

# 板式微通道的液-液两相分离作用研究

郜帮佶, 刘代俊, 陈建钧

(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610025)

**摘要:**构造板式微通道用于互不相溶的液-液两相分散体系的连续快速分离。通过改变上板的材料可以构造 GS-PTFE、SS-PTFE 和 PTFE-PTFE 3 种类型的板式微通道。萃取后产生的油水分散体系在微通道中通过与通道上下壁面的相互作用实现油水两相的快速分离, 分离后的油相从微通道的油相出口流出, 水相从水相出口流出。微通道的分离效率与微通道的高度、液-液分散体系在通道中的体积流量、微通道与液-液分散体系的接触时间以及微通道的类型有关。高度为 100  $\mu\text{m}$  的 GS-PTFE 型微通道在体积流量低于 4.8 mL/min 的条件下可以实现油水两相的完全分离, 其分离效率为 100%。相比于传统的重力沉降分离方式, 板式微通道极大地节约了液-液两相分离的时间, 提高了工作效率。

**关键词:**板式微通道; 液-液两相分离; 分离效率; 分离机理

中图分类号: TQ028

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)11-0090-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2015.11.021

## Liquid-liquid separation with plate-type microchannel

GAO Bang-ji, LIU Dai-jun, CHEN Jian-jun

(College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** The plate-type microchannel is constructed for the continuous and quick separation of immiscible liquids. Changing the materials can construct three types of microchannel such as GS-PTFE, SS-PTFE and PTFE-PTFE. The liquid-liquid dispersion generated by the extraction process is fed in the microchannel where the interaction between the fluids and channel surface occurs, which leads to the quick separation of aqueous phase and the organic phase. The microchannel has two outlets. One is for the aqueous phase and the other is for the organic phase. The performance of the microchannel is evaluated with respect to the channel height, flow rate, residence time and plate configuration. By using PTFE and stainless steel materials as the 100  $\mu\text{m}$  height channel surfaces and the total flow rate less than 4.8 mL/min, the stable operation and complete separation of aqueous and organic phases are possible. The phase separation in the microchannel takes place considerably faster than conventionally in a decantation container and work efficiency can be greatly improved.

**Key words:** plate-type microchannel; liquid-liquid separation; separation efficiency; separation mechanism

微通道的特殊性质导致其天生具有过程强化能力, 所以微通道技术被广泛运用于构造各种类型的微化学反应器<sup>[1]</sup>, 但是将微通道技术应用于分离过程却鲜有报道。液-液两相分离通常是液-液两相混合的后处理过程<sup>[2]</sup>。为了实现充分的混合以促进传质, 液-液两相混合过程通常会使用高效的混合手段(如高剪切速率<sup>[3]</sup>、超声<sup>[4]</sup>、微混合器<sup>[5]</sup>等)和高效乳化剂<sup>[6]</sup>, 形成小液滴尺寸和低表面张力的较稳定液-液分散体系<sup>[6-7]</sup>。在这种情况下, 液-液两相的快速分离难度增大, 所以对液-液两相分散体系进行快速高效地分离是面临的一个挑战。

Okubo<sup>[8]</sup>和 Kolehmainen<sup>[9]</sup>等提出了利用板式微通道进行液-液两相分离, 并成功将该技术应用于萃取后的油水两相分离。Okubo<sup>[7]</sup>采用板式微通道结构, 通道的上下板由聚四氟乙烯 (PTFE) 和玻璃

(Glass) 2 种材质构成, 由中空的铝箔片提供微通道的高度, 通过改变上下板的材质构建了 PTFE-Glass 和 Glass-Glass 2 种类型的微通道。结果发现: 当采用的 PTFE-Glass 型微通道长度为 5 mm, 高度为 12  $\mu\text{m}$  时, 板式微通道可以在 0.01 s 的接触时间内将 10% 的 O/W 乳状液完全分离, 破乳率接近 100%。Kolehmainen<sup>[9]</sup>仍然采用了板式微通道结构, 实验分离对象也为 O/W 型乳状液, 乳状液平均粒径在 60~200  $\mu\text{m}$  范围内波动, O/W 相比固定为 1:1。结果发现: 当液-液分散体系的平均体积流量小于 180 mL/h 时, PTFE-SS 型板式微通道可以实现液-液两相的完全分离, 分离效率也接近 100%。

