アセチレンガスに対する液体清浄剤に 関する研究 (第3報)*

植 田 勇** 篠 谷 寿**

Some Basic Experiments of Acetylene Purifier (3)*

By I.Ueda** and H.Sinotani**

Abstract

In our former reports, we chose an equal volume of ferric chloride and cupric chloride accordingly to patent as the liquid purifier. But the effective proportion has not been discussed in our experiments.

In this point, the following results are obtained. By changing the proportion of ferric chloride and cupric chloride, its purifying power can not be varied. However, the precipitate ($\text{Hg}_3\text{P}_2 \cdot 3\text{HgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) is easily decomposed by addition of cupric chloride.

The relationship between the time required for regeneration and cupric chloride content in mother liquor is linear. A slightly excessive concentration of hydrogen chloride containing ferric chloride only can decompose the precipitate.

Therefore, in this connection it could be noted that presence of cupric chloride in liquid purifier is not necessary. Hydrogen sulphide presence in acetylene is not purified in exactly by water washing when its content is considerable amounts. With respect to the removal of hydrogen sulphide, stannic chloride is a versatile chemical agent, more than other known inorganic chlorides.

1. 結 言

CaC_2 を水にて分解する際、 C_2H_2 中に種々のガスが入る。これらの不純ガスのうち燐化合物(主として H_3P) および硫黄化合物(主として H_2S)等の含量はオキシアセチレン溶接に用いる場合、常に重視しなければならない。

CaC_2 の品位のほか、 C_2H_2 発生条件その他の因子によって、それらの含量が左右されるが、その範囲はつぎのようである。

H_3P 0.03~1.8%(vol.)

H_2S 0.001~1.5%(vol.)

H_3P は特に有害なガスで、かつ簡単に除去しえないため従来から清浄剤を使用して、その除去に努めている。しかし固体であるため、不純ガスとの接触面積に制限をうける。 C_2H_2 に伴う湿分により通気が妨げられガス圧の低下、また潮解した清浄剤が固壁に固着する等の理由に基づき当然、清浄の不完全、取扱いの不便が起こり勝ちである。

液体清浄剤を用うれば、かくのごとき欠点が解消しえらるるのであるが、ほとんどその実用の見られないのは清浄

能力の低劣にあると考えるほかはない。

ゆえにその能力の改善、向上を計ることが、畢竟、液体清浄剤に関する研究といえる。

著者らはこの目的に向って研究を遂行し、その結果をすでに第1~2報で報告したのである。

今回さらにつぎの諸点に関する研究結果をまとめられたのでその続報としたい。

- (1) FeCl_3 , CuCl_2 配合比
- (2) H_2S 除去に対する検討
- (3) HCl 濃度の再検討
- (4) 反覆使用回数

2. 実 験 装 置

Fig. 1 に示す実験装置を使用した。

前報で述べたものと同一である。ただし、後述の理由によりガス水洗器を省略した。

簡単に説明を加えれば、Aは貯槽で粗 C_2H_2 を水封し、ここで24時間以上放置してガスの均質化を計った。

Bはガス圧を一定に保持する圧力調整器である。

Dはガラス製の清浄器で底部にガス噴出孔が位置し、 C_2H_2 を気泡状で 100mm, の清浄液柱を通過せしめるようにした。

ノズル, Eの内径を 0.5mm に定めた。

北川氏 H_3P 検知管²⁾は後述の理由で H_2S も同時に検知

* 原稿受付 昭和35年1月11日 (昭和35年度溶接学会春季学術講演会において発表)

** 正 員 大阪府立大学工業短期大学部 Member,
Technical Junior College, University of Osaka
Prefecture

Fig. 1 Flow sheet for purification using the liquid purifier.

Table 1

Purifying Solution	Composition	No.					
			1	2	3	4	5
	FeCl ₃ (5%) cc.		100	75	50	25	0
	CuCl ₂ "		0	25	50	75	100
	Conc. HCl (S.g. 1.18) cc.		5	"	"	"	"
	HgCl ₂ 2% Soln cc.		5	"	"	"	"
Regenerating Number	1st		9	10	11	10	7
	2		10	12	9	10	10
	3		12	10	10	12	10
	4		12	14	16	11	11
	5		15	11	15	14	17
	6		19	15	12	12	12
	7		24	19	16	11	12
	8		17	16	12	8	17
	9		18	17	12	15	10
	10		21	20	14	15	13
	11		22	17	16	12	18
	12		26	24	24	28	30
	13		18	17	18	16	17
	14		17	16	18	14	11
	15		14	12	9	8	9
	16		15	12	10	15	13
	17		13	17	10	15	12
	18		16	13	15	10	10
	19		10	9	5	12	12
	20		21	22	8	12	10
	21		28	30	21	18	34
	22		14	12	16	15	8
	23		16	18	19	23	24
	24		15	18	15	19	10
	25th		17	20	17	16	12
Total			419 min	501 min	348 min	351 min	359 min

