

文 献

- 1) J. A. Leys, & E. T. Leigh: J.I.S.I., 1952, vol. 170, Apr., p. 341.
 2) F. Bartu, & E. Boelens: S. U. E., 1956, vol. 76, Feb., p. 152.
 3) W. O. Philbrook, & M. B. Bever: A.I.M.E., Basic open hearth steelmaking, 1951, p. 807.
 4) A. L. Cude: J.I.S.I., 1954, vol. 176, Mar., p. 271.

キユポラの排ガスの分析法について*

下村俊彦・**山本正登**

CUPOLA EXHAUST GAS ANALYSIS METHOD

Toshihiko Shimomura and Masato Yamamoto

Synopsis:

The authors analysed the exhaust gas from cupola for rationalization of cupola operation, and also for the purpose of getting a high-strength cast iron of constant composition which are desired. For such kind of gas analysis, hitherto, the chemical method, such as the Orsat or Hemple gas analysis equipment had wholly been adopted. But later the physical method to examine CO₂ quantity by measuring electric conductivity or specific gravity of CO₂ in exhaust gas has mostly been used. This physical method can be carried out automatically but it is subject to lack in exactness by the influence of other kind of gases than CO₂.

It was found that when the Orsat analysis equipment was used jointly with the CO₂ meter of electric-conductivity type for the calibration of its meter, the absolute value of CO₂ was not obtained unless they paid special attention to CO₂ absorbent and the absorption pipet for Orsat method. Especially in case of continuous measurement, other combustion analysis method must be adopted at the same time.

The authors made determination of not only CO₂, O₂ and CO but H₂ & CH₄ also, by the precise analysis equipment, and also closely analysed each of H₂S and SO₂ by another chemical method, for the purpose of getting the reference data for the performance test of CO₂ meter.

Regarding the above mentioned matters, all are carried out by way of test in the laboratory, but as a result of practical operation of an absorption semi-automatic CO₂ meter manufactured for trial which had been cleared away from any error of meter method and any trouble with Orsat method, it was found that this meter was simple both in construction and operation and with it one could measure speedily. Therefore the authors are using this meter at present.

I. 緒 言

cupola 操業の合理化にともない、また常に希望する成分の高力鑄鉄を得るという目的で cupola 排ガスの分析を行つて来た。従来この種のガス分析用としては「オールザット」ガス分析装置か、あるいは「ヘンベル」ガス分析装置のようないわゆる化学的な方法が専ら採用されて来たが、最近では排ガス中の CO₂ を対象にその電気伝導度、あるいは比重等を測定して求める物理的な計器も多く見受けられる。この種のものはそのほとんどが自動記録式乃至は自動式であり、したがって連続測定も可能ではあるが、反面 cupola 排ガスのごとくその組成の複雑なものに対しては各種の他ガスの影響を含み正確

度を欠くことは免れぬ事実である。

筆者らは電導度式 CO₂ meter に「オールザット」分析装置を併用して meter の指示値を補正すると共に、「オールザット」分析装置を使用して cupola 排ガスの定量を行う場合の二、三の事項について検討を行い、つぎのような結論を得た。

すなわち従来の maker 既製の「オールザット」装置を使用した場合 CO₂, O₂ 値については別に問題ないが CO 定量値に疑問な点が多くとくに連続測定の場合には吸収ピペットおよび吸収液について余程の注意を払わ

* 昭和31年3月16日本会中国四国支部講演会にて発表

** 三菱造船, 広島造船所

ぬ限りその定量値は信頼するに足らぬものであり、完全を期するためには別に燃焼法を併用すべきである。

また吸収法に CuO 燃焼法および pt フィラメントによる爆発、燃焼法を組合せた精密分析装置を作製して排ガス中の CO₂, O₂, CO の他に H₂ および CH₄ を、また他に化学的な定量法により H₂S および SO₂ の精密分析を行い、cupola 操業管理の一目安とするとともに、電導度式 CO₂ meter の性能試験に対する参考資料とした。

