

石炭燃焼排ガス中の気相水銀の定量

定 方 正 毅*

(1984 年 12 月 6 日受理)

石炭燃焼排ガス中の気相水銀の挙動を明らかにするために、まず、小型石炭燃焼炉及びメタンガス燃焼炉を用いて、大気水銀の分析に広く用いられている金アマルガム捕集-加熱気化原子吸光法の有効性を調べた。その結果、燃焼排ガス中に SO_x が共存すると、これが水銀分析に際して妨害成分となることが明らかになった。従って、サンプル経路の高温部で SO_x を除去することにより、気相水銀の分析が可能であることが示された。更に、本方法を用いて、実機に近い燃焼特性を実現できる微粉炭燃焼実験炉の煙道高温排ガス中での気相水銀の濃度分析を試みたところ、煙道のサイクロン出口における 400°C の高温排ガス中では、原炭中の水銀の約 70% が気相水銀に転化すること、又、気相水銀及び燃焼灰中の水銀と、原炭中の水銀の間に良好な物質収支がとれることが示された。

1 緒 言

石油に代わるエネルギー源としての石炭の直接燃焼技術が近年見直されてきている。しかしながら、石炭の原炭中には、 $0.02\sim 2.0$ ppm 程度(米国炭のデータ¹⁾)の水銀が含まれており、これが燃焼に伴って大気中へ放出される可能性がある。従って、石炭燃焼排ガス中の水銀濃度を監視し、更に進んで水銀の排出抑止技術開発のための基礎的データを得るためには、石炭燃焼排ガス中の水銀濃度の分析を行い、燃焼排ガス中における水銀の挙動を明らかにする必要がある。

排ガス中の水銀分析の方法としては JIS K 0222 で定められた硫酸・過マンガン酸カリウム溶液捕集法がある。しかし、実装置の排ガス中の水銀濃度のモニタリングと異なり、実験炉を用いて煙道中の水銀の挙動を明らかにするためには、燃料種、燃焼条件、サンプリング位置及び時間を変えて数多くのサンプリングを行わなければならない。このような目的には、4個の吸収瓶を用いるなど取り扱いの不便な JIS K 0222 法は適しているとはいえず、近年、大気中の水銀分析に広く用いられている金アマルガム捕集-加熱気化原子吸光法が、運搬や取り扱いが便利でかつ試薬からの水銀の混入がない点で上記の目的には適していると考えられる。

本研究では、まず小型燃焼炉を用いて、金アマルガム捕集-加熱気化原子吸光法の石炭燃焼排ガス中における気相水銀の分析への適用の可能性を検討した。次に、実

機に近い燃焼特性を実現できる微粉炭燃焼実験炉を用いて、石炭の燃焼を行い、上記の方法による煙道高温排ガス中での気相水銀の濃度測定を行った。その際、金アマルガム法の有効性を調べると同時に、原炭中の水銀の燃焼後の経路を明らかにすることを試みた。

2 実 験

2.1 金アマルガム法の検討

これまで既に大気中の水銀分析法としては用いられている金アマルガム捕集-加熱気化原子吸光法²⁾(以下金アマルガム法)が、石炭排ガス中の水銀分析に適用できるか否かを検討するために、層流型の小型微粉炭燃焼炉及びガス燃焼炉を用いて実験を行った。Fig. 1 に金アマルガム法の分析システムの概要を示す。煙道より毎分約 0.7 l で吸引されたサンプルガスは、ニトロセルロース製メンブランフィルター(孔径 $1\ \mu\text{m}\phi$)で粒子を除去された後 570°C に保温されている妨害物質除去管及び除湿管を経て金製水銀トラップ管に導かれる。ここでガス状水銀が捕集され、完全に水銀が除去された排ガスは、吸引ポンプを経てフローメーターで流量を計量された後、系外に排出される。なお、前記の妨害物除去管は石英ガラス製で、石英ウール、長さ $5\ \text{mm}$ の酸化銅線 $10\ \text{g}$ 、銀線チップ ($0.5\ \text{mm}\phi$) $7\ \text{g}$ が直列に充てんされている。一方、水銀トラップ管は金で被覆した石英砂 ($30\sim 60$ メッシュ) 約 $0.5\ \text{g}$ を充てんし、これを $950\sim 1000^\circ\text{C}$ の管状電気炉にて $1\ \text{l}/\text{min}$, 30 秒吸引し、から試験値を小さくしたものをを用いている。なお、サンプリン

