

PA 6 und PVDF Nanofasern für industrielle Filteranwendungen

Schneiders, Thomas; Beek, Leonie; Nguyen, Thi Hai Anh; Gries, Thomas

Korrespondenzautor: Thomas Schneiders, Institut für Textiltechnik der RWTH Aachen University, Otto-Blumenthal-Straße 1, 52074 Aachen

Abstract

Industrielle Staubfilteranlagen weisen häufig das Problem auf sehr schnell zu Verstopfen und aufgrund von Tiefenpenetration der Partikel in den textilen Filter nur schwer rückgereinigt werden zu können. Dies führt in der Anwendung zu einem hohen Druckverlust, einem hohen Energieverbrauch und geringen Standzeiten. Nanofasern bieten aufgrund der geringen Faserdurchmesser eine hohe spezifische Oberfläche und bei gleichem Materialverbrauch damit kleinere Porengrößen in Vliesstrukturen. Außerdem wird der Filtermechanismus von Tiefenfiltration zu Oberflächenfiltration verschoben wodurch die Rückreinigung vereinfacht wird. Daher werden in dieser Arbeit herkömmliche Filtervliesstoffe im Elektrosponning-Verfahren mit Nanofasern beschichtet. Polyamid 6 und Polyvinylidenfluorid werden zu Fasern mit Durchmessern zwischen $0,62 \pm 0,13 \mu\text{m}$ und $1,00 \pm 0,16 \mu\text{m}$ hergestellt. Außerdem kann eine Verringerung der mittleren Porengröße und Luftdurchlässigkeit der beschichteten Substrate und damit eine Eignung für den Einsatz in industriellen Filteranlagen gezeigt werden.

1. Einleitung

Luftfiltersysteme werden in allen Industriezweigen eingesetzt, um die Qualität der zugeführten Luft zu kontrollieren oder die Verschmutzung der Umwelt durch Abluft zu verhindern. So nutzen beispielsweise Unternehmen des produzierenden und verarbeitenden Gewerbes, wie Gießereien, der Keramikverarbeitung oder der Reifenherstellung, Luftfilter, um die Luft zu entstauben, aber auch Branchen wie die Lebensmittelindustrie, in denen eine besonders hohe Produktqualität und -reinheit (gemäß der Wirksamkeitsklassifizierung nach ISO 16890) gefordert ist. Grobe Stäube und Verunreinigungen in der Luft und kleinste Partikel wie Feinstaub oder auch Mikroorganismen und Mikroben werden aus der Ab- oder Zuluft herausgefiltert. [SKD+10; KSN12]

In Verbrennungs- und Industrieanlagen entfernen Entstaubungsanlagen Partikel mit einer Korngröße zwischen $0,1$ und $1000 \mu\text{m}$ aus der Abluft der Prozesse, bevor diese in die Umwelt abgegeben wird. In diesen Anlagen werden Filter in Schlauchform mit einer Mikrofasermembran aus reiner Zellulose oder einem Mischpapier aus Zellulose und Polyester verwendet. Mit Hilfe von Druckluft werden die Partikel in den Filter gepresst und aus der Luft gefiltert. (Siehe Abbildung 1) [SKD+10; KSN12]

