

# FILTRACJA NANOCZĄSTEK ZA POMOCĄ NANOWŁÓKNIN WYTWARZANYCH METODĄ ELEKTROPRZĘDZENIA

Andrzej KRUPA, Marcin LACKOWSKI, Anatol JAWOREK  
Instytut Maszyn Przepływowych PAN, ul. Fiszera 14, 80-952 Gdańsk  
[krupa@imp.gda.pl](mailto:krupa@imp.gda.pl)

## STRESZCZENIE

Filtracja nanocząstek i cząstek submikronowych jest ważnym problemem w przemyśle i ochronie zdrowia w większości systemów klimatyzacyjnych i wentylacyjnych. Problemem istniejącym w systemach klimatyzacyjnych jest obecność cząstek submikronowych zawierających zarodniki grzybów, bakterie, wirusy i smoły z dymu tytoniowego. Rozwiązaniem tego problemu może być zastosowanie filtrów nanowłókninowych. W pracy przedstawiono proces wytwarzania nanowłókninowych mat filtracyjnych o różnej grubości metodą elektroprzędzenia z materiału polimerowego oraz wyniki badań skuteczności odpylania cząstek submikronowych w postaci cząstek dymu papierosowego o średnicy około 1  $\mu\text{m}$  oraz nanocząstek  $\text{TiO}_2$  o średnicy poniżej 100 nm, wskazując na potencjalne zastosowania mat nanowłókninowych w systemach klimatyzacyjnych i wentylacyjnych. Sprawność usuwania cząstek submikronowych z przepływającego powietrza mierzona była w małym kanale laboratoryjnym i obliczona została na podstawie pomiaru koncentracji cząstek, mierzonych na wlocie i wylocie kanału pomiarowego. Koncentracja i rozkład wielkości cząstek mierzona była dwoma metodami – za pomocą analizatora wielkości cząstek typu LAP320 firmy TOPAS oraz metodą optyczną za pomocą mikroskopu. Wyniki eksperymentalne przedstawione w pracy pokazują, że nanowłókninowe maty filtracyjne charakteryzują się wysoką sprawnością filtracji dla nano i mikrocząstek przy spadku ciśnienia porównywalnym z filtrami HEPA.

### 1. Wstęp

Filtracja nanocząstek i cząstek submikronowych jest ważnym problemem w przemyśle i ochronie zdrowia oraz w większości systemów klimatyzacyjnych i wentylacyjnych. Problemem istniejącym w systemach klimatyzacyjnych jest obecność cząstek submikronowych zawierających zarodniki grzybów, bakterie, wirusy i smoły z dymu tytoniowego. Cząstki submikronowe niezależnie od ich źródła są bardzo niebezpieczne dla zdrowia ludzkiego ze względu na ich penetrację do dolnych dróg oddechowych. Cząstki w tym zakresie wielkości są szczególnie trudne do usunięcia z przepływu konwencjonalnymi metodami np. elektrofiltrami lub cyklonami. Rozwiązaniem tego problemu może być zastosowanie filtrów nanowłókninowych.

Najbardziej efektywną metodą wytwarzania nanowłóknin filtracyjnych jest metoda elektroprzędzenia (przędzenia elektrohydrodynamicznego) materiału polimerowego [1, 2]. Podstawą fizyczną procesu elektroprzędzenia jest wykorzystanie sił elektrycznych do wytwarzania naprężeń stycznych na powierzchni cieczy o dużej lepkości, zazwyczaj roztworu polimeru, wypływającej z dyszy kapilarnej. Pod wpływem tych naprężeń struga cieczy wyciąga się i po odparowaniu rozpuszczalnika formuje się cienkie włókno. Za pomocą techniki elektroprzędzenia można wytwarzać nanowłókninowe maty filtracyjne do usuwania zanieczyszczeń submikronowych z powietrza. Maty wytwarzane metodą elektroprzędzenia charakteryzują się dużą jednorodnością struktury i są zbudowane z włókien o jednakowej

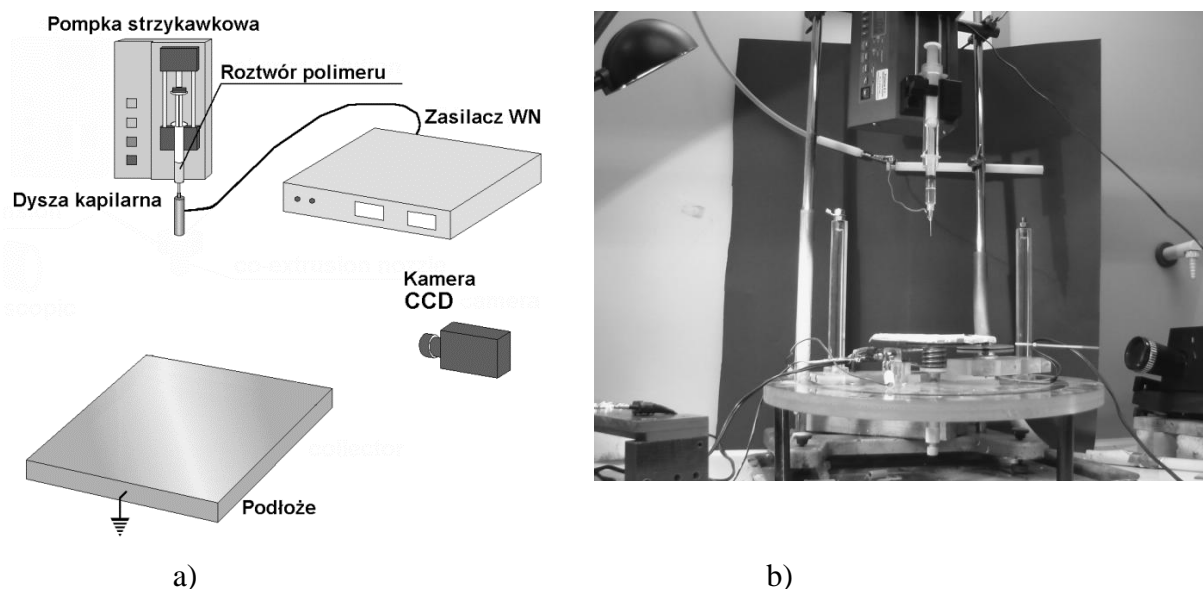
średnicy. Większość prac publikowanych na temat elektroprzędzenia dotyczy wytwarzania nanowłóknin dla różnych zastosowań nanotechnologicznych, ze wzrastającą liczbą aplikacji biotechnologicznych [3]. Ostatnio powstało szereg prac na temat wytwarzania membran nanokompozytowych do celów oczyszczania gazu [4-7].

