

Urządzenie do degradacji i usuwania farmaceutyków z wody

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

5 Dotychczas znane są różne rozwiązania urządzeń do degradacji i usuwania farmaceutyków 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
10 użyteczne rośliny lub stosowany jest aktywowany osad. Przydatne mogą być również 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 nadtleniem 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.

5 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.

10 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](#).

15 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.

25 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.

30 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 farmaceutyków, w tym antybiotyków z wody charakteryzują się relatywnie dużym zużyciem energii i wysokimi kosztami eksploatacyjnymi. Zazwyczaj w tych urządzeniach degradacja zawartych w wodzie farmaceutyków 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 farmaceutyków, szczególnie wody dostarczanej do sieci wodociągowej.

15 Przedmiotem wynalazku jest urządzenie do degradacji i usuwania farmaceutyków z wody posiadające pionowo ułożoną cylindryczną komorę reakcyjną z odpowietrznikiem w górnej podstawie i odprowadzeniem wody w dolnej podstawie.

Jego istotą w pierwszej odmianie jest to, że w bocznej ścianie komory reakcyjnej znajduje się króciec doprowadzający zanieczyszczoną wodę połączony wewnątrz komory reakcyjnej z podajnikiem połączonym z rurą, która od wlotu ma zmniejszające się pole przekroju i linię osi w kształcie helisy na stożku. Na wysokości wylotu rury na obwodzie wewnętrznym komory reakcyjnej znajdują się dysze utleniacza.

20

Jego istotą w drugiej odmianie jest to, że w bocznej ścianie komory reakcyjnej znajduje się króciec doprowadzający zanieczyszczoną wodę połączony wewnątrz komory reakcyjnej z rozdzielaczem połączonym z co najmniej dwiema rurami, które od ich wlotów mają zmniejszające się pola przekrojów i linie osi w kształcie helis na stożkach. Na wysokości wylotów rur na obwodzie wewnętrznym komory reakcyjnej znajdują się dysze utleniacza.

25

Korzystnym skutkiem zastosowania wynalazku jest woda oczyszczona z farmaceutyków, która w przypadku wody wodociągowej nie stwarza zagrożenia dla korzystających z niej ludzi i zwierząt.

30

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

Fig. 1 – urządzenie do degradacji i usuwania farmaceutyków z wody w pierwszym przykładzie wykonania w widoku perspektywnym z boku i z góry z wyrwaniem,

35 Fig. 2 – podajnik z rurą w przykładzie wykonania w widoku z góry,

Fig. 3 – urządzenie do degradacji i usuwania farmaceutyków z wody w drugim przykładzie wykonania w widoku perspektywnym z boku i z góry z wyrwaniem,

Fig. 4 – rozdzielacz z rurami w przykładzie wykonania w widoku z góry.

Urządzenie do degradacji i usuwania farmaceutyków z wody w pierwszym przykładzie wykonania przedstawionym na Fig.1 i Fig.2 rysunku składa się z pionowo ułożonej cylindrycznej komory reakcyjnej 1 wykonanej z nierdzewnej stali INOX o średnicy 1200 mm i wysokości 2700 mm. W elipsoidalnej górnej podstawie komory reakcyjnej 1 zamontowany jest odpowietrznik 1.1, a w stożkowej dolnej podstawie znajduje się odprowadzenie wody 1.2. W bocznej ścianie komory reakcyjnej 1 zainstalowany jest króciec 2 doprowadzający zanieczyszczoną wodę, który wewnątrz tej komory połączony jest z podajnikiem połączonym z rurą 3, która od wlotu ma zmniejszające się pole przekroju i linię osi w kształcie helisy na powierzchni bocznej stożka skierowanego wierzchołkiem ku dołowi komory reakcyjnej 1. Helisa ta o zwężeniu 63° rozciągnięta jest na 1000 mm, zatacza jeden obrót o stałym skoku i ma skręt zgodny z ruchem wskazówek zegara. Średnice wlotowa i wylotowa rury 3 wynoszą odpowiednio 160 mm i 30 mm. Na wysokości wylotu rury 3 na obwodzie wewnętrznym komory reakcyjnej 1 znajdują się dysze 4 utleniacza, którymi są pneumatyczne płaskostrumieniowe dysze rozpylające firmy Lechler GmbH.

