

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CO<sub>2</sub>は乾留時間とともに漸減しCO, CH<sub>4</sub>は火落時期頃より急減しH<sub>2</sub>は逆に火落時期を境として急増する傾向を示した。O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>は含有量は一般に少ないが、N<sub>2</sub>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C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>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C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>については一般に乾留時間とともに減少しているがC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の方がC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>よりも減少割合が大きい。

なおC<sub>4</sub>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C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>4</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>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, CH<sub>4</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>はほぼ一致したがH<sub>2</sub>はガスクロの方が、またCO<sub>2</sub>, 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。O<sub>2</sub>は一般に含有量がヘンベル法の分析許容差内<sup>2)</sup>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。N<sub>2</sub>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O<sub>2</sub>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、CO<sub>2</sub>については試料が生ガスであるのでH<sub>2</sub>Sを含み、ヘンベル法ではCO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>S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C<sub>4</sub>同族体を含んでいないこと、ヘンベル法ではC<sub>4</sub>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。H<sub>2</sub>についてはヘンベル法における爆発後の計算の際CH<sub>4</sub>のみとして計算しているためCH<sub>4</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>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C<sub>4</sub>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<sup>-15</sup> 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。

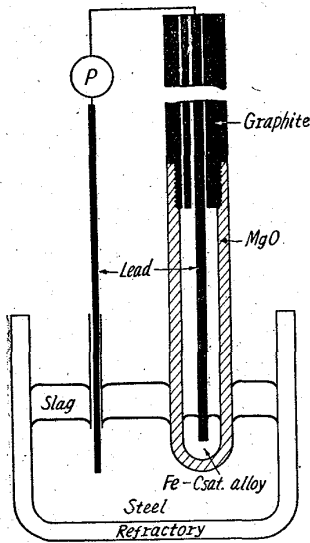


Fig. 1. Cross section of furnace. (Schematic).

予備実験では MgO るつば (25×17×100 mm) の中に被検側の溶鋼を入れ、これを炭素飽和溶鉄をとかした黒鉛るつばに浸し、一定温度で両者間に生ずる起電力を測定したが、ブルドワー平衡に相当する低い酸素ポテンシャルをもたせる点に装置上の欠点があり、この点の改良を重ね最終的に Fig. 1 のごとき方法を採用した。MgO (30×20×150mm) るつばと中空の黒鉛棒をねじ合せて、MgO るつばの中に調整した炭素飽和溶鉄、カーボンブロック、カーボン粉末などを入れ、黒鉛棒を挿入し、一方のリードとする。これを標準側として、被検側の溶鋼に浸漬し、被検側に挿入した鉄棒との間に生ずる起電力を測定する。起電力測定に当つてはポテンシオメーターによる追跡が往々にして Al, Si などの添加による急激な酸素ポテンシャル変化におくれ、したがって測定結果変動の一因となることが考えられたので、電子管式自動記録電位差計を使用した。

以上の諸点が改良のおもなものである。

測定中に石英管により適量の試料を採取し、分析試料とする。

### III. 実験結果

■構成電池の起電力が外界の酸素ポテンシャルに応じて

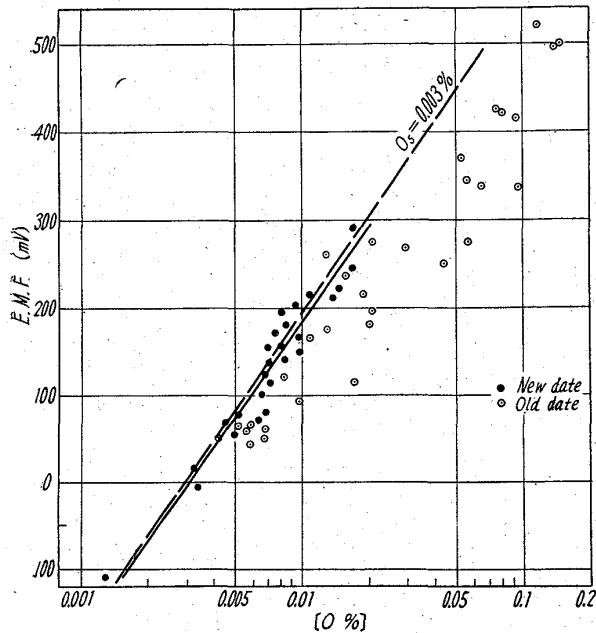


Fig. 2. Relation between oxygen content and electromotive force at about 1580°C.

