

废弃生物质灰分含量与热值的差异性和相关性及其测定方法

王晓玉^{1,4} 孙先兵^{2,3} 汪军^{3,5} 谢光辉^{2,3*}

1. 湖南省农业信息与工程研究所, 长沙 410125;
2. 中国农业大学农学院, 北京 100193;
3. 国家能源非粮生物质原料研发中心, 北京 100193;
4. 湖南省智慧农业工程技术研究中心, 长沙 410125;
5. 四川威斯派克科技有限公司, 成都 610093)

摘要 为探究生物质能源化利用中灰分含量和热值的函数变化规律及测定方法,检索2001—2021年已发表的相关文献,获得380个不同类型的生物质样本的灰分含量和高位热值数据,并对测定方法进行分析。结果表明:1)不同热值测定标准对热值的测定结果的评价影响可以忽略不计,而根据固体矿物燃料标准测定的灰分含量结果会显著低于按照生物质燃料标准的测定结果;2)草本植物类生物质的灰分含量为7.96%~9.19%,高于木本植物的2.26%~3.37%,但其平均热值(17.45 MJ/kg)却低于木本植物(19.61 MJ/kg);3)草本植物的高位热值与灰分含量呈负相关,相关系数(r)的绝对值为0.567~0.918,高于木本植物的0.136。高位热值与化学元素(碳、氢、氮、硫、氧)含量的决定系数(R^2)为0.9367~0.9737,高于与灰分、挥发分和固定碳含量的决定系数0.8120~0.9714,前者函数的拟合效果更好;4)应用近红外光谱技术建立的生物质水分、灰分含量和热值模型的预测偏差较小,小于参考方法的重复性界限,因此该测定方法更便捷,在生物质产业中具有很大的应用潜力。

关键词 生物质; 热值; 灰分; 相关性; 近红外光谱技术

中图分类号 S-1

文章编号 1007-4333(2022)09-0160-13

文献标志码 A

Differences and correlations between ash content and calorific value in waste biomass and their determination methods

WANG Xiaoyu^{1,4}, SUN Xianbing^{2,3}, WANG Jun^{3,5}, XIE Guanghui^{2,3*}

1. Hunan Institute of Agricultural Information and Engineering, Changsha 410125, China;
2. College of Agronomy and Biotechnology, China Agricultural University, Beijing 100193, China;
3. National Energy R&D Center for Non-Food Biomass, Beijing 100193, China;
4. Hunan Intelligent Agriculture Engineering Technology Research Center, Changsha 410125, China;
5. Sichuan Vspec Technology Co., Ltd., Chengdu 610093, China)

Abstract In order to explore the expression law and determination method of ash content and calorific value in biomass energy utilization, the ash and higher calorific value data of 380 different types of biomass samples were obtained from literature published from 2001 to 2021. The determination methods were analyzed statistically. The results showed as follows: 1) The influence of different calorific value determination standards on the determination of calorific value was negligible, but the outcome of ash content determination according to solid fossil fuels standard was significantly lower than those of biomass fuels. 2) The ash content of herbaceous biomass ranged from 7.96% to 9.19%, which was significantly higher than that of woody biomass from 2.26% to 3.37%. Its average calorific value (17.45 MJ/kg) was lower than that of woody biomass (19.61 MJ/kg). 3) The high calorific absolute value of herbaceous plants was

收稿日期: 2021-10-07

基金项目: 国家能源局能源节约和科技装备司项目(科技司函[2012]32号), 中国大唐集团新能源股份有限公司资助项目

第一作者: 王晓玉, 助理研究员, 主要从事非粮生物质原料和农业大数据研究, E-mail: xiao_yu_100@163.com

通讯作者: 谢光辉, 教授, 主要从事非粮生物质原料和能源植物研究, E-mail: xiegh@cau.edu.cn

negatively correlated with ash content (r 0.567–0.918), which was higher than that of woody plants (0.136). The coefficient (R^2) of determination between high calorific value and chemical elements (carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur, oxygen) content was 0.936 7–0.973 7, higher than 0.812 0–0.971 4 with ash, volatile, and fixed carbon. The former function had better fitting effect. 4) The deviation of biomass moisture, ash content and calorific values predicted by the model established by NIR technology was basically less than the repeatability limit of the reference method. The method established in this study was faster and had great application potential in the biomass industry.

Keywords biomass; calorific value; ash; correlation; near infrared spectrum technology

生物质能是应对全球气候变化、能源短缺和环境污染最有潜力的发展方向^[1], 合理利用生物质是应对能源危机和减少碳排放的有效途径^[2]。2015年中国作物秸秆和林业废弃物风干重产量分别达9.12亿和2.51亿t, 共占废弃生物质总量的69%^[3], 直燃发电是生物质能源化利用的主要方式之一, 截止2018年, 中国生物质年发电量达到 $906.8 \times 10^8 \text{ kW} \cdot \text{h}$ ^[4]。而废弃生物质原料的质量会影响发电的工艺和发电量, 其中水分、灰分含量和热值是生物质发电需要考虑的3个重要指标。水分和灰分是生物质的不可燃成分, 其含量越高, 可燃烧部分越少。在燃烧过程中, 水分汽化需要消耗热能, 同时增加烟气, 造成锅炉排放损失。灰分中的碱金属容易在炉排中结渣, 导致过热器受热不均而受到腐蚀, 清理灰渣也会产生热损失^[5-7]。热值是衡量生物质发电原料的重要能量指标, 高热值的原料有更高的发电价值。因此, 确定生物质原料的水分、灰分含量和热值, 有利于合理搭配原料, 增加燃烧效率, 以降低发电成本。截止目前, 相关文献仅限于少数植物种类或某个地区的灰分和热值分析, 例如, 周群英等^[8]对华南多种桉树的灰分和热值进行了比较分析, 余满江等^[9]分析四川省主要农作物秸秆的水分、灰分含量和热值。目前, 针对国内外多种草本和木本植物的灰分含量和热值相关性方面的研究鲜有报道。本研究利用统计学和相关性方法分析不同植物灰分含量与热值的差异性及其测定方法的差异, 旨在探究生物质能源化利用中灰分含量和热值间的函数变化规律及适宜的测定方法, 以期为促进生物质能源化高效利用提供参考。

1 研究范围与数据来源

1.1 研究范围

废弃生物质指植物、动物和微生物在其生产、加工、储藏和利用过程中产生的剩余残体、残留成分和排泄等代谢产生的废弃物, 但不包括生物残体形成的化石能源及相关废弃物。此定义源自谢光辉

等^[3], 本研究范围为农作物秸秆和林业废弃剩余物。

热值是指单位质量的生物质在一定温度条件下完全燃烧后冷却至生物质原来温度时所释放的热量, 又称发热量^[10]。根据国际上关于生物质燃料发热量测定方法^[11], 将热值分为恒容高位发热量和恒容低位发热量, 分别简称高位热值和低位热值。高位热值是指单位质量的生物质燃料试样在充有过量氧气的氧弹内燃烧, 其燃烧形成氧气、氮气、二氧化碳、二氧化硫、液态水以及固态灰时放出的热量。低位热值是指单位质量的生物质燃料试样在恒容条件下, 在过量氧气中燃烧, 其燃烧后形成氧气、氮气、二氧化碳、二氧化硫、气态水以及固态灰时放出的热量。灰分是指生物质在高温(575 ± 25) $^{\circ}\text{C}$ 完全燃烧后的剩余残渣所占的百分含量^[10]。

1.2 数据来源

通过检索 Web of Science (<https://www.webofscience.com/wos/woscc/basic-search>) 核心集(Core collection)和中国知网 (<https://www.cnki.net>), 查阅了2001—2021年发表的有关农作物秸秆和林业废弃物的文献, 采集各类植物的热值和灰分含量测定数据以及水分、灰分含量和热值相关性数据, 同时采集灰分含量和热值测定的标准方法和主要仪器的有关数据。