しえられたので、Fにこれを用いた。

検知管は清浄能力を喪失した瞬間に変色するゆえ、清浄液の能力終局点を正確、容易に確認しうる。すなわち清浄

液内へガスを導入したのち、検知剤の変色までの時間を秒測して清浄ガス量を知ることにした。

3. 実験および考察

(1) FeCl₃, CuCl₂ 配合比の決定

前報では文献³⁾に基づいて、FeCl₃, CuCl₂ の配合比を 1 : 1 に選定したに過ぎなかったため、今回詳細な検討を行って確定することにした。

Table 1 の上欄に示す 5 種の組成液について、25 回まで反覆使用を続行し、各回ごとに能力および回復所要時間を測定して優劣を比較した。

Table 1 の下欄に測定結果を示しているが、CuCl₂ は清浄能力の増強に全く寄与しないことが判明した。

従来、FeCl₃ よりも CuCl₂ を有用剤と考えていたため、主成分が FeCl₃ である場合も、CuCl₂ を不可欠成分として添加する必要があるように感じられていた。

しかし能力の増強という観点にたてば、FeCl₃ に CuCl₂ 添加の必要ないこと、また従来の認識に誤りのあったことが指摘しえられた。

この実験における回復方法は前報で述べたとおり、能力を喪失した液を煮沸、濃縮せしめることにより、生じた沈澱（燐塩化第 2 水銀 Hg₃P₂·3HgCl₂·3H₂O⁴⁾⁵⁾ の溶解とともに H₃P により還元されたる第 1 塩を第 2 塩に酸化して、回復せしめる方法によった。

この回復所要時間は Fig. 2 に示すように、CuCl₂ の増量に比例して短縮する利点のあることが判明、確認しえられた。

Fig. 2 Relation between minimum regenerating time (min) and CuCl₂ (%)

(2) H₂S 除去に対する検討

前報では粗 C₂H₂ 中の不純物のうち、最も有害かつ除去困難なる H₃P の清浄を主目的とし、H₂S その他については、それらの冷水に対する溶解度が比較的大きいという理由 (Fig. 3)

Fig. 3 HCl, H₂S solubility curve in water

Table 2

Composition	No.	1	2	3	4	Composition	No.	5	6	7	8
FeCl ₃ (5%Soln)		75(c.c)	90(c.c)	85(c.c)	75(c.c)	FeCl ₃ (5%Soln)		90(c.c)	80(c.c)	85(c.c)	80(c.c)
SnCl ₄ (〃)			5	10	20	SnCl ₄ (〃)			5	10	20
HCl (S.g.1.18)		10	10	10	10	HCl (S.g.1.18)		15	15	15	15
HgCl ₂ (2%Soln)		5	5	5	5	HgCl ₂ (2%Soln)		5	5	5	5

Table 3

Regen- erating No.	No.	1	2	3	4	5	6	7	8
1	8	7	7	7	6	6.5	7	6	
2	9	9	8.5	7	10	7	9	10	
3	10	10	9.5	10	14	12	11	8	
4	13	12	13	12	11	11	9	12	
5	15	14	12	13	13	9	9	11	
6	17	13	13.5	15	14	12	11	11	
7	13	15	19	15.5	14	14	17	16	
8	14	16	14	15	14	14	13	12	
9	16	19	15	16	11	12	14	15	
10	19	18	24	22	13	12	11	13	
11	20	19	20	20	11	12	12	13	
12	21	22	21	20	12	13	12	15	
13	22	23	20	18	11	15	16	18	
14	20	20	22	19	19	13	17	14	
15	22	19	24	17	1.3	14	17	14	
16	25	20	22	15	15	18	15	13	
17	20	21	23	19	17	16	16	18	
18	19	20	17	20	19	19	17	16	
19	17	19	18	18	18	20	15	17	
20	18	20	20	16	20	21	16	15	
Total	338	336	342	314	275	270	264	267	

から、粗 C₂H₂ を水洗筒をくぐらせることにより除去しうるとした。

しかし実際の場合、粗 C₂H₂ を水洗器を経て、清浄器に導入することは、ガス圧の損失と取扱いの煩瑣からこれを除外したほうが望ましい。

H₂S は Fig. 3 に示すように清水に対して、20°C のとき水 1 容に 2.67 容とけ、溶解度は温度の上昇により減じる。さらに溶液酸性の場合は溶解度を減じる⁶⁾。したがって 5~10% HCl (S.g. 1. 18) 濃度の清浄液に対する溶解度は Fig. 3 に示す値より当然減じていると考えられる。

まず、H₃P 用検知管が H₂S に対しても鋭敏に変色するかを確かめるため、H₂S のみを別に発生して、北川式ガス採取器に一定量を取り、これを空気希釈して、H₃P、H₂S 検知管⁷⁾に別々に同量ずつ通気し、変色部の長さを測定したがほとんど差異は認められなかった。

よって、H₃P 検知管を H₂S の検知に用いても十分役立たしめることができる。

この場合、検知剤は H₂S ですぐ黄変するが、数秒後には紫紅色となる。また H₃P では黒色になる。

これは検知剤粒子の表面において、H₂S との反応により先ず燐塩化第二水銀 (Hg₃P₂·3HgCl₂·3H₂O) を生じ黄色となり、ついで燐化銅 (Cu₃P₂) を生成して紫紅色となるからである。H₂S の場合、CuS、HgS が生成して黒変すると解してよい。

