

文章编号:1004-1478(2011)05-0088-04

活性炭结构特性对烟气羰基物过滤效率的影响

解晓翠¹, 常纪恒¹, 于川芳¹, 石中金², 盛培秀³, 王兵¹

- (1. 中国烟草总公司 郑州烟草研究院, 河南 郑州 450001;
2. 黑龙江烟草工业有限责任公司 技术中心, 黑龙江 哈尔滨 150001;
3. 南通烟滤嘴有限责任公司, 江苏 南通 226001)

摘要:测定了不同结构特性活性炭对烟气羰基化合物的过滤效率,讨论了活性炭结构特性及烟气化合物性质对烟气过滤效率的影响.结果表明:1)活性炭的过滤效率主要与活性炭的比表面积和微孔容积有关,在用量一定的情况下,微孔含量越多、比表面积越大,则过滤效率越高;2)过滤效率受孔径分布的影响,不同的孔在吸附中所起的作用不同,微孔滞留小分子的能力强,在气相吸附中起主要的吸附作用,同时微孔传质阻力大,在微孔含量接近的情况下,适当增加大中孔等过渡孔有利于化合物的吸附;3)在不显著增加滤嘴吸阻的前提下,活性炭的粒度越小越好;4)过滤效率与化合物的分子量和沸点密切相关,在不受传质阻力限制的情况下,化合物的沸点越高,则过滤效率越高.

关键词:活性炭;烟气羰基化合物;过滤效率

中图分类号:TS426 **文献标志码:**A

Effect of activated carbon structures properties on adsorption efficiency of cigarette smoke carbonyls

XIE Xiao-cui¹, CHANG Ji-heng¹, YU Chuan-fang¹,
SHI Zhong-jin², SHENG Pei-xiu³, WANG Bing¹

- (1. Zhengzhou Tobacco Research Inst. of CNTC, Zhengzhou 450001, China;
2. Tech. Center, Heilongjiang Tobacco Ind. Co., Ltd., Harbin 150001, China;
3. Nantong Cigarette Filter Co., Ltd., Nantong 226001, China)

Abstract: The adsorption efficiency of carbonyls of different structure properties activated carbons were tested, the influence of carbon structure and compounds properties on the adsorption efficiency was discussed. The results showed that: 1) Surface area and micropore volume were the main factors influencing the adsorption efficiency. With the fixed carbon weights, adsorption efficiency increased with the increasing surface area and micropore volume. 2) Adsorption efficiency was affected by carbon pore distributions. In the gas adsorption, micropores are contributed to the adsorption straightly, while mesopores and macropores acted as transport pores, providing routes into the adsorbing material; adsorption efficiency could be maximized by a combination of micropores and meso/macropores. 3) As long as the filter pressure drop wasn't too high and considering the processing feasibility, carbon particle size could be small enough. 4) Adsorp-

收稿日期:2011-06-30

作者简介:解晓翠(1985—),女,山东省莱西市人,中国烟草总公司郑州烟草研究院硕士研究生,主要研究方向为卷烟工艺和卷烟辅助材料.

tion efficiency had something to do with compounds characteristics, especially with compounds' molecular weight and boiling point. When transportation wasn't limited, compounds with higher boiling points had the higher adsorption efficiency.

Key words: activated carbon; cigarette smoke carbonyls; adsorption efficiency

0 引言

吸烟与健康问题日益受到人们的关注,随着《烟草控制框架公约》的实施,减害成为烟草行业的发展趋势和生存必需,在滤嘴中添加吸附剂是一种有效的减害方法。活性炭是卷烟滤嘴中较常用的吸附剂,它在减少烟气有害成分、改善卷烟吸味等方面发挥着重要的作用。活性炭对烟气吸附的主要机理为物理吸附,活性炭的孔结构和粒度被认为是调控其物理吸附的重要参数^[1-2],其中孔隙结构包括比表面积、孔容、孔径大小和孔径分布等。羰基化合物是卷烟烟气中的一类重要有害物质,低分子量羰基化合物有较强的纤毛毒性,吸入后可抑制肺排泄物的清除,从而导致肺部疾病。关于活性炭结构特性对烟气过滤效率影响的系统研究国内很少,国外起步虽早^[3-5],但是对烟气捕集大多采用气体采样袋法,很难实现精确定量。2008年主流烟气中主要羰基化合物测定行业标准的出台,使烟气羰基物精确定量成为可能。本文拟系统讨论活性炭的孔结构和粒度对羰基化合物过滤效率的影响,以期在活性炭在卷烟滤嘴中的应用提供理论依据和数据支撑。

