

# 海水淡化过程中相变微胶囊相变放热过程分析

郭 阳<sup>1</sup>, 纪玉龙<sup>1</sup>, 苏风民<sup>1</sup>, 付本威<sup>1</sup>, 马鸿斌<sup>1,2</sup>

(1.大连海事大学轮机工程学院, 辽宁 大连 116026; 2.密苏里大学机械航天工程学院, 密苏里 哥伦比亚 65211)

**摘 要:** 为研究相变微胶囊对真空闪蒸过程的影响规律, 对相变微胶囊在真空中的放热过程进行数学建模, 并采用 Lighthill 方法对模型求解, 分析了相界面位置、热流量、蒸发速度、蒸发量和时间的关系, 并对 3 种相变材料  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和石蜡进行了放热过程对比分析。结果表明, 相变微胶囊在真空环境中石蜡放热速度最快, 约为 38 ms。热流量  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  最大, 约为 60 mW。通过蒸发速度和产水量分析, 加入  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  相变微胶囊后, 放热时间由 10 ms 提高到 67 ms, 蒸发量提高 84.5%。

**关键词:** 海水淡化; 多级闪蒸; 相变微胶囊

**中图分类号:** P747.7

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-3770(2016)08-0019-004

根据工作原理和脱盐过程, 海水淡化技术主要分为热分离法、膜分离法和化学分离法。目前经济效果较好, 并能够达到工业规模生产应用的主要有 3 种, 即低温多效蒸馏、多级闪蒸和反渗透膜法<sup>[1]</sup>。其中多级闪蒸海水淡化技术应用规模大、成熟度高, 其优点是单机容量大、产水质量高、对原水要求低, 可以利用电厂乏汽等, 目前在中东国家广泛采用<sup>[2]</sup>。但多级闪蒸技术本身也存在着一些缺陷: 操作温度高, 设备腐蚀和结垢问题严重; 动力消耗大, 热效率较低, 操作弹性小, 不适合应用于造水量要求可变的场合; 设备投资大, 初期建设费用较高<sup>[3]</sup>。在这些缺陷当中, 动力消耗大、热效率低是制约其进一步推广应用的瓶颈。

关于降低多级闪蒸海水淡化技术能耗的研究主要集中在对多级闪蒸海水淡化系统进行设计优化, 利用新能源多级闪蒸海水淡化技术进行集成, 热膜耦合技术和水电联产技术 4 个方面<sup>[4-15]</sup>。

本文以提高多级闪蒸装置能效为目标, 研究相变微胶囊在提高多级闪蒸能效方面的作用。所用相变微胶囊内部分别为  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和石蜡, 外部为囊壁, 粒径为 100  $\mu\text{m}$  的球状颗粒。内部相变材料具有较大的相变潜热, 为 180~260 kJ/kg<sup>[16]</sup>。海水和相变微胶囊混合, 控制温度为微胶囊内部相变材料的相变温度。然后喷射进真空闪蒸室

中, 微胶囊表面形成一层水膜, 在闪蒸室中部分海水闪蒸为蒸汽, 水膜温度降低, 相变微胶囊放出相变潜热, 促使蒸发进一步发生。放热后微胶囊重新进入海水吸热, 循环利用。

## 1 模型的建立

### 1.1 物理模型

将相变微胶囊均匀混合在进料海水中, 进料海水的温度控制为相变材料的相变温度, 相变材料从海水中吸热, 相态由固态向液态转变, 然后将混有相变微胶囊的海水雾化喷射进真空闪蒸室, 在闪蒸室内微胶囊囊壁外会形成一层水膜, 由于海水温度大于真空闪蒸室压力对应的饱和温度, 故闪蒸发生, 部分海水汽化, 水膜温度降低, 此时相变材料和水膜之间发生热交换, 相变材料放出相变潜热, 促使闪蒸进一步发生。水膜蒸发后留下的盐分附着在微胶囊囊壁表面, 微胶囊随后落进没有完全蒸发的海水中, 盐分脱落, 这也将大大减轻装置的结垢和腐蚀。

微胶囊相变过程和强化蒸发模型见图 1。

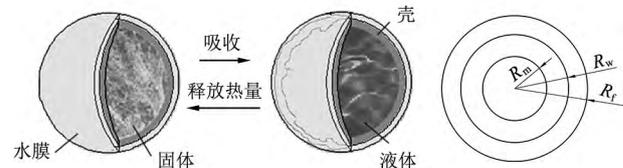


图 1 微胶囊相变过程和强化蒸发物理模型

Fig.1 phase change process and physical model

收稿日期: 2015-10-20

基金项目: 国家自然科学基金(51376027), 中央高校青年科研业务费(3132015030)