以上の事は試験室的に実施したものであるが、日常作業に現場に使用して meter 法の誤差と「オールザット」法の煩雑性を除いた吸収式自動 CO₂ meter を試作して実験した結果、操作簡易にして迅速に測定可能ながわかつたので現在実施中である。

II. 実験結果

1) 現場用「オールザット」による CO 定量値の誤差
従来使用して来た「オールザット」装置は Fig. 1 の右側に示すような煙道ガス分析用として設計された maker 既製のもので、吸収ピペットはいずれも接触式のもの採用されている。

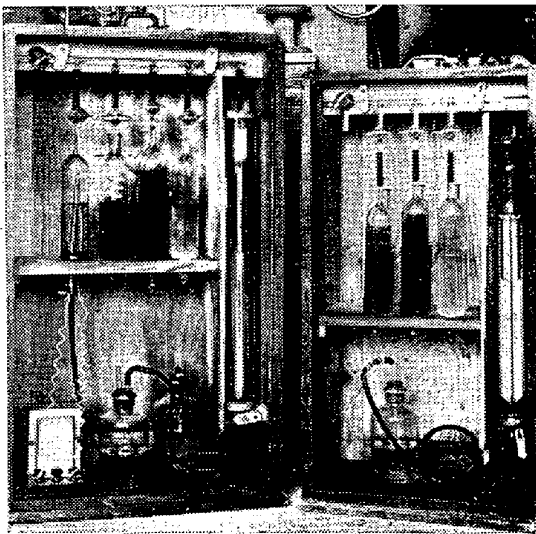


Fig. 1. Technical Orsat assembly.

本装置により煙道ガス程度のものを定量することはもちろんなら支障ないが、cupola 排ガスのごとく CO 値の高い場合には CO の吸収操作にきわめて長時間を要するとともに、それでもなお定量値に疑問な点が多くしばしば理論値と一致しない現象が認められた。Fig. 1 の左側の装置は特別に作製せしめたもので、その特長とする点は CO の吸収ピペットを攪拌式にあらためて吸収能力を良くするとともに、さらに Pt フィラメントによる燃焼装置を附加して残余の CO ならびに H₂ の定量を

可能ならしめ cupola 排ガス用として改良したものである。これら両者を併用して実験した結果、前者はとくに連続測定の場合その CO 値はほとんど信頼するに足らず、特別な注意を払わぬ限り適用不可能に近いことが立証された。以下吸収ピペット、ならびに CO 吸収液について基礎実験を行つた結果を示す。

(i) 接触式、攪拌式吸収ピペットの比較

両者に O₂ 吸収液(ピロガロール KOH 溶液)を充めて空気中の O₂ を測定してその吸収能力を比較した結果を Fig. 2 に示す。これによると攪拌式の方が効果的であることは明らかであるが、期待した程顕著な効果は認

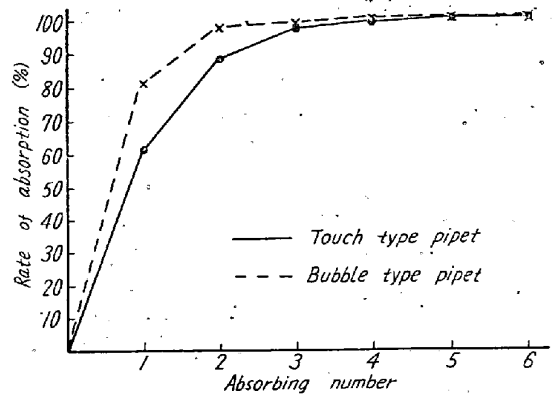


Fig. 2. Comparison of absorbing capacity with absorption pipet (by oxygen).

