

# 微结构设备内液-液两相流行为研究及其进展

骆广生, 徐建鸿, 李少伟, 王玉军, 汪家鼎

(清华大学化工系化学工程联合国家重点实验室, 北京 100084)

**摘要:** 系统介绍和分析了在微结构设备内液-液两相流的不同流型, 以及在不同流型条件下两相流动特性和混合性能, 并在此基础上对微结构设备在液-液两相反应和分离过程的发展前景进行了展望, 指出了该领域今后的主要研究方向。

**关键词:** 微化工系统; 液-液体系; 两相流; 微混合性能

中图分类号: TQ051.71; TP271.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)03-0019-05

## Research and development of two-liquid phase flow in micro-structured devices

LUO Guang-sheng, XU Jian-hong, LI Shao-wei, WANG Yu-jun, WANG Jia-ding

(State Key Lab of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** The different flow patterns of liquid-liquid two-phase in micro-structured devices are systematically introduced and analyzed, and the two-phase flow characteristics and mixing performance of liquid-liquid systems in different flow patterns are reviewed. On that base, the developing prospects of micro-structured devices in liquid-liquid two-phase reactions and separation processes are explored, and the main directions of this research area are pointed out.

**Key words:** micro-chemical engineering systems; liquid-liquid systems, two-phase flow; micromixing performance

现代科技的迅速发展对化学工业有着积极的推动作用, 有关化工过程微型化的研究正成为化学学科的热点。微型化工器件不断出现, 如微混合器、微反应器、微化学分析仪器、微型换热器、微型萃取器、微型泵、微型阀门等<sup>[1-3]</sup>。微设备内流动、传递和反应特性引起人们的极大关注, 特别是微设备内两相流和多相流行为成为关注的重点。

由于液-液两相体系的复杂性, 关于其在微结构设备内流动和混合行为的研究尚处于起步阶段。到目前为止, 有关微结构设备内液-液两相流动与混合性能研究还未见综述性报道。清华大学化学工程联合国家重点实验室在这方面开展了一系列的基础研究工作, 在微结构设备内液-液两相流动与混合、反应及传质性能等方面取得了一定的研究进展, 证明微结构设备具有混合尺度可控、混合高效的特点, 可以有效地克服传递对反应和分离过程的影响<sup>[4-14]</sup>。本文将微结构设备内液-液两相流行为为重点, 以液-液两相体系为对象, 系统介绍和分析了微结构设备内液-液两相流行为和混合性能及其对传质性能的影响, 进而指出了微结构设备内液-

液两相流的研究重点和发展方向。

## 1 流动与混合的主要方式

微结构设备内液-液非均相(不互溶)体系的流动与混合行为主要有以下 3 种形式: ①液-液无相分散微接触流动与混合; ②液柱分散流动与混合; ③液滴分散流动与混合。其流型示意图分别如图 1(a)、(b)、(c)所示。

