

文章编号: 1001-3806(2017)01-0101-05

准东煤化学处理后碱金属含量的激光测量研究

朱燕群, 钟 厦, 何 勇, 邱坤赞, 王智化, 岑可法

(浙江大学 能源清洁利用国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 为了评价水洗、醋酸铵洗和盐酸洗等化学处理方法去除准东煤中碱金属的能力, 分析激光诱导击穿光谱 (LIBS) 技术快速测量煤中碱金属含量的可行性和准确性, 采用去离子水、醋酸铵溶液和稀盐酸溶液依次对准东煤进行化学处理, 并利用 LIBS 技术对各样本中的 Na, K 元素进行测量, 同时与电感耦合等离子光谱 (ICP) 检测结果进行对比, 得到了验证 LIBS 技术测量准东煤中碱金属含量可靠性的实验数据。结果表明, 水洗等化学处理可高效地去除准东煤中的碱金属, 而 LIBS 技术对不同样本中的 Na, K 元素测量重复性较好, 并且具有较高的灵敏度和较低的检测极限, LIBS 检测结果与 ICP 的相对误差不超过 7%。该结果说明 LIBS 可作为在线测量煤样中碱金属含量的一种有效手段。

关键词: 测量与计量; 碱金属; 激光诱导击穿光谱; 准东煤; 化学分离处理

中图分类号: TN247; O433.1

文献标志码: A

doi: 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2017.01.021

Measurement of alkali content in Zhundong coal after chemical fractionation treatment by LIBS method

ZHU Yanqun, ZHONG Sha, HE Yong, QIU Kunzan, WANG Zhihua, CEN Kefa

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: In order to evaluate the ability of chemical fractionation treatments, including water (H_2O) washing, ammonium acetate washing (NH_4Ac) and hydrochloric acid (HCl) washing, for the removal of alkali metal, and analyze the feasibility and accuracy of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) measuring the alkali content in coal, a sequence of solutions including deionized water, ammonium acetate and hydrochloric acid were employed to treat Zhundong coal. The contents of sodium and potassium in treated coal were measured by LIBS and compared with the measurements of inductively coupled plasma (ICP) spectroscopy. The experimental results of confirming the ability of LIBS in measuring the alkali content in coal were obtained. The results show chemical treatment such as washing can effectively remove the alkali metal from Zhundong coal, and LIBS technique has good repeatability of Na, K measurement for different samples. The measurements of Na and K by LIBS had high sensitivity and low detection limit. The relative error between LIBS and ICP was less than 7%. LIBS could be a valid method to achieve the online measurement of alkali metal in coal.

Key words: measurement and metrology; alkali metal; laser induced breakdown spectroscopy; Zhundong coal; chemical fractionation treatment

引 言

近年来, 在新疆地区探测到的准东煤田其预测储量达 3900 亿吨, 可供全国使用近百年。但准东煤中碱金属含量高, 为常见煤种的 5 倍以上^[1]。在煤燃烧过程中, 碱金属的释放容易导致电厂锅炉出现尾部结渣、沾污、积灰和腐蚀, 严重影响锅炉的正常安全运行。煤中碱金属通常以无机碱金属和有机碱金属两种形式存在, 其中, 按溶解性的高低, 煤炭中碱金属的存在形式

可分为水溶性、醋酸铵溶性、盐酸溶性和不可溶碱金属 4 种形式^[2]。以钠为例, 水溶钠是以单独钠离子形式存在的钠, 这部分钠能溶于水, 也溶于醋酸铵和盐酸。醋酸铵溶钠是以有机形式存在的钠, 这部分钠不溶于水, 但是能溶于醋酸铵和盐酸。盐酸溶钠是连接在粘土表面的非晶体形式的钠, 其溶于盐酸但不溶于醋酸铵溶液。不可溶钠是以硅酸盐形式存在的钠, 其不溶于水和酸。

传统煤中的碱金属含量测试手段主要有工业灰分分析、电感耦合等离子 (inductively coupled plasma, ICP) 光谱、能谱分析 (energy dispersive spectrometer, EDS) 等^[3-5], 但上述测量方法均需要复杂的样品预处理过程, 测试周期长, 无法实现快速在线测量。而先进的激光诱导击穿光谱技术 (laser induced breakdown

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51406178)