笔者构造了能使液-液两相持续快速分离的微通道, 而且其尺寸必须比 Okubo<sup>[8]</sup>等设计的微通道尺寸大。因为通过增大微通道的尺寸, 可以大大降

收稿日期: 2015-05-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21076163)

作者简介: 郜帮佶(1989-), 男, 硕士, 研究方向为化工(含冶金)新材料新工艺开发, gaobangji@163.com; 陈建钧(1976-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为化工(含冶金)新材料新工艺开发, 通讯联系人, chenjianjun@scu.edu.cn。

低通道内流体流动的压力降和规避微通道堵塞的风险,拓展其适用范围。并且微通道的结构要比 Okubo<sup>[8]</sup> 和 Kolehmainen<sup>[9]</sup> 等设计的简单,使其生产成本降低,便于大规模的集成,使其适用于工业化的生产过程。

## 1 实验部分

### 1.1 实验装置

所用板式微通道的结构简图如图 1 所示。主要由 2 块矩形平板和 1 片中空垫板构成,上下平板提供微通道的上下表面,中空垫片提供微通道的长度、宽度以及高度。通过改变上下板的材料可以构建 3 种类型的板式微通道:GS-PTFE、SS-PTFE 和 PTFE-PTFE 型。其中 GS-PTFE 型微通道详细组装图和实物图如图 2 所示。GS-PTFE 型微通道所有不锈钢部件(包括螺栓及螺栓垫片)的材质均为 316 L<sup>#</sup> 不锈钢,具有足够的耐腐蚀性。其中上板主体为精磨加工的不锈钢板,厚度为 15 mm,在不锈钢板中间镶嵌 1 块玻璃(GS),为微通道提供亲水表面;下板为精磨加工的不锈钢板,厚度也为 15 mm,在其上加盖 1 片 5 mm 厚的 PTFE 板,为微通道提供疏水表面。在距不锈钢板四边 10 mm 处有 12 个  $\Phi 5$  mm 的孔,用于螺栓紧固。顶部玻璃板与底部 PTFE 板之间为钛质中空垫板,板上开有的矩形孔可以与玻璃和聚四氟乙烯板形成微通道,中空垫板厚度与微通道尺寸直接相关,实验选用 100  $\mu\text{m}$  和 200  $\mu\text{m}$  2 个厚度。实验过程中,板式微通道的宽度恒定为 15 mm,其高度通过更换不同厚度的中空垫片实现。微通道的长度恒定为 150 mm。微通道的类型则通过添加或减少 PTFE 平板实现:如在 SS-PTFE 型微通道的顶部不锈钢板与中空钛板间添加 1 块 PTFE 板可以构造 PTFE-PTFE 型微通道;而将 SS-

