

摘 要

卷烟燃烧时释放出的烟气中有很多危害人们身体健康的物质，如焦油、烟碱等物质，降焦减害提高卷烟吸食安全性一直是烟草行业的重点研究课题，也是国内外烟草行业所面临的难题和挑战。本文针对卷烟商品的特殊性，首次研制了一种含铁-活性炭的烟草薄片，在不改变卷烟吸味的前提下，能显著降低中低焦油卷烟中的焦油释放量。

首先比较了杏壳炭、椰壳炭和木质炭对卷烟燃烧的影响，发现添加活性炭可提高卷烟的燃烧温度，而且能降低卷烟焦油和烟碱的含量，其中以椰壳炭的降低效果最好，焦油和烟碱分别降低 9.73%，23.76%。

基于催化燃烧的基本原理和卷烟食品的特殊要求，选择具有催化燃烧作用的铁活性组分，制备了一种含铁-活性炭的烟草薄片并应用于卷烟中，对于焦油含量为 13.72% mg/支的中焦油卷烟，可使卷烟的焦油下降 16.76%，烟碱下降 32.04%。

研究发现，铁-活性炭的烟草薄片的降焦性能与其制备条件有关。在 pH=12 的碱性条件下制备的铁-活性炭比在 pH=5 的酸性条件下制备的铁-活性炭在卷烟中的降焦效果更好；以沉积沉淀法制备的铁-活性炭比简单地将铁的氢氧化物与活性炭混合效果更好。还考察了铁-活性炭烟草薄片中铁含量和原料来源的影响，随着活性炭中铁含量增加，降焦效果增加，当铁含量增加到 26.2% 时，降焦幅度基本不变；硫酸铁原料中杂质含量对铁-活性炭烟草薄片的降焦效果有负作用。

对在 pH=5 和 pH=12 两种 pH 条件下制备的铁的氢氧化物进行了 XRD 表征，

发现均为无定形态或非晶态。把这两种铁的氢氧化物粉末灼烧后的产物进行了 XRD 表征, 结果表明在空气氛 300℃ 样品处理条件下, pH=12 条件下制备的铁的氢氧化物已转化为 α -Fe₂O₃, 而 pH=5 条件下制备的转化为 α -FeOOH; 对添加这两种条件下制备的铁的氢氧化物的卷烟燃吸后的烟灰进行 XRD 分析, 发现这两种铁的氢氧化物都可转化为 α -Fe₂O₃。这种新生态的 α -Fe₂O₃ 对降低卷烟中焦油具有促进作用。

在不同 pH 条件下制备的铁的氢氧化物的 TG 分析表明, 两者失重有明显的差别。在 pH=12 的条件下制备的铁的氢氧化物只有 60-300℃ 一个失重阶段, 残留率为 85.86%; 而在 pH=5 的条件下制备的铁的氢氧化物有两个失重阶段, 分别位于 60-300℃ 和 500-800℃, 失重率分别是 13.50% 和 8.57%, 残留率为 74.72%。热分析表明在不同的 pH 的条件下, 得到了不同的铁的氢氧化物先驱体。

添加不同铁-活性炭烟草薄片的卷烟的 TG 分析表明, 在 130-380℃ 的温度范围内, pH=12 的条件下制备的铁-活性炭卷烟失重为 46.8%, pH=5 的失重 50.16%, 对照卷烟失重 52.49%。在卷烟中, 焦油的形成主要集中在 130-380℃ 温度区域内, 各样品的失重量基本可代表烟丝参与卷烟焦油形成的物质量。pH=12 的条件下制备的铁-活性炭卷烟中参与卷烟焦油形成的物质最少, 卷烟的焦油释放量也最低。

对卷烟主流烟气中半挥发性成分进行分析, 结果表明铁-活性炭卷烟中半挥发性物质的含量低于对照卷烟主流烟气中的量, 分别为 74.08 μ g/支, 79.98 μ g/支。

此外, 还考察了铁-活性炭烟草薄片成型中, 采用长纤维 A: 短纤维 B=1:

2 的纤维配比, 6%的纤维添加量能保证铁-活性炭烟草薄片的物理性能符合生产要求, 且成本较低。

关键词: 活性炭, 铁, 烟草薄片, 焦油, XRD, 热分析

Abstract

Many compositions produced by smoking cigarette such as nicotine and tar are harmful to human health, There have been a lot of researches in tobacco industry to reduce the risk of smoking. Considering the speciality of cigarette, we have prepared a kind of Fe-active carbon (AC) reconstituted tobacco that can reduce the tar in the main-stream smoke of cigarette.

In this paper, it is proved that adding 5 wt % of coconuts carbon in cigarette can raise the burning temperature of cigarette and reduce 9.73% and 23.76% of tar and nicotine respectively.

Based on the researches of coconuts carbon, another additive Fe-AC reconstituted tobacco was prepared and used to reduce the cigarette tar. It can reduce 16.76% and 32.04% of tar and nicotine respectively.

The effects of Fe-AC reconstituted tobacco on reducing cigarette tar and nicotine are depend on the conditions, such as preparing method of Fe and AC, pH value and the purity of the raw materials. In reducing cigarette tar, the Fe-AC prepared by the method of deposition-precipitation performs better than the Fe-AC prepared by the method of mixing. The Fe-AC prepared at pH=12 has a better effect than the Fe-AC prepared at pH=5. Impurities of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ reagent have negative influence in reducing cigarette tar. The effect of reducing tar is also related to the content of Fe in the Fe-AC. Increasing the content of Fe in the Fe-AC, the efficiency of reducing cigarette tar increases until the content of Fe

increases up to 26.2%.

The obtained hydroxides of Fe prepared at pH=12 and pH=5 are characterized by XRD patterns, which indicate that both of them are non-crystal phase or amorphous phase. Treated them at 300°C in air, the hydroxide of Fe prepared at pH=12 is easily transformed to α -Fe₂O₃, and the hydroxide of Fe at pH=5 is transformed to α -FeO(OH). XRD analysis were carried on the cigarette ashes, which showed that both the two different hydroxides transformed to α -Fe₂O₃. The new formed α -Fe₂O₃ in cigarette suggests they can promote the burning of cigarette and reducing the tar.

Thermal gravity analysis (TG) of the above two different hydroxides indicate that the difference is obvious. in the weight-loss. The hydroxide of Fe prepared at pH=12 loses less than that at pH=5. Weight loss of the former mainly occurs in the zone of 60-300°C and the residual mass is 85.86%. Weight loss of the latter occurs in the zone of 60-300°C and 500-800°C, and the residual mass is 74.72%. The results show that their decomposition process are different.

The results of XRD analysis and TG analysis indicate that the precursors of Fe hydroxides prepared at different pH value are different.

TG analysis of the cigarette has showed the weight loss occurring in the zone of 130-380°C of cigarette is different. TG analysis indicate that the cigarette with Fe-AC reconstituted tobacco prepared at pH=12 loses 46.8% and that at pH=5 loses 50.16%, but the common cigarette loses 52.49%. Because the

forming of cigarette tar is mainly in the zone of 130-380°C, the weight loss occurring in this zone is related to forming tar. The more weight loses, the more tar produces.

Analysis on semi-volatility compositions in cigarette tar has been found that the quantity of compositions in the cigarette with Fe-AC reconstituted tobacco is less than that of the cigarette without Fe-AC reconstituted tobacco. The amount of the cigarette with additive of Fe-AC is 74.08 $\mu\text{g}/\text{cig}$, and the common cigarette is 79.98 $\mu\text{g}/\text{cig}$.

In order to the Fe-AC reconstituted tobacco is suitable for producing, the fiber used in the traditional reconstituted tobacco was replaced by the mixture of long wood fiber and short wood fiber. The ratio of long wood fiber to short wood fiber in the mixture is 1:2 .The content of the mixture in the reconstituted tobacco is 6 wt%.

Key words: AC, Fe-AC, reconstituted tobacco, tar, XRD, TG

第一章 文献综述

烟草烟气是在烟支抽吸和静燃期间由烟草不完全燃烧而产生的。科学研究发现^[1]，在烟支燃烧的过程中，产生了几千种化学物质，其中有许多成分是从不同途径产生的。烟支燃烧有两种方式：一种是抽吸时的燃烧，称为吸燃；另一种是抽吸间隙的燃烧，称为阴燃（亦称为静燃）。抽吸时从卷烟的滤嘴端吸出的烟气称为主流烟气（Mainstream Smoke，简称 MS），从燃烧端释放出来和透过卷烟纸扩散直接进入环境的烟气称为侧流烟气（Sidestream Smoke，简称 SS）。

烟草中的萜烯类、植物甾醇类如豆甾醇、石蜡类、糖类、氨基酸类、纤维素类和许多其他成分通过热分解，热合成、干馏、聚合、缩合、自由基等反应形成了挥发性、半挥发性气体，以及液体和固体物质等。

1.1 烟叶的基本化学成分

到现在为止，所有类型的烟叶中鉴定出的化学成分约 3000 种，烟气中约 5000 种。估计烟叶和烟气中化合物的总数目分别超过 4000 种和 6000 种^[2]。烟叶的化学性质受遗传、农业措施、土壤类型及营养成分、气候、病害、部位、采收方式和调制方法的影响，这些因素中的任何一种因素的变化，均可显著地改变烟叶的化学组成，从而影响烟叶的燃吸品质。表 1-1 是调制后的烟叶中各种化合物的类别及其含量范围^[3]，从中可以发现碳水化合物约占烟叶叶片质量的 25%以上，卷烟

的燃烧可以说很大一部分是碳水化合物的燃烧。

表 1-1 烟叶的化学成分

成分	含量范围%	成分	含量范围%
蜡和蜡酯	0.66-1.20	烟碱	0.28-4.00
茄尼醇和酯	0.80-2.00	氨基酸	0.25-3.00
有机酸	3.00-7.67	纤维素和木质素	25.00-28.00
多酚	0.75-5.70	挥发油	0.25-1.00
还原糖	0.80-25.00	蛋白质	1.00-3.00
非还原糖	1.00-5.00	水（游离态和结合态）	11.00-24.00
淀粉和果胶	0.00-8.00		

1.2 卷烟的燃烧过程和主流烟气中焦油的形成

当卷烟被点燃时，在烟支的一端形成燃烧区，其中有两类不同的燃烧：抽吸和抽吸之间的自然阴燃。在抽吸期间，空气经过燃烧区被吸入，同时产生主流烟气；在抽吸之间的间歇期，燃烧区周围的空气向上的自然对流维持着燃烧，并产生着侧流烟气。

烟支燃烧见图 1-1，可说明烟气产生的系列过程。燃烧区内部是缺氧和富氢的，实际上能分为两个区——放热的燃烧区和吸热的热解/蒸馏区。空气在抽吸期间被吸入烟支内，氧气由于焦化的烟草燃烧而消耗，形成了简单的燃烧产物一氧化碳、二氧化碳和水，伴随释放出热量。在这个区域，产生约 700-950℃ 的温度^[4-5]。在燃烧区的下游即为热解/蒸馏区，温度约在 200-600℃ 之间^[6]，氧气的浓度仍然较低，

大部分烟气产物在这个区域通过各种各样的机制产生（这些反应基本上都是吸热的），形成了高度浓集的超饱和蒸气，在抽吸期间，这些蒸气被吸出形成主流烟气。

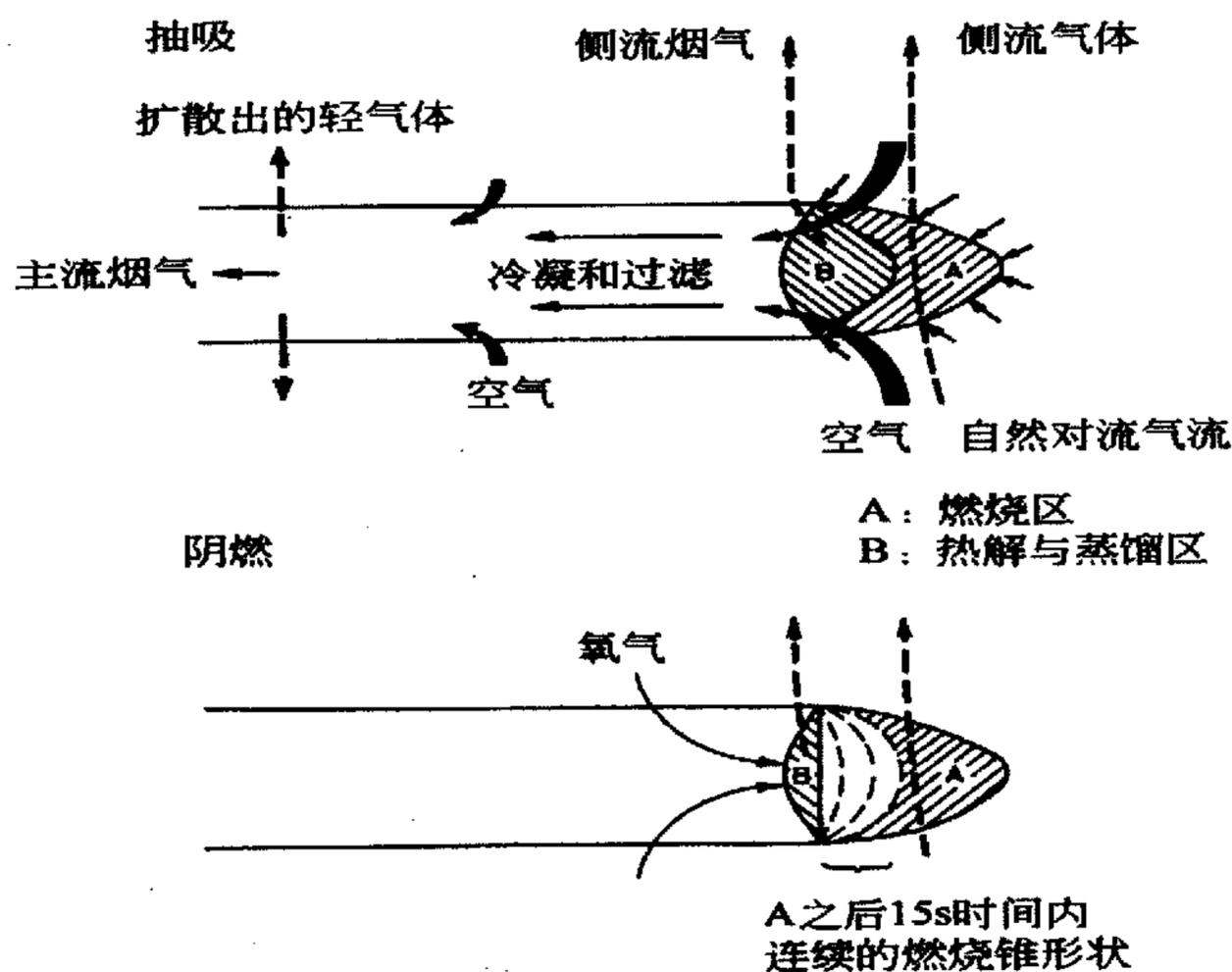


图 1-1 烟支燃烧图

卷烟烟气是由气相物质和粒相物质两部分组成的^[7-8]，气相物质是指粒径小于 $0.2\ \mu\text{m}$ 的微粒，气相物质约占烟气总量的 92% 左右，其中包括空气（约占 58%）、过量的氮气（约占 15%）、碳氢化合物、有机物的蒸汽、氮氧化物和一些生物活性物质等。粒相物质约占烟气总量的不到 8%，主要有水、烟碱和焦油，焦油是卷烟烟丝中的有机物质在缺氧条件下不完全燃烧产生的，是由多种烃类及烃的氧化物、硫化物和氮化物等组成的复杂化合物，在量上指卷烟主流烟气中总的粒相物重量减去粒相物中烟碱和水分的重量。此外，烟气中除了粒相和气相

成分以外，还有一种经常提到的所谓半挥发性成分，半挥发性物质是由沸点在 70℃~300℃范围内的约 300 种物质组成。

卷烟烟气是多种化合物组成的复杂混合物^[9-10]，其基本化学组成见表 1-2。

表 1-2 全部主流烟气的基本化学组成

成分	含量/%(质量)	成分	含量/%(质量)	成分	含量/%(质量)
空气		醛类	0.3	萜烯类	0.2
氮气	62	酮类	0.2	酚类	0.2
氩气	0.9	腈类	0.1	酯类	0.2
氧气	13	杂环类	0.03	烟碱	0.3
气相		甲醇	0.03	其他生物碱	0.1
水分	1.3	有机酸类	0.02	醇类	0.3
二氧化碳	12.5	酯类	0.01	羰基化合物	0.5
一氧化碳	4	其他化合物	0.1120	有机酸	0.6
氢气	0.1	粒相		叶色素	0.2
甲烷	0.3	水	0.8	其他化合物	0.9
烃类	0.6	烷烃类	0.2		

由于高温化学电离作用，卷烟烟气是一种带有微电荷的气溶胶。新产生的主流烟气气溶胶，含有 $10^9 \sim 10^{10}/\text{cm}^3$ 个颗粒，粒子的初始直径为 $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ ，随着时间的延长，粒子直径不断增大，平均直径为 $0.2 \mu\text{m}$ 。侧流烟气的粒子分布与主流烟气有所差别，其分布为 $0.08 \sim 1.0 \mu\text{m}$ ，平均直径为 $0.15 \mu\text{m}$ ，烟支静燃时每秒钟产生 6.3×10^9 个粒子。

1.3 主流烟气中的主要有害成分及对吸烟者的危害

目前一般认为烟气中的主要有害物质有^[11]：烟气气相物质中的一

氧化碳、氮的氧化物、丙烯醛、挥发性芳香烃、氢氰酸、挥发性亚硝酸胺等，烟气粒相物质中的稠环芳烃、酚类、烟碱、亚硝酸胺（尤其是烟草特有亚硝酸胺）和一些杂环化合物及微量的放射性元素等，以及气相与粒相中都存在的自由基。

