技术进展

微混合设备及其性能研究进展

骆广生　陈桂光　徐建鸿　孙　永　汪家鼎
（清华大学化学工程系，北京 100084）

摘要：对近年来微混合设备的加工方法、微混合方式及其在反应、分离及传热方面的应用研究进行了全面综述。分析了微混合设备具有混合效率高，停留时间短，能耗低，操作条件易于控制，设备简单，内在安全性能好等特点。指出微混合过程在物质的均匀混合、快速转化、物质和能量的快速传递等方面的优势明显，但也存在加工成本高、处理量小、同时只适用于干净体系等不足。据此，指明了在微混合设备和过程中要着力发展微设备的加工技术，开发具有高清洁能力、可处理含固体物料体系和大处理量的微混合设备。

关键词：微混合器；微混合过程；小型化；微分离

中图分类号：TQ051.71；TQ027.1　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：0253－4320(2003)08－0010－04

Research progress of micromixers and their performance

LUO Guang-sheng, *CHEN Gui-guang*, *XU Jian-hong*, *SUN Yong*, *WANG Jia-ding*
(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: In recent years many activities have been focused on the microchemical engineering process for the minimization of chemical engineering. The present work is spent doing development and research on micromixers and their performance. The application prospect of the micromixers in the chemical reaction, separation process and heat transfer is discussed. The advantages of higher efficiency, less contact time, low energy consumption, easy operation and control, simple equipment and better safety is concluded, while the disadvantages lie in the higher processing cost, low capacity and clean system requirement are analyzed. It is pointed out that to develop higher and newer microprocessing techniques and to develop micromixers capable of handling solid materials with a big production capacity and self-cleaning is in urgent need.

Key words: micromixer; micromixing process; minimization; microseparation

自20世纪90年代以来，自然科学与工程技术发展的一个重要趋势是向微型化迈进。人们的注意力从所能感觉到的对象向所不能感觉的微观世界转移，特别是纳米材料以及微电子机械系统（MEMS）的发展，引起了人们对小尺度和/或快速过程的极大兴趣。除微电子器件和微机械器件外，微型化工器件也逐渐成为其重要成员，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。微化工过程也被公认为化学工程学科发展的新的重要领域之一，它吸引了化学工程及其相关领域人士的关注。世界著名高等学府以及跨国化工公司纷纷开展这方面的研究工作，如美国的麻省理工学院、DuPont公司、Merck公司以及德国的BASF公司等。已有的微型化工器件的一些研究结果表明，在微尺度条件下反应转化率、选择性均有明显提高，传热系数比传统设备有很大提高，相间传质效率也较传统设备有极大提高。总之，已有的微型设备的研究成果初步证明了化学工程学科发展新方向——微型化工过程的光明前景[1-5]。

反应与分离作为化学工程学科的两大分支，均主要涉及多相流体、复杂流体的混合与相分离，因此可以说混合及相分离是反应与分离的核心之一；特别是在分离科学中多相混合更是传质分离的关键，系统研究多相混合对于促进化学工程学科的发展具有重要意义。在常规的多相混合方面，前人已开展了许多研究工作，并取得了重大进展。但微尺度条

收稿日期：2003－03－27；**修回日期**：2003－06－06
基金项目：国家自然科学基金的资助项目(29976021,20176022)
作者简介：骆广生(1964－)，博士，教授，主要研究领域为传质分离及传递基本理论，通讯联系人，010－62783870，gsluo@tsinghua.edu.cn。

件下的相混合行为的研究则是近 5 年才得到重视并得以迅速发展的工作,笔者全面系统地综述了近年来微尺度混合研究工作的进展,对于微尺度混合的优势与不足进行了探讨,并对微尺度混合研究的主要内容做了讨论。