作者简介: 朱燕群 (1981-), 女, 工程师, 主要从事燃煤过程中污染物的激光诊断测量工作。

E-mail: yqzhu@zju.edu.cn

收稿日期: 2015-12-08; 收到修改稿日期: 2016-03-10

spectrum, LIBS) 拥有原位测量、分析速度快、多元素同时在线分析等优点, 被广泛应用于煤质分析领域^[6-10]。例如, LI 等人利用 LIBS 技术对煤中 Ca, Mg, Fe, Al, Si, Ti, Na, K 等金属元素在线分析, 取得了很好的效果^[9]。FENG 等人利用基于主导因素的偏最小二乘模型对煤中的 C 元素进行了标定及预测, 其相关系数 R^2 达到 0.999, 校正集预测均方差只有 4.47%^[10]。对于准东煤燃烧过程中的碱金属测量, HE 等人通过在线标定利用 LIBS 技术实现了碱金属动态释放过程的在线定量分析^[11-12]。上述研究工作表明, LIBS 技术在煤元素分析领域具有广阔的应用前景。

作者所在团队的前序研究已表明, 水洗等化学处理可有效降低准东煤中的碱金属含量, 进而显著抑制其燃烧过程的碱金属释放^[11]。本文中通过去离子水、醋酸铵、稀盐酸等 3 种溶液对准东煤中不同赋存形式的碱金属进行逐步萃取, 并采用 LIBS 技术对不同样本的碱金属含量进行快速检测, 以此评价水洗等化学处理方法去除准东煤中碱金属的能力, 同时与 ICP 检测结果进行对比, 分析 LIBS 技术快速测量煤中碱金属含量的准确性, 讨论 LIBS 在线分析煤中碱金属含量的可行性。

1 实验方法及步骤

1.1 样品制备

实验中所用的准东煤颗粒粒径为 200 目以上(小于 $75\mu\text{m}$)。采用 BENSON^[13] 的方法对煤样进行处理, 其制备流程如下: 取 10g 空气干燥基煤样, 加入 1000mL 去离子水, 在室温下利用磁力搅拌器进行搅拌, 以实现煤与去离子水的充分接触, 搅拌时间分别为 1min, 5min, 15min, 30min, 60min 和 180min, 浸渍后对溶液进行抽滤, 得到水洗处理的煤样, 即为水溶样本。随后, 取 3h 水洗煤样 5g, 加入 500mL, 1mol/L 的醋酸铵溶液重复上述步骤得到醋酸铵处理的煤样, 即为醋酸铵溶样本。最后, 取 3h 醋酸铵处理的煤样 5g, 加入 500mL, 1mol/L 的稀盐酸溶液重复上述步骤得到盐酸处理的煤样, 即为盐酸溶样本。处理后的煤样放置在空气中 48h 与空气中的水分进行平衡, 使各煤样均恢复空气干燥基状态以减少测量误差。从各样品中取出 50mg 用于微波消解后进行 ICP-OES(Thermal 6300) 测量, 其余样品采用 LIBS 技术进行固体碱金属含量分析。

制取 LIBS 测量煤样时, 取 2g 处理后的煤, 利用液压机(压力为 30MPa) 将煤粉压制成 25mm 直径、约 5mm 厚的煤饼, 光滑的样本表面可提高 LIBS 测量的重复性。

1.2 LIBS 实验系统

LIBS 实验系统如图 1 所示。Nd:YAG 脉冲激光器(法国 QUANTEL, Brilliant B) 产生 10Hz 波长为 1064nm、脉宽为 6ns 的激光, 采用激光频率降低器将激光从 10Hz 降至 1Hz。为避免激光作用在煤样表面同一点上引起的实验误差, 待测煤样被固定在转速为 2.5r/min 的转动电机上。激光通过一直径 50mm、焦距 150mm 的石英凸透镜聚焦在煤样表面下 2mm 处^[14]。为避免煤样释放的挥发分被激光点燃所形成的高温火焰对实验测量的影响, 在煤样表面用 8L/min 的氮气进行吹扫。激光与煤样作用产生的等离子体信号通过一直径 50mm、焦距 60mm 的石英凸透镜收集到光谱仪内。光谱仪(Ocean Optics, USB2000+) 拍谱范围为 200nm~900nm, 包含 2048 个像素。为避免轫致辐射对实验的影响, 采用 DG535 延时脉冲发生器来控制激光与信号之间的延迟。经测试, 光谱仪与激光之间的延迟时间为 0.2 μs , 光谱仪的采样门宽设置为 4ms。

