

煤质近红外光谱智能分析 理论与应用

李明 雷萌 著



科学出版社

煤质近红外光谱智能分析 理论与应用

李 明 雷 萌 著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

为了充分利用煤炭资源,必须及时掌握煤质的变化规律。受测量方法和相关技术限制,传统的煤质分析技术已不能满足煤炭生产、加工和利用等过程的要求。煤质近红外光谱分析技术是一种新兴的煤质快速检测方法,可实现煤质全元素的快速在线分析。由于该技术是一种间接分析方法,预测结果的准确性主要依赖于建模数据及方法。鉴于此,针对煤样光谱数据存在的不稳定因素多、维数高、特征变异范围广等问题,本书基于机器学习方法,建立相应的煤质近红外光谱分析系统框架,并围绕影响其应用的四个关键问题展开研究,具体包括:建模样本优化筛选研究,煤样光谱数据的恢复处理研究,煤样光谱数据压缩处理研究,煤样光谱定性与定量分析方法研究。最后,据此构建煤质的快速在线分析模型并进行应用研究。书中所形成的研究成果,近红外光谱技术在煤质快速在线分析方面的应用,可大幅提高煤质近红外光谱分析模型的预测准确度,具有重要的理论意义和实际应用价值。

本书适用于控制科学与工程、煤化工、分析化学等学科方向本科生、研究生及相关领域的研究人员。

图书在版编目(CIP)数据

煤质近红外光谱智能分析理论与应用/李明,雷萌著. —北京:科学出版社, 2018.11

ISBN 978-7-03-059303-0

I. ①煤… II. ①李… ②雷… III. ①煤质分析-光谱分析-研究 IV. ①TQ533.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 251110 号

责任编辑:惠 雪 邢 华/责任校对:杨聪敏

责任印制:张克忠/封面设计:许 瑞

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

天津市新科印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

2018 年 11 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2018 年 11 月第一次印刷 印张:11 1/4

字数:226 000

定价:89.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)



前 言

煤炭是我国的主体能源,升级煤炭消费方式、清洁高效利用煤炭是保障我国能源安全、改善生态环境的必然要求。《中华人民共和国国民经济和社会发展第十三个五年规划纲要》指出要大力推进煤炭清洁高效利用,并将其作为能源转型发展的立足点和首要任务。为充分有效地利用煤炭资源,在开采、加工、利用等各个环节,都需要对其品质进行分析。传统分析方法,因存在过程烦琐、分析时间长等不足,不能在煤炭加工利用过程中实时反馈质量情况。因此,为满足绿色开采、综合开发、节能环保等需求,实现煤炭产业、技术及模式的创新,研究高准确度、强鲁棒性的煤质快速分析方法尤为迫切。

近红外光谱分析技术是通过物质对近红外光的吸收而建立起来的一种快速分析方法。由于具有分析速度快、无损、样品无须预处理、可同时测定多项指标等诸多优势,近些年,部分学者开始将其用于煤质分析。然而,煤样光谱中谱峰重叠严重、噪声与冗余信息含量高,难以从中获取高质量的有效特征信息。针对具有谱峰重叠严重、高噪声干扰、高特征维数等特点的煤样光谱,如何快速捕获有用信息,基于清洁数据如何建立高效的煤质分析模型实现配煤过程中煤炭品质的在线分析,都迫切需要提出新颖且有效的解决方法。

根据煤质近红外光谱分析技术中各环节研究对象的不同,将全书划分为4个部分。

第1部分——引言,对应第1章“绪论”与第2章“煤质近红外光谱分析理论与技术”。主要介绍本书的研究意义、研究现状、研究目标、研究内容和研究方法等,并对相关的基础理论与工作进行概述,主要包括:建模分析煤样的采取与制备、煤样常规分析指标真实值(标准化验法)的测定、煤质近红外光谱分析的基本原理、煤样光谱数据采集条件、基础的建模分析理论与方法,以及用于综合评价分析模型预测性能的多种评估函数(参数)。

第2部分——建模样本数据的优化选择,对应第3章“煤炭光谱数据的优化和校正”。针对近红外光谱数据易受实验环境、煤样状态等因素影响的问题,研究煤粒度对光谱数据准确性的影响,给出4种粒度等级下的煤样光谱数据与各项指标真实值的相关性分析,并提出基于距离测定的异常样本及基于并行最小二乘回归估计的争议样本的判别剔除方法,优化建模样本的质量。

