

钾钠含量对卷烟纸热分析参数及烟气常规成分的影响



作者简介：郑丰先生，工程师；主要从事卷烟材料的设计与研究。

郑丰 汪华 项磊 孔俊 胡永华*
(安徽中烟工业有限责任公司技术中心, 安徽合肥, 230088)

摘要：为研究钾钠含量对卷烟纸热分析参数和烟气常规成分的影响，采用同步热分析仪获得了7种钾离子、钠离子含量不同的卷烟纸在氧化气氛中各失重阶段的热分析参数，并对其卷烟主流烟气中的常规成分进行了测量。结果表明，卷烟纸的热分解主要包括吸附水蒸发、纤维素热氧化分解、焦炭燃烧和碳酸钙分解等4个热失重过程；在卷烟纸中的柠檬酸根离子含量为0.74%~1.99%和钾钠离子总量为0.38%~0.99%范围内，卷烟纸中钾离子、钠离子含量的增加对主流烟气中水分无明显的影响，但其含量的增加会使总粒相物、烟碱、焦油和CO的释放量分别下降约0.91、0.14、1.0和1.7 mg/支。

关键词：钾钠含量；卷烟纸；热分析参数；主流烟气；常规成分

中图分类号：TS7；TS411.2 **文献标识码：**A **DOI：**10.11980/j.issn.0254-508X.2019.10.004

Effects of Potassium and Sodium Content on Thermal Analysis Parameters of Cigarette Paper and Routine Smoke Components

ZHENG Feng WANG Hua XIANG Lei KONG Jun HU Yonghua*

(Center of Technology, China Tobacco Anhui Industrial Co., Ltd., Hefei, Anhui Province, 230088)

(*E-mail: huyh@mail.ustc.edu.cn)

Abstract: In order to study the effect of potassium and sodium content on the thermal analysis parameters of cigarette paper and the routine components in mainstream cigarette smoke, seven kinds of cigarette papers with different potassium and sodium content were analyzed by TG/DSC in oxidizing atmosphere, and thermal analysis parameters at different weight lossing stages were obtained. At the same time, the routine components in mainstream smoke of the cigarettes were made from the above cigarette paper were measured. The results showed that the weight lossing processes of the cigarette papers could be subdivided into four distinct stages, i. e. the loss of adsorbed water, the thermal oxidative degradation of the cellulose, the combustion of coke and the decomposition of calcium carbonate. Within the range of 0.74%~1.99% citrate ion and 0.38%~0.99% potassium and sodium ions, the change of potassium and sodium ions content in cigarette paper had no obvious effect on moisture in mainstream smoke, but the increase of their content could lead to the decrease of TPM (total particle material), nicotine, tar and CO by about 0.91, 0.14, 1.0 and 1.7 mg/cigarette, respectively.

Key words: potassium and sodium content; cigarette paper; thermal analysis parameter; mainstream cigarette smoke; routine component

卷烟纸作为卷烟的重要辅助材料，虽然在常规卷烟中仅约占烟支总质量的5%，但是由于其直接参与燃烧，影响卷烟的燃烧状态，因而会对卷烟烟气化学成分的释放有较大的影响^[1-2]。与组成复杂的烟草原料相比，卷烟纸主要由约60%~70%的纤维素、30%~40%的碳酸钙和1%~5%的助燃剂等组成^[3]。在卷烟纸中添加助燃剂是调节卷烟燃烧过程、提高卷烟品质的有效方法；助燃剂的种类主要包括有机酸和无机酸的钾钠盐，其中柠檬酸钾和柠檬酸钠是常用助燃剂。目

前，对卷烟纸助燃剂对烟气化学成分影响的研究较多^[4-6]，而有关助燃剂主要影响卷烟纸燃烧的哪些性能参数，进而影响烟气化学成分的关联性分析研究的报道则较为鲜见。

热重/差示扫描热量(TG/DSC)分析，可以在程

收稿日期:2019-07-02(修改稿)