Elektroprzędzenie (*electrospinning*) jest metodą wytwarzania nanowłóknin z roztworu polimeru (cieczy o dużej lepkości) wypływającego z dyszy kapilarnej, poprzez jego wyciąganie pod wpływem stycznego naprężenia elektrohydrodynamicznego powstającego w silnym polu elektrycznym. Podczas elektroprzędzenia, roztwór polimeru jest tłoczony do dyszy pod niskim ciśnieniem i ustabilizowanym natężeniem przepływu. Ciekła początkowo struga roztworu polimeru odparowuje w kontrolowanych warunkach (temperatura i wilgotność) w wyniku czego powstaje prawie suche włókno o średnicy 100-800 nm, które osadzone jest na uziemionym kolektorze tworząc włókninę. Prędkość nanowłókna polimerowego w czasie jego wyciągania wzrasta od 2 m/s do 200 m/s w zależności od fizycznych właściwości roztworu i warunków wytwarzania [7].

## 2. Wytwarzanie nanowłóknin filtracyjnych

Do badań wytworzono nanowłókniny polimerowe za pomocą metody elektroprzędzenia z roztworu polichlorku winylu (PVC firmy Aldrich) w mieszaninie dimetyloformamidu (DMF) i tetrahydrofuranu (THF) w stosunku masowym odpowiednio 1 g:5 g:5 g oraz z roztworu polifluorku winylidenu (PVDF firmy Aldrich) o stężeniu masowym 15% (0,9g PVDF) w mieszaninie 2,48 g DMAC (dimetylacetylamid) i 2,84 g acetonu. Oba roztwory otrzymane były poprzez mieszanie przez kilka godzin w temperaturze pokojowej za pomocą mieszadła magnetycznego.

Proces wytwarzania nanowłókniny przeprowadzono na stanowisku przedstawionym schematycznie na rys. 1a, a na rys.1b fotografię tego stanowiska.



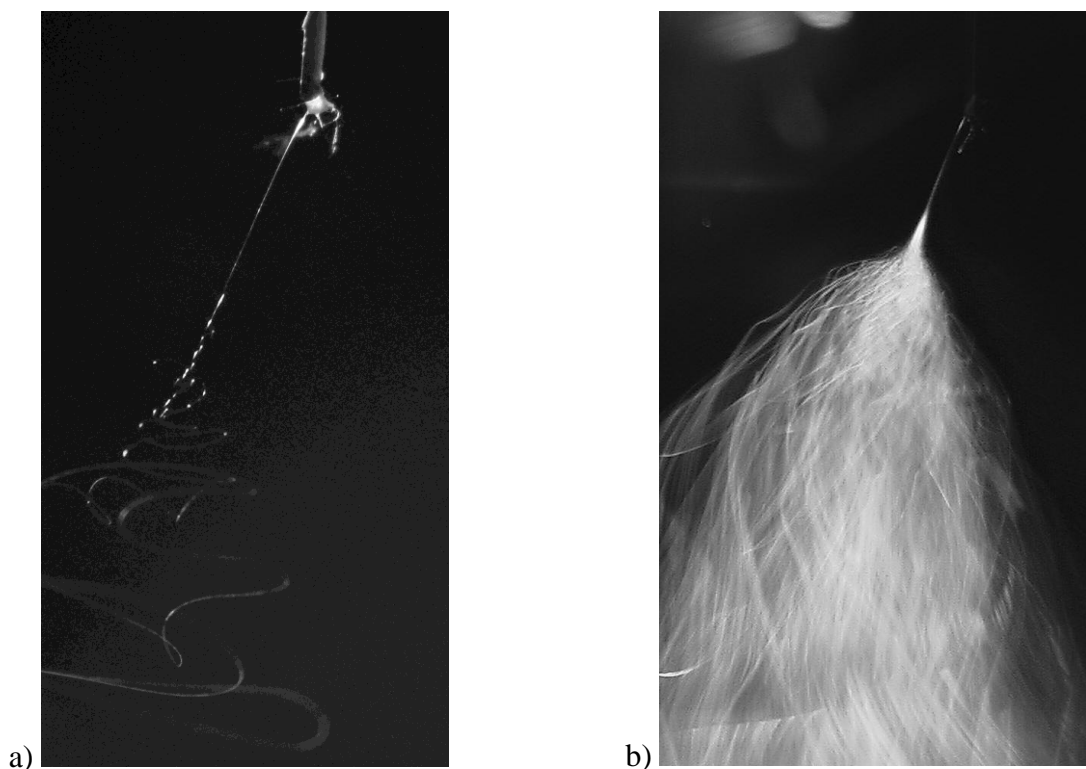
Rys.1. Stanowisko do wytwarzania nanowłóknin filtracyjnych: a) schemat, b) zdjęcie

