粒径分布がある場合の磁気クロマト性能の数値解析

正員 小原 健司 (電子技術総合研究所 / 金属材料技術研究所)

正員 王 曉 丹 (金属材料技術研究所)

非会員 和 田 仁 (金属材料技術研究所)

非会員 エバン・ホイットビー (カイメーラ・テクノロジーズ)

Magnetic Chromatography : Numerical Analysis
in the case of Particle Size Distribution

Takeshi Ohara, Member (Electrotechnical Laboratory / National Research Institute for Metals)

Xiaodan Wang, Member (National Research Institute for Metals)

Hitoshi Wada, Non-member (National Research Institute for Metals)

Evan R. Whitby, Non-member (Chimera Technologies, Inc.)

Magnetic chromatography (MC), a new application of superconducting magnet technology, is promising for analyzing ultra-fine particles with diameters of several tens nanometers, which are too large for conventional liquid chromatography techniques. Magnetic chromatography systems use ferromagnetic wires in a strong magnetic field to create high magnetic field gradients. The fluid velocity is low near the wires, so that particles with high magnetic susceptibility are drawn to the wires, and are separated from the particles of low susceptibility. Because MC columns can be easily cleaned by switching off the applied magnetic field, MC systems generate no secondary waste, which is a common problem with conventional chromatographic systems. In this report, we describe a numerical model of MC systems we developed, and show the effect of the width of particle size distributions on both the steady-state spatial particle distribution and on the MC separation efficiency. Our simulation results show that as the size distribution widens, the steady-state particle concentration increases near the ferromagnetic wires used to generate the high-intensity magnetic force, and decreases the separation efficiency at low flow velocities.

キーワード：磁気分離、磁気クロマトグラフィー、超微粒子、粒径分布、計算機シミュレーション

1. はじめに

我々は新しい超伝導磁石応用技術である磁気クロマトグラフィー (MC) を提案している^{(1),(2),(3)}。MCは従来型の吸着式磁気分離とは異なり、磁性の異なる微粒子の流速差を利用する。この方式によれば粒径数100Åの超微粒子にも磁気力を有効に働かせることができ、従来型液体クロマトグラフィーでは分析不可能な大粒径粒子に適用可能である。したがって、クロマトグラフィー適用範囲を拡大でき、かつ二次廃棄物を出さない新しい分析手法として期待される。

我々は様々な用途への実用化、すなわち具体的MC装置の検討に使用できる解析コードの実現を目指し、ミクロなMC現象を精度よく記述する解析手法を開発している。

前報⁽²⁾では、我々の計算機シミュレーション手法を報告した。流体の流れ場、微粒子に作用する磁気力、微粒子の拡散の全てを考慮してMCシミュレータを開発し、チャン

ネル内粒子の非定常運動を初めて解析したものである。更に、実現性の確認を目的として試作中の磁気カラムを対象に、具体的な数値を用いた数値解析を行い、その構造の設計に大きな影響を与える種々のデータを得た。しかし、大量の数値データを短時間のうちに取得できるように、懸濁微粒子の粒径を均一と仮定して解析を進めた。

ところが、実験に使用する模擬懸濁粒子の粒径分布測定の結果、幅広い粒径分布があることが明らかになった。この影響を考慮できるように計算コードを修正して、試験的に解析を実行した結果、MCシステム中の微粒子濃度分布とシステムの分離性能は、微粒子の粒径分布にかなり左右されることが分かった。すなわち粒径についても実際に近いモデルを定量的に設定することが重要であると分かった。

以下に、上記経緯で開発した計算機シミュレーション手法を説明した後、粒径分布が与える粒子定常濃度分布への影響と、分離性能への影響の数値解析結果を報告する。

2. 粒径分布がある場合のMCシステム

前報⁽²⁾でも説明したように、MCシステムは、図1に示したx-y断面を持ち、z方向に流体の流れるチャンネルを形成する弱磁性容器である。容器内部の上下表面には強磁性線を対面型に配列してある。実際のMCシステムは図1に示した構造をx方向およびy方向に数段繰り返す。

図1 対面型配列のMCシステム

Fig.1. MC system with face-to-face wire arrangement for use of simulation.

図2は、クロマトグラフィー動作開始時点における懸濁媒と被分離懸濁液試料の様子である。一般的なクロマト動作と同様に懸濁液の上流と下流に懸濁媒が隣接している。

図2 MC動作開始時のチャンネル内

Fig.2. Fluid flow orientation and particle slug in a channel.

