

Układ do fotokatalitycznej degradacji i usuwania antybiotyków ze ścieków

Przedmiotem wynalazku jest układ do fotokatalitycznej degradacji i usuwania antybiotyków ze ścieków, zwłaszcza ze ścieków pochodzących z zakładów farmaceutycznych produkujących antybiotyki i ze szpitali, a także z rolnictwa i hodowli zwierząt.

Dotychczas znane są różne sposoby i urządzenia do degradacji i usuwania antybiotyków ze ścieków. Najczęściej stosowane są procesy fizycznej adsorpcji i filtracji, a także elektrolizy, fotolizy i utleniania. Stosowane są również procesy biodegradacji antybiotyków w ściekach. Na przykład wykorzystuje się pewne użyteczne rośliny lub aktywowany osad. Przydatne są 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 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 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 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 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.

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.

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](#).

15 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.

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.

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](#).

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 do degradacji i usuwania antybiotyków ze ścieków nie zawsze mają satysfakcjonującą skuteczność. Konsekwencją tego jest przedostawanie się antybiotyków oraz ich toksycznych metabolitów do systemów wodnych i gleby. Mogą też występować problemy w procesach oczyszczania związane z antymikrobiologicznym działaniem nieusuniętych antybiotyków na osad czynny ścieków.

Celem wynalazku jest skuteczne i efektywne oczyszczanie ścieków z zawartych w nich antybiotyków.

Przedmiotem wynalazku jest układ do fotokatalitycznej degradacji i usuwania antybiotyków ze ścieków obejmujący dozownik reagentów, komorę reakcyjną, promienniki UV-C, pompę ścieków, zbiornik reagentów i dyspergator gazu. Jego istotą jest to, że dozownik reagentów jest dozownikiem inżektorowym i jego wlot podłączony jest do instalacji ścieków oczyszczonych z zawieszonych części stałych poprzez pompę ścieków, a doprowadzenie dozownika reagentów połączone jest ze zbiornikiem reagentów, którymi są wodna zawiesina substancji fotokatalitycznej i wodny roztwór utleniacza. Wylot dozownika reagentów połączony jest z komorą reakcyjną podzieloną pierwszą przegrodą przelewową na dwie części. Ściany komory reakcyjnej wykonane są materiału przepuszczającego promieniowanie UV-C. Na zewnętrznej stronie ścian komory reakcyjnej zainstalowane są promienniki UV-C. W dole pierwszej części komory reakcyjnej znajduje się dyspergator gazu, a wewnątrz drugiej części komory reakcyjnej znajduje się generator ultradźwięków. W końcu drugiej części komory reakcyjnej zamontowana jest druga przegroda przelewowa. W górze komory reakcyjnej zainstalowany jest wyciąg gazu, który poprzez pompę gazu połączony jest z dyspergatorem gazu. Za drugą przegrodą przelewową komory reakcyjnej, na drodze przepływu ścieków znajdują się kolejno pompa cieczy i hydrocyklon, którego wylew połączony jest poprzez rozdzielacz ze zbiornikiem użytej substancji fotokatalitycznej oraz ze zbiornikiem reagentów. Przelew hydrocyklonu połączony jest z filtrem cieczy.

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

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

- 5 Opcjonalnie przed pompą ścieków oraz za filtrem cieczy znajdują się czujniki stężenia antybiotyków, które skomunikowane są ze sterownikiem skomunikowanym z pompą ścieków, dyspergatorem gazu, pompą cieczy i z rozdzielaczem cieczy.

10 Korzystnym skutkiem zastosowania wynalazku są ścieki, które w pożądanym stopniu oczyszczone są zarówno z antybiotyków jak i z metabolitów.

Przedmiot wynalazku w przykładzie wykonania jest uwidoczniony na schematycznym rysunku, na którym poszczególne figury przedstawiają:

15 Fig. 1 – przedstawia układ do fotokatalitycznej degradacji i usuwania antybiotyków ze ścieków w przekroju wzdłużnym,

Fig. 2 – przekrój poprzeczny komory reakcyjnej wzdłuż linii A-A,

Fig. 3 – przekrój poprzeczny komory reakcyjnej wzdłuż linii B-B.

20 Układ do fotokatalitycznej degradacji i usuwania antybiotyków ze ścieków w przykładzie wykonania przedstawionym na rysunku składa się z dozownika 1 reagentów a, b podłączonego swoim wlotem do instalacji ścieków oczyszczonych z zawieszonych części stałych poprzez pompę ścieków 4. Jako dozownik 1 reagentów a, b zastosowany jest dozownik inżektorowy, a pompą cieczy 4 jest pompa 80PJM250 firmy LFP. Dozownik 1 reagentów a, b połączony jest doprowadzeniem ze zbiornikiem 5 reagentów a, b, którymi są wodna zawiesina substancji fotokatalitycznej i wodny roztwór utleniacza.

