

乾式再処理における電極反応流動特性数値解析

－ 酸化物電解法における拡散層厚さの評価 －

(研究報告)

2003年3月

核燃料サイクル開発機構
大洗工学センター

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

電話：029-282-1122（代表）

ファックス：029-282-7980

電子メール：jserv@jnc.go.jp

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :

Technical Cooperation Section,

Technology Management Division,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184

Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)

2003

乾式再処理における電極反応流動特性数値解析

—酸化物電解法における拡散層厚さの評価—

(研究報告)

河村 拓己*1, 堺 公明*2, 小林 嗣幸*3

要旨

FBR サイクル実用化戦略研究における燃料再処理システムの実用化候補概念として、熔融塩電解を用いた乾式再処理システムの研究が進められている。熔融塩電解プロセスにおける回収物の析出量を高い精度で予測するためには、電極表面近傍における析出成分の濃度拡散層厚さを適切に評価する必要があるが、拡散層厚さの測定は極めて困難であり、その評価手法を構築することが課題となっている。

本研究では、電極表面近傍の拡散層厚さを数値解析によって評価することを目的とし、Nernst 式の電極反応による析出、電極近傍での反応物質の濃度分布、及び、濃度変化による密度変化に起因した自然対流を同時に評価できる定常 2 次元解析コードを構築した。また、この解析コードを用いて、露国における酸化物電解試験を対象とした解析を実施し、分極曲線と拡散層厚さの特性を評価した。

その結果、物性値等に不確定性は残るものの、解析による分極曲線は試験結果と概ね一致しており、数値解析による拡散層厚さの評価について見通しが得られた。また、解析結果から濃度拡散層が陰極表面の自然対流に沿って、数百 μm 程度の厚さで形成されることが、電解条件により流動が変化した場合、拡散層厚さは、速度境界層の変化に対応して変化することが明らかになった。さらに、水溶液電解の物質伝達係数に関する伊藤の無次元相関式は、熔融塩電解の解析結果から求めた物質伝達係数とよい一致を示しており、この無次元相関式により拡散層厚さが評価できることが明らかになった。

*1 原子力システム株式会社

*2 大洗工学センター 要素技術開発部 流体計算工学研究 Gr.

*3 東海事業所 先進リサイクル研究開発部 乾式プロセス Gr.

Flow analysis of electrode reaction in pyrochemical reprocessing

—Estimation of the a diffusion layer thickness in oxide electrowinning method—

Takumi Kawamura^{*1}, Takaaki Sakai^{*2}, Tsuguyuki Kobayashi^{*3}

Abstract

A pyrochemical reprocessing system using a molten salt electrolysis has been studied as one of the feasible concepts for the FBR fuel reprocessing system. In order to calculate the amount of deposits of the salvaged material in molten salt electrolysis process in high accuracy, it is necessary to evaluate appropriately the concentration diffusion layer thickness of a deposit ingredient near the electrode surface. However, measurement of diffusion layer thickness is extremely difficult. Therefore, it has been a subject to develop the evaluation methods of the diffusion layer thickness.

In this report, we have developed the two-dimensional analysis code, in order for numerical analysis to estimate the diffusion layer thickness near the electrode surface. This code can solve simultaneously a deposit by electrode reaction of Nernst's equation, concentration distribution of reactant near the electrode surface, and the natural convection resulting from the density change by concentration change. By using the code, we carried out analysis of the oxide electrolysis experiment in Russia, and evaluated the characteristic of diffusion layer thickness and the polarization curve.

As a result, although indeterminacy remained in the physical-properties value, the polarization curve in analysis agreed with the experiment result in general. By the analysis of a molten salt electrolysis, it was clarified that the diffusion layer is formed with hundreds micrometers thickness along the natural convection on the cathode surface, and the diffusion layer thickness changes corresponding to the velocity boundary layer of the natural convection flow which is driven by mass transfer at the electrode surface. In addition, Ito's mass transfer correlation for aqueous solutions shows good agreement with the molten salt calculation within a reasonable accuracy. Therefore, it is prospected that the diffusion layer thickness in the molten salt can be evaluated from Ito's correlation.

^{*1} Nuclear Energy System Inc.

^{*2} Thermal-Hydraulic Research Group, Advanced Technology Division, O-arai Engineering Center

^{*3} Dry Process Technology Group, Advanced Fuel Recycle Technology Division, Tokai WORKS

目次

1. 緒言	1
2. 解析手法	2
2.1 陰極表面近傍の流動	2
2.2 コード概要	3
2.3 基礎方程式	3
2.4 基礎方程式の離散化	4
2.5 電極反応モデル	6
2.6 陰極電流密度	7
3. 溶融塩電解プロセス解析	11
3.1 解析体系	11
3.2 解析条件	11
3.3 解析結果	12
3.4 各種影響因子評価解析	27
3.4.1 陰極表面濃度の評価	27
3.4.2 動粘性係数の評価	33
3.4.4 陰極高さの評価	39
3.4.5 流体密度勾配の評価	44
4. 水溶液電解の無次元相関式との比較	49
4.1 水溶液電解の無次元相関式	49
4.2 解析結果との比較	50
4.3 まとめ	50
5. 結言	53
参考文献	55
謝辞	57

表リスト

表 3-1	熔融塩電解プロセス物性条件	14
表 3-2	電解プロセスの解析ケース(case1)	14
表 3-3	陰極表面濃度の評価解析ケース(case2)	28
表 3-4	動粘性係数の評価解析ケース(case3)	34
表 3-5	陰極高さの評価解析ケース(case4)	39
表 3-6	流体密度勾配の評価解析ケース(case5)	44
表 4-1	比較ケース	51

図リスト

図 2-1	電極反応モデル	8
図 2-2	拡散層厚さ	8
図 2-3	解析コードのフローチャート	9
図 2-4	スタガード格子	10
図 3-1	解析体系	15
図 3-2	境界条件	16
図 3-3	case1 流線図 (- 0.90 ~ - 0.66 [V])	17-18
図 3-4	case1 陰極表面近傍の流速分布・濃度分布 ($x=0.0\sim0.5$ [cm] , $y=12\sim13$ [cm])	19-20
図 3-5	case1 陰極表面近傍の流速分布・濃度分布 ($x=0.0\sim0.5$ [cm] , $y=12$ [cm])	21-22
図 3-6	case1 陰極表面鉛直方向最大流速	23
図 3-7	case1 陰極表面鉛直方向最大流速位置	23
図 3-8	case1 陰極表面近傍拡散層厚さ	24
図 3-9	case1 陰極電流密度	24
図 3-10	case1 陰極表面近傍平均 UO_2^{2+} 濃度	25
図 3-11	case1 陰極表面近傍平均流体密度	25
図 3-12	case1 平均拡散層厚さ	26
図 3-13	case1 平均陰極電流密度	26
図 3-14	case2 陰極表面鉛直方向最大流速	29
図 3-15	case2 陰極表面鉛直方向最大流速位置	29
図 3-16	case2 陰極表面近傍拡散層厚さ	30
図 3-17	case2 陰極電流密度	30
図 3-18	case2 陰極表面近傍平均 UO_2^{2+} 濃度	31
図 3-19	case2 陰極表面近傍平均流体密度	31
図 3-20	case2 平均拡散層厚さ	32
図 3-21	case2 平均陰極電流密度	32
図 3-22	case3 陰極表面鉛直方向最大流速	35
図 3-23	case3 陰極表面鉛直方向最大流速位置	35
図 3-24	case3 陰極表面近傍拡散層厚さ	36
図 3-25	case3 陰極電流密度	36
図 3-26	case3 陰極表面近傍平均 UO_2^{2+} 濃度	37

図 3-27	case3	陰極表面近傍平均流体密度	37
図 3-28	case3	平均拡散層厚さ	38
図 3-29	case3	平均陰極電流密度	38
図 3-30	case4	陰極表面鉛直方向最大流速	40
図 3-31	case4	陰極表面鉛直方向最大流速位置	40
図 3-32	case4	陰極表面近傍拡散層厚さ	41
図 3-33	case4	陰極電流密度	41
図 3-34	case4	陰極表面近傍平均 UO_2^{2+} 濃度	42
図 3-35	case4	陰極表面近傍平均流体密度	42
図 3-36	case4	平均拡散層厚さ	43
図 3-37	case4	平均陰極電流密度	43
図 3-38	case5	陰極表面鉛直方向最大流速	45
図 3-39	case5	陰極表面鉛直方向最大流速位置	45
図 3-40	case5	陰極表面近傍拡散層厚さ	46
図 3-41	case5	陰極電流密度	46
図 3-42	case5	陰極表面近傍平均 UO_2^{2+} 濃度	47
図 3-43	case5	陰極表面近傍平均流体密度	47
図 3-44	case5	平均拡散層厚さ	48
図 3-45	case5	平均陰極電流密度	48
図 4-1		自然対流下での物質移動の次元解析	51
図 4-2		陰極表面の流れの影響	52

1. 緒言

FBR サイクル実用化戦略研究における高速増殖炉燃料再処理システムの実用化候補概念として、乾式再処理法の酸化物電解法の検討が進められている¹⁾。

酸化物電解法は、ロシア RIAR にて開発が進められてきた再処理システムであり、その最大の特徴は溶融塩を利用した電解により、電極に酸化物を析出させるプロセスが、再処理の基本プロセスを構成すると同時に、振動充填燃料用の高密度顆粒製造プロセスも兼ねている点である。したがって、酸化物燃料を対象とした場合、再処理と燃料製造の整合性の良いコンパクトな一体化が可能となる。これまで、サイクル機構は RIAR で開発した手法に対して、処理速度の向上及び塩素使用量の低減のため UO_2 同時電解析出プロセスを採用するとともに、白金族 FP の分離工程の追加、U と Pu を同時回収するための析出工程の採用及び MA 回収率向上のための絞り電解工程の付加等の改良を図ってきた。

このような溶融塩電解プロセスを用いる再処理システムの検討において、U、Pu を用いる試験条件の事前検討や試験結果の評価、Am、Cm 等の電解試験の制約が大きい元素を用いる場合の検討等のために、電極反応を高い精度で解析できる手法を構築することは重要な課題となっている。

電解槽の溶融塩中における電極反応は Nernst の式と拡散層モデルにより、モデル化できる²⁾。Nernst の式を適用した電極反応モデルは、陰極電位に対して陰極表面の反応物質濃度が決定されるため、陰極電流は拡散層厚さの評価に依存する。これまで、電極反応における拡散層厚さは、分極測定等の試験データから評価しており、未知の電解槽内の物質移行について解析する場合、拡散層厚さを事前に評価する必要がある。また、試験データから得られる拡散層厚さには、陰極表面分布の情報が無いため、析出量分布を解析的に考慮しようとする場合、条件が限られてしまう。このような点から、拡散層厚さについて、電極表面の濃度勾配に依存した対流を考慮した数値解析手法を構築することは、試験結果の評価検討や電解槽の設計、解析評価において、有効であると考ええる。

本研究では、酸化物電解法における電解プロセスを対象に、陰極近傍の電極反応に伴う溶融塩の流動を解析することにより、拡散層厚さの評価を行い、特性を把握することを目的としている。

2. 解析手法

2.1 陰極表面近傍の流動

多成分系を構成する成分濃度が局所的な分布をもつと、濃度差を平均化する方向に、構成成分の輸送が生じる。物質輸送には拡散と対流の二つの機構がある。濃度勾配がある場合にはこれを減少させる方向に拡散による物質輸送が生じ、濃度勾配が無くなれば物質輸送もなくなる。さらに拡散は物体の静止及び流動に関わらず物質を輸送する。一方、濃度勾配がある場合には、濃度差に基づく密度差によって生じる浮力により、自然対流が生じる³⁾。したがって、流体中では、自然対流によって構成成分が輸送される。これが対流による物質輸送であり、流体中では分子拡散と対流による物質輸送が同時に生じている。

図 2-1 に示すように、陰極表面において電極反応が生じた場合、陰極表面の UO_2^{2+} は反応により消費され、陰極表面近傍の UO_2^{2+} 濃度は低下し、濃度勾配と自然対流が生じる。陰極表面のすぐ近傍では、流体は境界に対して静止しているため、 UO_2^{2+} は拡散によって輸送される。よって、この層では大きな濃度勾配が生じる。陰極表面から、さらに離れると流体の対流や混合運動が物質輸送を助長するため、濃度勾配は緩やかになり、やがてなくなる。したがって、 UO_2^{2+} 濃度分布は図 2-2 のようになる。

陰極表面に沿って流れる流体中の濃度分布は図 2-2 の実線によって表されるが、陰極表面における接線をバルク濃度 C_{bulk} まで延長すれば図中の点線が得られる。物理的にはこの点線は、完全に静止した仮想流体層つまり、(等価)拡散層があり、ここでは UO_2^{2+} は拡散のみによって輸送される。このとき、陰極表面から伸ばした接線がバルク濃度に達するまでの距離 δ_c を拡散層厚さと呼ぶ。

2.2 コード概要

本解析コードは、流体の運動と電極反応を表す構成式を連成させて計算を行うことにより、電極反応に伴う流動の定常解析を行う。解析手法として、基礎方程式の離散化を有限体積法により行い、圧力解法に SIMPLE 法を適用した。また、電極反応は平衡状態における Nernst の式を適用した。解析コードのフローチャートの図 2-3 に示す。

2.3 基礎方程式

基礎方程式について以下に示す。鉛直(y)方向運動方程式には濃度差に基づく密度差によって、生じる自然対流を考慮するため、ブシネスク近似による浮力項を付加した^{4) 5) 6)}。

(1)連続の式

$$\rho\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y}\right) = 0 \quad (2-1)$$

u, v : 流速[m/s]、 ρ : 流体密度[kg/m³]

(2)運動方程式

$$\rho\left(\frac{\partial u^2}{\partial x} + \frac{\partial uv}{\partial y}\right) = \mu\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right) - \frac{\partial p}{\partial x} \quad (2-2)$$

$$\rho\left(\frac{\partial uv}{\partial x} + \frac{\partial v^2}{\partial y}\right) = \mu\left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2}\right) - \frac{\partial p}{\partial y} + (\rho - \rho_0) \cdot g \quad (2-3)$$

μ : 粘性係数[Pa・s]、 p : 圧力[N/m²]、 g : 重力加速度

(3)濃度拡散方程式

$$u\frac{\partial C}{\partial x} + v\frac{\partial C}{\partial y} = -D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}\right) \quad (2-4)$$

C : 濃度[mol/m³]、 D : 濃度拡散係数[m²/s]

2.4 基礎方程式の離散化

基礎方程式は、有限体積法と図 2-4 に示すスタッガード格子により、離散化を行った。

(1)連続の式

$$\rho \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) = \rho (u_{i+1,j}^{n+1} - u_{i,j}^{n+1}) \Delta y + \rho (v_{i,j+1}^{n+1} - v_{i,j}^{n+1}) \Delta x = 0 \quad (2-5)$$

以下、上添え字 n+1 を省略する。

(2)水平(x)方向運動方程式 (鉛直(y)軸方向運動方程式も同様に離散化を行った)

・対流項

$$\begin{aligned} \iint \rho \frac{\partial u^2}{\partial x} dx dy &= \Delta y \int \rho \frac{\partial u^2}{\partial x} dx = \Delta y \cdot \rho [(u_{i+1/2,j})^2 - (u_{i-1/2,j})^2] \\ &= \Delta y \cdot \rho \left[\frac{1}{4} (u_{i+1,j} + u_{i,j})^2 - \frac{1}{4} (u_{i,j} + u_{i-1,j})^2 \right] \end{aligned} \quad (2-6)$$

$$\begin{aligned} \iint \rho \frac{\partial uv}{\partial y} dx dy &= \Delta x \cdot \int \rho \frac{\partial uv}{\partial y} dy = \Delta x \cdot \rho (u_{i,j+1/2} \cdot v_{i,j+1/2} - u_{i,j-1/2} \cdot v_{i,j-1/2}) \\ &= \Delta x \cdot \rho \left[\frac{1}{4} (u_{i,j+1} + u_{i,j}) \cdot (v_{i,j+1} + v_{i-1,j+1}) - \frac{1}{4} (u_{i,j} + u_{i,j-1}) \cdot (v_{i,j} + v_{i-1,j}) \right] \end{aligned} \quad (2-7)$$

・拡散項

$$\begin{aligned} \iint \mu \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} dx dy &= \Delta y \int \mu \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} dx = \Delta y \cdot \mu \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{i+1/2,j} - \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{i-1/2,j} \right] \\ &= \Delta y \cdot \mu \left[\frac{1}{\Delta x} (u_{i+1,j} - u_{i,j}) - \frac{1}{\Delta x} (u_{i,j} - u_{i-1,j}) \right] \end{aligned} \quad (2-8)$$

$$\begin{aligned} \iint \mu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} dx dy &= \Delta x \int \mu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} dy = \Delta x \cdot \mu \left[\left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_{i+1/2,j} - \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_{i-1/2,j} \right] \\ &= \Delta x \cdot \mu \left[\frac{1}{\Delta y} (u_{i,j+1} - u_{i,j}) - \frac{1}{\Delta y} (u_{i,j} - u_{i,j-1}) \right] \end{aligned} \quad (2-9)$$

・圧力勾配項

$$\iint \frac{\partial p}{\partial x} dx dy = \Delta y \cdot \int \frac{\partial p}{\partial x} dx = \Delta y \cdot (p_{i,j} - p_{i-1,j}) \quad (2-10)$$

(3)濃度拡散方程式

・ 対流項

$$\begin{aligned}
\iint \frac{\partial}{\partial y}(u \cdot C) dx dy &= \Delta y \cdot \int \frac{\partial}{\partial x}(u \cdot C) dx = \Delta y \cdot [u_{i+1,j} \cdot C_{i+1/2,j} - u_{i,j} \cdot C_{i-1/2,j}] \\
&= \Delta y \cdot [u_{i+1,j} \frac{1}{2}(C_{i+1,j} + C_{i,j}) - u_{i,j} \frac{1}{2}(C_{i,j} + C_{i-1,j})] \quad (2-11)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\iint \frac{\partial}{\partial y}(v \cdot C) dx dy &= \Delta x \cdot \int \frac{\partial}{\partial y}(v \cdot C) dy = \Delta x \cdot [v_{i,j+1} \cdot C_{i,j+1/2} - v_{i,j} \cdot C_{i,j-1/2}] \\
&= \Delta x \cdot [v_{i,j+1} \frac{1}{2}(C_{i,j+1} + C_{i,j}) - v_{i,j} \frac{1}{2}(C_{i,j} + C_{i,j-1})] \quad (2-12)
\end{aligned}$$

・ 拡散項

$$\begin{aligned}
\iint \frac{\partial}{\partial x}(-D \frac{\partial C}{\partial x}) dx dy &= -D \cdot \Delta y \cdot \frac{\partial C}{\partial x} = -D \cdot \Delta y \cdot \left[\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{i+1/2,j} - \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{i-1/2,j} \right] \\
&= -D \cdot \Delta y \cdot \left[\frac{1}{\Delta x}(C_{i+1,j} - C_{i,j}) - \frac{1}{\Delta x}(C_{i,j} - C_{i-1,j}) \right] \quad (2-13)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\iint \frac{\partial}{\partial y}(-D \frac{\partial C}{\partial y}) dx dy &= -D \cdot \Delta x \cdot \frac{\partial C}{\partial y} = -D \cdot \Delta x \cdot \left[\left(\frac{\partial C}{\partial y} \right)_{i,j+1/2} - \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right)_{i,j-1/2} \right] \\
&= -D \cdot \Delta x \cdot \left[\frac{1}{\Delta y}(C_{i,j+1} - C_{i,j}) - \frac{1}{\Delta y}(C_{i,j} - C_{i,j-1}) \right] \quad (2-14)
\end{aligned}$$

2.5 電極反応モデル

電極反応は液相・固相の界面で生じる不均一反応であり、電極表面に到達した反応物は相互作用を及ぼし合いながら、生成物に変化する。

陰極表面では UO_2^{2+} が電子を享受することにより、 UO_2 として析出する還元系の電極反応が生じる。この反応モデルとして、式(2-14)に示すような UO_2^{2+} から UO_2 に還元される単一反応を想定した。また、陰極/溶融塩界面では電子享受平衡が成り立つことから、Nernst の式を適用した。Nernst 式は、陰極電位を決定することにより、陰極表面における UO_2^{2+} 濃度を決定する ^{7) 8) 9)}。

(1) 反応式



(2) Nernst の式

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O}{a_R} \quad (2-15)$$

E : 電極電位[V] E° : 酸化還元電位[V] R : 気体定数[J/K/mol] T : 温度[K] F : ファラデー定数[C/mol]

n : 価数 a_O : 酸化系活量 a_R : 還元系活量

電極反応により還元された UO_2 は固体として、陰極表面に析出することから、活量 a_R は 1 となる。また、 UO_2^{2+} の酸化系活量 a_O はモル分率 x_O と活量係数 γ_O の積により表されることから、陰極表面における UO_2^{2+} モル分率 x_O は式(2-15)から以下の様に決定する。

$$x_O = \frac{1}{\gamma_O} \cdot \exp\left(\frac{nF}{RT} \cdot (E - E^\circ)\right) = \frac{1}{\gamma_O} \cdot K \quad (2-16)$$

x_O : 酸化系モル分率 γ_O : 酸化系活量係数 K : 平衡定数

このとき、陰極表面の UO_2^{2+} 濃度 C_{surf} は、次のように決定する。

$$C_{\text{surf}} = \frac{x_O}{1 - x_O} \cdot C_{\text{salt}} \quad (2-17)$$

C_{surf} : 陰極表面 UO_2^{2+} 濃度[mol/m³] C_{salt} : 溶融塩濃度[mol/m³]

