

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

ШИМЧУК МИКОЛА ОЛЕКСАНДРОВИЧ



УДК 536.6+536.2+532.13+544.7

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-РОЗРАХУНКОВЕ ДОСЛІДЖЕННЯ
ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОФЛЮЇДІВ
(Експеримент, моделювання)**

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

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Одеса – 2017

Дисертація є рукописом

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

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Геллер Володимир Зіновійович,
кафедра теплофізики та прикладної екології Одеської національної академії харчових технологій МОН України.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Калінчак Валерій Володимирович,
завідуючий кафедрою теплофізики Одеського національного університета імені І.І. Мечникова МОН України.

кандидат технічних наук, доцент
Студенець Віктор Петрович,
кафедра теплотехніки та енергозбереження Київського політехнічного інституту МОН України.

Захист дисертації відбудеться “20” лютого 2017 р. о 13:00 годині 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 “18” січня 2017 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
д.т.н., проф.



Мілованов В.І.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Одним із сучасних методів підвищення ефективності енергетичного і холодильного устаткування є застосування нових робочих тіл з більш сприятливими теплофізичними властивостями – нанофлюїдів (колоїдних розчинів твердих частинок розміром до 100 нм в базовій рідині). Дослідження теплофізичних властивостей нанофлюїдів, і в першу чергу калоричних властивостей і коефіцієнтів перенесення (теплопровідності і в'язкості) є вельми актуальним завданням, оскільки така інформація не тільки необхідна для розрахунку процесів і апаратів, а й відкриває шлях до створення речовин з властивостями, максимально наближеними до заданих.

Нанофлюїди відносяться до складних термодинамічних систем, що складаються з компонентів, що значно відрізняються за своїми фізико-хімічними властивостями. При цьому наночастинки, в окремому випадку, оксидів металів, як правило, утворюють нестабільні колоїдні розчини. Методи приготування стабільних у часі нанофлюїдів важко реалізувати, а оцінки впливу застосовуваних для їх стабілізації поверхнево-активних речовин (сурфактантів), практично відсутні.

У зв'язку з цим, незважаючи на велику кількість робіт, опублікованих в останні роки, особливо по теплопровідності нанофлюїдів, питання вибору достовірних експериментальних даних про теплофізичні властивості і надійні моделі розрахунку залишається відкритим. Ці обставини обмежують можливості практичного застосування нанофлюїдів в техніці.

Серед вчених, які плідно працювали в рамках зазначеного наукового напрямку, і на публікації яких автор опирався при вирішенні розглянутих в дисертації завдань, слід назвати імена таких вчених: Міхаелідес Е. (Michaelides E.), Тавман І. (Tavman I.), Тургут А. (Turgut A.), Ейнштейн А. (Einstein A.), Максвелл Дж. (Maxwell J.), Гамільтон Р. (Hamilton R.), Кроссер О. (Crosser O.), Намбуру П. (Namburu P.), Кедзіерський М. А. (Kedzierski M. A.), Ванг С. (Wang X.), Ассаель М. (Assa el M.), Чжоу Л. (Zhou L.), Ямсавад Т. (Yiamsawasd T.), Барбес Б. (Barbe's B.), Стараче А. (Starace A.) Железний В. П., Геллер В. З., Мазур В. О.

Зв'язок роботи з науковими програмами. Дисертаційна робота виконана відповідно до Постанови Кабінету Міністрів України №256 від 04.03.2004 р., який затвердив програму призупинення виробництва та використання озоноруйнівних речовин на 2004-2030 рр. Дисертаційна робота є також складовою частиною досліджень, проведених в рамках виконання держбюджетних науково-дослідних робіт МК 13/02 № держ. рег. 0113U000371 («Структурні, термодинамічні та кінетичні властивості нанофлюїдів - нової генерації інтелектуальних робочих середовищ»), МК 16/03 № держ. рег. 0116U004683 («Дослідження стабільності та теплофізичних властивостей нанофлюїдів, перспективних для використання в холодильному та енергетичному обладнанні») і науково-дослідницької кафедральної теми «Комплексні дослідження теплофізичних властивостей речовин, перспективних для використання в холодильній промисловості».

Мета і завдання досліджень. Метою роботи є: отримання достовірної експериментальної інформації про теплоємність, теплопровідність і в'язкість модельної системи, що складається з ізопропілового спирту з домішками наночастинок Al_2O_3 , а також технічних нанофлюїдів, перспективних для холодильної техніки; дослідження впливу основних факторів на теплофізичні властивості нанофлюїдів; розробка простих моделей розрахунку теплоємності, теплопровідності і в'язкості нанофлюїдів на базі доступної інформації.

Для досягнення зазначеної мети були поставлені та вирішені наступні завдання:

- розробити методикау приготування нанофлюїдів і визначення їх стабільності у часі в робочому діапазоні температур дослідження;
- розробити і створити експериментальні установки для дослідження теплофізичних властивостей нанофлюїдів: теплоємності – методами дискретного і монотонного нагріву; теплопровідності – незалежними стаціонарним і нестаціонарним методами нагрітої нитки; в'язкості – капілярним методом.
- експериментально дослідити вплив наночастинок на теплоємність, теплопровідність і в'язкість модельної системи, що складається з ізопропілового спирту з домішками наночастинок Al_2O_3 ;
- вивчити вплив домішок наночастинок Al_2O_3 на зміну теплоємності ізопропілового спирту як в рідкій, так і в твердій фазах, а також його температури і теплоти плавлення;
- проаналізувати основні чинники, що впливають на теплопровідність нанофлюїдів і провести вимірювання теплопровідності системи ізопропіловий спирт - наночастинки Al_2O_3 двома незалежними методами;
- дослідити вплив домішок наночастинок на в'язкість систем ізопропіловий спирт - наночастинки Al_2O_3 і компресорне масло - ізопропіловий спирт - наночастинки Al_2O_3 ;
- розробити моделі для прогнозування теплоємності, теплопровідності і в'язкості нанофлюїдів на базі доступної інформації.

Об'єктами дослідження є колоїдні розчини наночастинок Al_2O_3 в розчині ізопропілового спирту, а також колоїдні розчини наночастинок Al_2O_3 в суміші ізопропілового спирту з холодильним компресорним маслом.

Предметом дослідження є закономірності зміни теплофізичних властивостей нанофлюїдів в залежності від концентрації наночастинок і температури; особливості поведінки теплоємності, теплопровідності і в'язкості модельної системи, що складається з ізопропілового спирту з домішками наночастинок Al_2O_3 , а також і в'язкості системи компресорне масло - ізопропіловий спирт – наночастинки Al_2O_3 ;

Рішення сформульованих завдань досягнуто в рамках наступних **методів дослідження**:

- експериментальних досліджень теплоємності, теплопровідності і в'язкості нанофлюїдів в залежності від концентрації наночастинок і температури.
- теоретичних досліджень при аналізі впливу основних факторів на теплофізичні властивості нанофлюїдів і розробці моделей розрахунку теплоємності, теплопровідності і в'язкості нанофлюїдів на базі доступної інформації.

Наукова новизна виконаної роботи полягає в тому, що:

- вперше показано, що домішки наночастинок Al_2O_3 сприяють зменшенню теплоємності ізопропілового спирту як в рідкій, так і в твердій фазах, а також призводять до зниження значень температури плавлення і теплоти плавлення;
- отримані нові експериментальні дані про коефіцієнт теплопровідності нанофлюїдів ізопропанол / Al_2O_3 двома незалежними методами - стаціонарним і нестаціонарним методами нагрітої нитки;
- вперше досліджена в'язкість модельної системи ізопропіловий спирт - наночастинки Al_2O_3 при різних концентраціях наночастинок і температурі для з'ясування впливу цих факторів на ефективну в'язкість, а також вивчено вплив добавки наночастинок на в'язкість технічно важливої рідини - холодильного компресорного масла;
- показано, що ефект впливу наночастинок на в'язкість залежить від температури;

- на підставі отриманої експериментальної інформації для системи ізопропіловий спирт / наночастинки Al_2O_3 запропонована нова модель прогнозування теплоємності нанофлюїдів на лінії кипіння, а також моделі для розрахунку теплопровідності і в'язкості нанофлюїдів з частинками Al_2O_3 .

Обґрунтованість і достовірність положень, висновків і рекомендацій підтверджується: коректною постановкою завдань і виконаних досліджень; використанням незалежних методів вимірювань для одної і тієї ж властивості; застосуванням сучасних вимірювальних приладів; проведенням тарувальних і контрольних експериментів і детальним аналізом невизначеностей отриманих експериментальних даних; використанням сучасних математичних методів обробки.

Практична цінність результатів дисертації полягає в тому, що отримані в роботі дані представляють собою базу достовірної інформації про теплофізичні властивості (теплоємності, теплопровідності і в'язкості) нанофлюїдів з частинками Al_2O_3 . За результатами роботи виділені ключові фактори, що впливають на ефективні теплофізичні властивості. Така інформація необхідна для розрахунку процесів і апаратів в холодильній техніці та енергетиці і відкриває шлях до створення речовин з властивостями, максимально наближеними до заданих. Це дозволяє сформулювати рекомендації щодо подальшого впровадження нанотехнологій в промисловість і використання нанофлюїдів у якості робочих речовин холодильних машин. Отримані в роботі результати дозволяють скоротити обсяг дорогих експериментальних досліджень теплофізичних властивостей нанофлюїдів.

