

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 243351 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **440449**

(22) Data zgłoszenia: **2022.02.24**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.08.22 BUP 34/2022**

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

(51) MKP:

C02F 1/32 (2023.01)

C02F 1/72 (2023.01)

C02F 101/30 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA LUBELSKA, Lublin, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

ANETA CZECHOWSKA-KOSACKA,

Lubartów, PL

BERNARD POŁĘDNIK, Lublin, PL

(74) Pełnomocnik:

Maciej Nowicki, Lublin, PL

(54) Tytuł:

Urządzenie do degradacji antybiotyków w wodzie

PL 243351 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest urządzenie do degradacji antybiotyków w wodzie, zwłaszcza w wodzie, którą rozprowadza się siecią wodociągową do odbiorców.

Dotychczas znane są różne rozwiązania urządzeń do degradacji i usuwania antybiotyków z wody. W urządzeniach tych najczęściej wykorzystywane 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. Przydatne mogą być również 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 nadtlakiem 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 foto katalizy 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.

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, a także 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 i usuwania antybiotyków z wody charakteryzują się relatywnie dużym zużyciem energii i wysokimi kosztami eksploatacyjnymi. Zazwyczaj w tych urządzeniach degradacja zawartych w wodzie antybiotyków nie jest wystarczająco skuteczna. Problemem jest również tworzenie się wtórnych zanieczyszczeń, które mogą niekorzystnie oddziaływać na ludzi i ekosystemy.

Celem wynalazku jest oczyszczanie wody z zawartych w niej antybiotyków, szczególnie wody dostarczanej do sieci wodociągowej.

Przedmiotem wynalazku jest urządzenie do degradacji antybiotyków w wodzie posiadające zbiornik wstępny, zbiornik utleniacza, komorę reakcyjną, promienniki UV-C oraz pompę cieczy i dozownik inżektorowy. Jego istotą jest to, że dozownik inżektorowy podłączony jest do instalacji wody zawierającej antybiotyki poprzez pompę wody i połączony jest ze zbiornikiem utleniacza oraz ze zbiornikiem wstępnym. Zbiornik wstępny połączony jest z komorą reakcyjną poprzez dyszę rozpylającą. W komorze reakcyjnej znajduje się druciana przestrzenna siatka pokryta warstwą fotokatalityczną. Na zewnętrznej stronie ścian komory reakcyjnej wykonanych z materiału przepuszczającego promieniowanie UV-C zainstalowane są promienniki UV-C. Komora reakcyjna połączona jest ze zbiornikiem przelewowym, którego odprowadzenie przelewowe połączone jest z instalacją wody oczyszczonej poprzez filtr wody. Odprowadzenie wylewowe z dolnej części zbiornika przelewowego połączone jest ze zbiornikiem wstępnym poprzez pompę cieczy.

Korzystnie w zbiorniku wstępnym znajduje się perforowana przegroda.

Opcjonalnie w zbiorniku wstępnym znajduje się mieszadło.

Wskazane jest gdy promienniki UV-C wraz z komorą reakcyjną otoczone są obudową, która od wewnętrznej strony pokryta jest warstwą odbijającą promieniowanie UV-C.

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

Korzystnym skutkiem zastosowania wynalazku jest woda oczyszczona z zawartych w niej antybiotyków. Obecnie przy globalnie wzrastającej produkcji antybiotyków i ich powszechnym stosowaniu w lecznictwie ma to priorytetowe znaczenie. Tylko niewielkie ilości tych środków leczniczych są degradowane. Zdecydowana ich większość jest zrzucana do wód powierzchniowych i deponowana np. w osadach, z których mogą być one systematycznie uwalniane. Zastosowanie wynalazku zmniejszy ryzyko negatywnego oddziaływania obecnych w wodzie zanieczyszczeń antybiotykowych. Wynalazek może być szczególnie przydatny przy oczyszczaniu wody pitnej, którą rozprowadza się siecią wodociągową do odbiorców.

Przedmiot wynalazku w przykładzie wykonania jest uwidoczniony na schematycznym rysunku, na którym Fig. 1 przedstawia przekrój wzdłużny urządzenia do degradacji antybiotyków w wodzie, a Fig. 2 – przekrój poprzeczny komory reakcyjnej wzdłuż linii A-A.