PTFE 型微通道中的 SS 板更换成 GS 板则可构建 PTFE-GS 型微通道。

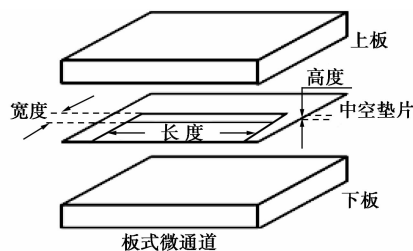


图 1 板式微通道结构示意图

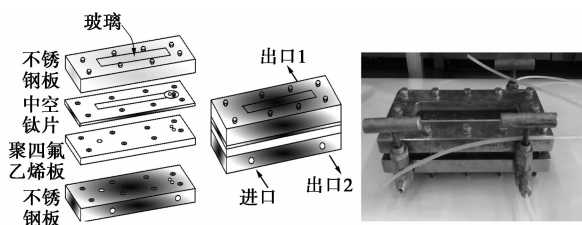


图 2 GS-PTFE 型微通道组装图和实物图

### 1.2 试验流程

在用二壬基萘磺酸(DNNSA,质量分数为 50%)萃取湿法磷酸(质量分数为 40%,以  $\text{P}_2\text{O}_5$  计)中金属离子的实验中,由于二壬基萘磺酸与湿法磷酸在微混合器中充分地混合产生高度分散的液-液分散体系,其在重力沉降下需要 40 min 以上才能实现完全分离。为节约时间,需要寻找一种快速的分离手段来加快二壬基萘磺酸与湿法磷酸的分离。以此为背景,笔者以 Water(40%  $\text{P}_2\text{O}_5$ )为水相,以 Kerosene(0.9 mol/L DNNSA)为油相,油相和水相的体积比恒定为 1:1。将经过微混合器萃取后产生的液-液分散体系通过蠕动泵注入微通道中实现分离后, Kerosene(0.9 mol/L DNNSA)从油相出口(outlet 2)流出, Water(40%  $\text{P}_2\text{O}_5$ )从水相出口(outlet 1)流出。

(上接第 89 页)

### 参考文献

- [1] Lam S S, Russell A D, Chasch A. Microwave pyrolysis, a novel process for recycling waste automotive engine oil[J]. Energy, 2010, 35(7):2985-2991.
- [2] 张贤明,杨小平,欧阳平.废润滑油絮凝再生的研究进展[J].现代化工,2014,34(1):48-51.
- [3] Al-Ghouti M A, Al-Degs Y S. New adsorbents based on microemulsion modified diatomite and activated carbon for removing organic and inorganic pollutants from waste bricants[J]. Chemical Engi-

neering Journal, 2011, 173(1):115-128.

- [4] 杨鑫,陈立功,朱立业,等.基于三碳醇溶剂精制再生废润滑油[J].石油学报(石油加工),2012,28(6):1032-1036.
- [5] 杨鑫,陈立功,李新亮,等.四碳醇溶剂精制再生废润滑油的研究[J].石油炼制与化工,2012,43(2):76-80.
- [6] Jesusa R, Pablo C, Maria T G, et al. Improvement of the waste oil vacuum distillation recycling by continuous extraction with dense propane[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(1):266-272.
- [7] Jesusa R, Pablo C, Maria T G, et al. Regeneration of used lubricant oil by ethane extraction[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2007, 39(3):315-322. ■

其流程示意图如图 3 所示。通过测量分离后油相的体积,计算微通道的分离效率:

$$\eta = [V_{\text{oil}} / (V_{\text{total}} \times \varphi_{\text{oil}})] \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $V_{\text{oil}}$  代表分离后油相的体积,  $V_{\text{total}}$  代表油水分散体系的总体积,  $\varphi_{\text{oil}}$  代表初始油水分散体系中含油率。

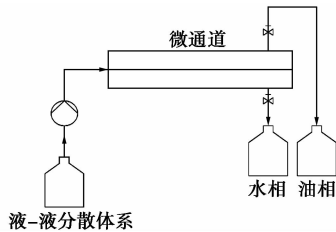


图 3 试验流程示意图

## 2 结果与讨论

### 2.1 液-液分散体系中液滴的尺寸分布

测量液-液分散体系中液滴尺寸与液滴尺寸分布对研究微通道的作用机理和判断微通道的分离效果具有非常重要的意义。液滴尺寸通过带图像分析软件的光学显微镜进行测量,通过数据分析可以得到平均液滴尺寸和液滴尺寸分布。其中本实验中用到的待分离的液-液分散体系的液滴尺寸分布图如图 4 所示。经过数据分析可知,其液滴平均粒径为  $104 \mu\text{m}$ ,且液滴尺寸分布在  $104 \mu\text{m}$  左右的范围之内且分布比较均匀。通过微通道分离之后,再用光学显微镜进行测量发现,水相中油相液滴基本消失,说明油水两相已经被彻底地分离。

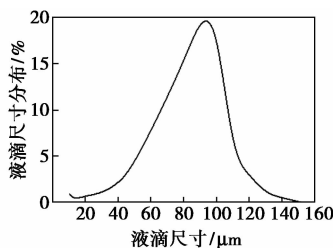
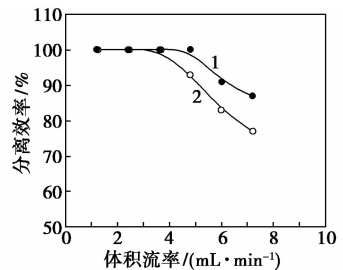


