



煤炭多组分同步快速分析

煤炭发热量灰分元素含量同步检测

应用概述



煤炭是我国重要能源，煤的发热量是衡量煤质重要指标之一，碳是煤中最主要的可燃成分，也是煤中最基本的成分，其含量约占 35%~85%，氢是煤中发热量最高的元素，但含量不多，另外煤中氧和硫的含量也会影响煤的发热量。本方法对煤的发热量快速分析是基于 HS XRF 对煤中发热量元素检测基础上进行的。

煤中不能燃烧的矿物质在燃烧后形成灰分，是煤中的杂质。灰分容易隔绝可燃物与养护剂的接触，使得煤不易充分燃烧，同时灰分的排放也会污染环境，因此准确估计煤中灰分具有重要的实际意义。本方法通过对煤中矿物质元素检测，进一步建立数学模型分析煤灰分含量。

煤中的硫、氯、磷元素会带来空气污染排放，腐蚀燃烧炉等，是煤中的有害元素，采用单波长 X 射线荧光光谱法，快速定量分析硫、氯、磷等元素含量。

单波长 X 射线荧光光谱与全息基本参数法大幅提升元素分析精度，通过建立先进的数学模型，达到对煤炭中多组分（发热量、总碳、总硫、总氯、总磷、砷、铅、灰分）同步快速检测，样品分析周期缩短到 20 分钟内，分析成本低，为煤炭的筛选与利用提供可行的快速检测方法。

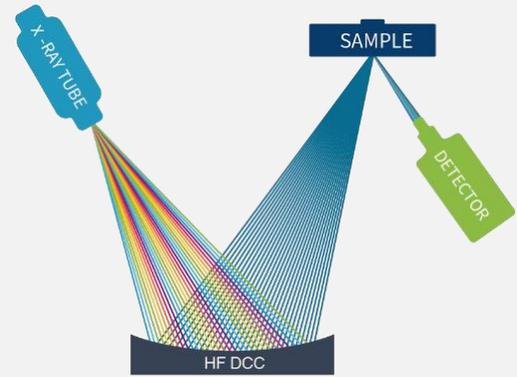


单波长 X 射线荧光光谱仪 PHECDA 系列

方法原理

• 单波长 X 射线荧光光谱仪原理

单波长 X 射线荧光光谱仪(HS XRF)采用全聚焦型双曲面弯晶技术, 将 X 射线光管出射谱中靶材特征射线衍射聚焦到样品一点, 大幅降低或消除 X 射线管出射谱中连续散射背景对样品元素谱的干扰, 提升元素检测信噪比, 相对传统 XRF 检出限降低 1-2 个数量级, 单波长 X 射线荧光光谱仪实现对微量和痕量元素的检测分析。



单波长聚焦激发技术

• 全息基本参数法 (Holospec FP 2.0)

