

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 21 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23561029

研究課題名(和文)ダブルパルス単一粒子LIBSによる石炭ガス化ガス中微量成分分析

研究課題名(英文)Monitoring of trace elements in coal gasification gas by double pulse LIBS

研究代表者

義家 亮 (YOSHIIIE, Ryo)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60293544

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：石炭ガス化ガス中の有害微量成分分析を目的として、ガス中に浮遊する微粒子中に含まれる微量元素に関する簡便かつ迅速な分析手法の確立を目指した。まず、二本のレーザーを用いる一枚レンズ光軸微小角傾斜型のダブルパルスLIBSを組み上げ、これをガス中微量元素の分析に適用したが、期待するほどのシグナル増幅効果は得られなかった。一方、赤外線イメージ炉による急速昇温が可能な実験炉を用意して、実際に石炭燃焼およびガス化実験を行い、その高温ガス中のAs等をLIBSによって測定した。その結果、AsとSbについて、そのLIBSシグナルを確認することが出来た。Sbについては検量線法にもとづく濃度測定に成功した。

研究成果の概要(英文)：To investigate trace element emissions in coal combustion/gasification gas, we worked on the development of a rapid analytical method to monitor trace elements in vapor/aerosol phase. Double pulse LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) system with a single optical lens and small angled two lasers were built up and examined to improve detection ranges, but it fell short of our expectations. An infrared image furnace with a quartz reactor was arranged to achieve coal combustion/gasification experiments with rapid heating. Trace elements downstream of the reactor were analyzed by single pulse LIBS. Signals from As and Sb were successfully detected. Concentration of Sb in coal combustion gas was measured based on calibration curve method.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学，エネルギー学

キーワード：環境調和 微量成分 石炭 分光分析

1. 研究開始当初の背景

近年のエネルギー変換プロセスでは、高効率化のための作動ガス温度の高温化や排ガス環境規制の強化などともなっており、ガス中気相微量元素の直接検出・監視の必要性が増している。例えばガス中のヒ素、セレン、アンチモンは、石炭ガス化複合発電における高温発電デバイスとして期待の大きい SOFC (固体酸化物燃料電池) の電極劣化による発電効率低下を引き起こす不純物元素として指摘されている。よって、それらのモニタリング手法の開発が急務である。ガス中元素の直接・連続分析を可能とする分光分析法の一つにレーザー誘起プラズマ分光法 (LIBS: Laser Induced Breakdown Spectroscopy) が挙げられる。LIBS は試料ガスの前処理不要、複数元素の同時分析が可能といった特徴を持つため、その場・直接分析に適した分析方法である。そこで本研究では、ガス中ヒ素等の LIBS による直接測定およびレーザーエネルギーの検出感度に及ぼす影響を調べた。

2. 研究の目的

石炭ガス化ガス中の有害微量元素分析を目的として、ガス中に浮遊する微粒子中に含まれる微量元素に関する簡便かつ迅速な分析手法の確立を目指し、以下の検討を行った。

二本のレーザーを用いるダブルパルス LIBS を適用することで高感度化をはかった。

発光スペクトルの時系列解析の一種である単一粒子 LIBS の手法を適用することで、検出精度の向上とともに粒子数密度や粒子中元素濃度の測定を行った。

赤外線イメージ炉による急速昇温が可能な実験炉を用意して、実際に石炭ガス化実験を行い、そのガス化ガス中の As 等を LIBS によって測定した。

3. 研究の方法

(1) ダブルパルス LIBS

固体試料分析のダブルパルス LIBS の原理 (1st Laser: アブレーション, 2nd Laser: 励起源) を応用するガス中分析のレーザー配置を検討した。すなわち、二本のレーザーを微小角度ずらして一枚のレンズに入射し、分析対象ガス中の微小距離 (3mm 程度) 離れた位置に二つのプラズマを時間差 (数マイクロ秒) で発生させるダブルパルス LIBS を考案し、そのシグナル増幅効果を調査した。

