

文章编号:1005-4642(2021)07-0051-07

液体薄膜的反常过滤性能研究

孙雨欣, 毕辛仪, 翟世龙, 杨超舜, 侯泉文, 尹剑波

(西北工业大学 物理科学与技术学院, 陕西 西安 710129)

摘 要:液体具有一定的自愈能力,使得纯液体制备的薄膜具有反常过滤性,即允许大尺寸颗粒通过而截留小尺寸颗粒.针对这一特性,本文建立了能够解释该现象的理论模型,研究了影响液体膜过滤性能的主要参量:液膜过滤“孔径”受物体半径与膜半径比值、液体表面张力系数、物体的密度以及物体释放高度.设计的液体膜过滤器具有易于制备的特点,通过调整几何参量和溶液配比即可得到满足需求的过滤尺寸.

关键词:液体薄膜;反常过滤;自愈;能量转换;张力;几何参量

中图分类号:O552.4

文献标识码:A

DOI:10.19655/j.cnki.1005-4642.2021.07.009

物质的分离与过滤被广泛应用于科学研究、工业生产和日常生活等领域.由于膜分离对操作环境要求较低,在目前能源与水资源缺乏和环境污染严重的情形下,该技术备受重视^[1],并被广泛应用于污水处理、食品制造以及医疗分析等多个领域.根据可分离的颗粒大小,可将主要的膜过滤方式分为:微滤(MF)、超滤(UF)、纳滤(NF)和反渗透(RO)^[2].影响传统固体膜分离性能的主要参量是膜的结构及其表面特征(如亲疏水性、膜孔径大小以及孔径分布等),这些参量的选择和优化会受工艺水平的限制.此外,一般情况下传统膜制备出来,膜孔径随之固定,灵活性较差.其过滤原理一般为:允许小尺寸颗粒通过的同时截留大尺寸颗粒.然而,当需要通过大颗粒而截留小颗粒时,这种过滤技术将不再适用.近年来科学家受生物膜内吞作用和液体自愈特性的启发,在固体材料中加入液体材料,使膜技术有了一定突破^[3-4],但完全由液体制备的膜过滤器的研究还相对较少.

在日常生活中如在肥皂膜插入 1 根木棍,缓慢移动木棍时肥皂膜仍可以保持不破裂的状态,取出木棍后肥皂膜会“自动愈合”,这表明了液体

材料具有固体材料所没有的特殊性质——自愈性.基于这一特殊性质,用液体制备出的膜与传统膜过滤器相比拥有反常的过滤性能:允许较大颗粒通过并阻止小颗粒通过,其“膜孔径”可通过调节一些几何参量进行变化.这一性能使得液膜应用场景更加灵活广泛,如将液膜用于开放性手术^[5]、无尘实验室(抑制灰尘等杂质通过,允许较大操作设备通过).本文将从能量角度出发,结合受力分析建立液膜过滤的理论模型,解释液膜反常过滤性的来源并进行相应的实验验证.

1 理论分析

1.1 膜过滤的球体模型描述

首先以球体粒子建立液膜过滤机理的理论模型.不同粒子以一定速度落向水平液膜上,如图 1(a)所示,一部分通过膜,一部分滞留在膜上,如图 1(b)所示.

对于顺利通过膜的粒子,其通过膜后仍然具有一定的速度,而对于滞留在膜上的粒子在未通过膜前其速度已经减为 0.在与膜接触过程中,粒子是否拥有充足动能,是滞留或通过的关键条件,因此可以从能量转换的角度建立理论模型.

