

鉄鋼技術共同研究会報告

熱 経 済 技 術 部 会 報 告 (II)

(10月号1166頁よりつゞく)

III. ガス分析におけるCO定量について

1. 緒 言

ガス定量分析には現在ヘンペル氏法ガス分析法が一般に使用され、コークス炉ガス、高炉ガスについて分析を行っている。ガス中の一酸化炭素定量には塩化第一銅アンモニア液 (JIS による調整) の吸収ピペット3台を用い、最も新しい吸収液の入った3本目の吸収ピペットで吸収恒容になった後の減量をCOの分析値としていた。

しかるに3本目の吸収ピペットで吸収後の試料をさらに新しい4本目の吸収ピペットに吸収させるとふたたび多量のガスが吸収されることを認め、かくして次々に5本目、6本目と吸収ピペット数を増し、それぞれの吸収ピペットに吸収された量を皆CO量とみなせば、コークス炉ガス中のCOが37.5%と言う結果を得た。

したがってCO吸収剤およびCO分析操作条件について実験を行ない最適なCO吸収条件を探究すべく検討した。

2. 各種の吸収剤によるCO吸収について

COの吸収液としては、塩化第一銅溶液の他に硫酸第一銅の硫酸溶液および五酸化沃度発煙硫酸液等の吸収剤について定量実験を行なったが、塩化第一銅溶液と同じ傾向を示し、かつそれらの吸収調整が困難に加ふるに吸収には長時間の振盪を要し、CO絶対値の測定は至難だった。

第 1 表

JIS による調整	COG 中 CO量%	吸収ピペット 使用数	備 考
CuCl+NH ₄ OH	37.5	14本	全部新液
CuCl+HCl	28.4	15	"

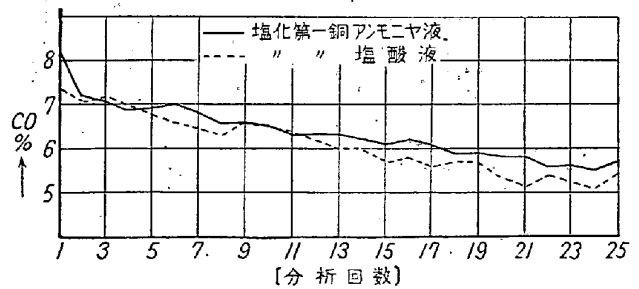
上記のCO吸収液調整直後、5日後、10日後および20日後等それぞれ実験して見たが、期間による変動はなかった。

3. 塩化第一銅アンモニア性および塩酸酸性吸収液の比較

前述のごとくCO吸収液については種々あるが、吸収液調整容易で比較的吸収良好なものはCuCl溶液でアンモニア性および塩酸酸性の両者がありいずれがCO吸収が優れているかについて両者の吸収能力を比較した。

吸収液の調整法はそれぞれ JIS による調整法とし、吸収試料はコークス炉ガス中炭酸ガス、酸素、重炭化水素を除去後のガスを吸収実験試料とし、吸収ピペット1本、振盪回数100回とした。

測定結果は第1図のごとくである。



第1図 CuCl アンモニア性および HCl 酸性液の吸収能力比較

以上の実験によつてアンモニア性および HCl 酸性の吸収能力を各々その吸収過程における吸収曲線でその両者を比較すると第1図のごとくなり HCl 酸性の方が一般的に吸収能力悪くアンモニア性 CuCl 溶液の方がCO吸収液として優つていたことがわかった。

4. CuCl アンモニア液にてCO以外のガス吸収実験。
CuCl アンモニア液にてCO以外のCH₄, H₂, N₂によるガスの吸収実験を試みた。

CuCl アンモニア液は JIS による調整法とする。
試料ガスは次の方法によつて発生させ精製した。
CH₄.....CH₃COONa+NaOH=CH₄+Na₂CO₃
H₂.....Zn+H₂SO₄=H₂+ZnSO₄
N₂.....酸素工場より