图 4 液-液分散体系中液滴尺寸分布图

### 2.2 板式微通道的分离效率

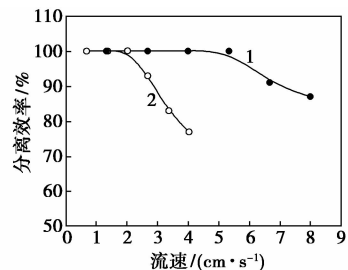
实验结果显示:当板式微通道类型为 GS-PTFE,高度为  $100 \mu\text{m}$ ,体积流率低于  $4.8 \text{ mL/min}$  即流速低于  $5.33 \text{ cm/s}$ ,停留时间大于  $2.82 \text{ s}$  时,可以取得 100% 的分离效率;当板式微通道类型为 GS-PTFE,高度为  $200 \mu\text{m}$ ,体积流率低于  $3.6 \text{ mL/min}$  即流速低于  $2.01 \text{ cm/s}$ ,停留时间大于  $7.46 \text{ s}$  时,也可以取得 100% 的分离效率,分别如

图 5~图 7 所示。由图 5~图 7 可知,微通道高度越小,在体积流率增大即流速增大,停留时间减小的条件下其分离效率越高。这是由于微通道高度越小,比表面积越大,大的比表面积会增大液滴与壁面相互作用的几率,所以在体积流率增大即流速增大,停留时间减小的条件下,分离效率随着微通道高度的减小而增大。这与 Okubo<sup>[8]</sup> 和 Kolehmainen<sup>[9]</sup> 等的结论是一致的。



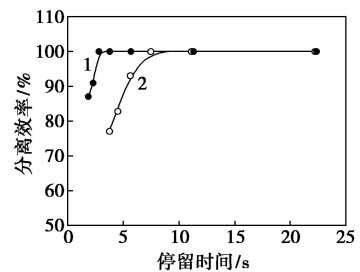
1—通道高度为  $100 \mu\text{m}$ ;2—通道高度为  $200 \mu\text{m}$

图 5 不同通道高度下体积流率对微通道分离效率的影响



1—通道高度为  $100 \mu\text{m}$ ;2—通道高度为  $200 \mu\text{m}$

图 6 不同通道高度下平均流速对通道分离效率的影响



1—通道高度为  $100 \mu\text{m}$ ;2—通道高度为  $200 \mu\text{m}$

图 7 不同通道高度下停留时间对通道分离效率的影响

### 2.3 板式微通道的作用机理

相较于常规尺寸的通道,微通道巨大的比表面积导致其壁面作用明显增强。在壁面作用下,油相向亲油的壁面汇聚,而水相向亲水的壁面汇聚,从而

实现液-液分散体系的两相分离。不同通道的比表面积如表 1 所示。

表 1 不同通道的比表面积

通道	高度/mm	宽度/mm	S/V
微通道	0.01	15	200.13
	0.1	15	20.13
小通道	1	15	2.13
	10	15	0.33
常规通道	100	15	0.15

实验中用到的微通道材料与液-液两相流体的表面张力和表面能如表 2 所示。其中 PTFE 板的表面能仅为 21.9 mN/m, 接近于煤油 (0.9 mol/L DNNSA) 的表面张力, 但是远小于水 (40% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 的表面张力, 这意味着 PTFE 壁面是一种疏水亲油的表面; 不锈钢的表面能为 71.2 mN/m, 接近于水 (40% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 的表面张力, 但是远大于煤油 (0.9 mol/L DNNSA) 的表面张力, 这意味着不锈钢壁面是一种疏油亲水的表面。

表 2 表面张力和表面能

表面张力/(mN·m <sup>-1</sup> )		表面能/(mN·m <sup>-1</sup> )	
水(40% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) - 空气	煤油(0.9 mol/L DNNSA) - 空气	不锈钢	PTFE
71.0	25.6	71.2	21.9