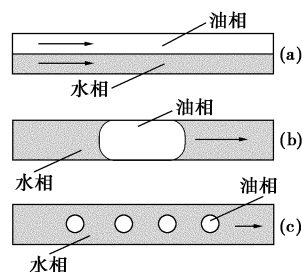


图 1 液-液两相流流型示意图

### 1.1 液-液无相分散微接触流动与混合

液-液无相分散微接触流动是指 2 种液体在同一通道或分别在相互接触的 2 个或多个通道内流

动,形成平行的液层,通过液层之间的界面相互接触进行混合传质和反应,它主要通过缩短传质距离实现强化传质的目的。

Burns 等<sup>[15]</sup>研究了液-液两相在同一微通道内的流动情况,结果表明,液-液两相可以在微通道内形成稳定的平行液层,且在通道的末端实现相分离。有关流速对流动稳定性的研究结果表明,两相流速相同可以保证两相并流的稳定性。两相并流的稳定性主要受表面力的影响,而受浮力、惯性力和切应力等的影响较小。实验还发现了一个与两相密度差相矛盾的特殊现象,即在微通道内煤油相可以在水相下面稳定地流动,但煤油的密度明显小于水相。当固定水相流速,不断地减小油相流速,将会导致油相以液滴的形式分散到水相中,由此可知两相并流的稳定性是油相流速的函数。除此之外,由于表面力的作用,随着微通道直径的减小,两相并流的稳定性增强。总之,大通道和低油相流速对两相并流的稳定性均不利。Robins 等<sup>[15-16]</sup>研究了微接触(micro-contact)技术对铁的萃取效果,采用长为几个厘米,宽 30~100  $\mu\text{m}$  的通道,2 个通道各有开口并相互接触,不互溶的有机相和水相分别在 2 个通道内流动,相互接触的部分产生相界面。该流动属于层流,靠分子扩散传质,但传质距离短,傅里叶准数为 0.1~1.0,单通道处理量为 1 mL/天,停留时间从不到 1 s 到十几秒,萃取效率为 10%~100%。在理论上,他们采用商业 CFX-4 软件,基于有限元方法对非线性 Navier-Stokes 扩散方程进行了求解,发现 CFD 模拟结果与实验结果完全吻合。在以上第一代微接触器研究基础上,研究者进一步改进了微接触器<sup>[17]</sup>,对两相的相互夹带量定量分析结果表明,利用改进的微接触器可以很准确地实现两相的分离,相混合的量十分微小。

近年来,研究者将液-液微接触流动应用到传质和反应过程中,进行了液-液萃取、液-液非均相反应和纳米颗粒制备等方面的研究。Tokeshi 等<sup>[18]</sup>在微通道中采用液-液并流的方式,以甲苯为萃取剂,进行了钴离子萃取实验。结果表明,在 50 s 内两相达到萃取平衡。Hisamoto 等<sup>[19]</sup>进行了类似的离子萃取实验,认为这一过程可实现对水相金属离子的快速富集和分析。Takagi 等<sup>[20]</sup>采用液-液不互溶体系微接触方式进行了二氧化钛纳米颗粒的制备研究。实验采用套管式毛细管微混合器,其中内管为有机相,外管为水相,考察了不同内管管径、实验体

系、内外相流速等操作条件对两相流型的影响,得到了平行层流、迟滞流和液滴分散流等多种流型;采用两相层流流动的方式制备了粒径分布均一的纳米二氧化钛颗粒,并且可以通过改变内管直径对颗粒直径和形态进行调控,粒径范围为 40~150 nm。

总之,利用液-液无相分散微接触流动可以达到提高传质性能的目的,将实验结果与模拟计算结果进行比较,可以有效地进行微结构设备和过程的优化。微接触混合在快速分析、液-液萃取和化学反应过程有着很好的应用前景。

## 1.2 液柱分散流动与混合

液柱分散流动与混合是指 2 种液体分别在 2 个相邻的通道内流动,其中一相经过通道的末端进入另一相通道,两相在通道中以液柱分散的形式流动并相互混合和传质。在这样的流型下,在两相界面处均能产生内循环,能够大大地促进相内传质和反应,进而加快相间传质过程。

Burns 等<sup>[21]</sup>以液柱分散的方式使 2 种液体在微通道内形成液-液柱状流。他们通过采用 NaOH 和 KOH 的水溶液反萃煤油中的乙酸进行传质研究,结果表明,水相分散到油中形成规则的液柱,随着水相碱性的变化可以观察 pH 指示剂颜色从粉红色变化到黄色。实验还考察了两相浓度、流量等操作条件对液柱长度和传质平衡时间的影响。研究表明,随着流速的增加,液柱长度从 3 mm 减小到 1 mm,传质时间也从 8 s 缩短到小于 1 s,传质过程大大加强。Burns 等<sup>[22]</sup>还采用这种方法进行了苯和甲苯的硝基化反应研究。通过内循环促进相内混合和界面传质的活塞流方式也被认为是类似或者优于无相分散微接触方式的、用于液-液分散体系微尺度传质和反应的新的研究方向,随后,关于这种流动方式的研究很快开展起来。研究者认为,柱状流过程的混合(传质或反应)效率主要受两相流速、液柱长度、通道大小和两相黏度比等影响,其中液柱长度由两相流速、通道几何形状、液体黏度和表面性质决定。为了更好地从理论上预测和解释结构对流动和传递性能、形态的影响,Harries 等<sup>[23]</sup>进行了液-液柱状流传质过程的理论模拟研究,这一研究为设备的设计和优化提供了很好的理论工具,简化了研究过程。