H₂S 除去に必要な清浄剤に対する添加剤は、H₂S 除去機能を有するほか、つぎの 2 条件を満足しなければならない。

(a) 反覆使用を妨害する化合物を生成せしめないこと。

(b) 母液の H₃P 除去能力を低下せしめないこと。

種々な金属塩類について調査したが、SnCl₄ が上記条件にかなう最適添加剤のように考えられた。

すなわち

上式に示すごとく、H₂S と可逆反応を呈す。

清浄に際しては黄色沈澱 SnS₂ と HCl を生成し、煮沸濃縮せしめると SnS₂ は分解して SnCl₄ を再生するとともに、H₂S を揮散しうる。

以上の考察に基づいて、Table 2 に示す組成液につき 20 回反覆測定を遂行し、Table 3 および Fig. 4 のごとき結果をえた。

SnCl₄ は H₂S を除去する目的で添加したのであるが、前報に述べたごとく、H₃P 除去機能も具備している。ゆえに SnCl₄ 添加量と H₂S 除去効果との関係については明確になしえなかつたが、供試粗 C₂H₂ 中の H₂S 含有量程度では、SnCl₄ は少量添加で十分目的を達成しうる。

Fig. 4 をみると SnCl₄ 添加量より、むしろ HCl 添加量による清浄能力の差異の方が明確にうち出されている。

化学分析上、SnS₂ は 0.3N HCl 濃度以上で生成し、6N

に達すれば溶解するものと考えられている。

しかしながら、 C_2H_2 を液中に導入した場合、初回の硫化物生成と反覆使用後にできる沈澱では、その生成条件が異なる。

多くの硫化物は沈澱の後に老化を起し、それらの溶解度は大巾の変化を生じる。

そこで溶解度積の値はしばしば沈澱生成のはじめのほうが老化沈澱の再溶解のときより、大きい値となる⁸⁾。

しかし、この場合、 HCl の生成によりその害はいくぶん軽減される。

$SnCl_4$ 含量多きに過ぎ、 HCl 濃度低いときは $SnCl_4$ と H_3P との間に

なる反応が起きるときはよいが、前報で述べたごとく

なる反応が起れば、 $SnCl_2$ は加水分解して塩基性の白色沈澱を生じる。

なお悪いことには、 $SnCl_2$ は液体清浄剤にとって必要欠くべからざる $HgCl_2$ を還元する作用を呈することである。

したがって、 H_2S を多量に含む場合は $SnCl_4$ を添加し、それに伴う HCl 添加を計る必要がある。

脱硫化水素の結果、生じた HCl は母液中に蓄積されていくが、回復回数が高まるに伴って、これもかなり消耗されるゆえ、さほど問題とならない。

HCl は Fig 3 に示すごとくよく水にとけ、($0^\circ C$ では水1容中に503容)、水中では大部分イオン解離しているためその溶解度は圧力にはほとんど無関係である。しかし他のガスと同様、温度の上昇とともに溶解度は減じる。

Fig 4 General relation between purifying time and regenerating time of ferric chloride soln

C_2H_2 中への塩化水素ガス混入は好ましいことでないから、清浄液中の HCl 量も必要最小限度にとどめねばならない。

(3) 液の耐用度

前報では10回までの反覆使用の結果を報告したが、本報では20~25回までの反覆使用結果を示した。

20回以上の使用にもかかわらず、液の老化、清浄能力の減退は見られず、ただ回復所要時間に僅かながら延長を認めたに過ぎない。

したがってこれ以上の反覆使用にも十分耐えうることを容易に推測できたが、今回はこの程度で止めおくことにした。

4. 結 論

本報は金属塩化物の塩酸性水溶液からなる反覆使用可能な液体清浄剤に関する研究の続報であって、つぎの結論がえられた。

(1) $FeCl_3$ の5%水溶液に塩酸 (S.g.1.18) 10%, 触媒として $HgCl_2$ の少量 (0.1~0.2%) を含有せる清浄液は、数10回の反覆使用によく耐え、粗 C_2H_2 中の PH_3 を酸化固定する能力を有する。

(2) H_2S を多量に含む粗 C_2H_2 のときは、上記清浄液に $SnCl_4$ を20%程度まで (粗 C_2H_2 中の H_2S 含量に応じて) 添加すれば、 H_2S の除去を反覆して行わしめることができ、かつ有効である。

この場合、 $SnCl_4$ 添加量に応じて HCl 量を増し、 $Sn(OH)Cl$ の生成を阻めば H_3P の清浄能力の低下をもたらさない。

文 献

- 1) 山田, 角谷: 大工試報告, 第11回 第11号
- 2) 北川, 小川: 電気化学 Vol 19 No. 8
- 3) 日時 昭28-4928, 昭30-2282
- 4) J.W. Mellor; A comprehensive Treatise Inorganic and theoretical chemistry IV.
- 5) (2)と同じ
- 6) 近藤, 理論無機化学解説
- 7) (2)と同じ
- 8) G. Charlot, 定性分析化学
- 9) (5)と同じ