2 结果与分析

2.1 生物质热值和灰分含量测定标准及主要仪器

很多国家和国际组织对生物质热值和灰分含量的测定已制定相应的标准(表1和表2)。检索到的文献应用欧美国家的相关标准较多, 应用其他国家和国际标准组织发布的标准较少。

段菁春^[12]和杨涛等^[13]应用测定固体矿物燃料(包括煤和焦炭)的灰分含量标准来测定生物质灰分(表1), 但因为与煤炭相比, 生物质富含碱金属, 挥发分含量高, 灰分含量低, 使用煤炭灰分的标准方法(表1)测定生物质会对结果的准确性产生一定影响。范志林等^[14]选用8种不同的生物质分别应用

GB/T 212—2001《煤的工业分析方法》^[15] (适用范围为煤)和 ASTM E870-82《Standard Test Methods for Analysis of Wood Fuels》^[16] (适用范围为木质燃料)2种标准进行分析, ASTM E870-82^[16]测得的结果均高于GB/T 212—2001^[15]标准测得的结果,其差异是由于GB/T 212—2001《煤的工业分析方法》^[15]中灼烧温度更高,部分无机元素更易挥发,使得测定结果偏小。灰分含量测定主要使用的仪器是热重分析仪和马弗炉(表1)。高晓凤等^[17]比较这2种仪器测量结果的差异,主要差异来自热重分析仪升温速率和加热终温的不同,升温速率越慢,加热

终温越高,测得的灰分含量越低,在合适的升温速率和加热终温条件下,这两类仪器可以得出较为一致的结果。朗芳等^[18]比较终温和终温停留时间2个因素发现,终温越高则无机碱金属析出越多,灰分含量越低。在较低的温度下,终温停留时间越长会促使碱金属析出,灰分含量降低;升温至700℃左右,碱金属能够快速析出,终温停留时间延长对碱金属的析出量没有明显促进作用,所以灰分含量降低不显著。综上所述,影响灰分含量测定结果的主要因素是升温速率、终温和终温停留时间,与仪器的类型和型号无关。

表1 生物质灰分含量测定应用标准和主要应用仪器

Table 1 Standard and main instrument for determination of biomass ash content

| 国家或机构 Country or institution | 标准 Standard | 适用范围 Application range | 主要应用仪器及型号 Main instrument and model | 文献 Reference |
|---------------------------------|-------------------------|---------------------------|--|-----------------|
| ISO | ISO 1171-1976 | 固体矿物燃料 | 马弗炉 Vulcan TS | [19] |
| CEN | EN 14775:2009 | 固体矿物燃料 | 马弗炉 | [20] |
| | CEN EN 14775:2009 | 固体矿物燃料 | | [21] |
| | EN ISO 18122:2015 | 固体矿物燃料 | 马弗炉 | [22] |
| | EN ISO 18122:2015 | 固体矿物燃料 | 热重分析仪 | [23] |
| 中国 China | GB/T 36057-2018 | 林业生物质 | | |
| 美国 America | ASTM D5142 | 煤和焦炭 | 热重分析仪 TGA701 LECO | [24-25] |
| | ASTM D1102 | 木材和木制品 | | [26-27] |
| | ASTM D1102-84(2007) | 木材和木制品 | | [28] |
| | ASTM E1131 | 固体或液体 | 热重分析仪 TGAQ50 | [29] |
| 德国 Germany | ASTM E1755-01 | 固体生物质 | 马弗炉 SX2-4-10, KSW-12 | [24,30-31] |
| | DIN EN 14775:2009 | 固体生物燃料 | | [32] |
| | DIN EN 14775:2010-04 | 固体生物燃料 | | [33] |
| 意大利 Italy | UNI EN 14775 | 固体生物燃料 | 马弗炉 Lenton EF11/8B | [34] |
| 塞尔维亚 Serbia | SRPS ISO 1171:2014 | 固体生物燃料 | | [35] |
| 拉脱维亚 Latvia | LVS EN 14775 | 固体生物燃料 | | [36] |
| 波兰 Poland | PN-EN ISO 18123:2016-01 | 固体生物燃料 | 热重炉 TGA THERMOSTEP | [37] |
| 斯洛伐克 Slovakia | STN ISO 1171 (2003) | 固体生物燃料 | 马弗炉 | [38] |

注:ISO,国际标准组织; CEN, 欧洲标准化委员会。下同。

Note: ISO, International Organization for Standardization; CEN, European Committee for Standardization. The same below.

测定热值使用的主要仪器都是量热计,生产家和型号不相同(表2),应用标准也不尽相同。薛俊海^[39]比较了ISO 1928-2009《Solid mineral

fuels—Determination of gross calorific value by the bomb calorimetric method and calculation of net calorific value》^[40]、ASTM D5865-10a《Standard

Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke》^[41]和 GB/T 213—2008《煤的发热量测定方法》^[42]3个测定热值的标准,分析测定高位发热量的计算原理、硫酸校正热和硝酸形成热计算中参数取值的差异,认为不同标准对高位热值的影响仅为几焦耳,而生物质样品的热值都在 10 MJ/kg 以上。

董益名等^[43]除比较了计算公式外,还从试验方法和比较的基准等分析了 GB/T 213—2008^[42]和 ASTM D5865-13^[44]这2种热值标准,结果表明,在相同的基准下,2种标准测得的结果差异很小。因此,不同标准测得热值结果的差异带来的误差可以忽略不计。

表2 生物质高位热值测定应用标准和主要应用仪器

Table 2 Standard and main instrument for determination of biomass higher calorific value

| 国家或机构 Country or institution | 应用标准 Standard applied | 适用范围 Application range | 主要应用仪器及型号 Main instrument and model | 文献 Reference |
|---------------------------------|--------------------------|---------------------------|--|-----------------|
| ISO | ISO 1928 (2009) | 固体矿物燃料 | 量热计 IKA C200 | [38] |
| | EN 14918:2010 | 固体生物燃料 | | [23] |
| CEN | CEN 14918 (2005) | 固体生物燃料 | | [28] |
| | CEN EN 14918:2009 | 固体生物燃料 | | [21] |
| 中国 China | GB/T 213—2008 | 固体矿物燃料和水泥浆 | 量热计 IKA C2000 | [45] |
| | GB/T 30727-2014 | 固体生物燃料 | | |
| 印度 India | IS-1350-1966 | 煤和焦炭 | 数字量热计 RSB | [46] |
| | ASTM D5865 | 煤和焦炭 | 量热计 IKA C200 | [29] |
| | ASTM D5865-13 | 煤和焦炭 | 量热计 IKA C200 | [44] |
| 美国 America | ASTM E711 | 固体垃圾衍生燃料 | 量热计 Parr 1351 | [25] |
| | ASTM E711 | 固体垃圾衍生燃料 | 量热计 IKA C2000 | [26] |
| | ASTM E711 | 固体垃圾衍生燃料 | 量热计 Parr 6300 | [31] |
| 英国 Britain | BS-1016, part 5 1967 | 煤和焦炭 | 数字量热计 RSB | [46] |
| | IP-12/63T | 液体燃料 | 数字量热计 RSB | [46] |
| 西班牙 Spain | UNE 164001 EX | 固体生物燃料 | 量热计 IKA C200 | [19] |
| | UNE-EN 14918:2008 | 固体生物燃料 | 自动量热计 LECO AC500 | [20,22] |
| 德国 Germany | DIN 51900 | 固体和液体燃料 | 量热计 IKA C4000 | [47] |
| | DIN EN 14918:2009 | 固体生物燃料 | | [32] |
| | DIN EN 14918:2014-08 | 固体生物燃料 | | [33] |
| 意大利 Italy | UNI EN ISO 18125 | 固体生物燃料 | 恒温量热计 Anton Parr | [34] |
| 塞尔维亚 Serbia | SRPS ISO 1928: 2015 | 固体矿物燃料 | | [35] |
| 拉脱维亚 Latvia | LVS EN 14918 | 固体生物燃料 | 量热计 IKA C200 | [36] |

