

食塩電解用アスベスト堆積膜の水透過実験

川	崎	信	弘
吉	田	直	喜
吉	次		隆
溝	口	順	造
田	中	武	司
矢	守	勝	二

Water Permeability of Asbestos Diaphragms for Brine Electrolysis

Nobuhiro KAWASAKI
Naoki YOSHIDA
Takashi YOSHITSUGU
Junzoh MIZOGUCHI
Takeshi TANAKA
Katsuji YAMORI

Water permeability was studied on the asbestos diaphragms of Johns Mannville and Vermont Asbestos Group. The diaphragms of these two origins were found to behave oppositely in regard to the blend ratio dependance of water permeability.

Aging of the fibres in cell liquor was briefly discussed.

1. 緒 言

食塩電解用のアスベスト隔膜電解槽においては、アスベスト膜を境として陽極室と陰極室とに仕切り、両極室液に静水圧差を与えて陽極室より陰極室に電解液を流すことにより、陰極室で発生する水酸基イオンが陽極室へ移動するのを防止するというシステムを採っている。この場合、電解液透過率の小さいアスベスト膜を用いると、流量の駆動力となる静水圧差を大きくせねばならず、そのために陽極室の液面が高くなり従って電解槽の背丈が高くなる。また逆に透過率の大きいアスベスト膜を用いると、静水圧差は小さくて済むが、その結果水酸基イオンの陽極室への移動が容易になり電流効率が低下

する。このようにアスベスト隔膜電解槽においては、アスベスト膜の電解液透過特性は電解槽の設計あるいは運転管理上極めて大きな要因となっている¹⁾。

現在食塩電解用隔膜電解槽には、代表的なものとして DeNora-PPG 社, Hooker 社, Diamond Shamrock 社等のものが挙げられ、これらはいずれもクリソタイル系のアスベスト隔膜を用いていると報告されている²⁾。しかしアスベストの種類は同じでなく、それぞれの電解槽の構造や運転法に応じて、異なった鉱山のものや異なったグレード、更には化学的処理されたものも使用されているようである。従って多種のアスベスト膜についてそれぞれの透過特性を知っておくことは、隔膜電解槽の設計あるいは与えられた電解槽に最適のアスベスト膜を選

択する場合に必要な不可欠の条件となる。

本報告は以上の観点より、Johns Mannville 社の長繊維と短繊維の二種、およびそれらをブレンドしかつ化学処理をしたといわれる SP-Chlor 25, そして Vermont Asbestos Group の長繊維と短繊維の二種、計5種を選び、それぞれについて作成した堆積膜の見掛けの透過係数を求め、長繊維と短繊維とのブレンド比依存性、あるいは陰極流出液でアスベストスラリーを調合する場合の熟成期間依存性を論じたものである。

2. アスベスト堆積膜の水透過実験

[1] アスベスト試料

透過実験に用いたアスベストは、Johns Mannville 社の長繊維グレード (以下 JM-L と称する) と短繊維グレード (以下 JM-S と称する)、および JM-L 25%, JM-S 75% をブレンドして特殊処理*を行なった SP-Chlor 25, そして Vermont Asbestos Group の長繊維グレード (以下 VAG-L と称する) と短繊維グレード (VAG-S と称する)、の合計5種であった。これらアスベストについて、BET 法により求めた表面積、および透過実験により求めた見掛けの透過係数 K と圧縮係数 m を Table 1 に示しておく。

Table 1 アスベスト試料の特性

試料名	表面積 (cm^2/g)	K値 $\times 10^{-6}$ ($\text{m}^3/\text{Hr}\cdot\text{Kg}$)	m (-)
Johns Mannville			
JM-L	210,000	316	1.00
JM-S	210,000	63.1	0.85
SP-Chlor 25	190,000	79.5	0.80
Vermont Asbestos Group			
VAG-L	190,000	110	0.80
VAG-S	130,000	269	0.95