近年来,研究者也采用液柱分散方式进行了强化相内混合与反应性能的研究<sup>[24]</sup>,其中一相为惰性分散介质,形成液柱分散流,另一相在液柱内进行相内混合传质。研究结果表明,柱状流产生的相内循

环能够大大加速相内混合,混合时间可以缩短到毫秒量级,这一新方式在涉及相内快速混合与反应过程的众多领域有着很好的应用前景。Zheng等<sup>[25]</sup>应用这种流动方式进行了蛋白质结晶过程的研究,水相分别从上、下通道分散到作为流动介质的有机相中,并形成规则的交互液柱。实验中通过改变两相流速得到了4种不同的流动形态:从低流速到高流速呈现两相聚并、交互液柱、分散液滴、上下稳定层流的现象。研究表明,这一方法非常适用于蛋白质晶体的诱导形成过程。

Köhler等<sup>[26]</sup>通过调控两相流速和通道类型等条件,得到了各种类型的液柱流形式,且通过改变通道的局部形状控制液柱间的分散和聚并。他们的研究表明,液-液微尺度柱状流是一种数字式微反应技术,可以简单、随意地调控两相流动类型,控制传递和反应过程,这一技术在微生物工艺、微化学分析和微反应及传质过程均有着很好的应用前景。

### 1.3 液滴分散流动与混合

液滴分散流动与混合是指一相通过分散介质以微小液滴的形式进入另一相中进行相互混合传质。相分散介质可以是多孔膜、微孔道阵列和单个微通道。

#### 1.3.1 多孔膜分散

20世纪90年代初,研究者开发了多孔膜分散技术——膜乳化技术<sup>[27]</sup>,实现了微尺度均匀液滴的制备。在此基础上,清华大学化学工程联合国家重点实验室首先将膜分散技术应用到萃取分离过程,开展了一系列的研究工作,开发了管式和平板式膜分散微混合器,并进行了传质性能的研究<sup>[4-14]</sup>。研究表明,在膜分散萃取过程中,两相的微尺度混合具有传质速率快、传质效率高的优点,在毫秒范围内即可达到传质平衡。在微尺度传质过程中,分散液滴的直径在微米量级,比传统的传质过程的要小2个数量级。膜分散式微萃取设备结构简单,成本低,处理量大,萃取效率高,能耗低,相分离性能好,是一种理想的萃取设备。该高效微混合器在萃取分离、原油预处理、油品碱洗和纳米颗粒制备过程均有着很好的应用前景。

#### 1.3.2 微通道阵列分散

微通道阵列分散法与膜分散技术的原理相同,它利用微加工技术得到一系列具有均匀尺寸和规则形状的微通道,用于制备粒径均一的乳液。经过这些微通道之后,所得到的分散液滴也具有规则的形

状和均匀的粒径,因此微通道阵列分散法是实现液滴均匀分散的另一有效途径。

Kawakatsu等<sup>[28]</sup>用这一技术尝试将油相分散到水中,当微通道宽度为6 μm时,得到的油滴平均粒径为22.5 μm,其分散效果与膜分散效果类似。其他研究者利用微通道分散技术制备出了单分散性好、粒径均一的乳液、聚合物微球和微胶囊。一些研究者还开展了应用微通道阵列分散技术进行液-液相间传质和反应性能的研究。Benz等<sup>[3]</sup>设计了含有30个40 μm宽的微通道阵列的微混合器,混合室体积14 μL,并进行了萃取性能的研究。研究表明,对于正丁醇-丁二酸-水、甲苯-丙酮-水体系,萃取效率随着流量的增大而增大,当流量为800 mL/h时萃取效率最大,达到95%左右,此后随着流量的进一步增大,萃取效率略有下降。Yanagishita等<sup>[29]</sup>采用这种方法进行了纳米颗粒的制备,采用粒径为125 nm的多孔氧化铝片制得了平均粒径为70 nm的单分散二氧化硅颗粒。

