

解 説

669.1.011:543.544.25 ガスクロマトグラフの鉄鋼生産工程への応用*

横 溝 敬 治**

Application of Gas Chromatograph in Iron-and Steel-Making

Keiji YOKOMIZO

1. 緒 言

昨今の鉄鋼生産工程が高速化、巨大化されてきて、その生産性の向上はめざましいものがあるが、それには著しく進歩した工業計測器や自動制御機器の導入に負うところが大きい。今まで大部分の工業計測器は温度、圧力、流量あるいは液面といった物理量を検出して、これらによつてプロセスの運転の管理に利用されてきたのである。しかしこれから後、プロセスのむだを省き、より生産性を高めさらに質的な向上をはかるには、鉄鋼生産工程が化学反応プロセスであるかぎり、反応前後の物質の濃度変化、すなわち化学的な量を必ずばり検出して、その反応を管理することが、より直接的で有効な管理手段となる。またこうすることによつて、今後電子計算機による、効率的なプロセスコントロールも可能になるものと考ええる。

つまり鉄鋼生産工程における生産性の、よりいつそうの向上のためには、研究室用にくらべてはるかに堅牢ないわゆる工業計測器の性格の分析機器の進歩発展と、その導入に依存するところが大きい。

分析機器の中には、その目的によつてすでに多種多様のものが作られているが、その中の一つにプロセス用ガスクロマトグラフがある。

2. ガスクロマトグラフィーの沿革

クロマトグラフィー (chromatography) とは、大きな表面積をもつ多孔性の媒体 (固定相) の中を混合物を含む流体 (移動相) を通過させる間に (この操作を展開という) 混合物中の各成分の固定相に対する吸着力、あるいは分配係数の差により、各成分を分離させる技術で、移動相が液体のものを液体クロマトグラフィー、気体のものをガスクロマトグラフィーといい、そしてこの分析装置をガスクロマトグラフ (gas chromatograph) という。

このガスクロマトグラフィーのうち、固定相として固体を用いるときは、吸着によつて分離が行なわれるので吸着クロマトグラフィー、固定相として液体を用いると

きは分配によるので、分配クロマトグラフィーと呼ばれている。

ガスクロマトグラフィーが陽の目を見るにいたつてから、まだ 10 年あまりであるが、この装置の進歩発展は著しく、分析理論が確立される前から商業製品が売り出されるというありさまで、このような特異な計測器は他に類を見出すことはできない。その理由は多成分系混合試料を、一度に 1 台の装置で、すべての成分ごとに定性定量分析ができるという特徴によるものと思う。

ガスクロマトグラフィーの歴史の前に、移動相が液体であるクロマトグラフィーの実験は 1906 年にソ連の植物学者 M. TSWETT¹⁾が、植物色素の分離について行なつたのが最初とされ、彼自身この方法に色 (chroma) を書きあらわす (graphos) という意味で、ギリシャ語からクロマトグラフィーと名づけたが、この方法はその後長らく忘れられていた。

ついで固体吸着剤を用いたガスクロマトグラフィー、いわゆる気固クロマトグラフィー (G.S.C.) については、1943年にスウェーデンの研究者 A. TISELIUS²⁾や N. C. TURNER³⁾によつて紹介されたが、ガスクロマトグラフィーの画期的発展の基礎となつた液体固定相と気体移動相を用いる方法、つまり気液ガスクロマトグラフィー (G.L.C.) については、1952年にイギリスの A. J. S. MARTIN と A. T. JAMES⁴⁾によつて、脂肪酸混合物の分析実験とその基礎理論の紹介が行なわれた。それ以来各国研究者の手により、ガスクロマトグラフィーの研究が行なわれ、1956年末にはその基礎理論も確立された。そしてその前年にはアメリカで、また 1957 年秋にはわが国でもガスクロマトグラフが市販されるようになったのである。

こうして今やガスクロマトグラフは、安くて、早くて使いやすく、データ処理が簡単で、どこでも、だれにでも使える、精度の高い分析装置として、分析化学者や自動化技術者にとつて有力な武器として活用されつつある。

* 昭和44年1月25日受付 (依頼解説)

** 富士製鉄(株)室蘭製鉄所

3. ガスクロマトグラフィーの原理

ガスクロマトグラフィーの原理について簡単に述べる。まずこの方法は、粒状の活性炭、シリカゲル、活性アルミナあるいはモレキュラーシーブのような吸着剤、またはけいそう土のような多孔性固体粒子(担体)に高沸点の不揮発性液体をしみこませたもの、いわゆる充填剤(固定相)を直径3~6 mmくらいのステンレス管などのパイプに詰め——これをカラムという——これを一定温度に保持しつつ、キャリアガスといわれる水素、ヘリウム、窒素、アルゴンなどのガス(移動相)を連続的に流しておき、カラム入口において、キャリアガスの流れの中に混合物試料を瞬間的に一定量導入するのである。

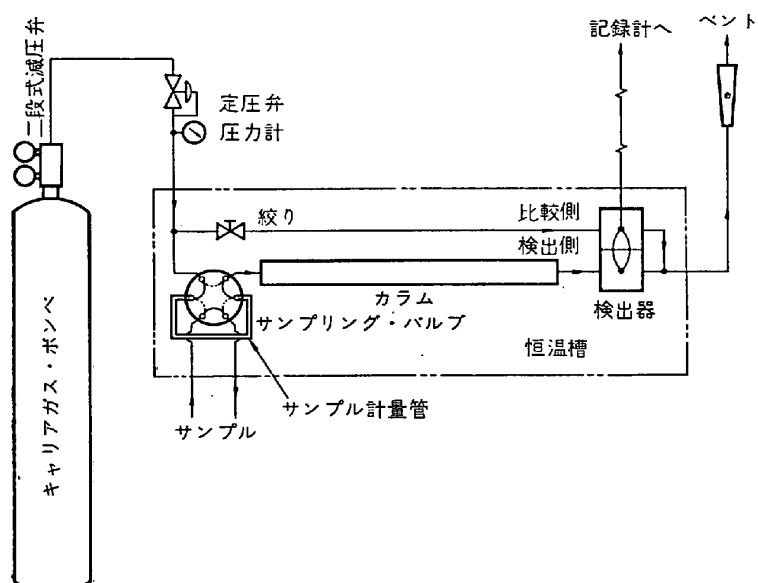


図1 ガスクロマトグラフの基本構成

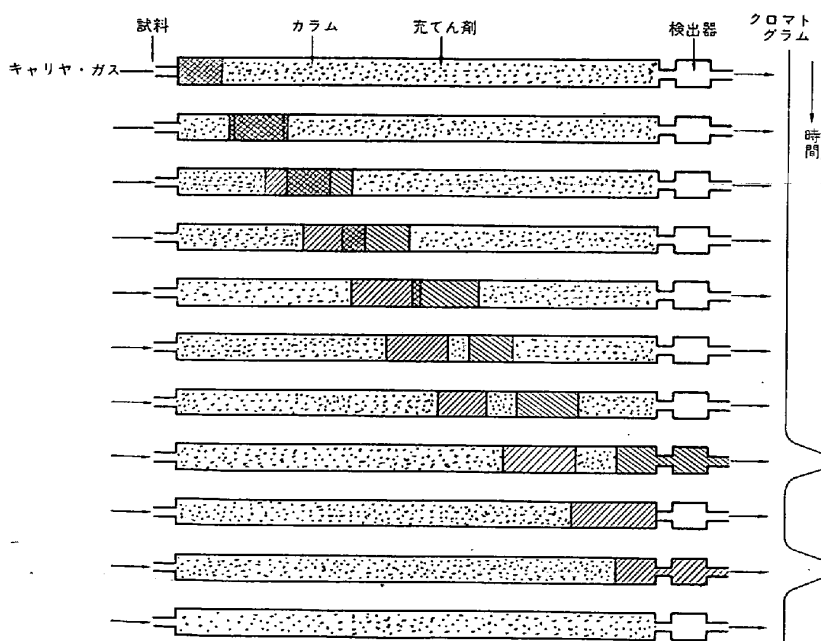


図2 ガスクロマトグラフィー原理模型図

図1にガスクロマトグラフの基本構成を示す。導入された試料はキャリアガスによってカラム中を運ばれるが、図2に示すように、混合物試料中の各成分は、それぞれ充填剤との吸着力または溶解度の差、つまり親和力の強弱によって、カラムの中を定まった順序に従って、特定の速さで出口の方へ進行し、カラム出口において、この速度の差に応じた成分ごとに分けることが可能である。そこでカラム出口に、キャリアガス中の試料成分の濃度検出器(一般にはガスの熱伝導率の差を利用したもの)を置いておけば、図2の右端のような図が得られることになる。この図をクロマトグラムといっている。

