



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



## 火山灰の研究(第1報)：火山灰隔膜の試作について

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-05-20 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 木村, 一 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/3016">http://hdl.handle.net/10258/3016</a>

# 火山灰の研究 (第1報)

(火山灰隔膜の試作について)

木 村 一

## On the Utilization of Ashes (On the Ash-Cement Diaphragms)

Hajime Kimura

### Abstract

We prepared some ash-cement diaphragms for the electrolysis of aqueous sodium chloride solutions, and examined their physical and chemical properties (porosity, permeability, tortosity, form factor, breaking strength of bending etc).

As a result, we observed the speciality of the permeability coefficient of some ash-cement diaphragm (with 20-30 mesh sized), and investigated of this speciality.

### I 緒 言

本研究は火山灰の利用に關する研究の一環として有孔率の大きく、且つ耐化學性の北海道樽前岳噴出の火山灰を利用して電解隔膜を試作し、その性能試験を行なつた結果である。

即ち、一般に隔膜としては石棉が最も良好であるが、水平濾隔膜法に於ては石棉隔膜の上を電解液が流動する爲に、陰極金網が強固なものでないと、電解液の重さにより隔膜面が彎曲して、等電位面を形成せず電位傾斜が起こり、局部電流が流れる結果、電極の壽命、電解効率に不都合を來たす事がある故に、剛體製隔膜の必要がある事、又石棉代用隔膜の製作は資源的、經濟的に必要である事、又現在迄使用されている食鹽水固化セメント隔膜や、素焼隔膜等は、技術的に困難を伴う事に鑑み、前記火山灰の各粒度に對してセメント：火山灰隔膜を試作し、その性能試験を行なつたものである。

### II 隔膜製作方法

試料である火山灰を粉碎し、10~20, 20~30, 30~40, 40~100, 100~150 メツシの各粒度別にし、これにセメント：火山灰の配合比を、80：20, 60：40, 50：50, 40：60 の4種類にボ

ルトランドセメントを加え、全量約 50 瓦とし、水にて混和し成型固化したものを試験片とした。猶使用した原試料の組成は次の通りである。

第 1 表 試料の組成

	灼熱減量	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	合計	不溶解 残渣
火山灰	2.09	4.97	0.39	0.27	0.04	0.85	99.42	90.81
セメント	4.00	20.56	3.06	5.50	65.00	1.50	99.91	0.29

### III 實 験 方 法

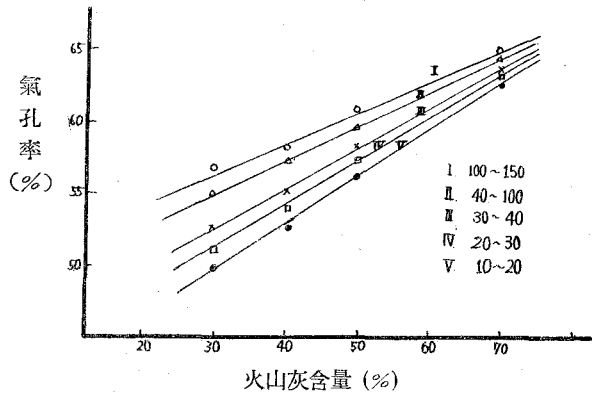
#### A) 孔の物理性

現在、孔の物理性について最も重要な事は、孔の大きさの分布であるが、孔の大きさの分布は測定が困難であり、普通は隔膜相互の比較で充分である故に、その孔の特性の大略の値を示す平均の孔の大きさ、平均の孔の数を計算し、これにより各種の物理的性質を論じた。

##### a) 氣孔率

最も単純な方法で氣孔率を測定した結果を第 1 圖に示した。

これによれば當然セメント配合量の大きくなるに従い氣孔率は減少するが、火山灰の各粒度に拘らずセメント：火山灰 40：60 で 60%，80：20 で 50% 以上あり、且つ直線的で火山灰 100% に於ける氣孔率 70% に指向し、粒度が大になると氣孔率は減少して來る事が、當然の結果として確認された。



