

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

МОТОВИЙ ІГОР ВІТАЛІЙОВИЧ



УДК 536.6:536.4:544.7

**Калоричні властивості нанофлюїдів, перспективних для застосування в
холодильній техніці**

Спеціальність **05.14.06** – Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Одеса – 2019

Дисертацією є рукопис
Робота виконана в Одеській національній академії харчових технологій (ОНАХТ) Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Желєзний Віталій Петрович, професор кафедри теплофізики і прикладної екології Одеської національної академії харчових технологій.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Калінчак Валерій Володимирович, професор кафедри загальної фізики і фізики теплоенергетичних та хімічних процесів Одеського національного університету імені І.І. Мечнікова.

кандидат технічних наук, професор
Калінкевич Микола Василійович, професор кафедри технічної теплофізики Сумського державного університету.

Захист дисертації відбудеться "9" грудня 2019 року о 11:00 год. в ауд. 108 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 41.088.03 в Одеській національній академії харчових технологій за адресою: вул. Дворянська, 1/3, м Одеса, 65082, Україна.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці ОНАХТ за адресою: вул. Дворянська, 1/3, м Одеса, 65082, Україна.

Автореферат розісланий "8" листопада 2019 року.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 41.088.03,
доктор технічних наук, професор



Мілованов В.І.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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., Sohel 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} ; нанохладносії 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 ПС з домішками НЧ Al_2O_3 ;

- дослідити вплив домішок компресорного масла і фулеренів C_{60} на теплоємність, ентальпію, ентропію ізобутану;
- виконати експериментальне дослідження теплоємності багатокомпонентних нанохолодоносіїв;
- розробити моделі для прогнозування мольного об'єму і калоричних властивостей НФ.

Об'єктами дослідження є колоїдні розчини НЧ Al_2O_3 в ПС, 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, спрямованих на розробку моделей розрахунку термодинамічних властивостей НФ.

Наукова новизна виконаної роботи полягає в тому, що:

- вперше показано, що в твердій фазі ПС і в розчинах ПС / 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 ПС;
- отримані нові експериментальні дані про густину і тиск насичених парів ПС / 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 отриманих 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. Ростов; The International Conference "Problems of Thermal Physics and Power Engineering", жовтень 2017, м. Москва; 13 th 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 входить 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 191 сторінку тексту, включаючи **71** рисунок, **11** таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність обраної теми дисертації, відображено її зв'язок з існуючими державними програмами і держбюджетною науковою тематикою ОНАХТ, сформульована мета і визначені задачі дослідження. Наведено інформацію про наукову новизну і практичну цінність виконаних досліджень, зазначений особистий внесок здобувача, подано відомості про апробацію результатів дисертаційної роботи і публікації.

У першому розділі наведена загальна інформація про способи отримання наночастинок і про механізм впливу наночастинок на базову рідину. Представлені існуючі методи визначення еквівалентного діаметру наночастинок. Встановлено що теплофізичні властивості можна вивчати тільки для стабільних нанофлюїдів. Наведено огляд робіт присвячених оцінці впливу наночастинок на теплофізичні властивості базової рідини. З наведеного аналізу випливає що в літературі недостатньо публікацій присвячених комплексному вивченню різних теплофізичних властивостей для зразків ідентичного складу.

На підставі проведеного аналізу сформульовано висновок про необхідність вивчення теплофізичних властивостей нанофлюїдів (нанохолодоагентів і нанохолодоносіїв).

У другому розділі наведено аналіз результатів дослідження впливу НЧ на густину і тиск насичених парів НФ. Показано, що відсутність достовірної експериментальної інформації про ефекти впливу НЧ на термічні властивості базових рідин стримує прогрес в розробці методів моделювання термодинамічних властивостей НФ.

З урахуванням викладеного, метою даного дослідження було одержання достовірної інформації про густину і тиск насичених парів модельної системи, що складається з ПС з домішками НЧ Al_2O_3 (Sigma Aldrich, CAS #1344-28-1, вміст НЧ Al_2O_3 20 ± 1 мас. %).

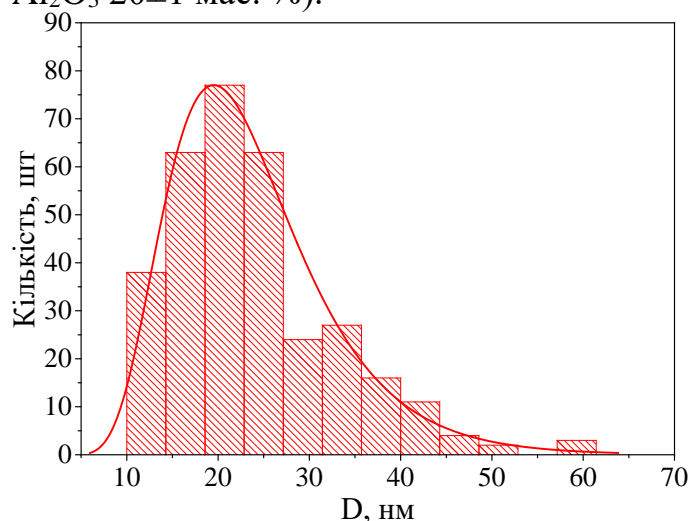


Рис. 1 Розподіл діаметрів НЧ Al_2O_3

Характерні розміри НЧ Al_2O_3 були визначені двома методами: методом DLS (Dynamic light scattering) в розбавленому НФ і методом TEM (Transmission electron microscopy) для сухих НЧ після випаровування з них ПС. Розподіл діаметрів НЧ показано на рисунку 1. Середній діаметр НЧ Al_2O_3 склав 23,7 нм.

Дослідження густини НФ виконано методом пікнометра, з діапазоном

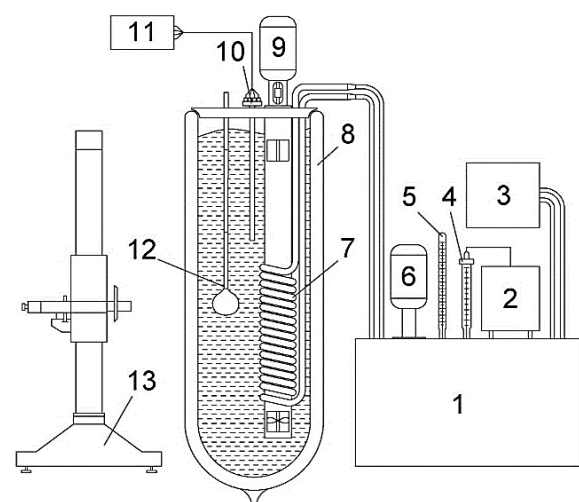


Рис. 2 Схема експериментальної установки для дослідження густини НФ: 1 – рідинний термостат U10, 2 – система регулювання температури, 3 – холодильна машина, 4 – контактний термометр, 5 – лабораторний термометр, 6 – насос-мішалка, 7 – теплообмінник, 8 – скляна посудина Дьюара з термостатуючою рідиною, 9 – мішалка, 10 – платиновий термометр опору WKA TR10-A, 11 – цифровий мультиметр Picotest M3510A, 12 – пікнометр, 13 – катетометр

вимірюваних об'ємів від 2,4 до 2,8 см³. Схема експериментальної установки зображена на рисунку 2.

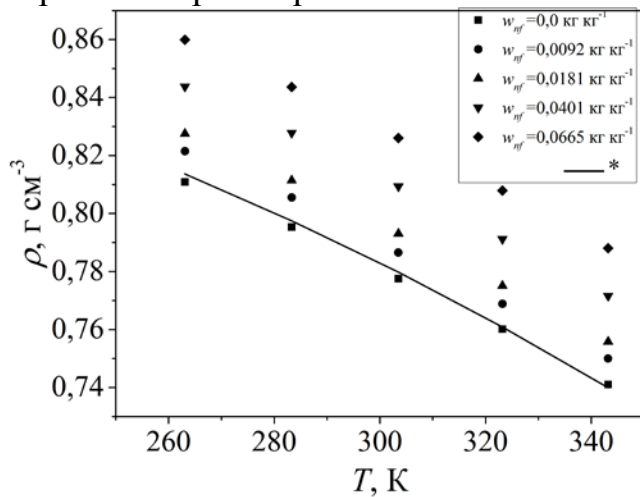
Зразки НФ ІПС / Al₂O₃ готувалися шляхом змішування чистого ІПС (CAS #67-63-0) з вихідним зразком НФ (CAS #1344-28-1) та додаткової гомогенізації з використанням ультразвукового диспергатора. Таким способом були приготовлені зразки, що містили 0,0092, 0,0181, 0,0401 і 0,0665 кг·кг⁻¹ НЧ. Концентрація НЧ в приготованих зразках НФ розраховувалася з урахуванням маса парової фази базової рідини

Температура експерименту вимірювалась термометром опору Pt-100 (WIKA, TR40). Розширена невизначеність вимірювання температури не перевищувала 0,2 К. Всі вимірювання проводилися багато разів з метою зменшення впливу випадкових помилок вимірювання густини зразків.