1 实验

1.1 材料和仪器

材料:烟用椰壳基活性炭7个样品,工业水蒸气活化制造,赤峰绿家园活性炭有限公司、南京正森化工实验有限公司、辽宁朝阳森源活性炭有限公司等产;烤烟型卷烟,哈尔滨烟厂产;乙腈,色谱纯, Dikmapure 产;高氯酸,分析纯,天津市鑫源化工有限公司产;吡啶,分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司产;2,4-二硝基苯肼,分析纯,华东师范大学化工厂产;甲醛、乙醛、丙酮、丙烯醛、丙醛、巴豆醛、2-丁酮的2,4-二硝基苯肼衍生化合物,纯度均大于97%, TCI 公司产。

仪器:ASAP2020全自动比表面积及物理吸附仪,美国 Micromeritics 公司产;CPA225D 电子天平,感量0.0001 g,德国 Sartorius 公司产;SM450 直线型吸烟机,英国 CERULEAN 公司产;SGL—1 多功能调

速多用振荡器,金坛市金城国胜实验仪器厂产;Agilent1200 高效液相色谱仪,美国 Agilent 公司产。

1.2 方法

1.2.1 活性炭的表征 用全自动比表面积及物理吸附仪对活性炭的比表面积和孔结构进行表征。以 N₂ 为吸附质,在液氮温度(77 K)下测定活性炭的吸附等温线,由 BET(brunauer, emmett and teller)法求得比表面积,DFT(density functional theory,密度泛函理论)法求得活性炭的全孔分布。

1.2.2 复合滤嘴卷烟的制备 将卷烟滤嘴中的醋酸纤维棒抽出,截成两截,称取 30 mg 活性炭样品,加入到两截醋酸纤维棒之间的空腔中,调节空腔大小,确保活性炭将空腔填满。为使滤嘴长度不变,对醋酸纤维棒进行适当的裁剪。对照卷烟与样品卷烟的区别在于对照卷烟空腔内不加活性炭。

1.2.3 卷烟的抽吸 将组装后的卷烟在温度(22±1)℃和相对湿度(60±2)%的恒温恒湿室内平衡 48 h。参照 YC/T 254—2008 测定烟气中的羰基化合物。

1.2.4 羰基化合物过滤效率的计算 采用公式 $E_i = C_0 - C_i / C_0 \times 100\%$,其中, E_i 为化合物 i 的过滤效率, C_0 为对照卷烟烟气中羰基物 i 的释放量, C_i 为样品卷烟烟气中羰基物 i 的释放量。

2 结果与讨论

2.1 活性炭吸附等温线及 DFT 全孔分布

根据 IUPAC(国际纯理论和应用化学联合会)的分类,吸附剂的孔隙可分为3类:孔径>50 nm的大孔,处于2 nm~50 nm之间的中孔和<2 nm的微孔。图1是5个活性炭样品的氮吸附脱附等温线,由 BET 法计算的比表面积和 DFT 法获得的全孔分布数据见表1。表中所列样品粒度均为 60~80 目,此外实验中用到的活性炭样品还有 4-1[#]和 4-3[#],这2个样品与样品 4-2[#]生产工艺完全相同,只是筛分时所选的粒度不同,样品 4-1[#],4-3[#]的粒度分别为 40~60 目和 80~100 目。