25 Substancją fotokatalityczną jest dwutlenek tytanu (TiO_2) oznaczony jako P 25 firmy Degussa o rozmiarze cząstek 21 nm i powierzchni właściwej 50 m^2/g . Jako utleniacz zastosowany jest nadtlenek wodoru (H_2O_2) w postaci 1% wodnego roztworu. Dozownik 1 reagentów a, b swoim wylotem połączony jest poprzez stożkowy łącznik z komorą reakcyjną 2 o pojemności 120 m^3 i kształcie leżącego prostopadłościanu o przekroju prostokąta z zaokrąglonymi rogami. Komora reakcyjna 2 wykonana jest

30 ze szkła kwarcowego JGS1/JGS2 przepuszczającego promieniowanie UV-C. Na zewnętrznej stronie ścian komory reakcyjnej 2 zainstalowane są promienniki UV-C 3, którymi są świetlówki UV-C Philips TUV PL-L 36W 2G11 emitujące promieniowanie elektromagnetyczne o długości 254 nm. Promienniki UV-C 3 wraz z komorą reakcyjną 2 otoczone są obudową 15, która od wewnętrznej strony pokryta jest warstwą aluminiową odbijającą promieniowanie UV-C. Wewnątrz komory reakcyjnej 2 znajduje się

35 pierwsza przegroda przelewowa 2.1, która dzieli ją na dwie części. W dole pierwszej części komory reakcyjnej 2 o pojemności 75 m^3 znajduje się dyspergator gazu 6, 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. Wewnątrz drugiej części komory reakcyjnej 2 o pojemności 37 m^3 znajduje się

przegroda kierująca ścieki, a na końcu drugiej części komory reakcyjnej 2 umieszczony jest na jej spodzie generator ultradźwięków 7, którym jest zestaw 6xUIP10000 firmy Hielscher oraz zamontowana jest druga przegroda przelewowa 2.2. W górze komory reakcyjnej 2, nad drugą przegrodą przelewową 2.2 zainstalowany jest wyciąg gazu 8, który poprzez pompę gazu 9 połączony jest z dyspergatorem gazu 6. Pompą gazu 9 jest pompa EU-Ox firmy BP Techem. Odprowadzenie ścieków z komory reakcyjnej 2 połączone jest z rozdzielaczem cieczy 16 w postaci trójnika kołnierzowego T PN10 z zaworem TKH PN10. Rozdzielacz cieczy 16 połączony jest z pompą ścieków 4 oraz połączony jest poprzez pompę cieczy 10 z hydrocyklonem 11, którym jest hydrocyklon FX350 produkowany przez Henan Sankay. Wylew hydrocyklonu 11 połączony jest poprzez rozdzielacz 12 ze zbiornikiem użytej substancji fotokatalitycznej 13 oraz połączony jest ze zbiornikiem 5 reagentów a, b. Jako rozdzielacz 12 zastosowany jest zawór kulowy trójdrogowy kołnierzowy Sferaco 786 dystrybuowany przez firmę Saga. Przelew hydrocyklonu 11 połączony jest z filtrem cieczy 14, którym jest filtr ze złożem z warstwy zeolitu i sulfonowanego węgla aktywnego firmy MANN-FILTER. Filtr cieczy 14 połączony jest rurociągiem z instalacją cieczy oczyszczonej. Przed pompą ścieków 4 oraz za filtrem cieczy 14 umiejscowione są czujniki stężenia farmaceutyków 17, 18, którymi są czujniki optyczne SOLGELSENS z hybrydowymi warstwami tlenku krzemu i polielektrolitów. Czujniki te skomunikowane są ze sterownikiem 19 w postaci adaptowanego sterownika SP-71C firmy Conti Elektron. Sterownik 19 połączony jest elektrycznie z pompą ścieków 4, dyspergatorem gazu 6, pompą cieczy 10 i z rozdzielaczem cieczy 16.

