

磁致气流行为及其 在氧气富集领域的应用

蔡军 王立 吴平 著



冶金工业出版社
<http://www.cnmip.com.cn>

磁致气流行为 及其在氧气富集领域的应用

蔡军 王立 吴平 著

北京
冶金工业出版社
2008

内 容 提 要

本书首先简要地介绍了物质磁性的基本概念、磁介质的微观磁化机制和磁化规律以及顺抗磁性气体的磁特性,之后总结了磁致气流行为用于氧气富集在理论与实验方面的研究进展,并结合存在的主要问题,叙述了利用梯度磁场对氧分子的拦截作用从空气中连续富集氧气的新方法。作者从理论和实验两方面入手,详细分析了该富氧方法的可行性,并对各种因素的影响规律进行了详细论述。最后,作者将提出的新磁场富氧方法与目前常用的富氧方法简单地进行了对比,并在此基础上结合磁场富氧的特点,分析了磁场富氧的应用前景。

本书可供相关技术领域的研究人员和工程技术人员使用,也可供高等院校相关专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

磁致气流行为及其在氧气富集领域的应用/蔡军,
王力,吴平著. —北京:冶金工业出版社,2008. 1

ISBN 978-7-5024-4430-3

I. 磁… II. ①蔡… ②王… ③吴… III. 气体
分离 IV. TQ028. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 195272 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmip. com. cn

责任编辑 宋 良 李枝梅 美术编辑 张媛媛 版式设计 张 青

责任校对 侯 瑶 责任印制 丁小晶

ISBN 978-7-5024-4430-3

北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2008 年 1 月第 1 版, 2008 年 1 月第 1 次印刷

148mm×210mm; 4. 375 印张; 127 千字; 126 页; 1-2000 册

18. 00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前　　言

法拉第于 1847 年发现了气体运动的磁效应,指出抗磁性气体受到磁极的排斥向磁场强度降低的方向流动,顺磁性气体则受到磁极吸引而向磁场强度增加的方向流动。此后,有关磁致气流行为的研究开始发展起来,并逐渐得到重视。1980~1990 年代是磁致气流行为研究的繁荣时期,国内外许多研究者在磁致气流行为促进燃烧、帮助呼吸、控制对流传热等方面开展了较多研究,取得了显著的研究进展,一门新兴的学科——磁空气动力学随之建立。

磁致气流行为用于氧气富集的研究开始于 20 世纪 80 年代中期,而国内在 20 世纪 90 年代中期才开始有这方面的报道。目前,利用磁致气流行为富集氧气的方法主要有两种:一种是静态法,即利用磁化后磁性金属丝表面附近存在的高梯度磁场捕获氧分子实现氧气富集,其主要问题是不能连续工作,氧气富集效果不佳;另一种是轨迹偏转法,通过在气体流道中布置梯度磁场,依靠梯度磁场产生的磁化力改变氧、氮分子的行进轨迹,使氧、氮分子发生相反方向的位置位移,从而实现氧气富集,其主要问题是气体的湍动和扩散会影响氧分子的偏转,因而对装置和气体流道设计要求极高,这也是至今轨迹偏离法所获得的富氧空气氧浓度较低的根本原因。因此,如何提高梯度磁场对氧氮的分离效果,避免气体湍流及分子扩散等因素对氧氮分离效果的削弱是磁场富氧方法与技术发展必须解决的关键问题。

本书首先简要地介绍了物质磁性的基本概念、磁介质的微观磁化机制和磁化规律以及顺抗磁性气体的磁特性。之后,总结了磁致气流行为用于氧气富集在理论与实验方面的研究进展,并结合存在的主要问题,叙述了利用梯度磁场对氧分子的拦截作用从空气中连续富集氧气的新方法,该方法利用梯度磁场形成的“磁

“筛”对氧氮分子的不同选择性来达到富集氧气的目的,对于如此的富氧方式,即使气体发生湍流也不会对分离过程造成大的影响,避免了气体湍流作用及分子扩散等因素所造成的氧氮再混合。作者从理论和实验两方面入手,详细分析了该富氧方法的可行性,并对各种因素的影响规律进行了详细论述。最后,作者将提出的新磁场富氧方法与目前常用的富氧方法简单地进行了对比,并在此基础上结合磁场富氧的特点,分析了磁场富氧的应用前景。

