

# 煤中硫含量的近红外光谱快速测定方法研究

李玄怀

(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:**为快速检测煤中硫含量,采集了120个煤样的近红外光谱并对其进行理化分析,采用主成分回归(PCR)和偏最小二乘回归(PLSR)分别结合不同光谱预处理方法建立煤中硫含量的定量模型,并研究了不同建模波段4000~6000、6000~8000、8000~10000  $\text{cm}^{-1}$ 下PLSR的定量模型。结果表明,经多元散射校正(MSC)预处理后模型效果较优,PCR建模结果显示相关系数为0.912,PLSR建模结果显示相关系数为0.941,因此,PLSR模型更加稳定。6000~8000  $\text{cm}^{-1}$ 波段下模型效果最佳,相关系数为0.962,校正集均方根误差(RMSEC)和预测集均方根误差(RMSEP)分别为0.00173和0.00300。

**关键词:**近红外光谱;硫;主成分回归;偏最小二乘回归;光谱预处理

**中图分类号:**TQ533 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-6772(2015)06-0037-03

## Rapid determination method of coal sulfur content by near infrared spectroscopy

LI Xuanhuai

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

**Abstract:** In order to investigate the sulfur in coal, near-infrared spectrum from 120 coal samples were collected, the mathematical model which introduced principal component regression (PCR) and partial least squares regression (PLSR) combined with different spectrum pretreatment methods were established. The modeling of sulfur by multiple scattering correction (MSC) had better effects. The PCR modeling results showed that the correlation coefficient was 0.912 and the PLSR modeling was 0.941, so the PLSR model was more stable. The quantitative PLSR model of different modeling band in 4000~6000  $\text{cm}^{-1}$ , 6000~8000  $\text{cm}^{-1}$ , 8000~10000  $\text{cm}^{-1}$  were investigated. The results indicated that the correlation coefficient under 6000~8000  $\text{cm}^{-1}$  was 0.962, the root mean square error of calibration (RMSEC) and root mean square error of prediction (RMSEP) was 0.00173 and 0.00300.

**Key words:** near infrared spectrum; sulfur; principal component regression; partial least squares regression; spectrum pretreatment

## 0 引 言

近年来,煤炭质量下降,多数煤中硫含量较高,燃烧后产生大量 $\text{SO}_2$ ,严重污染环境,因此,快速检测煤中硫含量成为当前急需解决的难题。传统的硫含量测定方法主要有重量法<sup>[1]</sup>和高温燃烧中和法<sup>[2]</sup>等,这些方法均存在检测时间长、局限性大、分析过程复杂等问题。近红外光谱<sup>[3-5]</sup>(NIRS)能够对煤中化学键产生合频与倍频的吸收谱带,进而实现快速、无损检测煤内部成分。雷萌等<sup>[6]</sup>利用神经

网络算法对煤炭光谱信息进行研究,结合自组织特征映射模型(SOM)、径向基函数(RBF)、反向传播(BP)和简单递归神经网络(Elman)建立了挥发分的近红外回归模型,结果表明,集成学习模型优于单一模型。王圣毫等<sup>[7]</sup>研究了基于支持向量机的煤粉光谱信息,结合主成分得分、马氏距离等剔除异常样本,研究成果已成功应用于火电厂煤发热量的在线检测。He等<sup>[8]</sup>采用线性判别方法对秸秆煤进行定性分析,准确率较高,证明近红外光谱能够快速、准确检测煤中硫含量。笔者利用近红外光谱快速检

收稿日期:2015-08-11;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2015.06.009

作者简介:李玄怀(1972—),男,山西原平人,工程师,现任西山煤电(集团)有限责任公司屯兰选煤厂生产副总,从事煤炭分选加工管理工作。E-mail:cpqwy75421@163.com

引用格式:李玄怀.煤中硫含量的近红外光谱快速测定方法研究[J].洁净煤技术,2015,21(6):37-39.

LI Xuanhuai. Rapid determination method of coal sulfur content by near infrared spectroscopy[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(6): 37-39.

测煤中硫含量,对比分析了经过多种光谱预处理方法后模型的优劣,同时比较主成分回归<sup>[9]</sup>(PCR)和偏最小二乘回归<sup>[10]</sup>(PLSR)2种算法对煤中硫含量指标的建模结果,最终优化建模波段,进一步验证模型的稳定性和预测能力。

## 1 试验条件

### 1.1 样品采集

试验所选煤样来自西山煤电集团屯兰矿选煤厂,煤种为烟煤。采用十字法选取煤样,确保得到的数学模型检测煤样时精度一致。选取具有代表性的煤样120个,用于理化分析和近红外分析。

### 1.2 光谱采集

试验采用杭州晶飞科技生产的近红外微型光纤光谱仪,型号为FLA6800,波数4000~12000 cm<sup>-1</sup>,钢镓砷(InGaAs)探测器,动镜速度为0.9494 cm/s,分辨率为16 cm<sup>-1</sup>。每个样品的光谱取连续扫描32次后的平均值。

