

样品形态对燃煤的激光烧蚀特性影响分析

姚顺春¹ 陆继东^{1,2} 卢志民¹ 谢承利² 李捷² 潘圣华¹ 蒋梅城¹ 李婷¹

(¹ 华南理工大学 电力学院, 广东 广州 510640; ² 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要 将激光诱导击穿光谱技术应用于煤质检测, 分析了燃煤形态对激光烧蚀特性的影响。利用 532 nm 激光在大气常压环境下烧蚀样品, 同时使用多通道光纤光谱仪和 CCD 探测器对激光烧蚀形成的等离子体发射信号进行分光 and 探测。对比分析两种不同形态煤样的等离子体温度、电子密度以及元素特征谱线强度随脉冲能量变化的规律。实验研究表明, 样品形态对燃煤的激光烧蚀特性有显著影响。不同形态燃煤的等离子体温度、电子密度以及元素特征谱线强度随脉冲能量的变化规律有所不同。相同实验条件下, 粉状煤样形成的等离子体温度和电子密度均比块状煤样的高, 但块状煤样的元素特征谱线强度则更大。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 样品形态; 激光烧蚀特性; 谱线强度; 等离子体温度

中图分类号 TN24 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20092904.1126

Influence of Sample Morphology on Laser Ablation Properties of Coal

Yao Shunchun¹ Lu Jidong^{1,2} Lu Zhimin Xie Chengli² Li Jie²

Pan Shenghua¹ Jiang Meicheng¹ Li Ping¹

¹ Electric Power College, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510640, China
² State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430074, China

Abstract Laser-induced breakdown spectroscopy was used to analyze coal samples, and the influence of sample morphology on laser ablation properties of coal was analyzed. Coal samples with different morphologies were ablated by 532 nm pulse laser, and plasma was formed at atmospheric pressure. The multi-channel fiber spectroscopy and CCD detector were used to collect and detect of plasma emission signal. The change laws of plasma temperature, electron density and spectral-line intensity with laser energy for different coal samples were analyzed. The analysis results show that sample morphology is a significant influencing factor for laser ablation properties of coal samples. The change laws of plasma temperature, electron density and spectral-line intensity of different samples are obviously different. In the same experimental conditions, the plasma temperature and electron density of pulverized coal are higher than those of lump coal, but the spectral-lines intensity of lump coal is higher than that of pulverized coal.

Key words spectroscopy; laser induced breakdown spectroscopy; sample morphology; laser ablation properties; spectral line intensity; plasma temperature

1 引言

目前我国动力煤市场供应紧张, 价格普遍上涨, 致使锅炉燃煤品质下降。燃煤总体品位下降使锅炉受热面产生磨损、积灰、结渣和腐蚀等一系列问题, 受热面使用寿命降低, 锅炉管子爆漏现象频繁。受

热面的污染和结渣, 主要是煤粉燃烧时煤中矿物质成分发生作用的结果。Na 和 K 一般被视为造成锅炉对流烟道沾污的祸因, 其中以 Na₂O 含量对锅炉沾污的影响最为显著, 而 Fe 则被视为预测结渣可能性的最重要因素之一^[1]。所以准确快速测量煤中

收稿日期: 2008-07-07; 收到修改稿日期: 2008-09-17

基金项目: 国家自然科学基金(50576029)资助课题。

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。

E-mail: yao.shunchun@mail.scut.edu.cn

导师简介: 陆继东(1957-), 教授, 博士生导师, 主要从事激光在燃烧领域应用研究。E-mail: jdlu@scut.edu.cn

的矿物质元素可以预测燃煤的玷污和结渣倾向。但传统的矿物质成份分析要将煤转化为煤灰进行灰成份分析,工序繁琐,耗时长。本文尝试将激光诱导击穿光谱技术(Laser induced breakdown spectroscopy; LIBS)应用于快速直接检测煤质中的矿物元素成分。LIBS 技术具有分析速度快、多元素同步分析、结合光纤传输可以实现远距离检测等优点,可应用于燃煤等领域^[2~5]。