Urządzenie do degradacji antybiotyków w wodzie w przykładzie wykonania przedstawionym na rysunku składa się z kilku połączonych ze sobą funkcjonalnych elementów. Są to ustawiony pionowo dozownik inżektorowy 6, zbiornik wstępny 1, komora reakcyjna 3 i zbiornik przelewowy 10. Pierwszy z nich – dozownik inżektorowy 6 podłączony jest do instalacji wody zawierającej antybiotyki poprzez pompę wody 7, którą jest pompa GRUNDFOS PE 50-360/2. Dozownik inżektorowy 6 połą-

czony jest ze zbiornikiem utleniacza 2, w którym jest 15% wodny roztwór nadtlenku wodoru (H_2O_2) oraz połączony jest ze zbiornikiem wstępnym 1. Zbiornik wstępny 1 o cylindrycznym kształcie i pojemności 85 m^3 połączony jest z komorą reakcyjną 3 poprzez dyszę rozpylającą 8. W zbiorniku wstępnym 1 znajduje się perforowana przegroda 12 w postaci siatki cięto-ciągnionej z nierdzewnej stali. Komora reakcyjna 3 o pojemności 120 m^3 składa się z części walcowej i stożkowej. Część walcowa dopasowana jest do wymiarów zbiornika wstępnego 1 i wykonana jest ze szkła kwarcowego JGS1/JGS2 przepuszczalnego dla promieniowania UV-C. Wewnątrz komory reakcyjnej 3 zamontowana jest druciana przestrzenna siatka 9 pokryta warstwą foto katalizacyjną w postaci nanocząstek TiO_2 o średniej wielkości $21 \pm 5\text{ nm}$ dystrybuowanych przez firmę 3D-nano. Na zewnętrznej stronie walcowej części komory reakcyjnej 3 zainstalowane są promienniki UV-C 4, którymi są świetlówki UV-C Philips TUV PL-L 36W 2G11 emitujące fale promieniowania elektromagnetycznego o długości 254 nm . Promienniki UV-C 4 wraz z walcową częścią komory reakcyjnej 3 otoczone są obudową 13, która od wewnętrznej strony pokryta jest warstwą aluminiową odbijającą promieniowanie UV-C. Część stożkowa komory reakcyjnej 3 wnika do zbiornika przelewowego 10 o pojemności 110 m^3 , z którego odprowadzenie przelewowe połączone jest z filtrem wody 11, którym jest filtr z sulfonowanym węglem aktywnym dystrybuowany przez firmę ChemTech. Filtr wody 11 połączony jest rurociągiem z instalacją wody oczyszczonej. Odprowadzenie wylewowe z dolnej części zbiornika przelewowego 10 połączone jest ze zbiornikiem wstępnym 1 poprzez pompę cieczy 5, którą jest pompa GRUNDFOS PE 50-360/2. Przed pompą wody 7 oraz za filtrem wody 11 umiejscowione są czujniki stężenia antybiotyków 14, 15, które skomunikowane są ze sterownikiem 16. Jako czujniki stężenia antybiotyków 14, 15 stosowane są czujniki optyczne SOLGELSENS z hybrydowymi warstwami tlenku krzemu i polielektrolitów. Sterownikiem 16 jest adaptowany sterownik SP-71C firmy Conti Elektron, który połączony jest elektrycznie z pompą wody 7 i z pompą cieczy 5.

