炭酸ガス関口線材アーク熔接法について (第13報)*

— 送 給 ガ ス の 乾 燥 —

関 口 春 次 郎** 益 本 功**

On the Carbon Dioxide-Sekiguchi's Filler Wire-Arc Welding Process (Report 13)*

—Desiccating of Supplied Gas—

By H. Sekiguchi** and I. Masumoto**

Abstract

In order to prevent the elevation of dew point of supplied gas for $\text{CO}_2\text{-O}_2$ arc welding, the cylinders of carbon dioxide of 3rd grade and of super-dried oxygen must be used, as previously reported. But it is not always easy to get the cylinders of such grade.

If it will be able to use an ordinary cylinder, which may contain free water, and to prevent simply the elevation of dew point of flowing gas, it will be very convenient for the $\text{CO}_2\text{-O}_2$ arc welding or the other gas-shield-arc welding processes.

For such purpose, flowing gases from the cylinders containing free water were desiccated with silica gel, activated alumina or pure calcium chloride. And the efficiencies of desiccation with such desiccants were compared.

According to the results of experiments, it is easy to supply a simple gas or mixed gas with dew point below -40°C , when supplied gas is desiccated with silica gel or activated alumina.

1 緒 言

ボンベ内にきわめて微量 (1~10 g) の水分が存在すると、そのボンベから流出するガスの露点はボンベ圧が低下するにつれて次第に上昇し、 0°C あるいはそれ以上に達することは既に前報で明らかにした。この現象はボンベに充填されるガスの種類に無関係である。また製造過程で如何に純粋なガスが作られても、充填されるボンベの状態によってこの露点の異常上昇が起る恐れがある。

炭関アーク熔接法に限らず、いわゆる保護ガス熔接に利用されるガスとしては、低圧時の露点異常上昇が無いものでなければならない。従って例えば第3種規格無水炭酸、超乾燥酸素あるいは超乾燥アルゴンの使用が要望される。しかしこの種のガスを何時でも、また何処でも安価に入手することは必ずしも容易ではない。しかも一度使用されたボンベは充填に際し、一本一本再び乾燥し厳重に検査されなくてはならない。このことは可成り煩雑であり、必然的にガス費を高騰させるであろう。

そこで熔接用送給ガスの露点の異常上昇を経済的にしか

も簡単に防止する対策として、ボンベから熔接トーチまでの間で送給ガスを乾燥することが考えられる。本報ではこのための乾燥剤として、活性アルミナ、シリカゲルおよび塩化カルシウムを用い、それらの乾燥効果について実験した。そして送給ガスの乾燥がきわめて有効適切な方法であることを認めた。ここではこれらの結果について報告する。

2 乾 燥 剤

一般にガスの乾燥剤としては、液態のものと固態のものがある。液態乾燥剤を使用する場合には、容器の腐蝕を考慮しなければならず、乾燥効果も乾燥しようとするガスの相対湿度10~30%以下にすることは困難である¹⁾。また送給ガスの乾燥用としては、熔接装置全体を移動させる必要があり得るから液態乾燥剤は好ましくない。従って本研究では固態乾燥剤を対象とした。

固態乾燥剤にはその作用が主として化学作用 (吸収) に基くものと、物理的作用 (吸着) に基くものがある。勿論、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、無水 CaCl_2 、 BaO 、無水 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、無水 $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ および $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ の如く、この両作用を共に有していると考えられる物質もある²⁾。これら乾燥剤の乾燥効果については各測定者の結果が必ずしも一致していない。平野博士³⁾は乾燥剤について概説し、文献^{4)~7)}から諸物質の乾燥効果を総括比較してい

* 原稿受付 昭和33年7月30日 (昭和33年度熔接学会秋季学術講演会において発表)

