

# 電解処理における電流分布, 電解電圧計算プログラムの開発

小林 泰則\*

Development of a Program for Calculating Current Distribution  
and Electrolysis Voltage in Electrolytic Process

KOBAYASHI Yasunori\*

## 抄 録

電気めっきや電解採取などの電解処理における電流密度分布や極板間電位差が計算できるプログラムの開発を行った。開発したプログラムの妥当性を既往文献の結果と比較することで検証し、Zn 電解採取実験に対するパラメータフィッティングおよび実験結果の再現性の確認を行った。

## 1. 緒 言

電気メッキや電解採取などの電解処理プロセスにおいては、製品の品質や省電力性を確保するために、各電極上の電流密度分布や極板間電位差が重要な役割を果たしている。例えば金属の電解採取プロセスを想定した場合、槽の大きさや形状、電極の形状、面積、配置状態、電源の電圧もしくは電流の設定値などの条件によって単位時間あたりに採取できる金属の量や採取に必要な電力量などの生産能力や必要なコストが変わってくる。これらの条件は通常、実験や試作を行うことによって明らかになるものであるが、新たなプロセスの立ち上げ時にはそのリスクが高く無視できない。そこでシミュレーション技術を活用することによりプロセス設計時のリスクやコストを低減できると期待できる。

これらの問題に対応可能と思われるシミュレーションソフトはいくつか市販されており、それらを用いた研究も盛んに行われている<sup>1)2)</sup>。しかしながらそれらの研究の多くは電解プロセスの理論的な側面の理解や、電気めっきの際に重要な電流密度分布の均一化にターゲットを絞ったものがほとんどである。本研究では、電解採

取の低コスト化に重要な役割を果たす端子間電圧の低減をターゲットとした検討を行うことを目標とし、それらの問題に適応可能なシミュレーションソフトウェアを自作して検討を行った。

## 2. 研究結果

### 2.1 開発したプログラムの詳細

開発したプログラムが基にしている基礎理論や計算方法は既往のシミュレーションプログラムや研究報告<sup>1)</sup>で用いられているものと同様であるので細かい説明は省略し、簡単に述べる。なお、本研究においては電解液の電気伝導率は時間や場所によって変わらないとして計算している。

計算手順としては電解液中の電位分布をラプラス方程式を解いて求め、その後オームの法則を適用して電解液中の電流密度分布を求めるという流れになる。電位に関するラプラス方程式を計算する際の境界条件としては、浴槽内壁面などの絶縁境界面には、境界面の法線方向の電位勾配がゼロとなるというノイマン型の境界条件を適用する。電極表面と接する電解液境界の境界条件についてはディリクレ型の境界条件が適用される。プログラムは有限体積法に基づく

\* 技術統括センター

計算プログラム作成用ツールボックスである OpenFOAM を利用して作成した。

シミュレーションの計算の目的としては、極板間電位差を指定して電解電流や電流密度分布を求める場合と電解電流を指定して極板間電位差や電流密度分布を求めるという 2 つのパターンがある。現段階では開発したプログラムは前者のパターンのみに対応しており、後者のパターンは前者の条件で計算された電解電流値が指定の値になるように手動で極板間電位差を変えた計算を繰り返して行うことで実質的に実現している。

## 2.2 1 次電流密度計算結果の検証

作成したプログラムの妥当性を検証するために、既往の計算結果との比較を行った。

まず 1 次電流密度計算結果の検証として、ハルセル電解槽カソード上の 1 次電流密度分布の計算結果を寺門ら<sup>3)</sup>による理論計算結果と比較した。試験槽の構造および電解液の電気伝導率は寺門ら<sup>3)</sup>による値を用いた。また、境界条件として電極表面と接する境界の電位の値は電極の電位と等しくした。比較結果を図 1 に示す。図 1 から分かるように、開発プログラムから得られた結果は寺門ら<sup>3)</sup>による理論計算結果に近い結果となっており、開発プログラムによる 1 次電流密度計算の妥当性が示されたと考える。

