

**ОДЕСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

МОТОВИЙ ІГОР ВІТАЛІЙОВИЧ

УДК 536.6:536.4:544.7

ДИСЕРТАЦІЯ

**КАЛОРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОФЛЮЇДІВ, ПЕРСПЕКТИВНИХ
ДЛЯ ЗАСТОСУВАННЯ В ХОЛОДИЛЬНІЙ ТЕХНІЦІ**

05.14.06 - Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика

Технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук.

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



Мотовий І.В.

Науковий керівник
Желєзний Віталій Петрович,
доктор технічних наук, професор

Примірник дисертації ідентичний
за змістом з іншими примірниками

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 41.088.03
д.т.н., професор



В. І. Мілованов

Одеса – 2019

АНОТАЦІЯ

Мотовий І.В. Калоричні властивості нанофлюїдів, перспективних для застосування в промисловій енергетиці. – Рукопис. Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.14.06 «Технічна теплофізика і промислова теплоенергетика» – Одеська національна академія харчових технологій, Одеса, 2019.

Дисертація присвячена комплексному експериментальному дослідженню термодинамічних властивостей модельної системи ізопропіловий спирт/наночастинки Al_2O_3 , реального робочого тіла парокомпресійних холодильних установок (розчини холодоагент R600a/компресорне масло) і багатокомпонентних теплоносіїв на основі водних розчинів пропіленгліколю з домішками наночастинок Al_2O_3 .

Основна ідея проведеного дослідження пов'язана з тим, що домішки нанорозмірних частинок у робочих тілах та холодоносіях, що застосовуються у холодильних машинах та установках, сприяють зміні їх теплофізичних властивостей. Ці зміни властивостей реальних робочих тіл і теплоносіїв можуть надавати позитивний вплив на інтенсивність процесів тепловіддачі з участю нанофлюїдів в апаратах холодильних машин та підвищенню показників їх енергетичної ефективності, без внесення змін у їх конструкцію.

У роботі наведено аналіз результатів дослідження впливу наночастинок на теплоємність, густину і тиск насичених парів нанофлюїдів. Показано, що відсутність достовірної експериментальної інформації про ефекти впливу наночастинок на термодинамічні властивості базових рідин стримує прогрес в розробці методів моделювання термодинамічних властивостей нанофлюїдів і впровадження нанотехнологій в енергетиці.

З урахуванням викладеного, метою даного дослідження було одержання достовірної інформації про теплоємності, густину і тиск насичених парів як модельних систем, так і широко застосовуваних у холодильній техніці технічних

рідин.

Об'єктами дослідження є колоїдні розчини наночастинок Al_2O_3 в розчині ізопропілового спирту, розчини фулеренів в компресорному маслі, розчини ізобутан (холодоагент R600a) / мінеральне компресорне масло, а також низькотемпературні холодоносії на основі пропіленгліколю.

Експериментальні дослідження термодинамічних властивостей об'єктів дослідження виконано в лабораторії кафедри теплофізики та прикладної екології Одеської національної академії харчових технологій. Вимірювання теплоємності, температури і теплоти плавлення розчинів ізопропанол/наночастинок Al_2O_3 виконані в діапазоні концентрацій 0 - 9,96 мас.% і температур 80 - 333 К; розчинів (холодоагент R600a) / мінеральне компресорне масло проведені в інтервалі температур 260 - 330 К і концентрацій холодоагенту в маслі 0 - 65 мас.%; декількох низькотемпературних теплоносіїв виконані в інтервалі температур 130 - 330 К і концентрацій наночастинок Al_2O_3 0 - 2 мас.%.

Вимірювання двухфазної теплоємності виконано методом монотонного нагріву в адіабатному калориметрі, який дозволяє виконувати дослідження калоричних властивостей в інтервалі температур 80 - 330 К. Тиск насичених парів розчинів ізопропанол/наночастинок Al_2O_3 виміряно статичним методом в інтервалі температур 300 - 350 К і концентрації наночастинок Al_2O_3 0 - 9,55 мас.%. Густина розчинів ізопропанол/наночастинок Al_2O_3 виміряна статичним методом в інтервалі температур 260 - 340 К і концентрації наночастинок Al_2O_3 0 - 6,65 мас.%. Виконаний аналіз похибки показав, що розширена невизначеності вимірювання теплоємності не перевищує 0,5%, тиску - 275 Па, густини - 0,11%.

На підставі отриманої експериментальної інформації проведено вивчення впливу наночастинок Al_2O_3 на тиск і густину розчинів ізопропіловий спирт / наночастинок Al_2O_3 , досліджено вплив фулеренів C_{60} на теплоємність компресорного масла; отримана інформація про теплоємність і параметри фазових переходів для розчинів ізопропанол/наночастинок Al_2O_3 , холодоагент R600a/мінеральне компресорне масло і багатокомпонентні розчини холодоносіїв; вивчені температурна і концентраційна залежності об'єктів дослідження.

Отримана експериментальна інформація про термодинамічні властивості розчинів ізопропанол/наночастинки Al_2O_3 і холодоагент R600a/мінеральне компресорне масло дозволили розрахувати ентальпію і ентропію для реальних робочих тіл, що знайшли широке застосування в побутовій холодильній техніці. На підставі проведених експериментальних досліджень виконано детальний аналіз впливу наночастинок Al_2O_3 на калоричні властивості ізопропілового спирту, вивчено вплив домішок компресорного масла на теплоємність, ентальпію і ентропію холодоагенту R600a. Показано, що при аналізі перспективності практичного застосування альтернативних холодоагентів і вивченні процесів теплообміну в апаратах холодильного обладнання необхідно враховувати вплив домішок компресорного масла.

Виконані експериментальні дослідження теплоємності розчинів ізопропіловий спирт/наночастинки Al_2O_3 вперше показали, що при температурах 80 - 112 K може реалізуватися склоподібний стан, а при температурах 112 - 135 K - метастабільний стан.

Проведені дослідження дозволили прийти до висновку, що домішки наночастинок Al_2O_3 сприяють зменшенню теплоємності ізопропілового спирту в рідкій, метастабільній і твердих фазах, а також призводять до підвищення значення температури плавлення і зниження теплоти плавлення. Величина надлишкової мольної теплоємності нанофлюїдів ізопропанол/ Al_2O_3 збільшується зі зростанням температури, причому цей ефект спостерігається для різних концентрацій досліджених нанофлюїдів. Вперше визначено ефекти впливу наночастинок Al_2O_3 на параметри фазових переходів кристалічна фаза - рідина, склоподібний стан - метастабільна рідина в розчинів ізопропілового спирту.

За результатами дослідження тиску насичених парів детально вивчено вплив наночастинок Al_2O_3 на температурну і концентраційну залежності нанофлюїдів ізопропанол / Al_2O_3 . Встановлено, що при низьких концентраціях (до 2,4 мас.%) Домішки наночастинок Al_2O_3 призводять до зниження тиску насичених парів. Навпаки, при концентрації до 3,94 мас.% Домішки наночастинок Al_2O_3 сприяю збільшенню тиску насичених парів ізопропанолу до 4,63%. Такий неоднозначний

характер концентраційної залежності тиску насичених парів нанофлюїдів ізопропанол/наночастинки Al_2O_3 вказує, що домішки наночастинок не тільки впливають на тиск насичених парів, а й впливають на структуру нанофлюїда. У свою чергу зміна структури нанофлюїда також впливає на тиск насичених парів.

На підставі проведених експериментально-розрахункових досліджень показано, що домішки компресорного масла істотно впливають на теплоємність, ентальпію і ентропію холодоагенту R600a. На основі отриманих експериментальних даних про двофазну теплоємність, розраховані таблиці довідкових даних по термодинамічним властивостям розчинів холодоагенту R600a/компресорне масло, які мають велике практичне значення при розробці заходів спрямованих на підвищення ефективності холодильного обладнання.

Встановлено, що наночастинки Al_2O_3 знижують теплоємність багатокомпонентних теплоносіїв (пропіленгліколь / вода / одноатомний спирт / наночастинки Al_2O_3). Отримані експериментальні дані дозволили розробити таблиці довідкових даних по теплоємності широко застосовуваних холодоносіїв. Крім того в дисертації показано, що застосування багатокомпонентних холодоносіїв з домішками наночастинок дозволяє створювати нанохолодоносії з певними заданими властивостями. З цього випливає, що багатокомпонентні водно-пропіленгліколеві розчини з домішками наночастинок мають перспективу практичного використання як в якості нанохолодоносіїв так і робочих рідин для акумуляторів холоду.

У представлений дисертації значну увагу приділено питанням моделювання термодинамічних властивостей нанофлюїдів. Виконаний аналіз показує, що більшість застосовуваних на практиці моделей розрахунку густини, теплоємності нанофлюїдів є по суті емпіричними кореляціями, які не забезпечують необхідну для практичного застосування точність розрахунку їх термодинамічних властивостей. Показано, що основним недоліком для більшості існуючих кореляцій застосовуваних для розрахунку густини і теплоємності нанофлюїдів є відсутність обліку впливу сформованих на поверхні наночастинок поверхневого шару базової рідини, відсутні методики визначення його товщини і концентрації.

На підставі отриманої інформації про термодинамічні властивості вивчених нанофлюїдів при безпосередній участі автора розроблена трифазна модель прогнозування теплоємності і густини нанофлюїдів і розрахунку термодинамічних властивостей розчинів холодоагенту R600a/компресорне масло.

Результати проведеного дослідження показують, що значний внесок в зміну термодинамічних властивостей базових рідин вносять не тільки наночастинки, але й сформований на них адсорбційний шар (поверхнева фаза), який визначає величину надлишкових термодинамічних функцій. Аналіз температурних і концентраційних залежностей надлишкових функцій для густини і теплоємності нанофлюїдів на основі ізопропанолу дозволив розробити нову «трифазну» модель прогнозування термодинамічних властивостей нанофлюїдів на лінії кипіння. У дисертації запропоновані формули для розрахунку гідродинамічного радіуса наночастинок, концентрації поверхневої фази, вивчена їх температурна і концентраційна залежності. Запропонована модель прогнозування теплоємності нанофлюїдів на підставі даних про густину нанофлюїдів не вимагає великого обсягу вихідної інформації. Отримані в рамках трифазної моделі дані про характеристики поверхневої фази можуть бути використані при розробці моделей розрахунку інших теплофізичних властивостей нанофлюїдів.

Ключові слова: теплоємність, ентальпія, ентропія, густина, тиск насичених парів, нанофлюїд, наночастинки, поверхнева фаза, ізопропіловий спирт, компресорне масло, холодоагент, моделі розрахунку.

ABSTRACT

Motoviy I. Caloric properties of the nanofluids promising for application in industrial energy. - Qualification scientific work as a manuscript.

Thesis on degree of a candidate of technical sciences for specialty 05.14.06 “Technical Thermophysics and Industrial Thermal Power Engineering” – Odessa National Academy of Food Technologies, Odesa, 2019.

The thesis is devoted to the experimental study of the thermodynamic properties for the model system of isopropyl alcohol / Al_2O_3 nanoparticles, the real working fluid

for the vapor compression refrigeration systems (solutions of R600a / compressor oil), as well as multicomponent fluids based on aqueous propylene glycol solutions with the additives of Al_2O_3 nanoparticles.

The basic idea of the study is that the nanoparticle additives in the working fluids and coolants (used in refrigeration machines and plants) contribute to change in their thermophysical properties. The changes in the properties of the real working fluids and coolants may have a positive effect on intensity of the heat transfer processes with presence of nanofluids in refrigerators and increase the energy efficiency without making changes of design.

In manuscript the results of study of the effect of nanoparticles on the heat capacity, density and saturated vapor pressure of nanofluids have been analyzed. It is shown that lack of reliable experimental information on the effects of the influence of nanoparticles on the thermodynamic properties of base liquids impedes a progress in the development of methods for modeling the thermodynamic properties of the nanofluids and implementation of nanotechnologies in energetics.

Given the above, the purpose of this study is to obtain a reliable information on the heat capacity, density and saturated vapor pressure of some model systems and liquids widely used in refrigeration systems.

The research objects were colloidal solutions of Al_2O_3 nanoparticles in isopropyl alcohol, fullerene solutions in compressor oil, solutions of isobutane (R600a refrigerant) / mineral compressor oil and low-temperature propylene glycol-based coolants.

Experimental measurements of the thermodynamic properties for research objects were performed in the laboratory of the Department of Thermophysics and Applied Ecology of Odessa National Academy of Food Technologies. Measurements of the heat capacity, melting point and heat of melting of isopropanol / Al_2O_3 nanoparticles have been in the concentration range 0 - 9.96 wt.% and temperatures in range 80 - 333 K; of solutions refrigerant R600a / mineral compressor oil – in the temperature range 260 - 330 K and the concentration of the refrigerant in oil 0 - 65 wt.%; of several low temperature coolants – in the temperature range 130 - 330 K and concentrations of Al_2O_3 nanoparticles 0 - 2 wt.%.

Measurements of the two-phase heat capacity were performed by monotonous heating in an adiabatic calorimeter, that make it possible to investigate the caloric properties in the temperature range 80 - 330 K. The saturated vapor pressure of isopropanol / Al_2O_3 nanoparticles was measured by a static method in the temperature range 300 - 350 K and the concentration of Al_2O_3 nanoparticles 0 – 9.55 wt.%. The density of solutions of isopropanol / Al_2O_3 nanoparticles was also measured by a static method in the temperature range 260 - 340 K and the concentration of Al_2O_3 nanoparticles 0 - 6.65 wt.%. Performed uncertainty analysis has shown that the extended uncertainty of measurements of the heat capacity does not exceed 0.5%, of the pressure - 275 Pa, of the density - 0.11%.

Based on the obtained experimental information, the effect of Al_2O_3 nanoparticles on the pressure and density of the solutions of isopropyl alcohol / Al_2O_3 nanoparticles was studied as well as the effect of C60 fullerenes on the heat capacity of the compressor oil; the information on the heat capacity and phase transition parameters for the solutions of isopropanol / Al_2O_3 nanoparticles, refrigerant R600a / mineral compressor oil and multicomponent solutions of coolants was obtained; the temperature and concentration dependences of the research objects were found.

Obtained experimental information on the thermodynamic properties of solutions of isopropanol / Al_2O_3 nanoparticles and R600a / mineral compressor oil allowed calculating the enthalpy and entropy for some real working fluids that are widely used in domestic refrigeration systems. On the basis of obtained experimental data, a detailed analysis of the effect of Al_2O_3 nanoparticles on the calorific properties of isopropyl alcohol was performed, the effect of the additives of the compressor oil on the heat capacity, enthalpy, and entropy of R600a was studied. It was demonstrated that for correct analyze the prospects of practical use of alternative coolants and to correct examination the processes of heat exchange in refrigerating equipment it is necessary to consider the influence of the additives of the compressor oil.

Performed experimental investigation of the heat capacity of solutions of isopropyl alcohol / Al_2O_3 nanoparticles has shown that a glassy state can be realized at temperatures of 80 - 112 K and a metastable state – at temperatures of 112 - 135 K.

The results obtained allowed to conclude that the additives of Al_2O_3 nanoparticles contribute to a reduction of the heat capacity of isopropyl alcohol in liquid, metastable and solid phases and lead to an increase in melting temperature and decrease in heat of melting. The excess molar heat capacity of isopropanol / Al_2O_3 nanofluids increases with increasing temperature, this effect is also observed for different concentrations of the studied nanofluids. The effects of the additives of Al_2O_3 nanoparticles on the phase transition parameters of crystalline phase - liquid, glassy state - metastable fluid in isopropyl alcohol solutions were firstly determined.

According to results obtained for the saturated vapor pressure, the effect of Al_2O_3 nanoparticles on the temperature and concentration dependences of isopropanol / Al_2O_3 nanofluids was studied in detail. It was found that at low concentrations (up to 2.4 wt.%) the additives of Al_2O_3 nanoparticles lead to decrease of the saturated vapor pressure. On the contrary, at concentrations up to 3.94 wt.% the additives of Al_2O_3 nanoparticles contribute to an increase in the saturated vapor pressure of isopropanol to 4.63%. This ambiguous nature of the concentration dependence of the saturated vapor pressure of the nanofluids isopropanol / Al_2O_3 nanoparticles indicates that the nanoparticle additives not only affect the saturated vapor pressure but also the structure of the nanofluid. In turn, changing the structure of the nanofluid also affected the saturated vapor pressure.

Based on experimental and computational studies, it was found that the additives of compressor oil significantly affected the heat capacity, enthalpy and entropy of R600a coolant. On the basis of experimental data for the two-phase heat capacity, tables of reference data on the thermodynamic properties of R600a / compressor oil solutions have been calculated. Such information has great practical importance for development of the tools aimed to improve the efficiency of refrigeration equipment.

It was established that Al_2O_3 nanoparticles reduce the heat capacity of the multicomponent coolants (propylene glycol / water / monohydrate / Al_2O_3 nanoparticles). Obtained experimental data allowed to develop the reference data tables on the heat capacity for some commonly used coolants. In addition, presented manuscript has shown that use of the multicomponent coolants with the additives of the nanoparticles allows creating nanocoolants with certain specified properties. Therefore, multicomponent

water-propylene glycol solutions with additives of the nanoparticles have prospect in practical use as the nanocoolants and working fluids for cold accumulators.

In presented thesis, considerable attention is paid to the issues of modeling the thermodynamic properties of the nanofluids. The performed analysis has shown that most currently used models for the density and heat capacity of the nanofluids are essentially empirical and do not provide necessary accuracy for the calculation of the thermodynamic properties. It was shown that main disadvantage for most existing correlations used to calculate the density and heat capacity of the nanofluids is that they do not consider the effect of a layer of the base fluid that forming on the surface of nanoparticles (a surface layer). In addition, the methods for determining the thickness and concentration in the surface layer still do not developed well or even exist.

Based on obtained information for the thermodynamic properties of the studied nanofluids with direct participation of author, a three-phase model to predict the heat capacity and density of the nanofluids and the calculation of the thermodynamic properties of R600a / compressor oil solutions was developed.

The results of the study have shown that not only nanoparticles contribute to change in the thermodynamic properties of the base liquids but also the adsorption layer (surface phase) forming on nanoparticles and determining the value of the excess thermodynamic functions. The analysis of the temperature and concentration dependences for the excess functions for the density and heat capacity of isopropanol-based nanofluids makes it possible to develop a new "three-phase" model for predicting the thermodynamic properties of the nanofluids at the boiling line. In the thesis, formulas for calculating a hydrodynamic radius of nanoparticles, concentration of a surface phase and their temperature and concentration dependences are offered. The proposed model for predicting the heat capacity of the nanofluids using their density data does not require a large amount of the initial information. Data on the characteristics of the surface phase obtained in the three-phase model can be used in development of models for calculation other thermophysical properties of the nanofluids.

Keywords: heat capacity, enthalpy, entropy, density, saturated vapor pressure, nanofluid, nanoparticles, surface phase, isopropyl alcohol, compressor oil, coolant,

calculation models.

Публікації за темою дисертації

1. Лозовский, Т. Л. Влияние примесей НЧ Al_2O_3 на теплоемкость изопропилового спирта / Т. Л. Лозовский, Н. А. Шимчук, И. В. Мотовой, В. П. Железный // Refrigeration Engineering and Technology 2016 – Т. 52 – В. 1 – с. 70-79. *Особистий внесок: проведення експерименту, обробка експериментальних даних.*

2. Zhelezny V. Research into the influence of Al_2O_3 nanoparticle admixtures on the magnitude of isopropanol molar volume / V. Zhelezny, T. Lozovsky, V. Gotsulskiy, N. Lukianov, I. Motovoy // Eastern-European J. Enterp. Technol. – 2017 – Vol. 2 – No. 5 (86) – pp. 33–39. *Особистий внесок: аналіз літературних даних, участь в проведенні експерименту.*

3. Zhelezny V. Prediction of nanofluids properties: the density and the heat capacity / V. Zhelezny, I. Motovoy, E. Ustyuzhanin // J. Phys. Conf. Ser. – 2017 – Vol. 891 – No. 1 – P. 012347. *Особистий внесок: проведення експерименту, обробка експериментальних даних, розробка моделі прогнозування.*

4. Мотовой И. В. Исследование влияния НЧ на давление насыщенных паров изопропилового спирта / И. В. Мотовой, В. П. Железный, О. Я. Хлиева // Refrig. Eng. Technol. – 2018 – Vol. 54 – No. 3 – pp. 58–63. *Особистий внесок: проведення експерименту, обробка експериментальних даних, підготовка матеріалів до публікації.*

5. Zhelezny V. An influence of Al_2O_3 nanoparticles on the caloric properties and parameters of the phase transition of isopropyl alcohol in solid phase / V. Zhelezny, I. Motovoy, O. Khliyeva, N. Lukianov // Thermochim. Acta – 2019 – Vol. 671 – pp. 170–180. *Особистий внесок: аналіз літературних даних, проведення експерименту, обробка експериментальних даних, розробка моделі прогнозування.*

6. Zhelezny V. An experimental investigation and modelling of the thermal and caloric properties of nanofluids isopropyl alcohol Al_2O_3 nanoparticles / V. Zhelezny, I. Motovoy, N. Lukianov, O. Khliyeva // Thermochim. Acta – 2019 – Vol. 678 – P. 178296. *Особистий внесок: аналіз літературних даних, проведення експерименту, обробка*

експериментальних даних, розробка моделі прогнозування

7. Zhelezny, V. Thermodynamic properties of isobutane/mineral compressor oil and isobutane/mineral compressor oil/fullerenes C60 solutions / V. Zhelezny et al. // Int. J. Refrig. – 2019. – Vol.106. – P. 153–62. *Особистий внесок: аналіз літературних даних, проведення експерименту, обробка експериментальних даних*

Публікації апробаційного характеру

1. Lozovsky T. An Influence of the Nanoparticles Al₂O₃ Additives in Isopropyl Alcohol and Propylene Glycol on Heat Capacity in the Liquid and Solid Phases / T. Lozovsky, I. Motovoy, O. Khliyeva, V. Zhelezny // Proc. 3rd International Conference On Thermophysical And Mechanical Properties Of Advanced Materials (THERMAM) – Izmir, Turkey – September 2016 – pp. 112–125.

2. Motovoy I. The influence of Al₂O₃ nanoparticles on the heat capacity of isopropanol / I. Motovoy, V. Zhelezny, T. Lozovsky // Proc. 1st European Symposium on Nanofluids – Lisbon, Portugal – October 2017 – pp. 169–173.

3. Motovoy I. An influence of Al₂O₃ nanoparticles on the heat capacity of isopropyl alcohol in metastable and solid phase / I. Motovoy, V. Zhelezny, and T. Lozovsky // Proc. in 1st European Symposium on Nanofluids – Lisbon, Portugal – October 2017 – pp. 174–178.

4. Івченко Д. О. Експериментальное исследование теплоемкости растворов диметилового эфира в триэтиленгликоле / Д. О. Івченко, В. П. Желёзный, І. В. Мотовий, К. О. Шестопапов // Refrig. Eng. Technol. – 2017 – Vol. 52 – No. 6 – pp. 48–53.

5. Івченко Д. О. Експериментальне дослідження калоричних властивостей розчинів диметилового ефіру (DME) в триетиленгліколі (TEG) / І. В. Мотовий, О. Я. Хлієва, В. П. Желёзный // Refrig. Eng. Technol. – 2018 – Vol. 54 – No. 5 – pp. 68–76.

6. Zhelezny V. Caloric properties of R600a solutions in compressor oil containing fullerenes C60. Natural refrigerant solutions for warm climate countries / V. Zhelezny, A. Faik, O. Khliyeva, I. Motovoy, D. Ivchenko, Y. Grosu, A. Nikulin // Proc. the 13th

IIR Gustav Lorentzen Conference on Natural Refrigerants – Valencia, Spain – June 2018.

7. Івченко, Д. О. Експериментальне дослідження калоричних властивостей розчинів диметилового ефіру (DME) в триетиленгліколі (TEG) / Д. О. Івченко, І. В. Мотовий, О. Я. Хлієва, В. П. Желєзний // *Refrig. Eng. Technol.* – 2018. – Т.54. – №.5. – С. 68–76.

8. Лук'янов, М. М. Експериментальне дослідження густини, теплоємності, теплопровідності і в'язкості високотемпературного теплоносія C14-30 / М. М. Лук'янов, І. В. Мотовий та ін. // *Refrig. Eng. Technol.* – 2018. – Т.54. – №.5. – С. 53–61.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	17
РОЗДІЛ 1 Постановка задач дослідження	22
1.1 Список використаних джерел за розділом	29
РОЗДІЛ 2 Експериментальне дослідження густини і тиску насиченого пару розчинів наночастинок Al_2O_3 в ізопропіловому спирті	33
2.1 Об'єкти для дослідження густини і тиску насиченої пари нанофлюїдів ізопропанол/наночастинок Al_2O_3	39
2.2 Експериментальне дослідження густини нанофлюїдів ізопропіловий спирт/наночастинок Al_2O_3	41
2.2.1 Результати дослідження густини нанофлюїдів ізопропіловий спирт/наночастинок Al_2O_3	43
2.3 Експериментальне дослідження тиску насичених парів нанофлюїдів ізопропанол/наночастинок Al_2O_3	45
2.4 Результати експериментального дослідження	47
2.5 Висновки	54
2.6 Список використаних джерел за розділом	56
РОЗДІЛ 3 Експериментальне дослідження теплоємності і фазових переходів розчинів ізопропанол / наночастинок Al_2O_3 при низьких температурах	59
3.1 Матеріали і об'єкти дослідження.....	61
3.2 Опис експериментальної установки.....	62
3.3 Результати експериментального дослідження	67
3.4 Аналіз невизначеностей вимірюваних величин.....	72
3.5 Обговорення отриманих результатів і моделювання	75
3.6 Висновок	83
3.7 Список використаних джерел за розділом:	85

РОЗДІЛ 4 Вплив наночастинок Al_2O_3 на термодинамічні властивості ізопропілового спирту	88
4.1 Матеріали і підготовка зразків дослідження	94
4.2 Експериментальне вивчення термодинамічних властивостей нанофлюїдів ..	95
4.2.1 Результати експериментального вивчення термодинамічних властивостей нанофлюїда	96
4.2.2 Аналіз невизначеності вимірних величин	101
4.2.3 Аналіз експериментальних даних термодинамічних властивостей нанофлюїдів	102
4.3 Модель прогнозування мольної ізобарної теплоємності нанофлюїдів	105
4.4 Висновки.....	119
4.5 Список використаних джерел за розділом.....	122
РОЗДІЛ 5 Термодинамічні властивості розчинів ізобутан/мінеральне компресорне масло і мінеральне компресорне масло/фулерени C_{60}	126
5.1 Матеріали, підготовка зразків і дослідження їх стабільності.....	127
5.2 Методики вимірювання термодинамічних властивостей	130
5.3 Аналіз невизначеності експериментальних даних.....	131
5.4 Результати проведених дослідів і обробка експериментальних даних	132
5.5 Обговорення отриманих результатів досліджень	142
5.6 Висновки.....	144
5.7 Список використаних джерел за розділом.....	146
РОЗДІЛ 6 Вплив наночастинок Al_2O_3 на калоричні властивості холодоносія на основі пропиленгліколя	150
6.1 Висновки.....	159
6.2 Список використаних джерел за розділом.....	159
Висновки.....	161

Додаток А Первинні експериментальні дані по дослідженню термічних та теплофізичних властивостей нанofлюїда ізопропанол/наночастинки Al_2O_3 , РХМ і нРХМ та нанofлюїдів на основі пропіленгліколю.....	164
Додаток Б Розрахованні за апроксимаційними рівняннями данні по дослідженню термічних та теплофізичних властивостей нанofлюїда ізопропанол/наночастинки Al_2O_3 , РХМ і нРХМ та нанofлюїдів на основі пропіленгліколю.....	179
Додаток В Список публікацій за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації.....	189
Додаток Г Документи про впровадження результатів дисертаційної роботи	192

ВСТУП

Актуальність теми. Одним із сучасних методів підвищення ефективності використання енергетичних ресурсів у промисловості є застосування нових робочих тіл і теплоносіїв, отриманих з використанням нанотехнологій. У літературних джерелах показано, що нанофлюїди (НФ) можуть мати більш сприятливі теплофізичні властивості, ніж базові технічні рідини. Дослідження калоричних властивостей НФ є актуальним завданням, оскільки інформація про теплоємності, ентальпії, ентропії, теплоти фазових переходів необхідна для розрахунку процесів і апаратів в енергетичному обладнанні. Крім того, інформація про термодинамічні властивості НФ відкриває шлях до розробки моделей прогнозування таких складних термодинамічних систем як колоїдні розчини.

Питання оцінки впливу наночастинок (НЧ) на тиск насичених парів, густину, теплоємність, ентальпію, ентропію, температуру і теплоту фазових переходів до теперішнього часу залишаються недостатньо вивченими. В літературі відсутні точні і фізично обґрунтовані моделі прогнозування зазначених термодинамічних властивостей НФ. Ці обставини обмежують можливості практичного застосування НФ в енергетичному обладнанні.

Серед вчених, які плідно працювали в рамках зазначеного наукового напрямку, і на публікації яких автор спирався при вирішенні розглянутих у дисертації задач, слід назвати імена таких вчених як: Michaelides E., Tavman I., Turgut A., Carlos Nieto de Castro, Crosser O., Sohail Murshed, Namburu P., Kedzierski M.A., William Wakeham Ванг С. Wang X., Assael M., Zhou L., Yiamsawasd T., Barbe's B., Starace A. Геллер В. З., Мазур В. О., Желєзний В. П.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами. Дисертаційну роботу виконано відповідно до Постанови Кабінету Міністрів України, від 01.07.1994, № 74/94-ВР "Про енергозбереження". Дисертаційна робота є складовою частиною досліджень, проведених в рамках виконання держбюджетних науково-дослідних робіт МК 18/01 «Експериментальне дослідження впливу наночастинок на ефективність парокомпресійних холодильних машин і коефіцієнт тепловіддачі у випарниках» (№ держ. реєстр.

0118U000237); МК 18/02 «Дослідження впливу наночастинок на параметри фазових переходів і калоричні властивості рідин, застосовуваних у холодильному обладнанні» (№ держ. реєстр. 0118U000238) та науково-дослідної теми кафедри теплофізики та прикладної екології ОНАХТ «Комплексні дослідження теплофізичних властивостей речовин, перспективних для використання в холодильній промисловості».

Мета і завдання досліджень. Метою роботи є: отримання достовірної експериментальної інформації про густину, тиск насичених парів, теплоємність, ентальпію, ентропію, параметри фазових переходів модельної системи, що складається з ізопропілового спирту (ІПС) з домішками НЧ Al_2O_3 ; дослідження калоричних властивостей технічних НФ, включаючи розчини ізобутан / компресорне масло / фулерени C_{60} ; нанохолодоносії на основі пропіленгліколю; подальший розвиток методів моделювання термодинамічних властивостей НФ.

Для досягнення зазначеної мети необхідно вирішити наступні завдання:

- дослідити вплив НЧ Al_2O_3 на густину, тиск насичених парів, теплоємність, ентальпію, ентропію, параметри фазових переходів модельної системи, що складається з ІПС з домішками НЧ Al_2O_3 ;
- дослідити вплив домішок компресорного масла і фулеренів C_{60} на теплоємність, ентальпію, ентропію ізобутану;
- виконати експериментальне дослідження теплоємності багатоконпонентних нанохолодоносіїв;
- розробити моделі для прогнозування мольного об'єму і калоричних властивостей НФ.

Об'єктами дослідження є колоїдні розчини НЧ Al_2O_3 в ІПС, розчини фулеренів в компресорному маслі, розчини ізобутан / мінеральне компресорне масло, а також низькотемпературні холодоносії на основі пропіленгліколю.

Предметом дослідження є закономірності зміни теплофізичних властивостей НФ в залежності від концентрації НЧ і температури в різних агрегатних станах; кількісні ефекти впливу домішок компресорного масла на теплоємність, ентальпію, ентропію ізобутана R600a.

Методами дослідження є:

- експериментальне дослідження густини, теплоємності, тиску насичених парів НФ;

- теоретичне дослідження, спрямоване на розробку моделей розрахунку термодинамічних властивостей НФ.

Наукова новизна виконаної роботи полягає в тому, що:

- вперше показано, що в твердій фазі ІПС і в розчинах ІПС / НЧ Al_2O_3 можуть реалізовуватися склоподібний і метастабільний стани (визначені параметри фазових переходів);
- у всіх агрегатних станах НЧ Al_2O_3 (при концентрації до 9,96 мас.%) сприяють зменшенню теплоємності (до 8,92%) і величини теплот фазових переходів (до 11,5%) у порівнянні з ІПС;
- отримані нові експериментальні дані про густину і тиск насичених парів ІПС / НЧ Al_2O_3 при високих концентраціях НЧ Al_2O_3 (до 9,55%);
- вперше в інтервалі температур 260-335 К досліджено вплив домішок компресорного масла на двофазну теплоємність, ізохорну і ізобарну теплоємності на лінії кипіння, ентальпію і ентропію ізобутану (R600a);
- показано, що домішки фулеренів C_{60} (при концентрації 0,2 мас.%) призводять до збільшення ізобарної теплоємності (до 1,7%) мінерального компресорного масла;
- запропонована «трифазна» модель розрахунку калоричних властивостей НФ, а також методика розрахунку гідродинамічного радіуса НЧ з даних про величини надлишкової теплоємності і мольного об'єму;

Обґрунтованість і достовірність положень, висновків і рекомендацій підтверджується: коректною постановкою наукових завдань і виконаних досліджень; застосуванням сучасних вимірювальних приладів; проведенням тарувальних і контрольних експериментів і детальним аналізом невизначеностей отриманих експериментальних даних.

Практичне значення одержаних наукових результатів, наведених в дисертації, полягає в тому, що отримані в роботі експериментальні дані формують

базу достовірної інформації про теплофізичні властивості НФ. Велике практичне значення мають дані про калоричні властивості реального робочого тіла ізобутан (R600a) / мінеральне компресорне масло, які можуть використовуватися при визначенні оптимальних параметрів роботи холодильного обладнання. Розроблені моделі прогнозування термодинамічних властивостей НФ дозволяють скоротити обсяг дорогих експериментальних досліджень. Отримані результати дослідження калоричних властивостей розчинів холодоагент R600a з мінеральним маслом передані для впровадження на приватне акціонерне товариство (УКпостач).

Особистий внесок автора. Дисертація виконана при консультаціях наукового керівника. Особисто здобувачем проведена наладка експериментальних установок для дослідження густини, тиску насичених парів, теплоємності; виконано основний обсяг експериментальних досліджень термодинамічних властивостей об'єктів дослідження; розроблені (спільно зі співавторами) моделі прогнозування термодинамічних властивостей НФ на лінії кипіння.

Апробація роботи. Основні результати виконаних досліджень доповідались автором на 12 конференціях: VI International Conference for Young Scientists, м. Харків, червень 2015; 3rd International Conference On Thermophysical And Mechanical Properties Of Advanced Materials, вересень 2016 м. Ізмір; Всеукраїнська науково-технічна конференція «Актуальні проблеми енергетики та екології», жовтень 2016, 2018, м. Одеса; 7th and 8th International Conference «Physics of Liquid Matter: Modern Problems», травень 2016 і травень 2018, м. Київ; 5th IIR International Conference on Thermophysical Properties and Transfer Processes of Refrigerants, квітень 2017, м. Сеул; Rostocker international conference: "Thermophysical properties for technical thermodynamics", 2017 і 2018, м. Росток; The International Conference "Problems of Thermal Physics and Power Engineering", жовтень 2017, м. Москва; 13th IIR Gustav Lorentzen Conference, м. Валенсія, червень 2018; Науково-технічна конференція з міжнародною участю «Кігалійська поправка до Монреальського протоколу: ретроспектива еволюції або поклик майбутнього», м. Санкт-Петербург, 30 січня 2019.

Публікації. Зміст дисертації викладено в 7 статтях, опублікованих у фахових

періодичних журналах, які відповідають вимогам ВАК України (5 з яких входять до БД Scopus); у 3 друкованих працях, опублікованих у збірниках наукових праць міжнародних конференцій (1 з яких входять до БД Scopus), і 5 роботах, опублікованих у формі тез у збірниках тез доповідей міжнародних конференцій.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 6 розділів, списку використаної літератури 154 джерел і 4 додатків. Робота містить 193 сторінок тексту, включаючи 71 рисуноків, 11 таблиць.

РОЗДІЛ 1

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ДОСЛІДЖЕННЯ

Багато властивостей твердих тіл (температура плавлення, електропровідність, оптичні властивості, магнетизм та ін.) при зменшенні кристалів до розмірів 10-20 нм і менше починають залежати від їх розміру. Таким чином, з'являється можливість створювати нові матеріали не шляхом зміни хімічного складу компонентів, а в результаті регулювання розмірів і форми частинок їх складових. У своїй лекції 1959 р відомий фізик Р. Фейнман вказав на те, що з точки зору законів фізики немає перешкод до реалізації технологічних процесів на молекулярному і атомному рівнях за рахунок маніпулювання окремими атомами або молекулами.

В даний час стало популярним використовувати приставку «нано-», асоціюючи її застосування з сучасною наукою і технікою. Дійсно, слід зазначити, що сьогодні має місце бурхливий розвиток нового міждисциплінарного наукового напрямку в різних галузях техніки.

Перш ніж говорити про перспективи застосування нанотехнологій розглянемо, який фізичний зміст міститься в понятті «нанооб'єктів», чому його треба виділяти окремим дефініцією?

Як вже зазначалося вище, деякі термодинамічні властивості «bulk materials» при зменшенні розміру складових його частинок можуть почати змінюватися при досягненні певного розміру. У цьому випадку говорять, що відбувається перехід до нанососану речовини або наноматеріалів. Відбувається це тому, що при зменшенні розміру часток частка атомів, розташованих на їх поверхні, і їх внесок в властивості об'єкта стають істотними і ростуть з подальшим зменшенням розмірів. Так як в нанооб'єктів число поверхневих атомів різко зростає, то їх внесок в властивості нанооб'єктів стає значним. Саме це і є однією з причин прояви нових властивостей матеріалів на нанорівні.

Основний внесок у зміну термодинамічних властивостей в нанорідини вносять наночастинки, що містяться в ньому, під якими слід розуміти - ізольований твердофазний об'єкт, який має чітко виражену границю з навколишнім

середовищем, розміри якого в усіх трьох вимірах становлять від 1 до 100 нм (10^{-9} м).

Розмір сферичних частинок дорівнює його діаметру. "Розмір" несферичної частки є предметом обговорення. "Розміри" більшості наночастинок неправильної форми, які використовуються в нанорідин нечітко визначені. Відповідно до практики здебільшого аналітичних і експериментальних робіт для несферичних частинок визначальною величиною є еквівалентний діаметр. Практична користь введення поняття «еквівалентного діаметра» полягає в тому, що цей термін можна використовувати в задачах визначення кінетичних коефіцієнтів, при розрахунку гідралічних опорів або коефіцієнтів тепловіддачі / масообміну.

Існує кілька методик визначення еквівалентних діаметрів для несферичних частинок, наприклад діаметр сфери, для частинок які мають однаковий об'єм, V ; діаметр сфери, який мають однакову площу - A ; діаметр сфер які мають однаковий периметр; при проектуванні в напрямку руху несферичної частки. При цьому слід підкреслити, що еквівалентний діаметр наночастинки не відповідає величині гідродинамічного діаметра наночастинок в базовій рідині. Величина гідродинамічного діаметра наночастинок визначається не тільки еквівалентним діаметром наночастинок, але про товщиною сорбованої на поверхні наночастинок шару молекул базової рідини.

Наявність поверхневої фази, яка склалася на поверхні наночастинок, в нанорідин (нанофлюїдах) значною мірою визначає ефекти впливу наночастинок на властивості базових рідин. Істотний внесок поверхневої фази в зміна властивостей базової рідини робить принциповим відмінність понять нанофлюїда і суспензії. На жаль, на сьогоднішній день в літературі відсутні надійні методики визначення концентрації поверхневої фази і немає фізично обґрунтованих рекомендацій до визначення їх теплофізичних властивостей, що стримує прогрес у розвитку моделей прогнозування термодинамічних властивостей нанофлюїдів.

При включенні до складу будь-якого базового матеріалу наночастинок можна, при дотриманні певних технологій, отримати наноматеріали. Під цим терміном слід розуміти матеріали, створені з використанням наночастинок і / або

за допомогою нанотехнологій, які будуть володіти певними унікальними властивостями. Ці властивості будуть визначатися не тільки матеріалом, розміром і концентрацією наночастинок, але і концентрацією і властивостями поверхневої фази. До наноматеріалів відносять об'єкти, один з характерних розмірів компонентів яких лежить в інтервалі від 1 до 100 нм. На жаль питання вивчення температурної і концентраційної залежностей нанофлюїдів залишаються недостатньо вивченими. Однією з основних причин зазначеної проблеми є практично відсутність комплексних досліджень теплофізичних властивостей нанофлюїдів для ідентичних зразків, які виконані різними методиками і авторами. У цих умовах стає принциповим питання про необхідність проведення експериментальних досліджень для спеціально відібраних модельних стійких термодинамічних систем, приготованих за однією технологією.

Термін «нанофлюїд» вперше з'явився в роботі Choi [1] в 1995 р, в якій були наведені результати дослідження впливу наночастинок на теплопровідність базових рідин. В даний час нанофлюїдами (нанорідини, nanofluids) в сучасній науковій літературі називають колоїдні розчини твердих частинок різних матеріалів мають розмір (1 - 100) нм в базових рідинах [1–5]. Терміни, які використовуються при описі нанотехнологій нормуються ГОСТами: ISO / TS 80004-1: 2015 року, Nanotechnologies - Vocabulary - Part 1: Core terms, IDT; ISO / TS 80004-4: 2011, Nanotechnologies - Vocabulary - Part 4: Nanostructured materials, IDT; (ISO / TS 80004-6: 2013, Nanotechnologies - Vocabulary - Part 6: Nano-object characterization, IDT [6–8].

Приготування агрегативно-стійкого зразка нанофлюїда є ключовим питанням при дослідженні властивостей і вивченні перспектив їх застосування в обладнанні. Під стійкістю нанофлюїдів розуміють незмінність їх властивості в часі. В першу чергу стійкий нанофлюїд повинен зберігати свою дисперсність, під якою розуміють незмінність розподілу за обсягом нанофлюїда твердих частинок і сил взаємодії між молекулами базової рідини і наночастинками. Стосовно до технічно перспективним нанофлюїдам в даному визначенні мається на увазі стійкість по відношенню до укрупнення або агрегації частинок (Агрегативна стійкість)

дисперсної фази і до їх осадження. Таким чином, при розгляді стійкості нанофлюїдів слід виділити два стану: *седиментаційну і агрегативную* стійкість наночастинок [9].

В приготованому нанофлюїді наночастинки можуть спочатку знаходитися як у вигляді агрегатів, так і у вигляді агломератів «первинних наночастинок». Агрегати й агломерати можуть утворюватися в нанофлюїді згодом. Тому зупинитися окремо на розгляді понять агломерат і агрегат.

Відповідно до визначення, наведеного в [7], агломератом наночастинок називається сукупність слабо пов'язаних між собою частинок або їх агрегатів (або тих і інших), площа зовнішньої поверхні якої дорівнює сумі площ зовнішніх поверхонь її окремих компонентів. Причому сили, що скріплюють агломерат в одне ціле, є слабкими і зумовленими, наприклад, силами взаємодії Ван-дер-Вальса або простим фізичним переплетенням частинок одна з однією.

Навпаки агрегатом називають сукупність сильно пов'язаних між собою частинок, загальна площа зовнішньої поверхні якої може бути значно менше обчисленої сумарною площею поверхні її окремих компонентів. Сили, що утримують частинки в складі агрегату, є більш міцними і зумовленими, наприклад, ковалентними зв'язками. Агрегати й агломерати також називають «вторинними частками», а їх вихідні складові - «первинними частинками» [7]. Питання стійкості нанофлюїдів детально розглянуті в недавно опублікованій монографії [10].

Таким чином, при реалізації завдань моделювання теплофізичних властивостей нанофлюїдів можуть використовуватися тільки ті експериментальні дані, які отримані для гарантовано стійких нанофлюїдів. А сама процедура експериментального дослідження властивостей повинна включати процедуру багаторазового вивчення стійкості зразків, як це виконувалося в роботах [10–12]. З урахуванням цієї обставини у цій дисертації основним об'єктом дослідження термодинамічних властивостей був модельний нанофлюїд ізопропанол / наночастинки Al_2O_3 (CAS # 1344-28-1) виробництва Sigma-Aldrich.

Наукові дослідження, виконані з кінця 1990-х років показали, що додавання дуже малих кількостей наночастинок призводить до значного збільшення

теплопровідності і в'язкості базових рідин. В останні роки нанофлюїди стали об'єктом дослідження для багатьох вчених. На початковому етапі вивчення властивостей нанофлюїдів вплив домішок наночастинок на теплопровідність базових рідин розглядалося як «аномальне». Однак, більш пізні роботи різних авторів вказують, що властивості нанофлюїдів можуть розглядатися в рамках термодинамічних моделей адаптованих до колоїдних розчинів [13–15]. Слід також підкреслити, що існує два аспекти впливу наночастинок на базову рідину. Це перш за все самі наночастинок різного хімічного складу і поверхнева фаза сформувалася на їх поверхні. Однак, як показують деякі результати експериментальних досліджень властивостей нанофлюїдів, при невеликих концентраціях наночастинок значний ефект в зміна властивостей базового речовини вносить зміну самої структури базової рідини [16–19]. На жаль цей аспект впливу наночастинок на властивості базової рідини залишається недостатньо вивченим і ігнорується більшістю дослідників.

За останні роки опубліковано велику кількість результатів наукових досліджень (статей, праць конференцій), присвячених вивченню властивостей нанофлюїдів і їх використання в різних галузях промисловості. До найбільш вивченим властивостям нанофлюїдів можна віднести в'язкість і теплопровідність. Докладний аналіз цих робіт наведено в оглядах [20–24].

До найменш вивченим властивостям нанофлюїдів слід віднести термодинамічні властивості: тиск насичених парів, густину, теплоємність, теплові характеристики фазових переходів, ентальпія і ентропія. Детальний аналіз цих досліджень наведено в розділах 2-4. Слід підкреслити, що саме термодинамічні властивості в значній мірі визначають енергетичну ефективність процесів в енергетиці і, зокрема, в холодильній техніці, яка споживає від 20 до 30% вироблених енергоресурсів. Крім того, термодинамічні властивості несуть цінну інформацію про структурні зміни відбуваються в нанофлюїдах при варіюванні термодинамічних параметрів.

Слід зазначити, що на шляху промислового впровадження технічно перспективних нанофлюїдів є серйозні практичні проблеми. Однією з таких

проблем є адаптація отриманих в лабораторних умовах нанофлюїдів до технологічних можливостей виробництва комерційних продуктів. Інша причина пов'язана з відсутністю комплексних досліджень термодинамічних властивостей нанофлюїдів певного складу: від вивчення їх колоїдної стабільності, термодинамічних властивостей і властивостей перенесення, до процесів теплообміну за участю нанофлюїдів і оцінки впливу домішок наночастинок в теплоносіях або робочих тілах на показники енергетичної ефективності обладнання, в якому вони використовуються.

Підвищення еколого - енергетичної ефективності холодильного обладнання є пріоритетним напрямком у створенні нового покоління компресійного холодильного обладнання. Як зазначається в монографії [10] ця мета може бути досягнута при реалізації трьох технологічних напрямків.

1. *Конструктивне вдосконалення елементів холодильного обладнання.* Це технологічний напрямок пов'язано з переобладнанням підприємств і впровадженням нових технологій, що потребують великих фінансових витрат. Тому цей шлях вдосконалення холодильного обладнання може бути реалізований тільки в довгостроковій перспективі.
2. *Використання нових альтернативних робочих тіл (розчинів холодоагент / масло - РХМ),* для яких термодинамічна ефективність холодильних циклів вище, ніж при використанні традиційно застосовуються. Виконаний аналіз показує, що це технологічний напрямок, по-перше, може призвести до підвищення енергетичної ефективності холодильного обладнання лише на кілька відсотків. По-друге, його реалізація також пов'язана з труднощами, які пов'язані як з розробкою нових холодоагентів і компресорних масел, так і створенням нових технологій їх виробництва, вивченням антропогенних характеристик альтернативних робочих тіл і т.д. Додаткові труднощі виникають при заміні прокладок, конструкційних і електроізоляційних матеріалів. Тобто, це технологічний напрямок вдосконалення холодильного обладнання також вимагає додаткових фінансових витрат і тривалих тестових випробувань хладагентів, масел, конструкційних матеріалів і т.п.

3. *Впровадження нанотехнологій при створенні нових альтернативних робочих тіл і холодоносіїв на базі вже застосовуються в холодильній техніці речовин.* Цей напрямок дозволяє збільшити показники енергетичної ефективності холодильної техніки [2–5, 25–28], підвищити коефіцієнти теплопередачі у випарнику і конденсаторі [5, 29, 30], що призведе до зменшення матеріалоємності, зниження вартості і підвищення конкурентоспроможності на ринку виробленого компресійного холодильного обладнання. Дане технологічний напрям не вимагає розробки нових технологій виробництва холодильного обладнання, холодоагентів і компресорних масел, заміни конструкційних, прокладкових та електроізоляційних матеріалів. Однак для успішної реалізації цього технологічного напрямку необхідна інформація про термодинамічних властивостях для розчинів холодоагент / масло / наночастинки і багатокомпонентних холодоносіїв, яка в літературі практично відсутня.

З огляду на різноманіття робочих тіл і теплоносіїв, які застосовуються в холодильній техніці абсолютно очевидно, що вирішення проблеми впровадження нанотехнологій в холодильну промисловість неможливо вирішити чисто емпіричними методами. Необхідно відмовитися від більшості запропонованих кореляцій, які не мають термодинамічної сенсу. Потрібна розробка нових концепцій моделювання термодинамічних властивостей, яка повинна базуватися на мінімальному обсязі емпіричної інформації про термодинамічних властивостей нанофлюїдів.

З метою вирішення розглянутих в розділі проблем впровадження нанотехнологій в холодильну промисловість необхідно виконати комплексне експериментально-розрахункове дослідження впливу наночастинок на термодинамічні властивості як модельних нанофлюїдів, так і реальних робочих тіл парокомпресійних холодильних установок і теплоносіїв. Детальна структура виконаних досліджень представлена на рисунку 1.

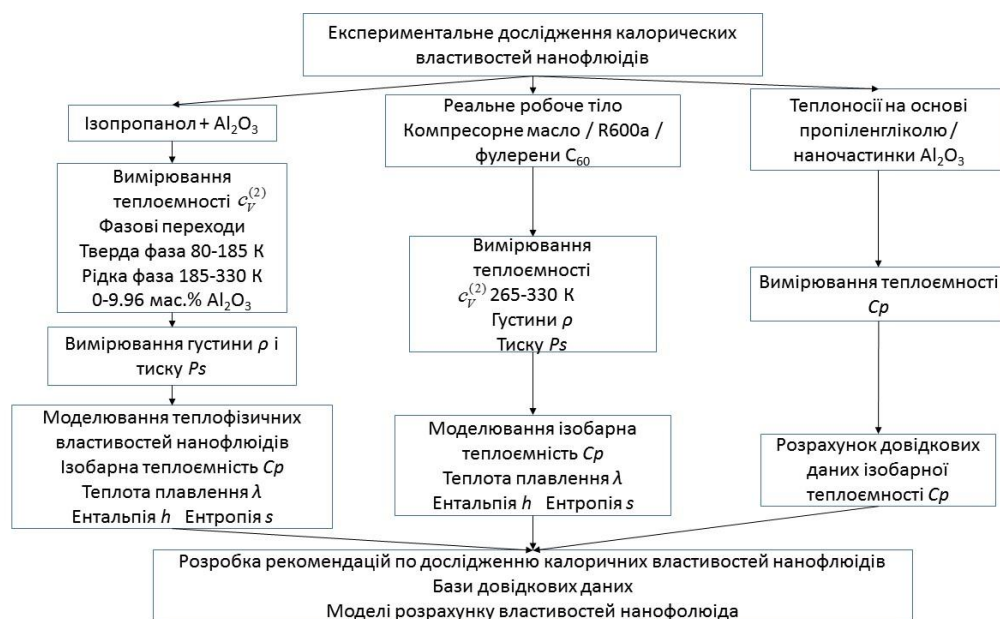


Рисунок 1.1 - Структура досліджень

1.1 Список використаних джерел за розділом

- [1] S. S. Choi and A. A. Eastman, “Enhancing thermal conductiivty of fluids with nanoparticles,” in *International mechanical engineering congress and exhibition, San Francisco, CA (United States), 12-17 Nov 1995, ASME Puplications FED*, 1995.
- [2] A. Bhattad, J. Sarkar, and P. Ghosh, “Improving the performance of refrigeration systems by using nanofluids: A comprehensive review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, pp. 3656–3669, Feb. 2018.
- [3] M. S. Patil, S. C. Kim, J. H. Seo, and M. Y. Lee, “Review of the thermo-physical properties and performance characteristics of a refrigeration system using refrigerant-based nanofluids,” *Energies*. 2016.
- [4] W. H. H. Azmi, M. Z. Z. Sharif, T. M. M. Yusof, R. Mamat, and A. A. M. A. M. Redhwan, *Potential of nanorefrigerant and nanolubricant on energy saving in refrigeration system – A review*, vol. 69. Pergamon, 2017, pp. 415–428.
- [5] A. Celen, A. Çebi, M. Aktas, O. Mahian, A. S. Dalkilic, and S. Wongwises, *A review of nanorefrigerants: Flow characteristics and applications*, vol. 44. Elsevier, 2014, pp. 125–140.

