

去髓和留髓玉米秸秆燃料特性的对比分析

李慧媛, 黄思维, 周定国

(南京林业大学 木材工业学院, 江苏南京 210037)

摘要:通过对去髓和留髓玉米 *Zea mays* 秸秆的化学成分、工业分析、元素分析、低位发热量、热动力学以及灰熔点几个方面的特性做对比,发现留髓玉米秸秆木质素较高,占整秆的 27.72%,纤维素较低,占整秆的 25.65%。相较于留髓玉米秸秆,去髓玉米杆的纤维素(25.47%)和木质素(21.90%)均低于留髓玉米秸秆;留髓的玉米秸秆的固定碳(13.61%)和低位发热量($16\ 536\ J\cdot g^{-1}$)都高于留髓玉米秸秆;同时留髓玉米秸秆的活化能和频率因子也要高于去髓玉米秸秆,但留髓玉米秸秆灰的变形温度($1\ 173\ ^\circ C$)和软化温度($1\ 258\ ^\circ C$)比去髓玉米秸秆低 $100\ ^\circ C$ 以上。研究表明:玉米整秆相较于去髓玉米秸秆更易燃烧且更适合制作燃料,但需要对燃烧锅炉进行改造,期望能够对玉米秸秆制作燃料作为人造板工厂新能源提供一定理论基础。图 4 表 7 参 13

关键词:玉米秸秆; 低位发热量; 热动力学; 灰熔点

中图分类号: TQ517.1; S785.1 文献标志码: A 文章编号: 2095-0756(2013)02-0251-06

Comparison of properties for corn straw with and without pith

LI Huiyuan, HUANG Siwei, ZHOU Dingguo

(College of Wood Science and Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China)

Abstract: To determine if corn (*Zea mays*) stalks without pith could be used to make pellet fuel, characteristics of corn straw with and without pith, including chemical composition and combustion kinetics parameters, were compared. Results showed that corn stalk burning could be divided into three stages: water evaporation, volatile combustion, and burning of fixed carbon. Corn stalk with pith had higher calorific value ($16\ 536\ J\cdot g^{-1}$) and combustion kinetics parameter. However, the melting point of corn straw ash with pith was lower. It showed that the deformation temperature of corn straw ash was $1\ 173\ ^\circ C$ and the melting point was $1\ 258\ ^\circ C$; whereas without pith the deformation temperature was $1\ 285\ ^\circ C$ and the melting point was $1\ 441\ ^\circ C$. Overall, the results showed that corn straw with pith exhibited higher lignin content than without pith, but a lower cellulose content. Corn straw with pith had lower fixed carbon content, calorific value, activation energy, and frequency factor, but higher ash melting point and softening temperature. Thus, corn straw would be an environmental-friendly fuel, as its low calorific value was similar to bituminous coal with an S content only $1/2\text{--}1/3$ that of coal, and corn straw with pith seemed more suitable for making pellet fuel, which could be used as a new energy source for a wood-based panel factory. [Ch. 4 fig. 7 tab. 13 ref.]

Key words: corn straw; calorific value; combustion kinetics parameter; ash melting point

2010 年中国种植玉米 *Zea mays* 面积达 $3\ 250\text{ 万 }hm^2$, 年产玉米 $1.77\text{ 亿 }t^{[1]}$ 。玉米秸秆作为玉米收获的废弃物,近年来在燃料研制、饲料制作等方面研究较多^[2-3],刘圣勇等^[4]近年来对玉米秸秆燃烧特性进行了详尽的分析,同时对采用燃烧结渣特性测定方法、燃烧灰渣分析方法以及相关判别方法,对玉米秸秆成型燃料的结渣特性进行了实验与分析,得出玉米秸秆具有中等结渣倾向。Rhén 等^[5]研究发现原料的含水率和温度、压力对挪威云杉 *Picea abies* 的颗粒状燃料的机械燃烧性能都有影响。Gilbert^[6]发现颗

收稿日期: 2012-04-26; 修回日期: 2012-09-12

基金项目: 江苏省研究生培养创新工程项目; 江苏省优势学科资助项目(1121007001)

作者简介: 李慧媛, 博士研究生, 从事木质与非木质复合材料研究。E-mail: vikilee1986@163.com。通信作者: 周定国, 教授, 博士, 博士生导师, 从事木质与非木质复合材料研究。E-mail: dgzhou@njfu.com.cn

