Уровень техники очистки сточных вод фармацевтической и химической промышленности методами современного окисления

Martin Sörensen, Frank Zegenhagen, Jürgen Weckenmann
Enviolet GmbH, Karlsruhe

Аннотация

В данной статье представлены возможности и практическое применение УФ-окисления для обезвреживания (разрушения) микрозагрязняющих веществ и загрязняющих веществ, таких как эндокринные вещества или антибиотики в концентрированных химических или фармацевтических сточных водах.

Обзор показывает достоинства и недостатки типичных методов очистки промышленных сточных вод.

В приведенных примерах обрабатываемыми (разрушаемыми) ингредиентами являются 1,4-диоксан, ЭДТА, пирролидон, ароматические соединения (фенолы, толуол, ...), летучие органические соединения, гормоны EE2, различные активные ингредиенты, поверхностно-активные вещества и жировые загрязнения (FOG - Fats Oils & Greases – жиры, масла и смазочные материалы)

Примеры применения приведены для компаний BASF, Enva, Haupt Pharma, GSK, Merck и Pharma Action.

В дополнение к фотографиям запущенных в эксплуатацию установок приводятся данные по объемам стоков и концентрациям загрязняющих веществ, а также эксплуатационные расходы.

Понимание механизмов разрушения загрязняющих веществ, а также полученный опыт при внедрении установок УФ-окисления позволяет компании Enviolet разрабатывать оптимизированные процессы и внедрять новые системы анализа на основе предварительного лабораторного исследования образцов сточных вод с конкретного производства.

Введение

В данной статье представлен современный подход к обезвреживанию концентрированных сточных вод непосредственно на месте производства и переработки, чтобы избежать загрязнения окружающей среды при сбросе сточных вод с предприятий.

Микрозагрязнители попадают все чаще и чаще в фокус общественного обсуждения, особенно такие, как эндокринные препараты или другие препараты, приводящие к проблемным побочным эффектам [1, 2].

Эти микрозагрязнители - сильно разбавленные антропогенные ксенобиотики из самых разных отраслей промышленности и областей применения. Из-за их химической стойкости, биоаккумуляции и токсичности необходимо минимизировать их сброс в канализацию и водоемы.

Кроме того, липофильные ксенобиотики могут попадать в отложения, где они наносят ущерб организмам, обитающим в осадочных породах [3].

Потенциальные выбросы загрязняющих веществ и микроорганизмов в окружающую среду могут происходить за счет:

- бытовых сточных вод, загрязненных человеком;
- сточных вод из больниц;
- животноводства и ветеринарной медицины;
- промышленного производства лекарственных средств.

Обычно бытовые сточные воды и сточные воды из больниц обезвреживаются в соответствующих муниципальных очистных сооружениях.

Кроме того, во врачебных учреждениях используются препараты, особенно контрастные вещества из организма пациентов, что приводит к значительной их концентрации в муниципальных очистных сооружениях.

Поскольку нет никакого барьера для микрозагрязнителей, то они или непосредственно переходят в источники воды, или косвенно через осадки сточных вод, используемые в качестве удобрения [4].

Ветеринарные препараты и их метаболиты находятся в навозе животных и могут быть смыты в почву и грунтовые воды или непосредственно попадают в поверхностные воды.

Благодаря требованиям GMP (Good Manufacturing Praxis), по крайней мере в Европе и Северной Америке, фармацевтические и химические производственные объекты резко снизили свои выбросы активных веществ в отличие от таких стран, как, например, Индия [5].

Значительные усилия предпринимаются производственными компаниями для выполнения требований GMP по исключению загрязнения окружающей среды и поэтому по-прежнему востребованы лучшие технологии.

Растущее беспокойство по поводу одного класса веществ,

которые предположительно влияют на эндокринную систему, привело к первым воздействиям на нормативно-правовую базу.

Комиссия Европейского Союза получила большое число парламентских вопросов с 1997 года по следующим темам, касающимся фармацевтических препаратов:

- использование и регулирование целого ряда веществ, возможно нарушающих эндокринную систему [6];
- исследование и профилактика гормонов и гормональных эффектов химических веществ, выделяемых в окружающую среду;
- антибиотики в водной среде [7].

Очистка фармацевтических сточных вод означает, что в целом не следует принменять рециркуляцию воды, так как это нарушило бы правила GMP для производства лекарственных средств.

Исключением может быть очистка (восстановление) и повторное использование растворителей, нитратов и т.д. [8, 9].

Таким образом, производители должны знать, как бороться с фармацевтическими сточными водами и быть в курсе современных нормативных требований.

Хорошим примером для возможности рециркуляции/повторного использования отходов от производства рентгеновского состава Contract Media (CM), содержащего связанный йод, является извлечение иодида после сжигания или УФ-окисления [10] с помощью газовой очистки. Извлеченный йод может быть продан для повторного использования [11].

Есть местные правила для различных веществ и параметров, которые определяются EPA (Агентство по охране окружающей среды: США, Великобритания, Ирландия ...), EEA (Европейское агентство по охране окружающей среды), SEPA (Государственное агентство по охране окружающей среды, Китай) и различными учреждениями во многих других странах мира.

В ЕС на самом деле не существует обязательных правовых ограничений для API-компонентов (Active Pharmaceutical Ingredient - Активная фармацевтическая субстанция), но их формирование находится в процессе подготовки и многие производители API пока применяют PNEC (прогнозируемая безопасная концентрация), если таковые данные имеются, поскольку будущие правовые требования не будут ниже [11, 12, 13].

Значение микрозагрязнителей и возможностей для предотвращения их выбросов в окружающую среду

Учитывая потребление фармацевтических препаратов в Германии следующие классы являются наиболее важными:

- анальгетики;
- антидиабетические лекарства;
- антибиотики;
- рентгеноконтрастные средства.

В ветеринарии доминирует количественное потребление противовоспалительных средств и антибиотиков, однако из-за экотоксикологического или экологического значения особое внимание уделяют гормонам.

Для оценки значимости различных веществ на основе экотоксикологических данных был проведен анализ воздействия на окружающую среду.

Важными параметрами являются PNEC и MEC (измеренная концентрация в окружающей среде). Соотношение MEC и PNEC характеризует риск для окружающей среды.

В случае соотношения MEC/PNEC > 1 требуются меры по предотвращению и минимизации рисков.

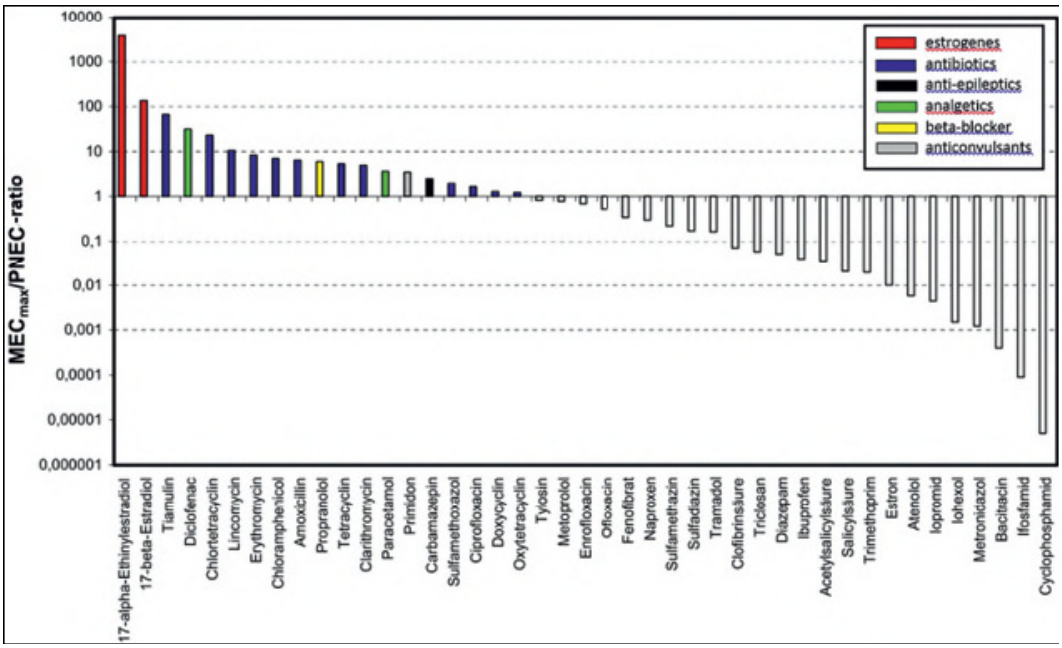

Рис. 1: Соотношение MEC/PNEC для фармацевтических производств с достоверной экотоксикологической базой данных

На рисунке 1 показаны эти значения для различных API-компонентов, анализируемых в немецких поверхностных водах на основе случаев худших оценок [14].