ガスクロマトグラフの操作条件を適切に選べば、試料中の単一成分ごとの分離ができるので、この図の山一つ

が1成分を表わし、山の面積がその量に比例するので、成分の濃度を表わすことになり、定量することができる。また試料の導入量が一定であれば、山の高さが濃度を示すことにもなるのである。

4. プロセスガスクロマトグラフの構成

一般的にいつて、あるプロセスにガスクロマトグラフを応用する場合はつぎの3つの使い方がある。

- (1) バーグラフ記録などによる監視用の場合
- (2) 制御ループに入れる場合
- (3) 計算機などに接続する場合

いずれの場合にせよ、その分析が間欠的であるために、プロセスガスクロマトグラフでは、一定のプログラムにしたがつて試料の導入から

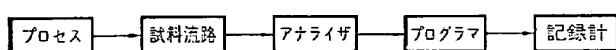
分析記録までの一連のシーケンスコントロールがなされなければならない。そこでプロセスガスクロマトグラフを構成する要素はつぎのように分類される。

(1) 試料流路

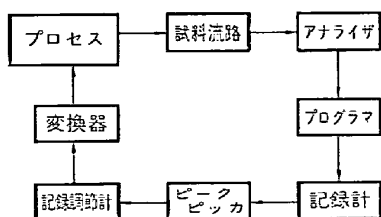
これは、プロセスの状態をよく代表する試料を、アナライザへ供給できるように調整する構成要素で、分析対象によってその内容は変わる。鉄鋼生産工程へ応用する場合に最も頭を痛める点は、実際にこの試料流路についてである。すなわちダスト、ミストおよび温度を処理する方法いかなが、分析精度に大きく影響し、へたをすると分析不能とさえなるのである。

(2) アナライザ

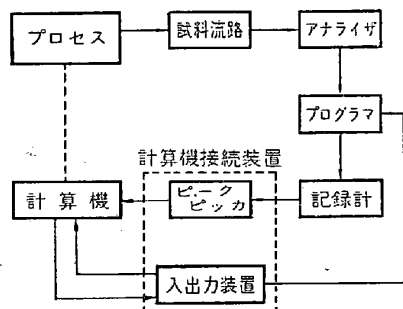
分析装置本体で、恒温槽の中にカラム、試料計量管、試料切換弁、検出素子などが組み込まれている。



(a) パークグラフ記録などによる監視用装置の場合



(b) 制御ループに入れた場合



(c) 計算機などに接続した場合

図 3 プロセスガスクロマトグラフの適用構成例

(3) プログラマ

分析のシーケンスコントロールを行なう構成要素で、その動作には高い信頼性が要求され、タイマーとリレー回路、各種表示装置から成っている。

(4) 記録計

分析結果を記録するもので、クロマトグラム表示、パークグラフ表示あるいはトレンド記録などができる。

(5) その他付属装置

その他、ガスクロマトグラフを、制御ループに入れる場合とか、計算機などに結合する場合には、それぞれ付属装置が必要となる。

以上の各要素を組み合わせ、先に述べた用途に適用するには図3に示すような構成が考えられる。

5. ガスクロマトグラフの特徴

鉄鋼生産工程に用いられる分析装置としては、赤外線ガス分析装置、磁気式酸素分析装置、密度式ガス分析装置、燃焼式ガス分析装置などがあるが、これらとガスクロマトグラフとを比較すれば、つぎのようなことがいえる。

ガスクロマトグラフは、多成分系混合試料を単一成分ごとに分離して、各成分ごとの定性定量分析を、特殊な技術を要さず、簡単に、安価に行なえることが特徴であつて、詳しく述べれば、つぎのような長所が列記される。

長 所

(1) 分離能力が高い

あまり沸点の不高くないほとんどすべての物質に対して分離能力をもち、同族体、異性体などの分離も可能である。

(2) 正確度が高い

カラムの寿命は本質的には限界があるが、かなりの長時間にわたつて1%以内の誤差で定量分析ができる。

(3) 検出感度が高い

熱伝導式検出器でも20~30 ppm、水素イオン化ディテクタを用いれば1 ppm程度の感度が得られる。

(4) 試料量がきわめて少なくてすむ

気体試料の場合0.1~5 ml、液体試料の場合5~20 μ lでよい。

(5) 取り扱いが簡単である。

原理が簡単であるから、装置およびその取り扱いも簡単である。またデータ処理も簡単である。

(6) 装置が安価である

多成分の混合試料を全部一度に同一装置で分析できるから、単一成分分析装置に比べて安価となる。

(7) 保守が簡単である

装置が簡単なので使用条件に敏感でなく、保守が容易である。

(8) 装置は堅牢である

装置に他の分析装置のごとくガラス部品を用いていないので堅牢である。

しかしながら、以上のようなすぐれた長所をもっているガスクロマトグラフにも、つぎのような短所がある。

短 所

(1) 分析が間欠的である

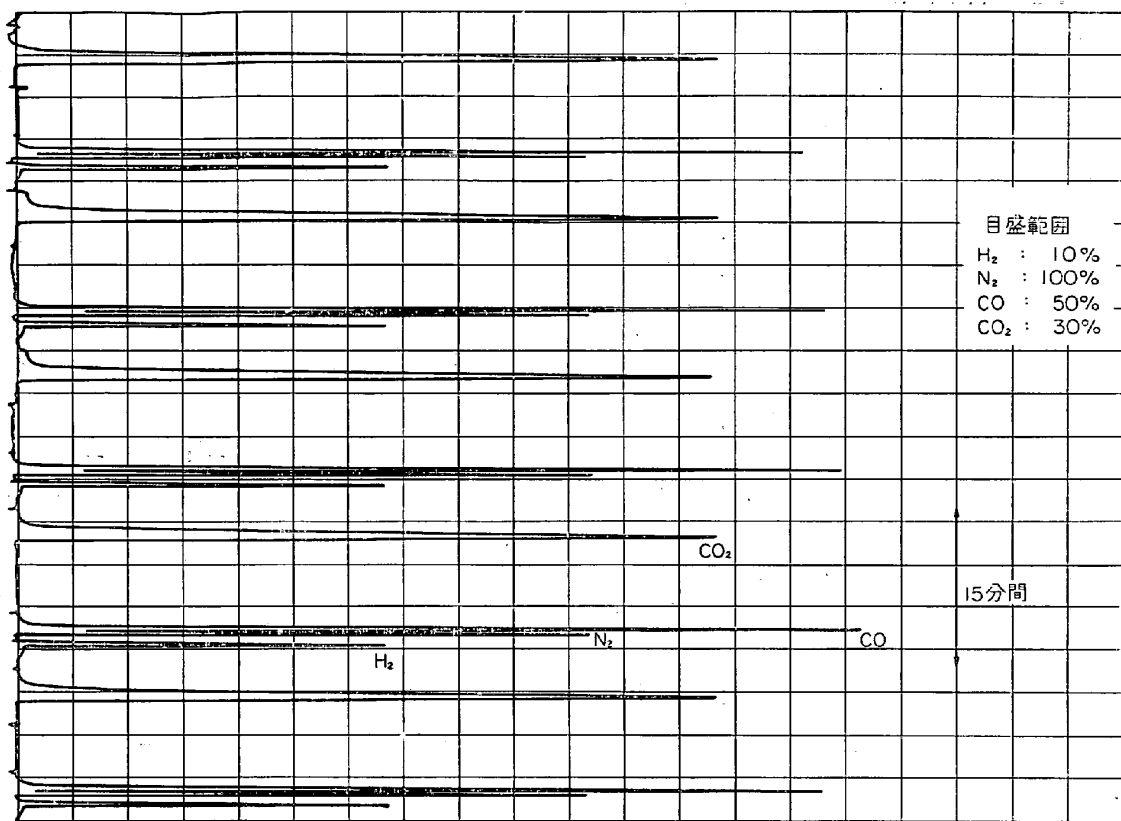
原理で明らかなように、1回ごとにサンプリングして分析しなければならず、つまり不連続なくりかえし測定となる。そのため成分の種類、数にもよるが、1回の分析に1~15分くらいの時間がかかる。