** 正員, 名古屋大学工学部 Member, Faculty of Engineering, Nagoya University.

Table 1 Efficiency of Desiccants

Method or substances	Weight of residual water vapor in dried air, mg/l
Cooling at -190°C	1.6×10^{-23}
P_2O_5	2×10^{-5}
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ anh.	$5 \times 10^{-4} \sim 0.002$
Al_2O_3 , activated	0.0008 ~ 0.003
SiO_2 , gel	less than 0.002 ~ 0.006
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$2 \times 10^{-3} \sim 0.031$
KOH	0.002 ~ 0.014
H_2SO_4	0.003
CaO	0.003 ~ 0.2
CaSO ₄	0.004 ~ 0.005
MgO	0.008
CaBr_2 (-72°C)	0.012
Cooling at -72°C	0.016
CaBr_2 (-21°C)	0.019
Cooling at -21°C	0.045
CaBr_2 (25°C)	0.14
"	0.2
CaCl_2 , fused (0°C)	0.07
" " (25°C)	0.34
" "	0.36
" " (50°C)	1.34
" granular	0.14 ~ 0.25
NaOH, fused	0.16
H_2SO_4 (95.1%)	0.3
$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$	0.36
ZnCl_2	0.8
ZnBr_2	1.1
CaCl_2 , anh. (industrial grade)	1.25
CuSO_4	1.4
CaCl_2 , granular (industrial grade)	1.5

る。Table 1 にはその結果にさらに他の文献^{1,2)}を参考して、諸物質の乾燥効果の範囲を強いものゝ順に示した。

送給ガスの露点を -40°C (絶対湿度 0.1198 mg/l) 以下にしようと思えば、概ね CaBr_2 および CaCl_2 以下の乾燥効果を有する物質を使用しても意味がない。また CaBr_2 以上の効果を有する物質でも、その乾燥作用が主として化学作用 (吸収) に基き、潮解性のものおよび吸湿により腐蝕性の物質を生ずるものは好ましくない。酸化物でも、炭酸塩を生ずるものは、炭酸ガス送給の際圧力を低下させ、また炭酸塩の生成により乾燥効果が劣化するおそれがあるので不適当である。従って送給ガスの乾燥剤としては化学的に安定で、強力な乾燥効果を有し、しかも再生が容易なものが望ましい。これらの点を考慮すれば乾燥作用が物理的吸着に基く活性アルミナおよびシリカゲルがきわめて好

適な乾燥剤と考えられた。

活性アルミナおよびシリカゲルは Table 1 に示す如き乾燥効果を有する。活性アルミナはその重量の12~14%までガス中の水分をほとんど100%除去し得ると言われている。Fig. 1¹⁾ はその実験結果の一例である。再活性化は一般に $210 \sim 350^{\circ}\text{C}$ の熱風で加熱して行う¹⁾。

Fig. 1 Relations between aqueous vapor pressures in desiccated air and percentage adsorptions of desiccants¹⁾

Remarks: —1. air: temperature = 30°C , relative humidity = 90%
 2. activated alumina: 8~14 mesh
 3. measured by the dynamic method
 4. Dotted line on silica gel is plotted from Fig. 2.

Fig. 2 Isotherms of aqueous vapor pressures of silica gel at various temperatures¹⁾

Remarks: —Figures added curves show aqueous vapor pressures in mercury column and dew points of desiccated gas, in $^{\circ}\text{F}$.

シリカゲルの乾燥効果は、ガスの水分含量、ゲルおよびガスの温度、ゲル自身の状態に影響される。Fig. 2 はこれを示す。シリカゲルは 180°C で再活性化されるが、 300°C 以上で再活性化するときはその吸着能を失う。再活性化された後のシリカゲルは 5% の残留水分を含み、この水分を除去するためには 350°C 以上の温度が必要で、この場合には吸着能は完全に破壊される。従って普通の乾燥シリカゲルは 5% の水分を含んでいる。シリカゲルの乾燥効果の劣化は、Fig. 2 からゲルの温度が 30°C (約 86°F) の場合について、活性アルミナと比較して Fig. 1 に示した如く、後者は急でない。Fig. 3 は同じく活性アルミナとシリカゲルの乾燥能の比較を文献¹⁾から引用して示した。

Fig. 3 Equilibrium moisture for solid desiccants¹⁾

3 実験方法

前報で報告した如く 1 liter の水を注入した後、酸素あるいは炭酸ガスを充填したボンベから流出するガスにつき、次のようにして露点を連続測定した。

ボンベ—導管 1—>乾燥器—導管 2—>光電管式露点計。導管としてはガラス管を用いた。特別の場合、導管 2 に 350 cm 長さのゴム管を使用し、その影響を調べた。乾燥器は酸素清浄器として市販されているものを用いた。この中には乾燥剤を充填した直径 65 mm×長さ 255 mm の円筒が入っている。実験の都合上この円筒は特にステン