在焦油中，含有部分癌症诱发剂和促进剂，如苯并（a）芘、亚硝酸胺、苯酚和儿茶酚等物质，这些有害成分虽然有各种检测方法，但难于在全世界各大小卷烟厂普及，因此，烟草行业通常用焦油含量来表征卷烟的危害程度。

一般认为吸烟与肺癌、心脏局部缺氧、心脏主动脉瘤、血管周围病变以及慢性肺阻隔等疾病有比较明显的相关性；与食道癌、动脉硬化、高血压等疾病也有一定的关系。

我国是世界烟草的生产和消费大国，13 亿人口中有 3.2 亿吸烟者。近年来，随着人们对吸烟与健康问题的日益重视，随着世界反吸烟运动的兴起和发展，以及消费者对“吸烟与健康”问题的关注，人们在卷烟消费过程中将会更加重视本人的健康。在今后一段时期内，吸烟与健康的问题更为各国政府和人们所关注，反吸烟运动将会更为强烈，世界烟草行业将会面临越来越大的挑战。在欧共体，从 2000 年 1 月至今，制定焦油释放量最高值为 12mg/支，而且已公布，到 2004 年 1 月将采用新的最高限：焦油 10mg/支、烟碱 1mg/支、CO 10mg/支，其它国家和地区也采取了相类似的限制法。所有这些，都要求烟草行业面对现实，采取积极的对策求生存、求发展。控制卷烟焦油含量，是烟草行业必须面临的挑战，而且是促进烟草行业发展的一项长远战略。

围绕降低卷烟烟气中有害成分的技术研究这个主题，应对中国烟草行业不断面对的技术挑战，打破世界烟草巨头的技术垄断，降低卷烟对吸烟者的危害，具有十分重要的社会意义。

1.4 降低卷烟焦油含量的技术研究进展

世界各国都十分重视降低卷烟焦油含量的技术研究，并且取得了较快的研究进展。总的说来，用于降低卷烟焦油含量的技术措施主要有：

1) 接装滤嘴

早在 20 世纪 30 年代，卷烟滤嘴开始应用在卷烟生产中，50 年代初期开始大规模生产滤嘴卷烟。因此，目前市售卷烟以滤嘴卷烟为主，与非滤嘴卷烟相比，滤嘴可使高焦油卷烟降低焦油和烟碱量 40-50%。大多数卷烟滤嘴是由醋酸纤维素制成的，其较大的表面积和孔径能吸附或截留卷烟烟气中的粒相组分，因而可以降低卷烟烟气中的焦油和烟碱。近年来，日本烟草行业大量使用含有活性炭的复合滤嘴，即在醋酸纤维素滤嘴的前部接装经特殊设计的含有活性炭的滤嘴，由于活性炭的比表面积更大，吸附能力更强，不仅用于降低卷烟中的焦油，还能选择性地吸附烟气中的其它有害物质。尽管在卷烟上接装滤嘴能降低卷烟的焦油和烟碱，但是对于中焦油和低焦油卷烟，醋酸纤维素滤嘴和活性炭滤嘴在降低卷烟焦油等有害物质方面难再有很大的突破，人们试图从其它途径采用其它方法来进行降焦减害。

2) 使用再造烟叶（又名烟草薄片）

再造烟叶是以大小不宜做烟丝的碎屑，用稠浆法或造纸法等加工

工艺把它们粘结在一起而形成的“烟叶”。造纸法工艺制造再造烟叶虽可大幅降低卷烟焦油和烟碱含量，但明显地引起烟叶天然成分的损失。稠浆法再造烟叶是利用磨碎的烟草与含有粘合剂、保润剂和增强纤维等的液体相混合，制成的浆料在不锈钢带上形成薄膜，干燥后切丝，对降低卷烟焦油有一定作用，但与化学添加成分有关。再造烟叶在卷烟配方中的用量因其吸味问题而受限制。

3) 使用高透气度卷烟纸

空气透过性(用透气度 Coresta 表示)是卷烟纸的一个重要特性，它对静燃速率和流经烟丝柱体的通风度影响较大。目前高透气度卷烟纸已大规模地应用在卷烟上，再进一步增大透气度在卷烟纸生产上存在一定问题，对卷烟的吸味也影响较大，且在中低焦油卷烟降焦上效果不是很显著。

4) 滤嘴通风稀释技术

滤嘴通风稀释技术是当今应用最广的降焦手段之一，它是通过在卷烟滤嘴处打孔增加空气进入量来实现的，既在最外层的接装纸上打孔。在抽吸时，部分空气通过滤嘴通风孔进入，有效地减少了烟支燃烧锥处的抽吸容量；随着抽吸容量的减少，可燃烧的烟丝也减少了，相应地，气体和微粒物质产生量也随通风度增加成比例地减少。市场上的低焦油卷烟，很多都采用了通风滤嘴。通风滤嘴实际上是减少了抽吸容量，并非真正意义上的低焦油卷烟。

5) 膨胀烟草的运用

在烟草的调制过程中，烟叶细胞结构丧失了它的某些完整性并因

失去水分而严重塌陷。膨胀烟草通过部分地恢复原有细胞的结构来使它的填充性能增大。填充性是指烟草以足够的坚实度在成品卷烟烟支中占有体积的能力。使用最广泛的膨胀工艺是在加压下将烟草浸渍于液态二氧化碳中，接着释放压力，液体的汽化使烟草的体积膨胀。采用大量的膨胀烟草，利用它们的高填充性能，能减少卷烟的燃烧底物，从而降低卷烟烟气的产生。在这过程中，也不可避免地造成了部分香味物质的损失，因此，在卷烟加香加料技术不成熟的情况下，在卷烟烟丝配方中其用量是受限制的。

6) 化学添加剂与催化降焦

多年以来，各烟草研究机构一直致力于降焦减害工作的研究，在化学添加剂的运用上也做了大量工作。日本烟草公司的研究人员发现^[12]，烟丝中添加不同类型的有机酸钾，在高焦油含量（26.8 mg/支）卷烟配方中，其降焦非常明显，添加柠檬酸钾后卷烟焦油最大降幅可达 7.4mg/支。美国菲莫烟草公司的研究者在烟丝中添加系列物质，如钒酸钠、硫氰酸钠等，结果表明也有一定的降焦效果，在卷烟焦油含量为 21.30 mg/支的基础上，可降焦 12.5%，11.4%。王健民^[13]曾在卷烟高焦油含量为 23.50 mg/支的基础上研究有机酸盐对焦油释放量的影响，结果发现柠檬酸钾可有效降焦 4.16 mg/支。戴亚等人^[14]的研究也表明，外加钾的含量为 2.7%时，对高焦油卷烟（18.79 mg/支）而言，其降副为 1.27mg/支。许萍等^[15]以锌、硒和钾的化合物溶液作为添加剂，喷洒在烟丝上制成卷烟，结果表明，该添加剂对卷烟焦油有降低作用。在对照样焦油含量为 29.95mg/支的基础上，可降低卷烟

焦油 13.76%。宁敏^[16]通过向烟草中加入不同种类和不同浓度的有机酸钾，探讨其对卷烟焦油量等的影响，研究表明，所加的柠檬酸钾、酒石酸钾、乙酸钾和草酸钾对降低卷烟焦油含量都有一定的作用，在对照样焦油含量为 18.68mg/支的基础上，添加酒石酸钾，卷烟焦油最大降幅为 18.72%。Doolittle 等^[17]在烟草的 TG 分析中也指出，添加有机酸钾可使热解的重量损失减少，致使残留大量的炭，有利于降低卷烟的焦油含量。

从各资料比较分析，他们所做的研究基本上都是在卷烟焦油含量高的情况来开展的，将这些降焦效果非常明显的化学添加剂，应用在焦油含量稍低的卷烟配方中，结果则不是很显著。在目前中低焦油卷烟普遍存在的情况下，可以想象降焦的难度会更大。

活性炭应用在卷烟中的研究，相关报道较多^[18-20]，但主要集中在活性炭滤嘴上，而把它作为一种添加剂加入烟丝中来降低卷烟焦油含量的研究却未见报道。Morie^[21]等曾比较了醋酸纤维和活性炭滤嘴对某些半挥发物质的截留作用，对醋酸纤维不起作用的低分子醛类（甲醛、乙醛和丙烯醛）物质，活性炭滤嘴能降低 30%。活性炭类别和用量对截留作用有影响，活性炭的差别在于其表面积和孔容，表面积和孔容越大，则截留作用越大。Tokida 等^[22]的研究表明，使用少量（20mg/滤嘴）高表面积的活性炭比使用多量（60mg/滤嘴）的低表面积的活性炭效果更好。

1.5 铁/活性炭催化剂的研究进展

传统的燃烧催化剂大都是贵金属 Pt、Pd、Rh 和 Au 等，或者单独使用，或者以贵金属为主，加入一些非贵金属，把它们负载在金属氧化物（如 γ -Al₂O₃）或陶瓷等载体上，大都有较高的催化活性和抗毒性，但由于价格昂贵难以大规模推广使用。非贵金属作为燃烧催化剂的研究也不少，如 CuO、CuO₂、CeO₂ 和 CeO 等作为活性组分制成汽车尾气催化剂等。由于卷烟是一种特殊的食品，要求的催化剂必须无毒，且不影响烟丝的美观，因此，我们将铁活性组分的燃烧催化剂作为首选。

铁/活性炭催化剂的催化性能已引起了人们的重视，但是，由于这一体系的复杂性和多变性，使这方面的工作至今难以深入，所做的研究也不很多^[23-24]。陈仰光等^[25]的研究结果表明，铁/活性炭催化剂中金属组分与载体之间存在着程度不一的相互作用，这种作用与铁含量、活性炭表面的能量、位置以及氧化铁的颗粒大小密切相关。过渡金属催化剂在煤汽化过程中的催化活性已有一定的研究^[26-27]，但在卷烟热解中的作用却少有报道。王铁军等^[28]以萘为生物质焦油模拟化合物，铁为催化剂进行了催化裂解实验研究，表明萘在制备的催化剂上的裂解机理不同于热裂解，裂解产物有很大的差别，同温度下催化裂解比热裂解有利于萘的深度裂解为 H₂ 和 O₂。刘艳华^[29]研究了几种含铁化合物对煤燃烧特性的影响，结果表明，含铁化合物能改变煤的燃烧特性，加快煤的燃烧速率。朱珍平等^[30-31]研究了载铁煤焦中铁化学形态在热解过程的变化，结果表明铁离子与煤表面含氧官能团存在强烈的相互作用而形成铁氧化合物 Fe-O/C（C 指煤表面），随热解温度

的升高铁化学形态以如下顺序递变： Fe-O/C →超细 FeOOH →晶相 Fe_3O_4 →晶相还原态 Fe 。崔洪^[32]研究了铁对聚丙烯腈的脱氮炭化行为，表明铁具有显著的催化作用，在 580-760℃ 范围内明显增加了 N_2 的形成速率，铁催化机理可能是铁与聚丙烯腈中的吡啶氮作用形成中间体铁氮化合物，而后分解释放 N_2 。

在采用沉淀法制备催化剂时，影响沉淀形成的因素有很多，如溶液浓度、温度、pH 值、加料方式和搅拌速度等，这些因素都会影响沉淀类型和晶粒的形貌，从而影响催化剂的活性^[33]。陈白珍等^[34]曾研究了硫酸盐湿法铁红晶种的生成过程及亚铁浓度、温度、碱量等对晶种物相组成、颜色和晶种制备时间的影响，结果表明，硫酸盐湿法铁红晶种为棕黄色的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和棕红色的非晶态物质，晶种形成过程中的主要物相成分按 $\text{Fe(OH)}_2\text{—Fe}_3\text{O}_4\text{—}\alpha\text{-FeOOH}\text{—非晶}$ 的规律变化，实验还发现，晶种生成棕红色的非晶后，不会再出现 $\alpha\text{-FeOOH}$ 。朱建育等^[35]用绿矾为原料，制备了纳米铁黄 ($\alpha\text{-FeOOH}$) 颗粒，研究了反应体系的 pH 值、反应温度和搅拌速度等对铁黄颗粒形态结构的影响，表明了调节体系 pH 值能控制铁黄晶型结构和色相，在 pH 值为 5.5 时能得到鲜艳的黄色。赵建路等^[36]曾用 Fe(OH)_3 凝胶为初始物，研究了成核温度、pH 值以及锡离子对水热合成针形 Fe_2O_3 粒子形貌的影响，实验表明成核温度和 pH 值对 Fe(OH)_3 凝胶的相转化起着重要作用，通过对条件的选择，可得到形状及均匀性不同的 Fe_2O_3 粒子。魏雨等^[37]研究了无机添加剂及 pH 值对纺锤形 Fe_2O_3 粒子晶貌的影响，也表明 pH 值对晶貌的调控起重要作用。马红钦等^[38]用穆斯堡尔谱及

XRD 技术对不同铁氧化物前驱态的相变过程进行了研究, FeCO_3 沉淀在空气中老化时被氧化分解为 $\text{FeO}(\text{OH})$, 经干燥煅烧后转化为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀物在空气中老化时则转化为 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeO}(\text{OH})$, 经干燥煅烧后, $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 则转化为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{FeO}(\text{OH})$ 转化为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。说明铁氧化物的晶形是可以调节的。张伟达^[39]利用沉淀法制备了铁的氢氧化物凝胶, 利用 XRD 和 TG 分析技术, 研究了铁的氢氧化物在加热过程中发生的一系列物理化学变化, 研究表明了在 200-300℃ 的温度阶段, 制备的无定形铁的氢氧化物转变为 $\alpha\text{-FeOOH}$ 。

虽然铁催化剂应用在卷烟中降焦的研究尚未见报道, 但根据含铁催化剂在催化氧化和催化燃烧中的催化作用, 我们认为在卷烟中添加含铁的活性炭薄片可加速焦油的燃烧速度, 降低着火温度, 由于催化剂充当了氧的活性载体, 使卷烟燃烧时氧量增多, 从而使焦油充分燃烧, 达到降低卷烟中焦油的目的。

1.6 本课题的研究目的、主要研究方法与项目创新性分析

降焦减害技术是烟草行业发展的主题, 也是关系到吸烟者与被动吸烟者身体健康的重要问题。虽然烟草行业通过接装滤嘴、使用高透气度的卷烟纸、采用滤嘴通风稀释技术以及使用膨胀烟丝等各种降焦手段来降低卷烟中的焦油释放量, 这些方法对高焦油卷烟的降焦起到了一定的作用, 但由于不能从根本上改变卷烟的燃烧性能, 对于中低焦油卷烟的降焦必然受到限制。本研究基于催化燃烧的基本原理, 针对卷烟这种特殊的食品, 研制一种含铁-活性炭的烟草薄片加入卷烟

中，在基本不改变卷烟吸味的前提下，能显著降低卷烟主流烟气中焦油含量。

本课题采用的主要研究方法是：采用热分析等方法比较不同类型的活性炭添加到卷烟中的燃烧特性，分析活性炭对降低卷烟焦油含量的影响；在不同条件下制备铁-活性炭催化剂，并应用 X-射线衍射（XRD）技术和透射电镜（TEM）分析确定催化剂的晶相和粒径。将制备的铁-活性炭催化剂制成烟草薄片添加到卷烟中，通过热分析技术研究铁-活性炭薄片在卷烟中的燃烧性能，分析卷烟主流烟气化学成分，筛选出能降低卷烟焦油的铁-活性炭薄片的最佳工艺方案。

在卷烟烟丝中添加合适的化学添加剂可促进卷烟燃烧，可减少卷烟在燃烧过程中的焦油释放量。活性炭应用于卷烟中降焦常通过制备复合滤嘴，然而铁-活性炭添加在烟丝中用于降焦的研究尚未见报道。我们基于催化燃烧的基本原理在卷烟中添加含铁活性组分的活性炭薄片，加速卷烟燃烧过程中产生的焦油的燃烧速度，达到降低卷烟中焦油释放量的目的，在国内外尚属首例。通过对催化剂的活性组分的 XRD 和 TEM 分析，揭示活性组分的晶相和粒子大小对降低焦油的影响，比较铁-活性炭的制备方法，采用热分析等方法研究铁-活性炭烟草薄片在卷烟燃烧中的特性，对中低焦油卷烟进一步降焦提供理论和生产应用的指导。

第二章 活性炭特性研究及对卷烟焦油含量的影响

燃烧着的烟支在从常温到高温和变化着的氧气浓度中，产生了几千种化学物质，在这复杂多变的体系中，燃烧温度是一个对产物组成产生重要影响的因素。本章通过对卷烟燃烧温度的测定和主流烟气中焦油含量的检测，揭示活性炭添加剂对卷烟燃烧状况及焦油释放量的影响。

2.1 材料、试剂和仪器

2.1.1 材料和试剂

卷烟烟丝、烟草薄片胶粘剂、普通高压氮气、椰壳炭、杏壳炭、异丙醇（分析纯）、十七碳烷（纯度不低于 99%）、烟碱（纯度至少为 98 %）、无水乙醇（色谱纯）

2.1.2 仪器和设备

Filtrona 400 型吸烟机，英国 Filtrona 公司

皂膜流量计，英国 Filtrona 公司

电子流量计，美国 SKC 公司

烟支重量自动分选仪，美国 KC 公司

烟支压降测试仪，美国 Filtrona 公司

烟支综合测试仪，美国 Filtrona 公司

烟草薄片生产设备，德国 HAUNI 公司

卷烟中试生产线，德国 HAUNI 公司

SX2-5-12 马福炉，长沙

温度测量仪，热电偶及数字温度计

STH449c 热分析仪，德国 NETSCH 公司

2.2 实验方法

2.2.1 活性炭薄片的制备

把活性炭与一定量的烟草薄片胶粘剂混合，在专用的稠浆法烟草薄片生产设备上成型干燥，即得活性炭烟草薄片。（本文均采用稠浆法制备烟草薄片）

2.2.2 添加活性炭薄片的卷烟的制备

把活性炭烟草薄片按 5%的比例加入精品白沙卷烟烟丝中，采用长沙卷烟厂精品白沙的辅料（嘴棒、卷烟纸等），在卷烟中试生产线上卷接包装即得。

2.2.3 卷烟主流烟气中化学成分（焦油、烟碱和水分）的分析

将卷烟样品的包装拆开，取出烟支。将烟支均匀地放在温度（ 22 ± 1 ） $^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度（ 60 ± 2 ）%的环境条件下平衡 48 小时。挑选在平均质量 $\pm 0.02\text{g}$ 和平均吸阻 $\pm 49\text{pa}$ 范围内的烟支为实验烟支。玻璃纤维滤片放在温度（ 22 ± 1 ） $^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度（ 60 ± 2 ）%的环境条件下平衡 48 小时以上。