(2) 付属装置としてプログラマーが必要である

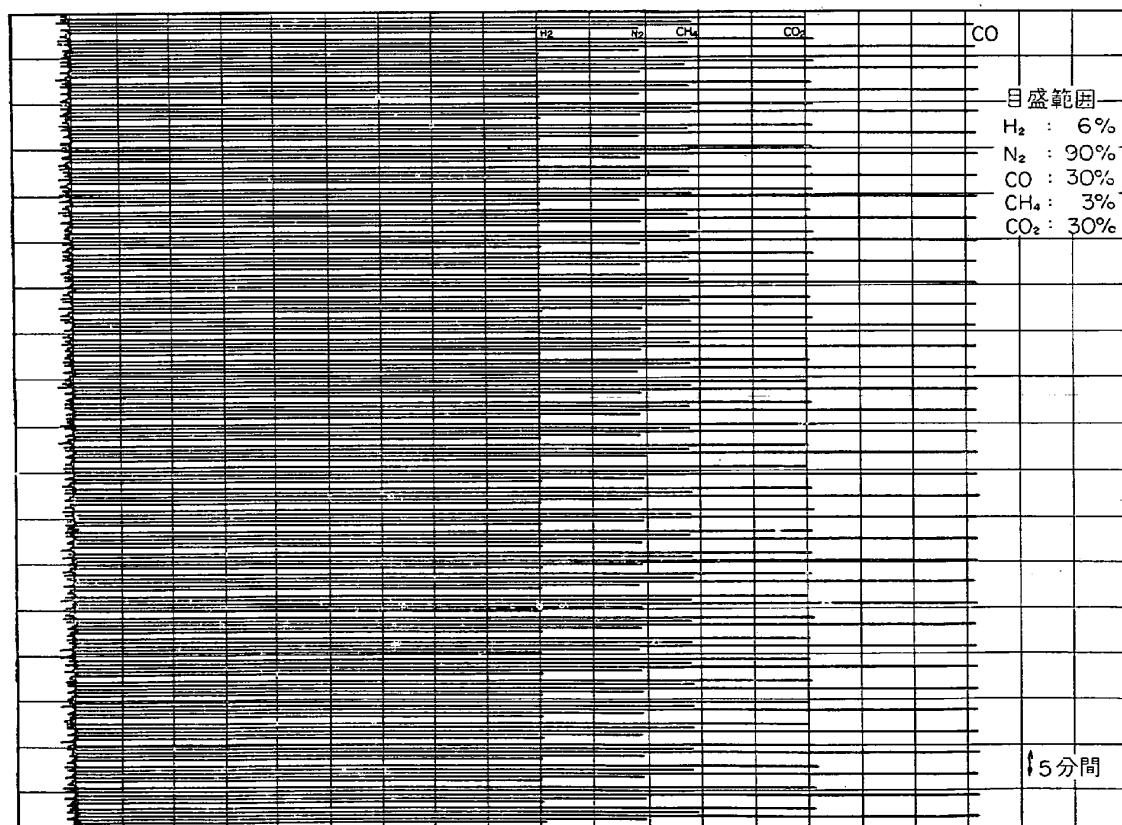
間欠的な分析であるから、試料の導入、分析不要成分のプレカット、記録計感度の切換、零点調整、紙送り用モータの起動停止、監視点の切換などについて、時々刻々自動的に指令を出すシーケンス回路の組み込まれたプログラマーが必要となる。

6. 高炉炉頂ガスの分析

高炉は高さも高いし、直径も大きいので、炉内で一樣に反応が行なわれず、したがってガス濃度分布も高さ方向へと、横方向への偏りがあることは当然であるが、定常状態であるかぎりマクロ的に見て、高炉炉頂ガスの成分組成を知ること、炉内の物質収支、熱収支を知る上で不可欠のことである。またCOとCO₂の比、およびCOとCO₂の和は、炉内反応状況判断の基礎ともなる。さらにH₂の濃度は、高炉操業上の外乱因子ともいふべき装入原料中の水分を推定するための大切な情報で



(a) クロマトグラム方式



(b) バーグラフ方式

図 4 高炉炉頂ガスの分析例

もあり、また高炉下部における漏水発見の根拠ともなる。さらにまた、 N_2 の濃度はその性質上、反応にあずからない唯一の成分であるから、炉内反応解析のための物質収支に、重要な役割りを果たす。

高炉が一つの巨大な反応装置と考えると、入ってくるものは鉄鉱石、コークス、石灰石といった炉頂装入物と羽口からの熱風、重油、酸素、水蒸気であり、出てゆくものは鉄鉄、鉄滓のほかに、炉頂ガスである。フランスの IRSID では、高炉操業に計算機制御を取り入れているが、これら入出物の物質収支と熱収支によつて、定められた装入物と定められた鉄種に対して、あらかじめ標準必要熱量を求めておき、これを基準にして、一定時間ごとに入熱の過不足を炉頂ガス分析値から求め、熱風温度、重油量、吹込水蒸気量を調節している。そしてこれでも調節しきれないときは、装入物の配合変更を指令するという方式をとっているのである。したがつてこの場合、重要になるのは、炉頂ガス成分を正確に計測することである。

こういう場合に要求されるガス分析計の精度は、もし熱風温度レベルを $50^\circ C$ ごとに変更させるものとすれば、分析計の全目盛範囲の $0.5 \sim 0.7\%$ 程度の精度が必要となる。

今述べた高炉炉頂ガス成分の情報としての要素を満たすものとして、第一にあげられる分析計はプロセスガスクロマトグラフである。すなわち、1台の分析装置で、同時に全成分を知ることができ、特に N_2 の分析ができるのは、ガスクロマトグラフ以外にはないのである。このようにすぐれてはいるが、前述のとおり、分析が間欠的で、一定周期ごとの情報しか得られない。ところが、日本鋼管(株)での研究結果によると、15分周期の測定で炉頂ガスの変化を追跡可能であり、この時間で十分であるとしている。現在のプロセスガスクロマトグラフはカラム充填剤やプログラムの改良改善によつて、分析周期を3分ぐらいまで短縮できるので、間欠測定という欠点も、あまり問題とはならないであろう。

ガスクロマトグラフをプロセスに応用する場合、常に問題になるのは、カラム充填剤の選択である。今では、豊富な研究が発表されているので、充填剤の選択も容易になつてきているが、基本的にはユーザーが、最適のものを選び出すか、または、ユーザーとメーカーが共同で研究することも必要である。松岡、湖海、木場ら²⁾はプレカット用にシリコン油を用い、メインカラムとして活性炭とモレキュラーシーブ 5 A の組み合わせのダブルカラム方式で、周期10~15分ごとの分析を行なつていたが、最近活性炭の研究が進み、従来活性炭のテイリングという欠点も改善されて、メインカラムに活性炭だけを用いて分離し、5分ごとの分析も可能になつている。図4に高炉炉頂ガスの分析結果を示す。また5分周期で15時間連続測定した場合の再現性テストの一例を表1に示す。

