

基于激光感生击穿光谱的燃煤结渣特性评估

谢承利¹, 陆继东¹, 李捷¹, 刘彦², 李婷²

(1. 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 湖北省 武汉市 430074;

2. 华南理工大学电力学院, 广东省 广州市 510640)

Study on Real-time Evaluation of Slagging Propensities of Coals Based on Laser-induced Breakdown Spectroscopy

XIE Cheng-li¹, LU Ji-dong¹, LI Jie¹, LIU Yan², LI Ping²

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

ABSTRACT: A method of real-time evaluation of slagging propensities of coals based on element quantitative technique by laser-induced breakdown spectroscopy was introduced. An experiment apparatus was set up according to the principle of analysis technique, and in which six typical coals samples were analyzed. Four ones were used to construct calibration curves of the analyzed elements as a reference diagram determining the relation between element concentration and spectral intensity, afterwards, analyzed silicon element and aluminum element in other samples were surveyed with the reference diagram. Ratios of silicon dioxide to aluminum trioxide were computed subsequently according to chemical calculation to evaluate the slagging propensities of coals. Comparing the evaluation with the computed result based on ash composition analyzed with conventional measure, the two match well. After all, some improvement programs to optimize the measurement mechanism were discussed.

KEY WORDS: slagging propensity; laser-induced breakdown spectroscopy; boiler; pulverized coal; measurement

摘要: 提出一种利用激光感生光谱在线测量技术来评估燃煤结渣特性的方法。根据测量机理搭建了实验台架, 选取4种典型的燃煤作为分析样品, 其中6种用于制定激光感生击穿光谱定量分析的标准曲线, 并利用该曲线对另外两种样品进行分析测量, 将测量结果进行化学换算计算出煤粉的硅铝比以评估煤粉的结渣特性。将评估结果与以实验灰分析为基础的其他结渣特性预测指标的计算结果进行了比较, 结果表明两种预测结果相符。同时, 文中也对进一步提高该方法预测精度的测量系统改进方案进行了探讨。

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).

关键词: 结渣特性; 激光感生击穿光谱; 锅炉; 煤粉; 测量

0 引言

长期以来, 锅炉受热面结渣严重影响锅炉运行的安全性、经济性和可靠性。随着电站锅炉容量的增大以及燃煤煤种的多变, 煤粉锅炉结渣问题更加突出。据估计, 我国目前约有近半数的大中型机组的运行承受着结渣的困扰。结渣是多因素耦合的复杂物理化学过程, 影响电站锅炉结渣的主要因素有煤质特性、锅炉设计参数和锅炉运行工况^[1-3], 其中燃煤本身的结渣特性是对结渣影响最大的因素^[4]。因此, 为抑制和减轻结渣所带来的危害, 对入炉煤的结渣特性进行预测是很有意义的。目前用于评估与比较燃煤结渣特性的主要指标有煤灰的软化温度、硅铝比、酸碱比、硅比、硫分结渣指数等, 同时一些研究将多个评判指标综合起来对燃煤结渣特性进行预测^[5-7], 取得了较好的预报效果。目前的煤粉结渣特性预测方法都是以煤灰中的主要氧化物成分和灰熔融温度的离线分析结果为基础, 分析时间较长, 无法为燃煤锅炉的运行提供在线的实时指导。

激光感生击穿光谱(laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)作为一种光谱分析技术能快速对多元素进行同步定量分析, 并且无需样品制备, 适用范围广, 几乎能对所有的物质进行元素分析^[8]。这种分析手段已经在燃烧、冶金、水污染、土污染、艺术品及染料鉴定等行业得到了一定的应用^[9-12], 显示了良好的应用前景与开发潜力。本文将利用激光感生击穿光谱的在线测量能力对煤粉中影响结渣

特性的相关元素进行定量分析,研究表明硅和铝在炉内灰渣沉积物中几乎具有完全相同的分布规律^[13],因此通过分析硅铝比这一常用结渣倾向预测指标对煤粉的结渣特性进行评估。并将评估结果与以实验室常规煤灰分析为基础的其他结渣特性预测指标的计算结果进行了比较,探讨了提高燃煤结渣特性在线评估精度的方法与措施。

1 激光感生击穿光谱定量分析原理

将一束高功率密度的脉冲激光束集中照射在分析对象上,使样品在瞬间被气化成高温、高密度的等离子体,等离子体发射出能代表元素种类的元素特征谱线,谱线的强度则反映了对应元素的浓度信息。根据Lomakin等的实验研究,等离子体发射光谱与对应元素的浓度之间存在关系^[14]

$$I = aC^b \quad (1)$$

式中: I 为所测的光谱线强度; C 为元素的质量浓度; a 和 b 为常数; b 是自吸收系数,在固定实验条件下主要与样品中待测元素含量有关,一般情况下 $b \leq 1$ 。当待测元素的含量不是特别高时,式(1)中的自吸收系数非常接近于1,此时谱线强度与浓度呈直线关系,即两者有关系

$$I = aC \quad (2)$$

因此,配置3~5个不同元素浓度的标准样品系列,在合适的分析条件下激发样品,测得标准样品浓度对应的光谱强度,在线性坐标系中绘制标准曲线。然后在相同分析条件下,利用样品中待测元素的谱线强度在标准曲线上可求出元素含量^[15]。