按 YC/T29-1996 标准, 使用 Filtrona 400 吸烟机抽吸卷烟和测定卷烟主流烟气总粒相物和焦油: 分别把特制的装有玻璃纤维滤片的烟气捕集器接装在吸烟机的抽吸通道上, 然后把卷烟滤嘴插入捕集器内, 点燃烟支, 每一分钟抽吸一口, 抽吸时间为 2 秒, 抽吸容量 35ml, 抽吸至烟支特定位置停止, 每个样品分 10 个通道共测定 40 支卷烟, 既每个捕集器抽吸 4 支卷烟, 捕集器重量变化之和除以烟支总数即得卷烟的总粒相物重量, 总粒相物重量减去其中的烟碱和水分含量, 即为卷烟的焦油含量。

在按 YC/T156-2001 标准测定卷烟总粒相物中烟碱, 按 YC/T157-2001 标准测定卷烟总粒相物中水分。把卷烟捕集器中的总粒相物用异丙醇萃取后, 用气相色谱仪测定萃取液中烟碱和水分的含量, 然后换算成每支卷烟中的量即得。

2.2.4 活性炭样品的热分析

分别称取 5.000 mg 的活性炭放入 Netzsch449c 热分析仪中, 进行热重和差示扫描量热分析。条件: 空气流, 从 25℃ 升温到 1000℃, 升温速率 20° /min。记录活性炭燃烧过程中的 TG-DSC 曲线。

2.2.5 卷烟样品燃烧过程中温度的测量

(1) 中心温度的测量: 把热电偶线插入卷烟的中心位置, 在插入热电偶的过程中, 插入的速度要慢, 同时用力要轻, 这样可以避免把烟支弄松散。如果烟支变松散, 就难以保证热电偶珠所在的位置就

是烟支的中心位置，同时容易让燃烧产生的热量传递到空气中，这样会影响测得的温度值。在测试烟支的燃烧温度时，每次插入的热电偶长度保持一致。点燃烟后固定好热电偶线，并用带孔的烟座把烟支托起，固定好烟座（其中烟座孔径与烟支的直径大小相等），记下燃烧时的最高温度。每包卷烟中心位置的燃烧温度的测试实验重复 4 次，取平均值。

（2）边缘温度的测量：把热电偶线沿着卷烟的卷烟纸插入烟支内，在插入的过程中要求轻，注意不要把卷烟纸戳穿，也不能把热电偶珠插入烟叶内部，后面的操作方法同（1）。

2.3 结果与讨论

2.3.1 不同活性炭样品的热分析

通过对不同活性炭作热重分析和差示扫描量热分析，比较各活性炭之间的燃烧特性的差异，分析结果见图 2-1。

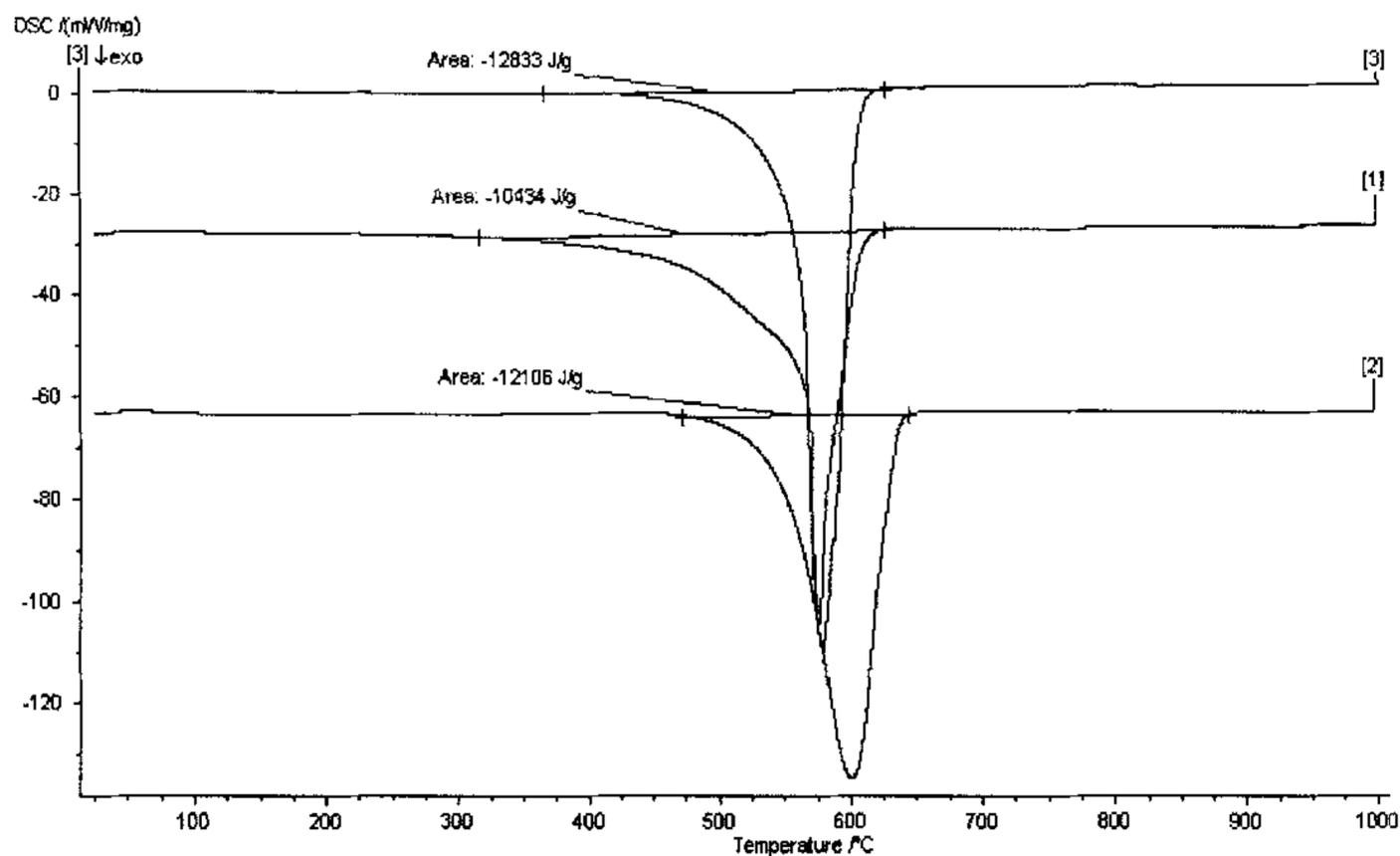


图 2-1 不同活性炭样品的 DSC 曲线

(1) 椰壳炭 (2) 木质炭 (3) 杏壳炭

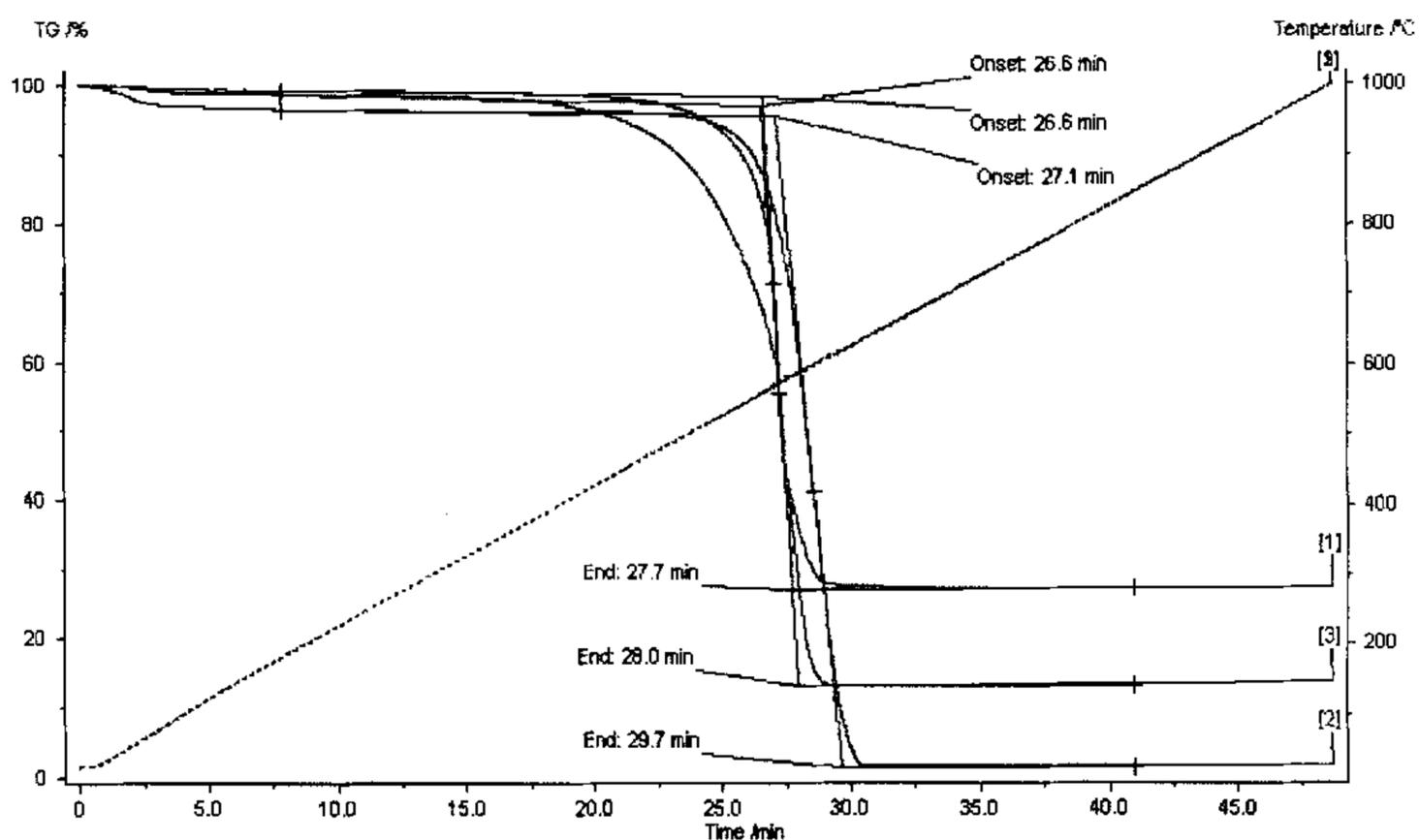


图 2-2 不同活性炭样品的 TG 曲线

(1) 椰壳炭 (2) 木质炭 (3) 杏壳炭

从图 2-1 中可以看出, 各种活性炭在燃烧过程中的放热量有一定

差别，杏壳炭的放热量最大，为 12833 J /g，椰壳炭的最小，为 10434 J /g。从图 2-2 中发现，各种活性炭从开始失重到失重结束所需时间有很大的差异，杏壳炭为 1.4 min，木质炭为 2.6 min，椰壳炭为 1.1 min。把放热量除以对应的时间，即得单位时间的放热量，杏壳炭 9166J/g. min，木质炭 4656J/g. min、椰壳炭 9485 J/g. min。表明椰壳炭的放热最集中，而木质炭较均匀。放热的集中有利于提高卷烟的燃烧温度，也有利于降焦。

2.3.2 不同活性炭薄片制备的卷烟样品燃烧性能比较

将添加杏壳炭、椰壳炭和木质炭烟草薄片制成卷烟样品，测量了不同卷烟样品的中心燃烧温度和边缘燃烧温度，结果见表 2-1。结果表明，与对照样品精品白沙相比，在卷烟中添加 5%的活性炭均可以使卷烟的燃烧温度升高，而且以添加椰壳炭的卷烟温度升高最明显，这与椰壳炭的集中放热有关。

表 2-1 不同卷烟样品的燃烧温度

样品	中心位置温度 (°C)	边缘温度 (°C)
精品白沙	648	367
杏壳炭卷烟	683	472
椰壳炭卷烟	695	480
木质炭卷烟	672	460

2.3.3 不同活性炭对卷烟焦油和烟碱含量的影响

表 2-1 中的结果表明,在卷烟中添加活性炭后,能有效地改善烟支的燃烧,使得烟丝的燃烧更加充分,各种活性炭都可明显降低卷烟焦油和烟碱的含量,其中以椰壳活性炭效果最好。椰壳活性炭活性炭应用中焦油卷烟上效果较明显(见表 2-2),在低焦油卷烟上也有一定效果(见表 2-3)。在对照样焦油为 13.02 mg/支的基础上,添加椰壳活性炭样焦油降幅达 10.68%,烟碱降幅 27.88%。在对照样焦油 8.76 mg/支的基础上,添加椰壳活性炭焦油降幅达 9.82%,烟碱降幅 9.10%。结果表明活性炭在降低卷烟焦油和烟碱的产生方面有着确切的效果,但各活性炭的降焦效果有一定差别,这应该与活性炭的来源及制备条件有关。虽然所考察的各活性炭的放热量基本一致,但放热量集中度不同,椰壳活性炭放热最集中,降焦效果也最好。

表 2-2 不同活性炭对中焦油卷烟焦油和烟碱含量的影响

活性炭 种类	烟碱 (mg/支)	烟碱 降幅 (%)	焦油 (mg/支)	焦油 降幅 (%)
无	1.04		13.02	
杏壳炭	0.82	21.15	11.81	9.29
椰壳炭	0.75	27.88	11.63	10.68
木质炭	0.89	14.42	12.30	5.53

表 2-3 椰壳活性炭对低焦油卷烟焦油和烟碱含量的影响

	烟碱 (mg/支)	烟碱 降幅 (%)	焦油 (mg/支)	焦油 降幅 (%)
对照样	0.77		8.76	
椰壳炭	0.70	9.10	7.90	9.82

2.3.4 活性炭添加量对卷烟焦油和烟碱含量的影响

在卷烟中添加用椰壳活性炭制备的烟草薄片,考察活性炭添加量对卷烟焦油、烟碱和水分含量的影响,结果见表 2-4。结果表明,卷烟中活性炭含量愈高,其焦油释放量愈低。在对照样焦油为 12.44 mg/支的基础上,10%的活性炭添加量可有效降低卷烟焦油 17.44%,烟碱 30.69%,而 5%的活性炭添加量降低卷烟焦油 9.73%,烟碱 23.76%。由于考虑到卷烟生产中薄片的添加量有限(一般为 5%),所以活性炭薄片的添加量必定受到限制。

表 2-4 活性炭添加量对卷烟焦油和烟碱含量的影响

活性炭 添加量 (%)	烟碱 (mg/支)	烟碱 降幅 (%)	焦油 (mg/支)	焦油 降幅 (%)
0	1.01		12.44	
2.5	0.93	7.92	11.94	4.02
5.0	0.77	23.76	11.23	9.73
10.0	0.70	30.69	10.27	17.44

2.4 本章小结

- (1) 考察了杏壳炭、椰壳炭、木质炭对卷烟燃烧温度的影响，发现添加活性炭烟草薄片可提高卷烟的燃烧温度。
- (2) 分析表明各种活性炭在燃烧过程中的放热量有一定差别，杏壳炭的放热量最大，为 12833 J /g，椰壳炭的最小，为 10434 J /g。各活性炭单位时间的放热量差异更大，杏壳炭 9166J/g.min，木质炭 4656J/g. min、椰壳炭 9485 J/g. min。表明椰壳炭的放热最集中，而木质炭较均匀。放热的集中有利于提高卷烟的燃烧温度，也有利于降焦。
- (3) 活性炭能降低卷烟焦油和烟碱的含量，其降低效果随活性炭添加量的增加而提高。但在卷烟的生产过程中，活性炭薄片的添加量是受限制的。

第三章 铁-活性炭烟草薄片的制备 及其对卷烟焦油含量的影响

3.1 引言

前面的研究发现,活性炭对卷烟焦油含量有一定的降低效果,主要是活性炭的加入能提高卷烟的燃烧温度,此外,活性炭还有一大优点,就是活性炭的最终产物是碳氧化合物,不会给卷烟烟气带来异味,从而不会出现某些添加剂影响卷烟吸味的现象,因此,我们选用活性炭作为催化剂载体。

在研究中,我们是基于以下几方面来考察金属催化剂活性组分及其含量的,一是金属种类的选择,不能是重金属或放射性金属,最好是人体需求量较大的金属;二是催化剂的外观颜色,因为活性炭是黑色的,加入卷烟中会导致与烟丝颜色的不协调,所以我们选定红色的铁的氢氧化物作为催化组分的前驱体,而不是其它金属;三是催化剂金属含量问题,首先要求在一定金属负载量范围内催化剂活性较高,其次是不影响卷烟的吸味和烟丝的外观颜色,最后是尽量降低薄片的成本。

基于铁催化剂的催化性能,本章以椰壳活性炭为载体,负载不同条件下制备的铁的氢氧化物,制备铁-活性炭催化剂,在此基础上制备铁-活性炭烟草薄片,研究其在卷烟中的催化燃烧性能及其对降低卷烟焦油释放量的影响。

3.2 材料、试剂和仪器

3.2.1 材料和试剂

普通试剂：盐酸、氢氧化钠、无水硫酸钠、氯化钠、二氯甲烷、异丙醇，硫酸铁、氢氧化钾、氯化钡、铁氰化钾、异丙醇，以上试剂均为分析纯；十七碳烷（纯度不低于 99%）、烟碱（纯度至少为 98%）、无水乙醇（色谱纯）

