

基于单波长色散X射线荧光光谱的煤炭干基高位发热量快速测定方法的研究

王海仙¹ 苏明跃^{1*} 杨丽飞¹ 滕飞² 闫婧¹

摘要 本文采用单波长激发能量色散X射线荧光光谱法 (Monochromatic wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy, MWD XRF) 测定煤炭发热量, 解决常规X射线荧光光谱对金属氧化物检出限不足的现状, 同时采用多元线性回归分析建立发热量计算模型, 解决煤炭的基体干扰与定量问题, 并结合X射线荧光光谱对样品无损、样品处理简单等特点, 完成煤炭发热量的快速定量检测。本研究满足了煤炭发热量快速检测的需求, 为煤炭生产、流通、通关等各个环节提供发热量快速检测方法。

关键词 煤炭; 单波长激发能量色散X射线荧光光谱 (MWD XRF); 基本参数法; 发热量

Study on Rapid Determination of Dry Basis Perch Calorific Value of Coal Based on Monochromatic Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy

WANG Hai-Xian¹ SU Ming-Yue^{1*} YANG Li-Fei¹ TENG Fei² YAN Jing¹

Abstract In this paper, monochromatic wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy (MWD XRF) was used to determine the calorific value of coal, coping with the insufficient detection limit of metal oxides by conventional X-ray fluorescence spectroscopy. Multiple linear regression analysis was used to establish a calorific calculation model to solve the problem of matrix interference and quantification of coal. Combined with the characteristics of X-ray fluorescence spectroscopy of being non-destructive and easy-to-operate, the rapid quantitative detection of calorific capacity of coal was completed. This study satisfies the needs of rapid detection of calorific value of coal, and provides a rapid calorific detection method for all links and processes from coal production, circulation to customs clearance.

Keywords coal; monochromatic wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy (MWD XRF); basic parameter method; coal calorific value

基金项目: 海关总署科研项目 (2022HK019)

第一作者: 王海仙 (1988—), 女, 汉族, 河北张家口人, 硕士, 工程师, 主要从事煤矿检测与分析工作, E-mail: 568981346@qq.com

通信作者: 苏明跃 (1982—), 男, 汉族, 安徽黄山人, 本科, 高级工程师, 主要从事口岸快检分析工作, E-mail: sumingyuehangbaba@qq.com

1. 天津海关化矿金属材料检测中心 天津 300457

2. 北京安科慧生科技有限公司 北京 101102

1. Chemicals, Minerals and Metallic Materials Inspection Center of Tianjin Customs, Tianjin 300457

2. Beijing Ancoren Technology Co., LTD, Beijing 101102

煤炭是我国的重要能源和化工原料,我国煤炭产量已经占全球煤炭产量的一半以上,是全球最大煤炭生产和消费国,在相当长时间内煤炭依然是我国最重要的能源资源^[1-3]。常规的煤炭发热量测定通常使用氧弹热量计,这种分析方法前处理复杂,检测周期长,无法满足现场快速检测需求,也无法为市场上煤炭生产指导、流通、进口、评级、监管等提供快速检测手段。随着近年来对环保的要求越来越高,国家提倡使用清洁煤,这也对进口煤和国产煤发热量的测量提出了更高要求。对于海关监管来说,煤炭的发热量是鉴定煤品质的基本要求之一,也是煤炭交易中定价的重要指标,因此快速检测煤炭的发热量是海关监管的重要需求。

煤炭发热量快速检测方法国内研究较少^[4-5],而传统的门捷列夫公式和其他煤炭发热量快速估计公式严重依赖碳氢氧硫等元素的准确定量^[6-7],耗时耗力,无法满足快速检测的要求。传统X射线荧光光谱仪(XRF)可以提供大多数元素的快速准确定量检测,但传统XRF仪器通常采用经验系数法,依赖标准样品,检出限高且易受基体干扰,对于碳氧等轻元素的定量不准确或根本无法检出,因此仅依靠传统XRF仪在煤炭发热量快速检测方面的应用尚未见报道。单波长激发能量色散X射线荧光光谱仪(MWD XRF),采用了全聚焦型双曲面弯晶,对X射线管出射谱进行单色化聚焦入射到样品^[8-9],从而大幅降低散射线背景,降低了待测元素检出限1~2个数量级,可以满足拟合发热量公式需要的元素含量准确度;快速基本参数法(Fast FP)利用基本参数库与先进数学模型,解决了XRF多种基体及元素间干扰效应等所带来的不确定性与分析误差,减少了对标准品的依赖性,实现对煤炭中会产生和吸收热量的碳、氧、硫元素的快速准确定量检测,再配合回归分析和多元拟合^[10-11],即可快速测定发热量。本文采用单波长激发能量色散X射线荧光光谱法快速检测煤炭中与发热量相关的元素含量,进一步通过多元线性回归分析建立发热量计算模型,可以快速简便地测得煤炭的发热量。

