

卷烟阴燃和吸燃时 CO 的释放

Study on release of CO during the cigarette smoldering and puffing periods

陈昆焱^{1,2}

张峻松¹

李巧灵²

张颖璞²

CHEN Kun-yan^{1,2} ZHANG Jun-song¹ LI Qiao-ling² ZHANG Ying-pu²

黄惠贞²

郭松斌²

余玉梅²

HUANG Hui-zhen² GUO Song-bin² YU Yu-mei²

(1. 郑州轻工业学院, 河南 郑州 450001; 2. 福建中烟工业有限责任公司技术中心, 福建 厦门 361021)

(1. College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou, Henan 450001, China; 2. Technology Center, China Tobacco Fujian Industrial Co., Ltd., Xiamen, Fujian 361021, China)

摘要:为了深入研究卷烟燃吸过程中 CO 的释放情况,采用先进的热电偶测温装置与烟草热解燃烧反应系统相结合的方式,确保用于模拟卷烟内部热解燃烧反应的热条件准确。根据卷烟燃烧时燃烧线的迁移分为 3 个区域进行研究,分别是阴燃燃烧线前端的焦炭区域 R1,吸燃时燃烧线经过的预加热烟丝区域 R2,吸燃燃烧线后端的新鲜烟丝区域 R3。试验结果表明:① R1 和 R2 在阴燃时已达到较高的温度,是侧流烟气中 CO 生成的主要来源,对吸燃时主流烟气 CO 的贡献较少;② R3 在吸燃时虽然温度较低($<400\text{ }^{\circ}\text{C}$),但是却对主流烟气中 CO 的释放贡献最大;③ 由于热传导的影响,阴燃时温度越高的卷烟,R3 的温度越高,所释放的 CO 含量也随之增加。

关键词:阴燃;吸燃;温度场;CO 释放

Abstract: The release of CO during the cigarette smoldering and puffing periods was firstly studied by combining a dedicated modern experimental approach for quantifying gas-phase temperature with the tobacco pyrolysis and combustion reactions system, which guarantees more accurate reaction conditions were used to mimic the thermal environment inside a burning cigarette. Basing on the two cigarette paper burn lines (PBL) at smoldering and puffing, the cigarette burning zone were divided into three regions. The first region was in front of the PBL at 0 s (R1), the second region was between the two PBL (R2) and the third region was behind of the PBL at 2 s (R3). The experimental results show that: ① R1 and R2 exposed to high temperatures at smoldering and produced much CO for side stream

smoke, therefore less CO was generated for mainstream smoke in R1 and R2; ② during the puffing period, R3 had the lowest temperature distribution, but contributed most to the release of CO in mainstream smoke; ③ because of the influence of the heat conduction, the temperature of R3 would rise at puffing with the increment of the temperatures inside the cigarette at smoldering, resulting to the increase of CO in mainstream smoke.

Keywords: smoldering; puffing; temperature distribution; CO release

CO 是综合表征卷烟主流烟气危害性的典型物质之一,其主要来源于烟草的热解、烟草的不完全燃烧以及 CO_2 和焦炭的还原反应^[1-3]。虽然已经有大量致力于降低卷烟烟气中的 CO 的研究^[4-6],但更深入了解卷烟燃吸过程中 CO 的释放机理,将更有助于设计出低危害卷烟。阴燃和吸燃是卷烟燃吸时存在的 2 种状态,且这 2 种状态下生成的烟气组分有很大的差异^[7],Liu 等^[8]的研究也表明卷烟抽吸时的烟气成分不仅受吸燃的影响,同时也受到阴燃的影响。阴燃和吸燃是相辅相成的,二者存在着密切的联系,构成主流烟气的来源不仅有吸燃来源,也有阴燃来源。然而,目前的研究^[9]都将阴燃和吸燃看成完全分离的 2 个过程,且主要研究吸燃时烟气成分的生成,没有充分考虑阴燃对后续吸燃的影响。

本研究拟通过热电偶测温装置测得卷烟在阴燃和吸燃时不同温度区间的体积分布,选择合理的试验条件进行一系列的热解燃烧试验,用于模拟卷烟阴燃和吸燃 2 种状态,并同时在线检测 CO 的释放情况。将阴燃与吸燃过程进行紧密的联系,深入研究 CO 在阴燃和吸燃状态下的释放行为,以及阴燃对后续吸燃 CO 释放的影响,探究影响 CO 释放的关键因素,为降低卷烟抽吸过程中 CO 的释放提供理论依据。