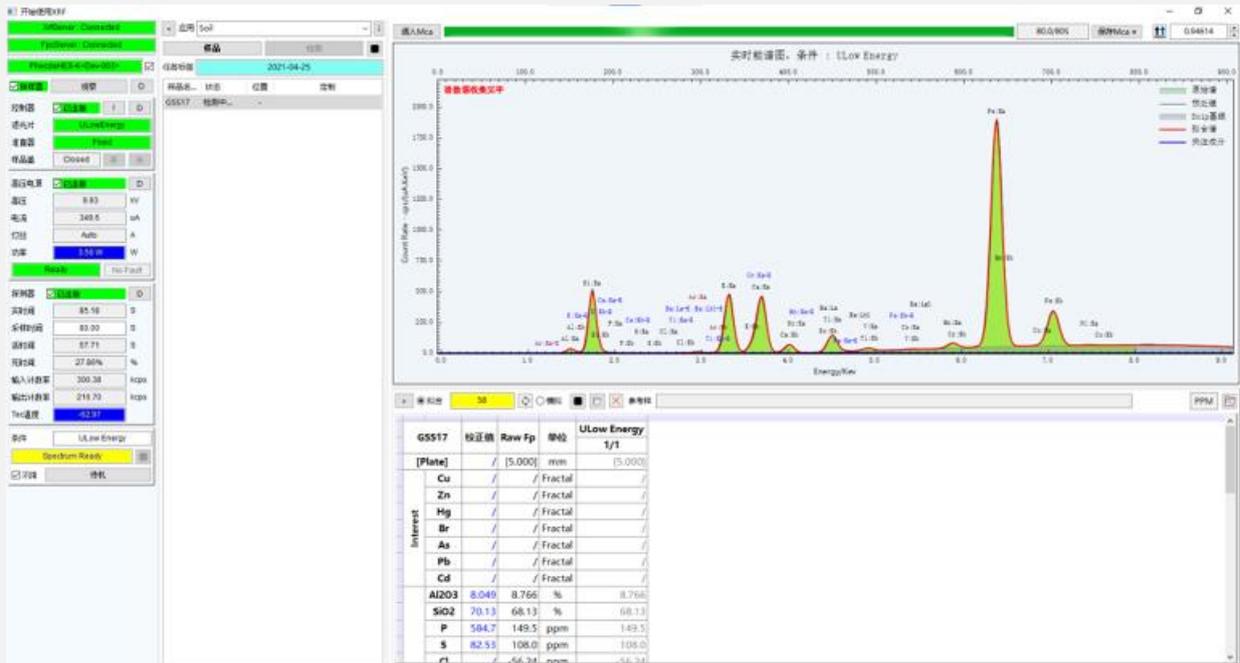
基本参数法 (FP: Fundamental Parameters method) 是 X 射线荧光领域的核心算法和研究重点。安科慧生研发人员历时十几年, 颁布全息基本参数法-Holospec FP 2.0, 将基本参数法的应用提升到前所未有的水平。

Holospec FP 与常规 FP 区别:

- 1) 全谱拟合: 当前唯一采用全谱拟合的基本参数法
- 2) 完整性: 基本参数库结合先进的数学模型 (Advanced MM), 从而完成对 XRF 整个物理学过程的数字化描述
- 3) 快速: CPU 多核并行运算结合 GPU 单元, 采集谱图与海量运算同步完成
- 4) 可视化与支持用户开发: 可视化图形界面与开放的参数设置

Holospec FP 功能与优势:

- 1) 通过精确计算消除 (或减少) XRF 物理学各种效应
- 2) 达到元素无标定量分析精度
- 3) 减少标准物质要求, 快速建立 XRF 元素分析方法
- 4) 提升元素定量精度和扩展样品适应性



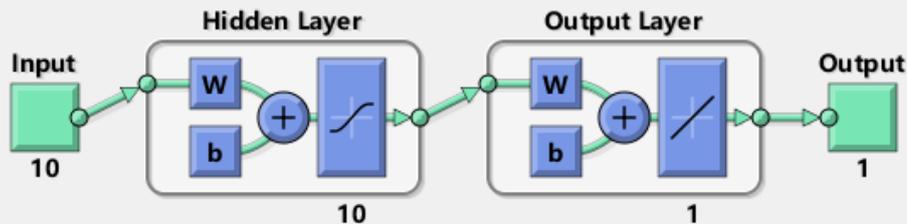
全息基本参数法 (Holospec FP 2.0)

• 煤炭组分数学模型

单波长 X 射线荧光光谱仪(HS XRF)得到的煤炭中碳(C)元素和金属元素的含量，为建立煤炭发热量与灰分数学模型提供可靠的数据。

煤炭工业组分计算模型采用了前馈神经网络(BP Networks)和最小二乘法，通过扫描大量样品，得到元素含量和谱图信息，对大量信息进行主成分分析(PCA)，得到有效变量，然后进行机器学习，得到高准确性的数学模型，拟合优度(R²)达到 0.99 以上。

