МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра материаловедения, технологии и управления качеством

ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ МЫШЬЯКА

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента магистратуры 2 курса 207 группы направления 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов» профиль «Менеджмент высокотехнологичного инновационного производства и бизнеса» факультета нано- и биомедицинских технологий

Майорова Ильи Викторовича

Научные руководители		
Заведующая кафедрой ин-		
новатики на базе АО		
«Нефтемаш-Сапкон»,		
к.фм.н., доцент		Е.М. Ревзина
должность, уч. степень, уч. звание	подпись, дата	инициалы, фамилия
Начальник центра патентных услуг, патентный поверенный РФ		Н.В. Романова
должность, уч. степень, уч. звание	подпись, дата	инициалы, фамилия
Зав. кафедрой профессор, д.фм.н.		С.Б. Вениг
должность, уч. степень, уч. звание	подпись, дата	инициалы, фамилия

Введение. Патентное исследование — это поиск информации о патентах на изобретения, промышленные образцы, товарные знаки, штаммы микроорганизмов и т.д, с целью исследования технического уровня, тенденции развития, патентной способности, патентной чистоты.

Преимущества патентного поиска заключаются в том, что: 80% информации больше нигде не публикуется; максимальная достоверность в части библиографических данных; определенная структура документа — легко ориентироваться; патентная информация является единственной всеобъемлющей подборкой систематизированных технических данных.

Патентный поиск важен при: разработке стратегий исследований и проведении конкур; проведении конкурентного анализа; исследовании перспектив инвестирования в те или иные направления деятельности и оценке значимости изобретений.

Настоящая работа посвящена анализу информации о методах очистки воды и результатам интеллектуальной деятельности (изобретений), в области очистки воды от соединений мышьяка. Задачей проведения работы являлось исследование патентной информации по вышеуказанной теме, с целью получение сведений об изобретениях, созданных в разных странах.

Для решения поставленной задачи необходимо было ознакомиться: с патентной информацией; структурой международной патентной классификации; видами статистической обработки данных, которые предоставляют те или иные БД разных стран.

После изучения теоретического материала выполнить практическую часть работы: провести поиск патентной информации; осуществить анализ отобранных патентов; познакомиться с наиболее значимыми изобретениями; определить ведущие страны в области патентования методов очистки воды от соединений мышьяка; построить "патентный ландшафт" по странам.

Дипломная работа занимает 74 страницы, имеет 10 рисунков и 9 таблиц. Обзор составлен по 79 информационным источникам. Во введении рассматривается актуальность работы, устанавливается цель и выдвигаются задачи для достижения поставленной цели.

Первый раздел представляет собой основную характеристику и описание объекта исследования и состоит из следующих подразделов: традиционные методы удаления мышьяка из воды, удаление мышьяка методами окисления, коагуляция и флокуляция, мембранные технологии, адсорбция и ионный обмен.

Второй раздел выпускной квалификационной работы относится к применению наночастиц для удаления мышьяка из воды, который в свою очередь разбит на подразделы разного вида этих наночастиц: углеродные нанотрубки, наночастицы на основе титана, наночастицы на основе железа, нуль-валентные наночастицы железа, наночастицы оксида железа, другие наночастицы на основе металлов, наночастицы церия, наночастицы оксида циркония. Далее следуют подразделы: утилизация загрязненных мышьяком наночастиц, регенерация и повторное использование адсорбентов, проблемы стабильности, металл-органические каркасы как новые пористые материалы.

В третьем разделе работы, представлена практическая часть, начинающая с обзора баз данных для проведения патентного поиска. Он включает в себя такие подразделы, как базы данных для проведения патентного поиска, патентный поиск и анализ его результатов, и заканчивается анализом патентов.

Основное содержание работы

Характеристика и описание объекта исследования. Вода является основным уникальным веществом в поддержании жизни человека. Одним из широко распространенных загрязнителей воды является мышьяк. Мышьяк является хорошо известным токсичным элементом, опасным ядом и канцерогеном для организма людей, распространенным в окружающей среде. Даже в малых концентрациях мышьяк токсичен для людей. Среди четырех видов мышьяка, обычно встречаются в воде, неорганический арсенит (трёхвалентный мышьяк Аs (III)) и арсенат (пятивалентный мышьяк As(V)) [1]. Их можно удалить из воды с помощью— адсорбции, ионного обмена, обратного осмоса и другие.

