

УДК 53.06

ПРИМЕНЕНИЕ НАНО- И МИКРОЧАСТИЦ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ОПРЕСНЕНИЯ ВОДЫ С ПОМОЩЬЮ СОЛНЕЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2021 г. А. В. Ольховский^а, В. С. Юнин^а, Д. М. Кузьменков^{а, *},
П. Г. Стручалин^{а, b}, К. В. Куценко^а, Б. В. Балакин^{а, b}

^аНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Каширское ш. 31, Москва, 115409 Россия

^bWestern Norway University of Applied Sciences, Inndalsveien 28, Bergen, 5063 Norway

*E-mail: DMKuzmenkov@mephi.ru

Поступила в редакцию 04.03.2021 г.

После доработки 11.05.2021 г.

Принята к публикации 12.05.2021 г.

Сильные поглощающие свойства суспензий с наночастицами и возможность организации кипения в объеме делают этот процесс весьма перспективным для создания на его основе солнечных опреснительных установок. В работе представлено экспериментальное исследование кипения суспензии на основе воды с добавлением морской соли, выполненное на лабораторной установке с замыканием цикла конденсата. В исследовании были использованы три типа частиц: многослойные углеродные нанотрубки со средним диаметром ~60 нм и длиной ~5 мкм, 110-нм частицы оксида железа Fe₃O₄ и коммерческий модификатор промышленного состава на основе углеродных нанотрубок. Массовые концентрации частиц варьировались от 0,5 до 10%. Для оценки влияния морской соли на процесс кипения наножидкости аналогичные эксперименты были проведены для наножидкости на основе дистиллированной воды. Сравнивая результаты экспериментального исследования для наножидкостей на основе дистиллированной и соленой воды было обнаружено, что добавление морской соли может приводить как к увеличению скорости генерации пара, так и к уменьшению в зависимости от типа наночастиц и их концентрации. Присутствие морской соли в суспензии на основе нанотрубок увеличивает расход пара на 7,5%, в то время как для частиц оксида железа изменение расхода пара варьируется от –0,5 до 12% в зависимости от концентрации частиц. Для суспензий на основе коммерческого модификатора изменение скорости генерации пара при наличии соли также зависит от концентрации и изменяется от –5,2 до 7%. Оптимальный состав суспензии, обеспечивающий наибольшую скорость генерации пара, был определен на основе сравнения полученных экспериментальных данных с экспериментом по кипению морской воды в зачерненном объеме. Добавление 5% углеродных нанотрубок в соленую воду приводит к наибольшему увеличению скорости генерации пара на 23% по сравнению с кипением соленой воды в зачерненной колбе. Результаты настоящей работы могут стать основой для разработки солнечных опреснительных установок на основе суспензий с нано- и микрометровыми частицами.

Ключевые слова: суспензия, наночастицы, кипение, кипение наножидкости, опреснение морской воды, солнечное опреснение

DOI: 10.56304/S2079562920060421

ВВЕДЕНИЕ

Согласно оценке Всемирной программы ЮНЕСКО по оценке водных ресурсов (WWAP), в настоящее время около 2 миллиардов людей проживают в странах, регулярно испытывающих острый недостаток пресной воды, и около 4 миллиардов, имеющих сезонные проблемы с обеспеченностью водными ресурсами [1]. К 2050 г. мировые потребности в пресной воде возрастут на 20–30% [1], расширив список стран, испытывающих недостаток в пресной воде.

В настоящий момент предпринимаются меры по оптимизации потребления водных ресурсов, такие как развитие инфраструктуры, улучшение систем подачи и рациональное использование. Однако, эти меры позволяют оптимизировать использование существующих водных ресурсов, не расширяя их. В этой связи единственным методом увеличения запасов пресной воды, исключая непосредственное вмешательство в экосистемы пресной воды, является обессоливание морской воды.