吸収実験結果

第 2 表

吸収ガス	吸収量%	吸収ピペット数 (全部新液)
CH ₄	23.4	3本
H ₂	7.9	5
N ₂	0.5	1

以上の実験結果で CuCl 液はそれぞれのガスについて吸収反応を示した。

5. (1) CuCl 吸収液の使用寿命について

同一試料のコークス炉ガスで同一吸収ピペットの振盪を同一にし、次々にガスを分析した結果、

実験の結果により振盪時間をそれぞれ1分、2分、3分間と変えてもCO吸収液による吸収量は大差なく、ま

第 3 表

第 回	1分間 振盪				2分間 "				3分間 "			
	CO ₂	O ₂	C ₂ H ₄	CO	CO ₂	O ₂	C ₂ H ₄	CO	CO ₂	O ₂	C ₂ H ₄	CO
1	3.2	0.4	4.1	7.8	2.6	0.3	3.6	7.8	3.4	0.3	4.1	8.5
2	3.3	0.3	4.2	7.0	3.0	0.2	3.5	7.0	3.3	0.2	4.1	7.5
3	3.3	0.3	4.2	6.8	3.0	0.2	3.7	7.0	3.7	0.2	4.2	7.1
4	3.3	0.3	4.2	6.8	3.1	0.4	3.7	7.1	3.4	0.2	4.1	7.1
5	3.3	0.4	4.1	6.7	3.2	0.4	3.7	7.0	3.4	0.3	4.0	6.9
6	2.9	0.1	4.0	6.7	3.2	0.4	3.7	7.0	3.5	0.2	4.2	6.7
7	3.1	0.3	4.0	6.7	3.2	0.3	3.6	7.0	3.5	0.2	4.1	6.9
8	3.5	0.3	4.0	6.9	3.0	0.2	3.6	7.0	3.4	0.3	4.1	6.9
9	3.3	0.5	3.8	6.7	3.2	0.3	3.6	7.0	3.5	0.3	4.1	7.0
10	3.3	0.4	4.0	6.7	3.2	0.3	3.7	6.8	3.5	0.2	4.2	6.8
11	3.1	0.4	4.1	6.7	3.3	0.3	3.9	6.6	3.4	0.1	4.2	6.7
12	3.3	0.4	4.1	6.4	2.7	0.2	3.7	6.7	3.5	0.4	4.1	6.8
13	3.1	0.3	4.1	6.5	3.2	0.2	3.7	6.7	3.5	0.3	4.2	6.9
14	3.2	0.4	4.1	6.7	3.2	0.3	3.7	6.8	3.4	0.2	4.3	6.9
15	3.3	0.4	4.4	6.6	3.2	0.2	3.7	6.7	3.3	0.3	4.2	6.6
16	3.3	0.2	4.0	6.5	3.1	0.5	3.7	6.6	3.3	0.2	4.2	6.8
17	3.3	0.4	4.0	6.5	3.3	0.4	3.7	6.5	3.5	0.3	4.0	6.7
18	3.1	0.4	4.1	6.7	3.1	0.3	3.4	6.4	3.4	0.2	4.2	6.7
19	3.5	0.2	4.3	6.2	3.1	0.5	3.5	6.5	3.3	0.2	4.3	6.6
20	3.0	0.3	4.2	6.3	3.1	0.3	3.8	6.4	3.3	0.3	4.2	6.5

た同じ吸収ピペットにて初回と同じ振盪時間で同一試料瓶よりガスを採取し分析値を求め、かくして次々に同じ方法で分析値を求めた結果吸収量は大差ないが、第一回目（一回も吸収試験を行つたことのない吸収ピペット）と第二回（吸収試験を行なつたことのある吸収ピペット）との吸収量とはかなり変つてゐる。

(ロ) ピペット振盪回数による CO 吸収量変化について

コークス炉ガス中の一酸化炭素定量に CO 吸収ピペットの振盪回数量の合計を同一にし途中の振盪回数の割合を変えた場合の吸収量を測定した。

実験要領

1. 試料はコークス炉ガスの同一試料
2. 吸収液 (CuCl アンモニア液, JIS による調整) は新液 (ガス飽和せず) より使用し, 吸収ピペット 1 本とす。
3. No. 2 の分析値は No. 1 定量後の吸収ピペットを使用した。
4. 吸収液はそれぞれの測定に別個の吸収ピペットを用意した。
5. 振盪割合は次のごとし,
 - A. 100回 50回 50回.....50回 計 1,000回
 - B. 100回 100回..... 100回 "
 - C. 100回 200回.....200回, 100回 "
 - D. 100回 900回

測定結果は第 4 表のごとし。

以上の実験により連続に振盪した場合と途中ガスをピューレットに戻してふたたび吸収ピペットに入れ振盪した場合に非常な吸収差を生じた。

また吸収液が分析されるガスにより飽和されない最初

第 4 表

(A) 100回, 50回, 50回.....50回 計 1000回

	CO ₂	O ₂	C ₂ H ₄	CO	CH ₄	H ₂	N ₂	Cal
No. 1	2.8	0.1	4.0	12.3	25.9	47.4	7.5	4384
" 2	2.8	0.1	4.0	11.6	26.9	46.7	7.9	4430

ピペット吸収内訳

	100回	50	50	50	50	50	50	50	50
No. 1	8.0	0.3	0.3	0.2	0.4	0.2	0.1	0.2	0.3
" 2	7.2	0.4	0.4	0.2	0.3	0.1	0.3	0.2	0.3
50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2
0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.1	0.1	0.2	0.2

(B) 100回, 100回.....100回 計 1000回

	CO ₂	O ₂	C ₂ H ₄	CO	CH ₄	H ₂	N ₂	Cal
No. 1	2.8	0.2	4.0	10.0	28.6	49.8	4.6	4607
No. 2	3.2	0.2	4.3	9.1	29.1	48.3	5.8	4627

ピペットの吸収内訳

	100回	"	"	"	"	"	"	"	"
No. 1	7.9	0.4	0.3	0.2	0.1	0.1	0.4	0	0.4 0.1
No. 2	7.1	0.5	0	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3 0.1

(C) 100回, 200回..... 200回, 100回 計 1000回

	CO ₂	O ₂	C ₂ H ₄	CO	CH ₄	H ₂	N ₂	Cal
No. 1	3.0	0.2	3.9	9.5	29.2	48.4	5.8	4593
No. 2	2.9	0.2	4.1	8.7	30.3	48.8	5.0	4702

