

Marek Lebieadowski, Czesława Nowicka

## Oczyszczanie wody na filtrach włókninowo-węglowych

W Instytucie Włókiennictwa w Łodzi wytwarzane są polipropylenowe włókniny pneumatyczne, napawane węglem pylistym [1–3]. Kompozyty te były dotychczas stosowane w tzw. półmaskach, służących do ochrony górnych dróg oddechowych. Kompozyty włókninowo-węglowe wytwarza się w procesie jednoetapowym, który charakteryzuje się tym, że podczas tworzenia włókien ze stopionego polimeru – głównie polipropylenu – na ich strukturze osadzają się sypkie materiały sorpcyjne. Włóknina kompozytowa może być wytwarzana w postaci arkusza lub taśmy [4–6].

Do wytwarzania włókninowych materiałów kompozytowych mogą być stosowane wszystkie polimery termoplastyczne, takie jak poliolefiny, poliamidy, poliestry, polimetakrylan metylu, polistyren, poliwęglan, różnorodne kopolimery itp. Szczególnie odpowiednim polimerem jest polipropylen, ze względu na bardzo dobre właściwości przetwórcze. Jako substancje proszkowe mogą być stosowane różnego typu sypkie sorbenty, np. węgiel aktywny, tlenek glinu, chitozan itp. lub substancje zawierające jonowymienne grupy funkcyjne, o wielkości ziaren 10+600  $\mu\text{m}$ , przy czym szczególnie korzystne są cząstki o wielkości ziaren 100+200  $\mu\text{m}$ . Włókniny kompozytowe cechują:

- wysoka zdolność pochłaniania par substancji organicznych,
- całkowite zachowanie zdolności sorpcyjnych zastosowanego węgla aktywnego,
- łatwiejszy dostęp adsorbowanych substancji w kompozytach, w porównaniu do węgla aktywnego w złożu,
- duża elastyczność włókien,
- łatwość kształtowania do odpowiedniej formy,
- niskie opory przepływu powietrza,
- odporność termiczna do temperatury 90 °C,
- możliwość zaprogramowania właściwości sorpcyjnych,
- możliwość zastosowania w wielu dziedzinach, np. do produkcji półmasek i odzieży ochronnej, jako warstwy filtracyjnej do urządzeń klimatyzacyjnych, do oczyszczania wody i ścieków.

### Materiał badawczy

Biorąc pod uwagę zalety technologiczne kompozytów, w Katedrze Wodociągów i Kanalizacji Politechniki Łódzkiej podjęto próby wykorzystania tych produktów jako złoża filtracyjnego do oczyszczania wody. Włókniny polipropylenowe zbudowane z supercienkich włókien (średnia

średnica 5+8  $\mu\text{m}$ ) cechuje znaczne rozwinięcie powierzchni, przy czym polipropylen ma jednocześnie właściwości liofilowe i hydrofobowe. Włókna nasycone pylistym węglem aktywnym zachowują te cechy [7], a ponadto z arkuszy włóknin kompozytowych można tworzyć dowolne struktury w postaci pakietów, łącząc wyroby kompozytowe z innymi włókninami, na przykład hydrofilowymi, względnie z pneumatycznymi o rozwiniętej powierzchni, ułatwiających przepływ wody [8]. Hydrofobowe cechy polipropylenowej włókniny warstwowej powodują, że hydrauliczne opory przepływu wody w kierunku pionowym do powierzchni arkusza włókniny są bardzo wysokie i wahają się od 1,0 do 2,0 m słupa wody. Dlatego przy konstruowaniu złoża filtracyjnego konieczne jest układanie arkuszy włókniny równolegle do kierunku przepływu strug wody, co jednocześnie pozwala na bardzo równomiernie wykorzystanie powierzchni kontaktu pakietu filtracyjnego.