Особистий внесок автора. Дисертація виконана при консультаціях наукового керівника Геллера В. З. На окремих етапах в роботі брали участь співробітники лабораторії кафедри теплофізики та прикладної екології ОНАХТ - співавтори публікацій. Особисто здобувачем розроблені, створені і апробовані експериментальні установки для дослідження калоричних властивостей, теплопровідності і в'язкості, виконано основний обсяг експериментальних досліджень теплоємності, коефіцієнтів теплопровідності і в'язкості нанофлюїдів ізопропанол / Al_2O_3 , в'язкості системи ізопропіловий спирт - компресорне масло з домішками наночастинок Al_2O_3 . Розроблено моделі прогнозування теплоємності нанофлюїдів на лінії кипіння, а також моделі для розрахунку теплопровідності і в'язкості нанофлюїдів з частинками Al_2O_3 .

Апробація роботи. Основні результати виконаних досліджень доповідалися автором на 14 конференціях: XIII Всеукраїнської науково-технічної конференції молодих вчених і студентів «Еколого-енергетичні проблеми сучасності», м. Одеса, квітень 2013 р.; Всеукраїнської науково-технічної конференції молодих вчених і студентів «Стан, досягнення і перспективи холодильної техніки та технології», м. Одеса, квітень 2013 р.; IX міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні проблеми холодильної техніки і технології», м. Одеса, 2013 р.; XV Міжнародній науково-технічній конференції «Актуальні проблеми енергетики та екології», м. Одеса, жовтень 2013 р.; VI Міжнародній науково-технічній конференції «Низькотемпературні і харчові технології в XXI столітті», Росія, Санкт-Петербург, листопад 2013 р.; XIV Всеукраїнської науково-технічної конференції молодих вчених і студентів «Еколого-енергетичні проблеми сучасності», м. Одеса, квітень 2014 р.; 6th International Conference «Physics of liquid matter: Modern problems», Київ, травень 2014 р.; 10th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals, м. Алмати, серпень-вересень 2014 р.; XIV Російської конференції (з міжнародною участю) з теплофізичних властивостей речовин, м. Казань, жовтень 2014 р.; XV Всеукраїнської науково-технічної конференції молодих вчених та студентів «Еколого-енергетичні проблеми сучасності», м. Одеса, квітень 2015 р.; VI International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics»,

м. Харків, червень 2015 р.; X міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні проблеми холодильної техніки і технології», м. Одеса, 2015 р.; 11th IIR Gustav Lorentzen Conference on Natural Refrigerants, China, Hangzhou, серпень-вересень 2014 р.; International Conference: «Thermophysical and Mechanical Properties of Advanced Materials» and 4th Rostocker International Symposium: «Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics», м. Баку, вересень 2015 р.

Публікації. Основний зміст дисертації викладений у 8 статтях, опублікованих у фахових періодичних журналах, з яких 2 входять в міжнародні наукометричні бази даних, 9 друкованих праць, опублікованих у збірниках наукових праць міжнародних конференцій, і 14 роботах, опублікованих у формі тез в збірках тез доповідей конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 3 розділів, висновків, списку використаної літератури, 177 джерел і 3 додатків. Робота містить 219 сторінок тексту, включаючи 50 рисунків, 28 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, відображено зв'язок виконаних досліджень з існуючими державними програмами та держбюджетною науковою тематикою ОНАХТ, сформульовано мету й визначено задачі дослідження. Наведено інформацію про наукову новизну й практичну цінність виконаних досліджень, зазначено особистий внесок здобувача, подано відомості про апробацію результатів дисертаційної роботи і публікацій.

У першому розділі дисертації наведені результати дослідження калоричних властивостей нанофлюїдів. Незважаючи на те, що теплоємність є одним з найважливіших теплових властивостей робочих тіл і теплоносіїв, які визначають ефективність технологічних процесів, база експериментальної інформації для цієї властивості залишається обмеженою. Ця обставина стримує можливості розробки методів прогнозування теплоємності нанофлюїдів. Крім того, інформація про зведені значення теплоємності дозволить аналізувати структурні зміни в нанофлюїді при змінних термодинамічних параметрах.

З урахуванням викладеного, метою даного дослідження є отримання достовірної інформації про теплоємність модельної системи, що складається з ізопропілового спирту (ІС) з домішками наночастинок Al_2O_3 . Цей нанофлюїд випускається промисловістю і відрізняється високою стійкістю до агрегації наночастинок. Таким чином, вибір об'єкта дослідження продиктований бажанням усунути негативний шумовий ефект пов'язаний з агрегацією і агломерацією наночастинок в базовій рідині в процесі експериментального дослідження.

Схема низькотемпературної адіабатичної калориметричної установки представлена на рис. 1. Кріостат погрузного типу являє собою вакуумну камеру 2, яка знаходиться в посудині Дьюара з рідким азотом 1. Всередині вакуумної камери змонтовані елементи калориметричної системи і контейнер 4 зі зразком досліджуваної речовини 3. Радіаційний теплообмін мінімізується за рахунок електролітичного сріблення внутрішньої поверхні адіабатичної оболонки 6, а також покриття полірованою алюмінієвою фольгою зовнішньої поверхні контейнера 4.

Для вимірювання температури контейнера використовувався платиновий термометр опору 5. Оскільки вимірювання температури калориметра термометром опору проводилось компенсаційним методом, в процесі дослідження вимірювалися падіння напруги на термометрі і котушці опору, відповідно. Вимірювання напруги і часу проводилися за допомогою цифрового мультиметра марки Rigol.

При дискретному нагріванні (див. рис. 2) на калориметричний нагрівач H_4 подається

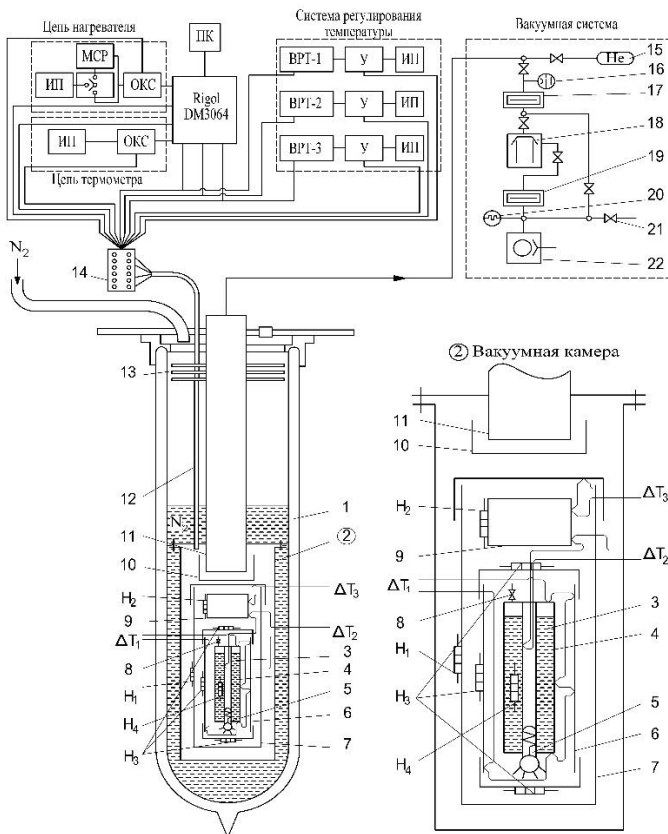


Рис. 1 – Принципова схема низькотемпературної адіабатичної калориметричної установки

1 – посудина Дьюара з рідким азотом; 2 – вакуумна камера; 3 – досліджуваний зразок; 4 – контейнер; 5 – платиновий термометр опору (ПТО); 6 – внутрішній адіабатичний екран; 7 – зовнішній термостатуючий екран; 8 – заправний мікровентиль; 9 – терморегульоване кільце; 10, 13 – екрани; 11 – вакуумопровід; 12 – електровід; 14 – вакуумний електророз'єм; 15 – балон з гелієм; 17, 19 – вакуумні пастки; 18 – дифузійний насос; 16, 20 – іонізаційний і термопарний перетворювачі тиску; 21 – натікач; 22 – форвакуумний насос; H_1, H_2, H_3 і H_4 – нагрівачі термостатуючого екрану, кільця, адіабатичного екрану і контейнера зі зразком відповідно; T_1, T_2, T_3 – диференціальні термопари; Rigol DM3064 – прецизійний цифровий мультиметр; У – підсилювач потужності; ЗКО – зразкова котушка опору; ВРТ – блок регулювання температури; ДЖ – стабілізоване джерело живлення

Вт; Δt – час підведення тепла до зразка, с.

невелика потужність, при якій темп збільшення температури в контейнері dT / dt не перевищує 10^{-6} К/с.

