

に示す。このデータを分析して見ると、本実験に使用したガスクロマトグラフィーの精度は(30~35%)極めて悪く、たとえ、供給ガスの流入時における、注入誤差(5%弱)があつたとしても、おおき過ぎるようである。また過去種々の文献でもいわれているごとく、精度10%維持させ得るための、必要試験回数も供給ガス量を増すにしたがい、増加させなければならない。すなわち、試料供給量の増加は、ガスクロマトグラフィーの感度の低下(分離能の低下による)をきたすことが、わかつた。次にこれら感度低下の直接的原因としての諸因子について実験を試みた。

1) フィラメントブリッジにおける butterfly 電圧の低下に基づく誤差

2) 試料溜めよりの試料注入動作誤差

3) Carrier gas 流速の変化による誤差

これらの誤差は、全部が偶発的誤差であるため、この調査は、非常な困難を要した。いずれも満足させ得る実験数が得られなかつたが、一応、今後の指針となるものが得られたのでここに報告する。

(i) フィラメントブリッジにおける butterfly 電圧の低下に基づく誤差

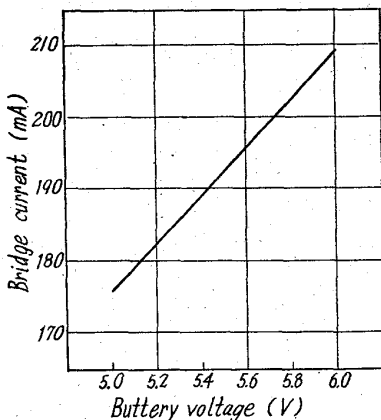


Fig. 2. Variation of bridge current with voltage drop of butterfly.

Buttery の電圧降下は、レコーダーのピーク指示範囲におおきな影響を与えることがわかつた。これはまた、試験器の再現性にも悪い影響を与えるに違いない。Fig. 2 は butterfly の微小電圧降下による。レコーダの指示電位の変化を示したものである。この butterfly の電圧降下によつて、profile に大きな影響をもたらすことが

うなずける。

(ii) 試料溜めよりの試料注入動作の誤差

試料注入動作を遅くしても、あまりピーク面積の変化はきたさない。即ち、普通 4~5s の動作で試料を carrier gas 中に送り出しているため、遅くとも 6~7s 程度で、8s 以上となることは、まずありえない。そのためこの誤差は無視しても良いのではないか。ただしこれは、水素、窒素、成分ガスについてのみいえることで、他の成分の場合、どうなるかは実験をやつていないため、本報には報告できない。

(iii) Carrier gas の流速の変化による誤差

一般にピーク面積の測定には“半値巾×ピーク高さ”が用いられている。しかしながら、Fig. 3 でもわかるとおり、carrier gas の流速が、あまり遅いと、ピーク高さとピーク半値巾はあまり変化しないが、retention time と底辺巾は大きな変化を示す。このため carrier gas の流速は、25~30 ml/mn に設定すべきである。ま

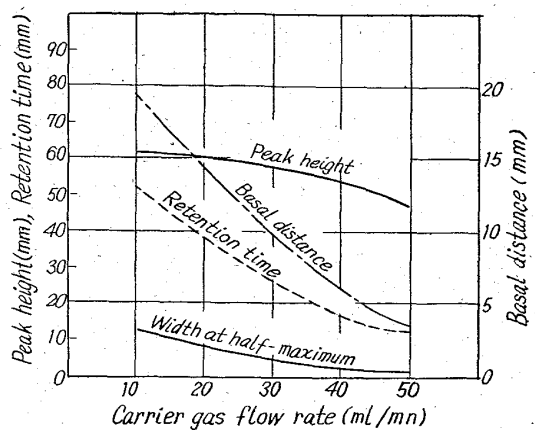


Fig. 3. Effect of carrier gas flow rate on profile.

