

水焦浆燃烧动力学参数求解方法

赵卫东¹, 刘建忠¹, 张保生², 周俊虎¹, 岑可法¹

(1. 能源清洁利用国家重点实验室(浙江大学), 浙江省 杭州市 310027;

2. 中国矿业大学机电学院, 江苏省 徐州市 221116)

Kinetic Parameters of Petroleum Coke Water Slurry Combustion by Different Methods

ZHAO Wei-dong¹, LIU Jian-zhong¹, ZHANG Bao-sheng², ZHOU Jun-hu¹, CEN Ke-fa¹

(1. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization(Zhejiang University), Hangzhou 310027, Zhejiang Province, China; 2. College of Mechanical and Electrical Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu Province, China)

ABSTRACT: Thermoanalysis curves of combustion of a petroleum coke water slurry(PCWS) were recorded by a thermogravimetric apparatus. Kinetic parameters such as activation energy of PCWS were evaluated by four different methods, and compared with that of a coal water slurry(CWS) prepared with bituminous coal from Yanzhou, Shandong. Results show that the activation energy of PCWS is smaller than that of the bituminous CWS at the same conversion ratio; using Coats-Redfern method, an average activation energy of the whole combustion process can be achieved, and the reaction order, n , of PCWS and Yanzhou CWS is 0.7 and 1.0 respectively; the relationship between activation energy and conversion ratios can be plotted by Flynn-Wall-Ozawa method, also by Friedman-Reich-Levi method, and the results of the latter are more credible; furthermore, it was found that activation energy obtained by Dollimore method, which is not originated from the Arrhenius formula, approximated to that by Friedman-Reich-Levi method and the last two methods are superior to others in evaluating kinetic parameters of PCWS.

KEY WORDS: petroleum coke water slurry; coal water slurry; thermogravimetric analysis; dynamic analysis

摘要: 利用热重分析仪获得水焦浆的燃烧失重特性曲线, 采用4种动力学方法求解了水焦浆的活化能, 分析了其动力学特性, 并与兖州烟煤水煤浆进行对比。结果表明, 同一反应深度(转化率 a)水焦浆的活化能低于烟煤水煤浆; Coats-Redfern法可以得到燃烧过程的平均活化能, 得到水焦浆的反应级数为0.7, 烟煤水煤浆的反应级数为1.0; 等转化率的Flynn-Wall-Ozawa法和Friedman-Reich-Levi法可以得到活化能随转化率的变化趋势, 后者结果更可靠; 非阿累尼乌斯公式的Dollimore法可以得到和Friedman-Reich-Levi法相近的活化能结果, 这两种方法可以作为求解水焦浆燃烧动力学参数的优选方法。

关键词: 水焦浆; 水煤浆; 热重分析; 动力学分析

0 引言

石油焦是炼油厂对残渣油延迟焦化后的产品, 是石油深加工后获得的副产品, 随着我国经济持续高速发展, 石油工业发展迅速, 石油焦年产量预计可达900万~1000万t, 其中, 优质石油焦主要用来制造石墨电极, 而劣质石油焦由于热值高常作为燃料使用。

燃料型石油焦主要用于流化床锅炉燃烧^[1-2]; 水焦浆是石油焦与水制备成的液态燃料, 是近年来石油焦的另一利用途径, 可替代重油作燃油锅炉的燃料, 其经济效益明显。对水焦浆进行燃烧特性及燃烧反应动力学分析可以帮助深入了解其燃烧过程和机理, 从而更加充分地利用这种燃料。目前对于水煤浆燃烧特性的研究较多, 而针对水焦浆燃烧特性的研究较少^[3], 对于其动力学方面的研究更少。

本文采用多种动力学分析方法(Coats-Redfern法, Flynn-Wall-Ozawa法, Friedman-Reich-Levi法以及非阿累尼乌斯公式的Dollimore法)对水焦浆燃烧进行动力学研究, 得到活化能等动力学参数, 并与兖州烟煤水煤浆进行对比分析, 揭示其燃烧反应动力学特征。

