

磁性流体在外磁场下的 动力学研究

张静 著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

磁性流体在外磁场下的 动力学研究

张静 著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

· 北京 ·

内 容 提 要

作为一种磁性流体,磁流体的磁化是磁畴旋转造成的,并且磁流体还有另一种可能的磁化机制,旋转平衡方位取决于磁场能量和热运动能量之间的平衡,而颗粒的旋转速度取决于磁场对固体颗粒产生的力矩与流体黏性阻力矩之间的平衡。高梯度磁捕获和分离磁技术已经广泛应用到工业、材料科学等众多领域,目前磁导向性微球可以用体外的磁铁来导引,因此磁性流体或粒子在高梯度磁场下管道中的输运特点有待理论工作者去研究。

本书可供磁性流体的专业研究人员和从业人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

磁性流体在外磁场下的动力学研究 / 张静著. — 北京: 中国水利水电出版社, 2016. 12
ISBN 978-7-5170-5035-3

I. ①磁… II. ①张… III. ①磁流体动力学—研究
IV. ①0361.3

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第311214号

书 名	磁性流体在外磁场下的动力学研究 CIXING LIUTI ZAI WAICICHANGXIA DE DONGLIXUE YANJIU
作 者	张 静 著
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址: www.waterpub.com.cn E-mail: sales@waterpub.com.cn 电话: (010) 68367658 (营销中心)
经 售	北京科水图书销售中心(零售) 电话: (010) 88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	中国水利水电出版社微机排版中心
印 刷	北京中献拓方科技发展有限公司
规 格	184mm×260mm 16开本 6.5印张 154千字
版 次	2016年12月第1版 2016年12月第1次印刷
定 价	32.00元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社营销中心负责调换

版权所有·侵权必究

前 言

高梯度磁捕获和分离磁技术已经广泛应用到工业、生物医药等众多领域，目前磁导向性药物微球（MDCP）可以靶向定位于作用对象，用体外的磁铁来导引，可以将其固定于患者的预定部位，因此磁性流体或粒子在高梯度磁场下管道中的输运特点有待理论工作者去研究，总体分为研究单个粒子的轨迹行为和磁流体整体行为。

对于纳米磁性粒子在均匀磁场下的凝聚行为，本书用蒙特卡罗（Cluster-moving）方法模拟了纳米磁性粒子在均匀磁场下的凝聚行为，得到了不同作用能量和浓度下的凝聚型貌，粒子的凝聚由高能量的链状逐渐向低能量的分支状、圆团状变化，并且在高浓度下成大片团聚。分析了其尺寸，分形维数，能量变化随蒙特卡罗步变化特点，以及长轴取向，径向分布函数特点，然后模拟了多分散体系的凝聚过程，发现分布函数出现偏移，团簇中主要由大直径粒子构成，大粒径的粒子起到了增强团聚的作用。

基于蒙特卡罗方法，我们分析了不同形状和尺寸探针在管道内和管道外的捕获模型以及捕获浓度的对流扩散模型，结果表明垂直磁场的捕获效率要大于水平磁场的，不同形状的探针的捕获效率略有差异，这和探针的曲率以及在流体场中流体的冲击面积有关系，随着探针尺寸的增加，虽然捕获半径增大了，但是相对捕获效率减小了。在外加磁体控制分离模型中，磁力和流速的控制可以改变捕获效率，和管道中流体的分离比例，不同磁场取向磁体的组合会导致不同的捕获分离效率，在对流扩散模型中，探针的曲率对浓度场的影响是很显著的，流体场和磁场的共同作用也会改变捕获区域的位置。

本书介绍了多相流的一些计算方法，并用水平集法探讨了外加磁场下磁流体、血液在矩形管道中的两相流行为。本书采用了不同的进口速

度，来模拟生物体中注入磁性流体情形，或者理解为磁性颗粒被大量捕获形成磁性流体的流动状态，两种流体的受力情况的不同和速度的差异产生不同的流体轮廓，磁流体的速度小于血液的速度时会被冲击和挤压，导致集中在磁场附近的区域偏小。当两者速度接近时，界面比较平坦，冲击和挤压的效果减弱；当磁流体的速度大于血液的速度时，也会被血液反方向冲击和挤压产生界面不平坦，同时磁性流体本身的速度与外加磁场的对抗表明：当磁流体受到的磁力可以克服流体力时，适当的速度可以保持磁场附近磁流体区域增加，这样的情形下，两相界面不平坦，容易产生冲击。本书的研究将为磁性流体在高梯度磁场下的动力学研究提供重要的材料基础和理论参考，有一定的学术意义和应用价值。

本书著者张静系华北水利水电大学数学与信息学院的物理教师，在本书的编写过程中得到了学院领导的指导和大力支持。著者所在物理实验教研室的老师也给予了很大的帮助，在此表示衷心的感谢！感谢本学院物理教研室的同事秦臻在本书中所做的工作，同时感谢师兄李小路博士给予的悉心指导和帮助，在此表示诚挚的谢意！本书的出版得到了国家自然科学基金项目（11104072）的支持，在此表示感谢！由于本人水平有限，本书的错误和不妥之处在所难免，敬请专家及同行提出批评和指正。

