

# (193) プロセス用ガスクロマトグラフによる高炉ガス成分の連続測定について

富士製鉄, 室蘭製鉄所

工博 城本義光・松岡 宏

○木場崇一・湖海克明

On Continuous and Automatic Analysis of All Constituents of B.F.G. by Gas Chromatography.

Dr. Yoshiteru JYŌMOTO, Hiroshi MATSUOKA  
Sōichi KIBA and Katsuaki KOKAI.

## 1. 緒 言

高炉ガス成分の連続測定については、赤外線分析計等種々その適用についての検討が進められているが、わが国ではまだ工業的に採用された例はないようである。

当富士製鉄室蘭製鉄所では、近年ガスクロマトグラフによるガス分析計が多方面で活用されていることに着目し、これを高炉ガス成分の連続測定用工業計器として、適用できるかどうかを検討してみた。

その結果、簡単な前処理装置を設置することにより、高炉ガス成分を連続して安定に、しかも精度よく測定できることが明らかとなった。

1963 年 2 月には、本装置を室蘭製鉄所第 1 高炉へ設置したが、以後現在にいたるまで約 2 年間、プロセス用ガスクロマトグラフによる高炉ガス成分を支障なく連続測定中で、工業用計器として十分使用し得るものと判断される。

以下現在までの運転経過と、測定精度についてのべる。

## 2. プロセス用ガスクロマトグラフの概要

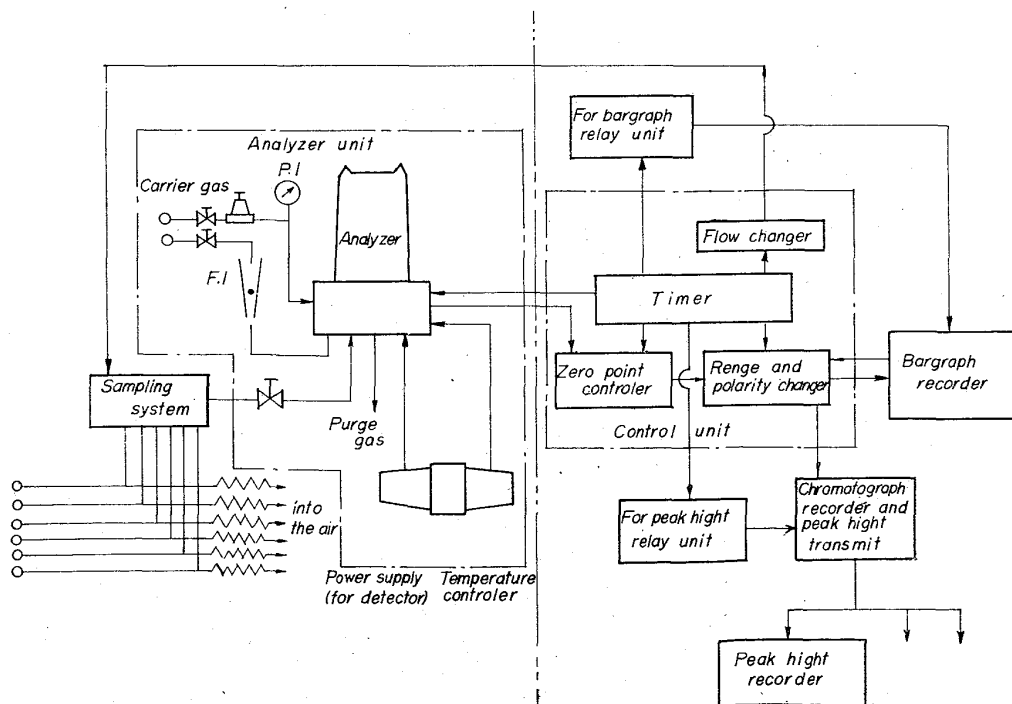


Fig. 1. Flow sheet of gas chromatography.

