

近红外光谱技术在煤质分析中的应用及展望

张辉¹, 钟志光², 张海峰²

(1. 广州出入境检验检疫局, 广东 广州 510632; 2. 广东出入境检验检疫局 检验检疫技术中心, 广东 广州 510632)

摘要:针对传统煤质分析方法检测成本高、工作效率低、后续处理复杂等问题,介绍了国内外近红外光谱技术在煤质分析方面的研究现状,并对近红外光谱技术应用于煤质分析的发展趋势进行展望。近红外光谱技术可准确、快速检测煤中水分;近红外光谱技术测硫时选择性高、重复性好;测氢时样品用量少,操作简单,分析成本低;测定工业分析和发热量时,可大幅减少分析时间,准确度高。提出未来应加快煤质分析中近红外光谱仪的研制,加强近红外光谱在煤质分析的标准编制,研究近红外光谱在其他煤炭检测项目中的应用,加强近红外光谱技术与其他技术相结合的模式研究,研究煤质项目谱图数据库。

关键词:煤质分析;近红外光谱;工业分析;发热量

中图分类号:TQ533

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2015)06-0040-03

Application of near infrared spectroscopy in coal quality analysis

ZHANG Hui¹, ZHONG Zhiguang², ZHANG Haifeng²

(1. Guangzhou Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Guangzhou 510632, China; 2. Guangdong Entryexit Inspection and Quarantine Inspection and Quarantine Technology Center, Guangzhou 510632, China)

Abstract: The problems with traditional coal quality analysis were high cost, low efficiency and complicated subsequent processing. The application of near infrared spectroscopy technology at home and abroad in coal quality analysis were introduced. For moisture, hydrogen, proximate analysis and calorific value, the near infrared spectroscopy technology had the advantages of accurate and quick, great selectivity and repeatability, short analysis time and accurate respectively. At last, the authors pointed out that the establishment of corresponding standard and coal quality spectrum database, the application of near infrared spectroscopy in others detecting items, the models combining near infrared spectroscopy with others technologies should be strengthened.

Key words: coal quality analysis; near infrared spectrum; proximate analysis; calorific value

0 引 言

煤是重要的化石能源,可作为动力燃料、炼焦及炼钢的原料等。煤质优劣决定煤的用途,因此煤质分析的准确与否尤为重要。煤质分析是指为了解煤的性质、组成和结构,通过一定方法对煤样进行测试和分析过程。快速的煤质分析方法已成为现代煤质分析的趋势。近红外光谱技术是20世纪90年代发展起来的一种高效、快速的分析技术。近红外是指波长在780~2526 nm的电磁波,发生在该区

的吸收谱带对应含有氢基团,如C—H、O—H、N—H、S—H的基频振动的倍频和组合频吸收^[1-3]。在波长范围内,特定的原子均有其对应的特征吸收,而且符合Lambert-Beer定律。可通过该定律中原子浓度与吸光度的关系,计算出相应原子的含量。近红外光谱技术具有快速检测、易实现在线检测、不消耗化学试剂、无污染等特点^[4-5],为近红外光谱技术在煤质分析的应用发展提供了广阔的空间。我国近红外光谱应用于煤质分析方面的研究起步较晚,但发展快^[6-7]。近年来我国煤质近红外光谱仪的研制

收稿日期:2014-09-03;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2015.06.010

基金项目:广东出入境检验检疫局科技计划资助项目(2014GDK52)

作者简介:张辉(1978—),男,河南开封人,工程师,硕士,从事煤炭检测与研究工作。E-mail: hui7785808@163.com

引用格式:张辉,钟志光,张海峰.近红外光谱技术在煤质分析中的应用及展望[J].洁净煤技术,2015,21(6):40-42,51.

ZHANG Hui, ZHONG Zhiguang, ZHANG Haifeng. Application of near infrared spectroscopy in coal quality analysis[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(6): 40-42, 51.

