

Параметры каналов регулирования K_p , T_u и T_d должны быть оптимизированы для каждой зерносушилки при найденных операторах $A_{отт}$ и $A_{отз}$. Сделать это целесообразно путем моделирования на ЭВМ [2] с использованием поисковых экспериментальных методов оптимизации, например, последовательного симплексного метода.

Выводы

Предложена система связанного автоматического управления температурой зерна и теплоносителя зерновых сушилок, обеспечивающая ограничение температуры зерна не выше допустимого уровня и

максимально возможную при этом температуру теплоносителя не выше допустимого уровня, что обеспечит энергетическую эффективность процесса сушки при обеспечении качества зерна.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бородин, И.Ф. Автоматизация технологических процессов / И.Ф. Бородин, Ю.А. Судник. – Москва: Колос, 2003. – 344 с.
2. Сидоренко, Ю.А. Особенности синтеза систем автоматического управления путем моделирования на ЭВМ / Ю.А. Сидоренко // Агропанорама, 2009. – № 4. – С. 44-48.

УДК 541.183.12

ПОСТУПИЛА В РЕДАКЦИЮ 10. 11. 2011

СВЯЗЫВАНИЕ МЕТАЛЛОВ-ЭКОТОКСИКАНТОВ ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ ТОРФА

И.П. Козловская, докт. с.-х. наук, профессор (БГАТУ); С.И. Коврик, канд. техн. наук (ГНУ «Институт природопользования НАН Беларуси»)

Аннотация

Изучена возможность фиксации тяжелых металлов гуминовыми кислотами торфа. Показано, что в зависимости от условий связывания могут образовываться осадки с различным содержанием металлгуминовых комплексов.

The possibility of fixation of heavy metals by humic acids of peat is investigated. It is shown that the formation of the precipitation with different content of metallguminovy complexes depends on the conditions of binding.

Введение

Одной из экологических проблем современности является загрязнение экосистем тяжелыми металлами (ТМ), к которым относят более 40 металлов периодической системы Д.И. Менделеева. Концентрирование последних в прикорневом слое почв создает условия поступления их в растения и в конечном итоге – в пищу человека.

Значительные количества ТМ поступают с промышленно-бытовыми сточными водами. Загрязнение почв ТМ также возможно при использовании в качестве удобрений осадков сточных вод.

Наибольшую экологическую опасность для природных экосистем представляют соединения меди, никеля и хрома, что связано с широким их использованием в промышленности и в сельском хозяйстве.

В почвах Беларуси среднее содержание меди составляет 13,0 мг/кг (ПДК 55,0 мг/кг), цинка – 35,0 мг/кг (ПДК 55,0 мг/кг), хрома – 36 мг/кг (ПДК – 100 мг/кг) [1].

Повышение количества ТМ в почвах приводит к нарушению минерального питания, что в свою очередь приводит к изменениям видового состава фито-, зоо- и микробоценозов, снижению количества и качества урожаев сельскохозяйственных растений и животноводческой продукции. Высокая токсичность ТМ

для живых организмов в относительно низких концентрациях, а также способность к биоаккумуляции обуславливают необходимость детального изучения миграции и аккумуляции ТМ в агроэкосистемах.

Для понимания факторов, которые регулируют концентрацию ТМ в природных средах, их химическую реакционную способность, биологическую доступность и токсичность, необходимо знать не только валовое содержание, но и долю свободных и связанных форм.

Интенсивность загрязнений определяется формами связывания ТМ компонентами почв. Наибольшую способность к связыванию ТМ и образованию металлгуминовых комплексов (МГК) проявляют гуминовые вещества [2, 3], поэтому для высокогумусированных почв, и особенно торфяных, характерна активная фиксация ТМ.

Основная часть

В работе [4] исследованы закономерности формирования МГК в почвах на примере хрома, меди и никеля в зависимости от pH и ионной силы растворов. Диапазон соотношений – тяжелый металл (Cr, Cu, Ni): гуминовые кислоты (Me:ГК) выбран относительно невысоким, позволяющим полностью фиксировать ТМ почвами.

В задачу авторов входило исследование МГК, сформированных в ситуациях, связанных с попаданием в органогенные среды высоких концентраций ТМ. При таких условиях формируются МГК иного состава и свойств. Учитывая трудность выделения МГК из природных объектов и особенно их идентификацию, получение и изучение их свойств проводили на модельных опытах путем формирования МГК из моно- и поликатионных растворов ТМ.

Исследовали особенности связывания хрома (Ш), меди и никеля растворами гуминовых кислот (ГК) осокowego торфа со степенью разложения (R) 25%. Содержание карбоксильных групп в ГК составляло 2,5 мг-экв/г. Чтобы исключить влияние анионов на процесс образования МГК, использовали сульфаты соответствующих металлов.

Установлено, что в зависимости от природы металла, концентрации ГК и соотношения Ме:ГК, связывается различное количество ТМ (табл. 1).