粒状燃料相对于散装的燃料而言提高了燃烧的性能，此外，由于颗粒状燃料的同质性所以在空气流动时他们的热稳性能更好。玉米秸秆纤维素含量高，纤维长、韧性好，也是造纸和制造人造板的优良材料，但整株利用时糖、淀粉及蛋白质等致使造纸滤液困难，同时由于髓的存在导致人造板的吸水厚度膨胀率高，达不到国家标准要求^[3]。本研究通过对去髓和留髓玉米秸秆原料的化学成分、元素、燃烧特性等方面分析，以期为玉米秸秆人造板工厂中作为替代能源的应用提供一定的借鉴作用。

1 材料与设备

试验材料：玉米秸秆，产于江苏省连云港市灌云县沂北乡，取40目到60目的粉末作为样品。秸秆灰，按照GB/T 212-1991《煤的工业分析方法》要求，放入马弗炉中燃烧，制取灰分。

采用以下试验设备。电子天平：Sartorius BT25S；最大量程：21 g；最小分度：0.000 01g。全自动电脑干燥箱：DHG-C。可控温马弗炉：SXF。vario EL III全自动元素分析仪：CHONS-O；精度/准确度： $\leq 0.1\%$ 绝对标准误差。数显恒温量热仪：SXHW-2。微机差热天平：WCT-2A；温度范围：室温1~40 °C；热质量量程1~200 mg；差热量程2~50 mV·min⁻¹，微分量程2~50 mg·min⁻¹。微机灰熔融性测定仪：XKHR-3000。

2 试验方法

2.1 化学成分分析

按照GB/T 2677.1-1993《造纸原料分析用试样的采取》测定玉米秸秆的含水率、冷水抽提物、灰分、木质素等指标。

2.2 元素分析

取去髓和留髓玉米秸秆粉末各1 mg置于锡纸上，折叠包严。制作3份试样，按顺序放入全自动元素分析仪，样品在燃烧管内经高温燃烧分解，反应生成的气体混合物在排除干扰物后被有效地分离，经热导传感器(TCD)或红外传感器(IR)检测器鉴定。

2.3 工业分析

参照GB 212-2001《煤的工业分析方法》对试样进行工业分析。

2.4 发热量测定

参照GB 5186-1985《生物质燃料发热量测试方法》，燃料发热量测定的仪器是使用SXHW-2型数显恒温式量热仪。

2.5 燃料动力学试验

将试样放入WCT-2A微机差热天平中，升温速率分别为5, 10, 20 °C·min⁻¹，通入空气进行燃烧试验。

2.6 灰熔点测试

参照GB/T 219-2008《煤灰熔融性的测定方法》要求，制成高20 mm，底边长7 mm的灰锥，将制成的灰锥放入高温炉的中心部位测试。

3 结果与讨论

3.1 化学成分分析

玉米秸秆的化学成分分析结果见表1。

表1 稗秆化学成分分析

Table 1 Chemical composition of the samples

试样名称	含水率/%	灰分/%	冷水抽提物/%	纤维素/%	木素/%
留髓玉米秸秆	11.47	15.96	14.17	27.72	25.65
去髓玉米秸秆	10.27	7.76	11.89	25.47	21.90

说明：%为质量分数。

纤维素、木质素与玉米秸秆发热量具有极显著正相关水平，可作为判断玉米秸秆发热量的主要能量指标^[8]。留髓玉米秸秆灰分、冷水抽提物均高于去髓玉米秸秆，其中灰分是去髓玉米秸秆的2倍多，同

时纤维素和木质素也高于留髓玉米秸秆。留髓玉米秸秆低位发热量高于去髓玉米秸秆。由于灰分的大量存在使得留髓玉米秸秆燃料受到一定的限制，这也使得留髓玉米秸秆的低位发热量受到一定的影响。

3.2 元素分析

玉米秸秆中主要元素含量见表2。

表2 试样的干燥基元素分析结果

Table 2 Ultimate analysis of the samples

试样名称	氢(H)/%	硫(S)/%	氮(N)/%	碳(C)/%	氧(O)/%
留髓玉米秸秆	5.264	0.305	1.978	41.885	39.320
去髓芯玉米秆	5.420	0.188	1.683	42.410	40.650

