



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105146759 B

(45)授权公告日 2018.12.07

(21)申请号 201510401594.1

(56)对比文件

(22)申请日 2015.07.08

US 4941483 ,1990.07.17,

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 103254877 A,2013.08.21,

申请公布号 CN 105146759 A

CN 102131411 A,2011.07.20,

(43)申请公布日 2015.12.16

CN 101838523 A,2010.09.22,

(73)专利权人 广东中烟工业有限责任公司

审查员 范伟

地址 510385 广东省广州市荔湾区东沙环  
翠南路88号

(72)发明人 孔浩辉 陈森林

(74)专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限公司 44102  
代理人 任重

(51)Int.Cl.

A24F 47/00(2006.01)

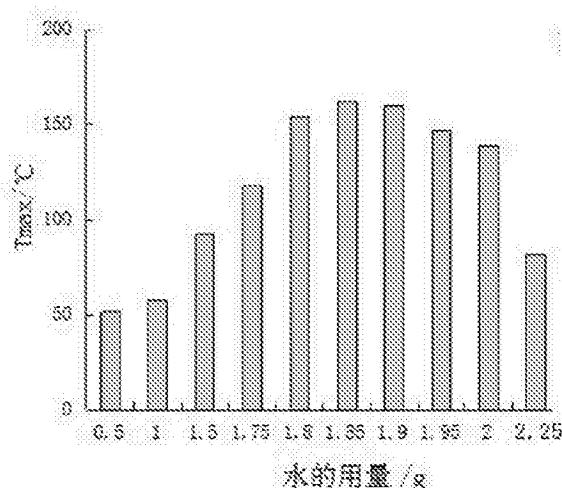
权利要求书1页 说明书24页 附图33页

## (54)发明名称

水激励型非燃烧烟草制品用发热源组合物  
的应用

## (57)摘要

本发明公开了一种水激励型非燃烧烟草制品用发热源组合物的应用。是将含金属粉末的组合物与水按照科学的比例混合后应用于非燃烧烟草制品的加热。所述含金属粉末的组合物与水的质量比为1.60~1.72:1。本发明采用水激励的方式激励组合物发热，获得理想的发热速度和发热量，操作和工艺简单易行，不仅升温速率快，而且最高温度更高，且持续时间长，发热效率足够高，放热时间满足要求，因使用剂量较小使得加热腔体体积减小，在使用和运输中较为安全方便，成本相对较低，具有重要的推广应用价值。



1. 一种水激励型非燃烧烟草制品用发热源组合物的应用,其特征在于,是将含金属粉末的组合物与水按照科学的比例混合后应用于非燃烧烟草制品的加热;所述含金属粉末的组合物与水的质量比为1.60~1.72:1;

所述含金属粉末的组合物是由铝粉和/或铁粉和/或镁粉和其他反应物质按照比例组成的组合物I,其中铝粉0~0.105g,铁粉0.25~0.57g,镁粉0.05~0.08g;其他反应物质包括高锰酸钾1.78~1.96g、酸性物质0.26~0.38g、无水硫酸镁0~0.23g、活性炭0~0.23g、氯化钠0.31~40g;

或者,所述含金属粉末的组合物是由以下质量百分比的各组分组成的组合物II:铝粉2.0%~10.1%;高锰酸钾48.6%~72.7%;酸性物质5.7%~11.9%;无水硫酸镁0%~14.4%;活性炭0%~9.4%;氯化钠9.7%~12.5%;二氧化锰0%;

或者,所述含金属粉末的组合物是由以下质量百分比的各组分组成的组合物III:铁粉4.2%~21.0%;高锰酸钾48.6%~72.7%;酸性物质5.7%~11.9%;无水硫酸镁0%~14.4%;活性炭0%~9.4%;氯化钠9.7%~12.5%;二氧化锰0%;

或者,所述含金属粉末的组合物是由以下质量百分比的各组分组成的组合物IV:镁粉3.0%~14.5%;高锰酸钾48.6%~72.7%;酸性物质5.7%~11.9%;无水硫酸镁0%~14.4%;活性炭0%~9.4%;氯化钠9.7%~12.5%;二氧化锰0%;

所述酸性物质为酒石酸或酒石酸钾。

2. 根据权利要求1所述水激励型非燃烧烟草制品用发热源组合物的应用,其特征在于,所述组合物I分为上、中、下三层铺设,其中下层使用镁粉,用量范围是0.05~0.08g;上层使用铁粉和铝粉,铝粉用量为0.035~0g,铁粉用量为0.13~0.29g;中层使用铁粉和铝粉,铁粉用量为0.28~0.12g,铝粉用量为0~0.07g。

3. 根据权利要求1所述水激励型非燃烧烟草制品用发热源组合物的应用,其特征在于,所述组合物II由以下质量比例的各组分组成:铝粉5.0%~8.5%;高锰酸钾55.6%~61.1%;酸性物质8.3%~11.9%;无水硫酸镁0%~7.1%;活性炭0%~7.1%;氯化钠9.7%~12.5%;二氧化锰0%。

4. 根据权利要求1所述水激励型非燃烧烟草制品用发热源组合物的应用,其特征在于,所述组合物III由以下质量比例的各组分组成:铁粉12.0%~16.0%;高锰酸钾55.6%~61.1%;酸性物质8.3%~11.9%;无水硫酸镁0%~7.1%;活性炭0%~7.1%;氯化钠9.7%~12.5%;二氧化锰0%。

5. 根据权利要求1所述水激励型非燃烧烟草制品用发热源组合物的应用,其特征在于,所述组合物IV由以下质量比例的各组分组成:镁粉7.7%~8.7%;高锰酸钾55.6%~61.1%;酸性物质8.3%~11.9%;无水硫酸镁0%~7.1%;活性炭0%~7.1%;氯化钠9.7%~12.5%;二氧化锰0%。

6. 根据权利要求1所述水激励型非燃烧烟草制品用发热源组合物的应用,其特征在于,所述铝粉、铁粉、镁粉的粒度分别为200~600目、100~400目、100~400目。

## 水激励型非燃烧烟草制品用发热源组合物的应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及非燃烧型卷烟技术领域,更具体地,涉及一种加热型的非燃烧烟草制品用发热源组合物及应用。

### 背景技术

[0002] 近年来,世界上所有烟草制品的年产销总量呈现出了下降的趋势,但非燃烧型烟草制品的年销量反而呈现出增长的趋势。烟草产品的多样化对整个烟草行业和各国烟草公司都有着新的发展机遇,新型烟草制品的研究开发为烟草行业提供了新的发展方向,具有很好的发展前景。

[0003] 烟草市场上出现了结构多样、机理不同、吸食方式各异的烟草产品。这些新型烟草制品可以是加热型烟草制品、无烟气烟草制品和电子烟等。现如今已有多种产品问世,但仍存在较多问题,这些问题主要集中在烟草制品在生理感受、吸食方式、心理感知等多方面。例如,电子烟产品在生理感受、吸食口感方面与传统烟草制品有较大区别,难以满足消费者的吸食要求;一些新型的烟草制品存在升温缓慢的缺点,难以模拟传统卷烟释放烟气成分;还有一些物理反应加热型非燃烧烟草制品,反应过程中的温度较低,烟气成分释放量过低,所以吸食口感与真实卷烟相差甚远。

[0004] 研究表明,属于加热型的非燃烧型烟草制品可以在生理感受、吸食方式、心理感知等诸多方面更加接近传统卷烟,吸烟者更容易接受,成为了这些新型烟草制品中最具发展潜力的新型烟草制品。

[0005] 加热型非燃烧卷烟,通常利用内置的加热源加热烟丝产生烟气供吸烟者进行吸食。该发热源是一根放置在卷烟制品烟丝中的铜管,该铜管中放置混合后能够自发进行反应的物质。当铜管中的这些物质未经混合时,发热反应不能够进行;当管内混合物质得以接触,反应就会在短时间内自发地进行,同时放出足够的热量,反应放出的热量通过铜管的传输便可以加热烘烤烟丝,使得烟丝中的有效成分进行挥发,达到释放烟丝中香气成分的作用。

[0006] 理化反应加热型烟草制品是指通过物理或化学反应放热来加热卷烟烟丝的烟草制品,物理发热型的主要利用某些物质结晶过程中释热达到加热效果,化学加热型的主要是利用一些酸碱反应或氧化还原反应中发出的热量来加热烟丝释放烟气。这类烟草制品的发展时间最短,市面上暂无产品,相关技术报道较少。

[0007] 非燃烧型卷烟加热源内部的混合物进行发热反应的激活方式是否方便可行、放热速度是否均匀、发热效率是否足够高、放热时间长短是否合适、在使用和运输中是否安全、是否对卷烟制品及环境造成污染以及是否易于工业生产等多方面都是需要选择的。因此加热源的相关技术研究是研发加热型的非燃烧型烟草制品的关键点。

### 发明内容

[0008] 本发明要解决的技术问题是针对现有加热型的非燃烧烟草制品加热源的技术不

足,提供一种水激励型非燃烧烟草制品用发热源组合物的应用,该应用简单易操作,其反应的最高温度、升温时间和放热时间获得最佳的协调,整体发热效果与烟草制品尤其是卷烟的特性非常适配。

[0009] 本发明的目的通过以下技术方案予以实现:

[0010] 提供一种水激励型非燃烧烟草制品用发热源组合物的应用,其特征在于,是将含金属粉末的组合物与水按照科学的比例混合后应用于非燃烧烟草制品的加热。

[0011] 所述含金属粉末的组合物是由铝粉和/或铁粉和/或镁粉和其他反应物质按照比例组成的组合物I,其中铝粉0~0.105g,铁粉0.25~0.57g,镁粉0.05~0.08g;其他反应物质包括高锰酸钾1.78~1.96g、酸性物质0.26~0.38g、无水硫酸镁0~0.23g、活性炭0~0.23g、氯化钠0.31~40g;

[0012] 或者,所述含金属粉末的组合物是由以下质量百分比的各组分组成的组合物II:铝粉2.0%~10.1%;高锰酸钾48.6%~72.7%;酸性物质5.7%~11.9%;无水硫酸镁0%~14.4%;活性炭0%~9.4%;氯化钠9.7%~12.5%;二氧化锰0%~6.1%;

[0013] 或者,所述含金属粉末的组合物是由以下质量百分比的各组分组成的组合物III:铁粉4.2%~21.0%;高锰酸钾48.6%~72.7%;酸性物质5.7%~11.9%;无水硫酸镁0%~14.4%;活性炭0%~9.4%;氯化钠9.7%~12.5%;二氧化锰0%~6.1%;

[0014] 或者,所述含金属粉末的组合物是由以下质量百分比的各组分组成的组合物IV:镁粉3.0%~14.5%;高锰酸钾48.6%~72.7%;酸性物质5.7%~11.9%;无水硫酸镁0%~14.4%;活性炭0%~9.4%;氯化钠9.7%~12.5%;二氧化锰0%~6.1%。

[0015] 优选地,所述含金属粉末的组合物与水的质量比为1.60~1.72:1。

[0016] 进一步优选地,所述组合物I分为上、中、下三层铺设,其中下层使用镁粉,用量范围是0.05~0.08g;上层使用铁粉和铝粉,铝粉用量为0.035~0g,铁粉用量为0.13~0.29g;中层使用铁粉和铝粉,铁粉用量为0.28~0.12g,铝粉用量为0~0.07g。

[0017] 进一步优选地,所述组合物II由以下质量比例的各组分组成:铝粉5.0%~8.5%;高锰酸钾55.6%~61.1%;酸性物质8.3%~11.9%;无水硫酸镁0%~7.1%;活性炭0%~7.1%;氯化钠9.7%~12.5%;二氧化锰0%~6.1%。

[0018] 进一步优选地,所述组合物III由以下质量比例的各组分组成:铁粉12.0%~16.0%;高锰酸钾55.6%~61.1%;酸性物质8.3%~11.9%;无水硫酸镁0%~7.1%;活性炭0%~7.1%;氯化钠9.7%~12.5%;二氧化锰0%~6.1%;

[0019] 进一步优选地,所述组合物IV由以下质量比例的各组分组成:镁粉7.7%~8.7%;高锰酸钾55.6%~61.1%;酸性物质8.3%~11.9%;无水硫酸镁0%~7.1%;活性炭0%~7.1%;氯化钠9.7%~12.5%;二氧化锰0%~6.1%。

[0020] 优选地,所述铝粉、铁粉、镁粉的粒度分别为200~600目、100~400目、100~400目。

[0021] 优选地,所述酸性物质为酒石酸或酒石酸钾。

[0022] 本发明的有益效果:

[0023] 现有的加热型烟草制品存在的问题是有的加热过程升温过于缓慢,无法满足吸烟者的吸食要求,有的发热量低,虽然升温速度较快,但持续时间短,因此要求提供更多量的加热材料以保证加热效果,这将致使应用时卷烟的加热腔体很大,外观上与普通卷烟有较

大区别。且持续加热时间短,不符合普通消费者通常抽一支烟5~10分钟的习惯,且现有配方在反应时会产生氢气,对安全造成隐患。

[0024] 本发明从使用剂量、发热速度、产热量、放热时间、安全性、成本等多方面进行了科学的研究,提供了一种水激励型非燃烧烟草制品用发热源组合物的应用,在反应激发方式方面较为简单易行和便捷;在反应物使用剂量方面,基于本发明提供的含金属粉末的组合物的水激励反应使用剂量较小;反应发热速度、反应发热量、发热时间、安全性方面、成本方面等均符合卷烟的产品要求,具有重要的推广应用价值。

## 附图说明

- [0025] 图1正交试验的反应最高温度。
- [0026] 图2正交试验的发热时间。
- [0027] 图3正交试验的升温速度。
- [0028] 图4氯化钠的添加对放热温度的影响。
- [0029] 图5固体材料用量探究实验的温度曲线。
- [0030] 图6固体材料用量对发热温度的影响。
- [0031] 图7固体材料用量对放热时间的影响。
- [0032] 图8水用量探究实验的温度曲线(0.5g、1.0g、1.5g、1.75g、2.0g、2.25gH<sub>2</sub>O)。
- [0033] 图9水用量探究实验的温度曲线(1.75g、1.8g、1.85g、1.9g、1.95g、2.0gH<sub>2</sub>O)
- [0034] 图10水用量对发热温度的影响。
- [0035] 图11水用量对放热时间的影响。
- [0036] 图12高锰酸钾用量探究实验的温度曲线。
- [0037] 图13高锰酸钾用量对发热温度的影响。
- [0038] 图14高锰酸钾用量对放热时间的影响。
- [0039] 图15高锰酸钾用量对升温时间的影响。
- [0040] 图16酸性物质用量探究实验的温度曲线。
- [0041] 图17酸性物质用量对发热温度的影响。
- [0042] 图18酸性物质用量对放热时间的影响。
- [0043] 图19无水硫酸镁用量探究实验的温度曲线。
- [0044] 图20无水硫酸镁用量对发热温度的影响。
- [0045] 图21无水硫酸镁用量对放热时间的影响。
- [0046] 图22无水硫酸镁用量对升温时间的影响。
- [0047] 图23活性炭用量探究实验的温度曲线。
- [0048] 图24活性炭用量对发热温度的影响。
- [0049] 图25活性炭用量对放热时间的影响。
- [0050] 图26活性炭用量对升温时间的影响。
- [0051] 图27氯化钠用量探究实验的温度曲线。
- [0052] 图28氯化钠用量对发热温度的影响。
- [0053] 图29氯化钠用量对放热时间的影响。
- [0054] 图30氯化钠用量对升温时间的影响。

- [0055] 图31铝粉用量探究实验的温度曲线。
- [0056] 图32铝粉用量对发热温度的影响。
- [0057] 图33铝粉用量对放热时间的影响。
- [0058] 图34镁粉用量探究实验的温度曲线。
- [0059] 图35镁粉用量对发热温度的影响。
- [0060] 图36镁粉用量对放热时间的影响。
- [0061] 图37镁粉用量对升温时间的影响。
- [0062] 图38铁粉用量探究实验的温度曲线。
- [0063] 图39铁粉用量对发热温度的影响。
- [0064] 图40铁粉用量对放热时间的影响。
- [0065] 图41铁粉用量对升温时间的影响。
- [0066] 图42调整前后金属铝反应物的比较。
- [0067] 图43调整前后金属铁反应物的比较。
- [0068] 图44调整前后金属镁反应物的比较。
- [0069] 图45不同金属反应用对发热温度的影响。
- [0070] 图46不同金属反应用对放热时间的影响。
- [0071] 图47不同金属反应用对升温时间的影响。
- [0072] 图48锰标准曲线。

## 具体实施方式

[0073] 下面结合附图和具体实施例进一步说明本发明。除非特别说明，本发明采用的试剂和原料为本领域常规市购的试剂和原料。除非特别说明，本发明实施例中涉及的百分数为质量百分数。

[0074] 实施例1 发热源反应的激励机制试验

[0075] 1. 化学自发热反应的选择

[0076] 本发明涉及非燃烧型卷烟属于加热型非燃烧卷烟，利用内置的加热源加热烟丝产生烟气供吸烟者进行吸食。该发热源是一根放置在卷烟制品烟丝中的铜管，该铜管中放置混合后能够自发进行反应的物质。当铜管中的这些物质未经混合时，发热反应不能够进行；当管内混合物质得以接触，反应就会在短时间内自发地进行，同时放出足够的热量，反应放出的热量通过铜管的传输便可以加热烘烤烟丝，使得烟丝中的有效成分进行挥发，达到释放烟丝中香气成分的作用。

[0077] 因此，非燃烧型卷烟加热源内部的混合物进行发热反应的激活方式是否方便可行、放热速度是否均匀、发热效率是否足够高、放热时间长短是否合适、在使用和运输中是否安全、是否对卷烟制品及环境造成污染以及是否易于工业生产等多方面都是需要经过科学的研究总结并结合大量的试验进行验证的。

[0078] 发热反应是运用一定的激活方式，使得反应自发的进行反应物总能量大于生成物总能量的反应。根据发热反应中激发物的不同，可以将化学发热反应分为以下几类：由水激励的发热反应、由空气激励的发热反应以及其它类型的发热反应。

[0079] 2. 化学发热反应的比较

[0080] 根据本领域常见化学发热反应的种类与特点,结合考虑到本发明所需的发热反应需在卷烟制品内置铜管中进行反应。因此,能够运用的发热反应必须满足以下条件:①激活方式操作方便,②放热速度较快,③发热效率足够高,④放热时间满足要求,⑤在使用和运输中较为安全,⑥成本相对较低,⑦使用剂量较小等。本发明将上述发热反应的特点以及各项指标总结如表1所示。

[0081] 表1 各种水激励反应的比较

反应类型	具体反应	使用剂量	放热速度	放热量	放热时间	安全指数	成本大小
[0082] 水激励	氧化钙-水	大	较慢	较低	一般	较高	一般
	氧化钙-氯化铝-硫酸铝-水	较大	一般	一般	一般	较高	一般
	铝-水	一般	一般	一般	一般	较低	一般
	铝-高锰酸钾-水	小	较快	高	较长	较高	一般
	铝-过氧化钠-水	小	较快	一般	较短	低	一般
	铁-水	一般	一般	高	一般	较低	一般
	铁-高锰酸钾-水	小	较快	高	较长	较高	一般
[0083] 空气激励	镁-水	一般	一般	一般	一般	较低	一般
	镁-高锰酸钾-水	小	较快	高	较长	较高	一般
	镁铝合金-水	小	较快	一般	较长	较低	较高
	铁氧化	较大	较慢	较低	长	一般	一般
	离子液体反应	较小	较快	高	较长	较高	一般
其它反应	硫酸铝-氢氧化钠	较大	较快	较高	一般	较高	一般

[0084] 从使用剂量、发热速度、产热量、放热时间、安全性、成本等多方面考虑,可以得出:

[0085] 反应激发方式方面:由水激励的发热反应在操作和工艺上较为简单易行,空气激励的反应在加工方面会比水激励反应复杂一些,因此,由水激发的方式在反应前期准备方面会更加便捷,优先考虑由水激发的反应。

[0086] 反应物使用剂量方面:水激励反应中,氧化钙-水类型的发热反应使用的剂量要远大于其它反应;空气激励的反应中,铁氧化反应所需的反应物剂量大于离子液体反应;其它类型的反应中硫酸铝-氢氧化钠反应的使用剂量较大。实验中发热材料的剂量需要尽可能少,所以优先考虑铝-高锰酸钾-水、铝-过氧化钠-水、铁-高锰酸钾-水、镁-高锰酸钾-水、镁铝合金-水、离子液体反应这几种反应。

[0087] 反应发热速度方面:氧化钙-水反应的发热速度较慢,铝-高锰酸钾-水、铝-过氧化钠-水、铁-高锰酸钾-水、镁-高锰酸钾-水、镁铝合金-水、离子液体反应、硫酸铝-氢氧化钠这些反应的反应速度较快,比较符合本发明的要求。

[0088] 反应发热量方面:氧化钙-水、铁氧化、醋酸钠的反应发热量太低不能达到要求,而铝-高锰酸钾-水、铁-水、铁-高锰酸钾-水、镁-高锰酸钾-水、离子液体反应、硫酸铝-氢氧化钠这些反应的发热量较高。本发明中所需的放热温度需要在100℃以上,这些发热量较高的反应可以满足条件。