ピット吸収内訳

	100回	200	200	200	200	100
No. 1	8.0	0.5	0.2	0.2	0.2	0.3
No. 2	7.4	0.3	0.2	0.2	0.3	0.3

(D) 100回後は続けて 1000回まで

	CO ₂	O ₂	C ₂ H ₄	CO	CH ₄	H ₂	N ₂	Cal
No. 1	2.8	0.1	4.0	8.3	29.7	50.9	4.2	4678

ピペット吸収内訳

	100回	続けて 900
	7.9	0.4

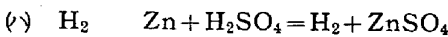
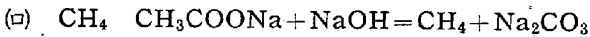
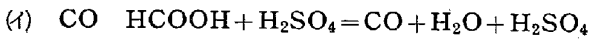
の分析の場合に化学的に吸収されないガス成分が同吸収液に物理的に溶解するための誤差が認められたので、この種の誤差を除くには使用する吸収液に化学的に吸収されないガスにより飽和されねばならないことが判つた。

6. CO, CH₄, H₂, N₂ の混合ガスによる CO 吸収液の吸収実験について

前述の CO 吸収液による振盪吸収量に見られるごとくコークス炉ガス中の CO 量を知るため混合ガスを精製しおのおのの振盪割合による CO 吸収液による吸収量を測定した。

実験要領

(1) 合成ガスの精製法



(ニ) N₂ 酸素工場より

(2) 下表の混合量 (コークス炉ガスの組成に近似) によりピペットに単ガスを採取し混合ガスとして CO 吸収ピペット 3 台を使用しおのおのの振盪回数によつて吸収量を分析した。

(3) 測定値は第 5 表に示す。

吸収ピペットの振盪回数を変えても CO 吸収ピペットの吸収量は CO 混合量より多量に吸収された結果を得た。

第 5 表 既知量のガスによる CO 吸収量

振盪回数			混合量				吸収量
一本目	二本目	三本目	CO	CH ₄	H ₂	N ₂	CO
100	80	80	7.0 ^{CC} 7.0	27.2 ^{CC} 27.9	52.2 ^{CC} 51.1	5.9 ^{CC} 5.8	7.5 ^{CC} 7.4
100	70	70	7.0 7.0	27.8 28.1	51.1 51.0	6.5 5.4	7.5 7.5
100	60	60	7.0 7.1	28.2 27.9	50.4 51.1	6.0 5.8	7.3 7.5
100	50	50	7.0 7.0	27.9 27.9	51.0 50.9	5.9 6.1	7.2 7.6
100	40	40	7.0 7.0	28.1 28.0	52.4 51.0	6.3 5.4	7.4 7.8

7. ガス中の CO 吸収定量について

(イ) コークス炉ガス中の CO 吸収定量

コークス炉ガス中の CO 定量法を吸収ピペット 3 台を用いてそれぞれの吸収ピペットの振盪回数を変えて測定した。測定結果は第 6 表に示す。

実験要領

(1) 試料はコークス炉ガス

(2) 吸収液 (CuCl アンモニア液)

(3) 吸収ピペットは 3 台使用した。

(ロ) 高炉ガス中の CO 吸収定量

コークス炉ガス中の CO 量は実験結果より判定困難だったので高炉ガス中の CO 量を測定した。

実験要領

(1) 同一試料の高炉ガス

(2) 吸収液 (CuCl アンモニア液)

(3) 吸収ピペットは 3 台使用し、100 回、50 回、50 回の振盪回数とする。

(4) 同一ピペットにて 20 回連続に分析した。

測定結果は第 7 表に示す。

高炉ガスについては CH₄, H₂ の影響が少ないため、コークス炉ガスに見られるような変動はなかつた。

8. 吸収液の分圧の影響について

CO 吸収ピペットは、四球複式ピペットを使用し、吸収液は水によつて大気と遮断して、第二球目と第三球目には最初空気が入っている、これをコークス炉ガス中の

第 6 表

振盪回数	組 成			CO				稀硫酸 洗浄後	CH ₄	H ₂	N ₂	Kcal/m ³
	CO ₂	O ₂	CnHm	1	2	3						
100.80.80	3.2	0.4	3.9	6.8	7.4	7.6	7.4	30.6	51.6	2.9	4732	
	3.1	0.3	3.9	6.8	7.4	7.8	7.5	30.7	51.7	2.9	4746	
100.50.50	3.1	0.3	4.0	7.0	7.5	7.7	7.4	30.7	51.1	3.4	4742	
	3.1	0.3	3.7	7.0	7.4	7.7	7.5	30.7	50.9	3.8	4692	
100.30.30	3.1	0.3	3.8	6.9	7.3	7.5	7.2	30.0	52.5	3.1	4683	
	3.3	0.4	3.9	6.8	7.3	7.5	7.3	30.5	51.6	2.9	4729	