张静

于华北水利水电大学

2016年9月25日

目 录

前言

第 1 章 磁流体的基本概念	1
1.1 磁流体特点介绍	2
1.2 磁流体的应用	3
1.3 磁流体的数学处理方法	4
1.4 研究目的意义和内容	6
第 2 章 纳米磁性粒子的理论研究	18
2.1 纳米磁性粒子的研究方法	20
2.2 纳米磁性粒子的模型	21
2.3 模拟结果和讨论	23
2.4 结论	30
第 3 章 外加磁场下磁探针的性质研究	32
3.1 磁探针的捕获行为介绍	33
3.2 外加磁场下流体场模型	35
3.3 模拟结果和讨论	42
3.4 结论	49
第 4 章 磁流体在管道中的流体动力学研究	50
4.1 梯度磁场下的磁流体	50
4.2 管道中的磁流体性质	51
4.3 考虑表面吸附效应对流扩散模型	54
4.4 结论	66
第 5 章 磁性流体在温度场和磁场下的流体行为研究	67
5.1 磁对流的研究进展	67
5.2 温度场和磁场下的流体的模型和参数	69
5.3 结果和讨论	72
5.4 结论	80
第 6 章 两体磁场下磁流体的动力学研究	81
6.1 两体磁场下磁流体的模拟方法	83

6.2	两体磁场下磁流体的模型	83
6.3	结果和讨论	85
第7章	总结和展望	89
7.1	总结	89
7.2	展望	90
参考文献		91

第1章 磁流体的基本概念

磁流体是由基载液体和粒状的磁性固体组成的一种胶体分散体系。基载液体即分散介质是煤油和机械油等，作为分散相的固体磁性颗粒通常是磁性物质，如铁、钴、镍和它们的磁性氧化物等。目前使用较多的分散剂是油酸一类的物质。在磁流体中，固体分散相的粒度是很小的，其颗粒直径不大于 $10\text{nm}^{[1]}$ 。

磁流体具有胶体稳定性和组分稳定性。稳定性是指固相磁性颗粒的沉淀和集聚问题，保持因相颗粒悬浮的弥散状态的驱动力是颗粒的布朗运动，由于周围的基载液的分子的随机碰撞，颗粒才会产生布朗运动，所以固相颗粒的尺寸一定要很小。其次，无论在重力场或是在磁场中，固相颗粒所具有的位能是与其体积成正比的，所以颗粒的体积大，就意味着位能高，因而稳定性就差。固相颗粒之间存在着一种相互的作用力，当两个颗粒接近到一定程度之后，这种作用力从排斥力变成吸引力，这是造成固相颗粒集聚的根源，众多的因相颗粒集集成团，最终将导致布朗运动的消失而沉淀随之发生。防止产生集聚的办法就是加入分散剂。在工程应用中，磁流体经常处于低压甚至真空的环境下，有时环境温度可达 1000°C 左右，因而基载液在这些环境条件下的蒸发就决定了磁流体的使用寿命。与其他液体介质接触界面上的相互掺混问题，除了由于分子扩散而引起的互相渗透以外，垂直于界面的磁场分量可能促使界面破坏，形成一种迷宫状图案的混合，这种现象称为界面的不稳定性^[1]。

作为一种磁性流体，磁流体最重要的物理性质就是它的磁化性能。虽然磁流体只可算作为超顺磁材料，但它的磁化机理却和顺磁性物质不同，顺磁性物质的磁化作用仅仅是物质内做轨道运动的电子受到外磁场的作用，其轨道平面在某种程度上按外磁场方向做有序排列的结果，而磁流体内的固体颗粒是磁性材料，它们的磁化是磁畴旋转造成的，并且磁流体还有另一种可能的磁化机制，即悬浮于基载液中的颗粒本身的旋转，旋转平衡方位取决于磁场能量和热运动能量之间的平衡，而颗粒的旋转速度取决于磁场对固体颗粒产生的力矩与流体黏性阻力矩之间的平衡，所以磁流体可以按其磁化过程分成两种：一种是固相颗粒内磁畴的旋转起控制作用，称为内禀性的；另一种是固相颗粒在基载液中的旋转起控制作用，这称为非内禀性的或外赋的。磁流体磁化性能的指标是它的磁化强度。目前以磁铁矿为固相颗粒的磁流体，其饱和磁化强度最高可达约 34000A/m 。另一个特点是磁流体一般不具有磁滞现象，即不存在剩磁和矫顽力，因为磁性颗粒本身悬浮于基载液中，外磁场移去以后，热运动终使它们变成无规则状态，这就意味着完全退磁^[1]。

磁流体力学主要应用于天体物理、受控热核反应和工业 3 个领域。宇宙中恒星和星际气体都是等离子体，而且有磁场，故磁流体力学首先在天体物理、太阳物理和地球物理中



得到发展和应用。当前,关于太阳的研究课题有:太阳磁场的性质和起源,磁场对日冕、黑子、耀斑的影响。此外还有:星际空间无作用力场存在的可能性,太阳风与地球磁场相互作用产生的弓形激波,新星、超新星的爆发,地球磁场的起源等。磁流体力学在受控核反应方面的应用,有可能使人类从海水中的氘获取巨大能源。对氘、氚混合气来说,要求温度达到 5000 万~1 亿 $^{\circ}\text{C}$,并对粒子密度和约束时间有较高的要求。而使用环形磁约束装置在受控热核反应的研究中显出较好的适用性和优越性。磁流体力学除了与开发和利用核聚变能有关外,还与磁流体发电密切联系。磁流体发电的原理是用等离子体取代发电机转子,省去转动部件,这样可以把普通火力发电站或核电站的效率提高 15%~20%,甚至更高,既可节省能源,又能减轻污染。飞行器再入大气层时,激波、空气对飞行器的摩擦,使飞行器的表面空气受热而电离成为等离子体,因此利用磁场可以控制对飞行器的传热和阻力。但由于磁场装置过重,这种设想尚未能实现。此外,电磁流量计、电磁制动、电磁轴承理论、电磁激波管等也是磁流体力学在工业应用上所取得的成就。磁流体发电是一种新型的高效发电方式,其定义为当带有磁流体的等离子体横切穿过磁场时,按电磁感应定律,由磁力线切割产生电;在磁流体流经的通道上安装电极和外部负荷连接时,则可发电。