从图1可以看出样品 5[#]属于按 IUPAC 分类的典型的 I 型吸附等温线。当相对压力 P/P_0 较低时,

样品 5* 的等吸附量急剧增加, $P/P_0 \leq 0.2$ 时吸附基本达到平衡, 并出现平台, 表明微孔充填已经完成; 此后发生外表面的吸附, 随相对压力的进一步增大, 吸附量基本保持不变, 表明相对于微孔内的吸附, 外表面吸附可以忽略不计. 样品 5* 吸附与脱附分支基本重合, 几乎看不到滞后回线, 表明样品中微孔占主导地位, 大孔和中孔含量极少. 样品 1*、样品 2*、样品 3* 和样品 4-2* 虽然也属于 I 型吸附等温线, 但在 $P/P_0 > 0.2$ 时吸附量仍随相对压力的增大出现了不同程度的增加, 并出现滞后回环, 尤其是样品 4-2* 吸附量随压力增加呈现明显的上升趋势, 说明样品中有一定量的大孔和中孔的存在. 这一点可以从样品 DFT 全孔分布图 (见图 2) 中得到进一步证实. 从活性炭对 8 种羰基化合物的过滤效率示意图 (见图 3) 中可以看出, 这几个活性炭样品均以微孔为主, 微孔孔容在总孔容中的贡献最大, 这几个样品大孔与中孔的含量不同, 其中以样品 4-2* 的中孔含量最多.

2.2 不同结构特性活性炭对烟气的过滤效率

2.2.1 活性炭结构特性对过滤效率的影响

活性炭样品对 8 种羰基化合物的过滤效率和平均过滤效率分别见图 3 和图 4.

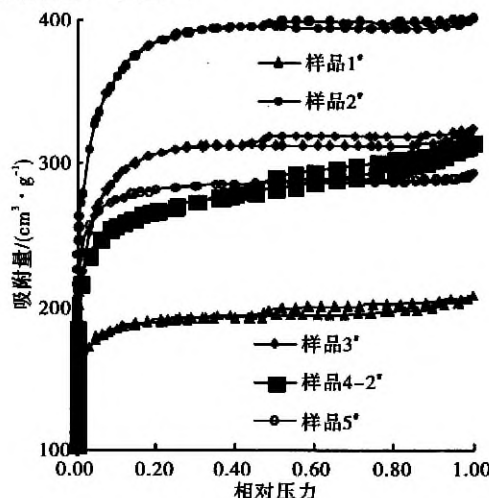


图 1 活性炭样品的吸脱附等温线

表 1 活性炭样品的比表面积及孔径分布

样品	BET 比表面积 / (m ² · g ⁻¹)	总体积 / (cm ³ · g ⁻¹)	微孔		中孔		大孔	
			孔容 / (cm ³ · g ⁻¹)	含量 / %	孔容 / (cm ³ · g ⁻¹)	含量 / %	孔容 / (cm ³ · g ⁻¹)	含量 / %
1*	726.0	0.317	0.197	89.60	0.017	7.70	0.006	2.70
2*	1 395.9	0.616	0.472	91.65	0.037	7.18	0.006	1.17
3*	1 009.2	0.569	0.401	93.60	0.021	4.90	0.006	1.50
4-2*	887.8	0.392	0.313	80.90	0.072	18.70	0.002	0.40
5*	925.3	0.418	0.338	98.00	0.003	0.80	0.004	1.20