标样：2-环戊烯-1-酮、2-甲基-2-环戊烯-1-酮、2-乙酰呋喃、3-甲基-2-环戊烯-1-酮、乙酸苯乙酯（内标物），以上标样均为进口试剂。

3.2.2 仪器和设备

Hp6890 气相色谱仪，美国安捷伦公司

Hp6890-Hp5973 GC/MS 联用仪，美国安捷伦公司

旋转蒸发仪，瑞士 Büchi 公司

XRD 衍射粉末衍射仪，Siemens D500

pH 计，上海精密科学仪器公司，pH3-3C 型

ICp-AES，PS-6 真空型

STH449c 热分析仪，德国 NETSCH 公司

5100PC 原子吸收光谱仪，美国 PE 公司

吸烟、卷烟和薄片生产的设备同 2.1.2

TEM，Philips EM 430 型

3.3 实验方法

3.3.1 铁-活性炭的制备

3.3.1.1 混合法

在硫酸铁溶液中加入沉淀剂氢氧化钾溶液，严格控制加入速度和搅拌速度，在不同的 pH 条件下（pH=5 和 pH=12）制备铁的氢氧化物，把所得沉淀物反复水洗，用 0.1M 的 BaCl₂ 溶液检验，直至没有 SO₄²⁻ 检出。然后把洗涤干净并经 120℃ 烘干的铁的氢氧化物分别与椰壳活性炭（以下研究采用此相同活性炭）按一定的比例混合。

3.3.1.2 沉积沉淀法

配制一定浓度的硫酸铁溶液，按一定比例加入确定重量的椰壳活性炭，浸渍 3 小时后加入沉淀剂氢氧化钾溶液，严格控制加入速度和搅拌速度，在不同的 pH 条件下（pH=5 和 pH=12）制备铁的氢氧化物，把所得沉淀物反复水洗，用 0.1M 的 BaCl₂ 溶液检验，直至没有 SO₄²⁻ 检出，于 120℃ 烘干。

3.3.2 铁-活性炭烟草薄片的成型

把铁-活性炭与一定量的烟草薄片胶粘剂混合，在专用的烟草薄片生产设备上成型干燥，既得铁-活性炭烟草薄片。由于采用了烟草薄片的加工工艺，我们把由铁-活性炭成型后的物质称作铁-活性炭烟草薄片。

3.3.3 添加铁-活性炭薄片的卷烟的制备

把铁-活性炭烟草薄片按 5%的比例加入精品白沙卷烟烟丝中，采用精品白沙的辅料（嘴棒、卷烟纸等），在卷烟中试生产线上卷接包装即得。

3.3.4 卷烟主流烟气中化学成分（焦油和烟碱）的分析

同 2.2.4 中所述。

3.3.5 硫酸铁的组分检测

应用等离子体原子发射光谱仪测定原料硫酸铁中各组分的含量，其中铁含量用原子吸收光谱仪测定。

3.3.6 样品的热分析

分别称取 5.0 mg 的样品放入 Netzsch449c 热分析仪中，进行热重和差示扫描量热分析。条件：空气流，从 25℃ 升温到 1000℃，升温速率 20° /min。

3.3.7 样品的 XRD 表征

把样品用玛瑙磨细，进行 XRD 表征，条件：Siemes D500x 射线粉末衍射仪（德国西门子公司产生），Cu K α 射线，36Kv, 30mA，步长为 0.02°，扫描速度为 2°/min，Ni 滤光片。

3.3.8 样品的 TEM 分析表征

将少量样品加无水乙醇中，经超声波预分散 2 分钟，用特制的铜膜取适量样品，待乙醇挥发后做 TEM 分析。

3.3.9 含铁-活性炭烟草薄片的卷烟主流烟气中半挥发性成分的分析

按 YC/T29-1996 标准抽吸卷烟, 每个玻璃纤维滤片收集 4 支卷烟的主流烟气总粒相物, 每个牌号的卷烟抽吸 40 支, 卷烟抽吸完毕, 将玻璃纤维滤片迅速取下, 并用脱脂棉擦拭捕集器。

将滤片和脱脂棉一同置于同时蒸馏萃取仪的左端 1000mL 烧瓶中 (图 2-1), 并加入 400mL 蒸馏水、120gNaCl、40mL CH_2Cl_2 于该瓶中, 加入 50mL CH_2Cl_2 于同时蒸馏萃取仪右端的 100mL 烧瓶中, 同时蒸馏萃取两小时, 得到 CH_2Cl_2 萃取液。

将萃取液转移到 250mL 分液漏斗中, 按图 2-2 流程图进行处理: 分别用 5%的 HCl、5%的 NaOH 洗三次, 再用饱和 NaCl 溶液洗一次。上述酸、碱、饱和 NaCl 水溶液均分别用 CH_2Cl_2 反萃取两次, 将萃取液合并到有机相中, 加入无水硫酸钠干燥过夜。将干燥后的 CH_2Cl_2 溶液转移到浓缩瓶中, 常压下用旋转蒸发仪 48℃ 恒温浓缩到 1mL, 加入内标乙酸苯乙酯, 即为 GC、GC/MS 分析样品液。

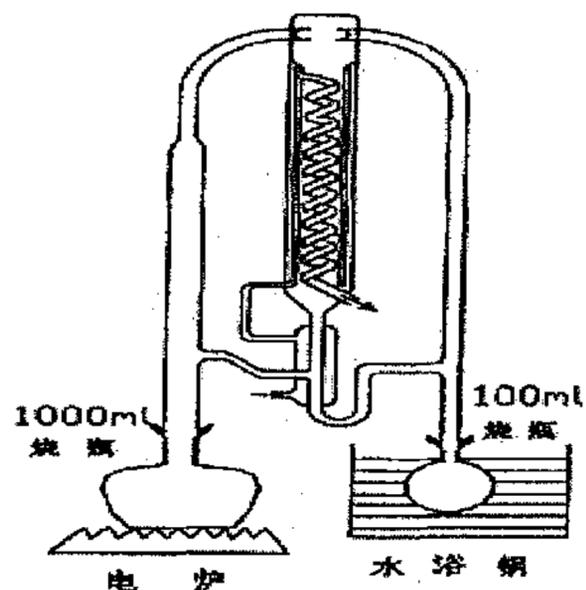


图 3-1 同时蒸馏萃取仪装置

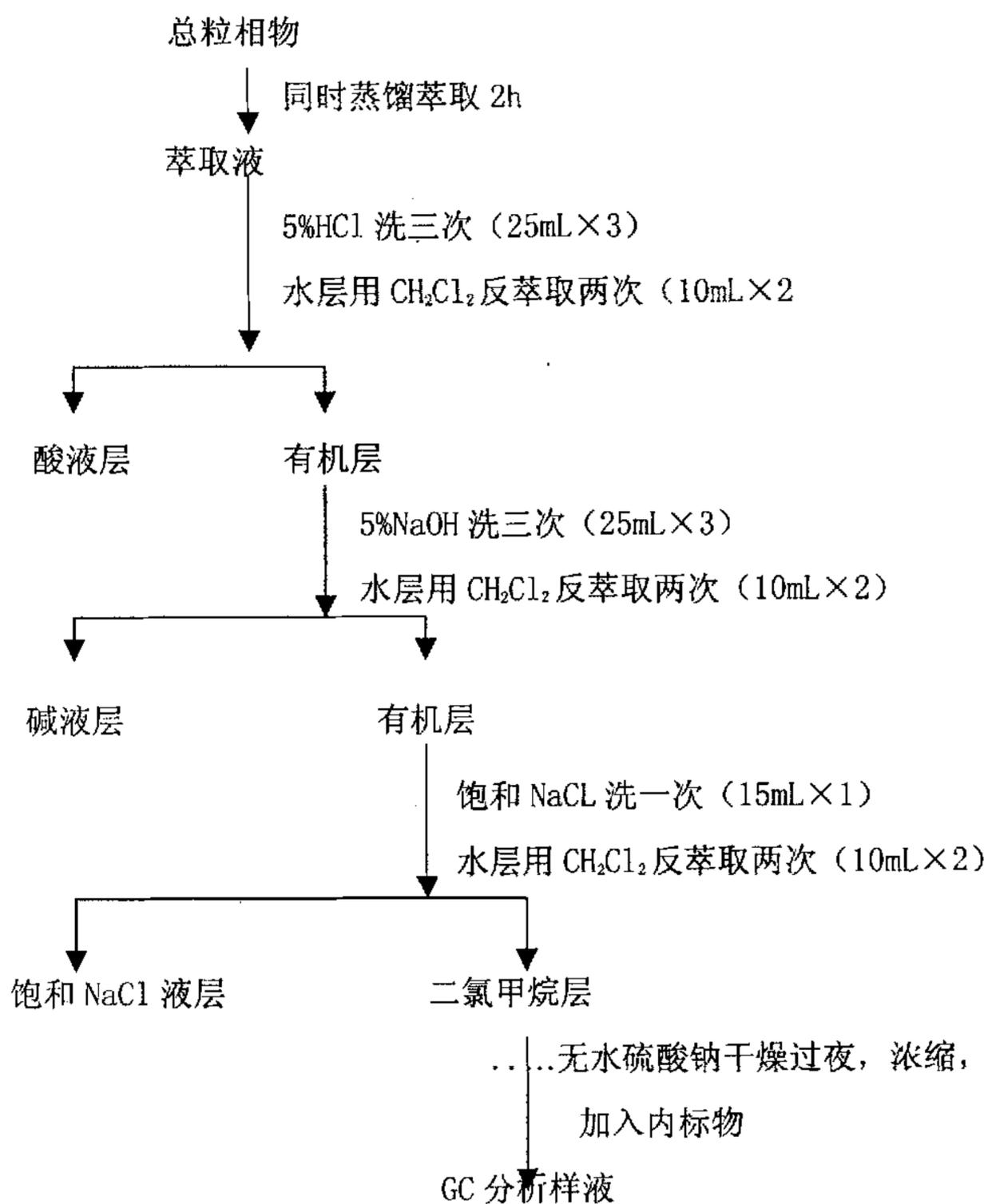


图 3-2 卷烟烟气总粒相物前处理流程图

GC 条件:

DB-5 弹性石英毛细管柱, 50m×0.2mm×0.33 μ m, 检测器: FID

进样口温度: 260℃, 检测器温度: 280℃, 载气: 氮气,

分流比: 30 : 1

程序升温: 60℃ $\xrightarrow{2^\circ\text{C}/\text{min}}$ 270℃ (保留 20min)。

GC/MS 条件:

气相条件: 同 GC 条件

进样口温度: 260℃, 传输线温度: 250℃, 离子源温度: 200℃

电离方式: EI, 电离电压: 70 eV, 质量数范围: 30-350,

载气: 氮气, 溶剂延迟: 6 min

样品中化合物的定性鉴定由计算机在 NIST98 和 Wiley 图谱库中检索, 部分化合物还结合单一标样加入烟样中视气相色谱峰的峰高、峰面积、保留时间的变化来确定。

样品中化合物的定量: 分别移取准确量的标样化合物, 配制成六个不同浓度的标样混合物的乙醇溶液, 并分别加入准确量的乙酸苯乙酯作为内标 (I. S.), 在毛细管气相色谱仪上进行分析, 根据各标样成分和内标的色谱峰面积及相应的质量, 采用相应的内标标准曲线对所测物质定量。没标样的物质, 假定校正因子是 1 计算。

3.4 结果与讨论

3.4.1 不同 pH 条件下铁的氢氧化物的制备和表征

3.4.1.1 不同 pH 条件下制备的铁的氢氧化物粉末的 XRD 表征

在 pH=5 和 pH=12 的条件下制备了铁的氢氧化物, 其粉末 XRD 表

征结果见图 3-3，结果表明两种不同 pH 条件下所制备的沉淀物均未发现铁的氢氧化物晶相衍射峰，仅在 $2\theta = 20\text{--}46^\circ$ 范围内有一较宽的晶包峰。说明该沉淀物为无定形状态或非晶态的铁的氢氧化物。

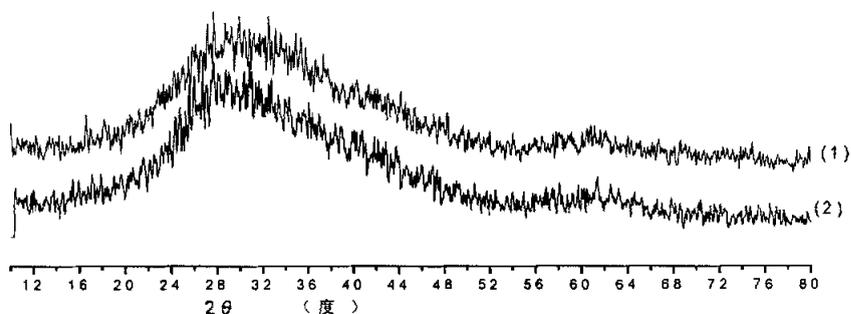


图 3-3 不同 pH 条件下制备的铁的氢氧化物 120°C 烘干后的 XRD 谱

(1) pH=5 条件下制备的铁的氢氧化物

(2) pH=12 条件下制备的铁的氢氧化物

将上述铁的氢氧化物粉末在马福炉中于 180°C 气氛中加热 2 小时，XRD 表征结果见图 3-4，结果表明两种不同 pH 条件下所制备的沉淀物仍未发现铁的氢氧化物晶相衍射峰，说明在该温度下，铁的氢氧化物没有出现晶形的转变，仍保持为无定形状态或非晶态。

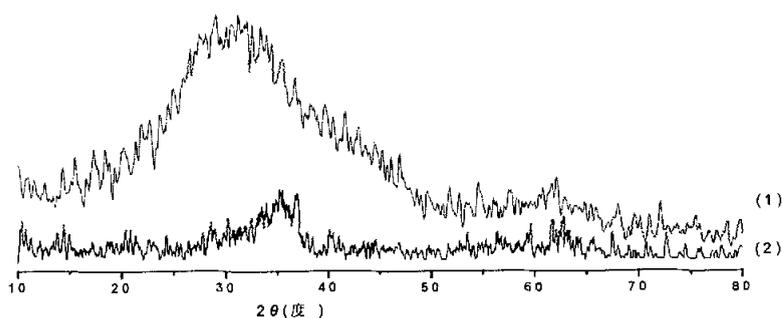


图 3-4 不同条件下制备的铁的氢氧化物 180°C 加热后的 XRD 谱

(1) pH=5 条件下制备的铁的氢氧化物

(2) pH=12 条件下制备的铁的氢氧化物

把这两种铁的氢氧化物粉末置于马福炉中于 300°C 空气氛加热 1 小时，自然冷却至室温。XRD 分析结果显示 pH=12 时制备的铁的氢氧化物在 300°C 部分转化为 α -Fe₂O₃ (图 3-5, (2))。而在 pH=5 时制备的样品转化为 α -FeO(OH)。

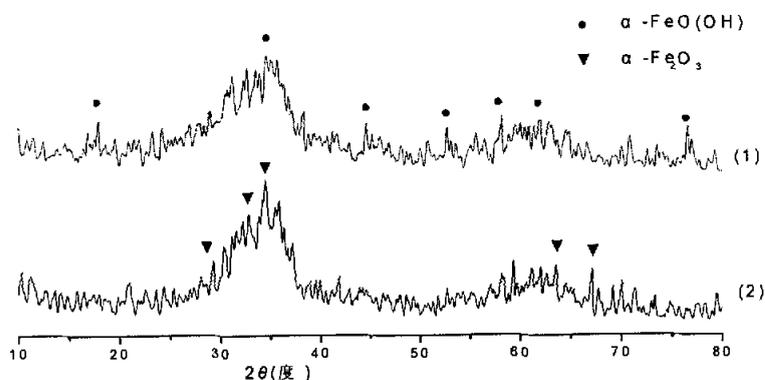


图 3-5 不同条件下制备的铁的氢氧化物经 300°C 煅烧后的 XRD 谱

(1) pH=5 条件下制备的铁的氢氧化物

(2) pH=12 条件下制备的铁的氢氧化物

把在 pH=5 和 pH=12 的条件下制备的铁的氢氧化物粉末置于 700 °C 马福炉中煅烧 1 小时，冷却至室温，进行了 XRD 表征，见图 3-6。发现这两种铁的氢氧化物都转化为 α -Fe₂O₃。

以上结果表明不同 pH 制备条件下得到的铁的氢氧化物在煅烧时的分解过程不同，不同 pH 条件下可能得到了不同的铁氢氧化物前驱体。

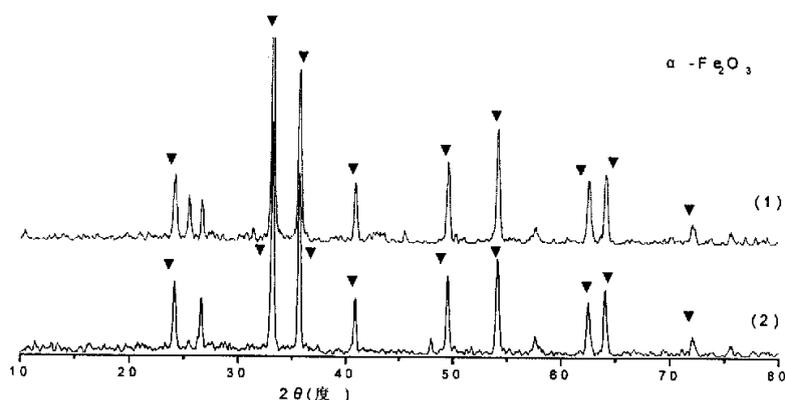


图 3-6 不同 pH 条件下制备的铁的氢氧化物于 700 °C 煅烧后的 XRD 谱

(1) pH=5 条件下制备的铁的氢氧化物

(2) pH=12 条件下制备的铁的氢氧化物

3.4.1.2. 在不同 pH 条件下制备的铁的氢氧化物粉末的 TEM 分析

从 TEM 分析结果来看，在这两种 pH 条件下制备的均成网孔状结构，网格线宽在 10nm 以下，两者都有团聚现象，但在 pH=5 的条件下制备的铁的氢氧化物团聚的更为严重。说明这两种铁的氢氧化物存在一定的差异性。