常磁性および弱磁性懸濁微粒子を想定し、かつ磁界を強磁性線の厚み方向(x方向)に印加すると、磁化の大きい微粒子には磁性線方向へ大きな磁気的吸引力が働き、チャンネル上下の壁面付近に高濃度領域が形成される。一方、磁化の小さい懸濁微粒子には小さな吸引力しか働かないのでチャンネル中央付近に残るものが相対的に多くなる。さらに懸濁媒(液体)は層流で流れると仮定すると、チャンネル上下付近での流速は遅くなる。このため、下流へ流される粒子速度に差が生じる。この磁性差に起因する速度差を利用して微粒子の種類を分離する。

チャンネル中の微粒子の流れと流速分布を理想化して図3に示す。単一粒径の場合、大磁化微粒子はチャンネル上

下の壁面付近に集まる、小磁化微粒子はチャンネル中央付近に多く残されるので、流れ速度差が生じやすい。

一方、粒径分布がある場合、より大きい粒径を持つ小磁化微粒子群が上下の壁面付近の低流速領域へ、また、より小さい粒径を持つ大磁化微粒子群はチャンネル中央付近の高流速領域へ侵入する。したがって、二種類の微粒子の混在が顕著になり、これらの流れの速度差が生じにくくなると推測される。本報告ではこの問題を定量的に検討した。

図3 微粒子の流れ

Fig.3. Particle flow.

3. 粒径分布のある場合のシミュレーション手法

<3.1> 基本手法

基本手法は前報⁽²⁾の単一粒径の解析法と同じである。つまり、MCカラム内の流体の流れ場、磁気力、微粒子の拡散を考慮して、コントロール・ボリューム法⁽⁴⁾により、流れの解析基礎式である一般伝導方程式の次式を解く。

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) + \nabla(\rho v\phi) = \nabla(\Gamma\nabla\phi) + S \quad \dots\dots\dots (1)$$

左辺は非定常と対流の項、右辺は拡散と生成項である。 ϕ は濃度および磁気ポテンシャルを意味し、 Γ は拡散係数、 ρ は密度、 v は速度である。

実行手順を図4に示す。まずプリプロセッサを使い、寸法、境界条件、メッシュ構造、流体特性、微粒子と磁気パラメタなどを入力する。次に、定常数値解析のステップへ進み、流体の流れ場定常解析、二次元磁気ポテンシャル解析、静磁エネルギーによる微粒子の移動速度解析、x-y面での定常微粒子分布解析を行う。非定常数値解析では、定常数値解析の計算結果を使って、流れ場、粒子に作用する磁気力、粒子の拡散を考慮して、時間の関数として三次元の微粒子非定常分布を解析する。ただし、ここでは、静電気吸着などの粒子間相互作用は無視できるものとする。

<3.2> 粒径分布を離散化するシミュレーション法

実験上の経験⁽⁵⁾によって、懸濁液中の懸濁微粒子粒径分布は対数正規分布で近似できる。標準式は(2)式である。

$$\frac{dN}{d\log(d_p)} = n(d_p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{1}{\log(\sigma_g)} \cdot \exp \left\{ -0.5 \left[\frac{\log(d_p/d_{gn})}{\log(\sigma_g)} \right]^2 \right\} \quad \dots\dots\dots (2)$$

図4 シミュレーション手順

Fig.4. Process of simulation.

ただし、 N は微粒子の総数、 d_p は微粒子の粒径、 d_{gn} は粒径の幾何平均値、 σ_g は幾何標準偏差である。

ここでは、微粒子の粒径分布を有限個の離散粒径区分に分け、微粒子の総数をこれらに割り当てる手法を採用した(図5)。すなわち、MCシステム中における各区分微粒子の振る舞いを個々別々に数値解析した。その手法は前節で述べた単一粒径の場合と同じである。各区分のシミュレーションが終わった後、同種類の微粒子に対し、各コントロール・ボリュームにおいて、各離散粒径区分の微粒子濃度を足し、この合計でMCシステムの分離性能を計算する。

離散化の計算は以下のように行った。対数正規分布の幾何平均値を d_{gn} 、幾何標準偏差を σ_g とし、 $\log d_{gn}$ から左右 $2\log\sigma_g$ 離れた所を離散化粒径分布の最小と最大境界線と定義する(図5)。つまり、(3)(4)式の関係式が成立する。

