

煤中全水分及灰分的近红外测试方法研究

员 文 娥

(山西焦煤西山煤电集团有限公司 屯兰矿选煤厂,山西 古交 030206)

摘 要:为了快速、无损检测煤质中的全水分和灰分,采集了120个精煤样品的近红外漫反射光谱,对微分光谱进行分析,利用偏最小二乘回归(PLSR)算法结合不同光谱预处理方法建立基于马氏距离剔除异常样品后的定量数学模型,分析预测值与真实值的相关性,并对最优预处理下的模型残差进行讨论。结果表明:经过多元散射校正处理后建立的全水分模型效果最优,相关系数达到0.982 12,校正集均方根误差为0.013,预测集均方根误差为0.017。经过5点平滑预处理后建立的灰分模型效果最佳,相关系数达到0.947 47,校正集均方根误差为0.058,预测集均方根误差为0.052,2项指标的残差波动均匀,模型的稳定性和预测能力较强。

关键词:近红外光谱;光谱预处理;无损检测;全水分;灰分

中图分类号:TQ533.4

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2016)03-0026-04

Near infrared test method of total moisture and ash in coal

YUAN Wene

(Tunlan Coal Preparation Plant, Xishan Coal Electricity Group Co., Ltd., Gujiao 030206, China)

Abstract: In order to detect total moisture and ash of coal quickly and with lossless, 120 near-infrared diffuse reflection spectra were collected from 120 clean coal samples. Differential spectra were analyzed. Based on markov distance to eliminate abnormal samples, a mathematical model of quantitative was established combining partial least squares regression (PLSR) and different spectral preprocessing methods. The correlation between predicted values and actual values was analyzed. The residual error under the best pretreatment model was analyzed. The results indicated that modeling of moisture through multiple scattering correction (MSC) had better effects, the correlation coefficient was 0.982 12, the root mean square error of calibration (RMSEC) and root mean square error of prediction (RMSEP) were 0.013 and 0.017. The modeling of ash through 5 points smooth had a better result, the correlation coefficient was 0.947 47, the root mean square error of calibration (RMSEC) and root mean square error of prediction (RMSEP) were 0.058 and 0.052, the residual error of two indicators waved in uniform, and the model had better stability and predictive ability.

Key words: near-infrared spectroscopy; spectral preprocessing; nondestructive detection; total moisture; ash

0 引 言

煤中水分和灰分是煤质内部成分的重要指标,也是煤炭计价的重要环节。水分直接影响着煤炭使用,水分越多,煤中无用成分越多,发热量越低,对煤炭的加工利用、贸易和存储运输都有很大影响。灰分能够降低煤炭质量。目前,煤矿和煤质检验中心对煤中水分的主要测定方法是X射线法^[1],对灰分主要采用缓慢灰化法,但这些方法均存在检测速度慢、分析周期长等缺陷^[2-3],因此,快速、无损地检测

煤质内部成分以达到洁净煤效果的方法亟待解决。近红外光谱^[4-7]的光谱区域与煤质内部有机成分中化学键O—H、N—H、C—H的合频与倍频吸收谱带一致,通过扫描并采集待测煤样的近红外漫反射光谱,可以快速分析煤质内部成分,同时还具有无损、准确和成本低等特点。近几年,有众多学者利用近红外光谱无损检测煤质内部成分。雷萌等^[8]利用核主成分分析(KPCA)建立煤炭发热量的定量分析模型,并提取了前10个主成分的累积贡献率,能够准确判断异常样品,输出的变量相关性良好,模型准

收稿日期:2015-12-25;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2016.03.006

作者简介:员文娥(1976—),女,山西平陆人,工程师,现任屯兰矿选煤厂煤质车间副主任,从事煤质管理工作。E-mail:ningshimao1984@163.com

引用格式:员文娥.煤中全水分及灰分的近红外测试方法研究[J].洁净煤技术,2016,22(3):26-29.

YUAN Wene. Near infrared test method of total moisture and ash in coal[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(3): 26-29.

