

纳米氧化铁对再造烟叶烟气 CO 释放量的影响及其机制

缪应菊¹, 刘维涓², 王亚明³, 连明磊¹, 胡江良¹

(1. 六盘水师范学院 化学与化学工程系, 贵州 六盘水 553004; 2. 云南瑞升烟草技术(集团)有限公司, 云南 昆明 650106; 3. 昆明理工大学 化学工程学院, 云南 昆明 650500)

摘要: 将不同粒径的纳米氧化铁以湿法添加到再造烟叶中, 制成卷烟燃烧后进行烟气分析。采用 X 射线衍射(XRD)技术检测添加不同粒径纳米氧化铁再造烟叶的烟灰。结果表明: 再造烟叶中加入纳米氧化铁有利于降低烟气 CO 和总粒相物(TPM)的释放量, 且随着加入的纳米氧化铁粒径的增大, CO 和 TPM 释放量的降低率随之减小; 由 XRD 谱图可推知再造烟叶卷烟烟气中 CO 的催化氧化机制: 再造烟叶卷烟燃吸过程中, 不管烟支是在富氧的抽吸过程还是贫氧的阴燃过程, 纳米氧化铁都催化氧化烟气 CO 生成 CO₂。

关键词: 再造烟叶; 纳米氧化铁; 催化氧化; 一氧化碳

中图分类号: TS41⁺1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-3268(2014)10-0146-04

Influence of Nano-iron Oxide on Release Amount of CO in Smoke of Reconstituted Tobacco Sheet and Its Mechanism

MIAO Ying-ju¹, LIU Wei-juan², WANG Ya-ming³, LIAN Ming-lei¹, HU Jiang-liang¹

(1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Liupanshui Normal College, Liupanshui 553004, China;
2. Yunnan Reascend Tobacco Technology(Group) Co., Ltd., Kunming 650106, China;
3. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: Different sizes of nano-iron oxide were added to the reconstituted tobacco sheet by wet process, and smoke and ash were analyzed after cigarette combustion. The results showed that the total particulate matter(TPM) and CO release amount were reduced, and with the particle size of nano-iron oxide increasing, the reduction rate of TPM and CO release amount decreased. According with the XRD spectra, a speculation on catalytic oxidation mechanism of CO in the cigarette smoke was made that in the process of reconstituted tobacco sheet burning or sucked, iron oxide nanoparticles could catalytically oxidize smoke CO to CO₂.

Key words: reconstituted tobacco sheet; nano-iron oxide; catalytic oxidation; CO

再造烟叶又称烟草薄片或匀质烟叶, 是烟草工农业生产中的综合利用产物。随着我国再造烟叶工艺技术的开发和应用, 利用卷烟下脚料加工制造的再造烟叶已成为卷烟配方的必需原料。国外卷烟产品中再造烟丝的掺用比例一般介于 10%~20%, 有的高达 20% 以上, 如美国的“万宝路”、“云丝顿”等牌号卷烟。目前, 全世界每年约使用 2×10^8 kg 以

上的再造烟叶, 而且数量还在不断增加^[1]。但掺配再造烟叶后, 卷烟在抽吸过程中烟气 CO 释放量偏高, 限制了其在卷烟中的添加量^[2], 因此, 研究选择性降低再造烟叶烟气 CO 释放量的技术具有十分重要的意义。为此, 结合卷烟烟气中 CO 的产生机制^[3]及以往卷烟烟气中 CO 的催化氧化研究^[4-12], 根据再造烟叶的组成和抽吸条件, 以湿法的形式在

收稿日期: 2014-05-15

基金项目: 贵州省教育厅资助项目([2011]:278); 贵州省科技厅资助项目(黔科平台[2011]:4003)

作者简介: 缪应菊(1983-), 女, 云南宣威人, 讲师, 硕士, 主要从事固体废弃物的资源化利用研究。E-mail: egomyj@163.com

再造烟叶中添加自制的纳米氧化铁,将添加纳米氧化铁的再造烟叶经手工制烟后分析烟气 CO 和总粒相物(TPM)释放量,并收集抽吸后的烟灰进行 X 射线衍射(XRD)表征,为更好地选择催化剂并将其应用于再造烟叶中,从而降低烟气 CO 和 TPM 释放量提供新的技术方法。

