

卷烟燃烧热解

分析技术及应用

周顺 宁敏 等著

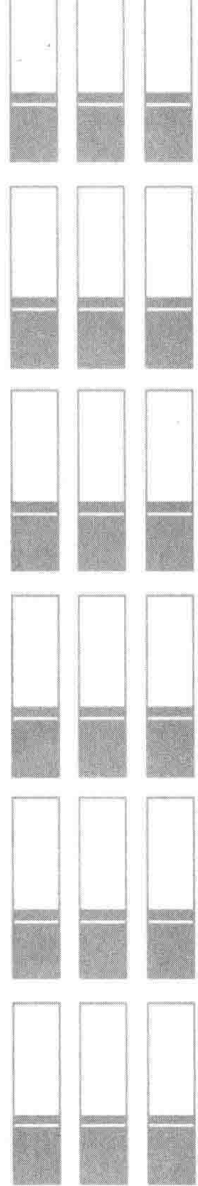


中国科学技术大学出版社

卷烟燃烧热解 分析技术及应用

周顺 宁敏 等 著

中国科学技术大学出版社



内 容 简 介

本书以卷烟燃烧热解分析技术为主题,参考国内外燃烧热解研究文献资料,并结合作者多年的项目研究积累编写而成。本书首先综述了国内外近些年来卷烟燃烧热解研究现状及发展趋势,进而从卷烟燃烧气固相温度场诊断、卷烟燃烧热释放测量、卷烟数值模拟分析、卷烟燃烧锥落头分析、新型烟草制品燃烧热解分析技术 5 个方面,系统阐述了目前卷烟燃烧热解研究领域主要分析技术的基本原理、性能参数、影响因素及其应用研究。

本书可以作为烟草行业技术研究和产品开发人员的参考资料,也可作为高等学校和科研院所相关专业的研究生和高年级本科生教材。

图书在版编目(CIP)数据

卷烟燃烧热解分析技术及应用/周顺,宁敏等著. —合肥:中国科学技术大学出版社, 2017. 12

ISBN 978-7-312-04299-7

I. 卷… II. ①周… ②宁… III. ①卷烟—燃烧—高温分解—研究 IV. TS452

中国版本图书馆数据核字(2017)第 178694 号

出版 中国科学技术大学出版社
安徽省合肥市金寨路 96 号,230026
<http://press.ustc.edu.cn>
<https://zgkxjdxcbbs.tmall.com>
印刷 安徽国文彩印有限公司
发行 中国科学技术大学出版社
经销 全国新华书店
开本 710 mm×1000 mm 1/16
印张 16.25
字数 346 千
版次 2017 年 12 月第 1 版
印次 2017 年 12 月第 1 次印刷
定价 56.00 元

前 言

传统卷烟是需要通过燃烧来体现其品质的特殊消费品。卷烟的燃烧性能是决定卷烟抽吸质量的关键指标,如燃烧锥落头倾向、烟灰质量、燃烧锥形状、熄火率、烟气质量等重要的影响因素。卷烟燃烧热解特性是由所有参与燃烧的材料如烟丝、卷烟纸和辅助添加剂等燃烧耦合作用共同决定的。多年来,国内外大型烟草公司及科研机构组织建立专业研究机构或研发团队开展了对卷烟燃烧热解特性影响因素及调控关键技术的研究,为解决卷烟燃烧质量缺陷提供科学依据和系统技术方案,以进一步改进卷烟产品开发能力,提升卷烟产品综合质量。

本书以卷烟燃烧热解分析技术为主题,参考国内外燃烧热解研究文献资料,并结合作者多年的项目研究积累编写而成。本书首先综述了国内外近些年来卷烟燃烧热解研究现状及发展趋势,进而从卷烟燃烧气固相温度场诊断、卷烟燃烧热释放测量、卷烟数值模拟分析、卷烟燃烧锥落头分析、新型烟草制品燃烧热解分析技术5个方面,系统阐述了目前卷烟燃烧热解研究领域主要分析技术的基本原理、性能参数、影响因素及其应用研究。

各章撰稿人为:第1章,周顺、宁敏、王成虎、张劲;第2章,周顺、宁敏、张亚平、张劲;第3章,周顺、宁敏、张晓宇、王成虎;第4章,周顺、宁敏、王孝峰、王成虎;第5章,周顺、宁敏、何庆、张劲;第6章,周顺、宁敏、王成虎、严志景。全书由周顺负责统稿。