确性高。郑忠^[9]利用近红外光谱分析煤质硫含量,建立偏最小二乘法结合不同光谱预处理方法的定量模型,结果显示5点平滑处理后模型最优,稳定性最好。笔者利用近红外光谱无损检测煤中全水分和灰分,通过马氏距离剔除异常样品,分析了不同光谱预处理下2个重要指标所建立的偏最小二乘回归^[10-11]模型效果的优劣,进一步探讨最优模型的残差,以验证模型的稳定性。

1 试 验

1.1 煤样的采集与制备

本次试验的120个煤样在屯兰矿选煤厂采集,按照GB 474—2008《煤样的制备方法》经过破碎、筛分、混合和缩分^[12-13]等步骤后制成,粒度为0.2 mm。

1.2 全水分、灰分基准值的测定

按照GB/T 212—2008《煤的工业分析方法》分别测定120个煤样中全水分和灰分的基准值,结果见表1。

表1 样品中全水分和灰分

Table 1 Total moisture and ash of samples

项目	最小值/%	最大值/%	平均值/%	标准偏差/%
全水分	8.18	48.62	26.77	4.28
灰分	8.44	49.94	27.61	7.59

1.3 光谱采集

使用NIRQuest近红外光谱仪进行光谱采集,InGaAs探测器的探测范围为800~2 600 nm,积分时间为0.001~120 s,分辨率为16 cm⁻¹,卤钨灯光源,对每个样品的光谱采集3次,取平均值作为原始光谱,如图1所示。

1.4 评价指标

近红外数学模型性能的好坏必须通过校正集均方根误差(RMSEC)和预测集均方根误差(RMSEP)进行评价。RMSEC和RMSEP的值越小,且接近,表明模型的稳定性越高,预测能力越强。

$$RMSEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - y_i)^2}{N - A - 1}} \tag{1}$$

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_{cv,i} - y_i)^2}{N}} \tag{2}$$

式中, $\hat{y}_i$ 为近红外光谱检测结果; y_i 为工业分析方法检测的基准值; N 为模型样本数; A 为成分数; $\hat{y}_{cv,i}$ 对于 y_i 相当于剔除校正集样品 i 的预测值。

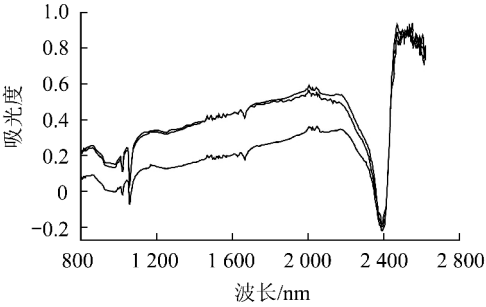


图1 部分样品原始光谱图

Fig. 1 Original spectra of part samples

2 结果分析

2.1 微分谱图分析

部分煤样经过一阶微分和二阶微分处理后的光谱图如图2、图3所示。一阶微分光谱数据点为原始光谱数据对应点处切线的斜率,有利于分析谱图中的肩峰。二阶微分光谱的波谷位置对应着原始光谱中波峰的位置,谱图中能够准确找出特征吸收峰。由图3可知,波峰和波谷分布在1 050和1 100 nm部位,可判断是O—H基团的合频吸收谱带,谱图在2 300和2 370 nm附近变得更加尖锐,特征峰值不完全重合,具体信息需建模后分析。

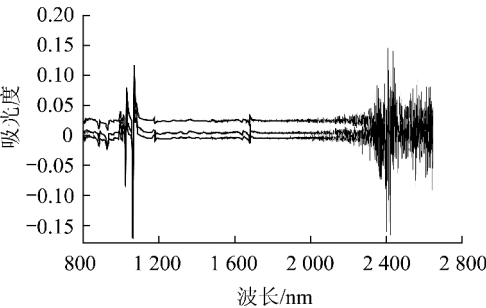


图2 部分煤样一阶微分光谱图

Fig. 2 First differential spectra of part samples

2.2 光谱预处理

近红外光谱的预处理能够滤除高频噪声产生的干扰,提取出有效的光谱数据。煤质内部成分含量预测关键在于采集的煤样光谱与测得的成分含量之间建立相关模型。将试验的120个样本分成校正集和预测集两部分,校正集90个,预测集30个,采用一阶微分、二阶微分、5点平滑和多元散射校正(MSC)对光谱进行预处理,同时利用TQ Analyst6.1

