

## Urządzenie do degradacji i usuwania związków organicznych z wody

Przedmiotem wynalazku jest urządzenie do degradacji i usuwania związków organicznych z wody, zwłaszcza z wody wodociągowej.

5           Dotychczas znane są różne rozwiązania urządzeń do degradacji i usuwania związków organicznych 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 związków organicznych. Wykorzystywane są na przykład użyteczne rośliny lub stosowany jest aktywowany osad. Przydatne mogą być również  
10 specjalnie wyselekcjonowane mikroorganizmy zdolne do degradacji związków organicznych, a także enzymy produkowane przez te mikroorganizmy. Do usuwania z wody wodociągowej szkodliwych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) stosowane mogą być urządzenia wykorzystujące hydrodynamiczną kawitację. W ostatnich latach, z uwagi na powszechne używanie antybiotyków w lecznictwie istotne znaczenie mają urządzenia do degradacji antybiotyków w wodzie.

15           W opisie zgłoszenia patentowego [CN106554050A](#) przedstawiony jest sposób i urządzenie do dwuetapowej degradacji związków organicznych, w tym 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](#).

20           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.

25           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  
30 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.

35           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 zwięźce Venturiego.

5 Urządzenie do zaawansowanego utleniania zanieczyszczeń w wodzie z wykorzystaniem synergicznej kawitacji hydrodynamicznej z aktywnym tlenem przedstawione jest w opisie wzoru użytkowego [CN209276195U](#). Urządzenie składa się z części, w której miesza się wodę z aktywnym tlenem i z części, w której zachodzi kawitacja hydrodynamiczna rozkładająca związki organiczne i unieszkodliwiająca zawarte w wodzie bakterie i glony.

10 W opisie zgłoszenia patentowego [EP3659977A1](#) ujawnione jest urządzenie do obróbki cieczy, w którym wykorzystywana jest komora wirowa do hydromechanicznej kawitacji i wytwarzania podciśnienia.

Urządzenie do oczyszczania cieczy zawierającej zanieczyszczenia organiczne przedstawione jest w opisie patentu [US10486988B2](#). Urządzenie zawiera element do wstrzykiwania do cieczy mikropęcherzyków płynu zawierającego składnik natleniony. Składnik ten może reagować z kationami żelazowymi  $Fe^{2+}$  w celu wytworzenia rodników hydroksylowych  $OH^\bullet$  i nadtlenu wodoru  $H_2O_2$ . Zawiera też generator kawitacji, komorę implozji pęcherzyków i generator kationów żelazowych  $Fe^{2+}$ .

20 Urządzenie wykorzystujące hydrodynamiczną kawitację ujawnione jest w opisie zgłoszenia patentowego [US2006081541A1](#). Przykładowo urządzenie to może zawierać komorę przepływową ze zwężeniem i doprowadzaniem utleniacza oraz przestrzeń do implozji pęcherzyków kawitacyjnych. Zachodzące w urządzeniu procesy prowadzą do degradacji lub utleniania zawartych w cieczy substancji organicznych.

25 W stanie techniki znacząca grupa sposobów i urządzeń do degradacji związków organicznych 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.

30 Opis zgłoszenia patentowego [CN105439322A](#) ujawnia sposób oczyszczania ścieków z substancji organicznych oparty na kawitacji hydrodynamicznej. Najpierw do ścieków dodaje się koagulant, aby usunąć zawieszony cząstki, a następnie ścieki poddaje się kolejno oczyszczaniu metodą kawitacji hydrodynamicznej z wykorzystaniem przepływu strumieniowego, przepływu rotacyjnego i z wykorzystaniem płyt perforowanych, przy czym do ścieków dodaje się środek utleniający.

35 Urządzenie i sposób oczyszczania ścieków za pomocą procesu Fentona z hydrodynamicznym sprzężeniem kawitacyjnym ujawnia opis zgłoszenia patentowego [CN106430749A](#). Urządzenie składa się z pompy doprowadzającej ścieki, modułu wstępnego ich oczyszczania, modułu elektrochemicznego oczyszczania ścieków, pompy ciśnieniowej, urządzenia do sprzęgania kawitacji hydrodynamicznej z procesem Fentona, zbiornika sedymentacyjnego i systemu automatycznego sterowania.

Opis zgłoszenia patentowego [CN107188268A](#) ujawnia urządzenie i sposób hydrodynamicznego wytwarzania kawitacji na bazie zwięźki Venturiego. Urządzenie składa się ze sferycznej komory posiadającej równomiernie rozmieszczone rury wlotowe cieczy z kryzami do

wytwarzania pęcherzyków gazu. Sferyczna komora połączona jest ze zwężką Venturiego stanowiącą wylot cieczy.