[0089] 反应发热时间方面:这些反应中铁氧化反应的放热时间过长,最长会高达12h,而本发明所需的放热时间为5min左右,时间过长反而造成浪费。所以,可以考虑铝-高锰酸钾-水、铁-高锰酸钾-水、镁-高锰酸钾-水、镁铝合金-水、离子液体反应的发热时间较合适的反应。

[0090] 安全性方面:铝-水反应、铁-水反应、镁-水反应、镁铝合金-水反应都会产生氢气,在安全性上较差。其它反应在反应过程中不会产生气体,安全性能要高于这几个反应。我们把安全性作为决定因素,安全性低或较低的方案全部予以否决。

[0091] 成本方面:这些反应中,镁铝合金-水反应的镁铝合金加工要比其它反应中使用的材料在加工方面会稍微负责一步,相应的成本也要有所增加,因此在成本方面考虑,尽量选择工艺简单,无需多步加工的反应。

[0092] 此外,考虑到氧化钙-水、铁氧化(空气激发)两个自发热体系,要求的使用剂量大、放热速度较慢、放热量又较低,因此亦予以否决。

[0093] 综合上述因素,发现铝-高锰酸钾-水反应、铁-高锰酸钾-水反应和镁-高锰酸钾-水反应在使用剂量、放热速度、放热量、放热时间、安全性和成本方面要相对更好。且三个反应体系,皆为金属-高锰酸钾-水反应,可以综合使用。因此,本发明选取此类型的反应进行研究。

[0094] 实施例2 组合物配方的设计试验

[0095] 1. 正交试验验证

[0096] 本发明确定参与反应的主要成分铝粉和/或铁粉和/或镁粉、高锰酸钾、二氧化锰、酒石酸及酒石酸氢钾、无水硫酸镁、活性炭的用量为主要影响因素,本实施例以每种因素选择五个水平,采用六因素五水平L25(56)正交试验设计方案进行实验验证。为免赘述,本实施例提供铝粉为例的正交试验数据进行说明。

[0097] 根据正交试验设计,确定合理的影响因素和水平用量,由于铝粉或镁粉、高锰酸钾和酸性物质是反应必需的物质,而二氧化锰、无水硫酸镁、活性炭并非必需反应物,因此,二氧化锰、无水硫酸镁和活性炭的用量最小值选为0,根据该反应中各成分的理论用量比例,考虑应用于卷烟时其加热管的最大容量,确定所述六种成分的水平用量。正交试验确定的六个主要因素和各因素的五个用量列于表2。

[0098] 表2 反应体系中主要影响因素及用量

	铝粉/g	高锰酸钾/g	二氧化锰/g	酸性物质/g	无水硫酸镁/g	活性炭/g
[0099]	0.125	0.5	0	0.12	0	0
	0.2	0.75	0.075	0.24	0.125	0.125
	0.275	1.5	0.015	0.45	0.25	0.25
	0.35	3	0.0225	0.63	0.375	0.375
	0.425	4.5	0.03	1.05	0.5	0.5

[0100] 根据上表中选取的主要影响因素及用量,按照标准正交试验设计表设计出反应体系的正交试验设计表,如表3所示。

[0101] 表3 反应体系的正交试验设计表

	序号	铝粉/g	高锰酸钾/g	二氧化锰/g	酸性物质/g	无水硫酸镁/g	活性炭/g
[0102]	1	0.125	0.5	0	0.12	0	0
	2	0.125	0.75	0.075	0.24	0.125	0.125
	3	0.125	1.5	0.015	0.45	0.25	0.25
	4	0.125	3	0.0225	0.63	0.375	0.375
	5	0.125	4.5	0.03	1.05	0.5	0.5
	6	0.2	0.5	0.075	0.45	0.375	0.5
	7	0.2	0.75	0.015	0.63	0.5	0
	8	0.2	1.5	0.0225	1.05	0	0.125
	9	0.2	3	0.03	0.12	0.125	0.25
	10	0.2	4.5	0	0.24	0.25	0.375
	11	0.275	0.5	0.015	1.05	0.125	0.375
	12	0.275	0.75	0.0225	0.12	0.25	0.125
	13	0.275	1.5	0.03	0.24	0.375	0
	14	0.275	3	0	0.45	0.5	0.5
	15	0.275	4.5	0.075	0.63	0	0.25
	16	0.35	0.5	0.0225	0.24	0.5	0.25
	17	0.35	0.75	0.03	0.45	0	0.375
	18	0.35	1.5	0	0.63	0.125	0.5
	19	0.35	3	0.075	1.05	0.25	0
	20	0.35	4.5	0.015	0.12	0.375	0.125
	21	0.425	0.5	0.03	0.63	0.25	0.125
	22	0.425	0.75	0.0225	1.05	0.375	0.25
	23	0.425	1.5	0.075	0.12	0.5	0.375
	24	0.425	3	0.015	0.24	0	0.5
	25	0.425	4.5	0	0.45	0.125	0

[0103] 2. 试验结果：

[0104] 根据得到的正交试验设计表中的物质配比，取等量的固体材料进行实验和分析，为了更好的观察反应的状态，同时保证实验的安全可控性，该正交实验选择在敞口体系中进行。将称取好的固体材料粉末加入到坩埚中，取等量的水加入到坩埚中进行反应。使用测温记录仪记录反应过程中的温度变化，最终可以得到这25组实验的最高温度、放热时间和升温时间等结果。

[0105] 通过正交试验，得到了各物质不同配比进行反应的最高温度如图1所示，结果表明这25组实验中：T<sub>max</sub>高于100℃的实验有2组，分别是14号实验和25号实验，最高温度均为102℃；T<sub>max</sub>在90~100℃之间的实验有8组，分别是5, 7, 9, 12, 13, 15, 19和24号实验；T<sub>max</sub>在75~90℃之间的实验有11组，分别是3, 6, 8, 10, 11, 16, 17, 18, 20, 21和22号实验；T<sub>max</sub>低于75℃的实验有3组，分别为1, 2和23号实验，其中23号实验的温度最低，仅为66℃。

[0106] 通过正交试验，得到了25组实验反应中，发热温度在60℃以上持续的时间结果如图2所示，结果表明这25组实验中：放热时间最长的是14号实验，该反应在敞开体系时发热温度在60℃以上的持续时间约为8min；放热时间较14号实验较短的是4, 5, 7, 13、21和24号实验，这些实验的发热时间在6~7min；有6组实验的发热时间较短，分别为1, 2, 3, 8, 18和20号实验，发热时间均不足3min；其它组实验的发热时间适中，发热时间在3~6min。

[0107] 通过正交试验，得到了25组实验在反应开始后的升温速度结果如图3所示，结果表明这25组实验中：升温速度较快的反应有8组，分别为1, 5, 9, 11, 14, 15, 19和25号实验，这8组实验均在10s内升温至最高温度；升温速度慢的反应有9组，分别为2, 6, 7, 8, 16, 17, 21, 22和23号实验，这9组实验升温时间均超过30s；其中6、16和17号这三组实验的升温时间超过1min，升温时间过长；其余组的升温时间在10~30s之间。

[0108] 通过对正交试验的最高发热温度、发热时间和升温时间结果的分析，总结发现这25组实验中5号、14号和25号在最高温度、发热时间和升温时间这三方面综合情况较其它组更好。其中，14号和25号的发热温度更高，14号的放热时间较其它两组更长，这三组的升温速度相差不多。因此，综合反应的最高温度、发热时间和升温时间考虑，我们从这25组实验中选出了能够达到较好放热效果的14号正交实验，该实验各成分的用量分别为：铝粉0.27g，高锰酸钾3.0g，酸性物质0.45g，无水硫酸镁0.50g，活性炭0.50g。

[0109] 氯化钠具有一定的储能作用，添加氯化钠对反应放热具有一定的积极作用。首先经试验确定氯化钠的用量在5%~20%，因此选择在14号实验的基础上分别添加5%、7.5%、10%、12.5%、15%和20.0%的氯化钠，得到的反应最高温度如图4所示。由图4可以看出添加氯化钠对反应的最高温度有所提高，当添加比例为12.5%时发热温度最高。因此，在14号正交实验的基础上加入12.5%的氯化钠，该实验反应物的配比作为后续实验研究的基础，更加深入研究各反应成分对反应放热的影响。为方便说明，将该配方称为配方I，配方I中各成分的配比为：铝粉5.0%，高锰酸钾55.6%，酸性物质8.3%，无水硫酸镁9.3%，活性炭9.3%，氯化钠12.5%。

[0110] 3. 固体反应材料和水用量比例的确定

[0111] 在配方I用量的基础上，本发明进一步研究不同成分对反应温度的影响。首先，确定固体反应材料的最佳添加量、固体反应材料和水最佳比例。

[0112] 固体反应材料的添加量探究试验：取2.0g、2.5g、2.6g、2.7g、2.8g、2.9g、3.0g、

3.1g、3.2g、3.3g(容纳反应材料的铜管最大容纳量)的混合材料,不同用量的探究实验的温度曲线见图5所示。在钢管I(壁厚4mm)中加入等比例的水进行实验。实验发现用量为2.5~3.3g之间时反应放热情况较好,因此再选择其中的2.6g、2.7g、2.8g、2.9g、3.1g以及3.2g的固体发热材料加入等比例水进行反应。固体反应材料用量不同时反应的升温速度相近,固体材料用量对反应发热温度和放热时间的影响如图6和图7所示。从图6可以看出固体材料用量对发热温度的影响:用量为2.0~3.2g的范围内,随着固体材料用量的增加,反应达到最高温度随之增加;用量为3.3g时材料填充过满,固体材料和水接触面积减小,阻碍了反应的进行,虽然用量大但反应量较小,温度较低;反应放热达到温度最高的反应是固体材料用量为3.2g的反应温度最高,用量为2.0g时的反应温度最低。从图7可以看出固体材料用量对放热时间的影响:当固体材料用量为2.0g时,放热时间最短;在2.5~3.2g时随着固体反应材料的增加,反应的放热时间逐渐增长;当用量为3.2g时,反应的放热时间达到最长。通过这一系列实验可以得出:在用量为2.0g至3.2g的范围内,随着固体材料用量的增加,反应放热时间随之增加;而当固体材料的用量达到3.3g时,反应的放热时间反而减小。反应放热时间最长的反应是固体材料用量为3.2g的反应,该反应的放热时间较长;这一系列反应中温度最低的反应是用量为2.0g时的反应,放热时间最短。

[0113] 综合固体反应材料对反应最高温度和放热时间的影响,固体材料用量3.2g时放热温度和持续时间同时达到最佳效果。

[0114] 水的添加量探究试验:水的用量对反应的进行有着显著影响,因此有必要对加水量进行调整确定最佳的用水量。取同样配比的3.2g固体反应材料6份于钢管I,分别取0.5g、1.0g、1.5g、1.75g、2.0g、2.25g水进行反应。实验结果如图8所示。在上述6组实验中水用量探究的实验中可以看出:当水用量为1.75g和2.0g时反应发热温度较高,其它4组实验的发热温度较低。为了得到更精确的最佳水用量,我们在1.75g和2.0g之间又取了1.8g、1.85g、1.9g和1.95g这4个用量进行实验,比较水的用量为1.75g、1.8g、1.85g、1.9g、1.95g和2.0g的反应温度如图9所示。

[0115] 水用量探究实验的反应发热温度和放热时间如图10和图11所示。从图10可以看出水的用量对发热温度的影响:水的用量对反应的温度有较大的影响;当水的用量在1.75~2.0g时反应发热温度达到较高的水平;当水的用量为1.8~1.9g时,反应发热温度达到最好,1.8g、1.85g、1.9g这3组实验达到的最高温度相差不大。从图11可以看出水的用量对放热时间的影响:加水量为0.5~1.0g时反应的放热时间非常短;加水量在1.75~1.95g范围内时,反应的放热时间较长;在一定范围内,放热时间随着加水量的增加而增加,这是因为水是进行该自发热反应的必须物质,水不足会造成固体材料的浪费,无法全部参与反应放出热量,但是当水过多时,水量超过1.9g后放热时间随着加水量的增加反而减小,这是因为多余的水在钢管中不参与反应,而多余的水会吸收部分热量造成热量损失。综合考虑发热温度和持续时间,材料量为3.2g时,水用量为1.75~1.95g时反应放热较好,其中用量为1.85~1.9mL时最佳。因此,材料与水用量的最佳添加比例为1.60~1.72:1。

[0116] 4.各成分用量的调整试验

[0117] 确定了一定体积钢管内最佳的固体材料和水的用量,需要对配方中各成分的用量进行调整,得到各成分对反应放热的影响。分别分析确定铝粉或铁粉、高锰酸钾、酸性物质、无水硫酸镁、活性炭、氯化钠等成分的用量,取3.2g固体材料总量,1.9mL水于钢管I中进行

反应,研究各成分不同添加量对反应放热情况的影响。

[0118] 高锰酸钾用量试验:高锰酸钾占整个固体反应材料的比例非常大,分别选取配方I高锰酸钾用量的0.5倍、0.75倍、1.0倍、1.25倍、1.5倍和1.75倍进行对比,其它物质用量不变。各用量占总量的百分比分别为38.5%、48.5%、55.6%、61.1%、65.3%和68.7%。反应测得的温度曲线如图12所示。从图中可以看出,KMnO<sub>4</sub>的用量对反应温度的影响很大,从上述6组实验中可以看出,添加不同比例的KMnO<sub>4</sub>,反应的最高温度、放热时间和升温速度均有显著差异。KMnO<sub>4</sub>添加量对发热温度、放热时间和升温时间的影响如图13、图14和图15所示。从图13可以看出高锰酸钾用量对发热温度的影响:高锰酸钾的用量对反应达到的最高温度的影响十分显著;当高锰酸钾用量倍数为原来的1.0倍以下和1.25倍以上时,反应温度较低,高锰酸钾用量过多或过少反应放热均不够好;当高锰酸钾的用量为原来的1.0~1.25倍时,反应达到的最高温度较高。从图14可以看出高锰酸钾用量对放热时间的影响:高锰酸钾的用量对反应的放热持续时间的影响非常显著;在0.5~1.5倍时,随着高锰酸钾用量的增加,反应的放热时间明显增加;当用量为1.75倍时放热时间有所减短。从图15可以看出高锰酸钾用量对升温速度的影响:高锰酸钾添加量为0.5~1.25倍时升温时间较短,当高锰酸钾添加量增加至1.5倍时,升温时间有显著增加。因此,从升温时间来看,高锰酸钾用量在0.5~1.25倍之间较好。综合发热温度、放热时间和升温时间来考虑,高锰酸钾的最佳用量为原用量的1.0~1.25倍(55.6%~61.1%),在该范围内高锰酸钾用量越大,反应的最高温度有所增加,放热时间有所增长。

[0119] 酸性物质用量试验:实验中的酸性成分主要作用是为反应提供酸性条件,让高锰酸钾在酸性条件下充分发挥氧化性,释放较多的热量。改变酸性物质的用量,保持其它成分配比不变。分别选取配方I酸性物质用量的0.5倍、0.75倍、1.0倍、1.25倍、1.5倍和2.0倍进行反应,各用量占总量的百分比分别为4.3%、6.4%、8.3%、10.2%、11.9%和15.3%。反应测得的温度曲线如图16所示。从上述6组实验中可以看出酸性物质的用量对反应温度的影响,添加不同比例的酸性物质,反应的升温速度相差不大,发热温度和放热时间略有不同。酸性物质用量对反应发热温度和放热时间的影响如图17和图18所示。从图17可以看出酸性物质对放热温度的影响:当酸性物质的用量在1.0~1.5倍时反应的放热温度相对较高,其余用量反应温度较低;在1.0~1.5倍范围内随着酸性物质用量的增加,反应的最高温度略有降低,但差异不大。从图18可以看出酸性物质对放热时间影响:酸性物质的用量在1.0~1.5倍时反应的放热时间较长;在1.0~1.5倍范围内随着酸性物质用量的增加,反应的放热时间略有增加,但总体差异不大。综合考虑发热温度、放热时间和升温时间,酸性物质的最佳用量范围为原用量的1.0~1.5倍(8.3%~11.9%),在该范围内酸性物质的用量增大,反应的最高温度略微增高,放热时间稍有缩短。

[0120] 无水硫酸镁用量试验:分别选取配方I无水硫酸镁用量的0倍、0.5倍、0.75倍、1.0倍、1.25倍、1.5倍和进行对比,其它物质用量不变。各用量占总量的百分比分别为0%、4.9%、7.1%、9.3%、11.3%和13.3%。每组反应至少重复3次,反应测得的温度曲线如图19所示。从上述6组实验中可以看出,添加不同比例的无水硫酸镁对反应的放热温度,放热时间和升温时间都有一定的影响。无水硫酸镁用量对反应放热温度、放热时间和升温时间的影响如图20、图21和图22所示。从图20可以看出无水硫酸镁用量对发热温度的影响:随着无水硫酸镁用量的增加,反应的最高温度有所降低。当无水硫酸镁用量倍数为原来的0~0.75

倍时,反应最高温度较高,当氯化钠的用量增加为原来的1.25~1.5倍时,反应达到的最高温度有所下降。因此,从无水硫酸镁用量对发热温度的影响来看,无水硫酸镁的最佳用量范围为0~0.75倍。从图21可以看出无水硫酸镁用量对放热时间的影响:无水硫酸镁的用量倍数为原来的0.5倍时,反应的放热时间相对较长。从图22可以看出无水硫酸镁用量对升温速度的影响:随着无水硫酸镁添加量的增加,反应的升温时间逐渐增加,其用量增加会使反应升温时间小幅度增加,用量增加为1.5倍时升温时间较长。从升温时间考虑,无水硫酸镁的最佳用量范围为0~0.75倍。综合发热温度、放热时间和升温时间来考虑,无水硫酸镁的最佳用量范围为原用量的0~0.75倍(0%~7.1%),在该范围内增加无水硫酸镁的用量,反应的最高温度有所降低,升温时间有所增加。

[0121] 活性炭用量试验:分别选取配方I活性炭用量的0倍、0.5倍、0.75倍、1.0倍、1.25倍、1.5倍和进行对比,其它物质用量不变。各用量占总量的百分比分别为0%、4.9%、7.1%、9.3%、11.3%和13.3%。每组反应至少重复3次,反应测得的温度曲线如图23所示。从上述6组实验中可以看出,添加不同比例的活性炭对反应的放热温度,放热时间和升温时间均有一定影响。活性炭用量对反应发热温度、放热时间和升温时间的影响如图24、图25和图26所示。

[0122] 从图24可以看出活性炭用量对发热温度的影响:当活性炭用量倍数为原来的0~0.75倍时,反应最高温度较高,随着活性炭用量的增加,反应的最高温度有所下降。因此,从活性炭用量对发热温度的影响来看,活性炭的最佳用量范围为0~0.75倍。从图25可以看出活性炭用量对放热时间的影响:适当的添加活性炭可以延长放热时间,当活性炭用量倍数为原来的0.5倍时,反应的放热时间最长。但总体相差不大。从图26可以看出活性炭用量对升温速度的影响,随着活性炭添加量的增加,升温时间逐渐增加,当添加量为原来的0~1.0倍时升温时间较短,升温速度较快。综合发热温度、放热时间和升温时间来考虑,活性炭的最佳用量范围为原用量的0~0.75倍(0%~7.1%)在该范围内增加活性炭的用量,反应的最高温度有所降低,升温时间有所增加,放热时间在4.9%时较长。

[0123] 氯化钠用量试验:分别选取配方I氯化钠用量的0倍、0.5倍、0.75倍、1.0倍、1.25倍、1.5倍进行对比,其它物质用量不变。各用量占总量的百分比分别为0%、6.7%、9.7%、12.5%、15.2%和17.7%。进行6组反应,每组反应至少重复3次,反应测得的温度曲线如图27所示。

[0124] 从图中观察到氯化钠用量对反应的放热温度、放热时间和升温速度均有一定影响,氯化钠不同用量对发热温度、放热时间和升温时间的影响如图28、图29和图30所示。从图28可以看出氯化钠用量对发热温度的影响:当氯化钠用量倍数为原来的0~1.0倍时反应温度较高,当氯化钠的用量增加为原来的1.25倍以上时,反应达到的最高温度有所下降。因此,从氯化钠用量对发热温度的影响来看,氯化钠的最佳用量范围为0~1.0倍。从图29可以看出氯化钠用量的放热时间的影响:在氯化钠用量为原用量的0~1.0倍时随着氯化钠用量的增加,放热时间逐渐增长;当用量为原来的1.25~1.5倍时放热时间较短。从放热时间来看,氯化钠用量为原来的0.75~1.0倍时最佳。从图30可以看出氯化钠用量对升温时间的影响:氯化钠用量为1.25倍时的升温速度最快,1.5倍用量时的升温速度最慢,但升温速度最快和最慢相差不到10s,因此,氯化钠的用量对升温速度影响不大。综合发热温度、放热时间和升温时间来考虑,氯化钠的最佳添加量范围为原来的0.75~1.0倍(9.7%~12.5%),在