2.6 陰極電流密度

陰極表面の拡散層内では UO_2^{2+} は拡散のみによって輸送されことから、陰極へのモル流束 J は、次式により与えられる。

$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) = \frac{D}{\delta'_c} (C_{surf} - C_{bulk}) \quad (2-18)$$

J : モル流束 [m^2/s] D : 拡散係数 [m^2/s] δ'_c : 散層厚さ [m] C_{bulk} : UO_2^{2+} バルク濃度 [mol/m^3]

このとき、陰極に生じる電流は次式により表される。

$$I = nF \cdot J \cdot S \quad (2-19)$$

I : 電流 [A/m^2] S : 陰極表面積 [m^2]

また、電流を単位電流表面積あたりに規格化した電流密度は次式により、表される。

$$I_d = I / S \quad (2-20)$$

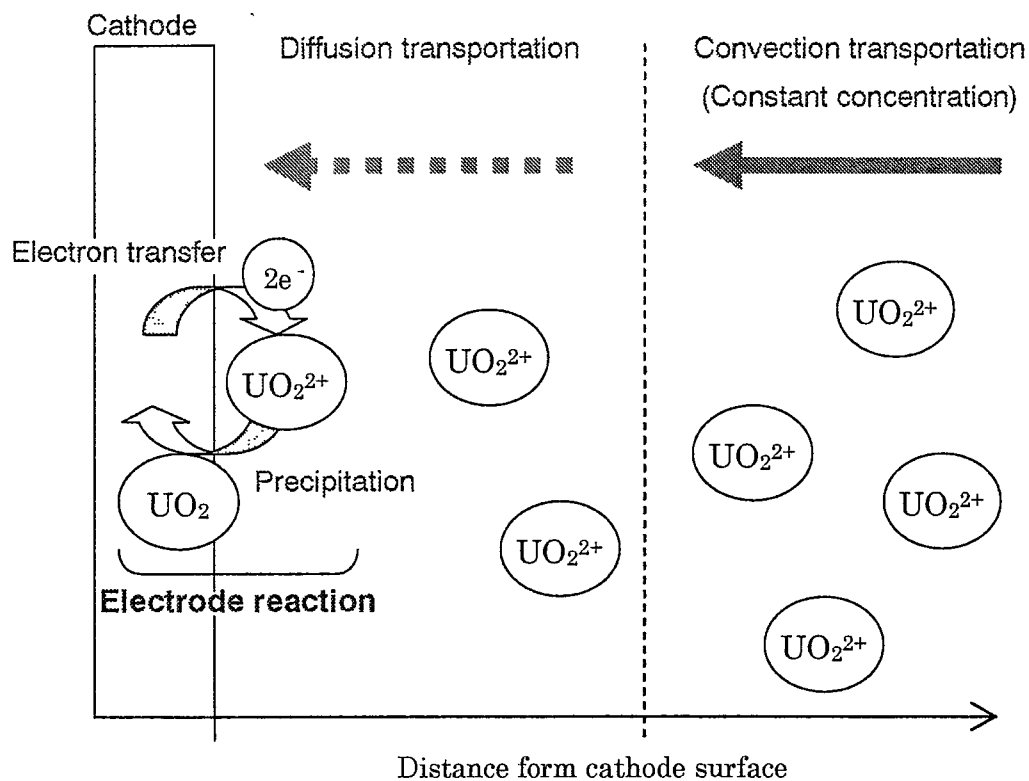


図 2-1 電極反応モデル

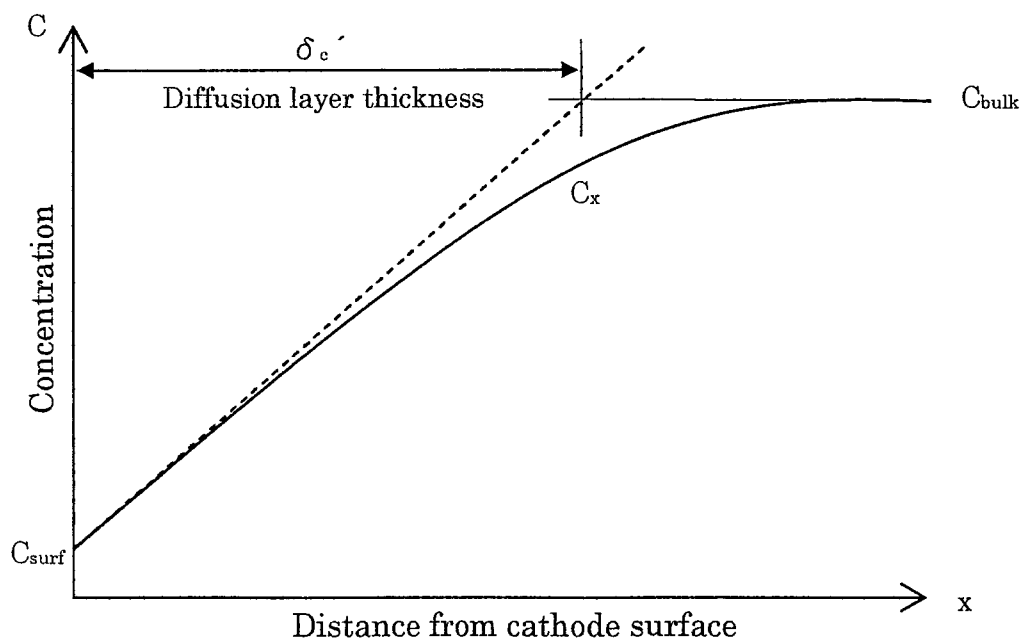


図 2-2 拡散層厚さ

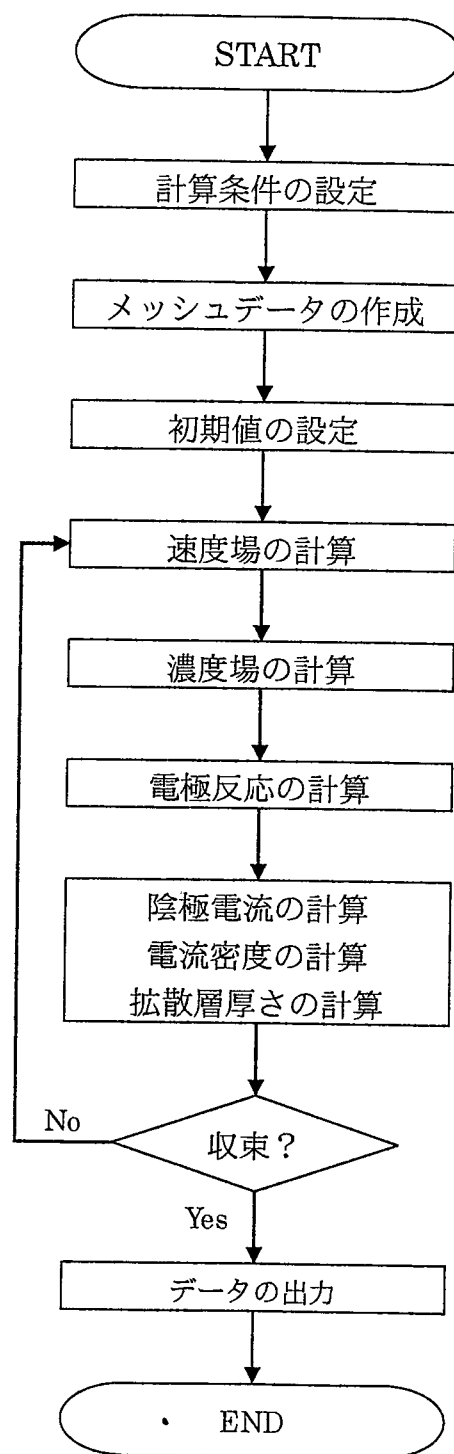


図 2-3 解析コードフローチャート

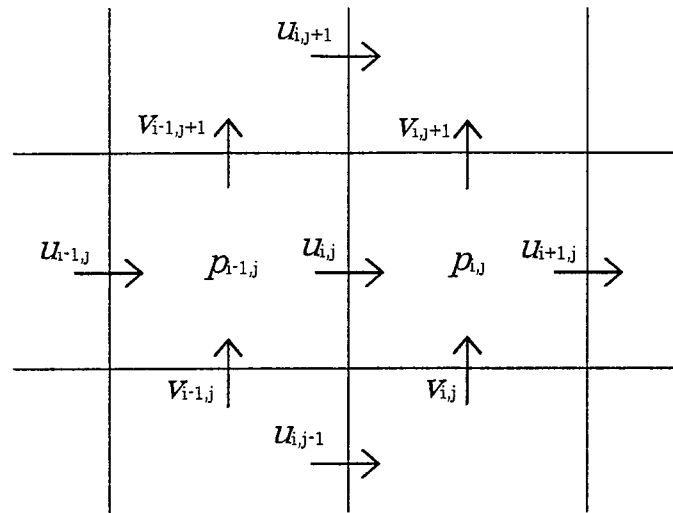


図 2-4 スタガード格子

3. 溶融塩電解プロセス解析

3.1 解析体系

解析体系を図 3-1、境界条件を図 3-2 に示す。解析は高さ 0.2[m]、幅 0.1[m]の 2 次元キャピティ内の左側壁に陰極のみを考慮した体系とした。陰極は左側壁の中央 0.12[m](高さ 0.04~0.16[m])の領域に設定し、陰極表面近傍に生じる自然対流を安定させるため、上下に幅 0.04[m]のブランクを設けた。また、陰極表面から十分離れた体系右側に濃度一定のバルク層を設けた。

解析メッシュは x 方向 72 (等比間隔)、y 方向 1000(等間隔)の直交メッシュを適用し、陰極表面近傍での濃度勾配を詳細に評価するため、x 方向のメッシュ幅は陰極表面で最小メッシュ幅 1.0×10^{-5} [m]として、等比(1.1)で拡大させた。y 方向のメッシュ幅は 2.0×10^{-4} [m]の等間隔である。

3.2 解析条件

解析対象とした酸化物電解法に使用される NaCl・2CsCl 等に関する物性データの多くは、確かでない。そのため、表 3-1 に示す暫定値を設定した。解析は陰極電位を固定して電解を行うこととし、表 3-2 に示す解析ケースについて行った。

3.3 解析結果

図 3-3 に体系内の流線図、図 3-4 に、陰極表面近傍の流速分布及び UO_2^{2+} 濃度分布を示す。陰極表面近傍では、電極反応による UO_2^{2+} の UO_2 への還元により UO_2^{2+} 濃度及び、流体密度が低下し、これを駆動力とした循環流が生じていることがわかる。また、陰極電位の増大に伴い、陰極表面 UO_2^{2+} 濃度と流体密度が低下し自然対流の流速が大きくなっていることがわかる。

図 3-5 に体系下端から 12cm の高さにおける、陰極表面近傍の鉛直方向流速分布と UO_2^{2+} 濃度分布を併せて示す。負に陰極電位が大きくなるにつれ、陰極表面 UO_2^{2+} の濃度が低下し、生じる鉛直方向流速も、しだいに大きくなっている。また、 UO_2^{2+} の濃度勾配が生じている位置と鉛直方向流速のピーク位置は、ほぼ一致している。鉛直方向流速分布のピーク位置より陰極側は、陰極表面との粘性作用により流速が低下するため、 UO_2^{2+} の輸送は主に拡散により行われ、濃度勾配が生じる。ピーク位置より右側では粘性作用が小さく、対流が UO_2^{2+} の主な輸送力となり、 UO_2^{2+} 濃度はバルク濃度に近づく。

陰極表面近傍における鉛直方向最大流速とその位置を図 3-6、図 3-7 に示す。鉛直方向流速は、陰極下端から上端に向け、しだいに大きくなっている。電位に対しては、負であるほうが大きくなる傾向を示しているが、陰極電位 $-0.90[\text{V}]$ と $-0.80[\text{V}]$ では、ほとんど差がない。後述するが、陰極電位 $-0.90[\text{V}]$ と $-0.80[\text{V}]$ では表面 UO_2^{2+} 濃度は 1 桁変化するが流体密度はほとんど変化しない。そのため、生じる流速は同じ程度であると考ええる。最大流速位置は陰極下端から上端に向い、しだいに陰極表面から遠ざかり、生じた流速が大きい方が陰極表面に近い位置にある。また、陰極電位 $-0.90[\text{V}]$ 、 $-0.80[\text{V}]$ ではほぼ同じ位置である。

陰極表面近傍における拡散層厚さを図 3-8 に示す。拡散層厚さは、陰極下端から上端に向い厚みを増していくような傾向が見られる。負の陰極電位が大きくなると拡散層厚さは薄くなっている。また、拡散層厚さは、図 3-7 の鉛直方向最大流速位置よりも内側に形成され、傾向はよく一致している。このことから、拡散層厚さは、陰極電位の変化に伴う速度境界層の変化に対応していることがわかる。

陰極表面における電流密度分布を図 3-9 に示す。電流密度は陰極下端にピークが見られ、高さが増すにつれてしだいに低下する傾向にある。陰極電流密度は式(2-18)～(2-20)から求め、 UO_2^{2+} の濃度勾配により決定される。陰極下端にピークが生じているのは、陰極下端よりも下の領域からバルク濃度の UO_2^{2+} が供給され、濃度勾配が最大になるためと考える。

陰極表面における UO_2^{2+} 濃度及び流体密度を図 3-10、図 3-11 にそれぞれ示す。陰極表面 UO_2^{2+} 濃度は Nernst の式により決定されるため、陰極表面で均一となる。また、流体密度も同様である。図 3-10 から陰極表面 UO_2^{2+} 濃度は電位に対して指数関数的に変化することがわかる。一方、流体密度は UO_2^{2+} 濃度の低下に伴い減少し、 UO_2^{2+} 濃度が十分低くなると、熔融塩 ($\text{NaCl}\text{-}2\text{CsCl}$) の密度に漸近する。そのため、流体密度は陰極電位 $-0.90[\text{V}]$ と $-0.80[\text{V}]$ では、ほとんど差は無く、密度差を駆動力とした鉛直方向流速は同じ程度の大きさ

であることが分かる。

陰極表面での平均拡散層厚さを図 3-12 に示す。拡散層厚さは陰極電位が酸化還元電位($-0.65[\text{V}]$)付近で厚く、陰極電位が負に大きくなると薄くなり、一定の厚さに落ち着いていく。陰極電位を負に大きくしていくと一定の厚さに漸近するのは、ある程度、陰極表面 UO_2^{2+} 濃度が低下すると流体密度が溶融塩密度に漸近し、自然対流状態が変化しなくなるためである。

陰極表面について軸方向に積分して求めた平均陰極電流密度を、RIAR にて実施された電解試験時の分極曲線とともに図 3-13 に示す。陰極電流密度は、陰極電位が酸化還元電位から、負の電位へ向うと大きくなり、 $-0.80[\text{V}]$ より負では、ほぼ一定値を示している。

一方、RIAR 試験による分極曲線は、 $-0.70[\text{V}]$ から負の陰極電位が大きくなるのにしたがって、ほぼ直線的に上昇している。RIAR 試験データは、試験条件や測定方法に不明確な部分があり、単純には解析と比較できないが、明らかに電位に対する依存性が異なっている。

電解プロセスにおいて、電解制御法や溶融塩の成分等の諸条件により、陰極近傍の流れが変化した場合、拡散層厚さも変化すると推定される。次章では自然対流に影響を及ぼすと考えられるいくつかの因子を変化させた解析を実施し、分極曲線及び拡散層厚さ等に及ぼす影響について評価する。

表 3-1 溶融塩電解プロセス物性条件

項目名	設定
溶融塩	NaCl・2CsCl
溶質	UO ₂
使用温度 [K]	923.15
バルク密度(溶融塩+溶質) * 1 [kg/m ³]	2630.2
溶融塩密度 (b) [kg/m ³]	2531.6
溶質バルク濃度(mol%) [mol/m ³]	2968.9(16.8)
動粘性係数 [kg/m/s]	1.45×10^{-6}
拡散係数(UO ₂ in NaCl・2CsCl) [m ² /s]	1.50×10^{-9}
酸化還元電位(UO ₂ ²⁺ +2e ⁻ =UO ₂) [V]	- 0.65
陰極長さ [m]	0.12
密度勾配 (a) [kg/mol]	0.0332
活量係数	6.0

* 1 溶質濃度 C_{UO₂} に対する溶液密度 ρ の考慮 : $\rho = a \cdot C_{UO_2} + b$

表 3-2 電解プロセスの解析ケース(case1)

解析ケース	陰極電位[V]
case1-1	-0.90
case1-2	-0.80
case1-3	-0.70
case1-4	-0.67
case1-5	-0.66

