

О. С. Рощина, Т. П. Павлова, А. Р. Хаматгаллимов,
С. В. Фридланд

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОЕДИНЕНИЙ, ВЛИЯЮЩИХ НА БИОЦЕНОЗ АКТИВНОГО ИЛА В УСЛОВИЯХ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Ключевые слова: биологическая очистка сточных вод, производные бис(гидроксиметил)фосфиновой кислоты, активатор, биостимулятор, активный ил, квантово-химические расчёты, водородная связь, молекулярная структура, метод функционала плотности, метод Хартри-Фока.

С целью установления взаимосвязи между биологической активностью и структурами полученных производных бис(гидроксиметил)фосфиновой кислоты произведён квантово-химический расчёт их молекулярных структур. Обнаружено, что соединения, обладающие положительной активностью по отношению к микроорганизмам активного ила в процессе биологической очистки сточных вод, имеют характерные структурные особенности, отличающие их от неактивных соединений.

Keywords: biological wastewater treatment, derivatives of bis(hydroxymethyl)phosphinic acid, a activator, a biodyne, activated sludge, quantum-chemical calculations, hydrogen bond, molecular structure, method of density functional, Hartree-Fock method.

To establish the relationship between the biological activity and structure of derivatives of bis(hydroxymethyl)phosphinic acid, quantum-chemical calculations of their molecular structures has been carried out. It has been found that compounds have a positive effect on microorganisms in the biological treatment of wastewater, are characteristic structural features that distinguish them from the inactive compounds.

Развитие способов активации процесса биологической очистки (БО) сточных вод (СВ) это наиболее перспективное и экологичное направление. Основой метода является функционирование активного ила (АИ), представляющего сложный биоценоз.

Биологический метод является наиболее распространённым способом очистки СВ производств органического синтеза. Данный метод характеризуется как наиболее экономичный и эффективный способ очистки.

Зачастую традиционные биологические очистные сооружения работают с перегрузкой, не выдерживая современных требований к качеству очищенной воды. Поэтому проблема изыскания способов интенсификации классических методов БО в настоящее время является актуальной.

Одним из способов повышения эффективности БО является применение биологически активных добавок в области низких (10^{-10} – 10^{-4} моль/л) и сверхнизких (10^{-20} – 10^{-11} моль/л) концентраций [1-10]. Такой подход значительно снижает расход активатора.

Известно, что соли бис(гидроксиметил)фосфиновой (БГОМФ) кислоты в малых и сверхмалых концентрациях активизируют биологические процессы [1,2,5-9,11]. К примеру, оказывают стимулирующее действие на микроорганизмы (МО) АИ в условиях БО, тем самым обеспечивают более эффективную очистку СВ по сравнению с традиционной [6,11].

Проведённые ранее исследования [1,6,11] по влиянию синтезированных солей БГОМФ кислоты на процесс БО СВ производств оргсинтеза показали, что добавление водных растворов N,N-дифенилгуанидиновой (ДФГ) и этилендиаминовой (ЭДА) солей в иловую смесь (ИС) в малых дозах оказывает положительное воздействие на работу биоценоза АИ.

Так, присутствие ДФГ соли БГОМФ кислоты в ИС в процессе БО СВ в концентрациях 10^{-2} г/л, 10^{-8} г/л, 10^{-9} г/л приводит к интенсификации процесса БО (Таблица 1) [1,6].

10^{-8} г/л, 10^{-9} г/л приводит к интенсификации процесса БО (Таблица 1) [1,6].

Таблица 1 – Степени очистки СВ в опытах с ДФГ солью БГОМФ кислоты в различных концентрациях в зависимости от времени эксперимента

Исследуемая концентрация растворов ДФГ соли в ИС в процессе БО СВ, г/л	Степени очистки СВ в зависимости от продолжительности эксперимента (очистки), %			
	1 час	2 часа	3 часа	4 часа
10^{-2}	0	64	73	82
10^{-8}	53	72	78	88
10^{-9}	53	68	74	75
контроль	0	36	55	73

В случае концентрации 10^{-2} г/л в опыте с ДФГ солью степень очистки в конце эксперимента была на 9% выше, чем при традиционной БО (в 1,1 раза эффективней, чем в контроле), при концентрации 10^{-9} г/л на 2% выше, а присутствие ДФГ соли в ИС в концентрации 10^{-8} г/л обеспечивало более глубокую очистку СВ на 15% (в 1,2 раза выше) по сравнению с контрольным опытом.