该范围内增加氯化钠的用量反应的最高温度和升温时间均有所增加。

[0125] 铝粉用量试验：分别选取配方I铝用量的0.75倍、1.0倍、1.25倍、1.5倍、1.75倍和2.0倍进行反应，各用量占总量的百分比分别为3.8%、5.0%、6.2%、7.3%、8.5%和9.5%。反应测得的温度曲线如图31所示。从图31中可以看出，Al的用量对反应温度的影响较大，从上述实验中可以看出，添加不同比例的铝，反应中的升温速度相近均为10s左右（0.5倍铝除外）；这一系列反应的最高温度有显著性差异，在一定范围内随着铝添加比例的增大，反应的放热时间略有增加。铝粉添加比例对发热温度和放热时间的影响结果如图32和图33所示。

[0126] 从图32可以看出铝用量不同反应的最高温度有显著性差异，在一定范围内增加铝粉的用量对反应放热有积极作用；当铝用量为原来的1.0~2.0倍时反应的放热温度较高；当铝用量为1.0~1.75倍时，适当增加铝粉的用量可以提高反应的最高温度。从图33可以看出在0.5倍用量时，反应的放热时间最短，在1.0~2.0倍时反应的放热时间随着铝用量的增加而增加，0.75倍用量时的放热时间也较长；当铝粉的用量为0.75~2.0倍时反应的放热时间差距不大，均有较长的放热时间。综合考虑反应的发热温度和放热时间，铝粉的最佳用量范围为原用量的1.0~1.75倍（5.0%~8.5%），在该范围内增加铝粉的用量可以使反应最高温度更高，放热时间更长。

[0127] 镁粉用量试验：铝和镁分别进行本发明所述的自发热反应的反应方程如下：



[0130] 根据铝和镁进行所述自发热反应的原理，在该反应中这两种反应物的物质的量之比为1:1.5，因此首先分别以铝粉和1.5倍铝粉质量的镁粉作为反应的金属反应物进行反应。

[0131] 对照前述铝粉用量正交实验方法，分别取镁用量为理论用量的0.75倍、1.0倍、1.25倍、1.5倍、1.75倍和2.0倍进行反应。镁反应中各用量占总量的百分比分别为3.4%、4.5%、5.6%、6.6%、7.7%和8.7%。反应的温度曲线如图34所示。镁粉不同用量对放热温度、放热时间和升温时间的影响分别见图35、图36和图37所示。从图35可以看出镁粉用量对发热温度的影响：在0.75~1.75倍用量时，随着镁粉用量的增加，反应的发热温度有所增加；当用量达到2.0倍时，反应的最高温度有所降低；用量范围在1.0~2.0倍时发热温度相对较高，其中用量为1.75~2.0倍时的反应温度最高。从图36可以看出镁粉用量对放热时间的影响：用量为1.25~1.5倍时反应的放热时间较短，当镁粉的用量为0.75~1.0倍和1.75~2.0倍时反应的放热时间较长。从图37可以看出镁粉用量对升温速度的影响：镁粉用量不同时反应的升温时间虽然有所差异，但是最长的升温时间与最短的升温时间相差仅为8s，升温时间差异较小，可以忽略镁粉用量对升温速度的影响。

[0132] 综合发热温度、放热时间和升温时间来考虑，镁粉的最佳用量范围为原用量的1.75~2.0倍（7.7%~8.7%），在该范围内增加镁粉的用量，反应的最高温度有所降低，放热时间和升温时间均略有增加。

[0133] 通过针对性分析研究同种物质不同含量对反应温度的影响，并经过大量试验，在正交试验基础上微调各物质成分用量对反应的影响，总结获得该成分不同用量情况下的最佳添加量。确定各物质添加的最佳用量：铝的最佳用量范围为5.0%~8.5%，或者，镁粉的

最佳用量范围为7.7%~8.7%;高锰酸钾的最佳用量范围为55.6%~61.1%,酸性物质的最佳用量范围为8.3%~11.9%,无水硫酸镁的最佳用量范围为0%~7.1%,活性炭的最佳用量范围为0%~7.1%,氯化钠的最佳用量范围为9.7%~12.5%。

[0134] 铁粉用量试验:铝和铁分别进行本发明所述的自发热反应的反应方程如下:



[0137] 根据铝和铁进行所述自发热反应的原理,在该反应中这两种反应物的物质的量之比为1:1,因此首先分别以和铝粉相同物质的量的铁粉作为反应的金属反应物进行反应。

[0138] 对照前述铝粉用量正交实验方法,分别取铁用量为理论用量的0.75倍、1.0倍、1.25倍、1.5倍、1.75倍和2.0倍进行反应,铁粉用量探究实验的温度曲线见图38所示。反应中各用量的铁占总量的百分比分别为7.6%、9.3%、12.0%、14.1%、16.0%和17.9%。铁粉不同用量对放热温度、放热时间和升温时间的影响分别见图39、图40和图41所示。从图39可以看出铁粉用量对发热温度的影响:铁粉作为金属反应物的反应温度整体较高;当铁粉用量倍数为原来的1.25倍和1.75倍时,反应温度较高,在用量为1.75倍时温度最高,最高温度达到181℃。从图40可以看出铁粉用量对放热时间的影响:在0.75~1.75倍时,随着铁粉用量的增加,反应的放热时间有所增加,其中1.25~1.75倍时放热时间相对较长;当用量达到2.0倍时,放热时间降低。因此,从放热时间考虑,铁粉的用量在1.25~1.75倍时最佳。从图41可以看出铁粉用量对升温时间的影响:在0.75~1.5倍用量时,随着铁粉的增加升温时间有小幅度增加;而用量大于1.75倍时升温时间又有所减短。虽然铁粉用量对升温时间有所差异,但是差异很小可以忽略。综合发热温度、放热时间和升温时间来考虑,铁粉的最佳用量为原用量的1.25~1.75倍(12.0%~16.0%),在该范围内增加铁粉的用量,放热时间和升温时间均有所增长。

[0139] 三种金属反应物配方调整前后的比较:得到了铝、铁、镁用量发热温度和放热时间较好的配方用量范围,分别取三种金属作为反应物配方调整前和调整后的用量进行实验,分别比较调整前后的铝、铁和镁进行反应的温度曲线如图42至图44所示。

[0140] 调整金属用量之后的反应放热温度和放热时间均有所改善。其中,铝和铁进行该自发热反应的发热温度较高,镁相对较低,经检测,加热材料发热后传导到加热管外的温度均达到较高的温度,其中铝反应的最高温度达到181℃,铁反应的最高温度达到189℃,镁反应的最高温度达到161℃;这3种反应的放热时间均比用量调整前增长,反应进行5min后体系的温度仍高于60℃;这3个反应的升温时间均较快,升温时间在5~15s。

[0141] 实施例2 整体反应率的检测

[0142] 根据已知的反应原理,结合反应中各反应物的添加量,可以计算得到的样品中锰含量的理论值。取样位置分为反应产物整体、产物的内层和外层、产物的上层(距加热管盖较近的一端)、中层和下层(距加热管盖较远的一端),称量的混合固体发热材料质量为m<sub>0</sub>。

[0143] 已知添加的高锰酸钾的比例,可以知道混合固体材料中高锰酸钾的质量为m<sub>1</sub>,添加的铝粉、铁粉或镁粉的质量为m<sub>2</sub>,可以计算得到高锰酸钾和金属反应物的物质的量分别为n<sub>1</sub>和n<sub>2</sub>,其中,n<sub>1</sub>=m<sub>2</sub>/M<sub>KMnO4</sub>,n<sub>2</sub>=m<sub>metal</sub>/M<sub>metal</sub>。反应添加了过量的高锰酸钾,假设参加反应的各金属反应物完全反应,可以得知理论上高锰酸钾反应的物质的量n<sub>3</sub>。根据反应原理,铝

和铁反应的 $n_3=n_2$ ,镁反应的 $n_3=\frac{2}{3}n_2$ 。则产物中剩余的高锰酸钾的物质的量为 $n_4$ , $n_4=n_1-n_3$ 。产物中剩余高锰酸钾的物质的量即为样品中锰的物质的量,那么样品中锰的含量即为 $m_3$ , $m_3=n_4 \times M_{Mn}$ 。查表可知: $M_{KMnO_4}=158.04\text{g/mol}$ , $M_{Al}=26.98\text{g/mol}$ , $M_{Fe}=55.85\text{g/mol}$ , $M_{Mg}=24.31\text{g/mol}$ , $M_{Mn}=54.94\text{g/mol}$ 。

[0144] 本实施例选择的铝-高锰酸钾-水反应中各成分的含量分别为:铝粉7.0%,高锰酸钾60.0%,酸性物质8.5%,无水硫酸镁7.0%,活性炭7.0%,氯化钠10.5%。铝反应产物中锰含量的理论值如下。

[0145] 表4 铝反应产物中锰含量的理论值

[0146]

取样位 置	$m_0/\text{g}$	$m_1/\text{g}$	$n_1/\text{mol}$	$m_2/\text{g}$	$n_2/\text{mol}$	$n_3/\text{mol}$	$n_4/\text{mol}$	$m_3/\text{g}$
整体	0.3071	0.1843	0.0012	0.0215	0.0008	0.0008	0.0004	0.0203
内层	0.3028	0.1817	0.0011	0.0212	0.0008	0.0008	0.0004	0.0200
外层	0.3007	0.1804	0.0011	0.0210	0.0008	0.0008	0.0004	0.0199
上层	0.2980	0.1788	0.0011	0.0209	0.0008	0.0008	0.0004	0.0197
中层	0.3044	0.1826	0.0012	0.0213	0.0008	0.0008	0.0004	0.0201
下层	0.2983	0.1790	0.0011	0.0209	0.0008	0.0008	0.0004	0.0197

[0147] 本实施例选择的铁-高锰酸钾-水反应中各成分的含量分别为:铁粉14.0%,高锰酸钾56.0%,酸性物质8.5%,无水硫酸镁5.0%,活性炭5.0%,氯化钠11.5%。反应产物中锰含量的理论值如下。

[0148] 表5 铁反应产物中锰含量的理论值

[0149]

取样位 置	$m_0/\text{g}$	$m_1/\text{g}$	$n_1/\text{mol}$	$m_2/\text{g}$	$n_2/\text{mol}$	$n_3/\text{mol}$	$n_4/\text{mol}$	$m_3/\text{g}$
整体	0.3059	0.1835	0.0012	0.0428	0.0008	0.0008	0.0004	0.0217
内层	0.3004	0.1802	0.0011	0.0421	0.0008	0.0008	0.0004	0.0213
外层	0.3036	0.1822	0.0012	0.0425	0.0008	0.0008	0.0004	0.0215
上层	0.3018	0.1811	0.0011	0.0423	0.0008	0.0008	0.0004	0.0214
中层	0.2995	0.1797	0.0011	0.0419	0.0008	0.0008	0.0004	0.0212
下层	0.3067	0.1840	0.0012	0.0429	0.0008	0.0008	0.0004	0.0217

[0151] 本实施例选择的镁-高锰酸钾-水反应中各成分的含量分别为:镁粉8.5%,高锰酸钾58.0%,酸性物质9.0%,无水硫酸镁6.0%,活性炭6.0%,氯化钠12.5%。反应产物中锰含量的理论值如下。

[0152] 表6 镁反应产物中锰含量的理论值

[0153]

取样位 置	$m_0/g$	$m_1/g$	$n_1/mol$	$m_2/g$	$n_2/mol$	$n_3/mol$	$n_4/mol$	$m_3/g$
整体	0.3018	0.1750	0.0011	0.0257	0.0011	0.0007	0.0004	0.0222
内层	0.3019	0.1751	0.0011	0.0257	0.0011	0.0007	0.0004	0.0222
外层	0.3058	0.1774	0.0011	0.0260	0.0011	0.0007	0.0004	0.0225
上层	0.2986	0.1732	0.0011	0.0254	0.0010	0.0007	0.0004	0.0220
中层	0.2995	0.1737	0.0011	0.0255	0.0010	0.0007	0.0004	0.0220
下层	0.3032	0.1759	0.0011	0.0258	0.0011	0.0007	0.0004	0.0223

[0154] 样品中实际的锰含量检测

[0155] 按照实验方法,分别检测标准系列溶液中锰的含量进行检测,以标准溶液的响应值S为纵坐标,浓度C为横坐标,得到锰标准曲线如图48。得到锰标准曲线的拟合方程为 $S/cps = 519 + 474437C/\mu g \cdot mL^{-1}$ ,相关系数 $R^2 = 0.99999$ 。对样品中的锰进行检测,可以得到样品溶液中Mn的浓度C和所测固体样品中Mn的含量 $m.m = C \times V/10^6$ ,其中 $V = 4.0 \times 10^3 mL$ 。实验测得的锰含量如表6所示。

[0156] 表7 铝反应产物中锰含量的实验值

取样位置	$C/\mu g \cdot mL^{-1}$	$m/g$
[0157]	整体	7.245
	内层	7.918
	外层	5.557
	上层	6.868
	中层	7.666
[0158]	下层	6.360

[0159] 表8 铁反应产物中锰含量的实验值

取样位置	C/ $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$	m/g
[0160]	整体	7.439
	内层	8.031
	外层	6.251
	上层	7.315
	中层	7.825
	下层	6.890

[0161] 表9 镁反应产物中锰含量的实验值

取样位置	C/ $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$	m/g
[0162]	整体	7.255
	内层	7.691
	外层	6.583
	上层	7.669
	中层	7.855
	下层	6.724

[0163] 样品中反应情况的计算

[0164] 比较计算得到的锰的理论剩余量和ICP-AES检测到的产物样品中的锰含量,从而可以得出反应进行的情况,反应率可以用实际参与反应的高锰酸钾(锰)的量与理论参与反应的高锰酸钾(锰)的量之比来表示,反应率=  $(m_4 - m) / (m_4 - m_3) \times 100\%$ ,其中 $m_4$ 为反应前材料中的锰含量, $m_4 = n_1 \times M_{\text{Mn}}$ 。

[0165] 表10 铝自发热反应的反应率

[0166]

取样位置	反应产物锰含 量实验值 m/g	反应产物锰含 量理论值 m <sub>3</sub> /g	反应前锰含量 m <sub>4</sub> /g	反应率/%
整体	0.0725	0.0203	0.0641	80.13
内层	0.0792	0.0200	0.0632	72.95
外层	0.0556	0.0199	0.0627	94.47

[0167]

上层	0.0687	0.0197	0.0622	81.65
中层	0.0767	0.0201	0.0635	75.66
下层	0.0636	0.0197	0.0622	86.50

[0168] 在铝反应的产物中,比较内外层产物剩余的锰含量可知,反应整体进行程度为80.13%;反应产物外层未参与反应的高锰酸钾含量较小,内层剩余量较大;比较上中下层产物剩余的锰含量可知,反应产物中层剩余的高锰酸钾量较大,靠近水端的反应产物中高锰酸钾量较小。

[0169] 表11 铁自发热反应的反应率

[0170]

取样位置	反应产物锰含量实验值 m/g	反应产物锰含量理论值 m <sub>3</sub> /g	反应前锰含量 m <sub>4</sub> /g	反应率/%
整体	0.0744	0.0217	0.0638	80.82
内层	0.0803	0.0213	0.0627	73.80
外层	0.0625	0.0215	0.0633	91.65
上层	0.0732	0.0214	0.0629	81.06
中层	0.0783	0.0212	0.0625	75.57
下层	0.0689	0.0217	0.0640	86.20

[0171] 在铁反应的产物中,比较内外层产物剩余的锰含量可以看出,反应整体进行程度为80.82%;反应产物外层未参与反应的高锰酸钾的量比产物内层的小;比较上中下层产物剩余的锰含量可知,反应产物中层剩余的高锰酸钾量较大,两端的产物中高锰酸钾量相差不多。

[0172] 表12 镁自发热反应的反应率

[0173]

取样位置	反应产物锰含量实验值 m/g	反应产物锰含量理论值 m <sub>3</sub> /g	反应前锰含量 m <sub>4</sub> /g	反应率/%
整体	0.0726	0.0222	0.0609	82.36
内层	0.0769	0.0222	0.0609	77.87
外层	0.0658	0.0225	0.0617	90.20
上层	0.0767	0.0220	0.0602	77.22
中层	0.0786	0.0220	0.0604	75.52

[0174]

下层	0.0672	0.0223	0.0611	88.17
----	--------	--------	--------	-------

[0175] 在镁反应的产物中,比较内外层产物剩余的锰含量可以看出,反应整体进行程度为82.36%;反应产物外层未参与反应的高锰酸钾的量比内层要小;比较上中下层产物剩余的锰含量,反应产物中层剩余的高锰酸钾量较产物两端的稍大一些,靠近水端的反应产物中锰含量比靠近盖端。

[0176] 通过铝反应、铁反应和镁反应产物中锰含量的检测可知:三种反应整体反应率均高于80%;产物内外分层来看,反应产物外层的反应率要明显高于内层,外层的反应率高于90%;产物上中下分层来看,靠近水端的产物反应率相对更高。可以看出,此类自发热材料在实验所用加热管中的反应情况较好,材料外层的反应情况相对内层更好,靠近水端的反应情况更好。

### [0177] 实施例3 三种金属混合应用试验

[0178] 基于上述试验结果,本实施例进一步比较铝、铁和镁分别作为金属反应物的反应最高温度、放热时间以及升温时间。3种反应的反应最高温度、放热时间以及升温时间如图45至47所示。

[0179] 分析图45至图47所示情况,要想达到快速升温,单独应用时,镁最合适,而选择范围是0.75~1.5倍的镁;同时,从趋势看选择0.5倍的镁亦可能达到快速升温的效果。而结合表11的结果看,最初接触水的下层反应率最高(为88.17%,高于中层的75.52%和下层的77.22%),且远高于其它两种金属上、中、下各层的反应率。因此,只要将镁放于下层,即使用量较少,亦可以达到快速升温的目标。因此初步选定:镁的用量范围是0.5~1.5倍,在金属混合物中的放置位置是下层(首先接触水的部分)。

[0180] 根据图45至图47所示试验结果,要想达到长时间放热,单独应用时,合适的选择是1.5~1.75倍的铁,或者1.5~2倍的铝;次选1.0或1.75~2.0倍的镁。结合表10~表12的数据,为实现长时间发热,合适的放置位置是下部(最后长期接触水的部分),其中又以镁的反应率最差。因此初步选定:铁的用量为1.5~1.75倍,或者铝的用量为1.5~2.0倍,合适的放置位置上部(铝稍稍优于铁,反应率为81.65%:81.06%)。考虑到同样反应量的铝,其重量约为铁的一半(铁的摩尔质量为56,铝为26.98),在想减轻材料重量时,可优先考虑铝。

[0181] 分析图45至图47所示试验结果,要想达到较高的发热温度,单独应用时,合适的选择是:各级用量的铁都能达到较好效果,其中以1.75倍铁效果最佳。高含量时,1.5~1.75倍的铝和1.75~2.0倍镁也有较好效果。由于镁的使用当量是铁和铝的1.5倍,所以首先不考虑镁。而铝,除了1.5倍时效果略微高于铁,其余含量时皆较铁有较明显差距,尤其是低用量时,差距更是明显。结合表10至表12分析,两者效果无明显差异,都是在下层(首先接触水的一层)反应率最高;且从反应发热温度曲线图可知,最高温是在反应早期阶段,因此若要达到较高发热温度,选定材料的放置也应该在下层。但由于要保证尽快发热,下层已放置镁,所以将之放于中层。因此,考虑提高加热温度需要,初步选定:铁0.75倍~2.0倍;或者铝1.5倍~1.75倍,优选铁1.25倍~2.0倍。放置位置是中层。

[0182] 综合以上情况,金属混合物初步选定为:(1)下部使用镁,用量范围是0.5倍/3=0.15~1.5/2=0.75倍。(2)上部使用铁铝合金,用量范围1.5/3=0.5~2.0/2=1.0倍,铁与

铝的比例为 $0:1 \sim 1:0$ ;若想减轻重量,优先考虑铝元素。(3)中层使用铁铝合金,用量范围是 $1.25/3=0.4 \sim 2.0/2=1.0$ 倍,铁与铝的比例为 $0:1 \sim 1:0$ ;若希望得到更高温度,优先考虑铁。如下表13所示:

[0183] 表13

[0184]

	下层	上层	中层
金属元素	镁	铝/铁	铁/铝
用量范围(倍数)	0.15~0.75 倍	0.5~1.0 倍	0.4~1.0 倍
(选择金属混合物时) 用量范围(g)	0.02~0.11 g	铝 0~0.16 g 和 铁 0~0.33 g, 最 低用量 0.08 g	铁 0~0.33 g 和铝 0~0.16 g, 最低 用量 0.06 g

[0185] 实施例4 调整后的配方在薄钢管中的发热情况

[0186] 本实施例通过单因素实验,进一步逐一确定下、上、中各层选定的金属元素及其用量。其中,其它反应物质的用量以(1)高锰酸钾1.92g,酸性物质0.32g,无水硫酸镁0.16g,活性炭0.16g,氯化钠0.32g为例进行说明。(2)确定下层元素时,上层元素为0.75倍铝,中层为0.7倍铁。(3)确定上层混合元素用量和比例时,下层元素用量为上轮实验镁元素用量最佳范围的中值,中层为0.7倍铁。(4)其后,按照上一步骤同样方法,确定中层混合元素用量和比例。实验方案见表14,结果见表15~表19。

