文章编号：1000-8608(2016)05-0441-06

分离再结合型与内交叉指型微混合器微观混合性能实验研究

李　明，王　瑶*，张　娜，任郑玲，马学虎，李雪菲

（大连理工大学 化工与环境生命学部，辽宁 大连　116024）

摘要： 利用碘化物-碘酸盐平行竞争反应体系对分离再结合型和内交叉指型微混合器的微观混合性能进行了研究. 实验考察了氢离子浓度、雷诺数和混合流体的体积流量比对微混合器离集指数的影响，并对实验结果进行了理论分析. 研究结果表明，对所研究的两种微混合器，混合流体的体积流量比为1时，适宜的氢离子浓度范围均为0.02～0.04 mol/L，微观混合效果最好. 随着体积流量比的增加，离集指数增加，表明微观混合性能变差. 雷诺数增大有利于微观混合效率的提高. 在所研究的雷诺数范围内，相同雷诺数时分离再结合型微混合器的微观混合效果略好于内交叉指型微混合器.

关键词： 微混合器；微观混合；离集指数；分离再结合型微混合器；内交叉指型微混合器

中图分类号： TQ052　　**文献标识码：** A　　**doi：** 10.7511/dllgxb201605001

0　引　言

随着20世纪90年代初微化工技术概念的提出，微尺度下化工过程特征和规律的研究得到了各领域研究者的高度重视. 其中，微流体系统中的混合过程是重要环节，混合效率的高低直接影响后续反应过程的进行. 微观混合可以实现分子尺度上的均匀混合，因此对微混合器微观混合性能的研究具有重要意义. 目前，微观混合性能的研究方法主要有示踪法[1]、CFD法[2]和化学法[3]. 化学法中的平行竞争反应体系和串联竞争反应体系是两种比较常用的研究微观混合性能的体系[3]. 其中，由Fournier等[3]提出的碘化物-碘酸盐平行竞争反应体系，因其反应简单、操作简便、反应物无毒无害、产物易于分析、成本低等优点，近年来广泛被研究者所采用.

由于微通道尺寸小，流体在微通道中的流动为层流状态，为了在层流状态下提高微混合器的混合效果，实现快速混合，学者们设计出了许多微混合器的结构. 依据有无外力的加入将微混合器分为主动型微混合器与被动型微混合器[4]. 主动型微混合器需要外界的能量加入以诱导混合的发生，如磁场[5]、电动力[6]、超声波[7]等. 与主动型微混合器需要加入外界能量不同，被动型微混合器仅依靠自身的几何结构来促进混合. 被动型微混合器又可以分为T型[8]、分流型[9]、混沌型[10-11]等. T型微混合器结构简单，但无法提供很大的流体间接触面积. 分流型微混合器将待混合流体分成许多薄层，薄层间相互接触，增大流体间接触面积，促进混合. 本文所研究的内交叉指型微混合器为分流型微混合器. 混沌对流可以使流体界面变形、拉伸、折叠，从而增加流体界面面积，强化传质. 本文所研究的分离再结合型微混合器就是一种三维结构的混沌型微混合器.

Schönfeld等[12]通过CFD法研究了分离再结合型微混合器的混合性能，但是没有给出混合性能随雷诺数的变化关系. Falk等[13]通过化学法研究了T型、内交叉指型微混合器的混合性能，研究了混合时间与雷诺数的关系. 研究表明随着雷诺数的增加，混合时间显著下降. Panić等[14]通

收稿日期： 2016-01-07；　**修回日期：** 2016-07-31.
基金项目： 国家自然科学基金资助项目(21473017,21173033)；辽宁省教育厅重点实验室基础研究项目(LZ2014009).
作者简介： 李　明(1991-)，男，硕士生，E-mail：lm21307037@mail.dlut.edu.cn；王　瑶*(1965-)，女，博士，教授，E-mail：wangyao@dlut.edu.cn.

过化学法研究了 T 型、分离再结合型、内交叉指型微混合器吸光度随体积流量的变化关系. 由于不同微混合器尺寸不同,在同一体积流量下,流体在微混合器中的流动状态不同,因此采用体积流量时不能准确反映微混合器的混合性能. 不同体积流量比下混合性能不同,体积流量比对混合性能的影响较大,而上述两篇文献并没有研究不同进料体积流量比对混合性能的影响. 本文利用碘化物-碘酸盐平行竞争反应体系研究分离再结合型和内交叉指型微混合器的混合性能,考察操作条件对微观混合性能的影响,为微混合器的应用提供适宜的操作参数;并通过对混合机理的分析,从理论上分析两种微混合器混合性能的差异.