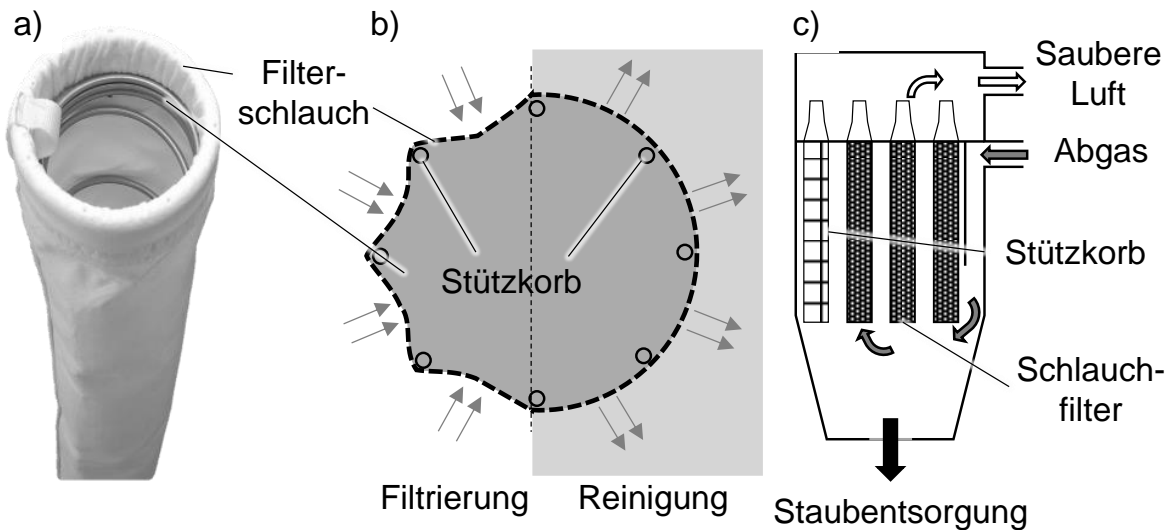


Abbildung 1: a) Schlauchfilter auf Stützkorb für Entstaubungsanlagen; b) Schematischer Querschnitt durch einen Schlauchfilter während der Filtration (links) und der Abreinigung (rechts); c) Schlauchfilter eingebaut in eine schematische Entstaubungsanlage. Das Abgas wird angesaugt, durch den Filterschlauch gefiltert und die gefilterten Partikel werden nach der Abreinigung über den Schacht am Boden entsorgt. [Tss22; Wik22]

Bei Filtern dieser Art erfolgt die Filtration über die gesamte Tiefe des Vlieses, und die Partikel werden innerhalb des Vlieses zurückgehalten (siehe Abbildung 2 links). Diese Wirkungsweise wird als Tiefenpenetration bezeichnet und weist bei Staubabscheideranwendungen einige Defizite auf: [SKD+10; KSN12; AGZ+18; GH04]

- Niedriger Anfangswirkungsgrad: Neue, saubere Filter haben niedrige Wirkungsgrade und erreichen den Zielwirkungsgrad erst, wenn der Filter bereits weitgehend verstopft ist.
- Hoher Druckabfall und Energieverbrauch: Da die Filter mit zunehmender Tiefe verstopfen, wird mehr Energie benötigt, um die zu reinigende Luft durch den Filter zu bewegen. Dies führt zu einem hohen Energieverbrauch über die Lebensdauer.
- Keine vollständige Reinigung: Die in der Tiefe der Membran eingeschlossenen Partikel können auch durch Druckluftabreinigung nicht vollständig entfernt werden. Die Filter bleiben nach der Abreinigung weitgehend verstopft (über die Erhöhung des Zielwirkungsgrades hinaus, vgl. Punkt 1).
- Kurze Standzeit: Aufgrund der unzureichenden Abreinigung solcher Filter müssen sie bei zu hohem Druckverlust frühzeitig ausgetauscht werden.

Filter, die auf Oberflächenfiltration basieren, können diese Defizite beheben. Die Partikel werden aufgrund kleinerer Poren bereits an der Oberfläche des Filters abgeschieden, und es bildet sich kein Filterkuchen in der Tiefe des Materials (siehe Abbildung 2 rechts). Solche

Materialien haben bereits zu Beginn einen hohen Filterwirkungsgrad und zeigen im Laufe der Zeit kaum einen Anstieg des Druckabfalls. Da sich die Partikel nur an der Oberfläche ablagern, lassen sich diese Filter zudem leicht und fast vollständig mit Druckluft abreinigen. Dies führt zu einer verlängerten Filterstandzeit bei erhöhter Filtereffizienz und geringerem Energieverbrauch. Filter, die auf dem Phänomen der Oberflächenfiltration basieren, haben deutliche Vorteile gegenüber herkömmlichen Filtern, die über die Tiefenwirkung funktionieren. Daher werden in dieser Arbeit Nanofasern aus den Materialien Polyamid 6 (PA 6) und Polyvinylidenfluorid (PVDF) mittels Elektrosponning hergestellt und auf ein herkömmliches Filtervlies aufgetragen und der Effekt auf Luftdurchlässigkeit und Porengröße untersucht, um dann in nachfolgenden Schritten die Filtereffizienz und den Filtermodus auswerten zu können. [AGZ+18; ZHW+17; SKD+10]