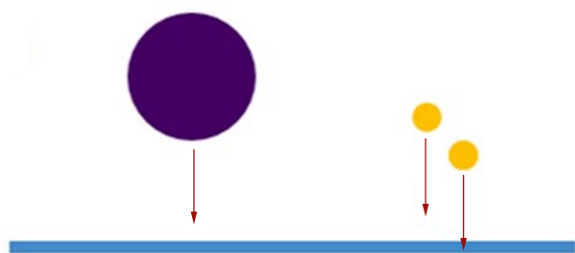
收稿日期:2020-12-22;**修改日期:**2021-04-21

基金项目:西北工业大学 2021 年度校级教育教学改革研究项目(No. 2021JGY39);陕西省自然科学基金基础研究计划项目(No. 2019JQ-083);国家自然科学基金项目(No. 11804278)

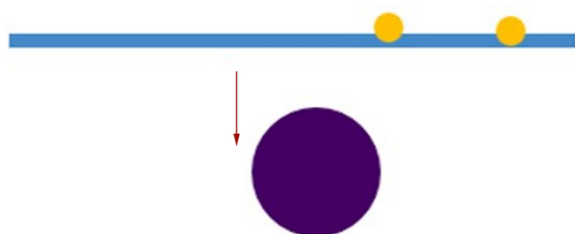
作者简介:孙雨欣(1999—),女,山西长治人,西北工业大学物理科学与技术学院光电信息科学与工程专业 2018 级本科生. E-mail:1210899637@qq.com

通讯作者:翟世龙(1990—),男,山东聊城人,西北工业大学物理科学与技术学院助理研究员,博士,主要从事大学物理实验教学与改革研究. E-mail:shilongzhai@nwpu.edu.cn





(a) 不同球体落向液膜



(b) 一些球体通过, 其余球体被阻拦

图 1 球体在液膜上方下落

1.1.1 球体滞留的极限位置

考虑可以滞留的临界状态, 在滞留位置 ($v=0$) 处, 若膜对球体的表面张力的合力可以平衡球重力 (图 2), 球可以保持滞留的状态, 反之球会获得向下的加速度进而穿过膜, 无法滞留.

膜与球接触面上的表面张力合力为

$$F_{\gamma} = \int_0^{\alpha} 2\gamma dA \cos \theta = 2\pi\gamma R^2 \sin^2 \alpha, \quad (1)$$

式中 γ 为张力系数, dA 为面积元, θ 为所取积分元与 y 轴负半轴夹角 ($0 \leq \theta \leq \alpha$), R 为球体半径, α 为 y 轴负半轴到球心与膜切点连线间夹角 ($0 \leq \alpha \leq \pi$). 由 (1) 式可知, $\alpha = \frac{\pi}{2}$ 时, F_{γ} 有最大值. 因此该位置为球体能滞留在膜上的极限位

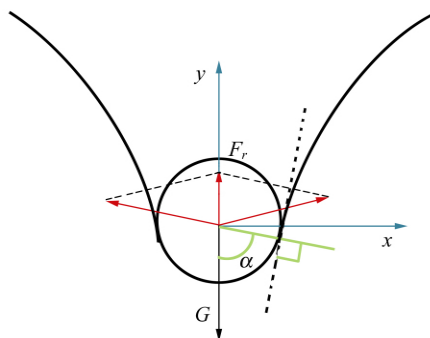


图 2 球滞留在膜上的受力分析示意图

置, 此时在球体直径处, 球与膜相切, 若该条件下膜的表面张力仍无法平衡球体的重力, 球体将穿透膜.

1.1.2 液膜与球体的能量转换

球体与膜接触时带有一定动能, 因此能使膜表面积增加, 从而导致膜的内能发生变化. 在球体与膜接触过程中, 由于液体存在黏性, 二者之间的黏性阻力使能量产生了一定的损耗. 从球体刚接触膜到球体滞留 ($v=0$) 的能量转换关系为

$$E_k - 0 = \Delta U + E_i, \quad (2)$$

其中, E_k 为球体刚到达膜处的初动能, ΔU 为膜的内能增量, E_i 为球与膜接触产生的能量损耗. 在本文的实验环境中, E_i 数量级为 10^{-8} J, E_k 和 ΔU 数量级为 10^{-6} J. 由于 E_i 很小, 因此可以忽略黏性阻力带来的损耗^[6]. 式 (2) 可化简为

$$E_k = \Delta U. \quad (3)$$

若 $E_k > \Delta U$, 则球体动能充足, 可以顺利通过膜; 若 $E_k < \Delta U$, 则球体无法突破极限位置, 被膜截留. 因此考虑将比值 $E^* = \frac{\Delta U}{E_k}$ 作为过滤临界条件的判据:

$$\begin{cases} E^* < 1, \text{球体通过;} \\ E^* = 1, \text{临界能量(具体见 1.1.3 节);} \\ E^* > 1, \text{球体滞留.} \end{cases}$$

