



УДК 539.2.21
ББК 30.6

ФИЛЬТР НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ОЧИСТКИ СПИРТСОДЕРЖАЩИХ ЖИДКОСТЕЙ

Н.П. Поликарпова, И.В. Запороцкова, Т.А. Ермакова, П.А. Запороцков

Проведены эксперименты по очистке спиртосодержащих жидкостей методами фильтрации и пропускания, установлена массовая доля углеродных нанотрубок, приводящая к наилучшему результату. Создан макет фильтра на основе наноматериала, заключенного в пространство между слоями пористого стекла и определены его конструкционные особенности.

Ключевые слова: *углеродные нанотрубки, спиртосодержащая жидкость, адсорбция, фильтр, пористое стекло, пористая керамика.*

Введение

Очистка спиртосодержащих жидкостей, к которым относятся продукты пищевой промышленности – водки, – играет важную роль в процессе их производства. Каждый производитель пытается использовать максимально эффективные методы очистки спиртосодержащей жидкости от примесей и сивушных масел. Сивушные масла, альдегиды, минеральные соли и прочие примеси удаляют из продукта методом фильтрации, используя древесный уголь, кварцевый песок, серебряную пыль, платиновые фильтры, сухое молоко, яичный белок. Многие из производителей дорогих сортов водок повторяют очистку многократно, комбинируя различные варианты. Каждая последующая очистка еще сильнее избавляет продукт от сивушных масел и прочих примесей. Двойная или тройная степень очистки существенно улучшает вкусовые качества, но и ощутимо удорожает процесс изготовления.

В настоящее время на ликеро-водочных предприятиях применяют различные методы очистки спиртосодержащей продукции. Самые распространенные из них – это очистка с помощью угольных фильтров, очистка мо-

локом и яичными белками, «серебряная фильтрация» и очистка золотом и драгоценными камнями.

В работах И.В. Запороцковой и Н.П. Запороцковой [8; 13; 14] представлены результаты теоретических расчетов адсорбционного взаимодействия углеродных нанотрубок (УНТ) [5; 12] с молекулами тяжелых органических спиртов, входящих в состав спиртосодержащих жидкостей в виде нежелательных примесей, и доказана возможность их сорбции на поверхности нанотрубок. Это позволило предложить инновационный способ очистки водно-этанольных смесей, к которым относятся водки, с помощью углеродного наноматериала [6]. Как известно, графитовые сорбенты и древесный уголь очищают продукт от вредных примесей на 60 %, молоко – на 70 %, драгоценные металлы (серебро, золото) – на 75 %. Применение же в качестве сорбирующего материала углеродных нанотрубок позволит очистить спиртосодержащую жидкость от примесей на 98 %. Также к преимуществам заявленных фильтров на основе УНТ можно отнести:

1) высокую производительность процесса при низкой себестоимости;

2) в десятки раз меньший объем адсорбирующего вещества;

3) отсутствие побочных эффектов от использования адсорбентов графитовой природы с сохранением и многократным увеличением активности процесса;

4) возможность селективной адсорбции. Следует отметить, что внедрение фильтра на основе наноматериалов в законченный цикл производства на заключительном этапе без принципиального изменения технологического процесса обеспечивает практически 100-процентную очистку продукта – водно-этанольных смесей – без существенного удорожания производства.

1. Определение оптимального количества углеродного наноматериала для очистки жидкостей

