

УДК 628.316.12, 542.943-92

DOI: 10.15372/ChUR2021344

Фотоокислительная доочистка сточных вод фармацевтического производства

Н. А. ИВАНЦОВА¹, А. И. АХТЯМОВА²¹Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва (Россия)

E-mail: ivantsova.natalya@gmail.com

²ООО «НефтеГазСтрой Центр», Москва (Россия)

(Поступила 22.04.21; после доработки 13.07.21)

Аннотация

Изложены результаты лабораторных исследований по доочистке модельных сточных вод фармацевтического производства с помощью комбинированного воздействия УФ-излучения и пероксида водорода. Проведен литературный анализ существующих технологических схем очистки с определением их основных достоинств и недостатков. Получены экспериментальные результаты по обработке модельных растворов ацетилсалициловой кислоты, тетрациклина и сульфадимезина после прохождения трех стадий очистки: фотоокисление, коагуляция и сорбция. Определены значения химического потребления кислорода (ХПК) и концентрации активных фармацевтических субстанций (АФС). Совместное воздействие фотоокисления и пероксида водорода позволяет достигать эффективности очистки до 80 % по ХПК и до 99 % по АФС. Предложена технологическая схема по очистке фармацевтических сточных вод.

Ключевые слова: фотоокисление, очистка, фармацевтические сточные воды

ВВЕДЕНИЕ

Фармацевтическая промышленность отличается высоким водопотреблением и, соответственно, значительным объемом образующихся стоков, в составе которых содержится большое количество специфических загрязнений. Процесс производства лекарственных препаратов проходит несколько стадий, и на каждом этапе образуются сточные воды с различным содержанием минеральных и органических веществ, а также продуктов полураспада, образующихся при неполном протекании реакций. Общий сток формируется в совокупности всех стоков разных этапов производства, которые основаны на смене процессов, и отличается периодическим характером [1]. Состав сточных вод может быть разнообразен. В большинстве случаев при про-

изводстве лекарственных препаратов стоки содержат многокомпонентные смеси как неорганического, так и органического характера в растворенном состоянии.

В настоящее время по всему миру растут объемы лекарственных препаратов и продуктов их метаболизма, загрязняющих водные ресурсы планеты. В основном медикаменты попадают в реки и затем в питьевую воду из бытовой канализации и с животноводческих ферм. Биологическое разложение фармацевтических препаратов часто затруднено из-за их высокой токсичности по отношению к микроорганизмам, и лишь немногие лекарственные препараты в окружающей среде сравнительно легко подвергаются биodeградации. Альтернативой биodeградации может стать химическая деструкция/окисление, обеспечивающая полную минерализацию

загрязнителей. Первоначально для очистки сточных вод в фармацевтической отрасли применялись методы аэробной обработки в аэротенках. Однако данный метод неэффективен для удаления всех потенциально опасных загрязняющих компонентов сточных вод, и необходимо применять другие, более современные технологии.

Основными этапами технологической схемы очистки фармацевтических сточных вод предприятий являются: механическая очистка, нейтрализация стоков, блок физико-химической очистки, доочистка и обеззараживание. В качестве доочистки таких стоков возможно применение биологических методов, термическое разложение или ряд усовершенствованных окислительных методов. Традиционные методы очистки не всегда оказываются эффективными из-за содержания в растворе специфических и трудно-разлагаемых соединений. В основе современных решений лежат окислительные процессы, включающие в себя совместное действие нескольких факторов. В качестве таких методов применяют: обработку реактивом Фентона; эффект кавитации; фотокаталитическое окисление; плазмохимическое окисление; совместное действие озона и пероксида водорода, окисление влажным воздухом; сверхкритическое окисление [2–6]. В частности, фотохимическое и фотокаталитическое окисление находят широкое применение в процессах доочистки сточных вод [7–9]. Усовершенствованные окислительные методы характеризуются достаточно высокими константами скоростей химических реакций – 10^7 – 10^{10} л/(моль · с), а также высокими (до 100 %) эффективностями очистки в отношении широкого ряда органических загрязнителей.

