

КОМБІНУВАННЯ НАНОФІЛЬТРАЦІЙНОЇ ОБРОБКИ З ПЕРЕДОВИМИ ОКИСЛЮВАЛЬНИМИ ПРОЦЕСАМИ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД ФАРМАЦЕВТИЧНИХ ПРЕПАРАТІВ

Мельник Л.О., Хмельницька О.В., Семінська О.О., Балакіна М.М.

*Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України,
Україна, м. Київ, e-mail: lumel2903@gmail.com*

Поєднання мембранної обробки з передовими окислювальними процесами (AOPs) розглядається на сучасному етапі як один із найбільш перспективних шляхів до розробки високоефективних технологічних схем видалення фармацевтично-активних сполук (ФАС) та інших токсикантів органічного походження із природних та стічних вод [1].

Метою даної науково-дослідної роботи є дослідження можливостей та перспектив використання AOPs перед мембранною обробкою для суттєвого покращення коефіцієнтів затримання органічних сполук, зокрема стрептоциду (сульфаніламід) та парацетамолу, коефіцієнт затримання яких нанофільтраційною мембраною, за нашими даними, складає лише, відповідно, 9,4 та 13,0 %. Причому, в цьому дослідженні ми використовуємо AOPs на основі вакуумного ультрафіолету, які викликають високу зацікавленість у науковців всього світу з метою створення високоефективних і екологічно сприятливих технологій очищення води від пріоритетних органічних токсикантів [2-4].

Для ВУФ-УФ та ВУФ-УФ/TiO₂ обробки модельних розчинів фармацевтичних препаратів використовували лабораторну установку, основним елементом якої є проточні УФ-реактори з висотою робочої зони 200 мм та внутрішнім діаметром кварцового кожуха 19 мм. Фотокаталізатор TiO₂ був іммобілізований на внутрішній поверхні кварцового кожуха реактора. В якості УФ-випромінювача у даних реакторах слугувала кварцова аргонортутна лампа низького тиску ДРБ-20 (дві інтенсивні лінії випромінювання – 185 (вакуумна область) та 254 нм) із діаметром 17 мм. Таким чином, товщина шару води, яка підлягала дії УФ-опромінення у вказаних проточних реакторах, становила 1 мм. Модельний розчин (початковий об'єм 300 см³) подавався в реактори насосом в режимі циркуляції.

Дослідження з нанофільтраційної обробки здійснювали з використанням непроточної («тупикової») циліндричної комірки ємністю 220 см³. Об'єм розчину, що обробляли, становив 200 см³. Процес здійснювати при тиску 1 МПа з використанням нанофільтраційної мембрани ОПМН-П. Ступінь відбору пермеату (СВП) досягав 75%. Концентрація фармацевтичних препаратів у модельних розчинах складала 5-10 мг/дм³, концентрація фонового електроліту (NaHCO₃) – 3,5 ммоль/дм³ (модель води р. Дніпро). Значення водневого показника модельних розчинів складало 8,7-8,8.

Вміст фармацевтичних препаратів у розчинах визначали спектрофотометрично за максимумом поглинання в УФ області спектра. Спектри поглинання реєстрували за допомогою спектрофотометра Shimadzu 2450. В окремих дослідах вміст фармацевтичних препаратів визначали шляхом визначення загального органічного вуглецю (ЗОВ) на аналізаторі Shimadzu TOC-V_{CSN}.

На рис. 1 наведено зміну УФ спектру поглинання модельного розчину стрептоциду в процесі ВУФ-УФ/TiO₂ обробки.

Як видно із рис. 1, інтенсивність поглинання при довжині хвилі 258 нм різко знизилася вже через 5 хв обробки, при цьому у спектрі з'явилося плече при довжині хвилі біля 290 нм. Зміни у спектрі, які нами спостерігались, були відмічені також у роботі [5] при дослідженні деградації стрептоциду (C₀= 50 мг/дм³) у Фентон процесі в присутності залізовмісного каталізатора на основі монтморилоніту. Однак, у дослідженні [5] спектр змінювався значно повільніше, ніж в наших експериментах і набув вигляду, аналогічного тому, що спостерігається нами через 15-20 хвилин обробки, лише через 330 хвилин обробки.