1 实验材料与方 法

1.1 仪器与试剂

试样为煤样。试样制备依照国家标准 GB/T 474—2008《煤样的制备方法》制备。

单波长激发能量色散X射线荧光光谱仪(中国安科慧生, MERAK-CEM II型);粉末压片机。

1.2 实验条件

试样的真实干基高位发热量($Q_{gr,d}$)测定值依据国家标准 GB/T 213—2008《煤的发热量测定方法》测定,实验在天津海关化矿金属材料检测中心完成。

单波长激发能量色散X射线荧光光谱仪:环境温度:(20 ± 5) $^{\circ}\text{C}$;开机预热时间:1 h以上。

1.3 实验方法

1) 将上述样品粉末在粉末压片机上进行压片,压力为20 MPa,压力保持60 s,样品片直径为30 mm,厚度约4 mm。

2) 将制备好的样品放入单波长激发能量色散X射线荧光光谱仪中,利用基本参数法软件对样品测试条件进行优化,建立煤炭中元素快速定量分析方法,测得基体C、O、S元素含量。

3) 随机选择少部分样品对其C、O、S元素进行回归分析,得到它们与原样品的真实干基高位发热量的相关系数,并进行多元拟合,得到其与发热量的计算公式。

4) 用第三步所得拟合公式计算样品的干基高位发热量。

2 结果与讨论

2.1 拟合样品C、O、S元素测定

选取8组样品,作为拟合样品,用于建立拟合公式。单波长激发能量色散X射线荧光光谱仪中测得不同煤炭样品的C、O、S等元素,谱图及元素峰如图1所示。其中,针对C及O两种轻元素,单波长激发能量色散X射线荧光光谱仪使用Ag靶材或Cr靶材的X射线光管,采用Ge双曲面弯晶进行单

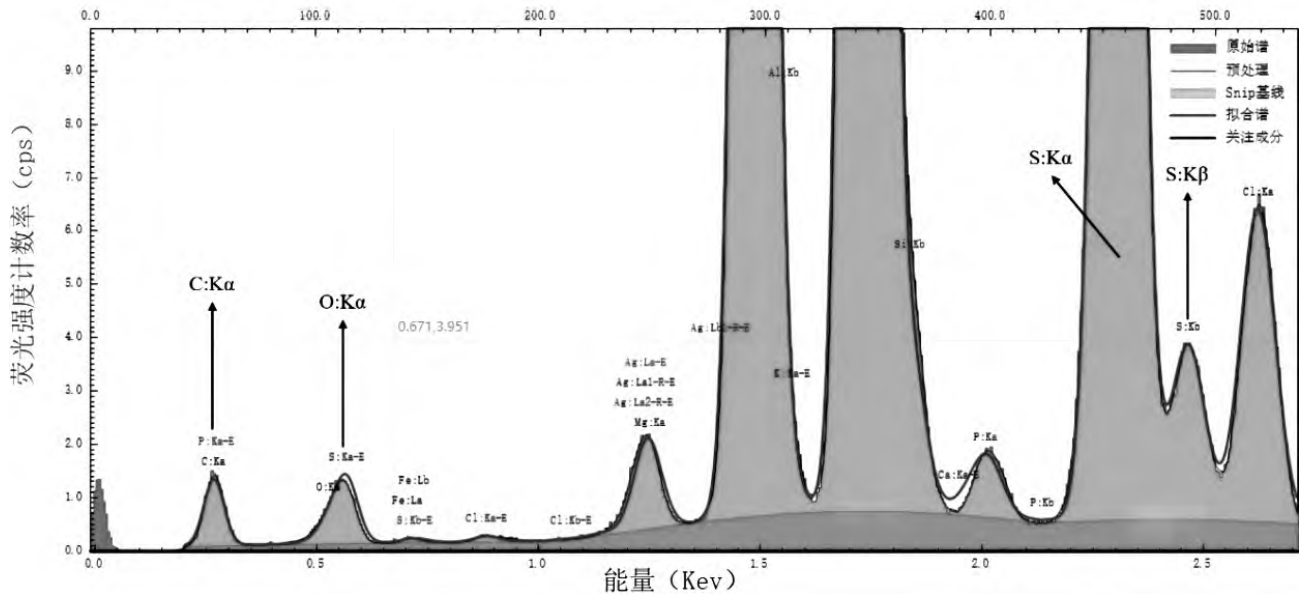


图1 谱图及元素峰

Fig.1 Spectra and elemental peaks

色化聚焦, 单色聚焦激光能量大于 C、S、O 元素的激发限, 尤其可以激发 C 及 O 两种轻元素, 采用高灵敏度的硅漂移探测器, 使得计数率更高, 可以定量分析 C 及 O 两种元素。在单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱仪建立好检测方法后, 可直接得到检测样品的 C、O 及 S 元素的定量结果, 同时也可以包括样品中其他元素的定量结果。

