

文章编号:1002-2082(2006)03-0216-04

煤质特性对激光等离子体的影响

陈文, 陆继东*, 余亮英, 黄来, 谢承利, 李捷

(华中科技大学 煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 为研究煤质特性对激光等离子体的影响, 选取8种代表性煤样为实验对象, 首先对煤样进行了元素分析和工业分析, 并通过实验研究激光与不同煤样之间的相互作用, 分析了水分、灰分等对激光等离子体的影响。试验结果表明, 煤化程度不同的煤呈现出不同的等离子体时间谱; 在等离子体形成的初期, 时间谱均呈上升趋势($<1 \mu\text{s}$), 随着等离子体信号的衰减, 曲线呈单调下降趋势(约 $1 \mu\text{s}$ 后), 煤化程度高的煤种在激光作用约 $2 \mu\text{s}$ 之后发生二次电离; 在相同实验条件下, 不同煤种的等离子体温度不同, 煤化程度越高等离子体温度越高。

关键词: 激光等离子体; 时间分辨光谱; 激光诱导击穿光谱; 煤质特性; 煤化程度

中图分类号: TQ533; O53

文献标志码: A

Influence of coal characteristics on laser-induced plasmas

CHEN Wen, LU Ji-dong, YU Liang-ying, HUANG Lai, XIE Cheng-li, LI Jie

(State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of
Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Eight kinds of typical coal samples were chosen for studying the influence of coal characteristics on laser-induced plasmas. Element analysis and industry analysis were carried out for every sample. Experimental study on the interaction between laser and different coal samples was completed, and factors affecting laser plasma were analyzed, such as coal moisture and coal dust. The experiment result indicates that the coal samples with different coalification degrees have different plasma time-resolved spectral characteristics, all of them tend to rise at the beginning of plasma formation ($<1 \mu\text{s}$), then with the decay of plasmas emission, they tend to decrease in about $1 \mu\text{s}$, while secondary ionization occurs in highly coalificated coals after $2 \mu\text{s}$. The plasma temperature differs from one kind to another, the higher the coalification degree is, the higher the plasma temperature will be.

Key words: laser induced plasma; time-resolved spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; coal characteristics; degree of coalification

引言

激光诱导击穿光谱(laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)作为一种高精度的测量手段, 自1983年问世以来, 由于其具有高检测灵敏度, 可以实现在线测量, 分析速度快, 分析结果可实时地

显示, 一次光谱可测量多种组分, 同时对被测对象没有干扰等优点, 国内外学者已经在燃烧、冶金和矿业、水和土壤污染、空气污染和环境监测、艺术品及染料鉴定等领域进行了深入的研究^[1]。特别是在燃烧、冶金等恶劣工业环境中这种测量方法的优越

收稿日期: 2005-08-11; 修回日期: 2005-10-11

基金项目: 国家自然科学基金资助(50576029); 高等学校博士学科点专项科研基金资助(20020487013)

作者简介: 陈文(1981-), 男, 湖北孝感人, 华中科技大学硕士研究生, 主要从事激光测量与诊断技术在燃烧领域的应用研究。*联系人 E-mail: jdlu@mail.hust.edu.cn

性表现得更为突出。由于燃烧和冶金的工作环境恶劣、噪声大、振动大、背景光强、环境温度高等,给传统的光谱测量方法带来了很大的局限性,很难实现快速测量,而激光感生击穿光谱却在此方面表现出极大的优势^[2-3]。

煤作为当今重要的能源,煤质特性直接影响锅炉的经济性和安全性。在煤质测量应用方面,澳大利亚的洁净能合作研究中心(cooperative research center for clean power)对褐煤展开了初步的研究工作^[4],对褐煤中微量元素(Na、Mg等)进行了测量,研究重点侧重于激光感生击穿光谱技术对不同分析元素对象的测量精度和检测限等,而对激光与煤之间的相互作用等物理机理没有涉及,对其他煤种的研究工作亦报道甚少。众所周知,目前火力发电厂以烟煤和无烟煤作为主要燃料。针对煤这个复杂的实验对象,煤的物理化学特性(粒径、煤粉种类、煤质结构、煤质成分等)多变,不同的煤质产生的激光等离子体的特性不同,从而影响激光感生击穿光谱技术对煤质的测量分析。本文选取了具有代表性的不同煤种,在搭建的实验台架上展开了一系列实验研究,即不同煤种对等离子体形成的影响、不同煤种对激光等离子体温度的影响等。

1 实验

1.1 实验装置

实验装置如图1所示。主要部件分别为:激光器、单色仪、光电倍增管(PMT)、数字示波器等。在此实验条件下,可以研究煤中元素在特定波长下的时间分辨谱,揭示不同煤种的激光等离子体时间分辨特征。

