李晓璐,吴尚迪,杨晨毅,等.海藻酸钠/煤基碳光热小球处理高矿化度矿井水 [J]. 中国环境科学, 2025,45(10):5489-5499.
Li X L, Wu S D, Yang C Y, et al. Sodium-alginate/coal-based carbon photothermal spheres for treating highly mineralized mine water [J]. China Environmental Science, 2025,45(10):5489-5499.

海藻酸钠/煤基碳光热小球处理高矿化度矿井水

李晓璐[1],吴尚迪[2],杨晨毅[3],陈 欢[3*] (1.太原师范学院地理科学学院,山西 晋中 030619；2.中煤科工集团南京设计研究院有限公司,江苏 南京 210031；3.南京理工大学环境与生物工程学院,江苏 南京 210094)

摘要：开发基于煤矿固体废物煤泥的光热材料处理高矿化度矿井水是同时实现矿区固废和矿井水资源化利用的重要手段.将煤泥煅烧和酸洗加工成具有良好光吸收和光热转换性能的煤基碳材料,在 200~2500nm 范围的光吸收率达 95.0%,光照 180s 温度达 55.1℃.通过在煤基碳材料中加入海藻酸钠,利用其与氯化钙交联反应,以碳酸氢钠作为造孔剂、聚乙烯醇作为稳泡剂,通过注滴法制备了一种耐高盐可自悬浮的球状蒸发器.测试不同前体物添加量下该蒸发器对高盐水的蒸发性能,结果表明:$SA_{2/1}$-MC_2 具有较好的光热转换性能,在 1kW/m^2 光照下对 20.0wt% NaCl 溶液的蒸发速率达 0.97kg/(m^2·h).将其用于高矿化度矿井水脱盐工艺中反渗透浓水的蒸发,蒸发速率达 0.99kg/(m^2·h),在连续 10h 运行后仍保持稳定,是高矿化度矿井水除盐的理想材料.

关键词：高矿化度矿井水；光热蒸发技术；煤基碳材料；海藻酸钠
中图分类号：X703.5 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)10-5489-11

Sodium-alginate/coal-based carbon photothermal spheres for treating highly mineralized mine water. LI Xiao-lu[1], WU Shang-di[2], YANG Chen-yi[3], CHEN Huan[3*] (1.School of Geographic Sciences, Taiyuan Normal University, Jinzhong 030619, China；2.CCTEG Nanjing Design & Research Institute Co., Ltd, Nanjing 210031, China；3.School of Environmental and Biological Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China). *China Environmental Science*, 2025,45(10)：5489~5499

Abstract：The development of photothermal materials derived from coal slime, a solid waste from coal mining, offers a promising approach for the resource utilization of both coal waste and highly mineralized mine water. Coal slime was processed into coal-based carbon material (MC) through calcination and pickling processes. The MC exhibited excellent light absorption (~95.0% in the 200~2500nm) and photothermal performance, with the surface temperature reaching 55.1°C within 180s of illumination. A spherical evaporator with high-salinity resistance and self-suspension was prepared by incorporating sodium alginate into MC and crosslinking it with calcium chloride, using sodium bicarbonate as a pore-forming agent and polyvinyl alcohol as a foam stabilizer, via the dropwise method. The optimized composite ($SA_{2/1}$-MC_2) showed strong photothermal performance, achieving evaporation rates of 0.97kg/(m^2·h) for 20.0wt% NaCl solution and 0.99kg/(m^2·h) for reverse osmosis concentrated mine water, with stable operation over 10h. These results demonstrate that $SA_{2/1}$-MC_2 is an effective material for treating highly mineralized mine water.

Key words：highly mineralized mine water；photothermal technology；carbon-based materials；sodium alginate

高矿化度矿井水总溶解性固体(TDS)大于1000mg/L[1],主要成分为硫酸盐等无机盐类,此类废水处理面临能耗高、成本大的问题,亟需寻求低能耗可持续的解决方案[2-6].太阳能界面蒸发技术以其高效光热转换效率,通过水-气界面加热显著减少热损失等优势,在高盐废水处理中有巨大的应用潜力[7].早期界面蒸发器以膜蒸发器为主[8-10],但存在热力学蒸发极限,目前研究正逐步转向三维界面蒸发器[11],并探索解决光热材料合成费用高、蒸发器制备流程复杂、长期运行表面盐沉积降低蒸发速率等问题.

通过蒸发器形貌调控可有效解决盐沉积问题.Xia 等[12]设计了柱状蒸发器,以膨胀聚苯乙烯柱状泡沫为基体,在外围包裹聚乙烯醇(PVA)作为输水层,通过浸渍涂敷法将碳纳米管负载至聚乙烯醇布,但该材料自脱盐效果欠佳.相对而言,球状蒸发器脱盐效果好,浮动在盐溶液表面的小球沿垂直水面的方向产生水膜梯度,顶部水膜先蒸发,使球体重心偏转导致盐晶体溶解在水中,通过旋转自脱盐防止表面盐沉积.已报道的球状蒸发器有两种形式,一种以聚苯乙烯泡沫球为基体,通过涂敷[13-14]或表面原位聚合法[15]在小球表面加载光热材料;另一种为注滴法,通过聚合物交联反应制备凝胶球,在表面张力作

收稿日期：2025-01-22
基金项目：低碳智能燃煤发电与超净排放全国重点实验室开放课题(2023FK098)
* 责任作者, 教授, hchen404@njust.edu.cn

用下自动形成光热小球,易于工业化生产.Feng 等[16]将二硫化钼/氧化石墨烯前驱体溶液滴入聚乙烯亚胺溶液中,冷冻干燥后制备出气凝胶珠,在 0.5kW/m^2 光照下蒸发速率达 0.54kg/(m^2·h),但由于聚乙烯亚胺有毒性,限制了其应用.

海藻酸钠(SA)因无毒和可生物降解被广泛用作水凝胶前驱体,其分子链上富含 COO^-,通过在 SA 溶液中滴入多价金属阳离子,可在静电作用下交联形成稳定结构[17].Liu 等[18]在 SA 前驱体溶液中混入密度极低的中空玻璃微球,解决了小球悬浮的问题,但混入过多玻璃球会对光吸收产生抑制.Chang 等[19]向 SA 溶液中加入发泡剂和 $NaHCO_3$,再将其滴入含酸的 $CaCl_2$ 溶液,经冷冻干燥得到气凝胶球,内部多孔结构会增强材料的光吸收性,但小球机械强度差;此外,以上制备过程均涉及冷冻干燥,耗能偏大.

本研究基于诸多光热界面蒸发器的研究,使用一种无需冷冻干燥合成自悬浮小球的方式,通过在 SA/$NaHCO_3$ 溶液中加入 PVA,并滴入 $CaCl_2$ 和 CH_3COOH 溶液,制备光热小球.$NaHCO_3$ 和 CH_3COOH 反应后会在凝胶球内部留下气泡,PVA 作为表面活性剂稳定气泡使小球长期浮于水面,解决了先前面临的机械稳定性不足、悬浮效果差和制备成本高等问题.进行光热小球光热转换性能和界面蒸发性能的表征与测试,及其在不同前体物配比和反应环境中的表现研究,并探讨其在实际高矿化度矿井水处理中的应用价值.