煤炭工业组分计算模型与 Holospec FP 2.0 算法采用数据库的方式深度融合，具有极高的扩展性，可以针对不同煤种进行算法学习，扩展其适应范围。



性能数据

• 标准样品测试对比

单波长 X 射线荧光光谱仪对煤炭组分标准样品进行测试，测试结果如下表所示：

1) 总碳和硫分

标准样品测试数据如下所示：

表 1 标样碳 (C)、硫 (S) 元素含量准确性汇总表

样品名称	C(%)			S(%)		
	标准值	测试值	绝对误差	标准值	测试值	绝对误差
GBW11139	57.2	58.71	1.51	0.6	0.778	0.178
GBW11140	35.16	35.31	0.15	0.48	0.658	0.178
GBW11141	74.6	77.13	2.53	0.3	0.36	0.06
GBW11142	80.52	81.83	1.31	1.17	1.011	-0.159
GBW11143	77.46	76.33	-1.13	2.55	3.079	0.529
GBW11144	75.8	75.48	-0.32	2.62	2.854	0.234
GBW11145	63.32	61.76	-1.56	1.47	1.503	0.033
GBW11146	69.8	67.03	-2.77	2.12	2.375	0.255
GBW11147	58	64.1	6.1	2.01	1.573	-0.437
GBW11149	75.53	68.91	-6.62	0.35	0.442	0.092
GBW11150	69.8	70.62	0.82	3.06	2.761	-0.299
GBW11151	54	54.34	0.34	1.18	0.966	-0.214
GBW11152	62.6	67.11	4.51	3.25	2.728	-0.522
GBW11153	71.37	68.56	-2.81	0.45	0.506	0.056
GBW11154	60.34	58.89	-1.45	0.32	0.335	0.015

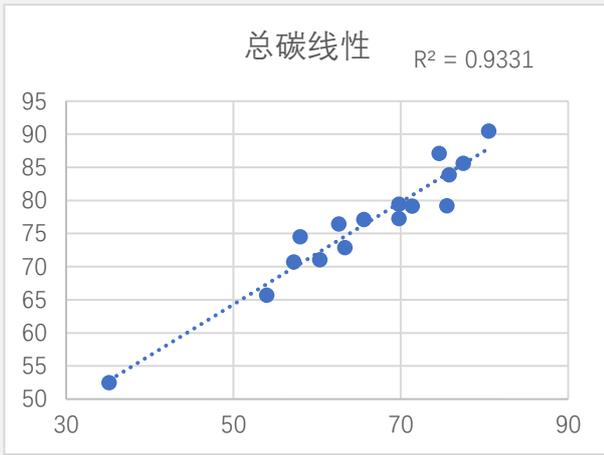


图 1 总碳 (C) 线性图

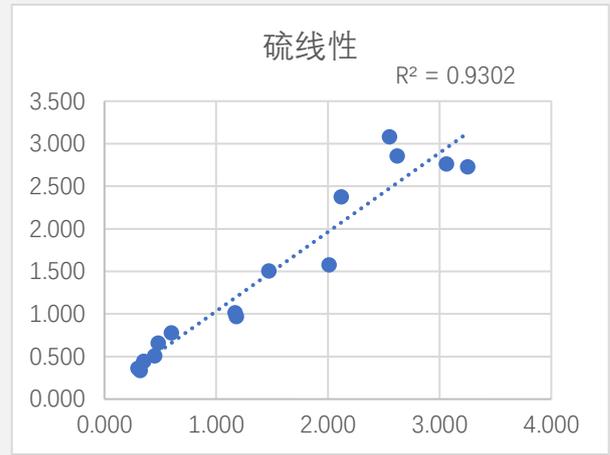


图 2 硫 (S) 分线性图

2) 灰分和发热量

单波长 X 射线荧光光谱仪对煤炭中矿质元素 (MgO, Al₂O₃, SiO₂, K₂O, CaO, TiO₂, Mn, Fe₂O₃) 等和碳(C)、硫(S)等发热元素测定, 通过神经网络对大量定值样品的学习建立数学模型, 得到可靠的煤中灰分和发热量测试结果。