### 1.3 化学计量学方法

不同的光谱预处理方法对模型产生不同影响<sup>[11]</sup>。平滑能够去除高频噪声的干扰,微分方法主要解决基线偏移和基线漂移,衰减全反射(ATR)校正处理后的光谱可以消除波长对吸收强度的影响,多元散射(MSC)校正方法可以减少误差对光谱和模型的影响。

本文采用相关系数 $R$ 、校正集均方根误差 $RMSEC$ 和预测集均方根误差 $RMSEP$ 来判断模型的好坏。相关系数越高,说明模型的相关性高, $RMSEC$ 、 $RMSEP$ 越低,说明模型的预测精度越高。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 理化分析

对120个煤炭样品进行硫含量分析,最大值为1.54%,最小值仅为0.72%,平均值为1.047%,标准偏差为0.103%。

### 2.2 光谱分析

傅里叶变换近红外光谱仪采集的煤样光谱图如图1所示,每个样品采集3次,取平均值作为原始光谱。由图1可知,各样品平均光谱波形一致,但吸光度存在差异,光谱在9700 cm<sup>-1</sup>附近有明显的吸收峰,主要是—OH的倍频吸收,而在5000和7000 cm<sup>-1</sup>附近的波峰很可能与S—O有关,具体还应该结合建模结果来分析。

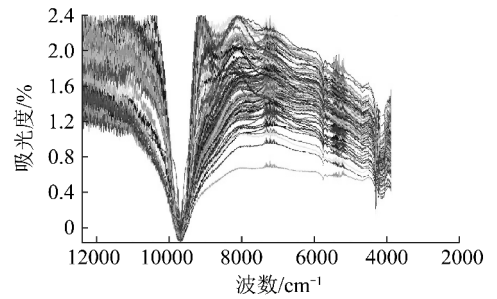


图1 120个煤样的平均原始光谱图

### 2.3 定量分析

基于傅里叶变换近红外光谱结合不同光谱预处理方法建立煤样硫含量的PCR和PLSR定量模型,在120个煤样中随机选取3/4作为校正集,其余1/4作为预测集,分析结果见表1。比较各指标基于原始光谱、一阶微分、15点平滑、ATR校正及MSC校正处理后的模型对应的评价指标发现,2种算法结合原始光谱、15点平滑、MSC校正处理后的模型效果较优,相关性较高。与PCR算法相比,偏最小二乘回归算法结合MSC校正后模型效果最稳定,相关系数达到0.941, $RMSEC$ 和 $RMSEP$ 分别为0.032和0.034,二者基本保持完全一致,说明模型的精度较高。最优模型的相关性与残差如图2所示。由图2可知,表明PLSR模型能够快速、无损地检测煤中硫含量。

表1 不同预处理方法下PCR和PLSR建模结果

光谱预处理方法	PCR			PLSR		
	$R^2$	$RMSEC$	$RMSEP$	$R^2$	$RMSEC$	$RMSEP$
原始光谱	0.821	0.091	0.084	0.883	0.081	0.073
一阶微分	0.218	0.264	0.318	0.391	0.342	0.239
15点平滑	0.868	0.048	0.063	0.721	0.123	0.296
ATR校正	0.528	0.186	0.216	0.418	0.284	0.279
MSC校正	0.912	0.061	0.072	0.941	0.032	0.034

### 2.4 波长优化

采用PLSR算法进行预测分析时,用多元散射校正进行光谱预处理,根据原始光谱的特征波峰,选择4000~6000、6000~8000和8000~10000 cm<sup>-1</sup>三个最重要的波段来进一步建模分析。不同建模波段的PLSR模型对比如图3所示。

由图3可知,4000~6000和8000~10000 cm<sup>-1</sup>波段的相关系数不到0.8,均方根误差也较高;6000~8000 cm<sup>-1</sup>波段的模型效果优于其他波段,相关系数达到0.962, $RMSEC$ 与 $RMSEP$ 值相对接近,

