

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・O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つたので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

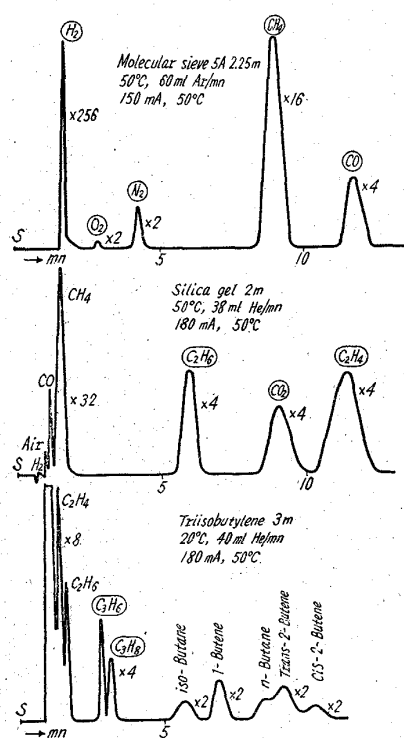


Fig. 1. Gas chromatograms illustrating examples of analysis of coke oven gas.

IV. コークス 炉発生ガス の分析

東田第1および第2コークス炉における特定の窯を選んで合計4窯分の発生ガスを乾留時間ごとに採取し分析した。その結果はCO₂は乾留時間とともに漸減しCO, CH₄は火落時期頃より急減しH₂は逆に火落時期を境として急増する傾向を示した。O₂, N₂は含有量は一般に少ないが、N₂は乾留末期やや増加した。以上の結果は従来ヘンベル法による分析結果から求められた傾向とほぼ一致するものである。

しかしガスクロマトグラフの特徴である。飽和および不飽和炭化水素の分離定量結果については、まずC₂H₄はほぼ火落時期より急減し、これはヘンベル法による重炭化水素の傾向と一致している。つぎにC₂H₆, C₃H₈, C₃H₆については一般に乾留時間とともに減少しているがC₃H₈, C₃H₆の方がC₂H₆よりも減少割合が大きい。

なおC₄同族体については、トリイソブチレンを充填剤とした場合について検出されたが、これも乾留時間とともに減少し一般に微量であつたので、今回は成分の確認定量は行なわなかつた。

V. ヘンベル法との比較

ガスクロマトグラフによる分析値のうちC₂H₄+C₃H₆, CH₄+C₂H₆+C₃H₈をそれぞれヘンベル法による重炭化水素およびメタンに対比させ、その他の成分は直接各成分ごとにヘンベル法による分析結果と比べた。その結果CO, CH₄+C₂H₆+C₃H₈はほぼ一致したがH₂はガスクロの方が、またCO₂, 重炭化水素についてはヘンベル法の方がやや高くなつた。O₂は一般に含有量がヘンベル法の分析許容差内²⁾であり直接比較は困難であるが、ヘンベル法の方が高くなつた。N₂はヘンベル法では計算により誤差の集積項として求められるのでO₂と同様直接比較しにくい、やはりヘンベル法の方が高くなつた。ヘンベル法と一致しなかつた成分のうち、CO₂については試料が生ガスであるのでH₂Sを含み、ヘンベル法ではCO₂+H₂Sの合計量として定量されたものと考えられる。重炭化水素については、ガスクロでは定量値にC₄同族体を含んでいないこと、ヘンベル法ではC₄同族体はもちろん、ガス中の軽油成分も一緒に定量され

ていることなどのためと思われる。H₂についてはヘンベル法における爆発後の計算の際CH₄のみとして計算しているためCH₄+C₂H₆+C₃H₈の場合よりも低く計算されたのではないかと考えられる。

ガスクロマトグラフによる前記10成分の分析所要時間は本研究で用いたGC-1A, GC-2A 2台の装置を使用した場合約20分である。使用装置を3台にすればさらに短縮可能である。

VI. 結 言

コークス炉発生ガス中には飽和、および不飽和炭化水素の同族体を含んでおり、ガスクロマトグラフによる今回の研究結果ではC₄同族体まで検出定量できた。従来のヘンベル法ではこれらの分離定量は不可能であり、ガスクロマトグラフはコークス炉発生ガス分析においても、精確度向上のために有効な機器であることがわかつた。

文 献

- 1) 城博, 美浦義明, 日本鉄鋼協会第62回講演大会にて発表, 昭36, 10月。
- 2) JIS K 2301~1956 燃料ガスの分析方法。
- 3) 日本分析学会編“機器ガス分析法”(新分析化学講座第1巻), p. 110, 共立出版(1960)。

5743.272.1: 669.14-154
p. 534-536

(113) 起電力測定法による溶鋼酸素の定量について

東北大学選鉱製錬研究所

工博○大谷 正康・工博 三本木貢治

Determination of the Oxygen in Molten Steel by Electromotive-Force Measurement.

Dr. Masayasu OHTANI
and Dr. Koji SANBONGI.

I. 緒 言

実際操業で精錬工程における溶鋼中酸素濃度を連続的に把握することができれば、製鋼作業の管理上極めて有用なものであるが、この要求に応ずる方法は現在までのところ見当らない。真空溶融法の迅速定量化への努力、あるいは最近発表された酸素計による定量などこの方面における1, 2の進展はみられるが、連続的な方法ではない。

筆者らは電気化学的方法によりこの問題を解決せんと先に予備実験を遂行しある程度の見通しを得たが、不備な点も多々あり、これらを補足改良しいろいろの実験を行なつてきたが、今日まで得た結果の概要を報告する。

II. 実験方法

構成電池は次の通り。



すなわち炭素飽和溶鉄を標準極とし、中間電解質としてMgOを用いる。炭素飽和溶鉄と平衡する雰囲気中の酸素ポテンシャルをブルドワー平衡より算出すれば近似的に10⁻¹⁵ atmのorderで、これと平衡する溶鉄中の酸素もまた一定温度で一定である。