基金项目:福建中烟省公司项目(编号:FJZY2017)

作者简介:陈坤焱,男,郑州轻工业学院在读硕士研究生。

通信作者:张峻松(1971—),男,郑州轻工业学院教授,博士。

E-mail: zhangjunsong@zzuli.edu.cn

收稿日期:2018-07-03

1 材料与方法

1.1 材料和仪器

卷烟样品:福建中烟工业有限责任公司;
烟支燃吸气相温度场分析仪:TF-M100 型,北京紫东科技有限公司;
快速管式升温炉:OTF-1200X-4-RTP 型,合肥科晶材料技术有限公司;
多功能烟气分析仪:ecom-J2KN 型,德国 RBR 公司;
数字式质量流量计:CS200 型,中国七星电子公司;
电子天平:ML204/02 型,瑞士 Mettler Toledo 公司。

1.2 方法

1.2.1 卷烟燃烧温度场分布的测定 待测卷烟样品在使用前都置于 22℃ 和 60% 相对湿度的环境中至少 48 h。根据文献[10]测定方法和分析手段,得到卷烟燃烧温度场分布。
1.2.2 烟草快速热解燃烧系统 根据文献[10]所介绍的烟草快速热解燃烧系统及试验方法进行试验,将 1.000 g 烟丝样品放入石英玻璃管中部,反应气氛分别为 N₂、10% O₂ + 90% N₂ (Vol) 和空气,流速 15 cm/s,以 20℃/s 的升温速率进行程序或者直接升温,用剑桥滤片过滤粒相物,气相物质 CO 由烟气分析仪进行在线测定。

2 结果与分析

2.1 卷烟阴燃和吸燃时的区域划分

图 1 展示了烟支在阴燃和吸燃状态下的温度场分布,图中的灰色线条代表燃烧线。在卷烟抽吸的 2 s 内,燃烧线平移了接近 4 mm。根据卷烟在阴燃和吸燃下的 2 条燃烧线,将卷烟分为 3 个区域,分别是:阴燃燃烧线前端的 R1 区;2 条燃烧线经过的 R2 区;吸燃燃烧线后端的 R3 区。

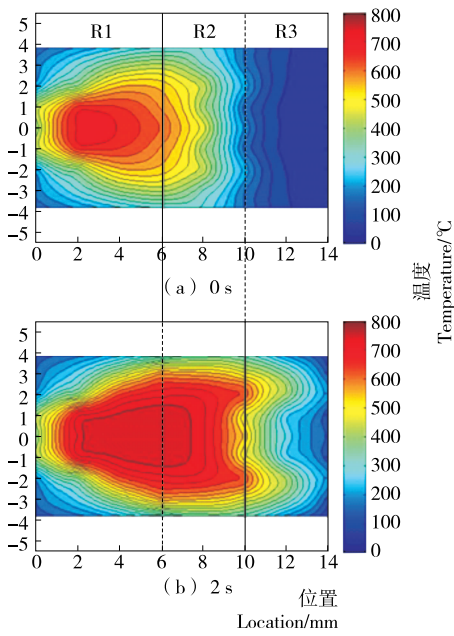


图 1 卷烟阴燃和吸燃时的区域划分

Figure 1 Division regions of cigarette during smoldering and puffing

2.2 卷烟从阴燃到吸燃对应不同温度段的体积变化

卷烟阴燃和吸燃时 R1~R3 区域不同温度段的体积分布如图 2 所示。

从图 2 可以看出,在阴燃状态下, R1 区内的烟丝体积分数主要集中在 200~700℃, R2 区内的烟丝体积分数主要集中在 100~400℃, 而 R3 区内的烟丝体积分数主要集中在 100℃ 以下。说明在阴燃时, R1 和 R2 区内的烟丝已受到不同程度的预热, 且 R1 区内的烟丝被预热的程度最高, 而 R3 区内的烟丝则保持在常温未预热的状态。

由于热传导的影响, 这 3 个区域在吸燃时, 体积分数都向温度升高的方向偏移。 R1 区内的烟丝体积分数在 200~800℃ 呈现较均匀的分布, R2 区内的烟丝体积分数则主要集

