

阻燃型竹丝成形材燃烧动力学和燃烧性能

傅深渊^{1,2}, 程书娜², 赵广杰¹, 高建荣³, 胡 飏², 栾复友²

(1. 北京林业大学 材料科学与技术学院, 北京 100083; 2. 浙江林学院 工程学院, 浙江 临安 311300; 3. 浙江工业大学 化学工程与材料学院, 浙江 杭州 310014)

摘要: 使用锥形量热仪研究了不同温度下阻燃剂磷酸氢二铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ 处理与未处理竹丝, 并分别用三聚氰胺苯酚甲醛(MPF)共缩聚树脂和酚醛(PF)树脂浸渍所得竹丝成形材的燃烧反应过程。采用化学动力学法建立了4种竹丝成形材在燃烧过程中质量损失率和时间的动力学模型, 并分析比较了4种试件的质量损失率、热释放总量、释热速率、释烟总量、一氧化碳释放量和二氧化碳释放量等燃烧性能和燃烧反应表观活化能 E_a 。结果显示, 当4种试件在质量损失率大于60%以后, 均出现燃烧拐点。阻燃剂磷酸氢二铵能有效提高竹丝成形材的阻燃性能, 燃烧温度735℃时, 4种试件的阻燃效果依次为: 经磷酸氢二铵处理的MPF树脂竹丝成形材>经磷酸氢二铵处理的PF树脂竹丝成形材>未经磷酸氢二铵处理的MPF树脂竹丝成形材>未经磷酸氢二铵处理的PF树脂竹丝成形材。图3表4参11

关键词: 木材学; 阻燃; 竹丝成形材; 燃烧反应动力学

中图分类号: S782.39

文献标志码: A

文章编号: 1000-5692(2009)06-0767-07

Kinetic and combustion properties from a combustion reaction of bamboo strips soaked by fire-retardant material

FU Shen-yuan^{1,2}, CHENG Shu-na², ZHAO Guang-jie¹, GAO Jian-rong³, HU Biao², LUAN Fu-you²

(1. College of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 2. School of Wood Science and Technology, Zhejiang Forestry College, Lin'an 311300, Zhejiang, China; 3. College of Chemical and Materials Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China)

Abstract: The combustion behavior of bamboo strips with four treatments: (1) soaked by melamine-phenol-formaldehyde (MPF) resin and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, (2) by phenol-formaldehyde (PF) resin, and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, (3) by MPF resin, and (4) by PF resin, at four temperatures (610, 681, 735, and 796 °C) was studied using a cone calorimeter. When the bamboo strip material was in the combustion process a chemical dynamic method was used to establish the mass loss rate and time for a dynamic model. The mass loss rate, total heat release, rate of heat release, total smoke released, carbon monoxide and carbon dioxide emissions, combustion behavior, and the activation energy (E_a) of the combustion reaction were all analyzed and compared. Results showed that when the mass loss rate of the bamboo strip was greater than 60%, there was an inflection point in the combustion curve. Also, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ improved fire retardant properties of the bamboo strip. When the combustion temperature was 735 °C, the fire-retardant capability for the bamboo strip was: Treatment 1>Treatment 2>Treatment 3>Treatment 4. [Ch, 3 fig. 4 tab. 11 ref.]

Key words: wood science; fire retardant; bamboo strips forming materials; combustion behavior kinetics

收稿日期: 2009-02-20; 修回日期: 2009-06-08

基金项目: 浙江省科学技术重大专项重点项目(2006C12053; 2007C12018)

作者简介: 傅深渊, 教授, 从事胶黏剂与复合材料研究。E-mail: fshenyuan@sina.com.cn。通信作者: 赵广杰, 教授, 博士生导师, 从事木材科学与技术研究。E-mail: zhaogjws@263.net