2.2 不同类型生物质灰分含量和热值的差异

由表3可知,通过对380个样本分析,木本植物与草本植物的灰分含量差异显著。草本植物的平均灰分含量为7.96%~9.19%,木本植物的平均灰分含量为2.26%~3.37%,其差异比例高达2~3倍。

草本植物中,单子叶植物的灰分含量的变化为2.67%~23.70%,高于双子叶植物(2.93%~20.15%);而在单子叶植物中,C₄植物的灰分含量(9.19%)又高于C₃植物(8.78%)。木本植物中,阔叶植物的平均灰分含量为2.65%~3.37%,高于针叶植物

(2.26%);阔叶植物中常绿植物的灰分含量的平均值为3.37%,高于落叶植物的灰分含量平均值(2.65%)。

不同植物生物质类型的热值差异较小,草本植物的平均热值为17.45 MJ/kg,而木本植物的平均

热值为19.61 MJ/kg(表3)。在草本植物中,单子叶植物的热值变化为10.49~20.68 MJ/kg,高于双子叶植物(13.70~19.45 MJ/kg);在木本植物中,阔叶植物的平均热值为18.69~19.44 MJ/kg,低于针叶植物(20.69 MJ/kg)。

表3 不同类型生物质的灰分含量和高位热值

Table 3 Ash content and higher calorific value of different types of biomass

| 生物质类型 Type of biomass | | | 样本量 Sample size | 灰分含量/% Ash content | | | 高位热值/(MJ/kg) Higher calorific value | | |
|-----------------------------|-----|-------------------|--------------------|--------------------|------|-------|--|-------|-------|
| | | | | 平均 | 最小 | 最大 | 平均 | 最小 | 最大 |
| 草本植物 Herbaceous plant | 单子叶 | C ₃ 植物 | 63 | 8.78 | 3.46 | 23.70 | 17.89 | 10.49 | 20.68 |
| | | C ₄ 植物 | 9 | 9.19 | 2.67 | 15.40 | 16.85 | 15.48 | 19.60 |
| | 双子叶 | C ₃ 植物 | 43 | 7.96 | 2.93 | 20.15 | 17.62 | 13.70 | 19.45 |
| 木本植物 Woody plant | 阔叶 | 常绿植物 | 164 | 3.37 | 0.14 | 27.70 | 18.69 | 13.70 | 24.40 |
| | | 落叶植物 | 63 | 2.65 | 0.37 | 9.13 | 19.44 | 16.20 | 23.50 |
| | 针叶 | 常绿植物 | 38 | 2.26 | 0.16 | 10.40 | 20.69 | 16.80 | 28.41 |

注:数据的文献来源为[8]、[19-38]和[44-63]。

Note: Literature number of data was [8], [19-38] and [44-63].

2.3 生物质热值与化学元素、工业组分的相关性

由表4可知,多数种类的生物质热值与灰分含量呈负相关性,其相关系数(r)的绝对值在0.504~0.948,变化范围较大,但总的来说,草本植物高位热值与灰分含量 r 的绝对值(0.567~0.918)显著高于

木本植物 r 的绝对值(0.425~0.504),本研究所收集文献中的115份草本生物质的 r 为-0.567。木本植物中的木质生物质的原料的高位热值与灰分含量呈负相关, r 为-0.425,而湿地松、木麻黄等原料呈正相关, r 可达0.504。本研究采集的265份木本

表4 生物质高位热值和灰分含量的相关性

Table 4 Correlation between higher calorific value and ash content of biomass

| 生物质类型 Type of biomass | 样品类型 Type of sample | 样本量 Sample size | 相关系数 Correlation coefficient | 文献 Reference |
|---------------------------------|--------------------------------|--------------------|---------------------------------|-----------------|
| 草本植物样品 Herbaceous plant | 油菜秸、小麦秸、水稻秸、玉米秸 | 172 | -0.918 | [45] |
| | 小麦秸 | 40 | -0.590 | [31] |
| | 水稻秸、小麦秸、玉米秸、油菜秸、棉花秸 | 200 | -0.630 | [64] |
| | 各种草本生物质 | 115 | -0.567 | 本研究 |
| 木本植物样品 Woody plant | 木质生物质 | 43 | -0.425 | [65] |
| | 厚荚相思、湿地松、木麻黄 | 15 | 0.504 | [66] |
| | 各种木本生物质 | 265 | 0.136 | 本研究 |
| 草本与木本混合 植物样品 Hybrid plant | 松木、杉木、棉花秸 | 52 | -0.480 | [67] |
| | 毛白杨、白蜡、刺槐、金银木、柽柳、苜蓿、大米草、狐米草、碱蓬 | 25 | -0.948 | [68] |
| | 各种混合生物质原料 | 380 | -0.416 | 本研究 |

植物的高位热值和灰分含量的相关性较弱, r 仅为 0.136。另外, 草本和木本植物混合样品的高位热值和灰分含量也呈负相关性, r 绝对值变化为 0.480~0.948, 而本研究采集的 380 个混合植物样品的 r 为 -0.416。

由表 5 可知, 生物质高位热值和其组成化学元素(碳、氢、氮、硫、氧)的含量存在多元函数相关性, 其 R^2 变化为 0.936 7~0.973 7; 生物质高位热值和

工业组分中的挥发分、固定碳、灰分含量也存在多元函数的相关性, 其 R^2 的变化为 0.812 0~0.971 4, 而 Huang 等^[69] 也表明水稻秸和小麦秸混合生物质原料的高位热值和灰分含量也可呈线性一元函数关系, 其 R^2 可达 0.880 0。总体而言, 由于热值测定的是有机物在燃烧过程中化学键断裂释放的能量, 与化学元素含量的相关性相比, 生物质高位热值与挥发分、灰分含量间的相关性变化范围更广, 稳定性更差。

表 5 生物质高位热值和组成化学元素以及挥发分、固定碳、灰分含量的函数关系及相关性

Table 5 Functional relationship and correlation between higher calorific value of biomass and its chemical elements, volatile matter, fixed carbon and ash content

| 项目 Item | 组成 Composition | 函数关系(公式个数) Functional relationship (Formula number) | 样本量 Sample size | 决定系数 R^2 | 文献 Reference |
|----------------------------------|-------------------|---|--------------------|------------------|-----------------|
| 化学元素 Chemical element | 碳、氢、氮、硫、氧 | 五元一次方程(1) | 39 | 0.944 1 | [70] |
| | 碳、氢、氮、氧 | 四元一次方程(1) | 39 | 0.944 0 | [70] |
| | 碳、氢、氮 | 三元一次方程(1) | 39 | 0.943 4 | [70] |
| | 碳、氢 | 二元一次方程(1) | 39 | 0.936 7 | [70] |
| | 碳、氢、氮 | 三元二次方程(1) | 80 | 0.943 0 | [71] |
| | 碳、氢 | 二元一次方程(1) | 44 | 0.973 7 | [72] |
| 工业组分 Industrial components | 挥发分、固定碳、灰分 | 三元一次方程(2) | 27 | 0.827 0, 0.837 0 | [73] |
| | 挥发分、固定碳 | 二元一次方程(2) | 27 | 0.826 0, 0.812 0 | [73] |
| | 固定碳、灰分 | 二元一次方程(2) | 27 | 0.827 0, 0.832 0 | [73] |
| | 挥发分、灰分 | 二元一次方程(2) | 27 | 0.827 0, 0.823 0 | [73] |
| | 挥发分、固定碳 | 二元一次方程(1) | 44 | 0.971 4 | [72] |
| | 灰分 | 一元一次方程(1) | 222 | 0.880 0 | [69] |

