

活性炭纤维在卷烟滤嘴方面的应用研究进展

于 涛, 张 杰, 曹建华, 陈 昀, 窦 峰

南通醋酸纤维有限公司技术中心, 江苏省南通市钟秀东路 27 号 226008

摘 要: 活性炭纤维作为一种高效吸附材料, 很多方面优于粒状活性炭, 但其在滤嘴方面的应用远不及粒状活性炭广。本文综述了近二十年活性炭纤维在滤嘴领域的应用研究进展, 并对其前景进行了展望。

关键词: 活性炭纤维; 滤嘴; 吸附; 减害

doi: 10.3969/j.issn.1004-5708.2009.04.017

中图分类号: TS458

文献标识码: A

文章编号: 1004-5708(2009)04-0082-05

Advances in the application of activated carbon fiber in cigarette filter

YU Tao, ZHANG Jie, CAO Jian-hua, CHEN Yun, DOU Feng

Technology Center of Nantong Cellulose Fibers Co., Ltd., Nantong 226008, China

Abstract: As a highly effective absorption materials, activated carbon fiber is superior to granular activated carbon (GAC) in many aspects. However, GAC has much wider applications. The application and progress of activated carbon fibers in cigarette filter in the last twenty years were reviewed and its prospect was discussed.

Key words: activated carbon fiber; filter; absorption; harm reduction

活性炭在烟草行业中的应用, 主要体现在活性炭复合滤嘴^[1-2], 市场主要有日本、韩国、匈牙利、俄罗斯和委内瑞拉等。活性炭滤嘴是滤嘴市场中增长最快的部分, 被认为是目前市场上提供的能够降低卷烟烟气有害成分的最佳颗粒状吸附剂^[3]。日本烟草界认为, 活性炭不但有助于滤除烟气有害物质, 还有助于改善卷烟的吸味, 提高烟气的内在品质^[4]。

可是, 颗粒状活性炭(Granular Activated Carbon, 简称 GAC)也存在一些局限性, 如粒径不能太小, 否则会导致吸阻太大, 颗粒状材料是在制造过程之后才稳定下来, 所以很难达到香烟滤嘴的设计性能等。鉴于此, 在开展新型滤材的减害降焦技术研究中, 很多人考虑在滤嘴中采用纤维状活性炭。与传统颗粒状活性炭相比, 纤维状活性炭具备优异的结构和性能, 其含碳量高、吸附量大(一般纤维状活性炭的比表面积可达 $1000 \sim 1600 \text{ m}^2/\text{g}$, 吸附容量是颗粒状活性炭的 $5 \sim 10$ 倍^[5])、对低浓度吸附质的吸附能力特别强、吸附速度快等优点, 而且由于其表面含有大量有机基团, 故具有

较强的氧化还原反应能力。

活性炭纤维(Activated Carbon Fiber, 简称 ACF)是在碳纤维技术和活性炭技术相结合的基础上发展起来的, 是继粉状和粒状活性炭之后的第三代活性炭产品^[5]。其主要成分由炭原子组成, 是以碳纤维或预氧化纤维为初始原料, 经高温炭化、活化后形成的一种高效吸附材料。不同的原料纤维可以制备不同基体的活性炭纤维, 目前主要有粘胶纤维基 ACF、聚丙烯腈基 ACF、酚醛基 ACF、沥青基 ACF、聚乙烯醇(PVA)基、苯乙烯/烯烃共聚基和木质素纤维等。其中, 前 4 种均已实现工业化。日本、美国、俄罗斯和英国, 特别是日本, 是研究和应用活性炭纤维的大国, 其被广泛应用于环境保护^[6-16]、电子工业^[17]、医疗卫生^[18-19]等领域。笔者就活性炭纤维在滤嘴方面的应用作一概述。

1 活性炭纤维在滤嘴方面的应用

活性炭纤维因具有纤维特性, 根据其应用特点易制成丝束、毡、布等不同形态。不同形态的活性炭纤维各具特点: 丝束状 ACF 加工成本低, 断裂强度高, 断裂伸长低, 制品易切割成所要求的长短, 可用于加工 ACF 纸、ACF 植绒布; 毡状 ACF 的加工成本低, 断裂强度

低,断裂伸长高,制品的表观密度低,面积重量不均匀;布状 ACF 的加工成本高,断裂强度高,断裂伸长低,但制品的表观密度高,面积重量均匀。活性炭纤维丝束因外观类似于醋酸纤维丝束,相对易满足在滤嘴上的使用要求。