Таким образом, цель данной работы – оценка возможности применения фотоокисления в качестве доочистки сточных вод фармацевтического производства.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования выбраны модельные растворы активных фармацевтических субстанций (АФС), где действующими/активными веществами выступали ацетилсалициловая кислота (АСК), тетрациклин и сульфадимезин. Действующее вещество, или активное вещество, или фармацевтическая субстанция (активная фармацевтическая субстанция, АФС) – химическое вещество или уникальная биологическая субстанция в составе лекарственного средства, с физиологическим действием которой на

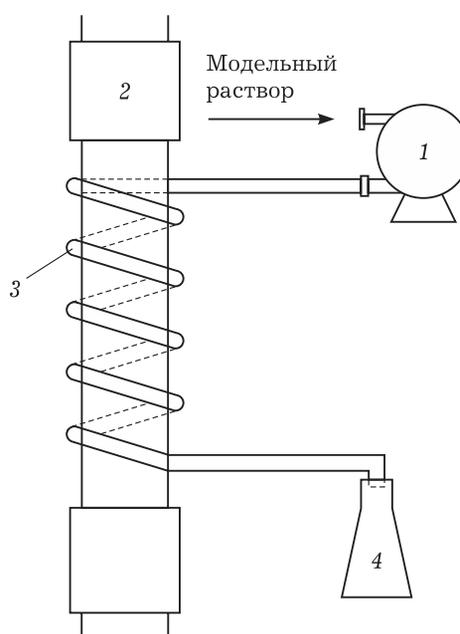


Рис. 1. Схема лабораторной установки: 1 – перистальтический насос; 2 – УФ-лампа ДРБ-8; 3 – кварцевый змеевиковый фотореактор; 4 – приемник.

организм связывают лечебные свойства данного препарата.

В работе исходная концентрация ($C_{исх}$) АСК и сульфадимезина составляла 0.5 г/л, тетрациклина – 0.1 г/л. Исследования по фотоокислительной деструкции модельных растворов АФС проводили с помощью УФ-излучения в змеевиковом реакторе с ртутно-кварцевой лампой низкого давления ДРБ-8 мощностью 8 Вт, подробное описание которой представлено в работах [10, 11]. Принципиальная схема установки представлена на рис. 1.

С помощью перистальтического насоса (1) раствор АФС поступает в УФ-установку, где он проходит по кварцевому спиралевидному змеевику (3) вокруг лампы ДРБ-8 (2), и очищенный раствор попадает в приемник (4). Минимальная интенсивность излучения УФ-лампы (E_{min}) на длине волны 254 нм составляет 0.02535 Вт/см². Световая мощность лампы ДРБ-8, соответствующая резонансной линии 254 нм, составляет 2.5 Вт. В установке лампа ДРБ-8 расположена соосно с кварцевым змеевиком, диаметр витка которого составляет 45 мм, а внутренний диаметр кварцевой трубки – 5 мм. Лампа и змеевик заключены в корпус из нержавеющей стали, снаружи которого размещен перистальтический насос, обеспечивающий движение облучаемого раствора. Преимуществами данной схемы являются практически полное улавливание УФ-излучения лампы, отсутствие необходимости

использовать перемешивающие устройства, а также постоянное насыщение облучаемых растворов воздухом, что необходимо для процесса фотоокисления органических соединений. Время контакта жидкости с зоной облучения (τ) составляло 160 с. Для интенсификации процесса фотоокисления в обрабатываемые растворы АФС вводили пероксид водорода (H_2O_2) в количестве равном стехиометрическому, с концентрацией в пробе для АСК 50 для тетрациклина – 10.8 ммоль/л, для сульфадимезина – 56 ммоль/л.

Количественное содержание АФС, одноосновных карбоновых кислот и альдегидов определяли спектрофотометрическими методами. Определение содержания АСК в исследуемой воде основано на получении нитросоединения, щелочной раствор которого имеет желтый цвет [12]. Метод определения тетрациклина в воде базируется на получении комплекса тетрациклина, щелочной раствор которого окрашен в желто-зеленый цвет [13]. Метод определения сульфадимезина основан на том, что сульфадимезин в солянокислой среде образует соли диазония, и в этом процессе участвует нитрит натрия. В присутствии хромотроповой кислоты и соли диазония образуется азосоединение, окрашенное в яркий алый цвет [14]. Массовую концентрацию формальдегида определяли фотометрическим методом, который основан на отгоне его с водяным паром из пробы воды и последующем взаимодействии с ацетилацетоном в присутствии ионов аммония с образованием окрашенного в желтый цвет продукта реакции [15]. Концентрацию одноосновных карбоновых кислот (в пересчете на муравьиную кислоту) устанавливали по цветной реакции данных соединений с метаванадатом аммония [16]. Массовую концентрацию химически потребляемого кислорода (ХПК, мг О/л) в воде определяли титриметрическим методом согласно ПНД Ф 14.1:2.100–97 [17].