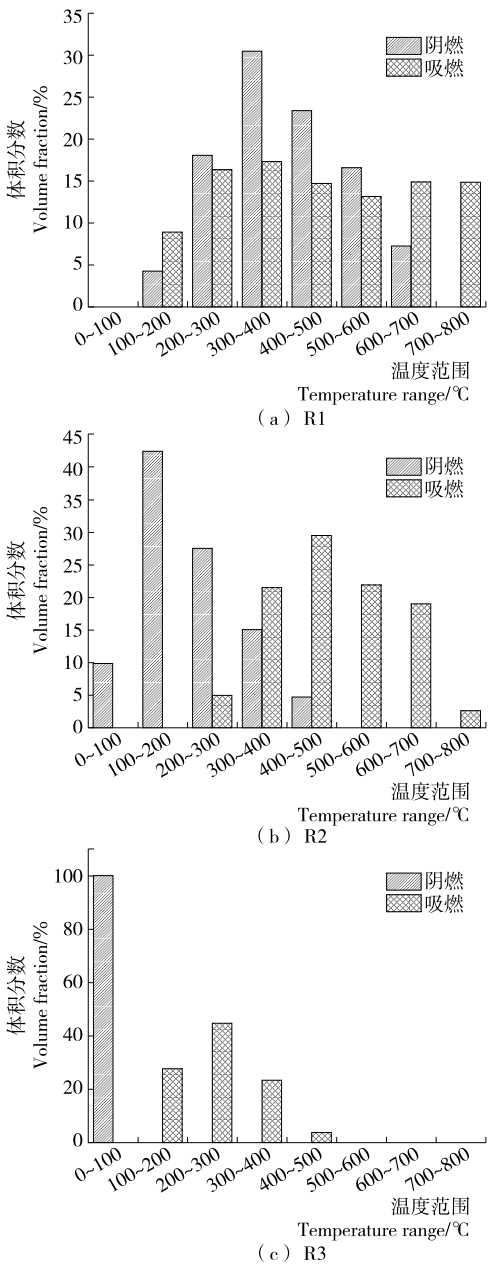


图 2 卷烟阴燃和吸燃不同温度体积分布

Figure 2 Volume distribution at different temperatures of cigarette during smoldering and puffing

中在 300~700 ℃, R3 区内的烟丝体积分数则主要集中在 100~400 ℃。

2.3 烟草热解燃烧过程中 CO 的释放

2.3.1 烟草样品在不同气氛下的程序升温试验 由于 R1 和 R2 都在阴燃状态下处于一个预加热状态,大部分的烟丝在吸燃时都是经历了一个预热过程,因此设计烟草样品的程序升温试验用于说明阴燃状态下预热烟丝在吸燃时对 CO 生成的贡献。按 1.2.2 的试验要求分别将烟草置于 N₂、10% O₂ + 90% N₂ (Vol) 和空气气氛下,依次程序升温至 200、300、400、500、600 ℃,并对 CO 进行在线测定,如图 3 所示。

从图 3 中可以看出,在无氧状态下,CO 的生成主要来自于烟草的热解,其在 300 ℃ 大量生成。随着 10% O₂ 的引入,CO 的生成温度提前,即在 200 ℃ 就有 CO 的显著生成,此时 200、300 ℃ 是 CO 生成的主要温度区间。继续增加氧浓度至

空气状态,CO 则主要在 200 ℃ 就大量生成。此结果说明在有氧条件下,热解和氧化反应同时存在,那些原本要在更高的温度下进行热解的物质,在低温有氧条件下就直接发生了不完全氧化反应,并同时释放大量的 CO,这种趋势随着氧浓度的增大越加明显。

对各个 CO 峰进行积分计算,得到 N₂、10% O₂ + 90% N₂ (Vol) 和空气气氛下各温度 CO 生成总量,如表 1 所示。

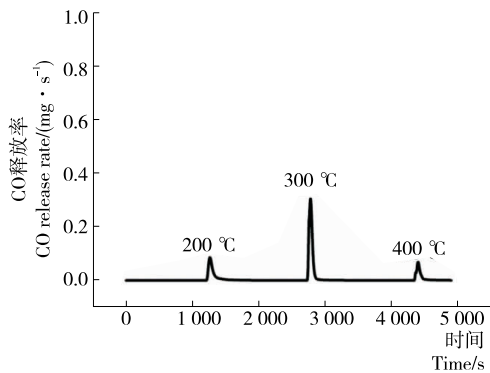
表 1 不同气氛下烟草在各温度的 CO 释放量
Table 1 CO release amount of different temperatures under different atmosphere mg/g