第7表 高炉ガス中のCO吸収量

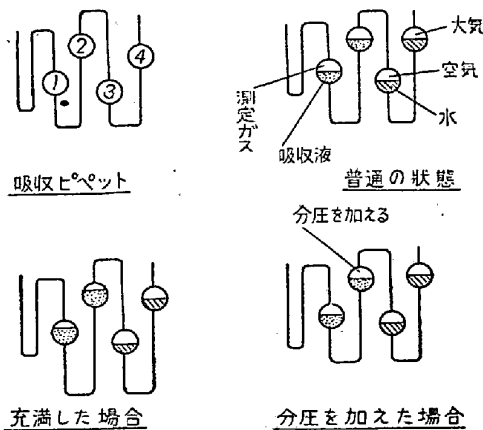
分析本数	CO ₂	O ₂	No.1 CO	No.2 CO	No.3 CO	稀硫酸洗浄後	CH ₄	H ₂	N ₂	Kcal
No. 1	13.8	0.2	26.0	26.5	26.5	26.4	0	1.0	58.6	827
2	14.1	0.1	26.1	26.6	26.6	26.6	0	1.2	58.0	838
3	14.0	0.2	25.8	26.7	26.7	26.5	0	1.4	57.9	840
4	13.8	0.1	25.7	26.5	26.5	26.4	0	1.1	58.6	830
5	13.8	0.2	26.3	26.3	26.3	26.1	0	1.2	58.7	823
6	13.8	0.2	25.2	26.2	26.2	26.1	0	1.2	58.7	823
7	13.9	0	25.2	26.6	26.6	26.4	0	1.2	58.5	832
8	13.9	0.2	25.0	26.5	26.6	26.4	0	1.1	5.4	830
9	13.8	0.4	24.6	26.3	26.6	26.0	0	1.3	58.5	823
10	13.7	0.2	24.9	26.6	26.6	26.5	0	1.0	58.6	830
11	13.7	0.1	24.7	26.6	26.6	26.5	0	1.1	58.6	833
12	13.4	0.2	24.6	26.6	26.7	26.4	0	1.1	58.9	830
13	13.9	0.2	24.3	26.6	26.6	26.4	0	1.2	58.3	832
14	13.7	0.1	24.1	26.6	26.6	26.5	0	1.1	58.6	833
15	13.8	0	23.9	26.4	26.5	26.5	0	1.2	58.5	835
16	23.6	0.2	23.9	26.6	26.6	26.7	0	1.1	58.4	839
17	13.8	0.2	23.8	26.4	26.4	26.4	0	1.2	58.4	832
18	13.8	0.2	23.4	26.3	26.4	26.4	0	1.1	58.5	830
19	13.9	0.1	23.4	26.4	26.5	26.5	0	1.3	58.2	838
20	13.7	0.1	23.2	26.4	26.6	26.5	0	1.2	58.5	835

CO₂, O₂, C_nH_m を除去後のガスを封入して分析し、分圧の影響を見た。

また、第二球目の液の量は分析ガスを第一球目に入れた場合、充満させた場合と普通の常態と比較した。

実験要領

1. 吸収ピペット中の状態は次に示す通りとす。



2. 吸収ピペットの第二球目と第三球目のガスを封入ガスとす。

(イ) 吸収ピペット3台にて封入ガスを空気とし、100回、50回、50回の振盪回数とす。

(ロ) 吸収ピペット1台にて封入ガスをガスとし、100回、50回、50回の振盪回数とす。

(ハ) 吸収ピペット1台にて封入ガスを空気とし、100回、50回、50回の振盪回数とす。

(ニ) 吸収ピペット1台にて封入ガスを空気とし、吸収液を充満した状態で100回、50回、50回の振盪回数とす。

9. 質量分析計による測定について

ヘンペル氏ガス定量分析でCO量が判断し難いので、東京大学に依頼し質量分析計によつて前後3回試料を持

第8表 分析比較値

	CO ₂	O ₂	C ₂ H ₄	CO	CH ₄	H ₂	N ₂	Cal
(イ)	3.1	0.2	4.3	8.0	29.2	52.3	2.9	4705
(ロ)	3.1	0.2	4.3	5.4	33.1	52.2	1.7	4958
(ハ)	3.1	0.2	4.3	7.4	30.3	51.6	3.1	4763
(ニ)	3.1	0.2	4.2	7.2	30.4	52.1	2.8	4764

参し測定した。

第1回質量分析計測定結果

現場分析結果

1. 塩化第一銅アンモニア溶液を使用、ピペットは3本(各200回)
2. 塩化第一銅アンモニア溶液はガス飽和された液を使用した。

CO ₂	O ₂	C ₂ H ₄	CO	CH ₄	H ₂	N ₂	kcal
2.6	0.3	3.8	7.9	29.0	52.4	4.0	4618

東大測定結果

試料ガスはCO₂, O₂, C₂H₄を除去後の残ガスを測定した。

CO	CH ₄	C ₂ H ₆	H ₂	N ₂
7.1	30.9	1.2	58.9	1.9

東大測定結果をもとのガス組成値に換算すること

CO ₂	O ₂	C ₂ H ₄	CO	CH ₄	C ₂ H ₆	H ₂	N ₂	kcal
2.8	0.2	3.8	6.6	28.8	1.1	54.9	1.8	4718

第2回 質量分析測定結果

試料内容

- No.1. CO₂, O₂, C₂H₄. 除去残ガス
2. CO₂, O₂, C₂H₄, CO 除去残ガス
ピペット2本 100回, 50回.
3. CO₂, O₂, C₂H₄, CO 除去残ガス
ピペット3本 100, 50, 50

4. C_2O , O_2 , C_2H_4 , CO 除去残ガス
(従来法)液充滿ピペット 3本. 100. 50. 50
5. CO_2 , O_2 , C_2H_4 , CO 除去残ガス
(C_2H_4 まで除たガスにて分圧)ピペット 2本:
100. 50.

