

激光感生击穿光谱技术测量飞灰含碳量

吴 戈, 陆继东, 余亮英, 陈 文

(华中科技大学 煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘 要:介绍了激光感生击穿光谱技术(LIBS)的原理及应用现状,并且给出了利用激光感生击穿光谱技术测量飞灰含碳量的方法与分析结果。选用煤种是焦作无烟煤,通过快速灰化法得到含碳量在 0.5%~7.0%之间的飞灰样品。利用 LIBS 技术测量飞灰的含碳量,并且与传统的重量燃烧法测量得到的飞灰样品的含碳量进行比较。结果表明两种测量方法的结果吻合得很好。

关 键 词:激光感生击穿光谱; 等离子体; 定标; 飞灰含碳量

中图分类号: TK229.6 文献标识码: A

1 前 言

锅炉飞灰含碳量是火力发电厂燃煤锅炉燃烧效率的重要指标,它反映了燃煤机械未完全燃烧损失的大小,直接影响到锅炉运行效率的高低,是煤粉炉运行的一项主要技术经济指标,也是评价锅炉燃烧效果的重要依据之一。同时,准确测量飞灰含碳量,有利于锅炉燃烧监测与调整,选用适当的过剩空气系数和应有的一、二次风速与风量比例,使锅炉经常保持最佳经济工况运行以降低煤耗,从而提高机组的经济性和安全性。因此,各火电厂都把降低飞灰含碳量作为一项重要的节能工作。

长期以来,飞灰含碳量的测定一直沿用传统的重量燃烧法,采集一定量的飞灰在高温下完全燃烧,并按照燃烧前后的重量差,计算得到其含碳量。但是,这种离线的实验室分析法,采样方式原始,工作量大,采集的数据量小,取样代表性差,而且分析时间长,一般所测的飞灰含碳量要比锅炉燃烧的实际工况滞后几个小时,基本上无法根据这样测得的飞灰含碳量及时地进行燃烧工况调整,影响了锅炉运行的经济性。目前应用比较广泛的在线飞灰含碳量

的测量方法主要有微波吸收法,它利用飞灰中碳对特定波长微波的吸收和对微波相位的影响来测量飞灰含碳量。

本文提出一种新的方法——激光感生击穿光谱技术(LIBS)^[1~2]——用于测量飞灰含碳量。当一束高功率的脉冲激光光束集中照射到样品时,样品烧蚀成为高温等离子体,通过测量等离子体发射光谱的特征而得到样品性质的技术称为激光感生击穿光谱技术。通过测量等离子体发射光谱谱线对应的波长和强度就可以得到所测对象中的组成元素和其浓度大小。激光感生击穿光谱技术具有以下特点:可在非破坏和非接触的条件下进行分析,无须取样和进行样品预处理,一次光谱可测量多种组分,测量对象可以是固体、液体,也可以是气体,具有高检测灵敏度。激光感生击穿现象自发现二十多年以来,激光感生击穿光谱技术得到了长足发展和广泛应用。作为一种高精度的测量手段,国外研究者已对土壤、污水等对象的测量进行了深入的研究。本文是用激光感生击穿光谱进行飞灰含碳量分析。

2 实验

2.1 实验装置

实验装置的几个主要部件分别为:激光器、单色仪、光电倍增管和数字示波器,如图 1 所示。

由强脉冲的 Nd:YAG 激光器产生的 532 nm 激光经透镜聚焦后作用于样品池中的飞灰表面,聚焦点的样品电离产生高温、高密度的等离子体,等离子体的辐射光信号聚焦在单色仪的入射狭缝,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

收稿日期: 2004-11-10; 修订日期: 2005-01-24

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20020487013); 国家科技合作重点基金资助项目(2001CB711203)

作者简介: 吴 戈(1981-),男,湖南长沙人,华中科技大学硕士研究生。

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。光电倍增管输出的电流信号经过小电阻产生压降,利用高采样速率(60 MHz)的数字示波器检测此压降,得到等离子体信号的时间分辨谱。

