

引用格式: TIAN Zhihui, WANG Shuqing, ZHANG Lei, et al. Development and Application of LIBS-XRF Coupled Multi-spectrum Coal Quality Analyser (Invited)[J]. Acta Photonica Sinica, 2023, 52(3):0352109

田志辉,王树青,张雷,等. LIBS-XRF 联用多光谱煤质分析仪的研制与应用(特邀)[J]. 光子学报, 2023, 52(3):0352109

LIBS-XRF 联用多光谱煤质分析仪的 研制与应用(特邀)

田志辉^{1,2}, 王树青³, 张雷^{1,2}, 张培华^{1,2}, 叶泽甫⁴, 朱竹军⁴, 董磊^{1,2},
马维光^{1,2}, 尹王保^{1,2}, 肖连团^{1,2}, 贾锁堂^{1,2}

(1 山西大学 量子光学与光量子器件国家重点实验室, 太原 030006)

(2 山西大学 极端光学创新研究中心, 太原 030006)

(3 中国石化石油加工研究院, 北京 100089)

(4 山西格盟中美清洁能源研发中心有限公司, 太原 030006)

摘要: 基于提出的激光诱导击穿光谱(LIBS)和 X 射线荧光光谱(XRF)的联用多光谱方法, 设计了一种基于软件控制的煤质快速分析仪, 该分析仪包括 LIBS 分析模块、XRF 分析模块、送样模块、控制模块和操作软件。该仪器不仅发挥了 LIBS 全元素分析的长处, 还继承了 XRF 高稳定分析的优点, 可用于发电厂对压制煤饼进行快速连续的检测。此外, 基于偏最小二乘回归方法对数百个煤样进行了光谱分析建模, 并完成了工业测试与性能评价。评估结果表明, 所建发热量、灰分、挥发分和硫分定标模型的 R^2 分别为 0.973、0.986、0.977、0.979, 平均绝对误差分别为 0.60 MJ/kg、1.24%、0.18%、0.19%, 工业分析的平均 SD 分别为 0.11%、0.49%、0.15%、0.09%。模型结果表现出不错的准确度和良好的稳定性, 对所有煤炭工业指标的测量重复性均达到甚至优于国标要求。同时, 实测结果表明, 该仪器对煤炭发热量、灰分、挥发分、硫分的平均绝对误差分别为 0.385 MJ/kg、0.830%、0.496%、0.230%, 单次样品检测约需 5.5 min, 能够满足工业现场的实际需求, 为煤炭性质的前瞻性预测开辟了道路。

关键词: 激光诱导击穿光谱; X 射线荧光光谱; 联用多光谱; 高重复性测量; 工业设计; 煤质分析

中图分类号: O433.4

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20235203.0352109

0 引言

煤炭在中国的能源结构中占有十分重要的地位, 这是由中国“富煤、贫油、少气”的资源禀赋所决定的。中国国家统计局数据显示^[1], 2021 年中国原煤产量为 41.3 亿吨, 同比增长 5.7%; 能源消费总量比上年增长 5.2%, 其中, 煤炭消费量 29.34 亿吨标准煤, 煤炭消费量占能源消费总量的 56%。同年, 中国发电量为 85 342.5 亿千瓦时, 同比增长 9.7%; 火电发电量为 58 058.7 亿千瓦时, 同比增长 8.9%, 火电占总发电量的 68%。由此可见, 未来一段时间, 甚至更长远来看, 煤炭在保障我国能源安全中仍起基础性作用。然而随着我国节能减排、低碳环保、能源转型政策的实施, 提高煤炭的清洁高效利用成为首要任务。煤炭的清洁高效利用, 主要要落实到煤炭的清洁高效发电上, 其中量质购煤、按质论价、优化燃烧是火电厂生产和发展的重要途径。但是我国燃煤种类多、煤质差异大, 火力发电普遍存在实际供应燃煤煤质与锅炉设计煤质不匹配的问题, 造成发电成本高, 燃烧效率低。

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(No. 2017YFA0304203), 长江学者和创新团队发展计划(No. IRT_17R70), 国家自然科学基金(Nos. 61975103, 61875108)

第一作者: 田志辉, 1186762728@qq.com

通讯作者: 张雷, k1226@sxu.edu.cn; 尹王保, ywb65@sxu.edu.cn

收稿日期: 2022-11-01; **录用日期:** 2022-12-19

<http://www.photon.ac.cn>

实现对火力发电配煤与燃烧环节的优化控制,关键在于实现对入厂煤和入炉煤煤质的快速检测与精细管理。但目前电厂仍普遍采用传统的国标法人工化验,各工业指标需要分设备检测,时效低,难以对入厂煤进行车车分析和对入炉煤在线检测,无法精准配煤和优化燃烧控制;国内的机器人化验系统虽然用机器人代替了人工,但核心的煤质分析系统没有改变,同样检测耗时长、售价昂贵、体积庞大;中子活化在线检测设备有放射性污染。因此,开展低成本的煤质快速分析计量关键技术与装备研发,实属火电生产的重大需求。

激光诱导击穿光谱(Laser-induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)具有实时在线、快速、安全无辐射、多元素同时测量等优点,是目前最具潜力的煤炭分析技术之一^[2]。其检测原理是,先利用高能脉冲激光激发样品产生等离子体,再基于等离子体辐射光谱而实现对物质元素组分以及含量的分析。国内外已经开展了大量的LIBS煤质分析研究。YAO S H等^[3]结合聚类分析、人工神经网络(Artificial Neural Networks, ANNs)和遗传算法(Genetic Algorithm, GA)对煤粉的LIBS光谱进行分析,发热量的平均标准差(Standard Deviation, SD)为0.86 MJ/kg;LU Z M等^[4]同样采用ANNs和GA相结合的光谱分析方法对煤饼的发热量进行LIBS分析,其SD为0.38 MJ/kg;LI W B等^[5]提出了一种光谱校正的全光谱定量模型,通过PLS选择变量,将煤饼发热量测量的SD值进一步低至0.22 MJ/kg;BODY D等^[6]所开发的激光诱导击穿光谱仪可同时测定煤中C、H、Al、Si、Mg、Ca、Fe、K、Na等元素含量,测量的重复性为 $\pm 10\%$;WANG D等^[7]提出了一种基于光谱偏差产生原理的校正模型,通过元素间相互干扰结合基体效应的微观机理对基体效应进行光谱的偏差分析,模型及预测的RSD分别为5.79%和8.10%;LI J等^[8]通过优化实验参数使得对煤中C、H、Al、Mg、Ca、Fe、Si、K、Na元素的最小RSD分别达到了4.10%、4.45%、4.66%、4.91%、3.14%、3.73%、4.35%、4.21%和2.34%;FANG J等^[9]提出了一种基于多元主导因子的PLS模型对煤中C元素进行分析,其预测结果的均方根误差达到了2.92%;YIN W B等^[10]设计了一个全软件控制的LIBS系统,对煤中C元素测量的RSD为1.49%。然而,目前LIBS对煤炭发热量、灰分等指标的测量重复性仍难达到国家标准^[11-13]规定的要求。这是由于LIBS的Rayleigh-Taylor不稳定性(Rayleigh Taylor Instability, RTI)、LIBS固有的脉冲能量波动、聚焦点小导致的分析代表性差、等离子体易受外界干扰不稳定等特征,导致其测量重复性受限^[14-16]。如何突破煤质指标的测量重复性这一瓶颈成为决定LIBS能否真正迈向燃煤工业应用的关键。