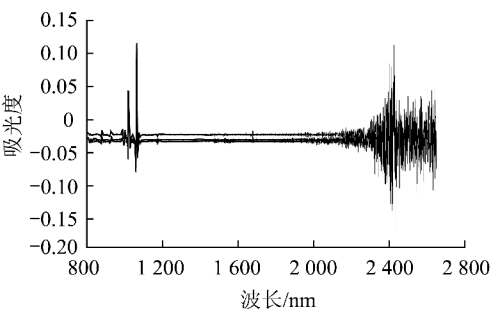


图3 部分煤样二阶微分光谱图

Fig. 3 Second differential spectra of part samples

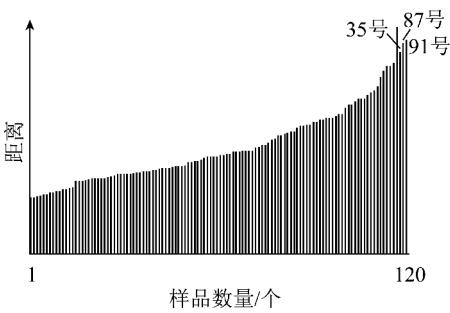


图4 马氏距离检测结果

Fig. 4 Test results of mahalanobis distance

软件建立全水分和灰分的定量回归模型。

2.3 异常样品剔除

光谱在采集过程中会因人为操作、环境影响产生一些异常数据,建模过程中应将这些数据剔除,可利用TQ软件中spectrum outliers功能将样品的马氏距离由低到高依次排列出来,如图4所示。细线右侧的样品被判定为异常样品,建模过程中应予以剔除,本次试验的异常样品分别为35号、87号和91号。

2.4 定量模型的建立

基于近红外光谱结合不同光谱预处理方法建立剔除35号、87号和91号异常样品后全水分和灰分的偏最小二乘回归(PLSR)模型,分析结果见表2。原始光谱下,全水分模型的相关系数R能够达到

0.953 81,校正集均方根误差为0.048,预测集均方根误差为0.053;灰分模型的相关系数能够达到0.942 93,校正集均方根误差为0.063,预测集均方根误差为0.071,二者均显示了较强的相关性。经过微分处理,发现模型的效果较差,尤其是二阶微分处理后,全水分和灰分模型的相关系数均未达到0.5。5点平滑处理后的灰分模型效果最佳,相关系数为0.947 47,校正集和预测集的均方根误差相差最小。多元散射校正(MSC)处理后的全水分模型效果最优,相关系数达到0.982 12,校正集和预测集的均方根误差分别为0.013和0.017,模型的稳定性最高,预测精度最准确。全水分和灰分基准值与预测值相关性的最佳结果如图5所示。

表2 不同光谱预处理方法下全水分和灰分的定量检测结果

Table 2 Quantitative test results of total moisture and ash in different spectral preprocessing methods

预处理方法	全水分			灰分		
	R	RMSEC	RMSEP	R	RMSEC	RMSEP
原始光谱	0.953 81	0.048	0.053	0.942 93	0.063	0.071
一阶微分	0.731 92	0.121	0.130	0.729 53	0.138	0.172
二阶微分	0.481 36	0.239	0.257	0.479 32	0.264	0.283
5点平滑	0.919 27	0.081	0.079	0.947 47	0.058	0.052
MSC校正	0.982 12	0.013	0.017	0.921 63	0.072	0.075

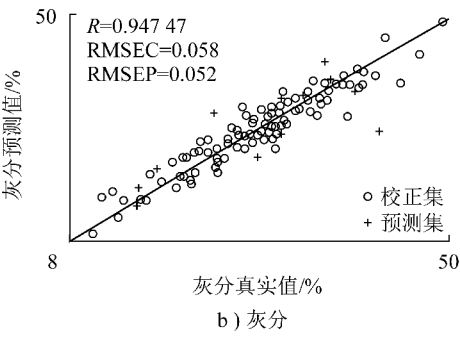
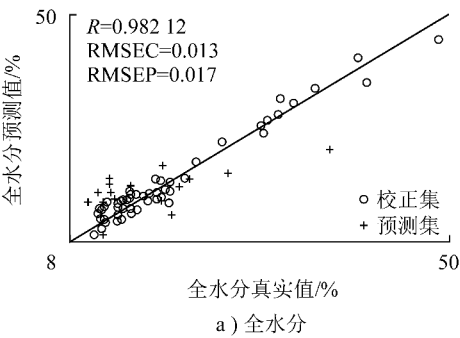


图5 全水分和灰分的最优预处理结果

Fig. 5 Best pretreatment results of total moisture and ash

为了检验预测模型的稳定性和可靠性,试验对预处理最稳定的模型进行残差分析,结果如图6所示。多元散射校正预处理后的全水分预测模型煤样的真实值与预测值接近,校正集、预测集样品残差均在 $y=0$ 上下均匀波动。5点平滑预处理后建立的灰分预测模型煤样的校正集、预测集样品残差均在 $y=0$ 上下均匀波动,且未超过0.2,模型比较稳定,证明了近红外煤质无损检测的可行性。

