

Urządzenie do degradacji i usuwania antybiotyków z wody

Przedmiotem wynalazku jest urządzenie do degradacji i usuwania antybiotyków z wody, zwłaszcza z wody, 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 nadtlenkiem 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 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.

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

10 Przedmiotem wynalazku jest urządzenie do degradacji i usuwania antybiotyków z wody posiadające atomizer, zbiornik utleniacza, komorę reakcyjną, promienniki UV-C oraz pompę cieczy, pompę wody i pompę utleniacza. Jego istotą jest to, że atomizer umieszczony jest osiowo w górnej cylindrycznej części komory reakcyjnej i podłączony jest do instalacji wody zawierającej antybiotyki poprzez pompę wody. Wewnątrz górnej walcowej części komory reakcyjnej zainstalowany jest rozpylacz utleniacza, który połączony jest ze zbiornikiem utleniacza poprzez pompę utleniacza. Na zewnętrznej stronie ściany komory reakcyjnej wykonanej z materiału przepuszczającego promieniowanie UV-C, na wysokości siatki zainstalowane są promienniki UV-C. Dolna stożkowa część 15 komory reakcyjnej połączona jest ze zbiornikiem przelewowym wewnątrz którego znajduje się generator ultradźwięków i z którego odprowadzenie przelewowe połączone jest z instalacją wody oczyszczonej poprzez filtr wody. Odprowadzenie wylawowe w dolnej części zbiornika przelewowego połączone jest z atomizerem poprzez pompę cieczy.

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

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

25 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 30 ryzyko negatywnego oddziaływania obecnych w wodzie zanieczyszczeń antybiotykowych. Wynalazek może być szczególnie przydatny przy oczyszczaniu wody pitnej, którą rozprowadza się siecią wodociągową do odbiorców.

35 Przedmiot wynalazku w przykładzie wykonania jest uwidoczniony na schematycznym rysunku, w widoku perspektywicznym.

Urządzenie do degradacji i usuwania antybiotyków z wody w przykładzie wykonania przedstawionym na rysunku składa się z cylindryczno-stożkowej komory reakcyjnej 3 o pojemności 250 m³. Komora ta oprócz części ze szkła kwarcowego wykonana jest z nierdzewnej stali i połączona

jest z wykonanym z nierdzewnej stali cylindrycznym zbiornikiem przelewowym 10 o pojemności 100 m³. W górnej cylindrycznej części komory reakcyjnej 3 umieszczony jest osiowo atomizer 1, który podłączony jest do instalacji wody zawierającej antybiotyki poprzez pompę wody 6. Jako atomizer 1 zastosowany jest rotacyjny zraszacz z obracającymi się i rozpraszającymi wodę dyszami a pompą wody 6 jest pompa GRUNDFOS PE 50-360/2. Na wewnętrznej ścianie górnej cylindrycznej części komory reakcyjnej 3, na wysokości atomizera 1 zainstalowanych jest dziesięć dysz rozpylacza utleniacza 8, którymi są dysze FullJet® firmy Spraing Systems Co. Rozpylacz utleniacza 8 połączony jest poprzez pompę utleniacza 7 ze zbiornikiem utleniacza 2, w którym jest 15% wodny roztwór nadtlenu wodoru (H₂O₂). Pompą utleniacza 7 jest wysokociśnieniowa pompa 276 BAR produkowana przez firmę COMET. Poniżej atomizera 1 znajduje się druciana przestrzenna siatka 9 pokryta warstwą fotokatalityczną w postaci nanocząstek dwutlenku tytanu (TiO₂) o średniej wielkości 21±5 nm dystrybuowanych przez firmę 3D-nano. Ściana boczna części komory reakcyjnej 3, w której zamontowana jest druciana przestrzenna siatka 9 wykonana jest ze szkła kwarcowego JGS1/JGS2 przepuszczalnego dla promieniowania UV-C. Na zewnętrznej stronie tej części ściany 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 przyległą częścią komory reakcyjnej 3 otoczone są obudową 13, która od wewnętrznej strony pokryta jest warstwą aluminiową odbijającą promieniowanie UV-C. Stożkowa część komory reakcyjnej 3 wnika do zbiornika przelewowego 10, na którego spodzie umieszczony jest generator ultradźwięków 11, którym jest zestaw 6xUIP10000 firmy Hielscher ulokowany po przeciwnych stronach zbiornika przelewowego 10. Odprowadzenie przelewowe tego zbiornika połączone jest z filtrem wody 12, którym jest filtr z sulfonowanym węglem aktywnym dystrybuowany przez firmę ChemTech. Filtr wody 12 połączony jest rurociągiem z instalacją wody oczyszczonej. Odprowadzenie wylewowe w dolnej części zbiornika przelewowego 10 połączone jest z atomizerem 1 poprzez pompę cieczy 5, którą jest pompa GRUNDFOS PE 50-360/2. Przed pompą wody 6 oraz za filtrem wody 12 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 cieczy 5, z pompą wody 6 i pompą utleniacza 7.

