

碳纳米管对香烟烟气中总粒相物的去除

陈志钢^a 宋丹丹^b 贾志杰^{a*} 唐一文^a 余颖^a 詹雪艳^b

(华中师范大学^a纳米科学与技术研究院;^b化学学院 武汉 430079)

摘要 比较了分别添加碳纳米管(CNTs)、活性炭、NaCl、MgSO₄、Al(OH)₃的卷烟过滤嘴对烟气中总粒相物的去除效果,初步研究了过滤嘴中CNTs的处理程度、填充数量对去除效果的影响及作用。结果表明,CNTs对烟气中总粒相物的去除能力优于其它材料,并且浅处理(用浓硝酸浸泡5 min)的CNTs的去除能力优于深处理(用浓硝酸煮沸40 min)的CNTs,每支烟中浅处理的CNTs添加量为20~30 mg时效果较好。

关键词 碳纳米管,烟气,总粒相物,去除效率

中图分类号:O613.7; TS411

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2004)04-0365-04

香烟燃烧时产生的烟气中已检测出4 000余种复杂的化合物,卫生部门将其归为3大类^[1,2]:(1)生物碱,主要是尼古丁,能麻痹人的呼吸中枢,使人产生依赖性;(2)CO,因烟丝的不完全燃烧而产生,使人缺氧,易引起心脏及心血管疾病;(3)焦油及由多环、稠环化合物组成的混合物,能致癌,是对人体危害最严重的一类化合物。目前,采取了很多方法来降低烟气中总粒相物的含量,大致分为改进过滤嘴、前处理烟丝和替代烟丝3类^[3~5],但过滤嘴中所用的添加剂对总粒相物的去除效果还有待改进。碳纳米管(CNTs)为中空孔结构,有比表面积大、表面能高、存在悬挂键等特点^[6]。本文研究了分别添加CNTs、活性炭、NaCl、MgSO₄、Al(OH)₃后的过滤嘴对香烟烟气中总粒相物的去除,并就CNTs的处理程度、填充数量等对去除效果的影响及其作用进行了初步分析。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

NaCl、MgSO₄、Al(OH)₃为分析纯试剂;活性炭(粒度0.42~0.25 mm,在水蒸汽中300℃活化处理6 h);香烟(黄鹤楼牌,武汉卷烟厂);吸烟机;H8000型透射电镜(日本日立公司);AVATAR360型傅立叶红外光谱仪(美国Nicolet公司)。

1.2 CNTs的制备

CNTs利用催化裂解法制得。将装有催化剂和载体(Fe₂O₃与MgO,其中铁与镁的摩尔比为1:10)的石英舟放入管式炉中央位置,通入Ar气流(流量250 mL/min),加热到780℃,通入丙烯气体(流量50 mL/min),反应30 min。在Ar气氛下使反应炉冷却至室温。石英舟中得到的原始样品为疏松的黑色粉末,其中主要杂质为催化剂、载体和无定形碳颗粒及石墨状碎片。取样品分别进行浅处理(light purified,用浓硝酸浸泡5 min)和深处理(deep purified,用浓硝酸煮沸40 min),蒸馏水洗3次后干燥。

1.3 烟气中总粒相物的收集与测定

简易吸烟机捕集的烟气主要成分为焦油、尼古丁、水分等,因为水分对人体无害,故在分析时将水分除去,即以吸烟机捕集的焦油、尼古丁等为总粒相物^[7]。

将干燥的滤片称重为 m_1 ,装入吸烟机(见图1)。选取烟支并干燥处理,在过滤嘴中分别加入一定量的添加剂CNTs、活性炭、NaCl、MgSO₄、Al(OH)₃,插入吸烟机中并点燃,燃至每一烟蒂标记处,停止抽吸,取出滤片干燥至少48 h,称重得 m_2 。则:

2003-06-15 收稿,2003-11-26 修回

湖北省自然科学基金(2000J001)资助项目

通讯联系人:贾志杰,男,1964年生,教授;E-mail:whjiazj@phy.ccnu.edu.cn;研究方向:碳纳米管的制备及应用

$$m_3 = m_2 - m_1,$$

$$m_5 = m_4 - m_3,$$

$$\eta = \frac{m_5}{m_4} \times 100\%,$$

$$y = \frac{m_5}{m_0}$$

式中, m_0 指在过滤嘴中加入的添加剂质量 (mg), m_2 指加添加剂后滤片吸附的总粒相物质量 (mg), m_4 指每支烟烟气中总粒相物的总质量 (mg) (即添加剂质量为 0 时的 m_3), m_5 指每支烟被添加剂吸附的总粒相物质量 (mg), η 指加不同添加剂的每支烟的总粒相物去除率, y 指单位质量添加剂对总粒相物的去除效率 (g/g)。