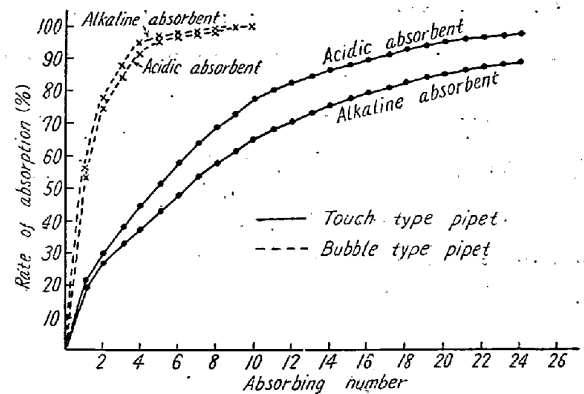
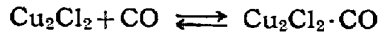


Fig. 3. Comparison of absorbing capacity with absorption pipet (by carbon monoxide).

められない。つぎに Fig. 3 に示すごとく、CO 吸収液 (CuCl₂のNH₄OH 性溶液)を充めて20%の CO 合成ガスについて比較した結果、接触式は吸収操作を20回続けてもなお徐々に反応して吸収のend pointが認め難いことが多いがこれにくらべて攪拌式のは 9~10回操作により sharp な反応を示しており、きわめて効果的なことが認められる。これは CO₂ O₂ の KOH, ピロガロールに対する吸収にくらべて CO の Cu₂Cl₂ に対する反

応がきわめて不安定なためであつてつぎのような式であらわされる。



したがつて震蕩、攪拌等により反応速度が倍加されるものと思われる。またこのことは後述の NH_4OH 、 HCl 性両液についてほとんど同様なところが認められた。

(ii) NH_4OH 、 HCl 性両吸収液の吸収能らびに疲労限について

Table 1 に示す調製法の両吸収液をそれぞれ攪拌式吸収ピペットに充め、 CO 19.6% の排ガスについて吸収操作回数毎の吸収量を測定して比較した結果、Fig. 4 に示すごとく両者の間に余り大差は認められないが、傾向としては HCl 性の方がやや吸収能力が良いように思われる。

Table 1. Preparing of the absorbent for carbon monoxide.

Alkaline absorbent— NH_4Cl 50g, H_2O 150cc, Cu_2Cl_2 40 g, NH_4OH 80cc
Acidic absorbent— Cu_2Cl_2 16 g, HCl 25cc, H_2O 60cc, SnCl_2 0.3 g

つぎに吸収液の疲労限を確めるために改良型「オールザット」を使用して cupola 一操業について連続的に定量を行い、吸収された CO 量と、吸収されずに残つた CO 量（これは燃焼法により CO_2 と化し KOH に吸収せしめて求める）とをそれぞれ別々に求めて、その Total CO に対する吸収率の比較を Fig. 5 に示す。これによるといずれの吸収液とも使用第1回目においても100%の吸収は困難なようで、2回、3回と順次極端に疲労を来たし、8回目においては67~72%まで低下を示しておりこの現象は HCl 性の方が顕著なように思われる。

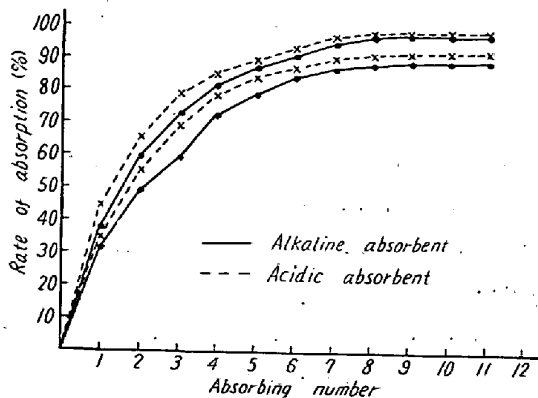


Fig. 4. Comparison of absorbing capacity with absorbents.