2.4 近红外光谱技术测定生物质水分、灰分含量和热值结果的分析

由表 6 可知, 首先, 生物质近红外建模应用的样品细度可分为 1.0 和 50.0 mm, 其中细度在 1.0 mm 及以下的样品水分含量模型的校正集决定系数 (R_c^2) 为 0.54~0.86, 校正集均方根误差 (RMSEC) 和验证集均方根误差 (RMSEP) 的变化分别为 0.30~0.80 和 0.29~0.99; 50.0 mm 样品水分含量模型的 R_c^2 为 0.84~0.94, 而校正集均方根误差 (RMSEC) 的变化为 0.38~1.96, 验证集均方根误差 (RMSEP) 为 0.44~0.70; 不同细度样品的灰分模型的 R_c^2 为 0.80~0.99, RMSEC 为 0.28~0.71, RMSEP 为 0.43~1.03; 不同细度样品的热值模型的 R_c^2 为 0.82~0.96, RMSEC 为 0.14~0.29,

RMSEP 为 0.17~0.33。根据模型拟合性评价标准^[74], 决定系数越接近 1、均方根误差越小, 拟合性越好, 说明这 2 种样品细度对模型的构建无差异。其次, 样本量和算法对模型的拟合度也有较大影响。水分含量模型共 7 个, 其中明确校正集的样本 >100 的有 4 个; 灰分含量模型共 8 个, 其中明确校正集的样本 >100 的有 4 个; 高位热值模型共 5 个, 明确校正集的样本 >100 的有 3 个; 其余共 9 个模型样本量较少或没有明确样本量, 见表 6。若校正集样本量小于因子数的 6 倍, 模型的稳健性还有待验证。第三, 所建模型的拟合效果较好、预测偏差较小, 小于参考方法^[11, 75-76]给出的重复性界限。因子数是模型稳定与否很重要的判断标准之一, 综合这 20 个模型, 因子数保持在 8~12 的有 7 个, 说明模型较

表6 生物质近红外光谱的水分、灰含量和高位热值建模和验证参数

Table 6 Modeling and validation parameters of moisture, ash and high calorific value of biomass near infrared spectroscopy

| 指标 Index | 样品 Sample | 样品细度/ mm Fineness | 样本量/个 Sample size | | 含量范围 Content range | 校正方法 Modeling method | 因子数 Number of factors | 模型验证 Model validation | | | 文献 Refer- ence | | |
|--------------------------------------|---------------|-------------------------|----------------------|---------|--------------------------|----------------------------|--------------------------------|-----------------------|-------|---------|----------------------|-------|------|
| | | | 总数 | 校正 集 | | | | R^2_c | RMSEC | R^2_v | | RMSEP | |
| 水分 Moisture | 稻秸、麦秸、玉米秸、油菜秸 | 0.7 | 199 | 142 | 47 | 2.72%~8.24% | PLSR | 10 | 0.86 | 0.42 | 0.22 | 0.89 | [45] |
| | 稻秸、麦秸 | 50.0 | 202 | | | 5.13%~20.44% | MPLS | 10 | 0.94 | 0.47 | 0.91 | 0.70 | [77] |
| 灰分 Ash | 玉米秸、麦秸 | 50.0 | 295 | 215 | 70 | 2.48%~7.14% | PLSR | 8 | 0.84 | 0.38 | 0.75 | 0.44 | [78] |
| | 稻秸、麦秸、玉米秸、油菜秸 | 0.7 | 188 | 169 | 17 | 2.72%~8.24% | PLSR | 5 | 0.90 | 1.96 | 0.47 | 0.99 | [79] |
| 森林砍伐废弃物 松树 | 森林砍伐废弃物 | 50.0 | 83 | 83 | | 31.91%~61.53% | PLSR | 5 | 0.90 | 1.96 | | | [23] |
| | 松树 | 1.0 | 273 | 181 | 92 | 6.30%~9.56% | MPLS | 6 | 0.86 | 0.30 | 0.82 | 0.29 | [80] |
| 高位热值 Higher calorific value | 稻秸、麦秸、玉米秸、油菜秸 | 0.7 | 199 | 137 | 46 | 3.57%~16.97% | PLSR | 10 | 0.97 | 0.59 | 0.97 | 0.57 | [45] |
| | 稻秸、麦秸 | 50.0 | 202 | | | 5.58%~21.33% | PLSR | 16 | 0.99 | 0.28 | 0.98 | 0.54 | [77] |
| 森林砍伐废弃物 麦秸 | 玉米秸、麦秸 | 50.0 | 295 | 222 | 70 | 3.77%~14.46% | PLSR | 12 | 0.92 | 0.62 | 0.86 | 0.80 | [78] |
| | 稻秸、麦秸、玉米秸、油菜秸 | 0.7 | 188 | 169 | 18 | 3.57%~16.97% | PLSR | 5 | 0.95 | 0.71 | 0.69 | 1.03 | [79] |
| 松树 | 松木、杉木、棉花秸 | 0.9 | 52 | 52 | | 0.10%~12.66% | PLSR | 5 | 0.98 | 0.31 | | | [67] |
| | 森林砍伐废弃物 | 50.0 | 37 | 37 | | 0.33%~3.27% | PLSR | 5 | 0.80 | 0.39 | | | [23] |
| 松树 | 麦秸 | 0.9 | 109 | 73 | 36 | | PLSR | 9 | 0.92 | 0.55 | 0.91 | 0.63 | [81] |
| | 松树 | 1.0 | 269 | 180 | 89 | 0.12%~4.85% | MPLS | 6 | 0.87 | 0.48 | 0.81 | 0.43 | [80] |
| 稻秸、麦秸、玉米秸、油菜秸 | 稻秸、麦秸、玉米秸、油菜秸 | 0.7 | 199 | 133 | 45 | 14.57~17.85 MJ/kg | PLSR | 9 | 0.96 | 0.14 | 0.93 | 0.17 | [45] |
| | 稻秸、麦秸、玉米秸、油菜秸 | 0.7 | 188 | 168 | 18 | 14.57~17.85 MJ/kg | PLSR | 7 | 0.82 | 0.29 | 0.82 | 0.33 | [79] |
| 森林砍伐废弃物 麦秸 | 森林砍伐废弃物 | 50.0 | 20 | 20 | | 19.66~21.72 MJ/kg | PLSR | 7 | 0.92 | 0.14 | | | [23] |
| | 麦秸 | 0.9 | 109 | 73 | 36 | | PLSR | 7 | 0.87 | 0.21 | 0.88 | 0.20 | [81] |
| 松树 | 松树 | 1.0 | 273 | 181 | 92 | 17.87~21.42 MJ/kg | MPLS | 6 | 0.83 | 0.27 | 0.89 | 0.25 | [80] |

注： R^2_c ，校正集决定系数； R^2_v ，验证集决定系数；RMSEC，校正集均方根误差；RMSEP，验证集均方根误差；PLSR，偏最小二乘回归；MPLS，改进的偏最小二乘回归。

Note: R^2_c , determination coefficient of calibration set; R^2_v , determination coefficient of validation set; RMSEC, root mean square error of calibration set; RMSEP, root mean square error of validation set; PLSR, partial least square regression; MPLS, modified partial least square regression.