1 实验部分

1.1 实验试剂

本研究所采用的硼酸、氢氧化钠、碘化钾、碘酸钾、碘单质、浓硫酸均为分析纯.

1.2 实验设备

实验所研究的分离再结合型微混合器是德国美因茨制造的 CPMM-V1.2/R300-SS 型,其结构如图 1 所示. 其微流道为坡道型结构,流体在流动过程中不断分割-重排-再结合,实现流体的混合过程. 内交叉指型微混合器是德国美因茨制造的 SIMM-V2-Lasab45200-SS 型,如图 2 所示,其结构为狭缝状交叉型通道,流体流过狭缝状交叉型通道后相互接触,实现混合过程.



图 1 分离再结合型微混合器结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of a split and recombine micromixer

进料泵的流量范围为 0.01～50 mL·min^{-1},型号为 A50211,德国 KNAUER 公司制造.

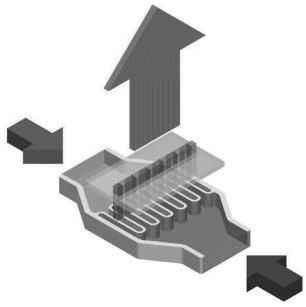


图 2 内交叉指型微混合器结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of an interdigital micromixer

产物浓度测定所用的 721 可见分光光度计为上海菁华科技仪器有限公司产品.

1.3 混合性能测定

微混合器混合性能研究的实验装置如图 3 所示.

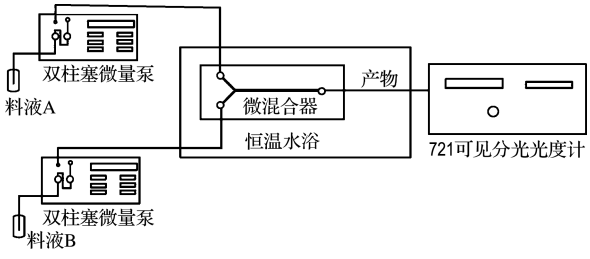


图 3 实验流程图

Fig. 3 Experimental flow chart

(1)配制碘化物-碘酸盐混合溶液(料液 A):称取一定量的 H_3BO_3、NaOH、KI 和 KIO_3 固体粉末,分别用去离子水溶于烧杯中,在 H_3BO_3/NaOH 缓冲溶液中,依次加入 KI 溶液和 KIO_3 溶液. 配制成 H_3BO_3、NaOH、KI、KIO_3 浓度分别为 0.181 8、0.090 9、0.016 0 和 0.003 3 mol/L 的水溶液.

(2)配制一定浓度的硫酸溶液(料液 B).

(3)两股料液分别由双柱塞微量泵注入微混合器中,在一定的流量、温度、压力条件下混合.

(4)待系统稳定后快速取样,用 721 可见分光光度计在 350 nm 波长处检测出口溶液中 I_3^- 的吸光度.

1.4 离集指数计算

Guichardon 等[15]对 Villermaux-Dushman 快速平行竞争反应体系进行了改进,使该反应体系

可用于连续式混合器微观混合性能的测定. 该体系反应方程式如下所示：

$$H_2BO_3^- + H^+ \rightarrow H_3BO_3 \quad (1)$$

$$5I^- + IO_3^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O \quad (2)$$

$$I_2 + I^- \Leftrightarrow I_3^- \quad (3)$$

定义离集指数 X_s 来表征微观混合效率，其定义式为

$$X_s = \frac{Y}{Y_{st}} \quad (4)$$

其中

$$Y = \frac{2V_1(c(I_2) + c(I_3^-))}{V_2 c_0(H^+)} \quad (5)$$

$$Y_{st} = \frac{6c_0(IO_3^-)}{6c_0(IO_3^-) + c_0(H_2BO_3^-)} \quad (6)$$

式中：Y 表示反应(2)消耗的 H^+ 量与注入的 H^+ 总量之比，Y_{st} 表示完全离集时的 Y 数值；V_1 为料液 A 与料液 B 的体积之和，V_2 为料液 B 的体积.

