

不同激光参数下煤粉颗粒流等离子体特性分析

陈世和¹, 陆继东², 董璇², 潘凤萍¹, 张曦¹, 姚顺春², 李军²

- (1. 广东电网公司电力科学研究院, 广东 广州 510080;
2. 华南理工大学 电力学院, 广东 广州 510640)

摘要: 针对激光诱导击穿光谱技术应用于煤粉颗粒流成分的直接检测, 研究不同激光光源参数对煤粉颗粒流等离子体特性的影响, 以优化煤粉颗粒流检测时的激光波长、能量等光源参数。选取电厂常用燃煤神木混作为实验对象, 经碾磨后得到粒径小于 0.2 mm 的样品, 利用绞笼式给粉机产生稳定煤粉流。研究分析不同激光波长下等离子体温度、电子密度以及特征谱线强度等特性随激光能量的变化趋势。研究结果表明, 在不同波长激光作用下, 煤粉颗粒流的等离子体温度、电子密度和特征谱线绝对强度随激光能量在一定范围内的变化趋势基本一致, 但在激光波长为 1064 nm 条件下, 随着激光能量的增加, 这些特性参数增加的速度要比 532 nm 时更快, 这主要是由于短波长(532 nm)的光子效率更高, 在较低的能量条件下, 就会达到饱和状态。

关键词: 等离子体; 激光诱导击穿光谱; 煤粉颗粒流; 激光参数

中图分类号: O433.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2014)01-0113-06

Study on properties of laser-induced coal particle flow plasma with different laser parameters

Chen Shihe¹, Lu Jidong², Dong Xuan², Pan Fengping¹, Zhang Xi¹, Yao Shunchun², Li Jun²

- (1. Electric Power Research Institute of Guangdong Power Grid Co. Ltd., Guangzhou 510080, China;
2. School of Electric Power, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) was used to detect the components of coal particle flow. The influences of different parameters of laser on the plasma characteristics of coal particle flow were studied. The parameters included different laser wavelengths and laser energies. The coal commonly used in the power plants in China was chosen as the experimental sample. Before the experiment, the diameter of coal particle was less than 0.2 mm by sieving method. Then the experiment was carried out at different laser wavelengths and laser energy. The results show that the variations trends of the plasma temperature, electron density and the lines intensity with laser energy are consistent under different laser wavelengths. However, as the laser energy increases, these characteristic parameters

收稿日期: 2013-05-07; 修订日期: 2013-06-14

基金项目: 国家自然科学基金(51206055); 煤燃烧国家重点实验室开放基金(FSKLCC1106)

作者简介: 陈世和(1965-), 男, 高级工程师, 工学硕士, 主要从事电厂生产过程自动化控制系统开发研究和技术监督工作。

Email: chen_shi_he@163.com

increase faster under 1 064 nm than that under 532 nm. The main reason is that the short wavelength (532 nm) with higher photon efficiency would reach the saturated state under lower laser energy.

Key words: plasma; laser-induced breakdown spectroscopy; coal particle flow; laser parameter

0 引言

激光诱导击穿光谱 (Laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS) 技术作为一种潜在的在线和快速分析技术已被尝试着应用于煤质成分的快速检测, 在测量中一般针对的是煤块、煤粉压片或堆积状态的煤样^[1-4]。而在工业实际生产过程中, 煤炭通常以颗粒流状态存在。已有研究^[5-8]表明, 在 LIBS 测量不同状态(固态、气态和液态)样品时, 激光与样品的相互作用过程和形成的等离子体特性存在显著差异。其中, 作为激发光源的激光参数是影响等离子体形成过程的重要参数, 因此文中着重研究 LIBS 用于煤粉颗粒流成分测量时, 不同激光波长和能量作用下的煤粉流等离子体特性。

激光波长和能量是影响激光与物质相互作用的重要参数, 其原因在于物质表面对激光能量的吸收性能一方面与激光辐射的波长相关, 另一方面, 物质本身吸收性能又影响着激光能量与样品的耦合作用, 特别是在激光与样品相互作用的初始阶段^[9]。Khalil 等^[10-11]分别研究了铜和银两种物质在不同激光波长、激光能量、环境气体压力下等离子体的膨胀过程。结果表明, 铜和银样品所形成的等离子体膨胀速度分布函数取决于激光波长、能量及环境气体的压力。Torrise^[12-14]对不同激光波长下待测物质等离子体特性做了比较系统的研究。以半导体和聚合物为样品, 通过不同波长激光作用研究它们烧蚀的能量阈值变化问题, 采用了光热过程和光化学过程这两种理论分析模型分析相关现象。结果表明, 光热过程的理论模型能够有效解析金属和半导体内部受可见光波长或者红外波长激光作用后光子与自由电子间的能量传输问题; 而紫外波长激光辐射下的高分子聚合物的离子运动只能用光化学模型来解析。Amoruso 等^[15]以金属物质为研究对象, 采用可见光波长 (532 nm) 和紫外波长 (355 nm) 激光作为光源, 探

