

学校编码: 10384
学号: 20620141151428

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

廈門大學

碩 士 学 位 论 文

**热重联合热解燃烧平台研究烟气中 CO、
Bap、NNK 和苯酚的释放**

**Study on the release of CO, Bap, NNK and phenol in
cigarette smoke by thermogravimetry and pyrolysis
combustion platform**

胡泽君

指导教师姓名: 陈晓东 教授
企业导师姓名: 李巧灵 工程师
企业导师单位: 福建中烟技术中心
专业名称: 化学工程
论文提交日期: 2017年04月
论文答辩时间: 2017年05月
学位授予日期: 2017年06月

答辩委员会主席: _____
评 阅 人: _____

2017年06月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（）课题（组）的研究成果，获得（）课题（组）经费或实验室的资助，在（）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此声明内容的，可以不作特别说明。）

声明人（签字）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇报出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签字）：

年 月 日

摘要

随着世界反吸烟运动呼声的高涨以及人们对健康问题的日益关注,烟草消费者对卷烟质量及安全性提出了更高的要求。进行烟气中有害成分的研究对提高卷烟制品的质量和商业价值具有重要意义。烟草科技工作者应该在创造烟草低危害品牌和构建烟草减害技术体系的基础上,逐步确立主流烟气中有害成分释放量和减害核心技术方面的优势,为建立适应中式卷烟发展及新型加热非燃烧型烟草制品的开发提供理论基础和技术支撑。

本文利用热重联合快速热解燃烧实验平台,对卷烟烟气中有害成分 CO、苯并芘(Bap)、4-(N-甲基-N-亚硝胺)-1-(3-吡啶基)-丁酮(NNK)和苯酚的释放进行了研究。利用热重实验将烟草划分为四个主要的组分,即易挥发组分、半纤维素、纤维素和木质素,并得到不同组分的含量以及分解区间,形成一套标准方法;同时利用自行研制的适合大量烟草快速热解燃烧的实验平台控制反应温度和停留时间,研究烟气中有害成分在各个温度段的释放情况,并与四个组分的分解区间进行紧密联系,找到烟草组分对烟气中有害成分 CO、Bap、NNK 和苯酚的贡献情况及数学关系,最终建立通过热重实验即可预测出烟气中有害成分释放量的方法。

研究表明:不同气氛下 CO 主要生成的热解温度均是 300 °C 左右,氧浓度的升高会促进热解过程中 CO 的生成,烟气中 CO 释放量与木质素和焦炭的质量损失总量有很好的数学关系;在空气气氛中,Bap 主要在 200~400 °C 生成,在氮气气氛中热解时,Bap 的主要生成区间是在 300~500 °C,不同气氛下,Bap 的生成量没有显著差别,烟气中 Bap 释放量与此温度区间内纤维素和木质素的质量损失总量有很好的线性相关关系;在空气中热解燃烧时,NNK 的主要生成区间是 150~250 °C,氧气的存在极大地促进了热解过程中 NNK 的生成,烟气中的 NNK 除了小部分来自烟丝中的迁移,大部分是在烟丝热解燃烧氧化过程所产生的;易挥发组分中的还原物质对 NNK 的生成有抑制效果,烟草热解燃烧释放的 NNK 量与其烟碱及还原糖含量之间有很好的数学关系,硝酸盐和亚硝酸盐均能促进烟草热解燃烧 NNK 的生成,而添加抗氧化剂能很好的抑制 NNK 的生成;

烟草在氮气气氛中热解时，苯酚主要在 200~400 °C 温度区间内生成，其生成量与 200~400 °C 温度段内烟丝样品热解时半纤维素、纤维素和木质素的质量损失总量有很好的数学关系。以上的数学关系可以间接预测相应成分在卷烟燃烧过程中对各有害物质释放量的贡献，验证实验结果表明，该方法具有可行性。由于无需对各有害物质的前体物进行提取和测定，因此本方法具有更好的应用前景。