第3部分——光谱数据处理,对应第4章“煤炭光谱数据的恢复去噪”与第5章“煤炭光谱数据的筛选压缩”。针对煤样光谱数据信噪比低、特征维数高等问

题, 给出常用的光谱数据恢复去噪与压缩筛选方法。研究光谱数据中常见噪声干扰的消除及特征谱峰信息的增强, 分析常见光谱数据恢复方法的适用性, 给出基于拟线性局部加权法的光谱散射校正, 针对性消除煤样光谱中的散射干扰, 并提出基于粗糙惩罚法的光谱优化平滑模式, 用于滤除光谱数据中的随机噪声。针对煤样光谱中高维高冗余问题, 研究基于要点排序法的波长点向前选择和基于优化组合法的光谱区选择的光谱特征选择方法, 给出基于核主成分分析、局部多尺度变换及局部线性嵌入方法的光谱特征提取, 以实现光谱数据高效压缩。

第 4 部分 —— 分析模型的构建, 对应第 6 章“煤质近红外光谱定量分析模型”与第 7 章“煤质近红外光谱定性分析模型”。针对建模数据集中样本变异范围宽、特征分布离散度大等问题, 构建基于支持向量回归机、分层随机森林和集成神经网络的定量分析模型, 并根据煤样各项指标间的变换关系式, 对分析模型的最终输出结果做进一步调整与修正。为实现煤产地的快速鉴别, 研究基于支持向量机、LVQ 神经网络、决策树算法和随机森林算法的煤质定性分析模型, 并针对非平衡样本集问题在随机森林模型中引入 SMOTE 算法, 在提高分析模型预测精度的同时增强模型的鲁棒性。

本书以提高煤质近红外光谱分析模型的预测性能为目的, 以光谱样本优化、数据处理和分析模型构建为研究对象, 探讨煤质近红外光谱分析技术应用的相关理论与方法。每部分内容针对建模各阶段所涉及的具体问题展开, 虽然研究对象和侧重点不同, 但各章节却是紧密相关, 互相联系。

作者的研究工作得益于江苏省自然科学基金、中国博士后科学基金、高等学校博士学科点专项科研基金以及徐州市科技计划等项目的资助。

本书出版过程中得到中国矿业大学信息与控制工程学院以及科学出版社的大力支持。书中图表绘制、参考文献整理等方面的工作, 主要由王洪栋、戴小也、饶中钰、於鑫慧 4 位在读研究生修订完成。在此一并表示感谢!

由于本书作者水平与经验有限, 书中难免存在不妥或疏漏之处, 恳请读者不吝批评指正。

作 者

2018 年 5 月于中国矿业大学

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 研究背景及意义	1
1.2 煤炭质量的常规分析	2
1.2.1 煤质的标准测定方法	2
1.2.2 煤质分析的研究现状	6
1.3 煤质近红外光谱分析研究现状	7
1.3.1 近红外光谱技术的研究现状	7
1.3.2 煤质近红外光谱分析技术的研究现状	8
第 2 章 煤质近红外光谱分析理论与技术	10
2.1 近红外光谱分析理论基础	10
2.1.1 分子振动光谱理论	10
2.1.2 透射光谱的理论基础	12
2.1.3 漫反射光谱的理论基础	13
2.2 煤质近红外光谱分析	15
2.2.1 理论基础	15
2.2.2 煤样采取与制备	16
2.2.3 近红外光谱分析仪	19
2.2.4 基础分析模型	21
2.3 本章小结	25
第 3 章 煤炭光谱数据的优化和校正	27
3.1 煤粒度对光谱数据准确性的影响	27
3.1.1 实验数据	27
3.1.2 实验方法	29
3.1.3 结果与讨论	29
3.2 基于距离测定的异常样本剔除	31
3.2.1 基于欧氏迭代裁剪法的异常样品剔除	32
3.2.2 基于马氏迭代裁剪法的异常样品剔除	36
3.2.3 基于改进留一交叉验证法的异常样品筛选	40
3.3 基于并行最小二乘回归估计的争议样本判别	45