为了使磁流体具有足够的电导率,需在高温和高速下,加上钾、铯等碱金属和加入微量碱金属的惰性气体(如氦、氩等)作为工质,以利用非平衡电离原理来提高电离度。前者直接利用燃烧气体穿过磁场的方式称为开环磁流体发电,后者通过换热器将工质加热后再穿过磁场的称为闭环磁流体发电。磁流体发电本身的效率仅 20%左右,但由于其排烟温度很高,从磁流体排出的气体可送往一般锅炉继续燃烧成蒸汽,驱动汽轮机发电,组成高效的联合循环发电,总的热效率可达 50%~60%,是目前正在开发中的高效发电技术中最高的。同样,它可有效地脱硫,有效地控制 NO_x 的产生,也是一种低污染的煤气化联合循环发电技术。磁流体密封装置是由不导磁座、轴承、磁极、永久磁铁、导磁轴、磁流体组成,在磁场的作用下,使磁流体充满环形空间,建立起一系列“O 形密封圈”,从而达到密封的效果。

1.1 磁流体特点介绍

磁流体密封是利用外磁场产生一个固定的磁力,使磁流体密封膜被固定于密封间隙之中,从而使它将密封间隙两边的空间隔开,并且能够承受一定的压差。当前这个压差是 40~60kPa,主要优点是:①它可以做到零泄漏;②它是摩擦力最小的密封方式;③它不需要预紧力;④在低温下能保持密封能力。由于磁流体密封的上述优点,它被广泛应用于真空泵、真空罐、高级仪器仪表的密封。磁流体润滑除具有一般滑动轴承的特点:承载能力大、抗震性能好、使用寿命长以外,它不存在端泄,因而不需要供应系统。这是普通滑动轴承所不具备的,磁流体的黏度比较大,因而承载能力也高,但黏度大引起的发热问题严重。磁流体除受重力场的作用之外,还可以受到磁场的作用,如果磁场具有所要的梯度,则它对磁流体的作用与重力场相同,而且在数值上可以比重力场大很多倍,这就好像



外磁场增大了磁流体的质量密度。这个密度可以称之为当量有效密度。所以在混杂的各种金属中,通过逐渐改变磁场,可以让不同密度的金属或物料,依次地浮出磁流体的表面,从而将这些金属或物料分开。

磁流体研磨和抛光是基于两种不同原理:第一种是利用磁流体的浮力将磨料浮于表面并对被研磨表面产生压力,第二种是利用磁流体在磁场中的变形,顶起一块薄膜,敷于薄膜上的研磨剂研磨工件。磁流体阻尼器的形式很多,一种惯性阻尼器是在一个非磁性的轻金属的壳体内,放置一块重的永久磁铁,在壳体内充满磁流体,于是永久磁铁块就悬浮于磁流体中,其原理和磁流体浮选是一样的。另一种阻尼器的形式是在高速旋转轴的支承系统中,可以将磁流体用于挤压膜减振中,这时的挤压膜不需要不断补充工质,如果磁场强度足够大,则不仅磁流体的黏性对挤压膜做出贡献,而且在强磁场梯度下磁流体的浮力也有一定的贡献。

1.2 磁流体的应用

利用磁流体的磁化强度随温度变化的规律,制成测量温度的传感器。可制成柔顺性很好的传感头,特别是测量凹凸不平的表面温度时,这种传感头能够与表面贴合得很好,在热学上另一种有前途的应用是利用绝热去磁制冷的原理,将磁流体作为冷却剂用,使磁流体在一个封闭的制冷装置中循环。它可以起到像氟利昂这类冷却剂的作用。

1. 光学和声学上的应用

依靠调整磁流体膜的厚度和外磁场的参数,可以得到椭圆偏振光。无论是偏振或双折射都可以通过磁场来控制。利用磁流体薄膜可以透光以及它在外磁场中的光学各向异性性质制成光学偏压器。使用磁流体制成的低频波发射器比磁致伸缩型的效率高而且简单。

2. 医学上的应用

在临床医疗上磁流体可以作为一种载体用于诊断和治疗。因为磁流体可以受到外磁场力的作用,所以可利用体外的磁铁来导引体内的磁流体,而且可以将其固定于预定部位,这样可做到直接向病灶释放药剂,提高治疗效果,并且这种治疗的局部性质,可以使试剂的其他副作用降到最低程度^[3]。目前很多研究人员研究制备具有磁导向性的药物载体微球(MDCP)^[3-12],其可以靶向定位于作用的对象,从而增强疗效、减少副作用,磁性 Fe_3O_4 生物纳米颗粒的制作简单,直径可达 10nm 以下,具有比表面积效应和磁效应,在纳米颗粒的表面可吸附大量 DNA,在外加磁场的作用下可具有靶向性,且 Fe_3O_4 的晶体对细胞无毒。为达到生物相容性,在磁性 Fe_3O_4 的晶体表面可很容易地包埋生物高分子。由于纳米颗粒有巨大表面能,有多个结合位点,因而携带能力优于其他载体。

