

DOI: 10.19666/j.rlfed.202411167

基于 LIBS 的燃煤电厂碳排放 数据质量提升方法研究

邹祥波¹, 卢伟业², 熊凯³, 陈公达¹, 陈创庭¹, 陈小玄², 李至淳²

(1.广东能源集团科学技术研究院有限公司, 广东 广州 510630;

2.广东省特种设备检测研究院顺德检测院, 广东 佛山 528300;

3.广东省能源集团有限公司, 广东 广州 510730)

[摘要] 随着全国碳交易市场的启动和推行, 控排企业准确的碳排放数据对政府制定政策以及构建碳交易机制至关重要。目前, 国内官方采用的碳排放量核算方法为排放因子法, 虽然简单易用, 但受人为影响因素大, 容易引发碳数据质量问题。为此, 基于激光诱导击穿光谱技术 (laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS) 开发了适用于碳市场燃煤电厂入炉煤的煤质指标快速分析方法, 结合偏最小二乘回归法 (partial least squares regression, PLSR) 建立了燃煤元素碳含量和发热量的预测模型。结果表明: 所建立的干燥基高位热值和含碳量模型的预测集平均绝对误差 (average absolute error, AAE) 分别为 1.10 MJ/kg 和 2.72%, 实现了电厂每日入炉煤样的快速高频检测; 在碳核算应用研究上, 算例显示与传统每日实测法相比, 采用 LIBS 快检法开展每日实测得到的月碳排放量核算相对偏差仅为 0.40%, 准确性优于采用月度缩分煤样检测数据进行核算所得的碳排放量结果; 在碳核查应用研究上, 以元素碳含量实测法结果为基准, 采用 LIBS 快检法核算的碳排放量比完全缺省值法的平均相对误差 (average relative error, ARE) 减少了 6.73~18.99 百分点。LIBS 快检法与传统化验精度接近, 可应用于碳核查煤质数据验证, 并发展为辅助碳核算的快速低成本实用技术。

[关键词] 激光诱导击穿光谱; 煤质分析; 元素碳含量; 碳排放

[引用本文格式] 邹祥波, 卢伟业, 熊凯, 等. 基于 LIBS 的燃煤电厂碳排放数据质量提升方法研究[J]. 热力发电, 2025, 54(6): 148-156. ZOU Xiangbo, LU Weiye, XIONG Kai, et al. LIBS-based carbon emission data quality improvement method for coal-fired power plants[J]. Thermal Power Generation, 2025, 54(6): 148-156.

LIBS-based carbon emission data quality improvement method for coal-fired power plants

ZOU Xiangbo¹, LU Weiye², XIONG Kai³, CHEN Gongda¹, CHEN Chuangting¹,
CHEN Xiaoxuan², LI Zhichun²

(1.Guangdong Energy Group Science and Technology Research Institute Co., Ltd., Guangzhou 510630, China;

2.Guangdong Province Shunde Inspection Institute of Special Equipment Inspection and Research Institute, Foshan 528300, China;

3.Guangdong Energy Group Co., Ltd., Guangzhou 510730, China)

Abstract: With the launch and promotion of national carbon trading market, accurate carbon emission data of emission control enterprises is crucial for the government to formulate policies and build carbon trading

修回日期: 2024-11-30 网络首发日期: 2024-12-12

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2021YFF0601001); 广东省能源局广东省新型电力系统技术创新项目 (1688950422168); 广东省能源集团有限公司科技项目 (GEG/AJS-22-002)

Supported by: National Key Research and Development Program (2021YFF0601001); Guangdong Provincial Energy Bureau Guangdong Province New Power System Technology Innovation Project (1688950422168); Science and Technology Project of Guangdong Energy Group Co., Ltd. (GEG/AJS-22-002)

第一作者简介: 邹祥波 (1988), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为火电行业碳捕集与资源化利用, zouxiangbo@gcg.com.cn.

通信作者简介: 卢伟业 (1987), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为碳排放核查、碳排放在线监测技术研发、碳计量, luweiye@gdsei.org.cn.

mechanisms. The current official carbon emission accounting method in China, the emission factor method, is simple and easy to use, but is highly influenced by human factors and can easily lead to quality issues with carbon data. Therefore, a rapid analysis method for coal quality indicators suitable for coal-fired power plants in the carbon market is developed based on laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) technology. Combined with partial least squares regression (PLSR), a predictive model for carbon content and heat generation of coal elements is established. The results show that, the average absolute error (AAE) of the prediction set for the established dry based high calorific value and carbon content model is 1.10 MJ/kg and 2.72%, respectively, which can achieve fast and high-frequency detection of daily coal samples in power plants. In the application research of carbon accounting, examples show that, compared with the conventional daily measurement method, the relative deviation of monthly carbon emissions accounting obtained by the LIBS rapid detection method for daily measurement is only 0.40%, which is more accurate than that obtained by the monthly reduced coal sample detection method. In the application research of carbon verification, based on the results of the element carbon content measurement method, the average relative error (ARE) of the carbon emissions calculated using the LIBS rapid detection method has a reduction of 6.73~18.99 percentage points compared with that using the complete default value method. The LIBS rapid detection method has a testing accuracy that is close to conventional laboratory results, which can be applied to carbon verification and coal quality data verification, and be developed into a fast and low-cost practical technology to assist carbon accounting.