Urządzenie do oczyszczania ścieków z antybiotyków metodą kawitacji hydrodynamicznej, kawitacji akustycznej i fotokatalizy, które składa się z reaktora kawitacji hydrodynamicznej oraz reaktora, w którym zachodzi kawitacja akustyczna i fotokataliza zaprezentowane jest w opisie zgłoszenia patentowego [CN111807458A](#). Hydrodynamiczny reaktor kawitacyjny składa się z wirnika, stojana i centralnego wału. Wlot ścieków znajduje się w górnej części, a wylot ścieków w dolnej części stojana. Złoże stałe jest umieszczone w cylindrze reakcyjnym, a lampy ultrafioletowe są rozmieszczone wokół złoża stałego. Ścieki zawierające antybiotyki są oczyszczane poprzez łączne działanie kawitacji hydrodynamicznej, kawitacji akustycznej i fotokatalizy.

Opis zgłoszenia patentowego [CN103979636A](#) prezentuje sposób degradacji związków organicznych, w tym 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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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.

5           Dotychczas znane urządzenia do degradacji i usuwania związków organicznych, w tym antybiotyków z wody charakteryzują się relatywnie dużym zużyciem energii i wysokimi kosztami eksploatacyjnymi. Zazwyczaj w tych urządzeniach degradacja zawartych w wodzie związków organicznych nie jest wystarczająco skuteczna. Problemem jest również tworzenie się wtórnych zanieczyszczeń, które mogą mieć niekorzystny wpływ na zdrowie.

10

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

15           Przedmiotem wynalazku jest urządzenie do degradacji i usuwania związków organicznych z wody posiadające pompę wody, komorę reakcyjną, promienniki UV-C, zwężkę inżektorową i zbiornik utleniacza. Jego istotą jest to, że pompa zanieczyszczonej wody podłączona jest do zwężki ze wzbudnikiem kawitacji, której wylot podłączony jest do komory reakcyjnej, której ściany wykonane są z materiału przepuszczającego promieniowanie UV-C. W komorze reakcyjnej znajduje się druciana przestrzenna siatka pokryta warstwą fotokatalityczną. Na zewnętrznej stronie komory reakcyjnej zainstalowane są promienniki UV-C. Wylot komory reakcyjnej podłączony jest do zwężki inżektorowej, która poprzez zawór połączona jest ze zbiornikiem utleniacza. Wylot zwężki inżektorowej podłączony jest do filtra wody.

20

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

25           Opcjonalnie przed pompą wody oraz za filtrem wody znajdują się czujniki stężenia związków organicznych, które skomunikowane są ze sterownikiem skomunikowanym z pompą wody i z zaworem.

30           Korzystnym skutkiem zastosowania wynalazku jest woda oczyszczona z zanieczyszczeń organicznych, która w przypadku wody wodociągowej nie stwarza zagrożenia dla korzystających z niej ludzi i zwierząt. Poprawiony jest też jej smak i zapach.

30

Przedmiot wynalazku w przykładzie wykonania jest uwidoczniony na schematycznym rysunku, na którym Fig. 1 przedstawia urządzenie do degradacji i usuwania związków organicznych z wody w widoku perspektywnym.

35

Urządzenie do degradacji i usuwania związków organicznych z wody w przykładzie wykonania przedstawionym na rysunku składa się ze zwężki ze wzbudnikiem kawitacji 2, którym jest wielootworowa tarcza o średnicy otworów kawitacyjnych 5 mm. Wlot zwężki podłączony jest do instalacji wody zawierającej zanieczyszczenia organiczne poprzez pompę wody 1, którą jest pompa 65PJM150 firmy