LIBS 分析是通过探测高能量密度脉冲激光烧蚀样品形成等离子体的发射信号,得到被测对象的定性和定量分析信息。而形成等离子体的激光烧蚀过程(Laser ablation; LA)是一个热力消融和蒸发的复杂动态过程,很大程度上取决于被测元素的热化学性质、样品基体的物理化学特性,以及激光参数等^[6]。Francois 等人^[8]分析了脉冲频率、激光能量以及脉宽对激光烧蚀率的影响。实验结果表明,在较高激光能量作用时,脉宽为 5ns 的激光烧蚀率比 100 ns 的小。董全力等人^[9]通过计算等离子体羽的飞行速度和电子温度,研究了背景气体压强对激光烧蚀 Ti 靶形成等离子体的影响。得到相同实验条件下,压强越大则电子温度也越高。本文深入研究样品形态对煤样的等离子体温度、电子密度以及元素特征谱线强度等烧蚀特征指标的影响,有助于针对不同形态的燃煤选择合适的实验参数,为 LIBS 煤质成份定量分析的应用开发提供依据。

2 实验介绍

在一套自行搭建的基于多通道光纤光谱仪和 CCD 探测器的煤质分析应用研究台架上进行实验,如图 1 所示。主要包括 Nd:YAG 调 Q 脉冲激光器(Elite-200;北京镭宝光电技术有限公司),工作波长为 532 nm,脉宽 6 ns,最大激光能量 100 mJ,能量波动小于 5%,实验采用手控单次触发;集成 2048 像素 CCD 的多通道光纤光谱仪(AvaSpec-2048FT-8-RM;荷兰 Avantes 公司),波长范围为 175~1075nm,分为 8 通道,光谱分辨率 0.05~0.1 nm;还包括垂直导轨、反射镜、聚焦透镜、旋转平台、计算机等。

开始实验时,先通过激光器控制面板设定好抽运灯注入电压(680 V),确保激光器的稳定运行和出光。再旋转调节激光头前端的能量衰减器(内置衰减镜片),利用激光能量计(能量计主机 E1000,探头型号 25 J,最大检测能量为 2.4 J,可以根据具体能量选择不同量程;北京尼蒙计量新技术开发总公司)检测出光能量。得到所需能量的脉冲激光水

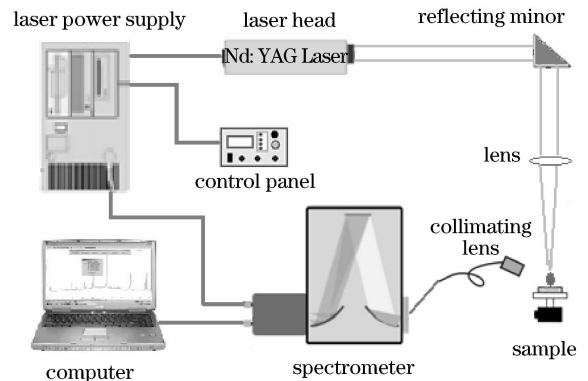


图 1 LIBS 实验系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) experimental system

平出射,由反射镜反射透过垂直方向上的聚焦透镜(焦距为 200 mm)。为了消弱强烈的空气击穿对探测等离子体信号产生影响,同时提高等离子体信号的稳定性,聚焦点降至样品表面以下 2 mm。高功率密度的聚焦脉冲将样品局部烧蚀,形成高温等离子体。在光纤光谱仪中接入激光输出的同步触发脉冲信号,设定合适的延迟时间(-42 ns~2.7 ms),在激光脉冲发生后打开 CCD 快门采集等离子体信号。等离子体发射的信号光谱由准直透镜在侧面与样品表面成 45°处收集,进入光纤,并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,光谱仪自带软件进行处理和保存,还可通过该软件设置积分时间和光谱平均次数等参数。

实验选用一种电厂常用燃煤,研磨筛分得到粒径小于 0.1 mm 的粉状试验煤样,另外利用砂轮将块状的同种煤样两边磨平,得到块状试验煤样。样品被放置在旋转平台的样品池中,在大气常压环境下被击穿。旋转平台保持一定的旋转速度,避免连续两次脉冲激光作用在样品的同一点上,同时为了减小样品组分的不均匀性和激光脉动对测量结果的影响,平均 30 次脉冲信号,得到一组光谱数据。以获取具有较高信噪比的等离子体发射光谱信号为原则,设定延迟时间为 200 ns,积分时间为光谱仪默认的最小值 2 ms。