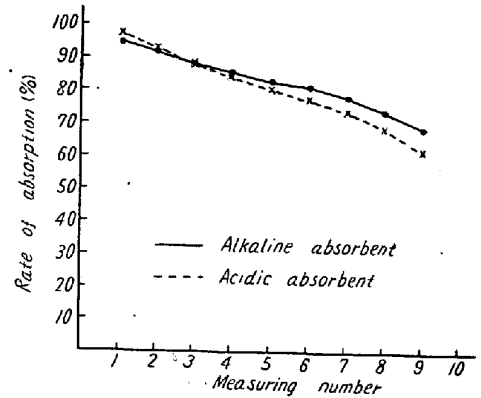


Fig. 5. Comparison of absorbing limits with absorbents.

2) 精密分析装置による定量

現場用「オールザット」はガスの移動に塩の水溶液を使用するため、またピューレットとおのおの吸収ピペットとの間の空間は明らかに誤差を生ずる。Fig. 6 に示す装置は排ガスの完全精密分析を目標に方形式に設計したもので、4本の攪拌式吸収ピペットと CuO による燃焼管、 Pt フィラメントによる燃焼および爆発ピペット、電解 O_2 発生装置とを組合せたものである。

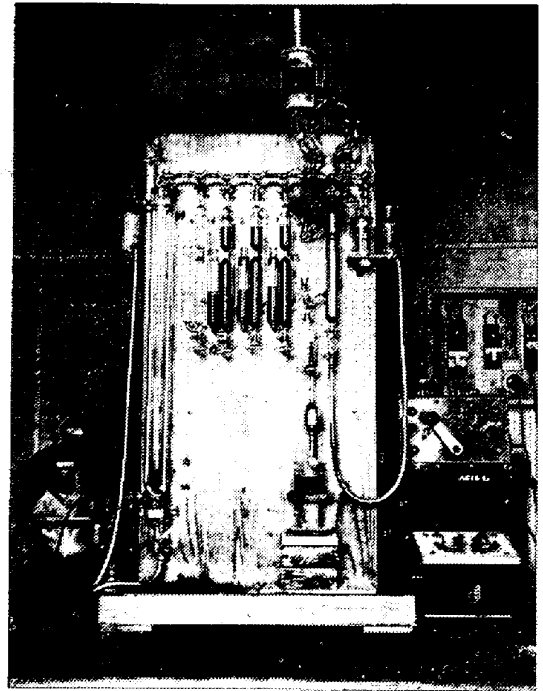


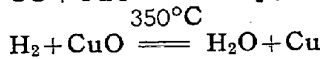
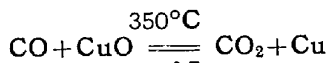
Fig. 6. Precision Orsat assembly.

今回はまづ電気式 CO_2 meter に対する妨害成分を対象に CO_2 、 CO 、 O_2 、 H_2 、 CH_4 の定量を行つた。吸収ピペットには左よりそれぞれ KOH 、ピロガロール、 Cu_2Cl_2 の NH_4OH 性液、10% H_2SO_4 の順で充填した。右側上方の CuO 管は外部より Ni-Cr 炉により約 350°C に保持して吸収法による残りの CO 、および H_2

Table 2. Comparison of data by technical Orsat and precision Orsat.

No.	Kind of assembly	CO ₂ %	O ₂ %	CO %	H ₂ %	CH ₄ %
1	Precision Technical	12.05	0	15.51	1.81	—
		12.4	0.1	14.2	1.53	—
2	Precision Technical	9.87	0	17.81	1.59	—
		10.3	0	18.6	1.30	—
3	Precision Technical	13.42	0	10.10	1.52	0.05
		13.3	0.2	9.5	1.43	—
4	Precision Technical	11.70	0	15.61	1.75	0.40
		11.1	0	16.8	1.76	—

を燃焼せしめるに用うる。反応式はつぎの通り



CH₄ はこの操作では反応にあづからないので、右側下方の Pt 燃焼管に移して電解 O₂ の一定量を加え灼熱 Pt 線上に反応せしめて CO₂ および H₂O として求める。