反应气氛	200 ℃	300 ℃	400 ℃	200~400 ℃
N ₂	6.41	17.53	4.27	28.21
10% O ₂ + 90% N ₂	21.58	12.11	3.08	36.77
空气	37.49	5.90	2.24	45.63

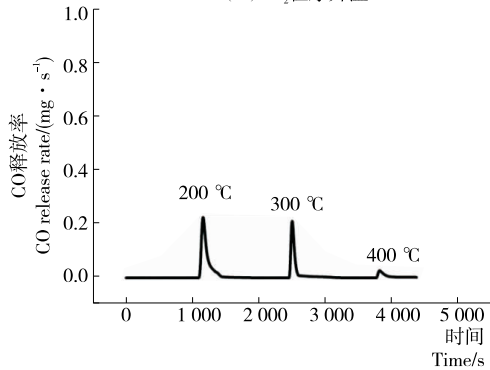
从表 1 中可以看出,随着氧浓度的增加,不仅 CO 的生成温度向低温偏移,而且 CO 的生成量也随着氧浓度的增加而增加。当程序升温至 400 ℃,此时生成的 CO 相对较少,继续升温至 500、600 ℃,CO 未检出(图 3 中未展示)。此结果说明,卷烟燃烧的过程中,R1 和 R2 的烟丝在阴燃时已被预热,在吸燃时,即使温度升高,由于这些生成 CO 的前体物已经在阴燃时发生了热解燃烧反应而被消耗,主要贡献于侧流烟气,对主流烟气 CO 的贡献较小。

2.3.2 烟草样品在不同气氛下的直接升温试验 由于 R3 在阴燃状态下未被预热,所有烟丝在吸燃时都属于新鲜的烟丝,且在吸燃时的最高温度不超过 400 ℃。因此设计烟草样品的直接升温试验用于说明 R3 阴燃状态下新鲜烟丝在吸燃时对 CO 生成的贡献。按 1.2.2 的试验要求分别将烟草置于 N₂、10% O₂ + 90% N₂ (Vol) 和空气气氛下,直接升温至 400 ℃,并对 CO 进行在线测定,如图 4 所示。

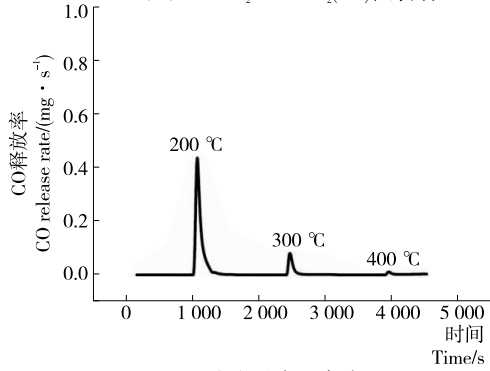
从图 4 中可以看出,在直接升温的情况下,CO 的释放量依然随着氧浓度的增加而增加。因此在所研究的氧浓度范围内,无论是直接升温还是程序升温,CO 继续被 O₂ 氧化生成 CO₂ 的程度较小,因此呈现出随着氧浓度增加,CO 生成量增加的趋势。对不同气氛下的 CO 峰进行积分计算,得到



(a) N₂程序升温



(b) 10% O₂ + 90% N₂(Vol)程序升温



(c) 空气程序升温

图 3 CO 在不同气氛下温度生成情况

Figure 3 CO formation of different temperatures under different atmospheres

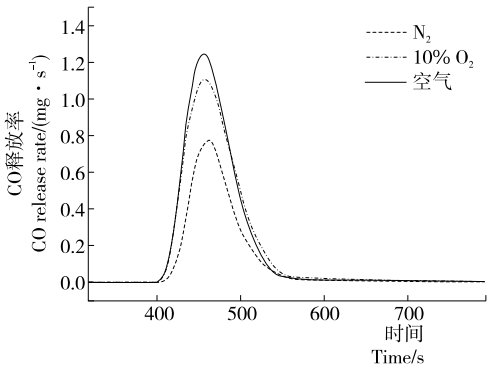


图 4 烟草在不同气氛下直接升温至 400 ℃ 生成 CO 的情况

Figure 4 CO formation at 400 ℃ under different atmospheres

400 ℃时 N₂、10% O₂+90% N₂(Vol)和空气气氛下 CO 的释放量分别是 46.66,77.51,80.93 mg/g。对比程序升温 200~400 ℃的 CO 释放总量和直接升温 400 ℃的 CO 释放量,发现直接升温条件下的 CO 释放量明显高于程序升温条件下的。