Після того, як встановиться лінійний характер зміни температури калориметра (ділянка 1 термограми на рис. 2), калориметричний нагрівач перемикається в ланцюг джерела стабілізованої напруги протягом фіксованого проміжку часу ($\tau = 5-10$ хв.). Під час основної стадії калориметричного дослідження (ділянка 2 термограми на рис. 2) потужність, що подається на калориметр не перевищувала 0,5 Вт.

З урахуванням теплового значення калориметра A формула для розрахунку теплоємності на лінії кипіння нанофлюїдів має вигляд

$$c_s = \frac{Q_{nid} - Q_{впр}}{m \cdot \Delta T} - \frac{A}{m}, \quad (1)$$

де Q_{nid} – кількість підведеного до калориметра тепла, Дж; $Q_{впр}$ – теплові витрати при середній температурі дослідження $T_{сер}$, Дж; m – маса досліджуваного зразка, кг; ΔT – зміна температури в процесі підведення тепла, К; A – теплове значення калориметра при середній температурі дослідження, Дж/К.

Зміна температури зразка за час нагрівання визначається як різниця температур початку та закінчення нагрівання. Отримане в експерименті значення теплоємності відноситься до середньоарифметичної температури досвіду.

Загальні тепловтрати під час виконання калориметричної сходинки (ділянка 2 на рис. 2) розраховуються по формулі

$$Q_{впр} = (q_{впр} \cdot \Delta \tau)_T = const, \quad (2)$$

де $q_{впр}$ – питомі тепловтрати від калориметра,

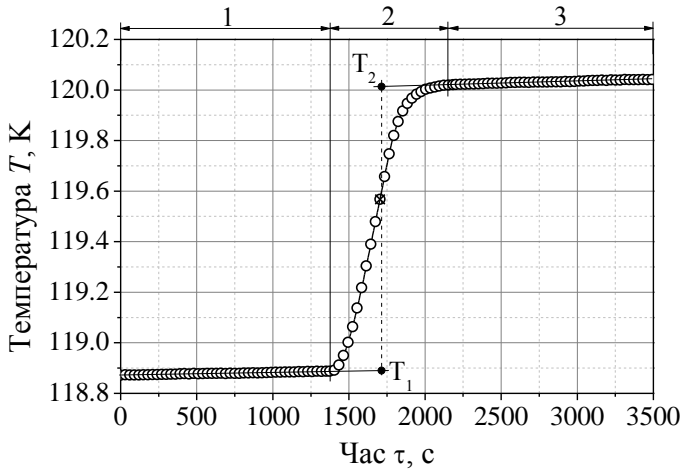


Рис. 2 – Термограма калориметричного дослідження теплоємності речовин методом дискретного нагріву

Для визначення питомих тепловтрат і теплового значення калориметра при різних температурах було проведено спеціальні таріровочні експерименти. Кількість експериментальних відліків (крок за температурами) визначається температурною залежністю теплоємності $c_s=f(T)$. По мірі наближення до температури фазового переходу інтервал між експериментальними відліками зменшувався.

Результати визначення тепловтрат при дослідженні калоричних властивостей зразків були апроксимовані рівнянням

$$q_{\text{втр}} = a + b/T^2, \quad (3)$$

де $a = 2,2747 \cdot 10^{-3}$, $b = -39,0627$.

Експериментальні дані про теплове значення калориметра були апроксимовані рівнянням

$$A = \exp(a + b \cdot \ln T / T), \quad (4)$$

де $a = -2,8968$, $b = -20,1543$; T – температура, К.

Зразки нанофлюїдів ізопропанол / Al_2O_3 готувалися шляхом змішування чистого ізопропанолу (CAS 67-63-0) з початковим зразком нанофлюїда (CAS 1344-28-1), що містив 80 мас. % ізопропілового спирту і 20 мас. % наночастинок Al_2O_3 , середній розмір яких не перевищував 50 нм. Таким способом було приготовано три зразки, що містили 0,515, 1,027 і 1,972 мас. % наночастинок.

Попередньо були проведені контрольні вимірювання калоричних властивостей чистого ізопропанолу і виконано порівняння отриманих експериментальних даних з розрахунковими значеннями теплоємності, температури і теплоти плавлення, наявних в літературі. Середні квадратичні відхилення від довідкових даних не перевищували 1%.

У проведеному дослідженні були отримані нові дані про теплоємність нанофлюїдів на лінії кипіння від температури плавлення до 330 К, дані про теплоємність зразків у твердій фазі в інтервалі температур від 80 до 185 К (див. рис. 3 і 4). Крім того на цій експериментальній установці методом монотонного нагріву були отримані дані про вплив наночастинок на температуру і теплоту плавлення нанофлюїдів ізопропіловий спирт / наночастинок Al_2O_3 (див. рис. 5 і 6). Як показало дослідження стабільності цих нанофлюїдів, вони залишалися стійкими в процесі експериментального дослідження, що було перевірено турбідиметричним методом. Виконаний аналіз показує, що розширена невизначеність отриманих експериментальних даних не перевищує 0,4 %.

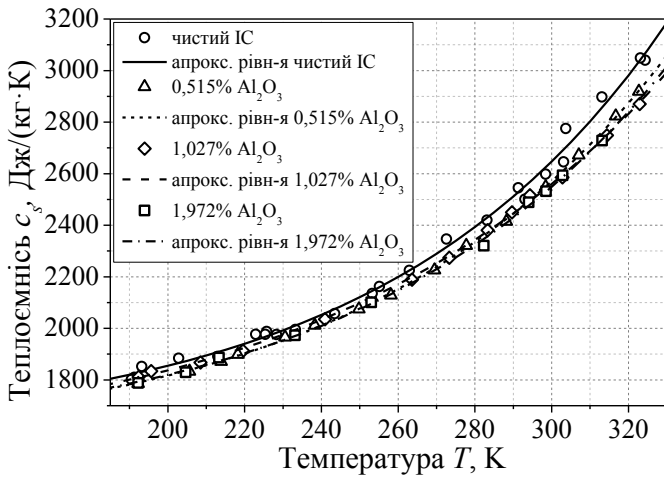


Рис. 3 – Температурна залежність теплоємності ІС і приготованих на його основі нанофлюїдів в рідкій фазі (метод дискретного нагріву)

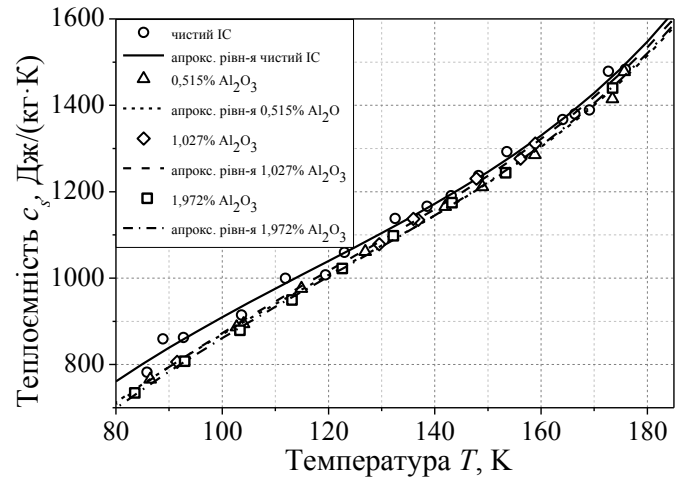


Рис. 4 – Температурна залежність теплоємності ІС і приготованих на його основі нанофлюїдів в твердій фазі (метод дискретного нагріву)

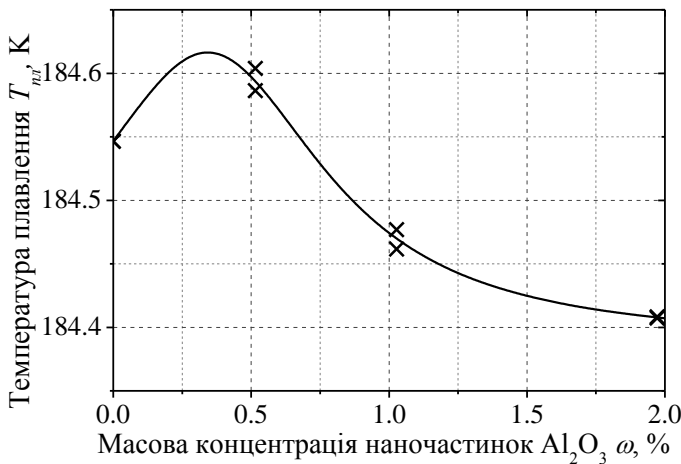


Рис. 5 – Концентраційна залежність температури плавлення об'єктів дослідження (ізопропіловий спирт / наночастинок Al_2O_3)

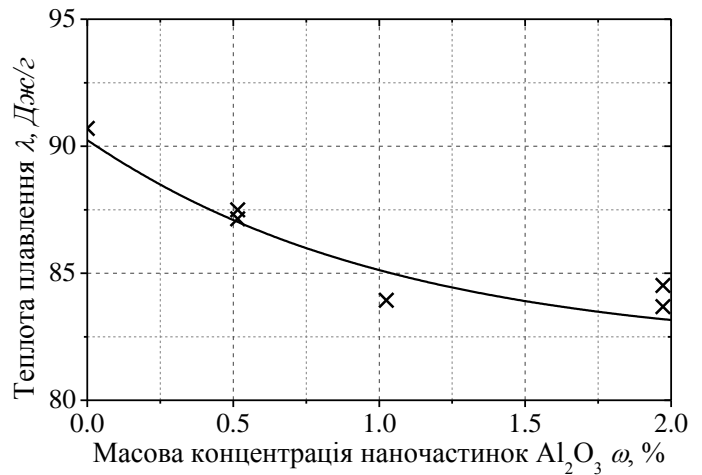


Рис. 6 – Концентраційна залежність теплоти плавлення об'єктів дослідження (ізопропіловий спирт / наночастинок Al_2O_3)

На базі отриманих експериментальних даних було проведено аналіз якості існуючих моделей прогнозування теплоємності нанофлюїдів. Показано, що широко застосовувані моделі Pak і Cho¹ і Xuan і Roetzel² не забезпечують адекватного опису отриманих експериментальних даних. Причому похибка розрахунку за вказаними моделям зростає зі збільшенням температури.