- [6] “ГОСТ ISO/TS 80004-1-2014 Нанотехнологии. Часть 1. Основные термины и определения (ISO/TS 80004-1:2015, Nanotechnologies – Vocabulary – Part 1: Core terms, IDT).”
- [7] “ГОСТ ISO/TS 80004-4-2016 Нанотехнологии. Часть 4. Материалы наноструктурированные. Термины и определения (ISO/TS 80004-4:2011, Nanotechnologies – Vocabulary – Part 4: Nanostructured materials, IDT).”
- [8] “ГОСТ ISO/TS 80004-6-2016 Нанотехнологии. Часть 6. Характеристики нанобъектов и методы их определения. Термины и определения (ISO/TS 80004-6:2013, Nanotechnologies – Vocabulary – Part 6: Nano-object characterization, IDT).”
- [9] Ю. Г. Фролов, *Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов*. М.: Химия, 1988.
- [10] В. П. Железный, Ю. В. Семенюк, О. Я. Хлиева, Н. Н. Лукьянов, А. Г. Никулин, and А. С. Никулина, *Перспективы применения нанотехнологий в холодильной технике (Часть 1: Теплофизические свойства)*. 2019.
- [11] А. Г. Никулин, “Экспериментальное исследование особенностей кипения нанофлюидов в свободном объеме,” ОНАПТ, 2015.
- [12] V. Zhelezny *et al.*, “Effect of Al₂O₃ Nanoparticles Additives on the Density, Saturated Vapor Pressure, Surface Tension and Viscosity of Isopropyl Alcohol,” *Int. J. Thermophys.*, vol. 39, no. 3, p. 38, Mar. 2018.
- [13] V. P. Zhelezny, I. V. Motovoy, and E. E. Ustyuzhanin, “Prediction of nanofluids properties: the density and the heat capacity,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 891, no. 1, p. 012347, Nov. 2017.
- [14] V. Zhelezny, O. Khliyeva, I. Motovoy, and N. Lukianov, “An experimental investigation and modelling of the thermal and caloric properties of nanofluids isopropyl alcohol - Al₂O₃ nanoparticles,” *Thermochim. Acta*, vol. 678, p. 178296, Aug. 2019.
- [15] V. Zhelezny, T. Lozovsky, V. Gotsulskiy, N. Lukianov, and I. Motovoy, “Research into the influence of Al₂O₃ nanoparticle admixtures on the magnitude of isopropanol molar volume,” *Eastern-European J. Enterp. Technol.*, vol. 2, no. 5

(86), pp. 33–39, Apr. 2017.

- [16] B. M. Ginzburg, S. Tuichiev, D. Rashidov, F. H. Sodikov, S. H. Tabarov, and A. A. Shepelevskii, “Step-Wise Concentration Influence of Fullerenes C 60 and C 70 on the Various Parameters of Condensed Systems,” *J. Macromol. Sci. Part B*, vol. 54, no. 5, pp. 533–543, May 2015.
- [17] K. Y. Khanchych, V. Y. Gotsulskiy, O. Y. Khliyeva, and V. P. Zhelezny, “OPTICAL PROPERTIES OF NANOFLUID OF O-XYLENE / FULLERENES C60,” in *Book of Abstracts PLMMP*, 2018, p. 100.
- [18] V. P. Zhelezny, I. V. Motovoy, K. Y. Khanchych, and D. A. Ivchenko, “Surface tension and saturated vapor pressure of nanofluids of isopropanol/Al₂O₃ nanoparticles and o-xylene/C60 fullerenes,” in *Book of Abstracts PLMMP*, 2018, p. 111.
- [19] V. P. Zhelezny, I. V. Motovoy, K. Y. Khanchych, N. N. Lukianov, and S. G. Levchenko, “The effect of fullerenes C60 additives on density, viscosity and heat capacity of o-xylene,” in *Book of Abstracts PLMMP*, 2018, p. 112.
- [20] I. Tavman and A. Turgut, “Experimental Investigation of Viscosity and Thermal Conductivity of Suspensions Containing Nanosized Ceramic Particles,” *Arch. Mater. Sci. Eng.*, vol. 34, no. 2, pp. 99–104, 2008.
- [21] H. Chen, Y. Ding, and C. Tan, “Rheological behaviour of nanofluids,” *New J. Phys.*, vol. 9, no. 10, pp. 367–367, Oct. 2007.
- [22] X. Wang, X. Xu, and S. U. S. Choi, “Thermal Conductivity of Nanoparticle - Fluid Mixture,” *J. Thermophys. Heat Transf.*, vol. 13, no. 4, pp. 474–480, Oct. 1999.
- [23] S. Lee, S. U.-S. Choi, S. Li, and J. A. Eastman, “Measuring Thermal Conductivity of Fluids Containing Oxide Nanoparticles,” *J. Heat Transfer*, vol. 121, no. 2, p. 280, 1999.
- [24] S. K. Das, N. Putra, P. Thiesen, and W. Roetzel, “Temperature Dependence of Thermal Conductivity Enhancement for Nanofluids,” *J. Heat Transfer*, vol. 125, no. 4, p. 567, 2003.
- [25] С. А. Мороз, О. Я. Хлиева, Н. Н. Лукьянов, and В. П. Железный, “Экспериментальное исследование влияния примесей фуллеренов C60 в ком-

- прессорном масле и величины вязкости масла на показатели эффективности холодильной компрессорной системы,” *Вестник Международной академии холода*, vol. 1, pp. 41–46, 2016.
- [26] Н. Н. Лукьянов, О. Я. Хлиева, В. П. Железный, and Ю. В. Семенюк, “Исследование перспектив применения нанохладагентов с целью повышения эколого-энергетической эффективности оборудования,” *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*, vol. 3, no. 5, pp. 32–40, 2015.
- [27] S. Bi, L. Shi, and L. Zhang, “Application of nanoparticles in domestic refrigerators,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 28, no. 14–15, pp. 1834–1843, Oct. 2008.
- [28] S. Bi, K. Guo, Z. Liu, and J. Wu, *Performance of a domestic refrigerator using TiO₂-R600a nano-refrigerant as working fluid*, vol. 52, no. 1. Pergamon, 2011, pp. 733–737.
- [29] M. A. Kedzierski, “Effect of CuO Nanoparticle Concentration on R134a/Lubricant Pool-Boiling Heat Transfer,” *J. Heat Transfer*, vol. 131, no. 4, p. 043205, 2009.
- [30] D. Ciloglu and A. Bolukbasi, “A comprehensive review on pool boiling of nanofluids,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 84, pp. 45–63, Jun. 2015.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ГУСТИНИ І ТИСКУ НАСИЧЕНОГО ПАРУ РОЗЧИНІВ НАНОЧАСТИНОК Al_2O_3 В ІЗОПРОПІЛОВОМУ СПИРТІ

Останнім часом увагу дослідників привертають завдання вивчення впливу наночастинок на теплофізичні властивості базових рідин, перспективних для використання в енергетиці як робочих тіл і теплоносіїв. Незважаючи на велику кількість опублікованих робіт, присвячених дослідженню теплофізичних властивостей нанофлюїдів, представлені результати вимагають правильної фізичної інтерпретації. Однак суперечливість отриманих експериментальних даних про тиск насичених парів, теплопровідність, в'язкість, теплоємність нанофлюїдів показує, що отриманої інформації ще недостатньо для того, щоб приступити до завдань моделювання їх термодинамічних властивостей.

Опубліковано багато статей, присвячених вивченню теплофізичних властивостей нанофлюїдів. Велика частина з них аналізується в оглядах [1–3]. З наведеної в [1–3] інформації випливає, що питання про вплив наночастинок на величину термічних властивостей (густина та тиски насичених парів) базових рідин залишається недостатньо вивченим [4–15]. При цьому слід зауважити, що експериментальні дані про величину надлишкового мольного об'єму несуть цінну інформацію про структуру нанофлюїда і її зміну в залежності від температури і концентрації наночастинок. Слід підкреслити, що експериментальні дані про термічні властивості нанофлюїдів несуть цінну інформацію про структуру нанофлюїда і її зміну в залежності від температури і концентрації наночастинок. Крім того, дані про термічні властивості нанофлюїдів необхідні для розрахунку калоричних властивостей (ізохорної, ізобарної теплоємності, ентальпії і ентропії) технічно важливих нанофлюїдів, застосовуваних в енергетиці.

Зупинимося дещо докладніше на результатах дослідження впливу наночастинок на термічні властивості базових рідин.

Соммерс і Йеркс (Sommers and Yerkes) в статті [6] навели результати вимірювання густини нанофлюїдів пропанол/наночастинки Al_2O_3 при кімнатній температурі. У

проведених дослідженнях розмір наночастинок становив 10 нм. Дослідження проведено з використанням двох методів: методу ареометра і методу гідростатичного зважування. На підставі отриманих даних автори прийшли до висновку, що спостерігається майже лінійна залежність між густиною і концентрацією частинок. Було також встановлено, що відмінність між експериментальними даними та розрахованими за формулою (2.1) зростає зі збільшенням концентрації наночастинок до 5% (при концентрації наночастинок у пропанолі 5%).

$$\rho_{NF} = (1 - \varphi_{NP}) \cdot \rho_{BF} + \varphi_{NP} \cdot \rho_{NP} \quad (2.1)$$

де φ_{NP} – об'ємна частка наночастинок в базовій рідині, $\text{м}^3 \cdot \text{м}^{-3}$; ρ_{NP} – густина матеріалу наночастинок, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$; ρ_{BF} – густина базової рідини, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$.

З урахуванням цього висновку автори вважають, що формула (2.1) не може застосовуватися для прогнозування густини нанофлюїдів.

В статті [7] Гінзбург і Туйчієв (Ginzburg і Tuichiev) наводять опис концепції ступеневого впливу концентрації фулеренів C_{60} і C_{70} на різні властивості однокільцевих розчинників - бензолу, толуолу, ксилолів, о-дихлорбензолу і бромбензолу. У проведених дослідженнях автори спостерігали ступеневий характер зміни залежності густини, температури кипіння і коефіцієнта поверхневого натягу від концентрації фулеренів. Слід підкреслити, що на першому етапі густина нанофлюїдів при постійній температурі зменшується. Авторами показано, що зменшення густини на ізотермі завершується при дуже малих концентраціях фулеренів, порядку $10^{-3} - 10^{-1}$ мас.%. При подальшому збільшенні концентрації фулеренів при постійній температурі густина нанофлюїдів зростає.

Пасторіза-Гальєго (Pastoriza-Gallego) та ін. [8] експериментально досліджували вплив наночастинок Al_2O_3 на густину води при трьох концентраціях наночастинок (від 0,5 до 7 мас.%), діапазоні температур 283,15 – 313,15 К і тиску від атмосферного до 25 МПа. У проведених дослідженнях розмір наночастинок не перевищував 50 нм. Авторами встановлено що густина збільшувалася із зростанням концентрації наночастинок.

Ганешкумар (Ganeshkumar) та ін. у роботі [9] вивчали ефект додавання багатошарових вуглецевих нанотрубок (MWCNT) на густину розчинів вода-етиленгліколь. Експеримент проводився при 0,3, 0,6, 0,9 і 1,5 мас.% MWCNT при температурі 30 - 32 °C. Для вимірювання густини автори використовували метод пікнометра. Отримані експериментальні дані порівнювалися з розрахованими за моделлю (2.1). Авторами наголошується, що густина нанофлюїда збільшується пропорційно об'ємній концентрації MWCNT у порівнянні з густиною базової рідини. Отримані експериментальні дані показали хороше узгодження з розрахованими по адитивній моделі (2.1). Однак автори відзначають, що результати цієї моделі погано прогнозують густину нанофлюїда, що містить 1,5 мас.% MWCNT.

Сінг (Singh) та ін. у роботі [10] навели результати експериментального дослідження густини нанофлюїда - наночастинки CuO/вода в інтервалі температур 20 - 80 °C і концентрації наночастинок 0,1 – 0,5 об.%. У проведених дослідженнях розмір наночастинок не перевищував 45 нм. Автори дійшли висновку, що густина досліджуваного нанофлюїда збільшується зі зростанням концентрації наночастинок CuO і зменшується із зростанням температури.

В роботі [11] Кеджерські (Kedzierski) наводить результати вимірювання кінематичної в'язкості і густини нанофлюїда наночастинки CuO/синтетичний полієфір (при атмосферному тиску, в діапазоні температур 288-318 K і на концентраціях наночастинок 2.9, 5.6 і 39.2 мас.%). У проведених дослідженнях розмір наночастинок не перевищував 30 нм. Було встановлено, що густина нанофлюїда зменшувалася зі збільшенням температури і збільшувалася зі збільшенням концентрації наночастинок.

В статті [12] автори Желєзний (Zhelezny) та ін. наведені результати експериментального дослідження густини розчинів ізопропілового спирту і наночастинок Al₂O₃. Дослідження густини нанофлюїдів виконані пікнометричним методом в діапазоні температур від 250 K до 315 K, при масовій концентрації наночастинок 0,92, 1,81%, 4,01% і 6,65%. У проведених дослідженнях розмір наночастинок не перевищував 50 нм. Отримані дані дозволили вивчити

температурну і концентраційну залежності густини вивчених нанофлюїдів. За результатами проведеного дослідження була і розрахована величина надлишкового мольного об'єму і величина гідродинамічного діаметра наночастинок. На підставі проведених досліджень запропоновано нову модель прогнозування мольного об'єму нанофлюїдів.

В статті [13] автори Желєзний (Zhelezny) та ін. наводять результати комплексного експериментального дослідження теплофізичних властивостей розчинів наночастинок Al_2O_3 в розчині ізопропілового спирту. Експериментальні дані по густині наведені в інтервалі температур від 263 до 343 К і масових часток наночастинок від 0 до 6,65 мас%. У статті приділено значну увагу аналізу стійкості зразків нанофлюїдів, який виконаний методом турбідиметрії. Зразки нанофлюїдів залишалися стабільними в діапазоні параметрів дослідження, що забезпечило достовірність отриманих даних про теплофізичні властивості розчинів наночастинок Al_2O_3 в розчині ізопропілового спирту. Проведені дослідження показують, що наявність домішок наночастинок Al_2O_3 призводить до збільшення густини ізопропілового спирту.

Як відзначають більшість авторів, точні кореляції для прогнозування густини нанофлюїдів в літературі відсутні. Запропоновані в літературі рівняння для розрахунку густини нанофлюїдів, як правило засновані на принципах адитивності (див., наприклад, (2.1)).

В даний час кількісна оцінка впливу наночастинок на тиск насичених парів нанофлюїда також залишається найменш вивченим питанням.

Наприклад, в роботі [14] Ксу (Xu) та ін. наводять результати експериментального дослідження тиску насичених парів розчинів HFC134a/мінеральне масло/наночастинок Fe_3O_4 в інтервалі температур від мінус 10 до 55 °С і тисків 0,2 – 1,5 МПа. На підставі проведених досліджень автори прийшли до висновку, що домішки наночастинок Fe_3O_4 сприяють збільшенню тиску насичених парів досліджених сумішевих нанофлюїдів. Крім того, автори відзначають, що наночастинок Fe_3O_4 можуть поліпшити розчинність мінерального масла і холодоагенту HFC134.

В роботі [15] Желєзний (Zhelezny) та ін. наводять результати вимірювання тиску насичених парів розчинів холодоагенту R600a в маслі при наступних масових концентраціях холодоагенту: 90, 69 і 41 мас.%. Дослідження впливу наночастинок Al_2O_3 на тиск насичених парів розчинів вивчено при концентрації наночастинок у компресорному маслі 0,5 мас.% і масовій концентрації холодоагенту в розчинах: 80, 65 і 39 мас.%. Вивчення впливу наночастинок TiO_2 на тиск насичених парів розчинів проводилося при концентрації наночастинок 0,5 мас.% і масовій концентрації холодоагенту в розчинах: 87, 71 і 40 мас.%. Проведені дослідження показують, що добавки наночастинок в розчини холодоагенту R600a в компресорному маслі сприяють збільшенню тиску насичених парів розчинів.

В роботі [5] Бобо (Bobbo) та ін. наводять результати дослідження впливу вуглецевих нанотрубок і наночастинок TiO_2 на тиск насичених парів розчинів R134a/поліетерне масло. Дослідження тиску насичених парів проведено в діапазоні наступних параметрів: при двох температурах 293,15 К і 323,15 К, в інтервалі концентрацій холодоагенту в маслах від 0 до 100% і концентрації наночастинок в компресорному маслі 0,5 г/л. Отримані результати показують, що чисте масло і наномасло мають однакові розчинності в холодоагенті R134a. Це означає, що введення деякої кількості наночастинок (TiO_2 або нанотрубок) суттєво не змінює сили взаємодії між молекулами холодоагенту R134a і поліетерним маслом. Результати дослідження тиску насичених парів розчинів у маслах та наномаслах, наведені в роботі, свідчать про те, що термодинамічні властивості сумішей масла та холодоагенту не змінюються у присутності наночастинок.

На жаль, в літературі дуже мало публікацій, присвячених вивченню впливу наночастинок на тиск насичених парів чистих рідин.

Так, Тсо (Tso) та ін. в роботі [16] наводять результати дослідження впливу наночастинок Al_2O_3 різного розміру (13, 20 і 80 нм) на тиск насичених парів води в діапазоні температур 25 - 60 °С. У роботі наведені результати дослідження тиску насичених парів при концентраціях наночастинок Al_2O_3 у воді 0,01 - 2 об.% (для кожного розміру наночастинок). У цій же статті наведені дані про вплив наночастинок TiO_2 (21 нм) на тиск насичених парів води в тому ж діапазоні

температур і концентрацій. Авторами показано, що тиск нанофлюїда з домішками наночастинок Al_2O_3 нижче, ніж для чистої води, і знижується зі збільшенням розміру наночастинок і їх концентрації. Навпаки, при концентрації 0,01 об.% наночастинок TiO_2 у воді тиск насиченої пари при 25 °C був приблизно на 7,5% вище, ніж у базової речовини.

В роботі [13] автори Желєзний (Zhelezny) наводять результати дослідження впливу наночастинок Al_2O_3 (50 нм) на тиск насичених парів ізопропанолу в діапазоні концентрацій 0 – 0,5 мас.% і температур 298 - 343 К. На підставі отриманих даних автори стверджують, що додавання наночастинок Al_2O_3 до ізопропілового спирту призводить до збільшення тиску насичених парів. Відносний вплив наночастинок на тиск найбільше проявляється при низьких температурах (до 3,5% при $w_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,051$ мас.%). У міру збільшення температури відносний ефект присутності наночастинок Al_2O_3 зменшується. При температурах вище 350 К вплив присутності наночастинок на тиск пара пари не перевищує 1%. Виконані експериментальні дослідження дозволили прийти до висновку, що домішки наночастинок Al_2O_3 сприяють збільшенню тиску насичених парів ізопропілового спирту.

З наведеного огляду випливає, що питання, пов'язані з впливом наночастинок на густину і тиск насичених парів чистих рідин і розчинів, залишаються недостатньо вивченими. Невеликий обсяг достовірної експериментальної інформації про тиск насичених парів і густину нанофлюїдів ускладнює розробку моделей розрахунку термодинамічних властивостей.

Виконаний в цій роботі аналіз показує, що рівняння (2.1) не забезпечує достатню точність прогнозування густини важливих для практичного застосування нанофлюїдів. У літературі немає термодинамічно обґрунтованих кореляцій, які призначені для розрахунку тиску насичених парів нанофлюїдів. Відсутність надійних термодинамічних методів прогнозування термічних властивостей нанофлюїдів, істотно стримує прогрес у розробці нового покоління енергетично ефективних робочих тіл і теплоносіїв.

З урахуванням викладеного, метою проведеного дослідження було

експериментальне визначення густини і тиску насичених парів модельного нанофлюїда, що складається з ізопропілового спирту і наночастинок оксиду алюмінію Al_2O_3 . Вибір даного об'єкта дослідження був продиктований високою стабільністю колоїдних розчинів ізопропіловий спирт/наночастинок Al_2O_3 . Дослідження стабільності проводилося методом, що наведено у [13].

2.1 Об'єкти для дослідження густини і тиску насиченої пари нанофлюїдів ізопропанол/наночастинок Al_2O_3

Зразки нанофлюїдів готувалися шляхом розбавлення чистим ізопропіловим спиртом (CAS: 67-63-0, Aldrich, чистота 99.7%) концентрованого нанофлюїда (CAS: 1344-28-1, Aldrich, 20 ± 1 мас. % Al_2O_3 , 50 нм).

Основні властивості застосованого для дослідження термодинамічних властивостей нанофлюїда наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Властивості нанофлюїда ізопропанол/наночастинок Al_2O_3 (CAS: 1344-28-1, Aldrich)

Тест	Визначення
Зовнішній вигляд (колір)	Білий
Зовнішній вигляд(форма)	Суспензія
Ступінь чистоти $\geq 99,9\%$	Відповідає вимогам
Масова частка наночастинок	$0,19 - 0,21 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$
pH нанофлюїда	7,5 – 9,5
Розмір наночастинок (визначений методом DLS)	$\leq 50 \text{ нм}$

Характерні розміри наночастинок Al_2O_3 були визначені двома методами: методом DLS в розбавленому нанофлюїді і методом ПЕМ для сухих наночастинок після випаровування з них ізопропанолу.

ПЕМ-зображення наночастинок Al_2O_3 представлено на рисунку 2.1. Розподіл діаметрів наночастинок показано на рисунку 2.2. Середній діаметр наночастинок Al_2O_3 склав 23.7 нм.

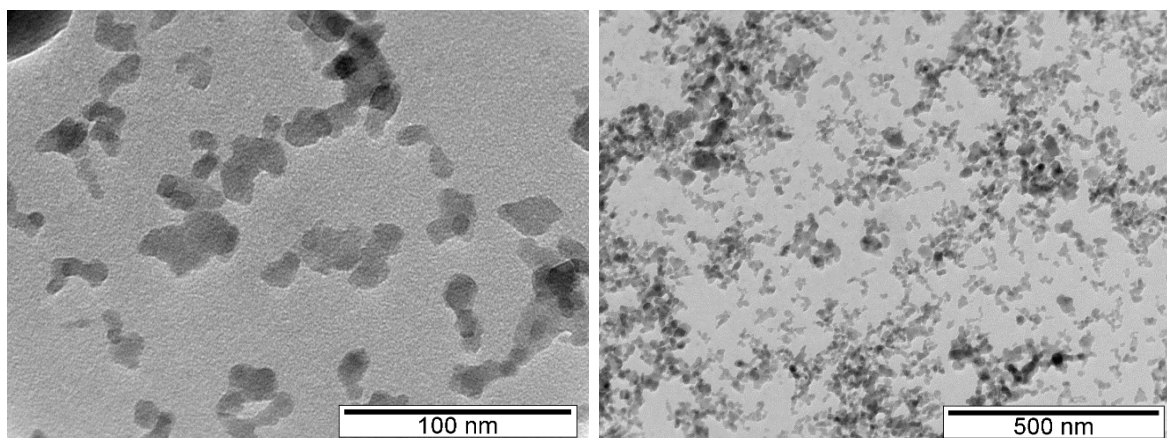


Рисунок 2.1 ПЕМ-зображення наночастинок Al_2O_3

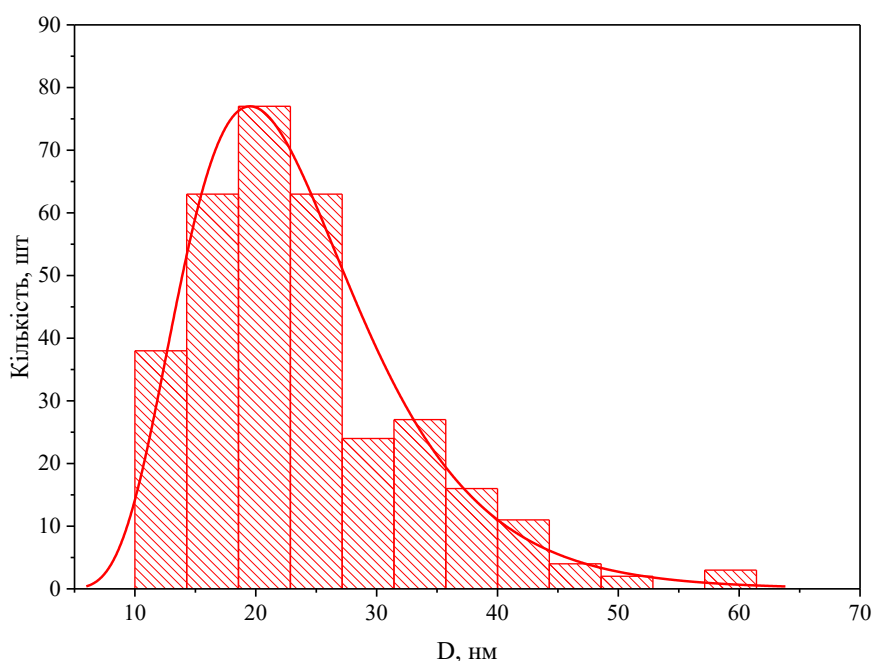


Рисунок 2.2 Розподіл діаметрів наночастинок Al_2O_3

Для вивчення впливу наночастинок Al_2O_3 на густину базової рідини були проведені експериментальні дослідження густини чистого ізопропілового спирту і чотирьох нанофлюїдів з масовою концентрацією наночастинок 0,0092, 0,0181, 0,0401 и 0,0665 $\text{кг} \cdot \text{кг}^{-1}$.

У даній роботі також представлені результати дослідження тиску насичених парів ізопропілового спирту і нанофлюїда ізопропіловий спирт/наночастинки Al_2O_3 з концентрацією наночастинок 0,00489, 0,0119, 0,0157, 0,0201, 0,0253, 0,0300, 0,0444, 0,0687 и 0,0955 $\text{кг} \cdot \text{кг}^{-1}$.

Масова частка наночастинок у зразках нанофлюїдів розраховувалася за формулою

$$w_{NP} = \frac{m_{CNF} \cdot w_{CNF}}{m_{CNF} + m_{BF} - m_{BF}''}, \quad (2.2)$$

де m_{CNF} маса нанофлюїда, кг; w_{CNF} масова частка наночастинок у концентрованому нанофлюїді, $\text{кг} \cdot \text{кг}^{-1}$; m_{NP} маса наночастинок, кг; m_{BF} маса ізопропілового спирта; m_{BF}'' маса парової фази ізопропілового спирту у вимірювальній комірці після її заповнення нанофлюїдом, кг.

2.2 Експериментальне дослідження густини нанофлюїдів ізопропіловий спирт/наночастинок Al_2O_3

Густина рідкої фази об'єктів дослідження вимірювалася пікнометричним методом. Для цієї мети використовувався пікнометр з діапазоном вимірюваних об'ємів від 2,4 до 2,8 см^3 . Схема експериментальної установки зображена на рисунку 2.3.

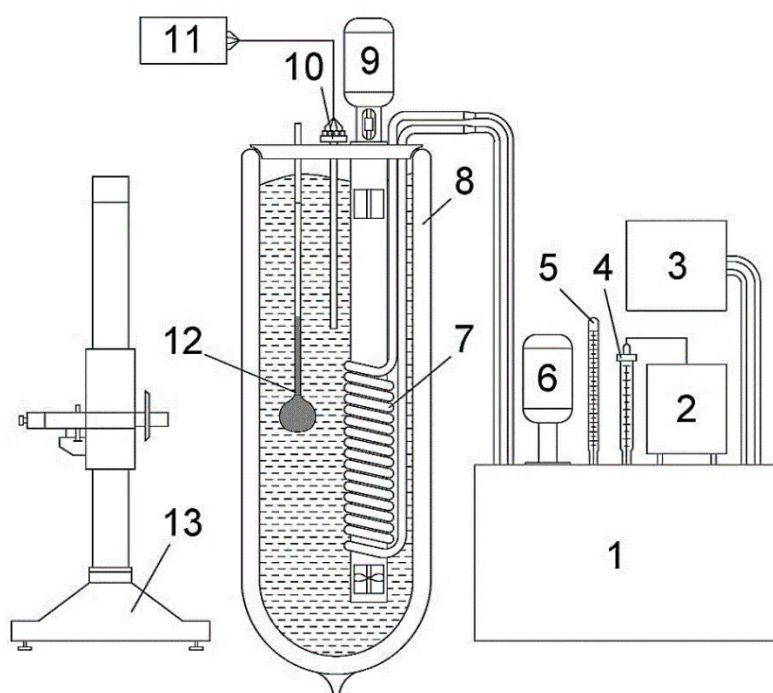


Рисунок 2.3 Схема експериментальної установки для дослідження густини нанофлюїдів: 1 – рідинний термостат U10, 2 – система регулювання температури, 3 – холодильна машина, 4 – контактний термометр, 5 – лабораторний термометр, 6 – насос-мішалка, 7 – теплообмінник, 8 – скляна посудина Дьюара з термостатувальною рідиною, 9 – мішалка, 10 – платиновий термометр опору WKA

TR10-A, 11 – цифровий мультиметр Picotest M3510A, 12 – пікнометр, 13 – катетометр

Перший етап дослідження густини полягав у визначенні внутрішнього об'єму пікнометра. З цією метою спочатку здійснювалося зважування порожнього (ретельно промитого і висушеного) пікнометра у повітрі.

Перед другим зважуванням пікнометр заповнювався еталонною рідиною (дистильованою водою) так, щоб її рівень був на нижній межі циліндричної частини горловини пікнометра. При проведенні тарування пікнометра використовувалися довідкові дані по густині води [17]. Заповнений пікнометр зважувався на електронних вагах AND GR-300 і закріплювався вертикально. В процесі тарування (визначення об'єму пікнометра) катетометри КМ-8 вимірювалися на відстані до нижнього краю меніска h_m води від дна пікнометра h_d .

Після цього в пікнометр вводилися невеликі порції води для того, щоб підвищити рівень води в ньому на (2–3) мм. Після кожного підйому рівня рідини в горловині проводилося зважування заповненого водою пікнометра. Зазначена процедура повторювалася кілька разів, поки рівень води не досягне верхньої межі циліндричної частини горловини.

В результаті виконаних процедур була отримана залежність між об'ємом пікнометра і висотою рівня рідини в горловині. Отримана градуйована залежність дозволяє зробити визначення густини рідини в широкому інтервалі температур при одноразовому завантаженні пікнометра зразком без його виймання з термостата. Залежність об'єму рідини, що знаходиться в пікнометрі, від різниці висот ΔH між меніском зразка в горловині та дном пікнометра має вигляд:

$$V'(\Delta h) = a \cdot \Delta H - b, \quad (2.3)$$

де $a = 0,036384$ і $b = 22,892068$ отримані при калібруванні коефіцієнти.

На другому етапі експерименту пікнометр заповнювався досліджуваною рідиною до рівня, з якого починалося калібрування об'єму пікнометра, і проводилось його зважування.

При досягненні стану термодинамічної рівноваги зразка в пікнометрі (нижче

рівня меніска рідини в горловині пікнометра протягом 15 хвилин при сталій температурі термостата) катетометрами вимірювалися висоти h_m і h_d .

Пікнометр керується за допомогою терморегулятора в скляній посудині Дьюара місткістю 10 літрів. В якості термостатуючої рідини, використовувався уайт-спірит, ПМС-5 (полідиметилсілоксан). У посудині Дьюара встановлені змішувачі для перемішування термостатувальної рідини, елементи системи автоматичного регулювання температури і мідний теплообмінник, через який, при роботі на низьких температурах, прокачувався теплоносіє з холодильної машини.

Проведені дослідження показали, що коливання температури в термостаті не перевищували $\pm 0,05$ К. Температура експерименту вимірювалася термометром опору Pt-100 (WKA, TR40). Розширена невизначеність вимірювання температури не перевищувала 0,2 К. Всі вимірювання проводилися багато разів з метою зменшення впливу випадкової похибки вимірювань.

Густина рідини при кожній температурі обчислювалася за формулою:

$$\rho' = \frac{m_{NF} - m''}{V'(\Delta h)}, \quad (2.4)$$

де m_{NF} – маса заправленого в комірку нанофлюїда; m'' – маса парової фази ізопропанола; $V'(\Delta h)$ – об'єм рідкої фази зразка у вимірювальній комірці з урахуванням її термічного розширення.

2.2.1 Результати дослідження густини нанофлюїдів ізопропіловий спирт/наночастинки Al_2O_3

Вимірювання густини нанофлюїдів виконані в інтервалі температур від 250 К до 315 К. Результати виконаних вимірювань густини представлені в таблиці А1 і на рисунку 2.4.

Аналізуючи наведену на рисунку 2.4 інформацію, можна констатувати, що домішки наночастинок Al_2O_3 сприяють збільшенню густини нанофлюїдів.

Отримані експериментальні дані були апроксимовані рівнянням

$$\rho_{NF} = A(w_{NP}) + B(w_{NP}) \cdot T^2, \quad (2.5)$$

де $A(w_{NP})$, $B(w_{NP})$ – коефіцієнти рівняння; T – температура, К.

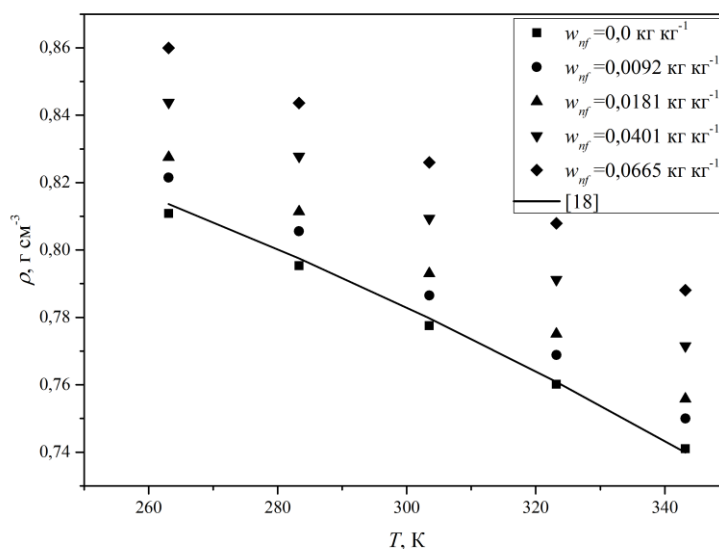


Рисунок 2.4 - Температурна залежність густини розчинів ізопропіловий спирт/наночастинки Al_2O_3 , експериментальні та довідкові [18] дані

Таблиця 2.2 – Коефіцієнти рівняння (2.5)

Коефіцієнти рівняння (2.5)	Концентрація w , мас.%				
	0,0	0,0092	0,0181	0,0401	0,0665
$A(w_{NP})$	0,90993	0,92384	0,92999	0,94723	0,96231
$B(w_{NP})$	-1,434E-06	-1,481E-06	-1,481E-06	-1,493E-06	-1,479E-06

Відхилення експериментальних даних від апроксимаційного рівняння (2.5) наведені на рисунку 2.5.

Розширена невизначеність отриманих значень густини нанофлюїдів склала $0,00092 \text{ г/см}^3$ (0,11%).

З отриманих експериментальних даних про густину досліджених зразків нанофлюїдів випливає, що причина збільшення густини викликана двома чинниками:

- більшою густиною наночастинок у порівнянні з базовою рідиною;
- густина сорбованих на поверхні наночастинок молекул ізопропанолу (поверхнева фаза) більше густини ізопропанолу в рідкій фазі.

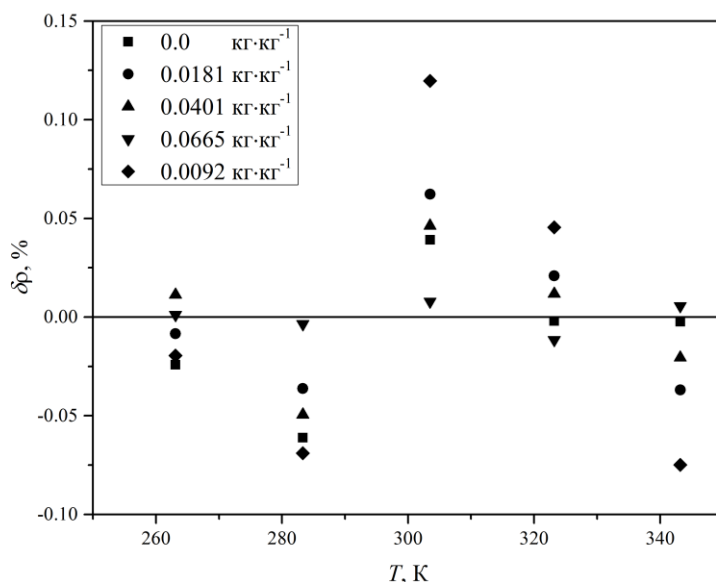


Рисунок 2.5 - Відносні відхилення експериментальних даних по густині і даних розрахованих за рівнянням (2.5)

2.3 Експериментальне дослідження тиску насичених парів нанофлюїдів ізопропанол/наночастинки Al_2O_3

Тиск насичених парів виміряно статичним методом на установці, схема якої представлена на рисунку 2.6. Вимірювальна комірка 1 (п'єзометр постійного об'єму) розташовувалася у термостаті 13. Термостат оснащений системою автоматичного регулювання температури 6. Коливання температури в термостаті не перевищувала 0,02 К. Вимірювання тиску здійснювалося за допомогою п'єзоелектричного перетворювача тиску 9 - WİKA S-10, який був розташований у термостаті в герметичному для термостатувальної рідини кармані 10. Перетворювач тиску оснащений стабілізованим джерелом живлення 7. Вихідний сигнал перетворювача тиску - сила струму (від 4 до 20 мА) - вимірювався мультиметром 8. Межі відхилення значень струму від його оцінки в діапазоні до 20 мА при використанні мультиметра Picotest M3510A не перевищували 0,016%. Для п'єзоелектричного перетворювача тиску було отримане індивідуальне градуювання, яке було виконане з використанням ртутного манометра. Результати проведеного градуювання наведені на рисунку 2.7.

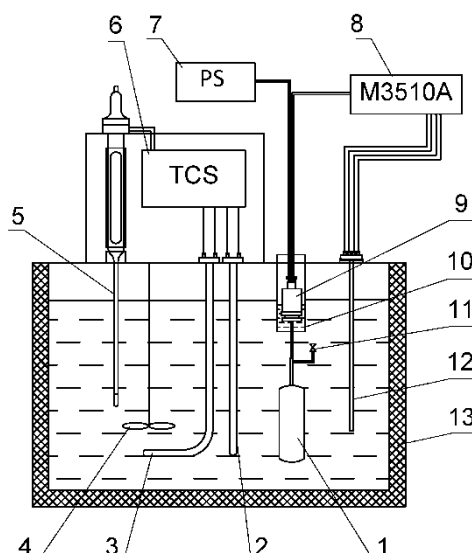


Рисунок 2.6 - Схема експериментальної установки для дослідження тиску насичених парів чистих речовин і розчинів: 1 - вимірювальна комірка; 2 - фоновий нагрівач; 3 - розгінний нагрівач; 4 - мішалка; 5 - контактний термометр, 6 - система терморегулювання; 7 - джерело постійного живлення; 8 - мультиметр Picotest M3510A; 9 - датчик тиску Wika S-10; 10 - герметичний карман з термостатувальною рідиною; 11 - вентиль; 12 - платиновий термометр опору TR10-A; 13 - термостат

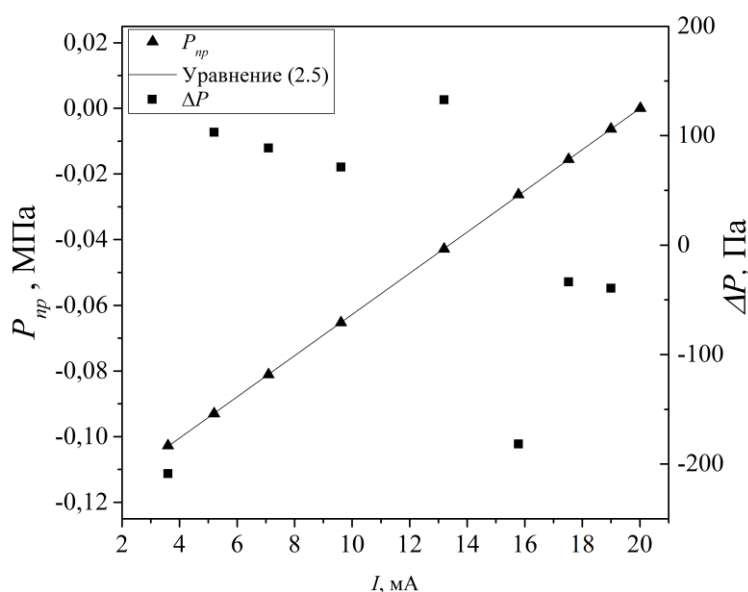


Рисунок 2.7 - Градувальна залежність перетворювача тиску і різниці ΔP експериментального значення тиску і розрахованого по (2.6)

$$P_{np} = -125517.68 + 6273.304 \cdot I, \quad (2.6)$$

$$P_s = P_{np} + P_{атм}, \quad (2.7)$$

де P_{np} – тиск перетворювача, Па; I – струм, вимірюваний мультиметром, мА, P_s – абсолютний тиск, Па, $P_{атм}$ – атмосферний тиск, Па.

Проведений аналіз показав, що розширена невизначеність вимірювання тиску цим перетворювачем не перевищувала 95 Па. По закінченню досліджень тиску насичених парів зразків нанофлюїдів було проведене повторне градуювання перетворювача тисків, яке показало незмінність отриманої градуювальної залежності.

Вимірювання температури здійснюється платиновим термометром опору 12 марки TR10-A. Для даного термометра була отримана індивідуальна градуювальна залежність з використанням платинового термометра опору ПТС 10. Термометр підключається до мультиметра 8 за чотиридротовою схемою. Межі відхилень від оцінки вимірних значень опору в діапазоні до 200 Ом для мультиметра Picotest M3510A не перевищували 0,022%. Термометр встановлювався поблизу середньої частини вимірювальної комірки 1. Виконаний аналіз показує, що розширена невизначеність вимірювання температури не перевищує 0,05 К.

2.4 Результати експериментального дослідження

Отримані експериментальні дані тиску насичених парів нанофлюїдів ізопропанол/наночастинки Al_2O_3 наведені в таблиці A2. Експериментальні дані по тиску насичених парів в дослідженому діапазоні температур і концентрацій були апроксимовані рівнянням

$$\ln(P_{NF}) = A(w_{NP}) + B(w_{NP}) \frac{1}{T}, \quad (2.8)$$

де P_{NF} – тиск насичених парів, Па; T – температура, К; $A(w_{NP})$, $B(w_{NP})$ – коефіцієнти, значення яких залежать від концентрації наночастинок в ізопропанолі, представлені в таблиці 2.3.

Це рівняння має гарні екстраполяційні можливості при розрахунку тиску насичених парів досліджуваних зразків в області низьких температур.

Таблиця 2.3 – Значення коефіцієнтів апроксимаційного рівняння (2.8)

Коеф. ур. (2.8)	Концентрація наночасток Al_2O_3 , $\text{кг} \cdot \text{кг}^{-1}$				
	0,00	0,004885	0,0119	0,01568	0,0205
$A(w_{NP})$	-5249,9	-5373,5	-5398,4	-5348,0	-5400,7
$B(w_{NP})$	14,789	15,172	15,224	15,093	15,243
Коеф. ур. (2.8)	Концентрація наночасток Al_2O_3 , $\text{кг} \cdot \text{кг}^{-1}$				
	0,0253	0,0300	0,0444	0,0687	0,0955
$A(w_{NP})$	-5262,7	-5316,3	-5221,7	-5141,5	-5183,4
$B(w_{NP})$	14,849	15,010	14,746	14,506	14,634

Концентраційні залежності коефіцієнтів $A(w_{NP})$, $B(w_{NP})$ були апроксимовані рівняннями:

$$A(w_{NP}), B(w_{NP}) = \frac{a + c \cdot w_{NP}^{0.5} + e \cdot w_{NP}}{1 + b \cdot w_{NP}^{0.5} + d \cdot w_{NP}}, \quad (2.9)$$

де a, b, c, d, e – коефіцієнти, значення яких представлені в таблиці 2.4.

Таблиця 2.4 – Значення коефіцієнтів апроксимаційного рівняння (2.9)

Коефіцієнти рівняння (2.8)	Коефіцієнти рівняння (2.9)				
	a	b	c	d	e
$A(w_{NP})$	26,30300	-11,8916	-310,3259	46,27328	1204,605
$B(w_{NP})$	-5250,109	-11,9924	62143,16	46,11324	-237766,9

Концентраційну залежність коефіцієнтів апроксимаційного рівняння (2.8) демонструють рисунки 2.8-2.9.

Аналіз інформації, наведеної на рисунках 2.8 и 2.9, показує, що концентраційна залежність коефіцієнтів $A(w_{NP})$, $B(w_{NP})$ має складний нелінійний характер. Відхилення експериментальних даних про тиск насичених парів нанофлюїдів ізопропанол / Al_2O_3 від розрахованих за рівняннями (2.8)-(2.9) представлені на рисунку 2.10. На рисунку 2.11 наведені відхилення наявних літературних даних по тиску насичених парів ізопропанолу від розрахованих за рівняннями (2.8)-(2.9).

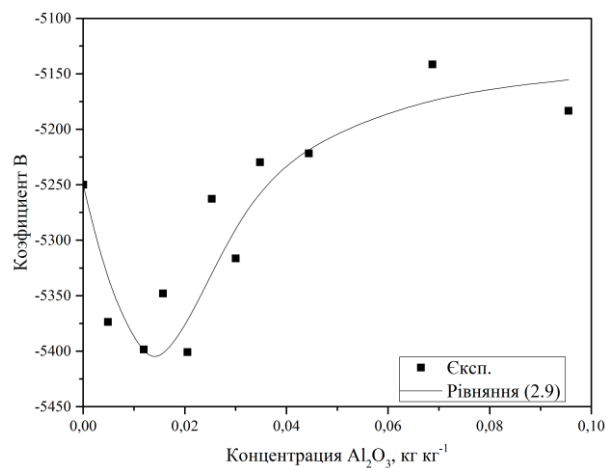
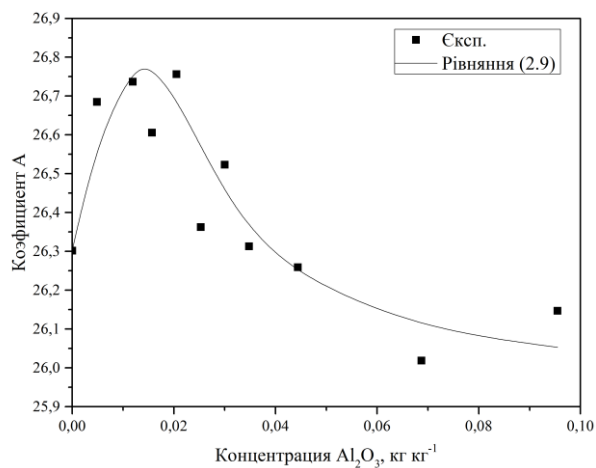


Рисунок 2.8 - Концентраційна залежність коефіцієнта А рівняння (2.8) Рисунок 2.9 - Концентраційна залежність коефіцієнта В рівняння (2.8)

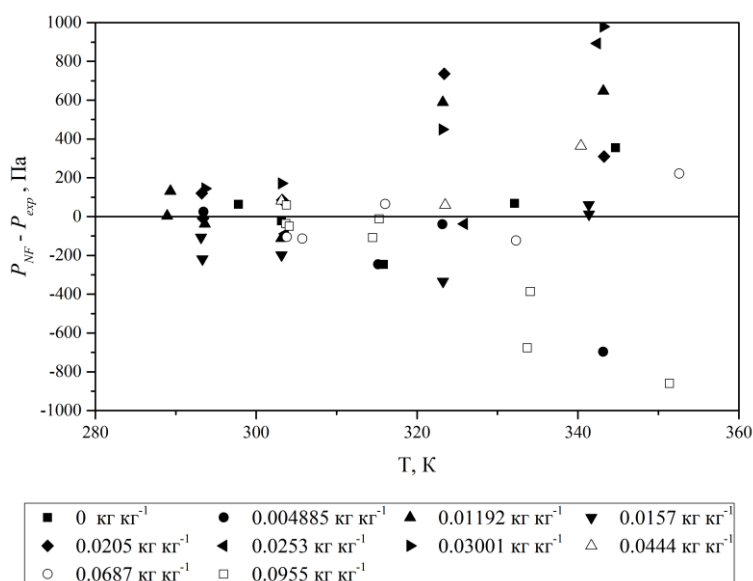


Рисунок 2.10 - Температурна залежність абсолютних відхилень експериментальних даних тиску насичених парів нанофлюїдів ізопропанол / Al_2O_3 P_{exp} від значень, розрахованих P_{NF} за рівнянням (2.8)-(2.9)

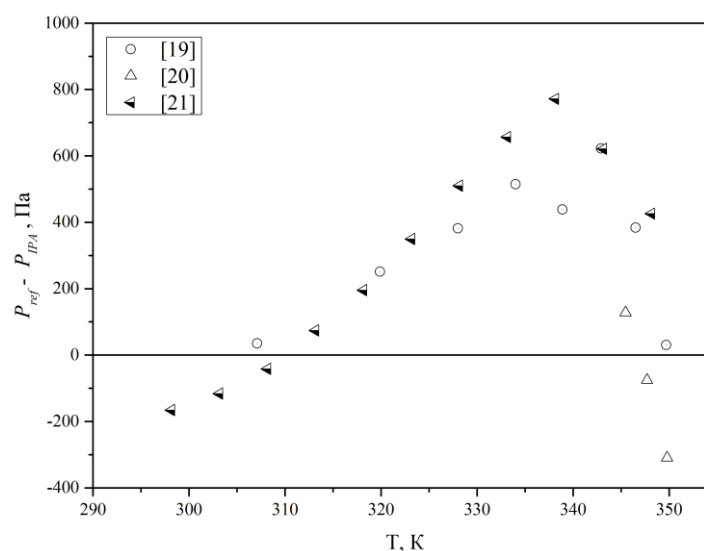


Рисунок 2.11 - Абсолютні відхилення тиску насичених парів ізопропілового спирту [19–21] від даних, розрахованих за апроксимаційним рівнянням (2.8)

Виконаний аналіз показує, що розширена невизначеність отриманих експериментальних даних про тиск насичених парів нанофлюїдів не перевищує 275 Па. Основний внесок в розширену невизначеність вимірних значень тиску насичених парів вносить випадкова складова. Тому подальший аналіз отриманої експериментальної інформації проводився для розрахованих за рівняннями (2.8) і (2.9) даних по тиску насичених парів нанофлюїдів.

Температурна і концентраційна залежності тиску і різниці тисків насичених парів нанофлюїдів ізопропанол/наночастинки Al_2O_3 наведені на рисунках 2.12 і 2.13.

З наведеної на рисунках 2.12 - 2.13 інформації випливає, що ефект впливу наночастинок Al_2O_3 на тиск насичених парів залежить як від температури, так і від концентрації. При температурах вище 330 К тиск насичених парів нанофлюїдів вище тиску насичених парів ізопропілового спирту. Причому при концентраціях наночастинок в ізопропанолі більше $0,0393 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$ зі збільшенням температури абсолютні відхилення збільшуються. При зазначених параметрах ($w_{NP} \geq 0,0393 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$) сили міжмолекулярної взаємодії в поверхневому шарі рідкої фази ізопропанолу зменшуються в присутності наночастинок, що сприяє збільшенню тиску насичених парів ізопропанолу. Найбільша різниця тиску насиченої пари

нанофлюїда ізопропанол/ Al_2O_3 від тиску чистого ізопропанолу спостерігається при концентрації наночастинок $0,0394 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$ і температурі 340 К і становить 2410 Па (4.63%).

