

# 粘合剂对激光诱导击穿光谱技术测量粉煤灰未燃碳的影响

沈跃良<sup>1</sup> 姚顺春<sup>2</sup> 潘刚<sup>2</sup> 徐齐胜<sup>1</sup> 李旭<sup>2</sup> 樊炬<sup>2</sup> 徐少波<sup>3</sup> 陆盛资<sup>2</sup>  
李壮扬<sup>3</sup> 陆继东<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> 广东电网公司电力科学研究院, 广东 广州 510080  
<sup>2</sup> 华南理工大学电力学院, 广东 广州 510640  
<sup>3</sup> 广东省粤电集团有限公司沙角 C 电厂, 广东 东莞 523936

**摘要** 为了进一步提高激光诱导击穿光谱(LIBS)技术快速测量粉煤灰未燃碳的性能,分别将  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  和  $\text{KNO}_3$  作为粉煤灰未燃碳测量的粘合剂,以改善所测粉煤灰样品的可压性。对比分析两种粘合剂条件下未燃碳定标曲线的拟合度、灵敏度、定量分析精确度和检测限,以及 Si 251.61 nm 和 Si 288.16 nm 分别作为 C 247.86 nm 的内标线对未燃碳测量的影响。研究表明,利用  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  作为粉煤灰的粘合剂时,未燃碳的定标曲线拟合度、灵敏度、定量分析精确度和检测限均优于  $\text{KNO}_3$  作为粘合剂时的情况。而以 Si 251.61 nm 作为 C 247.86 nm 的内标线时,未燃碳测量的灵敏度更高。

**关键词** 光谱学;激光诱导击穿光谱;粉煤灰;粘合剂;精确度;检测限

中图分类号 O657.38; TK314 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201441.0315003

## Influence of Binder on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Measurement of Unburned Carbon in Fly Ash

Shen Yueliang<sup>1</sup> Yao Shunchun<sup>2</sup> Pan Gang<sup>2</sup> Xu Qisheng<sup>1</sup> Li Xu<sup>2</sup> Fan Ju<sup>2</sup>  
Xu Shaobo<sup>3</sup> Lu Shengzi<sup>2</sup> Li Zhuangyang<sup>3</sup> Lu Jidong<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Electric Power Research Institute, Guangdong Power Grid Co., Ltd, Guangzhou, Guangdong 510080, China  
<sup>2</sup> School of Electric Power, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510640, China  
<sup>3</sup> Shajiao C Power Station of Guangdong Yudean Group Co., Ltd, Dongguan, Guangdong 523936, China

**Abstract** In order to further improve the performance of quick measurement of unburned carbon in fly ash by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS),  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  and  $\text{KNO}_3$  are employed as binders to improve the compressibility of the fly ash powder. The fitting coefficient of calibration curve, sensitivity, measuremental accuracy, precision and limit of detection are compared between the two binders, and the performances of Si 251.61 nm and Si 288.16 nm used as the internal standards for C 247.86 nm individually are also investigated. The experimental results show that the fitting coefficient of calibration curve, measuremental accuracy, precision and limit of detection of fly ash mixed with  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  are better than that of fly ash mixed with  $\text{KNO}_3$ , and Si 251.61 nm as the internal standard for C 247.86 nm can improve the measuremental sensitivity of unburned carbon in fly ash.

**Key words** spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; fly ash; binder; accuracy; limit of detection

**OCIS codes** 300.6365; 140.3440; 140.3450

收稿日期: 2013-08-27; 收到修改稿日期: 2013-10-25

基金项目: 国家自然科学基金(51206055)、广东省自然科学基金博士启动项目(S2012040007220)、煤燃烧国家重点实验室开放基金(FSKLCC1106)、广东高校优秀青年创新人才培养计划(2012LYM\_0018)

