

用于液相色谱分析的微型混合器的研究

丁旭

安徽皖仪科技股份有限公司, 安徽合肥, 230000;

摘要:液相色谱分析在化学组分分析中发挥着重要作用, 在分析过程中, 对于输液泵的流量、进样器的进样体积、柱温箱的温控、检测器的噪声和漂移都有着很高的要求, 其中, 零部件也同样会对样品出峰造成影响。其中, 混合器的混合效率和混合体积对于实验的准确性都至关重要, 既对于出峰时间以及做样重复性有影响。微型混合器具有独特的设计需要, 比如结构设计、流场形态、零件粗糙度、加工工艺等, 都影响混合效果, 进而影响微流控系统。

关键词:混合; 结构; 流体

DOI: 10.69979/3041-0673.26.04.027

引言

用于液相色谱仪的混合器结构属于一种耐酸碱盐及有机溶剂的材料特性, 其中, 混合体积由 50ul~1000ul 不等。目标是在最小的混合体积的情况下, 实现最好的混合效果。

这种混合器通常有动态混合器和静态混合器, 动态混合器是由内部动结构实现, 静态混合器则是相对静止混合, 静态混合器有侧进料型、非对流、旋流等入口结构^[1]。其中, 标杆厂家主要是沃特世、赛默飞、岛津、安捷伦等这些全球头部厂家的技术路线, 国内的跟随厂家, 以改制优化为主, 其原理就是让两种或多种溶剂通过射流、湍流、扰流等形式来实现的, 同样也存在外加激励式声场振动的主动混合器^[2]。

选择合适的湍流模型和多相流模型, 根据工况设置合适的边界条件, 选择合适的网格数量, 对静态混合器的多相流混合过程进行仿真计算, 对其迹线图、速度云图、湍流强度云图、水相分率云图、壁面剪切应力云图分析, 研究静态混合器多相流动特性; 选取监测面, 并输出监测面的监测数据, 计算其混合指数, 探究其在管道内的混合过程。

当然对于混合器优秀与否, 可以通过液相色谱应用的角度判断, 对其两项溶剂混合后, 混合相关越好, 其噪声越小, 其体积同样可以根据流量计算所得。

1 流体分类

每一种溶剂的特性都不一样, 有的粘度大, 有的粘度小, 内部张力也不同, 其混合所产生的阻力、温度都

会有变化。针对每种溶剂的特点, 其混合形式也有所不同, 其温度、体积等变化也有所不同。

通常在简化模型分析过程中, 我们会估算该流体为理想流体, 即不计粘性或粘度为零、在任意定点流速不随时间改变的流体。实际上并不存在理想流体, 但理想流体模型可应用于一些粘性影响非常小的情况中, 使问题得以简化。

自然界中各种真实流体都是粘性流体, 流体中粘性在运动过程中会做功, 流体的一部分机械能将不可逆地转化为热能, 由于热的作用, 其运动会产生复杂变化, 由相互独立的溶剂, 经过混合状态的紊乱, 产生边界层效应、摩阻效应、非牛顿流动效应等, 然后趋于混合后的稳态。

水和空气等流体粘性很小, 当粘度很小而且滑动速度也小时, 粘性应力很小, 近似看成理想流体。理想流体一般也不存在热传导。虽然理想流体并不存在, 但是, 这种近似模型在分析和研究流体流动时, 可以是问题得到简化, 又不会丢失其主要特征, 其反映的主要特征也是相对客观且有意义的, 所以, 这种理想流体的模型分析在工程上, 具有重要的可操作性与参考性, 可以发挥其巨大价值。

不同溶剂的粘性不同, 在混合时, 会有摩擦, 这种摩擦导致的能量耗散会产生热能, 热的传导的同时又不断作用在混合溶剂上。雷诺数: ul/v (流速 u :cm/s 长度 l :cm; 流量 v :cm²/s) 无量纲数, 表征流体的流动是层流或湍流, 并确定物体在流体中流动所受的阻力。雷诺

数小，粘度影响大于惯性，流体稳定为层流；雷诺数大，粘度影响小于惯性，流体不稳定，变化会发展增强，形成不规则紊乱。

流体处于力学平衡时，不发生宏观运动，而并不一定同时处于热平衡，平衡是静止的或是均匀性运动的动态平衡，也是不发生对流的条件。根据伯努利方程，不稳定将导致流体流动，促进混合，是稳定趋于均匀。