Widder 等首先提出了磁靶向药物传递系统的概念,并开展了载药磁性微粒的研究。研究表明,载药磁性微粒具有高效、低毒、高滞留性的优点。Gupta 等将磁性蛋白微球作为多柔比星的靶向药物载体用于老鼠体内动物实验,取得了良好的效果。Masuko 等将葡



聚糖磁珠插入热敏脂质体制备成温度敏感磁性脂质体,施加磁场将磁性脂质体定向于病变部位聚集,获得了一种新的肿瘤治疗手段。Kubo 等应用纳米级磁性阿霉素脂质体靶向治疗仓鼠骨肉瘤,结果显示磁性脂质体可提高药物在肿瘤区和骨肉瘤最常见转移区肺中的含量,从而提高疗效并减轻毒副作用。常津等通过氧化还原法首次将抗人乳腺癌单抗/阿霉素/葡聚糖磁性毫微粒同时联结,制备阿霉素免疫磁性毫微粒,并进行放射性标记,采用显像技术动态观察体内磁靶向定位情况,结果证实阿霉素免疫磁性毫微粒具有较强的磁靶向定位功能^[13-16]。

磁性液体细胞内热疗,是指纳米磁性颗粒进入肿瘤细胞后,在外加交变磁场的作用下产生热量,并使细胞温度升高至一定温度而达到热疗的目的。具有许多优点:①它具有较强的能量吸收率,在人类可耐受的磁场强度和频率下,升温度达 47℃;②在交变磁场处理之前,磁性液体储存在靶部位,处理后,其分布更加均匀;③磁性液体内热疗实现了组织加热的均匀性。磁性材料外部包裹生物高分子,从而增强了生物相容性,对细胞无毒,而且在血管中循环时间大大延长^[17]。

磁流体还有其他方面的应用,其应用还在不断地开发,应用的水平也在不断地提高。磁流体制备方法主要有研磨法、解胶法、热分解法、放电法等。

(1) 研磨法。研磨法即把磁性材料和活性剂、载液一起研磨成极细的颗粒,然后用离心法或磁分离法将大颗粒分离出来,从而得到所需的磁流体。这种方法是最直接的方法,但很难得到 300nm 以下直径的磁流体颗粒。

(2) 解胶法。铁盐或亚铁盐在化学作用下产生 Fe_3O_4 或 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,然后在其中加分散剂和载体,并加以搅拌,使其磁性颗粒吸附其中,最后加热后将胶体和溶液分开,得到磁流体。这种方法可得到较小颗粒的磁流体,且成本不高,但只使用于非水系载体的磁流体的制作。

(3) 热分解法。分解法是将磁性材料的原料溶入有机溶剂,然后加热分解出游离金属,再在溶液中加入分散剂后分离,溶入载体就得到磁流体。

(4) 蒸着法。蒸着法是在真空条件下把高纯度的磁性材料加热蒸发,蒸发出来的微粒遇到由分散剂和载体组成的地下液膜后凝固,当地下液膜和磁性微粒运动到地下液中,混合均匀就得到磁流体。这种方法得到的磁流体微粒很细,一般在 2~10nm 的粒子居多。

(5) 放电法。其原理与电火花加工相仿,是在装满工作液(经常与载体相同)的容器中将磁性材料粗大颗粒放在 2 个电极之间,然后加上脉冲电压进行电火花放电腐蚀,在工作液中凝固成微小颗粒,把大颗粒滤去后加分散剂即可得到磁流体。

1.3 磁流体的数学处理方法

磁流体在磁场的作用下形成丰富的微观结构,这些微观结构对光产生不同的影响,能在很大的程度上改变光的透射率和折射率、产生大的法拉第旋转、磁二向色散性、克尔效应等。磁流体的这种在磁场中的特性可以用在磁光开关、磁光隔离器、磁光调制器、粗波分复用器等地方。磁流体力学是结合经典流体力学和电动力学的方法,研究导电流体和磁



场相互作用的学科,它包括磁流体静力学和磁流体动力学两个分支。磁流体静力学研究导电流体在磁场力作用于静平衡的问题;磁流体动力学研究磁流体磁化强度曲线、导电流体与磁场相互作用的动力学或运动规律。磁流体力学通常指磁流体动力学,而磁流体静力学被看作磁流体动力学的特殊情形。导电流体有等离子体和液态金属等。等离子体是电中性电离气体,含有足够多的自由带电粒子,所以它的动力学行为受电磁力支配。宇宙中的物质几乎全都是等离子体,但对地球来说,除大气上层的电离层和辐射带是等离子体外,地球表面附近(除闪电和极光外)一般不存在自然等离子体,但可通过气体放电、燃烧、电磁激波管、相对论电子束和激光等方法产生人工等离子体。能应用磁流体力学处理的等离子体温度范围颇宽,从磁流体发电的几千度到受控热核反应的几亿度量级(还没有包括固体等离子体)。因此,磁流体力学同物理学的许多分支以及核能、化学、冶金、航天等技术科学都有联系。

