

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 243797 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **440452**

(22) Data zgłoszenia: **2022.02.24**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.09.12 BUP 37/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.10.09 WUP 41/2023**

(51) MKP:

C02F 1/30 (2023.01)

C02F 1/36 (2023.01)

C02F 1/78 (2023.01)

C02F 101/30 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA LUBELSKA, Lublin, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

BERNARD POŁĘDNIK, Lublin, PL

(74) Pełnomocnik:

Maciej Nowicki, Lublin, PL

(54) Tytuł:

Układ do degradacji i usuwania antybiotyków z cieczy

PL 243797 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest układ do degradacji i usuwania antybiotyków z cieczy, zwłaszcza ze ścieków pochodzących z zakładów farmaceutycznych i szpitali oraz z farm hodowlanych.

Dotychczas znane są różne rozwiązania urządzeń do degradacji i usuwania antybiotyków z cieczy. W urządzeniach tych najczęściej wykorzystywane są procesy fizycznej adsorpcji i filtracji membranowej oraz elektrolizy, fotolizy i oksydacji. Stosowane są również procesy biodegradacji antybiotyków w ściekach. Na przykład wykorzystywane są niektóre rośliny lub aktywowany osad. Używane są też specjalnie wyselekcjonowane mikroorganizmy zdolne do degradacji antybiotyków, a także enzymy produkowane przez te mikroorganizmy. W stanie techniki znaczącą grupą sposobów i urządzeń są te stosowane do degradacji antybiotyków zawartych w ściekach. Przy oczyszczaniu ścieków z antybiotyków wykorzystywane są takie same procesy fizyczne i chemiczne oraz biologiczne.

W opisie zgłoszenia patentowego [CN106554050A](#) przedstawiony jest sposób i urządzenie do dwuetapowej degradacji antybiotyków w ściekach. Najpierw do ścieków dodaje się środek utleniający w postaci wodnego roztworu H_2O_2 lub roztworu zawierającego jony $S_2O_8^{2-}$, a następnie ścieki naświetlane są promieniowaniem UV. Z kolei opis zgłoszenia patentowego [CN112939184A](#) ujawnia sposób degradacji antybiotyków w ściekach polegający na wielokrotnym przepuszczaniu ścieków przez układ do hydrodynamicznej kawitacji z porowatą membraną. Natomiast w opisie zgłoszenia patentowego [CN112919642A](#) przedstawiony jest sposób i urządzenie do degradacji antybiotyków w ściekach, które stosują utworzone z alg membrany biologiczne. Membrany te pokrywają zanurzone w ściekach ruchome elementy urządzenia.

Rozwiązanie napowietrzanego urządzenia filtrującego do degradacji i usuwania antybiotyków z przemysłowych ścieków ujawnia opis zgłoszenia patentowego [CN108358379A](#). W urządzeniu wykorzystywane są procesy biologicznego utleniania poprzez napowietrzanie ścieków oraz procesy adsorpcji na węglu aktywnym.

Opis zgłoszenia patentowego [CN103979636A](#) prezentuje sposób degradacji antybiotyków w ściekach wykorzystujący łączne działanie ultradźwięków i ozonu, a opis zgłoszenia patentowego [CN111807461A](#) łączne działanie fotokatalizy i kawitacji ultradźwiękowej. Sposób i urządzenie do degradacji antybiotyków w ściekach, które wykorzystują procesy elektrolizy, obróbki katalitycznej oraz hydraulicznej i ultradźwiękowej kawitacji przedstawia opis zgłoszenia patentowego [CN111807583A](#). Z kolei opisy zgłoszeń patentowych [CN106430732A](#) i [CN109775926A](#) przedstawiają sposoby oczyszczania z antybiotyków odpowiednio ścieków farmaceutycznych oraz ścieków z hodowli bydła i drobiu, które obejmują procesy koagulacji, sedymentacji, adsorpcji, filtracji, nanofiltracji i degradacji fotokatalitycznej. Sposób i urządzenie do degradacji antybiotyków cefalosporynowych, w których stosowana jest koagulacja i wytwarzane są rodniki hydroksylowe opisuje zgłoszenie patentowe [CN108558069A](#).

Sposób katalitycznej i ultradźwiękowej degradacji antybiotyków w ściekach z dodatkiem wolframanu miedzi jako katalizatora przedstawiony jest w opisie zgłoszenia patentowego [CN108946863A](#), a opis zgłoszenia patentowego [CN110980895A](#) ujawnia sposób i urządzenie do usuwania antybiotyków ze ścieków organicznych przez ich elektroadsorpcję. Urządzenie składa się ze zbiornika ścieków, do których dodaje się roztwór Na_2SO_4 i zanurza się tytanowe elektrody zasilane stabilizowanym prądem stałym.

