

激光诱导击穿光谱测量未燃碳的煤种适应性分析

姚顺春¹, 陆继东¹, 潘圣华¹, 蒋梅城¹, 谢承利², 李捷², 李婷¹

(1. 华南理工大学电力学院, 广东省广州市 510640;

2. 煤燃烧国家重点实验室(华中科技大学), 湖北省武汉市 430074)

Coal Suitability of the Measurement of Unburned Carbon by Laser-induced Breakdown Spectroscopy

YAO Shun-chun¹, LU Ji-dong¹, PAN Sheng-hua¹, JIANG Mei-cheng¹, XIE Cheng-li², LI Jie², LI Ping¹

(1. School of Electric Power, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong Province, China; 2. State Key Laboratory of Coal Combustion (Huazhong University of Science & Technology), Wuhan 430074, Hubei Province, China)

ABSTRACT: Laser-induced breakdown spectroscopy was used to analyze unburned carbon in fly ash. The samples were gotten using fast ashing method and excited by pulse laser and plasma was formed at atmospheric pressure. The emitted signal which contains the information of unburned carbon in fly ash was detected. The calibration curve constructed base on six samples of one kind of coal ash, and two samples of other two kinds of coal ash were analyzed. The experimental results show that calibration curve constructed with the data from same kind of coal ash can be used to analyze the different kinds of fly ash using proper data processing method. The relative standard deviation of repetition of measured values are less than 8.08%, the relative errors are less than 2.27%. It is indicated that laser-induced breakdown spectroscopy is suitable for rapidly detect unburned carbon in fly ash with receptive applicability.

KEY WORDS: laser-induced breakdown spectroscopy; unburned carbon of fly ash; coal suitability; quantitative analysis

摘要: 将激光诱导击穿光谱技术(laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)应用于粉煤灰未燃碳的分析。通过快速灰化法制取不同含碳量的粉煤灰样品。利用脉冲激光在大气常压环境下激发样品, 探测等离子体发射信号, 得到未燃碳的光谱信息。由一种煤样制得的6组灰样构建未燃碳定标曲线, 分析另外2种不同煤种的灰样未燃碳含量, 以验证激光诱导击穿光谱技术分析粉煤灰未燃碳的煤种适应性能力。研究表明, 通过采用适当的数据处理方法, 由一种煤样制取的粉煤灰建立定标曲线, 可分析不同煤种的粉煤灰样品,

并能得到良好的定量分析结果。分析信号重复测量值的相对标准偏差小于8.08%, 未燃碳定量分析的相对误差小于2.27%。证明了激光诱导击穿光谱技术适用于粉煤灰未燃碳的快速测量, 并具有良好的煤种适应性能力。

关键词: 激光诱导击穿光谱; 粉煤灰未燃碳; 煤种适应性; 定量分析

0 引言

粉煤灰未燃碳作为锅炉运行的一项重要经济技术指标, 是评价锅炉燃烧效率的重要依据。实时检测粉煤灰未燃碳有利于指导运行, 正确调整风煤比和合理的煤粉细度, 提高锅炉燃烧控制水平。传统的重量燃烧法耗时长, 分析滞后, 无法快速反映锅炉燃烧工况。近年来, 陆续出现了一些粉煤灰未燃碳在线分析仪, 目前电厂投用最广泛的在线未燃碳监测仪基本都是采用微波法。微波测量技术存在测量腔堵灰、受煤种变化影响大、测量稳定性和精度不够理想, 大部分仪器维护量较大等缺陷^[1-2], 难以满足生产工艺的要求。

激光诱导击穿光谱技术作为一种快速成分分析技术, 有望应用于燃煤领域的快速监测^[3-7]。Noda和Kurihara等人^[8-9]将LIBS技术应用于燃煤电厂飞灰未燃碳的在线监测, 采用ICCD作为等离子体信号探测器, 评估含碳量等级水平, 但是设备成本较高, 不利于市场推广。笔者所在单位验证了LIBS技术针对同煤种灰样所含未燃碳的定量分析能力^[10]。而目前动力煤市场供应偏紧, 电厂燃煤来源不稳定, 煤质波动大。不同煤质的物理化学特性有所不同, 这就要求相关的分析仪器具有良好的煤种适应性能

基金项目: 国家自然科学基金项目(50576029)。

Project Supported by National Natural Science Foundation of China (50576029).