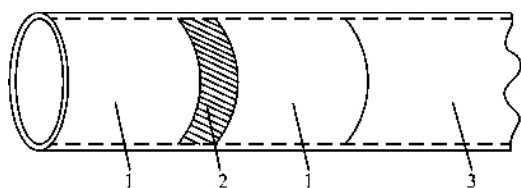
滤嘴截流烟气主要是对气溶胶微粒的机械性捕集,捕集微粒的机制取决于微粒的大小和质量以及滤嘴所用纤维的特性。滤嘴加装活性炭纤维后,由于炭纤维上有大量狭长的开放性毛细孔洞(30nm~200nm),孔洞内形成负压,当烟气通过时将产生毛细凝结现象,气流携带的各种有毒有害物质分子将被吸入孔洞,从而大大减少进入人体的机会。活性炭纤维活化生成的孔隙中 90% 以上是微孔,主要分布在活性炭纤维表面,从而为其提供了巨大的比表面积。在吸附过程中,由于分子吸附的途径短,分子可以直接进入微孔,不像普通活性炭需要经过大孔、过渡孔构成的较长的吸附通道。活性炭纤维的快速吸附,为有效利用微孔提供了条件。

从近二十年的专利文献来看,活性炭纤维在滤嘴方面的研究持续进行,从最初使用单一纤维,到目前采用复杂的改性或多种物质结合体,在一定程度上为烟草行业使用活性炭纤维提供了借鉴和指导。根据其不同使用方式,活性炭纤维在滤嘴方面的应用主要分为 4 类。

1.1 滤嘴中复合单一的活性炭纤维

此方式直接利用了活性炭纤维本身的吸附性能,属于活性炭纤维应用的初级阶段,相对简单易操作。活性炭纤维可采用多种形态,嵌入到滤嘴的不同位置,同时也可与醋酸纤维掺混使用。

郭利洲^[20]在滤嘴中间设置活性炭纤维毡(扁平状),可以有效去除烟草生长时吸收的化肥、农药以及土壤中的有毒有害物质,减少对吸烟者的身体损害(见图 1)。



1. 化纤滤嘴; 2. ACF 毡; 3. 烟丝

图 1 中间设置 ACF 毡的滤嘴

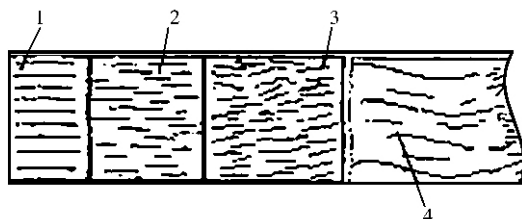
何金星^[21]发明一种掺杂有活性炭纤维的滤棒和滤嘴,在醋酸纤维素中均匀地掺混占其重量 1% ~

10% 的活性炭纤维,大幅度地提高滤棒或滤嘴的吸附性,有效地减少了主流烟气中挥发性和半挥发性的有害物质,如:亚硝胺、苯并[a]芘、CO、自由基、放射性元素以及焦油等。程剑平^[22]利用海绵与活性炭纤维共同制成安全滤嘴,对有害物质进行吸附和过滤。其中,海绵中可以任意嵌入活性炭纤维。蔡勤^[23-24]在纤维过滤棒的端面、中间装有活性炭纤维(片状或柱状)。陈小锋^[25]和中国医学科学院放射医学研究所^[26]采用醋酸纤维和活性炭纤维简单复合,林宗基^[27]在烟丝和烟嘴之间增设有活性炭纤维层,目的都是为提高有害物质过滤效率。

1.2 活性炭纤维与其它过滤物质掺混使用

醋纤滤嘴中除了复合活性炭纤维外,还可以掺混其它物质来加强选择过滤效果,同时弥补吸味不足等缺点。

张重光^[28]研究的混纺材料滤嘴,由三段复合组成:化纤滤棒、粘附着三硅酸镁微粒的聚丙烯纤维丝束滤棒、活性炭纤维与化纤混纺材料滤棒(见图 2)。这种滤嘴不但可滤除有害物质,还可提高卷烟抽吸品质。