試 料

No.	成分					稀硫酸 洗浄後
	CO_2	O_2	C_2H_4	CO		
1	2.8	0.1	3.6			
2	2.9	0.2	3.6	7.1		7.1
3	2.9	0.1	3.8	7.8		7.6
4	3.0	0.1	3.6	7.4		
5	2.8	0	3.6	6.8		
6	COG を CO まで除いたもの 20 回通す CO のピペット 1 回の吸収量は 100cc ずつ					

現場分析結果

CO_2	O_2	C_2H_4	CO	CH_4	H_2	N_2	kcal
2.8	0.2	3.7	8.5	29.7	52.0	3.1	4670

東大測定結果

No.	成分					N_2	kcal
	CO	CH_4	C_2H_6	H_2			
1	6.8	30.0	1.4	59.6		2.2	
2	0	32.0	1.5	61.9		4.6	
3	0	32.7	1.5	62.2		3.6	
4	0	32.9	1.3	62.0		3.8	
5	0	34.5	1.6	60.1		3.9	
6	1.0	2.0	~	2.6		94.5	

東大測定結果をもとのガス組成値に換算すると (但し C_2H_6 を CH_4 に一緒にする)

No.	成分							
	CO_2	O_2	C_2H_4	CO	CH_4	H_2	N_2	kcal
1	2.8	0.1	3.6	6.4	29.4	55.7	2.0	4661
2	2.9	0.2	3.6	7.1	28.9	53.4	3.9	4580
3	2.9	0.1	3.8	7.6	29.3	53.2	3.1	4653
4	3.0	0.1	3.6	7.4	29.4	53.3	3.2	4630
5	2.8	0	3.6	6.8	31.3	52.2	3.3	4746

1. 質量分析計測定 No. 6 の結果によつて吸収ピペットの第2球目と3球目の間に CO , CH_4 , H_2 ガスを認めたことは分圧による影響であると思われる。

2. 測定結果により吸収ピペット 3 台では勿論なく, 2 台でも CO は完全に吸収されていることがわかつた。

3. コークス炉ガス中の CO 量は 6.4% 前後とわかつた。

第 3 回 質量分析測定結果

- (1) 試料は全て同一試料タンクより採取す。
- (2) CO 吸収液は実験前 2 回分析後の吸収液を使用す。
- (3) CO 吸収ピペットを 1 本使用の場合は 100 回振盪す。
- (4) CO 吸収ピペットを 2 本使用する場合は第 1 本目は 100 回, 第 2 本目は 50 回振盪す。

A. 試料内訳

- No. 1. CO_2 , O_2 , $CmHn$ (振盪 5 分間) 除去後の残ガス
2. CO_2 , O_2 , $CmHn$ (上下操作 10 回) 除去後の残ガス

3. ②の方法で CO 吸収ピペット 1 本 (1 回目) で除去後の残ガス

4. ②の方法で CO 吸収ピペット 1 本 (10 回目) で除去後の残ガス

5. ④の方法で残ガスをさらに吸収ピペット (1 回目) で除去後の残ガス

注. No. 5 は CO 吸収ピペット 2 本使用し 100, 50 回振盪

6. ⑤の残ガスを爆発させた後の試料

7. ②の方法で吸収ピペット 1 本 (20 回目) で除去後の残ガス

8. ⑦の残ガスをさらに吸収ピペット (10 回目) で除去後の残ガス。

注. No. 8 は吸収ピペット 2 本使用し 100, 50 回振盪

9. ⑧の残ガスを爆発させた後の試料

B. 除去までの測定量

No.	CO_2	O_2	$CnHm$	CO	備 考
1	3.3	0.3	4.0		
2	3.4	0.3	4.2		
3	3.4	0.2	4.1	6.9	
4	3.5	0.2	4.1	6.6	
5	3.5	0.2	4.1	7.7	
6	3.5	0.2	4.1	7.7	爆発試料 10cc + AIR 90cc 爆発減量 16.5cc
7	3.3	0.3	4.0	5.6	
8	3.3	0.3	4.0	7.2	
9	3.3	0.3	4.0	7.2	爆発試料 10cc + AIR 90cc 爆発減量 16.5cc

現場分析結果

	CO_2	O_2	C_2H_4	CO	CH_4	H_2	N_2	kcal
(イ)	3.2	0.2	4.2	7.4	30.6	53.3	1.1	4818
(ロ)	3.0	0.2	4.3	7.9	30.5	51.3	2.8	4788

(注) (イ) ... CO 吸収ピペット 2 本使用し 100, 50 回振盪す。

(ロ) ... CO 吸収ピペット 3 本使用し 100, 50, 50 回振盪す。

東大測定結果

Sample No.	CO_2	O_2	C_2H_4	CO	CH_4	C_2H_6	H_2	N_2	A
1	0.04	0	0	7.4	33.7	1.6	55.4	1.9	0.03
2	0.1	0	0	7.2	32.5	1.6	56.0	2.6	0.1
3	0.3	0	0	0.1	36.6	1.8	56.2	4.9	0.1
4	0.1	0	0	0	35.7	1.7	56.9	5.5	0.1
5	0.1	0	0	0	35.9	1.8	56.7	5.4	0.1
6	4.5	9.4	0	0.6	0.03	0	0.4	84.0	1.0
7	0.2	0	0	1.7	35.1	1.7	56.8	4.3	0.1
8	0.2	0	0	0	35.5	1.7	56.8	5.6	0.1
9	4.5	9.5	0	0.8	0.04	0	0.1	84.1	1.0