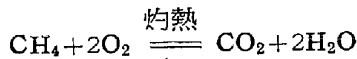


Table 2 に同一排ガスについて行つた両装置分析値の比較を示す。

3) 重量法による H₂S の定量

装置の略図を Fig. 7 に示す。本法はガス中の H₂S を無水の状態で CuSO₄ に反応せしめ CuS として重量的に求める。

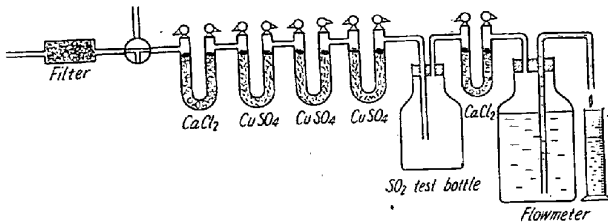


Fig. 7. Analyzer for hydrogen sulfide.

まづガス採取側に CaCl₂ を充めた U 字管を配置してガス中の水分を除く。これは含水の状態では SO₂ が同じく CuSO₄ に反応して H₂S の定量を妨害するのを防ぐに役立つ。

つぎに精製石綿に CuSO₄ を吸着せしめて 150°C に加熱して製したものを秤量用 U 字管に充めたもの 2 個乃至数個程度配置する。これはガス中の H₂S 量に応じて増減する。そのつぎには SO₂ 定量用の空瓶、CaCl₂ 管、流速計、流量計を順次配置する。

定量を行うに先立つてまづ CuSO₄ U 字管を秤量し、図のごとく完全に連絡を終る。つぎに 200~400 cc/mn

Table 3. Hydrogen sulfide content of cupola gas.

No.	CO ₂	O ₂	CO	H ₂	H ₂ S
1	10.2	3.4	11.4	0.81	0.106
2	12.6	0.1	13.9	0.97	0.009
3	15.0	0.	9.5	0.97	0.050
4	13.7	0.1	12.0	0.80	0.003

の割合で約 10 l 程度のガスを通過せしめる。コックを切替えて装置内を空気で完全に置換したる後、CuSO₄ 管を取はずしてふたたび秤量してその差分より H₂S を算出する。

4) 比色法による SO₂ の定量

実験の当初は容量法ならびに I₂ 反応による滴定法を試みたが、SO₂ 濃度が予想外に低いために満足な結果がえられず、つぎにリトマスおよびコンゴレットによる微量 SO₂ の鋭敏検出法を適用して半定量的に検出することができた。

本法はこれらの試薬を滲透せしめた濾紙片を前述 H₂S 定量装置の後尾に配置した空瓶中にガスの充満した状態で素早く投入し、その変色に要する時間を測定し Table 4 の検出表にもとづいて求める。測定の結果はリトマスコンゴレットともに判定が困難な極微量のもので、0.00x%~0.0000x% 程度のものが多かった。

III. 実験結果に対する考察

cupola 炉内の燃焼反応は Fig. 8 に示すように、燃焼帯、還元帯、および予熱帯に分類することができる。すなわち羽口より送入される空気によりベッドコークスは C+O₂=CO₂+97.2 kcal の反応を行い、過剰 O₂ はほとんど零になるまで酸化反応が進行して炉内の温度は急激に上昇する。同時に空気中の O₂ 20.9% は全部 20.9% の CO₂ に変化する。ついでこの反応により生じた CO₂ は上部のコークス中の C と接触して還元反応を起

Table 4. Colorimetry of sulfur dioxide in air.