1. 化纤滤棒; 2. 粘附着三硅酸镁微粒的聚丙烯纤维丝束滤棒; 3. ACF 与化纤混纺材料滤棒; 4. 烟丝棒

图 2 混纺材料滤嘴三段

菲利普莫里斯公司发明一种活性炭纤维卷烟滤嘴^[29-30],该滤嘴主要包括活性炭纤维过滤部分。此部分包括一束基本平行的具有共同方向的活性炭纤维,可以将颗粒吸收材料,如颗粒物、小球或者粉末分散到该活性炭纤维中,从而有利于去除烟气有害气相组分。另外,也可使活性炭过滤部分与分开的一层或多层颗粒吸收材料联用。该发明列举多种不同结构滤嘴(见图 3)。

该纤维束由纸包裹,扎成圆柱状。在这种设计中用的一种活性炭纤维是由各向同性树脂形成的微孔炭纤维,其标称 BET 表面积约为 1000~3000 m²/g,其微孔体积约为 0.30~0.80 cm³/g,其纤维直径约为 5~100 μm。因为此种活性炭纤维具有高度弹性,因此炭纤维束可以对其包裹纸产生充分大的向外力,从而形

成具有‘固定层’整体结构的透气滤嘴介质。

该发明的另一实例如图 4 所示,过滤嘴包括圆柱形螺旋纹杆、活性炭纤维和纤维素乙酸酯芯子。吸烟过程中,烟气沿螺旋沟槽流动,可与其中的炭纤维束接触,延长过滤长度。

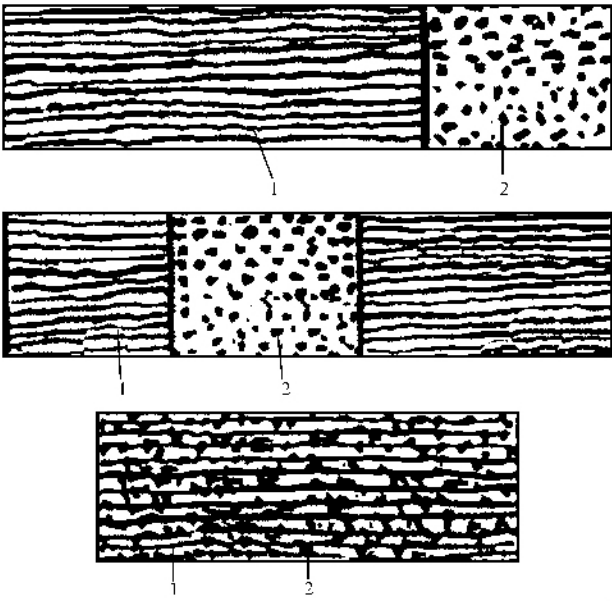
其专利认为,采用成束的活性炭纤维制造滤嘴与采用其它的炭结构相比,其优点在于:①活性炭纤维束的富弹性形成透气的固定吸收层,几乎没有旁通可能性;②将活性炭纤维转换成单体结构(即单体结构由包裹的一束 ACF 构成)的方法和装置实际上更适用于高速制造操作。

1.3 活性炭纤维改性后应用在滤嘴中

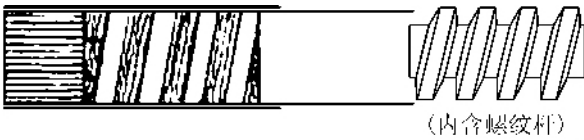
为了使活性炭纤维的性能更加优良,通过控制活性炭纤维的结构,可对其表面进行改性处理,改善其比表面积、孔径、含氧基团的种类、数量,使其应用效果得到进一步的提高。目前,改性活性炭纤维应用在滤嘴方面的案例很少,其中主要是在纤维表面负载金属元素,如钯和铜。

南京师范大学^[31-32]前后制备了铜钯基改性活性炭纤维和 TiO₂-Pd-Cu 基活性炭纤维,将其与醋酸纤维或丙纶纤维按一定比例制作成复合滤嘴,可同时降低卷烟烟气中的焦油、烟碱、CO、苯并^a芘以及脂肪醛类物质的含量,同时保持卷烟固有的风格特征,使烟气更加醇和。减害效果见表 1。他们还在滤嘴贴近烟丝一端或滤嘴中间设置一段负载纳米 TiO₂ 的粘胶基活性炭纤维滤柱^[33],此滤嘴过滤效果优于单纯的醋酸纤维或者丙纶纤维滤嘴以及二者与活性炭颗粒所组成的复