由于水平所限,书中不足之处,敬请读者批评指正。

作 者

2007年7月

符号列表

符号	物理意义	单位
a	磁加速度	m/s^2
B	磁通量密度	T
C	居里常数	
c	分子的运动速度	m/s
c_1, c_2	碰撞前单个分子的速度	m/s
c'_1, c'_2	碰撞后单个分子的速度	m/s
$c_{\hat{n}}$	分子在边界面法线方向上的速度分量	m/s
c_r	碰撞前分子的相对速度	m/s
c'_r	碰撞后分子的相对速度	m/s
D	扩散系数	m^2/s
d	分子直径	m
d_{ref}	参考直径	m
F	单位体积气体受到的磁化力	N/m^3
F_{num}	每个仿真分子所代表的实际分子数	
f	单个气体分子受到的磁化力	N
$f(c)$	平衡态 Maxwell 速度分布函数	
H	永磁体高度	mm
h	工作磁场空间高度	m
J	磁化强度	A/m
k	玻耳兹曼常数	J/K
L	永磁体长度	mm
ΔL	磁化力作用下气体分子的空间偏移量	m
l	工作磁场空间长度	m
m	物质的质量, 氧分子质量	kg
m_r	折合质量	kg
M	摩尔质量	kg/mol

符号	物理意义	单位
N_i	单位时间内通过入口截面单位面积进入梯度磁场区域的分子数通量	
N_m	单元网格中的仿真分子数目	
N_t	网格内总的碰撞数目	
n	碰撞后分子相对运动速度方向上的单位矢量	
\hat{n}	边界外法线方向上的单位矢量	
n_0	分子数密度	
p	气体压力	kPa
p_{col}	分子发生碰撞的概率	
Q_1	进入磁场空间的空气流量	mL/min
Q_2	从磁场空间端面出口流出磁场空间的空气流量	mL/min
R	摩尔气体常数	J/(mol · K)
r	进入梯度磁场区域的仿真分子的空间位置	m
s	气流宏观速度与气体分子最可几速率的比值	
s_n	气流宏观速度在边界法向方向上的分量与气体分子最可几速率的比值	
T	热力学温度	K
T_{ref}	参考温度	K
Δt_m	时间步长	s
V	气体体积	m^3
v	气体流动宏观速度	m/s
v_x	x 轴方向上的气流宏观速率	m/s
$v_{x,max}$	x 轴方向上的气流宏观速率的极限值	m/s
v_z	z 轴方向上的气流宏观速率	m/s
W	永磁体宽度	mm
W_g	梯度磁场宽度	mm
w	工作磁场空间宽度	m

符号	物理意义	单位
Δx	网格尺寸	m
β	气体分子最可几速率的倒数	
δ	两块永磁体之间的磁极间距	mm
ϵ	分子碰撞平面相对于原始参考平面的倾角	rad
η	空气的黏滞系数	N · s/m ²
$\bar{\lambda}$	平均自由程	m
μ	磁导率	H/m
μ_r	相对磁导率	
μ_0	真空磁导率	H/m
μ_{ref}	参考温度下的黏性系数	
ρ	气体密度	kg/m ³
σ_T	碰撞截面	m ²
v	碰撞频率	
φ	分子在壁面反射时的子午角	rad
χ	体积磁化率	无量纲
χ_0	标准状态下的体积磁化率	无量纲
χ_m	单位质量磁化率	m ³ /kg
χ'	分子碰撞前速度方向与碰撞后速度方向的夹角	rad
ψ	分子在壁面反射时的水平角	rad
ω	温度指数	
缩略词		
DSMC	Direct Simulation Monte Carlo	
GHS	Generalized Hard Sphere	
HGMS	High Gradient Magnetic Separation	
NTC	No Time Counter	
VHS	Variable Hard Sphere	
VSS	Variable Soft Sphere	
PSA	Pressure Swing Adsorption	
TC	Time Counter	

