

## 研究简报

## 聚丙烯腈基活性炭纤维选择性吸附机理研究初报\*

金 洞 岳雪梅

## 摘 要

聚丙烯腈基活性炭纤维(PAN-ACF)是一种新型多孔活性炭材料,其独特的表面理化特性,使其对气相、液相中的有机、无机物质具有强大的吸附作用。特别是对氮、硫系物质组分具有强烈的吸附功能,吸附容量大、吸附速度高、小阻抗、无污染、可加工,是卷烟气选择性降害的理想新型功能材料。

关键词: 聚丙烯腈基活性炭纤维 选择性吸附 新型过滤材料

中图分类号:TS457 文献标识码:B 文章编号:1004-5708(2003)04-0047-04

PAN-ACF 是以聚丙烯腈基纤维为原料,通过炭化和活化处理得到的活性炭纤维材料,是一种多孔结构活性炭材料。它独到的材料特征表现为结构性、功能性两方面。其结构性特征表现为高强度,现主要用于军事目的。其功能特性特征,主要表现为其材料表面的理化特性,可为烟草行业利用的 PAN-ACF 的功能特性,即可选择性吸附特性。我们对 PAN-ACF 的材料性质及选择性吸附机理进行了研究,现将结果初报如下。

### 1 富微孔隙特性

制造 PAN-ACF 要经过炭化、活性加工,在炭化、

活化处理过程中会使 PAN-ACF 产生不规则表面,并产生丰富的微小孔隙(90%以上为微孔),构成多孔结构。这些微小孔隙孔径分布范围狭窄,主要由孔隙半径  $R \leq 1\text{nm}$  的微孔构成,孔隙半径为  $1\text{nm} \leq R \leq 25\text{nm}$  的中孔和孔隙半径  $R \geq 25\text{nm}$  的大孔很少,是典型的富微孔炭材料。将 PAN-ACF 和 GAC 用电子显微镜放大 1000 倍,观察其材料表面如图 1。

试验证明,气相物质分子的临界尺寸一般小于  $1\text{nm}$ ,所以在气相吸附中起主要吸附作用的是微孔,中孔、大孔只构成通道,没有吸附作用。PAN-ACF 是富微孔炭材料,是气相吸附的高效吸附材料。

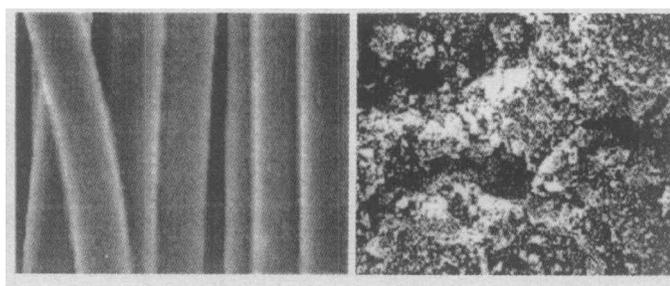


图 1 ACF 电子显微镜象 GAC 电子显微镜像

PAN-ACF 表面孔隙,既有石墨微晶层面之间形成的层间孔,也有微晶粒子之间形成的粒间孔,形状有狭缝形、楔形和封闭笼形,主要是孔隙半径  $\leq 1\text{nm}$  的纳米级微孔。当物质的物理尺寸微小到纳米级时,就进入宏观世界和微观世界的临界处,被称之为介观世界,

\* 金洞,男,49岁,研究生,北京市烟草公司,北京,100029

岳雪梅,通讯地址同第一作者

收稿日期:2003-03-17

物质性质会因此产生一些变化。在介观世界,当吸附剂表面孔径尺寸为吸附质分子临界尺寸的两倍左右时,吸附剂的吸附效率最高,吸附质分子最容易被吸附,即当吸附剂表面孔径尺寸接近吸附质分子临界尺寸时,吸附剂吸附作用最强;当吸附剂表面孔径尺寸向大、小两个方向偏离吸附质分子临界尺寸时,吸附剂吸附作用迅速衰减。由此,吸附剂因孔径尺寸表现出选择性吸附效果,这种选择性吸附作用形成于介观世界中吸附剂表面孔径尺寸与吸附质分子临界尺寸的相互关系,是因物理尺寸差别而产生的。不同物质分子的临界尺寸不同,吸附剂孔径尺寸对不同吸附质分子表现出不同的吸附效率,形成一种物理的筛选区分关系,这是

