

运用近红外光谱分析煤质硫含量

郑 忠

(西山煤电(集团)有限责任公司 屯兰选煤厂 山西 古交 030206)

摘 要: 为了研究煤质的硫含量,采集了 120 个煤粉样品的近红外漫反射光谱,建立了偏最小二乘回归结合不同光谱预处理方法的定量数学模型,并与工业检测结果进行对比。结果表明:采用 5 点平滑处理后的模型效果最佳,相关系数达到 0.89695,校正集均方根误差(RMSEC)和预测集均方根误差(RMSEP)分别为 0.0406 和 0.0423,结果表明模型具有较高的相关性、稳定性和预测能力。

关键词: 近红外光谱;偏最小二乘回归;定量;全硫

中图分类号: TQ533 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2014)06-0074-02

Analysis of sulfur in coal with Near Infrared Spectroscopy

ZHENG Zhong

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

Abstract: In order to investigate the sulfur in coal, the authors collected the near-infrared diffuse reflection spectrum from 120 coal samples, the mathematical model which introduced partial least squares regression (PLSR) combined with different spectrum pretreatment methods were established. Then the paper compared the model with industrial detection. The results showed that, the PLSR modeling of sulfur by 5 points smooth had better effects. The root mean square error of calibration (RMSEC) and root mean square error of prediction (RMSEP) were 0.0406 and 0.0423, with correlation coefficients of 0.89695 respectively. The results indicated that the model had high relevance, stability and accuracy.

Key words: near-infrared spectroscopy; PLSR; quantitative; total sulfur

0 引 言

全硫作为煤质内部成分的重要指标,是一种有害的元素。硫含量高的煤,供燃烧、气化或炼焦使用时都会带来很大的危害^[1-2]。煤炭在加工和利用的过程中,一些高硫煤在燃烧后会产生大量的 SO₂ 气体,不仅污染环境,严重时还会产生酸雨,因此,对煤中硫含量的检测显得尤为重要。传统的测定方法主要有重量法^[3]、库仑滴定法^[4]和高温燃烧中和法^[5]等,但这些方法只适用于褐煤和无烟煤^[6-7],且存在着分析时间长的不足。近红外光谱作为一种波长在 800~2500 nm 的快速、无损检测技术^[8-10],因其具有较强的穿透能力,能够对煤质内部的基团 O—H、C—H、S—O 产生倍频与合频的漫反射吸收带,进而分析出煤质的内部成分信息。笔者以煤质内部硫含量为检测对象,建立了 120 个煤样的偏最小二乘回

归模型^[11-12],对比分析了不同光谱预处理^[13-14]下各模型的效果。

1 实验研究

1.1 实验样品

本次实验的 120 个煤粉样品全部由西山煤电集团屯兰选煤厂提供,煤种均为精煤,粒度小于 5 mm,每个样品提供了全硫含量的工业检测结果,具体为:最大值 1.49%,最小值 0.78%,平均值 1.04%,标准偏差 0.09%。

1.2 光谱采集

近红外光谱仪器的参数设置如下:波长 807~2564 nm,分辨率 16 cm⁻¹,扫描次数 32 n/s,动镜速度 1.2659 cm/s。对煤的全硫含量进行光谱采集,每个样品的漫反射光谱采集 3 次,取平均值作为原始光谱。图 1 是部分样品硫含量的原始光谱图,每个

收稿日期:2014-03-31;责任编辑:孙淑君 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2014.06.018

作者简介:郑 忠(1988—),男,辽宁铁岭人,助理工程师,学士,主要从事选煤工作。E-mail: zhengzhong_1988@163.com

引用格式: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):74-75,79.

ZHENG Zhong. Analysis of sulfur in coal with Near Infrared Spectroscopy [J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(6): 74-75, 79.

样品的光谱不完全重合。不难发现, 在 1350 ~ 1450 nm 和 1800 ~ 1950 nm 处具有 2 个吸收峰, 根据 S—O 基团的吸收带, 判断其与煤质内部成分 S—O 基团的合频与倍频吸收有关。

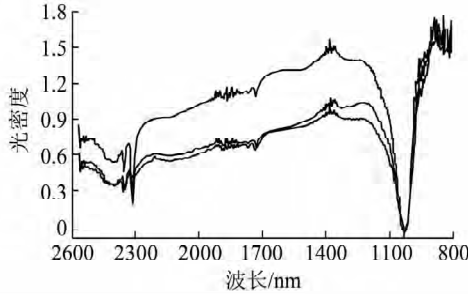


图 1 部分煤样硫含量的原始光谱图

1.3 模型的评价指标

采用偏最小二乘回归 (PLSR) 算法建立 120 个煤样的原始光谱及不同平滑点数和多项式次数相结合的定量模型, 全部样品的 3/4 作为校正集, 用来建立定量模型, 其余 1/4 作为预测集, 用来预测模型的稳定性。通过比较相关系数 (R)、校正集均方根误差 (RMSEC) 和预测集均方根误差 (RMSEP) 来评价模型的好坏, 其中, 相关系数高说明模型的相关性好, RMSEC 和 RMSEP 的值越小且接近说明模型的稳定性和预测能力高^[15-16]。