Очевидно, что эстрогены и антибиотики составляют до сих пор самые сложные классы лекарственных препаратов из-за их свойств и их влияния на окружающую среду. Синтетический 17α-этинилэстрадиол (EE2), вероятно, является наиболее эффективным эстроген-активным веществом, влияющим на рыбу, поскольку уже при его концентрации в воде 0,32 нг/л снижается процент успешного оплодотворения яйцеклетки и наблюдается изменение соотношения особей в сторону самок в популяциях толстоголовых пескарей [15].

Эстрогенная активность сточных вод является причиной пониженной плодовитости рыб, несмотря на снижение при обычной очистке содержания эстрогенов в активном иле от 80 до 90% [16]. Это свидетельствует о том, что необходимо избегать любых возможных выбросов в результате промышленного производства по соответствующей технологии.

Хорошим примером обезвреживания этинилэстрадиола и других API-компонентов в сточных водах производства противозачаточных средств, гормонов щитовидной железы и наркотических веществ является предприятие Haupt Pharma в городе Мюнстер (Германия) с использованием УФ-окисления для выполнения этой задачи (см. ниже) [17].

Требования к проектированию – муниципальные (городские) очистные сооружения должны устранить в основном органические вещества из бытовых и промышленных сточных вод, являющихся нетоксичными и показывающих хорошую способность к биологическому разложению.

Объемная скорость (производительность) таких очистных сооружений высока, а уровень исходного загрязнения является относительно низким (таблица 1).

Таблица 1

Типичные значения производительности и эффекта очистки муниципальных очистных сооружений

Параметр	Необработанные сточные воды	Очищенные сточные воды
Поток (производительность)	1 000–1 000 000 $м^3$/сутки	
ХПК (COD)	50–100 мг/л	не более 30 мг/л
Фосфор	< 16 (1–5) мг/л	2 (0,5–1) мг/л
Азот	30–100 мг/л	5–10 мг/л
Микрозагрязнения	порог обнаружения – 0,01 мг/л	нет существенных изменений

Задачей муниципальных (городских) очистных сооружений является снижение содержания загрязняющих и питательных веществ в очищенных сточных водах при сливе в водную среду при наименьших затратах.

Почти все муниципальные (городские) очистные сооружения не имеют никакого барьера для антропогенных веществ, имеющих различное химическое поведение при биологической очистке, которая в данных очистных сооружениях является основным методом обезвреживания совместно с простым механическим разделением (отстаиванием).

Большинство ксенобиотиков показывают или отсутствие, или плохую биологическую доступность. Способность к биологическому разрушению некоторых API-компонентов может быть улучшена за счет увеличения времени обработки, что на практике трудно реализовать, учитывая типичные скорости потока.

В зависимости от структуры API-компонетов их устранение часто является результатом адсорбции на осадке сточных вод [18].

Лучший способ обезвреживания ксенобиотиков и других API-компонентов – их предварительная специальная обработка непосредственно на месте, где API-компоненты синтезируются или перерабатываются (расфасовываются).

В таблице 2 приводится обзор типовых методов, используемых для очистки промышленных сточных вод.

Таблица 2					
Обзор методов очистки промышленных сточных вод химического производства					
Техника	Метод очистки	Снижение концентрации ксенобиотиков / API-компонентов	Замечание по процессу	Капитальные затраты	Эксплуатационные расходы
Активированный уголь	Сорбция	Концентрация на твердой фазе	Необходимы хорошие сорбционные свойства. Накопление отходов	Низкие	Высокие
Современное окисление	Химическое окисление	Да	Могут быть достигнуты различные уровни снижение концентрации	Умеренные	Средние
Биологическая очистка (обезвреживание)	Биологическое окисление	Лишь в редких случаях			
Выпаривание	Концентрирование	Концентрирование	Дистиллят часто загрязнен многими ингредиентами	Высокие	Высокие, с учетом утилизации концентрата
Флокуляция / фильтрование	Механический	НЕТ, плохая эффективность при удалении органики	Не имеет никакого значения в фармацевтической промышленности	Низкие	Низкие
Окисление при высоком давлении	Химическое окисление	Да		Очень высокие	Низкие
Сжигание (на специализированном предприятии)	Термическое окисление	Да		Низкие, за исключением хранения	Очень высокие
Сжигание (на предприятии)	Термическое окисление	Да		Высокие	Очень высокие
Мембраны	Механическая фильтрация	Концентрация API с более низкой скоростью потока	Мембраны чувствительны к обрастанию, концентрат должен быть утилизирован на стороне	Средние	Высокие, за счет утилизации концентрата

Все эти методы имеют свои преимущества, но в фармацевтической промышленности определены специальные требования.

Таблица 2 четко показывает, что только методы, основанные на окислении, могут надежно решить проблему API-компонентов, ксенобиотиков или стойких органических веществ, учитывая низкие эксплуатационные расходы и отсутствие необходимости утилизации концентрата.

На практике в современных сооружениях обработки сточных вод часто используется несколько методов очистки. Например,так на заводе BASF в г. Людвигсхафен (Германия) в качестве окончательной обработки используется биологическая очистка сточных вод с очень сложным удалением ила путем флокуляции и фильтрации, а для успешной эксплуатации очистных сооружений в пределах завода используются много различных методов предварительной обработки сточных вод для поддержания работоспособности биологической очистки сточных вод.

УФ-окисление, например, используется для устранения 1,4-диоксана, ЭДТА, пирролидона, ароматических соединений и других веществ, которые не могут быть удалены в биологическом процессе. Эта кон-

цепция успешно реализуется на многих крупных химических заводах.

Примеры в химической и фармацевтической промышленности

BASF в г. Людвигсхафен (Германия)

Сточные воды от синтеза хелатных агентов для моющих и чистящих средств, целлюлозно-бумажной промышленности и сельского хозяйства в основном содержат ЭДТА.

Поток стоков, выходящий от ЭДТА-производственной линии, содержит полностью биоразлагаемые (биодоступные) сточные воды, за исключением ЭДТА, оставшегося после стадии экстракции.

Таким образом, компания BASF [19] была вынуждена сосредоточиться на узкоселективной очистке для устранения только этого одного вещества.

Причина в том, что существующая станция биологической очистки сточных вод на заводе BASF является одним из наиболее современных производственных участков на химическом производстве.

Тем не менее, как известно ЭДТА не может быть удален с помощью какой-либо биологической очистки.

В результате, для снижения концентрации ЭДТА до порога обнаружения, в качестве предварительной обработки стоков была выбрана высокоселективная УФ-обработка (рис. 2).