目 录

1 物质磁性及磁化基础知识	1
1.1 物质的磁性	2
1.1.1 物质磁性的定义	3
1.1.2 物质磁性的分类	3
1.2 磁介质的磁化	5
1.2.1 磁介质的微观磁化机制	5
1.2.2 磁介质的磁化规律	8
1.3 气体的磁特性及顺抗磁性气体分子在梯度磁场中的受力	9
1.3.1 气体的磁特性	9
1.3.2 顺抗磁性气体分子在梯度磁场中的受力	11
参考文献	13
2 顺抗磁性介质磁致行为的研究现状及应用	15
2.1 顺抗磁性介质磁致行为的研究与应用	15
2.2 磁致气流行为的研究现状	20
2.3 磁致气流行为用于氧气富集的研究	28
2.3.1 磁致气流行为用于氧气富集的理论研究进展	28
2.3.2 磁致气流行为用于氧气富集的实验研究进展	33
2.3.3 磁致气流行为用于氧气富集的相关专利	40
2.3.4 磁分富氧目前存在的问题	42
参考文献	43
3 磁筛物理模型及磁化力作用下气体流动的数值模拟	50
3.1 梯度磁场拦截氧分子的磁筛物理模型	50

3.2 磁化力作用下气体流动的数值模拟	52
3.2.1 直接模拟蒙特卡罗方法	52
3.2.2 气体在磁场空间内流动的物理描述	56
3.2.3 磁化力对气体分子运动的影响分析	60
3.2.4 气体在磁场空间内流动的边界处理	62
3.2.5 气体在梯度磁场区域内流动的蒙特卡罗直接模拟 ..	66
参考文献	74
4 磁筛富氧的实验研究	76
4.1 实验设备与装置	76
4.2 氧浓度分析方法及其装置	80
4.3 实验结果及其与数值模拟的对比	84
4.3.1 理论模型的可靠性验证	84
4.3.2 进口流量对磁场空间内氧浓度分布的影响	85
4.3.3 磁场空间端面出口流量对氧浓度分布的影响	89
4.3.4 气体温度对磁场空间内氧浓度分布的影响	92
4.3.5 磁场对磁场空间内氧浓度分布的影响	94
4.3.6 气体压力对磁场空间内氧浓度分布的影响	97
4.3.7 实验误差分析	100
4.4 利用磁化力改变氧氮轨迹富集氧气的研究	103
4.4.1 实验设备	103
4.4.2 实验方法	106
4.4.3 实验结果与分析	106
参考文献	107
5 磁筛富氧的数值预测	108
5.1 气体温度对富集效果的影响	108
5.2 $B(dB/dx)$ 值对富集效果的影响	110
5.3 气体压力对富集效果的影响	112
5.4 磁场空间大小对富集效果的影响	113

6 富氧方法及磁分富氧的应用前景	116
6.1 富氧方法	116
6.1.1 低温精馏法	116
6.1.2 变压吸附法	118
6.1.3 薄膜渗透法	121
6.2 几种富氧方法的对比	122
6.3 磁分富氧应用前景分析	123
6.3.1 磁分富氧的特点	123
6.3.2 磁分富氧潜在应用领域	124
参考文献	126

1 物质磁性及磁化基础知识

人们对气体在外磁场作用下流动行为的研究由来已久,早在1847年,法拉第^[1]就发现了气体运动的磁效应,指出抗磁性气体受到磁极的排斥向磁场强度降低的方向流动,顺磁性气体则受到磁极吸引而向磁场强度增加的方向流动。根据顺抗磁性气体在梯度磁场中呈现出的不同流动行为,国内外许多研究者在利用梯度磁场促进扩散火焰中的燃烧、加速呼吸、控制对流传热等方面开展了较多研究,并且取得了显著的研究进展。20世纪80年代中期,国外有学者开始进行利用梯度磁场从空气中富集氧气的研究,而国内在20世纪90年代中期开始有这方面的报道,由于各种因素的影响,磁致气流行为用于氧气富集方面的研究发展较慢。

空气主要由氧气和氮气组成,氧气为顺磁性气体,有相对较高的磁化率且为正值;氮气为抗磁性气体,其磁化率相对较低且为负值。氧氮气体分子在梯度磁场中受到的磁化力方向相反,因而呈现出相反的磁致气流行为,这为利用磁化力进行氧氮分离或者从空气中富集氧气提供了物理基础。