当 $X_s=0$ 时，表明两股流体完全混合均匀，此时只发生微观混合；当 $X_s=1$ 时，表明两股流体完全离集，此时只发生宏观混合；当 $0<X_s<1$ 时，两股流体部分混合，此时宏观混合和微观混合同时存在. 由此可见，X_s 在 0 到 1 之间，数值越小，表明微观混合效率越高.

2　结果与讨论

2.1　氢离子浓度的选择

采用碘化物-碘酸盐体系研究微混合器的混合性能时，为了避免在对 I_3^- 进行吸光度检测过程中超出分光光度计的量程，需要选择适当的 $c(H^+)$ 范围. 因为反应(1)和反应(2)均对 $c(H^+)$ 非常敏感，若 $c(H^+)$ 过高，则 H^+ 不能被 $H_2BO_3^-$ 完全中和，多余的 H^+ 会继续参与反应(2)而生成 I_2，从而生成过多的 I_3^-，有可能超出仪器的量程. 若 $c(H^+)$ 过低，则没有足够的 H^+ 参与反应，造成生成的 I_3^- 太少而检测不到. $c(H^+)$ 过高或过低都会妨碍对微观混合性能的评价. 因此，选择适当的 $c(H^+)$ 范围非常重要.

图 4 和 5 分别为固定进料体积流量比为 1 时，$c(H^+)$ 对分离再结合型和内交叉指型微混合器离集指数 X_s 的影响. 由图 4 和 5 可知，无论是分离再结合型还是内交叉指型微混合器，$c(H^+)$ 对离集指数 X_s 都有显著影响，且随着 $c(H^+)$ 的降低，离集指数 X_s 减小. 从反应动力学来看，H^+ 同时参与反应(1)和反应(2)，如果 $c(H^+)$ 降低，两个反应的反应速率均会降低，但由于反应(2)反应速率 $r_2 = k_2[c(H^+)]^2[c(I^-)]^2c(IO_3^-)$[16]，正比于 $c(H^+)$ 的平方，对 H^+ 更敏感. 因此，如果 $c(H^+)$ 降低，反应(2)会变得更慢，增大了两个反应速率的差异，从而产生较少的 I_3^-，离集指数减小.

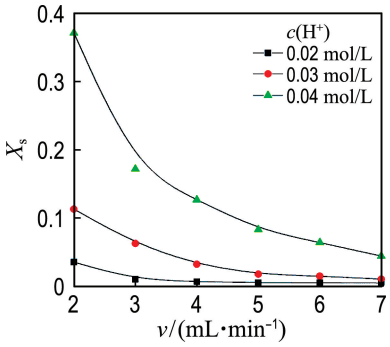


图 4　分离再结合型微混合器内 $c(H^+)$ 对 X_s 的影响

Fig. 4　Effect of $c(H^+)$ on X_s in a split and recombine micromixer

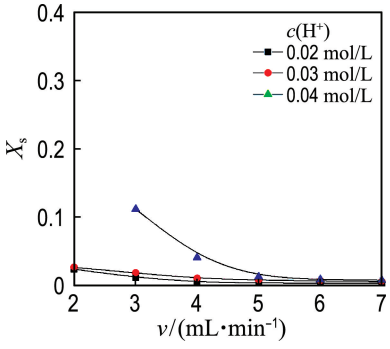


图 5　内交叉指型微混合器内 $c(H^+)$ 对 X_s 的影响

Fig. 5　Effect of $c(H^+)$ on X_s in an interdigital micromixer

经实验研究发现，对于分离再结合型和内交叉指型微混合器，在体积流量比为 1 时，最佳 $c(H^+)$ 范围均为 0.02～0.04 mol/L. 后续研究中，在体积流量比为 1 时均选 $c(H^+)$ 为 0.03 mol/L.