说明：%为质量分数。

氢元素在燃料中大多与碳结合在一起，当燃料温度升高时，这些碳氢化合物很快就挥发出来成为气态的挥发分。燃料中硫元素属可燃部分，但燃烧生成的二氧化硫与三氧化硫在锅炉中凝结而排入大气，将形成酸雨，造成大气硫污染，对人体和农作物带来很大危害，因此硫属燃料中的有害物质。去髓玉米秸秆的氢、碳元素都大于留髓玉米秸秆，氮元素低于留髓玉米秸秆，但是与二类烟煤的硫质量分数(0.680%)相比仅为一半甚至更低，因此，使用秸秆做燃料，不会给大气造成污染。

3.3 工业分析与发热量的测定

工业分析包括原料中的水分、灰分、挥发分和固定碳的质量分数。玉米秸秆中工业分析结果见表3。

表3 试样工业分析结果

Table 3 Proximate analysis of the samples

试样名称	水分/%	挥发分/%	灰分/%	固定碳/%	低位发热量/(J·g ⁻¹)
留髓玉米秸秆	9.91	61.40	15.08	13.61	16 536
去髓芯玉米秆	7.41	64.89	15.47	12.23	16 325

说明：%为质量分数。

燃料的燃烧分为2个阶段：第一阶段是挥发分的燃烧，当燃料中挥发分析出后，残留于燃料中的可燃物质就是固定碳，燃料的后期就是固定碳的燃烧，如果固定碳的量高，那么燃料的燃烧期比较长。灰分一方面使得可燃物减少，发热量低，另一方面，燃烧后的灰分包裹尚未燃烧部分，使剩余物可燃物难以燃尽。从试验结果可以看出，去髓玉米秆与留髓玉米秸秆相比，挥发分和灰分都有小幅度的增加，固定碳则有小幅度的减小。去髓玉米秆的发热量相对于留髓玉米秸秆的发热量约低211 J·g⁻¹，在秸秆燃料的燃烧过程中大部分都是挥发分的燃烧。

3.4 留髓玉米秸秆与去髓玉米秸秆燃料动力学试验结果及分析

3.4.1 不同升温速率下留髓玉米秸秆的热重-温度(TG-T)和微商热重-温度(DTG-T)曲线 不同升温速率下留髓玉米秸秆DTG-T曲线见图1，不同升温速率下留髓玉米秆DTG-T曲线见图2。不同的升温速率下的失重趋势基本一致，在同一温度下，不同的升温速率下材料残留量是不同的，升温20 °C·min⁻¹的时候残留物的量最多；升温速率越小，原料各个组分热解与燃烧越充分，原料残留量越低。从室温到140 °C左右的失重率为4%~6%，这部分为水分的析出；从140~230 °C曲线基本为直线；从230~440 °C有十分明显的失重，这是由于达到了挥发分的燃烧点，在230~310 °C及在310~440 °C，不同的升温速率热质量(TG)曲线不吻合，升温速率高的燃料损失量小，440 °C以后曲线缓慢下降，直至不再变化成为一条稳定的直线。不同升温速率下的微商热重(DTG)曲线的基本趋势是一致的，燃烧分为3个部分：水分析出、挥发分燃烧、固定碳和残余挥发分的燃烧。0~120 °C有1个小波谷表示原料中水分的蒸发；在230~340 °C出现了第2个波谷表示原料中挥发的分析和燃烧；在420~510 °C出现的第3个波谷表示固定碳以及部分之前尚未燃尽残留挥发分的燃烧。2个波谷之间的距离随着升温速率加大而减小。510 °C之后是直线说明可燃成分烧完，质量不再有变化。

3.4.2 不同升温速率下去髓玉米秸秆的热重-温度(TG-T)和微商热重-温度(DTG-T)曲线 不同升温速率

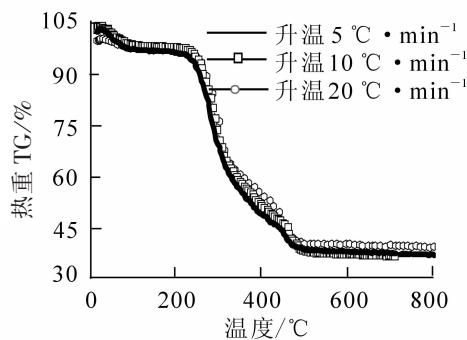


图 1 不同升温速率下留髓玉米秸秆热重-温度(TG-T)曲线

Figure 1 Combustion curves TG-T of corn straw in atmosphere of air at different heating rates