Urządzenie do degradacji antybiotyków w wodzie przedstawione w przykładzie wykonania służy do oczyszczania wody pitnej z zawartych w niej antybiotyków. Zanieczyszczona woda z instalacji jest za pomocą pompy wody 7 doprowadzana do zbiornika wstępnego 1. Po drodze w dozowniku iniektorowym 6 do wody ze zbiornika utleniacza 2 dodawany jest roztwór H_2O_2 w ilości 450 mg/L . Po wymieszaniu w zbiorniku wstępnym 1 woda poprzez dyszę rozpylającą 8 jest wprowadzana do walcowej części komory reakcyjnej 3. Tu przechodząc przez drucianą przestrzenną siatkę 9 pokrytą warstwą fotokatalizacyjną w obecności promieniowania UV-C emitowanego przez promienniki UV-C 4 degradowane są oksydacyjnie i fotokatalizacyjnie zawarte w wodzie antybiotyki z $50\text{--}60\%$ skutecznością. Następnie woda spływa częścią stożkową komory reakcyjnej 3 do zbiornika przelewowego 10, z którego odprowadzeniem wylewowym woda za pomocą pompy cieczy 5 zawracana jest do zbiornika wstępnego 1. Tu jest mieszana z doprowadzaną nową partią wody z dodatkiem roztworu H_2O_2 i kierowana jest do ponownego oczyszczania w komorze reakcyjnej 3. Cykl ten może być powtarzany wielokrotnie, przy czym wystarczająco oczyszczona woda ze zbiornika przelewowego 10 odprowadzeniem przelewowym kierowana jest na filtr wody 11. Tu jest poddawana filtracji i końcowemu oczyszczaniu z antybiotyków oraz z innych kontaminantów. Następnie oczyszczona woda, w której stężenie antybiotyków zostało zmniejszone o 95% jest kierowana do instalacji wody oczyszczonej. Mierzone stężenia antybiotyków w zanieczyszczonej i oczyszczonej wodzie za pomocą odpowiednio czujników stężenia antybiotyków 14 i 15 są w sterowniku 16 podstawą do takiego sterowania pracą pompy wody 7 i pompy cieczy 5, aby proces degradacji antybiotyków w wodzie przebiegał zgodnie z założeniami i osiągał wymaganą skuteczność. Kontrolnie prowadzone są też pomiary stężenia antybiotyków metodą HPLC – Merck Hitachi z detektorem UV-VIS 268 nm i gdy są zgodne ze stężeniami mierzonymi czujnikami stężenia antybiotyków 14 i 15 w granicach niepewności tych wyników, to kontynuowane jest automatyczne sterowanie procesem oczyszczania wody. Sterowanie pracą pompy wody 7 i pompy cieczy 5 umożliwia optymalizację ilości dodawanego utleniacza oraz zmianę 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 oczyszczania. Urządzenie w sposób ciągły degraduje i usuwa antybiotyki z wody pitnej.

Wykaz oznaczeń:

- 1 – zbiornik wstępny
- 2 – zbiornika utleniacza
- 3 – komora reakcyjna
- 4 – promiennik UV-C

- 5 – pompa cieczy
- 6 – dozownik inżektorowy
- 7 – pompa wody
- 8 – dysza rozpylająca
- 9 – drucziana przestrzenna siatka
- 10 – zbiornik przelewowy
- 11 – filtr wody
- 12 – perforowana przegroda
- 13 – obudowa
- 14, 15 – czujnik stężenia antybiotyków
- 16 – sterownik

Zastrzeżenia patentowe

1. Urządzenie do degradacji antybiotyków w wodzie posiadające zbiornik wstępny (1), zbiornik utleniacza (2), komorę reakcyjną (3), promienniki UV-C (4) oraz pompę cieczy (5), dozownik inżektorowy (6) i pompę wody (7), **znamiennie tym**, że dozownik inżektorowy (6) podłączony jest do instalacji wody zawierającej antybiotyki poprzez pompę wody (7) i połączony jest ze zbiornikiem utleniacza (2) oraz ze zbiornikiem wstępnym (1), **zaś** zbiornik wstępny (1) połączony jest z komorą reakcyjną (3) poprzez dyszę rozpylającą (8), **przy czym** w komorze reakcyjnej (3) znajduje się drucziana przestrzenna siatka (9) pokryta warstwą fotokatalityczną, **natomiast** na zewnętrznej stronie ścian komory reakcyjnej (3) wykonanych z materiału przepuszczającego promieniowanie UV-C, **przy czym**, zainstalowane są promienniki UV-C (4), tudzież komora reakcyjna (3) połączona jest ze zbiornikiem przelewowym (10), którego odprowadzenie przelewowe połączone jest z instalacją wody oczyszczonej poprzez filtr wody (11), **zaś** odprowadzenie wylawowe z dolnej części zbiornika przelewowego (10) połączone jest ze zbiornikiem wstępnym (1) poprzez pompę cieczy (5).
2. Urządzenie według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że w zbiorniku wstępnym (1) znajduje się perforowana przegroda (12).
3. Urządzenie według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że w zbiorniku wstępnym (1) znajduje się mieszadło.
4. Urządzenie według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że promienniki UV-C (4) wraz z komorą reakcyjną (3) otoczone są obudową (13), która od wewnętrznej strony pokryta jest warstwą odbijającą promieniowanie UV-C.
5. Urządzenie według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że przed pompą wody (7) oraz za filtrem wody (11) znajdują się czujniki stężenia antybiotyków (14, 15), które skomunikowane są ze sterownikiem (16) skomunikowanym z pompą wody (7) i z pompą cieczy (5).

