmer (модель CHN, 2400 Series II) выявил увеличение содержания азота на 5-260%, фосфора – на 17-80%, калия – на 20-110%.

Анализ свойств поверхности частиц пироуглей (глубина зондирования 1 микрон) методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (на автоэмиссионном высокоразрешающем сканирующем электронном микроскопе Merlin (Carl Zeiss, оснащенный спектрометром энергетической дисперсии AZtec X-Max) подтвердил полученные закономерности. Построенные карты распределения элементов – азота, калия и фосфора по поверхности частиц пироуглей свидетельствуют о том, что увеличение концентрации заданных элементов (азота, калия и фосфора) не приводит к существенным изменениям в структуре, морфологии и характере распределения элементов по поверхности частиц пироуглей. Таким образом, химическая модификация позволяет улучшить отдельные характеристики образцов, не оказывая негативного влияния на физические и физико-химические свойства исходных пироуглей.

Далее была разработана Программа и методики исследовательских испытаний

экспериментальных образцов пироугля. Программа включает условия предъявления объекта испытаний на испытания, порядок отбора объектов испытаний, комплектность объектов, предъявляемых на испытания, общие требования к условиям, обеспечению и проведению испытаний (в т.ч. место проведения испытаний, требования к средствам проведения испытаний, перечень средств измерений и требований к нему), требования к условиям проведения испытаний, к подготовке объекта испытаний, к безопасности при проведении испытаний, режимы испытаний, методы испытаний, требования к отчетности и приложения. Согласно Программе, испытания физико-химических и токсикологических показателей экспериментальных образцов пироугля осуществляются после определения выхода пироугля по массе и объему. Вычисление показателя выхода пироугля производится сразу после проведения пиролиза. Для определения ряда показателей (рН, электропроводности и токсичности и др.) из пироугля готовят водную вытяжку. Определение различных показателей пироугля производится параллельно друг с другом. Для химически модифицированных пироуглей дополнительно к валовым значениям, определяются формы азота и углерода.

В соответствии с разработанными Программой и методиками испытаний, проанализированы химические и экотоксикологические свойства экспериментальных образцов пироугля. Значения рН образцов, изготовленных из разных видов помета, колебались примерно в одинаковых диапазонах – от 6,43 до 10,79 для помета 1-го типа и от 6,74 до 10,65 для помета 2-го типа. При этом количество щелочных образцов было выше среди изготовленных из помета второго типа (90% в сравнении с 65% для образцов из помета 1-го типа). В целом, для пометов обоих типов наблюдалась тенденция увеличения рН с увеличением температуры или длительности пиролиза. Значения ЕКО колебались от 30,0 до 65,6 мг-экв /100 г для экспериментальных образцов, изготовленных из помета 1, и от 22,0 до 93,7 мг-экв /100 г для экспериментальных образцов, изготовленных из помета 2. В целом, ЕКО образцов из помета 2 выше – так, в данной группе ЕКО выше 60 мг-экв/100г отмечается в 70% образцов (по сравнению с 25% для образцов из помета 1). Показатели электропроводности колебались от 1,25 до 4,43 мСм/см для экспериментальных образцов пироугля на основе помета 1, и от 1,23 до 4,50 мСм/см для экспериментальных образцов пироугля на основе помета 2. Зависимостей между пиковыми температурами, типом сырья, длительностью сжигания и электропроводностью обнаружено не было. Содержание С в среднем ниже в пироуглях на основе помета 1-го типа (от 8,92 до 27,90 % в сравнении с 21,58-43,7% для экспериментальных образцов из помета 2-го типа), что в целом