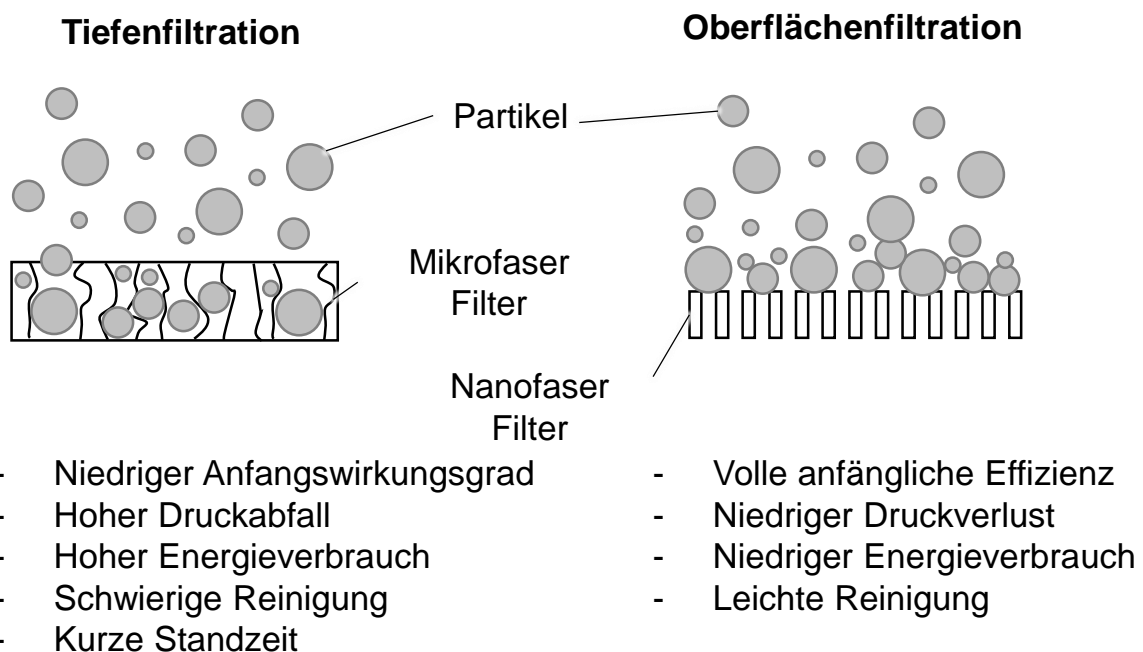


Abbildung 2: Vergleich der Tiefenbelastung eines Mikrofaserfilters und der Oberflächenfiltration eines Nanofaserfilters [GH04]

2. Materialien und Methoden

Für das Elektrosponning werden die ausgewählten Polymere mit Lösungsmitteln in Lösung gebracht und diese dann anschließend in Nanofaservliese versponnen und als Beschichtung direkt auf Filtervliesen als Substrat abgelegt. Anschließend werden die Proben mittels Rasterelektronenmikroskop (REM), Porometer und einer Luftdurchlässigkeitsprüfung untersucht.

2.1. Materialien

Für die Herstellung von Nanofasern werden PA 6 von Sigma Aldrich Corporation (St. Louis, USA) und PVDF von Solvay AG (Brüssel, Belgien) als Polymere verwendet. Bei den

Substraten werden ein Polypropylen-Vliesstoff (PP) mit 50 g/m² von der P. Glatzeder GmbH (Detmold, Deutschland) und ein Polyester-Vliesstoff (PES) von LEO's Nachfolger GmbH (Unterensingen, Deutschland) verwendet. Als Lösungsmittel für PA 6 wird Ameisensäure und für PVDF Dimethylacetamid (DMAc) und Aceton (alle drei Lösungsmittel von Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, Deutschland) genutzt.

2.2. Elektrospinning und Spinnvorbereitung

Die Polymere werden 12 Stunden lang in einem Vakuumofen bei 40°C getrocknet. Für PA 6 wird eine Polymerkonzentration von 24 Gew.-% und für PVDF eine Polymerkonzentration von 13 Gew.-% mit einer Mischung aus DMAc/Aceton von 1:1 verwendet. Die Lösungen werden mittels Magnetrührer homogenisiert. Die Nanofasern werden mit einer Elektrospinanlage vom Typ Fluidnatek LE-500 (Bioinicia, Sevilla, Spanien) hergestellt und mit einem rotierenden Trommelkollektor auf die Substrate aufgetragen (siehe Abbildung 3).

Die Spinnparameter sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Spinnzeit wird an die Polymerkonzentration und die Flussrate der Polymerlösung angepasst, um die gleiche Polymermasse für PA 6 und PVDF auf den Substraten zu erreichen.