W skład stanowiska wchodziły: pompka strzykawkowa Fusion 200 High Precision Dual Syringe Pump firmy Chemyx Inc., strzykawka trzejelementowa do pomp infuzyjnych o objętości 2 ml, dysza kapilarna o średnicy zewnętrznej 0,5 mm, zasilacz wysokonapięciowego SPELMANN SL300W/30kV/P o zakresie 0-30 kV oraz podłoże w postaci stolika

prostokątnego przesuwne w osiach x-y lub stolika obrotowego, na którym osadzana była warstwa nanowłkniny. Elementy tego stanowiska umieszczono w dygestorium. Stoliki przesuwany lub obrotowy zastosowano w celu uzyskania równomiernej warstwy nanowłkniny. Innym możliwym rozwiązaniem jest zastosowanie wirującego bębna, na którym osadzone jest włókno polimerowe wytwarzane w procesie elektroprzędzenia. We wszystkich przypadkach podłoże jest uziemione.

Proces elektroprzędzenia PVC i PVDF odbywał w temperaturze pokojowej w powietrzu przy wilgotności względnej 45-50%. Napięcie zasilania dyszy wynosiło +12 kV w przypadku PVC i +14 kV w przypadku PVDF. Odległość dyszy kapilarnej od podłoża wynosiła 12 cm. Natężenie przepływu roztworu polimeru wynosiło 1 ml/h.

Zdjęcia włókna polimerowego wypływającego z dyszy kapilarnej pod wpływem naprężenia stycznego sił elektrycznych uzyskane w świetle lampy stroboskopowej o czasie błysku 3  $\mu$ s przedstawiono na rys. 2a, a zrobione w świetle ciągłym na rys. 2b. Z przedstawionych fotografii wynika, że obraz stożka rozpylania w świetle ciągłym utworzony jest przez pojedyncze powyginane włókno polimerowe.



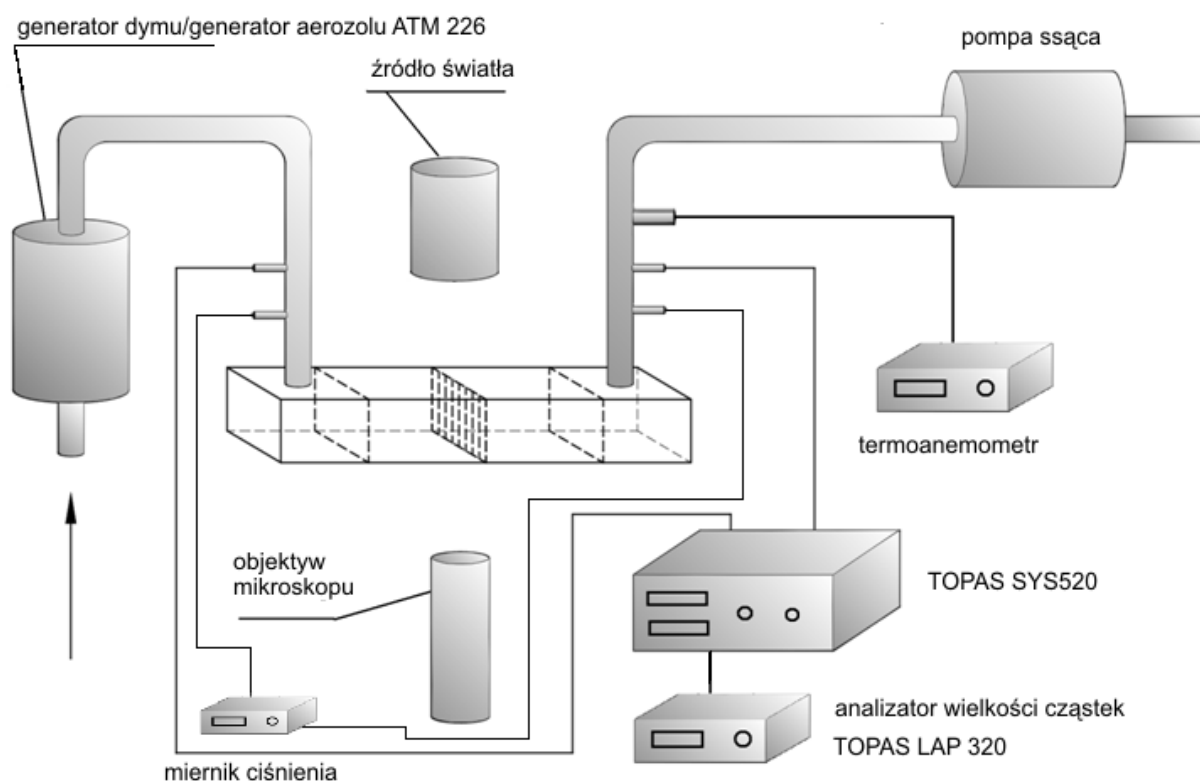
Rys. 2. Widok włókna PVC wypływającej z dyszy w procesie elektroprzędzenia:  
a) pojedyncze włókno PVC fotografowane w świetle lampy stroboskopowej (czas 3  $\mu$ s),  
b) pojedyncze włókno PVC fotografowane w świetle ciągłym (czas 1/50 s)

