

基于工业分析指标的生物质秸秆热值模型构建

程旭云, 牛智有, 晏红梅, 刘梅英

(华中农业大学工学院, 武汉430070)

摘要:为了探讨利用生物质秸秆工业分析指标预测生物质秸秆热值的可行性,建立高、低位热值的预测模型,采集了油菜、小麦、玉米和水稻4种不同作物秸秆总计172个样品,这4种作物秸秆的数量分别为31、36、86和19,按照美国材料与试验协会(ASTM)的标准方法分别测定样本的水分、挥发分、灰分和固定碳等工业分析指标,采用IKAC2000型量热仪测定热值。通过数据统计分析,挥发分和固定碳对热值有极显著的正相关性,而灰分对热值有极显著的负相关,并且水分、挥发分、灰分和固定碳等4项指标之间存在严重的共线性。利用主成分回归方法建立高、低位热值预测模型效果最优,高位热值预测模型的决定系数 R^2 为0.91,预测值标准差SEP为0.20kJ/g,相对标准差RSD为1.25%;低位热值预测模型的决定系数 R^2 为0.91,预测值标准差SEP为0.20kJ/g,相对标准差RSD为1.33%。并用20个样品对预测模型进行了外部验证,高位热值和低位热值预测值标准差SEP分别为0.18kJ/g和0.19kJ/g,相对标准差RSD分别为1.09%和1.29%,取得较理想的预测结果。试验结果表明,主成分回归方法建立的基于工业分析指标的生物质秸秆热值预测模型可以较准确地预测生物质秸秆热值,利用生物质秸秆工业分析指标预测生物质秸秆热值是可行的,该研究可为生物质秸秆资源化利用提供参考。

0引言

中国农业生产以种植为主,秸秆资源丰富,据估计每年产生的秸秆约8亿^[1]

,秸秆作为一种重要的生物质能源,对其开发利用有助于缓解能源短缺,减轻化石燃料燃烧造成的环境污染和温室效应。工业分析是生物质热化学工程技术中的一项常规应用分析,为秸秆生物质能源的利用提供了基础技术参数测定方法,是生物质秸秆基础化工数据测定和科学合理利用研究的依据。工业分析指标主要包括水分、挥发分、灰分和固定碳^[2]

,工业分析组成可给出生物质秸秆特定条件下转化产物的可燃成分和不可燃成分的含量,其中可燃成分的工业分析组成为挥发分和固定碳,不可燃成分为水分和灰分^[3-4]

。热值分为高位热值和低位热值,是燃料质量的一项重要指标,生物秸秆热值的高低直接影响到生物质能源可利用的经济性。生物质热值测定常采用氧弹法,仪器昂贵,测定成本高,过程复杂,对测定人员要求比较高。目前,对热值进行预测主要集中在煤、固体废弃物和污水淤泥等方面,但存在模型精度不高、适用性较差等问题^[5-6]。

本文以生物质秸秆为研究对象,探讨水分、挥发分、灰分和固定碳对高、低位热值的影响,分析各因素之间的相互关系,构建基于工业分析的高、低位热值预测模型,旨在为生物质秸秆热值的预测及资源化利用提供简便有效的方法和依据。

1材料与amp;方法

1.1样品采集与制备

从湖北省采集4种不同作物秸秆样品172个,其中油菜秸秆31个、小麦秸秆36个、水稻秸秆86个和玉米秸秆19个,样品采集数量根据作物种植面积的比例进行确定,涵盖了不同区域(包括黄冈、随州、荆州...等9个不同区域,为亚热带大陆性季风气候)和品种。将采集的样品置于室外摊开晾晒至干燥状态,接着用粉碎机初步粉碎,然后将粉碎的秸秆样品置于(45±5)烘箱中烘约8h,最后用40目筛网的锤式旋风磨进行研磨粉碎,保证制备样品的粒径小于1mm,装入封口袋后贴上标签,置于室内常温下(25)保存。

1.2试验仪器

9FQ-320型家用饲料粉碎机(河南荥阳市农机试验厂);JXFM110锤式旋风磨(上海赛霸精密仪器有限公司);101-3AB电热鼓风干燥箱(天津天有利科技有限公司);AUY220(UniBloc)电子分析天平(最大称重:220g,精度:0.1mg,日本岛津公司);SX2-4-10箱式节能电阻炉(额定功率4000W,额定温度1000,英山县建力电炉制造有限公司);C2000型量热仪(德国IKA公司)。