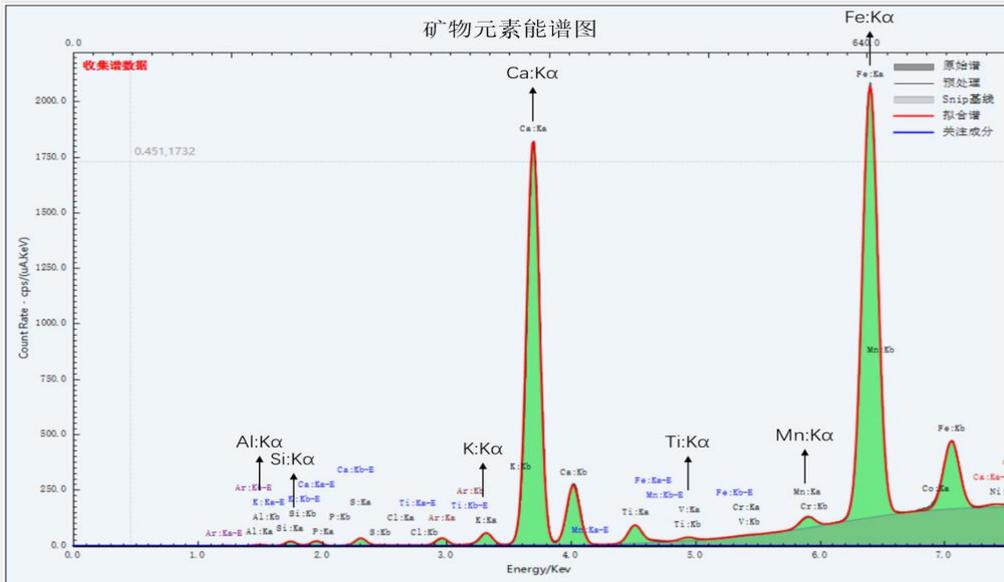


图 3 矿物元素能谱图

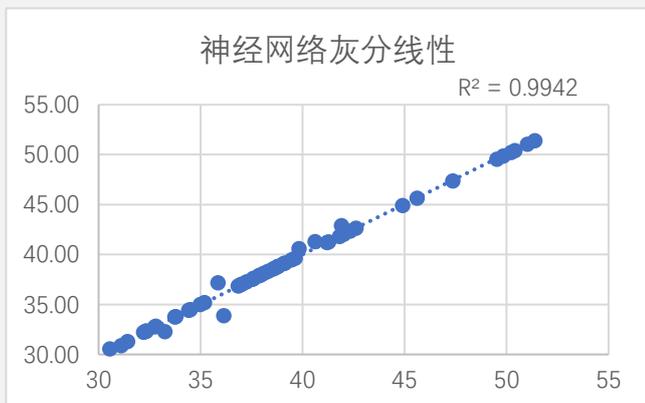


图 4 神经网络计算灰分线性

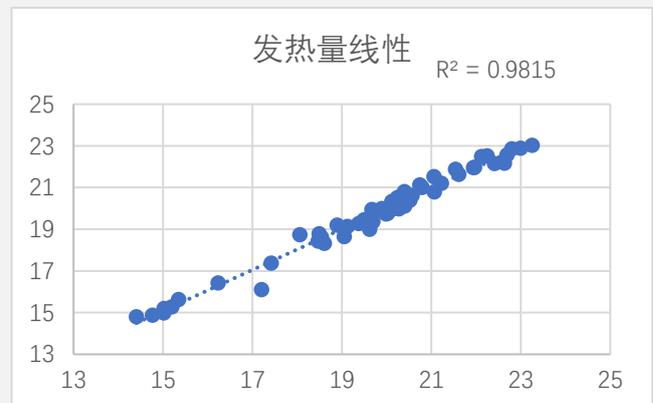


图 5 发热量线性

3) 煤炭微量元素

表 2 标准样品微量元素准确性

样品名称	Co(ppm)			Ni(ppm)			Cu(ppm)		
	标准值	测试值	绝对误差	标准值	测试值	绝对误差	标准值	测试值	绝对误差
GBW11156	3.6±0.4	3.399	-0.201	8.2±0.8	8.889	0.689	10±1.2	13.65	3.649
GBW11157	1.5±0.2	2.242	0.742	4.1±0.5	4.293	0.193	9.4±0.9	9.314	-0.086
GBW11158	3.6±0.3	2.561	-1.039	8.1±0.8	6.392	-1.708	4.7±0.4	4.780	0.080
GBW11159	9.2±1	9.144	-0.056	37±4	36.86	-0.137	11±1	11.26	0.256
GBW11160	3.4±0.4	3.955	0.555	8.4±0.9	9.364	0.964	10.1±1.2	9.850	-0.250

续表 2 标准样品微量元素准确性

样品名称	Pb(ppm)			Mo(ppm)			Sb(ppm)		
	标准值	测试值	绝对误差	标准值	测试值	绝对误差	标准值	测试值	绝对误差
GBW11156	20±3	18.77	-1.229	2.7±0.4	2.561	-0.139	0.41±0.05	0.397	-0.013
GBW11157	13.9±1.2	12.25	-1.654	2.1±0.2	1.477	-0.623	0.37±0.05	0.565	0.195
GBW11158	4.2±0.5	8.506	4.306	0.61±0.08	1.453	0.843	0.76±0.06	0.788	0.028
GBW11159	20.2±1.6	21.97	1.775	2.4±0.4	2.486	0.086	1.02±0.11	0.889	-0.131
GBW11160	13.3±1.1	10.10	-3.198	1.14±0.18	0.973	-0.167	0.22±0.03	0.140	-0.080

续表 2 标准样品微量元素准确性

样品名称	Th(ppm)			Cd(ppm)			Se(ppm)		