PAN-ACF 因孔径尺寸形成选择吸附作用的机理。

制备 5 种不同孔径的 PAN-ACF 材料,按表面孔隙尺寸递增排序,编号 A、B、C、D、E,将其制作成卷烟滤嘴,分别进行吸附焦油、尼古丁、水的试验<sup>[1]</sup>,其结果如表 1。

试验数据表明,不同表面微孔孔径的 PAN-ACF 材料,对焦油、尼古丁和水的吸附效果不同。随着 PAN-ACF 表面微孔孔径尺寸的增大,对焦油、尼古丁分子的吸附作用逐渐增加,而对水分子的吸附作用则逐渐减小。这种结果表现出具有不同表面微孔孔径尺寸的 PAN-ACF 对吸附质的吸附是有选择的,孔径不同对不同物质的吸附作用和效果就不同。

表 1 焦油、尼古丁和水的相关试验结果

PAN-ACF	填充量 (mg/支)	降低率(%)			选择性(mg/支)		
		焦油	尼古丁	水	焦油	尼古丁	水
A	40	18.8	26.5	41.4	0.96	0.96	1.33
	60	31.5	32.0	62.7	0.94	1.00	1.72
B	40	23.5	27.2	54.2	0.94	0.93	1.58
	60	40.5	36.1	77.1	0.91	0.94	2.37
C	40	33.5	38.5	55.4	0.95	0.94	1.42
	60	41.7	40.1	65.1	0.94	0.97	1.58
D	10	11.9	18.2	9.6	1.01	1.09	0.98
	20	30.6	34.5	13.6	1.03	1.06	0.83
E	10	14.1	16.3	4.8	1.02	1.02	0.92
	20	32.0	32.4	22.2	1.02	1.01	0.89

## 2 表面官能团特性

具有表面官能团特性是 PAN-ACF 具备选择性吸附作用的另一原因。由构成 PAN-ACF 的原物质本身的化学属性决定,在 PAN-ACF 表面存在一系列活性官能团,主要是含胺基、亚胺基及巯基等的含氮官能团。含氮官能团对氮、硫化合物产生化学键合性吸附作用,这种键合只产生物质分子间的吸附作用,不产生化学变化,这种化学键合吸附作用是强烈的、定向的。这种定向性构成了 PAN-ACF 的选择性吸附功能特征。截止目前,尚未发现能与 PAN-ACF 相比的具有表面氮官能团特性的吸附剂材料。GAC 的特性简单粗糙,表面无官能团,不具备化学键合的选择性吸附作用。

## 3 高比表面积

PAN-ACF 的比表面积一般在 500~2500m<sup>2</sup>/g 左右,高的能达到 3000m<sup>2</sup>/g 以上。随着比表面积的增大,吸附负荷面积增大,吸附容量同比增加。其对有机物质的吸附容量、对气相无机物如 NO、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、NH<sub>3</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、HF、SiF<sub>4</sub> 的吸附容量、对水溶液中的无机化合物,染料、苯酸等有机化合物及重金属离子的吸附容量,都是 GAC 的数倍至数十倍。试验结果表明,PAN-ACF 试验滤咀对放射性核素<sup>210</sup>Pb 和<sup>210</sup>Po 的阻留率,是日本七星牌卷烟 GAC 滤嘴阻留率的 1.3 倍和 1.5 倍,是醋酸纤维滤嘴的 1.8 倍和 1.8 倍<sup>[2]</sup>(表 2)。