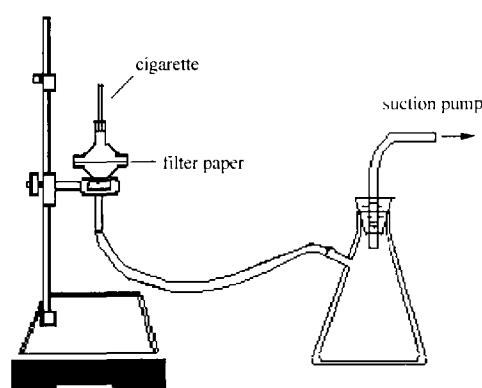


图1 简易吸烟机

Fig. 1 Setup of simple smoking device

2 结果与讨论

2.1 碳纳米管与活性炭、NaCl、MgSO₄、Al(OH)₃ 去除能力对比

当添加剂分别为不同方法处理的 CNTs、活性炭、NaCl、MgSO₄、Al(OH)₃ 时, 对烟气进行分析, 数据列于表 1。从表 1 结果可以看出, CNTs 对烟气的去除能力最好, 其次为活性炭, 无机盐最差。

表1 碳纳米管与活性炭、NaCl、MgSO₄、Al(OH)₃ 去除能力对比Table 1 Comparison of removal capability of CNTs, active carbon, NaCl, MgSO₄ and Al(OH)₃

Additive	m_0 /mg	m_3 /mg	m_5 /mg	η /%	$y/(g \cdot g^{-1})$
no	0	50.5	0	0	0
MgSO ₄	50.5	38.3	12.2	24.2	0.242
NaCl	50.5	31.9	18.6	36.8	0.368
Al(OH) ₃	50.5	31.1	19.4	38.4	0.384
Active carbon	50.4	21.2	29.3	58.0	0.581
CNTs (deep purified)	50.5	11.0	39.5	78.2	0.782
CNTs (light purified)	50.6	5.6	44.9	88.9	0.887

m_0 : the mass of the additive filled in one cigarette; m_3 : the mass of the total particulate matter absorbed by the filter paper set in the smoking device; m_5 : the mass of the total particulate matter absorbed by the additive filled in one cigarette; η : the removal efficiency of the additive filled in one cigarette for the total particulate matter; y : the removal mass of the total particulate matter by unit mass of additive.

由图 2 和图 3 可以看出, 浅处理 CNTs 的直径只有几个纳米到十几个纳米, 其比表面积 (80 ~ 200 m²/g) 远大于无机盐的表面积。因此, CNTs 与烟气的接触面积更大, 有利于对烟气的吸附。

虽然目前制备出的 CNTs 的比表面积比常规活性炭的比表面积 (700 ~ 1 500 m²/g) 小很多, 但其吸附能力却比常规活性炭大许多。这是因为活性炭以小于 2 nm 的微孔物理吸附为主, 而 CNTs 具有管径为 3 ~ 10 nm 中空孔结构, 更适于尼古丁、焦油等大分子的物理吸附。同时, CNTs 的表面能很高, 由图 3 可见, CNTs 表面结构不完整, 有较多错层缺陷, 应存在许多未饱和的悬挂键 (C—), 悬挂键能与烟气中的许多成分结合, 大幅度增强了 CNTs 的化学吸附能力。另外, 由表 1 可看出, 金属化合物也能吸附一定量的总粒相物。图 2 中缠绕在一起的 CNTs 周围有一些小颗粒, 主要是残存的催化剂 (Fe、Fe₂O₃、MgO 等), 它们以纳米分散状态存在, 能更好地帮助吸附。可见浅处理的 CNTs 对烟气既有物理吸附又有化学吸附, 并且吸附能力强, 所以它能成为很好的吸附剂。

