

文章编号: 1672-8785(2012)11-0033-06

基于光谱分析技术的农林生物质燃料特性的快速检测研究

路文江 杨海清

(浙江工业大学信息工程学院, 浙江 杭州 310032)

摘 要: 快速检测生物质燃料特性对农林废弃物能源化利用具有重要意义。本研究利用光谱分析技术建立了松木、杉木和棉杆三类农林废弃物生物质的水分、灰分、挥发分、固定碳和热值预测模型。这些模型交叉校验决定系数均高于 0.88。应用潜变量神经网络建模法后, 水分平均决定系数达到了 0.95。结果表明, 应用光谱分析技术结合化学计量学方法, 可完全替代传统的工业分析方法, 为农林废弃物能源化利用提供一种快速检测生物质燃料特性的技术手段。

关键词: 生物质; 燃料特性; 光谱分析; 偏最小二乘回归; 人工神经网络

中图分类号: O6-1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2012.11.007

Rapid Analysis of Agricultural and Forestry Biomass Fuel Using Spectroscopy

LU Wen-jiang, YANG Hai-qing

(College of Information Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: Rapid analysis of biomass fuel is of great importance to the energy utilization of agricultural and forestry waste. The models for predicting the moisture, ash, volatile matter, fixed carbon and calorific value of three kinds of agricultural and forestry waste such as pine wood, cedar wood and cotton stalk are established by using a visible and near-infrared spectroscopy. All of these models have a determination coefficient greater than 0.88 after cross validation. When the artificial neural network (ANN) modeling with several latent variables is used, the models have the average determination coefficient of up to 0.95 for moisture. The result shows that the visible and near-infrared spectroscopy combined with chemometrics can be used to replace the traditional analysis methods in industry completely and can provide a new method for the rapid detection of the biomass fuel properties of agricultural and forestry waste.

Key words: biomass; fuel property; spectroscopic analysis; artificial neural network (ANN)

0 引言

生物质能是唯一可储存和运输的可再生能源。将农林废弃物转换为生物质燃料, 不仅可以缓解当前的能源紧缺状况, 还能有效减轻因化石燃料燃烧带来的环境污染。为使农林废弃物

生物质资源化(如高致密压缩成型)发挥最大效能, 需要对生物质燃料特性(如水分、灰分、热值等)进行快速检测。常规的工业分析方法步骤繁琐、工作量大, 不能满足在线分析的要求。因此, 工业上迫切需要能对生物质燃料特性进行

收稿日期: 2012-10-10

作者简介: 路文江(1986-), 男, 山东潍坊人, 硕士研究生, 主要从事信号处理与模式识别方面的研究。

E-mail: luwenjiang86@hotmail.com

快速测定的方法和检测设备。

近红外光谱分析技术因其测试速度快、重复性好、易于现场使用等优点,已在生物质特性测试中得到应用^[1-4]。例如,Labbe 等^[1]研究了红橡木、黄杨木、胡桃木三种木料和柳枝稷、玉米秆、甘蔗渣三类植物的灰分和含碳量的光谱测定方法。Allison 等^[2]对两种能源草本植物(柳枝稷和芦苇)的含氮量、碱金属指数、含碳量和灰分进行了光谱分析。刘丽英等^[3]为玉米秸秆纤维素、半纤维素、木质素和灰分含量建立近红外校正模型,并取得了较好的预测效果。在水分检测方面,姚燕等^[4]建立了木质纤维素类生物质水分含量的校正模型。江泽慧等^[5]研究了不同含水率木材的水分光谱建模问题。以上研究表明,近红外光谱技术对于快速测定生物质原料组分和热值是可行的。但是对于我国量大面广的松木、杉木、棉杆等农林废弃物的生物质燃料特性的快速测试还少有报道。

本实验以松木、杉木和棉杆三种常见农林生物质为研究对象,以国标工业分析法为测量标准,利用光谱技术与化学计量学建模相结合方法,建立生物质水分、干基组分(灰分、挥发分、固定碳)和热值的定量预测模型。研究侧重于比较不同光谱预处理和建模方法对模型预测精度的影响。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