* 群馬大学工学部：376 群馬県桐生市天神町 1-5-1

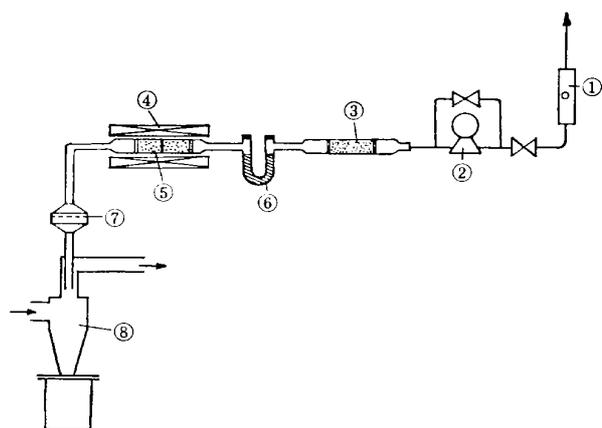


Fig. 1 Schematic diagram of sampling system I

1: Flow meter, 2: Pump, 3: Hg-trap tube, 4: Electric furnace, 5: Tube for removal of interferential substance, 6: Dehumidification tube, 7: Filter, 8: Cyclone

グ時間は 1~5 分の範囲であった。水銀トラップ管からの水銀の離脱及び測定は以下のとおりである。トラップ管を原子吸光にかける前に約 110 °C の電気炉内に 30~45 分間放置し湿分を完全に除去する。その後、水銀トラップ管を 700~800 °C の管状電気炉内で加熱しながら、吸引速度 1 l/min で除湿管を通して連続的に原子吸光装置に導き波長 253.7 nm で定量する。なお、検量線の作成は、一定温度の飽和蒸気圧水銀をマイクロシリンジにより打ち込むことによって行った。

Fig. 2 に燃焼実験に用いた小型微粉炭燃焼器の概要を示す。反応管は内径 40 mm のシリコンカーバイド製で反応管内温度は、反応管外側に設置された⑥のシリコンニット発熱体により 800~1200 °C の範囲で制御できるようになっている。燃焼排ガスのサンプリングは、反応管下流部に設置された⑧の水冷却サンプリングプローブにより行われる。水銀分析システムへの排ガス吸引は、排ガス温度が十分常温になった⑩の吸引口で行われた。

このような準備の後、実験を行って以下のことが明らかになった。

i) サンプリングシステム中に、石炭燃焼排ガスの代わりに常温空気を流して置き、マイクロシリンジにより、Fig. 2 の⑩より 20~30 ng/ml の飽和水銀蒸気を打ち込み十分な経過時間の後、金にトラップされた水銀を気化させて原子吸光法で測定したところ、打ち込み量と同量の水銀が検出された。

ii) サンプル流路に流すガスを空気から小型炉で発生させた微粉炭燃焼排ガスに切り替えて、前と同様水銀を流路入口の⑩より打ち込み、十分時間が経過した後、水銀トラップ管を加熱して気化した水銀を原子吸光にかけ

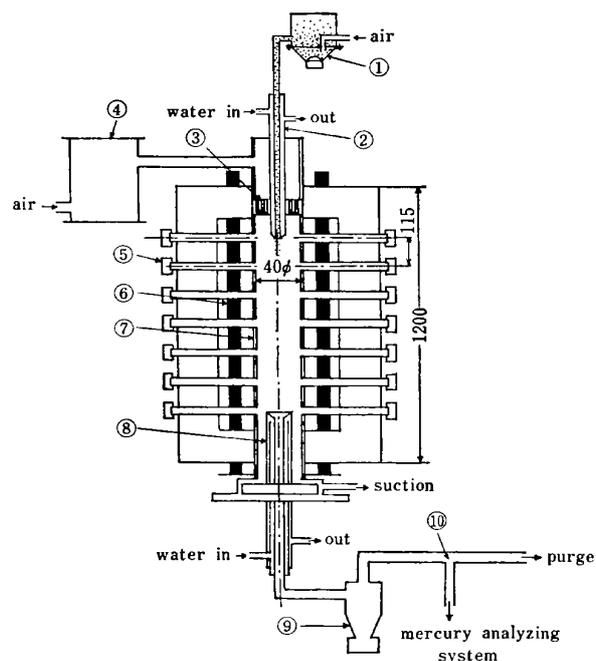


Fig. 2 Laminar-type pulverized coal combustion furnace

1: Pulverized coal feeder, 2: Water cooled burner, 3: Honeycomb flow strainer, 4: Air preheater, 5: Observation point, 6: Heating element, 7: Silundum tube, 8: Water cooled collector, 9: Cyclone, 10: Sampling point