为定量分析, 需得到 E_k 与 ΔU 的具体表达式. 假设从距离膜高为 H 处释放重力为 G 的球体, 则对于球体初动能 E_k 有:

$$E_k = GH = \frac{4}{3}\pi R_b^3 \rho_b g H, \quad (4)$$

式中, R_b 为球体半径, ρ_b 为材料密度, H 为释放高度, g 为重力加速度. 从热力学角度, 在无电磁场等因素影响下, 液膜为简单系统. 其热力学基本微分方程为^[7]

$$dU = TdS + \gamma dA = C_v dT + \gamma dA. \quad (5)$$

球体与液膜处在同一环境中, 环境温度、压强恒定, 因此认为膜过滤的过程为等温过程. 液体的表面张力系数 γ 只是温度 T 的函数, 与表面积 A 无关^[7]. 膜的初始状态记为 (T_0, A_0) , 达到极限位置时, 膜的状态为终态 (T_0, A) . 对 (5) 式进行积分:

$$\Delta U = \int_{(T_0, A_0)}^{(T_0, A)} dU = \gamma \Delta A, \quad (6)$$

其中 ΔA 表示末态与初态的表面积差. (6) 式表明膜内能的变化量等于表面能的增量. 计算 ΔU

需得到 ΔA 的表达式^[8]. 文献[5]从最小表面积原理出发,利用边界条件建立方程组,最终求得膜的母线方程为

$$x=R_b \cosh \left(\frac{y}{R_b} \right), \quad (7)$$

式中 $x \in [R_b, R_f]$, 其中 R_f 为膜的半径. 当 $x=R_f$ 时, 竖直方向取最大值 $y_{\max} = \frac{R_f}{R_b} \operatorname{arccosh} \left(\frac{R_f}{R_b} \right)$. 悬链线(母线)绕 y 轴旋转即得到悬链面. 对(7)式中的 y 由 $0 \sim y_{\max}$ 积分即可得到膜面积(双层膜)表达式:

$$\Delta A=2 \pi\left[R_b^2(\sinh \varphi+\varphi)-\left(R_f^2-R_b^2\right)\right], \quad (8)$$

式中 $\varphi=2 \operatorname{arccosh} \left(\frac{R_f}{R_b} \right)$. 将(4)和(8)式代入 E^* 的表达式中可得:

$$E^*=\frac{3}{2 g \rho_b H}\left\{\left(\sinh \varphi+\varphi\right)-\left[\left(\frac{R_f}{R_b}\right)^2-1\right]\right\}. \quad (9)$$

为对 E^* 中的变量分别进行讨论,对(9)式两端同时取对数得:

$$\ln E^*=C+\ln \gamma-\ln \rho_b-\ln H+\ln \left\{\left(\sinh \varphi+\varphi\right)-\left[\left(\frac{R_f}{R_b}\right)^2-1\right]\right\}. \quad (10)$$

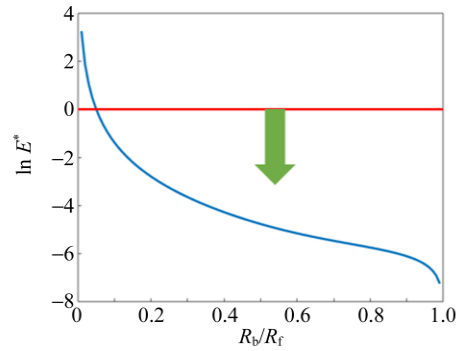
由(10)式可看出影响膜过滤性能的参量分别为: $\frac{R_b}{R_f}, \gamma, \rho_b, H$. 对以上变量进行讨论,如图 3 所示. 初始状态: $\rho_b=105.4 \text{ kg/m}^3, H=1.5 \text{ cm}, \gamma=26.43 \times 10^{-3} \text{ N/m}$.