Традиционные методы удаления мышьяка из воды. Химия и состав загрязненной мышьяком воды, являются основными факторами, определяющими удаление мышьяка. На рисунке 1 обобщены доступные в настоящее время технологии, которые можно использовать для удаления мышьяка из воды. Соответственно, считается, что технологии обработки более эффективны при использовании двухэтапного подхода, состоящего из первоначального окисления от арсенита до арсената, за которым следует методика удаления арсената [2].

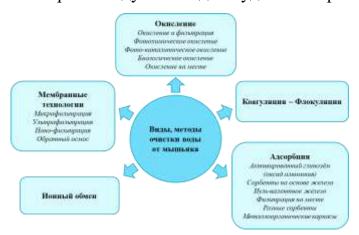


Рисунок 1 — Различные методы, используемые для удаления мышьяка из воды [2]

Удаление мышьяка методами окисления. Окисление включает превращение растворимого арсенита в арсенат. Одно окисление не удаляет мышьяк из раствора, поэтому должна следовать методика удаления, такая как адсорбция, коагуляция или ионный обмен. Для бескислородных подземных вод окисление является важной стадией, поскольку арсенит является преобладающей формой мышьяка при рН, близком к нейтральному.

Коагуляция и флокуляция. Коагуляция и флокуляция являются одними из наиболее широко используемых и документированных методов удаления мышьяка из воды. При коагуляции положительно заряженные коагулянты уменьшают отрицательный заряд коллоидов, тем самым заставляя частицы сталкиваться и становиться больше. Флокуляция, с другой стороны, включает добавление анионного флокулянта, который вызывает мостик или нейтрализацию заряда между образующимися более крупными частицами, что приводит к образованию хлопьев. Во время этих процессов растворенный химическими веществами

мышьяк превращается в нерастворимое твердое вещество, которое со временем осаждается. В любом случае твердые вещества могут быть впоследствии удалены посредством осаждения (седиментации) и / или фильтрации [3].

Мембранные технологии. С точки зрения производства питьевой воды, мембранная фильтрация — это метод, который можно использовать для удаления мышьяка и других загрязнений из воды. Как правило, мембраны представляют собой синтетические материалы с миллиардами пор, действующих в качестве селективных барьеров, которые не позволяют отдельным загрязняющим воду компонентам проходить через него. Движущая сила, такая как разность давлений между подающей и проникающей сторонами, необходима для транспортировки воды через мембрану. Как правило, существует две категории мембранных фильтраций под низким и высоким давлением. К мембранным процессам низкого давления относят: микрофильтрацию (МФ) и ультрафильтрацию (УФ). А к мембранным процессам высокого давления: обратный осмос (ОС) и нано-фильтрация (НФ).

Адсорбция и ионный обмен. Адсорбция — это процесс, в котором твердые вещества используются в качестве среды для удаления веществ из газообразных или жидких растворов. В основном, вещества отделяются от одной фазы с последующим их накоплением на поверхности другой. Этот процесс обусловлен главным образом силами Ван-дер-Ваальса и электростатическими силами между молекулами адсорбата и поверхностными атомами адсорбента. Поэтому, сначала нужно охарактеризовать свойства поверхности адсорбента, прежде чем использовать его для адсорбции [3].

Применение наночастиц для удаления мышьяка из воды. Углеродные нанотрубки и нанокомпозиты, наночастицы на основе титана, наночастицы на основе железа и другие наночастицы на основе металлов являются одними из наиболее широко используемых и исследованных наночастиц для очистки воды, загрязненной мышьяком.

Углеродные нанотрубки. Сообщалось, что углеродные нанотрубки (УНТ) эффективны в адсорбции различных органических химикатов и ионов

металлов после обработки окислителями. Многостенные УНТ способны удалять мышьяк до безопасных пределов, но только при низкой начальной концентрации мышьяка.