现有的X射线荧光光谱法(X-Ray Fluorescence spectroscopy, XRF)^[17]在煤质分析上显现出了较好的重复性,对煤中灰分的测量SD仅2.5%^[18]和1.7%^[19],对煤中Si、Al、Fe、Ca、Mg、Na、K与Ti等成灰元素的测量重复性已远优于国标要求^[20]。XRF的测量原理是,当某一元素单个原子被外部能量激发时,它将发射具有特征能量(能量色散型XRF, Energy Dispersive x-Ray Fluorescence, ED-XRF)或波长(波长色散型XRF, Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence, WD-XRF)的二次X射线荧光,依据荧光强度进而可以实现对该元素的定量分析^[21]。XRF对轻元素的荧光产出率(变成X射线的比率)小、灵敏度低^[22],例如对于固体样品中轻元素的检出限一般为50 $\mu\text{g/g}$,重元素为5 $\mu\text{g/g}$ 。通常,ED-XRF仅适于分析原子序数大于11的成灰元素,而无法分析煤中的C、H等轻元素,致使该方法无法分析煤炭的发热量与挥发分。

综上,LIBS是测量重复性有限的煤炭全元素分析技术,XRF是稳定性极好的煤中成灰元素分析技术。两者联用,不仅可以测出煤中有机元素,而且可以高稳定地检测无机元素,成为新型的多光谱联用煤质分析技术。我们之前已经在实验室验证了这种技术用于煤质分析的可行性^[23-25],实验结果显示对煤炭发热量的测量重复性已经能够满足国标《GB/T 213-2008煤的发热量测定方法》要求。

本文在以上实验验证的基础上,进一步研制了一套LIBS-XRF联用多光谱煤质分析仪,并在电厂进行了工业测试,通过联立数百组煤样的XRF谱和LIBS谱进行建模和预测分析,验证了该技术及仪器的性能。

1 实验

1.1 仪器设计

图1展示了本LIBS-XRF多光谱煤质分析仪的实物照片、三维模型和原理图。仪器由LIBS分析模块、XRF分析模块、送样模块、控制模块和操作软件组成。其中,LIBS和XRF分析模块共同封装在一个防尘铝壳中,铝壳悬挂安装在机箱内,铝壳与机箱内壁之间加装橡胶垫用于防震。

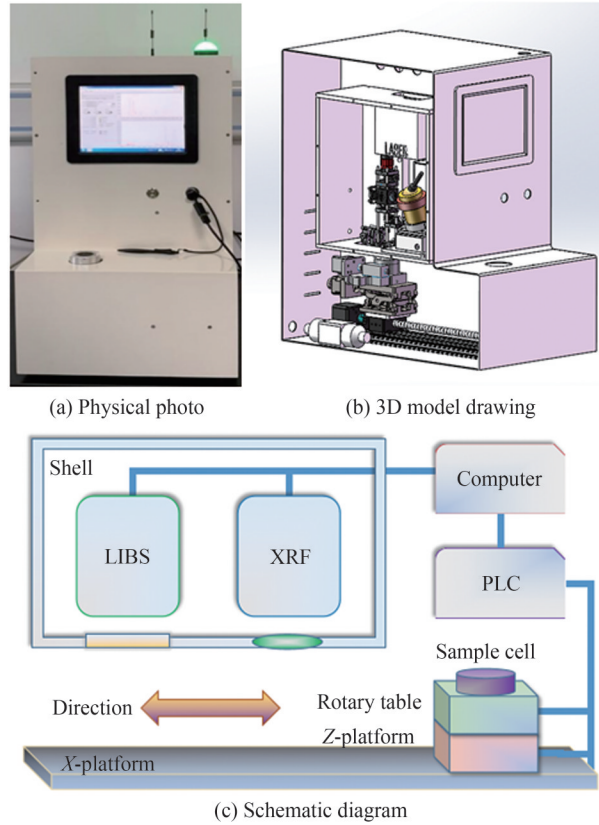


图1 LIBS-XRF 多光谱煤质分析仪
Fig. 1 LIBS-XRF coal quality analyzer

1.1.1 LIBS 分析模块

该模块的三维模型和原理图如图2所示,利用30 mm规格的笼式元件做架构,主要包括激光器(Laser, M-NANO)、扩束镜(Beam expander, BE)、半波片(Half-wave plate, $\lambda/2$)、偏振分光棱镜(Polarized Beam Splitter, PBS)、能量计(Energy Meter, EM)、聚焦透镜(Focusing Lens, FL)、凹面镜(Concave mirror, CO)、耦合透镜(Lens, L)、光纤、光谱仪(Spectrometer, AvaSpec-4096CL-EVO)和除尘风机等。波长为1 064 nm、能量60 mJ、脉宽8 ns、重复频率6 Hz的出射激光通过2倍扩束镜、半波片和PBS后被分成两束,其反射光由能量计接收,透射光经100 mm焦距的平凸透镜聚焦于煤样表面激发形成等离子体,其辐射的荧光被50 mm焦