На думку автора, для більш адекватного опису теплофізичних властивостей нанофлюїдів необхідно враховувати, що даний клас рідини є колоїдною системою, що складається з молекул базової рідини в дисперсійному середовищі, наночастинок і молекул сорбованих на поверхні наночастинок. Відповідно до цієї «трифазної моделі» вираз для прогнозування теплоємності нанофлюїда слід записати у вигляді

¹ Pak B. C. Hydrodynamic and heat transfer study of dispersed fluids with submicron metallic oxide particles / B. C. Pak, Y. I. Cho // Exp. Heat Transfer. – 1998. – Vol. 11. - P. 151-170.

² Xuan Y. Conceptions for heat transfer correlations of nanofluids / Y. Xuan, W. Roetzel // Int. J. Heat Mass Transfer. – 2000. – Vol. 43. - P. 3701-3707.

$$c_{s,n} = x_{\text{ч}}c_{s,\text{ч}} + x_{\text{б}}c_{s,\text{б}} + x_{\text{нм}}c_{s,\text{нм}}, \quad (5)$$

де $c_{s,n}$ – мольна теплоємність нанофлюїда; $c_{s,\text{ч}}$ – мольна теплоємність матеріала наночастинок; $c_{s,\text{б}}$ – мольна теплоємність базової рідини; $x_{\text{ч}}$ – мольна доля наночастинок в нанофлюїді; $x_{\text{б}}$ – мольна доля базової рідини в об'ємній фазі; $x_{\text{нм}}$ – мольна доля молекул базової рідини в поверхневому шарі наночастинок; $c_{s,\text{нм}} = c_{s,\text{б}} - c_{s,\text{пл}}$ – зведена мольна теплоємність нанофлюїда, що представляє собою різницю між теплоємністю базової рідини при поточній температурі і теплоємністю при температурі плавлення.

За своїм термодинамічним змістом зведена теплоємність показує, що частина молекул базової рідини сорбується на поверхні наночастинок і утворюють шар структурно орієнтованої фази, теплоємність якої значно нижче, ніж теплоємність рідкої фази базової рідини при тих же температурах.

Виконаний аналіз показує, що величина зведеної мольної теплоємності нанофлюїдів збільшується зі зростанням температури (в дослідженому інтервалі температур). Причому цей ефект спостерігається для різних концентрацій досліджених нанофлюїдів. На підставі виявленого ефекту можна прийти до висновку, що сорбований на поверхні наночастинок шар молекул зі збільшенням температури базової рідини надає все більший ефект на зменшення теплоємності базової рідини. Такий характер зміни зведеної теплоємності може бути тільки в тому випадку якщо величина гідродинамічного радіуса наночастинок зі зростанням температури і концентрації наночастинок (в дослідженому інтервалі температур) буде збільшуватися. Даний висновок був підтверджений вимірами гідродинамічного радіуса, виконаними методом динамічного розсіювання світла (лазерної кореляційної спектроскопії).

В роботі показано, що величина зведеної теплоємності нанофлюїдів цілком корелює зі збільшенням гідродинамічного радіуса при зростанні концентрації наночастинок і температури. У дисертації наведено модель прогнозування зведеної теплоємності для вивчених нанофлюїдів.

Проведене дослідження показує, що запропонована модель прогнозування мольної теплоємності описує експериментальні дані для нанофлюїдів ізопропіловий спирт / наночастинок Al_2O_3 з середньою квадратичною похибкою $\pm 0,8$ Дж/(моль·К) (0,5%) (рис. 7).

Таким чином проведене калориметричне дослідження показує, що домішки наночастинок Al_2O_3 в розчині ізопропілового спирту сприяють зменшенню теплоємності як в рідкій, так і твердій фазах. Ефект концентрації наночастинок Al_2O_3 залежить від абсолютної температури. Зі збільшенням концентрації наночастинок ефект впливу наночастинок Al_2O_3 на теплоємність ізопропілового спирту зростає. У рідкій фазі теплоємність зростає зі збільшенням абсолютної температури від 0,5% при температурі плавлення до 6% при температурі 330 К; в твердій фазі теплоємність зростає зі зменшенням абсолютної температури від 1% при температурі плавлення до 8% при

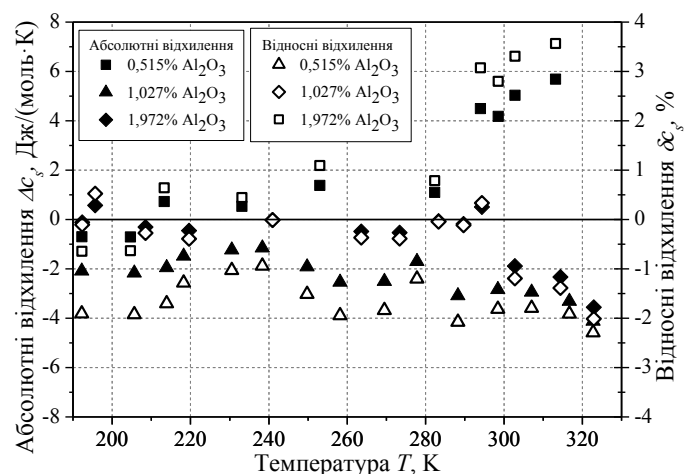


Рис. 7 – Абсолютні і відносні відхилення отриманих експериментальних даних по теплоємності нанофлюїдів (ізопропіловий спирт / наночастинок Al_2O_3) від розрахованих за запропонованою моделлю (5)

температурі 80 К. Домішки наночастинок в розчині ізопропілового спирту сприяють зменшенню температури плавлення і теплоти плавлення.

Другий розділ присвячений вивченню теплопровідності нанофлюїдів. Виконано аналіз основних факторів, що впливають на теплопровідність: спосіб отримання нанофлюїда і методика його підготовки до досліджень; розмір і форма початкових наночастинок, їх концентрація; здатність наночастинок утворювати кластери, розміри кластерів; температура і тиск; тип і властивості базових рідин; наявність сурфактантів; методика проведення експерименту і її адаптація до специфіки нанофлюїдів; вплив конвективної складової і ефекту «пічної труби» та ін.

Проведено огляд і аналіз основних опублікованих досліджень теплопровідності нанофлюїдів з частинками Al_2O_3 і різними базовими рідинами (вода, етиленгліколь, гліцерин, компресорне і моторне масла), в результаті яких показано, що поряд з іншими із зазначених вище факторів вирішальну роль відіграє методика проведення експерименту. У зв'язку з цим, для експериментального дослідження теплопровідності обраної в якості об'єкта дослідження модельної системи ізопропіловий спирт - наночастинок Al_2O_3 були створені дві вимірювальні комірки, які реалізують стаціонарний і нестационарний методи нагрітої нитки. Конструкції вимірювальних пристроїв показані на рис. 8.