关键词：热解燃烧；一氧化碳；苯并芘；亚硝胺；苯酚

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

With the rising voice of anti-smoking campaigns in the world and the growing concern about health problems, tobacco consumers have put higher demands on cigarette safety. Study of harmful components in flue gas has very important significance to improve the quality of cigarette products and commercial value. Tobacco science and technology workers should be in the construction of tobacco harm reduction technology system and the creation of tobacco brand on the basis of low hazard, and gradually establish the release of harmful components and harm reduction core technology of the mainstream cigarette smoke advantages, to provide the theoretical basis and technical support for the development of the development of Chinese-style cigarettes and new non-combustion tobacco products.

In this paper, the release of harmful components CO, Bap, NNK and phenol in cigarette smoke was studied by means of thermogravimetric and rapid pyrolysis combustion experiment platform. In this study, tobacco was divided into four main components, namely, volatile components, hemicellulose, cellulose and lignin by thermogravimetric experiment, to find the contents of different components and the decomposition range and form a set of standard methods. At the same time, the reaction temperature and residence time were controlled by the self-developed experimental platform suitable for rapid pyrolysis of tobacco, to the release of harmful components in flue gas at each temperature, and compared with four main components decomposition of the decomposition of the interval to find the tobacco components on the harmful components of flue gas CO, Bap, NNK and phenol contribution and mathematical relationship, finally established by thermogravimetric method experimentation predicted emissions of harmful components in flue gas.

The results showed that the pyrolysis temperature in different atmospheres CO mainly generated is about 300 °C, the increase of oxygen concentration can promote the formation of pyrolysis of CO in flue gas, the release amount of CO and the total

mass loss of coke and lignin have good mathematical relationship; In the air, Bap mainly formed at 200~400 °C, pyrolysis in a nitrogen , the main generation interval Bap is at 300~500 °C, under different atmosphere, no significant differences in the amount of Bap in the flue gas, the release amount of Bap and the total mass loss of cellulose and lignin has a good linear relationship; In the pyrolysis of air, the main generation interval of NNK is 150~250 °C. The existence of oxygen greatly promotes the formation of NNK during the pyrolysis process. The NNK in the flue gas is partly from the migration of tobacco, and the amount of NNK released from the pyrolysis of tobacco pyrolysis has a good mathematical relationship with the content of nicotine and reducing sugar. Nitrates and nitrites can promote the pyrolysis of tobacco NNK production, and add antioxidants can inhibit the formation of NNK; Tobacco pyrolysis in a nitrogen atmosphere, the main production of phenol is interval at 200~400 °C, phenol production and 200~400 °C the temperature range of tobacco samples pyrolysis mass loss amount of hemicellulose, cellulose and lignin have good mathematical relationship. The mathematical relationship can indirectly predict the contribution of the corresponding components to the release of harmful substances in the process of cigarette combustion. Because it is not necessary to extract and determine the precursors of harmful substances, this method has a better application prospect.

Key Words: Pyrolysis combustion; CO; Bap; NNK; Phenol

目 录

第一章 绪论	1
1.1 本课题研究的背景和意义	1
1.2 烟气的形成	2
1.2.1 烟气的形成过程	2
1.2.2 烟气的组成	4
1.2.3 烟气中主要的有害物质	5
1.3 国内外同类研究现状与发展趋势	6
1.4 本论文的研究目的和实验方案	7
第二章 实验部分	9
2.1 主要实验试剂及仪器	9
2.1.1 实验试剂与原料	9
2.1.2 主要仪器设备	10
2.1.3 热解燃烧实验平台	11
2.2 实验操作	11
2.2.1 热重实验	11
2.2.2 热解实验	13
2.2.3 分析实验	14
2.2.4 验证实验	16
第三章 烟气中 CO、Bap、NNK 和苯酚的释放研究	17
3.1 热重联合热解燃烧平台对烟气中苯酚的研究	17