Rysunki

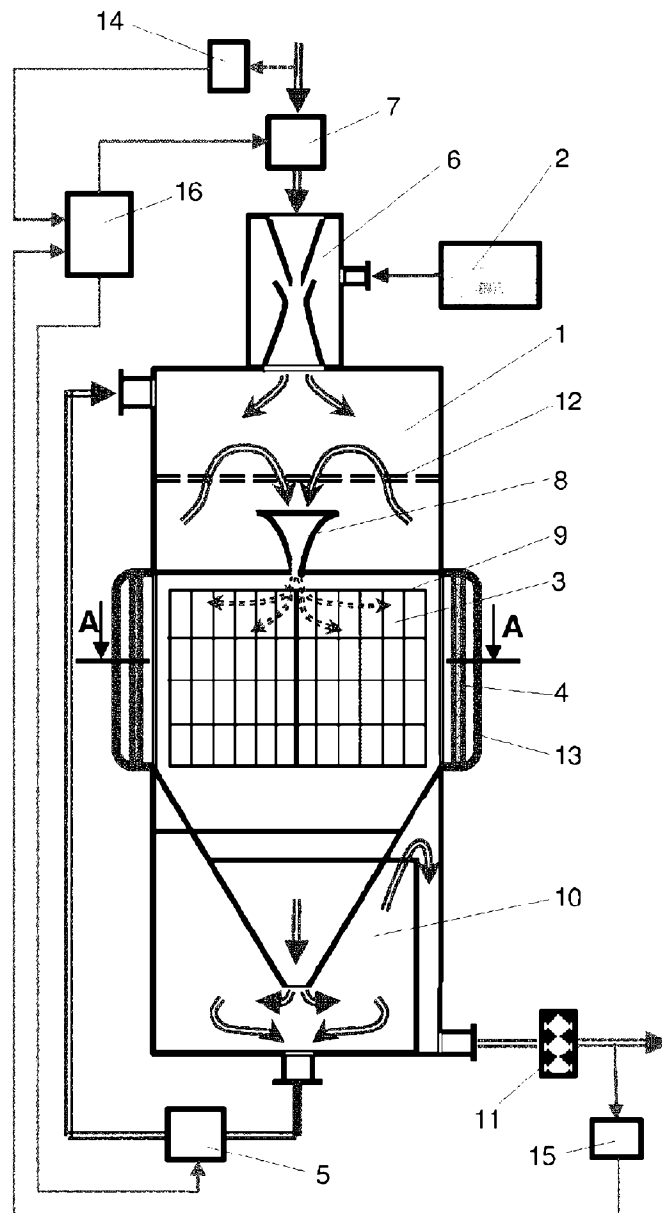


Fig. 1

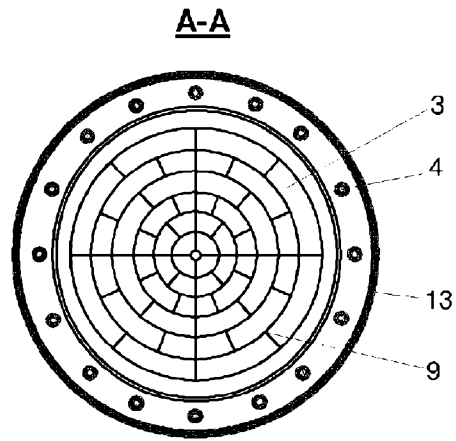


Fig. 2