2.2 不同方法处理的 CNTs 对去除效率的影响

由表 1 结果可看出, 当添加剂为深处理和浅处理的 CNTs 时, 浅处理的 CNTs 的去除能力强于深处理的 CNTs 的去除能力。

从图 4 可发现, 经深处理后, CNTs 周围的小颗粒被浓硝酸溶化了, 本身破损或断裂, 以纳米分散状

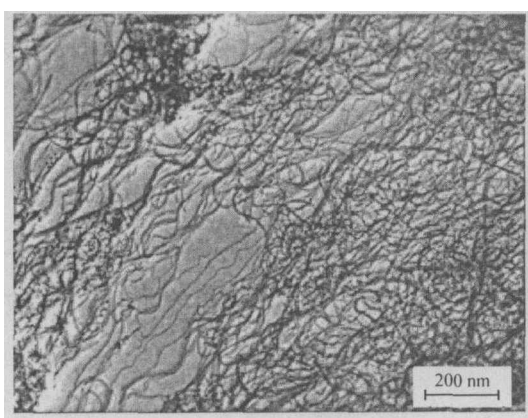


图2 浅处理的碳纳米管 TEM 形貌

Fig. 2 TEM image of the light purified CNTs

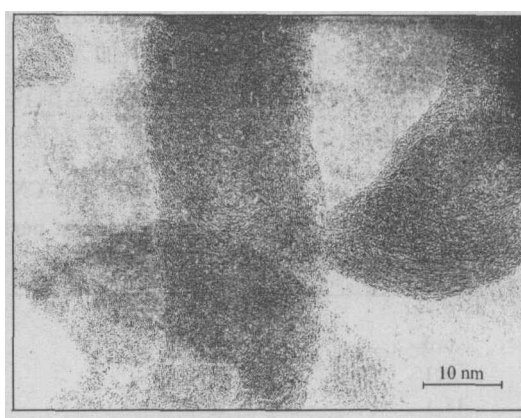


图3 浅处理的碳纳米管 HRTEM 形貌

Fig. 3 HRTEM image of the light purified CNTs

态存在。图5为处理程度不同的CNTs的FTIR谱。图中可见,在波数为 $3\,500\text{ cm}^{-1}$ 处,深处理的CNTs吸收峰远强于浅处理的CNTs吸收峰,表明了深处理的CNTs有更多 —OH 存在;在波数为 $1\,650\text{ cm}^{-1}$ 处,深处理的CNTs吸收峰比浅处理的CNTs吸收峰略强,也表明深处理的CNTs被浓硝酸氧化后,多一些 >C=O 。这是因为在CNTs的深处理过程中^[8],浓硝酸受热分解出 NO_2 和自由氧,如果2个自由氧原子与CNTs上的1个碳原子结合,就形成1个 CO_2 ,并导致CNTs破损或断裂。如果1个氧原子与1个碳原子结合就会在CNTs上形成1个 >C=O ,但只可能连在CNTs断口处,因为只有此处才存在有2个自由键的碳原子。相对整个CNTs而言,断口处有2个自由键的碳原子数是很少的,因而 >C=O 就很少。CNTs上原有的悬挂键、破损或断裂造成的悬挂键、一些表面六元碳环打开形成的单键基本上都与 —OH 结合,就使CNTs表面形成很多 —OH 。这使其表面的原子的相邻原子增多,悬挂键减少,也使化学吸附能力大大减弱。基于以上原因,尽管深处理后,CNTs表面积增大到 $200\sim 400\text{ m}^2/\text{g}$,其去除能力依然弱于浅处理CNTs的去除能力。