Key words: laser-induced breakdown spectroscopy; coal quality analysis; element carbon content; carbon emission

温室效应已发展成为全球环境问题。化石燃料燃烧产生的二氧化碳排放是气候变暖的主要原因,积极应对气候变化已成为全球共识。为实现“双碳”目标,国家出台了多个政策文件,旨在引导各级政府制定适合各地的碳达峰方案^[1-5],并在电力^[6-7]、钢铁^[8]等工程领域^[9]发力。其中,碳排放权交易市场通过市场供需及资源调配机制控制和减少温室气体排放,是推动我国实现“碳达峰”、“碳中和”进程的一项重大制度创新。碳交易市场发展的基础是控排企业的碳排放得到准确统计。政府每年都将组织企业统计碳排放量,企业需要按照已制定的监测计划在规定时间内向政府主管单位提交符合要求的上一年的碳排放核算报告。核算报告包括详细的年度排放总量、主要排放设备的运行情况、活动数据的监测方法和数据分析等内容。

作为二氧化碳的主要直接排放源,化石燃料煤炭的化验数据是碳排放数据核算的核心,其准确性和可信度对于提升碳核算关键数据质量具有重要意义。国内官方采用的碳排放量核算方法是排放因子法,即根据排放因子计算特定过程的碳排放量,碳排放量等于排放因子与活动水平数据的乘积,其简单易用,适用于各种活动或过程,可在缺乏详细生产数据或硬件条件的情况下完成碳排放核算。排放因子法根据燃煤指标的实测情况可分为3类:1)对燃煤元素碳含量开展每日实测,或采用月度缩分煤样送检的方式,其准确度和数据可信度最高,但需要企业具备完善的实验室化验分析条件,国内电厂普遍不具备该条件;2)对燃煤进行低位热值检测,

通过单位热值含碳量的缺省值来确定燃煤元素碳含量;3)完全未开展实测,或者由于实测数据质量不被认可的企业,被要求低位发热量和单位热值含碳量均使用缺省值(即指南当中要求的惩罚值)。

目前,相当一部分燃煤电厂不具备对所有入炉煤进行测试分析的实际条件,因此通常会对入炉煤进行采样分析。采样需科学且具代表性,以便后续的实验分析能代表准确的样品组份,入炉煤的采样和制样严格按照国标《煤样的制备方法》(GB 474—2008)^[10]进行。电厂锅炉每日的燃煤量多达数千吨,而每天送检代表样品仅几百克,送检样品和入炉煤在数量上相差6、7个量级,样品无法完全代表入炉煤的品质。另外,电厂常采用多煤种掺烧,以降低发电成本,进一步增加了入炉煤的不均匀性,降低了样品的代表性。电厂一般使用自动采样装置进行连续采样,并通过提高采样频率、增加采样数量以及加强样品缩分混合等措施来提升样品的“代表性”。

目前,已有应用的煤质快速分析技术有:瞬发 γ 射线中子活化法(PGNAA)^[11]、双能量 γ 射线透射法^[12]、天然 γ 放射性测量法^[13]、X射线荧光法(XRF)^[14]、近红外光谱法(NIRS)^[15]和激光诱导击穿光谱分析法(laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)^[16]等。也有相关学者对上述技术的优缺点进行了研究分析^[17],LIBS技术由于其仅需简单预处理且可快速检测的特性,在实现快速高频次低成本燃煤成分分析方面有较大优势。LIBS是一种等离子体发射光谱的物质成分分析技术,与

传统分析方法相比较,具有快速、多指标同步分析的优势。LIBS 利用脉冲激光通过聚焦透镜将能量聚焦在样品表面,激发样品产生等离子体信号,并通过光纤传输到光谱仪进行光谱分析,最终确定样品的信息。目前,已成功开发了相关设备并应用到电厂煤质工业分析指标和热值的高精度测量^[18]。但过往研究主要选择原煤作为对象,关注点多半集中在煤质发热量在线分析上,实验室用分析设备商业化未见有成熟产品。在实验室研究多数需要进行压片式样品制备,制样时间长,增加了系统复杂性。煤颗粒流的检测形式更接近于工业现场的检测形态,无需制样过程,因此更为简便,可以快速获取大规模燃料信息。陆继东等^[19-22]通过探究激光能量、收光角度、颗粒尺寸、延迟参数、基体效应等因素对 LIBS 光谱质量的影响,提出可实际应用的光谱检测方案和光谱信号优化方法。张雷等^[23-24]提出基于 LIBS 和 XRF 联用的多光谱方法,设计了一种基于软件控制的煤质快速分析仪,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。

本文开展了 LIBS 技术研究,并尝试应用到碳市场燃煤电厂碳核算中入炉煤的煤质指标快速分析。结合偏最小二乘回归法(PLSR)构建了煤质特性定量分析模型,用于每日元素碳含量实测,实例分析验证该方法在提升碳排放数据质量上的应用效果及其可行性。

1 实验装置与样品

1.1 煤质 LIBS 快速检测装置

目前,LIBS 应用于电厂煤样检测主要是采用压片样品检测模式。煤样压片 LIBS 检测系统主要包括:激光发生器、多通道光谱仪、煤质压片样品平台、数据控制器、计算机、光纤及光学镜片等组成部分(图 1)。但采用压片分析模式需对样品进行预处理,需要另外配置加压制片设备,延长了检测流程周期,影响了检测的便捷性和时效性,无法满足大规模燃料信息快速分析的需求。另外,电厂需配备额外的压片预处理操作人员,这使得 LIBS 压片检测方法在燃煤电厂推广仍存在困难。

为满足电厂大规模煤样指标快速检测的需求,本文提出了一种无需增加额外压片制样环节,直接采用传统化验检测过程所用的煤粉颗粒进行 LIBS 快速检测的技术方案。该方案建立了可实现燃煤热值与元素碳含量回归预测的机器学习模型,开发了

