

## 基于激光诱导击穿光谱的燃煤热值定量分析

李雄威<sup>1,2</sup>, 王哲<sup>3</sup>, 刘汉强<sup>1,2</sup>, 郭桦<sup>1,2</sup>

- (1. 国电新能源技术研究院, 北京 102209;
2. 发电系统功能材料北京市重点实验室, 北京 102209;
3. 清华大学热能工程系 电力系统国家重点实验室 清华-BP 清洁能源研究中心, 北京 100084)

**摘要:**煤的热值是影响燃煤锅炉运行最重要的煤质特性之一。燃煤热值在线分析能够为实时优化调整锅炉运行提供重要依据。采用激光诱导击穿光谱技术对烟煤样品热值进行了定量分析。实验用 Nd:YAG 固体激光器 1064 nm 激光脉冲在空气环境下烧蚀烟煤样品表面而形成等离子体。采用偏最小二乘法和基于主导因素的偏最小二乘法提高煤热值定量分析的准确性。对于基于主导因素的偏最小二乘法, 利用碳双原子分子(C<sub>2</sub>)和碳氮双原子分子(CN)的谱线强度建立主导因素模型。采用偏最小二乘法建立的定标曲线拟合优度和预测均方根误差分别为 0.94 和 1.46 MJ/kg; 采用基于主导因素的偏最小二乘法建立的定标曲线拟合优度和预测均方根误差分别为 0.99 和 1.18 MJ/kg。结果表明: 激光诱导击穿光谱技术对燃煤热值在线分析具有很大的应用潜力。

**关键词:** 激光诱导击穿光谱; 煤; 热值; 定量分析; 偏最小二乘法

**中图分类号:** O433.54 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201746.0734001

## Quantitative analysis of heat value of coal by laser-induced breakdown spectroscopy

Li Xiongwei<sup>1,2</sup>, Wang Zhe<sup>3</sup>, Liu Hanqiang<sup>1,2</sup>, Guo Hua<sup>1,2</sup>

- (1. Guodian New Energy Technology Research Institute, Beijing 102209, China;
2. Beijing Key Laboratory of Power Generation System Functional Material, Beijing 102209, China;
3. Tsinghua-BP Clean Energy Research and Education Center, State Key Lab of Power Systems, Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** The heat value of coal is one of the most important coal properties that affects the operation of coal-fired boilers. The on-line analysis of heat value of coal can provide important reference for optimizing and adjusting the boiler operation in real time. The heat values of bituminous coal samples were quantitatively analyzed by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). The 1064 nm laser radiation emitted by a Q-switched Nd:YAG laser was utilized for laser ablation and plasma generation in air. The partial least square (PLS) method and the dominant factor based PLS method were used to improve the measurement accuracy of heat value of coal. In the dominant factor based PLS model, the molecular emissions of C<sub>2</sub> and CN were utilized to build the dominant factor model. The coefficient of

收稿日期: 2016-11-10; 修订日期: 2016-12-20

基金项目: 国家自然科学基金(51276100); 国家 973 计划(2013CB228501)

作者简介: 李雄威(1985-), 男, 工程师, 博士, 主要从事光谱检测方面的研究。Email: lixiongwei@cgdc.com.cn

determination and the root-mean-square error of prediction of the PLS model were 0.94 and 1.46 MJ/kg, respectively; and those values for the dominant factor based PLS model were 0.99 and 1.18 MJ/kg, respectively. The results show that LIBS has great potential for the on-line analysis of heat value of coal.

**Key words:** laser induced breakdown spectroscopy; coal; heat value; quantitative analysis; partial least square method

## 0 引言

燃煤热值是影响电厂锅炉运行的重要参数。在线分析入炉煤热值,并据此优化调整锅炉运行,是提高电厂运行经济性和安全性的重要措施<sup>[1-2]</sup>。目前电厂仍采用离线方法分析入炉煤热值,分析周期难以满足锅炉实时优化需要。因此,迫切需要研发一种能在线准确测量入炉煤热值的技术。

激光诱导击穿光谱(Laser induced breakdown spectroscopy, LIBS)技术具有检测速度快、可以全元素分析和便于现场使用等优点,在工业检测、污染物检测、矿石勘探和食品安全检测等领域都有很大应用潜力<sup>[3-7]</sup>。目前,已开展了一些 LIBS 测量燃煤热值的研究。例如,Yuan 等采用基于非线性多变量主导因素的偏最小二乘(Partial Least Square, PLS)法建立了 LIBS 测量燃煤热值的定量分析模型,取得了较好的分析结果<sup>[8]</sup>。

