

电场条件下高盐溶液蒸发的分子动力学模拟

吴志根^{1,2}, 吴少文¹, 颜子涵¹, 齐孝圣³

(1. 同济大学 环境与科学工程学院, 上海 200092; 2. 上海污染控制与生态安全研究院, 上海 200092;

3. 上海理工大学 能源与动力工程学院, 上海 200092)

摘要: 已有研究表明, 外加电场能显著改变纯水蒸发过程和蒸发速率。为了探究外加电场对高盐溶液微观结构和蒸发性质的影响, 采用分子动力学模拟方法对纯水和 LiCl、KCl 和 CaCl₂ 3 种盐溶液在平行液面(x 方向)和垂直液面方向(z 方向)上布置外加电场来观察其蒸发过程。模拟计算分析了电场对蒸发速率、水分子取向、氢键以及水合离子的影响, 并且观察比较了电场下不同离子在溶液中的运动。结果显示, 与纯水相反, 平行液面的电场能显著提高盐溶液中自由水分子的占比, 当平行液面电场强度从 0 变为 0.3 V·nm⁻¹ 时, LiCl、KCl 和 CaCl₂ 溶液中用于评价蒸发的自由水分子占比分别增加了 48%, 38% 和 56%, 高盐溶液蒸发速率得到有效提高。

关键词: 高盐溶液; 溶液蒸发; 分子动力学模拟; 气液界面电场

中图分类号: TK124; X703.1

文献标志码: A

Evaporation of High-salt Solution Under Electric Field

WU Zhigen^{1,2}, WU Shaowen¹, YAN Zihan¹, QI Xiaosheng³

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Safety, Shanghai 200092, China; 3. School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200092, China)

Abstract: Recent studies show that an applied electric field can significantly alter the evaporation process and evaporation rate of pure water. In order to investigate the effect of the applied electric field on the microstructure and evaporation properties of high salt solutions, molecular dynamics simulations (MD) were adopted to simulate pure water and LiCl, KCl and CaCl₂ salt solutions in parallel (x -direction) and perpendicular (z -direction) directions to the liquid. Based on the simulation results, the influence of the electric field on the evaporation speed, the orientation of water molecules, hydrogen

bonding and hydrated ions was analyzed, and the motion of different ions in the solution under the electric field was detected and compared. The electric field in the x -direction can significantly increase the proportion of free water molecules in the salt solution. When the electric field in the x -direction modulates from 0 to 0.3 V·nm⁻¹, the proportion of free water molecules in LiCl, KCl and CaCl₂ solutions augment by 48%, 38% and 56% respectively, effectively enhancing the evaporation rate of the high-salt solution.

Keywords: saline solution; evaporation; molecular dynamic simulation; gas-liquid interface

我国工业生产中产生的大量高盐废水已经成为亟待解决的环境问题^[1-2], 目前应用最广的处理方法是热蒸发工艺^[3-4], 但是仍缺乏对高盐废水蒸发过程的基础研究, 蒸发工艺和设备开发急需相关理论指导。分子模拟技术能够得到实验无法观察到的微观结果, 目前已成为了研究蒸发现象的重要手段之一^[5-7]。关于蒸发的分子动力学模拟还主要集中在氩^[8-9]、水^[10-11]等单质, 对高含盐溶液的蒸发模拟仍研究较少, 且均未对蒸发过程中溶液结构变化、水分子获能过程及影响蒸发的外加条件等做出全面的探究。

在溶液蒸发领域的研究过程中, 学者们发现外加电场会对溶液蒸发产生影响^[12-14]。Subramanian 等^[15]研究了电场对水薄膜在不同疏水性平面上行为的影响, 发现高强度的电场能够促进水的蒸发, 并指出这是由于电场的存在降低了水分子蒸发的能量屏障。Okuno 等^[16]模拟研究了不同方向的匀强电场对水液膜蒸发的影响, 结果发现垂直液面的电场能促进蒸发, 平行液面的电场则会阻碍蒸发。Abhiram 等^[17]通过 MD 模拟比

收稿日期: 2022-05-31

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFC1805204)

第一作者: 吴志根, 副教授, 硕士生导师, 工学博士, 主要研究方向为相变传热, 高盐废水节能减排技术等。

E-mail: wuzhigen@tongji.edu.cn



论文
拓展
介绍

较研究了有、无外加电场两种情况下纳米水滴在铂表面的蒸发行为,发现较高的表面温度和垂直方向的电场可以促进水滴的蒸发,且随着电场强度的增大,水滴会变形成为水柱从而增大了水滴的表面积,促进了蒸发作用。Wang 等^[18]研究了平行液面方向的电场对金表面,厚度 5.7nm 的 NaCl 溶液薄膜蒸发的影响,结果发现平行液面方向的电场能显著提高 NaCl 溶液薄膜的蒸发速率。Peng 等^[19]采用 MD 模拟研究了在方向为垂直于液面,强度 $0.1 \sim 10 \text{ v} \cdot \text{nm}^{-1}$ 的电场条件下,NaCl 溶液薄膜的破碎和蒸发情况。结果发现,当未加电场时,盐离子的存在使得盐溶液薄膜相较于纯水薄膜容易变形破碎,而当电场存在时,盐溶液薄膜也会较没有电场时更易破碎,增加溶液薄膜的厚度可以使薄膜更稳定。

上述研究对纯水、低浓度盐溶液在电场作用下的分析较多,对高浓盐溶液在电场作用下的蒸发过程缺乏了解。为了进一步探究外加电场对高浓度盐溶液的影响,本文采用分子动力学模拟方法研究了纯水、LiCl、KCl 和 CaCl_2 3 种溶液在平行液面和垂直液面方向(x 和 z 方向)上布置外加电场的蒸发过程,分析了电场对水分子取向、氢键、水合离子以及蒸发速率的影响。

1 分子动力学模拟设置

1.1 物理模型

本文模拟体系的初始物理模型如图 1 所示,模拟盒子尺寸为 $4.65 \text{ nm} \times 4.65 \text{ nm} \times 12.5 \text{ nm}$,包含气液固 3 个区域,盒子底部为一厚度为 1.6nm,按面心立方(FCC)结构排列的铜原子基底(紫色部分)。在 z 方向,从下往上,基底的前两层为固定层,该层中的铜原子为了保持模拟过程中基质不变形而被固定,其在整个模拟过程中不发生位移,中间 3 层铜原子为加热层,其作为热源用于提供系统后续蒸发所需热量,最上面 3 层铜原子则作为热传导层将热量从加热层传递给溶液。 z 方向上,为防止蒸发水分子堆积在盒子顶部造成压力逐渐增大影响后续水分子蒸发,将盒子最上面厚度为 0.5nm 的立方体区域设置为水分子移除区,进入该区域的水分子将被从盒子中移除^[19]。

