

## 論 文

電解槽の電圧収支に及ぼす近接電解の効果と  
電解発生ガスの影響

酒 井 完 五\*・吉 原 良 一\*

Effects of Proximate Electrolysis and Gas Bubbles on  
Voltage Balance of an Electrolytic Cell

Kango SAKAI and Ryoichi YOSHIHARA

## Synopsis :

In the voltage balance of the conventional electrolytic cell the resistance of the electrolyte has the highest occupancy rate of 80. The proximate electrolysis by the fluid support and the insoluble anode effectively reduces this electrolyte resistance. Therefore, highly efficient electrolysis can be achieved by the liquid cushion cell.

The behavior of the gas evolved on the anode can be analyzed by Bruggeman's equations. In electroplating the gas bubbles cause the unequality of the current density distribution in the cell rather than the cell voltage up.

In the case of a high current density with narrow electrode gap such as liquid cushion cell of horizontal type the bubble effects on the cell voltage up and the burning of platings can be almost eliminated by the high flow velocity of the electrolyte.

## 1. 結 言

鉄鋼業において自動車用防錆鋼板の使用拡大は電気亜鉛めつきラインの急激な設備増をもたらし、国内では1982年以降、整流器容量が1400kAから一挙に3倍の4200kAへと飛躍的に増加し、国外でも米国、欧州で併せて11の新ラインが計画されている。このように電気めつき設備の電気容量の増加は電力多消費型電解工業の性格を強めることとなり、電気エネルギーの削減のため高能率、低電力型の電解槽の開発が急務となっている<sup>1)2)</sup>。

電気化学工業への電解槽工学的アプローチはソーダ電解工業については以前から検討されており、エネルギー収支の最適化が計られている<sup>3)</sup>。しかしながら電気めつきラインに対しては可溶性陽極の使用及び陰極ストリップの振動、形状不良により極間の近接が不可能であること、また、めつき製品の外観から電流密度が制限されていることなどから電解槽工学的なラインの最適設計が困難であった。

近年、われわれは高効率電解槽として不溶性陽極の使用及び陰極ストリップの流体支持により近接電解を可能とする電解槽の開発を行ってきた<sup>4)~6)</sup>(Table 1)。流体支持電解槽は極間距離を従来型セルの5分の1以下と

することによって電流密度を従来の4倍(200 A/dm<sup>2</sup>)に高電流密度化した。この結果、電気めつきラインの最適設計に対して電解槽の電圧収支という電解槽工学的検討が導入されることとなった。

本研究では、模型流体支持電解槽(LCC-H)<sup>7)~10)</sup>を例にとり、セル内電圧収支を解明しエネルギー収支に及ぼす近接電解の効果を考察した。また、併せて高電流密度化と極間距離の短縮によって増大する不溶性陽極から発生する電解ガスの挙動を特殊な分割電極を有する循環セルを用いて検討を行った。

## 2. 実験装置と方法

## 2.1 電圧収支の比較

各種セルの電圧収支比較はTable 1に示した従来型堅型可溶性陽極セル、Jet-Cell、LCC-Hの3者に対して行った。Fig. 1にLCC-Hの等価回路図を示す。一般に電解槽の等価回路はFig. 1に示すような各部の電気抵抗によって表され、実際の電解時にはこれらに電解過電圧を加えたものが総電圧となる。また、実ラインではセルの構造、操業条件などによって電解条件が異なってくるため、本研究ではTable 2に示すような各セルに対する標準的な電解条件を用いて電圧収支を比較した。

昭和60年10月21日受付 (Received Oct. 21, 1985)

\* 新日本製鉄(株)表面処理研究センター (Surface Treatment Research Lab., Nippon Steel Corp., 1-1-1 Edamitsu Yahata-higashi-ku Kitakyushu 805)

Table 1. Comparison of various electrolytic cell.

