

CuO 纳米颗粒仿生膜太阳能海水淡化实验研究

谢斐^{1 2} 李宏² 吴家桦²

1. 四川大学化学工程学院, 成都 610065; 2. 东方电气集团中央研究院, 成都 611731

摘要: 设计出高效的太阳能集热器来进行太阳能海水淡化, 对缓解有些地区的水资源短缺问题具有重要的意义。本文利用商业的 CuO 纳米颗粒, 采取真空抽滤的方法制备了以微孔滤膜为基底的 CuO 纳米颗粒薄膜。设计并搭建了太阳能蒸发实验平台, 针对影响太阳能海水薄膜蒸发的 CuO 纳米颗粒进行了实验研究。随着 CuO 纳米颗粒浓度的增加, 海水在一定光强下的蒸发效率和蒸发速率都是先上升后下降的。尤其是和纯海水相比, 采用 CuO 纳米颗粒薄膜进行太阳能海水蒸发, 能够起到很好的强化效果。

关键词: CuO 纳米颗粒; 太阳能; 水蒸发

中图分类号: P747.14

文献标识码: A

文章编号: 1001-9006(2017)04-0016-05

DOI:10.13661/j.cnki.issn1001-9006.2017.04.003

Experimental Study on Solar Desalination of CuO Nanoparticles Bionic Membrane

XIE Fei, LI Hong, WU Jiahua

(1. School of Chemical Engineering of Sichuan University, 610065, Chengdu, China;

2. Central Research Academy of Dongfang Electric Corporation, 611731, Chengdu, China)

Abstract: The design of efficient solar collectors for desalination of sea water is of great significance to alleviate the shortage of water in some areas. As described in this paper, a CuO nano-particle film with microporous membrane as substrate is prepared by using commercial CuO nanoparticles and vacuum filtration. The solar energy evaporation experimental platform is designed and constructed to study the concentration of CuO nanoparticles which influence the evaporation of solar seawater film. With the increase of the concentration of CuO nanoparticles, the evaporation efficiency and evaporation rate of seawater under certain light intensity all increase first and then decrease. In particular, compared with pure seawater, the use of CuO nano-particle film can have a very good strengthening effect on solar water evaporation.

Key words: CuO nanoparticles; solar energy; water evaporation

随着人口的增长和经济的发展, 人们对淡水资源和常规能源的需求不断增加, 加上环境的污染破坏和地域限制, 导致全球大多数地区淡水资源的匮乏^[1-2]。目前, 解决淡水短缺问题的一个常用方法是海水淡化, 该技术的使用已经让很多缺水地区的状况得到了改善, 尤其是

对于一些缺少淡水资源的沿海城市, 海水淡化将会是解决饮水问题的重要手段^[3]。随着海水淡化技术的发展, 反渗透、低温多效和多级闪蒸等技术成为了主要的淡化技术流派^[4], 但是这几种技术因为海水淡化的成本相对较高, 能耗相对较大, 在工业应用中受到了限制。在太

收稿日期: 2017-09-05

作者简介: 谢斐(1985-), 男, 2008年毕业于华南理工大学化学工程与工艺专业, 本科, 工程师, 四川大学化学工程学院化学工程专业硕士在读。现在东方电气集团中央研究院能源清洁利用与装备研究室工作, 主要从事煤气化与垃圾气化及节能环保领域的技术研发工作。

李宏(1976-), 女, 2004年毕业于日本北海道大学工学部热物理专业, 博士, 工程师。现在东方电气集团中央研究院工作, 主要从事煤气化、生物质及垃圾资源化利用技术研究。

吴家桦(1983-3-4), 男, 2010年毕业于东南大学能源与环境学院动力工程及工程热物理专业, 博士, 高级工程师。现在东方电气集团中央研究院工作, 主要从事洁净煤、碳捕集以及节能环保领域的技术研发。

