

Urządzenie do degradacji farmaceutyków w ściekach

Przedmiotem wynalazku jest urządzenie do degradacji farmaceutyków w ściekach, zwłaszcza w ściekach pochodzących z zakładów farmaceutycznych i szpitali.

Dotychczas znane są różne rozwiązania urządzeń do degradacji farmaceutyków w ściekach. W urządzeniach tych najczęściej wykorzystywane są procesy fizycznej adsorpcji i filtracji membranowej oraz elektrolizy, fotolizy i oksydacji. Stosowane są również procesy biodegradacji farmaceutyków w ściekach. Na przykład wykorzystuje się użyteczne rośliny lub aktywowany osad. Przydatne mogą być też specjalnie wyselekcjonowane mikroorganizmy zdolne do degradacji farmaceutyków, a także enzymy produkowane przez te mikroorganizmy. W stanie techniki znacząca grupa sposobów i urządzeń dotyczy degradacji antybiotyków zawartych w ściekach.

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.

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.

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](#).

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.

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.

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.

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.

5 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 /pianka ujawnione jest w opisie zgłoszenia patentowego [CN104649365A](#).

10 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 farmaceutyków w ściekach nie są wystarczająco skuteczne. Może to stwarzać problemy przy dalszej obróbce ścieków
15 w oczyszczalniach.

Celem wynalazku jest skuteczne oczyszczanie ścieków z zawartych w nich farmaceutyków, szczególnie ścieków pochodzących z zakładów farmaceutycznych i szpitali.

20 Przedmiotem wynalazku jest urządzenie do degradacji farmaceutyków w ściekach posiadające pionowo ułożoną cylindryczną komorę reakcyjną z otworem wlotowym ścieków w górnej podstawie i odprowadzeniem ścieków w dolnej podstawie. Jego istotą jest to, że w komorze reakcyjnej znajduje się pionowo ułożona zwężka Venturiego, której górny koniec połączony jest doprowadzeniem z otworem wlotowym ścieków. W bocznej ścianie komory reakcyjnej znajduje się króciec doprowadzający pierwszy utleniacz połączony wewnątrz komory reakcyjnej z rozdzielaczem połączonym z co najmniej dwiema
25 rurami, które od ich wlotów mają zmniejszające się pola przekrojów i linie osi w kształcie helis na stożku skierowanym wierzchołkiem ku dołowi komory reakcyjnej. Wyloty rur znajdują się na wysokości dolnego końca zwężki Venturiego.

Opcjonalnie na wysokości wylotów rur na obwodzie wewnętrznym komory reakcyjnej znajdują się dysze drugiego utleniacza.

30 Korzystnym skutkiem zastosowania wynalazku są ścieki bez zawartości farmaceutyków, które mogą być kierowane do dalszych etapów usuwania zanieczyszczeń.

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

- 35 Fig. 1 – urządzenie do degradacji farmaceutyków w ściekach w przykładzie wykonania w widoku perspektywnym z boku i z góry z pierwszym wyrwaniem,
Fig. 2 – urządzenie do degradacji farmaceutyków w ściekach w przykładzie wykonania w widoku perspektywnym z boku i z góry z drugim wyrwaniem,
Fig. 3 – rozdzielacz z rurami w przykładzie wykonania w widoku z góry.