下去髓玉米秆的 TG-T 曲线见图 3, 不同升温速率下去髓玉米秆 DTG-T 曲线见图 4。与留髓玉米秆燃烧的热重(TG)曲线相似, 不同升温速率下的热重(TG)曲线走向一致。随着升温速率越高, 在同一温度下, 燃料的失重越低, 当升温速率为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 燃料的残余量越大。随着升温速率的提高, 曲线不断地向后移, 但基本趋势是一致。曲线有 3 个波谷, 从 $60\text{--}130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 是第 1 个波谷, 代表水分蒸发; 从 $220\text{--}380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 是第 2 个波谷代表挥发分的燃烧, 与留髓玉米秆的挥发分相比较, 去髓玉米秆进入挥发分燃料的温度较高。从 $380\text{--}580\text{ }^{\circ}\text{C}$ 是固定碳的燃烧, 与留髓玉米秆不同的是从挥发分进入固定碳燃料阶段之间没有谷肩, 且固定碳波谷比较平缓, 这是可能由于玉米秆中的髓被去除, 需要进一步的确认。从之前的工业分析中可知, 去髓玉米秆的固定碳明显的降低, 此外由于对原料的预处理使得燃料的固定碳有所损失导致此阶段的失重率减少。

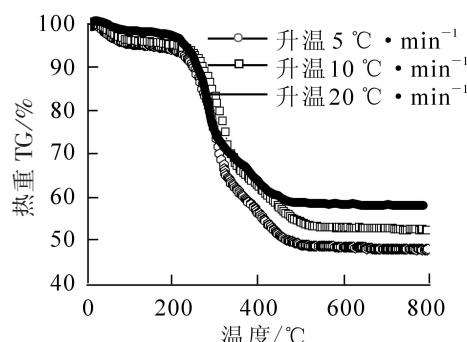


图 3 不同升温速率下去髓玉米秆的热重-温度 (TG-T) 曲线

Figure 3 Combustion curves of corn straw without pith at different heating rates

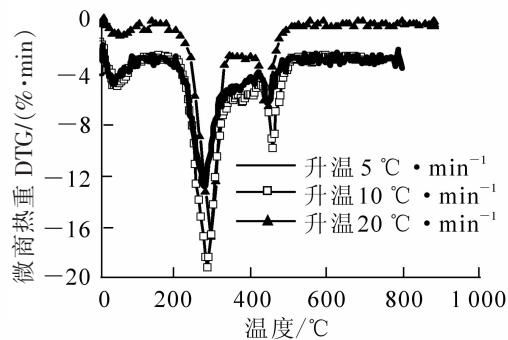


图 2 不同升温速率下留髓玉米秆微商热重-温度(DTG-T)曲线

Figure 2 Combustion curves DTG-T of corn straw in atmosphere of air at different heating rates

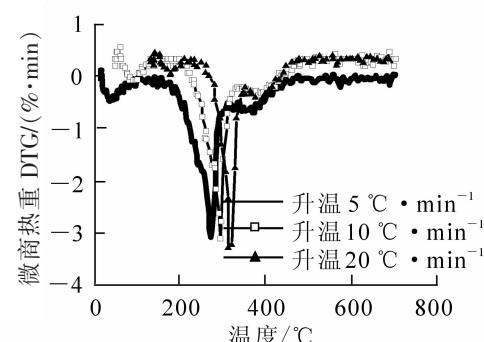


图 4 不同升温速率下去髓玉米秆微商热重-温度(DTG-T)曲线

Figure 4 Combustion curves of corn straw without pith at different heating rates

3.4.3 燃烧过程中定义了几个重要的燃烧特征参数 依据煤的燃烧定义方法来定义玉米秆燃烧特性: 着火温度 T_i , 挥发分析出与燃烧最大速率时对应的温度 T_2 , 固定碳燃烧最大速率时对应的温度 T_3 , 燃尽温度 T_h , 挥发分析出及燃烧最大速率 V_1 , 固定碳燃烧最大速率 V_2 。留髓玉米秆的燃烧特征参数见表 4, 去髓玉米秆的燃烧特征参数见表 5。从表 4~5 中可以看出: 去髓玉米秆的各个特征温度都高于留髓玉米秆的特征温度, 挥发分最大燃烧速率大于留髓玉米秆挥发分的燃烧速率, 但是固定碳的燃烧速率却低于留髓玉米秆的燃烧速率。

3.4.4 燃烧动力学研究 生物质热解失重模型大致可以分为 2 类: ①单组分反应模型; ②多组分反应模型^[9]。简单的设第 1 个表示挥发分燃烧的峰反应级数为 1, 而第 2 个表示固定碳和未能完全燃烧的挥发分部分峰反应级数取 2, 按照 Arrhenius 公式计算活化能(E)和频率因子(A), 留髓玉米秆和去髓玉米秆燃烧动力学参数结果见表 6。无论是留髓玉米秆还是去髓玉米秆的活化能, 第 2 个燃烧阶段