松木和杉木样本采自浙江省慈溪市林区木材加工厂,棉杆样本采自浙江省慈溪市棉花种植区。样本自然风干 1 个月后,用园林粉碎机切碎,再用植物粉碎机细粉碎至颗粒过 20 目网筛,获得颗粒直径小于 0.9mm 的样本。

使用的仪器有:长沙开元仪器有限公司产的 5E-AC/PT(L)型自动量热仪、上海精宏实验设备有限公司产的 SXL-1002 型马弗炉、上海精宏实验设备有限公司产的 DHG 型电热恒温干燥箱、赛多利斯科学仪器(北京)有限公司产的 BSA224S-CW 型电子天平以及 Greenfield 割草机有限公司产的 Piecemaker 45 型粉碎机。

1.2 热值及工业分析

为离散水分分布,将松木样本分成 5 组,其烘干时间分别为 0min、10min、20min、2h 和 24h。将杉木和棉杆各分成 4 组,烘干时间分别为 0min、10min、20min 和 24h。每组 4 个样本,共 52 个样本。每个样本称取 4-5g,分别用于测水分、挥发分、灰分和热值。测量热值前,将每个样本再烘干 24h,以充分去除水分。

样本的热值根据 GB/T 213-2003 标准进行测试,单位为 MJ/kg。水分、灰分和挥发分根据 NY/T1881.4-2010 进行测试,单位均为重量百分比(%)。

1.3 光谱测试

光谱测试使用自制的手持式光谱仪进行。光谱仪内装美国海洋公司产的 USB4000 型光谱模块。该模块的谱段范围为 345.61-1047.80nm,实验只使用 500~900nm 波段的数据。样本放于小瓷杯内,表面压平。光纤探头垂直放置于样本表面上方 1cm 左右。光源为 10W 的卤钨灯,光线经光纤连接到探头。被样本反射的光线再经光纤连接到光谱仪。光谱仪输出通过 USB 接口将光谱数据发送到计算机,光谱采集前对光谱模块进行参数调节(积分时间为 120ms,平均次数为 10 次,平滑度为 7)。

1.4 光谱处理与建模方法

光谱预处理方法采用基线偏置校正法(BOC)。对 BOC 变换光谱采用最小二乘回归(PLS)算法建立校正模型,并用全校验方式(LOOCV)对所建模型进行验证。采用全校验决定系数(R^2)、误差均方根(RMSECV)和预测偏差比率(RPD)对模型性能进行评价^[6,7]。

2 结果与讨论

2.1 样本特征

表 1 列出了样本化学测试的统计结果。总体上,经不同时间烘干处理后,样本水分含量梯度显著,范围为 0.20~14.97%。样本的灰分平均值只有 1.89%,松木和杉木的灰分极低,均值只有 0.29% 和 0.41%,棉杆的灰分较大,均值为 5.52%。松木和杉木的挥发分均值接近,约为 84%,但标

准差区别较大, 分别为 0.48% 和 4.41%。棉杆的挥发分略低, 均值约为 75%。样本的固定碳范围为 15~21%, 松木的均值较低, 棉杆的最大。热值的分布比较集中, 范围为 18.77~20.46%, 杉木的略高, 棉杆的略低。

原料组分和热值化学测量值之间的相关性见表 2。热值与挥发分呈正相关 (相关系数为 0.63), 这是由于挥发分中的有机物质燃烧后放热量的结果。灰分与挥发分呈显著负相关 (-0.97),

这可以解释为: 以无机物为主的灰分虽然与热值无关, 但无机物的含量高会使挥发分的含量降低, 进而也对热值产生负作用 (-0.65)。固定碳与挥发分呈显著负相关 (-0.95), 与灰分呈正相关 (0.85)。Labb é 等^[1] 也认为灰分与碳含量之间存在较高的相关度 ($R^2=0.83$)。灰分、挥发分、固定碳和热值均与水分的相关度极低, 可以认为干基组分和热值与水分不相关。

表 1 样本化学测试统计结果

Biomass property	Rang	Total		Pine wood		Cedar wood		Cotton stalk	
		Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
Moisture (%)	0.20-14.97	5.23	4.44	3.96	3.59	5.43	4.10	6.63	5.43
Ash(%)	0.10-5.74	1.89	2.41	0.29	0.09	0.41	0.11	5.52	0.17
Volatile matter(%)	73.63-93.95	81.45	5.01	84.32	0.48	84.60	4.41	75.45	1.06
Fixed carbon(%)	15.07-21.00	17.50	1.71	15.56	0.42	17.43	0.21	19.52	0.73
Calorific value(MJ/kg)	18.77-20.46	19.47	1.20	19.23	0.70	20.46	0.82	18.77	1.15