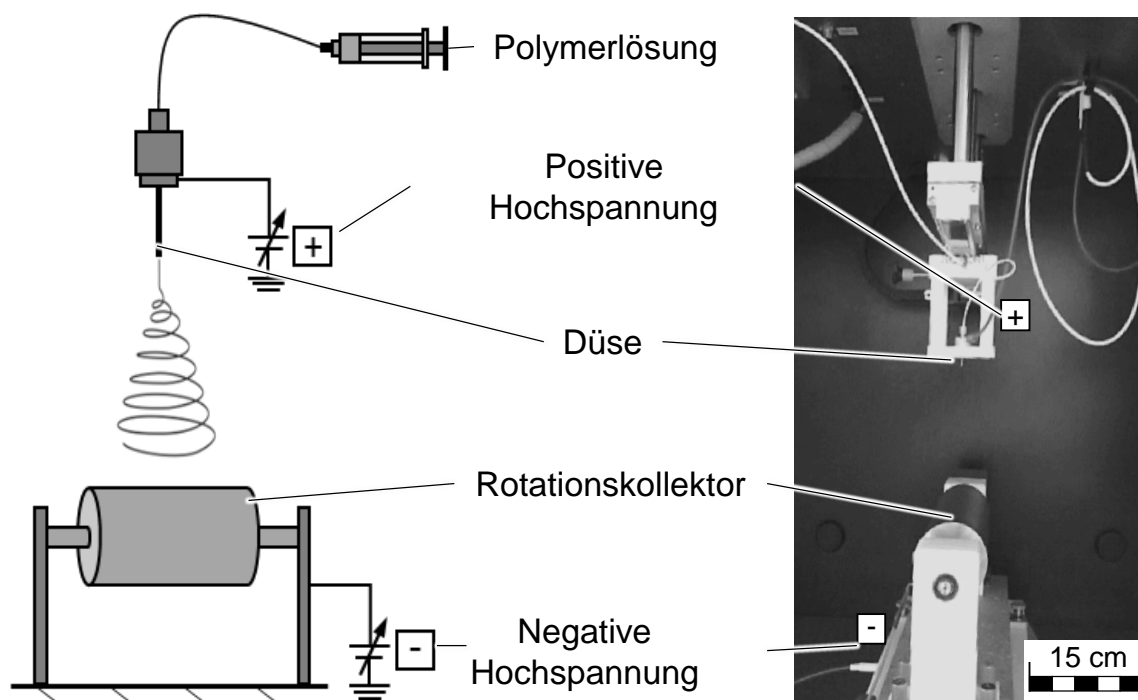


Abbildung 3: Elektrospinanlage Fluidnatek LE-500 mit einem rotierenden Trommelkollektor zur Beschichtung von Substraten. [Sch23]

Tabelle 1: Elektrospinparameter für PA 6 und PVDF zur Beschichtung von Filtersubstraten aus PES und PP

Parameter	Wert PA 6	Wert PVDF
Flussrate	0,25 ml/h	0,5 ml/h
Düsendurchmesser	0,6 mm	0,4 mm
Düse-Kollektor-Abstand	20 cm	15,5 cm
Spannung	+20 kV/-30kV	+18 kV/geerdet
Temperatur	30°C ± 1°C	20°C ± 1°C
Rel. Luftfeuchtigkeit	30% ± 2%	30% ± 2%
Spinnzeit	90 min	135 min

2.3. Untersuchungsmethoden

Die Morphologie der Nanofasern wie Faserdurchmesser oder Gleichmäßigkeit wird mit einem Rasterelektronenmikroskop bewertet. Dazu wird ein REM des Typs FlexSEM 1000II und das TM3030 Plus Tischmikroskop (beide K. K. Hitachi Seisakuscho, Chiyoda, Japan) verwendet. Die Datenauswertung erfolgt mit der Software Leica Application Suite 3.8 (Leica Microsystems GmbH, Wetzlar, Deutschland). Für die Faserdurchmesser werden mindestens drei Messungen auf drei verschiedenen Bildern pro Probe durchgeführt (n = 10 Messpunkte pro Vliesstoff).