たところ、水銀吸収波長である 253.7 nm の部分にピークは全く現れなかった。

以上の i), ii) の実験事実より、空気中の水銀分析には本分析システムが有効であること、石炭燃焼排ガス中に何らかの水銀分析に際しての妨害成分が含まれていることが示唆された。

Table 1 に石炭燃焼時の排ガス主要成分の濃度を示す。主要成分の中で窒素及び酸素は、妨害成分になるとは考えられない。そこで、水、二酸化炭素、二酸化硫黄についていずれの成分が妨害成分になり得るかどうかの検討を行った。実験には、石炭燃焼排ガスに比べてガス組成の単純なメタン燃焼排ガスを用いた。Fig. 3 に実験に用いたメタン燃焼システムを示す。このシステムでは、小型メタン燃焼器の後に電気炉によって温度制御された煙道が接続されており、燃焼排ガスは Fig. 3 中の

Table 1 Gas composition of coal combustion flue (Taiheiyō coal)

CO ₂	14.4 %
H ₂ O	3.7 %
O ₂	3.0 %
NO	225 ppm
SO ₂	110 ppm

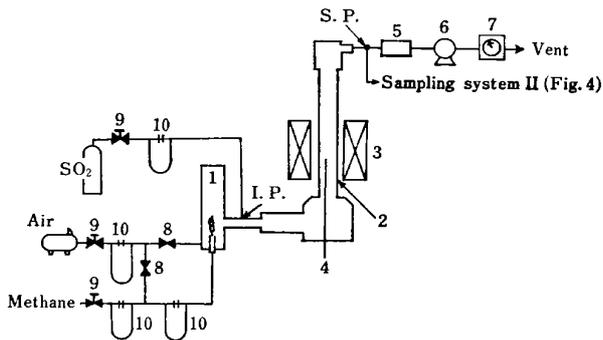


Fig. 3 Methane combustion and flue system

1: Combustor, 2: Reactor, 3: Electric furnace, 4: PR thermocouple, 5: Filter, 6: Vacuum pump, 7: Gas meter, 8: Needle valve, 9: Mass flow valve, 10: Manometer

S. P. で採取する。又、本実験で用いたサンプリングシステム II を Fig. 4 に示す。基本的には Fig. 1 に示したサンプリングシステム I と同じであるが、メタンの燃焼排ガス中には通常、粒子は含まれないので粒子除去のための前置フィルターは設置していない。

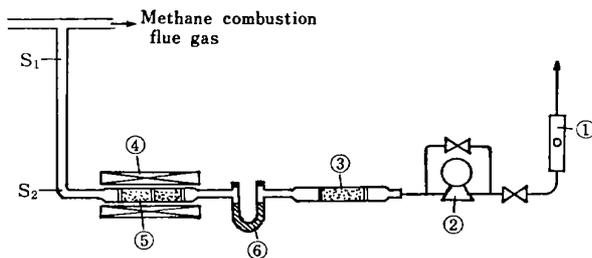


Fig. 4 Schematic diagram of sampling system II

1: Flow meter, 2: Pump, 3: Hg-trap tube, 4: Electric furnace, 5: Tube for removal of interferential substance, 6: Dehumidification tube

このような準備をした後、まず水を約 15%，二酸化炭素を 8% 含むメタン燃焼排ガスをサンプル系に流しておき、水銀を Fig. 4 の S₁ で打ち込み、十分な経過時間の後、金にトラップされた水銀を気化させて原子吸光で測定したところ、打ち込み量と同等の水銀が検出された。ただし、この際水銀トラップ管を原子吸光分析する前に約 110 °C の電気炉内に 30~45 分間放置してトラップ管中の湿分を完全に除去するステップが不可欠であり、これを行わない場合には、水銀打ち込み量から予想されるピークの 10 倍以上高いピークが観測された。すなわち、原子吸光分析器の試料セル内を通過するガス中に水分が含まれる場合には、これが水銀の吸収波長である 253.7 nm でも吸収を示し、水銀分析の妨害成分になり得ることが確認された。