Urządzenie do degradacji i usuwania farmaceutyków z wody w drugim przykładzie wykonania przedstawionym na Fig.3 i Fig. 4 rysunku składa się z pionowo ułożonej cylindrycznej komory reakcyjnej 1 wykonanej z nierdzewnej stali INOX o średnicy 1200 mm i wysokości 2700 mm. W elipsoidalnej górnej podstawie komory reakcyjnej 1 zamontowany jest odpowietrznik 1.1, a w stożkowej dolnej podstawie znajduje się odprowadzenie wody 1.2. W bocznej ścianie komory reakcyjnej 1 zainstalowany jest króciec 2 doprowadzający zanieczyszczoną wodę, który wewnątrz tej komory połączony jest z rozdzielaczem 5, do którego podłączone są wloty czterech rur 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 o zmniejszających się polach przekrojów od ich wlotów i liniach osi w kształcie helisy na powierzchni bocznej stożka skierowanego wierzchołkiem ku dołowi komory reakcyjnej 1. Helisy te o zwężeniu 60° rozciągnięte są na 1000 mm, zataczają jeden obrót o stałym skoku i mają skręt zgodny z ruchem wskazówek zegara. Średnice wlotowe i wylotowe rur 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 wynoszą odpowiednio 160 mm i 30 mm. Na wysokości wylotów rur 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 na obwodzie wewnętrznym komory reakcyjnej 1 znajdują się dysze 4 utleniacza, którymi są pneumatyczne płaskostrumieniowe dysze rozpylające firmy Lechler GmbH.

Urządzenie do degradacji i usuwania farmaceutyków z wody przedstawione w pierwszym przykładzie wykonania służy do oczyszczania wody z różnego rodzaju zanieczyszczeń produkowanych przez przemysł farmaceutyczny. Zanieczyszczona woda jest pod ciśnieniem doprowadzana króćcem 2 do podajnika, z którego kierowana jest do rury 3. W rurze tej zwiększana jest prędkość zawirowanej wody, która powoduje, że na jej wylocie woda jest gwałtownie rozpylana na bardzo drobne krople. Zachodzi tu między innymi kawitacja, a także tworzone są rodniki hydroksylowe, które degradują zawarte w wodzie farmaceutyki. Te procesy degradacji farmaceutyków są intensyfikowane przez oksydacyjne działanie utleniacza, którym jest 20% roztwór nadtlenu wodoru (H_2O_2) i który jest rozpraszany przez dysze 4 w ilości 50 mg/dm^3 wody. Dysze 4 atomizują utleniacz do postaci mgły w przestrzeni, w której rozpylana jest woda i jest on tam efektywnie mieszany z kroplami wody. Wydzielające się gazy usuwane są poprzez odpowietrznik 1.1. Przykładem skuteczności degradacji farmaceutyków w urządzeniu jest oczyszczanie w nim wody, w której lek hormonalny estradiol był

w stężeniu 1,3 ng/l, a stężenie środka przeciwolesterolowego kwasu klofibrowego wynosiło 150 ng/l. Po procesach degradacji zawartość tych farmaceutyków w wodzie została zredukowana o 91%. Woda o tak zredukowanej zawartości farmaceutyków była następnie doczyszczana, filtrowana i wprowadzana do sieci wodociągowej.

5 Urządzenie do degradacji i usuwania farmaceutyków z wody przedstawione w drugim przykładzie wykonania jest wykorzystywane do oczyszczania wody rzecznej, do której przedostały się zanieczyszczenia produkowane przez przemysł farmaceutyczny i którą po uzdatnieniu wprowadza się do sieci wodociągowej. Zanieczyszczona woda jest pod ciśnieniem doprowadzana króćcem 2 do rozdzielacza 5, a z niego do czterech rur 3.1, 3.2, 3.3, 3.4. W rurach tych zwiększana jest prędkość
10 zawirowanej wody, która powoduje, że na ich wylotach woda jest gwałtownie rozpylana na bardzo drobne krople. Na skutek zachodzenia między innymi zjawiska kawitacji i tworzenia się rodników hydroksylowych degradowane są zawarte w wodzie farmaceutyki. Dodatkowo rozpraszany przez dysze 4 do komory reakcyjnej 1 utleniacz, którym jest woda z nanopęcherzykami ozonu (O_3) o stężeniu
15 20 mg/dm³ dostarczana w ilości 0,5 mg/dm³ wody intensyfikuje proces degradacji farmaceutyków. Dysze 4 atomizują utleniacz do postaci mgły w przestrzeni, w której rozpylana jest woda i jest on tam efektywnie mieszany z kroplami wody. Wydzielające się gazy usuwane są poprzez odpowietrznik 1.1. Przykładem skuteczności degradacji farmaceutyków w urządzeniu jest oczyszczanie w nim wody, w której lek hormonalny estron był w stężeniu 1,0 ng/l, a stężenie środka przeciwolesterolowego bezafibratu wynosiło 30 ng/l. Po procesach degradacji zawartość tych farmaceutyków w wodzie została
20 zredukowana o 95%. Tak oczyszczona woda była następnie doczyszczana, filtrowana i wprowadzana do sieci wodociągowej.

Podane rysunki i przykłady nie ograniczają możliwości realizacji/wykonania urządzenia do degradacji i usuwania farmaceutyków z wody zgodnie wynalazkiem, a jedynie je wyjaśniają.

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

Wykaz oznaczeń:

- 1 – komora reakcyjna
- 1.1 – odpowietrznik
- 1.2 – odprowadzenie wody
- 2 – króciec
- 3, 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 – rura
- 4 – dysza
- 5 – rozdzielacz