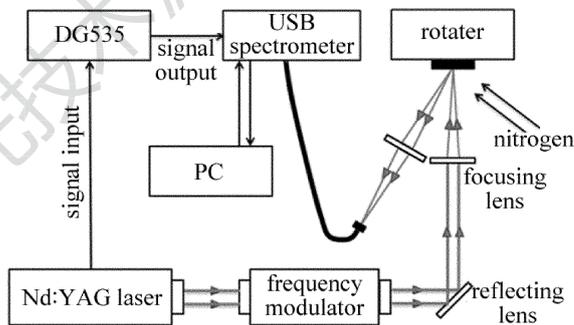


Fig. 1 LIBS experimental setup

1.3 实验方法及数据预处理

实验中以特征谱线 Na 双线 588.995nm, 589.592nm 和 K 线 766.490nm 作为 Na, K 信号测量谱线, 如图 2 所示。对每种煤样采集 4 次光谱数据, 每次采集 20 组数据, 共 80 组原始数据。采用峰面积作为信号强度, 对每种煤样的 80 组数据的 Na, K 强度进行求解后, 去掉其中最高的 15% 和最低的 15%, 对余下的数据取平均值作为该煤样的 Na, K 元素信号强度。

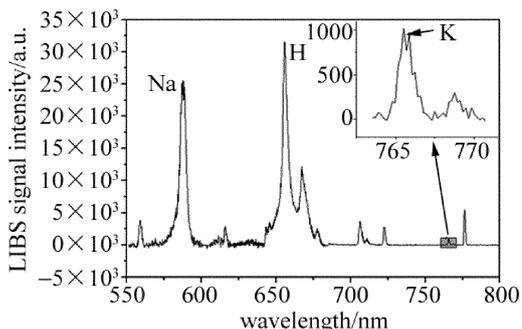


Fig. 2 Experimental data of LIBS

1.4 标定方法

为了获得 Na, K 的定量含量, 必须对元素的相对信号强度进行标定实验。LIBS 常用的标定方法包括: 传统定标方法、内标法、自由定标法和智能算法标定法^[15]。由于 Na, K 元素的特征谱线较强, 基于标准样本的定量化方法可以较好地预测出未知实验样本的元素含量, 本实验中采用传统定标法进行标定。为了避免标准样本与实验样本基体之间存在差异, 本实验中使用盐酸处理 180min 后的煤样作为基体, 并假设基体内不含有 Na, K 元素。向每 2g 基体中加入 20mL 不同浓度的 Na, K 标定溶液(见表 1), 进行充分搅拌混合, 将形成的溶液放入 60℃ 的烘干箱内烘干, 再放置到空气中与水平衡 48h, 获得 4 个标定样本。最后对 4 种标定样本及基体进行钠元素和钾元素的定量标定。

Table 1 Calibration solution and calibration sample

sample	calibration solution/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)		calibration sample/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	
	Na	K	Na	K
basal sample	0	0	0	0
sample 1	50	10	500	100
sample 2	100	20	1000	200
sample 3	150	30	1500	300
sample 4	200	40	2000	400

2 结果分析

2.1 激光能量的影响

本文中首先利用不同能量的激光对原煤和盐酸洗 180min 的煤进行激光能量实验以确定其影响规律。工况选取为 60mJ/pulse, 80mJ/pulse, 120mJ/pulse, 140mJ/pulse, 160mJ/pulse, 180mJ/pulse。图 3 和图 4 分别为原煤与盐酸洗 180min 煤 Na, K 元素 LIBS 信号强度与激光能量之间的关系。图 5 为原煤 Na, K 实验数据相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)与激光能量之间的关系。