测了离子的飞行时间, 通过飞行时间分析得到离子动能及激发量关于激光能量密度的函数。Mateo 等^[16]将 LIBS 应用于煤中无机元素的定量分析, 考察了激光波长对定标曲线的影响。结果发现, 采用紫外波长得到的结果比红外波长的更为准确。文中在自行搭建的颗粒流 LIBS 测量实验台上, 选用电厂常用煤进行实验。通过改变激光光源参数(激光波长和能量), 分析激光波长以及激光能量对煤粉颗粒流等离子体特性的影响。

1 实验

文中所用的实验台架示意图如图 1 所示, 主要实验仪器包括激光器、光谱仪、给粉机、聚焦镜片和计算机。煤粉通过给粉机在下降管中由重力作用自由下落, 形成煤粉颗粒流。在离下粉口约 5 mm 处, 脉冲激光聚焦作用于煤粉颗粒流。在同一水平面上, 与激光束角度相差约 45° 的方向放置收光探头以采集样品被烧蚀发出的等离子体信号, 进而通过光纤传送给光谱仪, 由 CCD 探测器实现光谱信号的探测。

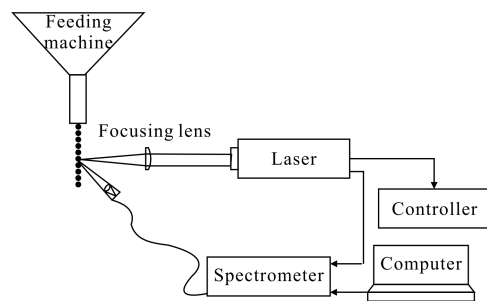


图 1 实验台架示意图

Fig.1 Schematics diagram of LIBS experimental system

实验激光器采用的是 Nd:YAG 固体脉冲调 Q 激光器(北京镭宝型号 Elite-200), 基频波长为 1 064 nm, 外加倍频晶体可得到 532 nm 的可见光。光纤光谱仪采用的是荷兰 Avantes 公司 AvaSpec-2 048FT-USB2-2 系列光谱仪, 其中集成了 2 048 像素 CCD 作

为探测器件。考虑到所感兴趣光谱的分布范围,选用双通道,探测范围分别为 235~380 nm 和 580~790 nm,光谱分辨率为小于 0.03 nm。在实验中,光谱仪由激光器发出的调 Q 信号触发,进而实现对等离子体信号的采集。

选用电厂常用神木混煤为实验对象,通过标准制样方法(筛分法)获得 0.2 mm 以下粒径的煤粉。为避免煤粉在给粉机中出现堵塞情况,实验前先将煤粉置于炉温保持在 45 °C 的马弗炉进行干燥处理,得到空气干燥基煤粉。

CCD 探测器的延迟时间为 510 ns(固定延时为 1 280 ns),积分时间为 2 ms。不同波长下每个能量值均重复 3 组实验,每组实验采集 500 个光谱数据。激光器脉冲频率设定为 1 Hz。由给粉机控制的煤粉流出口流率约为 1.76 g/(min·mm²)。

2 实验结果与分析

文中从特征谱线强度、信号的稳定性、等离子体温度及电子密度等方面对不同激光波长和能量作用下煤粉颗粒流的等离子体特性进行分析。

煤粉颗粒处于流动的情况下,每个脉冲激光烧蚀区内颗粒分布是不均匀的,激发情况会存在以下两种:有效激发和无效激发。有效激发是指实验分析需要的所有谱线都能够被激发。无效激发是指仅有一些容易激发的金属元素被激发,如 Na 和 K 等,而大部分被检测元素没有激发。为了得到更加准确的分析结果,需要先对实验数据进行筛选处理,把其中无效激发的数据剔除,以保留有效激发的数据。同时观察各实验条件下易激发元素 Na、K、Ca 等谱线没有出现自吸收和过饱和引起的凹陷或者波峰变平的情况,以保证检测数据的有效性。

