

基于 FT-MIR 的秸秆炭热值快速检测方法

杨芳 刘朝霞 牛文娟 牛智有

华中农业大学工学院, 武汉 430070

摘要 采集棉花、小麦、玉米、油菜和水稻等5种农作物秸秆,经炭化处理制备秸秆生物炭实验样本,采用C2000型量热仪测定其热值,利用VERTEX 70型傅里叶红外光谱仪采集红外光谱。采用联合光谱影响值和化学值绝对误差法剔除异常样本,光谱理化值共生距离法(SPXY)划分样本集,利用TQ Analyst 8.3定量分析软件对光谱进行预处理,并结合偏最小二乘法(PLS)建立秸秆生物炭高、低位热值的定量分析模型。研究结果显示:经多元散射校正(MSC)和一阶导数(first derivative)对光谱进行预处理后,建立的高位热值定量分析模型效果最优,其验证集相关系数 R_p 为0.909,验证均方根误差RMSEP为614 J/g,相对标准差RSD为2.61%;经多元散射校正(MSC)和一阶导数(first derivative)结合S-G平滑法对光谱进行预处理后,建立的低位热值定量分析模型效果最优,验证集相关系数 R_p 为0.873,验证均方根误差RMSEP为707 J/g,相对标准差RSD为3.12%。结果表明,利用FT-MIR快速检测秸秆生物炭的热值是一种可行的方法。

关键词 秸秆; 生物炭; 傅里叶变换中红外(FT-MIR); 热值检测

中图分类号 O 657.3; S 216.2 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2017)06-0121-06

生物质能作为煤炭、天然气、石油以外的第四大能源,是目前唯一的可再生含碳能源,具有极大的开发潜力^[1]。中国作为农业大国,秸秆资源丰富,其含有的热量可放热发电^[2]。研究表明,我国农作物秸秆理论资源量约为8亿t,其中稻草约为2.05亿t、麦秸1.50亿t、玉米秸2.65亿t、棉秆2584万t,分别占农作物秸秆总量的25%、18.3%、32.3%和3.2%^[3]。生物质直接用作燃料的缺点是水分含量高、不易粉碎、能量密度低、含氧量高、不宜储存^[4-5]。将生物质进行热化学处理,可改善其能量产率及燃料特性,提高其能量密度,处理后的生物质的燃料特性优于高挥发性的煤炭^[6]。

热值是评估燃料价值的重要参数,常规热值测量方法耗时且成本高^[7]。红外光谱测定中的近红外谱带较宽,谱区中重要的吸收峰反映的是多种化合物的综合信息,而中红外谱测定的是某一化合物的特征吸收峰。因此,在精确度和稳定性上中红外光谱技术具有明显的优势,并以其简单、快速和专属性指纹特性等优点,广泛应用于预防医学、药物、石油、

生物、农业、食品、烟草等领域^[8-9]。Calamari等^[10]利用傅里叶变换中红外(FT-MIR)光谱技术测定牛奶的可滴定酸度,相对分析误差RPD达到5.1。Schalk等^[11]利用MIR技术实现酵母发酵的实时监控;Mattosa等^[12]分别利用FT-MIR和FT-NIR测定高能合成材料中的HMX和RDX含量,模型的决定系数分别达到0.994、0.991,预测效果比较理想。在生物质热值检测方面,Fagan等^[13]采用近红外光谱技术结合最小二乘法(PLS)测定生物质原料中的热值大小,其中热值预测模型决定系数达到0.99;薛俊杰^[14]利用NIR技术结合PLS法对秸秆低温(200~500℃)炭化产物热值进行预测,模型相对标准差为3.29%。

本研究选取5种不同农作物的秸秆,在不同的炭化条件下炭化得到秸秆生物炭,利用傅里叶变换中红外(FT-MIR)光谱技术结合偏最小二乘法(PLS)建立热值定量分析模型,并对模型进行实证。探究利用FT-MIR检测生物炭热值的可行性,以期作为生物质炭热值的快速检测提供方便有效的方法。

收稿日期: 2017-03-23

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项(201503135)