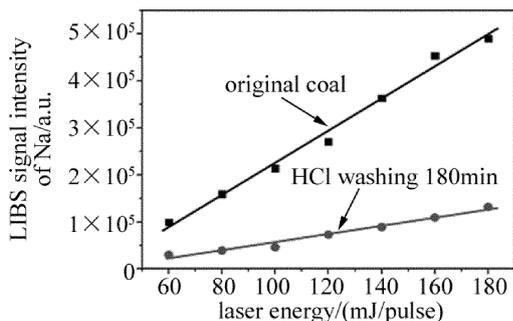


Fig. 3 LIBS Na signal of raw coal and HCl washing for 180min vs. laser energy

由图 3 及图 4 可看出, Na 元素、K 元素信号强度与激光能量之间基本呈线性关系。对于原煤, 60mJ/

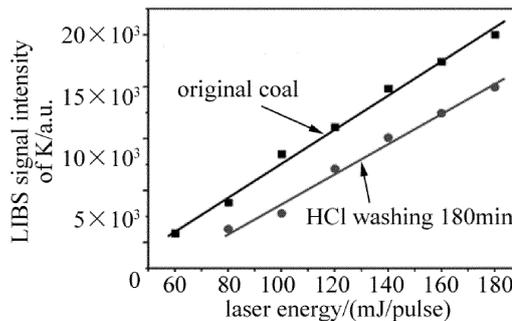


Fig. 4 LIBS K signal of raw coal and HCl washing for 180min vs. laser energy

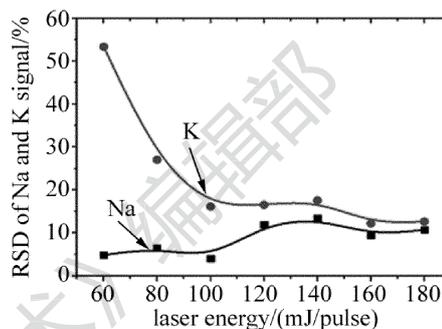


Fig. 5 RSD of experimental data and raw coal vs. laser energy

pulse 的激光即可激发出 Na 元素、K 元素信号, 当激光能量达到 180mJ/pulse 时, Na 元素的信号强度超出了光谱仪能检测到的最大光强, 因此实验时激光强度必须低于 180mJ/pulse; 对于盐酸洗 180min 的煤, 60mJ/pulse 的激光不足以充分激发出 K 元素信号, 在这段区域测量的灵敏度较低, 当激光能量到达 80mJ/pulse 以上时, K 信号恢复线性关系, 因此实验的激光强度必须高于 80mJ/pulse。由图 5 可以看出, 虽然 Na 元素的 RSD 随着能量的上升存在增大趋势, 其数值一直小于 K 元素, 说明 Na 元素的数据波动性比 K 元素小得多, 测量准确性较高。低能量激光激发出的 K 元素信号极其不稳定, 其 RSD 甚至高达 50% 以上, 随着能量的提升, K 元素 RSD 数值逐渐变小, 在 160mJ/pulse 时达到较低值。基于以上结果, 本文中选取 160mJ/pulse 能量的激光作为 LIBS 实验激发光源。

2.2 Na, K 标定实验

对于激光发射光谱的传统定标, 多采用 Scheibel-Lomakin 公式^[15]进行标定:

$$I_i = a_i C_i^{b_i} \quad (1)$$

式中, i 表示待测元素, I_i 代表待测元素的 LIBS 谱线强度, C_i 代表待测元素在样本中的浓度, a_i 和 b_i 为常数。 a_i 与测量样品、待测元素、收集效率等有关; b_i 为谱线自吸收系数, 在无自吸收情况下为 1。由于 Na, K 属于煤中含量较低的微量元素, 因此未有明显的自吸收现象, 标定曲线应该呈现直线特征。

图 6 和图 7 为 Na 元素、K 元素 LIBS 强度(扣除基

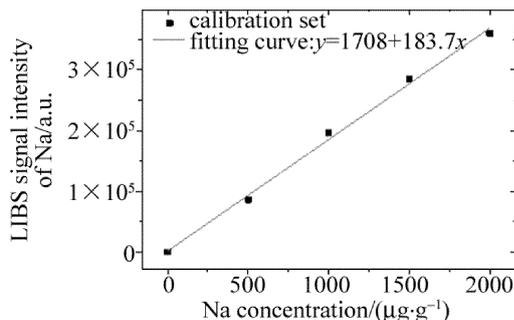


Fig. 6 Calibration line of Na

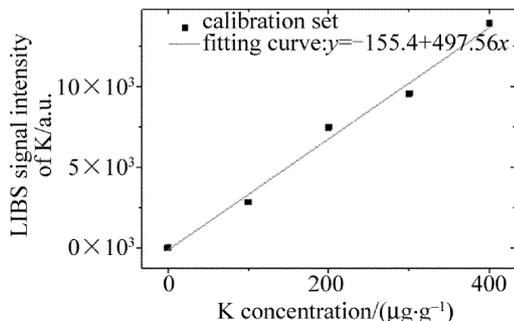


Fig. 7 Calibration line of K

体强度)与元素浓度 C_{Na} 和 C_K 的标定曲线,通过最小二乘法可以算出 Na, K 回归方程,见下:

$$\begin{cases} I_{Na} = 1708 + 183.7C_{Na} \\ R^2 = 0.994 \end{cases} \quad (2)$$