2.1 等离子体温度和电子密度分析

等离子体温度和电子密度是激光作用于样品后所产生的等离子体的两个重要物理参数,它们直接影响到等离子体特征谱线的强度。

在等离子体处于局部热平衡状态下,可以利用玻耳兹曼平面法得到相应的等离子体温度^[17]。文中采用 4 条 Ca 的离子谱线拟合计算等离子体温度,所采用的 Ca 元素的 4 条离子谱线及其物理参数由

NIST^[18]数据库中查得,如表 1 所示。

表 1 所选取 Ca 元素离子谱线参数

Tab.1 Ionic spectral parameters of Ca

Wavelength/nm	A_k/s^{-1}	g_k	E_k/eV
Ca II 315.9	3.1×10^8	4	7.047 168
Ca II 317.9	3.6×10^8	6	7.049 55
Ca II 393.4	1.47×10^8	4	3.150 984
Ca II 396.9	1.40×10^8	2	3.123 349

根据表 1 的数据结合光谱强度,算得玻耳兹曼平面拟合所需的参数数值如表 2、表 3 所示。其中表 2 为 532 nm 激光波长所得数据,表 3 为 1 064 nm 激光波长所得数据。

表 2 玻耳兹曼拟合所需参数计算值(532 nm)

Tab.2 Calculated parameters of Boltzmann

plot of 532 nm

Energy/mJ	$\ln(I/(gA))$			
30	9.413 89	9.390 96	13.152 83	13.489 47
50	10.094 16	10.098 88	13.871 07	14.208 92
70	10.694 98	10.730 89	14.318 66	14.725 33
90	10.662 57	10.639 8	14.174 91	14.563 12

表 3 玻耳兹曼拟合所需参数计算值(1 064 nm)

Tab.3 Calculated parameters of Boltzmann

plot of 1 064 nm

Energy/mJ	$\ln(I/(gA))$			
60	10.955 75	10.925 47	14.549 72	14.897 25
100	11.222 77	11.211 38	14.738 64	15.186 66
140	11.557 16	11.536 84	14.801 26	15.282 51
180	11.912 66	11.875 25	14.951 26	15.451 72

结合表 2、表 3 所得的参数值,根据玻耳兹曼平面拟合法拟合得等离子体温度。图 2 为两种激光波长下,不同激光能量作用于颗粒流得到的玻耳兹曼拟合线。

文中选用常用于电子密度计算的 HI 656.3 nm 谱线对煤粉颗粒流激发的电子密度进行分析,其计算

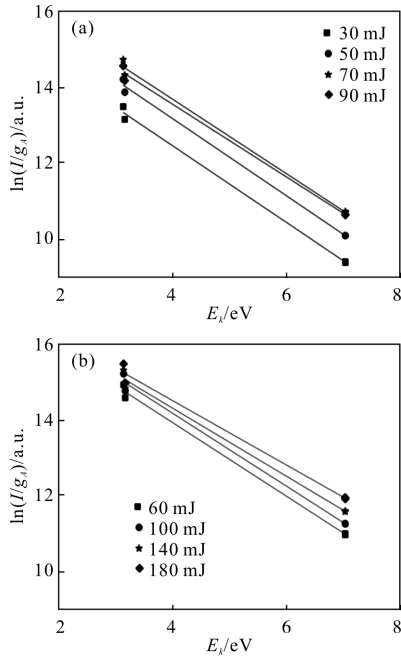


图 2 不同波长与能量作用煤粉流的 Boltzmann 平面图
Fig.2 Boltzmann fitting curves of different laser energies and wavelengths

公式如下^[19]:

$$n_e(H_\alpha) = 8.02 \times 10^{12} (\Delta\lambda_{1/2} / \alpha_{1/2})^{3/2} \text{ cm}^{-3} \quad (1)$$

式中: $\Delta\lambda_{1/2}$ 为特征谱线的半高全宽(FWHM), 不同激光参数下 H 的半高全宽如表 4 所示; $n_e(H_\alpha)$ 为 HI 电子密度; $\alpha_{1/2}$ 为 Stark 展宽参数, 可以通过资料^[20-21]查得。

表 4 不同激光参数下 H 的半高全宽(656 nm)

Fig.4 FWHM of H with different laser parameters(656 nm)