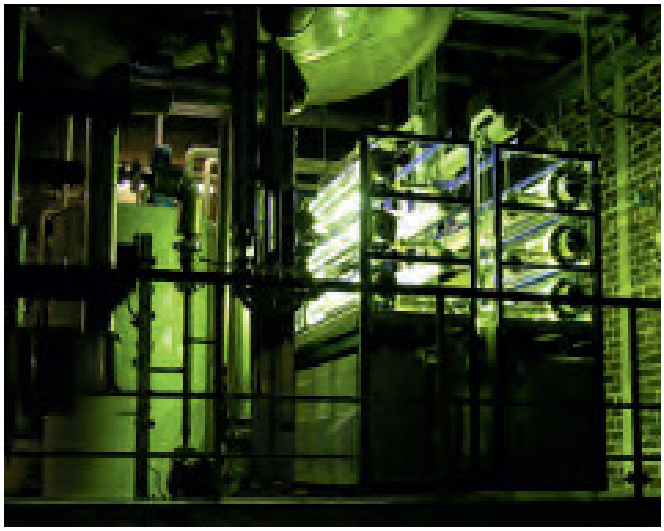

Рис. 2: Установка УФ-окисления для селективного разрушения ЭДТА на заводе BASF производительностью по сточным водам в пределах 10-12 м^3/час с регулировкой интенсивности обработки до требуемого эффекта очистки и при изменении скорости потока

Процесс селективного разрушения ЭДТА снижает эксплуатационные расходы до минимального уровня (таблица 3).

Таблица 3.		
Данные по обезвреживанию на очистных сооружениях BASF Людвигсхафен, Германия		
Параметр	Исходное значение	Результат
Поток (производительность)	240–280 м^3/сутки	
ХПК (COD)	≈ 3 000 мг/л	нет существенного влияния
Содержание EDTA	400–600 мг/л	≈ 50 % степень уменьшения
Биодоступность	0 %	≈ 90 % фототрансформированных молекул [20]
Эксплуатационные расходы	≈ 0.5 €/м^3	

Этот вид обезвреживания (очистки сточных вод) применяется также для селективного удаления API из промышленных сточных вод на многих фармацевтических производственных площадках ведущих фармацевтических компаний.

На рис. 3 отображается кривая деградации ЭДТА. Примечательно относительно небольшое снижение NTA, который является хорошо биоразлагаемой, а ЭДТА практически полностью разрушается [20].

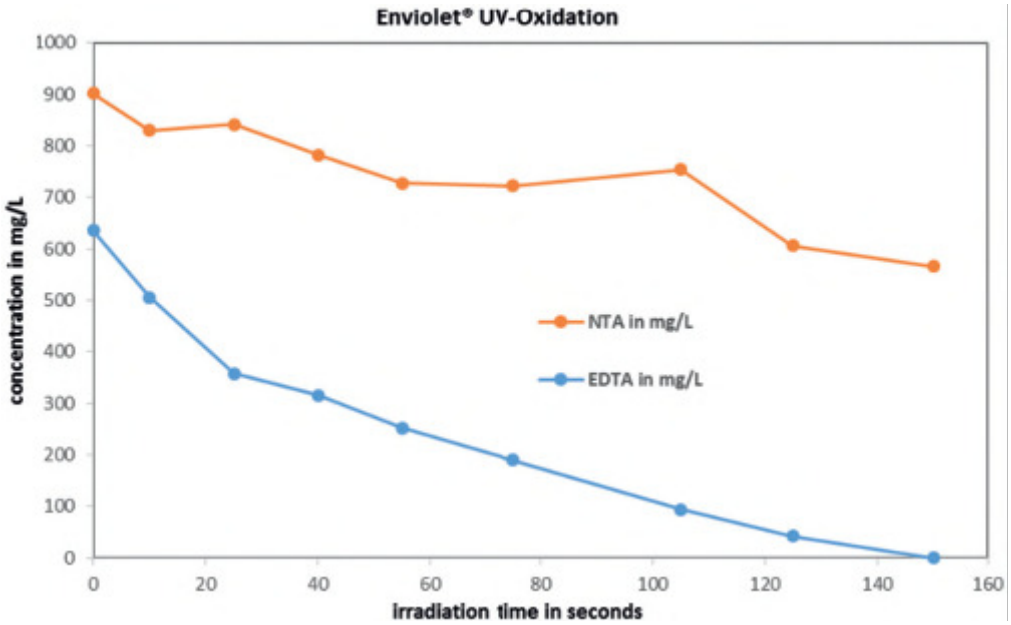

Рис. 3 Селективное разрушение ЭДТА на заводе BASF Людвигсхафен, Германия

Компания Enva (Ирландия)

Рис. 4. Многоцелевая установка обезвреживания компании Enva Шеннон, Ирландия

Компания Enva предоставляет технические решения для обработки отходов и сточных вод для клиентов по всем видам промышленности в Ирландии и Великобритании.

Enva является поставщиком услуг для многих ведущих мировых фармацевтических компаний.

Компания Enva предоставляет услуги по обезвреживанию отходов на своих собственных лицензированных очистных сооружениях, а также предоставляет услуги и технологии для очистных сооружений на объектах заказчиков.

В 2012 компанией Enva установлены 2 установки УФ-окисления на основе АОР (Advanced Oxidation Process) на их специализированных очистных сооружениях в г. Шеннон, Ирландия (рис. 4).

Эти устройства были разработаны таким образом, чтобы быть многофункциональными и компания Enva могла бы получать широкий спектр водных отходов для обезвреживания и могла бы работать с различными заказчиками, выполняя их требования.

Эти единицы оборудования используются для обезвреживания разнообразных органических веществ, загрязненных отходов, для удаления API, снижения токсичности, уменьшения ХПК (химическое потребление кислорода) и снижения ЛОС (летучих органических соединений).

Благодаря хорошей и эффективной обработке на очистных сооружениях Enva две ирландских фармацевтических компании установили собственные установки на своих производственных площадках для обработки сточных вод с аналогичной технологией.

Таблица 4.		
Данные по обезвреживанию на очистных сооружениях Enva, Ирландия		
Параметр	Исходное значение	Результат
Поток (производительность)	10–40 м^3/сутки – в зависимости от применения	
ХПК (COD)	1 000–50 000 мг/л	в зависимости от направленности обезвреживания
API	различные типы и концентрации	цель в зависимости от типа API
Биодоступность	в основном низкая	обычно > 60 %
Эксплуатационные расходы	варьируются в зависимости от применения	

Haupt Pharma

Рис. 5. Селективная установка УФ - фотолитического окисления на производстве гормонов компании Haupt Pharma Мюнстер, Германия (Источник: Haupt Pharma).

Компания Haupt Pharma [17] в г. Мюнстер (Германия) является самым крупным постановщиком высокоэффективных половых гормонов в Европе.

На 8 линиях завода выпускаются различные виды половых гормонов, в частности EE2, которые разливаются и упаковываются для конечного применения.

Сточные воды от очистки оборудования обрабатывает AOP (Рис. 5), чтобы удалить все гормоны надлежащим образом, а затем выпустить очищенную воду в городскую канализацию (таблица 5 и рис. 6).

Таблица 5		
Данные по обезвреживанию на очистных сооружениях Haupt Pharma Мюнстер, Германия		
Параметр	Исходное значение	Результат
Поток (производительность)	12 м^3/сутки	Без изменений
ХПК (COD)	2 000–4 000 мг/л	снижение на 20 %
Гормон EE2	≈ 10–100 мг/л	< 0,01 мг/л
Биодоступность	≈ 65 %	≈ 90 %
Эксплуатационные расходы	≈ 1–3 €/м^3	