Одними из наиболее широко распространенных методов опреснения морской воды в настоя-

щее время являются термические методы [2–4], основу которых составляет стремление растворимости воды к нулю в состоянии насыщения, что позволяет получать пресную воду путем конденсации и сбора пара, образующегося при кипении морской воды.

Термические методы, однако, требуют энергетических затрат для своей реализации, которые в зависимости от масштабов производства пресной воды, могут быть довольно существенными. Так, согласно [4] для производства 22 миллионов кубических метров воды в день требуется порядка 2.36×10^{12} кВт час/год энергии, что эквивалентно сжиганию 203 миллионов тонн нефти.

Таким образом, опреснение морской воды требует довольно существенных затрат энергии, что является дополнительной нагрузкой на существующую энергосистему и опосредственно оказывает негативное влияние на экосистему. Однако, это негативное влияние процесса опреснения может быть минимизировано, если использовать возобновляемые источники энергии, среди которых наиболее распространенным является солнечная энергия.

Эффективность термических методов опреснения на основе солнечной энергии может быть повышена путем использования наночастиц, диспергированных в жидкости. Такие суспензии могут быть использованы в качестве поглотителя солнечной энергии. Добавление наночастиц в опресняемую воду позволит реализовать процесс поглощения солнечной энергии непосредственно в объеме жидкости и существенно снизить потери энергии в окружающую среду вследствие понижения температуры поверхности коллектора [5].

Первые исследования, посвященные кипению суспензий с наночастицами под действием излучения, были выполнены с использованием лазеров [6, 7]. Первое экспериментальное исследование процесса кипения суспензии с диспергированными наночастицами под действием концентрированного солнечного излучения было представлено в работе [8]. В работе использовалась наножидкость на основе воды с добавлением золотых наночастиц. Результаты экспериментального исследования показали, что эффективность кипения в данном случае может достигать 80%. Высокая эффективность кипения суспензий с золотыми частицами также была показана в работе [9], в которой использовались наночастицы размером 20 нм.

Несмотря на высокую эффективность кипения, широкое применение золотых наночастиц в опреснительных и парогенерирующих установках затруднено в силу их высокой стоимости. В качестве альтернативы дорогостоящим золотым наноча-

стицам могут быть использованы углеродные наночастицы или наночастицы оксидов металлов, в частности оксида железа. Так, в работе [10] было показано, что эффективность кипения при использовании таких наночастиц может достигать 75%.

Рассмотренные исследования в большей степени сосредоточены на анализе динамики кипения суспензий под действием излучения и оценке эффективности этого процесса, и при этом не анализируют возможность применения данного процесса в опреснительных установках. В данных работах, как правило, в качестве базовой жидкости используется дистиллированная или водопроводная вода без добавок или с поверхностно-активными веществами для повышения стабильности суспензии. Исходя из анализа выше упомянутых исследований, была сформулирована цель настоящей работы – экспериментальное исследование скорости генерации пара под действием излучения в соленой воде и определение оптимальной концентрации наночастиц для достижения наибольшей эффективности парообразования.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Приготовление суспензии

В настоящей работе были использованы три типа наночастиц: частицы оксида железа(II, III) Fe_3O_4 со средним размером 80–120 нм в сухом порошке; многослойные углеродные нанотрубки ДЕАЛТОМ и модификатор NT Aqua ДЕАЛТОМ производства научно-производственного предприятия “Цент Нанотехнологий” (Москва, Россия) [11]. В сухом состоянии углеродные нанотрубки ДЕАЛТОМ имеют два основных размера 49.3 ± 0.45 нм и 72.0 ± 0.45 нм при максимальной длине, не превышающей 5 мкм [11]. Модификатор NT AQUA ДЕАЛТОМ представляет собой вязкую массу, основными компонентами которой являются углеродные нанотрубки ДЕАЛТОМ и вода.