Urządzenie do ciągłej fotokatalitycznej degradacji antybiotyków w ściekach przedstawia opis wzoru użytkowego [CN213569621U](#). Zasadniczym elementem urządzenia jest naświetlana promieniowaniem UV cylindryczna komora przez którą przepływają ścieki i w której umieszczony jest materiał fotokatalityczny.

W opisie zgłoszenia patentowego [CN111285458A](#) przedstawiony jest sposób oczyszczania ścieków z antybiotyków wykorzystujący elektroaktywny biofilm. W dwukomorowym urządzeniu do części anodowej dodawany jest beztlenowy osad czynny i przepuszcza się ścieki ze stopniowo zwiększającym się stężeniem antybiotyków.

Proces oczyszczania ścieków zawierających relatywnie małe ilości cefalosporyny z zastosowaniem sekwencyjnych biologicznych reaktorów SBBR z elektrodą wzbogaconą jonami żelaza przedstawiony jest w opisie zgłoszenia patentowego [CN111517454A](#).

Energooszczędne urządzenie do usuwania antybiotyków ze ścieków ujawnione jest również w opisie zgłoszenia patentowego [CN111320324A](#). W cylindrycznym zbiorniku ścieki są najpierw poddawane biologicznemu utlenianiu, a następnie są degradowane na wypełniaczu kompozytowym z pianki poliuretanowo-grafenowej.

Urządzenie do hydrodynamicznej kawitacji i elektrokatalizy przeznaczone do degradacji antybiotyków w ściekach zaprezentowane jest w opisie zgłoszenia patentowego [CN111807499A](#). Urządzenie składa się z wirnika i stojana z elektrodą. Degradacja antybiotyków następuje pod wpływem kawitacji hydrodynamicznej połączonej z elektrokatalizą.

W opisie wzoru użytkowego [CN209685375U](#) przedstawione jest urządzenie do ciągłej degradacji antybiotyków w ściekach na drodze elektrochemicznego utleniania. Urządzenie składa się z obrotowego reaktora z porowatą cylindryczną katodą i anodą w środku, przez który przepływają ścieki.

W opisie zgłoszenia patentowego [CN110498491A](#) zaprezentowane jest urządzenie do uzdatniania ścieków i degradacji zawartych w nich antybiotyków, w którym wykorzystywane są sprzężone procesy elektrochemiczne i filtracja membranowa. W komorze reakcyjnej zasadniczymi elementami są elektrody, przy czym ujemna elektroda jest w postaci siatki wykonanej z tytanu. Urządzenie i sposób degradacji antybiotyków makrolidowych w ściekach farmaceutycznych ujawnione są w opisie zgłoszenia patentowego [CN111170437A](#). Wykorzystywana jest tu technologia hydrotermalnej karbonizacji antybiotyków oraz ich odśrodkowej separacji.

Urządzenie do oksydacyjnej degradacji antybiotyków przedstawione jest w opisie zgłoszenia patentowego [CN110759611A](#). W skład urządzenia wchodzi zbiornik mieszający oraz zespół do usuwania antybiotyków, sterylizacji i adsorpcji. Wykorzystywane są przy tym mikroorganizmy, ozon oraz wypełniające warstwy do adsorpcji i filtracji jonów metali ciężkich.

Urządzenie do oczyszczania ścieków i rozkładu antybiotyków, w którym wykorzystywana jest plazma przedstawione jest w opisie wzoru użytkowego [CN211570217U](#). Wysokie napięcie pomiędzy elektrodami cylindrycznego urządzenia generuje plazmę, która wywołuje złożone reakcje fizyczne i chemiczne degradujące zawarte w ściekach antybiotyki.

W opisie zgłoszenia patentowego [CN109231704A](#) ujawniony jest sposób rozkładu antybiotyków wykorzystujący mikrobiologiczną florę bakteryjną. Obejmuje on przede wszystkim etap filtrowania ścieków zawierających antybiotyki oraz dodawania ozonu i fermentacji ścieków.

Układ do usuwania antybiotyków z pozostałości po fermentacji biologicznej przedstawiony jest w opisie wzoru użytkowego [CN210764413U](#). Zasadniczym procesem jest podgrzewanie oraz obniżanie ciśnienia, które prowadzą do rozkładu antybiotyków.