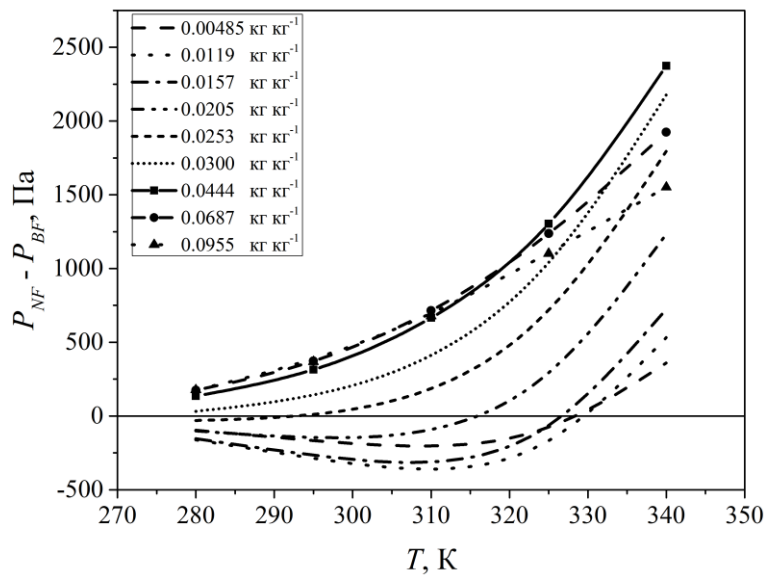


Рисунок 2.12 - Температурна залежність абсолютної різниці тисків насиченої пари нанофлюїда ізопропанол/ Al_2O_3 P_{NF} від тиску насиченої пари чистого ізопропанолу P_{IPA} , розрахованих за рівнянням (2.8)

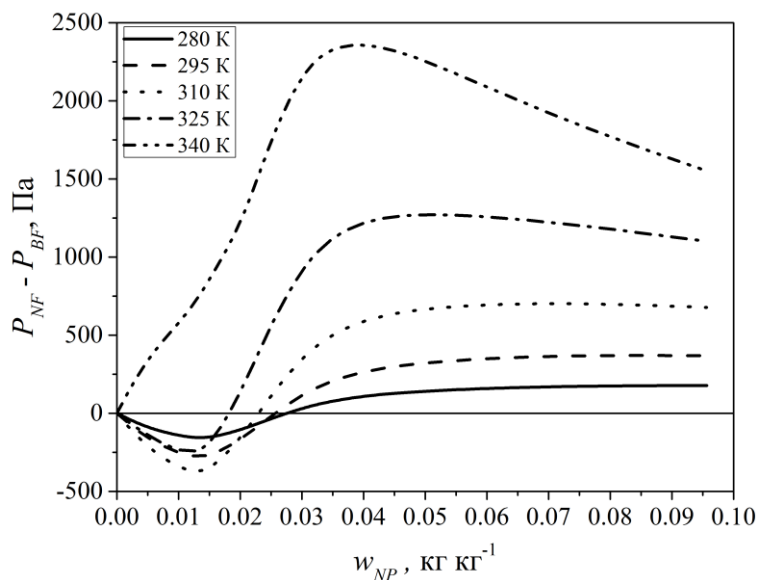


Рисунок 2.13 - Концентраційна залежність абсолютної різниці тиску насиченої пари нанофлюїда ізопропанол/ Al_2O_3 P_{NF} від тиску насиченої пари чистого ізопропанолу P_{IPA} , розрахованих за рівнянням (2.8)

Найбільший інтерес представляє концентраційна залежність $P_S=f(w_{NP})$ при $T=const$ (див. рисунок 2.13). З наведеного рисунка випливає, що при концентраціях наночастинок Al_2O_3 менше $0,02 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$ тиск насичених парів нанофлюїдів менше тиску насичених парів ізопропілового спирту. Причому ефект впливу наночастинок залежить від температури: у міру збільшення температури різниця тисків $P_{NF}-P_{IPA}$ спочатку збільшується за абсолютною величиною до температури 310 К, а потім починає зменшуватися. При температурі вище 330 К різниця тисків $P_{NF}-P_{IPA}$ стає величиною позитивною.

На думку автора, подібний характер концентраційної залежності тиску насичених парів визначається декількома факторами. По-перше, при збільшенні концентрації наночастинок (до $0,02 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$) в розчині ізопропілового спирту йде інтенсивне формування поверхневої фази базової рідини навколо наночастинок [22]. При цьому надлишковий молярний об'єм по абсолютній величині швидко збільшується, а гідродинамічний радіус наночастинок зменшується [22] (див. рисунки 2.14 - 2.15). При концентраціях більше ніж $0,02 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$ надлишковий молярний об'єм і еквівалентний гідродинамічний діаметр наночастинок для нанофлюїдів ізопропанол/наночастинок Al_2O_3 змінюється незначно.

Розрахунок мольного об'єму і надлишкового мольного об'єму проводився за формулами

$$V_{NF} = \frac{M_{NF}}{\rho_{NF}}, \quad (2.10)$$

$$\Delta V = V_{NF} - V_{add}, \quad (2.11)$$

де V_{NF} – мольний об'єм нанофлюїда, $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$; M_{NF} – молярна маса нанофлюїда, $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$; ΔV – надлишковий мольний об'єм, $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$; V_{add} – мольний об'єм нанофлюїда, розрахований за адитивністю, $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.

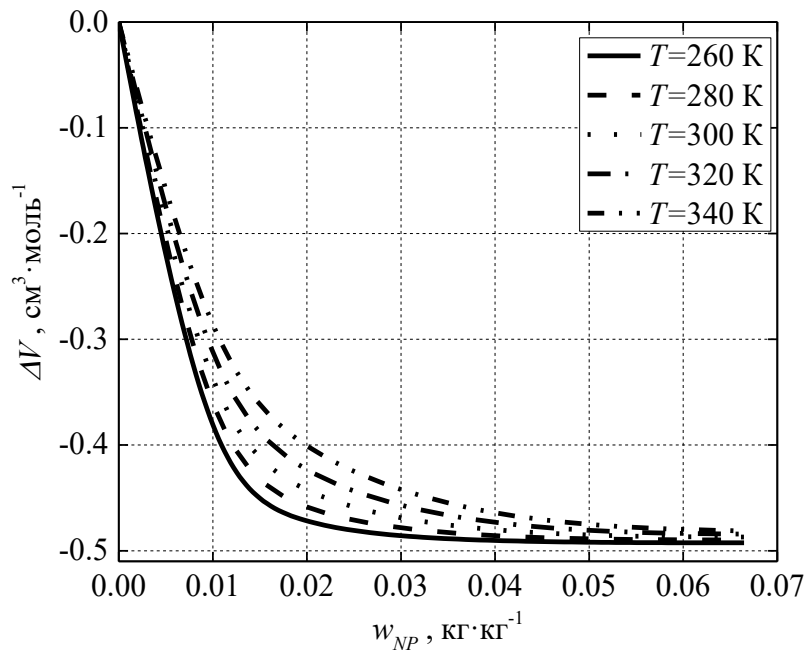


Рисунок 2.14 - Концентраційна залежність надлишкового мольного об'єму нанофлюїдів ізопропанол/наночастинки Al_2O_3 [22]

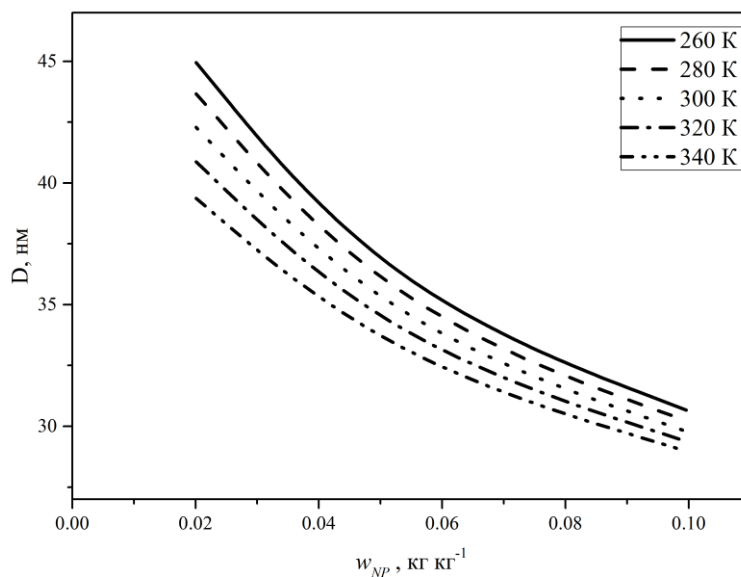


Рисунок 2.15 - Концентраційна залежність гідродинамічного діаметра наночастинок [22]

На думку автора, характер температурної і концентраційної залежностей надлишкового мольного об'єму і гідродинамічного радіуса наночастинок можуть бути причинами позитивних і негативних відхилень $P_{NF}-P_{IPA}$ тисків насичених парів нанофлюїдів і базових рідин. У деяких опублікованих роботах вже зазначалося, що теплофізичні властивості нанофлюїдів виявляють залежність від розміру наночастинок [16]. Однак, як відзначають автори нещодавно

опублікованих робіт [12, 22], характерні властивості нанофлюїдів визначаються не тільки їх складом і розміром наночастинок, а й величинами надлишкових термодинамічних функцій і ефективного гідродинамічного радіуса. Виходячи з цього висновку, впливає, що при збільшенні концентрації наночастинок в ізопропанолі до $0,02 - 0,025 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$ істотно змінюються як надлишковий мольний об'єм так і еквівалентний гідродинамічний радіус. Це відбивається на об'ємній концентрації міцел, що утворилися як у базовій рідині, так і в поверхневому шарі нанофлюїда. Природно, що змінюються і сили міжмолекулярної взаємодії у поверхневому шарі. Якщо масова концентрація наночастинок у нанофлюїді залишається незмінною (при заданій брутто концентрації наночастинок в ізопропанолі), то масова концентрація міцел, що утворилися, буде залежати від температури. Отже, при незмінній брутто концентрації приготованого зразка нанофлюїда експериментальні дані повинні відноситися до різних масових концентрацій міцел і різних гідродинамічних діаметрів наночастинок. Тому отримані експериментальні дані про тиск насичених парів нанофлюїдів ізопропанол/наночастинок Al_2O_3 якісно підтверджують отримані раніше дані про вплив розміру наночастинок на тиск насичених парів води [16]. При концентраціях наночастинок $w_{NP} \geq 0,03 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$, при яких величина надлишкового мольного об'єму і гідродинамічного радіуса практично не змінюється при збільшенні температури тиск насичених парів нанофлюїдів ізопропіловий спирт/наночастинок Al_2O_3 завжди більше тиску насичених парів ізопропанолу.

Звісно, інтервал складів розчинів базова рідина/наночастинок, в якому концентраційна залежність теплофізичних властивостей нанофлюїдів буде залежати тільки від фізичних властивостей компонентів і температури, для різних термодинамічних систем буде різним.

2.5 Висновки

У результаті проведеного дослідження вперше отримано інформацію про вплив наночастинок Al_2O_3 на тиск насичених парів ізопропанолу в широкому інтервалі параметрів стану. Отримана експериментальна інформація про тиск насичених парів для модельної термодинамічної системи

ізопропанол/наночастинки Al_2O_3 дозволяє прийти до висновку про те, що домішки наночастинок в ізопропанолі при концентраціях $w_{NP} \geq 0,03 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$ сприяють збільшенню тиску насичених парів. Причому цей ефект збільшується в міру збільшення температури і концентрації наночастинок Al_2O_3 . Найбільша різниця тисків насиченої пари нанофлюїда ізопропанол/ Al_2O_3 від тиску насиченої пари чистого ізопропанолу досягає 4,63% при 340 К. Такий значний за величиною ефект необхідно враховувати при розрахунку калоричних властивостей (ізобарної теплоємності, ентальпії і та ентропії) робочих тіл парокомпресійних холодильних установок при оцінці перспективності застосування нанотехнологій в холодильному обладнанні [23]. При концентраціях наночастинок в ізопропанолі $w_{NP} \geq 0,03 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$ тиск насичених парів нанофлюїдів менше тиску насичених парів чистого спирту. На думку автора, негативні відхилення тиску насичених парів нанофлюїдів від тиску насичених парів чистого спирту продиктовані змінним гідродинамічним діаметром наночастинок в розчині при постійній брутто концентрації наночастинок в процесі зміни температури в експерименті.

Список умовних позначень

P – тиск, бар

V – об'єм, см^3

T – температура, К

m – маса, г

I – сила струму, мА

M – молярна маса, $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$

$A(w_{NP}), B(w_{NP})$ – коефіцієнти рівняння

Грецькі символи

ρ – густина, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$

ϕ – об'ємна частка, $\text{см}^3 \text{ см}^{-3}$

w – масова частка, $\text{г} \cdot \text{г}^{-1}$

x – мольна частка, моль моль^{-1}

Δ – надлишкова величина

Індекси

NP – наночастинки

BF – базова рідина

NF – нанофлюїд

IPA – ізопропанол

ref – довідкове значення

exp – експериментальне значення

' – рідка фаза

S – на лінії насичення

add –адитивна величина

2.6 Список використаних джерел за розділом

- [1] S. A. Angayarkanni and J. Philip, “Review on thermal properties of nanofluids: Recent developments,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 225, pp. 146–176, Nov. 2015.
- [2] S. M. S. Murshed, K. C. Leong, and C. Yang, “Thermophysical and electrokinetic properties of nanofluids – A critical review,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 28, no. 17–18, pp. 2109–2125, Dec. 2008.
- [3] P. K. Namburu, D. P. Kulkarni, A. Dandekar, and D. K. Das, “Experimental investigation of viscosity and specific heat of silicon dioxide nanofluids,” *Micro Nano Lett.*, vol. 2, no. 3, pp. 67–71, 2007.
- [4] I. Adamenko, L. Bulavin, V. Korolovych, K. Moroz, and Y. Prylutsky, “Thermophysical properties of carbon nanotubes in toluene under high pressure,” *J. Mol. Liq.*, vol. 150, no. 1–3, pp. 1–3, 2009.
- [5] S. Bobbo, L. Fedele, M. Fabrizio, S. Barison, S. Battiston, and C. Pagura, “Influence of nanoparticles dispersion in POE oils on lubricity and R134a solubility,” *Int. J. Refrig.*, vol. 33, no. 6, pp. 1180–1186, Sep. 2010.
- [6] A. D. Sommers and K. L. Yerkes, “Experimental investigation into the convective heat transfer and system-level effects of Al₂O₃-propanol nanofluid,” *J.*

Nanoparticle Res., 2010.

- [7] B. M. Ginzburg, S. Tuichiev, D. Rashidov, F. H. Sodikov, S. H. Tabarov, and A. A. Shepelevskii, "Step-Wise Concentration Influence of Fullerenes C 60 and C 70 on the Various Parameters of Condensed Systems," *J. Macromol. Sci. Part B*, vol. 54, no. 5, pp. 533–543, May 2015.
- [8] M. J. Pastoriza-Gallego, C. Casanova, R. Páramo, B. Barbés, J. L. Legido, and M. M. Piñeiro, "A study on stability and thermophysical properties (density and viscosity) of Al₂O₃ in water nanofluid," *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 6, p. 064301, Sep. 2009.
- [9] J. Ganeshkumar, D. Kathirkaman, K. Raja, V. Kumaresan, and R. Velraj, "Experimental study on density, thermal conductivity, specific heat, and viscosity of water-ethylene glycol mixture dispersed with carbon nanotubes," *Therm. Sci.*, vol. 21, no. 1 Part A, pp. 255–265, 2017.
- [10] V. Singh, S. Sharma, and D. Gangacharyulu, "Variation Of CuO Distilled Water Based Nanofluid Properties Through Circular Pipe," 2015.
- [11] M. A. Kedzierski, "Viscosity and density of CuO nanolubricant," *Int. J. Refrig.*, vol. 35, no. 7, pp. 1997–2002, Nov. 2012.
- [12] V. Zhelezny, T. Lozovsky, V. Gotsulskiy, N. Lukianov, and I. Motovoy, "Research into the influence of AL₂O₃ nanoparticle admixtures on the magnitude of isopropanol molar volume," *Eastern-European J. Enterp. Technol.*, vol. 2, no. 5 (86), pp. 33–39, Apr. 2017.
- [13] V. Zhelezny *et al.*, "Effect of Al₂O₃ Nanoparticles Additives on the Density, Saturated Vapor Pressure, Surface Tension and Viscosity of Isopropyl Alcohol," *Int. J. Thermophys.*, vol. 39, no. 3, p. 38, Mar. 2018.
- [14] R. Xu, R. Wang, W. Cong, G. Yan, and Y. Wu, "Affection of nano-Fe₃O₄ on the saturated pressure of mixture HFC134a / mineral oil," *Int. Congr. Refrig.*, vol. 1, pp. 2–5, 2007.
- [15] V. P. Zhelezny, N. N. Lukianov, O. Y. Khliyeva, A. S. Nikulina, and A. V. Melnyk, "A complex investigation of the nanofluids R600a-mineral oil-AL₂O₃ and R600a-mineral oil-TiO₂ . Thermophysical properties," *Int. J. Refrig.*, vol. 74, pp. 488–504,

Feb. 2017.

- [16] C. Y. Tso and C. Y. H. Chao, “Study of enthalpy of evaporation, saturated vapor pressure and evaporation rate of aqueous nanofluids,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 84, pp. 931–941, May 2015.
- [17] E. W. Lemmon, M. L. Huber, and M. O. McLinden, “NIST Standard Reference Database 23,” *Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties (REFPROP)*, Version 9.1. 2013.
- [18] *VDI Heat Atlas*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [19] P. T. Ngema, D. Matkowska, P. Naidoo, T. Hofman, and D. Ramjugernath, “Vapor–Liquid Equilibrium Data for Binary Systems of 1-Methyl-4-(1-methylethenyl)-cyclohexene + {Ethanol, Propan-1-ol, Propan-2-ol, Butan-1-ol, Pentan-1-ol, or Hexan-1-ol} at 40 kPa,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 57, no. 7, pp. 2053–2058, Jul. 2012.
- [20] A. B. Pereiro, A. Rodríguez, J. Canosa, and J. Tojo, “VLE of the binary systems (dimethyl carbonate with 2-propanol or 2-butanol) and (diethyl carbonate with methylcyclohexane) at 101.3 kPa,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 37, no. 3, pp. 249–257, Mar. 2005.
- [21] Karamat Nasirzadeh, Denys Zimin, and Roland Neueder, and W. Kunz*, “Vapor-Pressure Measurements of Liquid Solutions at Different Temperatures: Apparatus for Use over an Extended Temperature Range and Some New Data,” 2004.
- [22] V. Zhelezny, O. Khliyeva, I. Motovoy, and N. Lukianov, “An experimental investigation and modelling of the thermal and caloric properties of nanofluids isopropyl alcohol - Al₂O₃ nanoparticles,” *Thermochim. Acta*, vol. 678, p. 178296, Aug. 2019.
- [23] V. Zhelezny *et al.*, “Caloric properties of R600a solutions in compressor oil containing fullerenes C₆₀,” *Refrig. Sci. Technol.*, 2018.

РОЗДІЛ 3

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОЄМНОСТІ І ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ РОЗЧИНІВ ІЗОПРОПАНОЛ / НАНОЧАСТИНКИ Al_2O_3 ПРИ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Ефекти впливу наночастинок на калоричні властивості і параметри фазових переходів базових речовин в конденсованому стані залишаються недостатньо вивченими. В даний час вже є ряд досліджень, присвячених оцінці впливу наночастинок на теплоємність різних базових рідин [1–6]. Робіт, присвячених дослідженню параметрів фазових переходів в нанофлюїдах істотно менше [4–8]. Причому більшість цих робіт присвячено дослідженню фазових переходів в розплавах солей. Інтерес до вивчення фазових переходів в речовинах що містять наночастинок продиктований можливістю використання цих нанофлюїдів в акумуляторах теплової енергії [4, 6, 8, 9]. Використання нанофлюїдів, які, беруть участь в фазових переходах рідина-тверде тіло привертає в останні роки все більшу увагу завдяки наявності додаткових центрів кристалізації і можливості швидкого початку фазового переходу без істотного переохолодження рідкої фази [4].

Величина теплоємності матеріалу наночастинок зазвичай значно менше теплоємності базових рідин. Тому теплоємність нанофлюїдів, як правило, менше теплоємності базових рідин. Слід зауважити, що деякі автори спостерігали збільшення теплоємності базової рідини при додаванні наночастинок. Прикладом таких досліджень може служити роботи, які присвячені вивченню калоричних властивостей нанофлюїдів отриманих на основі розплавів солей [3, 5, 6]. Крім того, до цих пір неоднозначним є ефект впливу наночастинок на теплоту фазового переходу. Багато досліджень показують, що прихована теплота фазового переходу речовини збільшується з додаванням наночастинок, в той же час деякі автори констатують зворотні ефекти впливу наночастинок на теплоту кристалізації [4].

Суперечливість отриманих ефектів впливу наночастинок на калоричні властивості базових рідин вказує на неоднозначність ефектів змішування при приготуванні нанофлюїдів. Широко застосовувані адитивні моделі розрахунку теплоємності нанофлюїдів [1–4] не забезпечують узгодження розрахованих

значень теплоємності з даними отриманими при експериментальному дослідженні [10].

Отримані дані про теплофізичні властивості нанофлюїдів вказують на досить складну структуру нанофлюїда, яка складається, як мінімум, з трьох фаз: тверда фаза (наночастинки), рідка фаза (базова рідина) і поверхнева фаза (структурно-орієнтована фаза, яка складається з сорбованих на поверхні наночастинки молекул базової рідини) [10–15]. Таким чином нанофлюїди можна розглядати як трифазні термодинамічні системи. Наявність такої структури у нанофлюїдів впливає на характер зміни калорических властивостей, а так само на температуру і теплоту фазових переходів рідина-тверде тіло базової рідини при добавці до неї наночастинок. Врахування наявності поверхневої (сорбированной) фази (в ряді досліджень "interfacial layer", "nanolayer", "excess adsorption") в нанофлюїді при аналізі впливу наночастинок на теплофізичні властивості базової рідини розглядається в ряді робіт [12–15]. Однак така модель нанофлюїдів зазвичай використовується для пояснення ефектів збільшення теплопровідності.

Виходячи з інформації наведеної в оглядах [1–6] можна прийти до висновку, що в даний час найменш вивченим є питання впливу наночастинок на теплоємність базових речовин при температурі нижче точки плавлення. При цих параметрах досліджувана речовина може знаходитися в різних агрегатних станах: метастабільна рідина, кристалічний стан або склоподібний стан. Кристалічні тверді тіла мають високий ступінь упорядкованості - далеким порядком в розташуванні молекул базового речовини і наночастинок. Молекули базової речовини і наночастинки в аморфних твердих тілах (склоподібний стан) розташовуються більш хаотично, для них характерний ближній порядок.

Таким чином властивості нанофлюїдів в конденсованому стані будуть визначатися їх внутрішньою структурою і взаємодією молекул і наночастинок. Механізм цієї взаємодії на сьогоднішній день залишається недостатньо невивченим. У літературі мало даних про вплив наночастинок на калоричні властивості термодинамічних систем тверда фаза базової речовини / наночастинки. Також відсутні надійні експериментальні дані про вплив наночастинок на

параметри фазових переходів для нанофлюїдів в конденсованому стані. Слід зауважити, що експериментальні дані про вплив наночастинок на калоричні властивості речовин в конденсованому стані несуть цінну інформацію про структурні зміни об'єктів дослідження в рідкій і твердій фазах. Ця інформація може використовуватися при розробці нових моделей прогнозування різних теплофізичних властивостей нанофлюїдів.

Метою цієї роботи було експериментальне дослідження впливу наночастинок Al_2O_3 на калоричні властивості і параметри фазових переходів в розчині ізопропілового спирту при температурах 80 - 186 K.

3.1 Матеріали і об'єкти дослідження

Об'єктами дослідження були нанофлюїди ізопропіловий спирт / наночастинок Al_2O_3 , що містять 2,01, 5,11 і 9,96 мас.% Наночастинок (1,19, 3,07 і 6,08 моль.% відповідно). Зразки нанофлюїда були приготовлені шляхом змішування чистого ізопропілового спирту (ізопропанол, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (Sigma Aldrich CAS# 67-63-0)) з концентрованим нанофлюїдом що складається з 80 мас.% ізопропілового спирту і 20 мас.% наночастинок Al_2O_3 (Sigma Aldrich, CAS# 1344-28-1). Розмір наночастинок Al_2O_3 , визначений методом DLS, не перевищував 50 нм. Точна концентрація наночастинок Al_2O_3 в концентрованому нанофлюїді була визначена шляхом зважування сухих наночастинок після випаровування базової рідини з нанофлюїда. Основні властивості застосованого для дослідження калоричних властивостей нанофлюїда наведені в розділі 2.

Будь-яким дослідженням теплофізичних властивостей нанофлюїдів має передувати дослідження їх колоїдної стабільності. З цією метою було проведено вимірювання величини оптичної густини розбавлених зразків нанофлюїдів протягом тривалого часу (протягом трьох років) з використанням спектрофотометра Shimadzu UV-120-02. На підставі незмінності величини оптичної густини згодом був зроблений висновок про високу колоїдну стабільність зразків нанофлюїда ізопропіловий спирт / наночастинок Al_2O_3 .

Крім того, детальний аналіз колоїдної стабільності і результати дослідження тиску насичених парів, густини, в'язкості і поверхневого натягу нанофлюїдів

ізопропіловий спирт / наночастинки Al_2O_3 наведено недавно в роботі [16].

Масова частка наночастинок в зразках нанофлюїдів розраховувалася за формулою

$$w_{NP} = \frac{m_{CNF} \cdot w_{CNF}}{m_{CNF} + m_{BF} - m_{BF}''}, \quad (3.1)$$

де m_{CNF} маса концентрованого нанофлюїда, кг; w_{CNF} масова частка наночастинок в концентрованому нанофлюїді, $\text{кг} \cdot \text{кг}^{-1}$; m_{NP} маса наночастинок, кг; m_{BF} маса ізопропілового спирту; m_{BF}'' маса парової фази ізопропілового спирту в вимірювальній комірці після її заповнення нанофлюїдом, кг.

3.2 Опис експериментальної установки

Дослідження калоричних властивостей і параметрів фазових переходів зразків нанофлюїдів ізопропанол / наночастинки Al_2O_3 в твердому стані проведений методом монотонного нагріву.

Схема низькотемпературної адіабатної калориметричної установки представлена на рисунку 3.1. Кріостат погрузного типу являє собою вакуумну камеру 2, яка знаходиться в посудині Дьюара з рідким азотом 1. Усередині вакуумної камери змонтовані елементи калориметричної системи і контейнер 4 зі зразком досліджуваної речовини 3. Теплообмін випромінюванням між контейнером 4 і іншими елементами калориметра мінімізується за рахунок електролітичного сріблення внутрішньої поверхні адіабатичній оболонки 6, а також покриття полірованої алюмінієвою фольгою зовнішньої поверхні контейнера 4.

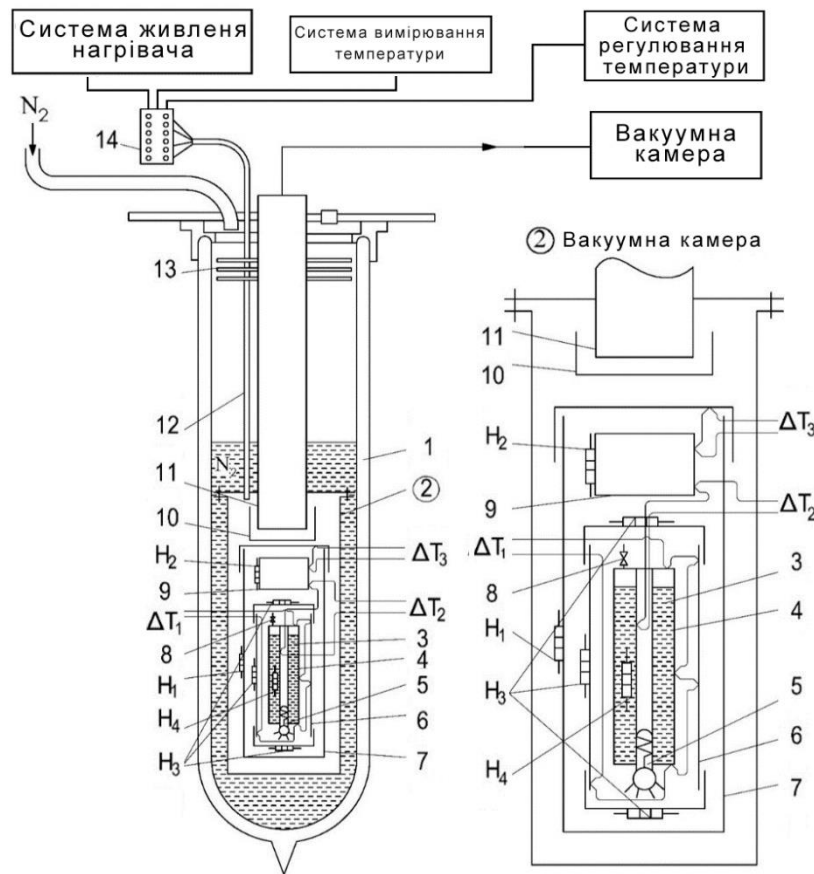


Рисунок 3.1 - Принципова схема низькотемпературної адіабатної калориметричної установки: 1 - посудина Дьюара з рідким азотом; 2 - вакуумна камера; 3 - досліджуваний зразок; 4 - контейнер; 5 - платиновий термометр опору; 6 - внутрішній адіабатичний екран; 7 - зовнішній термостатуючий екран; 8 - заправний мікровентиль; 9 - терморегулююче кільце; 10, 13 - екрани; 11 - вакуумопровід; 12 - електровід; 14 - вакуумний електророз'єм; H_1 , H_2 , H_3 и H_4 – нагрівачі термостатуючого екрану, кільця, адіабатичного екрану і контейнера зі зразком відповідно; ΔT_1 , ΔT_2 , ΔT_3 – диференціальні термопари.

Зразки для досліджень калоричних властивостей нанofлюїдів завантажувалися в герметичний контейнер об'ємом 72 мл, всередині якого розташований калориметричний нагрівач H_4 і термометр опору 5. Контейнер для зразка виготовлений з нержавіючої сталі. У верхній частині контейнера розташований мікровентиль 8, через який здійснюється заправлення досліджуваного зразка або теплообмінного газу (гелію) при визначенні теплового значення калориметра.

Зменшення конвекційного теплообміну між контейнером і калориметричною оболонкою досягається за рахунок створення у вакуумній камері тиску 0,0013 Па. Вакуумна система установки складається з форвакуумного і дифузійного насосів, вакуумної пастки, іонізаційного і термопарного перетворювачів тиску, а також натекача. Для швидкого виведення калориметричної системи на заданий оператором температурний рівень передбачена можливість заповнення вакуумної камери газоподібним гелієм.

Передача теплоти по електричних дротах була максимально знижена за рахунок використання дротів малого діаметра (0,05 - 0,08 мм) і використання терморегулюючого кільця 9. На це кільце намотана ділянка дротів що йде від електровводів 12 до адіабатичного екрану 6. Температура терморегулюючого кільця 9 за допомогою додатково розміщеного на ньому регулюючого нагрівача H_2 підтримується на рівні температури контейнера 4. Зовнішній термостатуючий екран 7 необхідний для забезпечення сталості умов теплообміну з адіабатичним екраном 6 в широкому діапазоні температур.

Таким чином, всі елементи калориметричної системи укладені в оболонку з приблизно однаковою температурою. Занурена в посудину Дьюара з рідким азотом 1 вакуумна камера 2 обладнана потужним мідним екраном 10, який має хороший тепловий контакт з кришкою вакуумної камери 2. Така конструкція вакуумної камери запобігає теплообміну випромінюванням між калориметричною системою з зовнішнім середовищем через вакуумопровід 11. У конструкції кріостату передбачені екрани 13, які призначені для зменшення теплообміну випромінюванням між рідким азотом і навколишнім середовищем.

Контроль за теплообміном між елементами адіабатичної системи здійснюється за допомогою мідь-константанових диференціальних термопар - ΔT_1 , ΔT_2 и ΔT_3 (рисунок 3.1), що мають високу чутливість ($dE/dT = 20\text{-}40 \text{ мкВ}\cdot\text{K}^{-1}$). У калориметрі даної конструкції передбачено регулювання різниці температур між наступними елементами: контейнер зі зразком - адіабатичний екран

(диференціальна термопара ΔT_1 , $\Delta T = 0$); контейнер зі зразком - терморегулююче кільце (диференціальна термопара ΔT_2 , $\Delta T = 0$); терморегулююче кільце - зовнішній екран (диференціальна термопара ΔT_3 , $\Delta T \geq 0$). Сигнал від кожної з диференціальних термопар надходить на вхід електронного пропорційно-інтегрально-диференціального регулятора температури ВРТ-2, який підтримує певну потужність на нагрівачі відповідного елемента калориметричної системи. Сигнал кожної з термопар вимірюється прецизійним мультиметром з інтервалом 6 секунд і передається на комп'ютер для подальшої обробки, відображення на екрані і збереження отриманих результатів експерименту.

Для вимірювання температури контейнера використовується платиновий термометр опору 5. Оскільки вимірювання температури калориметра термометром опору проводилось компенсаційним методом, в процесі дослідження вимірювалися падіння напруги на термометрі і зразковій котушці опору. Вимірювання падінь напруги і часу відбувається за допомогою цифрового мультиметра Rigol DM3064.

Розташування нагрівача H_4 в об'ємі досліджуваної рідини всередині контейнера забезпечує однорідність розподілу температур по внутрішньому об'єму зразка в контейнері.

Першим етапом проведення калориметричного дослідження є заправка контейнера досліджуваном речовиною, яка виконується на окремому стенді. Перед заправкою контейнер вакуумують. Потім контейнер зважується на електронних вагах з невизначеністю вимірюваних значень маси що не перевищує $5 \cdot 10^{-7}$ кг. Після чого, контейнер заповнюється досліджуваном зразком, повторно зважується і встановлюється в вакуумну камеру (адіабатну систему). Невизначеність вимірювання концентрації зразків не перевищувала 0,02%. Для швидкого виведення калориметричної установки на заданий рівень температур вакуумна камера заповнювалася газоподібним гелієм. При досягненні заданої температури гелій відкачували з вакуумної камери за допомогою вакуумної системи. Вимірювання теплоємності зразків виконано методом монотонного нагріву.

Для визначення питомих теплових втрат і термічних величин калориметра при різних температурах, було проведено спеціальні тарувальні експерименти.

Температурна залежність теплових втрат від калориметра була апроксимирована рівнянням

$$P_{hl} = a + \frac{b}{T^2}, \quad (3.2)$$

де P_{hl} – питомі теплові втрати, Вт; a і b коефіцієнти: $a = 2,2747 \cdot 10^{-3}$, $b = -39,0627$.

Виміряні в експерименті дані теплового значення калориметра були апроксимовані рівнянням

$$\ln(A) = a + b \cdot \frac{\ln(T)}{T}, \quad (3.3)$$

де A – теплове значення калориметра, Дж К⁻¹; a і b коефіцієнти: $a = -2,8968$, $b = -20,1543$; T – абсолютна температура, К.

При реалізації методу монотонного нагріву швидкості нагріву досліджуваних зразків в калориметрі не перевищували $dT/d\tau < 0,003 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$. При цьому потужність, що безперервно подається на калориметричний нагрівач не перевищувала 0,5 Вт. При реалізації режиму безперервного нагріву попередньо встановлюється нульова різниця температур між контейнером з зразком і адіабатичною оболонкою. У цьому випадку енергія, що виділяється калориметричним нагрівачем і теплоти фазових переходів, визначають характер зміни температури досліджуваного зразка.

У методі монотонного нагріву двофазна ізохорна теплоємність досліджуваних зразків розраховувалася зі співвідношення

$$c_V^{(2)} = \frac{P_{sh} - P_{hl}}{m \cdot \frac{\Delta T}{\Delta \tau}} - \frac{A}{m}, \quad (3.4)$$

де $c_V^{(2)}$ – питома двофазна ізохорна теплоємність, Дж·кг⁻¹·К⁻¹; P_{sh} – середня потужність, що підводиться до калориметра, Вт; P_{hl} – потужність теплових втрат при середній температурі експерименту T_{av} , Вт; ΔT – зміна температури калориметра за час $\Delta \tau$; m – маса досліджуваного зразка, кг; A – теплове значення калориметра при середній температурі за час $\Delta \tau$, Дж·К⁻¹.

Отримані експериментальні дані теплоємності нанофлюїдів ізопропанол/наночастинки Al_2O_3 наведені в таблиці А3.

3.3 Результати експериментального дослідження

Проведені дослідження калоричних властивостей зразків ізопропіловий спирт / наночастинки Al_2O_3 показали, що режим охолодження калориметра має істотне значення. Залежно від режиму охолодження можна отримати зразки в різних агрегатних станах: кристалічну, аморфну тверді фази і переохолоджену рідку фазу. Проведені дослідження показали, що при швидкості охолодження від 0,1 до 0,048 $\text{K}\cdot\text{c}^{-1}$ досліджуваний зразок переходив в твердий аморфний стан, в якому немає кристалічної решітки (склоподібний стан речовини). Справедливість цього твердження підтверджує інформація, наведена на рисунку 3.2.

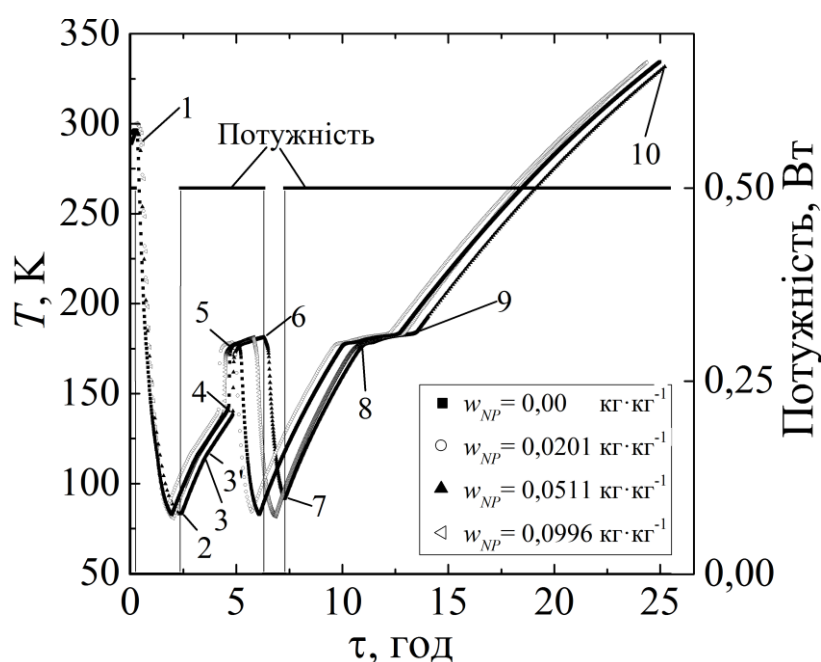


Рисунок 3.2 - Термограми при охолодженні і нагріванні досліджених зразків

На рисунку 3.2 видно кілька фазових переходів, які реалізуються при нагріванні зразків нанофлюїди ізопропанол / наночастинки Al_2O_3 охолоджених (ділянка термограмми 1-2) зі швидкістю від 0,1 до 0,048 $\text{K}\cdot\text{c}^{-1}$ до температури 86 К. Далі по тексту роботи будуть вказуватися параметри реперних точок на термограммі для нанофлюїда, який містить 0,0511 $\text{г}\cdot\text{г}^{-1}$ наночастинок (5,11 мас.% наночастинок). На ділянці термограмми 2-3 проводився нагрів зразка, який

знаходиться в склоподібному стані зі швидкістю зміни температури від 0,009 до 0,007 $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$. В точці 3 при температурі 111,7 К починається перехід зразка зі склоподібного стану в метастабільну рідину. Фазовий перехід 3-3' (111,7 – 117,8 К) супроводжується частковим руйнуванням міжмолекулярних зв'язків. При цьому спостерігається істотне збільшення ефективної теплоємності. Під ефективною теплоємністю слід розуміти кількість теплоти, необхідне для підвищення температури досліджуваних зразків на 1 К в умовах проведеного експерименту (включаючи теплові ефекти фазових переходів). Швидкість зміни температури зразків при переході зі склоподібного стану в метастабільну рідину в інтервалі температур $112 \leq T \leq 135$ К зменшувалася з 0,007 до 0,005 $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$, при постійній потужності нагріву. При цьому фазовому переході (3-3') ефективна теплоємність зразка змінюється від 1027,5 до 1645,6 $\text{Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Швидкість зміни температури при нагріванні метастабільної рідини становила 0,0049 $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$. На ділянці термограми 3'-4 метастабільна рідина нагрівалася до температури 134,8 К.

Слід зауважити, що зі збільшенням концентрації наночастинок Al_2O_3 в досліджуваному зразку теплоємність зразків зменшувалася. Цей результат є закономірним, оскільки питома теплоємність наночастинок Al_2O_3 менше питомої теплоємності ізопропанола. Ділянка термограми 4-5 (див. рисунок 3.2) відображає фазовий перехід переохолоджена рідина - кристалічна тверда фаза (спонтанна кристалізація переохолодженої рідини). Цей фазовий перехід супроводжується виділенням великої кількості тепла, при якому температура зразка збільшується від 134,8 К до температури фазового переходу тверде тіло - рідина 185,1 К. Після чого відразу ж починається плавлення твердої фази – ділянка 5-6.

Проведені дослідження показали, що для отримання кристалічної твердої фази необхідно охолоджуватися зі швидкістю меншою ніж 0,048 $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ або повторно охолодити зразок (ділянка 6-7). Повторне охолодження до температури 85-90 К виконувалося зі швидкістю 0,079-0,00664 $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$. Ділянка 7-8 відображає процес нагріву зразка в кристалічній фазі. На ділянці термограми 8-9 відбувається плавлення кристалічної фази з подальшим нагріванням зразка в рідкій фазі (ділянка термограми 9-10). При повторному нагріванні зразка (7-8), який знаходиться в

твердій фазі, структурні фазові переходи аж до температури плавлення не спостерігалося.

Викладена вище інтерпретація отриманих в проведених експериментах термограмм підтверджується температурною залежністю ефективної теплоємності, яка приведена на рисунку 3.3. Слід зауважити, що температурна залежність теплоємності метастабільної рідини добре узгоджується (див. пунктирні лінії) з даними по теплоємності рідкого нанофлюїда вище температури плавлення.

На рисунках 3.2 і 3.3 також наведені експериментальні дані для зразків в рідкій фазі [10]. Ця інформація необхідна для визначення теплових ефектів фазових переходів в рамках даного дослідження.

Отримані результати вимірювання теплоємності зразків ізопропанол / наночастинки Al_2O_3 були апроксимовані наступними рівняннями:

кристалічна стан

$$c_p = a + bT \ln(T) + cT^{0.5} \ln(T); \quad (3.5)$$

склоподібний стан

$$c_p = \exp(a + bT); \quad (3.6)$$

метастабільна рідина

$$c_p = a + bT^3, \quad (3.7)$$

де c_p - ізобарна питома теплоємність, $\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; T - температура, К; a , b , c - коефіцієнти рівнянь (3.5) – (3.7) наведені в таблиці 3.1.

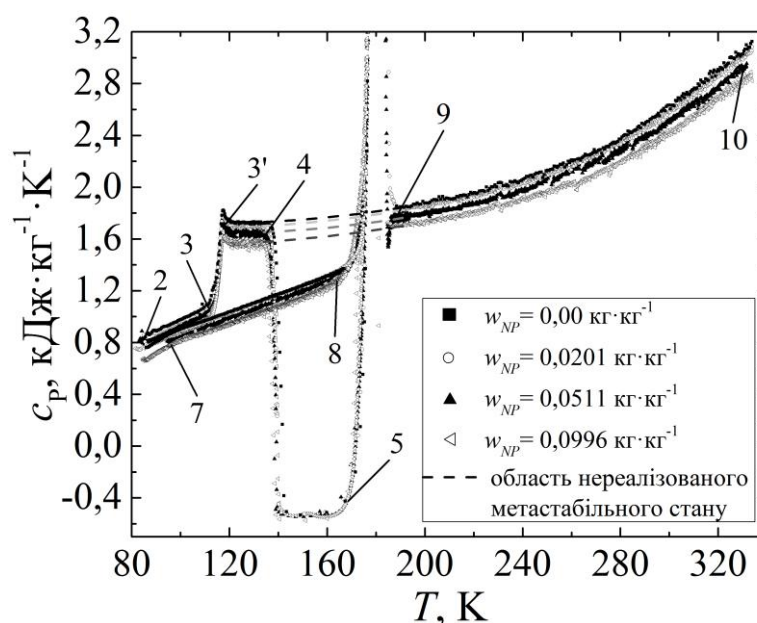


Рисунок 3.3 - Температурна залежність ефективної теплоємності при нагріванні зразків

Таблиця 3.1 - Коефіцієнти рівнянь (3.5) – (3.7)

Рів- няння	Коефі- цієнти	ІПС	ІПС / Al_2O_3 $0,0201 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$	ІПС / Al_2O_3 $0,0511 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$	ІПС / Al_2O_3 $0,0996 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$
(3.5)	<i>a</i>	17,1817	12,1617	7,5390	5,4727
	<i>b</i>	0,0590	0,0524	0,0494	0,0510
	<i>c</i>	0,2138	0,3680	0,4630	0,4657
(3.6)	<i>a</i>	5,969825	5,948295	5,810133	5,822648
	<i>b</i>	0,009132	0,009184	0,010122	0,009611
(3.7)	<i>a</i>	1758,65	1701,63	1679,29	1586,96
	<i>b</i>	$-1,65 \cdot 10^{-5}$	$-3,81 \cdot 10^{-6}$	$-2,10 \cdot 10^{-5}$	$-9,83 \cdot 10^{-6}$

Розраховані за рівнянням (3.5) – (3.7) значення теплоємності досліджених зразків представлені в таблиці Б1.

На рисунках 3.4 – 3.6 наведена температурна залежність теплоємності досліджуваних зразків наноплюїдів в різних агрегатних станах.

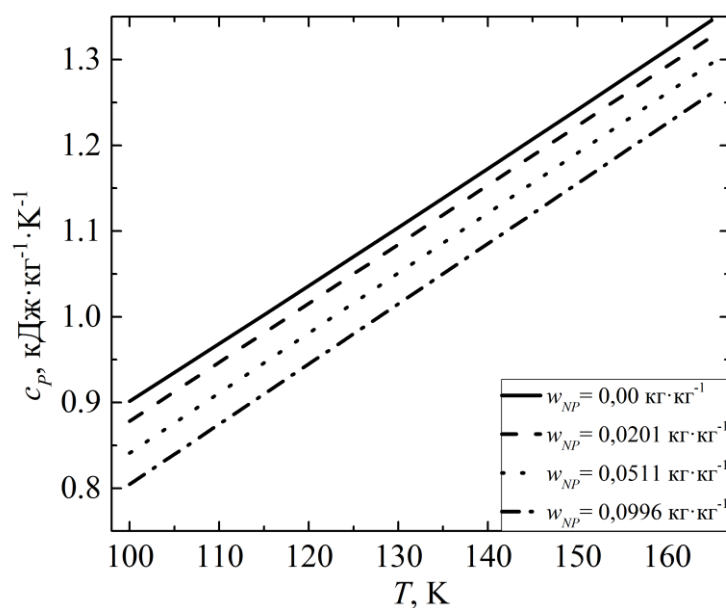


Рисунок 3.4 - Температурна залежність теплоємності нанофлюїда в кристалічному стані

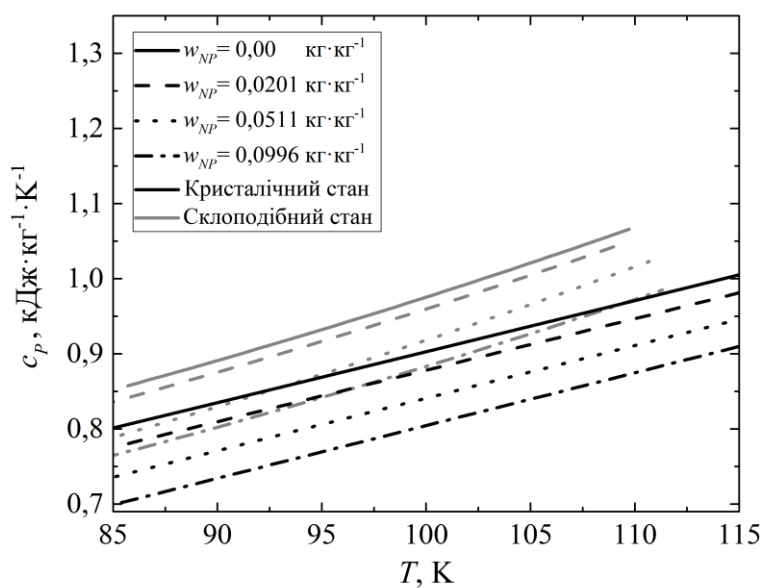


Рисунок 3.5 - Температурна залежність теплоємності об'єктів дослідження в кристалічному стані (суцільні лінії) (3.5) і склоподібного стану (пунктирні лінії) (3.6)

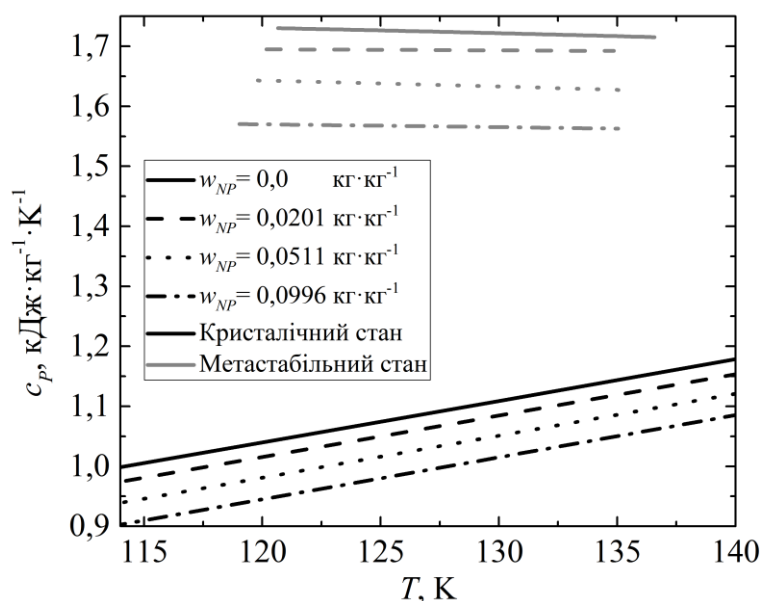


Рисунок 3.6 - Температурна залежність теплоємності об'єктів дослідження в кристалічному стані (суцільні лінії) (3.5) і метастабільному стані (пунктирні лінії) (3.7)

Як впливає з інформації, наведеної на цих рисунках 3.4 – 3.6 присутність наночастинок в розчині ізопропілового спирту сприяє зменшенню теплоємності в будь-яких агрегатних станах (кристалічному, склоподібного і метастабільних). Слід зазначити що зменшення теплоємності в будь-яких станах нанофлюїдів не пропорційно концентрації наночастинок. Теплоємність зразків однакової концентрації в склоподібному стані вище ніж теплоємність зразків в кристалічному стані. Різниця теплоємності в кристалічному і метастабільних станах більше різниці в теплоємності склоподібного стану і метастабільної рідини. При збільшенні концентрації наночастинок температура склування збільшується.

3.4 Аналіз невизначеностей вимірюваних величин

Аналіз невизначеності вимірних значень питомої теплоємності був розрахований відповідно до рекомендацій Taylor и Kuyatt [17]. Розглянуто обидва компонента невизначеності типу А «випадковий» і тип В «систематичний».

Для еквівалентного діаметру наночастинок, отриманого з зображень ПЕМ, стандартна невизначеність становить 2,0 нм.

Значення розширеної невизначеності визначення об'єму контейнера при

заданій температурі (з урахуванням його термічної зміни об'єму) не перевищувало $0,014 \text{ см}^3$ (0,02%). Розширена невизначеність вимірювання маси кожного зразка нанофлюїда в середньому не перевищувала $1 \cdot 10^{-6} \text{ кг}$ (0,003%). Аналіз показує, що розширена невизначеність визначення масових часток наночастинок в нанофлюїдах не перевищувала $8,2 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$.

Термометр опору був відкалібрований по платиновому термометру опору ПТС 10 ($R_0 \sim 10 \text{ Ом}$). Виконаний аналіз показує, що розширена невизначеність вимірювання ТСП 1-6-100П абсолютної температури контейнера зі зразком не перевищувала 0,02 К. Інші фактори, включаючи градієнт температури зразків в контейнері, також вносять вклад в загальну невизначеність вимірювання абсолютної температури - 0,03 К.

У методі монотонного нагріву невизначеності вимірювання різниці температур і кількості енергії підведеної до контейнера зі зразком будуть залежати від інтервалу часу (температур), на якому визначалося значення теплоємності.

У проведеному дослідженні кількість підведеної енергії до контейнера з досліджуванним зразком є інтегралом від потужності струму що подається на калориметричний нагрівач на певному відрізку часу нагріву. Цей інтервал часу повинен зменшуватися поблизу температури плавлення зразка. Виконаний аналіз показує, що з точки зору мінімізації величини невизначеностей ΔT і $Q = (P_{sh} - P_{hl}(T)) \cdot \Delta \tau$ оптимальне значення $\Delta \tau$ має бути близько 300 секунд, для процесів далеко від фазового переходу і 6 секунд для фазових переходів. Для цього інтервалу часу розширені невизначеності не перевищують: для визначення різниці температур - $\Delta T = 0,0045 \text{ К}$ і кількості підведеного тепла $\Delta Q = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Дж}$. У цьому випадку розширена невизначеність вимірювання теплоємності в інтервалі температур 85 - 186 К не перевищує $15 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ (0,5%).

Апроксимаційні рівняння (3.5) – (3.7) адекватно описують експериментальні дані по теплоємності об'єктів дослідження (див. рисунок 3.7).