表 2 原料组分、热值、光谱前三主成分之间的互相关系数

	Moisture	Ash	VM	FC	CV	PC-1	PC-2	PC-3
Moisture	1	0.21	-0.10	0.32	-0.04	-0.03	0.14	-0.46
Ash	0.21	1	-0.97	0.85	-0.65	-0.75	0.70	0.02
VM	-0.10	-0.97	1	-0.95	0.63	0.67	-0.46	0.06
FC	-0.32	0.85	-0.95	1	-0.28	-0.48	0.84	0.04
CV	-0.04	-0.65	0.63	-0.28	1	0.85	-0.01	-0.01

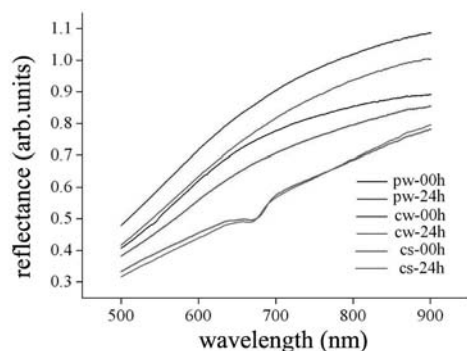


图 1 原料原态和 24h 烘干后的平均反射光谱曲线 (松木 pw 杉木 cw 棉杆 cs)

松木、杉木和棉杆原态和 24h 烘干后的平均反射光谱曲线如图 1 所示。24h 烘干后光谱反射度相比原态光谱有不同程度的变化。松木和杉木的原态光谱反射度普遍高于烘干态, 主要原因在于原态粉末空隙较大, 样本制备时表面难以压平, 有隆起, 光线路程缩短, 反射度变大。值得注意的是, 棉杆光谱在 670nm 左右处出现了吸收峰, 表征为叶绿素吸收, 而松木和杉木却没有出现这种情况。可见, 样本制备的好坏对原始光谱数据有较大的影响, 需要对光谱进行预处理。本研究采用 BOC 对光谱进行处理, 以消除光程变化给光谱数据带来的不确定性。

2.2 生物质光谱特征

2.3 主成分分析

对 BOC 光谱进行主成分分析, 第一和第二主成分可分别解释原始光谱 93% 和 7% 的信息。由第一、第二主成分得分分布 (图 2) 可以看出, 在二维平面上可清楚地将松木、杉木与棉杆分离开来。主成分与生物质特性之间的相关性如表 2。第一主成分与灰分呈负相关 (相关系数为 -0.75), 与挥发分呈正相关 (0.67)。第二主成分与固定碳呈正相关 (0.84), 表明第二主成分反映了生物质固定碳的变化方向。主成分与水分的相关度极低, 可能是由样本水分含量较低 (均值仅为 5.23%) 引起的。

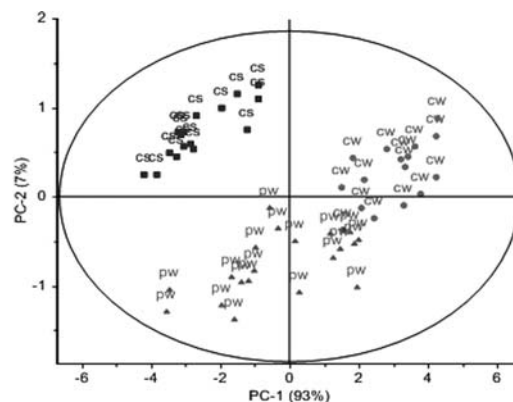


图 2 BOC 转换光谱第一、第二主成分得分分布情况

2.4 PLS 模型

表 3 BOC 转换光谱 PLS 模型计算结果

Biomass property	Number of latent variables	Calibration			Cross Validation		
		R ²	RMSEC	RPD	R ²	RMSECV	RPD
Moisture (%)	9	0.97	0.75	5.92	0.82	1.99	2.08
Ash (%)	5	0.98	0.30	8.03	0.98	0.39	6.02
VM(%)	5	0.98	0.63	7.95	0.95	0.91	4.22
FC(%)	8	0.99	0.18	9.50	0.88	0.60	2.75
CV(MJ/kg)	8	0.98	0.09	13.33	0.91	0.22	3.08