図5 粒径分布の離散化

Fig.5. Sectional particle size distribution.

$$\log d_{\min} = \log d_{gn} - 2\log\sigma_g \quad (3)$$

$$\log d_{\max} = \log d_{gn} + 2\log\sigma_g \quad (4)$$

書き換えれば、

$$d_{\min} = \frac{d_{gn}}{\sigma_g^2} \quad (5)$$

$$d_{\max} = d_{gn} \cdot \sigma_g^2 \quad (6)$$

ただし、 $d_{\min}$ と $d_{\max}$ は(5)(6)式の離散化粒径分布の最小と最大境界である。

各区分の境界は(7)(8)式で定義できる。

$$d_{i+1} = f d_i \quad (7)$$

$$f = (d_{\max}/d_{\min})^{(1/n_s)} \quad (8)$$

d_i は区分*i*の低い境界、 n_s は区分の数である。

各区分の平均粒径 $\bar{d}_i$ は(9)式で計算する。

$$\bar{d}_i = \sqrt{d_i d_{i+1}} \quad (9)$$

この平均粒径 $\bar{d}_i$ で各区分の微粒子の振る舞いをシミュレーションした。

各区分の微粒子総数は(10)式の積分式で計算した。

$$N_i = \int_{d_i}^{d_{i+1}} n(d_p) dd_p \quad (10)$$

4. シミュレーション結果と考察

<4-1> 計算条件

計算モデルの諸元を表1に、微粒子の粒径と磁化率などの値を表2にまとめた。同表で、第一種類微粒子には酸化ネオジムや酸化ガドリニウムなどの中性子吸収物質を想定し、第二種類微粒子には酸化ウランや酸化プルトニウムなどの放射性物質を想定している。すなわち、通常の核燃料再処理工程における使用済み燃料から不純物として除去すべき中性子吸収物質を分離することを想定したものである。磁化率の値はハンドブック⁽⁶⁾を参考にして、第一種類微粒子を第二種類微粒子の50倍、30倍に設定した。ただし、本シミュレーションは、一般的磁気クロマト性能の把握が目的であるので、それぞれに10倍程度の誤差を許容するものとしている。また標準偏差 σ_g を実験的経験⁽⁵⁾から1.40としてある。

<4-2> 粒径分布が与える定常粒子濃度分布への影響

前節の条件で定常数値解析(3.1節参照)を行い、粒子定常濃度分布を計算した。図6は平均粒径が100Åの場合の濃度の等高線である。同図でX軸はチャンネル高さ方向の座標、Y軸は磁性線長軸方向の座標、Z軸は粒子濃度である。濃度0で示された場所には磁性線が配置されている。

図6から分かるように、粒径分布のある場合の粒子トッ

ブ濃度は単一粒径の場合より高い。さらに、Y方向の磁性線間の空間において、粒径分布のある場合の粒子濃度が低く、X方向のチャンネル中央付近において、粒径分布のある場合の粒子濃度が高い。

表 1 計算モデルの諸元
Table 1. Simulation model specifications.

チャンネル高さ	250 μm
チャンネル幅	150 μm
システム長さ L	400 mm
懸濁液試料長さ (slug length)	50.0 mm
磁性線タイプ	楕円断面
楕円のx方向半径 b	12.5 μm
楕円のy方向半径 a	75.0 μm
磁性線の磁化 $\mu_0 M^*$	0.610 T
外部磁界の強さ $\mu_0 H_0$	3.0 T

表 2 仮定した微粒子
Table 2. Properties of ultrafine particles.

第一種類微粒子の粒径	100 Å, 300 Å
第一種類微粒子の磁化率 χ_{p1}	3.10×10^{-2} , 1.87×10^{-2}
第二種類微粒子の粒径	100 Å, 300 Å
第二種類微粒子の磁化率 χ_{p2}	6.23×10^{-4}
初期懸濁濃度	0.001 (体積比)

単一粒径の場合
The case for a single particle size

粒径分布のある場合
The case for the particle size distribution

(a) 単一粒径の場合と粒径に分布を持つ場合の比較
(a) Comparison of two cases.

(b) チャンネル内の磁性線配置
(b) Wire arrangement in a channel.

図 6 磁気力が十分作用した後の
微粒子の濃度分布 (定常濃度分布)
Fig.6. Steady-state spatial particle distribution when
magnetic force working fully.

