

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 243353 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **440450**

(22) Data zgłoszenia: **2022.02.24**

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

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.08.07 WUP 32/2023**

(51) MKP:

C02F 1/72 (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 POŁEDNIK, Lublin, PL
ANETA CZECHOWSKA-KOSACKA,
Lubartów, PL

(74) Pełnomocnik:
Maciej Nowicki, Lublin, PL

(54) Tytuł:

Urządzenie do degradacji antybiotyków w ściekach

PL 243353 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest urządzenie do degradacji antybiotyków w ściekach, zwłaszcza w ściekach pochodzących z farm hodowlanych, a także z zakładów farmaceutycznych i szpitali.

Dotychczas znane są różne sposoby i urządzenia do degradacji i usuwania antybiotyków ze ścieków. Najczęściej stosowane są procesy fizycznej adsorpcji i filtracji, a także elektrolizy, fotolizy i utleniania. Stosowane są również procesy biodegradacji antybiotyków w ściekach. Na przykład wykorzystuje się użyteczne rośliny lub aktywowany osad. Przydatne mogą być też specjalnie wyselekcjonowane mikroorganizmy zdolne do degradacji antybiotyków, a także enzymy produkowane przez te mikroorganizmy.

W opisie zgłoszenia patentowego [CN106554050A](#) przedstawiony jest sposób i urządzenie do degradacji antybiotyków w ściekach. Rozkład antybiotyków zachodzi tu dwuetapowo. 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 poprzez 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 ze ścieków charakteryzują się relatywnie dużym zużyciem energii i wysokimi kosztami eksploatacyjnymi. Nie zawsze też stopień degradacji zawartych w ściekach antybiotyków jest na odpowiednim, wymaganym poziomie.

Celem wynalazku jest oczyszczanie ścieków z zawartych w nich antybiotyków, szczególnie ścieków, które charakteryzują się znaczącą zawartością tych substancji. Do takich należą między innymi ścieki z farm hodowlanych, z zakładów farmaceutycznych i szpitali.

Przedmiotem wynalazku jest urządzenie do degradacji antybiotyków w ściekach posiadające komorę reakcyjną, zbiornik utleniacza, dozownik inżektorowy i pompę ścieków. Jego istotą jest to, że komory reakcyjne połączone są szeregowo. Na ich wlotach znajdują się dozowniki inżektorowe połączone ze zbiornikami utleniaczy. Przed pierwszym dozownikiem inżektorowym zainstalowana jest pompa ścieków. Wylot ostatniej komory reakcyjnej połączony jest ze zbiornikiem osadczym, z którego odprowadzenie przelewowe połączone jest z rozdzielaczem cieczy połączonym z instalacją ścieków oczyszczonych poprzez filtr cieczy oraz połączonym z doprowadzeniem oczyszczanych ścieków do zbiornika osadczego. Odprowadzenie wylewowe z dolnej części zbiornika osadczego połączone jest poprzez rozdzielacz zawiesziny z pompą ścieków oraz ze zbiornikiem zagęszczonej zawiesziny.

Korzystnie w komorach reakcyjnych znajdują się perforowane przegrody.

Opcjonalnie w komorach reakcyjnych znajdują się mieszadła.

Dodatkowo przed pompą ścieków oraz za filtrem cieczy znajdują się czujniki stężenia antybiotyków, które skomunikowane są ze sterownikiem skomunikowanym z pompą ścieków, rozdzielaczem cieczy i z rozdzielaczem zawiesziny.

Korzystnym skutkiem zastosowania wynalazku są ścieki oczyszczone z antybiotykowych zanieczyszczeń. Zastosowanie wynalazku zmniejsza ryzyko negatywnego oddziaływania zanieczyszczeń antybiotykowych na systemy wodne. Wynalazek może być szczególnie przydatny przy oczyszczaniu ścieków z relatywnie dużymi stężeniami tych związków oraz ich metabolitów.