通过图 3 可得到以下结论:

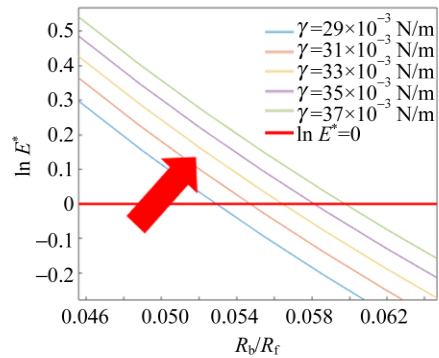
- 1) 随着 $\frac{R_b}{R_f}$ 的增大[图 3(a)], $\ln E^*$ 逐渐减小 ($\ln E^* < 0$ 时穿透膜);
- 2) 随着的 γ 增大[图 3(b)], 曲线上移, 液膜过滤“孔径”增大;
- 3) 随着 ρ_b 的增大(图 3(c)), 曲线下移, 液膜过滤“孔径”减小;
- 4) 随着 H 的增大(图 3(d)), 曲线下移, 液膜过滤“孔径”减小.

1.1.3 $\ln E^* \approx 0$ 时膜状态的分析

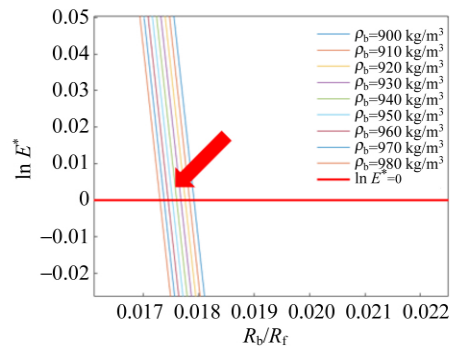
$\ln E^* \approx 0$ 表明 $\Delta U \approx E_k$, 在膜与直径相切时, 小球动能几乎为零, 无法迅速穿膜, 而是沿曲线向球与膜的分界线处移动, 此时张力无法平衡重力, 膜破裂. 因此在 $\ln E^* \approx 0$ 时, 液膜易破裂, 膜破裂时对应的球体直径称为分界直径(即为膜过滤“孔径”).



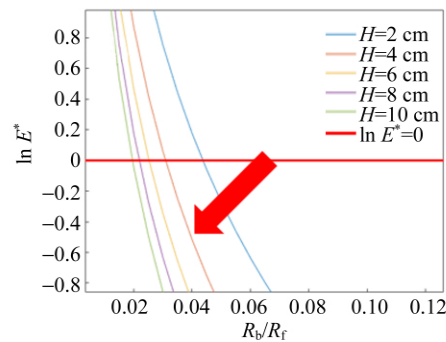
(a) $\ln E^*$ 随 R_b/R_f 变化



(b) $\ln E^*$ 与 γ 的关系



(c) $\ln E^*$ 与 ρ_b 的关系



(d) $\ln E^*$ 与 H 变化的关系

图 3 定量分析变量 $R_b/R_f, \gamma, \rho_b, H$ 与 $\ln E^*$ 的关系

1.2 一般形状物体

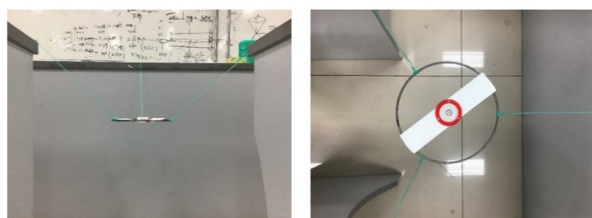
研究过程与球体类似,首先建立物体下落过程膜母线方程,进而求出膜表面积的变化,最终建立物体动能与膜内能的比值关系,对其中变量进行依次讨论即可,这里不再赘述.可将物体大致分为2类:a.表面积连续变化(如球体):截面曲率半径连续;b.表面积有突变(如钉子):截面曲率半径存在突变.