Układ do fotokatalitycznej degradacji i usuwania antybiotyków ze ścieków przedstawiony w przykładzie wykonania służy do oczyszczania ścieków z zakładów farmaceutycznych. Z instalacji ścieki, z których usunięto części stałe są za pomocą pompy ścieków 4 doprowadzane do komory reakcyjnej 2 poprzez dozownik 1 reagentów a, b. W dozowniku tym do ścieków dodawana jest wodna zawiesina substancji fotokatalitycznej i wodny roztwór utleniacza ze zbiornika 5 reagentów a, b w ilości odpowiednio 100 mg/dm^3 i 0.7 ml/dm^3 . W pierwszej części komory reakcyjnej 2 zachodzą procesy fotokatalitycznej oraz oksydacyjnej degradacji antybiotyków w ściekach. Wykorzystywane jest przy tym promieniowanie UV-C emitowane przez promienniki UV-C 3 oraz dodane wcześniej do ścieków cząstki TiO_2 i roztwór H_2O_2 . Korzystny jest też aktywny barbotaż mikropęcherzykami ozonu z dyspergatora gazu 6. Przykładowo stężenie obecnej w ściekach sulfapirydyny i sulfadimetoksyny zmniejsza się odpowiednio o 73 i 76%. Z pierwszej części komory reakcyjnej 2 ścieki przepływają do drugiej części komory reakcyjnej 2 poprzez pierwszą przegrodę przelewową 2.1 i za pomocą przegrody kierującej doprowadzane są do przestrzeni aktywnego oddziaływania ultradźwięków emitowanych przez generator ultradźwięków 7. Zachodząca tu kawitacja ultradźwiękowa, łącznie z poprzednio wspomnianymi procesami skutecznie rozkłada zawarte w ściekach antybiotyki. Stężenia w ściekach przykładowo rozpatrywanych związków zmniejszają się o dalsze 15%. Wydostający się ze ścieków i gromadzący się w górze komory reakcyjnej 2 gaz, którym jest głównie ozon jest poprzez wyciąg gazu 8 i pompę gazu 9 tłoczony z powrotem do dyspergatora gazu 6, do którego doprowadzana jest również uzupełniająca ilość ozonu. Z drugiej części komory reakcyjnej 2 ścieki przepływają ponad drugą przegrodą przelewową 2.2 i doprowadzane są do rozdzielacza cieczy 16, gdzie są rozdzielane na dwa strumienie, z których pierwszy zawracany jest do komory reakcyjnej 2 poprzez pompę ścieków 4

i dozownik 1 reagentów a, b, a drugi strumień ścieków z rozdzielacza cieczy 16 kierowany jest poprzez pompę cieczy 10 do hydrocyklonu 11. Odpowiednie ustawienie rozdzielacza cieczy 16 pozwala na wielokrotne zawracanie ścieków do komory reakcyjnej 2 i ich doczyszczanie. Z hydrocyklonu 11 zagęszczony wylew zawierający głównie cząstki TiO_2 kierowany jest poprzez rozdzielacz 12 do 5 zbiornika użytej substancji fotokatalitycznej 13 albo do zbiornika 5 reagentów a, b. Uzupełniające świeże porcje wodnej zawiesiny substancji fotokatalitycznej i wodnego roztworu utleniacza doprowadzane są systematycznie do zbiornika 5 reagentów a, b. Przelew hydrocyklonu 11 pozbawiony cząstek TiO_2 doprowadzany jest na filtr cieczy 14, gdzie poddawany jest filtracji i końcowemu usuwaniu 10 zanieczyszczeń antybiotykowych oraz innych kontaminantów. Mierzone stężenia antybiotyków w zanieczyszczonych i oczyszczonych z nich ściekach za pomocą odpowiednio czujników stężenia antybiotyków 17 i 18 są przekazywane do sterownika 19, który tak steruje pracą pompy ścieków 4, dyspergatora gazu 6, pompy cieczy 10 i rozdzielacza cieczy 16 aby proces degradacji antybiotyków w ściekach przebiegał zgodnie z założeniami i osiągał wymaganą skuteczność. Stężenia antybiotyków 15 mierzone czujnikami stężenia antybiotyków 17 i 18 są kontrolnie weryfikowane za pomocą pomiarów 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 ścieków. Sterowanie pracą pompy ścieków 4, dyspergatora gazu 6, pompy cieczy 10 i rozdzielacza cieczy 16 umożliwia optymalizację ilości dodawanej do ścieków zawiesiny TiO_2 , roztworu H_2O_2 oraz ozonu, a także na zmianę liczby cykli oczyszczania ścieków i na czas oddziaływania z reagentami. Wpływa to 20 na skuteczność rozkładu zawartych w ściekach antybiotyków oraz na wydajność prowadzonego ciągłego procesu degradacji i usuwania tych zanieczyszczeń ze ścieków.

RZECZNIK PATENTOWY

Maciej Nowicki
mgr inż. Maciej Nowicki
Nr wp. 3476

Wykaz oznaczeń:

- 1 – dozownik reagentów
- 2 – komora reakcyjna
- 2.1 – pierwsza przegroda przelewowa
- 2.2 – druga przegroda przelewowa
- 3 – promiennik UV-C
- 4 – pompa ścieków
- 5 – zbiornik reagentów
- 6 – dyspergator gazu
- 7 – generator ultradźwięków
- 8 – wyciąg gazu
- 9 – pompa gazu
- 10 – pompa cieczy
- 11 – hydrocyklon
- 12 – rozdzielacz
- 13 – zbiornik użytej substancji fotokatalitycznej
- 14 – filtr cieczy
- 15 – obudowa
- 16 – rozdzielacz cieczy
- 17,18 – czujnik stężenia antybiotyków
- 19 – sterownik
- a, b – reagenty