ガスクロマトグラフは北辰電機製のプロセスを使用した。その概要は、Fig. 1 に示すようで、下記のような各ユニットから構成されている。

### 2.1 ガス取出部

ガス取出口は 1 次除塵器後の荒ガス導管に取付け、この部分からガスサンプリングを行なっている。また取出口は、除塵、除湿ができるような構造となつている。

### 2.2 ガス前処理装置

ガス取出口からのサンプリングガスの除塵、調圧を行なう。

### 2.3 サンプリングガス導管

内径 4 mm φ のコントロール銅管で、取出口よりガスクロ本体までの距離は約 30 m, サンプリングガス量は 100cc/min 程度なので、管内流速は 8.3m/min となる。したがって時間遅れは約 4 min である。

### 2.4 プロセス用ガスクロマトグラフの構成

#### 1) 流路切換ユニット

各サンプリングガスの流路の選択切換えを行なつて、アナライザーユニットへ供給する。

#### 2) アナライザー・ユニット

サンプルごとの分離、分析および発信を行なう。分析のサイクルは、現在 20 min である。

#### 3) コントロール・ユニット

感度、極性切換、零点規正、サンプルの流路切換、信号の発生などを行なう。

#### 4) 最高値用リレー・ユニット

最高値記録のためのリレー動作を行なう。

#### 5) クロマト記録計

記録方式; クロマトグラフ。さらにクロマトグラフ記録の最高値を発信する。

#### 6) 各成分毎連続記録計

クロマトグラフ記録の最高値をうけて連続記録する。ただし分析サイクルが 20 min ごとのステップ記録となる。

## 3. 現在までの運転経過

1963 年 2 月、プロセス用ガスクロマトグラフを室蘭製鉄所第 1 高炉計器室に設置したが、その後今日にいたるまでの運転経過の概要についてのべる。

### 3.1 保守および故障箇所

現場に設置後、ただちに高炉ガス成分の連続測定に入つた。測定を開始してから約 1 カ月後最高値発信器機構部、また 1 年後にマイクロスイッチ、さらに 1 年 6 カ月後には検出部フィラメントの断線の故障はあつた。

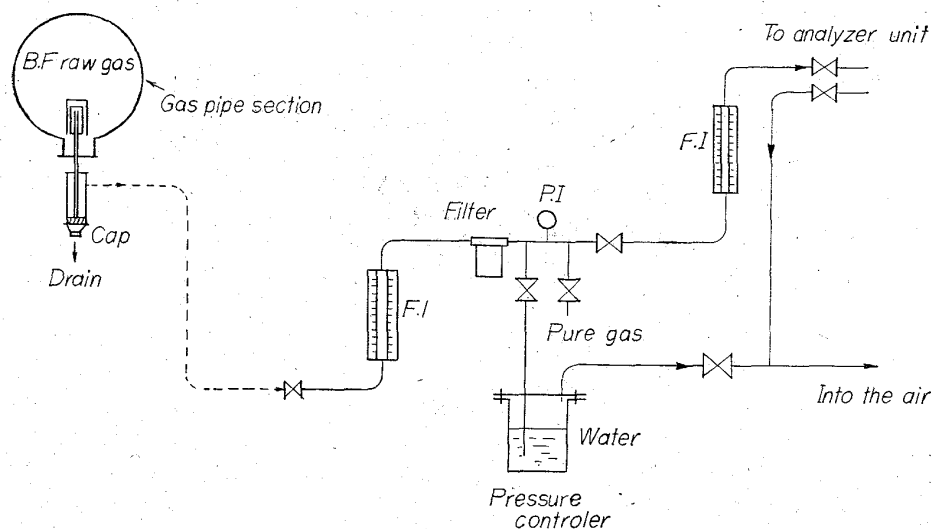


Fig. 2. Gas drawing device and pre-treatment apparatus.