[0187] 表14 金属元素用量检测实验

轮 次	下层·镁元 素用量, g	上层·铝用 量, g	铝 : 铁 (摩尔比)	中层·铁用 量, g	铁 : 锌 (摩尔比)
[0188]	1 0.02 g	—	—	—	—
	2 0.05 g	—	—	—	—
	3 0.08 g	—	—	—	—
	4 0.11 g	—	—	—	—
	5 —	0.08	—	—	—
	6 —	0.10	—	—	—
	7 —	0.12	—	—	—
	8 —	0.14	—	—	—
	9 —	0.16	—	—	—
	10 —	—	1 : 0	—	—
	11 —	—	0.75 : 0.25	—	—
	12 —	—	0.5 : 0.5	—	—
	13 —	—	0.25 : 0.75	—	—
	14 —	—	0 : 1	—	—
	15 —	—	—	0.13 g	—
	16 —	—	—	0.18 g	—
	17 —	—	—	0.23 g	—
	18 —	—	—	0.28 g	—
	19 —	—	—	0.33 g	—
	20 —	—	—	—	1 : 0
	21 —	—	—	—	0.75 : 0.25
	22 —	—	—	—	0.5 : 0.5
	23 —	—	—	—	0.25 : 0.75
	24 —	—	—	—	0 : 1

[0189] 注意:进行铝铁合金摩尔比调整时,应维持总摩尔数不变

[0190] 表15 下层·镁用量检测实验

轮次	升温时间 (S)	放热时间 (S)	最高温度 (℃)
1	17	76	159
[0191]	2	74	160
	3	71	161
	4	66	147

[0192] 实验确定,镁用量过少,升温时间较长,用量过多,则放热时间和最高温度较低。因此,下层·镁的最佳用量为:0.05~0.08g,中位值是0.065g。

[0193] 实验中,下层·镁的用量为0.065g,调整上层·铝用量,检查发热情况。实验结果见表16。

[0194] 表16 上层·铝用量检测实验

轮次	升温时间 (S)	放热时间 (S)	最高温度 (℃)
5	11	75	163
[0195]	6	77	162
	7	76	169
	8	77	164
	9	81	152

[0196] 实验确定,下层·铝用量增加有利于延长放热时间,但增幅不明显;当铝用量很大时,最高温度会有较明显降幅。因此,上层若选用铝,则最佳用量为:0.08~0.14g,约为3.0~5.2mmol,中位值是4.1mmol。

[0197] 实验中,下层·镁的用量为0.065g,上层·金属混合物用量为0.41mmol,调整金属混合物中铝铁的摩尔比,检查发热情况。实验结果见表17。

[0198] 表17 上层·铝铁摩尔比检测实验

轮次	升温时间 (S)	放热时间 (S)	最高温度 (℃)
10	12	78	163
[0199]	11	80	166
	12	77	165
	13	75	172
	14	74	174

[0200] 实验确定,增加上层金属混合物中铁的用量,可以提高最高温度,缩短发热时间,但两者的变化增幅皆不明显。考虑到增加铁的摩尔比会增加总重量,则优选方案如下:(1)若选择降低固体物总重量,则金属混合反应物的用量为上轮实验确定的3.0~5.2mmol,铝

铁摩尔比 $0.25:0.75 \sim 0:1$ ,即铝用量为 $0.035 \sim 0$ g,铁用量 $0.13 \sim 0.29$ g,中位值铝用量为 $0.018$ g,铁用量 $0.21$ g。(2)若单纯考虑发热反应可达到的最高温度,单独选择铁,用量 $0.17 \sim 0.29$ g。

[0201] 实验中,下层·镁的用量为 $0.065$ g,上层·金属混合物用量为铝 $0.018$ g、铁 $0.21$ g,调整中层·铁用量,检查发热情况。实验结果见表18。

[0202] 表18 中层·铁用量检测实验

	轮次	升温时间 (S)	放热时间 (S)	最高温度 (℃)
[0203]	15	12	80	159
	16	11	76	164
	17	14	77	181
	18	15	75	175
	19	15	82	169

[0204] 实验确定,中层·铁用量增加对发热时间影响不明显,但会对控制升温时间不利,使其轻微延长;同时,铁用量过低或过高,都会使发热最高温度下降。因此,中层若选用铁,则最佳用量为: $0.23 \sim 0.28$ g,约为 $4.1 \sim 5.0$ mmol,中位值是 $4.5$ mmol。

[0205] 实验中,下层·镁的用量为 $0.065$ g,上层·金属混合物用量为铝 $0.018$ g、铁 $0.21$ g,中层·金属混合物用量为 $0.45$ mmol,调整金属混合物中铁铝的摩尔比,检查发热情况。实验结果见表19。

[0206] 表19 中层·铁铝摩尔比检测实验

	轮次	升温时间 (S)	放热时间 (S)	最高温度 (℃)
[0207]	20	14	78	180
	21	15	78	181
	22	14	77	171
	23	16	75	163
	24	17	75	155

[0208] 实验确定,增加中层金属混合物中铝的用量,升温时间略有增加,发热时间则缩短,当铝的用量比例超过 $0.5:0.5$ 后,最后温度大幅下降。考虑到增加铝的摩尔比可以降低固体物总重量,则较佳方案如下:(2)若单纯考虑发热效果,应选择纯铁。(1)若选择降低固体物总重量,铝的参配量不超过 $0.5:0.5$ ,即中层金属反应物,铁重量为 $0.28 \sim 0.12$ g,参配铝的用量为 $0 \sim 0.07$ g。

[0209] 综合以上实验结果,优化后的金属混合物方案为:所述组合物分为上、中、下三层铺设,其中(1)下层使用镁粉,用量范围是 $0.05 \sim 0.08$ g。(2)上层使用铁粉和铝粉,铝粉用量为 $0.035 \sim 0$ g,铁粉用量为 $0.13 \sim 0.29$ g。(3)中层使用铁粉和铝粉,铁粉用量为 $0.28 \sim 0.12$ g,参配铝的用量为 $0 \sim 0.07$ g。

0.12g,铝粉用量为0~0.07g。

[0210] 其它反应物质的用量为:高锰酸钾1.78~1.96g,酸性物质0.26~0.38g,无水硫酸镁0~0.23g,活性炭0~0.23g,氯化钠0.31~40g。

#### [0211] 实施例5 应用实验

[0212] 按照以下配比准备材料:下层使用镁,用量0.05g;上层使用铁铝合金,铝用量为0.035g,铁用量为0.15g;中层使用铁铝合金,铁用量为0.28g,铝用量为0.05g;

[0213] 其它反应物质的用量为:高锰酸钾1.96g,酸性物质0.26g,无水硫酸镁0g,活性炭0.23g,氯化钠20g。

[0214] 将称取好的固体材料粉末加入到密闭铜管中,按照混合物:水的质量比为1.6:1,将水加入到密闭铜管中进行反应。使用测温记录仪记录整个反应过程中的温度变化。实验结果:该发热反应的反应最高温度为261℃,升温时间为14s,可以在250℃以上持续放热5min以上,与传统的卷烟的吸食1支的时间相近。

#### [0215] 实施例6 应用实验

[0216] 按照以下配比准备材料:下层使用镁,用量0.08g;上层使用铁,铁用量为0.29g;中层使用铁铝合金,铁用量为0.12g,铝用量为0.07g;

[0217] 其它反应物质的用量为:高锰酸钾1.78g,酸性物质0.28g,无水硫酸镁0.1g,活性炭0.2g,氯化钠40g。

[0218] 将称取好的固体材料粉末加入到密闭铜管中,按照混合物:水的质量比为1.6:1,将水加入到密闭铜管中进行反应。使用测温记录仪记录整个反应过程中的温度变化。实验结果:该发热反应的反应最高温度为260℃,升温时间为13s,可以在250℃以上持续放热5min以上,与传统的卷烟的吸食1支的时间相近。

#### [0219] 实施例7 应用实验

[0220] 其他同实施例6,不同的是将称取好的固体材料粉末加入到密闭铜管中,按照混合物:水的质量比为1.72:1,将水加入到密闭铜管中进行反应。使用测温记录仪记录整个反应过程中的温度变化。实验结果:该发热反应的反应最高温度为253℃,升温时间为15s,可以在240℃以上持续放热5min以上,与传统的卷烟的吸食1支的时间相近。

#### [0221] 实施例8 应用实验

[0222] 其他同实施例6,不同的是将称取好的固体材料粉末加入到密闭铜管中,按照混合物:水的质量比为1.8:1,将水加入到密闭铜管中进行反应。使用测温记录仪记录整个反应过程中的温度变化。实验结果:该发热反应的反应最高温度为249℃,升温时间为15s,可以在240℃以上持续放热5min以上,与传统的卷烟的吸食1支的时间相近。

#### [0223] 实施例9 应用实验

[0224] 其他同实施例6,不同的是将称取好的固体材料粉末加入到密闭铜管中,按照混合物:水的质量比为1.5:1,将水加入到密闭铜管中进行反应。使用测温记录仪记录整个反应过程中的温度变化。实验结果:该发热反应的反应最高温度为258℃,升温时间为13s,可以在250℃以上持续放热5min以上,与传统的卷烟的吸食1支的时间相近。

#### [0225] 实施例10 应用实验

[0226] 其他同实施例6,不同的是将称取好的固体材料粉末加入到密闭铜管中,按照混合物:水的质量比为1.65:1,将水加入到密闭铜管中进行反应。使用测温记录仪记录整个反应

过程中的温度变化。实验结果：该发热反应的反应最高温度为261℃，升温时间为13s，可以在250℃以上持续放热5min以上，与传统的卷烟的吸食1支的时间相近。

[0227] 实施例11 应用实验

[0228] 按照以下配比准备材料：下层使用镁，用量0.08g；上层使用铁铝合金，铝用量为0.035g，铁用量为0.29g；中层使用铁，铁用量为0.28g；

[0229] 其它反应物质的用量为：高锰酸钾1.8g，酸性物质0.38g，无水硫酸镁0.23g，氯化钠0.31g。

[0230] 将称取好的固体材料粉末加入到密闭铜管中，按照混合物：水的质量比为1.6:1，将水加入到密闭铜管中进行反应。使用测温记录仪记录整个反应过程中的温度变化。实验结果：该发热反应的反应最高温度为248℃，升温时间为14s，可以在240℃以上持续放热5min以上，与传统的卷烟的吸食1支的时间相近。实施例12应用实验

[0231] 按照以下质量配比准备材料后进行混合：镁粉8.0%；高锰酸钾58.0%；酸性物质酒石酸10.7%；无水硫酸镁的最佳用量范围为7%；活性炭6.6%；氯化钠9.7%。

[0232] 将称取好的固体材料粉末加入到密闭铜管中，按照混合物：水的质量比为1.62:1，将水加入到密闭铜管中进行反应。使用测温记录仪记录整个反应过程中的温度变化。实验结果：该发热反应可以在250℃以上（最高达260℃）持续放热5min以上，与传统的卷烟的吸食1支的时间相近。

[0233] 将本实施例组合物和水置于铜管（壁厚0.5mm）中作为非燃烧型卷烟的加热源，可以保证加热效果，而且加热腔体适中，外观上与普通卷烟区别不大。实施例13应用实验

[0234] 按照以下质量配比准备材料后进行混合：镁粉8%；高锰酸钾61.1%；酸性物质酒石酸氢钾11.9%；无水硫酸镁6.5%；氯化钠12.5%。

[0235] 将称取好的固体材料粉末加入到密闭铜管中，按照混合物：水的质量比为1.72:1，将水加入到密闭铜管中进行反应。使用测温记录仪记录整个反应过程中的温度变化。实验结果：该发热反应可以在250℃以上（最高达255℃）持续放热5min以上，与传统的卷烟的吸食1支的时间相近。

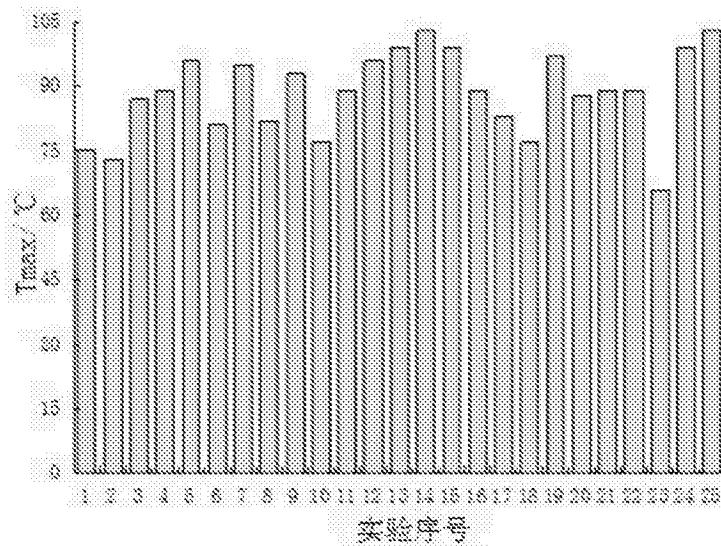


图1

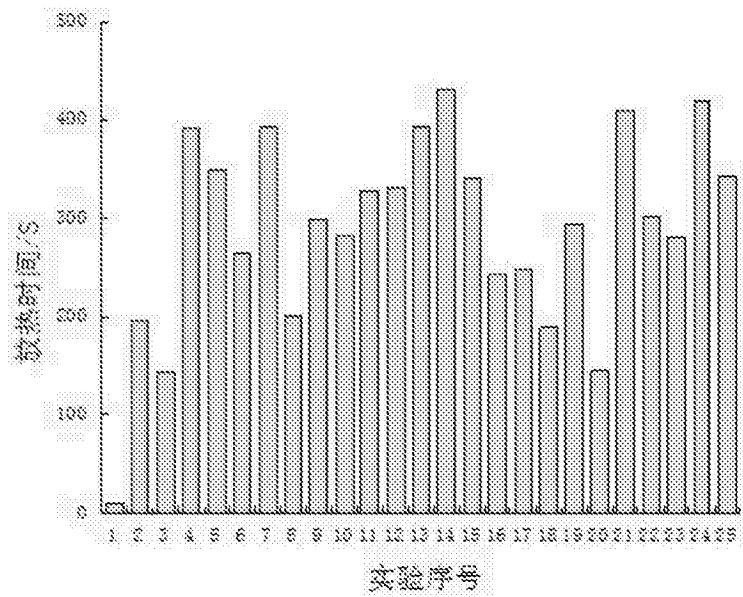


图2

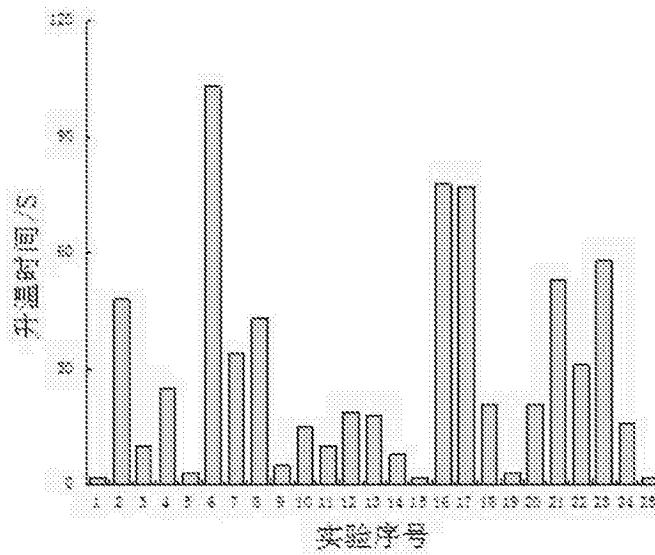


图3

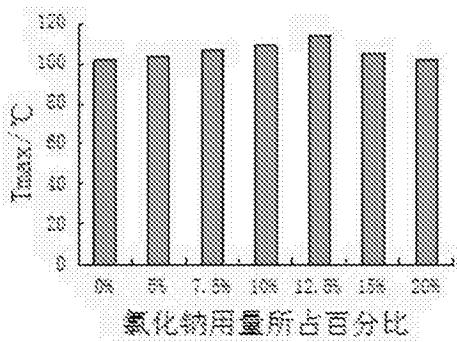
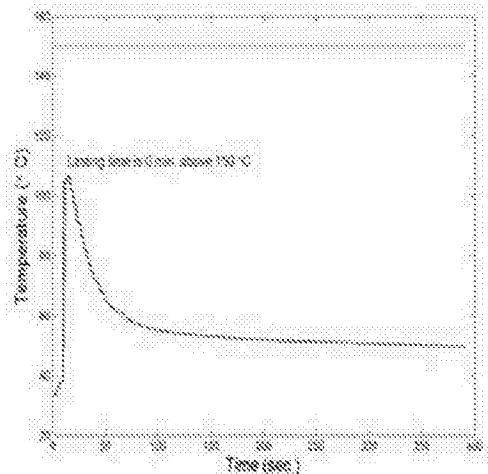
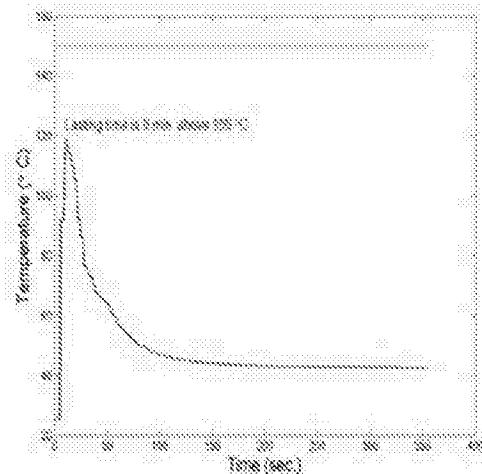


