http://pmse.scu.edu.cn

木质素磺酸钠复合气凝胶滤嘴对卷烟气的净化性能

马贝贝[1]，张 玲[2]，尹成斌[1]，吴科阳[1]，王 远[1]
(1.西南林业大学 机械与交通学院，云南 昆明 650224；2. 云南中烟工业有限责任公司 技术中心，云南 昆明 650231)

摘要：为探索替代传统醋酸纤维滤嘴的生物质材料和进一步净化卷烟气的有害成分，降低抽烟对人体健康的伤害，文中以木质素磺酸钠、k型卡拉胶为原料，采用溶胶-凝胶法和冷冻干燥法制备出不同配比的复合气凝胶，采用扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、红外光谱(FT-IR)和热重分析(TG)等方法分别对所制备复合气凝胶的表面形貌、官能团结构、热稳定性等进行分析。同时制作醋酸纤维+复合气凝胶滤嘴，通过转盘吸烟机测试其对卷烟气有害气体的净化性能。SEM结果表明，表面形貌显示复合气凝胶具有丰富的微孔孔隙结构和粗糙表面的层状结构；FT-IR和XRD分析表明，卡拉胶的加入并没有改变木质素磺酸钠本身的官能团，卡拉胶与木质素磺酸钠通过物理作用相结合。烟气测试和TG分析结果说明，卷烟气有害成分净化性能随着木质素磺酸钠含量增加而变优，且其热分解温度高于卷烟气进入滤嘴中部时的温度，其在吸烟过程中不会发生热分解，故其为一种理想的卷烟滤嘴潜在材料。

关键词：木质素磺酸钠；复合气凝胶；卷烟气；滤嘴；净化性能
中图分类号：TQ427.2+6　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1000-7555(2024)02-0151-06

吸烟与健康一直是全世界人民共同关注的话题。卷烟气中的总粒相物 (Total particulate matter，TPM)、烟碱、焦油及一氧化碳等有害成分是导致人们健康受损的主要原因，吸烟不但会造成吸烟者的健康受损，还会对暴露于烟雾中的人们的健康造成威胁。传统的醋酸纤维滤嘴主要是通过物理吸附的作用机理对卷烟气中的有害成分进行过滤，但这种过滤效率已经满足不了人们对健康的需求。生物质材料木质素是一种具有高比表面积、抗氧化和抗菌活性、低细胞毒性、生物相容性与生物降解性等有益特性的丰富自然资源，其结构含有多种类型的活性官能团，例如芳香基、酚羟基、醇羟基、羰基、甲氧基、羧基、共轭双键等[1]，丰富的官能团可以为吸附过程提供较多的活性位点，吸附质分子与官能团之间形成氢键也有助于化合物的吸附[2]，可作为卷烟滤嘴的潜在材料。但是，由于木质素不溶于水，难以很好地应用于工业建设，所以一般会先对木质素进行磺化改性让其具有良好的水溶性来提升木质素的应用价值。

气凝胶特有的纳米多孔网络结构使其具有高孔隙率、超高的比表面积和非常低的体积密度等，这些特性决定着气凝胶可以很好地应用到吸附、储能、隔热等领域。作为一种具有高应用价值的材料载体，人们尝试使用不同材料来制备气凝胶，以此来增强目标材料的性能。例如，制备石墨烯复合气凝胶来增强对水中重金属离子的处理[3,4]；用于选择性吸附水中亚甲基蓝的绿色纤维素基复合气凝胶[5]；用作超级电容器电极的纳米纤维素气凝胶[6]。显然利用气凝胶的特定结构来提升材料性能的研究已经展现出一些成果，然而使用木质素气凝胶来净化卷烟气有害成分的研究鲜有报道。

综上，本文拟以木质素磺酸钠作为主要吸附材料，利用卡拉胶为易溶于水的木质素磺酸钠在溶胶-凝胶过程中提供三维骨架，通过冷冻干燥法制备复

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0014
收稿日期：2023-04-03
基金项目：云南中烟工业有限责任公司科技项目(2022GY03)；云南中烟工业有限责任公司科技项目(2023CP04)
通讯联系人：张玲，主要从事木质素的高值利用，E-mail: 25330673@qq.com