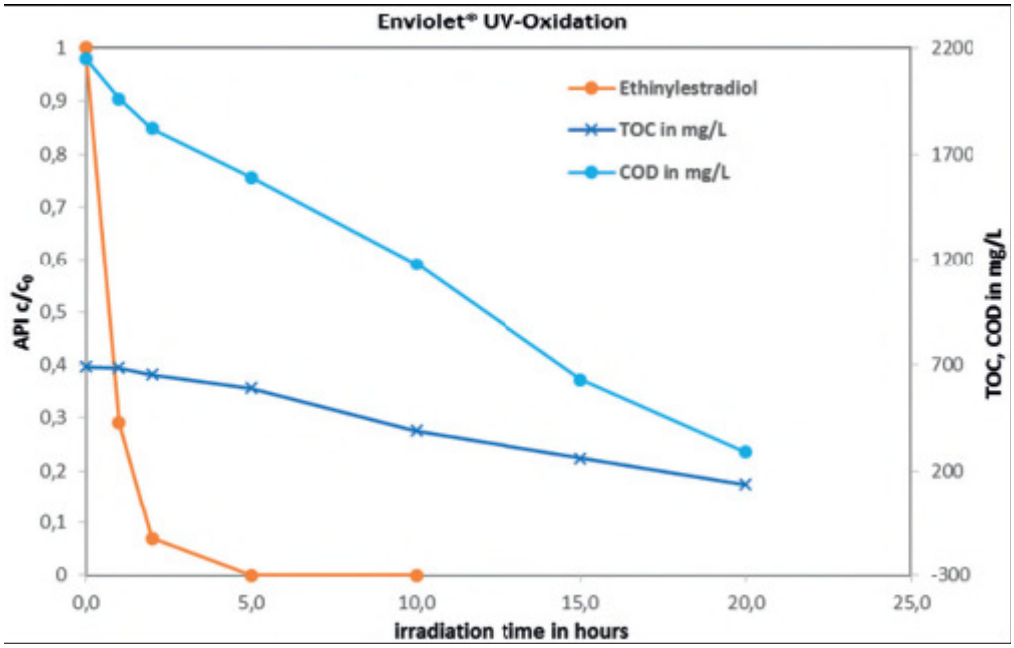

Рис. 6: Селективное разрушение гормонов EE2 и снижение концентрации COD и TOC на заводе Haupt Pharma Мюнстер, Германия

Завод GSK (Сингапур)

Производство амоксициллина на заводе GSK в Сингапуре является одним из самых больших площадок для производства антибиотиков во всем мире.

Хорошо известно, что биологические очистные сооружения не очень способны обрабатывать сточные воды от производственных линий сильного антибиотика из-за стойкости его компонентов, в результате чего на заводе GSK в Сингапуре вынуждены были отправлять сточные воды на сжигание.

Производственный участок GSK искал более подходящий способ для удаления нескольких веществ из сточных вод.

Рис. 7. Строительство очистных сооружений завода GSK в Сингапуре (Источник: GSK).

Рис. 8. Установка фотолитического окисления для устранения остаточного амоксициллина и обезвреживания трудноразрушаемых органических соединений

Была установлена система очистки (рис. 7 и 8), где емкость сильнозагрязненных сточных вод была ступенчато увеличена с 54 м^3/сутки до 100 м^3/сутки

Специфический УФ-процесс удаления токсичного и фенола после очистки увеличивает биодоступность сильнозагрязненных сточных вод и позволяет исключить необходимость сжигания этих сточных вод (рис. 9 и 10, Таблица 6).

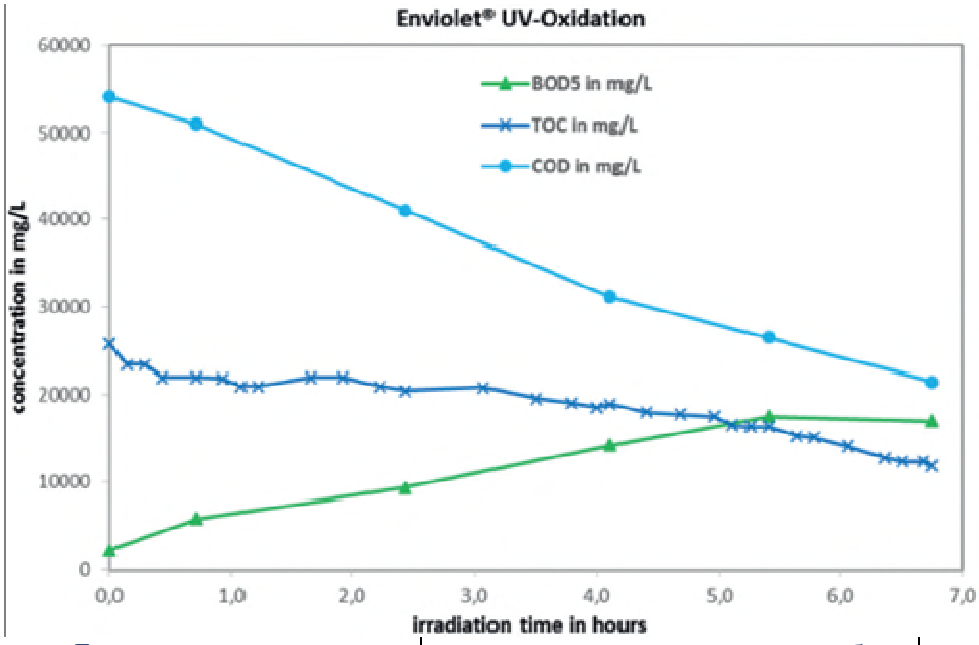

Рис. 9. Параметры TOC, COD и BOD5 при обезвреживании на заводе GSK в Сингапуре

Благодаря предварительной обработке путем фотоокисления существующая биологическая система GSK стала способна справляться с очисткой этой сточной воды.

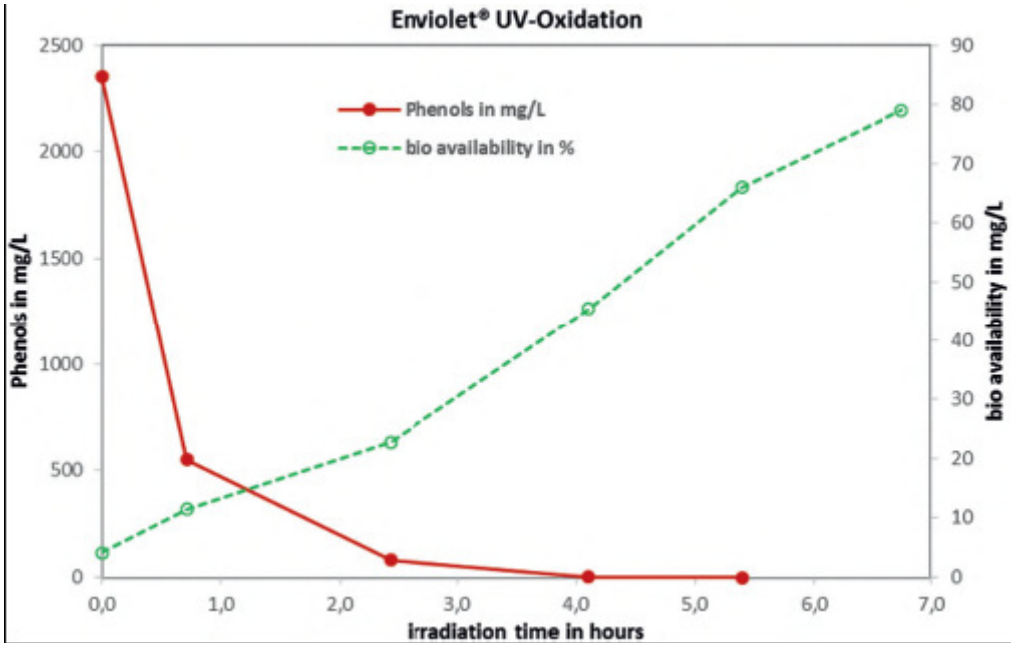

Рис. 10. Показатели фенола и биодоступности при обезвреживании на заводе GSK в Сингапуре

При оценке природоохранной деятельности GSK отметили достижения премией Сингапура по охране окружающей среды за установку фотолитического окисления (вместе с другими проектами устойчивого развития).

Таблица 6		
Данные по обезвреживанию на очистных сооружениях GSK в Сингапуре		
Параметр	Исходное значение	Результат
Поток (производительность)	54–100 м^3/сутки	
ХПК (COD)	58 000–70 000 мг/л	≈ 40 … 50 % степень разложения
Фенолсодержащие продукты в процессе получения амоксициллина	≈ 1 000–5 000 мг/л	< 0,5 мг/л
Биодоступность	≈ 0 %	≈ 70 … 90 %
Эксплуатационные расходы	≈ 20 €/м^3	

<u>Компания BASF (Ирландия)</u>

Сточные воды от синтеза функциональных химических веществ на основе фенола с поверхностно-активными веществами с расходом от 250 до 700 м^3/сутки с превышением допустимых норм в зависимости от фактического состава сточных вод.