$$\begin{cases} I_K = -155.4 + 497.56C_K \\ R^2 = 0.986 \end{cases} \quad (3)$$

式中, R 表示相关系数, C_{Na} 和 C_K 的系数为定标曲线的斜率(以下用 S 来表示)。

本文中对 Na 元素、K 元素的检测极限进行了计算,检测极限是指定量分析方法可能检测的最低量或最低浓度,通常根据以下公式^[16]得出:

$$L_d = \frac{3\sigma_b}{S} \quad (4)$$

式中, L_d 表示检测极限, σ_b 表示背景噪音的标准偏差值, S 表示定标曲线的斜率。

选择元素浓度最低的煤样(盐酸洗 180min)光谱图中 Na, K 峰值附近的 2nm 波长范围的连续背景为背景噪音,通过计算得出标准偏差值。 S 由(2)式和(3)式给出,将 S 带入(4)式即可算出元素的检测极限。计算求得 Na 元素的检测极限为 133.1 $\mu\text{g/g}$, K 元素的检测极限为 34.6 $\mu\text{g/g}$, Na 元素和 K 元素的检测极限值均比它们在煤中的质量浓度低很多。因此,对于煤中 Na 元素、K 元素浓度的测量,LIBS 技术既有足够高的标定线性度,又有相对低的检测极限。

2.3 LIBS 与 ICP 测量结果对比

从上述检测结果发现,利用 LIBS 手段可以实现较高的标定线性度,也可以达到相对低的检测极限。为了验证 LIBS 针对不同碱金属赋存形态的样本检测的可行性和重复性,本文中通过依次对准东煤进行去离子水洗、醋酸铵洗、稀盐酸洗等化学处理方法,以及处

Table 2 Comparisons between LIBS and ICP measurement on Na and K derived from water washing, NH_4Ac washing and HCl washing samples

sample	Na concentration			K concentration		
	LIBS/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	ICP/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	relative error/%	LIBS/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	ICP/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	relative error/%
basal coal	2466.53	2445.00	0.87	482.39	477.00	1.12
H ₂ O washing 1min	1370.78	1406.00	2.57	445.03	435.79	2.08
H ₂ O washing 5min	1320.81	1300.00	1.58	446.00	421.17	5.57
H ₂ O washing 15min	1284.17	1263.00	1.65	433.50	419.02	3.34
H ₂ O washing 30min	1203.82	1249.00	3.75	415.28	415.75	0.11
H ₂ O washing 60min	1192.72	1255.00	5.22	421.49	409.96	2.74
H ₂ O washing 180min	1143.72	1221.00	6.76	416.27	404.47	2.84
NH_4Ac washing 1min	775.47	767.50	1.03	393.54	379.10	3.67
NH_4Ac washing 5min	797.08	779.30	2.23	382.00	382.64	0.17
NH_4Ac washing 15min	750.80	751.60	0.11	376.41	378.65	0.59
NH_4Ac washing 30min	762.83	772.10	1.22	381.28	383.38	0.55
NH_4Ac washing 60min	764.57	761.70	0.38	387.50	377.90	2.48
NH_4Ac washing 180min	775.94	787.20	1.45	379.31	382.89	0.94
HCl washing 1min	650.72	638.34	1.90	366.81	351.04	4.30
HCl washing 5min	663.94	652.35	1.75	371.06	351.17	5.36
HCl washing 15min	654.94	636.23	2.86	365.10	350.66	3.96
HCl washing 30min	644.30	650.39	0.95	353.56	351.51	0.58
HCl washing 60min	622.00	640.42	2.96	357.32	351.48	1.63
HCl washing 180min	634.53	646.79	1.93	360.70	351.79	2.47

理时间的不同(水洗和酸洗不同时间制备的样本,时间分别为 1min, 5min, 15min, 30min, 60min 和 180min),制备了 18 种不同 Na,K 赋存形态的煤样本,对这些样品进行 LIBS 检测,并用 ICP 检测加以验证。

