

## Układ do degradacji i usuwania antybiotyków z cieczy

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

5           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, 10 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 15 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 20 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 25 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 30 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 35 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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i zanurza się tytanowe elektrody zasilane stabilizowanym prądem stałym.

5           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.

10           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.

15           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.

20           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.

25           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.

30           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.

35           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.

5 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.

10 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<sub>2</sub>/pianka ujawnione jest w opisie zgłoszenia patentowego [CN104649365A](#).

15 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](#).

20 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.

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

30 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.

Korzystnie za przegrodą przelewową, na drodze przepływu ścieków znajduje się rozdzielacz cieczy, który połączony jest z pompą ścieków i pompą cieczy.

Dodatkowo 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.

5 Wskazane jest gdy 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.

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

15 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.

15 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 m<sup>3</sup> 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 25 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 30 kołnierzego 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 35 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 tlenu 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/dm<sup>3</sup>. 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 przeciwolesterolowe jak kwas kłofibrowy 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. sulfapirydyny 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 tłoczony 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 5 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 10 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 15 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.

RZECZNIK PATENTOWY

*Maciej Nowicki*  
mgr inż. Maciej Nowicki  
Nr wp. 3476