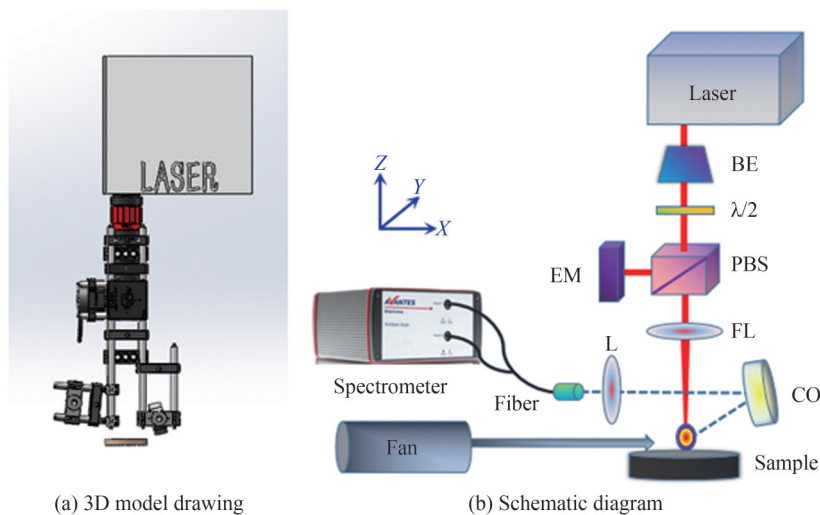


图2 LIBS 分析模块
Fig. 2 LIBS analysis module

距的紫外增强凹面镜收集,再由30 mm焦距的石英平凸透镜耦合到光纤并被导入到光谱仪中。其中,扩束器不仅能防止高功率激光损坏光学器件,而且能减小激光的发散角和衍射效应,保证良好的准直效果;半波片和PBS用来调整透射和反射光强;双通道光谱仪的波长范围分别为195~321 nm和496~732 nm,相应的光谱分辨率为0.15 nm,曝光积分时间为最小值1.05 ms;除尘风机由小型风机、万向竹节管和滤网构成,用于实时吸走激光激发起的煤粉。

1.1.2 XRF分析模块

该模块为ED-XRF型探测结构,其三维模型和原理图如图3所示。由X光管(X-ray tube, VF-50J)、硅漂移探测器(Silicon Drift Detector, SDD, VICO-DV)、真空腔室、铍窗(Beryllium Window, BW)、准直管(Collimator, CM)、高压电源(Power, MNX50W)、数字脉冲处理器(Digital Pulse Processor, DPP)、真空泵(Vacuum pump, VP, SVF-E1-5)和真空计(Vacuum gauge, VG, APG-500)组成。X光管和SDD探测器以45°光路夹角安置于真空腔室的两侧;X光管与高压电源相连,SDD探测器与封装在铝盒中的DPP相连;真空腔室左侧连接真空计,右侧连接电磁阀和真空泵,样品位于铍窗下方2 mm处。工作时,X光管出射的初级X射线经准直管和铍窗后辐照到样品表面,激发后所辐射出的特征X射线荧光穿过铍窗后被SDD探测,再经DPP处理后输出至计算机。为了防止探测窗口被粉尘污染,模块采用了上照式结构;其中,高压电源的管电压、管电流分别为10 kV、0.25 mA;SDD探测器的工作温度、峰值时间、死时间占比分别为-35 °C、4.8 μ s、48%;准直器用于将出射的X射线整形为平行光;铍窗的直径为20 mm,厚度为20 μ m;真空腔室的真空度维持在100 Pa;真空腔室的底板选用黄铜材质,这是因为煤中Cu含量极少,从而能够避免底板对煤质测量结果的干扰。

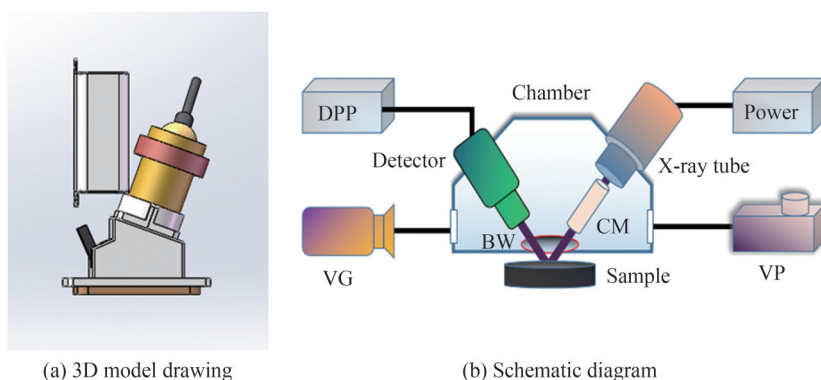


图3 XRF分析模块
Fig. 3 XRF analysis module

1.1.3 送样模块

该模块位于LIBS和XRF分析模块的下方,其三维模型如图4所示。从下往上依次为X轴平移台、Z轴平移台、旋转台和样品池。其中,X轴平移台为长400 mm的双线轨滚珠丝杠直线导轨滑台,丝杆精度为0.03 mm,用于控制样品的水平移动;Z轴平移台为升降台,采用了剪型升降支撑结构,重复定位精度为

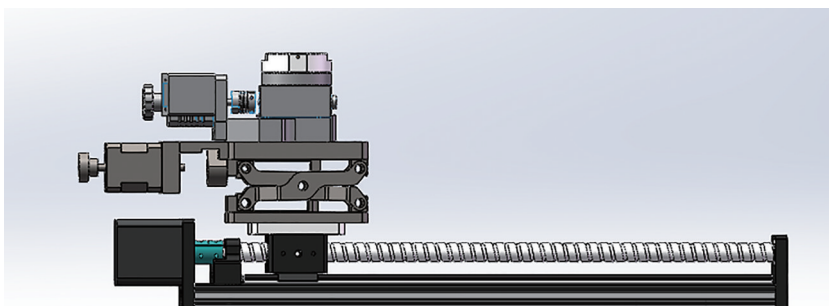


图4 送样装置三维模型图
Fig. 4 3D model of the sample delivery module

10 μm ,用来控制样品与铍窗的间距;旋转台为蜗轮蜗杆传动,用于控制样品旋转;样品池的三维模型如图5所示,在其内部放置煤样压片,两侧槽口方便样品放取,螺旋状激光烧蚀轨迹见图6。