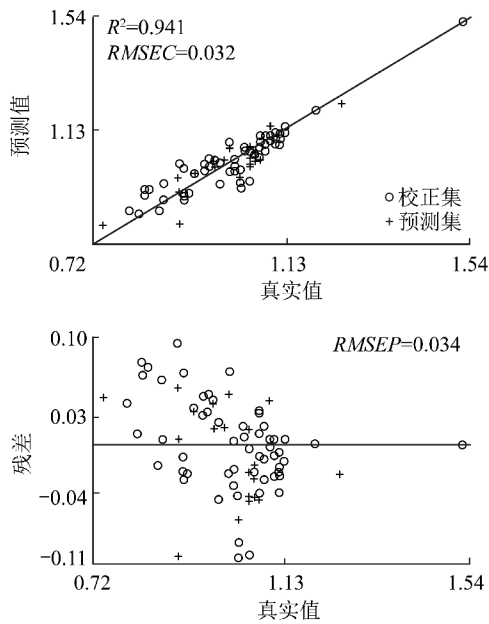


图2 基于 MSC 校正后 PLSR 最优模型结果

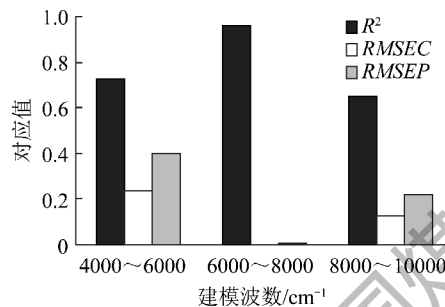
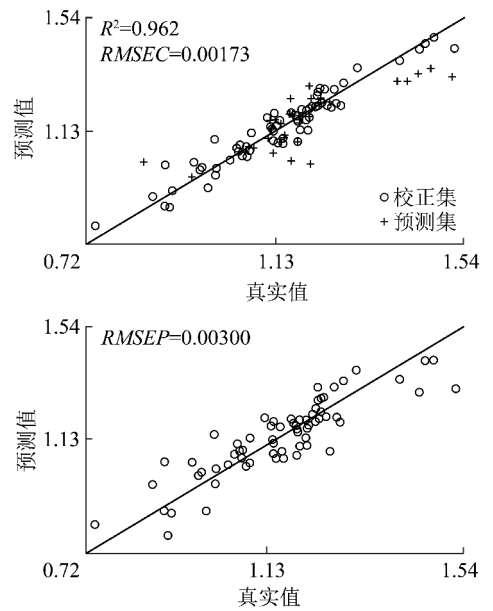


图3 不同建模波段的 PLSR 模型对比

分别为 0.00173 和 0.00300。MSC 校正后建模波段为 6000 ~ 8000 cm<sup>-1</sup> 的 PLSR 模型结果如图 4 所示。由图 4 可知,校正集样品和预测集样品均分布在拟合直线的两侧,相关性较高, *RMSEC* 与 *RMSEP* 仅相差 0.00127,说明模型的预测精度较高,也进一步验证了近红外光谱快速检测煤中硫含量的可行性。

### 3 结 语

采集了 120 个煤样的近红外漫反射光谱,分别建立了基于不同光谱预处理下煤中硫含量的 PCR 和 PLSR 定量模型,发现基于 MSC 校正后模型的效果较优,选择 4000 ~ 6000、6000 ~ 8000 和 8000 ~ 10000 cm<sup>-1</sup> 三个最重要的波段进一步建立基于 MSC 校正处理后的 PLSR 回归模型,发现 6000 ~ 8000 cm<sup>-1</sup> 波段的模型效果优于其他波段,相关系数达到 0.962, *RMSEC* 与 *RMSEP* 值分别为 0.00173 和 0.00300。表明近红外光谱能够快速检测煤中硫含量。

图4 MSC 校正后建模波段为 6000 ~ 8000 cm<sup>-1</sup> 的 PLSR 模型结果

#### 参考文献:

- [1] Webb C J, Gray M E. Analysis of uncertainties in gas uptake measurements using the gravimetric method[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(13): 7158-7164.
- [2] 张志朋, 彭靖恺, 邹志勇. 煤中全硫测定方法的研究[J]. *洁净煤技术*, 2013, 19(6): 43-46.
- [3] Bona M T, Andrés J M. Coal analysis by diffuse reflectance near-infrared spectroscopy: hierarchical cluster and linear discriminant analysis[J]. *Talanta*, 2007, 72(4): 1423-1431.
- [4] 王伟明, 董大明, 郑文刚, 等. 梨果糖浓度近红外漫透射光谱检测的预处理方法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(2): 359-362.
- [5] 何东健, 陈 煦, 任嘉琛, 等. 土壤速效磷含量近红外光谱田间快速测定方法[J]. *农业机械学报*, 2015, 46(3): 152-157.
- [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.
- [7] 王圣毫, 李 智, 胡 荣, 等. 基于离散傅立叶变换的支持向量机光谱定量分析法[J]. *分析测试学报*, 2014, 33(6): 666-671.
- [8] He Cheng, Chen Longjian, Yang Zengling, et al. A rapid and accurate method for on-line measurement of straw-coal blends using near infrared spectroscopy[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 110(4): 314-320.
- [9] Rajalahti T, Kvalheim O M. Multivariate data analysis in pharmaceuticals: a tutorial review[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2011, 417(1/2): 280-290.
- [10] 王桂增, 叶 昊. 主元分析与偏最小二乘法[M]. 北京: 清华大学出版社, 2012.
- [11] 赵 凯, 雷 萌. 近红外光谱灰分预测模型中煤炭样本的优化方法[J]. *工矿自动化*, 2012(9): 35-38.