	Conventional Cell	Jet Cell	ACIC	LCC-H	LCC-V
Schematic Illustration					
Anode Material	Soluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble
Minimum strip-Electrode Distance (mm)	40~50	20~25	15	9	5
Correction of Strip Shape	Impossible	Impossible	Slightly Possible	Possible	Possible

$R_{CDR}$	Conductor roll resistance
$R_{strip-CDR}$	Strip~CDR contact resistance
$R_{strip}$	Strip electric resistance
$R_{liquid}$	Electrolyte resistance (including bubble resistance)
$R_{anode}$	Anode electric resistance
$R_{bus-bar}$	Bus-bar electric resistance
$R_{brush}$	Brush contact resistance

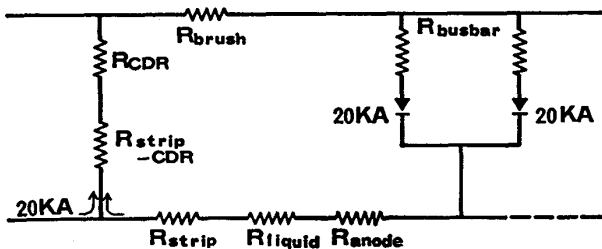


Fig. 1. Equivalent circuit of liquid cushion cell-horizontal

### 2.2 電解発生ガス挙動の検討

電解発生ガスについては Fig. 2 に示すような幅 3 cm, 全長 1 m の電極を 20 分割した多分割セルを用いて, 極間距離 10 mm, 電解液の極間平均流速 0.1~3 m/s の範囲で実験を行った. なお, 電解液については金属のデンドライト状電着物の発生を防ぐため金属イオンを含まない硫酸溶液を用いて各条件における V-I 特性及び分割された各電極に流れる電流値を測定した.

## 3. 結果及び考察

### 3.1 電圧収支

Fig. 3 に可溶性陽極型従来セル, Jet-Cell, LCC-H の電圧収支算定結果を電解液抵抗電圧, ストリップ抵

Table 2. Prerequisite for comparison of voltage valance.

	Conventional (soluble anode) vertical	JET-CELL (insoluble anode)	LCC-H (horizontal)
strip size (mm)	0.8 t x 1500 w		
strip-electrode distance (mm)	50	20	9
current density (A/dm <sup>2</sup> )	50	100	175
electrolyte resistance (Ω cm)	6 (zinc sulfate bath)		

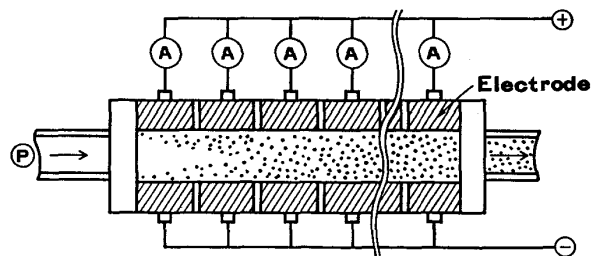


Fig. 2. Cross section of divided electrode cell.

抗電圧, 分解過電圧, その他の項目で表した. なお, 縦軸は従来型セルの電解液抵抗損失電圧を 100 とした電圧ロス指標を示す. 図より, 型従来セルでは電流密度が 50 A/dm<sup>2</sup> と 3 種類のセルの中で最も低いにもかかわらず極間距離が大きいため電解液による電圧ロスが全体の 80% と大部分を占めている. Jet-Cell では不溶性陽極の使用によつて極間距離を従来の 1/2 以下とした結果, 電流密度を従来の 2 倍の 100 A/dm<sup>2</sup> としたにもかかわらず電解液抵抗電圧は 10% 程度低下している. しかしながら, 不溶性陽極の採用は陽極での酸素発生分解過電圧を必要とするため Jet-Cell の分解電圧は可溶

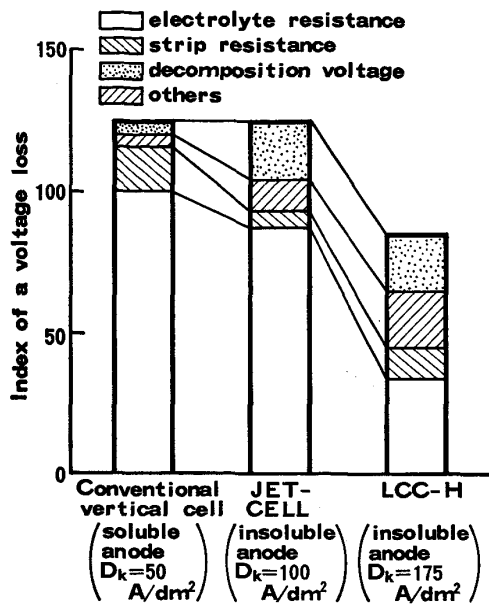


Fig. 3. Comparison of voltage balance with each cell.