1 064 nm		532 nm	
Energy/mJ	FWHM/nm	Energy/mJ	FWHM/nm
60	1.299 059	30	1.092 029
100	1.328 295	50	1.134 322
140	1.267 252	70	1.039 578
180	1.188 918	90	0.919 375

图 3(a)、(b)分别是煤粉颗粒流在 532 nm 波长和 1 064 nm 波长激光作用下, 等离子体温度随激光能量的变化趋势。图 4(a)、(b)分别是煤粉颗粒流在 532 nm 波长和 1 064 nm 波长激光作用下, 电子密度随激光能量的变化。

由图 3、图 4 可知, 两种波长的激光作用于煤粉

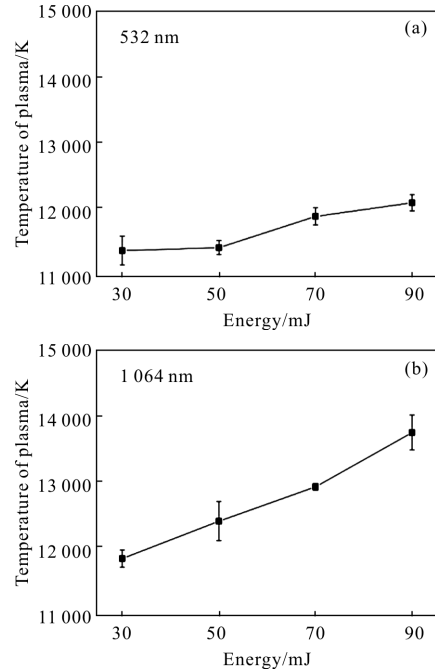


图 3 煤粉流等离子体温度随能量变化趋势

Fig.3 Changes of plasmas temperatures with different laser energies

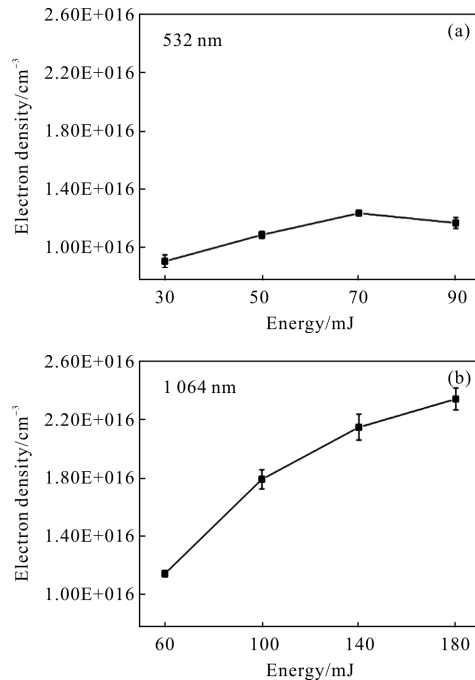


图 4 煤粉流电子密度随能量变化趋势

Fig.4 Changes of electron densities with different laser energies

颗粒流时, 随着激光能量增加, 等离子体温度和电子密度均呈现总体上上升的趋势。同时可以看出, 随着激光能量的增加, 1 064 nm 条件下, 其增加的速度要比 532 nm 的更快, 而且在 532 nm 波长条件下, 当激光能量为 70~90 mJ 时, 等离子体体温度和电子密度

均随着能量增加而变化不大。实际上,不管是哪种波长与物质相互作用形成的等离子体,随着激光能量的增加,都会存在一个阈值使等离子体信号达到饱和。由于短波长激光光子效率强于长波长激光,因而前者得到的等离子体信号更容易达到饱和状态。而由于长波长激光激发物质所形成的热效应要比短波长明显^[22],因此 532 nm 条件下虽然易达到饱和状态,但是 1 064 nm 条件下的等离子体温度和电子密度均高于 532 nm。

2.2 特征谱线强度及稳定性

文中选择煤中常见元素的特征谱线 C I 247.86 nm、Si I 288.15 nm、Al I 308.2 nm、Mg I 285.1 nm、Ca II 393.3 nm 作为分析线。图 5(a)、(b)分别是在两种波长(532 nm、1 064 nm)条件下,各元素特征谱线强度随能量的变化。由图 5 可知,在实验能量变化范围内,532 nm 波长激光作用下 C、Si、Al、Mg、Ca 元素特征谱线绝对强度随能量增加先增加后减小,1 064 nm 波长激光作用下的谱线强度随着能量增加一直增加。