3 实验结果与分析

3.1 等离子体温度和电子密度

等离子体温度和电子密度直接关系到等离子体信号的辐射强度。在等离子体局部热平衡已建立条件下,可以通过测量谱线强度,利用 Boltzmann 曲线法得到等离子体温度^[10]。选用同属于光谱仪第三

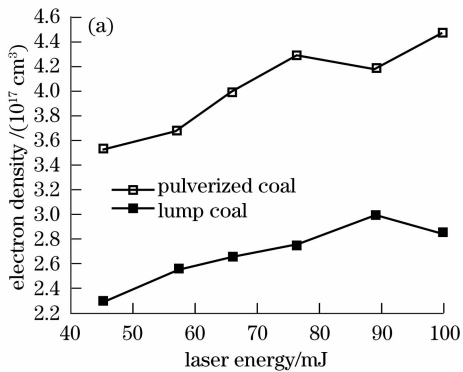
通道内的五条 Ca 的原子谱线计算等离子体温度,从 NIST^[11]数据库中查得的具体参数如表 1 所示。

表 1 所选五条 Ca 原子谱线的光谱参数

Table 1 Spectral parameters of Ca I

λ /nm	$A_{ki}/10^8 \text{ s}^{-1}$	g_k	E_k/eV
Ca I 422.673	2.18	3	2.9325118
Ca I 428.301	0.434	5	4.7797837
Ca I 431.865	0.74	3	4.7690281
Ca I 443.496	0.67	5	4.6806347
Ca I 445.478	0.87	7	4.6813268

电子密度的大小可以从光谱线宽度的变化上反映出来,其中包括电子展宽和离子展宽的贡献。但在激光等离子体条件下,离子对线宽的贡献远小于电子展宽的贡献,可忽略离子展宽的影响,由以下简



化公式计算电子密度^[12]。

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2\omega[n_e/10^{16}] \times 10^{-10} \text{ m} \quad (1)$$

式中 $\Delta\lambda_{1/2}$ 为特征谱线对应的半峰全宽(FWHM), n_e 为电子密度, ω 为电子碰撞系数^[13]。

实验选用 46~100 mJ 之间 6 组不同能量的脉冲激光分别烧蚀粉状和块状煤样,每次测量前后均由激光能量计检测脉冲能量,30 次脉冲能量值的相对标准偏差在 1.117%~1.670%之间。基于 200 ns 延时谱线数据计算得到的 2 ms 门宽内平均等离子体温度和电子密度随激光能量的变化曲线如图 2 所示。两种样品的等离子体温度均随着激光能量的增大而升高。电子密度随着激光能量的增大总体上呈上升趋势,但在末端出现一定范围内的起伏,可能是由于线宽测量误差引起的。

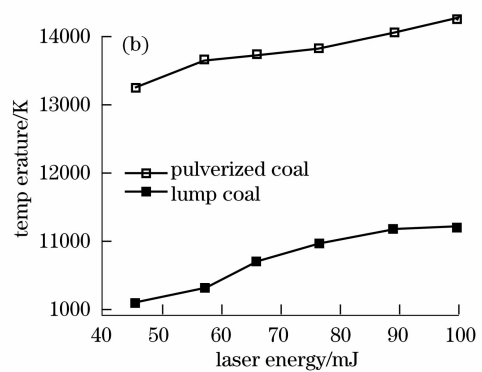


图 2 电子密度(a)和等离子体温度(b)变化曲线

Fig. 2 Changes of electron density (a) and plasma temperature (b)

相同能量的脉冲激光作用下,粉状煤样相对于块状煤样的等离子体温度和电子密度均大一些。这主要是由于粉状样品在受到入射激光作用时会飞溅形成悬浮质,样品中的原子、分子以及微粒吸收光子而电离产生初始自由电子。这些自由电子会促进整个悬浮态区域内,包括样品和空气中的细微粒发生击穿,使等离子体区电子密度倍增。同时电子的逆韧致辐射吸收入射激光能量,会使等离子体温度不断升高。在实验过程中也发现,粉状煤样形成的等离子体区域明显比块状煤样的等离子体区域大很多。