В качестве базовой жидкости для всех упомянутых типов частиц использовалась дистиллированная вода с добавлением морской соли. Количество морской соли определялось таким образом, чтобы соленость результирующей базовой жидкости составляла 35 г/кг, что соответствует средней солености мирового океана [12]. Для сравнения эксперименты также проводились для аналогичных по составу наножидкостей без добавления морской соли.

Наночастицы добавлялись в базовую жидкость, и полученная суспензия перемешивалась в ультра-

звуковой ванне “Сапфир-2,8 ТТЦ” производства компании ООО “Сапфир” в течение 30 мин при мощности в 100 Вт и частоте 35 кГц.

Экспериментальная установка

Для проведения экспериментов была использована экспериментальная установка, разработанная и созданная в НИЯУ МИФИ, основной задачей которой является измерение расхода пара, образовавшегося в наножидкости под действием излучения. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

Основным элементом экспериментальной установки является парогенератор 1, представляющий собой прозрачную сферическую колбу объемом 1 л с цилиндрическим горлышком и радиусом сферической части колбы 13,5 см. Колба 1, заполненная 500 мл суспензии, с помощью алюминиевой рамы закрепляется между 5 галогеновыми лампами Osram R7s [13] мощностью 400 Вт каждая. В ходе проведения экспериментов использовались только 3 из 5 галогеновых ламп (две сбоку относительно колбы и одна — снизу), средняя плотность лучистого теплового потока на поверхности колбы при этом составляла 6876 Вт/м^2 [14]. В ходе экспериментов колба 1 была закрыта резиновой заглушкой, имеющей два отверстия для прямого паропровода и линии возврата конденсата в колбу.

Пар, образующийся в результате кипения суспензии под действием излучения от ламп, направлялся в конденсатор 5 через расходомер 4. Охлаждение и конденсация пара в конденсаторе 5 выполнялось за счет циркуляции воды второго контура установки, оборудованного воздушным радиатором для охлаждения воды второго контура, баком воды второго контура 9 и циркуляционным насосом 10. Полученный конденсат направлялся в расширительный бак 6, находящийся на высоте 50 см относительно парогенератора 1. Под действием гидростатического давления конденсат из бака 6 возвращался обратно в парогенератор 1, проходя через обратный клапан. Все трубопроводные линии в установке выполнены из трубок ПВХ и теплоизолированы 10-мм слоем керамического волокна (теплопроводность 0.2 Вт/(м К)).

Измерительная система установки состоит из манометра 3, двух термопар К-типа, подключенных к регистратору данных 7, и видеокамеры 8, подключенной к компьютеру 12. Сбор и первичная обработка данных манометра 3 также выполнялись при помощи компьютера 12. Чувствительные концы термопар подводились к парогенератору 1 через специальные отверстия в резиновой заглушке. Одна термопара помещалась в объеме на-