阳能开发利用中,太阳能海水淡化技术作为一个十分重要的内容,在最近的十几年间发展迅速,很多技术发展已较为成熟,并取得了商业化应用。进行太阳能海水淡化,主要是将太阳能转化为海水的热能,从而实现海水的蒸发^[5]。也就是收集太阳能,然后利用太阳能驱动海水进行蒸发,从而进行盐水分离,其中直接法和间接法构成了太阳能海水淡化技术的两大主要方法。所谓直接法,是指进行太阳能海水淡化时收集太阳能和脱除盐分的部分是一个整体;而间接法的这两个部分却是分开的^[6]。随着各项技术的发展,太阳能海水淡化作为一种低能耗的技术将会拥有很大的优势。

1 国内外太阳能海水淡化技术背景

在国外,Jimmy等人对盐度梯度太阳能池和真空管太阳能集热器进行了研究,采用计算机模拟了太阳能多效蒸发脱盐过程的技术可行性和经济可行性^[7]。Manokar等人对太阳能海水淡化技术中影响海水蒸发速率和冷凝速率的因素进行了研究,发现使用低导热系数材料作为蒸发池、设置储热材料可以减少热量损失,提高蒸发效率^[8]。Yao等人提出了利用液面上漂浮的吸光性材料提高太阳能蒸发效率的新方法,他们利用漂浮的磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 纳米颗粒,能够将3.5%的盐水在太阳光下的蒸发率提高2.3倍,并且实现了漂浮材料的稳定回收再利用^[9]。Halas等人报告中提到Au纳米颗粒的水溶液暴露在太阳光下会引起颗粒的局部加热,使得蒸发效率得到提高^[10]。Au纳米颗粒作为局部的光热转换器被分散到溶液中。气泡从溶液中生成然后上升到气液交界面,释放出里面的蒸汽。热量从浮动的气泡传递给了大量的水,而不是用于海水的蒸发,这种方式从本质上限制了蒸发效率。

在国内,太阳能海水淡化技术的有关研究也在不断深入。吴刚等人研究了太阳能海水淡化系统的除湿加湿过程,他们对几个小时的产量与操作温度进行了测试分析,发现将温暖的盐水喷在多孔球加湿器,可以提高蒸发过程的效率^[11]。Dai等人对具有加湿和除湿的太阳能海水淡化装置进行了实验研究,发现该系统的性能强烈依赖于入口盐水的温度、

湿化器盐水的质量流量和过程中空气的质量流量,并且存在一个相对于热效率和淡水生产最佳的质量流量^[12]。刘燕明等人开发了一种基于自组装等离激元Au纳米颗粒薄膜的新型蒸发系统,他们选用了一种低导热系数的类纺织品亲水性多孔材料(无尘纸)作为Au纳米粒子薄膜基板^[13]。无尘纸不仅提供了机械稳定性,而且实现了再利用性和大规模生产的等离激元薄膜蒸发系统。

综上所述,对于国内外而言,太阳能海水淡化技术方面的研究主要集中在两个方面:一是从传统的太阳能海水淡化装置入手,对装置进行优化设计,以提高海水淡化效率降低成本;另一个方面则是利用纳米材料的优异性能,设计出高效的太阳能集热装置,实现对海水的高效蒸发,从而进行海水淡化。相对于第一个方面而言,第二个方面结合纳米材料的技术研究,具有较大的发展潜力。

CuO 是一种p型的窄禁带宽度的半导体材料,其禁带宽度为1.2~1.8 eV。由于具有体积效应、小尺寸效应、表面效应和纳米尺寸效应,使得 CuO 纳米材料具有独特的物理和化学性质。 CuO 具有高吸收、低损耗、较高的电导率、载流子浓度、高温超导性和磁阻大等特点,可应用于制备锂离子电池、太阳能电池、气体传感器、生物传感器、纳米流体、光检测、能源材料、场发射、光催化等。 CuO 纳米颗粒具有较强的光热吸收能力和催化效率,一方面可以利用其光热转换特性吸收利用太阳能,另一方面利用其较强的催化性能有效降解海水中的污染物,实现海水的净化。因此,利用 CuO 纳米颗粒设计出高效的太阳能集热器来进行太阳能海水淡化,将会提高太阳能海水淡化的生产率,并降低淡化成本,这对促进海水淡化产业的发展和缓解有些地区的淡水资源短缺具有重要的意义。