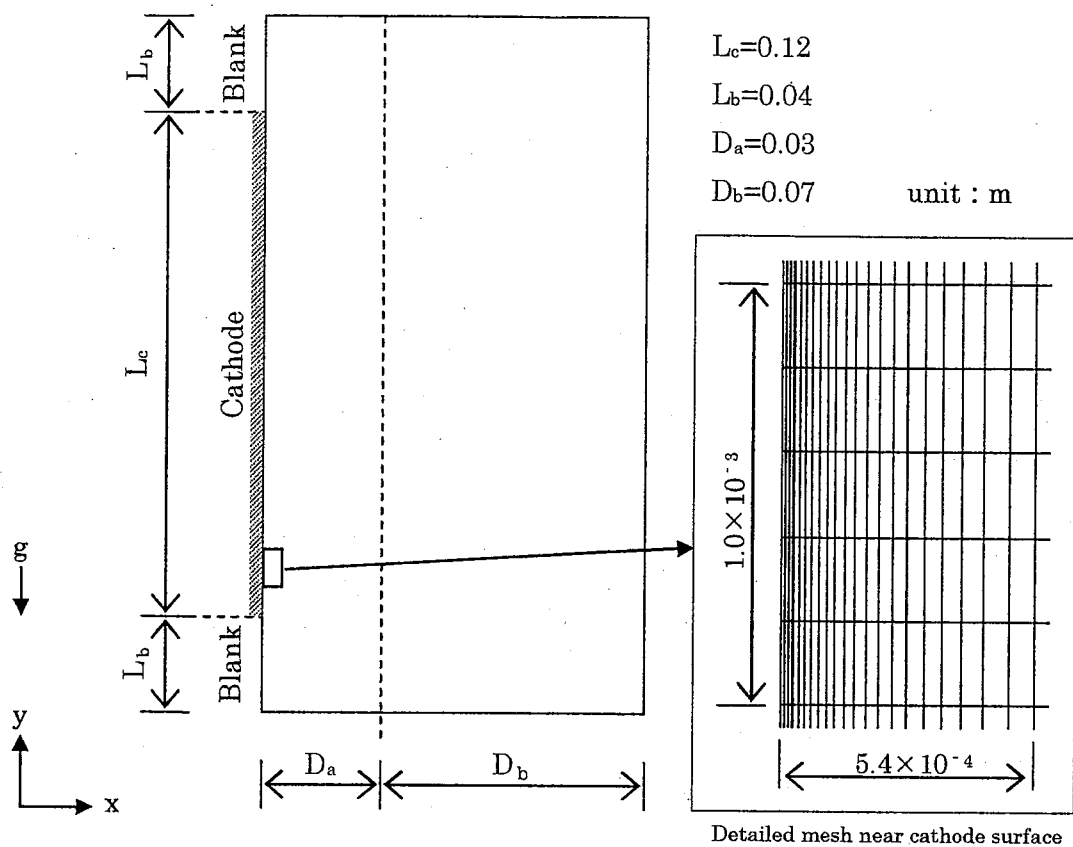


图 3-1 解析体系

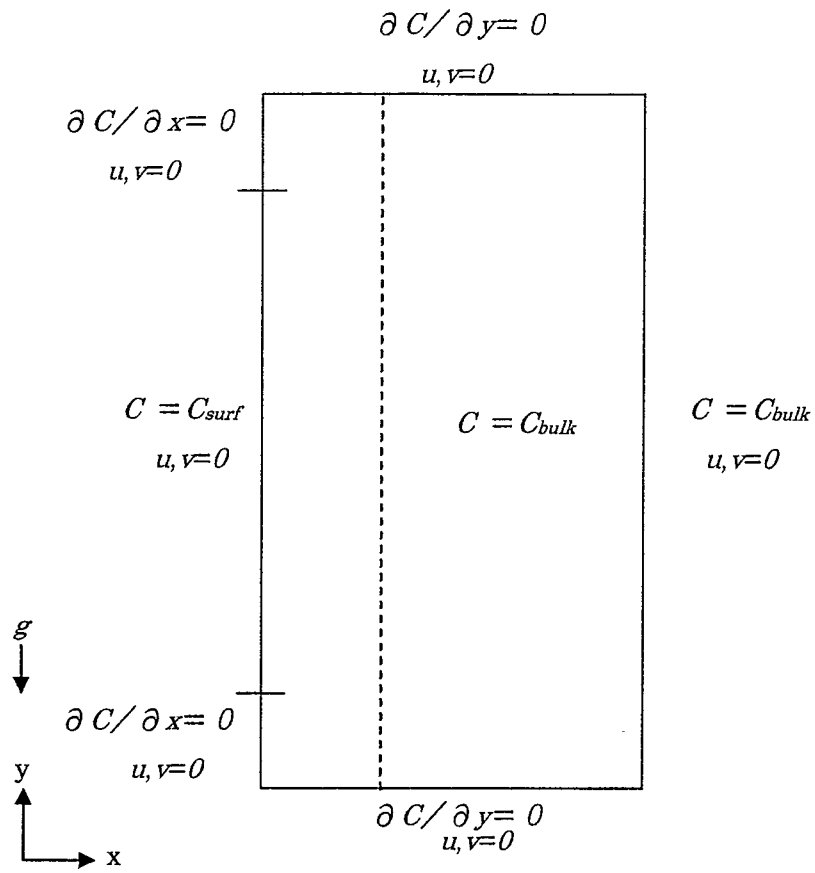


图 3-2 境界条件

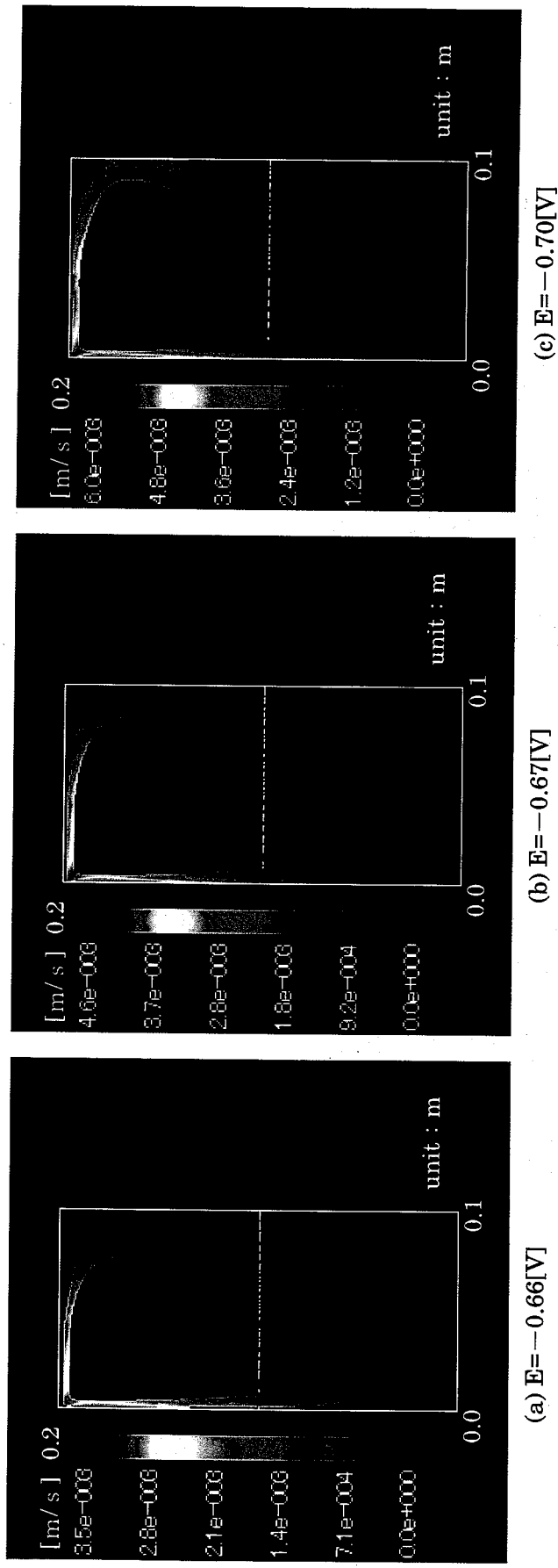


図 3-3 case1 流線図(1/2)

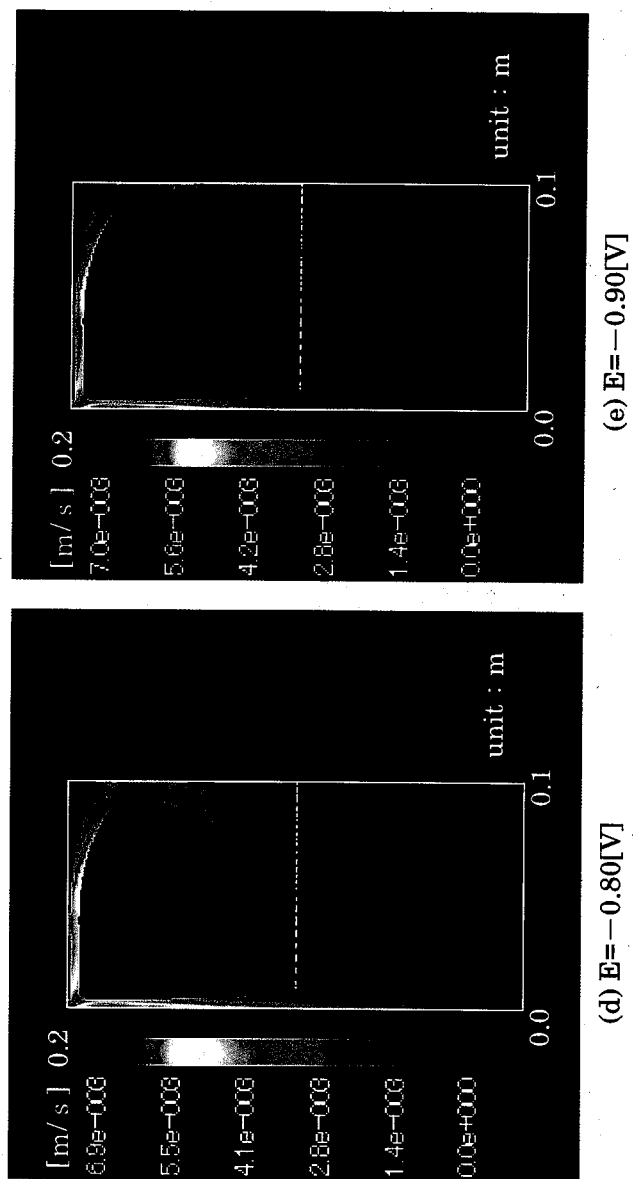


図 3-3 case1 流線図(2/2)

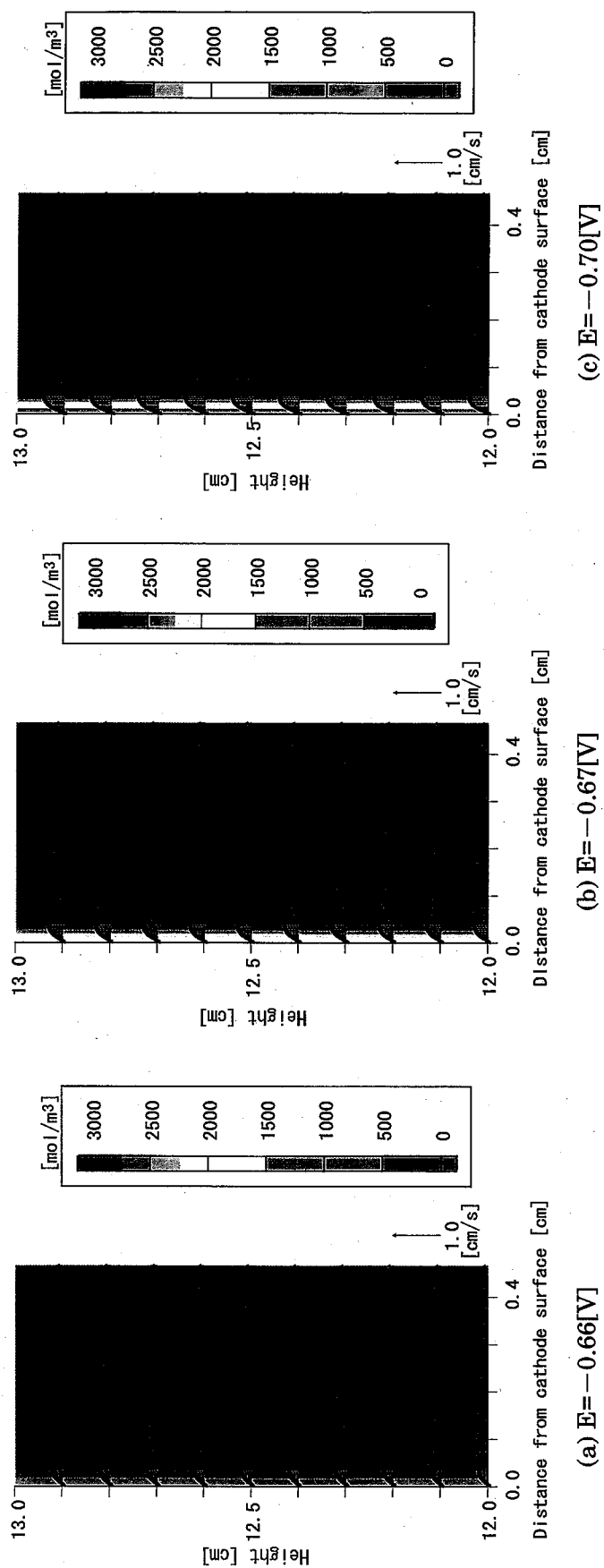


図 3-4 case1 陰極表面近傍の流速・ UO_2^{2+} 濃度分布(1/2)

$x=0.0 \sim 0.5[cm]$, $y=12.0 \sim 13.0[cm]$

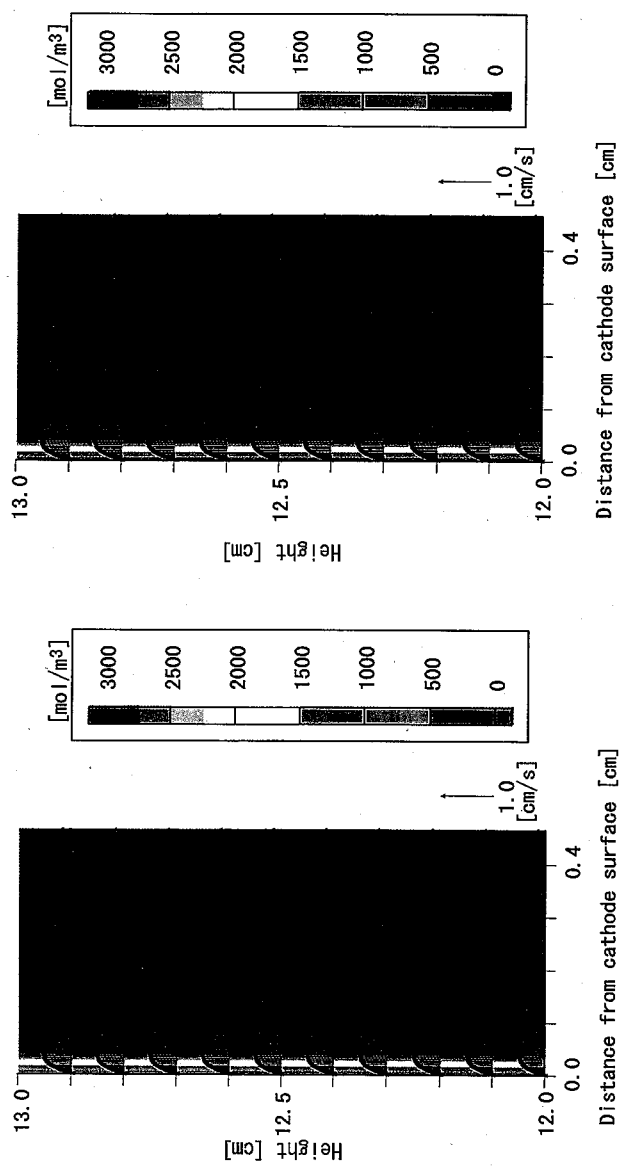


図 3-4 case1 陰極表面近傍の流速・ UO_2^{2+} 濃度分布(2/2)
 $x=0.0 \sim 0.5[cm]$, $y=12.0 \sim 13.0[cm]$

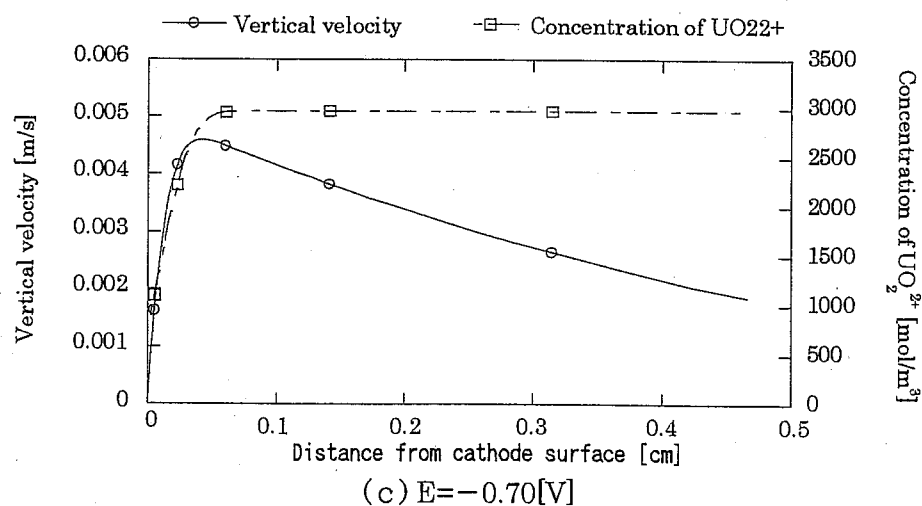
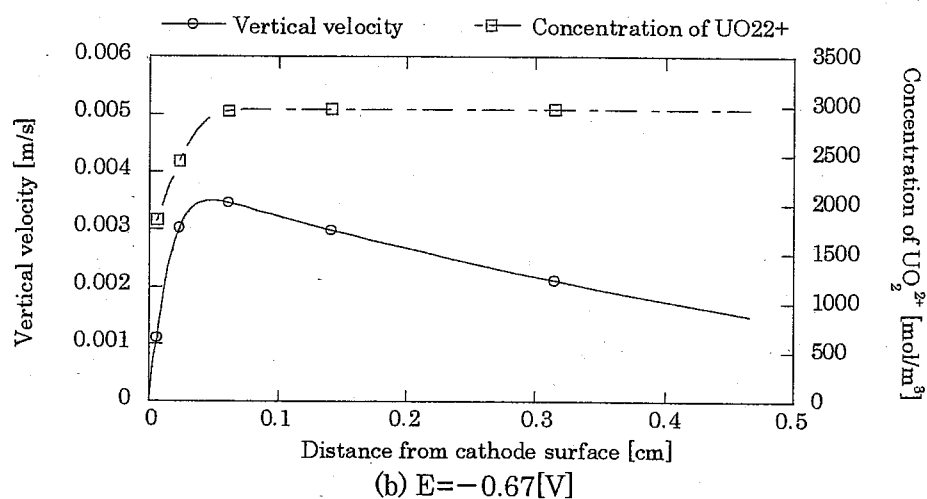
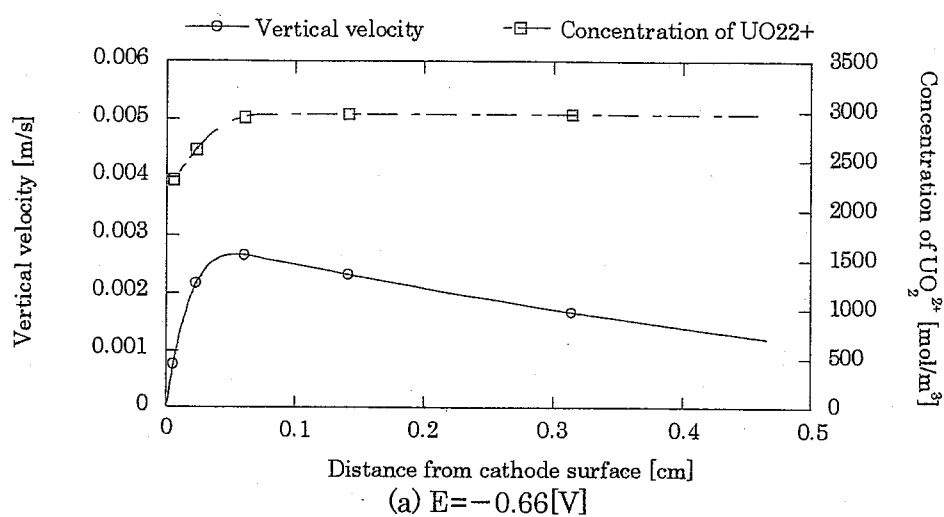


図 3-5 case1 陰極表面近傍の流速・ UO_2^{2+} 濃度分布(1/2)
 $x=0.0\sim0.5\text{[cm]}$, $y=12.0\text{[cm]}$

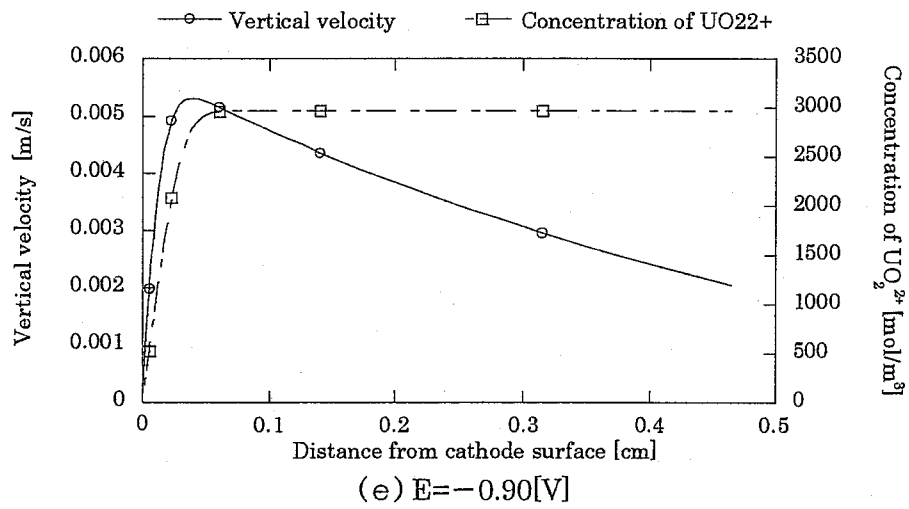
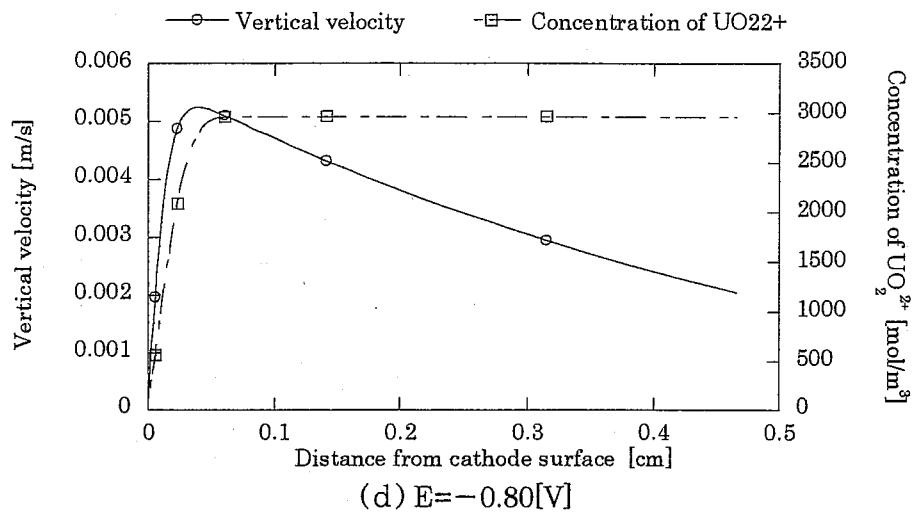


図 3-5 case1 陰極表面近傍の流速・ UO_2^{2+} 濃度分布(2/2)
 $x=0.0\sim 0.5\text{[cm]}$, $y=12.0\text{[cm]}$

