

粒子径制御と磁気力を利用した常磁性体の分離法

三島 史人^{*1}, 島先 優弥^{*1}, 柳澤 敦也^{*1}

Fundamental Study on Magnetic Separation Method of Paramagnetic Substance Using the Control of Particles Diameter and Magnetic Force

Fumihito MISHIMA, Yuuya SHIMASAKI and Atsuya YANAGISAWA

^{*1} Department of Applied Nuclear Technology

Removal of radioactive crud in the nuclear power plant will become one of the most important issues. The effective technique, which is applicable at high-temperature area in the nuclear power plant does not exist. We focused on the magnetic property of the targeted crud materials and found they shows paramagnetism and hence high gradient magnetic separation (HGMS) was studied to remove the cruds in the nuclear power plant. In this study, we made a removal experiment of Hematite which simulated the cruds by means of high gradient magnetic separation. The magnetic separation experiment was conducted under constant flow velocity. We controlled pH and Zeta potential of the Hematite suspension to be dispersed. The experimental results were found to shows good agreements with the calculated results.

Key Words : Radioactive Crud, Nuclear power plant, Paramagnetism, High Gradient Magnetic Separation, Zeta potential

1. 緒 言¹⁻⁴⁾

日本における原子炉は、沸騰水型(BWR)と加圧水型(PWR)が主流となっている。それらの原子炉を構成する材料は、耐食性の高い金属であるステンレスが選ばれるが、高温環境において僅かではあるが腐食する。冷却材中の腐食生成物は系内を循環し、炉心部に付着すると、そこで中性子の照射を受けて放射化される。放射化した腐食生成物は剥離し、再び系内を循環し配管等に付着する。炉水中の腐食生成物あるいは配管系に付着した腐食生成物はクラッドと呼ばれている。クラッドはプラント内の熱効率の低下だけでなく、放射線量の上昇の原因となり、作業従事者の被ばくの原因となる。

プラント内の放射線量を減らすためにはクラッドを低減する必要がある。機器等の使用材料の成分管理、復水浄化系の改良、酸素注入などのさまざまな対策が講じられている。

本研究では鉄やコバルトなどのクラッドに正の磁性があることに着目し、磁気分離法を用いてクラッドを除去することが可能か検討を行った。本研究では代表的なクラッドであるコバルト酸化物より磁化率の小さいヘマタイトを模擬クラッド試料として用いた。

2. 磁気分離法

磁気分離とは、物理的外力としての粒子に作用する磁気力の差を利用した分離手法である。分離対象となる粒子に作用する主な力として、磁気力 F_M とドラッグ力（流体抵抗） F_D がある。磁気力とドラッグ力はそれぞれ以下の式 (1) と式 (2) で表される。

* 原稿受付 2019年3月29日

^{*1} 原子力技術応用工学科

E-mail: f-mishim@fukui-ut.ac.jp

$$F_M = V(M \cdot \nabla)H \quad (1)$$

$$F_D = 6\pi\eta r_p(v_f - v_p) \quad (2)$$

式 (1) において、 V [m^3]は分離対象の体積、 M [Wb/m^2]は粒子の磁化、 H [A/m]は粒子の位置における磁場強度を表す。また、式 (2) において、 η [$Pa \cdot s$]は作業媒体の粘性率、 r_p [m]は分離対象の粒子半径、 v_f と v_p は作業媒体の流速と対象粒子の流速 [m/s]を表している。

磁気分離が可能な条件として、単純表記すれば、 $F_M > F_D$ において分離可能となる。式からも分かるように、ドラッグ力は粒子半径に比例し、磁気力は粒子体積に比例し、いわゆる粒子半径の3乗に比例するため、磁気分離を実施するうえで分離対象物の粒子径は粒子に作用する力を検討する上で重要なパラメータとなる。ここで、粒子が凝集して見かけ上の粒子径（二次粒径）が大きくなれば磁気分離は容易になる。一方、粒子が分散して粒子径が小さくなれば磁気力の式からも分かるように、磁場発生源の磁場や磁場勾配を大きくする必要がある。