1.3测定方法

秸秆样品的水分（M）、挥发分（V）和灰分（A）和固定碳（C）含量的测定采用美国材料与试验协会（ASTM）的标准方法^[7-10]，每个样品做3个平行，取其平均值；秸秆样品的热值按照ASTME711-87标准和国家煤炭标准（GB/T213-2008）进行测定^[11-12]，每个样品测定2次，取其平均值。

1.4数据处理与分析方法

为了探讨各指标之间相互关系的密切程度和变化趋势，需要进行相关性分析。相关性分析对回归模型的建立和检验具有重要的意义，其指标形式为Pearson相关系数 r 。Pearson相关系数 r 是利用样本数据计算得到的，由于试验测定值受外界环境影响和试验本身误差的存在，具有一定的随机性，其可信程度随着样本容量的减少而降低，故需要对其进行显著性检验，常用 t 检验来确定Pearson相关系数 r 的显著性。

在建立回归线性方程时，为保证回归方程具有应用价值，需要判断线性回归是否具有共线性以及哪些自变量之间有共线性关系，即共线性诊断。共线性诊断指标主要包括方差膨胀因子、特征值、条件指标和方差分解比。

采用条件指标-方差分解比法诊断自变量之间的共线性。一般而言，条件指标在10~30之间为弱共线，在30~100之间为中等共线，大于100为严重共线；对于数值较高的条件指标所对应的方差分解比中，数值超过0.5的方差分解比所对应的变量之间存在共线性，方差分解比越接近1，共线性越严重^[13]。

根据共线性诊断理论分析，如果全部自变量的样本测定值之间存在严重共线性，采用最小二乘法基本原理建立的线性回归模型存在多种问题：模型稳定性差，预测精度降低，预测结果波动性变大，导致建立的回归模型不能正确解释工业分析各指标对热值的影响程度。因而，在建立回归模型时，如果发现自变量间存在严重的共线性时，有必要采取剔除变量、增加样本容量、改进回归算法等方法，消除共线性的影响。

主成分回归通过求特征值和特征向量来实现降维，提取工业分析指标的主成分，能够有效地解决多元线性回归中遇到的共线性和样本容量限制问题，建立的预测模型更加稳健。

本文采用不同的回归方法构建模型，以决定系数 R^2 、预测标准差SEP和相对标准差RSD等评价指标对模型进行内部检验和外部验证^[14]

，考察模型预测的准确度，对模型进行比较和优化。应用SPSS17.0软件实现数据统计分析以及模型建立与验证，曲线图采用Matlab7.6软件绘制。

2结果与分析

2.1工业分析指标及高、低位热值测定结果统计工业分析指标水分（M）、挥发分（V）、灰分（A）、固定碳（C）及高位热值（ $Q_{gr.v}$ ）、低位热值（ $Q_{net.v}$ ）测定结果见表1所示。

表 1 秸秆工业分析指标及高、低位热值统计结果
Table 1 Statistics of Industrial analysis index and gross calorific value, net calorific value in straw

指标 Index	范围 Range	均值 Mean	标准差 Stdev	变异系数/% CV
水分 Moisture/%	2.72~8.04	5.61	1.23	21.93
挥发分 Volatile matter/%	63.79~76.25	69.53	2.73	3.93
灰分 Ash/%	3.57~16.97	10.28	3.32	32.30
固定碳 Fixed carbon/%	11.94~17.03	14.58	1.03	7.06
高位热值 Gross calorific value/(kJ·g ⁻¹)	14.88~17.58	16.20	0.67	4.13
低位热值 Net calorific value/(kJ·g ⁻¹)	13.37~16.13	14.74	0.63	4.30

由表1可知，制备样的水分和灰分含量的变化范围相对较大，说明样品的来源和状态范围广，可以代表能源化利用中秸秆原料的特性范围。挥发分、固定碳的变化范围相对较小，这与秸秆原料本身的特性有关。通过数据统计，工业分析指标水分（M）、挥发分（V）、灰分（A）、固定碳（C）与高位热值（Q_{gr.v}）、低位热值（Q_{net.v}）的频数分布如图1所示。