3.3.1	理论基础	45
3.3.2	争议样本的判别过程	47
3.3.3	结果与讨论	48
3.4	本章小结	51
第 4 章	煤炭光谱数据的恢复去噪	53
4.1	常用的光谱恢复方法	53
4.1.1	理论基础	53
4.1.2	结果与讨论	55
4.2	基于拟线性局部加权法的光谱散射校正	59
4.2.1	理论基础	59
4.2.2	拟线性曲线与局部加权函数的选取	60
4.2.3	结果与讨论	62
4.3	基于粗糙惩罚法的光谱优化平滑模式	65
4.3.1	理论基础	65
4.3.2	粗糙惩罚法	67
4.3.3	端点信息修补	68
4.3.4	参数优化	69
4.3.5	光谱的 D 阶导数	69
4.3.6	结果与讨论	69
4.4	本章小结	74
第 5 章	煤炭光谱数据的筛选压缩	76
5.1	基于要点排序法的波长点向前选择	76
5.1.1	理论基础	76
5.1.2	要点排序法	77
5.1.3	特征光谱波长点的筛选过程	78
5.1.4	结果与讨论	79
5.2	基于优化组合法的谱区选择	86
5.2.1	基于谱区排序的向前选择法	86
5.2.2	基于遗传算法的谱区选择	86
5.2.3	结果与讨论	87
5.3	基于核主成分分析的光谱特征提取	94
5.3.1	理论基础	94
5.3.2	结果与讨论	95
5.4	基于局部多维尺度变换的光谱特征提取	101
5.4.1	多维尺度变换	101

5.4.2	局部多维尺度变换	102
5.4.3	结果与讨论	103
5.5	基于局部线性嵌入算法的光谱特征提取	104
5.5.1	理论基础	104
5.5.2	结果与讨论	105
5.6	本章小结	107
第 6 章	煤质近红外光谱定量分析模型	109
6.1	基于支持向量回归机的定量分析模型	109
6.1.1	理论基础	109
6.1.2	模型参数优化	111
6.1.3	结果与讨论	113
6.2	基于分层随机森林的煤质近红外光谱定量分析	116
6.2.1	分层抽样原理	117
6.2.2	基于互信息的分层随机森林模型	118
6.2.3	结果与讨论	118
6.3	基于集成神经网络方法的定量分析模型	121
6.3.1	理论基础	121
6.3.2	神经网络集成与参数优化	123
6.3.3	结果与讨论	125
6.4	待测样本集的预测与修正	131
6.4.1	待测样本集的预测	131
6.4.2	待测样本集的调整	135
6.5	本章小结	137
第 7 章	煤质近红外光谱定性分析模型	139
7.1	基于支持向量机的定性分析模型	139
7.1.1	理论基础	139
7.1.2	结果与讨论	140
7.2	基于学习向量化神经网络的定性分析模型	141
7.2.1	基础理论	141
7.2.2	结果与讨论	143
7.3	基于决策树算法的定性分析模型	144
7.3.1	理论基础	144
7.3.2	结果与讨论	149
7.4	基于随机森林算法的定性分析方法	150
7.4.1	基础理论	150

7.4.2 结果与讨论	153
7.5 基于改进随机森林的煤质定性分析	154
7.5.1 理论基础	154
7.5.2 结果与讨论	155
7.6 近红外光谱煤产地鉴别系统	158
7.7 本章小结	159
参考文献	160
附录	169

第1章 绪 论

1.1 研究背景及意义

煤炭是重要的能源和工业原材料,是化石能源家族中品种数量最多、开发利用历史最久的一次性能源,对人类文明的发展做出了极其重大的贡献。在我国的能源结构中,煤炭同样有着重要的地位^[1]。目前,尽管可替代煤炭的能源资源品种很多,如石油、水能、核能、风能、太阳能等,但受资源、成本、并网等多方面的制约,煤炭依然是我国利用最好、最可靠的能源之一,在我国矿物能源储备量和消费结构中约占70%^[1,2]。

在煤炭勘探、开采、销售和利用的各个环节中,为了更充分有效地利用煤炭资源,需要对煤炭质量进行分析。在煤炭资源勘探阶段,煤炭质量影响矿区的规划开发计划;在开采过程中,煤炭质量的变化规律可以指导矿井建设与生产服务;在销售过程中,通过煤质分析以确定商品煤的售价。在煤炭作为重要的化工原料被利用时,其质量的优劣情况与环境、节能和提高生产效率有着密切的关系,因此煤质分析显得尤为必要^[3-5]。