2.1 高勾配磁気分離法

常磁性体や粒子径の小さい粒子を磁気分離する場合には、磁場発生源の磁場や磁場勾配を大きくする必要がある。高勾配磁気分離（HGMS : High Gradient Magnetic Separation : HGMS）を本研究では用いている。HGMS とは外部から印加した磁場中に強磁性材料でできたフィルター（強磁性細線）を配置することにより、高勾配磁場（高磁場勾配）を形成させることで、強い磁気力を発生させ、強磁性細線表面で粒子を捕捉する手法である。Fig. 1 に強磁性細線フィルターと磁気フィルターを流路内に積層し設置した磁気分離槽を示す^{5, 6)}。

また、分離対象物の粒子径は、凝集や分散により大きく変化するため、その粒子の凝集・分散性を評価するための指標となるゼータ電位について検討を行った。



Fig. 1 Schematic diagram of HGMS and the ferromagnetic wire filter.

3. ゼータ電位測定

3.1 ゼータ電位

粒子などがイオンを含む液体中に存在するとき、その表面電荷の影響により逆のイオンが引き寄せられ電気的な二重構造を作ることが電気二重層と呼ぶ。この電気二重層により、粒子間の反発力が生まれ粒子表面近傍では、逆の荷電のイオン濃度が高く、遠ざかるにつれて低下する。一方、粒子と同じ荷電のイオンの濃度は、遠ざかるにつれて高くなる。この粒子がブラウン運動や重力などで液体中を移動すると、引き寄せられていたイオンも粒子と一体となって移動する。粒子表面に最も強くイオンが吸着している部分を固定層と呼び、表面電荷がイオンに影響を及ぼす限界の部分をすべり面と呼ぶ。このすべり面における電位がゼータ電位である。電位基準点は、粒子から十分に離れた電気的中性である領域の電位をゼロ点とする。また、ゼータ電位がゼロになる pH の値は等電点と呼ばれ、ゼータ電位は界面の性質を評価する上で重要な値であり、特に懸濁粒子の分散・凝集性を評価する上での指標となる。ゼータ電位がゼロに近づくと粒子の凝集が起こり、一方、ゼータ電位が強くなると表面電荷が強くなり粒子は分散する。

3.2 ゼータ電位測定

本研究模擬クラッド試料として用いるヘマタイト粒子について、そのゼータ電位と凝集・分散による粒子径についての検討を行った。ゼータ電位測定には用いた装置の写真と概要を Fig. 2 に示す。

3.2.1 測定使用機器・薬品

ゼータ電位測定装置 Model502(日本ルフト株式会社), 直流安定化電源 PMX110-0.6A(KIKUSUI) ヘマタイト粒子(粉末 戸田工業 180ED 粒子径 5 μm), 蒸留水, 0.1N 硝酸溶液・0.1N 水酸化ナトリウム(pH 調整用 nacalai tesque)

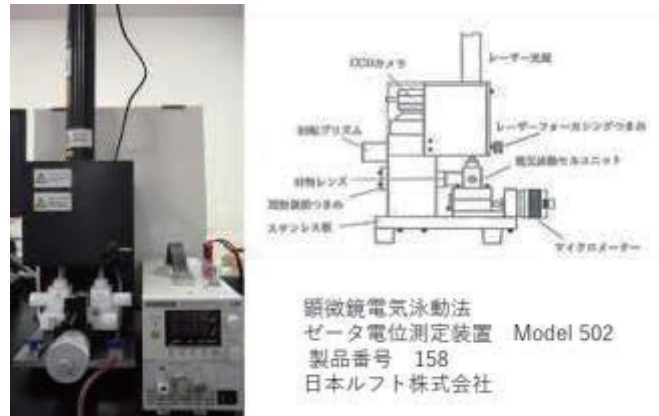


Fig. 2 The zeta -potential measuring equipment

3.2.2 測定方法

ゼータ電位の測定手順を以下に示す。

- ① ヘマタイト懸濁液(0.1 ppm)を pH 3 ~11 に調整した。
- ② 電気泳動セル内にヘマタイト懸濁液を充填した。
- ③ 電気泳動を行い、ストップウォッチ法で 60 μm を移動するヘマタイト粒子の速さを測定した。
- ④ 求めた電気泳動移動度に温度補正を施し正確なゼータ電位を計算した。
- ⑤ ②~④の手順について pH を変化させながら行った。