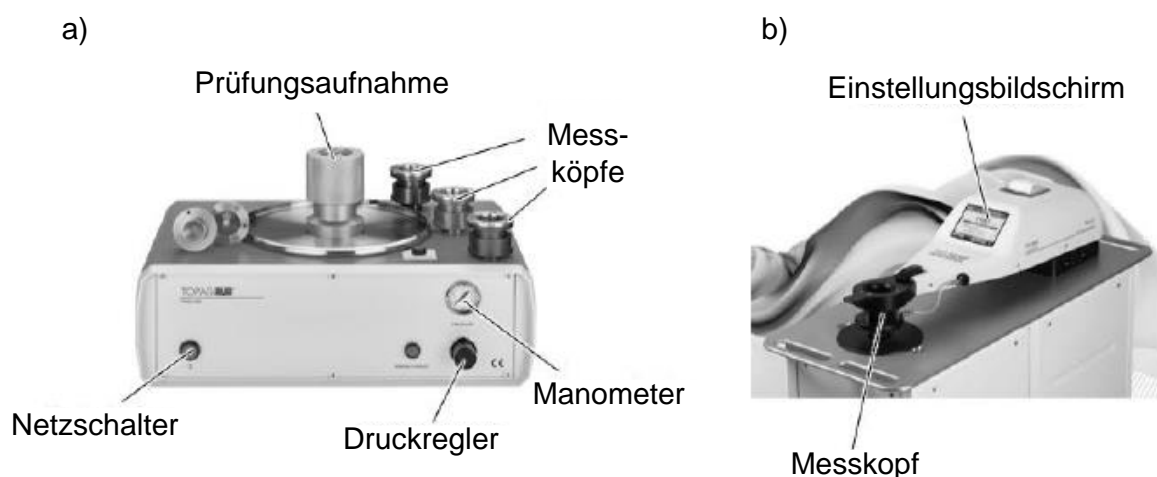


Abbildung 4: a) TOPAS Pore Size Meter PSM 165 zur Messung der Porengrößenverteilung; b) FX 3300 LabAir zur Messung der Luftdurchlässigkeit von textilen Strukturen.

Als Parameter für die Bewertung der Filtrationseffizienz werden die Porengrößenverteilung und die Luftdurchlässigkeit untersucht. Die Porengrößenverteilung ermöglicht die Bewertung von Filtrationsmechanismen wie Sieb- und Abfangeffekten sowie die Veränderung durch die Nanofaserbeschichtung. Der Luftstrom über einen steigenden Druck wird im trockenen und nassen Zustand gemessen und daraus die Porengrößenverteilung berechnet. Für diese Messungen wird ein TOPAS Pore Size Meter PSM 165 der Topas GmbH (Dresden, Deutschland) verwendet. Die Luftdurchlässigkeit ist ein Maß, das den Druckabfall über eine Membran annähert. Die nicht beschichteten Proben werden als Referenz verwendet, um die Einflüsse der Nanofaserbeschichtung zu evaluieren. Ein FX 3300 LabAir von TEXTTEST Instruments AG (Schwerzenbach, Schweiz) wird für die Luftdurchlässigkeitstests verwendet. Die beiden Versuchsaufbauten sind in Abbildung 4 dargestellt.

3. Resultate

Das Elektrospinnen ergibt für PA 6 auf PES-Substraten einen Faserdurchmesser von $0,76 \pm 0,24 \mu\text{m}$ und für PA 6 auf PP-Substraten $0,62 \pm 0,13 \mu\text{m}$. Für PVDF auf PES-Substraten beträgt der gemessene Faserdurchmesser $1,00 \pm 0,16 \mu\text{m}$ und auf PP-Substraten $0,91 \pm 0,19 \mu\text{m}$. Die Faserdurchmesser sind bei PA 6 etwas kleiner als bei PVDF, der Einfluss des Substrats auf die Faserdurchmesser ist dagegen nicht signifikant.