Сточные воды сбрасывались в канализацию после локальной станции биологической очистки завода, но наличие в очищенных стоках биоразлагаемых поверхностно-активных веществ и нескольких не поддающихся биохимическому разложению органических веществ делало работу станции очистки стоков, неприемлемой для BASF.

Рис. 11. УФ-установки для очистки ароматических технологических сточных вод

УФ-установка на основе АОР была интегрирована в локальную станцию очистки стоков завода (рис. 11 и 12) и очищенные сточные воды с помощью этого процесса стало возможным направлять в муниципальные очистные сооружения.

Рис. 12. Емкости для обработки методом АОР

УФ-установки на основе процесса АОР эффективно уничтожают все ароматические структуры путем раскрытия ароматического кольца и образования простых органических кислот с хорошей биодоступностью.

Жировые загрязнения (FOG = жир, масло и смазочные материалы), которые являются частью потока сточных вод, частично предварительно улавливаются до АОР, а затем на первой стадии УФ-окисления могут быть легко разрушены вместе с поверхностно-активными веществами

.

Таблица 7		
Данные по обезвреживанию на очистных сооружениях BASF Ирландия		
Параметр	Исходное значение	Результат
Поток (производительность)	360–700 м^3/сутки	
ХПК (COD)	10 000–17 000 мг/л	≈ 30 %
VOC (содержание органических летучих)	≈ 1 000 мг/л	< 1 мг/л
Биодоступность	5 %	≈ 60 %
Эксплуатационные расходы	≈ 4–5 €/м^3	

Компания Merck

Рис. 13. Контейнерные УФ-установки на заводе Merck для обезвреживания сильнозагрязненных сточных вод фармацевтического производства (Источник: Merck).

Фармацевтическое производство Merck & KGaA в Альтдорфе Швейцария производит антигипертензивные препараты, содержащие фенольные структуры.

Это производство сопровождается образованием соответствующих сточных вод.

Поток сточных вод первоначально собирался и направлялся на сжигание со значительными финансовыми затратами.

Был разработан способ обезвреживания путем разрушения всех ароматических структур, всех растворителей и значительного увеличения биодоступности оставшихся органических веществ (рис.13 и 14).

Токсичность стоков была устранена полностью. Для достижения наилучшего окисления при максимальной эффективности также в УФ-установке была интегрирована система рекуперации.

Система контроля УФ-установки полностью интегрирована в систему управления на заводе компании Merck и блок работает с минимальным участием обслуживающего персонала.

После ввода в эксплуатацию этого устройства было достигнуто значительное улучшение состояния окружающей среды для завода Merck в сочетании с огромной экономией средств (таблица 8).

Рис. 14. Фотографии образцов на разных стадиях процесса УФ-обработки на предприятии Merck (слева направо: необработанная проба к обработанным пробам).

Таблица 8		
Данные по обезвреживанию на очистных сооружениях Merck Альтдорф, Швейцария		
Параметр	Исходное значение	Результат
Поток (производительность)	37 м^3/сутки	
TOC	≈ 50 000 мг/л	≈ 5 000 мг/л
Фенолы	15 000–24 000 мг/л	< 5 мг/л
DCM	≈ 5 000 мг/л	< 1 мг/л
Биодоступность	< 5 %	≈ 95 %
Эксплуатационные расходы	≈ 20 €/м^3	

Компания Pharma Action (Toennies Group)

Новый завод Pharma Action (Toennies Group) по переработке гепарина включает весь процесс: от убоя животных с последующей экстракцией исходного сырья до очистки с получением API-компонетов в одном технологическом цикле.

Был сделан акцент на стабильность процесса обработки сточных вод методом УФ-окисления при обезвреживании таких органических веществ, как аминокислоты, а также устранение общего органического фона (рис. 15).

С помощью этого метода обработанный раствор можно очистить и использовать повторно в том же самом процессе, что приводит к экономии 1 000 Мт/а соли.

Рис. 15. Отдел завода Pharma Action для очистки раствора технологического процесса и восстановления соли (Источник: Pharma Action).

Многономенклатурное API-производство

Производственный участок Пантопразола и других продуктов ведущей японской фармацевтической компании использует процесс УФ-окисления в течение многих лет для обезвреживания образующихся сточных вод (рис. 16).

Рис. 16. УФ-установки для обезвреживания пантопразола.

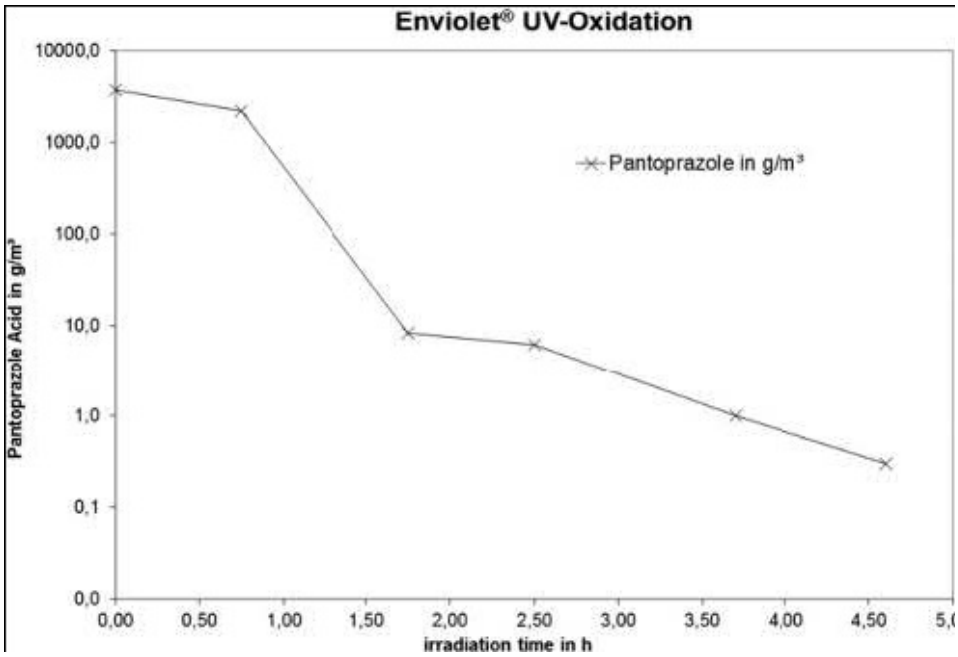

Рис. 17. Разрушение Пантопразола

Различные API-компоненты (в частности, Пантопразол, см. рис. 17 и таблицу 9) должны быть разрушены ниже предела обнаружения.

Особой задачей при разработке данного проекта была соответствующая обработка продуктов разложения для исключения полимеризации в объеме сточных вод.

Из-за специфической конструкции реактора отсутствуют отложения на УФ-лампах, однако, чтобы избежать отложений в резервуарах были приняты меры для успешной реализации за счет соответствующих параметров процесса обезвреживания.

Таблица 9		
Данные по обезвреживанию Пантопразола и других API-компонетов		
Параметр	Исходное значение	Результат
Поток (производительность)	36 м^3/сутки	
ХПК (COD)	≈ 20 000 мг/л	≈ 5 000 мг/л
Пантопразол	≈ 1 000 мг/л	< 0,01 мг/л
Биодоступность	5 %	≈ 95 %
Эксплуатационные расходы	≈ 8 €/м^3	

API-производитель

Ведущая американская фармацевтическая компания имеет производственный участок, с которого отводятся сточные воды с высоким значением ХПК, содержащие различные API-компоненты и растворители.

Целью обезвреживания является устранение API-компонентов и снижение нагрузки ХПК, по крайней мере на 60%, а также достижение минимально возможных эксплуатационных затрат и исключение постоянного участия персонала в обслуживании установки.

Рис. 18. Установка УФ-окисления с интегрированной системой онлайн-аналитики для автоматического режима работы

Для достижения этой задачи был использован дистанционно контролируемый TOC-анализатор для мониторинга обезвреживания и автоматического управления работой установки путем регулировки таких параметров процесса, как количество УФ-реакторов, дозировка окислителя и режимов обезвреживания (рис. 18 и таблица 10).

