

# 微混合技术

## ——颗粒材料制备的关键之一

骆广生 陈桂光 徐建鸿 汪家鼎

(清华大学化学工程系化学工程联合国家重点实验室,北京 100084)

**摘要:**分散混合是化工生产过程中的一个重要单元,特别是在液相法制备固体颗粒材料方面。针对混合技术的最新发展——微混合技术进行讨论,描述了微通道和膜分散两种微混合方式的基本原理,结合已有工作对微混合技术在固体颗粒材料制备方面的优势进行了分析,并指出了微混合技术的研究方向及其发展前景。

**关键词:**微混合;固体颗粒;制备

中图分类号:TQ051.71;TQ027.1

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)07-0017-03

### Micromixing technique: One of the key techniques for particle preparation

LUO Guang-sheng, CHEN Gui-guang, XU Jian-hong, WANG Jia-ding

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

**Abstract:** The dispersion-mixing process is one of the most important units in the chemical industry, especially in the field of solid particle preparation with liquid phase method. The recent development of micromixing techniques is reviewed. Two micromixing techniques of microchannel mixing and membrane dispersion mixing are introduced and their principles, described too. Based on the reported results, the potential advantages of these micromixing techniques in the field of solid particle preparation are explained. Finally the fundamental research projects and the prospect of the new technique are discussed also.

**Key words:** micromixing; solid particle; preparation

在化工、食品、化妆品、染料、药物、环境以及材料等工业生产中,混合工艺起着至关重要的作用,特别是近年来在液晶材料、生物磷脂、聚合物复合膜、生物可降解药物胶囊、超细粉包涂和纳米颗粒等一些高新技术产品的生产中,对分散混合的技术要求越来越高。能耗低、污染少、分散效果好的混合技术越来越受到人们的重视。目前工业上广泛采用的分散混合技术主要有:搅拌与剪切分散、超声波分散及高压静电分散等。这些技术存在能耗高、设备复杂、操作条件难以控制和分散性能不佳等缺陷<sup>[1-3]</sup>。如何解决这些问题,发展新型高效的混合和分散设备成为研究的重点。

微混合技术是现代微型化工系统研究的一个主要方向。目前实现微混合的方式有 2 种:一种是通过微通道设备实现两相或多相体系的混合<sup>[4-6]</sup>,另一种是利用微孔膜材料作为分散介质来实现微尺度混合<sup>[7-10]</sup>。已有的微混合传质和反应过程均表明,在微尺度混合条件下,反应和传质性能都有明显的

改善,反应的转化率、选择性以及传质速率均有明显的提高。而有关微尺度混合技术在液相法无机颗粒制备方面的研究是近年来发展起来的,笔者将结合微尺度混合的基本原理,综述分析微混合过程在液相法无机颗粒材料制备方面的优势以及需要解决的问题,并指出该技术的今后发展方向。

## 1 微尺度混合的基本原理

### 1.1 微通道混合的基本原理

微通道混合<sup>[4-6]</sup>是指两股或多股流体在微小的通道内通过控制液层厚度或将一股流体分散到另一股流体中所实现的微尺度混合,其基本原理如图 1 所示。微通道混合器的通道宽度和深度一股都在几十微米到几百微米之间,根据微通道混合的基本原理,我们可以清楚地看到微通道混合具有混合尺度可控、混合比例可调以及混合均匀性好等优点。但微通道混合由于要在微尺度的通道内进行,其中表面力的作用将会十分明显,会产生很大的压力降,因

收稿日期:2004-02-13;修回日期:2004-03-11

基金项目:国家自然科学基金资助项目(29976021,20176022)

作者简介:骆广生(1964-),男,博士,教授,主要研究领域为传质分离及传递基本理论,010-62783870,gs\_luo@tsinghua.edu.cn。

此微通道混合难以实现大处理量的要求。且微器件不能采用常规的方法进行加工,需要采用一些现代化的加工手段,因此其加工成本相对较高。由此可见,微通道混合是一种很好的基础研究的工具,但作为工程应用还有相当的难度,需要进一步发展一些新的制备技术。

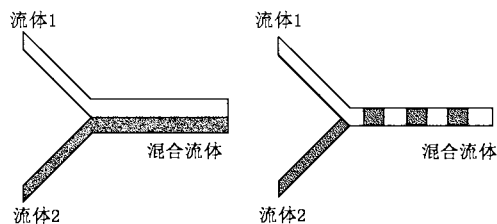


图 1 微通道混合的原理示意图

## 1.2 膜分散混合的基本原理

膜分散混合技术<sup>[7-10]</sup>是在膜法制乳的基础上发展起来的,膜分散混合的基本原理如图 2 所示。待混合的两股流体分别在膜两侧流动,分散相一侧的压力大于连续相一侧的压力,在压差的左右下,分散相一侧的流体在压力差的作用下透过膜孔,以小液滴的形式与连续相一侧的流体相接触,实现流体的混合。由于液滴的尺寸都在微米量级,所以称之为微尺度混合。由膜分散混合的基本原理可以看到,膜分散混合同样具有混合尺度可控、混合比例可调以及混合均匀性好等优点,但与微通道混合相比,由于微滤膜孔径本身就有一定的分布,因此膜分散混合尺度调控的准确性不如微通道混合,且均匀性也不像微通道混合那样好。但由于采用微孔膜作为分散介质,这就好比成千上万个微通道混合器的并联操作,因此膜分散混合还具有处理量大且能耗小的特点。