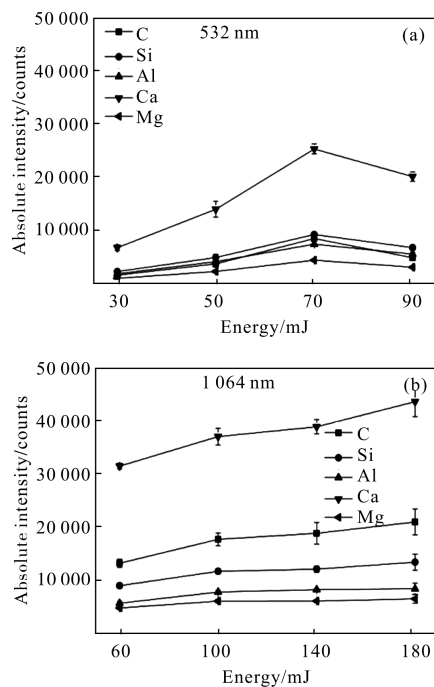


图 5 不同波长激光作用煤粉颗粒流 C、Si、Al、Ca、Mg 谱线强度随能量变化

Fig.5 Changes of line intensities of C,Si,Al,Ca,Mg with different laser wavelengths and energies

图 5 中误差棒表示每个实验条件下重复三组实验测量值之间的标准偏差,两个波长下煤粉流大部

分数据的相对标准偏差在 5% 以下,数据稳定性都比较好。

根据等离子体原子发射光谱谱线辐射理^[23],当电子由高能级向低能级跃迁时 $p \rightarrow q$,产生的发射光谱强度可由下式得到:

$$I_{pq} = A_{pq} h \nu_{pq} \frac{g_p}{g_0} N_0 e^{-\frac{E_p}{kT}} = f(N_0, T) \quad (2)$$

式中: A_{pq} 为 $p \rightarrow q$ 的跃迁几率; h 为普朗克常数; ν_{pq} 为 $p \rightarrow q$ 发射谱线的频率; g_p 、 g_0 为能级 p 和基态的统计权重; E_p 为 p 能级的激发能; k 为玻耳兹曼常数。可见,发射光谱特征谱线强度与激光等离子体温度成指数函数关系、与激光烧蚀量 N_0 成比例关系。

根据图 3,随着能量增加等离子体温度呈递增趋势,由公式(2)可知,等离子体温度 T 增加使特征谱线强度也不断增加。此外,随着能量增大,烧蚀率的提高,更多的煤粉颗粒吸收激光能量,大量电子通过逆韧致辐射吸收光子能量,导致等离子体温度升高,谱线强度增强。

需要特别指出的是 532 nm 波长激光作用于煤粉颗粒流,当激光能量增加到 70 mJ 之后,所选取的五条特征谱线强度值均下降。增大激光能量,可以提高样品烧蚀率,从而增强等离子体特征谱线强度,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而有所下降。周围气体或样品材料蒸气发生光学击穿,强烈吸收激光,形成了部分透明的光学薄膜对后续激光造成屏蔽,从而一定程度上削弱了谱线的激发强度。此外,较大能量的激光轰击煤粉流可能造成较大煤粉的漂浮,会一定程度上阻碍激光的传播。而对于 1 064 nm 激光波长,在激光器能量范围内,特征谱线的绝对强度都随着能量增加而增加。

3 结论

实验研究了不同激光波长和能量的作用下,煤粉颗粒流等离子体特性变化,并分析了其原因。研究表明,煤粉颗粒流在不同波长激光作用下,所形成的等离子体特性的变化规律基本上是一致的,即随着能量在一定范围内的增加,等离子体温度、电子密度和特征谱线强度都上升。不同的是,532 nm 波长激光得到的等离子体信号更容易饱和,这主要是由于短