杨芳, 硕士研究生, 研究方向: 农产品加工技术与装备, E-mail: yfengzi7781@163.com

通信作者: 牛智有, 博士, 教授, 研究方向: 现代农业装备工程, E-mail: nzhy@mail.hzau.edu.cn

1 材料与方 法

1.1 秸秆生物炭样本的制备

采集水稻、小麦、棉花、玉米、油菜等 5 种农作物秸秆,晾干粉碎后过筛,保证样本粒径小于 0.5 mm,将粉碎的秸秆样本置于(45±5)℃烘箱中约 12 h。称取 30 g 左右秸秆样本放入石英瓷坩埚中,在氮气氛围下,利用管式炭化炉(SLQ1200 型管式炭化炉,天津天有利科技有限公司)进行炭化处理。炭化条件:热解温度 300~700℃、升温速率 5~25℃/min、保温时间 0~150 min。采用不同的炭化条件,每种农作物秸秆制备 35 个秸秆炭样本,5 种农作物秸秆总计 175 个样本。

1.2 样本热值的测定

热值的测定由量热仪(C2000 型量热仪,德国

IKA 公司)完成,根据美国材料与试验协会标准^[15]和国家煤炭标准^[16]的测定方法,每个样本进行 2 次重复试验,取平均值得到该样本(空气干燥基样本)的弹筒发热量。用公式(1)、(2)分别计算高、低位热值。

$$Q_{gr,ad} = Q_b - 94.1S - 0.0016Q_b \quad (1)$$

式(1)中, $Q_{gr,ad}$ 为样本高位热值,J/g; Q_b 为样本的弹筒发热量,J/g; S 为样本的含硫量,%;94.1为样本中每 1% 硫的校正系数,J/g;0.0016 为硝酸形成热校正系数。

$$Q_{net,d} = Q_{net,d} - 206\omega_H - 23\omega_{H_2O} \quad (2)$$

式(2)中, $Q_{net,d}$ 为样本的恒容高位热值,J/g; $Q_{net,d}$ 为样本低位热值,J/g; ω_H 为样本氢(H)的质量分数,%; ω_{H_2O} 为样本水的质量分数,%。

样本高低位热值的统计结果见表 1 所示。

表 1 秸秆炭热值测定结果统计

Table 1 Statistics of calorific value for biochar samples

指标 Index	范围/(J/g) Range	均值/(J/g) Mean	标准差/(J/g) Standard deviation	变异系数/% CV
高位热值 Gross calorific value	17 037.11~25 993.34	23 288.34	1 771.54	7.61
低位热值 Net calorific value	15 916.08~25 591.58	22 536.42	1 810.63	8.03

1.3 样本光谱采集

光谱采集由红外光谱仪(VERTEX 70 型傅里叶红外光谱仪(FTIR),德国 Bruker 公司)完成。实验样本经过溴化钾压片处理后,采用透射方式采集红外光谱。扫描时仪器参数设定为:波数范围 4 000~400 cm^{-1} ,光谱分辨率为 4 cm^{-1} ,数据间隔为 2 nm,将采集的光谱数据以透射率的形式存储。

1.4 数据处理方法

利用 TQ Analyst 8.3 定量分析软件进行数据处理。采用联合光谱影响值(leverage)和化学值绝对误差(residual)剔除异常样本。选择光谱理化值共生距离法(SPX)划分样本集。采用多元散射校正(MSC)算法和标准正态变量变换(SNV)进行光程校正处理。样本原始光谱采用一阶导数(first derivative)、二阶导数(second derivative)、平滑算法(Savitzky-Golay 平滑、Norris 平滑滤波)及其组合方法进行预处理^[19-20]。

光谱预处理后结合偏最小二乘法(PLS)建立高、低位热值定量分析模型。采用校正集相关系数 R_C 、校正均方根误差 RMSEC、交叉验证相关系数 R_{CV} 及交叉验证均方根误差 RMSECV 确定最优模

型;采用验证集相关系数 R_P 、验证均方根误差 RMSEP 以及相对标准差 RSD 对模型预测效果进行验证^[17-18]。相关系数 R_C 和 R_{CV} 值越大、均方根误差 RMSEC 和 RMSECV 值越小,说明模型效果越优;验证集相关系数 R_P 值越大,均方根误差 RMSEP 和相对标准差 RSD 值越小,说明模型预测效果越好。当相对标准差 RSD 小于 10%,说明模型预测精确度较高^[21]。