作者简介: 沈跃良(1971—),男,硕士,教授级高级工程师,主要从事锅炉燃烧测试和优化运行技术等方面的研究。

E-mail: syl1971@163.com

\* 通信联系人。E-mail: jdлу@scut.edu.cn

## 1 引言

粉煤灰作为电站锅炉中煤炭燃烧的产物,其中所含的未燃碳是反映锅炉运行水平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。实时获取粉煤灰未燃碳的含量有利于指导运行调整燃烧,提高锅炉效率。传统的重量燃烧法测定粉煤灰未燃碳耗时较长,无法快速反映锅炉燃烧工况。近年来,基于微波吸收法的在线未燃碳监测仪逐步在电厂推广使用,但由于存在测量腔堵灰、受煤种变化影响大、测量稳定性和精度不够理想、大部分仪器的维护量较大等缺陷<sup>[1-2]</sup>,难以满足长期稳定可靠运行的要求。因此,发展有效可靠的粉煤灰可燃物在线或快速测量技术对燃煤电厂优化运行具有重要意义。激光诱导击穿光谱(LIBS)技术作为一项潜在的在线测量技术被应用于粉煤灰可燃物的测量<sup>[3-4]</sup>。LIBS技术通过聚焦后的脉冲激光直接将作用区域的样品瞬间熔化和蒸发,并电离形成高温等离子体。相对传统的原子发射光谱技术,LIBS虽然存在基体效应明显、测量精度较差、检测限较高以及复杂样品的标样匹配困难等不足之处,但因其具有无需(或简单的)样品预处理过程、多元素同步检测、适用于任何状态的样品、并可实现原位或在线测量等优点,而成为一项极具竞争力的快速分析技术<sup>[5-6]</sup>。作者所在团队系统地研究了关键测试参数对粉煤灰未燃碳测量的影响<sup>[7-9]</sup>,并对比分析了不同的定量分析方法以提高 LIBS 测量粉煤灰未燃碳的每种适应性能<sup>[10-11]</sup>。利用 LIBS 测量粉煤灰等粉状物料时,往往需要将样品进行压片处理,对于粘结性较差的粉状物料,通常还需额外加入粘结剂,

以提高样品的易压性和压片后的机械强度<sup>[12]</sup>。Ctvrtnickova 等<sup>[13-14]</sup>对比了溴化钾、蜡、聚乙烯-乙醇和硼酸等粘合剂对粉煤灰中氧化物组分 LIBS 测量精确度的影响,其中部分粘合剂和粉煤灰样品的混合比例达到了 4:1(质量比,下同),对粉煤灰样品特性造成一定影响。Stankova 等<sup>[15]</sup>利用纤维素作为粘合剂与粉煤灰进行混合,利用 LIBS 测量其中所含的金属元素。本文以不引入被测元素、在保证易压性的基础上尽量减少粘合剂的用量、可引入潜在的内标元素为原则选取粘合剂,对比分析了在硝酸钾(KNO<sub>3</sub>)和硅酸钠(Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)作为粘合剂的条件下,LIBS 测量粉煤灰中未燃碳的精确度和检测限,以确定粉煤灰未燃碳快速分析所需的粘合剂。

## 2 实验

选用两种常用电厂烟煤的空干基样品进行研磨筛分,获得粒径小于 0.2 mm 的煤粉。按照快速灰化法操作标准<sup>[16]</sup>,将煤粉样品均匀放置于灰皿中,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。灼烧一定时间后,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。控制样品在炉内的灼烧时间,即可得到具有不同未燃碳含量的粉煤灰样品。根据重量燃烧法测定粉煤灰样品的未燃碳含量<sup>[17]</sup>,表 1 为实验获得的 12 个含不同未燃碳的粉煤灰样品,其中 C1~C10 作为 LIBS 测量的定标样品,V1 和 V2 作为检验样品以评估 LIBS 测量未燃碳的精确度。

表 1 实验用粉煤灰样品的未燃碳含量(质量分数,%)

Table 1 Unburned carbon contents of fly ash samples (mass fraction, %)

Sample	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	V1	V2
Unburned carbon	1.17	2.42	2.55	2.94	3.36	5.17	6.26	10.26	10.60	13.18	1.70	10.93

实验前,将表 1 所述的粉煤灰样品分别与化学纯 KNO<sub>3</sub> 和 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 按 1:2 的比例进行混合搅拌,以获得组分分布均匀的混合样品。每个混合样品称取 3 g,利用压片机以 20 MPa 的压强将混合样品压制直径为 30 mm 的片状样品。将样品放置于如图 1 所示的 LIBS 测量系统<sup>[9]</sup>中的电动平移台,由聚焦后的脉冲激光激发形成等离子体,再由集成 CCD 探测器的光纤光谱仪进行等离子体光谱探测。为了获取良好的信噪比,实验中采用 50 mJ, 1064 nm 的脉冲激光,设置延迟时间为 2.0 μs,采样

门宽为 2 ms。为了削弱系统参数波动和样品不均匀性的影响,获得良好的重复性,所有分析的光谱数据均来自 100 次单个脉冲激光作用获得的等离子体光谱的平均。

## 3 结果与分析

为了验证所选用的两种粘合剂对粉煤灰中的未燃碳检测造成对 C 元素谱线的干扰的可能性,图 2 给出了 50 mJ 脉冲激光作用下获得的化学纯 KNO<sub>3</sub> 和 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 在 180~290 nm 波段的光谱。根据美