上世纪80年代,Ohara^[2]等人利用磁化后磁性金属丝表面附近存在的高磁场梯度来捕集氧分子。当空气流经磁性金属丝后,氧分子受到磁性金属丝表面梯度磁场的吸引而留在磁性金属丝的附近,氮分子受到梯度磁场的排斥则远离磁性金属丝,从而在磁性金属丝表面附近实现氧气富集。实验结果显示,氧气的富集程度达到了0.4%。这种氧气富集方式相当于静态吸附,磁性金属丝对氧分子的捕集存在饱和现象,造成了富集的不连续。国内外也有利用氧氮气体在梯度磁场中表现出的不同流动行为富集氧气的相关专利发表^[3~8],这些专利所涉及的富氧装置普遍都是在气体流道中施加一个梯度磁场,利用梯度磁场对氧氮分子产生的相反方向磁化力改变氧气和氮气的行进轨迹,从而实现氧气富集。实际上,气体分子在梯度磁场中受到的磁化力非常

微弱,改变氧氮分子运动轨迹富集氧气的方法受气体湍流作用以及浓度差导致的分子扩散的影响较大,氧气富集程度较低。

利用氧氮气体在梯度磁场中呈现出的不同流动行为来富集氧气在世界上尚处于起步发展阶段,需要解决的技术问题很多^[9]。这也是有关这方面的研究发展较慢的原因所在。从理论研究方面和实验研究方面来说,日本在这方面的研究已经取得了一定的进展,而国内在这方面的研究,还有很长一段路要走。

综上所述,有关磁致气流行为的研究已经开展较多,但是将磁致气流行为用于氧氮分离或氧气富集领域的研究却开展较少,而且进展较为缓慢,其主要原因是作用于气体分子上的磁化力非常微弱,气体分子的不规则运动、频繁发生的碰撞、气体湍流作用以及分子扩散等因素都会对氧氮分子的分离过程产生严重的影响,造成很多技术问题很难得到解决。如果能够解决这些技术问题,在常温常压下实现从空气中连续富集氧气,不但可以拓宽磁致气流行为的应用研究范围,也可为氧氮分离或者氧气富集开辟新的途径。工作磁场可以由永磁体提供,因此所需成本较低,而且能耗小,可以随产随用,流动性强,受客观环境条件的影响较小。另外,掌握了氧氮混合气体在梯度磁场中的流动规律和影响因素,可以为其他顺抗磁性混合气体在梯度磁场中流动行为的研究提供借鉴和支持。

1.1 物质的磁性

研究和应用磁现象的磁学是一门古老而又年轻的科学。说它古老,是因为磁现象发现得很早,磁的应用也很早。特别是在中国,许多磁现象的发现和应用都是世界上公认最早的。例如,指南针便是磁的一种重要应用。因此,中国常被称作磁的故乡^[10]。

但是长期以来,一般人却把磁看成是一种很少见的现象,把大多数物质和现象看作是无磁的或非磁的。从根本上来说,其实磁是最普遍的。磁的普遍性首先表现在:一切物质都具有磁性,只不过有的物质磁性强,有的物质磁性弱;任何空间都存在磁场,只不过有的地方磁场强,有的地方磁场弱。由于磁性是一切物质的普遍属性,磁场是任何空间都存在的一种物理场,决定了磁的丰富内涵及其多方面的联系

和广泛应用^[11,12]。

1.1.1 物质磁性的定义

一般来说,物质磁性是利用该物质在磁场中受到的力的作用来定义的。严格地说,具有磁性的物质在不均匀的具有梯度的磁场中会受到力的作用,可以采用下列公式来决定物质的磁性^[11]:

$$F_z = \frac{1}{\mu_0} \chi_m m B_x \frac{\partial B_x}{\partial z} \quad (1-1)$$