图4



(a) 2.0 g 固体材料



(b) 2.5 g 固体材料

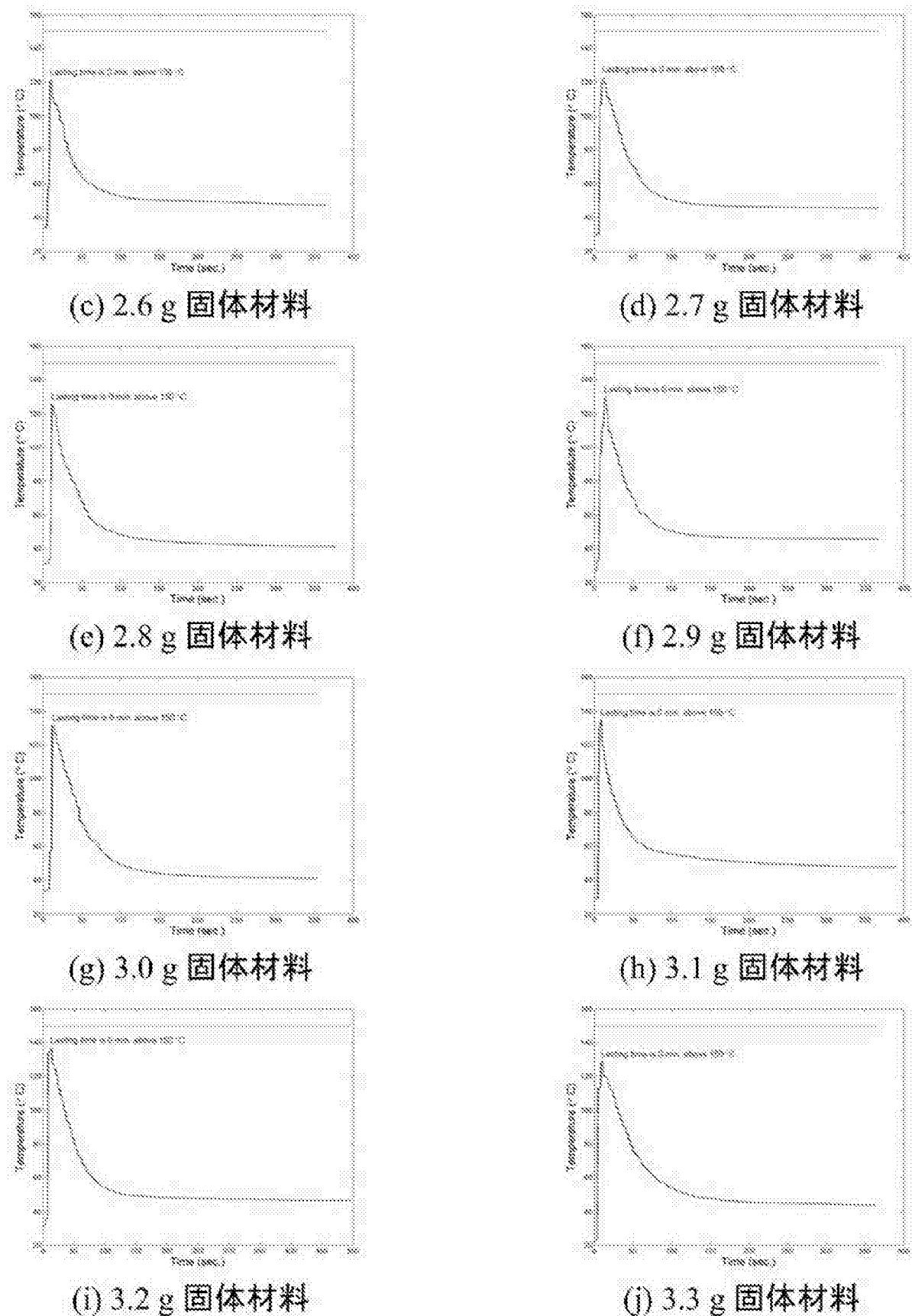


图5

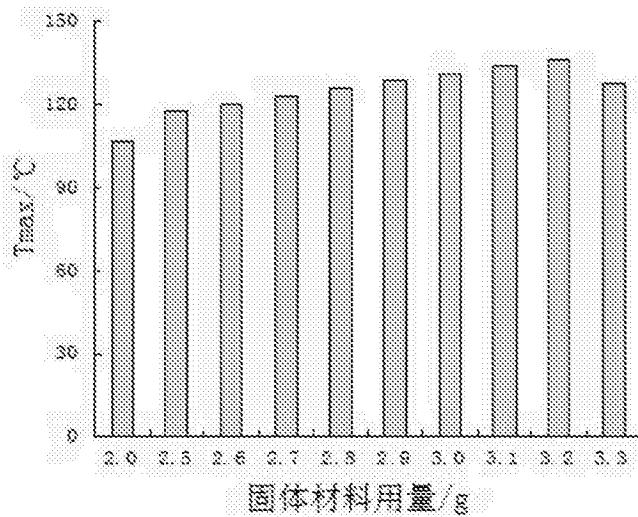


图6

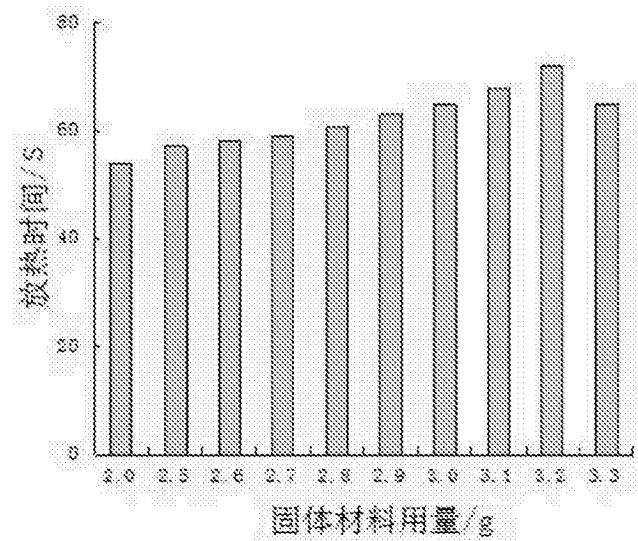


图7

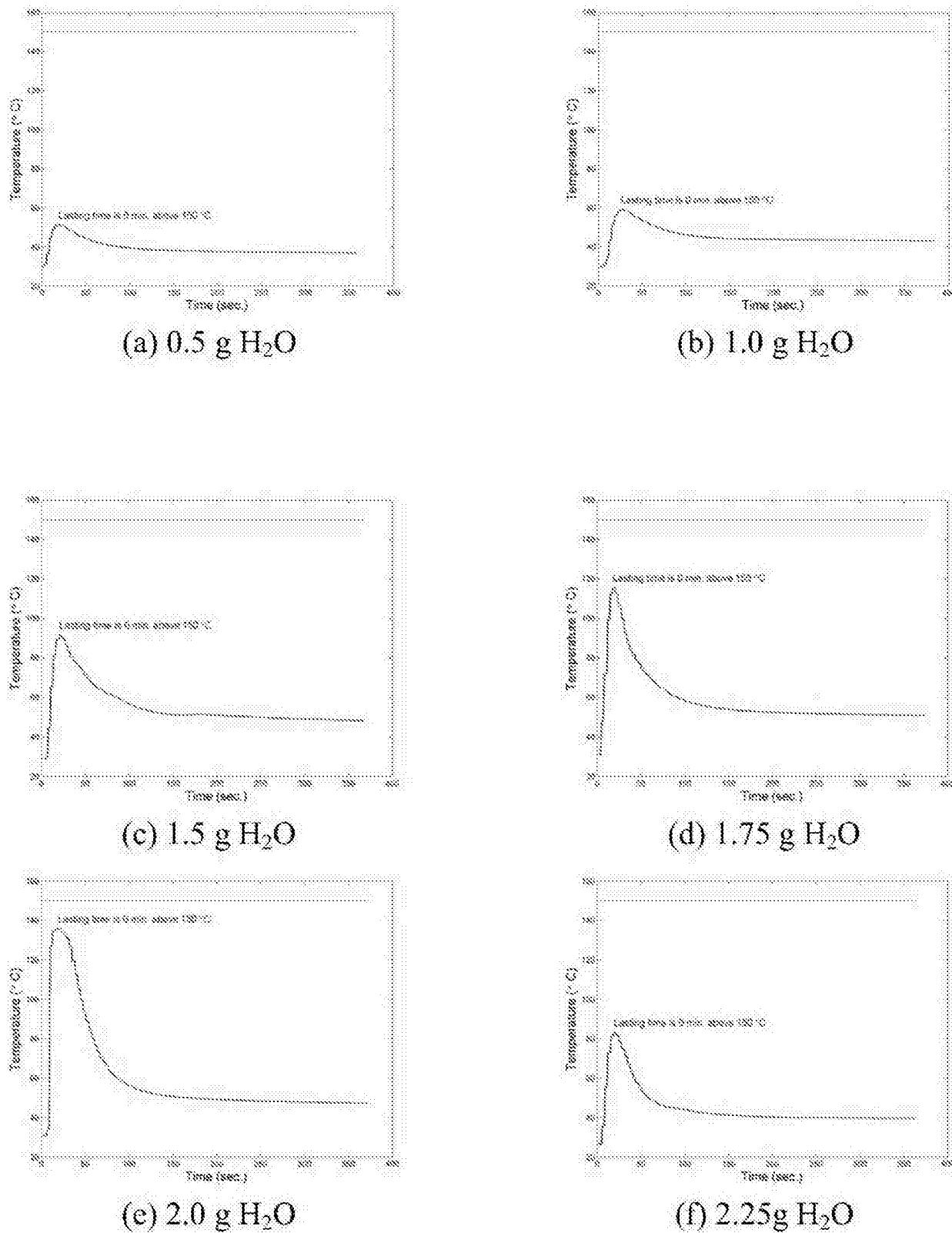


图8

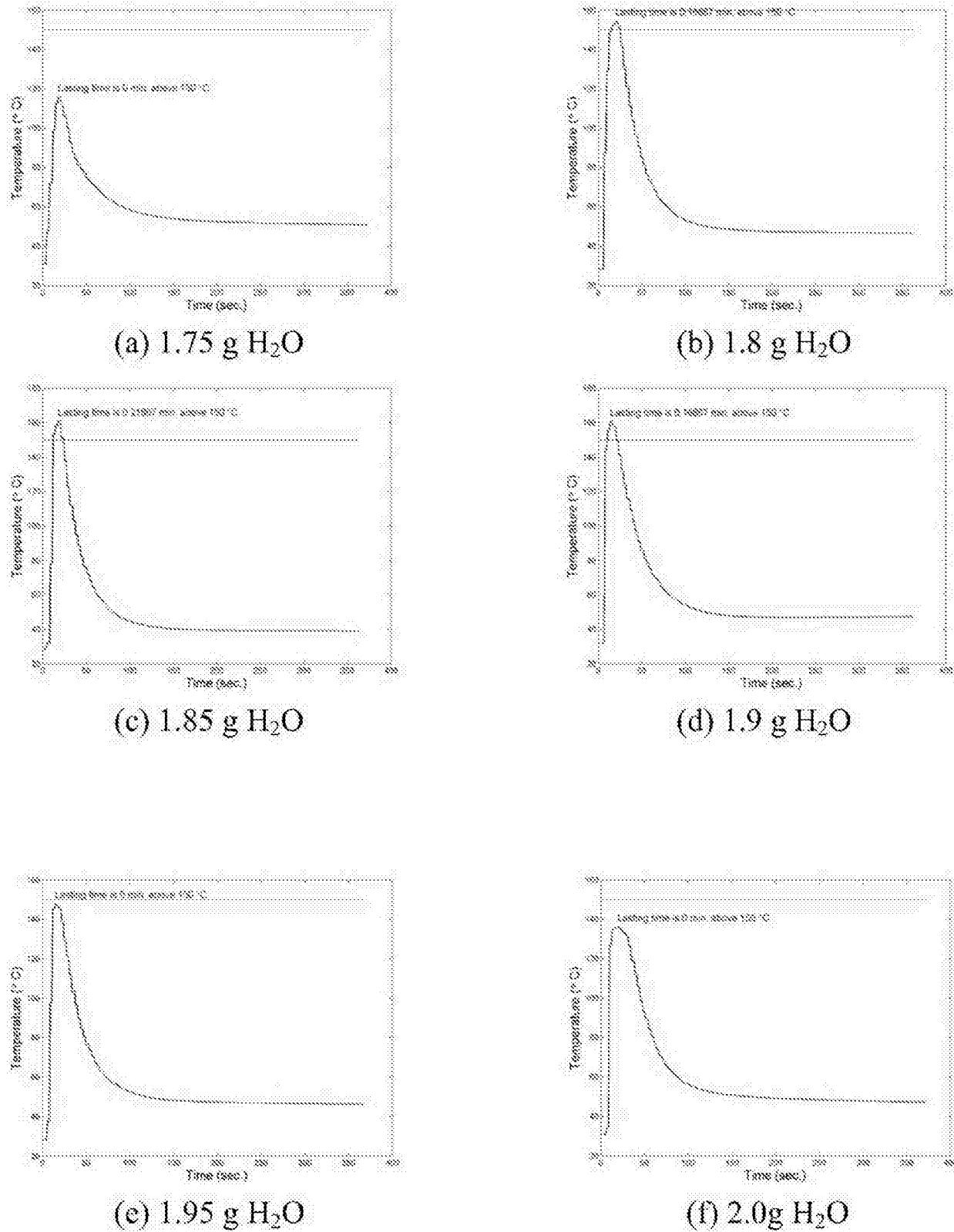


图9

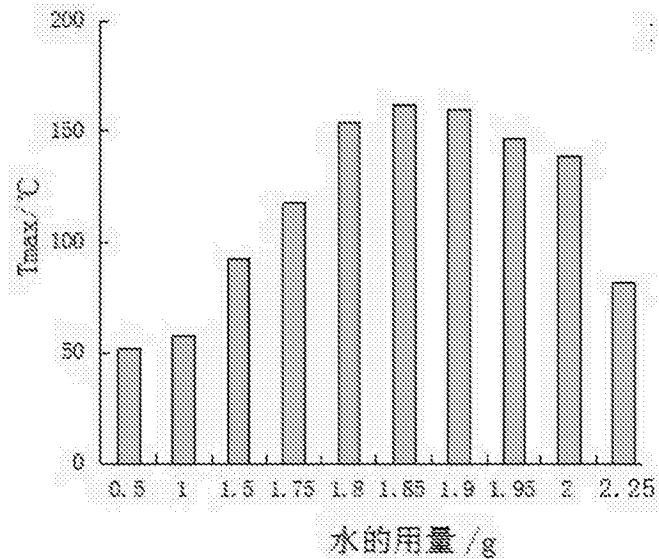


图10

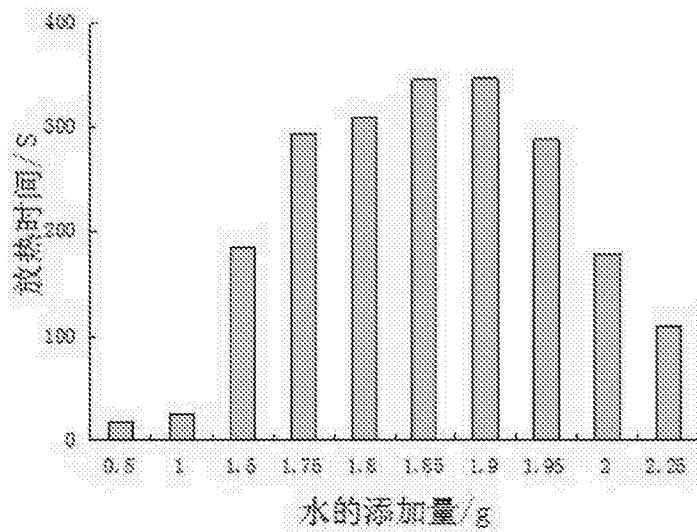


图11

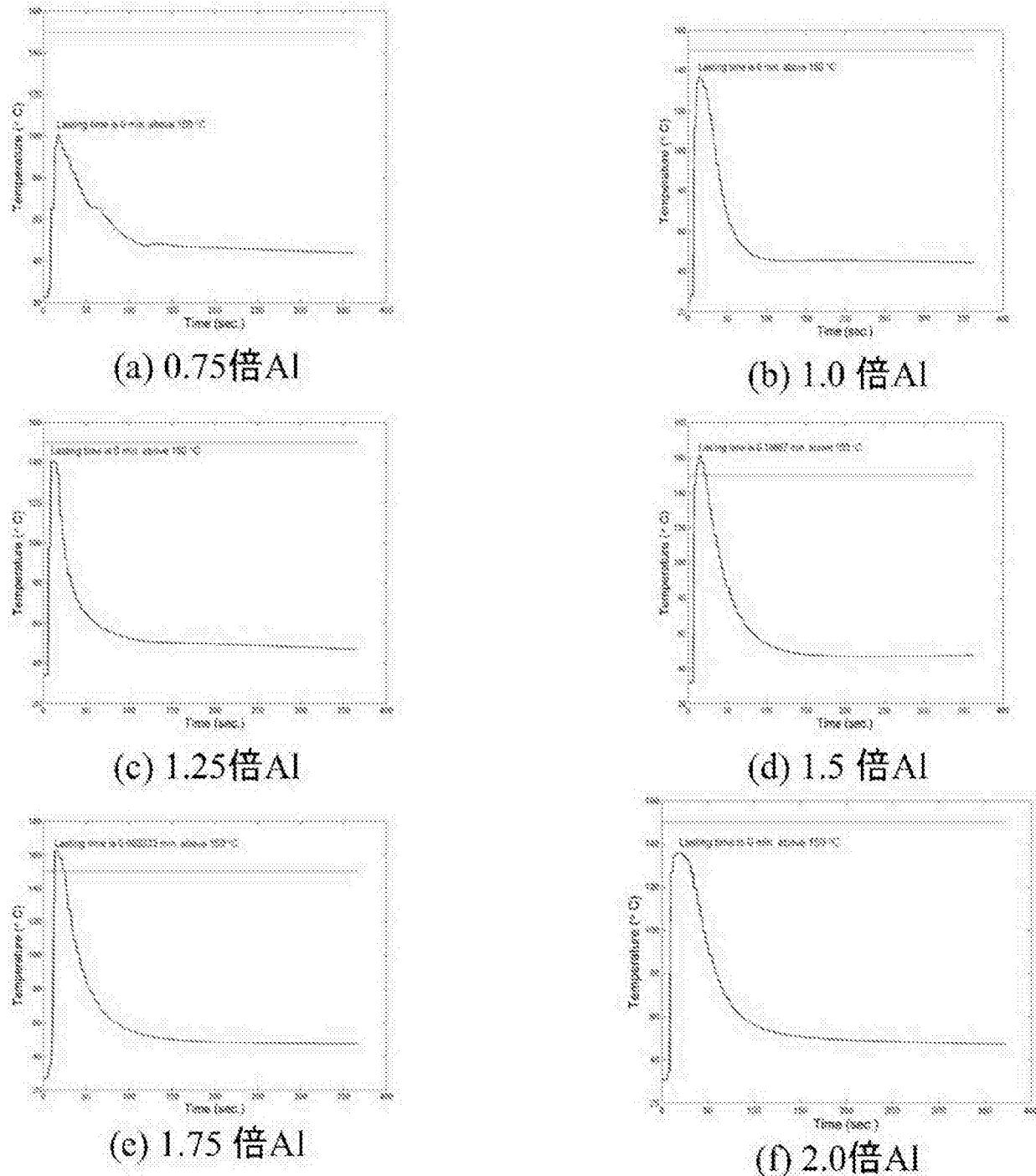


图12

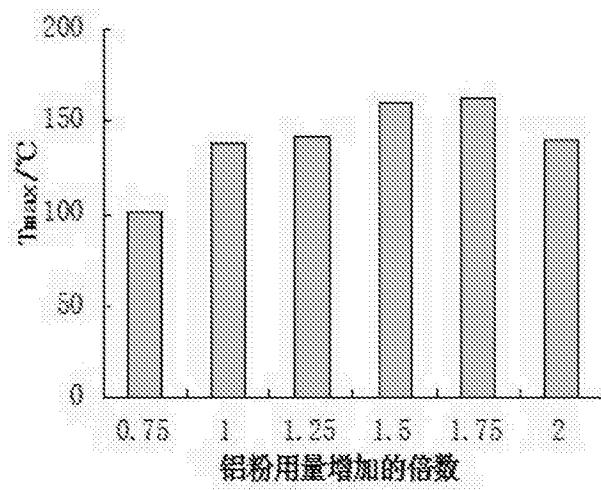


图13

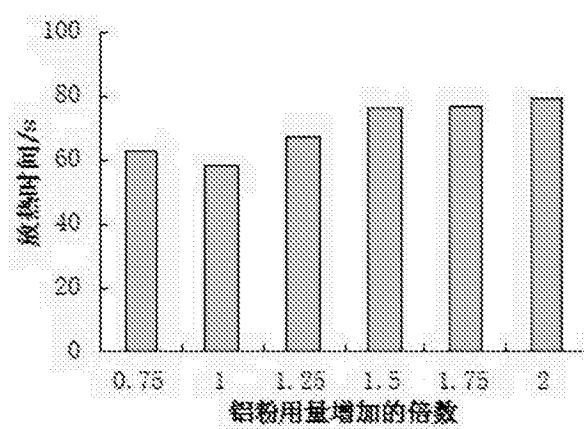


图14