采用化学动力学法研究物质的燃烧现象,建立相应的动力学方程,在燃烧化学中意义重大,对动力学的研究可通过研究燃烧反应的机制来确定燃烧反应速度以及各种因素对材料燃烧速度的影响,从而揭示材料燃烧现象的本质,使人们能更有效地去控制燃烧,并评价材料的阻燃性能好坏。锥形量热仪是以氧消耗原理为基础的聚合物材料燃烧测定仪,受材料类型和是否发生完全燃烧影响很小^[1]。锥形量热仪的试验环境与实际火情极为相似,试验结果与大型实物燃烧试验结果之间存在非常好的相关性,因此,锥形量热仪广泛应用于材料燃烧性能评价^[2-6]。因此,通过锥形量热仪获得竹丝成形材(BSFM, bamboo strips forming materials)点燃时间、燃烧时间,总热释放量、总烟释放量、比消光面积、质量损失率、一氧化碳和二氧化碳产量等材料燃烧性能等参数^[7]和燃烧反应动力学参数可以更加客观地评价材料的阻燃特性。三聚氰胺苯酚甲醛共缩聚树脂(MPF, mefamine-phenol-formaldehyde)是一种新型树脂,兼具了酚醛树脂(PF, phenolic resin)和三聚氰胺-甲醛树脂(MF, melamine formaldehyde resin)的优异性能,同时树脂结构中引入了氰胺环结构,表现出较高的热稳定性和阻燃性。用该树脂与竹丝重组制成的竹丝成形材,被用于生产各种仿木地板和家具等,产品出口欧美市场,作为新材料成功应用于北京奥运会场馆建设。本文利用锥形量热仪研究了不同温度下阻燃处理前后的三聚氰胺苯酚甲醛共缩聚树脂和酚醛树脂竹丝成形材的燃烧反应化学过程,是一种新的评价竹丝成形材阻燃特性的方法。

1 材料与方 法

1.1 材料制备

选取3~5年生毛竹 *Phyllostachys pubescens* 材,制成一定大小的竹束,干燥,浸渍于质量分数为2%(绝干)的磷酸氢二铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ 阻燃剂中,干燥,再分别用水溶性MPF树脂和PF树脂浸渍,65℃干燥,浸胶量达到质量分数4.0%(绝干),再将浸胶竹丝进行模压,固化成型,片钹开片,所得竹丝成形材分别编号为A1和A2。试件规格为16 mm × 100 mm × 100 mm,含水率为11%~14%,密度为0.970 g·m⁻³。未经阻燃剂处理而分别直接浸渍于MPF树脂和PF树脂所得材竹丝成形材分别编号B1和B2,成形工艺同上。共制得4组试件。

1.2 主要实验仪器

锥形量热仪(按ISO 5660 & ASTM E-1354-1993标准进行测试),英国燃烧测试技术公司生产;EL-10KA高低交变湿热试验机,中国广州爱斯佩克仪器有限公司生产。

1.3 实验方法

先将4组试件于60℃下干燥,然后在相对湿度为65%,温度为20℃的高低交变湿热试验机中,将含水率恒定为11%~12%后用于燃烧实验。将试件放置于锥形量热仪样品台上,样品四周和底部用锡纸包裹。当加热锥达到预定辐射热流时,将样品置于距加热锥的中心位置25 mm处,同时启动点火装置和数据采集系统。每次实验前均对仪器进行校正。实验采用的热辐射流量分别是30, 40, 50和60 kW·m⁻²,对应的温度分别是610, 681, 735和796℃,空气流量24 L·s⁻¹。成形材的燃烧曲线后期十分复杂,因此,本研究只选取材料燃烧质量损失率0~60%来分析比较4种竹丝成形材的燃烧反应,同时比较4种试件的燃烧性能,如质量损失率、热释放总量、释热速率、释烟总量、一氧化碳(CO)释放量和二氧化碳(CO₂)释放量。