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 煤基碳材料制备 煤泥取自鄂尔多斯某煤矿,置于 60℃烘箱中干燥 24h,用破碎机充分破碎,随后将煤泥置于管式炉,在 N_2 气氛下 800℃加热 2h.所得煅烧产物用 1mol/L HCl 酸洗 3 次,并用超纯水洗至中性,过滤后置于 100℃烘箱干燥 12h,研磨后得到煤基碳材料(MC).

1.1.2 海藻酸钠/煤基碳光热小球制备 称取 1g PVA 加入 100mL 去离子水中,常温下缓慢搅拌 10min,使 PVA 完全溶胀并均匀分散,随后将烧杯转移至 90℃油浴锅中搅拌 1h,使 PVA 完全溶解.待溶液冷却至室温,加入 2g SA 和 2g MC,室温下以 400r/min 速度机械搅拌 1h,制备得到 SA/PVA/MC 前驱体溶液.搅拌过程中,将 5g $CaCl_2$ 固体和 5mL 冰乙酸加入到 100mL 去离子水中,得到 $CaCl_2$/CH_3COOH 溶液.使用不同口径滴管,将 SA/PVA/MC 前驱体溶液逐滴加入 $CaCl_2$/CH_3COOH 溶液中,在表面张力及 SA 与 $CaCl_2$ 的交联作用下螯合得到不同粒径的小球,使用去离子水反复洗涤,经筛网滤干得到光热小球,置于氯化钠盐溶液中备用.

1.2 表征方法

1.2.1 傅里叶变换红外光谱分析 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)为美国 NICOLFT 公司 NEXUS870 型,扫描范围 500~4000cm^{-1}.

1.2.2 扫描电子显微镜 扫描电子显微镜(SEM)为美国 FEI 公司 Quanta 400FEG 型,使用 MonoCL^{3+} 阴极荧光谱仪,波长范围为 160~930nm.

1.2.3 紫外-可见-近红外分光光度计 使用紫外-可见-近红外分光光度计(UV3600,岛津)测定紫外-可见-近红外漫反射光谱(200~2500nm).计算材料对全光谱的光吸收率来比较光吸收性能,公式如下:

$$A(\lambda)=1-R(\lambda)-T(\lambda)$$

式中:$A(\lambda)$ 为光吸收率,$R(\lambda)$ 为反射率,$T(\lambda)$ 为透过率.

1.2.4 氮气吸附脱附孔径测试 选用麦克 Micromeritics ASAP 2020Plus 型物理吸附仪,通过低温氮气吸附脱附方法表征孔结构,依据 ISO 15901-2:2006 和 ISO 15901-3:2007 标准测试[20-21],样品粒度为 60~80 目.吸附实验前,样品在 373.15~378.15K 真空干燥 2h,后称重、装管、脱气.倒入液氮,打开仪器软件,依次填写站号、输入样品信息、选择参数、启动系统,分析计算将自动完成.

1.3 实验方法

1.3.1 太阳能界面蒸发装置 为评价实验系统的太阳能蒸发速率,设计光热小球蒸发系统(图 1a).利用小球的自悬浮特性将其置于烧杯中,在模拟太阳光照下完成蒸发实验.

1.3.2 温度测试 使用红外热成像仪(FLIR One)测试光热小球表面温度和水温.表面温度为模拟太阳辐射下材料表面的温度,可直接反映其光热转换能力;水温指体相水的温度,可直接反映热损失程度.

1.3.3 水分蒸发测试 如图 1 所示,以氙灯作为太阳光模拟光源,使用光功率仪调节光照强度.将烧杯置于电子天平上进行水蒸发速率测试,实时记录界

面蒸发过程中水的质量变化.同时设计并制造了集水装置用于收集冷凝水.



图 1　蒸发和冷凝水收集装置示意

Fig.1　Schematic diagram of evaporation and condensate collection device

1.3.4　蒸发速率测试　蒸发速率是衡量界面蒸发器在单位时间和单位面积上产生水蒸气的速度,计算方法如下:

$$v = 10 \times \frac{m}{\Delta T \cdot A}$$

式中:v 为水的蒸发速率,单位为 kg/(m^2·h);m 为水蒸发质量变化,单位为 g;ΔT 为时间,单位为 h;A 为光热海绵的表面积,单位为 cm^2.

2　结果与讨论

2.1　煤泥和煤基碳材料物化特性表征

图 2(a),(b)分别为煤泥和 MC 的 SEM 图像,煤泥结构致密,层间间隙小且紧密;经煅烧和酸洗后得到的 MC 表面粗糙,片层分布松散、层间空隙较多,具有较大的比表面积,利于光在材料内部反射,促进光吸收.使用氮气吸脱附技术探究煤泥和 MC 的孔结构差异(图 2(c),(d)),两者的吸附等温线均接近Ⅳ型.氮气吸附过程大致分 3 个阶段,相对压力 P/P_0<0.40 时,曲线向上凸出,表明氮气主要是单层吸附,吸附等温线缓慢上升;0.40<P/P_0<0.95 时,氮气吸附形式从单层转为多层,发生毛细管凝聚,吸附等温线迅速上升;P/P_0 接近 1 时,吸附曲线急剧上升.煤泥的回滞环较不明显,而 MC 的回滞环接近H4型,回滞环较大,说明MC存在较多的窄缝孔.进一步根据煤泥和 MC 的吸附等温线计算其孔径分布(图 2(c),(d)插图),煤泥孔径分布较宽,MC 则较均匀,两者平均孔径分别为 18.9 和 7.1nm,比表面积分别为 14.75 和 46.60m^2/g,比表面积增大有助于光热材料更好的吸收光,提高光热转换效率.

光吸收性能是影响界面水蒸发的重要因素.为定量评估煤泥与 MC 在宽光谱范围(200~2500nm)的光吸收能力,使用紫外−可见−近红外分光光度计进行表征,并计算材料的光吸收率(图 2(e)).两种材料在宽光谱范围都有超高的光吸收率,相较于煤泥的 81.0%,MC 的光吸收率高达 95.0%.煤泥光反射率为 19.0%,MC 为 4.6%(图 2(f)).使用红外热成像仪进一步探究两者的光热转换性能(图 2(g)),在 1 个太阳当量光照下(1kW/m^2,简称 1sun)测试 180s 内材料温度变化,发现煤泥在 60s 后温度稳定在 51.5℃,而 MC 仅用时 40s 便达到煤泥所能达到的最高温度,且光照 180s 后温度上升至 55.1℃,说明其光热转换能力更强.

2.2　海藻酸钠/煤基碳光热小球物化特性表征

SA 分子链上富有负电基团,滴入钙离子溶液时,在静电作用下液滴最外层瞬间与 Ca^{2+}交联,发生液相到固相转变,形成凝胶外壳,在表面张力作用下自发收缩成球.随着 Ca^{2+}渗入凝胶外壳,与内部溶液进一步交联,形成完整球体.但由于海藻酸钙的密度为 2.12g/cm^3,远大于水,生成的凝胶球难以悬浮于水面.为解决该问题,在 SA 前驱体溶液中引入 $NaHCO_3$ 和 PVA,并将其滴入 $CaCl_2$/CH_3COOH 溶液,$NaHCO_3$ 与 CH_3COOH 反应生成 CO_2,PVA 作为稳泡剂稳定气泡,生成的气泡可在凝胶球内部产生孔隙降低其密度.

