

Table 4. Analysis of variance table.

Factor	S. S	d. f	m. e	E (v)	Fo	F (0.01)	F (0.05)
A	2498.6	2	1249.3	$\sigma^2_E + 10\sigma^2_A$	15.6*	5.66	3.42
B	68.6	4	171.4	$\sigma^2_E + 6\sigma^2_B$	2.15	4.26	2.80
Error	1834.7	23	79.8	σ^2_E			
Total							

* Significant at 0.01 level.

$\sigma_E = \sqrt{79.8} = 8.9$ で \bar{R} より求めた $\hat{\sigma}_E = 8.5$ と大差がない。

IV. 結 言

現段階において鋼中の酸素含有量を管理するにあたって N. R. C 真空溶融ガス分析装置の精度管理は今回の標準試料でも十分に管理ができる。しかし将来試料採取法が改良され、そのバラツキが少なくなった場合標準試料の選定には十分考慮する必要がある。

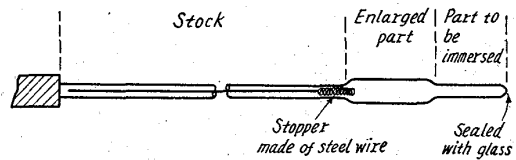


Fig. 1. Shape of the oxygenmeter-head made of opaque quartz-glass.

先端のガラスが溶解し溶鋼がヘッド内に侵入し、拡大部分で飛散しながらガスを放出する。そこでこの溶鋼の飛散程度を変化させ、その影響をみるため拡大部分の径を変えて試験を行なった。この結果を Table 1 に示す。(同一溶鋼に対し2台の溶鋼酸素計で同時に測定した)、既報の通り、10mm φ の場合は吸上重量にかなりの差があつても単位重量当りに換算するとすぐれた再現性を

(111) 試作溶鋼酸素計の測定におよぼす 2, 3 の因子の影響

日本鋼管技術研究所 P.531 ~ 533

○中村 正十・土田 正治

Influence of Some Factors on Measurement with an Oxygenmeter Trially Manufactured.

Masato NAKAMURA and Shoji TSUCHIDA.

I. 緒 言

前回および前々回の講演大会で溶鋼酸素計の試作の概要と製鋼作業に利用した例をのべた。溶鋼酸素計はその原理を溶鋼中の酸素と炭素の反応におきその発生量から溶鋼中の酸素を求めるものである。溶鋼の条件および測定方法などに注意を払わなければならない。今回は溶鋼中は溶存する窒素および水素のガス、測定時の炭素量溶鋼温度および測定用の石英ヘッドの形状の影響などにつき検討した結果を報告する。

II. 試 験 結 果

1. 石英ヘッドの形状

石英ヘッドの形状はFig. 1 に示す通りである。測定時

Table 1. Effect of the diameter of the enlarged part of oxygen-meter-head.

Test No.	Diameter of the enlarged part (mm)	Total pressure measured (mmHg)	Weight of sample (g)	mm Hg /10 g
1	15	153	55	28
	10	83	23	36
2	15	143	52	27.5
	10	56	18.5	30.2
3	10	33	9.5	34.7
	25	300	113	26.6

Table 2. Effect of the size of the glass-sealed part.

Test No.	Diameter of the glass-sealed part					
	1~1.5mm φ		3mm φ		5mm φ	
	Measured value mm Hg/10 g	Ratio of two values	Measured value mm Hg/10 g	Ratio of two values	Measured value mm Hg/10 g	Ratio of two values
1	25.3	1.05	26.3	1.03	22.3	1.02
	24.2		25.6		22.0	
2	22.7	0.90	23.6	1.04	21.4	1.11
	25.3		22.6		19.3	
3	31.8	0.77	28.5	0.98	31.9	1.06
	41.7		29.0		30.0	
4	26.7	0.73	38.0	0.96	27.6	0.81
	36.5		39.5		34.0	

示すが、径の異なる場合は再現性はみられない。この原因は溶鋼の吸上げ状況が異なるためである。

2. 先端ガラス封じ径の影響

拡大部径 10mm φ の石英ヘッドの先端部ガラス封じ径が 1~1.5mm, 約 3mm および 5mm の3種類につき、前と同様2台の計器による同時測定を行なった。結果を Table 2 に示す。この結果ガラス封じ径 3mm のものが最も再現性がよい。

3. 放出ガスの組成とその影響

溶鋼酸素計内に溶鋼から放出するガスの組成は、Table 3 のように大部分 CO, CO₂ および H₂ よりなる。放出されたガスの全量と (CO+CO₂) の比をとると Fig. 2 のようになりその比は 0.85 である。なお溶鋼中の水素含有量と放出ガス中の水素量の関係を Fig. 3 に示す。

窒素は平炉前では 0.002~0.003% で酸素計内の放出ガス中にも認められず本測定には影響を与えない。ただし特に窒素の高い場合は明らかに影響が認められる。

4. 鋼浴炭素量の影響

前回回は炭素量 0.1% 付近から 0.25% 程度迄の溶鋼

Table 3. Composition of the evolved gas in the oxygenmeter.