就一般的磁流体来讲,悬浮于其中的固相颗粒是非常小的,比通常的工业两相流中的颗粒度小好几个量级,在流动中颗粒体和基载体之间在速度、力向、温度上的滞后现象可以忽略。但是,当磁流体处于强磁场梯度的作用磁性颗粒受到的磁力是很可观的。当它大到能与流体的作用力相比较时,固相颗粒的运动实与基载液之间的差别就比较显著,也就是说两相参数间的滞后问题不能不加以考虑。两相流通常采用下述的两种方法来分析:一种是将两相流动看作是一种均匀混合物运动。这种混合物的物性参数如密度、比热容、磁导率等按两相的体积或质量含量来计算。混合物的流动实际上按照单相流动处理。另一种是分别对液相和固相列出方程来考虑它们的运动。对于液相方程当然是连续介质的基本方程:动量守恒方程、能量守恒方程、质量守恒方程以及附加的黏温关系、状态方程(对气体介质)。对于固相可以针对单个颗粒体的运动来给出其力学方程,但更常用的方法是将整个颗粒群视为一种准连续即所谓的粒子流,可以按照这种准连续流体的假定而给出形式上与液相相同的力学方程。流体和固体两相之间的相互作用就是 Stokes 阻力定律、换热方程等。当牵涉到固相颗粒尺寸的散布和颗粒密度的分布以及颗粒体之间的相互碰撞,这都是一些十分困难的问题,在实际的计算中都要加以简化,例如,取颗粒尺寸的统计平均值、假定都是圆球形等。

建立了一个磁流体矩形管道中插入磁探针的模型,考虑到磁性流体的磁化率与温度的线性依赖关系,通过解温度场磁场双向强耦合方程得到温度场、流体场、热流和流体特点。流体场受到磁场力的影响产生涡流,磁场力是随温度场变化而变化的,而温度场与流体的对流相关,因此在磁探针附近产生温度波动和流体的涡流,磁体下方的速度明显比上方的大,涡流和温度波动随磁场大小、流体磁化率、流体速度、上下边界的温度差的变化而变化,上表面的热流要大于下表面,上表面剪切力也大于下界面,上下表面热流,剪切力随磁场作用的变化趋势是相反的,磁场的取向也会对温度场、流体场产生影响。本模型也可以用于工业磁性流体中,这对流体的流动行为和热对流引起的温度分布的设计和应用是有指导作用的。先分析了不同管道中高梯度磁场下磁性流体的整体行为,考虑整个流体在磁场下受到的体积力,流体的整体速度场是不同于低浓度情况下的,流体内的磁性颗粒在平衡力下的速度轮廓也是不一样的,它和流体场是相关的,整个磁性流体在磁场作用下局部的浓度会增加,流体受到的体积力也会增加,通过解流体浓度耦合方程得到流体和浓



度轮廓。磁性粒子浓度增加量是与磁速度紧密相关的,而磁体积力和流体场速度只能改变其浓度轮廓,直径 10mm 管道中由于磁场作用区域有限,流体产生涡流不受管道的限制,因此浓度轮廓不同于直径 1mm 的管道,当生物体内磁性粒子浓度达到一定范围,我们可以采用这个模型分析其浓度分布,同样磁流体作为阀门和驱动部件时,也可以用上面的模型模拟浓度分布情况。然后我们分析了管道界面处对磁性粒子有吸附作用的模型,认为减小吸附区域,增加磁作用力,减小吸附系数,减小扩散系数都可以增加捕获区域的粒子量。

1.4 研究目的意义和内容

本书主要研究载有磁性粒子的流体或者磁流体,以后都称作磁流体,和溶液中的磁性颗粒在高梯度磁场 (high gradient magnetic field, HGMF) 中的流体动力学性质,特别是使用磁流体作为治疗药剂的载体的流体动力学研究。下面主要介绍高梯度磁分离在磁性流体中的应用。

高梯度磁分离技术是 20 世纪 60 年代末发展起来的,目前广泛用于矿物加工、钢铁、发电、煤炭、造纸等行业。近 20 年来,国外高梯度磁过滤技术的研究十分活跃,已用于解决许多环境和工业问题。例如,核反应堆冷却水的过滤,水中磷酸盐的脱除,赤铁矿和铬铁粉末及超细粉末的回收,废水中重金属的脱除等,并从分离强磁性大颗粒发展到去除弱磁性及反磁性低浓度小颗粒,因而该技术引起了国内外科技工作者的普遍注意^[18]。高梯度磁过滤技术 (HGMS),即让滤浆流过高梯度磁过滤器,利用高梯度磁场产生的强大的磁场力,脱除滤浆中的固相^[18]。从滤浆中去除磁性固相,如铁、镍、钴等比较简单,使滤浆直接流过高梯度磁过滤器即可实现。而去除非磁性及反磁性固相,如二氧化硅、有机物、藻类、酵母和细菌,则需先投加磁种(高磁化率的颗粒)与待分离颗粒形成顺磁性凝聚物,然后用高梯度磁过滤器脱除,这个过程称为磁种过滤^[19]。目前还出现了排斥式的磁分离模式和旋转永磁体选择性连续分离模型,由于不同磁化率的磁性粒子在磁场的排斥区域受到不同的作用力而具有不同的运动轨迹从而分离开来^[20-22]。根据磁场产生的方式,磁分离器可分为永磁分离器、电磁分离器两类;按液流工作方式,每类又有间歇式和连续式之分。永磁分离器所能达到的磁场强度和梯度一般较低,而且磁场强度不能调变,应用范围受到限制。电磁分离器因为在 20 世纪 60 年代末 H. H. 科尔姆改用纤维状铁磁性不锈钢做基质材料,磁场梯度大大提高,分离能力明显增强而得到普遍重视。70 年代以来,磁分离技术的理论研究和应用试验十分活跃,进展较快。在美国、日本等国家用于净化工业废水和电站冷凝循环水的高磁处理装置已正式投产。中国于 1978 年开始将高磁分离技术纳入水处理研究计划,已在饮用水净化、工业废水处理等试验研究中取得一定成果。高梯度磁分离器由钕铁、电磁线圈和装填不锈钢毛的分离容器组成。通电时,电磁线圈产生电磁场,流过分离器的废水中的颗粒物在磁场中受到磁力的作用,被基质——钢毛捕获。磁力越强,捕获颗粒物的可能性越大。在理论上,颗粒物所受的磁力 (F_m) 同磁场强度 (H)、磁场梯度 ($dH/d\chi$) 和颗粒物的磁化率 (χ) 和体积 (V) 等呈正相关关