为了使煤炭资源被充分合理地加工利用,在实际的生产、加工和应用中,通常采用工业分析和发热量等指标来研究煤的性质与组成^[6]。其中,工业分析可初步确定煤的组成、种类和工业用途,它将煤的组成近似区分为水分、灰分、挥发分和固定碳4种^[1,6]。在已有的快速分析方法中,如微波加热、 γ 射线法等,存在技术复杂、分析对象单一等问题。在传统的煤质分析化验中,一般采用干燥法或蒸馏法测量水分,采用灼烧法测量灰分和挥发分,采用氧弹测量煤质发热量。上述方法普遍存在过程烦琐、操作复杂、自动化程度低、分析时间长、破坏样品结构等不足,不能在煤炭生产和加工利用过程中,实时反馈煤炭的质量情况^[7,8]。无论从能源的可持续利用、可持续发展角度,还是从煤炭生产者、消费者自身利益的角度来看,都迫切需要一种全元素、高准确度、快速的煤质在线分析方法。

近红外光谱分析技术是一种新的间接煤质分析技术,采集数据的准确性是该项技术成功应用的重要前提,煤炭样本数据优化、光谱数据恢复与压缩及回归预测等建模理论与方法的性能则是该项技术成功应用的核心。

近红外光谱分析技术在采集光谱时不需要对样本进行处理^[9-14],但为了使煤炭样本各有机成分均匀分布以获得高质量的光谱信息,需要将样本破碎后再测

量。粒度的变化使得煤炭颗粒间的漫反射光程发生变化,影响了对近红外 (near infrared, NIR) 的吸收,从而导致采集的光谱数据中的吸光度值也随之改变。吸光度值是煤炭样本中各组成成分含量大小的表征值,为了使光谱尽可能准确地反映煤炭样本的性质与组成,必须深入全面地研究不同煤粒度等级所采集的光谱对煤质近红外光谱分析模型的影响。

在煤质近红外光谱分析技术中,建模方法的选择是获取高质量分析结果的关键。因此,本书主要研究基于各理论与方法的煤质近红外光谱分析模型,以获得一种新的高学习精度与低计算复杂度的煤质快速分析方法,并将其应用于实际煤质在线检测系统中。通过建立智能、学习型的煤质分析系统,包括样本优化、光谱恢复与压缩和分析模型构建等过程,以准确、快速、全方位地掌握煤的本性及其变化规律,这对于合理利用煤炭能源、节约建设资源、推动可持续发展具有十分重要的意义和广阔的应用前景。

1.2 煤炭质量的常规分析

煤炭质量 (简称煤质) 是指煤炭在形成、开采和加工过程中,所具有的能够满足不同需求的特征或特性的总和^[3]。一般情况下,常采用工业分析和发热量等指标予以评价。工业分析包括对水分、灰分、挥发分和固定碳的分析,这些成分是煤的全部组成,其含量总值为 100%,其中,水分和灰分主要反映煤中的无机物含量,挥发分和固定碳则反映了煤中的有机物含量。据此,可初步判定煤的基本性质、种类和用途。发热量是指煤炭经其最主要的利用途径——燃烧而产生的热量,是确定煤炭价格的重要依据^[2,6,7]。

1.2.1 煤质的标准测定方法

1.2.1.1 水分含量的测定

水分 (moisture, M) 含量的测定是煤质工业分析的一个重要内容,是判定煤炭质量的重要指标,对煤炭的开采利用和基础性质的研究都起到重要的作用。

煤中水分含量与煤的变质程度呈现一定的关系,如表 1-1 所示,从泥炭至低阶无烟煤,水分含量逐渐降低。从低阶无烟煤至年老无烟煤,水分含量有所增加。因此,可以由水分含量来大致推断煤的变质程度^[6]。

表 1-1 煤中水分含量与煤的变质程度的关系

煤种	内在水分/%	煤种	内在水分/%	煤种	内在水分/%	煤种	内在水分/%
泥炭	5~25	气煤	1~5	瘦煤	0.5~2.0	年老无烟煤	2.0~9.5
褐煤	5~25	肥煤	0.3~3.0	贫煤	0.5~2.5		
长烟煤	3~12	焦煤	0.5~1.5	低阶无烟煤	0.7~3.0		

煤中水分可分为外在水分、内在水分与化合水三种状态,其中,外在水分 M_f 是指附着在煤颗粒表面,直径大于 10^{-5}cm 的毛细孔中的水分;内在水分 M_{inh} 指在空气干燥状态下煤样加热至 $105\sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 所失去的水分;它们的总和称为全水分 M_t 。

根据煤中水分存在状态的不同,定义煤的状态基准^[2,15]:

- (1) 收到基 (as received basis)——含 M_f 的状态;
- (2) 空气干燥基 (air dried basis)——仅失去 M_f 的状态;
- (3) 干燥基 (dry basis)——失去 M_{inh} 的状态。