Specimens	CO	CO ₂	H ₂	
Steel bath in the furnace	89~91	2~3	6~9	vol% _計
In the ladle (rimmed steel)	75~88	0~7	11~18	

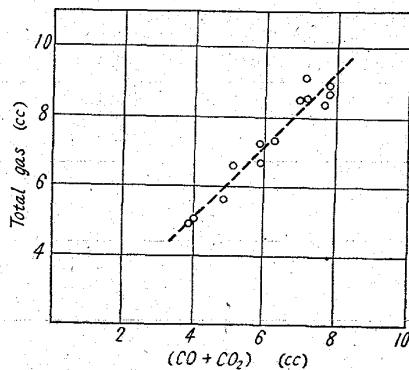


Fig. 2. Relation between the volume of the evolved gas and that of (CO+CO₂).

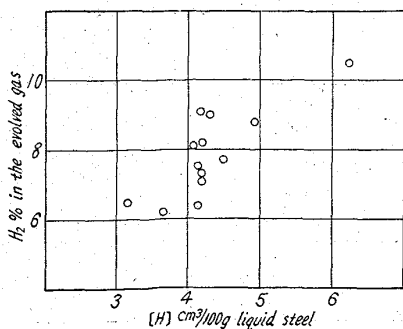


Fig. 3. Relation between H₂% in the evolved gas and [H] cm³/100g liquid steel.

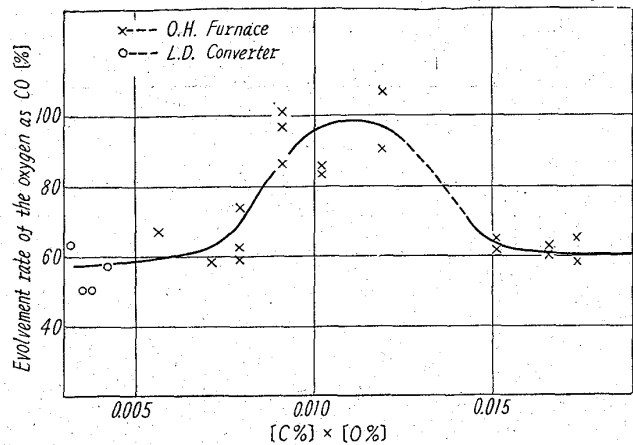


Fig. 4. Effect of [C%] × [O%] on the evolution-rate of the oxygen as CO in the oxygen-meter.

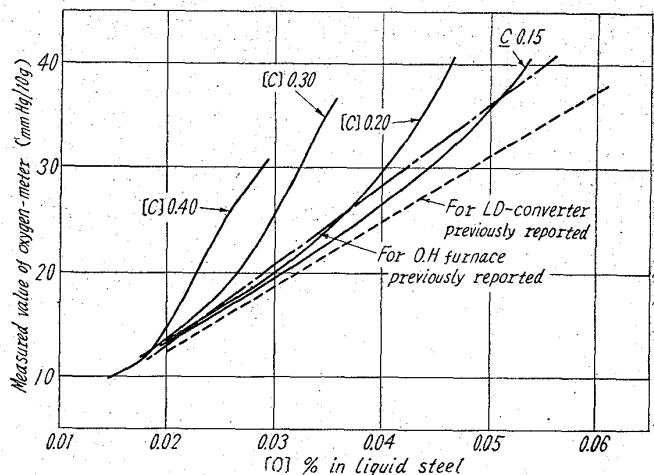


Fig. 5. Calibration lines of the oxygen in steel at various C%.

を対象に報告した。本法は元来溶鋼中の C-O 反応を利用するものであり炭素量の影響が考えられるので、検討を行なった。C 0.1% 以下の場合の C と測定値との関係は、0.05% C 付近より放出ガスが次第に減少し C-O 反応が C によつて規制されることを示している。極低炭素の領域ではこれによつて C の推定も可能となる。

次に真空溶融法の O% を規準として測定時の O の CO としての放出率を C × O と対比させると Fig. 4 に示すごとく $C \times O = 0.01$ 付近で max. がみられる。この関係をもとにして酸素の検量線に対する C の影響を、Fig. 5 に示す。

5. 鋼浴温度等の影響

1540°~1630°C の範囲で温度の影響を検討した。この結果高温ほど鋼浴中の酸素が高いが、測定値には影響を与えない。同様に Mn も ~0.3% 位迄影響しない。

III. 総括

溶鋼酸素計による測定に関して 2, 3 の因子の影響を検討した。

1. 測定用ヘッドの形状は Fig. 1 に示すごとく、拡大部の径 10mm φ, 先端ガラス封じ部 3mm φ が最も

よい。

2. 放出ガスの組成はほぼ一定で CO+CO₂ が 0.85 で一定となり H₂ および N₂ の影響はほとんど無視してよい。ただし特に高い場合は影響がある。

3. C は大きな影響があり、真空溶融法の酸素分析値を基準として C% 別の検量線を作製した。ただし C 0.05% 付近より少ない場合は C~O 反応が C によつて規制されるため極低炭素の領域では C の推定も可能となる。

4. 鋼浴温度、Mn 量などは通常の条件では影響がない。

文 献

- 1) 鉄と鋼, 47 (1961), p. 302~304.
- 2) " " p. 1379~1381.