Volume %	Stink	Litmus	Congo-red
1.54	Strong stink	At once change to red	At once change to blue
0.154	"	"	After 2 ^{sec} "
0.0154	"	"	After 10 ^{sec} "
0.00154	Stink	"	After 25~60 ^{sec} "
0.000154	Weak stink	After 5 ^{sec} change to red	—

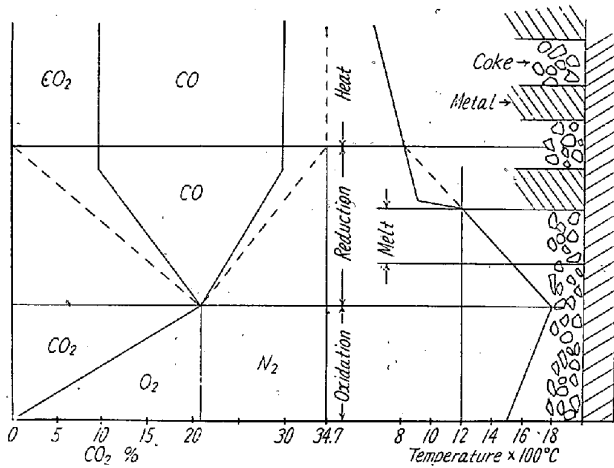


Fig. 8. Combustional reaction in cupola.

し $CO_2 + C = 2CO - 40.1 \text{ Kcal}$ となり温度は急激に下降して約 $750 \sim 800^\circ C$ まで還元反応が続く。この時の CO_2 と CO との比は操業の条件により左右されるが、還元反応が完全に行われたとすれば図示するような変化を起して 20.9% の CO_2 は 34.7% の CO となる。したがって $CO_2\%$ と $CO\%$ との関係は理論的には次式により求められる。

$$CO\% = 34.6 / 20.9 \times (20.9\% - CO_2\%)$$

$$= 1.66 \times (20.9\% - CO_2\%)$$

しかし実際には CO_2 は温度の降下、ガス流速の影響等により完全に還元は行われず実線のような配分になる。

ついで温度降下につれて反応を止め上部の材料を予熱しつゝ炉頂より外部に排出される。こゝを予熱帯という。ここではガス組成は変化せず還元反応終了時のまゝである。したがって炉頂の排ガスの組成を知れば炉内還元帯の反応がそのまゝわかることになる。また一方炉の周囲と中心部とではガス組成の不均一が考えられるが、実測の結果は装入口からの空気の影響のないところなれば大差ないことを確めた。以上のような採取ガスについて分析を実施した結果は Fig. 9 に示すとくよく理論値と一致してきわめて満足すべき結果をえた。

IV. 半自動式 CO_2 meter

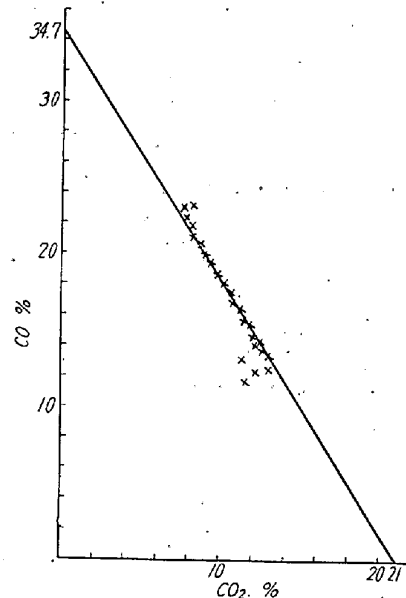


Fig. 9. Relation between CO and CO_2 in cupola gas.

以上の実験結果より排ガス中の CO_2 の絶対値を求めれば計算的に CO 値も求められることになる。Fig.10に

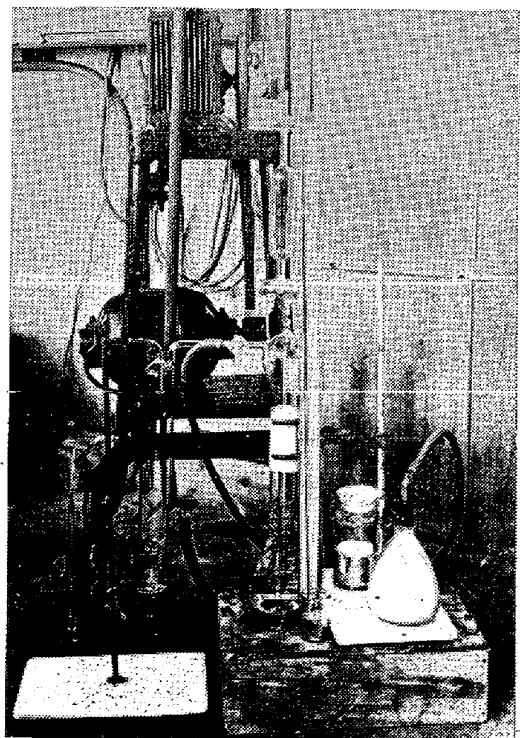


Fig. 10. Semi-automatic CO_2 meter.