基金项目:安徽中烟工业有限责任公司科技计划项目(2017041; 2017044)。

*通信作者:胡永华,博士,高级工程师;主要从事烟草化学研究。

序温度控制下获得待分析物的质量和热量随反应温度变化的关系,已经成为研究烟草原料、卷烟纸和其他生物质材料燃烧和热解过程的有效技术手段^[7-8]。本研究利用TG/DSC分析法研究了卷烟纸中钾钠含量对其热分析参数的影响,考察了热分析参数与主流烟气常规化学成分的关系,旨在获得钾钠助燃剂对卷烟纸的宏观燃烧性能参数和烟气常规成分影响的基本实验数据,为卷烟纸的设计提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料和仪器

(1) 材料: 卷烟纸样品共7种(民丰特种纸业股份有限公司提供), 卷烟纸的纤维含量设计值均为60%, 助燃剂均为柠檬酸钾和柠檬酸钠, 且定量、透气度和填料含量基本相同, 但钾钠含量不同。表1列出了7种卷烟纸的物理和化学参数的实测结果, 其中柠檬酸根离子含量为0.74%~1.99%、钾钠离子总量为0.38%~0.99%。

(2) 仪器: Netzsch STA 449C同步热分析仪(德国Netzsch公司); 氧化铝坩埚(德国Netzsch公司); CP224S电子天平(感量0.0001 g, 德国Satorius公司)。

1.2 样品的热重分析

将卷烟纸剪成细小纸片(约1 mm²), 称取约10 mg的纸样碎片置于氧化铝坩埚中, 放入同步热分析仪中进行热重和差示扫描量热分析。分析条件: 载气为9:1的氮氧混合气, 总流量保持为50 mL/min; 升温速率为20 °C/min, 温度范围从30°C升至800°C; 为消除系统误差, 保证实验结果的精确性, 在每次样品测试之前做一个相同条件的基线校准。

1.3 卷烟主流烟气常规化学成分的测定

将7种卷烟纸样品在某24.4 mm圆周卷烟品牌上分别进行卷烟。测量前, 先将卷烟和剑桥滤片在相对

温度和湿度分别为(22±1)°C和(60±3)%的环境中平衡48 h。卷烟抽吸和主流烟气中总颗粒物、焦油、水分、烟碱和CO的测定均按照相应的国家标准进行。表2列出了7种卷烟样品(编号与对应的卷烟纸相同)常规化学成分的分析结果。

2 结果与讨论

2.1 热分析结果

图1为1#卷烟纸样品的热重(TG)、微分热重(DTG)和相应的差示扫描量热(DSC)曲线。从图1中的DTG和DSC曲线可知, 在实验温度范围内, 随着热解温度的不断升高, 样品的热解主要经历了4个质量损失阶段, 这一观察结果与文献^[8-9]中在相近实验条件下的研究结果相一致。本研究中的其他卷烟纸样品的TG-DTG-DSC曲线与图1相类似, 差异主要体现在不同样品各质量损失阶段的起始温度、终止温度、峰值温度、质量变化和热释放量有所不同。图1显示, 样品的第I质量损失阶段发生在30°C至大约174°C(T_{p1})之间, 最大质量损失速率下的峰值温度(T_{p1})大约为63°C, 质量损失大约为3.9%, 这一质量损失过程主要是由于卷烟纸中吸附水的蒸发所导致的; 第II质量损失阶段发生在大约174°C(T_{p1})~374°C(T_c)之间, T_{p2} 约为317°C, 其质量损失率大约为44.9%, 这一质量损失过程主要由于卷烟纸中纤维素热氧化分解而引起的; 第III质量损失阶段发生在大约374°C(T_c)~504°C(T_d)之间, 主要发生的是焦炭的燃烧反应, 其 T_{p3} 约为411°C, 样品的质量损失率约为17.0%; 第IV质量损失阶段发生在约504~800°C之间, 质量的损失约为14.2%, 主要归因于碳酸钙的热分解。表3列出7种卷烟纸样品在不同质量损失阶段的起始温度、终止温度、峰值温度和温度变化情况。分析表3中的数据可以发现, 各卷烟纸样品在第II和第III阶段的质量损失率均接近于60%, 与卷