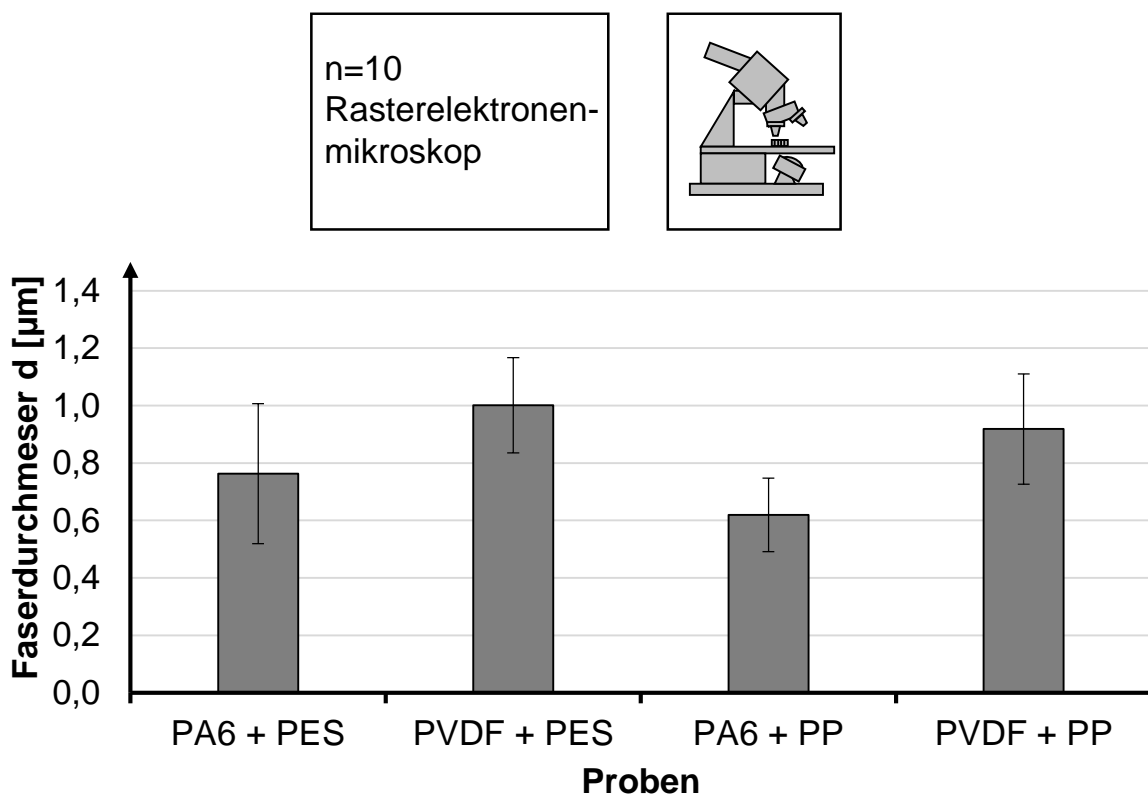


Abbildung 5: Faserdurchmesser der Fasern aus dem Elektrospinning

Die Luftdurchlässigkeit und die mittlere Porengröße wurden anschließend mit den Substratmaterialien als Referenz getestet. Beide Materialien zeigen eine deutliche Abnahme der Luftdurchlässigkeit bei konstantem Druck, wobei die PA6-Fasern eine stärkere Abnahme aufweisen als PVDF. Dieser Trend lässt sich auch an der Porengröße der Schichten ablesen. PVDF verringert die Porengröße bei PP nur geringfügig oder sogar nicht signifikant, während PA6 die Porengröße deutlich verringert. Dies zeigt, dass bereits dünne Faserschichten einen Einfluss auf die Luftdurchlässigkeit und die Porengröße haben.

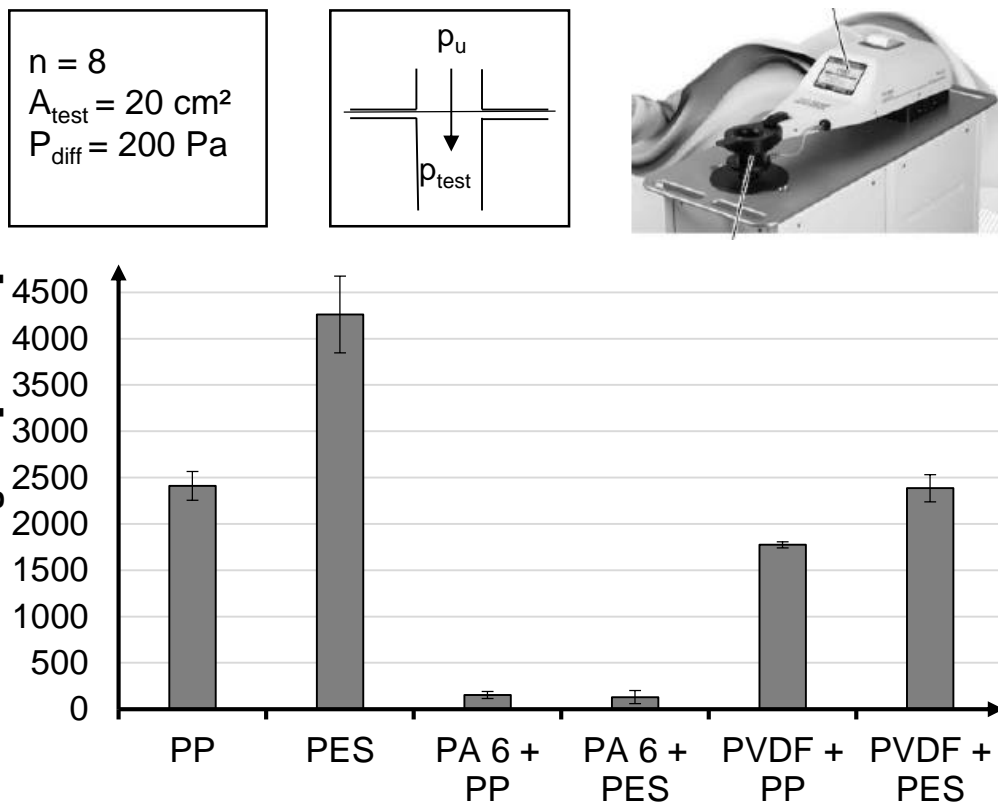


Abbildung 6: Luftdurchlässigkeit der einzelnen Substrate und der mit Nanofasern beschichteten Substrate im Vergleich