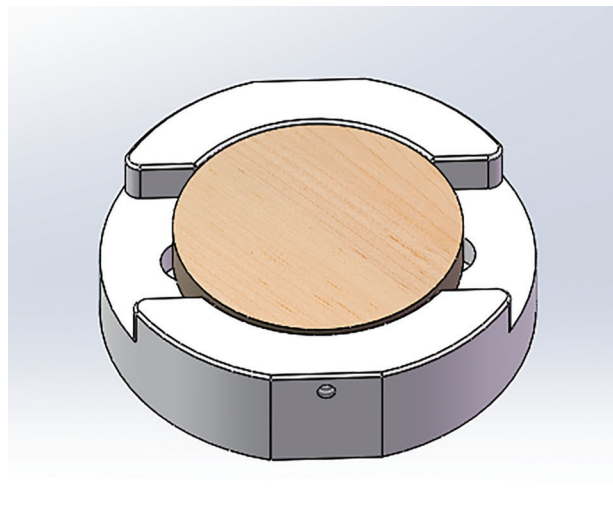


图5 样品池三维模型图

Fig. 5 3D model of sample cell

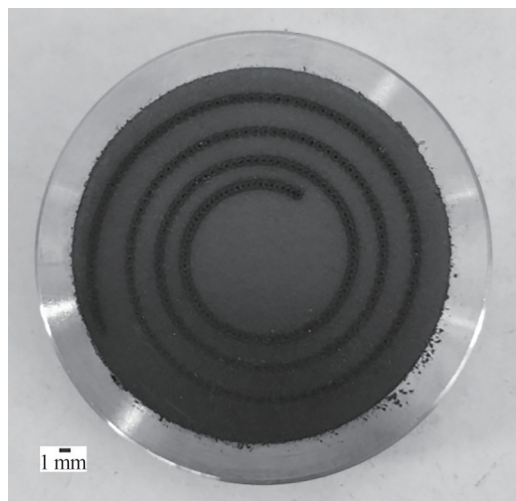


图6 螺旋状激光烧蚀轨迹

Fig. 6 Spiral laser ablation trajectory

1.1.4 控制模块

控制模块包括计算机、可编程逻辑控制器(Programmable Logical Controller, PLC, S7-200CN)、固态继电器、驱动器和光电开关等,用于控制整个仪器的运行时序。其中,PLC用于仪器运行时序控制;固态继电器用于控制状态指示灯、除尘模块、电磁阀和真空泵等的开断;驱动器用于接收PLC的脉冲信号来驱动平移台、旋转台工作;光电开关用来定位样品位置。

1.1.5 操作软件

仪器的成套操作软件基于LabVIEW编写,显示界面如图7,左侧为信息提示框、控制输入按键和运行状态监测栏,右侧为XRF谱图、LIBS谱图及煤质检测结果。

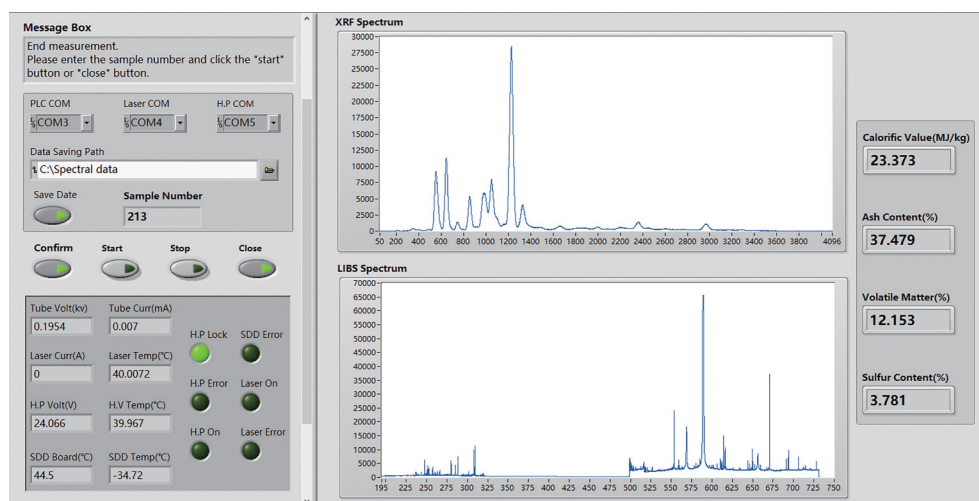


图7 软件操作显示界面

Fig. 7 Software operation display interface

1.2 工作流程

LIBS-XRF多光谱煤质分析仪的整体运行流程简述如下。仪器启动后,进行初始化和预热;将煤样压片放置于样品池中,点击开始测量按钮,真空泵开始工作;样品池先下降到指定高度,再平移至XRF分析模块下方预设位置,样品池以1 r/min的速度开始转动;腔室的真空度到达100 Pa后,进入保压状态,X光管和

SDD探测器开始工作,1 min后XRF测量结束;此时SDD探测器和真空泵停止工作,X光管进入低功耗状态,真空腔室自动泄压;样品池继续平移至LIBS分析模块下方的预设位置,除尘风机启动;激光器发射激光并触发光谱仪进行信号的采集,等出射激光脉冲数达到300个,约1 min后,LIBS测量结束;激光器、除尘风机和旋转台关闭,样品池快速返回初始位置,软件界面显示煤质分析的检测结果。从放样到显示分析结果,每个煤样大约用时2.5 min。其中,在LIBS分析过程中,通过合理配置旋转台和X轴平移台的速度,使样品表面的激光烧蚀点呈现螺旋线轨迹(图6),以此增加点间距及测量的代表性,样品表面激光烧蚀的光斑直径为0.28 mm。

1.3 样品

本实验使用的326个风干煤样及标准化验数据由山西阳光发电有限公司提供,煤样的平均粒度为200 μm ,均在30 MPa的压力下压制为直径40 mm、厚6 mm的煤片(图6),压制每个煤片平均用时3 min。其中,将318个样本作为校正集进行建模,其余8个样本作为验证集。验证集中每个样品测量5遍以计算测量重复性。

1.4 定量分析模型

本工作对光谱数据的分析流程如图8所示,分三部分,包括对LIBS和XRF光谱的预处理、LIBS-XRF联立建模和模型检验。具体流程介绍如下。

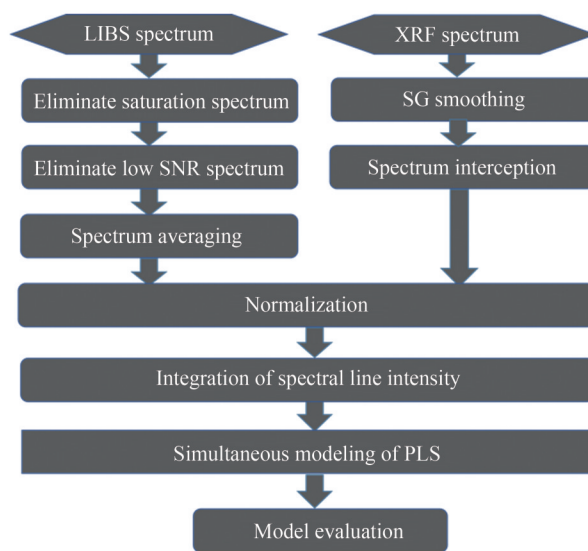


图8 光谱分析流程

Fig. 8 Spectrum analysis process

1.4.1 光谱预处理

对LIBS光谱(图9)采用的预处理方法包括剔除饱和光谱、剔除低信噪比光谱、平均、归一化和谱线强度积分。其中,饱和光谱是指光谱中强度超出CCD量程的谱线,不能准确反映样品中元素的真实含量;剔除低