Przedmiot wynalazku w przykładzie wykonania jest uwidoczniiony na schematycznym rysunku, na którym poszczególne figury przedstawiają:

Fig. 1 – układ elementów urządzenia do degradacji i usuwania farmaceutyków ze ścieków z trzema komorami reakcyjnymi o zmniejszających się pojemnościach,

Fig. 2 – układ elementów urządzenia do degradacji i usuwania farmaceutyków ze ścieków z trzema komorami reakcyjnymi o zwiększających się pojemnościach,

Fig. 3 – układ elementów urządzenia do degradacji i usuwania farmaceutyków ze ścieków z trzema komorami reakcyjnymi o równych pojemnościach.

Urządzenie do degradacji antybiotyków w ściekach w przykładach wykonania przedstawionych na rysunku składa się z połączonych szeregowo trzech komór reakcyjnych 1, 2, 3 o zmniejszających się pojemnościach – 180, 120 i 60 m³ (Fig. 1), zwiększających się pojemnościach – 60, 120 i 180 m³ (Fig. 2) oraz równych pojemnościach 120 m³ (Fig. 3). Na wlotach komór reakcyjnych 1, 2, 3 znajdują się dozowniki inżektorowe 4, 5, 6 połączone ze zbiornikami utleniaczy 7, 8, 9. W pierwszym zbiorniku utleniacza 7 znajduje się 20% roztwór nadtlenu wodoru (H₂O₂). W drugim zbiorniku utleniacza 8 znajduje się roztwór nadsiarczanu sodu (Na₂S₂O₈) o stężeniu 200 mg/l, a w trzecim zbiorniku utleniacza 9 znajduje się woda z nanopęcherzykami ozonu (O₃) o stężeniu 20 mg/l. Pierwszy dozownik inżektorowy 4 podłączony jest swoim wlotem do instalacji ścieków zawierających antybiotyki poprzez pompę ścieków 10. Zastosowana jest pompa 80PJM250 firmy LFP. Komory reakcyjne 1, 2, 3 mają kształt ustawionych poziomo cylindrów i wykonane są z nierdzewnej stali. Wewnątrz każdej komory reakcyjnej 1, 2, 3 zamontowana jest perforowana przegrody 16 w postaci siatki cięto-ciągnionej z nierdzewnej stali. Wylot ostatniej komory reakcyjnej 3 połączony jest ze zbiornikiem osadczym 11, którym jest zagęszczacz promieniowy Dorra. Odprowadzenie przelewowe ze zbiornika osadczego 11 połączone jest z rozdzielaczem cieczy 12 w postaci trójnika kołnierzowego T PN10 z zaworem TKH PN10. Rozdzielacz cieczy 12 połączony jest z filtrem cieczy 13, a następnie z instalacją ścieków oczyszczonych oraz połączony jest z doprowadzeniem oczyszczanych ścieków do zbiornika osadczego 11. Filtrem cieczy 13 jest filtr ciśnieniowy ze złożem składającym się z warstwy zeolitu i sulfonowanego węgla aktywnego firmy MANN-FILTER. Odprowadzenie wylewowe z dolnej części zbiornika osadczego 11 połączone jest poprzez rozdzielacz zawiesziny 14 z pompą ścieków 10 oraz połączone jest ze zbiornikiem zagęszczonej zawiesziny 15. Jako rozdzielacz zawiesziny 14 zastosowany jest trójnik kołnierzowy TPN10. Przed pompą ścieków 10 oraz za filtrem cieczy 13 umiejscowione są czujniki stężenia farmaceutyków 17, 18, którymi są czujniki optyczne SOLGELSENS z hybrydowymi warstwami tlenku krzemu i polielektrolitów. Czujniki te skomunikowane są ze sterownikiem 19 w postaci adaptowanego sterownika SP-71C firmy Conti Elektron. Sterownik 19 połączony jest elektrycznie z pompą ścieków 10, rozdzielaczem cieczy 12 i z rozdzielaczem zawiesziny 14.