Наночастицы на основе титана. Репа и соавт. [4] оценивали эффективность нанокристаллического диоксида титана (TiO₂) в удалении мышьяка и фотокаталитическом окислении As(III). Адсорбция арсенита и арсената нанокристаллическим TiO₂ достигла равновесия в течение четырех часов, тогда как с непористыми частицами TiO₂ оно было достигнуто уже через час. Кроме того, более высокая адсорбционная емкость была получена с использованием нанокристаллического TiO₂, что может быть связано с его более высокой удельной поверхностью, чем у непористых TiO₂ частиц. При равновесной концентрации мышьяка 45 г/л, более чем на 80% от обоих видов мышьяка адсорбируется этим нано-адсорбентом. Что касается окисления, нанокристаллический TiO₂ также был показан как эффективный фотокатализатор, учитывая, что арсенит полностью превращался в арсенат в течение 25 минут в присутствии солнечного света и растворенного кислорода.

Наночастицы на основе железа. Среди наиболее важных и изученных наноматериалов, для очищения загрязненной мышьяком воды, — наночастицы на основе железа, которые включают в себя наночастицы железа с нулевой валентностью (nFe^0) и наночастицы оксида железа (т.е. Fe_3O_4 и γ - Fe_2O_3). Степень окисления железа в этих частицах оказывает большое влияние на их способность удалять загрязняющие вещества [5]. Несколько механизмов участвуют в этих процессах удаления, схематично отображено на рисунке 2.

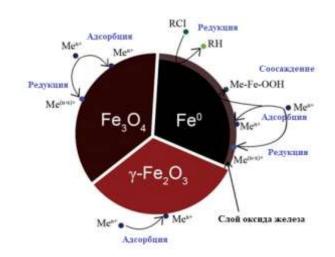


Рисунок 2 — Схематическая модель механизмов удаления Fe^0 , Fe_3O_4 и γ - Fe_2O_3 [5]

Нуль-валентные наночастицы железа. Несколько лабораторных исследований показали, что применение нуль-валентные наночастицы железа (nFe⁰) является эффективной технологией для преобразования загрязняющих веществ в их нетоксичную форму. Что касается тяжелых металлов, адсорбция и соосаждение являются общепринятыми механизмами, участвующими в удалении nFe⁰. Как схематично показано на рисунке 2 эти механизмы возникают из-за того, что слой из оксида железа образуется при контакте nFe⁰ с воздухом или водой. Удаление мышьяка является широко изученным примером.

Наночастицы оксида железа. Наноматериалы на основе оксида железа становятся все более распространенными в области удаления мышьяка из-за их способности удалять мышьяк в пять-десять раз эффективнее, чем их коллеги микронного размера. Эта повышенная способность поглощения у металлов, в общем, может быть объяснена их высоким отношением поверхности к объему. Кроме того, наночастицы оксида железа обладают магнитными свойствами, которые позволяют их удобно отделять от водных растворов.

Другие наночастицы на основе металлов. Наночастицы церия. Feng и соавт. [6] провели периодические эксперименты по изучению адсорбции мышьяка на наночастицах церия. Результаты показали, что удаление мышьяка этим наноматериалом зависит от рН. Для арсената адсорбция возрастала, когда рН увеличивался с 1 до 6, а затем уменьшалась, когда рН продолжал увеличиваться

после 6. Аналогичные тенденции наблюдались для арсенита, хотя наблюдалось постоянное увеличение адсорбции арсенита в диапазоне рН от 1 до 8. Адсорбция мышьяка предпочтительнее при более высоких температурах.

Наночастицы оксида циркония. Будучи химически стабильными, нетоксичными и нерастворимыми, оксиды на основе циркония также могут быть использованы для очистки питьевой воды. Одно из немногих исследований, касающихся этой группы наночастиц, было проведено Сиі и соавт. [7]. Они синтезировали наночастицы аморфного оксида циркония (ZrO₂) гидротермальным способом удаления мышьяка из воды. Посредством исследований кинетики было показано, что при использовании только относительно низкой дозы наночастиц ZrO₂ (т.е., 0,1 г/л), концентрация мышьяка в воде может быть снижена до уровня ниже ПДК в течение 12 ч для As(V) и 24 ч для As(III).

Утилизация загрязненных мышьяком наночастиц. Наночастицы, возможно, придется утилизировать, когда достигнута их насыщающая способность. Для других металлов и органических веществ наночастицы могут быть восстановлены путем сжигания. Наиболее привлекательным вариантом обработки наночастиц, содержащих мышьяк, является технология инкапсуляции, путем стабилизации-отверждения с последующим безопасным захоронением на свалке.