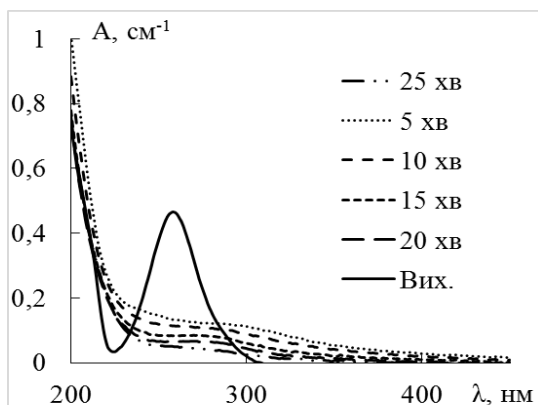


Рис. 1. Зміна УФ-спектру поглинання модельного розчину стрептоциду ($C_0 = 5 \text{ мг/дм}^3$, $\text{NaHCO}_3 - 3,5 \text{ ммоль/дм}^3$) в процесі ВУФ-УФ/ TiO_2 обробки протягом 25 хвилин

В роботі [5] методом вискоєфективної рідинної хроматографії ВЕРХ було також ідентифіковано основні проміжні продукти деструкції сульфаніаміду у Фентон процесі, серед яких виявлено сульфанілову кислоту, бензолсульфонову кислоту, п-бензохінон і аліфатичні карбонові кислоти. При цьому, після 550 хвилин обробки у водному розчині ідентифіковано, в основному, аліфатичні карбонові кислоти.

УФ-спектри поглинання модельного розчину парацетамолу в процесі ВУФ-УФ/ TiO_2 обробки наведено на рис. 2.

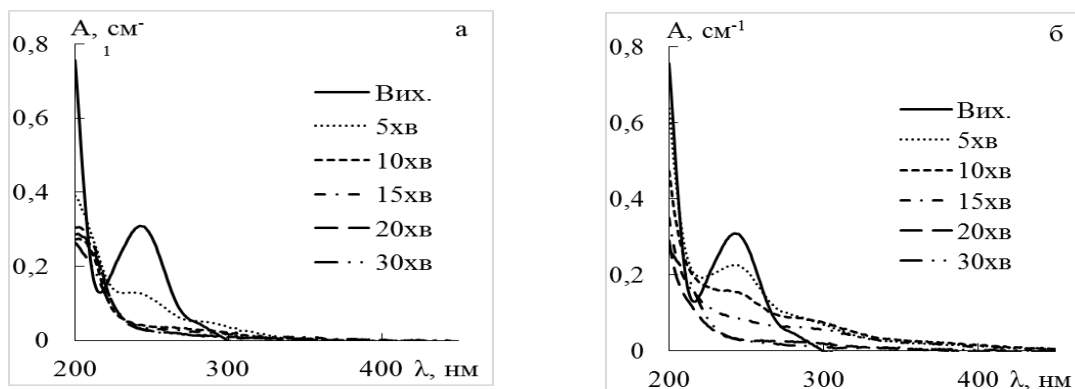


Рисунок 2. Зміна УФ-спектру поглинання модельного розчину парацетамолу ($C_0 = 5 \text{ мг/дм}^3$) в процесі ВУФ-УФ/ TiO_2 обробки протягом 30 хвилин: в дистильованій воді (а), в присутності $294 \text{ мг/дм}^3 \text{ NaHCO}_3$ (б)

Як видно із рис. 2, інтенсивність поглинання при довжині хвилі 243 нм поступово зменшується зі збільшенням тривалості обробки, що свідчить про ефективну деструкцію парацетамолу. Наявність гідрокарбонату натрію у модельному розчині парацетамолу гальмує ефективність його деструкції шляхом ВУФ-УФ/ TiO_2 обробки, що підтверджує результати наявних наукових досліджень про негативний вплив неорганічних аніонів на АОРs процеси на основі ВУФ опромінення [2]. У відповідності з літературними даними [6], деструкція парацетамолу в АОРs процесах призводить до утворення карбонових кислот як кінцевих продуктів процесу.