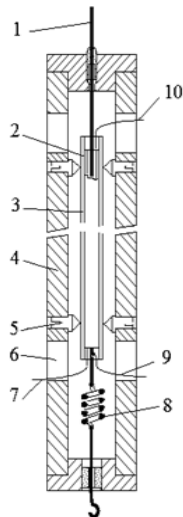


Рис. 8а

1 – платинова нитка, 2 – скляний капіляр, 3 – платиновий капіляр, 4 – каркас, 5 – центруючі гвинти; 6 – оглядове вікно, 7, 9, 10 – струмові і потенційні відводи від нитки і капіляра, 8 – пружина

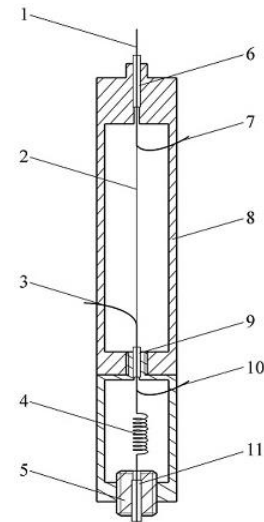


Рис. 8б

1,10 – струмові провода, 2 – платинова нитка, 3, 7 – потенційні провода, 4 – пружина, 5 – вузол натягнення, 6, 9, 11 – скляні капіляри, 8 – каркас

При розробці конструкції вимірювальної комірки, що реалізує стаціонарний метод нагрітої нитки (рис. 8а), були прийняті заходи, спрямовані на обмеження можливості виникнення конвекції як в робочому проміжку, так і поза ним, виключення ефекту «пічної» труби і створення більш рівномірного температурного поля. Відмінною особливістю пристрою є використання тонкостінного платинового капіляра (внутрішній діаметр 1,1 мм, товщина стінки 0,05 мм, довжина 82 мм) в якості зовнішнього термометра опору. Зовнішній термометр опору поміщений в скляний капіляр, центрований установочними гвинтами у взаємно перпендикулярних площинах на двох

рівнях по висоті масивного латунного каркаса вимірювальної комірки. Сляний капіляр служить ізолятором, надає механічну міцність платиновому капіляру і спрощує центрування вимірювального капіляра. В якості внутрішнього термометра опору використовується платиновий провід діаметром 0,1 мм.

Другий вимірювальний пристрій (рис. 8б) реалізує нестационарний метод нагрітої нитки. Основним елементом вимірювальної комірки є термометр опору, виготовлений з платинового проволу діаметром 50 мкм і довжиною 61 мм. Робоча ділянка нитки припаяна до струмопровідних проволу діаметром 0,1 мм, верхній з яких запаяний в центруючому скляному капілярі. Нижній провід, що підводить струм через ізолюючий скляний капіляр, приєднаний до вольфрамової пружини, що забезпечує постійний в часі і незалежний від параметрів стану натяг робочої нитки і умови для її стабільної роботи як термометра опору. Зазначені вище елементи вимірювального центру змонтовані всередині латунного каркаса.

Методика вимірювання теплопровідності нестационарним методом нагрітої нитки заснована на рішенні рівняння Фур'є для лінійного джерела тепла, що представляє собою нескінченно довгу і тонку нитку, що розсіює тепло в нескінченну середу. В рамках цього методу теплопровідність может бути розрахована за формулою

$$k = \frac{q}{4\pi} \frac{d \ln(\tau)}{d\Delta T}. \quad (6)$$

Таким чином, для розрахунку теплопровідності з даних отриманих в експерименті необхідно вимірювати тепловий потік і зміну температури від часу в тій області, де спостерігається лінійна залежність температури від логарифма часу.

Приклад результатів вимірювань теплопровідності ізопропілового спирту з наночастинками Al_2O_3 (об'ємна концентрація наночастинок $\varphi = 2,64\%$) при початковій температурі 8°C на вимірювальному пристрої, що реалізує «класичний» варіант нестационарного методу нагрітої нитки показаний на рис. 9 і 10 у вигляді залежності температури нитки від часу нагріву і залежності температури нитки від логарифма часу з "кроком" за часом 0,02 с при різних значеннях гріючого струму. Як видно з цього графіка, практично у всьому діапазоні вимірюваних параметрів

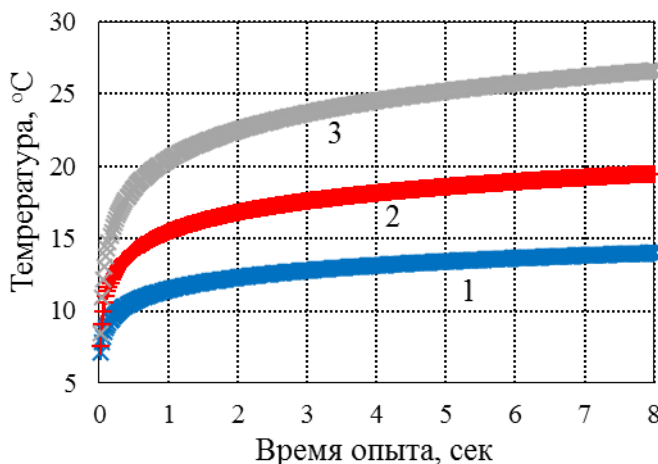


Рис. 9 – Залежність температури нитки від часу нагріву при різних гріючих токах: 1 – 200 мА, 2 – 300 мА, 3 – 400 мА

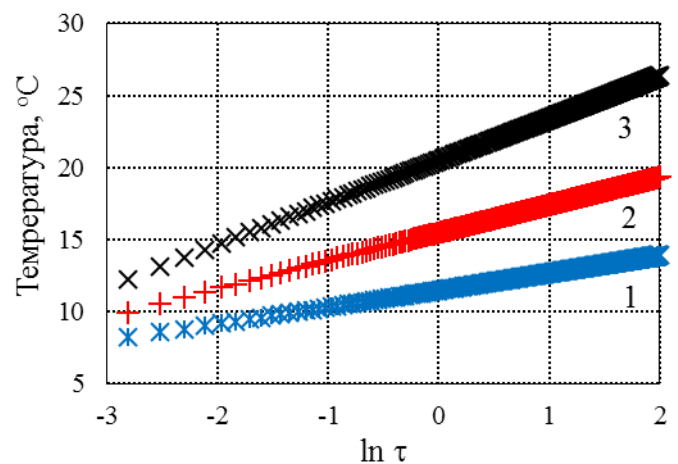


Рис. 10 – Залежність температури нитки від логарифма часу нагріву при різних гріючих токах: 1 – 200 мА, 2 – 300 мА, 3 – 400 мА

значення $\partial\Delta T/\partial(\ln\tau)$ змінюються незначно. Аналіз отриманих даних для різних часових діапазонів, представлений в табл. 1, показує, що розширена невизначеність результатів вимірювань теплопровідності не перевищує 1,2%.

Схема експериментальної установки наведена на рисунку 11. Вимірювальна комірка перебувала в скляному теплообміннику, через який за допомогою термостата прокачувалася термостатуюча рідина. Термостат забезпечував підтримку постійної температури з відхиленнями не більше $\pm 0,03$ К в необхідному діапазоні температур.

Електричні дроти із зони робочих температур до вимірювальних приладів виводилися через ущільнювальний вузол спеціальної конструкції. З метою зменшення електричного опору були використані мідні дроти діаметром 0,35 мм.

Після досягнення необхідної температури на платинову нитку вимірювальної комірки подавалася необхідна напруга. Падіння напруги реєструвалося на нитці і зразковій котушці опору по черзі з часовим інтервалом 0,02 с.

Контрольні вимірювання теплопровідності були проведені за стандартної рідини (толуолу) в діапазоні температур від $20 \leq t \leq 80$ °С. Аналіз цих результатів показав, що відхилення отриманих даних по теплопровідності толуолу відрізняються від стандартних довідкових даних в межах похибок експерименту.

Теплопровідність ізопропілового спирту з добавкою наночастинок Al_2O_3 вимірювалася в діапазоні температур 10 - 75 °С, при цьому досліди проводилися незалежними методами – в стаціонарному і нестаціонарному режимі на пристрої №1 (див.рис. 8а) і в нестаціонарному режимі на пристрої №2 (див. рис. 8б). Експериментальні дані представлені на рис. 12.

Як випливає з отриманих результатів, максимальний ефект впливу наночастинок на теплопровідність ізопропілового спирту

Таблиця 1 – Результати розрахунку $\partial\Delta T/\partial(\ln\tau)$, k і відхилень від середнього $(k-k_{cp})/k_{cp} \cdot 100$, % для різних часових діапазонів

τ , с	$\ln\tau$	$\partial\Delta T/\partial(\ln\tau)$	k , Вт/(м·К)	$(k-k_{cp})/k_{cp} \cdot 100$, %
0,02 - 0,05	-4...-3	1,251	0,1539	-1,11
0,05 - 0,14	-3...-2	1,232	0,1557	0,04
0,14 - 0,36	-2...-1	1,242	0,1544	-0,79
0,36 - 1	-1...0	1,222	0,1570	0,88
1 - 2,74	0...1	1,234	0,1554	-0,15
2,74 - 7,38	1...2	1,219	0,1574	1,14

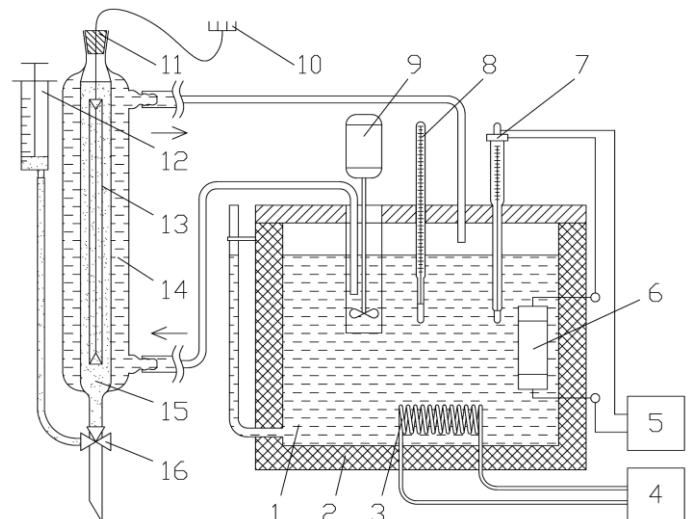


Рис. 11 – Схема експериментальної установки для вимірювання теплопровідності рідин при атмосферному тиску і температурах вище 273 К

1 – рідинний термостат, 2 – ізоляція, 3 – теплообмінник, 4 – холодильна машина, 5 – система регулювання температури, 6 – електричний нагрівач, 7 – контактний термометр, 8 – термометр контролю температури термостата, 9 – насос-мішалка, 10 – вимірювальні дроти, 11 – ущільнювальний вузол, 12 – заправний шприць, 13 – вимірювальна комірка, 14 – скляний теплообмінник проточного типу, 15 – досліджувана рідина, 16 – триходовий вентиль

становить приблизно 12-13% (при концентрації наночастинок 2,6%).