表 2 中给出 18 种样本随化学处理时间变化的 LIBS 和 ICP 测量结果。ICP 检测采用了 Na 元素的特征谱线 588.9nm ($R^2 = 0.994$) 和 K 元素的特征谱线 766.4nm ($R^2 = 0.986$)。对比原煤和处理后煤样中碱金属含量可以看出,水洗等化学处理显著降低了准东煤中的碱金属含量。经过水洗、醋酸铵洗、盐酸洗等一系列处理,准东煤中钠含量从最初的约 2466.53 $\mu\text{g/g}$ 降低到约 634 $\mu\text{g/g}$,钾含量从最初的 482.39 $\mu\text{g/g}$ 降低到约 351.79 $\mu\text{g/g}$ 。从原煤样本到盐酸溶样本,LIBS 有效地测量了准东煤中各种赋存形式的 Na 元素、K 元素。同时,LIBS 与 ICP 测量数据之间的相对误差较小,Na 元素、K 元素测量最小相对误差仅为 0.11%,而最大相对误差只有 6.76%。因此,LIBS 不仅对原煤中 Na 元素、K 元素含量实现准确、在线分析,而且对不同赋存形态 Na,K 样本也同样达到较高的重复性。

3 结论

通过去离子水、醋酸铵、稀盐酸等 3 种溶液对准东煤中不同赋存形式的碱金属进行逐步萃取,并采用 LIBS 技术对不同样本的碱金属含量进行快速检测,同时采用电感耦合等离子光谱方法(ICP)的测量结果进行验证对比。研究表明,LIBS 对 Na 元素、K 元素的测量,标定线性度高,相关系数 R^2 大于 0.994 和 0.986,同时检测极限低(对 Na 元素、K 的测量分别为 133.1 $\mu\text{g/g}$ 和 34.6 $\mu\text{g/g}$)。Na,K 的 LIBS 测量结果与 ICP 的结果吻合良好,其最小相对误差仅为 0.11%,最大误差控制在 7% 以内。因此,LIBS 可作为在线测量煤中 Na 元素、K 元素含量的一种手段。

参考文献

[1] YANG Zh C, LIU J L, HE H G. Study on properties of Zhundong coal in Xinjiang region and type-selection for boilers burning this coal sort [J]. Thermal Power Generation, 2010, 39(8):38-40 (in Chinese).

[2] ZHANG J, HAN Ch L, YAN Zh, et al. The varying characterization of alkali metals (Na, K) from coal during the initial stage of coal

combustion [J]. Energy & Fuels, 2001, 15(4): 786-793.

[3] LIU J, WANG Zh H, XIANG F P, et al. Modes of occurrence and transformation of alkali metals in Zhundong coal during combustion [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2014, 42(3): 316-322 (in Chinese).

[4] CHEN Ch, ZHANG Sh Y, LIU D H, et al. Existence form of sodium in high sodium coals from Xinjiang and its effect on combustion process [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, 41(7): 832-838 (in Chinese).

[5] YU Ch J, TANG Y L, FANG M X, et al. Experimental study on alkali emission during rice straw pyrolysis [J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science Edition), 2005, 39(9): 1435-1444 (in Chinese).

[6] YAO Sh Ch, LU J D, XIE Ch L, et al. Quantitative analysis of laser induced carbon plasma by intensity ratio calibration [J]. High Power Laser and Particle Beams, 2008, 20(7): 1089-1092 (in Chinese).

[7] ZHENG J P, LU J D, YAO Sh Ch, et al. Application review on laser-induced breakdown spectroscopy technology in coal analysis [J]. Guangdong Electric Power, 2012, 25(10): 13-21 (in Chinese).

[8] YU L Y, LU J D, CHEN W, et al. Analysis of pulverized coal by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Plasma Science & Technology, 2005, 7(5): 3041-3044.

[9] LI J, LU J, LIN Z, 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.

[10] 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.

[11] HE Y, QIU K Z, WHIDDON R, et al. Release characteristic of different classes of sodium during combustion of Zhundong coal investigated by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Science Bulletin, 2015, 60(22): 1927-1934.

[12] HE Y, ZHU J J, LI B, et al. In-situ measurement of sodium and potassium release during oxy-fuel combustion of lignite using laser-induced breakdown spectroscopy: effects of O₂ and CO₂ concentration [J]. Energy & Fuels, 2013, 27(2): 1123-1130.

[13] BENSON S A, HOLM P L. Comparison of inorganics in three low-rank coals [J]. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 1985, 24(1): 145-149.

[14] BODY D, CHADWICK B L. Optimization of the spectral data processing in a LIBS simultaneous elemental analysis system [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2001, 56(6): 725-736.

[15] FENG J. Study to improve the accuracy of LIBS measurement and the application to coal analysis [D]. Beijing: Tsinghua University, 2011: 22-25 (in Chinese).

[16] WANG Zh H, ZHU Zh B. Microscopic laser emission spectrum quantitative analysis on the fundamental formula [J]. Rock and Mineral Analysis, 1989, 2(9): 149-151 (in Chinese).