なぜ微粒子が磁性線へより引き寄せられるのか、以下の考察をした。粒径分布密度関数を $n(\log d_p)$ とすると、微粒子に作用する磁気力は d_p^3 に比例するので、磁気力の密度関数は $d_p^3 \cdot n(\log d_p)$ に比例する。同様に、微粒子の拡散力は d_p^{-1} に比例するので、拡散力の密度関数は $d_p^{-1} \cdot n(\log d_p)$ に比例する。これらの関係を図7に示す。磁気力の平均は粒径の大きい方向へ、拡散力の平均は粒径の小さい方向へシフトすることが分かる。(同図中の矢印参照)。したがって、粒径分布のある場合の平均総合力は、単一粒径 d_{av} の場合より強い。即ち、微粒子が磁性線へより引き寄せられる。

図7 粒径分布密度と磁気力密度関数、
拡散力密度関数

$d_{Fav}/d_{av}=1.45$, $d_{Kav}/d_{av}=0.87$, d_{av} : 粒径の平均値
 d_{Fav} : 微粒子が受ける磁気力の平均値に対応する粒径
 d_{Kav} : 微粒子の拡散力の

Fig.7. Frequency distributions of particle size, magnetic force and diffusion force.

<4.3> 粒径分布が与える分離性能への影響

流速が0.2～3.0mm/sにおける、平均粒径が300Åの懸濁微粒子の場合の非定常数値解析の結果が図8である。横軸は流体流速 V_z 、縦軸は分離性能 Ms である (Ms の定義は文献(2)を参照)。

一般的に言って、粒径分布が無い場合には、粒子の定常濃度分布が顕著であればある程、分離されやすい。しかし粒径分布がある場合には図6のように濃度分布が顕著であるにもかかわらず、図8の■と●、あるいは□と○の比較で分かるように、分離性能が低い結果となった。すなわち同図では、単一粒径(■と□)の場合と比べて、粒径分布のある場合(●と○)の分離性能が、流体流速の遅い領域で劣っている。

この原因は、大磁化微粒子と小磁化微粒子の濃度分布を図3のように推測すれば説明できるが、図9の具体的な計算例を見れば、もっと定量的に分かる。図9の横軸には、

チャンネル中の z 座標を被分離懸濁液の初期長さで規格化した量を取り、縦軸には、横軸に対応する x - y 面の微粒子の平均濃度の計算結果を示す。

図9から分かるように、 z 軸方向における平均濃度は、□と○で示す小磁化微粒子の場合はあまり変わらない。しかし、■と●の大磁化微粒子の場合は、粒径分布のある時(●)、粒子濃度ピークが低くなり、軸方向の分布の幅が広がる。特に注意すべきことは、粒径分布ある場合の大磁化微粒子(●)は、単一粒径の場合の大磁化微粒子(■)よりチャンネルの出口へ速く進んでいる粒子があることである。これは、小さい粒径を持つ大磁化微粒子群がチャンネル中央付近の高速領域へより集められたためである。この部分は小磁化微粒子と一緒に流されてしまうため分離性能が劣る原因になる。

図8 粒径分布が与える分離性能への影響
 Fig.8. Effect of the particle size distribution on Ms .

図9 粒径分布のある場合とない場合の
分離様子の比較

$\mu_0 H_0=3.0T$, 粒径=300Å, $\chi_{p1}=3.10 \times 10^{-2}$,
 $\chi_{p2}=6.23 \times 10^{-4}$, $V_z=6.0 \times 10^{-4} m/s$

Fig.9. Comparison of particle axial concentration distribution for a single particle size and for a particle size distribution.

また、図8を見て分かるように、流体流速の速い領域では、二本の曲線の差がなくなる。この原因は、流体流速の増加によって、チャンネル滞在時間が短くなるため、単一粒径の場合でも、粒径分布のある場合でも、流れに直交する方向への磁気力による濃度分布が十分定常状態に近づくことができなくなって、それらの差が小さくなると考えている。

5. まとめ

粒径分布がある場合のMCシステムの計算機シミュレーションを行い、以下の結論を得た。

1. 粒径分布のある場合の平均総合力は、単一粒径の場合より強い。従って、微粒子濃度分布がより極端になる。
2. そのため、単一粒径の場合と同様に推測して分離性能の向上を期待しがちであるが、流体流速の遅い領域での解析結果は逆に性能劣化を示唆している。本報告の計算条件で劣化程度は約20%以内であった。
3. 分離性能劣化の原因は小粒径の大磁化微粒子群がチャンネル中央付近へより集められるためと推測される。
4. 流体流速の速い領域では、両方とも磁気力による大きな濃度分布を形成するために必要な十分な時間を取れなくなり、このために性能差が小さくなると考えている。