妥当な変化を示すか否かを検討し、起電力の温度変化、測定結果の再現性を調査したが、本構成電池が可逆電池として役立つことを確認した。

起電力 (mv) と溶鉄酸素量の関係を Fig. 2 に示す。本図作成のための溶解試料は主として Fe-C 系合金で測定温度は 1580°C を中心に行なつたが、温度勾配をもとめるため ±20°C 位変化させた。図中●印は予備実験の結果で●印はいろいろの改良を加えた最近の結果で、データの変動も少なく、精度の向上の状況が本図より明瞭である。

構成電池の起電力はつぎのごとく表わされる。

$$E = RT/2FX \ln p_{O_2}/P_{O_2} \dots\dots\dots (1)$$

$p_{O_2}$ ,  $P_{O_2}$  はそれぞれ被検側の溶鋼、炭素飽和鉄中の酸素ポテンシャルである。いま前者の酸素濃度を  $\underline{O}\%$ 、後者を  $\underline{O}'\%$  と表わし、 $1/2O_2(g) = \underline{O}\%$  の式に組合せると、

$$E = 1.98T \times 10^{-4} \log \underline{O}\% / \underline{O}'\% \dots\dots\dots (2)$$

$T = 1853^\circ K$ ,  $\underline{O}'\% = 0.003$  として (2) 式に代入して求めた  $E - \underline{O}\%$  の関係が Fig. 2 破線で示した直線である。

本実験結果は測定範囲で  $E (mv) - \log \underline{O}\%$  間には直線関係が成立し、理論的に求めた線とほぼ一致していることがわかる。

本測定の骨子は標準極を被検側の任意組成の溶鋼に浸漬し、両者間に生ずる起電力をまず測定し、あらかじめ求めた酸素濃度—起電力換算図を利用して酸素量を算出するわけである。

その応用例の 2, 3 については続報でのべるが、つぎにこの方法を用いて遂行した脱酸実験の起電力測定結果より Fig. 2 の換算図を用いて算出した酸素濃度と、採取試料の真空溶融法による酸素分析結果を Fig. 3 に示す。脱酸剤として各種のものを利用したが、Al, Si が主体である。両者が完全に一致するならば測定値は図中 I 線の上ののるわけであるが、図示のような結果を示す。真空溶融法による酸素分析結果が高い側に来ることの多いことは、本結果は Al, Si などによる脱酸後の試

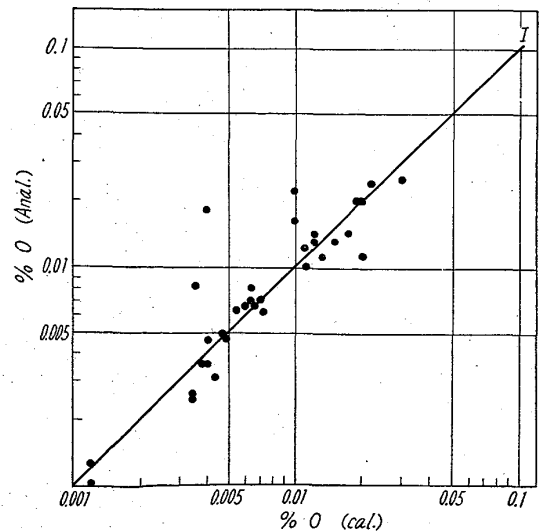


Fig. 3. Comparison between the calculated and the analyzed oxygen.

料であり非金属介在物の懸濁に因があるものと考えられる、かかる点を考慮すれば、一般的にいつて両者の相関性は良好と見なされ、本方法のごとき電池を構成し起電力を測定することにより溶鋼中の酸素量を直接かつ連続的に求めることは可能であることが確認される。

543. 272. 1. 669. 14 - 154  
 (114) 溶鋼中酸素の連続測定に関する  
 2, 3 の実験 P. 536 ~ 537  
 No. 62/14

東北大学選鉱製錬研究所  
 工博○大谷 正康・工博 三本木貢治  
 Some Experiments on Continuous  
 Measurement of the Oxygen in  
 Molten Steel.

Dr. Masayasu OHTANI  
 Dr. Koji SANBONGI.

I. 緒 言

溶鋼中酸素の測定にあたり電池を構成し、標準側と被検側との間に生ずる起電力を測定することによって酸素量を求めることを前報で示したが、本報ではこの方法を用いて行なった 2, 3 の実験結果の概要を報告する。

II. 実験方法、結果

a) 酸素吹き込みによる溶鋼酸素の測定

MgO あるいは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> りつばに適量の炭素あるいはケイ素を添加した銑鉄を入れ、高周波炉で溶解する。この被検側が溶解すれば、上方より標準極を浸漬し、全体が均一温度になるのをまち、測定をはじめめる。同時に酸素ポンプ→流量計→アルミナ管 (内径 4mm) を通して酸素ガスを溶鉄中に吹き込み脱炭させ、石英管により随時溶鉄試料を採取し、炭素あるいはケイ素を分析する。その間起電力は連続に自動記録を続ける。かようにして得られた結果の炭素濃度と酸素濃度の関係を Fig. 1 に示