が、その他についてはとくに問題はなく、保守にもほとんど手を要しない。

### 3.2 改良した箇所

#### 3.2.1 ガス取出口

ガス取出口でダスト、ドレンによるつまりの問題が生じたので、Fig. 2 に示すようにこの部分を簡単な金網製のフィルターと、ドレンポットに改良し除塵、除湿ができるようにした。

#### 3.2.2 ガス前処理装置

最初は除塵器にカーボンフィルター、脱水剤に塩化カルシウムを使用していたが、フィルターのダストによる目づまりと脱水剤の消耗が激しいことから、1) でのべたガス取出口の改良に加えて、Fig. 2 に示すように焼結フィルターを設け、さらにガスの調圧も行なうようにした。

#### 3.2.3 分離剤と活性化

最初はモレキュラシーブ13Xを使用していたが、CO<sub>2</sub>の測定が不可能であることと、分離剤の再生がきかない等の点から、運転開始から4ヵ月以後活性炭の使用に切り換えた、また連続使用後の再生のための活性化は4～5ヵ月間隔で行なっている。

#### 3.2.4 標準ガスによる較正

測定値の較正は2～3ヵ月に1回程度、実験室用ガスクロマトグラフで検定したガスを標準ガスとして使用し行なつた。

較正した期日とその精度を Table 1 に示す。

## 4. 測定精度

現在プロセス用ガスクロマトグラフは、下記の諸条件でガス成分の連続測定を行なっている。

分離剤: 活性炭

カラム寸法: 内径 4 mm × 長さ 2 m

分離温度: 100°C

キャリアガス: アルゴン

キャリアガス流量: 50 cc/min

分析ガス成分: H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>(測定順)

分析周期: 一成分測定 20 min

現在までに行なつたプロセス用ガスクロマトグラフの

測定精度の検討結果を Table 1 に示す。

なお測定値は、同一標準ガスを5回繰り返し測定した平均値であり、その信頼限界は危険率5%で算出している。また標準ガスの検定値とこれを測定した実測値の差を偏りとして表している。

## 5. 検 討

(1) 分離剤としてモレキュラシーブ、活性炭の両者を比較するとつぎのようになる。

モレキュラシーブは各成分のピークがきれいに分れてはるが、CO<sub>2</sub>の測定が不可能であり、また再生がきかない。つぎに活性炭については、CO<sub>2</sub>は測定でき分離剤の再生はきくが、N<sub>2</sub> と CO のピークのすそが重なる。しかし分離剤の正確度(偏り)の点から比較すると両者とも大きな差はない。

(2) Table 1 の結果から偏りと、繰り返し測定値の信頼限界(以下単にばらつきと略称)の相対値を求めると Table 2 のようになる。

全体的にみて偏りは、3回目の CO、5回目の CO、CO<sub>2</sub> 6回目の H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, 7回目の H<sub>2</sub> のデータ以外は相対値で5%以下であり、さらにばらつきも1, 2回目の CO<sub>2</sub> を除けば最大値で

H<sub>2</sub>: 1.6%

CO: 2.2%

CO<sub>2</sub>: 5.1%

N<sub>2</sub>: 2.6%

であり、測定精度としては十分満足し得る結果と考える。

(3) ここで略称した偏りとは、実験室用ガスクロマトによる検定値を標準値とし、この標準ガスをプロセス用ガスクロマトグラフに流して指示した値を測定値として、測定値と標準値の差をいつている。

Table 2 の結果から、偏りがばらつきよりも大きいのは、実験室での検定時の誤差がかなり入っているためであり、また偏りのバラツキに傾向が見られないことから考えて、これは検定に使用している標準ガスそのものに問題があるのではないかと推さされる。

したがって偏りをより小さくするためには、実験室用ガスクロマトグラフによる検定時の精度を上げるか、または検定した各成分混合の標準ガスが容易に入手し得るようになれば、さらに小さくなるものと考えている。

(4) 活性炭の使用期間が長くなるにつれて、保持時間は一般に短縮するといわれているが、実際には5ヵ月間の長期連続運転中に保持時間が変化して、タイマーを移動させる必要はなかつた。

また前にものべたように、長期間連続使用しても測定値が、特定の方向に偏するという現象も見られなかつた。

(5) 分析時間については、現在の 20 min 周期による測定で、高炉炉況判断に特別支障となることはなかつた。

Table 1. The result of inspection.