Перед тем, как приступить непосредственно к лабораторным экспериментам по очистке спиртосодержащих жидкостей (водок отечественного производства), было необходимо определить оптимальное количество наноматериала, приводящего к желаемому эффекту высокой степени очистки. В качестве объекта исследований была выбрана водка «Выпьем за», относящаяся к классу обычных водок невысокой стоимости. Исследования жидкости проводили титриметрическим методом [2] до момента, пока не была выявлена минимальная масса нанотрубок, необходимая для эффективной очистки 50 мл водки. Подбор проводили способом «от большего к меньшему», первоначальное количество углеродных нанотрубок составляло 1 г. Точность взвешивания УНТ была определена точностью используемых аналитических весов и составляла 0,0001 г. Уменьшение количества нанотрубок проводилось до фиксации момента, когда перестала уменьшаться щелочность водки. Согласно нормам ГОСТ Р 51355-99 «Водки и водки особые. Общие технические условия» [4], щелочность водки не должна превышать 2,5–3,0 мл. До очистки щелочность выбранной водки была равна 2,5 мл. Результаты выполненных титриметрических исследований представлены в таблице. Анализ результатов показал, что пропускание спиртосодержащей жидкости через фильтр с углеродными нанотрубками снижает показатель щелочности в среднем на 98 % (на 2,45 мл). Минимальным количеством необходимого наноматериала является 0,001 г, так как при уменьшении этого количества щелочность резко воз-

растает, а при большем количестве ее уменьшение незначительно.

2. Подбор материала для создания оболочки фильтра на основе углеродных нанотрубок

В производстве водки в качестве фильтров можно использовать как фильтры с пористым стеклом, такие как фильтры Шотта, так и керамические фильтры. Эти пористые материалы могут быть использованы также как материалы для создания оболочки фильтра на основе углеродных нанотрубок. Рассмотрим особенности названных материалов.

Пористое стекло – стеклообразный пористый материал с губчатой структурой и содержанием оксида кремния SiO_2 около 96 % (масс.). Пористое стекло является результатом термической и химической обработки стекол особого состава. Пористые стекла могут быть получены только из стекол с достаточно высоким содержанием Na_2O [5–10 % (масс.)], в которых сосуществующие фазы после длительной тепловой обработки образуют взаимопроникающие друг в друга каркасы. Необходимым условием получения пористых стекол является также содержание в исходных стеклах не менее 40 % (масс.) диоксида кремния, обеспечивающее образование в стекле непрерывной пространственной сетки SiO_2 [11]. **Стекланные фильтры** – это пластинки из размельченного и сплавленного стекла. Для их изготовления стекло размальывают в шаровых мельницах и просеивают при помощи набора сит. Стекланный порошок спекают нагреванием в печи в металлических или керамических формах. Полученные пластинки впаивают в трубки, стаканы, воронки, тигли и другую посуду из стекла того же состава. Через такие пластинки можно фильтровать горячие растворы, концентрированные кислоты и разбавленные щелочи, так как такие фильтры устойчивы к действию агрессивных сред. Фильтрующие пластинки различают по пористости. В зависимости от размера пор изготавливают несколько классов фильтров. Стекланные фильтры, или так называемые фильтры Шотта, выпускаются следующих типов:

№ 1 – размер пор составляет 100–120 мкм, применяется для работы с крупнокристаллическими осадками;

№ 2 – размер пор составляет 40–50 мкм, применяется для работы с среднекристаллическими осадками;

№ 3 – размер пор составляет 20–25 мкм, применяется для работы с мелкими кристаллическими осадками;

№ 4 – размер пор составляет 4–10 мкм, применяется для работы с очень мелкими кристаллическими осадками.

Керамические мембраны – это пористые керамические фильтры тонкой очистки, изготовленные спеканием металлокерамических материалов, таких как оксид алюминия, диоксид титана или циркония (рис. 1), при сверхвысоких температурах [1; 3]. Керамические мембраны обычно имеют асимметричную структуру, поддерживающую активный мембранный слой (рис. 2). Пористая керамика состоит из связанных частиц примерно одного размера, что создает однородный, проницаемый материал, обеспечивающий извилистые каналы для потока флюида. Наиболее часто для изготовления фильтров используются кремнезем и глинозем, хотя возможности выбора материала, размера и формы практически неограничены. Керамические фильтры обычно классифицируются по среднему диаметру пор или / и по проницаемости. Средний диаметр пор – это средний минимальный диаметр пор, измеренный в микронах. Размеры мембран керамических фильтров:

- микрофильтрация: 1,2 мкм – 0,5 мкм – 0,2 мкм – 0,1 мкм;
- ультрафильтрация: 50 нм – 20 нм.