表1 各卷烟纸样品的物理和化学参数实测结果

样品编号	透气度/CU	定量/g·m ⁻²	碳酸钙含量/%	柠檬酸根离子含量/%	钾离子含量/%	钠离子含量/%	钾钠离子总量/%
1#	62	29.1	30.0	0.74	0.24	0.14	0.38
2#	63	29.8	29.7	1.10	0.40	0.20	0.60
3#	58	28.9	31.0	1.87	0.53	0.39	0.92
4#	67	29.1	32.0	1.43	0.52	0.22	0.74
5#	59	29.7	30.8	1.45	0.40	0.30	0.70
6#	62	29.1	30.5	1.26	0.66	0.16	0.82
7#	60	29.5	31.6	1.99	0.75	0.24	0.99

表2 各卷烟烟气常规化学成分的分析结果

样品编号	总粒相物	烟碱	水分	焦油	mg/支
					CO
1#	16.91	1.47	2.37	13.07	12.8
2#	16.10	1.39	2.32	12.38	12.0
3#	15.67	1.33	1.98	12.35	11.5
4#	16.23	1.37	2.46	12.40	11.6
5#	15.82	1.34	2.07	12.41	11.8
6#	15.64	1.32	2.11	12.21	11.5
7#	16.00	1.33	2.59	12.07	11.1

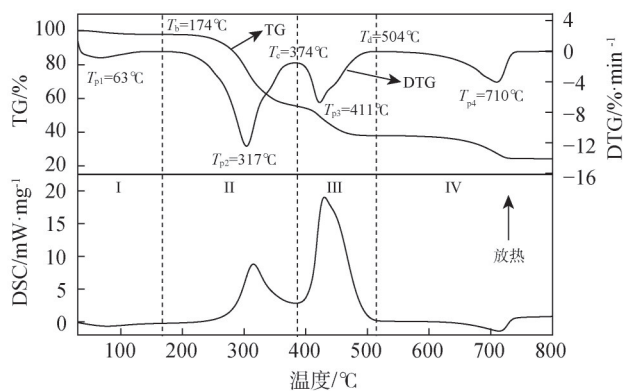


图1 1#卷烟纸的TG-DTG-DSC曲线

表3 各卷烟纸不同质量损失阶段的起始温度、终止温度、峰值温度和重量变化

样品编号	起始和终止温度/°C			峰值温度/°C				质量损失率/%			
	T_b	T_c	T_d	T_{p1}	T_{p2}	T_{p3}	T_{p4}	M_I	M_{II}	M_{III}	M_{IV}
1#	173.6	373.7	503.7	62.6	317.4	411.0	709.5	3.9	44.9	17.0	14.2
2#	157.4	382.6	520.4	62.3	309.0	425.6	703.2	3.2	44.2	18.0	13.9
3#	169.2	374.7	512.8	61.2	304.4	410.7	698.5	3.3	41.6	19.9	13.7
4#	179.3	382.2	516.0	61.6	298.9	410.2	702.8	3.6	43.5	17.6	14.1
5#	174.5	386.3	508.6	58.5	299.2	413.5	695.0	3.5	45.1	17.8	13.7
6#	172.4	382.6	517.1	61.9	300.3	412.0	702.4	3.8	44.6	18.5	13.3
7#	165.6	376.3	508.9	58.3	291.1	406.8	703.9	3.2	42.0	17.5	14.8

烟纸样品中纤维含量设计值相符，是卷烟纸热氧化分解的主反应区，这一观察结果与文献中报道的结论相一致^[8]。

图1中DSC曲线向上的峰为放热过程，向下的峰为吸热过程。从图1中可知，在卷烟纸的热质量损失过程中，第I、IV两阶段为吸热反应，而第II、III两阶段为放热反应。由于第I阶段的热效应较低，通过峰面积积分求取的热量值(Q)误差较大，因此本研究仅求取第II、III、IV三个阶段的Q值，结果列于表4中。

表4 各卷烟纸样品在水分蒸发后各质量损失阶段的Q值

样品编号	J/g		
	Q_{II}	Q_{III}	Q_{IV}
1#	458.9	1389.5	-187.6
2#	807.8	2108.5	-167.3
3#	782.7	2959.0	-133.2
4#	647.1	2084.5	-79.1
5#	747.4	2305.5	-141.0
6#	862.4	2559.0	-119.0
7#	858.8	2540.0	-215.0