Badania procesu filtracji prowadzono w warunkach laboratoryjnych w komorze o średnicy 50 mm i wysokości 350 mm. Konstrukcja komory umożliwiła prowadzenie filtracji zarówno w kierunku z dołu ku górze, jak i z góry ku dołowi. Pakiet kontaktowo-filtracyjny z tworzywa kompozytowego umieszczono w komorze filtracyjnej i zabezpieczono przed wypłynięciem. Do badań użyto osiem różnych włókien kompozytowych, tj. cztery z węglem aktywnym A-1 (oznaczonym symbolem A) i cztery z węglem aktywnym DTO z firmy GRYFSKAND w Hajnówce (oznaczonym symbolem D). Węgiel aktywny A charakteryzował się powierzchnią właściwą 800+1000  $\text{m}^2/\text{g}$ , liczbą jodową 882  $\text{mg/g}$  i średnicą ziaren <300  $\mu\text{m}$ , natomiast węgiel aktywny D – powierzchnią właściwą 800+900  $\text{m}^2/\text{g}$ , liczbą jodową 809  $\text{mg/g}$  i średnicą ziaren 200+400  $\mu\text{m}$ . Parametry kompozytów włókninowych użytych do badań z różną zawartością węgla aktywnych A i D zestawiono w tabeli 1.

W badaniach zastosowano wodę z Zalewu Sulejowskiego pobraną na ujściu w Bronisławowie oraz w stacji uzdatniania „Kalinko” w Łodzi, po uprzednim jej chlorowaniu  $\text{ClO}_2$  na ujściu. Czas przepływu wody z ujścia do stacji uzdatniania wynosi obecnie średnio 37,5 godz.

Do badań technologicznych efektów filtracji przez włókniny kompozytowe użyto wodę, której skład podano w tabeli 2. Wodę tę filtrowano z prędkościami 5, 10 i 15  $\text{m/h}$ . Wysokość warstwy filtracyjnej, wykonana w formie zwiniętych spiralnie pasów włókniny kompozytowej, w każdym wypadku była równa 100 mm. Wodę przefiltrowaną do badań pobierano po wstępnym przepłukaniu złoża 1  $\text{dm}^3$  wody wodociągowej, a następnie 1  $\text{dm}^3$  wody badanej. W wodzie po filtracji określono barwę i mętność oraz zmianę liczebności mikroorganizmów. W wodzie przed stacją uzdatniania, oprócz barwy i mętności, oznaczono stężenie mikrozanieczyszczeń organicznych, w tym zawartość wielopierścieniowych węglowodorów

Tabela 1. Charakterystyka włókien kompozytowych

| Symbol | Masa g/m <sup>2</sup> | Grubość mm | Masa węgla aktywnego g/m <sup>2</sup> | Masa węgla aktywnego % wag. | Powierzchnia kontaktu m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> | Masa pakietu kg/m <sup>3</sup> |
|--------|-----------------------|------------|---------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------------------------|--------------------------------|
| II-A1  | 163                   | 1,84       | 65                                    | 39,9                        | 16,1·10 <sup>6</sup>                                 | 44,8                           |
| III-A1 | 257                   | 2,31       | 126                                   | 49,0                        | 30,0·10 <sup>6</sup>                                 | 57,8                           |
| III-A2 | 327                   | 2,68       | 196                                   | 59,9                        | 35,3·10 <sup>6</sup>                                 | 65,4                           |
| III-A3 | 382                   | 2,68       | 251                                   | 65,7                        | 50,8·10 <sup>6</sup>                                 | 85,9                           |
| I-D2   | 97                    | 1,22       | 46                                    | 47,4                        | 15,7·10 <sup>6</sup>                                 | 38,8                           |
| III-D1 | 287                   | 3,07       | 156                                   | 54,4                        | 23,3·10 <sup>6</sup>                                 | 50,2                           |
| II-D3  | 405                   | 3,78       | 307                                   | 75,8                        | 39,2·10 <sup>6</sup>                                 | 60,7                           |
| III-D2 | 741                   | 4,94       | 610                                   | 82,3                        | 51,9·10 <sup>6</sup>                                 | 74,1                           |

aromatycznych (WWA), chlorowanych pochodnych organicznych ogólnych (TOX) i adsorbowlanych (AOX), a także zawartość ogólnego węgla organicznego (OWO) i chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT). Wyniki badań zestawiono w tabelach 3 i 4.