При исследовании действия водных растворов ЭДА соли было обнаружено, что интенсификация процесса очистки СВ происходит в концентрациях 10^{-7} г/л, 10^{-10} г/л, 10^{-16} г/л, причём наибольшую активность по отношению к биоценозу АИ соль проявляет в концентрации 10^{-10} г/л (табл. 2) [11].

В конце эксперимента в случае концентрации 10^{-7} г/л достигалась на 26 % более глубокая очистка СВ, чем в контрольном опыте (в 1,5 раза выше), в случае 10^{-16} г/л на 13 % более глубокая очистка СВ, чем в контрольном опыте (в 1,2 раза выше, чем в контроле), а при концентрации 10^{-10} г/л присутствие ЭДА соли увеличивало степень

очистки СВ на 35 %, по сравнению с традиционной очисткой (в 1,7 раза эффективнее, чем в контроле).

Таблица 2 – Степени очистки СВ в опытах с ЭДА солью БГОМФ кислоты в различных концентрациях в зависимости от времени эксперимента

Исследуемая концентрация растворов ЭДА соли в ИС в процессе БО СВ, г/л	Степени очистки СВ в зависимости от продолжительности эксперимента (очистки), %			
	1 час	2 часа	3 часа	4 часа
10^{-7}	19	19	56	78
10^{-10}	45	68	68	87
10^{-16}	31	48	48	65
контроль	31	40	49	52

Как показали исследования [6,11], присутствие в ИС солей БГОМФ кислоты в низких концентрациях в процессе БО СВ может оказывать на МО АИ не только благоприятное (стимулирующее) воздействие, но и ингибирующее действие на всём протяжении эксперимента (к ним относятся: анилиновая (АН) соль в концентрации 10^{-7} г/л и 1,2,4 – триазоловая (ТА) соль в концентрации 10^{-8} г/л) или приводить к такому состоянию, при котором биоокислительная способность МО практически не проявляется (к ним относятся: аммонийная (АМ) соль в концентрациях 10^{-7} , 10^{-8} г/л и amino 1,2,4 – триазоловая (АТА) соль в концентрации 10^{-8} г/л), что соответствует почти неизменному значению показателя ХПК по отношению к начальному.

Одно из объяснений проявления биоценозом АИ различных биоэффектов в присутствии биологически активных (БА) солей фосфиновой кислоты в nano концентрациях в процессе БО СВ вероятно связано с их структурой. В связи с этим представляло интерес провести квантово - химические расчёты молекулярных структур (МС) упомянутых выше биологически активных (БА) производных БГОМФ кислоты присутствие которых в ИС в процессе БО СВ приводит к проявлению различных биоэффектов со стороны МО АИ. С этой целью была использована программа *Gaussian 03* [12]. Оптимизация геометрии исследуемых МС проводилась с использованием *методов Хартри-Фока и функционала плотности B3LYP* в базисах 6-31G(d). Расчёт проводили как в водной, так и в газовой средах. Расчет и анализ нормальных колебаний подтвердил соответствие оптимизированных структур энергетическим минимумам на поверхности потенциальной энергии.

Рассчитанная МС соли БГОМФ кислоты с N,N-дифенилгуанидином, представленная на Рис. 1 (I), свидетельствует, что для неё характерно:

- образование «цикла» за счёт связей: C3–N2, N2–N9, N9...O3, O3–P1, P1–O4, O4...N7, N7–N1, N1–C3. Формирование «цикла» идёт за счёт водородных связей между атомами водорода и кислорода (N9...O3 и N7...O4);

- образование аммонийной солеобразной структуры $R=N1N7N8H^+$ ($R=NH_2^+$);

- наличие amino N3N10 (NH) группы, атом азота N3 которой находится вне «цикла» и имеет

связь с атомом углерода N3–C5, который также не входит в этот «цикл»;

- наличие двух гидроксиметильных групп – HOCH₂ (N1O1C1N2N3 и N6O2C2N1N4), отходящих от образованного «цикла», двух фенильных радикалов, один из которых связан с NH (N3N10) группой ($-C_6H_5$ и $-HN-C_6H_5$) и атома водорода N8, которые также находятся вне «цикла»

Рассчитанная МС соли БГОМФ кислоты с этилендиамином представлена на Рис.1 (II). Для неё аналогично отмечается:

- образование «цикла» за счёт связей: P1–O4, N7...O4, N7–N1, N1–N8, N8...O3, O3–P1. Формирование «цикла» идёт за счёт водородных связей между атомами водорода и кислорода (N8...O3 и N7...O4);