1.2 势能函数及参数设置

本文所有模拟均应用 LAMMPS (large-scale atomic molecular massively parallel simulator) 软件作为分子动力学模拟平台。由于 Lennard-Jones 势能模型具有形式简单,对水分子和离子组成的简单体系描述准确,并能节省计算时间等优点。本文所有模拟均选取添加库仑项的 Lennard-Jones 势能模型描述粒子间的相互作

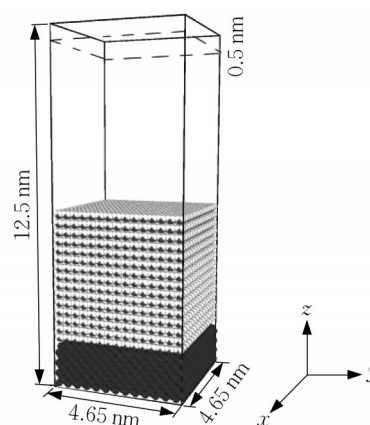


图 1 模拟体系示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the simulation system

用,其具体表达式如下:

$$u_{\alpha\beta}(r) = 4\epsilon_{\alpha\beta} \left[\left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r} \right)^6 \right] + q_{\alpha} q_{\beta} / r \quad (1)$$

式中: $u_{\alpha\beta}$ 为粒子 α 和 β 之间的势能; r 为粒子之间的距离 (10^{-10} m), $\epsilon_{\alpha\beta}$ 为阱深 ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), $\sigma_{\alpha\beta}$ 为分子尺寸参数 (10^{-10}), q_{α}, q_{β} 为粒子 α, β 所带电荷 (e)。

对于各种单个粒子的势能函数参数设置已有大量的公开研究文献,当模拟对象包含 2 种及以上粒子时,不同粒子间的势能参数则需根据一定规则获得。在 Lennard-Jones 势中,不同粒子间的势能参数常由 Lorentz-Berthelot 混合法则^[20]得出,其表达式如下:

$$\sigma_{\alpha\beta} = (\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta}) / 2 \quad (2)$$

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \sqrt{\epsilon_{\alpha} \times \epsilon_{\beta}} \quad (3)$$

式中: $\sigma_{\alpha}, \sigma_{\beta}, \epsilon_{\alpha}, \epsilon_{\beta}$ 为两种不同粒子的作用直径 (10^{-10}) 和势阱深度 ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)。铜原子和各种离子均采用点电荷位于中心的 Lennard-Jones 球模型,各粒子的势能参数如表 1 所示。

在研究电场下盐溶液的蒸发性质时,需要对其施加一匀强电场,电场中的带电粒子均受到电场力作用,且在蒸发过程中该力不随时间改变。由于水分子具有极性,可看作由带正电的氢原子和带负电的氧原子组合而成,因而溶液中的水分子和盐离子均受电场力作用。在本研究中对盐溶液施加电场的设置是通过 Lammmps 软件对盐溶液中的每个粒子施加一恒定方向和大小的外力 F_e 实现的,其中

$$F_e = qE \quad (4)$$

式中: q 为粒子所带电量 (e); E 为外加电场强度 ($\text{v} \cdot 10^{-10}$)。进而在模拟中可通过改变式(1)中电场强度 E 探究不同电场对溶液蒸发的影响。

表 1 铜原子和离子的势能参数
Tab. 1 Potential energy parameters of copper atoms and ions

粒子	$\epsilon/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\sigma/10^{-10}$	q/e
Li ⁺	0.164 9	1.505	+1
K ⁺	0.100 0	3.331	+1
Ca ²⁺	0.450 0	2.361	+2
Cl ⁻	0.100 0	4.400 0	-1
Cu	1.929 7	4.720 0	0

注:e为 $1.602176565\times10^{-19}\text{C}$ 。

2 电场对溶液蒸发的影响

2.1 纯水

图 2 为 500K 时不同电场条件下纯水体系中蒸发水分子数随时间变化,如图 2 所示, x 正方向上电场的存在会阻碍纯水的蒸发,但该阻碍效果较小。在 $0.3\text{v}\cdot\text{nm}^{-1}$ 的电场强度下,蒸发 2 500 个水分子所消耗时间相较于无电场仅增加了 7%,将电场强度增加到 $0.9\text{v}\cdot\text{nm}^{-1}$ 时,耗时也仅增加 28%。与 x 方向的电场作用效果相反,垂直于界面的 z 正方向电场则会促进纯水的蒸发,在电场强度为 $0.9\text{v}\cdot\text{nm}^{-1}$ 时,蒸发 2 500 个水分子所消耗时间较未加电场时减少了 17%。

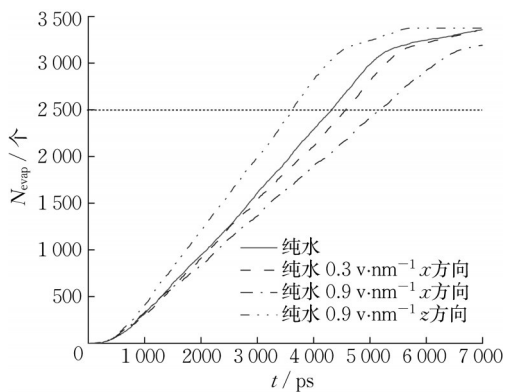


图 2 不同电场下纯水体系中蒸发分子数随时间变化
Fig. 2 Variation of the number of evaporated molecules in pure water system with time under different electric fields

图 3 为 500K 时不同电场下纯水的径向分布函数图,可以看出几种电场下径向分布函数几乎没有变化,说明外部电场不会影响水分子间的局部结构。图 4 为 500K 时电场对纯水体系中水分子的速度分布的影响,可以看出,3 种电场条件下水分子在 x,y 和 z 方向上的速度分量在 $-2\,000$ 到 $2\,000\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 之间且都呈正态分布,且两个方向的电场对水分子 3 个方向上的速度均无影响,说明外加电场不影响水分子的运动,不会加速水分子运动。图 5 为两种电场下纯水体系中氢键随蒸发时

间的变化,可以看出电场的存在会显著影响水分子形成氢键的数量, x 方向的电场会使水分子形成的氢键数量增多,而 z 方向的电场则刚好相反。显然,氢键的增多束缚了水分子运动,降低了纯水蒸发速率。