在高度为 100 μm 的微通道中, 由于液滴的平均尺寸为 104 μm, 绝大多数的液滴能够与通道的上下壁面接触, 此时油相液滴会在亲油性的 PTFE 壁面上铺展而在亲水性的 Glass 壁面上存在很大的接触角。油相液滴在亲油性 PTFE 壁面上由于与壁面的摩擦导致其运动速度减慢, 又由于大液滴的 S/V (S 为表面积, V 为体积) 小于小液滴的 S/V, 所以大小液滴之间会出现速度差, 小液滴的运动加速度大于大液滴使其能够与之聚并, 逐渐在亲油的 PTFE 一侧形成一层油相体系, 在亲水的 Glass 一侧形成一层水相体系, 从而导致液-液两相的分离。此结论与 Okubo 等<sup>[8]</sup>的结论一致。但是, 在通道高度为 200 μm 的微通道中, 通道高度大于液滴的平均尺寸。当体积流率低于 3.6 mL/min 即流速低于 2.01 cm/s, 停留时间大于 7.46 s 时, 也可以取得 100% 的分离效率, 这种现象无法用 Okubo 等<sup>[8]</sup>的结论解释。结合微流动中液滴聚并理论, 板式微通道的作用机理可以用 Chen X 等<sup>[10]</sup>提出的“限制聚

并 (Confined coalesce)”机理进行解释: “限制流”是指液滴在通道尺寸与其直径接近的微通道中的流动, “限制比” (Confinement Ratio) 的定义为  $R/H$  ( $R$  为液滴半径,  $H$  为通道高度), 通常  $R/H > 0.1$  时满足“限制流”条件 (如图 8 所示), 本实验满足限制流的条件。Chen 等<sup>[11]</sup>发现限制流会明显促进液滴的相互聚并, 即在限制流条件下, 壁面作用将会增加液滴的聚并几率使之产生聚并 (如图 9 所示)。Blawdziewicz 等<sup>[12]</sup>发现: 在强烈限制的限制流中, 液滴队列会在流体流动过程中被“挤”向壁面 (如图 10 所示), 这一结论为微通道壁面与液滴之间的相互作用提供了直接证据。

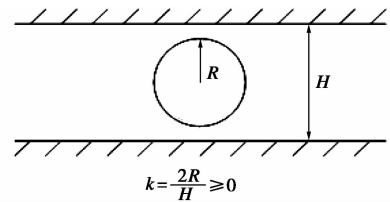


图 8 限制流的定义



图 9 限制流液滴的聚并

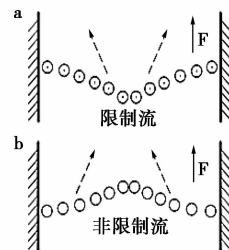


图 10 限制流液滴队列的运动

综上所述, 板式微通道的作用机理可以用“液滴聚并—壁面作用—液-液分离”3 个串联过程进行解释: 首先液滴在限制流中很容易相互聚并, 然后聚并的液滴队列在限制流动过程中被“挤”向壁面并与壁面相互作用, 最后在 PTFE 壁面形成油相, 从而实现液-液两相的分离。即液滴在限制流中的聚并作用和微通道的超大的壁面作用相结合, 使微通道具备了高效的液滴聚集和液滴捕获能力, 从而实现快速的液-液两相分离。

## 2.4 组成微通道的材料对分离效率的影响

通过变换微通道上面板的材料可以构建 GS-PTFE、SS-PTFE 和 PTFE-PTFE 型微通道。在合适的体积流率下,GS-PTFE 和 SS-PTFE 型微通道可以获得 100% 的分离效率,这是因为 GS(玻璃)和 SS(不锈钢)的亲水性都比较好,从而在其上形成一层水相层。尽管玻璃材料的亲水性更好,但是其分离效果与不锈钢的分离效果相当。当采用 PTFE-PTFE 型微通道时,在起始阶段可以实现稳定的水相和油相的分离,但该状态无法长期保持,经过一段时间后在水相和油相出口处会出现水油掺杂的情况,这是由于通道四周均为 PTFE 材质时,水无法在 PTFE 表面铺展,从而分散在油相中,进而导致液-液两相分离效率的下降。

