

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].

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
10-8	53	72	78	88	10-9
10-9	53	68	74	75	контроль
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	31
2 часа	40
3 часа	49
4 часа	52
10-7	19
10-8	19
10-9	56
10-10	78
10-11	45
10-12	68
10-13	68
10-14	87
10-15	10-16
10-16	31
10-17	48
10-18	48
10-19	65
контроль	31
контроль	40

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 амино 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 нано 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-H9, H9...O3, O3-P1, P1-O4, O4...H7, H7-N1, N1-C3. Формирование «цикла» идёт за счёт водородных связей между атомами водорода и кислорода (H9...O3 и H7...O4); образование аммонийной солеобразной структуры R=N1H7H8+ (R=NH2+); наличие амино N3H10 (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 – НОСН2 (Н1О1С1Н2Н3 и Н6О2С2Н1Н4), отходящих от образованного «цикла», двух фенильных радикалов, один из которых связан с NH (N3H10) группой (-C*6H5 и -NH-C*6H5) и атома водорода Н8, 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, H7...O4, H7-N1, N1-H8, H8...O3, O3-P1. Формирование «цикла» идёт за счёт водородных связей между атомами водорода и кислорода (H8...O3 и H7...O4); образование аммонийной солеобразной структуры R-N1H7H8H9+ (R-NH3+); наличие amino N2H14H15 (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 (H1O1C1H2H3 и H6O2C2H4H5), отходящих от образованного «цикла», углеводородного радикала, связанного с NH2 (N2H14H15) группой (-R*H2-NH2) и атома водорода H9, которые также находятся вне «цикла» I II 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 III IV 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 солеобразной структуры Ph-N1H7H8H9+ (Ph-NH3+); наличие двух гидроксиметильных групп – HOCH2 (H1O1C1H2H3 и H6O2C2H4H5), отходящих от образованного «цикла», фенильного радикала – C* 6H5 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 солеобразной структуры; V VI 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 амино 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 солеобразной 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 (уДФГ 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.