2 结果与讨论

2.1 竹丝成形材燃烧反应动力学的分析

2.1.1 燃烧反应机制函数 $g(\alpha)$ 的拟合 对竹丝成形材燃烧反应可简单写为: A(固)→B(固)+C(气)。忽略竹丝成形材在等温燃烧过程中的温度波动,视作一个均匀固相反应,借鉴等温化学处理方法。根据阿累尼乌斯反应原理,对于等温固相反应,其反应速率可表示为:

$$\frac{d(\alpha)}{dt} = A e^{-E_a/RT} f(\alpha). \quad (1)$$

其中, α 为质量损失率, $f(\alpha)$ 为微分形式的反应机理函数, A 为指前因子, R 为速率常数, T 为温度, E_α 为表观活化能。(1) 上式转换可得:

$$\frac{d(\alpha)}{f(\alpha)} = A e^{-E_\alpha/RT} dt \quad (2)$$

积分式:

$$\int_0^\alpha \frac{d(\alpha)}{f(\alpha)} = A \int_0^t e^{-E_\alpha/RT} dt \quad (3)$$

设 $\int_0^\alpha \frac{d(\alpha)}{f(\alpha)} = g(\alpha)$, 则反应机制函数为:

$$g(\alpha) = A e^{-E_\alpha/RT} t \quad (4)$$

式(4)为指前因子 A 和活化能 E_α 以及 $g(\alpha)$ 的表达式, 从而建立 $\alpha - t$ 的关系式。

等温固相反应 $g(\alpha)$ 的求解可以采用等温模型拟合法, 最初是由 Letort 等^[8]提出, 并用于均相反应的研究, 后来被广泛应用于复杂体系的固相反应研究^[9-10]。即设计出一系列的标准曲线, 根据微分热质量(TG, thermogravimetry)数据来判别固体热分解所遵循的反应形式。

对一个固定的 α 值, 如 $\alpha = 0.6$, 式(4)可以写作:

$$g(0.6) = A e^{-E_\alpha/RT} t_{0.6} \quad (5)$$

这样由式(4)和式(5)可得:

$$\frac{g(\alpha)}{f(0.6)} = \frac{A e^{-E_\alpha/RT} t}{A e^{-E_\alpha/RT} t_{0.6}} \quad (6)$$

对于等温固相反应来说, 假定指前因子 A 和活化能 E_α 随反应的进行保持不变, 由上式可得:

$$\frac{g(\alpha)}{f(0.6)} = \frac{t}{t_{0.6}} \quad (7)$$

根据几何因素和扩散因素或二者结合推导出来的常用的微分和积分形式的化学动力学函数 $f(\alpha)$ 和 $g(\alpha)$ 列于表 1^[11]。选取一系列的 α 值, 做 $\alpha - t/t_{0.6}$ 的标准曲线, 这些曲线既与动力学参数无关, 又与

表 1 固相分解反应机制函数

Table 1 Classification of kinetic mechanism of solid degradation

编号	机制函数	反应模型	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
1	Mampel 幂率		$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
2	Mampel 幂率		$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
3	Mampel 幂率		$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
4	Mampel 幂率		1	α
5	抛物线	一维扩散	$1/(2\alpha)$	α^2
6	Valensi	二维扩散	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$\alpha + (1-\alpha)\ln(1-\alpha)$
7	Ginstling-Broushstein	三维扩散	$3/2[(1-\alpha)^{-1/3} - 1]$	$(1-2\alpha/3) - (1-\alpha)^{2/3}$
8	Avram-Erofeev	$n = 2$	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
9	Avram-Erofeev	$n = 3$	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
10	Avram-Erofeev	$n = 4$	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
11	相边界反应	收缩柱体	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1 - (1-\alpha)^{1/2}$
12	相边界反应	收缩球体	$3 - (1-\alpha)^{2/3}$	$1 - (1-\alpha)^{1/3}$
13	化学反应	$n = 1$	$1 - \alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
14	化学反应	$n = 1.5$	$(1-\alpha)^{2/3}$	$2[(1-\alpha)^{-1/2} - 1]$
15	化学反应	$n = 2$	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1} - 1$