Порівняння отриманих нами результатів з наявними літературними даними дозволяє припустити, що в процесі здійсненої ВУФ-УФ/ TiO_2 обробки модельних розчинів стрептоциду та парацетамолу відбувається деструкція ФАС з утворенням карбонових кислот. Зниження рН модельного розчину в процесі обробки (від 8,8 до 8,2) узгоджується із цим припущенням.

Проведені дослідження показали також більш високу ефективність ВУФ-УФ/TiO₂ процесу у порівнянні з ВУФ-УФ процесу при тривалості обробки до 20 хв (в 1,1-1,3 рази). При тривалості обробки 25-30 хв ефективність обох досліджених АОРs процесів практично не відрізняється.

Як видно із рис. 3, в процесі нанофільтраційної обробки модельного розчину стрептоциду, що пройшов попередню ВУФ-УФ/TiO₂ обробку, відбувається ефективне видалення компонентів та накопичення їх у концентраті.

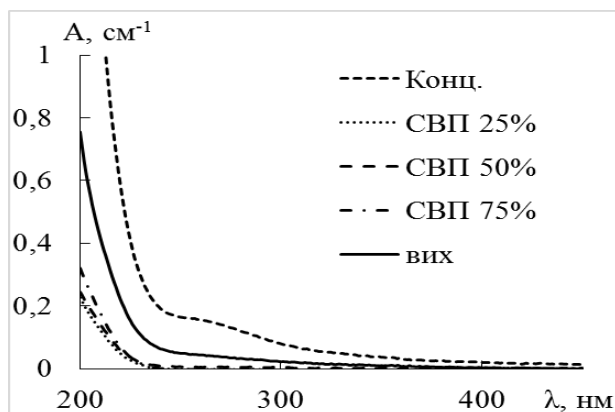


Рис. 3. УФ спектри поглинання вихідного розчину, пермеатів та концентрату, отриманих при нанофільтраційній обробці модельного розчину стрептоциду (5 мг/дм³), що пройшов попередню УФ-УФ/TiO₂ обробку протягом 25 хв

При цьому ступінь видалення органічних компонентів за лінією 258 нм досягає 100% (у порівнянні з 9,3% у випадку відсутності вказаної попередньої обробки). Аналогічні результати отримані також в процесі нанофільтраційної обробки модельного розчину парацетамолу, що пройшов попередню ВУФ-УФ/TiO₂ обробку, а також модельних розчинів ФАС, які пройшли попередню ВУФ-УФ обробку.

Таким чином, нами показано, що застосування ВУФ-УФ чи ВУФ-УФ/TiO₂ обробки (фотокаталізатор іммобілізований на внутрішній поверхні кварцового кожуха реактора) перед процесом нанофільтрації водних розчинів, що містять парацетамол чи стрептоцид, дозволяє суттєво збільшити ступінь видалення органічної складової (в умовах здійсненого експерименту за аналізом вмісту ЗОВ – до 80%). При відсутності зазначеної обробки затримка вказаних фармацевтичних сполук нанофільтраційною мембраною складає лише, відповідно, 13,0 та 9,4%. Проведені дослідження обґрунтовують раціональне поєднання безреагентних АОРs процесів з мембранною обробкою для підвищення ефективності очищення природних та стічних вод, а також знешкодження концентратів мембранних установок.