Urządzenie do degradacji farmaceutyków w ściekach w przykładzie wykonania przedstawionym na rysunku składa się z pionowo ułożonej cylindrycznej komory reakcyjnej 1 wykonanej z nierdzewnej stali INOX o średnicy 1200 mm i wysokości 2700 mm. W komorze reakcyjnej 1 znajduje się pionowo ułożona zwężka Venturiego 2 o średnicy górnego oraz dolnego końca 2.2 wynoszącej 180 mm oraz średnicy przewężenia 60 mm. Górny koniec zwężki Venturiego 2 połączony jest stożkowym doprowadzeniem 2.1 z otworem wlotowym ścieków 1.1 w elipsoidalnej górnej podstawie komory reakcyjnej 1. W stożkowej dolnej podstawie komory reakcyjnej 1 znajduje się odprowadzenie ścieków 1.2. Odpowietrznik umieszczony jest w górnej części komory reakcyjnej 1. W bocznej ścianie komory reakcyjnej 1 znajduje się króciec 3 doprowadzający pierwszy utleniacz. Króciec ten wewnątrz komory reakcyjnej 1 połączony jest z rozdzielaczem 4. Do rozdzielacza 4 podłączone są wloty czterech rur 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 o zmniejszających się polach przekrojów od ich wlotów i liniach osi w kształcie helis 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 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 wynoszą odpowiednio 140 mm i 15 mm. Wyloty rur 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 znajdują się na wysokości dolnego końca 2.2 zwężki Venturiego 2, na wysokości której na obwodzie wewnętrznym komory reakcyjnej 1 znajdują się dysze 6 drugiego utleniacza. Tymi dyszami są pneumatyczne płaskostrumieniowe dysze rozpylające firmy Lechler GmbH.

Urządzenie do degradacji farmaceutyków w ściekach przedstawione w przykładzie wykonania służy do oczyszczania ścieków z różnego rodzaju zanieczyszczeń produkowanych przez przemysł farmaceutyczny. Ścieki, z których usunięte zostały zawieszone części stałe kierowane są otworem wlotowym ścieków 1.1 w górnej podstawie komory reakcyjnej 1 a następnie doprowadzeniem 2.1 do górnego końca zwężki Venturiego 2. W dolnym końcu 2.2 tej zwężki na skutek zachodzenia zjawiska kawitacji i tworzenia się rodników hydroksylowych degradowane są zawarte w ściekach farmaceutyki. Te procesy degradacji farmaceutyków są intensyfikowane przez oksydacyjne działanie pierwszego utleniacza, którym jest woda z nanopęcherzykami ozonu (O_3) o stężeniu 20 mg/dm^3 dostarczana w ilości 2 mg/dm^3 ścieków. Utleniacz ten jest doprowadzany króćcem 3 do znajdującego się w komorze reakcyjnej 1 rozdzielacza 4, a z niego do czterech rur 5.1, 5.2, 5.3, 5.4. W rurach tych zwiększana jest prędkość zawirowanego pierwszego utleniacza i na ich wylotach utleniacz ten jest gwałtownie rozpylany na bardzo drobne krople, które skutecznie reagują z zawartymi w ściekach farmaceutykami. Znaczącą skutecznością charakteryzuje się również oddziaływanie drugiego utleniacza, którym jest 20% roztwór nadtlenu wodoru (H_2O_2) dostarczany w ilości 40 mg/dm^3 ścieków. Drugi utleniacz rozpraszany jest z dysz 6 w postaci mgły do przestrzeni wokół dolnego końca 2.2 zwężki Venturiego 2, gdzie efektywnie mieszany jest ze ściekami. Wydzielające się gazy usuwane są poprzez odpowietrznik. W ściekach, w których lek przeciwolesterolowy bezafibrat był w stężeniu $2,6 \text{ } \mu\text{g/l}$, a stężenie leku psychotropowego karbamezepiny wynosiło $1,7 \text{ } \mu\text{g/l}$ po procesach degradacji pozostało tylko 5% tych farmaceutyków. Oczyszczone z farmaceutyków ścieki są kierowane do następnych urządzeń oczyszczających, np. bioreaktorów, w których wykorzystywane są procesy membranowe.

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

RZECZNIK PATENTOWY

Maciej Nowicki
mgr inż. Maciej Nowicki

Nr wp. 3476

Wykaz oznaczeń:

- 1 – komora reakcyjna
- 1.1 – otwór wlotowy ścieków
- 1.2 – odprowadzenie ścieków
- 2 – zwężka Venturiego
- 2.1 – doprowadzenie
- 2.2 – dolny koniec zwężki Venturiego
- 3 – króciec
- 4 – rozdzielacz
- 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 – rura
- 6 – dysza