1　微混合设备的加工方法

微混合器一般通过微通道实现,2 股流体分别在 2 个通道内流动,然后汇合在一起,从而起到混合流体的作用。微通道一般为 10 ~ 500 mm,微混合设备中一般包括几个甚至几十个微型通道。由于尺寸的限制,其加工技术与传统设备截然不同,多是微电子领域内的技术。现在已经发展出许多微设备的加工方法,可根据需要制作出各种不同类型的产品。通常采用的方法有干法或湿法蚀刻、机械加工的同步辐射深层光刻(LIGA)、放电加工(μ-EDM)[3-4,6-8]、激光微加工、微注射成型等。微混合设备所采用的材质主要有高分子材料、不锈钢和陶瓷等。

单晶硅的湿法蚀刻是最早发展起来的制作批量微机械组件的方法,采用这种方法可以制作各种几何形状的结构:凹槽、通道、悬臂或膜等。与其相对应的是干法蚀刻技术,采用低压等离子或产生于高度真空中的离子束直接作用在表面;这种方法所采用的材料不必是单晶体,并且允许非常高的硬度,可以加工深度相对较大的微器件。

LIGA 技术可以制作多种纯金属或合金材料(如 Au、Cu、Ni、Ni-Co 等)的设备,可以制备纤维丝连接器、纤维光学开关、微镜头、加速度传感器、扭矩传感器、微型泵和分配管等。μ-EDM 技术采用的是几十微米厚的快速旋转的圆盘电极,可以制作出低至 40 mm 的换热或反应通道。

激光微加工技术对制作复杂的三维结构很有效,特别是在横截面上的结构,但每个设备只能单独制作,无法一次成批生产。激光-LIGA 技术可以用来加工采用塑料或陶瓷材料的制作微混合器。

采用聚合物材料微注射成型是应用最为广泛的批量微设备组件生产技术,所采用的材料有聚酰胺(PA)、聚苯并噻唑(PBT)、聚碳酸酯(PC)、聚乙烯(PE)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚甲醛(POM)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)等。由于采用各种不同的材料,因此可根据需要加工出具备不同性质的设备,如化学稳定性、生物可降解性等。以上材料特别是 PC 和 PMMA 也可以采用热压轧技术加工。

2　微混合性能及其应用研究进展

到目前为止,流体的微混合主要有 2 种形式:①微接触,即不互溶的两相体系如液-液或气-液两相流体在同一微通道或分别在相互接触的 2 个微通道内流动,形成平行的流体层,通过相界面实现两相的微接触;②微混合或微分散,即互溶的 2 股流体或不互溶的 2 股流体通过微通道进入微混合或微分散区,实现 2 股流体的微混合或微分散。

Burns 等[8-9]采用了第 1 种混合方法,研究了不互溶的流体在微通道内的流动行为。为了便于加工和观察,所采用的流道为 500 ~ 3 000 mm 宽、100 ~ 800 mm 深,结果表明在一定的流速和黏度范围内,不互溶的两相可以形成稳定的平行流动,液-液两相可以在微通道内形成稳定的相界面,在通道的末端又能实现相分离,两相分别流入不同的流道;气-液两相也可以形成平行的气液流,但发现相界面明显不稳定。他们以苯的硝基化反应为例研究了微接触对化学反应的影响,结果表明在反应速率与传统的反应器相当时,微型反应器内的反应温度低,且副产物少。

Robins 等[10]采用 2 部分相通的宽 30 ~ 100 mm 的微通道,研究了不互溶的有机相和水相在 2 个微通道内的流动,并通过萃取铁的结果证明:在微接触条件下,由于传质距离短,停留时间从不到 1 秒到 10 多秒,萃取效率可以达到 10% ~ 100%,但该微设备的单通道处理量仅为 1 mL/d。

微混合的研究还是以第 2 种方式——微混合和微分散为主。Schwesinger 等[11]提出了 1 种含有多个混合单元的微混合器。2 个平行(或垂直)的流道汇合后垂直(或平行)分成 2 个流道,再平行(或垂直)汇合,再垂直(或平行)分开,如此循环,实现流体的多次分散与混合。他们采用互溶及不互溶体系研究了混合效率,发现微混合设备对 2 种流体的机械混合有很高的效率。对于互溶体系,经过 5 个混合单元后可视为完全混合;对于不互溶体系,则需要16 ~ 20 个单元。