示す装置は低真空中においてコックを切替えることにより常に一定量のガスを自動的に KOH 溶液中を通過吸収せしめ、その反応前後の真空度を Hg manometer にて測定することにより CO₂ 量を求めるもので、mechanism が簡単なことと、Orsat のごとく測定に技術を要しない

ために現場的にも充分使用し得るものである。また吸収式であるため精度はきわめてよく、他の CO₂ meter のごとく他ガスによる影響が皆無である。

(昭和 31 年 9 月寄稿)

線材々質におよぼす圧延方式の影響*

大竹 正**・江口直記**・木村 勳**

EFFECTS OF THE MILL ARRANGEMENTS ON THE PROPERTIES OF MILD STEEL WIRE RODS

Tadashi Ohtake, Naoki Eguchi and Isao Kimura

Synopsis:

In order to examine effects of the mill arrangements on some properties of [the wire rod of mild steel and the wire drawn from it, a comparative study was made of the hot rolled wire rods produced at Hikari and Yawata plant of Yawata Iron & Steel Co., Ltd.

To quote the different points between these two works, the former is the 4-strand high speed continuous wire rod mill manufactured by Siemag Co., and the latter the semicontinuous wire rod mill (a combination of a continuous and a Garret's type mill).

The following are the chief results explained:—

1. The roundness of hot rolled rods of Hikari works was better than that of Yawata works.
2. The mill-scales on the hot rolled rods were 12mg/cm at Hikari and 25mg/cm at Yawata, respectively, and therefore the pickling time for Hikari rods was much shorter than that for Yawata's.
3. The tensile strength and the yield point of Hikari rods were higher than those of Yawata rods, though the elongation and the reduction of area were higher.
4. In point of microstructure, it was noticed that ferrite grains of Hikari rods were a bit smaller than those of Yawata's.
5. The above-mentioned characteristics of the Hikari rods presumably were caused by the effective water cooling to be applied after the rods were passed through the final rolls.
6. The mechanical properties of the wire drawn depended on the intial rod properties of the rods and chemical compositions. Therefore tensile strength of the wire drawn from Hikari rods were higher, but reduction of area of the wire were also influenced by the drawing method, particularly with the increase of the cold reduction.

I. 緒 言

軟鋼線材の具備すべき性質は種々あげられるが、線材形状、スケール附着量、機械的性質等は以後の伸線作業にいちじるしく影響するとともに伸線成品の性質をも左右する見逃すことのできぬ重要な性質である。そこでこれら性質におよぼす圧延方式の影響を調べるため八幡製鉄所線材工場製線材（以下八幡線材と称す。現在作業休止工場となっている）と光製鉄所線材工場製線材（光線材）の比較試験を行った。

II. 実験試料

試験鋼種は線材三甲および三乙で、第三製鋼工場で出鋼した鋼塊を等数にわけて八幡および光向け鋼片に分塊圧延しつぎに 5.5 mm φ および 4.8 mm φ 線材にそれぞれ圧延した。試料の現品分析値を Table 1 に示す。化学成分は C% 以外の他元素はほぼ一定である。

III. 圧延方式の相異

八幡製鉄所線材圧延機は半連続式圧延機（連続式と Garret 式の組合せ）で、光製鉄所線材圧延機は設備合

* 昭和 31 年 10 月本会講演会にて講演

** 八幡製鉄 KK, 八幡製鉄所, 技術研究所