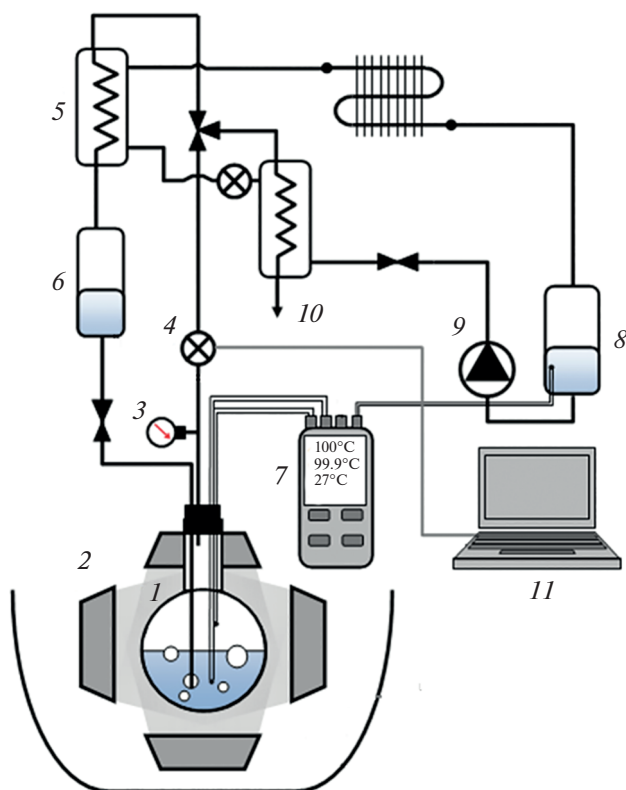


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

ножидкости, вторая — над зеркалом испарения для измерения температуры пара. Для измерения расхода пара использовался расходомер Aqua Computer MPS Flow 100, модифицированный для возможности измерения расхода пара. Информация о калибровке расходомера представлена в работе [14].

На протяжении первых 40 мин после начала кипения в парогенераторе 1 устанавливался стационарный режим циркуляции, обусловленный конденсацией пара на холодных внутренних поверхностях трубопровода. При достижении стационарного режима показания расходомера и уровень конденсата в баке 6 стабилизировались. В таком стационарном режиме, который может поддерживаться на протяжении нескольких часов, выполнялось целевое измерение расхода пара. Целевое измерение расхода пара выполнялось в течение приблизительно 3 мин. Затем полученная зависимость расхода от времени усреднялась для получения искомого значения расхода. Погрешность измерения расхода пара в данном случае складывалась из приборной [14] и статистической погрешности, соответствующей доверительной вероятности 95%.

Для оценки эффективности добавления наночастиц аналогичный эксперимент проводился для соленой воды без добавления наночастиц. В этом