通常情况下,煤中水分主要是指全水分 M_t 和空气干燥基水分 M_{ad} 两项指标的测定。

参照 M_t 的定义,以及《煤中全水分的测定方法》(GB/T 211—2017)^[16] 的规定,煤中全水分 M_t 的测定步骤如下。

(1) 称取质量 $m_M \geq 3\text{ kg}$ 、粒度 $< 13\text{ mm}$ 的煤样,平摊在浅盘中,置于温度 $\leq 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的空气干燥箱中干燥至质量恒定 (变化 $\leq 0.5\text{ g}$),记录质量 m_{M1} ,按式 (1-1) 计算外在水分:

$$M_f = \frac{m_{M1}}{m_M} \times 100\% \quad (1-1)$$

(2) 将测定外在水分后的煤样破碎至粒度 $< 3\text{ mm}$,取质量 m_{M2} 约为 10 g 的煤样平摊在称量瓶中,放入加热至 $105\sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的干燥箱中约 2 h ,然后放入干燥器中冷却至室温,称重 m_{M3} ,按式 (1-2) 计算内在水分:

$$M_{inh} = \frac{m_{M3}}{m_{M2}} \times 100\% \quad (1-2)$$

(3) 煤中全水分是收到基 $M_{f,ar}$ 和 $M_{inh,ar}$ 的总和,而步骤 (2) 中得到的 M_{inh} 是空气干燥基 $M_{inh,ad}$,需将其换算成 $M_{inh,ar}$,即

$$M_{inh,ar} = \frac{100 - M_f}{100} \times M_{inh} \quad (1-3)$$

因此,煤中全水分为

$$M_t = M_{f,ar} + M_{inh,ar} = M_f + \frac{100 - M_f}{100} \times M_{inh} \quad (1-4)$$

参照《煤的工业分析方法》(GB/T 212—2008)^[17] 中的规定,煤中空气干燥基水分 M_{ad} 的测定步骤如下。

取质量 m'_M 约为 1 g 、粒度 $< 0.2\text{ mm}$ 且已干燥过的试验煤样,平摊在称量瓶中,放入加热至 $105\sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的干燥箱中约 2 h ,然后放入干燥器中冷却到室温,称重 m'_{M1} ,按式 (1-5) 计算 M_{ad} :

$$M_{ad} = \frac{m'_{M1}}{m'_M} \times 100\% \quad (1-5)$$

上述称重步骤中, m_M 与 m_{M1} 的精度要求为 0.1g, m_{M2} 与 m_{M3} 为 0.001g, m'_M 与 m'_{M1} 为 0.0002 g。煤中水分测定采用的仪器设备主要有: 德国 Binder FD115 电热鼓风干燥箱/强制对流干燥箱/烘箱 (简介见附录)、北京赛多利斯仪器系统有限公司 BSA224S/LA6200 天平 (读数精度 0.01 g) 和 BS124S 电子分析天平 (读数精度 0.0001 g)。

国家标准 GB/T 212—2008 对水分的测量方法进行了详细的说明, 以下三种是常用的水分测量方法。

通氮干燥法: 用干燥并称量过的称量瓶称取煤样, 放入预先通入干燥氮气并加热到 105~110 °C 的干燥箱中, 干燥一定时间后放入干燥器中冷却至室温后称量, 根据煤样的质量损失计算水分的含量, 计算公式为

$$M_{ad} = \frac{m_1}{m} \times 100\% \quad (1-6)$$

其中, M_{ad} 为空气干燥基煤样的水分质量分数比; m 为煤样的质量, g; m_1 为煤样干燥后减少的质量, g。

空气干燥法: 适用于烟煤和无烟煤, 将称量瓶放入预先通入鼓风并加热到 105~110 °C 的干燥箱中干燥一定时间, 其他步骤同上。

微波干燥法: 适用于烟煤和褐煤, 将煤样放入微波炉中进行加热, 这种方法受热均匀, 水分蒸发快, 不适用于无烟煤和焦炭等导电性较强的煤样。

1.2.1.2 灰分含量的测定

煤质工业分析中, 灰分含量的多少与煤炭的活性、发热量、含碳量以及结渣性等特性均有一定的关系, 通常通过对灰分含量的测定来研究煤炭的上述特性。例如, 煤灰是由煤中的矿物质衍化产生的, 因此可以通过对它的测量间接计算矿物质的含量; 在研制煤炭采样设备时, 利用煤灰在煤中的分布作为设备精密度和偏倚的评价参数; 在对煤炭进行洗选时, 通常也将煤的灰分作为洗选效率的一个重要指标; 在炼焦工业中, 用煤的灰分量来预计焦炭中的灰分, 灰分越高, 有效碳的产量就越低; 在商业上根据煤灰含量来定级评价等^[6]。