和生产都取得了较好成绩,建立了一条初具规模的产业发展道路。李凤瑞等^[8]用近红外光谱技术对水分进行预测,张颖等^[9]用近红外光谱技术测定全硫,张裕烂^[10]用近红外光谱法对氢含量进行测定,雷萌等^[11]采用近红外光谱相关技术对发热量进行预测,证明近红外光谱技术在煤质分析中具有准确、快捷、可大量应用于煤质分析等特点。笔者介绍了近红外光谱分析技术在煤质分析中的应用现状,并对其发展趋势进行展望,以期实现近红外光谱技术在煤质分析中的应用。

1 应用现状

1.1 水分检测

水分是重要的煤质分析指标之一^[12]。煤中水分越高,煤的无用成分越多,对煤炭的加工利用、贸易和储存运输都造成很大影响。传统的水分分析方法主要有通氮干燥法、空气干燥法及微波干燥法,但这些方法存在检测周期长、重复性差等缺点。

为弥补传统方法的不足,李凤瑞等^[8]基于近红外光谱技术建立了煤中水分的测定模型,采用多元线性回归的方法绘制出回归方程。该回归方程得到的预测值与人工化验值之间的相关系数可达到0.97,定标标准差仅为0.5,符合国标重复性限0.5的规定,已被较多的企业应用到实际生产中。雷萌等^[13]也采用近红外光谱技术建立主成分的近红外光谱数据分析模型,将主成分作为BP神经网络模型的输入神经元,对煤中水分进行预测,该方法也能较准确预测煤中水分。

1.2 全硫检测

硫是一种有害元素,对炼焦、气化、燃烧都有害。煤燃烧过程中会产生SO₂和少量SO₃。SO₂排放到大气中,污染大气,SO₃与空气中水蒸气结合形成硫酸蒸汽,在降雨时伴随雨水降落到地表,腐蚀钢铁及碳酸盐制品等。传统的煤中全硫的测定方法有艾氏卡法、库仑法、高温燃烧中和法。艾氏卡法检测煤中全硫含量最少需十几个小时,测试过程复杂、繁琐,要经过高温灼烧、水洗、过滤、称量等繁琐操作,还需加HCl、BaCl₂等高危险试剂,化学反应复杂多变,人为影响也较大。库仑法和高温燃烧中和法虽然较艾氏卡法提高了自动化程度,但使用的化学物质较多,对环境污染较大。

张颖等^[9]采用近红外光谱技术测定煤中硫含量,发现近红外光谱技术具有较高的选择性、快速、

准确,可应用于其他矿石中硫的测定,同时大大缩短了分析时间,提高了效率。

近红外光谱技术测硫具有非常高的选择性,能得到很好的重复性和准确的检测结果。皮中原等^[14]利用近红外光谱技术对国家标准物质和实际样品的分析表明,该方法测定煤样的重现性、准确度均符合国家标准要求。武玉霞等^[15]采用近红外光谱法测定煤灰中硫,并将其与相关标准比较,说明该方法的精确度及准确度符合要求。郑迅燕等^[16]证明近红外光谱技术具有非常高的可行性。郑忠^[17]运用近红外光谱分析技术,建立了偏最小二乘回归定量数学模型,并与工业检测结果进行对比,相关系数达到0.89695,校正集均方根误差为0.0406,模型具有较高的相关性和稳定性。

1.3 氢含量检测

氢元素是煤中有机质的主要成分之一,通过测定氢元素含量,可以推算煤的发热量、燃烧设备的理论燃烧温度和计算锅炉燃烧的热平衡。

传统的煤中氢含量的分析方法为三节炉法。三节炉法检测氢含量具有操作复杂、仪器预热时间长、受人为与环境影响大等缺点,该方法还需使用高锰酸银、铬酸铅、银丝卷、铜丝卷等化学试剂,试验后废弃物多,污染环境。近红外光谱法检测一个氢样品仅需200~300 s,而且被测样品用量少,操作简单,分析成本低。