流体的势能，一般为流势，所有的流体在运动过程中，都具有流势，且都受重力势的影响,如图 1 所示。

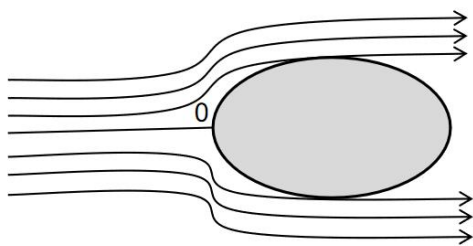


图 1 流势图

假设流体不可压缩或稳定压缩，且不考虑重力，设有一固体穿过流体而运动或流体经过固体，产生流势，则任何时刻的流动只取决于运动物体在该时刻的速度，与加速度无关，伯努利方程： $1/2 * v^2 + p / \rho = \text{常数}$ 。最大压力出现在速度为零的点上，通常在绕流物体的表面，即驻点（O 点），驻点压力 $P = P_0 + 1/2 * \rho * u^2$ （ P_0 为无穷远处压力， u 为来流速度）。在实际应用中，至少两种的可压缩流体，且在不确定背压下，溶剂肯定具有压缩性，流体经过球体，会形成无数个驻点，不仅通过球体分流，还可以带来局部流势的变化，在增大混合效率。

2 流体的运动形态

流体在运动过程中，经常出现各种各样的形式，比如，层流、湍流、射流、涡流等等，这些都是常见的流体出现的运动或扩散形式。根据他们的特点，可以更好的分析混合器中所遇到的流体特征，由于这些特征来避免不良的混合，增大混合效率。

2.1 稳定的层流不利于混合

流体以各不相同的速度，层次分明的运动，即为层流。在层流中的悬浮流体是会影响层流的稳定性的，通常我们把流体中悬浮的大量的细小固体颗粒，形成悬浮

流体，由于悬浮流体可以破坏层流的稳定性，我们在混合器腔体中的球珠，可以实现这种扰动，便于混合。

层流边界层主要指贴近壁面、多种流动相的边界，由于粘度不同，横向压力梯度、热损耗，这些都是影响边界性高低的表现^[3]。如何使边界层剥离，是我们需要考虑的一件事情，边界层剥离有利于混合，避免残留。

2.2 湍流是有效的局部混合

关于流动相变的复杂且混乱的情况，我们称之为湍流。湍流又分为完全湍流和局部湍流。湍流通常都是有旋的，伴随着涡流的出现，这个区域与周边的流体的交换是单向的，有流体由流势区进入有旋区域，进行汇聚，管道中、旋转圆柱面之间流动会逐渐趋于稳定。

湍流是激烈的混合所引起的，它的热量交换也是巨大的，称之为湍流导热。在粘性系数和导热系数足够小的情形下，层流流动没有传热，而在这种情况下，湍流中仍有传热发生，在流动的各个部分内平均温度迅速的均匀化。

重力场会破坏力学平衡，从而引起流体内部环流，促使流体混合并使各点的温度相同。

边界层都是有湍流的，所以边界层是有利于混合的，但是，在金属表面的边界层如何做置换，这对零件表面的粗糙度等特征需要重点要求。

使用填充球的扩散混合形式，便是在圆球表面的流体流动，产生湍流，由无数的小的湍流实现混合增强，如图 2 所示。

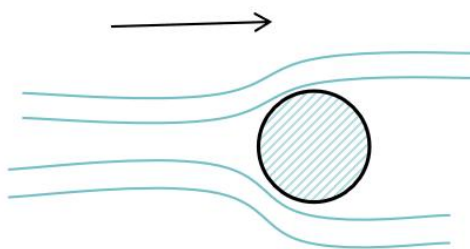


图 2 球阻下的流体扩散图

在球体表面分离，形成贴合物体表面的流线，从某点开始与物面分离，沿着切向间断面，一层流体在另一层流体或物体上滑移，由于流体的粘性不可能为 0，所产生分流，产生不稳定的断面，湍流便应运而生。