Отримані експериментальні дані були апроксимовані у вигляді залежності зведеної теплопровідності k_n/k_0 (де k_n - теплопровідність нанофлюїда, k_0 - теплопровідність базової рідини) від температури і концентрації наночастинок

$$k_n / k_0 = 1 + (a + b \cdot t) \varphi, \quad (7)$$

де a і b - коефіцієнти: $a = 3,36 \cdot 10^{-2}$; $b = 5,00 \cdot 10^{-4}$, φ - об'ємна концентрація наночастинок.

Відхилення всіх результатів вимірювань, включаючи базову рідину і нанофлюїди, від апроксимаційних рівнянь не перевищували 1,5%.

У дисертації наведено аналіз основних механізмів збільшення теплопровідності в нанорідинах: броунівський рух наночастинок, утворення високотеплопровідного рідкого шару (з товщиною молекулярного рівня) на кордоні розділу рідина - наночастинок, балістичний перенос теплової енергії всередині індивідуальної наночастинки і між наночастинками, який відбувається при їх контакті, вплив кластеризації наночастинок, а також сучасні моделі розрахунку теплопровідності нанофлюїдів. Незважаючи на велику кількість таких моделей, багато з них були розроблені для конкретних додатків і вимагають для свого використання ряд важковизначених параметрів. У зв'язку з цим, автор вирішив обмежитися порівнянням отриманих експериментальних даних з розрахунком за класичною моделлю Максвелла (Maxwell³) і її модифікаціями Гамільтона і Кроссера (Hamilton and Crosser⁴) для сферичних і циліндричних наночастинок. Результати порівняння представлені на рисунку 13.

Як впливає з наведеного рисунка, кращий збіг експериментальних даних досягається при розрахунку за моделями Максвелла і Гамільтона і Кроссера для циліндричних наночастинок.

У **третьому розділі** дисертації наведені результати дослідження в'язкості нанофлюїдів. В'язкість є важливою характеристикою для розробки та оптимізації технологічних теплообмінних апаратів, в яких циркулює потік теплоносія, оскільки ця властивість визначає витрати енергії на прокачування теплоносіїв і значно впливає на ефективність процесів теплообміну. Разом з тим, експериментальні дослідження в'язкості нанофлюїдів, проведені до теперішнього часу, вельми обмежені і суперечливі.

В останні роки був опублікований ряд робіт з дослідження впливу наночастинок оксидів металів на в'язкість базових рідин, таких як вода, етиленгліколь (ЕГ), різні машинні та холодильні компресорні масла (КМ) та ін. Наведений в дисертації огляд і аналіз цих робіт показав, що

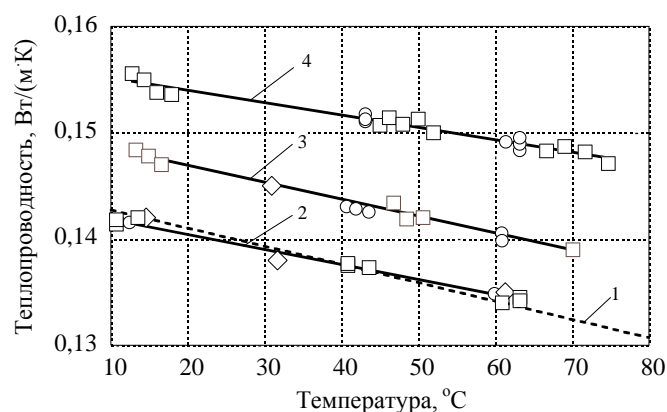


Рис. 12 – Експериментальні дані про теплопровідність системи IC + Al₂O₃

1 – IC (довідкові дані), 2 – IC, 3 – IC + 1,19% Al₂O₃, 4 – IC + 2,64% Al₂O₃; ○ – вимірювання на першій комірці в стаціонарному режимі, □ – вимірювання на другій комірці, ◇ – вимірювання на першій комірці в нестаціонарному режимі

³ Maxwell, J. C. A Treatise on Electricity and Magnetism [Text] / J. C. Maxwell. – 2nd ed. Oxford, UK: Clarendon Press, 1881.

⁴ Hamilton, R. L. Thermal conductivity of heterogeneous two component systems [Text] / R. L. Hamilton, O. K. Crosser // I&EC Fundam. – 1962. Vol. 1, № 3. – P. 182-191.

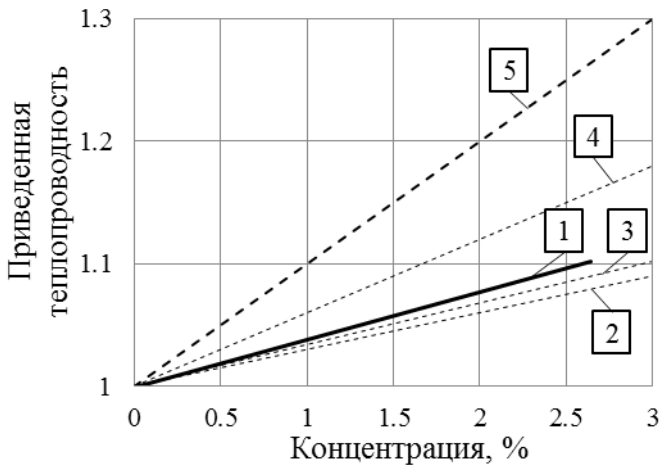


Рис. 13 – Порівняння експериментальних даних по теплопровідності системи ізопропіловий спирт-наночастинки Al_2O_3 з розрахунком для різних моделей.

1 – результати експерименту при $40\text{ }^\circ\text{C}$, 2 – Розрахунок за моделями Максвелла і Гамільтона і Кроссера для Al_2O_3 (сферичні наночастинки), 3 – розрахунок за моделлю Гамільтона і Кроссера для циліндричних наночастинок, 4, 5 – розрахунок за моделлю Гамільтона і Кроссера для сферичних наночастинок

рухається в ламінарному режимі через капіляр з заданими геометричними розмірами.

Аналіз різних конструкцій капілярних віскозиметрів дозволив зробити вибір на користь віскозиметра з «висячим» рівнем ВПЖ-4. У такому віскозиметрі перепад тисків створюється стовпом самої досліджуваної рідини, причому рідина в віскозиметрі має вільний рівень, з'єднана з атмосферою, а кількість заправляємої рідини може бути довільною. Невизначеність експериментальних даних, отриманих з використанням такого віскозиметра в відносному варіанті, не перевищує 1-2%.

На рисунку 14 наведена схема експериментальної установки для вимірювання в'язкості. Віскозиметр встановлений всередині скляної посудини Дьюара, через теплообмінник якого за допомогою термостата типу У - 10 прокачувалася термостатуюча рідина. Для інтенсифікації теплообміну в посудині Дьюара передбачена мішалка. Температура в посудині Дьюара підтримувалася системою автоматичного регулювання в межах $\pm 0,02\text{ K}$. Вимірювання температури здійснювалося за допомогою платинового термометра опору з невизначеністю не більше $0,05$ град і цифрового мультиметра.

У досліджах були використані три віскозиметра з діаметрами капілярів $0,62$; $0,82$ і $1,12$ мм. В'язкість розраховувалася за формулою

$$\nu = \frac{g_{Od}}{g} \cdot \bar{\tau} \cdot K, \quad (8)$$

практично у всіх дослідженнях виявлений істотний ефект впливу наночастинок на в'язкість базових рідин.

Виконаний аналіз показав, що в'язкість нанофлюїдів залежить від концентрації, розміру і типу наночастинок, способу приготування нанофлюїдів, а також від методик і проведення експерименту, проте кількісні оцінки цих залежностей з опублікованих даних отримати не вдалося. Наприклад, дані щодо зведеної динамічної в'язкості η_n/η_b (де η_n і η_b - в'язкості нанофлюїда і базової рідини відповідно) для одних і тих самих нанофлюїдів з однаковими розмірами наночастинок, отримані різними авторами, можуть відрізнятися між собою в 4-5 разів.