1 材料和方法

1.1 材料、试剂和仪器

供试材料主要为云南大理地区的烤烟烟梗和碎烟叶,由云南红云烟草(集团)有限责任公司提供。

主要试剂:九水硝酸铁(AR,天津市永大化学试剂研发中心),碳酸铵、无水乙醇(AR,广东汕头市西陇化工厂有限公司),聚乙二醇 400(AR,上海五联化工厂),十二烷基苯磺酸钠(AR,中国医药集团上海化学试剂公司),蒸馏水(自制)。

主要仪器:DK305BP 超声波清洗器(德国 Bandelin 公司),VD23 真空干燥箱、ED53 恒温恒湿箱(德国 Binder 公司),PB303-N 电子天平(感量:0.001 g)、Delta320 型 pH 计[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司],SHZ-D(Ⅲ)循环水式真空泵(巩义市英峪予华仪器厂),SX2-4-10 马弗炉(上海实验电炉厂),ZQS2-23 打浆机(陕西科技大学机械厂),ZJS-2 打浆度测定仪、ZCX-200A 纸业成型器(长春市小型试验机厂),QS-II 切丝机(郑州天宏自动化技术有限公司),SM410 吸烟机(英国 Cerul Eansm410 公司),D/max-3B X 射线衍射仪(日本理学株式会社)。

1.2 方法

1.2.1 纳米氧化铁的制备 准确称取 10.10 g 九水硝酸铁和 0.21 g 聚乙二醇 400 溶于 100 mL 蒸馏水中,超声条件下,缓慢滴入 0.06 mol/L 十二烷基苯磺酸钠溶液 10 mL 和 0.6 mol/L 碳酸铵溶液至 pH 值为 6.5,陈化 3 h 后得到氢氧化铁胶体,用蒸馏水和无水乙醇交替洗涤,真空干燥得催化剂前驱体,将前驱体置于马弗炉中于 200、250、300、350 °C 下焙烧 2 h,即得不同粒径纳米氧化铁^[13]。

1.2.2 纳米氧化铁的活性评价 将所制备的不同粒径纳米氧化铁在再造烟叶的抄造过程中以湿法添加,经干燥得到纳米氧化铁再造烟叶,再经切丝后手工卷烟,并挑选 (0.900 ± 0.010) g/支和吸阻 (1050 ± 100) Pa/支的烟支,以保证烟支的均匀性,最后得到添加纳米氧化铁的再造烟叶烟支,按 GB/T 19609—2004^[14]的方法,抽吸卷烟并测定卷烟主

流烟气 CO 和 TPM 释放量,通过 CO 和 TPM 释放量的变化来评价纳米氧化铁的活性。

1.2.3 添加纳米氧化铁的再造烟叶烟支燃烧烟灰表征 将未添加和添加了纳米氧化铁的再造烟叶烟支按文献[14]的方法抽吸后,收集烟灰,用玛瑙研钵研细,挤压成片,进行 X 射线衍射分析,通过纳米氧化铁的晶型变化判断再造烟叶烟气 CO 的催化氧化机制。分析条件:X 射线衍射(XRD)的激发源为 Cu K α 辐射;扫描电流为 30 mA;操作电压为 40 kV;步宽为 0.02°;扫描速度:10°/min;扫描范围:5°~95°。

2 结果与分析

2.1 纳米氧化铁的 XRD 表征

将 200、250、300、350 °C 下焙烧所得粉体用玛瑙研钵研细后,挤压成片,进行 X 射线衍射分析,结果如图 1 所示。由图 1 和 JCPDS 卡(卡号 33-0664)对比可知,所制备的纳米材料为斜方六面体结构的 α -Fe₂O₃。从谱图中不难看出,随着热处理温度逐渐升高,峰强度明显增强,样品峰宽变窄,说明粉体随着热处理温度升高,粒径逐渐增大;过高的煅烧温度使晶粒迅速变大,粒径增大。由谢乐(Scherrer)公式 $D = K\lambda / \beta \cos \theta$ (其中:K 为 Scherrer 常数=0.89; λ 为射线波长=0.154 nm; β 为半峰宽; θ 为衍射角),分别对 200、250、300、350 °C 焙烧的催化剂进行粒径计算,基于 $2\theta = 33.152^\circ$ (104) 晶面得样品的粒径分别为 10.10、15.16、20.21、25.00 nm。说明纳米氧化铁的焙烧温度是影响 α -Fe₂O₃ 晶粒大小的重要因素,焙烧温度越低,纳米氧化铁粒径越小。