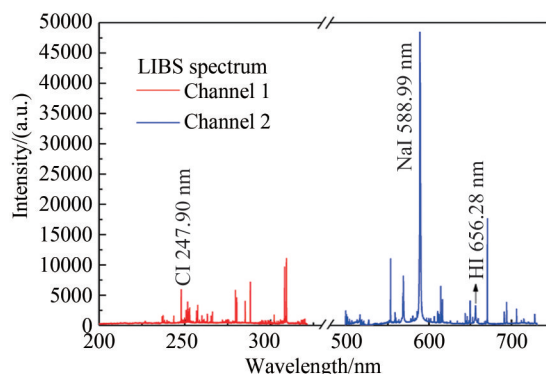


图9 典型的煤样LIBS光谱

Fig. 9 Typical LIBS spectrum of coal samples

信噪比光谱是对剩余光谱按特定谱线的信噪比排序,删除信噪比低的10%光谱;平均是将剩余光谱平均为一个光谱;归一化是用平均光谱先减去光谱中的最小值,再除以处理后光谱中的最大值;谱线强度积分是求出所关注多条谱线的强度积分值。对于XRF光谱(图10),预处理方法包括Savitzky-Golay(SG)平滑、光谱截取、归一化。其中,SG平滑采用五点三阶平滑;光谱截取是去掉无效光谱段,留下有效光谱;归一化和谱线强度积分与LIBS的处理方法一致。这里归一化的目的是消除LIBS和XRF光谱间数值量级差异所引起建模误差。根据以前谱线优化选取的结论^[23],本工作直接选用LIBS光谱中的C、H、Na谱线以及XRF光谱中的Mg、Al、Si、S、K、Ca、Ti、Mn和Fe线用于下一步建模,其中XRF光谱元素的能量和位置见和表1。

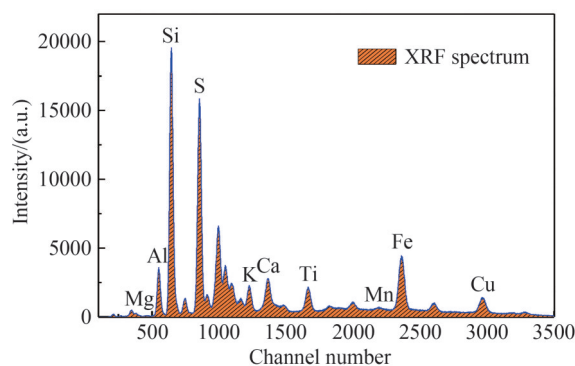


图10 典型的煤样XRF光谱

Fig. 10 Typical XRF spectrum of coal samples

表1 XRF光谱元素能量和位置

Table 1 XRF spectral element energy and location

| Element | Mg | Al | Si | S | Ca | Ti | Mn | Fe |
|------------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| Energy/keV | 1.30 | 1.56 | 1.84 | 2.47 | 4.04 | 4.96 | 6.54 | 7.11 |
| Location | 462 | 551 | 645 | 853 | 1 361 | 1 667 | 2 192 | 2 360 |

1.4.2 光谱建模

预处理后的光谱结合煤样标准数据,先用PCA选出主成分,再用PLS建立煤质预测模型。考虑到煤的发热量、灰分、挥发分和硫分与煤中各元素的含量信息密切相关,且谱线间有“基体效应”和“自吸收效应”^[26]的相互干扰,所以在各工业指标建模时将选取多条谱线信息作为初始输入变量。先提取输入变量的主成分,以消除冗余变量并降低数组维数,再利用煤样各指标的标准数据的和所提取的主成分建立回归模型。其中对于发热量,它不仅与C、H、S正相关,还与灰分负相关,所以选取C、H、S、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Ti、Mn与Fe线作为发热量预测模型的初始输入变量。对于灰分,它主要和煤中无机元素相关,因此选取Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Ti、Mn与Fe线作为初始输入变量。对于挥发分,它只与煤中有机元素C、H、S相关,因此将C、H、S线作为初始输入变量,再对其余元素线做相关性分析后选出与这三个元素相关性高的元素作为次要输入向量。对于硫分,输入变量为S线与其它干扰元素谱线作为初始输入变量。

1.4.3 模型评价

回归模型用来对煤的发热量、灰分、挥发分和硫分进行预测。模型的好坏主要通过检验预测值和真实值之间的精确性和重复性来进行评定,其中模型的准确度用相关系数(R^2)和平均绝对误差(Δ)来表征,重复性用标准偏差(Standard Deviation, SD)来检验。

2 结果与讨论

首先对预测模型进行评价。基于所研发的LIBS-XRF多光谱煤质分析仪对阳光电厂入厂煤样的检测结果如图11所示,其中(a)、(b)、(c)、(d)分别展示了校正集煤样发热量、灰分、挥发分和硫分的定标结果。图中横坐标均为煤样工业指标的国标准化验值,纵坐标为所建立模型的预测值。从图中可以看出,模型对煤样的工业指标的预测值和化验值表现出良好的相关性,线性相关度系数 R^2 均在0.95以上。