合气凝胶，并把制备出来的复合气凝胶采用“三明治”法替代卷烟滤嘴的中间段制作复合滤嘴，进行卷烟气有害成分净化性能实验。旨在为采用木质素替代传统醋酸纤维滤嘴的相关研究提供一定的理论借鉴与技术参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

木质素磺酸钠：分析纯，合肥千盛生物科技有限公司；k型卡拉胶：齐鲁生物科技有限公司。

1.2 复合气凝胶滤嘴的制备

将1 g卡拉胶溶于45 mL蒸馏水，在上海精密仪器仪表有限公司生产的DF-101S型磁力热浴锅中搅拌30 min，搅拌温度80 ℃。随后，分别混入2 g，4 g和6 g木质素磺酸钠，在80 ℃持续搅拌30 min，将搅拌均匀、热熔态的混合液装入2 mL的平地可立冷冻管，自然冷却至室温后放入冰箱老化72 h。最后，放入北京博医康实验仪器有限公司生产的FD-1A-50型冷冻干燥机，在－45 ℃冷冻干燥48 h，制得卡拉胶与木质素磺酸钠质量比分别为1:2，1:4和1:6的复合气凝胶，并将它们分别记为NaLS-K2，NaLS-K4和NaLS-K6试样。

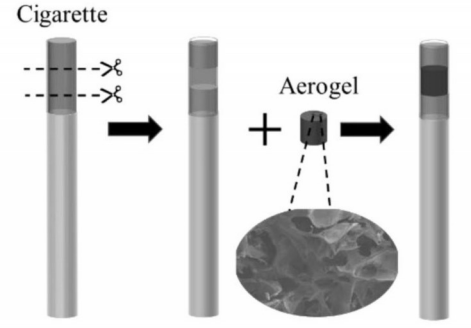


Fig. 1 Diagram of the production of cigarette filter

按照Fig.1所示方法，将醋酸纤维滤嘴中间一段8 mm长度 (约滤嘴总长的1/3)用所制备复合气凝胶代替，制成复合气凝胶滤嘴，并包装为整支完整香烟样品。 随后，把样品置入温度约22 ℃和相对湿度约60%环境中下平衡48 h。最后，将样品放入云南红云红河烟草集团有限责任公司提供的转盘式吸烟机，调节大气压至81.0 kPa，进行抽吸实验，同时读取主流烟气中有害物质的含量。

1.3 测试与表征

1.3.1 形貌表征：使用日本日立S3000N型电子扫描电镜观察复合气凝胶表面形貌，观察前对样品进行喷金处理，加速电压15 kV。

1.3.2 复合气凝胶密度测试：采用$\rho_g=m/V$计算（式中：m——复合气凝胶质量，mg；V——复合气凝胶体积，cm^3），测定复合气凝胶密度后，采用式(1)计算孔隙率（P）

$$P = 1 - \frac{\rho_g}{1000w_k + 1500w_s} \quad (1)$$

式中：w_k和w_s——分别为卡拉胶和木质素磺酸钠的质量分数，由制样配比测得。卡拉胶和木质素磺酸钠骨架密度分别取1 g/cm^3和1.5 g/cm^3[7,8]。

1.3.3 结构分析：采用日本理学株式会Rigaku Uitima IV X型衍射仪（XRD）分析复合气凝胶的结晶结构，扫描角度5°~60°。在美国IS50- Seaside Fiserv傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR）上进行化学结构表征，将1 mg不同样品分别与300 mg溴化钾混合，压片进行分析，记录400~4000 cm^{-1}范围内的光谱，分辨率为4 cm^{-1}。

1.3.4 热稳定性分析：在德国耐驰NETZSCH STA 2500A-0048-N型热重分析仪上，用25 mL/min氮气进行保护，以3 ℃/min升温速率加热至600 ℃，分析样品的热稳定性。