Koch 等[12]采用通道平行交错排列的微混合设备。流体流入多个平行通道,然后在混合区域内混合。他们以含酚酞批示剂的水溶液和氨水为实验体系进行微混合行为的研究,发现在流速约为 1 mL/min、停留时间约 1 s 的条件下就基本可以实现完全混合。之后,Koch 等[13]又提出一种研究微设备内流体混合情况的方法,采用不同颜色的墨水作为

显色剂,以灰度值作为衡量混合情况的标准。研究发现混合长度为2.3 mm时,液体就基本达到完全混合。

Wörz等[14-15]采用带换热通道的微混合器,以液-液和气-液反应为例,研究了微混合器内的反应与传热情况。结果表明,可以准确地控制微型混合器内的反应温度,温差可控制在±2℃,反应时间可以明显缩短,而收率也有显著提高。此外,对于强放热的化学反应过程,应用微型混合器的换热系数可达20 000 W/(m^2·K),较传统的换热器也有1个数量级的提高。

Gobby等[16]设计出不同几何形状的微混合通道,并采用这些微通道进行了微混合行为的研究,同样得出了在微尺度混合条件下,在很小的微混合长度上即可达到均匀混合。

以上研究均是研究单个或多个微混合通道的流动、反应及传质情况,没有涉及较大处理量的情况。Benz等[17]采用30通道的微混合器,以正丁醇-丁二酸-水、甲苯-丙酮-水等为实验体系,在体积比为1:1的情况下研究了微分散条件下总流量对萃取效率的影响。结果表明,总处理量可达6 400 mL/h,在极短的接触时间内效率可达到95%以上。

为在小型设备内实现微混合,笔者[5]采用了一种新的膜分散式微型混合器,即采用微孔膜作为分散介质,通过制备微小液滴和缩小混合室体系来实现液液两相的微混合。同样以正丁醇-丁二酸-水为实验体系,当微孔膜面积仅为0.12 cm^2时,处理量可达到1 L/min,液液两相在混合室停留时间小于1 s,萃取效率大于95%,且两相的澄清情况很好。

3 微混合特点分析及其研究展望

由近年的研究结果可以分析得出微混合过程最主要的几个特点。

(1)混合效率高,停留时间短,能耗低

无论是均相混合,还是非均相混合,研究结果均表明,在极短的停留时间和很短的混合长度内,就基本可以实现均相和非均相的完全混合。而且,与传统的搅拌式混合相比,微混合过程由于流体本身就被分割成微尺度,因此,无须再输入新的能量,可以大大降低混合或分散所需要的能量。

(2)设备结构简单,无放大效应

微混合器件均通过微电子技术加工而成,所有的设备均是简单的微通道式结构,而传统的混合设备有大量不同形式的内构件存在,特别是为反应及分离器所设计的内构件就更多。这样,微混合器的研究成本就很小,且由于在使用过程中直接应用与实验研究时相同结构的设备,因此没有放大的问题,这可以大幅度降低传统化工过程中的放大费用。

(3)操作条件易于控制,化学反应、传质及传热性能好

由于设备尺度很小,因此流体在微混合器内的行为可以较好地控制,其混合尺度也可以较准确地实现控制;且由于物质传递的尺度很小,因此对于化学反应的选择性和转化率、传质分离系数的提高,以及传热系数的提高均是十分有效的。

(4)设备体积小,内在安全性能好

与传统设备相比,微混合设备作为反应和分离装置均具有内在的安全性,从根本上消除或降低了危险。微设备由于微小、高效,设备内所存留的物料和产生的能量非常少,即发生事故时可能的泄漏量很小,特别是对于高温、高压或毒性较大的物料,其危害性将大大降低。同样,由于微设备体积小,因此其占地面积小,设备材料费用低。同时保证微设备安全的预警和安全防护设施成本也将大为降低。