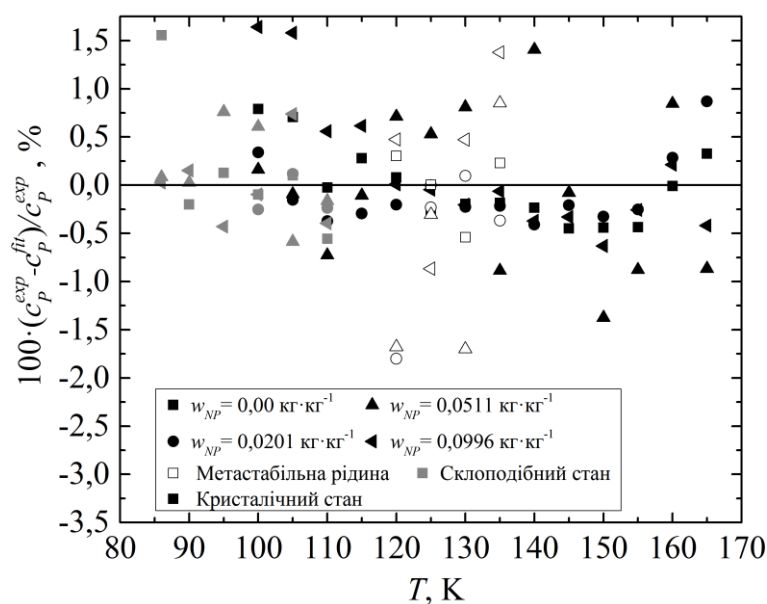


Рисунок 3.7 - Відносні відхилення отриманих експериментальних значень теплоємності об'єктів дослідження від розрахованих значень теплоємності по апроксимаційним рівнянням (3.5) – (3.7)

Наведена на рисунку 3.7 інформація підтверджує якість виконаної апроксимації експериментальних даних і розраховану розширену невизначеність даних по теплоємності досліджених зразків.

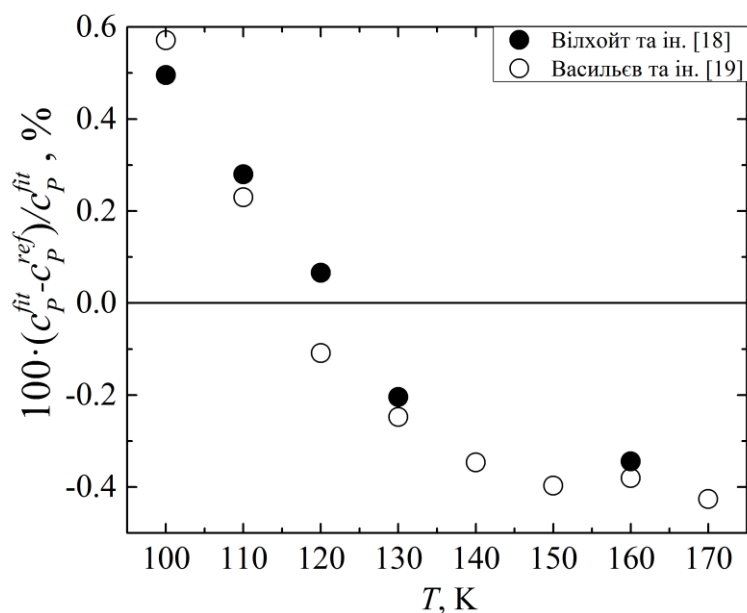


Рисунок 3.8 - Порівняння отриманих експериментальних даних про теплоємність ізопропілового спирту з інформацією наведеною в роботах [18, 19]

Достовірність отриманої інформації підтверджує узгодження отриманих даних для теплоємності ізопропілового спирту з даними, які були представлені в

роботах [18, 19] (див. рисунок 3.8).

3.5 Обговорення отриманих результатів і моделювання

Отримані в експерименті дані дозволили визначити параметри фазових переходів: склоподібний стан - метастабільна рідина і кристалічний стан - рідина.

Відомо, що для чистих речовин фазовий перехід першого роду (плавлення) реалізується при постійній температурі. Однак навіть невеликі домішки супутні синтезу ізопропілового спирту, а також наявність ефектів пов'язаних з реалізацією розмитих фазових переходів речовин [20], призводять до того, що температури початку і кінця плавлення відрізняються.

Температури фазового переходу з кристалічного стану в рідку фазу нанофлюїдів визначалися при обробці отриманих в експерименті термограмм (див. рисунок 3.9).

Зображені на рисунку 3.9 лінії 1 і 2 отримані при екстраполяції ділянок термограмм зі стабільних фаз (рідкої і кристалічної). Лінія 3 є дотичною до ділянки термограми при фазовому переході в точці мінімального значення похідної $\left(\frac{\partial T}{\partial \tau}\right)_w$. Точки перетину трьох цих ліній дозволяють визначити температури початку – T_s і кінця – T_e фазового переходу (плавлення). Температура плавлення – T_{C-L} визначалася як середнє арифметичне для отриманих значень T_s і T_e . Аналогічно методика обробки термограмм була використанна при визначенні параметрів фазового переходу склоподібний стан - метастабільна рідина (температура склування) T_{G-MS} . Слід зазначити, що домішки наночастинок в розчині ізопропілового спирту приводять до незначної зміни температур фазових переходів.

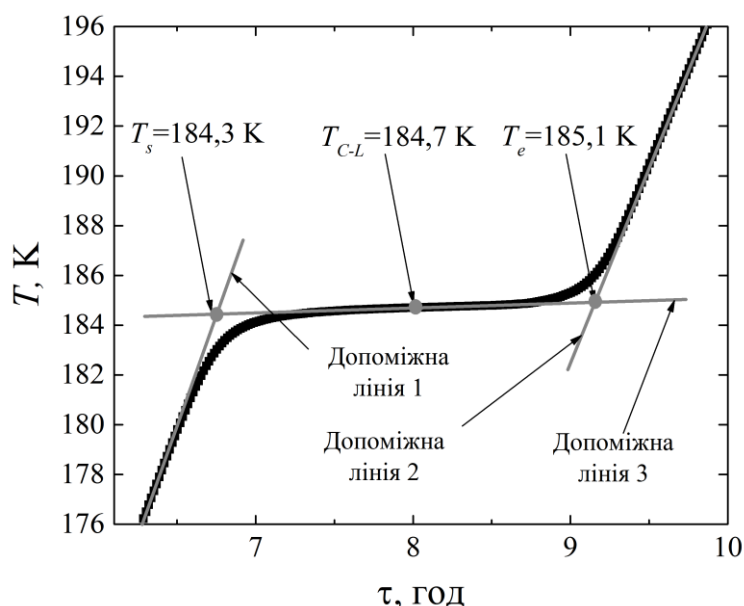


Рисунок 3.9 - Термограма процесу плавлення ізопропілового спирту з допоміжними побудовами для визначення температури фазового переходу (плавлення): T_s – температура початку фазового переходу; T_e – температура завершення фазового переходу; T_{C-L} – температура фазового переходу

Концентраційна залежність температур фазових переходів досліджуваних зразків наведена на рисунку 3.10. З наведеного рисунка 3.10 випливає, що домішки наночастинок Al_2O_3 сприяють незначному збільшенню температури плавлення і практично не впливають на температуру фазового переходу склоподібний стан - метастабільна рідина.

Отримані при обробці експериментальних даних значення температури фазового переходу кристалічний стан - рідина в нанофлюїдах були апроксимовані рівнянням

$$T_{C-L} = 184,68 + \frac{0,56796 \cdot w_{NP}}{0,02500 + w_{NP}}, \quad (3.8)$$

де T – температура, K; w_{NP} – концентрація наночастинок Al_2O_3 , $кг \cdot кг^{-1}$.

Отримане при обробці експериментальних даних значення температури фазового переходу склоподібний стан - метастабільна рідина для нанофлюїдів прийнято рівним $T_{G-MS} = 117,1$ K.

У режимі монотонного нагріву зразка прихована теплота фазового переходу

Δh обчислювалася за формулою

$$\Delta h = \frac{(P_{sh} - P_{hl}) \cdot \Delta \tau - A \cdot \Delta T}{m}, \quad (3.9)$$

де $\Delta \tau$ – час підведення енергії до калориметричного нагрівача, який визначається тривалістю фазового переходу, с; ΔT – зміна температури при фазовому переході, К.

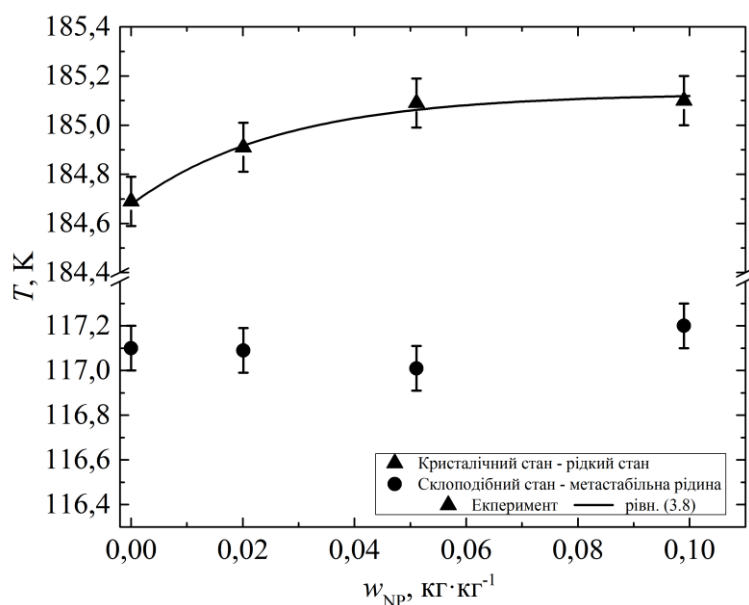


Рисунок 3.10 - Концентраційна залежність температур фазових переходів для досліджених зразків

Отримані дані про параметри фазових переходів представлені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 - Параметри фазових переходів в об'єктах дослідження

$w_{NP},$ $\text{кг} \cdot \text{кг}^{-1}$	$T,$ К	$\Delta h,$ $\text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$	$\Delta h_m,$ $\text{кДж} \cdot \text{кмоль}^{-1}$
Кристалічний стан - рідина			
0,00	184,7	88,65	5327
0,0201	184,9	86,47	5196
0,0511	185,1	83,86	5039
0,0996	185,1	78,43	4713
Склоподібний стан - метастабільний стан			
0,00	117,1	1,202	72,26
0,0201	117,1	1,150	69,14
0,0511	117,0	1,131	68,02
0,0996	117,2	1,109	66,70

Отримані з використанням розглянутої методики значення фазових переходів кристалічний стан - рідка фаза і склоподібного стану - метастабільна рідина були апроксимовані рівняннями:

$$\Delta h_{C-L} = 88,677 - 101,993 \cdot w_{NP} ; \quad (3.10)$$

$$\Delta h_{G-MS} = (0,83169 + 0,22899 \cdot w_{NP}^{0.5})^{-1}, \quad (3.11)$$

де Δh_{C-L} – теплота плавлення, Дж·кг⁻¹; Δh_{G-MS} – теплота фазового переходу склоподібний стан - метастабільна рідина, Дж·кг⁻¹.

Концентраційні залежності теплот фазових переходів наведені на рисунку 3.11.

Проведений аналіз показує, що вплив наночастинок на теплоти фазових переходів значний. З наведеного рисунка 3.11 випливає, що домішки наночастинок в розчині ізопропілового спирту сприяють зменшенню теплоти плавлення на 11,5% і зменшують теплоту фазового переходу склоподібний стан - метастабільна рідина на 8,7% (при концентрації наночастинок Al₂O₃ – 0,0996 кг·кг⁻¹).

Зменшення значень теплоти фазових переходів при наявності в розчині ізопропілового спирту домішок наночастинок Al₂O₃ є закономірним результатом з двох причин. По-перше, наночастинки займають частину обсягу зразків нанофлюїдів. Тому при фазовому переході менша маса базової рідини в зразку нанофлюїда змінює агрегатний стан, в порівнянні з фазовим переходом в чистій базової рідини. По-друге, відповідно до «трифазної» моделі нанофлюїдів [10, 15, 21] частина молекул базової рідини, які розташовані навколо наночастинок, мають меншу кінетичну енергію в порівнянні з молекулами базової рідини вдалині від наночастинок (при однакових термодинамічних параметрах). Ці молекули формують адсорбційний шар на поверхні наночастинок, що призводить до появи надлишкової теплоємності Δc_p [10, 15, 21]

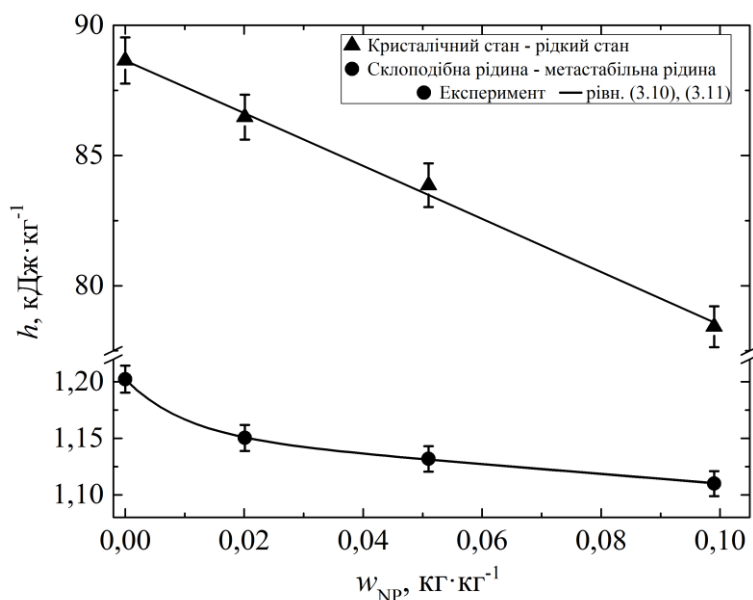


Рисунок 3.11 - Концентраційна залежність теплоти фазових переходів об'єктів дослідження

$$c_{P,NF} = c_{P,NP} \cdot x_{NP} + c_{P,BF} (1 - x_{NP}) + \Delta c_P, \quad (3.12)$$

де $c_{P,NF}$ – теплоємність нанофлюїда, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $c_{P,NP}$ – теплоємність матеріалу наночастинок (Al_2O_3), $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; x_{NP} – молярна частка матеріалу наночастинок в нанофлюїді, $\text{моль} \cdot \text{моль}^{-1}$; $c_{P,BF}$ – теплоємність дисперсійного середовища (ізопропілового спирту) в нанофлюїді, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; Δc_P – надлишкова теплоємність нанофлюїда, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Відповідно до цієї моделі при фазовому переході (кристалічна фаза - рідка фаза) певна кількість молекул ізопропілового спирту залишиться на поверхні наночастинок у вигляді адсорбційної фази і частково структурованого дифузного шару. Таким чином, зі збільшенням концентрації наночастинок маса ізопропанола, яка не братиме участі в фазовому переході кристалічна фаза - рідка фаза, повинна збільшитися. Проведені експериментальні дослідження теплоти фазових переходів досліджуваних зразків підтверджують цей висновок (див. рисунок 3.12). На зазначеному рисунку показано відмінність між експериментально визначеним значенням теплоти плавлення (3.10) і розрахованим значенням теплоти плавлення без урахування наявності адсорбційного шару – λ_{C-L}^{calc} . Розрахункове значення

теплоти плавлення може бути обчислено з рівняння

$$\Delta h_{C-L}^{calc} = \Delta h_{BF} (1 - w_{NP}), \quad (3.13)$$

де Δh_{C-L}^{calc} – розраховане значення теплоти плавлення, Дж·кг⁻¹; Δh_{BF} –теплота плавлення базової рідини, Дж·кг⁻¹.

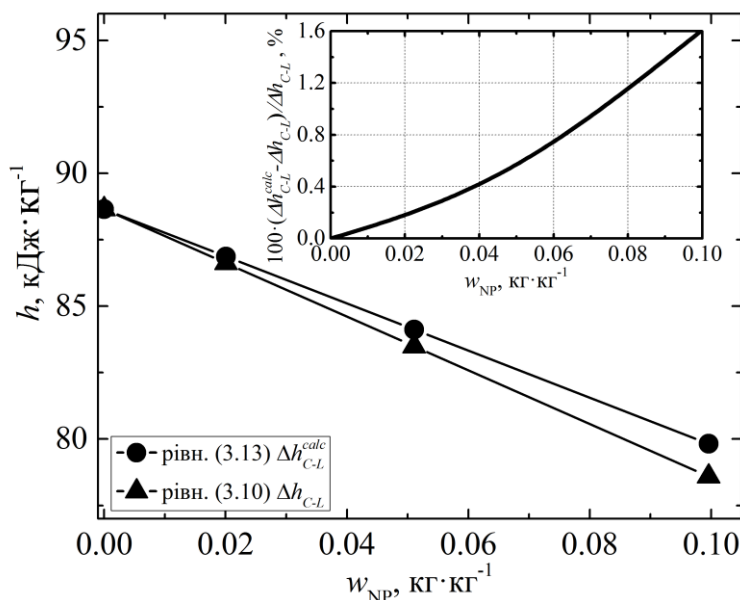


Рисунок 3.12 - Залежність теплоти плавлення від концентрації наночастинок в розчині ізопропілового спирту

З огляду на наявність на поверхні наночастинок в нанофлюїдах сорбованої фази можна записати

$$\Delta h_{NF} = \Delta h_{BF} (1 - w_{NP} - w_{IPH}), \quad (3.14)$$

де Δh_{NF} - теплота плавлення зразка нанофлюїда, Дж·г⁻¹; Δh_{BF} - теплота плавлення ізопропанолу, Дж·г⁻¹; w_{IPH} - масова частка молекул базової рідини, що бере участь у формуванні сорбційної фази навколо наночастинок, кг·кг⁻¹.

З рівняння (3.14) випливає, що концентрацію поверхневої фази при температурі плавлення можна розрахувати використовуючи інформацію про теплоту плавлення ізопропанолу і нанофлюїда ізопропанол / наночастинок Al_2O_3

$$w_{IPH} = 1 - w_{NP} - \frac{\Delta h_{NF}}{\Delta h_{BF}}. \quad (3.15)$$

Дані про величини теплоти плавлення для нанофлюїдів ізопропанол /

наночастинки Al_2O_3 дозволяють розрахувати наступні характеристики нанофлюїдів при температурі плавлення:

масу поверхневої фази в зразку

$$m_{IPH} = m_{NF} - m_{NP} - \frac{Q_{NF}}{\Delta h_{C-L BF}}; \quad (3.16)$$

кількість наночастинок в зразку нанофлюїда

$$n = \frac{3 \cdot m_{NP}}{4 \cdot \pi \cdot R_{NP}^3 \cdot \rho_{NP}}; \quad (3.17)$$

середній еквівалентний радіус наночастинок в нанофлюїді (гідродинамічний радіус) R_{IPH} (в рамках запропонованої в роботі моделі нанофлюїда)

$$R_{IPH} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot m_{IPH}}{4 \cdot \pi \cdot \rho_{IPH} \cdot n} + R_{NP}^3}, \quad (3.18)$$

де m_{IPH} – маса поверхневої фази в зразку, кг; m_{NF} – маса зразка нанофлюїда, кг; m_{NP} – маса наночастинок в зразку, кг; Q_{NF} – кількість енергії необхідне для плавлення досліджуваного зразка, кДж; N – кількість наночастинок в зразку нанофлюїді, шт; R_{NP} – середній радіус твердої фази наночастинок, м; ρ_{NP} – густина матеріалу наночастинок, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$; R_{IPH} – середній еквівалентний радіус наночастинок з сорбованими на їх поверхні шаром молекул базової рідини (середній гідродинамічний радіус), м; ρ_{IPH} – густина базової рідини в поверхневій фазі, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$.

Для розрахунку середнього еквівалентного радіуса наночастинок з сорбованими на їх поверхні шаром молекул базової рідини (гідродинамічного радіуса) R_{IPH} по (3.18) необхідно розташовувати значенням мольної обсягу базової рідини при температурі плавлення $V_{IPH} = M / \rho_{IPH}$. Як правило, така експериментальна інформація в літературі відсутня. Тому для визначення величини мольної об'єму при температурі плавлення можна скористатися встановленою залежністю між структурно аддитивними величинами [22]

$$V_{IPH} = Or = 0,788 \cdot V_{NB} , \quad (3.19)$$

де Or – ортохор (молярний об'єм речовини при температурі плавлення), $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$;
 V_{NB} – молярний об'єм речовини при температурі кипіння при нормальному тиску – $1,013 \cdot 10^5$ Па.

Інформацію про мольний об'єм нанофлюїдів при температурі кипіння легко отримати з точних експериментальних даних про густину нанофлюїдів. Реалізація такого експерименту не містить технічних труднощів.

Розраховані за запропонованою методикою значення масової концентрації поверхневої фази w_{IPH} при температурі плавлення і середнього еквівалентного діаметру наночастинок з сорбованим на їх поверхні шаром молекул базової рідини для нанофлюїдів ізопропанол / наночастинок Al_2O_3 наведені в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 - Властивості поверхневої фази нанофлюїдів ізопропанол / наночастинок Al_2O_3

Властивості поверхневої фази	Концентрація наночасток, $\text{кг} \cdot \text{кг}^{-1}$		
	0,0201	0,0511	0,0996
Масова концентрація поверхневої фази w_{IPH} при температурі плавлення, $\text{кг} \cdot \text{кг}^{-1}$	0,00179	0,00556	0,01418
Середній еквівалентний гідродинамічний діаметр наночастинок D_{IPH} при температурі плавлення, нм	26,55	27,10	27,99

З наведеної в таблиці 3.3 інформації випливає, що середній еквівалентний гідродинамічний діаметр наночастинок при температурі плавлення залишається майже незмінним при різних концентраціях наночастинок Al_2O_3 . Цей висновок справедливий в межах похибки вихідної інформації. Розраховані з даних про теплоту плавлення значення гідродинамічного діаметра наночастинок добре узгоджуються з отриманими даними про їх середній діаметр методом ПЕМ. Отже, товщина поверхневого шару молекул базової рідини на поверхні наночастинок Al_2O_3 становить близько 1,5-2,1 нм.

Отримана інформація про властивості поверхневої фази відкриває можливість розвитку термодинамічних моделей розрахунку калоричних властивостей нанофлюїдів в рідкій фазі [10, 15, 21].

3.6 Висновок

Виконані вимірювання теплоємності об'єктів дослідження показують, що домішки наночастинок Al_2O_3 призводять до зменшення теплоємності ізопропілового спирту в твердій фазі в усьому інтервалі температур проведеного дослідження. Температурні залежності теплоємності розчинів ізопропіловий спирт / наночастинки Al_2O_3 практично еквідистантні температурній залежності ізопропілового спирту. Однак зміна теплоємності ізопропілового спирту не є пропорційною концентрації наночастинок Al_2O_3 .

Відхилення розрахованих за запропонованими апроксимаційними рівняннями (3.5) – (3.7) значень теплоємності зразків різних складів ізопропіловий спирт / наночастинки Al_2O_3 від експериментальних значень співрозмірні з невизначеністю отриманих експериментальних даних.

Проведене дослідження показує, що об'єкти дослідження, нижче температури плавлення, можуть існувати в різних агрегатних станах: в кристалічному і склоподібного станах, а також в метастабільному стані. Домішки наночастинок у всіх станах ізопропілового спирту приводять до зниження теплоємності. Показано, що зі збільшенням концентрації наночастинок Al_2O_3 теплоти фазових переходів кристалічна фаза - рідина і склоподібний стан - метастабільна рідина зменшуються. Ефект зменшення теплоти фазових переходів не може бути пояснений тільки наявністю в об'єктах дослідження наночастинок, питома теплоємність яких менше питомої теплоємності базової рідини. Значний внесок у зменшення теплоти плавлення ізопропанолу вносить формування структурно орієнтованої фази з молекул базової рідини (сорбційного шару) на поверхні наночастинок.

Розраховані з даних по теплоті плавлення значення гідродинамічного діаметра наночастинок добре узгоджуються з отриманими даними про їх середній діаметр методом ПЕМ.

Список умовних позначень

A	теплове значення калориметра	$\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1}$
a, b, c	коефіцієнти апроксимаційних рівнянь (3.5) – (3.7)	-
c_p	питома ізобарна теплоємність	$\text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
$c_v^{(2)}$	питома ізохорна двофазна теплоємність	$\text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
D	діаметр	нм
m	маса	кг
M	молярна маса	$\text{кг} \cdot \text{кмоль}^{-1}$
n	кількість наночастинок в зразку	-
Or	ортохор	$\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$
P	потужність	Вт
Q	теплова енергія	Дж
R	радіус	м, нм
T	температура	К
V	молярний об'єм	$\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$
w	масова частка	$\text{кг} \cdot \text{кг}^{-1}$
x	молярна частка	$\text{моль} \cdot \text{моль}^{-1}$
<i>Грецькі символи</i>		
$\Delta c_{p,m}$	надлишкова мольна теплоємність	$\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
φ	об'ємна частка	$\text{м}^3 \cdot \text{м}^{-3}$
Δh	теплота фазового переходу	$\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$

ρ	густина	$\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$
τ	час	с

Підрядкові індекси

BF	базова рідина
$C-L$	фазовий перехід кристалічний стан - рідкий стан
$G-MS$	фазовий перехід склоподібний стан - рідкий метастабільний стан
hl	теплові втрати
NB	нормальне кипіння
NF	нанофлюїд
NP	наночастинка
sh	підведене тепло
IPH	поверхнева фаза (молекули базової рідини, які беруть участь в утворенні сорбованої фази на поверхні наночастинок)
CNF	концентрований нанофлюїд

Надрядкові індекси

"	парова фаза
$calc$	розраховане значення
exp	експериментальні дані
fit	апроксимовані експериментальні значення
ref	довідкові дані

3.7 Список використаних джерел за розділом:

- [1] I. M. Shahrul, I. M. Mahbubul, S. S. Khaleduzzaman, R. Saidur, and M. F. M. Sabri, "A comparative review on the specific heat of nanofluids for energy perspective," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 38, pp. 88–98, Oct. 2014.
- [2] M. Gupta, V. Singh, R. Kumar, and Z. Said, "A review on thermophysical

- properties of nanofluids and heat transfer applications,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 74, pp. 638–670, Jul. 2017.
- [3] H. Riazi, T. Murphy, G. B. Webber, R. Atkin, S. S. M. Tehrani, and R. A. Taylor, “Specific heat control of nanofluids: A critical review,” *Int. J. Therm. Sci.*, vol. 107, pp. 25–38, Sep. 2016.
 - [4] S. A. Angayarkanni and J. Philip, “Review on thermal properties of nanofluids: Recent developments,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 225, pp. 146–176, Nov. 2015.
 - [5] M. P. Shevelyova, Y. U. Paulechka, G. J. Kabo, A. V. Blokhin, A. G. Kabo, and T. M. Gubarevich, “Physicochemical Properties of Imidazolium-Based Ionic Nanofluids: Density, Heat Capacity, and Enthalpy of Formation,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 9, pp. 4782–4790, Mar. 2013.
 - [6] M. Chieruzzi, G. F. Cerritelli, A. Miliozzi, and J. M. Kenny, “Effect of nanoparticles on heat capacity of nanofluids based on molten salts as PCM for thermal energy storage,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, p. 448, 2013.
 - [7] S. Mo, Y. Chen, L. Jia, and X. Luo, “Investigation on crystallization of TiO₂–water nanofluids and deionized water,” *Appl. Energy*, vol. 93, pp. 65–70, May 2012.
 - [8] L.-W. Fan *et al.*, “Non-isothermal crystallization of aqueous nanofluids with high aspect-ratio carbon nano-additives for cold thermal energy storage,” *Appl. Energy*, vol. 138, pp. 193–201, Jan. 2015.
 - [9] N. Zhang, Y. Yuan, X. Cao, Y. Du, Z. Zhang, and Y. Gui, “Latent Heat Thermal Energy Storage Systems with Solid-Liquid Phase Change Materials: A Review,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 20, no. 6, p. 1700753, Jun. 2018.
 - [10] I. Motovoy, V. Zhelezny, and T. Lozovsky, “The influence of Al₂O₃ nanoparticles on the heat capacity of isopropanol,” in *Abstracts Collection 1st European Symposium on Nanofluids (ESNf) 8-10 October 2017*, 2017, pp. 146–150.
 - [11] P. Tillman and J. M. Hill, “Determination of nanolayer thickness for a nanofluid,” *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, vol. 34, no. 4, pp. 399–407, Apr. 2007.
 - [12] A. Kotia, S. Borkakoti, P. Deval, and S. K. Ghosh, “Review of interfacial layer’s effect on thermal conductivity in nanofluid,” *Heat Mass Transf.*, vol. 53, no. 6, pp.

2199–2209, Jun. 2017.

- [13] L. Li, Y. Zhang, H. Ma, and M. Yang, “Molecular dynamics simulation of effect of liquid layering around the nanoparticle on the enhanced thermal conductivity of nanofluids,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 12, no. 3, pp. 811–821, Mar. 2010.
- [14] M. Tamizi, M. Kamalvand, and M. Namazian, “Dependency of the thermophysical properties of nanofluids on the excess adsorption,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 99, pp. 630–637, Aug. 2016.
- [15] V. P. Zhelezny, I. V. Motovoy, and E. E. Ustyuzhanin, “Prediction of nanofluids properties: the density and the heat capacity,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 891, no. 1, p. 012347, Nov. 2017.
- [16] V. Zhelezny *et al.*, “Effect of Al₂O₃ Nanoparticles Additives on the Density, Saturated Vapor Pressure, Surface Tension and Viscosity of Isopropyl Alcohol,” *Int. J. Thermophys.*, vol. 39, no. 3, p. 38, Mar. 2018.
- [17] B. Taylor and C. Kuyatt, “Guidelines for evaluating and expressing the uncertainty of NIST measurement results,” p. 25, 1994.
- [18] R. C. Wilhoit, J. Chao, and K. R. Hall, “Thermodynamic Properties of Key Organic Oxygen Compounds in the Carbon Range C 1 to C 4 . Part 1. Properties of Condensed Phases,” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 14, no. 1, pp. 1–175, Jan. 1985.
- [19] И. А. Васильев and В. М. Петров, “Термодинамические свойства кислородсодержащих органических соединений: Справочник,” *Химия*, 1984.
- [20] Б. Н. Ролов and В. Э. Юркевич, *Физика размытых фазовых переходов*. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1983.
- [21] V. Zhelezny, T. Lozovsky, V. Gotsulskiy, N. Lukianov, and I. Motovoy, “Research into the influence of AL₂O₃ nanoparticle admixtures on the magnitude of isopropanol molar volume,” *Eastern-European J. Enterp. Technol.*, vol. 2, no. 5 (86), pp. 33–39, Apr. 2017.
- [22] V. Zhelezny, V. Sechenyh, and A. Nikulina, “A New Scaling Principles–Quantitative Structure Property Relationship Model (SP-QSPR) for Predicting the Physicochemical Properties of Substances at the Saturation Line,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 59, no. 2, pp. 485–493, Feb. 2014.

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ НАНОЧАСТИНОК Al_2O_3 НА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ІЗОПРОПІЛОВОГО СПИРТУ

Термодинамічні властивості визначають енергетичну ефективність різних технологічних процесів. Експериментальні дані, присвячені дослідженням термодинамічних властивостей нанофлюїдів, на жаль, нечисленні [1–24]. Ця обставина стримує можливості розробки методів прогнозування як теплоємності, так і інших термодинамічних властивостей технічно важливих нанофлюїдів.

У літературі є багато публікацій, присвячених вивченню теплофізичних властивостей нанофлюїдів [1, 2]. На жаль, велика частина опублікованих робіт присвячена вивченню в'язкості і теплопровідності. Однак до сих пір залишається недостатньо вивченим питання про вплив наночастинок на величину тиску насичених парів, густини (мольного об'єму), теплоємності базових рідин в широкому інтервалі температур і концентрацій. Хоча саме експериментальні дані про величину надлишкового мольного об'єму, надлишкової теплоємності несуть цінну інформацію про структуру нанофлюїда і її зміні в залежності від температури і концентрації наночастинок. Крім того, дані про термічні властивості нанофлюїдів необхідні для термодинамічного розрахунку калоричних властивостей (ізохорної і ізобарної теплоємності, ентальпії і ентропії) технічно важливих нанофлюїдів.

Інформація про вплив наночастинок на густину чистих рідин і розчинів досить обмежена [3–8]. Питання про вплив наночастинок на величину надлишкового мольного об'єму практично залишається не розглянутим. Точні кореляції для прогнозування густини нанофлюїдів у літературі відсутні. Більшість авторів рекомендують використовувати для розрахунку густини нанофлюїдів формулу

$$\rho_{NF} = (1 - \varphi_{NP}) \rho_{BF} + \varphi_{NP} \cdot \rho_{NP} , \quad (4.1)$$

де φ_{NP} – об'ємна частка наночастинок в базовій рідині, $m^3 \cdot m^{-3}$; ρ_{NP} – густина матеріалу наночастинок, $kg \cdot m^{-3}$; ρ_{BF} – густина базової рідини, $kg \cdot m^{-3}$.

Ряд авторів [5, 7, 8] відзначають, що розраховані за цією формулою (4.1)

значення густини погано узгоджуються з експериментальними даними.

В даний час кількісна оцінка впливу наночастинок на тиск насичених парів нанофлюїда також залишається недостатньо вивченим питанням.

Наприклад, в роботі [9] автори наводять результати експериментального дослідження тиску насичених парів розчинів холодоагенту R134a / мінеральне масло / наночастинок Fe_3O_4 в інтервалі температур від мінус 10 до 55 °C і тисків 0,2 - 1,5 МПа. Показано, що добавки домішки наночастинок Fe_3O_4 сприяють збільшенню тиску насичених парів досліджених сумішевих нанофлюїдів. Крім того, автори відзначають, що наночастинок Fe_3O_4 можуть поліпшити розчинність мінерального масла і холодоагенту R134.

В роботі [10] Zhelezny та ін. наводять результати дослідження впливу наночастинок Al_2O_3 (0,5 мас.% у маслі) і TiO_2 (0,5 мас.% у маслі) на тиск насичених парів розчинів холодоагенту R600a в компресорному маслі при різних масових частках масла. Проведені дослідження показують, що добавки домішки наночастинок сприяють збільшенню тиску насичених парів розчинів холодоагенту R600a в компресорних маслах.

В роботі [11] Bobbo та ін. наводять результати дослідження впливу вуглецевих нанотрубок і наночастинок TiO_2 в POE маслі на тиск розчинів R134a / масло. Дослідження тиску насичених парів проведено при температурах 293,15 K і 323,15 K, в інтервалі концентрацій холодоагенту в маслі від 0 до 100% і концентрації наночастинок в компресорному маслі 0,5 гр / літр. Автори відзначають однакову розчинність чистого масла і масла з домішками наночастинок в холодоагенті R134a. Це означає, що домішки наночастинок (TiO_2 або нанотрубок) суттєво не змінюють сили взаємодії між молекулами холодоагенту R134a і маслом POE. З урахуванням викладеного, в роботі [11] зроблено висновок, що термодинамічні властивості сумішей масла та холодоагенту не змінюються в присутності наночастинок.

Tso та ін. в роботі [12] наводять результати дослідження впливу наночастинок Al_2O_3 (0,01 - 2 об.%) різного розміру (13, 20 і 80 нм) і наночастинок TiO_2 (21 нм) на тиск насичених парів води в діапазоні температур 25 - 60 °C.

Авторами показано, що тиск нанофлюїда з добавками наночастинок Al_2O_3 нижче, ніж для чистої води і знижується зі збільшенням розміру наночастинок і їх концентрації. Навпаки, при концентрації 0,01 об.% наночастинок TiO_2 у воді тиск насиченої пари при 25 °C був приблизно на 7,5% вище, ніж у воді.

З наведеного короткого аналізу випливає, що питання, пов'язані з впливом наночастинок на густину і тиск насичених парів чистих рідин і розчинів, залишаються недостатньо вивченими. Невеликий обсяг достовірної експериментальної інформації про тиск насичених парів і густини нанофлюїдів ускладнює розробку моделей розрахунку термодинамічних властивостей.

Аналогічна ситуація спостерігається і в питанні вивчення впливу наночастинок на калоричні властивості рідин. В даний час опубліковано небагато робіт, присвячених експериментальному вивченню впливу наночастинок на теплоємність базових рідин.

Так, в роботі [13] Намбуру і ін. (Namburu) навели результати дослідження впливу наночастинок SiO_2 на питому теплоємність розчинів етиленгліколь 60 мас.% / вода 40 мас.%. У проведеному дослідженні розміри наночастинок SiO_2 становили 20, 50 і 100 нм. Їх концентрація в базовій рідині варіювалася в діапазоні об'ємних концентрацій від 0 до 10%. Отримані авторами результати вказують, що питома теплоємність базової рідини зменшується при збільшенні концентрації наночастинок SiO_2 . При об'ємній концентрації наночастинок 10% питома теплоємність базової рідини зменшувалася приблизно на 12%.

В роботі [14] наведені дані про вплив наночастинок (50 нм SiO_2 , OX50, Aerosil 90, MCM, 10 нм Al_2O_3 , 15,20 нм $\text{Fe}@\text{Fe}_3\text{O}_4$, 50 нм Bi, AlN, xGnP) на теплоємність базових рідин (полі- α олефіни, етиленгліколь, суміш етиленгліколю з водою, тетрагідрат нітрату кальцію, мінеральне масло). Експерименти були виконані в температурному діапазоні від 35 до 190 °C. Автори не виявили збільшення теплоємності базових рідин при додаванні частинок, які перевищували б похибку виконаних вимірювань. Для більшості розглянутих в цій роботі систем (базова рідина / наночастинки) додавання наночастинок сприяло зниженню теплоємності базових рідин.

Робота [15] присвячена дослідженню залежності теплопровідності і теплоємності нанофлюїдів на основі бідистильованої води і етиленгліколю від об'ємної концентрації наночастинок Al_2O_3 (40-50 нм) в температурному діапазоні від 298 до 338 К. Теплоємність вимірювалася мікрокалориметром Micro DSC II (Setaram, Франція). Зазначені середньоквадратичні відхилення вимірних значень теплоємності не перевищували $0,001\text{--}0,004 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. Концентрації наночастинок у воді варіювалися в інтервалі від 3,7 до 9,3 об.%, в етиленгліколі - від 1 до 8 об.%. Авторами показано, що додавання наночастинок в базові рідини сприяло зменшенню теплоємності води до 20%, а етиленгліколю до 14%.

В роботі [16] методом диференціальної скануючої калориметрії (DSC) виміряні питомі теплоємності води з домішками наночастинок (діоксид кремнію (32 нм), оксид алюмінію (50 нм) і оксид міді (30 нм)) при температурах 35, 45, 55 °С. У проведених експериментах концентрації наночастинок варіювалися в широких межах (від 5 до 50 мас.%). Автори вказують, що додавання наночастинок сприяло зниженню теплоємності води: до 20% (оксид алюмінію), до 45% (оксид міді), до 28% (діоксид кремнію).

Ralf Raud та інш. в роботі [17] наводять результати дослідження методом диференціальної скануючої калориметрії (DSC) питомої теплоємності розчинів вода / наночастинок Al_2O_3 (2, 5, 10 мас.%) і вода / наночастинок TiO_2 (1 і 3 мас.%), в діапазоні температур від 173 до 228 К. В даній роботі автори стверджують, що додавання наночастинок знижує теплоємність базової рідини до 9% з Al_2O_3 і до 3% з TiO_2 .

В роботі [18] наведені результати вимірювання питомої теплоємності нанофлюїдів вода 60% / етиленгліколь 40% і наночастинок Al_2O_3 (44 нм) і ZnO (77 нм), а також нанофлюїда деіонізована вода / наночастинок SiO_2 (20 нм). Вимірювання теплоємності, проведені на калориметрі, що реалізує метод безпосереднього нагріву в діапазоні температур від 42 до 82 °С і діапазоні об'ємних концентрацій наночастинок від 0 до 10%. Отримані результати вказують, що питома теплоємність нанофлюїдів зменшується при збільшенні об'ємної концентрації наночастинок на 25%, 20% і 10% відповідно.

Жоу та Ні (Zhou and Ni) [19] виміряли питому теплоємність нанофлюїдів вода / наночастинки Al_2O_3 , середній розмір яких становив 45 нм. Експеримент був проведений при температурі 33 °C і діапазоні об'ємних концентрацій наночастинок від 0 до 21,7%. У проведених дослідженнях використовувався диференційний скануючий калориметр. Проведене авторами [19] дослідження показало, що зі збільшенням концентрації наночастинок питома теплоємність нанофлюїдів - вода / наночастинки Al_2O_3 зменшувалася до 47%.

В роботі [20] автори провели аналіз ефектів впливу температури і концентрації наночастинок Al_2O_3 (120 нм) і TiO_2 (21 нм) на питому теплоємність розчинів води і етиленгліколю. Експеримент був проведений при концентраціях наночастинок Al_2O_3 (120 нм) і TiO_2 (21 нм) 1, 2, 4, 6 і 8 об.%, у діапазоні температур від 15 до 65 °C. Отримана інформація вказує, що питома теплоємність нанофлюїда вода / наночастинки Al_2O_3 є функцією концентрації і температури. Результати виконаного дослідження показують, що питома теплоємність води в присутності наночастинок, зменшується приблизно на 20% при об'ємній концентрації наночастинок 8%.

Нельсон та ін. (Nelson) [21] на установці, що реалізує метод скануючого калориметра, виміряли теплоємність нанофлюїдів на основі поліальфаолефінів і графітових нанотрубок. Питома теплоємність нанофлюїдів була виміряна при масовій концентрації нанотрубок 0,6%, які мали діаметр 20 нм і довжину 100 нм в діапазоні температури від 45 до 90 °C. Автори дійшли висновку, що питома теплоємність нанофлюїда на основі поліальфаолефіна збільшувалася приблизно на 50% в порівнянні з базовою рідиною, а також значення теплоємності збільшувалося зі зростанням температури.

В роботі [22] Жоу та ін. (Zhou) виміряли питому і ізохорну теплоємність нанофлюїдів етиленгліколь / CuO в діапазоні об'ємних концентрації наночастинок від 0,1 до 0,6%. Дослідження показали, що питома теплоємність при низьких концентраціях на 6% вище базової рідини. Автори дійшли висновку, що зі збільшенням концентрації наночастинок питома теплоємність нанофлюїда монотонно зменшується. Навпаки, об'ємна теплоємність в проведених

дослідженнях змінилася мінімально.

В роботі [23] Шин і Бернеж (Shin and Bernejee) наводять результати вимірювання питомої теплоємності нанофлюїдів, перспективних для використання в акумуляторах сонячної теплової енергії. Об'єктом дослідження була евтектика суміші карбонату літію 62 мас.% і карбонату калію 38 мас.% з домішками кварцових наночастинок з концентрацією 1 мас.%. Кварцові наночастинок мали середній розмір 35 нм. Вимірювання були проведені з використанням диференціального скануючого калориметра в діапазоні температур від 525 до 555 °C. На підставі отриманих даних автори прийшли до висновку, що питома теплоємність нанофлюїдів збільшилася приблизно на 19-24% у порівнянні з базовою рідиною.

В роботі [24] автори наводять результати дослідження впливу наночастинок SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 і $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ на калоричні властивості розплавів солей ($\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ (співвідношення 60:40)). Дослідження виконані методом диференціальної скануючої калориметрії (DSC), в інтервалі температур від 150 до 300 °C. Концентрації наночастинок в розплавах відповідали: 0,5, 1 і 1,5 мас.%. Авторами показано, що додавання наночастинок збільшило теплоємність базового розчину на 15-57% у твердій фазі і на 1-22% для зразків рідкої фази.

Проведений аналіз робіт, які присвячені вивченню впливу наночастинок на теплоємність базових рідин, дозволяє сформулювати кілька висновків. По-перше, в більшості досліджень констатується ефект зменшення теплоємності базових рідин при наявності домішок наночастинок. По-друге, експериментальна база даних не дозволяє приступити до вирішення завдань прогнозування теплоємності нанофлюїдів. По-третє, в опублікованих роботах відсутня термодинамічно узгоджена інтерпретація отриманих експериментальних даних.

З урахуванням викладеного, метою даного дослідження є отримання достовірної інформації про термодинамічні властивості модельної системи, що складається з ізопропілового спирту (ІПС) з домішками наночастинок Al_2O_3 . Отримані експериментальні дані були використані для розробки нової методики для прогнозування термодинамічних властивостей нанофлюїдів.

Дані про надлишкові значення теплоємності і мольного об'єму дозволять виконати аналіз структурних змін у нанофлюїді при змінних термодинамічних параметрах. Тому наявність достовірних даних про теплоємність нанофлюїдів і надлишковий мольний об'єм є основою для розробки сучасних методів прогнозування теплофізичних властивостей нанофлюїдів.

При виборі об'єктів дослідження для вивчення впливу наночастинок на калоричні властивості необхідно враховувати два фактори. По-перше, дані про калоричні властивості базової рідини повинні бути добре вивчені. По-друге, приготовані на її основі зразки нанофлюїдів повинні відповідати вимогам стабільності в діапазоні параметрів дослідження термодинамічних властивостей.

4.1 Матеріали і підготовка зразків дослідження

Об'єктами даного дослідження є зразки нанофлюїда ізопропіловий спирт / наночастинок Al_2O_3 , що містять 0,0201, 0,0511 і 0,0996 $\text{кг} \cdot \text{кг}^{-1}$ наночастинок (0,0119, 0,0307 і 0,0608 $\text{моль} \cdot \text{моль}^{-1}$, відповідно). Зразки нанофлюїдів готувалися шляхом змішування чистого ізопропанолу (ізопропанол, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, CAS # 67-63-0) з промисловим зразком нанофлюїда (CAS # 1344-28-1), що містить 0,80 $\text{кг} \cdot \text{кг}^{-1}$ ізопропілового спирту і 0,20 $\text{кг} \cdot \text{кг}^{-1}$ наночастинок Al_2O_3 . Розмір частинок в початковому зразку нанофлюїда, виміряний методом динамічного розсіювання світла (DLS), становив менше 50 нм. Перед приготуванням досліджуваних зразків нанофлюїдів масова частка наночастинок Al_2O_3 у початковому зразку нанофлюїда (CAS # 1344-28-1) була точно визначена зважуванням сухих частинок після випаровування ізопропілового спирту з нанофлюїда. Основні властивості застосованого для дослідження термодинамічних властивостей вихідного зразка нанофлюїда наведені в розділі 2.

Як показали проведені дослідження [8], промисловий нанофлюїд має високу стійкість до агрегації наночастинок. Крім того, аналіз оптичної густини зразків нанофлюїдів протягом тривалого часу (протягом трьох років) з використанням спектрофотометра Shimadzu UV-120-02 показав їх високу колоїдну стабільність.

Масова частка наночастинок Al_2O_3 в зразках нанофлюїдів визначалася за формулою

$$w_{NP} = \frac{m_{CNF} \cdot w_{CNF}}{m_{CNF} + m_{BF} - m''_{BF}}, \quad (4.2)$$

де m_{CNF} - маса початкового нанофлюїда, кг; w_{CNF} - масова частка наночастинок у початковому нанофлюїді, $\text{кг} \cdot \text{кг}^{-1}$; m_{NP} - маса наночастинок, кг; m_{BF} - маса ізопропілового спирту, кг; m''_{BF} - маса парової фази ізопропілового у вимірювальній комірці після заправки нанофлюїдом, кг.

Невизначеність вимірювання концентрації наночастинок Al_2O_3 в досліджуваних зразках нанофлюїдів не перевищувала 0,02%.

4.2 Експериментальне вивчення термодинамічних властивостей нанофлюїдів

Вимірювання двофазної теплоємності нанофлюїдів ізопропанол / наночастинок Al_2O_3 були виконані методом монотонного нагріву на експериментальній установці, докладний опис якої наведено в розділі 3 і роботі [25].

Для визначення питомих теплових втрат і термічних величин калориметра при різних температурах було проведено спеціальні тарувальні експерименти. Температурна залежність теплових втрат від калориметра до елементів калориметричної системи була апроксимована рівнянням

$$N_{HL} = a + b/T^2, \quad (4.3)$$

де N_{HL} - теплові витрати, Вт; a і b - коефіцієнти: $a = 2,2747 \cdot 10^{-3}$, $b = -39,0627$; T - температура контейнера, К.

Виміряні в експерименті дані про теплове значення калориметра були апроксимовані рівнянням

$$\ln(A) = a + b \cdot \ln(T)/T, \quad (4.4)$$

де A – теплове значення калориметра; a і b – коефіцієнти: $a = -2,8968$, $b = -20,1543$; T - температура контейнера, К.

У методі монотонного нагріву вимірювання всіх параметрів проводилося з інтервалом в 6 секунд при швидкості зміни температури калориметра $dT/d\tau$ з 0,003 до 0,0025 $\text{K} \cdot \text{с}^{-1}$. Потужність, що підводиться до нагрівача калориметра постійна і не

перевищувала 0,5 Вт. При реалізації режиму безперервного нагріву попередньо встановлюється нульова різниця температур між контейнером зі зразком нанофлюїда і адіабатичною оболонкою. У цьому випадку енергія, що виділяється калориметричним нагрівачем, і теплоти фазових переходів визначають характер зміни температури досліджуваного зразка.

У методі монотонного нагріву двофазна теплоємність досліджуваних зразків нанофлюїдів розраховувалася з рівняння

$$c_V^{(2)} = \frac{N_{SH} - N_{HL}}{m \cdot \Delta T / \Delta \tau} - \frac{A}{m}, \quad (4.5)$$

де $c_V^{(2)}$ - питома двофазна ізохорна теплоємність, Дж·кг⁻¹·К⁻¹; N_{SH} – середня потужність що підводиться до калориметричного нагрівача, Вт; N_{HL} – потужність теплових втрат при середній температурі експерименту, Вт; ΔT - зміна температури калориметра за час $\Delta \tau$; m – маса досліджуваного зразка, кг; A - теплове значення калориметра при середній температурі експерименту, Дж·К⁻¹.

Отримані експериментальні дані теплоємності нанофлюїдів ізопропанол/наночастинки Al₂O₃ наведені в таблиці А4.

4.2.1 Результати експериментального вивчення термодинамічних властивостей нанофлюїда

Вимірювання двофазної теплоємності було виконано в температурному діапазоні 184 - 330 К при концентрації наночастинки Al₂O₃ 0,0201, 0,0511 і 0,0996 кг·кг⁻¹. При вимірюванні двофазної теплоємності рідкої фази зразок нанофлюїда займав більше 85% об'єму комірки. Отримані експериментальні дані по двофазній ізохорній теплоємності були описані рівнянням

$$c_V^{(2)} = A(w_{NP}) + B(w_{NP}) \cdot T^2 + C(w_{NP}) \cdot T^4, \quad (4.6)$$

де $A(w_{NP})$, $B(w_{NP})$, $C(w_{NP})$ - коефіцієнти рівняння, наведені в таблиці 4.1; w_{NP} - концентрація наночастинок, кг·кг⁻¹.

Відносні відхилення отриманих експериментальних даних про двофазну ізохорну теплоємність зразків нанофлюїдів від розрахованих за апроксимаційним

рівнянням (4.6) наведені на рисунку 4.1.

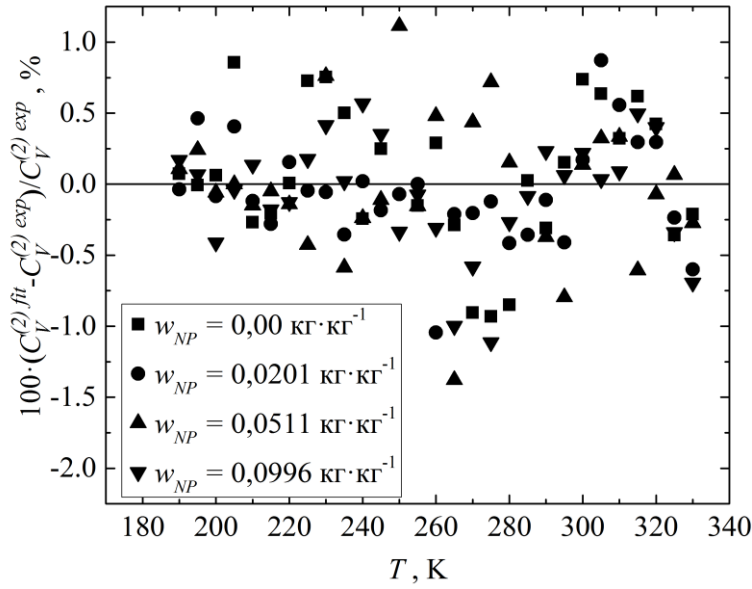


Рисунок 4.1 – Відносні відхилення $\left(C_V^{(2) fit} - C_V^{(2) exp}\right) / C_V^{(2) exp}$ розрахованих значень за апроксимаційним рівнянням (4.6) від експериментальних значень двофазної ізохорної теплоємності об'єктів дослідження (На рисунку 4.1 наведені значення $C_V^{(2)}$ які отримані з кроком по температурі 5 К)

Використовуючи експериментальні дані по двофазній ізохорній теплоємності $C_V^{(2)}$, були розраховані значення теплоємності на лінії насичення - c_s (4.7), ізохорної теплоємності на лінії насичення - c_v (4.8), ізобарної теплоємності - c_p (4.9), ентальпії рідини - h (4.10) та ентропії рідини - s (4.11):

$$c_s = C_V^{(2)} - \frac{T}{(\rho_s)^2} \cdot \left(\frac{d\rho_s}{dT}\right)_w \cdot \left(\frac{dP_s}{dT}\right)_w + T \cdot \left(\frac{1}{\rho_s} - \frac{1}{\rho}\right) \cdot \left(\frac{d^2P_s}{dT^2}\right)_w, \quad (4.7)$$

$$c_v = c_s + \frac{T}{(\rho_s)^2} \cdot \left(\frac{d\rho_s}{dT}\right)_w \cdot \left(\frac{dP_s}{dT}\right)_w, \quad (4.8)$$

$$c_p = c_s + \frac{1}{\rho_s} \cdot \left(\frac{dP_s}{dT}\right)_w, \quad (4.9)$$

$$h = \int_{T_0}^T \left(c_s + \frac{1}{\rho_s} \cdot \left(\frac{dP_s}{dT}\right)_w \right) dT + h_0, \quad (4.10)$$

$$s = \int_{T_0}^T \left(\frac{c_s}{T} \right) dT + s_0, \quad (4.11)$$

де P_s - тиск насичених парів зразка; ρ_s - густина насиченої рідини зразка; $h_0 = 0$ кДж·кг⁻¹ та $s_0 = 0$ кДж·кг⁻¹·К⁻¹ - ентальпія і ентропія насиченої рідини при температурі $T_0 = 190$ К, відповідно [26].