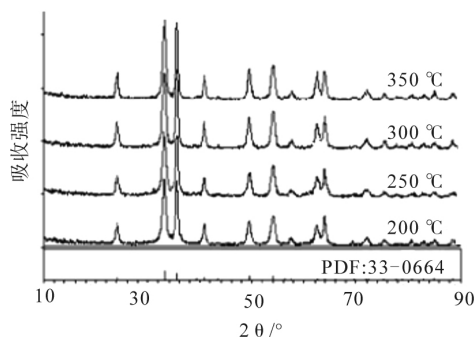


图 1 前驱体在 200、250、300、350 °C 焙烧 2 h 的 XRD 谱

2.2 不同粒径纳米氧化铁对再造烟叶卷烟烟气 CO 和 TPM 释放量的影响

分别将在 200、250、300、350 °C 下焙烧 2 h 的不同粒径的纳米氧化铁,以 6% (w/w,下同)的添加量采用湿法添加到烟草薄片。烟气分析结果见表 1。由表 1 可知,随着加入纳米氧化铁粒径的不断增

大,由于颗粒比表面积逐渐减小,催化能力降低,CO 和 TPM 释放量及释放量的降低率均逐渐减小。由此推测,再造烟叶中加入的纳米氧化铁在烟支燃吸过程中的主要作用如下。①吸附作用。烟碱、焦油和水分子等物质吸附在纳米氧化铁的表面,使颗粒体积和质量增大,并且被卷烟滤嘴截留而无法被主流烟气带出,导致 TPM 释放量降低。②催化氧化。部分 CO 被纳米氧化铁催化氧化为 CO_2 ;但由于纳米氧化铁表面部分活性中心被烟碱等分子覆盖,未能完全催化氧化 CO。

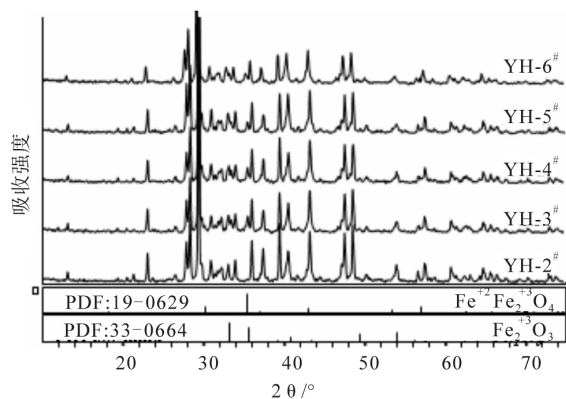
表 1 不同粒径纳米氧化铁的催化氧化效果

样品	粒径/ nm	TPM 释放量/ (mg/支)	CO 释放量/ (mg/支)	TPM 释放 量的降低 率/%	CO 释放 量的降低 率/%
对照样		7.86	14.47		
1 [#]	10.10	4.10	10.95	47.84	24.40
2 [#]	15.16	5.00	11.42	36.39	21.10
3 [#]	20.21	4.99	12.54	36.51	13.30
4 [#]	25.00	5.14	13.20	34.41	9.50

注:对照样为未添加纳米氧化铁的空白样;1[#]、2[#]、3[#]、4[#]分别为添加 200、250、300、350 °C 下焙烧 2 h 的纳米氧化铁的再造烟叶卷烟焙样品。

2.3 加入不同粒径纳米氧化铁的再造烟叶卷烟烟灰的 XRD 分析

分别将 200、250、300、350 °C 焙烧 2 h 的纳米氧化铁粉体,以 6% 的添加量添加到再造烟叶中,再造烟叶烟支燃吸后收集烟灰进行 XRD 表征,结果如图 2 所示。由图 2 可知,与对照样相比,① YH-3[#]—YH-6[#] 在 $2\theta=33^\circ$ 出现的衍射峰,与 JCPDS 卡(卡号 33-0664)比较可知,该峰为添加的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的特征峰;② YH-3[#]—YH-6[#] 在 $2\theta=35.5^\circ$ 均出现一个衍