这些特点为化学工程学科向安全、绿色、高效的方向发展提供了可能。因为作为化学工程的两大分支——反应工程与分离工程,均主要是通过反应器与分离设备,实现物质的转化、物质的传递和热量的传递,多相混合作为核心技术之一在其中发挥着重要的作用。微混合正好具备了实现物质的均匀混合、快速转化、物质和能量的快速传递的优势。如果加强这方面的研究,对其基本规律加深认识,相信微混合过程将为化学工程的发展,特别是反应与分离科学的发展提供强有力的支持。

但微混合器的结构特点也使得其存在一定的局限性。首先,微设备一般不进行放大,如需增大处理量,则采用平行设备,这样虽然降低了放大成本,但其处理能力还较小,一般只适合生物制药、精细化工等处理量相对较小的领域。对于大处理量要求的化工生产还有待于研究新型的微混合设备。其次,由于微通道只适用于清洁的流体体系,对于含有固体的体系很难适用,这使得其应用领域受到很大的限制。另外,目前微混合器对于不清洁的体系还易于发生堵塞现象,用于实际生产还不现实,因此发展具有高清洁性能和可处理含固体体系的微混合设备十分必要。最后,在微设备加工技术方面,现有的技术对于化工微型设备的加工还相对昂贵,因此还必须在微设备加工技术方面加大研究力量。

参考文献

[1] Jack W Ponton. Observations on hypothetical miniaturised, disponsable chemical plant[A]. In: Ehrfeld W. IMRET 1: Proceedings of the First International Conference on Microreaction Technology[C]. Berlin: Springer, 1998. 10 - 20.
[2] Dennis C Hendershot. [J]. Chemical Engineering Progress, 2000, 96 (1): 35 - 40.
[3] Klavs F Jensen. [J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56: 293 - 303.
[4] Hessel V, Lowe H. [J]. Chem Eng Technol, 2003, 26(1): 13 - 24.
[5] 孙永. 液液体系膜分散及其传质性能研究[D]. 北京:清华大学, 2002.
[6] Ehrfeld W, Gärtner Cl, Golbig K, *et al*. Fabrication of components and systems for chemical and biological microreactors[A]. In: Ehrfeld W. IMRET 1: Proceedings of the First International Conference on Microreaction Technology[C]. Berlin: Springer, 1998. 72 - 90.
[7] Timothy S Sammarco, Mark A Burns. [J]. J Micromech Microeng, 2000, 10: 42 - 55.
[8] Burns J R, Ramshaw C, Bull A J, *et al*. Development of a microreactor for chemical production[A]. In: Ehrfeld W. IMRET 1: Proceedings of the First International Conference on Microreaction Technology[C]. Berlin: Springer, 1998. 127 - 133.
[9] Burns J R, Ramshaw C. [J]. Trans IChemE, 1999, 77(A): 206 - 211.
[10] Robins I, Shaw J, Miller B, *et al*. Solute transfer by liquid/liquid exchange without mixing in micro-contactor devices[A]. In: Ehrfeld W. IMRET 1: Proceedings of the First International Conference on Microreaction Technology[C]. Berlin: Springer, 1998. 35 - 46.
[11] Schwesinger N, Frank T, Wurmus H. [J]. J Micromech Microeng, 1995, 6: 99 - 102.
[12] Koch M, Chatelain D, Evans A G R, *et al*. [J]. J Micromech Microeng, 1998, 8: 123 - 126.
[13] Koch M, Witt H, Evansand A G R, *et al*. [J]. J Micromech Microeng, 1999, 9: 156 - 158.
[14] Wörz O, Jäckel K P, Richter Th, *et al*. [J]. Chem Eng Technol, 2001, 24(1): 138 - 142.
[15] Wörz O, Jäckel K P, Richter Th, *et al*. [J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56: 1029 - 1033.
[16] Gobby D, Angeli P, Gavriilidis A. [J]. J Micromech Microeng, 2001, 11: 126 - 132.
[17] Benz Kurt, Jäckel K P, Regenauer K J, *et al*. [J]. Chem Eng Technol, 2001, 24(1): 11 - 17. ■