合滤嘴,也优于醋酸纤维或丙纶纤维与单纯的活性炭纤维所组成的复合滤嘴。



1. 成束的 ACF; 2. 颗粒吸收剂
图 3 多种不同结构滤嘴



(内含螺旋杆)
图 4 含螺旋杆结构滤嘴

表 1 TiO₂-Pd-Cu 基 ACF 对卷烟的过滤效果

实例	焦油去除率/%	烟碱去除率/%	CO 去除率/%	苯并芘去除率/%	甲醛、乙醛、丙烯醛总去除率/%
1	24.1	15.2	12.1	19.8	46
2	25.3	16.7	14.8	21.2	49
3	23.2	15.8	17.9	20.3	45
4	26.4	15.4	16.2	38.9	47
5	25.9	16.1	17.2	37.8	48

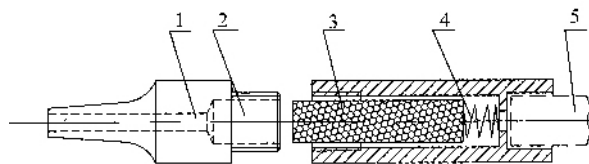
许爱琴^[12]通过在活性炭纤维表面单独负载纳米 TiO₂, Pd 盐类以及复合负载 Cu-Pd 盐类进行改性处理,用扫描电镜和比表面积孔隙度分析仪探讨了改性前后活性炭纤维的表面形貌和微观结构的变化,及其对卷烟烟气中 CO 吸附性能的影响,用 20 孔道吸烟机进行了卷烟样品的抽吸试验,并用 X 射线电子能谱对吸出烟气的成分进行了分析,探讨了活性炭纤维的负载改

性工艺对烟气中 CO 的含量以及吸出烟气安全性的影响。

1.4 外设活性炭纤维过滤装置

独立于烟支个体外的辅助过滤装置^[34-37]是降焦减害的另一条路线。可是作为大多数烟民来说,并不习惯于这种抽吸方式(见图 5)。而且,这种过滤嘴装置需要经常更换或清洗其中的过滤材料。更为关键的

是,抽吸时添加辅助过滤装置,过滤效率虽然增强,但是卷烟本来的品味会受到很大影响。因此,这种方式对绝大多数烟民来说不可行。



1. 吸孔; 2. 容纳孔; 3. ACF体; 4. 弹簧装置; 5. 香烟

图5 香烟辅助过滤装置

2 活性炭纤维用于卷烟滤嘴的前景展望

活性炭纤维作为一种高效吸附材料,很多方面优于颗粒状活性炭,但其在滤嘴方面的应用远不及粒状活性炭广。这主要由于活性炭纤维本身无法跟醋酸纤维一样通过目前的成型设备加工,缺乏成熟的活性炭纤维嵌入技术和整个过滤段的加工工艺。在国内外相关文献专利中,没有涉及这方面成型机的改进等相关报道。因此活性炭纤维在滤嘴方面的应用局限在初级阶段,难以突破。活性炭纤维如要真正应用于滤嘴过滤材料,还需要多方面的研究工作:

2.1 选择最佳基体的活性炭纤维

不同基体的活性炭纤维对烟气过滤性能的影响以及差异性比较,仍然是个空白。开展这方面研究有利于为选择最佳基体,或者复合基体提供支持。

2.2 活性炭纤维的改性

采用更简单方便的手段,对现有活性炭纤维进行化学改性,以期达到理想的过滤效果和良好的成形条件。改性的活性炭纤维可以对一氧化氮^[38]、甲醛^[39-40]、苯酚^[41]、甲苯^[42]等有害物质进行选择性的滤除,为开发低危害卷烟提供新思路。

2.3 成品卷烟的品吸

对于用在卷烟产品上的新滤嘴材料,不能损害卷烟本来的香气和口感,必须通过抽吸品质的评价,烟民才能接受。

随着活性炭纤维及其相关研究的不断深入和创新,活性炭纤维的突出性能必将引起更多人的关注,其在滤嘴方面将发挥更加重要的作用。

参考文献

[1] 王理珉,胡群,马静,等. 活性炭复合嘴棒的功能和应用[J]. 烟草科学研究, 2003(2): 50-53.
[2] 刘立全,李维娜,王月侠,等. 特殊滤嘴研究进展[J]. 烟草

科技, 2004(3): 17-24.