式中, B_x 为磁通量密度在 x 方向的数值,而磁通量密度梯度($\partial B_x / \partial z$)表示 B_x 在 z 轴方向的梯度; m 为该物质的质量; μ_0 为真空磁导率,亦称磁常数,其数值为 $4\pi \times 10^{-7}$ H/m^[13]; χ_m 为该物质的单位质量磁化率。除了单位质量磁化率外,还经常使用体积磁化率 χ (一般简称磁化率,以后若不作特殊说明,均指该磁化率)、摩尔磁化率 χ_{mol} (也叫分子磁化率),原子磁化率 χ_A ,它们和质量磁化率的关系为^[14,15]:

$$\chi = \rho \chi_m \quad (1-2)$$

$$\chi_{mol} = M \frac{\chi}{\rho} = M \chi_m \quad (1-3)$$

$$\chi_A = A \chi_m \quad (1-4)$$

式中, ρ 为物质密度, M 为摩尔质量, A 为原子量。

χ 的正负和大小表示磁性的类别和强弱, χ 为负值时为抗磁性物质, χ 为正值且 $\ll 1$ 时为顺磁性物质, $\chi > 1$ 时为强磁性物质。前面提到任何物质都具有磁性,也就是说任何物质都具有磁化率,即任何物质在有梯度的不均匀磁场中都会受到力的作用,该力被称为磁化力。

1.1.2 物质磁性的分类

在 20 世纪 30 年代以前,物理学家把物质的磁性分为抗磁性、顺磁性和铁磁性三类。他们通过实验观察到,一些物质受到的磁力很弱,而且受力方向是在磁场强度减弱的方向,好像是对抗磁场的作用,因此把这种磁性称为抗磁性;另一些物质受到的磁力虽也很弱,但受力的方向却是在磁场强度增强的方向,好像是顺着磁场的作用,因此把这种磁性称为顺磁性;只有少数物质,如铁、钴、镍和它们的一些合

金才在磁场中受到很强的磁力吸引作用,由于这类物质的强磁性首先是在铁和含铁合金中观测到的,因此称这种磁性为铁磁性。20世纪30年代以后,人们对物质磁性的认识扩展到抗磁性、顺磁性、铁磁性、反铁磁性和亚铁磁性五种磁性认识^[16]。

1.1.2.1 物质的抗磁性

抗磁性属于弱磁性,抗磁性物质的磁化率为负数,其绝对值远小于1,这表示抗磁性物质在外加磁场中产生的合磁化方向与外加磁场方向相反。简单说来,抗磁性是物质磁化率为负数的磁性。抗磁性是一切物质都具有的,但当物质中的其他磁性如顺磁性和铁磁性超过其中的抗磁性时,这些物质便表现为其他磁性。如果对计算的要求不是很精确,则可以忽略抗磁性的影响。

物质的抗磁性具有以下主要特点^[17]:

- (1) 抗磁磁化率为负数,一般抗磁物质的磁化率绝对值约为 $10^{-7} \sim 10^{-6}$ 。
- (2) 抗磁磁化率不随温度变化而改变,故一般磁化率为常数。但有极少数例外。
- (3) 抗磁性物质在具有梯度的不均匀磁场中会受到磁力的作用,所受磁力方向为磁场强度减弱的方向。
- (4) 抗磁磁化率一般不随物质的状态变化而改变。但也有少数例外。

物质抗磁性来自于构成该物质的原子或离子的抗磁性^[17,18]。原子或离子的抗磁性则是由原子或离子中的原子核外的电子轨道运动产生的。

1.1.2.2 物质的顺磁性

顺磁性并不是一切物质都具有的,只有物质中含有带原子磁矩的原子时,才有顺磁性。物质的顺磁性具有以下的特点:

- (1) 顺磁性物质的磁化率为正值,一般为 $10^{-6} \sim 10^{-5}$ 。
- (2) 大部分顺磁性物质的磁化率 χ 随温度 T 增加而降低。
- (3) 一些顺磁性金属,如锂(Li)、钠(Na)等碱金属,其磁化率与温度无关。

关于物质顺磁性的微观来源,对于一般顺磁性,其微观来源是物

质中具有原子磁矩或分子磁矩的原子或分子系统^[17]。

1.2 磁介质的磁化

各种物质在外磁场作用下,都会呈现不同程度的磁性,叫做磁化。通过早期的观察研究,人们认识到磁介质的磁化与电介质的极化很相似,但磁化现象比极化现象复杂,物质的磁化源于物质中有磁矩。