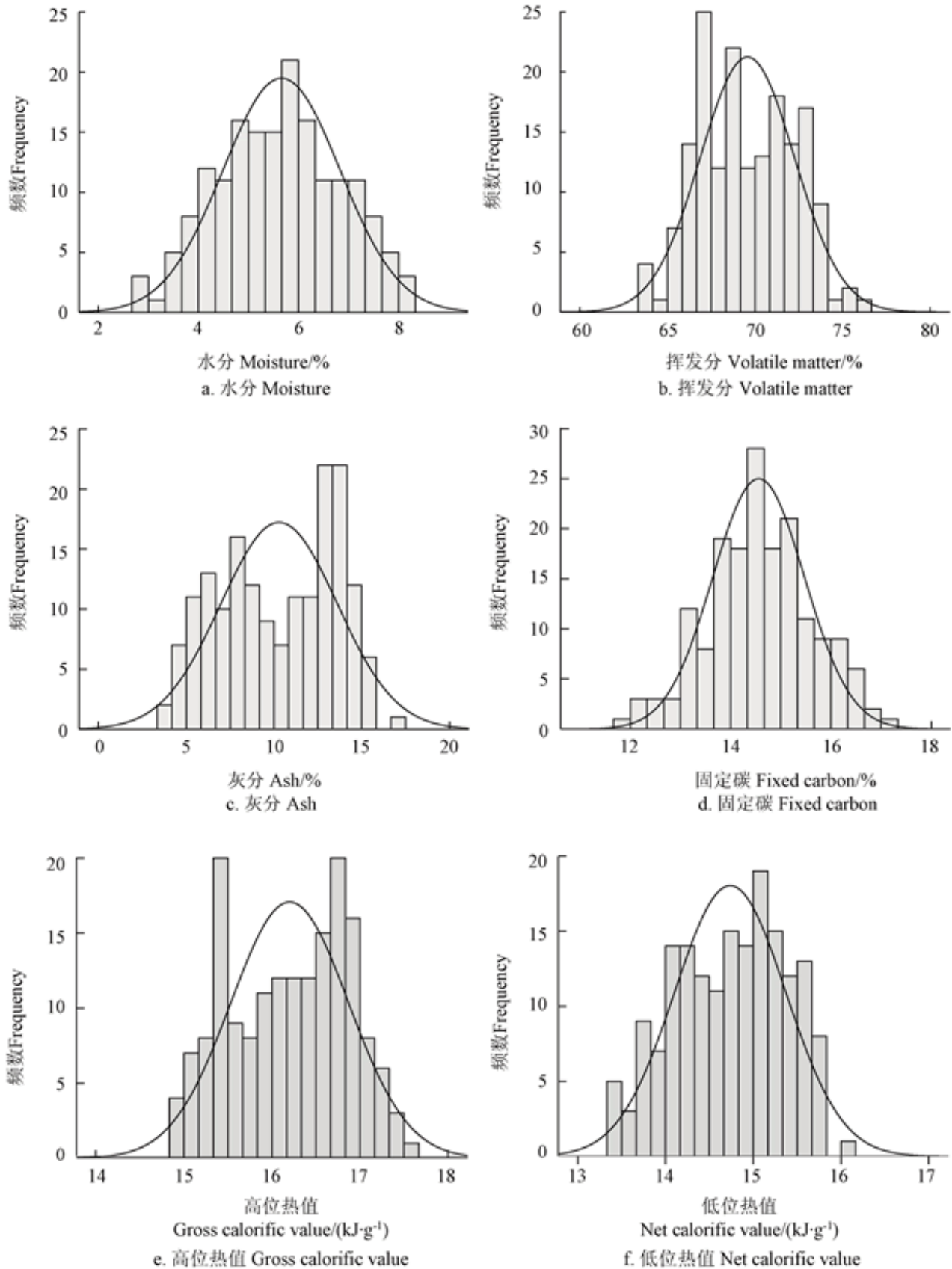


图 1 制备样的水分、挥发分、灰分、固定碳及高、低位热值的频数分布

Fig.1 Frequency distribution of the moisture, volatile matter, ash, fixed carbon contents, gross calorific value and net calorific value in straw

从图1可知,水分和固定碳呈明显的正态分布,而灰分和高、低位热值的频数分布图的两侧分别呈正态分布。水稻秸秆的灰分、热值与油菜、小麦、玉米秸秆存在差异。水稻秸秆灰分的质量分数范围为9.37%~16.97%,平均值是13.15%,高位热值的范围为14.88~16.95kJ/g,平均值是15.33kJ/g,低位热值的范围为13.37~15.64kJ/g,平均值是14.24kJ/g;与油菜、小麦、玉米秸秆相比,其灰分含量较高,热值偏低,这主要因为作物种类和种植方式不同,水稻种植生长期相对较短,对水的需求量较大,秸秆含硅量高,植株表皮细胞硅质化^[15],因而灰分含量高,热值较低。