何も、ガスクロマトグラフを使う場合に限らないが、一般的にいつて、高炉炉頂ガスを分析しようとする場合に、一番やつかいなことは、サンプリングをどうするかということである。すなわち、炉頂ガスには $10g/Nm^3$ 程度のダストが含まれており、また湿度も飽和に近い。そのまま炉頂ガスを導管中に流しこめば、たちまちダストで詰まつてしまふし、おまけにミストがドレン化してしまう。ところが、湖海ら²⁾は、ガスの取出管の先端に焼結合金フィルタを用い、垂直に真下にガスを取り出し

表1 高炉炉頂ガス成分の再現性テストの結果
5分周期で15時間

成分	レンジ (vol %)	再現性 (フルスチール の%)	メーカー保証値
H_2	0~10	± 0.1	± 0.5
N_2	50~60	± 0.5	$\pm 2.0(0 \sim 60 \text{ で } \pm 0.5)$
CO	15~35	± 0.4	$\pm 1.5(0 \sim 40 \text{ で } \pm 1.0)$
CO_2	10~30	± 1.0	$\pm 1.0(0 \sim 30 \text{ で } \pm 1.5)$

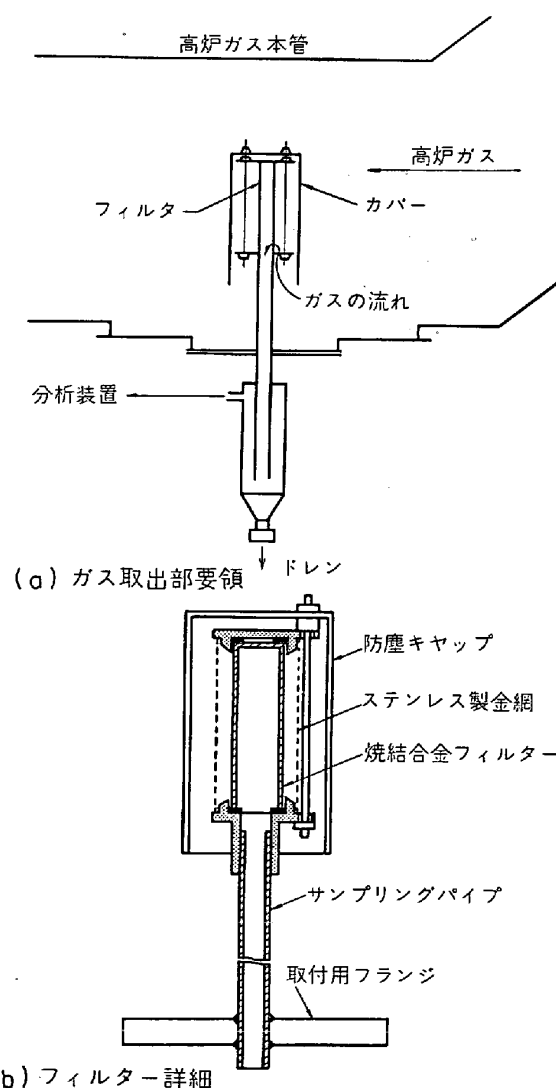
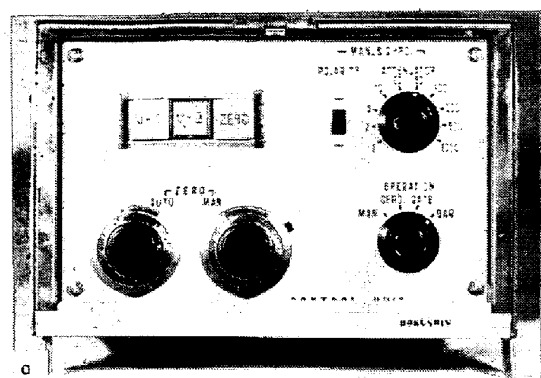
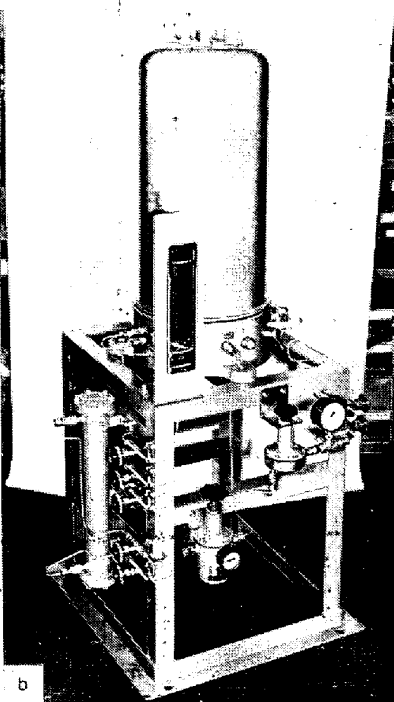


図5 高炉炉頂ガス試料取出部の構造



(a) プログラマ



(b) アナライザ

写真1 高炉炉頂ガス分析用ガスクロマトグラフの一例

表2 高炉炉頂ガス分析用プロセスガスクロマトグラフの仕様

分析対象	成分	平均値	変化範囲	目盛範囲
	H ₂	3 vol%	2~4 vol%	0~5 vol%
	N ₂	55 "	50~60 "	0~60 "
	CO	24 "	22~26 "	0~30 "
	CO ₂	18 "	16~20 "	0~20 "
	CH ₄	0 "	0~3 "	0~3 "
分析周期	5~15分			
ガスの物理的性状	水分常時飽和, ダスト 1~10 g/Nm ³			
カラム数	1~3			
感度	0~1%をフルスケールにできる。			
再現性	±0.5% (フルスケールの)			
試料計量精度	±0.1%			
試料計量の量	1 ml			
必要試料量	100 ml/min			
恒温槽温度	80°C			
検出器	熱伝導度式, タングステン使用			
ブリッジ電流	150 mA			
キャリアガス使用量	アルゴン, 50~70 ml/min			

かつその直下にドレンポットを設けるという、とても簡単な方法で、問題点を解決している。そのサンプリング装置の概要は図5のようなものである。

高炉炉頂ガス分析用ガスクロマトグラフの仕様およびその外形の一例をそれぞれ表2および写真1に示す。

7. 純酸素中の窒素の分析

大量の純酸素を消費する転炉依存の製鋼法が、いまや全盛をきわめているが、そのためには、大型酸素製造設

備の効率的運転管理が必要となる。その原料である空気の組成は表3のようなものであるが、これを低温精留する場合、精留塔の頭から出てくる酸素中には、窒素の混入は避けられず、また塔底からの窒素中への酸素の混入も避けられない。しかし、これらを効率よく分離するには、それぞれの中の key-component (限界成分) となる不純物を管理するのが常識である。すなわち、製品である純酸素中の窒素と副産物である窒素中の酸素とを分析管理することが必要となるのである。

表3 空気の組成

組成	N ₂	O ₂	Ar	CO ₂	H ₂	Ne	He	Kr	Xe
vol%	78.03	20.99	0.93	0.03	1×10 ⁻²	1.5×10 ⁻³	5×10 ⁻⁴	1.1×10 ⁻⁴	8×10 ⁻⁶

表 4 純酸素の組成

O ₂	99.5~99.7%
N ₂	100ppm 以下
Ar	0.3~0.4%
CmHn	trace

表 5 酸素中窒素分析用プロセスガスクロマトグラフ仕様

分析対象	酸素中の微量窒素, 1 成分
監視点	6 点
分析周期	5 分
カラム数	プレカット付ダブルカラム
感 度	± 1 ppm
再 現 性	± 10ppm
試料計量精度	± 0.1%
試料計量の量	5 ml
必要試料量	50 ml/min
恒温槽温度	45°C
検 出 器	熱伝導度式
測定レンジ	N ₂ : 0~0.1 vol% } 各測定に対して 0~0.5 " } 手動切換可能 0~2.5 " }
キャリアガス	He, 40 ml/min

窒素中の酸素の分析計は従来から、燃焼式の分析計、たとえば Deoxo の酸素メータなど、よいものが用いられているが、酸素中の窒素の分析計となると、適当なものが見当たらない。そこでガスクロマトグラフの利用が思い浮かぶのである。