В качестве коагулянта выступал раствор 5 % $Ca(OH)_2$ ($C(Ca^{2+}) = 0.27$ г/л); флокулянт – Praestol ($C = 0.5$ г/л); сорбцию проводили на угольном фильтре БАУ. Для приготовления раствора АФС таблетку тетрациклина или АСК, или сульфадимезина тщательно растирали в агатовой ступке, после чего взвешивали необходимое количество препарата. Исходный раствор перемешивали в течение 10–15 мин до полного растворения определяемого компонента, затем отстаивали для осаждения твердых включений. После стадий коагуляция/флокуляция исследуемый раствор АФС отфильтровывали с использованием бумажного фильтра марки “синяя лента”.

Общую степень очистки ($\alpha_{\text{общ}}$, %) определяли по формуле

$$\alpha_{\text{общ}} = (1 - (1 - \alpha_1)(1 - \alpha_2)(1 - \alpha_3)) \cdot 100 \%$$

где α_1 – эффективность очистки стадии № 1, $\alpha_1 = (ХПК_{\text{исх}} - ХПК_1)/ХПК_{\text{исх}}$; α_2 – эффективность очистки стадии № 2, $\alpha_2 = (ХПК_1 - ХПК_2)/ХПК_1$; α_3 – эффективность очистки стадии № 3, $\alpha_3 = (ХПК_2 - ХПК_3)/ХПК_2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования по окислительной деструкции растворенных в модельной воде рассматриваемых АФС при индивидуальном воздействии УФ-излучения и комбинации УФ/ H_2O_2 представлены в работе [11]. На основании этих данных было определено, что совместное воздействие УФ-излучения и пероксида водорода способствует достижению как высоких степеней (до 95 %), так и высоких скоростей окислительной деструкции АФС по сравнению с применением индивидуального воздействия (УФ или H_2O_2). Кроме того, качественно и количественно определено, что при фотоокислении рассматриваемых АФС происходит образование ди-/монокрбоновых кислот и альдегидов, что требует дальнейшей доочистки воды.

Таким образом, проведенные исследования позволяют предложить технологическую схему по очистке сточных вод фармацевтического производства (рис. 2). Необходимая степень очистки в основном определяется показателем ХПК и другими нормативными физико-химическими показателями воды для разрешенного сброса в системы централизованной канализации. Предельное значение ХПК устанавливается на уровне 150 мг О/л [18]. Следует отметить, что эксперименты проводили на индивидуальных водных модельных растворах АФС (тетрациклина, сульфадимезина и АСК) и схема предложена на основании лабораторных исследований.

Предположительно этапы проведения очистки сточных вод фармацевтического производства могут выглядеть так: сточная вода поступает в приемный бак, откуда перекачивается насосом через смеситель в камеру хлопьеобразования. В процессе перекачивания раствора через смеситель в него подается раствор коагулянта – $Ca(OH)_2$. После заполнения камеры хлопьеобразования включается мешалка и с помощью насоса-дозатора подается небольшое количество раствора флокулянта для повышения эффективности процесса хлопьеобразования. После перемешивания пульпа подается на механиче-

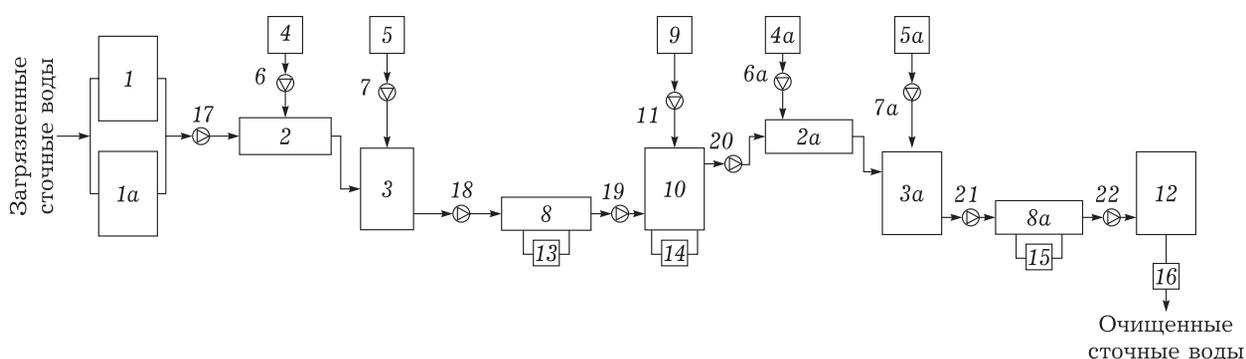


Рис. 2. Схема процесса очистки сточных вод фармацевтического производства:

1, 1а – приемные емкости (емкость 1а условно подразумевается дублирующей в случае заполнения емкости 1); 2, 2а – смесители; 3, 3а – камеры хлопьеобразования; 4, 4а – мерники с раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 5, 5а – мерники с флокулянт; 6, 6а, 7, 7а – насосы-дозаторы; 8, 8а – механические фильтры; 9 – мерник с H_2O_2 ; 10 – блок УФ-обработки; 11 – насос дозатор; 12 – сорбционный фильтр; 13–16 – датчики концентраций; 17–22 – насосы.

ский фильтр, где разделяется на жидкую и твердую фазы. Твердая фаза утилизируется и передается на свалку твердых бытовых отходов, а жидкая поступает далее на доочистку.

Доочистку проводят в блоке фотохимической (ультрафиолетовой, УФ) обработки, где одновременно из мерника подается раствор H_2O_2 . Блок УФ-обработки предположительно состоит из соединенных фотохимических реакторов с ртутно-кварцевыми лампами низкого давления. После УФ-обработки вода насосом подается в камеру хлопьеобразования, куда также подается насосом-дозатором раствор коагулянта ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) и небольшое количество раствора флокулянта. После перемешивания пульпа подается на механический фильтр, где разделяется на жидкую и твердую фазы. Далее вода проходит через сорбционный фильтр и направляется в канализацию.

В силу универсальности метода установка может применяться для локальной очистки химически загрязненных сточных вод, образующихся на предприятиях с широким ассортиментом готовых лекарственных препаратов, а также при высоких исходных концентрациях фармацевтических препаратов. Ввиду того, что объем сточных вод, загрязненных активными субстанциями, составляет не более 10–15 % от общего объема стоков, инвестиции на организацию локальной очистки стоков на два порядка ниже, чем при строительстве общезаводских сооружений биологической очистки, которые традиционно применяются, но не всегда эффективны для удаления АФС.

Экспериментальные результаты по концентрациям АФС, альдегидов, карбоновых кислот и по значениям ХПК в модельных стоках

до и после очистки приведены в табл. 1 для каждой АФС.

Расчетным путем можно определить, что общая степень очистки по ХПК модельных стоков ($\alpha_{\text{общ}}$), содержащих АСК, составляет 80 %, тетрациклин – 60 %, сульфадимезин – 80 %.

В то же время степень фотоокисления после 1-й стадии ($\alpha_{\text{окис}}$, %), рассчитанная по действующему АФС как:

$$\alpha_{\text{окис}} = ((C_{\text{н}} - C_{\text{к}}) / C_{\text{н}}) \cdot 100 \%$$

где $C_{\text{н}}$ и $C_{\text{к}}$ – начальная и конечная концентрации АФС, г/л, составила для АСК – 82 %, для тетрациклина – 85 %, для сульфадимезина – 99 %.

Следует также отметить, что после стадий коагуляции/флокуляции и сорбции происходит снижение остаточных концентраций определяемых соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлена технологическая схема очистки сточных вод с содержанием АФС, основанная на комбинации реагентных и фотоокислительных методов. Предложенная схема позволяет достигнуть высоких степеней обезвреживания активных субстратов за счет фотохимической деструкции в процессе УФ-облучения предварительно осветленных стоков. Удаление остаточных концентраций продуктов деструкции осуществляется сорбцией на завершающем этапе. Концентрация ХПК очищенных сточных вод не превышает предельного значения (150 мг О/л). Определено, что фотоокисление можно использовать в качестве одной из стадий очистки сточных вод, содержащих фармацевтические препараты.

ТАБЛИЦА 1

Показатели до и после очистки модельного стока, содержащего ацетилсалициловую кислоту (АСК)/тетрациклин/сульфадимезин

Концентрация	До очистки	После очистки для каждой стадии		
		1	2	3
АСК				
АСК, г/л	0.5	0.09	0.072	0.04
формальдегида, мг/л	0	1.57	0.56	0.56
карбоновых кислот, мг/л	0	3.89	0.43	0.19
ХПК, мг О/л	400	190	150	80
Тетрациклин				
тетрациклина, г/л	0.1	0.015	0.01	0.01
формальдегида, мг/л	0	1.9	1.3	1.1
карбоновых кислот, мг/л	0	33.5	12.4	8.6
ХПК, мг О/л	100	80	50	40
Сульфадимезин				
сульфадимезина, г/л	0.5	0.005	0.004	0.002
формальдегида, мг/л	0	2.2	0.7	0.7
карбоновых кислот, мг/л	0	65.1	28.6	25.5
ХПК, мг О/л	500	260	160	100

