

DOI:10.16356/j.1005-2615.2015.05.022

煤炭中硫分的快速测量系统

单 卿 张新磊 张 焱 贾文宝 蔡平坤 褚胜男

(南京航空航天大学材料科学与技术学院,南京,211106)

摘要:针对能量色散 X 荧光(Energy dispersive X-ray fluorescence, EDXRF)分析技术应用于煤炭中硫分快速测量过程中存在的基体效应和边缘效应干扰问题,采用蒙特卡罗计算程序 Electron-Gamma Shower(EGS)模拟了在不同管电压、不同样品直径、厚度以及不同硫元素浓度条件下的 X 荧光强度。结果表明,合适的 X 光管的管电压为 15 kV,样品的临界直径和厚度分别大于 1.04 cm 和 0.05 cm。根据模拟结果,通过实验得到 X 荧光强度与硫元素浓度的关系曲线,实验结果经过探测效率修正后与 EGS 模拟结果符合良好,为后续的煤炭中硫分在线快速分析系统的设计和实施提供了有力的技术支持。

关键词:能量色散 X 荧光;蒙特卡罗方法;电子-伽马光子簇射模拟;硫分浓度;煤炭

中图分类号:TL99 **文献标志码:**A **文章编号:**1005-2615(2015)05-0767-05

Rapid Measurement System for Sulfur Content in Coal

Shan Qing, Zhang Xinlei, Zhang Yan, Jia Wenbao, Cai Pingkun, Chu Shengnan

(College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 211106, China)

Abstract: The energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) spectrometry technology is employed to rapidly determine the sulfur content in coal, while the better accuracy of measurement is limited by the matrix effect and the edge effect. A detailed computational model using the Electron-Gamma Shower (EGS) Monte Carlo code is set up, in order to study the X-ray fluorescence intensity under different tube voltage and for different diameters, thicknesses and sulfur concentrations of the coal sample. Simulation results show that the appropriate tube voltage is 15 kV, and the diameter and thickness of the sample are over 1.04 cm and 0.05 cm. According to the simulation results, experiments are carried out to obtain the relationship between the X-ray fluorescence intensity and the sulfur concentration in coal. The experimental results and the EGS simulation results agree well after the amendment of detection efficiency. These results will lay the basis for the subsequent designing of an online fast analysis system for the concentration measurement of sulfur in coal.

Key words: energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF); Monte Carlo method; Electron-Gamma Shower(EGS); concentration of sulfur; coal

在当前能源、环境问题日趋严峻的形势下,中国已立法强制燃煤企业脱硫脱硝,煤炭中硫分浓度的快速测量具有特别重大的意义^[1-3]。目前,煤中硫的浓度测量一般采用艾氏卡法、离子交换法、滴

定法等分析方法^[4-5],但以上方法样品需要经过精确称重、高温燃烧和添加滴定剂等处理步骤,测量中产生误差的因素较多并且耗时,难以满足日常监督的需要。此外,所使用的化学试剂还可能会对环

基金项目:国家自然科学基金(11405087)资助项目;江苏高校优势学科建设工程资助项目;南京航空航天大学“实验技术研究”资助项目。

收稿日期:2015-06-03;**修订日期:**2015-08-10

通信作者:贾文宝,男,教授,E-mail:jiawenbao@163.com。

境造成严重污染、对使用人员的身体健康造成损害。

能量色散 X 射线荧光法 (Energy dispersive X-ray fluorescence, EDXRF) 是一种非接触式的快速无损测量方法, 设备简单可靠, 直接测量试样, 造价相对低廉, 操作方便, 在元素分析领域中具有很好的应用前景^[6]。Electron-Gamma Shower (EGS) 是由美国斯坦福直线加速器中心、日本高能物理国家实验室和加拿大国家研究所联合推出的一套模拟电子和光子在物质中输运过程的通用蒙特卡罗计算程序系统, 是揭示电子和光子在物质中输运规律的有力而且方便的理论分析及模拟研究工具。由于其应用灵活性和通用性而被广泛应用于高能物理、低能物理和医学物理^[7]。