表4 留髓玉米秸秆的燃烧特征参数

Table 4 Combustion parameters of corn straw

名称	升温速率/(°C·min⁻¹)	T _i /°C	T ₂ /°C	T ₃ /°C	T _h /°C	V ₁ /(%·min⁻¹)	V ₂ /(%·min⁻¹)
样品1	5	237.750	285.890	449.500	507.100	2.290 00	0.840 38
样品2	10	248.080	288.780	429.810	536.060	4.860 00	2.612 25
样品3	20	268.580	354.570	422.960	557.140	16.790 00	6.480 00

表5 去髓玉米秸秆的燃烧特征参数

Tablet 5 Combustion parameters of corn straw without pith

名称	升温速率/(°C·min⁻¹)	T _i /°C	T ₂ /°C	T ₃ /°C	T _h /°C	V ₁ /(%·min⁻¹)	V ₂ /(%·min⁻¹)
样品1	5	247.816	322.045	424.192	569.329	3.290 00	0.580 00
样品2	10	274.038	327.313	426.923	577.000	5.560 00	1.122 99
样品3	20	283.638	332.391	409.802	587.480	11.690 00	2.827 80

(固定碳燃烧阶段)的活化能均大于第1个阶段(挥发分析出与燃烧的阶段)。从频率因子分析, 第2阶段的频率因子要明显高于第1阶段的频率因子。从不同原料看来, 无论是第1阶段还是第2阶段的活化能, 留髓玉米秸秆要高于去髓玉米秸秆, 从频率因子看来, 留髓玉米秸秆的频率因子要大于去髓玉米秸秆。

表6 燃烧动力学参数

Table 6 Combustion kinetics parameter of briquetting

试样	升温速率/(°C·min⁻¹)	温度区间/°C	拟合方程	相关系数	活化能 E/(kJ·mol⁻¹)	频率因子 A/min⁻¹	n
留髓玉米秸秆	20	218~334	y=-6.135 7-1 785.4 x	0.984	14.84	7.727 960 1 × 10	1
		400~485	y=4.965 1-6 682.7 x	0.982	55.56	1.915 567 6 × 10 ⁷	2
	10	241~351	y=-7.719 4-1 269.9 x	0.970	10.56	5.639 968 8	1
		460~500	y=9.716 9-9 078.1 x	0.991	75.48	1.506 575 9 × 10 ⁹	2
	5	238~325	y=-7.064 6-1 375.9 x	0.994	11.44	5.880 849 7	1
		440~470	y=4.879 6-6 602.9 x	0.984	54.90	4.343 982 6 × 10 ⁶	2
去髓玉米秸秆	20	224~380	y=-8.505 1-1 181.3 x	0.972	9.82	7.535 258 1	1
		380~526	y=-4.107 3-2 748.4 x	0.957	22.85	9.043 409 8 × 10 ²	2
	10	249~359	y=-7.993 2-1 252.8 x	0.993	10.42	4.231 351 4	1
		360~475	y=-6.156 2-1 769.5 x	0.952	14.71	3.751 862 2 × 10	2
	5	245~345	y=-7.868 1-1 189.5 x	0.991	9.89	2.276 470 6	1
		346~415	y=-7.606 2-1 260.9 x	0.993	10.48	3.1355 94 9	2

3.5 灰熔点测定

对留髓玉米秸秆和去髓玉米秸秆的灰分分别进行了灰熔点测定。留髓玉米秆和去髓玉米秆灰熔点测定的4个特征温度结果如表7。

表7 试验灰熔点

Table 7 Ash melt point of the sample

试样名称	变形温度 T _D /°C	软化温度 T _S /°C	半球温度 T _H /°C	流动温度 T _F /°C
留髓玉米秸秆	1 173	1 258	1 288	1 322
去髓玉米秸秆	1 285	1 441	1 488	1 493

留髓玉米秸秆的变形温度为1 173 °C, 软化温度为1 258 °C; 去髓玉米秆的变形温度为1 285 °C, 软化温度为1 441 °C。从结果看来, 两者的灰熔点有显著的区别, 去髓秸秆的软化温度比留髓玉米秸秆