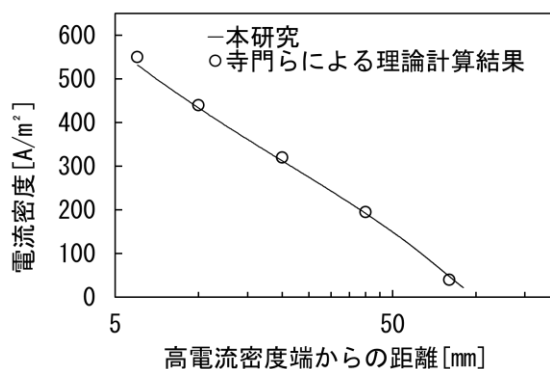


図 1 1 次電流密度計算結果の比較

## 2.3 2 次電流密度計算結果の検証

引き続き 2 次電流分布の計算結果の検証として、ハルセル電解槽カソード上の 2 次電流密度分布の計算結果を小原ら<sup>2)</sup>による計算結果と比較した。計算に必要なパラメータは全て小原らによる報告<sup>2)</sup>に記載の値を用いた。電解槽モデルは一般的なハルセル電解槽形状とした。2 次電流密度を計算する場合は、電極表面と接する境界の電位は電極表面の電位から一定値ずれていると考える。そのずれの大きさを  $\Delta\Phi$  と表すとする。本検証では  $\Delta\Phi$  は小原ら<sup>2)</sup>による式およびパラメータを用いて計算した。カソード上の平均電流密度を 50, 300 A/m<sup>2</sup> としたときの計算結果を小原ら<sup>2)</sup>の結果と比較したものを図 2 に示す。図 2 から計算結果は小原ら<sup>2)</sup>の結果とよく一致しており、開発プログラムの 2 次電流密度計算結果の妥当性が示されたと考える。

## 2.4 Zn 電解採取への応用

Zn 電解採取における電解槽のスケールアップ時の電解電圧予測への適用を目指し、100mL 規模の電解実験に対するパラメータフィッティングおよび実験結果の再現の確認を行った。

まず、シミュレーションから求められた極板間電位差が実験結果と一致するように、Zhang ら<sup>1)</sup>によるパラメータを元に  $\Delta\Phi$  の計算パラメータを修正する検討を行った。なお、本検討では

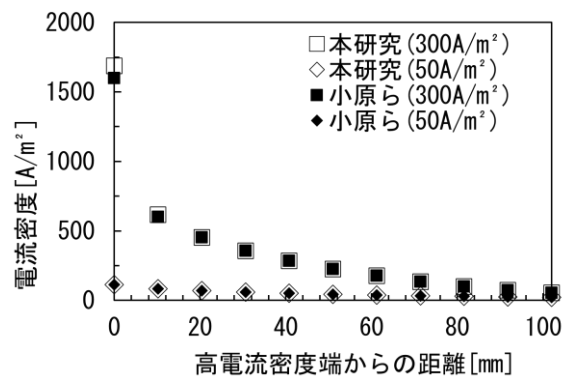


図 2 2 次電流密度計算結果の比較

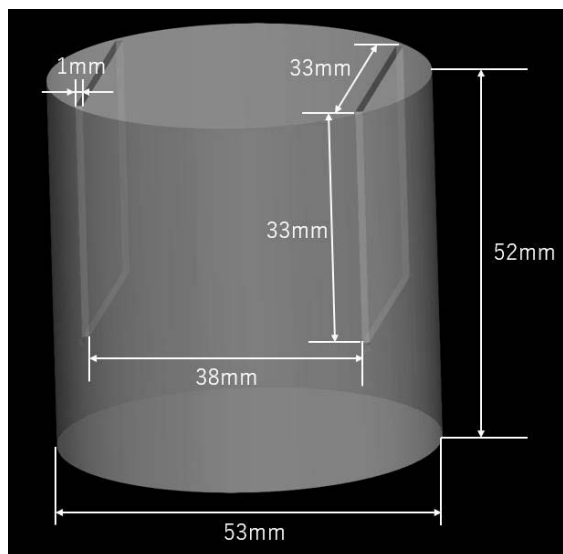


図3 シミュレーションに用いた  
電解槽モデル

$\Delta\Phi$  はアノード側は  $O_2$  の発生反応，カソード側は  $Zn$  の還元反応を対象として  $\Delta\Phi=a+b\log|i|$  ( $a$ ,  $b$  は定数， $i$  は電流密度) で表されるものとして計算した。