3.2.3 結果と考察

ゼータ電位測定の結果を Fig. 3 に示す。ヘマタイト懸濁液が pH 6.4 の時のゼータ電位が最も 0 mV に近く、pH が等電点(pH 6.4)付近から遠ざかるにつれゼータ電位は正または負の値を示した。

Figure. 4 は等電点付近に pH 調整したヘマタイト懸濁液 A(pH 6.4)と等電点から十分に離れた pH を持つヘマタイト懸濁液 B(pH 3.0)の顕微鏡写真である。懸濁液 A はヘマタイトが凝集し、懸濁液 B は分散していることが分かる。この懸濁液 A のヘマタイト粒子の平均的な二次粒径は約 50 μm であり、懸濁液 B の粒子径は 5 μm あった。

この結果から等電点付近で粒子が凝集し、等電点から遠くにいくにつれ分散することが確認できた。

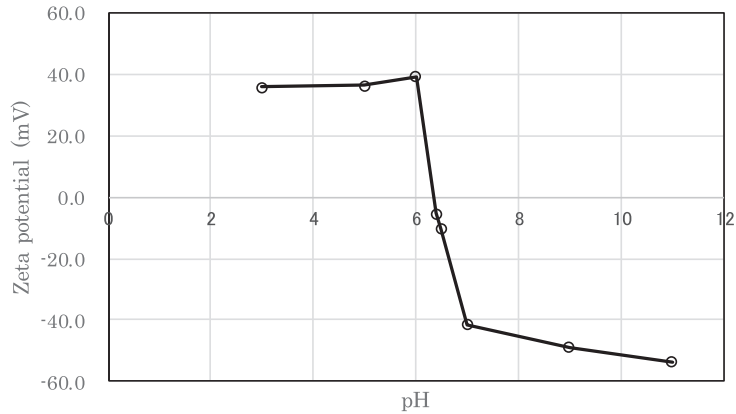


Fig. 3 Relationship between zeta potential and pH

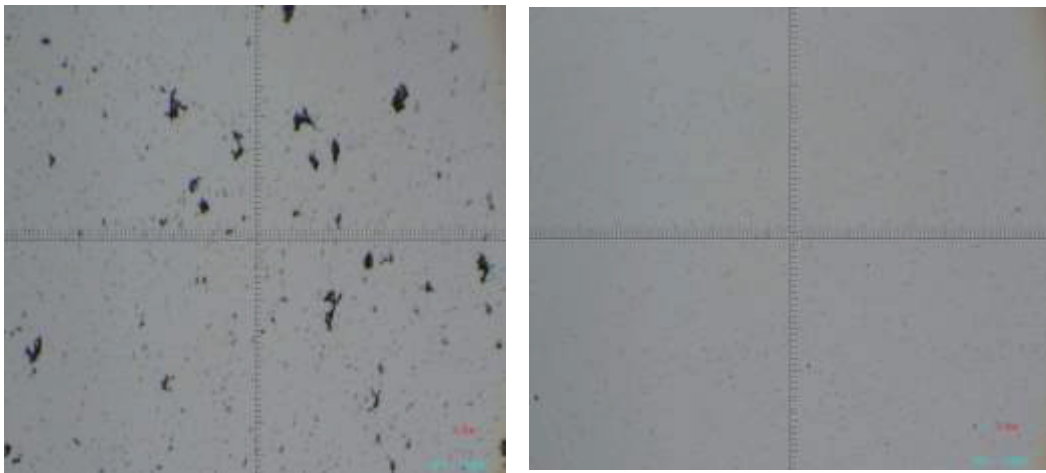


Fig. 4 Photomicrograph of hematite suspension A (right) and B (left)