2.2 钾钠含量对卷烟纸热分析参数影响的相关性

为了探讨钾钠离子含量对卷烟纸热分析参数的影响，将表1中各卷烟纸的钾离子、钠离子含量和钾钠离子总量与表3中各卷烟纸的TG分析参数，以及表4中各卷烟纸的DSC分析参数分别进行线性回归，结果如表5所示。表5中的相关性符号“+”表示线性回归方程 $y = ax + b$ 中a为正值，即两个拟合参数之间正相关，相关性符号“-”表示a为负值，即两个拟合参数之间负相关。从表5中列出相关系数 R^2 可以发现：(1)对于TG分析参数，除了钾离子含量和钾钠离子总量与纤维素热氧化分解阶段的最大热失重峰值温度(T_{p2})之间呈现出一定的相关性外(R^2 大于0.7248)，钾离子、钠离子含量和钾钠离子总量与其余的各TG分析参数之间均无明显的相关性；(2)对于DSC分析参数，除了钾钠离子总量与第III热失重阶段，即焦炭燃烧阶段的热释放量具有明显的相关性外($R^2 = 0.8271$)，钾离子、钠离子含量和钾钠离子总量与其余的各热释放量之间也均无明显的相关性。上述实验结果显示，钾离子和钠离子的引入主要对第II和第III热失重阶段，即卷烟纸燃烧的主反应区产生影响。另外，从相关性符号看，钾离子含量和钾钠离子

表5 钾离子、钠离子含量和钾钠离子总量与各热分析参数间的线性拟合关系

拟合参数	相关性符号	R^2	拟合参数	相关性符号	R^2	拟合参数	相关性符号	R^2
钠- T_b	-	0.0004	钾- T_b	-	0.1951	钾钠- T_b	-	0.0075
钠- T_c	-	0.0036	钾- T_c	+	0.0006	钾钠- T_c	-	0.0002
钠- T_d	-	0.0004	钾- T_d	+	0.0911	钾钠- T_d	+	0.0596
钠- T_{p1}	+	0.2084	钾- T_{p1}	-	0.1951	钾钠- T_{p1}	-	0.3156
钠- T_{p2}	-	0.1043	钾- T_{p2}	-	0.7294	钾钠- T_{p2}	-	0.7248
钠- T_{p3}	-	0.0249	钾- T_{p3}	-	0.1808	钾钠- T_{p3}	-	0.1786
钠- T_{p4}	-	0.5836	钾- T_{p4}	-	0.0388	钾钠- T_{p4}	-	0.2360
钠- M_I	-	0.3313	钾- M_I	-	0.1298	钾钠- M_I	-	0.2953
钠- M_{II}	-	0.3681	钾- M_{II}	-	0.3459	钾钠- M_{II}	-	0.5588
钠- M_{III}	+	0.4985	钾- M_{III}	+	0.086	钾钠- M_{III}	+	0.2939
钠- M_{IV}	-	0.0115	钾- M_{IV}	+	0.0198	钾钠- M_{IV}	+	0.0053
钠- Q_{II}	+	0.1076	钾- Q_{II}	+	0.5989	钾钠- Q_{II}	+	0.6183
钠- Q_{III}	+	0.5020	钾- Q_{III}	+	0.5333	钾钠- Q_{III}	+	0.8271
钠- Q_{IV}	+	0.0894	钾- Q_{IV}	-	0.0006	钾钠- Q_{IV}	+	0.0109

总量与 T_{p2} 之间负相关，钾钠离子总量与 Q_{III} 之间正相关，表明随钾离子、钠离子含量的增加， T_{p2} 会向低温区移动，而且主反应区的释放出的热量会增加，从而加速了卷烟纸的热解和燃烧。