张裕烂^[10]采用近红外光谱法与国标中的三节炉法测定氢含量,结果表明近红外光谱法与三节炉法的准确度无差异,且精密度高于三节炉法。刘长江等^[18]利用*t*检验法和*F*检验法对近红外光谱法和国标法测定煤中氢含量的准确度和精密度进行比较,2种方法无显著性差异。徐辉^[19]用标煤对近红外光谱法和国标法测定煤中氢含量进行比较,说明近红外光谱法检测结果准确。姜信敏等^[20]研究表明,与三节炉法相比,近红外光谱法测定氢含量具有操作简单、试验周期短、结果准确等特点,证实了该方法的可行性。

1.4 工业分析检测

煤的工业分析包括水分、灰分、挥发分的测定和固定碳的计算。灰分和挥发分的传统检测方法具有耗时长、操作复杂、人为影响大等缺点。针对传统检测方法的缺点,研究了较方便、快捷的近红外工业分析仪器。杨运德等^[21]认为近红外光谱技术可大幅减少分析时间,节约人力、物力,对环境影响小。李

凤瑞等^[22]采用近红外光谱技术从煤样漫反射光谱上得到特征吸收波长,再利用标煤的近红外光谱进行分析,通过煤的特征吸收波长的吸光度计算煤中挥发分。研究表明煤中挥发分的计算值与人工化验值之间的相关系数为0.94,定标标准差为1.2,具有较好的实用价值。

1.5 发热量检测

发热量对煤炭的使用具有指导性意义。传统的发热量测定方法主要有氧弹法和元素分析方法,这几种方法的操作步骤比较繁琐,检测周期长,无法满足企业快速安全运行的需要。

李凤瑞等^[23]将近红外光谱分析技术应用到煤质分析上,建立了煤中发热量的测定模型,采用多元线性回归的方法得出回归方程。该方法计算值与人工化验值之间的相关系数可达到0.92,定标标准差仅为1.58。雷萌等^[11]采用KPCA(Kernel principal component analysis,核主成分分析方法)特征提取了煤炭发热量预测模型。研究表明,该方法具有较好的相关性,能准确判断出异常样品,是一种分析快速、准确有效的数据处理方法。

2 煤炭检测方面的近红外光谱标准编制

2.1 国外标准编制

近红外光谱技术在国外起步较早,技术发展相对比较成熟,很多煤质分析项目已制定了检测标准,如ISO测定煤中全硫含量^[24]、ASTM测定煤中全硫含量及碳氢、氮含量的标准^[25]等。

2.2 国内标准编制

近红外光谱技术在我国虽然已广泛应用于煤质分析检测中,但关于近红外光谱检测煤炭方面的标准还非常少。国内仅有煤中全硫含量的测定具有国家标准,未发现有关于近红外光谱检测煤炭的行业标准。

3 展望

1)加快煤质分析中近红外光谱仪的研制。近年来我国近红外光谱仪虽然得到了快速研制和生产,但均是应用于农业、石化、制药、食品等领域,煤质分析专用的近红外光谱仪还较少,有关单位应加快相关仪器的研究。

2)加强近红外光谱在煤质分析的标准编制。我国煤质分析方面的近红外光谱技术检测标准、仪器设备较国外落后,制约了质检部门对近红外光谱

技术的应用,有关部门应尽早制定相关近红外光谱技术在煤质分析中的检测标准。

3)研究近红外光谱技术在其他煤炭检测项目中的应用。近红外光谱法分析效率高,可实现大批量检测。检测煤质具有分析速度快、简单、重复性好、准确度高、受人为影响小等优点,近红外光谱在其他煤质分析中的研究较少,如哈氏可磨性指数、煤灰成分分析等有大量的研究空间。

4)加强近红外光谱技术与其他技术相结合的模式研究。应建立近红外光谱分析样品成分的模型,采用多元线性回归法(MLR)、主成分分析法(PCA)、人工神经网络法(ANN)、偏最小二乘法(PLS)等方法相结合的校正方法,提高预测模型的预测精度。