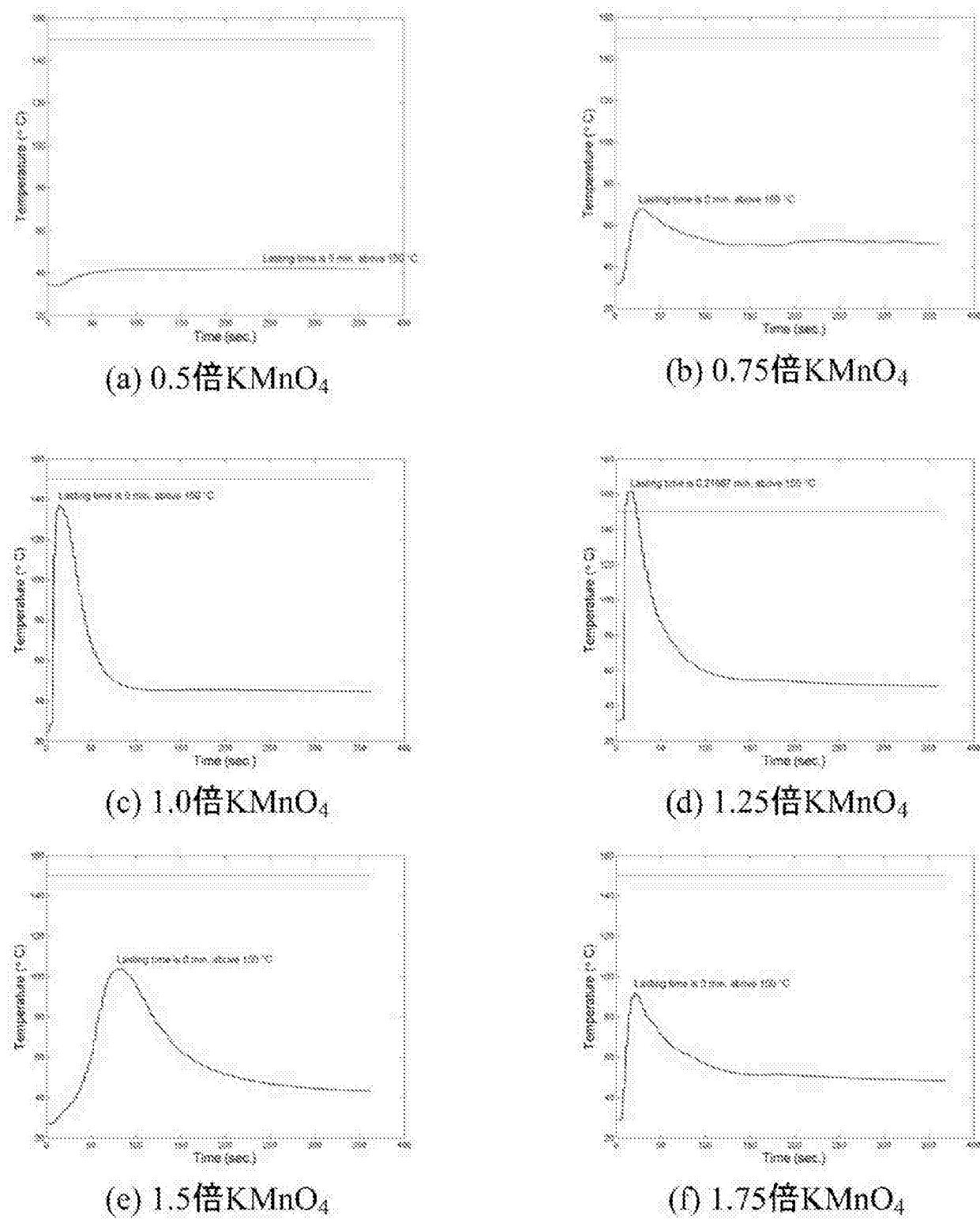


图15

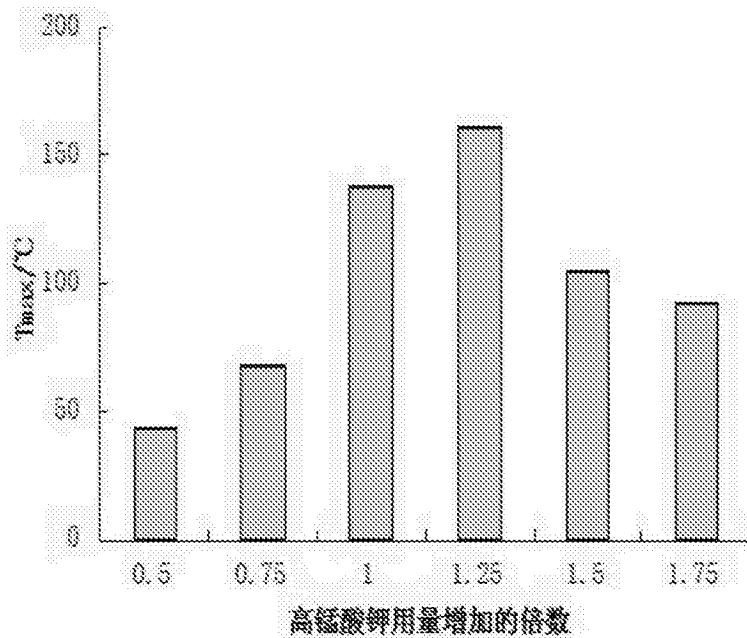


图16

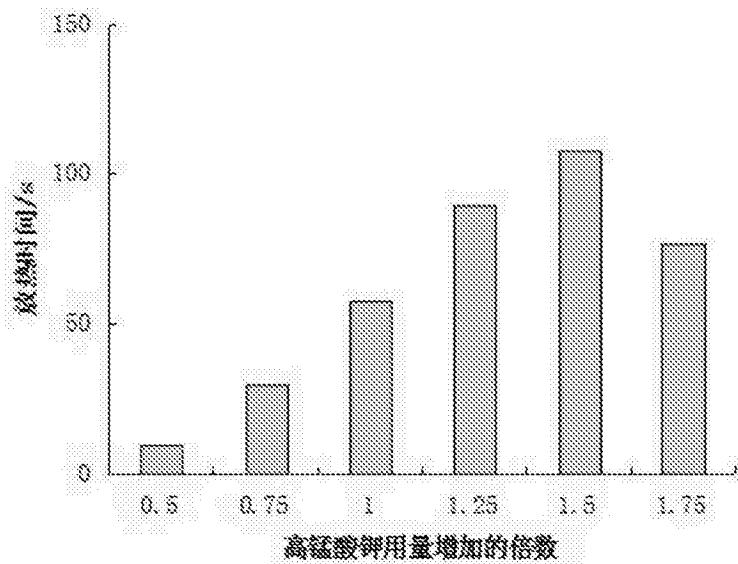


图17

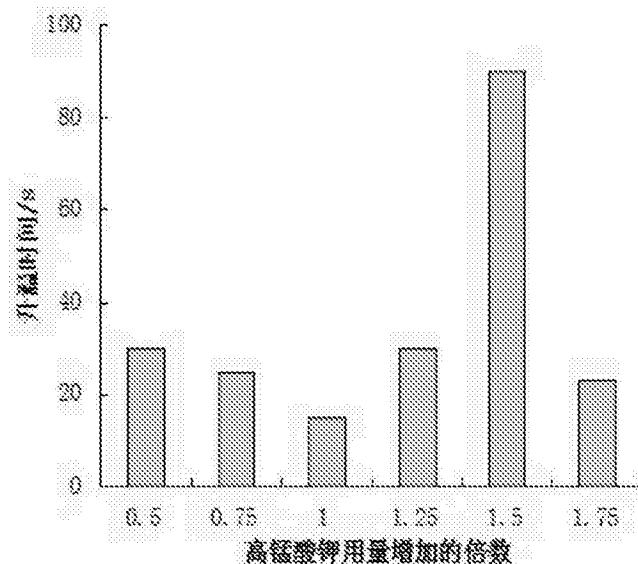


图18

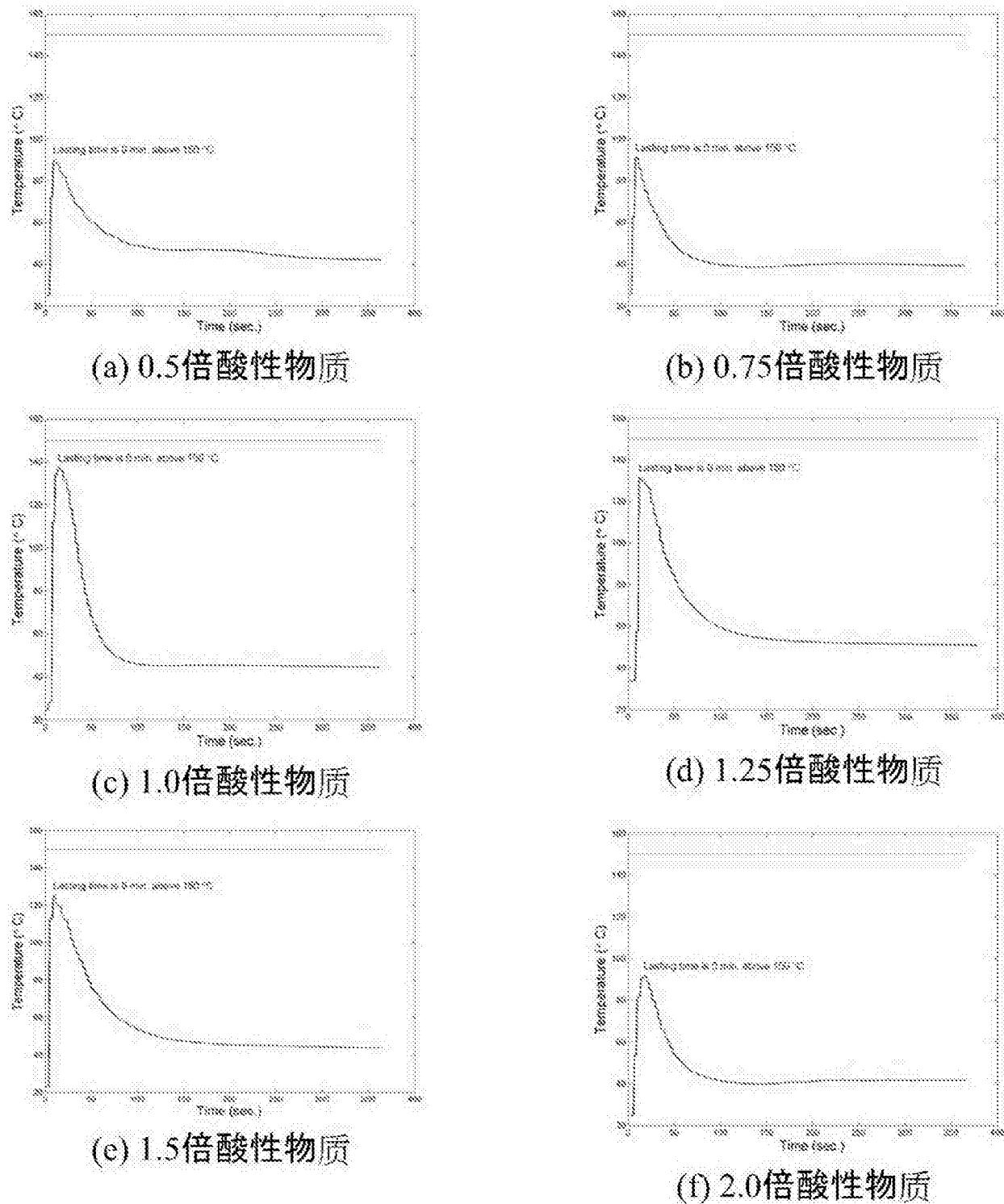


图19

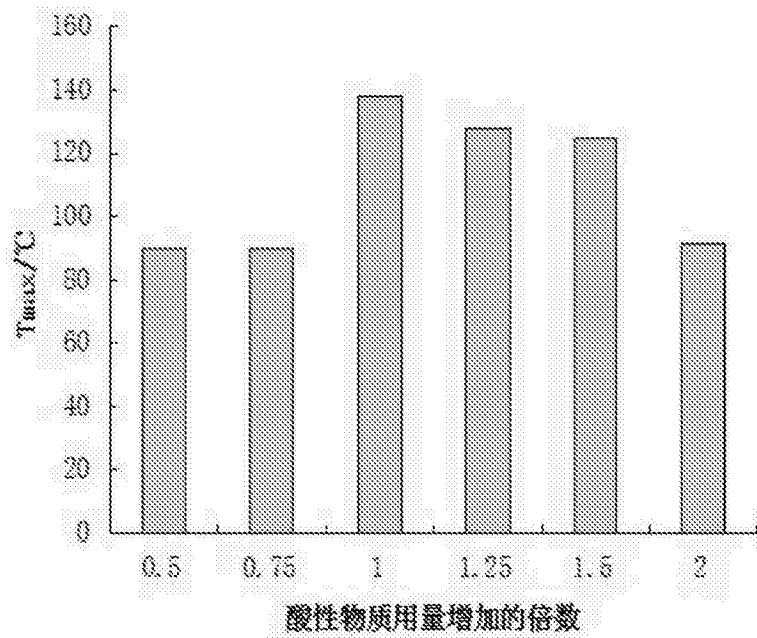


图20

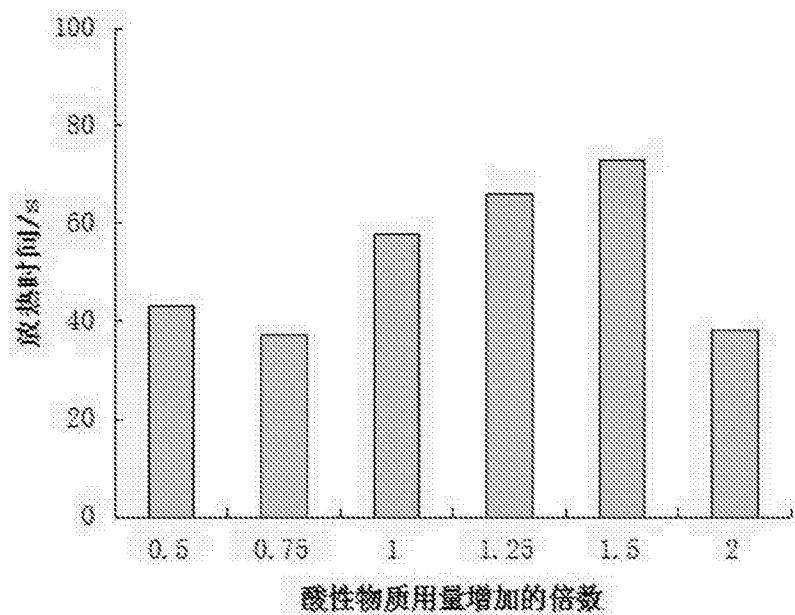


图21

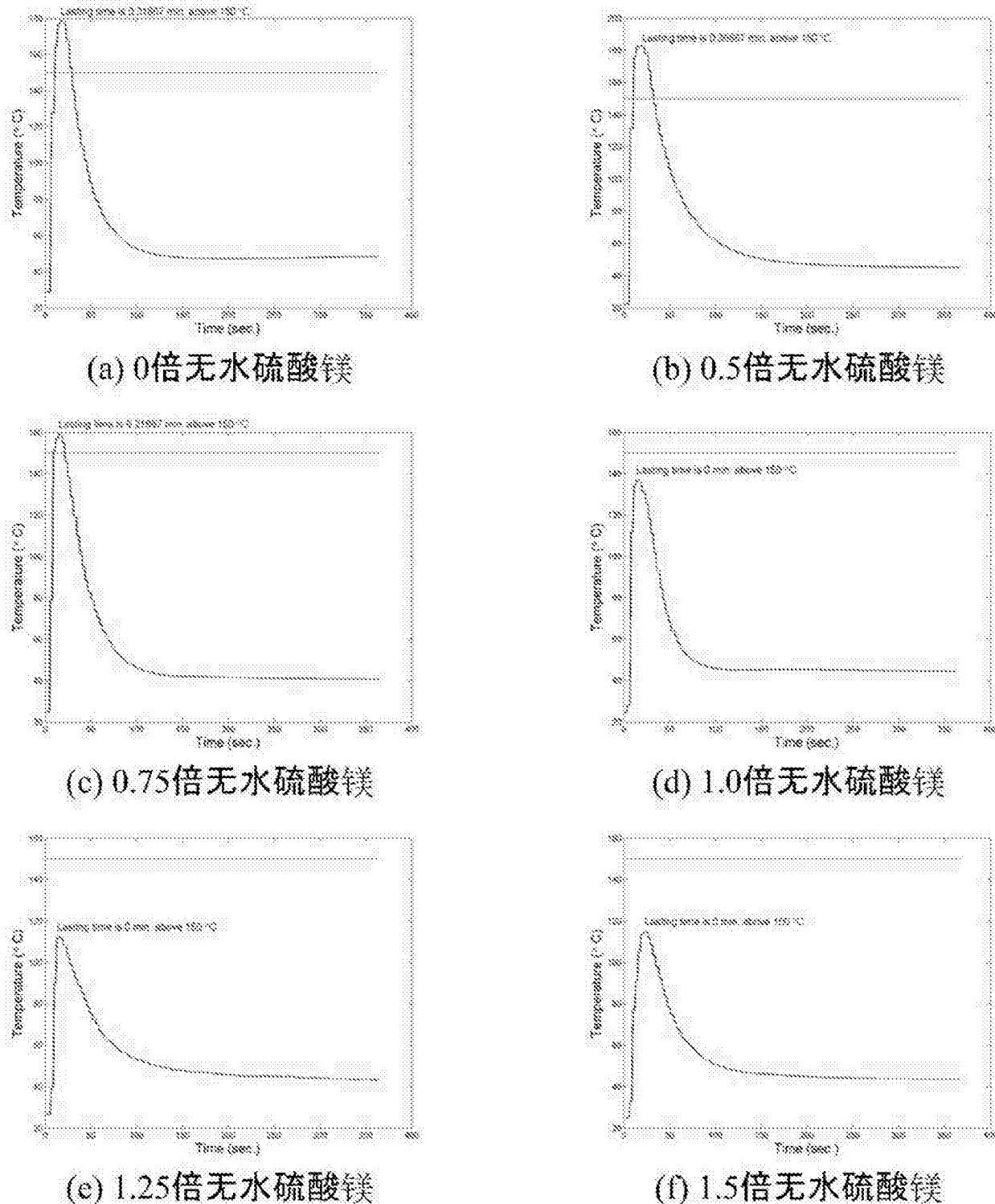


图22

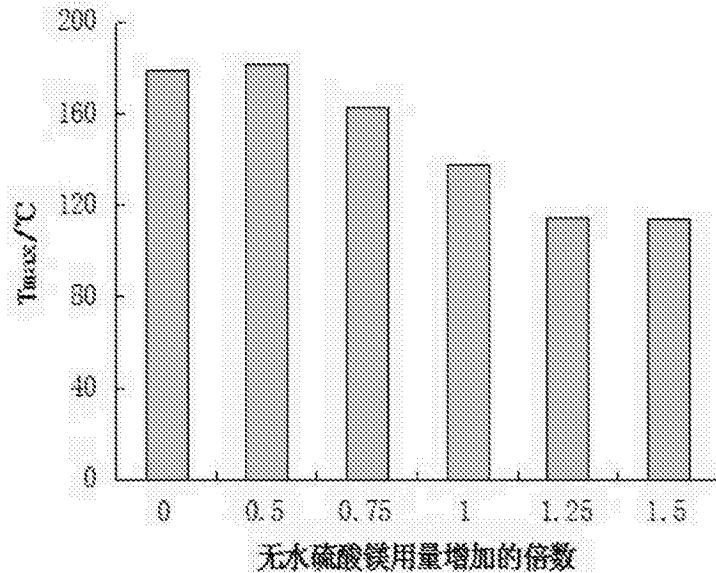


图23

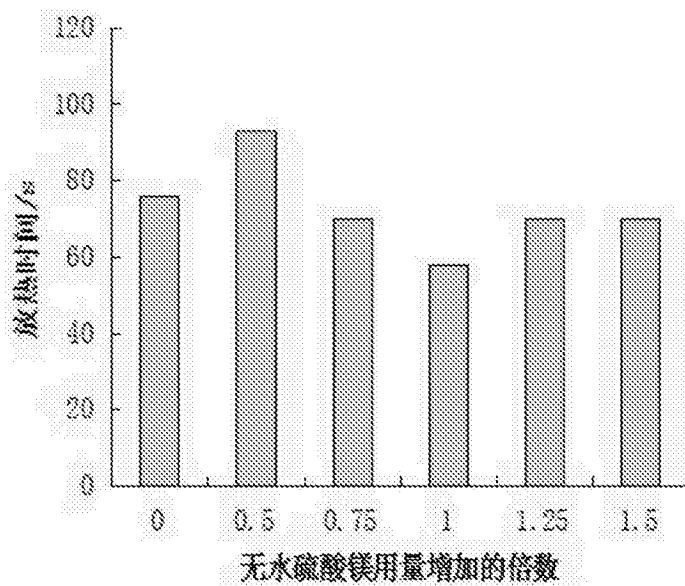


图24

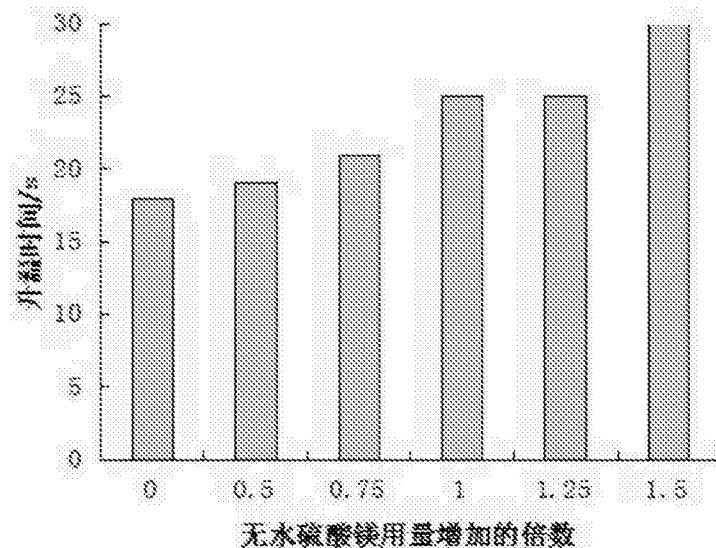


图25

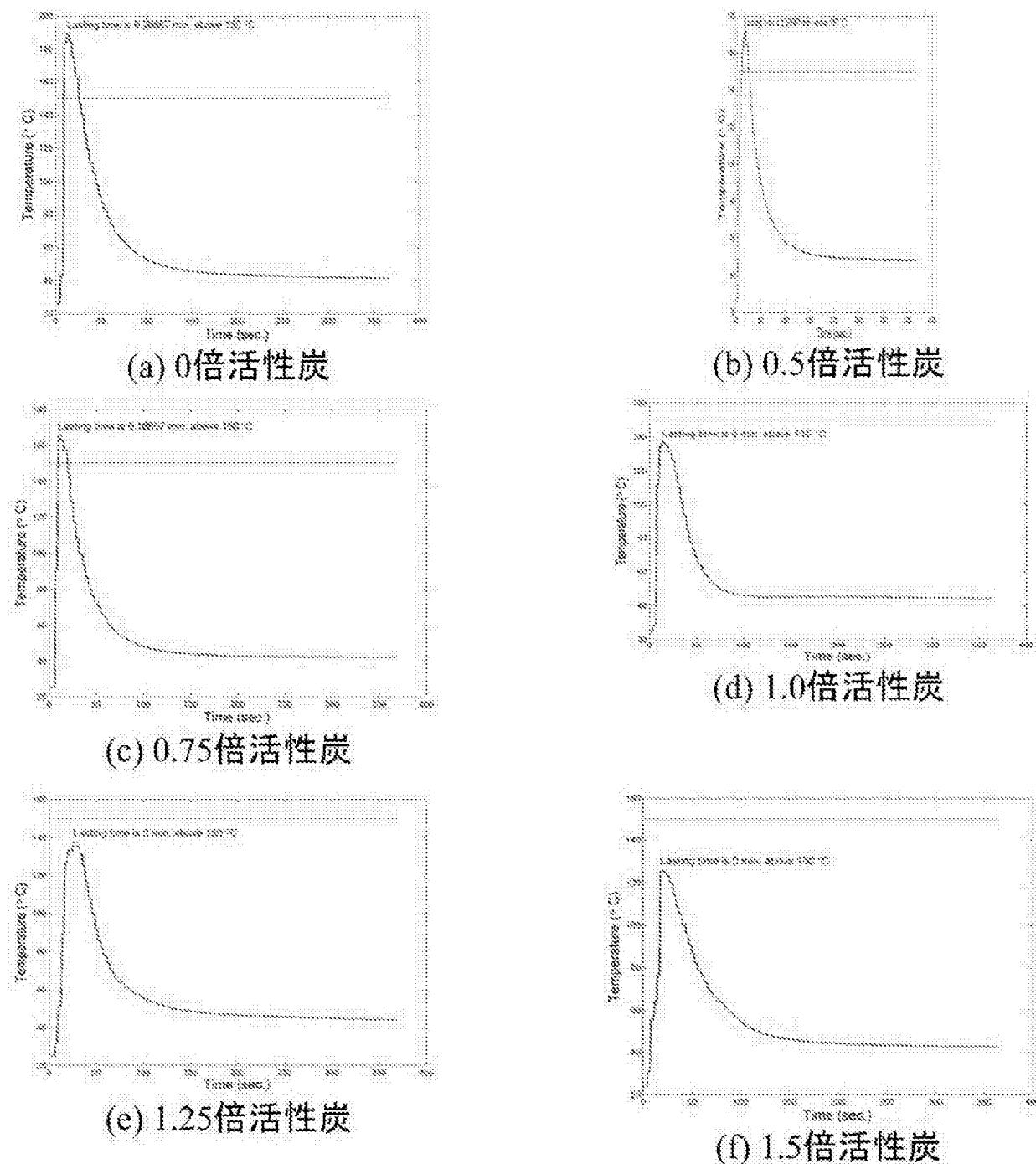