2.2 建立拟合公式

2.2.1 拟合样品 C、O、S 元素值和真实发热量 $Q_{gr,d}$ 相关性验证

分别验证 C 的含量 (用 C 表示)、O 的含量减去 S 的含量 (用 OS 表示) 与真实干基高位发热量的关系, 得到的结果分别为 0.9448 和 -0.8627, 可见 C 与 $Q_{gr,d}$ 成高度正相关, OS 与 $Q_{gr,d}$ 成高度负相关。相关系数计算公式如下:

$$r(X_i, Q_{gr,d}) = \frac{\text{Cov}(X_i, Q_{gr,d})}{\sqrt{\text{Var}[X_i] \times \text{Var}[Q_{gr,d}]}}$$

式中, X_i 表示用 HS-XRF 测得的拟合样品的 C/OS 值; $Q_{gr,d}$ 为缓慢灰分法测得的真实干基高位发热量; $\text{Cov}(X_i, Q_{gr,d})$ 为 X_i 与 $Q_{gr,d}$ 的协方差; $\text{Var}[X_i]$ 为 X_i 的方差; $\text{Var}[Q_{gr,d}]$ 为 $Q_{gr,d}$ 的方差。

2.2.2 拟合公式模型的建立

利用拟合样品的真实热量 $Q_{gr,d}$ 、C、O 及 S 值, 采用最小二乘法进行多元线性回归拟合。所得到的线性回归方程图如图 2 所示, 多元线性回归拟合的发热量计算模型为:

$$Q_{gr,d} = -48.33 + 88.58 \times C + 67.08 \times (\text{OS})$$

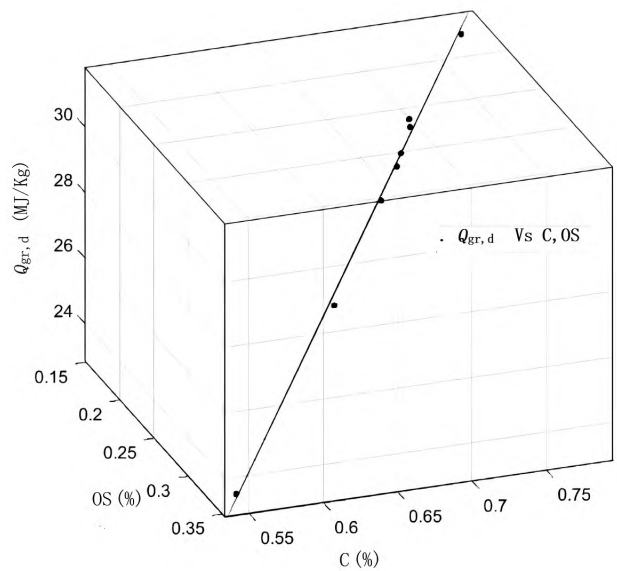


图2 线性回归方程图像

Fig.2 Image of linear regression equation

2.2.3 拟合公式模型的评价

用确定系数 (R^2)、和方差 (SSE) 以及均方根误差 ($RMSE$) 对所建立模型进行评价。模型的确定系数 (R^2) 为 0.9873, 和方差 (SSE) 为 0.5843, 均方根误差 ($RMSE$) 为 0.3419, R^2 越接近 1, 说明拟合模型的线性越好, SSE 与 $RMSE$ 越接近 0, 说明预测结果与真实发热量的偏差越小, 因此计算结果的可信度较高。

2.3 模型验证

2.3.1 验证样品的预测发热量 (Q_{bj}) 和真实发热量 (Q_{aj}) 相关性验证

选取 12 个验证样品, 使用单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱仪检测验证收集的各个样品的 C、O 及 S 元素的定量结果, 即 C_{bj} 、 S_{bj} 、 O_{bj} 。将 C_{bj} 、 S_{bj} 、 O_{bj} 代入上面由多元线性回归拟合得到的发热量计算模型计算发热量, 得到预测发热量, 具体数据见表 1。

12 个验证样品中, 发热量计算值 (预测发热量) 与热量计测定值 (真实发热量) 的相对偏差在 0.3% ~ 6% 之内, 相对偏差较低。这说明计算结果与热量计测定结果一致性较好, 因此可证明发热量