性陽極のセルと比較して約4倍の増加となつている。また、ストリップ抵抗は水平型セルの利点から大幅に減少しており、その他の項は電流密度上昇による通電量の増加と対応して大きくなつている。従つて、Jet-Cellの電圧収支は電流密度を従来からの2倍としたにもかかわらず、従来セルと同じ全電圧損失となつている。LCC-Hでは更に極間距離の短縮効果が顕著に表れ、電流密度を従来からの3.5倍、Jet-Cellの1.75倍に上昇させても電解液抵抗損失は従来セルの35%、Jet-Cellの40%と大幅に減少している。また、全電圧損失についても従来セル及びJet-Cellの70%に低下しており、LCC-Hは高効率低電力型の優れたセルであることが明白である。

3.2 電解発生ガスの挙動

電解発生ガスが電解槽に及ぼす影響は大別すると次の二つに分類できる。一つは電解液のガスボイド率増加による液抵抗の増加ともう一つは電解槽内の電流分布の不均一性である。電解ガス挙動の理論的な取り扱い、過去にBRUGGEMAN<sup>11)</sup>らによつて体系化され、TOBIAS<sup>12)</sup>、日根ら<sup>3)13)</sup>によつて検証されているが、LCC-Hのような高電流密度、狭極間、高電解液流速域での研究は少なく、本研究では特にこれらの条件下におけるガス挙動の解明に重点を置いた。

3.2.1 電圧上昇

まず、電解発生ガスが電圧上昇に及ぼす影響を検討するため Fig. 2 のような多分割セルを用いて各流速における V-I 特性を測定した。Fig. 4 に電極長 100 mm、極間距離 10 mm における各流速に対する V-I 特性を

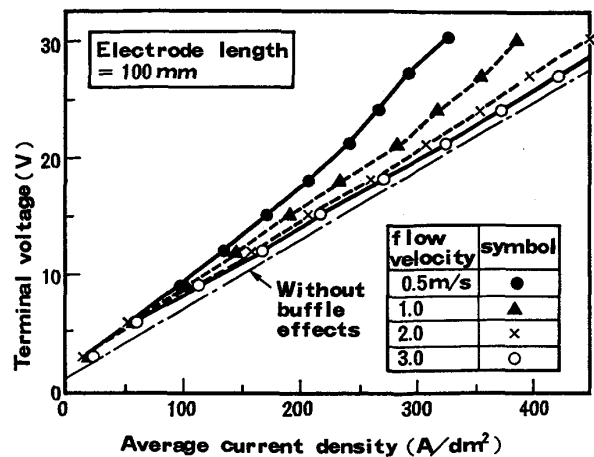


Fig. 4. Buble effects on the I-R Drops in a horizontal cell.

示す。図のように流速と V-I 特性の直線性との関係は明白であり、流速 0.5 m/s では電解発生ガスの影響がかなり大きく直線から外れる傾向が見られるが、2.0 m/s 以上では V-I 特性はほぼ直線となることがわかる。