Tabela 2. Charakterystyka wody dopływającej do zakładu uzdatniania „Kalinko” (po chlorowaniu dwutlenkiem chloru)

| Parametr, jednostka                                      | Zakres      | Średnia |
|----------------------------------------------------------|-------------|---------|
| Chlor wolny, g/m <sup>3</sup>                            | 0,08+0,13   | 0,11    |
| Mętność, g/m <sup>3</sup>                                | 2,2+4,8     | 3,0     |
| Barwa, gPt/m <sup>3</sup>                                | 17+23       | 21      |
| pH, –                                                    | 7,3+7,6     | –       |
| Zasadowość, val/m <sup>3</sup>                           | 2,3+2,5     | 2,4     |
| Żelazo ogólne, gFe/m <sup>3</sup>                        | 0,15+0,35   | 0,25    |
| Azot amonowy, gN/m <sup>3</sup>                          | 0,06+0,11   | 0,07    |
| Utlenialność, gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>            | 5,4+7,1     | 6,2     |
| Mangan, gMn/m <sup>3</sup>                               | 0,06+0,10   | 0,08    |
| Wapń, gCa/m <sup>3</sup>                                 | 55,6+62,9   | 59,7    |
| Ogólny węgiel organiczny, gC/m <sup>3</sup>              | 6,10+9,93   | 7,72    |
| Rozpuszczony węgiel organiczny, gC/m <sup>3</sup>        | 5,30+9,64   | 7,21    |
| Substancje rozpuszczone, g/m <sup>3</sup>                | 220+258     | 240     |
| Zawiesiny ogólne, g/m <sup>3</sup>                       | 1,6+6,0     | 4,2     |
| Chloryny, gClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /m <sup>3</sup> | 0,869+1,145 | 1,026   |
| Chlorany, gClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /m <sup>3</sup> | 0,110+0,177 | 0,138   |

Tabela 3. Wyniki filtracji wody przez pakiety z włókien kompozytowych (woda z ujęcia w Bronisławowie)

| Kompozyt    | Prędkość filtracji m/h | Barwa gPt/m <sup>3</sup> | Mętność g/m <sup>3</sup> | OWO gC/m <sup>3</sup> | Plankton org./dm <sup>3</sup> |
|-------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| Woda surowa | –                      | 33                       | <1                       | 7,9                   | 220.000                       |
| II-A1       | 5                      | 29                       | 1                        | –                     | –                             |
|             | 10                     | 28                       | 1                        | 7,5                   | 60.000                        |
|             | 15                     | 27                       | 2                        | –                     | –                             |
| III-A1      | 5                      | 2                        | 5                        | –                     | –                             |
|             | 10                     | 3                        | 3                        | 5,8                   | 60.000                        |
|             | 15                     | 4                        | 3                        | –                     | –                             |
| III-A2      | 5                      | 0                        | <1                       | 0,2                   | 0                             |
|             | 10                     | 0                        | <1                       | 2,6                   | 40.000                        |
|             | 15                     | 0                        | 3                        | 2,8                   | 0                             |
| III-A3      | 5                      | 7                        | <1                       | –                     | –                             |
|             | 10                     | 7                        | <1                       | 5,4                   | 0                             |
|             | 15                     | 5                        | <1                       | –                     | –                             |
| I-D2        | 5                      | 6                        | <1                       | –                     | –                             |
|             | 10                     | 16                       | <1                       | 4,8                   | 20.000                        |
|             | 15                     | 20                       | <1                       | –                     | –                             |
| III-D1      | 5                      | 12                       | <1                       | –                     | –                             |
|             | 10                     | 13                       | <1                       | 6,5                   | 40.000                        |
|             | 15                     | 10                       | <1                       | –                     | –                             |
| II-D3       | 5                      | 3                        | <1                       | –                     | –                             |
|             | 10                     | 5                        | <1                       | 5,0                   | 0                             |
|             | 15                     | 6                        | <1                       | –                     | –                             |
| III-D3      | 5                      | 1                        | <1                       | –                     | –                             |
|             | 10                     | 4                        | <1                       | 5,3                   | 0                             |
|             | 15                     | 2                        | <1                       | –                     | –                             |