ガスクロマトグラフの原理から、この種の分析に応用できそうでもあるし、北海道工業開発試験所の鈴木氏らが、低温で時間をかけ、軽水素と重水素すらも分離している事実は、ガスクロマトグラフのすばらしく高い性能を示すもので、この装置が純酸素中の微量の窒素の分析にも十分適用可能と思惟される。

酸素製造設備からでてくる純酸素の組成は表 4 に示すとおりである。酸素と窒素は、気体としての性質が似て

いるので、ガスクロマトグラフによる分離はかなりむずかしいことと、100ppm 以下という微量窒素については、十分な分析精度が得られないこと、および熱伝導型の検出素子には電流を流すので純酸素気流による劣化が激しく部品の取り換えがひんぱんになるであろうなどの問題点がある。

そこで表 5 に示す仕様のガスクロマトグラフのように工夫をこらし、所期の目的が達せられ、酸素製造設備の運転管理用に使用されている。図 6 にはこの製造のフローシートを、また写真 2 にプログラマならびにアナライザの内部を示す。

このプロセスガスクロマトグラフは、酸素製造設備の 6 ケ所の試料を逐一分析できるようになっており、プログラマで一定時間ごとに流路が切り換えられ試料の選択が行なわれる。このプロセスガスクロマトグラフの特徴的なことを、一般ガスクロマトグラフと比較要約して述べるとつぎのようになる。

(1) プレカットによつてメインカラムでのティリング、メインカラムの劣化、熱伝導型検出素子の焼損などを防止している。

(2) テイルカットを行なうことによつて、酸素と窒素を完全に、短時間に分離し、検出感度を十分に上げる素地をつくっている。

(3) 熱伝導型検出素子に規定の 2 倍の電圧をかけて感度を上げている。

以上の結果、単純に分析しただけでは図 7 のように完全な分離ができないものが、上述の方法によつて図 8 のように、窒素 100 ppm で約 20 mm のピーク高さが得られるようになる。日常は図 9 に示すようなバーグラフによつて酸素製造設備の運転管理が行なわれている。図 9 では 5 分周期で 4 ケ所の測定結果を示している。

ここで注意しなければならないことは、このような微量の窒素を分析する場合、キャリアガス中の不純微量窒素を考慮しなければならないことである。一般に市販のヘリウムの中には 20~70ppm の窒素が混入しているので、ヘリウムボンベを取り換える都度、この補正を行なわなければならない。

また、各種切換弁などに、ごく小さなピンホールがあるとか、摺り合わせ不良部などいささかもあつてはならない。ガスクロマトグラフをいじっている際に、試料流路内の圧力は外気圧より高いにもかかわらず、外部からの流入としか考えられない窒素の増加現象が認められたことがある。これは試料流路に摺り合わせ不良のところがあつて、内部高圧気体が漏洩するときの渦流による外部空気の巻き込みと、外部空気の拡散現象によるものと、勝手に理屈をつけて納得しているが、どなたかご教示願いたいと思

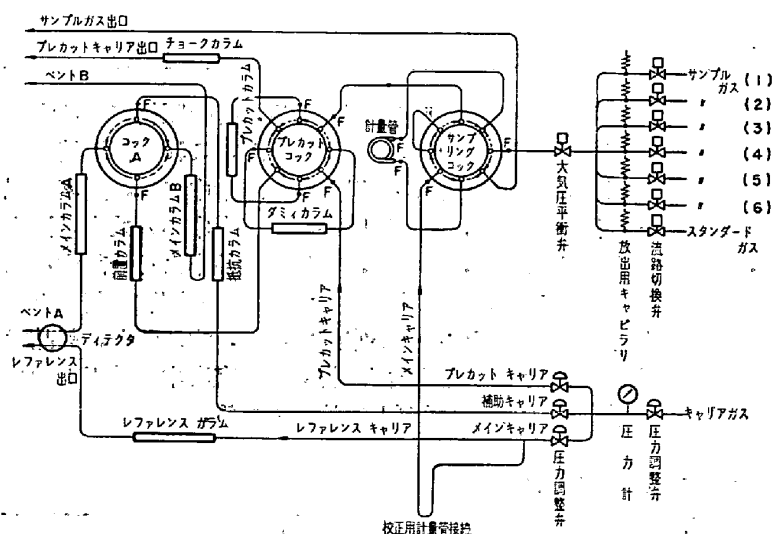
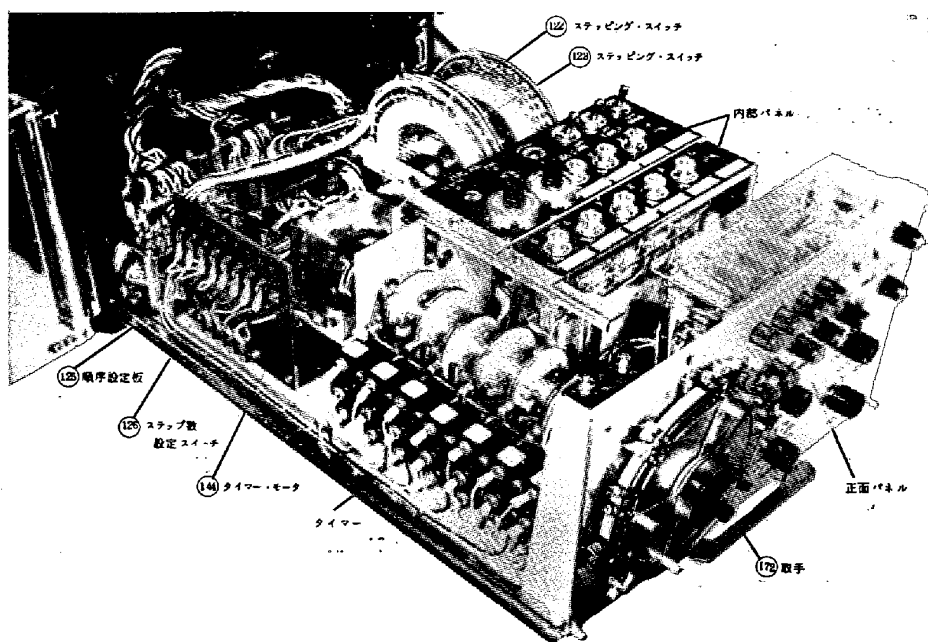
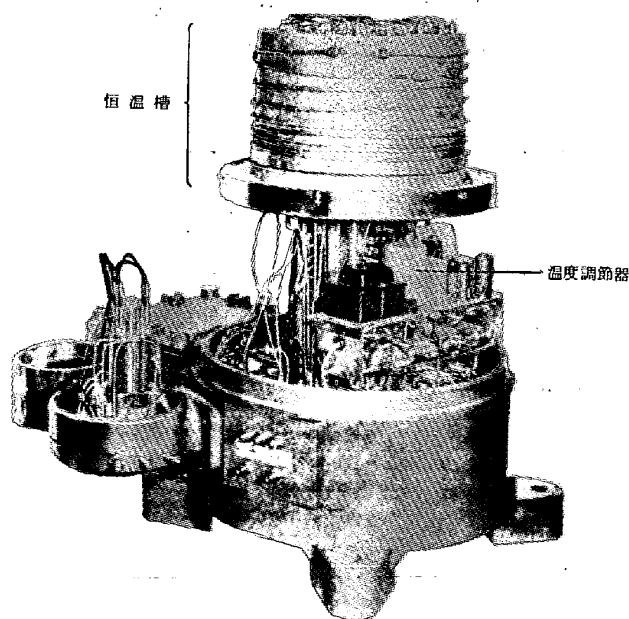


図 6 酸素中微量窒素定量用プロセスガスクロマトグラフのカラム構成とフローシート



(a) プログラマ内部



(b) アナライザ内部

写真2 酸素中微量窒素分析用プロセスガスクロマトグラフ

っている。ピンホールのことについてなど、ふれる要はないはずであるがあえて付記する。

8. 燃料ガス成分の分析と発熱量計算

製鉄所内のガス燃料は、ともに副産物であるコークス炉ガスと高炉ガスがおもなものであつて、おのおの単独でも用いられるが、両者を適当に配合した混合ガスも、必要な箇所に多量に使用される。