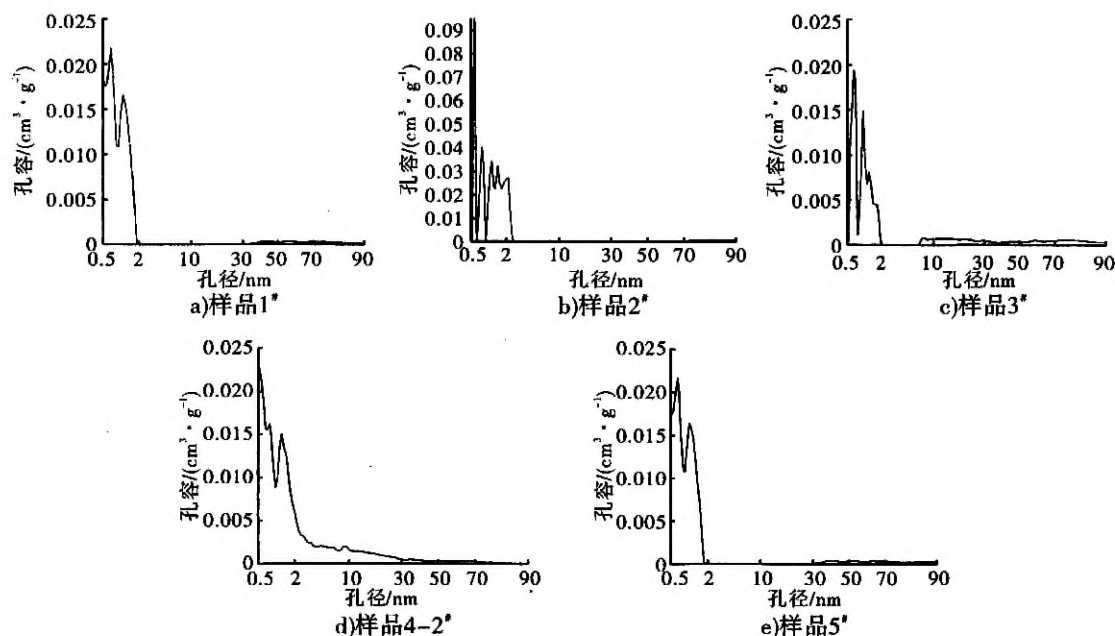


图 2 活性炭样品 DFT 全孔分布

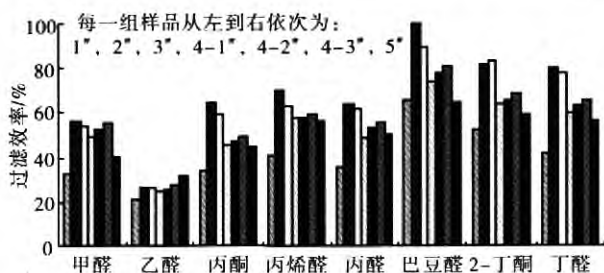


图3 活性炭对8种羰基化合物的过滤效率

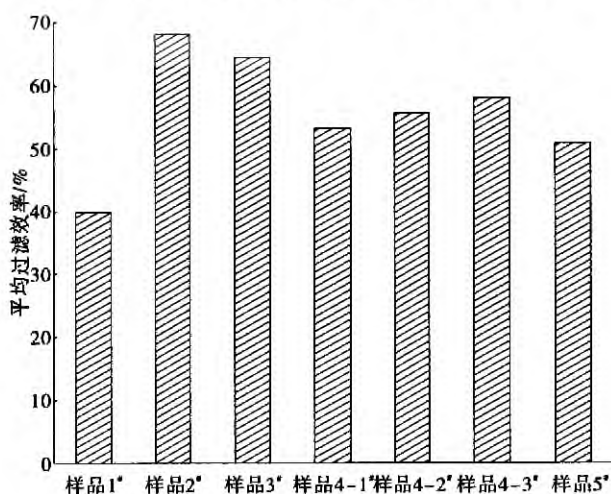


图4 活性炭对8种羰基化合物的平均过滤效率

从图4可以看出,平均过滤效率大小顺序是:样品2[#] > 样品3[#] > 样品4-3[#] > 样品4-2[#] > 样品4-1[#] > 样品5[#] > 样品1[#]。活性炭的过滤效率主要与活性炭的比表面积和微孔孔容有关,在用量一定的情况下,过滤效率随比表面积和微孔孔容的增大而增大:样品1[#]的比表面积最小,过滤效率最小;样品2[#]的比表面积最大,过滤效率最高。样品4-2[#]和样品5[#]的比表面积接近,但是过滤效率却存在明显差异,这种差异可能是由于孔分布不同引起的。活性炭孔隙结构发达,不同孔隙在吸附中所起的作用不同^[6],在气相吸附中微孔起主要的吸附作用,中孔和大孔则为吸附质进入微孔提供通道。样品4-2[#]比样品5[#]具有更多的过渡孔,过滤效率相对较高。可见,在比表面积和微孔含量接近的情况下,适当增加大孔和中孔等过渡孔道有利于化合物的去除。由于孔的分布不同,不同活性炭对相同化合物表现出不同的过滤特性。样品5[#]微孔含量高,滞留小分子的能力强,故与其他活性炭样品相比,其对易挥发的乙醛表现出较好的选择性去除能力,另一方面,由于几乎不含中孔和大孔等过渡孔道,传质阻力大,样品5[#]对挥发性差的巴豆醛过滤效率相对偏