1 样品制备及实验方法

1.1 样品制备

将石油焦粉、兖州烟煤煤粉分别与水以及添加剂按一定的质量配比, 放入ND7-0.4L变频行星式球磨机, 设定时间(水焦浆 50 min、水煤浆 30 min)、转速(250 r/min)等参数, 制得水焦浆和烟煤水煤浆

样品, 其特性参数见表 1, 其中粘度用HAAKE VT550 型旋转粘度计测定, 粒度用Mastersizer 2000 激光粒度仪测定; 石油焦样和煤样特性见表 2。

表 1 水焦浆、兖州烟煤水煤浆的特性参数

Tab. 1 Characteristic parameters of PCWS and the Yanzhou CWS

样品	浓度/%	粘度/(MPa·s)	平均粒度/ μm
水焦浆	68	970	38.3
烟煤水煤浆	65	651	58.9

注: 中粘度为 100 s^{-1} 剪切速率下测得的平均粘度值。

表 2 石油焦及煤样的工业分析和元素分析

Tab. 2 Proximate and ultimate analysis of the parent petroleum coke and coal

样品	工业分析/%				$Q_{\text{net,ad}}/(\text{kJ/kg})$	元素分析/%				
	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}		C_{ad}	H_{ad}	N_{ad}	S_{ad}	O_{ad}
石油焦	0.86	3.04	10.60	85.50	36451	85.63	3.11	1.03	6.27	0.06
兖州烟煤	1.15	20.39	28.61	49.85	25970	64.14	4.25	1.29	0.70	8.08

由表 1 可知, 水焦浆的粒度较细, 浓度较高, 并且粘度小于 $1000 \text{ MPa}\cdot\text{s}$, 即石油焦可以制备成粒度微细并且浓度较高的浆体燃料, 这有利于水焦浆的着火、稳定燃烧和燃尽。表 2 中数据说明, 与兖州烟煤相比, 石油焦挥发份、灰份较低, 但固定碳含量高, 热值高。

1.2 实验方法

采用瑞士 METTLER-TOLEDO 的 TGA/SDTA851 系统对样品进行热分析, 分别以 12.5 、 33.3 和 $50 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将样品由 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热到 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 。反应气氛为空气, 流量为 $50 \text{ mL}/\text{min}$; 保护气为氮气; 样品用量 $10\sim 14 \text{ mg}$ 。

2 实验结果及分析

2.1 转化率与温度的关系

由热重曲线及数据, 可得到某一时刻反应的转化率

$$a = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_1} \quad (1)$$

式中: m_0 为样品失水结束时的质量; m_1 为反应结束时样品的质量; m 为某一时刻样品的质量。

图 1 和图 2 分别为水焦浆和烟煤水煤浆在升温速率为 12.5 、 33.3 和 $50 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时转化率随温度的变化关系。

由图 1 和图 2 可知, 随升温速率的提高, 水焦浆和水煤浆失重开始的温度以及失重结束的温度(对应燃尽温度)都向高温方向转移; 同一升温速率, 水焦浆开始失重温度以及失重结束温度都高于兖州烟煤水煤浆, 其着火温度和燃尽温度对比见表 3。

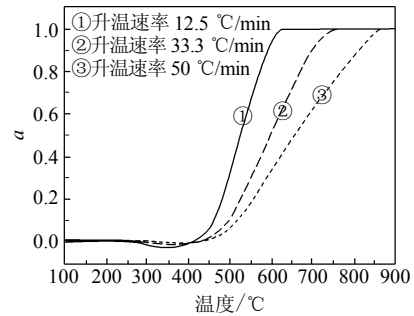


图 1 水焦浆的转化率图

Fig. 1 Conversion ratios of PCWS

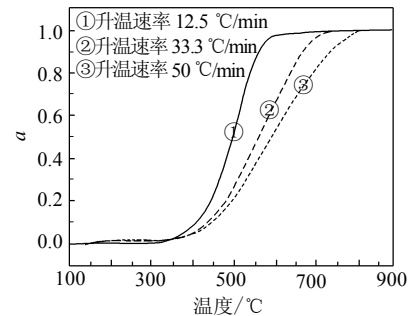


图 2 兖州烟煤水煤浆的转化率

Fig. 2 Conversion ratios of Yanzhou CWS

表 3 Coats-Redfern 法求解水焦浆和兖州烟煤水煤浆动力学参数

Tab. 3 Kinetic parameters of PCWS and Yanzhou CWS acquired by Coats-Redfern method