根据以上的试验结果,可以推测在卷烟吸燃的过程中,相对于 R1 和 R2 的预加热烟丝,R3 的新鲜烟丝可在 400 ℃的范围内大量生成主流烟气中的 CO。因此,虽然 R3 的温度较低,但却是在吸燃时 CO 生成的主要来源。而 R1 和 R2 则是在阴燃时已达到高温,因此侧流烟气中的 CO 则主要来自于 R1 和 R2。

2.4 阴燃状态对后续吸燃时 CO 释放的影响

为了进一步论证 2.3 的推论,通过在卷烟纸中添加助剂来改变卷烟的燃烧状态,然后对不同阴燃和吸燃温度 CO 的

释放情况进行比对。

分别用编号 A、B 表示通过在卷烟纸中添加助剂而改变燃烧状态的卷烟,2.1 中采用未添加助剂的卷烟记做 C。A、B 和 C 3 种卷烟具有相同的烟叶结构和卷烟纸透气度。表 2 展示了烟支 A 和 B 在卷烟抽吸 0~2 s 时 R1~R3 不同温度段的体积分布。如表 2 所示,阴燃时,烟支 B 高温体积分布均高于烟支 A 和 C。由于阴燃状态的温度较高,受到热传导的影响,在吸燃时 R3 的受热程度是烟支 B>烟支 C>烟支 A。将 A、B 和 C 3 种烟支分别按国标方法进行抽吸,并测定 CO 释放量,得到烟支 A、B 和 C 在吸烟机上释放的 CO 含量分别是 11.0,14.5,13.0 mg/支。该释放顺序与 R3 的受热程度顺序保持一致。由此可见,卷烟的阴燃状态会影响后续卷烟吸燃的结果,R3 的受热程度将直接影响卷烟吸燃时所释放的 CO 量,受热程度越高的,CO 的释放量越高。

表 2 烟支 A 和 B 在卷烟抽吸 0~2 s 时不同温度段的体积分布
Table 2 Volume distribution at different temperatures of cigarette A and B during 0~2 s smoking process %

温度/ ℃	烟支 A						烟支 B					
	R1		R2		R3		R1		R2		R3	
	0 s	2 s	0 s	2 s	0 s	2 s	0 s	2 s	0 s	2 s	0 s	2 s
0~100	0.00	0.00	22.18	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	3.78	0.00	78.37	0.00
100~200	0.00	0.50	49.61	2.79	0.00	62.45	1.04	3.71	35.21	0.55	21.63	15.20
200~300	22.07	10.33	19.43	23.46	0.00	37.02	14.92	15.18	30.17	6.22	0.00	47.88
300~400	32.46	18.00	8.33	26.46	0.00	0.53	30.96	17.87	20.08	16.97	0.00	29.94
400~500	25.14	19.02	0.46	29.40	0.00	0.00	20.37	16.36	8.52	23.27	0.00	6.98
500~600	18.01	20.80	0.00	13.09	0.00	0.00	21.33	14.19	2.24	19.09	0.00	0.00
600~700	2.31	19.11	0.00	3.67	0.00	0.00	11.38	16.68	0.00	22.37	0.00	0.00
700~800	0.00	12.23	0.00	1.14	0.00	0.00	0.00	16.00	0.00	11.54	0.00	0.00

3 结论

通过测定卷烟燃烧时阴燃和吸燃状态下的温度场分布以及对应温度段的体积分布,从而准确选取合适的加热条件进行烟草的热解燃烧反应,分别采用程序升温 and 直接升温用于模拟卷烟阴燃和吸燃的状态,并在线检测 CO 的释放情况用于说明烟支燃烧不同区域在阴燃和吸燃状态各自对 CO 释放的贡献程度,以及不同的阴燃状态对后续吸燃所释放 CO 的影响。