Регенерация и повторное использование адсорбентов. В тех случаях, когда экономия процесса требует, чтобы срочная утилизация была эффективной с точки зрения затрат, то регенерация адсорбента является предпочтительным вариантом. Некоторые исследования показывают, что максимальная адсорбционная емкость адсорбентов, наночастиц на основе металлов, остается практически постоянной после нескольких циклов регенерации и повторного использования [8].

Проблемы стабильности. Было доказано, что наночастицы эффективны в адсорбции тяжелых металлов. Однако, поскольку они обычно присутствуют в виде мелких или ультрадисперсных частиц, наночастицы имеют низкие энергетические барьеры, что приводит к их агрегации и достижению стабилизированного состояния. Агрегация уменьшает площадь свободной поверхности

наночастиц, тем самым снижая их адсорбционную емкость и реакционную способность. Более того, подвижность частиц уменьшается, что еще больше способствует снижению их эффективности [9].

Металл-органические каркасы (МОК) представляют собой пористые кристаллические гибридные твердые вещества, которые состоят из неорганических и органических составных элементов, связанных друг с другом координационными связями. Благодаря относительно простому и легкому синтезу, большим площадям поверхности, перестраиваемым размерам и форме пор, координационно-ненасыщенным соединениям (КНС) и органической функциональности. Эти гибридные материалы продемонстрировали потенциал в различных областях, включая накопление водорода, адсорбцию газа, разделение химических веществ, катализе, доставке лекарств, магнетизме, люминесценции и датчиках [10].

Обзор баз данных для проведения патентного поиска. Базы данных для проведения патентного поиска. Для поиска патентной информации были использованы следующие базы данных: 1. База данных ФИПС — система поиска информации по российским патентам и заявкам; 2. Espacenet — система поиска информации Европейского патентного ведомства; 3. База данных Orbit — международный информационный лидер в поиске патентной информации. База данных Orbit на рисунке 3.

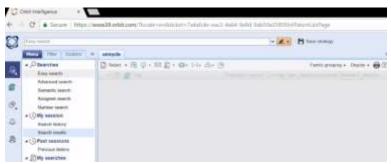


Рисунок 3 – Главная страница Orbit в интернете

На сегодняшний день это лучшая информационная служба в мире, гарантирующая максимальную полноту и надежность исследований патентной документации. Глубина доступного архива с 1880 г. Является платной.

Патентный поиск и анализ его результатов. Для проведения патентных исследований используют патентную информацию и МКИ. Эффективность использования патентной информации во многом определяется способностью обеспечить к ней оперативный и удобный доступ: для этого следует хорошо ориентироваться в потоке патентной информации и различать информацию разного назначения и содержания, отбирать в ней наиболее оперативные, полные и удобные для использования сообщений [11]. Поиск проведен по классам МПК: С02F, В01J, В01D и т.д. Ключевым словам и словосочетаниям: Вода, мышьяк, очистка, water, arsenic, cleaning, purification и т.д.

В результате выполнения поиска были найдены 302 патента, из них отобраны часть наиболее релевантных изобретений. На основе найденных патентов, построены диаграммы и проанализируем их.

Используем данные тенденции патентования по годам первой публикации, строим диаграмму, на рисунке 4.



Рисунок 4 – Тенденция патентования по годам

На рисунке 4 прослеживается растущая линия тренда, на основе этих данных, можно сделать вывод, что патентование в этой области актуально.

Составим диаграмму в долях, по используемым методам очистки воды в патентной информации, рисунок 5. Она будет полезна при исследовании перспектив инвестирования, в те или иные НИОКР методов очистки воды.

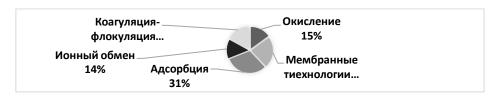


Рисунок 5 – Доля патентов по методам очистки воды

Анализируя диаграмму на рисунке 5, мы видим, что большая доля патентов направлена на совершенствование методов адсорбции— 31%, весомая половина приходится на мембранные технологии — 23%, далее следует примерно равные доли коагуляция-флокуляция — 17%, окисление — 15% и ионный обмен 14% от общего числа запатентованных объектов.