图26

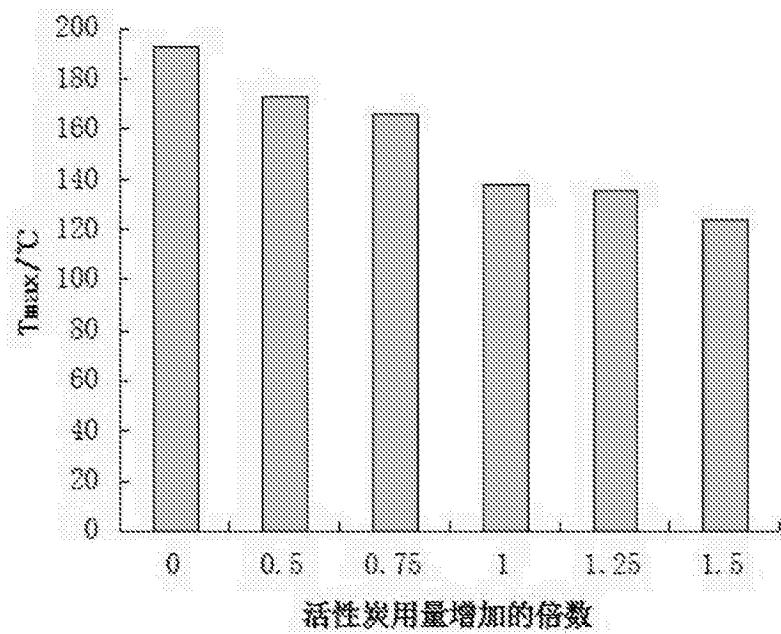


图27

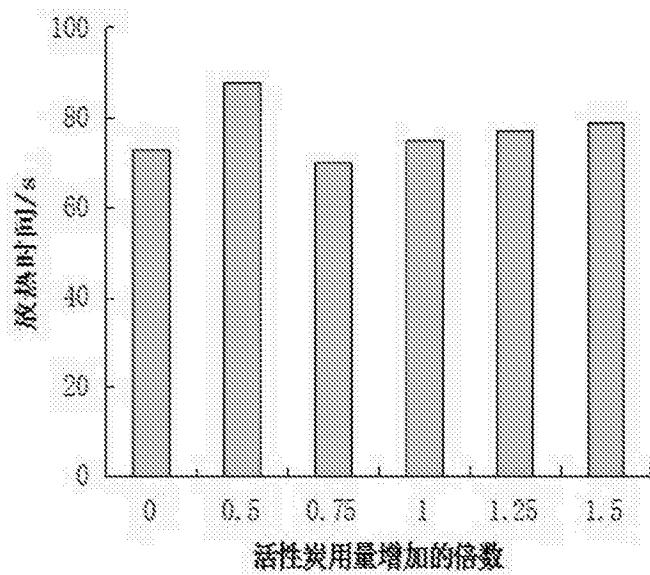


图28

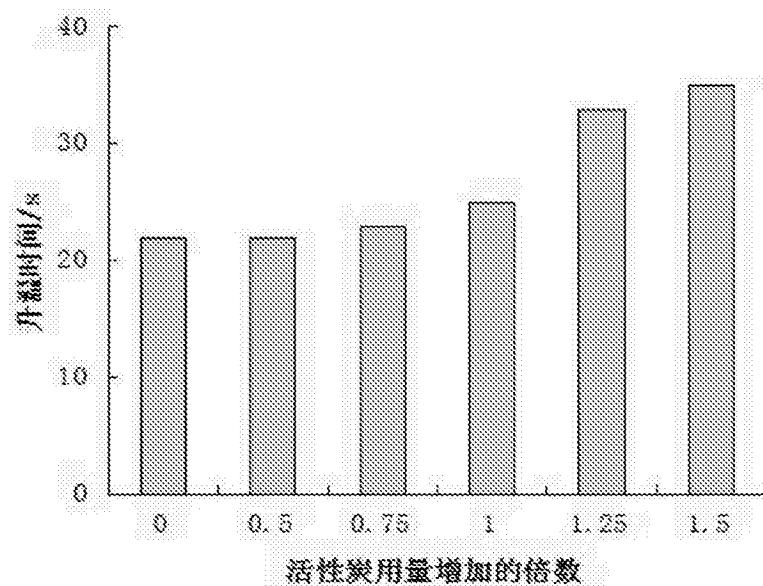


图29

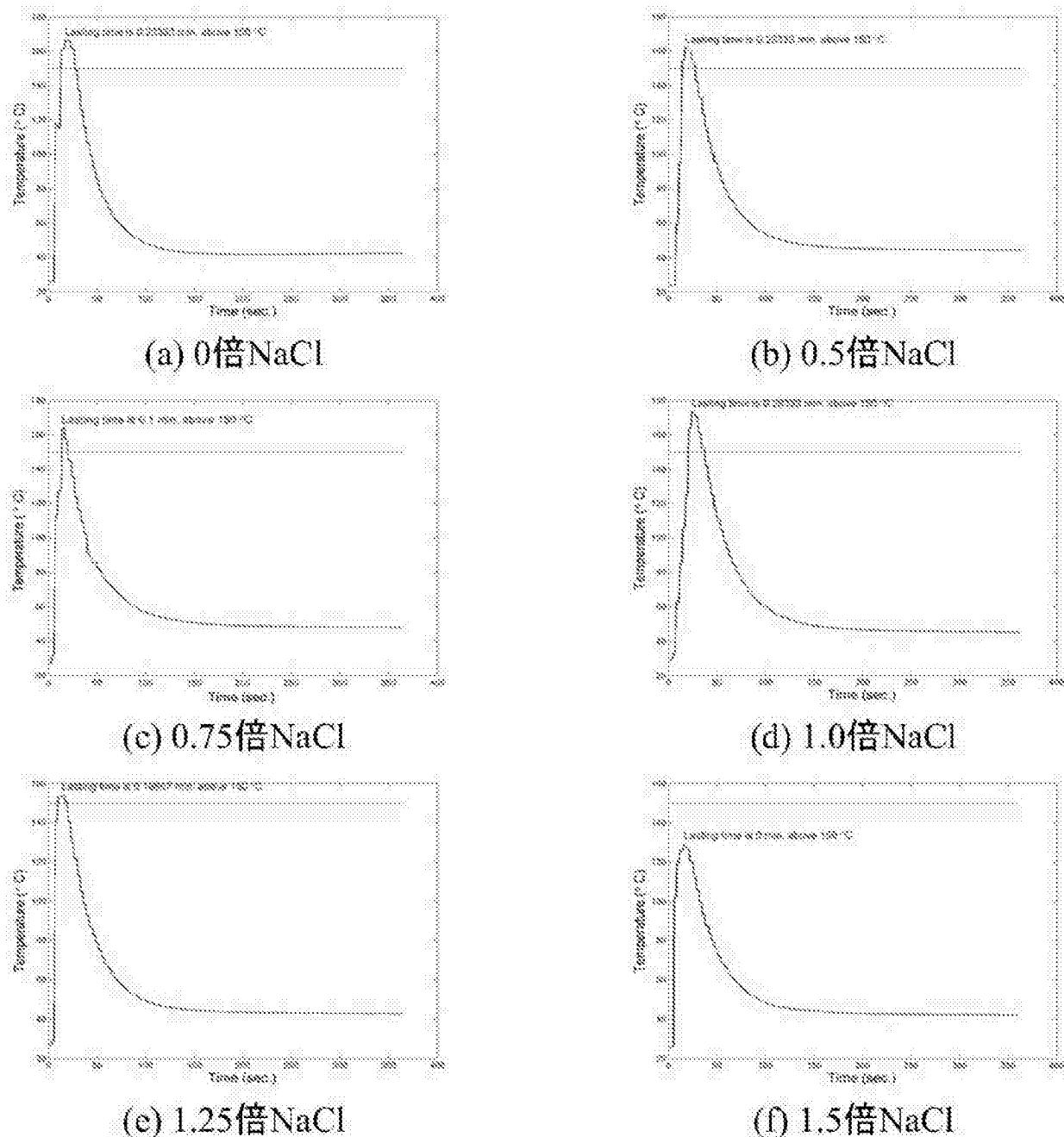


图30

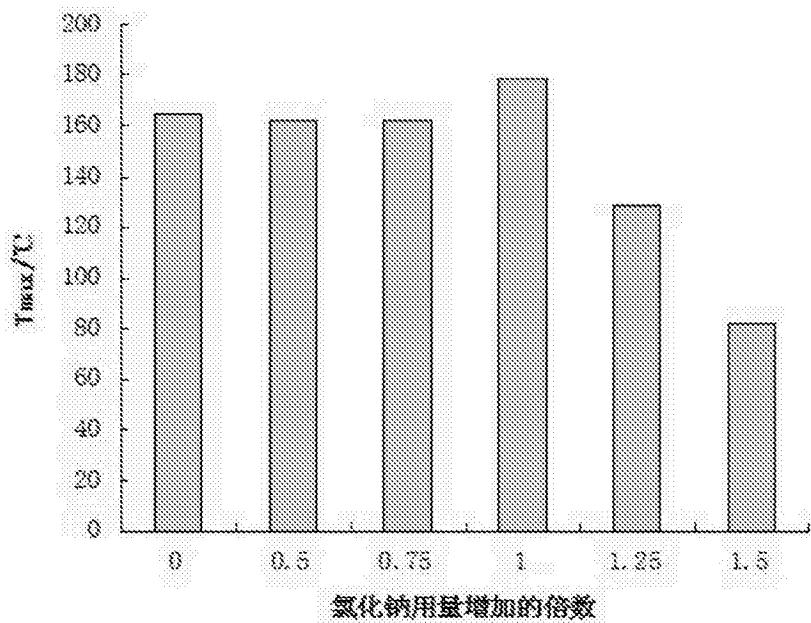


图31

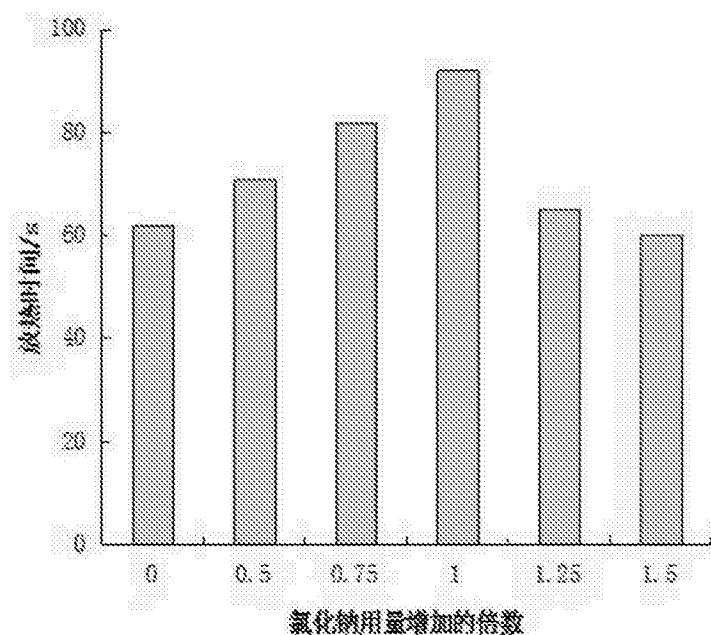


图32

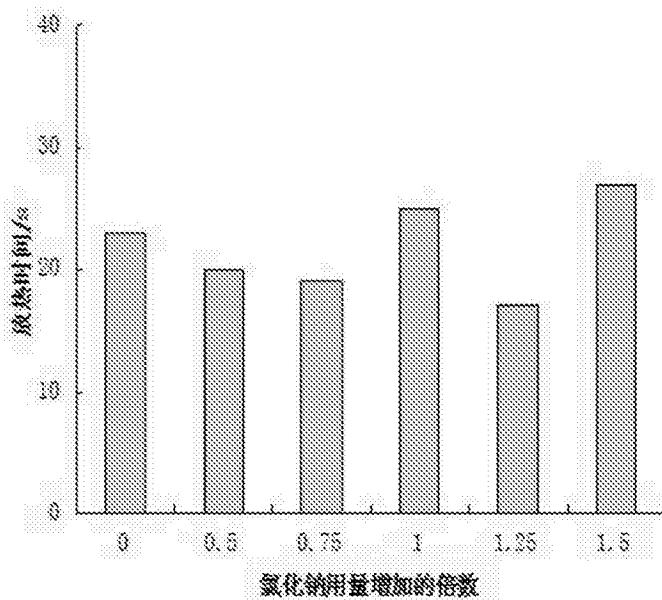


图33

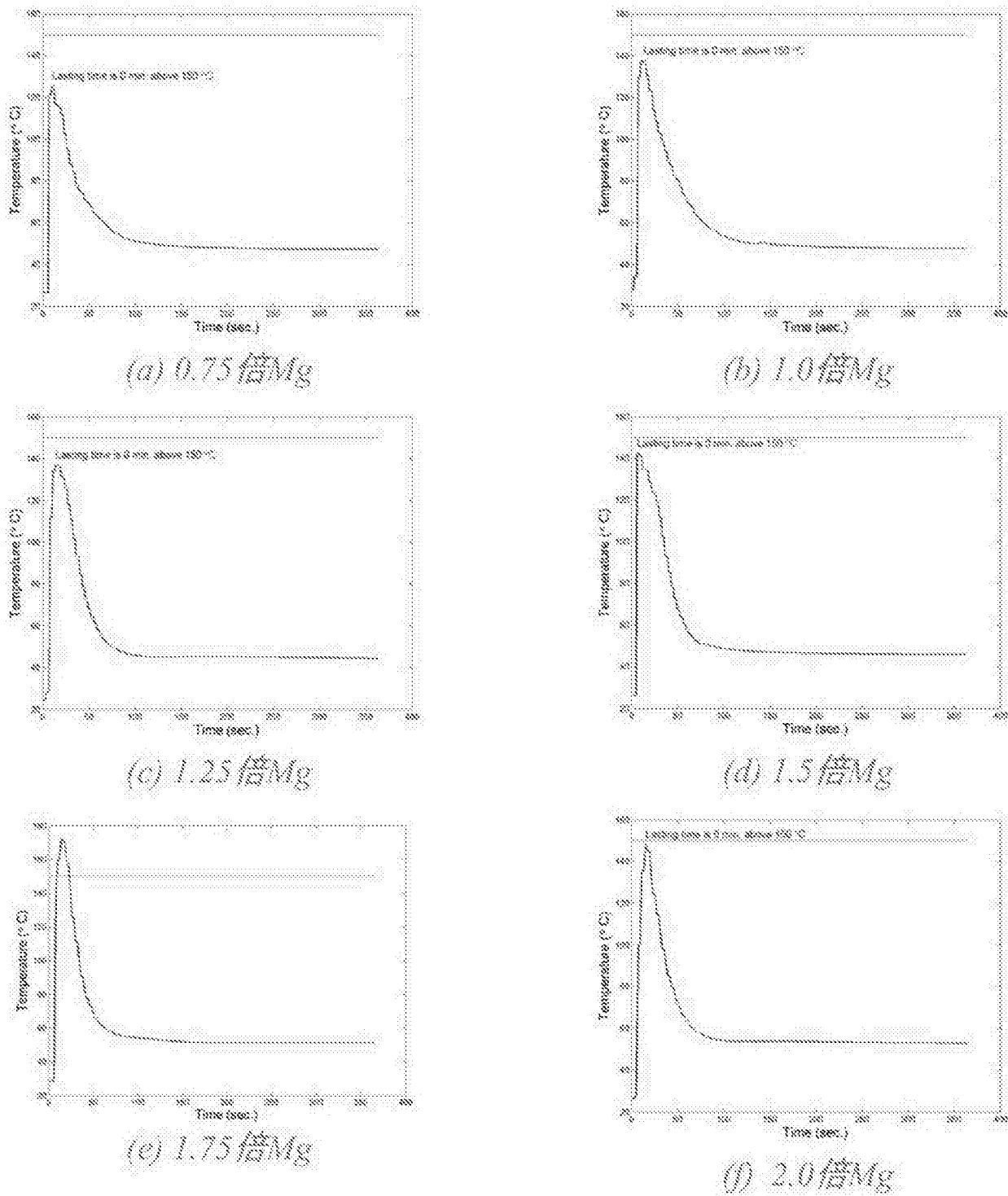


图34

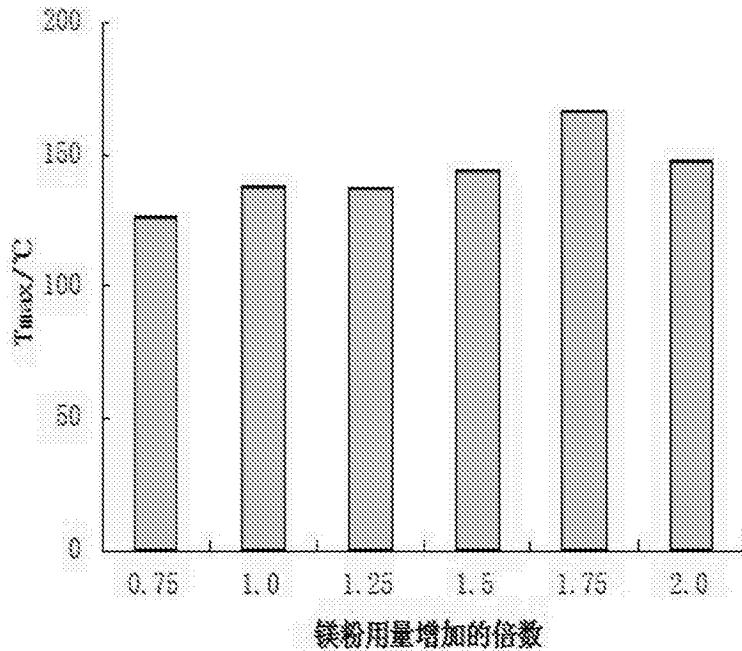


图35

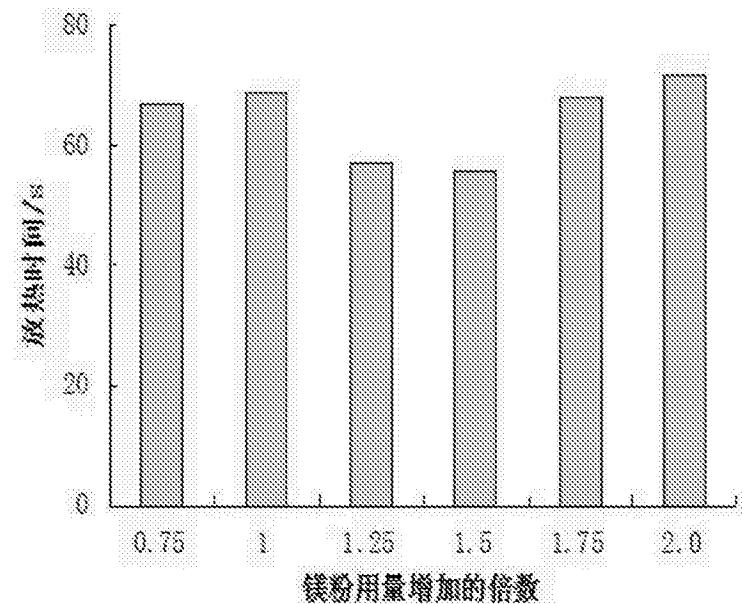


图36

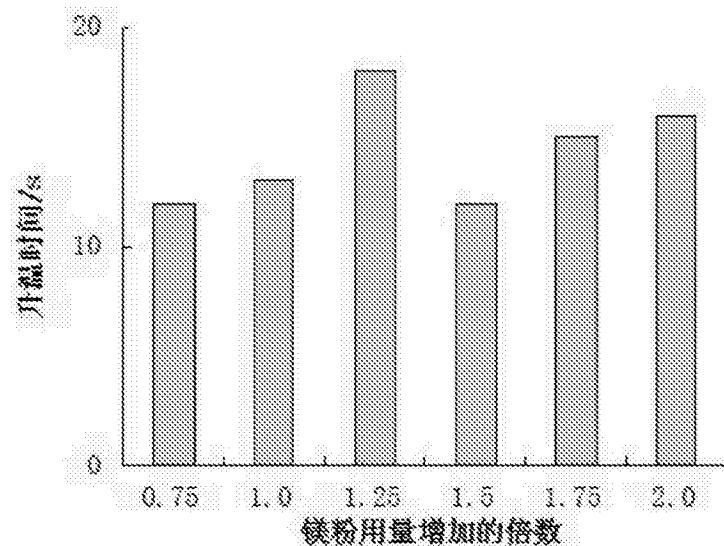