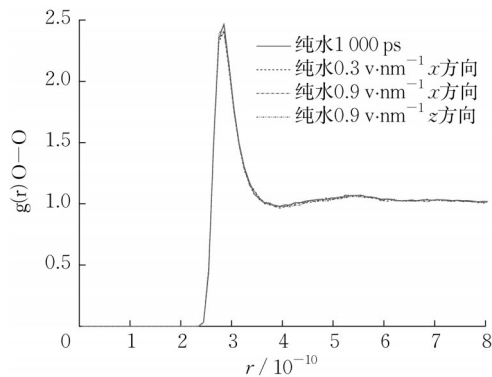


图 3 不同电场下纯水的径向分布函数
Fig. 3 Radial distribution function of pure water under different electric fields

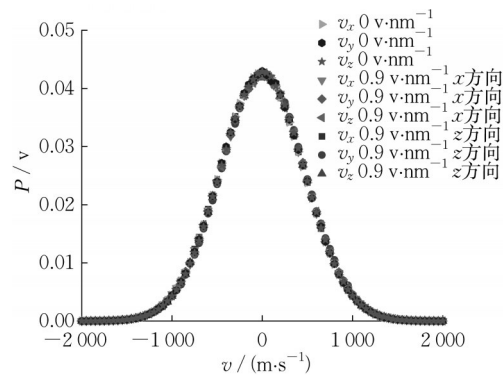


图 4 不同电场对纯水体系中水分子的速度概率分布比值
Fig. 4 Velocity probability distribution of water molecules in pure water system with different electric fields

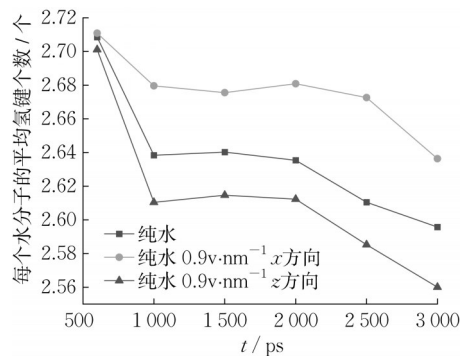


图 5 电场对纯水形成氢键的影响
Fig. 5 Influence of electric field on the formation of hydrogen bonds in pure water

为进一步探究电场对水分子形成氢键影响的机理,有必要对水分子的取向进行分析,图 6 为不同方向的

电场对纯水体系中水分子排列的影响,图中的 θ 为水分子偶极方向与 z 轴正向间的夹角。可以明显看出,在没有外加电场时, θ 的概率分布为正弦函数,水分子倾向于平行于界面排布。 x 方向上的电场极大的改变了水分子的取向,使得更多的水分子平行于界面排布,也即 x 方向上的电场使得体系中水分子的排列更加有序。 z 方向上的电场则使 θ 具有减小的趋势,说明 z 方向的电场使得水分子更易竖直排列,也即 z 方向上的电场使得体系中水分子的排列更加混乱。图 7 做出了体系中水分子平均形成氢键的个数随 θ 的变化,图中可以看出 $\theta=90^\circ$ 也即完全平行于界面的水分子平均能形成最多的氢键。随着 θ 增大或减小,平均形成氢键的个数都逐渐减少,当 $\theta=0^\circ$ 或 $\theta=180^\circ$ 时也即完全垂直于界面时水分子平均形成氢键数最少。因此, x 方向的电场会增加水中氢键的数量,而 z 方向的电场则反之。

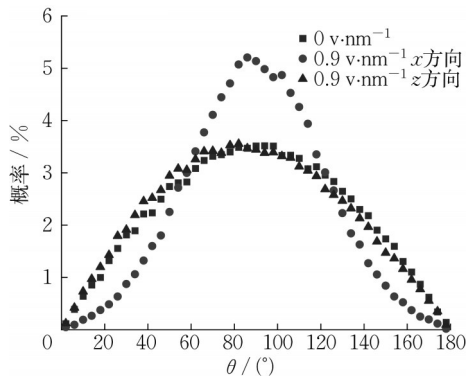


图 6 电场方向对水分子排列分布概率的影响

Fig. 6 The effect of electric field direction on the arrangement of water molecules

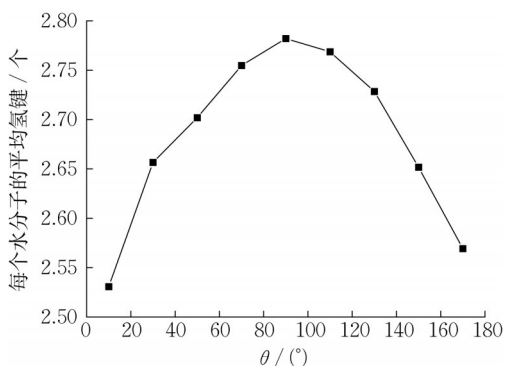


图 7 水分子排列方向对其形成氢键的影响

Fig. 7 Influence of water molecule arrangement direction on its hydrogen bond formation

2.2 盐溶液

(1) 蒸发速率

图 8 为在 500K 加热温度、外加 x 方向 $0.3 \text{ v} \cdot \text{nm}^{-1}$ 的电场条件下 3 种盐溶液不同蒸发时刻系统截图,由图可