由式(6)可知,膜内能随下落物体与膜接触的表面积的变化而改变.对于球体,其表面积连续变化(截面连续),因此膜内能可连续发生变化至球通过或滞留.但若下落的物体表面积存在突变,由于能量无法突变,因此在物体表面积突变处,膜无法随之变化,容易发生破裂.

2 实验与分析

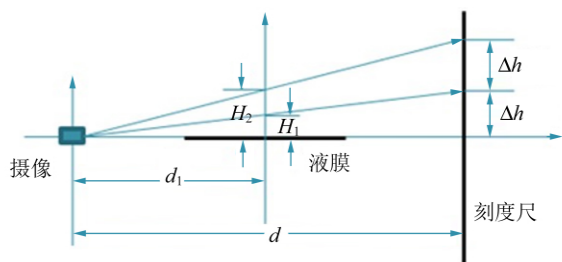
2.1 实验装置

实验采用一定浓度肥皂水与蒸馏水的混合液制作液膜.将铁环用不可伸缩尼龙绳固定在3个实验台上,如图4(a)所示,通过调节尼龙绳长度使铁环达到水平状态后固定,如图4(b)所示,将装有液体的水槽与铁环接触,使液体浸没铁环,缓慢移走水槽得到近水平肥皂膜.实验整体装置示意图见图4(c),利用摄像设备记录实验过程以读取刻度尺上读数.考虑到透视效应,本文提到的高度 H 已按照相似关系对刻度尺读取高度进行了换算.



(a) 正视图

(b) 俯视图(中间为水平仪)



(c) 整体实验装置示意图

图 4 实验装置图

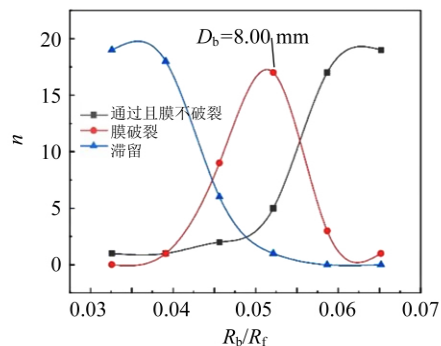
2.2 球膜半径比对膜过滤性能的影响

为了研究 $\frac{R_b}{R_f}$ 对膜过滤性能的影响,控制其余变量不变,使用同一半径的圆环制作液膜,通过改变球的半径 R_b 来改变球膜半径比.实验中首先以直径2.00,5.00,8.00,11.00,14.00 mm的5种小球分别进行了10次实验.结果见表1.

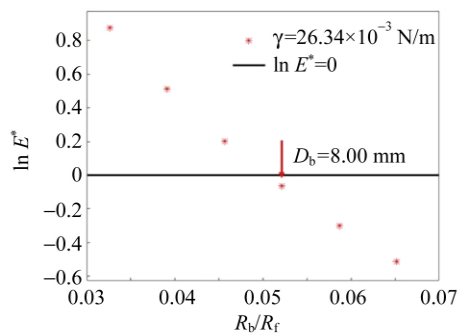
表 1 5种小球的实验数据表

D_b/mm	n		
	滞留	膜破裂	通过
2.00	10	0	0
5.00	9	1	0
8.00	1	2	7
11.00	0	0	10
14.00	0	0	10

通过表1可以发现,小球直径 D_b 处于5.00~8.00 mm的区间时,膜易破裂.为找到更加准确的临界直径,将该区间细化:以1.00 mm为间隔依次增加 D_b ,每种直径的小球分别进行20组实验.将实验数据绘制如图5(a)所示.