W celu wytworzenia włókniny filtracyjnej o wymaganych parametrach mechanicznych, nanowłkninę osadzono na podłożu wykonanym z metalowej siatki, rozciągniętej na ramce o wymiarach 15x15mm, przystosowanej do badania w małym kanale przepływowym pod mikroskopem optycznym. Zastosowana siatka wzmacnia strukturę włókniny, co umożliwia zastosowanie jej jako filtru odpylającego np. w kanałach wentylacyjnych. Wytworzono włókniny różniące się grubością, zależną od czasu nanoszenia, który wynosił 8, 16 i 24 min oraz natężenia przepływu przedzonego polimeru. Średnica wyprodukowanych nanowłókien

PVC była w zakresie 600 do 800 nm, a PVDF 400 do 600 nm. Po zakończeniu procesu elektrorozpylania maty były suszone w suszarce próżniowej. Morfologię nanowłókniny polimerowej badano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego typu Zeiss EVO-40 i mikroskopu optycznego NIKON Eclipse TS-100F.

### 3. Pomiar właściwości filtracyjnych nanowłóknin polimerowych

Sprawność usuwania cząstek submikronowych z przepływającego powietrza mierzona była w małym kanale laboratoryjnym na stanowisku przedstawionym na rys. 3. Sprawność odpylania obliczona została na podstawie pomiaru koncentracji cząstek mierzonych na wlocie i wylocie kanału pomiarowego. Koncentracja i rozkład wielkości cząstek mierzona była dwoma metodami za pomocą analizatora wielkości cząstek typu LAP320 firmy TOPAS oraz metodą optyczną za pomocą mikroskopu. W badaniach eksperymentalnych badano usuwanie cząstek dymu papierosowego o średnicy około 1 $\mu$ m oraz zawieszonych nanocząstek TiO<sub>2</sub> o średnicy powyżej 100nm.



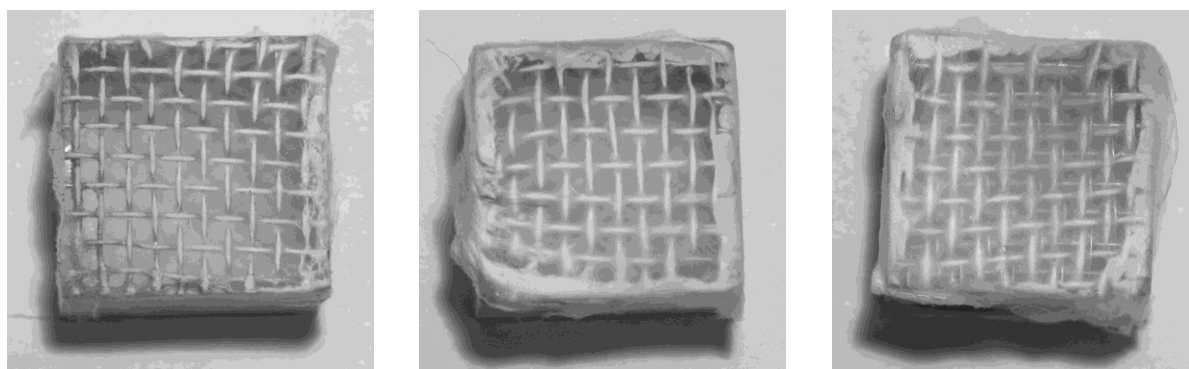
Rys. 3. Schemat stanowiska do pomiaru właściwości filtracyjnych nanowłókniny polimerowej

Nanowłókninowa mata filtracyjna zamontowana w małym kanale o przekroju porzecznym wymiarach 15x15 mm była umieszczony pod mikroskopem optycznym NIKON Eclipse TS-100F, w celu obserwacji deformacji nanowłókniny. Mierzono spadek ciśnienia na matach filtracyjnych o różnych grubościach w zależności od natężenia przepływu powietrza. Prędkość przepływu powietrza mierzono za pomocą termooanemometru TSI 8455.

Optyczna metoda pomiaru sprawności odpylania opiera się na pomiarze koncentracji cząstek w kanale przed filtrem nanowłókninowym i poniżej za pomocą mikroskopu

optycznego. Metoda opiera się na pomiarze ekstynkcji światła przez kamerę CCD NIKON DS1 zamontowaną w mikroskopie. Metoda optyczna była używana przy badaniu odpylania dymu papierosowego. Filtracyjna mata nanowłókninowa była badana pod mikroskopem SEM ZEISS EVO 40 przed i po eksperymencie, aby określić jakościowo wpływ osadzonych cząstek na morfologię filtru nanowłókninowego.