5)研究煤质项目谱图数据库。国内暂无完整的煤质分析项目的谱图数据库,在一定程度上制约了近红外光谱技术的应用,有关研究部门应牵头建立煤质项目专属的谱图数据库。

参考文献:

- [1] McClure W Fred. 204 years of near-infrared technology: 1800—2003[J]. Journal of Near-Infrared Spectroscopy, 2003, 11(6): 487-518.
- [2] 卢福洁,韩熹. 近红外光谱分析技术在煤品质快速分析中的应用[J]. 现代科学仪器, 2011(4): 43-44.
- [3] 钱玉麟,张洋. 近红外光谱仪在矿物分析中的应用研究[J]. 化工矿物与加工, 2011(1): 25-26.
- [4] 齐晓,韩建国,李曼莉. 近红外光谱分析仪器的发展概况[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(10): 2022-2026.
- [5] 杨琼,项瑜,杨季冬. 近红外光谱分析技术的研究与应用[J]. 重庆三峡学院学报, 2013, 29(3): 89-91.
- [6] 叶华俊,刘立鹏,夏阿林,等. 在线近红外光谱分析仪的研制及应用[J]. 仪器仪表学报, 2009, 30(3): 531-534.
- [7] 褚小立,袁洪福. 近红外光谱分析技术的发展和现状[J]. 现代仪器, 2011, 17(5): 1-4.
- [8] 李凤瑞,肖宝兰,唐玉国,等. 应用近红外光谱方法在线测定煤中水分[J]. 电力系统工程, 2003, 19(6): 19-20.
- [9] 张颖,谢锋,管洪素. 红外碳硫仪测定煤中硫含量[J]. 贵州科学, 2010, 28(4): 112-114.
- [10] 张裕烂. 用红外吸收法测定煤中氢元素[J]. 煤质技术, 2005(1): 45-47.
- [11] 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.
- [12] 张辉,赖志彬. 光波法测定煤中全水分的探讨[J]. 煤质技术, 2011(4): 39-40.
- [13] 雷萌,李明,徐志彬. 遗传神经网络在近红外光谱煤质

(下转第51页)

的反应级数与文献[6]一致,反应为 1.5 级反应。本文计算所得反应活化能高于文献[13-14]计算所得单一钴基或铁基催化剂催化条件下的 F-T 合成反应活化能,说明制备的 Co-Fe 复合催化剂对温度的变化反应较为敏感,这就要求应用该种催化剂的反应器要有良好的传热功能,浆态床反应器具有较大优势。

3 结 论

1)建立了在一定温度、压力、空速和 H_2/CO 范围内,自制 Co-Fe/ZrO₂-SiO₂ 复合催化剂在固定床积分反应器内的 F-T 合成反应的动力学模型。利用数值积分和规划求解的方法求出该 Co-Fe 复合催化剂上 F-T 合成反应的动力学模型参数,反应为 1.5 级反应。

2)经校验该模型可较准确预测合成气在催化剂床层的停留时间和 CO 转化率。

3)从动力学参数来看,在试验温度范围内,该 Co-Fe 复合催化剂上 F-T 合成反应的活化能为 157.0 kJ/mol,相对较高,因此,该 Co-Fe 复合催化剂对温度的变化反应较为敏感。

参考文献:

[1] Storch H, Golumbic N, Anderson R B. Fischer-Tropsch and related synthesis[M]. New York: Wiley, 1951: 60-68.

[2] Huff G A, Satterfield C N. Some kinetic design consideration in the Fischer-Tropsch synthesis on a reduced Fused-Magnetite catalyst[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1984, 23(2): 851-855.

[3] Eric van Steen, Hans Schulz. Polymerisation kinetics of the Fischer-Tropsch CO hydrogenation using iron and cobalt based catalysts

[J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 186(1/2): 309-320.

[4] Hans Schulz, Michael Claeys. Kinetic modelling of Fischer-Tropsch product distributions[J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 186(1/2): 91-107.

