НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ СТОЧНЫХ ВОД ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ МЕТОДОМ ФОТО-ФЕНТОН

УДК: 628.349.094.3:628.32
ВАК: 05.26.06

Жеребцов И.Е., **Будин А.В.**, **Ярмандеев В.Ю.**, **Юхин С.Е.**, **Никитин И.В.**,
ООО "РЕСЭНЕРГО", resenergo.ru

Начиная со второй половины двадцатого века во всем мире происходит интенсивный рост фармацевтических производств, а также предприятий тонкого химического и биохимического синтеза. При этом значительно увеличилась и антропогенная нагрузка на мировую экосистему новыми классами контаминантов: активными фармацевтическими субстанциями и их прекурсорами, органическими растворителями, поверхностно-активными веществами (ПАВ) и др. Данная тенденция представляет серьезную угрозу как для окружающей среды, так и для здоровья человека. Для решения проблемы необходимы новые технологии водоочистки. Одним из перспективных методов снижения концентрации веществ, стойких к биологической деструкции, является использование технологий активированных окислительных процессов (Advanced Oxidation Process, AOP), в частности обработки производственных стоков фармацевтических предприятий комбинированным применением фотолиза перекиси водорода и реакции Фентона – метода фото-Фентон. В приведенном исследовании изучена эффективность данного метода.

Ежегодно в мире производится более 20 млн тонн фармацевтических и ветеринарных препаратов [1]. Увеличение объема производства неизбежно приводит и к росту количества образующихся при этом сточных вод, загрязненных активными фармацевтическими субстанциями (АФС) и сопутствующими продуктами их производства. Многие из этих компонентов устойчивы к биологическому окислению и не могут быть эффективно удалены на обычных городских очистных сооружениях, где повсеместно используется биологическая очистка [2].

Начиная с 1970-х гг. проведено множество исследований, посвященных мониторингу водных ресурсов на наличие в них стойких фармацевтических загрязнителей (СФЗ) [3, 4]. Большинство из них выявили присутствие лекарственных субстанций различного класса и концентрации в сетях городской канализации, подземных источниках водоснабжения, поверхностных водоемах и даже в бутилированной воде. Так, в ряде источников питьевого водоснабжения Москвы обнаружено присутствие лекарственных препаратов и продуктов их метаболизма [5, 6]. В настоящее время СФЗ обнаруживаются в водоемах по всему миру, и хотя необходимы дополнительные исследования для оценки рисков их токсичности и биоаккумуляции, текущее состояние показывает, что они негативно влияют как на экологическую систему в целом, так и на здоровье человека. Для многих живых организмов СФЗ являются ксенобиотиками, влияя на генные структуры и/или биохимические процессы [5, 6]. Аккумулируясь в живых организмах, в том числе и в организме человека, посредством употребления загрязненной питьевой воды и продуктов питания, они могут стать потенциальной причиной наследственных изменений, пониженного иммунитета, онкологических заболеваний и др. Помимо прочего, присутствие в воде даже малых концентраций антибактериальных препаратов способствует развитию у микроорганизмов резистентности к антибиотикам [7].

В России на данный момент практически отсутствует какая-либо законодательная база, регламентирующая содержание АФС в сточных промышленных водах [8]. Тем не менее одним из требований, выдвигаемых фармацевтическим предприятиям, помимо соблюдения концентраций показателей из перечня, приведенного в Приложении 1 к постановлению Правительства РФ от 29 июля 2013 г. № 644 [9], является отсутствие в сбрасываемых сточных водах АФС.

Локальная очистка сточных вод фармацевтической промышленности – сложная технологическая задача. Большинство классических методов очистки не обеспечивают достаточной эффективности по удалению АФС или вовсе неприменимы.

Биологическая очистка таких стоков затруднена из-за устойчивости многих АФС к биохимическому разложению и одновременно их токсического действия на микроорганизмы активного ила. При наличии в сточных водах органических растворителей химическое потребление кислорода (ХПК) может достигать 10–50 г/л. Биологическая очистка таких концентраций также практически невозможна без разбавления.