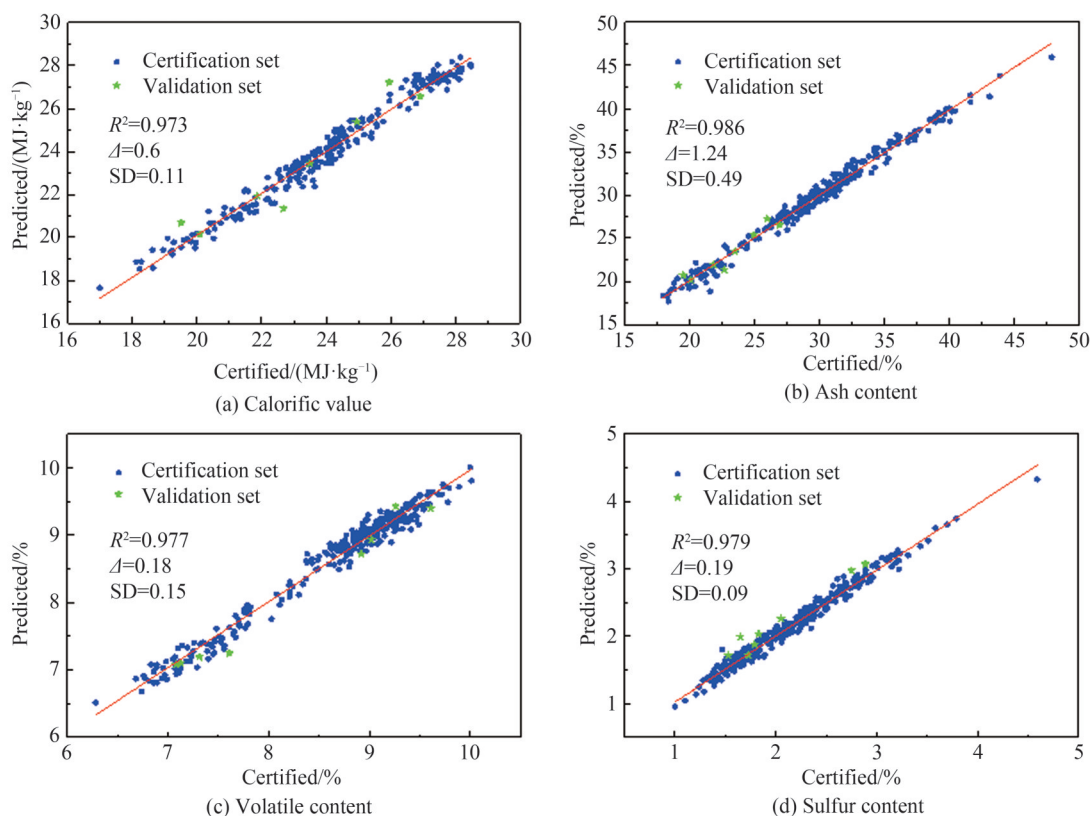


图 11 煤质工业分析定标结果
Fig. 11 Coal quality analysis and calibration results

表 2 列出了所建模型对现场煤样工业指标(发热量、灰分、挥发分、硫分)测量的评价指标,包括校正集样品拟合曲线的相关系数 R^2 、验证集样品与国标化验值的平均误差、测量重复性 SD 以及国标规定的重复性 SD。由表可见,本 LIBS-XRF 联用的多光谱煤质分析仪器测量精确度高、稳定性好,对所有工业指标的测量均满足国标规定要求。

表 2 PLS 煤质预测模型的性能评价

Table 2 Performance evaluation of PLS coal quality prediction model

| Properties | R^2 | Δ | SD | GB ^a |
|--|-------|----------|------|-----------------|
| Calorific value/(MJ·kg ⁻¹) | 0.973 | 0.60 | 0.11 | 0.12 |
| Ash/% | 0.986 | 1.24 | 0.49 | 0.50 |
| Volatile matter/% | 0.977 | 0.18 | 0.15 | 0.30 |
| Sulphur/% | 0.979 | 0.19 | 0.09 | 0.10 |

^aGB: National Standard of the People's Republic of China

为了验证仪器的实际性能,随机抽取了 8 个新的未知煤样,每个样品各分成两份,其中一份直接用仪器检测,另一份由电厂化验室进行化学分析。煤质工业指标实测对比结果如图 12 所示,其中(a)、(b)、(c)、(d)分别对应于发热量、灰分、挥发分、硫分,具体数值列于表 3 中。可以看出,本仪器对发热量、灰分、挥发分、硫分测量的 Δ 分别为 0.385 MJ/kg、0.830%、0.496%、0.230%,满足了工业现场电厂的实际需求。

该分析仪之所以能够实现对煤炭的快速稳定分析,也得益于系统的稳定性设计。在 LIBS 模块中,激光器为半导体泵浦 Nd:YAG 脉冲激光器,激光能量随着电流与频率呈线性变化,其体积小、寿命长(10 亿发脉冲)、能量稳定,脉冲能量波动为 ± 0.1 mJ;在 XRF 模块中,X 光管的输出功率被实时监测并自动反馈调节。分析仪内部分别对激光器和 X 光管进行了主动散热设计,并且要求所处空调环境为 25℃。因此从仪器角度分析,本分析仪可靠性高、寿命长且无易损部件,短期运行的测量重复性高,长期运行的稳定性好。

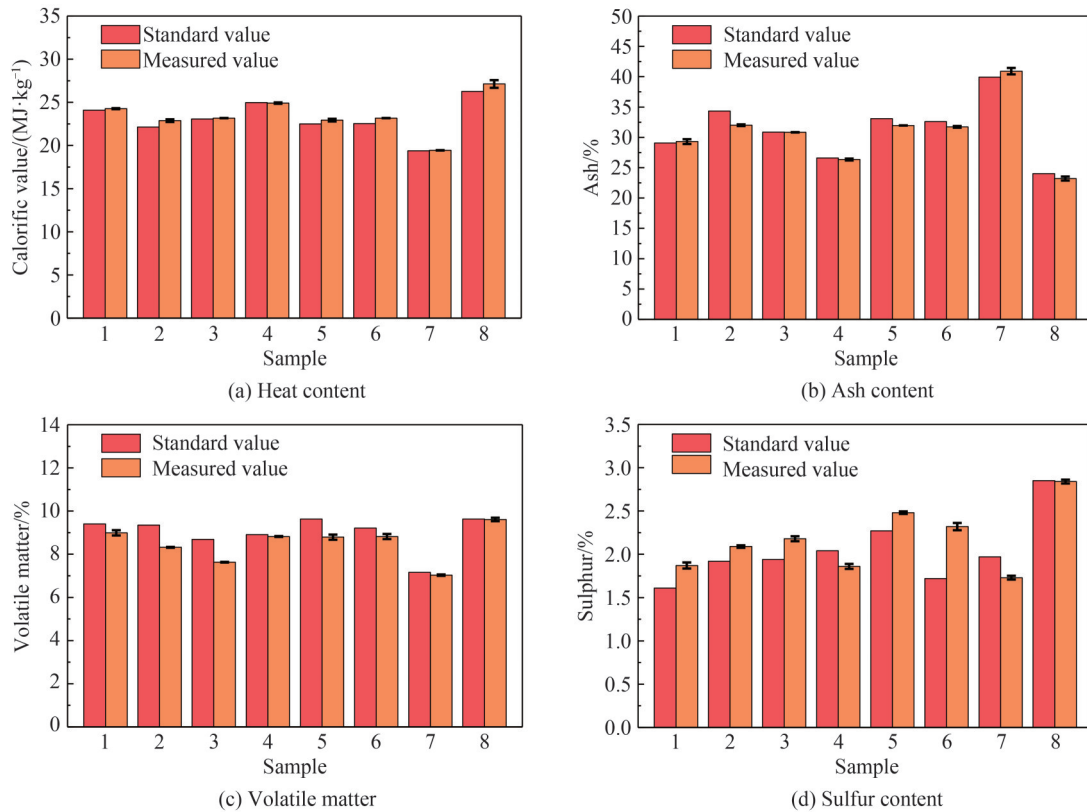


图 12 煤质工业指标实测对比
Fig. 12 Comparison of measured industrial indexes of coal quality