東大測定結果をもとのガス組成値に換算すると

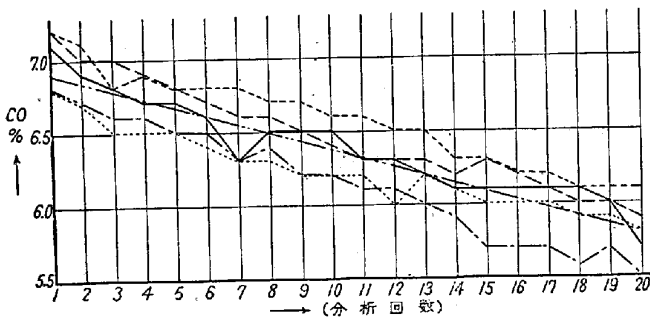
No.	CO ₂	O ₂	C ₂ H ₄	CO	CH ₄	C ₂ H ₆	H ₂	N ₂	kcal
1	3.3	0.3	4.0	6.8	31.1	1.5	51.3	1.7	4891
2	3.4	0.3	4.2	6.6	29.9	1.5	51.6	2.5	4819

- (1) 第3回測定結果によつてもコークス炉ガス中のCO量は7.0%以下であることが解つた。
- (2) CO吸収ピペット1台ではガス中のCO吸収不安全な場合も考えられるが2台使用すれば完全に吸収でき吸収ピペット3台使用は認められなかつた。

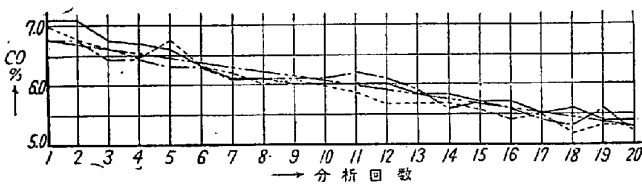
10. CO 定量法について

質量分析計の測定結果によつて標準作業法を求めるため次の各種の実験を行つた。

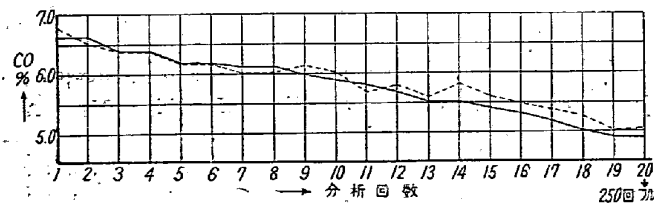
- A. 吸収ピペット1台にて連続に20回分析しCO吸収率をもとめた。(第2図, 第3図, 第4図)
- B. 吸収ピペット1台にては色々な方法を講じても一定した吸収率を求めることができず吸収ピペット2台を使用しこれを求めた。(第5図, 第6図)



第2図 コークス炉ガス分析におけるCO吸収ピペット吸収率減退度
(NH₃濃度 JIS による調整) 振盪回数 50回
 $y = 6.95 - 0.057x$

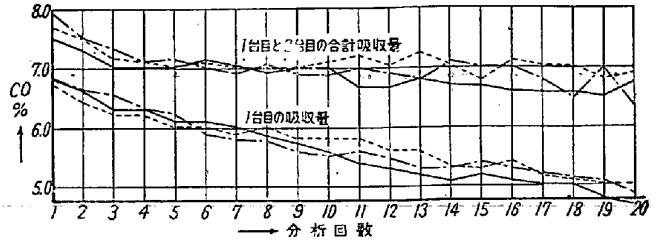


第3図 CuCl 液中の NH₃ 濃度 20% にしての分析値
 $y = 6.84 - 0.079x$

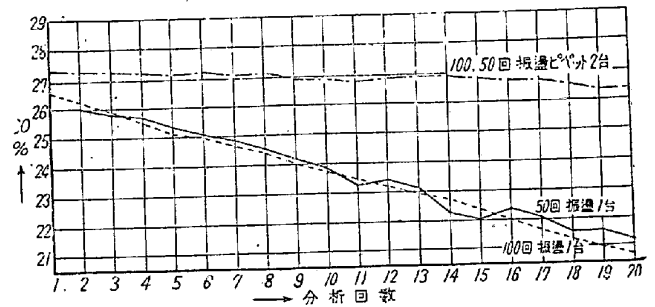


第4図 分析回数を増すごとに振盪回数10回づつ増加してCO定量す(初回の分析は振盪回数50回)