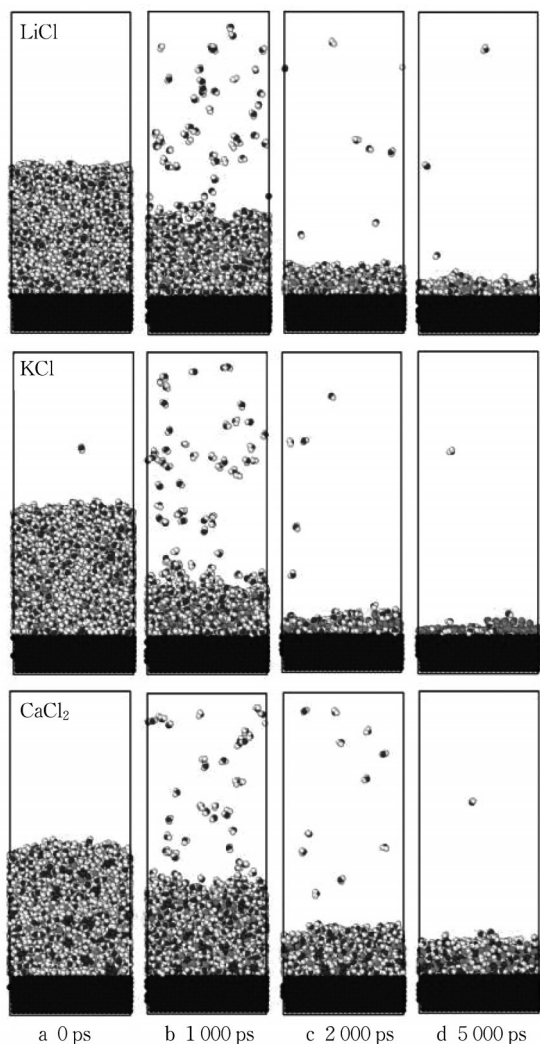


图 8 500K, $E_x=0.3 \text{ v} \cdot \text{nm}^{-1}$ 时 3 种盐溶液不同蒸发时刻系统截图

Fig. 8 System screenshots at different evaporation times of three salt solutions at 500K, $E_x=0.3 \text{ v} \cdot \text{nm}^{-1}$

知,外加的电场显著促进了 3 种盐溶液的蒸发速率。1 000ps 时,3 种溶液体积较初始时刻都明显减少,气相中水分子数相较未加电场时都显著增加,与未加电场时前 1 000ps 蒸发速率较小的升温过程相比,外加电场后 3 种溶液的升温速度更快,蒸发速率更高。2 000ps 时, KCl 溶液就已几乎蒸发完全, LiCl 和 CaCl_2 溶液中所剩水分子数也较少,此时气相中的水分子数也较 1 000ps 时减少明显,说明较高的盐浓度会显著减缓溶液的蒸发速率。5 000ps 时, KCl 溶液中仅剩几个水分子, LiCl 溶液中还有少量水分子剩余, CaCl_2 溶液中水分子最多。

图 9 为不同电场下 LiCl, KCl 和 CaCl_2 3 种盐溶液和纯水中蒸发水分子数随时间变化图,其中 3 种盐溶液体系均由 100 个盐分子和 3 375 个水分子组成,4 种

体系加热温度均为500K。由图可知, x 方向电场强度为 $0.3 \text{ v} \cdot \text{nm}^{-1}$ 时3种盐溶液蒸发速率都最大,其次是 x 方向电场强度为 $0.1 \text{ v} \cdot \text{nm}^{-1}$ 时, z 方向电场强度为 $0.3 \text{ v} \cdot \text{nm}^{-1}$ 和不加电场的情况下3种溶液的蒸发速率都最小,说明平行于界面方向的电场对3种盐溶液的蒸发

具有明显的促进作用,且随着电场强度的增大,促进作用越明显。蒸发出2500个水分子后,LiCl、KCl和 CaCl_2 溶液在 $0.3 \text{ v} \cdot \text{nm}^{-1}$ 的 x 方向,相较于电场对纯水蒸发的影响, x 方向上电场对盐溶液蒸发的促进作用十分显著,说明电场对盐溶液和纯水的作用机理不同。

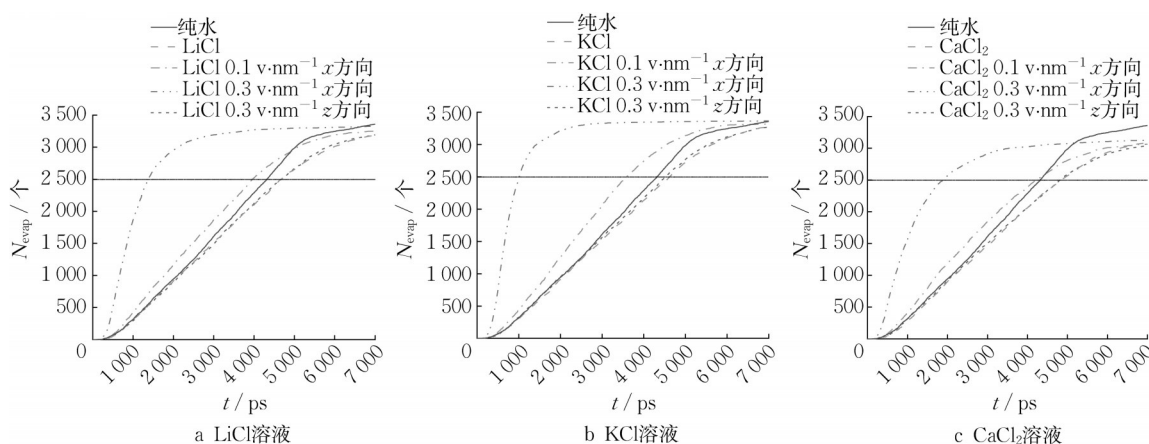


图9 不同电场下盐溶液蒸发分子个数随时间变化

Fig. 9 Variation of evaporation molecules of salt solution with time under different electric fields

(2) 水分子取向

图10为4种离子水化层中水分子在 x 方向 $0.3 \text{ v} \cdot \text{nm}^{-1}$ 的电场存在下的排列情况,其中 θ 为盐离子与水分子中氧原子的连线和水分子偶极方向夹角。由图10可知,电场的存在稍微破坏了离子第1和第2水化层中水分子与离子间相对规律的角度排列,使得形成特定角度的最大概率都有所降低,电场对 Cl^- 周围水分子角度的有序排列影响最大,其次是 K^+ ,对 Li^+ 和 Ca^{2+} 的影响最小。就分层来看,第2水化层中 θ 的变化与第1水化层中类似,电场的存在使得盐离子 $\theta < 90^\circ$ 和氯离子 $\theta > 90^\circ$ 的概率都明显增加。

(3) 氢键

图11为500K时不同电场下盐溶液蒸发分子数随时间变化图,由图可知, x 方向上的电场使得3种溶液中的氢键数都明显减少,且随着电场强度的增加,平均每个水分子形成的氢键数迅速减小。当电场强度为 $0.1 \text{ v} \cdot \text{nm}^{-1}$,600ps时,LiCl、KCl和 CaCl_2 的氢键数分别减少1.9%,3.6%和1.6%,且这个差距随着蒸发的进行逐渐增大。当电场强度为 $0.3 \text{ v} \cdot \text{nm}^{-1}$ 时,LiCl、KCl和 CaCl_2 溶液中的氢键数则分别减少了26%,31%和16%,相较不加电场和电场强度为 $0.1 \text{ v} \cdot \text{nm}^{-1}$ 时差异巨大,这说明电场强度对溶液中氢键的影响不是线性的,当电场强度较大时能显著影响溶液中水分子氢键的形成。图中还能看出在电场强度为 $0.3 \text{ v} \cdot \text{nm}^{-1}$,溶液快速蒸发导致离子浓度也快速增大后,体系中水分子平均形成氢