2 煤粉元素定量测量实验

测量试验装置如图1所示。激发光源为脉冲Nd:YAG激光器(Model Y120215E),其输出波长为532 nm,单脉冲最大输出能量为120 mJ,脉冲宽度为3 ns,最大重复频率为15 Hz。分光系统为光栅单色仪(WGD-3,CT),分辨率为0.2nm,工作波长为200~800nm。信号转换采用光电倍增管进行光电转换与放大,光谱响应范围为185~870nm,工作电压设为800V。信号采集分别经过泰克数字示波器以及取样平均器采集处理以后输入到计算机中,激光器输出脉冲激光的同时,输出与Q开关同步的脉冲信号去触发BOXCAR取样积分器和示波器。通过观察示波器上等离子体光谱信号与背景信号,以光谱信号与背景信号的比值最大(最佳信噪比)为原则,调节取样平均器的延迟时间与门宽。

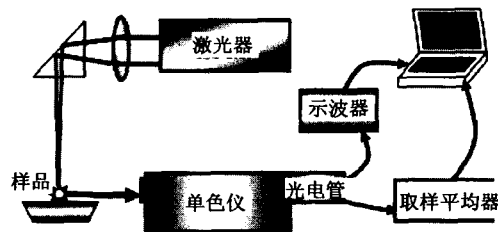


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Experimental setup

分析对象选用中国的几种常用的典型煤种依次编号:四川赶水无烟煤, No.1; 四川万盛烟煤, No.2; 河南平顶山无烟煤, No.3; 山西西山无烟煤, No.4; 贵州平寨无烟煤, No.5; 贵州六盘水无烟煤, No.6。采用X射线荧光检测仪对6个煤样的硅与铝元素含量分析结果如表1所列,同时对待分析煤样的煤灰灰分分析结果如表2所示。选取前4个煤样的测量结果制定定标曲线, No.5和No.6作为待测对象。

表 1 试验煤样中的硅、铝元素分析结果

Tab. 1 Quantitative analysis of Si, Al in coal sample based on XRF

元素	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6
Si	2.62	4.53	3.49	7.21	2.42	4.20
Al	2.15	2.55	2.58	5.97	1.71	2.15

表 2 待分析煤样的灰成分分析结果

Tab. 2 Ash determination of coal sample in laboratory %

煤样	L ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Ma ₂ O	K ₂ O
NO.5	34.10	46.62	5.06	1.23	7.94	0.98	0.30	0.51
NO.6	22.29	49.27	12.42	1.77	7.53	0.98	0.14	0.88

元素分析的特征谱线分别为: Si 390.6 nm、Al 394.4nm。光谱取样的延迟时间是影响激光感生击穿光谱定量分析的一个重要实验参数,不同元素的最佳取样延迟时间一般不同^[16]。通过实验分析比较,硅元素分析的光谱取样延迟时间设为1.2μs,铝元素分析的最佳延迟时间为5.0μs。采样门宽均设为0.4μs。

3 实验结果分析

为了减小测量的随机误差,实验中对样品每个元素特征谱线重复进行5次检测,取平均作为元素特征谱线的信号强度,定量分析时的实验条件尽量保持与制定定标曲线时一致。得到硅元素与铝元素的定量分析曲线图分别如图2、图3所示。其中, No.4煤样铝元素的等离子体光谱产生严重的自吸收现象,用于定标误差较大,制定定标曲线时未采用。