No.	Period	Item	Gas analysis (%)			
			H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
1	1963. 3.11	Standard value	3.63	27.5	11.0	57.9
		Observed value	3.68	27.1	11.5	59.7
		Confidence limit	±0.02	±0.6	±1.5	±1.5
		Standard deviation	+0.05	-0.4	+0.5	-0.2
2	1963. 5.27	Standard value	3.60	25.4	12.3	58.7
		Observed value	3.67	24.4	12.2	59.7
		Confidence limit	±0.04	±0.3	±1.0	±0.5
		Standard deviation	+0.07	-1.0	-0.1	+1.0
3	1963. 7.19	Standard value	2.90	19.7	15.8	60.5
		Observed value	2.86	18.4	16.1	58.2
		Confidence limit	±0.23	±0.2	±0.1	±0.5
		Standard deviation	-0.04	-1.3	+0.3	-2.3
4	1963.10.25	Standard value	3.45	24.2	18.6	54.8
		Observed value	3.37	23.1	17.8	55.7
		Confidence limit	±0.02	±0.2	±0.3	±0.4
		Standard deviation	-0.08	-1.1	-0.8	+0.9
5	1964. 3. 3	Standard value	4.60	21.3	19.5	54.6
		Observed value	4.58	23.7	18.0	53.7
		Confidence limit	±0.02	±0.3	±0.9	±0.7
		Standard deviation	-0.02	+2.4	-1.5	-0.9
6	1964. 4.25	Standard value	3.30	22.1	19.6	56.0
		Observed value	3.13	21.8	21.0	54.1
		Confidence limit	±0.01	±0.1	±0.3	±0.2
		Standard deviation	-0.17	-0.3	+1.4	-1.9
7	1964. 6.12	Standard value	3.80	22.7	19.4	54.1
		Observed value	4.74	23.5	20.1	51.7
		Confidence limit	±0.05	±0.3	±0.3	±0.2
		Standard deviation	+0.94	+0.8	+0.7	-2.4
8	1964. 7.25	Standard value	4.20	24.0	18.2	53.6
		Observed value	4.36	23.6	18.5	53.0
		Confidence limit	±0.03	±0.1	±0.2	±0.1
		Standard deviation	+0.16	-0.4	+0.3	-0.5
9	1964. 8.22	Standard value	3.25	25.6	17.8	53.3
		Observed value	3.19	25.4	18.0	53.4
		Confidence limit	±0.03	±0.1	±0.4	±0.3
		Standard deviation	-0.06	-0.2	+0.2	+0.1
10	1964.12.21	Standard value	3.24	24.3	18.1	54.4
		Observed value	3.11	23.7	19.0	54.2
		Confidence limit	±0.05	±0.2	±0.6	±0.6
		Standard deviation	-0.13	-0.6	+0.9	-0.2
11	1965. 3. 9	Standard value	3.13	25.3	19.8	51.8
		Observed value	3.20	24.1	19.6	53.1
		Confidence limit	±0.04	±0.1	±0.08	±0.4
		Standard deviation	+0.07	-1.2	-0.2	+1.3
12	1965. 7.20	Standard value	3.30	24.9	18.7	53.1
		Observed value	3.15	23.8	18.8	54.3
		Confidence limit	±0	±0.1	±0.01	±0.1
		Standard deviation	-0.15	-1.1	+0.1	-1.2

Table 2. Relative value of standard deviation and variance.

No.	Standard deviation				Variance			
	Gas analysis (%)				Gas analysis (%)			
	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
1	+1.36	-1.5	+4.4	-0.3	±0.54	±2.2	±13.0	±2.6
2	+1.91	-4.1	-0.8	+1.7	±1.09	±1.2	±8.2	±0.8
3	-1.40	-7.1	+1.9	-4.0	±0.81	±0.2	±0.6	±0.9
4	-2.40	-4.8	-4.5	+1.6	±0.59	±0.8	±1.9	±0.7
5	-0.40	+10.1	-8.3	-1.7	±0.44	±1.4	±5.1	±1.3
6	-5.40	-1.4	+6.7	-3.5	±0.32	±0.5	±1.5	±0.4
7	+20.0	+3.4	+3.5	-4.6	±1.05	±1.2	±1.5	±0.4
8	+3.7	-1.7	+1.6	0	±0.69	±0.4	±1.1	±0.2
9	-1.9	-0.8	+1.1	+0.2	±0.94	±0.4	±2.2	±0.6
10	-4.0	-2.5	+5.0	-0.4	±1.60	±0.8	±3.3	±1.1
11	+2.2	-4.7	-1.0	+2.5	±1.30	±0.2	±0.4	±0.8
12	-4.6	-4.4	+0.4	+2.3	±0	±0.1	±0.1	±0.1