2.2　雷诺数对混合性能的影响

图 6 为固定进料体积流量比为 1 时，以总进料流量下的雷诺数(Re)为基准，分离再结合型和

内交叉指型微混合器离集指数 X_s 随 Re 变化关系图. 可见，在两种微混合器内，Re 介于 78～1 200时，随着 Re 的增加，分离再结合型微混合器的 X_s 从 0.213 2 快速下降到 0.006 4，内交叉指型微混合器的 X_s 从 0.228 4 快速下降到 0.011 0. 这表明，随着 Re 的增加，微通道内流体流动的湍动程度加剧，从而使微流体接触时界面的扰动、变形程度增大，流体薄层变薄，微观混合尺度减小，混合效率得到明显提高. 当 $Re>1\ 200$ 时，X_s 减小的趋势明显变缓，随后基本维持不变，最终分别达到 0.003 5(分离再结合型)和 0.006 0(内交叉指型). 在相同 Re 下，分离再结合型微混合器的离集指数小于内交叉指型微混合器. 即在该实验条件下，分离再结合型微混合器的微观混合性能优于内交叉指型微混合器.

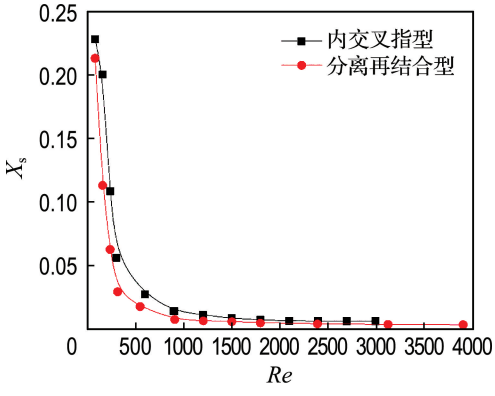


图 6 X_s 与雷诺数的关系

Fig. 6 The relationship between X_s and Reynolds number

分离再结合型微混合器的混合依赖于流体间沿与流层垂直方向的分割-重排-再结合过程，通过该过程流体在微通道内进行分层并产生混沌对流. 其混合机理如图 7 所示[17].

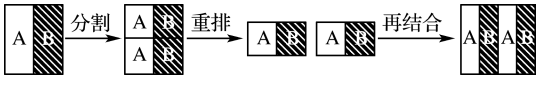


图 7 分离再结合型微混合器混合机理

Fig. 7 Mixing mechanism of a split and recombine micromixer

在混沌对流中，混合性能通常用界面拉伸指数 $\lambda(t)$ 来表征，其定义式如下[12]：

$$\lambda(t)=\lim_{L_0\to 0}\frac{L(t)}{L_0} \tag{7}$$

其中 L_0 和 $L(t)$ 分别表示在 $t=0$ 和有限时间 t 时的界面面积特征尺寸. 因为发生混沌对流时，$\lambda(t)$ 与时间 t 呈指数关系，所以它能确保高效的混合. 李雅普诺夫指数可以定量评价混沌对流的大小，有限时间李雅普诺夫指数 σ 可近似表示为[12]

$$\lambda(t)\approx e^{\sigma} \tag{8}$$

如图 7 所示，分离再结合型微混合器混合机理的反复运用产生了高度规则的较薄的流体交互薄层，界面面积呈指数增长. 相应的界面拉伸指数 $\lambda(t)$ 为

$$\lambda(t)=2^n-1\approx 2^{ut/l} \tag{9}$$

其中 n、u 和 l 分别表示流体发生分离再结合的次数、平均速度和一个分离再结合结构单元的长度. 由式(8)和(9)可推导出分离再结合型微混合器有限时间的李雅普诺夫指数 $\sigma=\frac{u}{l}\ln 2$. 已有研究表明[18]在一个高度规则的层流流型中，若李雅普诺夫指数 σ 为正，就能够产生混沌对流. 而混沌对流能够促进规则流动区域和高度混合区域旁边混合质量较差区域的混合，提高混合质量.

当两股待混合流体通过 n 个串联的坡道型结构元件时，流体薄层厚度在理想情况下将变为最初的 $1/2^n$. 这使得分子扩散距离减小，接触面积增加，传质过程得到强化.

本研究所采用的内交叉指型微混合器，每股流体通过 V 形分布区进入狭缝状交叉型通道时被分割为多个交互的薄层，形成两种待混合流体的流动薄层周期性结构. 由于分层后的流体薄层厚度非常小，通过层层相叠，增加了接触面积，加速扩散，实现快速混合. 混合后的层流流体于入口流垂直的方向上离开混合器.