また、JM-L と JM-S について、1/2, 4, および10メッシュの三段スクリーンを用いて乾式で篩分け、それぞれのスクリーン上に残ったものの重量比を Fig. 1 に示す。

[2] 水透過実験

Fig. 2 に透過実験用装置の概略を示す。スクリーンには6メッシュ鉄網を用いた。アスベスト堆積膜の調製および水透過実験は以下の手順により行なった。

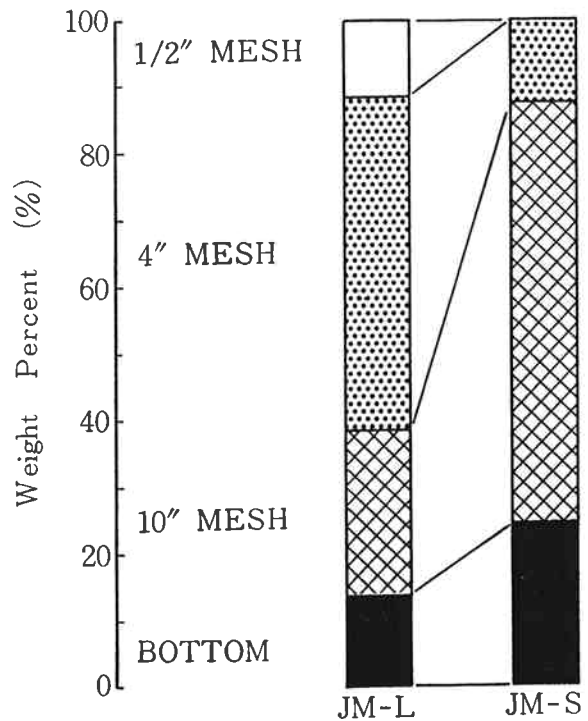


Fig. 1 Fibre length distribution of JM asbestos

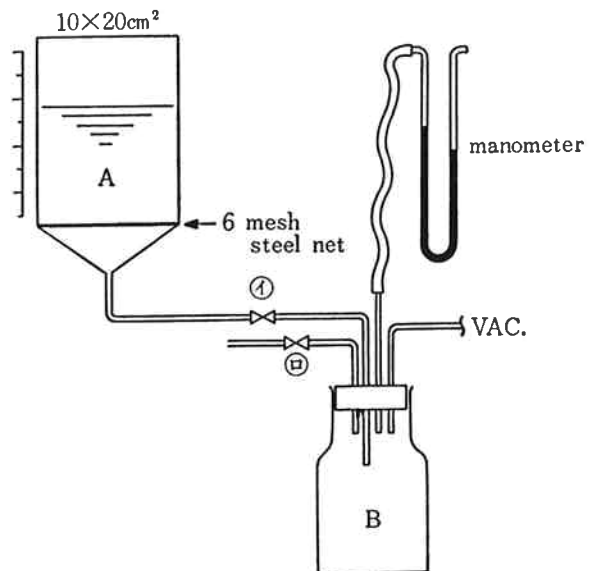


Fig. 2 Sketch of water permeability measurement

- 1) 陰極流出液 (カセイソーダ 130 g/l, 食塩 200 g/l) 1.5 l にアスベスト31 g (ブレンドする場合は所定の比率になるように秤量し合計31 gになるようにする) を投入し、窒素ガス気泡によりおよそ30分ほど攪拌し、これを堆積膜作成用のスラリーとする。この操作を熟成と言い、見掛けの透過係数の熟成期間依存性を