実験に用いた電解液は  $ZnO$  および  $H_2SO_4$  をそれぞれ  $Zn$  が 60g/L， $H_2SO_4$  が 200g/L の濃度になるように水に溶解させたものである。アノード材質は Pt，カソード材質は A5052 アルミ合金である。なお，各電極の相対する面の反対側の面はテープにてマスキングした。

計算に用いた電解槽形状を図 3 に示す。電解槽の形状は円筒形状であり，各電極は電解槽形状に対して対称的になるように配置した。実験槽の構造は図 3 の構造とほぼ同じであるので提示は省略する。セル分割は基本セルサイズを 0.5mm として snappyHexMesh を用いて境界面形状へのフィッティングを行った。

Zhang ら<sup>1)</sup>によるパラメータから換算した  $\Delta\Phi$  式の  $a$ ,  $b$  パラメータおよびその修正後の値の一覧を表 1 に示す。表 1 に示すように， $b$  パラメータの修正は行っておらず， $a$  パラメータのみ修正を行った。

実験結果から得られた平均電流密度－極板間電位差曲線と，表 1 の修正後のパラメータ値を用いたシミュレーション結果との比較を図 4 に

表 1 文献値から換算したパラメータ値および修正後の値

|       | アノード  |       | カソード  |       |
|-------|-------|-------|-------|-------|
|       | 文献値   | 修正後   | 文献値   | 修正後   |
| a (V) | 1.422 | 1.747 | 0.694 | 1.019 |
| b (V) | 0.030 | 0.030 | 0.063 | 0.063 |

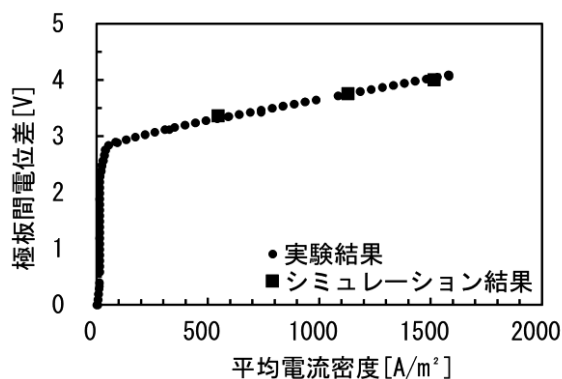


図4 実験結果とシミュレーション結果  
の比較

示す。図 4 に示す結果から，平均電流密度 550～1500A/m<sup>2</sup> の範囲では，フィッティングしたパラメータにより実験で得られた平均電流密度－極板間電位差特性を十分な精度で再現できるものと判断した。

### 3. 結 言

- (1) 電解処理における電流密度分布，極板間電位差を計算可能なシミュレーションソフトウェアを作成し，ハルセル試験槽の 1 次電流密度および 2 次電流密度の計算結果を文献値と比較することによりその妥当性を確認した。
- (2) Zn 電解採取への適用を目指し実験結果を再現するための境界条件パラメータのフィッティングを行った結果，平均電流密度 550～1500A/m<sup>2</sup> の範囲で極板間電位差を十分な精度で再現することができた。

### 参考文献

- 1) Z. Zhang, J. M. Werner and M. L. Free, “Modeling Zinc Electrowinning for Current Efficiency Prediction Based on Nernst-Plank Equation and

- Electrode Gas Evolution Reaction Kinetics”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol.165, no.15 (2018), pp.J3246-J3252.
- 2) 小原勝彦, 畑瀬博, 櫻井達美, “表面処理における電流分布解析の応用”, 表面技術, vol.47, no.9 (1996), pp.751-756.
- 3) 寺門龍一, 長坂秀雄, “ハルセル(Hull Cell)の電流分布に対する一考察”, 金属表面技術, vol.27, no.12 (1976), pp.676-679.