

秸秆和煤混燃物中秸秆含量近红外光谱测定^{*}

贺城 杨增玲 黄光群 廖娜 韩鲁佳

(中国农业大学工学院, 北京 100083)

【摘要】 实现秸秆和煤混燃物中秸秆含量快速检测对制定生物质混燃发电补贴方法具有重要意义。收集我国不同地区、不同品种秸秆样品 81 个,煤样品 9 个,样品粉碎后,按不同秸秆质量分数(1% ~ 30%)制备样品 90 个,其中 60 个为校正集,30 个为独立验证集。用傅里叶变换近红外光谱仪进行光谱扫描,分别采用间隔偏最小二乘法(iPLS)和遗传算法(GA)进行波长选择,用偏最小二乘法(PLS)建立定量分析模型。研究表明,采用 GA-PLS 方法,最优模型建模数据点从 3 001 个减少到 33 个,独立验证集决定系数为 0.89,预测标准差为 2.87%,相对分析误差为 3.06。近红外光谱技术结合 GA-PLS 建模用于快速检测秸秆和煤混燃物中秸秆含量具有可行性。

关键词: 混燃 秸秆 煤 近红外光谱 遗传算法

中图分类号: S216.2 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2011)10-0125-04

Quantitative Analysis of Straw Content in Co-firing Biomass-coal Blends by Near Infrared Spectroscopy

He Cheng Yang Zengling Huang Guangqun Liao Na Han Lujia

(College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract

It is important to realize rapid detection of straw content in co-firing biomass-coal blends for drawing up reasonable precept about biomass co-firing power generation subsidy. The original samples were consisted of 81 straws and 9 coals collected from different regions and different varieties in China. 90 blends samples of coal and straw (1% ~ 30%) were prepared after comminution and separated into a calibration set (60 samples) and an independent validation set (30 samples). Spectra were scanned by FT-NIR spectrometer. The interval partial least squares (iPLS) and the genetic algorithm (GA) were used for wavelength selection. Quantitative analysis models for straw content were established by partial least squares (PLS). The results showed that data points for modelling decreased from 3 001 to 33, determination coefficient, standard deviation of prediction (SEP) and ratio of performance to standard deviation (RPD) in validation were 0.89, 2.87% and 3.06 by GA-PLS method, respectively. It is concluded that NIRS with GA-PLS was feasible for fast quantitative analysis of the straw content in co-firing biomass-coal blends.

Key words Co-firing, Straw, Coal, Near infrared spectroscopy, Genetic algorithm

引言

秸秆和煤混合燃烧用于发电,以秸秆替代一部分化石能源,对减少温室气体排放和减轻环境污染

具有重要意义^[1]。研究表明,当生物质占总燃料的能量比例低于 20% (秸秆作为生物质燃料时,质量比例约低于 30%) 时,一般不需要改变现有电厂的任何设备就可以实现生物质混燃发电^[2],因此,在

收稿日期: 2010-12-07 修回日期: 2011-01-05

* 公益性行业(农业)科研专项经费资助项目(201003063)

作者简介: 贺城, 博士生, 主要从事生物质资源开发与利用研究, E-mail: hechengcau@126.com

通讯作者: 韩鲁佳, 教授, 博士生导师, 主要从事生物质资源开发与利用研究, E-mail: hanlj@cau.edu.cn

现阶段秸秆和煤混燃发电是一种低成本、低风险、操作性很强的可再生能源利用方案。但是,由于当前没有混燃物中生物质含量检测方法,无法制定生物质混燃发电补贴标准,限制了合理有效的生物质混燃激励政策的出台。

在煤和生物质识别技术中,目前主要研究方法有图像识别方法、 γ 射线分析法、烟气含量分析法^[3]和光谱分析法等。其中图像识别难以实现定量检测; γ 射线具有放射性;烟气含量分析作为一种监测手段,不具备独立检测能力;而光谱分析能够反映物质的组成、结构和理化特性,是一种快速、无损和清洁的检测方法,且能够实现定量检测。