4. ドラッグ力と磁気力のつり合い

顕微鏡の観察により確認された粒子径が $5\ \mu\text{m}$ と $50\ \mu\text{m}$ のヘマタイト粒子を磁気分離するため、ドラッグ力と磁気力の関係が $F_M > F_D$ となる条件について計算した。前述の式 (1) を用いて、強力な永久磁石回路 (磁束密度 $1.5\ \text{T}$, 磁場勾配 $1000\ \text{T/m}$) から超電導磁石 (磁束密度 $5\sim 10\ \text{T}$, 磁場勾配 $10000\ \text{T/m}$) を用いた場合の磁気力で磁気分離可能となる流速を求めた。その計算に必要となるヘマタイトの体積磁化率は $2.0 \times 10^{-4} [-]$ とした。

磁気分離に適用した磁場における磁気分離可能な流速の計算結果を Table1 に示す。ヘマタイトの粒子径が $50\ \mu\text{m}$ の場合、流速は $1.5\ \text{T}$ でも十分に磁気分離可能であるが、 $5\ \mu\text{m}$ の場合 $10\ \text{T}$ の磁場を適用しないと磁気分離が困難であることが計算により確認できた。

Table1 Processing flow rate of magnetic separation (m/s)

	1.5T (永久磁石回路)	5T (超電導磁石)	10T (超電導磁石)
粒子径 $5\ \mu\text{m}$	1.6×10^{-3}	5.5×10^{-2}	2.2×10^{-1}
粒子径 $50\ \mu\text{m}$	1.6×10^{-1}	5.5	2.2×10

5. 磁気分離試験

計算結果を基に、永久磁石回路と超電導磁石を磁場発生源として、磁気分離試験を実施した。

5.1 永久磁石回路を用いた模擬クラッドの磁気分離実験

永久磁石回路(1.5 T)を磁場発生源とし、粒子径 50 μm のヘマタイトが前述のつりあいの計算より求めた流速 16 cm/s で磁気分離可能であるか実験により確認した。その実験の概要図と写真を Fig. 5 に示す。内径 20 mm 長さ 20 cm の透明な塩ビパイプ管の中に 20 メッシュの強磁性細線(SUS430)線径 0.3mm (磁気フィルタ)を 65 枚(積層厚さ 5 cm)入れ、ハルバツハ永久磁石回路(最大磁束密度 1.5 T)の磁場領域に設置した。そして pH 6 に調整したヘマタイト懸濁液(50 ppm)を流速 15 cm/s で通水した。通水後に磁気フィルタ、および回収廃液に残ったヘマタイトを回収し、吸引ろ過装置(ULVAC MDA-006)を用いて脱水し、ろ紙についたヘマタイトを乾燥させ乾燥重量を測定した。

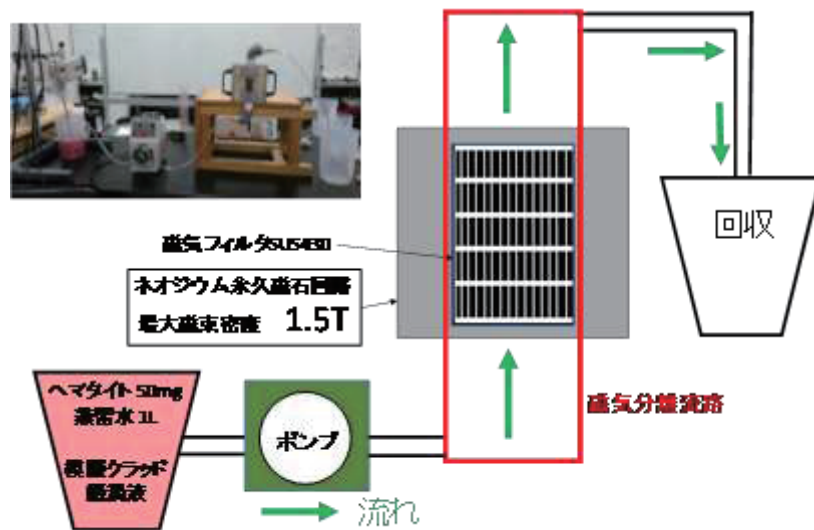


Fig. 5 Picture of HGMS experiment equipment using magnetic circuit of permanent magnet