灰分 (ash, A) 是指煤中可燃物质完全燃烧时, 除水分外所有无机矿物质经分解、化合等复杂的灰化过程后剩下的残渣^[2,7], 其含量越高则有效碳的产率越低。煤的状态基准除了 1.2.1.1 节中依据水分状态定义的收到基、空气干燥基和干燥基三种, 还包括假想煤中无水分、无灰分状态的干燥无灰基 (dry ash-free basis, DAF)。煤中灰分的测定主要是空气干燥基灰分 A_{ad} 和干燥基灰分 A_d 的测定。

参照 A_{ad} 的定义和《煤的工业分析方法》(GB/T 212—2008)^[17] 中的规定, 煤中空气干燥基灰分 A_{ad} 的测定步骤如下。

取质量 m_A 约为 1 g、粒度 <0.2 mm 空气干燥基的试验煤样, 均匀地平摊于

灰皿中, 每平方厘米的质量 ≤ 0.15 g, 放置于 100°C 的马弗炉中, 在 >0.5 h 的时间内将炉温升至 500°C 并保持 0.5 h, 继续升到 $(815\pm 10)^\circ\text{C}$ 保持灼烧 1h, 然后放入干燥器中冷却到室温, 称重 m_{A1} , 按式 (1-7) 计算 A_{ad} 含量:

$$A_{ad} = \frac{m_{A1}}{m_A} \times 100\% \quad (1-7)$$

根据各个状态基准的定义, 可知煤中 A_d 与 A_{ad} 之间的换算公式:

$$A_d = \frac{100}{100 - M_{ad}} \times A_{ad} \quad (1-8)$$

上述称重过程中, m_A 与 m_{A1} 的精度要求为 0.0002 g。煤中灰分测定采用的主要仪器设备有: 英国 Carbolite 公司 AAF12/18 灰化马弗炉 (简介见附录) 和 BS124S 电子分析天平 (读数精度 0.0001 g)。

1.2.1.3 挥发分含量的测定

挥发分 (volatile matter, VM) 是指在规定条件下, 煤样隔绝空气加热, 具有挥发特性的有机物质的产率, 其含量的高低与煤的变质程度密切相关^[2,7,15]。煤中挥发分主要是空气干燥基挥发分 V_{ad} 和干燥无灰基挥发分 V_{daf} 的测定, 其中, V_{daf} 是煤炭种类的第一分类指标。根据煤炭状态基准的换算关系, 只需测定 V_{ad} 的含量。

参照 V_{ad} 的定义和《煤的工业分析方法》(GB/T 212—2008)^[17] 的规定, 煤中空气干燥基挥发分 V_{ad} 的测定步骤如下。

取质量 m_V 约为 1 g、粒度 <0.2 mm 的空气干燥基试验煤样, 均匀地平摊于带盖密封的坩埚中, 放置于预先加热到 920°C 的马弗炉中, 调至 $(900\pm 10)^\circ\text{C}$ 的恒温加热 7 min, 然后放入干燥器中冷却至室温, 称重 m_{V1} , 按式 (1-9) 计算 V_{ad} 含量:

$$V_{ad} = \frac{m_V - m_{V1}}{m_V} \times 100\% \quad (1-9)$$

根据各个状态基准的定义, 可知煤中 V_{daf} 与 V_{ad} 之间的换算公式:

$$V_{daf} = \frac{100}{100 - M_{ad} - A_{ad}} \times V_{ad} \quad (1-10)$$

上述称重过程中, m_V 与 m_{V1} 的精度要求为 0.0002 g。煤中挥发分测定采用的主要仪器设备有: 英国 Carbolite 公司 VMF 挥发分马弗炉 (简介见附录) 和 BS124S 电子分析天平 (读数精度 0.0001 g)。

与水分类似, 煤中挥发分含量与其变质程度也有密切联系, 如表 1-2 所示。从泥炭至无烟煤, 随着煤炭变质程度的加深, 挥发分含量逐渐减少。因此, 煤中挥发分的含量对煤的分类具有重要的指导意义。在我国以及世界上许多其他国家的煤炭分类方案中, 都将挥发分作为第一分类指标^[6]。