日根ら<sup>3)13)</sup>は電解ガスによる電解液の比抵抗増分を BRUGGEMAN の式によつて次のように表されることを示した。

$$\frac{\rho}{\rho_0} = (1 - \epsilon)^{-3/2} \dots \dots \dots (1)$$

$$E = h\rho I_S = h\rho_0(1 - \epsilon)^{-3/2} I_S \dots \dots \dots (2)$$

$$\epsilon_{av} = K / (K + 2) \dots \dots \dots (3)$$

$$K = 2 \left[ \sqrt{\frac{1}{1 - XCI_{av}}} - 1 \right] \dots \dots \dots (4)$$

$$C = RT / PmFSh \dots \dots \dots (5)$$

ここで、 $\epsilon$  : 液中気泡率、 $\rho$  : めつき液比抵抗、 $X$  : 電極長、 $T$  : 温度、 $P$  : ガスの分圧、 $m$  : 電気量、 $F$  : ファラデー定数、 $S$  : ガスの平均移動速度、 $R$  : 気体定数、 $\rho_0$  : 気泡がない場合のめつき液比抵抗、 $E$  : 浴抵抗による電圧、 $h$  : 極間距離、 $I_S$  : 電流密度、 $\epsilon_{av}$  : 平均気泡率、 $I_{av}$  : 平均電流密度を示す。

BRUGGEMAN の式より得られる理論値と実験結果を比較すれば Table 3 のようになる。これより、実験から得られた電解ガスによる電圧増分の値は BRUGGEMAN の式による理論値とほぼ一致することがわかる。従つて、LCC-H のような高流速、狭極間の高効率型電解槽に対しても電解発生ガスが電圧上昇に及ぼす影響は BRUGGEMAN の式によつて理論的な推定が可能である。

今、Table 2 に示した前提条件において LCC-H の電解発生ガスによる電圧増分を BRUGGEMAN の式によつて計算すれば 0.8 V という値が得られる。この値は全電圧の数%にすぎず、実際の操業上ほとんど問題とは

Table 3. Comparison of the gas-induced voltage-up with a current density and an electrolyte flow velocity.

Current density (A/dm <sup>2</sup> )		100		200		300	
		Theory	Experiment	Theo.	Exp.	Theo.	Exp.
Electrolyte flow velocity (m/s)	0.5	2.9 (V)	2.3 (V)	5.9	5.0	9.4	9.0
	1.0	1.4	1.8	2.9	3.0	4.5	4.8
	2.0	0.7	1.3	1.4	1.7	2.2	2.5
	3.0	0.5	1.0	1.0	1.3	1.4	1.5

ならない値である。

3.2.2 セル内電流分布

電解発生ガスが電解に対して及ぼす影響としては前述した電解液抵抗の増加による電圧上昇のほかセル内電流分布の不均一性がある。これは局所的な電流集中によるめつきやけ(外観不良)や合金めつき時の組成の不均一化を引き起こすためより重要な事項である。

日根ら<sup>3)</sup>は前述した BRUGGEMAN の式によつて電解槽中の位置  $x$  における気泡率及び電流密度を以下の式によつて示した。

$$\epsilon_x = [(KX)^2 + 4KX] / (KX + 2)^2 \dots\dots\dots (6)$$

$$i_x = 8K / HC(KX + 2)^3 \dots\dots\dots (7)$$

ここで,  $X$ : 無次元長さ ( $x/H$ ),  $H$ : 全電極長,  $K, C$  はそれぞれ(4), (5)式に示した無次元パラメーターである。平均電流密度は各部分電流密度の総和を全電極長で割つた値であるので, 平均電流密度  $i_{av}$  は次式で示される。

$$i_{av} = \frac{1}{H} \int_0^H i_x dx = K(K+4) / C \cdot H(K+2)^2 \dots (8)$$

従つて, 局部電流密度比  $i_x / i_{av}$  は

$$i_x / i_{av} = 8(K+2)^2 / (KX+2)^3 (K+4) \dots\dots\dots (9)$$

となる。

Fig. 5 は電極長 1 m の水平セルにおけるセル内電流密度分布を各流速ごとに示したものである。各点は実測値を示し, 同時に(9)式から得られる BRUGGEMAN の理論曲線を描いている。図より, 局部電流密度は電解液の入側が高く出側が低くなつてゐる。これは電解発生ガスが電解液の流れによつて出側に滞留し, ガスボイド率が大きくなり電流が流れ難くなつてゐることを示す。従つて, 電解液の流速によつて局部電流密度分布が大きく変化し, 流速 0.6 m/s では入側で最大 130% の電流集中が見られる。各流速における実測値は BRUGGEMAN の式から得られる理論曲線とほぼ一致するが, 流速 2.0 m/s では理論よりも電流密度分布は良くなつており, ほぼ均一な電流密度分布が得られる。また, 流速 1.0 m/s ではほぼ  $\pm 10\%$  以内の電流密度分布となつてゐる。