说明: n 为反应级数。

升温速率无关, 只与反应函数 $g(\alpha)$ 有关。作不同反应函数 $g(\alpha)$ 的 $\alpha-t/t_{0.6}$ 曲线, 然后与实验曲线对比, 最为吻合的即为该反应所遵循的反应函数。

图 1 给出了竹丝成形材在不同温度燃烧时的 $\alpha-t/t_{0.6}$ 曲线(以 610 °C 燃烧曲线为例), 表 1 中给出的 15 个机制函数计算得到的 $\alpha-t/t_{0.6}$ 曲线也列在图中。如图 1 所示, 质量损失率为 0 ~ 60% 时, 4 种竹丝成形材的燃烧曲线均与 8 号曲线重叠性较好; 当材料质量燃烧损失率 > 60%, 曲线均出现燃烧拐点。由于燃烧是一个复杂的过程, 理论上的固相分解反应是一理想过程, 燃烧材料是一高分子均匀体为前提, 在开始燃烧分解(0 ~ 60%)过程中, 竹丝成形材可近似一个竹塑复合的均匀体, 随着燃烧进一步进行, 材料表面高温炭化, 炭化层覆盖材料表面, 竹丝成形材与炭化层成为了两相或多相结构, 因此, 燃烧拐点出现可能与两相或多相结构形成有关。本研究选择材料燃烧质量损失率 α 为 0 ~ 60% 进行动力学研究是有意义的。竹丝成形材在 610, 681, 735 和 796 °C 范围内燃烧时, $\alpha-t/t_{0.6}$ 燃烧反应 $g(\alpha)$ 的形式为 $g(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]$ (表 1)。

2.1.2 化学动力学参数 E_α 和 A 的求解 由式(2)和式(6)可得:

$$g(\alpha) = K(T)t. \quad (8)$$

将一系列不同的 α 和 t 值代入式(8)中, 作 $g(\alpha) - t$ 的曲线图, 由线性回归求出斜率 $K(T)$, 然后根据式(2), 两边取倒数, 得:

$$\ln K(T) = \ln A - E_\alpha / RT. \quad (9)$$

假定指前因子 A 和平均表观活化能 E_α 不随温度变化, 对式(9)而言, 做不同温度下的 $-\ln K(T) - 1/000T$ 的曲线, 再根据斜率和截距求出 A 和 E_α 。

表 2 列出了 4 种竹丝成形材在不同温度(610, 681, 735 和 796 °C)下, 根据燃烧反应 $g(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$ 计算得速率常数 $K(T)$ 和线性相关系数 r 。可以看出, 相关性都非常好。

根据表 2 数据分别做 4 种竹丝成形材不同温度下的 $-\ln K(T) - 1/000T$ 的曲线(图 2), 根据斜率和截距求出指前因子 A 和 E_α (表 3)。结果表明, 根据方程计算得到燃烧反应表观活化能 E_α , 经阻燃剂处理的 MPF 树脂竹丝成形材(A1) E_α 为 29.88 kJ·mol⁻¹, 经阻燃剂处理的 PF 树脂竹丝成形材(A2) 为 13.92 kJ·mol⁻¹; 未经阻燃剂处理的 MPF 树脂竹丝成形材(B1) 为 13.54 kJ·mol⁻¹, 未经阻燃剂处理的 PF 树脂竹丝成形材(B2) 为 12.22 kJ·mol⁻¹。A1 的表观活化能最大, 是另外 3 种竹丝成形材表观活化能的 2 倍多, 阻燃剂对 PF 树脂竹