Tabela 4. Wyniki filtracji wody przez pakiety z włókien kompozytowych (woda ze stacji uzdatniania „Kalinko”)

| Kompozyt    | Barwa gPt/m <sup>3</sup> | Mętność g/m <sup>3</sup> | ChZT gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> | OWO gC/m <sup>3</sup> | WWA* mg/m <sup>3</sup> | AOX g/m <sup>3</sup> | TOX g/m <sup>3</sup> |
|-------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------------------|-----------------------|------------------------|----------------------|----------------------|
| Woda surowa | 53                       | 18                       | 16                                   | 6,8                   | 0,012                  | 0,19                 | 0,21                 |
| II-A1       | 38                       | 9                        | 9,6                                  | 1,9                   | 0,008                  | 0,13                 | 0,15                 |
| III-A1      | 11                       | 5                        | 7,5                                  | 1,7                   | 0,009                  | 0,05                 | 0,06                 |
| III-A2      | 9                        | 4                        | 5,7                                  | 1,4                   | 0,005                  | 0,08                 | 0,09                 |
| III-A3      | 2                        | <1                       | 3,8                                  | 1,3                   | 0,005                  | 0,07                 | 0,08                 |
| I-D2        | 35                       | 9                        | 8,0                                  | 1,8                   | 0,005                  | 0,12                 | 0,13                 |
| III-D1      | 9                        | 7                        | 6,0                                  | 1,5                   | 0,005                  | 0,04                 | 0,05                 |
| II-D3       | 5                        | 2                        | 3,9                                  | 1,2                   | 0,005                  | 0,15                 | 0,16                 |
| III-D2      | 2                        | 4                        | 3,4                                  | 1,0                   | 0,005                  | 0,15                 | 0,16                 |

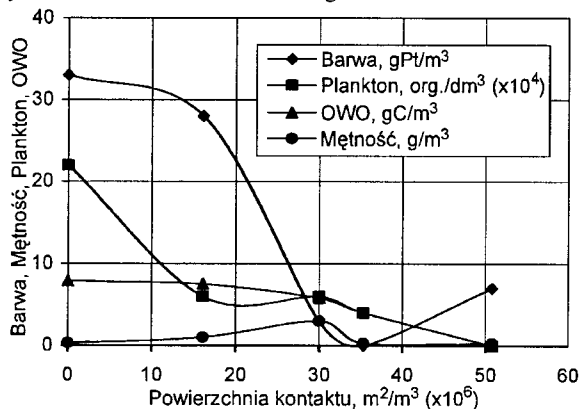
\* jako fluoranten

## Wyniki badań

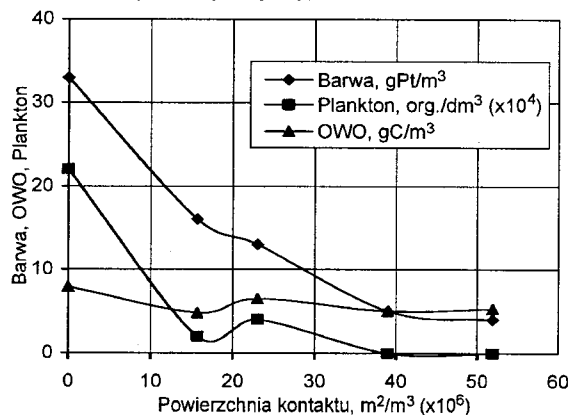
Kontakt wody podczas filtracji z pakietem włókien kompozytowych pozwalał na usunięcie znaczących ilości domieszek. Kompozyty przede wszystkim wyraźnie zmniejszyły intensywność barwy wody. Towarzyszyło temu zmniejszenie stężenia ogólnego węgla organicznego, chlorowcopochodnych organicznych i chemicznego