Таблица 10		
Данные по обезвреживанию (American pharmaceutical company)		
Параметр	Исходное значение	Результат
Поток (производительность)	40 м^3/сутки	
API (различный)	≈ 10–4 000 мг/л	≈ 100 % степень удаления
ХПК (COD)	≈ 35 000 мг/л	≈ 10 000 мг/л
Биодоступность	низкая	> 80 %
Эксплуатационные расходы	≈ 7–9 €/м^3	

Химический фон [21]

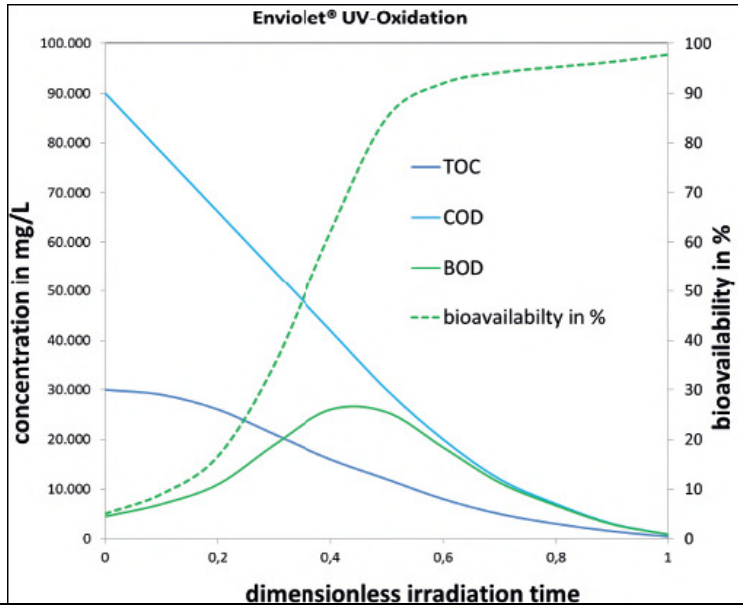

Рис. 19. Типичная деградация TOC, ХПК, БПК и в результате увеличение биодоступности в зависимости от времени облучения

Для большей части процессов УФ-окисления, мы получили кривые, как показано на рис. 19 в качестве примера:

Процесс разрушения начинается с окисления углерода органических молекул, в результате чего образуются кислородсодержащие функциональные группы.

Тем не менее, диоксид углерода не образуется на первых порах, поэтому снижение TOC в начале весьма незначительно.

Но, так как С-атомы молекул уже получили более высокую степень окисления, требуется меньшее количество кислорода, необходимое для полного окисления до диоксида углерода и, следовательно, концентрация ХПК снижается быстрее.

При окислении веществ, определяющих значение ХПК, биодоступность, как правило, улучшается, что особенно заметно по увеличению БПК.

Изменения ХПК и БПК можно охарактеризовать как биодоступность в % (= соотношение БПК / ХПК x 100%).

Биодоступность 60% можно считать «хорошим» показателем, а биодоступность в диапазоне 40-60%, как правило, достаточно для того, чтобы воду с очистных сооружений завода можно было сливать в канализацию.

Пример УФ-окисления сложной смеси токсичных органических соединений в реальных сточных водах (предприятие тонкой химической технологии), содержащих производные фталевой кислоты, показан на следующих схемах (рис. 20 и 21).

Этот подробный анализ продуктов разрушения представлен в качестве примера возможности достижения биодоступности. Концентрации карбоновых кислот растут в процессе обработки УФ-окисления и после достижения максимального значения их концентрация снижается.

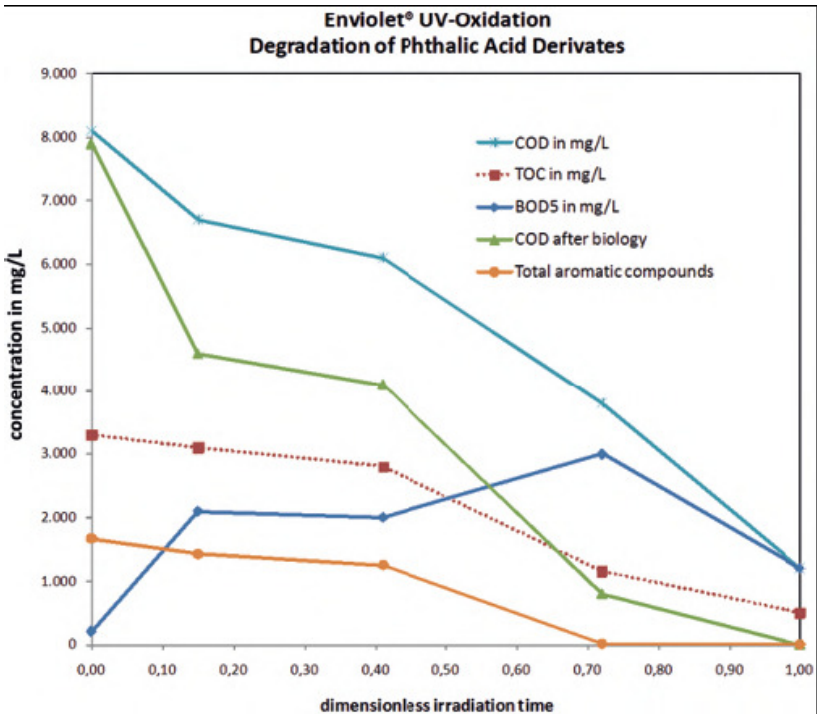

Рис. 20. Уничтожение токсичных соединений, ХПК, БПК5 и ТОС при УФ-обработке реальных сточных вод

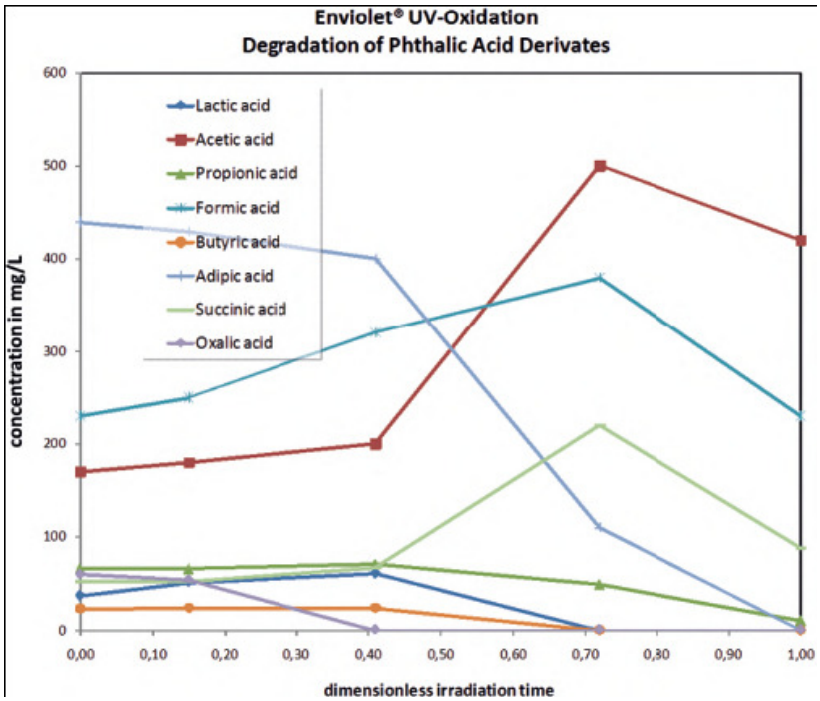

Рис. 21. Генерация биодоступных продуктов разложения.

На данном этапе полная биодоступность уже достигнута. Это было показано путем измерения биологического потребления кислорода после 5 дней (БПК5) и сравнения его с ХПК (COD). Адаптированная активность ила может привести к ещё более высокой биологической доступности.