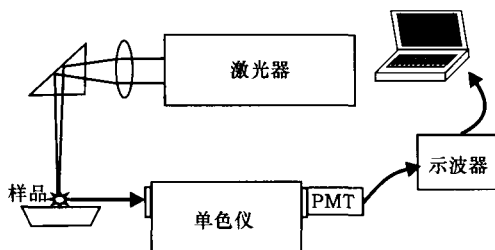


图1 实验装置图

Fig. 1 Experimental set-up

激发等离子体的激光器是Nd:YAG激光器(Model Y120-15E),输出波长为532 nm,最大输出能量120 mJ/pulse,脉冲宽度5 ns,最大重复频率15 Hz。激光器出射的激光经一个聚焦透镜聚焦后

作用于煤块上,在聚焦点处产生高温、高密度的等离子体,等离子体的辐射光信号聚焦到单色仪的入射狭缝。为了减少激光光源本身对等离子体辐射光信号的干扰,接收等离子体光辐射的角度与激光的入射角垂直。单色仪的出射狭缝处安装一个检测范围为200~800 nm的光电倍增管(PMT),光电倍增管输出的电流信号经过取样电阻产生压降,利用高采样速率(60 MHz)的数字示波器检测压降,得到等离子体信号的时间分辨光谱,如图2所示。

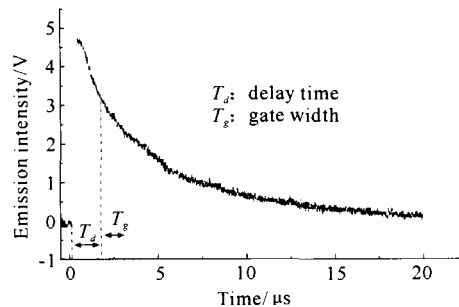


图2 等离子体辐射信号的时间分辨光谱图

Fig. 2 Time-resolved spectrum of plasmas radiation signal

图2中 T_d 和 T_g 分别表示时间分辨谱的延迟时间和采样门宽。延迟时间 T_d 表示谱线上升前的最后一个零点到取样起始点的时间,采样门宽 T_g 表示从取样起始点到取样结束点之间的时间。将 T_g 范围内的数据点进行平均可得到不同波长处的对应谱线强度。

1.2 样品准备

选取具有代表性(不同地域、不同煤化程度)的8个煤样:四川赶水煤,河南平顶山煤,贵州六盘水煤,贵州平寨煤,四川万盛煤,山西西山煤,江西萍乡煤和云南小龙潭煤。几个煤样的编号和工业分析及元素分析结果见表1和表2。在进行激光等离子体的煤质分析实验前,先用天津光学仪器厂生产的FW-4A型小型压片机将粒径小于100 μm的8种煤粉压成片状,以便进行煤质分析实验。

表1 煤样的工业分析(干空基%)

Table 1 The proximate analyses of coals(a. d. %)

编号	产地	水分	挥发分	灰分	固定碳
No. 1	河南平顶山煤	1.438	12.608	14.573	71.381
No. 2	贵州六盘水煤	2.270	12.886	18.252	66.594
No. 3	四川赶水煤	2.022	14.137	14.400	69.391
No. 4	贵州平寨煤	2.887	14.596	12.230	70.288
No. 5	四川万盛煤	2.369	17.887	19.754	59.990
No. 6	江西萍乡煤	1.114	18.887	43.647	36.352

续表1

编号	产地	水分	挥发分	灰分	固定碳
No.7	山西西山煤	1.084	20.019	33.072	45.825
No.8	云南小龙潭煤	13.688	43.604	13.827	28.872

表2 煤样的元素分析(空干基%)

Table 2 The ultimate analyses of coals (a. d. %)

编号	N	C	S	H	O
No.1	1.370	76.850	0.570	3.748	2.202
No.2	1.192	69.708	2.091	3.560	2.927
No.3	1.009	72.570	0.730	3.542	5.727
No.4	1.011	74.800	0.901	3.349	4.831
No.5	1.051	64.360	0.565	3.626	8.275
No.6	0.807	44.010	0.428	2.984	4.931
No.7	1.158	58.019	1.318	3.315	1.834
No.8	1.416	49.210	2.472	5.400	3.162