2 太阳能薄膜海水淡化实验装置

进行太阳能薄膜蒸发实验的第一步是利用纳米颗粒制备适用于太阳能蒸发实验的薄膜。目前研究证明,将纳米颗粒聚集在液体表面形成一层纳米颗粒的薄膜将会比将纳米颗粒分散在液体中的蒸发效率更高^[14]。这样不用考虑纳米颗粒在液

体中的分散性和稳定性等问题,所以本次实验采用了漂浮在水面的薄膜进行太阳能蒸发的方法。同时考虑到单纯纳米颗粒很难形成一层稳定的薄膜并且漂浮在水面上,所以采用了一层微孔滤膜(利用高分子化学材料,致孔添加剂经特殊处理后涂抹在支撑层上制作而成)作为基底。一方面微孔滤膜可以为纳米颗粒提供支撑作用,方便薄膜的制备、使用以及回收再利用;另一方面,微孔滤膜的导热系数较低,可以阻止纳米颗粒膜层的热量向其他部分水的散失,使得水的蒸发主要集中在纳米颗粒膜层进行,在降低热损失的同时,提高蒸发效率。

考虑薄膜的特点,本文采用真空抽滤法制备了以微孔滤膜作为基底的纳米颗粒薄膜,如图1所示。通过真空抽滤装置,直接将制备的纳米颗粒吸附在微孔滤膜上,从而实现了简单快速制备以微孔滤膜为基底的纳米颗粒薄膜,制备好的纳米颗粒薄膜如图2所示。

采用的真空抽滤装置(TTGM1L,京辉科技)主要由硼硅酸盐玻璃圆形刻度漏斗,硼硅酸盐玻璃三角瓶,硼硅酸盐玻璃砂芯滤器,阳极化铝弹簧夹以及隔膜真空泵(GM-0.33A,津腾科技)组成,薄膜制备过程如下。

(1)将滤纸铺在硼硅酸盐玻璃砂芯滤器上,再将微孔滤膜铺在滤纸上,调整滤膜位置使得滤膜

和硼硅酸盐玻璃砂芯滤器同轴,将硼硅酸盐玻璃圆形刻度漏斗扣在微孔滤膜上面,使用阳极化铝弹簧夹固定住漏斗。

(2)打开真空泵,向漏斗中加入一定量的纯净水,让水被抽滤下去,润湿滤膜,排除微孔滤膜与滤纸之间的空气。待纯净水被完全抽滤后,关闭真空泵,同时打开气阀,使三角瓶内的气压回到正常值。

(3)取一定量的纳米颗粒溶液,加入到漏斗中,再打开真空泵。待溶液被完全抽滤后,关闭真空泵,同时打开气阀,使三角瓶内的气压回到正常值。

(4)打开阳极化铝弹簧夹,取下漏斗,用镊子取下制备好的薄膜,放入容器中,自然干燥待用。

利用太阳能模拟装置(氙灯平行光源,CEL-HXF300,中教金源)、精密天平(PRACTUM313-1CN,Sartorius)和笔记本电脑搭建了如图3所示简易的太阳能蒸发实验平台。通过太阳能模拟装置模拟太阳光,其模拟太阳光的强度可以由电流、滤光片以及光源到水面的距离进行调节,然后利用制备纳米颗粒薄膜吸收太阳能,转化为水的热能,使烧杯中的海水不断蒸发。再通过精密天平测试水的质量随时间变化量,用笔记本电脑进行数据的记录,经过分析和计算可以得到在实验条件下海水的蒸发速度和蒸发效率。