Urządzenie do sterylizacji ścieków promieniowaniem ultrafioletowym i usuwania antybiotyków w zbiorniku sterylizacyjnym z wewnętrznymi przegrodami wykonanymi z betonu kompozytowego TiO_2 /pianka ujawnione jest w opisie zgłoszenia patentowego [CN104649365A](#).

Urządzenie do degradacji antybiotyków w cieczach z hodowli zwierząt opartej na fotokatalizie i składające się z układu rurek z dwutlenkiem tytanu, w których rozmieszczone są ultrafioletowe lampy LED zaprezentowane jest w opisie zgłoszenia patentowego [CN110316926A](#).

Dotychczas znane urządzenia do degradacji i usuwania antybiotyków z cieczy i ich pozostałości charakteryzują się nie zawsze odpowiednią skutecznością. Stopień usunięcia poszczególnych substancji można zwiększyć poprzez doczyszczanie ścieków polegające na zastosowaniu kombinacji dodatkowych procesów, takich jak naświetlanie promieniowaniem UV i adsorpcja na modyfikowanym węglu aktywnym. Można też wykorzystać katalityczne utlenianie oraz procesy membranowe.

Celem wynalazku jest skuteczne oczyszczanie cieczy z zawartych w nich środków farmaceutycznych i pozostałości tych substancji.

Przedmiotem wynalazku jest układ do degradacji i usuwania antybiotyków z cieczy składający się z dozownika inżektorowego, komory reakcyjnej i pompy ścieków. Jego istotą jest to, że wlot dozownika inżektorowego podłączony jest do instalacji ścieków zawierających antybiotyki poprzez pompę ścieków, a doprowadzenie dozownika inżektorowego połączone jest ze zbiornikiem wody z nanopęcherzykami radonu. Wylot dozownika inżektorowego połączony jest z komorą reakcyjną, w której w końcowej części zamontowana jest przegroda przelewowa. Za przegrodą przelewową, na drodze przepływu ścieków znajdują się kolejno pierwsza pompa cieczy, dyfuzor i zbiornik odgazowujący wyposażony w generator ultradźwięków. W górnej ścianie zbiornika odgazowującego zamontowany jest pierwszy wyciąg gazu połączony poprzez pierwszą pompę gazu i pierwszy dyspergator gazu ze zbiornikiem wody z nanopęcherzykami radonu. Zbiornik odgazowujący połączony jest poprzez drugą pompę cieczy z filtrem cieczy. Za przegrodą przelewową, na drodze przepływu ścieków znajduje się rozdzielacz cieczy, który połączony jest z pompą ścieków i pompą cieczy. W dolnej części komory reakcyjnej znajduje się drugi dyspergator gazu, a w górnej części komory reakcyjnej zamontowany jest drugi wyciąg gazu, który poprzez drugą pompę gazu połączony jest z drugim dyspergatorem gazu. Przed pompą ścieków oraz za filtrem

cieczy znajdują się czujniki stężenia antybiotyków, które skomunikowane są ze sterownikiem skomunikowanym z pompą ścieków, pierwszą pompą cieczy, drugą pompą cieczy, rozdzielaczem cieczy i drugim dyspergatorem gazu.

Korzystnym skutkiem zastosowania wynalazku są ścieki w znaczącym stopniu oczyszczone z antybiotyków. Zastosowanie wynalazku zmniejszy ryzyko negatywnego oddziaływania tych zanieczyszczeń na ludzi i zwierzęta.

Przedmiot wynalazku w przykładzie wykonania jest uwidoczniony na schematycznym rysunku, na którym Fig. 1 przedstawia układ wyszczególnionych elementów do degradacji i usuwania antybiotyków z cieczy, natomiast Fig. 2 – przekrój poprzeczny komory reakcyjnej wzdłuż linii A-A.