力。本文在基于微型光纤光谱仪的实验台架上，选用不同的电厂常用燃煤，通过快速灰化法制取不同含碳量的粉煤灰样品，由一个煤种的灰样构建定标曲线，分析不同煤种灰样的未燃碳含量，研究LIBS技术的煤种适应性能力。

1 实验和样品介绍

1.1 样品制备

选用 3 种常用电厂燃煤(烟煤)的空干基煤样进行研磨，并筛分出粒径小于 0.1 mm 的样品。按照快速灰化法操作标准，将筛分好的煤样均匀放置于灰皿中，缓缓推入已经加热到 850 °C 的马弗炉中，待煤样不再冒烟时，将煤样推进炉中炽热部分。关闭炉门，使其在(815±10) °C 的温度下灼烧。为了得到一系列含不同未燃碳的粉煤灰样品，控制不同的灼烧时间。从炉中取出灰皿，先在空气中冷却 5 min 左右，再放到干燥器中冷却至室温。最后根据重量燃烧法测定煤灰样品的未燃碳含量，样品按照未燃碳含量高低排列，如表 1 所示。其中 3#和 5#样品由 2 种不同煤种制得，其余样品由同一煤种制得。

表 1 粉煤灰样品含碳量

Tab. 1 Unburned carbon content of fly ash samples %

样品	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#
含碳量	1.79	3.97	5.44	5.52	8.83	9.14	10.12	13.14

1.2 实验介绍

实验所用台架如图 1 所示。实验系统介绍可参考文献[11]。脉冲激光由反射镜反射透过垂直方向上的聚焦透镜(焦距为 200 mm)。聚焦后烧蚀样品，形成高温等离子体。在合适的延时后开始采集等离子体信号，信号通过光纤传输至光谱仪进行分光，由 CCD 探测同时转化为数据信号传入计算机进行数据保存和处理。

利用 LIBS 分析粉末状样品时，一般先对样品

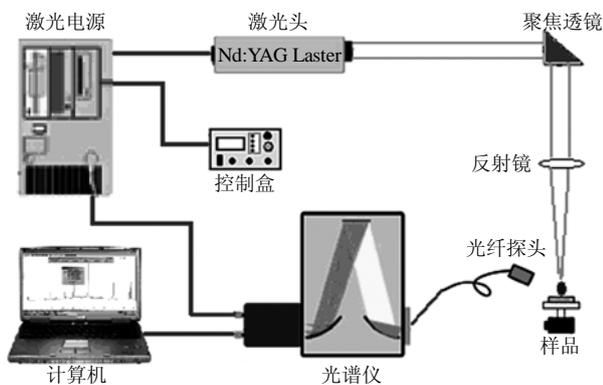


图 1 LIBS 实验系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of LIBS experimental system

进行压片处理^[12-13]。这虽然可以一定程度上提高等离子体信号强度和测量精密密度，但样品预处理相对比较耗时，增长了测试周期，还会增加LIBS整体测量系统的复杂性。为了简化样品预处理过程，实验直接将粉末状粉煤灰样品放置在旋转平台的样品池中，在大气常压环境下被击穿。为了减小样品不均匀性对测量结果的影响，旋转平台保持一定的旋转速度，避免连续 2 次脉冲激光作用在样品的同一点上，同时平均 20 次脉冲信号，得到一组光谱数据。设定光谱仪开始数据采集相对于激光器发送触发信号的延迟时间为 400 ns，信号采集的积分时间为 2 ms，以获取较高信噪比的等离子体发射光谱信号。