(112) ガスクロマトグラフによるコークス炉発生ガスの組成調査

(製鉄所におけるガスクロマトグラフの応用—Ⅱ)

八幡製鉄所技術研究所 P. 533~574

工博 城 博・美浦義明・木下茂治

Gas Chromatographic Examination on Compositions of Raw Gas Produced from Coke Ovens.

(Application of gas chromatography to iron and steel works—Ⅱ)

Dr. Hiroshi JOH, Yoshiaki MIURA and Shigeharu KINOSHITA.

I. 緒 言

ガスクロマトグラフの製鉄所における応用例として前回¹⁾に引続きコークス炉発生ガスの組成調査を行なった。コークス炉ガスの分析は通常ヘンペル法²⁾またはオルザット法により行なわれているが、分析成分のうち飽和炭化水素については、これらの同族体成分の分離定量は困難である。したがつて分析結果から発生ガスの発熱量を計算により求める際も、かたよりを生ずる原因となる。またこれら現行法による分析所要時間についても 1 時間近くを要し、その点でも具合がわるい。

以上のような点からみて、ガスクロマトグラフを利用すれば、ヘンペル法における上述の諸点の実態を明らかにし、さらにその解決をはかる上に役立つのではないかと考え、研究に着手した。今回はまず、ガスクロマトグラフによる分析条件を検討したのち分析操作を確立し、現場コークス炉発生ガスの分析を行なつて冶金用コーク

ス製造過程における乾留時間と発生ガス組成の関係を明らかにし、一方分析値についてはヘンペル法による値と比較検討した。これらの結果について報告する。

II. 使用装置

前報¹⁾と同じく島津製作所 GC-1A および GC-2A 型の 2 台ならびにそれらの付属品を用いた。

III. 分析条件の検討

(1) 定性分析

今回の分析対象成分は H₂, O₂, N₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₂H₄, C₃H₆ などとし、とくに飽和および不飽和炭化水素の分離定量に重点をおいた。まず使用する充填剤は前回と同じ理由により、2 種または 2 種以上必要であるのでこの点について検討した。すなわち通常用いられているモレキュラシーブ 5A, およびシリカゲルの 2 種を充填剤として使用すれば分析可能な成分としては H₂, O₂, N₂, CO, CH₄ (以上モレキュラシーブ 5A) および C₂H₆, CO₂, C₂H₄ (以上シリカゲル) の 8 成分である。C₃H₈, C₃H₆ についてはシリカゲルでも分析できるが、保持時間が非常に大きく、また試料中における含有量も少いので、クロマトグラムピークはなだらかであり検出感度も低く分析にはあまり適していない。したがつて C₃H₈, C₃H₆ については手持の充填剤について検討の結果、トリイソブチレンを用いることにした。トリイソブチレンは沸点が低くそのため常温で使用するときは揮発するので徐々に分離能がわるくなつたが、他に適当なものが入手できなかったため今回はこれを用いることにした。

つぎにキャリアーガスについては H₂ を分析する必要上、前報でものべたように He は使用できないので、モレキュラシーブ 5A の場合のみ Ar を用い他の場合は He を用いた。その他の条件についても若干の検討を行ない Table 1 に示すように分析条件をきめた。また Table 1 に示す 3 つの条件の場合のクロマトグラムの例を Fig. 1 に示した。

(2) 定量分析

各成分ごとに純粋ガスを用いてあらかじめピーク高—ガス容量の関係直線を求めておき、検量線として使用することにした。ただし C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈ 3 成分については、これらの純粋ガスの手持ちがなかつたので、便宜上シリカゲル (C₂H₆), トリイソブチレン (C₃H₈, C₃H₆) それぞれの場合のエチレンを標準に用い、補正係数³⁾によつて補正して作成した検量線を用いた。

試料ガスは注射器を用いて 1~2 cc を採取し、セラムキャップを通して注入した。

Table 1. Conditions for analyses of coke oven gas.

No.	Apparatus	Column				Carrier gas (ml/mn)	Detector (Katharometer)		Components analyzed	Samples taken (ml)
		Packing	Particle size (mesh)	Length (m)	Temp. (°C)		Temp. (°C)	Bridge current (mA)		
1	GC-1A	Molecular sieve 5A	30~60	2.25	50	60(Ar)	50	150	H ₂ , O ₂ , N ₂ , CH ₄ , CO	1
2	GC-2A	Silica gel	50~80	2	50	38(He)	50	180	C ₂ H ₆ , CO ₂ , C ₂ H ₄	2
3	GC-2A	Triisobutylene	30~60	3	20	40(He)	50	180	C ₃ H ₆ , C ₃ H ₈	2