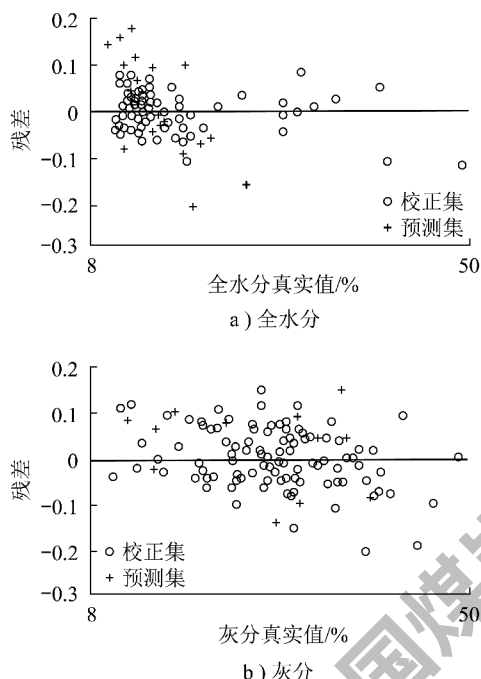


图6 全水分和灰分最优预处理模型残差分析

Fig. 6 Residual error analysis of best pretreatment model for total moisture and ash

3 结 论

分析了120个煤样的近红外原始光谱和微分光谱,采用PLSR算法结合不同光谱预处理方法建立剔除异常样品后的全水分和灰分的定量数学模型。

1)经过多元散射校正处理后的全水分模型效果最优,相关系数达到0.982 12,校正集和预测集的均方根误差分别为0.013和0.017。

2)5点平滑处理后的灰分模型效果最佳,相关系数为0.947 47,校正集和预测集的均方根误差相差最小,模型的残差分布均匀,显示了较强的稳定性和预测能力,为研究煤质内部成分的近红外无损检测技术提供了新方法。

参考文献(References):

[1] Grethe Naude, Jakobus Hoffman, Salomon J Theron, *et al.* The use

of X-ray computed tomography in the characterisation of coal and associated char reductants [J]. Minerals Engineering, 2013, 52 (10):143-154.

[2] 马公喆,杨晓丽,汪文超,等.基于主成分分析和偏最小二乘回归的烟煤水分近红外检测[J].云南化工,2015,42(1):45-47.

Ma Gongzhe, Yang Xiaoli, Wang Wenchao, *et al.* NIR detecting of bituminous coal moisture based on main components analysis and partial least squares regression analysis [J]. Yunnan Chemical Technology, 2015, 42(1):45-47.

[3] 陈鹏强,陆辉山,闫宏伟.基于近红外光谱的煤粉样品定量检测研究[J].工矿自动化,2013,39(8):68-71.

Chen Pengqiang, Lu Huishan, Yan Hongwei. Research of quantitative detection of coal samples based on near infrared spectrum [J]. Industry and Mine Automation, 2013, 39(8):68-71.

[4] 严衍禄,陈斌,朱大洲,等.近红外光谱分析的原理、技术与应用[M].北京:中国轻工业出版社,2013:1-16.

[5] Roman M Balabin, Ravilya Z Safieva, Ekaterina I Lomakina. Comparison of linear and nonlinear calibration models based on near infrared (NIR) spectroscopy data for gasoline properties prediction [J]. Chemometr Intell Lab, 2007, 88(2):183-188.

[6] 雷萌,李明,吴楠,等.基于神经网络集成的挥发分近红外回归模型[J].中国矿业大学学报,2013,42(2):291-295.

Lei Meng, Li Ming, Wu Nan, *et al.* Volatile-NIRS regression model on the basis of neural network ensemble [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2013, 42(2):291-295.

[7] 周孟然.煤矿瓦斯的激光光谱检测技术研究[M].合肥:合肥工业大学出版社,2012:57-66.

[8] 雷萌,李明.采用KPCA特征提取的近红外煤炭发热量预测模型[J].化工学报,2012,63(12):3991-3995.

Lei Meng, Li Ming. NIRS prediction model of calorific value of coal with KPCA feature extract [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2012, 63(12):3991-3995.

[9] 郑忠.运用近红外光谱分析煤质内部含硫量[J].洁净煤技术,2014,20(6):74-75.

Zheng Zhong. Analysis of sulfur in coal with near infrared spectroscopy [J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(6):74-75.

[10] He Cheng, Yang Zengling, Chen Longjian, *et al.* Influencing factors of on-line measurement of straw-coal blends using near infrared spectroscopy [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2014, 30(9):192-200.

[11] Rajalahti T, Kvalheim O M. Multivariate data analysis in pharmaceuticals: a tutorial review [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2011, 417(1/2):280-290.

[12] 解维伟.煤化学与煤质分析[M].北京:冶金工业出版社,2012:71-76.

[13] 孙刚,方全国,郑凤轩,等.煤炭采样重要理论问题的分析[J].煤炭学报,2013,38(7):1283-1286.

Sun Gang, Fang Quanguo, Zheng Fengxuan, *et al.* Analysis of main theoretical problems on coal sampling [J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(7):1283-1286.