1.2.1 磁介质的微观磁化机制

1.2.1.1 分子环流观点

有关磁介质的磁化理论,有两种不同的观点——分子电流观点和磁荷观点^[19],两种假设的微观模型不同。在发现电流的磁效应以前,人们猜想物质中有两种不同极性的磁荷,在外磁场作用下,不同极性的磁荷产生相对位移,使物体具有磁性。这种猜想被称作“磁荷说”。磁荷说可以解释顺磁性物质的磁化,但无法说明抗磁性物质,根本的问题在于至今也未分离出单极性的磁荷。在发现电流的磁效应以后,安培认为一切磁现象都起源于电流。他提出物质内的每个分子都相当于一个环形电流,这种环形电流持续地运行,好像没有电阻一样,分子的这种环形电流叫做分子环流^[20]。分子环流说的实质,是用分子内电荷的运动解释磁介质的磁矩,它不仅说明了物质磁化的机制,也给出了描述磁化的方法。

1.2.1.2 电子的轨道磁矩和自旋磁矩

分子环流说只是提出了一个关于磁现象的模型,还不能说明为什么有些物质顺磁性显著,有些物质抗磁性显著。要了解物质的磁性,首先要了解原子的磁性。近代物理学已经证明,在原子中,原子核与运动的电子都有相应的磁矩。由于核磁矩比较小,不予考虑。对于电子的运动,可用轨道角动量与自旋角动量来描述,与两种角动量对应的两种磁矩分别是轨道磁矩和自旋磁矩。安培提出的分子环流可以看作是一个原子(分子)的总磁矩^[20]。

我们知道,一个电流为 I ,圆面积为 S 的圆电流的磁矩为^[21]

$$P_m = IS\hat{n} \quad (1-5)$$

式中, \hat{n} 为圆面积正法线方向单位矢量, 它与电流流向满足右手螺旋关

系。

考虑一个绕原子核作圆周运动的电子,因为它的角速度很大,所以它的轨道运动就相当于一个微小的圆电流,因而具有磁矩。下面就用一个简单的模型来估算原子内电子轨道运动的磁矩大小。假设电子在半径为 r 的圆周上,以恒定的速率 v 绕原子核运动。电子轨道运动的周期就是 $2\pi r/v$,由于每个周期内通过轨道上任一“截面”的电量为一个电子的电量 e ,因此沿着圆形轨道的电流为:

$$I = \frac{e}{2\pi r/v} = \frac{ev}{2\pi r} \quad (1-6)$$

而电子轨道运动的磁矩为:

$$P_m = IS = \frac{ev}{2\pi r} \cdot \pi r^2 = \frac{evr}{2} \quad (1-7)$$

电子除了具有轨道磁矩外,还具有自旋磁矩,实验证明,电子的自旋磁矩和轨道磁矩数量级相同^[21]。

1.2.1.3 磁介质的微观磁化机制

在一个分子中有许多电子和若干个核,一个分子的磁矩是其中所有电子的轨道磁矩和自旋磁矩的矢量和,统称为分子磁矩(不包括核磁矩)。每一个分子磁矩等效对应一个线度很小的圆电流,称为等效分子电流^[21]。可以把分子分为两类:第一类分子的特点就是分子中所有电子的轨道磁矩和自旋磁矩的矢量和为零,即分子磁矩为零,由这类分子组成的物质就是抗磁质;第二类分子的特点是分子磁矩的矢量和具有一定的值,这个值被称为分子的固有磁矩^[21],由这类分子组成的物质就是顺磁质。顺磁质和抗磁质的磁化机制是不同的。

A 抗磁质

由于每一个分子的分子磁矩为零,故在没有外磁场的情况下,在任一物理微小体积元 $\Delta\tau$ 内,分子磁矩的矢量和为零,所以不显磁性。如果加入外磁场,则分子中每一个电子在外磁场作用下都要作拉莫尔运动^[22],并产生一个与外磁场方向相反的附加磁矩。这种现象称为抗磁效应。这时在磁介质中任一物理微小体积元 $\Delta\tau$ 内,分子磁矩的矢量和不为零,并呈现出抗磁性质。由于拉莫尔运动产生的附加磁矩很小,故抗磁质呈现出来的磁性是很微弱的。