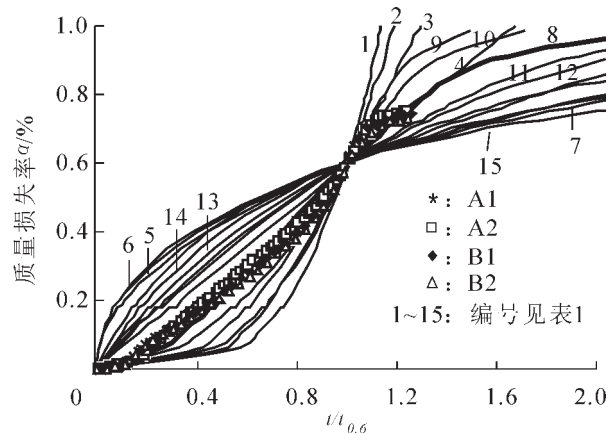


图 1 不同竹丝成形材在不同温度下燃烧时 $\alpha-t/t_{0.6}$ 曲线
Figure 1 Combustion curves of $\alpha-t/t_{0.6}$ of four bamboo strip types at different temperatures

表 2 不同竹丝成形材在不同温度下燃烧的反应速率常数 $K(T)$

Table 2 Combustion reaction rate constants of four bamboo strip types at different temperatures

样品	温度/°C	$K(T)/s^{-1}$	相关系数
B2	610	0.000 88	0.992 9
B1		0.000 79	0.993 6
A2		0.000 39	0.995 0
A1		0.000 31	0.993 1
B2	681	0.001 02	0.993 7
B1		0.000 93	0.994 1
A2		0.000 45	0.989 2
A1		0.000 43	0.993 6
B2	735	0.001 09	0.993 5
B1		0.001 01	0.993 7
A2		0.000 50	0.989 9
A1		0.000 52	0.994 5
B2	796	0.001 18	0.990 9
B1		0.001 10	0.992 7
A2		0.000 54	0.994 3
A1		0.000 63	0.994 4

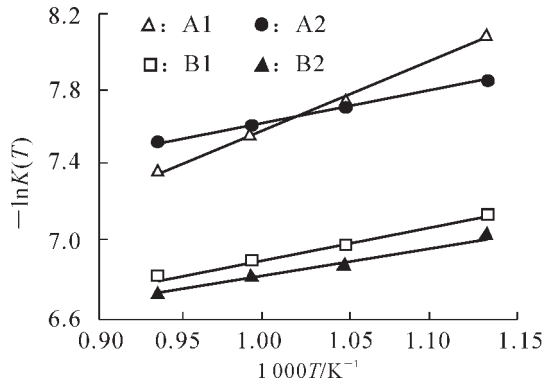


图 2 不同竹丝成形材的 $-\ln K(T) - 1/1000T$ 曲线

Figure 2 Curves of $-\ln K(T) - 1/1000T$ of different BSFM

表 3 不同竹丝成形材不同温度下的指前因子 A 和表观活化能 E_a

Table 3 Pre-exponential factor A and average activation energy E_a of four bamboo strip types at different temperatures

样品	A/s^{-1}	$E_a/(kJ \cdot mol^{-1})$	相关系数
B2	0.004 71	12.26	0.996 4
B1	0.005 02	13.53	0.998 0
A2	0.002 61	13.92	0.998 5
A1	0.018 30	29.88	0.999 3

表 4 不同竹丝成形材燃烧反应的化学动力学方程

Table 4 Reacting kinetic equation of four bamboo strip types

$g(\alpha)$	样品			
	B2	B1	A2	A1
$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$0.004\ 71\ e^{-1.474.7/T}$	$0.005\ 02\ e^{-1.628.2/T}$	$0.002\ 61\ e^{-1.674.9/T}$	$0.018\ 3\ e^{-3.594.5/T}$

丝成形材的表观活化能几乎没有影响。

也由此可以得出，4 种竹丝成形材在温度 610，681，735 和 796 °C 燃烧时，质量损失率 α (0 ~ 60%) — t 之间的化学动力学方程(表 4)。

2.2 不同竹丝成形材燃烧性能的对比

以热辐射功率为 $50\ kW \cdot m^{-2}$ (735 °C) 时对 4 种竹丝成形材进行燃烧性能对比。图 3 均是在燃烧基本完成，质量损失率最高达 74% 左右的数据所得。