Інформація про густина і тиск насичених парів, яка необхідна для розрахунку термодинамічних властивостей нанофлюїдів ізопропанол / наночастинки Al₂O₃ за формулами (4.7) - (4.11), наведена в розділі 2.

Розраховані значення калоричних властивостей розчинів ізопропанол / наночастинки Al₂O₃ апроксимовані рівняннями:

$$c_p = A(w_{NP}) + B(w_{NP}) \cdot T^2 + C(w_{NP}) \cdot T^4; \quad (4.12)$$

$$h = A(w_{NP}) + B(w_{NP}) \cdot T^3 + \frac{C(w_{NP})}{T^2}; \quad (4.13)$$

$$s = A(w_{NP}) + B(w_{NP}) \cdot T^3 + \frac{C(w_{NP}) \cdot \ln(T)}{T}, \quad (4.14)$$

де $A(w_{NP})$, $B(w_{NP})$, $C(w_{NP})$ - коефіцієнти апроксимаційних рівнянь (4.12) - (4.14), наведенні в таблиці 4.1.

В таблиці Б2 наведені розраховані за рівняннями (4.6), (4.12)-(4.14) значення питомої двофазної теплоємності зразків, мольної ізобарної теплоємності, питомої ентальпії і ентропії досліджених зразків нанофлюїдів.

Якість отриманої експериментальної інформації підтверджується порівнянням отриманих експериментальних даних з даними по ізобарній теплоємності ізопропілового спирту (див. рисунок 4.2), наведеними в літературі [27–30]. Наведена на рисунку 4.2 інформація підтверджує заявлену авторами невизначеність отриманих експериментальних даних про ізобарну теплоємність ізопропілового спирту.

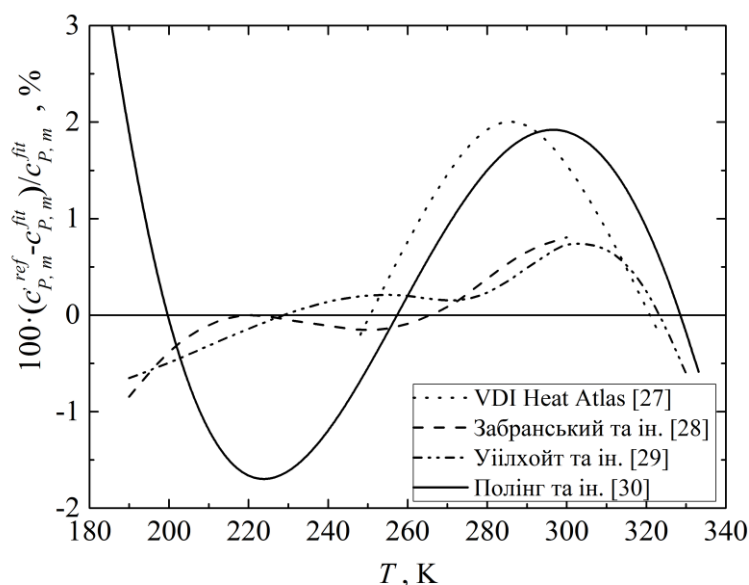


Рисунок 4.2 - Порівняння отриманих даних питомої ізобарної теплоємності ізопропілового спирту з інформацією, наведеною в літературі [27–30]

На рисунках 4.3 - 4.7 представлені графіки, які демонструють вплив наночастинок Al_2O_3 на калоричні властивості ізопропілового спирту.

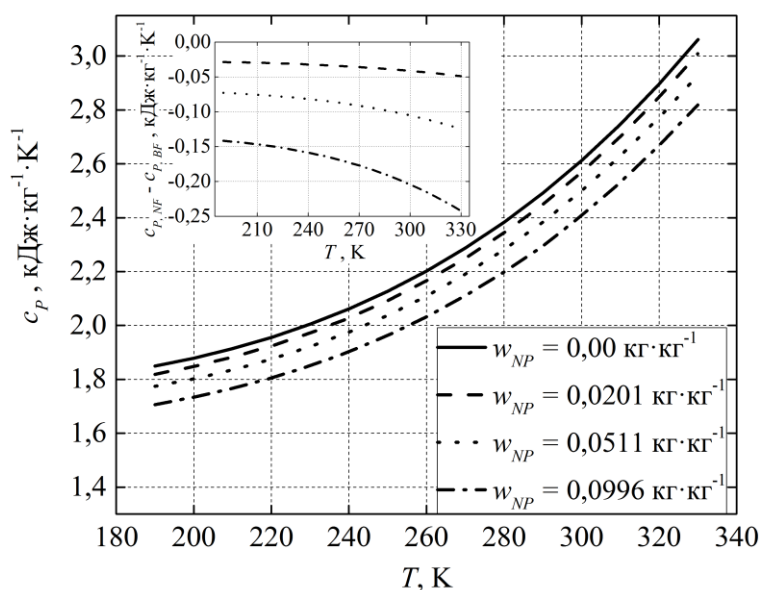


Рисунок 4.3 - Температурні залежності ізобарної теплоємності об'єктів дослідження і абсолютні різниці теплоємностей $(c_{P,NF} - c_{P,BF})$ нанофлюїдів ізопропіловий спирт / наночастинок Al_2O_3 і чистого ізопропілового спирту

З рисунка 4.3 випливає, що наявність домішок наночастинок Al_2O_3 сприяє зменшенню теплоємності ізопропанолу у всьому інтервалі досліджених

температур. Температурні залежності теплоємності нанофлюїдів практично еквідистантні температурній залежності чистого ізопропілового спирту.

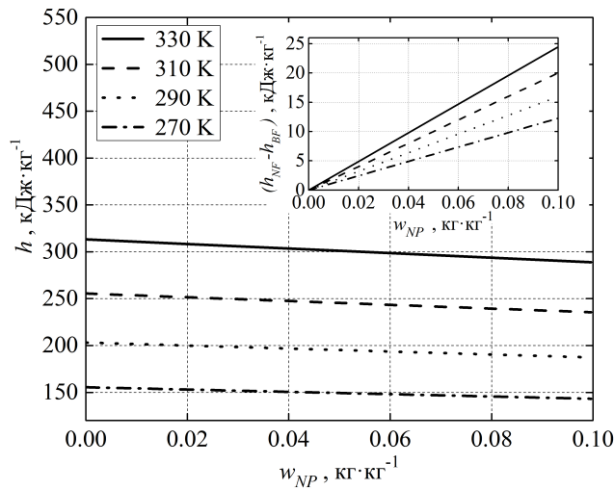


Рисунок 4.4 - Концентраційні залежності ентальпії нанофлюїдів і різниці ентальпій $(h_{BF} - h_{NF})$ ізопропілового спирту і нанофлюїдів при різних температурах (розрахунок за рівнянням (4.13))

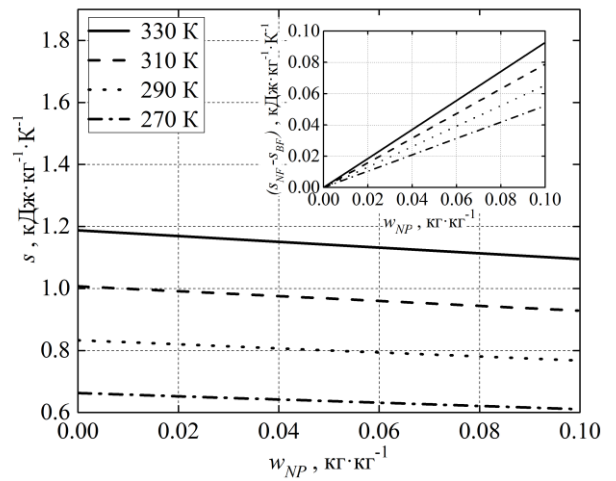


Рисунок 4.5 - Концентраційні залежності ентропії нанофлюїдів і різниці ентропій $(s_{BF} - s_{NF})$ ізопропілового спирту і нанофлюїдів при різних температурах (розрахунок за рівнянням (4.14))

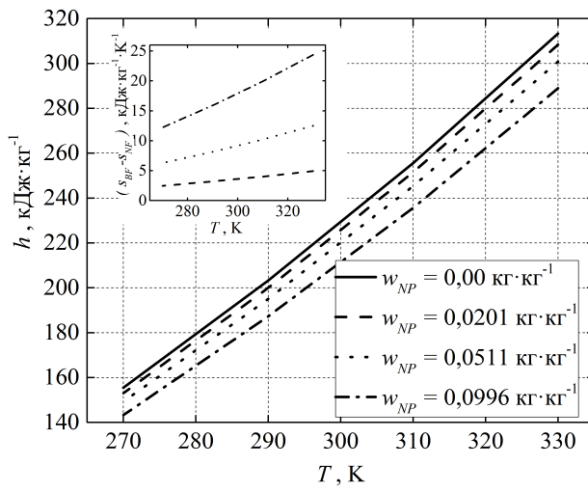


Рисунок 4.6 - Температурна залежність ентальпій і різниці ентальпій $(h_{BF} - h_{NF})$ ПА і нанофлюїдів ПА / наночастинки Al_2O_3 при різних T

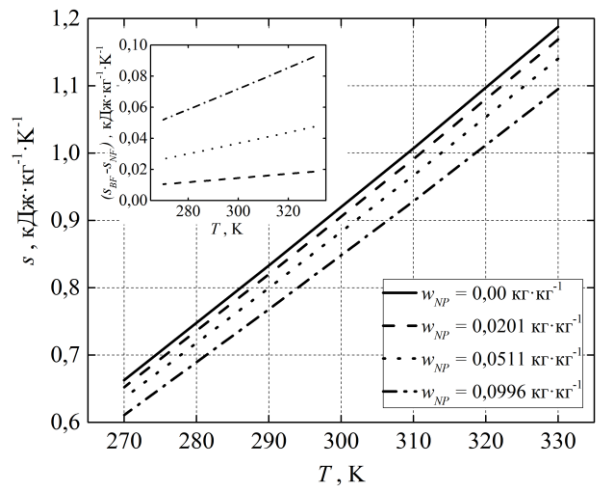


Рисунок 4.7 - Температурна залежність ентропій і різниці ентропії $(s_{BF} - s_{NF})$ ПА і нанофлюїдів ПА / наночастинки Al_2O_3 при різних температурах

Рисунки 4.4 - 4.7 демонструють концентраційну і температурну залежність

ентальпії і ентропії вивчених нанофлюїдів. Показано, що внесок наночастинок Al_2O_3 в зміну ентальпії і ентропії ізопропанолу залежить як від концентрації наночастинок в базовій рідині, так і від температури (див. рисунки 4.4 - 4.7).

4.2.2 Аналіз невизначеності виміряних величин

Аналіз невизначеностей питомої теплоємності був розрахований відповідно до рекомендацій Тейлор і Кият (Taylor and Kuyatt) [31]. Обидва компоненти невизначеності типу А - «випадкові» і типу Б - «систематичні» були враховані.

Значення розширеної невизначеності визначення об'єму контейнера при заданій температурі (з урахуванням зміни його об'єму від температури) не перевищувало $0,014 \text{ см}^3$ (0,02%). Значення розширеної невизначеності визначення об'єму контейнера при заданій температурі (з урахуванням зміни його об'єму від температури) не перевищувало $1 \cdot 10^{-6} \text{ кг}$ (0,003%). Аналіз показує, що розширена невизначеність визначення масових часток наночастинок Al_2O_3 в нанофлюїдах не перевищувала $8,1 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$.

Термометр опору типу ТСП виробництва фірми ТЕРА був калібрований по платиновому термометру опору ПТС-10 ($R_0 \sim 10 \text{ }\Omega$). Виконаний аналіз показує, що розширена невизначеність вимірювання абсолютної температури термометром опору ТЕРА ТСП-1-6-100П не перевищувала 0,02 К. Інші фактори, включаючи градієнт температури при нагріванні зразків в контейнері, також вносять вклад в загальну невизначеність вимірювання абсолютної температури 0,03 К.

У методі монотонного нагріву невизначеності вимірювання різниці температур, кількості енергії, підведеної до контейнера зі зразком нанофлюїда, будуть залежати від інтервалу часу (температур), на якому визначалося значення теплоємності.

У проведеному дослідженні кількість підведеної енергії до контейнера з нанофлюїдом є інтегралом від потужності струму, що подається на калориметричний нагрівач на певному відрізку часу нагріву. Цей інтервал часу повинен зменшуватися поблизу температури плавлення зразка. Виконаний аналіз показує, що з точки зору мінімізації величини невизначеності ΔT і $Q = (N_{SH} - N_{HL}) \cdot \Delta \tau$ оптимальне значення має бути близько 300 секунд. Для цього

інтервалу часу розширені невизначеності не перевищують: для визначення різниці температур $0,0045\text{ K}$ і кількості підведеного тепла $2,5 \cdot 10^{-5}\text{ Дж}$. У цьому випадку розширена невизначеність вимірювання теплоємності в інтервалі температур $185 - 330\text{ K}$ не перевищує $15\text{ Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ($0,5\%$).

Виконаний аналіз показує, що розширена невизначеність отриманих експериментальних даних по тиску насичених парів не перевищує $0,0006\text{ бар}$ ($0,71\%$).

4.2.3 Аналіз експериментальних даних термодинамічних властивостей нанофлюїдів

Як впливає з інформації, наведеної на рисунку 4.3, присутність наночастинок Al_2O_3 в розчині ізопропілового спирту сприяє зменшенню ізобарної теплоємності в рідкій фазі. Причому ефект впливу наночастинок на ізобарну теплоємність ізопропанолу на лінії кипіння збільшується зі зростанням концентрації наночастинок і температури.

Різниця між калоричними властивостями (теплоємність, ентальпія, ентропія) нанофлюїдів і чистого ізопропілового спирту (див. рисунки 4.3 -4.7) залежить від концентрації наночастинок у спирті і від температури. Є кілька чинників впливу наночастинок на калоричні властивості нанофлюїдів ізопропанол / наночастинок Al_2O_3 . По-перше, це наявність самих наночастинок. Наночастинок металів і оксидів металів мають більш високу густину і меншу питому теплоємність, ніж базова рідина, така як вода, вуглеводні, спирти і т. д. Аналіз експериментальних даних (див. таблицю А4) показує, що внесок наночастинок Al_2O_3 в зміну молярної теплоємності ізопропілового спирту становить приблизно $0,77\text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ на 1 моль.% наночастинок у нанофлюїді (або $0,48\text{-}0,60\%$ на 1 моль.%). Таким чином, питомий внесок присутності наночастинок в зміну теплоємності ізопропілового спирту може скласти від 60% до 80% від значень різниці теплоємностей $(c_{P,NF} - c_{P,BF})$.

В роботі [32] (Wang та ін.) автори відзначають, що теплоємність наночастинок Al_2O_3 має теплоємність більшу (від 6% до 23%), ніж теплоємність

матеріалу наночастинок в діапазоні температур 200-370 К (в середньому на 10% для температурного діапазону 200-320 К). Таким чином, питомий внесок присутності наночастинок в зміну теплоємності ізопропілового спирту не може перевищити $0,85 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ на 1 моль.% концентрації наночастинок в нанофлюїді.

Отже, другим за значимістю фактором, який впливає на зміну теплоємності базової рідини в присутності наночастинок, є структурні ефекти в нанофлюїді (внесок у зміну теплоємності приблизно 20 - 40% від значень різниці теплоємностей ($C_{P,NF} - C_{P,BF}$)).

Слід зауважити, що на ефект впливу структурних фазових переходів в базовій рідині поблизу наночастинок на її теплофізичні властивості вказують багато авторів, наприклад [7, 25, 33–36]. Так, у роботі [7] було проведено детальне дослідження температурної і концентраційної залежності надлишкового мольного об'єму для нанофлюїдів ізопропіловий спирт / наночастинок Al_2O_3 . З наведених у статті [7] даних про густину нанофлюїдів ізопропанол / наночастинок Al_2O_3 було розраховано значення надлишкового мольного об'єму. Ці дані були апроксимовані в діапазоні температур 280 - 330 К і концентрацій 0 - $0,0665 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$ (0 - $0,0403 \text{ моль} \cdot \text{моль}^{-1}$) залежністю

$$\Delta V = A(T) \cdot (1 - \exp(B(T) \cdot x_{NP})), \quad (4.15)$$

де $\Delta V = V^{\text{exp}} - V^{\text{add}}$ - надлишковий мольний об'єм, $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$; T - температура, К; x_{NP} - мольна частка наночастинок в нанофлюїді, $\text{моль} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Температурні і концентраційні залежності надлишкового мольного об'єму нанофлюїдів ізопропанол / наночастинок Al_2O_3 наведені на рисунках 4.8 - 4.9.

З наведеної на рисунку 4.8 інформації випливає, що надлишковий мольний об'єм у вивченому інтервалі концентрацій наночастинок по абсолютній величині практично лінійно зменшується із зростанням температури. Причому слід звернути увагу, що найбільш значні зміни надлишкового мольного об'єму спостерігаються при невеликих концентраціях наночастинок $x_{NP} < 0,01 \text{ моль} \cdot \text{моль}^{-1}$ (див. рисунок 4.9). Таким чином, можна констатувати, що точні вимірювання мольного об'єму і

теплоємності вказують на значний вплив структурних фазових переходів ізопропілового спирту поблизу поверхні наночастинок на властивості нанофлюїдів [7, 25, 33–36].

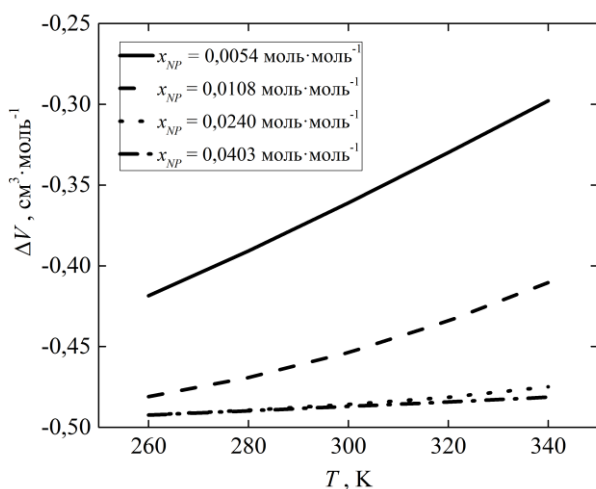


Рисунок 4.8 -

Температурні

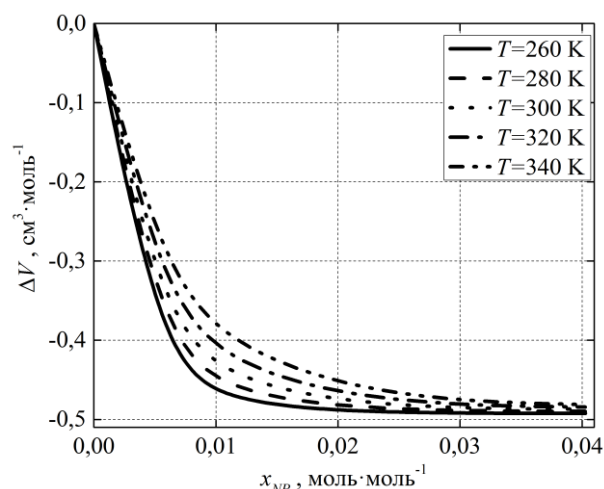


Рисунок 4.9 -

Концентраційні

залежності надлишкового мольного об'єму нанофлюїдів ізопропанол / наночастинок Al_2O_3

Виконаний аналіз показує, що наявні в літературі кореляції для прогнозування ізобарної теплоємності не відображають структурних перетворень базової рідини навколо наночастинок. Тому результати розрахунку з використанням цих кореляцій не узгоджуються з експериментальними даними.

У літературі є кілька рівнянь для прогнозування ізобарної теплоємності нанофлюїдів. Найбільш часто для прогнозування теплоємності нанофлюїдів використовуються кореляції, представлені в роботі [37] Пак і Чо (Pak and Cho) (рівняння (4.16)), і в роботі [38] Хан і Роетцель (Xuan and Roetzel) (рівняння (4.17)):

$$c_{P,NF} = c_{P,NP} \cdot \varphi_{NP} + c_{P,BF} (1 - \varphi_{NP}); \quad (4.16)$$

$$c_{P,NF} = \frac{\varphi_{NP} \cdot \rho_{NP} \cdot c_{P,NP} + (1 - \varphi_{NP}) \cdot \rho_{BF} \cdot c_{P,BF}}{\varphi_{NP} \cdot \rho_{NP} + (1 - \varphi_{NP}) \cdot \rho_{BF}}, \quad (4.17)$$

де $c_{P,NF}$, $c_{P,NP}$ і $c_{P,BF}$ - питомі ізобарні теплоємності нанофлюїда, наночастинок Al_2O_3 і базової рідини, відповідно, $\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; φ_{NP} - об'ємна частка наночастинок Al_2O_3 , $\text{м}^3 \cdot \text{м}^{-3}$; ρ_{NP} і ρ_{BF} - густина наночастинок Al_2O_3 і базової рідини, відповідно,

Виконаний аналіз показує, що розраховані за кореляціями (4.16) и (4.17) значення теплоємності нанофлюїдів завжди вище отриманих експериментальних даних (див. рисунок 4.10). На думку автора, це цілком закономірний результат, оскільки кореляції (4.16) і (4.17) не враховують, що будь-який стійкий в часі нанофлюїд є колоїдною системою, в якій частина молекул базової рідини (в даному випадку - ізопропілового спирту) сорбується на поверхні наночастинок.

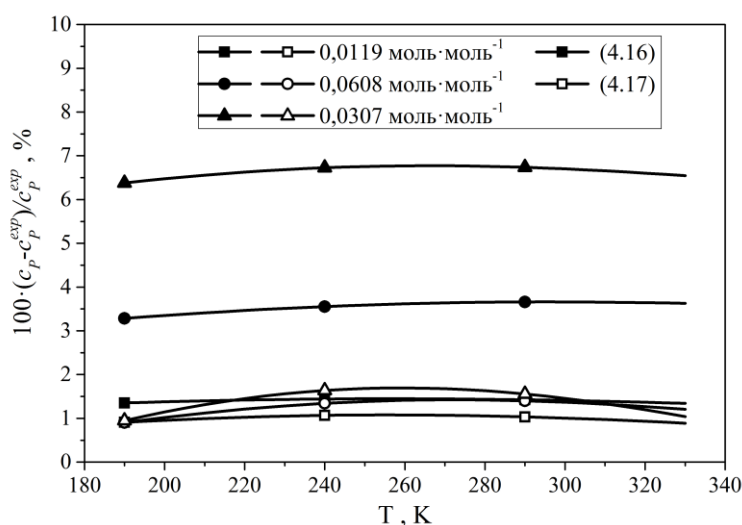


Рисунок 4.10 - Відносні відхилення розрахованих за моделями (4.16) и (4.17) значень теплоємності нанофлюїдів ізопропіловий спирт / наночастинок Al_2O_3 від отриманих експериментальних даних

4.3 Модель прогнозування мольної ізобарної теплоємності нанофлюїдів

Як показує наведений вище аналіз, структурні ефекти в базовій рідині поблизу наночастинок визначають наявність надлишкової теплоємності Δc_p

$$c_{p,NF} = c_{p,NP} \cdot x_{NP} + c_{p,BF} (1 - x_{NP}) + \Delta c_p, \quad (4.18)$$

де $c_{p,NF}$ – теплоємність нанофлюїда, Дж·моль⁻¹·К⁻¹; $c_{p,NP}$ – теплоємність матеріалу наночастинок (Al_2O_3), Дж·моль⁻¹·К⁻¹; x_{NP} – мольна частка матеріалу наночастинок в нанофлюїді, моль·моль⁻¹; $c_{p,BF}$ – мольна теплоємність дисперсійного середовища (базової рідини - ізопропілового спирту) в нанофлюїді, Дж·моль⁻¹·К⁻¹; Δc_p –

надлишкова мольна теплоємність нанофлюїда, Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

За своєю структурою рівняння (4.18) являє собою звичайне термодинамічне рівняння для реального розчину, де третій член рівняння є надлишковою теплоємністю. Як показують проведені експериментальні дослідження, для нанофлюїда ізопропіловий спирт / наночастинки Al₂O₃ доданок Δc_p в рівнянні (4.18) при концентрації наночастинок 0,0608 моль·моль⁻¹ може досягати величини 1,4 Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

Надлишкова теплоємність, що отримана з рівняння (4.18), описана рівнянням

$$\Delta c_p = A(T) + B(T) \cdot x_{NP} + C(T) \cdot x_{NP}^2. \quad (4.19)$$

Температурна залежність коефіцієнтів $A(T)$, $B(T)$ і $C(T)$ наведена в таблиці 4.1 і може бути використана в інтервалі температур 190 - 330 К і концентрацій 0 - 0,0608 моль·моль⁻¹.

Температурні і концентраційні залежності надлишкової теплоємності нанофлюїдів ізопропанол / наночастинки Al₂O₃ наведені на рисунках 4.11 і 4.12.

Аналізуючи наведену на рисунках 4.11 і 4.12 інформацію, можна прийти до висновку, що надлишкова теплоємність при температурах, близьких до температури плавлення, величина дуже маленька. Слід також зазначити, що зі збільшенням температури і концентрації значення надлишкової теплоємності по абсолютній величині збільшується.

Таблиця 4.1 – Апроксимаційні залежності коефіцієнтів рівнянь (4.6), (4.12)-(4.14), (4.15) і (4.19).

	$A(w_{NP})$	$B(w_{NP})$	$C(x_{NP})$
Рів-я (4.6)	$1,75617 - 146,962 \cdot w_{NP}$	$-2,227 \cdot 10^{-6} + 2,841 \cdot 10^{-4} \cdot w_{NP}$	$1,300 \cdot 10^{-10} - 1,036 \cdot 10^{-8} \cdot w_{NP}$
Рів-я (4.12)	$1,76641 - 1,37609 \cdot w_{NP}$	$-2,473 \cdot 10^{-6} + 2,899 \cdot 10^{-6} \cdot w_{NP}$	$1,318 \cdot 10^{-10} - 1,179 \cdot 10^{-10} \cdot w_{NP}$
Рів-я (4.13)	$40,6571 + 39,3356 \cdot w_{NP}$	$8,600 \cdot 10^{-6} - 6,567 \cdot 10^{-6} \cdot w_{NP}$	$-3,971 \cdot 10^6 + 3,347 \cdot 10^6 \cdot w_{NP}$
Рів-я (4.14)	$1,69865 - 1,39267 \cdot w_{NP}$	$1,905 \cdot 10^{-8} - 1,411 \cdot 10^{-8} \cdot w_{NP}$	$-68,0417 + 55,3705 \cdot w_{NP}$

Продовження таблиці 4.1

	$A(T)$	$B(T)$	$C(T)$
Рів-я (4.15)	$-0.5273 + 1.341 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$169.46 + \frac{-2.18 \cdot 10^6}{T^{1.5}}$	
Рів-я (4.19)	$-0,006220 + \frac{486,30}{T^2}$	$-47,683 + \frac{1,49 \cdot 10^6}{T^2}$	$77226 + \frac{-2,8 \cdot 10^9}{T^2}$

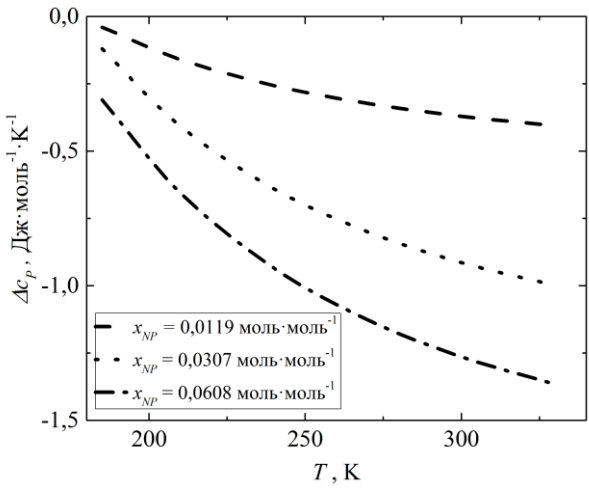


Рисунок 4.11 - Температурні залежності надлишкової теплоємності нанофлюїдів ізопропіловий спирт / наночастинки Al_2O_3

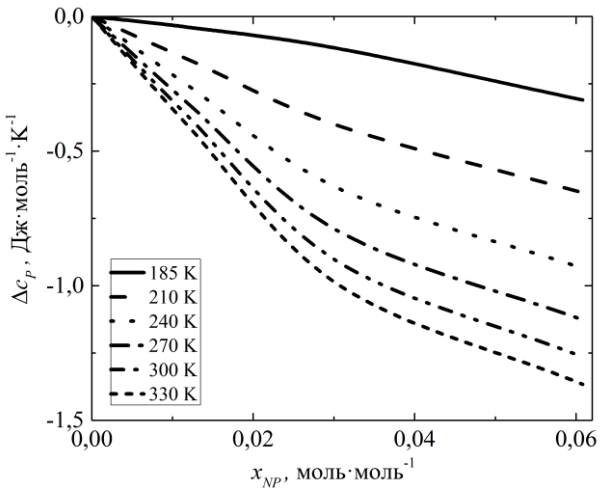


Рисунок 4.12 - Концентраційні залежності надлишкової теплоємності нанофлюїдів ізопропіловий спирт / наночастинки Al_2O_3

Як вже зазначалося вище, величину надлишкової теплоємності нанофлюїда визначає теплоємність структурованої поверхневої фази, що складається з молекул базової рідини навколо наночастинок. Поява цієї фази пов'язана з адсорбцією молекул ізопропанолу на поверхні наночастинок Al_2O_3 при формуванні міцел у колоїдному розчині. Як показують проведені дослідження теплоємності і мольного об'єму нанофлюїдів ізопропіловий спирт / наночастинок Al_2O_3 [33], концентрація поверхневої фази залежить як від температури, так і від концентрації наночастинок в нанофлюїді. З рисунка 4.11 випливає, що теплоємність структурованої поверхневої фази поблизу температури плавлення дуже близька до теплоємності базової рідини. Зі збільшенням температури різниця в теплоємності поверхневої фази і базової рідини збільшується, принаймні до температури 320 - 330 К. Надлишкова теплоємність має від'ємне значення, оскільки будь-яке

структурування в рідкій фазі призводить до зменшення теплоємності.

З урахуванням викладеного, в даній роботі пропонується розглядати нанофлюїд як термодинамічну систему, яка складається з:

- *базової рідини* – дисперсійне середовище, теплофізичні властивості якого відповідають властивостям чистої речовини в рідкій фазі при відповідних значеннях температури (шар 3 на рисунку 4.13);

- *наночастинок* - дисперсної фази, теплофізичні властивості якої, в першому наближенні, відповідають властивостям матеріалу наночастинок (шар 1 на рисунку 4.13);

- *поверхневої структурованої фази* - фази, яка утворюється при формуванні міцел в колоїдному розчині (нанофлюїді). Ця фаза неоднорідна, оскільки складається як з шару адсорбованих на поверхні наночастинок молекул базової рідини, так і молекул у дифузійному шарі. Теплофізичні властивості цієї фази відмінні від властивостей дисперсійного середовища (шар 2 на рисунку 4.13).

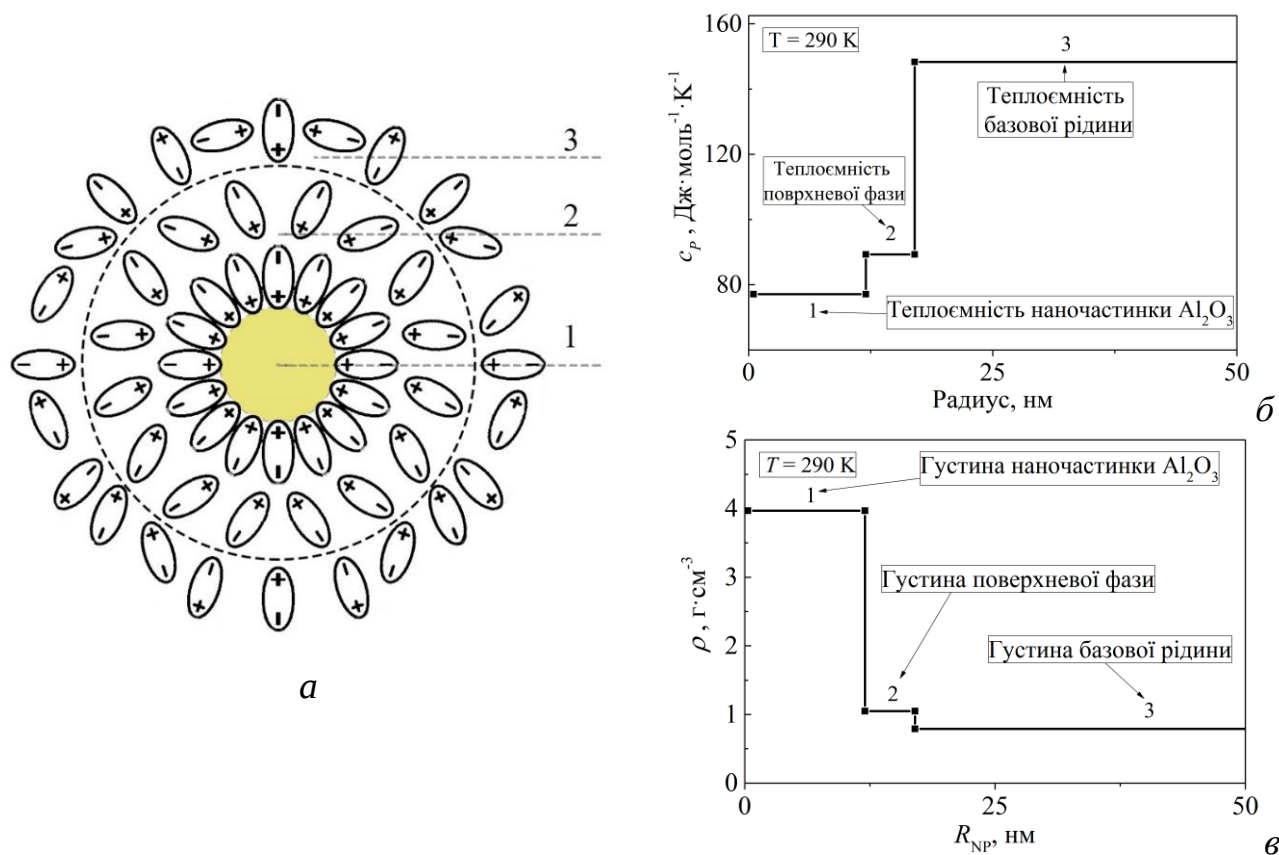


Рисунок 4.13 - «Трифазна» модель прогнозування теплоємності нанофлюїдів: а) схематичне зображення структури міцели; б) і в) залежність теплоємності і густини різних фаз міцели від її радіуса, відповідно

В даний час методами теплофізичного експерименту неможливо визначити масу молекул в адсорбційному і дифузному шарах мицелл окремо. Чіткі межі між адсорбційним, дифузним шаром і базовою рідиною відсутні.

Оскільки поверхнева фаза по структурі близька до твердого тіла [35, 36], то її теплофізичні властивості будуть незначно залежати від температури. Цей висновок підтверджується результатами дослідження, наведеними в статті [7]. Крім того, в роботі [35] відзначається, що коефіцієнт об'ємного розширення для структурованої поверхневої фази менше, ніж у базовій рідині. Це також вказує на незначну залежність густини поверхневої фази від температури.

В рамках викладеної моделі можна припустити, що в умовах багат шарової адсорбції міцели, що сформувалися в нанофлюїді, мають сферичну форму. З урахуванням викладених положень, «трифазну» модель прогнозування теплоємності нанофлюїдів демонструє рисунок 4.13.

Таким чином, в рамках запропонованої моделі передбачається (*перше припущення*), що наночастинки з сорбованим шаром базової рідини мають сферичну форму і середній діаметр, який буде залежати від параметрів (температури і концентрації наночастинок) нанофлюїда.

Проведений аналіз експериментальних даних густини [7] і теплоємності нанофлюїдів ізопропанол / наночастинки Al_2O_3 показує, що між надлишковими величинами мольного об'єму і мольної теплоємності існує залежність. Температурні і концентраційні залежності відношення надлишкових термодинамічних функцій $\Delta c_p / \Delta V$ в діапазоні температур 280 – 330 К та концентрацій 0 – 0,0996 кг·кг⁻¹ (0 – 0,0608 моль·моль⁻¹) – наведені на рисунках 4.14 и 4.15. Дані по мольному об'єму нанофлюїдів для інтервалу концентрацій від 0,0403 до 0,0601 моль·моль⁻¹ були отримані методом екстраполяції. Така процедура припустима, оскільки концентраційна залежність густини нанофлюїдів на ізотермах близька до лінійної.

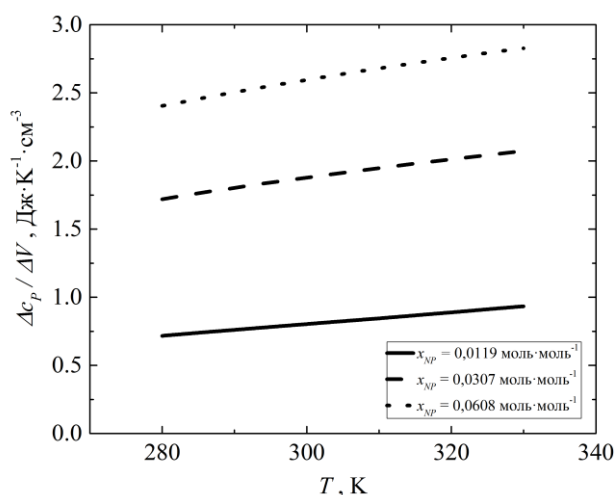


Рисунок 4.14 - Температурні залежності відношення надлишкових термодинамічних функцій $\Delta c_p / \Delta V$

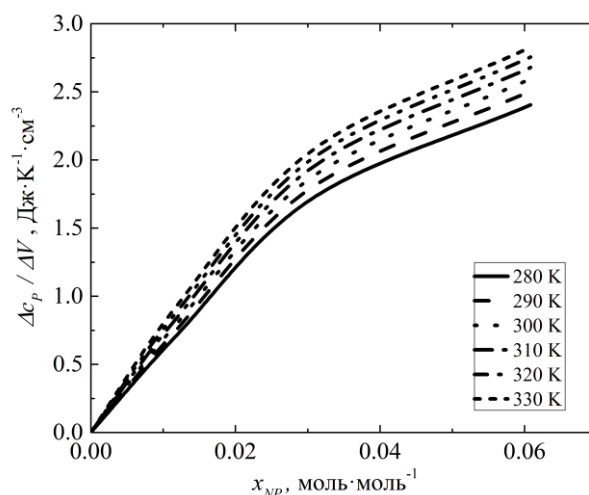


Рисунок 4.15 - Концентраційні залежності відношення надлишкових термодинамічних функцій $\Delta c_p / \Delta V$

З наведених рисунків випливає, що відношення зростають зі збільшенням температури і концентрації наночастинки Al_2O_3 в ізопропанолі. Причому відношення надлишкових величин незначно залежать від температури і сильно залежать від концентрації наночастинок у нанофлюїдах.

Наявність надлишкових термодинамічних функцій в колоїдних розчинах обумовлена відмінністю властивостей структурованої поверхневої фази базової рідини поблизу поверхні наночастинок від її властивостей в рідкій фазі. З огляду на це зауваження рівняння (4.18) можна переписати у вигляді

$$c_{P,NF} = c_{P,BF} (1 - x_{NP} - x_{IPh}) + c_{P,NP} \cdot x_{NP} + c_{P,IPh} \cdot x_{IPh}, \quad (4.20)$$

де x_{IPh} - концентрація поверхневої фази навколо наночастинки, моль·моль⁻¹;

$c_{P,IPh}$ - ефективна теплоємність поверхневої фази, Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

Після перетворень з рівняння (4.20) можна отримати формулу для розрахунку надлишкової теплоємності нанофлюїдів

$$\Delta c_p = x_{IPh} (c_{P,IPh} - c_{P,BF}). \quad (4.21)$$

У цій формулі містяться дві взаємно пов'язані величини - $c_{P,IPh}$ і x_{IPh} .

Одночасне визначення цих величин з даних по теплоємності нанофлюїдів неможливе. Крім того, очевидно, що концентрація і властивості цієї поверхневої фази залежать від параметрів стану.

Слід зауважити, що точна інформація про властивості поверхневої фази поблизу поверхні наночастинок і її концентрації в нанофлюїді зазвичай відсутня [34–36]. Ця обставина ускладнює розвиток моделей розрахунку теплофізичних властивостей нанофлюїдів.

Однак цю інформацію для нанофлюїдів ізопропанол / наночастинок Al_2O_3 легко можна отримати безпосередньо з даних про теплоту фазового переходу тверда фаза - рідина при температурі плавлення [25]. Тому в рамках *другого припущення* передбачається, що інформацію про концентрацію поверхневої фази в нанофлюїді і величину її ефективних властивостей можна отримати з даних про теплоту плавлення, надлишковий мольний об'єм і надлишкову теплоємність нанофлюїда.

Відповідно до запропонованої вище моделі нанофлюїда при фазовому переході (кристалічна фаза - рідка фаза) певна кількість молекул ізопропілового спирту залишаються поблизу поверхні наночастинок у вигляді структурованого адсорбційного шару і частково структурованого дифузного шару. Таким чином, зі збільшенням концентрації наночастинок маса ізопропанолу, яка не братиме участі в фазовому переході кристалічна фаза - рідка фаза, повинна збільшитися. Проведені експериментальні дослідження теплоти плавлення досліджуваних зразків підтверджують цей висновок [25] (див. рисунок 4.16).

Цей рисунок показує різницю між експериментально визначеними значеннями теплоти плавлення і розрахованими, без урахування наявності поверхневої фази Δh_{C-L}^{calc}

$$\Delta h_{C-L}^{calc} = \Delta h_{BF} (1 - w_{NP}), \quad (4.22)$$

де Δh_{C-L}^{calc} - розрахована теплота плавлення, Дж·кг⁻¹; Δh_{BF} - теплота плавлення базової рідини, Дж·кг⁻¹; w_{NP} - масова частка наночастинок в нанофлюїдах, кг·кг⁻¹.

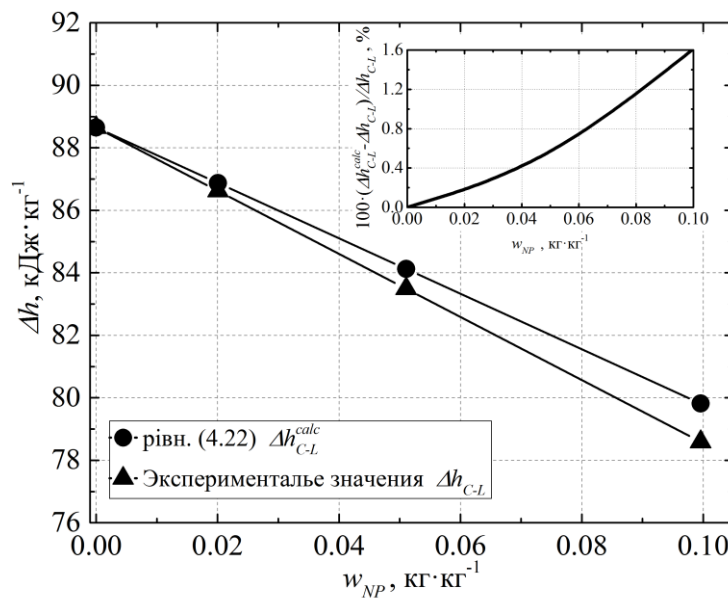


Рисунок 4.16 - Концентраційна залежність теплоти плавлення нанофлюїда ізопропанол / наночастинки Al_2O_3

З огляду на наявність поверхневої фази на наночастинках в нанофлюїдах можна записати

$$\Delta h_{NF} = \Delta h_{BF} (1 - w_{NP} - w_{IPh}), \quad (4.23)$$

де Δh_{NF} - теплота плавлення зразка нанофлюїда, Дж·кг⁻¹; w_{IPh} - масова частка поверхневої фази (масова частка базової рідини в поверхневій фазі в нанофлюїдах, кг·кг⁻¹).

З рівняння (4.23) випливає, що концентрацію поверхневої фази при температурі плавлення можна розрахувати, використовуючи інформацію про теплоту плавлення ізопропанолу і нанофлюїда ізопропанол / наночастинки Al_2O_3

$$w_{IPh} = 1 - w_{NP} - \frac{\Delta h_{NF}}{\Delta h_{BF}}. \quad (4.24)$$

Маючи в своєму розпорядженні інформацію про концентрацію поверхневої фази нанофлюїда - w_{IPh} при температурі плавлення і визначеними з експерименту даними про надлишкову теплоємність нанофлюїдів, можна визначити теплоємність поверхневої фази при температурі плавлення

$$c_{P, IPh} = \frac{\Delta c_P}{x_{IPh}} + c_{P, BF} . \quad (4.25)$$

Слід зауважити, що похибка розрахунку концентрації поверхневої фази - x_{IPh} у нанофлюїді і теплоємності поверхневої фази - $c_{P, IPh}$ буде великою при невеликих концентраціях наночастинок в нанофлюїді. Тому достовірна інформація про теплоємність поверхневої фази може бути отримана тільки при достатньо великих концентраціях наночастинок у нанофлюїді. Виконаний аналіз розрахованих за формулою (4.25) значень $c_{P, IPh}$ показав, що теплоємність поверхневої фази практично збігається зі значенням теплоємності твердої фази ізопропанола при температурі плавлення – $89,6 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ [25].

Відповідно до отриманого результату можна стверджувати, що теплофізичні властивості поверхневої фази нанофлюїдів дуже близькі до властивостей твердої фази ізопропанола при температурі плавлення. З огляду на, порівняно невеликий внесок надлишкових термодинамічних функцій в значення мольного об'єму і теплоємності можна припустити (*третє припущення*), що властивості поверхневої фази залишаються незмінними. Звичайно, це припущення буде справедливим в діапазоні від температури плавлення до температури, при якій втрачається колоїдна стабільність нанофлюїда. Слід підкреслити, що третє припущення узгоджується з висновками ряду авторів про те, що поверхнева фаза близька за структурою до твердого тіла [35, 36].

З урахуванням цього припущення, з даних про надлишкову теплоємність з використанням формули (4.21), може бути отримана інформація про температурну і концентраційну залежність частки базової рідини в поверхневій фазі для вивчених нанофлюїдів (див. рисунок 4.17).

Інформацію про температурну залежність концентрації поверхневої фази можна також отримати з даних про надлишковий мольний об'єм з використанням формули, яка аналогічна за структурою до залежності (4.20):

$$V_{NF} = V_{BF}(1 - x_{NP} - x_{IPh}) + V_{NP}x_{NP} + V_{IPh}x_{IPh}; \quad (4.26)$$

$$\Delta V = x_{IPh}(V_{IPh} - V_{BF}), \quad (4.27)$$

де $V_{IPh} = M / \rho_{IPh}$ мольний об'єм поверхневої фази, $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Однак, для розрахунку концентрації поверхневої фази необхідно мати значення мольного об'єму при температурі плавлення. Як правило, така експериментальна інформація в літературі відсутня. Тому для визначення величини мольного об'єму при температурі плавлення можна скористатися встановленою в [39] залежністю між структурно адитивними величинами

$$V_{IPh} = Or = 0.788 \cdot V_{NB}, \quad (4.28)$$

де Or - ортохор (мольний об'єм нанофлюїда при температурі плавлення), $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$; V_{NB} - мольний об'єм нанофлюїда при температурі кипіння при нормальному тиску (при тиску $1.013 \cdot 10^5$ Па).

Інформацію про мольний об'єм нанофлюїдів при температурі кипіння легко отримати з точних експериментальних даних про густину нанофлюїдів. Реалізація такого експерименту не містить технічних труднощів.

Розраховані за запропонованою методикою значення концентрації базової рідини в поверхневій фазі нанофлюїдів з даних про надлишковий мольний об'ємі наведені на рисунку 4.17.

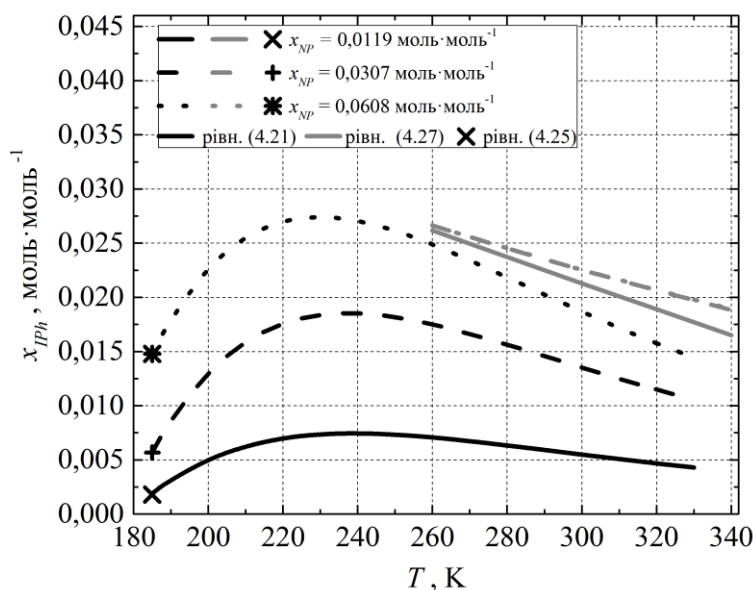


Рисунок 4.17 - Температурна залежність концентрації базової рідини в поверхневій фазі нанофлюїда ізопропанол / наночастинки Al_2O_3

Інформація, наведена на рисунку 4.17, вказує на задовільне узгодження даних про концентрацію базової рідини в поверхневій фазі, які розраховані за формулами (4.21) і (4.27) (для нанофлюїдів з концентрацією наночастинок в нанофлюїді 0,0306, 0,0608 моль·моль⁻¹).

Аналіз залежностей, наведених на рисунку 4.17 показує, що температурні залежності концентрації базової рідини в поверхневій фазі мають дві ділянки. При низьких температурах (від температури плавлення до 240 К) є зона формування поверхневої фази на наночастинках, де концентрація поверхневої фази збільшується. При більш високих температурах (від 240 К до температури, при якій втрачається колоїдна стабільність нанофлюїда) спостерігається зона термічного руйнування поверхневого шару, де частка базової рідини в поверхневій фазі зменшується.

Становить інтерес можливість прогнозування надлишкової теплоємності з використанням даних про концентрацію базової рідини в поверхневій фазі, яка отримана з даних про надлишковий мольний об'єм ΔV (див. формулу (4.27)). Результати порівняння розрахованих за формулами (4.21) і (4.27) значень теплоємності нанофлюїдів з експериментальними даними наведені на рисунку 4.18.

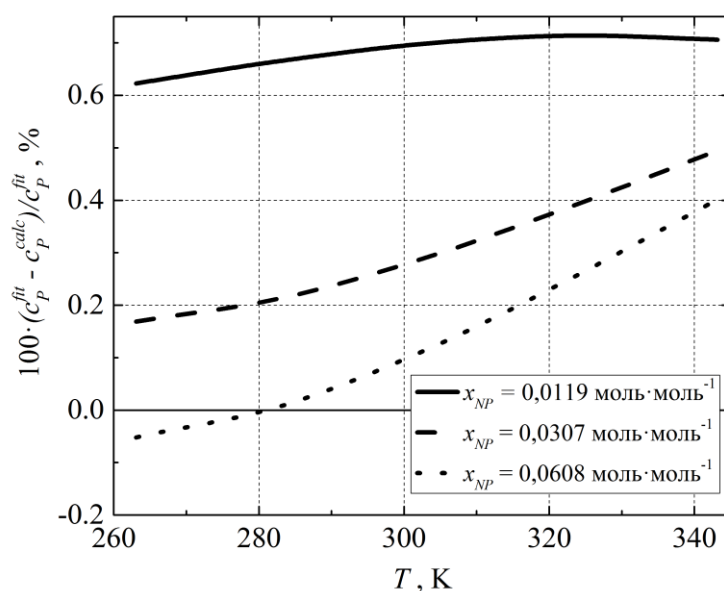


Рисунок 4.18 - Відносні відхилення експериментальних значень ізобарної теплоємності нанофлюїда ізопропанол / наночастинок Al_2O_3 (див. рівняння (4.12)) від розрахованих з використанням інформації про концентрацію базової рідини в поверхневій фазі (див. формулу (4.27))

З наведеної на рисунку 4.18 інформації випливає, що спостерігається добре узгодження розрахованих за формулами (4.22) і (4.27) значень теплоємності нанофлюїдів з отриманими в експерименті даними. Найбільші відхилення спостерігаються при невеликих концентраціях наночастинок в нанофлюїдах, що обумовлено високою відносною похибкою визначення невеликих за абсолютною величиною значень ΔV .