Показано, что при уменьшении относительной доли ГК образуются МГК с относительно большим содержанием металлов (рис. 1). Максимальное значение величины связывания было получено в случае взаимодействия 0,2% ГК с хромом при соотношении: Ме:ГК = 10:1. В данных МГК содержание хрома составило около 40% по весу [5]. Сопоставимые данные приведены в источнике [6], где содержание ртути в МГК при pH 3,0 достигало 27%. При этом около 13% всех поглощенных катионов были связаны по механизму ионного обмена, а остальные – за счет процессов

комплексобразования.

Характер зависимости связывания таких ТМ, как хром и никель, от соотношения Ме:ГК оказался индентичным, а связывание никеля характеризуется своей спецификой (рис.1), что обусловлено тем, что растворы меди и хрома обладают более высокой буферностью, и pH образования МГК при всех соотношениях Ме:ГК изменяется незначительно и не превышает 7. Для никеля этот показатель резко увеличивается до 9-10 (рис. 2).

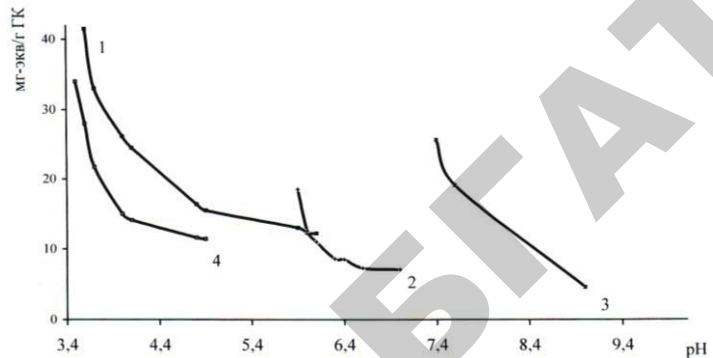


Рисунок 2. Величины связывания хрома, меди и никеля при различных pH образования МГК. Обозначения те же, что и на рис. 1

Менее концентрированные растворы ГК при одинаковых исходных pH и соотношениях Ме:ГК связывают относительно большие количества катионов, а значит, получаемые в таких условиях продукты взаимодействия содержат относительно больше катионов, связанных с ГК.

Варьирование указанными параметрами открывает возможность получения качественно разнородных МГК с фиксированным количеством металла. При увеличении доли органического вещества в соотношении Ме:ГК до 1:1 и выше происходит качественное изменение МГК, выраженное в увеличении его растворимости. При этом для более концентрированных растворов ГК этот эффект наступает при больших относительных количествах органического вещества (табл. 1, рис. 1). Установленные зависимости связаны с межмолекулярными взаимодействиями, усиливающимися при увеличении концентрации ГК, что снижает число ионизированных функциональных групп и уменьшает сорбционную способность последних [7].

Из-за конкурентных реакций катионов за реакционные центры ГК связывание ТМ из поликатионных растворов носит более сложный характер (рис. 3). При этом, чем выше соотношение Ме:ГК, тем больше относительная доля хрома в МГК. При снижении соотношения доля хрома снижается, а меди и никеля растет. При таких условиях ГК связывают катионов значительно больше стехиометрически рассчитанного по количеству карбоксильных групп.

Полученные результаты подтверждают, что

Таблица 1. Степень связывания ТМ гуминовыми кислотами торфа (F), %

Соотношение Ме:ГК	Концентрация ГК					
	0,2% ГК			0,4% ГК		
	хром	медь	никель	хром	медь	никель
10:1	13	15	17	10	11	13
2:1	33	53	66	25	31	42
1:1	89	84	78	41	48	54
1:2	*	97	*	97	92	*
1:2,5		*		*	*	

* – осадок не образуется

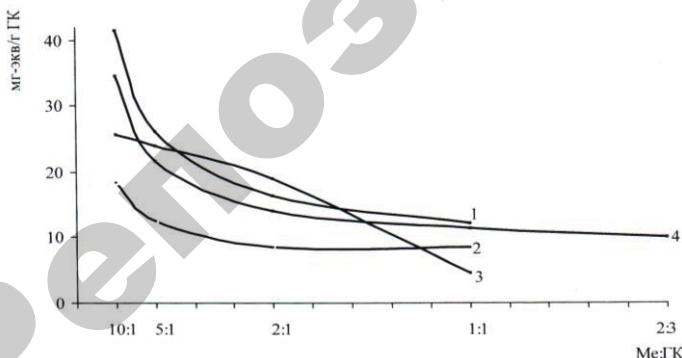


Рисунок 1. Величины связывания 0,2% ГК хрома (1), меди (2), никеля (3) и 0,4% ГК хрома (4) из монокатионных растворов при различных соотношениях Ме:ГК

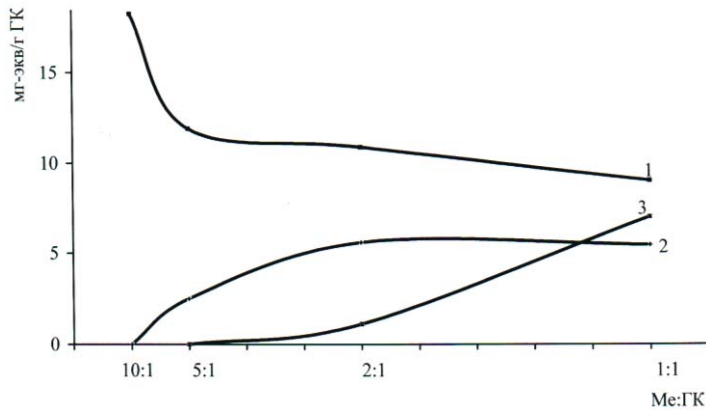


Рисунок 3. Величины связывания хрома (1), меди (2) и никеля (3) из поликатионных растворов при различных соотношениях Me:ГК