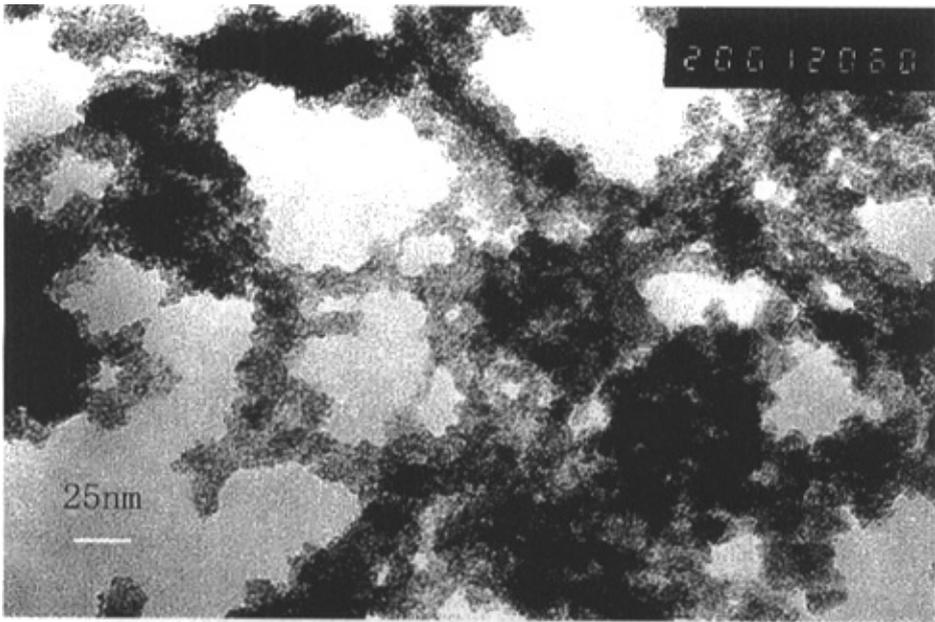


图 3-7 在 pH=5 的条件下制备的铁的氢氧化物的 TEM 图

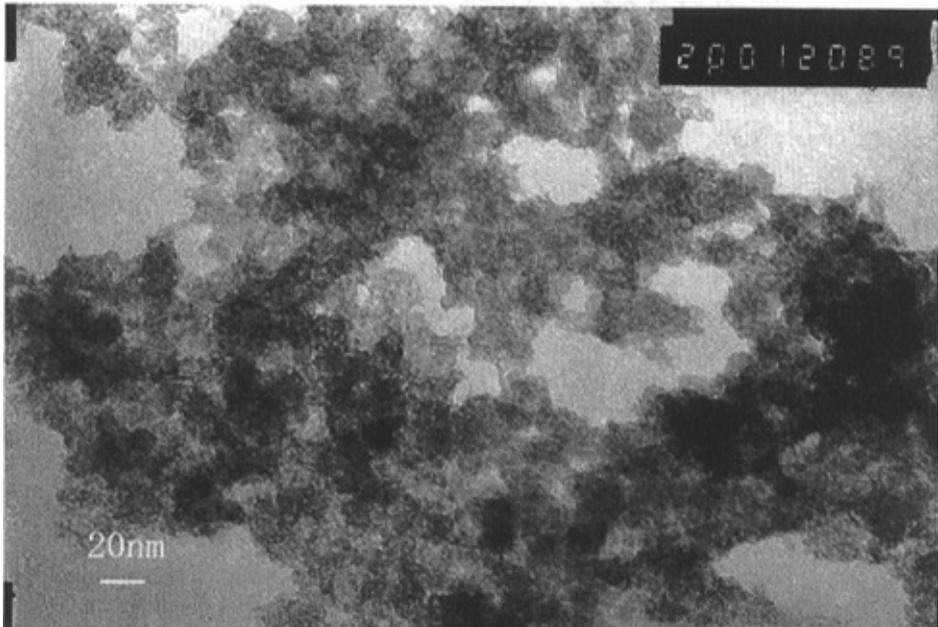


图 3-8 在 pH=12 的条件下制备的铁的氢氧化物的 TEM 图

3.4.1.3 在不同 pH 条件下制备的铁的氢氧化物粉末的热分析

分别称取 5.0 mg 不同 pH 条件下制备的铁的氢氧化物样品放入 Netzsch449c 热分析仪中, 在空气流中进行热重分析, 从 25°C 升温到 1000°C, 升温速率 20° /min。结果见图 3-9, 从图 3-9 可以看出, 在不同 pH 条件下制备的铁的氢氧化物的失重有明显的差别。在 pH=12 的条件下制备的铁的氢氧化物只有 60-300°C 一个失重阶段, 残留率为 85.86 %; 而在 pH=5 的条件下制备的铁的氢氧化物有两个失重阶段, 分别位于 60-300°C 和 500-800°C, 失重率分别是 13.50% 和 8.57%, 残留率为 74.72%。pH=12 制备的铁的氢氧化物在 300°C 煅烧后的 XRD 分析表明此时转化为 α -Fe₂O₃, pH=5 制备的铁的氢氧化物在 300°C 煅烧后的 XRD 分析表明此时转化为 α -FeO(OH), 见图 3-5; 700°C 煅烧后的 XRD 分析表明此时转化为 α -Fe₂O₃ 见图 3-6。因此, 热分析和 XRD 分析都表明两种 pH 值下制备所得铁氢氧化物前驱体的分解方式不同, pH=12 制备的铁的氢氧化物更容易转化为 α -Fe₂O₃。

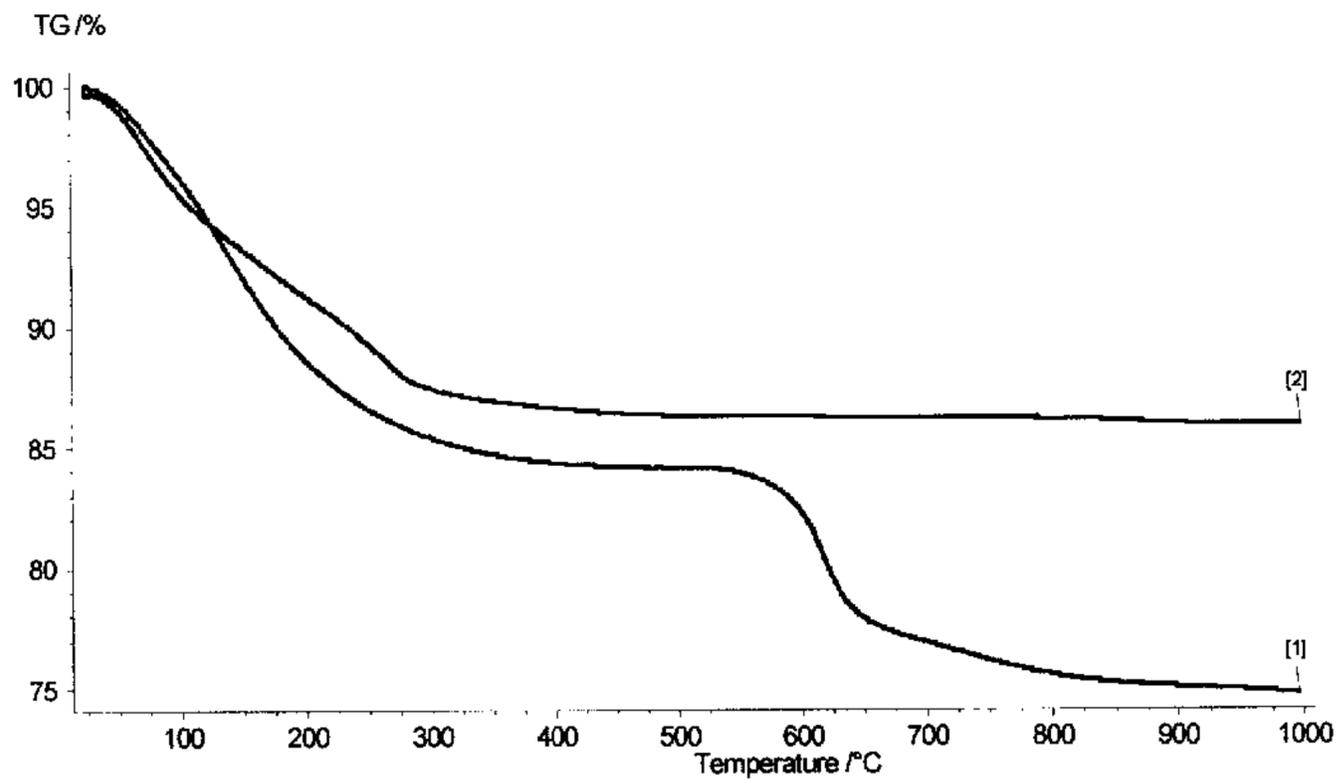


图 3-9 在不同 pH 条件下制备的铁的氢氧化物粉末的 TG 曲线

(1) pH=5 条件下制备的铁的氢氧化物

(2) pH=12 条件下制备的铁的氢氧化物

3.4.2 不同方式制备的铁-活性炭的表征

以沉积沉淀和混合法分别制得两种铁-活性炭添加剂。它们的 XRD 分析均未发现铁的氢氧化物晶相衍射峰。说明粉末中铁的氢氧化物为无定形状态或非晶态，见图 3-10。图中的峰可能是炭的晶相衍射峰。

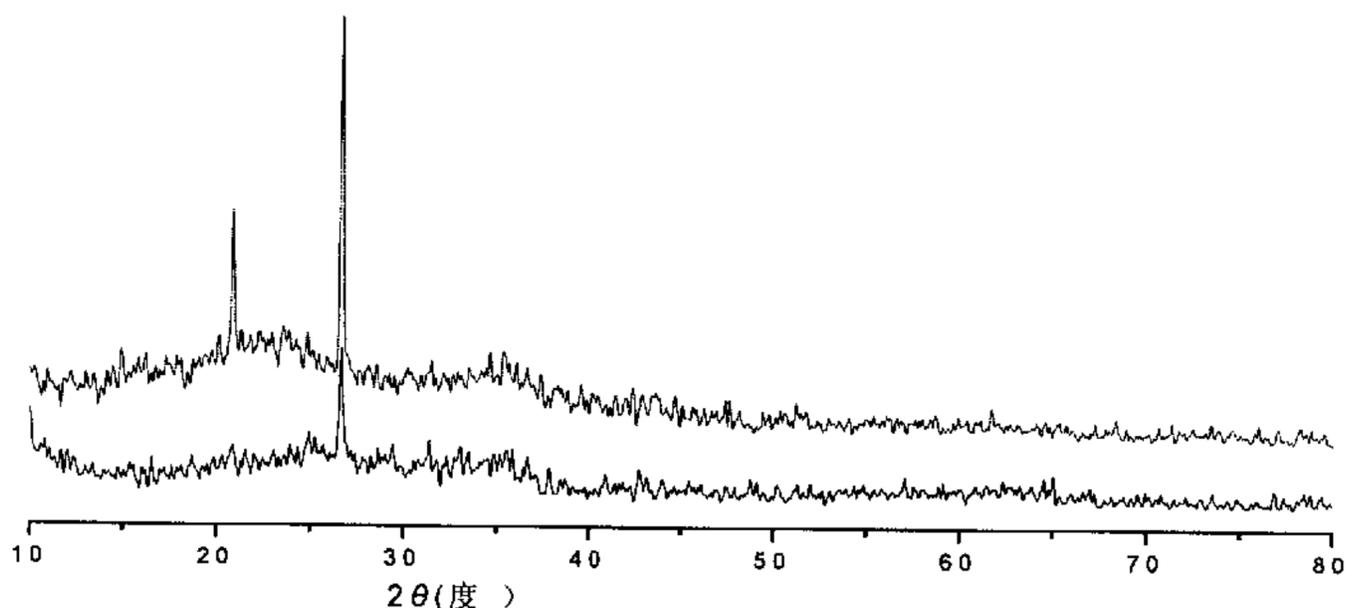


图 3-10 不同制备方式下的铁-活性炭 120℃烘干后的 XRD 谱

3.4.3 不同方式制备的铁-活性炭降低卷烟焦油释放量的性能研究

将各种不同的铁-活性炭加入烟草薄片,并将此烟草薄片按 5%的比例加入精品白沙卷烟烟丝中,在卷烟中试生产线上卷接包装得到添加有不同铁-活性炭的卷烟。

以 pH=12 和 5 时制备的铁的氢氧化物为催化剂前驱体,分别采用沉积沉淀和混合法两种方式制备铁-活性炭,得到 4 种卷烟。他们的烟气化学分析结果见表 3-1。从表 3-1 可知,在 1#对照样焦油为 13.72mg/支的基础上,2#样品焦油降幅 16.76%,烟碱降幅达 32.04%,3#样品焦油降幅 7.62%,烟碱降幅达 23.30%,4#样品焦油降幅 14.79%,烟碱降幅达 27.18%,5#样品焦油降幅 6.41%,烟碱降幅达 20.39%。因此,制备方法影响铁-活性炭添加剂降低卷烟焦油的性能。在相同 pH 值下,沉积沉淀制备的铁-活性炭添加剂比混合法的降焦效果好。采用同样的制备方法,pH=12 制备的铁-活性炭烟草薄片比 pH=5 的降焦效果好。

表 3-1 铁-活性炭制备方式对卷烟焦油释放量的影响

样品	铁-活性炭 制备方式	PH 值	烟碱 (Mg/支)	烟碱降幅 (%)	焦油 (Mg/支)	焦油降幅 (%)
1#	未加		1.03		13.72	
2#	沉积沉淀 法	12	0.71	32.04	11.42	16.76
3#	沉积沉淀 法	5	0.79	23.30	12.75	7.62
4#	混合法	12	0.75	27.18	11.69	14.79
5#	混合法	5	0.82	20.39	12.84	6.41

3.4.4 不同硫酸铁原料制备的铁的氢氧化物-活性炭对降低卷烟焦油的影响

研究中发现不同产地的硫酸铁原料制备的铁的氢氧化物-活性炭降低焦油的效果不太一样，因此对其差别进行了分析。

分别以 A、B、C 三种硫酸铁为反应物，控制 pH 值=12，保证反应温度、搅拌速度和陈化时间的一致，然后采用沉积沉淀法制备铁-活性炭烟草薄片，铁-活性炭在卷烟烟丝中的添加量为 5%，制备卷烟，研究铁-活性炭烟草薄片对卷烟焦油含量的影响，结果见表 3-2。

表 3-2 不同硫酸铁原料制备的铁的氢氧化物对卷烟焦油含量的影响

原料	烟碱 (mg/ 支)	烟 碱 降幅 (%)	焦油 (mg/支)	焦油 降幅 (%)
对照	1.15		13.56	
A	0.79	31.30	11.43	15.71
B	0.76	33.91	11.31	16.59
C	0.84	26.96	11.85	12.61

从表 3-2 中可以看出,不同的硫酸铁原料制备的铁的氢氧化物对卷烟焦油含量有一定的影响, C 样对卷烟焦油含量的降幅为 12.61%, 比 A 样和 B 样对卷烟焦油含量的降幅都低, 而 A 样和 B 样之间的差别不大。因此, 我们对 A、B、C 三种不同的硫酸铁原料的杂质含量进行了分析和比较, 结果见表 3-3。

从表 3-3 中可以看出, 不同的分析纯硫酸铁样品 A、B、C 其杂质含量有很大的差别, C 样中的杂质含量普遍高于 A 样和 B 样, 尤其是 C 样中镁、锌和钙的含量较高, 分别达到了 131.9ug/g、177.4ug/g 和 124.2ug/g。在这三个样品中, B 样的杂质含量普遍偏低, 而铁的含量相差不大。

结合卷烟烟气和原料中杂质含量分析结果, 表明杂质含量高是 C 样卷烟焦油降幅低的可能原因。

表 3-3 几种硫酸铁中组分的比较 (单位: ug/g)

元素	A	B	C	元素	A	B	C
Hg	6.4	1.4	3.9	Nd	---	---	---
Se	34.9	5.0	33.4	Bi	32.6	23.2	37.4
Sn	135.5	6.2	26.4	Ni	3.5	0.8	9.5
Zn	39.6	16.6	177.4	Ta	---	---	---
Sb	2.6	---	4.5	Ga	---	---	---
Ce	---	---	---	Co	23.2	20.5	24.7
Pb	141.0	103.6	139.3	Fe	21.90%	22.22%	21.58%
Cd	---	---	---	Cr	7.2	10.3	10.7
In	---	---	---	Si	2.9	4.3	5.0
Au	---	---	---	Na	79.3	5.0	52.0
B	54.5	14.6	35.5	Be	---	---	---
Mn	251.6	222.3	480.5	Ca	19.3	8.7	124.2
Pt	---	---	---	Cu	1.0	0.8	1.4
Mg	1.9	---	131.9	La	---	---	---
Al	40.9	5.4	32.8	Sc	---	---	---
Nb	---	---	---	K	143.3	111.8	125.9
S				Ti	14.4	3.6	1.9
As	12.9	6.5	11.3	Zr	---	---	---
P	128.0	82.0	139.0	Ba	---	---	3.8

说明: ---表示含量太低, 未检测到

S 的含量未检测

3.4.5 铁含量对降低卷烟焦油的影响

以 pH=12 时制备的铁的氢氧化物为活性组分, 采用沉积沉淀法制备铁-活性炭, 铁-活性炭在卷烟烟丝中的添加量为 5%, 考察铁含量对卷烟主流烟气中化学成分的影响, 结果见表 3-4。表明铁-活性炭的降焦效果随铁含量的增加而提高, 当铁含量为 26.2% 时, 降焦效果最好, 但当 Fe 含量增至 32.8% 时, 降焦效果基本不变。