- образование аммонийной солеобразной структуры $R-N1N7N8H9^+$ ($R=NH_3^+$);

- наличие amino N2N14N15 (NH₂) группы, атом азота N2 которой находится вне «цикла» и имеет связь с атомом углерода N2–C4, который также не входит в этот «цикл»;

- наличие двух гидроксиметильных групп – HOCH₂ (N1O1C1N2N3 и N6O2C2N4N5), отходящих от образованного «цикла», углеводородного радикала, связанного с NH₂ (N2N14N15) группой ($-R^*H_2-NH_2$) и атома водорода N9, которые также находятся вне «цикла»

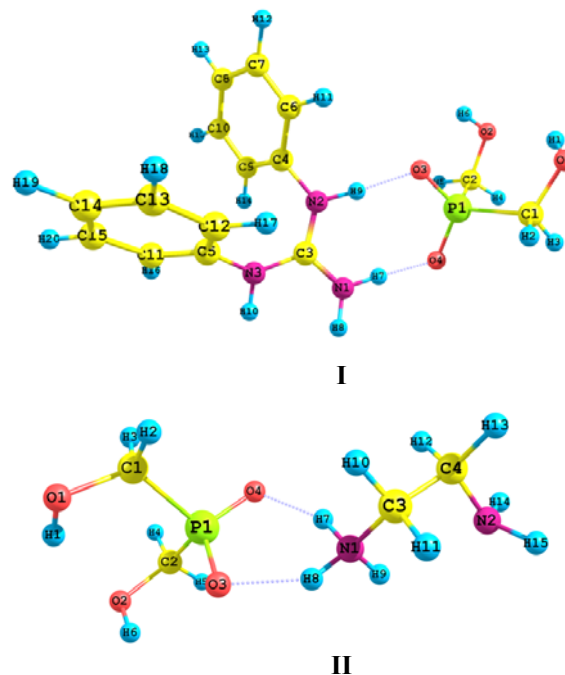


Рис. 1 – Рассчитанные молекулярные структуры ДФГ соли (I) и ЭДА соли (II) БГОМФ кислоты

Рассчитанная МС соли БГОМФ кислоты с триазолом, представленная на рис. 2 (III), отличается от выше указанных:

- отсутствием amino группы, которая находилась бы вне образовавшегося «цикла»;

- отсутствием аммонийной солеобразной структуры

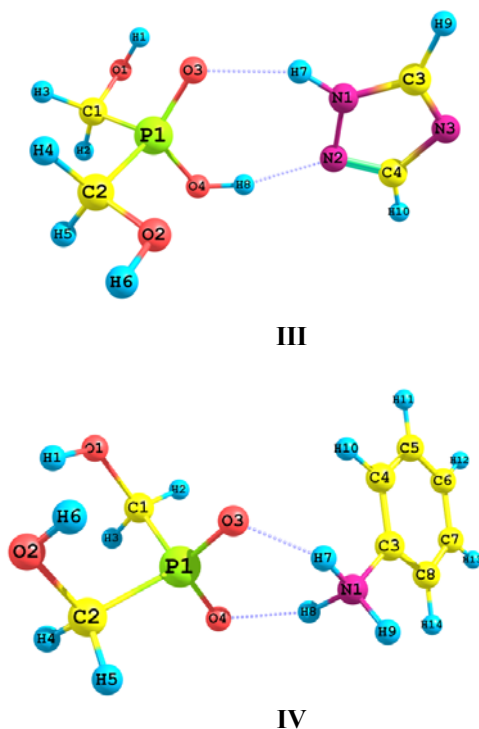


Рис. 2 – Рассчитанные молекулярные структуры ТА соли (III) и АН соли (IV) БГОМФ кислоты

Также для неё, как и для выше приведённых структур, характерно:

- образование «цикла» за счёт связей: P1–O3, H7...O3, H7–N1, N1–N2, H8...N2, H8–O4, O4–P1. Формирование «цикла» идёт за счёт водородных связей между атомами водорода и кислорода H7...O3 и между атомами водорода и азота H8...N2;

- наличие двух гидроксиметильных групп – HOCH₂ (H1O1C1H2H3 и H6O2C2H4H5), отходящих от образованного «цикла», и радикала сложного строения, который также находится вне «цикла»

Рассчитанная МС соли БГОМФ кислоты с анилином, представленная на рис. 2 (IV), отличается от выше приведённых активных соединений:

- отсутствием amino группы, которая находилась бы вне образовавшегося «цикла»

Для неё, как и для приведённых выше структур, также характерно:

- образование «цикла» за счёт связей: P1–O3, H7...O3, H7–N1, N1–H8, H8...O4, O4–P1. Формирование «цикла» идёт за счёт водородных связей между атомами водорода и кислорода (H8...O4 и H7...O3);

- образование аммонийной солевой структуры Ph-N1H7H8H9⁺ (Ph-NH₃⁺);

- наличие двух гидроксиметильных групп – HOCH₂ (H1O1C1H2H3 и H6O2C2H4H5), отходящих от образованного «цикла», фенильного радикала – C₆H₅ и атома водорода H9, которые также находятся вне «цикла».

