

Układ do degradacji i usuwania antybiotyków z cieczy

Przedmiotem wynalazku jest układ do degradacji i usuwania antybiotyków z cieczy, zwłaszcza z wody wykorzystywanej do celów bytowych.

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. W stanie techniki ujawnione są też rozwiązania urządzeń, w których stosowane są procesy biodegradacji antybiotyków. Wykorzystywane są na przykład niektóre rośliny lub aktywowany osad. Stosowane są też specjalnie wyselekcjonowane
10 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 i w wodzie. Rozkład antybiotyków prowadzony jest tu dwuetapowo. Najpierw do ścieków dodaje się środek utleniający w postaci wodnego roztworu H_2O_2 lub roztworu
15 zawierającego jony $S_2O_8^{2-}$, a następnie ścieki są naświetlane promieniowaniem UV. W podobny sposób usuwane są antybiotyki z wody według opisu przedstawionego w zgłoszeniu patentowym [CN105174363A](#). 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
20 [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 Na_2SO_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 Sposób degradacji antybiotyków w napowietrzanej wodzie poprzez współdziałanie niskotemperaturowej plazmy oraz siarczynu i soli trójwartościowego żelaza ujawnia opis zgłoszenia patentowego CN113044951A.

15 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.

20 Energoszczędne 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.

25 Degradacja antybiotyków poprzez łączne działanie promieniowania ultrafioletowego i utlenianie nadtlakiem wodoru przedstawione jest 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.

30 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.

35 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.

5 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.

10 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.

15 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.

20 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.

25 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.

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

35 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 i układy urządzeń do degradacji i usuwania antybiotyków z cieczy, w tym z wody wykorzystywanej do celów bytowych charakteryzują się nie zawsze wystarczającą skutecznością. Dlatego też istnieje poważne ryzyko związane z obecnością tych niebezpiecznych związków nawet w cieczach poddawanych oczyszczaniu.

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

5 Przedmiotem wynalazku jest układ do degradacji i usuwania antybiotyków z cieczy składający się z dozownika, komory reakcyjnej, zbiornika wodnej zawiesiny minerałów ilastych i pierwszej pompy cieczy. Jego istotą jest to, że dozownik podłączony jest swoim wlotem do instalacji cieczy zawierającej antybiotyki poprzez pierwszą pompę cieczy i połączony jest doprowadzeniem ze zbiornikiem wodnej zawiesiny minerałów ilastych oraz połączony jest wylotem z komorą reakcyjną, w której w końcowej części zamontowana jest przegroda przelewowa. W dolnej części komory reakcyjnej znajduje się 10 dyspergator gazu. Za przegrodą przelewową, na drodze przepływu cieczy znajdują się kolejno druga pompa cieczy i hydrocyklon, którego wylew połączony jest poprzez rozdzielacz ze zbiornikiem użytych minerałów ilastych oraz ze zbiornikiem wodnej zawiesiny minerałów ilastych. Przelew hydrocyklonu połączony jest ze zbiornikiem cieczy z generatorem ultradźwięków, z którego odprowadzenie połączone jest z filtrem cieczy.

15 Korzystnie w górnej części komory reakcyjnej zamontowany jest wyciąg gazu, który poprzez pompę gazu połączony jest z dyspergatorem gazu.

Dodatkowo za przegrodą przelewową, na drodze przepływu cieczy znajduje się rozdzielacz cieczy, który połączony jest z pierwszą pompą cieczy oraz z drugą pompą cieczy.

20 Wskazane jest gdy przed pierwszą pompą cieczy oraz za filtrem cieczy znajdują się czujniki stężenia antybiotyków, które skomunikowane są ze sterownikiem skomunikowanym z pierwszą pompą cieczy, dyspergatorem gazu, drugą pompą cieczy i z rozdzielaczem cieczy.

Opcjonalnie dozownikiem jest dozownik inżektorowy albo dozownik wyposażony jest w pompę, która skomunikowana jest ze sterownikiem.