燃煤热值主要与碳含量有关,但 LIBS 测量常用的碳原子特征谱线只有两条,给热值定量分析带来一定困难。之前研究表明 LIBS 煤质测量光谱中还存在碳双原子分子(C<sub>2</sub>)和碳氮双原子分子(CN)谱线,其强度能够用于提高煤中碳含量测量的准确性<sup>[9]</sup>。因此,利用 C<sub>2</sub> 和 CN 谱线强度应该有助于提高热值分析的准确性。

文中采用 PLS 方法和基于主导因素 PLS 方法对燃煤热值进行定量分析。对于基于主导因素 PLS 模型,利用 C<sub>2</sub> 和 CN 谱线强度建立主导因素模型。结果表明,采用 PLS 方法能够准确分析热值,而采用基于主导因素 PLS 方法能够进一步提高热值分析准确性。

## 1 基于主导因素的偏最小二乘模型建立

PLS 方法是 LIBS 测量常用的一种多变量定标

方法,但 PLS 方法本质上仍是一种数学统计方法,难以实现根据物理机制建模。对此,Wang 等提出了基于主导因素的 PLS 方法,利用具有物理背景的单变量或多变量定标模型建立主导因素,提取待测量的主要信息,再利用 PLS 方法建立全谱信息和待测量的残余信息之间的回归关系,从而将根据物理机制的建模方法融入 PLS 方法<sup>[10]</sup>。

建立热值的基于主导因素的 PLS 模型,首先需要从 LIBS 光谱中提取相关光谱信息建立热值的主导因素模型。在煤的 LIBS 测量光谱中,存在着 C<sub>2</sub> 和 CN 的分子谱线。之前研究采用 C<sub>2</sub> 和 CN 谱线强度补偿碳原子谱线强度,从而提高了煤中碳含量测量的准确性<sup>[9]</sup>。因而利用 C<sub>2</sub> 和 CN 谱线强度建立热值的主导因素模型。另外,煤的热值与氢含量有关,也利用氢原子谱线强度建立热值的主导因素模型。热值的主导因素模型为:

$$H_p = \sum_{i=1}^5 a_i I_i + a_0 \quad (1)$$

式中: $H_p$  是由主导因素模型计算的热值; $I_1$  为波长为 193.03 nm 的碳原子谱线强度; $I_2$  为波长为 247.86 nm 的碳原子谱线强度; $I_3$  为波长范围在 470~473.7 nm 的 C<sub>2</sub> 分子谱线强度; $I_4$  为波长范围在 385.6~390 nm 的 CN 分子谱线强度; $I_5$  为波长为 656.28 nm 的氢原子谱线强度; $a_0, a_1, a_2, \dots, a_5$  是通过 PLS 方法回归得到的系数。

由于基体效应等因素影响,主导因素模型计算的热值与实际值仍存在残差,因而利用全谱信息减小残差,最终模型表达式为:

$$H_q = H_p + \sum_{i=1}^n b_i x_i + b_0 \quad (2)$$

式中: $H_q$  为由主导因素 PLS 模型计算的热值; $x_1, x_2, \dots, x_n$  是各个波长处的光谱强度; $b_0, b_1, b_2, \dots, b_n$  是通过 PLS 方法回归得到的系数。

## 2 实验设计

### 2.1 实验装置

LIBS 测量系统一般由脉冲激光器、光谱仪、电荷耦合元件(CCD)和计算机等部分组成。实验装置示意图如图 1 所示。实验装置为 RT100-EC LIBS 测量系统(ASI Inc., USA),采用波长为 1 064 nm 的 Nd:YAG 固体脉冲激光器作为激发光源,脉冲宽度为 5 ns。实验中设定激光器的脉冲频率为 1 Hz,激光能量为 50 mJ。脉冲激光经过聚焦透镜后垂直聚焦在样品表面,设定聚焦光斑直径为 200 μm。收光系统由六组光纤光谱仪和 CCD 构成,覆盖的波长范围分别为 190~309 nm、309~460 nm、460~588 nm、588~692 nm、692~884 nm 和 884~1 041 nm,分辨率约为 0.07 nm。CCD 采样延迟时间设定为 1 μs,采样门宽固定为 1 ms。