利用 EDXRF 分析技术, 通过探测系统测得的硫元素的特征 X 荧光强度计算出所测煤炭样品中硫元素的浓度, 由于特征 X 荧光强度与 X 光管的管电压和样品形状、大小以及元素浓度有密切关系, 使得煤炭硫分测量过程中的基体效应和边缘效应限制了测量精度的提升^[8-9]。本文利用 EGS 模拟对 X 光管的管电压以及样品的直径与厚度进行了优化。在此基础上, 通过实验得到了 X 荧光强度与其浓度的关系曲线。最后实验与模拟结果进行对比分析。

1 EGS 模拟

1.1 不同管电压下的特征 X 荧光模拟

1.1.1 不同管电压对特征 X 荧光能谱的影响

激发待测元素产生特征 X 荧光所需要的最小能量称为吸收边能量。当用 X 光管激发时, 光管发出的原级 X 射线能量只有超出待测元素吸收边能量的时候, 待测元素特征 X 荧光才会出现, 此外同一种元素对于不同能量的原级 X 射线的质量吸收系数也不相同。X 光管电压确定了原级 X 射线的能量, 能够激发出特征 X 荧光的最小电压称为临界激发电压, 对于能量色散 X 荧光光谱分析, 为了获得较好的激发效率, 管电压通常选为待测元素临界激发电压的 2~6 倍^[8]。为了获得煤炭中硫元素的 X 荧光的最佳激发效果, 本文对于硫元素的最佳激发电压进行了模拟研究。

首先对 X 光管进行模拟, 构建产生原级 X 射线的模型, 采用如图 1 所示的几何条件, 入射角和出射角均为 45° , Ag 靶厚度为 $0.75 \mu\text{m}$, 铍窗距离靶点 1 cm , 厚度 $127 \mu\text{m}$, 准直孔直径 2 mm , 准直材料为铝, 其中具有一定初始能量的电子轰击 Ag 靶后所产生的 X 射线透过铍窗通过准直孔射出。

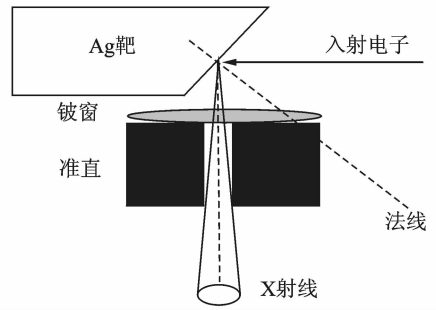


图 1 EGS 模拟 X 射线产生的示意图
Fig. 1 Geometry of electron incident X-ray

硫元素的临界激发电压为 2.47 kV ^[8], 分别设定入射电子的能量为 $11, 13, 15, 17, 20, 30, 40, 50 \text{ keV}$ (入射电子的能量与 X 射线管的管电压一一对应)。

1.1.2 不同管电压下对特征 X 荧光的模拟模型

选择前述不同管电压下的原级 X 射线能谱作为入射谱照射硫样品, 在指定方向上记录样品的 X 荧光分布。模拟采用图 2 所示的几何模型, 由图 1 中产生的原级 X 射线以与样品表面成 67.5° 的夹角照射样品, 入射角和出射角均为 67.5° , 硫样品放在聚乙烯制成的样品盒中, 直径和厚度分别为 2.6 cm 和 1 cm ; 探测器大小为 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$, 放置于距样品的受照点 1.59 cm 处; 屏蔽材料为 0.4 cm 厚的铜和铝。

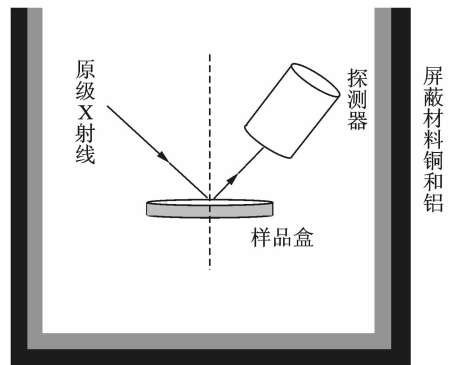


图 2 X 射线照射样品产生 X 荧光的几何示意图
Fig. 2 Geometry of X-ray fluorescence

硫的 $K\alpha$ 特征 X 荧光强度随管电压的变化趋势如图 3 所示, 其中硫的 $K\alpha$ 特征 X 荧光能量为 2.31 keV 。从图 3 可以看出: 在 X 光管的管电压 11 kV 时, 由于原级 X 射线能谱强度很弱, 激发的硫的 X 荧光强度为 0; 在 13 kV 以上, 硫的 $K\alpha$ 特征 X 荧光强度随着管电压的升高整体成下降的趋势。但是在实验中发现 X 光管实际工作电压可调范围为 $13 \sim 40 \text{ kV}$, 而且在 13 kV 时 X 光管不能正