[3] Brandy Brinson. Carbon filters are the fastest-growing segment of the filter market[J]. Tobacco reporter, 2003(10).
[4] 魏玉玲,缪明明,刘志华,等. 烟用催化剂的研制和开发[J]. 烟草科学研究, 2001(4): 35-37.
[5] 贺福,王茂章. 碳纤维及其复合材料[M]. 北京: 科学出版社, 1997.
[6] 姜军清,黄卫红,陆晓华. 活性炭纤维处理含酚废水的研究[J]. 工业水处理, 2001, 21(3): 20-22.
[7] 金重阳,刘辉. 活性炭纤维处理含多氯联苯废水的研究[J]. 环境保护科学, 1997, 23(3): 6-7.
[8] 任大军,王晶,刘红,等. 活性炭纤维处理含氰废水的研究[J]. 化学工程师, 2008, 22(1): 21-23.
[9] 李开喜,吕春祥,凌立成. 活性炭纤维的脱硫性能[J]. 燃料化学学报, 2002, 30(1): 89-96.
[10] 汪明光,陈湛. 活性炭纤维吸附甲苯废气的中试研究[J]. 化工设计通讯, 2000, 26(1): 36-40.
[11] 刘义,曹子栋,王盛. 活性炭纤维与柱状活性炭用于烟气脱硫的对比实验[J]. 西安交通大学学报, 2002, 36(7): 701-704.
[12] 许爱琴. 应用改性 ACF 选择性降低卷烟烟气中的 CO [D]. 南京师范大学; 2007.
[13] Mochida Isao, Koraj Yozo, Shi Rahama masuaki, et al. Removal of NO_x over activated carbon fibers[J]. Carbon, 2000, 38(2): 227-239.
[14] Pelekani Costas, Snoeyink Vernon L. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue On activated carbon: The importance of pore size distribution[J]. Carbon, 2000, 38(10): 1423-1436.
[15] Ryu Young-ki, Kim Kyung-Lim, Lee Chang-Ha. Adsorption and desorption of n-hexane, methyl ethyl ketone, and toluene on an activated carbon fiber from supercritical carbon dioxide[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2000, 39(7): 2510-2518.
[16] Yamamoto Toshio, Tiyy Donald A, Hasimoto Kazuhito, et al. Electrochemical reduction of CO₂ in the micropores of activated carbon fibers[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147(9): 339-340.
[17] Shiraiishi S, Kurihara H, Oya A. Electric double layer capacitance of mesoporous activated carbon fiber[J]. Electrochemistry, 2001, 69(6): 440-443.
[18] 高强,朱正芳. 活性炭纤维的结构特征及其在医药卫生方面的应用[J]. 南通工学院学报, 2000, 16(3): 34-37.
[19] 金润,岳雪梅. 聚丙烯腈基活性炭纤维选择性吸附机理研究初探[J]. 中国烟草学报, 2003, 9(4): 47-50.
[20] 郭利洲. 高效清除香烟有害物质过滤嘴: 中国, 200620095362.4 [P/ZL]. 2007-04-18. <http://search.sipo.gov.cn/sipo/zljs/>.