(a) 实验数据



(b) 理论计算

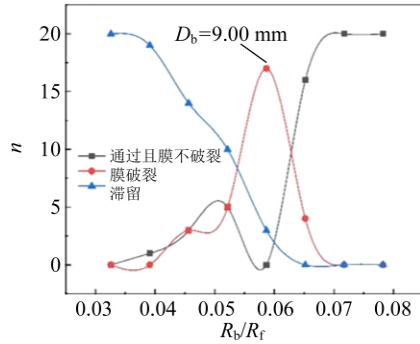
图 5 膜对不同直径小球过滤效果

小球直径在 $D_b = 8.00 \text{ mm}$ 附近时,液膜容易破裂(无法快速穿过); $D_b < 8.00 \text{ mm}$, 小球滞留次数随 D_b 减小而增大;当 $D_b > 8.00 \text{ mm}$, 小球易穿过液膜且膜不破裂. 将实验条件代入理论推导式(10)得到图 5(b), 理论推导得到的分界直径与实验得到的直径基本相符.

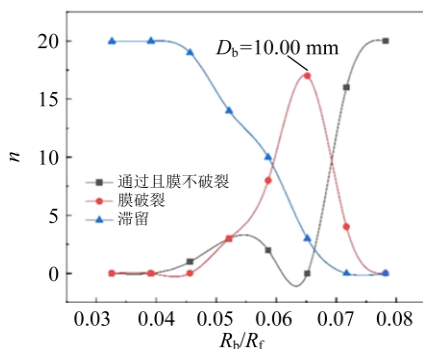
2.3 膜表面张力系数对膜过滤性能的影响

实验通过改变肥皂液组分浓度增加张力系数^[9], 并采用拉脱法进行测量^[10-11], 其余实验条件与 2.1 中保持一致. 使用 $\gamma = 31.64 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ 与 $\gamma = 39.22 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ 的 2 组溶液分别进行实验(小球直径 D_b : $5.00 \sim 12.00 \text{ mm}$), 分别得到图 6 的实验数据图.

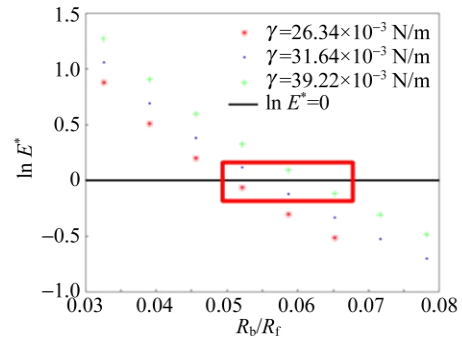
由图 5(a)、图 6 对比可以发现, 随着液膜表面张力系数 γ 的增大, 分界直径逐渐增大. 这意味着同一 $\frac{R_b}{R_f}$ 下, γ 越大, 液膜的过滤“孔径”越大. 将图 5 与图 6(a), 图 6(b)中应用的 3 种表面张力系数 γ 代入到式(10), 对应的理论计算值绘制成图 6(c). 理论计算得到的分界直径与实验基本吻合.



(a) $\gamma = 31.64 \times 10^{-3} \text{ N/m}$



(b) $\gamma = 39.22 \times 10^{-3} \text{ N/m}$



(c) 3 种表面张力系数下理论计算值对比
图 6 不同张力系数下的膜过滤性能探究

2.4 材料密度对膜过滤性能的影响

使用不同密度的小球分别进行实验, 这里使用了聚四氟乙烯 ($\rho_{\text{PTFE}} = 2.2 \text{ g/cm}^3$)、铝球材质 ($\rho_{\text{Al}} = 2.7 \text{ g/cm}^3$) 的不同直径小球分别进行多次重复实验(实验参量与图 5 相同), PTFE 球实验结果见表 2, 铝球全部通过膜.