DOI: 10.32757/2619-0923.2023.2.24.66.69

Табл.1. *Окислительная способность некоторых окислителей, мВ [14]*

Cl_2	$KMnO_4$	H_2O_2	O_3	O·	OH·
1,36	1,51	1,78	1,24	2,42	2,8

Физико-химические методы очистки – коагуляция, отстаивание, флотация – позволяют эффективно удалять нерастворимые вспомогательные вещества: крахмал, кремний, тальк, бентонит, вазелин, воск, каолин и синтетические ПАВ, но практически бесполезны для удаления АФС, многие из которых находятся в растворенной форме. Применение технологий обратного осмоса может обеспечить эффективную очистку стоков от АФС, но приводит к образованию большого количества жидких отходов – концентрата в объеме до 50% исходного стока. Утилизация такого количества жидких отходов крайне затратна, а их захоронение также оказывает негативное воздействие на окружающую среду.

Все чаще для обеспечения снижения концентрации загрязнителей фармацевтических производств применяют активированные окислительные процессы, основанные на выработке свободных радикалов, например атомарного кислорода O· и гидроксильных радикалов OH. Как правило, генерация активных радикалов осуществляется в условиях воздействия УФ-излучения, электрического разряда, рентгеновского излучения и др. В литературе данная группа носит название активированных окислительных процессов, или Advanced Oxidation Process (AOP) [10–13].

С точки зрения эффективности предпочтительным является применение гидроксильных радикалов, поскольку их окислительный потенциал один из наиболее высоких (табл.1).

К преимуществам использования окислительных процессов с применением гидроксильных радикалов можно отнести:

- высокую скорость окислительной деструкции АФС;
- полную минерализацию органических соединений (разложение до воды, диоксида углерода и солей);
- отсутствие склонности к образованию вторичных загрязнителей, благодаря чему технологию можно использовать в качестве финальной стадии обработки сточных вод;
- неселективность действия OH-радикалов, что характеризует технологию как универсальный метод удаления сложной смеси воды и органических загрязнителей со сточными водами.

Одним из примеров активированных окислительных процессов является проведение классической реакции Фентона, в которой выработка гидроксильных радикалов происходит при окислении солей железа перекисью водорода при дополнительной активации УФ-излучением. Данный процесс обычно называют фото-Фентон [15, 16].

Для изучения эффективности процесса фото-Фентон нами были проведены эксперименты по очистке характерного для фармацевтической отрасли стока, содержащего АФС и большое количество органических растворителей, химическое потребление кислорода (ХПК) модельного стока достигало 50 г/л.

ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ

Лабораторная установка процесса фото-Фентон (рис.1) состоит из четырех основных элементов: реакционной емкости объемом 80 л, циркуляционного насоса, водяного холодильника спирального типа и ртутной УФ-лампы мощностью 1 кВт в кварцевом кожухе. Жидкость из реакционной емкости с помощью циркуляционного насоса прокачивалась через реактор, где обрабатывалась УФ-излучением, и возвращалась обратно в емкость. В реакционную емкость был встроен водяной холодильник для охлаждения жидкости. Температура обрабатываемой жидкости поддерживалась на постоянном уровне по показаниям термодатчика. При достижении заданной температуры нагрева автоматически открывался электромагнитный клапан подачи охлаждающей воды в систему холодильника. Циркуляционная система была оборудована устройством для отбора проб. Добавление перекиси водорода в процессе эксперимента производилось по датчику окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) с помощью дозирующего насоса. Корректировка