使用 SEM 观测 $SA_{0/0}$−MC_2(未加入 $NaHCO_3$ 和 PVA,MC 负载量 2.0wt%)、$SA_{0/1}$−MC_2(未加入 $NaHCO_3$、加入 1.0wt%PVA,MC 负载量 2.0wt%)和 $SA_{2/1}$−MC_2(加入 2.0wt%$NaHCO_3$ 和 1.0wt%PVA,MC 负载量 2.0wt%)光热小球的表面形貌,发现 $SA_{0/0}$−MC_2 小球表面光滑,无明显孔隙(图 3(a));加入 PVA 后,$SA_{0/1}$−MC_2 表面呈现褶皱外壳,但孔结构不明显(图 3(b));只有当 $NaHCO_3$ 和 PVA 同时存在时,小球呈现多孔结构(图 3(c)),使得 $SA_{2/1}$−MC_2 能稳定悬浮于水面(图 3(d)).FT−IR 表征 $SA_{2/1}$−MC_2 表面官能团组成(图 3(e)),3340、3298 和 3200cm^{-1} 的吸收峰分别归因于 $SA_{2/1}$−MC_2、PVA、SA 的−OH 拉伸振动[22-23],相较于 PVA 和 SA,$SA_{2/1}$−MC_2 的−OH 峰向高波数移动,说明凝胶球内部 PVA 和 SA 发生了相互作用[24]. $SA_{2/1}$−MC_2 在 1653cm^{-1} 的峰来自于 PVA 分子链中 C−H 的面内弯曲振动[25];$SA_{2/1}$−MC_2 中 SA 分子在 1617cm^{-1} 处 COO^-的对称拉伸峰消失,说明 COO^-和 Ca^{2+}发生交联,以上均显示出 $SA_{2/1}$−MC_2 的成功构建.

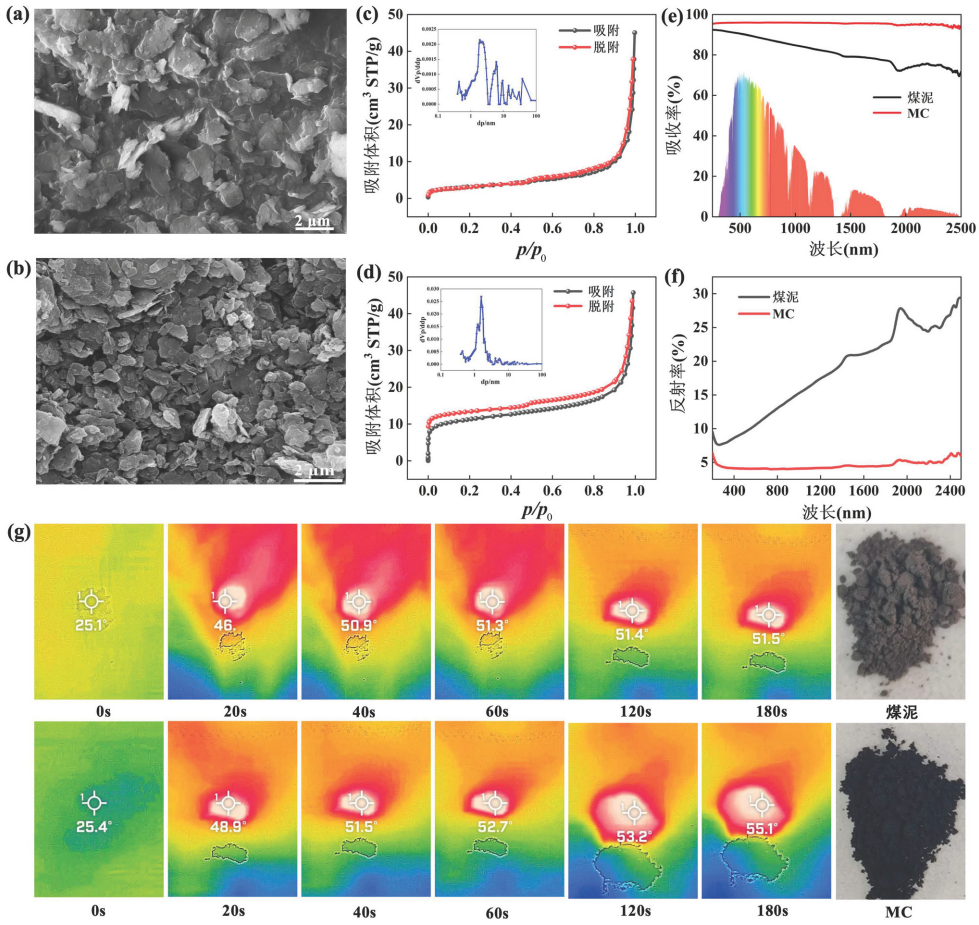


图 2 煤泥与 MC 的扫描电镜图像、氮气吸附脱附图、宽光谱范围的吸光与反射特性及 1 个太阳当量光照下的温度变化

Fig.2 SEM images, N_2 adsorption−desorption isotherms, light absorption and reflection differences across a broad spectrum, and temperature changes under 1kW/m^2 irradiation for coal slime and MC

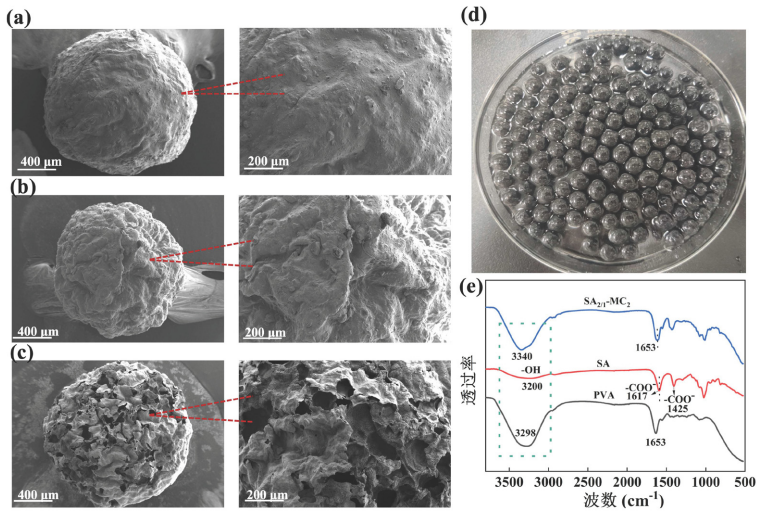


图 3 光热小球的扫描电镜图像、实物图和红外图像

Fig.3 SEM images, digital photograph and FT−IR spectrum of photothermal spheres

(a)$SA_{0/0}$−MC_2 扫描电镜图像,(b)$SA_{0/1}$−MC_2 扫描电镜图像,(c)$SA_{2/1}$−MC_2 扫描电镜图像,(d)$SA_{2/1}$−MC_2 实物图,(e)$SA_{2/1}$−MC_2 红外图像

2.3 海藻酸钠/煤基碳光热小球光热蒸发性能测试

2.3.1 煤基碳材料用量的影响

制备 4 组不同 MC 负载量的光热小球,置入 20.0wt% NaCl 溶液,1sun 光照持续 2h,以溶液质量变化衡量小球蒸发性

能.图 4a 显示,MC 负载量增大(0~2.0wt%),溶液质量下降速率逐渐增大,但负载量至 3.0wt%时,下降速率停止增大.图 4b 显示,未加入光热小球时,NaCl 溶液的蒸发速率为 0.24kg/(m^2·h),未负载 MC 的 $SA_{2/1}$−MC_0 蒸发速率为 0.43kg/(m^2·h),随着负载量增大(0~2.0wt%),蒸发速率不断提高,负载量 2.0wt%时,$SA_{2/1}$−MC_2 蒸发速率达 0.97kg/(m^2·h),为 $SA_{2/1}$−MC_0 的 2.26 倍,但进一步增加负载量至 3.0wt%时,蒸发速率反而下降为 0.96kg/(m^2·h).使用红外热成像仪探测光热小球表面温度(图 4c),$SA_{2/1}$−MC_0 在 1sun 光照射 600s 后,升至 27.4℃,$SA_{2/1}$−MC_2 在同样条件下达到 43.5℃.