Густина рідкої фази зразків при кожній температурі обчислювалася за формулою

$$\rho' = \frac{m_{NF} - m''_{BF}}{V'(\Delta h)}, \quad (1)$$

де $V'(\Delta h)$ – об'єм рідкої фази зразка у вимірювальній комірці з урахуванням її термічного розширення.



Вимірювання густини НФ виконані в інтервалі температур від 250 К до 315 К. Результати виконаних вимірювань густини представлені на рисунку 3.

Рис. 3 Температурна залежність густини розчинів ІПС/НЧ Al₂O₃

Виконаний аналіз показав, що розширена невизначеність отриманих значень густини НФ склала 0,00092 г/см³ (0,11%).

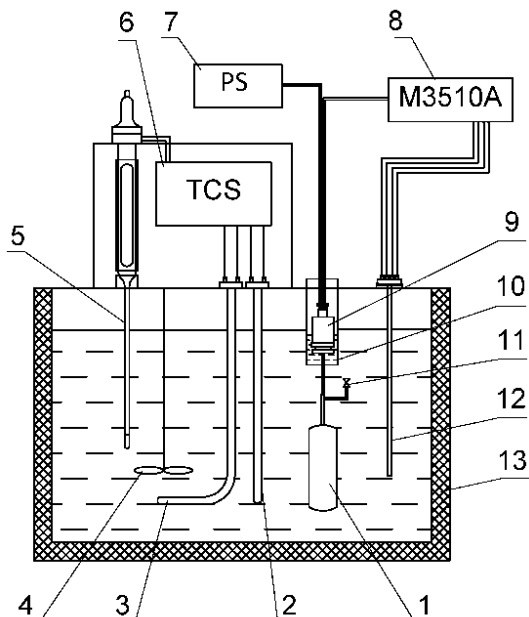


Рис. 4 Схема експериментальної установки для дослідження тиску насичених парів чистих речовин і розчинів: 1 – вимірювальна комірка; 2 – фоновий нагрівач; 3 – розгінний нагрівач; 4 – мішалка; 5 – контактний термометр, 6 – система терморегулювання; 7 – джерело постійного живлення; 8 – мультиметр Picotest M3510A; 9 – датчик тиск WIKA S-10; 10 – герметична кишеня з термостатуючою рідиною; 11 – вентиль; 12 – платиновий термометр опору TR10-A; 13 – термостат

Тиск насичених парів виміряно статичним методом на установці, схема якої представлена на рисунку 4. Приготовлені для дослідження тиску насичених парів зразки мали такі концентрації НЧ Al_2O_3 : 0,00489, 00119, 00157, 00201, 00253, 00300, 0,0444, 0,0687 і 0,0955 $\text{кг}\cdot\text{кг}^{-1}$.

Експериментальні дані по тиску насичених парів в дослідженому діапазоні температур і концентрацій були апроксимовані рівнянням

$$\ln(P_{NF}) = A(w_{NP}) + B(w_{NP})\frac{1}{T}, \quad (2)$$

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

Виконаний аналіз показав, що розширена невизначеність отриманих експериментальних даних про тиск насичених парів НФ не перевищує 275 Па. Температурні і концентраційні залежності різниці тисків насичених парів ППС/ Al_2O_3 , розраховані за рівнянням (2), наведені на рисунках 5-6.

З наведеної на рисунках 5 і 6 інформації випливає, що ефект впливу НЧ Al_2O_3 на тиск насичених парів ППС залежить як від температури, так і від складу НФ. Причому відхилення тиску насичених НФ є як негативними, так і позитивними.

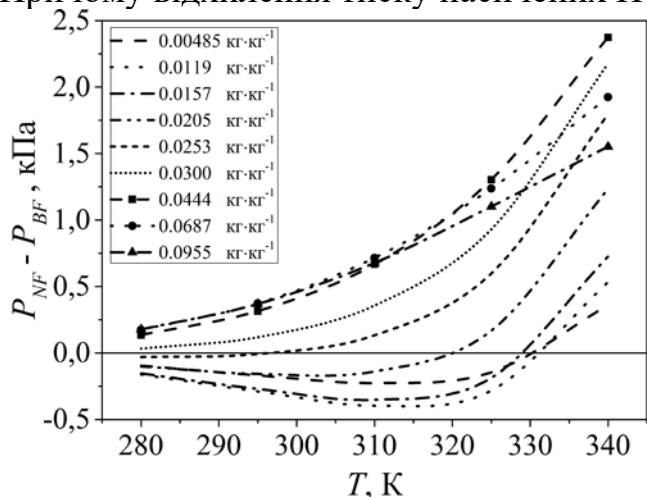


Рис. 5 – Температурні залежності абсолютної різниці тисків насиченої пари НФ ППС/ Al_2O_3 P_{NF} від тиску насиченої пари чистого ППС P_{PA} , розраховані за рівнянням (2)

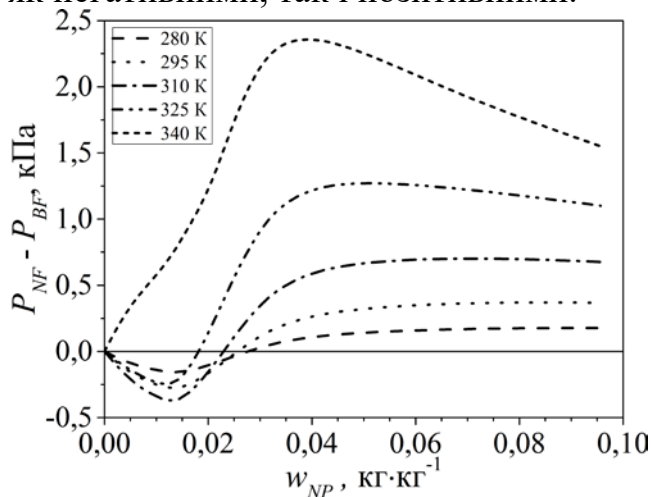


Рис. 6 – Концентраційні залежності абсолютної різниці тисків насиченої пари НФ ППС / Al_2O_3 P_{NF} від тиску насиченої пари чистого ППС P_{PA} , розраховані за рівнянням (2)

Подібний характер концентраційної залежності тиску насичених парів визначається структурними змінами, що відбуваються в НФ при невеликих концентраціях НЧ (до 0,02 $\text{кг}\cdot\text{кг}^{-1}$). Більш детально це питання буде розглянуто в розділі 4.

Третій розділ дисертації присвячений вивченню впливу НЧ Al_2O_3 на теплоємність ППС у твердій фазі, теплоту і температуру плавлення ППС. Вперше було вивчено вплив НЧ на теплоємність ППС в склоподібному і метастабільному станах.

Представлені в даному розділі дослідження проводилися на низькотемпературній адіабатичній калориметричній установці методом

монотонного нагріву. Схема даної установки представлена на рисунку 7.

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.

При реалізації методу монотонного нагріву швидкості нагріву досліджуваних зразків в калориметрі не перевищували $dT/d\tau < 10^{-3} \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$. При цьому безперервна потужність, що подається на калориметричний нагрівач, не перевищувала 0,5 Вт у всьому діапазоні експериментальних температур. Вимірювання потужності, що підводиться до калориметра, так само проводилося компенсаційним методом. Вимірювання напруги і часу проводилися за допомогою цифрового мультиметра марки Rigol.