2 实验结果分析与讨论

影响激光等离子体的因素很多,为了单一研究煤质对激光等离子体的影响,每次实验都保持在同一实验条件下进行。对于不同的煤,为了避免由于元素浓度差别过大对激光等离子体带来的影响,从表2可看出3种煤质的N元素的含量量级几乎一致,因此在实验中选择N元素为比较分析元素,选择等离子体时间分辨光谱所处的特征波长为N II 399.5 nm和N I 500.5 nm。实验得到的不同煤质的等离子体时间分辨光谱如图3和图4所示。图2为典型的激光等离子体时间分辨光谱图,从图2可以看出,背景辐射以及等离子体从产生到湮灭的整个过程。比较分析图3和图4可以看出,挥发分比较高、含碳量比较少的四川万盛煤(No.5),江西萍乡煤(No.6),山西西山煤(No.7)和云南小龙潭煤(No.8)的时间分辨光谱比较类似,在等离子体形成(约1 μ s)之前,在激光脉冲的作用下,等离子体被激发,谱线单调上升;在等离子体形成(约1 μ s)之后,随着连续背景辐射的消失以及等离子体信号的衰减,谱线单调下降。挥发分比较低、含碳量比较高的河南平顶山煤(No.1),贵州六盘水煤(No.2),四川赶水煤(No.3)和贵州平寨煤(No.4)则明显不同,在激光作用约2 μ s之前,时间分辨光谱的形状与煤化程度低的煤相似,但是在激光作用约2 μ s之后,谱线下降的趋势明显比等离子体开始形成(约1 μ s)后的下降趋势平缓很多,谱线强度在一段时间内几乎保持不变,甚至对个别煤种还有增强的现象。同时,对于图4(a)中挥发分比较低、含碳

量比较高的四川万盛煤也有与煤化程度高的煤类似的趋势。

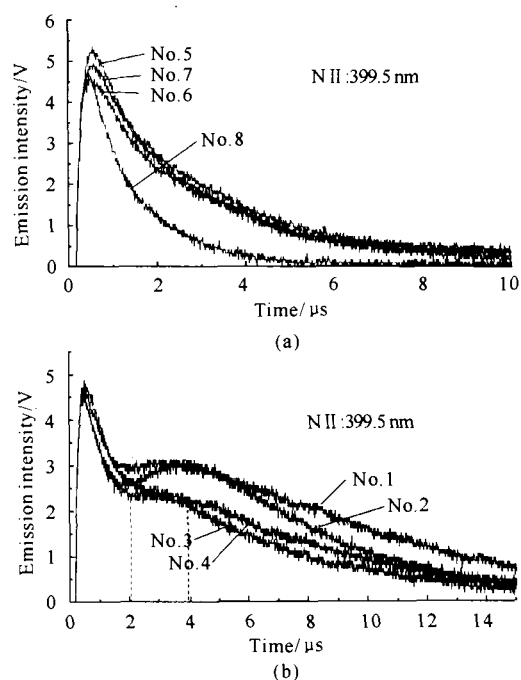


图3 在399.5 nm处不同煤质的激光等离子体时间分辨谱

Fig. 3 Time-resolved spectra of laser-induced plasmas for different coals at the wavelength of 399.5 nm

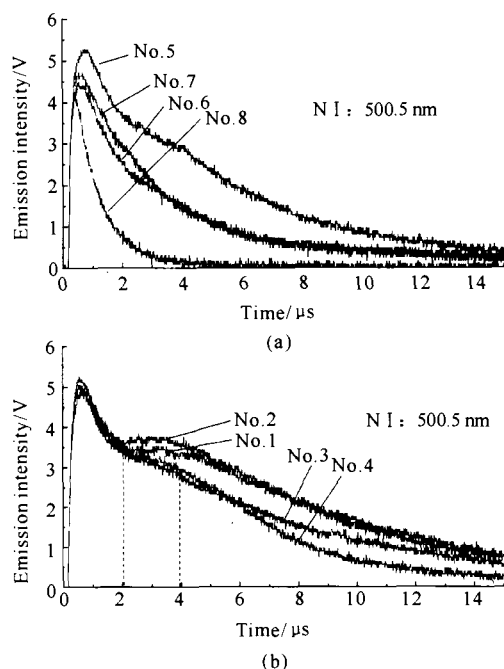


图4 在500.5 nm处不同煤质的激光等离子体时间分辨谱

Fig. 4 Time-resolved spectra of laser-induced plasmas for different coals at the wavelength 500.5 nm

从实验中可观察到,云南小龙潭煤的煤化程度最低,其激光等离子体信号衰减得最快,时间分辨谱的半峰全宽明显比其它煤质的等离子体的半峰全宽

小得多,因此对应的特征谱线信号也会弱很多。

光谱定量分析是以分析谱线的强度为基础的。根据 Boltzman 定律,发射谱线的强度可表示为

$$I_j = \frac{hc}{4\pi\lambda_j} \frac{N(T)}{U(T)} \cdot g_j A_{ji} \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right) \quad (1)$$

式中, λ_j , A_{ji} , g_j 和 $U(T)$ 分别代表波长、跃迁几率、上能级的统计权重和配分函数; E_j , T , k_B , h 分别代表激发态能量、等离子体的温度、玻尔兹曼常数和普朗克常数。