* Sは少量のケイ酸ソーダで処理したこと、Pは縮合ナフタリンスルホン酸ソーダで処理したことを意味している³⁾。

見る場合、適当な時間攪拌した後以下の手順により堆積膜を作成する。

- 2) 1) にて作成したアスベストスラリーを Fig. 2 の A に全量注入した後、バルブ④を開き、約 -20 mmHg で吸引する。スクリーンを経て流下する液には初期にアスベストによる濁りが見られるため、この液は A に再度返すという操作を繰り返す。この操作を5分間ほど続けると澄清なる流下液になるので、その後 -730 mmHg にて吸引する。このようにしてスクリーンに堆積された膜の厚みは最終的には 3 mm 程度となる。
- 3) 堆積後、引き続き10分間ほど空吸引し膜に縮まりを与えるようにする。また堆積膜が均一でなく、欠落が見られるような場所には、アスベストでその部分を補修しておく。
- 4) 空(から)吸引後徐々に常圧にもどし、続いて純水を A の規定液面まで注入する。真空度をバルブ⑤にて調節し、適当な減圧度毎に純水の透過速度を測定する。

3. 結果および考察

アスベスト堆積膜を通常の透過膜とし、通過する液体を層流とすれば次の Darcy の式が見掛け上成立するであろう。

$$q = \frac{Q}{A} = k_0 \frac{gc \Delta p_c}{\mu L} \quad (1)$$

ここで、 q : 見掛けの平均速度 ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{sec.}$), Q : 流速

($\text{m}^3/\text{sec.}$), A : 膜面積 (m^2), k_0 : 透過率 (m^2), Δp_c : 厚さ L (m) の層における静水圧 (Kg/m^2), μ : 液体の粘度 ($\text{kg} \cdot \text{m}/\text{Kg} \cdot \text{sec.}^2$) である。

しかし、アスベスト堆積膜は一般に圧縮性であるため、 q は式(2)に示すように見掛け上 Δp_c のべき乗依存性がある。

$$q = K \cdot \Delta p_c^m \quad (2)$$

ここで、 m は圧縮係数と呼び、普通 1 より小さい。 K 値は Darcy の式から判るように、 k_0, μ, L で構成されている。ここではこの K 値を見掛けの透過係数と名称して以下の考察を行なう。 K 値と m 値は、 q と Δp_c とを両対数軸上にプロットして求められる直線の切片と勾配より得られる。本報告での各試料間では厚みに差はないとし、かつ通過液体としては純水のみ用いているため、得られる K 値は膜孔の幾何形状の差異を示しているものと考えられる。

JM-L, JM-S, SP-Chlor 25, VAG-L, VAG-S の5種について $\log q$ vs $\log \Delta p_c$ プロットしたのが Fig. 3 である。ここでの q の単位は $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{Hr}$ としている。従って、 $\Delta p_c = 1$ に外挿して得られる K 値の単位としては $\text{m}^3/\text{Hr} \cdot \text{Kg}$ を用いることにする。それぞれの試料についての K 値と m 値を Table 1 に示しておく。