一套适用于电厂实验室的燃煤颗粒流 LIBS 快速检测设备,从而提高检测效率,降低高频次下的煤质化验成本^[25],为碳数据质量提升提供支撑。

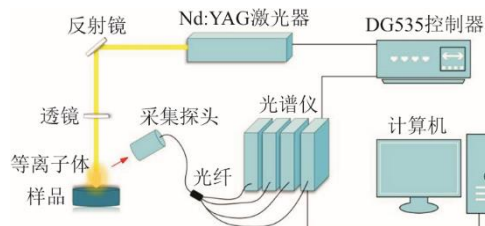


图 1 煤样压片样品 LIBS 检测系统原理示意
Fig.1 Schematic diagram of the principle of LIBS detection system for coal pellets samples

煤质快速检测原理示意如图 2 所示。该设备有 4 个独立的模块组成:控制模块、激光检测模块、煤粉送料模块和吸力模块。采用自制的煤粉给料器,形成均匀流动的煤颗粒流,给料速度由步进电机控制,激光检测模块通过精密的光机结构集成一体。

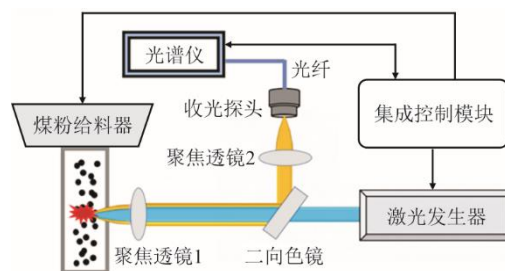


图 2 煤质颗粒流样品 LIBS 检测系统示意
Fig.2 Schematic diagram of the LIBS detection system for coal particle flow samples

所用脉冲激光器工作波长为 1 064 nm,脉冲持续时间 5 ns。实验激光脉冲能量设置为 65 mJ,频率 10 Hz。光谱仪采用 4 通道光谱仪,波长覆盖 200~851 nm,各通道波长范围分别为:200~320 nm、318~420 nm、417~652 nm、649~851 nm。光谱仪分辨率为 0.08~0.28 nm,延迟时间为 2 000 ns,积分时间为 1.05 ms。单个颗粒流样品采集 200 幅光谱数据。测试时,将煤粉送入给粉口,在给粉装置下形成稳定质量流量的煤粉流束。煤粉颗粒在下落过程中,被激光器发出的激光击打,形成等离子体并产生脉冲光谱信号,被光谱仪采集后传输至计算机进行模型分析。

1.2 入炉煤样品

燃煤电厂开展碳测算所用煤要求优先使用入炉煤。入炉煤普遍进行了掺烧,样品复杂多变,坑口

煤或入厂煤难以代表入炉煤的真实情况。构建回归预测的机器学习算法模型,需要输入大量的具有代表性和类间差异性的样本数据,直接关系到模型的适用性和准确性。煤质样品搜集与化验工作量大,总耗时长。为此,从多个燃煤电厂共选取了 123 个入炉煤样品,并在第三方实验室条件下,按照《企业温室气体排放核算与报告指南 发电设施》^[26]的标准方法对全部煤质样品干燥基状态下的高位发热量、含碳量、灰分以及挥发分进行检测,结果见表 1。根据建模需要,样品被划分为训练集和预测集。所选样品干燥基高位发热量变化范围为 18.24~34.37 MJ/kg,含碳量范围为 45.73%~84.89%,涵盖范围较广,具有较好的代表性。所得煤质样品经过研磨和筛分处理后获得粒径小于 200 μm 的煤粉,在 105 $^{\circ}\text{C}$ 下鼓风干燥 1 h,制成所需煤质颗粒流样品。样品光谱数据采集过程中,为避免仪器本身受环境因素所带来的误差或煤样因存放时间长导致的变质,采样时间控制在 2 个月内。期间内各煤质样品密封完好,并且严格控制样品存放环境的温度、湿度等因素。

表 1 实验煤质指标
Tab.1 Quality indicators of the coal samples

样品编号	热值/ (MJ·kg ⁻¹)	含碳量/ %	灰分/ %	挥发分/ %	固定碳/ %
C1	26.29	65.08	14.71	38.27	47.01
C2	27.03	64.02	12.28	40.10	47.60
C3	27.70	64.50	9.78	40.01	50.20
C4	27.65	63.19	9.12	40.32	50.54
C5	27.71	64.05	9.61	40.87	49.51
C6	28.00	64.39	8.90	40.66	50.42
C7	28.03	64.13	10.45	38.04	51.49
C8	27.64	62.25	9.44	41.19	49.36
C9	27.22	62.46	10.27	39.59	50.12
C10	27.36	62.22	10.59	40.55	48.84
...
C103	22.35	54.74	29.00	29.60	41.40
P1	31.60	77.74	11.06	24.28	64.66
P2	29.14	72.08	10.92	33.10	55.98
P3	24.72	60.74	22.94	31.19	45.87
P4	28.90	76.57	15.99	8.26	75.75
P5	30.41	78.73	13.23	8.36	78.41
P6	28.12	69.12	13.95	32.60	53.45
P7	26.72	71.83	19.90	7.48	72.62
P8	27.28	67.66	18.28	26.89	54.83
P9	26.55	64.97	19.62	30.39	49.99
P10	20.20	50.19	34.01	24.06	41.93
...
P20	28.55	72.46	16.11	12.25	71.64