样品	反应级数 n	升温速率/ $(^\circ\text{C}/\text{min})$	温度/ $^\circ\text{C}$	活化能 $E/(\text{kJ}/\text{mol})$	指前因子 A/s^{-1}	相关系数 R
水焦浆	0.7	12.5	461~645	83.42	504.89	0.997 5
		33.3	493~765	60.26	19.31	0.995 5
		50.0	504~877	48.35	1.62	0.984 1
兖州煤浆	1.0	12.5	436~604	83.82	1 042.41	0.999 5
		33.3	440~750	60.39	22.08	0.999 5
		50.0	450~822	49.59	4.12	0.996 4

2.2 动力学分析

自从 Honda 在 1915 年发明热重仪(thermogravimetry, TG)之后, 日本的电器工程师 Kujirai 和 Akahira 首次将 TG 数据用于动力学分析, 研究电线绝缘材料的受热老化问题。20 世纪 50 年代末, Freeman 和 Carroll 将 TG 应用于热分解过程的动力学研究, 另外, Kissinger 提出了一种通过差热(differential thermal analysis, DTA)峰计算活化能的方法, 但以上研究都基于假设反应机理符合反应级数模型^[4], 因此具有一定的局限性。

目前, 等转化率法被认为是比较可靠的动力学分析方法, 包括 Friedman 法、Kissinger-Akahira-Sunose 法以及 Flynn-Wall-Ozawa 法等。

动力学分析方法主要可分为两大类, 一是基于阿累尼乌斯公式, 如上述几种方法; 另外一类是不

基于阿累尼乌斯公式, 如 Dollimore 法。前一类方法通过对基本公式进行整理, 又可以得到积分法(如单条升温速率曲线的 Coats-Redfern 法以及多条升温速率曲线的 Flynn-Wall-Ozawa 法等)和微分法(如 Kissinger 法以及 Friedman-Reich-Levi 法等)2 类。

(1) Coats-Redfern 法。

描述动力学问题, 一般可采用以下形式的方程^[5]:

$$\frac{da}{dt} = kf(a) \quad (2)$$

式中: t 为时间; k 为反应速率常数; $f(a)$ 为动力学机理函数。

由阿累尼乌斯方程可知^[6]

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (3)$$

式中: A 为指前因子; E 为表观活化能, kJ/mol; R 为普适气体常数, 为 8.314 J/(mol·K); T 为热力学温度, K。

联合式(2)和式(3), 并由升温速率 $\beta = dT/dt$ 可得

$$\frac{da}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp(-E/RT) f(a) \quad (4)$$

对式(4)积分、取对数, 并假设 $f(a) = (1-a)^n$, 由 Coats-Redfern 一级近似, 得:

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-a)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (n=1) \quad (5)$$

$$\ln\left[\frac{1-(1-a)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (n \neq 1) \quad (6)$$

因为, 一般活化能 E 的数值远大于温度 T , 所以 $(1-2RT/E) \approx 1$, 则式(5)和式(6)右端第 1 项几乎是常数^[7]。因此, 可分别取 n 等于 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 1.0, 1.2 和 1.5, 结合热重实验的数据得到式(5)和式(6)的左端数值, 并对 $1/T$ 作图^[8], 得到这些直线的线性相关系数和标准误差数据, 通过对比确定出线性较好的直线^[9], 由其斜率得到活化能 E , 同时参考下文中的 Flynn-Wall-Ozawa 等其他方法确定的活化能, 得到两者吻合度相对较高的直线, 可进一步筛选出最佳、可靠的 n 值, 由直线截距得到指前因子 A 。经计算, 水焦浆的反应级数 $n=0.7$, 兖州烟煤水煤浆的反应级数 $n=1.0$, 其他动力学参数见表 3, 表中温度区间表示样品着火至燃尽的温度。