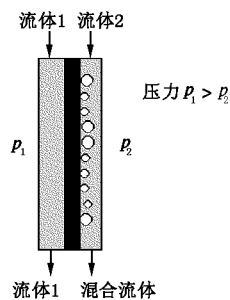


图 2 膜分散混合的原理示意图

## 2 微混合制备无机颗粒材料的研究进展

### 2.1 微通道混合制备颗粒材料

尽管人们普遍认为在微反应器内要严格控制沉淀物的产生,但如果控制产生的颗粒尺寸远小于微通道的几何尺寸,则利用微反应器制备超细颗粒并不是不可想象的。2000 年 Lowe 等<sup>[11]</sup>尝试采用微混合反应器制备微晶粒子的方法,他们选用的微混合器是德国美因兹微技术研究所(Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH)生产的一种交叉型微混合器,这种微通道的宽度和深度分别为 70 mm 和 140 mm。这个微系统包括混合和反应 2 个部分,在混合区引入沉淀剂产生晶种,且利用煤油将反应液分割成一段段液柱,再进入微反应区进行反应,这样可以有效地控制最终颗粒的大小,并防止堵塞现象。

Lowe 等<sup>[11]</sup>以制备草酸铜颗粒为对象,在微系统中进行固体草酸铜颗粒的制备工作,发现利用微混合器可以制备出分布均匀的小颗粒草酸铜。他们通过研究提出了利用微系统制备颗粒材料的 2 个基本条件,一是所得到的颗粒尺寸要远小于微通道的尺寸,另一个要求是颗粒在设备内的停留时间要足够短。对于第一个要求利用微系统是很容易达到的,

(上接第 16 页)

- [50] Ajmera S K, Delattre C, Schmidt M A, *et al.* A novel cross-flow microreactor for kinetic studies of catalytic processes[A]. In: Proceedings of the 5th International Conference on Microreaction Technology (IMRET 5)[C]. Strasbourg, France, 2001. 414 - 423.
- [51] Bergh H S, Engstrom J R, Guan S, *et al.* A microfluidic high-throughput screening reactor for catalyst discovery[A]. In: Proceedings of the 5th International Conference on Microreaction Technology (IMRET 5)[C]. Strasbourg, France, 2001. 408.
- [52] de Bellefon C, Caravieilh S, Grenouillet P. Application of a micromixer for the high throughput screening of fluid-liquid molecular catalysts [A]. In: Proceedings of the 5th International Conference on Microreaction Technology (IMRET 5)[C]. Strasbourg, France, 2001.
- [53] de Bellefon C, Tanchoux N, Caravieilh S, *et al.* [J]. *Angewandte*

*Chemie*, 2000, 112(19): 3584 - 3587.

- [54] McCreedy T, Wilson N G. Micro fabricated reactors for on-chip heterogeneous catalysis[A]. In: Proceedings of the 5th International Conference on Microreaction Technology (IMRET 5)[C]. Strasbourg, France, 2001.
- [55] Besser R S, Fort J, Surangaliker H, *et al.* Microreactor-based system for rapid catalyst development[A]. In: Proceedings of the 5th International Conference on Microreaction Technology (IMRET 5)[C]. Strasbourg, France, 2001. 499.

编者注:该文摘译自 Hessel Volker, Löwe Holger. *Microchemical engineering: components, plant concepts, user acceptance*[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2003, 26(1): 13 - 24; 26(4): 391 - 408; 26(5): 531 - 544. ■

由于混合十分均匀,所以颗粒的分布也十分窄。但对于第二个要求,利用微通道设备则难以达到,因为要在微通道内达到高流速是相对困难的。

## 2.2 膜分散混合制备颗粒材料

基于膜分散技术的优势,清华大学化学工程系在膜分散传质以及膜制乳研究的基础上,结合微设备的优点,发展了小型膜分散混合器,并开展了膜分散混合制备超细颗粒的研究<sup>[12-13]</sup>。该系分别利用膜分散式反应器制备了纳米硫酸钡<sup>[12]</sup>、纳米二氧化钛<sup>[13]</sup>、超细氢氧化镍等颗粒材料,分别考察了两相流速、反应器结构以及加料方式等因素对制备过程的影响。研究发现,利用膜分散式反应器,通过调控膜孔大小、加料速度、加料方式以及物料浓度等,可以有效地控制纳米颗粒的大小、分布以及颗粒的结晶形态等。