2 结果与讨论

2.1 木质素磺酸钠气凝胶的表面形貌

从Fig.2所示的3种不同配比复合气凝胶样品的SEM形貌可见，所制备的复合气凝胶均具有复杂孔隙结构，表面存在许多突起的微米级层状结构，这说明在冻结过程中，层流冰晶沿着温度梯度方向生长，升华后形成具有层状结构的气凝胶[9]。随着木质素磺酸钠含量的增加，复合气凝胶表面的凸起结构增多，表面粗糙度不断增大，见Fig.2(d)~Fig.2(f)，而从Fig.2(g)~Fig.2(i)更大放大倍数的SEM形貌图可见，材料表面的裂孔结构随着木质素磺酸钠含量的增加而减少，说明木质素磺酸钠含量增加，更有利于冷冻干燥过程中水分的蒸发，形成更多凸起结构，且这些凸起的层状结构会填充材料表面的微孔孔隙。

2.2 密度及孔隙率分析

由式(1)计算的3种复合气凝胶的密度和孔隙率

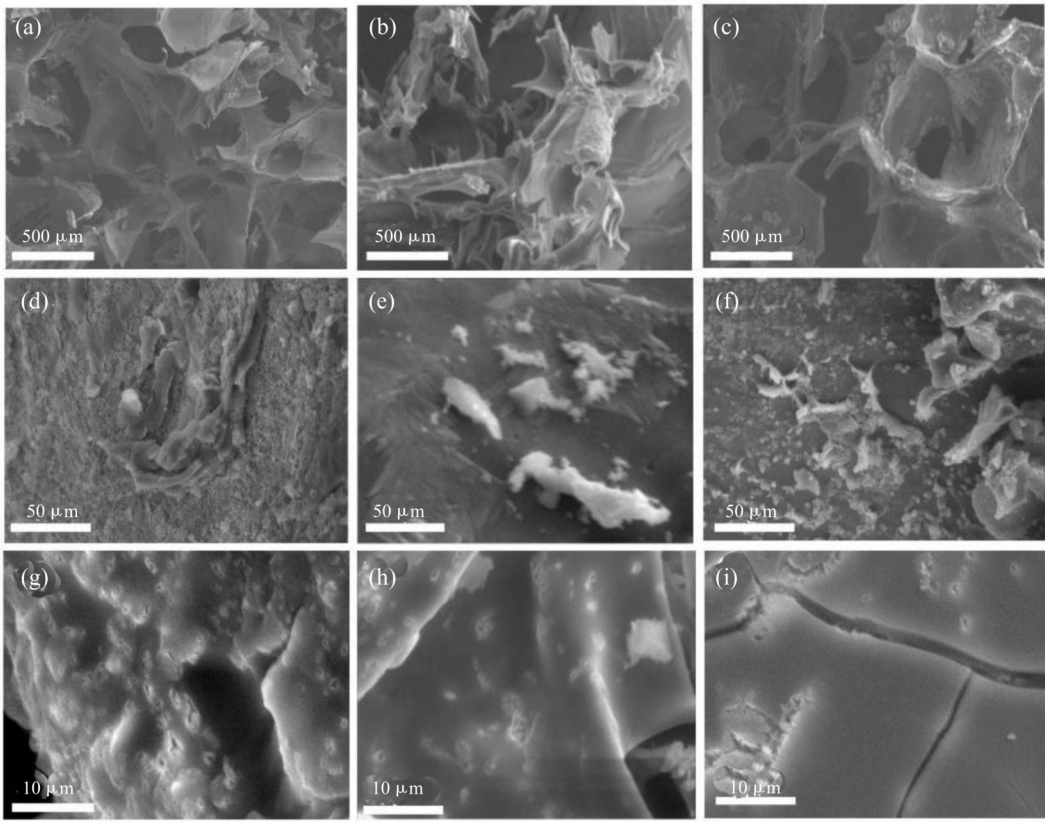


Fig. 2 SEM images of NaLS-K2 (a, d and g), NaLS-K4 (b, e and h) and NaLS-K6 (c, f and i)

列于Tab.1。据Tab.1可知,木质素磺酸钠的含量从2 g,4 g增至6 g时,复合气凝胶的密度从118.45 mg/cm^3,131.80 mg/cm^{3}增至163.10 mg/cm^3,其孔隙率则从91.12%,90.59%降至88.58%。木质素磺酸钠含量的增大,使更多的溶质在冷冻干燥后析出到气凝胶表面,充填表面孔隙,从而降低了复合气凝胶的孔隙率。