25 Alternatywnie filtrem cieczy jest sulfonowany filtr węglowy.

Korzystnym skutkiem zastosowania wynalazku jest oczyszczona ciecz z antybiotyków. Wynalazek może być szczególnie przydatny przy oczyszczaniu wody pitnej, którą rozprowadza się siecią wodociągową do odbiorców.

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

35 Układ do degradacji i usuwania antybiotyków z cieczy w przykładzie wykonania przedstawionym na rysunku składa się z dozownika 1 podłączonego swoim wlotem do instalacji cieczy zawierającej antybiotyki poprzez pompę cieczy 4. Jako dozownik 1 zastosowany jest dozownik inżektorowy, a pompą cieczy 4 jest pompa 80PJM250 firmy LFP. Dozownik 1 połączony jest doprowadzeniem ze zbiornikiem wodnej zawiesiny minerałów ilastych 3, którymi jest mieszanina mielonego bentonitu i montmorylonitu z dodatkiem zeolitu o wymiarach ziarn $<60 \mu\text{m}$ i stężeniu 30 g/dm^3 . Dozownik 1 swoim wylotem

połączony jest poprzez stożkowy łącznik z komorą reakcyjną 2. Komora reakcyjna 2 o pojemności 120 m³ ma kształt poziomo ustawionego cylindra wykonanego z nierdzewnej stali. W dolnej części komory reakcyjnej 2 znajduje się dyspergator gazu 5, którym jest dyspergator ozonu składający się z doprowadzenia ozonu, sterowanego zaworu elektromagnetycznego 2/2 NC firmy Pneumat System i równomiernie rozmieszczonych dyfuzorów, nad którymi umieszczona jest ceramiczna membrana. W górnej części komory reakcyjnej 2 zamontowany jest wyciąg gazu 13, który poprzez pompę gazu 14 w postaci pompy EU-Ox firmy BP Techem połączony jest z dyspergatorem gazu 5. W końcowej części komory reakcyjnej 2 znajduje się przegroda przelewowa 2.1, a odprowadzenie cieczy z komory reakcyjnej 2 połączone jest z rozdzielaczem cieczy 15, którym jest trójnik kołnierzowy T PN10 z zaworem TKH PN10. Rozdzielacz cieczy 15 połączony jest z pierwszą pompą cieczy 4 oraz połączony jest poprzez drugą pompę cieczy 6 z hydrocyklonem 7, którym jest hydrocyklon FX350 produkowany przez Henan Sankay. Drugą pompą cieczy 6 jest pompa GRUNDFOS PE 50-360/2. Wylew hydrocyklonu 7 połączony jest poprzez rozdzielacz 8 ze zbiornikiem użytych minerałów ilastych 9 oraz ze zbiornikiem wodnej zawiesiny minerałów ilastych 3. Jako rozdzielacz 8 zastosowany jest zawór kulowy trójdrogowy kołnierzowy Sferaco 786 dystrybuowany przez firmę Saga. Przelew hydrocyklonu 7 połączony jest z otwartym zbiornikiem cieczy 10 wyposażonym w generator ultradźwięków 11, którym jest zestaw 6xUIP10000 firmy Hielscher. Odprowadzenie cieczy z górnej części zbiornika cieczy 10 połączone jest z filtrem cieczy 12, którym jest filtr z sulfonowanym węglem aktywnym firmy MANN-FILTER. Filtr cieczy 12 połączony jest rurociągiem z instalacją cieczy oczyszczonej. Przed pierwszą pompą cieczy 4 oraz za filtrem cieczy 12 umiejscowione są czujniki stężenia antybiotyków 16, 17, którymi są czujniki optyczne SOLGELSENS z hybrydowymi warstwami tlenku krzemu i polielektrolitów. Czujniki te skomunikowane są ze sterownikiem 18 w postaci adaptowanego sterownika SP-71C firmy Conti Elektron, który połączony jest elektrycznie z pierwszą pompą cieczy 4, dyspergatorem gazu 5 drugą pompą cieczy 6 i z rozdzielaczem cieczy 15.