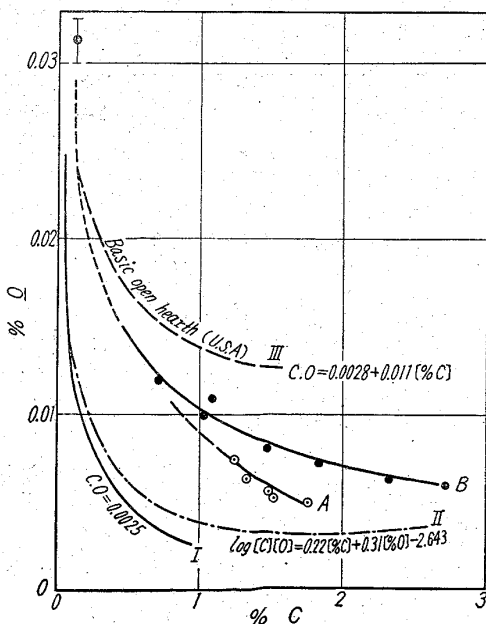


Fig. 1. Carbon vs. oxygen in steel refining and at equilibrium.

す。酸素量は連続的に記録されているが、炭素試料は断続的に採取するので、その採取時の酸素量を図示してある。A<sub>1</sub>B はそれぞれ露出表面積 10, 30 cm<sup>2</sup> の場合である。I は VACHER & HAMILTON による P<sub>CO</sub>=1 atm, 1600°C における平衡関係、II は ELLIOTT の提出した関係、III は塩基性平炉の多数のデータを基礎に求めた関係を示す。スラグのない、そして溶鉄量最大 1.2kg という特殊な実験条件下で行なったものであるが、実験結果は妥当なものと思われ、本法のこの方面の基礎研究への適用性がうかがえる。

b) 純鉄の凝固過程における酸素量変化

純鉄を MgO りつばで溶解し、冷却速度をいろいろ変化した場合の酸素量変化を測定した。高周波炉で純鉄を溶解し、標準極を浸漬し、測温 (Pt-Pt-Rh 熱電対) 開始とともに冷却を行ない、起電力を測定する。その結果の一例を Fig. 2 に示す。この実験結果より冷却速度の相違により酸素量はかなり異なつた経過をたどるが、 $\delta$  域中の冷却速度が異なつても、 $\delta \rightarrow \gamma$  変態点における酸素量は図中 A, B, C, D で示すように近似的に 0%~0.014 におちついている。 $\delta \rightarrow \gamma$  変態点における溶解酸素量に関する従来の結果は、KICHENER らにより 0.006% 以下、ごく最近 GOKCEN & TAMKINS の研究では 0.009% で、筆者らの実験は平衡実験ではないことを考えれば、不当な値ではなく、この方面への適用が考えられる。あまり温度が低下すれば標準側の酸素ポテンシャルの変動のために測定値の誤差の大きくなることは当然である。

c) 各種元素の脱酸素能測定

次に本方法を用いて純鉄、鉄-炭素合金を溶解し、1600±10°C に保持し、Al, Si, Ti, Zr など各種元素を添加し、脱酸素の比較検討を行なった。その実験の詳細は後報にゆずるが、従来報告されている各種元素間の脱酸素能力に類似する関係が得られた。

ここでは諸元素と顕著な相違を示す Ca-Si 系合金の測定例についてのべる。

Al, Si などの脱酸素剤は添加直後から酸素量は減少す

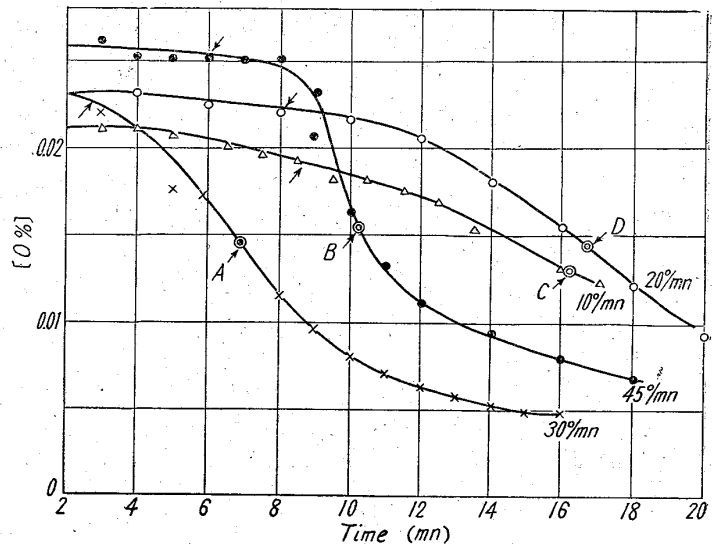


Fig. 2. Change of oxygen content in iron with different rates of cooling.