LFP. Wylot zwężki połączony jest ze stożkowym wlotem komory reakcyjnej 3 o objętości 8 m<sup>3</sup>. Wewnątrz środkowej walcowej części komory reakcyjnej 3 wykonanej ze szkła kwarcowego JGS1/JGS2 przepuszczalnego dla promieniowania UV-C zamontowana jest drucziana przestrzenna siatka 4 pokryta warstwą fotokatalityczną w postaci nanocząstek TiO<sub>2</sub> o średniej wielkości 21±5 nm dystrybuowanych przez firmę 3D-nano. Na zewnętrznej stronie walcowej części komory reakcyjnej 3 zainstalowane są promienniki UV-C 5, którymi są świetlówki UV-C Philips TUV PL-L 36W 2G11 emitujące fale promieniowania elektromagnetycznego o długości 254 nm. Promienniki UV-C 5 wraz z walcową częścią komory reakcyjnej 3 otoczone są obudową 10, która od wewnętrznej strony pokryta jest warstwą aluminiową odbijającą promieniowanie UV-C. Stożkowy wylot komory reakcyjnej 3 połączony jest ze zwężką inżektorową 6 połączoną poprzez zawór 7 ze zbiornikiem utleniacza 8, w którym znajduje się woda z nanopęcherzykami ozonu (O<sub>3</sub>) o stężeniu 20 mg/dm<sup>3</sup>. Zaworem 7 jest zawór kulowy kołnierzykowy DN80 z silownikiem elektrycznym A1600. Wylot zwężki inżektorowej 6 połączony jest z siecią wodociągową poprzez filtr 9 wody, którym jest filtr ciśnieniowy ze złożem z sulfonowanego węgla aktywnego firmy MANN-FILTER. Przed pompą 1 wody oraz za filtrem 9 wody znajdują się odpowiednio czujniki stężenia związków organicznych 11, 12, którymi są czujniki optyczne SOLGELSENS z hybrydowymi warstwami tlenu krzemu i polielektrolitów. Czujniki te skomunikowane są ze sterownikiem 13 w postaci adaptowanego sterownika SP-71C firmy Conti Elektron. Sterownik 13 połączony jest elektrycznie z pompą 1 wody i z zaworem 7.

Urządzenie do degradacji i usuwania związków organicznych z wody przedstawione w przykładzie wykonania służy do oczyszczania ze związków organicznych wody z ujęcia powierzchniowego, która wprowadzana jest do sieci wodociągowej. Z instalacji pobierania woda jest za pomocą pompy 1 wody doprowadzana pod ciśnieniem do zwężki ze wzbudnikiem kawitacji 2. Tu na skutek zachodzenia zjawiska kawitacji generowane są pęcherzyki kawitacyjne i osiągane są ekstremalne temperatury i ciśnienia oraz generowane są rodniki hydroksylowe, które efektywnie degradują związki organiczne zawarte w wodzie. Następnie po tym etapie oczyszczania woda jest wprowadzana do walcowej części komory reakcyjnej 3. Tu przechodząc przez druczianą przestrzenną siatkę 4 pokrytą warstwą fotokatalityczną w obecności promieniowania UV-C emitowanego przez promienniki UV-C 5 degradowane są fotokatalitycznie pozostałe jeszcze w wodzie związki organiczne. W dalszej kolejności woda jest kierowana do zwężki inżektorowej 6, gdzie poprzez zawór 7 dodawany jest do niej O<sub>3</sub> ze zbiornika utleniacza 8 w postaci zawiesiny nanopęcherzyków tego gazu w wodzie w ilości 3 mg/dm<sup>3</sup>. W przeprowadzanych procesach kawitacji hydrodynamicznej oraz fotokatalizy i oksydacji prawie całkowicie degradowane są związki organiczne zawarte w wodzie. Przykładowo w wodzie, w której był zawarty fluoranten i benzoapiren w stężeniach odpowiednio 1,1 µg/dm<sup>3</sup> i 0,6 µg/dm<sup>3</sup> po procesach kawitacji i utleniania pozostały tylko śladowe ilości tych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). Tak oczyszczana woda jest następnie kierowana na filtr 9 wody i poddawana końcowemu usuwaniu zanieczyszczeń organicznych oraz innych kontaminantów, a następnie jest odprowadzana do sieci wodociągowej. Mierzone stężenia zanieczyszczeń organicznych przed pompą 1 wody i za filtrem 9 wody za pomocą odpowiednio czujników stężenia

związków organicznych 11, 12 są przekazywane do sterownika 13, który tak steruje pracą pompy 1 wody i zaworu 7, aby proces degradacji zanieczyszczeń organicznych w wodzie przebiegał zgodnie z założeniami i osiągał wymaganą skuteczność. Stężenia zanieczyszczeń mierzone czujnikami stężenia związków organicznych 11, 12 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 degradacji związków organicznych w wodzie. Sterowanie pracą pompy 1 wody i zaworu 7 umożliwia optymalizację ciśnienia wody i ilości dodawanego do wody utleniacza, a także zapewnia prawidłową intensywność procesu kawitacji, określoną przez liczbę kawitacji K. Wpływa to na skuteczność rozkładu zawartych w wodzie związków organicznych oraz na wydajność prowadzonego ciągłego procesu degradacji i usuwania tych zanieczyszczeń z wody.

RZECZNIK PATENTOWY

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

Wykaz oznaczeń:

- 1 – pompa wody
- 2 – wzbudnik kawitacji
- 3 – komora reakcyjna
- 4 – druciana przestrzenna siatka
- 5 – promiennik UV-C
- 6 – zwężka inżektorowa
- 7 – zawór
- 8 – zbiornik utleniacza
- 9 – filtr wody
- 10 – obudowa
- 11, 12 – czujnik stężenia związków organicznych
- 13 – sterownik