图1 真空抽滤装置



图2 以微孔滤膜为基底 CuO 纳米颗粒薄膜



图3 简易太阳能蒸发实验平台

3 CuO 纳米颗粒浓度对蒸发效果的影响

薄膜蒸发的原理是依靠薄膜中的纳米颗粒层吸收太阳能,在纳米颗粒层中,某些纳米颗粒附近的局部区域产生高温,水被加热从而产生蒸汽并从水中脱离。其中微孔滤膜作为基底,在阻止热量向膜层以下的水散失的同时,利用其本身的

微孔结构,将膜层下的水输送到纳米颗粒层,进行受热并蒸发。其中,纳米颗粒的浓度将会直接影响水的输送过程和水的蒸发过程。

利用上述的实验台进行蒸发实验,结果如图4所示。当CuO纳米颗粒浓度为0,此时即为纯海水的蒸发,蒸发量相对较小,在1h的蒸发后依然低于 $1\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$;而加入CuO纳米颗粒薄膜之

后,海水的蒸发质量得到了较大的提升,最高达到了 $2.802 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$,提高了约 2.8 倍,表明采用 CuO 纳米颗粒薄膜进行太阳能海水蒸发能够起到很好的强化效果。同时发现,当 CuO 纳米颗粒浓度超过 $20 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$,海水的蒸发质量开始下降,说明在一定的浓度范围内海水的蒸发质量是随 CuO 纳米颗粒浓度的增加而增加的,而超过一定浓度后,CuO 纳米颗粒薄膜对于蒸发效果的强化能力开始减弱。从图 4(a) 和(b) 可知,对于典型的蒸发过程,海水的蒸发速率,即海水的蒸发快慢是随着时间逐渐增加的,但是在 50 min 后逐渐趋于稳定,此时会达到一个相对稳定的阶段,可以通

过蒸发质量随时间变化曲线的斜率计算水的稳态蒸发效率。通过对薄膜系统整体进行考虑,根据实验的原理和具体的实验设备,其中的稳态蒸发效率按下式进行计算^[15]:

$$\eta = \frac{\dot{m} h_{fs}}{Q_s A} \quad (1)$$

式中: η 表示稳态蒸发效率; $\dot{m}$ 表示蒸发质量流量, kg/s ; h_{fs} 表示水的汽化潜热,一个标准大气压下为 2.257 MJ/kg ; Q_s 表示单位太阳辐射能量密度,该实验条件下取 5 倍太阳光强, 5 kW/m^2 ; A 表示蒸发实验所用膜的面积,该实验中为 $1.257 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ 。