作者简介: 郭 阳(1983—), 男, 博士研究生, 讲师, 研究方向为海水淡化技术, 联系电话: 18940815006, 电子邮件: guoyang@dlnu.edu.cn

为了简化问题,假设:

- 1) 微胶囊内部初始温度与外部水膜温度均匀一致,并为微胶囊内部相变材料的相变温度  $\theta_f$
- 2) 微胶囊内部按照纯导热处理,忽略相变过程中自然对流对微胶囊内部换热的影响
- 3) 微胶囊相变过程中固液界面严格分开,且为球面
- 4) 忽略相变介质在相变过程中的体积变化。

1.2 数学模型

根据以上假设,参照图 1,其导热方程为:

$$c_{p,l}\rho_l \frac{\partial \theta}{\partial t} = \lambda_l \left( \frac{\partial^2 \theta}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial \theta}{\partial R} \right) = \frac{\lambda_l}{R} \frac{\partial^2 (R\theta)}{\partial R^2}, \quad 0 < R < R_f; \quad (1)$$

$$c_{p,s}\rho_s \frac{\partial \theta}{\partial t} = \lambda_s \left( \frac{\partial^2 \theta}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial \theta}{\partial R} \right) = \frac{\lambda_s}{R} \frac{\partial^2 (R\theta)}{\partial R^2}, \quad R_f < R < R_w; \quad (2)$$

两相导热方程完全相同,只选择固态导热方程求解。固液边界上能量守恒方程为:

$$\frac{dR_f}{dt} = \frac{\lambda_s}{\rho_s L} \frac{\partial \theta}{\partial R} \Big|_{R=R_f}; \quad (3)$$

边界条件为:

$$\lambda_s \frac{\partial \theta}{\partial R} = h(\theta_0 - \theta) \Big|_{R=R_f}; \quad (4)$$

初始条件为:

$$\theta = \theta_f \Big|_{R=R_w, t=0}. \quad (5)$$

式中  $\rho_l$  和  $\rho_s$  分别为液态和固态密度,  $c_{p,l}$  和  $c_{p,s}$  分别为液态和固态比热容,  $\lambda_l$  和  $\lambda_s$  分别为液态和固态导热系数,  $\theta$  为温度,  $\theta_0$  和  $\theta_f$  分别为为环境和相变温度,  $L$  为相变潜热,  $t$  为时间,  $h$  为对流换热系数,  $R$  为径向半径,  $R_f$  为相界面位置,  $R_w$  为微胶囊半径。

引入单位为 1 量:

$$Ste = c_{p,s}(\theta_f - \theta_0)/L, \quad \theta' = (\theta - \theta_f)/(\theta_f - \theta_0), \quad r = R/R_w, \quad r_f = R_f/R_w, \quad Bi = hR_w/\lambda_s, \quad \pi = \lambda_s(\theta_f - \theta_0)t/(\rho_s L R_w^2). \quad (6)$$

将式(2)~式(5)单位 1 化得到:

$$Ste \frac{\partial \theta'}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta'}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \theta'}{\partial r}, \quad r_f < r < 1, \quad \pi > 0; \quad (7)$$

$$\frac{\partial \theta'}{\partial r} = \frac{dr_f}{d\tau} \Big|_{r=r_f}; \quad (8)$$

$$\theta' = 0 \Big|_{r=r_f}; \quad (9)$$

$$\frac{\partial \theta'}{\partial r} = -Bi(\theta' + 1) \Big|_{r=1}; \quad (10)$$

$$\theta' = 0 \Big|_{r=1, \pi=0}. \quad (11)$$

采用 Lighthill 方法将自变量  $\tau, \theta'$  和  $r_f$  渐进展开,可得相界面位置、热流量和时间关系,具体过程参见文献<sup>[17]</sup>。