根据膜分散混合制备超细颗粒的研究成果,陈桂光等<sup>[12]</sup>发现微混合技术在材料制备方面具有以下几个基本特性:

(1)颗粒的尺寸可控。在微混合过程中主要通过控制分散相尺度可实现对于混合尺度的控制,即控制两相流速以及膜结构等条件在相同的反应物下可以制备出不同尺寸的颗粒,当然颗粒的大小仍然可以通过反应物的浓度来实现调控。

(2)颗粒的形状和分布可控。在微混合条件下通过控制操作条件和设备结构,可以有效地调控成核以及生长时间的长短,来实现对于形态和分布的控制。

(3)颗粒的晶型可控。由于成核和生长过程可控,因此对于所形成颗粒的晶型也可以实现很好的控制,如利用膜分散技术制备的氢氧化镍和二氧化钛,通过控制混合尺度和反应条件,在不需要任何其他添加剂的情况下可得到完全 $\alpha$ 型的铝代氢氧化镍以及锐钛矿型的二氧化钛纳米颗粒。

(4)可以将间歇过程变连续过程。由于在微混合过程中,流体的进料可以实现连续化,因此制备过程可以将一些传统的间歇过程变为连续过程,在颗粒制备领域目前大部分生产装置还是间歇式设备,利用微混合设备对于提高生产率和降低劳动强度也是十分有利的。

此外,由于该技术不像均匀沉淀法、乳液法以及微乳液法等实现微混合的方法那样,利用微混合设备后无须加入添加剂就可以实现对于混合尺度的调控,因此这对于颗粒的后处理工序也是十分有利的,对于降低能耗、物耗以及减小对环境的危害等方面

均十分有益。

## 3 微混合制备无机颗粒技术的发展前景

微混合技术作为一种新型的制备无机颗粒材料的技术,与传统的直接搅拌沉淀法、微乳液法、溶胶-凝胶法等液相制备技术相比,具有明显的优势。但在基础理论的研究、高性能膜的制备以及应用基础研究等方面均有相当多的工作要做,具体表现在以下几个方面:混合尺度调控的基本理论,如混合尺度对于结晶形态影响的基本理论;多相混合体系的计算流体力学(CFD)模型及其计算,如液-固,液-液-固多相流体力学的研究;微尺度混合的在线监测和控制方法;结构均匀、孔径可调控的有机和无机微通道或膜的制备;高性能自清洁混合设备的开发等。在以上研究的基础上,相信经过与工业界的密切合作,新型的微混合技术作为一种高效的制备超细材料的方法会在不久的将来实现工业化。

### 参考文献

- [1] Wieringa J A, Van Dieren F, Janssen J J M, *et al.* [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 1996, 74(5): 554 - 562.
- [2] Sato Masayuki. [J]. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 1991, 27(2): 316 - 322.
- [3] Sato Masayuki, Hatori Toshihiro, Saito Masahiro. [J]. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 1997, 33(6): 1527 - 1534.
- [4] Burns J R, Ramshaw C. [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 1999, 77(3): 206 - 211.
- [5] Robins I, Shaw J, Miller B, *et al.* Solute transfer by liquid /liquid exchange without mixing in micro - contactor devices [A]. In: Ehrfeld W. *Proceedings of the First International Conference on Microreaction Technology (IMRET 1)* [C]. Berlin: Springer, 1998. 35 - 46.
- [6] Koch M, Chatelain D, Evans A G R, *et al.* [J]. *Journey of Micromechanics and Microengineering*, 1998, 8(2): 123 - 126.
- [7] 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.
- [8] 陈桂光, 骆广生, 孙永, 等. [J]. *化工学报*, 2002, 53(6): 644 - 647.
- [9] 徐建鸿, 骆广生, 孙永, 等. [J]. *高校化学工程学报*, 2003, 17(4): 361 - 364.
- [10] 骆广生, 陈桂光, 徐建鸿, 等. [J]. *现代化工*, 2003, 23(8): 10 - 13.
- [11] Lowe H, Ehrfeld W, Hessel V, *et al.* Micromixing technology [A]. In: *Proceedings of the 4th International Conference on Microreaction Technology (IMRET 4)* [C]. Atlanta: American Institute of Chemical Engineers, 2000. 31 - 47.
- [12] Chen G G, Luo G S, Xu J H, *et al.* [J]. *Powder Technology*, 2004, 139(2): 180 - 185.
- [13] 杨雪瑞. 膜分散法制备超细 TiO<sub>2</sub> 颗粒的研究[D]. 北京: 清华大学, 2003. ■