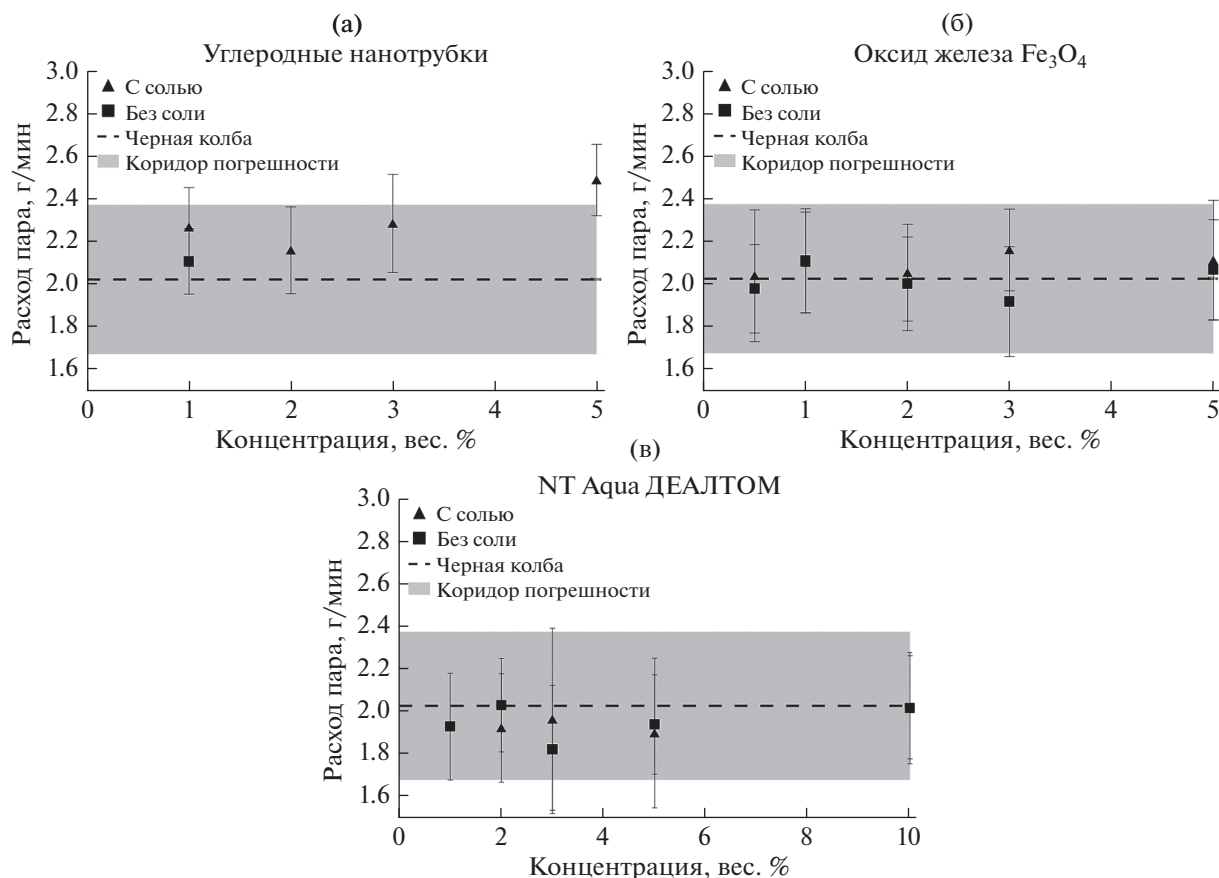


Рис. 2. Зависимость расхода пара от концентрации наночастиц для наножидкостей на основе углеродных нанотрубок (а), оксида железа Fe_3O_4 (б) и модификатора NT Aqua ДЕАЛТОМ (в).

случае, в качестве парогенератора I использовалась аналогичная колба, покрытая с внешней стороны тонким слоем металлизированного скотча. Для повышения поглощающих свойств внешняя поверхность металлизированного скотча покрыта слоем черной матовой краски.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты измерения массового расхода в зависимости от концентрации частиц для различных типов суспензий представлены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что для большинства рассмотренных составов суспензий не наблюдается существенных различий в скорости генерации пара при использовании в качестве базовой жидкости соленой воды. Значения расходов пара для “соленой” суспензии совпадают с соответствующими значениями для суспензии без соли в пределах указанных погрешностей. Добавление морской соли в суспензию на основе частиц оксида железа Fe_3O_4 приводит к увеличению расхода пара в среднем на 4% при средней относительной погрешности определения

расхода в 12%. Аналогично, для суспензий на основе коммерческого модификатора NT Aqua ДЕАЛТОМ среднее увеличение расхода пара при наличии соли составляет 0.2% при средней относительной погрешности 16%. Это обстоятельство позволяет выполнять приблизительные оценки скорости генерации пара в соленой воде на основе данных для дистиллированной воды для всех рассмотренных в работе составов суспензий. Исключения составляют суспензии на основе углеродных нанотрубок при массовой концентрации частиц 1% и на основе оксида железа при концентрации 3%. Для этих составов суспензий наблюдается повышение скорости генерации пара на 7.5 и 12.6% соответственно при использовании соленой воды по сравнению с дистиллированной водой. Стоит, однако, отметить, что наблюдаемое различие также может быть приписано погрешности в определении экспериментальных данных и потому требует более детальных исследований для формулирования окончательного вывода.

Определение наиболее оптимального состава суспензии для достижения наибольшего расхода