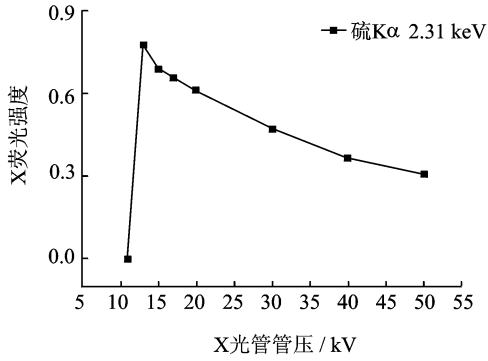


图 3 硫 K α 特征 X 荧光强度随管电压的变化

Fig. 3 Sulfur K α X-ray fluorescence intensity vs. tube voltage

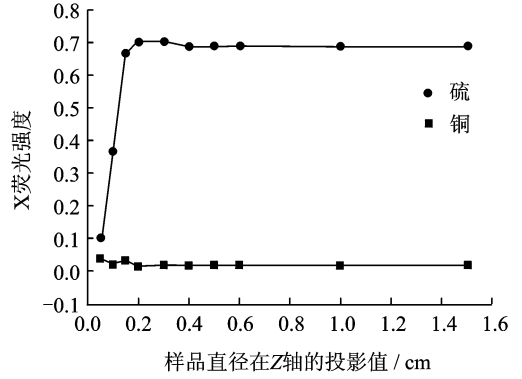


图 4 硫和铜的 X 荧光强度随样品直径变化

Fig. 4 X-ray fluorescence intensities of S and Cu vs. diameter of sample

常稳定运行,故选用 15 kV 作为激发硫元素特征 X 荧光的管电压。

1.2 不同样品尺寸的特征 X 荧光模拟方案

电子打在银靶上,产生原级 X 射线谱,穿过被窗及准直器后有一定的立体角,因此照射在样品表面的 X 射线具有一定的视野面积。样品的直径及厚度都会对产生的 X 荧光有一定的影响,所以需要找出临界直径和厚度,来减少对 X 荧光计数的干扰。

采用图 2 所示的几何模型,选择 15 kV 管电压下的原级 X 射线能谱作为入射源。利用 EGS/beamdp 软件,在样品出射的 X 荧光能量 0~20 keV 范围内平均分成 100 个区间提取产生的相空间数据,取源粒子抽样为 1.0×10^8 ,对以下两组样品尺寸进行模拟:

(1) 硫样品厚度为 1 cm,样品与图 2 中 X 轴夹角为 67.5° ,样品直径在 Z 轴(原级束中心线)上的投影分别为 0.0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 1.0, 1.5 cm。结果如图 4 所示。

(2) 硫样品与图 2 中 X 轴夹角为 67.5° ,样品直径为 2.6 cm,在 Z 轴的投影为 1 cm,样品厚度分别为 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.15 cm。结果如图 5 所示。

如图 4 所示,当直径在 Z 轴的投影值小于 0.4 cm 时,硫的 K α 特征 X 荧光强度随直径的增大而迅速变大,主要此时样品表面都在 X 射线能谱视野内;大于 0.4 cm 时,硫的 K α 特征 X 荧光基本保持不变;小于 0.2 cm 时,屏蔽材料铜的特征 X 荧光强度随直径的增大有降低的趋势;大于 0.2 cm 时,屏蔽材料铜的 X 荧光基本保持不变。从模拟的结果可以看出,样品直径在 X 轴的投影 0.4 cm 是临界点,经过计算样品直径 1.04 cm 为临界尺寸,实验中,样品的直径应大于 1.04 cm,