соответствует литературным данным. При оценке секвестрации углерода было установлено, что для пироуглей на основе помета 1-го типа значения колеблются от 11% до 53%, а для пироуглей на основе 2-го типа они в среднем выше и колеблются от 16% до 77%. Секвестрация углерода была выше в образцах, обработанных при пиковой температуре 400°C для пироуглей на основе обоих типов помета в сравнении с соответствующими аналогами, полученными при других температурах. Валовое содержание N в экспериментальных образцах на основе 1-го помета было в среднем ниже (~2,2 раза), чем в таковых на основе 2-го помета. В первой группе образцов содержание N колебалось от 0,63 до 2,80%, во второй – от 1,21 до 4,95%. Наиболее высокие содержания N в пироуглях из обоих типов пометов приходились на образцы, полученные при 400°C в течение 1 ч. Содержание P было сопоставимым в образцах на основе разных типов помета, оно колебалось в пределах 1,17-2,01%. Содержание K колебалось в пределах от 1,25 до 3,36%, что соответствует данным литературы. Атомарное соотношение H/C колебалось от 0,00 до 0,55 в образцах на основе 1-го типа помета и от 0,00 до 0,16 в образцах на основе 2-го типа помета. Пометы 1 и 2 типов различаются между собой по содержанию Na и Mg, концентрации трех других макроэлементов (Al, Ca, Fe) в них были сопоставимы. Пиролиз привел к увеличению содержания элементов в 1-8 раз. в экспериментальных образцах на основе помета 1-го типа содержание микроэлементов возросло в среднем в 1,14, 1,13, 1,08, 3,55, 2,35, 2,20, 2,80, 3,51 и 3,59 раз для As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb и Zn, соответственно. В экспериментальных образцах на основе помета 2-го типа оно возросло в среднем в 1,33, 2,52, 1,12, 3,07, 1,09, 1,70, 2,03, 2,65 и 1,25 раз для той же последовательности элементов, соответственно. Изменения GI в зависимости от температуры и длительности пиролиза имеют различный характер для образцов на основе пометов 1 и 2. Максимальные значения GI для образцов из помета 1-го типа не превышают 100%, причем если для образцов, изготовленных при температурах 400, 500 и 800°C они близки к 100%, то для образцов, изготовленных при температурах 600 и 700°C, они колеблются в пределах 47-64%. В отличие от температуры, длительность сжигания не играет принципиальной роли для GI образцов данной группы. GI образцов из помета 2-го типа были в среднем выше. Наиболее высокие значения GI приходились на образцы, изготовленные при 400°C, наименее высокие – при 700°C. *C. affinis* оказалась более чувствительна по отношению к водорастворимым компонентам экспериментальных образцов пироугля, чем *P. caudatum* – даже при разведении вытяжки в 4 раза, ее выживаемость была в среднем в 1,3 раза ниже. Ответная реакция тестовых организмов по отношению к образцам на основе 1-го типа помета различалась сильнее, чем таковая для образцов на основе 2-го типа