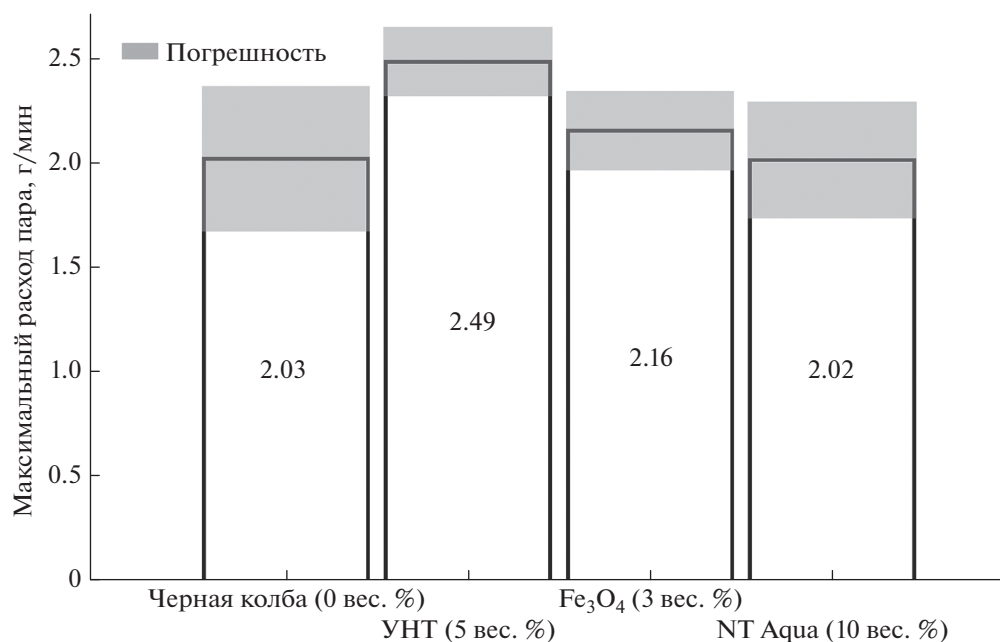


Рис. 3. Сравнение максимальных расходов пара для всех рассмотренных типов частиц.

пара удобно выполнить, опираясь на рис. 3, на котором представлено сравнение максимальных расходов пара для каждого типа наночастиц.

На рис. 3 серой областью показана погрешность определения массового расхода. Из рисунка видно, что наибольшее увеличение скорости генерации пара происходит при добавлении углеродных нанотрубок с массовой концентрацией 5%. Расход пара при этом увеличивается на 23% по сравнению с соленой водой в зачерненной колбе. В то же время добавление 10% модификатора промышленного состава NT Aqua ДЕАЛТОМ практически не влияет на скорость генерации пара — расход пара, соответствующий данному составу, в точности совпадает с расходом для соленой воды. Добавление 3% оксида железа Fe₃O₄ в соленую воду позволяет увеличить расход пара всего на 7%.

Отметим, что в предыдущих исследованиях авторов, в которых базовой жидкостью являлась либо дистиллированная, либо водопроводная вода, были получены отличные от наблюдаемых результаты. Так, в работе [15] эффективность испарения (величина, определяющая долю энергии, затраченной на испарение, к общему количеству, подведенной к системе энергии) наножидкости на основе графитовых частиц достигала максимума при массовой концентрации 3% и достигала 70%. В то же время, в данном исследовании, максимальная эффективность испарения составляет 56% при массовой концентрации частиц 5%. Данное отличие, в первую очередь, стоит отнести к различию

в форме используемых частиц — в работе [15] использовались частицы графита с формой близкой к сферической и со средним размером 51 ± 17 нм. Такая форма частиц упрощает их поддержание во взвешенном состоянии за счет броуновских сил в силу малой массы и позволяет сделать предположение о большей стабильности наножидкости, что и приводит к отмеченному различию в эффективности испарения. Кроме того, стоит принять во внимание существенные различия в экспериментальных установках, на которых производились измерения, и вытекающие из этого масштабные факторы (в работе [15] в качестве парогенератора использовалась пробирка диаметром 14 мм и высотой 148 мм). Похожие результаты для графитовой наножидкости также были представлены в работе [10].

Стоит также отметить, что наличие морской соли в воде оказывает существенное влияние на pH среды, которое является одним из ключевых факторов общей стабильности коллоидных растворов и наножидкостей с углеродными частицами [16]. Морская вода имеет слабощелочное значение pH, в то время как дистиллированная вода — слабокислая. Различия значений pH растворов также способны приводить к разной интенсивности агломерации частиц в базовой жидкости ввиду изменения толщины слоя поверхностного заряда на поверхности частиц, образованного путем абсорбции ионов из жидкости, и смещения значения дзета-потенциала.