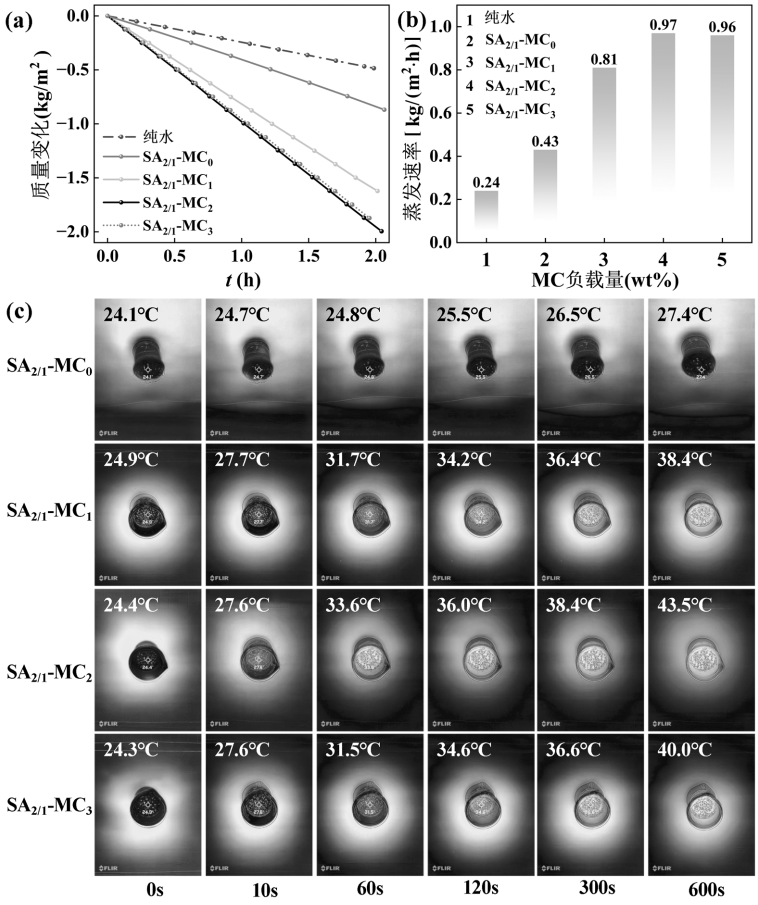


图 4　不同 MC 负载量光热小球的蒸发性能

Fig.4　Photothermal performance of photothermal spheres with different MC loadings

(a)水质量变化曲线,(b)2h 平均蒸发性能,(c)红外热成像图;$SA_{2/1}$−MC_0、$SA_{2/1}$−MC_1、$SA_{2/1}$−MC_2 和 $SA_{2/1}$−MC_3 表示加入 2.0wt% $NaHCO_3$ 和 1.0wt%PVA,MC 负载量分别为 0、1.0、2.0 和 3.0wt%

2.3.2　$NaHCO_3$ 添加量的影响　前驱体溶液中 $NaHCO_3$ 质量分数会对小球光热性能产生影响.在 20.0wt% NaCl 溶液中测试 1sun 光照下 5 组小球的蒸发性能差异(图 5).当 $NaHCO_3$ 质量分数分别为 0.5、1.0、1.5 和 2.0wt%时,蒸发量明显升高,蒸发速率分别为 0.80,0.83,0.93,0.97kg/(m^2·h),但当 $NaHCO_3$ 质量分数增加至 2.5wt%时,蒸发速率下降至 0.90kg/(m^2·h).使用红外热成像仪观测不同 $NaHCO_3$ 添加量小球表面温度的变化(图 5c), $NaHCO_3$ 质量分数从 0.5~2.0wt%,小球光热转换性能增强,光照 600s 后小球温度分别达到 39.0,40.4,41.5,43.5℃,但当质量分数增至 2.5wt%时,光热转换性能下降,光照 600s 后小球温度仅 40.1℃.

该现象可能与小球孔隙率改变有关.通过测试饱和含水量间接表征孔隙率.首先冷冻干燥去除小球内部水分,再浸泡于水中 1h,滤纸吸干小球表面水分后称量,以吸水前后质量差来评估吸水能力.随前驱体溶液中 $NaHCO_3$ 含量增加,小球饱和水量逐渐增加(图 6).未添加 $NaHCO_3$ 的小球饱和吸水量仅 1.4g/g,而添加 2.5wt% $NaHCO_3$ 的小球

饱和吸水量达到 4.3g/g.小球孔隙率随 $NaHCO_3$ 的增加而增大,理论上,较高孔隙率有利于光吸收,但也会导致热损失增加.因此,当 $NaHCO_3$ 添加量较低时,光吸收增强显著提高了小球的蒸发速率,但添加量进一步增加后,热损失成为限制蒸发性能提升的主要因素.

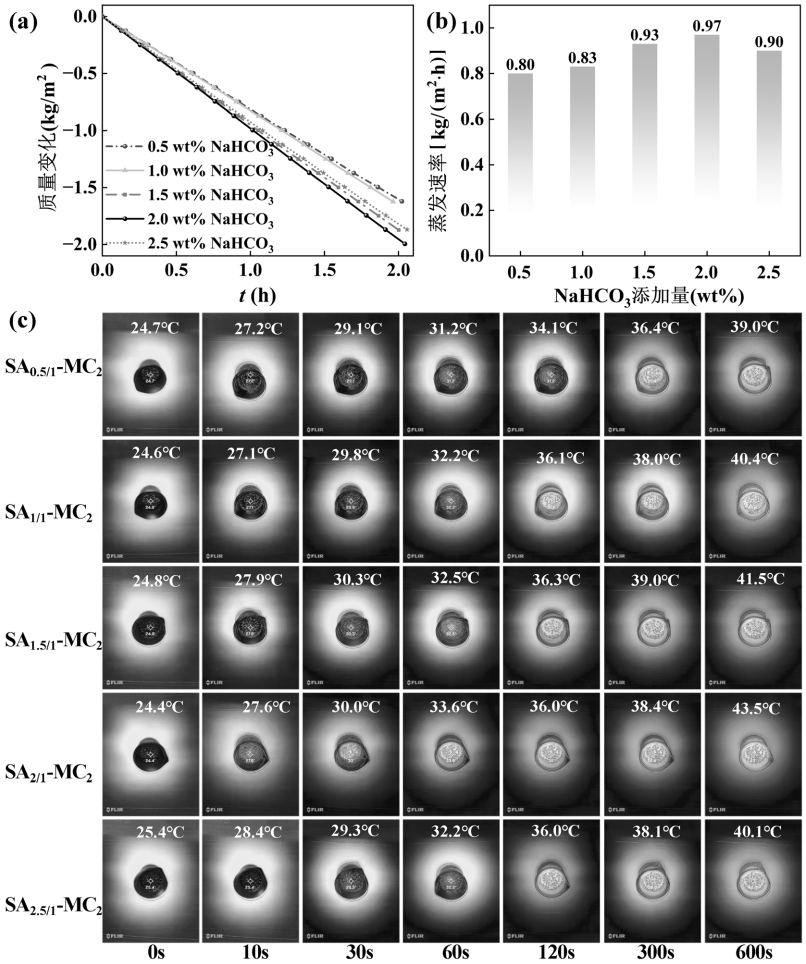


图 5 不同 $NaHCO_3$ 添加量光热小球的光热蒸发性能

Fig.5 Photothermal performance of photothermal spheres with different $NaHCO_3$ contents