Рассчитанная МС соли БГОМФ кислоты с amino 1,2,4 – триазолом, представленная на рис. 3 (V), отличается от МС приведённых на рис. 1:

- отсутствием amino группы, которая находилась бы вне образовавшегося «цикла»;

- отсутствием аммонийной солевой структуры;

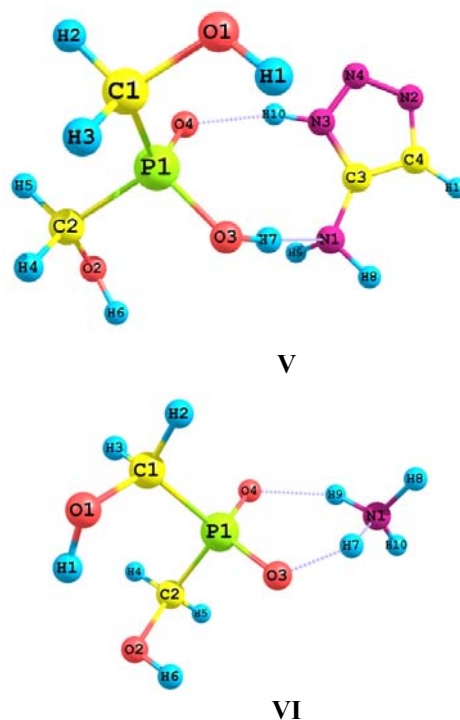


Рис. 3 – Рассчитанные молекулярные структуры АТА соли (V) и АМ соли (VI) БГОМФ кислоты

Также для неё, как и для выше приведённых структур, характерно:

- образование «цикла» за счёт связей: P1–O4, H10...O4, H10–N3, N3–C3, C3–N1, H7...N1, H7–O3, O3–P1. Формирование «цикла» идёт за счёт водородных связей между атомами водорода и кислорода H10...O4 и между атомами водорода и азота H7...N1;

- наличие двух гидроксиметильных групп – HOCH₂ (H1O1C1H2H3 и H6O2C2H4H5), радикала сложного строения и двух атомов водорода (H8 и H9), которые также находятся вне «цикла».

Рассчитанная МС соли БГОМФ кислоты с аммиаком, представленная на рис. 3 (VI), отличается от МС приведённых на рис. 1:

- отсутствием amino группы, которая находилась бы вне образовавшегося «цикла»;

Для неё, как и для представленных выше структур, также характерно:

- образование «цикла» за счёт связей: P1–O4, H9...O4, H9–N1, H7–N1, H7...O3, O3–P1. Формирование «цикла» идёт за счёт водородных связей между атомами водорода и кислорода (H9...O4 и H7...O3);

- образование аммонийной солевой структуры N1H7H8H9H10⁺ (NH₄⁺);

- наличие двух гидроксиметильных групп – HOCH₂ (H1O1C1H2H3 и H6O2C2H4H5), отходящих от образованного «цикла», и двух атомов водорода (H8 и H10), которые также находятся вне «цикла».

Таким образом, МС полученных ранее соединений, рассчитанные в условиях существования как в газообразной фазе, так и в водной свидетельствуют о том, что те вещества, присутствие которых в ИС приводит к активации работы живого вещества

в процессе БО СВ обладают характерными особенностями, отличающими их от неактивных соединений (рис. 1):

- приобретают аммонийную структуру;
- имеют, условно названный нами, «цикл связей», который состоит из атомов: Н, N, О, Р и атома С (у ДФГ и АТА солей);
- содержат NH группу, которая находится вне «цикла связей» и имеет связь с атомом углерода также не связанного с этим циклом

Вещества, присутствие которых в ИС приводит к торможению деятельности АИ или в присутствии которых активность МО АИ не проявляется в процессе БО СВ могут иметь или не иметь в своём составе аммонийную структуру, свойственную солям фосфиновой кислоты, но не имеют в обоих случаях свободную от «цикла связей» NH группу (рис. 2,3).