表 2 PTFE 球实验数据表

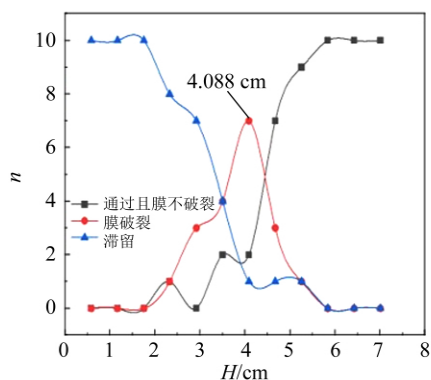
D_b / mm	n		
	滞留	膜破裂	通过
1.00	7	2	1
2.00	6	1	3
3.00	0	0	10
4.00	0	0	10
5.00	0	0	10

受实验条件影响, 无法对直径小于 1.00 mm 的球体进行实验. 在现有实验条件下铝球未出现分界直径, PTFE 球在 1.00 mm 附近可能出现分界直径. 实验 2.4 所用材料与 2.1~2.3 中所用材料相比密度增大. 通过实验可知随小球密度增大, 液膜分界直径减小, 相同直径下, 密度大的球体更容易穿透液膜.

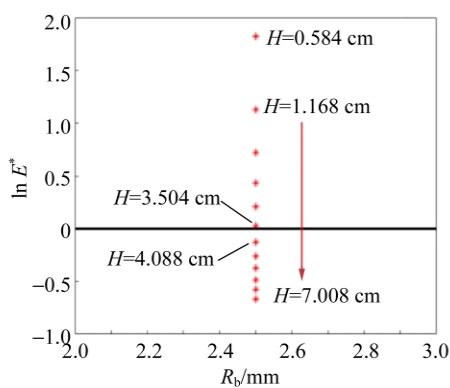
2.5 释放高度对膜过滤性能的影响

仍然采用控制变量法, 从不同高度释放小球 ($D_b = 5.00 \text{ mm}$), 进行多次重复实验, 实验结果如图 7(a)所示, 由于实验中存在一定的客观因素(如实验台振动、空气扰动等)带来的影响, 使实验中存在 1 次偶然结果(如图中曲线的“双峰”), 但曲线的整体趋势仍符合理论分析. 随着释放高度的增加, 球体通过次数显著增加. 膜的过滤“孔

径”随 H 的增加而减小,这种性质与一般的固体膜过滤不同. 对于固体膜,一旦制造出来,其过滤孔径将保持不变. 利用液膜这一特征可以筛选出具有某一速度的颗粒. 在该实验参量下 ($D_f = 153.40 \text{ mm}$, $D_b = 5.00 \text{ mm}$, $\rho = 0.1054 \text{ g/cm}^3$, $\gamma = 26.43 \times 10^{-3} \text{ N/m}$) 对应的理论计算结果见图 7(b). 从图中可以看出理论预测的临界释放高度与实验基本吻合.



(a) 实验测量数据



(b) 理论计算

图 7 不同释放高度下膜过滤性

2.6 不同形状物体对膜过滤性能的影响

利用不同形状的物体截面图及释放方向如图 8 所示,分别从同一高度释放,进行多次反复试验,得到实验结果见表 3.

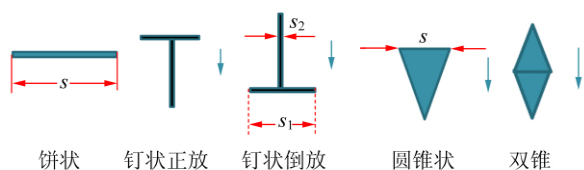


图 8 不同形状截面图

表 3 不同形状物体实验数据

形状	n	
	膜破裂	通过
钉状正放	9	1
钉状倒放	10	0
圆锥	8	2
双锥	0	10
纸片	10	0
饼状	10	0

实验结果表明:钉状、饼状、圆锥状物体通过膜时,膜易破裂,相同条件下双锥状物体则可以顺利通过膜. 值得指出的是,即使是重力很轻的饼状(纸片)也会引起膜的破裂. 通过图 8 可以看出几种形状物体通过液膜时,液膜横截面积的变化情况,对于饼状物体与膜接触时,液膜横截面积为 S ,但穿过后横截面积会突变为 0,钉状物体通过液膜时,液膜横截面积虽不会突变为 0 但也会发生剧烈变化,圆锥状物体在全部通过液膜时,液膜横截面积也会由 S 突变为 0. 而对于双锥状物体,液膜横截面积始终连续变化,因此可以顺利通过. 由上可知,膜的完整性受过滤物体形状影响,对于横截面积突变的物体会导致液膜破裂.