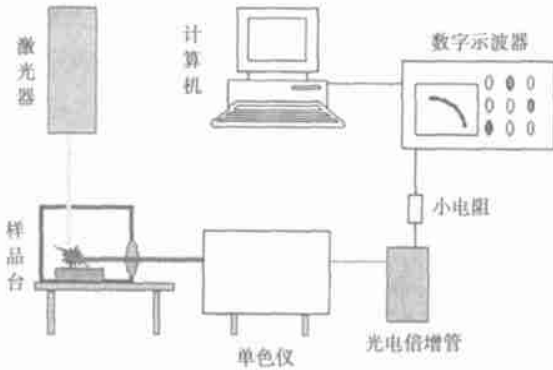


图 1 LIBS 实验装置示意图

2.2 样品的制备

实验采用的煤样为焦作无烟煤,粒度小于 0.3 mm。将煤样均匀平铺置于灰皿中,将马弗炉加热至 850 °C 左右,将灰皿缓缓推进,使灰皿中的煤样慢慢灰化,待煤样不再冒烟时,关闭炉门,并将温度调至 815 ± 10 °C,使煤样在该温度范围下开始灼烧,等待一段时间后将灰皿取出,先在空气中冷却 5 min,再放到干燥器中冷却到室温(约 20 min)^[3]。将制得的灰样均匀分为两份,一份留待 LIBS 方法测量,一份使用传统的重量燃烧法测量其含碳量。

重量燃烧法测量飞灰含碳量的过程如下:样品制备使用电子天平称取该样 1 ± 0.2 g,放入坩锅中,再放入事先已经升到 815 ± 10 °C 的马弗炉中,灼烧 2 h 后取出,放在长石棉板上冷却约 5 min 后,再移至干燥器中,冷却到室温后(约 20 min),进行称样。

用该方法制备了灼烧时间为 30~60 min 的 4 个灰样,通过重量燃烧法测得其含碳量如表 1 所示。

表 1 用于 LIBS 分析的灰样

	1	2	3	4
灼烧时间 / min	30	40	50	60
灰样含碳量 / %	6.200	2.797	1.300	1.000

将另一份准备用 LIBS 方法测量的灰样放置在干燥器中,冷却到室温后(约 20min),装在内径为 31 mm,壁厚 1 mm,高 40 mm 的玻璃皿中,并压平表面

使其成为块状,放置在干燥箱中留待 LIBS 测量。

3 测量结果与讨论

实验中数字示波器得到等离子体辐射信号的时间分辨谱,如图 2 所示。

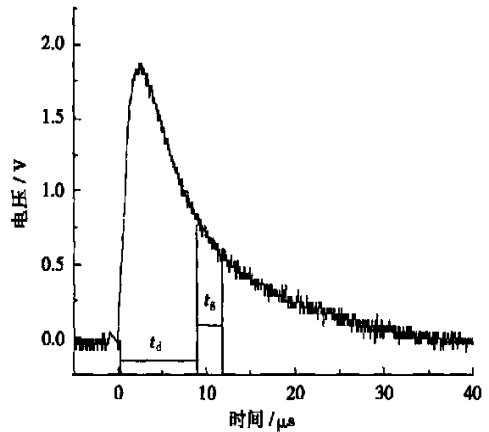


图 2 等离子体辐射信号的时间分辨谱

图中 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得到不同波长处的对应谱线强度,延迟时间和取样门宽的选取将影响整个实验的结果。

3.1 定标曲线

要实现激光感生击穿光谱的定量测量,需要对谱线数据进行定标^[4]。实现定量测量的基本原理是:等离子体中电离原子的电子从高能级向低能级跃迁,其辐射谱线的强度为: $I = aC^b$ 。其中 I 表示所测的光谱线强度, C 为测量对象的浓度, a 和 b 为两个常数。 a 值取决于激发条件,如分析元素进入激发区的数量、干扰元素的影响等; b 为分析元素本身浓度的函数, $b = b(C)$, 其范围为 0.5~1。当 C 很小时, $b = 1$ 。 b 是由等离子体的自吸引效应起的。在测量对象的浓度很小时,一般认为光谱线强度与分析元素浓度成正比。

不同的元素对应有特定的特征波长,从 NIST (National Institute for Standards and Technology) 的原子光谱数据库中可以得到不同元素的特征波长。本实验中分析碳的等离子体光谱时选取的波长为 392.07

nm 的特征谱线, 通过对表 2 中用于定标的标准灰样依次进行 LIBS 测量得到不同含碳量的灰样击穿所测得的强度值, 可以得出定标曲线, 如图 3 所示。表 2 中 LIBS 谱线强度为延时 8 μs 、取样门宽为 0.25 μs 的光谱数据。

