

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 243798 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **440453**

(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 1/32** (2023.01)

**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 POŁĘDNIK, Lublin, PL**

(74) Pełnomocnik:

**Maciej Nowicki, Lublin, PL**

(54) Tytuł:

**Urządzenie do fotokatalitycznej degradacji antybiotyków w wodzie**

**PL 243798 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest urządzenie do fotokatalitycznej degradacji antybiotyków w wodzie, zwłaszcza w wodzie rozprowadzanej siecią wodociągową.

Dotychczas znane są różne rozwiązania urządzeń do degradacji antybiotyków w wodzie. Najczęściej w tych urządzeniach do degradacji antybiotyków stosowane są procesy fizycznej adsorpcji i filtracji membranowej oraz elektrolizy, fotolizy i oksydacji. Ujawnione są też rozwiązania urządzeń, w których stosowane są procesy biodegradacji antybiotyków. Wykorzystywane są na przykład użyteczne rośliny lub stosowany jest aktywowany osad. Używane są 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 dwuetapowej degradacji antybiotyków w wodzie. Najpierw do wody dodaje się środek utleniający w postaci wodnego roztworu  $H_2O_2$  lub roztworu zawierającego jony  $S_2O_8^{(2-)}$ , a następnie wodę naświetla się promieniowaniem UV. W podobny sposób usuwane są antybiotyki z wody według opisu przedstawionego w zgłoszeniu patentowym [CN105174363A](#).

Degradacja antybiotyków poprzez łączne działanie promieniowania ultrafioletowego i utlenianie nadtleniem wodoru przedstawione jest również w opisie zgłoszenia patentowego [CN112142244A](#). Układ szeregowo połączonych urządzeń do usuwania antybiotyków z wody składa się ze zbiornika koagulacyjnego, zbiornika sedymentacyjnego, filtra piaskowego, lampy UV oraz urządzenia procesowego z węglem aktywnym.

Sposób degradacji antybiotyków w napowietrzanej wodzie poprzez współdziałanie niskotemperaturowej plazmy oraz siarczynu i soli trójwartościowego żelaza ujawnia opis zgłoszenia patentowego [CN113044951A](#).

Układ do usuwania antybiotyków z wody, który można stosować w instalacjach wody pitnej, zaprezentowany jest w opisie zgłoszenia patentowego [CN113087244A](#). Składa się on z zespołu szeregowo połączonych urządzeń do koagulacji, sedymentacji i filtracji oraz urządzenia do właściwej degradacji antybiotyków i urządzenia końcowej filtracji na węglu aktywnym. W urządzeniu do degradacji właściwej znajduje się żelowa taśma z nośnikiem żelowym z warstwowymi podwójnymi wodorotlenkami (LDH) oraz z jonami metali, na której antybiotyki są absorbowane i poddawane procesom degradacyjnym.

Opis wzoru użytkowego [CN211688492U](#) przedstawia urządzenie do usuwania antybiotyków z wód podziemnych. Zasadniczym elementem urządzenia jest reaktor z nośnikami mikroorganizmów, które rozkładają antybiotyki w przetłaczanej przez reaktor wodzie.

Opis zgłoszenia patentowego [CN108623042A](#) ujawnia sposób i urządzenie do degradacji i mineralizacji antybiotyków sulfonamidowych w wodzie, które wykorzystują wolne rodniki hydroksylowe. Rodniki te generowane są w wyniku oddziaływania plazmy i mieszane są z wodą w zwężce Venturiego.

W stanie techniki znacząca grupa sposobów i urządzeń do degradacji antybiotyków dotyczy oczyszczania ścieków, głównie pochodzących z zakładów farmaceutycznych, szpitali, a także z hodowli zwierząt. Przy oczyszczaniu tych cieczy wykorzystywane są podobne procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne.

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.

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 i ozon oraz specjalne 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.

Dotychczas znane urządzenia do degradacji antybiotyków w wodzie są zazwyczaj energochłonne i wymagają ściśle określonych warunków ich użytkowania. Każde odstępstwo może skutkować znaczącym pogorszeniem skuteczności prowadzonego procesu degradacji antybiotyków. Mogą wówczas tworzyć się równie niebezpieczne zanieczyszczenia wtórne.