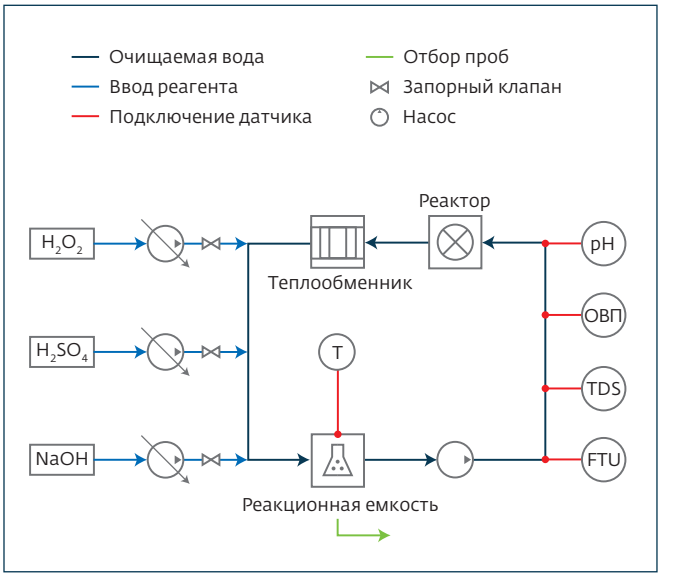

Рис.1. *Блок-схема лабораторной установки фото-Фентон*

Табл.2. *Состав раствора, поступающего на очистку*

Загрязняющие вещества	Концентрация в модельном растворе, г/л
Этанол	20,3
2-пропанол	10,1
Моющие средства (вода, гидроксид натрия 15–30%, <5% гидроксид калия, неионогенные ПАВ)	5,1
Лавимудин	2,0
Эфавиренз	0,88
Сорафениб	0,2
Левофлоксацин	0,2
Лопинавир	0,14

среды осуществлялась в автоматическом режиме подачей рабочих растворов гидроксида натрия и серной кислоты.

Эксперимент проводился на модельном стоке, включающем высокие концентрации спиртов, моющего средства, используемого для CIP-моек оборудования, и веществ, применяемых в качестве противовирусных и антибактериальных препаратов (АФС). Состав модельного стока приведен в табл.2.

В эксперименте использовали:

- водный раствор перекиси водорода (35% масс.) по ГОСТ 177–88;
- раствор серной кислоты (40% масс.) и раствор гидроксида натрия (40% масс.) для регулирования pH;
- сульфат железа III нонагидрат в качестве катализатора.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Модельный сток подавался в реакционную емкость. Перед проведением эксперимента отбиралась контрольная проба для определения ХПК. Добавлением серной кислоты сток подкислялся до pH 2,2. Запускался циркуляционный насос. После этого добавлялся катализатор (Fe^{3+}). Кислотность среды корректировалась до рабочего диапазона от pH 2,2–2,5, после чего включались УФ-лампы и добавлялся первый объем перекиси водорода из расчета 1 мл раствора на 1 л стока.

При нагреве раствора до 45 °С автоматически открывался клапан подачи охлаждающей воды в систему охлаждения. Температура автоматически поддерживалась в диапазоне от 40 до 45 °С. Выбранный диапазон температур обусловлен тем, что, с одной стороны, скорость реакции увеличивается при повышении температуры, с другой стороны, при 50 °С резко увеличивается скорость разложения перекиси водорода.

Добавление перекиси водорода производилось насосом-дозатором симбатно падению ОВП. За изменениями состояния обрабатываемого раствора можно было наблюдать по датчикам ОВП, мутности и взвешенных веществ. В характерных точках производился отбор проб для анализа ХПК.

Оценка качества очистки модельного стока проводилась косвенно, по уровню ХПК. Анализ ХПК осуществлялся по стандартной методике ПНД Ф 14.1:2:4.210–2005 после разбавления пробы дистиллированной водой.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Падение ХПК нелинейно, что может быть связано с наличием ароматических структур, включающих гетероатомы (N-, Cl-, S- и др.), замедляющие реакцию окисления. Сопоставление графика зависимости ХПК от времени с графиком концентрации перекиси водорода позволяет разделить нелинейную зависимость на три участка.