对卷烟烟气的初步测试结果表明,PAN-ACF 复

合滤嘴对苯并( $\alpha$ )芘、烟碱、丙酮、苯、甲苯、氰化氢、甲醇和乙醚的滤除效果,比醋酸纤维滤嘴分别提高64.8%、26.04%、24.5%、28.5%、31.6%、31.0%、18.4%和8%,焦油净化率达到80%以上<sup>[2]</sup>。

比表面积大小决定吸附剂的吸附容量和吸附能力大小,PAN-ACF的大容量和高吸附特性,为较彻底地清除卷烟有害物质提供了有效的手段。

表2 3种卷烟滤嘴对放射性核素阻留效果比较

滤嘴	<sup>210</sup> 钋(净计数/100)	<sup>210</sup> 铅(净计数/100)
PAN-ACF 复合滤嘴	70±8.5	59±7.9
活性炭复合滤嘴	53±7.4	40±6.5
醋纤滤嘴	38±6.3	33±5.9

#### 4 分子场效应

PAN-ACF的高比表面积会生成表面能量,表现为微孔隙与孔隙壁分子在物理力和化学力共同作用下形成的强大分子场。分子场在PAN-ACF表面构成了一个吸附态的高压体系,使得吸附质受到大驱动力,迅速到达吸附位置。且PAN-ACF表面拥有石墨微晶层面之间形成的层间孔和微晶粒子之间形成的粒间孔多位于表面直接面对吸附质分子。吸附质分子直接感受分子场作用,吸附过程中吸附质分子不需要经过长距离的大、中过渡孔到达微孔,扩散阻力小,因此构成快速吸附效果。这就是PAN-ACF比活性炭比表面积大、吸附速度快、吸附效率高的主要原因。PAN-ACF对气相物质的吸附,一般在数十秒内即可达到平衡,比GAC快2~3个数量级。

#### 5 可加工性

PAN-ACF是人工材料,表面孔隙和表面官能团是构成PAN-ACF选择性吸附特性的两个主要因素,这两个因素是可以设计、控制的。

PAN-ACF其表面孔隙孔径是在炭化、活化处理过程中产生的。孔径尺寸规格,根据设定吸附质分子临界尺寸,可在加工过程中,改变活化方法,施加不同的表面处理工艺,人工控制表面微孔形成,制得针对设定吸附质分子临界尺寸的、以特定孔径尺寸占主导地位的PAN-ACF材料<sup>[3]</sup>。使PAN-ACF的孔径尺寸与吸附质分子尺寸在最强吸附范围相适应,达到选择性吸

附目标吸附质的目的。如果再将选定的不同孔径的PAN-ACF炭质吸附剂混配使用,即可获得针对多种目标吸附质的选择性吸附材料。

PAN-ACF表面官能团形成的主要原因是PAN基材料的自身特性,同时也可以通过特殊加工、控制PAN-ACF表面官能团的性质和形成,制得含有胺基、亚胺基及硫基等不同表面官能团的特定PAN-ACF材料,对不同吸附质进行选择性能吸附作用。陆安惠等人<sup>[4]</sup>采用液相浸渍结合空气氧化的方法,改变原料的表面结构和孔隙结构,制备出具有分离N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>性能的分子筛型PAN-ACF,对N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>吸附量及选择性均得到了显著的提高,选择系数达到5.6。由此可见,通过引入、浸渍或除去PAN-ACF的某些表面官能团等加工干预,改变纤维的物理结构与化学结构,可有效地对苯[ $\alpha$ ]并芘和醛类物质、硫醇类物质、硫化氢、亚硝酸类等卷烟中的有害物质进行清除。

PAN-ACF是由纤维状前驱体,经一定的程序炭化活化而成。在用其生产卷烟滤嘴时,可将其丝加工成类似醋纤维滤嘴的丝束状进而制成滤嘴,也可制成纸状滤嘴,或将PAN-ACF切成短纤维,复合在石墨或醋纤中制成复合滤嘴,或制成圆柱状毡再与醋纤复合成滤嘴。

PAN-ACF理化特性的这种可控性、可加工性,可以使我们主动地清除要清除的物质组分,放过要保留的物质组分。这种特性为卷烟“减害保香”目标的实现开辟了新的技术途径。