2 建模方法

2.1 模型选择

LIBS 作为一门应用领域广的光谱检测技术,可对检测对象采集提取大量的样本数量以及丰富的光谱变量信息,为机器学习的应用提供了数据基础。偏最小二乘回归模型 (partial least squares regression, PLSR) 是一种多变量校正方法^[27],通过训练集样本的自变量与因变量矩阵进行训练模型的建立,并通过待测样本的特性来实现预测。该算法集合了多元线性回归分析、主成分分析和典型相关分析,能够很好地解决其他方法遇到的难题,如变量间存在多重相关性、样本数过少难以进行回归等。偏最小二乘法既保留了足够的原始光谱信息,同时还满足了光谱信息与分析特性指标含量间的相关性。将偏最小二乘法应用于 LIBS 的定量分析中,可以减轻因光谱干扰、随机噪声、自吸收和基体效应等带来的影响^[28]。LIBS 定量分析算法的选择需考虑数据集规模、训练效率、优化难度、样品适用性等。PLSR 模型因其参数调试方便、适用性好、具有良好的拟合能力,广泛应用于诸如近红外光谱、拉曼光谱等光谱分析领域。因此,本研究综合考虑了以上因素后选取偏最小二乘回归模型对煤质激光诱导击穿光谱建立热值及碳含量的预测模型。

偏最小二乘模型属于有偏校正方法,不需要在确定回归矢量之前做波长选择,允许试用多于校正样本数的波长数,有助于消除量测响应中的随机误差。模型系数矩阵 \mathbf{b} 估计为:

$$\mathbf{b} = \mathbf{X}^+ \mathbf{y} \quad (1)$$

式中: \mathbf{X}^+ 为 \mathbf{X} 的广义逆; \mathbf{X} 为响应矩阵; \mathbf{y} 为变量矩阵。

一个均值中心化的数据矩阵包含 n 行在 m 个波长下测量的混合物光谱,其中每个混合物包含 k 个成分,可以表示为 k 个浓度的矢量和 k 个混合物中纯组分光谱的矢量乘积:

$$\mathbf{X} = \mathbf{Y} \mathbf{K}^T + \mathbf{E} \quad (2)$$

式中: \mathbf{Y} 的第 i 列表示混合物中第 i 个组分的浓度矩阵; \mathbf{K} 的第 i 列表示第 i 个组分的光谱; \mathbf{E} 为剩余残差矩阵。

在 PLSR 中,响应矩阵 \mathbf{X} 的分解方式与主成分分析类似,同样得到得分矩阵 \mathbf{T} 及载荷因子,其区别在于响应矩阵 \mathbf{X} 的广义逆计算。虽然 PLSR 回归方法不需要进行波长选择,但必须建立其他中间参数。比如用于生成模型的基向量数目就是有待确定的中间参

数, 该参数也被称为主成分数或潜变量值, 中间参数的作用是降低回归空间的维数。最优主成分数与输入 PLSR 模型的光谱数据的特征变量数直接相关。在对 PLSR 模型的预测性能进行验证前, 需要对模型的参数进行优化以达到最优预测效果。PLSR 模型的主成分数是影响模型预测性能的主要参数, 该参数过小会导致欠拟合, 过大则容易出现过拟合。本研究采用留一交叉验证法确定模型最优主成分数。

在 PLSR 中需要对响应矩阵 X 进行分解, 得到得分矩阵 T 及载荷 P , 对 Y 做同样分解, 得到得分矩阵 U 和载荷 Q :

$$X = TP^T + E \quad (3)$$

$$Y = UQ^T + F \quad (4)$$

PLSR 的目标是对构成 X 和 Y 的所有成分进行建模, 以使 X 模块的残差矩阵 E 和 Y 模块的残差矩阵 F 都趋于零。一旦计算出完整的模型, 即可得出回归矢量矩阵。对 Y 的每个成分为:

$$B = P(P^T P)^{-1} W Q^T \quad (5)$$

$$Y = XB \quad (6)$$

式中: B 为对模型系数矩阵的估计; W 为权重矩阵。

2.2 模型评价指标

完成模型建立后, 通过一系列指标对模型的预测效果进行评价。本文采用训练集的均方根误差 δ_{RMSEC} (root mean square error of calibration)、预测集的平均绝对误差 δ_{AAE} (average absolute error)、预测集平均相对误差 δ_{ARE} (average relative error)、预测集均方根误差 δ_{RMSEP} (root mean square error of prediction) 来评价模型的预测效果。

$$\delta_{RMSEC} = \sqrt{\frac{1}{n-d-1} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (7)$$

$$\delta_{RMSEP} = \sqrt{\frac{1}{p} \sum_{i=1}^p (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (8)$$

$$\delta_{AAE} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p |y_i - \hat{y}_i| \quad (9)$$

$$\delta_{ARE} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \left| \frac{y_i - \hat{y}_i}{y_i} \right| \quad (10)$$

式中: n 为所用训练样本的个数; d 为主成分个数; p 为预测集样本的数目; y_i 为预测值; \hat{y}_i 为参考值。

3 讨论与分析

3.1 模型预测效果

图 3 为煤质颗粒流样品采集到的 LIBS 光谱数

据。采用留一交叉验证法对 PLSR 模型的主成分数进行优化, 最终选取的发热量和碳含量预测模型的 PLSR 最优主成分数分别为 15 和 17。在建立激光诱导等离子体光谱和煤质指标之间的预测算法模型时, 需要将样本划分为训练集和预测集, 其中训练集用于训练模型, 预测集用于检测模型的预测效果。

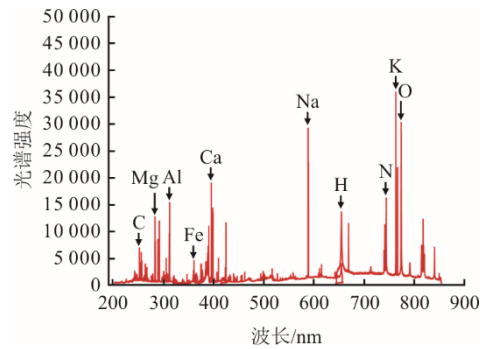


图 3 煤质颗粒流样品 LIBS 光谱
Fig.3 LIBS spectrum of coal particle flow sample

本文采用 Kennard-Stone^[29]方法来划分训练集和预测集, 选取 103 个样品作为训练集, 20 个作为预测集。建模分析结果如表 2、图 4 和图 5 所示。图 4、图 5 中发热量、含碳量的预测模型的 R^2 值分别为 0.871 和 0.872, δ_{RMSEP} 值分别为 1.41 MJ/kg 和 3.32%, 其预测值的平均绝对误差 δ_{AAE} 分别达到 1.10 MJ/kg 和 2.72%。