高出100℃。但是由于在灰处理过程中存在着成分的损失，因此，灰熔融特征温度的测定具有一定的误差，只能作为锅炉应用的参考。

4 结论

试验从化学组分、工业分析、元素分析和发热量等方研究表明：玉米秸秆的低位发热量与二类烟煤相似，为 $16\ 325\sim16\ 536\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ，硫仅为煤的 $1/3\sim1/2$ ，是制造环境友好型颗粒燃料理想的原料也是人造板工厂燃煤的良好替代品，相对于去髓玉米秸秆而言，玉米整秆更适合制作颗粒燃料。

对于去髓和留髓玉米秸秆热动力学分析得出留髓玉米秸秆的燃烧特性指数值高，固定碳燃烧时的活化能和频率因子均大于挥发分燃烧时的活化能和频率因子，留髓玉米秸秆燃烧时的活化能和频率因子均大于去髓玉米秸秆，表明留髓玉米秸秆的燃烧需要更多的能量且燃烧时的反应更加剧烈。

灰熔点测定则发现留髓玉米秸秆灰属中等结渣倾向灰；去髓玉米秸秆灰有轻微结渣倾向，玉米秸秆颗粒燃料在工业锅炉中燃烧，必须合理控制燃烧的温度，目的是为了避免炉膛出口结渣。

参考文献：

- [1] 中华人民共和国农业部. 2010年中国农业统计资料[M]. 北京：中国农业出版社，2011：9.
- [2] 孙竹莹，梁鸿馨. 玉米桔皮穰分离及其综合利用研究[J]. 农牧产品开发，1999，**12** (5)：17－18.
SUN Zhuying, LIANG Hongxin. Separation of leather and pith of corn stalk and application [J]. *Agric Prod Dev*, 1999, **12** (5): 17 - 18.
- [3] 孙竹营. 玉米秸秆的皮髓分离及其应用[J]. 人造板通讯，2005，**12** (5)：28－29.
SUN Zhuying. Separation of corn stalk bark from corn pith and their application [J]. *China Wood-Based Panels*, 2005, **12** (5): 28 - 29.
- [4] 刘圣勇，王淮东，康艳，等. 玉米秸秆成型燃料结渣特性试验与分析[J]. 河南农业大学学报，2006，**40** (6)：649－652.
LIU Shengyong, WANG Huaidong, KANG Yan, et al. Experiment and analysis on the slagging characteristics test of corn straw briquette [J]. *J Henan Agric Univ*, 2006, **40** (6): 649 - 652.
- [5] RHÉN C, GREF R, SJÖSTRÖM M, et al. Effects of raw material moisture content, densification pressure and temperature on some properties of Norway spruce pellets [J]. *Fuel Proc Technol*, 2005, **87** (1): 11－16.
- [6] GILBERT P, RYU C, SHARIFI V, et al. Effect of process parameters on pelletisation of herbaceous crops [J]. *Fuel*, 2009, **88** (8): 1491－1497.
- [7] 毕于运. 稈秆资源评价与利用研究[D]. 北京：中国农业科学院，2010.
BI Yuyun. *Research of Stalk Application and Assessment of Stalk Stock* [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2010.
- [8] 岳建芝，张杰，徐桂转，等. 玉米秸秆主要成分及热值的测定与分析[J]. 河南农业科学，2006 (6)：30－32.
YUE Jianzhi, ZHANG Jie, XU Guizhan, et al. Measurement and analysis of main elements of corn stalk and calorific value [J]. *Henan Agric Sci*, 2006 (6): 30 - 32.
- [9] 孟百宏. 用热重-红外联合技术研究玉米秸秆热解特性[D]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学，2007.
MENG Baihong. *Study on the Characteristics of Pyrolysis Corn Straw by TG-FTIR* [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007.
- [11] 陈镜泓，李传儒. 热分析及其应用[M]. 北京：科学出版社，1985.
- [12] 郭军，张晓健，郭俊宝. 以玉米秸秆为原料挤出生物质颗粒燃料的研究[J]. 能源工程，2007，**10** (6)：34－36.
GUO Jun, ZHANG Xiaojian, GUO Junbao, et al. The study of making pellet fuel using maize straw as raw material [J]. *Energy Eng*, 2007, **10** (6): 34 - 36.
- [13] 樊峰鸣. 我国农村秸秆成型燃料规模化技术研究[D]. 郑州：河南农业大学，2005.
FAN Fengming. *Studies on Scale Business of Straw Densification Briquetting Fuels in China's Rural Areas* [D]. Zhengzhou: Henan Agricultural University, 2005.