计算模型较准确。

2.3.2 全部样品预测发热量和真实发热量 t 检验验证

选取全部拟合样品和验证样品, 采用经典 t 检验法对比两种分析方法, 数据汇总结果见表 2。

表2 全部样品预测发热量与真实发热量 t 检验数据
Table 2 Student's t test data of predicted and true calorific values of all samples

参数信息	参数值
数据对组 (n)	20
数据对差值平均值 (\bar{d})	-0.08368
数据标准差 (S_d)	0.64004
$t_{\text{统计量}}$	0.56992
$t_{95\%,n-1}$	2.09

$$\text{注: } t_{\text{统计量}} = \frac{|\bar{d}|}{S_d / \sqrt{n}}$$

结果表明, 根据 $t_{(\text{统计量})} < t_{(95\%,n-1)}$, 可知上述发热量计算模型得到的结果与热量计的测定结果无显

表1 验证集样品C、S、O含量测试数据及相对偏差

Table 1 Test data and relative deviations of C, S, O contents in verification set samples

样品编号	C_{bj} (%)	S_{bj} (%)	O_{bj} (%)	Q_{bj} (MJ/kg)	Q_{aj} (MJ/kg)	相对偏差 (%)
1#	69.03	0.17	24.72	29.29	29.16	0.45
2#	62.57	0.19	30.11	27.17	26.58	2.22
3#	64.72	0.17	27.91	27.61	26.68	3.49
4#	69.13	0.20	23.65	28.64	28.56	0.28
5#	74.99	0.15	19.22	30.89	30.78	0.36
6#	72.14	0.15	22.19	30.36	30.49	-0.43
7#	62.78	0.45	27.57	25.47	24.77	2.83
8#	65.44	0.61	24.67	25.78	24.61	4.75
9#	61.18	0.17	29.81	25.753	27.22	-5.39
10#	60.68	0.17	30.20	25.57	26.69	-4.20
11#	87.24	0.21	6.13	32.92	32.04	2.75
12#	51.45	1.38	36.19	20.60	20.78	-0.87

著性差异,证明发热量计算模型较准确,可应用于实际样品的快速测试发热量。

3 结论

本文采用的单波长激发能量色散X射线荧光光谱仪检测煤炭发热量,灵敏度更高,检出限更低。检测时,只需使用X射线荧光光谱仪照射待测样品,系统自动将检测到的碳含量、氧含量及硫含量带入发热量计算模型,即可简单快速地得到待测样品的发热量。该方法减少了对标样的依赖性,同时适应性较为广泛,可同时测定各类煤炭样品,无需进行分类测试,样品处理简单,测试简单易操作。通过以上分析结果的准确性及线性分析可知:采用单波长激发能量色散X射线荧光光谱与多元线性回归分析建立发热量计算模型,测试结果与热量计的测定结果无显著性差异,且线性良好,测试结果具有良好的一致性,可应用于实际样品发热量快速测定。采用单波长激发能量色散X射线荧光光谱测定煤炭发热量可弥补当前煤炭检测市场快检方法的不足,为煤炭的安全加工、顺利流通等提供了新的技术路线,对保障市场上煤炭的快速流通和进口煤的快速检测具有重要意义。

参考文献

- [1] 邓郁松.我国煤炭进口现状与未来进口趋势分析[J].发展研究,2014(8):4-9.
- [2] 胡敬东,连向东.我国煤炭科技发展现状及展望[J].煤炭科学技术,2005(1):21-24.
- [3] 谢和平,吴立新,郑德志.2025年中国能源消费及煤炭需求预测[J].煤炭学报,2019,3(7):1949-1960.
- [4] 苴方,王庆松,李承峻,等.基于LIBS和NIRS信号同步采集和融合的入炉煤发热量测量研究[J].热力发电,2023,52(7):92-98.
- [5] 王延萍.煤弹筒发热量快速检测方法分析[J].石油石化物资采购,2023(17):17-19.
- [6] 吴镇君.多元线性回归分析在动力煤低位发热量测定中的应用[J].煤质技术,2019(3):51-53+56.
- [7] 王江荣,赵振学,文晖,等.新疆伊犁地区煤发热量的非线性回归分析研究[J].煤炭技术,2015,34(2):291-293.
- [8] 许竞早,张育红,忘川,等.单波长色散X荧光光谱法测定有机产品微量氯[J].广州化工,2016(8):139-140+165.
- [9] 张顺鹏.单波长色散X荧光光谱法测定油品硫含量[J].石化技术与应用,2014(5):448-451.
- [10] 杨文承.煤炭发热量、水分、灰分的Excel多元线性回归模型推导[J].内蒙古煤炭经济,2020(6):47-48.
- [11] 吴镇君.多元线性回归分析在动力煤低位发热量测定中的应用[J].煤质技术,2019(3):51-53+56.