Tab. 1 Bulk density and porosity of different samples

Samples	w_k/%	w_s/%	ρ_g/(mg·cm^{-3})	P/%
NaLS-K2	33.33	66.67	118.45	91.12
NaLS-K4	20.00	80.00	131.80	90.59
NaLS-K6	14.29	85.71	163.10	88.58

2.3　结构分析

从Fig.3所示的3种复合气凝胶的XRD图谱可见,XRD图谱呈现为弥散的、连续的峰,而非尖锐、离散的布拉格反射峰,可知所制备的复合气凝胶为非晶结构[10]。在衍射角2θ=23°和32°处,分别出现了1个属于非晶态结构的宽包和1个尖锐的衍射峰,23°附近为1个宽度较大但强度较小的宽泛馒头峰,它归属于无定形碳的(002)面[11],此峰宽度越宽、高度越低则表示材料的无定形程度越大。在32°处显示出1个宽度很小但是强度较大的特征衍射峰,且随着木质素磺酸钠含量的增加,此峰变得更加尖锐,这可能是磺酸基团的引入,在磺酸基团的作用下使峰变得更尖锐[12]。

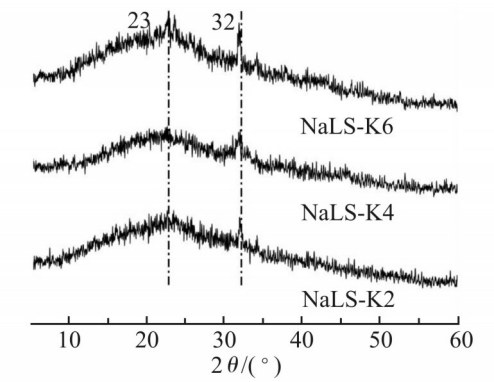


Fig. 3 XRD patterns of different samples

从Fig.4所示的3种复合气凝胶的FTIR光谱图分析可知,位于3430 cm^{-1}处的吸收峰是由O—H的伸缩振动引起的[13,14],2920 cm^{-1}处的吸收峰为C—H的伸缩振动,1630 cm^{-1}和1510 cm^{-1}处的吸收峰为木

Tab. 2 Tip mass increase of different samples after smoking

Samples	Original tip	NaSL-K2	NaSL-K4	NaSL-K6
Tip mass increase /mg	33.4	35.2	36.2	38.1
Increase rate compared to the original tip /%		5.39	8.38	14.07

质素磺酸钠的典型芳香族苯环骨架振动峰[15,16]，对于木质素磺酸钠来说，1050 cm^{-1}附近的吸收峰为磺酸根—SO_3H的对称伸缩振动吸收峰[17]。对比分析3种复合气凝胶的FTIR光谱图，可以发现随着木质素磺酸钠含量的增加，其红外光谱图峰的位置并未发生改变，说明木质素磺酸钠含量的增加，并未引起新的化学反应，另一方面也说明所制备气凝胶仍然保留着其原始材料的丰富化学官能团。

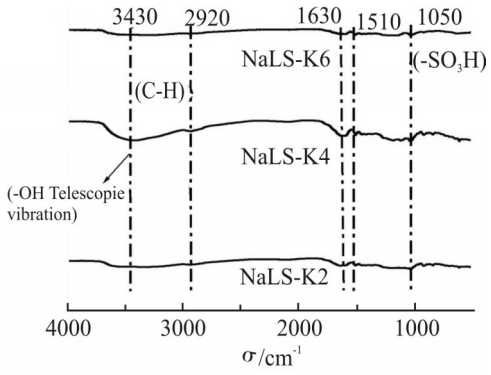


Fig. 4 FT-IR spectra of different samples

2.4 滤嘴增重与净化烟气性能

利用转盘吸烟机抽吸醋酸纤维滤嘴商品烟和醋酸纤维+复合气凝胶滤嘴实验烟的滤嘴质量增量，醋酸纤维+复合气凝胶滤嘴相比于醋酸纤维滤嘴质量的增重百分率列于Tab.2内。据Tab.2可知，使用复合气凝胶滤嘴替换醋酸纤维滤嘴进行抽吸卷烟实验，复合气凝胶滤嘴的增重全部大于醋酸纤维滤嘴的增重。且随着木质素磺酸钠含量的增加，滤嘴质量的增重值变大，最大增重百分率出现在NaSL-K6样品中，其值高达14.07%。