2.3 钾钠含量对烟气常规成分影响的相关性

表6列出了各卷烟纸的钾离子、钠离子含量和钾钠离子总量分别与各卷烟的总粒相物 (TPM)、烟碱、水分、焦油和CO等烟气常规成分之间的线性拟合关系。从表6中可以看出，钠离子含量与上述5种常规成分之间的线性拟合相关系数均小于等于0.3330，即无明显的相关性；钾离子含量与烟碱之间呈现出了一定的相关性，尤其是与焦油和CO之间呈现出了较为明显的相关性；而钾钠总量则与TPM之间具有一定的相关性，与烟碱和焦油之间呈现出了较为明显的相关性，尤其是与CO之间具有良好的相关性。根据相关性符号，钾离子含量和钾钠离子总量均与TPM、烟碱、焦油和CO负相关，即随卷烟纸中钾离子含量

和钾钠离子总量的增加，卷烟主流烟气常规成分中除水分外，其余成分的释放量均会下降。结合表1、表2可知，在柠檬酸根离子含量为0.74%~1.99%和钾钠离子总量为0.38%~0.99%范围内，钾钠含量的增加导致TPM、烟碱、焦油和CO的释放量分别下降约0.91、0.14、1.0和1.7mg/支。

2.4 热分析参数对烟气常规成分影响的相关性

将表3和表4中各卷烟纸的热分析参数分别与表2中各卷烟的烟气常规化学成分进行线性回归，结果发现， T_{p2} 、 Q_{II} 和 Q_{III} 与除水分外的常规成分之间均具有一定的相关性。表7列出了 T_{p2} 、 Q_{II} 和 Q_{III} 与烟气常规成分间的线性拟合关系。从表7中可以发现，水分与上述3种热分析参数之间均无相关性； T_{p2} 与烟碱、焦油，尤其是与CO之间具有较好的相关性； Q_{II} 和 Q_{III} 则与TPM、烟碱、焦油和CO之间均具有较好的相关性。另外，表7中 T_{p2} 与TPM、烟碱、焦油和CO均正相关；而 Q_{II} 和 Q_{III} 与TPM、烟碱、焦油和CO均负相

表6 钾离子、钠离子含量和钾钠离子总量与烟气常规成分间的线性拟合关系

拟合参数	相关性符号	R^2	拟合参数	相关性符号	R^2	拟合参数	相关性符号	R^2
钠-TPM	-	0.3330	钾-TPM	-	0.4208	钾钠-TPM	-	0.6175
钠-烟碱	-	0.2945	钾-烟碱	-	0.6466	钾钠-烟碱	-	0.8130
钠-水分	-	0.2509	钾-水分	+	0.0287	钾钠-水分	-	0.0046
钠-焦油	-	0.1258	钾-焦油	-	0.7864	钾钠-焦油	-	0.7958
钠-CO	-	0.2083	钾-CO	-	0.8566	钾钠-CO	-	0.9356

表7 热分析参数 T_{p2} 、 Q_{II} 和 Q_{III} 与烟气常规成分间的线性拟合关系

拟合参数	相关性符号	R^2	拟合参数	相关性符号	R^2	拟合参数	相关性符号	R^2
T_{p2} -TPM	+	0.4015	Q_{II} -TPM	-	0.7717	Q_{III} -TPM	-	0.8627
T_{p2} -烟碱	+	0.7022	Q_{II} -烟碱	-	0.7436	Q_{III} -烟碱	-	0.8387
T_{p2} -水分	-	0.0338	Q_{II} -水分	-	0.0381	Q_{III} -水分	-	0.1976
T_{p2} -焦油	+	0.7577	Q_{II} -焦油	-	0.8778	Q_{III} -焦油	-	0.6737
T_{p2} -CO	+	0.8604	Q_{II} -CO	-	0.6885	Q_{III} -CO	-	0.7168

关,表明随着 T_{p2} 向低温移动和主反应区热释放量的增加,上述4种常规烟气成分均会下降。上述分析结果表明,钾钠离子对主流烟气常规成分的影响,可能主要是由于钾离子和钠离子的介入,尤其是钾离子的介入,导致了卷烟纸的热失重过程中 T_{p2} 、 Q_{II} 和 Q_{III} 等参数的改变而引起的。

3 结论

为研究钾钠含量对卷烟纸分析参数和烟气常规成分的影响,采用同步热分析仪获得了不同钾离子、钠离子含量的卷烟纸在氧化气氛中各失重阶段的热分析参数,并对其卷烟主流烟气中的常规成分进行了检测。