以上の結果より、原子吸光分析に際して、金アマルガム管の十分な湿分除去を行えば、排ガス中の水及び二酸化炭素は妨害成分にならないことが判明した。

次に二酸化硫黄の効果調べるために、Fig. 3 のメタン燃焼炉-煙道システムの I. P. より排ガス中の二酸化硫黄最終レベルが 300 ppm になるように二酸化硫黄を導入して実験を行ったところ以下の事実が明らかになった。

まず、二酸化硫黄を含む排ガスを分析システムの流路に流して、前と同様 S₁ より水銀を打ち込むと、原子吸光で検知される水銀ピーク高さが、二酸化硫黄を含まない場合の 1/5 までに低下した。このことより、排ガス中に 300 ppm 程度の二酸化硫黄が存在すると、水銀分析に際して妨害成分になり得ることが分かった。次に、排ガス中に二酸化硫黄を含んだままにして置き、水銀打ち込み位置を Fig. 4 の S₁ から S₂ に変更して、水銀打ち込み位置から妨害物除去管までの距離を短くしたところ、水銀ピークが元の値に近づいた。このことより、排ガス中に 300 ppm 程度の二酸化硫黄が共存すると妨害物除去管手前のサンプル導管内壁に水銀が付着捕集されてしまい、その結果として水銀が検出されなくなることが推測された。次に、燃焼排ガスの代わりに、水分を含まない空気をシステムに流しておき、これに前と同様 300 ppm の二酸化硫黄を混入したところ、この場合には二酸化硫黄は水銀分析の妨害とならないことが分かった。従って二酸化硫黄と水が共存して初めて妨害効果が生じることが明らかとなり、



の反応によって流路内の管壁で生じた硫酸が、管壁への水銀付着を引き起こしていることが推測された。なお、西らは、燃焼法による有機物中の微量水銀分析法に関する報告⁹⁾の中で、燃焼ガス中に酸性ガスが含まれる場合、これがガラス管や冷却器の内壁などに凝縮し、水銀蒸気が通過する際に反応して、水銀分析値を低くする可能性を指摘している。

以上の知見より、二酸化硫黄の妨害を防ぐためには、排ガスを硫酸の露点 (例えば硫酸 10 ppm で 120 °C) 以上の高温を保ったまま、サンプル孔より妨害物除去管まで導き、ここで SO_x を高温除去した後、水銀トラップ管に導く方式が望ましいと考えられた。なお実測によれば、酸化銅と銀線から成る妨害物除去管による脱硫酸率は温度 570 °C で 90% 以上であった。

Table 2 Characteristics of the coals examined

Coal type	Proximate analysis, wt%				Fuel ^{a)} ratio	Ultimate analysis, wt% (water-free)				
	Moist.	Ash ^{b)}	V. M. ^{b)}	F. C. ^{b)}		C	H	O	N	S
Datong	4.8	13.3	31.1	55.6	1.78	68.1	4.50	11.9	1.33	0.61
Taiheiyo	6.0	14.5	45.5	40.0	0.88	65.1	5.52	14.9	0.86	0.21

a) Fixed carbene (wt%)/volatile matter (wt%); b) Water free base

2.2 ガス状水銀の分析方法と実験装置

これまでの実験で得られた知見を踏まえて Fig. 5 のような構成のサンプリングシステム III を組んだ。このシステムでは壁への硫酸付着を避けるためにサンプリング口からの燃焼排ガス温度を下げずに約 400 °C のまま妨害物除去管に導く形にした。又、硫酸付着による分析トラブルを避けるために乾燥用の U 字管は除去してある。従って、水分による妨害効果を防ぐために、水銀トラップ管を原子吸光分析する前に、約 110 °C で 30 分以上乾燥させることが必要不可欠である。このようなサンプル分析システムを組んだ後、工業用ボイラーに近い燃焼特性を実現できる微粉炭乱流モデル炉を用いて、水銀含有量の大きく異なる 2 種類の石炭の燃焼を行い、煙道排ガス中の気相水銀の分析を行った。又、後で水銀の物質収支をとるためサイクロン出口における浮遊灰中の水銀分析も行った。この場合の分析方法は、まず Fig. 5 の排ガスサンプリングシステムにおける妨害物除去管のグラスウールフィルターで捕集された灰粒子を、フィ