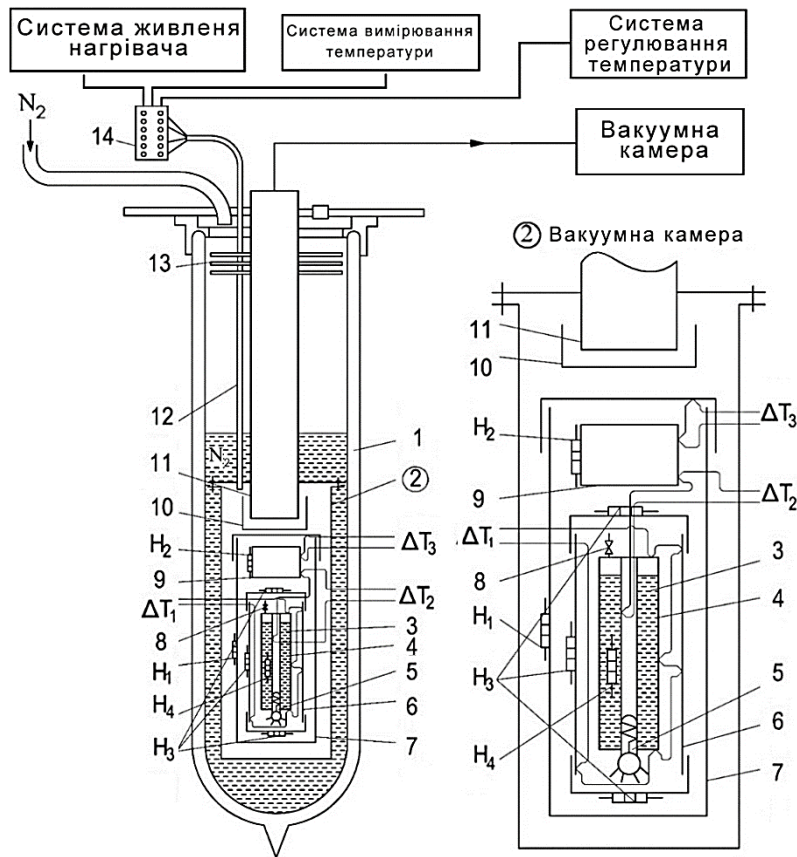


Рис. 7 - Принципова схема низькотемпературної адіабатної калориметричної установки: 1 - посудина Дьюара з рідким азотом; 2 - вакуумна камера; 3 - досліджуваний зразок; 4 - контейнер; 5 - платиновий термометр опору; 6 - внутрішній адіабатичний екран; 7 - зовнішній термостатуючий екран; 8 - заправний мікроventиль; 9 - кільце, що терморегулює; 10, 13 - екрани; 11 - вакуумопровід; 12 - електроввод; 14 - вакуумний електророз'єм; H1, H2, H3 і H4 - нагрівачі термостатуючого екрану, кільця, адіабатичного екрану і контейнера зі зразком, відповідно; ΔT_1 , ΔT_2 , ΔT_3 - диференціальні термопари

Для визначення питомих теплових втрат і термічних величин калориметра при різних температурах були проведені спеціальні тарувальні експерименти для визначення теплових втрат і термічних величин калориметра.

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

$$c_V^{(2)} = \frac{P_{sh} - P_{hl}}{m \cdot \frac{\Delta T}{\Delta \tau}} - \frac{A}{m}, \quad (3)$$

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.

Проведені дослідження калоричних властивостей зразків ПС/Al₂O₃ показали, що режим охолодження калориметра має істотне значення. Залежно від режиму охолодження можна отримати зразки в різних агрегатних станах: кристалічну, аморфну фази і переохолоджену рідку фазу. Проведені дослідження показали, що при швидкості охолодження від 0,1 до 0,048 К·с⁻¹ досліджуваний зразок переходив в твердий аморфний стан, в якому немає кристалічної решітки (склоподібний стан речовини). Справедливість цього твердження підтверджує інформація, наведена на рисунках 8 і 9.

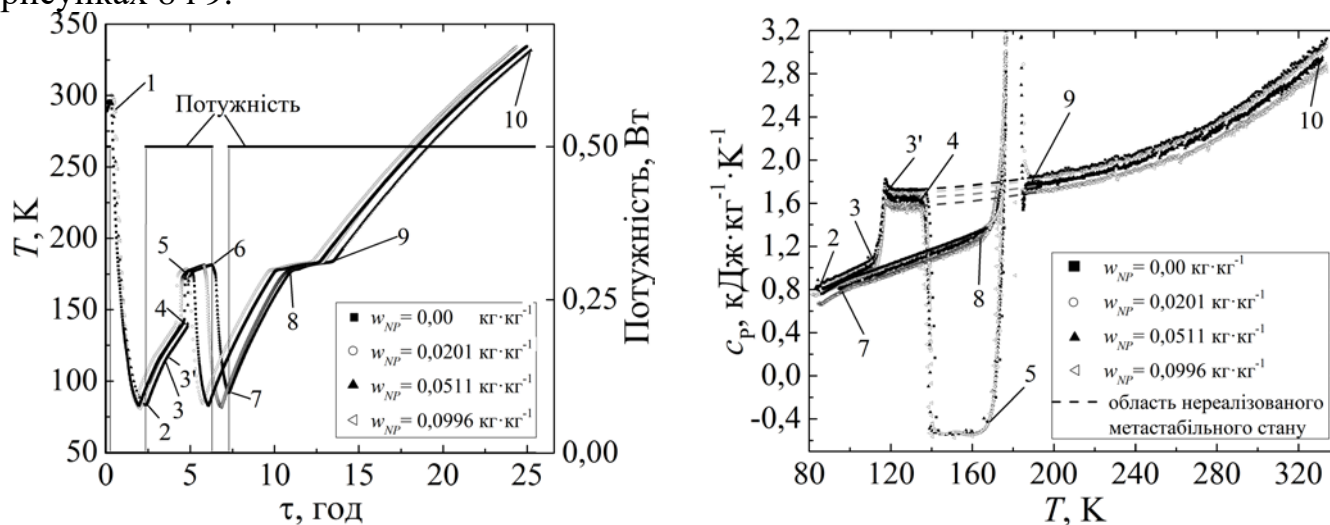


Рис. 8 - Термограми при охолодженні і нагріванні досліджених зразків

Рис. 9 - Температурна залежність ефективної теплоємності при нагріванні зразків

Як впливає з отриманої інформації, присутність НЧ в ПС сприяє зменшенню теплоємності в будь-яких агрегатних станах (кристалічному, склоподібному і метастабільному). Теплоємність зразків однакової концентрації в склоподібному стані вище, ніж теплоємність зразків в кристалічному стані. Відмінність в теплоємностях в кристалічному і метастабільних станах більше різниці в теплоємностях склоподібного стану і метастабільної рідини. При збільшенні концентрації НЧ температура склування збільшується.

Отримані в експерименті дані дозволили визначити параметри фазових переходів: склоподібний стан - метастабільна рідина і кристалічний стан - рідина. Значення температури фазового переходу кристалічний стан - рідина в НФ були апроксимовані рівнянням

$$T_{C-L} = 184,68 + \frac{0,56796 \cdot w_{NP}}{0,02500 + w_{NP}}, \quad (4)$$

де T – температура, К; w_{NP} – концентрація НЧ Al₂O₃, кг·кг⁻¹.

Значення температури фазового переходу склоподібний стан - метастабільна рідина для НФ прийнято рівним 117,1 К.