(2) 単一粒子 LIBS

スペクトルデータの保存および解析段階において、分析対象元素の検出波長の発光強度にしきい値を設けて、エアロゾル粒子を検出した場合のみのスペクトルデータを抽出することにより、分析対象元素の発光強度シグナルのバックグラウンドに対する比 (SBR: Signal to Background Ratio) の向上をはかった。

(3) 石炭燃焼・ガス化実験

楕円面反射型の赤外線ゴールドイメージ炉を用いた石炭燃焼・ガス化装置を用意した。ガス化剤となる入口ガス (Air, N₂ & CO₂) にはボンベガスを用いた。石炭試料は高純度アルミナボートに充填して石英反応管内に配置した。一定昇温速度で石炭試料を加熱するため、ゴールドイメージ炉はプログラム温度調節器で温度制御した。高温で揮発した微量成分を含む燃焼・ガス化ガスは、反応管下流で光学窓付の LIBS 用分析チャンバーに導入された。これらのセットアップ (図 1, 図 2) によって高温ガス中エアロゾルのオンライン直接分析が行われた。

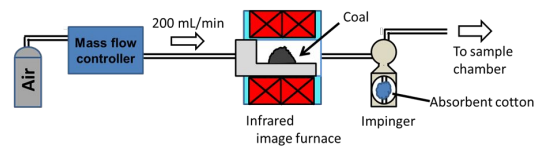


図 1 石炭燃焼・ガス化装置の構成

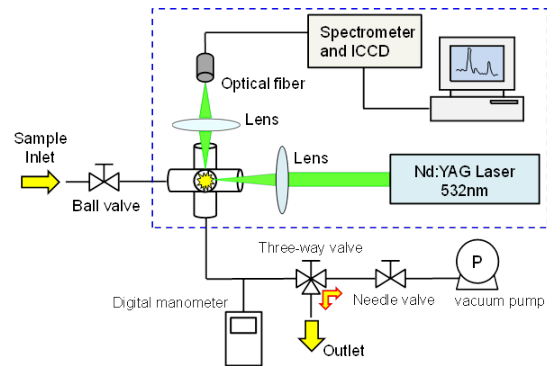


図 2 LIBS 構成と排気系のセットアップ

4. 研究成果

(1) ダブルパルス LIBS

まず従来型の二枚レンズ光軸直交型において、ダブルパルス LIBS による発光シグナル増幅効果はほとんどないことを確認した。次に本研究で提案する一枚レンズ光軸微小角傾斜型の光学系を組み上げたが、残念ながらシグナル増幅効果は見られなかった。二つのレーザー焦点位置関係の影響、レーザーパルス間ディレイの影響など、広範囲の条件にわたって模索したが、感度向上に至らなかった。一方、ガス雰囲気減圧条件とすることで LIBS シグナルの S/N 比が向上することが分かった。

(2) 単一粒子 LIBS

研究が進むにつれて、我々の測定対象とする As (およびその後追加された Sb) は、石炭燃焼・ガス化ガス中においてほとんど気相に存在することが分かった。よって当初計画の単一粒子 LIBS の検討はスキップした。

(3) 石炭燃焼・ガス化実験

Air 雰囲気での燃焼反応によって、石炭試料の重量は初期充填量の 0.50g から 0.30g に

変化し、40%の重量減少となった。石炭試料中の揮発分(V.M.)は34.8%であることを考えると、揮発分はほぼ全て放出、固定炭素の燃焼も一部進んでいることが確認された。

また、図3に示す通り、燃焼条件の400以降の温度でSbのLIBSシグナル(Sb(I) 252.9nmの線スペクトル)を明確に確認できた。これをSbの線スペクトルであると断定したのは、図中の窒素ガス中アンチモン標準試料の線スペクトルとピーク波長が重なることを根拠としている。As(I) 228.8nmの線スペクトルも確認された。一方、残念ながらガス化雰囲気ではCの元素に関連する他のスペクトルとの干渉のために、AsおよびSbのスペクトルが判別できなかった。