Celem wynalazku jest oczyszczanie wody z zawartych w niej antybiotyków. Szczególnie dotyczy to wody pitnej dostarczanej do sieci wodociągowej.

Przedmiotem wynalazku jest urządzenie do fotokatalitycznej degradacji antybiotyków w wodzie składające się z dozownika utleniacza, zbiornika utleniacza, komory reakcyjnej, promienników UV-C i pompy wody. Jego istotą jest to, że wlot dozownika utleniacza podłączony jest do instalacji wody zawierającej antybiotyki poprzez pompę wody oraz dozownik utleniacza połączony jest ze zbiornikiem utleniacza. Wylot dozownika utleniacza połączony jest z komorą reakcyjną wykonaną z materiału przepuszczającego promieniowanie UV-C, w której znajduje się druciana przestrzenna siatka pokryta warstwą fotokatalityczną. Na zewnętrznej stronie ścian komory reakcyjnej zainstalowane są promienniki UV-C. W końcowej części komory reakcyjnej zamontowana jest przegroda przelewowa. W dolnej części komory reakcyjnej znajduje się dyspergator ozonu. Za przegrodą przelewową, na drodze przepływu wody znajduje się filtr wody. W górnej części komory reakcyjnej zamontowany jest wyciąg gazu, który poprzez pompę gazu połączony jest z dyspergatorem ozonu. Za przegrodą przelewową, na drodze przepływu wody znajduje się rozdzielacz z zaworem, który połączony jest z filtrem wody oraz połączony jest z pompą wody.

Wskazane jest gdy komora reakcyjna wraz z promiennikami UV-C otoczone są obudową, która od wewnętrznej strony pokryta jest warstwą odbijającą promieniowanie UV-C.

Opcjonalnie przed pompą wody oraz za filtrem wody znajdują się czujniki stężenia antybiotyków, które skomunikowane są ze sterownikiem skomunikowanym z pompą wody, dyspergatorem ozonu i z rozdzielaczem z zaworem.

Korzystnie dozownik utleniacza jest dozownikiem inżektorowym.

Korzystnym skutkiem zastosowania wynalazku jest oczyszczona z antybiotyków woda, która spełniając wymagania normowe w tym zakresie może być dostarczana do sieci wodociągowej. Zastosowanie wynalazku zmniejszy ryzyko negatywnego oddziaływania obecnych w wodzie zanieczyszczeń antybiotykowych na ludzi. Wynalazek jest szczególnie przydatny przy oczyszczaniu wody pitnej.

Przedmiot wynalazku w przykładzie wykonania jest uwidoczniony na schematycznym rysunku, na którym Fig. 1 przedstawia urządzenie do fotokatalitycznej degradacji antybiotyków w wodzie w przekroju wzdłużnym, natomiast Fig. 2 – przekrój poprzeczny komory reakcyjnej wzdłuż linii A-A.

Urządzenie do fotokatalitycznej degradacji antybiotyków w wodzie w przykładzie wykonania przedstawionym na rysunku składa się z dozownika utleniacza 1, zbiornika utleniacza 2, komory reakcyjnej 3, promienników UV-C 4, pompy cieczy 5, dyspergatora ozonu 7 i filtra wody 8. Dozownik utleniacza 1, którym jest dozownik inżektorowy, podłączony jest swoim wlotem do instalacji wody zawierającej antybiotyki poprzez pompę wody 5. Zastosowana jest pompa GRUNDFOS PE 50-360/2. Dozownik utleniacza 1 połączony jest ze zbiornikiem utleniacza 2, a swoim wylotem połączony jest poprzez łącznik z komorą reakcyjną 3. Jako utleniacz zastosowany jest 15% roztwór nadtlenu wodoru ( $H_2O_2$ )