Do badania sprawności odpylania wykorzystano również analizator wielkości cząstek typu LAP320 firmy TOPAS GmbH. Analizator ten mierzy rozkład wielkości cząstek pyłu zliczając i określając wielkość mierzonej pojedynczej cząstki poprzez pomiar rozpraszanego przez nią światła (Near Forward Light Scattering). Wykorzystano w układzie przełącznik, który przełączał miejsce poboru cząstek z punktu przed filtrem nanowłókninowym i z punktu za filtrem. Jako cząstki testowe wykorzystano nanocząstki  $\text{TiO}_2$  wytworzone podczas rozpylania zawiesiny  $\text{TiO}_2$  o stężeniu masowym 0,05% w metanolu za pomocą generatora aerozolu.



a) siatka 1: 8 min

b) siatka 2: 16 min

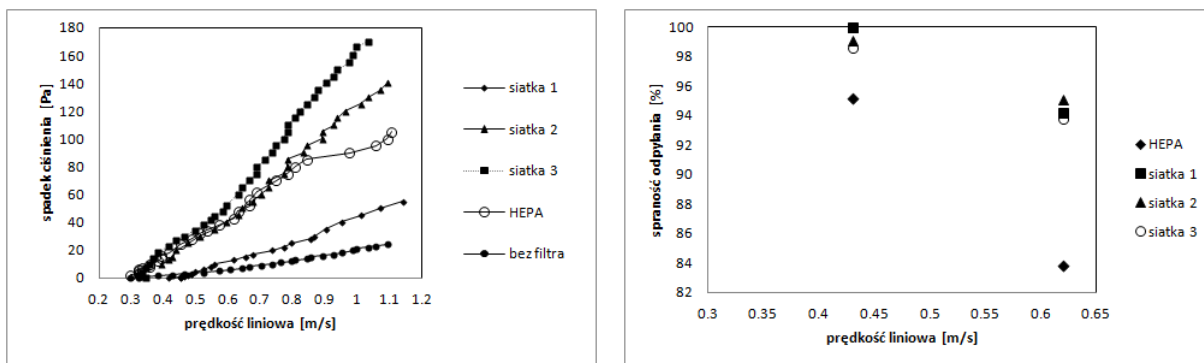
c) siatka 3: 24 min

Rys. 4. Fotografie ramek z nanowłókninową matą filtracyjną PVC o trzech różnych grubościach określonych przez różne długości czasu nanoszenia

#### 4. Wyniki pomiarów

Zmierzony spadek ciśnienia na nanowłókninowej macie filtracyjnej PVC o trzech różnych grubościach i sprawność odpylania dymu papierosowego wyznaczoną metodą optyczną przedstawiono na rys. 5.

Spadek ciśnienia na filtrze jest liniową funkcją prędkości gazu, co wskazuje na lekki charakter przepływu powietrza przez matę nanowłókninową. Sprawność odpylania maty nanowłókninowej jest wyższa niż zmierzonego dla porównania filtru HEPA (rys. 5b), przy podobnym spadku ciśnienia. Różnica w sprawności odpylania pomiędzy filtrem nanowłókninowym a filtrem HEPA wzrasta z narastającą prędkością przepływu. Nanowłókninowa mata filtracyjna oferuje lepsze parametry pracy, na przykład niższy spadek ciśnienia, niż tradycyjne filtry i wyższą lub podobną sprawność odpylania cząstek dymu o wielkościach cząstek mniejszych od  $1\mu\text{m}$ .

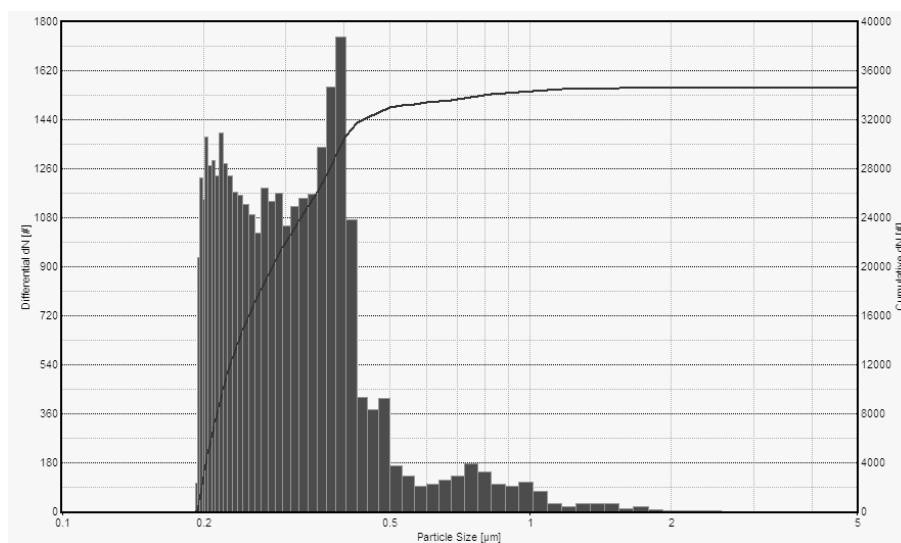


a)

b)