3.2 特征谱线强度

探测烧蚀煤样形成的等离子体发射信号,得到两种煤样对应的 371~372 nm, 584~594 nm, 764~774 nm 波段的光谱如图 3 所示。

根据谱线干扰小,无自吸,信号强且稳定为原则,选取原子线 Na I 589.59 nm, K I 766.49 nm 和 Fe I 371.99 nm 特征谱线作为分析线,其强度随激光能

量的变化趋势如图 4 所示。

图 4 中误差棒表示每个数据点重复三次测量值的相对标准偏差(RSD),粉状和块状煤样三条谱线强度对应的 RSD 分别在 0.07%~11.84% 和 1.19%~4.73%之间,块状煤样致密度较大,谱线测量值的稳定性相对较好。粉状和块状煤样的 Na I 589.59 nm, K I 766.49 nm 和 Fe I 371.99 nm 谱线强度随激光能量的变化趋势基本一致。图 4(a)所示的粉状煤样,三种元素的谱线强度随着激光能量的增大先增强后减弱并最终再次增强,在 89 mJ 处达到极小值。图 4(b)所示的块状煤样,三种元素的谱线强度随着激光能量的增大先增强后减弱,在 89 mJ 处达到最大值。各实验条件下探测到的 Na、K 和 Fe 谱线线型均没有出现波峰变平或者凹陷情况,可以确定各谱线没有发生明显的自吸现象,从而排除图 4 中谱线强度下降是由谱线自吸引起的可能。