由于作者学识水平有限,书中欠缺和不妥之处在所难免,恳请专家、读者批评指正。

作 者
2017年5月

目 录

前言	(i)
第 1 章 绪论	(1)
1.1 卷烟燃烧热解研究进展	(1)
1.1.1 卷烟燃烧热解过程研究	(1)
1.1.2 卷烟燃烧热解机制研究	(3)
1.1.3 卷烟燃烧热解数值模拟研究	(4)
1.1.4 烟草及烟草制品燃烧热解调控关键技术研究	(5)
1.1.5 新型烟草制品开发中的燃烧热解研究	(6)
1.2 卷烟燃烧诊断分析技术研究进展	(8)
1.2.1 卷烟燃烧过程诊断分析技术	(8)
1.2.2 新型烟草制品燃烧热解诊断分析技术	(9)
1.3 卷烟燃烧研究发展趋势	(10)
1.3.1 卷烟燃烧基础研究发展趋势	(10)
1.3.2 卷烟燃烧综合应用技术研究发展趋势	(11)
1.3.3 卷烟燃烧研究在新型烟草制品中的应用发展趋势	(11)
参考文献	(11)
第 2 章 卷烟燃烧气固相温度场诊断分析技术	(18)
2.1 基于热电偶的卷烟燃吸温度场测温技术	(19)
2.1.1 热电偶测温技术的基本原理	(19)
2.1.2 基于热电偶的卷烟燃吸温度场测温技术	(23)
2.1.3 卷烟燃吸温度分布规律及影响因素	(36)
2.2 基于红外热像仪的卷烟燃吸温度场测温技术	(73)
2.2.1 红外热像仪的组成	(74)
2.2.2 红外热像仪的特点	(76)
2.2.3 红外热像仪的基本原理	(76)

2.2.4 红外热成像测温的影响因素	(79)
2.2.5 红外热像测温法在卷烟燃吸温度场诊断中的应用	(82)
参考文献	(95)
第 3 章 基于氧消耗原理的烟草和烟草制品燃烧热释放分析技术	(99)
3.1 锥形量热仪	(100)
3.1.1 基本构造	(100)
3.1.2 测试条件	(102)
3.1.3 主要性能参数	(104)
3.1.4 锥形量热仪的应用现状	(105)
3.1.5 锥形量热仪在烟草及烟草制品燃烧特性研究中的应用	(106)
3.2 微燃烧量热分析技术	(116)
3.2.1 基本构造	(116)
3.2.2 工作原理	(119)
3.2.3 主要性能参数	(120)
3.2.4 MCC 在烟草燃烧热解特性研究中的应用	(120)
3.3 卷烟燃烧热释放检测分析技术	(133)
3.3.1 技术背景	(133)
3.3.2 测试原理	(135)
3.3.3 系统搭建及设备研制	(136)
3.3.4 实验研究	(137)
3.4 基于可控等值比法和氧消耗原理实时分析烟草燃烧热释放	(141)
3.4.1 装置构造	(141)
3.4.2 实验方法	(141)
3.4.3 烟草稳态燃烧实验条件的确定	(142)
3.4.4 烟草燃烧热释放的计算方法	(143)
3.4.5 烟草燃烧热释放的影响因素	(145)
参考文献	(146)
第 4 章 卷烟燃烧热解数值模拟技术	(150)
4.1 卷烟燃烧数值模拟研究现状	(150)
4.1.1 烟草热解反应动力学模型	(150)
4.1.2 国内外卷烟燃烧模型研究现状	(152)

4.2 基于计算流体力学软件的数值模拟技术	(154)
4.2.1 CFD 软件总体介绍	(154)
4.2.2 FLUENT 软件	(155)
4.2.3 OpenFOAM 软件	(160)
4.2.4 CFD 在烟草工程研究中的应用	(163)
4.3 卷烟燃烧数值模拟应用研究——FLUENT 法	(166)
4.3.1 实验部分	(166)
4.3.2 数学模型	(167)
4.3.3 数值求解	(173)
4.3.4 结果与讨论	(173)
4.4 卷烟燃烧数值模拟应用研究——OpenFOAM 法	(176)
4.4.1 OpenFOAM 应用模拟计算的关键指标	(176)
4.4.2 卷烟燃烧数值模拟应用实现	(179)
参考文献	(189)
第5章 卷烟燃烧锥落头倾向分析技术	(194)
5.1 卷烟燃烧锥落头倾向检测方法的基本原理	(194)
5.2 卷烟受力状态测试装置	(195)
5.3 卷烟燃烧锥落头倾向的检测条件	(196)
5.4 卷烟燃烧锥落头倾向测试装置基本结构	(199)
5.5 卷烟燃烧锥落头倾向测试方法的有效性	(200)
5.6 卷烟燃烧落头倾向影响因素	(201)
参考文献	(203)
第6章 新型烟草制品燃烧热解分析技术	(204)
6.1 热分析技术在新型烟草制品中的应用	(204)
6.1.1 热重分析法研究低温加热型卷烟烟草材料热解过程	(204)
6.1.2 热解气质联用法研究加热不燃烧卷烟烟草材料热解产物	(208)
6.1.3 管式炉热分析技术的应用	(209)
6.2 基于可控等值比法的低温加热状态下烟草热解分析技术	(210)
6.2.1 可控等值比的基本原理	(210)
6.2.2 SSTF 装置的设计及构建	(212)
6.2.3 不同等值比条件下烟草稳态热解实验参数的确定	(215)

6.2.4	加热非燃烧状态下烟草 CO 释放量分析技术及应用	(217)
6.2.5	加热非燃烧状态下烟草气溶胶释放特性及其影响因素	(225)
6.2.6	烟草低温加热状态下气溶胶粒径分布及影响因素	(239)
参考文献		(246)