2.2工业分析指标和高、低位热值之间的相关性分析Pearson相关系数统计结果见表2。由表2可知,挥发分、固定碳含量均与热值之间呈极显著正相关,相关系数分别约为0.9和0.4,说明挥发分和固定碳为可燃成分。灰分含量对热值的影响呈极显著负相关,相关系数约为-0.9,说明灰分为不可燃成分。挥发分与灰分之间呈极显著的负相关,相关系数约为-0.9,说明秸秆样品挥发分含量越高,灰分含量就相对越低。水分对热值的影响程度相对较低,经分析,一是由于样品经过晾晒和烘干等处理,含水率较低;二是秸秆燃烧会生成一定的水分,会中和秸秆样品本身水分对热值的影响。

表2 172个样品工业分析指标与热值之间的简单相关系数

Table 2 Simple correlation coefficient of the industrial analysis indexes and calorific value for 172 straw samples

	水分 Moisture	挥发分 Volatile matter	灰分 Ash	固定碳 Fixed carbon	高位热值 Gross calorific value	低位热值 Net calorific value
水分 Moisture	1	0.04	-0.42**	0.06	0.16*	0.12
挥发分 Volatile matter		1	-0.87**	0.11	0.91**	0.89**
灰分 Ash			1	-0.42**	-0.92**	-0.89**
固定碳 Fixed carbon				1	0.37**	0.39**
高位热值 Gross calorific value					1	0.98**
低位热值 Net calorific value						1

注: **为相关系数在 0.01 水平下极显著(双侧); *为相关系数在 0.05 水平下显著(双侧)。

2.3共线性分析

共线性诊断的结果见表3所示。

表3 共线性诊断

Table 3 Collinearity diagnostics

维数 Dimension	特征值 Eigenvalue	条件指标 Condition index	方差分解比 Variance decomposition proposition			
			水分 Moisture	挥发分 Volatile matter	灰分 Ash	固定碳 Fixed carbon
1	2.12	1	0	0	0	0
2	0.97	1.48	0	0	0	0
3	0.91	1.52	0	0	0	0
4	0	1 178.48	1.00	1.00	1.00	1.00
方差膨胀因子 VIF			47 192	231 955	344 114	32 805

由表3可知,维数为4时,条件指标大于100,所对应的方差分解比中,水分(M)、挥发分(V)、灰分(A)和固定碳(C)相应的值均为1,表明水分(M)、挥发分(V)、灰分(A)和固定碳(C)等指标之间存在严重的共线

性。

2.4 预测模型的建立与验证

将172个样品分为2组，随机选取152个样品进行建模，其他的作预测模型的外部验证。根据表2和表3可知，挥发分、灰分与热值的相关程度高，固定碳次之，且工业分析指标之间存在严重的共线性，因而决定构建基于挥发分或灰分与热值的一元线性回归方程，基于挥发分、灰分和固定碳的二元线性回归方程以及基于工业分析指标的主成分回归方程，结果见表4所示。

表4 高、低位热值预测模型
Table 4 Prediction model of gross calorific value and net calorific value

序号 NO.	方法 Method	引入变量 Variance	高位热值 Gross calorific value			低位热值 Net calorific value		
			决定系数 R^2	预测标准差 SEP/(kJ·g ⁻¹)	相对标准差 RSD/%	决定系数 R^2	预测标准差 SEP/(kJ·g ⁻¹)	相对标准差 RSD/%
1	一元线性回归	挥发分	0.83	0.29	1.77	0.80	0.28	1.93
2		灰分	0.84	0.27	1.69	0.82	0.27	1.85
3	二元线性回归	挥发分 灰分	0.89	0.23	1.39	0.87	0.23	1.58
4		挥发分 固定碳	0.90	0.21	1.32	0.90	0.20	1.36
5		灰分 固定碳	0.84	0.27	1.69	0.82	0.27	1.85
6	主成分回归	水分 挥发分 灰分 固定碳	0.91	0.20	1.25	0.91	0.20	1.33

从表4中可以看出，采用主成分回归（PCR）方法获得的预测模型中，以水分（M）、挥发分（V）、灰分（A）和固定碳（C）为自变量的热值模型效果

最好。高位热值（ $Q_{gr.v}$ ）的决定系数 R^2

、预测标准差SEP

和相对标准差RSD分别为0.91、0.20k

J/g、1.25%，低位热值（ $Q_{net.v}$ ）的决定系数 R^2

、预测标准差SEP和相对标准差RSD分别为0.91、0.20kJ/g、1.33%，模型精度较高；且主成分回归消除了变量间的共线性，保存了各变量信息的完整性，能够较全面、真实地反映工业分析指标对热值的影响，因此确定最优预测模型如下：