3.1.1 烟草热失重质量损失与烟气中苯酚释放关系方法的确定.....	17
3.1.2 烟草在 N ₂ 气氛中不同温度段热解生成的苯酚量.....	19
3.1.3 不同温度段烟草热失重质量损失.....	20
3.1.4 烟草热失重质量损失与热解苯酚生成量的数学关系.....	26
3.1.5 苯酚小结.....	26
3.2 热重联合热解燃烧平台对烟气中 Bap 的研究.....	27
3.2.1 烟丝在不同气氛中直接升温至不同温度热解生成 Bap.....	27
3.2.2 烟丝在不同气氛中程序升温热解生成 Bap.....	28
3.2.3 烟丝 300~500 °C 温度段热失重质量损失.....	29
3.2.4 烟丝在 N ₂ 中直接升温热解燃烧生成 Bap.....	30
3.2.5 烟丝热失重质量损失与 Bap 生成的数学关系.....	30
3.2.6 Bap 小结.....	31
3.3 热重联合热解燃烧平台对烟气中 CO 的研究.....	32
3.3.1 烟丝在不同气氛中程序升温生成 CO.....	32
3.3.2 烟丝在不同气氛中在热解燃烧实验平台上直接升温生成 CO.....	37
3.3.3 烟气中 CO 的释放随温度和氧浓度变化的关系.....	40
3.3.4 烟丝慢速热解时木质素与焦炭质量损失.....	40
3.3.5 烟丝在空气中直接升温热解燃烧生成 CO.....	41
3.3.6 烟丝热失重质量损失与 CO 生成的数学关系.....	42
3.3.7 CO 小结.....	43
3.4 热重联合热解燃烧平台对烟气中 NNK 的研究.....	44
3.4.1 NNK 生成的主要温度区间.....	45
3.4.2 烟叶及烟气中 NNK 的比较.....	47
3.4.3 不同烟丝热重表现形式及与空气下热解燃烧 NNK 生成量的关系.....	48

3.4.4 烟丝化学成分与空气下热解燃烧 NNK 生成量的关系	50
3.4.5 硝酸盐与亚硝酸盐对烟丝热解燃烧释放 NNK 的影响	52
3.4.6 烟草和烟气中 NNK 形成的差异	53
3.4.7 还原性成分的添加对烟丝热解生成 NNK 的影响	54
3.4.8 NNK 小结	55
第四章 烟气中 CO、Bap、NNK 和苯酚的释放研究验证及应用	56
4.1 验证实验	56
4.1.1 烟丝热失重质量损失与苯酚生成的数学关系的验证	56
4.1.2 烟丝热失重质量损失与 Bap 生成的数学关系的验证	57
4.1.3 烟丝热失重质量损失与 CO 生成的数学关系的验证	57
4.1.4 烟丝中烟碱及还原糖含量与 NNK 生成的数学关系的验证	58
4.2 烟气中 CO、Bap、NNK 和苯酚的释放研究的应用	59
第五章 结论与建议	60
5.1 结论	60
5.2 建议	61
参考文献	62
硕士期间取得的科研成果	72
致谢	73

Table of Contents

Chapter 1 Introduction	1
1.1 Background and significance of this project	1
1.2 The formation of cigarette smoke	2
1.2.1 The formation process of cigarette smoke	2
1.2.2 The composition of cigarette smoke	4
1.2.3 The main harmful substances in the cigarette smoke	5
1.3 Similar researches status and development trend at home and abroad	6
1.4 Objectives and experiment scheme of this thesis	7
Chapter 2 Experiments	9
2.1 Main experimental reagents and instruments	9
2.1.1 Experimental reagents and materials	9
2.1.2 Main equipments.....	10
2.1.3 Pyrolysis combustion experimental platform	11
2.2 Experimental operation	11
2.2.1 Thermogravimetric experiments	11
2.2.2 Pyrolysis experiment.....	13
2.2.3 Analysis experiment.....	14
2.2.4 Verification experiment.....	16
Chapter 3 Study on the release of CO, Bap, NNK and phenol in flue gas	17