第 1 章 绪 论

卷烟是需要依靠燃烧热解来体现其品质的特殊消费品。烟草在燃烧及热解状态下的化学变化规律与卷烟产品品质密切相关。对燃烧热解研究领域原理、方法和技术的系统性研究,必将有助于传统卷烟和新型烟草制品技术创新和进步。国际上许多大型烟草公司,如英美烟草公司、日本烟草公司、雷诺烟草公司和菲莫烟草集团等均组建了专业的燃烧热解研究团队,在卷烟燃烧过程理化特性、烟草成分及卷烟添加剂热解机制、卷烟烟气关键化学成分与燃烧热解特性相互关系以及如何通过控制卷烟燃烧实现降低烟气中有害成分释放量等领域开展了大量研究工作。现阶段,燃烧热解的研究价值愈来愈受到国内烟草行业的重视。一系列国家烟草专卖局重点和重大专项科研项目,如“卷烟燃吸温度分布影响因素及其与有害成分释放量关系的研究”“卷烟燃烧状态与一氧化碳的关系研究”“调节卷烟燃烧降低主流烟气苯并[a]芘技术研究及应用”等相继立项并完成;一些燃烧热解研究团体和机构如“烟支燃烧与减害技术联合研究实验室”“郑州烟草研究院热物理实验室”等相继成立。特别是,2016 年初,安徽中烟申报的“烟草燃烧热解研究行业重点实验室”获得国家烟草专卖局认定,这标志着烟草行业燃烧热解研究正在向系统化和更深层次迈进。

1.1 卷烟燃烧热解研究进展

1.1.1 卷烟燃烧热解过程研究

国际上,自 20 世纪五六十年代开始,烟草科技人员在卷烟燃烧热解领域已经进行了大量的研究工作,初步分析了卷烟燃烧热解过程中物理化学变化规律。英美烟草公司的 Baker 博士^[1-12]所带领的研究团队,在卷烟燃烧热解领域进行了系统性的研究,初步确定了卷烟燃烧热解过程中的温度区域分布、氧气浓度分布、气体流速范围和主侧流烟气形成规律等燃烧特征参数,提出了卷烟燃烧热解热物理过程(图 1.1)和利用热解分析手段模拟卷烟燃烧的基本原理。

研究发现,产生烟气的区域可分为燃烧区和热解蒸馏区。在抽吸过程中,空气进入烟支,氧气被消耗,生成 CO 、 CO_2 、 H_2O 等简单物质,与此同时释放热量支持整个燃

烧过程。这个区域的温度在 $700\sim 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,升温速率最高可达 $500\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ 左右,内部是贫氧富氢环境。紧临燃烧区的是干馏/裂解/合成区,温度在 $200\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,升温速率在 $10\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ 之间;氧气浓度比燃烧锥内部稍高,在 $5\%\sim 20\%(V/V)$,平均浓度约为 $9\%(V/V)$,但仍处于较低的水平。能形成感官刺激的烟气物质大多在这里通过各种吸热反应产生,最终会形成过饱和的烟气。在抽吸过程中,干馏/裂解/合成区中产生的过饱和热蒸气在从燃烧线附近进入的冷空气的作用下迅速冷却。一般来讲,当温度降低到 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下时,一些低挥发性的物质迅速达到其冷凝点,粒相开始在气相中出现。其中一些颗粒沉降于烟丝上,在下一个抽吸历程中被蒸发进入气相;另一些则参与形成烟气。烟草中的各种物质在上述复杂环境中经由各种不同的反应途径形成烟气。在这个气溶胶中,现在可以确认的物质有 6 000 多种(类),其中有超过半数的物质在烟草中原来是没有的,这显示了卷烟燃烧热解过程的重要性。

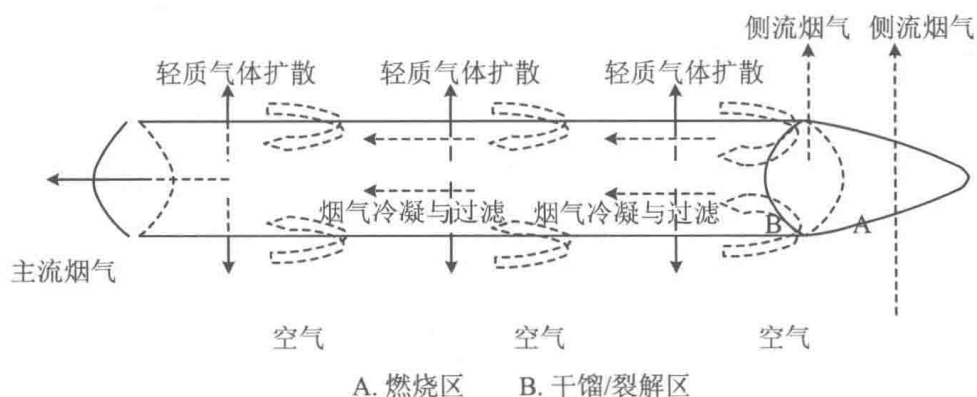


图 1.1 卷烟燃烧热物理过程示意图

卷烟燃烧热解过程十分复杂,其间温度场、热流场和热解过程等理化特性均处于动态变化中。Nagao 等^[13]基于卷烟燃烧温度数据和热平衡方程,描绘了卷烟在 2 s 单口抽吸过程中的热释放规律,发现卷烟抽吸热释放集中在燃烧线后 $2\sim 3\text{ mm}$ 区域内,在抽吸的 $0\sim 0.9\text{ s}$ 之间,热释放速率随抽吸进行快速增大,至 0.3 s 左右达到峰值,随后开始降低,而在 $0.9\sim 2\text{ s}$ 之间,热释放速率波动较小。胡源等^[14]通过分析卷烟侧流烟气中的氧气含量,计算出卷烟阴燃耗氧量,从而依据氧消耗原理推测出卷烟阴燃热释放规律,并用于常规烟支和低引燃倾向烟支燃烧热释放的测试。