从(1)式可知,等离子体的温度是影响谱线强度,反应等离子体特性的一个重要参数,为煤质定量分析提供了理论基础。为了分析等离子体的温度,选择的谱线为 C 和 H 元素的 4 条特征谱线,分别为 C-I 505.2 nm, C-I 601.3 nm, H-I 434.1 nm 和 H-I 656.3 nm。根据 2 条谱线强度的比值可以确定等离子体的温度^[1]:

$$\frac{I_i}{I_j} = \frac{A_i g_i \lambda_j}{A_j g_j \lambda_i} \exp\left(-\frac{E_i - E_j}{k_B T}\right) \quad (2)$$

各物理量都可以从国际原子标准与技术数据库(NIST)中查得。表3为分析线的物理参数。选取的采样积分平均门宽和采样延迟时间分别为 0.4 μ s 和 1.5 μ s。计算出来的温度经平均后如图5所示。

表3 分析线的物理参数

Table 3 Physical parameters of analytical lines

元素	分析线/nm	E_i/cm^{-1}	E_j/cm^{-1}	$A_{ji}/10^8\text{s}^{-1}$	g_i	g_j
C I	505.2	81769.8	61981.8	2.600e-2	5	3
C I	601.3	86369.6	69744.0	1.790e-2	7	5
H I	434.1	105291.6	82259.3	9.425e-2	6	4
H I	656.3	97492.4	82259.3	6.465e-1	6	4

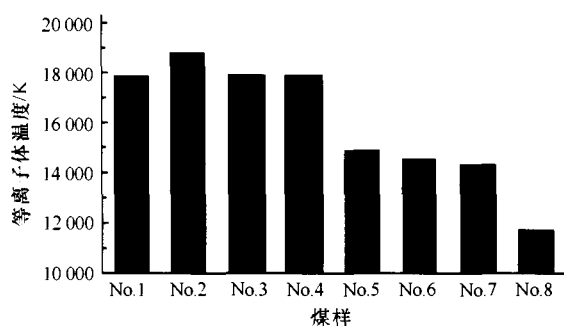


图5 各煤样的激光等离子体温度柱状图

Fig. 5 Laser-induced plasma temperature of coal samples

从图5可以看出,水分和挥发分含量最高、含碳量最少的云南小龙潭煤(No. 8)的激光等离子体温度最低;其次是挥发分和灰分比较高、含碳量比较小的四川万盛煤(No. 5),江西萍乡煤(No. 6)和山西西山煤(No. 7);挥发分、水分和灰分比较

低,含碳量比较高的河南平顶山煤(No. 1),贵州六盘水煤(No. 2)、四川赶水煤(No. 3)和贵州平寨煤(No. 4)的激光等离子体温度比其他煤样高。因此,煤化程度越高等离子体温度越高。

3 结论

激光等离子体测量技术发展很快,煤质特性对激光等离子体的影响的相关研究未见报道,本文选取8个有代表性的煤样,通过实验探讨了煤质特性对激光等离子体的影响,得到如下结果。

1) 不同煤化程度煤质的等离子体时间分辨光谱特性不同。在等离子体形成的初期,在激光脉冲作用下,等离子体被激发,时间分辨光谱都呈上升趋势($<1 \mu$ s)。随着背景辐射的消失和等离子体信号的衰减,曲线呈单调下降趋势(约 1μ s后),煤化程度低的煤衰减的速度最快,而煤化程度高的煤在激光作用约 2μ s之后,由于其水分和灰分含量比较低,导热性能差,热扩散慢,其内部原子产生二次电离,因此谱线下降的趋势明显减弱,在一段时间内几乎保持不变,对个别煤质甚至还有增强的趋势。

2) 等离子体温度是影响光谱强度的重要因素。在相同实验条件下,不同煤质的等离子体温度不同:煤化程度越高,等离子体温度越高,根据煤化程度满足无烟煤 $>$ 烟煤 $>$ 褐煤。煤质成分如水分和灰分等对激光等离子体的光谱特性有影响,水分、灰分越高,等离子体分辨谱下降越快,等离子体温度越低。煤化程度高的煤等离子体谱线下降后有一段突起,等离子体温度也较高。应用激光等离子体技术进行煤质分析时,应根据不同煤质特性选择不同的分析参数,如延迟时间和采样门宽等。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] ZHANG H, SINGH J P. Laser-induced breakdown spectra in a coal-fired MHD facility [J]. Appl Spectrosc, 1995, 49(11):1617-1623.
- [3] OTTESEN D K, WANG J C F, RADZIEMSKI L J. Real-time laser spark spectroscopy of particulates in combustion environments [J]. Appl Spectrosc, 1989, 43(3):967-976.
- [4] WALLIS F J, CHADWICK B L. Analysis of lignite using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Applied Spectroscopy, 2000, 54(8): 1231-1235.