2 结果与分析

2.1 样本红外光谱与样本集划分

利用 VERTEX 70 型傅里叶红外光谱仪对样本进行扫描,每个样本重复装样并扫描 3 次,取 3 次扫描的平均光谱用于定量分析。样本原始光谱如图 1 所示。从图 1 可以看出,在全波长范围内,光谱存在多个吸收峰,为热值的定量分析提供了丰富的信息。

对样本原始光谱进行导数处理,结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,在 1 900~400 cm^{-1} 范围内,光谱特征吸收峰多且明显,这些丰富的光谱信息为热值的定量分析提供了基础数据。

样本中基团的存在影响热值的大小,C-H、O-H 以及 C=C 的主要振动类型为伸缩振动,为热值作

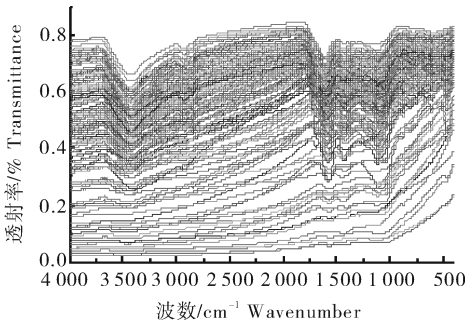


图 1 秸秆炭样本红外光谱图

Fig.1 MIR spectra of straw biochar

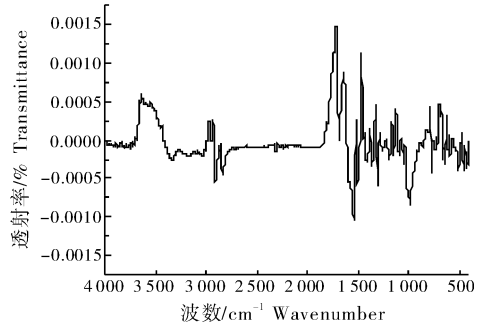


图 2 样本光谱的一阶导数光谱

Fig.2 First derivative spectra

表 2 样本特征吸收

Table 2 Sample characteristic absorption

基团 Vibration group	振动类型 Type	波数/cm ⁻¹ Wavenumber	主要吸收峰/cm ⁻¹ Absorption peaks	透射率/% Transmittance
C-H(-CH ₂)	伸缩振动 Stretching vibration	3 000~2 800	2 919	0.480~0.511
		1 500~1 400	1 450	0.542~0.568
C=C	伸缩振动 Stretching vibration	1 650~1 550	1 600	0.511~0.542
C=O	伸缩振动 Stretching vibration	1 800~1 200	1 701	0.511~0.632
O-H	面内弯曲振动 In-plane bending vibration	900~850	895	0.658~0.632

出贡献^[22]。秸秆炭样本红外光谱的主要吸收谱带、振动类型、谱带位置及对应谱带处透射率的变化范围见表 2 所示。

采用联合光谱影响值(leverage)和化学值绝对误差(residual)剔除异常样本,从图 2 中可以看出,主要吸收谱带集中在 1 900~400 cm⁻¹。结果显示,秸秆炭样本高位热值的光谱影响值和化学值绝对误差分别为 0.045 7、0.807 2。因此,其阈值分别设为

0.091 4、2.421 6;低位热值光谱影响值和化学值绝对误差分别为 0.034 3、0.778 3,其阈值分别设为 0.068 6、2.334 8。通过分析比较,高位热值剔除光谱异常和化学值异常样本 9 个,低位热值剔除光谱异常和化学值异常样本 15 个。

利用 Matlab R2013a 软件,采用光谱理化值共生距离法(SPHY),按照 2 : 1 的比例将样本集划分为校正集和验证集,校正集与验证集的统计结果见表 3。