磁気分離率は、 $[1 - (\text{回収されたヘマタイト重量} \div \text{初期投入したヘマタイト重量})] \times 100$ として計算した。

ヘマタイト分離率は 82% と高く、粒子径 50 μm ヘマタイト懸濁液について良好な結果を得た。ただし、回収廃液中のヘマタイトの粒子径を顕微鏡観察すると、粒子径が小さい 5 μm 付近の単分散しているヘマタイトについては分離できていないことが確認された。

そこで、計算からは超伝導磁石 10T の条件では 5 μm のヘマタイトが流速 22 cm/s で分離可能であることが示されているため、この条件において磁気分離実験を検討した。

5.2 超伝導磁石を用いた模擬クラッドの磁気分離実験

実験 5.1 で用いた磁気分離流路(内径 20 mm, 長さ 20 cm, 内部に 20 メッシュの強磁性細線(SUS430)線径 0.3 mm 磁気フィルタを 65 枚)を超伝導磁石のボアの中心に設置した。粒子径 5 μm 以上における計算条件を考慮し、ヘマタイト懸濁液(50 ppm, pH6) を印加磁場は 5 T 時に磁気分離流路内に流速 25 cm/s とそれ以上の 50 cm/s の 2 条件で通水した磁気分離実験をし、また、粒子径 5 μm における計算条件を考慮し、印加磁場 10T, 流速 22 cm/s の磁気分離実験を実施した。使用した超伝導磁気分離装置の写真および写真と ANSYS18 を用いた磁場分布図を Fig. 6 に示す。

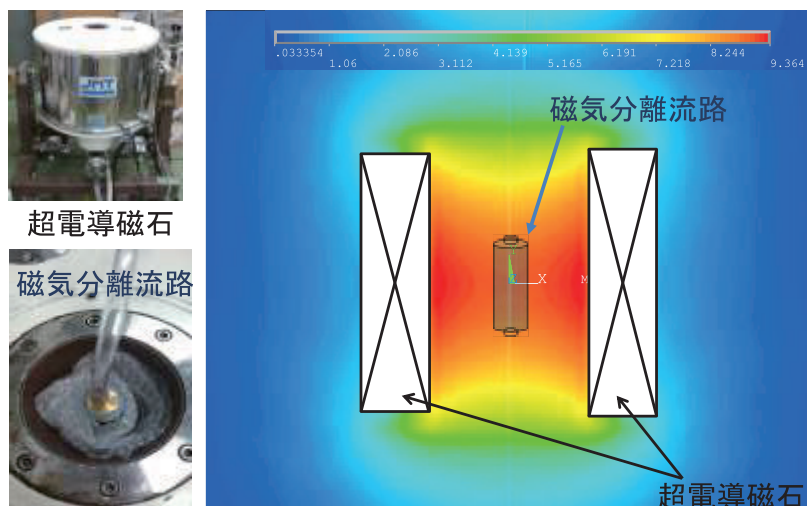


Fig. 6 Picture of HGMS experiment equipment using superconducting magnet (JM-TD-10T100E3)

磁気分離実施後に、磁気フィルタ、および回収廃液を吸引ろ過して脱水し、ヘマタイトの乾燥重量を測定し、分離率を算出した。その実験の結果を Table2 に示す。

Table2 Magnetic separation efficiencies

磁気分離処理条件（流速および印加磁場）	分離率
50 c m/ s, 5 T	67.6%
50 c m/ s, 10 T	75.2%
22 c m/ s, 10 T	90.8%

計算結果が示すように印加磁場 10 T 適用時の方が 5 T を印加した場合より分離率が高くなっている。しかし、流速 50cm/s では 10T 適用の条件でも分離率がおおよそ 75%であり、粒子径の小さな粒子が分離できていないと考えられる。一方、計算結果による流速 22cm/s、印加磁場 10 T では分離率が 91%と大きく上昇することが確認された。