高位热值

$$Q_{gr.v} = 7.26 - 3.82M + 12.61V - 9.12A + 9.08C \quad (1)$$

低位热值

$$Q_{net.v} = 6.22 - 5.38M + 11.68V - 8.42A + 10.89C \quad (2)$$

式中，M、V、A、C分别表示水分、挥发分、灰分、固定碳质量分数，%。

采用一元线性回归的方法，分别得到高、低位热值的测定值与预测值之间的相关关系，如图2所示。对角线的斜率为1，对角线左上角表示预测值比实测值大，右下角表示预测值比实测值小。由图2可知，预测值在对角线两侧均匀分布，与实测值偏差较小，具有较好的线性关系。

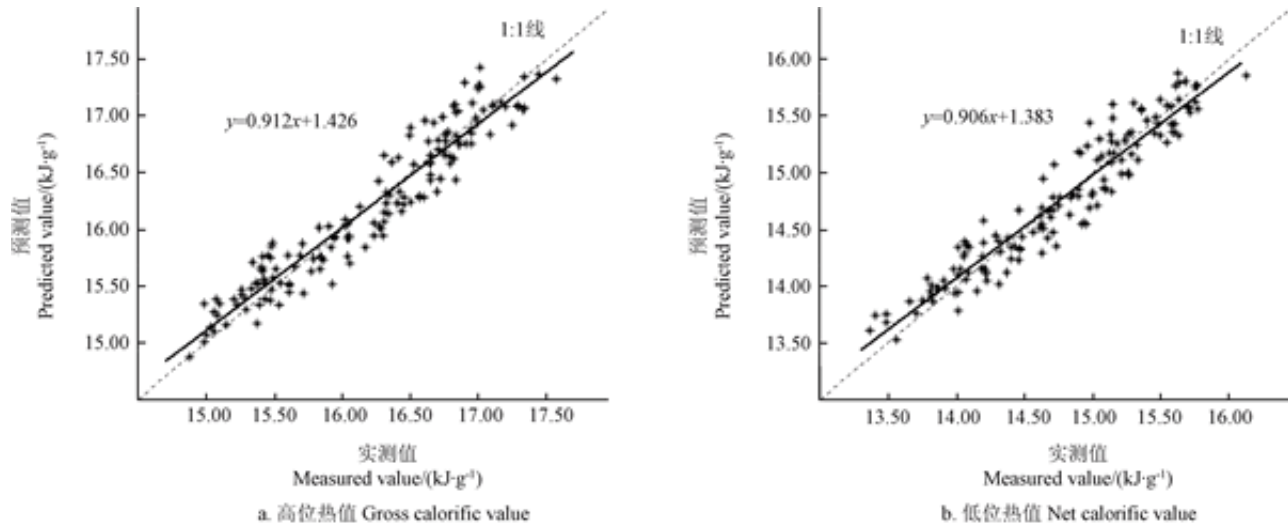


图2 秸秆热值的测定值与预测值相关关系

Fig.2 Correlation between measured value and predicted value of calorific value in straws

为了检验主成分回归（PCR）模型的预测精度，采用20个样品对模型进行外部验证，验证评价指标结果见表5所示。由表5可知，高位热值预测模型的预测标准差为0.18kJ/g，相对标准差为1.09%，低位热值预测模型的预测标准差为0.19kJ/g，相对标准差为1.29%，说明预测模型验证的精确度较高，满足在实际应用检测中的标准要求。结果表明，用上述所建立的高位热值（Qgr.v）、低位热值（Qnet.v）模型可以用于生物质秸秆热值的预测。

表5 预测模型验证结果

Table 5 External validation of the prediction model

预测模型 Prediction model	决定系数 R^2	预测标准差 $SEP/(kJ \cdot g^{-1})$	相对标准差 $RSD/\%$
高位热值 Gross calorific value	0.89	0.18	1.09
低位热值 Net calorific value	0.84	0.19	1.29

3结论

1) 通过简单相关性分析发现，工业分析指标中挥发分和固定碳对热值有非常显著的正相关性，相关系数分别约为0.9和0.4，挥发分对热值的正相关程度要明显高于固定碳，而灰分对热值有非常显著的负相关，相关系数约为-0.9。因而，挥发分、灰分与热值的相关程度较高，固定碳次之。