(a)水质量变化曲线,(b)2h 平均蒸发性能和(c)红外热成像图;$SA_{0.5/1}$–MC_2、$SA_{1/1}$–MC_2、$SA_{1.5/1}$–MC_2、$SA_{2/1}$–MC_2 和 $SA_{2.5/1}$–MC_2 表示加入 1.0wt%PVA 和 MC 负载量 2.0wt%, $NaHCO_3$ 加入量分别为 0.5wt%、1.0wt%、1.5wt%、2.0wt%和 2.5wt%

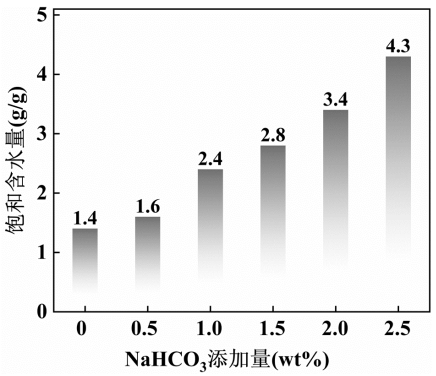


图 6 不同 $NaHCO_3$ 添加量光热小球的饱和含水量

Fig.6 Saturated water content of photothermal spheres with different $NaHCO_3$ mass fractions

2.3.3 PVA 添加量的影响 PVA 分子链上大量醇羟基决定了其优异的亲水性.机械搅拌下,非离子表面活性剂 PVA 溶液会产生气泡并封装在凝胶中导致空气囊形成,稳定小球内部产生的气泡,SA/PVA 凝胶会固化这些空气腔壁,因此 PVA 对小球的亲水性和小球孔结构同时产生影响.如图 7 所示,未加入 PVA 的光热小球平均蒸发速率仅为 0.82kg/(m^2·h),随着 PVA 含量的增加,小球蒸发速率提高,当 PVA 含量为 1.0wt%时,蒸发速率最大达 0.97kg/(m^2·h),随着其含量的进一步提高,小球蒸发速率下降,这可能是亲水性提升导致热损失增大所致.

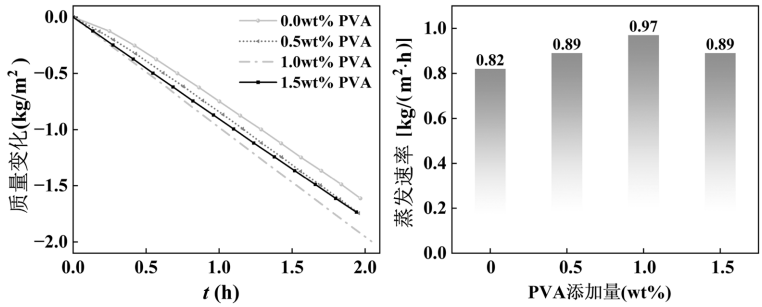


图 7　不同 PVA 添加量光热小球的水质量损失和 2h 平均蒸发速率

Fig. 7　Water mass loss and 2h evaporation rates of photothermal spheres with different PVA contents

2.3.4　光热小球直径的影响　通过以上光热性能差异研究,确定性能最佳的小球为 $SA_{2/1}$–MC_2.进一步研究小球直径对光热蒸发性能的影响,通过调控滴管口径制备直径为 3、5 和 7mm 的光热小球,均置于 20.0wt%NaCl 溶液中,1sun 光照射 2h(图 8).随着小球直径的增加,蒸发速率下降,可能与光热小球表面水膜厚度有关.小球置于水面时,由于毛细作用表面会吸附一层水膜,在表面张力水平分力作用下,两小球产生靠近趋势.这层水膜便是球形界面蒸发器的水传输来源.当小球直径增大,表面张力所吸附的水膜高度有限,水膜难以覆盖顶部,导致蒸发面积不足.此外,小球直径越小越有利于多孔结构形成及保持完整性.综上,认为直径 3mm 小球更适用.

2.3.5　不同实验条件的影响　耐盐性是衡量太阳能界面蒸发器应用价值的重要指标之一,测试 1sun 光照下,$SA_{2/1}$–MC_2 对不同浓度 NaCl 溶液(3.5、10.0 和 20.0wt%)的蒸发性能,如图 9 所示,随 NaCl 浓度增加,小球的蒸发速率基本未改变,说明其耐盐性强,在 20.0wt%NaCl 的高盐度水中(近似高矿化度矿井水反渗透浓水盐度)蒸发速率仍能达到 0.97kg/(m^2·h).为验证小球在不同光强下的光热蒸发性能,分别在 0.5,1.0,1.5,2.0kW/m^2 的光照强度下进行测试.随光照强度增加,蒸发速率也增加,在 2.0kW/m^2 下蒸发速率达 1.37kg/(m^2·h).虽然高光强对蒸发速率有较大提升,但并未呈线性上升,其原因是小球依靠表面水膜带来的水传输速度有限,难以保证高光强下的充足供水.

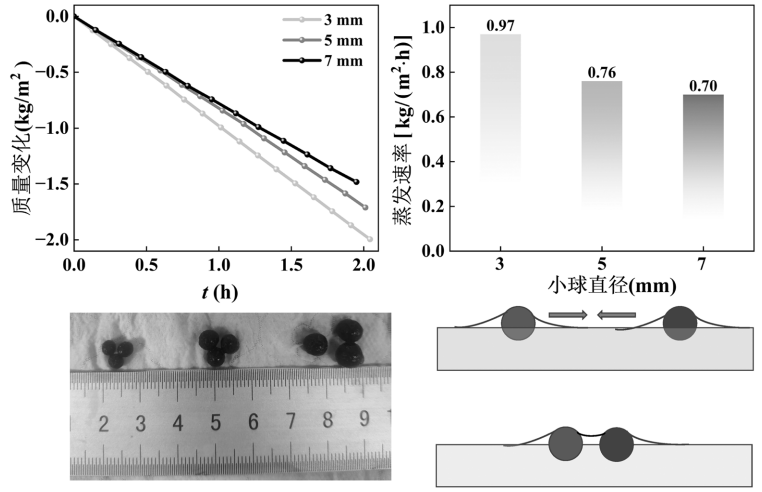


图 8　不同尺寸光热小球的水质量损失,2h 平均蒸发速率,实物图及水传输机理示意

Fig.8　Water mass loss, 2h evaporation rates, digital photographs, and schematic diagrams of the water transport mechanism for photothermal spheres of different sizes

稳定性和耐久性也是蒸发器在实际应用中的重要指标.1sun 光照下,多次使用后 $SA_{2/1}$–MC_2 对 20.0wt% NaCl 溶液的蒸发性能未明显减弱.连续测试 10h,4h 后小球蒸发速率降低至 0.90kg/(m^2·h),随后基本保持稳定(图 10),虽略有下降,但相对于未加入光热小球时 0.24kg/(m^2·h)的蒸发速率,仍处于较高水平.