表 1-2 挥发分与煤的变质程度的关系

煤种	泥炭	褐煤	烟煤	无烟煤
干燥无灰基挥发分 $V_{daf}/\%$	70	40~60	10~50	<10

1.2.1.4 煤的发热量测定

发热量 (calorific value) 是指单位质量的煤样完全燃烧时所产生的热量。燃烧是煤炭最主要的利用途径, 其产热量是煤炭计价的最主要依据。高位发热量 (gross calorific value) Q_{gr} 是表征煤发热量高低最常用的特性指标 [7,15]。

煤的空气干燥基高位发热量 $Q_{gr,ad}$ 的测定参照《煤的发热量测定方法》(GB/T 213—2008)^[18] 的规定, 步骤如下。

(1) 取质量 m_Q 约为 1 g、粒度 <0.2 mm 的空气干燥基试验煤样, 在压饼机中压制成饼状, 并切成粒度约为 3 mm 小块, 放入燃烧皿中;

(2) 准备氧弹, 往弹筒中加入 10 mL 蒸馏水, 然后缓缓充入氧气, 直至压力大小约为 2.9 MPa;

(3) 按照自动量热仪的步骤进行其余的操作, 最后取出内筒和氧弹, 检查弹筒和燃烧皿, 在仪器显示结果读取 $Q_{gr,ad}$ 值。

上述称重过程中, m_Q 的精度要求为 0.0002 g, 往弹筒加蒸馏水的精度要求为 0.5 g。煤的发热量测定采用的主要仪器设备有: 德国 IKA 公司生产的 C5000 量热仪 (简介见附录), 德国赛多利斯仪器系统公司 BSA224S/ LA6200 天平 (读数精度 0.01 g) 和 BS124S 电子分析天平 (读数精度 0.0001 g)。

1.2.2 煤质分析的研究现状

通过煤质分析和发热量, 能大致确定煤炭的基本性质及其实用价值, 是最为重要的基础性检验 [2,19], 其标准测定方法依据国家标准 GB/T 211—2007 和 GB/T 212—2008 规定。发热量是煤作为能源使用价值高低的体现, 是煤炭计价的依据, 其标准测量方法依据国家标准 GB/T 213—2008 规定。

随着科学技术的不断发展和对煤质检测技术的研究不断深入, 依据上述国家标准生产的各种分析设备及相关配件的性能也有了大幅度提升, 分析周期逐步缩短, 测量结果的重复性限和再现性临界差均满足国家标准精密度的要求 [8,20]。国内外知名的煤炭分析仪器制造商主要有: 长沙开元仪器股份有限公司、长沙三德实业有限公司、鹤壁市华源仪器仪表有限公司、美国 LECO 公司、德国 LINSEIS 公司、德国 Baehr-Thermo 公司等。目前应用比较广泛的快速煤质分析方法主要如下。

(1) 微波加热法。微波是指频率为 300MHz~300GHz 的电磁波, 物质的损耗因数不同, 对微波的吸收能力不同, 产生的热效果也不同。水分子属极性分子, 介质

损耗因数较大,对微波吸收能力较强。因此,利用微波选择性加热的特性测量煤中水分含量。微波加热法分为透射法和反射法,其中透射法的使用范围相对较广,它是基于微波穿透煤样后,由于煤样含水量的不同,使微波的能量发生衰减以及相位变化的原理而测试的^[21-25]。

(2) γ 射线法。 γ 射线是原子核能级跃迁蜕变时释放出的射线,是波长短于 $0.2\text{\AA}$ ^① 的电磁波,用于煤炭灰分检测,如中子 γ 辐射、 γ 射线投射、 γ 射线散射、自然 γ 射线等技术。其中中子 γ 辐射法的灰分检测仪比较常用,但其设备复杂,价格昂贵,放射源的半衰期大约为两年半,且中子很难屏蔽,对人体危害较大,难以便携化使用^[26-29],而且这类方法的分析精度与煤种及测试煤层厚度有很大相关性,精度波动较大。

上述两种快速分析技术只能完成一种煤炭指标的检测,若要对煤炭质量进行综合评价,煤质分析实验室还需配备其他指标相对应的测量仪器,如测量挥发分所需的马弗炉、电子天平等,仍会耗费大量的人力、物力和财力。

国内许多学者利用发热量、水分、灰分和挥发分等之间的关系,导出用于快速估算的经验公式,或利用线性回归、人工神经网络或支持向量机构建分析模型^[30-35]。该方法的应用是在已利用标准分析方法获知几个指标值的基础上,预测未知指标值,前期的分析工作仍没能摆脱传统测量方法的缺陷。