3.1 Study on the release of phenol in flue gas by thermogravimetric pyrolysis combustion platform	17
3.1.1 Determination of the relationship between the mass loss of tobacco and the release of phenol in flue gas.....	17
3.1.2 The amount of phenol produced by pyrolysis of tobacco at different temperature in N ₂	19
3.1.3 Loss of mass at different temperature in slow pyrolysis of cut tobacco	20
3.1.4 The relationship between weight loss and the phenol generation of tobacco	26
3.1.5 Conclusion of phenol	26
3.2 Study on the release of Bap in flue gas by thermogravimetric pyrolysis combustion platform	27
3.2.1 Direct heating of tobacco in different atmosphere to Bap	27
3.2.2 Programmed heating of tobacco in different atmosphere to Bap	28
3.2.3 Loss of mass at 300~500 °C in slow pyrolysis of cut tobacco.....	29
3.2.4 The direct pyrolysis of tobacco N ₂ to generate Bap.....	30
3.2.5 The relationship between weight loss and the Bap generation of tobacco ..	30
3.2.6 Conclusion of Bap.....	31
3.3 Study on the release of CO in flue gas by thermogravimetric pyrolysis combustion platform	32
3.3.1 Programmed heating of tobacco in different atmosphere to CO	32
3.3.2 Direct heating of tobacco in different atmosphere to CO	37
3.3.3 The relationship between the release of CO in flue gas with temperature and oxygen concentration	40
3.3.4 Mass loss of lignin and coke in slow pyrolysis of cut tobacco	40

3.3.5 The direct pyrolysis of tobacco in air to generate CO	41
3.3.6 The relationship between weight loss and the CO generation of tobacco ...	42
3.3.7 Conclusion of CO	43
3.4 Study on the release of NNK in flue gas by thermogravimetric pyrolysis combustion platform	44
3.4.1 The main temperature range of NNK generation.....	45
3.4.2 Comparison of NNK in tobacco leaf and flue gas	47
3.4.3 Thermogravimetric forms of different tobacco and their relationship with pyrolysis of NNK in the air.....	48
3.4.4 The relationship between chemical composition and the amount of NNK produced by pyrolysis in the air.....	50
3.4.5 Effects of nitrate and nitrite on the release of NNK from pyrolysis of tobacco	52
3.4.6 Difference of NNK formation in tobacco and flue gas.....	53
3.4.7 Effect of the addition of reducing components on the NNK formation of cut tobacco	54
3.4.8 Conclusion of NNK	55
Chapter 4 Verification and application of the research of the release of CO, Bap, NNK and phenol in flue gas.....	56
4.1 Verification experiment.....	56
4.1.1 Verification of the relationship between the mass loss and the phenol generation of tobacco.....	57
4.1.2 Verification of the relationship between the mass loss and the Bap generation of tobacco.....	57
4.1.3 Verification of the relationship between the mass loss and the CO	

generation of tobacco	58
4.1.4 Verification of the relationship between the chemical composition and the NNK generation of tobacco	56
4.2 Application of the research of the release of CO, Bap, NNK and phenol in flue gas	59
Chapter 5 Conclusions and recommendations.....	60
5.1 Conclusions	60
5.2 Recommendations	61
Reference.....	62
List of publications and patents.....	72
Acknowledgements	73

第一章 绪论

1.1 本课题研究的背景和意义

烟草发展至今已有数千年的历史，除能制成传统的卷烟、斗烟、旱烟、雪茄烟等供人吸食外，在医疗上还有多种用途。根据《全国中草药汇编》中的记载，烟草性温味甘，有毒，具备解毒、杀虫、消肿等功效，主治疗疮肿毒，白癣，头癣，秃疮，毒蛇咬伤等病症，还可用于项疽、风痰、背痛、鹤膝等病。正因如此，也导致了其迅速的传播，已经成为影响人类健康的重要因素之一。调查表明：全世界吸烟人数达到了 12 亿，我国吸烟人口接近 3.16 亿，且吸烟率呈上升趋势。烟草行业当前在我国国民经济中处于举足轻重的地位，为国家的财政税收贡献了很大的力量。数据显示，2013 年全年，全国卷烟销售量接近 5000 万箱，全年卷烟批发销售收入（含税）达到 1.25 万亿人民币，较上年增加近 1000 亿人民币。