表 3-4 铁-活性炭铁含量对降低卷烟焦油含量的影响

	铁含 量 (%)	烟碱 (mg/支)	烟碱降 幅 (%)	焦油 (mg/支)	焦油降幅 (%)
1#对照	0	1.05		13.56	
2#	13.1	0.80	23.81	11.91	12.17
3#	19.7	0.78	25.71	11.70	13.72
4#	26.2	0.74	29.52	11.32	16.52
5#	32.8	0.75	28.57	11.35	16.30

3.4.6 不同 pH 值条件下制备的铁-活性炭降低卷烟焦油释放量的性能差异的原因初探

3.4.6.1 不同 pH 值条件下沉积沉淀法制备的铁-活性炭卷烟燃烧后的烟灰的 XRD 表征

把在 pH=5 和 pH=12 的条件下制备的铁的氢氧化物-活性炭制成烟草薄片, 添加到卷烟中, 把卷烟在吸烟机上燃吸, 收集燃烧完的烟灰进行 XRD 分析, 见图 3-11。发现这两种铁的氢氧化物都转化为 α -Fe₂O₃, 图 3-11 中可明显看到 α -Fe₂O₃ 的晶相衍射峰。说明在卷烟燃烧状态下, 添加到卷烟中的铁的氢氧化物-活性炭经燃烧分解形成了 α -Fe₂O₃。

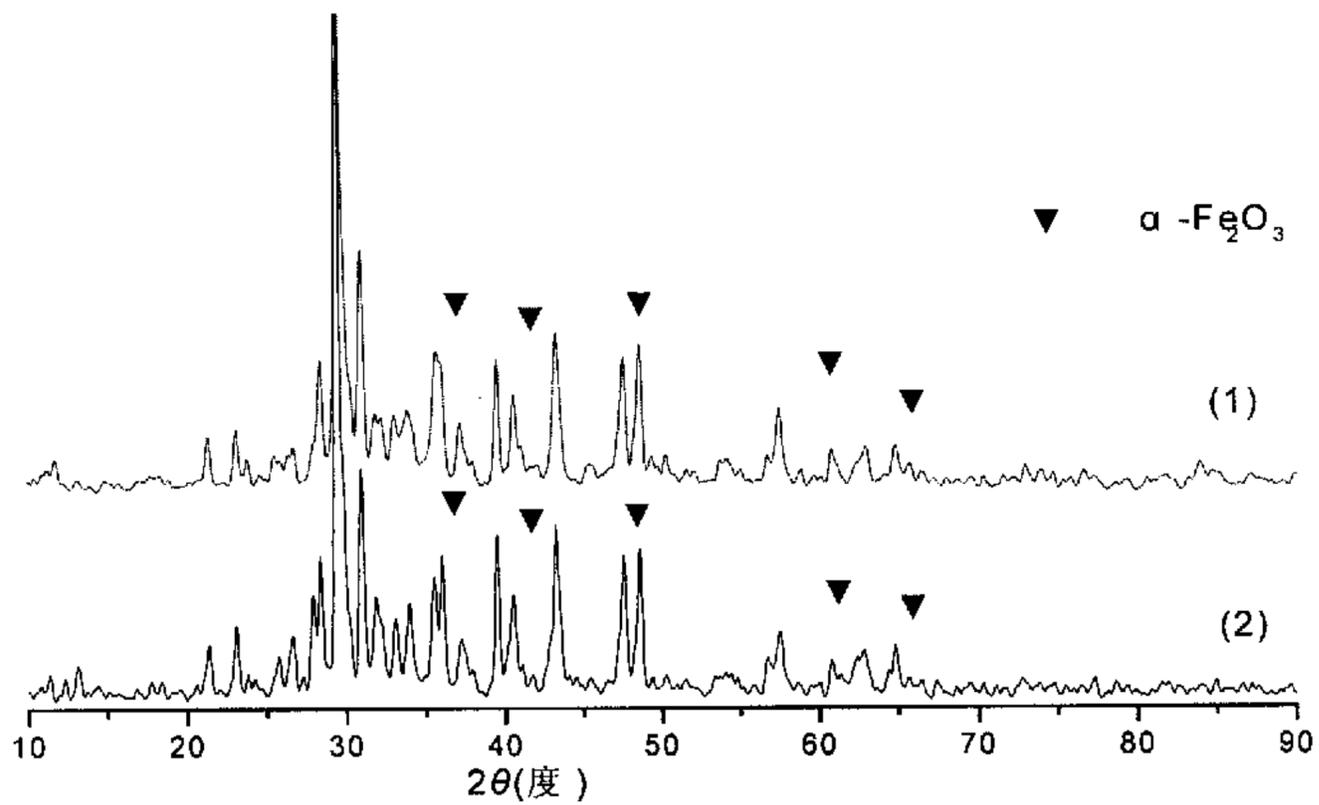


图 3-11 不同卷烟燃烧产物的 XRD 谱

(1) 添加 pH=5 条件下制备的铁的氢氧化物-活性炭

(2) 添加 pH=12 条件下制备的铁的氢氧化物-活性炭

从前述不同 pH 下制备的铁的氢氧化物的 XRD 和热分析表征可知，pH=12 的更容易分解形成 α - Fe_2O_3 。推测铁的氢氧化物降低卷烟焦油可能是在无定形或非晶态的铁的氢氧化物向 α - Fe_2O_3 转变过程中发生催化燃烧作用。

将 α - Fe_2O_3 晶体和活性炭的机械混合物添加到卷烟中，结果见表 3-5，表明使用 α - Fe_2O_3 晶体制备的铁-活性炭烟草薄片对卷烟的降焦效果并不显著，因此可以推知，无定形或非晶态的铁的氢氧化物分解产生的新生态的 α - Fe_2O_3 具有更好的催化燃烧性能。

表 3-5 α -Fe₂O₃ 晶体-活性炭的降焦效果

	烟碱 (mg/支)	烟碱 降幅 (%)	焦油 (mg/支)	焦油 降幅 (%)
对照	1.09		13.46	
样品	1.02	6.42	12.98	3.57

3.4.6.2 不同 pH 值条件下沉积沉淀法制备的铁-活性炭卷烟燃烧温度的比较

为了进一步了解铁-活性炭降低卷烟焦油的原因，考察了添加不同 pH 值条件下制备的铁-活性炭（沉积沉淀法）的卷烟样品的中心燃烧温度和边缘燃烧温度，结果见表 3-6 中。结果表明，与对照样品相比，在卷烟中添加两种薄片均可以使卷烟的燃烧温度升高。说明添加了铁-活性炭的烟草薄片有助于提高卷烟的燃烧温度，更有利于卷烟的燃烧，从而降低卷烟燃烧所产生的焦油。

表 3-6 不同卷烟的燃烧温度比较

样品	中心位置温度 (°C)	边缘温度 (°C)
对照样	648	367
1#	719	497
2#	743	511

1#. 采用 pH=5 时制备的铁的氢氧化物-活性炭

2#. 采用 pH=12 时制备的铁的氢氧化物-活性炭

3.4.6.3 添加不同铁-活性炭烟草薄片的卷烟的热分析

采用沉积沉淀法分别在 pH=12 和 5 时制备铁的氢氧化物，做成薄片后，添加量 5%铁-活性炭到卷烟烟丝中。对不同方法制备的卷烟进行了热重分析，结果见图 3-12，3-13。

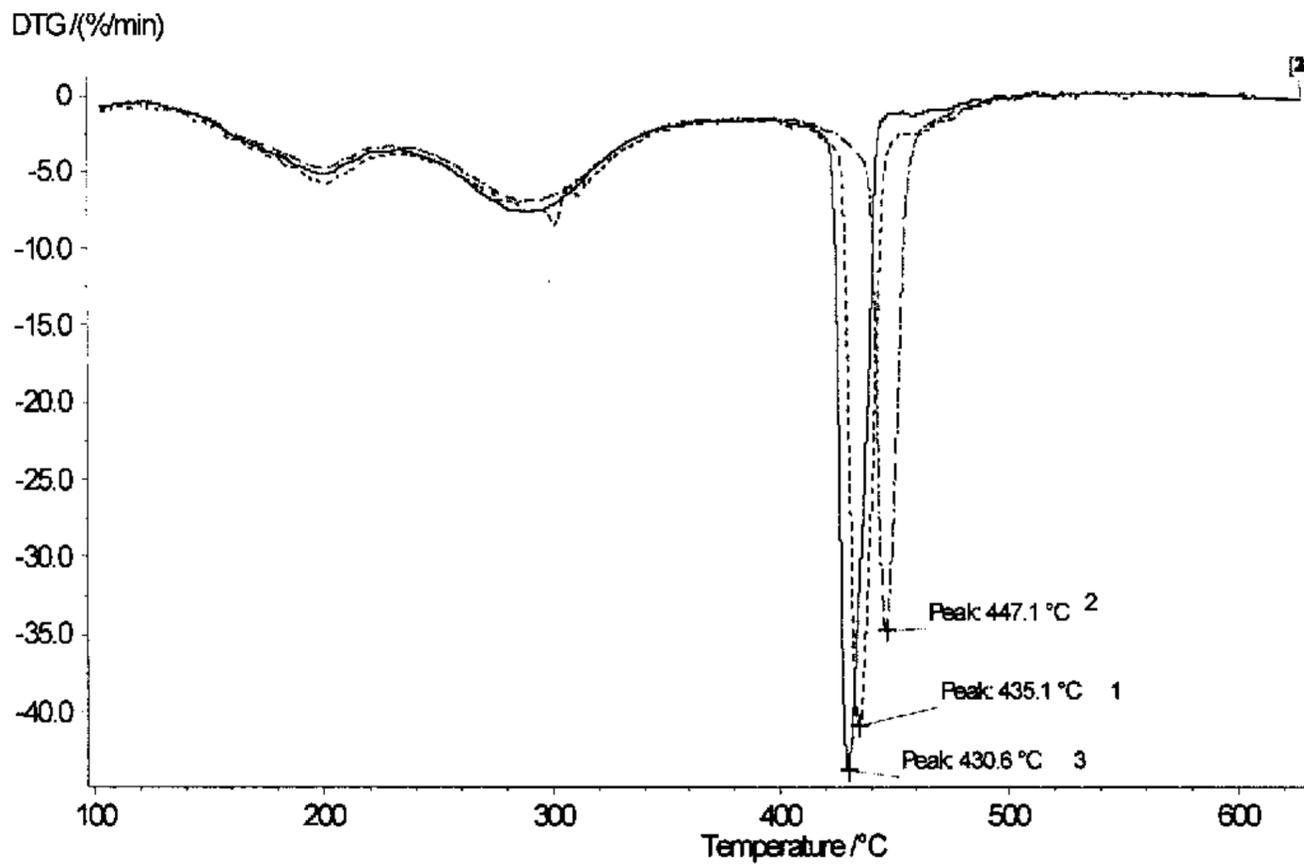


图 3-12 不同铁-活性炭卷烟样品的 DTG 曲线

1. 采用 pH=5 时制备的铁的氢氧化物-活性炭
2. 采用 pH=12 时制备的铁的氢氧化物-活性炭
3. 对照卷烟

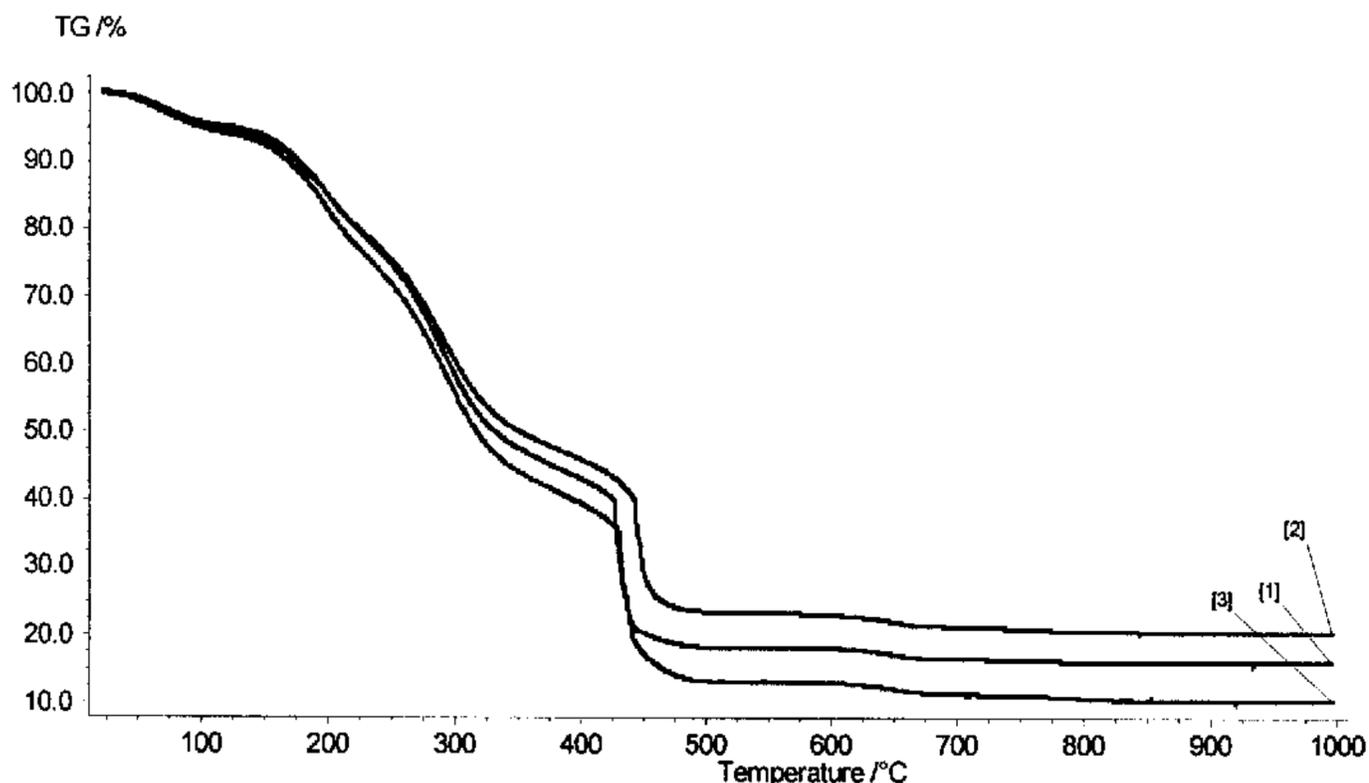


图 3-13 不同铁-活性炭卷烟样品的 TG 曲线

1. 采用 pH=5 时制备的铁的氢氧化物-活性炭
2. 采用 pH=12 时制备的铁的氢氧化物-活性炭
3. 对照卷烟

TG、DTG 曲线显示所有卷烟都有 3 个失重阶段，大约在 130-230 °C，230-380 °C，380-500 °C，前两个失重阶段没有明显的界限，而第三个失重阶段是急速失重。

前人的研究指出 130-380 °C 的失重归因于烟草成分热分解的挥发产物^[40]，比如糖类、木质素、氨基酸、和蛋白质的热分解产物；以及一些物质的蒸馏如烟碱。这一区域的失重特性与卷烟焦油的产生量密切相关。失重曲线平缓的比陡峭的产生的焦油少；失重率越小，产生的焦油越少。

380-500 °C 的失重归因于前述阶段失重所形成的残炭的氧化。胡源等在阻燃消烟材料中的研究发现^[41]，残炭的形成有利于消除物质燃烧时产生的烟气。相同的基材，分解形成的残炭越多、越稳定，产生

的烟气越少。

图 3-12 和图 3-13 表明，在 130-380℃ 的温度范围内，1# 卷烟失重 50.16%，2# 卷烟失重 46.8%，3# 对照卷烟失重 52.49%。在卷烟中，焦油的形成主要集中在 130-380℃ 温度区域内，各样品的失重量基本可代表烟丝参与卷烟焦油形成的物质量。（因在卷烟中铁-活性炭烟草薄片的添加量很少，卷烟燃烧时它的失重也很少，卷烟失重基本可代表烟丝的失重。）从卷烟中烟丝的失重情况来看，1# 和 2# 样品都比对照样 3# 低，其中 2# 比 1# 更低，即 2# 卷烟中参与了卷烟焦油形成的物质最少，2# 卷烟的焦油释放量也就低。

DTG 曲线显示在 380-500℃ 的失重阶段，最大反应速度的温度随铁-活性炭的加入向高温移动，2# 比 1# 样品移动得更多。1#、2#、3# 样品在 380-500℃ 的最快反应速度温度分别是 435.1℃、447.1℃、430.6℃。说明三种卷烟形成的残炭的稳定性不同。他们的稳定性顺序从强到弱依次是 2#、1#、3#。DTG 结果表明铁-活性炭的加入有利于形成稳定的残炭，有助于焦油的降低。其中以 pH=12 时制备的铁-活性炭（2# 样品）为最好。

3.4.6.4 不同铁-活性炭对烟丝模拟物葡萄糖性能的影响

因为烟叶中含有大量的碳水化合物，见表 1-1，碳水化合物的燃烧产物构成卷烟焦油的一部分。因此，我们在研究中采用葡萄糖为烟丝模拟物，与不同 pH 条件下制备的铁-活性炭烟草薄片按 10:1 比例混合，进行热分析，结果见图 3-14。1# 样品采用 pH=5 时制备的铁的

氢氧化物-活性炭薄片与葡萄糖混合，2#样品采用 pH=12 时制备的铁的氢氧化物-活性炭薄片与葡萄糖混合，3#为葡萄糖对照样品。

从图 3-14 DSC 可以发现，从 130 -250℃ 的温度范围内，DSC 曲线上各样品都有两个吸热峰，第一个吸热峰（130-180℃）对应的热重曲线基本没有失重，说明吸热是葡萄糖的熔融而引起的，第二个吸热峰应归于葡萄糖的分解。2#样品和 1#样品的熔融峰均朝低温方向移动，且 2#样品比 1#样品向低温移动得更多，说明加入铁-活性炭烟草薄片影响了葡萄糖的熔解。1#样品和 2#样品的第二吸热峰也均朝低温方向移动，降低葡萄糖的分解温度。