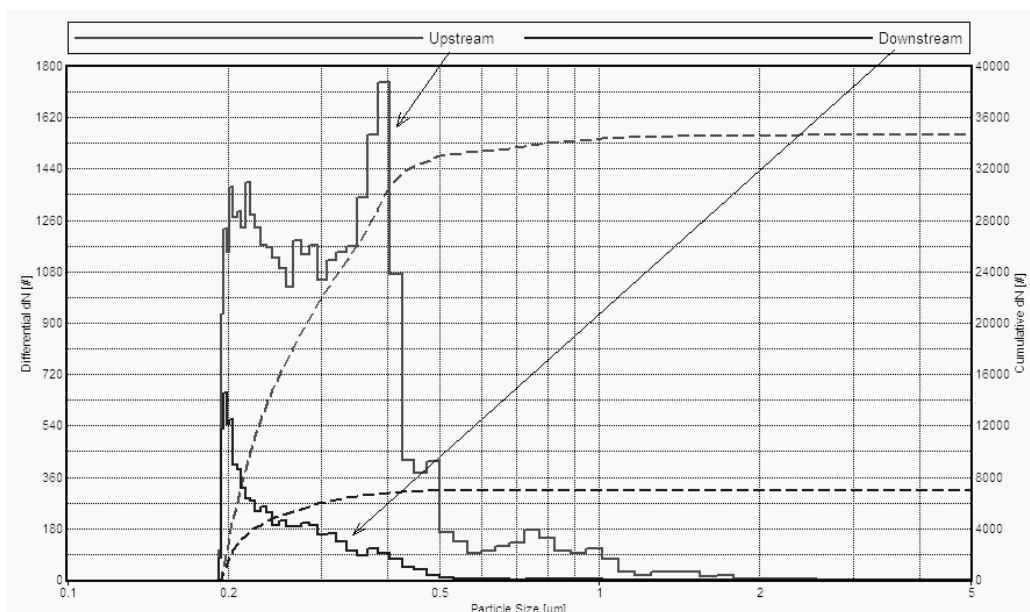
Rys. 5. Spadek ciśnienia a) i sprawność odpylania b) dymu papierosowego mierzona metodą optyczną. Siatka z nanowłókninową matą filtracyjną o trzech różnych grubościach określonych przez różne długości czasu nanoszenia: siatka 1: 8 min , siatka 2: 16 min, siatka 3: 24 min

Sprawność odpylania filtra nanowłókninowego z PVDF zmierzono za pomocą analizatora wielkości cząstek typu LAP320. Jako cząstki testowe wykorzystano nanocząstki  $\text{TiO}_2$  wytworzone podczas rozpylania zawiesiny  $\text{TiO}_2$  o stężeniu masowym 0,05% w metanolu. Przykładowy rozkład wielkości cząstek  $\text{TiO}_2$  wytworzonych podczas rozpylania zawiesiny w metanolu przedstawiono na rys. 6. Średnia średnica cząstek wynosi 300 nm. Są to cząstki mniejsze niż cząstki dymu papierosowego.



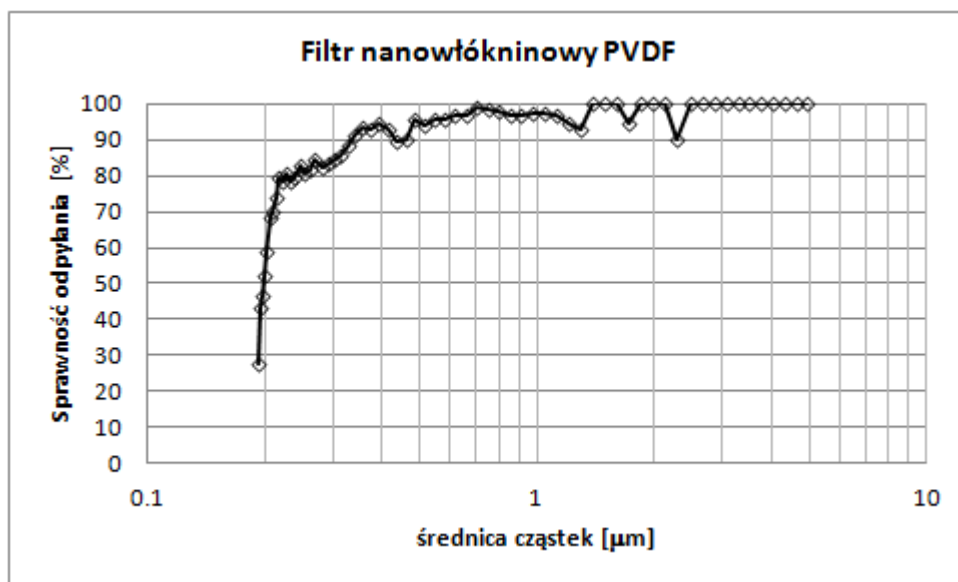
Rys. 6. Rozkład wielkości cząstek  $\text{TiO}_2$  wytworzonych podczas rozpylania zawiesiny o stężeniu wagowym 0.05% nanocząstek  $\text{TiO}_2$  w metanolu.

Przykładowe rozkłady wielkości cząstek  $\text{TiO}_2$  zmierzone przed filtrem nanowłókninowym z PVDF i za filtrem przedstawiono na rys. 7.



Rys. 7. Przykładowe widma wielkości cząstek  $\text{TiO}_2$  zmierzone przed filtrem (*upstream*) i za filtrem (*downstream*) za pomocą miernika wielkości cząstek TOPAS LAP 320. Filtr nanowłókninowy z PVDF. Czas wytwarzania 24 min.