#### 1.3.3 单通道分散

单通道分散所采用的通道主要有T型微通道和交叉型微通道等,实现分散的方法主要有错流剪切、水力学聚焦和几何结构破碎等。

Thorsen等<sup>[30]</sup>采用T型微通道错流剪切方法对单分散液滴生成过程进行了研究。实验考察了两相流速对液滴尺寸的影响,在微通道中实现了多种不同的液滴分散流动状态,并提出了预测液滴尺寸的物理模型,与实验值吻合得很好。Nisisako等<sup>[31]</sup>同样采用T型微通道考察了其中分散液滴的生成过程。通道高度均为100 μm,分散相通道宽为100 μm,而连续相通道宽为500 μm。实验中以水为分散相,植物油为连续相,采用了在线显微法测得分散液滴的大小和生成频率。实验发现,通过改变两相流速可以很好地控制液滴的尺寸和生成频率,连续相流速从0.01 m/s到0.15 m/s变化时,分散液滴大小从380 μm下降为100 μm。Dreyfus等<sup>[32]</sup>采用交叉型微通道进行了液-液两相流动行为的研究。研究发现,流体与微通道壁面的亲和性能直接决定能否形成规则的单分散液滴,这与大通道中液滴生成过程有很大的区别。这一研究也揭示了微通道中两相流的微尺度效应。Anna等<sup>[33]</sup>和Xu等<sup>[34]</sup>采用水力学聚焦的方法进行了W/O和O/W型单分散液滴生成过程的研究,也制得了粒径分布均一、单分散性很好的乳液。对比错流剪切的方法,这一方法可以很好

地避免分散相流体与壁面的接触,对于液-液微分散过程更加具有普适性。Link 等<sup>[35]</sup>采用几何结构破碎法实现了微小液滴的进一步调控,他们采用 T 型通道和加入障碍物 2 种方式对较大的液滴进行了再次分割,通过调节通道形状和位置可以很好地调控子液滴的大小和形状。以上的研究结果表明,在单个微通道中采用不同的方法均能实现液-液两相的均匀分散,这为该方法应用到乳液及微球制备、微反应和微分析等过程提供了很好基础。Nisisako 等<sup>[36]</sup>采用 T 型微通道制得了均匀的微小液滴,然后用界面聚合法制备得到单分散微球,多分散指数小于 2%。这一研究提供了制备单分散微球的新方法,引起了研究者的极大兴趣,之后关于这一方面的研究有了大量的报道。与此同时,研究者采用微通道分散制得了各种类型的乳液和微胶囊。

## 2 研究展望

微结构混合器在化学、生物、材料以及化工等诸多方面表现出了高效、安全可靠、灵活易控等优势,在多相流动和混合过程的应用将对微化工过程的发展和成熟具有重要的意义。由上述微结构混合器液-液两相流动和混合性能的研究情况可以看到:

(1)微结构混合器的混合性能与传统混合器相比具有明显的优势,完全混合时间可以在毫秒量级。对于液-液非均相体系,微混合过程能够大大缩短相间传质的时间,微混合可以通过液-液无相分散微接触、液柱分散和液滴分散来实现。

(2)液-液两相混合过程是化学工程领域中常见的也是极为重要的一个过程,但由于多相流动行为的复杂性,关于其中基本规律的研究还处于初级阶段;由于在微结构混合器内流体流动、表面性质、表面结构以及通道内微结构均对两相流动行为有较大的影响,但对这方面的认识还不够深入,因此在对微结构混合器内两相流动与混合过程的研究中,应该更多地注重基本规律的研究,通过加深对基本规律的认识来实现混合尺度的调控。相信随着研究的不断深入,会有更多形式的微结构混合设备出现。