Макропористые материалы обеспечивают механическую устойчивость, в то время как активный мембранный слой обеспечива-

ет разделение: микрофильтрация, ультрафильтрация, нанофильтрация. Керамические мембранные фильтры всегда работают в режиме тангенциальной фильтрации с оптимальными гидродинамическими режимами. Мутная жидкость проходит через мембранный слой внутри одно- или мультиканальной мембраны на большой скорости. Под действием трансмембранного давления (ТМД) микромолекулы и вода проходят вертикально через мембранный слой, образуя поток пермеата. Взвешенные вещества и высокомолекулярные соединения задерживаются внутри мембраны, образуя поток концентрата. Таким образом, происходит очистка загрязненных жидкостей.

Керамические мембраны позволяют физическим методом разделить смеси компонентов без применения добавок. Внесение же в данные системы углеродного нанотрубного материала может дополнительно повысить эффективность подобного фильтра.

3. Макет фильтра на основе углеродных нанотрубок в оболочке из пористого стекла

Для создания макета фильтра, через который осуществлялось вертикальное пропускание спиртосодержащей жидкости (рис. 3), использовались стеклянные фильтры Шотта, изготовленные из пористого стекла с помещенным внутрь углеродным наноматериалом – углеродными нанотрубками, полученными на установке CVDomna по методике, описанной в работе И.В. Запороцковой [7]. Фильтровальная часть использовавшихся фильтров представляет собой стеклянное пористое вещество



Рис. 1. Пористая керамика



Рис. 2. Керамический фильтр

с размером мембран 4–10 мкм. Для предварительного макета были использованы два фильтра Шотта разного диаметра, которые состыковывались между собой, образуя замкнутую фильтрующую систему. Между пластинами стекла, размеры пор которых составляли 4–10 мкм, помещался слой углеродных нанотрубок. Увеличенное изображение пористого стекла представлено на рисунке 4. Для обеспечения замкнутости углеродные нанотрубки дополнительно помещались между слоями фильтровальной бумаги. Исследуемый продукт – водка «Выпьём за» – свободно вертикально протекал через созданный таким образом фильтр под действием силы тяжести. Количество фильтрующего углеродного наноматериала и объем спиртосодержащей жидкости, протекающей через изготовленный фильтр,

были выбраны в соответствии с полученными ранее результатами: 0,001 г УНТ для очистки 50 мл водки. Данные типы фильтров оказались достаточно эффективными для обеспечения свободного протекания через них водно-этанольной смеси без проникновения сквозь стекло углеродного наноматериала, что может быть объяснено случайным расположением пор в обложке.

Выполненные далее исследования качества очищаемого продукта с использованием методов молекулярной спектроскопии [9] и жидкостной хроматографии [10] (рис. 5, 6) подтвердили высокую степень очистки водки от примесей высокомолекулярных спиртов – сивушных масел: на спектрах отсутствуют пики, относящиеся к этим спиртам.

**Результаты титрования водки «Выпьём за»
различным количеством углеродных нанотрубок**

0,0004	0,00
0,0006	0,024
0,001	0,02
0,003	0,02
0,006	0,02
0,01	0,02
0,03	0,048
0,06	0,048
0,1	0,044
0,3	0,048
0,6	0,042
1,00	0,042
Масса нанотрубок, г	Объем вытвора HCl в эквивалентности