[1] K 値のブレンド比依存性

Fig. 4 は JM-L と JM-S とのブレンド物、VAG-L と VAG-S とのブレンド物、それぞれについて K 値の

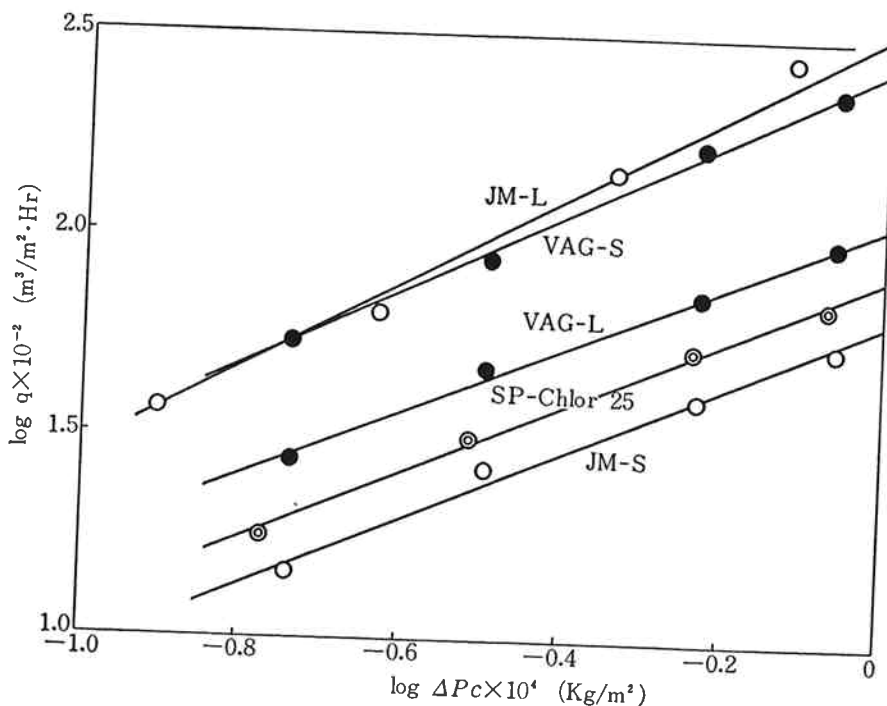


Fig. 3 Relationship between flow rate and hydrodynamic pressure

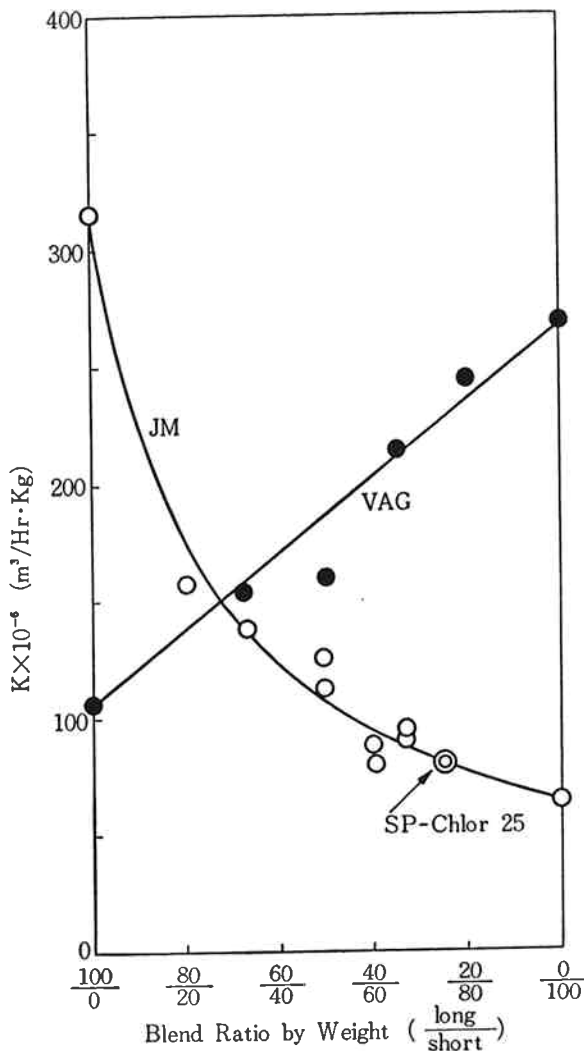


Fig. 4 Dependence of permeability coefficient on blend ratio

ブレンド比依存性を見たものである。

JM 試料については、短繊維分が多くなるほど K 値は低くなり、従って水を透し難くなることがわかる。BET 法による表面積測定の結果、JM-L と JM-S との間には差が見られないことから、両者の K 値の差は堆積状態での高次構造の差異が原因であろう。なお K 値の変化は次の実験式でよく整理できる。

$$\frac{1}{K} = \frac{\phi}{K_S} + \frac{1-\phi}{K_L} \quad (3)$$

ここで、 K_S は短繊維グレードのみの堆積膜の K 値、 K_L は長繊維グレードのみの堆積膜の K 値、そして ϕ はブレンド膜中での短繊維グレードの重量分率である。