[5] Carlo G V, Enrico Tronconia, Luca Liettia, et al. Development of a complete kinetic model for the Fischer-Tropsch synthesis over Co/Al₂O₃ catalysts[J]. Chemical Engineering Science, 2007, 87(1): 1-6.

[6] Peluso E, Galarraga C, De Lasa H. Eggshell catalyst in Fischer-Tropsch synthesis Intrinsic reaction kinetics[J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56(4): 1239-1245.

[7] Galarraga C, Peluso E, De Lasa H. Eggshell catalysts for Fischer-Tropsch synthesis modeling catalyst impregnation[J]. Chemical Engineering Journal, 2001, 82(1/3): 13-20.

[8] Iglesia E, Reyes S C, Madon R J, et al. Selectivity control and catalysts design in the Fischer-Tropsch synthesis: sites, pellets, and reactors[J]. Advances in Catalysis, 1993, 39(4): 221-302.

[9] Sarup B, Wojciechowski B W. Studies of the Fischer-Tropsch synthesis on a cobalt catalyst II: kinetics of carbon monoxide conversion to methane and to higher hydrocarbons[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1989, 67(1): 62-74.

[10] Rautavuoma A O I, Van der Baan H S. Kinetics and mechanism of the Fischer-Tropsch hydrocarbon synthesis on a cobalt on alumina catalyst[J]. Applied Catalysis, 1981, 1(5): 247-272.

[11] Froment G F, Bischoff K B. Chemical reactor analysis and design[M]. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons Incorporated Company, 1990: 96-100.

[12] 汪荣鑫. 数理统计[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1986.

[13] 马向东, 孙启文, 曹发海, 等. Fe-Co-K/SiO₂ 催化剂催化 F-T 合成成本征动力学研究[J]. 石油化工, 2007, 36(6): 591-594.

[14] Fabiano A N, Fernandes. Modeling and product grade optimization of Fischer-Tropsch synthesis in a slurry reactor[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2006, 45(3): 1047-1057.

[20] 姜信敏, 冯丽梅, 于丹. 红外吸收法测定煤中氢方法探讨[J]. 煤质技术, 2011(S1): 64-65.

[21] 杨运德, 张静, 张伟才, 等. 5E-MACIII 红外快速煤质分析仪恒温时间的探讨[J]. 泸天化科技, 2010(1): 32-35.

[22] 李凤瑞, 唐玉国, 肖宝兰. 近红外光谱分析技术预测煤质挥发分含量模型的研究[J]. 热能动力工程, 2003, 18(6): 582-583.

[23] 李凤瑞, 唐玉国, 肖宝兰. 应用近红外光谱分析技术测量煤质发热量[J]. 电力系统工程, 2004, 20(3): 19-20.

[24] ISO 19579—2006, Solid mineral fuels—determination of sulfur by IR spectrometry[S].

[25] ASTM D 5373—2008, Standard test methods for instrumental determination of carbon, hydrogen, and nitrogen in laboratory samples of coal[S].

(上接第 42 页)

分析中的应用研究[J]. 工矿自动化, 2010(2): 41-43.

[14] 皮中原, 尹杨林. 红外吸收法测定煤中全硫[J]. 煤炭学报, 2008, 33(10): 1173-1177.

[15] 武玉霞, 石景燕. 红外法测定灰渣中硫的可行性研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2005(6): 10-11.

[16] 郑迅燕, 何玉田, 李致清. 红外吸收法测定焦炭中的全硫[J]. 光谱实验室, 2006, 23(3): 523-525.

[17] 郑忠. 运用近红外光谱分析煤质硫含量[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(6): 74-75.

[18] 刘长江, 李学时. 红外碳氢仪测定煤中碳、氢元素的技术探讨[J]. 煤质技术, 2007(6): 21-23.

[19] 徐辉. 煤炭红外测氢的几个问题[J]. 煤炭科技, 2010(2): 66-67.