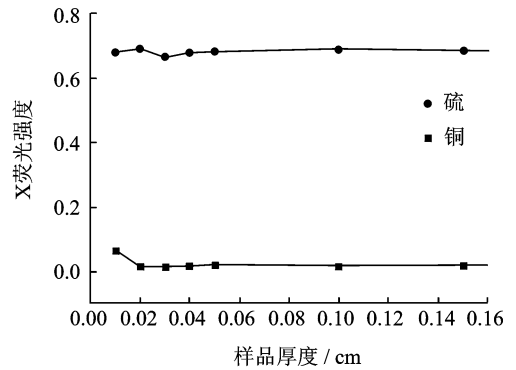


图 5 硫和铜的 X 荧光强度随样品厚度变化

Fig. 5 X-ray fluorescence intensities of S and Cu vs. thickness of sample

可提高 X 荧光强度,减少基底的干扰。

如图 5 所示,当样品厚度小于 0.02 cm 时,铜的 X 荧光强度相对较高,样品厚度大于 0.02 cm 后,铜的 X 荧光强度相对较低,且基本保持不变;而硫的 X 荧光强度在样品厚度小于 0.05 cm 时,有一点波动,大于 0.05 cm 时,保持相对较高的强度不变。从模拟的结果可以看出,0.05 cm 为样品的临界厚度,实验中样品的厚度应大于 0.05 cm,同时也验证了以前的模拟中样品厚度为 1 cm 是合理的。

1.3 不同样品浓度的特征 X 荧光模拟方案

1.3.1 特征 X 荧光强度和浓度的关系

一定能量和强度的 X 射线照射到均匀样品表面,待测元素 i 的质量百分比浓度为 C_i ,特征谱线的能量为 E_i ,样品达到饱和厚度时,特征 X 荧光强度 I_i 与 C_i 的关系为^[10-11]

$$I_i = C_i \cdot G\eta_i\omega_i \frac{J_i - 1}{J_i} f_i \text{csc} f_1 \frac{\tau_{i,0} I_0}{\mu_0 \text{csc} f_1 + \mu_i \text{csc} f_2} \quad (1)$$

式中: G 为几何因子; η_i 为探测器对谱线 i 的探测效率; ω_i 为待测元素的荧光产额; J_i 为吸收系数突变比; f_i 为待测荧光谱线的分支比; $\tau_{i,0}$ 为元素的光电吸收系数; I_0 为入射的原级 X 能谱的强度; μ_0 和 μ_i 分别为入射光子和荧光光子在样品中的质量吸收系数。

当被测样品成分改变, 在低浓度 ($<1\%$) 时可认为 μ_0 和 μ_i 基本保持不变, I_i/C_i 为常数, X 荧光强度 I_i 随浓度 C_i 的变化成线性关系。

1.3.2 不同样品浓度的特征 X 荧光模拟模型

根据上述的模拟结果, 选择 15 kV 管电压下的原级 X 射线能谱作为入射源, 设置直径 2.6 cm、厚度 1 cm 的不同浓度的煤碳 (只含有碳和硫) 样品, 其中硫浓度分别为 1%, 0.5%, 0.4%, 0.3%, 0.2%, 0.1%, 0.05%, 0.01%。

硫的 $K\alpha$ 特征 X 荧光强度与其浓度关系的模拟结果如图 6 所示。经最小二乘法直线拟合得出, 斜率 $b=0.384$, 截距 $a=0.00197$, 相关指数 $R^2=0.997$ 。模拟结果表明: 硫分浓度在 1% 以下时, 硫的 X 荧光强度与其浓度成线性关系, 这与理论符合得较好, 对以后实验中的定量分析具有指导意义。

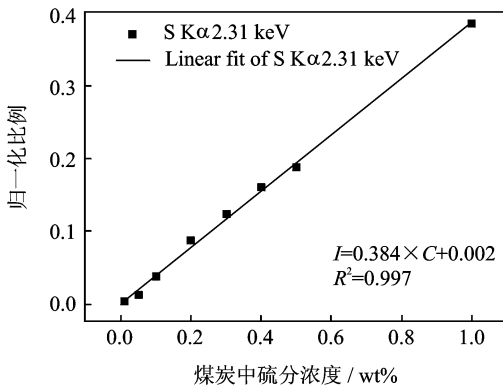


图 6 模拟中硫的 X 荧光相对强度与浓度关系曲线
Fig. 6 X-ray fluorescence intensity of sulfur $K\alpha$ vs. concentration by EGS in simulation