#### 6 稳定的物理性能

PAN-ACF所含主要元素是碳,含量高达90%以上。因此PAN-ACF性质稳定,不溶于水和有机溶剂,耐酸、耐碱,能经受高温和高压作用,可作为有严格卫生标准要求的卷烟滤咀材料使用。

#### 7 小阻抗特性

应用GAC材料制作复合滤咀时,卷烟吸阻增大,导致抽吸不畅,影响消费者的抽吸感觉。PAN-ACF是多孔结构,成空膨状态,本身重量轻,体密度小;其吸附特性又使吸附质粒子被大量、快速吸附,致使PAN-ACF的过滤阻力小。同等条件下,用PAN-ACF与醋酸纤维制作的复合滤咀的吸阻值,仅为GAC复合滤咀吸阻的30%左右。试验结果表明,100%醋酸纤维滤

嘴和醋酸纤维与 PAN-ACF 复合滤嘴的吸阻值基本相同没有变化<sup>[5]</sup>(表 3)。

另外,由于 PAN-ACF 具有大容量特性,制作滤咀时可以大大减少 PAN-ACF 的添加量,也起到降低吸阻的作用。

表 3 3 种卷烟滤嘴的吸阻值比较

类别	指标			吸阻 (Pa)
	尼古丁 (mg/支)	焦油 (mg/支)	总粒相物 (mg/支)	
未净化	1.40	15.54	19.03	1196
宏征 1	0.46	4.97	6.10	1196
净化率(%)	67.14	68.02	67.95	
宏征 2	0.36	2.67	3.41	1196
净化率(%)	74.29	82.82	82.08	

## 8 无毒害特性和脱附条件

PAN-ACF 是一种性能优异的环保材料和环保工程材料,同时其自身也是良好的环境材料,不产生二次污染<sup>[6]</sup>。目前 PAN-ACF 已应用于化工、医药、电子、军工、民用等各领域。因其本身的无危害特性,在工业上,应用于饮用水、饮料、啤酒及各种食品用水的净化;农

业上,用于蔬菜、水果的保鲜;医疗上,制作外伤包扎带,内服解毒剂、人工肾脏等。在烟草行业上,如果使用 PAN-ACF 制作复合滤嘴,PAN-ACF 不产生任何新的人体危害和环境危害。另外,被 PAN-ACF 吸附的物质其脱附条件需在 300℃ 以上高温,这在卷烟滤嘴端中是不存在,所以 PAN-ACF 所吸附的物质,一般不会重新脱附逃走。

## 参考文献

- 1 刘颖涛,等. 烟嘴中一种新的填充物-活性炭纤维的应用研究. 化学工程师,1996(6):49~50.
- 2 李淑珍,等. TC-A001 型 PAN-ACF 对卷烟减毒作用的研究. 黑龙江烟草,1997(10):15~17.
- 3 刘振宇,等. PAN 基活性炭纤维的氮吸附研究. 物理化学学报,2001,17(7):594.
- 4 陆安慧,等. 分子筛型 PAN-ACF 制备及表面结构的 XPS 研究. 物理化学学报,2001,17(3):216~221.
- 5 李建文,等. 活性炭纤维在净化烟嘴中的应用. 新型碳材料,1996,(3):38~40.
- 6 郑经堂. 活性炭纤维的研究与应用开发. 99 中国青年科技论坛论文摘要.

## Preliminary result of research on selective absorption mechanism of PAN-ACF

Jin Jian Yue Xuemei

Beijing Tobacco Corp, Beijing 100029

## Abstract

PAN-ACF is a new type material with multi-hole of active carbon fibre. The unique physical and chemical characteristics of its surface enable it absorb organic and inorganic matter of gas-phase and liquid-phase greatly, especially for the absorption of substance containing nitrogen and sulfur. It also has other characteristics such as high absorbing-capability, high absorbing-speed, low inpedance, no pollution and easy to process. So it is a new ideal material for selectively reducing the harm of cigarette smoking.

**Key words:** PAN-ACF Selective absorption Filter