从图 3-1 中可以看出，经过阻燃剂磷酸氢二铵处理的竹丝成形材(A1 和 A2)的燃烧时间是未经阻燃剂处理的竹丝成形材(B1 和 B2)的 2 倍多。B2 在 895 s 和 B1 在 1 035 s 时，燃烧过程基本完成，质量损失率达 74%，而 A1 和 A2 分别在 2 140 s 和 2 055 s 时质量损失率才达到 74%。另外还可以看出，在整个燃烧过程中，不管是否经阻燃剂处理，PF 树脂竹丝成形材(A2 和 B2)的质量损失率高于 MPF 树脂竹丝成形材(A1 和 B1)。

从图 3-2 的热释放总量对比曲线中可以看出，在 4 种试件的整个燃烧过程中，热释放总量的大小顺序是：B2>B1>A2>A1。

从图 3-3 的释热速率的对比可看出，在 4 种试件的整个燃烧过程中，释热速率的大小顺序仍然是：B2>B1>A2>A1。在第 1 个峰值，4 种试件的释热速率几乎相同，但在第 2 个峰值，未经阻燃剂处理的竹丝成形材释热速率是经阻燃剂处理竹丝成形材的 2 倍左右。

从图 3-4 的释烟总量可以看出，4 种试件前期发烟量都比较稳定，B1 最低。到材料芯层燃烧时，B1 和 B2 发烟量直线上升，经阻燃剂处理的 A1 发烟量上升趋势最平缓。可以看出，竹丝成形材燃烧产生的烟主要是后期燃烧产生的，后期释烟总量大小顺序为：B2>B1>A2>A1。

由图 3-5 结果可知，4 种试件燃烧产生的一氧化碳量都很低，前期一氧化碳释放量基本维持在 $0.003\ 5\ kg \cdot kg^{-1}$ 左右，而峰值同样出现在后期材料芯层燃烧时。阻燃剂磷酸氢二铵的加入使得 MPF 树脂竹丝成形材(A1)后期燃烧一氧化碳释放量相对略微减小，并且延长了一氧化碳释放量峰值出现时间，这样可以大大降低烟气带来的危害，可以有更多时间逃生。

从图 3-6 的二氧化碳释放量的对比可以看出，前期 4 种材料燃烧的二氧化碳释放量基本相同，到了后期芯层燃烧时二氧化碳量急剧上升。后期 4 种试件燃烧产生的二氧化碳量的大小顺序是：B2>A2>B1>A1，但相差较小。