表 2 回归模型预测效果
Tab.2 Prediction performance of the regression model

煤质指标	R^2	δ_{RMSEC}	δ_{RMSEP}
干燥基发热量/(MJ·kg ⁻¹)	0.871	1.28	1.41
干燥基元素碳质量分数/%	0.872	3.36	3.32

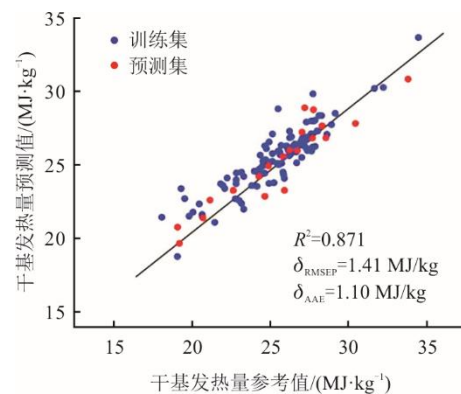


图 4 干燥基发热量定量分析结果
Fig.4 Quantitative analysis results of heat generation in dry basis

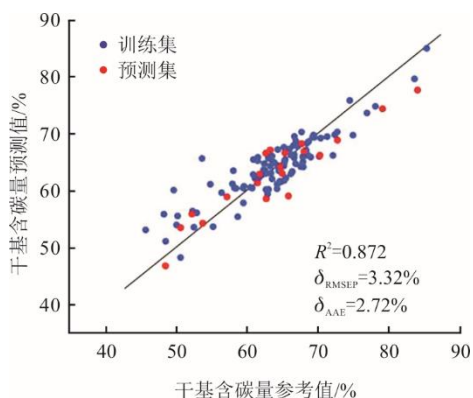


图 5 干燥基含碳量定量分析结果
Fig.5 Quantitative analysis results of carbon content in dry basis

3.2 模型准确验证

为了验证建模的准确性，选用标煤对该煤质快速分析模型进行检验并评估验证效果。表 3 列出了所采用的标准煤样的碳含量、高位发热量及对应的 LIBS 检测值。测试选取的标准样品干燥基高位热值范围为 20~32 MJ/kg，测量结果的平均绝对误差为 1.04 MJ/kg；干燥基元素碳含量范围 50%~83%，测量结果的平均绝对误差为 1.94%，二者均在模型预测集的平均绝对误差 ($\delta_{AAE}=1.10$ MJ/kg 和 2.72%) 之内。结果显示，标准样品的实机检测效果较好，证明该设备结合本文所开发的检测流程和回归模型能够较好地实现煤样的发热量值和元素碳含量检测。

表 3 标煤 LIBS 检测仪部分检测结果
Tab.3 The partial detection results of LIBS detector for national standard coal samples

标准样品名称	高位发热量 $Q_{gr,d}$ /(MJ·kg ⁻¹)		元素碳 $w_d(C)$ /%	
	参考值	检测值	参考值	检测值
GBW11101-r	31.60	30.69	77.74	77.99
GBW11107-m	29.14	28.54	72.08	71.79
GBW11103-n	28.90	28.56	76.57	75.59
GBW11104-n	30.41	29.11	78.73	75.56
GBW11108-u	28.12	26.92	69.12	67.76
...
平均绝对误差	1.04		1.94	

3.3 在碳核算上的应用研究

高频实测可避免碳核算中月缩分误差的引入，是提高碳数据质量的有效途径。《企业温室气体排放核算与报告指南 发电设施》要求企业优先采用每日实测入炉煤碳数据。传统理化检测方法对于现场环境和实验设备条件要求较高，并且耗时费力，因此大多数电厂难以开展每日入炉煤实测。采用

LIBS 检测技术可助力燃煤电厂开展成本低、便捷性高、结果准确可靠的煤质快速高频分析。

采用 3 种方式对示范电厂 1 个月的碳数据进行详细核算分析，结果见表 4，对比 3 种方式得到的月碳排放量，分析煤质分析技术对碳数据质量提升效果。由表 4 可见，方式 1 的每日实测法是现行碳排放核算指南中优先推荐的方式，也是目前认可度最高的检测方式，故本文采用方式 1 所得结果作为基准进行对比分析。

表 4 碳排放数据核算方法
Tab.4 Accounting methods for carbon emission data

名称	定义
方式 1 每日实测法	对每日入炉煤取样后进行检测，或送第三方机构化验，得到的元素碳含量，与当天煤耗计算每日碳排放量，最后加和得到全月碳排放量总量。
方式 2 LIBS 快检法	使用 LIBS 煤质快检设备对每日入炉煤进行检测，得到的元素碳含量与当天煤耗计算每日碳排放量，最后加和得到全月碳排放量总量。
方式 3 月缩分检测法	对每天的入炉煤存样进行缩分留样，月底时依据每日消耗煤量权重进行缩分，然后送检第三方检测机构化验获取元素碳含量，最后计算全月碳排放量。