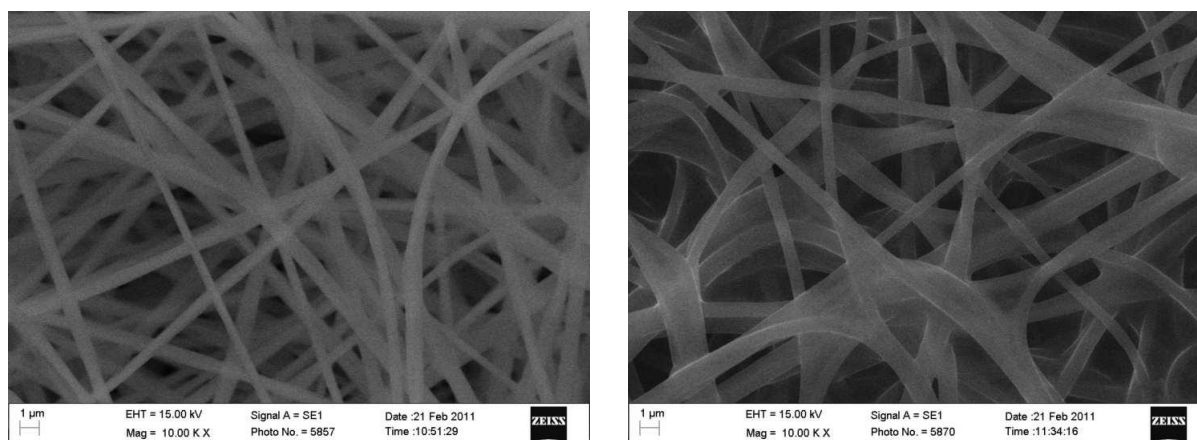
Wyznaczona eksperymentalnie charakterystyka filtra nanowłókninowego z PVDF w zakresie wielkości cząstek 100 nm do 5  $\mu\text{m}$  przedstawiona jest na rys. 8. Sprawność odpylania filtra nanowłókninowego z PVDF w zakresie wielkości cząstek powyżej 300 nm jest wyższa od 90% przy prędkości przepływu 1 m/s.



Rys. 8. Sprawność odpylania filtra nanowłókninowego z PVDF. Czas wytwarzania 24 min. Cząstki testowe  $\text{TiO}_2$ . Prędkość przepływu powietrza 1 m/s.

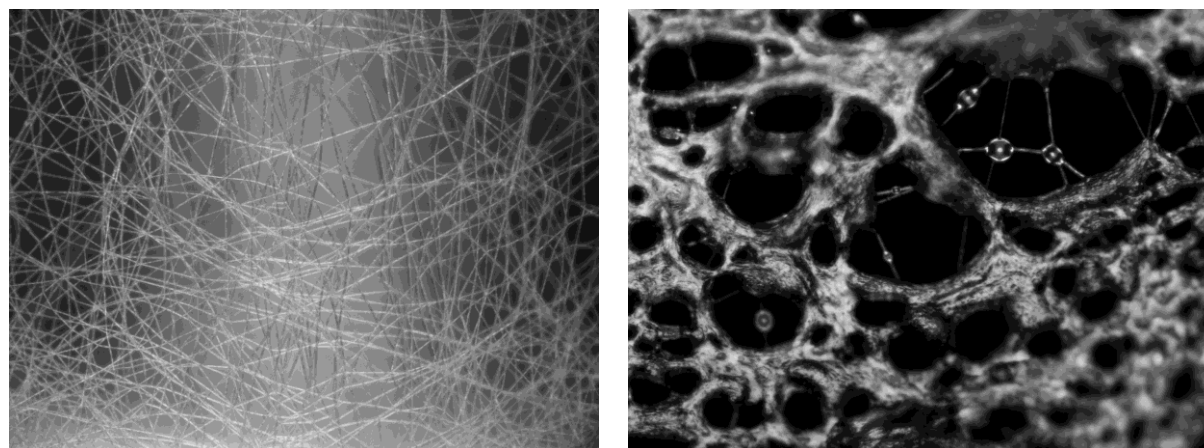
Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu elektronowego SEM maty filtracyjnej z nanowłókniny PVC przedstawione są na rys. 9. Na rys. 9a) przedstawiono czysty filtr nanowłókninowy, a na rys. 9b) obraz filtra zużytego w procesie oczyszczania powietrza z

dymu papierosowego. Z uwagi na to, że dym papierosowy składa się głównie z cząstek złożonych z substancji stałych i ciekłych, włókna w procesie filtrowania pokrywane są przez cienki film zbudowany ze smół, które zwilżyły włókninę, po czym odparowały w próżni mikroskopu SEM. Widoczne są na zdjęciu cienkie membrany łączące poszczególne włókna.



a) b)  
Rys. 9. Zdjęcie z mikroskopu elektronowego SEM maty filtracyjnej z nanowłókniny PVC:  
a) czysty filtr, b) filtr pokryty dymem papierosowym