Для дослідження в'язкості нанофлюїдів був використаний метод капіляра. Цей метод є найбільш теоретично обгрунтованим, точним і може бути реалізований як у відносному, так і в абсолютному варіантах. При визначенні в'язкості методом капіляра необхідно виміряти перепад тиску в фіксованих точках потоку, що

де ν – кінематична в'язкість зразка при температурі експерименту, $\text{мм}^2/\text{с}$, g_{od} – локальне значення прискорення вільного падіння для м. Одеса, $9,8074 \text{ м/с}^2$, g – стандартне значення прискорення вільного падіння, $9,80665 \text{ м/с}^2$, τ – середній час протікання, с; K – константа віскозиметра, $\text{мм}^2/\text{с}^2$.

Константи віскозиметрів були прийняті по їх паспортними даними, а також перевірені в контрольних дослідах по стандартним довідковим даним (толуолу і ізопропіловому спирту). Зіставлення цих даних показало, що розбіжність в константах віскозиметра не перевищує $\pm 0,5\%$.

При виборі об'єктів дослідження в'язкості були сформульовані наступні завдання:

– дослідити в'язкість модельної системи ізопропіловий спирт – наночастинки Al_2O_3 при різних концентраціях наночастинок і температурі для визначення впливу цих факторів на ефективну в'язкість;

- дослідити вплив добавки наночастинок на в'язкість технічно важливої рідини – холодильного компресорного масла.

Друге завдання пов'язане з тим, що добавка наночастинок, як слідує з

опублікованих в останні роки робіт, забезпечує певні переваги нанофлюїдів в порівнянні з традиційними робочими речовинами холодильних машин. Так в ряді робіт показано, що наночастинки можуть бути використані в якості добавки для підвищення розчинності мінерального масла з HFC-хладонами. При цьому поліпшується повернення масла в компресор і підвищуються енергетичні характеристики холодильної системи. Наприклад, в роботах Нагатані (Nagatani⁵) та Фельдерхофа (Felderhof⁶) показано, що заміна R134a/синтетичне масло на R134a/мінеральне масло с наночастинами призводить до зменшення енергоспоживання і збільшення COP на 26%, а використання хладону R600a з наночастинами призводить до зменшення енергоспоживання на 9,6%. Можливі причини зазначеного ефекту, полягають в поліпшенні характеристик тертя в компресорі і збільшенні коефіцієнтів тепловіддачі в випарнику і конденсаторі. Однак, детально ці причини вивчені не були.

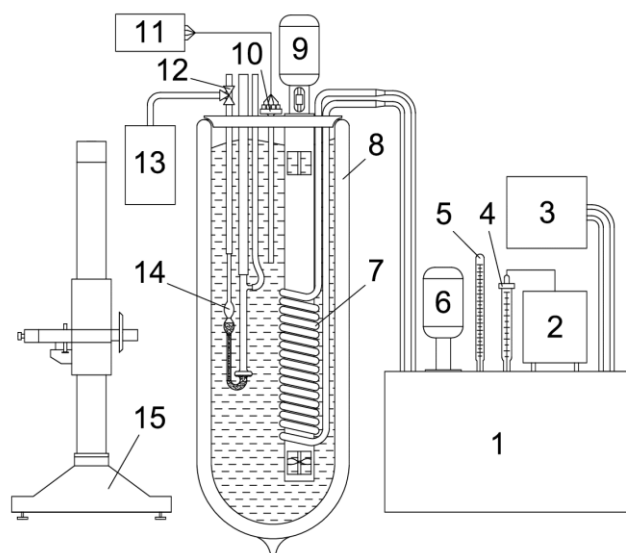


Рис. 14 – Схема експериментальної установки для вимірювання в'язкості

1 – рідинний термостат U-10, 2 – система регулювання температури, 3 – холодильна машина, 4 – контактний термометр, 5 – контрольний ртутний 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 M 3510 A, 12 – триходовий вентиль, 13 – вакуумний насос, 14 – капілярний віскозиметр ВПЖ-4, 15 – катетометр

⁵ Nagatani, T. Statistical theory of effective viscosity in a random suspension [Text] / T. Nagatani // J. Phys. Soc. Japan. – 1979. – Vol. 47, – № 1. – P. 320-326.

⁶ Felderhof, B. U. The effect of Brownian motion on the transport properties of a suspension of spherical particles [Text] / B. U. Felderhof // Physica A. – 1983. – Vol. 118, – № 1. – P. 69-78.

Слід зазначити, що добавка наночастинок в холодильні компресорні масла істотно збільшують їх в'язкість, однак присутність сурфактанта (наприклад, невеликі домішки ізопропілового спирту) забезпечують протилежний ефект.

Рішення поставлених в розділі задач потребувало також вимірювання в'язкості базових рідин – ІС, КМ та КМ – ІС сумішей.

Об'єкти дослідження в'язкості представлені в таблиці 2.

Результати вимірювань в'язкості наведені в дисертації. Частина опитаних даних для системи ІС/Al₂O₃ приведена на рис. 15.

Таблиця 2 – Об'єкти дослідження в'язкості

Об'єкт дослідження	Масова конц. ІС, %	Масова конц. Al ₂ O ₃ , %
Базові рідини - індивідуальні речовини		
КМ	-	-
ІС	-	-
Базові рідини - суміші		
КМ/ІС	5,59	-
КМ/ІС	10,04	-
КМ/ІС	19,50	-
Нанофлюїди		
ІС/Al ₂ O ₃	99,88	0,12
ІС/Al ₂ O ₃	95,00	5,00
ІС/Al ₂ O ₃	88,93	11,07
ІС/Al ₂ O ₃	88,88	11,12
КМ/ІС/Al ₂ O ₃	8,80	2,20
КМ/ІС/Al ₂ O ₃	9,40	1,10

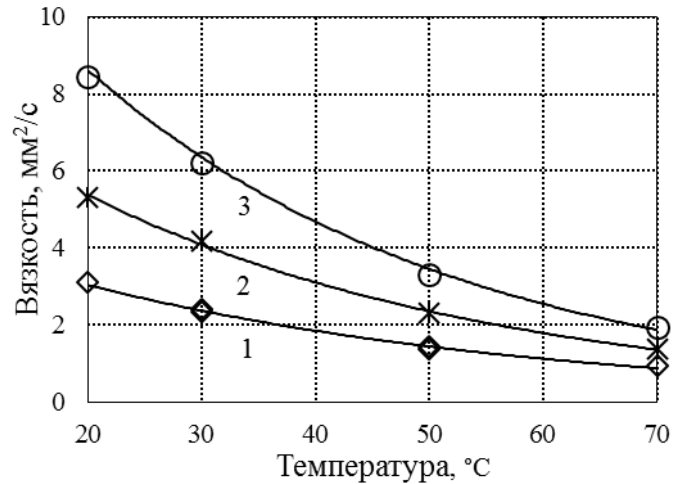


Рис. 15 – Температурна залежність в'язкості для системи ІС/Al₂O₃ при різній масовій концентрації наночастинок:
1 – ω_ч = 0%; 2 – ω_ч = 5%; 3 – ω_ч = 11%

Для опису даних про в'язкість для системи ізопропіловий спирт – наночастини Al₂O₃ складено рівняння, що дозволяє розраховувати в'язкість при різних температурах і концентраціях наночастинок:

$$\log \nu = \sum_{i=1}^1 \sum_{j=0}^2 a_{ij} t^i \omega_{\text{ч}}^j, \quad (9)$$

де $a_{00} = 7,001 \cdot 10^{-1}$, $a_{01} = 6,434 \cdot 10^{-2}$, $a_{02} = -2,074 \cdot 10^{-3}$, $a_{10} = -1,080 \cdot 10^{-2}$, $a_{11} = -2,740 \cdot 10^{-4}$, $a_{12} = 1,088 \cdot 10^{-5}$; $\omega_{\text{ч}}$ – масова концентрація наночастинок, %; t – температура, °С.

Порівняння отриманих експериментальних даних з результатами розрахунку за рівнянням (9) показало, що відхилення не перевищують 3%.

Результати вимірювань в'язкості КМ і сумішей цієї олії з ІС та наночастинами Al₂O₃, представлені на рис. 16, ілюструють висновок про те, що добавка наночастинок істотно збільшує в'язкість базової рідини, а присутність сурфактанта забезпечує протилежний ефект. Таким чином, підібравши співвідношення концентрацій наночастинок і сурфактанту можна забезпечити стандартну в'язкість і індекс в'язкості холодильного компресорного масла в необхідних межах.

У дисертації подано докладний аналіз моделей для розрахунку ефективного коефіцієнта в'язкості, починаючи з класичної роботи Ейнштейна, в якій враховувався вплив частинок на гідродинамічне поле швидкості несучої рідини і, як наслідок, на тензор напружень та коефіцієнт в'язкості.

Пізніше відбувалися численні спроби узагальнити модель Ейнштейна на випадок більш високих концентрацій наночастинок. Ці роботи можна поділити на три групи. У першій з них гідродинамічними методами визначалися поправки до полів швидкостей і тисків базової рідини, обумовлені взаємовпливом дисперсних частинок. У другій групі робіт ефективний коефіцієнт в'язкості нанофлюїдів визначався методами нерівноважної статистичної механіки. Нарешті, до третьої групи відносяться роботи, в яких поля швидкостей і тисків моделюються деякими стохастичними законами. Отримані співвідношення дозволили дещо розширити діапазон опису експериментальних даних щодо в'язкості нанофлюїдів, але кординально проблему визначення в'язкості нанофлюїдів не вирішують.