В течение первых 30 часов на участке 1 (рис.2) происходит уменьшение концентрации перекиси водорода до выхода на плато, что соответствует перегибу на графике химического потребления кислорода (рис.3). Вплоть до 60–70 часов поддерживается постоянная концентрация перекиси на участке 2 и убывает к 84 часам на участке 3.

Расход перекиси водорода по исходному стоку соответствовал на участках:

1 – 122,6 мл 35% H_2O_2/л;

2 – 82,1 мл 35% H_2O_2/л;

3 – 54,3 мл 35% H_2O_2/л.

Первому участку соответствует окисление спиртов алифатического ряда до углекислого газа и воды. Характерным признаком окисления спиртов до кислот являлся яблочно-уксусный запах после первых суток процесса. При продолжении опыта запах улетучился, и реакция окисления замедлилась, что, как мы считаем, является признаком начала окисления ароматических соединений. Дальнейшее падение окислительной способности на третьем участке связано с минерализацией обрабатываемого стока.

Достижение значения ХПК <500 мг О/л, позволяющего сбрасывать очищенный сток в сети коммунальной канализации в соответствии с постановлением Правительства РФ № 644, произошло за 75 часов. За 84 часа произошло падение ХПК до минимальных значений 30–50 мг O_2/л, что позволяет предполагать полное разрушение всех исходных АФС.

ВЫВОДЫ

Экспериментально доказана возможность применения процесса фото-Фентон для очистки сточных вод, содержащих высокие концентрации спиртов и АФС. Исследована динамика снижения ХПК при очистке