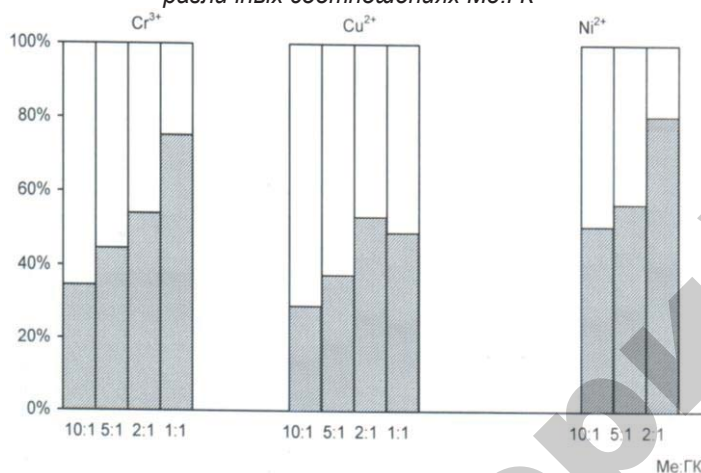


Рисунок 4. Эффективность связывания ТМ из растворов компонентами ГК при различных соотношениях металл:ГК, %. ■ - NaOH, □ - ГК

формирование МГК в растворе происходит путем сочетания эффектов «микрокоординации» (взаимодействие катионов с функциональными группами ГК по обменному механизму и комплексообразованию) и «макрокоординации» (сорбция дополнительных количеств катионов на развитой поверхности образовавшихся коллоидов) [8, 9].

Учитывая, что в растворах солей ионы металлов находятся в различных гидратированных формах, существенно отличающихся по свойствам от чисто ионных, получаемые в таких условиях осадки представляют смесь нерастворимых продуктов гидролиза солей и МГК, оценить долю каждого из которых сложно, тем более, что процессы их формирования тесно сопряжены друг с другом.

Оценка состава осадков, образованных при взаимодействии ТМ с растворами ГК, показала, что при определенных соотношениях Me:ГК доля МГК в осадке может составлять 50-70% (рис. 4). С повыше-

нием рН происходит увеличение доли гидроксидов, которая может достигать 80%.

Заключение

Установлено, что в зависимости от условий связывания (соотношения Me:ГК и рН) ТМ гуминовыми кислотами торфа могут образовываться осадки с различным содержанием МГК. Так, в кислых и нейтральных средах, как правило, образуются осадки с наибольшим содержанием МГК; при увеличении рН возрастает доля гидроксидов металлов. Таким образом, при использовании высокогумусированных и торфяных почв в условиях интенсивной антропогенной нагрузки аккумуляция и миграция ТМ (хром, медь, никель) может регулироваться за счет изменения реакции среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петухова, Н.Н. К кларкам микроэлементов в почвенном покрове Беларуси / Н.Н. Петухова, В.А. Кузнецов// Доклады АН Беларуси. – 1992. – Т. 26. – №5. – С. 461-465.
2. Орлов, Д.С. Гумусовые кислоты почв/ Д.С. Орлов.– М.: Из-во Моск. гос. ун-та, 1974.– 333с.
3. Кононова, М.М. Органическое вещество почвы, его природа, свойства и методы изучения/ М.М. Кононова.– М.: АН СССР, 1963.– 315 с.
4. Ладонин, Д.В. Взаимодействие гуминовых кислот с тяжелыми металлами/ Д.В. Ладонин, С.Е. Марголина// Почвоведение. – 1997. –№7. – С. 806-811.
5. Дударчик, В. М. Очистка хромсодержащих растворов гуминовыми кислотами торфа/ В.М. Дударчик, С.И. Коврик, Т.П. Смычник// Весці НАН Беларусі: сер. хім. навук, 2002. – № 4. С. 94- 97.
6. О механизме сорбции ртути (II) гуминовыми кислотами / Г. М. Варшал [и др.]// Почвоведение. – 1998. – № 9. – С. 1071- 1074.
7. Лиштван, И.И. Физико-химическая механика гуминовых веществ/ И.И. Лиштван, Н.Н. Круглицкий, В.Ю. Третинник.– Минск: Наука и техника, 1976.– 263 с.
8. Жоробекова, Ш.Ж. Макролигандные свойства гуминовых кислот/ Ш.Ж. Жоробекова.– Фрунзе: Илим, 1987.– 195 с.
9. Коврик, С.И. Формирование металл-гуминовых комплексов в процессе очистки сточных вод препаратами на основе торфа: дис. ...канд. тех. наук: 25.00.36.– Минск, 2005.– 176 с.