(3)在微结构设备内可以简单和方便地调控两相流动类型,控制传递和反应过程,这一技术在食品工业、微化学分析、微反应及传质过程和微生物工艺均有着很好的应用前景。

(4)针对微结构设备内两相混合行为的表征方法也会因为微化工过程的发展而得到发展,其中模

拟计算与实验测试技术相结合的方法应该成为更有效的手段和方法,它的发展将可能为微型设备的工业应用提供基础。

## 参考文献

- [1] Koch M, Chatelain D, Evans A G R, *et al.* Two simple micromixers based on silicon[J]. *J Micromech Microeng*, 1998, 8(2): 123 - 126.
- [2] Wörz O, Jäckel K P, Richter Th, *et al.* Microreactors: A new efficient tool for reactor development[J]. *Chem Eng Technol*, 2001, 24(2): 138 - 142.
- [3] Benz K, Jäckel K-P, Regenauer K-J, *et al.* Utilization of micromixers for extraction processes[J]. *Chem Eng Technol*, 2001, 24(1): 11 - 17.
- [4] 徐建鸿, 骆广生, 孙永, 等. 膜分散式混合澄清萃取器性能研究[J]. *高校化学工程学报*, 2003, 17(4): 361 - 364.
- [5] 徐建鸿, 骆广生, 陈桂光, 等. 一种微型膜分散式萃取器[J]. *化学工程*, 2005, 33(4): 56 - 59.
- [6] 徐建鸿, 骆广生, 陈桂光. 新型高效混合器用于油品脱酸的研究[J]. *石油炼制与化工*, 2004, 35(5): 47 - 49.
- [7] 徐建鸿, 骆广生, 陈桂光, 等. 液-液微尺度混合体系的传质模型[J]. *化工学报*, 2005, 56(3): 435 - 440.
- [8] Chen Guiguang, Luo Guangsheng, Sun Yong, *et al.* A ceramic microfiltration tube membrane dispersion extractor[J]. *AIChE J*, 2004, 50(2): 382 - 387.
- [9] Chen Guiguang, Luo Guangsheng, Xu Jianhong, *et al.* Preparation of barium sulfate particles using filtration dispersion precipitation method in O/W system[J]. *Powder Tech*, 2005, 153: 90 - 94.
- [10] Xu Jianhong, Luo Guangsheng, Chen Guiguang, *et al.* Mass transfer performance and two-phase flow characteristic in membrane dispersion mini-extractor[J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, 249: 75 - 81.
- [11] Xu Jianhong, Luo Guangsheng, Chen Guiguang, *et al.* Experimental and theoretical approaches on droplet formation from a micrometer screen hole[J]. *Journal of Membrane Science*, 266(1/2): 121 - 131.
- [12] 骆广生, 陈桂光, 徐建鸿, 等. 微混合设备及其性能研究进展[J]. *现代化工*, 2003, 23(8): 10 - 13.
- [13] 骆广生, 陈桂光, 徐建鸿, 等. 微混合技术: 颗粒材料制备的关键之一[J]. *现代化工*, 2004, 24(7): 17 - 19.
- [14] 骆广生, 徐建鸿, 陈桂光, 等. 微结构设备内液-液均相混合性能研究及其进展[J]. *现代化工*, 2005, 25(11): 17 - 21.
- [15] Ehrfeld E. *Microreaction technology, proceedings of the 1st international conference on microreaction technology* [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1997.
- [16] Shaw J, Miller B, Turner C, *et al.* Mass transfer of species in micro-contactors: CFD modeling and experimental validation [C]//Widmer E, Verpoorte E, Banard S. *Proceedings of the 2nd international symposium on miniaturized total analysis systems, TAS96-Special issue of analytical methods & instrumentation AMI, Basel, 1996: 185 - 188.*
- [17] Burns J R, Ramshaw C, Harston P. Development of a microreactor for chemical production [C]//Ehrfeld W, Rinard I H, Wegeng R S. *Process miniaturization: 2nd international conference on microreaction technology; topical conference preprints, New Orleans: AIChE, 1998: 39 - 44.*