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

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

式中 y_i 为测得的浓度值; \hat{y}_i 为模型预测值; $\hat{y}_{cv,i}$ 是相对于 y_i 的预测值; N 为模型样本数; A 为成分数。

2 结果分析

采用偏最小二乘回归算法建立了 120 个煤样硫含量的原始光谱以及经过不同光谱预处理后的定量模型, 结果见表 1。

由表 1 可见, 经过 15 点平滑预处理后的均方根误差值最低, RMSEC 和 RMSEP 相差 0.017, 原始光谱的 RMSEC 和 RMSEP 相差最小, 只有 0.007, 但其值较高, 且相关性不如 15 点平滑处理后的结果。综合考虑, 认为 15 点平滑预处理后的模型效果最优。图 2 是全硫含量经过 15 点平滑处理后的预测值和真实值的建模散点图, 相关系数达到 0.89695, RMSEC 为 0.0406, 显示了较高的相关性。

表 1 不同预处理方法后的建模结果

预处理方法	R	RMSEC	RMSEP
原始光谱	0.82592	0.0506	0.0513
一阶微分	0.76500	0.0591	0.0666
二阶微分	0.78587	0.0567	0.0643
15 点平滑	0.89695	0.0406	0.0423
多元散射校正	0.70655	0.0649	0.0492
标准归一化处理	0.71160	0.0644	0.0490

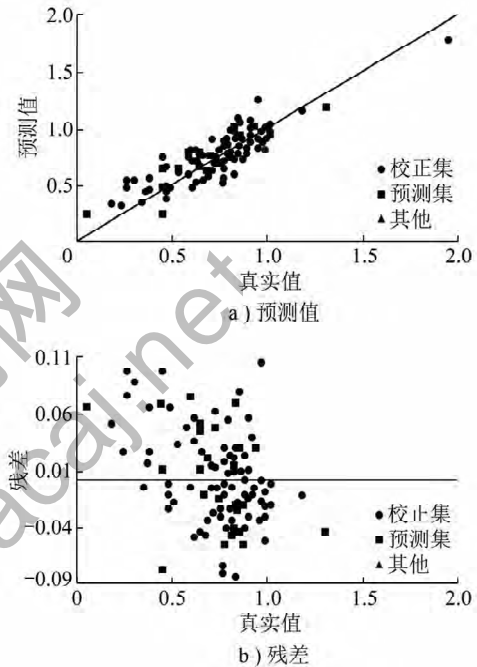


图 2 15 点平滑处理后预测值和真实值的散点图

3 结 语

采集了 120 个煤样硫含量的原始光谱, 建立了偏最小二乘法结合不同光谱预处理方法的回归模型, 通过与工业上的检测结果对比分析, 发现 15 点平滑处理后的建模效果最优, 相关系数达到 0.89695, RMSEC 为 0.0406, 模型的稳定性和预测能力较好, 为全硫的近红外光谱定量检测提供保障。

参考文献:

[1] 李英华. 煤质分析应用技术指南[M]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
 [2] 赖志彬, 黄 艳, 张 辉. 进口煤水分、硫、发热量的 GB、ISO、ASTM 测定标准分析[J]. 煤炭加工与综合利用, 2013(5): 47-50.
 [3] Webb C J, E mac A Gray. Analysis of uncertainties in gas uptake measurements using the gravimetric method[J]. International Journal of Hydrogen Energy 2014, 39(13): 7158-7164.

(下转第 79 页)

表4 改造前后末煤重介质旋流器分选效果

项目	改造前	改造后
精煤产率/%	47.92	54.07
精煤灰分/%	10.26	9.95
中煤产率/%	52.08	45.93
中煤灰分/%	74.08	77.40
理论精煤产率/%	51.07	55.49
理论分选密度/($g \cdot cm^{-3}$)	1.53	1.60
实际分选密度/($g \cdot cm^{-3}$)	1.52	1.59
数量效率/%	93.83	97.44

由表3可知,改造后,大于1 mm产率由36.39%增至39.89%, $1 \sim 0.5$ mm产率由36.01%增至38.90%,小于0.25 mm产率由16.09%降至11.88%。增加喷水改造后,粗煤泥筛分效率明显提高,脱泥效果改善。由表4可知,改造后,精煤产率由47.92%增至54.07%,增加了6.15%;数量效率由93.83%增至97.44%,提高了3.61%。