对示范电厂某一机组单月燃料消耗量及燃料化验数据进行整理汇总，部分数据见表 5。

表 5 示范电厂机组燃煤碳部分数据
Tab.5 Partial coal carbon data for pilot power plant

日期	燃煤消耗 (收到基)/t	全水分 M_t /%	干燥基 $w_d(C)$ /%		
			方式 1	方式 2	方式 3
1	5 784	28.4	65.08	65.45	
2	5 411	24.5	64.03	63.2	
3	3 778	19.7	64.51	63.24	
4	4 211	21.6	63.19	63.79	
5	4 082	21.2	64.05	66.22	
6	3 649	19.2	64.4	65.7	
7	4 943	20.8	64.13	63.27	62.57
8	3 959	17.7	62.26	63.57	
9	4 251	17.7	62.47	64.31	
10	4 974	20.8	62.23	61.53	
...	
30	3 094	15.6	64.33	62.98	
31	3 049	21.6	64.91	64.81	
全月	139 039				

按照以上 3 种方式计算当月碳排放量，其中基态转化及排放量计算公式为：

$$E = \sum_{i=1}^n m_i \times \frac{100 - M_t}{100} \times \frac{w_d(C)}{100} \times \frac{44}{12} \times 0.99 \quad (11)$$

式中： m_i 为第 i 天的耗煤量(收到基)； M_t 为全水，%； $w_d(C)$ 为干基元素碳质量分数，%。表 5 所测数据均根据煤样的全水全部换算为收到基进行核算，计算结果见表 6。

表 6 3 种不同方式下月碳排放总量
Tab.6 Total monthly carbon emissions using three different methods

	月排放量/万 t	绝对误差/万 t	较方式 1 相对误差/%
方式 1	24.87		
方式 2	24.97	0.10	0.40
方式 3	24.39	-0.48	-1.93

经核算，该示范电厂该机组按照方式 1 核算的月度碳排放量为 24.87 万 t，采用方式 2 核算的月度碳排放量为 24.97 万 t，方式 3 核算的月度碳排放量为 24.39 万 t。3 种方法间的绝对误差较小。《企业温室气体排放核算与报告指南 发电设施》要求燃煤电厂开展碳核算应优先采用每日入炉煤检测数值，当企业不具备条件，应每日采集入炉煤缩分样品，并进行加权月缩分后送检第三方机构。但开展每日元素含碳量实测法获得的月度碳排放量与采用月度缩分获得的碳排放量存在区别。本试点案例中，2 种方式月度碳排放量相对误差为 1.93%，考虑到燃煤电厂全年的碳排放量巨大，由于月度缩分样而造成的绝

对误差仍巨大，折合当前碳价，电厂运营成本巨大。采用 LIBS 煤质快速分析设备开展每日元素碳质量分数实测结果准确性更高，示范机组全月碳排放量的绝对误差仅为 0.1 万 t，相对误差仅为 0.40%，较月缩分检测法相对误差减少 1.53 百分点。

3.4 在碳核查上的应用研究

《企业温室气体排放核查技术指南 发电设施》提到了核查是保障碳排放权交易数据质量的重要环节，也是提升数据质量的有效手段。然而大部分核查机构对于如何甄别燃煤电厂的燃料化验数据的可信性、合理性及科学性，缺乏能力以及必要手段。煤质快速分析设备具有同步（可同时检测元素碳质量分数和发热量等多指标）、快速（单个样品检测在分钟内实现）、准确、低成本的分析特性，可为政府或碳核查机构提供一种潜在快筛的技术手段。

《企业温室气体排放核算与报告指南 发电设施》规定，燃煤电厂开展碳核算，当某日或某月度燃煤单位热值含碳量无实测时，或测定方法均不符合标准要求时，该日或该月单位热值含碳量应不区分煤种取 0.030 85 t/GJ（俗称惩罚值）。选取示范电厂为例，对该机组连续 5 个月的月度缩分存证煤样进行研究（碳核查指南要求企业每月存煤），其第三方月缩分检测结果见表 7。

表 7 示范电厂 5 个月度缩分样检测结果
Tab.7 Test results of shrinkage samples from pilot power plant for 5 months

月份 编号	第三方检测值				缺省值
	收到基水分/%	收到基低位发热量/ (MJ·kg ⁻¹)	收到基碳元素 质量分数/%	单位热值含碳量/ (t·GJ ⁻¹)	单位热值含碳量/ (t·GJ ⁻¹)
1	19.5	19.00	54.17	0.028 51	
2	19.3	18.90	53.83	0.028 49	
3	20.9	19.44	52.03	0.026 77	0.030 85
4	17.3	19.67	53.29	0.027 09	
5	20.1	19.71	49.81	0.025 28	

从第三方检测结果可以看出，示范企业 5 个月的月缩分样单位热值含碳量最高值仅为 0.028 51 t/GJ，远远没有达到 0.030 85 t/GJ。碳核查过程中若认定燃煤企业属于这种情况，并对单位热值含碳量取惩罚值，则企业碳排放总量会远大于真实排放。

表 8 为采用 LIBS 煤质分析设备检测的数据结果，并进一步分析了该方法与采用缺省值法以及采用第三方实测值元素碳含量的测量结果误差。由于

LIBS 煤质快速分析设备检测煤样的干燥基状态，全水分取企业实测值，并换算成收到基状态。从 5 个月度缩分样测试结果来看，第三方检测结果与缺省值折算所得出的结果误差较大，缺省值法对碳数据质量造成不利影响。而 LIBS 检测结果则误差较小，其与第三方检测结果间的误差最小仅 0.78%，最大也未超 5.00%，可见 LIBS 快检法能够较好地还原真实燃煤品质，从而辅助碳数据质量的提高。

表 8 示范电厂 5 个月月度缩分样不同方法检测结果
Tab.8 Test results of different methods for 5-month monthly sample reduction in pilot power plants