由表 3 可知, 样品活化能 E 和指前因子 A 随升温速率 β 的升高同时减小, 同一升温速率下水焦浆的活化能略低于兖州烟煤水煤浆, 说明前者燃烧比后者剧烈。另外, 由相关系数 R 可知, 所假设反应机理函数 $f(a) = (1-a)^n$ 对实验数据拟合良好。

对式(3)两边取对数, 整理可得 $\ln A = \ln k_{iso} + E/(RT_{iso})$

或 $E = RT_{iso} \ln A - RT_{iso} \ln k_{iso}$, 其中 k_{iso} 为等动力学速率常数, T_{iso} 为等动力学温度^[10]。图 3 是反应级数 n 取不同值时, 水焦浆和水煤浆分别在 3 种升温速率条件下的活化能 E 与 $\ln A$ 之间的关系, 可见二者之间线性关系很好、变化趋势一致, 并且同一种样品在不同升温速率下线性关系重合, 即动力学三因子 (E 、 A 、 $f(a)$) 之间存在动力学补偿效应。补偿效应的存在, 使假定某一机理函数 $f(a)$ 后, E 和 A 同时变化, 以弥补所假定的机理函数与真实机理函数之间的误差。

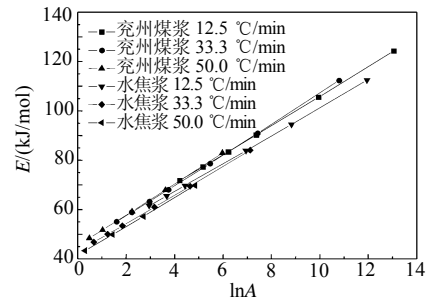


图 3 补偿效应

Fig. 3 The compensation effect

这是因为在等温反应条件下, 温度函数 $k(T)$ 恒定, 仅单一变量转化率发生变化, 通过假设机理函数 $f(a)$ 可以得到可靠性高的阿累尼乌斯动力学参数, 并且不同机理函数得到的 E 、 A 值非常接近。但在非等温条件下, 由于温度 T 和转化率 a 同时发生变化, 假定的某一机理函数不能很好地区分温度函数 $k(T)$ 以及机理函数 $f(a)$ 的共同作用, 从而表现为任一假定的机理函数 $f(a)$ 都能很好地拟合非等温热分析的实验数据^[11], 但前提是 E 、 A 同时变化作为补偿。

因此对于非等温热分析, 采用单条 TG 曲线同时确定动力学三因子, 其结果的可靠性受到怀疑, 多条升温速率的等转化率法 (iso-conversional method) 和无模式法 (model-free method) 越来越受到重视^[12], Flynn-Wall-Ozawa 法和 Friedman-Reich-Levi 法是其中较典型的方法。

(2) Flynn-Wall-Ozawa 法和 Friedman-Reich-Levi 法。

Flynn-Wall-Ozawa (FWO) 法通过多条升温速率曲线确定动力学参数, 是等转化率法、积分法的一种。对式(4)进行移项、积分并采用 Doyle 积分近似式后可得

$$\lg \beta = \lg\left[\frac{AE}{RG(a)}\right] - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (7)$$

式(7)即为 FWO 法的表达式, 由不同升温速率 β_i 的 TG 实验数据, 如图 1、2, 在同一反应深度 a 下, 找

到相应的温度 T_i , 则 $\lg\beta_i$ 与 T_i 可以拟合得到一条直线, 由其斜率可以得到活化能 E , 并且可以得到活化能随反应深度 a 的变化关系。