2 实验结果与分析

利用 40 mJ 的脉冲激光分别作用于 8 组粉煤灰样品，得到 190~215 nm 波段光谱如图 2 所示。

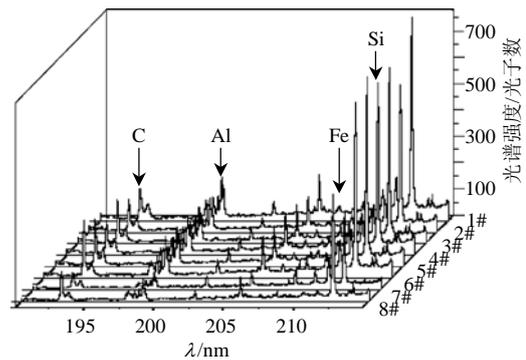


图 2 不同粉煤灰样品的光谱图

Fig. 2 Emission spectrum of different kinds of fly ash samples

由图 2 可以看出，不同煤灰样品对应的光谱图整体上比较相似，但是具体元素对应的特征谱线强度，以及背景强度均不按一定规律变化。从图 3 也可以看出，1#~8#样品 C 谱线强度和未燃碳含量之间基本不存在明显的对应关系，这主要是由不同灰

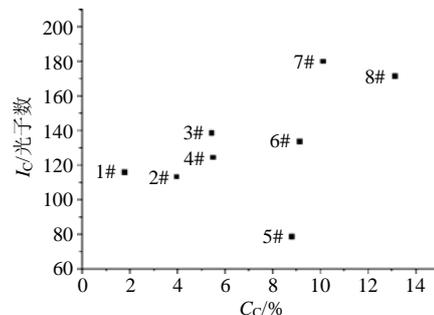


图 3 C 谱线绝对强度和对应含量关系图

Fig. 3 Relation of carbon line intensity and carbon content

样的基体差异引起的。基体效应是影响LIBS检测的重要因素之一,定量分析时可以通过选择合适的内标降低其影响^[14-15]。Yoon等人^[16]定量分析陶瓷中的Fe、Ca和Mg元素时,选择陶瓷所含的主要元素Si作为内标。Ebinger等人^[17]选择土壤所含的主要元素Si和Al的谱线强度总和作为内标,定量分析土壤中的C含量。

利用LIBS技术定量分析粉煤灰未燃碳,需要构建元素谱线信息和含量之间的定标曲线,并具有良好的——对应关系。激光诱导击穿光谱内标法定量分析的基本公式为^[18]:

$$R = \frac{I}{I_0} = \frac{aC^b}{a_0C_0^b} \quad (1)$$

式中: I 为分析谱线强度; C 为待测元素的浓度; I_0 为内标强度; C_0 为内标含量; a 和 b 为常数。一般 $b \leq 1$,其值与光源特性,样品中待测元素含量,元素性质及谱线性质等因素有关。

粉煤灰的主要成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 和未燃碳,其中以 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 为主。不同粉煤灰所含的3种氧化物总量相对恒定,低钙灰中总含量约为85%左右^[19]。内标含量在一定范围内变化,较分析元素恒定的条件下,可以认为 I/I_0 的变化主要反映了分析元素浓度 C 的变化^[11]。所以在分析粉煤灰未燃碳时,可以选择Si、Al和Fe谱线强度总和作为内标,良好的处理效果通过多次重复实验得到验证。分析线和内标线的特征参数可从原子光谱标准与技术数据库NIST中查得。本文所选的分析谱线均不存在明显的自吸收效应,可取 $b=1$ 。

根据上述结论,式(1)可以表示为:

$$R = \frac{I_C}{I_{\text{Si+Al+Fe}}} = a'C_C \quad (2)$$

式中: a' 为定标系数; $I_{\text{Si+Al+Fe}}$ 为3种元素谱线强度总和; R 为C谱线强度和内标强度之比; C_C 为粉煤灰未燃碳含量。

由式(2)可知,谱线强度比和未燃碳含量之间存在函数关系,可根据不同样品的谱线强度比和未燃碳含量建立定标曲线。

燃煤电厂来煤不稳定的实际情况,要求相应的分析技术具有良好的煤种适应性能力。对于LIBS技术分析未燃碳而言,需要根据已经构建好的定标曲线,分析不同煤种的粉煤灰样品。为了验证LIBS技术的煤种适应性能力,在8组实验灰样中,选取6组由同一煤种制得的粉煤灰样品构建未燃碳分析