稳定。决定系数 R^2 和均方根误差 (RMSE) 是评价模型的拟合效果和预测能力的重要标准^[74], 水分评价模型的 $R_c^2 \geq 0.8$, RMSEC 和 RMSEP 均 $< 1\%$, 说明模型的拟合性较好; 灰分模型中, 有一个模型的 R_c^2 为 0.80 ^[23] 较低, 其他模型的 R_c^2 都 > 0.92 , RMSEC 和 RMSEP 均 $< 1\%$, 说明模型拟合性也很好; 高位热值模型的 R_c^2 和 R_v^2 均 ≥ 0.82 , RMSEC < 0.30 , RMSEP 最大为 0.33 , 可见拟合性也较好 (表 6)。

3 讨论

本研究结果表明木本植物与草本植物的灰分含量差异显著, 草本植物比木本植物的灰分含量高 $2\sim 3$ 倍, 这与 Tao 等^[82] 的结论较为一致, 这是由于木本植物是多年生植物所造成的。同时, Tao 等^[82] 研究发现 C_4 植物比 C_3 植物的灰分含量低, 这与本研究结果不一致, 可能是由于实际所测定的样品不同, 或是这 2 种植物灰分含量差异小而没有稳定的变化规律, 需要进一步研究验证。

草本植物的平均热值为 $16.85\sim 17.89$ MJ/kg, 略低于木本植物 ($18.69\sim 20.69$ MJ/kg), 这是因为木本植物中的碳和氢含量更高^[82], 而碳、氢元素含量与热值呈正相关性^[66]。其中, 草本植物的单子叶植物热值 ($10.49\sim 20.68$ MJ/kg) 的变化大于双子叶植物 ($13.70\sim 19.45$ MJ/kg); 而在木本植物中, 阔叶植物的平均热值 (19.07 MJ/kg) 低于针叶植物 (20.69 MJ/kg)。从已发表的文献中获得数据, 不同类型的植物样本量不同, 对样本量较小的生物质种类所得结果的准确性还需要更多试验验证。

李永华^[75] 用 13 种生物质样品 (样本量为 $5\sim 62$ 个) 建立低位热值与灰分和水分含量的二元回归模型, 其中玉米秸、玉米芯、小麦秸、花生壳、木块、锯末刨花、压块和家具面皮共 8 个模型的决定系数 (R^2) 都为 1.0000 。决定系数表示可由自变量解释的变异部分占因变量总变异的比, 其取值为 $0\sim 1$, 越接近 1 说明自变量解释的变异比例越高, 当决定系数为 1.0000 时, 说明自变量解释了全部的变异^[76]。热值除了与灰分和水分含量相关外, 还与化学元素、工业组分等其他因素相关, 并且测定各组分值会随试验条件不同而有差异, 所以仅靠水分、灰分与热值的相关性强弱规律不可能解释所有的变异。再者, 水分含量与热值的相关性通过热值的定义已表达清楚, 即高位热值扣除水的汽化热为低位热值^[11], 因此, 没有必要分析热值和水分含量的相关性。

受植物种类不同和季节变化因素的影响, 同种植物的生物质热值也会随地理位置变化呈现不一致的规律。油松各器官热值随着种植地区的海拔升高而升高, 而锐齿栎热值随着种植地区的海拔升高而降低^[83]。秋茄叶热值在春夏季随种植地区纬度的提高而下降, 秋季变化不明显, 但在冬季热值则随生长地区的纬度提高有上升的趋势^[84]。

对于大量样本检测时不管是用仪器测量, 还是建立与其他指标间的函数关系, 这都是一项耗时且成本高的工作。生物质主要由有机物构成, 含有大量的含氢基团, 适宜于应用近红外光谱技术扫描样品获取光谱, 利用化学计量学方法构建水分、灰分含量和热值的光谱模型以实现快速的检测。建模时应用偏最小二乘回归 (PLSR) 和改进偏最小二乘回归 (MPLS) 方法建立线性模型^[74], 尚未见应用支持向量机和机器学习等非线性方法的研究报道。张长水^[85] 在讨论维度对机器学习需要的样本量时, 以概率密度函数估计为例, 认为维数为 d 时需要 10^d 的样本量才能达到较好的效果, 因为近红外光谱建模的维数较高, 使用非线性方法需要足够的样本量才能避免过拟合, 因此, 主流算法还是应用 PLSR 和 MPLS 方法。需要说明的是, 灰分指标看似为无机成分, 实则是有机物燃烧后的剩余物, 而近红外光谱技术一般用于测定有机物含量, 也就是说在植物体中大部分的灰分成分会与有机物以各种方式结合在一起, 因此也能进行近红外光谱技术建模。

4 结论

1) 测定生物质样品灰分含量的主要仪器要为马弗炉和热重分析仪, 影响灰分含量测定结果的主要因素为升温速率、终温和终温停留时间, 与仪器的类型和型号无关。而不同标准会因其适用范围不同导致测量结果有差异, 而根据固体矿物燃料标准测定的灰分含量结果会显著低于按照生物质燃料标准。

2) 生物质样品热值测定的仪器均为热量计, 不同的标准对热值测定的影响无差异, 因此其误差可忽略不计。

3) 对不同生物质样品而言, 草本植物的生物质灰分含量为 $7.96\%\sim 9.19\%$, 高于木本植物的为 $2.26\%\sim 3.37\%$, 但其热值 (17.45 MJ/kg) 却低于木本植物 (19.61 MJ/kg), C_4 植物的灰分含量 (9.19%) 又高于 C_3 植物 (8.78%)。

4) 草本植物的高位热值与灰分含量的相关性高

于木本植物的相关性。草本植物生物质的灰分含量为 7.96%~9.19%，显著高于木本植物的 2.26%~3.37%，但其热值(16.85~17.89 MJ/kg)却低于木本植物(18.69~20.69 MJ/kg)。高位热值与化学元素(碳、氢、氮、硫和氧)含量的决定系数为 0.936 7~0.973 7，高于与灰分、挥发分和固定碳含量的决定系数 0.812 0~0.971 4，生物质高位热值与化学元素含量的稳定性更高。

5)对于生物质样品的水分、灰分含量和热值,应用近红外光谱技术以偏最小二乘回归(PLSR)和改进偏最小二乘回归(MPLS)方法建立线性模型,模型预测拟合度较好,预测偏差小于参考方法的重复性界限。2个样品细度(1.0和50.0 mm)对模型构建的拟合性无显著影响。

参考文献 References

[1] 雪晶, 侯丹, 王旻烜, 张佳, 张家仁. 世界生物质能产业与技术发展现状及趋势研究[J]. 石油科技论坛, 2020, 39(3): 25-35
Xue J, Hou D, Wang M X, Zhang J, Zhang J R. Research on current conditions and development trends of global biomass energy industry and technology[J]. *Petroleum Science and Technology Forum*, 2020, 39(3): 25-35 (in Chinese)

[2] 谢光辉, 王晓玉, 包维卿, 杨阳, 李蒙, 傅童成, 方艳茹, 周圣坤. 中国废弃生物质能源化利用碳减排潜力和管理政策[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2020
Xie G H, Wang X Y, Bao W Q, Yang Y, Li M, Fu T C, Fang Y R, Zhou S K. *Potential of Carbon Emission Reduction from Biowaste for Energy Conversions and Its Management Policy in China* [M]. Beijing: China Agricultural University Press, 2020 (in Chinese)

[3] 谢光辉, 方艳茹, 李嵩博, 李蒙, 杨阳, 傅童成, 包维卿. 废弃生物质的定义、分类及资源量研究述评[J]. 中国农业大学学报, 2019, 24(8): 1-9
Xie G H, Fang Y R, Li S B, Li M, Yang Y, Fu T C, Bao W Q. Review of the definition, classification and resource assessment of biowaste[J]. *Journal of China Agricultural University*, 2019, 24(8): 1-9 (in Chinese)

[4] 王美净, 高丽娟, 郭潇剑, 柴宝华, 惠煌. 生物质能发电行业现状及政策研究[J]. 电力勘测设计, 2021(4): 8-11
Wang M J, Gao L J, Guo X J, Chai B H, Hui H. Current situation and policy research of biomass power generation industry[J]. *Electric Power Survey & Design*, 2021(4): 8-11 (in Chinese)

[5] 金志民, 宋玉彩. 动力煤中水分和灰分对锅炉运行经济性影响比较[J]. 浙江电力, 2012, 31(6): 31-33, 76
Jin Z M, Song Y C. Comparison of economic influence of

moisture and ash content in steam coal on boiler operation[J]. *Zhejiang Electric Power*, 2012, 31(6): 31-33, 76 (in Chinese)