内交叉指型微混合器强化混合的主要原理是反应器的内部构造将待混合的两股流体分别细分成 n 个薄层，薄层厚度在理想情况下变为初始时的 $1/n$，且薄层交互接触，大大减小了分子扩散距离.

综上，分离再结合型微混合器特殊的几何结构，使得待混合流体在微通道中形成混沌对流且流体薄层厚度呈指数级减小；内交叉指型微混合器，利用细分出的微流道将流体分成薄层，流体薄层厚度与微流道个数成反比，因此在 n 与初始流道宽度相同时，分离再结合型的流体薄层的厚度

比内交叉指型小，待混合流体间的接触面积比内交叉指型大，因此分离再结合型的微观混合效果比内交叉指型好，离集指数小.

2.3　待混合物流进料体积流量比对混合性能的影响

在体积流量比的实验中为排除 $c(H^+)$ 的影响，以体积流量比为 1 时，$c(H^+)=0.03$ mol/L 为基准，计算得到体积流量比 $R=V_A:V_B=1,2,5$ 时，$c(H^+)$ 分别为 0.03、0.06、0.15 mol/L.

图 8 和 9 分别为待混合物流的体积流量比对分离再结合型和内交叉指型微混合器离集指数 X_s 的影响. 由图 8 和 9 可知，在相同实验条件下，当体积流量比为 1 时，离集指数均最小，混合效果最好. 随着体积流量比 R 从 1 逐渐增大到 2 再到 5 时，离集指数 X_s 明显增大，微观混合效果变差. 这是由于在维持总体积流量不变时，若两种反应物流体的体积流量比越大，势必造成其中一种流体的流量相对较小，相互混合时流体之间产生的扰动和变形程度减小，微观混合作用减弱.

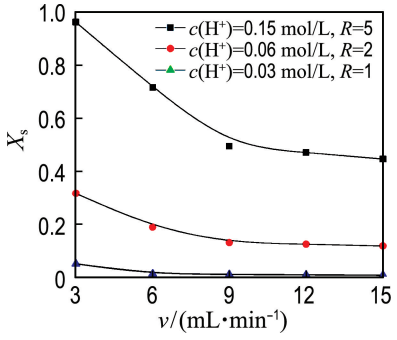


图 8　分离再结合型微混合器内体积流量比对 X_s 的影响

Fig. 8　Effect of volume flow ratio on X_s in a split and recombine micromixer

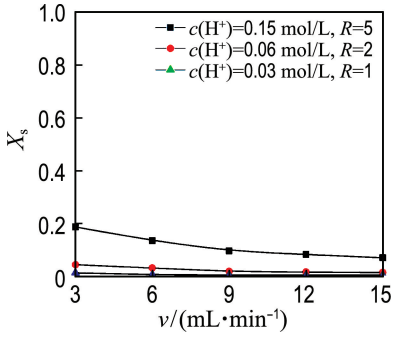


图 9　内交叉指型微混合器内体积流量比对 X_s 的影响

Fig. 9　Effect of volume flow ratio on X_s in an interdigital micromixer

3　结　论

(1)增加流体的流速，使待混合流体间体积流量接近，均能减小离集指数. 所以，为达到最佳的混合效果，需保证两股进料流体体积流量相同即体积流量比为 1，雷诺数应不小于 1 200.

(2)在体积流量比为 1 和相同雷诺数条件下，分离再结合型微混合器的微观混合性能高于内交叉指型微混合器.

参考文献：

[1] Oberti S, Neild A, Wah Ng T. Microfluidic mixing under low frequency vibration [J]. **Lab on a Chip**, 2009, **9**(10):1435-1438.

[2] Soleymani A, Kolehmainen E, Turunen I. Numerical and experimental investigations of liquid mixing in T-type micromixers [J]. **Chemical Engineering Journal**, 2008, **135**(1):S219-S228.

[3] Fournier M C, Falk L, Villermaux J. A new parallel competing reaction system for assessing micromixing efficiency — Experimental approach [J]. **Chemical Engineering Science**, 1996, **51**(22):5053-5064.