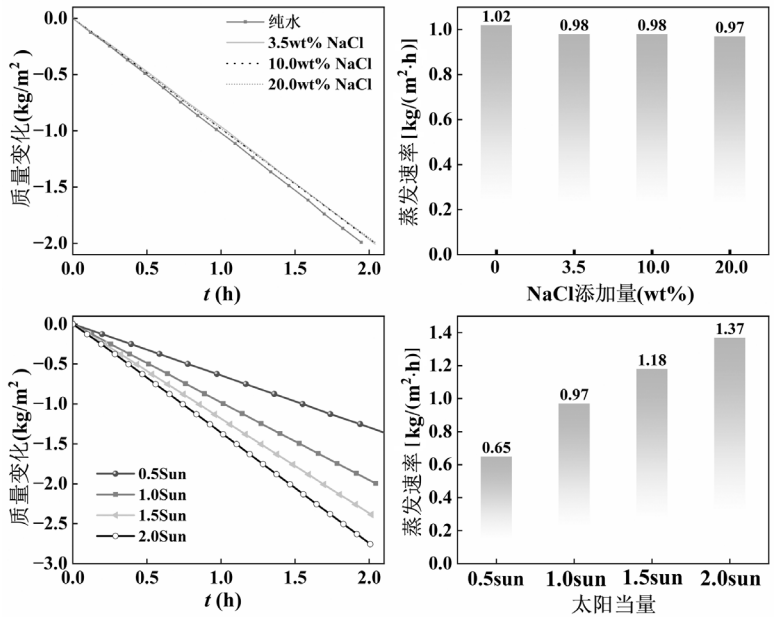


图 9 $SA_{2/1}$–MC_2 在不同浓度 NaCl 溶液和不同光强下的水质量损失与 2h 平均蒸发速率

Fig.9 Water mass loss and 2h evaporation rates of $SA_{2/1}$–MC_2 under varying concentrations of NaCl solution and light intensities

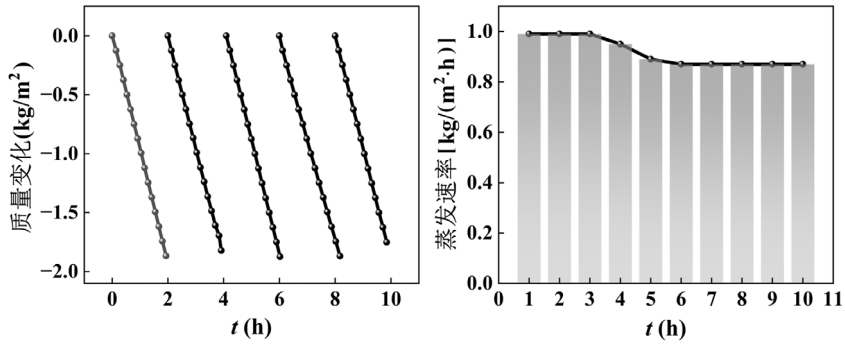


图 10 $SA_{2/1}$–MC_2 循环使用水质量损失及长时间运行蒸发速率变化

Fig.10 Water mass loss during cyclic use and evaporation rate variation during prolonged operation of $SA_{2/1}$–MC_2

2.4 海藻酸钠/煤基碳光热小球应用探究

鄂尔多斯某煤矿矿井水经三级反渗透得到的浓水通过管式膜除硅后作为本次实验用的高矿化度废水,TDS 为 50000~100000mg/L[26].此类矿井水中 TDS 主要由硫酸盐等高导电无机离子构成[27],电导率与 TDS 具有良好的相关性.该矿井水的整体处理流程见图 11(a),本次利用自主研发的光热小球替代原流程中蒸发器,测试水质净化能力.

在 1sun 光照下测试所取水样的蒸发速率,未加入光热小球时,其蒸发速率为 0.31kg/(m^2·h),加入 $SA_{2/1}$–MC_2 后,蒸发速率达 1.02kg/(m^2·h),提升了 3.29 倍(图 11(b)).同时测试了长时间蒸发性能(图 11(c)),10h 连续蒸发过程中,蒸发速率稳定在 0.99kg/(m^2·h)以上.通过冷凝装置收集以上过程的蒸发冷凝水,并测定其电导率来评估小球对浓水中 TDS 的去除效果(图 11(d),(e)).结果表明,冷凝水的电导率显著低于原始反渗透浓水及自来水,接近于超纯水.可见,该光热小球对高矿化度矿井水的处理能力优异.

除以上高矿化度矿井水外,酸性矿井水也是我国矿井水的重要类别,在山东、山西、内蒙古、云南和贵州等煤矿区普遍存在,铁、锰、锌、铜是酸性矿井水的常见元素[28-29],为验证光热小球对不同矿井水的适应能力,分别测试了 1sun 光照下 $SA_{2/1}$–MC_2 对 $FeCl_3$、$MnCl_2$、$ZnCl_2$、$CuCl_2$ 溶液及其混合溶液的蒸发速率(溶液浓度均为 50mg/L),分别为 1.03,1.02,1.09,0.96,0.99kg/(m^2·h).通过冷凝装置收集蒸发冷凝水,测试电导率变化来反映小球的净化效果[30],收集水电导率降至 1000μS/cm 以下(图 12).

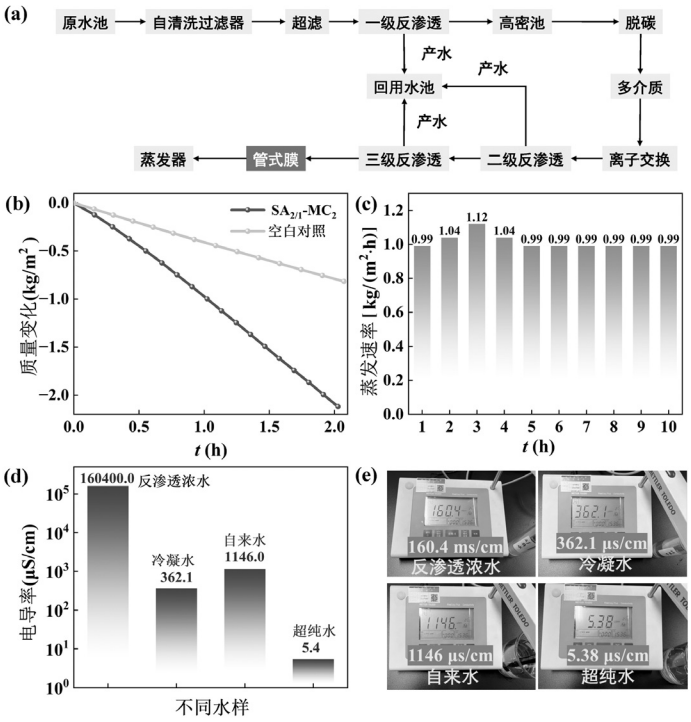


图 11　鄂尔多斯某煤矿矿井水处理流程及 $SA_{2/1}$–MC_2 对该矿井水反渗透浓水的蒸发性能

Fig.11　Treatment process of mine water from a coal mine in Ordos and evaporation performance of $SA_{2/1}$–MC_2 for the reverse osmosis concentrate of the mine water