Friedman法是一种无模式法, 与FWO相似, 也是通过多条升温速率曲线确定动力学参数, 但不需要进行积分近似, 属于微分法。由式(4)移项取对数即可得Friedman方程:

$$\ln\left[\frac{\beta da}{dT}\right] = \ln Af(a) - \frac{E}{RT} \quad (8)$$

取同一反应深度 a , 找到不同升温速率 β_i 对应的 $(da/dT)_i$ 以及温度 T_i , 由 $\ln[\beta da/dT]$ 对 $1/T$ 作图, 由直线斜率可得到活化能 E , 同时也可以得到活化能随反应深度的变化趋势, 图4是兖州水煤浆以及水焦浆分别按照FWO法和Friedman法得到的 E - a 关系。

另外, 由表3中的温度区间(着火至燃尽)结合图1、2的曲线知, 当转化率为0.1时, 水焦浆和水煤浆已形成着火, 因此图4中转化率区间(0.1~0.9)对应着火后至燃尽的中间过程。

图4显示, 2种方法计算得到的活化能都表明同一转化率水焦浆对应的活化能小于兖州烟煤浆, 说明同一反应深度时, 水焦浆的燃烧反应比兖州烟煤水煤浆剧烈, 其中原因可能是水焦浆的粒度小于兖州烟煤水煤浆并且水焦浆含有较少的灰份, 另外石油焦和煤粉燃烧过程中孔隙结构和微孔表面积的变化趋势不同^[13], 也可能导致水焦浆燃烧反应较兖州烟煤水煤浆剧烈。

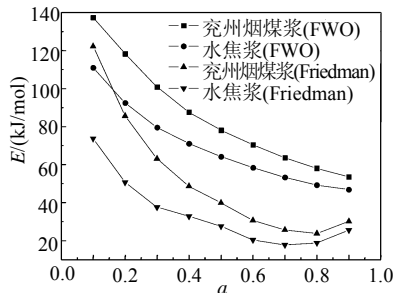


图4 2种方法求解活化能随反应深度的变化关系
Fig. 4 Activation energy versus conversion ratios calculated by two methods

图4还表明, FWO法得到水焦浆和烟煤浆的活化能 E 随反应的进行逐渐减小; Friedman法得到的活化能先减小, 然后在 a 等于0.7或0.8时又增大。活化能随反应的进行不断减小说明燃烧反应随温度的升高不断加剧, 当样品接近燃尽时, 可燃成分已经很少并且由于样品燃烧后形成灰层的影响, 使燃烧反应减缓, 表现为活化能略有增加。文献[14]也有类似报道。

同一转化率下Friedman法得到的活化能明显小于FWO法得到的活化能, 由于前者未作任何积分近似和机理假设, 可认为其所得活化能值更准确。Malek J.^[15]则建议可以取上述2种方法所得活化能的平均值作为样品的活化能。

Coats-Redfern法通过单条TG曲线获得的活化能是燃烧过程中活化能的平均值, 实际上, 样品燃烧是一个复杂的过程, 包括挥发分析出燃烧、焦炭燃烧、灰壳形成等过程, Coats-Redfern法将燃烧作为均一过程得到的活化能平均值仅可作为参考。采用等转化率、多条升温速率曲线的Flynn-Wall-Ozawa法和Friedman-Reich-Levi法, 则可以得到活化能随反应深度(转化率 a)的变化情况, 将活化能 E 视为温度 T 和反应深度(转化率 a)的函数^[16], 可以更真实地反映燃烧过程中活化能变化情况。另外, 文献[17,18]也指出等转化率法优于单条升温速率的Coats-Redfern法, 因为后者仅对单条TG曲线进行分析, 所得活化能值受升温速率影响较大, 同时受补偿效应的影响, 使所假定的机理函数均能具有较好的线性, 影响所得活化能值的可靠性; 而等转化率法可以减小因升温速率不同导致的误差, 同时因为不需假设机理函数, 可消除补偿效应对求解动力学参数造成的影响。