根据标定的定标曲线以及待测煤样的元素特征谱线强度,可以得到待测煤样中的Si、Al元素的质量百分含量。其结果与实验室传统分析结果比较如表3所示。

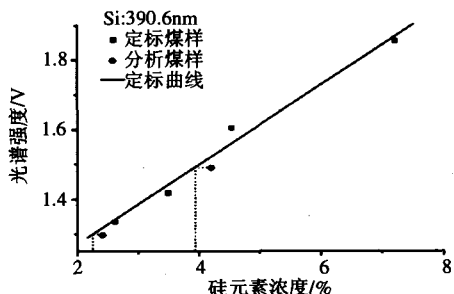


图2 硅元素的定量分析曲线

Fig. 2 Calibration curve of silicon in coal sample

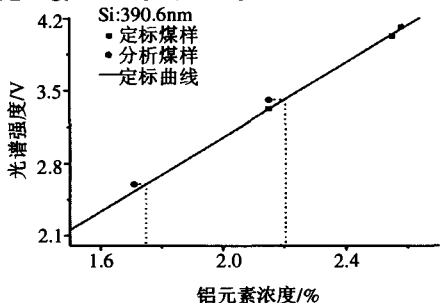


图3 铝元素的定量分析曲线

Fig. 3 Calibration curve of aluminum in coal sample

由待测煤样中的Si、Al元素的质量百分含量进而计算两个分析煤样的硅铝比，以评估煤样的结渣特性，并分别于以实验室常规灰分分析为基础计算的硅铝比 $m(\text{SiO}_2)/m(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 、酸碱比 $m[(\text{Fe}_2\text{O}_3)+(\text{CaO})+(\text{MgO})+(\text{Na}_2\text{O})+(\text{K}_2\text{O})]/m[(\text{SiO}_2)+(\text{Al}_2\text{O}_3)+(\text{TiO}_2)]$ 所评估的结果进行比较^[17]，结果如表4所示。

从表4中可以看出，两种燃煤结渣倾向预测方法的评估结果基本相符，但是基于LIBS方法的评判方法能够实现在线的实时评估，更具实用价值与开发潜力。同时，单一的评判指标的置信度并不高。要进一步提高在线评估精度，需要从以下方面对该方法进一步改进：①采用能实现波段范围同时分析的光谱采集与光电转换系统，实现多元素的同步测量，以便采用更高置信度的结渣特性多指标综合评判方法，例如，通过多元素检测实现酸碱比、硅比、铁钙比、硫分结渣指数等更多评估指标的计算，提高预测精度^[17]；②进一步改善测量条件与定标曲线制定方法，降低发射谱线的自吸收强度，扩大元素可分析浓度的线性范围，提高元素定量分析精度。比如改善检测样品的气体氛围(惰性气体且适当降低

表3 LIBS定量分析结果与实验室X射线荧光检测结果对比
Tab. 3 Comparison of elementary analysis precision based on LIBS and XRF %

元素	No.5煤样			No.6煤样		
	LIBS方法	XRF方法	相对误差	LIBS方法	XRF方法	相对误差
Si	2.25	2.42	7.02	3.94	4.20	6.19
Al	1.748	1.71	2.22	2.21	2.15	2.79

表4 基于LIBS测量的结渣特性评估与基于灰分分析的结渣特性评估比较

Tab. 4 Parallel table of slagging propensities evaluated by LIBS and routine analysis %

方法	LIBS	硅铝比			酸碱比		
		轻	中	重	轻	中	重
		<1.87	1.87~2.65	>2.65	<0.206	0.206~0.4	>0.4
No.5		1.460, 轻					
	灰分分析	1.367, 轻		0.180, 轻			
No.6		2.023, 中					
	灰分分析	2.210, 中		0.299, 中			

压力)、采用COG增长曲线法定制定标曲线对降低自吸收效应影响、提高曲线拟合的线性度有很好的效果^[18]。

4 结论

本文验证了一种基于感生击穿光谱方法的燃煤结渣特性在线评估方法的可行性。通过比较以LIBS方法为基础和基于灰分分析两种方法的结渣特性预测指标，试验表明，两者的预测结果基本相符，而LIBS方法所具有的无需样品制备的快速分析优势，更方便应用于现场测量，使其在实际应用中更具优势。同时，试验中LIBS方法在元素浓度高时存在的自吸收影响以及在低浓度元素测量时的探测限问题^[19-21]，有待进一步改进设备以及测量分析条件以提高该方法的分析精度与可测浓度范围，实现更多结渣预测指标的计算以提高评估置信度。

参考文献

- 饶甦, 曹欣玉, 兰泽全, 等. 煤灰矿物质在炉内的迁徙分布规律及其对沾污结渣的影响[J]. 燃料化学学报, 2004, 32(4): 395-399. Rao Su, Cao Xinyu, Lan Zequan, et al. Characteristic of mineral species distribution in furnace and its influence on the slagging during coal combustion[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, 32(4): 395-399(in Chinese).
- 周武, 庄正宁, 刘泰生, 等. 切向燃烧锅炉炉膛结渣问题的研究[J]. 中国电机工程学报, 2005, 25(4): 131-135. Zhou Wu, Zhuang Zhengning, Liu Taisheng, et al. Study on slagging problem in the furnace of a tangential fired boiler[J]. Proceedings of the CSEE, 2005, 25(4): 131-135(in Chinese).
- 陈吟颖, 阎维平, 石惠芳. 330MW 燃煤机组锅炉炉膛结渣性能的研究[J]. 中国电机工程学报, 2005, 25(11): 79-85. Chen Yinying, Yan Weiping, Shi Hui Fang. Research on furnace slagging of 330MW boiler of dalate power station[J]. Proceedings of the CSEE, 2005, 25(11): 79-85(in Chinese).
- 阎维平, 陈吟颖, 邢德山, 等. 电站煤粉锅炉掺烧强结渣煤的混煤结渣性能研究[J]. 中国电机工程学报, 2006, 26(14): 93-97. Yan Weiping, Chen Yinying, Xing Deshan, et al. Performances of pulverized-coal boiler burning heavy slagging blending coals[J]. Proceedings of the CSEE, 2006, 26(14): 93-97(in Chinese).
- 伍昌鸿, 马晓茜, 廖艳芬. 基于模糊神经网络的电站燃煤锅炉结渣