表 3 本仪器测量结果与标准化验数据的对比

Table 3 Comparison of measurement results of this instrument with standard assay data

| Sample No. | Calorific value/(MJ·kg ⁻¹) | | | Ash/% | | | Volatile matter/% | | | Sulphur/% | | |
|------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------|-------|-------|-----------|-------|-------|
| | M.V | S.V | Error | M.V | S.V | Error | M.V | S.V | Error | M.V | S.V | Error |
| 1# | 24.27 | 24.10 | 0.17 | 29.31 | 29.08 | 0.23 | 8.99 | 9.40 | -0.41 | 1.87 | 1.61 | 0.26 |
| 2# | 22.88 | 22.13 | 0.75 | 32.01 | 34.34 | -2.33 | 8.32 | 9.35 | -1.03 | 2.09 | 1.92 | 0.17 |
| 3# | 23.17 | 23.07 | 0.10 | 30.83 | 30.85 | -0.02 | 7.63 | 8.69 | -1.06 | 2.18 | 1.94 | 0.24 |
| 4# | 24.91 | 24.96 | -0.05 | 26.35 | 26.60 | -0.25 | 8.82 | 8.91 | -0.09 | 1.86 | 2.04 | -0.18 |
| 5# | 22.94 | 22.49 | 0.45 | 31.96 | 33.08 | -1.12 | 8.79 | 9.63 | -0.84 | 2.48 | 2.27 | 0.21 |
| 6# | 23.17 | 22.53 | 0.64 | 31.73 | 32.61 | -0.88 | 8.82 | 9.21 | -0.39 | 2.32 | 1.72 | 0.60 |
| 7# | 19.44 | 19.39 | 0.05 | 40.92 | 39.92 | 1.00 | 7.03 | 7.16 | -0.13 | 1.73 | 1.97 | -0.24 |
| 8# | 27.13 | 26.26 | 0.87 | 23.21 | 24.02 | -0.81 | 9.61 | 9.63 | -0.02 | 2.84 | 2.85 | -0.01 |
| Δ | | 0.385 | | | 0.830 | | | 0.496 | | | 0.239 | |

M.V: measured value; S.V: standard value

与电厂化验室相比,LIBS-XRF煤质分析仪拥有高效的检测效率。电厂现有的煤质分析需要多套设备来检测煤炭的多个指标,获得全部检测结果需要用时约1~2 h。其中煤炭发热量检测约需10 min,灰分测定约需60 min,挥发分测定约需15 min,硫分检测约需8 min。而本仪器能够同时对煤炭的发热量、灰分、挥发分和硫分进行检测,其中样品的制备大约用时约3 min,样品检测约需2.5 min,这样单次样品检测约5.5 min。

综上,本LIBS-XRF多光谱煤质分析仪不但结合了LIBS全元素分析和XRF稳定性分析的优点,实现了对煤炭发热量、灰分、挥发分和硫分的同步分析,并且拥有极高的检测速度,因此该仪器应用场景十分广泛。该分析仪可用于火电厂、焦炭厂、煤气化工厂等化验室,用于优化煤炭的燃烧从而指导工业生产,也可用于煤矿、海关等地方,从而实现煤炭交易进行量质购煤和按质论价的目标。

3 结论

本文基于XRF辅助LIBS的高稳定煤质分析方法,光机电一体化集成了一套LIBS-XRF多光谱煤质分析仪。仪器由LIBS分析模块、XRF分析模块、送样模块、控制模块和操作系统五部分构成,分析算法包括多光谱预处理和PLS建模。利用该套仪器在山西阳光电厂对数百个煤样进行了光谱分析建模,并完成了工业测试与性能评价。实验结果显示,所建煤炭发热量、灰分、挥发分和硫分定标模型的 R^2 分别为0.973、0.986、0.977和0.979,平均绝对误差分别为0.60 MJ/kg、1.24%、0.18%和0.19%,对验证煤样发热量、灰分、挥发分、硫分的平均绝对误差分别为0.39 MJ/kg、0.83%、0.5%、0.23%,平均SD分别为0.11%、0.49%、0.15%和0.09%,测量重复性满足了国家标准要求。下一步我们将结合采样机、破碎研磨机等设备,进一步开发皮带在线式煤炭质量分析系统。

参考文献

- [1] 崔晓利. 中国大数据报告(2022)[EB/OL]. 中能传媒研究院, 2022-07-21. <https://dlj.li/zvREx>.
- [2] SHETA S, AFGAN M S, HOU Z Y, et al. Coal analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a tutorial review[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(6): 1047-1082.
- [3] YAO S H, MO J H, ZHAO J B, et al. Development of a rapid coal analyzer using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)[J]. *Applied Spectroscopy*, 2018, 72(8): 1225-1233.
- [4] LU Z M, MO J H, YAO S H, et al. Rapid determination of the gross calorific value of coal using laser-induced breakdown spectroscopy coupled with artificial neural networks and genetic algorithm[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(4): 3849-3855.
- [5] LI W B, DONG M R, LU S Z, et al. Improved measurement of the calorific value of pulverized coal particle flow by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)[J]. *Analytical Methods*, 2019, 11(35): 4471-4480.
- [6] BODY D, CHADWICK B L. Simultaneous elemental analysis system using laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2001, 72(3): 1625-1629.
- [7] WANG D, LIU J D, DONG M R, et al. A new calibrated model of coal calorific value detection with LIBS [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(8): 2607-2612.
- [8] LI J, LU J D, LIN Z X, et al. Effects of experimental parameters on elemental analysis of coal by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Optics & Laser Technology*, 2009, 41(8): 907-913.
- [9] FENG J, WANG Z, WEST L, et al. A PLS model based on dominant factor for coal analysis using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, 400(10): 3261-3271.
- [10] YIN W B, ZHANG L, DONG L, et al. Design of a laser-induced breakdown spectroscopy system for on-line quality analysis of pulverized coal in power plants[J]. *Applied Spectroscopy*, 2009, 63(8): 865-872.
- [11] GB/T 213-2008. 煤的发热量测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
- [12] GB/T 212-2008. 煤的工业分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
- [13] GB/T 214-2007. 煤中全硫的测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
- [14] LABUTIN T A, POPOV A M, RAIKOV S N, et al. Determination of chlorine in concrete by laser-induced breakdown spectroscopy in air[J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2013, 80(3): 315-318.
- [15] FU Y T, GU W L, HOU Z Y, et al. Mechanism of signal uncertainty generation for laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Frontiers of Physics*, 2021, 16(2): 1-10.
- [16] FU Y T, HOU Z Y, LI T Q, et al. Investigation of intrinsic origins of the signal uncertainty for laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2019, 155: 67-78.
- [17] ZHOU Bingkun. Principle of laser[M]. National Defense Industry Press, 2000.
周炳琨. 激光原理[M]. 国防工业出版社, 2000.
- [18] UFFELMANN S. Quantitative XRF of solid samples using an iterative matrix correction code[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 1986, 242(3): 550-557.
- [19] MUJURU M, MCCRINDLE R I, BOTHA B M, et al. Multi-element determinations of N, N-dimethylformamide (DMF) coal slurries using ICP-OES[J]. *Fuel*, 2009, 88(4): 719-724.
- [20] HICKS D G, O'REILLY J E, KOPENAAL D W. On the rapid estimation of% ash in coal from silicon content obtained via FNAA, XRF, or Slurry-injection AA[C]. *AIP Conference Proceedings*. American Institute of Physics, 1981, 70(1): 454-455.
- [21] MA K F. Experimental study on determination of major elements in coal ash by X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Coal Quality Technology*, 2019, 2: 32-35.
- [22] ZHAO Chen. Discussion on principle and application of X-ray fluorescence spectrometer[J]. *Electronics Quality*, 2007, (2): 4-7.
赵晨. X射线荧光光谱仪原理与应用探讨[J]. *电子质量*, 2007, (2): 4-7.