截至 2013 年，我国卷烟行业已有 135 家企业达到了规模以上，各类品牌竞争异常激烈。从竞争形式层面上来讲，因为烟草产品具备的价格需求弹性小的特点，消费者的议价能力较低，竞争方式更多地体现在非价格的竞争，即产品品质、成本和品牌的竞争。因此，进行烟草烟气中有害成分释放情况的研究对提高卷烟制品的质量和提升卷烟产品的商业价值具有重要的意义，同时探究把握烟草烟气中有害成分在热解燃烧过程中的释放情况，还可为降焦减害及新型加热非燃烧型烟草制品的开发提供理论基础。目前烟草行业对有害成分的探究主要是在吸烟机上测得一个最终的结论，并不能对烟草热解燃烧过程中有害成分的释放进行剖析，因为在吸烟机上，无法对反应气氛、反应温度和反应时间等条件进行控制。

卷烟热解燃烧过程中，有 1/3 的烟气来自烟草组分的直接转移，有 2/3 的烟气来自热解燃烧反应，因此烟草组分与烟气组分必然存在着紧密的联系。本课题将首先利用热重实验将烟草按照分解温度划分为四个主要的组分，即易挥发组分、半纤维素、纤维素和木质素，通过热重实验还可以得到各个组分在对应温度段的质量损失；同时利用烟草快速热解燃烧实验平台控制反应温度和停留时间，研究烟草各组分热解燃烧后烟气中有害成分在各个温度段的释放情况，并与热重实验结果进行紧密联系，找到烟草组分对烟气中有害成分的贡献及数学关系，最终建

立通过热重实验即可预测出对应烟草热解燃烧后烟气中有害成分释放量的方法。这项研究是非常基础同时也是非常关键的，一旦烟草组分与烟气中有害成分的数学关系建立之后，今后对任何可能导致烟草组分发生变化的关键环节可以根据降焦减害的要求进行控制，比如烟草储存条件，加工工艺等方面。

另外，在低焦低害卷烟的配方设计上，行业内主要还是凭借经验进行调配，尚缺乏科学的指导，本课题将通过研究 18 种不同烟丝的热解燃烧特性和有害成分的释放情况，为低焦低害卷烟的配方设计提供科学依据。

1.2 烟气的形成

1.2.1 烟气的形成过程

1.2.1.1 烟丝的特征

跟其他生物质一样，烟丝的组成主要是纤维素、半纤维素和木质素以及一些可溶于极性或非极性溶剂的物质。由于温度不同，三种主要组成的热分解被认为是独立发生的，且半纤维素与纤维素的热解主要产物是挥发性物质，而木质素的热解产物主要是炭^[1-3]。整个烟草原料中，纤维素的比例几乎占了一半，所以其热解行为在很大程度上反应出了烟草整体的热解规律。因而当前研究几乎都从烟草的热解燃烧行为入手。

1.2.1.2 烟丝的热解与燃烧

根据文献报道，目前研究的重点多是烟草在稀有气体中不同热裂解温度下产物的形成规律。Varhegyi 等^[4]在研究中发现烟草烟气中的某些裂解产物与裂解气氛有关。利用热重-质谱联用技术研究发现烟丝在不同气氛条件下热解燃烧存在明显差异，如图 1.1。由图可知，在惰性气体条件下的热解反应相对较为缓和，通过对比氧化性及惰性气氛下烟草样品的 TG 和 DTG 曲线可以发现，氧气的存在可以加速烟草样品的分解，在有氧条件下，样品发生失重向低温方向移动，且失重率更大，随着氧气浓度的增加，烟草样品热解燃烧程度更加完全，固体残留量更少。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库