- 预测[J]. 燃烧科学与技术, 2006, 12(2): 175-179.
- Wu Changhong, Ma Xiaoqian, Liao Yanfen. Forecasting slagging of coal-fired boiler in power plant based on fuzzy neural network [J]. Journal of combustion science and technology, 2006, 12(2): 175-179(in Chinese).
- [6] 张忠孝. 用模糊数学方法对电厂锅炉结渣特性的研究[J]. 中国电机工程学报, 2000, 20(10): 64-66.
- Zhang Zhongxiao. Study on slagging characteristics of utility boilers by using fuzzy mathematics method[J]. Proceedings of the CSEE, 2000, 20(10): 64-66(in Chinese).
- [7] Pronobis M. Evaluation of the influence of biomass co-combustion on boiler furnace slagging by means of fusibility correlations [J]. Biomass and Bioenergy, 2005, 28(4): 375-383.
- [8] Tognoni E, Palleschi V, Corsi M, et al. Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches[J]. Spectrochimica Acta Part B. 2002, 57(7): 1115-1130.
- [9] 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.
- [10] Yaroshchik P, Richard Morrison J S, Body D, et al. Quantitative determination of wear metals in engine oils using LIBS: The use of paper substrates and a comparison between single- and double-pulse LIBS[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2005, 60(7): 986-992.
- [11] Yaroshchik P, Body D, Morrison R J S, et al. A semi-quantitative standard-less analysis method for laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2006, 61(2): 200-209.
- [12] 余亮英, 陆继东, 张娟, 等. 激光感生击穿光谱及研究现状[J]. 激光技术, 2004, 28(1): 103-107.
- Yu Liangying, Lu Jidong, Zhan Juan, et al. Overview of laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Laser Technology, 2004, 28(1): 103-107(in Chinese).
- [13] 兰泽全, 曹欣玉, 周俊虎, 等. 炉内灰渣沉积物中矿物元素分布的电子探针分析[J]. 中国电机工程学报, 2005, 25(2): 114-119.
- Lan Zequan, Cao Xinyu, Zhou Junhu, et al. The electron probe analysis of mineral elementary distribution at ash deposition from furnace[J]. Proceedings of the CSEE, 2005, 25(2): 114-119(in Chinese).
- [14] 辛仁轩. 等离子体原子发射光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [15] Stavropoulos P, Palagas C, Angelopoulos G N, et al. Calibration measurements in laser-induced breakdown spectroscopy using nanosecond and picosecond lasers[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2004, 59(12): 1885-1892.
- [16] Capitelli M, Casavola A, Colonna G, et al. Laser-induced plasma expansion: theoretical and experimental aspects[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2004, 59(3): 271-289.
- [17] 雷俊智, 马其良, 潘卫国. 电厂燃煤结渣性能预测方法研究[J]. 锅炉技术, 2001, 32(11): 7-11.
- LeiJunzhi, Ma Qiliang, Pan Weiguo. Research of the forecast methods of coal slagging in power plants[J]. Boiler Technology, 2001, 32(11): 7-11(in Chinese).
- [18] Gornushkin I B, Anzano J M, King L A, et al. Curve of growth methodology applied to laser-induced plasma emission spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta Part B, 1999, 54(3): 491-503.
- [19] Bulajic D, Corsi M, Cristoforetti G, et al. A procedure for correcting self-absorption in calibration free-laser induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2002, 57(2): 339-353.
- [20] Mandal A C, Santra S, Mitra D, et al. Self-absorption correction factor for a sample excited by the bremsstrahlung radiation[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2002, 197(3): 179-184.
- [21] Be'atrice Salle, Jean-Luc L, Vors E, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy for Mars surface analysis: capabilities at stand-off distances and detection of chlorine and sulfur elements[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2004, 59(9): 1413-1422.

收稿日期: 2007-03-05.

作者简介:

谢承利(1980—), 男, 博士研究生, 从事激光测量与诊断技术研究, chenry_xie@sina.com;

陆继东(1957—), 男, 江苏常熟人, 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;

李捷(1982—), 男, 博士研究生, 从事激光等离子体的热物理机制研究。

(编辑 王庆霞)