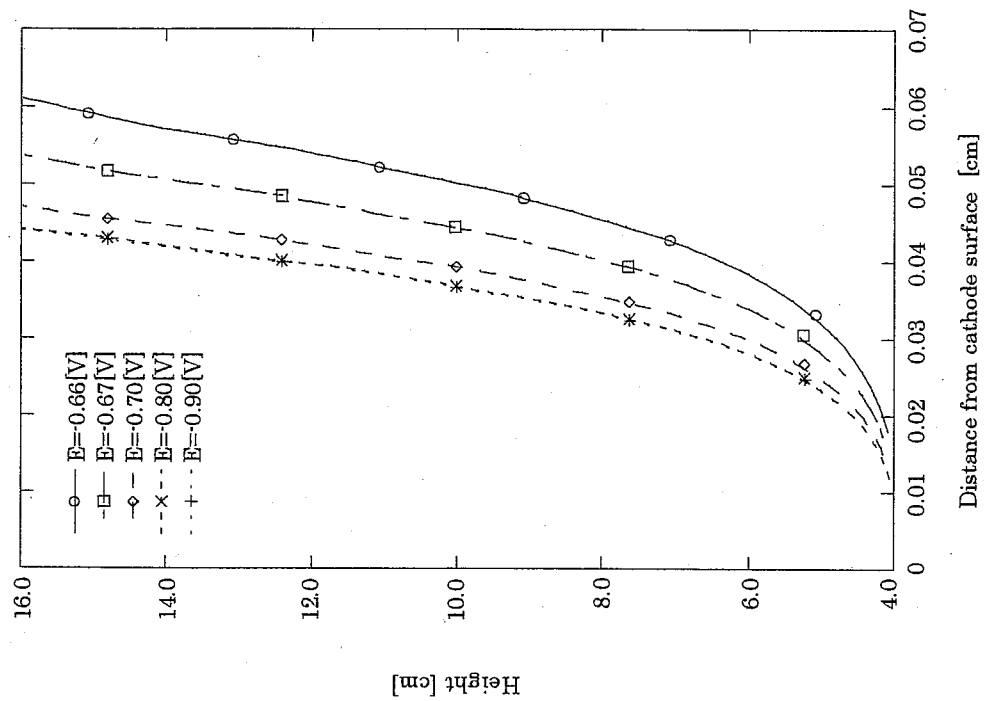


图 3-7 case1 陰極表面鉛直方向最大流速位置

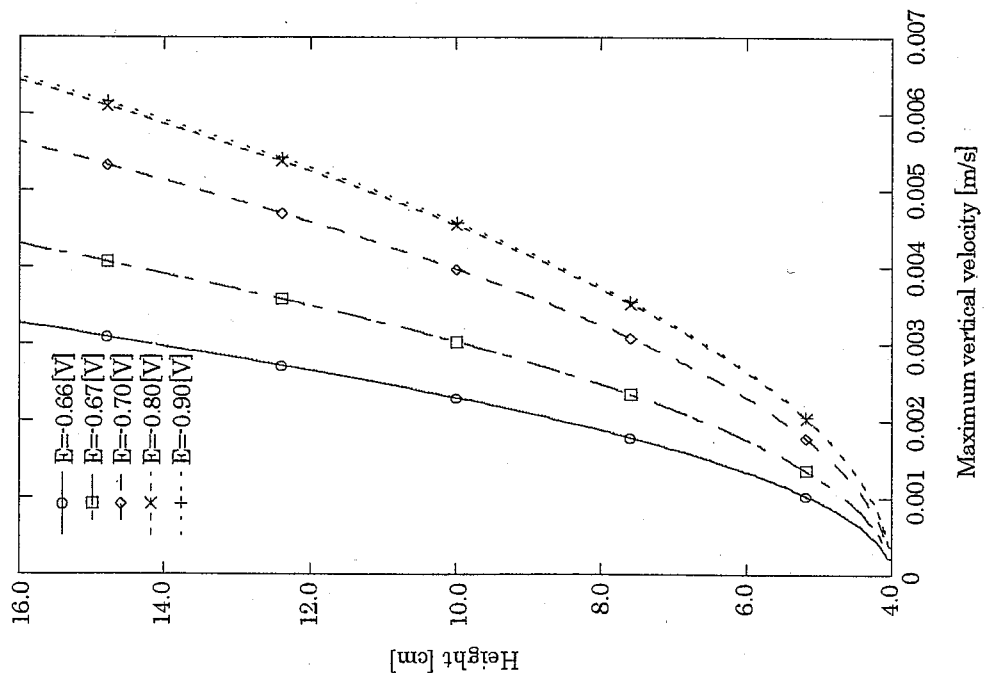


图 3-6 case1 陰極表面鉛直方向最大流速

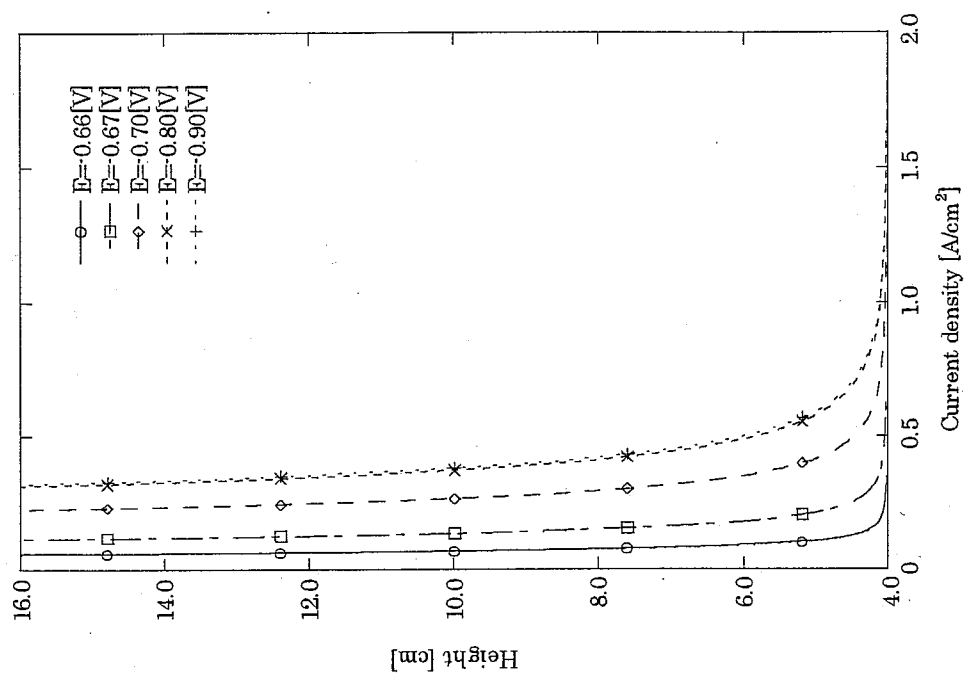


図 3-8 case1 陰極表面近傍の拡散層厚さ

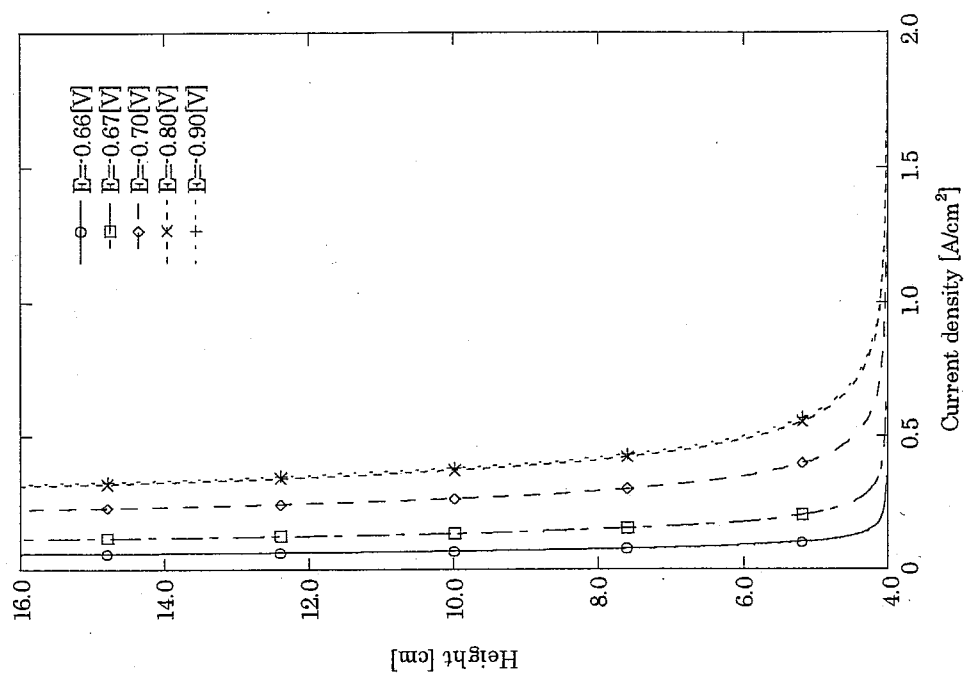


図 3-9 case1 陰極電流密度

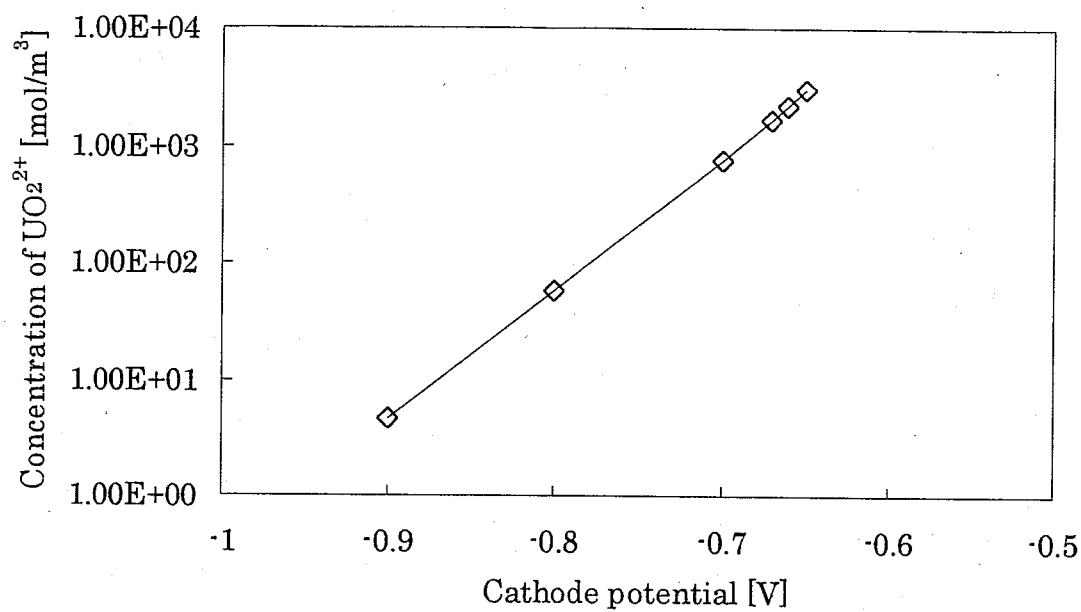


图 3-10 case1 陰極表面 UO_2^{2+} 濃度

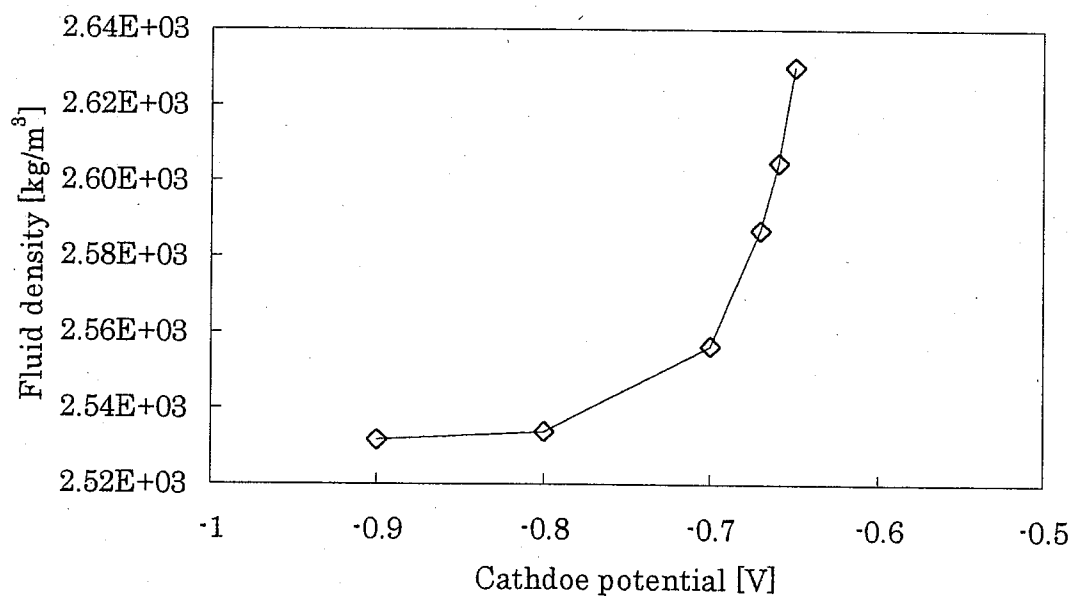


图 3-11 case1 陰極表面流体密度

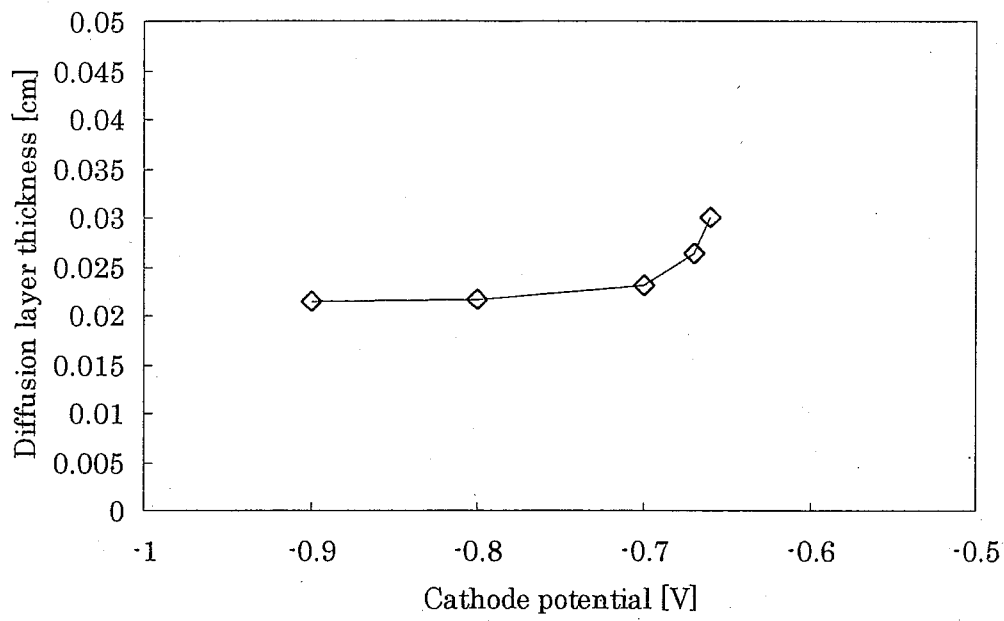


図 3-12 case1 平均拡散層厚さ

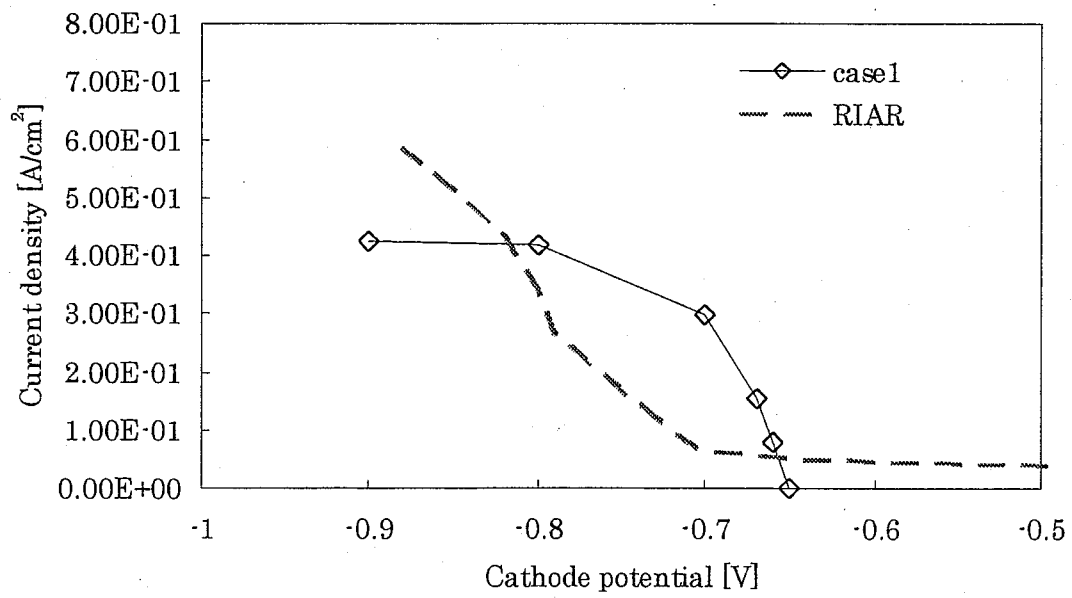


図 3-13 case1 平均陰極電流密度

3.4 各種影響因子評価解析

熔融塩電解の解析から、拡散層厚さは、陰極近傍の流場の影響を受けることが考えられる。このことから、流場に変化を与えられる様々な因子について、拡散層厚さ等への影響評価解析を行う。

3.4.1 陰極表面濃度の評価

(1)目的

電解プロセスにおいて、陰極表面に UO_2 等が析出すると、これが抵抗となり、熔融塩との界面で電圧が降下することが推定される。Nernst の式は陰極電位つまり、過電圧(陰極電位－酸化還元電位)から表面濃度が決定される。このことから、式(3-1)に示すように、過電圧に係数 A を乗ずることにより、陰極表面濃度の変化による拡散層厚さへの影響の解析を行う。

$$x_o = \frac{1}{\gamma_o} \cdot \exp\left(\frac{nF}{RT} \cdot (E - E^\circ) \cdot A\right) \quad (3-1)$$

(2)解析条件

解析ケースを表 3-3 に示す。解析ケースの設定は陰極電位 $-0.90[\text{V}]$ における陰極表面濃度を基準に行った。他の解析条件は熔融塩電解の解析条件と同じ設定とした。

(3)解析結果

陰極電位 $-0.90[\text{V}]$ について、陰極表面における鉛直方向最大流速分布及び最大流速位置を図 3-14 及び図 3-15 に、拡散層厚さと陰極電流密度を図 3-16 と図 3-17 に示す。熔融塩電解の解析結果(case1/ $C_s=4.6[\text{mol}/\text{m}^3]$)と比較して、陰極表面濃度が上がると生じる流速は低下、拡散層は厚さを増し、陰極電流密度は低下している。また、陰極表面における傾向、分布に大きな変化は無い。

陰極表面 UO_2^{2+} 濃度及び流体密度を図 3-18、図 3-19 にそれぞれ示す。陰極表面 UO_2^{2+} 濃度を係数 A を用いて変化させることにより、表面濃度が変化している。また、流体密度は陰極表面 UO_2^{2+} 濃度が上がるにつれ、陰極電位間の密度勾配は緩やかになっている。

平均拡散層厚さ及び平均陰極電流密度を図 3-20、図 3-21 にそれぞれ示す。拡散層厚さは陰極表面 UO_2^{2+} 濃度が上昇したことにより、酸化還元電位に近い電位ほど厚さが増している。また、陰極表面 UO_2^{2+} 濃度がバルク濃度の $1/4$ 程度以下になると拡散層厚さの変化が小さくなっている。表面濃度の増大にともない拡散層厚さが増大し、電流密度は低下している。また、表面濃度の増加にともない、陰極電位に対して曲線的だった傾向が、直線

的になっている。一方、RIAR 試験データと比較すると電位に対する勾配が小さい。

陰極表面 UO_2^{2+} 濃度の変化は流体密度変化に結びついており、密度変化が大きい領域において拡散層厚さへの影響も大きい。陰極表面 UO_2^{2+} 濃度が十分下がり、流体密度に変化がなくなると拡散層厚さが一定となる傾向にあることがわかった。

表 3-3 陰極表面濃度の評価解析ケース(case2)

解析ケース	陰極表面濃度*2[mol/m ³]	係数 A
case1	4.6	1.0
case2-1	57.1	0.60
case2-2	278.8	0.35
case2-3	737.6	0.20