Примечания. 1. ХКП – химическое потребление кислорода. 2. 1 – после блока УФ-обработки с введением пероксида водорода; 2 – после коагуляции и флокуляции; 3 – после сорбции, очищенная сточная вода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Очистные сооружения химических предприятий [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.vo-da.ru/articles/ochistnye-himicheskikh-predpriyatij/metody-ochistki> (дата обращения: 25.03.2021).
- 2 Соложенко Е. Г., Соболева Н. М., Гончарук В. В. Применение каталитической системы $H_2O_2 - Fe^{2+}(Fe^{3+})$ при очистке воды от органических соединений // Химия и технология воды. 2004. Т. 26, № 3. С. 219–241.
- 3 Klavarioti M., Mantzavinos D., Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes // Environ. Int. 2009. Vol. 35, No. 2. P. 402–417.
- 4 Emzhina V. V., Kuzin E. N., Babusenko E. S., Krutchinina N. E. Photodegradation of tetracycline in presence of H_2O_2 and metal oxide based catalysts // Journal of Water Process Engineering. 2021. Vol. 39. Art. 101696.
- 5 Gushchin A., Grinevich V., Kvitkova E., Chugunov R., Izvechova T., Kruchinina N., Emzhina V., Ivantsova N., Rybkin V. Reducing the toxicity of tetracycline solutions and the kinetics of its decomposition under the action of DBD in oxygen // Plasma Medicine. 2019. Vol. 9, No. 2. P. 101–110.
- 6 Емжина В. В., Иванцова Н. А., Кручинина Н. Е., Ахтямова А. И. Озонирование активных фармацевтических субстанций в присутствии пероксида водорода // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2018. Т. 2, № 4. С. 81–85.
- 7 Ультрафиолетовые технологии в современном мире / под ред. Кармазинова Ф. В., Костюченко С. В., Кудрявцева Н. Н., Храменкова С. В. Долгопрудный: Изд. дом “Интеллект”, 2012. 392 с.
- 8 Верецагина Л. М., Логунова А. Ю. Новая технология очистки сточных вод фармацевтического производства // Экология производства. 2012. № 4. С. 55–58.
- 9 Fernando L. Rosario-Ortiz, Eric C. Wert, Shane A. Snyder evaluation of UV/ H_2O_2 treatment for the oxidation of pharmaceuticals in wastewater // Water Research. 2010. Vol. 44, No. 5. P. 1440–1448.
- 10 Иванцова Н. А., Паничева Д. А., Кузнецов О. Ю. Окислительная деструкция фенола в водной среде при совместном воздействии ультрафиолетового излучения и пероксида водорода // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54, № 1. С. 13–18.
- 11 Иванцова Н. А., Емжина В. В., Кручинина Н. Е., Ахтямова А. И. Окислительная деструкция фармацевтических субстанций при совместном воздействии УФ-излучения и пероксида водорода // Вода. Химия и экология. 2017. № 7. С. 81–86.
- 12 Методические указания на фотометрическое определение аспирина в воздухе. Вып. XVI. М., 1980.
- 13 Соловей Н. В., Сааведра Н. Ф. Фотометрическое определение тетрациклина гидрохлорида // Фармация. 1974. Т. 23, № 4. С. 72.
- 14 Алыков Н. М., Жукова О. С., Бубнова В. В., Бубнова Н. В., Дейкина Е. В. Разработка методики определения сульфаниламидных препаратов в различных материалах // Научный потенциал регионов на службу модернизации. 2012. № 2 (3). С. 11–14.
- 15 ПНД Ф 14.1:2.97–97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации формальдегида в пробах природных и очищенных сточных вод. М., 1997. 11 с.
- 16 Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.
- 17 ПНД Ф 14.1:2.100–97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений химического потребления кислорода в пробах природных и очищенных сточных вод. М., 1997 (изд. 2004).
- 18 Камруков А. С., Козлов Н. П., Новиков Д. О., Селиверстов А. Ф. Новая технологическая схема очистки сточных вод с высокой концентрацией органических загрязнителей // Безопасность в техносфере. 2013. № 5. С. 35–41.