近年来关于卷烟燃烧温度场的研究较多,内容主要涉及温度场影响因素及其与关键烟气成分形成相互关系。如胡军^[15]等考察了添加海藻多糖对烟支燃烧温度场的影响;江威^[16]等研究了卷烟纸透气度对卷烟燃烧锥温度分布的影响;郑赛晶等^[17,18]研究了抽吸参数对卷烟燃烧温度及主流烟气中某些化学成分的影响;丁丽婷等^[19]考察了低引燃倾向卷烟阴燃和连续抽吸时燃烧锥温度的变化,探讨了燃烧温度变化对主流烟气中 CO 、焦油和烟碱含量的影响;连芬燕等^[20]研究了滤嘴通风对卷烟燃烧温度及主流烟气中 7 种有害成分的影响;李斌等^[21]研究了卷烟纸助燃剂含量与定量对卷烟燃吸温度分布特征的影响,他们还研究了低引燃倾向卷烟抽吸过程中燃烧温度的变化,

发现阻燃带会显著降低卷烟燃烧锥中高温区的体积百分比;谢国勇等^[22,23]通过对含不同卷烟纸卷烟燃吸温度分布和7种有害成分释放量之间关系的分析,发现除巴豆醛外,卷烟主流烟气中其他6种有害成分(CO、苯酚、HCN、NH₃、NNK和B[a]P)的释放主要集中在250~300℃的低温区和650℃以上的高温区。

卷烟燃烧过程伴随着灰分的形成,灰分的理化特性与卷烟燃烧特性密切相关。Baliga等^[24,25]分析了卷烟抽吸时燃烧锥不同区域微观形貌和元素含量,发现在燃烧线以下的区域内形貌极为丰富,包括熔融态表面、囊泡、管状结构以及不规则棒状结构;在整个燃烧锥中,都有棒状结构存在,在燃烧锥的根部和顶端有多种形貌共存,如略微碳化的烟丝、覆有囊泡的烟丝、覆有无机晶体的碳化烟丝以及部分氧化的烟丝。王道宽等^[26]建立了卷烟包灰性能的定量分析方法,通过对卷烟包灰性能的影响因素研究,发现降低卷烟纸助燃剂及助燃剂中钾/钠比,降低切丝宽度,改变“三丝比例”,可明显改善卷烟包灰性能。于国龙等^[27]选取部分卷烟纸样品的各相关因素进行了包灰效果分析,发现卷烟纸定量、螺纹方式、助燃剂种类与含量及钾/钠比等相关因素对卷烟的包灰质量有较大影响。程占刚等^[28]发现提高卷烟纸定量和透气度,降低卷烟纸中柠檬酸钾用量,增加卷烟中再造烟叶的掺兑量,可使卷烟燃烧后的灰分包灰变紧,卷烟纸的包灰能力增强,而且当控制卷烟单支质量在0.89~0.93 g时,卷烟包灰较好。

1.1.2 卷烟燃烧热解机制研究

烟草、添加剂和卷烟纸,作为直接参与卷烟燃烧的物质单元,在卷烟燃吸环境下的燃烧热解产物,直接决定了卷烟烟气的化学组成。对上述物质燃烧热解产物的生成规律、影响因素和形成机制研究,有利于理清卷烟烟气形成规律,为卷烟烟气安全性及感官品质分析提供理论依据。国际上,相关研究报道很多。Torikai^[29,30]研究了烟草在不同温度、气氛以及pH条件下的烟气的29种毒性成分的生成规律;Senneca等^[31]实时分析了烟草在不同气氛下热解产物随温度的生成规律;Baker^[11]曾对291种卷烟添加剂在卷烟燃烧环境下的热解产物进行了分析,并系统研究了卷烟添加剂和烟草主要化学组分与烟气形成之间的关系。Banyasz等^[32]曾利用热解红外联用装置系统研究了纤维素热裂解机制以及甲醛、CO₂和CO等低分子量热解产物生成机制;Wooten等^[33]利用核磁共振观察表征了纤维素热解中间体,并提出了纤维素热解机械理论模型;Mc Grath等^[34]研究了纤维素和果胶在300~650℃温度区间内稠环芳烃的形成机理;Sharma和Hong-Shig等^[35,36]系统研究了不同热解气氛下果胶热解成炭机制,并对炭层的物理形貌和化学组成进行了详细的表征;Macielf等^[37]利用低温电子顺磁共振研究了纤维素和果胶在惰性气氛下的成炭过程和空气气氛下的炭转变行为;Aggarwal和Soliman等^[38,39]利用热重结合差示扫描量热仪系统研究了不同类型淀粉的热降解行为。