Эффективность кипения суспензий на основе оксида железа в данной работе варьировалась от 46 до 49% в зависимости от концентрации частиц и превосходит эффективность кипения в зачерненной колбе в среднем на 3.3%, что соответствует результатам, полученным в работе [14]. Максимальное значение эффективности испарения (и расхода пара, как пропорциональной величины) для наножидкости с частицами оксида железа в работе [14] также приходится на массовую концентрацию в 3%.

Детальный анализ результатов, полученных для наножидкости на основе модификатора промышленного состава NT Aqua ДЕАЛТОМ затруднен в силу отсутствия точной информации о составе. Стоит, однако, отметить, что за счет присутствия в модификаторе вспомогательных компонентов истинная массовая концентрация частиц отличается от концентрации самого модификатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования кипения суспензии на основе соленой воды с диспергированными наночастицами различного типа. Исследования было выполнено для трех типов наночастиц: многослойные углеродные нанотрубки, частицы оксида железа Fe_3O_4 и модификатора промышленного состава NT Aqua ДЕАЛТОМ. Такой выбор типа частиц обусловлен рядом их преимуществ в приложениях солнечной генерации пара и, в частности, обессоливания морской воды с помощью солнечной энергии. Низкая стоимость, сильные поглощающие свойства и возможность организации замкнутого цикла пара позволяют создать прототип солнечной опреснительной установки на основе таких наножидкостей.

Экспериментальное исследование скорости генерации пара с замыканием цикла конденсата было проведено для всех указанных типов частиц при различных массовых концентрациях от 0.5 до 10%. Для сравнения аналогичные эксперименты были проведены для наножидкостей на основе дистиллированной воды. Сравнительный анализ скорости генерации пара для соленой и дистиллированной воды показал, что наличие соли приводит к увеличению расхода пара на 7.5, 4.0 и 0.2% для углеродных нанотрубок, наночастиц оксида железа и коммерческого модификатора NT Aqua соответственно. Принимая во внимание, что средние относительные погрешности определения расхода для этих типов частиц составляют 8.5, 11.9 и 16.4% соответственно, наблюдаемое повышение расхо-

да пара не может быть приписано влиянию морской соли.

Сравнение расходов пара при кипении суспензий с расходом для соленой воды в зачерненной колбе позволили установить, что наибольшая скорость генерации пара достигается при добавлении 5% углеродных нанотрубок. Расход пара при этом возрастает на 23% по сравнению с соленой водой в зачерненной колбе.

Полученные результаты дают основу для разработки солнечных опреснительных установок на основе наночастиц. Дальнейшие исследования в этом направлении также должны изучить вопросы чистоты полученного конденсата, присутствие частиц в конденсате и долгосрочная стабильность работы солнечной опреснительной установки такого типа.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90306.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Всемирная программа ЮНЕСКО по оценке водных ресурсов. WWAP (UNESCO World Water Assessment Programme). 2019. The United Nations World Water Development Report 2019: Leaving No One behind. Paris, UNESCO.
2. Elimelech M., Phillip W.A. // Science. 2011. V. 333. P. 712–717.
3. Lienhard J.H., Antar M.A., Bilton A., Blanco J., Zaragoza G. // Ann. Rev. Heat Transfer. 2012. V. 15. New York: Begel House. Ch. 9. Solar Desalination. P. 277–347.
4. Khawaji A.D., Kutubkhanah I.K., Wie J.-M. // Desalination. 2008. V. 221. P. 47–69.
5. Lucas M., Kosinski P., Balakin B.V. // AIP Conf. Proc. 2019. V. 2116. P. 30011.
6. Sani E., Papi N., Mercatelli L., Zyla G. // Renew. Energy. 2018. V. 126. P. 692–698.
7. Wang Y., Zaytsev M.E., The H.L., Eijkel J.C.T., Zandvliet H.J.W., Zhang X., Lohse D. // ACS Nano. 2017. V. 11. No. 2. P. 2045–2051.
8. Neumann O., Urban A.S., Day J., Lal S., Nordlander P., Halas N.J. // ACS Nano. 2013. V. 7. P. 42–49.
9. Jin H., Lin G., Bi L., Zeiny A., Wen D. // Nano Energy. 2016. V. 28. P. 397–406.
10. Ulset E.T., Kosinski P., Zabednova Y., Zhdaneev O.V., Struchalin P.G., Balakin B.V. // Nano Energy. 2018. V. 50. P. 339–346.
11. DEALTOM. <http://dealtom.ru/>. 2021.
12. Государственная служба стандартных справочных данных. ГСССД 77-84 “Морская вода. Шкала практической солености”. 1978. Москва: Национальный комитет по океанографическим исследованиям (СКОР) и ЮНЕСКО.