*2 陰極電位 $E = -0.90[\text{V}]$ における表面濃度

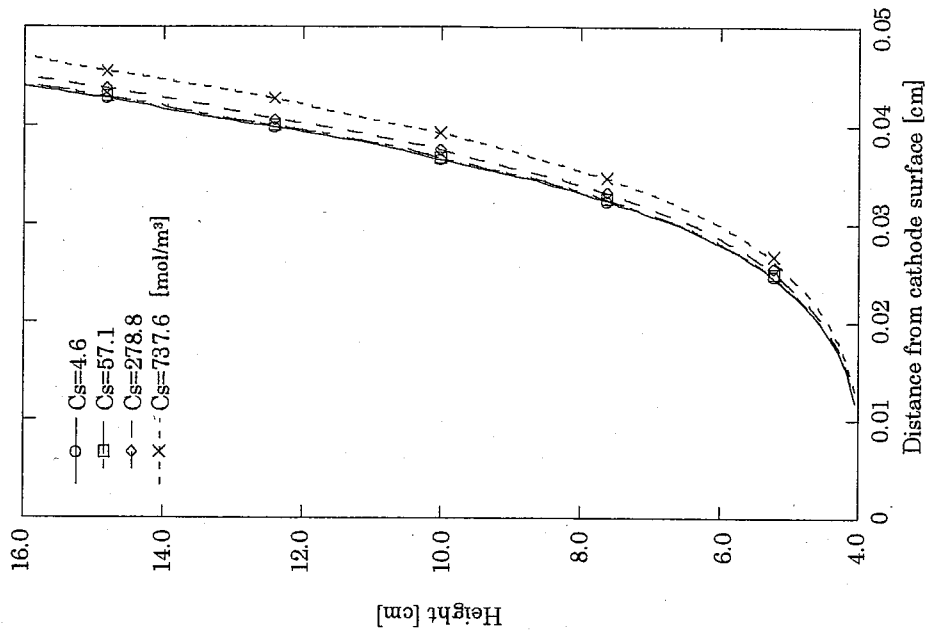


图 3-14 case2 陰極表面鉛直方向最大流速

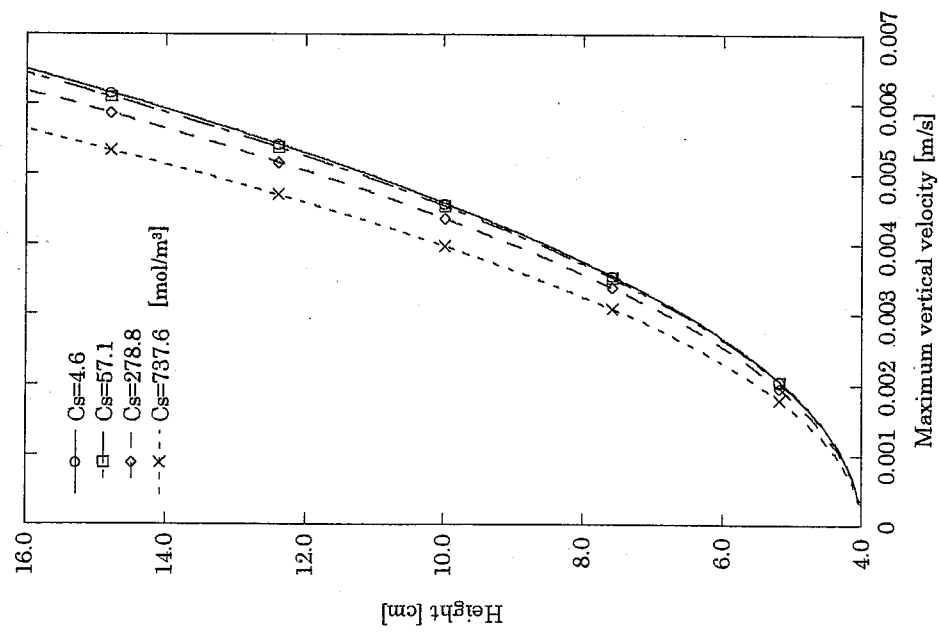


图 3-15 case2 陰極表面鉛直方向最大流速位置

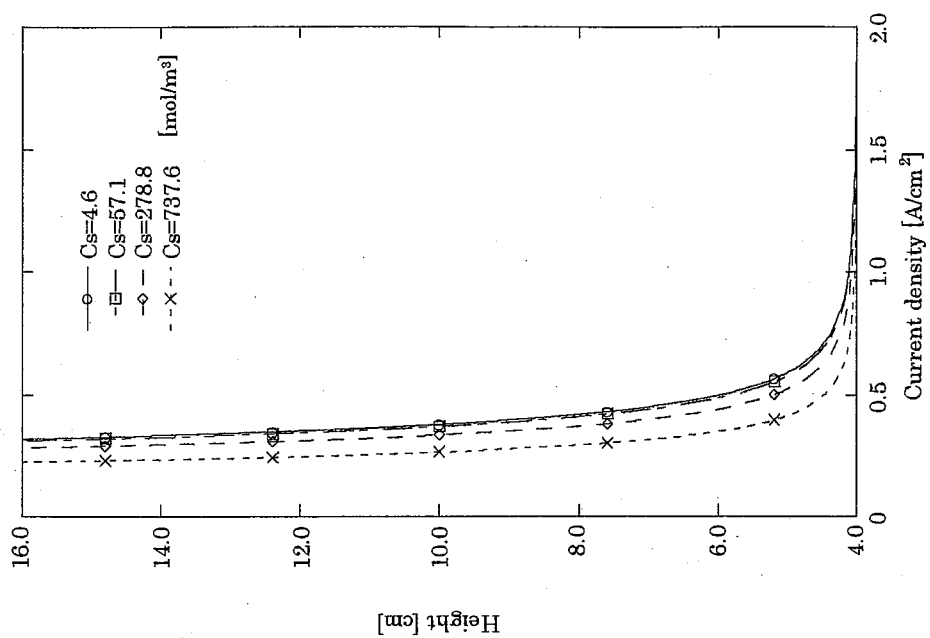


図 3-17 case2 陰極電流密度

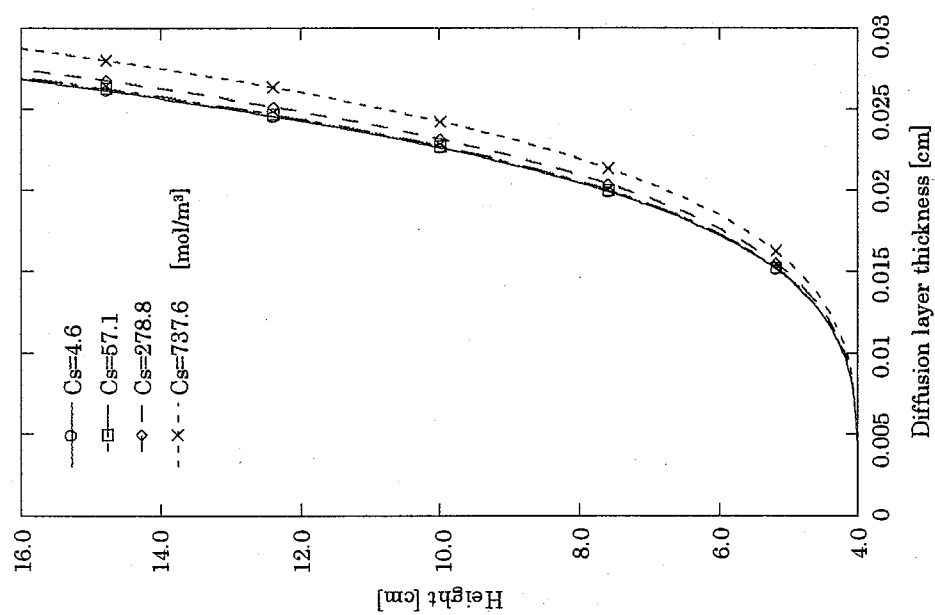


図 3-16 case2 陰極表面近傍拡散層厚さ

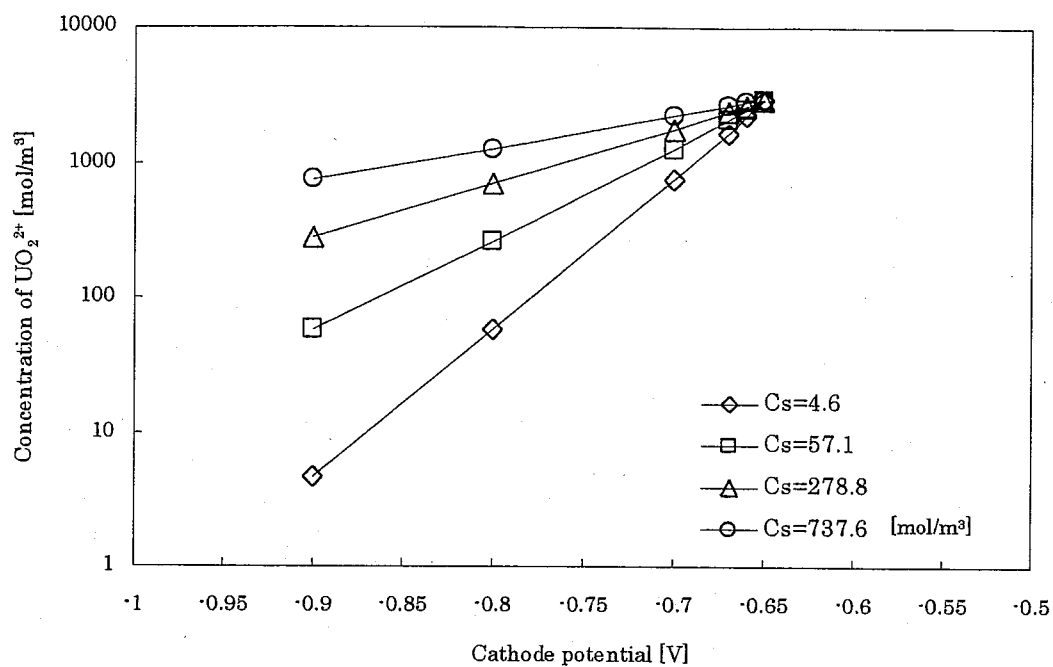


図 3-18 case2 陰極表面 UO_2^{2+} 濃度

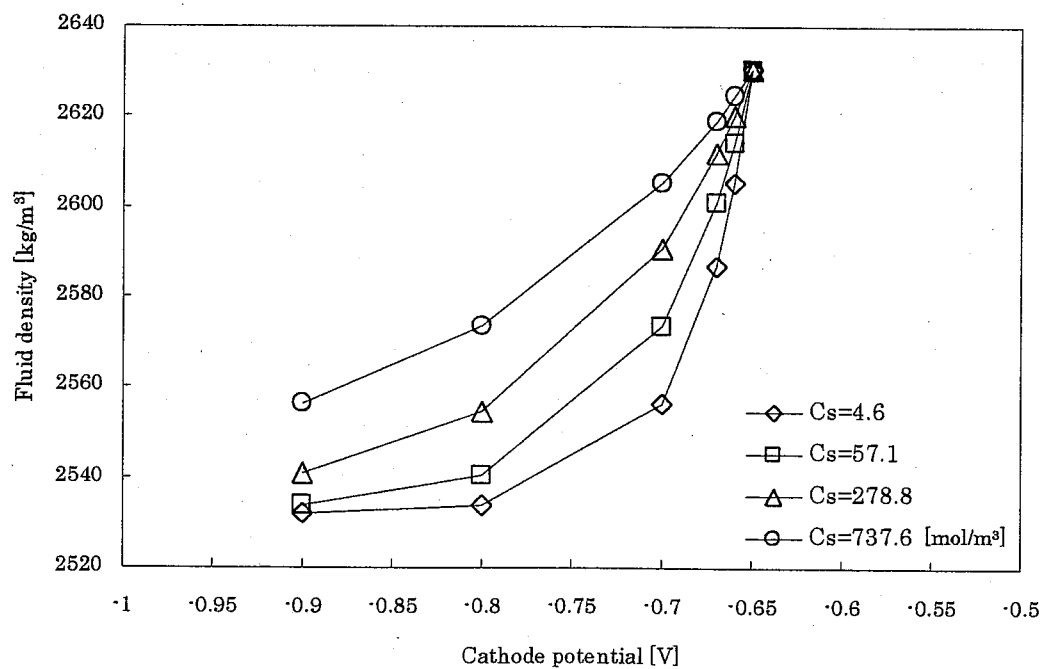


図 3-19 case2 陰極表面流体密度

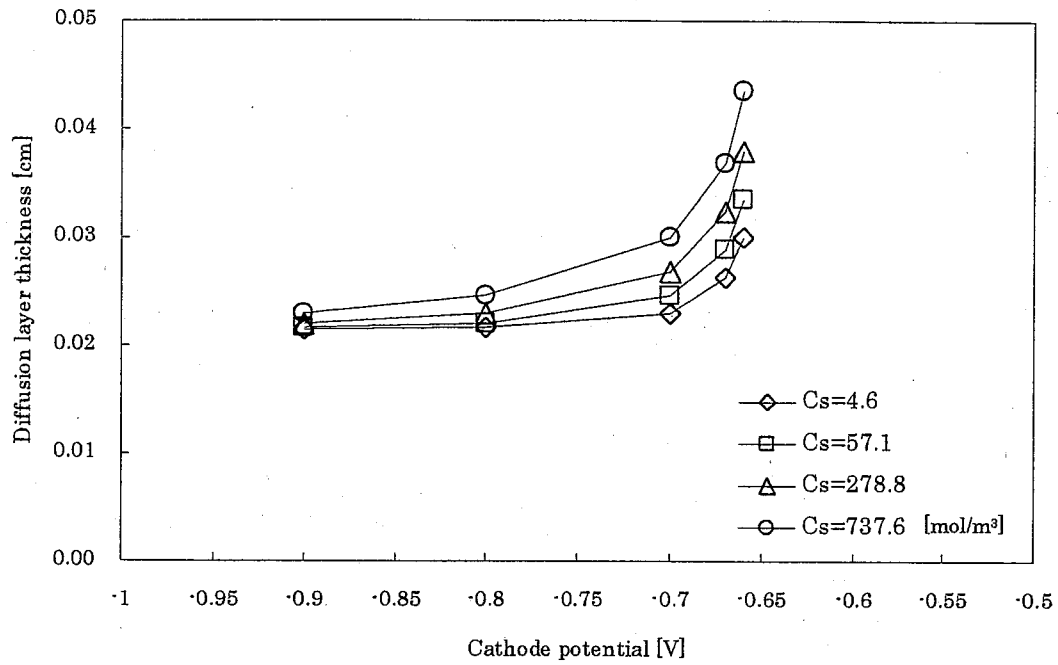


図 3-20 case2 平均拡散層厚さ

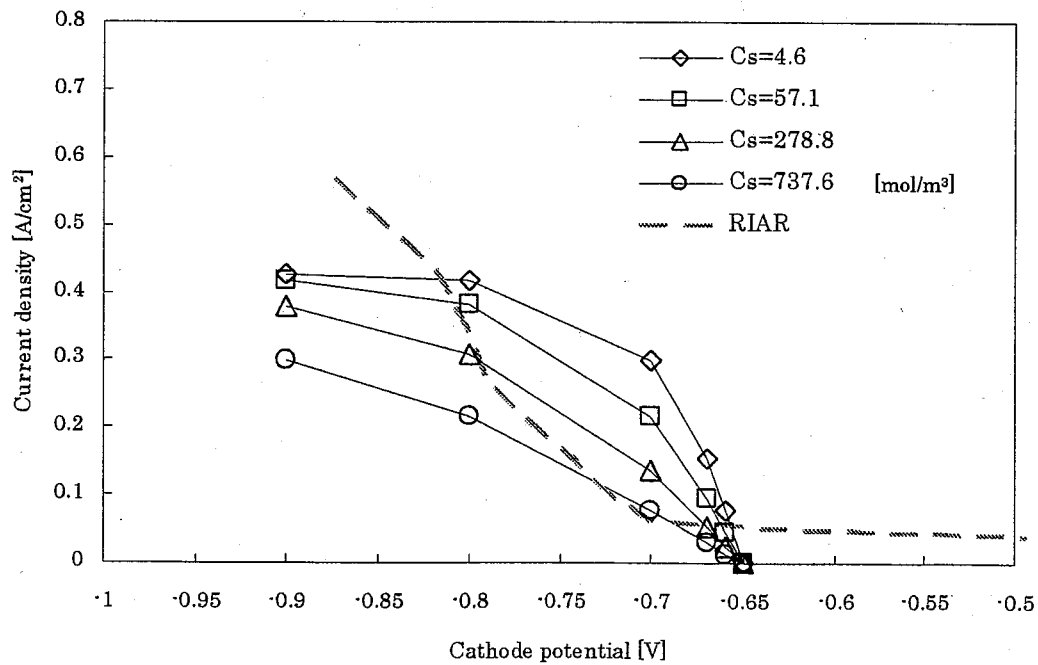


図 3-21 case2 平均陰極電流密度

3.4.2 動粘性係数の評価

(1)目的

酸化物電解法に用いられる溶融塩($\text{NaCl}\cdot 2\text{CsCl}$)は物性値データが乏しく明確ではない。また、電解が進むと溶融塩中の成分は変化する。そのため、動粘性係数の拡散層厚さへの影響評価を目的とした解析を行う。

(2)解析条件

解析ケースを表 3-4 に示す。基準ケースを case2-3($\nu = 1.45 \times 10^{-6} [\text{m}^2/\text{s}]$)として動粘性係数を変化させた解析を行うこととした。

(3)解析結果

陰極電位 $-0.90[\text{V}]$ について、陰極表面における鉛直方向最大流速分布及び最大流速位置を図 3-22 及び図 3-23 に、拡散層厚さと陰極電流密度を図 3-24 と図 3-25 に示す。動粘性係数を小さくしたケースでは流速は速くなり、大きくしたケースでは遅くなっている。また、流速が速くなると最大流速位置は陰極表面に近づき拡散層厚さは薄くなり、流速が遅くなると遠ざかり、厚くなっている。陰極電流密度は流速が速くなると増し、遅くなると減少している。陰極表面における分布の傾向に大きな変化は見られない。

陰極表面 UO_2^{2+} 濃度及び流体密度を図 3-26、図 3-27 にそれぞれ示す。陰極表面 UO_2^{2+} 濃度及び密度は、Nernst の式と陰極電位により決定されるため、動粘性係数の影響を受けない。

平均拡散層厚さ及び平均陰極電流密度を図 3-28、図 3-29 にそれぞれ示す。拡散層厚さは、動粘性係数が大きくなると厚くなり小さくなると薄くなっている。平均電流密度は拡散層厚さに対応して変化しており、動粘性係数が大きくなると小さく、小さくなると大きくなっている。動粘性係数の小さなケースの場合、陰極電位に対する勾配が大きくなり、RIAR 試験データに近い電流密度の傾向を示した。

解析結果から、動粘性係数を変化させた場合、電位によらずに自然対流の流速に影響するため、陰極電位に対する拡散層厚さの傾向は変わらずに、厚さが増減することがわかった。

表 3-4 動粘性係数の評価解析ケース(case3)

解析ケース	陰極表面濃度 * ³ [mol/m ³]	動粘性係数 [kg/m/s]
case2-3	737.6	1.45×10^{-6}
case3-1	737.6	1.45×10^{-5}
case3-2	737.6	0.73×10^{-5}
case3-3	737.6	2.90×10^{-7}
case3-4	737.6	1.45×10^{-7}