製鉄所内の各種熱設備の効率を評価するには、入熱量

を知ることが基本となり、したがつて、燃料ガスの発熱量を知ることが必要である。また、燃焼管理のためには燃料組成から必要空気量を算出し、完全燃焼するように空気を調節しなければならず、燃焼ガスの性質も適宜調節する必要も生ずる。

こういう熱管理上の要求から、燃料ガス分析の手段として、従来スポット的にヘンペル法という化学的ガス分析が行なわれてきているが、スポット間の変動を知つてキメ細かな燃焼管理を行なう目的では、プロセスガスクロマトグラフの利用が最適であろう。

プロセスガスクロマトグラフで燃料ガスを分析した後は、次式のような簡単な数式で、燃料ガスの発熱量も、それを燃焼させるための必要空気量も計算できる。

低発熱量 H_l は、

$$H_l = 3020 \cdot \text{co} + 2570 \cdot \text{h}_2 + 8550 \cdot \text{ch}_4 + 14320 \cdot \text{c}_2\text{h}_4 + 13600 \cdot \text{c}_2\text{h}_2 + 33870 \cdot \text{c}_6\text{h}_6 \text{ (kcal/Nm}^3\text{)}$$

理論空気量 A_o は、

$$A_o = 1/0.21 (0.5 \cdot \text{h}_2 + 0.5 \cdot \text{co} + 2 \cdot \text{ch}_4 + 3 \cdot \text{c}_2\text{h}_4 + 2.5 \cdot \text{c}_2\text{h}_2 + 7.5 \cdot \text{c}_6\text{h}_6 - \text{o}_2) \text{ (Nm}^3\text{/Nm}^3\text{)}$$

ここに co , h_2 , ch_4 , c_2h_4 , c_2h_2 , c_6h_6 , o_2 はそれぞれ乾き燃料ガス中の一酸化炭素、水素、メタン、エチレン、アセチレン、ベンゼン、酸素の容積分率である。

これらの計算は、ごく簡単な演算器によつて可能であるし、また分析結果をエネルギーセンタなどに送り、逐一発熱量や必要空気量を記録あるいは表示することもできる。

また、コークス炉ガス (約 4800 kcal/Nm³) と高炉ガス (約 800 kcal/Nm³) とを 1500 kcal/Nm³ なり、2500 kcal/Nm³ などの混合ガスに配合するには、通常ガスセンタなどで、プロアサクションにおいて比率制御をし