图37

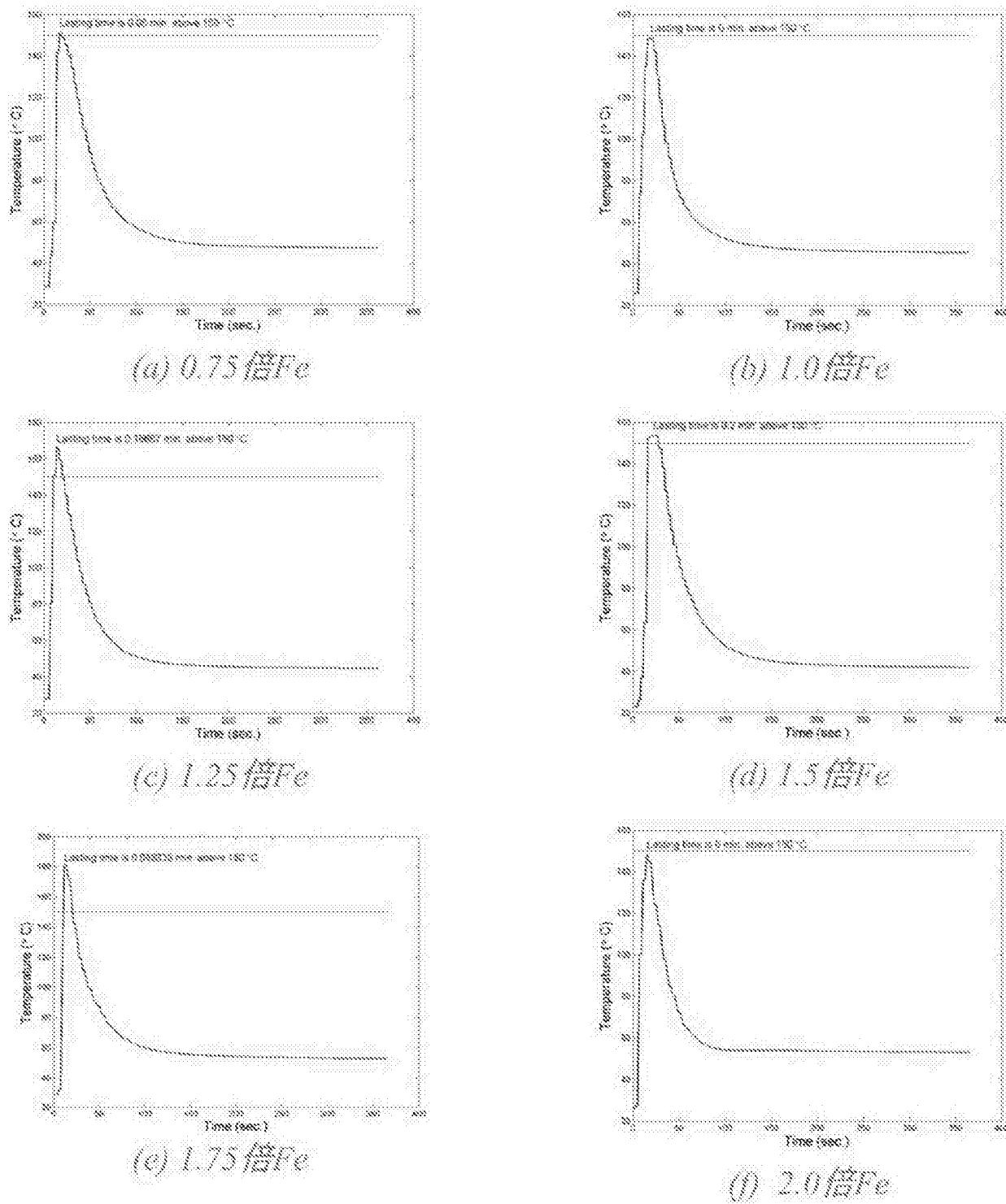


图38

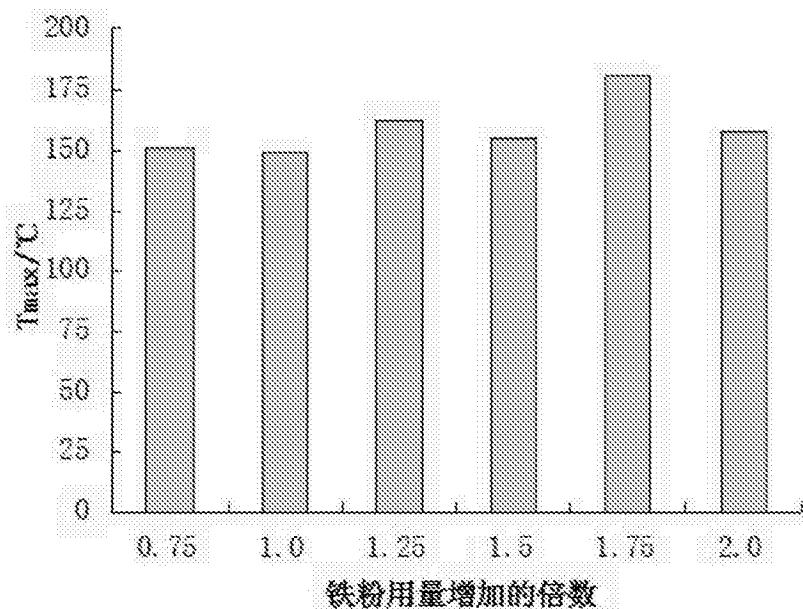


图39

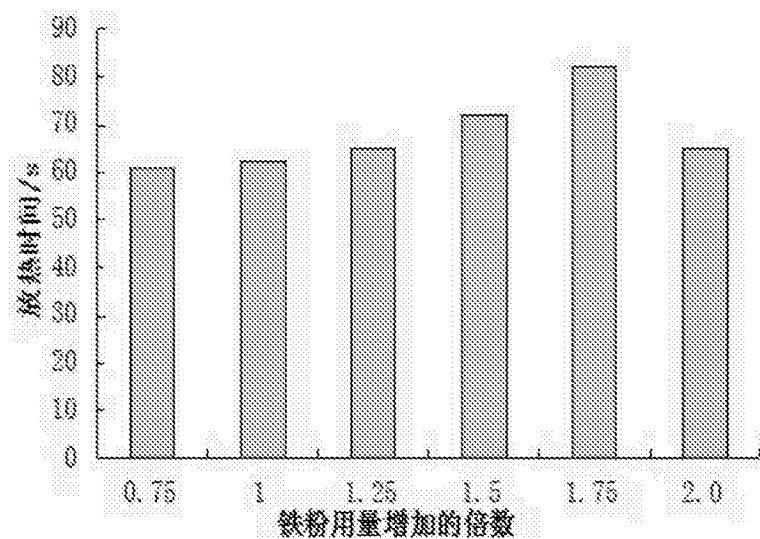


图40

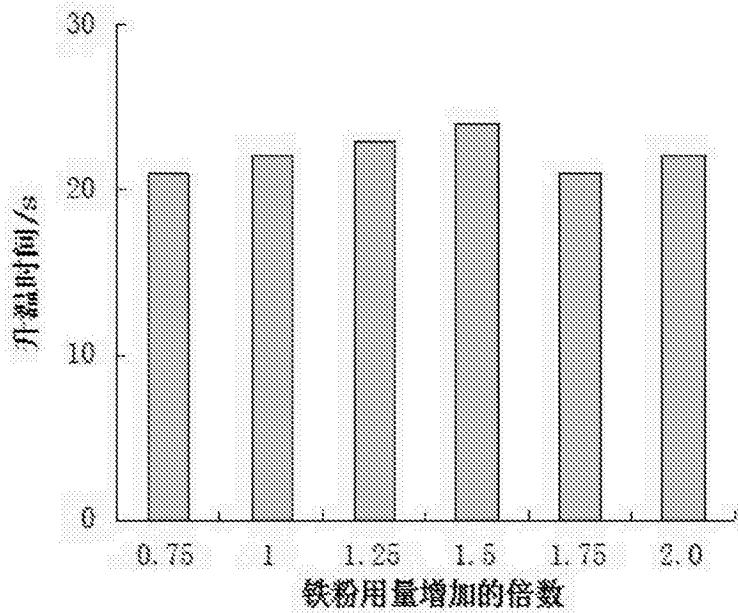


图41

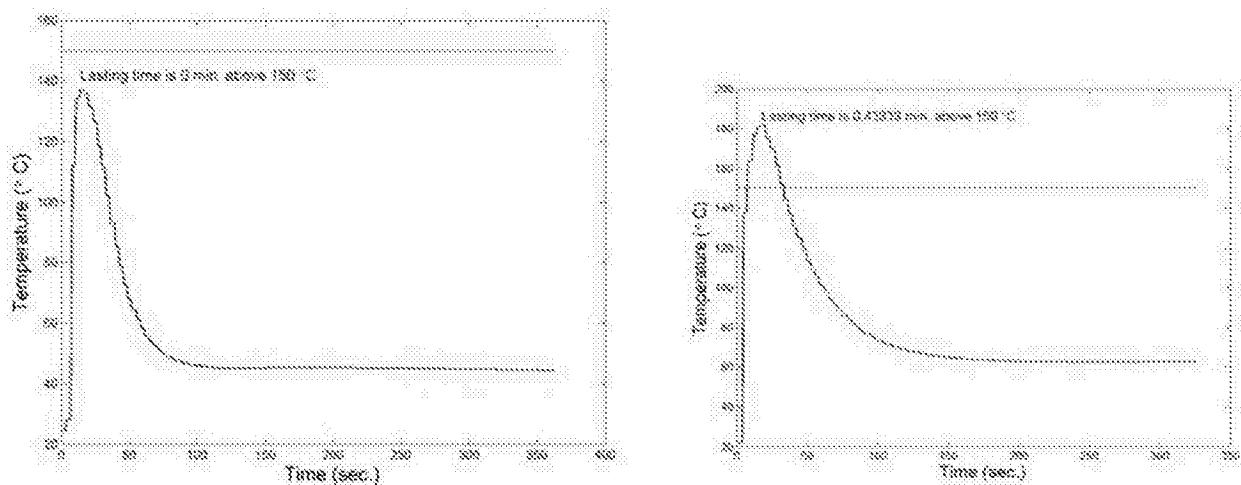


图42

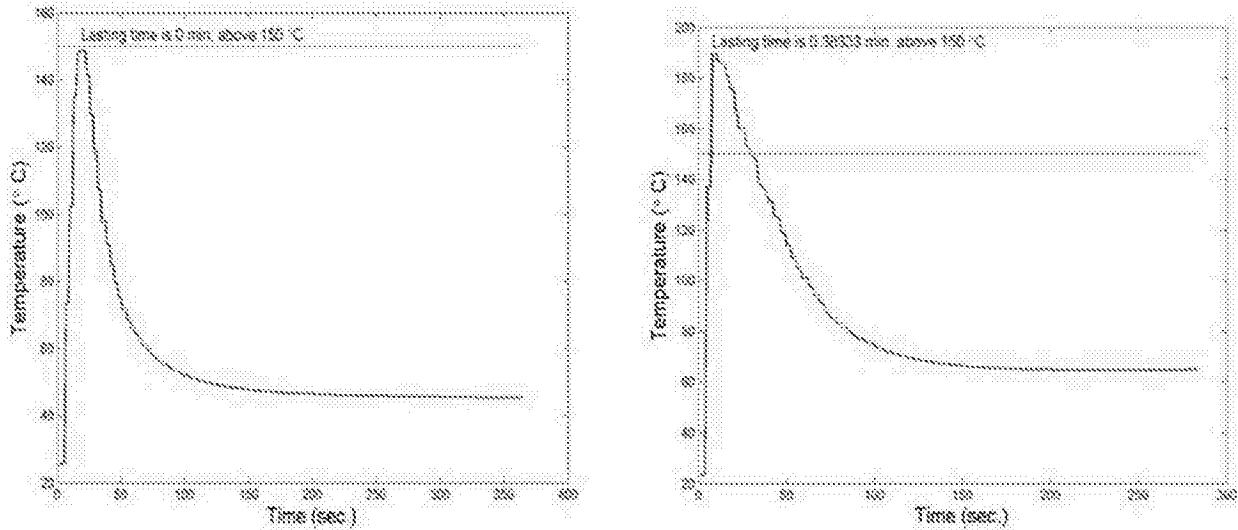


图43

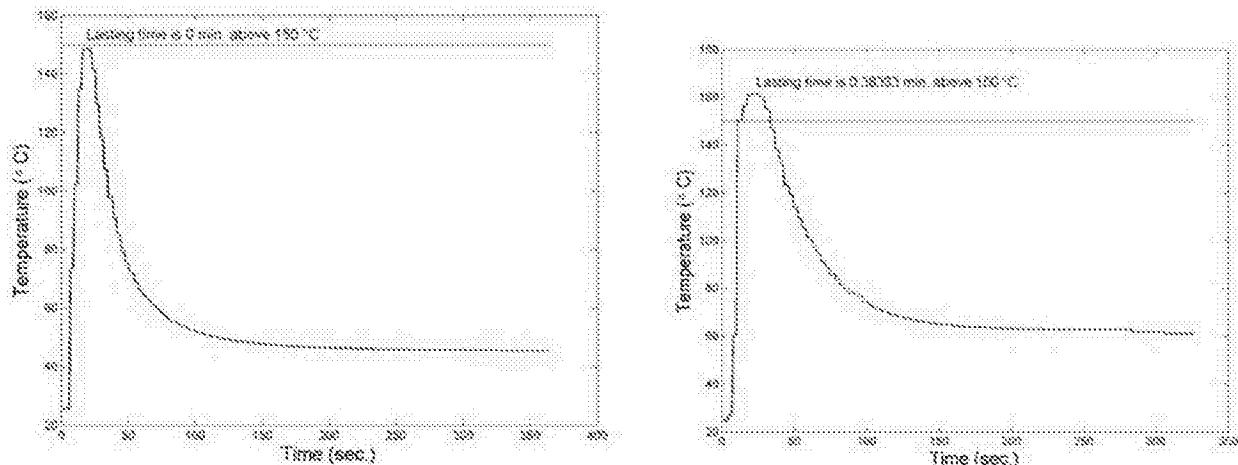


图44

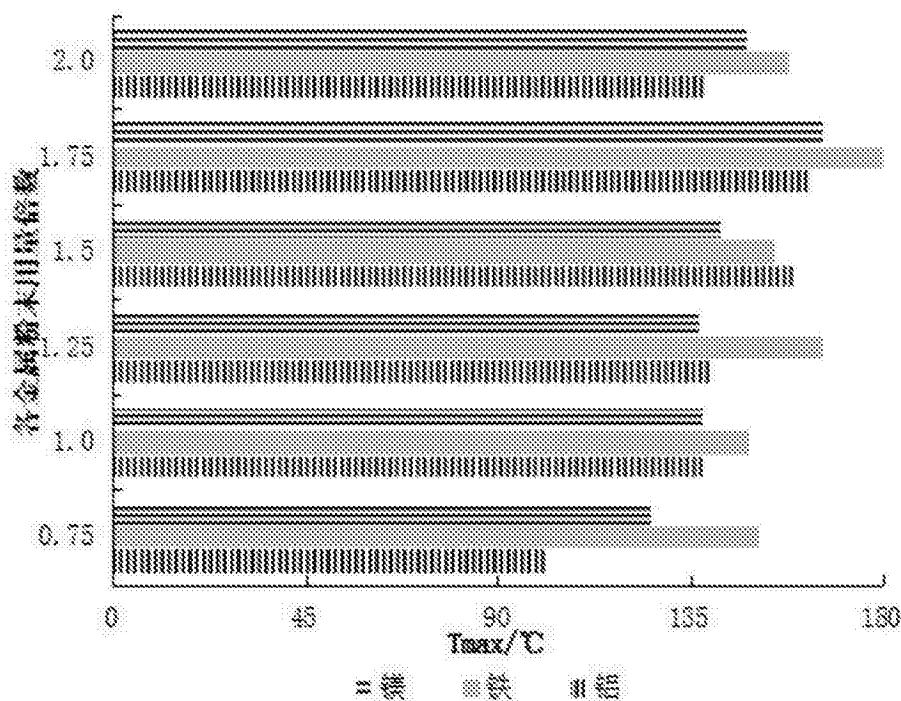


图45

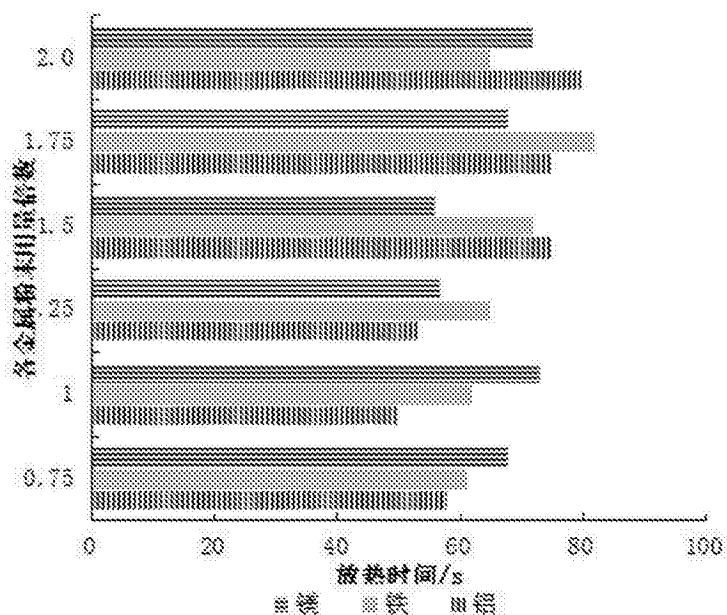


图46

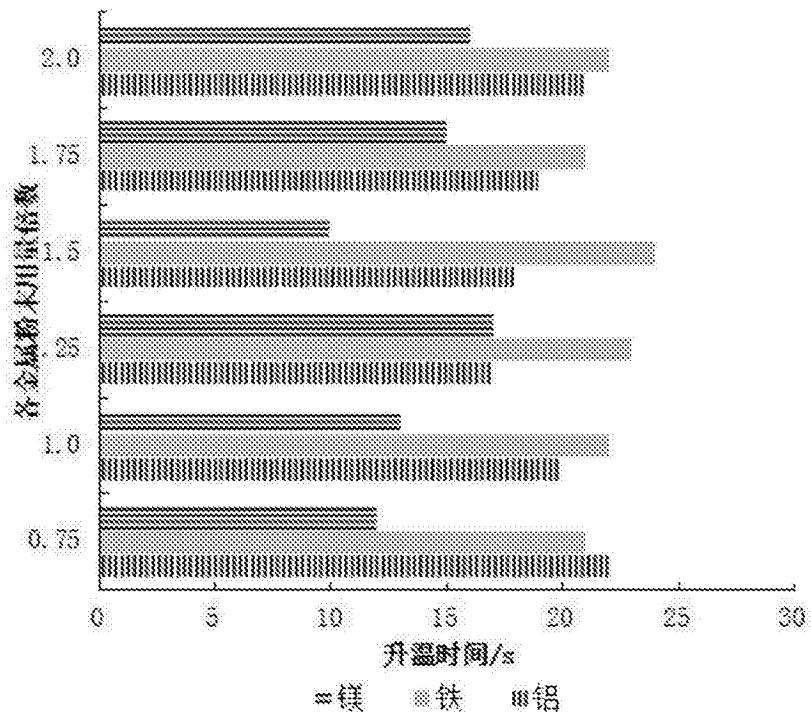


图47

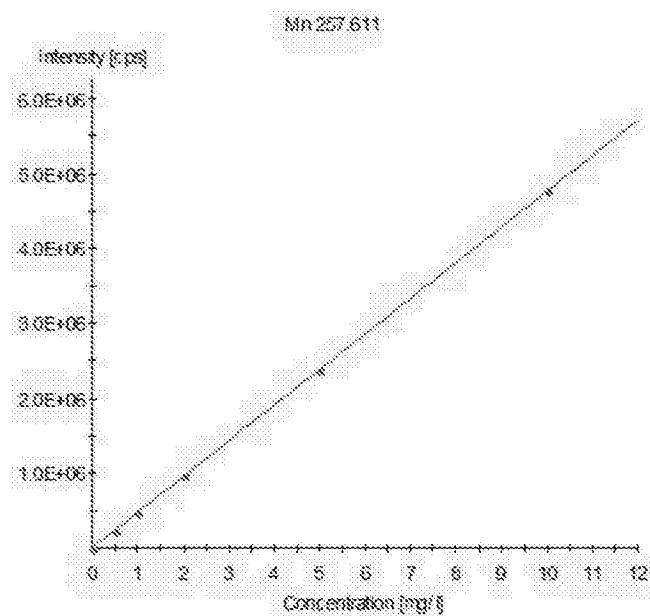


图48