2 实验部分

实验中分别称取适量的石墨粉 (分析纯, 天津市登科化学试剂有限公司) 和升华硫粉 (分析纯, 西陇化工股份有限公司), 使用粉末混合机 (VH-5 小型干粉 V 型混合机, 清远丰浩机械设备有限公司) 充分混合制作硫质量浓度为 0.01%, 0.05%, 0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.4%, 0.5%, 1% 的煤炭替代样品。

根据上述模拟模型和模拟结果, 设计探测器、X 光管和样品的几何布局, 并加工实验平台。使用美国 AMPTEK 公司的 Mini-X 射线光管 (Ag 靶, 4W) 和 Si 漂移探测器 (型号 X-123 SDD, 有效面积

25 mm², 铍窗厚度 8 μ m, FWHM = 140 eV @ 5.9 keV)。按照入射角和出射角均为 67.5° (光管与探测器两者的中心轴夹角为 45°) 的几何参数进行测量条件的布局。在测量实验中 Mini-X 射线管的管电压设置为 15 keV, 管电流设为 100 μ A, 每组测量 3 次, 每次测量时间 300 s, 分别记录不同硫分浓度样品的 X 荧光计数。

硫的 $K\alpha$ 特征 X 荧光强度与硫分浓度关系的实验结果如图 7 所示。经最小二乘法直线拟合得出, 实验测得硫的 $K\alpha$ 特征 X 荧光强度随硫元素的浓度变化斜率为 $b=0.333$; 截距为 $a=0.018$, 相关指数 $R^2=0.990$ 。实验结果表明: 硫浓度在 1% 以下时, 硫的 X 荧光强度与其浓度成良好线性关系, 实验与模拟结果符合良好。

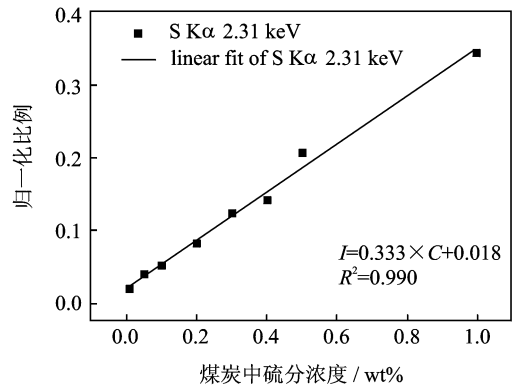


图 7 实验中硫的 X 荧光强度与浓度的关系曲线
Fig. 7 X-ray fluorescence intensity of sulfur $K\alpha$ vs. concentration in experiment

3 实验与模拟结果对比与讨论

将实验中测得的硫的 $K\alpha$ 特征 X 荧光强度随着硫浓度变化的曲线与模拟结果进行比较发现:

(1) 实验得出的斜率值与模拟值有比较大的差异。由式 (1) 可知斜率 B 为

$$B = \frac{I_i}{C_i} = \eta_i \cdot G\omega_i \frac{J_i - 1}{J_i} f_i \csc f_1 \frac{\tau_{i,0} I_0}{\mu_0 \csc f_1 + \mu_i \csc f_2} \quad (2)$$

在低浓度 ($<1\%$) 时可认为 μ_0 和 μ_i 基本保持不变的, 所以斜率 B 主要跟探测器的探测效率 η_i 有关。因此, 斜率可化简为

$$B = \frac{I_i}{C_i} = K \cdot \eta_i \quad (3)$$

式中 K 为常数。可以发现煤炭中硫浓度在低浓度 ($<1\%$) 时, 并且几何因子确定的情况下, 斜率 B 与探测器的探测效率成正比关系。仪器厂商给出的硅漂移探测器对硫的 X 荧光探测效率为 85%。实验数据给予修正后与模拟的曲线对比图见图 8。

其曲线参数如表1所示。

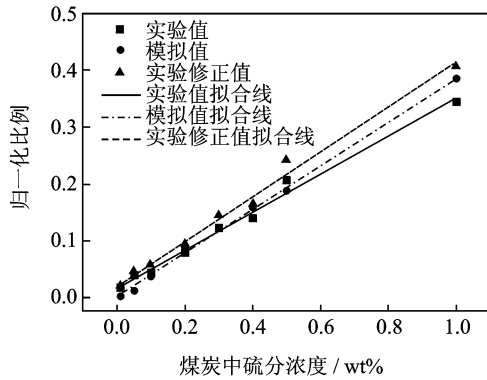


图8 实验修正后与模拟结果对比

Fig. 8 Comparison of sulfur $K\alpha$ intensity obtained by EGS simulation with experiment correction