3.1 卷烟纸的热分解主要包括吸附水蒸发、纤维素热氧化分解、焦碳燃烧和碳酸钙的分解等4个热失重过程,其中纤维素热氧化分解和焦碳燃烧是热分解的主反应区,卷烟纸中钾离子和钠离子含量的改变主要对主反应区产生影响。

3.2 卷烟纸中钾离子、钠离子含量的增加对卷烟主流烟气中水分无明显影响,但能够导致总粒相物、烟碱、焦油和CO释放量降低,即在柠檬酸根离子含量为0.74%~1.99%和钾钠离子总量为0.38%~0.99%范围内,钾钠含量的增加使总粒相物、烟碱、焦油和CO的释放量分别下降约0.91、0.14、1.0和1.7 mg/支;而且钾离子含量和钾钠离子总量与烟碱、焦油和CO的释放量之间具有较明显的相关性,其降低原因可能主要是由于钾离子、钠离子的介入,尤其是钾离子的介入,导致了卷烟纸在纤维素热氧化分解阶段的最大热失重峰值温度降低,以及主反应区的热释放量增加而引起的。

参考文献

[1] ZHANG Ying, ZHAN Jianbo, MIAO Mingming, et al. Evaluation and Analysis of Ash Condensation Performance of Cigarette Paper [J]. China Pulp & Paper, 2017, 36(7): 44.

张莹,詹建波,缪明明,等.卷烟纸对卷烟凝灰性能的影响分析[J].中国造纸,2017,36(7):44.

[2] LU Xinbo, DAI Lu, ZHANG Bo, et al. Research Progress in Cigarette Paper Technology [J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2018, 33(2): 65.

卢昕博,戴路,张博,等.卷烟纸技术研究进展[J].中国造纸学报,2018,33(2):65.

[3] Zhao Deqing, Dai Ya, Chen Kefu, et al. Effect of potassium inorganic and organic salts on the pyrolysis kinetics of cigarette paper [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2013, 102: 114.

[4] BAI Xueping, HUANG Chaozhang, ZHANG Jianping, et al. Effect of Cigarette Paper on Ammonia Content in Mainstream Smoke [J]. China Pulp & Paper, 2010, 29(12): 27.

白雪平,黄朝章,张建平,等.卷烟纸特性对卷烟主流烟气中氨含量的影响[J].中国造纸,2010,29(12):27.

[5] Yu Tingting, Zhan Jianbo, Cheng Liang, et al. Effect of Cigarette Paper on Ammonia Content in Mainstream Smoke [J]. Chemical Engineering Design Communications, 2016, 42(10): 79.

余婷婷,詹建波,程量,等.卷烟纸助燃剂用量对烟气常规指标的影响[J].化工设计通讯,2016,42(10):79.

[6] LI Jinfeng, XIANG Nengjun, LI Chun, et al. The Influence of Combustion-supporting Additives in Cigarette Paper on the Harmful Chemicals in Mainstream Smoke of the Cigarette [J]. China Pulp & Paper, 2012, 31(6): 32.

李劲峰,向能军,李春,等.卷烟纸助燃剂含量对卷烟烟气有害物质的影响[J].中国造纸,2012,31(6):32.

[7] LIU Zhibua, HE Pei, LIU Chunbo, et al. Effect of Low Ignition Propensity Cigarette Papers on Pyrolysis of Blended and Virginia Cigarettes [J]. China Pulp & Paper, 2012, 31(5): 29.

刘志华,何沛,刘春波,等.低引燃倾向卷烟纸在混合型 and 烤烟型卷烟中热分解产物研究[J].中国造纸,2012,31(5):29.

[8] Li Huirong, Liu Yi, Li Dan, et al. Effect of combustion improver on combustion behavior of cigarette paper by simultaneous TG/DSC detection [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2010, 28: 1322.

[9] Zhou Shun, Wang Chenghui, Xu Yingbo, et al. The pyrolysis of cigarette paper under the conditions that simulate cigarette smouldering and puffing [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2011, 104: 1097. CPP

(责任编辑:常青)