13. Osram. <https://www.osram.com/>. 2021.
14. Struchalin P.G., Thon H., Kuzmenkov D.M., Kutsenko K.V., Kosinski P., Balakin B.V. // *Int. J. Heat Mass Transf.* 2020. V. 158. P. 119987.
15. Ulset E.T., Kosinski P., Balakin B.V. // *Appl. Therm. Eng.* 2018. V. 137. P. 62–65.
16. Sharaf O.Z., Taylor R.A., Abu-Nada E. // *Phys. Reports.* 2020. V. 867. P. 1–84.

Application of Fine Dispersion of Particles to Intensify Water Desalination Using Solar Radiation

**A. V. Olkhovskii¹, V. S. Yunin¹, D. M. Kuzmenkov¹*,
P. G. Struchalin^{1,2}, K. V. Kutsenko¹, and B. V. Balakin^{1,2}**

¹*National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute),
Kashirskoye sh. 31, Moscow, 115409 Russia*

²*Western Norway University of Applied Sciences, Inndalsveien 28, Bergen, 5063 Norway*

**e-mail: DMKuzmenkov@mephi.ru*

Received March 4, 2021; revised May 11, 2021; accepted May 12, 2021

The strong absorbing properties of suspensions with nanoparticles and the possibility of organizing boiling in volume make this process very promising for the creation of solar desalination plants on its basis. The paper presents an experimental study of the boiling of a suspension based on water with the addition of sea salt, carried out on a laboratory system with the condensate recycling. Three types of particles were used in the study: multilayer carbon nanotubes with an average diameter of ~60 nm and a length of ~5 μm, 110-nm particles of iron oxide Fe₃O₄, and a commercial modifier of industrial composition based on carbon nanotubes. Particle mass concentrations varied from 0.5 to 10%. To study the influence of sea salt on the boiling process of nanofluids, similar experiments were carried out for nanofluids based on distilled water. Comparing the results of an experimental study for nanofluids based on distilled and salt water, it was found that the addition of sea salt can lead to both an increase in the steam generation rate and a decrease depending on the type of nanoparticles and their concentration. The presence of sea salt in the nanotube-based suspension increases the steam flow rate by 7.5%, while for iron oxide particles, the change in the steam flow rate varies from –0.5 to 12%, depending on the particle concentration. For suspensions based on a commercial modifier, the change in the rate of steam generation in the presence of salt also depends on the particle fraction and varies from –5.2 to 7%. The optimal composition of the suspension, which provides the highest rate of steam generation, was determined by comparing the obtained experimental data with the experiment on boiling seawater in a blackened steam generator. Adding 5% carbon nanotubes to salt water results in the largest increase in steam generation rate by 23% compared to boiling salt water in a blackened flask. The results of this work can become the basis for the development of solar desalination plants based on fine dispersions.

Keywords: fine dispersion, boiling, nanofluid boiling, solar water desalination, solar-driven desalination