2) 通过共线性诊断分析，发现水分、挥发分、灰分和固定碳等4项指标之间存在严重的共线性因而建立模型的关键是消除共线性的影响。

3) 利用主成分回归方法建立生物质秸秆的高、低位热值预测模型效果最优。高位热值预测模型的决定系数 R^2 、预测值标准差SEP、相对标准差RSD分别为0.91、0.18、1.09。

.20kJ/g、1.25%；低位热值预测模型的决定系数 R^2

、预测值标准差SEP、相对标准差RSD分别为0.91、0.20kJ/g、1.33%。对热值模型进行外部验证，高位热值和低位热值预测值标准差SEP分别为0.18kJ/g和0.19kJ/g，相对标准差RSD分别为1.09%和1.29%。通过预测模型内部检测和外部验证结果表明，采用主成分回归方法建立的预测模型稳健性好，可以较准确地预测生物质秸秆热值，证实了可以通过生物质秸秆工业分析指标预测热值的可行性。

[参考文献]

- [1]毕于运,高春雨,王亚静,等.中国秸秆资源数量估算[J].农业工程学报,2009,25(12):211-217.
- [2]聂晓飞,王峰.煤的工业分析过程及意义[J].能源技术与管理,2012(1):125-128.
- [3]皇才进,韩鲁佳,刘贤,等.秸秆工业分析组成的近红外漫反射光谱(NIRS)[J].中国论文科技在线,2009.
- [4]皇才进,韩鲁佳,刘贤,等.基于近红外光谱技术的秸秆工业分析[J].光谱学与光谱分析,2009,29(4):960-963.
- [5]王开源.城市生活垃圾热值计算模型研究[D].廖利·华中科技大学环境工程学院,2007.
- [6]Puchong Thipkhunthod, Vissanu Meeyoo, Pramoch Rangsu-nvigat. Predicting the heating value of sewage sludges in Thailand from proximate and ultimate analyses. Fuel[J], 2005, 84(7/8): 849 - 857.
- [7]ASTM E1756-08. Standard Test Method for Determination of Total Solids in Biomass[S].
- [8]ASTM E872-82(2006). Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels[S].
- [9]ASTM E1755-01(2007). Standard Test Method for Ash in Biomass[S].
- [10]ASTM E870-82. Standard Test Method for Analysis of Wood Fuels[S].
- [11]ASTM E711 - 87. Standard Test Method for Gross Calorific Value of Refuse-Derived Fuel by the Bomb Calorimeter[S].
- [12]GB/T 213-2008. 煤的发热量测定方法[S].
- [13]归庆明,姚绍文,顾勇为,等.诊断复共线性的条件指标-方差分解比法[J].测绘学报,2006,35(3):210-214.
- [14]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.
- [15]杨利,马朝红,范先鹏,等.硅对水稻生长发育的影响[J].湖北农业科学,2009,48(4):990-992.
- [16]皇才进,韩鲁佳,刘贤,等.基于LOCAL算法的秸秆水分和热值的近红外光谱快速分析[J].红外与毫米波学报,2009,28(3):184-187.
- [17]刘丽英,陈洪章.玉米秸秆组分近红外漫反射(NIRS)测定方法的建立[J].光谱学与光谱分析,2007,27(2):275-278.
- [18]刘仲哲.上海市典型污水污泥特性的研究[D].钱光人.上海大学环境与化学工程学院,2008.
- [19]马蜀.城市污水处理厂污水污泥能值测定分析研究[D].郭劲松,高旭.重庆大学城市建设与环境工程学院,2007.
- [20]孙培锋,李晓东,池涌,等.城市生活垃圾热值预测的研究[J].能源与环境,2006(5):39-42.
- [21]CEN/TS 14774-1(2004). Solid Biofuels Methods for Determination of Moisture Content Oven Dry Method Part 1: Total Moisture Reference Method[S].

[22]CEN/TS 14775(2004).Solid Biofuels Methods for the Determination of ash Content[S].

[23]CEN/TS 15148(2005).Solid Biofuels Methods for the Determination of the Content of Volatile Matter[S].

[24]Demirbas A.Combustion characteristics of different biomassfuels[J].Prog.Energ.Combust.Sci, 2004, 30: 219 - 230.

[25]Kathiravale S, Yunus M N M, Sopian K, et al.Modeling the heating value of municipal solid waste[J].Fuel, 2003,82(9): 1119 - 1125.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/112989.html>