3 结 论

本文主要探究了影响纯液体膜过滤器性能的几个重要因素. 从能量守恒的角度入手建立了理论模型,通过分析可知液膜过滤“孔径”受物体半径与膜半径比值 $\frac{R_b}{R_f}$ 、表面张力系数 (γ)、物体的密度 (ρ_b) 以及物体释放高度 H 的影响,具体表现为:液膜过滤“孔径”随液体表面张力系数 γ 增大而增大,随物体材料密度 ρ_b 以及释放高度 H 的增大而减小,当 $\frac{R_b}{R_f}$ 较大时,物体可顺利通过(满足通过条件 $\ln E^* \leq 0$). 实验结果与理论分析结果符合良好. 与一般的固体过滤膜相比,纯液体过滤膜的过滤“孔径”可变,对物体的分离过滤具有较好的灵活性.

参考文献:

- [1] 陈一鸣,蔡惠如,刘玉荣. 膜分离技术的现状及其在染料化工中的应用研究[J]. 染料与染色,2001,38(2):28-33.

- [2] 王晓琳,杨健,徐南平,等. 液体膜分离技术研究与应用现状及其展望[C]//中国化工学会,化学工程专业委员会,生物化工专业委员会. 第一届全国化学工程与生物化工年会论文摘要集(下). 南京:中国化工学会,2004.
- [3] Kim P, Wong T S, Alvarenga J, et al. Liquid-infused nanostructured surfaces with extreme anti-ice and anti-frost performance [J]. *Acs Nano*, 2012, 6 (8):6569-6577.
- [4] Wong T S, Kang S H, Tang S K Y, et al. Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity [J]. *Nature*, 2011, 477 (7365):443-447.
- [5] Stogin B B, Gockowski L, Feldstein H, et al. Free-standing liquid membranes as unusual particle separators [J]. *Science Advances*, 2018, 4 (8): eaat3276.
- [6] Goff A, Courbin L, Stone H, et al. Energy absorption in a bamboo foam [J]. *Europhysics Letters*, 2008, 84(3):36001.
- [7] 汪志诚. 热力学·统计物理[M]. 北京:高等教育出版社,2013:63-64.
- [8] Chen C H, Perera A, Jackson P, et al. The distortion of a horizontal soap film due to the impact of a falling sphere [J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 206:305-314.
- [9] 崔新图,沈韩,方奕忠,等. 基于 NI myDAQ 数据采集器的表面张力系数测量系统[J]. *物理实验*, 2015, 35(3):6-9.
- [10] 刘升光,王艳辉,牟宗信,等. 拉脱法测液体表面张力系数中的动态演化过程[J]. *物理实验*, 2017, 37 (5):12-15,20.
- [11] 郑晓慧,袁晓梅,唐卫红. 可控温液体表面张力系数测定仪的设计与制作[J]. *物理实验*, 2015, 35 (11):24-28.

Abnormal filtration properties of liquid films

SUN Yu-xin, BI Xin-yi, ZHAI Shi-long, YANG Chao-shun,
HOU Quan-wen, YIN Jian-bo

(School of Physical Science and Technology, Northwestern Polytechnical University,
Xi'an 710129, China)

Abstract: The films prepared by pure liquid with a certain self-healing ability have abnormal filterability, that is, large-size particles are allowed to pass through and small-size particles are intercepted. In view of this characteristic, the theoretical model which could explain this phenomenon was established, and several important parameters affecting the filtration performance of liquid membrane were studied and verified by experiments respectively. The liquid membrane filter involved in this paper was easily prepared, and the filter pore diameter could be obtained by simply adjusting the geometric parameters and solution ratio.

Key words: liquid membrane; abnormal filtration properties; self-healing; energy conversion; tension; geometrical parameters

[责任编辑:郭伟]