実際の電気めつきにおいてはめつきやけ及び特に合金めつき時の組成均一性に対して電流密度分布をなるべく均一にしなければならないため, 上記の結果から, LCC-H の場合については電解液の平均流速を 1.0 m/s 以上とすれば, 電流密度分布の偏差は  $\pm 10\%$  以下となり実用上はほとんど問題ないと考えられる。

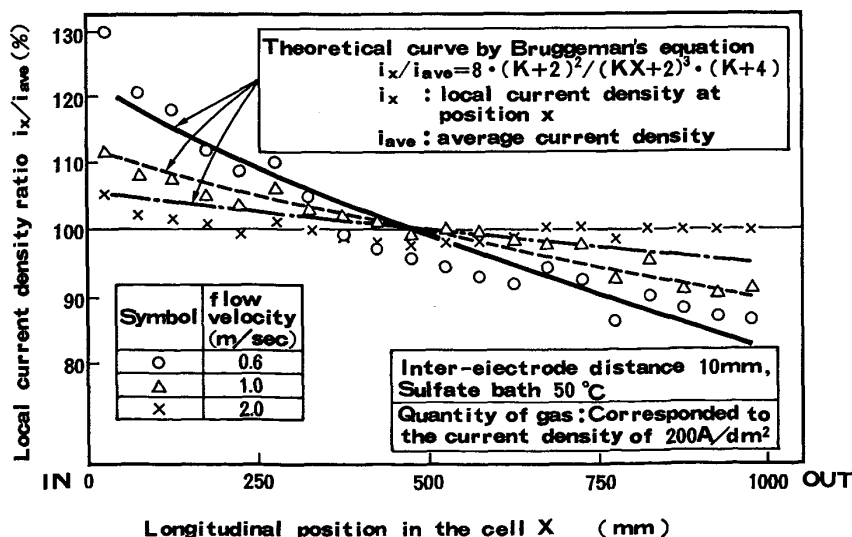


Fig. 5. Distribution of the local current density in the cell.

以上、電解槽の電圧収支と電解発生ガスの観点から近接電解の効果について述べた。電解槽の電圧収支について詳細な解析を行った結果、電解液抵抗が最も大きな割合を占めており従来型可溶性陽極型セルにおいては、80%も占有している。

このように不溶性陽極の採用は極間距離の短縮を容易にする反面、電解発生ガスのための分解過電圧が必要であることに加えて電解液抵抗がガスによつて増加し電圧収支及び槽内電流分布を悪化させることが特に高電流密度化と狭極間距離である高効率電解槽について問題となる。また、電気めつきではソーダ電解工業とは異なり、その製品が陰極自身であるため、電解発生ガスがめつき外観に及ぼす影響に対して特に重要視しなければならない。

電解発生ガスについては BRUGGEMAN の式によつて理論的取り扱いが可能であることは前述したとおりであるが、実験結果から電解発生ガスが電解に及ぼす影響は特に電解液の流速によつて著しく左右されることがわかる。電気めつきの場合、電解発生ガスの影響は電圧収支よりもセル内電流分布に対して大きく現れることが考えられる。これは特に高電流密度化あるいは合金めつきを行う場合、製品品質に影響するため、実際の電解槽設計に際してはセル内電流分布をできるだけ均一とするような電解液流を設定することが重要である。

電解発生ガスとめつき外観との関係は完全には明確にされていないが、電解液流速のめつき外観と V-I 特性への影響から推察できると考えられる。Fig. 6 は各種めつき方法による V-I 特性とめつき外観を示す<sup>14)15)</sup>。図より、静止めつきの場合は電流密度 100 A/dm<sup>2</sup> からめつきやけが生じ始め、200 A/dm<sup>2</sup> 以上では電解発生ガスによる電圧増分が非常に大きくなり V-I 特性が直線から外れる。しかしながら、電解液流速 1.2 m/s の LCC では電流密度 300 A/dm<sup>2</sup> までめつき外観、V-I 特性とも良好である。