Die Luftdurchlässigkeit und die mittlere Durchflussporengröße werden für einlagige Substrate und Substrate mit Nanofaserbeschichtungen gemessen. Die Ergebnisse für die Luftdurchlässigkeit sind in Abbildung 10.11 dargestellt. Die Luftdurchlässigkeit für PES-Substrate ist mit $4262,5 \pm 414,17 \text{ mm}^3\text{s}^{-1}$ höher als für PP mit $2411,25 \pm 155,97 \text{ mm}^3\text{s}^{-1}$. Die PA 6-Beschichtung senkt die Luftdurchlässigkeit deutlich auf $129,4 \pm 32,55 \text{ mm}^3\text{s}^{-1}$ bzw. $152,13 \pm 37,32 \text{ mm}^3\text{s}^{-1}$. Bei PES verringert die PVDF-Beschichtung die Luftdurchlässigkeit deutlich auf $2385,0 \pm 145,99 \text{ mm}^3\text{s}^{-1}$ und bei PP auf $1775,0 \pm 70,1 \text{ mm}^3\text{s}^{-1}$.

Die Ergebnisse der Messung der mittleren Durchflussporengröße sind in Abbildung 10.12 dargestellt. Bei PES sinkt die mittlere Durchflussporengröße deutlich von $82,03 \pm 12,08 \mu\text{m}$ auf $23,24 \pm 12,84 \mu\text{m}$ bei einer PA 6-Beschichtung bzw. $57,97 \pm 8,21 \mu\text{m}$ bei einer PVDF-Beschichtung. Bei PP ist die mittlere Durchflussporengröße als Einzelschicht mit $61,18 \pm 3,36 \mu\text{m}$ kleiner als bei PES. Nanofaserbeschichtungen haben keinen signifikanten Einfluss auf die mittlere Fließporengröße von PP-Substraten.