У режимі монотонного нагріву зразка прихована теплота фазового переходу λ

обчислювалася за формулою

$$\Delta h = \frac{(P_{sh} - P_{hl}) \cdot \Delta \tau - A \cdot \Delta T}{m}, \quad (5)$$

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

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

$$\Delta h_{C-L} = 88,677 - 101,993 \cdot w_{NP}; \quad (6)$$

$$\Delta h_{G-MS} = (0,83169 + 0,22899 \cdot w_{NP}^{0,5})^{-1}, \quad (7)$$

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

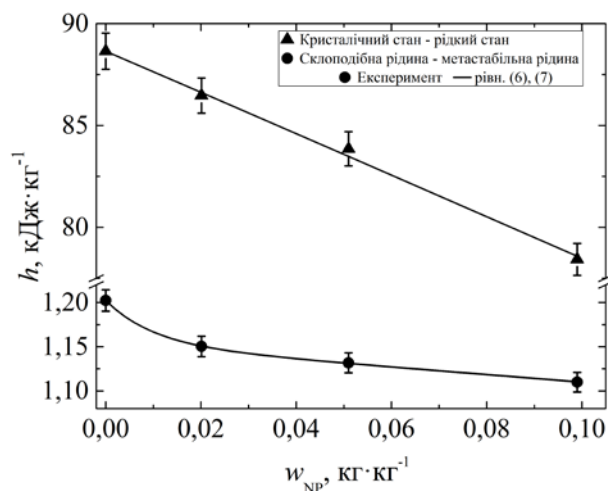
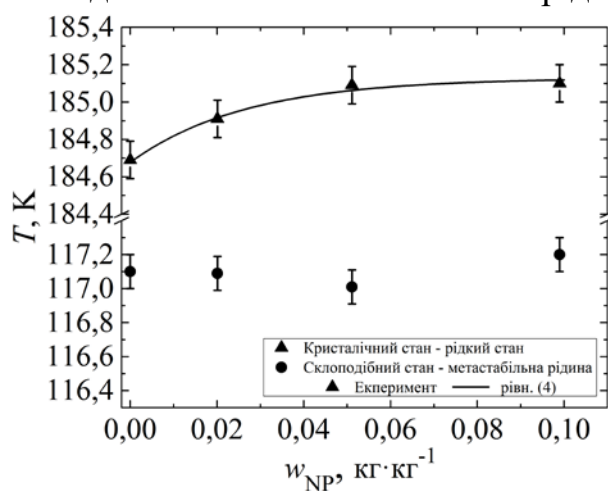


Рис. 10 - Концентраційна залежність температур фазових переходів для теплоти фазових переходів досліджених зразків

Рис. 11 - Концентраційна залежність теплоти фазових переходів об'єктів дослідження

Концентраційні залежності теплот і температур фазових переходів наведені на рисунку 10 і 11. Проведений аналіз показує, що вплив НЧ на теплоти фазових переходів вельми значний. З наведеного рисунка 11 випливає, що домішки НЧ в ПС сприяють зменшенню теплоти плавлення на 11,5% і зменшують теплоту фазового переходу склоподібний стан - метастабільна рідина на 8,7% (при концентрації НЧ Al_2O_3 – 9,96%).

Зменшення значень теплоти фазових переходів при наявності в ПС домішок НЧ Al_2O_3 обумовлено формуванням адсорбційного шару на поверхні НЧ, що призводить до появи надлишкових термодинамічних функцій (див. розділ 4).

Розрахункове значення теплоти плавлення може бути обчислено з рівняння

$$\Delta h_{C-L}^{calc} = \Delta h_{BF} (1 - w_{NP}), \quad (8)$$

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

З огляду на наявність на поверхні НЧ в НФ сорбованої фази, можна записати

$$\Delta h_{NF} = \Delta h_{BF} (1 - w_{NP} - w_{IPH}) , \quad (9)$$

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

З рівняння (9) випливає, що концентрацію поверхневої фази при температурі плавлення можна розрахувати, використовуючи інформацію про теплоту плавлення ПС і НФ ПС/Al₂O₃

$$w_{IPH} = 1 - w_{NP} - \frac{\Delta h_{NF}}{\Delta h_{BF}} . \quad (10)$$

Дані про величини теплоти плавлення для НФ ПС / НЧ Al₂O₃ дозволяють розрахувати наступні характеристики НФ при температурі плавлення:

масу поверхневої фази m_{IPH} в зразку

$$m_{IPH} = m_{NF} - m_{NP} - \frac{Q_{NF}}{\Delta h_{BF}} ; \quad (11)$$

кількість НЧ в зразку НФ N

$$N = \frac{3 \cdot m_{NP}}{4 \cdot \pi \cdot R_{NP}^3 \cdot \rho_{NP}} ; \quad (12)$$

середній еквівалентний радіус НЧ в НФ (гідродинамічний радіус) R_{IPH} (в рамках запропонованої в роботі моделі НФ)

$$R_{IPH} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot m_{IPH}}{4 \cdot \pi \cdot \rho_{IPH} \cdot N} + R_{NP}^3} , \quad (13)$$

де m_{IPH} – маса поверхневої фази в зразку, кг; m_{NF} – маса зразку НФ , кг; m_{NP} – маса НЧ в зразку, кг; Q_{NF} - кількість енергії, необхідна для плавлення досліджуваного зразку, кДж; N – кількість НЧ в зразку НФ , шт; R_{NP} – середній радіус твердої фази НЧ, м; ρ_{NP} - густина матеріалу НЧ, кг·м⁻³; R_{IPH} – середній еквівалентний радіус НЧ з сорбованим на їх поверхні шаром молекул базової рідини (середній гідродинамічний радіус), м; ρ_{IPH} – густина базової рідини в поверхневій фазі, кг·м⁻³.

Для розрахунку середнього еквівалентного радіуса НЧ з сорбованим на їх поверхні шаром молекул базової рідини (гідродинамічного радіуса) R_{IPH} по (13) необхідно мати значення мольного об'єму базової рідини при температурі плавлення $V_{IPH} = M / \rho_{IPH}$. Як правило, така експериментальна інформація в літературі відсутня. Тому для визначення величини мольного об'єму при температурі плавлення можна скористатися встановленою залежністю між структурно адитивними величинами

$$V_{IPH} = Or = 0,788 \cdot V_{NB} , \quad (14)$$

де Or – ортохор (мольний об'єм речовини при температурі плавлення) м³ моль⁻¹; V_{NB} – мольний об'єм речовини при температурі кипіння при нормальному тиску – 1,013·10⁵ Па.

Отримана інформація про властивості поверхневої фази відкриває можливість

розвитку термодинамічних моделей розрахунку калоричних властивостей НФ в рідкій фазі.

В четвертому розділі наведені результати дослідження впливу НЧ Al_2O_3 на калоричні властивості (теплоємність, ентальпію і ентропію) ІПС в рідкій фазі. В результаті проведених досліджень запропонована нова «трифазна» модель розрахунку термодинамічних властивостей НФ.

Використовуючи отримані експериментальні дані по двофазній ізохорній теплоємності $c_V^{(2)}$, були розраховані значення ізохорної теплоємності - c_V' , ізобарної теплоємності - c_P , ентальпії - h і ентропії - s на лінії кипіння. Результати виконаних розрахунків демонструють рисунки 12-14.



Рис. 12 - Температурні залежності ізобарної теплоємності об'єктів дослідження і абсолютні різниці теплоємностей $(c_{P,NF} - c_{P,BF})$ НФ ІПС/ Al_2O_3 і чистого ІПС

Аналіз наведеної на рисунках 12-14 інформації показує, що домішки НЧ Al_2O_3 сприяють не тільки зменшенню теплоємності, а й впливають на значення ентальпії і ентропії ІПС.

Виконаний в розділі аналіз літературних джерел показує, що наявні кореляції для прогнозування ізобарної теплоємності не відображають структурних перетворень базової рідини на поверхні НЧ і носять емпіричний характер. Тому результати розрахунку з використанням цих кореляцій не узгоджуються з експериментальними даними. Більш того, опубліковані кореляції відображають залежність теплоємності НФ від об'ємної концентрації НЧ, що з термодинамічної

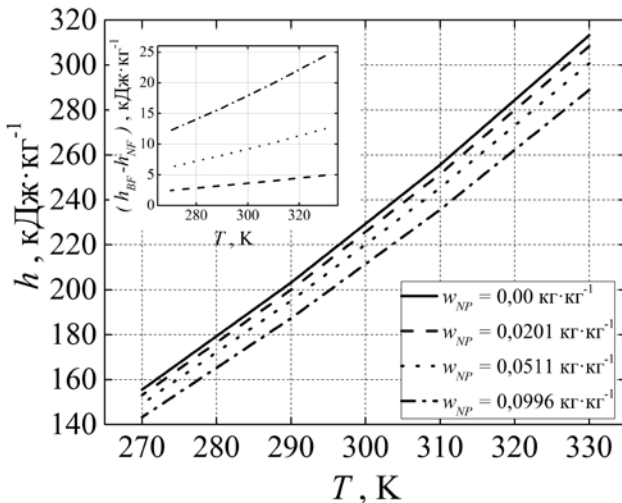


Рис. 13 - Температурна залежність ентальпій і різниці ентальпій $(h_{BF} - h_{NF})$ ІПС і НФ ІПС/ НЧ Al_2O_3 при різних температурах

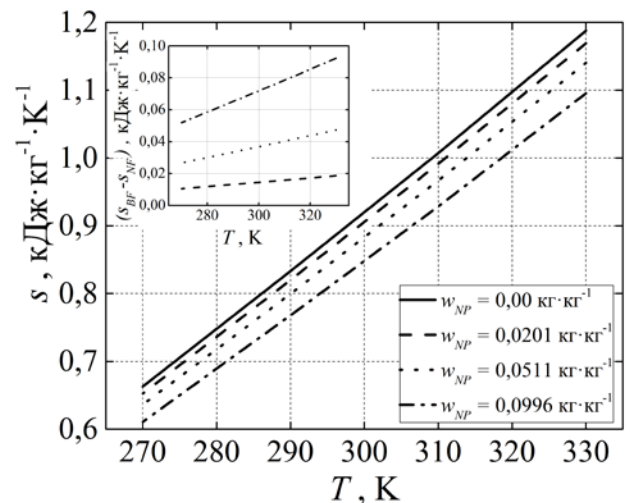


Рис. 14 - Температурна залежність ентропій і різниці ентропій $(s_{BF} - s_{NF})$ ІПС і НФ ІПС/ НЧ Al_2O_3 при різних температурах

точки зору не зовсім коректно.