相变微胶囊外部水膜蒸发带走的热量由水膜的

显热和微胶囊的潜热共同提供。水膜在真空环境中的蒸发质量速度按照 Hertz-Knudsen-Schrage 模型计算<sup>[18]</sup>:

$$Q_w + (4\pi/3)(R_m^3 - R_w^3)\rho c d\theta/dt = -4\pi R_m^2 h_{ig} q_m, \quad (12)$$

$$q_m = \frac{1}{(2\pi R_g)^{1/2}} \frac{2\sigma_0}{2-\sigma_0} \left( \frac{p_1(\theta)}{\theta^{1/2}} - \frac{p_0}{\theta_0^{1/2}} \right), \quad (13)$$

$$p_1(\theta) = \frac{2}{15} \exp \left( 18.59 - \frac{3991}{\theta + 233.84} \right), \quad (14)$$

$$dR_m/dt = -q_m/\rho. \quad (15)$$

式中  $Q_w$  为微胶囊放热量,  $R_m$  为水球半径,  $\rho$  为密度,  $c$  为比热容,  $h_{ig}$  为蒸发潜热,  $q_m$  为蒸发质量速度,  $R_g$  为气体常数,  $\sigma_0$  为伴随系数(0.0108),  $p_0$  和  $p_1$  分别为环境和为液体压力。

2 结果与讨论

微胶囊半径  $r_w=100 \mu\text{m}$ , 外部水膜厚度取  $50 \mu\text{m}$ , 闪蒸室温度为  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , 压力为  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  对应的饱和压力。根据得到的解析式进行数据分析,并对微胶囊内相变放热过程进行讨论。微胶囊内部相变材料物性见列表 1。

表 1 相变材料特性参数  
Tab.1 Parameters of the phase change material

相变材料	$T_f/$ K	$\lambda_s/(W \cdot$ $\text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$L/$ $(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	$c_{ps}/(\text{kJ} \cdot$ $\text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\rho_s/$ $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$
Ba(OH) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	351.15	1.26	280	1.17	2180
NaCH <sub>3</sub> COO·3H <sub>2</sub> O	331.15	1.072	265	1.97	1450
石蜡	334.15	0.588	184.6	2.51	775

相界面位置  $R_f$  随时间的变化关系如图 2 所示。

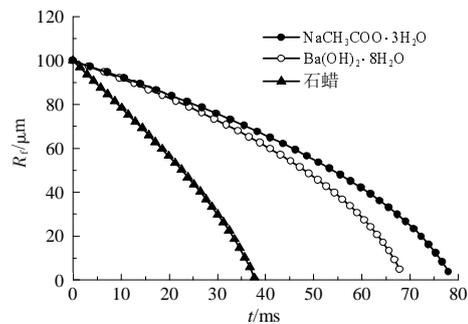


图 2 相界面位置随时间的变化关系  
Fig.2 Function of interface position and time

相变微胶囊放热,相变材料从外向内开始冷却凝固,由于靠近囊壁处相界面移动相同距离凝固的相变材料多余靠近中心处,所以靠近囊壁处相界面移动速度慢于靠近微胶囊中心处。由图 2 可知,相界面移动速度反应放热速度以石蜡最快,约为 38 ms; Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 其次,约为 67 ms; NaCH<sub>3</sub>COO·3H<sub>2</sub>O

最慢 约为 78 ms。

热流量  $\Phi$  与放热时间的关系如图 3 所示。

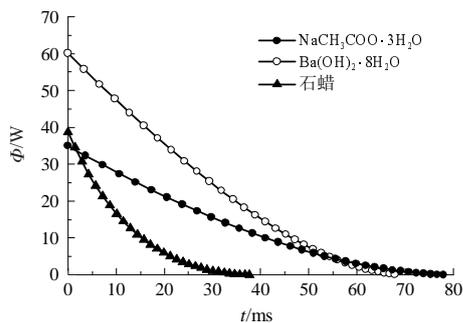


图 3 热流量随时间的变化关系

Fig.3 Function of heat flow and time

由图 3 可知  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、石蜡最大瞬时热流量分别为 60、35、39 mW。热流量随放热时间逐渐减小 原因是靠近壁面处 相变材料与水膜接触面积大 水膜蒸发带走的热量多 随着界面内移 相变材料逐渐向球心凝固 未发生相变的材料外表面逐渐减小 与水膜的传递的热量也逐渐减少。由图 3 还可知 初始热流量的大小与相变温度成正比例关系 由于 3 种相变材料的相变温度不同 所以热流量也不同 规律是相变温度越高 热流量越大 但热流量受固态传热系数、相变潜热、比热、密度等因素的影响。