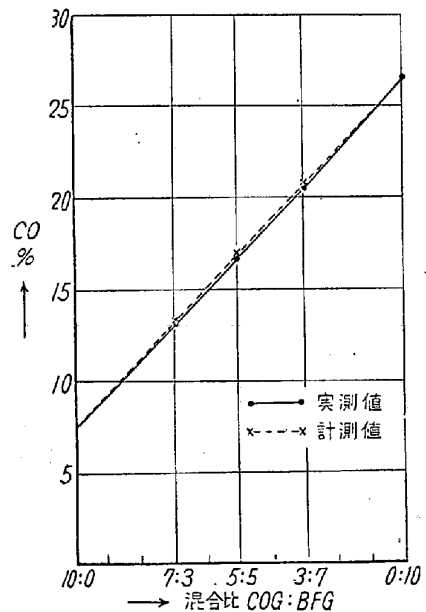
第5図の測定値に示すごとく吸収ピペット2台を使用すれば分析回数10回目までは吸収率は一定であつたの



第5図 CO 定量に吸収ピペット2本使用し振盪回数を夫々 100, 50 回とす。



第6図 BFG ガス分析におけるCO吸収ピペット振盪度による吸収率

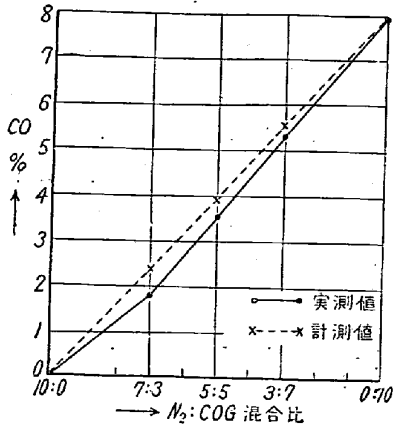


第7図 COG:BFG の混合比の変化によるCO吸収量 (%)

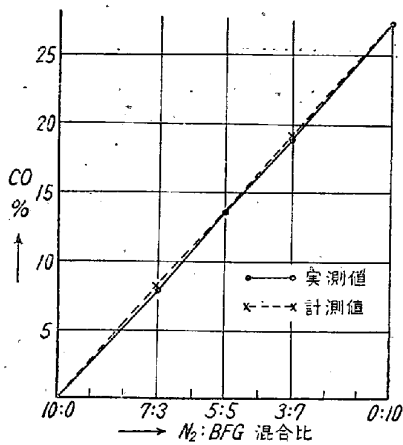
で比較的CO含有量の多い高炉ガスについて同じような測定を行つてみた結果は第6図に示すごとく高炉ガスについても吸収率は変化しなかつた。

コークス炉ガス, 高炉ガスとの混合ガスについて吸収ピペット2台を用いて吸収実験した場合, 混合比によるCO含有量と計測値と良く一致した。

また, コークス炉ガスに窒素を加えた場合或いは高炉ガスに窒素を加えてCO吸収ピペット2台の100回, 50回振盪で実測値と計測値がよく一致した。



第 8 図 N₂:COG の混合比の変化による CO 吸収量 (%)



第 9 図 N₂:BFG の混合比の変化による CO 吸収量 (%)

C. コークス炉ガス分析値について八幡のコークス炉ガス中の CO 分析値がきわめて高いので日本鋼管よりコークス炉ガスを得て比較分析をして見た。

測定結果は第 9 表のごとし

第 9 表 (イ) CO 吸収ピペット 2 台 (振盪回数は 100 回, 50 回) 使用の場合

	CO ₂	O ₂	C ₂ H ₄	CO	CH ₄	H ₂	N ₂	kcal
A	2.4	0.3	4.5	6.6	31.9	51.1	3.2	4832
B	2.5	0	4.5	6.5	32.4	51.6	2.4	4945
C	2.5	0.2	4.4	6.6	31.9	52.9	1.5	4924

(ロ) CO 吸収ピペット 3 台 (振盪回数は 100 回, 50 回, 50 回) 使用の場合

	CO ₂	O ₂	C ₂ H ₄	CO	CH ₄	H ₂	N ₂	kcal
A	2.2	0.2	4.6	6.4	32.0	51.9	2.7	4929
B	2.7	0	4.6	6.5	31.9	52.6	1.7	4942
C	2.5	0.1	4.4	6.6	31.9	52.9	1.6	4924

(イ) 上記に使用した CO 吸収ピペットで八幡のコークス炉ガスを分析した場合

	CO ₂	O ₂	C ₂ H ₄	CO	CH ₄	H ₂	N ₂	kcal
(イ) のピペット	2.9	0.2	3.8	7.2	29.2	54.9	1.8	4676
(ロ) のピペット	3.0	0.2	3.8	7.5	29.1	54.4	2.0	4664

11. ガス分析における CO 定量の標準作業法について。各種の分析実験によって現在用いられているヘンベル氏ガス分析中の CO 定量法を知り得たので標準作業法を下記のごとく決定した。

(1) CO 吸収液は新液を使用せず同じガスにて 2 回空分析後の吸収液を使用する (物理的吸収を防ぐ)