为了进一步分析抽吸卷烟实验中滤嘴质量增重的主要原因与复合气凝胶滤嘴净化烟气的性能有关，对烟气内的总粒相物 (Total particulate matter，TPM)和常见有损人体健康的烟碱 (Nicotine)、焦油(Tar)及一氧化碳(CO)指标等进行统计分析，具体数值列于Tab.3内。从Tab.3可见，复合气凝胶对烟气中的TPM、烟碱、焦油等具有进一步的净化作用，且随着木质素磺酸钠的增加，其净化性能不断变强。每支商品烟的TPM、烟碱、焦油和一氧化碳释放量分别为11.40 mg，0.86 mg，9.41 mg和8.50 mg，醋酸纤维+NaLS-K6复合气凝胶滤嘴实验烟中，每支烟的TPM、烟碱、焦油和一氧化碳的释放量分别为11.24 mg，0.78 mg，8.12 mg和8.40 mg，释放降幅分别为1.40%，9.30%，13.71%和1.29%。可见，随着木质素磺酸钠含量增加，复合气凝胶滤嘴对卷烟气有害成分的净化作用增强，这是因为具有更高含量木质素磺酸钠的复合气凝胶，其表面的层状结构、活性官能团更多，使滤嘴的净化性能增强。

Tab. 3 General smoke data of different samples mg

Samples	TPM	Nicotine	Tar	CO
Original tip	11.40	0.86	9.41	8.50
NaSL-K2	11.36	0.84	9.22	8.48
NaSL-K4	11.32	0.83	8.78	8.45
NaSL-K6	11.24	0.78	8.12	8.39

进一步的分析表明，以卡拉胶为骨架，木质素磺酸钠为原料制备的复合气凝胶具有复杂的丰富的微孔孔隙结构，丰富的化学官能团结构，表面沉积为层状结构，这些微结构一方面增加了气凝胶表面的粗糙度，延长了烟气与滤嘴的接触时间，使其净化性能增强；另一方面，复合气凝胶表面具有溶质丰富的官能团结构，其中的—SO_3H属于强吸电子基，这些官能团可通过氢键、范德华力等与烟气中的有害成分相互作用，使滤嘴吸附能力增强。

2.5 热稳定性分析

因NaLS-K6复合气凝胶滤嘴具有最好的卷烟气有害成分净化性能，对其进行进一步的热稳定性分析。从Fig.5所示的TG曲线可见，NaLS-K6复合气凝胶的热分解主要包括3个阶段，分别发生在33~199 ℃，199~395 ℃和195~600 ℃。第1阶段失重的

主要原因是水分蒸发,失重率为14.93%;第2阶段失重的主要原因是受热分解,导致大分子链分解断裂,失重率达30.43%;第3阶段失重的主要原因是复合气凝胶受到高温作用,其内酚类化合物开始发生分解反应、缩合反应及二次裂解[18,19],失重率为7.34%。由Fig.5的DTG曲线可知,NaLS-K6复合气凝胶受热分解过程中存在2个明显的失重峰,分别在50.1 ℃和277.3 ℃。在第1个失重峰失去一部分结晶水,在第2个失重峰达到最大分解速率,随后进入缓慢分解阶段,直到599.7 ℃样品的质量残留率为47.21%。研究结果表明,卷烟气进入滤嘴中部后的温度低于40 ℃[20],该温度低于复合气凝胶滤嘴的热分解温度,即复合气凝胶滤嘴在吸烟过程中不会发生热分解而导致其净化性能减弱。