albo wodny roztwór nadsiarczanu sodu ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) o stężeniu 200 mg/l. Komora reakcyjna 3 o pojemności 120 m<sup>3</sup> ma kształt leżącego prostopadłościanu o przekroju prostokąta z zaokrąglonymi rogami i wykonana jest ze szkła kwarcowego JGS1/JGS2 przepuszczającego promieniowanie UV-C. W dolnej części komory reakcyjnej 3 znajduje się dyspergator ozonu 7 składający się z doprowadzenia ozonu, sterowanego zaworu elektromagnetycznego 2/2 NC firmy Pneumat System oraz równomiernie rozmieszczonych dyfuzorów, nad którymi umieszczona jest ceramiczna membrana. Wewnątrz komory reakcyjnej 3 zamontowana jest druciana przestrzenna siatka 6 pokryta warstwą fotokatalityczną w postaci nanocząstek  $\text{TiO}_2$  o średniej wielkości  $21 \pm 5$  nm dystrybuowanych przez firmę 3D-nano. W końcowej części komory reakcyjnej 3 znajduje się przegroda przelewowa 3.1. Na zewnętrznej stronie ścian komory reakcyjnej 3 zainstalowane są promienniki UV-C 4, którymi są świetlówki UV-C Philips TUV PL-L 36W 2G11 emitujące promieniowanie elektromagnetyczne o długości 254 nm. Komora reakcyjna 3 wraz z promiennikami UV-C 4 otoczona jest obudową 9, która od wewnętrznej strony pokryta jest warstwą aluminiową odbijającą promieniowanie UV-C. W górnej części komory reakcyjnej 3 zamontowany jest wyciąg gazu 10, który poprzez pompę gazu 11 połączony jest z dyspergatorem ozonu 7. Pompą gazu 11 jest pompa EU-Ox firmy BP Techem. Odprowadzenie przelewowe z komory reakcyjnej 3 połączone jest z rozdzielaczem z zaworem 12, którym jest trójnik kołnierzykowy T PN10 z zaworem TKH PN10. Rozdzielacz ten połączony jest z pompą wody 5 oraz z filtrem wody 8 w postaci filtra ciśnieniowego OPTIMO 2400 oferowanego przez firmę H2Optim ze złożem z warstwy zeolitu i sulfonowanego węgla aktywnego. Filtr wody 8 połączony jest rurociągiem z instalacją wody oczyszczonej. Przed pompą wody 5 oraz za filtrem wody 8 umiejscowione są czujniki stężenia antybiotyków 13, 14, którymi są czujniki optyczne SOLGELSENS z hybrydowymi warstwami tlenku krzemu i polielektrolitów. Czujniki te skomunikowane są ze sterownikiem 15 w postaci adaptowanego sterownika SP-71C firmy Conti Elektron. Sterownik 15 połączony jest elektrycznie z pompą wody 5 i z dyspergatorem ozonu 7.

Urządzenie do fotokatalitycznej degradacji antybiotyków w wodzie przedstawione w przykładzie wykonania służy do oczyszczania wody pitnej z zawartych w niej antybiotyków. Zanieczyszczona woda z instalacji za pomocą pompy wody 5 doprowadzana jest do komory reakcyjnej 3 poprzez dozownik utleniacza 1, w którym do wody ze zbiornika utleniacza 2 dodawany jest roztwór  $\text{H}_2\text{O}_2$  w ilości 400 mg/dm<sup>3</sup> albo roztwór  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  w ilości 200 mg/dm<sup>3</sup>. W komorze reakcyjnej 3 zachodzą procesy oksydacyjnego i fotokatalitycznego oczyszczania wody. W wodzie przepływającej przez drucianą przestrzenną siatkę 6 pokrytą warstwą fotokatalityczną w obecności promieniowania UV-C emitowanego przez promienniki UV-C 4 oraz podczas barbotażu mikropęcherzykami ozonu degradowane są zawarte w niej antybiotyki. Przykładowo stężenie zawartej w wodzie sulfapyridyny i sulfadimetoksyny zmniejsza się o odpowiednio 80 i 85%. Następnie woda przepływa ponad przegrodą przelewową 3.1 i poprzez rozdzielacz z zaworem 12, pompę wody 5 i dozownik utleniacza 1 zwracana jest ponownie do komory reakcyjnej 3, albo poprzez rozdzielacz z zaworem 12 kierowana jest na kolejny stopień oczyszczania na filtrze wody 8. Odpowiednio ustawiony rozdzielacz z zaworem 12 pozwala na wielokrotne zwracanie wody do komory reakcyjnej 3 i jej doczyszczanie z niemal 100% skutecznością. Na filtrze wody 8 jest ona poddawana filtracji i końcowemu usuwaniu antybiotyków oraz innych kontaminantów. Po procesie filtracji woda jest kierowana do instalacji wody oczyszczonej. Wydostający się z wody i gromadzący się w komorze reakcyjnej 3 ozon jest poprzez wyciąg gazu 10 i pompę gazu 11 tłoczony z powrotem do dyspergatora ozonu 7, do którego doprowadzana jest również uzupełniająca ilość ozonu. Mierzone stężenia antybiotyków w zanieczyszczonej i oczyszczonej wodzie za pomocą odpowiednio czujników stężenia antybiotyków 13 i 14 są przekazywane do sterownika 15, który tak steruje pracą pompy wody 5, dyspergatora ozonu 7 i rozdzielacza z zaworem 12, aby proces degradacji antybiotyków w wodzie przebiegał zgodnie z założeniami i osiągał wymaganą skuteczność. Mierzone stężenia antybiotyków za pomocą czujników stężenia antybiotyków 13 i 14 są kontrolnie weryfikowane pomiarami metodą HPLC – Merck Hitachi z detektorem UV-VIS 268 nm i gdy wyniki są zgodne w granicach ich niepewności to kontynuowane jest automatyczne sterowanie procesem oczyszczania wody. Sterowanie pracą pompy wody 5, dyspergatora ozonu 7 i rozdzielacza z zaworem 12 umożliwi optymalizację ilości dodawanego utleniacza i ozonu oraz dobór liczby cykli oczyszczania wody i czasu jej przebywania w strefie oddziaływania na promieniowanie UV-C. Wpływa to na skuteczność rozkładu zawartych w wodzie antybiotyków oraz na wydajność prowadzonego procesu. Urządzenie w sposób ciągły degraduje i usuwa antybiotyki z wody pitnej.