基于 BOC 转换光谱的 PLS 建模及交叉校验结果如表 3。灰分、挥发分、固定碳和热值的交叉校验 R^2 分别为 0.98、0.95、0.88 和 0.91, RPD 分别为 6.02、4.22、2.75 和 3.08, PLS 潜变量数分别为 5、5、8 和 8。水分 PLS 建模潜变量数为 9, 交叉验证 R^2 和 RPD 分别为 0.82 和 2.08。

据报道, Labbe 等^[1]用 350~2500nm 吸收光谱测得三种木质类 (红橡木、黄杨木、胡桃木) 和三种草本类生物质 (柳枝稷、玉米秆、甘蔗渣) 的灰分误差 RMSEP 均为 0.43%。Sanderson 等^[8]用 1100~2500nm 吸收光谱对几种木质类和草本类生物质灰分进行测试的精度 R^2 为 0.94~0.96。这些与本研究的灰分测试精度 (表 3) 相当。实验表明, 使用 500~900nm 波段光谱也可以精确预测生物质的灰分含量。

皇才进等^[9]用光谱技术为干燥秸秆的灰分、挥发分和固定碳建立了预测模型, 其灰分和挥发分的交叉检验精度 R^2 分别为 0.98 和 0.95,

与本研究相同, 但固定碳的 R^2 仅为 0.78。对于生物质含碳量的测定, 其它文献报道的结果也各有不同。例如, Labbe 等^[1]测得的误差 RMSEP 为 1.06%, Allison 等^[2]测得的误差 RMSEP 为 0.602%, Fagan 等^[10]测试的精度 R^2 为 0.88~0.89。值得一提的是, 这些文献报道的碳含量均包含了挥发分中的有机碳, 而本研究则没有包含。

Fagan 等^[10]使用波长为 400~2498nm 的光谱对一种芒草和两种柳属能源作物的水分和热值进行了测试, 其精度 R^2 均为 0.99, PLS 模型的潜变量数分别为 7 和 5。姚燕等^[4]对采集到的红外光谱数据 (9000~4000 cm^{-1} 或 1111~2500nm) 先进行基线校正, 然后将其与样品含水量一起用于建立 PLS 模型, 预测结果 $R^2=0.99$, 潜变量数为 6。相比之下, 本研究测得的水分和热值精度 R^2 偏低, PLS 模型的潜变量数也偏大 (见表 3)。

2.5 水分 LV-ANN 模型

相比其它生物质特性, 水分 PLS 模型的预测精度较低。为此, 针对 BOC 转换光谱, 利用水分 PLS 模型的 9 个潜变量构建了一种后向误差传播神经网络模型 (LV-BPANN)。该神经网络的参数设为: 三层结构 (输入层、隐含层和输出层神经元数分别为 9、14 和 1)、Levenberg-Marquardt 训练法、迭代终止误差 $<10^{-6}$ 。先对全部 52 个

样本建立 LV-BPANN 校正模型, 校正性能 R^2 和 RMSEP 分别为 0.99 和 0.29%。然后, 将样本数按 3:1 比例随机分成建模集 (39) 和预测集 (13)。共测试了 4 种不同分组。预测集 R^2 为 0.94~0.96, RMSEP 为 0.94~1.10%。图 3 显示了这 4 种样本分组的 LV-BPANN 建模和预测精度。可见, 采用 LV-BPANN 建模法能有效提高生物质原料水分含量的光谱预测精度。