たこの条件は誤差に対しても低い傾向を示すようである。

### III. 結 言

確かにガスクロマトグラフィーは簡便にして迅速なる分析結果をうることができる。しかしながら、本実験においては、精度の面で、あまりかばしくない結果を示している。この欠点をカバーする意味から、日常作業に従事する場合、十分なる管理条件が設定されていることが望ましいことである。なお、その諸対策としては、

(i) 標準となる gas sample を設け、長期間にわたつてチェックし満足すべき精度を維持できるような体制にする。

(ii) ガスクロマトグラフィーの誤差の諸因子を明確付ける。

(iii) 試験器の精度を高める意味から、上記2項目が、設定されるまでは、試験回数を増加させなければならぬ。われわれが行なつた試験結果では、精度 10% 維持するために必要な最低繰り返し試験回数は、供給ガス量にもよるが、10~15回行なえばよいようである。

543, 544, 250621, 785, 062

### (54) メタン内部標準法による炉内雰囲気ガスのガスクロマトグラフ分析

関東特殊製鋼

63244 工博 岡 友美・根本 弘

○細井 朝次・坂井 庸匡

Gas Chromatographic Analysis of Furnace Atmosphere by CH<sub>4</sub> Internal Standard Method.

1361~1363 Dr. Tomomi OKA, Hiroshi NEMOTO,

Asaji Hosoi and Kanemasa SAKAI.

### I. 緒 言

炉内ガスのガスクロマトグラフによる分析に関する報告は、いろいろとなされてきている。ここでは、燃焼中の鉄鋼加熱用の各種炉から、吸引によつて直接雰囲気ガスを採取し、メタンを用いる内部標準法にて定量することを試み、ある程度の成果を挙げ得たので、報告する。

II. 装置および定量法

雰囲気ガス試料は、予め排気しておいた約 150 ml 容量の試料採取ビンに、油廻転真空ポンプで吸引して採取した。採取管は 6mm φ ステンレス管 2m で、これにアスベスト・リボンをまきつけその上に 30mm φ 鉄管を保護管としたものである。よつて水置換の場合の如く水が混入するおそれをなくし、また、採取時間が短いため、採取管が侵されることも防ぐことができた。更に採取されたガスは急冷されることによつて、炉内における組成から変化しないようにすることができた。

用いた装置は、島津ガスクロマトグラフ GC 2 B 型である。カラムは、内径 4mm の銅管で、吸着剤には、H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO 用として、モレキュラーシーブ 5A 2m を、CO<sub>2</sub> 用として活性炭 0.8m をそれぞれ用いた。定性分析の結果、試料ガス中には、CH<sub>4</sub> を含まないことが確かめられた。また、CH<sub>4</sub> は上述の 2 種の充填剤によりよく分離されたため、CH<sub>4</sub> を用いる内部標準法により、条件の変化による検量線の変動を防いだ。キャリアガスにはアルゴン 60 ml/mn を使用し、温度は 40°C で操作した。定量は、ピーク面積を島津自動積分器 MI-I 型 (回転ディスク型) で測定して行なつた。

カラム流路は、特殊多方コック (GC 2 B 型のガス・サンプルコック) を用いた。Fig. 1 に示すようなものである。図において、キャリアガスはコックに入る前に 2 分され、コックが実線の位置の時は、一方はそのままカラム II → セル II と流れて対照側となり、他方はコックから試料導入系 (Fig. 2 参照) に入り、ここで試料ガスと一緒にカラム I からセル I で分離検出される。コックの位置が点線の場合は、この順序が逆になるので、カラム I, II にそれぞれモレキュラーシーブ、活性炭を充填しておけば、コックを実線一点線と切換えることにより、CO<sub>2</sub> を含む炉内ガスを検出することができるものである。また、カラム II の出口に接続するニードルバルブは、カラム I および II のキャリアガス流速をほぼ等しくするようにバランスさせるためのものである。両方の出口に流量計を接続しておけば、キャリアガス流量の変動の影響を防ぐことができる。

この流路では試料の導入が 2 回必要であるが、常にいずれか一方のセルが対照側になることが確保されているため、一般の中間セル方式のごとく条件の変動によるピークの重なり合い、その他対照側の不確かさによる失敗が防ぎえて検出が完全である。

試料ガスの導入には、Fig. 2 のような新設計の導入系を用いた。これは三方コック、計量管、試料だめ、水銀だめからなるもので、各部の接続はクリップを用いて固定する球面すり合わせである。流路を充分排気したのち、内部標準ガスをはかりとり、これを試料だめに移す。次に再び、流路を排気して試料ガスをはかりとり、これも試料だめに入れる。ここでコックを、切換えて少量のキャリアガスを試料だめ中に導いてコックを閉じる。