レス製とした。その円筒の両端にあけられた幾つかの小孔からガスが通過して乾燥される。充填された乾燥剤の重量は 600 g であり、実験に供した乾燥剤は活性アルミナ、シリカゲルおよび塩化カルシウム一級試薬品であった。使用した某社製活性アルミナは錠剤状で、工業的規模で露点 -70°C のガスすなわち残存水分量 0.003 g/m^3 の乾燥度を持ったガスを得ることができると公称されているものである。再生温度は $150\sim 250^{\circ}\text{C}$ と規定されている。

シリカゲルとしては 5～10 メッシュのものをを用い、空気に対する最高乾燥度は 0.00142 g/m^3 と公称され、再生温度としては 150°C があげられていた。

使用前、活性アルミナは $190\sim 210^{\circ}\text{C}$ 、シリカゲルは $160\sim 180^{\circ}\text{C}$ に何れも 8 時間以上乾燥した。乾燥剤を筒に充填したまゝで乾燥し、所定時間後直ちに容器内に入れて、ガス口を密封し、乾燥剤の冷却過程における吸湿を防いだ。そして乾燥器全体が室温に達した後実験に供した。

純塩化カルシウムは充填前磁製皿上で攪拌しながら焼き、これも同じく熱い中に乾燥器内に装填し、密封して室温まで冷却して使用した。

乾燥剤の量の影響を見るために、乾燥器を 2 本直列に連結して使用し、あるいはまたシリカゲルの場合に直径 30 mm×長さ 700 mm のガラス管に約 70 g を充填し、これにガスを通して乾燥効果を調べた。

4 実験結果

(i) 活性アルミナの場合

炭酸ガスを乾燥した場合の結果を Fig. 4 に総括して示す。前述の如く、実験に供した無水炭酸ボンベには予め余分な遊離水が注水してあるから、この流出ガスはボンベの圧が低下すれば露点の異常上昇を示す筈である⁸⁾。×印の測定点は乾燥器を使用しない場合で、この傾向を確認して実験を進めたものである。

Fig. 4 から明らかな如く、乾燥器 1 本 (活性アルミナの充填量、600 g) で炭酸ガスの流量 28.5 cfh の場合は、かなり乾燥効果が現われているが、乾燥器のない場合の露点の上昇傾向に対応して、ボンベの残留ガス圧の減少とともに流出ガスの露点が 600 psi の約 -67°C から 100 psi の -39°C まで上昇している。流量 9.5 cfh の場合および流量を 28.5 cfh とし、乾燥器を 2 本 (活性アルミナの充填量合計、1200 g) を使用した場合は、この上昇傾向は現われていない。そして前者では概ね -68°C 、後者では -82°C の露点まで乾燥され、圧の変化に関係なく、ほぼ一定の露点を示している。何れの場合も測定の最初は導管その他の部分の影響でやゝ高い露点を示したが、急速に降下して、乾燥効果が現われた。

Fig. 5 は酸素ガスを通した場合である。×印は乾燥器を使用しない場合、○印は乾燥器 1 本使用の場合および●

印は乾燥器2本使用の場合である。流量は何れの場合も11.2 cfhであった。乾燥器1本では概ね -63°C 、2本の場合は -86°C でポンベの残留ガス圧に無関係にほぼ一定の露点を得られている。そしてこの場合も乾燥剤の量の影響が顕著である。

Fig. 4 Effect of activated alumina on dew point of flowing gas from cylinder of carbon dioxide containing free water

Remarks : —× through no desiccant, flow rate=28.5 cfh

○ through 600 g of activated alumina, flow rate=28.5 cfh

+ through 600 g of activated alumina, flow rate=9.5 cfh

● through 1200 g of activated alumina, flow rate=28.5 cfh

Fig. 5 Effect of activated alumina on dew point of flowing gas from cylinder of oxygen containing free water