Анализ патентов. Для детального анализа, выявлении плюсов и недостатков, выбрали пять патентов и составили таблицу 1.

Таблица 1 – Патентообладатели и описание патента

Патентообладатель(и)	Описание патента
MAO YUNMING	Метод очистки воды от мышьяка глинозёмом (Алюминум алюм)
(CN)	
KANAZAWA UNIVERSITY TLO	Биореактор с веществом, адсорбирующее мышьяк
(JP)	
VESTERGAARD	Очистка воды, включая дезинфекцию, окисление и удаление мышьяка
(WO)	при помощи глинистых минералов
Мазитов Леонид Асхатович,	Способ очистки сточной воды от мышьяка марганцевым глауконитовым
Финатов Алексей Николаевич,	песком
Финатова Ирина Леонидовна	
(RU)	
Институт физики прочности и материаловеде-	Сорбент тяжелых металлов гидро-кальцит, способ его получения и спо-
ния (ИФПМ СО РАН)	соб очистки воды
(RU)	

Были выбраны патентообладатели из разных стран, с аналогичным патентами, одно из причин выбора, было действие в нескольких странах по международной патентной классификации и принципу очистки. Основываясь на таблицу 1, рассмотрим каждый патент подробнее и составим таблицу 2, куда запишем индивидуальные параметры и характеристики способов очистки воды от мышьяка.

Таблица 2 – Анализ патентов по очистке воды от мышьяка

Патент	Реагент для очистки	Количество реагента	Диапазон концентраций мышьяка в неочищенной воде	Эффективность метода	Время реакции	Удаляемый ион	рН
MAO YUNMING (CN)	Алюминум алюм	20 мг/л	100 мкг/л	96%	12 ча- сов	As(III), As(V)	≈6,2
KANAZAWA UNIVERSITY TLO (JP)	Биореактор восходящего потока с фик- сированным слоем	Фиксированный слой	30-60 мкг/л	70%	3-5 ча- сов	As(III)	7,2
VESTERGAARD (WO)	Глинистые минералы	соотношение 1:40 порода: вода	40 мкг As(III) и 50 мкгAs(V)	80% для As(III), 90-100% для As(V)	10 часов	As(III), As(V)	6-8,5 для As(V) 7,5-9,5 для As(III)
Мазитов Л. А., Финатов А. Н., Финатова И. Л. (RU)	Марганцевый глауконитовый песок	0,05 м³ глауко- нита+10г КМпО ₄ в 972 мл	100 мкг/л	85%	1,5 л/мин	As(III), As(V)	6,5

Продолжение таблицы 2

Патент	Реагент для очистки	Количество реагента	Диапазон концентраций мышьяка в неочищенной воде	Эффективность метода	Время реакции	Удаляемый ион	рН
Институт физики прочности и материаловедения (ИПМ СО РАН) (RU)	Гидро-кальцит	1 г/л	20 мкг/л	Более 90%	6-8 часов	As(V)	8

На основании индивидуальных параметров из таблицы 2, выделим преимущества и недостатки выбранных пяти патентов.

1. Алюминум алюм:

Преимущества: простота работы, доступные химикаты; самая лучшая эффективность очистки — 96% среди анализируемых методов; удаляет ионы арсенита и арсената в примерно одинаковой рН среде 6,2.

Недостатки: высокая стоимость реагента для очистки; токсичный шлам, который требует утилизации; требуется предварительное окисление; время реакции в 12 часов, растворимость реагента в воде ниже, чем у остальных реагентов для очистки.

Заключение. Мышьяк считается стойким загрязнителем подземных вод, оказывающим серьезное влияние на здоровье человека при воздействии, в частности, через питьевую воду. Практическое применение этих традиционных и нетрадиционных технологий все еще ограничено из-за того, что их адсорбционные способности все еще слишком низки и отсутствует потенциал для регенерации и повторного использования адсорбентов.

Выдающимися свойствами отличаются металл-органические каркасы (МОК), которые обладают высокой площадью поверхности, настраиваемыми размерами и формой пор, высокой термостабильностью и относительно простым синтезом. Кроме того, они обладают тем преимуществом, что их можно легко предварительно или пост-модифицировать на органических фрагментах для целевых специфических соединений. Их превосходные адсорбционные способности способствуют дальнейшему развитию адсорбционных технологий для достижения приемлемых уровней содержания мышьяка в воде.