国内烟草行业在该领域也开展了大量研究工作。周顺等^[40-46]利用热重红外联用

和微燃烧量热等手段模拟研究了不同类型烟草、卷烟纸和烟草主要组分(纤维素、果胶、淀粉、柠檬酸和苹果酸)在卷烟阴燃和吸燃环境下的燃烧热解行为。夏巧玲等^[47,48]利用卷烟燃吸模拟装置研究了温度、气氛及流速、升温速率等对烟草主要含氮物质燃吸生成氨和HCN的影响。李晓亮^[49]研究了烟草热解产物中挥发性有机物与自由基形成机理,还利用顺磁共振波谱技术研究了烟草热解残余物中自由基形成及其在环境中的转化机制。张尚明^[50]应用裂解-同步辐射光电离质谱法实时分析了烟草样品的热裂解,发现在不同温度下,裂解产物的形成大体上表现出3种类型的变化规律:甲烷、氢氰酸、水和丙酮的释放量随温度升高而升高;甲醇先升高后下降;烟碱则随温度升高而逐步下降。陈翠玲等^[51]比较研究了清香型和浓香型烤烟烟叶热解产物中酸性、碱性和中性香气组分的变化情况,发现浓香型烟叶含有较高的碱性香气成分、较高的异戊酸和苯甲酸含量以及含有类胡萝卜素降解产物,而清香型烟叶含有较高的非酶棕色化反应产物。胡永华^[52]等利用热解-GC/MS和热解-HPLC分析了烤烟样品在不同热失重阶段焦油态产物以及甲醛、乙醛、丙酮、丙烯醛和丙醛释放过程。李巧灵^[53]等利用热分析仪和快速管式升温炉研究了烟丝在空气氛围下的热解燃烧行为,测定了不同温度下焦油以及酸性、中性和碱性香味成分的释放情况,发现焦油 and 大部分香味成分在350℃时就已大量生成。此外,国内学者还对美拉德反应中间体^[54,55]、 β -紫罗兰醇葡萄糖苷^[56]、香兰素- α -D-葡萄糖苷^[57]等香味前体物的燃烧热解规律进行了研究。

1.1.3 卷烟燃烧热解数值模拟研究

在卷烟燃烧研究领域也有相当一部分研究工作涉及利用计算机技术和数学物理方法对卷烟燃烧过程进行建模,以此深入分析卷烟的燃烧过程和机理,用来解决以实验方法不能测定或者难以准确测定的物理过程和了解相关参数变化后的燃吸过程的规律性,比如从点烟到稳定燃烧的过程和燃烧过程中氧气的分布,都可以通过模拟给出准确而形象的结果,对烟草生产有一定的指导意义。

Guan^[58]首次提出了由扩散控制的阴燃模型,得出了燃烧锥温度分布的一些简单特征。Muramatsu等^[59]提出了卷烟烟叶高温分解的一维模型:在该模型中作者假设烟草由4种前驱物质构成,前驱物质热解碳化,烟草的高温分解遵循Arrhenius方程,以此得到了卷烟轴心线上距燃烧线不同位置处的卷烟表观密度和温度分布,并与实验结果相比较。2003年Wojtowicz等^[60]在实验的基础上提出了不同温度下烟丝高温分解生成烟气物质的速率方程。2003年菲莫公司的Rostami等^[61]提出了卷烟的阴燃模型,该模型采用了Muramatsu的方法,并加入了描述气/固两相传热、传质的物质、动量、能量方程,用Fluent软件求解,得到了燃烧锥的气相温度分布,其模拟结果还指出卷烟纸透气度对燃烧锥的气相温度分布影响很大。2004年菲莫公司的Mohammad等^[62]提出了卷烟吸燃的数学模型。该模型与2003年的阴燃模型有很大不同,它采用

M. A. Wojtowicz 等人总结的烟气物质生成速率方程来模拟燃烧锥中 CO 、 CO_2 、 O_2 的浓度分布。2005 年菲莫公司的 Sung-Chul Yi 等^[63]模拟不同烟叶对烟气成分的影响,其思路与 2004 年的卷烟吸燃模型基本相同,模拟结果中给出了白肋烟、烤烟、香料烟 3 种烟叶中的 CO 、 CO_2 和 H_2O 等 20 种产物的生成速率与温度的关系图。

国内烟草行业也初步开展了卷烟燃烧过程数学模拟研究。2007 年江威等^[64]曾将烟丝作为微元来进行热力学分析设计能量衡算方程;对燃烧区中燃烧面 1 s 内向后推进的过程进行热力学分析设计能量衡算方程;将两个能量方程联立求解可得燃烧速度的表达式。然后写出描述整个卷烟燃烧过程的物质、能量、动量方程,把燃烧速度的表达式代入方程组,用 ANSYS CFX 10.0 软件进行求解。2014 年颜聪^[65]等用 Fluent 软件模拟了卷烟燃烧过程中水分的蒸发反应、烟草热解和氧化反应以及质能传递过程。同时还分析了不同时刻温度分布下的烟气中 O_2 、 CO 、 CO_2 和 H_2O 的浓度分布,并将模拟得到的卷烟阴燃线性燃烧速度和最高阴燃温度与实验值进行对比,发现模拟值与实验值吻合较好。