た。分析周期を、現在の 20 min 間から 10 min 間に短縮することは可能であり、これについても実験室的には検討済みである。

## 6. 結 言

(1) 1963 年 2 月室蘭製鉄所第 1 高炉へプロセス用ガスクロマトグラフを設置し、高炉ガス成分の連続測定を行なっているが、マイクロスイッチあるいは検出部フィラメントが断線した以外は大きな故障もなく、また保守にもほとんど手を要しない。

(2) 設置後約 2 年間にわたってガス成分の連続測定を行なつたが、その間の測定精度のばらつきの平均は、相対値で下記のようにあり、特別に問題はない。

H<sub>2</sub> : ±0.9

CO : ±0.9

CO<sub>2</sub> : ±3.6

N<sub>2</sub> : ±0.9

偏りについてはいずれも成分の異状値をのぞけば 5 % 以下で、これまた問題はないものと判断される。この点については、検定精度の高い標準ガスが容易に入手できるようになればさらに小さくし得るものと考えている。

(3) 約 2 年の長期にわたる連続運転の結果から、測定精度について検討を加えた結果、プロセス用ガスクロマトグラフは十分工業用計器としての機能を発揮していると判断されるので、高炉ガス成分の連続測定には、プロセス用ガスクロマトグラフを採用すべきと考える。

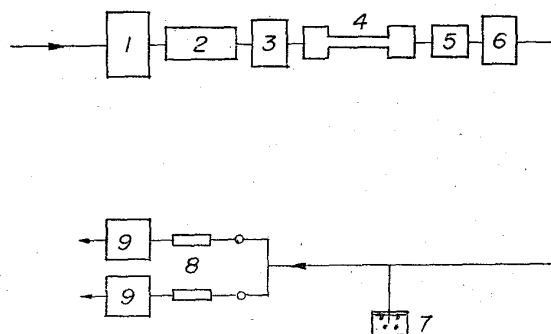
よび熱的な変化の過程を知る必要がある。そのためにはプロセスの変化を速やかに反映する場所から正確にかつ連続的に信号を取り出さねばならない。炉頂ガスの連続分析はその一つで、その役割は大きく、多くの人達によつて努力がなされてきた。外国では CO, CO<sub>2</sub> を赤外線ガス分析計で連続分析し、その結果を操業の解析に利用している例<sup>1)~6)</sup>があるが、わが国ではこの分析計は長期間の使用にたえず、かつ精度もきわめて不十分なものという批判が多かつた。

著者らはその原因を検討して次のように考えた。

(1) この分析計へ送入する試料ガスは、高度に脱湿、脱塵を行なう必要がある。

(2) 分析計そのものについても、安定性、精度の点で改良の余地がある。

この方針にもとずき、富士製鉄、釜石製鉄所の援助および計器メーカーの協力を得て赤外線ガス分析計の改良を行なう一方前処理装置の研究を行ない、これを 1 t 試験高炉の送風限界に関する試験のさい使用し、良好なる結果を得たので報告する。今回は使用した前処理装置と赤外線ガス分析計ならびにガス組成の挙動について述べ連続値を用いた操業の解析についてはつぎの機会にゆずる。



① Cyclon (double) ② Filter, ③ Preliminary cooler, ④ Cotrell ⑤ Booster, ⑥ Final cooler, ⑦ Pressure stabilizer, ⑧ Flow meter ⑨ Infra-red gas analyser.

Fig. 1. Flow sheet of preliminary treatment of sample gas.

## (194) 赤外線ガス分析計による高炉炉頂ガスの連続分析について

東京大学生産技術研究所

○桑野 芳一・工博 館 充

On Continuous Analysis of Blast Furnace Top Gas by Infra-Red Gas-Analyser.

Yoshikazu KUWANO and Dr. Mitsuru TATE.

## 1. 緒 言

炉内における冶金反応を制御するためには、化学的お