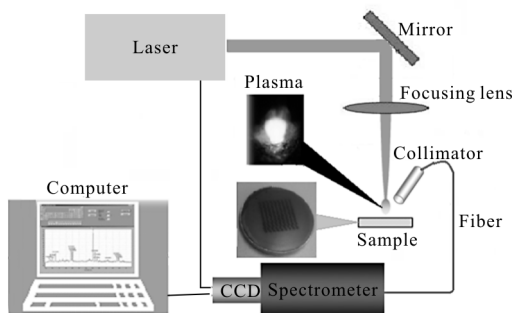


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Experimental setup

### 2.2 样品制备

实验样品为中国煤炭科学研究所和山东济南众标公司销售的 24 种烟煤标准煤粉样品,其在空气干燥基下的热值如表 1 所示。24 种烟煤样品的热值范围为 18.4~32.77 MJ/kg。将 24 种烟煤样品按照热值由低到高进行排列,从中选出 8 种烟煤样品作为验证样品,使得这 8 种验证样品热值较均匀分布于所有样品热值变化范围中。剩余的 16 种烟煤样品作为定标样品。24 种标准煤粉样品的煤粉颗粒度均为 80 目。实验中将标准煤样的煤粉装入模具,利用粉末压片机在 20 吨的压力下压制直径为 30 mm,厚度为 3 mm 的煤饼。

表 1 24 种烟煤样品的热值

Tab.1 Heat values of 24 bituminous coal samples

Calibration set		Validation set	
Number	Heat value /MJ·kg <sup>-1</sup>	Number	Heat value /MJ·kg <sup>-1</sup>
1	18.40	9	27.85
2	20.48	10	29.83
3	21.15	11	30.43
4	21.53	12	30.66
5	22.55	13	30.75
6	23.97	14	32.24
7	27.04	15	32.71
8	27.42	16	32.77

### 2.3 实验测量

依次将 24 个烟煤样品放置在 LIBS 测量系统的三维移动样品台上测量。在每个烟煤样品的煤饼表面选定 25 个不同测量位置,每个测量位置使用 50 mJ 激光脉冲冲击打,测量激光脉冲发出后延迟 1 μs 收集光谱信号,以得到信背比较好的光谱。实验环境为常压空气。在每次激光脉冲冲击打样品表面后,利用风扇吹走产生的气溶胶颗粒,消除气溶胶对测量的影响。对于测量得到的光谱,首先减去背景噪声,消除仪器噪声和环境噪声干扰,再进行白光修正,消除 CCD 不同像素点光敏感性不同的影响。实验测量前,预热 LIBS 仪器设备半小时,以提高激光器稳定性。

## 3 结果与讨论

文中采用定标曲线拟合优度( $R^2$ )和预测均方根误差(Root Mean Square Error of Prediction, RMSEP)来评价定量分析效果。 $R^2$  越接近 1,说明定标效果越好;RMSEP 越接近 0,说明定标曲线的预测准确性越高。RMSEP 的计算方法为:

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (H_{ir} - H_i)^2}{N}} \quad (3)$$

式中: $N$  为验证样品的数目; $H_i$  为由定标模型预测得到的第  $i$  个验证样品的热值; $H_{ir}$  为第  $i$  个验证样品热值的真值。

为了提高热值定量分析准确性,分别采用 PLS

法和基于主导因素的 PLS 法，建立热值的定标模型。PLS 模型采用全谱信息建立，即将全谱中各个波长处的谱线强度作为模型输入参数。PLS 模型的定标和预测效果如图 2 所示。该模型的  $R^2$  和 RMSEP 分别为 0.94 和 1.46 MJ/kg。这表明采用 PLS 方法能够较准确地分析燃煤热值。

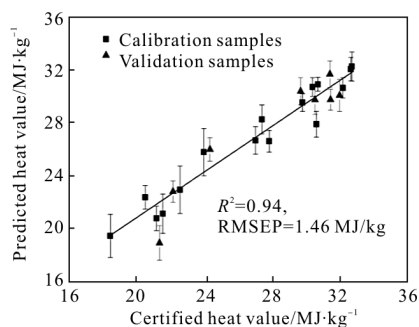


图 2 PLS 模型的定标和预测效果

Fig.2 Calibration and validation results of the PLS model

基于主导因素的 PLS 模型的定标和预测效果如图 3 所示。该模型的  $R^2$  和 RMSEP 分别为 0.99 和 1.18 MJ/kg。与 PLS 模型相比，基于主导因素的 PLS 模型的  $R^2$  更高，且 RMSEP 更低。这说明通过选取相关光谱信息建立热值的主导因素模型，并应用全谱信息进行热值残差修正，能够进一步提高热值分析的准确性。