めつきやけは陰極における Zn<sup>2+</sup> の拡散限界と密接に関連しているので拡散による限界電流密度を  $i_d$  とすれば

$$i_d = n_T \cdot F \cdot K \cdot C_T \dots\dots\dots (10)$$

と表される<sup>16)</sup>。ここで、

- $n_T$  : T イオンのイオン価
- $F$  : ファラデー定数
- $K$  : 物質移動係数 (=  $S_h \cdot D_T / d$ )
- $C_T$  : バルク溶液の T イオンの濃度
- $D_T$  : T イオンの拡散係数
- $d$  : 極間距離

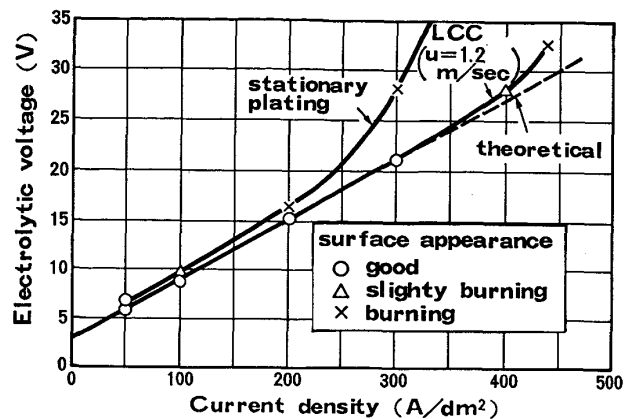


Fig. 6. Comparison of voltage-current characteristics.

$$Sh : \text{シャーウッド数} (= 0.0129 \cdot Re^{0.872} \cdot Sc^{0.333} \quad (3 \times 10^3 < Re \leq 10^4))$$

$$= 0.0101 \cdot Re^{0.921} \cdot Sc^{0.333} \quad (Re > 10^4))$$

$$Sc : \text{シュミット数} (= \nu / D = \mu / \rho \cdot D)$$

$$= \sim 10^3 \quad (\rho = 1 \text{ g/cm}^3, \mu = 10^{-2} \text{ g/cm} \cdot \text{s})$$

$Re$  : レイノルズ数

を示す。

最初に、静止めつきにおける限界電流密度について検討する。Fig. 6 の場合、静止めつきでも不溶性陽極からの電解発生ガスによつて電解液の上昇攪拌流が生じる。型セルにおける電解ガスによる電解液の上昇速度を 0.5 m/s<sup>17)</sup> とすれば、この場合のレイノルズ数は 10<sup>4</sup> 程度となり、 $Sh / (Sc)^{1/3} \approx 40$  である。 $D_T = 10^{-5} \text{ (cm}^2/\text{s)}$ <sup>18)</sup>、 $C_T = 1.5 \text{ (mol/l)}$ <sup>19)</sup> とすれば、 $i_d = 120 \text{ A/dm}^2$  が得られる。同様に、電解液流速 1.2 m/s の LCC に対しては  $i_d = 400 \text{ A/dm}^2$  となる。

静止めつきの場合、Fig. 6 に示す結果から限界電流密度は 50 A/dm<sup>2</sup> 程度と考えられ、100 A/dm<sup>2</sup> 以上ではめつきやけが生じる。これは理論値 120 A/dm<sup>2</sup> を大きく下まわつており、前述した電解ガスの影響により特に低流速ではセル内電流密度分布が悪化し、部分的に理論限界電流密度を超えるためにめつきやけが生ずるものと考えられる。LCC のような電解液が高流速であるセルでは理論限界電流密度も 400 A/dm<sup>2</sup> と非常に高く、さらに Fig. 5 に示すようにセル内電流密度分布も十分に均一であるため電流密度 300 A/dm<sup>2</sup> においてもめつきやけはなく、400 A/dm<sup>2</sup> でも少しやけが生じる程度である。従つて、Fig. 6 は電解ガスがめつき外観に対する影響を間接的に示すものであり、不溶性陽極を使用する高電流密度電気めつきではめつきやけに対して限界電流密度と併せて電解ガスによるセル内電流分布の不均一性も考慮しなければならない。