ルターと共に 800 °C の管状電気炉に挿入する。これに毎分 1 l の割合で 15 分間純酸素を送り留出水銀をすべて金製トラップ管で捕集する。これ以後の操作は、ガス状水銀の場合と同様であり、最終的に原子吸光装置で定量する。なお、同じく物質収支をとるのに必要な原炭、サイクロン灰及びバグフィルター中の水銀分析に関しては、化学品検査協会に依頼した。なお、この際の分析方法は JIS K 0102 で規定されている還元気化-原子吸光法である。

Fig. 6 に、本実験で使用した微粉炭乱流モデル炉本体及び排気系フローシートの概要を示す。炉本体は外径 800 mm、内径 300 mm、長さ 3000 mm の外熱型炉であり、燃焼室内壁は、軽質れんがで内張りされている。のぞき窓を兼ねたガスサンプリング孔は、10 cm 間隔に炉の縦方向に設置されており、炉内のガス濃度分布、温度分布及び速度分布の測定が行われる。炉本体から排出された高温排ガスは煙道流路中に設置された 4 基の熱交換器により約 100 °C まで冷却され、その間、サイクロ

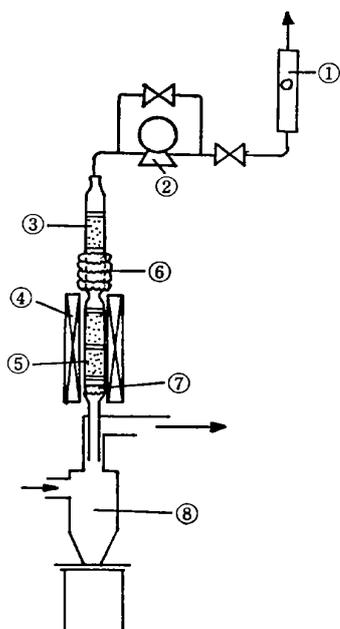


Fig. 5 Schematic diagram of sampling system III

1: Flow meter, 2: Motor, 3: Hg-trap tube, 4: Electric furnace, 5: Tube for removal of interferential substance, 6: Ribbon heater, 7: Filter, 8: Cyclone

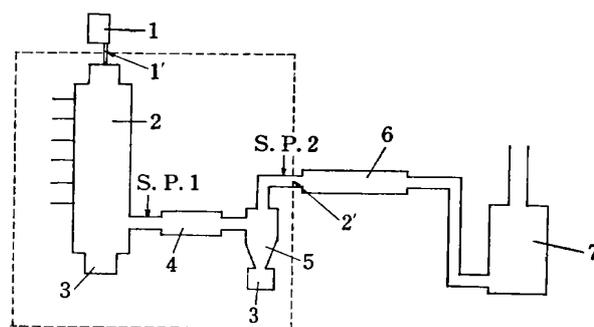


Fig. 6 Outline of turbulent-type pulverized coal combustion and flue system

1: Coal feeder, 2: Furnace, 3: Ash pot, 4: First heat exchanger, 5: Cyclone, 6: Second heat exchanger, 7: Bagfilter

Table 3 Experimental conditions of combustion

Coal type	Datong	Taiheiyo
Coal feed rate/(kg/h)	4.8	5.7
Air ratio	1.2	1.2
Furnace heat release intensity/(M_w/m^3)	2.8	2.8
Peak temperature in the furnace/°C	1350	1420