(3) Dollimore法。

由Harcourt-Esson型(H-E型)速率常数公式 $k=CT^m$ 代替阿累尼乌斯速率常数公式 $k=A\exp[-E/(RT)]$, 代入式(2), 整理并两边取对数^[19], 得

$$\lg\left[\frac{\beta da/dT}{f(a)}\right] = \lg C + m \lg T \quad (9)$$

式(9)即为Dollimore法的微分表达式, 为了避免机理函数 $f(a)$ 的假定, 可将式(9)进一步整理, 得

$$\lg\left[\beta \frac{da}{dT}\right] = \lg[Cf(a)] + m \lg T \quad (10)$$

根据多条TG曲线, 取转化率 a 为某一值如0.1, 得到不同升温速率 β 相对应的温度 T_i 及 $(da/dT)_i$, 由式(10)可拟合得到一条直线, 其斜率即为 m 。因为

$$k(T) = A\exp[-E/(RT)] = CT^m \quad (11)$$

在温差 ΔT 间隔不大时, 2个温度 T_1 和 T_2 处的 E 和 A 应该相同, 因此可导出

$$E = m(\ln T_2 - \ln T_1)RT_1T_2 / \Delta T \quad (12)$$

一般 ΔT 建议取为 $2^{[20]}$, 即 T_1 可以取某一转化率 a_i 对应不同 β_i 下的 T_i , T_2 则为 $T_i + 2$, 由式(12)可得不同 β_i 对应的 E_i , 由所得 E_i 求平均值作为此转化率 a_i 对应的活化能 E 。

表 4 是 Dollimore 法和 Friedman 法得到的水焦浆活化能。其中, R 为相关系数, e_{SD} 为标准误差。由表 4 可知, 采用 Dollimore 法得到的活化能值和 Friedman 法很接近, 2 种方法可以相互印证。值得注意的是, 前 3 种求解活化能的方法都是建立在阿累尼乌斯公式的基础上, 阿累尼乌斯公式是基于“均相等温”反应条件的, 对于其是否适用于固体燃烧的非均相、非等温过程, 目前仍存在争议, Dollimore 法未引用阿累尼乌斯公式, 是从另一思路求解得到活化能。

表 4 Dollimore 法和 Friedman-Reich-Levi 法得到的水焦浆活化能对比

Tab. 4 Comparison of activation energy of PCWS evaluated by Dollimore method and Friedman-Reich-Levi method

a	m	R_1	e_{SD1}	活化能 $E_1/$ (kJ/mol)	活化能 $E_2/$ (kJ/mol)	R_2	e_{SD2}
0.1	11.62	0.9849	0.0485	74.04	73.66	0.9865	0.1058
0.2	7.69	0.9715	0.0552	50.89	50.63	0.9744	0.1205
0.3	5.53	0.9552	0.0601	37.73	37.59	0.9596	0.1313
0.4	4.69	0.9466	0.0648	32.90	32.81	0.9523	0.1412
0.5	3.81	0.9061	0.0817	27.48	27.49	0.9147	0.1797
0.6	2.74	0.8564	0.0854	20.31	20.40	0.8684	0.1888
0.7	2.30	0.8121	0.0964	17.58	17.75	0.8276	0.2135
0.8	2.37	0.8519	0.0944	18.66	18.82	0.8674	0.2066
0.9	3.15	0.9287	0.0883	25.57	25.64	0.9403	0.1866

注: 表中 E_1 由 Dollimore 法得到; E_2 由 Friedman-Reich-Levi 法得到。

虽然 Dollimore 法和 Friedman 法并未作任何机理函数假设, 其结果可认为是较为准确的, 但仍存在一定误差, 原因是升温速率曲线较少; 另外, 由某一转化率 a 寻找不同升温速率曲线对应的温度 T_i 和 $(da/dT)_i$ 时需要 2 次插值计算, 也会导致误差的产生。因此建议采用更多条升温速率曲线(4~6 条)以及应用更为准确的插值方法以减少误差, 从而保证得到的活化能更加接近真实值。