Układ do degradacji i usuwania antybiotyków z cieczy w przykładzie wykonania przedstawionym na rysunku składa się z dozownika inżektorowego 1 podłączonego swoim wlotem do instalacji ścieków zawierających antybiotyki poprzez pompę ścieków 3. Zastosowana jest pompa 80PJM250 firmy LFP. Dozownik inżektorowy 1 połączony jest doprowadzeniem ze zbiornikiem wody z nanopęcherzykami radonu 4 o stężeniu 250 Bq/l, a swoim wylotem połączony jest poprzez stożkowy łącznik z komorą reakcyjną 2. Komora reakcyjna 2 o pojemności 120 m³ ma kształt leżącego cylindra wykonanego z nierdzewnej stali. W dolnej części komory reakcyjnej 2 znajduje się drugi dyspergator gazu 15, którym jest dyspergator ozonu składający się z doprowadzenia ozonu, sterowanego zaworu elektromagnetycznego 2/2 NC firmy Pneumat System oraz równomiernie rozmieszczonych dyfuzorów, nad którymi umieszczona jest ceramiczna membrana. W górnej części komory reakcyjnej 2 zamontowany jest drugi wyciąg gazu 16, który poprzez drugą pompę gazu 17 połączony jest z drugim dyspergatorem gazu 15. Drugą pompą gazu 17 jest pompa EU-Ox firmy BP Techem. W końcowej części komory reakcyjnej 2 znajduje się przegroda przelewowa 2.1, a odprowadzenie ścieków z komory reakcyjnej 2 połączone jest z rozdzielaczem cieczy 14 w postaci trójnika kołnierzowego T PN10 z zaworem TKH PN10. Rozdzielacz cieczy 14 połączony jest z pompą ścieków 3 oraz połączony jest poprzez pierwszą pompę cieczy 5 i dyfuzor 6 ze zbiornikiem odgazowującym 7 w kształcie cylindra wykonanego z nierdzewnej stali. Pierwszą pompą cieczy 5 jest pompa GRUNDFOS PE 50-360/2, a dyfuzor 6 jest w postaci rury ze zwiększającym się przekrojem poprzecznym i zamontowany jest w środku górnej podstawy zbiornika odgazowującego 7. W górnej podstawie zbiornika odgazowującego 7 zainstalowany jest również pierwszy wyciąg gazu 9, który poprzez pierwszą pompę gazu 10 i pierwszy dyspergator gazu 11 połączony jest ze zbiornikiem wody z nanopęcherzykami radonu 4. Pierwszą pompą gazu 10 jest pompa EU-Ox firmy BP Techem, a pierwszym dyspergatorem gazu 11 jest kombinowany system dyfuzyjny z aeratorem turbinowym i cylindrycznymi membranami. Zbiornik odgazowujący 7 wyposażony jest w generator ultradźwięków 8, którym jest zestaw 6xUIP10000 firmy Hielscher. Odpływ zbiornika odgazowującego 7 połączony jest poprzez drugą pompę cieczy 12 z filtrem cieczy 13. Drugą pompą cieczy 12 jest pompa GRUNDFOS PE 50-360/2, a filtrem cieczy 13 jest filtr ciśnieniowy ze złożem z warstwy zeolitu i sulfonowanego węgla aktywnego firmy MANN-FILTER. Filtr cieczy 13 połączony jest rurociągiem z instalacją cieczy oczyszczonej. Przed pompą ścieków 3 oraz za filtrem cieczy 13 umiejscowione są czujniki stężenia antybiotyków 18, 19, którymi są czujniki optyczne SOLGELSENS z hybrydowymi warstwami tlenku krzemu i polielektrolitów. Czujniki te skomunikowane są ze sterownikiem 20 w postaci adaptowanego sterownika SP-71C firmy Conti Elektron. Sterownik 20 połączony jest elektrycznie z pompą ścieków 3, pierwszą pompą cieczy 5, drugą pompą cieczy 12, rozdzielaczem cieczy 14 i drugim dyspergatorem gazu 15.

Układ do degradacji i usuwania antybiotyków z cieczy przedstawiony w przykładzie wykonania służy do oczyszczania ścieków szpitalnych z zawartych w nich różnych antybiotyków, w tym antybiotyków. Ścieki oczyszczone z części stałych są z instalacji za pomocą pompy ścieków 3 doprowadzane do komory reakcyjnej 2 poprzez dozownik inżektorowy 1. W dozowniku tym do ścieków dodawana jest woda z nanopęcherzykami radonu ze zbiornika wody z nanopęcherzykami radonu 4 w ilości 5 ml/dm³. W komorze reakcyjnej 2 zachodzą procesy degradacji antybiotyków w ściekach. Wykorzystywane jest przy tym wysokoenergetyczne promieniowanie alfa emitowane przez zamknięty w nanopęcherzykach radioaktywny radon, którego degradacyjne działanie dodatkowo wspomagane jest przez utleniające właściwości dodawanego do ścieków ozonu za pomocą drugiego dyspergatora gazu 15. Przykładowo obecne w ściekach środki hormonalne estradiol i estron są degradowane z odpowiednio 96 i 75% skutecznością. Leki przeciwcholesterolowe jak kwas klofibrowy czy bezafibrat są usuwane z odpowiednio 95 i 70% skutecznością. W grupie niesteroidowych leków przeciwzapalnych NLPZ np. dla ibuprofenu i naproksenu średnia skuteczność degradacji wynosił ok. 85%, a stężenie antybiotyków np. sulfapyridyny i sulfadimetoksyny zmniejsza się o ok. 90%. Wydostający się z cieczy i gromadzący się w komorze reakcyjnej 2 gaz, którym jest głównie ozon jest poprzez drugi wyciąg gazu 16 i drugą pompę gazu 17