图 3 中的定标曲线没有过原点是因为实验是在大气中进行的。当测量对象置于惰性气体密封的环境中时, 得到的定标曲线才过原点^[5]。

表 2 用于定标的标准灰样

	5	6	7
灰样含碳量 / %	0.500	3.100	6.494
LIBS 谱线强度 / V	1.204	1.568	2.104

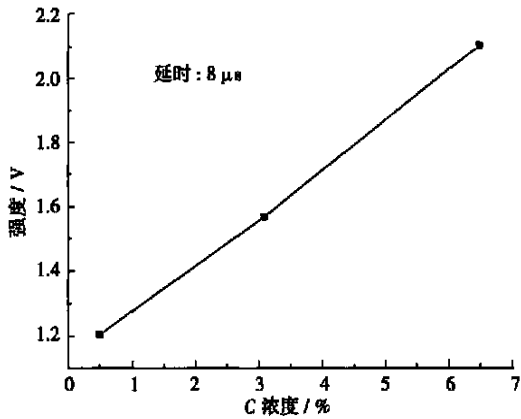


图 3 定标曲线

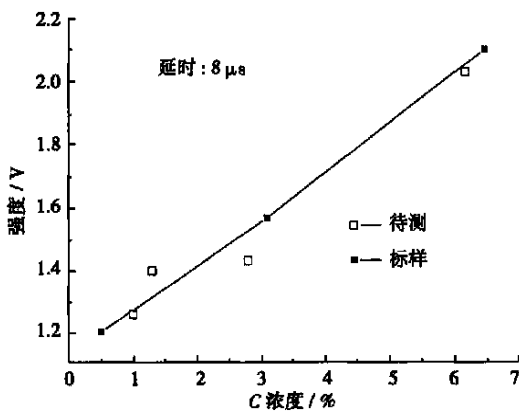


图 4 延时 8 μs 测量数据

3.2 结果与分析

根据激光感生测量方法的原理, 激光对试样击穿后产生的感生信号包括背景信号(噪声)在内, 随

着时间的延迟, 背景噪声将迅速衰减, 而特征谱线的峰值衰减的速度远小于背景噪声, 因此实验需要选定一个最佳的延迟时间, 在这个延迟时间点特征谱线的信号达到一个峰值相对来说最明显的时刻, 信噪比最佳, 能够清晰分析出有效信号, 测量最为精确。如图 4~图 6 所示, 图中比较了分别取延时 8 μs 、7 μs 、9 μs 的强度及偏差。