Urządzenie do degradacji antybiotyków w ściekach przedstawione w przykładach wykonania służy do oczyszczania ścieków z farmy drobiu. Z instalacji ścieki oczyszczone z części stałych są za pomocą pompy ścieków 10 doprowadzane do pierwszej komory reakcyjnej 1 poprzez pierwszy dozownik inżektorowy 4. W dozowniku tym do ścieków wprowadzany jest H₂O₂ ze zbiornika utleniacza 7 w ilości 500 mg/dm³. W pierwszej komorze reakcyjnej 1 pod wpływem utleniającego działania H₂O₂ degradowanych jest 25% zawartych w ściekach antybiotyków. Z pierwszej komory reakcyjnej 1 ścieki kierowane są do drugiej komory reakcyjnej 2 poprzez drugi dozownik inżektorowy 5. W dozowniku tym do ścieków wprowadzany jest Na₂S₂O₈ ze zbiornika utleniacza 8 w ilości 300 mg/dm³. W drugiej komorze reakcyjnej 2 pod wpływem utleniającego działania Na₂S₂O₈ i wcześniej dodanego H₂O₂ degradowane są kolejne 30% antybiotyków zawartych w ściekach. Z drugiej komory reakcyjnej 2 ścieki kierowane są do trzeciej komory reakcyjnej 3 poprzez trzeci dozownik inżektorowy 6. W dozowniku tym do ścieków wprowadzany jest O₃ w postaci nanopęcherzyków w wodzie ze zbiornika utleniacza 9 w ilości 12 mg/dm³. W trzeciej komorze reakcyjnej 3 pod wpływem utleniającego działania O₃ oraz wcześniej dodanych do ścieków utleniaczy degradowane są następne 30% antybiotyków. Z trzeciej komory reakcyjnej 3 ścieki kierowane są do zbiornika osadczego 11. Tu sklarowane ścieki odprowadzeniem przelewowym dostarcza się do rozdzielacza cieczy 12, gdzie część nich jest zawracana ponownie do zbiornika osadczego 11, a pozostała jest kierowana na filtr cieczy 13. Tu ścieki poddawane są filtracji i końcowemu usuwaniu zanieczyszczeń antybiotykowych oraz innych kontaminantów, a następnie są odprowadzane do instalacji ścieków oczyszczonych. Zagęszczone ścieki ze zbiornika osadczego 11 dostarcza się odprowadzeniem wylewowym do rozdzielacza zawiesziny 14. Tu te ścieki są rozdzielane i część z nich poprzez pompę ścieków 10 i pierwszy dozownik inżektorowy 4 zawracana jest ponownie do

pierwszej komory reakcyjnej 1, a pozostałe kierowane są do zbiornika zagęszczonej zawiesiny 15. Odpowiednie sterowanie pracą rozdzielacza cieczy 12 i rozdzielacza zawiesiny 14 pozwala na wielokrotne zawracanie ścieków do komór reakcyjnych 1, 2, 3 i pełniejszą degradację antybiotyków. Mierzone stężenia antybiotyków w zanieczyszczonych i oczyszczonych z nich ściekach za pomocą odpowiednio czujników stężenia antybiotyków 17 i 18 są przekazywane do sterownika 19, który tak steruje pracą pompy ścieków 10, rozdzielacza cieczy 12 i rozdzielacza zawiesiny 14 aby proces degradacji antybiotyków w ściekach przebiegał zgodnie z założeniami i osiągał wymaganą skuteczność. Stężenia antybiotyków mierzone czujnikami stężenia antybiotyków 17 i 18 są 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 degradacji antybiotyków w ściekach. Sterowanie pracą pompy ścieków 10, rozdzielacza cieczy 12 i rozdzielacza zawiesiny 14 umożliwia optymalizację ilości dodawanych do ścieków utleniaczy, a także odpowiednie dostosowanie 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 antybiotykowych ze ścieków.