低。粒度是活性炭的一项重要物理指标,其对复合嘴棒卷烟的可加工性和内在品质具有很大的影响。粒度影响活性炭的吸附速度,从而影响活性炭的吸附效率。比较样品4-1[#]、4-2[#]和4-3[#]的过滤效率可知,粒度越小,越有利于活性炭的吸附。但是粒度也不能过小,粒度过小会引起吸阻增大,增加生产过程中的能耗,且会引起扬尘污染车间,YC/T265—2008中规定了烟用活性炭粒度 < 140目的要少于1%。

2.2.2 化合物性质对过滤效率的影响 烟气的过滤效率不仅与活性炭的性质有关,还与化合物的性质有关,主要是与化合物的分子量和沸点有关。从图3可以看出,8种羰基化合物的过滤效率大小顺序是:巴豆醛(102℃) > 2-丁酮(79.6℃) > 丁醛(75.7℃) > 丙烯醛(52℃) > 丙醛(48℃) > 丙酮(56℃) > 甲醛(-19.5℃) > 乙醛(20.8℃)。过滤效率与化合物的沸点有较好的相关性,对于挥发性羰基化合物,一般沸点越高,化合物的过滤效率越高。这种现象可能是由于不同化合物之间的竞争吸附引起的:活性炭对烟气的过滤主要是微孔表面冷凝^[1],在不受传质阻力限制的前提下,沸点高的化合物因为易冷凝,比低沸点化合物具有更好的竞争吸附能力。在羰基化合物中,活性炭对甲醛的过滤行为较为特殊。甲醛的沸点比乙醛低很多,但是过滤效率却比乙醛高。产生这一现象的可能原因是虽然甲醛沸点低,但是很活泼,极易溶于半挥发相,其在半挥发相中的分布量比单纯考虑其蒸汽压得出的理论量高很多。此外化合物的官能团数量及分子极性对过滤效率也有影响。由丙烯醛、丙醛和丙酮三者过滤效率的大小关系可初步推断,过滤效率随化合物官能团数量的增加和分子极性的增加而增加。

3 结论

通过分析比较不同结构特性活性炭对烟气羰基化合物的过滤效率发现:活性炭的比表面积、微孔容积、粒度和孔分布等结构特性对活性炭的过滤效率具有重要的影响:比表面积和微孔容积主要影响吸附容量,一般来讲,随比表面积和微孔容积的增大,活性炭对羰基物的吸附能力强;粒度和孔分

(下转第111页)

与粘合,2009(6):76.