25

Układ do degradacji i usuwania antybiotyków z cieczy przedstawiony w przykładzie wykonania jest używany do oczyszczania wody rzecznej z zawartych w niej różnych antybiotyków. Woda pobierana z rzeki do instalacji jest najpierw oczyszczana z zawieszonych części stałych, a następnie za pomocą pierwszej pompy cieczy 4 doprowadzana jest do komory reakcyjnej 2 poprzez dozownik 1. W dozowniku tym do wody dodawana jest zawiesina minerałów ilastych ze zbiornika wodnej zawiesiny minerałów ilastych 3 w ilości 0,3 g/dm³. W komorze reakcyjnej 2 zachodzą procesy degradacji antybiotyków w wodzie. Antybiotyki usuwane są na drodze adsorpcji na ziarnach minerałów ilastych. Dodatkowo wykorzystywane są utleniające właściwości ozonu dodawanego do wody za pomocą dyspergatora gazu 5. Przykładowo stężenie obecnej w wodzie doksycykliny zmniejsza się o ok. 90%, a aminoglikozydy i β -laktamy są usuwane z ponad 92 % skutecznością. Wydostający się z wody i gromadzący się w komorze reakcyjnej 2 gaz, którym jest głównie ozon jest poprzez wyciąg gazu 13 i pompę gazu 14 tłoczony z powrotem do dyspergatora gazu 5, do którego doprowadzana jest również wymagana uzupełniająca ilość ozonu. W komorze reakcyjnej 2 woda przepływa ponad przegrodą przelewową 2.1 i kierowana jest do rozdzielacza cieczy 15, gdzie jest rozdzielana na dwa strumienie,

35

z których pierwszy poprzez pierwszą pompą cieczy 4 i dozownik 1 zawracany jest ponownie do komory reakcyjnej 2, a drugi kierowany jest poprzez drugą pompę cieczy 6 do hydrocyklonu 7. Odpowiednio ustawiony rozdzielacz cieczy 15 pozwala na wielokrotne zawracanie wody do komory reakcyjnej 2 i jej doczyszczanie. Z hydrocyklonu 7 zagęszczony wylew zawierający głównie cząstki minerałów ilastych 5 kierowany jest poprzez rozdzielacz 8 do zbiornika użytych minerałów ilastych 9 albo do zbiornika wodnej zawiesiny minerałów ilastych 3 do ponownego użycia. Przelew hydrocyklonu 7 pozbawiony cząstek minerałów ilastych doprowadzany jest do zbiornika cieczy 10 z generatorem ultradźwięków 11, gdzie jest poddawany ultradźwiękowej kawitacji, która jest kolejnym krokiem na drodze oczyszczania wody. Ze zbiornika cieczy 10 odpływem w górnej jego części woda kierowana jest na filtr cieczy 12. Tu jest 10 poddawana filtracji i końcowemu usuwaniu zanieczyszczeń antybiotykowych oraz innych kontaminantów. Mierzone stężenia antybiotyków w zanieczyszczonej i oczyszczonej z nich wodzie za pomocą odpowiednio czujników stężenia antybiotyków 16 i 17 są przekazywane do sterownika 18, który tak steruje pracą pierwszej pompy cieczy 4, dyspergatora gazu 5, drugiej pompy cieczy 6 i rozdzielacza cieczy 15 aby proces degradacji antybiotyków w wodzie przebiegał zgodnie z założeniami 15 i osiągał wymaganą skuteczność. Mierzone stężenia antybiotyków czujnikami stężenia antybiotyków 16 i 17 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 oczyszczania wody. Sterowanie pracą pierwszej pompy cieczy 4, dyspergatora gazu 5, drugiej pompy 20 cieczy 6 i rozdzielacza cieczy 15 umożliwia optymalizację ilości dodawanej do wody zawiesiny minerałów ilastych oraz ozonu, a także na zmianę liczby cykli oczyszczania wody i czasu oddziaływania z reagentami. Wpływa to na skuteczność rozkładu zawartych w wodzie antybiotyków oraz na wydajność prowadzonego ciągłego procesu degradacji i usuwania tych zanieczyszczeń z wody rzecznej.

RZECZNIK PATENTOWY
Maciej Nowicki
mgr inż. Maciej Nowicki
Nr wp. 3476