键数急剧减小,这是由于此时体系中很大比例的水分子与离子作用强烈,不容易形成氢键。此外, z 方向上的电场对3种溶液中氢键的数量都几乎没有影响,这与上述 z 方向电场不会促进溶液蒸发结果相对应,具体原因可以做进一步研究。

(4) 电场下离子的移动

为了解电场下溶液中各离子的运动情况,分析计算了模拟过程中离子的平均移动距离,并做出了离子在周期性边界方向(x, y 方向)的移动距离随时间变化图。图12为 x 方向存在 $0.3 \text{ v} \cdot \text{nm}^{-1}$ 的电场时3种溶液中的离子在 x 和 y 方向的运动情况,其中正数表示离子朝该轴的正向移动,负数表示离子朝该轴负向移动。由图可知:当 x 方向存在电场时,3种溶液中的正负离子在 x 方向上都有明显的移动,在 y 方向上则都几乎不发生移动,说明 x 方向上的电场不影响离子在 y 方向上的移动。随着蒸发的进行,溶液浓度逐渐增大,离子的移动也逐渐缓慢,当蒸发进行到一定程度时,水分子完全蒸发,离子和离子间距离变短,作用极强,所有的离子都停止了移动,此时溶液呈现结晶状态,此时图中到2000ps后运动轨迹几乎平直。

KCl溶液中 K^+ 的移动速度大于LiCl溶液中 Li^+ 的移动速度,这是因为 Li^+ 与周围水分子作用更强,要发生移动要破坏更强的离子-水的相互作用和更多的氢键。KCl溶液中 Cl^- 移动速度比LiCl溶液中的小则是因为 K^+ 运动快,由于阴离子与阳离子运动方向相反,其

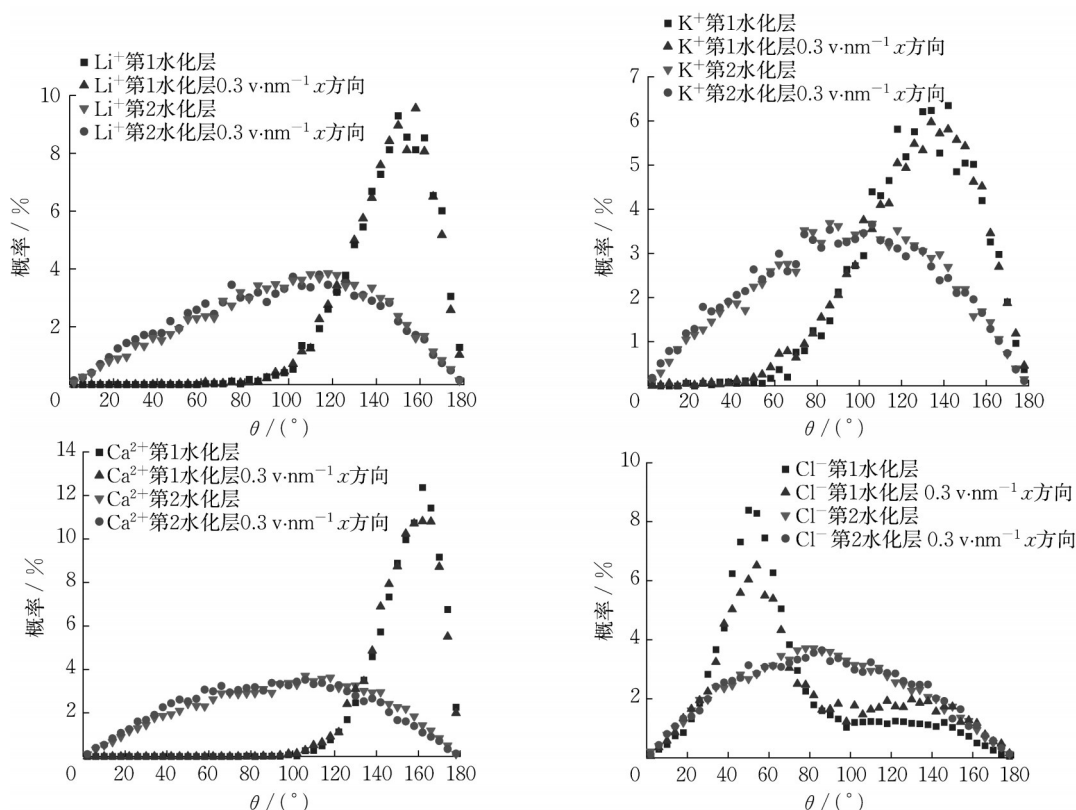


图 10 电场存在对离子周围水分子排布概率的影响

Fig. 10 Influence of the presence of electric field on the arrangement of water molecules around ions

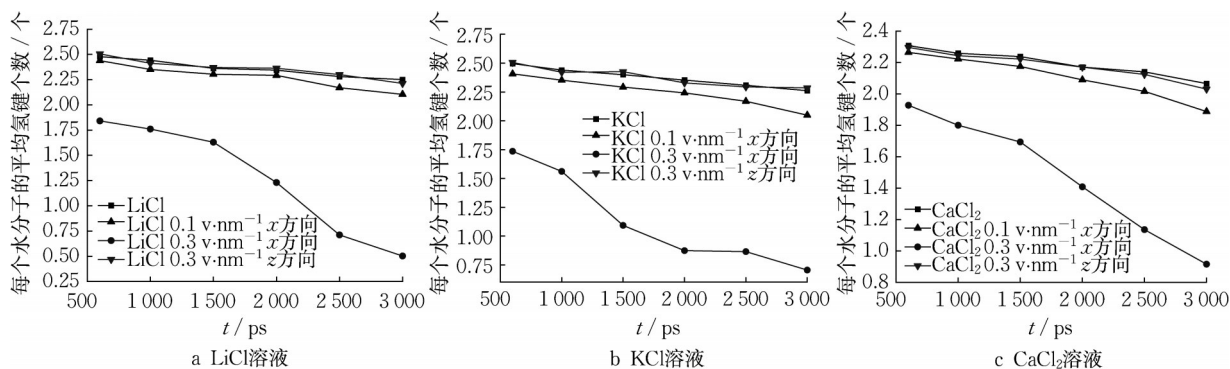


图 11 不同电场下盐溶液蒸发分子数随时间变化

Fig. 11 Variations of evaporation molecules of salt solution with time in different electric fields