Проведені дослідження термодинамічних властивостей розчинів ПС / НЧ Al_2O_3 показують, що структурні ефекти в базовій рідині поблизу НЧ визначають наявність надлишкових термодинамічних функцій як для мольного об'єму ΔV , так і для теплоємності - Δc_p

$$V_{NF} = V_{NP} \cdot x_{NP} + V_{BF} (1 - x_{NP}) + \Delta V, \quad (15)$$

$$c_{P,NF} = c_{P,NP} \cdot x_{NP} + c_{P,BF} (1 - x_{NP}) + \Delta c_p, \quad (16)$$

де V і c_p (NF , NP , BF) - мольний об'єм ($\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$) і теплоємність ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) (НФ, матеріалу НЧ (Al_2O_3) і базової рідини - (ПС) в НФ), відповідно; ΔV , Δc_p - надлишковий мольний об'єм ($\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$) і теплоємність ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) НФ, x_{NP} мольна частка матеріалу НЧ в НФ, $\text{моль} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Характер температурних і концентраційних залежностей надлишкової теплоємності і надлишкового мольного об'єму демонструють рисунки 15-18.

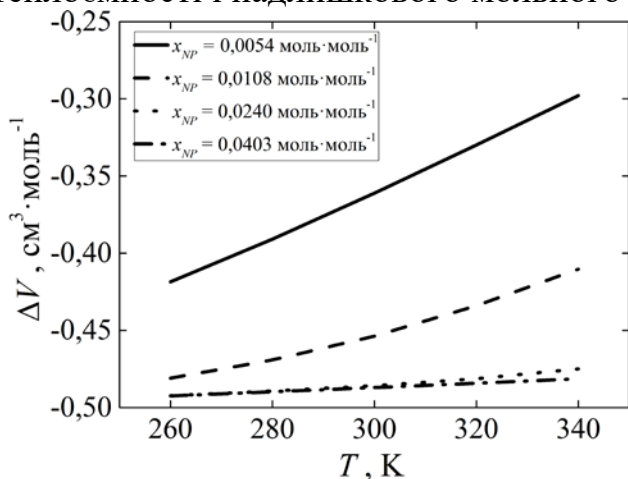


Рис. 15 - Температурна залежність надлишкового мольного об'єму ПС/ Al_2O_3

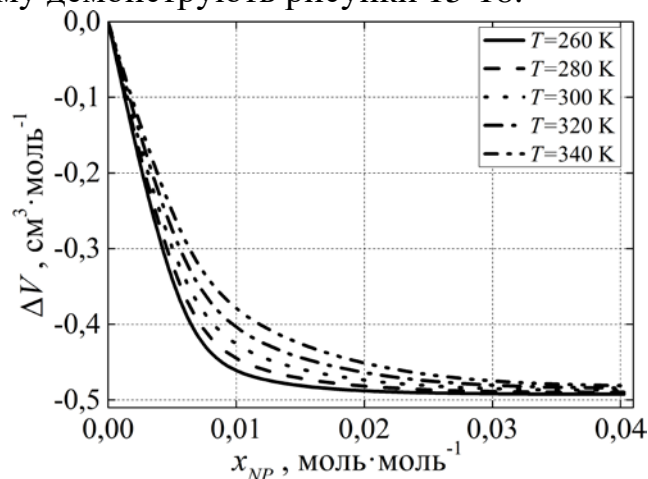


Рис. 16 - Концентраційна залежність надлишкового мольного об'єму ПС/ Al_2O_3

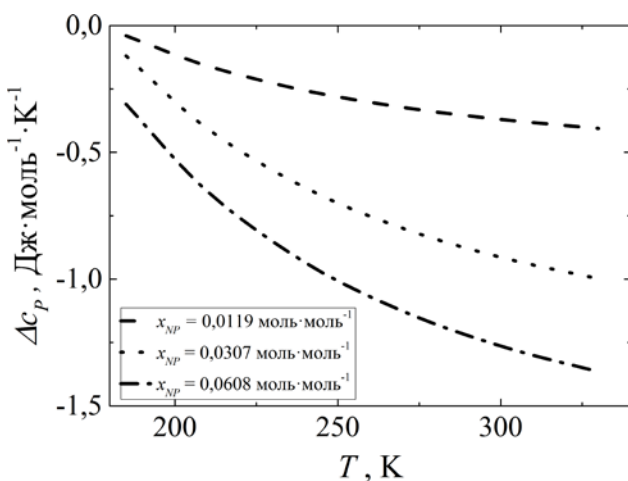


Рис. 17 - Температурна залежність надлишкової теплоємності ПС/ Al_2O_3

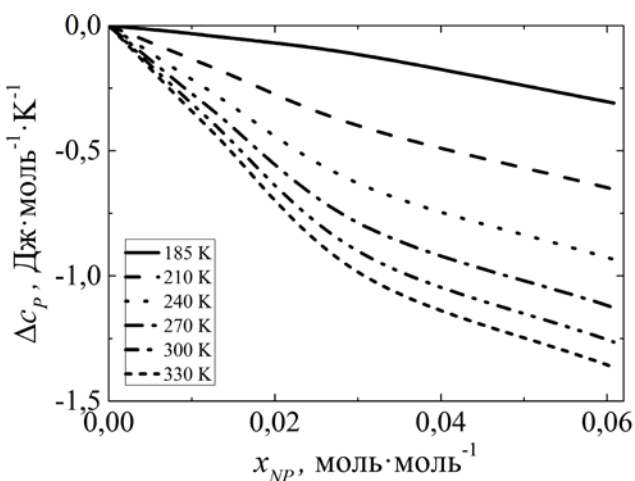


Рис. 18 - Концентраційна залежність надлишкової теплоємності ПС/ Al_2O_3

Аналізуючи наведену на рисунках 15-18 інформацію, можна констатувати, що

вимірювання мольного об'єму і теплоємності вказують на значний вплив структурних фазових переходів ІПС поблизу поверхні НЧ на термодинамічні властивості НФ. Надлишкові термодинамічні функції ΔV і Δc_p зі збільшенням температури і концентрації збільшуються за абсолютною величиною.

З урахуванням отриманих результатів дослідження пропонується розглядати НФ як термодинамічну систему, яка складається з трьох фаз (трифазна модель): *базової рідини* – дисперсійне середовище, теплофізичні властивості якого відповідають властивостям чистої речовини в рідкій фазі; *НЧ* – дисперсна фаза, теплофізичні властивості якої в першому наближенні відповідають властивостям матеріалу НЧ; *поверхневої структурованої фази* – фаза, яка утворюється при формуванні міцл в колоїдному розчині (НФ). Теплофізичні властивості цього шару відмінні від властивостей дисперсійного середовища.