Remarks : —× through no desiccant, flow rate=11.2 cfh

○ through 600 g of activated alumina, flow rate=11.2 cfh

● through 1200 g of activated alumina, flow rate=11.2 cfh

(ii) シリカゲルの場合

実験結果を Fig. 6 に総括して示す。曲線 A B は前報⁸⁾で報告した室温 26°C における遊離水を含むポンベからの流出ガスの露点変化を示す計算値である。すなわち乾燥器を通さない場合は概ねこの曲線に沿い -26°C 乃至 0°C 以上の露点を有する流出ガスがシリカゲルによって乾燥され、酸素 11.2 cfh の場合および炭酸ガス 9.5 cfh の場合は両方とも -97°C 、炭酸ガス 28.5 cfh の場合は -88.5°C の露点を示し、何れの場合も残留ガスのポンベ圧変化に無関係で、ほぼ一定の値を示している。

Fig. 4 および 5 と Fig. 6 とを比較すれば、何れのガスについても同一条件ではシリカゲルの方が得られる露点が低い。また炭酸ガス 28.5 cfh の場合、活性アルミナの乾燥器1本では圧の低下につれ露点の上昇が現われているが、シリカゲルによれば、1本で充分に圧に無関係で一定の露点を有するガスが得られている。

(iii) 塩化カルシウムの場合

Fig. 6 Effect of silica gel on dew points of flowing gases from cylinders containing free water

Remarks : —

— calculated curve with cylinder containing free water at 26°C

× oxygen, flow rate=11.2 cfh

○ carbon dioxide, flow rate=9.5 cfh

● carbon dioxide, flow rate=28.5 cfh

この場合には比較のため、炭酸ガスおよび酸素の他に市販高純度アルゴンについても実験を行なった。測定結果を Fig. 7 および Table 2 に総括して示した。Fig. 7 の上部の曲線 AB は Fig. 6 の場合と同じく計算によるものである。この場合は測定時の室温 23°C についての値である。炭酸ガスおよび酸素の場合は予めボンベ内に充分の遊離水が注入してあるので、乾燥器を使用しない場合、流出ガスはほぼこの曲線上の露点を示す筈である。これらのガスが塩化カルシウムにより乾燥され、それぞれ Fig. 7 の如き露点を示した。すなわち炭酸ガス流量 28.5 cfh の場合は -55°C ~ -43°C でボンベ圧 650 psi から 100 psi まで圧の減少とともに、露点が増加している。酸素流量 11.2 cfh の場合はボンベ圧に無関係で、ほぼ -65°C の露点を示している。

アルゴンの場合は Table 2 に示す如く、乾燥器を使用しないで導管をガラス管にすると、910 psi における流出ガスは -61.5°C の露点を示し、500 psi でゴム導管に替

Table 2 Effects of Conduits and Silica Gel on Dew Point of Flowing Gas from a Super-Dried Argon Cylinder

Conduit	Dew point of flowing argon, °C	
	Through no desiccant	Through 600 g of CaCl ₂
Glass	-61.5 (910 psi)	-61 (150 psi)
Rubber	-47 (500 psi)	-57 (350 psi)

Remark: — Figures in round bracket show pressure of cylinder on which dew point of flowing gas was measured.

Fig. 7 Effect of calcium chloride on dew points of flowing gases from various cylinders

Remarks: —

- calculated curve with cylinder containing free water at 23°C
- through 600 g of CaCl₂ from cylinder of CO₂, flow rate=28.5 cfh, room temperature=22.5 ~ 23.5°C
- through 600 g of CaCl₂ from cylinder of O₂, flow rate=11.2 cfh, room temperature=26°C

えると約 -47°C の露点を示した。導管 2 をゴム導管にした場合は、塩化カルシウムの乾燥器を使用しても、流出ガスの露点は -57°C で、むしろ 910 psi の乾燥器を使用しない場合より高い値を示した。導管 2 がガラス管の場合は乾燥器の有無にかかわらず同程度の値を示した。すなわち塩化カルシウムでは流量 10 cfh 程度の場合、得られる流出ガスの最低露点は最初のガスの水分量、ガスの種類に無関係で概ね -60 ~ -65°C 程度であった。

このことは塩化カルシウムに限らず、他の乾燥剤についても適用されるものと思われる。すなわち十分に乾燥された乾燥剤一定量をガスが通過して乾燥される場合、得られる最大の乾燥効果は、通過ガスと乾燥剤との間に何ら化学的反応がなければ、ガスの種類、最初の水分量には無関係で、流量が最も影響するものと思われる。(Fig. 4 炭酸ガス流量 9.5 cfh の場合と Fig. 5 酸素流量 11.2 cfh で活性アルミナ 600 g の場合とを比較参照)