[6] 黄仕高. 生物质燃料特性对锅炉运行的影响[J]. 科技创新与应用, 2017(18): 125
Huang S G. Effects of biomass fuel characteristics on boiler operation[J]. *Technology Innovation and Application*, 2017(18): 125 (in Chinese)

[7] 岳华, 王晓霞, 高少娟. 生物质燃料对循环流化床锅炉的影响[J]. 农业工程技术(新能源产业), 2013(1): 13-15
Yue H, Wang X X, Gao S J. Effect of biomass fuel on circulating fluidized bed boiler[J]. *Agricultural Engineering Technology (New Energy Industry)*, 2013(1): 13-15 (in Chinese)

[8] 周群英, 陈少雄, 韩斐扬. 华南十种桉树的热值与灰分含量比较[J]. 广西植物, 2016, 36(7): 788-794
Zhou Q Y, Chen S X, Han F Y. Comparison of calorific values and ash contents of ten Eucalyptus species in south China[J]. *Guihaia*, 2016, 36(7): 788-794 (in Chinese)

[9] 余满江, 蒋昭琼, 熊昌国, 庾洪章, 易文裕. 四川省主要农作物秸秆理化特性[J]. 江苏农业科学, 2017, 45(13): 213-218
Yu M J, Jiang Z Q, Xiong C G, Tuo H Z, Yi W Y. Physicochemical characteristics of main crop straw in Sichuan Province[J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2017, 45(13): 213-218 (in Chinese)

[10] NB/T 34029—2015. 非粮生物质原料名词术语[S]. 北京: 中国农业出版社, 2016
NB/T 34029—2015. Terminology of non-food biomass feedstock[S]. Beijing: China Agricultural University Press, 2016 (in Chinese)

[11] GB/T 30727—2014. 固体生物质燃料发热量测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014
GB/T 30727—2014. Determination of calorific value for solid biofuels[S]. Beijing: Standards Press of China, 2014 (in Chinese)

[12] 段青春, 肖军, 王杰林, 庄新国. 生物质与煤共燃研究[J]. 电站系统工程, 2004, 20(1): 1-4
Duan J C, Xiao J, Wang J L, Zhuang X G. Research on co-firing of biomass and coal[J]. *Power System Engineering*, 2004, 20(1): 1-4 (in Chinese)

[13] 杨涛, 胡松, 向军, 孙路石, 付鹏, 陈巧巧. 生物质热能利用过程中碱/碱土金属特性及检测技术研究进展[J]. 生物质化学工程, 2008, 42(6): 49-54
Yang T, Hu S, Xiang J, Sun L S, Fu P, Chen Q Q. Review on characteristics and detection technology of the alkali / alkaline earth metal during biomass thermal utilization[J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2008, 42(6): 49-54 (in Chinese)

[14] 范志林, 张军, 林晓芬, 徐益谦. 关于生物质基本性质分析的问题[J]. 东南大学学报: 自然科学版, 2004, 34(3): 352-355
Fan Z L, Zhang J, Lin X F, Xu Y Q. Problems on analysis of

- basic property of biomass [J]. *Journal of Southeast University: Natural Science Edition*, 2004, 34(3): 352-355 (in Chinese)
- [15] GB/T 212—2001. 煤的工业分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004
- GB/T 212—2001. Proximate analysis of coal [S]. Beijing: Standards Press of China, 2004 (in Chinese)
- [16] ASTM E870-82. Standard Test Methods for Analysis of Wood Fuels[S]. United States: ASTM International, 2019
- [17] 高晓凤, 王丽红, 易维明, 李志合, 李永军, 李美莲. ASTM法和热重法测定生物质灰分的实验研究[J]. 太阳能学报, 2013, 34(12): 2084-2087
- Gao X F, Wang L H, Yi W M, Li Z H, Li Y J, Li M L. Experimental study of biomass ash content by ASTM standard and thermogravimetry analysis [J]. *Acta Energetica Sinica*, 2013, 34(12): 2084-2087 (in Chinese)
- [18] 郎芳, 马晓茜, 王晶晶. 秸秆灰特性的研究[J]. 可再生能源, 2007, 25(4): 25-28
- Lang F, Ma X X, Wang J J. Study on the ash characteristics of stalks[J]. *Renewable Energy Resources*, 2007, 25(4): 25-28 (in Chinese)
- [19] Martínez-Ángel J D, Villamizar-Gallardo R A, Ortíz-Rodríguez O O. Characterization and evaluation of cocoa (*Theobroma cacao* L) pod husk as a renewable energy source [J]. *Agrociencia*, 2015, 49(3): 329-345
- [20] Pérez-Arévalo J J, Velázquez-Martí B. Evaluation of pruning residues of *Ficus benjamina* as a primary biofuel material[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2018, 108: 217-223
- [21] Viana H, Vega-Nieva D J, Torres L O, Lousada J, Aranha J. Fuel characterization and biomass combustion properties of selected native woody shrub species from central Portugal and NW Spain[J]. *Fuel*, 2012, 102: 737-745
- [22] Pérez Arévalo J J, Velázquez Martí B. Characterization of teak pruning waste as an energy resource [J]. *Agroforestry Systems*, 2020, 94(1): 241-250
- [23] Skvaril J, Kyprianidis K, Avelin A, Odlare M, Dahlquist E. Fast determination of fuel properties in solid biofuel mixtures by near infrared spectroscopy [J]. *Energy Procedia*, 2017, 105: 1309-1317
- [24] Cavalaglio G, Cotana F, Nicolini A, Coccia V, Petrozzi A, Formica A, Bertini A. Characterization of various biomass feedstock suitable for small-scale energy plants as preliminary activity of biocheaper project [J]. *Sustainability*, [2021-08-30]. DOI: 10.3390/su12166678
- [25] Das K C, Singh K, Bibens B, Hilten R, Baker S A, Greene W D, Peterson J D. Pyrolysis characteristics of forest residues obtained from different harvesting methods [J]. *Applied Engineering in Agriculture*, 2011, 27(1): 107-113
- [26] Montero G, Coronado M A, Torres R, Jaramillo B E, García C, Stoytcheva M, Vázquez A M, León J A, Lambert A A, Valenzuela E. Higher heating value determination of wheat straw from Baja California, Mexico [J]. *Energy*, 2016, 109: 612-619
- [27] Bach Q V, Tran K Q, Skreiberg O. Accelerating wet torrefaction rate and ash removal by carbon dioxide addition [J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 140: 297-303
- [28] de Jesus Jr Eufraide H, Nakashima G T, Yamaji F M, Guerra S P S, Ballarin A W. Eucalyptus short-rotation coppice for solid fuel production [J]. *Industrial Crops and Products*, 2017, 108: 636-640
- [29] Alves J L F, da Silva J C G, Mumbach G D, Di Domenico M D, da Silva Filho V F, de Sena R F, Machado R A F, Marangoni C. Insights into the bioenergy potential of jackfruit wastes considering their physicochemical properties, bioenergy indicators, combustion behaviors, and emission characteristics[J]. *Renewable Energy*, 2020, 155: 1328-1338
- [30] Zinla D, Gbaha P, Koffi P M E, Koua B K. Characterization of rice, coffee and cocoa crops residues as fuel of thermal power plant in Côte d'Ivoire [J/OL]. *Fuel*, [2021-08-30]. DOI: org/10.1016/j.fuel.2020.119250
- [31] 牛文娟. 主要农作物秸秆组成成分和能源利用潜力[D]. 北京: 中国农业大学, 2015
- Niu W J. Physicochemical composition and energy potential of main crop straw and stalk [D]. Beijing: China Agricultural University, 2015 (in Chinese)
- [32] Präger F, Paczkowski S, Sailer G, Derkyi N S A, Pelz S. Biomass sources for a sustainable energy supply in Ghana - A case study for Sunyani [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 107: 413-424
- [33] Mendoza Martinez C L, Alves Rocha E P, de Cassia Oliveira Carneiro A, Borges Gomes F J, Ribas Batalha L A R, Vakkilainen E, Cardoso M. Characterization of residual biomasses from the coffee production chain and assessment the potential for energy purposes [J]. *Biomass & Bioenergy*, 2019, 120: 68-76
- [34] Pari L, Suardi A, Longo L, Carnevale M, Gallucci F. *Jatropha curcas*, L pruning residues for energy: Characteristics of an untapped by-product [J/OL]. *Energies*, [2021-08-31]. DOI: 10.3390/en11071622
- [35] Dragutinovic N, Nakomcic-Smaragdakis B, Djuric S, Djordjic D. Investigation of additives in combustion of wheat straw pellets in a small scale boiler [J/OL]. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, [2019-07-09]. DOI: org/10.1063/1.5088640
- [36] Muizniece I, Klavina K, Blumberga D. The impact of torrefaction on coniferous forest residue fuel [J]. *Energy Procedia*, 2016, 95: 319-323
- [37] Krzyżaniak M, Stolarski M J, Graban L, Lajszyner W, Kuriata T. Camelina and Crambe oil crops for bioeconomy: Straw utilisation for energy [J/OL]. *Energies*, [2020-03-22]. DOI: org/10.3390/en13061503
- [38] Majlingova A, Lieskovský M, Oravec M, Trenčiansky M,