表1 EGS模拟、实验、实验修正3条曲线参数

Tab. 1 Linear fit parameters of EGS simulation, experiment and experiment correction curves

拟合公式	曲线	b	a	R^2
$y = bx + a$	EGS模拟	0.384	0.002	0.997
	实验	0.333	0.018	0.990
	实验修正	0.392	0.022	0.990

由表1可以发现,修正后的实验斜率与模拟的斜率相差0.00762,两者符合良好。探测器探测效率对硫的荧光计数和测量时间都会有影响,这为探测器的选择提供有力的实验依据。

(2)直线在Y轴上面的截距不同,主要是由于本底和电子学噪声等因素的干扰,后续的研究会进行一定标定和修正。

4 结束语

本文利用EGS软件,在X光管、样品和探测器之间角度和距离确定的基础上,模拟了不同样品直径和厚度下的X荧光强度、以及不同硫浓度时的X荧光强度,并且结合实验仪器得到:合适的管电压为15 kV;样品直径至少大于1.04 cm;样品厚度至少大于0.05 cm;在硫浓度在1%以下时,硫的X荧光相对强度与其浓度成线性关系。实验中,利用X荧光实验谱仪进行测试,通过对实验数据的探测效率修正,与EGS模拟结果比较,两者符合良好,验证了模拟结果的正确性。为后续煤炭中硫分的快速分析系统的设计提供有力的实验支撑。煤炭中的其他元素如铁、钙、铝、镁、硅,钠、钾等对硫分测量的影响,以及这些元素的实时在线快速测量也是用户迫切需要解决的技术难题。如何解决

在线分析煤炭中的硫分以及其他关键核素的技术瓶颈(如表面平整度、密度、形状等影响)是下一步的重点研究方向。

参考文献:

- [1] Connolly D J. X-ray fluorescence analysis of pulverized coal[P]. U. S.;5818899, 2006.
- [2] Stephen B. XRF technologies for measuring trace elements in soil and sediment[R]. EPA/540/R-06/004, 2006.
- [3] Rousseau R M. Corrections for matrix effects in X-ray fluorescence analysis [J]. Spectrochimica Acta B,2006,61:759-777.
- [4] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 214—2007. 煤中全硫的测定方法[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
Standardization Administration of the People's Republic of China. GB/T 214-2007. Determination of total sulfur in coal[S]. Beijing. Standards Press of China,2008.
- [5] 薛允连. 离子交换容量法快速测定煤中全硫[J]. 山西化工,1991(2):46-47.
Xue Yunlian. Determination of total sulfur in coal by volumetric and ion-exchange rapid method [J]. Shanxi Chemical Industry, 1991(2):46-47.
- [6] 吉昂. X射线荧光光谱三十年[J]. 岩矿测试,2012,31(3):383-398.
Ji Ang. Development of X-ray fluorescence spectrometry in the 30 years[J]. Rock and Mineral Analysis, 2012,31(3):383-398.
- [7] Nelson W R, Hirayama H, Rogers D W O. EGS4 code system [R]. CA, USA: Stanford Linear Accelerator Center, Menlo Park,1985.
- [8] 罗立强,詹秀春,李国会. X射线荧光光谱分析[M]. 2版. 北京:化学工业出版社,2015.
Luo Liqiang, Zhan Xiuchun, Li Guohui. X-Ray fluorescence spectrometric analysis[M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2015.
- [9] Afonin V P, Finkelshstein A L, Borkhodoev V J, et al. X-ray fluorescence analysis of rocks by the fundamental parameter method [J]. X-Ray Spectrom, 1992,21: 69-75.
- [10] Grieken R E V, Morkowling A A. Handbook of X-ray spectrometry method and techniques[M]. New York: Marcel Dekker, Inc.,1993.
- [11] 纪新明,王建业,贾文红,等. X射线荧光分析中X射线管原级能谱分布的测定[J]. 光学学报,2006,26(4): 634-638.
Ji Xinming, Wang Jianye, Jia Wenhong, et al. Determination of primary energy spectrum distribution of X-ray tube in X-ray fluorescence analysis[J]. Acta Optica Sinica, 2006,26(4):634-638.