Table 4 Analysis of vapour mercury in combustion flue gas

Fuel	Sampling point	Temperature at sampling point/°C	Sampling rate/(l/min)	Sampling gas volume/l	Concentration of mercury in flue gas/($\mu\text{g}/\text{N m}^3$)	Concentration†, %
Coal (Datong)	S. P. 2	395	0.70	0.70	20.6	169
	S. P. 2	405	0.82	0.82	8.7	71
	S. P. 2	430	0.70	0.70	11.8	97
	S. P. 2	430	0.70	0.70	5.0	41
Gas	S. P. 1	230	0.63	3.17	2.05	
	S. P. 1	230	0.62	3.09	0.67	
	S. P. 1	120	0.54	2.69	0.57	
Coal (Taiheiyō)	S. P. 1	362	0.57	2.85	0.97	29
	S. P. 1	362	0.63	3.17	2.35	71
	S. P. 1	395	0.62	3.09	2.57	78
	S. P. 1	395	0.54	2.69	1.58	48
	S. P. 1	395	0.55	2.76	2.61	79
	S. P. 1	275	0.62	3.09	3.71	112
	S. P. 2	402	0.46	2.28	1.91	58
	S. P. 2	331	0.49	2.44	2.49	75
	S. P. 1	—	0.60	3.01	3.28	99
	S. P. 1	—	0.57	2.85	5.23	158

† Conversion rate from mercury in raw coal to vapour mercury in combustion flue

ンにより約 $5\mu\text{m}$ までの灰が捕集され、残りはバグフィルターに捕集される。水銀分析のためのガスサンプリングは主として煙道部サイクロン直後の S. P. 2 で行ったが、一部 S. P. 1 でも行った。

実験に使用した石炭は、わが国で主として用いられているもののうち水銀含有量が少なく燃料比の低い太平洋炭と水銀含有量が高く燃料比の高い大同炭の2種類を選んだ。工業分析結果及び元素分析結果を Table 2 に示す。又、用いた微粉炭の粒度は、太平洋炭は 200 メッシュ通過 78%，大同炭は 200 メッシュ通過 72% であった。

Table 3 に本実験での燃焼条件を示す。実機ボイラーに近い燃焼条件を実現するために、総括空気比、火炉負荷、炉内最高温度、炉出口温度に関しては実機に近い条件が選ばれている。なお、煙道排ガスの温度は、炉出口で約 1150°C 、サイクロン直後で約 400°C 、バグフィルター部で 100°C であった。

3 実験結果と考察

3.1 気相水銀分析結果

大同炭燃焼時の気相水銀の分析結果を Table 4 の上段に示す。原炭中の水銀が 100% ガス状水銀に転化すると仮定して得られる計算値の平均約 70% の濃度レベルが得られたが、燃焼初期には 100% 値を超える値が観測された。

次に、太平洋炭燃焼時のガス状水銀の分析を行った。その際、水銀濃度レベルが 100% 値を超えてしまう原

因を明らかにするために、石炭燃焼前の天然ガス（メタン）による予備加熱時にも水銀分析を行った。又、サンプリングも煙道熱交換器壁への水銀付着の影響を排除するため主として燃焼炉出口の S. P. 1 で行った。分析結果を Table 4 の下段に示す。天然ガス燃焼の初期にも水銀が $2\mu\text{g}/\text{N m}^3$ 程度検出されていることが分かる。天然ガスには水銀は含まれていないから、以上の結果は、燃焼初期には前回までの実験で炉壁あるいは煙道の壁に灰とともに付着した水銀が再揮散することを示している。従って燃焼初期に、ガス状水銀が 100% 値を超えてしまったのは壁からの水銀の再揮散によるものと推定された。そこで、これまで得られたデータのうち、非常時のデータを除いて定常時のデータのみを取り出し、

Table 5 Summary of vapour mercury analysis

Coal type	Sampling point	Temperature at sampling point/°C	Average concentration of mercury in flue gas/($\mu\text{g}/\text{N m}^3$)	Conversion, %
Datong	S. P. 2	430	8.5	70
Taiheiyō	S. P. 2	330	2.4	72
	S. P. 1	395	2.3	70

Table 6 Analysis of mercury in coal or ash

Coal type	Concentration of mercury, ppm			
	Raw coal	Suspended ash	Cyclone ash	Bagfilter ash
Datong	0.10	N. D.	0.033	3.63
Taiheiyō	0.027	N. D.	0.019	2.05

Table 7 Mass balance of mercury from 1 kg coal

Coal type	Mercury in the raw coal/ μg <i>A</i>	Mercury in the flue gas/ μg <i>B</i>	Mercury in the particle/ μg <i>C</i>	Mercury in the cyclone ash/ μg <i>D</i>	Mercury in the bagfilter ash/ μg <i>E</i>	$\{(B+C+D)/A\} \times 100, \%$	<i>E/B</i>
Datong	100	77.9	<2.0	19.4	77.9	97.3†	1.00
Taiheiyō	26.8	18.5	<2.0	5.7	17.0	90.0†	0.92

† In this calculation, $C=0$ is assumed.