第 1 圖 氣孔率

##### b) 透過係數

水柱 1 cm の静水壓下で、1 時間に 1 cm の厚さの隔膜 1 dm<sup>2</sup> を通過して流れる流體の量を  $V_{cc}$  とすると、絶対透過係數  $K$  は次の如くである。

$$K = \frac{V \cdot N \cdot \eta}{S \cdot H \cdot T}$$

ここで

$N$  : 隔膜の厚さ

$\eta$  : 液の粘性係數

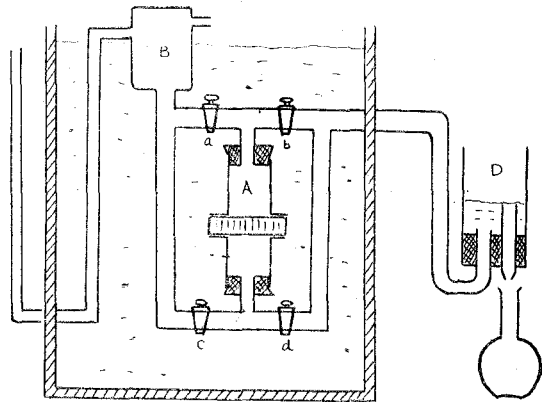
$S$  : 隔膜の有効面積

$H$  : 静水壓

$T$  : 流れの時間

而して Stender<sup>1</sup> によれば、隔膜の特性は  $K$  より寧ろ  $KH$  に依存し、電解中の  $K$  の變化は電解生成物の化學的、物理的乃至機械的影響によると云われているが、本隔膜は剛體であり、石綿隔膜の如く、外壓で内部の纖維の構成が變化しない故に、 $K$  の値を用いて特性表示とした。即ち測定装置は眞田<sup>2</sup> Stender 兩氏の装置より河上<sup>3</sup> 氏の装置が、より正確な値が得られる爲にこれを用いた。(第2圖)

A なる透過器は内徑 5 cm, 長さ 10 cm の2個の椽付硝子圓筒より成り、此の兩椽を合せその間に各種試験隔膜を入れ、その周圍をパラフィンで密着し、液の漏洩を防ぎ恒溫槽に入れる。實驗に用いた溶液は  $N/10$  鹽化カリ液で、この溶液が貯槽より B なる水頭差一定の硝子器に入り、その一部を透過器へ、他の一部は器の上部より溢出する。かくして透過器に入る液の壓力は常に B により一定に保たれる。



第2圖 透過係數測定装置

透過器に出入する溶液はコック a, b, c, d により調節され、a より透過器に入り d より出て、又は c より入り b より出る如く、隔膜の兩面よりそれぞれ出入させて透過する。透過器を出た溶液は恒溫槽の外部に出て D に入り、更に一定の水頭に調節されて度盛フラスコに入る。上記装置の B, D に於ける兩水頭差による壓力で溶液が隔膜を透過する。此の水壓は透過隔膜の抵抗と装置の抵抗とに配分されるが、装置の抵抗は小さい故に無視するものとする。

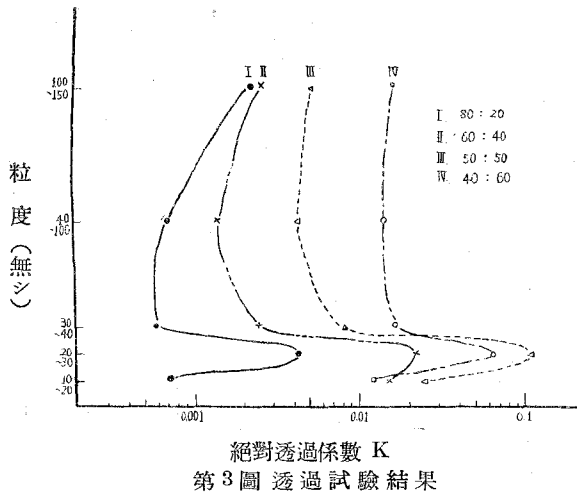
以上の装置で絶対透過係數の測定結果を第3圖に示す。

即ち現在迄隔膜として必要な  $K$  は凡そ 0,008 以上であるが、その範圍に入る隔膜は配合比 50 : 50, 40 : 60 の2種類と 20~30 メツシの隔膜のみである。このセメント含量の少い物質の透過性のよい事は、氣孔率の大なる火山灰量による事は明かなるも、20~30 メツシには何故かような異常性を示すかと云う點を、各種の實驗計算より、次の結論を下した。即ち後述の通り孔徑が異常に大きな事と、實驗計算によると、火山灰粒子を完全に包む爲に必要なセメント量は、20~30 メツシ以外の粒度の時は 12g 以下で、20~30 メツシの時は 20g 以上である。(粒子内の閉塞孔、孔數を考慮に入れる)。而して試験隔膜を作るためのセメント-火山灰全量は 50g である故、配合比 60 : 40, 50 : 50, 40 : 60 の3種のものは大體その粒子の表面をセメン