根据燃烧线的迁移,可将卷烟分为 3 个区域,分别是阴燃燃烧线前端的 R1 区,吸燃时燃烧线经过的 R2 区,吸燃燃烧线后端 R3 区。R1 和 R2 在阴燃时已达到较高的温度,是侧流烟气中 CO 生成的主要来源,对吸燃时主流烟气的贡献较少。R3 在吸燃时,虽然温度较低(<400 ℃),但是却对主流烟气中 CO 的释放贡献最大。由于热传导的影响,阴燃时温度越高的卷烟,吸燃时 R3 的温度越高,所释放的 CO 含量也随之增加。

本试验只研究了卷烟燃吸过程中 CO 的释放情况,今后可采用先进的热电偶测温装置与烟草热解燃烧反应系统相结合的方式,研究卷烟燃吸过程中其他烟气成分的释放。

参考文献

[1] BAKER RR. The formation of the oxides of carbon by the pyrolysis of tobacco[J]. Beiträge Zur Tabakforschung International, 1975, 8(1): 16-27.

[2] BAKER RR. Mechanisms of smoke formation and delivery[J]. Recent Advance in Tobacco Science, 1980, 6: 184-224.

[3] BAKER R R. A review of pyrolysis studies to unravel reaction steps in burning tobacco[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1987, 11(87): 555-573.

[4] DYAKONOV A J, ROBINSON E. Low temperature oxidation of CO in smoke: a review[J]. Beiträge Zur Tabakforschung International, 2006, 22(2): 88-106.

[5] GEDEVANISHVILI S, PALDEY S, RASOULI F. Effect of manganese-based pigment catalyst on CO removal during biomass pyrolysis[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2006, 76 (1): 70-79.

[6] LI Qiao-ling, ZHANG Yuan-hua, CHEN Guo-xing, et al. Ultra-low gold loading Au/CeO₂ catalysts for ambient temperature CO oxidation: Effect of preparation conditions on surface composition and activity[J]. Journal of Catalysis, 2010, 273(2): 167-176.

(下转第 80 页)

显著增大。对于 $D=0.05$ m 的转盘,当流量由 4.53 mL/s 增加至 6.92 mL/s,RP1 的颗粒平均粒径处于 0.41~0.74 mm; RP2 处于 0.39~0.59 mm,对于 $D=0.10$ m 的转盘也可得到类似结论。完全纤维状成粒模式时,纤维数量已维持不变,物料流量的增加主要通过纤维直径的加大以及纤维长度的延伸来体现,颗粒粒径与纤维直径以及界面波波长直接相关,因此颗粒粒径随流量提高而增大。

3 结论

本研究针对转盘离心雾化器,采用试验研究结合数值分析方法,通过理论研究结合量纲分析,研究了松香—石蜡混合物的成粒特性,结论如下:

(1) 黏性液膜在转盘边缘破碎形成的纤维数量主要取决于无量纲韦伯数与稳定数,低黏度物料的纤维数量主要受表面张力影响,可忽略黏性力作用。

(2) 针对完全纤维状成粒模式,获得了纤维数量、纤维直径以及颗粒粒径的无量纲经验模型,为转盘离心雾化工艺调控与系统设计提供了支撑。

(3) 纤维紧缩断裂的界面波波长为纤维直径的 3.56 倍,处于 Rayleigh 长波模式与 Shinjo 短波模式之间,考虑到纤维所受离心拉伸作用,其断裂仍然为 Shinjo 短波模式。

(4) 颗粒粒径不建议仅通过转速进行调控,高转速时的液膜与转盘间速度滑移增大引起颗粒粒径已不再明显减小,可以采用如增大转盘直径或者改善转盘表面拓扑结构等途径实现。