4 经济效益

2012年,田庄选煤厂原煤灰分为37.87%,精煤产率为50.00%。2013年原煤灰分为38.26%,精煤产率为50.15%。精煤产率增加0.15%。精煤价格按900元/t计算,则增加经济效益1350万元。扣除浮选机分配管道改造费用10万元,则全年增加经济效益1340万元。

5 结 语

针对田庄选煤厂精煤产率低的问题,对粗煤泥系统、浮选系统和末煤系统进行改造。改造后粗煤泥分选机0.5~0.25 mm入料产率由24.00%增至27.27%,小于0.25 mm入料产率由43.40%降至40.46%。粗煤泥分选机入料组成明显改善,提高了精煤产率。改造后浮选精煤灰分降低了0.43%,实际精煤产率和数量效率分别提高了6.01%和0.21%,浮选机浮选效率得以提升。粗煤泥筛分效率明显提高,脱泥效果改善,精煤产率、数量效率分别提高了6.15%、3.61%。精煤产率提高了0.15%,达到了预期目标。

参考文献:

[1] 付晓恒,单晓云,蒋和金,等.煤泥深度浮选技术的研究[J].煤炭学报,2006,31(1):90-93.
 [2] 郭德,张秀梅,石常省,等.压强预处理对煤泥浮选效果的影响[J].煤炭学报,2011,36(8):1365-1369.

[3] 杨巧文,王祖讷.先进的尾煤物理精选方法研究及评价[J].煤炭科学技术,2000,28(5):24-27.
 [4] 程宏志,路迈西.高选择性浮选机设计原理及分选效果[J].煤炭学报,2005,30(4):516-520.
 [5] 程双武,郭崇涛,郭德,等.煤用高效浮选促进剂的研究[J].选煤技术,2001(5):22-23.
 [6] 陈占文,郭德.我国中煤再选研究现状与可行性分析[J].煤炭科学技术,2014,42(5):114-118.
 [7] 张磊,刘文礼,马克富,等.炼焦中煤再选技术试验研究[J].煤炭科学技术,2011,39(3):125-128.
 [8] 朱向楠,何亚群,谢卫宁,等.炼焦中煤矿物学特性及再选试验研究[J].煤炭科学技术,2013,41(2):125-128.
 [9] 刘介民.改变工艺流程 提高精煤产率 降低副产品损失[J].洁净煤技术,2000,6(2):22-24.
 [10] 申瑞红.四粒级选煤工艺在邯郸洗选厂的应用[J].洁净煤技术,2012,18(6):12-15.
 [11] 曾庆刚,迟兴田,刘明.田庄选煤厂四级分选工艺的研究与应用[J].选煤技术,2013(3):94-98.
 [12] 王正书,周学东.粗煤泥分选工艺在安家岭选煤厂的应用[J].洁净煤技术,2012,18(3):7-9.
 [13] 员文娥.屯兰矿选煤厂2号与8号原煤最佳配煤方案研究[J].煤炭科学技术,2013,41(S2):409-411.
 [14] 朱子玉,张同军,兰健,等.田庄选煤厂提高精煤产率的研究[J].煤炭加工与综合利用,2011(3):5-7.

(上接第75页)

[4] 马春丽.煤中全硫红外测定法与库伦滴定法测试结果比较[J].华北电力技术,2012(11):33-37.
 [5] 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.
 [6] GB/T 214—2007 煤中全硫的测定方法[S].
 [7] GB/T 212—2008 煤的工业分析方法[S].
 [8] 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.
 [9] 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.
 [10] Bona M T, Andres J M. Coal analysis by diffuse reflectance near-infrared spectroscopy: hierarchical cluster and linear discriminant analysis[J]. Talanta, 2007, 72(4):1423-1431.
 [11] 肖锋.基于偏最小二乘的近红外煤质分析[D].杭州:浙江大学,2013.
 [12] 邬蓓蕾,林振兴,王群威,等.傅里叶变换近红外光谱定量分析煤炭挥发分[J].岩矿测试,2006,25(2):133-136.
 [13] 李民赞.光谱分析技术及应用[M].北京:科学出版社,2006.
 [14] 雷萌,李明,吴楠,等.煤粒度对煤质近红外定量分析模型的影响[J].光谱学与光谱分析,2013,33(1):65-68.
 [15] Andres J M, Bona M T. Analysis of coal by diffuse reflectance near-infrared spectroscopy[J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 535(1/2):123-132.
 [16] 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.