实验结果表明在不同 pH 条件下制备的铁-活性炭薄片在一定程度上会影响烟丝中碳水化合物的燃烧性能，从而影响卷烟焦油的释放量。

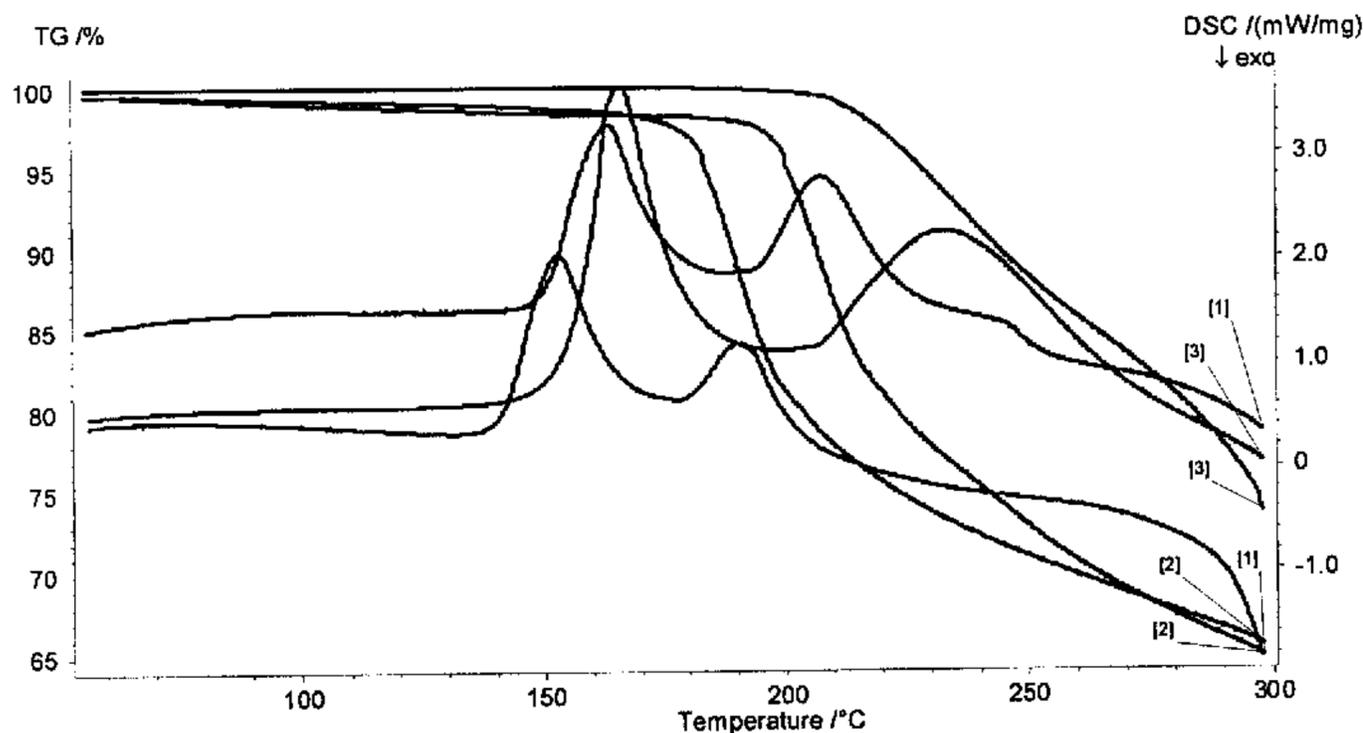


图 3-14 烟丝模拟物葡萄糖的 DSC 曲线

- 1#. 采用 pH=5 时制备的铁的氢氧化物-活性炭
- 2#. 采用 pH=12 时制备的铁的氢氧化物-活性炭
- 3# 葡萄糖

3.4.7 铁-活性炭烟草薄片在低焦油卷烟上的应用

铁-活性炭烟草薄片应用中焦油卷烟上效果较明显（见表 3-1），在低焦油卷烟上也有一定效果（见表 3-7）。采用 pH=12 时制备的铁的氢氧化物，沉积沉淀法，铁的负载量为 26.2%，铁-活性炭烟草薄片在卷烟烟丝中的为添加量 5%。在对照样焦油为 8.70 mg/支的基础上，添加铁-活性炭烟草薄片样焦油降幅达 15.98%，烟碱降幅 18.67%。

表 3-7 铁-活性炭对低焦油卷烟焦油和烟碱含量的影响

	烟碱 (mg/支)	烟碱 降幅 (%)	焦油 (mg/支)	焦油 降幅 (%)
对照	0.75		8.70	
样品	0.61	18.67	7.31	15.98

3.4.8 添加铁-活性炭烟草薄片的卷烟吸味的变化

在众多的降焦手段中，基本没有不影响卷烟吸味的，也就在很大程度上限制了它们的使用。铁-活性炭的运用，改变了卷烟的燃烧状况，减少卷烟烟丝在燃烧时的产物生成量，使抽吸时口感更加纯净，长沙卷烟厂评吸委员一致认为，在卷烟中添加铁-活性炭对卷烟吸味基本没有不利影响，可规模化生产，并将应用在卷烟的配方中。

3.5 铁-活性炭卷烟主流烟气化学成分的分析

3.5.1 铁-活性炭卷烟主流烟气半挥发性成分的含量

烟草烟气是由几千种成分组成的混合物，它们分布在烟气气溶胶

的粒相和气相之间。卷烟主流烟气粒相物由焦油、烟碱和水分组成，焦油中包括了粒相物中半挥发性组分。本部分通过对主流烟气粒相物中半挥发性组分的分析，佐证铁-活性炭烟草薄片对降低卷烟焦油含量的影响。

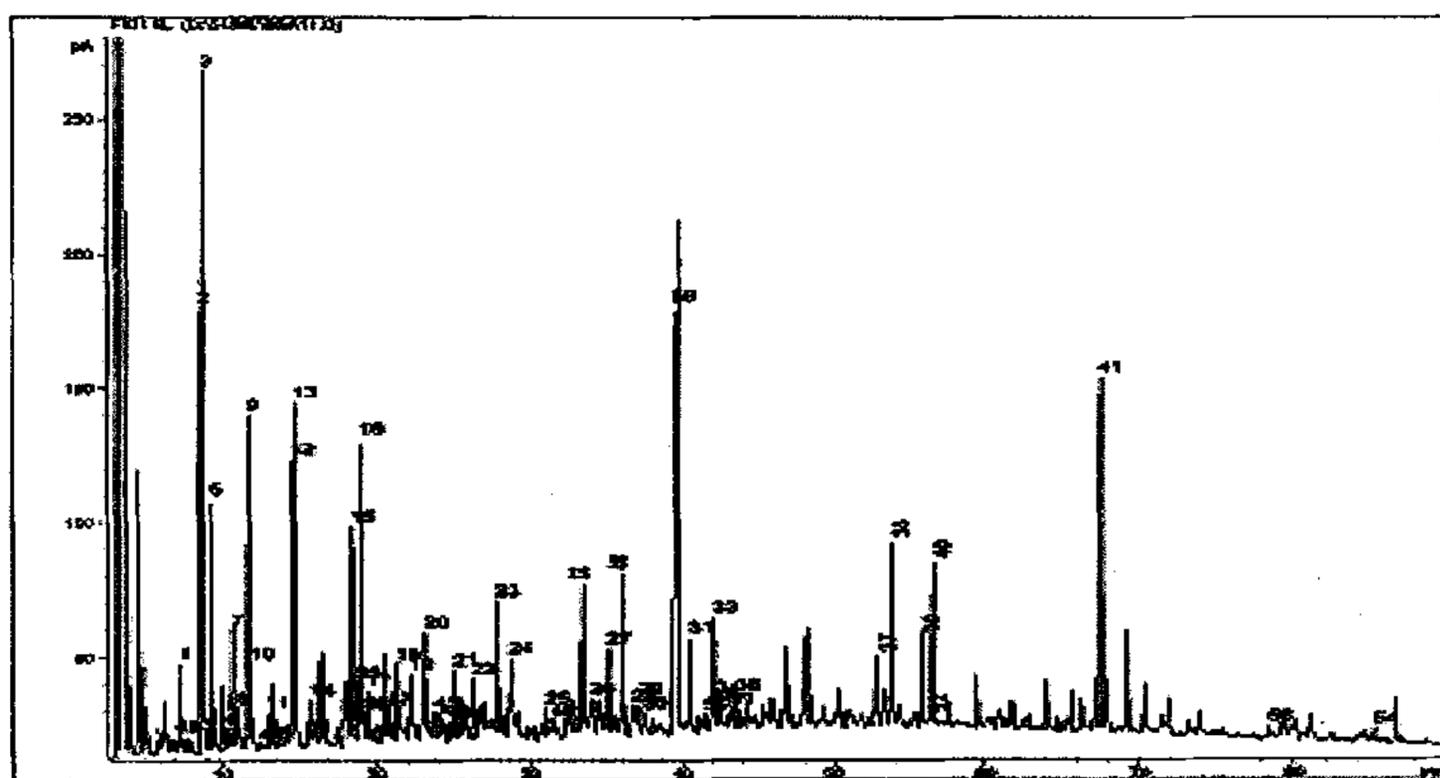


图 15 对照卷烟中半挥发性组分的气相色谱图

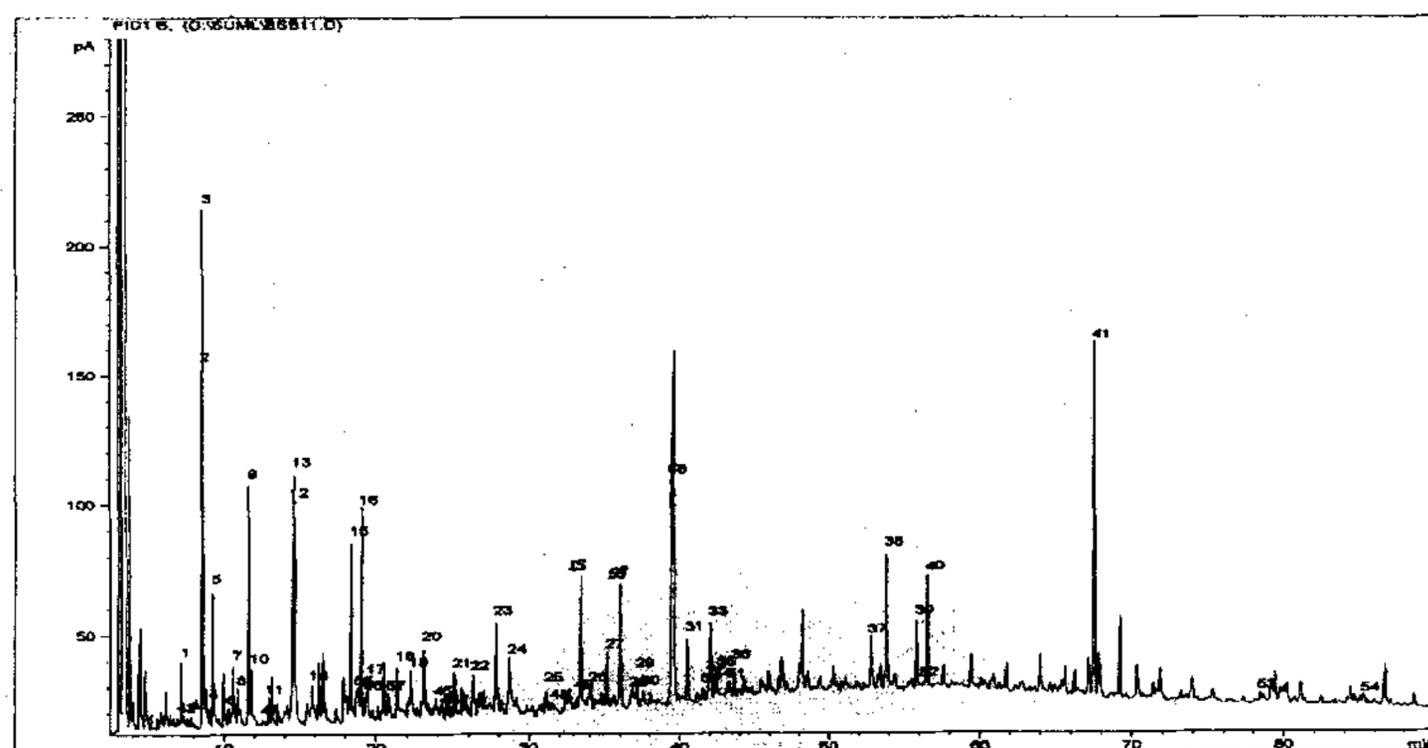


图 16 铁-活性炭卷烟中半挥发性组分的气相色谱图

表 3-8 给出了对照卷烟和铁-活性炭卷烟主流烟气中 41 种半挥发

性成分的定量结果。结果表明，铁-活性炭卷烟主流烟气半挥发性成分的含量一般都低于对照卷烟主流烟气中相应的含量。

表 3-8 不同卷烟主流烟气中半挥发性成分的定量结果(微克/支)

序号	化合物名称	对照	样品
1	环戊酮	0.55	0.68
2	糠醛	3.58	3.57
3	2-环戊烯-1-酮	5.79	5.89
4	2-甲基环戊酮	0.24	0.21
5	2-糠醇	2.31	2.03
6	2-乙基呋喃	0.24	*
7	2-环戊烯-1,4-二酮	1.42	1.20
8	苯乙烯	0.49	0.92
9	2-甲基-2-环戊烯-1-酮	3.39	3.41
10	2-乙酰呋喃	0.86	0.86
11	2-环戊烯-1-酮	0.47	0.50
12	5-甲基-2-糠醛	4.50	4.29
13	3-甲基-2-环戊烯-1-酮	4.00	3.65
14	2-甲基苯乙烯	1.52	1.71
15	柠檬烯	3.27	3.41
16	2,3-二甲基-2-环戊烯-1-酮	4.12	3.71
17	茛	0.83	0.85
18	3-乙基-2-环戊烯-1-酮	1.24	1.09
19	2,3,4-三甲基-2-环戊烯-1-酮	1.50	1.42
20	4,4-二甲基-2-环戊烯-1-酮	2.19	1.63
21	5-乙基-2-糠醛	1.43	0.11
22	2-甲基茛	1.18	1.01
23	5-甲基-2-(1-甲基乙基)-环己醇	3.16	2.41
24	萘	1.97	2.43
25	2-甲氧基-4-甲基苯酚	0.74	0.71
26	1,1-二甲基-1H-茛	1.05	*
27	2,3-二氢-1H-茛-1-酮	1.87	1.27
28	2,3-二氢-2-甲基-1H-茛-1-酮	1.10	0.82
29	2-甲基萘	0.82	0.27
30	1-甲基-茛-2-酮	0.79	*
31	8-甲基-5-(1-甲基乙基)-6,8-壬二酮	1.66	1.54
32	2-甲基-1H-吡啶	0.58	0.43
33	3-甲基-1H-吡啶	1.74	1.68
34	2-乙基-2,3-二氢-1H-茛	0.61	0.52

35	7-甲基茛-1-酮	0.46	0.50
36	环丙基苯	0.65	0.34
37	巨豆三烯酮 A	1.56	1.55
38	巨豆三烯酮 B	3.76	3.39
39	巨豆三烯酮 C	2.25	1.71
40	巨豆三烯酮 D	2.96	2.83
41	新植二烯	7.20	9.53

注：* 表示该值太小或未检测到不做定量计算。

3.5.2 对照卷烟和铁-活性炭卷烟主流烟气中半挥发性成分含量的比较

由表 3-9 可以看出，铁-活性炭卷烟中半挥发性物质的含量低于对照卷烟主流烟气中的量，分别为 79.98 $\mu\text{g}/\text{支}$ ，74.08 $\mu\text{g}/\text{支}$ 。对照卷烟中酮类、醇类、醛类、呋喃类和含氮化合物含量都高于铁-活性炭卷烟，烃类化合物含量低于铁-活性炭卷烟。

表 3-9 不同卷烟主流烟气中半挥发性成分比较 ($\mu\text{g}/\text{支}$)

	对照卷烟	铁-活性炭卷烟
醇类	5.47	4.44
醛类	9.51	7.97
酮类	41.32	37.00
酚类	0.74	0.71
呋喃	1.10	0.86
含氮化合物	2.32	2.11
烃类	19.52	20.99
总量	79.98	74.08

3.6. 本章小节

1. XRD 和热分析结果表明在不同 pH 条件下, 制备了不同的非晶形的铁的氢氧化物前驱体。
2. 铁-活性炭对降低卷烟主流烟气中焦油释放量有很好的效果, 在添加量相同的情况下, 与单纯采用活性炭 (降焦 9.29%) 相比, 降焦效果 (16.52%) 明显提高, 降焦作用归因于铁-活性炭薄片在卷烟燃烧过程中形成了新生态的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。
3. 铁-活性炭的降焦效果随铁含量的增加而提高, 当铁含量为 26.2% 时, 降焦效果最好, 进一步提高铁含量, 降焦效果基本不变。
4. 铁-活性炭制备方法对卷烟主流烟气中焦油释放量有一定的影响, 采用沉积沉淀法制备的铁-活性炭的降焦效果比混合法的好。
5. 在不同 pH 条件下制备的铁-活性炭烟草薄片在卷烟中的燃烧性能有很大的差异, pH=12 条件下制备的铁-活性炭对降低卷烟焦油释放量的效果比 pH=5 条件下制备的效果好。在其它条件相同的情况下, 前者可降焦 16.52%, 后者降焦 5.60%。
6. 铁-活性炭的加入使烟草在 130-380°C 的分解趋向缓慢, 失重减少, 形成更为稳定的残炭, 从而有利于焦油的降低。
7. 对照卷烟和铁-活性炭卷烟主流烟气中半挥发性组分大致相同, 但含量不同, 组分中大多数物质在铁-活性炭卷烟主流烟气中的量低于对照卷烟的量。铁-活性炭卷烟中半挥发性组分的总量 (74.08 $\mu\text{g}/\text{支}$) 明显低于对照卷烟中的量 (79.98 $\mu\text{g}/\text{支}$)。