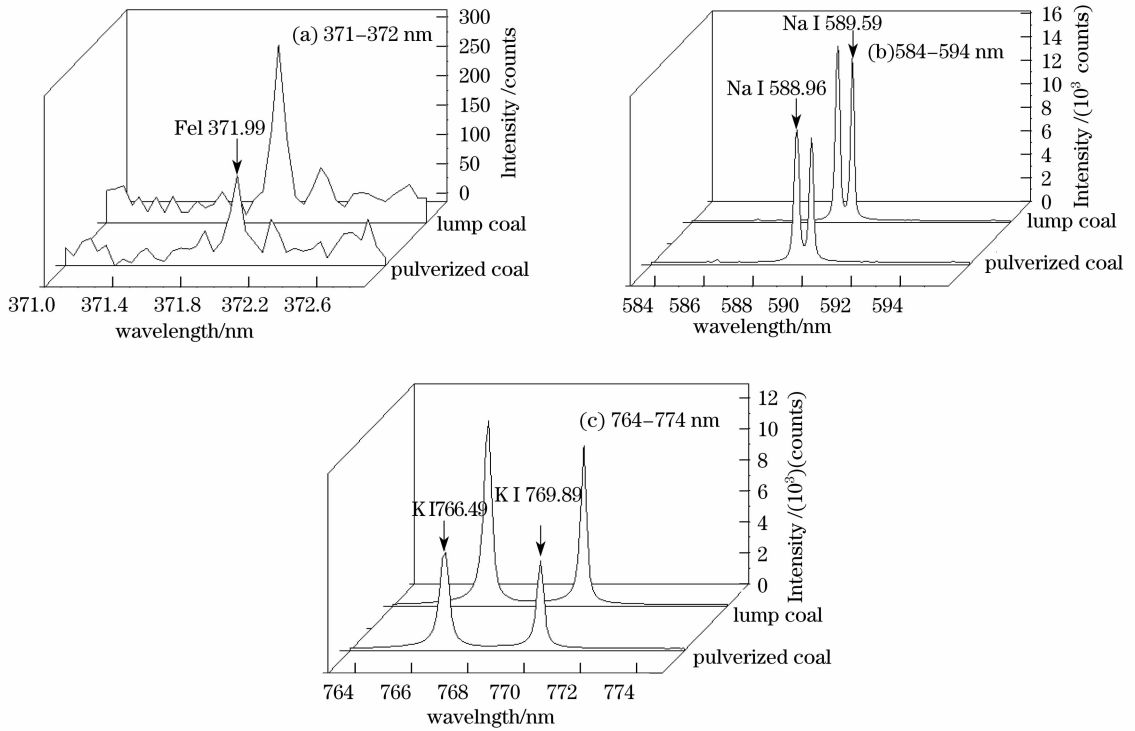


图 3 77 mJ 激光作用下的 Fe (a)、Na (b)、K (c) 光谱图

Fig. 3 Spectrograms of Fe (a), Na (b) and K (c) under 77 mJ caser pulse

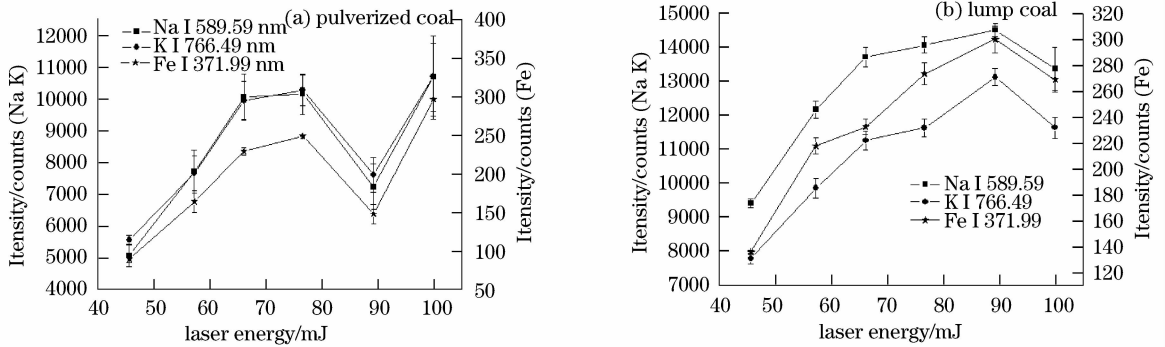


图 4 煤样谱线强度变化, (a)粉煤, (b)块煤.

Fig. 4 Changes of spectral line intensity with laser energy, pulverized coal (a) and lump coal (b)

从激光与物质的相互作用机理上分析,可见光激光烧蚀形成等离子体的过程主要依靠逆韧致辐射吸收光子。自由电子从激光束获得动能,并通过与激发态或基态的中性粒子碰撞而增加其电离与激发^[10]。增大激光能量,可以提高样品烧蚀率,电子密度也随之增加,从而增强等离子体的发射强度。但当激光能量达到一定值时,谱线强度反而随着能量的增大有所降低。这可能是由于在较大激光能量作用下,样品等离子体上方形成的空气等离子体,以及样品等离子体本身对入射激光的屏蔽作用引起的^[14,15]。此时,空气等离子体和样品等离子体会大量吸收入射激光,消弱或阻止脉冲激光的后继部分到达样品表面继续烧蚀。

图 4 中粉状煤样的谱线强度在 89 mJ 达到极小值后继续增大的原因可能是激光维持辐照波 (laser-supported radiation wave; LSRW) 的吸收机制发射变化。随着激光能量的继续增大,等离子体吸收入射激光使等离子体温度继续升至某个值时,等离子体区会对激光束重新变成透明,使激光能量更多地到达样品表面,增强样品消融,使高温等离子体的发射强度在一定的能量范围内继续增强^[15]。同时也有可能是随着等离子体温度的继续升高,等离子体区中已经烧蚀汽化的样品颗粒被继续电离,使发射强度有所增强。

结合图 2、和图 4,粉状煤样的等离子体温度和电子密度均比块状煤样的高,但对应元素的特征谱

线强度却比块状煤样的低。这可能是因为激光击穿固体样品时,会在样品表面形成持续的悬浮质。悬浮质的形成可以为等离子体区提供样品颗粒,使连续脉冲激光更容易击穿样品形成等离子体,所以低浓度的浮质可以增强发射信号。但是当浮质超过一定浓度时,会在激光传输路径上吸收入射激光,使到达样品表面的激光能量减小,导致等离子体发射信号降低^[16]。实验过程中对比粉状和块状煤样与入射激光相互作用的现象,观察到粉状煤样实验时,激光路径上出现的亮点明显多于块状煤样。这说明粉状煤样在与激光相互作用的过程中,样品上方产生了较高浓度的悬浮质。所以在相同的实验条件下,块状煤样相对于粉状煤样的样品烧蚀量更大,探测到的谱线强度也更大。