zapotrzebowania na tlen. Stwierdzono wyraźną korelację pomiędzy stopniem usuwania domieszek i właściwościami sorpcyjnymi użytych kompozytów. Właściwości sorpcyjne były w tym przypadku związane z udziałem węgla aktywnego w kompozycie, który umownie można powiązać z powierzchnią kontaktu. Związki te przedstawiono na rysunkach 1 i 3 – dla węgla A oraz na rysunkach 2 i 4 – dla węgla D, dla wody filtrowanej z prędkością 10 m/h.

Podobnych związków, chociaż mniej jednoznacznych, można się doszukać dla zmiany zawartości WWA i AOX oraz TOX. W zasadzie nie stwierdzono różnicy pomiędzy skutecznością sorpcyjną kompozytów z węglami A i D. W wodzie po filtracji stwierdzono związek pomiędzy stężeniem OWO i barwą. Takiego związku można upatrywać również pomiędzy OWO i liczebnością mikroorganizmów.



Rys. 1. Wpływ powierzchni kontaktu kompozytów z węglem aktywnym A na parametry wody z ujęcia w Bronisławowie



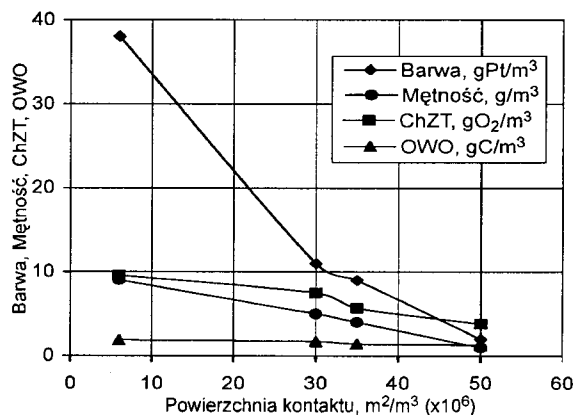
Rys. 2. Wpływ powierzchni kontaktu kompozytów z węglem aktywnym D na parametry wody z ujęcia w Bronisławowie

Z bezpośrednich obserwacji procesu filtracji przez kompozyty stwierdzono, że niecała powierzchnia warstwy filtracyjnej była omywana przez strumień wody filtrowanej. Właściwości hydrofobowe włókniny powodowały tworzenie się enklaw niezwiązanych wodą, pomimo równomiernego rozłożenia pyłu węglowego na jej powierzchni, osłabiającego w niewielkim tylko stopniu właściwości hydrofobowe włókniny. W badaniach uzupełniających stwierdzono, że możliwe jest bardziej równomierne wykorzystanie powierzchni kompozytu przez zastosowanie przekładki z włókniny hydrofilowej.