Вышеуказанные результаты основаны на следующих реакционных цепочках:

Свет соответствующей длины волны расщепляет перекись водорода (H_2O_2) с образованием при фотолизе гидроксильных радикалов (УФ / H_2O_2-процесс) с высокой реакционной способностью, которые быстро осуществляют реакции разложения с водными растворами органических и неорганических соединений:

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2\ HO^{\bullet}$$

Такие гидроксильные радикалы (OH-радикалы) не только генерируются с наименьшим количеством химических веществ [22], но и с наиболее экономичным потреблением энергии УФ/H_2O_2-процесса [23].

По этой причине АОР также при высоких предельных концентрациях очень хорошо подходит для эффективного разрушения загрязняющих веществ в водных растворах, таких как, сильно загрязненные сточные воды, растворы гальванических ванн и даже сверхчистой технологической воды.

Разрушение органических соединений через OH-радикалы инициирует отщепление водорода

$$R\text{-}H + HO^{\bullet} \longrightarrow R^{\bullet} + H_2O$$

или за счет электрофильного присоединения OH-радика-лов происходит:

$$R{=}R + HO^{\bullet} \longrightarrow {}^{\bullet}R\text{-}ROH$$

Эти реакции в свою очередь инициируют другие различные реакции с участием образовавшихся радикалов. В присутствии кислорода образуются органические пероксидные радикалы:

$$R^{\bullet} + O_2 \longrightarrow RHO_2^{\bullet}$$

Кроме того, могут возникать различные побочные реакции:

$$R^{\bullet} + H_2O_2 \longrightarrow ROH + HO^{\bullet}$$

$$R^{\bullet} + HO^{\bullet} \longrightarrow ROH$$

$$R^{\bullet} + R^{\bullet} \longrightarrow R\text{-}R \text{ (Polymerization)}$$

В общем, полимеризация является вредной реакцией, потому что полимеризованные продукты могут привести к проблеме осадков на поверхности УФ-ламп.

По этой причине важно избежать такой полимеризации путем надлежащего управления процессом проектирования и строительства УФ-реактора.

Затем перекисный радикал (RHO_2 *) может при последующих реакционных процессах подвергаться либо термическому или фотохимическому декарбоксилированию

$$2\ RHO_2^{\bullet} \longrightarrow RO + RH^{+} + HO^{-}$$

Полученные альдегиды и, соответственно, кетоны окисляются в карбоновые кислоты

$$R'\text{-}CO_2\text{-}H \longrightarrow R'H + CO_2$$

Кроме инициирования реакции через OH-радикалы (полученные из H_2O_2) значительную роль играет прямой фотолиз воды и растворенных в ней веществ (ингредиентов) с помощью УФ-облучения. При этом требуется достаточное поглощение УФ этими веществами, которые могут быть селективно разрушены при соответствующих условиях процесса. Возможность селективного окисления токсичных ингредиентов является большим преимуществом в части эффективности и экономики применения процессов фотолитического окисления.

Другой возможностью эффективного применения процессов разрушения, вызванного ультрафиолетовым облучением, является использование ионов металлов в качестве катализаторов, которые, в зависимости от цели обезвреживания ингредиентов сточных вод, могут привести к улучшению эффективности процесса.

Наиболее известным процессом является фотопроцесс Фентона, в котором железосодержащие растворы используются в качестве катализатора.

На основе различных фотохимических реакций гидроксильные радикалы генерируются посредством фотовосстановления ионов металлов и инициируют описанный выше процесс разложения.

Кроме того, многие другие реакции играют определенную роль в разрушении органических компонентов в воде (рис. 22).

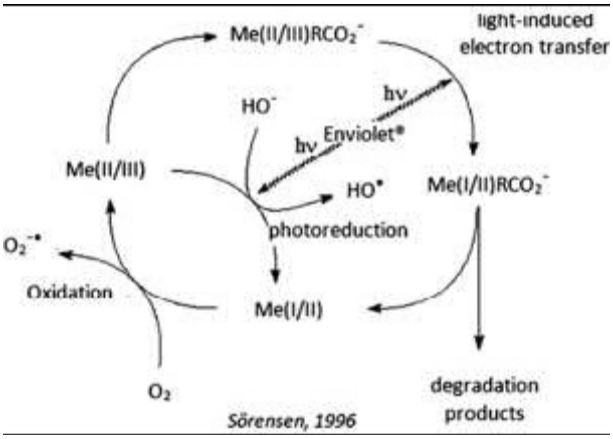

Рис. 22. Взаимодействие комплексного ионов металла в насыщенном кислородом водном растворе, восстановленного посредством переноса электронов под действием света (Источник: [20])

Распространенным предубеждением против применения УФ-окисления для очистки сточных вод является мнение, что сточные воды должны быть очень прозрачными для света и не должны содержать каких-либо механических частиц.

Это относится только к УФ-дезинфекции, но не имеет никакого значения для УФ-окисления сточных вод. В отличие от УФ-дезинфекции, часто сильный цвет указывает на уже хорошее поглощение света, который может быть использован путем расширения упомянутого выше прямого фотолиза в качестве первоначальной реакции.

Описанные выше возможные пути реакций приводят, следовательно, к необходимости разработки параметров процесса лучше всего подходящих для конкретной задачи. Поэтому, как правило, лабораторные тесты проводятся в начале каждого промышленного применения.

Путь от лабораторных испытаний до промышленного применения

Как правило, проекты очистных сооружений сточных вод начинаются в лабораторном масштабе для определения наилучшей имеющейся технологии для выбранной задачи.

Технико-экономическое обоснование начинается с теста классификации с использованием нескольких мililитров сточных вод для определения класса деградации.

Затем в объеме 0,5-1 литр делается следующий шаг для проверки результатов классификации в следующем масштабе.

Если вновь достигаются хорошие результаты, то запускается полный процесс моделирования с объемом около 5-50 литров образцов для дальнейших испытаний на побочные продукты и/или биоразлагаемость, а также разработку методов аналитического контроля отдельных параметров, таких как API-компоненты и т.д. Исходя из результатов клиенты могут принять решение - перейти непосредственно в коммерческий проект или запустить еще один тест (работу на месте) или арендовать коммерческую масштабируемую пилотную установку.

Во время эффективной и реалистичной процедуры тестирования получают надежные данные для коммерческой оценки объектов в результате соответствующего процесса обезвреживания, включая капитальные и эксплуатационные затраты.

По этому методу достоверные данные могут использоваться для следующих целей:

1. Разработка стратегии для эффективного обезвреживания фармацевтических сточных вод
2. Определение необходимости и преимущества обезвреживания фармацевтических сточных вод в точке источника
3. Сокращение инвестиций, затрат на техническое обслуживание и снижение эксплуатационных расходов путем выбора простых и эффективных процессов очистки сточных вод
4. Соотношение между API-компонентами и простыми в плане индикации параметрами (оптической плотностью при определенной длине волны, TOC или COD ...) позволяет клиенту легко управлять процессом, в идеальном случае и при высоких скоростях потока с использованием интернет-технологий
5. Процесс может контролироваться PLC, а настройки параметров процессов выполняются на основе приборов.

Выводы (заключение)

Во многих случаях АОР-метод интегрируется в существующие комплексы очистных сооружений для уменьшения капитальных вложений.

Часто хорошие результаты достигаются за счет сочетания биологических методов очистки и предварительного окисления различными способами, всегда в зависимости от химического характера и уже существующей структуры.

Дополнительные аспекты, а также будущие расширения или интеграции других побочных потоков в новой или измененной системе очистки на основе УФ-процессов.

При таком подходе более 600 АОР-блоков были реализованы для этих задач в период с 1997 по 2015 год.

Конечно, производители используют все возможности для уменьшения объема сточных вод путем оптимизации процессов промывки оборудования, контроля минимального времени промывки и количества стадий, необходимых для ополаскивания. Кроме того, принимаются во внимание повторное использование сточных вод для процессов в других областях (не для производства лекарственных препаратов) или целей орошения растений и т.д.

Для типичных представителей фармацевтической промышленности может быть примерно определено следующее происхождение и свойства сточных вод, которые приведены в таблице 11.