- [23] LI X L, ZHANG L, TIAN Z H, et al. Ultra-repeatability measurement of the coal calorific value by XRF assisted LIBS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, 35(12): 2928–2934.
- [24] BAI Y, LI J X, ZHANG W F, et al. Accuracy enhancement of LIBS–XRF coal quality analysis through spectral intensity correction and piecewise modeling[J]. *Frontiers in Physics*, 2022, 9: 823298.
- [25] TIAN Z H, LI X L, WANG G, et al. Elemental and proximate analysis of coal by X-ray fluorescence assisted laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Plasma Science and Technology*, 2022, 24(8): 084007.
- [26] HOU J J, ZHANG L, ZHAO Y, et al. Resonance/non-resonance doublet-based self-absorption-free LIBS for quantitative analysis with a wide measurement range[J]. *Optics Express*, 2019, 27(3): 3409–3421.

Development and Application of LIBS–XRF Coupled Multi–spectrum Coal Quality Analyser (Invited)

TIAN Zhihui^{1,2}, WANG Shuqing³, ZHANG Lei^{1,2}, ZHANG Peihua^{1,2}, YE Zefu⁴,
ZHU Zhujun⁴, DONG Lei^{1,2}, MA Weiguang^{1,2}, YIN Wangbao^{1,2},
XION Liantuan^{1,2}, JIA Suotang^{1,2}

(1 *State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices, Institute of Laser Spectroscopy, Shanxi University, Taiyuan 030006, China*)

(2 *Collaborative Innovation Center of Extreme Optics, Shanxi University, Taiyuan 030006, China*)

(3 *Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, Beijing 100089, China*)

(4 *Shanxi Gemeng Sino American Clean Energy R&D Center Co., Ltd., Taiyuan 030006, China*)

Abstract: Thermal power plants in China have the dual tasks of energy security and energy conservation and emission reduction, with coal accounting for 50% to 70% of their operating costs. Faced with the implementation of energy conservation and emission reduction, low-carbon environmental protection, and energy transformation policies, promoting the clean and efficient utilization of coal has become the primary task of thermal power plants. Therefore, measuring the coal quality, pricing according to the quality, and optimizing combustion are the important ways for their production and development. However, China has a large variety of coal and a large difference in coal quality, so thermal power plant generally has the problem that the actual supply of coal and boiler design do not match each other, results in high power generation costs and low combustion efficiency. In order to achieve the optimal control of coal blending and combustion in thermal power plant, the key is to achieve rapid quality analysis and fine management of incoming coal and fired coal. The common methods of coal quality analysis in power plants include manual assay, robotic assay, neutron activation, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) and X-Ray Fluorescence Spectroscopy (XRF). Both manual and robotic assay use traditional national standard chemical analysis methods, but the former requires multiple equipments and is time-consuming, while the latter is bulky. In addition, although the analysis results of the traditional national standard method are reliable, it is difficult to analyze the coal in each vehicle or on the belt online due to its long time consumption, which cannot be used for accurate blending and optimized combustion control. Neutron activation online monitor is highly sensitive, but radioactive and expensive. LIBS has the advantages of fast online and simultaneous detection of multiple elements, but the measurement repeatability needs to be further improved. XRF has high repeatability, but it is unable to analyze organic light elements in coal. In this study, based on the proposed coupled multi-spectrum method of LIBS and XRF, we designed a new software-controlled rapid coal quality analyzer, which includes LIBS analysis module, XRF analysis module, sample feeding module, control module, and operation software. This analyzer not only plays the strengths of LIBS for full elemental analysis, but also inherits the advantages of XRF for high stability analysis, which can be used in power plants for fast and continuous analysis of coal pellets. In addition, the spectrum analysis based on Partial Least Squares regression (PLS) method was modeled for hundreds of coal samples. The analysis process of the spectral data included pre-processing of LIBS and XRF spectrum, coupled LIBS–XRF modeling, and model testing, where the accuracy of the model was characterized by the correlation coefficient (R^2) and the mean absolute error (Δ), and the repeatability was tested by the Standard Deviation (SD). The industrial testing and performance evaluation were also

completed at Shanxi Sunshine Power Plant. We collected spectra of hundreds of coal samples and pre-processed them, then established prediction models using Partial Least Square (PLS) method, and finally completed industrial testing and performance evaluation in Shanxi Yangguang Power Plant. The test results showed that the R^2 of the prediction models for calorific value, ash content, volatile matter, and sulfur content were 0.973, 0.986, 0.977, and 0.979 respectively, and the average standard deviations were 0.11%, 0.49%, 0.15% and 0.09% respectively. The model results showed good accuracy and stability, and the measurement repeatability meets the requirements of national standards. The average absolute errors of the analyzer in predicting the calorific value, ash content, volatile matter and sulfur content of coal were 0.39 MJ/kg, 0.83%, 0.50% and 0.23% respectively, and the single measurement takes about 5.5 minutes, which can meet the needs of industrial practical application. This XRF-LIBS coal quality quantitative analysis technology with excellent measurement repeatability is expected to be applied to power plants, coking plants, coal washing plants, cement plants, coal chemical industry and other industrial fields that need to pay attention to coal quality at all times.

Key words: Laser-induced breakdown spectroscopy; X-ray fluorescence spectrometry; Coupled multi-spectrum; High repeatability measurement; Industrial design; Coal quality analysis

OCIS Codes: 300.6365; 300.6560; 120.3940; 120.4640