謝 辞

研究遂行にご支援いただいた電子技術総合研究所極限技術部長 幸坂紳博士に感謝致します。有益な議論をいただいた核燃料サイクル開発機構 和田幸男博士、船坂英之博士、山本和典博士、小田好博氏、石黒敏明氏に感謝致します。

(平成11年6月3日受付、同11年9月20日再受付)

文 献

- (1) T. Ohara, S. Mori, Y. Oda, Y. Wada, O. Tsukamoto; "Feasibility of Magnetic Chromatography for Ultra-Fine Particle Separation," Trans. IEE of Japan, **116-B**, 979~986 (1996)
- (2) 王, 小原, ホイットビー, カーキ, ウィンステッド; 「磁気クロマトグラフィーにおける微粒子分離の計算機シミュレーション」, 電気学会論文誌B, 電力・エネルギー部門誌, **117-B**, 1466~1474 (1997)
- (3) 王, 小原; 「磁気クロマトグラフィーにおける微粒子分離の計算機シミュレーション」, Proceeding of the First Meetig, Symposium on New Magnetic Science'97, 20~27 (1997.11)
- (4) スハス V. バタンカー(水谷・香月共訳); コンピュータによる熱移動と流れの数値解析, 森北出版 (1985)
- (5) 小原; 「非晶質磁性合金リボンを用いた高磁界勾配磁気分離に関する研究」, 電総研研究報告, no.858, 第4章, 60~77 (1985.9)
- (6) R.C. Weast, M.J. Astle, W.H. Beyer; CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc., E-129~E-131 (1988)

小原 健司

(正員) 1948年11月28日生まれ。74年3月千葉大学大学院工学研究科電気工学専攻修士課程修了。同年4月通商産業省工業技術院電子技術総合研究所へ入所。85年から一年間マサチューセッツ工科大学フランス・ビター国立磁石研究所客員研究員。95年5月より科学技術庁金属材料技術研究所強磁場ステーションに併任。主任研究官。98年8月より金沢工業大学・工業技術院連携大学院の客員教授。応用超電導技術、非晶質磁性合金を用いた磁気分離、磁気クロマトグラフィーなどの研究に従事。工学博士(85年東北大学)。日本応用磁気学会、低温工学・超電導学会の会員。

王 曉丹

(正員) 1964年2月3日生まれ。1988年7月中国郵政省科学研究院大学院修士課程修了。同年9月から中国郵政省科学技術情報研究所二年間勤務。1990年来日東京大学大学院工学系計数工学科に一年間留学後(株)ニッポンダイナミックシステムズに入社、制御ソフト開発に従事。現在、科学技術庁金属材料技術研究所COE特別研究員。磁気分離の計算機シミュレーションに関する研究に従事。91年中華人民共和国郵政省科学技術進歩賞受賞。

和田 仁

(非会員) 1945年10月18日生まれ。74年3月東京大学大学院工学研究科冶金専門課程博士課程修了, 工学博士。同年4月総理府科学技術庁金属材料技術研究所入所。77年から一年間マサチューセッツ工科大学フランス・ビター国立磁石研究所客員研究員。81年に米国国立標準研究所客員研究員。94年6月より同所企画室長, 96年4月より同所の強磁場ステーション総合研究官。核融合炉用金属材料の開発, 超電導材料の標準化の研究, 超強磁場磁石の開発, 1G Hz級NMRシステム開発などに従事。84年金属学会論文賞, 85年科学技術長官賞, 90年金属学会功績賞の各賞を受賞。金属学会, 低温工学・超電導学会, 日本MRS, 米国MRS会員。

Evan R. Whitby

(非会員) 1959年8月13日生まれ。1990年米国ミネソタ大学機械工学部環境工学科博士課程修了, 工学博士。同年9月(株)日立製作所機械研究所に入社し, 反応容器内の微粒子の発生, 輸送および付着の現象の計算機シミュレーションと実験を行った。1994年に米国 Innovative Research, Inc. の日本支社代表。1997年6月より米国 Chimera Technologies, Inc. 副社長。日本エアロゾル学会, 米国エアロゾル学会(AAAR), 独国エアロゾル学会(GAcF), 米国機械学会(ASME)会員。