Wykaz oznaczeń:

- 1 – dozownik utleniacza
- 2 – zbiornik utleniacza

- 3 – komora reakcyjna
- 3.1 – przegroda przelewowa
- 4 – promiennik UV-C
- 5 – pompa wody
- 6 – drucziana przestrzenna siatka
- 7 – dyspergator ozonu
- 8 – filtr wody
- 9- obudowa
- 10 – wyciąg gazu
- 11 – pompa gazu
- 12- rozdzielacz z zaworem
- 13, 14 – czujnik stężenia antybiotyków
- 15 – sterownik

### Zastrzeżenia patentowe

1. Urządzenie do fotokatalitycznej degradacji antybiotyków w wodzie składające się z dozownika utleniacza (1), zbiornika utleniacza (2), komory reakcyjnej (3), promienników UV-C (4) i pompy wody (5) **znamiennie tym**, że wlot dozownika utleniacza (1) podłączony jest do instalacji wody zawierającej antybiotyki poprzez pompę wody (5) oraz dozownik utleniacza (1) połączony jest ze zbiornikiem utleniacza (2), a wylot dozownika utleniacza (1) połączony jest z komorą reakcyjną (3) wykonaną z materiału przepuszczającego promieniowanie UV-C, w której znajduje się drucziana przestrzenna siatka (6) pokryta warstwą fotokatalityczną, a na zewnętrznej stronie ścian komory reakcyjnej (3) zainstalowane są promienniki UV-C (4), **przy czym** w końcowej części komory reakcyjnej (3) zamontowana jest przegroda przelewowa (3.1), **zaś** w dolnej części komory reakcyjnej (3) znajduje się dyspergator ozonu (7), **natomiast** za przegrodą przelewową (3.1), na drodze przepływu wody znajduje się filtr wody (8), **zaś** w górnej części komory reakcyjnej (3) zamontowany jest wyciąg gazu (10), który poprzez pompę gazu (11) połączony jest z dyspergatorem ozonu (7), **natomiast** za przegrodą przelewową (3.1), na drodze przepływu wody znajduje się rozdzielacz z zaworem (12), który połączony jest z filtrem wody (8) oraz połączony jest z pompą wody (5).
2. Urządzenie według zastrz. 1 **znamiennie tym**, że komora reakcyjna (3) wraz z promiennikami UV-C (4) otoczone są obudową (9), która od wewnętrznej strony pokryta jest warstwą odbijającą promieniowanie UV-C.
3. Urządzenie według zastrz. 1 **znamiennie tym**, że przed pompą wody (5) oraz za filtrem wody (8) znajdują się czujniki stężenia antybiotyków (13, 14), które skomunikowane są ze sterownikiem (15) skomunikowanym z pompą wody (5), dyspergatorem ozonu (7) i z rozdzielaczem z zaworem (12).
4. Urządzenie według zastrz. 1 **znamiennie tym**, że dozownik utleniacza (1) jest dozownikiem inżektorowym.