Інформація про величину мольного надлишкового об'єму і надлишкової теплоємності для нанофлюїдів ізопропанол / наночастинки Al_2O_3 дозволяє розрахувати такі характеристики нанофлюїда:

масу поверхневої фази в зразку нанофлюїда

$$m_{IPh} = m_{NF} - m_{NP} - \frac{Q_{NF}}{\Delta h_{C-L,BF}}; \quad (4.29)$$

кількість наночастинок у зразку нанофлюїда

$$n = \frac{3 \cdot m_{NP}}{4 \cdot \pi \cdot R_{NP}^3 \cdot \rho_{NP}}; \quad (4.30)$$

середній еквівалентний радіус наночастинок у нанофлюїді - середній гідродинамічний радіус (в рамках моделі нанофлюїда, запропонованої в цьому дослідженні)

$$R_{IPh} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot m_{IPh}}{4 \cdot \pi \cdot \rho_{IPh} \cdot n} + R_{NP}^3}, \quad (4.31)$$

де m_{IPh} - маса поверхневої фази в зразку, кг; m_{NF} - маса зразка нанофлюїда, кг; m_{NP} - маса наночастинок в зразку, кг; Q_{NF} - кількість тепла, необхідна для плавлення зразка нанофлюїда, Дж; n - кількість наночастинок в зразку нанофлюїда, наночастинок; R_{NP} - середній радіус наночастинок, м; ρ_{NP} - густина наночастинок в твердому стані, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$; R_{IPh} - середній еквівалентний радіус наночастинок, включаючи сорбований шар молекул базової рідини на поверхні наночастинок (середній еквівалентний гідродинамічний радіус), м; ρ_{IPh} - густина базової рідини в поверхневій фазі, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$.

Температурна залежність гідродинамічного діаметра наночастинок, що

розрахована за формулою (4.31) наведена на рисунку 4.19.

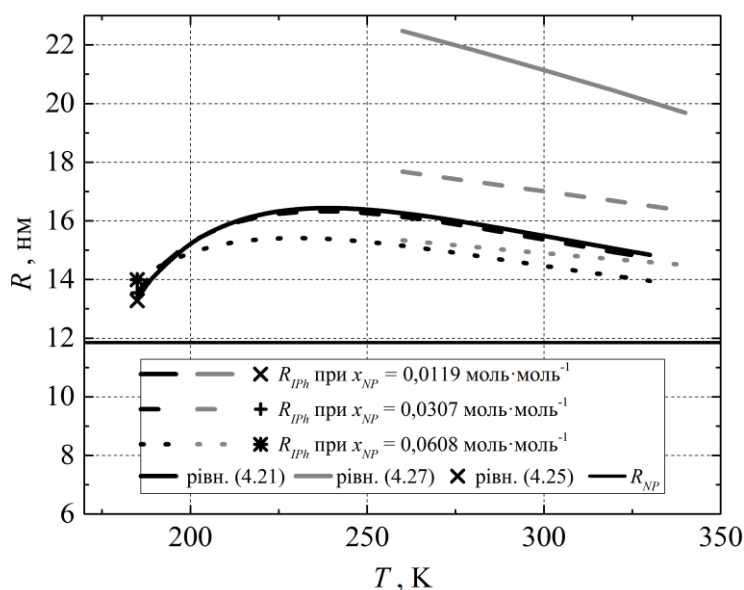


Рисунок 4.19 - Температурна залежність середнього гідродинамічного радіуса наночастинок в нанофлюїді ізопропанол / наночастинок Al_2O_3 , розрахована за формулою (4.31) (з використанням інформації про концентрацію базової рідини в поверхневій фазі, розрахованої за формулами (4.21), (4.23) і (4.27))

Наведена на рисунку 4.19 інформація дозволяє сформулювати кілька висновків. Діаметр міцел і частка базової рідини в поверхневій фазі зі зростанням температури змінюються подібно. В інтервалі температур 185-235 К ці величини зростають, а при температурах вище 235 К починають зменшуватися. Цей ефект обумовлений руйнуванням як дифузного, так і сорбованого шарів базової рідини на поверхні наночастинок. Це руйнування відбувається в результаті зменшення сил тяжіння між молекулами базової речовини в поверхневій фазі і збільшення кінетичної енергії броунівського руху наночастинок. Частина молекул базової речовини переходить з поверхневої фази в рідку фазу.

Слід також звернути увагу, що дані про концентрацію базової рідини в поверхневій фазі і про еквівалентний діаметр міцел (діаметр наночастинок зі структурованим шаром базової рідини на поверхні), які були отримані з інформації про надлишкові величини мольного об'єму і теплоємності, не однакові. Причина цієї відмінності полягає як в невизначеності отриманих значень надлишкового

мольного об'єму і теплоємності, так і припущеннях, прийнятих при розрахунку властивостей поверхневої фази нанофлюїдів (див. формули (4.21) і (4.27)). Вплив дифузійної фази на надлишковий мольний об'єм незначний і ним можна знехтувати. І навпаки, його вплив на надлишкову теплоємність може мати значний внесок. У міру руйнування дифузного шару зі збільшенням температури, розраховані дані про концентрацію базової рідини у поверхневій фазі і про еквівалентний діаметр міцел добре узгоджуються. Крім того, потрібно зазначити відповідність значень виміряного середнього діаметра наночастинок в порошку методом трансмісійного електронного мікроскопа - 23,7 нм з даними про гідродинамічний діаметр, розрахований за формулою (4.31).

Будь-яка модель розрахунку теплофізичних властивостей повинна мати чітко визначений діапазон параметрів свого застосування. Рівняння, запропоновані для розрахунку концентрації структурованої рідкої фази поблизу поверхні наночастинок і гідродинамічного діаметра наночастинок також мають обмеження по діапазону застосовності. По-перше, будь-які колоїдні системи термічно нестабільні. Тому формули (4.20) і (4.26) можна застосовувати тільки в діапазоні температур, при яких не втрачається колоїдна стабільність досліджуваних нанофлюїдів. Друге обмеження пов'язане з тим, що при розрахунку концентрації базової рідини в поверхневій фазі в формулах (4.21) і (4.27) при температурах, близьких до температури плавлення, знаменник прагне до нуля. Таким чином, похибки визначення надлишкових величин мольного об'єму і теплоємності поблизу температури плавлення будуть дуже сильно впливати на точність визначення концентрації структурованої рідкої фази поблизу поверхні наночастинок.

Величини еквівалентних гідродинамічних діаметрів міцел, які були отримані з даних по надлишковому мольному об'єму і надлишковій теплоємності, узгоджуються задовільно. Зі збільшенням концентрації наночастинок еквівалентний діаметр міцел незначно зменшується. Найбільші відхилення спостерігаються для найменших концентрацій наночастинок у нанофлюїді. Цей ефект продиктований високою похибкою визначення надлишкового мольного

об'єму при концентраціях 0,0119, 0,0308 моль·моль⁻¹.

4.4 Висновки

Виконані вимірювання теплоємності об'єктів дослідження показують, що домішки наночастинок Al_2O_3 призводять до зменшення теплоємності ізопропілового спирту в рідкій фазі в усьому інтервалі температур проведеного дослідження. Температурні залежності теплоємності розчинів ізопропіловий спирт / наночастинок Al_2O_3 практично еквідистантні температурній залежності ізопропілового спирту. Однак зміна теплоємності ізопропілового спирту не є пропорційною концентрації наночастинок Al_2O_3 . Наявність домішок наночастинок Al_2O_3 в розчині ізопропілового спирту також призводить до зміни ентальпії і ентропії нанофлюїдів. Ефект впливу наночастинок Al_2O_3 на калоричні властивості ізопропілового спирту залежить як від концентрації наночастинок, так і від температури.

Проведене дослідження показує, що розрахунок теплоємності за рівняннями (4.16) і (4.17) призводить до отримання завищених значень теплоємності нанофлюїдів. Причому рівняння (4.17) дещо краще відображає температурну залежність теплоємності нанофлюїдів ізопропіловий спирт / наночастинок Al_2O_3 .

В роботі запропонована нова «трифазна» модель прогнозування теплоємності нанофлюїдів, в якій фігурують надлишкова мольна теплоємність Δc_p і надлишковий мольний об'єм нанофлюїда ΔV . Значення цих величин визначається властивостями структурно орієнтованої поверхневої фази ізопропанолу поблизу поверхні наночастинок. Теплоємність структурно орієнтованої поверхневої фази менше теплоємності базової рідини при заданих параметрах. Наявність поверхневої фази в нанофлюїдах визначає величину надлишкового мольного об'єму ΔV і надлишкової теплоємності Δc_p .

В роботі запропоновані формули для розрахунку маси і концентрації базової рідини в поверхневій фазі, величини радіуса наночастинок з поверхневою фазою (гідродинамічного радіуса). Ці характеристики поверхневої фази є функціями температури і концентрації наночастинок Al_2O_3 в нанофлюїді ізопропанол /

наночастинки Al_2O_3 . Виконаний аналіз показує, що надлишкова теплоємність і надлишковий мольний об'єм є термодинамічно залежними величинами. Показано, що наявність інформації про надмірний мольний об'єм дозволяє прогнозувати теплоємність нанофлюїдів в широкому інтервалі параметрів з похибкою, порівнянною сумірною з експериментальними даними.

Список умовних позначень

A	теплове значення калориметра	$\text{Дж} \cdot \text{K}^{-1}$
$A(), B(),$	коефіцієнти апроксимаційних	
$C()$	рівнянь (4.6) - (4.19)	-
c_p	питома ізобарна теплоємність	$\text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
$c_v^{(2)}$	питома ізохорна двофазна теплоємність	$\text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
h	ентальпія	$\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$
m	маса	кг
M	молярна маса	$\text{кг} \cdot \text{кмоль}^{-1}$
n	кількість наночастинок в зразку	-
Or	ортохор	$\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$
N	потужність	Вт
P	тиск	кПа
Q	теплова енергія	Дж
R	радіус	м (нм)
s	ентропія	$\text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
T	температура	К
V	мольний об'єм	$\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$
w	масова частка	$\text{кг} \cdot \text{кг}^{-1}$

x	мольна частка	моль·моль ⁻¹
-----	---------------	-------------------------

Грецькі символи

ΔC_p	надлишкова теплоємність	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
--------------	-------------------------	--

φ	об'ємна частка	м ³ ·м ⁻³
-----------	----------------	---------------------------------

Δh	теплота фазового переходу	Дж·кг ⁻¹
------------	---------------------------	---------------------

ρ	густина	кг·м ⁻³
--------	---------	--------------------

τ	час	с
--------	-----	---

Підрядкові індекси

BF	базова рідина
------	---------------

$C-L$	фазовий перехід кристалічний стан - рідкий стан
-------	---

HL	теплові втрати
------	----------------

NB	нормальне кипіння
------	-------------------

NF	нанофлюїд
------	-----------

NP	наночастинка
------	--------------

SH	підведене тепло
------	-----------------

IPh	поверхнева фаза (молекули базової рідини, які беруть участь в утворенні сорбованої фази на поверхні наночастинок)
-------	---

CNF	початковий нанофлюїд
-------	----------------------

s	властивості на лінії насичення
-----	--------------------------------

Надрядкові індекси

"	парова фаза
---	-------------

$calc$	розраховане значення
--------	----------------------

exp	експериментальні дані
-------	-----------------------

<i>fit</i>	аппроксимировані експериментальні значення
<i>ref</i>	довідкові дані

4.5 Список використаних джерел за розділом

- [1] M. Gupta, V. Singh, R. Kumar, and Z. Said, “A review on thermophysical properties of nanofluids and heat transfer applications,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 74, pp. 638–670, Jul. 2017.
- [2] K. S. Suganthi and K. S. Rajan, “Metal oxide nanofluids: Review of formulation, thermo-physical properties, mechanisms, and heat transfer performance,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 76, pp. 226–255, Sep. 2017.
- [3] B. M. Ginzburg, S. Tuichiev, D. Rashidov, F. H. Sodikov, S. H. Tabarov, and A. A. Shepelevskii, “Step-Wise Concentration Influence of Fullerenes C 60 and C 70 on the Various Parameters of Condensed Systems,” *J. Macromol. Sci. Part B*, vol. 54, no. 5, pp. 533–543, May 2015.
- [4] M. J. Pastoriza-Gallego, C. Casanova, R. Páramo, B. Barbés, J. L. Legido, and M. M. Piñeiro, “A study on stability and thermophysical properties (density and viscosity) of Al₂O₃ in water nanofluid,” *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 6, p. 064301, Sep. 2009.
- [5] J. Ganeshkumar, D. Kathirkaman, K. Raja, V. Kumaresan, and R. Velraj, “Experimental study on density, thermal conductivity, specific heat, and viscosity of water-ethylene glycol mixture dispersed with carbon nanotubes,” *Therm. Sci.*, vol. 21, no. 1 Part A, pp. 255–265, 2017.
- [6] V. Singh, S. Sharma, and D. Gangacharyulu, “Variation Of CuO Distilled Water Based Nanofluid Properties Through Circular Pipe,” 2015.
- [7] V. Zhelezny, T. Lozovsky, V. Gotsulskiy, N. Lukianov, and I. Motovoy, “Research into the influence of Al₂O₃ nanoparticle admixtures on the magnitude of isopropanol molar volume,” *Eastern-European J. Enterp. Technol.*, vol. 2, no. 5 (86), pp. 33–39, Apr. 2017.
- [8] V. Zhelezny *et al.*, “Effect of Al₂O₃ Nanoparticles Additives on the Density,

- Saturated Vapor Pressure, Surface Tension and Viscosity of Isopropyl Alcohol,” *Int. J. Thermophys.*, vol. 39, no. 3, p. 38, Mar. 2018.
- [9] R. Xu, R. Wang, W. Cong, G. Yan, and Y. Wu, “Affection of nano-Fe₃O₄ on the saturated pressure of mixture HFC134a / mineral oil,” *Int. Congr. Refrig.*, vol. 1, pp. 2–5, 2007.
- [10] V. P. Zhelezny, N. N. Lukianov, O. Y. Khliyeva, A. S. Nikulina, and A. V. Melnyk, “A complex investigation of the nanofluids R600a-mineral oil-AL₂O₃ and R600a-mineral oil-TiO₂ . Thermophysical properties,” *Int. J. Refrig.*, vol. 74, pp. 488–504, Feb. 2017.
- [11] S. Bobbo, L. Fedele, M. Fabrizio, S. Barison, S. Battiston, and C. Pagura, “Influence of nanoparticles dispersion in POE oils on lubricity and R134a solubility,” *Int. J. Refrig.*, vol. 33, no. 6, pp. 1180–1186, Sep. 2010.
- [12] C. Y. Tso and C. Y. H. Chao, “Study of enthalpy of evaporation, saturated vapor pressure and evaporation rate of aqueous nanofluids,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 84, pp. 931–941, May 2015.
- [13] P. K. Namburu, D. P. Kulkarni, A. Dandekar, and D. K. Das, “Experimental investigation of viscosity and specific heat of silicon dioxide nanofluids,” *Micro Nano Lett.*, vol. 2, no. 3, pp. 67–71, 2007.
- [14] A. K. Starace, J. C. Gomez, J. Wang, S. Pradhan, and G. C. Glatzmaier, “Nanofluid heat capacities,” *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 12, p. 124323, Dec. 2011.
- [15] B. Barbés *et al.*, “Thermal conductivity and specific heat capacity measurements of Al₂O₃ nanofluids,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 111, no. 2, pp. 1615–1625, Feb. 2013.
- [16] H. O’Hanley, J. Buongiorno, T. McKrell, and L. Hu, “Measurement and Model Validation of Nanofluid Specific Heat Capacity with Differential Scanning Calorimetry,” *Adv. Mech. Eng.*, vol. 4, p. 181079, Jan. 2012.
- [17] R. Raud, B. Hosterman, A. Diana, T. A. Steinberg, and G. Will, “Experimental study of the interactivity, specific heat, and latent heat of fusion of water based nanofluids,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 117, pp. 164–168, May 2017.
- [18] R. S. Vajjha and D. K. Das, “Specific Heat Measurement of Three Nanofluids and

- Development of New Correlations,” *J. Heat Transfer*, vol. 131, no. 7, p. 071601, 2009.
- [19] S.-Q. Zhou and R. Ni, “Measurement of the specific heat capacity of water-based Al₂O₃ nanofluid,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 9, p. 093123, Mar. 2008.
- [20] T. Yiamsawasd, A. S. Dalkilic, and S. Wongwises, “Measurement of Specific Heat of Nanofluids,” *Curr. Nanosci.*, vol. 8, no. 6, pp. 939–944, Nov. 2012.
- [21] I. C. Nelson, D. Banerjee, and R. Ponnappan, “Flow Loop Experiments Using Polyalphaolefin Nanofluids,” *J. Thermophys. Heat Transf.*, vol. 23, no. 4, pp. 752–761, Oct. 2009.
- [22] L.-P. Zhou, B.-X. Wang, X.-F. Peng, X.-Z. Du, and Y.-P. Yang, “On the Specific Heat Capacity of CuO Nanofluid,” *Adv. Mech. Eng.*, vol. 2, p. 172085, Jan. 2010.
- [23] D. Shin and D. Banerjee, “Enhanced Specific Heat of Silica Nanofluid,” *J. Heat Transfer*, vol. 133, no. 2, p. 024501, 2011.
- [24] M. Chieruzzi, G. F. Cerritelli, A. Miliozzi, and J. M. Kenny, “Effect of nanoparticles on heat capacity of nanofluids based on molten salts as PCM for thermal energy storage,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, p. 448, 2013.
- [25] V. Zhelezny, I. Motovoy, O. Khliyeva, and N. Lukianov, “An influence of Al₂O₃ nanoparticles on the caloric properties and parameters of the phase transition of isopropyl alcohol in solid phase,” *Thermochim. Acta*, vol. 671, pp. 170–180, Jan. 2019.
- [26] T. N. Vasil’kovskaja, V. S. Zolin, I. F. Golubev, and A. J. Shelkovenko, *GSSSD R 118-85. Tables of recommended reference data. Isopropyl alcohol. Thermodynamic properties in the liquid state*. Moscow, 1985.
- [27] *VDI Heat Atlas*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [28] M. Zabransky, V. Ruzicka, V. Majer, and E. S. Domalski, “Heat capacity of liquids: Volume 1 - Critical review and recommended values,” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1996.
- [29] R. C. Wilhoit, J. Chao, and K. R. Hall, “Thermodynamic Properties of Key Organic Oxygen Compounds in the Carbon Range C 1 to C 4 . Part 1. Properties of Condensed Phases,” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 14, no. 1, pp. 1–175, Jan. 1985.

- [30] B. E. Poling, G. H. Thomson, D. G. Friend, R. L. Rowley, and W. V. Wilding, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 2007.
- [31] B. Taylor and C. Kuyatt, "Guidelines for evaluating and expressing the uncertainty of NIST measurement results," p. 25, 1994.
- [32] L. Wang, Z. Tan, S. Meng, D. Liang, and G. Li, "Enhancement of molar heat capacity of nanostructured Al₂O₃," *J. Nanoparticle Res.*, 2001.
- [33] V. P. Zhelezny, I. V. Motovoy, and E. E. Ustyuzhanin, "Prediction of nanofluids properties: the density and the heat capacity," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 891, no. 1, p. 012347, Nov. 2017.
- [34] A. Kotia, S. Borkakoti, P. Deval, and S. K. Ghosh, "Review of interfacial layer's effect on thermal conductivity in nanofluid," *Heat Mass Transf.*, vol. 53, no. 6, pp. 2199–2209, Jun. 2017.
- [35] M. Tamizi, M. Kamalvand, and M. Namazian, "Dependency of the thermophysical properties of nanofluids on the excess adsorption," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 99, pp. 630–637, Aug. 2016.
- [36] L. Li, Y. Zhang, H. Ma, and M. Yang, "Molecular dynamics simulation of effect of liquid layering around the nanoparticle on the enhanced thermal conductivity of nanofluids," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 12, no. 3, pp. 811–821, Mar. 2010.
- [37] B. C. Pak and Y. I. Cho, "Hydrodynamic and heat transfer study of dispersed fluids with submicron metallic oxide particles," *Exp. Heat Transf.*, vol. 11, no. 2, pp. 151–170, 1998.
- [38] Y. Xuan and W. Roetzel, "Conceptions for heat transfer correlation of nanofluids," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 43, no. 19, pp. 3701–3707, 2000.
- [39] V. Zhelezny, V. Sechenyh, and A. Nikulina, "A New Scaling Principles—Quantitative Structure Property Relationship Model (SP-QSPR) for Predicting the Physicochemical Properties of Substances at the Saturation Line," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 59, no. 2, pp. 485–493, Feb. 2014.

РОЗДІЛ 5

ТЕРМОДИНАМИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ІЗОБУТАН/МІНЕРАЛЬНЕ КОМПРЕСОРНЕ МАСЛО І МІНЕРАЛЬНЕ КОМПРЕСОРНЕ МАСЛО/ФУЛЕРЕНИ C₆₀

Для правильного вибору природних холодоагентів і відповідних їм марок масел для компресійного холодильного обладнання необхідно знати теплофізичні властивості реальних робочих тіл - розчинів холодоагент/масло. Відомо, що калоричні властивості реальних робочих тіл визначають продуктивність парокомпресійних холодильних установок [1–3]. Проте слід констатувати, що лише кілька публікацій присвячені вивченню калоричних властивостей розчинів холодоагент/компресорне масло [2–4].

В даний час впровадження нанотехнологій в промисловість є ще одним з пріоритетних напрямків при вирішенні завдань підвищення ефективності енергетичного обладнання. Нанофлюїди мають величезний потенціал, оскільки присутність наночастинок в базових рідинах дозволяє цілеспрямовано регулювати теплофізичні властивості робочих тіл і теплоносіїв, а також інтенсифікувати процеси теплообміну в апаратах енергетичних систем, в тому числі і в холодильному обладнанні [5, 6].

Стосовно до компресійного холодильного обладнання, наночастинок (в основному оксиди металів або фулерени) найбільш часто додають в компресорні масла, які є компонентом реального робочого тіла [5–11].

В роботах [5, 7, 8, 10–13] відзначається, що застосування нанофлюїдів в якості робочих тіл сприяє підвищенню холодопродуктивності або зниженню добового споживання енергії компресійної холодильної машини. Проведений аналіз літературних джерел показує, що підвищення показників енергетичної ефективності холодильного обладнання може пояснюватися кількома причинами:

- зміною теплофізичних властивостей реального робочого тіла;
- зменшенням втрат на тертя в сполучених деталях холодильних компресорів;
- інтенсифікацією процесів теплообміну в апаратах холодильного

обладнання.

При створенні перспективних для застосування в холодильній техніці нанофлюїдів найбільш часто використовують оксиди металів і фулерени [5, 7–14]. Причому саме добавки фулеренів мають найбільші перспективи для практичного застосування в холодильній техніці, оскільки дозволяють отримувати стабільні нанофлюїди без додавання сурфактантів [7, 11].

Слід зазначити, що в останні роки опубліковано багато робіт, присвячених вивченню впливу наночастинок (в тому числі і фулеренів) на теплопровідність і в'язкість різних базових рідин [5, 12, 15]. Однак питання дослідження впливу фулеренів на калоричні властивості масел і розчинів холодоагент/масло залишаються недостатньо вивченими.

З урахуванням викладеного можна констатувати, що експериментальні дослідження впливу домішок масла з добавками фулеренів на калоричні властивості екологічно безпечних «натуральних» холодоагентів є актуальним завданням. Вирішення цього завдання сприятиме підвищенню ефективності холодильного обладнання.

5.1 Матеріали, підготовка зразків і дослідження їх стабільності

Це дослідження присвячене вивченню впливу домішок масла з добавками фулеренів C_{60} на калоричні властивості холодоагента R600a. Компонентами об'єктів дослідження були: холодоагент R600a – ізобутан (CAS №75-28-5) з чистотою 99.8 %, компресорне мінеральне масло, фулерени C_{60} (Sigma Aldrich, CAS №99685-96-8, чистота 99.9 %). Значення основних характеристичних параметрів мінерального компресорного масла наведені в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 Характеристичні параметри мінерального компресорного масла

Властивості	Значення
ISO 3448 VG	ISO VG 22
Кислотне число (не більше), KOH на 1 г	0.02
Кінематична в'язкість при 50°C, мм ² ·с ⁻¹	16.0-19.0

Продовження таблиці 5.1

Температура спалаху у відкритому тиглі (більше), К	447
Температура затвердіння (не більше), К	223
Густина при 20 °С, кг·м ⁻³	850-880
Корозія металу в компресорному маслі	Негативне
Вміст води	Відсутнє
Вміст механічних добавок	Відсутнє

В роботі представлені дослідження термодинамічних властивостей розчинів холодоагенту R600 в компресорному мінеральному маслі (РХМ), розчинів холодоагенту R600 в компресорному мінеральному маслі з домішками фулеренів C₆₀ (нРХМ), та компресорного мінерального масла з домішками фулеренів C₆₀.

Концентрація фулеренів в маслі на всіх зразках нРХМ відповідала 0,002 кг·кг⁻¹.¹ При такому складі забезпечується повне розпорошення фулеренів C₆₀ в маслі без утворення осаду при температурі 20 °С. Фотографії приготованого зразка масла і наномасла з вмістом фулеренів 0,002 кг·кг⁻¹ наведені на рисунку 5.1.



Рисунок 5.1 - Фотографія зразків компресійного масла (базова рідина) та компресорного масла, що містить 0,0020 кг кг⁻¹ фулеренів C₆₀

Для приготування розчинів фулеренів в маслі була проведена ультразвукова обробка зразків протягом 2 годин з використанням ультразвукової ванни Codison CD 4800 (частота 42 кГц, потужність 0.07 кВт). Для оцінки стійкості розчинів до агрегації і седиментації в часі використовувалася методика дослідження поглинання світла зразком. Пік поглинання фулеренів в різних розчинах залежить від природи розчинника і концентрації фулеренів [16]. В статті [17] автори

показують, що пік поглинання світла фулеренами в розчинах на масляній основі з'являється на довжині хвилі 397 нм.

Тому стійкість розчину в часі досліджувалася на довжині хвилі світла 397 нм. Для цієї мети був застосований спектрофотометр UV-Vis (Shimadzu UV-120-02, Японія). Абсорбцію світла мінерального масла, що містить $0,002 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$ фулеренів C_{60} , вимірювали кожні 2-5 днів впродовж шести місяців. Зміни оптичної густини в часі не спостерігалось. Отже, можна зробити висновок, що розчини мінерального масла з фулеренами демонструють відсутність агрегації фулеренів в часі.

Методика приготування РХМ та нРХМ полягала у виконанні наступних етапів: певна кількість чистого масла або розчину масло/фулерени C_{60} заповнювали в герметичний балончик; інший балончик був заповнений необхідною кількістю холодоагенту R600a; перед змішуванням компонентів РХМ та нРХМ піддавалися ретельному вакуумуванню при багаторазовій кристалізації зразків; змішування холодоагенту R600a із зразками масла і наномасла в попередньо вакуумованому вимірювальній комірці. Масу порожніх балончиків, балончика з маслом або маслом з фулеренами, а також вимірювальних комірок з РХМ або нРХМ вимірювали з використанням електронних ваг AND GR 300 з невизначеністю 0,5 мг. Для розрахунку концентрацій компонентів в приготованих зразках розчинів використовувалися такі формули:

холодоагент в розчині

$$w_R = \frac{m_R}{m_R + m_{oil} - m_R''} \quad (5.1)$$

фулерени в маслі

$$w_{C60} = \frac{m_{C60}}{m_{C60} + m_{oil}} \quad (5.2)$$

де w_R , w_{C60} – концентрація холодоагенту R600a і фулеренів C_{60} , відповідно, $\text{кг} \cdot \text{кг}^{-1}$; m_R , m_{C60} , m_{oil} – маса холодоагенту R600a, фулеренів C_{60} , і компресорного масла, відповідно, кг .

5.2 Методики вимірювання термодинамічних властивостей

Вимірювання теплоємності в цьому дослідженні були виконані в адіабатному калориметрі, докладний опис якого наведено в [18]. Компоненти РХМ попередньо деаеріювалися на спеціальному стенді. Зразок певної концентрації досліджуваного РХМ заправлявся через мікрорентиль контейнера перед установкою його в калориметр. На даній експериментальній установці була досліджена двофазна теплоємність зразків РХМ при наступних масових концентраціях ізобутана: 0,0249, 0,479 і 0,699 кг·кг⁻¹. Крім того, була досліджена теплоємність чистого компресорного масла і нанофлюїда компресорне масло/фулерен C₆₀ (0,0020 кг·кг⁻¹).

У методі монотонного нагріву теплоємність досліджуваних зразків РХМ розраховувалася за формулою:

$$c_v^{(2)} = \frac{N_{sh} - N_{hl}}{m \cdot (\Delta T / \Delta \tau)} - \frac{A}{m} \quad (5.3)$$

де $c_v^{(2)}$ – двофазна ізохорна теплоємність, Дж·кг⁻¹·К⁻¹; N_{sh} – середня потужність, що підводиться до калориметру, Вт; N_{hl} – потужність теплових втрат при середній температурі досліду, Вт; ΔT – зміна температури калориметра за час $\Delta \tau$, К; $\Delta \tau$ – час, с; m – маса досліджуваного зразка, кг; A – теплове значення калориметра при середній температурі досвіду, Дж·К⁻¹.

Вимірювання величин N_{sh} , ΔT , $\Delta \tau$ здійснювалося з інтервалом в 6 секунд і при швидкості зміни температури в калориметр $dT/d\tau$ від 0,003 до 0,0025 К·с⁻¹. При цьому безперервна потужність, що подається на нагрівач калориметра, не перевищувала 0,5 Вт. При реалізації режиму безперервного нагріву попередньо встановлюється нульова різниця температур між контейнером з досліджуваним зразком і адіабатичною оболонкою. Дослідження теплоємності досліджуваних зразків були проведені в інтервалі температур 260-330 К.

Теплоємність компресорного масла була виміряна як методом монотонного нагріву в адіабатному калориметрі, так і диференціальним скануючим калориметром (ДСК) Discovery Q2500 від TA Instruments відповідно до стандартної

процедури. Вимірювання теплоємності зразків масла методом ДСК проводилися в середовищі аргону в вимірювальній комірці. Для зменшення випадкової складової похибки вимірювання теплоємності масла і було проведено 3 цикли нагрівання/охолодження.

Вимірювання густини РХМ і нРХМ були виконані пікнометричним методом на експериментальній установці, опис якої наведено в статті [9]. Склояна вимірювальна комірка, що містить зразок (пікнометр), містилася в термостат, забезпечений автоматичною системою контролю температури. Дослідження густини були проведені в інтервалі температур від 258 до 353 К і при масових частках ізобутану в РХМ: 0,6588, 0,4310 та 0,1725 кг·кг⁻¹.

Тиск насичених парів для РХМ і нРХМ вимірювали статичним методом. Експериментальна установка для вимірювання тиску насиченої пари для нанорідин була представлена в статті [19]. Вимірювання тиску насичених парів P_s РХМ було вироблено на концентраціях ізобутану в РХМ: 0,319, 0,418 і 0,653 кг·кг⁻¹. Дослідження впливу фулеренів C₆₀ на тиск насичених парів РХМ було проведено при масовій частці фулеренів 0,002 кг·кг⁻¹ в мінеральному маслі і масовій частці ізобутану в зразках нРХМ: 0,315, 0,420 та 0,652 кг·кг⁻¹.

5.3 Аналіз невизначеності експериментальних даних

Аналіз невизначеності отриманих експериментальних даних по густині, тиску насичених парів і питомій двофазній ізохорній теплоємності РХМ і нРХМ оцінювали відповідно до рекомендацій, представлених в [20]. Були розглянуті обидві складові невизначеностей: типу А «випадковий» і тип В «систематичний».

Сумарна стандартна невизначеність об'єму контейнера при даній температурі (з урахуванням теплового розширення комірки) не перевищувала 0,014 см³ (0,02%). Сумарна стандартна невизначеність вимірювань маси для кожного зразка не перевищувала в середньому $1 \cdot 10^{-6}$ кг. Проведений аналіз показує, що невизначеність оцінки масової частки ізобутану в розчинах не перевищувала 0,012%, а невизначеність оцінки масової частки фулеренів в РХМ не перевищувала 1,0%.

При вимірюванні тиску насиченої пари РХМ і нРХМ інструментальна похибка

перетворювача тиску не перевищувала 0,25% від повної шкали використовуваного діапазону вимірюваних тисків (діапазон тиску використовуваного в експерименті перетворювача тиску (0 - 2500) кПа).

При вимірюванні густини коливання температури в термостаті не перевищували $\pm 0,02$ К. Для вимірювання рівня рідкої фази зразка РХМ в пікнометрі використовувався катетометр КМ 8 з невизначеністю 0,015 мм.

При вимірюванні теплоємності зразків в адіабатному калориметрі термометр опору був відкалібрований по платиновому термометру опору ПТС 10 ($R_0 \sim 10$ Ом). Виконаний аналіз показує, що розширена невизначеність вимірювання абсолютної температури контейнера зі зразком термометром ТСП 1-6-100П не перевищувала 0,02 К. Інші фактори, включаючи градієнт температури зразків в контейнері, також вносять вклад в загальну невизначеність вимірювання абсолютної температури 0,03 К. Сумарні стандартні невизначеності визначення теплоти, що підводиться до контейнера, не перевищували $2,5 \cdot 10^{-5}$ Дж, а різниці температур за інтервал часу Δt - 0,0045 К. При цих невизначеностях, вимірюваних в процесі дослідження величин, розширена невизначеність вимірювань питомої двофазної ізохорної теплоємності зразків в температурному інтервалі 260 - 330 К не перевищувала $15 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (0,75%).

Диференціальний скануючий калориметр Discovery Q2500 має невизначеність вимірювання температури $\pm 0,005$ °С і повторність базової лінії ± 5 мкВт. Прилад відкалібрований і випробуваний на стандартних матеріалах, таких як чистий індій і сапфір. Вимірювання теплоємності масел, виконані за допомогою цього приладу, продемонстрували хорошу повторюваність зі стандартною невизначеністю (враховують тільки компоненти невизначеності типу В), що дорівнює 1,0%. Така відтворюваність досягається, головним чином, за рахунок використання автоматичного пробовідбірника, що забезпечує точне позиціонування тиглів у датчиках для кожного вимірювання і високу чутливість датчиків для моделі Q2500, що дозволяє проводити пряме вимірювання теплоємності в режимі лінійної зміни.

5.4 Результати проведених дослідів і обробка експериментальних даних

Отримані експериментальні дані про густину РХМ наведені в таблиці А5.

Впливом фулеренів C_{60} на густину РХМ можна знехтувати, оскільки внесок фулеренів в значення густини РХМ менше невизначеності виконаних вимірювань.

Експериментальні дані по густині РХМ в діапазонах параметрів проведених досліджень були апроксимовані рівнянням:

$$\rho_{PXM}' = a + b \cdot T + c \cdot w_R + d \cdot T^2 + e \cdot w_R^2 + f \cdot T \cdot w_R, \quad (5.4)$$

де ρ_{PXM}' густина насиченої рідини РХМ, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$; T – температура, К; коефіцієнти a , b , c , d , e и f рівняння (5.4) представлені в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2 Коефіцієнти формул (5.4) і (5.5) для розрахунку густини ρ і тиску насиченого пару P_S РХМ і нРХМ на лінії кипіння

Коефіцієнти рівнянь (5.4) і (5.5)	РХМ		нРХМ ($w_{C60} =$ 0,002 $\text{кг} \cdot \text{кг}^{-1}$ в маслі)
	ρ ($\text{кг} \cdot \text{см}^{-3}$)	P_S (кПа)	P_S (кПа)
a	894,428	13,683	13,763
b	0,32365	-2047,9	-2099,4
c	-149,86	-84,914	-76,566
d	$-1,4005 \cdot 10^{-3}$	1,2539	1,3026
e	58,52	-330,42	-347,64
f	0,7868	-	-

Відхилення отриманих експериментальних даних від розрахованих за рівнянням (5.4) не перевищують $4,5 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$. Розраховані за формулою (5.4) концентраційні залежності густини РХМ показані на рисунку 5.2.

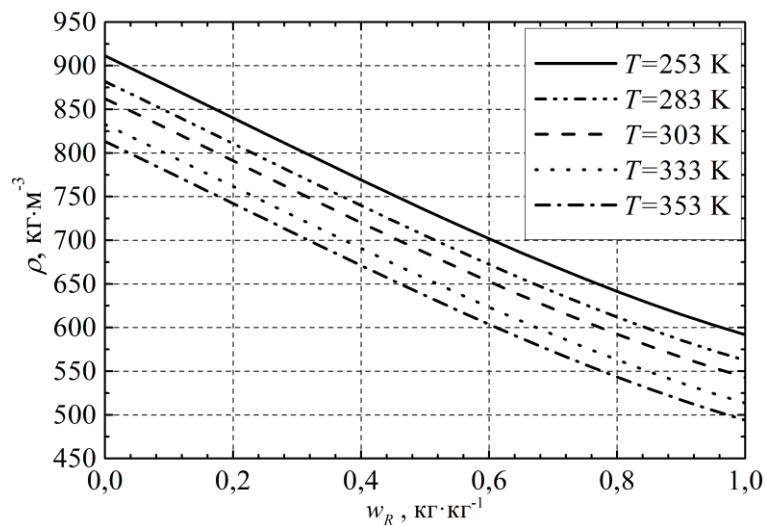


Рисунок 5.2 - Концентраційні залежності розраховані за формулою (5.4) експериментальних даних по густині РХМ при різній температурі

Результати експериментального дослідження впливу фулеренів C_{60} на тиск насичених парів РХМ і нРХМ представлені в таблиці А6. Наведені в таблиці А6 дані щодо тиску насичених парів об'єктів дослідження в діапазоні параметрів експериментального дослідження були апроксимовані рівнянням

$$\ln(P_{S\text{ РХМ(нРХМ)}}) = a + \frac{b}{T} + \frac{c}{T^2} + \left(d + \frac{e}{T}\right) \cdot \ln(w_R), \quad (5.5)$$

де $P_{S\text{ РХМ}}$, $P_{S\text{ нРХМ}}$ – тиск насиченого пару РХМ або нРХМ, відповідно, кПа; T – температура, К; коефіцієнти a , b , c , d і e рівняння (5.5) наведені в таблиці 5.2.

Відхилення отриманих експериментальних даних від розрахункових по рівнянню (5.5) не перевищують діапазон від 3,7 до 21 кПа. Розраховані з використанням рівняння (5.5) концентраційні залежності тиску насичених парів РХМ і абсолютні відхилення тиску насичених парів для РХМ і нРХМ показані на рисунку 5.3.

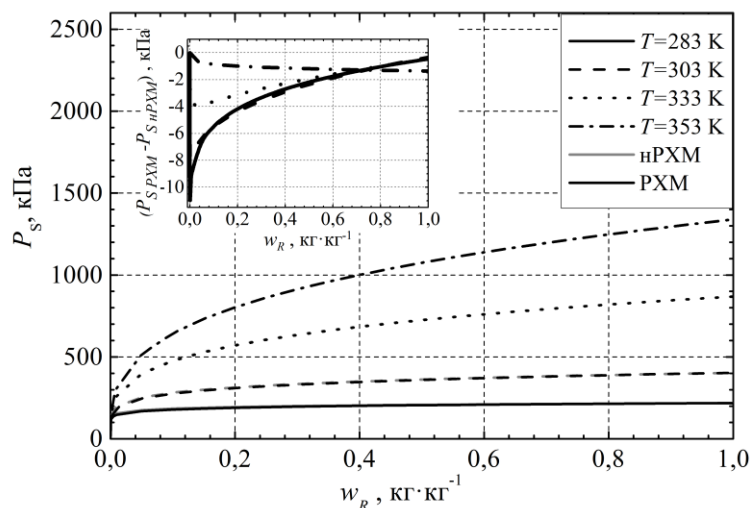


Рисунок 5.3 - Концентраційні залежності тиску насичених парів РХМ і нРХМ і відхилення $(P_{S PXM} - P_{S nPXM})$ тиску насиченої пари РХМ $P_{S PXM}$ від тиску насичених парів нРХМ $P_{S nPXM}$ при різних температурах.

Результати експериментальних досліджень показують (див. таблицю А6 і рис. 5.3), що добавки фулеренів C_{60} призводять до незначного збільшення тиску насичених парів для нРХМ порівняно з РХМ. Вплив фулеренів C_{60} на тиск насичених парів РХМ залежить як від масової частки ізобутану в РХМ, так і від температури. Максимальний вплив фулеренів C_{60} на тиск насичених парів (до 7%) спостерігають при низьких температурах.

Результати експериментального дослідження питомої двофазної ізохорної теплоємності $c_V^{(2)}$ для РХМ, отримані методом адіабатичної калориметрії, представлені в таблиці А7 і на рисунку 5.4. Результати експериментального дослідження $c_V^{(2)}$ для чистого мінерального масла і мінерального масла що містять $0,002 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$ фулеренів C_{60} , отримані методами адіабатичної калориметрії та диференціальної скануючої калориметрії, представлені в таблиці А8 і на рисунку 5.5.

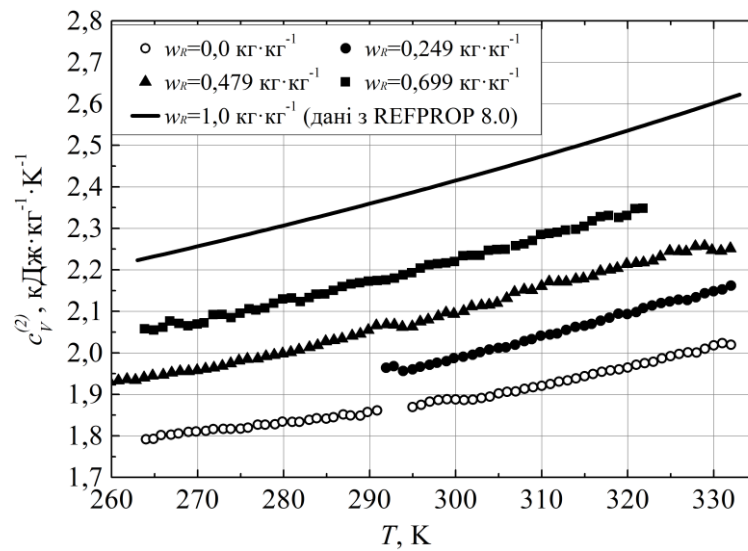


Рисунок 5.4 - Температурна залежність експериментальних значень питомої двофазної ізохорної теплоємності для РХМ при різних концентраціях холодоагенту

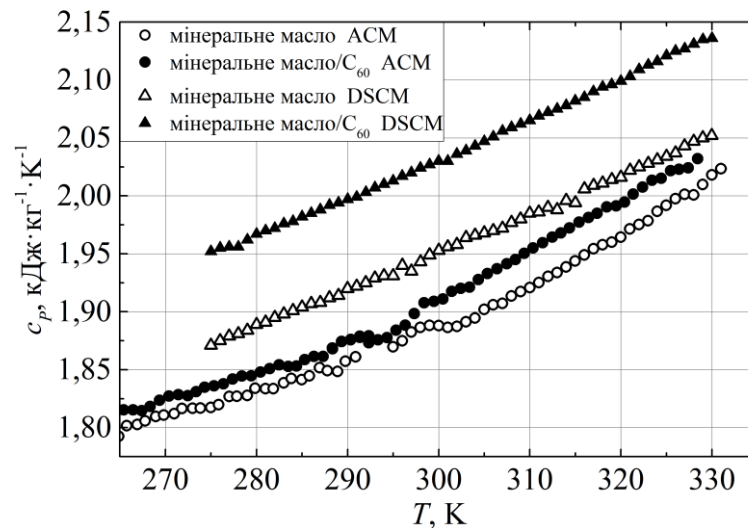


Рисунок 5.5 - Температурна залежність експериментальних значень питомої ізобарної теплоємності мінерального масла і мінерального масла, що містить 0,002 кг·кг⁻¹ фулеренів: ACM - метод адіабатичної калориметрії, DSCM - метод диференціальної скануючої калориметрії.

Питома двофазна ізохорна теплоємність $c_v^{(2)}$ РХМ в діапазоні концентрацій холодоагенту R600a від 0 до 1 кг·кг⁻¹ була апроксимована рівнянням

$$c_v^{(2)} = \left(A(w_R) + B(w_R) \cdot T^3 \right)^{-1}, \quad (5.6)$$

де $A(w_R)$, $B(w_R)$ є коефіцієнтами, залежними від масової частки холодоагенту в РХМ, наведені в таблиці 5.3.

Таблиця 5.3 Концентраційні залежності коефіцієнтів рівнянь (5.6), (5.12)– (5.13) для різних калоричних властивостей РХМ

Калоричні властивості	$A(w_R)$	$B(w_R)$	$C(w_R)$
$c_V^{(2)}$ рівн. (5.6) кДж· кг ⁻¹ ·К ⁻¹	$\exp(-0,36148 - 0,10674 \cdot e^{-w_R})$	$-3,5763 \cdot 10^{-9} - 5,7794 \cdot 10^{-10} \cdot w_R^{0,5}$	-
c'_P рівн. (5.12) кДж· кг ⁻¹ ·К ⁻¹	$(1,252 + 0,068 \cdot e^{-w_R})^2$	$-0,105 + 0,016 \cdot w_R^{2,5} - 0,009 \cdot e^{w_R}$	$\exp((-4,011 + 0,515 \cdot e^{w_R})^{-1})$
h' рівн. (5.13) кДж·кг ⁻¹	$-99,66 + 11,05 \cdot w_R^{1,5} -$ $-41,46 \cdot e^{-w_R}$	$3,740 + 1,382 \cdot w_R +$ $+0,394 \cdot w_R^{2,5}$	$263,63 + 10,32 \cdot w_R +$ $+13,56 \cdot w_R^3$
s' рівн. (5.13) кДж· кг ⁻¹ ·К ⁻¹	$-1,1465 + 0,2926 \cdot w_R -$ $-0,3132 \cdot w_R^2 + 0,5268 \cdot e^{-w_R}$	$0,000276 - 0,00169 \cdot w_R^{2,5} +$ $0,003188 \cdot e^{w_R} - 0,001122 \cdot e^{-w_R}$	$1,5188 + 0,21912 \cdot w_R -$ $-0,0172 \cdot w_R^2 + 0,1154 \cdot w_R^{2,5}$

З використанням розрахованих за рівнянням (5.6) даних щодо двофазної ізохорної теплоємності був виконаний розрахунок теплоємності на лінії кипіння (5.7) та ізохорної теплоємності насиченої рідини (5.8), ізобарної теплоємності насиченої рідини (5.9), ентальпії (5.10) і ентропії (5.11) за формулами :

$$c'_S = c_V^{(2)} - \frac{T}{(\rho')^2} \cdot \left(\frac{\partial \rho_S}{\partial T} \right)_{w_R} \cdot \left(\frac{\partial P_S}{\partial T} \right)_{w_R} + T \cdot \left(\frac{1}{\rho'} - \frac{1}{\rho_b} \right) \cdot \left(\frac{\partial^2 P_S}{\partial T^2} \right)_{w_R} ; \quad (5.7)$$

$$c'_V = c'_S + \frac{T}{(\rho')^2} \cdot \left(\frac{\partial \rho_S}{\partial T} \right)_{w_R} \cdot \left(\frac{\partial P_S}{\partial T} \right)_{w_R} ; \quad (5.8)$$

$$c'_P = c'_S + \frac{1}{\rho'} \cdot \left(\frac{\partial P_S}{\partial T} \right)_{w_R} ; \quad (5.9)$$

$$h' = \int_{T_0}^T \left(c'_S + \frac{1}{\rho'} \cdot \left(\frac{\partial P_S}{\partial T} \right)_{w_R} \right) dT + h_0 ; \quad (5.10)$$

$$s' = \int_{T_0}^T \left(\frac{c'_S}{T} \right) dT + s_0 , \quad (5.11)$$

де P_S - тиск насичених парів РХМ; ρ' густина насиченої рідини РХМ, кг·м⁻³ ;
 ρ_b - густина зразка, що знаходиться в контейнері, кг·м⁻³; $h_0 = 200$ кДж·кг⁻¹ та
 $s_0 = 1$ кДж⁻¹·кг⁻¹·К⁻¹ ентальпія і ентропія при температурі $T_0 = 273.15$ К, відповідно.

(5.11), представлені в таблиці Б3. Калоричні властивості РХМ в діапазоні масових концентрацій холодоагенту в РХМ от 0 до 1 ($\text{кг} \cdot \text{кг}^{-1}$) описані рівняннями:

$$c'_p = A(w_R) + B(w_R) \cdot (T/1000) + C(w_R) \cdot (T/1000)^3 ; \quad (5.12)$$

$$h', s' = A(w_R) + B(w_R) \cdot (T/100)^3 + C(w_R) \cdot \ln(T/100) , \quad (5.13)$$

де c'_p - питома ізобарна теплоємність РХМ на лінії кипіння, $\text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; h' - питома ентальпія РХМ на лінії кипіння, $\text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$; s' - питома ентропія РХМ на лінії кипіння, $\text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; концентраційні залежності коефіцієнтів $A(w_R)$, $B(w_R)$ та $C(w_R)$ для різних калоричних властивостей РХМ представлені в таблиці 5.3.

На рисунку 5.6 представлені відхилення значень ізобарної теплоємності РХМ, розраховані за рівнянням (5.9) $c'_{p \text{ exp}}$, від даних, розрахованих, за рівнянням (5.12) $c'_{p \text{ fit}}$. Як впливає з рисунка 5.6, відхилення $(c'_{p \text{ exp}} - c'_{p \text{ fit}}) / c'_{p \text{ exp}}$ в інтервалі температур 240-330 К не перевищують $\pm 1,4\%$.

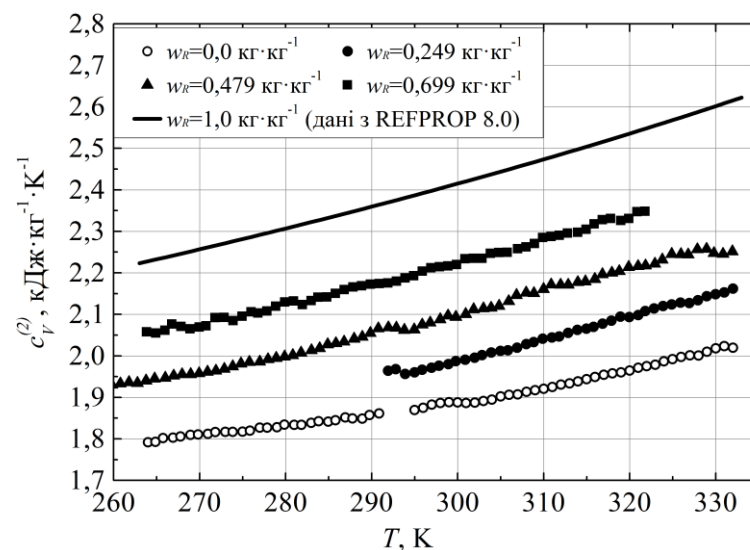


Рисунок 5.6 - Температурна залежність відносних відхилень експериментальних даних за питоною ізобарною теплоємністю РХМ від даних, розрахованих за (5.12)

Температурні і концентраційні залежності питомої ізобарної теплоємності, ентальпії та ентропії для РХМ представлені на рисунках 5.7–5.12. Концентраційні залежності різниці ізобарної теплоємності та ентальпії РХМ, від даних, розрахованих за правилом адитивності, представлені на рисунках 5.13–5.14.