应用近红外光谱技术(NIRS)分析秸秆的燃料特性和煤特性已经有诸多报道^[4-9],目前尚未见利用NIRS快速定量分析秸秆和煤混燃物中秸秆含量的相关研究。

本文旨在探索在一定的样品预处理条件下,在煤中掺入不同质量分数(1%~30%)的秸秆,用NIRS建立秸秆和煤混燃物中秸秆含量快速定量分析模型的可行性,以期发展生物质混燃快速检测生物质含量的新方法,为开发混燃物中生物质含量检测仪器提供理论支持。

1 材料与方 法

1.1 样品收集与制备

采集来自北京、天津、山东、山西、陕西、湖北、河南等不同地区、不同品种的小麦秸秆样品81个,风干后去穗、去叶、清除杂质。所有小麦秸秆样品均用刀式样品磨(FOSS Knifetec 1095型,瑞典)粉碎10 s(转速为20 000 r/min),调整粉碎室样品位置后继续粉碎10 s,装入样品杯中,置于干燥阴凉处保存。采集来自陕西、内蒙古、山西等不同地区9处煤矿的煤样品9个,均用中草药万能粉碎机(FW135型,中国天津)粉碎20 s(转速为24 000 r/min),装入样品杯中,置于干燥阴凉处保存。秸秆和煤样品的粒度均小于5 mm。

用粉碎后的小麦秸秆和煤制备混燃物样品,用电子分析天平(精度为0.000 1 g)称量,每个样品质量为(20±0.017)g,采用随机组合在煤粉中掺入不同质量分数(1%~30%)的秸秆粉,间隔为1%,随后置于震荡混匀器(Heidolph REAX 20/8型,德国)中混合2 h(转速为10 r/min),共得到90个样品。

以煤粉中掺入的秸秆粉质量分数作为试验样品的真实值。90个样品中60个为校正集,30个为验证集。校正集中使用60个秸秆样品各1次,使用9个煤样品各6~7次,秸秆质量分数区间为1%~

30%,秸秆质量分数标准差为8.73%;验证集中使用另外21个秸秆样品各1次,并随机使用9个校正集中的秸秆样品各1次,9个煤样品各使用3~4次,秸秆质量分数区间为1%~30%,秸秆质量分数标准差为8.80%。

1.2 光谱采集仪器和方法

用带有积分球附件的傅里叶变换近红外光谱仪(PerkinElmer Spectrum 400,美国)采集90个样品的漫反射光谱,检测器为InGaAs。光谱扫描参数设置为:光谱采集范围10 000~4 000 cm^{-1} ,分辨率8 cm^{-1} ,扫描32次取平均值,旋转式样品池,外置聚四氟乙烯作为参比。样品重复装样扫描3次,取3次扫描光谱的平均值作为样本的原始光谱。

1.3 化学计量学方法

在波长选择前,对原始光谱分别采用平滑、一阶导、二阶导、散射校正(MSC)、中心化及其组合方法进行光谱预处理,选择样本全部光谱区间,用偏最小二乘法(PLS)建立定量分析模型,由交互验证决定系数(R_c^2)最大和交互验证标准差(SECV)最小来决定光谱预处理方法。用间隔偏最小二乘法(iPLS)和遗传算法(GA)进行波长选择,并评价这两种算法对于本研究的适用性。采用PLS建立秸秆含量定量分析模型。

根据校正集决定系数(R_c^2)和预测标准差(SEP)确定最优模型^[10],并使用验证集的相对分析误差RPD(SD/SEP)对模型进行进一步评价。若RPD大于等于3,说明校正模型效果良好,可以用于实际检测;若RPD大于2.5、小于3,说明模型用于定量分析可行,但预测精度有待于进一步提高;如果RPD小于等于2.5,说明模型难以进行定量分析^[11]。