形成的水合离子更易与Cl⁻形成的水合离子发生碰撞从而阻碍Cl⁻的移动。Ca²⁺的移动情况与Li⁺和K⁺明显不同,开始时,Ca²⁺也在电场作用下朝x正向移动,由于Ca²⁺与水分子作用最强且其配位水分子也最多,故Ca²⁺的移动速度最慢,又因为CaCl₂溶液中Cl⁻浓度是Ca²⁺的两倍,速度较大且数量较多的Cl⁻在电场作用下逐渐带动Ca²⁺一起缓慢朝x负向移动。

溶液中两种离子的相向运动会使水化层中的水分子更易脱落,拉近两个水合离子间水分子的距离,生成更多的高能水分子,还会导致阴离子易与阳离子结合

在一起形成整体不带电的离子对团而降低离子的移动速度。

(5) 水合离子结构

图 13 为 500K 下当 x 方向存在 0.3 v·nm⁻¹ 电场时,温度稳定后各个离子第 1 水化层中水分子停留时间(t_R)的概率分布。图中可以看出,当存在较强电场时,Ca²⁺的 t_R 仍最长且最稳定,4ps 后仍有 65% 左右的水分子未离开第 1 水化层,Cl⁻的 t_R 最短,1ps 后仅剩约 20% 的水分子未离开第 1 水化层,4ps 后几乎所有第 1 水化层中的水分子都已离开。

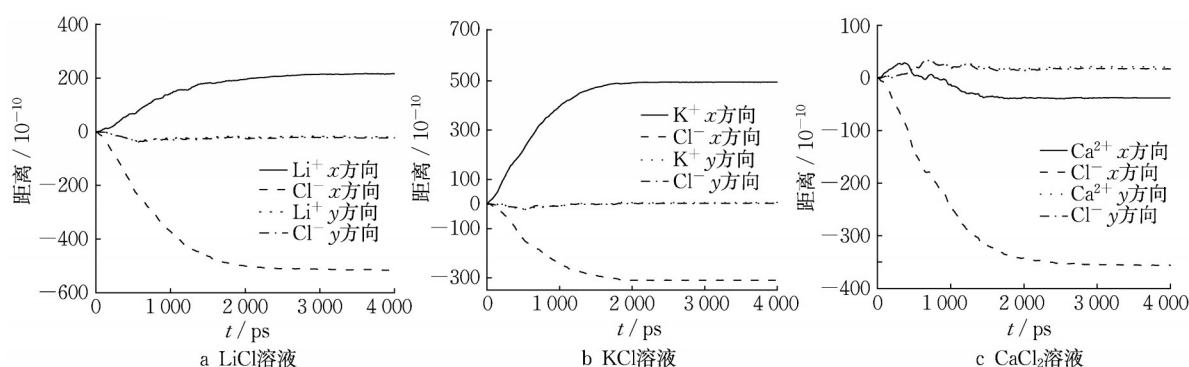


图 12 x 方向上电场强度为 $0.3 \text{ v} \cdot \text{nm}^{-1}$ 时各离子在 x 和 y 方向上的移动距离图

Fig. 12 The moving distance of each ion in the x and y directions when the electric field strength in the x direction is $0.3 \text{ v} \cdot \text{nm}^{-1}$

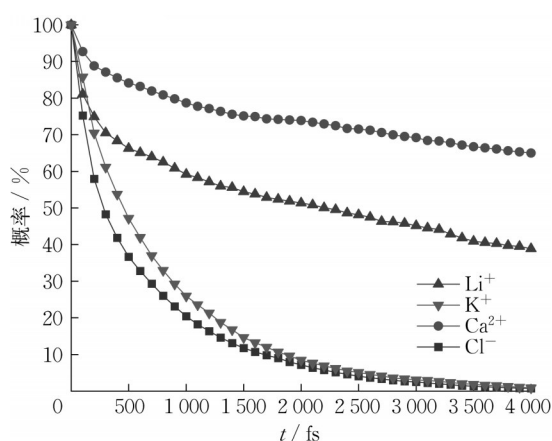


图 13 x 方向上 $0.3 \text{ v} \cdot \text{nm}^{-1}$ 的电场下 t_R 概率分布

Fig. 13 t_R probability distribution under an electric field of $0.3 \text{ v} \cdot \text{nm}^{-1}$ in the x direction

图 14 做出了 x 方向 $0.3 \text{ v} \cdot \text{nm}^{-1}$ 的电场下 4 种离子的 t_{Rave} 和 N_{inave} , 其中 t_{Rave} 表示第 1 水化层中水分子的平均停留时间, N_{inave} 表示 50ps 内水分子平均进入第 1 水化层中的次数。结果表明外加电场会减少 t_R , 增大 N_{in} , 可以观察到添加电场使得 Li^+ 的减小幅度较大, K^+ 和 Cl^- 的 t_R 减小幅度却并不大, 这是因为 K^+ 和 Cl^- 的 t_R 在 500K

时已经较小, 再添加电场也无法有效的减小 t_R 。

由此可以看出, 电场可以使水合离子中的水分子更易逃脱离子束缚, 蒸发加速。

(6) 水化层水分子占比

溶液中自由水分子比例对蒸发速率具有重要影响, 为进一步验证外加电场对盐溶液中各部分水分子比例的影响, 计算了在沿 x 轴和 z 轴两种方向的 $0.3 \text{ v} \cdot \text{nm}^{-1}$ 的电场作用下同浓度的 3 种盐溶液中各部分水分子占比, 如表 2 所示, x 方向上的电场能显著提高盐溶液中自由水分子的占比。

相较未加电场时, LiCl 、 KCl 和 CaCl_2 溶液中自由水分子占比分别增加了 48%, 38% 和 56%, 这可能与电场下水合离子的合并有关。图 15 以 KCl 溶液为例, 表示了在 x 方向电场存在条件下 K^+ 和 Cl^- 形成的水合离子合并的过程, 由于电场存在会使溶液中阴阳离子相向运动, 因此大幅增加了两种水合离子碰撞的几率。当两种水合离子相对运动速度较大时, 它们能够克服外层水分子间的排斥, 紧密的结合在一起, 形成一种新的离子对水分子团, 这种离子对水分子团的形成会释放部分之前与两个中心离子紧密结合的水分子。含有