1 Stender : Trans. Electrochem. Soc., 67, 51 (1935)

2 眞田正一 : 工化, 42, 625 (昭和.14)

3 河上益男 : 日化, 53, 1085 (昭和.7)



実際の厚さ  $N$  はイオン通路の長さとは相等しくない (金属隔膜を除く)。且つ孔自身途中で塞つていたり、空間的に孤立している故此の孔の構成状態を知る爲と、実際に隔膜を使用する場合の電解条件を知る爲に、本実験を行なつた。

実験装置は極板密着の電気抵抗測定法を用いた。即ち予め  $N/10$  KCl 溶液を浸した隔膜と白金電極板を密着し、同上液を入れ、一定温度で隔膜層の抵抗をホイートストン電橋で測定した。(第4圖)

猶、電解液の比抵抗  $\rho$ 、極板の断面積  $S$ 、隔膜の厚さ  $N$ 、気孔率  $q$  とすると理論的抵抗値は、

$$W_{cal} = \rho \frac{N}{S \cdot q}$$

而して毛管の通路が曲りくねつてゐる爲、 $W_{cal}$  は  $W_{obs}$  より小さい。 $W_{obs}$  の値は  $12 \sim 18 \Omega/cm^2$  である。

$$W_{obs} = \rho \frac{N \cdot \alpha}{S \cdot q}$$

$$\therefore \alpha = \frac{W_{obs}}{W_{cal}}$$

以上の計算より、毛管の實効長さの因子  $\alpha$  を求めれば第5圖の如し。

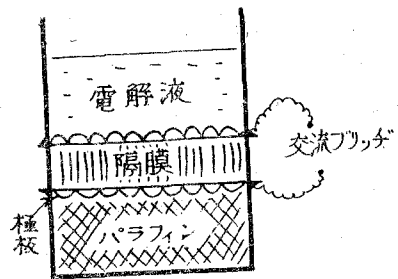
而して各種隔膜に於ては、 $\alpha=3$  の値となると報ぜられて居るが、本火山灰セメント隔膜にても  $\alpha=2 \sim 3$  の値を得た。又気孔率  $q$  と隔膜の存在による電気抵抗の増加  $\Delta W$  との関係は次の如くなる。

$$\frac{\Delta W}{W'} = \frac{\alpha}{q} - 1$$

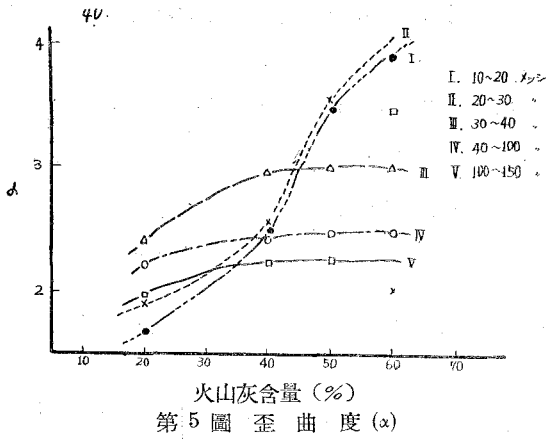
トで完全に覆うに要する量より使用量が少い故、セメントに覆われない部分よりの透過が行なわれ、他の各種と比し異常大になると考えられる又セメント含量50%以下になれば、粒度に拘らず大體隔膜としての透過性は示される。

c) 電気抵抗

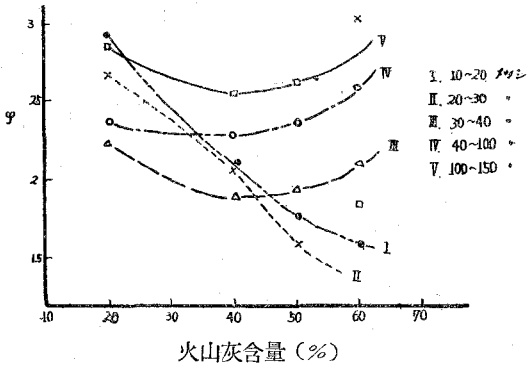
一般に隔膜の孔の構造は複雑であり、それを構成する毛管の通路は曲りくねつたものである。故に隔膜の