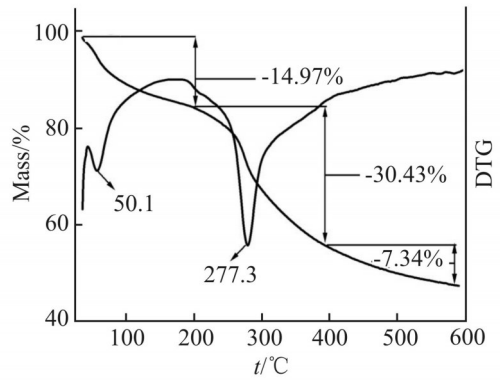


Fig. 5 TG and DTG curves of NaLS-K6

3 结论

(1) 采用溶胶凝胶法和冷冻干燥法成功制备出木质素磺酸钠复合气凝胶,该复合气凝胶展现出微孔孔隙结构和层状粗糙表面,为卷烟滤嘴的材料设计提供了潜在解决方案。

(2) 醋酸纤维+复合气凝胶滤嘴表现出对卷烟气有害成分的卓越净化性能,且随着木质素磺酸钠含量的增加,其净化性能变优,NaLS-K6复合气凝胶滤嘴对卷烟气有害成分TPM、烟碱、焦油和一氧化碳净化性能比单醋酸纤维滤嘴分别提升了1.40%,9.30%,13.71%和1.29%,这为制备具有更优净化性能的卷烟滤嘴提供了新思路。

(3) 复合气凝胶的热分解温度高于卷烟气进入滤嘴中部时的温度,其在吸烟过程中不会发生热分解而导致净化性能的减弱。

参考文献:

[1] 牛晓慧. 木质素气凝胶的制备及其性能研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2021.
Niu X H. Study on preparation and properties of lignin aerogel [D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2021.

[2] Zhao X, Zeng X, Qin Y, *et al.* An experimental and theoretical study of the adsorption removal of toluene and chlorobenzene on coconut shell derived carbon[J]. Chemosphere, 2018, 206: 285-292.

[3] Wu Z, Huang W, Shan X, *et al*. Preparation of a porous graphene oxide/alkali lignin aerogel composite and its adsorption properties for methylene blue[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 143: 325-333.

[4] Abbasi Moud A. Advanced cellulose nanocrystals (CNC) and cellulose nanofibrils (CNF) aerogels: bottom- up assembly perspective for production of adsorbents[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 222: 1-29.

[5] Zhang T, Xiao S, Fan K, *et al.* Preparation and adsorption properties of green cellulose- based composite aerogel with selective adsorption of methylene blue[J]. Polymer, 2022, 258: 125320.

[6] Nargatti K I, Subhedar A R, Ahankari S S, *et al*. Nanocellulose-based aerogel electrodes for supercapacitors: a review[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 297: 120039.

[7] 向育君. 改性木质素磺酸钠水凝胶的制备和应用研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2013.
Xiang Y J. Study on preparation and application of modified sodium lignosulfonate hydrogel[D]. Changsha: Hunan University, 2013.

[8] Ramos A V, Rojas E E G, Giraldo- Zuniga A D. Density and viscosity of ternary mixtures of κ-carrageenan, sodium chloride, and water[J]. International Journal of Thermophysics, 2013, 34: 240-249.

[9] 刘璐. 纳米纤维素气凝胶的制备及其在卷烟滤嘴中的应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
Liu L. Preparation of nanocellulose aerogel and its application in cigarette filter [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.

[10] 刘程浩,郑恺,常豪凯,等. 交联木质素磺酸钠的制备及吸附动力学[J]. 广东化工,2017,44(13):10.
Liu C H, Zheng K, Chang H K, *et al.* Preparation and adsorption kinetics of cross- linked sodium lignosulfonate[J]. Guangdong Chemical Industry, 2017, 44(13): 10.

[11] 朱俊东,甘林火. 木质素磺酸钠制备固体酸催化剂及其催化活性研究[J]. 应用化工, 2016, 45(8): 1499-1502.
Zhu J D, Gan L H. Study on the preparation of solid acid catalysts from sodium lignosulfonate and their catalytic activity [J]. Applied Chemical Industry, 2016, 45(8): 1499-1502.