表 3 高、低位热值样本集划分结果统计

Table 3 Statistics of sample setting for calorific value

指标 Index	校正集 Calibration				验证集 Validation			
	样本数 Samples	范围/(J/g) Range	均值/ (J/g) Mean	标准差/ (J/g) Stdev	样本数 Samples	范围/(J/g) Range	均值/ (J/g) Mean	标准差/ (J/g) Stdev
高位热值 Gross calorific value	111	18 106.66~ 25 993.34	23 319.33	1 765.90	55	19 936.05~ 25 431.24	23 539.77	1 486.06
低位热值 Net calorific value	108	17 182.05~ 25 591.58	22 662.80	1 788.66	53	19 026.94~ 24 763.48	22 650.66	1 518.02

从表 3 可以看出,采用光谱理化值共生距离法(SPHY)划分的验证集数据范围均落在校正集范围内,可用于定量分析模型的建立和验证。

2.2 定量分析模型的建立

分别采用多元散射校正(MSC)和标准正态变量变换(SNV)方法进行光程校正处理,对样本原始

光谱进行一阶导数(first derivative, Fd)、二阶导数(second derivative, Sd)、S-G 平滑和 Norris 导数滤波(ND)或组合预处理后,结合偏最小二乘(PLS)算法,分别建立秸秆炭高、低位热值的定量分析模型,结果见表 4。

从表 4 可以看出,高位热值预测模型中,不同的光程校正方法和光谱预处理方法对模型的预测精度

均有不同程度的影响。综合考虑各项评价指标,确定以多元散射校正(MSC)结合一阶导数(first derivative)对原始光谱进行预处理后,建立的高位热值 PLS 定量分析模型的预测效果最优,其校正集相关系数 R_C 、校正均方根误差 RMSEC、交叉验证相关系数 R_{CV} 、交叉验证均方根误差 RMSECV 分别是 0.946、538 J/g、0.889、665 J/g。

表 4 不同预处理方法建模结果比较

Table 4 Compared the results on different pretreatment method of calorific value prediction model

指标 Index	光程校正 Pathlength type	主成分数 Factors	预处理 Preprocessing	校正集 Calibration		交叉验证 Cross-validation	
				R_C	RMSEC/(J/g)	R_{CV}	RMSECV/(J/g)
高位热值 Gross calorific value	MSC	7	无 None	0.888	803	0.860	898
		9	Fd*	0.946	538	0.889	665
		8	Fd+S-G	0.932	604	0.865	846
		8	Fd+ND	0.927	607	0.885	758
		10	Sd	0.952	524	0.835	948
		10	Sd+S-G	0.929	624	0.848	904
	6	Sd+ND	0.902	755	0.865	879	
	8	无 None	0.901	730	0.844	899	
	7	Fd	0.923	664	0.887	698	
	10	Fd+S-G	0.923	626	0.882	766	
	SNV	7	Fd+ND	0.916	651	0.881	779
		8	Sd	0.961	465	0.861	860
		9	Sd+S-G	0.947	538	0.880	733
		7	Sd+ND	0.936	573	0.895	803
7		无 None	0.900	749	0.870	849	
9		Fd	0.943	597	0.901	782	
9		Fd+S-G*	0.951	526	0.893	621	
9		Fd+ND	0.931	629	0.881	819	
低位热值 Net calorific value	MSC	7	Sd	0.911	702	0.828	808
		10	Sd+S-G	0.956	508	0.893	779
		7	Sd+ND	0.921	665	0.877	821
		8	无 None	0.912	735	0.873	878
		9	Fd	0.939	590	0.879	827
		6	Fd+S-G	0.915	691	0.855	693
	SNV	5	Fd+ND	0.901	744	0.856	890
		9	Sd	0.952	522	0.863	878
		6	Sd+S-G	0.940	584	0.862	793
		7	Sd+ND	0.922	663	0.884	802

注: * 表示最优预处理方法。Note: * indicates the optimal preprocessing method.