*³ 陰極電位 $E = -0.90$ [V]における表面濃度

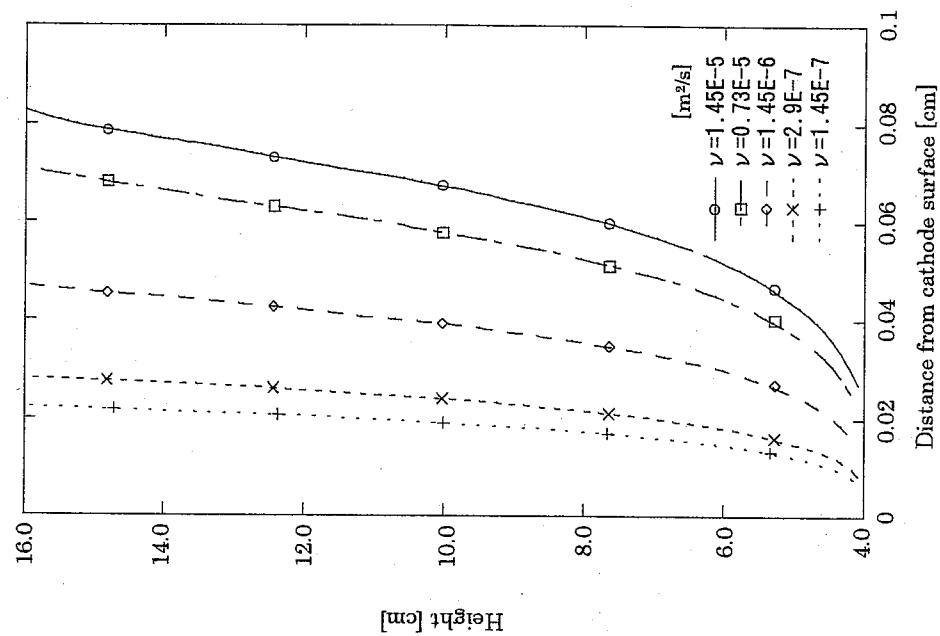


图 3-22 case3 陰極表面鉛直方向最大流速

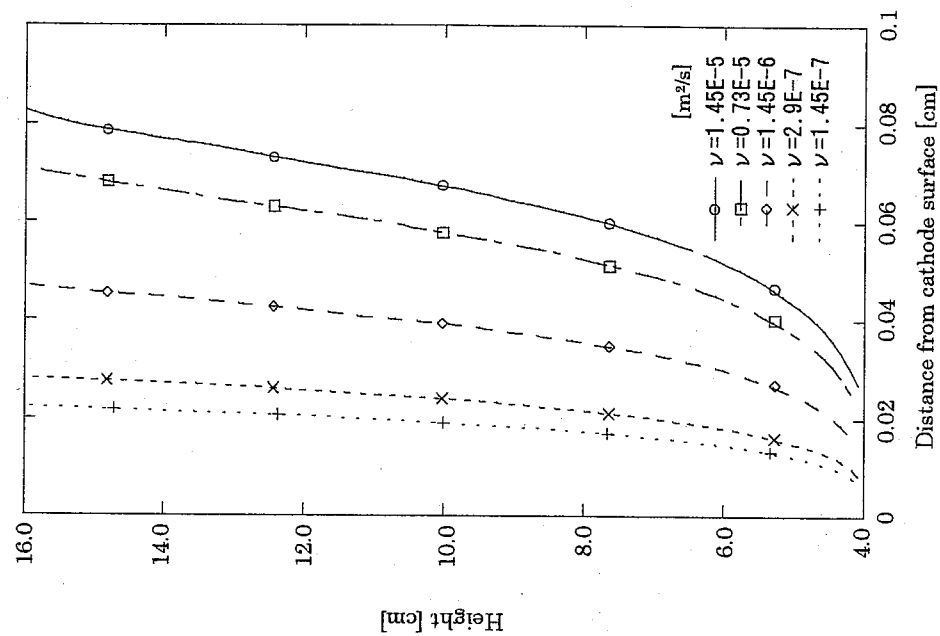


图 3-23 case3 陰極表面鉛直方向最大流速位置

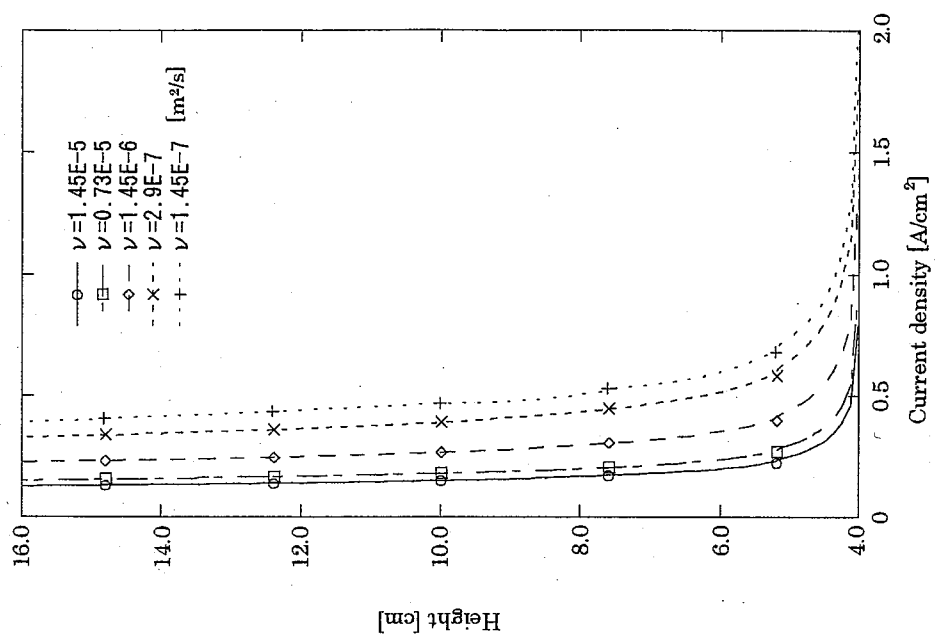


図 3-24 case3 陰極表面近傍拡散層厚さ

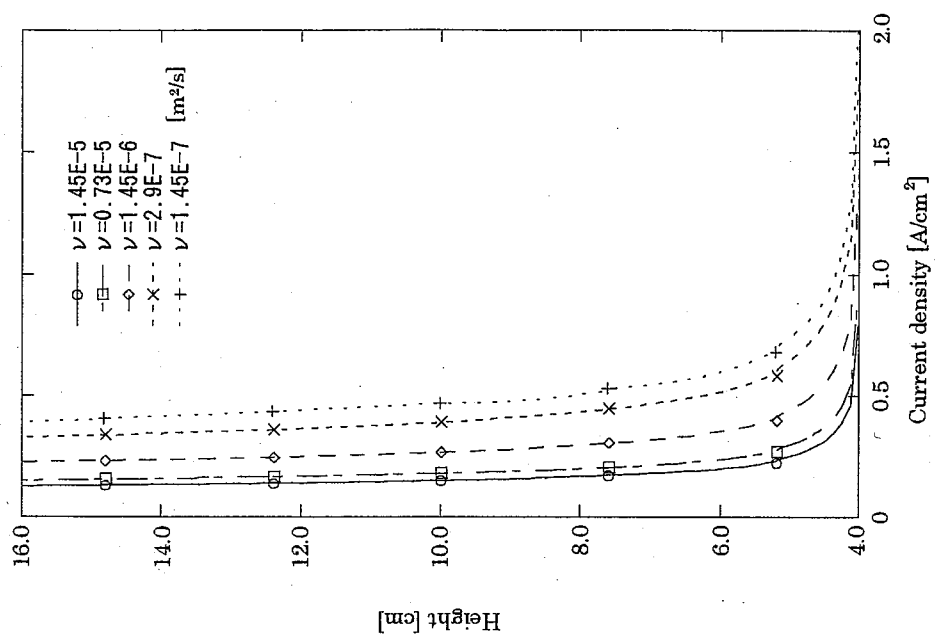


図 3-25 case3 陰極電流密度

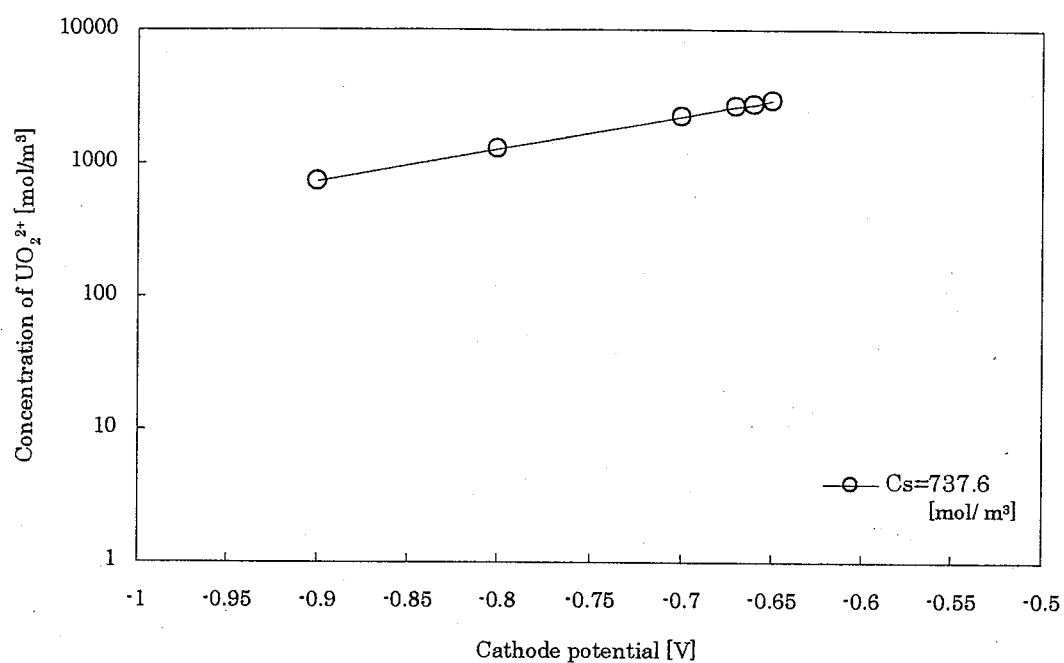


図 3-26 case3 陰極表面 UO_2^{2+} 濃度

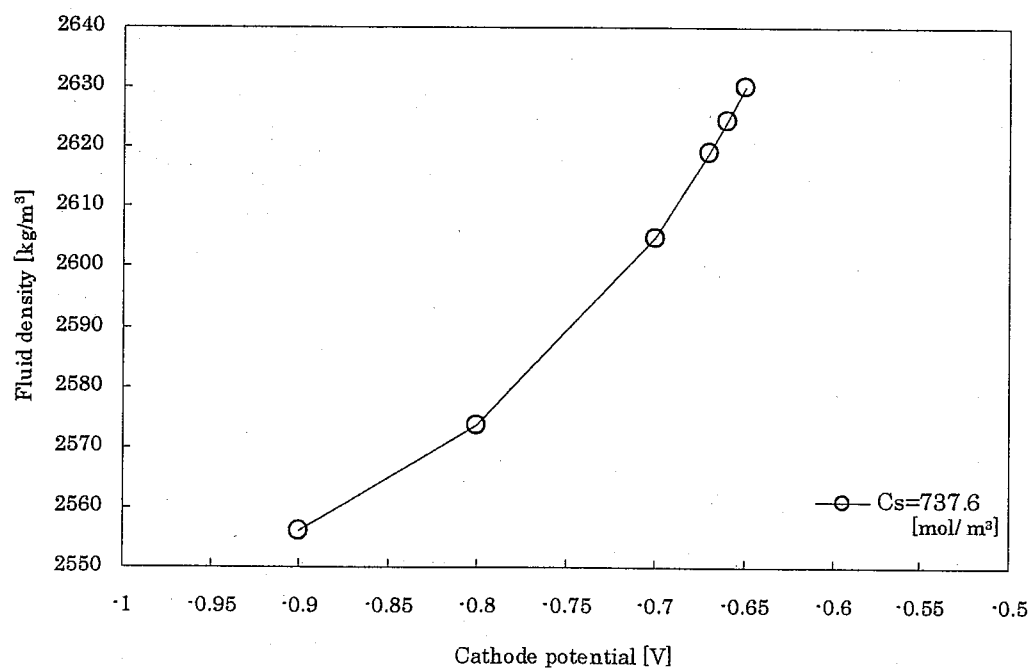


図 3-27 case3 陰極表面流体密度

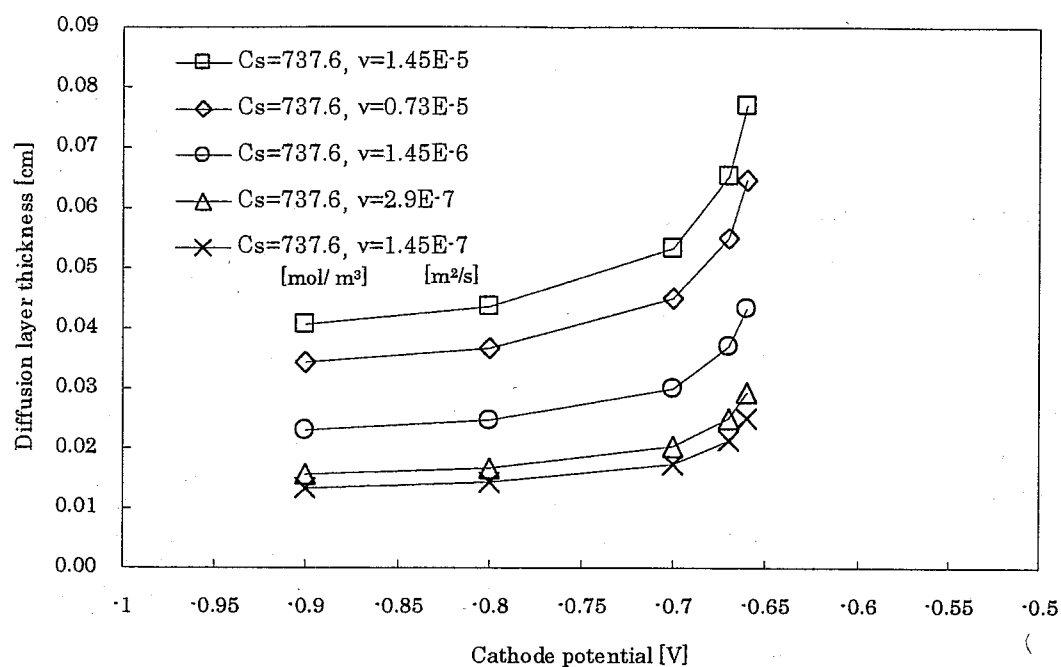


図 3-28 case3 平均拡散層厚さ

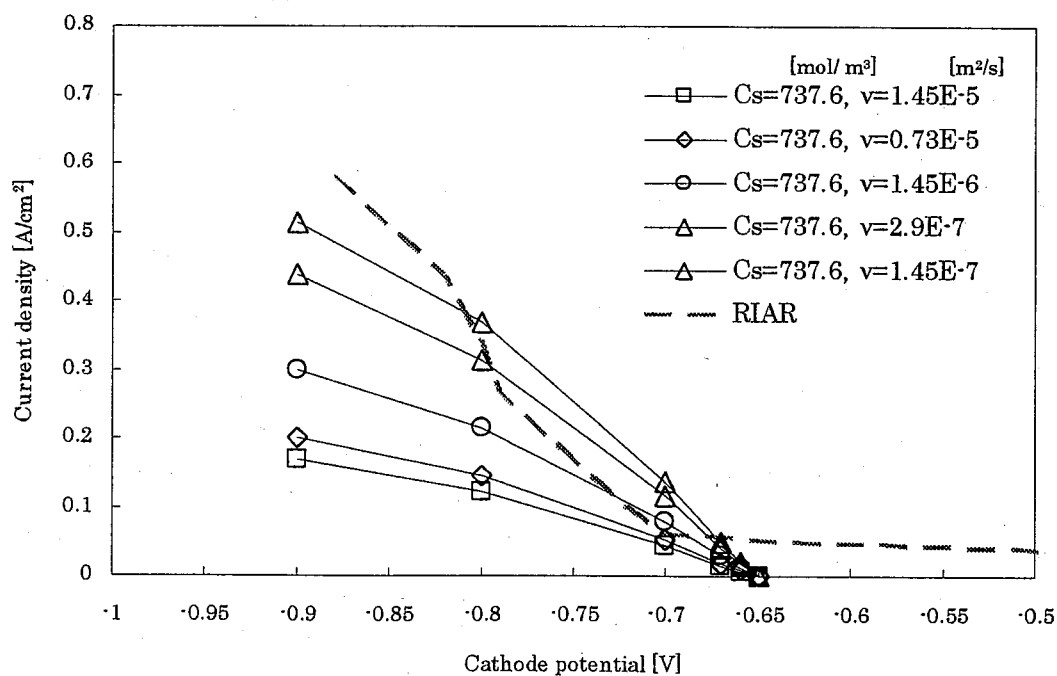


図 3-29 case3 平均陰極電流密度

3.4.3 陰極高さの評価

(1)目的

本解析が密度変化による自然対流を考慮していることから、拡散層厚さに対する陰極高さの影響があると推測される。そのため、陰極長さを2倍とした解析を行う。

(2)解析条件

解析ケースを表3-5に示す。基準ケースをcase1($L_c=12.0[\text{cm}]$)として、陰極長さを2倍($L_c=24.0[\text{cm}]$)にし、解析を行う。

(3)解析結果

陰極電位 $-0.90[\text{V}]$ について、陰極表面における鉛直方向最大流速分布及び最大流速位置を図3-30及び図3-31に、拡散層厚さと陰極電流密度を図3-32と図3-33に示す。どの図においても陰極下端($4.0[\text{cm}]$)から基準ケースの陰極上端($16.0[\text{cm}]$)の間は一致しており、陰極長さを変化させた影響は無い。長さを2倍にしたケースは $4.0\sim 16.0[\text{cm}]$ の傾向のまま、陰極上端($28.0[\text{cm}]$)続いている。

陰極表面 UO_2^{2+} 濃度及び流体密度を図3-34、図3-35にそれぞれ示す。陰極表面 UO_2^{2+} 濃度及び密度は、Nernstの式と陰極電位により決定されるため、陰極長さによらない。

平均拡散層厚さ及び平均陰極電流密度を図3-36、図3-37にそれぞれ示す。陰極表面近傍の拡散層厚さは陰極上端に向かって厚さを増す傾向があった。そのため、陰極長さを2倍にすると平均的に厚みを増し、それに伴って、平均陰極電流密度も低下している。

陰極長さを2倍にして平均陰極電流密度が低下したということは、陰極電流が2倍にはならないことを意味しており、自然対流下での電解においては、陰極長さの考慮が必要であると考えられる。本解析結果では陰極高さの比が2に対して、陰極電流の比は $1.686\ (2^{3/4})$ となり、理論的に導かれた比¹⁰⁾とよく一致した。

表 3-5 陰極長さの評価解析ケース(case4)