Wykaz oznaczeń:

- 1, 2, 3 – komora reakcyjna
- 4, 5, 6 – dozownik inżektorowy
- 7, 8, 9 – zbiornik utleniacza
- 10 – pompa ścieków
- 11 – zbiornik osadczy
- 12 – rozdzielacz cieczy
- 13 – filtr cieczy
- 14 – rozdzielacz zawiesiny
- 15 – zbiornik zagęszczonej zawiesiny
- 16 – perforowana przegroda
- 17, 18 – czujnik stężenia antybiotyków
- 19 – sterownik

Zastrzeżenia patentowe

1. Urządzenie do degradacji antybiotyków w ściekach posiadające komorę reakcyjną, zbiornik utleniacza, dozownik inżektorowy i pompę ścieków **znamiennie tym**, że komory reakcyjne (1, 2, 3) połączone są szeregowo, **przy czym** na ich wlotach znajdują się dozowniki inżektorowe (4, 5, 6) połączone ze zbiornikami utleniaczy (7, 8, 9) **oraz** przed pierwszym dozownikiem inżektorowym (4) zainstalowana jest pompa ścieków (10), **natomiast** wylot ostatniej komory reakcyjnej (3) połączony jest ze zbiornikiem osadczym (11), z którego odprowadzenie przelewowe połączone jest z rozdzielaczem cieczy (12) połączonym z instalacją ścieków oczyszczonych poprzez filtr cieczy (13) oraz połączonym z doprowadzeniem oczyszczanych ścieków do zbiornika osadczego (11), **zaś** odprowadzenie wylewowe z dolnej części zbiornika osadczego (11) połączone jest poprzez rozdzielacz zawiesiny (14) z pompą ścieków (10) oraz ze zbiornikiem zagęszczonej zawiesiny (15).
2. Urządzenie według zastrz. 1 **znamiennie tym**, że w komorach reakcyjnych (1, 2, 3) znajdują się perforowane przegrody (16).
3. Urządzenie według zastrz. 1 **znamiennie tym**, że w komorach reakcyjnych (1, 2, 3) znajdują się mieszadła.
4. Urządzenie według zastrz. 1 **znamiennie tym**, że przed pompą ścieków (10) oraz za filtrem cieczy (13) znajdują się czujniki stężenia antybiotyków (17, 18), które skomunikowane są ze sterownikiem (19) skomunikowanym z pompą ścieków (10), rozdzielaczem cieczy (12) i z rozdzielaczem zawiesiny (14).