低位热值定量分析模型中,确定以多元散射校正(MSC)方法进行光程校正,采用一阶导数(first derivative)和 S-G 平滑进行预处理后,建立的低位热值 PLS 定量分析模型的预测效果最优,其校正集相关系数 R_C 、校正均方根误差 RMSEC、交叉验证

相关系数 R_{CV} 、交叉验证均方根误差 RMSECV 分别是 0.951、526 J/g、0.893、621 J/g。

2.3 模型的验证

为了进一步验证最优模型的预测效果,采用独立的验证集对模型进行外部验证,验证结果见表 5。

由表5可知,外部验证结果中,高位热值的验证集相关系数 R_p 为 0.909,验证均方根误差 RMSEP 为 614 J/g,标准差 RSD 为 2.61%;低位热值的验证

集相关系数 R_p 为 0.873,验证均方根误差 RMSEP 为 707 J/g,相对标准差为 3.12%,均小于 10%,说明模型预测能力较好,可用于实际检测。

表5 模型验证结果

Table 5 Validation results of model

指标 Index	光程校正 Pathlength type	主成分数 Factors	预处理 Preprocessing	验证集 Validation		
				R_p	RMSEP/(J/g)	RSD/%
高位热值 Gross calorific value	多元散射校正 MSC	9	一阶导数 First derivative	0.909	614	2.61
低位热值 Net calorific value	多元散射校正 MSC	9	一阶导数+S-G平滑 First derivative+S-G	0.873	707	3.12

3 讨论

本研究运用傅里叶变换中红外光谱(FT-MIR)技术,采用偏最小二乘(PLS)算法探索研究了秸秆炭高、低位热值的快速检测方法,建立了秸秆炭高、低位热值的定量分析模型。以联合光谱影响值和化学分析值绝对误差法剔除异常样本,光谱理化值共生距离法(SPHY)划分样本集后,采用不同方法对光谱进行预处理。结果表明,以多元散射校正(MSC)结合一阶导数(first derivative)法是建立高位热值 PLS 检测模型的最优预处理方法;以多元散射校正(MSC)结合一阶导数和 S-G 平滑法是建立低位热值 PLS 检测模型的最优预处理方法。通过对定量分析模型进行外部验证,高位热值定量分析模型的验证集相关系数 R_p 为 0.909,验证均方根误差 RMSEP 为 614 J/g,相对标准差 RSD 为 2.61%;低位热值定量分析模型的验证集相关系数 R_p 为 0.873,验证均方根误差 RMSEP 为 707 J/g,相对标准差 RSD 为 3.12%,均小于 10%,说明模型预测能力较好。

利用傅里叶变换中红外光谱(FT-MIR)技术,结合偏最小二乘法(PLS)对秸秆炭热值进行定量分析是可行的。为了进一步提高模型的预测精度,在后期研究中应充分考虑秸秆原料样本粉碎的均匀性、秸秆原料炭化的均匀性,以及热值化学值的测定与红外光谱采集的同步性。进一步研究中,可考虑采取相关算法选取特征波段,例如遗传算法等;另外,应扩大秸秆原料的采集范围,以提高预测模型的适应性。

参 考 文 献

[1] 何选明,冯东征,敖福禄,等.生物炭的特性及其应用研究进展

[J].燃料与化工,2015,46(4):1-3,7.

- [2] 彭春艳,罗怀良,孔静.中国作物秸秆资源量估算与利用状况研究进展[J].中国农业资源与区划,2014,35(3):14-20.
- [3] 田宜水,赵立欣,孙丽英,等.农业生物质能资源分析与评价[J].中国工程科学,2011,13(2):24-28.
- [4] ABDULLAN H, MEDIASWANTI K A, WU H W. Biochar as a fuel: 2. Significant differences in fuel quality and ash properties of biochars from various biomass components of mallee trees[J]. Energy & fuel, 2010, 24(3): 1972-1979.
- [5] 陈应泉,杨海平,朱波,等.农业稻秆烘焙特性及其产物能源特性的影响[J].农业机械学报,2012,43(4):75-82.
- [6] DU S W, CHEN W H, LUCAS J A. Pretreatment of biomass by torrefaction and carbonization for coal blend used in pulverized coal injection[J]. Bioresource technology, 2014, 161(3): 333-339.
- [7] MATIN S S, CHELGANI S C. Estimation of coal gross calorific value based on various analyses by random forest[J]. Fuel, 2016, 177(8): 274-278.
- [8] 刘多强,关绍春,孙建章,等.中红外光谱和近红外光谱在油品分析中的技术比较[J].石油化工应用,2010,29(6):1-3.
- [9] 谢芳.浅谈中红外光谱和近红外光谱在油品分析中的技术比较[J].化工管理,2014,328(6):67-68.
- [10] CALAMARI L, GOBBI L, BANI P. Improving the prediction ability of FT-MIR spectroscopy to assess titratable acidity in cow's milk[J]. Food chemistry, 2016, 192(2): 477-484.
- [11] SCHALK R, GEOERG D, STAUBACH J, et al. Evaluation of a newly developed mid-infrared sensor for real-time monitoring of yeast fermentations[J]. Journal of bioscience and bioengineering, 2017, 123(5): 651-657.
- [12] MATTOSA E C, MOREIRA E D, DUTRA R C L, et al. Determination of the HMX and RDX content in synthesized energetic material by HPLC, FT-MIR, and FT-NIR spectroscopies[J]. Quimica Nova, 2004, 27(4): 540-544.
- [13] FAGAN C C, EVERARD C D, MCDONNELL K. Prediction of moisture, calorific value, ash and carbon content of two dedicated bioenergy crops using near-infrared spectroscopy[J]. Bioresource technology, 2011, 102(8): 5200-5206.
- [14] 薛俊杰.玉米、小麦秸秆原料、热解过程及固体产物特性 NIRS 快速分析研究[D].北京:中国农业大学,2016.