Таблица 11

Происхождение и свойства типичных фармацевтических сточных вод.

	API-производство	**Расфасовка**	
		Сухие (таблетки)	Жидкости (пузырьки)
Происхождение сточных вод	Химический синтез API и промежуточных продуктов	CIP-очистка оборудования	Остаточные продукты и CIP-очистка оборудования
Примечание	Широкий спектр химической смеси, в результате проходящих реакций	API, при низкой концентрации Крахмал (заполняющий материал) Воск (поверхность) Вода	API, при низкой концентрации Органические растворители Восстановленная вода
Типичное существующее решение	Сжигание, Испарение / Сжигание		
Цель обезвреживания	УФ-окисление, УФ-АОР часто специальное обезвреживание, в основном с высокой гибкостью для изменения состава сточных вод	УФ-окисление позволяет обрабатывать взвешенные твердые частицы	УФ-окисление позволяет обрабатывать некоторые растворители
После очистки	Часто биологическая очистка	нет	нет
COD, мг/л (диапазон)	10 000–100 000	1 000–5 000	1 000–50 000
COD, мг/л (90 %)	Как указано выше	2 000–3 000	5 000–10 000 (с хорошим востановлением растворителя)
TSS, г/л	Up to 250	2–4	2–4
Скорость потока (производительность)	5–500 $м^3$/сутки	5–20 $м^3$/сутки	5–20 $м^3$/сутки

Список публикаций

[1] Bouki C, Venieri D, Diamadopoulos E. Detection and fate of antibiotic resistant bacteria in wastewater treatment plants: a review. EUR 21201 EN Bericht der European Commission (2004).

[2] A Daverio E, Ghiani M, Bernasconi C. Antibiotics and antibiotic-resistant bacteria into aquatic environment: a review. Ecotoxicol Environ Saf. 2013 May; 91:1–9. doi: 10.1016/j.ecoenv.2013.01.016. Epub 2013 Feb 13 (2013).

[3] Nentwig G, Oetken M, Oehlmann J. Effects of Pharmaceuticals on Aquatic Invertebrates – The Example of Carbamazepine and Clofibric Acid. In Kümmerer K. (ed.) (2004): Pharmaceuticals in the Environment. Sources, Fate, Effects and Risks. 2 nd Edition, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.

[4] Petrovic M, de Alda MJ, Diaz-Cruz S, Postigo C, Radjenovic J, Gros M, Barcelo D. Fate and removal of pharmaceuticals and illicit drugs in conventional and membrane bioreactor wastewater treatment plants and by riverbank filtration. Philos Trans A Math Phys Eng Sci. 2009 Oct 13;367(1904):3979–4003. doi: 10.1098/ rsta.2009.0105.

[5] Fick, Söderström, Lindberg, Phan, Tysklind, Larsson. Contamination of surface, ground, and drinking water from pharmaceutical production. Environ Toxicol Chem. 2009 Dec;28(12):2522–7. doi: 10.1897/09-073.1. Epub 2009 May 18.

[6] 50388 Federal Register/VoI. 63, No. l82/ Monday, September 21,1998/Rules and Regulations Part III Environmental Protection Agency 40 CFR Part 439, Pharmaceutical Manufacturing Category Effluent Limitations Guidelines, Pretreatment Standards, and New Source Performance Standards, Final Rule.

[7] Community Strategy for Endocrine Disruptors. A Range of Substances Suspected of Interfering with the Hormone Systems of Humans and Wildlife, Brussels, 17.12.1999 COM (1999) 706 final.

[8] EudraLex: The Rules Governing Medicinal Products in the European Union, Volume 4 – Good Manufacturing Practice; Medicinal Products for Human and Veterinary Use Part II: Basic Requirements for Active Substances Used as Starting Materials. Brussels, 03 February 2010, ENTR/ F/2/AM/an D(20lo) 3374.

[9] Teunter RH, Inderfurth K, Minner S, Kleber R. Reverse Logistics in a Pharmaceutical Company: A Case Study, No El 2003-30, Econometric Institute Report from Erasmus University Rotterdam, Econometric Institute.

[10] Dr. Martin Sörensen, Prof. Dr. Dietrich Maier. Entwicklung eines Verfahrens zur Zerstörung von Röntgenkontrastmitteln und Antibiotika in Abwässern durch UVOxidation, Abschlussbericht zum DBU Projekt AZ-22469 (2007).

[11] European Commission: Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques in Common Wastewater and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector, February 2003.

[12] Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on Industrial Emissions (Integrated Pollution Prevention and Control) (Recast).

[13] Directive 2000/6o/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000, Establishing a Framework for Community Action in the Field of Water Policy Official Journal L.327, 22/12/2000, P. 0001–0073.

[14] Bergmann A, Fohrmann R, Dr. Weber F-A. Zusammenstellung von Monitoringdaten zu Umweltkonzentrationen von Arzneimitteln. Texte, 66/2011, Umweltbundesamt. (http://www.uba.de/uba-info-med ien/4188.html, 03.02.2015).

[15] Parrott JL, Blunt BR. Life-cycle Exposure of Fathead Minnows to an Ethinylestradiol Concentration below 1 ng/L Reduces Egg Fertilization Success and De-Masculinizes Males, Environmental Toxicology, 2005, Vol. 20, ISS 2, pp. 131–42.

[16] Laenge R, Hutchinson TH, Croudace CP, Siegmund F, Schweinfurth H, Panter GH, Sumpter JP. Effect of the Synthetic Estrogen i7Alpha-Ethinylestradiol on the Lifecycle of the Fathead Minnow, Environ Toxicol Chem, 2001 Jun; 20 (6): 1216–27.

[17] Eckert V1, Bensmann H1, Zegenhagen F2, Weckenmann J2, Sörensen M2 . Haupt Pharma Münster GmbH1, Münster (Germany) und a.c.k. aqua concept GmbH2, Karlsruhe (Germany) Elimination of Hormones in Pharmaceutical Wastewater, pharm. ind. 2012 Nr. 03, Seite 487 (2012).

[18] Püttman W, Keil F, Oehlmann J, SchulteOehlmann U. Wassertechnische Strategien zur Reduzierung der Trinkwasserbelastung durch Arzneimittelwirkstoffe. doi 10.1007/s12302-008-0010-8, Umweltwiss Schadst Forsch (2008) 20:209–226.

[19] Dr. Friederich Wirsing, Dr. Martin Sörensen: Beispiel der BASF AG, Elimination von EDTA aus Industrieabwasser durch UV-Oxidation; wwt Wasserwirtschaft Wassertechnik, 11-12-2004, p. 54– 55.

[20] Sörensen, Martin: Photochemischer Abbau hydrophiler Syntheseprodukte im Hinblick auf die Wasseraufbereitung, Photochemical Degradation of hydrophilic xenobiotics with regard to water treatment. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) (1996).

[21] Homepage Enviolet: http://www.enviolet.com/en/uv-oxidation/uvoxidation/oxidatio noforganicsubstances.html, 27/11/2014.

[22] Legrini O, Oliveros E, Braun AM. (1993). Photochemical process for water treatment. Chemical Reviews 93, 671–698. ISSN 1520-6890.

[23] Bolton JR. (2001).Ultraviolet applications Handbook. Bolton Photosciences Inc. Ontario,Canada.

Korrespondenz: Dr. Martin Sörensen Enviolet GmbH Schenkenburgstr. 18 76135 Karlsruhe (Germany) e-mail: MS@enviolet.com

Chefredaktion: Claudius Arndt. Sekretariat: Gudrun Geppert. Verlag: ECV · Editio Cantor Verlag für Medizin und Naturwissenschaften GmbH, Baendelstockweg 20, 88326 Aulendorf (Germany). Tel.: +49 (0) 75 25 94 00, Fax: +49 0) 75 25 94 01 80. e-mail: redaktion@ecv.de. http://www.ecv.de. Herstellung: Reemers Publishing Services GmbH / Holzmann Druck GmbH & Co. KG. Alle Rechte vorbehalten