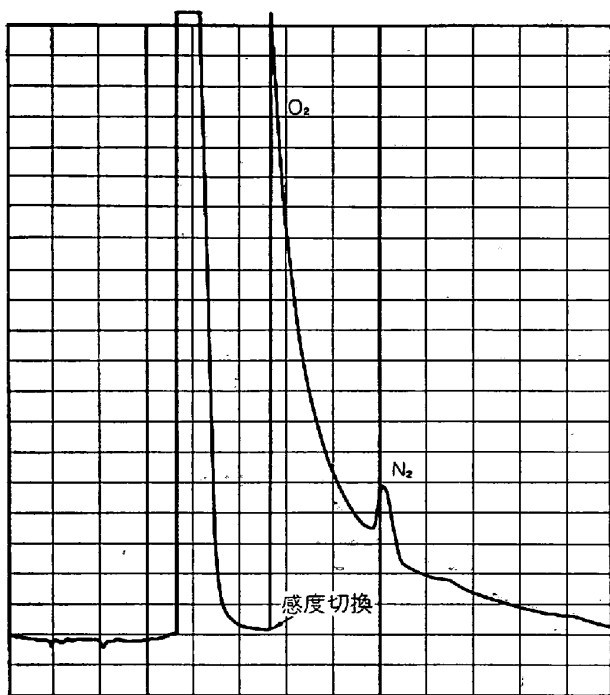


図7 普通の場合の O_2 - N_2 クロマトグラム

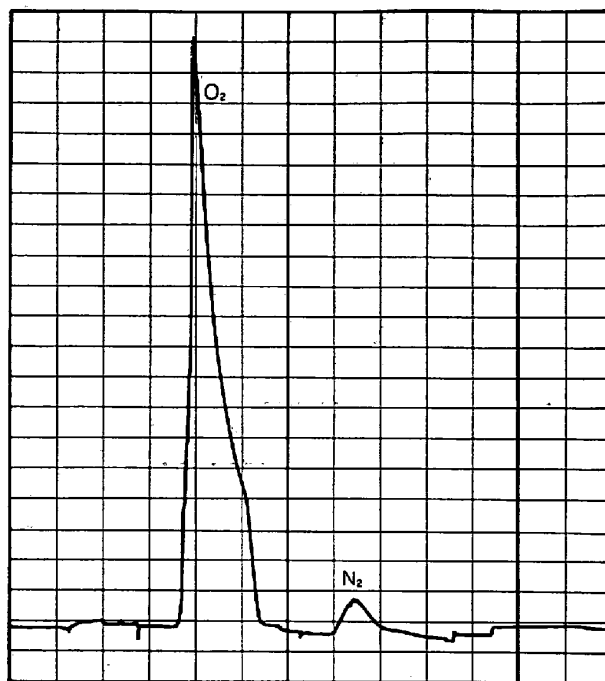


図8 プレアンプでテイルカットした場合の
 O_2 - N_2 クロマトグラム

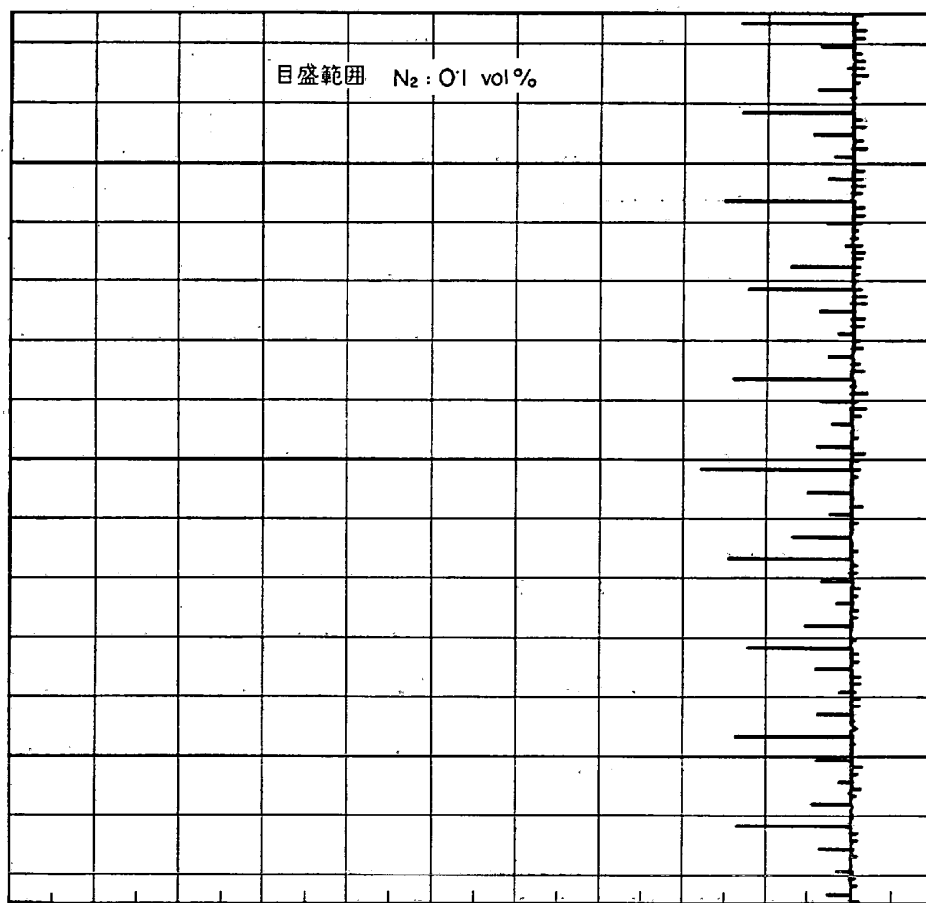


図9 酸素製造設備各部の窒素濃度計の記録

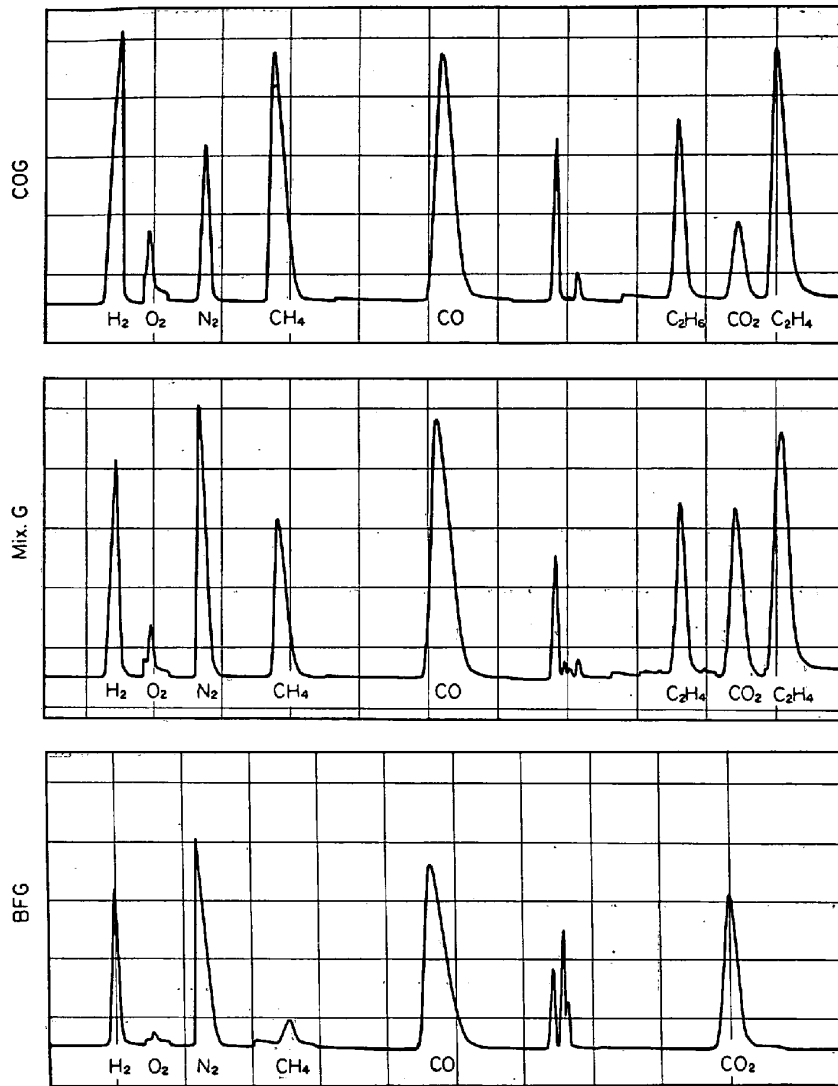


図10 製鉄所内各種燃料ガスのクロマトグラム

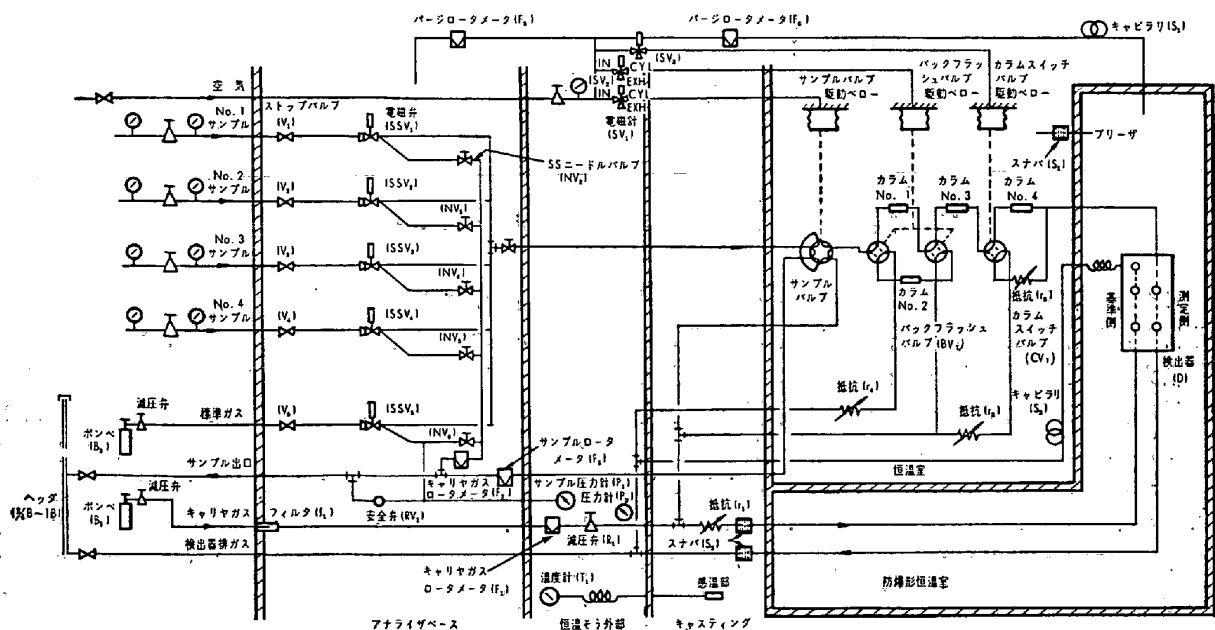
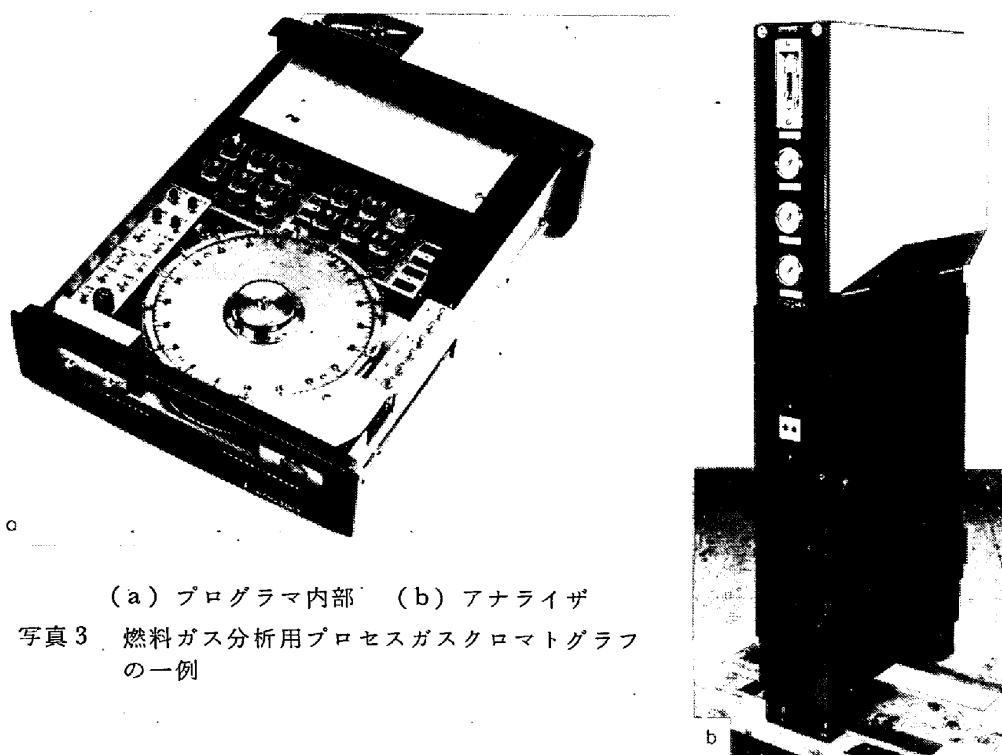