- [18] Tokeshi M, Minagawa T, Kitamori T. Integration of a microextraction system: Solvent extraction of a Co-2-nitroso-5-dimethylaminophenol complex on a microchip[J]. *J Chromatogr A*, 2000, 894: 19 - 23.
- [19] Hisamoto H, Horiuchi T, Uchiyama K, *et al.* On-chip integration of sequential ion-sensing system based on intermittent reagent pumping and formation of two-layer flow[J]. *Anal Chem*, 2001, 73: 5551 - 5556.
- [20] Takagi M, Maki T, Miyahara M, *et al.* Production of titania nanoparticles by using a new microreactor assembled with same axle dual pipe[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2004, 101: 269 - 276.
- [21] Burns J R, Ramshaw C. The intensification of rapid reactions in multi-phase systems using slug flow in capillaries[J]. *Lab Chip*, 2001, 1(1): 10 - 15.
- [22] Burns J R, Ramshaw C. A microreactor for the nitration of benzene and toluene[C]//*Proceedings of the 4th International Conference on Microreaction Technology*, 2000: 133 - 140.
- [23] Harries N, Burns J R, Barrow D A, *et al.* A numerical model for segmented flow in a microreactor[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2003, 46: 3313 - 3322.
- [24] Song H, Tice J D, Ismagilov R F. A microfluidic system for controlling reaction networks in time[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 768 - 772.
- [25] Zheng Bo, Tice J D, Ismagilov R F. Formation of droplets of alternating composition in microfluidic channels and applications to indexing of concentrations in droplet-based assays [J]. *Anal Chem*, 2004, 76: 4977 - 4982.
- [26] Köhler J M, Henkel Th, Grodrian A. Digital reaction technology by micro segmented flow: components, concepts and applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2004, 101: 201 - 216.
- [27] Nakashima T, Shimizu M, Kukizaki M. Membrane emulsification by microporous glass[J]. *Key Engineering Materials*, 1991, 61/62: 513 - 516.
- [28] Kawakatsu T, Tragardh G, Tragardh Ch. Production of W/O/W emulsions and S/O/W pectin microcapsules by microchannel emulsification [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2001, 189: 257 - 264.
- [29] Yanagishita T, Tomabechi Y, Nishio K, *et al.* Preparation of monodisperse SiO<sub>2</sub> nanoparticles by membrane emulsification using ideally ordered anodic porous alumina[J]. *Langmuir*, 2004, 20(3): 554 - 555.
- [30] Thorsen T, Roberts R, Arnold F, *et al.* Dynamic pattern formation in a vesicle-generating microfluidic device [J]. *Phys Rev Lett*, 2001, 86: 4163 - 4166.
- [31] Nisisako T, Torii T, Higuchi T. Droplet formation in a microchannel network[J]. *Lab Chip*, 2002, 2(1): 24 - 26.
- [32] Dreyfus R, Tabeling P, Willaime H. Ordered and disordered patterns in two-phase flows in microchannels[J]. *Phys Rev Lett*, 2003, 90(14): 144505 - 144508.
- [33] Anna S L, Bontoux N, Stone H A. Formation of dispersions using "flow focusing" in microchannels[J]. *Appl Phys Lett*, 2003, 82: 364 - 366.
- [34] Xu Q, Nakajima M. The generation of highly monodisperse droplets through the breakup of hydrodynamically focused microthread in a microfluidic device[J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 3726 - 3728.
- [35] Link D R, Anna S L, Weitz D A, *et al.* Geometrically mediated breakup of drops in microfluidic devices[J]. *Phys Rev Lett*, 2004, 92: 54503 - 54506.
- [36] Nisisako T, Torii T, Higuchi T. Novel microreactors for functional polymer beads[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2004, 101: 23 - 29. ■

## 德固赛集团和嘉联集团在我国成立新的 白炭黑合资企业

总部位于德国杜塞尔多夫的德固赛集团和福建省南平市信元投资有限公司(嘉联集团)于2006年2月8日签署了一项协议,合作成立一家生产和营销白炭黑(硅酸钠和硅酸盐产品)的合资企业。在通过我国主管部门的最终批准后,新的合资企业不久将以“德固赛嘉联白炭黑(南平)有限公司”的名称开展经营活动。德固赛持有合资企业60%的股权,而信元投资有限公司将持有40%的股权。

德固赛嘉联白炭黑(南平)有限公司在中国拥有3个生产基地,为本地客户提供白炭黑,中

国的橡胶行业目前是其主要客户。该公司还计划在硅橡胶和牙膏产业等市场进行发展。德固赛嘉联白炭黑(南平)有限公司位于福建南平的研发中心将同时致力于新产品的开发,以满足特定客户的需求。

伴随着新合资企业的成立,德固赛集团将进一步巩固其在全球白炭黑生产领域的领先地位。目前,德固赛集团已成为该领域亚太地区的龙头企业,在亚太地区的5个国家和地区拥有8个生产基地,总年产量为17.5万t。

(李绍哲,石伟)