波激光的光子效率更高造成。

参考文献：

- [1] Dong M R, Lu J D Yao S C, et al. Application of LIBS for direct determination of volatile matter content in coal [J]. *J Anal At Spectrom*, 2011, 26: 2183–2188.
- [2] Ctvrtnickova T, Mateo, Yanezetal A. Laser Induced Breakdown Spectroscopy application for ash characterization for a coal fired power plant [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2010, 65: 734–737.
- [3] Yao Shunchun, Lu Jidong, Xie Chengli, 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)
姚顺春, 陆继东, 谢承利, 等. 强度比定标法分析激光诱导击穿碳谱线[J]. *强激光与粒子束*, 2008, 20(7): 1089–1092.
- [4] Yao Shunchun, Lu Jidong, Lu Zhimin, et al. Influence of sample morphology on laser ablation properties of coal [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, 29(4): 1126–1130. (in Chinese)
姚顺春, 陆继东, 卢志民, 等. 样品形态对燃煤的激光烧蚀特性影响分析[J]. *光学学报*, 2009, 29(4): 1126–1130.
- [5] Singh J P, Thakur S N. Laser -Induced Breakdown Spectroscopy [M]. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- [6] Ma Demin, Ma Yanhua, Shu Rong, et al. Analysis of LIBS feasibility for in-situ detection of lunar soil components[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2007, 36(5): 656–658. (in Chinese)
马德敏, 马艳华, 舒嵘, 等. 激光诱导现场探测月壤成分的可行性分析[J]. *红外与激光工程*, 2007, 36(5): 656–658.
- [7] Chen Jinzhong, Bai Jinning, Song Guangju, et al. Determination of Cr and Pb in soil by laser -induced breakdown spectroscopy[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2013, 42(4): 947–950. (in Chinese)
陈金忠, 白津宁, 宋广聚, 等. 激光诱导击穿光谱技术测定土壤中元素 Cr 和 Pb[J]. *红外与激光工程*, 2013, 42(4): 947–950.
- [8] Lu Jian, Ni Xiaowu, He Anzhi. A research advance on the interaction mechanism of high-power laser and materials[J]. *Laser Technology*, 1996, 20(3): 181–184. (in Chinese)
陆建, 倪晓武, 贺安之. 高功率激光与材料相互作用机理研究进展[J]. *激光技术*, 1996, 20(3): 181–184.
- [9] Noll R. Laser-induced Breakdowns Spectroscopy Fundamentals and Applications [M]. Heidelberg: Springer, 2012.
- [10] Khalil AAI. Production of current and ion beams on a copper surface by laser radiation of various wavelengths under the presence of an applied electric field[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 200: 774–779.
- [11] Khalil AAI, Gondal MA. Development of a silver ion source using nanosecond pulses of a Nd:YAG laser at different wavelengths [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2009, 267: 3356–3363.
- [12] Torrisi L, Borrielli A, Margaron D, et al. Study on the ablation threshold included by pulsed lasers at different wavelengths [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2007, 255: 373–379.
- [13] Torrisi L, Gammino S, Ando L, et al. Comparison of nanosecond laser ablation at 1064 and 308nm wavelengths [J]. *Applied Surface Science*, 2003, 210: 262–273.
- [14] Torrisi L, Caridi F, Giuffrida L, et al. Comparison of Pd plasma produced at 532 nm and 1 064 nm by a Nd:YAG laser ablation [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2010, 286: 2285–2291.
- [15] Amoroso S, Armenante M, Berardi V, et al. High fluence visible and ultraviolet laser ablation of metallic targets [J]. *Applied Surface Science*, 1998, 127–129: 1017–1022.
- [16] Mateo MP, Nicolas G, Yanez A, et al. Characterization of inorganic species in coal by laser -induced breakdown spectroscopy using UV and IR radiations [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 254: 868–872.
- [17] Lu Tongxing, Lu Yiqun. The Principle and Application of Laser Spectral Technology [M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2006. (in Chinese)
陆同兴, 路铁群. 激光光谱技术原理及应用[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2006.
- [18] NIST Atomic Spectra Database Lines Form, <http://physics.nist.gov/PhysRefData/IonEnergy/tblNew.html> [EB/OL]. 2012–12–17
- [19] Sherbini M, Hegazy H, Isherbini ThM. Measurement of electron density utilizing the H α -line from laser produced plasma in air [J]. *Spectrochimica Acta*, 2006(61): 532–539.
- [20] Griem H R. Spectral Line Broadening by Plasma [M]. New York: Academic Press, 1974.
- [21] Kepple P, Griem H R. Improved Stark profile calculations for the hydrogen lines H α , H β , H γ , and H δ [J]. *Phys Rev*, 1968(173): 317–325.
- [22] Tognoni E, Palleschi V, Corsi M, et al. Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2002, 57(7): 1115–1130.
- [23] Xin Renxuan. Plasma Emission Spectrometry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004. (in Chinese)
辛仁轩. 等离子体发射光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.