解析ケース	陰極高さ [m]
case1	0.12
case4	0.24

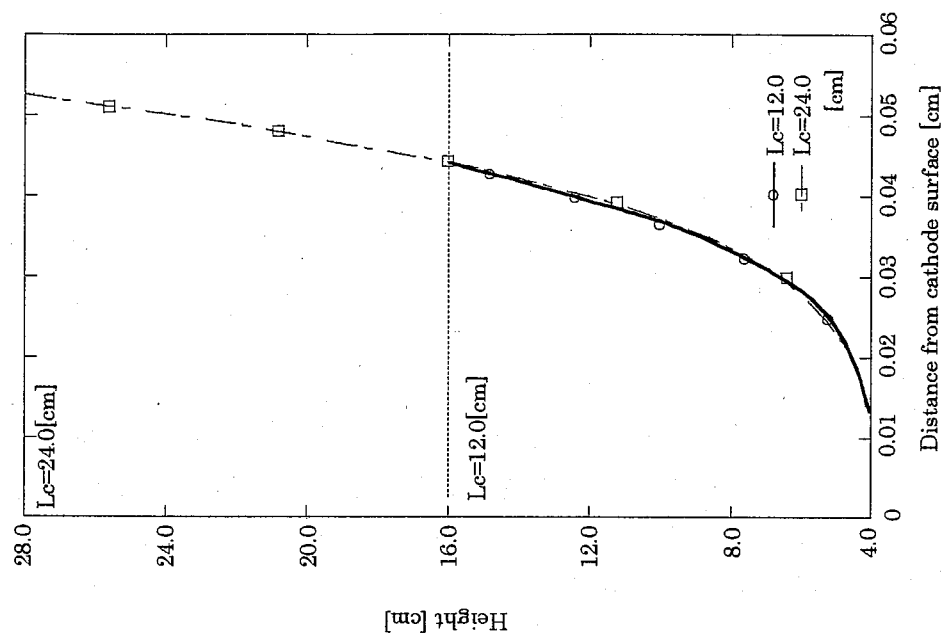


图 3-31 case4 陰極表面鉛直方向最大流速位置

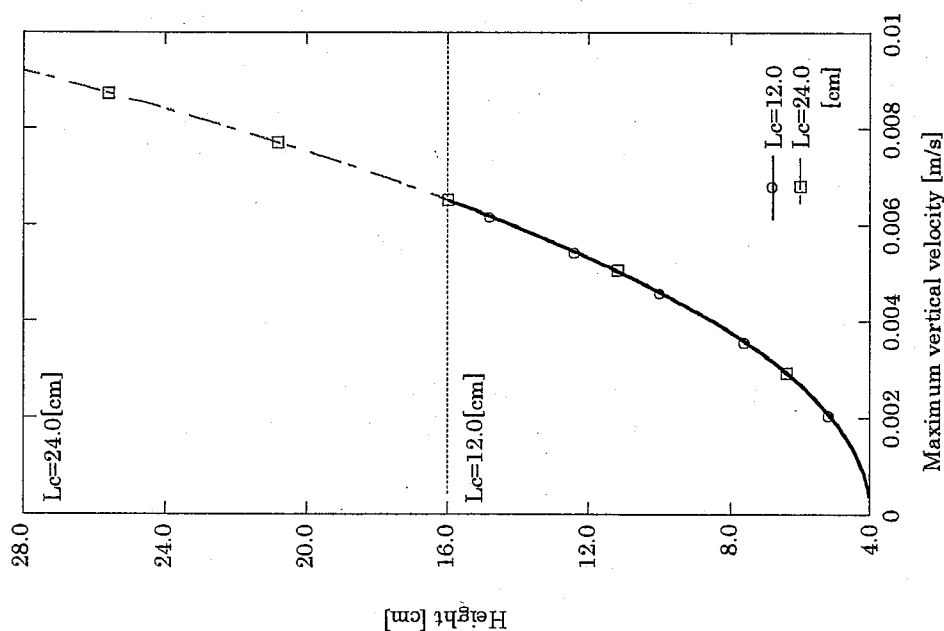


图 3-30 case4 陰極表面鉛直方向最大流速

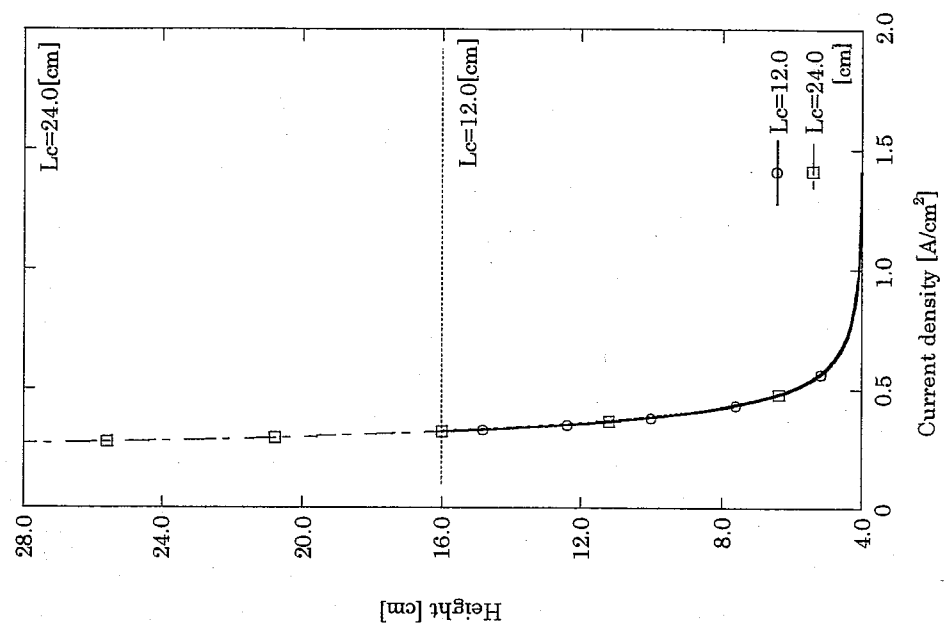


図 3-32 case4 陰極表面近傍拡散層厚さ

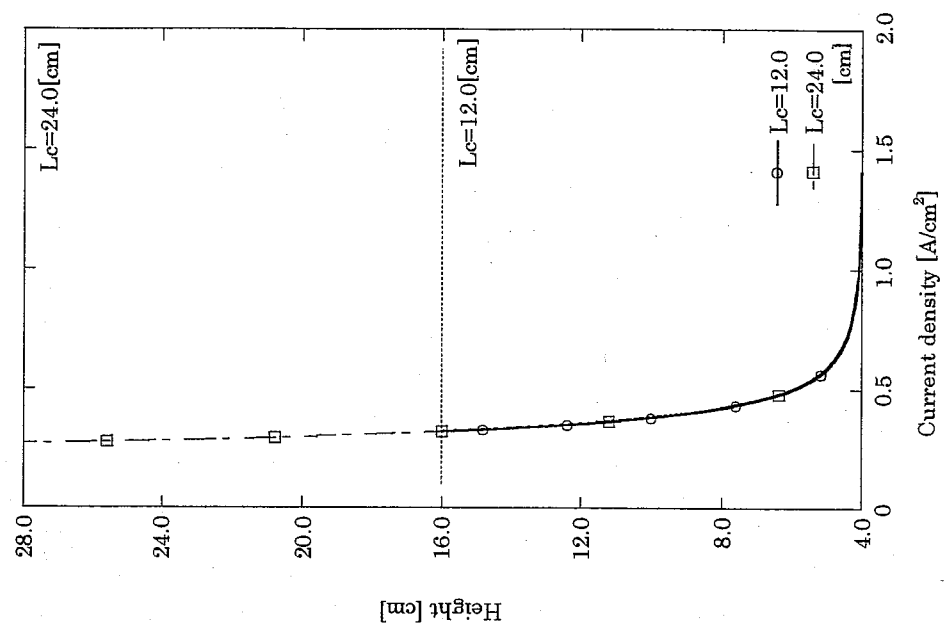


図 3-33 case4 陰極電流密度

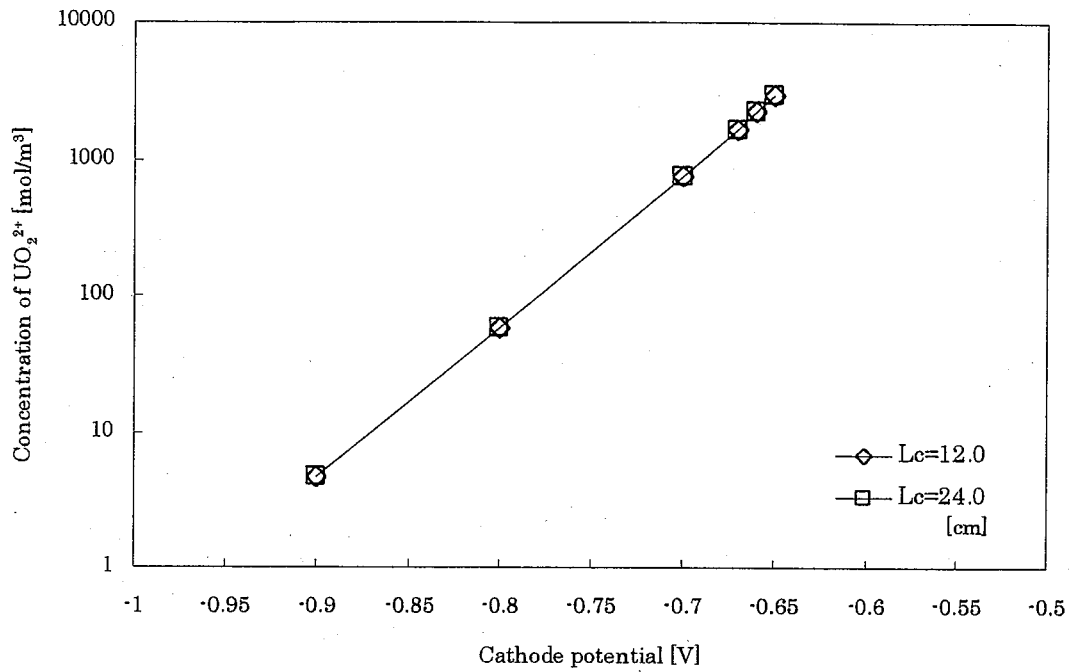


図 3-34 case4 陰極表面 UO_2^{2+} 濃度

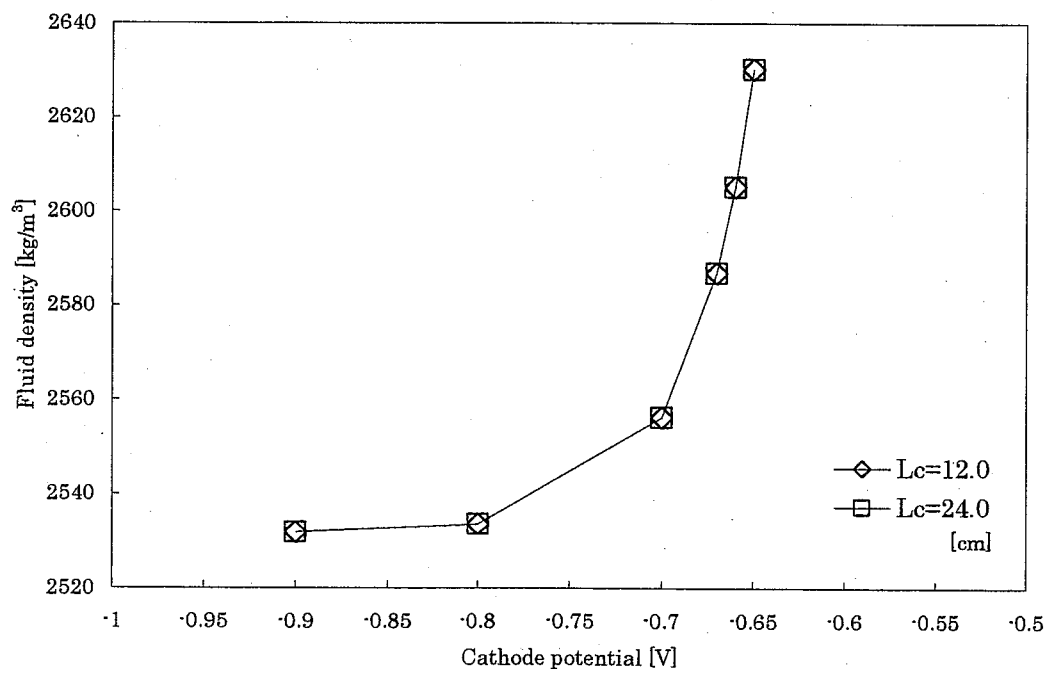


図 3-35 case4 陰極表面流体密度

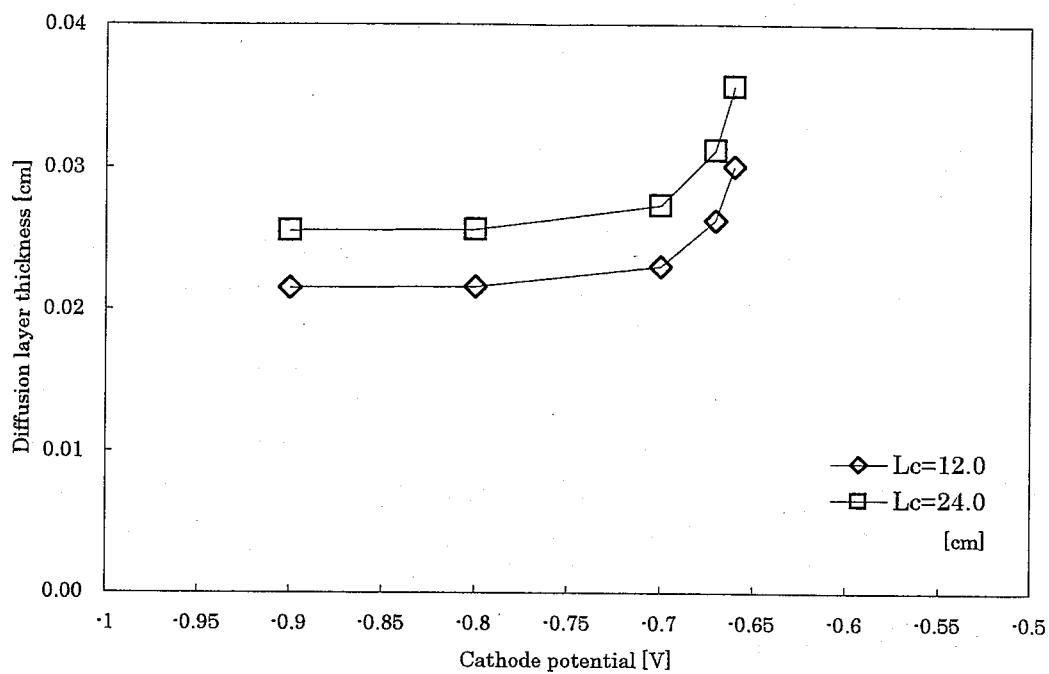


図 3-36 case4 平均拡散層厚さ

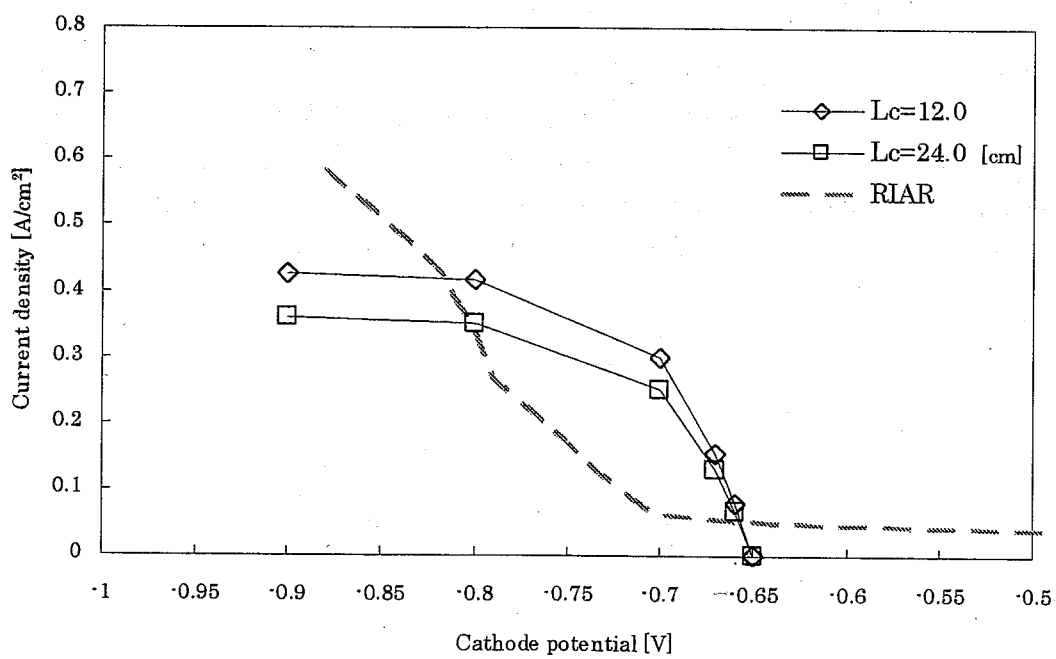


図 3-37 case4 平均陰極電流密度

3.4.4 流体密度勾配の評価

(1)目的

酸化物電解法に用いられる溶融塩($\text{NaCl}\text{-}2\text{CsCl}$)及び、 UO_2 は使用温度における密度の不確定性が大きい。そのため、流体の UO_2 濃度に対する密度勾配を変化させた解析を行う。

(2)解析条件

解析ケースを表 3-6 に示す。基準ケースを case1($\text{Grad.D}=0.0332[\text{kg/mol}]$)として、溶質を UCl_4 として決定した密度勾配($\text{Grad.D}=0.0993[\text{kg/mol}]$)について、解析を行う。

(3)解析結果

陰極電位 $-0.90[\text{V}]$ について、陰極表面における鉛直方向最大流速分布及び最大流速位置を図 3-38 及び図 3-39 に、拡散層厚さと陰極電流密度を図 3-40 と図 3-41 に示す。密度勾配を大きくしたことにより、陰極表面全体の流速が速くなっており、最大流速位置は陰極表面に近づき、拡散層厚さは薄くなっている。陰極電流密度も拡散層が薄くなったことにより、全体的に増加している。

陰極表面 UO_2^{2+} 濃度及び流体密度を図 3-42、図 3-43 にそれぞれ示す。酸化還元電位では差が大きいですが、電位が負に大きくなると差が無くなっていく。これは、溶質濃度に対する密度勾配を急にしたことにより、流体のバルク密度が増加しており、溶質濃度が十分低下すると、ほぼ溶媒密度に漸近するためである。

平均拡散層厚さ及び平均陰極電流密度を図 3-44、図 3-45 にそれぞれ示す。拡散層厚さは電位に対する傾向に大きな変化はなく、密度勾配が急になると薄くなっている。また、平均陰極電流密度は密度勾配が急になったことにより大きくなっている。

解析結果から、溶質濃度に対する流体密度の勾配を変化させた場合、電位によらずに自然対流の流速に影響するため、拡散層厚さは電位に対する傾向は変わらずに、厚さが増減することが明らかになった。

表 3-6 流体密度勾配の評価解析ケース(case5)