## 2.5 重力作用对微通道分离效率的影响

传统的重力沉降分离方式是依靠地球引力场的作用,利用两相间密度的差异,使之发生相对运动而沉降,最终实现分离。相较于传统的重力沉降分离方式,探讨重力作用是否对微通道液-液两相分离作用产生影响。当采用微通道进行液-液两相分离时,一般微通道为水平放置,此时存在 2 种情况:PTFE 平板在上,GS 平板在下的“PTFE-GS”型;GS 平板在上,PTFE 平板在下的“GS-PTFE”型。实验过程中,对 2 种情况分别进行了实验,结果发现,在相同的体积流率条件下两者的分离效率没有明显的差异。当微通道侧面放置时,即 GS 平板在前,PTFE 平板在后或者 PTFE 平板在前,GS 平板在后,此时只要体积流率相同,也可以获得与水平放置时相同的分离效率。上述实验结果表明,重力作用在微通道分离过程中基本可以忽略。这是由于微通道巨大的比表面积导致其界面张力作用明显增强,重力作用相对于界面张力作用可以忽略不计。同时,液滴与微通道的作用时间只有短短的几秒钟,此时重力尚不足以发生作用。

## 3 结论

板式微通道通过与液-液分散体系的相互作用促使互不相溶的液-液分散体系在微通道中实现快速稳定的分离。结果显示:当通道上下平板的材料为玻璃(或不锈钢)和聚四氟乙烯,高度为 100  $\mu\text{m}$  或 200  $\mu\text{m}$ ,宽度为 15 mm,长度为 15 cm 时,在合适的体积流率下,板式微通道可以获得 100% 的分离效率。微通道的作用机理是:液滴在微通道限制流

的条件下首先会相互碰撞进而聚并成为大液滴,然后被强制与通道壁面接触并相互作用,最终实现液-液两相的分离。相比于传统的重力沉降分离方式,板式微通道极大地节约了液-液两相的分离时间,提高了工作效率。并且通过适当增大微通道的尺寸,大大降低通道内流体流动的压力降和规避通道堵塞的风险,拓展了其适用范围。微通道的结构简单,生产成本低廉,便于大规模的集成生产,使其适用于工业化的生产过程。

## 参考文献

- [1] Hessel V, Hardt S, Löwe H. A multi-faceted, hierarchic analysis of chemical micro process technology: Sections 1.1 - 1.5 [M]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.
- [2] Eow J S, Ghadiri M, Sharif A O. Electro-hydrodynamic separation of aqueous drops from flowing viscous oil [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2007, 55(1): 146 - 155.
- [3] Romero A, Cordobés F, Puppo M C, et al. Rheology and droplet size distribution of emulsions stabilized by crayfish flour [J]. Food Hydrocolloids, 2008, 22(6): 1033 - 1043.
- [4] Wu P, Yang Y, Colucci J A, et al. Effect of ultrasonication on droplet size in biodiesel mixtures [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2007, 84(9): 877 - 884.
- [5] Benz K, Jäckel K P, Regenauer K J, et al. Utilization of micromixers for extraction processes [J]. Chemical Engineering & Technology, 2001, 24(1): 11 - 17.
- [6] Skelland A H P, Slaymaker E A. Effects of surface-active agents on drop size in liquid-liquid systems [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1990, 29(3): 494 - 499.
- [7] Magiera R, Blass E. Separation of liquid-liquid dispersion by flow through fibre beds [J]. Filtration & Separation, 1997, 34(4): 369 - 376.
- [8] Okubo Y, Toma M, Ueda H, et al. Microchannel devices for the coalescence of dispersed droplets produced for use in rapid extraction processes [J]. Chemical Engineering Journal, 2004, 101(1): 39 - 48.
- [9] Kolehmainen E, Turunen I. Micro-scale liquid-liquid separation in a plate-type coalescer [J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2007, 46(9): 834 - 839.
- [10] Chen X, Lu H, Jiang W, et al. De-emulsification of kerosene/water emulsions with plate-type microchannels [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(19): 9279 - 9288.
- [11] Chen D, Cardinaels R, Moldenaers P. Effect of confinement on droplet coalescence in shear flow [J]. Langmuir, 2009, 25(22): 12885 - 12893.
- [12] Blawdziewicz J, Goodman R H, Khurana N, et al. Nonlinear hydrodynamic phenomena in Stokes flow regime [J]. Physica D: Nonlinear Phenomena, 2010, 239(14): 1214 - 1224. ■