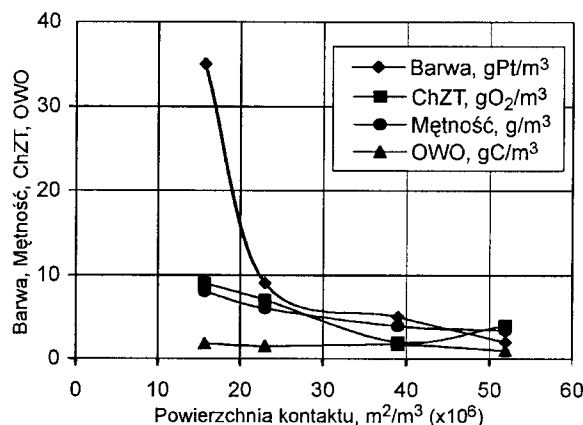
## Wnioski

♦ Włókniny kompozytowe zawdzięczają swoją zdolność usuwania domieszek wody obecności w ich strukturze pylistego węgla aktywnego. Kompozyt, jako tworzywo filtracyjne, wykazuje wysoką skuteczność obniżania intensywności barwy wody, a także substancji organicznych.

♦ Zastosowane węgle aktywne produkcji krajowej miały zbliżone właściwości sorpcyjne, proporcjonalne do ich powierzchni kontaktu. Podczas filtracji wody przez kompozyt część węgla była z niego wypłukiwana, co obniżało efekt usuwania mętności w pierwszej fazie procesu.



Rys. 3. Wpływ powierzchni kontaktu kompozytów z węglem aktywnym A na parametry wody z zakładu uzdatniania „Kalinko”



Rys. 4. Wpływ powierzchni kontaktu kompozytów z węglem aktywnym D na parametry wody z zakładu uzdatniania „Kalinko”

♦ Właściwości hydrofobowe włókna polipropylenowego utrudniają kontakt wody z aktywną masą węgla zawartego w kompozycie. Jednakże możliwe jest pełne wykorzystanie powierzchni kontaktu, przez zastosowanie przekładek z włóknin hydrofilowych.

## LITERATURA

1. C. NOWICKA, J. KAŁUŻKA: Filtration materials from melt-blown non-wovens. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 1994, Vol. 2, No. 3, p. 54.
2. J. KAŁUŻKA, C. NOWICKA, P. WCISŁO: Włókniny pneumatyczne – charakterystyka i zastosowanie. *Przegląd Włókienniczy*, 1996, nr 4.
3. C. NOWICKA: Wybrane zagadnienia przetwórstwa polipropylenu techniką pneumatyczną. *Polimery*, 1998, nr 9, s. 555.
4. C. NOWICKA: Melt-blown absorbent filter nonwovens with activated carbon. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 1993, Vol. 1, No. 2, p. 24.
5. C. NOWICKA, W. RAKOWSKI, P. WCISŁO: Incorporation of activated carbon to melt-blown webs. *Nonwovens Industry*, 1995, No. 11, p. 50.
6. C. NOWICKA: Próby wprowadzania węgla aktywnego do włóknin pneumatycznych. *Prace Inst. Włókienn.*, 1996, R. XLIV/XLV.
7. M. LEBIEDOWSKI, J. KAŁUŻKA, C. NOWICKA: Application of nonwoven-carbon composites to remove oil pollutants from water. *Mat. sem. Światowej Sieci Unesco-Unispar*, 1999.
8. J. KAŁUŻKA, M. LEBIEDOWSKI: Ocena własności koalescencyjnych złóż filtracyjnych z włóknin polipropylenowych do usuwania emulsji wodno-olejowych. *Mat. konf. „Zapobieganie zanieczyszczeniom środowiska”*, Bielsko-Biała-Szczyrk 1998.

### **Water Treatment Involving Filters Made of Nonwoven-Active Carbon Composites**

*The composite melt-blown materials designed and manufactured by the Textile Research Institute (Łódź) have a high sorbing capacity. The nonwoven-active carbon composites, which have been widely used in the manufacture of face masks for the protection of the respiratory system, can be of equal utility when applied as a filtering medium in contact filtration, which is part of many water treatment trains. According to the research staff*

*of the Textile Research Institute and of the Chair of Water Management, Technical University of Łódź, packets made of composite melt-blown materials can be used in high-rate gravity filters to remove trace pollutants (including microorganisms), coloured matter, TOC and PAHs. Such filters are particularly useful when treating surface water with no suspended solids.*