参考文献

- [1] CHIANG Chia-ying, CHANG Ming-hui, LIU Hwai-shen, et al. Process intensification in the production of photocatalysts for solar hydrogen generation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(14): 5 207-5 215.
- [2] MASTERS K. Drying of Droplets Sprays[M]//MASTERS K. Spray Drying Handbook. Longman Scientific and Technical. New York: John Wiley & Sons Inc., 1988: 298-342.
- [3] 阎维平, 叶学民, 李洪涛. 液体薄膜流的流动和传热特性[J]. 华北电力大学学报, 2005, 32(1): 59-65.
- [4] AHMED M, YOUSSEF M S. Characteristics of mean droplet size produced by spinning disk atomizers[J]. Journal of Fluid Engineering, 2012, 134(7): 1-9.
- [5] AHMED M, YOUSSEF M S. Influence of spinning cup and disk atomizer configurations on droplet size and velocity characteristics[J]. Chemical Engineering Science, 2014, 107(14): 149-157.
- [6] 王东祥, 凌祥, 彭浩, 等. 转盘表面黏性薄液膜稳态流动特性数值模拟[J]. 化工学报, 2017, 68(6): 2 321-2 327.
- [7] WANG Dong-xiang, LING Xiang, PENG Hao. Theoretical analysis of free-surface film flow on the rotary granulating disk in waste heat recovery process of molten slag[J]. Applied Thermal Engineering, 2014, 63(1): 387-395.
- [8] 王东祥, 凌祥, 彭浩, 等. 转盘边缘黏性薄液膜不同破碎模式临界转变特性[J]. 化工学报, 2017, 68(11): 4 121-4 128.
- [9] TAYLOR G I. The instability of liquid surfaces when accelerated in a direction perpendicular to their planes[J]. P Roy Soc A-Math Phys, 1950, 201(1 065): 192-196.
- [10] WANG Dong-xiang, LING Xiang, PENG Hao. Experimental investigation of ligament formation dynamics of thin viscous liquid film at spinning disk edge[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(34): 9 267-9 275.
- [11] KAMIYA T. Analysis of the ligament-type disintegration of thin liquid film at the edge of a rotating disk[J]. J Chem Eng Jpn, 1972, 5(4): 391-396.
- [12] KAMIYA T, KAYANO A. Disintegration of viscous fluid in the ligament state purged from a rotating disk[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1971, 4(4): 364-369.
- [13] WANG Dong-xiang, LING Xiang, PENG Hao. Simulation of ligament mode breakup of molten slag by spinning disk in the dry granulation process[J]. Applied Thermal Engineering, 2015, 84: 437-447.
- [14] FROST A R. Rotary atomization in the ligament formation mode[J]. Journal of Agricultural Engineering Research, 1981, 26(1): 63-78.
- [15] SHINJO J, UMEMURA A. Simulation of liquid jet primary breakup: dynamics of ligament and droplet formation[J]. Int J Multiphase Flow, 2011(36): 513-532.
- [16] WEBER C. On the disruption of liquid jet[J]. J Appl Math Mech, 1931(2): 136-159.
- [17] JOSEPH D D, BEAVERS G S, FUNADA T. Rayleigh-Taylor instability of viscoelastic drops at high weber numbers[J]. J Fluid Mech, 2002(453): 109-132.
- [18] QUAN S P. Simulations of multiphase flows with multiple length scales using moving mesh interface tracking with adaptive meshing[J]. J Comput Phys, 2011(230): 5 430-5 448.
- [19] SRINIVASAN V, SALAZAR A J, SAITO K. Modeling the disintegration of modulated liquid jets using volume-of-fluid (VOF) methodology[J]. Appl Math Model, 2011(35): 3 710-3 730.
- [20] DELTEIL J, VINCENT S, ERRIGUIBLE A, et al. Numerical investigations in rayleigh breakup of round liquid jets with VOF methods[J]. Comput Fluids, 2011(50): 10-23.

(上接第 48 页)

- [7] BAKER R R. Smoke chemistry [M]// DAVIS D Layten, NIELSEN Mark T. Tobacco: production, chemistry and technology. Malden: Blackwell Science, 1999: 398-439.
- [8] LIU C, FENG S, HEEMST J V, et al. New insights into the formation of volatile compounds in mainstream cigarette smoke[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2010, 396: 1 817-1 830.
- [9] MURAMATSU M. Studies on the transport phenomena in naturally smouldering cigarettes[J]. Science Papers Central Research Institute Japan Tobacco Salt Monopoly Corp, 1981, 123: 9-77.
- [10] 吴添文, 毛文斌, 李巧灵, 等. 卷烟燃吸时苯酚释放的深入研究[J]. 广东化工, 2018, 45(19): 59-63.