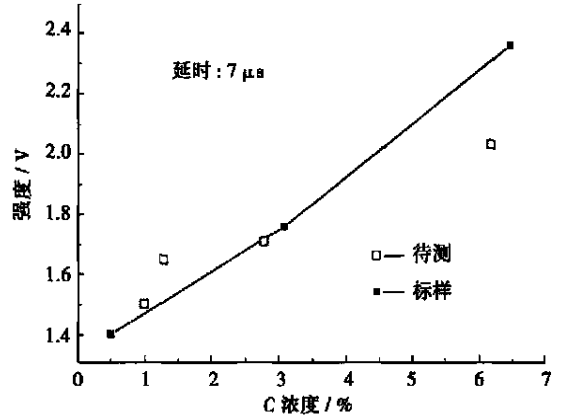


图 5 延时 7 μs 测量数据

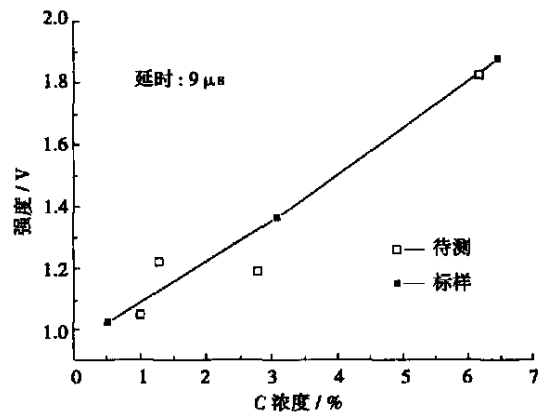


图 6 延时 9 μs 测量数据

数据如表 3 所示, 与燃烧法测得的不同浓度值相比较, 8 μs 延时所测得的灰样含碳量相对于 7 μs 和 9 μs 延时所测得的灰样含碳量的总体精度要高。

通过选取多个不同时间延迟进行一系列的比较后, 可以发现, 取 8 μs 延时测量得到的灰样含碳浓度与燃烧重量法测量得到的灰样含碳浓度相比较总体精度最高, 于是判断 8 μs 为最佳延迟时间, 根据 8 μs 延时得到的数据分析得出的灰样含碳量为最后确定 LIBS 测量得到的飞灰含碳量。

表 3 比较不同延时的测量误差

	燃烧法测得的浓度 /%	LIBS 法测得的浓度 /%			两种方法测量结果偏差 /%		
		延时 7 μs	延时 8 μs	延时 9 μs	延时 7 μs	延时 8 μs	延时 9 μs
1	1.000	1.222	0.900	0.683	0.222	0.100	0.317
2	1.300	2.291	1.900	1.999	0.991	0.600	0.699
3	2.797	2.724	2.129	1.754	0.073	0.668	1.043
4	6.200	4.628	6.038	6.149	1.572	0.162	0.051

4 结束语

本文阐述了激光感生击穿光谱技术的原理,并且利用该技术进行了飞灰含碳量的测量,同时,本文还讨论了不同的延迟时间的选取对测量精度的影响。结果表明:在本文的实验中,最佳延迟时间为 8 μs,利用 LIBS 技术分析得到的数据与用传统方法分析的结果很吻合。

参考文献:

[1] RUSAK D A, CASTLE B C, SMITH W, *et al.* Recent trends and the future of laser-induced plasma spectroscopy [J]. **Trends in Analytical Chemistry**, 1998, 17(8):453-461.

[2] RADZIEMSKI L J, SOLARZ R W, PAISNER J A. Laser spectroscopy and its application [M]. USA: Marcel Dekker INC, 1987.

[3] 孙学信. 燃煤锅炉燃烧试验技术与方法 [M]. 北京: 中国电力出版社, 2002.

[4] 余亮英, 陆继东, 张 娟, 等. 激光感生击穿光谱 [J]. 激光技术, 2004 28(1): 103-107.

[5] TRAN M. Application of laser-induced plasma spectroscopy in industrial and environmental process monitoring [D]. USA: University of Florida, 2001.

Zorya—Mashproekt 的船舶燃气轮机

据《Diesel & Gas Turbine Worldwide》2004 年 6 月号报道, Zorya—Mashproekt (乌克兰曙光—机器设计科研生产联合体)改变了它在世界船舶市场中的位置,并研制了新的 10 MW 和 25 MW 级船舶燃气轮机。该公司还可提供 3、6、10、16 和 25 MW 输出功率的船舶燃气轮机,以及带减速齿轮传动装置、余热锅炉、控制和监测系统的全套简单和复杂循环推进装置。该联合体的船舶燃气轮机已在 20 多个国家海军中使用,包括美国和中国。

联合体最强有力的位置是在气垫船和高速攻击艇。Zorya—Mashproekt 最近研制了 UGT6000+ 船舶燃气轮机,它是 UGT6000 的功率加大改进型机组(功率从 6 789 kW 加大到 8 430 kW,效率从 31.5% 提高到 33%)。UGT6000+ 有两个功率法兰,在发动机的冷侧和热侧。这种设计使船舶的建造者能够把燃气轮机安装在垫升风扇和推进螺旋桨之间。

除气垫艇以外, Zorya—Mashproekt 在商用和军用水翼艇市场保持强有力的位置。Sokol—2 级水翼猎潜艇由 M—16 燃气轮机推进装置驱动,最大航速高达 60 节,该艇是世界上最快的攻击艇。俄罗斯海军于 2003 年建造的 Tarantul 级高速导弹艇的燃气轮机动力装置就是由该公司提供的。该艇可以使用不同配置的动力装置:以 COGAG (燃燃并车使用联合装置) 配置的 M15 燃气轮机装置和以 CODAG (柴燃并车使用联合装置) 配置的 M15—1 柴燃联合装置。M15 装置由两台 UGT6000 加速燃气轮机和两台 UGT3000 巡航燃气轮机组成,可提供 45 节最大航速。M15—1 装置装有两台同样的加速燃气轮机,但是巡航燃气轮机由两台柴油机所代替。