1.1.4 烟草及烟草制品燃烧热解调控关键技术研究

烟草与燃烧热解后的烟气中所含各种化合物有 6 000 多种。当烟支在高温条件下燃烧(或燃吸)时,烟支内部化学成分发生一系列复杂的变化,向外扩散形成烟气,烟气中大约有 2/3 的化学物质是经过燃烧热解后新产生的化合物。大量研究表明,抽吸过程中较高的温度以及贫氧燃烧热解是导致卷烟在抽吸时产生一系列有害物质的主要原因。因此,如何通过控制燃烧达到减低烟气中有害成分释放量成为减害技术研究领域的一个新的思路。

1.1.4.1 燃烧调节型功能添加剂的开发及应用

目前研究最多的燃烧调节剂是钾盐。研究内容主要涉及不同种类的钾盐、不同的添加量以及不同的添加方法对卷烟烟气中有害物质的影响。李斌和谢国勇等^[21,22]研究了卷烟纸中柠檬酸钾含量对卷烟燃吸温度分布及主流烟气中 7 种有害成分释放量的影响,发现随柠檬酸钾含量提高,燃烧锥最高温度降低,燃烧锥体积增加,而卷烟纸助燃剂含量与卷烟主流烟气中 CO 、苯酚、 HCN 、 NH_3 和 NNK 的释放量具有较显著的正线性相关,但与主流烟气中 B[a]P 释放量的相关性较差,与巴豆醛释放量无相关性。沈凯等^[66]研究了各种钾盐对卷烟燃烧温度和烟气成分的影响,发现多种钾盐加入烟丝后都可以降低卷烟的最高燃烧温度,其中乙酸钾的效果最好,而且可以大幅度减少烟气中 HCN 、 NH_3 、苯酚、巴豆醛、 NNK 和 CO 的释放量。韩迎迎等^[67]研究了不同柠檬酸钾用量下的烟草薄片纸基的热解行为,发现加入适量钾盐,可使薄片纸基的热量分批释放,降低燃烧的温度。需要说明的是,目前对某些钾盐的作用机理的研究还不是很透彻,而且还存在着一些矛盾:有些钾盐对降低某些有害组分很有效,

但同时会使其他一些有害成分的含量升高;有些钾盐的降焦效果显著,但是对卷烟的吸食品质有不利影响。因此,如何有效地解决这些矛盾,应该是今后钾盐研究的主要方向。

此外,其他添加剂如过渡金属盐、纳米材料、磷酸二铵、聚磷酸铵等对卷烟燃烧也有重要影响。吴宏伟等^[68]为探索某些过渡金属盐类添加剂对降低卷烟焦油量的作用机理,采用焦油分析、燃烧速度分析、差热分析和热失重分析方法,对部分盐类添加剂进行了不同添加量实验。缪应菊^[69]等将不同粒径的纳米氧化铁添加到再造烟叶中,发现纳米氧化铁粒径越小,烟气中 CO 和总粒相物释放量的降低幅度越大,其具体机制为卷烟燃烧过程中纳米氧化铁将 CO 转化成 CO₂。覃宗华等^[70]利用热重红外联用发现随蒙脱石添加量增加,多种气体生成量降低,其中以烷烃、CO₂、羰基化合物与醇、酚、醚类最为明显。周顺等^[71]研究了多聚磷酸铵对造纸法再造烟叶热解燃烧特性和感官质量的影响,发现 APP 的添加降低了再造烟叶的易燃性、可燃性和卷烟抽吸时最高燃烧温度,并可改善再造烟叶的香气质、浓度,降低刺激性和杂气以及提高余味,其中尤其可减轻刺激性和杂气。

需要说明的是,现阶段适用于卷烟使用的燃烧调节剂的种类和数量仍然有限,燃烧调控机制也不清晰,开发新型、安全、有效的燃烧调节剂将是卷烟燃烧调控技术研究的发展趋势。

1.1.4.2 卷烟燃烧热解过程的物理干预

由于卷烟燃烧过程中较高的温度可导致大量有害成分形成,因此,烟草行业试图以创新烟支结构的方式来降低卷烟的燃烧温度,进而减少烟气中的有害成分的释放量。广东中烟^[72]公开了一种具有低温燃烧特性的卷烟,其包括滤棒及烟丝棒,烟丝棒中设有导热机构。此导热机构沿烟丝棒的纵向设置,在卷烟燃吸时,燃烧锥的热量能够被导热机构中的导热层吸收并传递给烟丝,提高烟丝中非燃烧部分的温度,可提升烟气的热蒸馏效果,从而提高挥发性和半挥发性烟草香味物质及外加香精、香料的转移率。同时,燃烧锥温度由于导热层的吸热作用而降低,降低幅度为 100~200 °C,大幅降低了有害成分的释放量。湖北中烟^[73]在 2012 年也公开了一种低温燃烧型低害卷烟,其设计核心是在卷烟内部贯穿烟丝段设置一种传热快,能参与高温燃烧又不发生性质改变的导热条,使烟支燃烧时产生的热量通过导热条迅速散失,从而降低卷烟燃烧温度,减少卷烟因高温燃烧而产生的有害物质,以此来降低卷烟危害。需要说明的是,该类型卷烟尚缺乏严谨的实验验证,实现难度大,目前仍处于概念阶段。