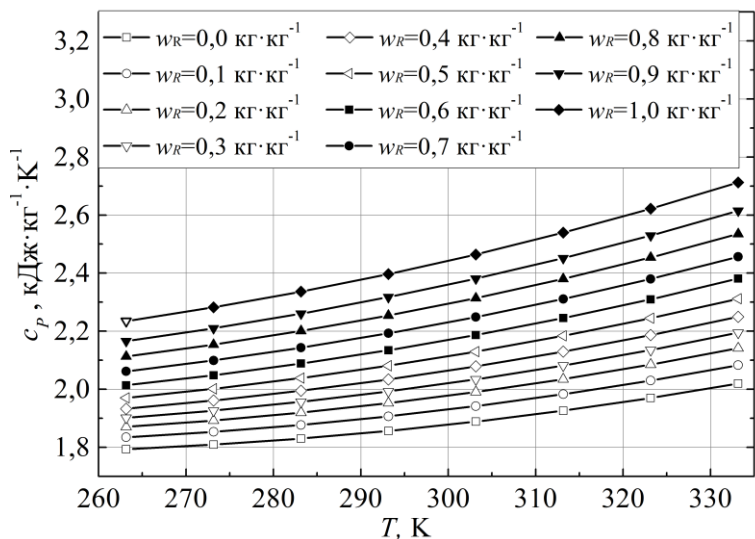


Рисунок 5.7 - Температурна залежність питомої ізобарної теплоємності насиченої рідини РХМ при різній масовій частці холодоагенту

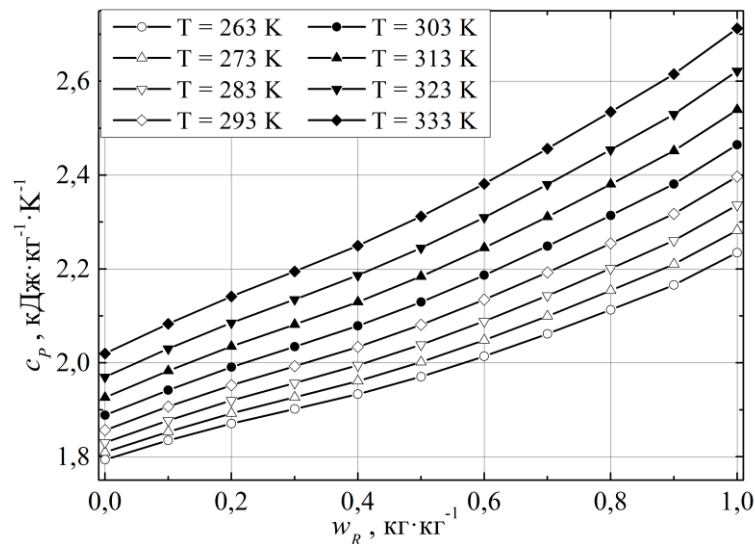


Рисунок 5.8 - Концентраційна залежність питомої ізобарної теплоємності насиченої рідини РХМ при різних температурах

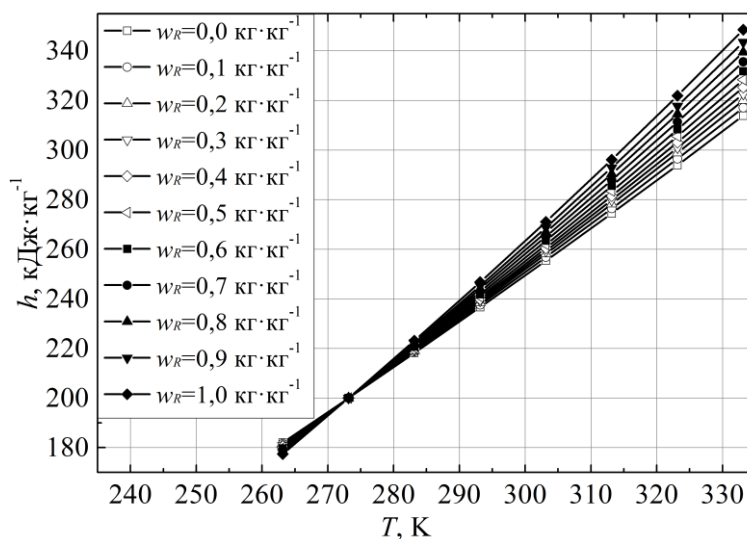


Рисунок 5.9 - Температурна залежність питомої ентальпії насиченої рідини РХМ при різній масовій частці холодоагенту

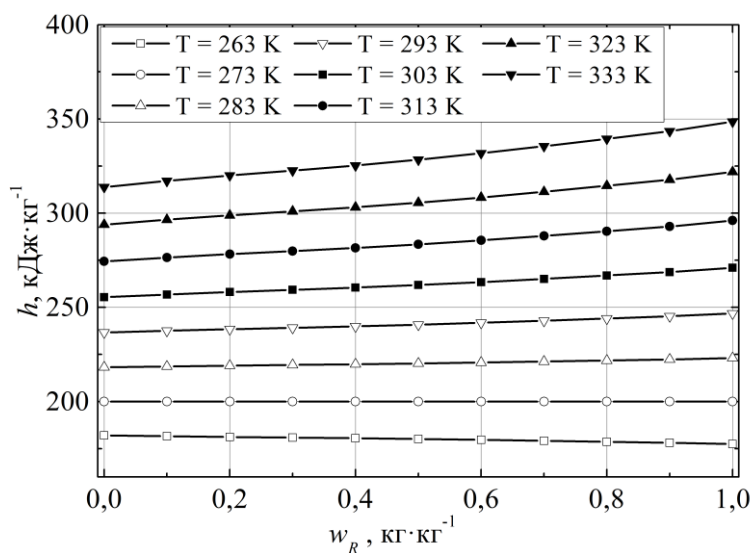


Рисунок 5.10 - Концентраційна залежність питомої ентальпії насиченої рідини РХМ при різних температурах

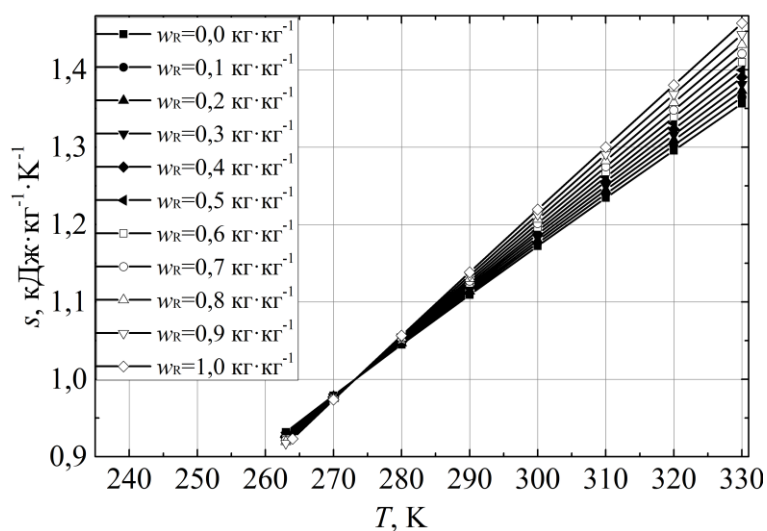


Рисунок 5.11 - Температурна залежність питомої ентропії насичених рідин РХМ при різній масовій частці холодоагенту

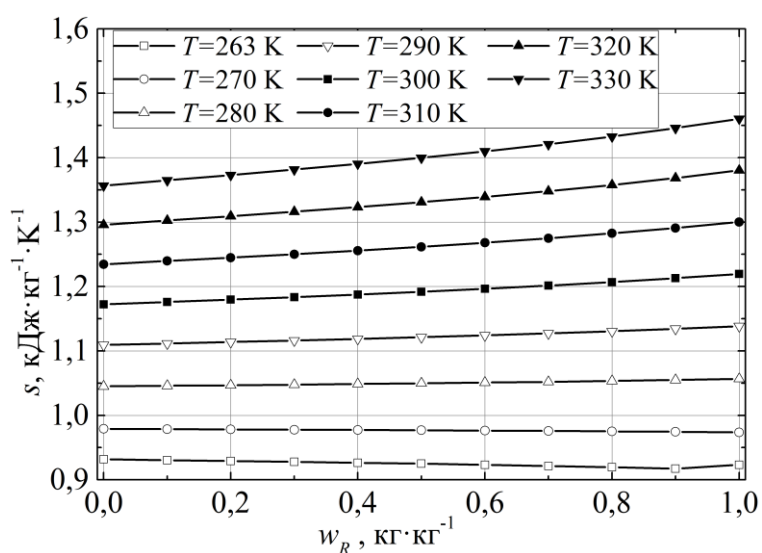


Рисунок 5.12 - Концентраційна залежність питомої ентропії насичених рідин РХМ при різних температурах

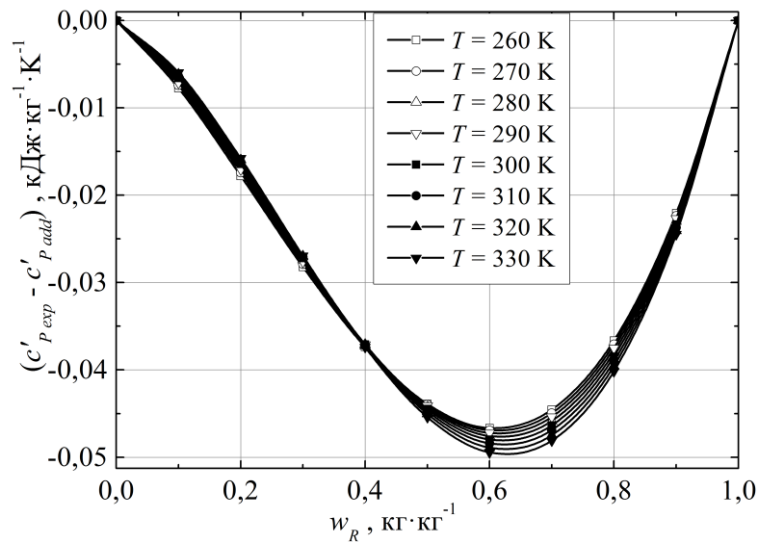


Рисунок 5.13 - Концентраційна залежність відхилень експериментальних даних питомої ізобарної теплоємності насиченої рідини для РХМ від значень, розрахованих за правилом адитивності

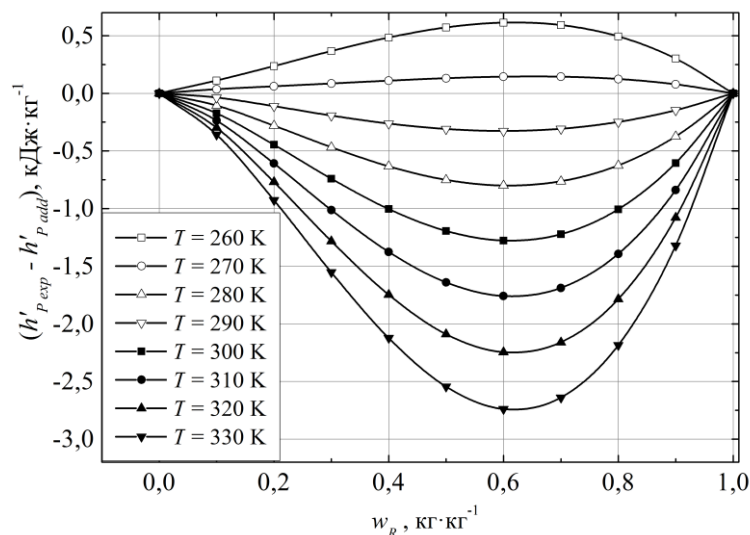


Рисунок 5.14 - Концентраційна залежність відхилень експериментальних даних питомої ентальпії насиченої рідини для РХМ h'_{exp} від значень, розрахованих за правилом адитивності h'_{add}

5.5 Обговорення отриманих результатів досліджень

Результати проведеного дослідження показують, що присутність компресорного масла в холодоагенті істотно впливає на калоричні властивості холодоагенту R600a – див. рисунки 5.4, 5.7–5.12. Тому калоричні властивості РХМ, а не властивості чистих холодоагентів повинні використовуватися при аналізі перспектив застосування альтернативних холодоагентів в парокомпресійних холодильних

машинах. Однак слід зауважити, що отримані в проведеному експериментальному дослідженні дані по теплоємності та ентальпії для розчинів, до складу яких входять вуглеводні, наприклад ізобутан, незначно відрізняються від даних, розрахованих за правилом адитивності (рис. 5.13–5.14) (менше 2,5% при $0,4 < w_R < 0,7 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$). Тому для вуглеводневих холодоагентів властивості РХМ можуть бути розраховані за правилом адитивності. Цей висновок справедливий для обліку домішок масла в холодоагенті перед дросельним вентилем (до 5 мас.% [1]), так і при більш високих концентраціях масла в рідкому РХМ - на виході з випарника. (до 55 мас.% [21]). Збільшення теплоємності компресорного масла з добавками фулеренів на 2,5-4% порівняно з чистим маслом (див. рис. 5.5) не можна пояснити тільки високою теплоємністю фулеренів, яка становить близько $0,5\text{--}0,6 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, як свідчать статті [22, 23]. Можлива причина полягає в тому, що добавки фулеренів C_{60} до масла призводять до зміни структури рідкої фази (до зниження ближнього порядку в базовій рідині).

Достовірність ефекту збільшення теплоємності масла в присутності домішок фулеренів підтверджується результатами, отриманими двома різними методами вимірювання теплоємності (див. рисунок 5.5). Раніше ефект збільшення теплоємності спостерігався тільки для систем, що складаються з наночастинок і розплавів солей [24–27]. Варто відзначити, що, незважаючи на зростаюче число робіт, в яких повідомляється про аномальне підвищення теплоємності розплавів солей [24–27], нема ніяких пояснень ефекту збільшення теплоємності базових рідин.

Виконані розрахунки показують, що вплив добавок фулеренів C_{60} ($0,0020 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$ у маслі) на калоричне значення РХМ не перевищує 1,5–2% при концентраціях масла в РХМ $0,4 < w_R < 0,7 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$, які характерні для робочих тіл на виході випаровувача. Тому правило адитивності можна застосовувати для розрахунку калоричних властивостей нРХМ з достатньою точністю для практичного використання при оцінці параметрів ефективності компресорних систем і моделюванні коефіцієнтів тепловіддачі в апаратах холодильного обладнання.

5.6 Висновки

При оцінці перспектив використання вуглеводневих холодоагентів у парокомпресійному холодильному обладнанні необхідно враховувати наявність компресорного масла в холодоагенті. Домішки впливають як на параметри ефективності холодильних компресорних систем, так і на інтенсивність процесів теплообміну в холодильному обладнанні.

Фулерени, які в даний час розглядаються в якості перспективних добавок до компресорних масел, можуть змінювати термічні і калоричні властивості робочих тіл таких, як РХМ. Добавки фулеренів C_{60} в РХМ сприяють незначному підвищенню тиску насичених парів. Слід зазначити, що підвищення тиску насиченої пари було виявлено для всіх концентрацій масла в холодоагенті. Слід підкреслити, що всі експериментальні дані по тиску насичених парів розчинів були отримані з використанням однієї і тієї ж експериментальної установки, що виключає вплив систематичної похибки перетворювача тиску. Ефект кількісно залежить як від концентрації холодоагенту R600a в розчині, так і від температури.

Дані по питомій ізобарній теплоємності компресорного масла з добавками фулеренів ($0,0020 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$), які отримані методом адіабатної калориметрії і методом диференціальної скануючої калориметрії, вказують на збільшення теплоємності чистого компресорного масла на 2,5 - 4,0%. Згідно з декількома дослідженнями (наприклад, [28, 29]), добавки фулеренів C_{60} сприяють зниженню втрат на тертя в компресорі і підвищенню параметрів ефективності парокомпресійної холодильної системи.

Виконані розрахунки калоричних властивостей для РХМ показують, що домішки компресорного масла істотно впливають на величину питомої ізобарної теплоємності насиченої рідини, ентальпії і ентропії холодоагенту R600a. Виконані дослідження показують, що правило адитивності можна застосовувати для розрахунку калоричних значень розчинів вуглеводневих холодоагентів (наприклад, для ізобутану) з точністю, достатньою для практичного використання при розрахунку параметрів ефективності холодильного обладнання і моделювання процесів теплообміну в апаратах холодильного обладнання.

Додавання фулеренів C_{60} в мінеральні компресорні масла є перспективною технологією, яка орієнтована на підвищення еколого-енергетичної ефективності парових холодильних машин, в яких використовуються «натуральні» холодоагенти.

Список умовних позначень

A	теплове значення калориметра	$\text{Дж} \cdot \text{K}^{-1}$
a, b, c, d, e, f		
	коеф. описання рів. (5.4) – (5.5)	-
$A(w_R), B(w_R), C(w_R)$		
	коеф. описання рів. (5.12) – (5.13)	-
c_p	питома ізобарна теплоємність	$\text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
c_v	питома ізохорна теплоємність	$\text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$c_v^{(2)}$	молярна ізобарна теплоємність двофазного зразка	$\text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
c_s	питома теплоємність насиченого рідкого зразка	$\text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
h	питома ентальпія	$\text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$
m	маса	кг
N	потужність	Вт
P	тиск	Па
s	питома ентропія	$\text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
T	температура	K
w	масова частка	$\text{кг} \cdot \text{кг}^{-1}$
<i>Greek symbols</i>		
ρ	густина	$\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$
τ	час	с
<i>Підрядкові індекси</i>		
0	властивості при температурі $T_0 = 273.15 \text{ K}$	
b	властивості в об'ємі	

C_{60}	фулерени C_{60}
hl	теплові втрати
R	холодоагент
PXM	розчин холодоагент/масло
$nPXM$	розчин холодоагент/масло з додаванням фулеренів C_{60}
S	властивості в стані насичення
sh	підведене тепло
<i>Надрядкові індекси</i>	
'	насичена рідина
add	розраховане за адитивністю
exp	експериментальне значення
fit	апроксимоване експериментальне значення

5.7 Список використаних джерел за розділом

- [1] ASHRAE, "Standard 55-2010, Thermal Environmental Conditions for Human Occupancy. Atlanta: American Society of Heating, Refrigerating, and Air-Conditioning Engineers.,” *ASHRAE Inc.*, 2010.
- [2] V. P. Zhelezny, S. V. Nichenko, Y. V. Semenyuk, and P. V. Skripov, "Experimental investigation of the enthalpy of isobutane-compressor oil solutions,” *J. Chem. Eng. Data*, 2010.
- [3] M. Youbi-Idrissi and J. Bonjour, "The effect of oil in refrigeration: Current research issues and critical review of thermodynamic aspects,” *International Journal of Refrigeration*. 2008.
- [4] M. A. Marcelino Neto and J. R. Barbosa, "A departure-function approach to calculate thermodynamic properties of refrigerant-oil mixtures,” *Int. J. Refrig.*, vol. 36, no. 3, pp. 972–979, May 2013.
- [5] A. Celen, A. Çebi, M. Aktas, O. Mahian, A. S. Dalkilic, and S. Wongwises, *A review of nanorefrigerants: Flow characteristics and applications*, vol. 44.

Elsevier, 2014, pp. 125–140.

- [6] W. H. H. Azmi, M. Z. Z. Sharif, T. M. M. Yusof, R. Mamat, and A. A. M. A. M. Redhwan, *Potential of nanorefrigerant and nanolubricant on energy saving in refrigeration system – A review*, vol. 69. Pergamon, 2017, pp. 415–428.
- [7] M. Xing, R. Wang, and J. Yu, “Application of fullerene C60 nano-oil for performance enhancement of domestic refrigerator compressors,” *Int. J. Refrig.*, vol. 40, pp. 398–403, Apr. 2014.
- [8] G. Chen, V. Zhelezny, K. Shestopalov, N. Lukianov, and M. Polyuganich, “An experimental and theoretical investigation of the compressor oil and nanoparticles admixtures influence on the performance of the compressor systems,” in *Refrigeration Science and Technology*, 2015.
- [9] V. P. Zhelezny, N. N. Lukianov, O. Y. Khliyeva, A. S. Nikulina, and A. V. Melnyk, “A complex investigation of the nanofluids R600a-mineral oil-AL₂O₃ and R600a-mineral oil-TiO₂ . Thermophysical properties,” *Int. J. Refrig.*, vol. 74, pp. 488–504, Feb. 2017.
- [10] S. Bi, K. Guo, Z. Liu, and J. Wu, *Performance of a domestic refrigerator using TiO₂-R600a nano-refrigerant as working fluid*, vol. 52, no. 1. Pergamon, 2011, pp. 733–737.
- [11] R. Wang, Y. Zhang, and Y. Liao, “Performance of rolling piston type rotary compressor using fullerenes (C70) and NiFe₂O₄ nanocomposites as lubricants additives,” *Front. Energy*, pp. 1–5, Feb. 2017.
- [12] R. Saidur, S. N. Kazi, M. S. Hossain, M. M. Rahman, and H. A. Mohammed, “A review on the performance of nanoparticles suspended with refrigerants and lubricating oils in refrigeration systems,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 1, pp. 310–323, Jan. 2011.
- [13] T. Jia, R. Wang, and R. Xu, “Performance of MoFe₂O₄–NiFe₂O₄/Fullerene-added nano-oil applied in the domestic refrigerator compressors,” *Int. J. Refrig.*, vol. 45, pp. 120–127, Sep. 2014.
- [14] B. Sun and D. Yang, “Flow boiling heat transfer characteristics of nano-refrigerants in a horizontal tube,” *Int. J. Refrig.*, vol. 38, pp. 206–214, Feb. 2014.

- [15] W. H. Azmi, K. V. Sharma, R. Mamat, G. Najafi, and M. S. Mohamad, “The enhancement of effective thermal conductivity and effective dynamic viscosity of nanofluids – A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 53, pp. 1046–1058, Jan. 2016.
- [16] N. O. Mchedlov-Petrosyan, “Fullerenes in Liquid Media: An Unsettling Intrusion into the Solution Chemistry,” *Chem. Rev.*, vol. 113, no. 7, pp. 5149–5193, Jul. 2013.
- [17] Y. Hwang *et al.*, “Stability and thermal conductivity characteristics of nanofluids,” *Thermochim. Acta*, vol. 455, no. 1–2, pp. 70–74, Apr. 2007.
- [18] T. Lozovsky, I. Motovoy, O. Khliyeva, and V. Zhelezny, “An Influence of the Nanoparticles Al₂O₃ Additives in Isopropyl Alcohol and Propylene Glycol on Heat Capacity in the Liquid and Solid Phases,” in *3rd International Conference On Thermophysical And Mechanical Properties Of Advanced Materials (THERMAM 2016)*, 2016, pp. 112–125.
- [19] P. V. Zhelezny, V. P. Zhelezny, D. A. Procenko, and S. N. Ancherbak, “An experimental investigation and modelling of the thermodynamic properties of isobutane–compressor oil solutions: Some aspects of experimental methodology,” *Int. J. Refrig.*, vol. 30, no. 3, pp. 433–445, May 2007.
- [20] B. Taylor and C. Kuyatt, “Guidelines for evaluating and expressing the uncertainty of NIST measurement results,” p. 25, 1994.
- [21] Ю. В. Семенюк, В. П. Желєзний, Д. О. Івченко, and В. З. Геллер, “РОЗЧИННИ ХОЛОДОАГЕНТ/КОМПРЕСОРИНЕ МАСТИЛО: ПРОБЛЕМИ ЗАСТОСУВАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ,” *Refrig. Eng. Technol.*, vol. 49, no. 5, Dec. 2014.
- [22] B. V. Lebedev, L. Y. Tsvetkova, and K. B. Zhogova, “Thermodynamics of allotropic modifications of carbon: Synthetic diamond, graphite, fullerene C₆₀ and carbyne,” *Thermochim. Acta*, vol. 299, no. 1–2, pp. 127–131, Sep. 1997.
- [23] B. Wunderlich and Y. Jin, “The thermal properties of four allotropes of carbon,” *Thermochim. Acta*, vol. 226, pp. 169–176, Oct. 1993.
- [24] H. Riazi, T. Murphy, G. B. Webber, R. Atkin, S. S. M. Tehrani, and R. A. Taylor, “Specific heat control of nanofluids: A critical review,” *Int. J. Therm. Sci.*, vol. 107,

pp. 25–38, Sep. 2016.

- [25] I. M. Shahrul, I. M. Mahbubul, S. S. Khaleduzzaman, R. Saidur, and M. F. M. Sabri, “A comparative review on the specific heat of nanofluids for energy perspective,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 38, pp. 88–98, Oct. 2014.
- [26] O. Arthur and M. A. Karim, “An investigation into the thermophysical and rheological properties of nanofluids for solar thermal applications,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 55, pp. 739–755, Mar. 2016.
- [27] S. F. Ahmed, M. Khalid, W. Rashmi, A. Chan, and K. Shahbaz, “Recent progress in solar thermal energy storage using nanomaterials,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 67, pp. 450–460, Jan. 2017.
- [28] B.-C. Ku, Y.-C. Han, J.-E. Lee, J.-K. Lee, S.-H. Park, and Y.-J. Hwang, “Tribological effects of fullerene (C60) nanoparticles added in mineral lubricants according to its viscosity,” *Int. J. Precis. Eng. Manuf.*, vol. 11, no. 4, pp. 607–611, Aug. 2010.
- [29] K. Lee, Y. Hwang, S. Cheong, L. Kwon, S. Kim, and J. Lee, “Performance evaluation of nano-lubricants of fullerene nanoparticles in refrigeration mineral oil,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 9, no. 2, pp. e128–e131, Mar. 2009.

РОЗДІЛ 6

ВПЛИВ НАНОЧАСТИНОК Al_2O_3 НА КАЛОРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ХОЛОДОНОСІЯ НА ОСНОВІ ПРОПІЛЕНГЛІКОЛЯ

Ефективність роботи холодильної техніки, в якій використовуються вторинні холодоносії, багато в чому визначається їх теплофізичними властивостями (в тому числі і теплоємністю). В останні роки в літературі з'явилося багато робіт, в яких обговорюються перспективи застосування нанотехнологій для створення нового покоління нанохолодоносіїв [1-5]. Як об'єкти дослідження (базових рідин) в цих роботах зазвичай розглядаються такі речовини, як вода, етиленгліколь, пропіленгліколь і різні масла. Не дивлячись на велику кількість опублікованих статей, присвячених вивченню впливу наночастинок на теплопровідність і в'язкість зазначених речовин [1-5], в літературі практично відсутні публікації, в яких би розглядався вплив наночастинок на калоричні властивості нанотеплоносіїв. Слід також зазначити, що, завдяки хорошим технологічним властивостям і низькій токсичності, в даний час в якості вторинних холодоносіїв в холодильній техніці досить часто використовуються пропіленгліколь і розчини пропіленгліколю в воді [6].

Пропіленгліколь є безбарвною рідиною зі слабким характерним запахом, змішується з водою і спиртом, володіє гігроскопічними властивостями. Його температура кипіння при атмосферному тиску становить $187,4\text{ }^{\circ}\text{C}$, температура замерзання - мінус $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ [7], густина при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $1,037\text{ г/см}^3$. Температура самозаймання досить висока – $421\text{ }^{\circ}\text{C}$. Водні розчини пропіленгліколю до 65% не є горючими сумішами

Пропіленгліколь як компонент водного розчину використовується в різних галузях промисловості як холодоносієм для холодильного обладнання при охолодженні різних харчових продуктів до температур в інтервалі від $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, а також при погрузному (екстремому) заморожуванні ягід, птиці, та ін. продуктів. Незважаючи на порівняно високу вартість, розчини пропіленгліколю з водою виявилися конкурентоспроможними на світовому і російському ринках холодоносіїв для інтервалу робочих температур від плюс $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ до мінус $18\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Відомо, що наночастинки збільшують в'язкість базових рідин. Тому для компенсації негативного впливу наночастинок на в'язкість холодоносіїв автори [8] пропонують включати до складу холодоносіїв на основі води і гліколей одноатомні спирти. Присутність одноатомних спиртів в розчинах вода / гліколь сприятиме як зниженню температури кристалізації теплоносіїв, так і зниженню їх в'язкості при низьких температурах.

Таким чином, оптимально підібрані концентрації наночастинок і одноатомних спиртів повинні забезпечити як збільшення коефіцієнта тепловіддачі при течії холодоносія в трубах теплообмінного обладнання холодильних систем, так і зниження споживання електроенергії на його циркуляцію по контуру системи непрямого охолодження холодильної установки [9]. Вибір одноатомного спирту в якості компонента холодоносіїв продиктований кількома факторами: низьке значення в'язкості в інтервалі температур використання холодоносіїв, невелика токсичність, низька температура кристалізації (159 К), низька вартість і промислове виробництво цієї речовини.

У цьому розділі викладені результати експериментального дослідження теплоємності пропіленгліколя (ПГ) і теплоносія ХНТ-40, з концентраціями компонентів (розчин пропіленгліколь 54,0 мас.%/ вода 46,0 мас.%), широко використовуваних в промисловості. Також вивченню впливу наночастинок Al_2O_3 на теплоємність пропіленгліколя и водно-спиртових розчинів пропіленгліколя.

Об'єктами проведеного дослідження теплоємності були розчини:

- пропіленгліколь -**ПГ**
- холодоносіє ХНТ-40 складу пропіленгліколь/вода (54,00/46,00 мас.%) – **ХНТ- 40;**
- розчини ПГ (CAS# 57-55-6) з концентрацією наночастинок Al_2O_3 (CAS# 1344-28-1) 1,05 мас.%. Розмір наночастинок оксиду алюмінію, виробленого фірмою Wenzhou Jingcheng Chemical Co.,ltd, не перевищував 25 нм. – **ПГ+1,05%.**
- нанохолодоносіє складу пропіленгліколь/вода/одноатомний спирт/наночастинки Al_2O_3 (48,00/46,15/4,82/1,03 мас.%) – **наноХН+1,03%.**

– нанохолодоносій складу пропіленгліколь/вода/одноатомний спирт/наночастинки Al_2O_3 (47,56/45,67/4,76/2,01 мас.%) – **наноХН+2,01 %**.

Зразки нанохолодоносіїв виготовлялися з використанням ультразвукового диспергатора за двоступеневою технологією. Концентрація компонентів у багатокомпонентних розчинах визначалася ваговим способом із застосуванням електронних аналітичних ваг AND GR-300 (невизначеність - 0,5 мг).

Експериментальне дослідження теплоємності, температури плавлення і теплоти плавлення проводилося методом монотонного нагріву на адіабатній калориметричній установці, докладний опис якої представлено в розділі 2.

Температурні залежності ефективної (з урахуванням структурних фазових переходів) теплоємності досліджуваних зразків пропіленгліколя і холодоносія ХНТ-40 наведені на рисунку 6.1. Темп зміни температури не перевищував 0,15 К/хв. Аналізуючи наведену на рисунку 6.1 інформацію, можна зробити наступні висновки. По-перше, фазові переходи пропіленгліколя і водного розчину пропіленгліколю (ХНТ-40) складні, істотно відрізняються між собою за абсолютною величиною, і складаються з декількох ділянок. Якщо розглянути температурну залежність ефективної теплоємності пропіленгліколя, можна виділити кілька ділянок.

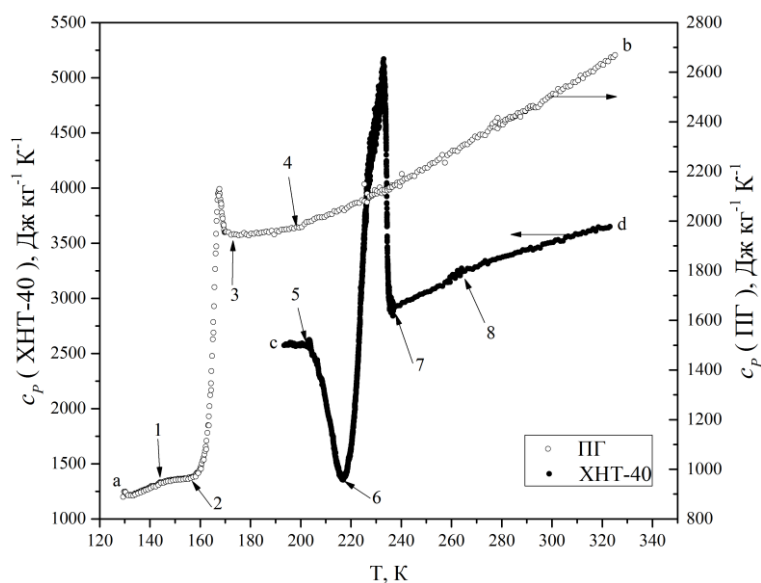


Рисунок 6.1 - Температурна залежність ефективної теплоємності холодоносія ХНТ-40 і пропіленгліколя

- Ділянка (a-1) – нагрів зразка в кристалічному стані від температури $T_a = 132,43$ К до $T_1 = 149,22$ К (теплоємність збільшується).
- Ділянка (1-2) – в інтервалі температур від T_1 до $T_2 = 156,25$ К починається руйнування кристалічної фази з незначним виділенням енергії на реалізацію розмитого фазового переходу, при цьому зразок залишається ще в твердій фазі (теплоємність збільшується, але з меншою швидкістю, ніж на ділянці (a-1)).
- Ділянка (2-3) – в інтервалі температур від T_2 до температури $T_3 = 175,37$ К відбувається плавлення зразка (значення ефективної теплоємності істотно збільшується). При цьому зразок переходить в рідку фазу з високим ступенем залишкової структуризації (полімеризації) пропіленгліколя. Аналіз отриманих даних показує, що теплота цього фазового переходу становить $37,85 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$.
- Ділянка (3-4) – в інтервалі температур від T_3 до $T_4 = 198,38$ К спостерігається поступове руйнування структурованої (полімерної) фази пропіленгліколя з виділенням певної кількості теплоти при нагріванні зразка.
- Ділянка (4-b) – нагрів рідкої фази зразка.

На температурній залежності ефективної теплоємності холодоносія ХНТ-40 можна також виділити кілька ділянок.

- Ділянка (c-5) – від температури $T_c = 193,46$ К до $T_5 = 202,44$ К - стан переохлодженої рідини холодоносія ХНТ-40.
- Ділянка (5-6) – від температури T_5 до $T_6 = 216,78$ К спостерігається кристалізація зразка ХНТ-40.
- Ділянка (6-7) – від температури T_6 до температури $T_7 = 236,49$ К - плавлення зразка холодоносія ХНТ-40. Аналіз отриманих даних показує, що теплота цього фазового переходу становить $77,97 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$. Це значення значно більше теплоти плавлення пропіленгліколя (майже в два рази).
- На ділянці (7-8) – від температури T_7 до температури $T_8 = 265,42$ К спостерігається подальше руйнування структури рідкої фази зразка. Однак слід звернути увагу на те, що якщо на ділянці 3-4 теплоємність залишалася практично незмінною з огляду на руйнування структури рідкої фази пропіленгліколя при

збільшенні температури, то на ділянці 7-8, навпаки, знадобилося додаткове підведення енергії до досліджуваного зразка ХНТ-40 для руйнування його структури. Цей ефект, мабуть, пов'язаний з присутністю в зразку води, домішки якої сприяють утворенню структурно стійких флуктуацій густини в рідкій фазі, для руйнування яких потрібно додаткове підведення енергії.

- Ділянка (8-d) - нагрів рідкої фази зразка.

Результати експериментального дослідження теплоємності пропіленгліколя і ХНТ-40 представлені в таблиці А9. Отримані експериментальні дані щодо ізобарної теплоємності пропіленгліколя апроксимовані рівняннями:

в кристалічній фазі (ділянка а-1)

$$c_p = 372.04 + 3.933 \cdot T ; \quad (6.1)$$

в структурованому стані (ділянка 3-4)

$$c_p = 1725.6 + 1.237 \cdot T ; \quad (6.2)$$

в рідкій фазі (ділянка 4-b)

$$c_p = 1555.1 + 0.0106 \cdot T^2. \quad (6.3)$$

Експериментальні дані ізобарної теплоємності холодоносія ХНТ-40 апроксимовані рівняннями:

в метастабільній фазі (ділянка с-5)

$$c_p = 2505.8 + 0.365 \cdot T ; \quad (6.4)$$

ділянка 7-8

$$c_p = 49.911 + 12.05 \cdot T ; \quad (6.5)$$

в рідкій фазі (ділянка 8-d)

$$c_p = \left(67.533 + \frac{7.444 \cdot 10^5}{T^2} \right)^2, \quad (6.6)$$

де, c_p – теплоємність об'єктів дослідження, Дж·кг⁻¹·К⁻¹; T – температура, К.

Відносні відхилення отриманих експериментальних даних від розрахованих за апроксимаційними рівняннями (6.1) - (6.6) представлені на рисунку 6.2.

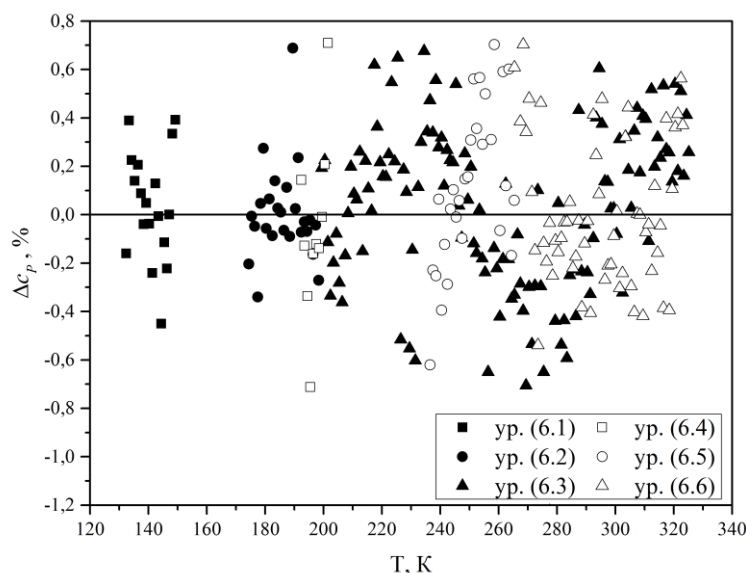


Рисунок 6.2 - Відносні відхилення експериментальних даних по теплоємності пропіленгліколя і ХНТ-40 від розрахованих за рівняннями (6.1) - (6.6), відповідно.

Виконаний аналіз показує, що розширена невизначеність отриманих експериментальних даних для пропіленгліколя становить $20,7 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (0,78%) для ПГ та $19,5$ (0,65%) $\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ для ХНТ-40.

Розраховані за рівнянням (6.1)-(6.6) значення теплоємності пропіленгліколя і ХНТ-40 представлені в таблиці Б4. Результати вивчення впливу наночастинок на теплоємність пропіленгліколя і наноХН (1,03 и 2,01 мас.%) наведені в таблиці А10 та демонструє рисунок 6.3.

З наведених на рисунку 6.3 даних випливає, що присутність в пропіленгліколі домішок води і одноатомного спирту сприяє значному збільшенню теплоємності пропіленгліколя. При цьому увігнутий характер температурної залежності теплоємності, щозазвичай спостерігається для нормальних речовин, змінився на опуклу значимість. Цей ефект пов'язаний зі збільшенням асоціації в об'єктах дослідження з причини впливу домішок сильно полярних речовин (дипольний момент води – $1,8546 \text{ Д}$, одноатомного спирту – $1,69 \text{ Д}$, пропіленгліколя – $3,63 \text{ Д}$). Наявність сильних водневих зв'язків в молекулі води сприяє більшій асоціації в досліджуваних розчинах у порівнянні з чистим пропіленгліколем. У міру збільшення температури частина енергії, що підводиться до зразків пропіленгліколь/вода/спирт. йде на руйнування асоційованих комплексів (димарів,

тримерів і т.д.) в розчинах. При цьому опуклість температурної залежності теплоємності досліджуваних зразків зменшується.

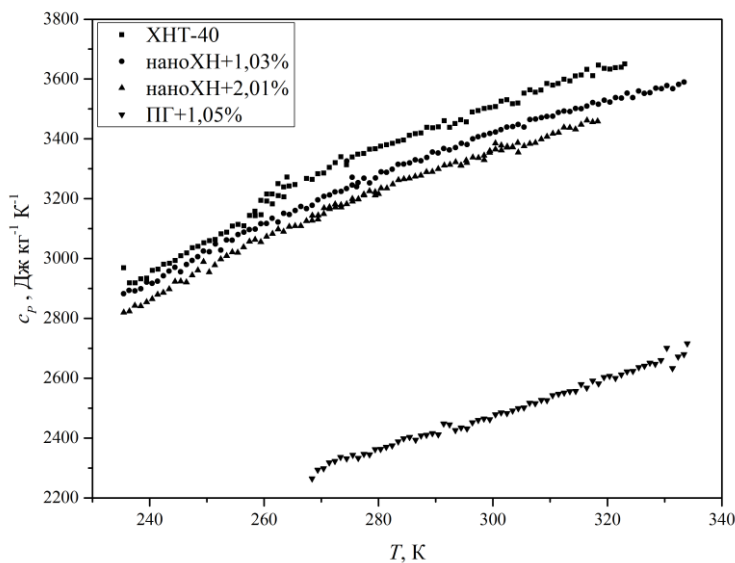


Рисунок 6.3 - Температурна залежність теплоємності ХНТ-40, наноХН+1,03% и наноХН+2,01%

Експериментальні дані по теплоємності нанофлюїда ПГ + 1,05% апроксимовані рівнянням:

$$c_p = 1567.2 + 0.0101 \cdot T^2. \quad (6.7)$$

Експериментальні дані по теплоємності наноХН апроксимовані рівняннями:

для наноХН+1,03%

$$c_p = \left(66.334 + \frac{7.11 \cdot 10^5}{T^2} \right)^2; \quad (6.8)$$

для наноХН+2,01%

$$c_p = \left(65.724 + \frac{7.003 \cdot 10^5}{T^2} \right)^2. \quad (6.9)$$

Отримані рівняння адекватно описують отримані експериментальні дані по теплоємності нанофлюїдів на основі пропіленгліколю і водно-спиртових розчинів пропіленгліколю. Відхилення отриманих експериментальних даних від апроксимаційних рівнянь (6.7)-(6.9) наведені на рисунку 6.4.

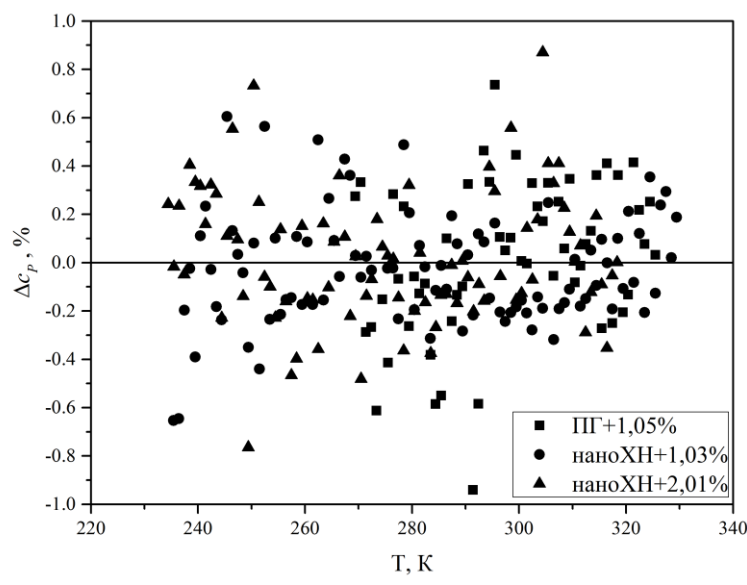


Рисунок 6.4 - Відносні відхилення отриманих експериментальних даних по теплоємності нанофлюїдів на основі ПГ і наноХН від розрахованих за рівнянням (6.7)-(6.9)

Виконаний аналіз показує, що розширена невизначеність отриманих експериментальних даних теплоємності $19,4 \text{ Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ (0,71%) для ПГ+1%, $15,4 \text{ Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ (0,52%) для наноХН+1,03% та $17,6 \text{ Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ (0,51%) для наноХН+2,01%.

Температурна і концентраційна залежність теплоємності вивчених нанохолодоносіїв представлена на рисунках 6.5 и 6.6.

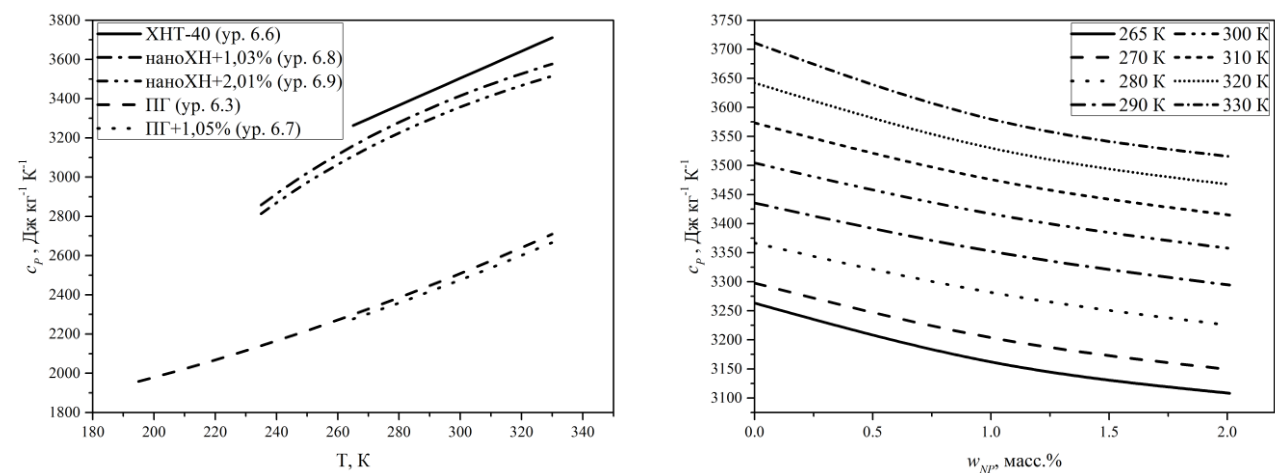


Рисунок 6.5 - Температурна залежність розрахованої теплоємності нанофлюїдів ПГ+1,05% і наноХН+1,03% та наноХН+2,01%

Рисунок 6.6 - Концентраційна залежність розрахованої теплоємності нанофлюїдів ПГ+1,05% і наноХН+1,03% та наноХН+2,01%

З наведених рисунків слід, що домішки наночастинок Al_2O_3 як в пропіленгліколі, так і розчинах пропіленгліколь / вода / одноатомний спирт сприяють зменшенню теплоємності. Для всіх об'єктів дослідження зі збільшенням концентрації наночастинок теплоємність зменшується із зростанням концентрації наночастинок. Причому ефект зменшення теплоємності проявляється більше при високих температурах (див. рисунки 6.7 і 6.8). На зниження значення теплоємності так само впливає одноатомний спирт (див. рисунки 6.9 і 6.10).

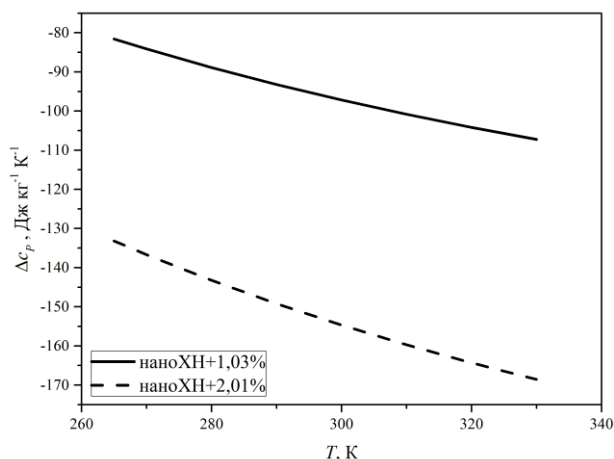


Рисунок 6.7 - Температурна залежність абсолютної різниці теплоємностей наноХН і ХНТ-40

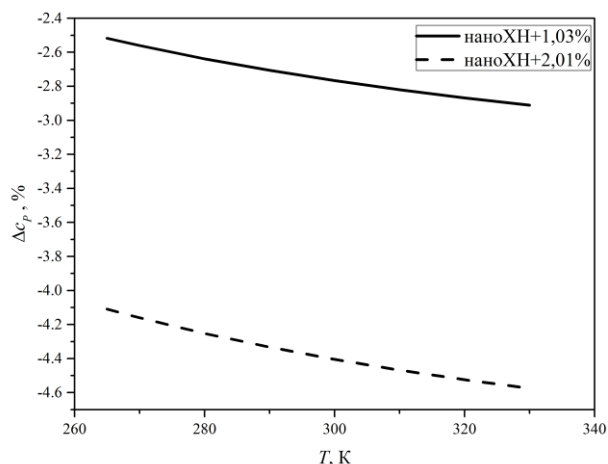


Рисунок 6.8 - Температурна залежність відносної різниці теплоємностей наноХН і ХНТ-40

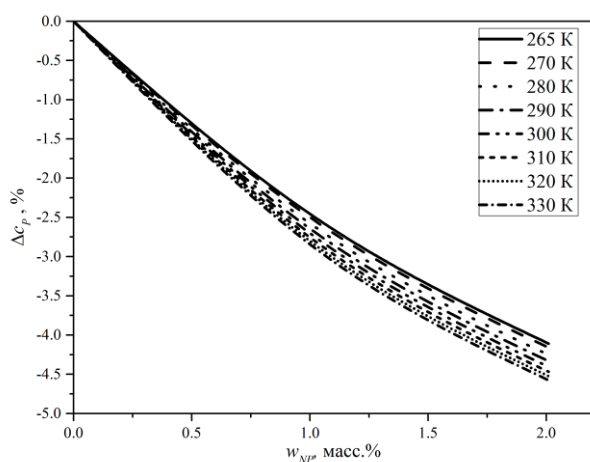


Рисунок 6.9 - Концентраційна залежність відносної різниці теплоємностей наноХН+1,03% (наноХН+2,01%) і ХНТ-40

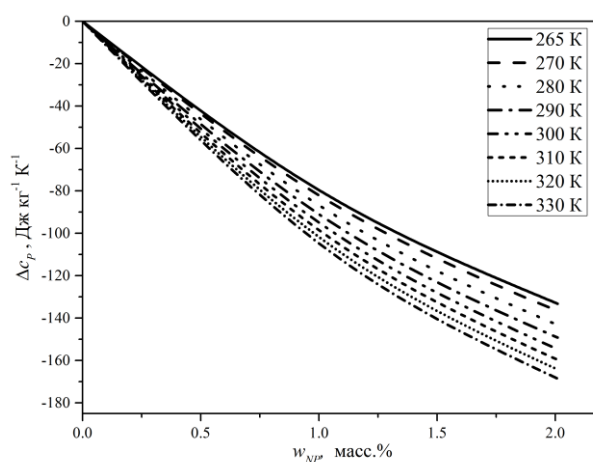


Рисунок 6.10 - Концентраційна залежність абсолютної різниці теплоємностей наноХН+1,03% (наноХН+2,01%) і ХНТ-40

Розраховані за формулами (6.7)-(6.9) значення теплоємності нанохолодоносіїв наведені в таблиці Б5.

6.1 Висновки

На підставі проведених досліджень можна сформулювати наступні висновки:

- домішки наночастинок Al_2O_3 сприяють зменшенню теплоємності як пропіленгліколя, так і розчинів пропіленгліколь / вода і пропіленгліколь / вода / спирт / наночастинки Al_2O_3 ;
- при додаванні води до пропіленгліколя збільшується температура і теплота фазового переходу тверда фаза-рідина;
- домішки води в пропіленгліколі впливають на здатність до утворення асоціатів в розчинах, які руйнуються зі збільшенням температури. З цієї причини температурна залежність теплоємності водно-спиртових розчинів є не увігнутою, а опуклою. Наявність домішок наночастинок сприяє посиленню асоціації в розчинах ПГ і наноХН.

6.2 Список використаних джерел за розділом

- [1] I. Tavman and A. Turgut, "Experimental Investigation of Viscosity and Thermal Conductivity of Suspensions Containing Nanosized Ceramic Particles," *Arch. Mater. Sci. Eng.*, vol. 34, no. 2, pp. 99–104, 2008.
- [2] H. Chen, Y. Ding, and C. Tan, "Rheological behaviour of nanofluids," *New J. Phys.*, vol. 9, no. 10, pp. 367–367, Oct. 2007.
- [3] X. Wang, X. Xu, and S. U. S. Choi, "Thermal Conductivity of Nanoparticle - Fluid Mixture," *J. Thermophys. Heat Transf.*, vol. 13, no. 4, pp. 474–480, Oct. 1999.
- [4] S. Lee, S. U.-S. Choi, S. Li, and J. A. Eastman, "Measuring Thermal Conductivity of Fluids Containing Oxide Nanoparticles," *J. Heat Transfer*, vol. 121, no. 2, p. 280, 1999.
- [5] S. K. Das, N. Putra, P. Thiesen, and W. Roetzel, "Temperature Dependence of Thermal Conductivity Enhancement for Nanofluids," *J. Heat Transfer*, vol. 125, no. 4, p. 567, 2003.
- [6] Ю. А. Желиба and Д. А. Войтко, *Промежуточные теплоносители и*

хладоносители. Одесса: Феникс, 2012.

- [7] О. Н. Дымент, К. С. Казанский, and А. М. Мирошников, *Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена*. М.: Химия, 1976.
- [8] O. Khliyeva, S. Ryabikin, N. Lukianov, and V. Zhelezny, “Experimental study of heat exchange and hydrodynamics at the laminar flow of nanocoolant based on propylene glycol and Al₂O₃ nanoparticles,” *Eastern-European J. Enterp. Technol.*, vol. 1, no. 8 (85), pp. 4–12, Feb. 2017.
- [9] С. С. Рябікін, “Підвищення інтенсивності процесів теплообміну в апаратах холодильного обладнання шляхом використання нанотеплоносіїв,” ОНАХТ, Одеса, Україна, 2018.

ВИСНОВКИ

В рамках виконаної дисертаційної роботи проведені комплексні експериментально-розрахункові дослідження термодинамічних властивостей (густина, тиск насичених парів, теплоємність, ентальпія і ентропія) НФ різного хімічного складу, перспективних для застосування в холодильному обладнанні. За результатами проведеного дослідження можна сформулювати наступні висновки.