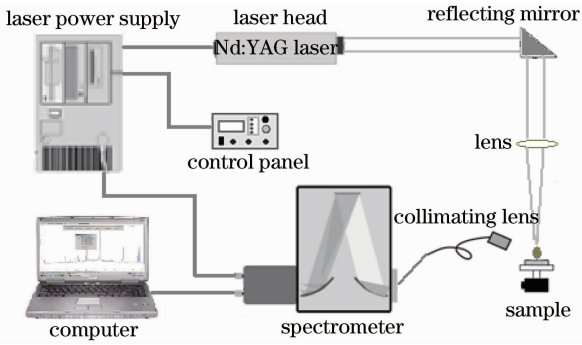
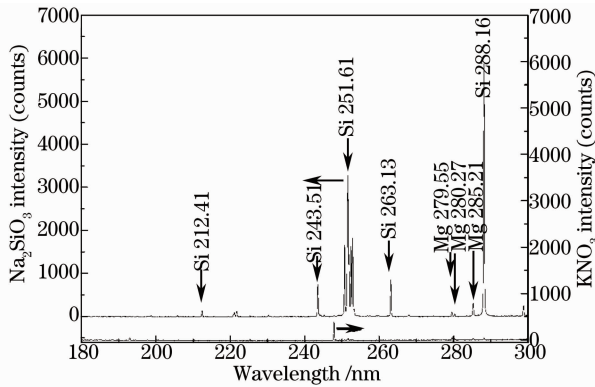


图1 LIBS 实验系统示意图

Fig. 1 Schematic of LIBS experimental system

国家标准技术研究所(NIST)原子发射光谱数据库<sup>[18]</sup>可知,在图示波段范围内两种粘合剂均包含 Si 和 Mg 元素谱线,而在 C 元素常用分析谱线 247.86 nm 处均没有谱线激发,这说明两种粘合剂均不包含 C 元素,所以将  $\text{KNO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  作为粉煤灰的粘合剂,均不会改变混合样品中未燃碳含量的比例。此外可以看出,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  中的 Si 谱线明显,而  $\text{KNO}_3$  的光谱也存在比较微弱的 Si 谱线,这可能来自其自身所含的杂质。因此,两种粘合剂均可用于粉煤灰未燃碳测量。

图2  $\text{KNO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  的光谱Fig. 2 Spectra of  $\text{KNO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 

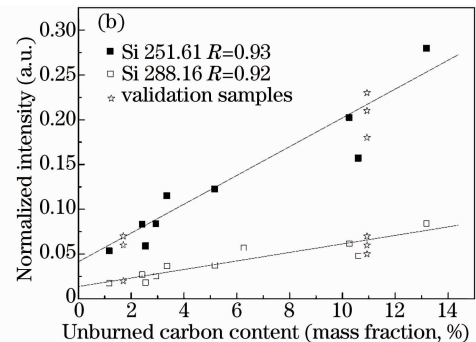
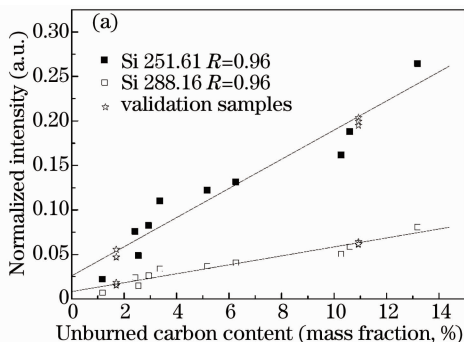
众所周知,粉煤灰的主要成分为  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$  和未燃碳等,其中又以  $\text{SiO}_2$  为主,对于烟煤燃烧而生成的粉煤灰而言,  $\text{SiO}_2$  通常占到 40%(质量分数)以上<sup>[19]</sup>。根据已有研究可知<sup>[9-10]</sup>,激光烧蚀粉煤灰形成等离子体的过程与粉煤灰化学组成和物理特性有关。在相同条件下,不同煤种燃烧生成的粉煤灰的激光等离子体特性存在明显差异,在定量分析其中的未燃碳时可以选取 Si 元素谱线作为 C 元素谱线的内标,以减弱由于样品特性差异引起的基体效应。

根据内标法定量分析的基本原理<sup>[20]</sup>,可以建立如下以 Si 元素谱线为内标的未燃碳含量定量分析关系式:

$$R = \frac{I_C}{I_{\text{Si}}} = a' C_C, \quad (1)$$

式中  $a'$  为定标系数,  $I_C$  和  $I_{\text{Si}}$  分别为 C 和 Si 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。