## Rysunki

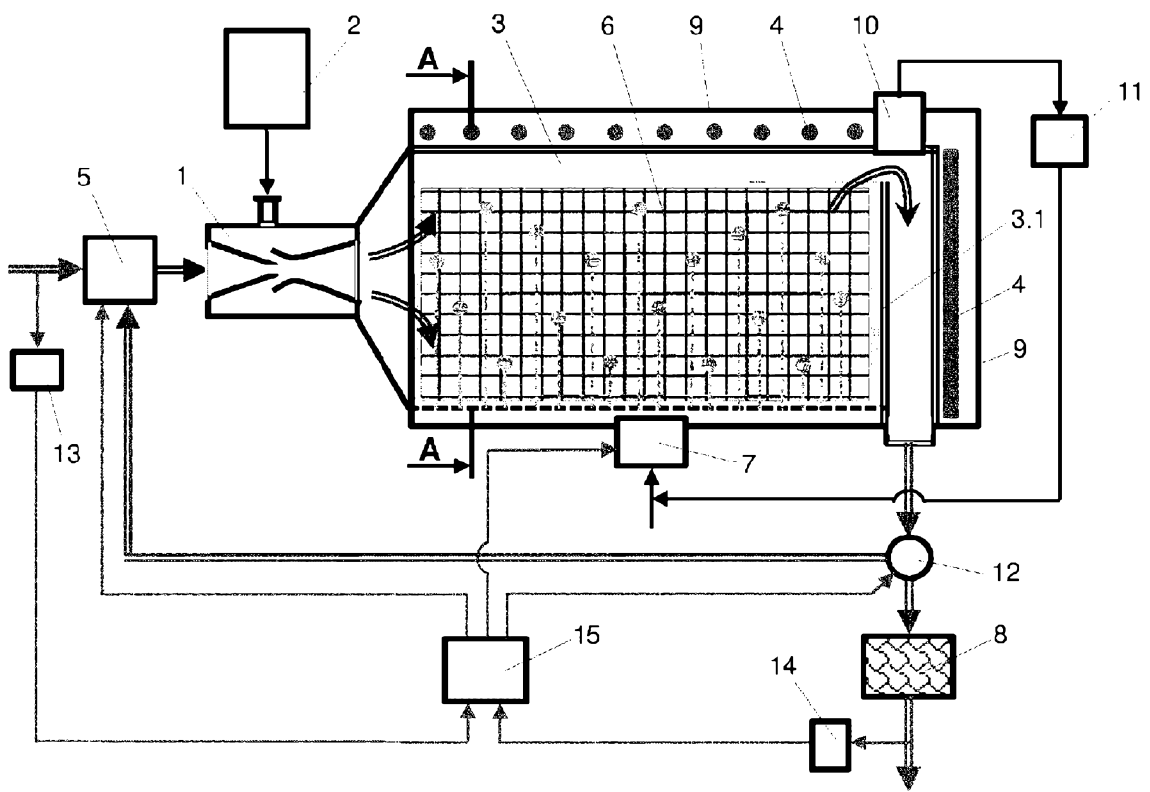


Fig. 1

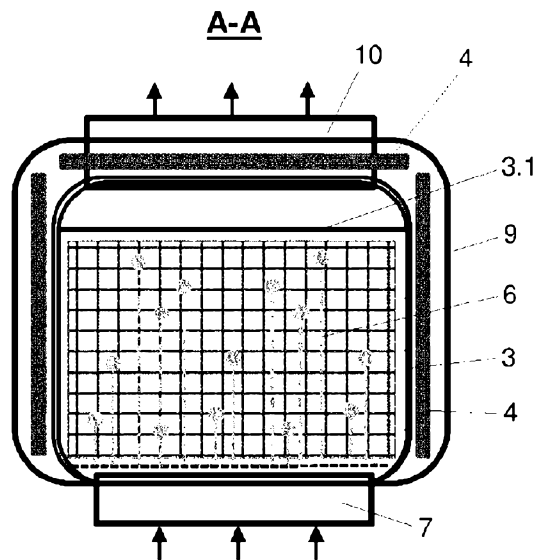


Fig. 2