水銀だめをおし上げて、ガスを充分圧縮したのちコックを開いて、キャリアガス気流中に試料を導入する。改良ガスサンプルコックの切換えによつて活性炭側とモレキュラーシーブ側とでそれぞれ分離を行なうのであるが、これは勿論、各回それぞれ上述の操作により試料ガスと内部標準ガスとの混合ガスを導入する。

III. 実験結果および考察

メタンを内部標準ガスとした各成分の検量線を Fig. 3 に示す。この図は、ピーク面積および導入量の各成分に対するメタンの比率で示してある。検量線の直線性は、

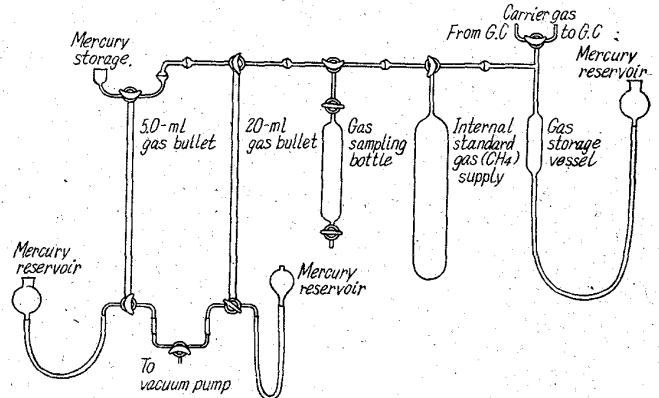


Fig. 1. Schematic of gas injection system.

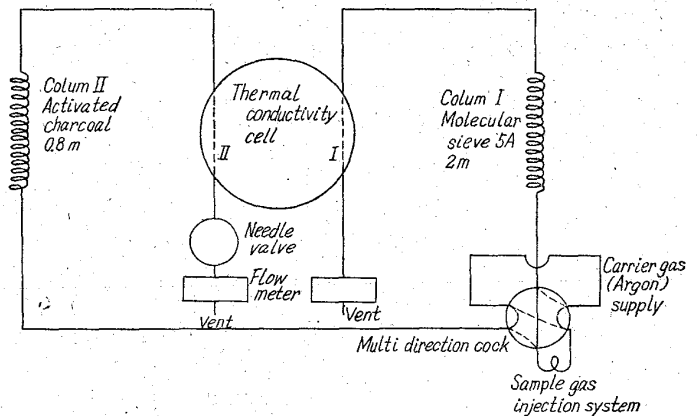


Fig. 2. Gas flow system.

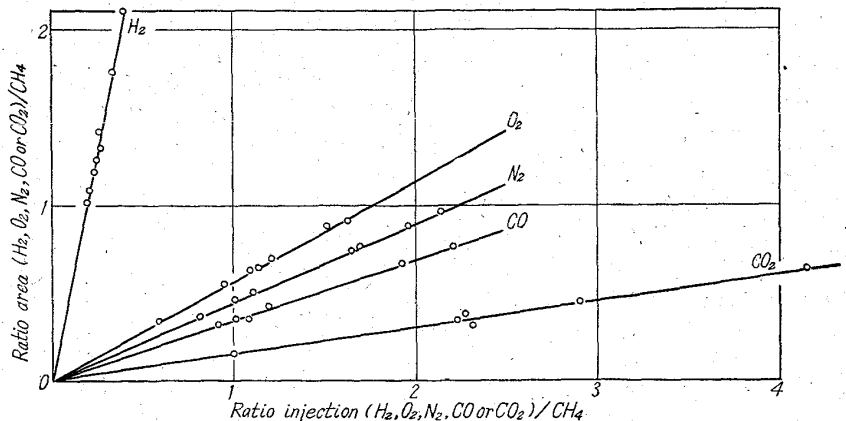


Fig. 3. Calibration curves ratio injection. (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO or CO<sub>2</sub>)/CH<sub>4</sub>

Table 1. Analysis of heating furnace atmosphere.