З урахуванням запропонованої моделі рівняння (15) і (16) можна переписати у вигляді:

$$V_{NF} = V_{BF} (1 - x_{NP} - x_{IPH}) + V_{NP} \cdot x_{NP} + V_{IPH} \cdot x_{IPH}, \quad (17)$$

$$c_{P,NF} = c_{P,BF} (1 - x_{NP} - x_{IPH}) + c_{P,NP} \cdot x_{NP} + c_{P,IPH} \cdot x_{IPH}, \quad (18)$$

де x_{IPH} - мольна концентрація базової рідини сорбованої на поверхні НЧ; моль·моль⁻¹; V_{IPH} - мольний об'єм базової рідини на поверхні НЧ; , см³ моль⁻¹; $c_{P,mIPH}$ ефективна теплоємність поверхневої фази, Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

Після нескладних перетворень з рівнянь (17) і (18) можна отримати формули для розрахунку надлишкової теплоємності і надлишкового мольного об'єму

$$\Delta V = x_{IPH} (V_{IPH} - V_{BF}), \quad (19)$$

$$\Delta c_{P,m} = x_{IPH} (c_{P,mIPH} - c_{P,mBF}). \quad (20)$$

Молекули в поверхневій фазі НФ не беруть участі у фазовому переході тверда-рідка фаза. Тому інформація про концентрацію базової рідини у поверхневій фазі була отримана з даних про теплоту плавлення НФ. Проведені дослідження також показують, що термодинамічні властивості поверхневої фази НФ дуже близькі до властивостей твердої фази ІПС при температурі плавлення. З огляду на порівняно невеликий внесок надлишкових термодинамічних функцій у значення мольного об'єму і теплоємності, можна припустити, що властивості поверхневої фази залишаються незмінними від температури плавлення до температури, при якій втрачається колоїдна стабільність НФ.

З урахуванням цього припущення була отримана інформація про температурну залежність концентрації базової рідини у поверхневій фазі для вивчених НФ (див. рис. 19) і про величину середнього гідродинамічного радіуса НЧ в НФ ІПС/Al₂O₃ (див. рис. 20).

Аналіз залежностей, наведених на рисунках 19 і 20, показує, що температурна залежність частки базової рідини в поверхневому шарі має дві ділянки. При низьких температурах (від температури плавлення до 240 К) є зона формування поверхневої фази на НЧ - концентрація поверхневої фази збільшується. При більш високих температурах (від 240 К до температури, при якій втрачається колоїдна стабільність

НФ) спостерігається зона термічного руйнування поверхневого шару - частка базової рідини в поверхневій фазі зменшується.

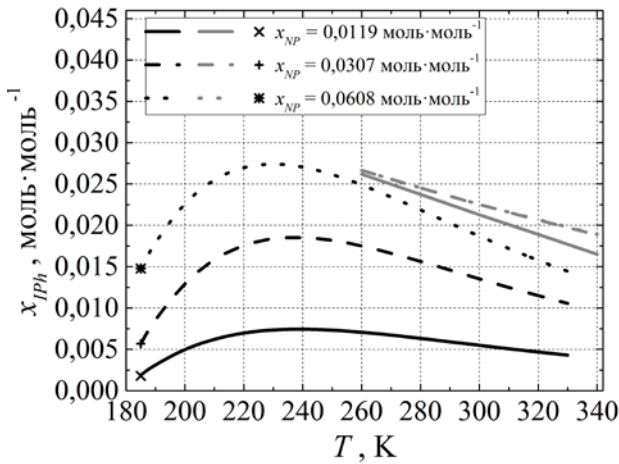


Рис. 19 - Температурна залежність концентрації базової рідини в поверхневій фазі НФ ІПС/Al₂O₃

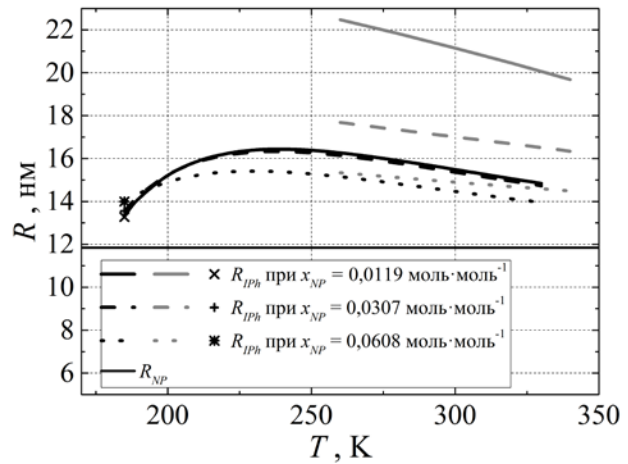


Рис. 20 - Температурна залежність середнього гідродинамічного радіуса НФ в ІПС/Al₂O₃

У п'ятому розділі дисертації представлені результати дослідження впливу компресорного масла на теплоємність, ентальпію, ентропію, тиск парів і густину холодоагенту R600a.

Результати проведеного дослідження демонструють рисунки 21-23.

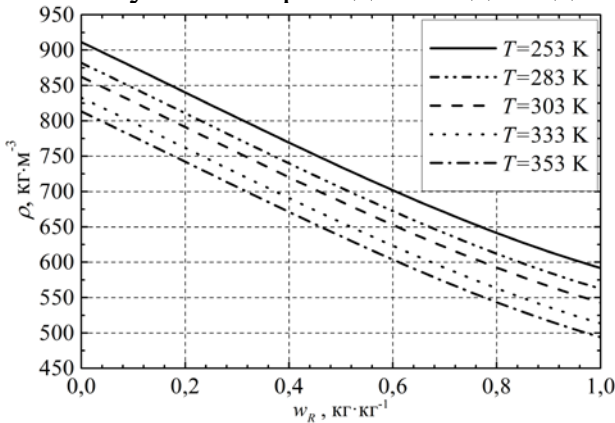


Рис. 21 - Концентраційні залежності експериментальних даних по густині РХМ при різних температурах

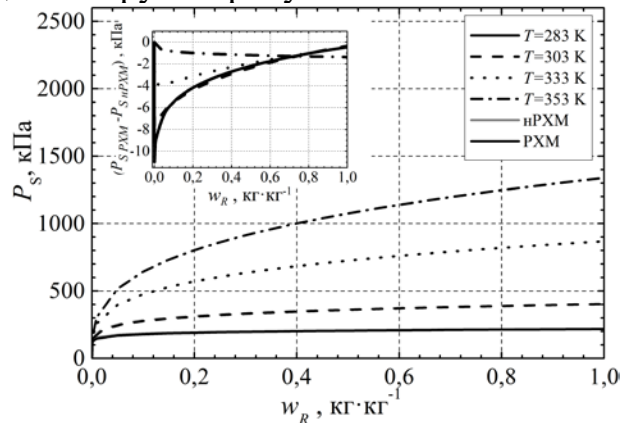


Рис. 22 - Концентраційні залежності тиску насичених парів РХМ і нРХМ і відхилення $(P_{S \text{ РХМ}} - P_{S \text{ нРХМ}})$ тиску насиченої пари РХМ $P_{S \text{ РХМ}}$ від тиску насичених парів нРХМ $P_{S \text{ нРХМ}}$ при різних температурах

Дослідження термодинамічних властивостей розчинів компресорне масло / холодоагент R600a (РХМ) і компресорне масло / фулерени C₆₀ виконано на експериментальному обладнанні лабораторії кафедри теплофізики і прикладної екології та лабораторії Thermal Energy Storage Group, CIC Energigune, Parque Tecnológico Albert Einstein, Міньяно (Алава), Іспанія.

Вибір фулеренів C₆₀ в якості домішок до компресорного масла продиктований їх позитивним впливом на зменшення тертя в сполучених деталях компресора і

доведеним збільшенням показників ефективності компресорної системи.

З використанням отриманих експериментальних даних про густину, тиск насичених парів і двофазну теплоємність РХМ розраховані температурні і концентраційні залежності питомої ізобарної теплоємності, ентальпії і ентропії (див. рис. 23, 25-26). Концентраційні залежності різниці ізобарної теплоємності та ентальпії РХМ, від даних розрахованих за правилом адитивності представлені на рис. 27-28.