第4圖 電気抵抗測定装置



第5圖 歪曲度 (α)



第6圖 Form Factor (φ)

ここで  $W'$  は隔膜と同容積の液層の抵抗である。今  $q$  一定ならば、 $\Delta W$  は  $\alpha$  に比例する。

Schmidt<sup>4</sup> による Form factor  $\varphi = q/\alpha$  は  $\alpha$  と同様に圖示される如く、10~20, 20~30 ヲツシと他の粒度のものとは異なつた曲線を示し、曲線の勾配が大となるに従い透過性がよくなる點に、少くとも本隔膜に於ては、透過係數と、 $\varphi, \alpha$  との間に隔膜の特性表示となる關係式が予想せられ、今後の研究の一端が證明せられた。

d) 孔の平均の大きさ, 平均の

孔の數

以上の諸實驗より孔は凡て同じ半径の圓筒狀毛細管であり、歪曲度  $\alpha$  により不規則に配列していると假定すると孔の平均の大きさ及び平均の孔の數は計算可能である。即ち、Eucken<sup>5</sup> は

一定靜水壓下で隔膜を通過して流れる流速に Poiseuilli の法則を應用し、且氣孔率と透過係數とより前述の 2 數を得ている。即ち、

Poiseuilli の法則,  $V = \frac{n\pi hr^4 sT}{8\eta l}$

氣孔率  $q = n\pi r^2$

ここで、 $V$ : 1 cm<sup>2</sup> の孔より出る液量 cc  $r$ : 孔の平均半径

$T$ : 流れの時間  $S$ : 隔膜の斷面積

$\eta$ : 液の粘性係數  $l$ : 孔の長さ

$n$ : 1 cm<sup>2</sup> 當りの孔數

以上の 2 式と前述の透過係數の式とより

$$n = 140600 \frac{q^2}{K} \quad r = 0,015 \left( \frac{K}{q} \right)^{1/2}$$

4 Schmidt: Z. Elektrochem., 55, 295 (1951)

5 Eucken: Chem. Ingenieur, BdI. Teil 2. p. 252.

而して孔が隔膜に向かつて直角方向のみ、三軸方向に、凡ての方向に向かつている時の指數をそれぞれ 1, 2, 3 とすると

$$r_3 = r_2 = \sqrt{3} r_1 = \sqrt{3} r, \quad n_2 = 1/3 n_1, \quad n_3 = 1/2 n_1 = 1/2 n$$

となる。而るに Stender<sup>1)</sup>によれば隔膜の實効長さ  $L = \alpha N$  故  $r, n$  はそれぞれ

$$r_a = 0,015 \left( \frac{K\alpha}{q} \right)^{1/2}, \quad n_a = 140600 \frac{q^2}{K\alpha}$$

これにより計算した結果を第2表に示す。

第2表 孔の特性値

	10-20				20-30				30-40				40-100				100-150			
配合比	80 : 20	60 : 40	50 : 50	40 : 60	80 : 20	60 : 40	50 : 50	40 : 60	80 : 20	60 : 40	50 : 50	40 : 60	80 : 20	60 : 40	50 : 50	40 : 60	80 : 20	60 : 40	50 : 50	40 : 60
$r_a \times 10^{-6}$	76.5	16.1	37.4	16.9	46.4	274.8	1532	652	6.95	5.68	8.13	19.1	18.72	2.11	4.53	18.0	2.3	2.6	9.45	22
$n_a \times 10^{-6}$	270	11	12	6.9	31.0	2.2	0.1	0.04	293	53	27	5.4	230	40	54	6.2	335	273	21.4	4.2
C	12.1	10.6	11.5	9.4	28	25	23	26	7.7	6.1	5.0	4.1	6.4	3.9	4.5	3.4	11.8	11.6	9.7	8.1

C: 必要なるセメント量 (g)