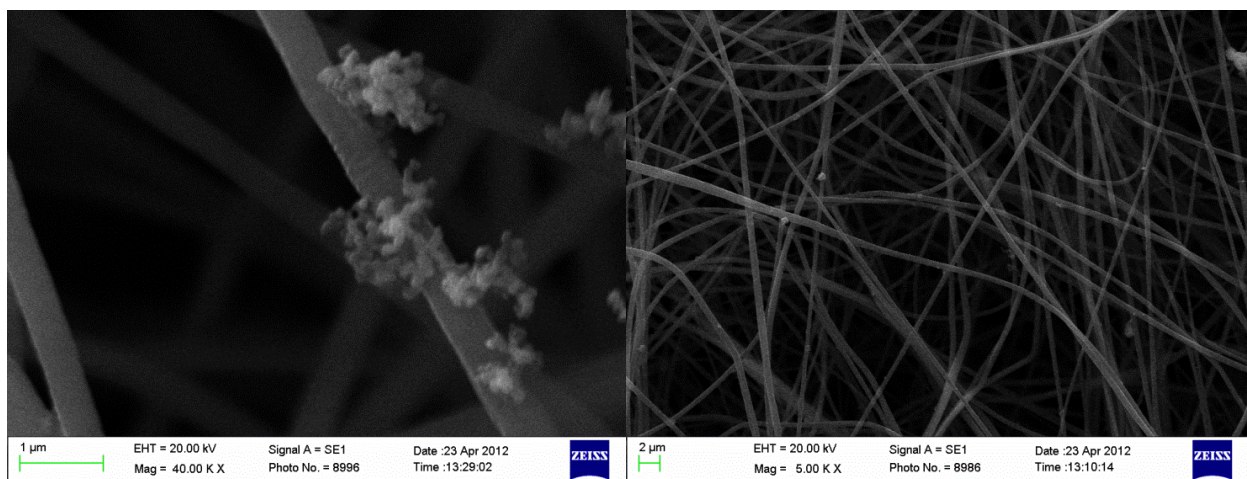
Zdjęcia tej samej maty filtracyjnej z PVC wykonane za pomocą mikroskopu optycznego NIKON Eclipse TS-100F przedstawione są na rys.10. Rysunek 10 a) przedstawia obraz czystej nanowłókniny, a rys. 10 b) obraz filtru z osadzonym dymem papierosowym. Obraz z mikroskopu optycznego różni się od obrazu z mikroskopu SEM. Cząstki dymu gęsto pokrywają włókna, a pomiędzy włóknami można zauważyć zawieszane krople cieczy. Różnice pomiędzy zdjęciami na rys. 9b) i 10b) wynikają z powodu odparowania cieczy w próżni mikroskopu SEM.



a) b)  
Rys. 10. Zdjęcie z mikroskopu optycznego maty filtracyjnej z nanowłókniny PVC:  
a) czysty filtr, b) filtr pokryty dymem papierosowym

Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu elektronowego SEM maty filtracyjnej z nanowłókniny PVDF zanieczyszczonej cząstkami stałymi  $\text{TiO}_2$  przedstawione są na rys 11. Cząstki stałe tworzą drobne aglomeraty przyłączone siłami adhezji do powierzchni włókien.





a)

powiększenie 40 000 x

b)

powiększenie 5 000 x

Rys. 11. Zdjęcie maty filtracyjnej z nanowłókniny PVDF z cząstkami  $\text{TiO}_2$ :

a), b), c) z mikroskopu elektronowego SEM,

d) z mikroskopu optycznego Nikon Eclipse TS-100F

## 5. Podsumowanie

Przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych właściwości filtracyjnych mat nanowłókninowych. Nanowłókninowe maty filtracyjne o dużej porowatości wytwarzane metodą elektroprzędzenia polimerów składają się z jednorodnych włókien o średnicy od 400 do 800 nm w zależności od rodzaju polimeru. Maty filtracyjne produkowane metodą elektroprzędzenia są jednorodne i złożone z jednorodnych nanowłókien o jednakowej średnicy co powoduje jednakowy rozkład ciśnienia na całej powierzchni filtru.

Wyniki badań eksperymentalnych pokazują, że nanowłókninowe maty filtracyjne mają wysoką skuteczność odpylania dla nano- i submikronowych cząstek, lepszą niż filtry HEPA. Spadek ciśnienia na nanowłókninowych matach filtracyjnych jest podobny jak dla filtrów HEPA.

*Praca została sfinansowana przez Ministerstwo Nauki I Szkolnictwa Wyższego w projekcie badawczym PB 4169/T02/2009/37.*

## Literatura

1. Doshi J., Reneker D.H.: Electrospinning process and application of electrospun fibers., J. of Electrostat. 1995, 35, 151-160
2. Ramakrishna S., Fujihara K., Teo W.E., Lim T.Ch., Ma Z.: An introduction to electrospinning and nanofibers. World Scientific, 2005, Singapore
3. Teo W.E., Ramakrishna S.: A review on electrospinning design and nanofibre assemblies Nanotechnology 2006, 17, R89
4. Ramakrishna S., Fujihara K., Teo W.E., Yong T., Ma Z., Ramaseshan R.: Electrospun nanofibers: solving global issues. Materials Today 2006, 9 March, 40

5. Jaworek A., Krupa A., Lackowski M., Sobczyk A.T., Czech T., Ramakrishna S., Sundarrajan S., Pliszka D.: Nanocomposite fabric formation by electrospinning and electro spraying technologies J. Electrostatics 2009, 67, 435
6. Jaworek A., Krupa A., Lackowski M., Sobczyk A.T., Czech T., Ramakrishna S., Sundarrajan S., Pliszka D.: Electrospinning and electro spraying techniques for nanocomposite non-woven fabric production. Fibers and Textiles in Eastern Europe 2009, 17, 77
7. Sundarrajan S., Pliszka D., Jaworek A., Krupa A., Lackowski M., Ramakrishna S.: A novel process for the fabrication of nanocomposites membranes. Journal of Nanoscience and Nanotechnology 2009, 9, 444.