系,因此,在磁场强度相同的情况下,高梯度磁分离器的分离能力比常规磁分离器要高,梯度越高,分离能力越强。所谓磁场梯度是指单位距离内磁场强度的变化。在一定的磁场强度下,梯度的高低同基质的磁化强度、形状、直径、填充率等有关。纤维状不锈钢毛基质磁化强度高,锐边多,直径小,填充率低(4%~6%),梯度可高达 $1000\text{Gs}/\mu\text{m}$,是普通的小铁球、齿板、钢针等基质所不能比拟的。所以,采用钢毛基质的高梯度磁分离器可以分离一般磁分离器不能分离的磁化率低、体积小的弱磁性细颗粒物。

此外,钢毛基质还具有一定的物理和化学稳定性,矫顽力小,捕集点多,过水性能好,是目前公认的最好基质材料。作用在磁场中磁性颗粒物上的力除磁力外,还有与磁力相斥的重力、水流拖力、摩擦力、惯性力和分子间力等。磁力必须大于各斥力之和,否则不能把颗粒物从水中分离出来。处理工艺、水质、分离设备不同,各种斥力的影响也不同。在水处理工艺中,水流拖力影响最大。而在一定水质条件下,水流拖力主要取决于水流速度,流速越大,颗粒物越易漂走。但在高梯度磁分离器中颗粒物受到的水流拖力远比磁力要小,因此颗粒物在比一般沉淀法和过滤法高数十倍乃至上百倍的流速下仍能被有效地分离出来。这是高梯度磁分离的主要优点之一。废水中的铁磁性和顺磁性污染物如铁和锰、钴、镍、铬等金属氧化物可直接被磁分离器分离。如用电磁式高梯度磁分离器能有效地处理含强磁性和顺磁性悬浮物的高炉煤气洗涤废水。在磁场强度和流速分别为 0.5T 和 $1.3\text{m}/\text{min}$ 或 1T 和 $3.4\text{m}/\text{min}$ 的条件下,悬浮固体去除率大于99%。日处理能力 57000m^3 的高磁处理系统,如在磁体内腔直径为 3m ,工作磁场强度为 0.2T ,流速为 $2.5\text{m}/\text{min}$,进水悬浮物浓度为 $2000\sim 3000\text{mg}/\text{L}$,过滤时间为 10min ,冲洗时间为 3min 等条件下工作,出水悬浮物浓度可降为 $5\sim 15\text{mg}/\text{L}$ 。而弱磁性或反磁性的污染物则必须通过接种磁种,投加混凝剂,使磁种和污染物形成具有磁性的混凝体,才能被基质捕获,得到分离。在进水投加磁种(一般是 Fe_3O_4)和混凝剂,废水经混合反应后,按规定流速流经分离器。为延长基质的工作时间,防止堵塞,要进行大颗粒污染物的预分离。基质吸附饱和后消磁反冲洗以气水混合反冲洗效果较好,也可用水或非水冲洗。反冲洗出来的混合物直接回用或经机械、水力或磁性分离,磁种可重复使用,污泥则另行处理。磁种使用多次后,表面结垢,活性降低,应用机械或化学方法再生。磁种作为磁性媒介,磁化强度要高,矫顽力要小;作为混凝颗粒,粒度一般不应大于320目,这对低浊度水的处理是十分重要的。磁种还可以作为混凝时的晶核,缩短反应时间,又可作为某些污染物的吸附表面,促进共沉淀,这在大量使用时必须考虑。混凝效果对高梯度磁分离有重要影响。只有使包括磁种在内的所有污染物凝聚,才能使非磁性污染物如石棉纤维、大多数重金属、放射性物质、油类、病毒、藻类、磷酸盐等得以有效地分离,去除浊度、色度、生化需氧量(BOD)和化学需氧量(COD)等。如用投加磁种和混凝剂的高磁分离技术能有效地处理生活污水、有机废水(如造纸废水、屠宰废水、印染废水)和受污染的河水等。有代表性的去除率为: BOD 60%~90%, COD 80%~90%, 细菌 99%以上, 浊度 75%~95%, 色度 90%以上, 磷酸盐 85%~97%。

高梯度磁过滤技术的特点是: ①处理滤浆速度快, 能力大, 效率高; ②设备简单, 操作简便, 维修费用低; ③易再生, 可在高温下(可达 370°C)使用; ④可减少或不使用化学药品, 消除二次污染; ⑤适宜处理固相为微米级的低浓度悬浮液, 且温度及气候的变化



不影响处理效果。高梯度磁过滤器是一内部填充磁过滤介质的金属容器，容器外加一均匀磁场，磁场强度一般为 $0.1 \sim 1.5 \text{ T}$ 。常见的磁过滤介质有纤维状、棒状和球状铁磁性非晶质合金、不锈钢钢毛、海绵状金属（如海绵镍）、磁球等。在外加磁场的作用下，过滤介质周围产生高梯度磁场，形成有效颗粒捕集和聚集区域，如过滤介质之间相互接触，则过滤效果更佳。