(2) CO 吸収ピペットは 2 台使用しそれぞれの振盪回数を 100 回, 50 回とする。

(3) 吸収液の取替えは古い吸収液から順に 10 本の分析終了後に行う。

(4) コークス炉ガスと高炉ガス使用吸収ピペットは別個に使用する。

12. CH₄, H₂ の定量について

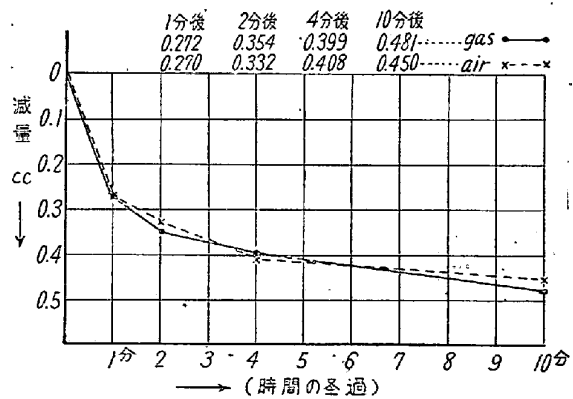
コークス炉ガス分析において CH₄, H₂ の定量は爆発法にて求めているが, 爆発後において冷却時間の可否について実験検討した。

実験要領

(注) 八幡のビューレットは容量 100cc, 刻度 0.2cc ビューレット外部に冷却管をつけている。

(1) 試料 10cc に空気 90cc を加えて爆発させ, 時間の経過による減量を求めた。

(2) 空気のみ爆発後(上記)の容量に近い量=85cc をとり同じ測定を行なった。



第 10 図

測定の結果爆発後における冷却時間は空気(常温)と比較して必要を認めなかつた。途中毛細管を通過するゆえ爆発後のガスはこれによって冷却されると思われる。

13. ガス定量分析における各吸収液の手持時間について

定量分析はそれぞれの吸収液に吸収させ吸収減量より求めているが, おおのこの吸収液に吸収後ある時間放置(約 4 分)後と直後および爆発 4 分後と放置後との比較試験を行つた。

実験要領

(1) 試料を 100cc 取り CO₂ 吸収液に連結し CO₂ 定量後次の吸収液に連結して CO₂ 吸収減量を測定す。以後同じく次の吸収液に連結して減量とする。

(2) 各吸収液毎に約 4 分放置して吸収減量とする。

(3) 各吸収液に吸収させた直後を吸収減量とする。

(4) (1) の方法にて爆発操作後 4 分放置した分析。

第 10 表

実験	CO ₂	O ₂	C ₂ H ₄	CO	CH ₄	H ₂	N ₂	kcal
1	3.1	0.1	4.0	7.2	30.4	53.1	2.1	4761
	3.0	0.2	4.0	7.3	29.9	53.7	1.9	4737
2	2.9	0.2	4.0	7.6	29.2	53.9	2.2	4691
	2.8	0.2	3.8	7.5	30.2	51.5	3.6	4692
3	3.1	0.3	3.6	7.4	30.5	53.5	1.6	4729
	2.9	0.2	3.8	7.5	30.0	52.6	3.0	4695
4	3.2	0.2	3.9	7.6	29.6	54.9	0.6	4737
	3.1	0.2	3.8	7.6	30.1	54.2	1.0	4747

爆発操作においてのみ 4 分放置は第 10 表に示すごとく(実験 4)水素の測定量が多くなる。これはピューレット管壁に附着している水の落下による現象で爆発後の冷却時間のために放置することは誤差の原因でピューレット管壁に附着している水の落下による誤差防止には全ての操作で同じ時間放置すべきである。しかるに実験結果(実験 1~3)により大差のないことが解つたので実験要領(1)の方法が適当と思われ、手待時間より考えて誤差が少なく正しいと思う。

14. 結 び

ヘンペル氏ガス容量分析法について主として一酸化炭素の定量法について実験検討した結果次のことがわかった。

(1) CO 吸収液は塩化第一銅アンモニア液が良好であつた。

(2) CO 吸収液はガスで飽和された吸収液を使用すれば他のガスの物理的溶解の影響が少ない。

(3) ガス中の CO 定量は質量分析計によつても吸収ピペット 1 台では不安の恐れがあると思われるが、2 台使用すれば完全で 3 台使用の必要を認めなかつた。

しかして吸収ピペット 2 台でそれぞれの振盪回数を 100 回、50 回とすれば完全に吸収されると解つた。

(4) 高炉ガス並びに高炉ガス、コークス炉ガスの混合ガスについても吸収ピペット 2 台で吸収可能と解つた。

(5) CO 吸収液は分圧の影響を受けるため、コークス炉ガス高炉ガスと別々の吸収ピペットを使用した方が良いと思われる。

(6) CO 吸収液の取替は古いのから 10 本目毎に行つた方が良いと思われる。

(注) 他の吸収液は吸収能力の 70~80% まで使用可能と実験より得た。

(7) CH₄, H₂ の定量に爆発後の冷却時間は考慮の必要を認めなかつた。

15. ガス分析法の改訂案

前記の実験結果より次の事項を提案した。

(1) CO 定量法で吸収液は必ず 2 回同じガスで分析した吸収液を使用する。

(2) ガス中の CO 定量は吸収ピペット 2 台使用で 100 回、50 回の振盪回数で定量する。

(3) コークス炉ガス、高炉ガス中の CO 定量には別個の吸収ピペットを使用する。(廃ガス等も別とする)

(4) 各成分の定量は次の吸収ピペットに連結した後に吸収減量を読み、また CH₄, H₂ の定量についても爆発後の冷却時間約 4 分放置は誤差の原因となるため必要なく前述と同様次の吸収ピペットに連結して目盛を読む。