一方、VAG 試料については、JM 試料とは逆に、短繊維分が多くなるほど K 値は高くなり、従って水を透し易くなっていく。BET 法による表面積は、長繊維グレードの方が大きく、従って水を通し易いと思われる

が、結果は逆である。この件に関しては今後顕微鏡学的データを得た上での考察が必要である。なお K 値の変化は次の実験式でよく整理できる。

$$K = \phi K_S + (1-\phi) K_L \quad (4)$$

JM 試料と VAG 試料との間において、それぞれのブレンド堆積膜を作成する際に何らの差異がなかったにもかかわらず、 K 値のブレンド比依存性が式(4)と(5)とそれぞれに別個の実験式でよく整理される原因は不明である。数学的モデルとしては付録に示すようにブレンドが繊維一本のオーダーで行われず、或る程度の塊り同志で行われたと仮定した場合のシリーズモデルとパラレルモデルがそれぞれ式(3)と(4)に相当するが、このような極端なブレンド状態は考え難い。

SP-Chlor 25 については、未処理の JM 試料と変わらない。従って、化学処理は一本の繊維あるいは繊維の集合状態に何らの影響を与えなかったのであろう。

[2] K 値の熟成期間依存性

陰極流出液にアスベストを投入し、或る時間機械的な攪拌を行なうことは、アスベスト繊維をよくほぐし、均一な堆積層を作ると同時に、電解層の運転中に電解液に溶出する可能性のあるものを予め除いておくという効果を期待しており、この操作を熟成と称している。従って、或る時間までの熟成は、アスベストの組成あるいは繊維のほぐれ具合に変化があると考えられ、そのため堆積膜の K 値もそれを反映して変化するであろう。

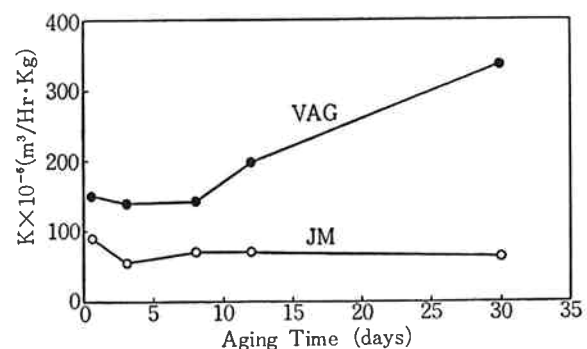


Fig. 5 Dependence of permeability coefficient on aging period

このことを確かめる目的で、JM-L/JM-S=1/2、VAG-L/VAG-S=2/1 の二種について、それぞれの K 値が熟成時間依存性を求めた。その結果を Fig. 5 に示す。JM 試料については、 K 値はほとんど変化せず、極めて安定している。一方 VAG 試料は、熟成期間が10日頃より K 値が増加し始めており、30日後には VAG-L のみの K 値を上まわるまでになっている。このような K 値の上昇の原因には、上述のように繊維のほぐれの進

行と何らかの溶出効果との二つが考えられるが、JM 試料はほとんど変化がないという事実からすれば、VAG 試料は後者の可能性が大きくなる。この件に関しては、電解膜の運転耐久性という面と絡んで重要なので、稿を改めて化学分析を中心として論じてみたい。

4. 結 語

アスベスト繊維の堆積膜について、その構造と流体の透過特性との関係を定量的に論ずることは難しい。これはアスベスト繊維の形状、即ち長さ、径、分枝等が幅広く分布しており、このようなものが織り重なって堆積膜の高次構造を形成するため、膜孔の幾何形状に画一的な数学的モデルをあてはめることが困難であることに帰因していると考えられるためである⁴⁾。このことは、例えば JM 試料のように例え表面積が同じでもグレードが異なれば全くかけ離れた K 値を示すこと、あるいはブレンド物の K 値は JM 試料と VAG 試料とでは全く異なったブレンド比依存性を示すこと、等がよく示している。