tloczony z powrotem do drugiego dyspergatora gazu 15, do którego doprowadzana jest również uzupełniająca ilość ozonu. W komorze reakcyjnej 2 ścieki przepływają ponad przegrodą przelewową 2.1 i w rozdzielaczu cieczy 14 są rozdzielane na dwa strumienie, z których pierwszy poprzez pompę ścieków 3 i dozownik inżektorowy 1 zawracany jest ponownie do komory reakcyjnej 2, a drugi kierowany jest poprzez pierwszą pompę cieczy 5 i dyfuzor 6 do zbiornika odgazowującego 7. Odpowiednio ustawiony rozdzielacz cieczy 14 pozwala na wielokrotne zawracanie ścieków do komory reakcyjnej 2 i ich doczyszczanie. Ścieki przechodzące przez dyfuzor 6 są rozpraszane w górnej części zbiornika odgazowującego 7. W zbiorniku odgazowującym 7 dzięki wyposażeniu w generator ultradźwiękowy 8 zachodzi również kawitacja ultradźwiękowa, która jest kolejnym krokiem na drodze oczyszczania ścieków. Uwalniający się gaz, którym jest głównie radon wyciągany jest pierwszym wyciągiem gazu 9 i za pomocą pierwszej pompy gazu 10 tłoczony jest do pierwszego dyspergatora gazu 11, który połączony jest ze zbiornikiem wody z nanopęcherzykami radonu 4. Do tego zbiornika na bieżąco dostarczana jest również świeżo przygotowana woda z nanopęcherzykami radonu. Ścieki odpływem ze zbiornika odgazowującego 7 kierowane są poprzez drugą pompę cieczy 12 na filtr cieczy 13. Tu są poddawane filtracji i końcowemu usuwaniu zanieczyszczeń farmaceutycznych oraz innych kontaminantów. Mierzone stężenia antybiotyków w zanieczyszczonych i oczyszczonych z nich ściekach za pomocą odpowiednio czujników stężenia antybiotyków 18 i 19 są przekazywane do sterownika 20, który tak steruje pracą pompy ścieków 3, pierwszej pompy cieczy 5, drugiej pompy cieczy 12, rozdzielacza cieczy 14 i drugiego dyspergatora gazu 15, aby proces degradacji antybiotyków w ściekach przebiegał zgodnie z założeniami i osiągał wymaganą skuteczność. Stężenia antybiotyków mierzone czujnikami stężenia antybiotyków 18 i 19 są kontrolnie weryfikowane pomiarami metodą HPLC – Merck Hitachi z detektorem UV-VIS 268 nm i gdy są one zgodne w granicach ich niepewności, to kontynuowane jest automatyczne sterowanie procesem oczyszczania ścieków. Sterowanie pracą pompy ścieków 3, pierwszej pompy cieczy 5, drugiej pompy cieczy 12, rozdzielacza cieczy 14 i drugiego dyspergatora gazu 15 umożliwia optymalizację ilości dodawanej do ścieków wody z nanopęcherzykami radonu oraz ilości dodawanego ozonu, a także zmianę liczby cykli oczyszczania ścieków i czasu oddziaływania z reagentami. Wpływa to na skuteczność rozkładu zawartych w ściekach antybiotyków oraz na wydajność prowadzonego ciągłego procesu degradacji i usuwania zanieczyszczeń farmaceutycznych ze ścieków szpitalnych.