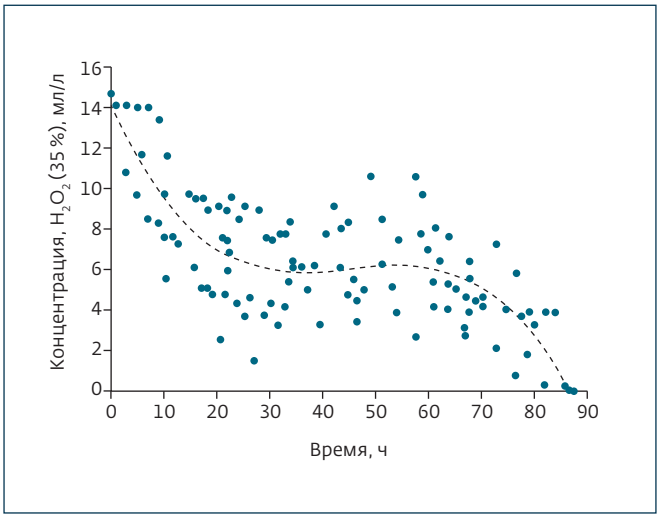

Рис.2. *Изменение концентрации H_2O_2 (35%) по времени*

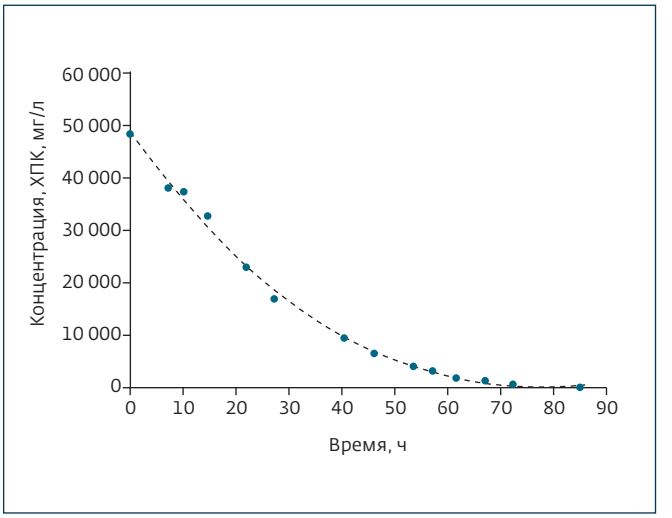

Рис.3. *Изменение концентрации ХПК (35%) по времени*

высококонцентрированных сточных вод, содержащих противовирусные лекарственные препараты в концентрации до 2000 мг/л и спирты – до 30000 мг/л. Показана возможность очистки стока с исходным ХПК 48 0000 мгO_2/л по процессу фото-Фентон за 84 часа до ХПК 50 мгO_2/л. Полученные результаты подтвердили, что технологии на основе процесса фото-Фентон эффективны для очистки промышленных сточных вод фармацевтических предприятий.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Wang J.**, **Wang S.** Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review // Journal of Environmental Management. 2016. V. 182. P. 620–640. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.07.049.
2. **Балпанова Д.Т.**, **Байзолданов Т.**, **Кожамжарова А.С.** Очистка сточных вод предприятий фармацевтической отрасли // Вестник Казахского национального медицинского университета. 2013. № 5 (3). С. 24–27.
3. **Долина Л.Ф.**, **Савина О.П.** Очистка вод от остатков лекарственных препаратов // Наука и прогресс транспорта. Вестник Днепропетровского национального университета железнодорожного транспорта. 2018. № 3. С. 21–31.
4. Глобальный мониторинг фармацевтических средств [Электронный ресурс]. URL: https://www.globalpharms.org (дата обращения: 06.01.2023).
5. **Данилов-Данильян В.И.** Новые методы оценки биологической активности ксенобиотиков в водных объектах / В.И.Данилов-Данильян, С.В.Храменков, В.В.Поройков и др. // Методы анализа и контроля качества воды: Мат. конф. М.: Науч. совет РАН по аналит. химии, Эколого-аналит. орг. "Экоаналитика", Инст. геохимии и аналит. химии им. В.И.Вернадского РАН, 2012. С. 5.
6. **Чиганова М.А.** Лекарства – новая угроза для окружающей среды в XXI в. // Водные ресурсы, экология и гидрологическая безопасность: сб. труд. Пятой междунар. научн. конф. мол. ученых и талантл. студент. Учреждения Российской академии наук Института водных проблем РАН. М.: ИВП РАН, 2011. С. 152–155.
7. **Намазова-Баранова Л.С. Баранов А.А.** Антибиотикорезистентность в современном мире // Педиатрическая фармакология. 2017. № 5. С. 341–354.
8. **Баренбойм Г.М.**, **Чиганова М.А.** Загрязнение поверхностных и сточных вод лекарственными препаратами // Вода: химия и экология. 2012. № 10. С. 40–46.
9. Постановление Правительства РФ от 29 июля 2013 г. № 644 "Об утверждении Правил холодного водоснабжения и водоотведения и о внесении изменений в некоторые акты Правительства Российской Федерации". [Электронный ресурс]. URL: https://base.garant.ru (дата обращения: 02.02.2023).
10. **Huber M.M.**, **Canonica S.**, **Park G.Y.**, **Gunten U.V.** Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes // Environmental Science and Technology. 2003. V. 37. № 5. P. 1016.
11. **Wols B.A.**, **Hofman-Caris C.H.M.** Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water // Water Res. 2012. V. 46. P. 2815–2827.
12. **Marta I.L.**, **Natalia Q.** Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment // Recent Patents on Engineering. 2010. V. 4. № 3. P. 217–241.
13. **Oppenländer T.** Photochemical Purification of Water and Air. Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts / WILEY-VCH Verlag GmbH. Weinheim. Germany, 2003. P. 368.
14. **Шейнкман Л.Э.**, **Савинова Л.Н.**, **Дергунов Д.В.**, **Тимофеева В.Б.** Усовершенствованные окислительные процессы очистки промышленных сточных вод // Тульский государственный университет. 2015. № 6. С. 32–36.
15. **Bacardit J.**, **Stotzner J.**, **Chamarro E.** Effect of salinity on the photo-Fenton process // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2007. V. 46. P. 7615–7619.
16. **Wadley S.**, **Waite T.D.** Fenton processes-advanced oxidation processes for water and wastewater treatment // Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment / ed. by S.Parsons. London: IWA Publishing, 2004. P. 111–135.