3 结论

(1) 通过 4 种方法求解水焦浆以及兖州烟煤水煤浆的活化能, 表明在热天平实验条件下, 水焦浆的燃烧反应活化能低于兖州烟煤水煤浆, 其原因可能是水焦浆的粒度小于烟煤水煤浆, 并且在燃烧过程中固体颗粒的孔隙结构以及孔表面积的变化情况与煤粉不同, 导致前者燃烧更为剧烈。水焦浆、水煤浆等样品的燃烧是多阶段、复杂的过程, 因此活化能值在不同反应阶段发生变化是合理的。

(2) Coats-Redfern 法通过机理假设得到的是燃烧过程平均活化能, 由于补偿效应的存在, 导致

各机理函数都具有很好的线性, 因此在进行动力学分析时还需参考其他方法, 如等转化率的 Flynn-Wall-Ozawa 法等, 共同确定机理函数。

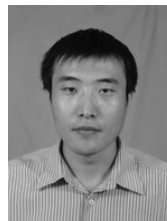
(3) Flynn-Wall-Ozawa 法和 Friedman-Reich-Levi 法都属于无模式(model-free)的等转化率方法, 由于前者采用了积分近似, 可靠性不及后者。Friedman-Reich-Levi 法因为未做任何近似和假设, 可认为其得到的活化能更接近真实值, 如采用更多升温速率(4~6 个)以及更精确的插值方法等措施可进一步提高精度。

(4) Dollimore 法是非阿累尼乌斯公式法的一种尝试, 其计算结果与 Friedman-Reich-Levi 法相近, 此两种方法可相互印证, 并且能够得到较为准确的水焦浆以及水煤浆的活化能, 因此, 可以认为 Friedman-Reich-Levi 法和 Dollimore 法是求解水焦浆和水煤浆活化能较好的方法。

参考文献

- [1] 黎永, 吕俊复, 张建胜, 等. 石油焦燃烧反应活性及循环流化床燃烧实验[J]. 燃烧科学与技术, 2001, 7(1): 81-84.
Li Yong, Lu Junfu, Zhang Jiansheng, et al. Reactivity measurement and combustion experiments on CFB rig for petroleum coke [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2001, 7(1): 81-84(in Chinese).
- [2] 吴正舜, 张春林, 陈汉平, 等. 石油焦的燃烧特性[J]. 化工学报, 2001, 52(9): 834-837.
Wu Zhengshun, Zhang Chunlin, Chen Hanping, et al. Combustion characteristics of petroleum coke[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2001, 52(9): 834-837(in Chinese).
- [3] 熊源泉, 沈湘林, 郑守忠. 油焦浆、水焦浆燃烧特性的试验研究[J]. 热能动力工程, 2001, 16(5): 494-496.
Xiong Yuanquan, Shen Xianglin, Zheng Shouzhong. An experimental study of the combustion characteristics of oil-coke slurry and water-coke slurry[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy & Power, 2001, 16(5): 494-496(in Chinese).
- [4] Ozawa T. Thermal analysis-review and prospect[J]. Thermochimica Acta, 2000, 355(1-2): 35-42.
- [5] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [6] 姜秀民, 李巨斌, 邱健荣. 超细化煤粉燃烧特性的研究[J]. 中国电机工程学报, 2000, 20(6): 71-74.
Jiang Xiumin, Li Jubin, Qiu Jianrong. Study on combustion characteristic of micro-pulverized coal[J]. Proceedings of the CSEE, 2000, 20(6): 71-74(in Chinese).
- [7] 王擎, 吴吓华, 孙佰仲, 等. 桦甸页岩半焦燃烧反应动力学研究[J]. 中国电机工程学报, 2006, 26(7): 27-34.
Wang Qing, Wu Xiaohua, Sun Baizhong, et al. Combustion reaction kinetics study of Huadian oil shale-coke[J]. Proceedings of the CSEE, 2006, 26(7): 27-34(in Chinese).
- [8] 陈镜泓, 李传儒. 热分析及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1985.
- [9] 张翠珍, 衣晓青, 刘亮. 煤热解特性及热解反应动力学研究[J]. 热力发电, 2006, 35(4): 17-20.