При выполнении выпускной квалификационной работы, были собраны и проанализированы интернет-источники, научные статьи, монографии, по технологии очистки воды от мышьяка и мышьяковых соединений. Проведен патентный поиск по теме "Технология очистки воды от соединений мышьяка" в российской и зарубежной базе данных. Были определены и использованы ключевые слова, словосочетания, а также использована международная классификация обозначения патентов. Основная доля патентов приходится на совершенствование методов адсорбции и мембранных технологий, остальная половина патентов практически делится поровну: коагуляция-флокуляция и окисление, самая малая доля приходится на ионный обмен.

В ходе работы установлено, что метод адсорбции является наиболее широко используемым методом для удаления мышьяка, из-за относительно высокой эффективности очищения от мышьяка, простоту метода и его обработки, экономическую эффективность. Но адсорбция арсенита и арсената сильно зависит от рН, а также от сорбционной емкости.

В результате выполнения практической работы было освоено умение осуществлять патентный поиск, анализировать и давать оценку найденной информации необходимой для постановки решения задачи. Сделаны выводы, даны рекомендации и предложения по стратегии патентования. Результат работы позволил систематизировать патентную информацию. Выявить ведущие страны, динамику патентования, значимые решения, направления развития этой области, какие задачи решаются и какими способами. Выявленные патенты могут быть аналогами при патентовании собственных решений фирмы. Результаты поиска, рекомендации переданы в организацию ООО "НПП Экохим".

Список использованных источников

1 Pous, N. Anaerobic arsenite oxidation with an electrode serving as the sole electron acceptor: A novel approach to the bioremediation of arsenic-polluted groundwater / N. Pous, B. Casentini, S. Rossetti, S. Fazi, S. Puig, F. Aulenta // Mater. - 2015. - P. 617-622.

- 2 Jain, C. Arsenic: Occurence, toxicity and speciation techniques / C. Jain, I. Ali // Water Research. India : Elsevier, 2005. № 34.- P. 4303-4312.
- 3 Choong, T. Desalination. Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: An overview / T. Choong, T. Chuah, Y. Robiah, K. Gregory, I. Azni. Malaysia : Elsevier, 2007. 217 p.
- 4 Pena M., Korfiatis G.P., Patel M., Lippincott L., Meng X. Water research. Adsorption of As(V) and As(III) by nanocrystalline titanium dioxide / M. Pena, G. P. Korfiatis, M. Patel, L. Lippincott, X. Meng // Elsevier. 2009. P. 2327-2337.
- 5 Tang, S. Water research. Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications / S. Tang, I. Lo // Elsevier. 2013. P. 2613-2632.
- 6 Feng, Q. Adsorption and desorption characteristics of arsenic onto ceria nanoparticles / Q. Feng, Z. Zhang, Y. Ma, X. He, Y. Zhao, Z. Chai // Nanoscale Res. Lett. 2012. P. 1-8.
- 7 Cui, H. Strong adsorption of arsenic species by amorphous zirconium oxide nanoparticles / H. Cui, Q. Li, S. Gao, J. Shang // Elsevier. 2012. P. 1418-1427.
- 8 Tuutijärvi, T. Maghemite nanoparticles for As(V) removal: Desorption characteristics and adsorbent recovery / T. Tuutijärvi, R. Vahala, M. Sillanpää, G. Chen // Environ. Technol. 2012. P. 1927-1936.
- 9 Boujelben, N. Retention of nickel from aqueous solutions using iron oxide and manganese oxide coated sand: Kinetic and thermodynamic studies / N. Boujelben, J. Bouzid, Z. Elouear, M. Feki // Environ. Technol. 2010. P. 1623-1634.
- 10 Langmi, H. Electrochimica Acta. Hydrogen storage in metal-organic frameworks: A review / H. Langmi, J. Ren, B. North, M. Mathe, D. Bessarabov // Elsevier. 2014. P. 368-392.
- 11 Ткалич, В. Л. Патентоведение и защита интеллектуальной собственности : учебное пособие / В. Л. Ткалич, Р. Я. Лабковская, О. И. Пирожникова, А. Г. Коробейников, З. Г. Симоненко, Ю. С. Монахов. СПб. : Изд-во ун-та ИТМО, 2015. 171 с.