[4] 王瑞金. 微通道中流体扩散和混合机理及其微混合器的研究[D]. 杭州：浙江大学，2005.
WANG Rui-jin. The numerical study on the diffusion and mixing in the micro-channel flow [D]. Hangzhou:Zhejiang University, 2005. (in Chinese)

[5] Lu Liang-hsuan, Ryu K S, LIU Chang. A magnetic microstirrer and array for microfluidic mixing [J]. **Journal of Microelectromechanical Systems**, 2002, **11**(5):462-469.

[6] Sasaki N, Kitamori T, Kim H B. AC electroosmotic micromixer for chemical processing in a microchannel [J]. **Lab on a Chip**, 2006, **6**(4):550-554.

[7] YANG Zhen, Matsumoto S, Goto H, *et al*. Ultrasonic micromixer for microfluidic systems [J]. **Sensors and Actuators A: Physical**, 2001, **93**(3):266-272.

[8] Calado B, Dos Santos A, Semiao V. Characterization of the mixing regimes of Newtonian fluid flows in

asymmetrical T-shaped micromixers [J]. **Experimental Thermal and Fluid Science**, 2016, **72**: 218-227.

[9] Bessoth F G, deMello A J, Manz A. Microstructure for efficient continuous flow mixing [J]. **Analytical Communications**, 1999, **36**(6): 213-215.

[10] Stroock A D, Dertinger S K, Ajdari A, *et al*. Chaotic mixer for microchannels [J]. **Science**, 2002, **295**(5555): 647-651.

[11] LIN Ying, YU Xin-hai, WANG Zhen-yu, *et al*. Design and evaluation of an easily fabricated micromixer with three-dimensional periodic perturbation [J]. **Chemical Engineering Journal**, 2011, **171**(1): 291-300.

[12] Schönfeld F, Hessel V, Hofmann C. An optimised split-and-recombine micro-mixer with uniform chaotic mixing [J]. **Lab on a Chip**, 2004, **4**(1): 65-69.

[13] Falk L, Commenge J M. Performance comparison of micromixers [J]. **Chemical Engineering Science**, 2010, **65**(1): 405-411.

[14] Panić S, Loebbecke S, Tuercke T, *et al*. Experimental approaches to a better understanding of mixing performance of microfluidic devices [J]. **Chemical Engineering Journal**, 2004, **101**(1-3): 409-419.

[15] Guichardon P, Falk L. Characterisation of micromixing efficiency by the iodide-iodate reaction system. Part Ⅰ: experimental procedure [J]. **Chemical Engineering Science**, 2000, **55**(19): 4233-4243.

[16] Guichardon P, Falk L. Characterisation of micromixing efficiency by the iodide-iodate reaction system. Part Ⅱ: kinetic study [J]. **Chemical Engineering Science**, 2000, **55**(19): 4245-4253.

[17] 乐 军,陈光文,袁 权. 微混合技术的原理与应用[J]. 化工进展, 2004, **23**(12): 1271-1276.
YUE Jun, CHEN Guang-wen, YUAN Quan. Principles and applications of micromixing technology [J]. **Chemical Industry and Engineering Progress**, 2004, **23**(12): 1271-1276. (in Chinese)

[18] Hobbs D M, Muzzio F J. Optimization of a static mixer using dynamical systems techniques [J]. **Chemical Engineering Science**, 1998, **53**(18): 3199-3213.

Experimental study of micro-mixing performance of split and recombine micromixer and interdigital micromixer

LI Ming, WANG Yao*, ZHANG Na, REN Zheng-ling, MA Xue-hu, LI Xue-fei

(Faculty of Chemical, Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The iodide-iodate parallel competing reaction system is used to investigate the micro-mixing performance of two micromixers: a split and recombine micromixer and an interdigital micromixer. The effects of H^+ concentration, *Re* and volume flow ratio of mixing streams on the segregation index in the micromixers are experimentally studied, and the experimental results are analyzed theoretically. The results indicate that, for both micromixers, the proper H^+ concentration range is 0.02-0.04 mol/L to obtain the best micro-mixing performance when the volume flow ratio of mixing streams is 1. It is found that the segregation index increases with the volume flow ratio, which suggests that the micro-mixing performance is lowered. The increase of *Re* is beneficial to improve the efficiency of micro-mixing. The micro-mixing performance of the split and recombine micromixer is better than that of the interdigital micromixer at the same *Re* for the studied range of *Re*.

Key words: micromixer; micro-mixing; segregation index; split and recombine micromixer; interdigital micromixer