- Zhang Cuizhen, Yi Xiaoqing, Liu Liang. Study on pyrolysis character and pyrolysis reaction dynamics of coal[J]. Thermal Power Generation, 2006, 35(4): 17-20(in Chinese).
- [10] Koga N. A review of the mutual dependence of Arrhenius parameters evaluated by the thermoanalytical study of solid-state reactions: The kinetic compensation effect[J]. Thermochemica Acta, 1994, 244: 1-20.
- [11] Vyazovkin S, Wight C A. Isothermal and non-isothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solids[J]. International Reviews in Physical Chemistry, 1998, 17(3): 407-433.
- [12] 张保生, 刘建忠, 周俊虎, 等. 基于无模式法推断石灰石分解机理新方法[J]. 化工学报, 2007, 58(5): 1204-1209.
Zhang Baosheng, Liu Jianzhong, Zhou Junhu, et al. New model-free method based on approach to mechanism of limestone decomposition[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2007, 58(5): 1204-1209(in Chinese).
- [13] 沈伯雄, 姚强, 刘德昌, 等. 石油焦燃烧过程中比表面积和孔容积变化规律的实验研究[J]. 化工学报, 2000, 51(6): 784-787.
Shen Boxiong, Yao Qiang, Liu Dechang, et al. Changes of specific pore surface area and pore volume of petroleum coke during combustion [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2000, 51(6): 784-787(in Chinese).
- [14] Vasile C, Costea E, Pascu M C, et al. Thermoxidative decomposition of some polysulfones under dynamic conditions of heating[J]. Journal of Thermal Analysis, 1998, 52(2): 569-579.
- [15] Malek J. The kinetic analysis of non-isothermal data[J]. Thermochemica Acta, 1992, 200: 257-269.
- [16] Vyazovkin S, Wight C A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data [J]. Thermochemica Acta, 1999, 340-341: 53-68.
- [17] 刘建忠, 冯展管, 张保生, 等. 煤燃烧反应活化能的两种研究方法的比较[J]. 动力工程, 2006, 26(1): 121-124.
Liu Jianzhong, Feng Zhanguan, Zhang Baosheng, et al. Comparison of two methods for analyzing the activation energy of coal combustion[J]. Journal of Power Engineering, 2006, 26(1): 121-124(in Chinese).
- [18] 张保生, 刘建忠, 周俊虎, 等. 利用 Popescu 法对煤燃烧反应机理的研究[J]. 中国电机工程学报, 2006, 26(15): 68-72.
Zhang Baosheng, Liu Jianzhong, Zhou Junhu, et al. Popescu method for combustion kinetic mechanisms of coals[J]. Proceedings of the CSEE, 2006, 26(15): 68-72(in Chinese).
- [19] 陆振荣. 几种新的热分析动力学数据处理方法[J]. 现代科学仪器, 1998, (5): 27-29.
Lu Zhenrong. Some new kinetic methods of processing TA data [J]. Modern Scientific Instruments, 1998, (5): 27-29(in Chinese).
- [20] Dollimore D, Lerdkanchanaporn S, Alexander K S. The use of the Harcourt and Esson relationship in interpreting the kinetics of rising temperature solid state decompositions and its application to pharmaceutical formulations[J]. Thermochemica Acta, 1997, 290(1): 73-83.



赵卫东

收稿日期: 2007-12-10。

作者简介:

赵卫东(1980—), 男, 博士研究生, 研究方向为水煤浆制备及燃烧应用技术, weidong80@zju.edu.cn;

刘建忠(1965—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为煤和水煤浆洁净燃烧技术, 本文通讯作者, jzliu@zju.edu.cn。

(责任编辑 车德竞)