- [21] 何金星. 掺杂有活性炭纤维的滤棒和滤嘴: 中国, 200710087127.1[P]. 2007-08-22. <http://search.sipo.gov.cn/sipo/zljs/>.
- [22] 程剑平. 一种更安全香烟过滤嘴: 中国 99215845.1[P]. 2000-12-27. <http://search.sipo.gov.cn/sipo/zljs/>.
- [23] 蔡勤. 一种烟滤嘴: 中国 93236462.4[P/ZL]. 1994-08-24. <http://search.sipo.gov.cn/sipo/zljs/>.
- [24] 蔡勤. 低毒性卷烟: 中国 98242788.3[P/ZL]. 2000-04-26. <http://search.sipo.gov.cn/sipo/zljs/>.
- [25] 陈小锋. 低毒过滤嘴香烟: 中国 98227084.4[P/ZL]. 1999-07-21. <http://search.sipo.gov.cn/sipo/zljs/>.
- [26] 中国医学科学院放射医学研究所. 活性炭纤维复合香烟过滤嘴: 中国 92230755.5[P/ZL]. 1993-05-12. <http://search.sipo.gov.cn/sipo/zljs/>.
- [27] 林宗基. 香烟: 中国 03235296[P/ZL]. 2004-03-24. <http://search.sipo.gov.cn/sipo/zljs/>.
- [28] 张重光. 可滤除有害成分提高烟质及可用性的卷烟过滤嘴: 中国 03218650.9[P/ZL]. 2004-03-31. <http://search.sipo.gov.cn/sipo/zljs/>.
- [29] Philip Morris Products, S. A. Activated carbon fiber cigarette filter: 国际 03086116 A1[P]. 2003-10-23. <http://search.sipo.gov.cn/sipo/zljs/>.
- [30] 菲利普莫里斯生产公司. 活性炭纤维卷烟过滤嘴: 中国 03811336.8[P]. 2005-08-10. <http://search.sipo.gov.cn/sipo/zljs/>.
- [31] 南京师范大学. 卷烟铜钨基改性活性炭纤维复合过滤嘴: 中国 200520070738.1[P/ZL]. 2006-08-09. <http://search.sipo.gov.cn/sipo/zljs/>.
- [32] 南京师范大学. 用于卷烟过滤降害的改性活性炭纤维及其制备方法: 中国 200510040612.4[P]. 2005-11-09. <http://search.sipo.gov.cn/sipo/zljs/>.
- [33] 南京师范大学. 卷烟复合过滤嘴: 中国 200420054775.9[P/ZL]. 2006-02-08. <http://search.sipo.gov.cn/sipo/zljs/>.
- [34] 龙占生. 滤毒烟嘴: 中国 95232583.7[P/ZL]. 1997-03-05. <http://search.sipo.gov.cn/sipo/zljs/>.
- [35] 苗兴安. 吸附过滤烟嘴: 中国 96239256.1[P/ZL]. 1998-06-03. <http://search.sipo.gov.cn/sipo/zljs/>.
- [36] 詹士铮. 一种复合香烟嘴: 中国 99252086.X[P/ZL]. 2001-04-25. <http://search.sipo.gov.cn/sipo/zljs/>.
- [37] 林宗基. 香烟过滤嘴装置: 中国 03235295.6[P/ZL]. 2004-01-07 <http://search.sipo.gov.cn/sipo/zljs/>.
- [38] 郭世永, 陈家骅. 活性炭纤维净化 NO 实验研究(II) 铜系、钾系催化剂[J]. 新疆工学院学报, 1998, 19(4): 275-277.
- [39] 荣海琴, 郑经堂. 改性 PAN-ACFs 对甲醛吸附性能的初步研究[J]. 新型炭材料, 2001, 16(1): 44-48.
- [40] 蔡健, 胡将军, 张雁. 改性活性炭纤维对甲醛吸附性能的研究[J]. 环境科学与技术, 2005, 27(3): 16-18.
- [41] 刘葵, 付小婧, 唐明明. 活性炭纤维的改性及对苯酚的吸附性能研究[J]. 应用化工, 2007, 36(10): 899-992.
- [42] 张登峰, 曾向东, 鹿雯, 等. 热改性活性炭纤维对甲苯的吸附和分形分析[J]. 化学工业与工程, 2008, 25(2): 116-120.

《植物遗传资源学报》征订启事

《植物遗传资源学报》是中国农业科学院作物科学研究所和中国农学会主办的学术期刊, 为全国中文核心期刊、中国科技核心期刊、全国优秀农业期刊。该刊为中国科技论文统计源期刊、中国科学引文数据库来源期刊(核心期刊)、中国核心期刊(遴选)数据库收录期刊、中国学术期刊综合评价数据库统计源期刊, 又被《中国生物学文摘》和中国生物学文献数据库、中文科技期刊数据库收录。据中国期刊引证研究报告统计, 2007 年度《植物遗传资源学报》影响因子达 0.914。

报道内容为大田、园艺作物、观赏、药用植物、林用植物、草类植物及其一切经济植物的有关植物遗传资源基础理论研究、应用研究方面的研究成果、创新性学术论文和高水平综述或评论。诸如 种质资源的考察、收集、保存、评价、利用、创新、信息学、管理学等、起源、演化、分类等系统学、基因发掘、鉴定、克隆、基因文库建立、遗传多样性研究。

双月刊, 大 16 开本, 128 页。定价 20 元, 全年 120 元。各地邮局发行, 邮发代号: 82-643。国内刊号 CN11-4996/S, 国际统一刊号 ISSN1672-1810。

本刊编辑部常年办理订阅手续, 如需邮挂每期另加 3 元。

地址: 北京市中关村南大街 12 号 中国农业科学院《植物遗传资源学报》编辑部

邮编: 100081 电话: 010-82105794 010-82105796(兼传真)

E-mail: zwyczyxb2003@163.com zwyczyxb2003@sina.com