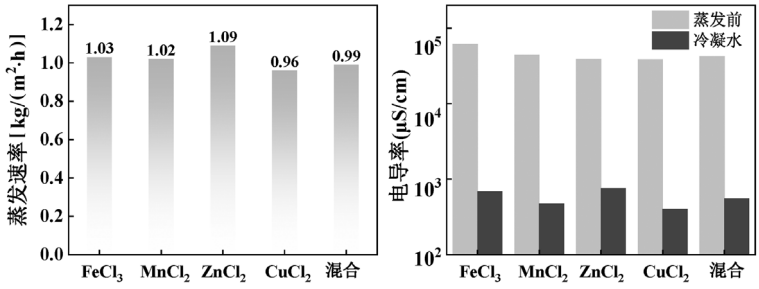


图 12　$SA_{2/1}$–MC_2 对不同金属离子溶液的蒸发性能

Fig.12　Photothermal evaporation performance of $SA_{2/1}$–MC_2 for different metal ion solutions

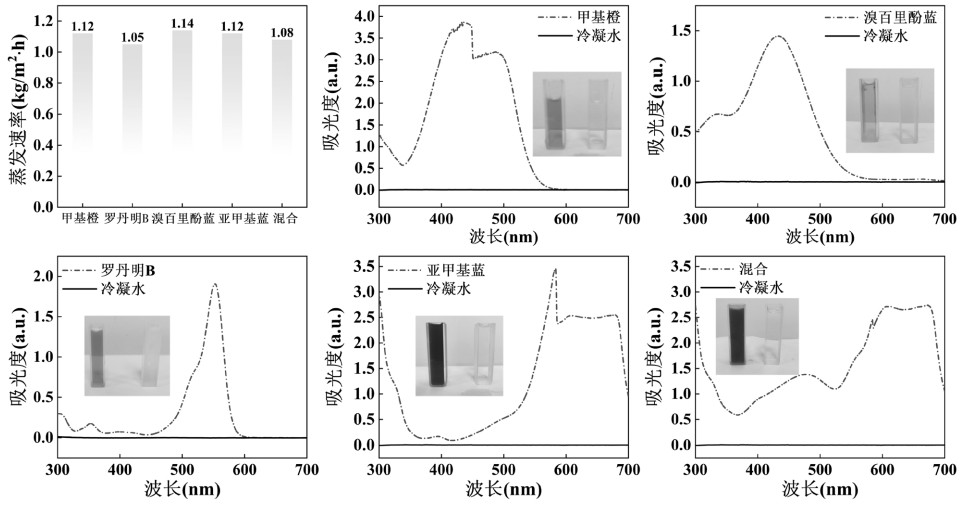


图 13　$SA_{2/1}$–MC_2 对不同染料的 2h 平均蒸发速率及染料溶液与净化水的紫外可见吸收光谱图

Fig.13　2h evaporation rates of $SA_{2/1}$–MC_2 for different dye solutions and UV−Vis spectra of the solutions and purified condensate

为探究 $SA_{2/1}$–MC_2 对复杂污废水的适应性,将其应用于染料废水处理[31-33],测试了 1sun 光照下对甲基橙、罗丹明 B、溴百里酚蓝、亚甲基蓝溶液及其混合溶液的蒸发速率,$SA_{2/1}$–MC_2 对各溶液的蒸发速率均超过 1.0kg/(m^2·h).图 13 显示了各种染料溶液和净化水的紫外可见吸收光谱,净化水中染料特征峰完全消失,水体呈无色透明,表明 $SA_{2/1}$–MC_2 具有良好的多种复杂水质处理能力.

3 结论

3.1 通过煅烧和酸洗将煤矿固体废物煤泥转变为可用作光热材料的煤基碳材料,MC 与煤泥相比,具有片层状结构、层间空隙多,比表面积增大,对 200~2500nm 光吸收显著增强(95.0% v.s. 81.0%),且具有更高的表面稳定温度(55.1℃ v.s. 51.5℃).

3.2 MC 与 SA 前驱体溶液混合,通过 $NaHCO_3$ 和 PVA 协同造孔,制备了可自悬浮于水面的球状蒸发器——光热小球,以 NaCl 溶液作为高盐体系实验对象,考察其蒸发性能,$SA_{2/1}$–MC_2 光热转换性能较好,对 20.0wt%NaCl 溶液蒸发速率达 0.97kg/(m^2·h).

3.3 探究了 $SA_{2/1}$–MC_2 对高矿化度矿井水的处理能力,随着光热小球的加入蒸发速率提升了 3.29 倍,连续运行 10h 蒸发速率无明显下降.蒸发冷凝水电导率降至接近超纯水水平,表明主要无机盐类杂质被有效去除,水质显著改善.同时 $SA_{2/1}$–MC_2 在酸性矿井水和染料废水中亦表现出稳定和良好的净化效果.以上体现出光热小球较高的蒸发性能、处理效率及对复杂环境的适应能力.

参考文献:

[1] 郝如杰,郑纪永,朱成林,等.地下酸性矿井水治理工程设计及应用 [J]. 煤炭工程, 2023,55(4):98-101.
Hao R J, Zheng J Y, Zhu C L, et al. Design and operation of treatment project underground acid mine water [J]. Coal Engineering, 2023,55(4):98-101.

[2] 何绪文,张晓航,李福勤,等.煤矿矿井水资源化综合利用体系与技术创新 [J]. 煤炭科学技术, 2018,46(9):4-11.
He X W, Zhang X H, Li F Q, et al. Comprehensive utilization system and technical innovation of coal mine water resources [J]. Coal Science and Technology, 2018,46(9):4-11.

[3] 杨晨毅,周锡琨,罗豪鹏,等.高矿化度矿井水脱盐技术研究进展 [J]. 工业水处理, 2025,45(2):18-26.
Yang C Y, Zhou X K, Luo H P, et al. Progress on desalination technology of high salinity mine water [J]. Industrial Water Treatment, 2025,45(2):18-26.

[4] 杨建辉,程 茜,李文龙,等.燃煤电厂掺烧高含盐废液的技术研究 [J]. 电力科技与环保, 2023,39(2):138-146.
Yang J H, Cheng X, Li W L, et al. Technical research on co-combustion of high salt waste liquid in coal-fired power plants [J]. Electric Power Technology and Environmental Protection, 2023,39(2):138-146.

[5] 韩志远.高盐制药废水深度处理回用电站锅炉补给水案例分析 [J]. 电力科技与环保, 2020,36(6):42-44.
Han Z Y. Case study on advanced treatment of high salt pharmaceutical wastewater and reuse of boiler make-up water in power plant [J]. Electric Power Technology and Environmental Protection, 2020,36(6):42-44.

[6] 李福勤,王 丛,郑叟州,等.煤矿矿井水处理技术现状与展望 [J]. 工业水处理, 2024,44(9):1-8.
Li F Q, Wang C, Zheng J Z, et al. Current situation and prospect of coal mine water treatment technology [J]. Industrial Water Treatment, 2024,44(9):1-8.