Перелік посилань

1. Rosman N., Salleh, W.N.W., Mohamed M. A., Jaafar, J., Ismail A.F., Harun Z. Hybrid membrane filtration-advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residue. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018. 532. P. 236-260. [doi:10.1016/j.jcis.2018.07.118](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.07.118).
2. Li H., Yang Y.L., Li X., Fan X.Y., Wang N. Enhanced degradation mechanism of sulfamethazine by vacuum ultraviolet/persulfate. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021. **V.9, N 6**. 106489. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106489>.
3. Li H., Yang Y., Li X., Zhou Z., Feng J., Dai Y., Li X., Re J. Degradation of sulfamethazine by vacuum ultraviolet-activated sulfate radical-advanced oxidation: efficacy, mechanism and influences of water constituents. *Separation and Purification Technology*. 2022. Volume 282, Part A, 120058. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120058>.
4. Zoschke K., Börnick H., Worch, E. Vacuum-UV radiation at 185 nm in water treatment – A review. *Water Research*. 2014. 52, 131–145. [doi:10.1016/j.watres.2013.12.034](https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.12.034).

5. Khankhasaeva S. Ts., Dambueva D. V., Dashinamzhilova E. Ts., Gil A., Vicente M. A., Timofeeva M. N. Fenton degradation of sulfanilamide in the presence of Al, Fe-pillared clay: Catalytic behavior and identification of the intermediates. *Journal of Hazardous Materials*. 2015. 293. P. 21-29. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.03.038>.
6. Ivanova, D.; Tzvetkov, G.; Kaneva, N. Degradation of Paracetamol in Distilled and Drinking Water via Ag/ZnO Photocatalysis under UV and Natural Sunlight. *Water*. 2023. 15, 3549. <https://doi.org/10.3390/w15203549>.

ІНОВАЦІЙНІ ВОДНІ ТЕХНОЛОГІЇ ЯК ЗАПОРУКА ВІДНОВЛЕННЯ ВОДНОЇ ГАЛУЗІ КРАЇНИ

Мокієнко А.В.

Національний університет «Острозька академія»

Внаслідок війни водна інфраструктура України зазнала збитків, оцінених у 11 мільярдів доларів США, і потребує комплексної модернізації на суму понад 40 мільярдів доларів США. Водний сектор України несе складну спадщину інфраструктури та інституційних домовленостей радянської епохи. Ця спадщина проявляється у глибоко фрагментованій структурі управління, де понад 2550 окремих водоканалів працюють за різними моделями власності, нормативно-правовими базами та технічними стандартами.

Зобов'язання України щодо інтеграції з ЄС стикаються зі значними структурними викликами, які виходять далеко за рамки простої модернізації інфраструктури. Існує величезний розрив у стандартах між поточними можливостями інфраструктури і стандартами якості води та навколишнього середовища ЄС, що вимагає не лише інвестицій, а й фундаментальної операційної трансформації.

Президент Асоціації «Укрводоканалекологія» Дмитро Новицький на Львівському екофорумі 2025 у вересні поточного року висловився досить безапеляційно: «Без технологій та оновлення інфраструктури всі реформи залишаться на папері. Сьогодні більшість насосних станцій – це обладнання 30–40-річної давнини. Мережі зношені, втрати води сягають 40%, а очисні споруди не відповідають жодним директивам ЄС. Саме тому ми повинні впроваджувати енергоєфективні рішення, цифрові системи моніторингу та управління, інтелектуальні прилади обліку».

Для забезпечення високої якості послуг необхідно здійснити кілька важливих кроків, зокрема гармонізувати нормативно-правові акти з європейськими, покращити моніторинг якості води та обмін даними, інвестувати в модернізацію інфраструктури водопідготовки та розподілу води, збільшити фінансування та розбудову потенціалу водоканалів. Дані кроки передбачають необхідність врахування світового досвіду із впровадження інноваційних технологій.

Група спеціалістів контрольно-вимірювальних приладів, контролю та автоматизації (ІСА) — це міжнародний форум обміну знаннями, методологіями та досвідом з усіх аспектів ІСА для систем водопостачання та водовідведення. ІСА прагне надати інструменти моніторингу, зв'язку, аналізу даних і контролю, необхідні для роботи з поточними та майбутніми технологічними інноваціями для водопостачання та водовідведення.

ІСА стає все більш повсюдним у водній промисловості і може забезпечити абсолютно новий рівень водопостачання з вищими можливостями, продуктивністю, стійкістю та надійністю. Кінцеві цілі ІСА полягають не тільки в тому, щоб підтримувати