为了对比不同粘合剂对粉煤灰未燃碳定量分析的影响,利用两条常用的 Si 原子谱线 Si 251.61 nm 和 Si 288.16 nm 分别作为 C 247.86 nm 谱线的内标线,建立表 1 所示 10 个粉煤灰样品的未燃碳定标曲线,如图 3 所示,其中图 3(a)是  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  为粘结剂的粉煤灰样品,图 3(b)是  $\text{KNO}_3$  为粘结剂的粉煤灰样品。从图中可以看出,对于  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  为粘结剂的粉煤灰样品,两条 Si 谱线为内标的未燃碳定标曲线拟合度均为 0.96,高于相同条件下以  $\text{KNO}_3$  为粘结剂的粉煤灰未燃碳定标曲线的 0.92 和 0.93。而对于同一种粘合剂的粉煤灰样品而言,以 Si 251.61 nm 为内标线的定标曲线的拟合度和斜率均优于以 Si 288.16 nm 为内标线的定标曲线,这说明在本实验条件下,以 Si 251.61 nm 为内标线有助于提高粉煤灰未燃碳测量的可靠性和灵敏度。

图3 未燃碳定标曲线。(a)  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  为粘结剂;(b)  $\text{KNO}_3$  为粘结剂Fig. 3 Calibration curves of unburned carbon. (a)  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  as binder; (b)  $\text{KNO}_3$  as binder

在以上分析基础上,为了进一步对比分析不同粘合剂对粉煤灰未燃碳测量精确度的影响,将表 1 所列的检验样品 V1 和 V2 重复进行三次 LIBS 测量,再分别利用 Si 251.61 nm 和 Si 288.16 nm 为内

标线获得相应的标准化强度,并代入图 2 所示的定标曲线,最终获得两个检验样品的未燃碳含量的平均值及其重复测量的标准偏差,如表 2 所示。

表 2 检验样品未燃碳含量分析结果(质量分数,%)

Table 2 Quantitative analysis results of validation samples (mass fraction, %)

Sample	Reference content	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>		KNO <sub>3</sub>	
		Si 251.61 nm	Si 288.16 nm	Si 251.61 nm	Si 288.16 nm
V1	1.70	1.47±0.30	1.63±0.34	1.48±0.23	1.32±0.24
V2	10.93	10.60±0.26	10.74±0.33	10.25±1.78	10.03±1.91

由表 2 所示的检验样品定量分析结果可知,总体而言以 KNO<sub>3</sub>为粘结剂的粉煤灰未燃碳定量分析的精确度较差,而以 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>为粘结剂的粉煤灰样品未燃碳定量分析质量分数绝对误差(参考值与测量值之间的差值)均小于 0.5%,质量分数测量精度(重复测量值的标准偏差)均小于 0.4%。其中 V1 和 V2 样品重复三次测量的质量分数标准偏差分别为 0.3%和 0.26%,均达到了电力行业标准<sup>[17]</sup>中所述的测定精密度要求(未燃碳质量分数小于等于 5%和大于 5%时,质量分数精密度分别要求达到 0.3%和 0.5%),这说明在本文测试条件下的检验样品可获得较理想的 LIBS 检测结果。

Si 和 C 的激发特性类似,将其作为未燃碳分析的内标,可以改善测量结果。

## 4 结 论

通过对两种粘合剂分别与粉煤灰样品混合后的未燃碳 LIBS 测量对比的研究可知,对于粘合剂的选择不仅要求其具有良好的粘合作用,不对分析元素造成干扰,而且可作为一种标准加入物用作分析元素的内标。对于粉煤灰未燃碳的测量,将 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>作为粘合剂不仅可以提高粉煤灰的可压性,同时其所含的 Si 可以配合粉煤灰中的 Si 作为未燃碳分析的内标线,以进一步提高未燃碳定量分析的精确度,改善检测限。此外,在相同条件下以 Si 251.61 nm为内标线有助于提高粉煤灰未燃碳测量的可靠性和灵敏度。

此外,随着超临界和超超临界机组的快速发展,燃煤电站锅炉的燃烧效率进一步提高,促使粉煤灰未燃碳的含量进一步降低,这就要求煤粉灰未燃碳测试技术能达到合适的检测限。根据检测限(LOD)计算公式  $R_{LOD}=3\sigma/b$ ( $\sigma$ 为背景的标准偏差, $b$ 为定标曲线的斜率)<sup>[21]</sup>,计算得到本实验条件下两种粘合剂混合的粉煤灰样品中未燃碳的检测限如表 3 所示。以 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>为粘结剂的粉煤灰未燃碳的质量分数检测限可达到 0.45%,优于直接测量粉末状粉煤灰未燃碳的检测限<sup>[9]</sup>,并可以满足燃煤电站实际运行的未燃碳检测需求。