YH-2[#] 为未添加纳米氧化铁的对照样抽吸后的再造烟叶卷烟烟灰;YH-3[#]—YH-6[#] 分别为添加了 6% 的 350、300、250、200 °C 焙烧 2 h 的纳米氧化铁的再造烟叶卷烟烟灰

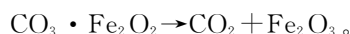
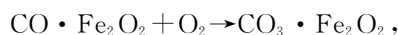
图 2 加入不同粒径纳米氧化铁再造烟叶卷烟烟灰的 XRD 谱

射峰,与 JCPDS 卡(卡号 19-0629)比较可知, $2\theta=35.5^\circ$ 的峰为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 被 CO 还原为 $\text{Fe}^{+2}\text{Fe}_2^{+3}\text{O}_4$ 产生的特征峰,且随着样品中添加的纳米氧化铁的粒径逐渐减小,被还原为 $\text{Fe}^{+2}\text{Fe}_2^{+3}\text{O}_4$ 产生的特征峰的峰强度也逐渐减弱。由结果 2.2 结合再造烟叶卷烟烟灰 XRD 谱图可知,再造烟叶卷烟中添加的纳米氧化铁氧化了烟气中的 CO。

2.4 纳米氧化铁催化氧化烟气 CO 的机制探讨

根据纳米氧化铁催化氧化 CO 的反应机制^[15-19],结合添加了纳米氧化铁的再造烟叶卷烟和对照样(未添加纳米氧化铁)烟灰的 XRD 谱图可知,随着烟支燃吸的进行,添加纳米氧化铁再造烟叶卷烟的烟气 CO 发生了催化氧化反应。卷烟在相对富氧的抽吸过程中,纳米氧化铁对 CO 进行催化反应,纳米氧化铁充分展示了纳米粒子小尺寸几何结构的重排效应^[20]——CO 先被吸附在 Fe 原子上,由于 CO 吸附在 Fe 原子上削弱了氧化铁的 Fe—O 键,使氧化铁释放出一个活性 O 将 CO 氧化为 CO_2 ,同时生成的产物 $\text{CO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_2$ 与 O_2 结合为 $\text{CO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_2$ 中间产物, $\text{CO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_2$ 经过加热释放出 CO_2 ;卷烟在相对贫氧的阴燃过程中,纳米氧化铁对 CO 进行氧化反应生成 CO_2 和 $\text{Fe}^{+2}\text{Fe}_2^{+3}\text{O}_4$ 。其具体催化氧化机制如下:

相对富氧的抽吸过程中纳米氧化铁的催化机制:



相对贫氧的阴燃过程中纳米氧化铁的氧化机制: $\text{CO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Fe}^{+2}\text{Fe}_2^{+3}\text{O}_4$

上述结果表明,不管卷烟是在相对富氧的抽吸过程还是贫氧的阴燃过程^[21],纳米氧化铁都催化氧化烟气 CO 生成 CO_2 。

3 结论与讨论

将不同粒径的纳米氧化铁添加到再造烟叶中进行烟气分析,结果表明:加入纳米氧化铁有利于降低烟气 CO 和 TPM 释放量,但随着加入纳米氧化铁粒径的增大,CO 和 TPM 释放量的降低率减小。添加了不同粒径纳米氧化铁再造烟叶卷烟烟灰的 XRD 表征结果表明,整个燃吸过程中纳米氧化铁都对再造烟叶卷烟烟气 CO 进行催化氧化,生成 CO_2 。吕功煊等^[10]将添加自制纳米贵金属材料(Au/载体)复合滤嘴的卷烟抽吸后进行烟气分析,烟气中 CO 释放量可降低 26.9%,而本研究在薄片操造过

程中添加非贵金属材料(纳米氧化铁),纳米氧化铁可均匀分布于薄片烟支,在薄片烟支燃吸过程中既作为催化剂又作为氧化剂协同去除烟气 CO。但烟气 CO 释放量降低的同时 TPM 释放量也降低,TPM 释放量降低太多会影响到卷烟的整体抽吸品质,因此,纳米氧化铁今后应用于薄片或烟草行业应重点考虑既保证高选择性去除烟气 CO 等有害物质,又保证卷烟的整体抽吸品质不受影响。