本文中iPLS和GA算法在Matlab R2008a(Mathworks,美国)平台中实现,其中iPLS使用PLS toolbox V5.5.1软件(Eigenvector,美国),GA使用Riccardo Leardi编写的GA toolbox软件^[12]。建模和预测计算在Unscrambler V9.1软件(Camo,挪威)上实现。

2 结果与讨论

2.1 样本代表性分析

对90个样本的光谱进行主成分分析,前2个主成分可表达99%的变量信息,其中第1主成分可表达94%的变量信息,第2主成分可表达5%的变量信息,样本主成分得分分布比较均匀,说明样本具有一定的代表性。以2倍杠杆值和3倍学生残差为阈值进行异常样本剔除,表明本研究无异常样本。

2.2 波长选择方法

多次计算结果表明,光谱经中心化预处理后,用 PLS 建立定量分析模型的 R_{cv}^2 和 SEC v 均优于其他光谱预处理后的模型,因此在波长选择计算时使用中心化预处理方法。

采用全部波长区间的 3 001 个变量,光谱经过中心化预处理,采用 PLS 建立定量分析模型的结果为:使用 6 个主成分, R_c^2 为 0.93, SEC 为 2.31%, R_v^2 为 0.89, SEP 为 2.97%, RPD 为 2.96,说明模型用于定量分析可行,但预测精度有待于进一步提高。此外建模数据较多,需要进行波长选择,以适宜开发

快速检测设备的需要。

2.2.1 iPLS 方法

用 iPLS 方法,变量间隔分别采用 10、50、75 和 100 进行计算,结果见表 1。当变量间隔为 50 时结果最优, R_c^2 为 0.89, SEP 为 3.20%, RPD 值为 2.81,使用的变量数为 200 个,模型变量数减少了 93.33%。所建模型中有 3 个模型的 RPD 值在 2.5 和 3.0 之间,说明模型用于定量分析可行,但预测精度有待进一步提高。图 1 阴影部分为变量间隔为 50 时波长选择结果。

表 1 iPLS 波长选择结果

Tab.1 Results of iPLS for spectral regions selection

变量间隔	初始变量数	iPLS 选择变量数	PC	R_c^2	SEC/%	R_v^2	SEP/%	RPD
10	3 001	100	6	0.88	3.02	0.85	3.38	2.66
50	3 001	200	6	0.89	2.84	0.87	3.20	2.81
75	3 001	300	6	0.94	2.16	0.83	3.69	2.43
100	3 001	400	6	0.86	3.30	0.87	3.24	2.77

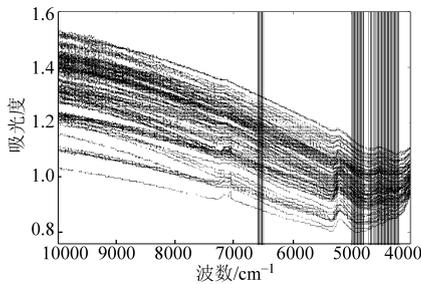


图 1 iPLS 光谱选择结果

Fig.1 Spectral region selection by iPLS

2.2.2 GA 方法

遗传算法具体参数设置为:初始种群大小为 30,变异概率为 0.01,交叉概率为 0.5,最大主成分为 15,运行次数为 100 次,目标函数为交互验证均方根误差 (RMSECV)。由于 GA 主要为随机算法,每次计算结果不一定完全相同,为了获得较优的计