4 结 论

为了研究 LIBS 测量燃煤所含 Na、K 和 Fe 元素过程中样品形态的影响,实验分析了粉状和块状煤样在不同激光能量作用下的烧蚀特性。研究结果显示,等离子体温度、电子密度,以及特征谱线强度受样品形态的影响非常显著,不同形态煤样的 Na、K 和 Fe 元素谱线强度随激光能量的变化规律有较大差异。所以在进行 Na、K 和 Fe 的 LIBS 定量分析时,应该针对具体的煤样形态选取合适的激光能量等实验参数。

参 考 文 献

- 1 Cen Kefa, Fan Jianren, Chi Zuohe *et al.*. *The Prevent Principle and Calculation of Ash Deposition, Slagging, Wear and Corrosion in Boiler and Heat Exchanger* [M]. Science Press, Beijing, 1994
岑可法,樊建人,池作和等. 锅炉和热交换器的积灰、结渣、磨损和腐蚀的防止原理与计算[M]. 北京:科学出版社, 1994
- 2 Xie Chengli, Lu Jidong, Li Ji *et al.*. Study on real-time evaluation of slagging propensities of coals based on laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Proc. CSEE*, 2007, **27**(23): 24~27
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
- 3 Yu Liangying, Lu Jidong, Chen Wen *et al.*. Analysis of pulverized coal by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Plasma Science & Technology*, 2005, **7**(5): 3041~3044
 - 4 G. Nicoals, M. P. Matea, A. Yanez. The use of laser-induced plasma spectroscopy technique for the characterization of boiler tubes [J]. *Applied Surface Science*, 2007, **254**(4): 873~878
 - 5 Li Xiaoyin, Lin Zhaoxiang, Liu Yuyan *et al.*. Spectroscopic study on the behaviors of the laser-induced air plasma [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(8): 1051~1056
李小银,林兆祥,刘焯炎等. 激光大气等离子体光谱特性实验研究[J]. *光学学报*, 2004, **24**(8): 1051~1056
 - 6 V. Margetic, A. Pakulev1, A. Stockhaus *et al.*. A comparison of nanosecond and femtosecond laser-induced plasma spectroscopy of brass samples [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2000, **55**(11): 1771~1785
 - 7 Xianglei Mao, Wing-Tat Chan, Manuel Caetano *et al.*. Preferential vaporization and plasma shielding during nano-second laser ablation [J]. *Applied Surface Science*, 1996, **96~98**(2): 126~130
 - 8 Francois Brygo, Ch. Dutouquet, F. Le Guern *et al.*. Laser fluence, repetition rate and pulse duration effects on paint ablation [J]. *Applied Surface Science*, 2006, **252**(6): 2131~2138
 - 9 Dong Quanli, Wang Jun, Yu Yanhong *et al.*. Analysis of the condition for laser induced plasma [J]. *J. Optoelectronics Laser*, 1999, **10**(5): 469~472
董全力,王军,于衍宏等. 激光等离子体产生条件的实验研究[J]. *光电子. 激光*, 1999, **10**(5): 469~472
 - 10 Lu Tongxing, Lu Yiqun. *The Principle and Application of Laser Spectral Technology* [M]. University of Science and Technology of China Press, Hefei, 2006
陆同兴,路铁群. 激光光谱技术原理及应用[M]. 中国科学技术大学出版社,合肥:2006
 - 11 <http://physics.nist.gov>
 - 12 Anna Maria Keszler, Laszlo Nemes. Time averaged emission spectra of Nd: YAG laser induced carbon plasmas [J]. *J. Molecular Structure*, 2004, **695~696**(30): 211~218
 - 13 H. R. Griem. *Plasma Spectroscopy* [M]. New York: McGraw-Hill, 196401
 - 14 Andrzej W. Miziolek, Vincenzo Palleschi, Israel Schechter. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Application*. Cambridge University Press [M]. Cambridge, 2006
 - 15 J. A. Aguilera, C. Aragon, F. Penalba. Plasma shielding effect in laser ablation of metallic samples and its influence on LIBS analysis. *Applied Surface Science*, 1998, **127-29**, 309~314
 - 16 Richard Wisbrun. Detector for trace elemental analysis of solid environmental samples by laser plasma spectroscopy [J]. *Analytical Chemistry*, 1994, **66**(18): 2964~2975