実際の懸濁液の分散・凝集状態により、分離率が変化するか検討するために、ゼータ電位測定結果を基に懸濁液 pH を 3 に変更し、懸濁液内の粒子がおおよそ全て単分散する (5 μ m) 条件で流速 22cm/s、印加磁場 10 T にて磁気分離実験を行った。結果は pH3 の場合も分離率は 91%となった。分離率 90.8%における回収した懸濁液を顕微鏡観察すると、粒子は針状なものなど球形ではないものが多く観察された。

これらの結果から、粒子径の小さなものと、球形ではない粒子は分離が困難であることが確認できた。特に針状（円柱状）や板状（円盤状）の粒子は磁化の方向や流れに対する形状依存性が大きいと考える。これは外部磁界によって磁化する分離対象物を考えるとき、球形の磁性体の場合どの方向にも一定に磁化し、その際に分極により生ずる減磁力である反磁界の割合（反磁界係数）はどの方向でも 1/3 である。一方、針状粒子（円柱粒子）の場合、磁化は棒磁石のような分布をとり、長手方向の減磁は無く磁化しやすいが、長手に垂直な方向の反磁界係数は 1/2 であり、外部印加磁場の向きによる磁化の影響を受けやすい。同様に板状（円盤状）の粒子は面内方向には反磁界の影響は無いが、面直方向には反磁界係数は 1 となり、外部印加磁場の向きによる磁化の影響を受けやすい。球形の粒子については流体の影響やそれに伴う外部印加磁場の磁化方向の影響を受けにくい、針状や板状の粒子は流れの影響やそれに伴う磁化方向の影響も考慮してゆく必要があると考える。分離率を向上させるためには、分離可能な粒子径や形状について、分離段階を分けてそれぞれに合った流速と磁場を適用する必要があると考えられる。ただし費用対効果を考えた上での検討が必要になる。今回の理想的な球形に近いヘマタイト粒子は、計算条件のように実験でも磁気分離可能であることが確認された。

6. 結 言

本研究では、クラッド除去への磁気分離法の可能性を示した。クラッドの高速処理には、強力な磁場や磁場勾配の上昇が必要であることが確認できた。実際の発電所の配管に本技術を適用しようとした場合には、高温高圧条件下での処理が必要である。さらに磁気分離装置の磁場発生源として広域に強い磁気力を発生可能な超電導磁石を用いる必要があると考える。

磁気分離における分離可能条件は、近似的に求めた磁気力とドラッグ力によって算出されたものであり、十分な精度があるものとは言えない。実際には、フィルタを構成する磁性細線近傍の流速は流入速度より速くなるので、磁気力によって捕捉されない粒子も存在する。また、粒子が全て理想的な球形ではないため、それを考慮する必要がある。

今後は有限要素法解析ソフト ANSYS を用いた磁場解析と流体解析から、磁性細線近傍の磁場分布と流速分布を求め、分離対象粒子となるクラッドの軌跡計算を行い、磁気分離装置の最適化について検討してゆく予定である。

謝 辞

本研究で使用したゼータ電位測定装置 Model502(日本ルフト株式会社)は平成 30 年度学校法人金井学園助成によるものである。

文 献

- (1) 丹野和夫, “火力および BWR 発電プラントにおける腐食による障害と水処理”日本金属学会会報 第 22 巻第 9 号, (1983) pp. 809-817.
- (2) 大島茂男 “原子炉系水質管理による放射線量の低減”三菱重工技報 Vol.32, No.3 (1995) pp. 188-190.
- (3) 石樽 顕吉 他, “水化学管理高度化の実績と将来課題”日本原子力学会誌 Vol.41, No.8 (1999) pp. 20-30.
- (4) 火原協会講座 34 火力・原子力発電所における水・化学管理 (平成 19 年度版) pp. 73-80
- (5) 電気学会技術報告「物質の磁気特性を活用した精密磁気制御応用技術の現状と動向」電気学会 電力・エネルギー部門 超電導応用電力機器技術委員会, 第 1198 号, (2010) pp. 5-21.
- (6) 三島 史人, 奥田 貴大, “放射線汚染物質への磁気分離法適用に関する基礎的研究”, 福井工業大学研究紀要 47 号 (頁 111 ~ 116), 2017 年

(2019 年 4 月 26 日受理)