(吉桂明 供稿)

chanical and chemical incomplete combustion losses. The latter is the main cause of a low burn-out rate. The authors' study results may offer significant reference data and information for understanding the combustion characteristics of the above type of boilers and conducting relevant technical adjustments. **Key words:** W-shaped furnace, water-cooled gun suction thermocouple, flue gas analysis, burn-out rate, temperature, particulate size

激光感生击穿光谱技术测量飞灰含碳量 = **The Measurement of Carbon Content in Fly Ash by Laser-induced Breakdown Spectroscopy** [刊, 汉] / WU Ge, LU Ji-dong, YU Liang-ying, et al (National Key Laboratory for Coal Combustion Under the Huazhong University of Science & Technology, Wuhan, China, Post Code: 430074) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2005, 20(4). — 365 ~ 368

The theory of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and its present status of application potential are described and the measurement of carbon content in fly ash by using this method and results of analysis presented. The rank of coal selected is Jiaozuo anthracite. By a method of rapid incineration fly ash samples with carbon content ranging from 0.5% to 7.0% were obtained. The measurement of carbon content in fly ash by using LIBS technique was compared with the carbon content in fly ash samples measured through the use of traditional weight combustion method. The results of the two measurement methods are in very good agreement. **Key words:** laser-induced breakdown spectroscopy, plasma, calibration, carbon content of fly ash

降低循环流化床锅炉飞灰含碳量的理论及应用 = **The Theory of the Reduction of Fly-ash Carbon Content in a Circulating Fluidized Boiler and Its Applied Research** [刊, 汉] / QIU Yan, TIAN Mao-cheng, CHENG Lin (Institute of Energy and Power Engineering under the Shandong University, Jinan, China, post Code: 250061), NIU Wei-ran (Thermal Energy Research Institute under the Shandong Electric Power Research Academy, Jinan, China, Post Code: 250022) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2005, 20(4). — 369 ~ 372

First, from the viewpoint of combustion an analysis was conducted of the main factors which may influence the carbon content of fly ash in a circulating fluidized bed boiler. Then, in the light of the high carbon content of fly ash during the practical operation of a HG-465/13.7-L PM 7 circulating fluidized bed boiler the impact of coal quality and operating parameters on fly-ash carbon content was ascertained by an analysis on the basis of theoretical investigation in conjunction with on-site tests. The test results have been used to guide boiler operation, resulting in a reduction of fly-ash carbon content from the original 18% to 12%. **Key words:** circulating fluidized bed boiler, carbon content of fly ash, combustion adjustment

回流式循环流化床烟气脱硫的工程试验研究 = **Experimental Study of the Flue Gas Desulfurization Project of a Reflux Circulating Fluidized Bed** [刊, 汉] / HAN Xu, YAO Guang-yi, LI Rui-xing, et al (Wuhan Kaidi Electric Power Co. Ltd., Wuhan, China, Post Code: 430070) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2005, 20(4). — 373 ~ 376

At Yinchuan Thermal Power Plant an experimental investigation was conducted on boiler No.5 (150 t/h) involving the flue gas desulfurization plant for a reflux type circulating fluidized bed (CFB) with a semi-dry method of CFB desulfurization technique being employed. The designed flue gas quantity being treated on the desulfurization plant is 160,000 m³/h. Inside the desulfurizer and at its top employed is a special reflux construction design. With the realization of internal circulation of materials inside the desulfurizer the concentration at the inlet of dust removal device has been reduced. Through industrial tests studied was the impact of calcium/sulfur ratio and water spray rate on the efficiency of the system desulfurization. Test results indicate with the calcium/sulfur ratio being 1.3, temperature and concentration inside the desulfurizer respectively at 70 °C and 800 g/m³ the system desulfurization efficiency can reach 90%, dust emission concentration is 80 mg/m³ and the desulfurization system resistance less than 1.5 kPa. **Key words:** reflux type, circulating fluidized bed, flue gas desulfurization, desulfurization efficiency