曲线,其余2组不同煤种的粉煤灰样品作为检验样品,定标曲线如图4所示。

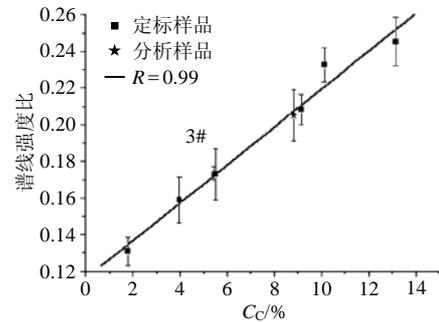


图4 粉煤灰未燃碳定标曲线

Fig. 4 Calibration curves of unburned carbon in fly ash samples

图4中每个数据点为重复5次测量的平均值,误差棒表示重复5次测量值的相对标准偏差(RSD)。1#~8#样品的RSD在2.07%~8.08%之间。由此可以看出,LIBS分析粉煤灰未燃碳重复测量值的RSD均小于10%,这也是典型的LIBS测量信号RSD值^[20]。由6组灰样得到的定标曲线拟合度为0.99,将2组检验样品的谱线强度比测量值代入定标曲线,得到相应的未燃碳含量值,如表2所示。

表2 3#和5#样品的定量分析结果

Tab. 2 Calibration value of 3# and 5# samples %				
样品	参考浓度	分析浓度	绝对误差	相对误差
3#	5.44	5.56	0.12	2.21
5#	8.83	8.63	0.20	2.27

表2中的分析浓度为5次重复测量的平均值,3#和5#样品未燃碳含量定量分析的绝对误差分别为0.12%和0.20%,相对误差分别为2.21%和2.27%。

3 结论

本文通过快速燃烧法制得不同含碳量的粉煤灰样品,利用LIBS技术分析粉煤灰所含的未燃碳。不同煤种灰样之间存在明显的基体差异,通过选择合适的内标,可以消弱基体效应的影响,得到具有良好拟合度的定标曲线和较佳的定量分析结果。因此在燃煤电厂来煤多变的生产条件下,可以利用LIBS技术快速分析粉煤灰未燃碳含量,且具有良好的煤种适应性能力。

参考文献

- [1] 刘鸿,周克毅. 锅炉飞灰测碳仪的技术现状及发展趋势[J]. 锅炉技术, 2004, 35(2): 65-68.
Liu Hong, Zhou Keyi. Recent research and development of unburned carbon in fly ash detector[J]. Boiler Technology, 2004, 35(2): 65-68(in Chinese).