Urządzenie do degradacji i usuwania antybiotyków z wody przedstawione w przykładzie wykonania zastosowano do oczyszczania wody pitnej z zawartych w niej antybiotyków. Zanieczyszczona woda z instalacji jest za pomocą pompy wody 6 doprowadzana do atomizera 1, który obracając się rozprusza ją w postaci kropelek w komorze reakcyjnej 3. Rozpraszane kropelki wody mieszane są z roztworem H₂O₂ rozpylanym przez dysze rozpylacza utleniacza 8 w ilości 450 mg/l. Dzięki dużej powierzchni kontaktu zachodzi intensywny proces utleniania zawartych w wodzie antybiotyków. Wymieszane kropelki wody z utleniaczem grawitacyjnie przemieszczają się do walcowej części komory reakcyjnej 3, w której znajduje się druciana przestrzenna siatka 9 pokryta warstwą fotokatalityczną. Tu w obecności promieniowania UV-C emitowanego przez promienniki UV-C 4

degradowane są oksydacyjnie i fotokatalitycznie zawarte w wodzie antybiotyki z 60-70% skutecznością. Następnie woda spływa stożkową częścią komory reakcyjnej 3 do zbiornika przelewowego 10 z generatorem ultradźwięków 11, gdzie jest poddawana ultradźwiękowej kawitacji. Podczas tego procesu degradowane są kolejne 10% zawartych w wodzie antybiotyków. Ze zbiornika przelewowego 10 5 odprowadzeniem wylewowym woda jest za pomocą pompy cieczy 5 ponownie kierowana do atomizera 1. Cykl oczyszczania wody z antybiotyków może być powtarzany wielokrotnie, przy czym wystarczająco oczyszczona woda ze zbiornika przelewowego 10 odprowadzeniem przelewowym kierowana jest na filtr wody 12. Tu jest poddawana filtracji i końcowemu oczyszczaniu z antybiotyków oraz z innych kontaminantów. Następnie oczyszczona woda, w której stężenie antybiotyków zostało 10 zmniejszone o 98% 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 cieczy 5, pompy wody 6 i pompą utleniacza 7, aby proces degradacji antybiotyków w wodzie przebiegał zgodnie z założeniami i osiągał wymaganą skuteczność. Kontrolnie prowadzone są też pomiary stężenia antybiotyków metodą 15 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 cieczy 5, pompy wody 6 i pompy utleniacza 7 umożliwia optymalizację ilości dodawanego utleniacza oraz zmianę liczby 20 cykli oczyszczania wody i czasu jej przebywania w strefie oddziaływania na promieniowanie UV-C oraz w strefie ultradźwiękowej kawitacji. Wpływa to na skuteczność rozkładu zawartych w wodzie antybiotyków oraz na wydajność prowadzonego procesu oczyszczania. Urządzenie w sposób ciągły degradowane i usuwa antybiotyki z wody pitnej.

RZECZNIK PATENTOWY

Maciej Nowicki
mgr inż. Maciej Nowicki
Nr wp. 3476

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 – druciana przestrzenna siatka
- 10 – zbiornik przelewowy
- 11 – filtr wody
- 12 – perforowana przegroda
- 13 – obudowa
- 14,15 – czujnik stężenia antybiotyków
- 16 – sterownik