図11 燃料ガス分析用アナライザフローシート



(a) プログラム内部 (b) アナライザ
写真3 燃料ガス分析用プロセスガスクロマトグラフの一例

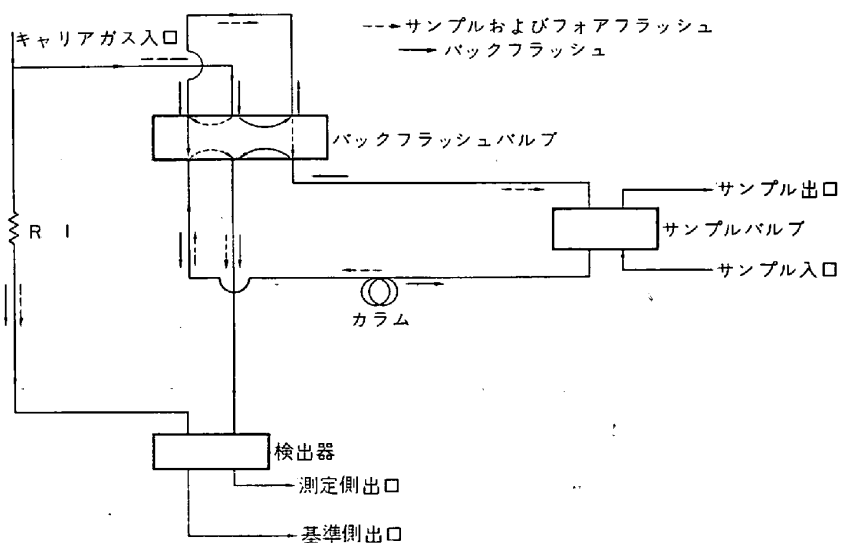


図12 焼鈍炉内雰囲気ガス分析用アナライザフローシート

ている。このとき、混合ガスをプロセスガスクロマトグラフで分析し、発熱量を計算して目標値からの偏差によつて、原料ガス量をフィードバック制御して、合理的な混合ガス量を得ることもできる。これらの原料ガスと混合ガスの分析例を図10に示す。このクロマトグラムはモレキュラーシーブ5Aとシリカゲルのダブルカラムでヘリウムをキャリアガスとした場合である。図11に、燃料ガス分析用アナライザフローシートを示す。図11は測定対象が H_2 , CO , CO_2 , N_2 , $C_1 \sim C_4$ の場合で、カラムは複合カラム形式になっている。フローシートを説明すると、カラムⅠでは C_5 以上と水分をバックフラッ

シュさせ、カラムⅢには無機ガスとメタン、エチレン、エタンまでを通し完全に分離させる。プロパン、プロピレン、ブタンなどはカラムⅢでは吸着が強すぎるので、カラムⅣを通して分離させる。カラムⅡはカラムⅠと同じ充填剤を使用しているが、これはカラムⅢとⅣで分離された成分が、重ならないようにするための時間調整用である。プロセスガスクロマトグラフは、すべてこのように、測定しようとする対象によつて、それぞれ工夫がなされるのであつて、分離する順序とか、適用するカラムの切り換えとか、分離した成分を一時あしぶみさせるとか、いろいろに分析システムが組み立てられ、そして

それらをプログラマで逐一シーケンスコントロールするのである。燃料ガス分析に使用されているプロセスガスクロマトグラフのプログラマとアナライザの一例を写真3に示す。

9. 各種加熱炉内雰囲気ガスの分析

連続式加熱炉および回分式であつても1周期の長い炉たとえば焼鈍炉などでは、炉内の雰囲気ガスの分析にガスクロマトグラフを応用することができる。

連続式加熱炉においては、材料から製品への歩留向上が望まれ、鋼材品質への要求がシビアになつておりから、加熱炉内で材料に多量のスケールが発生しないように、また損傷を受けることのないように、炉内雰囲気ガスを厳密に管理する必要が生じている。炉内雰囲気ガスの分析対象は、 CO_2 、 O_2 、 CO の3成分である。従来スポット的に、オルザット分析装置ないしは、 O_2 1成分のみを連続的に磁気式酸素分析計で測定しているが、3成分同時分析による燃焼状況の変動管理が望ましい。

焼鈍炉では、場合によつて雰囲気ガスに O_2 の存在することは致命的になるし、オイルステンとかカーボンデポジットなどのないようにするには、雰囲気ガスの管理がなされなければならない。この目的のためには、表6の仕様を満足せしめるプロセスガスクロマトグラフが用いられる。図12にはこの場合の分析フローシートの一例を示す。これは、カラムは1本であるが、鋼材表面に付着している油などがカラムに入つて、カラムを劣化するのを防ぐために、低沸点の目的成分を分析し終わった後に、反対の方向へキャリアガスでフラッシングし、高沸点の油などを系外に追い出すようになつてい

表6 焼鈍炉雰囲気ガス用プロセスガスクロマトグラフ仕様

分析対象	H_2 : 0~10~0~ 50 vol% N_2 : 0~ 1~0~100 % O_2 : 0~ 1~0~ 10 % CO : 0~ 1~0~ 50 % CO_2 : 0~ 1~0~ 50 % CH_4 : 0~ 1~0~ 5 % H_2O : 0~ 2~0~ 10 %
分析周期	2~10分
カラム数	1~2
感 度	0.5 ml のサンプルの場合フルスケールの 1 %
再現性	フルスケールの $\pm 0.5\%$
試料計量精度	$\pm 0.1\%$
試料計量の量	0.5~5 ml
必要試料量	100 ml / min
検 出 器	熱伝導度式2素子

10. そ の 他

鉄鋼生産工程とはいえないが、コークス炉ガスを原料とするエチレンの分離精製装置では、原料ガスをはじめ中間および最終工程におけるガス分析に、プロセスガスクロマトグラフは、きわめて重要な役割を果たす。ガスクロマトグラフがなければ、このプロセスは運転できないといったほうが適切かもしれない。

また、ベンゼン類、ピリジン類、石炭酸類、ナフタリン類といった一連の化成品の製造には、プロセス用と、研究室用とを問わず、ガスクロマトグラフは、その中間工程管理用に、さらには品質保証用にまで、必需品となつてい

さらに、将来考えられる直接製鉄法とか、連続製鋼法などが出現すると、この工程へのガスクロマトグラフの応用が考えられる。

鉄鋼製造の研究用としては、もちろん各種ガス、液体さらに固体の一部の分析に、研究室用のガスクロマトグラフが広く使用されていることはいうまでもない。

11. 結 言

ガスクロマトグラフは、カラムの選択と、その使い方を上手にすれば、多成分のものを1台の装置で、簡単に効率よく分析でき、しかも分析計の中では最も堅牢で、取り扱いが容易であるが、分析が間欠的であるという泣き所をもっている。これらの特徴を承知して、他の分析計などと組み合わせれば、鉄鋼生産工程への応用面は、まだまだ幅広いものとなろう。

最後に、この記事を書くに当たつては、島津製作所、東芝ベックマン株式会社、日立製作所、北辰電気製作所、横河電気製作所その他からの資料の提供を受けたことを付記して感謝します。

文 献

- 1) M. C. TSWETT: Ber. deut. botan. Ges., 24 (1906), p. 316, p. 384
- 2) A. TISELIUS: Arkiv. Kemi, Mineral. Geol., 16A (1943), p. 18, p. 11
- 3) N. C. TURNER: Natl. Petroleum News, 35 (1943), R-234
- 4) A. T. JAMES and A. J. P. MARTIN: Biochem. J., 50 (1952), p. 679
- 5) A. T. JAMES and A. J. P. MARTIN: Analyst, 77 (1952), p. 915
- 6) 鉄鋼共同研究会計測部会資料, 29-1-3 (1964)
- 7) 松岡, 湖海, 木場: 富士製鉄技報, 15 (1966) 4, p. 611~618
- 8) 湖海: オートメーション, 10 (1968) 13, p. 76~81