不管是湍流边界层，还是层流边界层，流体的粘性

便提供阻力降低平均速度，湍流边界层中，平均速度变化不直接依赖于粘性系数。只有在粘性底层，远离于湍流处，才取决于粘性，当粘性系数为零，则没有边界层。

临界曲面表面形成的湍流区域内，流动是有旋的，流体没有分离发生，只在粘性大的边界层内有旋，主流中的涡量为零。分离使涡量从边界层“穿透”到流体内部，只有表面附近的运动流体和主流流体直接混合时，才会发生这种“穿透”，边界层内的流动必须从物体表面上分离，进入流体内部，实现边界层分离。

边界层的湍流现象增强流体混合，层流中的边界层粘性、管道（腔体、球体）中的边界层的粘性（表面特征）的动态稳定的剧烈程度。

2.3 射流从聚聚到高效发散

射流是由液体从小孔高速发射出来的一种形式，类似“喇叭口”的一种扩散和放大，在射流的边界层均可以形成湍流区，其速度变化较大，其强度越大。

如图一束射流，由一细管末端射出，进入充满着流体的无限空间内形成浸没射流。这个射流的角度为 $25\sim 30^\circ$ ，如图3所示。

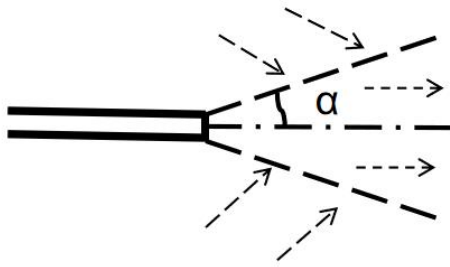


图3 微孔射流图

在射流场景中可以形成湍流，如图的射流延长线为x轴，用R表示湍流区半径，由相似定理可以计算出：

（这里忽略管口的形状尺寸毛刺等影响）

$R=x \cdot \tan \alpha$ ‘数值常数x对所有的射流都是相同的’

实验值： $2\alpha = 25^\circ \sim 30^\circ$ 。射流中流动方向主要沿射流方向，在轴线 $0.35R$ 的距离上，纵向速度分量为轴线速度的 $1/2$ ，在湍流区边界量级轴线速度的 $1/100$ 。

这里的湍流终究会有射流引入的不规则运动，带来

的冲击和混合，使得各项异性的流体趋同于均匀且稳定的湍流。

2.4 扰流和扩散

扩散是最常见的混合形式，扩散所带来的的渗透和混合，是被动的，是缓慢的，是由一种流体转移到另一种，使混合流体的组成成分发生不可逆的变化，从而直接改变每一小部分流体的组成而使浓度均匀化的过程，其中的悬浮粒子或球体的无规则运动会加速扩散。

扰流的作用还是在层流的结构中，形成涡流，这种涡流所带来的湍流是巨大的，是由规则的运动，趋同于一种干扰，一种噪声，破坏其稳定的流体运动，使得这种能量变化，增大去粘性带来的影响，使得温度和粒子跳动加剧。从而增强这种混合效率。

2.5 结构等其他影响

混合器设计除了对流体形态考虑，还需要对层流、湍流、射流等流体特征的良好应用，还需要对其零部件的表面做好处理，以降低边界层的影响，

比如说通过球体填充实现的流阻变化；比如射流腔体的设计，增大湍流涡流的形成；比如通过螺旋叶片、螺旋桨等形式的结构实现扰流^[4]；比如通过蛇形、矩形等各种奇形怪状的流道，来增大湍流的作用，让流体在速度延伸方向之外的方向产生势，造成能量损耗；类似螺旋桨结构，其本质由定转子组合成的剪切头在高速剪切的运动，其主导了高剪切混合器的性能^[5]。

除了对于结构设计及流体形式的考量之外，尽可能避免直角死角，产生的流体滞留，避免表面的毛绒结构增大粘度，对表面的粗糙程度与涂层工艺，进行要求，以便于达到最理想的溶剂混合与置换。