图 4 为蒸发速度与时间关系。

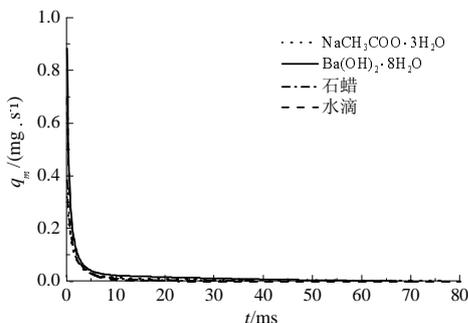


图 4 蒸发速度与时间关系

Fig.4 Evaporation rate diagram

由图 4 可知 蒸发速度随着时间推移逐渐降低 原因是相界面内移热流量减小造成的。闪蒸的发生是水滴或水膜的温度对应的饱和压力高于环境压力来驱动的 温度越高 驱动力越大 所以蒸发开始时含有  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  的相变微胶囊和水滴的蒸发速度一致并大于含有  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和石蜡的相变微胶囊的蒸发速度。闪蒸的速度很快 水滴或水膜的温度下降很快 驱动力逐渐减小 在 1 ms 时蒸速率明显降低 但相变微胶囊内部相变材料相变放热 含有相变微胶囊的水滴蒸发速度明显大于不含相变微

胶囊的水滴。而且随着放热的持续发生 蒸发速度在很长时间内有明显提高。

图 5 为累计产水量  $V$  和时间关系。

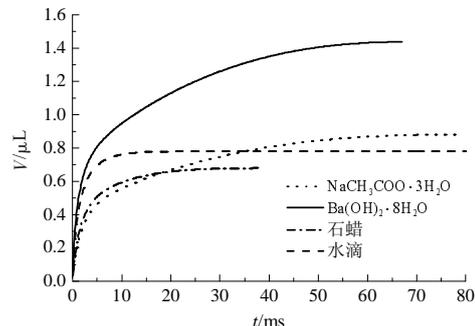


图 5 产水量随时间变化

Fig.5 Evaporative capacity diagram

由图 5 可知 10 ms 前水滴的显热基本耗尽 产水量不再增加 而含有  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  相变微胶囊的水滴 由于内部潜热的释放 蒸发继续进行 至潜热放尽 累计蒸发量为不含相变微胶囊的 1.845 倍。并且在闪蒸室中 闪蒸很快 蒸发的时间仅占海水流过闪蒸室时间的很少一部分 绝大部分时间海水在闪蒸室中流动对蒸发并没有强化 而添加相变微胶囊后 由于微胶囊的持续放热 延长了蒸发发生的时间 这对提高多级闪蒸淡水产量具有重要意义。

### 3 结 论

通过构建数学模型 分析了相变微胶囊在真空环境中的放热过程和对蒸发的影响。分析了  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和石蜡这 3 种相变材料的相界面位置、热流量、蒸发速度、产水量和时间的关系 为实验系统设计提供了理论依据。

通过对 3 种相变材料的放热过程分析 发现放热速度、热流量的大小受相变温度、固态导热系数、相变潜热、比热、密度等因素影响。石蜡的放热速度最快 约为 38 ms  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  的热流量最大 约为 60 mW 方便实验系统选材。

闪蒸的驱动力为水温对应的饱和压力和环境压力的差 压差越大 驱动力越强 不含相变微胶囊的水滴 放热时间为 1 ms 加入相变微胶囊后 蒸发速度有明显提高 蒸发时间也大大延长。

对比加入  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  微胶囊的水滴和没有加入微胶囊的水滴 累计蒸发量提高 84.5% 证明加入相变微胶囊后 将对多级闪蒸的产水量有明显提高。