これを平均化してまとめた結果を Table 5 に示す。両炭種とも、炉出口以後から煙道部においては、原炭中の水銀から気相水銀への転化率は 70 % 前後であることが分かる。

3.2 灰中の水銀分析結果

サイクロン通過浮遊灰中の水銀濃度及びサイクロン灰及びバグフィルター灰中の水銀濃度（化学品検査協会に分析依頼）の分析結果を原炭分析値とともに Table 6 にまとめて示す。サイクロン通過浮遊灰中の水銀濃度はすべて検知限界以下であった。ここで、検知限界濃度は、排ガス単位体積当たりの重量濃度で $0.2 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ であった。又、サイクロン灰とバグフィルター灰を比較すると、両炭種とも微粒子の割合の高いバグフィルター灰中に水銀が濃縮していることが分かる。

3.3 水銀の物質収支

得られた分析値の信頼性を確かめるために、Fig. 5 の破線部で囲まれた区域における水銀の物質収支を調べた。すなわち *A* を Fig. 5 の 1' 部より供給される原炭中に含まれる水銀量、*B* を 2' 部（サイクロン出口）を通過するガス状水銀量、*C* を 2' 部（サイクロン出口）を通過する粒子に担持された水銀量、*D* を燃焼炉ボトムアッシュ及びサイクロン灰中に捕集される水銀量、とすれば、破線部の区域における物質収支は、 $A=B+C+D$ 、となるはずである。分析値から計算した原炭 1 kg 燃焼時のそれぞれの値を Table 7 に示す。又、バグフィルター灰中に捕集される水銀量も *E* として Table 7 に示した。ここで *D* としては、炉内、煙道及びサイクロン灰で捕集されたすべての水銀量を取るべきであるが、燃焼灰の 80 % 以上がサイクロンで捕集されるため、サイクロン灰中に捕集された水銀量で代表させた。Table 7 より、気相水銀と灰中水銀の和 $B+C+D$ は、大同炭燃焼時で原炭水銀 *A* の 97 %、太平洋炭燃焼時で 90 % 程度にまで達していることが分かる。3~10 % 程度の差が生じている原因としては、燃焼炉内に付着した灰中の水銀及び煙道中のサイクロンを通過した微小粒子に付着した水銀が計量されなかったためと考えられるが Table

6 で示されているように、バグフィルター灰中に水銀が濃縮している事実から後者の可能性が大きいと考えられる。なお、バグフィルター灰中の水銀 *E* を物質収支の総和に組み込まなかったのは、Fig. 6 の 2' 部でガス状水銀であったものが排ガスの温度低下に伴って、バグフィルター灰表面に付着することが予想されたからである。実際にも、Table 7 で示されているようにサイクロン直後のガス状水銀量 *B* と、バグフィルター灰中の水銀量 *E* とがほぼ等しいところから、煙道中の気相水銀の大部分が最終的にバグフィルター灰中に捕そくされることが示された。

本研究を行うに当たり、秋田大学医学部の滝澤行雄教授より有益な助言をいただいたことを記し、感謝致します。

文 献

- 1) J. Darryl, R. Jungers, R. Lee, Jr.: *Anal. Chem.*, **46**, 239 (1974).
- 2) 及川紀久雄, 河辺安男, 滝澤行雄, 鎌田政明, 中川良三, 大八木義彦: 日本公衛誌, **10**, 659 (1976).
- 3) 西末雄, 堀本能之, 中野信雄: 分化, **23**, 386 (1974).