помета. Так, образцы, полученные в течение 1 и 2 часов при 400°C и 500°C оказались токсичными по отношению к *C. affinis*, но не по отношению к *P. caudatum*. При температурах 700°C и 800°C для *P. caudatum* наблюдалась зависимость токсичности от длительности пиролиза, тогда как для *C. affinis* ее обнаружено не было. Для 2-го типа помета для обоих тест-объектов наиболее токсичными оказались образцы пироугля, полученные при 500°C. Индекс интегральной токсичности по отношению к биолюминесцентному штамму *E. coli* MG1655 (pXen7) был в целом выше для образцов на основе помета 1 по сравнению с таковым для помета 2. Так, в первом случае к токсичным (индекс токсичности выше 20) относилось 16 образцов из 20, во втором – лишь 8. В химически модифицированных образцах содержание общего углерода колебалось в от 19,09 до 20,51% и значительно не отличалось от такового в образцах немодифицированного пироугля. Основная масса углерода в образцах относилась к органическому нерастворимому виду. Химическая модификация привела к увеличению содержания элементов в образцах пироугля – в 1,6-4,3 раза для общего N, в 1,0-2,1 раза для K и в 1,2-1,8 раза для P относительно содержания элементов в немодифицированных образцах. При анализе содержания нитрат-ионов в модифицированных образцах установлено, что их доля невелика и составляет 0,1-4,9% от содержания общего N, причем наиболее высокие уровни содержания отмечены в образцах, полученных при режимах в и г. При анализе содержания ионов аммония в модифицированных образцах установлено, что их доля в образцах, полученных при режимах а, в и г так же невелика и составляет 0,8-8,9%. Значимо содержание ионов аммония было выше в образцах, полученных при режиме б, не включавшего температурную обработку после внесения мочевины. Химическая модификация не привела к значимым изменениям pH и электропроводности. Напротив, ЕКО увеличилась значительно – в 5,6-13,4 раза. Химическая модификация практически не повлияла на содержание Ca, Al, Fe, Na и Mg и микроэлементов (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb и Zn) в образцах, их содержание варьировало в пределах 92%-108% от такового в немодифицированных образцах, и различия не являлись статистически значимыми. Наибольшие изменения в результате химической модификации образцов пироуглей претерпели экотоксикологические показатели (таблица 34). Так, индекс прорастания GI снизился в среднем на 40%, тогда как выживаемость *P. caudatum* и *C. affinis* снизилась до 0% во всех образцах. Водные экстракты из образцов химически модифицированных пироуглей так же оказались токсичными по отношению к биолюминесцентному штамму *E. coli* MG1655 (pXen7).

На следующем этапе работ был проведен скрининг штаммов, которые в дальнейшем можно было бы применить для иммобилизации на пироугле. Из различных почв Республики Татарстан было выделено 107 штаммов различных микроорганизмов с полезными свойствами, из которых для дальнейшей работы было отобрано 9 из них. Для штаммов были охарактеризованы физиологические и морфологические параметры. Установлено, что среди исследуемых штаммов микроорганизмов все бактериальные (6 штаммов) являются палочками, из которых два – грамположительные, четыре – грамотрицательные, так же присутствует 2 штамма микромицетов и 1 штамм стрептомицет, образующих мицелий. Для того чтобы нарастить биомассу бактерий, требуемую для иммобилизации на пироугле, необходимо 18-35 часов, микромицетов и стрептомицета – до 6 суток. Среди бактерий наибольшую физиологическую способность к утилизации углеродных субстратов проявил штамм *P. aureofaciens* В-2391. Наиболее выраженными антагонистическими свойствами по отношению к другим микроорганизмам обладали *B. amiloliuefaciens* и *P. aureofaciens* В-2391. Для предварительного эксперимента по иммобилизации микроорганизмов на пироугле был выбран образец 5. Иммобилизацию проводили двумя методами (сухим и влажным) с использованием штамма *P. putida* PCL в концентрации $2,27 \cdot 10^6$ копий генов/мл. Показано, в течение первых 10 суток количество микроорганизмов, иммобилизованных на пироуголь, сопоставимо для двух методов, тогда как через 30 суток количество микроорганизмов, иммобилизованных влажным методом, значительно выше.

Далее был разработан алгоритм, позволяющий определить пироугли с оптимальными свойствами и оптимальные условия изготовления пироуглей. Показано, что набор выбранных параметров ЭО пироуглей и диапазон экспериментально определяемых значений параметров позволяет установить группу пироуглей с оптимальными свойствами и условия (температура пиролиза, длительность пиролиза, типа исходного сырья) изготовления таких пироуглей. Выявлено, что свойства исходного сырья, например, его влажность, определяют уровень интегральной функции оптимальности для параметров пироуглей и, соответственно, существенно влияют на качество получаемого пироугля. Независимо от типа исходного сырья, благодаря применению алгоритма, определены оптимальные условия для изготовления пироуглей оптимального качества, такие условия реализуются в области «низких» температур 400-500°C при времени пиролиза 2,5-3 часа, и в области высоких температур 700-800°C при времени пиролиза 1-2 часа. Показано, что алгоритм устойчив к ранжированию на основании экспертных оценок входящих параметров пироуглей. Особенности корреляции между функциями оптимальности отдельных параметров

ограничивают эффективность применения алгоритма в случае анализа всего набора входящих параметров, для повышения эффективности применения алгоритма необходимо задавать критерии и набор входящих параметров для выбора пироуглей по отдельным группам оптимизируемых свойств.