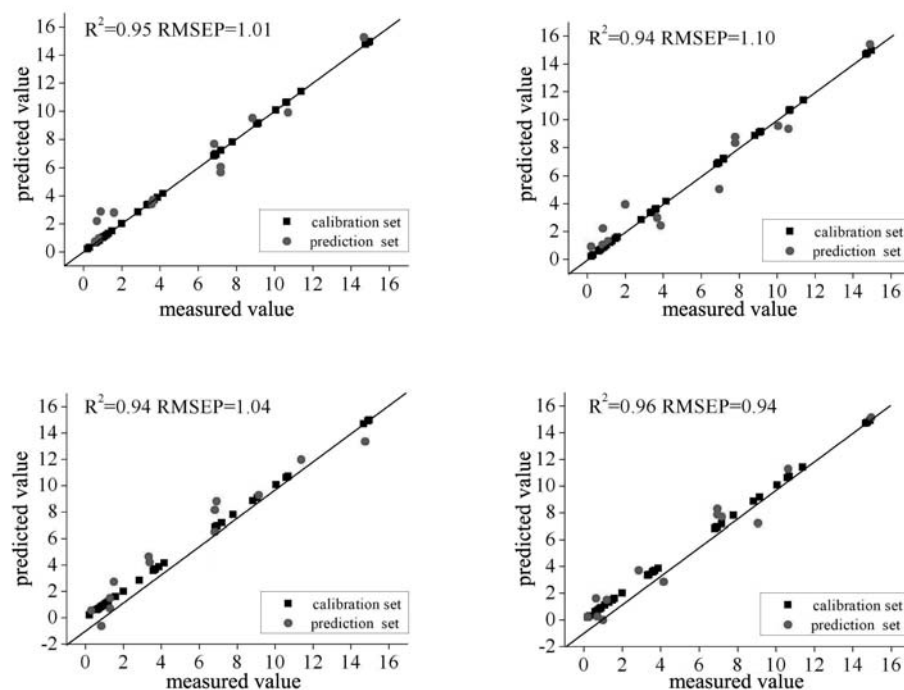


图 3 BOC 转换光谱水分 LV-BPANN 模型建模和预测精度

4 结束语

对三种农林废弃物 (松木、杉木、棉杆) 生物质原料的水分、干基组分 (灰分、挥发分和固定碳) 和热值进行了光谱预测研究。对 BOC 光谱应用 PLS 建模法时, 干基灰分、挥发分、固定碳和热值测的试精度较高 ($R^2=0.88-0.98$), 水分精度较低 ($R^2=0.82$)。利用 PLS 潜变量构成的神经网络模型, 显著提高了水分预测精度 ($R^2=0.94-0.96$)。结果表明, 利用光谱技术对农林废弃物生物质燃料特性进行快速测定是可行的。本研究对推动农林生物质燃料特性的快速测定和生物质废弃物的能源化利用具有启发和借鉴意义。

参考文献

- [1] N. Labbé, S. H. Lee, H. W. Cho, et al. Enhanced discrimination and calibration of biomass NIR spectral data using non-linear kernel methods [J]. *Bioresour. Technol.* 2008, **99**(17): 8445-8452.
- [2] G. G. Allison, C. Morris, E. Hodgson, et al. Measurement of key compositional parameters in two species of energy grass by Fourier transform infrared spectroscopy [J]. *Bioresour. Technol.* 2009, **100**(24): 6428-6433.
- [3] 刘丽英, 陈洪章. 玉米秸秆组分近红外漫反射光谱 (NIRS) 测定方法的建立 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, **27**(2): 275-278.
- [4] 姚燕, 张建强, 蔡晋辉, 等. 利用近红外光谱技术测

- 定生物质的水分含量 [J]. **可再生能源**, 2011, **29**(3): 46-49.
- [5] 江泽慧, 黄安民. 木材中的水分及其近红外光谱分析 [J]. **光谱学与光谱分析**, 2006, **26**(8): 1464-1468.
- [6] H. Yang, B. Kuang, A. M. Mouazen, In situ determination of growing stages and harvest time of tomato (*Lycopersicon esculentum*) fruits using fiber-optic visible-near-infrared (Vis-NIR) spectroscopy [J]. *Appl. Spectrosc.* 2011, **65**(8): 931-938.
- [7] H. Yang, B. Kuang, A. M. Mouazen. Quantitative analysis of soil nitrogen and carbon at a farm scale using visible and near infrared spectroscopy coupled with wavelength reduction [J]. *Eur. J. Soil Sci.* 2012, **63**(3), 410-420.
- [8] M. A. Sanderson, F. Agblevor, M. Collins, et al. Compositional analysis biomass feedstocks by near infrared reflectance spectroscopy [J]. *Biomass Bioenergy*, 1996, **11**(5): 365-370.
- [9] 皇才进, 刘贤, 杨增玲等. 秸秆热值近红外光谱模型的外部验证结果间的统计比较分析 [J]. **光谱学与光谱分析**, 2009, **29**(5): 1264-1267.
- [10] C. C. Fagan, C. D. Everard, K. McDonnell. Prediction of moisture, calorific value, ash and carbon content of two dedicated bioenergy crops using near-infrared spectroscopy [J]. *Bioresour. Technol.* 2011, **102**(8): 5200-5206.