3 应用影响

在实际的液相色谱分析中，排除其他器件的影响，混合器的混合效率是可以对出峰重复性带来影响的。

对于一个混合效率差的混合器，其峰的重复性很差，如图4所示。

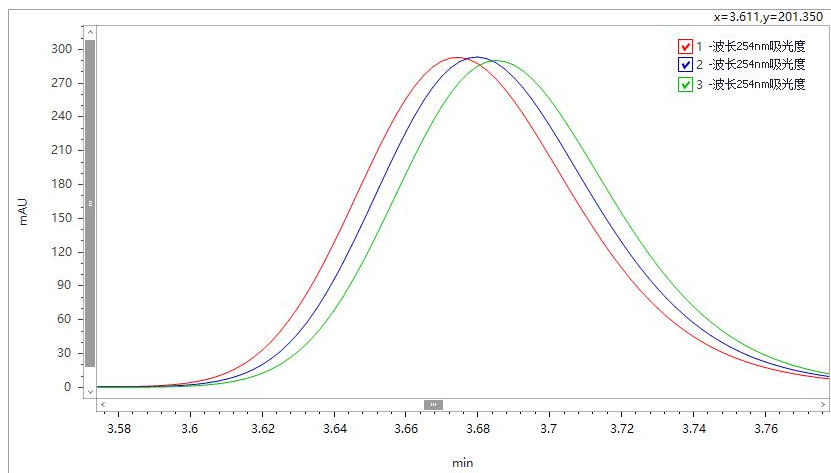


图 4 混合效果差的情况下，样品 X 的色谱峰型图

当混合效果很好，或者已经进行预混的流动相，其出峰的重复性会非常好，如图 5 所示。

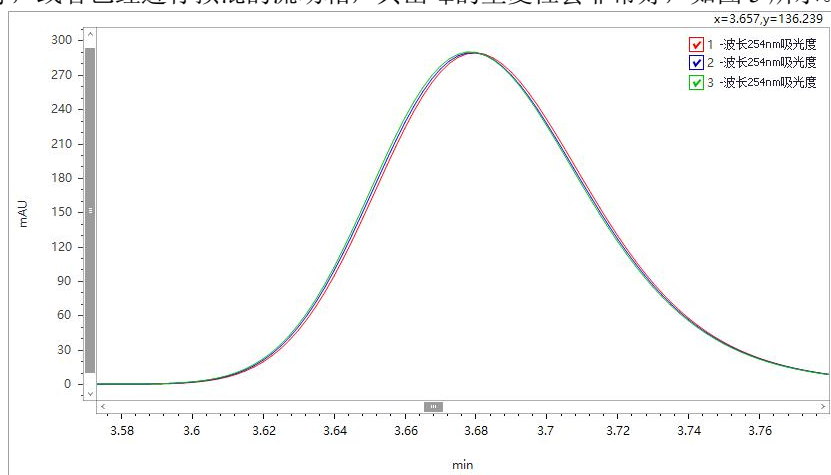


图 5 混合效果好的情况下，样品 X 的色谱峰型图

4 结语

微混合器在分析仪器中使用的较多，被动式简单并广泛用于微流控系统，是液相色谱分析中形成良好谱图的关键因素之一。

我们通过改变入口结构比如矩形、方形、圆形、小孔径等提高传递效率，增强混合。增加球体等障碍物等形成分流、湍流减小层流厚度，增大接触面积，实现高效混合。增加孔径变化，提供射流空间，降低直角死角的出现，提高零件的表面特征来提高混合效率。增加一相流体的黏度可以提高混合效率；提高流速可以增大雷诺数和惯性力减小微通道的尺寸，并且经过多重的发散、汇聚、扭转等提高混合系数，增大混合。

参考文献

[1]刘权锋,曹琦,钱宇,等.静态混合器的入口结构对液液分散的影响[J].化学反应工程与工艺,2023,39(0

2):97-107.
 [2]詹小斌,王会彬,蒋亚龙,等.声共振混合器高黏度流体混合的功耗特性研究[J].化工学报,2024,75(02):531-542.
 [3]王梦娜,张珂,田晋平,等.被动式微混合器内液-液两相流的研究进展[J].山西化工,2023,43(07):13-15.
 [4]张宏斌,李治平,魏立新.静态混合器结构优化设计与流场特性分析[J].化工设备与管道,2024,61(02):46-52.
 [5]廖启江,秦宏云,周鸣亮,等.高剪切混合器研究与应用进展[J].化工进展,2019,38(03):1160-1175.

作者简介：丁旭（1993-），硕士，从事液相色谱仪等精密仪器研发。

基金项目：国家项目：纳升液相色谱仪整机研制、工程化和产业化（2023YFF0713900）