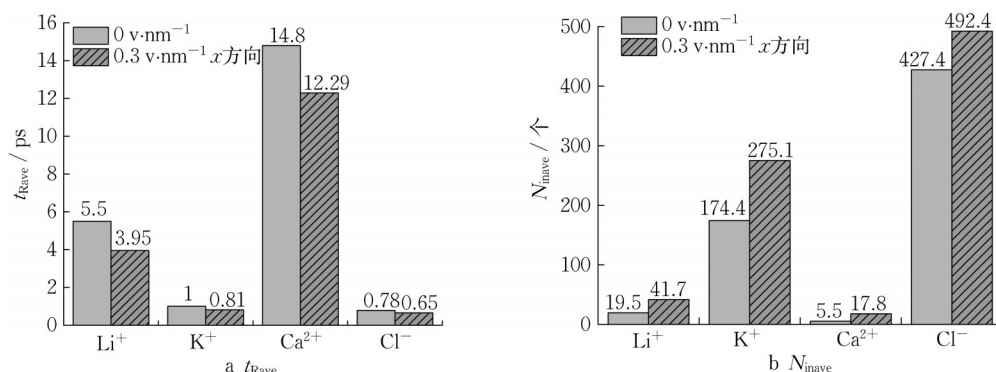


图 14 4 种离子在 x 方向 $0.3 \text{ v} \cdot \text{nm}^{-1}$ 电场下的 t_R 和 N_{in}

Fig. 14 t_R and N_{in} of four ions in the x -direction at $0.3 \text{ v} \cdot \text{nm}^{-1}$ electric field

表 2 x 和 z 方向 $0.3 \text{ v} \cdot \text{nm}^{-1}$ 的电场下 3 种盐溶液中不同水分子占比

Tab. 2 Different proportions of water molecules in the three salt solutions under an electric field of $0.3 \text{ v} \cdot \text{nm}^{-1}$ in the x and z directions

占比/% 溶液工况	自由 水分子	第1水化层 水分子	第2水化层 水分子
LiCl溶液	22.9	36.3	40.8
LiCl溶液+ $0.3 \text{ v} \cdot \text{nm}^{-1} E_x$	33.9	30.8	35.3
LiCl溶液+ $0.3 \text{ v} \cdot \text{nm}^{-1} E_z$	21.8	36.5	41.7
KCl溶液	24.0	38.0	38.0
KCl溶液+ $0.3 \text{ v} \cdot \text{nm}^{-1} E_x$	33.1	33.9	33.0
KCl溶液+ $0.3 \text{ v} \cdot \text{nm}^{-1} E_z$	24.5	38.3	37.2
CaCl ₂ 溶液	13.5	51.1	35.4
CaCl ₂ 溶液+ $0.3 \text{ v} \cdot \text{nm}^{-1} E_x$	21.0	45.4	33.6
CaCl ₂ 溶液+ $0.3 \text{ v} \cdot \text{nm}^{-1} E_z$	13.2	51.2	35.6

5个第1水化层水分子,14个第2水化层水分子的 K^+ 水合离子与含有7个第1水化层水分子,13个第2水化层水分子的 Cl^- 水合离子结合,形成的离子对水分子团第一、第2水化层水分子为10个和16个,结合后水化分子数显著减少,因此自由水分子数提高,且离子对结合越紧密,自由水分子占比增加越多,故电场对 CaCl_2 溶液中自由水分子占比的提升效果最大,KCl溶液最小。 z 方向上的电场对3种盐溶液中各部分水分子占比没有明显影响,电场对盐溶液水分子组分的影响符合3种溶液在电场下蒸发速率的规律。

(7) 活跃水分子占比

本节计算统计了500K不同电场条件下纯水和3种

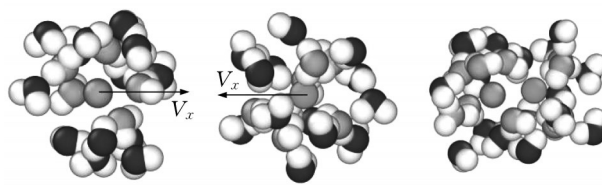


图 15 x 方向电场下 K^+ 和 Cl^- 水合离子的合并(氧原子为粉色的水分子表示第1水化层内的水分子,其余水分子为第2水化层内的水分子)

Fig. 15 Combination of K^+ and Cl^- hydrated ions under the x direction electric field

盐溶液中的活跃水分子占比。由图 16a 可以看出, z 方向上 $0.9 \text{ v} \cdot \text{nm}^{-1}$ 的电场对纯水中活跃水分子占比几乎无影响,而 x 方向上 $0.9 \text{ v} \cdot \text{nm}^{-1}$ 的电场则能显著的减少纯水中活跃水分子数,这与上面得到的 x 方向上电场抑制纯水的蒸发也是符合的。与纯水相反,图 16b 显示 x 方向上的电场能有效的提升3种盐溶液中活跃水分子数,能清晰的看出提升效果 $\text{KCl} > \text{LiCl} > \text{CaCl}_2$, z 方向上的电场则对活跃水分子数无影响。这是因为 x 方向电场下水分子在离子的带动下相互挤压碰撞,更可能与其它水分子间存在极短的距离从而变成活跃水分子。电场对纯水和3种盐溶液中活跃水分子占比的影响与本章前段电场对各溶液蒸发速率的影响完全吻合,说明活跃水分子占比对蒸发速率的影响很大,提高溶液体系中活跃水分子的占比可以显著提高蒸发速率。

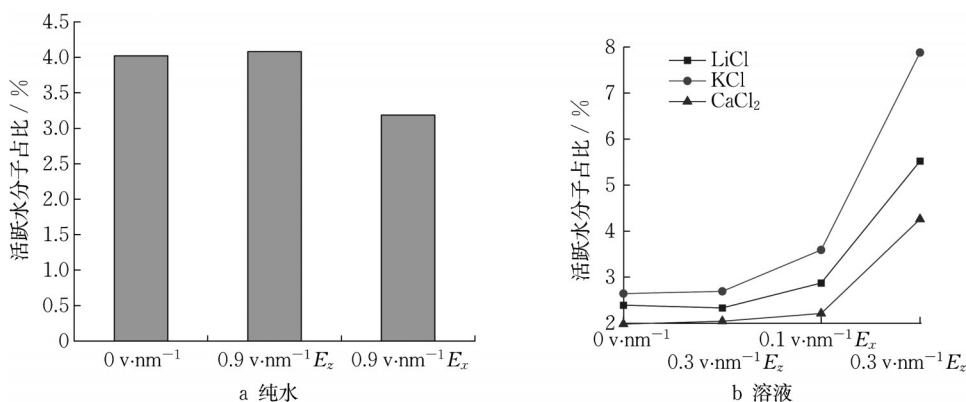


图 16 500K 下纯水和溶液中活跃水分子占比

Fig. 16 Proportion of active water molecules in pure water and solution at 500K

3 结论

本文模拟研究了500K下纯水、LiCl、KCl和 CaCl_2 溶液在蒸发过程中外加电场电场方向和强度对蒸发速率、水分子取向、氢键和水合离子结构的影响,结论如下:

(1) 平行液面方向的电场对盐溶液的蒸发促进作用随着电场强度的增加而不断增强。在平行液面方向上外加 $0.3 \text{ v} \cdot \text{nm}^{-1}$ 的电场后,LiCl,KCl和 CaCl_2 溶液蒸发耗时分别减少了71%,78%,61%,但是垂直液面方向上电场则对盐溶液的蒸发几乎无影响。

(2) 平行液面方向的电场会抑制盐溶液中氢键的形成,电场强度越大,抑制作用越强烈;离子会在平行电场的作用下在盐溶液中定向移动,其中阳离子沿电场方向移动,阴离子则相反,阳离子中 K^+ 移动速度最快, Ca^{2+} 最慢。

(3) 平行液面方向的电场能显著提高盐溶液中自由水分子的比例,相较未加电场时, $LiCl$, KCl 和 $CaCl_2$ 溶液中自由水分子占比分别提高了48%,38%和56%。

(4) 平行液面方向的电场会抑制纯水的蒸发,垂直液面方向的电场则会促进纯水的蒸发,但是这种抑制/促进作用较电场对盐溶液的影响降低。

在本文中模拟的高盐溶液均只是某单一成分的盐溶液,而实际工程中的高盐废水成分十分复杂,离子种类繁多。在未来对盐溶液蒸发的模拟研究中,可以针对含有多种盐类物质的复盐溶液进行更进一步的模拟研究,并结合实验,从而对实际盐溶液的蒸发过程有更精准的认识。

作者贡献声明:

吴志根:提供研究思路,论文撰写和修改;

吴少文:资料收集,计算模拟,论文撰写;

颜子涵:资料收集,论文撰写和修改;

齐孝圣:资料收集,论文修改。

参考文献:

- [1] 李柄缘,刘光全,王莹,等.高盐废水的形成及其处理技术进展[J].化工进展,2014,33(2):6.
LI B Y, LIU G Q, WANG Y, *et al.* Formation and treatment of high-salt wastewater[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(2):6.
- [2] 李兴,勾芒芒,刘学峰,等.高盐废水处理现状及研究进展[J].水处理技术,2019,45(5):6.
LI X, GOU M M, LIU X F, *et al.* Research status and progress on treatment of high-salt wastewater[J]. Technology of Water Treatment, 2019, 45(5):6.
- [3] 乌云,杨鲁伟,张振涛,等.高含盐有机废水蒸发浓缩分离特性实验研究[J].环境工程,2015,33(8):6.
WU Y, YANG L W, ZHANG Z T, *et al.* Experimental research on separation characteristics in evaporative concentration of organic wastewater with high salinity [J]. Environmental Engineering, 2015, 33(8):6.
- [4] 段金凤.蒸发结晶技术在高含盐废水零排放领域的应用[J].当代化工研究,2018(1):2.
DU J F. Application of evaporative crystallization technology in zero discharge area of high salinity liquid-waste [J]. Chemical Intermediate, 2018(1):2.
- [5] 李少华.含离子溶液蒸发过程的分子动力学研究[D].重庆:重庆大学,2013.
- LI S H. Molecular dynamics study of evaporation processes in ion-containing solutions[D]. Chongqing: Chongqing University, 2013.
- [6] TSURUTA T, NAGAYAMA G. Molecular Dynamics Studies on the Condensation Coefficient of Water[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108: 1736.
- [7] NAGATA Y, USUI K, BONN M. Molecular mechanism of water evaporation [J]. Physical Review Letters, 2015, 115: 236102.
- [8] LANDRY E S, MIKKILINENI S, PAHARIA M, *et al.* Droplet evaporation: A molecular dynamics investigation [J]. Journal of Applied Physics, 2007, 102: 124301.
- [9] LI L, JI P F, ZHANG Y W. Molecular dynamics simulation of condensation on nanostructured surface in a confined space [J]. Applied Physics A, 2016, 122: 496.
- [10] LI Q B, XIAO Y T, SHI X Y, *et al.* Rapid evaporation of water on graphene/graphene-oxide: a molecular dynamics study [J]. Nanomaterials, 2017, 7(9): 265.
- [11] ZHANG H H, WANG B B, XU Z M, *et al.* Molecular dynamics simulation on evaporation enhancement of water and aqueous nano-films by the application of alternating electric field [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, 145: 118735.
- [12] WANG B B, WANG X D, DUAN Y Y, *et al.* Molecular dynamics simulation on evaporation of water and aqueous droplets in the presence of electric field [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2014, 73: 533.
- [13] SHILPI C, ABHIRAM H, KARTIK C G, *et al.* Molecular dynamics study of sessile ionic nanodroplet under external electric field - ScienceDirect [J]. Chemical Engineering Science, 2020, 229:116143.
- [14] GARIVALIS A I, MARCO P D, DEHAECK S, *et al.* Experimental study on evaporation of droplets in microgravity and in the presence of electric field [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2022, 2177:012047.
- [15] SUBRAMANIAN V, HAO Y, RASAIHA J C. Water between plates in the presence of an electric field in an open system [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109: 6629.
- [16] OKUNO Y, MINAGAWA M, MATSUMOTO H, *et al.* Simulation study on the influence of an electric field on water evaporation [J]. Journal of Molecular Structure, 2009, 904: 83.
- [17] ABHIRAM H, GAUTAM B, SUDIPTA D. Evaporation of water droplets on Pt-surface in presence of external electric field—A molecular dynamics study [J]. The Journal of Chemical Physics, 2015, 143: 094702.
- [18] WANG B B, ZHANG H H, XU Z M, *et al.* Acceleration of aqueous nano-film evaporation by applying parallel electric field: A molecular dynamics simulation [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, 138: 68.
- [19] PENG T F, LI Q, LIU C. Accelerated aqueous nano-film rupture and evaporation induced by electric field: A molecular dynamics approach [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2016, 94: 39.
- [20] CAMMENG H K. Evaporation mechanisms of liquid [M]. Amsterdam: North-Holland, 1980.