## 4. 結 言

電解槽の電圧収支に及ぼす近接電解の効果と電解発生ガスの影響について研究し、以下の結論を得た。

(1) 電圧収支の解析結果から電解槽の高効率化に対して近接電解法が電圧収支の大部分を占める電解液抵抗の削減に対して非常に効果的である。特に、流体支持力と不溶性陽極を用いた横型流体支持電解槽 (LCC-H) の電圧収支では高電流密度においても電解液抵抗の占有率は従来型セルの2分の1であることがわかった。

(2) LCC-H のような高電流密度、狭極間距離の電解セルにおいても不溶性陽極から発生する電解ガスの挙動は BRUGGEMAN~日根の式によつて理論的解析が可能であることを確認した。

(3) 電気めつき用の電解槽では電解発生ガスによる影響が電圧収支に対してよりもめつき皮膜の外観に対して非常に顕著に表れ、これはセル内電流密度分布の不均一性に起因しているものと考えられる。

(4) セル内電流密度分布の不均一性は電解液の平均流速によつて大幅に改善され、LCC-H の場合、流速 1.0 m/s 以上で 10% 以内の偏差とすることが可能である。

## 文 献

- 1) S. ISHIHARA: Trans. ISIJ, 23 (1983), p. 897
- 2) 市田敏郎: 第 106・107 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1985), p. 35
- 3) 日根文男: 電気化学反応操作と電解槽工学 (1979) [(株)化学同人]
- 4) 日戸元, 酒井完五, 下川靖夫, 吉原良一: 日本

- 金属学会会報, 23(1984), p. 541
- 5) 酒井完五, 吉原良一, 北山 實, 下川靖夫, 北沢良雄: 製鉄研究, 315(1984), p. 57
- 6) K. SAKAI, H. NITTO, R. YOSHIHARA and M. KITAYAMA: Iron and Steel Eng., 62 (1985), p. 49
- 7) 酒井完五, 下川靖夫, 中野寛文, 福田豊史: 金属表面技術, 33(1983), p. 523
- 8) 下川靖夫, 酒井完五, 石川英毅, 笹田道義, 日戸元, 北沢良雄: 鉄と鋼, 68(1982), S 1101
- 9) 下川靖夫, 酒井完五, 中野寛文, 宮崎 保, 日戸元: 鉄と鋼, 68(1982), S 1102
- 10) 下川靖夫, 酒井完五, 齊藤勝士, 中野寛文, 野本暢夫, 橋本義秋: 鉄と鋼, 68(1982), S 1103
- 11) D. A. G. BRUGGEMAN: Ann. Physik, 24 (1935), p. 636
- 12) U. LANDAU and C. W. TOBIAS: Abstr. No. 266, Electrochem. Soc. Meeting, Washington (1976) May
- 13) F. HINE, M. YASUDA, R. NAKAMURA and T. NODA: J. Electrochem. Soc., 122 (1975), p. 1185
- 14) 酒井完五, 下川靖夫, 中野寛文, 横大路照男, 樋口惣一: 鉄と鋼, 67(1981), S 332
- 15) R. YOSHIHARA, K. SAKAI, H. NITTO and M. KITAYAMA: Proc. 11th International Cong. Metal Finish, Metal Finish Soc., Jerusalem, (1984) Oct.
- 16) K. SAKAI, R. YOSHIHARA, M. KITAYAMA, Y. Shimokawa and Y. KITAZAWA: Trans. ISIJ, 26 (1986), p. 198
- 17) F. HINE: annu. meeting of the International Society of Electrochemistry, Berkeley, U. S. A. (1984) Aug.
- 18) 例えば, 化学便覧 (日本化学会編) (1981), p. 604 [丸善] など
- 19) 例えば, 金属表面技術便覧 (金属表面技術協会編) (1963), p. 364 [日刊工業新聞社] など