解析ケース	密度勾配 $[\text{kg/mol}]$
case1	0.0332
case5	0.0993

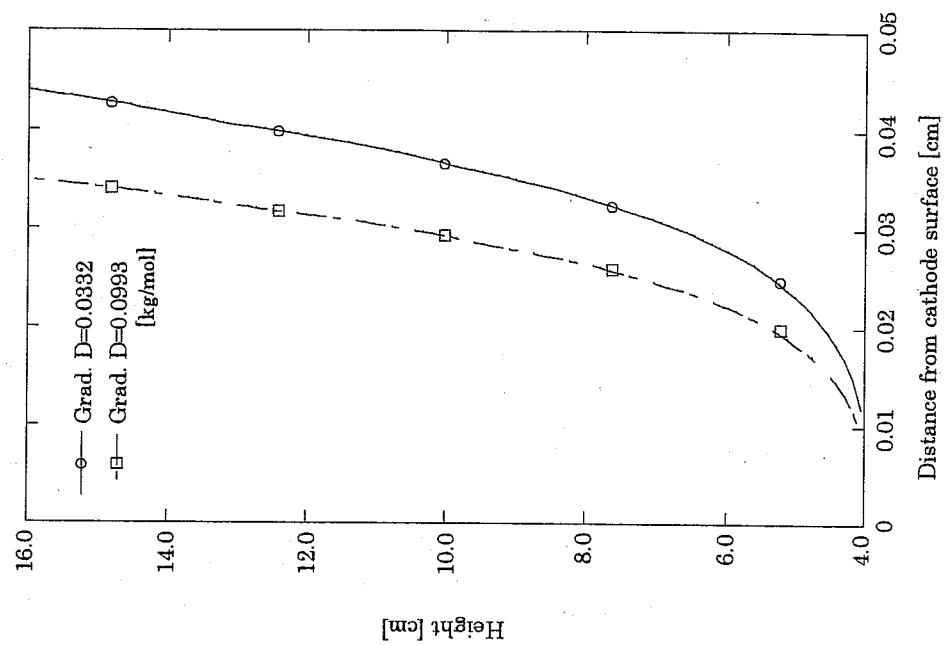


图 3-38 case5 陰極表面鉛直方向最大流速

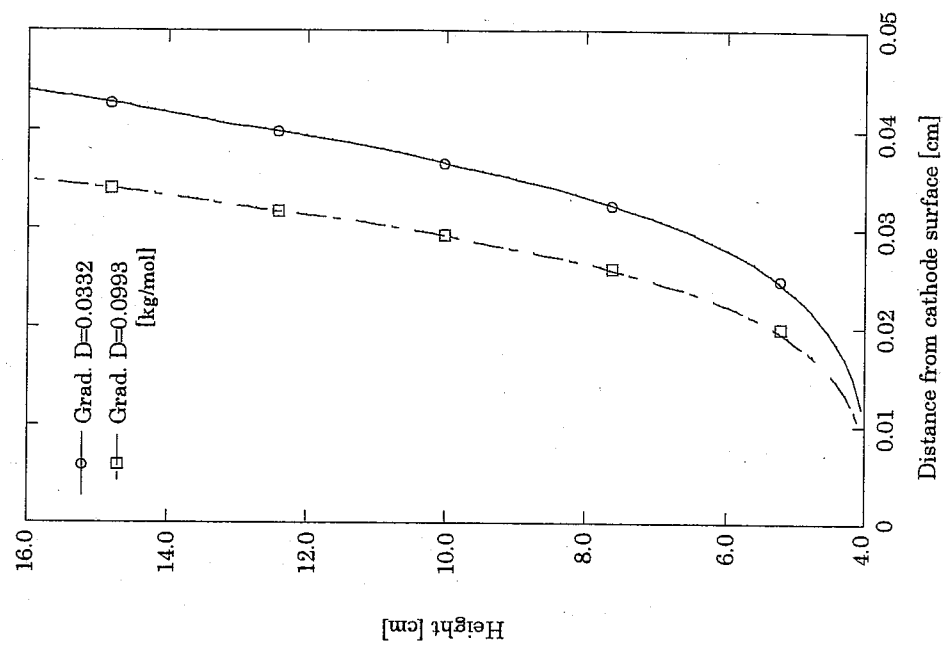


图 3-39 case5 陰極表面鉛直方向最大流速位置

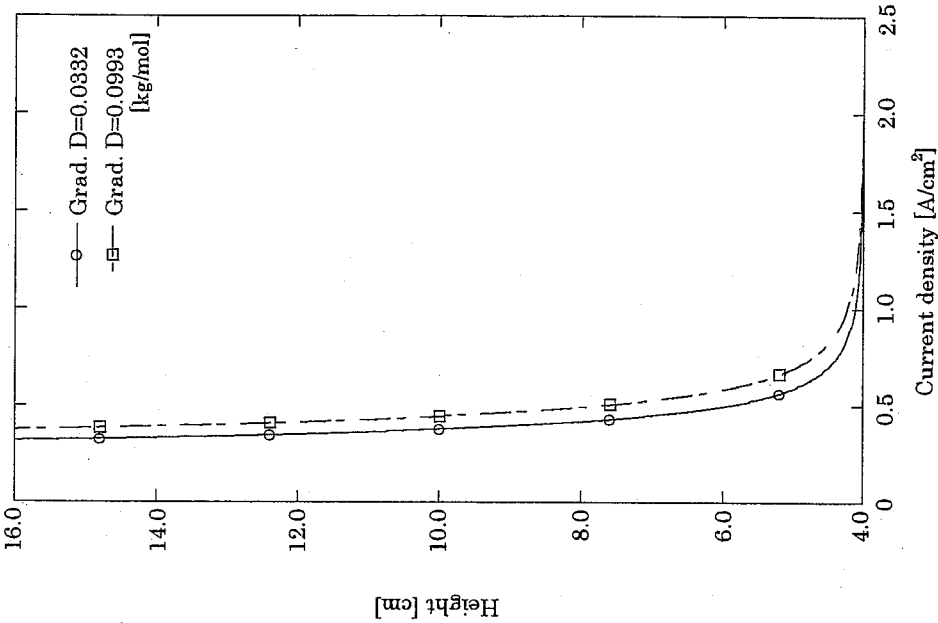


図 3-41 case5 陰極電流密度

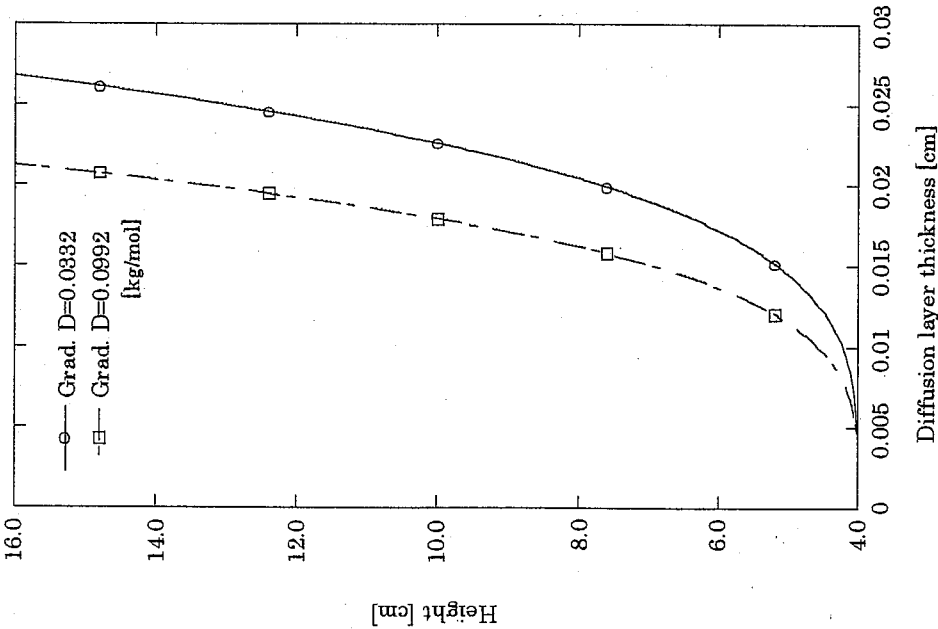


図 3-40 case5 陰極表面近傍拡散層厚さ

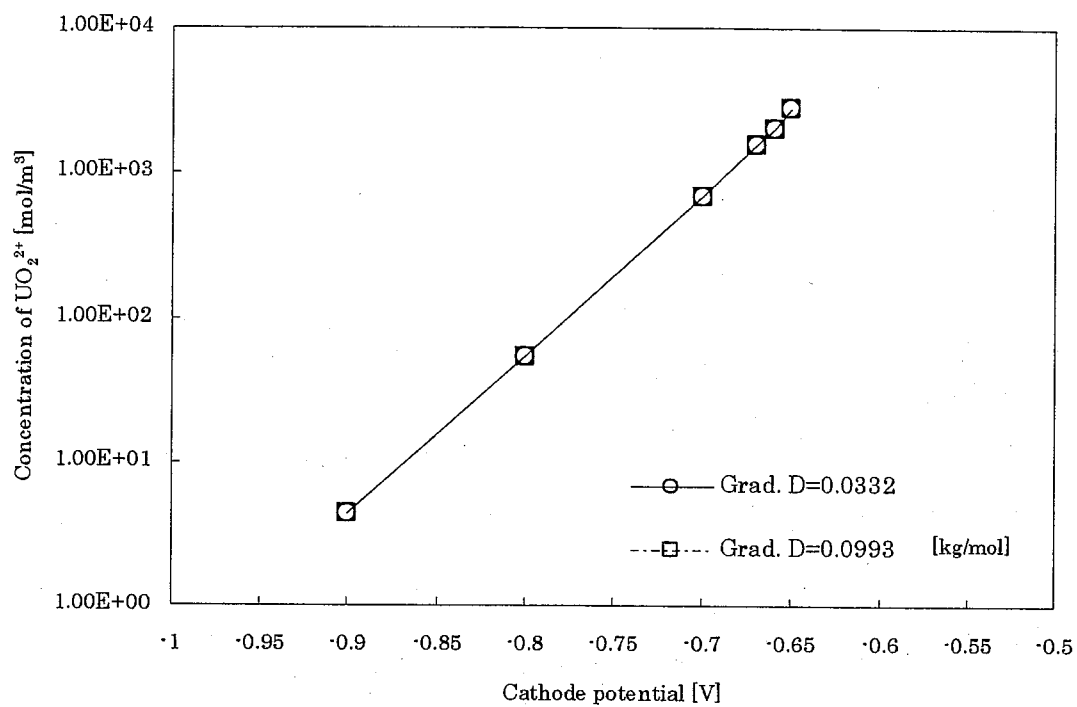


図 3-42 case5 陰極表面 UO_2^{2+} 濃度

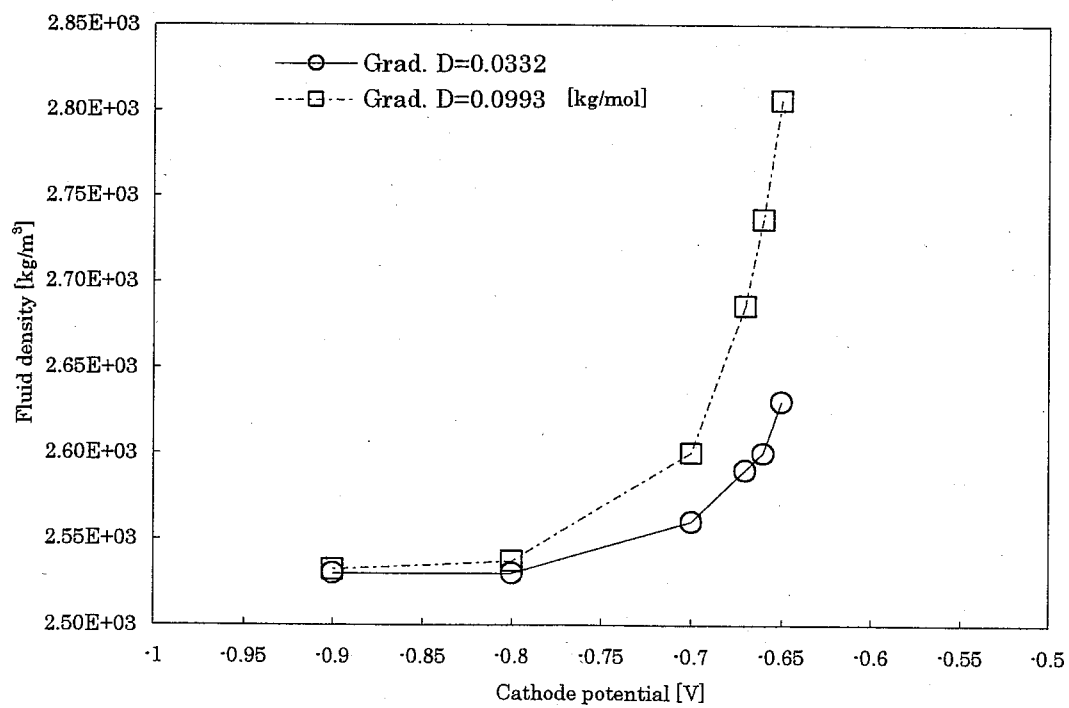


図 3-43 case5 陰極表面流体密度

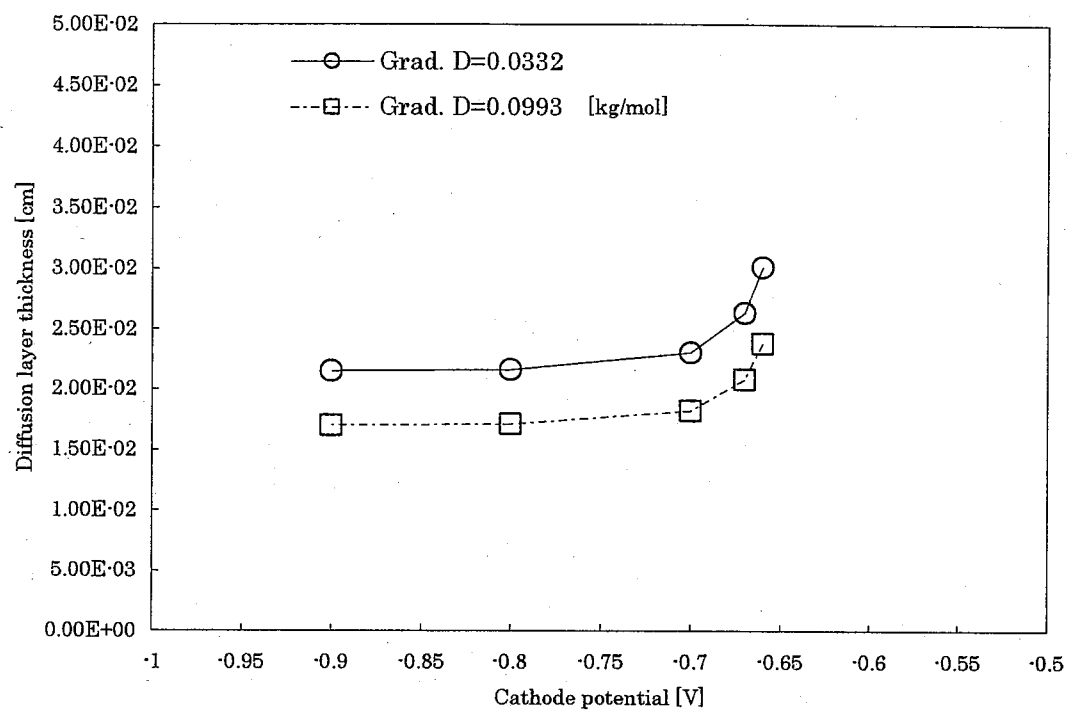


図 3-44 case5 平均拡散層厚さ

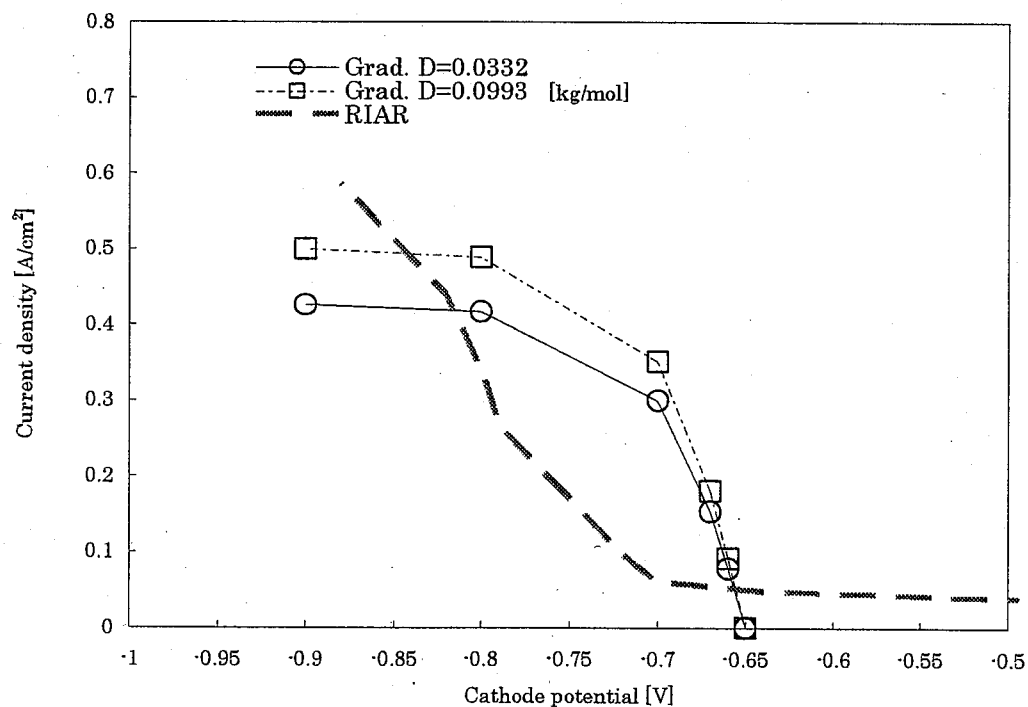


図 3-45 case5 平均陰極電流密度

4. 水溶液電解の無次元相関式との比較

4.1 水溶液電解の無次元相関式

界面における物質伝達量が小さく、流れ場が物質伝達の影響を受けないような場合には物質伝達と熱伝達のアナログが層流及び乱流に関わらず成立する。この場合、界面における全質量流束は次式で与えられる³⁾。

$$m_A = -D \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right)_{x=0} = \alpha_D (c_{Aw} - c_{A\infty}) \quad (4-1)$$

m_A : 界面における分子拡散による質量流束 α_D : 物質伝達係数 D : 物質拡散係数[m²/s]

c_{Aw} : 界面における質量濃度 $c_{A\infty}$: 流体中の質量濃度

物質伝達係数 α_D は熱伝達係数の場合と同様に局所値と界面全体の平均値がある。また、流体中の質量濃度 $c_{A\infty}$ としては、境界層流れのような外部流れでは主流における値をとり、管内流のような内部流れでは混合平均値などを用いるので、 α_D の数値は $c_{A\infty}$ の選び方にも関係する。

界面と境界層の間に物質伝達があると、濃度分布は図 2-4 のようになる。拡散層厚さ δ_c を用いると、分子拡散による質量流束は式(2-18)となり、 α_D と物質拡散係数 D の間に次式が成り立つ。

$$\alpha_D = \frac{D}{\delta_c} \quad (4-2)$$

α_D はマクロな流れの状態、流体の物性値、系の形状などの関数である。対流物質伝達に関する現象を支配する無次元特性数として、次の2つが知られている。

$$\text{シャーウッド数(Sherwood number)} : Sh = \frac{\alpha_D l}{D} = \frac{l}{\delta_c} \quad (4-3)$$

$$\text{シュミット数(Schmidt number)} : Sc = \frac{\nu}{D} \quad (4-4)$$

l : 代表長さ ν : 動粘性係数

物質伝達の場合には濃度差に基づく密度差によって生じる浮力によって(自然)対流が生じる。したがって、熱伝達におけるグラスホフ数 Gr の $\beta(t_w - t_\infty)$ の項を $(\rho_\infty - \rho_w)/\rho_w$ に置き換えることにより物質伝達に対する Gr を以下の式により定義できる。

$$\text{グラスホフ数(Grashof number)} : Gr = \frac{l^3 g}{\nu^2} \left(\frac{\rho_\infty}{\rho_w} - 1 \right) \quad (4.5)$$

ρ_∞ : 代表密度 ρ_w : 界面密度

一般に水溶液電解の場合、Sh 数は Sc 数と Gr 数の関数として示される。自然対流下において Sh_{avg} と Sc、Gr の間には図 4-1 に示すような無次元数特性があるとされ、角型電解槽を用いた水溶液電解実験との比較より、次の伊藤の相関式が提案されている¹⁰⁾。

$$Sh_{avg} = 0.638(Sc \cdot Gr)^{1/4} \quad (4.6)$$

4.2 解析結果との比較

これまで行った解析ケースの中から表 4-1 に示す比較ケースを選び、その解析結果について、代表長さを陰極長さとして無次元数整理を行った。平均シャーウッド数 Sh_{avg} に陰極表面について軸方向に積分して求めた値を用いて、整理した結果を図 4-1 中に示した。

無次元整理した結果は解析条件を変化させたケースでも、水溶液電解の無次元相関式の傾向とよく一致しているが、 Sh_{avg} は相関式に比べてやや大きい値となっている。

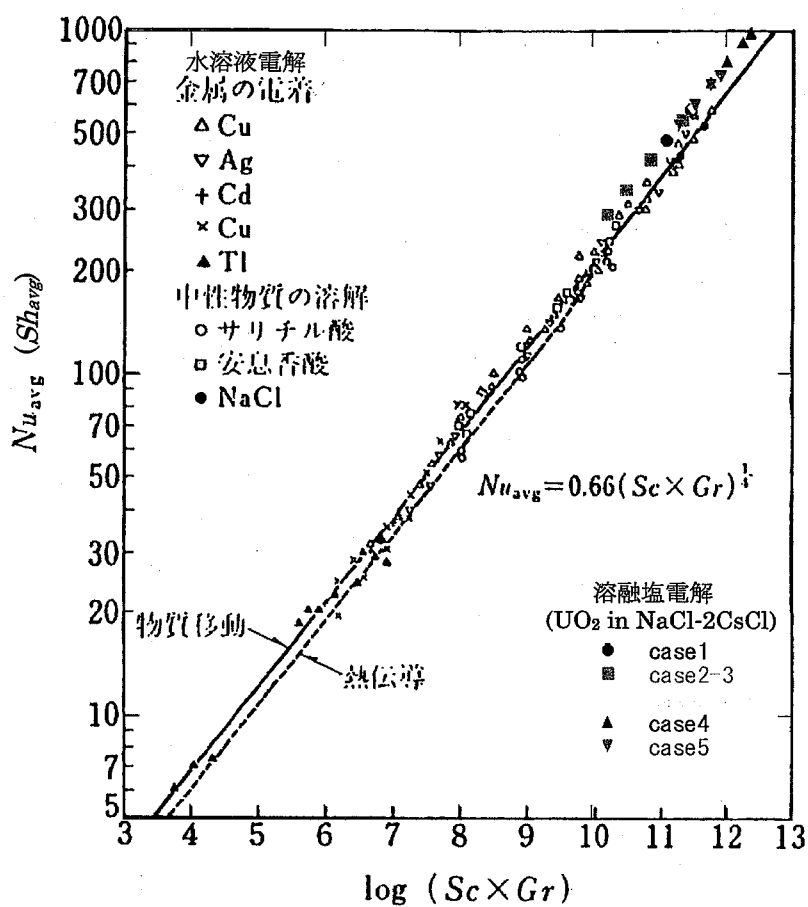
この原因として、体系構成の相違が考えられる。図 4-2 に無次元数相関式と本解析の陰極周辺の体系を示す。無次元相関式では角型電解槽の側壁面(鉛直平板)を陰極としている。この場、反応物は陰極下端では横方向からのみバルク濃度の流入があり、上端では低濃度のよどみが生じる。本解析体系では、陰極表面を安定させるために陰極の上下にブランクを設けている。そのため、陰極下端は横方向に付け加え、下方向からもバルク濃度の流入があり、上端には壁面の角が無いため、低濃度のよどみが少なくなり反応性が高くなっていると考えられる。

4.3 まとめ

本解析結果について無次元整理を行うことにより、Sh 数を Sc 数と Gr 数の関数で表すことができ、水溶液電解の無次元数相関式と比較した結果、体系の相違により Sh_{avg} が高いものであるものの、良い一致を示した。このことから、水溶液電解の無次元特性の伊藤の式が、酸化物電解法における熔融塩電解においても適用可能であり、拡散層厚さはのむ物質伝達の無次元相関式によって評価可能である見通しが得られた。

表 4-1 比較ケース

解析ケース	陰極表面濃度 Cs[mol/m ³]	動粘性係数 ν [m ² /s]	陰極長さ l _c [m]	密度勾配 [kg/mol]
case1	4.60E+00	1.45E-06	0.12	0.0332
case2-3	7.38E+02	1.45E-06	0.12	0.0332
case3-4	7.38E+02	1.45E-07	0.12	0.0332
case4	4.60E+00	1.45E-06	0.24	0.0332
case5	4.60E+00	1.45E-06	0.12	0.0993

図 4-1 自然対流下での物質移動の次元解析¹⁰⁾

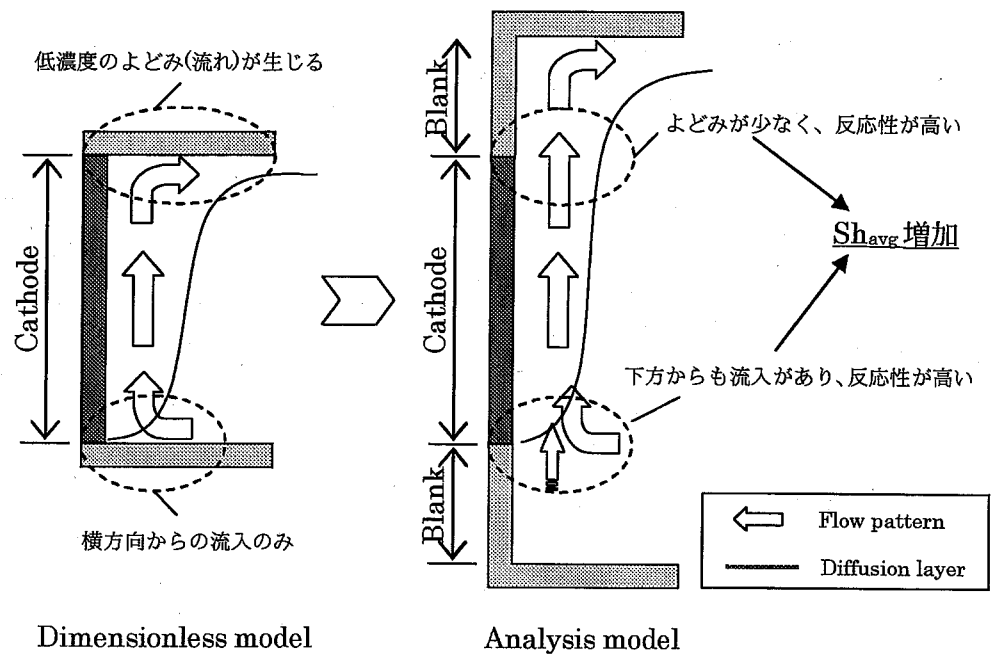


図 4-2 陰極表面の流れの影響

5. 結言

熔融塩電解プロセスを対象にした陰極表面近傍における熔融塩の流動解析から、拡散層厚さの評価を行った。その結果、以下のような知見を得た。

- (1) 物性値等に不確定要素は残るものの、解析による分極曲線は試験結果と概ね一致しており、数値解析による拡散層厚さの評価について見通しが得られた。
- (2) 熔融塩電解の解析結果から、拡散層が陰極表面の自然対流に沿って形成され、その厚さは数百 μm 程度であることがわかった。
- (3) 電解条件等により対流が変化した場合、拡散層厚さは、速度境界層の変化に対応して変化することが明らかになった。
- (4) 熔融塩電解条件に対して、水溶液電解の物質伝達係数に関する伊藤の無次元相関式が適用可能であり、この無次元相関式により拡散層厚さが評価できることが明らかとなった。

参考文献

- 1) 核燃料サイクル機構：“サイクル機構技報”，No.12 別冊，(2001)
- 2) 日本原子力研究所：“「熔融塩技術と計算シミュレーション」ワークショップ報告書”，
JAERI-Conf 2001-016, p44-47, (2001)
- 3) 西川兼康，藤田恭伸：伝熱学，理工学社（1982）
- 4) 荒川忠一：数値流体力学，東京大学出版（1994）
- 5) S・V・パタンカー，水谷幸夫，香月正司
：コンピュータによる熱移動と流れの数値解析（1985）
- 6) 越塚誠一：数値流体力学，培風館（1997）
- 7) 渡辺正，中林誠一郎：電子移動の化学，朝倉書店（1996）
- 8) 坪村宏：新物理化学，化学同人（1994）
- 9) 岡村信夫，田中博：“乾式再処理における電解挙動解析コードの開発”，JNC TN9400
2001-060 (2001)
- 10) 伊藤靖彦，吉沢四郎：電気化学，共立出版（1966-1974）

謝辞

本研究を実施するにあたり、流体グループの山口彰グループリーダー、高田孝氏、伊藤啓研究員、原子力システム株式会社の岩崎隆氏より、研究の各段階においてご指導を賜りました。

ここに、感謝の意を表します。