第四章 铁-活性炭烟草薄片的成型

4.1 引言

在常规的稠浆法烟草薄片生产中，需要加入一定的纤维以保证薄片的抗张强度，尽量减少薄片在卷烟制造中的破碎。薄片抗张强度指薄片所能承受的最大张力，即用多大的力量可使一定宽度的薄片拉断。纤维的处理方式有两种，一种是干式加纤，即在水状态下把纤维粉碎至一定程度后和烟末、粘合剂混合；另一种是湿式加纤法，但目前我国稠浆法烟草薄片生产中纤维仅仅是经过水力碎解，然后再与烟末、粘合剂混合。

众所周知，在造纸中打浆是一个非常重要的环节。打浆实际上是使纤维进一步分丝、帚化的过程，纤维比表面积增大，纤维素分子中有更多的游离 -OH 基暴露出来，从而使得纤维素大分子链之间、纤维素分子和水分子之间形成氢键，而氢键的形成对增强纸张的抗张强度是很有利的。

在铁-活性炭烟草薄片的生产中，由于铁-活性炭代替了部分烟末（烟末与烟末间的粘结性能好于烟末与铁-活性炭的粘结），使烟草薄片的抗张强度急剧降低，不能保证正常生产。因此，我们在稠浆法铁-活性炭烟草薄片生产中也采用了打浆纤维来增加薄片的抗张强度。

纤维种类也是影响烟草薄片抗张强度的另一重要因素。长沙卷烟厂目前采用的是一种短纤维，对提高薄片的抗张强度效果不是很显著，所以本课题的另一研究内容是比较不同纤维的特性，找到合适的

纤维配比，提高烟草薄片抗张强度以保证生产的正常化。

稠浆法烟草薄片抗张强度的行业标准中规定，烟草薄片纵向抗张强度不得低于 160 cN/mm^2 ，横向不得低于 70 cN/mm^2 ，需同时满足这两项指标，否则作整批薄片不合格处理，不能用于卷烟生产。因此，铁-活性炭烟草薄片的使用，首先必需保证其生产的正常化。

为了解决铁-活性炭烟草薄片在生产工艺上的成型问题，我们研究了成型材料对铁-活性炭烟草薄片制备过程中的影响，试图找到一种在工业上易于生产的成型方法及最佳的成型原料，为大规模生产提供依据。

4.2 实验方法

4.2.1 材料、试剂和仪器

长纤维 A、短纤维 B、短纤维 C、烟草薄片胶粘剂

打浆机、浆度测定仪和撕裂度仪，浙江民丰卷烟纸厂提供

抗张强度测定仪

4.2.2 实验方法

把烟末或铁-活性炭与特定的烟草薄片胶粘剂混合，加入一定量的纤维，充分搅拌制得烟草薄片稠浆，在生产设备上成型干燥即得烟草薄片。其它实验方法参见卷烟纸生产的标准。

4.3 结果与讨论

4.3.1 不同纤维长度比较

把各种纤维水力破碎后，测定其长度。从表 4-1 可以看出，目前

长沙卷烟厂所用的纤维 C 较短，只有 1.23mm，且在实验中发现杂碎细小纤维较多，均匀性很差，说明这种短纤维不利于增加烟草薄片的抗张强度，不利于烟草薄片的生产。

表 4-1 纤维长度比较

纤维种类	长度 (mm)
长纤维 A	5.36
短纤维 B	1.42
短纤维 C	1.23

4.3.2 采用不同纤维的手抄纸物理性能

分析了实验中采用的纤维特性，检测采用不同纤维的手抄纸物理性能的差别，见表 4-2。

表 4-2 手抄纸物理性能比较

纤维种类	撕裂指数 (mN·m ² /g)	裂断长 (m)
长纤维 A	11.90	5308
短纤维 B	8.23	4964
短纤维 C	5.90	3431

在表 4-2 中，采用不同纤维的手抄纸其撕裂指数和裂断长有明显的差别，采用长沙卷烟厂目前使用的短纤维 C 制作的手抄纸撕裂指数和裂断长两项指标均最低，分别为 5.90mN·m²/g、3431m，而长纤维 A 制作的手抄纸撕裂指数和裂断长分别为 11.90mN·m²/g、5308m，表明

纤维 C 对提高烟草薄片的抗张强度作用最小，纤维 A 的作用最大。

4.3.3 不同纤维对烟草薄片物理性能的影响

在薄片生产线试制常规薄片（未加铁-活性炭）中，采用打浆后的纤维 A 和纤维 B，纤维浆度：长纤维 70 °SR，短纤维 20 °SR。1#样品全部采用短纤维 B，2#样品的配比为长纤维 A：短纤维 B=1：1。2#由于采用了部分长纤维多，致使纤维在稠浆中的分散性不好，成品薄片抗张强度均匀性较差，且在生产设备浇注盒的刀片处可明显看到纤维小团，薄片不成整幅，影响生产。1#样品两次取样检测，其纵向抗张强度为 352.6cN/mm²、336.8cN/mm²，横向抗张强度为 143.5cN/mm²、136.4cN/mm²，2#样两次取样检测其纵向抗张强度为 333.9cN/mm²、518.3cN/mm²，横向抗张强度为 161.2cN/mm²、143.5cN/mm²，结果表明：单独采用短纤维 B 和采用一定配比的长纤维 A、短纤维 B 均对烟草薄片的抗张强度有显著的提高作用（见表 4-3）；2#样品总的纤维使用量降低，仍能提高烟草薄片的抗张强度，但均匀性较差，而 1#样的均匀性较好，也说明长纤维的用量不宜太大，以免影响成品质量。

表 4-3 常规薄片物理特性比较

	薄片抗张强度		薄片纤维	纤维种类
	纵向	横向	含量 (%)	
	(cN/mm ²)	(cN/mm ²)		
对照	201.5	103.6	9	短纤维 C
1#	352.6	143.5	9	短纤维 B
	336.8	136.4		
2#	333.9	161.2	6	长纤维 A: 短纤维 B=1: 1
	518.3	212.8		

4.3.4 不同纤维对铁-活性炭烟草薄片物理性能的影响

用铁-活性炭代替常规薄片生产中用的烟末, 制备铁-活性炭烟草薄片。基于 4.4.3 中的实验结果, 我们把 2#样品中的长纤维 A: 短纤维 B=1: 1 改为 1: 2, 得 4#样, 3#样品中纤维种类和配比同表 4-3 中 1#样。

实验结果表明, 3#和 4#样品抗张强度均达到要求, 纵向抗张强度均大于 160cN/mm², 横向抗张强度均大于 70cN/mm², 能保证正常生产。但考虑到生产成本, 4#样的纤维含量低, 在两种纤维价格基本一致的情况下, 生产每公斤烟草薄片的成本低, 所以我们采用 4#样的纤维配方来生产铁-活性炭烟草薄片。

表 4-4 铁-活性炭烟草薄片的物理性能

	薄片抗张强度		薄片纤维 含量 (%)	纤维种类
	纵向	横向		
	(cN/mm ²)	(cN/mm ²)		
对照	—	—	9	短纤维 C
3#	185.6	98.2	9	短纤维 B
4#	189.5	113.4	6	长纤维 A: 短 纤维 B=1: 2

—薄片不成大片，无法正常取样

4.4 本章小节

在铁-活性炭烟草薄片生产中，采用长纤维 A: 短纤维 B=1: 2 的纤维配比，6%的纤维添加量能保证铁-活性炭烟草薄片的成型符合生产要求，使生产正常进行，且成本较低。

第五章 结论

1. 比较了杏壳炭、椰壳炭和木质炭对卷烟燃烧的影响，发现添加活性炭可提高卷烟的燃烧温度，而且能降低卷烟焦油和烟碱的含量，其中以椰壳炭的降低效果最好，焦油和烟碱分别降低 9.73%，23.76%。
2. 制备了一种含铁-活性炭的烟草薄片并应用在卷烟中，对于焦油含量为 13.72% mg/支的中焦油卷烟，可使卷烟的焦油下降 16.76%，烟碱下降 32.04%，铁-活性炭薄片在卷烟燃烧过程中形成了新生态的 α - Fe_2O_3 ，对卷烟降焦具有明显的促进作用。
3. 研究了铁-活性炭的烟草薄片的降焦性能与其制备条件的关系。在 pH=12 的碱性条件下制备的铁-活性炭比在 pH=5 的酸性条件下制备的铁-活性炭在卷烟中的效果更好；以沉积沉淀法制备的铁-活性炭比简单地将铁的氢氧化物与活性炭混合效果更好。还考察了铁-活性炭烟草薄片中铁含量和原料来源的影响，随着活性炭中铁含量增加，降焦效果增加，当铁含量增加到 26.2%时，降焦幅度基本不变；硫酸铁原料中杂质含量对铁-活性炭烟草薄片的降焦效果有负作用。
4. 本文对在 pH=5 和 pH=12 两种 pH 条件下制备的铁的氢氧化物进行了 XRD 表征和 TG 分析
 - (1) 对在 pH=5 和 pH=12 两种 pH 条件下制备的铁的氢氧化物进行了 XRD 表征，发现均为无定形状态或非晶态。但在 pH=12 条件下制备的铁的氢氧化物比 pH=5 条件下制备的更容易转化

为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

- (2) 对在不同 pH 条件下制备的铁的氢氧化物进行了 TG 分析，表明两者失重有明显的差别。在 pH=12 的条件下制备的铁的氢氧化物只有一个失重阶段，而在 pH=5 的条件下制备的铁的氢氧化物有两个失重阶段，热分析同样表明在不同 pH 条件下，制备了不同的铁的氢氧化物。
5. 对添加不同铁-活性炭烟草薄片的卷烟进行了 TG 分析，表明在 130-380℃ 的温度范围内，pH=12 的条件下制备的铁-活性炭卷烟失重为 46.8%，pH=5 的失重 50.16%，对照卷烟失重 52.49%。在卷烟中，焦油的形成主要集中在 130-380℃ 温度区域内，各样品的失重量基本可代表烟丝参与卷烟焦油形成的物质质量。pH=12 的条件下制备的铁-活性炭卷烟中参与卷烟焦油形成的物质最少，卷烟的焦油释放量也最低。
6. 对卷烟主流烟气中半挥发性成分进行分析，结果表明铁-活性炭卷烟中半挥发性物质的含量低于对照卷烟主流烟气中的含量，分别为 74.08 $\mu\text{g}/\text{支}$ ，79.98 $\mu\text{g}/\text{支}$ 。
7. 考察了铁-活性炭烟草薄片成型中，纤维种类和含量对薄片物理性能的影响，表明采用长纤维 A：短纤维 B=1：2 的纤维配比，6% 的纤维添加量能保证铁-活性炭烟草薄片的物理性能符合生产要求，且成本较低。

研究中的不足和建议

由于本人知识的不足和设备的限制，基于应用课题急于解决问题的目的性，在研究中对问题未能很系统地进行考察，现建议如下：

1. 活性炭的催化性能与表面含氧基团、孔结构等有很大的关系，但文中仅做了热分析，如果允许，可做更进一步的研究。

2. 铁-活性炭的制备中，分析 pH 值的影响时跨度太大，各影响因素（温度、搅拌速度等）也未能做网状考察，建议做更深层次的研究工作。

3. 在薄片的成型中，由于与车间生产的矛盾（耽误太多时间，极大地影响产量），未能在纤维种类和使用量上做周密实验，如果允许，也可做更进一步的研究。

参考文献

1. Guerin, Measuring environmental emissions from tobacco combustion: sidestream cigarette smoke literature review, *Atmosphere Envi.*, 1987, 21 (2): 291-297。
2. Davis L D 等编著, 国家烟草专卖局组织翻译, 烟草-生产、化学和技术, 化学工业出版社, 2003, 251
3. Weeks, W.W, Chemistry of tobacco constituents influencing flavor and aroma. *Rec. Adv. Tob.Sci.*, 1985, (11): 175-200
4. Baker, R.R, Temperature variation within a cigarette combustion coal during the smoking cycle. *High Temp. Sci.*, 1975, 7: 236-47
5. Robinson, Tobacco combustion-the last ten years. *Rec. Adv. Tob.Sci.*, 1990, 16, 3-71
6. Baker, R.R, Combustion and thermal decomposition region inside a burning cigarette. *Combust Flame*, 1977, 30: 21-32
7. Johnson W R, Hale R W, The distribution of products between mainstream and sidestream smoke, *Tob. Sci.*, 1973, 17:141-144
8. Plimmer, J.R. The chemical constituents of tobacco and tobacco smoke. *Chem.Rev.*, 1959, 7, 885-936.
9. Dube, M.F. & Greene, Method of collection of smoke for analytical purpose. *Rec. Adv. Tob.Sci.*, 1985, (8): 42-102
10. Halter, H.M, Effect of tobacco reconstitution and expansion process on smoke composition. *Rec. Adv. Tob.Sci.* 1986, (4), 113-132

- 11.沈德和, 金闻博, 刘祥春等, 被动吸烟, 中国轻工业出版社, 1996
- 12.T.Yamamoto, Effect of exogenous potassium on reduction in deliveries of tar nicotine and carbon monoxide in the mainstream smoke of cigarette, Central research institute, Japan tobacco Inc.
13. 王建民, 几种钾盐的降焦效果分析, 郑州轻工业学院学报, 2001, (12): 62-64
14. 戴亚等, 外加钾盐对卷烟焦油释放量的影响, 烟草科技, 1998, (1): 11-12
15. 许萍, 微量元素在卷烟中的应用研究, 阜阳师范学院学报, 1998, (2): 27-31
16. 宁敏, 添加有机酸钾对卷烟焦油量的影响, 合肥工业大学学报, 1999, (6): 88-93
17. Doolittle. Tar predictor simplifies cig. design. Tobacco Rep. 1990, (10): 34-36
- 18.Beggett, Slective. removal of semi-volatile components of cigarette smoke by various filter Tobacco Rep. 1985, (7): 39-46
19. 魏信波, 安全香烟, 中国专利, 87101312, 1987
20. 安惠, 烟用降焦、滤毒复合材料及其制备工艺, 中国专利, 94113133, 1994
21. Morie, Parameters affecting the selective filtration of

- certain tobacco smoke components,
Tabakforsch, 1975, (8), 145-49
22. Tokida, Selective removal of semivolatile components of cigarette smoke by activated carbon in vented filters. *Sensu Gakkaishi*, 1985, 41, 539-41
23. 高志明, CuO_2 /活性炭和 Fe_2O_3 /活性炭催化还原 NO , *应用化学*, 1996, (4), 77-79
24. 谢有畅, 第四届全国催化学术报告会论文集。
25. 陈仰光, 铁/活性炭催化剂的穆斯堡尔谱研究, *催化学报*, 1992 (5): 325-331
26. 宋昭峥, 铁系催化剂组分间的作用, *西安石油学院学报*, 2001, (1), 36-40
27. 侯斌等, 生物质热解产物中焦油的催化裂解, *燃料化学学报*, 2001, (2): 70-75
28. 王铁军等, 生物质焦油裂解催化剂的制备及其催化裂解性能, *煤炭转化*, 2003 (1): 89-93
29. 刘艳华, 几种含铁化合物对煤燃烧特性的影响, *西安交通大学学报*, 2000, (9): 20-24
30. Zhu. Z. P, Gu. Y. D. 8th International Conference on Coal Science. Oviedo. Spain, 1995, vol. 1. 695
31. 朱珍平等, *燃料化学学报*, 1996, 24 (1): 48
32. 崔洪, 铁催化聚丙烯腈脱氮的研究, *环境化学*, 1996, (7): 301-306

33. 季伟捷, 单层型氧化铁的制备及其前体的表征, 催化化学, 1994, (11): 339-433
34. 陈白珍, 硫酸盐湿法铁红晶种生成过程研究, 无机盐工业, 2002, (5): 1-3
35. 朱建育, 纳米 α -FeOOH 颗粒的形态和结构, 功能材料, 2002, (2): 225-227
36. 赵建路, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 凝胶两步法水解制备均分散针行铁红胶粒, 无机材料学报, 1998. (12): 813-817
37. 魏雨, 无机添加剂的浓度及 pH 值对纺锤行形 Fe_2O_3 粒子晶貌的影响, 功能材料, 1996 (6): 506-508
38. 马红钦等, 铁基高温变换催化剂制备的穆斯堡尔谱研究, 催化学报, 1995, (5): 365-370
39. 张伟达, 氢氧化铁凝胶的制备及其热转变过程, 陶瓷研究, 1992, (3): 145-148
40. H. R. Burton, Thermal decomposition of tobacco, purchased by agriculture research serve U. S. department of agriculture for official use.
41. 胡源等, 热分析技术在阻燃材料研究中的应用, 火灾科学, 1999. (1): 74-78

致谢

本论文的主要研究工作是在长沙卷烟厂科研中心完成的，感谢感谢长沙卷烟厂刘建福副厂长等领导的大力支持，并在研究时间和项目经费上给予了充分的保证，感谢项目组成员金勇、赵立红、谭海风等同事的积极配合。

在论文的研究和撰写过程中，得到了湖南师范大学精细催化合成研究所银董红教授的悉心指导，并提出了许多宝贵的修改意见，在此表示衷心的感谢。他的忘我的工作作风和严谨的治学态度将使我终身受益。

最后，感谢家人给予的支持和理解，使得我有充分的时间和精力投入到研究工作中。

范红梅

2003年10月10日

湖南师范大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。