Следовательно, расчёты дают основание полагать, что взаимодействие БГОМФ кислоты с различными аминами приводит к образованию циклических молекул (за счёт водородных связей) с различной разветвлённой структурой, что, вероятно, становится причиной проявления различных биоэффектов со стороны МО АИ в процессе БО СВ при добавлении этих молекул в воду в малых количествах.

Литература

1. Пат. 2404964 Российская Федерация, МПК С 07 С 279/18, С 02 F 101/30, С 02 F 3/34. N,N-дифенилгуанидиновая соль бис(оксиметил)фосфиновой кислоты в качестве биостимулятора активного ила для очистки сточных вод и способ её получения / Фридланд С.В., Павлова Т.П., Пантюкова М.Е.; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Казанский государственный технологический университет". – № 2009125242/04; заявл. 01.07.2009; опубл. 27.11.2010.
2. Павлова, Т. П. Интенсификация очистки сточных вод от фосфатов в биологических очистных сооружениях / Т.П. Павлова, Л.Ф. Галанцева, С.В. Фридланд // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 18. – С. 134 – 136.
3. Пат. 94000320 Российская Федерация, МПК G 01 N 33/48. Способ активации биологических процессов / Лоевский А. Л.; заявитель и патентообладатель Лоевский А. Л. – № 94000320/14; заявл. 17.01.1994; опубл. 10.05.1997.
4. Пат. 2081853 Российская Федерация, МПК С 02 F 3/34, Е 02 В 15/04. Способ биологической очистки сточных вод / Шульгин А. И.; заявитель и патентообладатель Шульгин А. И. – №5025573/13; заявл. 04.02.1992; опубл. 20.06.1997.
5. Пантюкова, М. Е. Интенсификация биологической очистки сточных вод стимуляторами процесса / М. Е. Пантюкова, С. В. Мазлова, Т. П. Павлова, М. В. Шулаев, С. В. Фридланд // Безопасность жизнедеятельности. – 2011. – №3. – С. 31-34.
6. Пантюкова, М.Е. Стимулирование биоценоза активного ила солями фосфиновой и фосфиновой кислот в процессе биологической очистки сточных вод: дис. канд. хим. наук / М.Е. Пантюкова. – Казань, 2011.-121 с.
7. Павлова Т. П. Стимулирующее влияние соли бисоксиметилфосфиновой кислоты и N,N-дифенилгуанидина на биоценоз активного ила / Т. П. Павлова, М. Е. Пантюкова, А. С. Сироткин, И. А. Трахунова, С. В. Фридланд // Экология и промышленность. – 2010. – №12. – С. 35-36.
8. Пантюкова М. Е. Интенсификация биологической очистки сточных вод солями бисоксиметилфосфиновой кислоты. / М. Е. Пантюкова, Т. П. Павлова, С. В. Фридланд // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т.83, № 12. – С.2070 – 2071.
9. Павлова, Т. П. Влияние N,N – дифенилгуанидиновой соли бис(гидрооксиметил)фосфиновой кислоты в наноконцентрации на аэробную очистку производственных сточных вод / Т.П. Павлова, Э.М. Масагутова, М.Е. Пантюкова, С.В. Фридланд // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – № 7. – С. 40 – 42.
10. Хисамова А.И. Исследование влияния гуминового препарата на рост микроорганизмов активного ила с целью интенсификации и оптимизации процесса биологической очистки сточных вод / А.И. Хисамова, Н.А. Югина, Е.В. Захарова, Е.О. Михайлова, М.В. Шулаев // «Экологические проблемы горнопромышленных регионов»: материалы докладов и выступлений участников Международной молодёжной конференции (11-12 сентября 2012 года). – Казань: КНИТУ, 2012. – С.159-161.
11. Рощина, О.С. Влияние химических факторов на биоценоз активного ила в процессе биологической очистки сточных вод органических производств / О.С. Рощина, Т.П. Павлова, С.В. Фридланд // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т.15, № 10. – С. 190 – 194.
12. Gaussian 03, *Revision A.1*, Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

© О. С. Рощина - асп. каф. инженерной экологии КНИТУ, ttooss87@mail.ru; Т. П. Павлова – канд. техн. наук, доц. той же кафедры, rtpl@yandex.ru; А. Р. Хаматгаллимов - канд. хим. наук, и.о. ст. науч. сотр. ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, ayrat_kh@iopc.ru; С. В. Фридланд – д-р хим. наук, проф. каф. инженерной экологии КНИТУ, fridland@kstu.ru.