算结果,用 GA 计算 5 次,每次计算结束后可以得到解释全变量信息百分数最大的变量集,此后用 F 检验 ($p < 0.1$) 从变量集中筛选出与之不显著的变量,计算结果如表 2 所示。从结果可以看出,第 2 次计算选择的 33 个变量建模效果最优, R_c^2 为 0.89, SEP 为 2.87%, RPD 为 3.06,模型变量数减少了 98.90%, SEP/SEC 为 0.99,模型稳定性很好,说明校正模型良好,可用于实际检测。其余计算结果的 RPD 值均在 2.5 和 3.0 之间,说明模型用于定量分析可行,但预测精度有待于进一步提高。图 2 阴影部分为第 2 次计算 F 检验中 33 个变量的波长选择结果,该模型的验证集真值和预测值的相关关系如图 3 所示。验证集 SEP 为 2.87%,所以当模型检测出样品中秸秆含量大于或等于 5.74% (2 倍 SEP) 时,可以确定样品中含有秸秆 (置信度为 95%)。

表 2 GA 波长选择结果

Tab.2 Results of GA for spectral regions selection

计算序号	变量选择法	初始变量数	GA 选择变量数	PC	解释变量百分数/%	R_c^2	SEC/%	R_v^2	SEP/%	RPD
1	Max. CV *	3001	70	6	97.21	0.90	2.75	0.85	3.42	2.57
	F 检验	3001	7	4	96.57	0.88	3.18	0.85	3.46	2.54
2	Max. CV	3001	122	7	97.49	0.93	2.29	0.86	3.28	2.68
	F 检验	3001	33	5	96.86	0.89	2.91	0.89	2.87	3.06
3	Max. CV	3001	90	7	97.24	0.94	2.16	0.82	3.71	2.37
	F 检验	3001	17	5	96.27	0.88	3.08	0.88	3.11	2.85
4	Max. CV	3001	30	5	96.93	0.89	2.90	0.87	3.18	2.76
	F 检验	3001	14	5	96.75	0.88	3.00	0.85	3.43	2.57
5	Max. CV	3001	166	7	97.57	0.94	2.09	0.86	3.31	2.66
	F 检验	3001	25	6	96.82	0.90	2.77	0.86	3.28	2.68

* Max. CV 为最大的解释变量百分数。

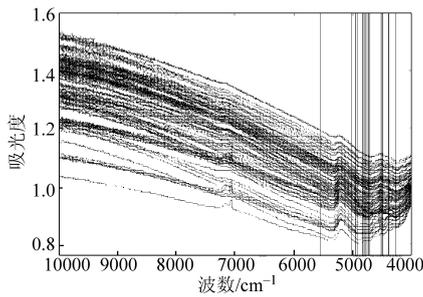


图2 GA光谱选择结果

Fig. 2 Results of spectral region selection by GA

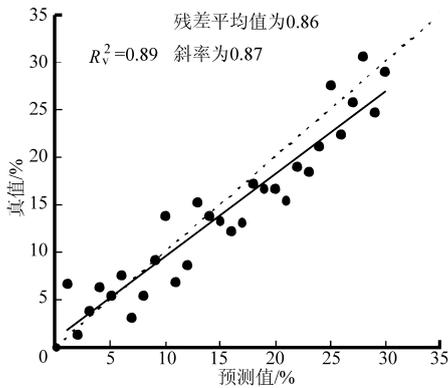


图3 定标模型的验证结果

Fig. 3 Validation result of calibration equation

用 iPLS 和 GA 进行波长选择都能达到较好的效果,但 iPLS 选择了更多的变量。iPLS 在设置变量间隔时,若间隔太小,会使计算结果过于复杂;若间隔太大,则会遗漏细节信息,且间隔可能因为含有少量与待测指标相关性很大的变量而被选择,但同时也把较多的与待测指标相关性很小的变量包含在内,增加了模型的冗余变量。GA 虽然为一种随机算法,但具备全局搜索优化能力,经多次计算仍然能取得很好的波长选择结果。GA 应用于近红外光谱模型波长选择比 iPLS 有更多的优势,这与王加华^[13]和屠振华^[14]的研究结果一致。研究结果表明,GA 更适合本研究的波长选择。