[7] 王 伟.降低脱硫废水含固率的创新实践 [J]. 电力科技与环保, 2020,36(2):42-43.
Wang W. Innovative practice of reducing the solidity rate of desulfurization wastewater [J]. Electric Power Technology and Environmental Protection, 2020,36(2):42-43.

[8] Mei Q, Yang C, Mao T, et al. Recycling waste toner constructed photothermal membrane for highly efficient solar-driven interfacial evaporation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2025, 64(1):511-519.

[9] Li Y, Cui X, Zhao M, et al. Facile preparation of a robust porous photothermal membrane with antibacterial activity for efficient solar-driven interfacial water evaporation [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019,7(2):704-710.

[10] Chen H, Pan G, Yan M, et al. Janus membrane with enhanced interfacial activation for solar evaporation [J]. Journal of Energy Chemistry, 2023,87:1-11.

[11] Yang R, Li X, Xie W, et al. Exceeding the theoretical limit of interfacial evaporation efficiency by using the carbon-based aerogel evaporator with cold evaporation surface [J]. Desalination, 2024,592: 118165.

[12] Xia Y, Li Y, Yuan S, et al. A self-rotating solar evaporator for continuous and efficient desalination of hypersaline brine [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(32):16212-16217.

[13] Xu N, Zhang H, Lin Z, et al. A scalable fish-school inspired self-assembled particle system for solar-powered water-solute separation [J]. National Science Review, 2021,8(10):nwab065.

[14] Ge Y, Su Z, Wang L, et al. Self-rotating spherical evaporator based on hydrogel and black titanium oxide for continuous desalination of seawater [J]. ACS Materials Letters, 2023,5(9):2576-2583.

[15] Xia Q, Wang C, Xu N, et al. A floating integrated solar micro-evaporator for self-cleaning desalination and organic degradation [J]. Advanced Functional Materials, 2023,33(28):2214769.

[16] Feng X, Zhao J, Sun D, et al. Novel onion-like graphene aerogel beads for efficient solar vapor generation under non-concentrated illumination [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019,7(9):4400-

4407.

[17] Chen H, Zhao Z, Zhang R, et al. Adaptable hydrogel with strong adhesion of wet tissue for long−term protection of periodontitis wound [J]. Advanced Materials, 2024,37(1):2413373.

[18] Liu M, Zhang S, Yuan T, et al. Low−cost, scalable, and durable coal−based composite aerogel beads solar evaporator for efficient seawater desalination and wastewater purification [J]. Desalination, 2023,550:116401.

[19] Chang M, Zhu W, Li X, et al. Facial preparation of porous SACB hydrogel beads for efficient solar interface evaporation [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2024,266:112696.

[20] ISO 15901−2:2006Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption — Part 2: Analysis of mesopores and macropores by gas adsorption [S].

[21] ISO 15901−3:2007Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption — Part 3: Analysis of micropores by gas adsorption [S].

[22] Wang L−Y, Wang M−J. Removal of heavy metal ions by poly(vinyl alcohol) and carboxymethyl cellulose composite hydrogels prepared by a freeze−thaw method [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016,4(5):2830−2837.

[23] Wu X, Xie Y, Xue C, et al. Preparation of PVA−GO composite hydrogel and effect of ionic coordination on its properties [J]. Materials Research Express, 2019,6:075306.

[24] Du Z, Liu F, Xiao C, et al. Fabrication of poly(vinyl alcohol)/sodium alginate hydrogel beads and its application in photo−Fenton degradation of tetracycline [J]. Journal of Materials Science, 2021,56 (1):913−926.

[25] Moja T N, Mishra A K, Mishra S B. Nano size magnetite particles layered with the blend of conductive polymer and super adsorbent hydrogel: A core−shell based nanocomposite for trivalent arsenide uptake form aqueous solution [J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2018,28(5):2131−2142.

[26] 王辛铜,高　峰,吴友兵,等.基于响应面法的微咸水反渗透脱盐工艺优化 [J]. 中国环境科学, 2024,44(6):3151−3159.
Wang X T, Gao F, Wu Y B, et al. Optimization of reverse osmosis desalination process of brackish water based on response surface method [J]. China Environmental Science, 2024,44(6):3151−3159.

[27] 孙亚军,郭　娟,徐智敏,等.我国煤矿区矿井水水质空间分布特征及矿井水处理技术思路 [J]. 煤炭学报, 2025,50(1):584−599.
Sun Y J, Guo J, Xu Z M, et al. Spatial distribution characteristics of mine water quality in coal mining areas of China and technological approaches for mine water treatment [J]. Journal of China Coal Society, 2025,50(1):584−599.

[28] 张丽星,周瑞平,海春兴,等.矿井中水灌溉下土壤重金属的污染特征研究 [J]. 中国环境科学, 2023,43(10):5349−5358.
Zhang L X, Zhou R P, Hai C X, et al. Pollution characteristics of soil heavy metals with the irrigation of treated mine water [J]. China Environmental Science, 2023,43(10):5349−5358.

[29] 李艳娜,黄　磊,甘俊礼,等.准格尔煤田北部矿区含水层水文地球化学特征及水力联系辨识 [J]. 中国环境科学, 2025,45(8):4538−4550.
Li Y N, Huang L, Gan J L, et al. Hydrogeochemical characteristics and hydraulic connection identification of aquifer in the northern mining area of Zhungeer Coalfield [J]. China Environmental Science, 2025,45 (8):4538−4550.

[30] 森　维,张英杰,董　鹏,等.湿法炼锌高盐废水的综合回收实验研究 [J]. 中国环境科学, 2018,38(5):1774−1778.
Sen W, Zhang Y J, Dong P, et al. Study on the recovery of high salinity wastewater from zinc hydrometallurgy process [J]. China Environmental Science, 2018,38(5):1774−1778.

[31] 赵联芳,丁奎元,于雪晴.海藻酸钠−活性炭固定化藻菌球的制备及其对碱性橙Ⅱ的降解 [J]. 中国环境科学, 2024,44(2):781−792.
Zhao L F, Ding K Y, Yu X Q, et al. Preparation of sodium alginate−activated carbon immobilized algal−bacteria and its effect on Basic Orange Ⅱ degradation [J]. China Environmental Science, 2024, 44(2):781−792.

[32] 肖　骏,乔　臻.微波条件下颗粒活性碳负载铁酸铜催化降解大批量活性偶氮染料废水 [J]. 电力科技与环保, 2019,35(3):31−35.
Xiao J, Qiao Z. Degradation on large quantities of reactive azo dye effluent with $CuFe_2O_4$/GAC under microwave irradiation [J]. Electric Power Technology and Environmental Protection, 2019,35(3):31−35.

[33] 李进家,范晓丹,张道虹,等.高盐度复杂染料废水脱色菌群的降解特性 [J]. 中国环境科学, 2021,41(6):2631−2638.
Li J J, Fan X D, Zhang D H, et al. Biodegradation characteristics of high−salinity complex dyes wastewater with high salinity by the bacterial consortium [J]. China Environmental Science, 2021,41(6): 2631−2638.

作者简介：李晓璐(1987−),女,山西太原人,高级工程师,博士,主要从事减污减碳协同和环境化学研究.发表论文 10 余篇.lixiaolu@tynu.edu.cn.