図4に検量線をもとに較正を行って得られたAir雰囲気昇温条件におけるSbのガス中濃度変化を示す。温度上昇とともにガス中Sb濃度は上昇し、800~900でガス中濃度がおよそ130 mg/m³となることがわかる。すなわち、LIBSによって高温ガス中のSb濃度がオンラインで測定できることが証明された。

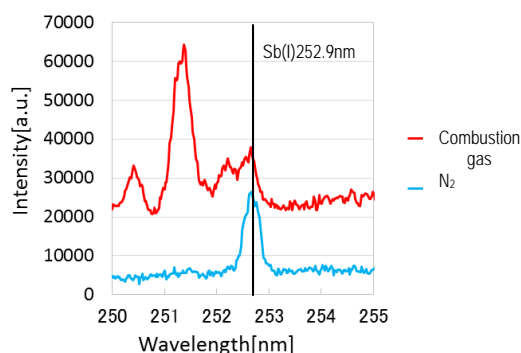


図3 LIBS スペクトル(赤:燃焼ガス雰囲気, 青:窒素ガス雰囲気)

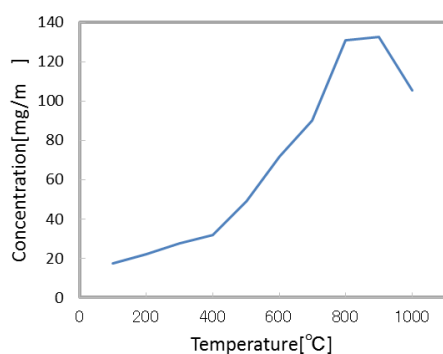


図4 石炭燃焼ガス中Sb濃度

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

R. YOSHIE, Y. TAYA, T. ICHIYANAGI, Y. UEKI, I. NARUSE, "Emissions of particles and trace elements from coal gasification", **Fuel**, 108, 2013, 67-72

N. NODA, S. ITO, Y. NUNOME, Y. UEKI, R. YOSHIE, I. NARUSE, "Volatilization characteristics of boron compounds during coal combustion", Proceedings of the Combustion Institute 34, 2013, 2831-2838

[学会発表](計 6 件)

田島 康司, 義家 亮, 成瀬一郎, 植木保昭, 「ダブルパルス LIBS を用いた微量元素の分析」, 化学工学会第 43 回秋季大会, 2011 年 9 月

田島 康司, 義家 亮, 植木保昭, 成瀬一郎, 「ガス中ヒ素の LIBS による直接測定」東北大学金属材料研究所ワークショップ(素材製造プロセスおよび新素材開発の迅速化・高度化に資する分析・解析技術), 2011 年 12 月

田島 康司, 義家 亮, 布目陽子, 植木保昭, 成瀬一郎, 「LIBS を用いたガス中微量元素の直接分析」第 50 回燃焼シンポジウム, 2012 年 12 月

義家 亮, 田島康司, 成瀬一郎, 「ガス中ヒ素の LIBS による直接測定」, 東北大学金属材料研究所ワークショップ(素材製造プロセスおよび新素材開発の迅速化・高度化に資する分析・解析技術), 2012 年 12 月

義家 亮, 「石炭利用プロセスからの微量重金属放出とその計測」, 日本分光学会中部支部平成 24 年度名古屋大学講演会, 2013 年 3 月

島本拓弥, 義家 亮, 植木保昭, 布目陽子, 成瀬一郎, 「LIBS によるガス中気相微量成分の in situ 計」, 日本機械学会東海学生会第 45 回学生員卒業研究発表講演会, 2014 年 3 月

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

義家 亮 (YOSHIIIE, Ryo)
名古屋大学大学院工学研究科・准教授
研究者番号：60293544

(2) 研究分担者

成瀬一郎 (NARUSE, Ichiro)
名古屋大学エコトピア科学研究所・教授
研究者番号：80218065

(3) 連携研究者

()

研究者番号：