3 结束语

以秸秆和煤混燃物为研究对象,对获取的近红外光谱分别采用 iPLS 方法和 GA 方法进行波长选择,用 PLS 方法建立定量分析模型。试验结果表明,近红外光谱技术结合 GA-PLS 建模用于秸秆和煤混燃物中秸秆含量的快速定量分析是可行的,GA 方法较之 iPLS 方法更适合本研究中的波长选择计算。

参 考 文 献

- Chen Longjian, Xing Li, Han Lujia. Renewable energy from agro-residues in China: solid biofuels and biomass briquetting technology [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009, 13(9): 2 689 ~ 2 695.
- 郝倬跃,王彦佳. 燃煤电站混燃秸秆技术在中国的可行性探讨[J]. *水利电力机械*, 2006, 28(12): 35 ~ 37.
Hao Zhuoyue, Wang Yanjia. The feasibility analysis of the straw-load hybrid burning technology in coal-fired power plant in China [J]. *Water Conservancy & Electric Power Machinery*, 2006, 28(12): 35 ~ 37. (in Chinese)
- 徐金苗,吕子安,李定凯. 煤与生物质混燃过程中 SO₂释放规律研究[J]. *热力发电*, 2010, 39(10): 20 ~ 24.
Xu Jinmiao, Lv Zian, Li Dingkai. Study on SO₂-releasing regularity in the process of mixed burning coal and biomass [J]. *Thermal Power Generation*, 2010, 39(10): 20 ~ 24. (in Chinese)
- Huang Caijin, Han Lujia, Yang Zengling, et al. Prediction of heating value of straw by proximate data, and near infrared spectroscopy [J]. *Energy Conversion of Management*, 2008, 49(12): 3 433 ~ 3 438.
- Huang Caijin, Han Lujia, Yang Zengling, et al. Ultimate analysis and heating value prediction of straw by near infrared spectroscopy [J]. *Waste Management*, 2009, 29(6): 1 793 ~ 1 797.
- Kim Dong Won, Lee Jong Min, Kim Jae Sung. Application of near infrared diffuse reflectance spectroscopy for on-line measurement of coal properties [J]. *Korean J. Chem. Eng.*, 2009, 26(2): 489 ~ 495.
- Bona M T, Andres J M. Coal analysis by diffuse reflectance near-infrared spectroscopy: hierarchical cluster and linear discriminant analysis [J]. *Talanta*, 2007, 72(4): 1 423 ~ 1 431.
- Andres J M, Bona M T. ASTM clustering for improving coal analysis by near-infrared spectroscopy [J]. *Talanta*, 2006, 70(4): 711 ~ 719.
- Andres J M, Bona M T. Analysis of coal by diffuse reflectance near-infrared spectroscopy [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 535(1 ~ 2): 123 ~ 132.
- 闵顺耕,李宁,张明祥. 近红外光谱分析中异常值的判别与定量模型优化[J]. *光谱学与光谱分析*, 2004, 24(10): 1 205 ~ 1 209.
Min Shungeng, Li Ning, Zhang Mingxiang. Outlier diagnosis and calibration model optimization for near infrared spectroscopy analysis [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2004, 24(10): 1 205 ~ 1 209. (in Chinese)