Sample number	Furnace	Analytical results (vol. %)					
		H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	total
1	Coal furnace 2-10	0	12.7	76.6	0	3.2	92.5
2	Oil furnace p-2	0	2.9	84.5	0	12.6	100.5
3	" " 5-2	0	10.1	79.8	0	5.1	95.0
4	" " p-4	tr	6.1	85.7	0	2.2	94.0
5	" " p-3	0.4	7.8	80.7	0	7.0	95.9
6	" " p-2	0	1.3	86.9	0	14.5	102.7
7	" " p-4	0	8.1	88.5	0	8.5	105.1

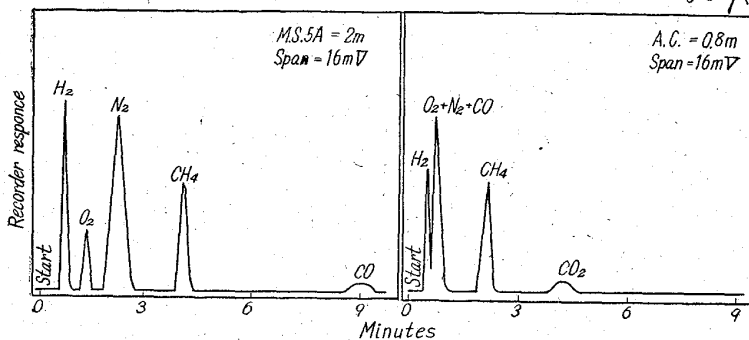


Fig. 4. Typical chromatograms

いずれの成分もきわめてよいが、CO および CO<sub>2</sub> については、直線の勾配が小さいことから他成分に比して、多少感度が低いように思われる。条件の変化による検量線の変動はみとめられなかった。

炉内雰囲気ガスの分析結果の例を Table 1 に示す。Fig. 4 には、えられたガスクロマトグラフの例を示す。この図の CO および CO<sub>2</sub> のピークが、ややブロードなものになっていることから明かなように、この両成分の精度はあまり高いものとはいえない。これは、キャリアガスとしたアルゴンと、これら両成分との熱伝導度のちがいが小さいこと、試料ガス中のこれら両成分の量が比較的少ないことなどが、主な原因ではないかと思われる。

IV. 結 言

- (1) 新しい設計による試料導入装置を用いて、試料ガスと内部標準ガスを混合して、ガスクロマトグラフに導入するようにした。これによって、迅速かつ正確にガスのはかりとりを行なうことができた。
- (2) 試料導入用のコックを工夫することにより、内部標準法に適するようなダブルカラム流路となし、分析操作を迅速かつ連続的に行なえるようにした。
- (3) メタンを用いる内部標準法により、直接法と比べて検量線の変動を低くすることができた。

669.184, 244, 66, 669, 162, 275.1  
(55) 作業成績におよぼす溶銑配合率の影響 63245

(純酸素転炉の操業について— I)

八幡製鉄所戸畑製造所 1363 ~ 1365

下郷良雄・森田重明・西脇実

田中 功・荒木八郎

Effect of Pig Ratio on the Operational Results.

(On the operation of an LD converter— I)

Yoshio SHIMOGO, Shigeaki MORITA

Minoru NISHIWAKI, Isao TANAKA

and Hachiro ARAKI.

I. 緒 言

溶銑配合率が製出鋼歩留におよぼす影響を前報で明らかとしたが、その他の諸原単位並びに作業能率に対してどのように影響するかを調査することは生産計画上重要である。もとより生産する鋼種の構成割合および作業方法によつて大きく変り、必ずしも一次的な要因によつて取扱うことはできない。これまでの戸畑第 1 転炉工場における操業実績、試験結果から推定を加えて、これらを取纏めた。

II. 調査内容

生産実績では溶銑配合率は 74% から 82% の範囲となつている。更に高溶銑配合試験として 90% までを実施して結果を検討した。なお取纏めに当つては各鋼種分類毎に諸原単位並びに能率について調査し、それらを Table 1 に示す鋼種の構成割合として平均化した。高溶銑配合率においては、安定した作業成績を得るためには一定の炉内容積を維持する必要があり、溶銑配合率 82% 以上では 1 チャージ当りの出鋼量を下げて作業性の安定をはかつた。これらの結果を Fig. 1, Fig. 2 に示す。

III. 歩留および諸原単位におよぼす影響

1. 良塊歩留

Table 1. Percentage of the type of steel.

	Type of steel			
	L. C. Rimmed or Capped	M. C. rimmed	M. C. Semi-killed	L. C. killed
Monthly production, pct	75	10	5	10