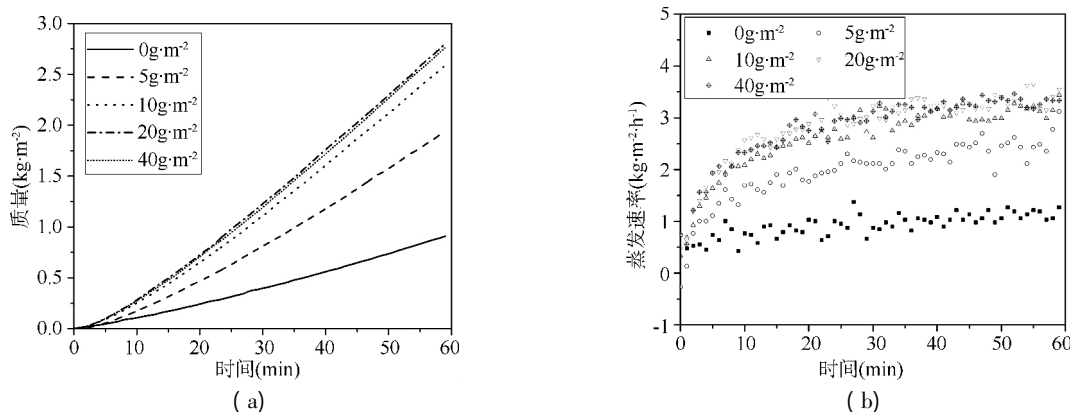


图 4 不同浓度薄膜在不同时间的蒸发质量

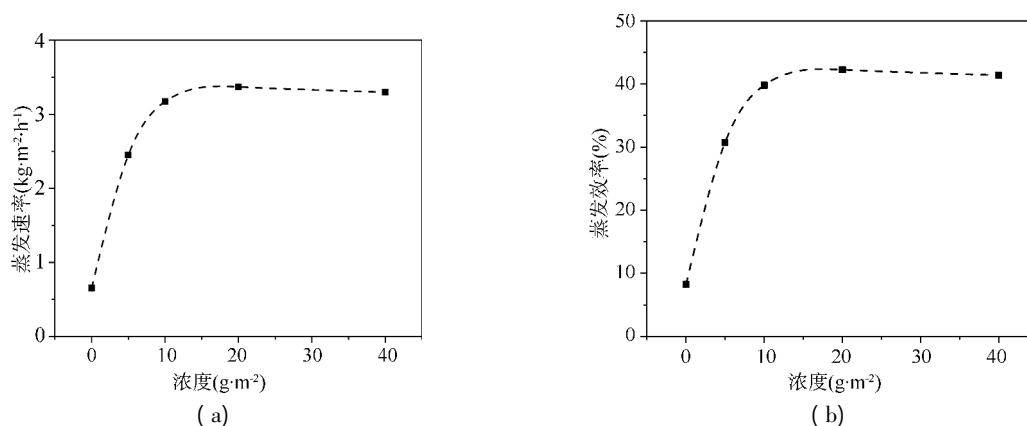


图 5 不同浓度薄膜的蒸发速率

根据上述的公式,计算得到薄膜的太阳能海水蒸发速率和效率如图 5 所示。随着 CuO 纳米颗粒浓度的增加,海水在一定光强下的蒸发效率和蒸发速率都是先上升后下降的。从式(1)可以看出,当光强和蒸发面积一定的时候,蒸发效率是和蒸发速率成正比的,所以蒸发效率随 CuO 纳米

颗粒浓度的变化情况和蒸发速率是一致的。当 CuO 纳米颗粒浓度较低的时候,蒸发效率和蒸发速率的增加相对较快,这是因为 CuO 纳米颗粒浓度的提高,较大程度地提高薄膜对太阳光的吸收能力,从而提高太阳能海水蒸发的效率和速率。尤其是对比没有加入 CuO 纳米颗粒时纯海水的蒸发效果,

发现 CuO 纳米颗粒的突然加入会使得蒸发效果得到强化。当 CuO 纳米颗粒浓度达到 $10 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 时, 蒸发效率和蒸发速率的增加变得缓慢, 因为此时 CuO 纳米颗粒浓度已经达到一个较高的水平, 对太阳能的吸收能力趋于饱和, 此时 CuO 纳米颗粒浓度的变化已经不是影响蒸发效果的主要因素, 而其他因素诸如薄膜基底的孔径、水的运输、热量的传递等成为了影响蒸发效果的主要因素。而当 CuO 纳米颗粒浓度继续增加, 达到 $40 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 时, 蒸发效率和蒸发速率已经出现了下降的趋势。此时, CuO 纳米颗粒浓度过高, 薄膜对太阳能的吸收能力已经饱和, 并且过高的纳米颗粒浓度导致薄膜吸收完太阳能后将热量聚集于上表面, 向外散失的热量增加, 用于蒸发的热量的比例相对减少, 从而使得最后的蒸发效率和蒸发速率下降。因此, 在实际的工业应用中, 应当从工艺成本和装置效率两个方面综合考虑, 选取合适的纳米颗粒浓度, 以实现最优的工作效率。