3 结论

(1)影响挡板导流式罩盖喷雾机防飘效果的要素主次顺序为挡板倾角、挡板宽度、喷头倾角,最优结构参数为:挡板宽度 40 cm、挡板倾角 50°、喷头倾

角 50°。

(2)挡板导流式罩盖喷雾机的防效优于常规喷雾。当药剂用量减少 20% 时仍然可实现与常规喷雾相同的防效,有效降低了用药量、节约成本、提高了药效。

参 考 文 献

- 1 杨学军,严荷荣,徐赛章,等. 植保机械的研究现状及发展趋势[J]. 农业机械学报,2002,33(6):129~132.
Yang Xuejun, Yan Herong, Xu Saizhang, et al. Current situation and development trend of equipment for crop protection[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery,2002,33(6):129~132. (in Chinese)
- 2 何雄奎. 改变我国植保机械和施药技术严重落后的现状[J]. 农业工程学报,2004,20(1):13~15.
He Xiongkui. Improving severe dragging actuality of plant protection machinery and its application techniques [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2004,20(1):13~15. (in Chinese)
- 3 Ozkan H E, Miralles A, Sinfort C, et al. Shields to reduce spray drift [J]. J. Agric. Engng. Res., 1997, 67(4):311~322.
- 4 Knewitz H, Weisser P. Drift-reducing spray application in orchards and biological efficacy of pesticides [J]. Aspects of Applied Biology, 2002, 66: 231~236.
- 5 张京,杨雪玲,何雄奎,等. 改进双圆弧罩盖减少雾滴飘失试验[J]. 农业机械学报, 2009,40(7):67~71.
Zhang Jing, Yang Xueling, He Xiongkui, et al. Improved double-foil shield for reducing spray drift[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery,2009,40(7):67~71. (in Chinese)
- 6 张京,李伟,宋坚利,等. 挡板导流式喷雾机的防飘性能试验[J]. 农业工程学报,2008,24(5):140~142.
Zhang Jing, Li Wei, Song Jianli, et al. Anti-drift performance test of guided baffle plate type sprayer[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2008,24(5):140~142. (in Chinese)
- 7 傅泽田,祁力钧. 风洞实验室喷雾飘移试验[J]. 农业工程学报,1999,15(1):109~112.
Fu Zetian, Qi Lijun. Wind tunnel spraying drift measurements [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 1999,15(1):109~112. (in Chinese)
- 8 Wolf R E. Comparing downwind spray droplets of four flat-fan nozzle types measured in a wind tunnel and analyzed using dropletscan-software[J]. Applied Engineering in Agriculture,2005, 21(2):171~177.
- 9 曾爱军,何雄奎,陈青云,等. 典型液力喷头在风洞环境中的飘移特性试验与评价[J]. 农业工程学报, 2005, 21(10): 78~81.
Zeng Aijun, He Xiongkui, Chen Qingyun, et al. Spray drift potential evaluation of typical nozzles under wind tunnel conditions[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2005, 21(10):78~81. (in Chinese)
- 10 Helck C, Herbst A. Drift potential index—a new parameter for the evaluation of agricultural nozzles concerning their drift potential[J]. Nachrichtenbl Deut. Pflanzenschutz, 1998, 50(9): 225~232.
- 11 庞福德,刘亚光. 东北地区主要玉米田除草剂的药效试验[J]. 农药,2007,46(4):274~275.
Pang Fude, Liu Yaguang. Control effect of main herbicide varieties in corn field of northeast area[J]. Agrochemicals, 2007, 46(4):274~275. (in Chinese)

(上接第 128 页)

- 11 Malley D F, McClure C, Martin P D. Compositional analysis of cattle manure during composting using a field portable near infrared spectrometer [J]. Communications in Soil Science & Plant Analysis, 2005,36(4): 455~476.
- 12 Riccardo Leardi. Application of genetic algorithm—PLS for feature selection in spectral data sets [J]. Journal of Chemometrics, 2000, 14(5): 643~655.
- 13 王加华,潘璐,孙谦,等. 遗传算法结合偏最小二乘法无损评价西洋梨糖度[J]. 光谱学与光谱分析,2009,29(3):678~681.
Wang Jiahua, Pan Lu, Sun Qian, et al. Nondestructive measurement of SSC in western pear using genetic algorithms and FT-NIR spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29(3): 678~681. (in Chinese)
- 14 屠振华,籍保平,孟超英,等. 基于遗传算法和间隔偏最小二乘的苹果硬度特征波长分析研究[J]. 光谱学与光谱分析,2009,29(10):2760~2764.
Tu Zhenhua, Ji Baoping, Meng Chaoying, et al. Analysis of NIR characteristic wavelengths for apple flesh firmness based on GA and iPLS [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29(10): 2760~2764. (in Chinese)