На основе литературных данных выбраны агенты для химической модификации пироугля (с целью увеличения содержания в нем азота, фосфора и калия) – аммиачная селитра (NH_4NO_3), карбамид ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) и дигидроортофосфат калия (KH_2PO_4), и рассчитаны концентрации указанных веществ. При двух пиковых температурах пиролиза – 400 и 600°C – апробированы следующие способы модификации: пиролиз сухой смеси куриного помета и солей, содержащих N, P, K; пиролиз исходного куриного помета, обработка полученного пироугля раствором солей, содержащих N, P, K, высушивание обработанного пироугля; пиролиз исходного куриного помета, обработка полученного пироугля раствором солей, содержащих N, P, K, высушивание обработанного пироугля, пиролиз обработанного солями сухого пироугля; пиролиз исходного куриного помета, обработка полученного пироугля смесью сухих солей, содержащих N, P, K, пиролиз обработанного солями сухого пироугля. При отработке метода химической модификации пироугля было установлено, что использование аммиачной селитры не целесообразно.

На заключительном этапе с использованием разработанных Программы и методик испытаний были определены физические свойства пироуглей. В составе исследованных пироуглей, полученных на основе куриного помета методом пиролиза при варьировании температуры пиролиза в диапазоне 400-800°C и времени пиролиза 1-4 часа, обнаружена существенная гетерогенность данных объектов с точки зрения структурной организации, а именно размеров частиц. В изученном наборе ЭО пироуглей присутствуют образцы, в составе которых доминируют частицы с линейным размером 20-100 мкм с долей фракции более 0,8 и таких образцов большинство – более 50% от всего набора. Также в наборе присутствуют образцы с доминирующими фракциями в диапазоне 0-20 мкм и 100-1000 мкм, что позволяет утверждать, что условия производства пироуглей позволяют управлять значением параметрам «размер частиц», а в исследованном наборе пироуглей в соответствии с критериями оптимальных свойств пироуглей может быть выделена группа пироуглей с необходимыми качествами. Выбранные методы химической модификации не приводят к существенным изменениям в структуре и морфологии частиц ЭО пироуглей. Для химически модифицированных образцов характерно такое же, как для исходных, распределение частиц и пор по размерам. Большинство исследованных образцов, несмотря на разнообразие по

форме пор, имеет близкие распределения по размерам пор. Максимум этих распределений приходится на размеры пор в диапазоне 50 нм -10 мкм. Среди исследованных образцов присутствуют пироугли со значением удельной площади поверхности мезо- и макропор в диапазоне 5-19 м²/гр, и их доля составляет около 30%. Выделенная группа образцов может рассматриваться в качестве пироуглей с оптимальными значениями площади удельной поверхности и могут рассматриваться в качестве потенциальных систем для иммобилизации микроорганизмов. Время пиролиза в большей степени влияет на значение удельной площади поверхности пироугля, чем температура пиролиза: с повышением температуры пиролиза имеется тенденция к росту значение удельной площади поверхности, при этом в интервале 400-600°С максимально удельная площадь поверхности увеличивается ~2 раза; с увеличением времени пиролиза также увеличивается значение удельной площади поверхности, в диапазоне времен пиролиза 1-4 часа максимально удельная площадь поверхности увеличивается ~5 раз.

Поставленные задачи решены в полном объеме.

Результаты работ были озвучены в ходе доклада С.Ю. Селивановской «Комплекс решений для экологически чистого агропроизводства» в рамках круглого стола «Итоги деятельности и перспективы развития Пищевого кластера Республики Татарстан» 8 декабря 2017 года.