- [2] 阎高伟, 谢刚, 谢克明, 等. 基于多传感器融合技术的飞灰含碳量测量[J]. 中国电机工程学报, 2006, 26(7): 35-39.
Yan Gaowei, Xie Gang, Xie Keming, et al. Measurement for unburned carbon in fly ash based on multi-sensor fusion techniques [J]. Proceedings of the CSEE, 2006, 26(7): 35-39(in Chinese).
- [3] Gaft M, Sapir S I, Modiano H, et al. Laser induced breakdown spectroscopy for bulk minerals online analyses[J]. Spectrochimica Acta (Part B), 2007, 62(12): 1496-1503.
- [4] Gaft M, Dvir E, Modiano H, et al. Laser induced breakdown spectroscopy machine for online ash analyses in coal[J]. Spectrochimica Acta (Part B), 2008, 63(10): 1177-1182.
- [5] Mateo M P, Nicolas G, Yan'ez A. Characterization of inorganic species in coal by laser-induced breakdown spectroscopy using UV and IR radiations[J]. Applied Surface Science, 2007, 254(4): 868-872.
- [6] 刘彦, 陆继东, 李娉, 等. 内标法在激光诱导击穿光谱测定煤粉碳含量中的应用[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(5): 1-4.
Liu Yan, Lu Jidong, Li Ping, et al. Determination of carbon content in pulverized coal with laser-induced breakdown spectroscopy by internal standard method[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(5): 1-4(in Chinese).
- [7] 谢承利, 陆继东, 李捷, 等. 基于激光感生击穿光谱的燃煤结渣特性评估[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(23): 24-27.
Xie Chengli, Lu Jidong, Li Jie, et al. Study on real-time evaluation of slagging propensities of coals based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(23): 24-27(in Chinese).
- [8] Noda M, Deguchi Y, Iwasaki S, et al. Detection of carbon content in a high-temperature and high-pressure environment using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta (Part B), 2002, 57(4): 701-709.
- [9] Miki K, Koji I, Yoshinori I, et al. Optimal boiler control through real-time monitoring of unburned carbon in fly ash by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Applied Optics, 2003, 42(30): 6159-6165.
- [10] 吴戈, 陆继东, 余亮英, 等. 激光感生击穿光谱技术测量飞灰含碳量[J]. 热能动力工程, 2005, 20(4): 365-368.
Wu Ge, Lu Jidong, Yu Liangying, et al. The measurement of carbon content in fly ash by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2005, 20(4): 365-368(in Chinese).
- [11] 姚顺春, 陆继东, 谢承利, 等. 强度比定标法分析激光诱导击穿碳谱线[J]. 强激光与粒子束, 2008, 20(7): 1089-1092.
Yao Shunchun, Lu Jidong, Xie Chengli, et al. Quantitative analysis laser induced carbon plasma by intensity ratio calibration[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2008, 20(7): 1089-1092(in Chinese).
- [12] Gondal M A, Hussain T, Yamani Z H, et al. The role of various binding materials for trace elemental analysis of powder samples using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Talanta, 2007, 72(2): 642-649.
- [13] Kuzuya M, Murakami M, Maruyama N. Quantitative analysis of ceramics by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta (Part B), 2003, 58(5): 957-965.
- [14] Onge L S, Kwong E, Sabsabi M, et al. Quantitative analysis of pharmaceutical products by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta (Part B), 2002, 57(7): 1131-1140.
- [15] Walid Tawfik Y. Mohamed. Improved LIBS limit of detection of Be, Mg, Si, Mn, Fe and Cu in aluminum alloy samples using a portable Echelle spectrometer with ICCD camera[J]. Optics & Laser Technology, 2008, 40(1): 30-38.
- [16] Yoon Y, Kim T, Yang M, et al. Quantitative analysis of pottery glaze by laser induced breakdown spectroscopy[J]. Microchemical Journal, 2001, 68(2-3): 251-256.
- [17] Ebinger M H, Norfleet M. L, Breshears D D, et al. Extending the applicability of laser-induced breakdown spectroscopy for total soil carbon measurement[J]. Soil Science Society of America, 2003, 67(5): 1616-1619.
- [18] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 125-126.
- [19] 王福元, 吴正严. 粉煤灰利用手册[M]. 北京: 中国电力出版社, 1997: 63.
- [20] Celio P, Juliana C, Lucas M C, et al. Laser induced breakdown spectroscopy[J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2007, 18(3): 463-512.



姚顺春

收稿日期: 2009-02-17.

作者简介:

姚顺春(1983—), 男, 博士研究生, 主要从事激光测量与诊断技术在燃烧领域的应用研究, yao.shunchun@mail.scut.edu.cn;

陆继东(1957—), 教授, 博士生导师, 长江学者特聘教授, 研究方向为清洁燃烧理论与技术、热力系统的优化运行以及激光测量与诊断技术, jdlu@scut.edu.cn;

潘圣华(1983—), 男, 硕士研究生, 主要从事激光测量与诊断技术在燃烧领域的应用研究;

蒋梅城(1984—), 女, 硕士研究生, 主要从事激光测量与诊断技术在燃烧领域的应用研究。

(责任编辑 王庆霞)