- [15] BRANCH M. ASTM D3286-1996, Test method for gross calorific value of coal and coke by the isoperibol bomb calorimeter [S]. United States: Annual book of ASTM standards, 1996.
- [16] 煤炭科学研究总院煤炭分析实验室. GB/T213-2008, 煤的发热量测定方法[S]. 北京: 国家质检总局, 2009.
- [17] XU B, WU Z, LIN Z, et al. NIR analysis for batch process of ethanol precipitation coupled with a new calibration model updating strategy[J]. *Analytica chimica acta*, 2012, 720(1): 22-28.
- [18] ARRUABARRENA J, COELLO J, MASPOCH S. Enhancing sensitivity and precision on NIR reflectance determination of an API at low concentration; application to an hormonal preparation. [J]. *Journal of pharmaceutical & biomedical analysis*, 2012, 60(4): 59-64.
- [19] 付苗苗, 刘梅英, 牛智有, 等. 基于近红外光谱法的水稻秸秆可溶性糖快速检测[J]. *华中农业大学学报*, 2016, 35(2): 115-121.
- [20] 李晓金, 朱凯, 牛智有, 等. 基于 PLS 算法的生物质秸秆元素分析 NIRS 快速检测[J]. *华中农业大学学报*, 2015, 34(2): 131-135.
- [21] 马广, 孙通. 翠冠梨坚实度可见/近红外光谱在线检测[J]. *农业机械学报*, 2013, 44(7): 170-173.
- [22] LESTANDER T A, RHEN C. Multivariate NIR spectroscopy models for moisture, ash and calorific content in biofuels using bi-orthogonal partial least squares regression [J]. *Analyst*, 2005, 130(8): 1182-1189.

Rapid detection of calorific value in straw biochar based on FT-MIR

YANG Fang LIU Zhaoxia NIU Wenjuan NIU Zhiyou

College of Engineering, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

Abstract Five kinds of straw including cotton straw, wheat straw, corn straw, rape straw, rice straw collected by carbonization processing were used as straw biochar samples. Calorific value were measured with the C2000 heat meter and infrared spectrum were collected with the VERTEX type 70 Fourier infrared spectrometer. Leverage and residual was used to eliminate abnormal samples. SPXY was used to divide the sample set. TQ Analyst 8.3 was used to preprocess the spectra. The PLS model was established to predict the gross and net calorific value of straw biochar. The results showed that the multiple scatter correction (MSC) in combination with first derivative was the best model of preprocessing gross calorific value, with correlation coefficient of 0.909, verify the root mean square error of 614 J/g, and relative standard deviation of 2.61%. Multiple scatter correction (MSC) and first derivative in combination with the S-G smoothing was the best model of preprocessing net calorific value, with correlation coefficient of 0.873, verify the root mean square error of 707 J/g, and relative standard deviation of 3.12%. It is indicated that using FT-MIR to predict calorific value of straw biochar is feasible.

Keywords straw; biochar; Fourier transform infrared(FT-MIR); calorific value rapid detection

(责任编辑: 陆文昌)