- Vel'as R. Thermochemical properties of energy crop species planted in Slovakia[J]. *BioResources*, 2020, 16(1): 764-778
- [39] 薛俊海. 国际主要标准中煤的高位发热量计算原理的比较分析[J]. *煤质技术*, 2014 (1): 59-61, 64
- Xue J H. Analysis and comparison on calculation principle of gross calorific value in main international coal testing standards [J]. *Coal Quality Technology*, 2014 (1): 59-61, 64 (in Chinese)
- [40] ISO 1928-2009. Solid mineral fuels; Determination of gross calorific value by the bomb calorimetric method and calculation of net calorific value[S]. Geneva: ISO Copyright Office, 2009
- [41] ASTM D5865-10a. Standard test methods for gross calorific value of coal and coke[S]. United States: ASTM International, 2011
- [42] GB/T 213—2008. 煤的发热量测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008
- GB/T 213—2008. Determination of calorific value of coal[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008 (in Chinese)
- [43] 董益名, 吴建军, 夏毅, 黄锋, 丁苏东. 基于国内外不同标准的煤炭热值测定差异研究[J]. *水泥工程*, 2017(3): 15-18
- Dong Y M, Wu J J, Xia Y, Huang F, Ding S D. Research on the difference of coal calorific value determination based on different standards at home and abroad [J]. *Cement Engineering*, 2017(3): 15-18 (in Chinese)
- [44] Sohni S, Norulaini N A N, Hashim R, Khan S B, Fadhullah W, Mohd Omar A K. Physicochemical characterization of Malaysian crop and agro-industrial biomass residues as renewable energy resources [J]. *Industrial Crops and Products*, 2018, 111: 642-650
- [45] 程旭云. 生物质秸秆热化工特性的 NIRS 分析方法与热值模型构建[D]. 武汉: 华中农业大学, 2013
- Cheng X Y. NIRS analysis methods for thermal chemical engineering characteristics and building of calorific value models in straw biomass[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2013 (in Chinese)
- [46] Motghare K A, Rathod A P, Wasewar K L, Labhsetwar N K. Comparative study of different waste biomass for energy application[J]. *Waste Management*, 2016, 47: 40-45
- [47] Vıglasky J, Andrejčak I, Huska J, Suchomel J. Amaranth (*Amarantus* L) is a potential source of raw material for biofuels production[J]. *Agronomy Research*, 2009, 7(2): 865-873
- [48] González J F, González-García C M, Ramiro A, Gañán J, González J, Sabio E, Román S, Turegano J. Use of almond residues for domestic heating: Study of the combustion parameters in a mural boiler[J]. *Fuel Processing Technology*, 2005, 86(12-13), 1351-1368
- [49] Bach Q V, Tran K Q, Khalil R A, Skreiberg O. Wet torrefaction of forest residues[J]. *Energy Procedia*, 2014, 61: 1196-1199
- [50] Carmona R, Nuñez T, Alonso M F. Biomass yield and quality of an energy dedicated crop of poplar (*Populus* spp) clones in the Mediterranean zone of Chile[J]. *Biomass & Bioenergy*, 2015, 74: 96-102
- [51] Mandalika A, Bragg D, Schuler J, Baker D, Elder T, Groom L. Potential of natural-origin loblolly pine tree fractions as a bioenergy feedstock[J]. *Wood and Fiber Science*, 2019, 51 (1): 26-40
- [52] Haugen H H, Furuvik N C I, Moldestad B M. Characterization of biomass wood[C]// WIT Transactions on Ecology and the Environment, Energy Production and Management in the 21 st Century II: The Quest for Sustainable Energy. Southampton: WIT Press, 2016
- [53] 张启昌, 张英楠, 王峰洁, 孙国文, 颜科. 吉林省几种常见生物质颗粒燃料的性能[J]. *东北林业大学学报*, 2009, 37(11): 96-98, 102
- Zhang Q C, Zhang Y N, Wang F J, Sun G W, Yan K. Fuel performances of several common biomass pellets in Jilin Province[J]. *Journal of Northeast Forestry University*, 2009, 37(11): 96-98, 102 (in Chinese)
- [54] 姜文清, 周志宇, 秦彧, 邹丽娜, 颜淑云, 李晓忠, 田发益. 西藏牧草和作物秸秆热值研究[J]. *草业科学*, 2010, 27(7): 147-153
- Jiang W Q, Zhou Z Y, Qin Y, Zou L N, Yan S Y, Li X Z, Tian F Y. Study on caloric value of forages and crop straws in Tibetan Autonomous Region[J]. *Pratacultural Science*, 2010, 27(7): 147-153 (in Chinese)
- [55] 林狄显. 2个种源青钱柳幼树热值与养分元素比较[J]. *福建林业科技*, 2017, 44(3): 22-29
- Lin D X. Comparative study on the caloric value and nutrient elements between two *Cyclocarya paliurus* seedlings from different provenances in south Fujian hilly land[J]. *Journal of Fujian Forestry Science and Technology*, 2017, 44(3): 22-29 (in Chinese)
- [56] 韩斐扬, 陈少雄, 周群英. 5种桉树热值影响因素研究[J]. *低碳世界*, 2017, 17: 286-287
- Han F Y, Chen S X, Zhou Y Q. Study on influencing factors of calorific value of five eucalyptus species[J]. *Low Carbon World*, 2017(17): 286-287 (in Chinese)
- [57] 韩斐扬, 周群英, 陈少雄. 雷州半岛桉树能源林品种选择与评价[J]. *西北林学院学报*, 2013, 28(1): 77-81
- Han F Y, Zhou Q Y, Chen S X. Species selection and evaluation of eucalyptus energy forest in Leizhou peninsula[J]. *Journal of Northwest Forestry University*, 2013, 28(1): 77-81, 85 (in Chinese)
- [58] 许宇星, 陈少雄. 一年生高密度初植桉树能源林生物量及热值研究[J]. *热带作物学报*, 2012, 33(11): 2079-2084
- Xu Y X, Chen S X. Biomass and calorific value of one year-old eucalyptus with various high densities[J]. *Chinese Journal of Tropical Crops*, 2012, 33(11): 2079-2084 (in Chinese)
- [59] 许宇星, 陈少雄. 林分密度对桉树幼龄能源林的影响[J]. *桉树科技*, 2012, 29(1): 31-36
- Xu Y X, Chen S X. Effects of different stand densities on