Рис. 3. Макет фильтра с пластинами из пористого стекла

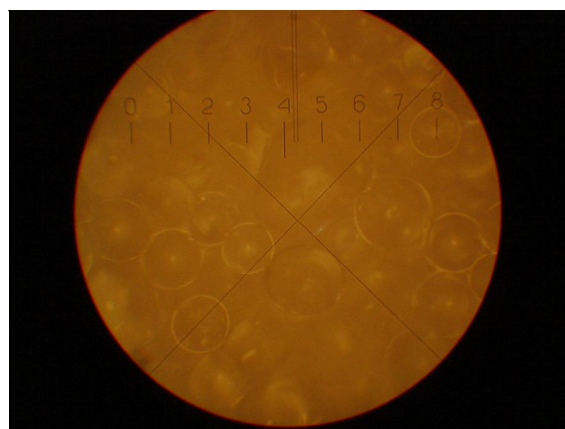


Рис. 4. Вид стеклянной пластинки с размерами пор 4–10 мкм при увеличении x 100

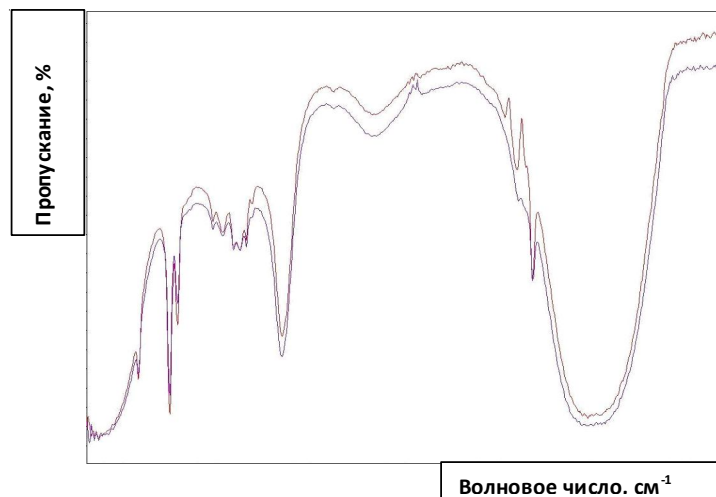
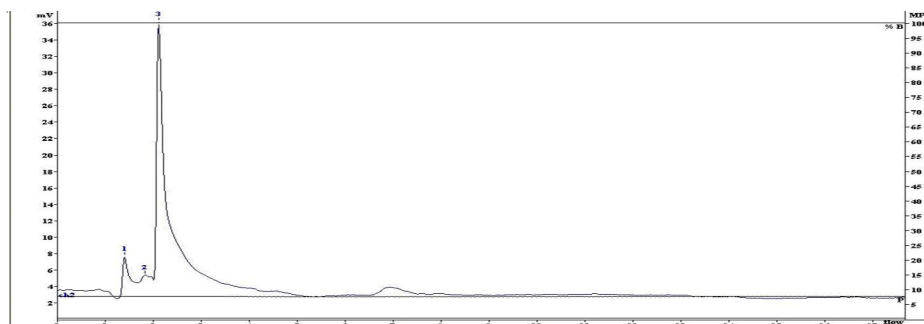


Рис. 5. ИК спектры водки «Выпьем за»: красный спектр – до очистки; фиолетовый спектр – после очистки пропусканием через фильтр с углеродными нанотрубками



а



б

Рис. 6. Хроматограммы водки «Выпьем за»: а) до очистки; б) после очистки пропусканием через фильтр с углеродными нанотрубками

Заключение

Выполненные экспериментальные исследования доказали, что обработка водно-этанольной смеси углеродными нанотрубками способствует уменьшению содержания сивушных масел и других примесных веществ, сохраняя

при этом содержание основного полезного компонента продукта – этилового спирта. Созданный и апробированный макет фильтра на основе углеродных нанотрубок, заключенных в оболочку из пористого стекла, может быть использован в качестве основы для создания промышленного фильтра. Дальнейшие исследования