月份 编号	第三方检测值	缺省值折算		LIBS 检测		LIBS 较缺省值减少 误差/百分点
	收到基元素碳 质量分数/%	收到基元素碳 质量分数/(t·GJ ⁻¹)	误差/%	收到基元素碳 质量分数/(t·GJ ⁻¹)	误差/%	
1	54.17	58.60	8.19	54.96	1.46	6.73
2	53.83	58.29	8.30	54.25	0.78	7.52
3	52.03	59.96	15.23	53.55	2.91	12.33
4	53.29	60.68	13.87	55.78	4.68	9.20
5	49.81	60.80	22.05	51.34	3.06	18.99

4 结 论

本研究将激光诱导击穿光谱技术应用到碳市场煤质检测, 结合偏最小二乘回归法, 研发了适用于燃煤电厂的煤质快速分析技术, 以实现每日快速高频检测。

本文所建模型能较好实现元素碳含量及发热量的检测, 其中标准样品测试煤样干燥基高位热值的平均绝对误差为 1.04 MJ/kg, 干燥基含碳量的平均绝对误差为 1.94%, 二者均在模型预测集的平均绝对误差 (1.10 MJ/kg 和 2.72%) 之内。

与每日元素碳含量传统实测法相比, 采用 LIBS 检测法实行每日实测得到的月碳排放量核算相对误差仅为 0.40%, 比采用月缩分送检第三方检测法核算的碳排放量相对误差低 1.53 百分点, 碳排放数据质量提升效果明显。

以元素碳含量实测法结果为基准, LIBS 煤质快速检测法比完全缺省值法的相对误差最小减少了 6.73 百分点, 最大减少了 18.99 百分点。

LIBS 快检法具有与传统化验结果接近的测试精度, 可应用于辅助碳核查煤质数据验证, 并发展为辅助碳核算的实用技术。

[参 考 文 献]

[1] 中电联规划发展部. 电力行业碳达峰碳中和发展路径研究 [EB/OL]. (2021-12-27)[2024-01-10]. <https://cec.org.cn/detail/index.html?3-305168>.
The Planning and Development Department of China Electricity Council. Research on the development path of carbon peak and carbon neutralization in the electric power industry[EB/OL]. (2021-12-27)[2024-01-10]. <https://cec.org.cn/detail/index.html?3-305168>.

[2] 臧宏宽, 杨威杉, 张静, 等. 京津冀城市群二氧化碳排放达峰研究[J]. 环境工程, 2020, 38(11): 19-24.
ZANG Hongkuan, YANG Weishan, ZHANG Jing, et al. Research on peaking carbon dioxide emissions in the Beijing-Tianjin-Hebei urban agglomeration[J]. Environmental Engineering, 2020, 38(11): 19-24

[3] 曹丽斌, 李明煜, 张立, 等. 长三角城市群 CO₂ 排放达

峰影响研究[J]. 环境工程, 2020, 38(11): 33-38.
CAO Libin, LI Mingyu, ZHANG Li, et al. Study on the impact of CO₂ emissions peaking in the Yangtze River delta urban agglomeration[J]. Environmental Engineering, 2020, 38(11): 33-38

[4] 郭芳, 王灿, 张诗卉. 中国城市碳达峰趋势的聚类分析[J]. 中国环境管理, 2021, 13(1): 40-48.
GUO Fang, WANG Can, ZHANG Shihui. Cluster analysis of carbon peaking trends in Chinese cities[J]. China Environmental Management, 2021, 13(1): 40-48

[5] 李惠民, 张西, 张哲瑜, 等. 北京市碳排放达峰路径及政策启示[J]. 环境保护, 2020, 48(5): 24-31.
LI Huimin, ZHANG Xi, ZHANG Zheyu, et al. The path and policy inspiration of carbon emissions peaking in Beijing[J]. Environmental Protection, 2020, 48(5): 24-31.

[6] 王丽娟, 张剑, 王雪松, 等. 中国电力行业二氧化碳排放达峰路径研究[J]. 环境科学研究, 2022, 35(2): 329-338.
WANG Lijuan, ZHANG Jian, WANG Xuesong, et al. Research on the peak path of carbon dioxide emissions in China's power industry[J]. Environmental Science Research, 2022, 35(2): 329-338.

[7] 张全斌, 周琼芳. 基于“双碳”目标的中国火力发电技术发展路径研究[J]. 发电技术, 2023, 44(2): 143-154.
ZHANG Quanbin, ZHOU Qiongfang. Research on the development path of China's thermal power generation technology based on the goal of “carbon peak and carbon neutralization”[J]. Power Generation Technology, 2023, 44(2): 143-154.

[8] 汪旭颖, 李冰, 吕晨, 等. 中国钢铁行业二氧化碳排放达峰路径研究[J]. 环境科学研究, 2022, 35(2): 339-346.
WANG Xuying, LI Bing, LYU Chen, et al. Research on the peak path of carbon dioxide emissions in China's steel industry[J]. Environmental Science Research, 2022, 35(2): 339-346

[9] 蔡博峰, 吕晨, 董金池, 等. 重点行业/领域碳达峰路径研究方法[J]. 环境科学研究, 2022, 35(2): 320-328.
CAI Bofeng, LYU Chen, DONG Jinchi, et al. Research methods for carbon peak pathways in key industries/fields[J]. Environmental Science Research, 2022, 35(2): 320-328.

[10] 煤样的制备方法: GB 474—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009: 5-6.
Method for preparation of coal sample: GB 474—2008[S]. Beijing: China Standard Press, 2009: 5-6.