[12] 饶兰,杨琴,蒋文伟. 炭基固体磺酸催化剂的制备及其催化活性

研究[J]. 应用化工, 2014, 43(2): 277-280.
Rao L, Yang Q, Jiang W W. Preparation and catalytic activity of carbon based solid sulfonic acid catalyst[J]. Applied Chemical Industry, 2014, 43(2): 277-280.

[13] Liu H, Wen S, Wang J, *et al.* Preparation and characterization of carbon black- polystyrene composite particles by high- speed homogenization assisted suspension polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123: 3255-3260.

[14] Shaffer M S P, Fan X, Windle A H. Dispersion and packing of carbon nanotubes[J]. Carbon, 1998, 36: 1603-1612.

[15] Suhas, Carrott P J M, Ribeiro Carrott M M L. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: a review[J]. Bioresource Technology, 2007, 98: 2301-2312.

[16] Luo X Q, Lin X Y, Luo X G, *et al*. Sodium lignosulphonate-polyvinyl alcohol bioadsorbent: synthesis, characterization and adsorption for Pb(ii) [J]. Materials Science Forum, 2009, 620-622: 193-196.

[17] Zhou P, Hou X, Chao Y, *et al*. Synergetic interaction between neighboring platinum and ruthenium monomers boosts CO oxidation[J]. Chemical Science, 2019, 10:5898-5905.

[18] 张鑫雨. 卡拉胶/金属化合物对天然橡胶阻燃及力学性能影响的研究[D]. 沈阳: 沈阳化工大学,2020.
Zhang X Y. Study on the effect of carrageenan/metal compound on the flame retardancy and mechanical properties of natural rubber[D]. Shenyang: Shenyang University of Chemical Technology, 2020.

[19] 张佳音, 王冠华, 杭家慧, 等. 木质素磺酸钠接枝共聚物的制备与抑尘性能研究[J]. 中国造纸, 2019, 38(6):41-46.
Zhang J Y, Wang G H, Hang J H, *et al*. Preparation and dust suppression performance of sodium lignosulfonate graft copolymer[J]. China Pulp and Paper, 2019, 38(6): 41-46.

[20] 樊娜. 储热胶囊的制备及其对卷烟滤嘴温度的影响[D]. 长沙: 湖南大学, 2018.
Fan N. Preparation of heat storage capsules and their effect on the temperature of cigarette filter tips [D]. Changsha: Hunan University, 2018.

Performance of Sodium Lignosulfonate Composite Aerogel Filters for Cigarette Gas Purification

Beibei Ma [1], Ling Zhang[2], Chengbin Yin[1], Keyang Wu[1], Yuan Wang [1]
(*1.School of Mechanics and Transportation, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China;*
2. Technology Center, Yunnan China Tobacco Industry Co., Kunming 650231, China)

ABSTRACT: To explore alternative biomass materials for traditional acetic acid fiber filters and further purify harmful components in cigarette smoke to reduce the damage to human health from smoking, this study used sodium lignosulfonate and kappa carrageenan as raw materials. Different ratios of composite aerogels were prepared using sol-gel and freeze-drying methods. Additionally, acetic acid fiber + composite aerogel filters were produced. The purification performance of these filters for harmful gases in cigarette smoke was tested by a rotary smoking machine. Scanning electron microscopy (SEM) surface morphology analysis show that the composite aerogel has a rich micro-porous structure and layered structure with rough surface. Infrared spectroscopy and X-ray diffraction analysis indicate that the addition of carrageenan does not alter the functional groups of sodium lignosulfonate itself; carrageenan and sodium lignosulfonate are combined through physical interactions. Smoke testing and thermal stability analysis results demonstrate that the purification performance of harmful components in cigarette smoke improves with an increase in the content of sodium lignosulfonate. Moreover, its thermal decomposition temperature is higher than the temperature when cigarette smoke enters the middle part of filter, indicating that it would not undergo thermal decomposition during smoking. Therefore, it is considered as a potential material for ideal cigarette filter.

Keywords: sodium lignosulfonate; composite aerogel; cigarette gas; filter; purification performance