	标准值	测试值	绝对误差	标准值	测试值	绝对误差	标准值	测试值	绝对误差
GBW11156	9.5±0.9	10.70	1.196	0.058±0.008	0.0977	0.040	4.2±0.3	4.332	0.132
GBW11157	8.8±0.7	6.754	-2.046	0.086±0.007	0.0123	-0.074	3.4±0.3	3.500	0.100
GBW11158	1.62±0.21	3.467	1.847	0.019±0.004	0.0635	0.045	0.93±0.11	0.930	0.000
GBW11159	9.5±0.9	9.445	-0.055	0.34±0.05	0.211	-0.129	4.2±0.3	3.964	-0.236
GBW11160	6.1±0.6	5.158	-0.942	0.062±0.009	0.181	0.119	3.3±0.4	3.303	0.003

单波长 X 射线荧光光谱仪(HS XRF)对煤炭样品多组分同步测试，测试结果如下表所示：

表 3 实际样品灰分、发热量计算值准确性

样品序号	灰分标值	灰分计算值	相对偏差	发热量标值	发热量计算值	相对偏差
1#	38.64	38.53	-0.29%	19.67	20.1	2.16%
2#	36.96	37.43	1.27%	20.52	20.3	-0.95%
3#	39.64	39.05	-1.48%	19.5	19.8	1.68%
4#	34.49	34.55	0.18%	21.06	21.5	2.22%
5#	30.55	30.91	1.17%	23.25	22.9	-1.46%
6#	32.81	32.26	-1.67%	22.12	22.5	1.90%
7#	36.85	36.92	0.20%	20.34	20.6	1.10%
8#	37.6	38.14	1.44%	20.27	20.1	-1.09%
9#	35.19	35.59	1.13%	21.22	21.1	-0.35%
10#	32.32	32.13	-0.60%	22.69	22.5	-0.77%
11#	32.31	33.09	2.43%	22.62	22.2	-1.75%
12#	39.82	40.03	0.53%	19.37	19.3	-0.57%
13#	37.26	36.16	-2.95%	20.4	20.8	1.90%
14#	37.53	37.77	0.63%	20.4	20	-2.01%
15#	36.14	35.14	-2.78%	20.74	21.1	1.67%
16#	37.89	38.58	1.81%	20.02	19.9	-0.77%