[11] 龚亚林, 宋青锋, 刘永超, 等. 中子活化分析技术在煤质在线检测中的应用[J]. 现代矿业, 2019, 35(2): 251-252.
GONG Yalin, SONG Qingfeng, LIU Yongchao, et al. Application of neutron activation analysis technology in

- online detection of coal quality[J]. Modern Mining, 2019, 35(2): 251-252.
- [12] 杨华玉. γ 射线在线灰分分析仪的操作测量性能评价方法[J]. 煤质技术, 2007, 22(3): 31-32.
YANG Huayu. Evaluation method for operational measurement performance of gamma ray online ash analyzer[J]. Coal Quality Technology, 2007, 22(3): 31-32.
- [13] 葛学海, 白云飞, 陈鹏, 等. NGAM-2008 天然射线(无源)灰分仪在精煤灰分在线检测中的应用[J]. 选煤技术, 2017(2): 67-69.
GE Xuehai, BAI Yunfei, CHEN Peng, et al. The application of NGAM-2008 natural ray (passive) ash analyzer in online detection of clean coal ash content[J]. Coal Preparation Technology, 2017(2): 67-69.
- [14] 何晓明. 基于 X 射线的煤与矸石自动识别方法研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2013: 18-19.
HE Xiaoming. Research on automatic identification method of coal and gangue based on X-rays[D]. Shenyang: Northeastern University, 2013: 18-19.
- [15] 张辉, 钟志光, 张海峰. 近红外光谱技术在煤质分析中的应用及展望[J]. 洁净煤技术, 2015, 21(6): 40-42.
ZHANG Hui, ZHONG Zhiguang, ZHANG Haifeng. Application and prospect of near-infrared spectroscopy technology in coal quality analysis[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(6): 40-42.
- [16] 樊炬. 基于激光诱导击穿光谱的煤质工业分析研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016: 11.
FAN Ju. Research on coal industry analysis based on laser induced breakdown spectroscopy[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016: 11.
- [17] 马富平. 近红外技术在煤质分析中的应用与探索[J]. 现代矿业, 2020, 12(12): 249-250.
MA Fuping. Application and exploration of near infrared technology in coal quality analysis[J]. Modern Mining, 2020, 12(12): 249-250.
- [18] NODA M, DEGUCHI Y, IWASAKI S, et al. Detection of carbon content in a high-temperature and high-pressure environment using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2002, 57(4): 701-709.
- [19] 陈世和, 陆继东, 董璇, 等. 不同激光参数下煤粉颗粒流等离子体特性分析[J]. 红外与激光工程, 2014, 43(1): 113-118.
CHEN Shihe, LU Jidong, DONG Xuan, et al. Analysis of plasma characteristics of coal powder particle flow under different laser parameters[J]. Infrared and Laser Engineering, 2014, 43(1): 113-118.
- [20] 郑建平, 陆继东, 张博, 等. 空气环境下煤粉流 LIBS 多元素同时检测中激光能量研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(1): 221-225.
ZHENG Jianping, LU Jidong, ZHANG Bo, et al. Research on laser energy in simultaneous detection of multiple elements in coal powder flow using LIBS in air environment[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(1): 221-225.
- [21] 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.
CHEN Shihe, LU Jidong, ZHANG Bo, et al. Control factors for measuring coal powder flow using laser induced breakdown spectroscopy[J]. Optical Precision Engineering, 2013, 21(7): 1651-1658.
- [22] QIN H, LU Z, YAO S, et al. Combining laser-induced breakdown spectroscopy and Fourier-transform infrared spectroscopy for the analysis of coal properties[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2019, 34(2): 347-355.
- [23] 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[J]. 光子学报, 2023, 52(3): 144-155.
TIAN Zhihui, WANG Shuqing, ZHANG Lei, et al. Development and application of LIBS-XRF combined multispectral coal quality analyzer[J]. Acta Photonica Sinica, 2023, 52(3): 144-155.
- [24] 田志辉. LIBS-XRF 双谱联用的高稳定煤质分析原理与应用[D]. 太原: 山西大学, 2024: 30-32.
TIAN Zhihui. The principle and application of LIBS-XRF bispectral coupled high stability coal quality analysis[D]. Taiyuan: Shanxi University, 2024: 30-32.
- [25] ZHANG Y J, ZHANG X, MA Y W, et al. Quantitative analysis of coal quality by laser-induced breakdown spectroscopy assisted with different chemometric methods[J]. Analytical Methods, 2020, 12(27): 3530-3536.
- [26] 中华人民共和国生态环境部. 企业温室气体排放算与报告指南 发电设施[Z/OL]. (2022-12-22) [2024-01-10]. <https://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk06/202212/W020221221671986519778.shtml>.
Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Guidelines for accounting and reporting of greenhouse gas emissions by enterprises power generation facilities[Z/OL]. (2022-12-22) [2024-01-10]. <https://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk06/202212/W020221221671986519778.shtml>.
- [27] ZHANG W, ZHOU R, YANG P, et al. Determination of chlorine with radical emission using laser-induced breakdown spectroscopy coupled with partial least square regression[J]. Talanta, 2019, 198: 93-96.
- [28] 陈小玄. 基于激光诱导击穿光谱的生物质燃料特性分析研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2020: 23-24.
CHEN Xiaoxuan. Analysis and study of biomass fuel characteristics based on laser induced breakdown spectroscopy[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020: 23-24.
- [29] 陈奕云, 赵瑞瑛, 齐天赐, 等. 结合光谱变换和 Kennard-Stone 算法的水稻土全氮光谱估算模型校正集构建策略研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(7): 2133-2139.
CHEN Yiyun, ZHAO Ruiying, QI Tianci, et al. Study on the construction strategy of calibration set for estimating total nitrogen spectra of paddy soil by combining spectral transformation and Kennard Stone algorithm[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(7): 2133-2139.

(责任编辑 杨嘉蕾)