Rysunki

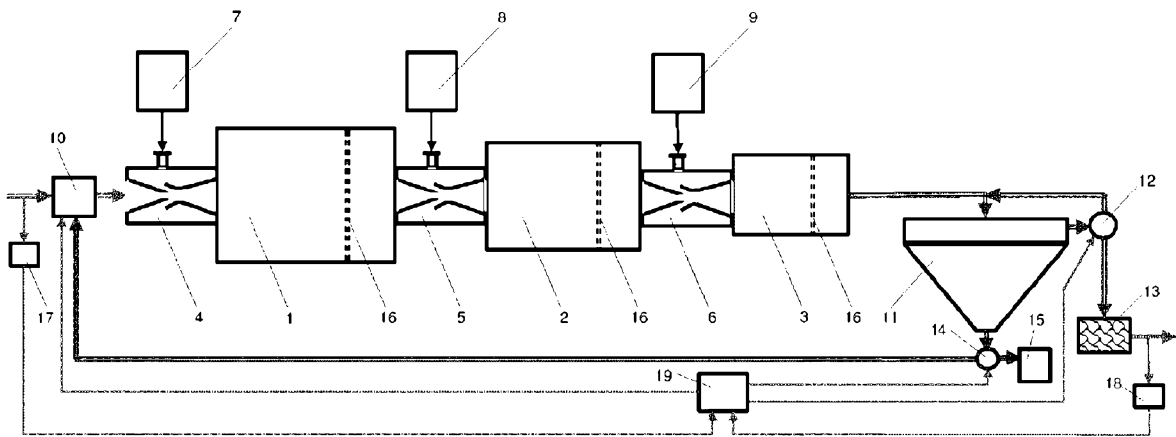


Fig. 1

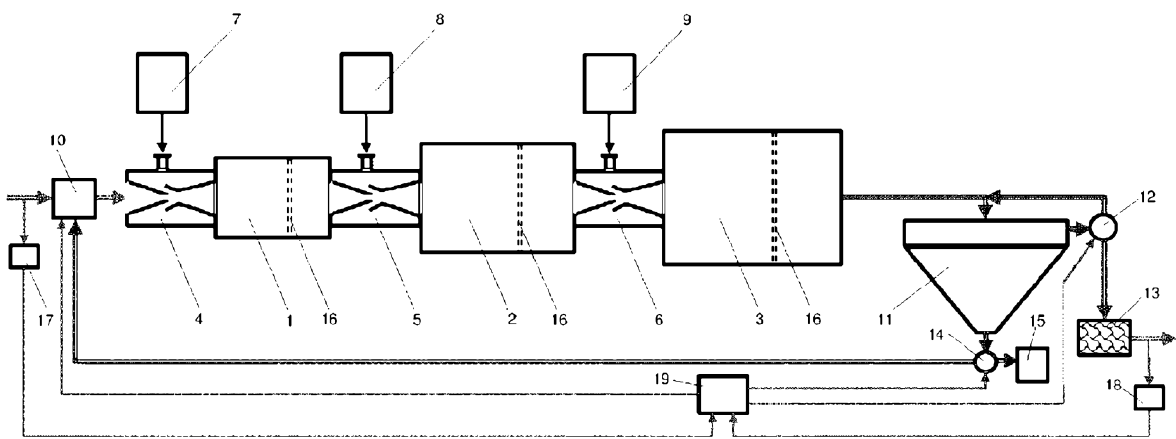


Fig. 2

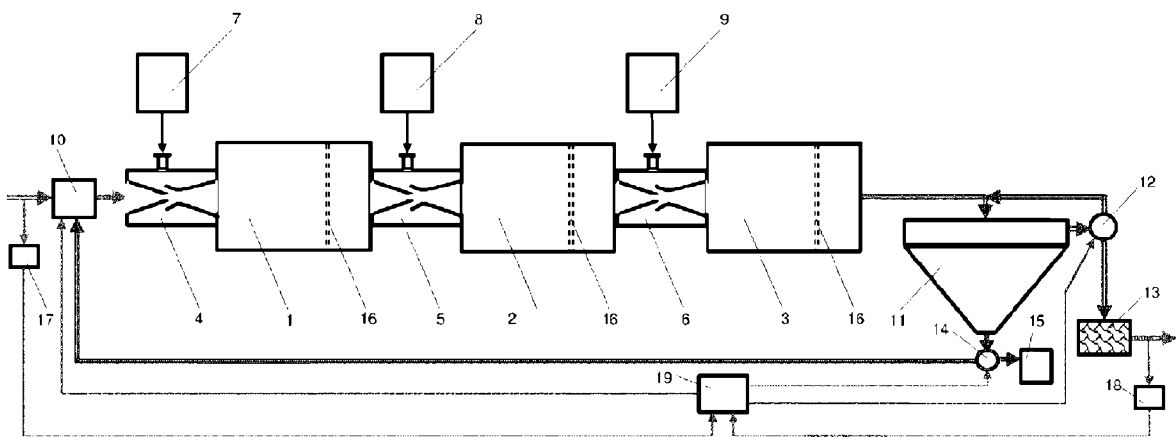


Fig. 3