будут направлены на создание макета фильтра с керамической оболочкой, меньшие размеры пор которого (по сравнению с порами стеклянной оболочки) могут обеспечить лучшую защиту очищаемого продукта от попадания в него углеродных наночастиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беркман, А. С. Пористая проницаемая керамика / А. С. Беркман. – М. : Госстройиздат, 1959. – 170 с.
2. Васильев, В. П. Аналитическая химия. Титриметрические и гравиметрические методы анализа : учебник / В. П. Васильев. – М. : Дрофа, 2002. – 295 с.
3. Гармаш, Е. П. Керамические мембраны для ультра- и микрофльтрации / Е. П. Гармаш, Ю. Н. Крючков, В. П. Павликов // Стекло и керамика. – 1995. – № 6. – С. 19–22.
4. ГОСТ Р 51355-99. Водки и водки особые. Общие технические условия. Государственный стандарт Российской Федерации. – М. : Госстандарт России, 2007. – 11 с.
5. Запороцкова, И. В. Перспективные наноматериалы на основе углерода / И. В. Запороцкова, Л. В. Кожитов, В. В. Козлов // Вестн. Волгogr. гос. ун-та. Сер. 10, Инновационная деятельность. – 2009–2010. – № 4. – С. 63–85.
6. Запороцкова, И. В. Сорбционная активность углеродных нанотрубок как основа инновационной технологии очистки водно-этанольных смесей / И. В. Запороцкова, Н. П. Запороцкова, Т. А. Ермакова // Вестн. Волгogr. гос. ун-та. Сер. 10, Инновационная деятельность. – 2011. – № 5. – С. 106–110.
7. Запороцкова, И. В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства / И. В. Запороцкова. – Волгоград : Из-во ВолГУ, 2009. – 490 с.
8. Исследование влияния углеродных нанотрубок на процесс очистки спиртосодержащих жидкостей / И. В. Запороцкова [и др.] // Вестн. Волгogr. гос. ун-та. Сер. 10, Инновационная деятельность. – 2009–2010. – № 4. – С. 42–51.
9. Казицына, Л. А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии в органической химии : учеб. пособие для вузов / Л. А. Казицына, Н. Б. Куплетская. – М. : Высш. шк., 1971. – 264 с.
10. Сычев, С. Н. Высокоэффективная жидкостная хроматография как метод определения фальсификации и безопасности продукции / С. Н. Сычев, В. А. Гаврилина, Р. С. Мурзалевская. – М. : ДеЛи принт, 2005. – 145 с.
11. Химическая энциклопедия / под ред. И. Л. Кнунянца. – М. : Советская энциклопедия, 1988.
12. Dresselhaus, M. S. / M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris // Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and application. – Springer-Verlag, 2000. – 464 p.
13. Zaporotzkova, I. V. Active properties of nanotubular carbon structures with respect to heavy organic molecules / I. V. Zaporotzkova // Nanoscience & nanotechnology-2011 : Book of abstract. Frascati National Laboratories INFN. Frascati, Sept. 19–24, 2011. – Frascati : INFN, 2011. – P. 101.
14. Zaporotzkova, N. P. Investigation of carbon nanotube activity to heavy organic molecules / N. P. Zaporotzkova, I. V. Zaporotzkova, T. A. Ermakova // Fullerenes and Atomic clusters. Abstracts of invited lectures & contributed papers. St.-Peterburg, July 4–8, 2011. – St.-Peterb., 2011. – P. 157.

THE FILTER ON THE BASIS OF CARBON NANOTUBES FOR PURIFICATION OF ALCOHOL-CONTAINING LIQUIDS

N.P. Polikarpova, I.V. Zaporotzkova, T.A. Ermakova, P.A. Zaporotzkov

Experiments on purification of alcohol-containing liquids by filtration and transmission methods are made, the mass fraction of carbon nanotubes leading to the best result is established. The filter model on the basis of a nanomaterial concluded in space between layers of porous glass is created, and its constructional features are defined.

Key words: carbon nanotubes, alcohol-containing liquids, adsorption, filter, porous glass, porous ceramics.