- young eucalyptus energy forest [J]. *Eucalypt Science & Technology*, 2012, 29(1): 31-36 (in Chinese)
- [60] 韩斐扬, 周群英, 陈少雄, 陈文平, 李天会, 吴志华, 简明. 2种桉树不同林龄生物量与能量的研究[J]. 林业科学研究, 2010, 23(5): 690-696
- Han F Y, Zhou Q Y, Chen S X, Chen W P, Li T H, Wu Z H, Jian M. Study on biomass and energy of two different-aged Eucalyptus stands[J]. *Forest Research*, 2010, 23(5): 690-696 (in Chinese)
- [61] 韩斐扬, 周群英, 陈少雄. 雷州半岛桉树生物质能源林生长的密度效应研究[J]. 热带亚热带植物学报, 2010, 18(4): 350-356
- Han F Y, Zhou Q Y, Chen S X. Effects of density on growth of eucalypt bio-energy plantations in Leizhou Peninsula[J]. *Journal of Tropical and Subtropical Botany*, 2010, 18(4): 350-356 (in Chinese)
- [62] 韩斐扬, 周群英, 陈少雄, 肖敏, 梁金喜. 不同林龄史密松桉树能源林现存量与能量研究[J]. 热带作物学报, 2010, 31(2): 298-303
- Han F Y, Zhou Q Y, Chen S X, Xiao M, Liang J X. Standing crop and energy of *Eucalyptus smithii* energy plantation at different ages[J]. *Chinese Journal of Tropical Crops*, 2010, 31(2): 298-303 (in Chinese)
- [63] 旷远文, 温达志, 周国逸, 张德强, 曹裕松. 大气污染胁迫下9种植物幼苗叶片热值、C/N和灰分含量比较[J]. 热带亚热带植物学报, 2005, 13(2): 117-122
- Kuang Y W, Wen D Z, Zhou G Y, Zhang D Q, Cao Y S. Comparison of caloric value, C/N ratio and ash content in the leaves of seedlings of nine species under air pollution stress[J]. *Journal of Tropical and Subtropical Botany*, 2005, 13(2): 117-122 (in Chinese)
- [64] Xiong X Q, Qian S P, Sheng K C, He Y, Fang L, Wu Z H. Predicting gross calorific value of agricultural feedstock based on proximate/ultimate analysis and visible-near infrared spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(5): 1622-1627 (in Chinese)
- [65] 汤焯, 付殿峥, 付正辉, 张宏亮, 李薇. 木质生物质理化性质指标预测模型建立及应用[J]. 电力建设, 2013, 34(9): 71-75
- Tang Y, Fu D Z, Fu Z H, Zhang H L, Li W. Prediction model development and application for physical and chemical properties indices of woody biomass [J]. *Electric Power Construction*, 2013, 34(9): 71-75 (in Chinese)
- [66] 朱美琴, 叶功富, 游水生, 尤龙辉, 白永会, 高伟. 滨海沙地主要造林树种的热值和营养元素及其相关性[J]. 浙江农林大学学报, 2012, 29(6): 829-834
- Zhu M Q, Ye G F, You S S, You L H, Bai Y H, Gao W. Caloric values and correlations of nutrient elements in three forestation species of a coastal sandy land [J]. *Journal of Zhejiang A & F University*, 2012, 29(6): 829-834 (in Chinese)
- [67] 路文江. 基于光谱分析技术的农林生物质能源品质的快速检测研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2014
- Lu W J. Rapid determination of agricultural and forestry biomass energy quality based on spectroscopic analysis[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2014 (in Chinese)
- [68] 徐永荣, 张万均, 冯宗炜, 张金龙. 天津滨海盐渍土上几种植物的热值和元素含量及其相关性[J]. 生态学报, 2003, 23(3): 450-455
- Xu Y R, Zhang W J, Feng Z W, Zhang J L. Caloric values, elemental contents and correlations between them of some plants on sea-beach salinity soil in Tianjin, China [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2003, 23(3): 450-455 (in Chinese)
- [69] Huang C J, Han L J, Liu X, Yang Z L. Models predicting calorific value of straw from the ash content[J]. *International Journal of Green Energy*, 2008, 5(6): 533-539
- [70] Ozyuguran A, Akturk A, Yaman S. Optimal use of condensed parameters of ultimate analysis to predict the calorific value of biomass[J]. *Fuel*, 2018, 214: 640-646
- [71] Friedl A, Padouvas E, Rotter H, Varmuza, K. Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 544(1-2): 191-198
- [72] Yin C Y. Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses[J]. *Fuel*, 2011, 90(3): 1128-1132
- [73] Özyuguran A, Yaman S. Prediction of calorific value of biomass from proximate analysis[J]. *Energy Procedia*, 2017, 107: 130-136
- [74] 严衍禄. 近红外光谱分析基础与应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005
- Yan Y L. *Fundamentals and Applications of Near Infrared Spectroscopy*[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2005 (in Chinese)
- [75] 李永华. 生物质的低位热值与水分、灰分的关系研究[J]. 工业锅炉, 2015(1): 31-33, 41
- Li Y H. Study on the relationship between biomass net calorific value and moisture, ash content [J]. *Industrial Boilers*, 2015(1): 31-33, 41 (in Chinese)
- [76] 张敏静, 刘雅娜, 薛志群. 一元线性回归方程有关检验问题的研究[J]. 价值工程, 2012, 31(2): 1-2
- Zhang M J, Liu Y N, Xue Z Q. Linear regression equation study of relevant inspection question[J]. *Value Engineering*, 2012, 31(2): 1-2 (in Chinese)
- [77] 李传友, 郝东生, 杨立国, 熊波, 郭建业, 张莉, 高娇. 水稻小麦秸秆成分近红外光谱快速分析研究[J]. 中国农学通报, 2014, 30(20): 133-140
- Li C Y, Hao D S, Yang L G, Xiong B, Guo J Y, Zhang L, Gao J. Rapid analysis of rice and wheat straw components by near-infrared spectroscopy[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2014, 30(20): 133-140 (in Chinese)
- [78] 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

- Xue J J. Study on rapid analysis of characteristics of raw material, process and solid product of pyrolysis of corn and wheat straw using NIRS [D]. Beijing: China Agricultural University, 2016 (in Chinese)
- [79] 李晓金. 基于反射和透射光谱的秸秆热化工特性快速检测[D]. 武汉: 华中农业大学, 2015
- Li X J. Rapid detection of thermal chemical engineering characteristics of straw based on reflection and transmission spectroscopy[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2015 (in Chinese)
- [80] Saha U K, Sonon L, Kane M. Prediction of calorific values, moisture, ash, carbon, nitrogen, and sulfur content of pine tree biomass using near infrared spectroscopy[J]. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 2017, 25(4): 242-255
- [81] Niu W J, Huang G Q, Liu X, Chen L J, Han L J. Chemical composition and calorific value prediction of wheat straw at different maturity stages using near-infrared reflectance spectroscopy[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(12): 7474-7482
- [82] Tao G C, Lestander T A, Geladi P, Xiong S J. Biomass properties in association with plant species and assortments II; A synthesis based on literature data of energy properties[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16(5): 3481-3506
- [83] 李晶晶, 党坤良, 唐朋辉. 不同海拔梯度油松和锐齿栎群落能量分布特征[J]. *生态学杂志*, 2013, 32(10): 2647-2653
- Li J J, Dang K L, Tang P H. Characteristics Of energy distribution of *Pinus tabulaeformis* and *Quercus aliena* var *acuteserrata* communities along an altitudinal gradient [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2013, 32(10): 2647-2653 (in Chinese)
- [84] 林光辉, 林鹏. 红树植物秋茄热值及其变化的研究[J]. *生态学报*, 1991, 11(1): 44-48
- Lin G H, Lin P. The change of caloric values of a mangrove species, *Kandelia candel* in China[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 1991, 11(1): 44-48 (in Chinese)
- [85] 张长水. 机器学习面临的挑战[J]. *中国科学: 信息科学*, 2013, 43(12): 1612-1623
- Zhang C S. Challenges in machine learning [J]. *Scientia Sinica: Informationis*, 2013, 43(12): 1612-1623 (in Chinese)

责任编辑: 吕晓梅