灰分和发热量的偏差统计图

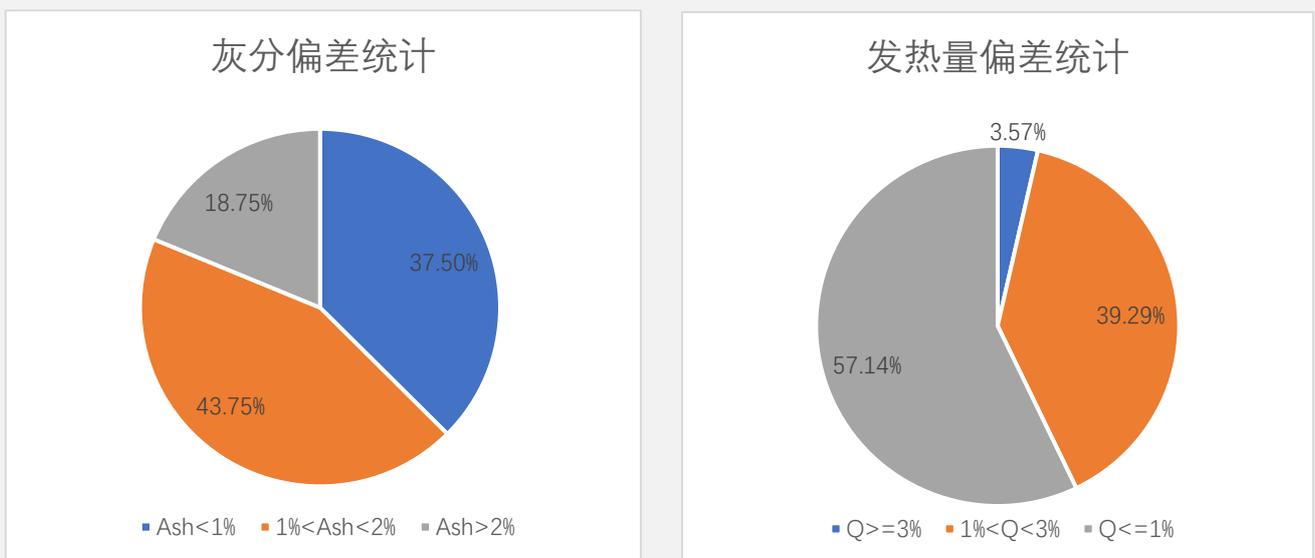


图 7 灰分和发热量偏差统计

特点优势



准确定量

单波长 X 射线荧光光谱仪 PHECDA 系列可以满足 95% 以上的样品发热量的绝对偏差在 200Cal/g, 95% 以上的样品灰分相对偏差在 3% 以内, 满足煤炭发热量和灰分快速检测要求。



快速分析

仅需 5 分钟即可完成一个煤炭样品的灰分、硫分、微量元素检测, 国家标准方法测试得到分析水 Mad 后, 即可测得空气干燥机高位发热量 Qgr,ad。



消除干扰

Holospec FP 2.0 算法相对传统的经验系数法, 具有超高的自适应性, 可以自动拟合样品背景信号, 扣除噪声, 消除矿物效应干扰, 减少误差。



操作简便

操作简便, 无需消解样品等复杂操作。PHECDA-HES 型号配备自动进样, 可自动连续测试 30 个样品。

原创声明: 本文除注明引用之外属于安科慧生 (Ancoren) 公司原创, 若有转发和引用, 必须注明出处, 否则可能涉及侵权行为!

更详细技术信息, 请咨询安科慧生工作人员!