(上接第 19 页)

- [2] 孙维国, 黄水安等. **空空导弹光电探测器设计**[M]. 北京: 国防工业出版社, 2006.
- [3] 叶振华, 尹文婷, 黄建, 胡伟达等. 128×128 短波 / 中波双色红外焦平面探测器 [J]. **红外与毫米波学报**, 2010, **29**(6): 415-418.
- [4] 徐向晏, 叶振华, 李志峰, 陆卫. 中波双色光伏型 HgCdTe 红外探测器模拟研究 [J]. **红外与毫米波学报**, 2007, **26**(3): 164-169.
- [5] Perer J. Ashenden 著. 葛红, 黄河, 吴继明译. **VHDL 设计指南 (第二版)** [M]. 北京: 机械工业出版社, 2005.
- [6] Rulph Chassaing 著. 王华, 张健等译. **DSP 原理及其 C 编程开发技术** [M]. 北京: 电子工业出版社, 2005.
- [7] Precision Micropower Low Dropout Voltage References REF19x Series [M/OL], <http://www.analog.com>, 1996-2011.
- [8] Spartan-3 FPGA Family Data Sheet [M/OL], <http://www.xilinx.com>, 2009.
- [9] TMS320C6414, TMS320C6415, TMS320C6416 FIXED-POINT DIGITAL SIGNAL PROCESSORS [M/OL], <http://www.TI.com>, 2005.

(上接第 29 页)

特性。结果为我们评估激光系统的远场作战效果及系统的优化设计提供了重要的参考依据。

参考文献

- [1] A.E. Siegman and S. Townsend. Output beam propagation and beam quality from a multimode stable-cavity laser [J]. *IEEE J. Quant. Electron.* 1993, **29**, 1212-1217.
- [2] 王思雯, 李岩, 等. CO₂ 激光对长波红外 HgCdTe 探测器干扰的分析 [J]. **红外与毫米波学报**, 2010, **29**(2): 102-104.
- [3] Yunping Wang, Jianyu Huang, Guanglin Qiao. A method for evaluating high energy laser beam quality [J]. *Journal of Optoelectronics Laser*, 2001, **12**: 1029-1033.
- [4] 程成, 马行超, 许周速, 等. 高功率横流 CO₂ 激光横模随时间变化的测量 [J]. **中国激光**, 2008, **35**(4): 549-554.
- [5] 王大平, 王裕民, 归振兴, 胡德金, 刘红斌. 一种激光折叠腔稳定性分析及设计的新方法 [J]. **中国激光**, 2007, **34**(09): 1217-1221.
- [6] 曹一磊, 高春清. 基于面阵 CCD 的激光光束参数测量系统精度分析 [J]. **光学技术**, 2004, **30**(5): 583-586.
- [7] 洪蕾, 李力钧, 鞠春雷. 折叠式准封离型 CO₂ 激光器的光学谐振腔设计 [J]. **中国激光**, 2002, **A29**(9): 792-794.
- [8] 王旭葆, 武强, 陈继民等. KTP 晶体环形腔外腔倍频 Nd:YAG 激光光束特性的研究 [J]. **中国激光**, 2004, **31**(10): 1169-1172.
- [9] 马海霞, 楼祺洪, 董景星等. 一种改善激光器输出光束质量的新型谐振腔 [J]. **中国激光**, 2003, **30**(11): 977-980.
- [10] 李立波, 楼祺洪, 周军等. 大模场面积光纤激光器拉锥法模式选择 [J]. **中国激光**, 2007, **34**(12): 1625-1628.