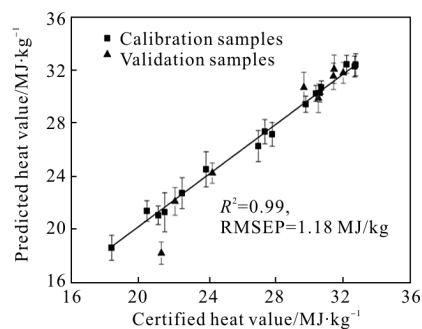


图 3 基于主导因素 PLS 模型的定标和预测效果

Fig.3 Calibration and validation results of the dominant factor based PLS model

## 4 结论

文中采用 LIBS 技术测量分析了烟煤样品热值。分别利用 PLS 法和基于主导因素的 PLS 法建立了燃煤热值的定量分析模型。PLS 模型能够较准确地

分析热值， $R^2$  和 RMSEP 分别为 0.94 和 1.46 MJ/kg。对于基于主导因素的 PLS 方法，利用  $C_2$  和 CN 谱线强度建立主导因素模型，能够进一步提高热值测量的准确性， $R^2$  和 RMSEP 分别为 0.99 和 1.18 MJ/kg。结果表明，LIBS 对燃煤热值的在线分析具有很大的应用潜力。

## 参考文献:

- [1] Chen Yanqiao, Liu Jianmin, Zeng Deliang, et al. Research status and prospection of combustion optimization for thermal power unit [J]. *East China Electric Power*, 2010, 38(10): 1599-1603. (in Chinese)  
陈彦桥, 刘建民, 曾德良, 等. 火电机组燃烧优化的研究现状及展望[J]. *华东电力*, 2010, 38(10): 1599-1603.
- [2] Li Wenxue, Li Hui, Zhang Dejiang, et al. Design of combustion optimization control system for powerplant boilers [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2004, 12(2): 240-243. (in Chinese)  
李文学, 李慧, 张德江, 等. 电厂锅炉燃烧优化控制系统的设计[J]. *光学精密工程*, 2004, 12(2): 240-243.
- [3] Wang Zhe, Yuan Tingbi, Hou Zongyu, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy in China [J]. *Frontiers and Physics*, 2014, 9(4): 419-438.
- [4] Li Zhanfeng, Wang Ruiwen, Deng Hu, et al. Laser induced breakdown spectroscopy of Pb in *Coptis chinensis* [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2016, 45 (10): 1006003. (in Chinese)  
李占锋, 王芮雯, 邓琥, 等. 黄连中 Pb 的激光诱导击穿光谱测量分析 [J]. *红外与激光工程*, 2016, 45(10): 1006003.
- [5] Li Wenhong, Shang Liping, Wu Zhixiang, et al. Determination of Al and Fe in cement by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2015, 44(2): 508-512. (in Chinese)  
李文宏, 尚丽平, 武志翔, 等. 水泥中 Al 和 Fe 的激光诱导击穿光谱测量分析 [J]. *红外与激光工程*, 2015, 44(2): 508-512.
- [6] Chen Shihe, Lu Jidong, Zhang Bo, et al. Controllable factors in detection of pulverized coal flow with LIBS [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2013, 21(7): 1651-1658. (in Chinese)  
陈世和, 陆继东, 张博, 等. 激光诱导击穿光谱法测量煤粉流的控制因素[J]. *光学精密工程*, 2013, 21(7): 1651-1658.
- [7] Zhao Xiaoxia, Luo Wenfeng, Wang Hongying, et al. Quantitative analysis of the element iron in aluminum alloy

- using LIBS [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2015, 44 (1): 96–101.
- [8] Yuan Tingbi, Wang Zhe, Chen Mengyuan, et al. Coal property analysis using laser –induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, 28(7): 1045–1057.
- [9] Li Xiongwei, Wang Zhe, Fu Yangting, et al. Application of a spectrum standardization method for carbon analysis in coal using laser–induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Applied Spectroscopy*, 2014, 68(9): 955–962.
- [10] Wang Zhe, Feng Jie, Li Zheng, et al. A non–linearized PLS model based on multivariate dominant factor for laser – induced breakdown spectroscopy measurements [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(11): 2175–2182.