(iv) 乾燥効果の比較

既述の実験結果から、活性アルミナ、シリカゲルおよび塩化カルシウムの乾燥効果の比較を Table 3 に示した。

Table 3 Comparison of Desiccation Effects of Various Kinds of Desiccants with Flowing Oxygen, 11.2 cfh

Desiccant	Silica gel	Activated alumina	Calcium chloride
Amount of desiccant, g	600	600 1200	600
Dew point of flowing gas, °C	-97	-63 -86	-65

前述の如く、活性アルミナおよび塩化カルシウムではシリカゲルに較べ、得られる流出ガスの露点が比較的高いばかりでなく、乾燥剤の量が 600 g では圧の低下による露点の上昇が完全に消えていない。従って送給ガスの乾燥剤としては、この露点上昇を示すものは不十分な乾燥程度と考えれば、乾燥剤 600 g の場合はシリカゲルを使用し、活性アルミナおよび塩化カルシウムの場合はさらに量を増すことが望ましい。

尤も塩化カルシウムは吸湿により次第にべとつき、かつ腐蝕性の物質を生ずるので好ましくないばかりでなく、再生により容易にその一部は酸化カルシウムになるおそれがある。酸化カルシウムは炭酸ガスを通過させる場合、炭酸塩になるので、再生過程で塩化カルシウムの乾燥効果は次第に劣化するおそれがある。

(v) 乾燥速度の比較

Fig. 8 にガスの流出を開始してから時間と流出ガスの露点との関係を示した。この場合の導管 2 はゴム導管とした。既報の実験で、ボンベ内の充填ガスの水分量よりも導管の状態が送給ガスの湿度に甚しく影響することを認め

たので、乾燥器で乾燥されたガスも、その後の導管で再び吸湿する可能性がある。しかし、送給ガスが本実験の程度に完全に乾燥された場合は、ガスの通過により導管も急速に乾燥されることが認められた。

Fig. 8 に明らかな如く、シリカゲル 70 g を充填したガラス管を通した程度ではほとんど乾燥効果は現われず、導管の影響が支配的であった。塩化カルシウム 600 g の場合は、アルゴンの流出を開始してわずか5分では一定の

Fig. 8 Effect of kinds and amounts of desiccants on desiccating rates of flowing gases

Remarks : —x CO₂, through 70 g of silica gel
 + A, through 600 g of CaCl₂
 o O₂, through 600 g of silica gel
 ● CO₂, through 600 g of silica gel

露点に達している。シリカゲルの場合は、酸素および炭酸ガス何れの場合も流出を開始して5分間で -83°C の露点に達し、15分で -95°C のほぼ一定値に達している。

5 結 論

ガス被包アーク熔接用の送給ガスを、その送給の過程でシリカゲルまたは活性アルミナを用いて乾燥すれば、露点のきわめて低いガスを容易に送給することができる。

文 献

- 1) J.H. Perry ; Chemical Engineers' Handbook, 3rd. ed. (1950), p. 877~912
- 2) C.D. Hodgman ; Handbook of Chemistry and Physics, 3rd. ed. p. 992
- 3) 平野 ; 乾燥剤, 分析化学, 1 (1952), No. 1, p. 52 ~100
- 4) Berl-Lunge ; Chemisch-technische Untersuchungsmethoden I, 678, 8 auf, (1931)
- 5) G.P. Baxter and E.E. Behrens ; J. Am. Chem. Soc., 54 (1932), 600
- 6) H.W.B. Roozeboom ; Z. Physik. Chem. 4 (1889), 42
- 7) J.H. Bower ; J. Research Natl. Bur. Standards, 12 (1934), 241, Research Paper 649, 33 (1944), 199, Research Paper 1604
- 8) 関口, 益本 ; 炭酸ガス関口線材アーク熔接法について (第12報) —送給ガスの露点上昇についての実験および考察, 熔接学会誌, Vol. 28 (1959), No. 2, p. 112~119
- 9) 関口, 益本 ; 同上 (第10報) —送給ガスの湿度測定法, 熔接学会誌 Vol. 28 (1959), No. 1, p. 45~50