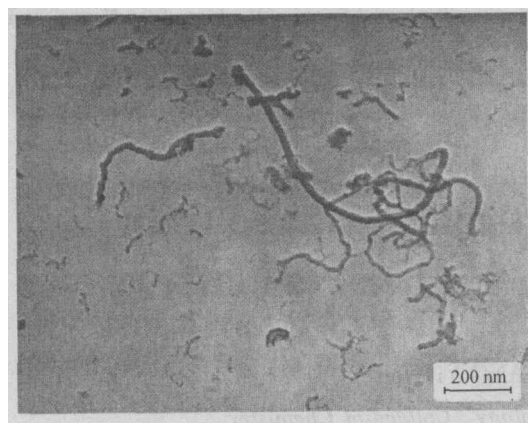


图4 深处理的碳纳米管 TEM 形貌

Fig. 4 TEM image of deep purified CNTs

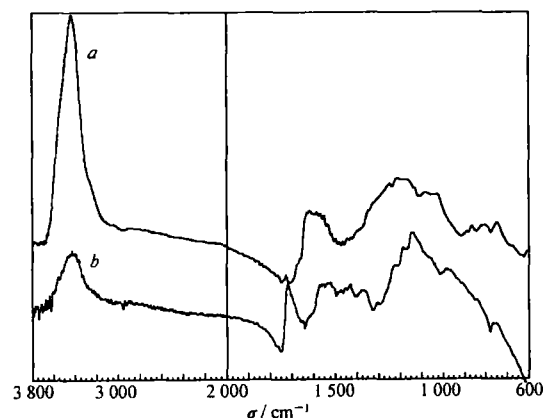


图5 不同方法处理的CNTs的FTIR图

Fig. 5 FTIR spectra of purified CNTs

a. deep purified; b. light purified

由表1也可看出,深处理的CNTs的去除能力强于活性炭的去除能力。由于深处理的CNTs没有金属及其化合物帮助吸附,悬挂键减少了,表面积也比活性炭的小,表明CNTs的管径为 $3\sim 10\text{ nm}$ 中空孔,很适于吸附尼古丁、焦油等大分子。因此,对于去除烟气中的总粒相物,具有孔径大小合适的、较多错层缺陷的、附有金属氧化物的CNTs是一种很好的吸附材料。

2.3 浅处理的CNTs加入量对去除效率的影响

改变浅处理CNTs的用量,其去除效果见表2。从表中结果可以看出,每支烟中CNTs加入量增加,

对总粒相物的吸附量(m_s)和去除率(η)也随之增加;但 CNTs 的去除效率(γ)降低。当每支烟中 CNTs 加入量为 20 ~ 30 mg 时,即在每包烟中加入 0.4 ~ 0.6 g 浅处理 CNTs,既能除去大部分的总粒相物,又使去除效率保持在较高水平,所以这个添加范围较好。如果能用浅处理的 CNTs 与其它材料混合均匀,制成复合过滤嘴,预想效果更好,有待下一步实验研究。

表2 浅处理的 CNTs 加入量对去除效率的影响

Table 2 The influence of light purified CNTs amount on its removal efficiency

m_0/mg	m_3/mg	m_5/mg	$\eta/\%$	$\gamma/(\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
0	50.5	0	0	0
6.3	30.3	20.2	40.0	3.21
9.1	25.7	24.8	49.1	2.73
18.1	15.0	35.5	70.3	1.96
30.2	10.7	39.8	78.8	1.32
40.1	7.6	42.9	85.0	1.07
50.6	5.6	44.9	88.9	0.887
60.6	4.8	45.7	90.5	0.754

$m_0, m_3, m_5, \eta, \gamma$ see Table 1.

参 考 文 献

- 1 ZUO Tian-Jue(左天觉). Production, Physiology and Biochemistry of Tobacco(烟草的生产、生理和生物化学)[M]. Shanghai(上海):Shanghai Far East Press(上海远东出版社),1993
- 2 The Compiling Committee of Thesaurus of Chinese Tobacco(中国烟草大辞典编写委员会). Thesaurus of Chinese Tobacco(中国烟草大辞典)[M]. Beijing(北京):Chinese Light Industry Press(中国轻工业出版社),1995
- 3 Nicholl Iain D, Bucala Richard J. US 5 921 248[P],1999
- 4 Shishikura Katsuhiko, Sonoda Hiroshi. JP 0 657 527[P],1994
- 5 Umemoto Masao. JP 2 000 300 239[P],2000
- 6 ZHANG Chen(张臣). Micro-nano-electronic Technology(微纳电子技术)[J],2002,4:25
- 7 The Selling Bureau of National Tobacco(国家烟草专卖局). The Professional Standard of the People Republic's of China (Cigarette):The Measurement of the Total Particulate Matter and the Tar by the Smoking Machine of the Normal Analysis(中华人民共和国行业标准(卷烟):用常规分析用吸烟机测定总粒相物和焦油)[行业标准],1996
- 8 JIA Zhi-Jie(贾志杰), WANG Zheng-Yuan(王正元), LIANG Jie(梁吉), et al. Mat Engineer(材料工程)[J],1998,9:3

Removal of the Total Particulate Matter from Cigarette Smoke through Carbon Nanotubes

CHEN Zhi-Gang^a, SONG Dan-Dan^b, JIA Zhi-Jie^{a*}, TANG Yi-Wen^a, YU Ying^a, ZHAN Xue-Yan^b

(^aCollege of Nano-science and Technology, ^bCollege of Chemistry,
Central China Normal University, Wuhan 430079)

Abstract The removal of the total particulate matter from cigarette smoke by the filter tips filled with carbon nanotubes(CNTs), active carbon, NaCl, MgSO₄ and Al(OH)₃ has been compared. The results show that the removal efficiency of light purified CNTs(immersed in nitric acid for 5 minutes) is higher than that of other materials, even higher than that of heavy purified CNTs(boiled in nitric acid for 40 minutes). The optimal mass of the light purified CNTs for one cigarette is 20 ~ 30 mg.

Keywords carbon nanotube, cigarette smoke, total particulate matter, removal efficiency