- [19] 刘仁生,曹晨忠,赵兵. 多胺基 CO₂ 吸附材料的制备[J]. 化工新型材料,2010,38(9):153.
- [20] 郝仕油,肖强,钟依均. 陈化温度和 pH 值对氨基功能化介孔氧化硅吸附 CO₂ 性能的影响[J]. 无机化学学报,2010,26(1):84.
- [21] 卓胜池,黄永民,胡军. 有机/无机复合材料吸附分离 CO₂ 的模拟研究[J]. 中国科技论文在线,2008(12):45.
- [22] 近藤精一,石川达雄. 吸附科学[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
- [23] 朱洪法. 催化剂载体制备及应用技术[M]. 北京:石油工业出版社,2002.
- [24] 王林芳,马磊,王爱琴. 氨基硅烷修饰的 SBA215 用于 CO₂ 的吸附[J]. 催化学报,2007,28(9):805.
- [25] 赵会玲,胡军,汪建军. 介孔材料氨基表面修饰及其对 CO₂ 的吸附性能[J]. 物理化学学报,2007,23(6):801.
- [26] Xu Xiaoliang, Zhao Xingxiang, Sun Linbing, et al. Adsorption separation of carbon dioxide, methane and nitrogen on monoethanol amine modified β -zeolite[J]. J of Natural Gas Chem,2009(18):167.
- [27] 袁文辉,梁杰,李莉. Li₄SiO₄ 的制备表征及 CO₂ 吸附与模拟[J]. 化工进展,2009,28:306.
- [28] Xiong Rentian, Ida Junichi, Lin Y S. Kinetics of carbon dioxide sorption on potassium-doped lithium zirconate[J]. Chem Eng Sci,2003,58:4377.
- [29] 吕国强,阳书文,马文会. Li₄SiO₄ 回收 CO₂ 的实验研究[J]. 热能动力工程,2009,24(5):244.
- [30] 王银杰,代克化,冯华君. 错酸锂的合成及其吸收 CO₂ 性能研究[J]. 北京大学学报:自然科学版,2006(12):87.
- [31] 王银杰,其鲁,江卫军. 高温下硅酸锂吸收 CO₂ 的研究[J]. 无机化学学报,2006,22(2):268.
- [32] 黄煜煜,李振山,蔡宁生. 高温 CO₂ 吸附/吸收剂的研究进展[J]. 热能动力工程,2005,20(6):557.
- [33] Liu Jian, Wang Yu, Benin Annabelle I. CO₂/H₂O adsorption equilibrium and rates on metal-organic frameworks: HKUST-1 and Ni/DOBDC[J]. Langmuir, 2010, 26(17):14301.
- [34] 闻霞,孙楠楠,李碧. MgO/Al₂O₃ 吸附剂对 CO₂ 动态吸附性能的研究[J]. 燃料化学报,2010,38(2):247.
- [35] 赵选英,王同华,李琳. 添加磁性纳米粒子制备气体分离功能炭膜[J]. 现代化工,2009,29(1):257.

(上接第91页)

布影响活性炭中的传质,粒度越小,吸附效率越高,孔径分布对吸附效率的影响则与目标化合物有关,微孔有利于吸附小分子烟气成分(如乙醛),中孔则在大分子吸附中发挥着重要作用. 烟气化合物的性质不同、活性炭的结构特性不同,使得活性炭对烟气的选择性吸附成为可能,我们可以根据目标化合物的性质,制备合适孔结构尤其是特定孔分布的活性炭.

参考文献:

- [1] Atsushi Tokida, Taeko Toda, Kazuo Maeda. Selective adsorption of the vapor phase components of cigarette smoke by activated carbon fibers[J]. Seni-Gakkaishi, 1986(8):435.
- [2] 贾伟萍. 活性炭孔结构对主流烟气颗粒物过滤效率的影响[D]. 郑州:中国烟草总公司郑州烟草研究院,2010.
- [3] Ko Dong-Kyun, Shin Chang-Ho, Jang Hang-Hyun, et al. Physical properties of carbon prepared from a coconut shell by stream activation and chemical activation and the influence of prepared and activated carbon on the delivery of mainstream smoke[J]. J of the Korean Society of Tobacco Sci,2008(1):8.
- [4] Sasaki Takashi, Matsumoto Akihiko, Yamashita Yoichiro, et al. The effect of the pore size and volume of activated carbon on adsorption efficiency of vapor phase compounds in cigarette smoke[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem and Eng Aspects,2008,325(3):166.
- [5] Peter Branton, Lu An-Hui, Ferdi Schütt. The effect of carbon pore structure on the adsorption of cigarette smoke vapour phase compounds[J]. Carbon,2009(4):1005.
- [6] 林荫锐. 活性炭的性质及其在卷烟滤嘴中的应用[J]. 烟草科技,1992(5):25.