### 参考文献：

[1] Akili D Khawaji, Ibrahim K, Kutubkhanah, et al. Advances in seawater

- desalination technologies[J].Desalination,2008,221(1/3):47-69.
- [2] Bart Van der Bruggen, Carlo Vandecasteele. Distillation vs membrane filtration: overview of process evolutions in seawater desalination [J].Desalination,2002,143(3):207-218.
- [3] Gemma Raluy, Luis Serra, Javier Uche. Life cycle assessment of MSF, MED and RO desalination technologies[J].Energy,2006,31(13):2025-2036.
- [4] M A Soliman. Mathematical model for multistage flash desalination plants[J].Eng Sci,1981,7(2):143-150.
- [5] Nafey A S. Thermo-economic investigation of multi effect evaporation (MEE) and hybrid multi effect evaporation-multi stage flash (MEE-MSF) systems[J].Desalination,2006,201(1/3):241-254.
- [6] M S Tanvir, I M Maitaba. Optimisation of design and operation of MSF desalination process using MINLP technique in gPROMS[J]. Desalination,2008,222(1/3):419-430.
- [7] 胡三高,周少祥,梁双印,等.MSF 海水淡化系统热经济学优化分析 [J].水处理技术,2000,126(1):13-17.
- [8] Ahmed M Helal, Mufeed Odeh. The once-through MSF design. Feasibility for future large capacity desalination plants[J].Desalination, 2004,166(1/3):25-39.
- [9] Moustafa S M A, Brusewitz G H. Direct use of solar energy for water desalination[J].Solar Energy,1979,22(2):141-148.
- [10] Rui Yanga, Hui Xu, Yingping Zhang. Preparation, physical property and thermal physical property of phase change microcapsule slurry and phase change emulsion[J].Solar Energy Materials & Solar Cells 2003,80(4):405-416.
- [11] Z K Al-Bahri, W T Hanbury. Hodgkiess. Optimum feed temperatures for seawater reverse osmosis plant operation in MSF/RO hybrid plant[J].Desalination,2001,138(1/3):335-339.
- [12] Seyed Reza Hosseini, Majid Amidpour, Seyed Ehsan Shakib. Cost optimization of a combined power and water desalination plant with exergetic, environment and reliability consideration[J].Desalination, 2012,285(1/3):123-130.
- [13] Chending Luo, Na Zhang, Noam Liore, et al. Proposal and analysis of a dual-purpose system integrating a chemically recuperated gas turbine cycle with thermal seawater desalination[J].Energy,2011,36(6):3791-3803.
- [14] Asam Almulla, Ahmad Hamad, Mohamed Gadalla. Integrating hybrid systems with existing thermal desalination plants[J].Desalination, 2005,174(2):171-192.
- [15] Javier Uche, Luis Serra, Antonio Valero. Thermo-economic optimization of a dual purpose power and desalination plant[J].Desalination,2001, 136(1/3):147-158.
- [16] S Soukane, S Chelouche, M W Naceur, A ballistic transport model for vacuum membrane distillation[J].Journal of Membrane Science, 2014,450:397-406.
- [17] 杨娟,杨启容,吕剑锋.球内凝固过程的近似解分析[J].青岛大学学报:工程技术版,2004,19(4):80-85.
- [18] 章学来,刘小微,吴云云.真空制冰水滴结冰过程影响因素分析[J].化工学报,2012,63(S2):64-68.

### Analysis of Microcapsules Latent Heat Release Process in Desalination

Guo Yang<sup>1</sup>, Ji Yulong<sup>1</sup>, Su Fengmin<sup>1</sup>, Fu Benwei<sup>1</sup>, Ma Hongbin<sup>1,2</sup>

(1.Dalian Maritime University Marine Engineering Department, Dalian 116026, China;

2.University of Missouri-Columbia Department of Mechanical & Aerospace Engineering, MO 65211, USA)

**Abstract:** To study phase change microcapsules latent heat release process in vacuum environment, mathematical model was set up and the Lighthill's method was employed to solve the model. Relationship between the solid-liquid interface position, heat flow and evaporation rate, evaporation capacity and time was analyzed. When compared the  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and paraffin wax, paraffin wax release heat fastest, about 38 ms, and the heat flow of  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  is largest, about 60 mW. According to the solution, when added  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  phase change microcapsule, the evaporation time enhanced from 10 ms to 67 ms, and the water productivity increased by 84.5%.

**Keywords:** seawater desalination; MSF; phase change microcapsules

(上接第 14 页)

### Research Progress on Simultaneous Textile Wastewater Treatment and Bioelectricity Generation Based on Microbial Fuel Cell Technology

Yang Meng<sup>1</sup>, Zhang Baogang<sup>1</sup>, Wang Zhijun<sup>1</sup>, Shi Chunhong<sup>2</sup>

(1.School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences Beijing,

Key Laboratory of Groundwater Circulation and Evolution, Ministry of Education;

2.College of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology: Beijing 100083, China)

**Abstract:** This study reviews the research progress on simultaneous textile wastewater treatment and bioelectricity generation using MFC from the perspectives of separate application of MFCs and their combinations with other techniques. The advantages of MFC in treating textile wastewater is also discussed, namely, MFC has great potential for treating textile wastewater with bioelectricity generation simultaneously. When combined with other processes, MFC shows improved performance. The actual applications of MFC in treating textile wastewater are also discussed.

**Keywords:** microbial fuel cells; textile wastewater; decolorization; bioelectricity generation