4 结语

本文利用商业的 CuO 纳米颗粒, 采取真空抽滤的方法制备了以微孔滤膜为基底的 CuO 纳米颗粒薄膜, 设计并搭建了太阳能蒸发实验平台。通过模拟太阳光, 利用制备的纳米颗粒薄膜进行太阳能海水蒸发实验研究。首先发现海水的蒸发过程将会在 50 min 后达到一个相对稳定的状态, 此时的蒸发速率基本不变。其次, 针对影响太阳能海水薄膜蒸发的 CuO 纳米颗粒进行了实验研究, 发现纳米颗粒在微孔滤膜表面的分布情况将会直接影响海水的蒸发过程。随着 CuO 纳米颗粒浓度的增加, 海水在一定光强下的蒸发效率和蒸发速率都是先上升后下降的。尤其是和纯海水相比, 采用 CuO 纳米颗粒薄膜进行太阳能海水蒸发, 能够起到很好的强化效果, 在成本和效率方面也具有较大的优势。

参考文献:

- [1] Alarcón-Padilla D C, García-Rodríguez L. Application of absorption heat pumps to multi-effect distillation: a case study of solar desalination[J]. Desalination, 2007, 212(1): 294-302
- [2] Zheng H, He K, Yang Y, et al. Study on a multi-effects regeneration and integral-type solar desalination unit with falling film evaporation and condensation processes[J]. Solar Energy, 2006, 80(9): 1189-1198
- [3] 刘业凤, 胡海涛. 太阳能海水淡化新技术综述[J]. 水处理技术, 2011, 37(8): 7-10
- [4] 阮国岭, 冯厚军. 国内外海水淡化技术的进展[J]. 中国给水排水, 2008, 24(20): 86-90
- [5] Ghaffour N, Reddy V K, Abu-Arabi M. Technology development and application of solar energy in desalination: MEDRC contribution[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011, 15(9): 4410-4415
- [6] 关弘扬, 刘振华, 陈秀娟. 一种新型的小型集约化多效蒸发/回热式太阳能海水淡化系统[J]. 太阳能学报, 2015, 36(006): 1352-1357
- [7] Leblanc J, Andrews J, Akbarzadeh A. Low-temperature solar-thermal multi-effect evaporation desalination systems[J]. International Journal of Energy Research, 2010, 34(5): 393-403
- [8] Manokar A M, Murugavel K K, Esakkimuthu G. Different parameters affecting the rate of evaporation and condensation on passive solar still-A review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 38: 309-322
- [9] Zeng Y, Yao J, Horri B A, et al. Solar evaporation enhancement using floating light-absorbing magnetic particles[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(10): 4074-4078
- [10] Neumann O, Urban A S, Day J, et al. Solar vapor generation enabled by nanoparticles[J]. ACS Nano, 2012, 7(1): 42-49
- [11] Gang W, Zheng H, Kang H, et al. Experimental investigation of a multi-effect isothermal heat with tandem solar desalination system based on humidification dehumidification processes[J]. Desalination, 2016, 378: 100-107
- [12] Dai Y J, Zhang H F. Experimental investigation of a solar desalination unit with humidification and dehumidification[J]. Desalination, 2000, 130(2): 169-175
- [13] Liu Y, Yu S, Feng R, et al. A Bioinspired, Reusable, Paper-Based System for High Performance Large-Scale Evaporation[J]. Advanced Materials, 2015, 27(17): 2768-2774
- [14] Wang Z, Liu Y, Tao P, et al. Bio-Inspired Evaporation Through Plasmonic Film of Nanoparticles at the Air-Water Interface[J]. Small, 2014, 10(16): 3234-3239
- [15] Ni G, Miljkovic N, Ghasemi H, et al. Volumetric solar heating of nanofluids for direct vapor generation[J]. Nano Energy, 2015, 17: 290-301

[1] Alarcón-Padilla D C, García-Rodríguez L. Application of absorption heat pumps to multi-effect distillation: a case study of solar