☆

Determination of vapour phase mercury in coal combustion flue gas. Masayoshi SADAKATA (Gunma University, Tenzincho, 1-5-1, Kiryu-shi, Gunma, 376)

The purpose of this study is to examine the behavior of mercury in the pulverized coal combustion system. For this purpose, the applicability of the gold-amalgam method of analysis combined with an atomic absorption analyzer which has been broadly used for the analysis of atmospheric mercury was examined by using a methane gas combustor and the small size coal combustor. As the result, it was found that SO_x coexisting with mercury in the flue gas plays as an interferential species for the analysis of vapour mercury. Consequently, an analysis of vapour mercury by the gold-amalgam method became possible by removing SO_x in the high temperature gas region of the sampling system. This improved method of analysis was tested in the flue gas of the experimental pulverized coal combustion furnace which was designed to be able to simulate the combustion condition of an industrial power plant boiler. It was shown that the conversion of mercury in the raw coal to the vapour gas in the flue gas of 400 °C was around 70 %. The usefulness of this improved

method was verified as the mercury in the vapour phase plus that in the fly ash was balanced with that in raw coal.

(Received December 6, 1984)

Keyword phrases

mercury; analysis of vapour mercury; coal combustion flue; pulverized coal combustion.

石炭液化油中の含窒素多環芳香族化合物の分析

今道仙也， 児玉孝徳， 森下富士夫， 小島次雄^{®*}

(1984年12月3日受理)

石炭液化油中の含窒素多環芳香族化合物の系統的分析法について検討した。塩酸抽出によって得られた塩基性成分をゲルクロマトグラフィー (GPC) によって分画した。2環以下の成分の多い GPC の最後の画分を薄層クロマトグラフィー (TLC) によって分画した後、キャピラリーガスクロマトグラフィー (GC)、GC/質量分析法によって成分検索を行った。質量スペクトルから明らかになった分子量、Z 数を考慮しつつ、TLC における保持挙動、GC の保持指標の予測値と実測値の比較、ニッケルイオンとの錯形成を利用したポストカラム反応からの情報を総合して、標品が入手できないために同定が困難である物質の分子構造を推定した。

1 緒 言

石炭の液化によって得られる合成油に対して、石油に代わる燃料油としての、又有機合成原料としての利用が期待されている。しかし、石炭は石油に比べて窒素含量が高く、石炭からの液化油も多くの含窒素化合物を含んでいる。それらの多くは縮合環化合物として存在し、環数の多いものには発がん性、変異原性などを示すものも少なくないと考えられる。近年になって、石炭液化油中の含窒素化合物の高速液体クロマトグラフィー¹⁾²⁾、高分解能キャピラリーガスクロマトグラフィー^{3)~7)}による分離が報告されているが、これらの化合物の系統的分析法についての報告は少ない。特に同定は困難で、未知化合物と標準化合物の保持値あるいは質量スペクトルの比較に基づくものがほとんどである。標準化合物が入手できないためいまだ同定されていない未知成分の中にも有害性を示す化合物は多く存在すると予想される。著者らは種々のクロマトグラフィーを組み合わせた塩基性の含窒素多環芳香族化合物 (アザアレーン) の系統的分析法を検討した。段階的な分離によって画分中の成分数を減少させると共に、個々の分離操作において得られる定性

的情報を積み重ね、質量スペクトルからの情報と合わせて、標準化合物との照合によって同定できない未知化合物をも推定しようとするものである。

2 実 験

本研究で意図した系統的分析法の概略を Fig. 1 に示す。試料の石炭液化油は北海道工業開発試験所で幌内炭を原料として抽出水添液化法によって合成されたものを用いた。すなわち、抽出溶媒としてアントラセン油を用い、赤泥を触媒として 450 °C で水添を行い、生成された液化油を新たな抽出溶媒として循環させることによって合成された。原料炭の縮合度は低いので、本研究では 2環以下の成分を対象とした。Fig. 1 の (1) の段階では 6 M 塩酸によって塩基性成分を抽出し、抽出液を水酸化ナトリウムで中和した後、塩化メチレンで逆抽出した。溶媒を留去し、濃縮後、(2) の分離に供した。(2) の段階では各種液体クロマトグラフィー (LC) を用いて、分画を行い、画分当たりの成分数を減少させた。高速液体クロマトグラフィー (HPLC) においては日本分光工業製 TWINCLE 型液体クロマトグラフを用いた。検出器として日本分光工業製 UVIDEC-III 型紫外吸光度検出器と島津製作所製 RID-2A 型示差屈折計検出器を使い分けた。ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC)

* 京都大学工学部 : 606 京都府京都市左京区吉田本町