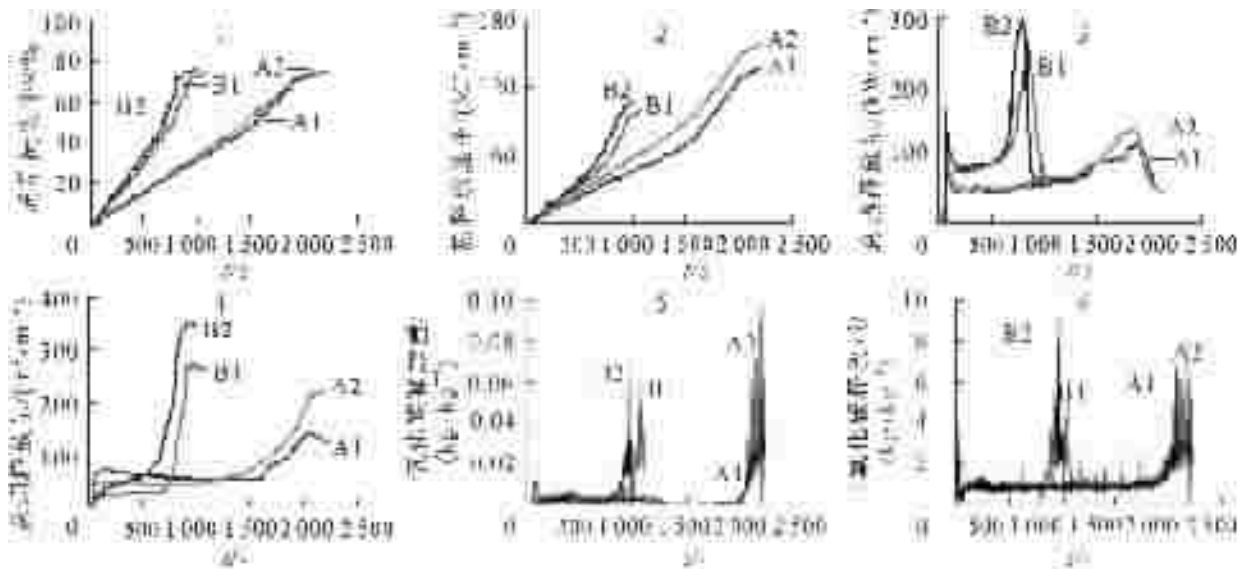


图3 不同竹丝成形材的质量损失率(1), 热释放速率(2), 总热释放量(3), 总烟释放量(4), 一氧化碳释放量(5)及二氧化碳释放量(6)的比较

Figure 3 Mass loss rate α (1), heat release rate(2), total heat released(3), total smoke released(4), CO yield (5), and CO₂ yield(6) of four bamboo strip types

根据燃烧动力学活化能的理论推导和对竹丝成形材的各项燃烧性能测定, 得到的结论是一致的, 阻燃剂磷酸氢二铵对含氮的 MPF 阻燃效果明显, 并具有显著的相互协同效应。从燃烧性能来说, 4 种材料的阻燃效果顺序是: A1>A2>B1>B2, 磷酸氢二铵大大提高了 MPF 树脂竹丝成形材的阻燃效果。

3 结论

采用等温模型拟合法, 得出 4 种材料在燃烧过程中质量损失率 α (0 ~ 60%) 和时间 t 的单方程模型与化学动力学方程相拟合。根据拟合得出 $g(\alpha)$ 化学动力学方程, 结果获得 4 种材料燃烧反应的表观活化能 E_a , 经阻燃剂磷酸氢二铵处理的 MPF 树脂竹丝成形材的表观活化能最大, 是另外 3 种竹丝成形材表观活化能的 2 倍多, 阻燃剂对 PF 树脂竹丝成形材的表观活化能影响不大, 均和未经阻燃剂处理的 MPF 树脂竹丝成形材接近。

比较 4 种材料的质量损失率、热释放总量、释热速率、释烟总量、一氧化碳释放量和二氧化碳释放量燃烧性能, 以及理论推导得出燃烧反应活化能, 得到的结论是一致的。当热辐射功率为 $50 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$, 燃烧温度为 $735 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 阻燃剂磷酸氢二铵能有效提高竹丝成形材的阻燃性能, 尤其对含氮的 MPF 阻燃效果明显。4 种材料的阻燃效果依次是: 经阻燃剂磷酸氢二铵处理的 MPF 树脂竹丝成形材 > 经阻燃剂磷酸氢二铵处理的 PF 树脂竹丝成形材 > 未经阻燃剂处理的 MPF 树脂竹丝成形材 > 未经阻燃剂处理的 PF 树脂竹丝成形材。阻燃剂磷酸氢二铵大大提高了 MPF 树脂竹丝成形材的阻燃效果。

参考文献:

- [1] HUGGETT C. Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption measurements [J]. *Fire Mater*, 1980, **4** (1): 61 - 65.
- [2] 傅维镛, 张永康, 王清安. 燃烧学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1998.
- [3] 秦俊, 翁文国. 聚氯乙烯等温燃烧反应动力学[J]. *应用化学*, 2006, **23** (5): 471 - 475.
QIN Jun, WENG Wenguo. Kinetics of PVC isothermal combustion [J]. *Chin J Appl Chem*, 2006, **23** (5): 471 - 475.
- [4] 曾文茹, 李疏芬, 周允基. 聚甲基丙烯酸甲酯的燃烧反应动力学的研究[J]. *化学物理学报*, 2003, **16**(4): 317 - 320.
ZENG Wenru, LI Shufen, ZHOU Yunji. The kinetic study of PMMA isothermal combustion [J]. *Chin J Appl Chem Phys*, 2003, **16** (4): 317 - 320.