即ち  $r_a$  は 20~30 ヲツシで異常に大きな孔径を示し、他は大體同様な小さい値 10.0~20.0 Å を示している。且つセメント含有量の減少につれて孔径は大きくなつてゐる。即ちこれは孔の中にセメント粒子が、固化したためと考えられる。この事實により、セメント1個の粒子の半徑  $104 \times 10^{-6}$  cm より大きな  $r_a$  を示してゐる。20~30 ヲツシは濾過に於ける架橋現象を呈するか、その中を通過するかで、孔口を塞ぐ事はない故に、良い透過性を示す事が定性的に予想され、合わせて前述の透過係数の大なる事を立證出来たのである。

**B) 機械的強度**

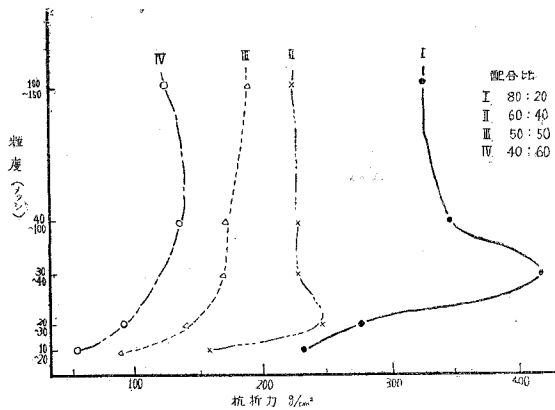
機械的強度については抗張力より、寧ろ重要なものは抗折力と思ひ、支點距離、厚さ、幅が一定なる試験片に荷重を加へ、抗折試験を行ない、第7圖の如き結果を得た。

これは一般に製造原料の配合や、製造条件により異なるも、數回反覆した平均の結果であり、その中良好な透過性を示した 10~20, 20~30 ヲツシの 60:40, 50:50, 40:60 については、約 100~200 g/cm<sup>2</sup> なる値を得た。

**C) 化學的強度**

試料火山灰は比較的耐化學性である故、透過性良好な隔膜は、火山灰量大なる點に着目しつゝ、耐酸、耐アルカリ試験を行なつた結果を記述する。

1) 耐酸試験



第7圖 抗折試験結果

又は石綿につき比較し、耐酸性につき、ある程度の遜色はあるが殆ど隔膜としては良好なものと推論された。

25 mm 角試料を濃鹽酸 50 cc 中に浸漬し、溶出成分を定量した結果原試料に對する比率を第3表に示す。

2) 耐アルカリ試験

25 mm 角試料を 20% 苛性ソーダ溶液 50cc 中に浸漬し、30 時間煮沸後溶出成分を定量、原試料に對する比率を第4表に示す。

以上の結果、化學的強度は石綿紙

第3表 耐酸試験

成分 配合比	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	合計
80 : 20	1.18	0.85	22.5	3.7	—	28.23
60 : 40	1.05	0.72	19.0	3.5	—	24.47
50 : 50	0.95	0.65	18.5	3.8	—	23.90
40 : 60	0.95	0.58	18.5	3.9	—	23.93

第4表 耐アルカリ試験

80 : 20	—	0.99	—	—	5.9	6.89
60 : 40	—	0.86	—	—	4.2	5.06
50 : 50	—	0.79	—	—	3.8	4.59
40 : 60	—	0.75	—	—	3.5	4.25

IV 結果の考察

各粒度の樽前岳火山灰とセメントの隔膜を試作して、その性能試験を行なつた結果を要約すると次の通りである。

- 1) 20~30メツシで透過性に異常大があり、この原因を各種の實驗より、極く定性的に究明した。即ち 20~30メツシの孔径はセメントの粒子の徑より大きく、他のものはセメント粒子の徑より小さい故に透過性が大となるし、又火山灰粒子を完全に包む爲に必要なセメ



- セメント量より少い量のセメントを使用して居た爲、セメントで覆われない面よりの透過が行なわれている爲との2點に原因していると結論した。
- 2) 電気抵抗の測定により得られた  $\alpha$  と  $\varphi$  は、透過係数  $K$  との間に、ある隔膜を特性づける関係を見出し得る事が定性的に知られた。
  - 3) 耐化学性、機械的強度も大體良好な結果を示した。

(附記) 以上の研究は、北海道科学研究費により行なわれたもので、實驗の一部を擔當された菊地博男君に厚く感謝の意を表する次第である。

(昭和 28 年 3 月 27 日受付)