在高梯度磁选得到广泛应用的同时，众多学者及研究人员对高梯度磁选理论进行了大量的研究。其理论的发展也向前迈出了可喜的一步，但就其数学模型来说，目前要想用于选矿实践还存在一些问题，需要改进和完善。根据建立数学模型的方法和对过程描述的深度，高梯度磁选数学模型可分为经验模型、理论模型。

1. 经验模型

经验模型是建立在大量的实测数据基础之上的，通过回归分析或概率分析等数学方法，得出过程的输入、输出之间的线性或非线性关系。经验模型未涉及高梯度磁选的微观分选过程。Dobby 等^[23]建立了高梯度磁选机磁选经验模型。该模型中，磁性物质的回收率由两部分组成，即磁力捕获率和物理夹杂率。Dobby 认为物理夹杂率仅取决于颗粒粒度。根据试验数据，采用回归分析法，得出了与颗粒粒度、磁化率、磁场强度、矿浆流速及介质负荷率有关的磁力捕获率的回归方程。

2. 理论模型

(1) 力平衡模型。1973 年，Oberteuffer^[24]以作用在磁性颗粒上的磁力与竞争力的比值作为建立理论模型的基础，建立了力平衡模型：

$$R = \frac{F_{mv}}{F_c} = \frac{F_{mv}}{F_d + F_g} \quad (1.1)$$

式中： F_{mv} 为颗粒所受磁力； F_c 为作用在颗粒上竞争力合力； F_d 为颗粒所受流体动力阻力； F_g 为颗粒的净重力（重力减去浮力）。

磁力比 R 值可作为磁性颗粒捕获几率的量度，磁力比 R 越大，表明捕获几率较高；反之，捕获半径越小，捕获几率越低。力平衡模型是最早的磁选理论模型，它只考虑了磁分离过程的最终状态，而未涉及分选过程的动力学行为和聚集状态，这对分选过程本质的揭示显然是不够的。

(2) 轨迹模型。Watson^[25]基于圆柱形磁化丝介质附近矿粒的动力学行为，推导出了描述颗粒运动的轨迹方程，得出了颗粒捕集的极限轨迹或捕集横截面，并基于此提出了“磁速度”概念，并定义磁速度 v_m ，轨迹模型最终归结为一无因次数，即磁速度与矿浆流速之比： v_m/v_0 ，Watson 等把该比值作为颗粒捕获的判据。 $v_m/v_0 > 1$ ，表明颗粒能被捕获，该比值越大，钢毛介质丝的捕获半径越大，捕获概率越高，反之亦然。轨迹模型给出了捕获模型的概念和有关轨迹计算公式，但就其本身而言，还不能充分解释分选过程的机理，只表明颗粒捕集的界限状态，对颗粒能否牢固附着于介质丝上，并形成大量颗粒的聚集层这样的本质问题并未探讨。

(3) 聚集模型。聚集模型研究了颗粒捕集的全过程。这一过程的理论模型首先应归功



于 Luborsky 和 Drummond。他们发展了轨迹模型,最先提出了单丝上颗粒的聚集机理,并计算了高梯度磁滤器的性能,包括颗粒在带状介质丝上的多层聚集^[26,27]。后来,这些模型在 Cowen^[28,29] 和 Fried laender^[30] 的研究小组的大量研究中得到发展。聚集模型以 Nessel 和 Finch 提出的磁性颗粒在钢毛单丝介质逆流侧上聚集的满载荷模型^[31,32] 最有代表性。

(4) 单丝和多丝模型。开始考虑的是单丝吸附粒子的模型,前人做了大量的工作来研究横流、纵流特别是轴向过滤的单丝捕获理论研究最多,计算了不同半径和角度粒子位置的吸附长度,已扩展到更复杂的多丝模型。Hagashi 和 Uchiyama^[33] 对呈规则排列的铁磁性丝的颗粒轨迹和捕获效率进行了研究。Greiner 和 Hoffman^[34] 发展了多丝有序排列磁滤器的模型,考虑了介质丝的几何形状对捕获效果的影响。Birss 等^[35,36] 对多根丝轴向磁滤器理论进行了研究,建立了轴向磁滤器颗粒捕集层流模型。这些多丝介质的微观模型都只是大量数学上的推导,还很不完善,因为颗粒聚集的很多因素被忽略了。

(5) 磁球模型。近些年对毫米级的铁磁性微球为填料的研究比较多, Teymuraz Abbasov 等^[37,38] 对前人的工作进行了改进的情况下,综合了各项因素(如流速、粒子半径、流体的雷诺数)对毫米级的铁磁性微球为填料的高梯度磁场分离器的分离效率进行了建模研究,进行堆积并与试验结果进行了对比,他们认为粒子被吸附在铁磁性球体间的缝隙,铁磁性微球缝隙处的流体为薄层流体,以堆积半径为影响因素来确定分离效率,利用在饱和状态下的最外层粒子在流体的拽力重力和磁场力的力矩平衡情况下,确定了最大吸附半径,并且计算了不同因素(如流速、粒子半径、流体的雷诺数)和分离效率的关系曲线。

(6) 现象学模型。现象学模型是由 Watson、Collan 和 Akoto 等人^[39-41] 发展起来的。它比较接近高梯度磁选机的需要,是高梯度磁选数学模型的一种显著改进形式。现象学模型用两个方程来描述颗粒在磁选机中的载荷行为,即在忽略扩散的情况下,根据质量平衡和流体平衡建立的质量平衡方程和颗粒捕集速率方程。Waston 采用分析近似法分析了强相互作用极限情况下磁选机排出颗粒浓度与进入颗粒浓度之间的关系,以及弱相互极限情况下捕集颗粒浓度与进入颗粒浓度之间的关系。Akoto 预测了高梯度磁选设备的排出浓度特性,并采用近似分析法绘出了排出浓度曲线图。