1. Встановлено, що домішки НЧ Al_2O_3 можуть призводити як до зниження тиску насичених парів (до концентрації НЧ 2 мас.%), так і його збільшення при концентрації НЧ від 2 до 9,55 мас.%. Подібний характер концентраційної залежності тиску насичених парів ІПС вказує, що не тільки концентрація НЧ, але і структурні зміни в рідкій фазі досліджуваних зразків впливають на тиск насичених парів.

2. Вперше показано, що ІПС і НФ на основі ІПС можуть знаходитися в склоподібному і кристалічному станах. Присутність НЧ Al_2O_3 в ІПС сприяє зниженню теплоємності (до 8,92%), температур і теплот фазових переходів кристалічна фаза - склоподібний стан, кристалічна фаза-рідина, склоподібний стан-метастабільна рідина (до 11,5%).

3. Встановлено, що зміна термодинамічних властивостей НФ залежить не тільки від концентрації НЧ, але і від концентрації поверхневої фази базової рідини на поверхні НЧ, властивості якої відрізняються від властивостей базової рідини.

4. Вперше запропонована термодинамічна «трифазна» модель розрахунку густини і калоричних властивостей НФ, яка вказує на неправомірність широко застосовуваних у практиці моделювання властивостей НФ правил адитивності з використанням об'ємних концентрацій НЧ.

5. В результаті проведених експериментально-розрахункових досліджень термодинамічних властивостей розчинів холодоагент R600a / мінеральне компресорне масло вперше розроблені таблиці довідкових даних, які включають ентальпію і ентропію. Показано, що домішки масла в холодоагенті істотно зменшують значення теплоємності (до 0,27 % на 1 мас.% масла), ентальпії (до 0,503 кДж кг^{-1} на 1 мас.% масла), ентропії (до 1,45 Дж $\text{кг}^{-1} \text{K}^{-1}$ на 1 мас.% масла).

6. Вперше показано, що домішки фулеренів C_{60} (концентрація 0,2%) сприяють збільшенню теплоємності компресорного масла (до 1,7%), що вказує на здатність НЧ впливати на структуру базової рідини.

7. Проведені дослідження теплоємності багатокомпонентних холодоносіїв на основі пропіленгліколь / вода / одноатомний спирт / НЧ Al_2O_3 вказують на можливість цілеспрямованого регулювання таких властивостей нанохолодоносіїв як теплопровідність, в'язкість, теплоємність, теплоти фазових переходів за рахунок регулювання складу компонентів.

Додаток

Додаток А

Первинні експериментальні дані по дослідженню термічних та теплофізичних властивостей нанофлюїда ізопропанол/наночастинки Al_2O_3 , РХМ і нРХМ та нанофлюїдів на основі пропіленгліколю.

Таблиця А1 – Експериментальні дані по густині розчинів ізопропіловий спирт / наночастинки Al_2O_3

№	T, К	w, мас. %	x, моль. %	ρ , г/см ³	Розрахунок густини за формулою (2.1)
1	263,1	0,0	0,0	0,8109	
2	283,1	0,0	0,0	0,7953	
3	295,3	0,0	0,0	0,7843	
4	303,6	0,0	0,0	0,7775	
5	323,4	0,0	0,0	0,7601	
6	343,3	0,0	0,0	0,7410	
7	263,1	0,92	0,54	0,8215	0,8122
8	283,3	0,92	0,54	0,8056	0,7960
9	303,5	0,92	0,54	0,7865	0,7789
10	323,2	0,92	0,54	0,7688	0,7612
11	343,2	0,92	0,54	0,7500	0,7423
12	262,9	1,81	1,08	0,8275	0,8135
13	283,2	1,81	1,08	0,8114	0,7973
14	303,2	1,81	1,08	0,7931	0,7803
15	323,1	1,81	1,08	0,7751	0,7625
16	342,9	1,81	1,08	0,7558	0,7437
17	263,1	4,01	2,40	0,8438	0,8165
18	283,0	4,01	2,40	0,8278	0,8005
19	303,2	4,01	2,40	0,8093	0,7833
20	323,1	4,01	2,40	0,7912	0,7654
21	343,2	4,01	2,40	0,7716	0,7463
22	263,1	6,65	4,03	0,8599	0,8204
23	283,3	6,65	4,03	0,8436	0,8041
24	303,3	6,65	4,03	0,8260	0,7871
25	323,1	6,65	4,03	0,8079	0,7692
26	343,2	6,65	4,03	0,7881	0,7500

Таблиця А2 - Експериментальні дані тиску насичених парів нанофлюїда ізопропанол / наночастинки Al_2O_3

T, K	$P, \text{Па}$	T, K	$P, \text{Па}$	T, K	$P, \text{Па}$
Ізопропанол (ІПС)					
297,80	5780	315,82	16220	344,69	63920
303,14	8000	332,12	36062		
ІПС + Al_2O_3 0,00489 $\text{кг} \cdot \text{кг}^{-1}$					
293,44	4311	323,16	23173		
315,17	15455	343,13	61259		
ІПС + Al_2O_3 0,0119 $\text{кг} \cdot \text{кг}^{-1}$					
289,33	3118	303,15	7727	343,16	60295
293,62	4306	323,21	22454		
ІПС + Al_2O_3 0,0157 $\text{кг} \cdot \text{кг}^{-1}$					
293,15	4269	323,22	23473		
303,15	7847	341,35	56201		
ІПС + Al_2O_3 0,0205 $\text{кг} \cdot \text{кг}^{-1}$					
293,24	4168	323,38	22938		
303,24	7766	343,25	61632		
ІПС + Al_2O_3 0,0253 $\text{кг} \cdot \text{кг}^{-1}$					
303,59	8320	325,87	27350	342,39	59240
ІПС + Al_2O_3 0,0300 $\text{кг} \cdot \text{кг}^{-1}$					
293,65	4516	323,14	23663		
303,16	8027	343,16	61665		
ІПС + Al_2O_3 0,0444 $\text{кг} \cdot \text{кг}^{-1}$					
303,15	8370	323,50	24870	340,36	55020
ІПС + Al_2O_3 0,0687 $\text{кг} \cdot \text{кг}^{-1}$					
303,82	8940	316,04	17000	352,58	92730
305,73	9940	332,32	38153		
ІПС + Al_2O_3 0,0955 $\text{кг} \cdot \text{кг}^{-1}$					
304,12	9020	315,29	16360	334,07	41380
314,48	15790	333,70	40980	351,36	88480

Таблиця А3 - Експериментальні дані теплоємності нанофлюїда ізопропанол / наночастинки Al_2O_3 в кристалічному, склоподібному та метастабільному стані

T, K	$c_p,$ $\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	T, K	$c_p,$ $\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Ізопропанол (ІПС)			
Кристалічна фаза			
99,66	899,5	134,63	1138,6
104,93	934,9	139,97	1172,9
109,55	963,9	144,80	1205,1
114,90	1002,5	149,86	1239,8
119,65	1036,0	154,79	1274,4
124,66	1067,3	159,93	1314,4
129,92	1103,5	164,94	1353,4
Склоподібний стан			
86,23	866,2	99,98	976,4
89,83	890,8	101,81	992,4
91,84	904,0	103,62	1005,6
93,81	926,2	105,84	1030,4
95,74	937,9	107,58	1045,2
97,65	955,6	109,73	1072,2
Метастабільний стан			
119,79	1735,7	127,93	1726,0
121,83	1726,4	129,95	1731,8
123,87	1728,4	131,97	1719,3
125,90	1730,8	134,85	1714,2
Ізопропанол/ наночастинки Al_2O_3 ($w_{NP} = 0,0201 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$)			
Кристалічна фаза			
99,71	874,7	134,86	1120,0
104,55	906,5	139,84	1153,0
109,68	940,5	144,68	1190,5
114,62	977,0	149,75	1224,1
119,83	1013,7	154,69	1260,0
124,86	1051,4	159,83	1301,9
129,74	1084,5	164,84	1344,7
Склоподібний стан			
88,90	873,5	99,73	959,8
89,92	869,5	101,58	975,7
91,96	888,7	103,87	998,5
93,96	907,1	105,66	1021,6
95,92	927,7	107,87	1025,1
97,84	943,6	109,61	1050,8

Продовження таблиці А3

Метастабільний стан			
119,87	1713,3	127,84	1715,1
121,94	1687,4	129,90	1691,6
123,72	1693,3	131,95	1689,7
125,79	1696,6	134,87	1698,5
Ізопропанол/наночастинки Al_2O_3 ($w_{NP} = 0,0511 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$)			
Кристалічна фаза			
99,95	842,4	134,99	1076,4
104,96	875,3	139,97	1136,8
109,93	904,5	145,00	1155,1
114,96	945,1	149,95	1174,6
119,94	988,1	154,95	1215,2
124,98	1021,4	159,98	1271,7
129,99	1059,6	164,97	1328,8
Склоподібний стан			
86,47	797,0	99,97	912,3
89,94	835,6	101,93	937,2
92,00	842,7	103,93	958,5
93,94	857,2	105,97	979,2
95,94	883,2	107,97	997,0
97,97	899,7	109,94	1017,0
Метастабільний стан			
119,95	1660,1	127,97	1633,1
122,00	1647,7	130,00	1661,3
124,00	1649,5	131,97	1628,8
126,00	1638,9	134,98	1613,8
Ізопропанол/наночастинки Al_2O_3 ($w_{NP} = 0,0996 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$)			
Кристалічна фаза			
99,99	817,7	134,95	1043,0
104,94	849,2	139,95	1073,6
109,96	875,7	144,99	1108,5
114,96	919,5	150,00	1150,8
119,95	946,5	154,99	1182,2
125,00	981,2	159,98	1233,1
129,94	1015,7	165,00	1302,2
Склоподібний стан			
86,19	775,7	99,98	884,0
89,54	797,7	101,95	899,4
91,72	817,6	103,97	907,6

Продовження таблиці А3

93,85	833,4	105,95	934,8
95,94	851,4	107,98	954,6
97,99	870,3	109,97	976,0
Метастабільний стан			
119,98	1573,7	128,00	1549,1
121,99	1583,4	129,99	1558,0
124,00	1549,5	131,97	1569,3
125,95	1582,1	135,00	1541,5

Таблиця А4 - Експериментальні дані теплоємності нанофлюїда ізопропанол / наночастинки Al_2O_3 в рідкому стані

T, K	$c_V^{(2)},$ $\text{Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	T, K	$c_V^{(2)},$ $\text{Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Ізопропанол (ІПС)			
188,45	1853,4	259,91	2210,0
189,99	1848,9	269,90	2268,1
199,90	1878,8	279,94	2364,7
209,93	1908,5	289,95	2485,2
219,77	1956,1	299,91	2632,7
229,83	2020,5	309,97	2756,4
239,85	2057,6	319,92	2908,6
249,81	2108,8	329,93	3054,1
Ізопропанол/наночастинки Al_2O_3 ($w_{NP}= 0,0201 \text{ кг}\cdot\text{кг}^{-1}$)			
187,78	1866,7	259,90	2134,4
189,82	1829,8	269,99	2268,1
199,94	1845,2	279,92	2354,1
209,88	1889,7	289,87	2437,8
219,82	1943,5	299,97	2585,1
229,94	1965,7	309,89	2731,7
239,84	2046,1	319,91	2851,9
249,93	2100,2	330,00	3009,3
Ізопропанол/наночастинки Al_2O_3 ($w_{NP}= 0,0511 \text{ кг}\cdot\text{кг}^{-1}$)			
187,80	1787,0	259,96	2134,5
189,86	1789,4	269,87	2214,5
199,82	1791,5	279,86	2260,0
209,83	1840,9	289,82	2369,4
219,85	1866,8	299,99	2526,2
229,86	1949,1	309,88	2634,2

Продовження таблиці А4

239,83	1968,6	319,90	2756,9
249,94	2073,2	329,93	2904,7
Ізопропанол/наночастинки Al_2O_3 ($w_{NP} = 0,0996 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$)			
184,95	1730,7	259,94	2013,1
189,85	1710,2	269,80	2082,2
199,81	1725,9	279,93	2189,2
209,81	1773,2	289,87	2312,4
219,84	1809,0	299,95	2406,7
229,85	1870,9	309,84	2562,7
239,87	1915,7	319,99	2685,1
249,82	1962,1	329,89	2833,4

Таблиця А5 - Експериментальні дані про густину РХМ на лінії кипіння^а

$T \text{ (K)}$	$w_R \text{ (кг} \cdot \text{кг}^{-1}\text{)}$	$\rho' \text{ (кг} \cdot \text{м}^{-3}\text{)}$
258,32	0,6588	679,4
283,21		655,3
308,12		630,5
333,24		605,1
353,22		582,2
258,15	0,4310	742,6
283,12		724,2
308,13		703,4
333,32		683,3
353,23		668,2
258,22	0,1725	827,5
283,11		814,3
308,33		796,1
333,14		782,2
353,21		767,2
258,12	0,0000	886,6
283,18		871,9
308,33		857,5
333,14		842,6
353,21		830,9

^а Стандартна невизначеність $u(T) = 0,1$, К, Розширена невизначеність $U(\rho) = 2,5 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ (довірча ймовірність 0,95),

Таблиця А6 - Експериментальні значення тиску насичених парів P_S РХМ і нРХМ на лінії кипіння^a

T (К)	w_R (кг·кг ⁻¹)	P_S (кПа)	T (К)	w_R (кг·кг ⁻¹)	P_S (кПа)	T (К)	w_R (кг·кг ⁻¹)	P_S (кПа)
Тиск насичених парів РХМ								
354,61	0,6530	1217	353,33	0,4181	1015	353,55	0,3194	933
333,84		802	345,3		887	333,49		641
308,91		459	333,62		709	308,34		368
282,9		202	308,73		418	283,18		189
Тиск насичених парів нРХМ (w_{C60} =0,002 кг·кг ⁻¹ у маслі)								
353,61	0,6385	1199	353,2	0,4072	1008	353,48	0,3009	908
333,22		789	333,91		719	333,34		631
308,10		457	308,30		423	308,25		357
283,61		212	283,53		201	283,71		197

^a Стандартна невизначеність $u(T) = 0,1$, К, Розширена невизначеність U (P_S) не перевищувала 12 кПа (довірча ймовірність 0,95),

Таблиця А7- Експериментальні значення питомої двофазної ізохорної теплоємності для РХМ

T , К	w_R , кг·кг ⁻¹	$c_V^{(2)}$, кДж кг ⁻¹ К ⁻¹	T , К	w_R , кг·кг ⁻¹	$c_V^{(2)}$, кДж кг ⁻¹ К ⁻¹	T , К	w_R , кг·кг ⁻¹	$c_V^{(2)}$, кДж кг ⁻¹ К ⁻¹
Ізохора $v = 1,485$ г·см ⁻³								
294,98	0,2491	1,9603	309,89	0,2489	2,0414	324,89	0,2486	2,1238
299,79	0,2490	1,9874	314,96	0,2488	2,0652	329,97	0,2485	2,1486
304,98	0,2489	2,0118	319,95	0,2487	2,0933	333,00	0,2485	2,1470

Продовження таблиці А7

Ізохора $v = 1,693 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$								
264,76	0,4795	1,9448	289,84	0,4790	2,0546	314,84	0,4784	2,1789
269,93	0,4794	1,9577	294,95	0,4789	2,0631	319,88	0,4783	2,2136
274,81	0,4793	1,9811	299,79	0,4788	2,0936	324,87	0,4782	2,2451
279,87	0,4792	1,9981	304,80	0,4786	2,1200	329,78	0,4781	2,2473
284,89	0,4791	2,0275	309,97	0,4785	2,1605	331,92	0,478	2,2514
Ізохора $v = 2,003 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$								
264,9	0,6996	2,0547	289,87	0,6991	2,1726	314,93	0,6985	2,3046
269,95	0,6995	2,0691	294,90	0,699	2,1929	319,90	0,6984	2,3310
274,95	0,6994	2,0955	299,87	0,6989	2,2198	324,83	0,6981	2,3551
279,89	0,6993	2,1295	304,79	0,6987	2,2490	329,97	0,6981	2,3994
284,78	0,6992	2,1415	309,89	0,6986	2,2848	332,96	0,6979	2,4221

Таблиця А8- Експериментальні значення питомої ізобарної теплоємності чистого мінерального масла і мінерального масла, що містить 0,002 кг·кг⁻¹ фуллеренів

Метод адіабатичної калориметрії				Метод диференціальної скануючої калориметрії			
мінеральне масло		мінеральне масло/C ₆₀		мінеральне масло		мінеральне масло/C ₆₀	
$T, \text{ K}$	c_p кДж кг ⁻¹ К ⁻¹	$T, \text{ K}$	c_p кДж кг ⁻¹ К ⁻¹	$T, \text{ K}$	c_p кДж кг ⁻¹ К ⁻¹	$T, \text{ K}$	c_p кДж кг ⁻¹ К ⁻¹
264,87	1,7926	264,38	1,8129	275,00	1,871	275,00	1,952
269,81	1,8108	269,36	1,8237	280,00	1,889	280,00	1,967
274,99	1,8175	274,31	1,8348	285,00	1,904	285,00	1,982

Продовження таблиці А8

279,85	1,8341	279,42	1,8447	289,99	1,920	290,00	1,997
284,96	1,8414	284,39	1,8531	295,00	1,931	294,99	2,013
289,75	1,8573	289,34	1,8742	300,00	1,953	299,99	2,030
294,99	1,8697	294,33	1,8777	305,00	1,968	305,00	2,047
299,99	1,8880	299,48	1,9089	309,99	1,985	310,00	2,065
305,12	1,9169	304,36	1,9278	315,00	1,994	314,99	2,082
310,03	1,9208	309,39	1,9503	320,00	2,016	320,00	2,099
314,98	1,9438	314,36	1,9724	325,00	2,034	325,00	2,121
319,99	1,9644	319,47	1,9913	329,97	2,052	330,00	2,136
324,98	1,9919	324,43	2,0152				
329,99	2,0181	329,43	2,0225				

Таблиця А9 - Експериментальні дані по теплоємності пропіленгліколя

T, K	$c_p,$ $Дж\ кг^{-1}\ K^{-1}$	T, K	$c_p,$ $Дж\ кг^{-1}\ K^{-1}$	T, K	$c_p,$ $Дж\ кг^{-1}\ K^{-1}$	T, K	$c_p,$ $Дж\ кг^{-1}\ K^{-1}$
Пропіленгліколь				ХНТ-40			
Ділянка (а-1)				Ділянка (с-5)			
132,43	894,23	141,33	930,07	193,46	2572,7	202,44	2561,5
133,33	892,90	142,38	930,73	194,47	2580,1		
134,24	897,91	143,42	936,09	195,44	2585,8		
135,32	902,92	144,45	944,34	196,45	2596,0		
136,39	906,54	145,48	945,21	197,45	2582,0		
137,46	911,81	146,33	949,61	198,46	2581,4		
138,35	916,46	147,18	950,82	199,46	2582,2		
139,23	919,13	148,20	951,66	200,47	2579,2		
140,29	924,06	149,22	955,08	201,47	2574,0		
Ділянка (1-2)							
149,22	955,08	153,25	958,50				
150,23	956,56	154,25	961,31				
151,24	957,73	155,25	959,89				
152,24	958,30	156,25	964,02				

Продовження таблиці А9

Ділянка 3-4				Ділянка 7-8			
175,37	1942,7	190,41	1960,7	236,49	2917,8	251,49	3063,3
176,42	1944,8	191,35	1957,7	237,49	2918,4	252,50	3081,6
177,48	1951,8	192,39	1965,0	238,50	2931,2	253,50	3087,2
178,43	1945,4	193,42	1965,5	239,50	2934,0	254,50	3107,6
179,39	1942,2	194,36	1967,4	240,49	2959,6	255,49	3113,1
180,35	1949,8	195,39	1967,8	241,49	2963,6	256,50	3108,5
181,40	1948,7	196,42	1971,8	242,49	2980,6	257,50	3143,1
182,45	1953,0	197,35	1970,6	243,49	2983,4	258,50	3142,8
183,40	1949,7	198,38	1976,4	244,49	2993,1	259,50	3145,5
184,35	1953,1			245,49	3008,4	260,49	3191,0
185,39	1954,7			246,49	3018,4	261,49	3182,2
186,44	1957,5			247,49	3035,2	262,49	3209,2
187,38	1955,2			248,49	3039,8	263,49	3205,8
188,42	1960,5			249,50	3051,6	264,41	3241,6
189,46	1946,6			250,49	3059,0	265,42	3246,3
Ділянка 4-б				Ділянка 8-д			
198,38	1976,4	265,41	2309,3	265,42	3246,3		
199,40	1972,7	266,43	2309,3	266,42	3269,0		
200,43	1976,4	267,45	2319,8	267,43	3267,4		
201,45	1987,4	268,39	2327,8	268,43	3263,9		
202,37	1995,8	269,40	2340,8	269,43	3282,5		
203,38	1997,4	270,41	2337,1	270,43	3284,9		
204,40	1999,4	265,41	2309,3	271,42	3304,4		
205,40	2007,9	271,42	2348,4	272,47	3319,6		
206,41	2013,9	272,42	2348,6	273,45	3339,5		
207,41	2014,4	273,43	2345,1	274,44	3312,9		
208,41	2015,3	274,43	2360,3	275,43	3339,0		
209,41	2015,9	275,43	2374,6	276,41	3348,3		
210,41	2022,5	276,45	2392,2	277,44	3350,1		
211,41	2027,5	277,43	2400,3	278,48	3364,6		
212,40	2027,9	198,38	1976,4	279,45	3366,4		
213,39	2040,8	199,40	1972,7	280,42	3374,7		
214,38	2037,6	200,43	1976,4	281,45	3379,8		
215,37	2044,4	201,45	1987,4	282,47	3384,7		
216,44	2051,2	202,37	1995,8	283,44	3391,3		
217,42	2043,4	278,42	2415,5	284,41	3395,2		
218,40	2053,1	279,40	2393,0	285,43	3411,5		
219,38	2060,7	280,46	2387,6	286,44	3416,9		
220,35	2066,4	281,45	2407,6	287,46	3418,8		
221,41	2071,4	282,43	2411,0	288,47	3438,1		
222,38	2074,0	283,40	2420,7	289,48	3436,0		

Продовження таблиці А9

223,35	2072,4	284,38	2418,3	290,49	3439,8		
224,41	2084,2	285,43	2424,1	291,49	3459,8		
225,46	2080,3	286,47	2435,1	292,44	3438,1		
226,45	2109,4	287,45	2420,4	293,39	3450,4		
227,41	2099,2	288,42	2442,5	294,39	3462,8		
228,43	2106,1	289,46	2444,1	295,40	3456,1		
229,46	2124,9	290,42	2454,9	296,39	3488,9		
230,44	2120,9	291,38	2463,0	297,44	3494,1		
231,47	2135,8	292,41	2463,7	298,49	3501,2		
232,41	2125,1	293,44	2457,9	299,48	3503,9		
233,43	2126,2	294,47	2459,3	300,47	3507,1		
234,46	2123,3	295,43	2470,9	301,45	3525,1		
235,48	2135,5	296,38	2482,7	302,44	3529,7		
236,44	2137,5	297,40	2489,1	303,42	3516,7		
237,46	2145,4	298,41	2498,3	304,40	3519,1		
238,48	2145,9	299,43	2504,7	305,44	3552,4		
239,49	2157,0	300,44	2513,8	306,47	3563,3		
240,42	2160,8	301,45	2510,4	307,44	3555,5		
241,34	2169,8	302,45	2532,8	308,41	3562,4		
242,35	2171,8	303,46	2523,0	309,44	3584,4		
243,36	2177,8	304,46	2532,9	310,46	3579,1		
244,36	2183,2	305,46	2543,3	311,43	3584,6		
245,36	2181,3	306,46	2541,7	312,45	3598,5		
246,35	2197,5	307,45	2545,7	313,46	3592,9		
247,35	2205,6	308,44	2559,0	314,42	3609,5		
248,42	2203,6	309,43	2559,5	315,44	3612,4		
249,49	2213,4	310,42	2566,3	316,45	3631,7		
250,48	2215,6	311,41	2585,7	317,46	3610,3		
251,46	2227,9	312,39	2576,1	318,46	3646,0		
252,44	2234,0	313,44	2591,2	319,47	3634,7		
253,41	2235,2	314,49	2595,1	320,47	3632,4		
254,39	2245,0	315,46	2603,7	321,43	3636,9		
255,36	2251,6	316,43	2602,5	322,43	3638,5		
256,40	2266,6	317,40	2615,8	323,06	3649,8		
257,45	2235,0	318,44	2623,1				
258,42	2266,0	319,47	2633,3				
259,38	2273,2	320,43	2629,2				
260,42	2283,5	321,40	2645,1				
261,45	2283,8	322,42	2643,4				
262,41	2282,0	323,44	2659,7				
263,44	2294,9	324,40	2659,5				

Таблиця А10 - Експериментальні дані по теплоємності нанофлюїдів ПГ+1% та наноХН

T, K	$c_p,$ Дж кг ⁻¹ К ⁻¹	T, K	$c_p,$ Дж кг ⁻¹ К ⁻¹	T, K	$c_p,$ Дж кг ⁻¹ К ⁻¹
ПГ+1%		наноХН+1,03%		наноХН+2,01%	
		234,48	2947,3	234,43	2800,2
		235,44	2882,2	235,48	2819,4
		236,41	2893,2	236,45	2823,3
		237,44	2892,0	237,42	2842,2
		238,46	2898,7	238,45	2840,8
		239,49	2920,9	239,48	2854,0
		240,44	2916,9	240,44	2864,9
		241,40	2923,8	241,40	2879,7
		242,41	2942,5	242,41	2885,8
		243,42	2957,9	243,43	2897,5
		244,42	2970,2	244,43	2922,9
		245,42	2955,9	245,44	2923,3
		246,43	2980,2	246,44	2920,6
		247,42	2993,5	247,44	2944,0
		248,41	3005,9	248,43	2960,9
		249,40	3025,2	249,41	2989,4
		250,44	3022,6	250,40	2954,5
		251,48	3048,8	251,39	2978,2
		252,46	3027,9	252,43	2997,5
		253,44	3061,6	253,47	3008,6
		254,41	3060,7	254,44	3021,5
		255,44	3080,2	255,41	3019,5
		256,46	3087,9	256,44	3038,0
		257,42	3096,6	257,46	3056,7
		258,44	3098,2	258,42	3063,2
		259,46	3116,2	259,43	3055,5
		260,41	3116,8	260,45	3073,6
		261,42	3133,9	261,46	3082,7
		262,43	3121,5	262,47	3097,7
		263,44	3151,1	263,41	3089,7
		264,44	3146,6	264,42	3106,4
		265,44	3160,6	265,42	3109,0
266,41	2422,5	266,44	3173,8	266,42	3108,8
267,38	2329,1	267,43	3166,8	267,41	3124,9
268,38	2264,7	268,42	3177,2	268,44	3143,5
269,39	2293,8	269,41	3195,9	269,46	3143,9
270,39	2297,9	270,46	3207,3	270,48	3168,2

Продовження таблиці А10

271,38	2317,7	271,44	3212,5	271,46	3165,0
272,37	2322,7	272,42	3222,2	272,47	3170,7
273,36	2336,2	273,47	2757,9	273,48	3170,7
274,43	2331,4	274,44	3326,1	274,45	3181,8
275,49	2343,4	275,40	3245,4	275,45	3190,6
276,47	2332,6	276,42	3253,3	276,48	3198,8
277,45	2346,3	277,44	3268,0	277,48	3211,4
278,43	2344,7	278,46	3252,2	278,44	3225,6
279,41	2361,9	279,49	3269,0	279,44	3210,8
280,38	2362,5	280,45	3289,3	280,45	3235,0
281,35	2369,7	281,40	3287,6	281,47	3234,5
282,40	2374,7	282,42	3297,9	282,48	3248,3
283,44	2387,8	283,43	3314,9	283,49	3262,3
284,40	2398,2	284,43	3315,6	284,44	3265,4
285,44	2403,3	285,43	3319,2	285,39	3267,7
286,48	2393,7	286,44	3329,5	286,40	3274,4
287,43	2407,5	287,44	3326,4	287,40	3277,3
288,38	2410,4	288,44	3337,1	288,40	3289,2
289,41	2415,6	289,43	3356,0	289,39	3290,1
290,44	2411,4	290,42	3352,1	290,44	3299,2
291,39	2447,8	291,41	3367,1	291,49	3310,8
292,41	2445,0	292,40	3362,4	292,48	3313,5
293,43	2425,6	293,44	3370,3	293,47	3322,1
294,45	2434,7	294,48	3385,0	294,46	3310,0
295,47	2431,0	295,47	3380,8	295,45	3319,5
296,41	2451,9	296,45	3399,5	296,49	3337,7
297,42	2459,4	297,42	3407,1	297,49	3233,7
298,43	2464,1	298,45	3412,3	298,48	3329,5
299,43	2461,8	299,48	3417,9	299,46	3359,2
300,44	2478,7	300,45	3422,9	300,45	3364,3
301,44	2485,0	301,42	3430,6	301,48	3361,3
302,44	2482,9	302,44	3439,2	302,48	3374,4
303,44	2491,4	303,46	3440,6	303,45	3371,7
304,43	2499,0	304,42	3448,0	304,42	3354,1
305,43	2501,1	305,44	3438,9	305,44	3375,3
306,42	2516,9	306,45	3464,4	306,46	3383,9
307,40	2515,3	307,46	3465,8	307,43	3386,5
308,46	2526,7	308,47	3470,7	308,44	3398,5
309,44	2525,6	309,43	3474,3	309,45	3407,4
310,42	2542,5	310,43	3475,6	310,46	3417,2
311,47	2547,4	311,44	3488,0	311,47	3420,4
312,45	2551,2	312,44	3492,5	312,42	3437,9

Продовження таблиці А10

313,42	2556,0	313,44	3490,9	313,42	3437,5
314,46	2556,7	314,44	3501,5	314,43	3432,0
315,43	2579,1	315,44	3500,2	315,43	3447,0
316,39	2567,7	316,44	3508,9	316,42	3461,3
317,43	2591,4	317,43	3520,9	317,42	3456,1
318,46	2582,2	318,42	3515,8	318,31	3458,8
319,42	2603,0	319,46	3528,6		
320,37	2607,3	320,45	3522,4		
321,40	2599,7	321,44	3537,8		
322,42	2611,5	322,48	3535,9		
323,45	2621,8	323,46	3552,4		
324,46	2623,9	324,45	3537,5		
325,48	2636,3	325,48	3559,6		
326,49	2641,2	326,46	3551,5		
327,43	2651,0	327,44	3554,2		
328,37	2647,2	328,47	3568,9		
329,37	2659,5	329,45	3567,6		

Додаток Б

**Розрахованні за апроксимаційними рівняннями данні по дослідженню
термічних та теплофізичних властивостей нанофлюїда
ізопропанол/наночастинки Al_2O_3 , РХМ і нРХМ та нанофлюїдів на основі
пропіленгліколю.**

Таблиця Б1 - Розраховані за рівнянням (3.5) – (3.7) значення теплоємності досліджуваних зразків ізопропілового спирту і нанофлюїдів ізопропіловий спирт / наночастинки Al_2O_3

T, K	$c_p, \text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$c_p, \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	T, K	$c_p, \text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$c_p, \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Ізопропанол (ІПС) $M=60,095 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$					
Кристалічна фаза					
100	901,60	54,18	135	1138,4	68,41
105	935,04	56,19	140	1172,7	70,48
110	968,62	58,21	145	1207,2	72,54
115	1002,3	60,24	150	1241,7	74,62
120	1036,2	62,27	155	1276,3	76,70
125	1070,2	64,31	160	1311,1	78,79
130	1104,2	66,36	165	1345,9	80,88
Склоподібний стан					
85	850,74	51,45	100	975,61	58,62
90	890,46	53,43	105	1021,1	61,34
95	932,02	55,90	110	1068,9	64,07
Метастабільний стан					
120	1729,5	103,93	130	1722,4	103,51
125	1726,6	103,76	135	1718,2	103,25
Ізопропанол/ наночастинки Al_2O_3 ($w_{NP}= 0,0201 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$; $x_{NP}= 0,0119 \text{ моль} \cdot \text{моль}^{-1}$) $M=60,5946 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$					
Кристалічна фаза					
100	878,27	53,22	135	1119,0	67,81
105	912,54	55,29	140	1153,6	69,90
110	946,84	57,37	145	1188,2	72,00
115	981,19	59,45	150	1222,8	74,09
120	1015,6	61,54	155	1257,5	76,20
125	1050,0	63,62	160	1292,9	78,30
130	1084,5	65,71	165	1326,9	80,41
Склоподібний стан					
85	836,26	50,67	100	959,78	58,16

Продовження таблиці Б1

90	875,56	53,05	105	1004,9	60,89
95	916,70	55,55	110	1052,1	63,75
Метастабільний стан					
120	1695,0	103,3	130	1693,3	103,2
125	1694,2	103,2	135	1692,3	103,1
Ізопропанол/наночастинки Al_2O_3 ($w_{NP}= 0,0511 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$; $x_{NP}= 0,0307 \text{ моль} \cdot \text{моль}^{-1}$) $M=61,3804 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$					
Кристалічна фаза					
100	841,1	51,63	135	1086,0	66,66
105	876,1	53,77	140	1121,0	68,81
110	911,1	55,92	145	1156,0	70,96
115	946,1	58,07	150	1191,0	73,11
120	981,1	60,22	155	1226,0	75,25
125	1016,1	62,37	160	1261,0	77,40
130	1051,0	64,51	165	1296,0	79,55
Склоподібний стан					
85	788,81	48,42	100	918,14	56,36
90	829,76	50,93	105	965,81	59,28
95	872,83	53,58	110	1016,0	62,36
Метастабільний стан					
120	1642,9	102,2	130	1633,1	101,6
125	1638,2	101,9	135	1627,5	101,3
Ізопропанол/наночастинки Al_2O_3 ($w_{NP}= 0,0996 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$; $x_{NP}= 0,0608 \text{ моль} \cdot \text{моль}^{-1}$) $M=62,6414 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$					
Кристалічна фаза					
100	804,63	50,42	135	1050,2	65,80
105	839,72	52,61	140	1085,3	68,00
110	874,80	54,81	145	1120,4	70,20
115	909,88	57,01	150	1155,5	72,40
120	944,96	59,21	155	1190,6	74,60
125	980,04	61,41	160	1225,7	76,80
130	1015,1	63,60	165	1260,9	79,00

Продовження таблиці Б1

Склоподібний стан					
85	764,75	47,92	100	883,3	55,35
90	802,40	50,28	105	926,8	58,07
95	841,90	52,75	110	972,5	60,93
Метастабільний стан					
120	1570,0	100,9	130	1565,4	100,6
125	1567,8	100,8	135	1562,8	100,4

Таблиця Б2 – Калоричні властивості нанофлюїдів ізопропіловий спирт / наночастинки Al_2O_3

T , (K)	$c_V^{(2)}$, $\text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	c_P , $\text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	c_P , $\text{кДж} \cdot \text{кмоль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	h , $\text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$	s , $\text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Ізопропіловий спирт $M=60,095 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$					
190	1,8452	1,8490	111,12	—	—
200	1,8751	1,8785	112,89	—	—
210	1,9107	1,9138	115,01	—	—
220	1,9529	1,9556	117,52	—	—
230	2,0021	2,0045	120,46	—	—
240	2,0591	2,0613	123,88	—	—
250	2,1247	2,1268	127,81	—	—
260	2,1996	2,2016	132,31	—	—
270	2,2846	2,2866	137,42	155,5	0,6628
280	2,3805	2,3827	143,19	178,8	0,7476
290	2,4882	2,4907	149,68	203,2	0,8330
300	2,6086	2,6115	156,94	228,7	0,9194
310	2,7425	2,7460	165,02	255,5	1,0071
320	2,8910	2,8952	173,99	283,7	1,0964
330	3,0551	3,0602	183,90	313,2	1,1876
Нанофлюїд ізопропіловий спирт / наночастинки Al_2O_3 ($w_{NP}= 0,0201 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$; $x_{NP}= 0,0119 \text{ моль} \cdot \text{моль}^{-1}$) $M=60,5946 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$					
190	1,8150	1,8203	110,28	—	—

Продовження таблиці Б2

200	1,8445	1,8493	112,03	—	—
210	1,8797	1,8840	114,14	—	—
220	1,9212	1,9251	116,63	—	—
230	1,9697	1,9733	119,55	—	—
240	2,0260	2,0292	122,93	—	—
250	2,0906	2,0935	126,83	—	—
260	2,1644	2,1671	131,29	—	—
270	2,2481	2,2507	136,35	153,0	0,6523
280	2,3426	2,3452	142,08	176,0	0,7358
290	2,4487	2,4513	148,51	200,0	0,8199
300	2,5673	2,5700	155,70	225,1	0,9049
310	2,6992	2,7023	163,71	251,5	0,9913
320	2,8455	2,8490	172,60	279,2	1,0792
330	3,0071	3,0111	182,42	308,3	1,1690
Нанофлюїд ізопропіловий спирт / наночастинки Al_2O_3 $(w_{NP}= 0,0511 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}; x_{NP}= 0,0307 \text{ моль} \cdot \text{моль}^{-1})$ $M=61,3804 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$					
190	1,7684	1,7760	108,95	—	—
200	1,7973	1,8043	110,69	—	—
210	1,8317	1,8382	112,77	—	—
220	1,8724	1,8783	115,23	—	—
230	1,9199	1,9252	118,11	—	—
240	1,9748	1,9796	121,45	—	—
250	2,0380	2,0423	125,29	—	—
260	2,1101	2,1140	129,69	—	—
270	2,1919	2,1954	134,68	149,2	0,6361
280	2,2842	2,2873	140,33	171,6	0,7175
290	2,3879	2,3907	146,67	195,0	0,7996
300	2,5036	2,5062	153,76	219,6	0,8826
310	2,6325	2,6349	161,66	245,3	0,9668
320	2,7753	2,7777	170,41	272,3	1,0527
330	2,9330	2,9354	180,10	300,7	1,1403

Продовження таблиці Б2

Нанофлюїд ізопропіловий спирт / наночастинки Al_2O_3 $(w_{NP} = 0,0996 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}; x_{NP} = 0,0608 \text{ моль} \cdot \text{моль}^{-1})$ $M = 62,6414 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$					
190	1,6956	1,7074	106,83	—	—
200	1,7235	1,7345	108,53	—	—
210	1,7568	1,7671	110,57	—	—
220	1,7960	1,8055	112,98	—	—
230	1,8418	1,8505	115,79	—	—
240	1,8948	1,9027	119,06	—	—
250	1,9557	1,9628	122,82	—	—
260	2,0252	2,0315	127,12	—	—
270	2,1040	2,1095	132,00	143,2	0,6108
280	2,1929	2,1975	137,52	164,8	0,6890
290	2,2926	2,2965	143,71	187,3	0,7679
300	2,4041	2,4072	150,64	210,9	0,8476
310	2,5280	2,5304	158,35	235,6	0,9286
320	2,6654	2,6670	166,91	261,6	1,0111
330	2,8171	2,8180	176,36	288,9	1,0954

Таблиця Б3 - Значення калоричних властивостей РХМ на лінії кипіння

$w_R,$ $\text{кг} \cdot \text{кг}^{-1}$	$T,$ К	c'_p $\text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	h' $\text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$	s' $\text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$w_R,$ $\text{кг} \cdot \text{кг}^{-1}$	$T,$ К	c'_p $\text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	h' $\text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$	s' $\text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
0	263,0	1,7931	181,72	0,9318	0,6	263,0	2,0072	179,39	0,9233
	270,0	1,8032	194,31	0,9791		270,0	2,0294	193,57	0,9764
	280,0	1,8219	212,44	1,0450		280,0	2,0656	214,12	1,0509
	290,0	1,846	230,79	1,1093		290,0	2,1074	235,09	1,1241
	300,0	1,8756	249,41	1,1724		300,0	2,1549	256,53	1,1964
	310,0	1,9109	268,37	1,2345		310,0	2,2084	278,51	1,2680
	320,0	1,9521	287,71	1,2958		320,0	2,268	301,08	1,3391

Продовження таблиці Б3

	330,0	1,9993	307,50	1,3566		330,0	2,3339	324,31	1,4099
0,1	263,0	1,8326	181,29	0,9305	0,7	263,0	2,0549	178,89	0,9215
	270,0	1,8446	194,17	0,9786		270,0	2,0792	193,41	0,9758
	280,0	1,8661	212,75	1,0459		280,0	2,1186	214,48	1,0521
	290,0	1,8929	231,57	1,1116		290,0	2,1636	236,00	1,1272
	300,0	1,9253	250,71	1,1761		300,0	2,2144	258,03	1,2014
	310,0	1,9634	270,20	1,2396		310,0	2,2712	280,63	1,2749
	320,0	2,0075	290,11	1,3024		320,0	2,3343	303,87	1,3480
	330,0	2,0576	310,51	1,3648		330,0	2,4038	327,81	1,4208
0,2	263,0	1,8672	180,91	0,9292	0,8	263,0	2,1059	178,35	0,9195
	270,0	1,8811	194,05	0,9782		270,0	2,1324	193,24	0,9752
	280,0	1,9054	213,02	1,0468		280,0	2,1749	214,86	1,0535
	290,0	1,9351	232,28	1,1139		290,0	2,2231	236,97	1,1306
	300,0	1,9704	251,87	1,1798		300,0	2,2773	259,62	1,2069
	310,0	2,0114	271,86	1,2448		310,0	2,3376	282,88	1,2825
	320,0	2,0584	292,30	1,3092		320,0	2,4042	306,82	1,3577
	330,0	2,1115	313,26	1,3731		330,0	2,4773	331,51	1,4327
0,3	263,0	1,8968	180,58	0,9279	0,9	263,0	2,1586	177,80	0,9173
	270,0	1,9127	193,94	0,9778		270,0	2,1872	193,06	0,9745
	280,0	1,9399	213,26	1,0477		280,0	2,2329	215,25	1,0550
	290,0	1,9725	232,90	1,1162		290,0	2,2844	237,96	1,1344
	300,0	2,0107	252,90	1,1836		300,0	2,3419	261,25	1,2129
	310,0	2,0546	273,33	1,2501		310,0	2,4057	285,19	1,2908
	320,0	2,1045	294,24	1,3161		320,0	2,4759	309,85	1,3684

Продовження таблиці Б3									
	330,0	2,1606	315,70	1,3816		330,0	2,5527	335,30	1,4459
0,4	263,0	1,9275	180,24	0,9265	1	264,0	2,2313	179,32	0,9233
	270,0	1,9455	193,84	0,9774		270,0	2,2579	192,84	0,9737
	280,0	1,9756	213,51	1,0487		280,0	2,3068	215,76	1,0567
	290,0	2,0112	233,53	1,1187		290,0	2,3618	239,23	1,1385
	300,0	2,0524	253,95	1,1876		300,0	2,4229	263,32	1,2196
	310,0	2,0994	274,83	1,2557		310,0	2,4904	288,10	1,3001
	320,0	2,1524	296,23	1,3233		320,0	2,5646	313,64	1,3803
	330,0	2,2116	318,21	1,3905		330,0	2,6456	340,03	1,4604
0,5	263,0	1,9642	179,85	0,9250	-	-		-	-
	270,0	1,9843	193,71	0,9769		-		-	-
	280,0	2,0175	213,80	1,0498		-		-	-
	290,0	2,0561	234,26	1,1213		-		-	-
	300,0	2,1004	255,16	1,1919		-		-	-
	310,0	2,1506	276,56	1,2616		-		-	-
	320,0	2,2068	298,51	1,3309		-		-	-
	330,0	2,2692	321,08	1,3998		-		-	-

Таблиця Б4 Теплоємність пропіленгліколя та ХНТ-40 розрахована за рівняннями (6.1)-(6.6)

T, K	$c_p, Дж \cdot кг^{-1} \cdot K^{-1}$	T, K	$c_p, Дж \cdot кг^{-1} \cdot K^{-1}$
Пропіленгліколь		ХНТ-40	
Рівняння (6.1)		Рівняння (6.4)	
130	883,27	190	2575,1
135	902,93	195	2577,0
140	922,59	200	2578,8

Продовження таблиці Б4

130	942,25	205	2580,6
145	961,92		
150	883,27		
Рівняння (6.2)		Рівняння (6.5)	
175	1942,1	235	2881,7
180	1943,3	240	2942,0
185	1944,6	245	3002,2
190	1945,8	250	3062,5
195	1947,0	255	3122,7
200	1948,3	260	3183,0
		265	3243,3
Рівняння (6.3)		Рівняння (6.6)	
190	1937,7	265	3241,4
200	1979,0	270	3285,8
205	2000,5	275	3328,1
210	2022,5	280	3368,4
215	2045,0	285	3406,9
220	2068,0	290	3443,5
225	2091,6	295	3478,5
230	2115,7	300	3512,0
235	2140,4	305	3543,9
240	2165,6	310	3574,5
245	2191,3	315	3603,7
250	2217,5	320	3631,7
255	2244,3	325	3658,5
260	2271,6	330	3684,2
265	2299,4		
270	2327,7		
275	2356,6		
280	2386,0		
285	2416,0		
290	2446,5		
295	2477,5		

Продовження таблиці Б4

300	2509,0		
305	2541,1		
310	2573,7		
315	2606,8		
320	2640,4		
325	2674,6		
330	2709,3		

Таблиця Б5 Теплоємність нанофлюїдів ПГ/ Al_2O_3 та наноХН розрахована за рівняннями (6.7)-(6.9)

Т, К	$c_P, \text{Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	Т, К	$c_P, \text{Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	
			наноХН+1,03%	наноХН+2,01%
ПГ+1,05%				
265	2276,5	235	3159,8	3108,2
270	2303,5	240	3201,7	3149,1
275	2331,0	245	3241,6	3188,1
280	2359,0	250	3279,6	3225,2
285	2387,6	255	3315,8	3260,6
290	2416,6	260	3350,3	3294,3
295	2446,2	265	3383,3	3326,5
300	2476,2	270	3473,7	3414,8
305	2506,8	275	3501,2	3441,7
310	2537,8	280	3527,5	3467,4
315	2569,4	285	3552,8	3492,0
320	2601,4	290	3576,9	3515,6
325	2634,0	295	3159,8	3108,2
330	2667,1	300	3201,7	3149,1
		305	3241,6	3188,1
		310	3279,6	3225,2
		315	3315,8	3260,6
		320	3350,3	3294,3
		325	3383,3	3326,5
		330	3414,8	3357,3

Додаток В

**СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА
ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ**

Публікації за темою дисертації

1. Лозовский, Т. Л. Влияние примесей НЧ Al_2O_3 на теплоемкость изопропилового спирта / Т. Л. Лозовский, Н. А. Шимчук, И. В. Мотовой, В. П. Железный // Refrigeration Engineering and Technology 2016 – Т. 52 – В. 1 – с. 70-79.
2. Zhelezny V. Research into the influence of Al_2O_3 nanoparticle admixtures on the magnitude of isopropanol molar volume / V. Zhelezny, T. Lozovsky, V. Gotsulskiy, N. Lukianov, I. Motovoy // Eastern-European J. Enterp. Technol. – 2017 – Vol. 2 – No. 5 (86) – pp. 33–39. *Входить до БД Scopus*
3. Zhelezny V. Prediction of nanofluids properties: the density and the heat capacity / V. Zhelezny, I. Motovoy, E. Ustyuzhanin // J. Phys. Conf. Ser. – 2017 – Vol. 891 – No. 1 – P. 012347. *Входить до БД Scopus*
4. Мотовой И. В. Исследование влияния НЧ на давление насыщенных паров изопропилового спирта / И. В. Мотовой, В. П. Железный, О. Я. Хлиева // Refrig. Eng. Technol. – 2018 – Vol. 54 – No. 3 – pp. 58–63.
5. Zhelezny V. An influence of Al_2O_3 nanoparticles on the caloric properties and parameters of the phase transition of isopropyl alcohol in solid phase / V. Zhelezny, I. Motovoy, O. Khliyeva, N. Lukianov // Thermochim. Acta – 2019 – Vol. 671 – pp. 170–180. *Входить до БД Scopus*
6. Zhelezny V. An experimental investigation and modelling of the thermal and caloric properties of nanofluids isopropyl alcohol Al_2O_3 nanoparticles / V. Zhelezny, I. Motovoy, N. Lukianov, O. Khliyeva // Thermochim. Acta – 2019 – Vol. 678 – P. 178296. *Входить до БД Scopus*
7. Zhelezny, V. Thermodynamic properties of isobutane/mineral compressor oil and isobutane/mineral compressor oil/fullerenes C_{60} solutions / V. Zhelezny et al. // Int. J. Refrig. – 2019. – Vol.106. – P. 153–62. *Входить до БД Scopus*

Публікації апробаційного характеру

1. Lozovsky T. An Influence of the Nanoparticles Al_2O_3 Additives in Isopropyl Alcohol and Propylene Glycol on Heat Capacity in the Liquid and Solid Phases / T. Lozovsky, I. Motovoy, O. Khliyeva, V. Zhelezny // Proc. 3rd International Conference

On Thermophysical And Mechanical Properties Of Advanced Materials (THERMAM) – Izmir, Turkey – September 2016 – pp. 112–125. *Власна доповідь*

2. Motovoy I. The influence of Al₂O₃ nanoparticles on the heat capacity of isopropanol / I. Motovoy, V. Zhelezny, T. Lozovsky // Proc. 1st European Symposium on Nanofluids – Lisbon, Portugal – October 2017 – pp. 169–173. *Власна доповідь*

3. Motovoy I. An influence of Al₂O₃ nanoparticles on the heat capacity of isopropyl alcohol in metastable and solid phase / I. Motovoy, V. Zhelezny, and T. Lozovsky // Proc. in 1st European Symposium on Nanofluids – Lisbon, Portugal – October 2017 – pp. 174–178. *Власна доповідь*

4. Івченко Д. О. Экспериментальное исследование теплоемкости растворов диметилового эфира в триэтиленгликоле / Д. О. Івченко, В. П. Железний, І. В. Мотовий, К. О. Шестопапов // Refrig. Eng. Technol. – 2017 – Vol. 52 – No. 6 – pp. 48–53.

5. Івченко Д. О. Експериментальне дослідження калоричних властивостей розчинів диметилового ефіру (DME) в триетиленгліколі (TEG) / І. В. Мотовий, О. Я. Хлієва, В. П. Железний // Refrig. Eng. Technol. – 2018 – Vol. 54 – No. 5 – pp. 68–76.

6. Zhelezny V. Caloric properties of R600a solutions in compressor oil containing fullerenes C₆₀. Natural refrigerant solutions for warm climate countries / V. Zhelezny, A. Faik, O. Khliyeva, I. Motovoy, D. Ivchenko, Y. Grosu, A. Nikulin // Proc. the 13th IIR Gustav Lorentzen Conference on Natural Refrigerants – Valencia, Spain – June 2018. *Власна доповідь. Входить до БД Scopus*

7. Івченко, Д. О. Експериментальне дослідження калоричних властивостей розчинів диметилового ефіру (DME) в триетиленгліколі (TEG) / Д. О. Івченко, І. В. Мотовий, О. Я. Хлієва, В. П. Железний // Refrig. Eng. Technol. – 2018. – Т.54. – №.5. – С. 68–76.

8. Лук'янов, М. М. Експериментальне дослідження густини, теплоємності, теплопровідності і в'язкості високотемпературного теплоносія C14-30 / М. М. Лук'янов, І. В. Мотовий та ін. // Refrig. Eng. Technol. – 2018. – Т.54. – №.5. – С. 53–61.

Додаток Г

**ДОКУМЕНТИ ПРО ВПРОВАДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ
РОБОТИ**



ПрАТ "УКпостач"
 62301, Харківська обл., Дергачівський р-н,
 м. Дергачі, вул. Залізнична, буд. 31-с
 т/факс: (057) 7869019, (050) 6379488
 E:mail secretar@uksnab.beer-co.com

ЧАО «УКснаб»
 62301, Україна, Харьковская обл.,
 Дергачевский р-н, г. Дергачи,
 ул. Железнодорожная, 31-С
 т/факс: (057) 7869019, (050) 6379488
 E:mail secretar@uksnab.beer-co.com

Вих. № 020/28-139
 від 10.09. 2019р.

Міністерство освіти і науки України

ДОВІДКА

про отримання результатів дисертаційної роботи Мотового Ігора Віталійовича «КАЛОРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОФЛЮІДІВ ПЕРСПЕКТИВНИХ ДЛЯ ЗАСТОСУВАННЯ В ХОЛОДИЛЬНІЙ ЕНЕРГЕТИЦІ» зі спеціальності 05.14.06 – Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика

ПрАТ «УКпостач», що входить до холдингу «UBC Group», є одним з найпотужніших підприємств України, яке працює у сфері холодильної техніки. Серед основних бізнес-напрямів UBC Group – розробка та виробництво холодильної техніки та надання послуг з модернізації промислового холодильного обладнання. Керівництво UBC Group зацікавлено у реалізації інноваційних проектів, спрямованих на підвищення енергетичної ефективності й конкурентоспроможності вироблюваної продукції.

Беручи до уваги вищевикладене, вважаємо, що наведена в дисертаційній роботі інформація становить інтерес для нашого підприємства з точки зору можливостей подальшого підвищення конкурентоспроможності холодильного обладнання, що випускається, а отримані у дисертації результати розглядаються як такі, які можуть у подальшому використовуватися при реалізації різноманітних проектів ПрАТ «УКпостач».

Виконавчий директор
ПрАТ «УКпостач»

А.Б. Мельничук