1.1.5 新型烟草制品开发中的燃烧热解研究

近年来,随着传统烟草制品在一些发达国家的市场上出现滞销以及许多国家公共场所禁烟力度不断加大,低温卷烟、电子烟等新型烟草制品正在快速兴起,菲莫国际、

英美烟草公司、日本烟草公司等跨国烟草公司也从战略高度积极研发推广新型烟草制品。2014年,国家烟草专卖局正式启动新型卷烟研制重大专项,确定了卷烟工业企业为新型烟草制品技术研究、产品开发、品牌培育工作的主体。根据研究布局,预计通过10年的努力,组建一批专业性研发机构,掌握一批关键技术,储备一批创新性产品,发展2~3个具有国际影响力的新型卷烟工程中心和产业化基地,培育一批技术领先、具有中式特色和较强国际竞争力的新型卷烟品牌。从传统卷烟到低温卷烟,再到电子烟以及无烟气烟草制品,使烟草或气溶胶发生剂的受热温度逐步降低,用于解决传统卷烟燃烧热解的基本原理、手段和方法同样可以用来指导新型烟草制品的设计和开发,可以说,燃烧热解研究在传统卷烟和新型烟草制品之间起着桥梁作用。

低温卷烟虽然改变了传统卷烟的燃烧形式,采取了“加热不燃烧”的方式,但仍会产生可见的烟雾,烟气仍然是决定其综合品质的关键因素。随着加热环境的改变,烟草燃烧热解产物也随之发生改变。对烟草低温加热状态下热解产物释放规律的研究,有助于低温加热型卷烟设计和开发。周顺等^[74-76]研究了烟草加热非燃烧状态下CO的释放量,考察了温度、等值比和烟草元素含量对CO释放量的影响;研究了烟草加热非燃烧状态下气溶胶的释放量,考察了气溶胶释放量与烟草主要元素之间的关系,建立了以碳含量、氮含量和钾/硫比为自变量的烟草气溶胶释放量的回归方程;研究建立了气溶胶粒径分布的测试方法,考察了加热环境和样品种类对烟气的溶胶粒径分布特性的影响。唐培培等^[77]研究了甘油对烟叶热性能及加热状态下烟气释放的影响,发现添加甘油能够降低烟叶的燃烧性,提高烟叶在加热状态下的烟气释放。刘珊等^[78]研究了加热状态下烟叶烟气中粒相物、烟碱、水分和焦油的释放特征,发现在加热状态下,不同类型及部位烟叶的烟气释放具有相似的变化趋势,粒相物、烟碱、水分及焦油的释放量均随加热温度升高而逐渐增加。

燃烧热解分析及调控技术在低温卷烟的热源材料和烟芯材料设计开发方面的应用研究也已有报道。本塞勒姆^[79]利用热解-FTIR考察了纳米氧化铁含量对炭质热源燃烧CO释放量的影响,发现5%氧化铁使CO/CO₂比值由对照样的13%降低至1%。赵敏等^[80]利用热重分析仪对不同炭粉的燃烧热解特性进行了研究,发现淀粉水热炭最易燃,木炭最难燃,竹炭居中,并据此提出了具有梯度的炭供热体材料的概念。周顺等^[81]利用自行设计炭质热源燃烧速率测试装置考察了配方组成对热源燃烧速率的影响,发现小尺寸炭粉和氧化性助燃剂可有效提升热源材料的燃烧速率,而碳酸钙、石墨粉、非氧化性的钾钠盐、纳米氧化铁以及蒙脱土均不同程度降低了热源材料的燃烧速率,其中最明显的是蒙脱土。曾世通等^[82]将烟草原料预先在100~300℃密封热处理,使烟草中潜香物质裂解并附着于烟丝上,再将其用作低温卷烟的烟芯材料,显著提升了烟气释放效率和感官品质。

电子烟,作为新型烟草制品的重要类型之一,具有无燃烧、不产生烟灰和烟蒂、不产生二手烟、不含焦油、有害成分释放量小等优点,但其与传统卷烟相比,存在感官品质不佳的缺点,导致其对传统卷烟消费者吸引力不足。为克服以上缺陷,宁敏^[83,84]等

人利用热解装置制备了亚微米烟颗粒和干馏香料,将其添加到电子烟中,显著提升了电子烟感官品质。

1.2 卷烟燃烧诊断分析技术研究进展

国外烟草行业关于燃烧热解特性诊断分析技术的研究始于 20 世纪五六十年代, Touey 和 Egerton 等^[85,86]最早利用辐射测温和 X 射线摄影术等技术进行了卷烟燃烧锥温度场分布诊断。英美烟草公司的 Richard R. Baker^[2]博士率先建立了基于热电偶法的卷烟温度场测量方法。20 世纪 70 年代后,烟草燃烧热解研究逐渐活跃^[4-12],特别是随着燃烧学、热科学和物理化学等学科不断发展,许多现代燃烧热解分析仪器和技术逐渐被应用到烟草燃烧热解特性诊断分析中,推动了烟草行业燃烧热解研究领域的技术进步。