Wykaz oznaczeń:

- 1 – dozownik inżektorowy
- 2 – komora reakcyjna
- 2.1 – przegroda przelewowa
- 3 – pompa ścieków
- 4 – zbiornik wody z nanopęcherzykami radonu
- 5 – pierwsza pompa cieczy
- 6 – dyfuzor
- 7 – zbiornik odgazowujący
- 8 – generator ultradźwięków
- 9 – pierwszy wyciąg gazu
- 10 – pierwsza pompa gazu
- 11 – pierwszy dyspergator gazu
- 12 – druga pompa cieczy
- 13 – filtr cieczy
- 14 – rozdzielacz cieczy
- 15 – drugi dyspergator gazu
- 16 – drugi wyciąg gazu
- 17 – druga pompa gazu
- 18, 19 – czujnik stężenia antybiotyków
- 20 – sterownik

Zastrzeżenie patentowe

1. Układ do degradacji i usuwania antybiotyków z cieczy składający się z dozownika inżektorowego (1), komory reakcyjnej (2) i pompy ścieków (3) **znamienny tym**, że wlot dozownika inżektorowego (1) podłączony jest do instalacji ścieków zawierających antybiotyki poprzez pompę ścieków (3), a doprowadzenie dozownika inżektorowego (1) połączone jest ze zbiornikiem wody z nanopęcherzykami radonu (4), **natomiast** wylot dozownika inżektorowego (1) połączony jest z komorą reakcyjną (2), w której w końcowej części zamontowana jest przegroda przelewowa (2.1), **przy czym** za przegrodą przelewową (2.1), na drodze przepływu ścieków znajdują się kolejno pierwsza pompa ciecży (5), dyfuzor (6) i zbiornik odgazowujący (7) wyposażony w generator ultradźwięków (8), **zaś** w górnej ścianie zbiornika odgazowującego (7) zamontowany jest pierwszy wyciąg gazu (9) połączony poprzez pierwszą pompę gazu (10) i pierwszy dyspergator gazu (11) ze zbiornikiem wody z nanopęcherzykami radonu (4), **tudzież** zbiornik odgazowujący (7) połączony jest poprzez drugą pompę ciecży (12) z filtrem ciecży (13), **natomiast** za przegrodą przelewową (2.1), na drodze przepływu ścieków znajduje się rozdzielacz ciecży (14), który połączony jest z pompą ścieków (3) i pompą ciecży (5), **przy czym** w dolnej części komory reakcyjnej (2) znajduje się drugi dyspergator gazu (15), a w górnej części komory reakcyjnej (2) zamontowany jest drugi wyciąg gazu (16), który poprzez drugą pompę gazu (17) połączony jest z drugim dyspergatorem gazu (15), **z kolei** przed pompą ścieków (3) oraz za filtrem ciecży (13) znajdują się czujniki stężenia antybiotyków (18, 19), które skomunikowane są ze sterownikiem (20) skomunikowanym z pompą ścieków (3), pierwszą pompą ciecży (5), drugą pompą ciecży (12), rozdzielaczem ciecży (14) i drugim dyspergatorem gazu (15).

Rysunki

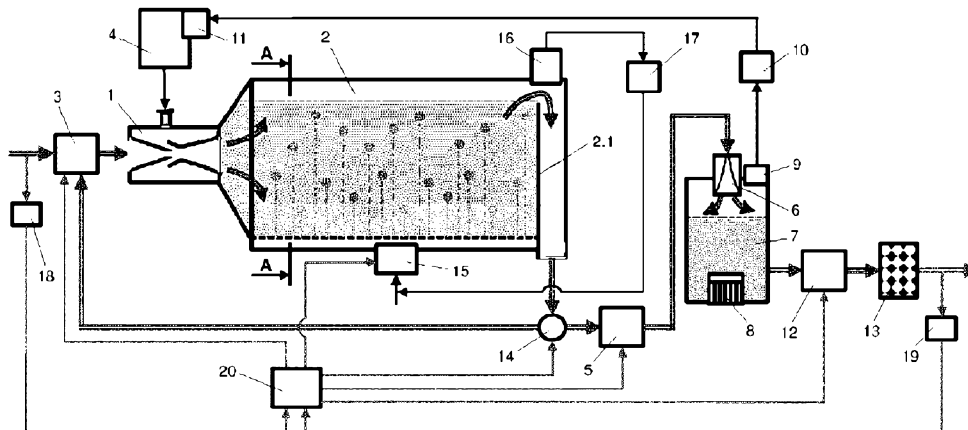


Fig. 1

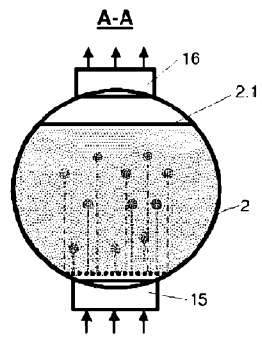


Fig. 2