近些年由于纳米材料的发展,出现了以铁磁矿纳米(微米)级磁球为填料的高梯度磁场分离设备。由于它们相对于不锈钢绒丝具有比较高的饱和磁化强度,并且可以产生高的磁场梯度,制备工艺简单,而不锈钢绒丝需要在其表面沉积分支状的结晶体才能弯曲磁力线,产生高梯度,工艺相对复杂,并且磁球具有大的比表面积小的尺寸,它们比较容易吸附更小的粒子。同时他们对不带磁性的金属离子也具有吸收能力,因此被广泛重视。

A. D. Ebner 等人最先用茂金属聚胺-表氯醇(metallocene polyamine-epichlorohydrin, MPE)来固定活性铁磁性微粒^[42],活性铁磁性微粒可以吸收镉、铅、汞及铜类的金属离子,在无磁场的作用下。作者分别利用不锈钢与 MPE 组合及不锈钢与 PE 组合对铈及镉进行过滤,发现后者的吸收能力明显弱于前者,这表明不锈钢对过滤效果的贡献是很小的,主要决定于 MPE 中的铁磁性微粒很明显,有无外加磁场对过滤效果也是影响很大的,因此可以认为铁磁微粒在磁场下产生了高梯度磁场效应。

A. D. Ebner 等^[43] 利用类似茂金属聚胺-表氯醇的模型计算了微米级铁磁性微粒为填



料的高梯度分离纳米粒子过程中的单一铁磁粒子和纳米粒子的相互作用力与热运动力的比较, FR_p/KT , 一般认为比值绝对值大于 10 的情况下可以忽略热运动。首先推导了产生高梯度场力的 r 向和 θ 向的关系, 从而针对距离、角度、磁场强度、粒子半径等因素做了计算, 得到了磁力能有效作用在纳米粒子上的一些变量范围, 他们在这里忽略了范德华力和静电力及流体的拽力。

A. D. Ebner 等^[44]还计算了纳米球体所受的范德华力、流体的拽力、静电力和磁场力在不同粒子间距的分布。

接着上面的工作, Gregory B. Cotton 等^[45]又对不同材料的 FR_p/KT 进行了计算, 认为磁性球体和被吸附粒子之间是直接接触的, 即距离为零。在这样的情况下, 受力曲线随磁性球体的半径变化出现峰值, 既可以根据被吸附粒子的尺寸理论上设计磁性球体的尺寸, 同时他们又计算了磁场力和流体拽力的比值随不同因素变化的关系曲线, 来确定比值大于 1 的参数范围。

A. D. Ebner 等^[46]针对以微米级的铁磁性微球为填料的, 高梯度磁场分离器, 分离纳米磁性微粒, 进行了理论模型的研究。他以 $5 \times 10 \times 10$ 排列的铁磁性微球为模型, 考虑它们在不同方位磁场的作用下产生的磁场的大小和效应, 分别以间隔距离、纳米磁性微粒距离、微球表面距离和外加磁场方向为参数, 计算在中心 4 个小球上方区域内, X, Y, Z 3 个方向的受力情况, 以 FR_p/KT 为单位长度, 衡量磁力与布朗运动作用力的对比关系。经计算得到, 当磁场平行于微粒排列表面时, 吸引区域位于区域中央, 并且随着微球之间距离的靠近而增强, 体现了相邻微球之间的共同作用结果, 而当磁场垂直于排列表面的时候, 吸引区域出现在微球的正上方, 随着间隔距离的增大, 吸引力反而增强, 上面两种情况被认为是平滑效应 (Smoothing effect)。当间距大于两倍的微球直径时, 整体效应消失, 只考虑一个球对纳米粒子的作用。

目前, HGMS 技术更多的应用在生物芯片和微流路流体的控制方面, 这样可以使磁性流体、粒子到达人们所预期的区域。一般通过在流路中或者流路外垂直放置导磁的探针, 给定与流体平面平行的磁场, 让磁性粒子被捕获到探针上, 或者让高梯度磁场影响磁性粒子的流路, 从而起到分离的效果。不同于以上所述的模型, 近些年由于计算机的发展, 很多模型的计算采用了有限元素方法和有限差分方法, 这样简化了烦琐的推导, 可以处理复杂的数学模型, 目前轨迹模型还是多数^[47-50]。如 A. D. Ebner 课题组计算了分叉型的流路分离效率, 得到不同磁化率、磁场、流速和粒子半径下的分离效率, 还在理论上在不同参数 (磁化率、磁场、流速和粒子半径) 下并且考虑到流体拽力和磁力平衡的模式下, 对横截面为圆柱形的探针的横向流动捕获半径进行了计算, 以及管道中放置多根探针的模型等。

Ryszard 计算了上述类似的模型^[51], 他考虑了磁球横截面为椭圆的情况, 分析推导了椭圆截面势场情况下磁力分布和流体的流速分布, 计算了在两种力作用下的流体流动轨迹, 得到捕获半径和流速与磁化率以及长半轴比例之间的关系。

一些研究者还设计了一些高梯度磁分离装置, 他们设计不同的磁体取向, 以及设计不同类型的管道分布, 来达到不同的捕获效果和性能^[52-61], 还有一些研究者专门数值设计研究外加磁体的不同摆放方式, 通过优化来得到大而均匀磁场力^[20-22, 62-64]。