目前,我国在煤质分析领域采用的方法仍然是以传统方法为主,且主要科研院所及相关机构采用的实验仪器价格昂贵,只有少数机构能够承担这样的巨额花费,这也在一定程度上制约了煤炭行业的发展。因此,有必要对煤质分析的新方法、新手段进行研究,而近红外光谱技术的应用则为煤质分析提供了一种新途径。

1.3 煤质近红外光谱分析研究现状

1.3.1 近红外光谱技术的研究现状

近红外是一种波长介于可见光区与中红外光区之间的电磁波,波数范围为 $12500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$,波长范围为 $780\sim 2526\text{ nm}$,该谱区于 1800 年被英国天文学家 William Herschel 发现。近红外光谱属于分子振动光谱,包含丰富的基团特征信息,如 C—H、O—H、S—H、N—H、C=O、C=C 等。近红外光谱 (near infrared spectrum, NIRS) 分析技术是基于有机物质对近红外的吸收而建立起来的分析方法,最早应用于农业领域。但近红外光谱区存在信息强度弱、噪声干扰多和谱峰重叠严重等问题,难以分离提取有用的特征信息,使得此项技术的研究受到限制,一度成为“被遗忘的谱区”^[9,36,37]。

① $1\text{\AA}=0.1\text{ nm}$ 。

自 20 世纪 80 年代以来,伴随现代光学技术和模式识别与人工智能等理论方法的深入研究和快速发展,近红外光谱技术的分析精密度逐步提高,在消除光谱噪声干扰、数据处理、回归预测和模型优化等方面得到了重大进展^[37-39],突破了该技术在各领域的应用瓶颈并取得了良好的效果。

进入 21 世纪,信号测量和分析过程都朝着智能化、数字化、绿色化的方向发展,近红外光谱分析技术由于具有分析速度快、无损、样品无须预处理、无污染、可同时测定多项指标等诸多优势,引起了国际分析界关注。诸多专家学者的加入把它推向了一个全新的发展阶段,使得近红外光谱分析技术得到了飞速的进步,在快速在线分析领域中得到很好的应用,目前已被广泛地应用于农产品、生物医药、生命科学及石油化工等^[39-45]多个领域中。

1.3.2 煤质近红外光谱分析技术的研究现状

煤炭是一种成分非常复杂的混合物,具有复杂性、多样性、非晶质性和不均匀性等特点,利用近红外光谱分析仪所采集的光谱谱峰重叠严重,噪声干扰较多,且特征维数较高,阻碍了近红外光谱分析技术在煤质快速检测中的应用。随着近红外光谱分析设备生产技术的逐渐成熟,以及统计学、人工智能及机器学习等理论与方法的深入研究,近年来,已有来自国内外的专家学者将近红外光谱分析技术应用于煤质检测中,并取得了一定的研究成果。

Kaihara 等^[46]利用近红外光谱分析技术无损、高渗透力、样品处理简单和快速分析的优点,建立偏最小二乘回归模型,快速预测煤炭的主要性质,利用该方法得到的水分、挥发分、含氧量、最大流动温度和凝固温度与光谱数据的多重相关系数 R^2 分别达到 0.9736、0.9774、0.8996、0.8849 和 0.9282。Andres 等^[47-49]利用偏最小二乘法 and 主成分分析法建立了近红外光谱与水分、灰分、挥发分、固定碳、发热量、碳、氢、氮和硫 9 项指标之间的分析模型,并提出了样品预处理方法,即在建立近红外光谱与煤样 9 项指标间的数学模型之前,利用层次聚类方法将样品集划分为 6 类。分析实验结果表明,利用近红外光谱法进行煤质分析具有速度快、精度高、经济效益好等优点。Dong 等^[50]利用近红外光谱分析方法对煤炭进行工业分析和元素分析,选取了对煤质分析最有用、信息较高的近红外波长点,并建立基于多元回归分析方法的预测分析模型,这种方法对水分、挥发分、固定碳、碳、氢和热量的分析结果不同于 ASTM/ISO 的传统方法,误差在 10% 左右,分析结果表明该方法可以用于煤质分析。

武中臣等^[51]用傅里叶变换漫反射近红外光谱法采集了 94 个褐煤样品的光谱数据,同时建立了褐煤的全水分、内在水分、挥发分、含硫量、高位发热量、低位发热量和折合率 7 个指标的偏最小二乘定量分析预测模型,并对预测模型进行了验证。丁仁杰等^[52]介绍了结合偏最小二乘分析模型和近红外技术的煤质快速分