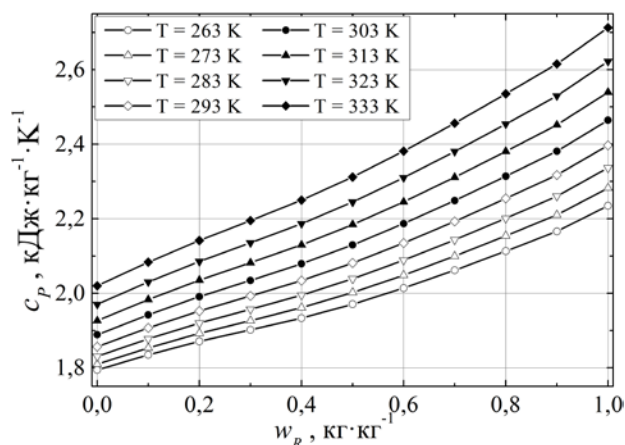


Рис. 23 - Температурна залежність питомої ізобарної теплоємності насиченої рідини РХМ при різних масовій частці холодоагенту

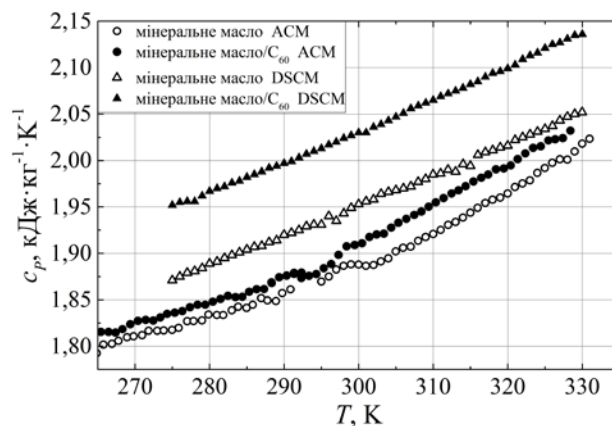


Рис. 24 - Температурна залежність експериментальних значень питомої ізобарної теплоємності мінерального масла і мінерального масла, яке містить $0,002 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$ фулеренів

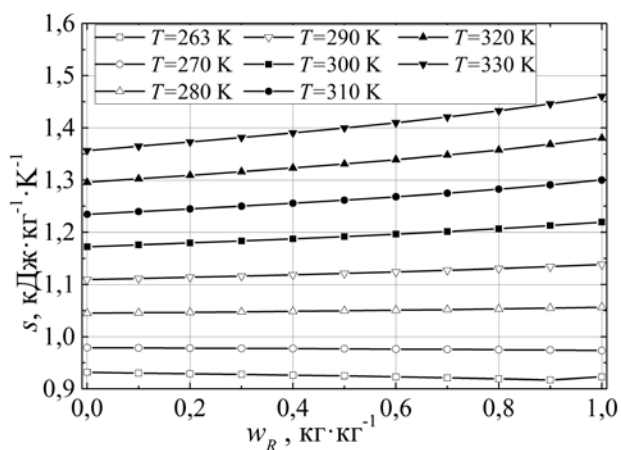


Рис. 25 - Концентраційна залежність питомої ентропії насичених рідин РХМ при різних температурах

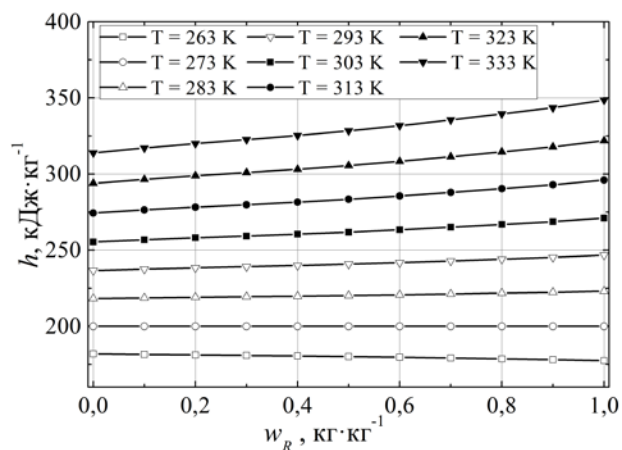


Рис. 26 - Концентраційна залежність питомої ентальпії насиченої рідини РХМ при різних температурах

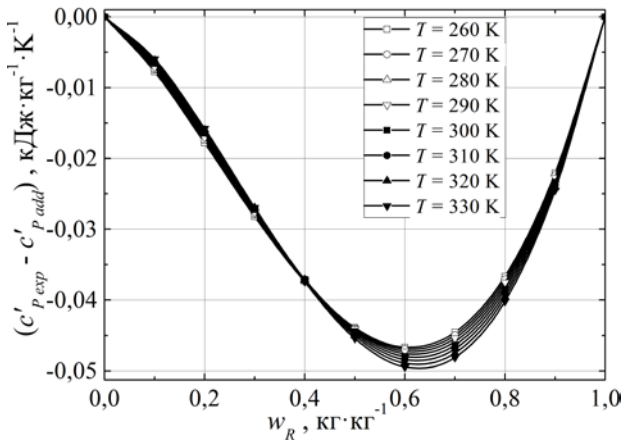


Рис. 27 - Концентраційна залежність відхилень експериментальних даних $c'_{p,exp}$ питомої ізобарної теплоємності насиченої рідини для РХМ від значень, розрахованих за правилом адитивності $c'_{p,add}$

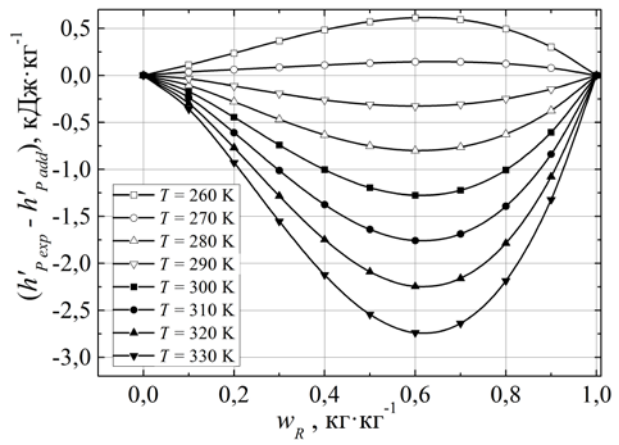


Рис. 28 - Концентраційна залежність відхилень експериментальних даних $h'_{p,exp}$ питомої ентальпії насиченої рідини для РХМ від значень, розрахованих за правилом адитивності $h'_{p,add}$

Слід зазначити, що дані по питомій ізобарній теплоємності компресорного масла з домішками фулеренів ($0,0020 \text{ kg}\cdot\text{kg}^{-1}$), які отримані методом адиабатної калориметрії і методом диференціальної скануючої калориметрії (див. рис. 24), вказують на збільшення теплоємності чистого компресорного масла на 2,5 - 4,0%.

Виконані дослідження калоричних властивостей для РХМ показують, що домішки компресорного масла істотно впливають на величину калоричних властивостей холодоагенту R600a.

Шостий розділ дисертації присвячений вивченню впливу НЧ на теплоємність пропіленгліколю, а також сумішей пропіленгліколю / води / одноатомного спирту.

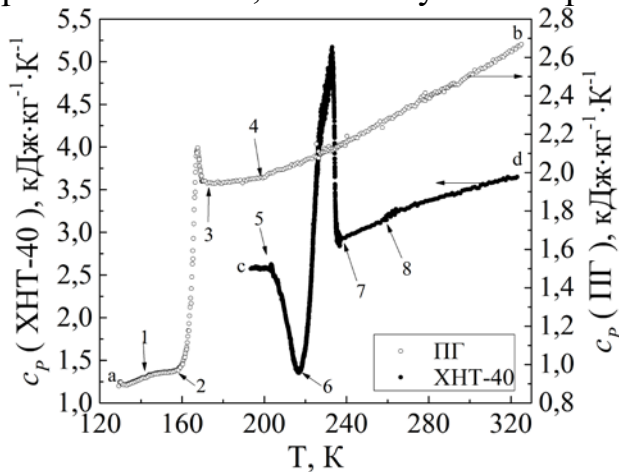


Рис. 29 - Температурна залежність ефективної теплоємності холодоносія ХНТ-40 і пропіленгліколю

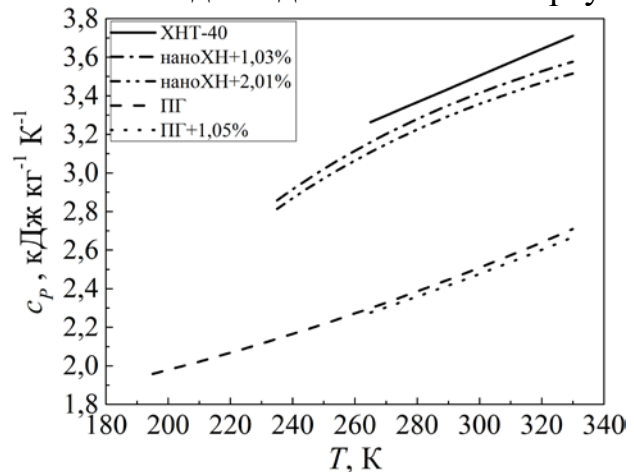


Рис. 30 - Температурна залежність розрахованої теплоємності НФ ПГ+1,05% і наноХН+1,03% і наноХН+2,01%

При дослідженні теплоємності пропіленгліколю і ХНТ-40 було встановлено

кілька термодинамічних станів кожного із зразків (рис. 29).