表 3 粉煤灰未燃碳的检测限(质量分数,%)

Table 3 Limit of detection of unburned carbon in fly ash (mass fraction, %)

Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>		KNO <sub>3</sub>	
Si 251.61 nm	Si 288.16 nm	Si 251.61 nm	Si 288.16 nm
0.45	0.42	0.63	0.71

根据以上分析可知,在相同条件下 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>作为粘合剂时,LIBS 测量粉煤灰未燃碳的定标曲线拟合度、灵敏度、定量分析精确度和检测限均优于 KNO<sub>3</sub>作为粘合剂时的粉煤灰样品,这主要是因为 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>作为粘合剂不仅可以改善粉煤灰的可压性,同时进一步提高了混合样品中的 Si 含量,而且

## 参 考 文 献

- Liu Hong, Zhou Keyi. Recent research and development of unburned carbon in fly ash detector [J]. Boiler Technology, 2004, 35(2): 65-68.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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]. Appl Opt, 2003, 42(30): 6159-6165.
- W Miziolek, V Palleschi, I Schechter. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)-Fundamentals and Applications [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. 23.
- R Noll. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy [M]. Berlin: Verlag Berlin Heidelberg Press, 2012. 7-8.
- 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.
- 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.
- 8 Yao Shunchun, Lu Jidong, Xie Chengli, *et al.*. The impact of laser energy on the measurement of fly ash carbon content[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29(8): 2025—2028.
- 姚顺春, 陆继东, 谢承利, 等. 激光能量对粉煤灰未燃碳测量的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(8): 2025—2028.
- 9 Yao Shunchun, Lu Jidong, Pan Shenghua, *et al.*. Analysis of unburned carbon in coal fly ash using laser-induced breakdown spectroscopy in deep UV[J]. Chinese J Lasers, 2010, 37(4): 1114—1117.
- 姚顺春, 陆继东, 潘圣华, 等. 粉煤灰未燃碳的深紫外激光诱导击穿光谱分析[J]. 中国激光, 2010, 37(4): 1114—1117.
- 10 Yao Shunchun, Lu Jidong, Pan Shenghua, *et al.*. Coal suitability of the measurement of unburned carbon by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(23): 80—83.
- 姚顺春, 陆继东, 潘圣华, 等. 激光诱导击穿光谱测量未燃碳的煤种适应性分析[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(23): 80—83.
- 11 Yao Shunchun, Lu Jidong, Zheng Jianping, *et al.*. Analyzing unburned carbon in fly ash using laser-induced breakdown spectroscopy with multivariate calibration method[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2012, 29(3): 473—478.
- 12 Richard E Russo, Xianglei Mao, Haichen Liu, *et al.*. Laser ablation in analytical chemistry—a review[J]. Talanta, 2002, 57(3): 425—451.
- 13 T Ctvrtnickova, M P Mateo, Ar Yañez, *et al.*. Characterization of coal fly ash components by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2009, 64(10): 1093—1097.
- 14 T Ctvrtnickova, M P Mateo, A Yañez, *et al.*. Laser induced breakdown spectroscopy application for ash characterisation for a coal fired power plant[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2010, 65(8): 734—737.
- 15 A Stankova, N Gilon, L Dutruch, *et al.*. A simple LIBS method for fast quantitative analysis of fly ashes[J]. Fuel, 2010, 89(11): 3468—3474.
- 16 Cao Changwu. The Experimental Method and Application of Fuel in Power Plant[M]. Beijing: China Electric Power Press, 2004. 51.
- 曹长武. 火力发电厂燃料试验方法及应用[M]. 北京: 中国电力出版社, 2004. 51.
- 17 Xi'an Thermal Power Research Institute Co., Ltd. PRC Power Industry Standard. DL/T 567. The Measurement of Unburned Carbon in Fly Ash and Slag[S]. 1995.
- 西安热工研究院有限公司. 中华人民共和国电力行业标准. DL/T 567. 飞灰和炉渣可燃物测定方法[S]. 1995.
- 18 Kramida A, Ralchenko Y, Reader J, *et al.*. NIST Atomic Spectra Database (Version 5.0)[EB/OL]. (2013-07-17) <http://physics.nist.gov/asd>.
- 19 Chen Peng. The Coal Properties, Classification and Utilization in China[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007. 157.
- 陈鹏. 中国煤炭性质、分类和利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007. 157.
- 20 Xin Renxuan. Plasma Emission Spectrographic Analysis[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. 125—126.
- 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.
- 21 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.

栏目编辑: 史敏