1.2.1 卷烟燃烧过程诊断分析技术

1.2.1.1 卷烟燃烧锥诊断技术

温度场是卷烟燃烧锥关键特征参数之一。对燃烧锥温度场的测量始于 20 世纪 50 年代末,当时由于受到测试条件的限制,加上卷烟燃烧过程的复杂性,温度测量的结果差异很大,Baker^[1-4]在前人研究的基础上,利用热电偶测量气相温度和用红外传导纤维光学探针测量固相温度,首次较为准确地描绘了卷烟在阴燃和抽吸时的温度场分布。现阶段,热电偶和红外热像仪是最常用的燃烧锥温度场测量手段。国内郑州烟草研究院李斌^[87-89]等在行业内率先建立了卷烟燃烧温度场测试的标准方法,即将 8 根热电偶准确地插入烟支内部,通过对 5 个不同深度的温度数据的重构,得到卷烟燃烧锥温度场分布图。

和热电偶测温相比,红外热成像法采取非接触式测量,可获得卷烟的固相燃烧温度且可捕捉燃烧锥最高温度点。需要说明的是,为了获得更加准确的测量结果,在进行红外热成像测量之前,一般会使用热电偶对物质发射率进行校正。郑赛晶^[17,18]利用单孔道吸烟机结合高分辨的、快速记录的红外热像仪研究了不同抽吸条件对卷烟燃烧温度的影响。周顺^[71]利用红外热像仪观察了造纸法再造烟叶的燃烧锥的温度场。

李斌等对卷烟燃烧锥的流场也进行了表征。具体做法是将 6 根间距 3 mm 的微型压力传感器探针准确地插入烟支内部,通过对 5 个不同深度的压力数据的重构,得到卷烟燃烧锥压力场分布图。进一步,他们采用达西定律对所测试温度和压力数据进行处理,得到了卷烟燃烧流场分布图^[90]。

1.2.1.2 卷烟燃烧热测量技术

卷烟点燃后,在阴燃和抽吸过程中,都伴随着燃烧热释放现象。卷烟燃烧热释放和卷烟燃烧锥温度场密切相关,对整个卷烟的燃烧热解循环机制有着重要影响,也决定着卷烟的引燃倾向^[91,92]。卷烟由于其特殊的物理结构,商品化的微燃烧量热仪(MCC)和锥形量热仪(CONE)均无法对卷烟燃烧热进行直接测量。目前国内外尚未发现与直接测量卷烟燃烧热研究有关的论文报道。近来,国家烟草质检中心、中国科学技术大学、中科院光机所和安徽中烟等单位设计出了基于氧消耗原理的卷烟燃烧热释放量测试装置。该装置通过调整供气流量可有效模拟卷烟在自然空气状态的燃烧过程,更加准确地测量卷烟燃烧热。目前,该装置已被用于表征卷烟的引燃倾向^[93,94]。

1.2.1.3 卷烟燃烧灰分诊断技术

卷烟燃烧灰分作为卷烟配方和卷烟纸共同燃烧后所产生的残留物,是衡量卷烟综合品质的重要指标之一。目前,主要采用图像解析的方法分析卷烟灰分的外观形貌。王道宽等利用图像分析软件(ImageJ),建立了卷烟包灰性能的定量分析方法^[26];于国龙等采用数码相机拍照,利用图像分析软件对选取的部分卷烟纸样品的各相关因素进行了包灰效果分析^[27];程占刚也曾用数码相机拍摄评价卷烟的包灰图像^[28]。此外,Baliga等采用扫描电镜和能谱仪分析了灰分的微观形貌和元素组成^[24,25]。

1.2.1.4 卷烟燃烧速率诊断技术

卷烟燃烧速率是卷烟纸和烟丝燃烧耦合程度的综合体现,与烟气焦油和CO释放量密切相关,并直接影响消费者的综合抽吸体验。卷烟燃烧速率主要分为线性燃烧速率和质量损失速率,前者主要反映卷烟纸燃烧线的推进速率,后者则主要反映烟丝的燃烧失重速率。目前,主要采用天平法测量卷烟燃烧的质量损失速率,但只限于对静燃期间质量损失速率的测量^[95]。对于卷烟燃烧线速率,不仅可测静燃速率,也可测吸燃速率^[96],测试方法也较为多样,如机器视觉技术^[97]、红外检测技术^[98]以及热电偶测温技术^[99]等。

1.2.2 新型烟草制品燃烧热解诊断分析技术

和传统卷烟相比,新型烟草制品在消费形式上发生了明显的转变。低温加热型卷烟,作为新型烟草制品的主要类型之一,在消费过程中仍然会发生燃烧热解现象,如炭质热源材料的燃烧及低温加热环境下的烟草热解等。从理论上来说,大多数燃烧热解分析仪器均可能应用在低温加热型卷烟燃烧热解特性诊断中。杨继^[100]等利用热重/