Ділянка (3-4) – в інтервалі температур від $T_3=175,37$ К до $T_4=198,38$ К спостерігається поступове руйнування структурованої (полімерної) фази пропіленгліколю з виділенням певної кількості теплоти при нагріванні зразка. 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 пропіленгліколю при збільшенні температури, то на ділянці 7-8, навпаки, потрібне було додаткове підведення енергії до досліджуваного зразка ХНТ-40 для руйнування його структури. Цей ефект пов'язаний з присутністю в зразку води, домішки якої сприяють утворенню структурно стійких флуктуацій густини в рідкій фазі, для руйнування якої потрібно додаткове підведення енергії. Ділянка (8-d) и (4-b) - нагрів рідкої фази зразка. Вплив НЧ на пропіленгліколь і вплив НЧ і одноатомного спирту на теплоємність ХНТ-40 представлені на рис. 30.

З наведених рисунків випливає, що домішки НЧ Al_2O_3 в пропіленгліколі знижують його теплоємність до 1,5%. Додавання води, спирту і НЧ Al_2O_3 в пропіленгліколь призводить до зниження теплоємності до 4,6%.

ВИСНОВКИ І РЕЗУЛЬТАТИ

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 кг⁻¹ К⁻¹ на 1 мас.% масла).

6. Вперше показано, що домішки фулеренів C₆₀ (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 Al₂O₃ вказують на можливість цілеспрямованого регулювання таких властивостей нанохолодоносіїв як теплопровідність, в'язкість, теплоємність, теплоти фазових переходів за рахунок регулювання складу компонентів.

ОСНОВНІ ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Лозовский, Т. Л. Влияние примесей НЧ Al₂O₃ 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 AL₂O₃ 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 Al₂O₃ 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 Al₂O₃ nanoparticles / V. Zhelezny, I. Motovoy, N. Lukianov, O. Khliyeva // Thermochim. Acta – 2019 – Vol. 678 – P. 178296. *Особистий внесок: проведення експерименту, обробка експериментальних даних, розробка моделі прогнозування, підготовка матеріалів до публікації.*
7. Zhelezny, V. Thermodynamic properties of isobutane/mineral compressor oil and isobutane/mineral compressor oil/fullerenes C₆₀ solutions / V. Zhelezny, I. Motovoy et al. // Int. J. Refrig. – 2019. – Vol.106. – P. 153–62. *Особистий внесок: аналіз літературних даних, проведення експерименту, обробка експериментальних даних*

Публикации апробационного характера

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. Экспериментальное исследование теплоемкости растворов диметилового эфира в триэтиленгликоле / Д. О. Івченко, В. П. Железний, І. В. Мотовий, К. О. Шестопалов // Refrig. Eng. Technol. – 2017 – Т. 52 – №.6 – С. 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 – №. 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. 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.

Анотація

Мотовий І.В. Калоричні властивості нанофлюїдів, перспективних для застосування в холодильній техніці. – Кваліфікаційна наукова робота на правах рукопису.

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

Дисертація присвячена експериментальному дослідженню термодинамічних властивостей модельної системи ізопропіловий спирт/наночастинки Al₂O₃, реального робочого тіла холодильних машин (розчини холодоагенту R600a/компресорне масло), а також багатокомпонентних теплоносіїв на основі водних розчинів пропіленгліколю з домішками наночастинок Al₂O₃. У дисертаційній роботі вивчено вплив наночастинок Al₂O₃ на тиск і густину ізопропілового спирту,

проведена оцінка впливу фулеренів C_{60} на теплоємність компресорного масла.

Проведені експерименти показали, що домішки наночастинок Al_2O_3 сприяють зменшенню теплоємності ізопропілового спирту як в рідкій, так і твердій фазах, а також призводять до підвищення значення температури плавлення і зниження теплоти плавлення.

З використанням отриманої експериментальної інформації розроблена трифазна модель прогнозування теплоємності і густини нанофлюїдів і розраховані термодинамічні властивості розчинів холодоагенту R600a з компресорним маслом.

На підставі проведених експериментально-розрахункових досліджень показано, що домішки компресорного масла істотно впливають на теплоємність, ентальпію і ентропію холодоагенту R600a.

Встановлено, що домішки наночастинок Al_2O_3 знижують теплоємність багатоконпонентних теплоносіїв (пропіленгліколь/вода/одноатомний спирт/наночастинки Al_2O_3).

Аналіз температурних і концентраційних залежностей надлишкових функцій для густини і теплоємності нанофлюїдів на основі ізопропілового спирту дозволив розробити нову «трифазну» модель прогнозування термодинамічних властивостей нанофлюїдів.

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

Abstract

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

Thesis for a degree of a candidate of technical sciences, specialty 05.14.06 - Technical Thermophysics and Industrial Thermal Power Engineering. - Odessa National Academy of Food Technologies of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Odessa, 2019.

The thesis is devoted to experimental investigation of the thermodynamic properties of the model system of isopropyl alcohol (IPA) / Al_2O_3 nanoparticles, the real working fluid of vapor compression refrigeration systems (solutions of R600a coolant / compressor oil), as well as multicomponent fluids based on aqueous propylene glycol solutions with the additives of Al_2O_3 nanoparticles. In thesis, the effect of Al_2O_3 nanoparticles on the pressure and density of isopropyl alcohol was experimentally studied, and effect of C_{60} fullerenes on the heat capacity of compressor oil was evaluated. For obtained experimental data, an analysis of uncertainties was performed, the temperature and concentration dependences of the research objects were examined. Using obtained experimental information, a three-phase model for predicting the heat capacity and density of the nanofluids was developed and the thermodynamic properties of R600a coolant solutions with compressor oil were calculated.

The experiments have shown that addition of Al_2O_3 nanoparticles contributes to a decrease in the heat capacity of isopropyl alcohol in both liquid and solid phases, and also lead to an increase of the melting temperature and decrease in the heat of fusion. The excess molar heat capacity of isopropyl alcohol / Al_2O_3 nanofluids increases with

temperature, this effect is observed for the different concentrations of the studied nanofluids. For the first time, the influence of Al_2O_3 nanoparticles on the parameters of the phase transitions of crystalline phase - liquid, glassy state - metastable liquid in IPA was determined. Based on the obtained data for the saturated vapor pressure, temperature and concentration dependences of isopropanol / Al_2O_3 nanofluids were analyzed. It was found that at the low concentrations (up to 2 wt%), Al_2O_3 additives lead to decrease in the saturated vapor pressure. On the contrary, at the concentration of 3.94 wt.% Al_2O_3 additives contribute to increase in the saturated vapor pressure of IPA to 4.63%. Based on the performed experimental and computational studies, it was shown that the additives of compressor oil significantly affect the heat capacity, enthalpy and entropy of the R600a coolant. Based on obtained experimental data, reference data tables on the thermodynamic properties of R600a coolant / compressor oil solutions have been developed.

It was established that the additives of Al_2O_3 nanoparticles reduce the heat capacity of multicomponent fluids (propylene glycol / water / monohydric alcohol / Al_2O_3 nanoparticles). It was shown that the multicomponent water – propylene solutions with nanoparticle additives have prospect for practical application both as the nanocoolants and working liquids for cold accumulators.

The performed study has shown that the thermodynamic properties of the base liquids can be affected not only by the nanoparticle additives, but also by the adsorption layer forming on them (a surface phase), that determines the magnitude of the excess thermodynamic functions. An analysis of the temperature and concentration dependences for the excess functions for the density and heat capacity of the nanofluids based on isopropyl alcohol makes it possible to develop a new “three-phase” model for predicting the thermodynamic properties of the nanofluids on the boiling line.

Keywords: heat capacity, density, saturated vapor pressure, enthalpy, entropy, nanofluid, nanoparticles, isopropyl alcohol, compressor oil, coolant, multicomponent coolants, calculation models.