参考文献:

- [1] Baskvitch N. 烟草薄片在卷烟设计中的应用[J]. 世界烟草动态,1995(1):29-32.
- [2] 殷艳飞,王浩雅,向海英,等. 造纸法再造烟叶对卷烟 CO 释放量影响的研究进展[J]. 中国造纸学报,2013,28(2):56-61.
- [3] Yamamoto T, Suga Y, Kaneki K, *et al.* Effect of chemical constituents on the formation rate of carbon monoxide in bright tobacco[J]. Beitrage zur Tabakforschung International, 1989, 14(3):163-170.
- [4] Japan Tobacco and Solt Public Gorp. Carbon monoxide purging palladium-manganese dioxide catalyst; JP, 59029036[P]. 1984-02-16.
- [5] Ichise S, Sugimori K, Matsushita H, *et al.* Composition for removing carbon monoxide from tobacco smoke; JP, 60224483A[P]. 1985-11-08.
- [6] Horii I, Ichinose H, Ishiguro S, *et al.* Carbon monoxide oxidizing catalyst; US, 4845065A[P]. 1989-07-04.
- [7] Li P, Rasouli F, Hajaligol M. Manganese oxide mixtures in nanoparticle form to lower the amount of carbon monoxide and/or nitric oxide in the mainstream smoke of a cigarette; US, 6782892B2[P]. 2004-08-31.
- [8] Hajaligol M, Li P. Use of oxyhydroxide compounds for reducing carbon monoxide in the mainstream smoke of a cigarette; EP, 1494549A1[P]. 2005-01-12.
- [9] Rongved P I. Catalytic cigarette smoke cleaning devise and process; US, 5671758A[P]. 1997-09-30.
- [10] 吕功煊, 聂聪, 赵明月, 等. 应用含纳米贵金属催化材料降低卷烟烟气中 CO 技术研究[J]. 中国烟草学报, 2003, 9(3):18-27.
- [11] 银董红, 刘建福, 黎成勇. 一种用于脱除卷烟主流烟气中氢氰酸的催化剂及其制备方法和应用: 中国, 1583257A[P]. 2005-02-23.
- [12] 银董红, 刘建福, 秦亮生, 等. 选择性降低卷烟烟气中 CO 含量的催化剂研究[C]// 中国烟草学会 2004 年学术年会论文集. 北京: 中国烟草学会, 2004: 132-136.
- [13] 牛新书, 徐荭. 溶胶-凝胶法制备 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶[J]. 应用化学, 2000, 17(6):611-614.
- [14] 国家烟草质量监督检验中心. GB/T 19609—2004 卷烟用常规分析用吸烟机测定总粒相物和焦油[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [15] Li P, Miser D E, Rabiei S, *et al.* The removal of carbon monoxide by iron oxide nanoparticles[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 43(2):151-162.
- [16] Lin H Y, Chen Y W, Wang W J. Preparation of nano-sized iron oxide and its application in low temperature CO oxidation[J]. Nanoparticle Research, 2005, 7:249-263.
- [17] Zheng Y H, Cheng Y, Wang Y S, *et al.* Quasicubic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles with excellent catalytic performance[J]. Physical Chemistry B, 2006, 110(7):3093-3097.
- [18] Reddy B V, Rasouli F, Hajaligol M R, *et al.* Novel pathway for CO oxidation on a Fe_2O_3 cluster[J]. Chemical Physics Letters, 2004, 384:242-245.
- [19] Reddy B V, Rasouli F, Hajaligol M R, *et al.* Novel mechanism for oxidation of CO by Fe_2O_3 clusters[J]. Fuel, 2004, 83:1537-1541.
- [20] Reddy B V, Khanna S N. Self-stimulated NO reduction and CO oxidation by iron oxide clusters[J]. Physical Review Letters, 2004, 93(6):068301-1-068301-4.
- [21] 汪波, 屠兢, 俞寿明, 等. 钾盐在烟草燃烧过程中的作用[J]. 中国科学技术大学学报, 2002, 32(4):433-439.
- [22] 吕功煊, 聂聪, 赵明月, 等. 应用含纳米贵金属催化材料降低卷烟烟气中 CO 技术研究[J]. 中国烟草学报, 2003(9):17-27.