- [5] 李迎旭, 方梦祥, 严晓龙, 等. 火场硬木地板材料和棉花秆的变氧浓度热解燃烧动力学的试验研究[J]. 能源工程, 2005 (2): 3 - 8.
LI Yingxu, FANG Mengxiang, YAN Xiaolong, *et al.* The experimental research on pyrolysis and combustion dynamics of wood combustion in variant oxygen concentration surroundings [J]. *Energy Eng*, 2005 (2): 3 - 8.
- [6] 马孝琴, 李保谦, 崔岩, 等. 稻秆燃烧过程动力学特性试验[J]. 太阳能学报, 2003, 24 (2): 213 - 217.
MA Xiaoqin, LI Baoqian, CUI Yan, *et al.* Study on kinetic characteristics in combustion press of rice straw [J]. *Acta Energ Sol Sin*, 2003, 24 (2): 213 - 217.
- [7] 李坚, 王清文, 方桂珍, 等. 木材波谱学[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 270 - 272.
- [8] LETORT M J. Chemical reaction of solid[J]. *J Chem Phys*, 1937, 34: 206 - 210.
- [9] BROWN M E, DOLLIMORE D, GALWEY A K. *Comprehensive Chemical Kinetics Vol.2 Reactions in the Solid State* [M]. Elsevier: Amsterdam, 1980.
- [10] VYAZOVKIN S, DOLLIMORE D. Linear and nonlinear procedures in isoconversional computations of the activation energy of nonisothermal reactions in solids [J]. *J Chem Inform Comput Sci*, 1996, 36: 42 - 45.
- [11] 史启祯, 赵风起, 阎海科, 等. 热分析动力学与热动力学[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 2001.

改性竹炭污水处理技术达到国际先进水平

日前, 由中国工程院院士、浙江林学院名誉校长张齐生教授领衔完成, 浙江林学院、南京林业大学和湖北科亮生物工程有限公司的专家教授共同参与, 总投资经费超过 150 万元的浙江省重大科技专项重点项目——“高效微生物-改性竹炭(KIC-BCM)污水处理技术的研究与示范应用”, 在杭州通过了专家的验收和成果鉴定。

以中国工程院院士、南京大学张全兴教授为首的鉴定委员会认为, 该项目研究了高效微生物菌剂、高效生物载体-生物带和改性竹炭及污水处理应用的关键技术。其中高效微生物菌剂是由 80 多种菌株组成的复合菌群, 可在 $12 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐质量浓度下生长正常, 生物亲和性好, 使用寿命长; 生物改性竹炭比表面积大, 负载的微生物量多, 且实现了竹炭的微生物原位再生; 研发的高效微生物——改性竹炭(KIC-BCM)污水处理技术, 可显著提高污水的处理效率, 项目成功用于浙江舟山岱山镇城镇污水处理工程($1 \text{ 万 t} \cdot \text{d}^{-1}$), 经过近 25 个月运行表明, 主要出水指标达到一级排放标准。

专家们认为, 该技术具有污水处理设施投资省, 占地面积小, 运行费用低($0.30 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$), 污泥产生量少(为传统工艺的 10%)等优点, 社会效益和经济效益显著。其中, 该项目申请国家发明专利 1 项, 发表学术论文 5 篇, 在耐盐高效微生物菌种筛选和培养、微生物改性竹炭、高效微生物-改性竹炭污水处理技术等方面有创新, 达到国际先进水平。