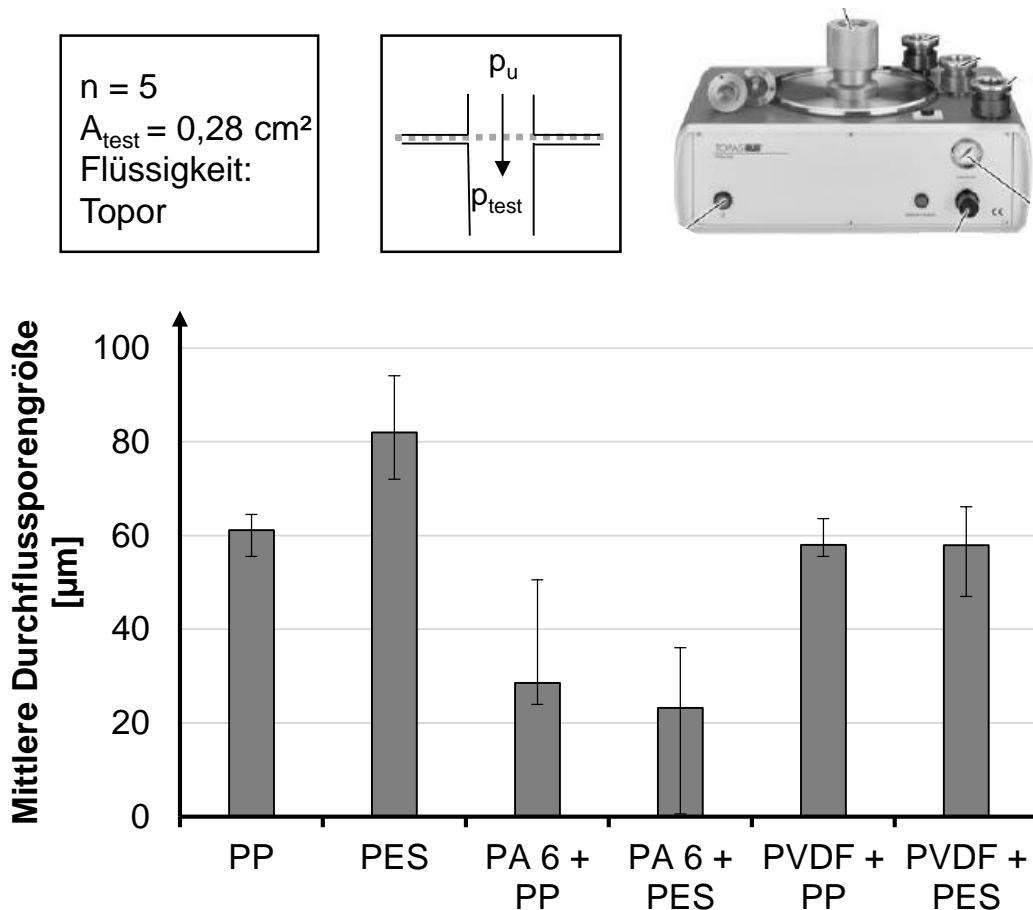


Abbildung 7: Mittlere Durchflussporengröße der einzelnen Substrate und der mit Nanofasern beschichteten Substrate im Vergleich

4. Zusammenfassung

Mittels Elektrospinning konnten herkömmliche Filtervliese mit Nanofasern beschichtet und damit Mehrlagenverbände hergestellt werden. Die Nanofasern haben einen signifikanten Einfluss auf die Luftdurchlässigkeit und die mittlere Durchflussporengröße der Proben, wobei die Höhe des Effekts von der Schichtdicke der Nanofasern und deren Durchmesser abhängt. Die Schichtdicke kann sehr einfach über die Veränderung der Beschichtungszeit angepasst werden. Eine Anpassung der Faserdurchmesser ist dagegen komplizierter und muss in einer Multiparameterstudie untersucht werden. Dazu werden beispielsweise die Parameter angelegte Hochspannung, Polymerkonzentration und damit auch Viskosität und

Leitfähigkeit der Lösung, Abstand von Düse zu Kollektor und die Durchflussrate variiert und der Einfluss auf die Zielgrößen untersucht. Die hier ausgewerteten Zielgrößen Luftdurchlässigkeit und mittlere Durchflussporengröße können nur als Maßstab für die Filtereigenschaften verwendet werden, in weiteren Untersuchungen sollten aber die spezifische Filtereffizienz bei definierten Partikeldurchmessern, sowie der Rückreinigungsgrad nach einem Jet-Impuls ausgewertet werden. Die vorliegende Arbeit ist ein erster Schritt in Richtung industrieller Nanofaserfilteranwendungen und ermöglicht weitere Untersuchungen in diesem Feld.

Literaturliste

- [AGZ+18] Akampumuza, Obed; Gao, Hanchao; Zhang, Hongnan; Wu, Dequn; Qin, Xiao-Hong
Raising Nanofiber Output: The Progress, Mechanisms, Challenges, and Reasons for the Pursuit
Macromolecular Materials and Engineering. Bd. 303 (2018) H. 1, S. AA1.5
- [GH04] Gail, Lothar; Hortig, Hans-Peter
Luftfiltration.
In Gail, Lothar; Hortig, Hans-Peter:
Reinraumtechnik. 2. überarbeitete und erweiterte Auflage. - Berlin, Heidelberg, s.l.: Springer Berlin Heidelberg, 2004
- [KSN] Klein, Gunnar-Marcel; Schrooten, Theo; Neuhaus, Tim
Reduction of Energy Demand for Industrial Dedusting Plants
Chemie Ingenieur Technik. Bd. 84 (2012) H. 7, S. 1121–1129
- [Sch23] Schneiders, Thomas
Evaluation and Method Development to Improve the Adhesion of Electrospun Fibres on Metals for Use in Medical Applications.
1. Auflage. - Düren: Shaker, 2023
- [SKD+10] Schrooten, Theo; Kögel, A.; Daniel, T.; Klein, Gunnar-Marcel
Industrial dedusting with bag filters
Global Guide of the Filtration and Separation Industry (2010) D 11665 F, S. 156–160
- [Tss22] ts-systemfilter gmbh: SchlauchfilterAhorn-Berolzheim, 2022, <https://www.ts-systemfilter.de/produkte/filterelemente/schlauchfilter.html>
- [Wik22] Wikipedia (Hrsg.): SchlauchfilterSan Francisco, 2022, <https://de.wikipedia.org/wiki/Schlauchfilter>
- [ZHW+17] Zhu, Miaomiao; Han, Jingquan; Wang, Fang; Shao, Wei; Xiong, Ranhua; Zhang, Qilu; Pan, Hui; Yang, Yong; Samal, Sangram Keshari; Zhang, Feng; Huang, Chaobo
Electrospun Nanofibers Membranes for Effective Air Filtration
Macromolecular Materials and Engineering. Bd. 302 (2017) H. 1, S. 1600353