本報告を終えるにあたり、表面積の測定をしていただいた研究サービスセンター分析室の生重室長および室員の方々に深く感謝する次第である。

文 献

- 1) 例えば、松野武雄；“工業化学雑誌”，60, 951(1957), など。
- 2) V. H. Thomas, K. L. O'Leary; *The Electrochemical Society (U. S.), Chlorine Bicentennial Symposium Preprint*, 218 (1974).
- 3) J. W. Alexson; *Asbestos Diaphragm for Chlorine Cells*, The Chlorine Institute, Inc., 18-th Seminar, Feb. 5, (1975).
- 4) 総説として、保田昌樹；“ソーダと塩素”，25, 225 (1974) を挙げておく。

(付 録)

透過特性の異なった二相より成る沝過膜の構造を Fig. (1) のように単純化してみる。即ち見掛けの透過係数 K_L の相の中に見掛けの透過係数 K_S が面積分率 s 、厚み分率 d で浮いているとする。

見掛けの平均速度 q と圧力降下 ΔP_C との間には本文中式(2)が成立するものとする。ただしここでは計算の都合上圧縮係数 m は1としておく。

従って q と ΔP_C との関係は次のようになる。

$$q = q_1 + q_2 = K \cdot \Delta P_C \quad (1)$$

q_1 と q_2 のそれぞれについては次式が成立する。

$$\frac{q_1}{s} = \frac{K_S}{d} \cdot \Delta p_{CS} = \frac{K_L}{1-d} \cdot \Delta p_{CL} \quad (2)$$

$$\frac{q_2}{1-s} = K_L \cdot \Delta p_C \quad (3)$$

式(1)より K 値は次のように展開される。

$$K = \frac{q}{\Delta p_C} = \frac{q_1}{\Delta p_{CS} + \Delta p_{CL}} + \frac{q_2}{\Delta p_C} \quad (4)$$

これに式(2)の $\Delta p_{CS} = q_1 d / s K_S$, $\Delta p_{CL} = q_1 (1-d) / s K_L$ および式(3)の $q_2 = K_L \Delta P_C (1-s)$ を代入して整理すれば、

$$K = \frac{s K_S K_L}{d K_L + (1-d) K_S} + (1-s) K_L \quad (5)$$

となる。

$s=1$ の場合；即ち Fig. (2) のように相がシリーズであれば式(5)は次のようになる。

$$\frac{1}{K} = \frac{\phi}{K_S} + \frac{1-\phi}{K_L} \quad (6)$$

これは本文中の式(3)に相当する。

$d=1$ の場合；即ち Fig. (3) のように相がパラレルであれば式(5)は次のようになる。

$$K = \phi K_S + (1-\phi) K_L \quad (7)$$

これは本文中の式(4)に相当する。

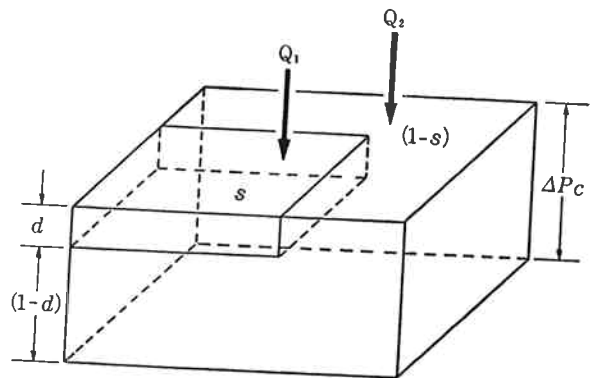


Fig. (1) $\phi = sd$

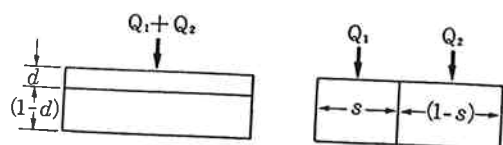


Fig. (2) $\phi = d (s=1)$ Fig. (3) $\phi = s (d=1)$