Це пояснюється протиречивістю експериментальних даних, обумовленою природними труднощами проведення дослідів: не вдається створити монодисперсну нанорідину, практично не контролюється розподіл часток за розмірами. Крім того, з ростом концентрації частинок у нанорідини може змінюватися реологія.

Ці висновки ілюструються рис. 17, де представлено порівняння деяких експериментальних даних для систем вода / Al_2O_3 і етиленгліколь / Al_2O_3 , а також розрахунку за класичною моделлю Ейнштейна (А) і моделям Ейнштейна (В) і Бетчелора (С), що використовують ефективну концентрацію наночастинок.

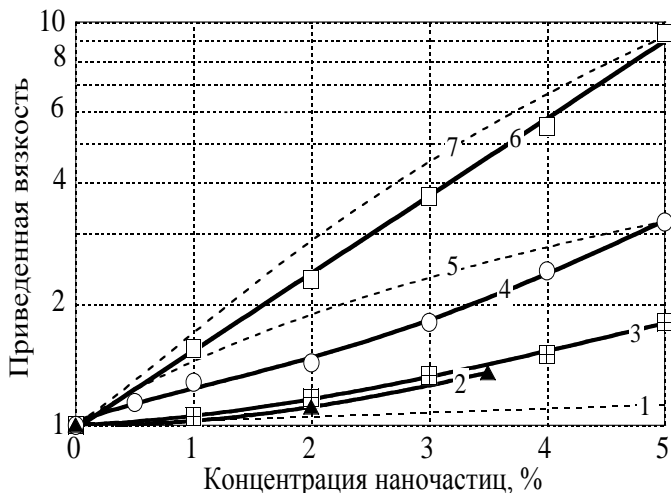


Рис. 17 – Залежність приведеної в'язкості від об'ємної концентрації наночастинок

1 – (А), 2 – ЕГ/ Al_2O_3 (28 нм), 3 – вода/ Al_2O_3 (28 нм), 4 – ЕГ/ Al_2O_3 (25 нм), 5 – (В), 6 – вода/ Al_2O_3 (25 нм), 7 – (С)

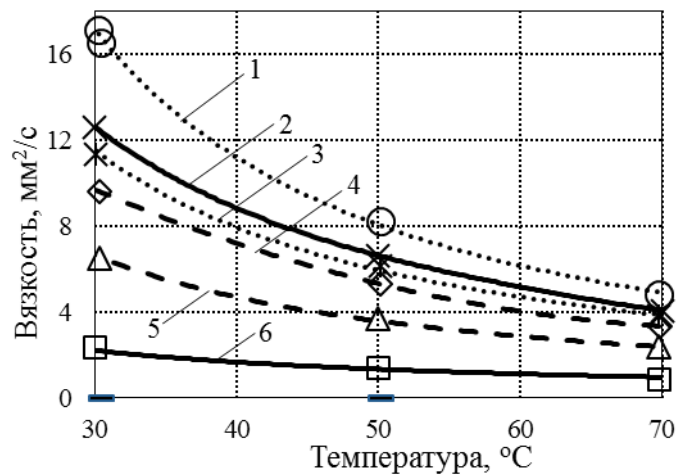


Рис. 16 – Залежність в'язкості досліджуваних зразків від температури

1 – КМ/ІС/ Al_2O_3 ($\omega_{КМ} = 89\%$; $\omega_{ІС} = 8,8\%$; $\omega_ч = 2,2\%$); 2 – КМ; 3 – КМ/ІС/ Al_2O_3 ($\omega_{КМ} = 89,5\%$; $\omega_{ІС} = 9,4\%$; $\omega_ч = 1,1\%$); 4 – КМ/ІС ($\omega_{КМ} = 94,4\%$; $\omega_{ІС} = 5,6\%$); 5 – КМ/ІС ($\omega_{КМ} = 80,5\%$; $\omega_{ІС} = 19,5\%$), 6 – ІС

Як видно з рис. 17, зведена в'язкість системи вода/ Al_2O_3 за даними робіт різних авторів при одній і тій самій об'ємній концентрації наночастинок 5% відрізняється в 5 разів при практично однаковому розмірі наночастинок.

Обробка отриманих даних у вигляді залежності зведеної в'язкості η_n/η_0 від об'ємної концентрації наночастинок показана на рис. 18.

Як видно, ізотерми зведеної динамічної в'язкості розширюються, тобто ефект впливу наночастинок на в'язкість залежить від температури. Цей результат отримано вперше. Можливо, зі збільшенням температури і рухливості молекул кластери наночастинок починають розпадатися, що призводить до зменшення ефекту впливу наночастинок на

в'язкість базової рідини.

Для опису цього ефекту модель Ейнштейна була модифікована шляхом введення температурної функції

$$\eta_n / \eta_0 = 1 + (a - b(T - 273,15)) \varphi_c, \quad (10)$$

де a і b – коефіцієнти: $a = 8,24 \cdot 10^{-1}$, $b = 4,57 \cdot 10^{-3}$; φ_c – об'ємна концентрація наночастинок, %; T – температура, К.

Порівняння експериментальних даних і результатів розрахунку за рівнянням (10) показало, що розбіжності не перевищують 3%.

В дисертації також вирішена проблема розрахунку в'язкості суміші базової рідини і сурфактанту, особливістю якої є значна відмінність як в'язкості компонентів, так і їх основних фізико-хімічних параметрів. Модифікований метод твердих сфер був успішно застосований для цієї мети і може бути рекомендований для вирішення подібних завдань.

ВИСНОВКИ І РЕЗУЛЬТАТИ

У дисертації отримані експериментальні дані про калоричні властивості і коефіцієнтів переносу (теплопровідності і в'язкості) нанофлюїдів з частинками Al_2O_3 . Велика частина результатів вимірювань отримана вперше, при цьому використані незалежні методи дослідження, що підвищує достовірність досвідчених даних. Вивчено вплив наночастинок на теплофізичні властивості системи ізопропанол/ Al_2O_3 . Запропоновано нову модель прогнозування теплоємності нанофлюїдів на лінії насичення, а також моделі для розрахунку теплопровідності і в'язкості нанофлюїдів з частинками Al_2O_3 .

1. Створені експериментальні установки для дослідження калоричних властивостей нанофлюїдів методами дискретного і монотонного нагріву. Отримано нові дані щодо теплоємності нанофлюїдів ізопропіловий спирт / наночастинок Al_2O_3 на лінії насичення від температури плавлення до 330 К, дані щодо теплоємності зразків у твердій фазі в інтервалі температур від 80 до 185 К. Крім того, на цій експериментальній установці отримано дані про вплив наночастинок на температуру і теплоту плавлення нанофлюїдів, при цьому розширена невизначеність отриманих експериментальних даних не перевищує 0,4%.

2. Домішки наночастинок Al_2O_3 сприяють зменшенню теплоємності ізопропілового спирту як в рідкій, так і твердій фазах, а також призводять до зниження значень температури плавлення і теплоти плавлення. Величина зведеної мольної теплоємності нанофлюїдів збільшується з ростом температури, причому цей ефект спостерігається для різних концентрацій досліджених нанофлюїдів. Такий характер зміни зведеної теплоємності пов'язаний зі збільшенням гідродинамічного радіуса наночастинок з ростом їх концентрації і температури. Цей висновок був підтверджений вимірами гідродинамічного радіуса, виконаними методом динамічного розсіювання світла (лазерної кореляційної спектроскопії).

3. На підставі отриманої експериментальної інформації про калоричні властивості нанофлюїдів (ізопропіловий спирт / наночастинок Al_2O_3) запропонована нова модель

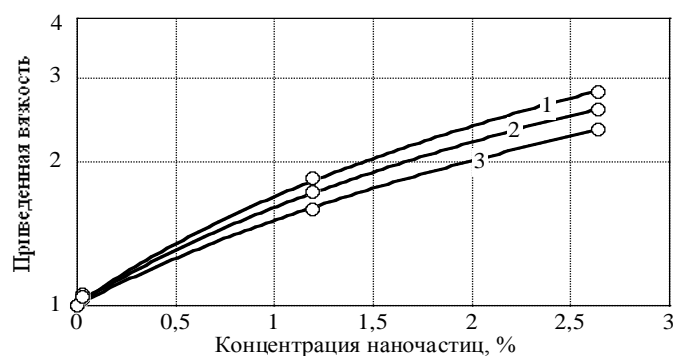


Рис. 18 – Залежності зведеної в'язкості η_n/η_0 від об'ємної концентрації наночастинок φ_c :
1 – 30 °C, 2 – 50 °C, 3 – 70 °C

прогнозування теплоємності нанофлюїдів на лінії кипіння, яка на відміну від існуючих моделей розрахунку теплоємності має термодинамічний сенс.

4. На основі проведеного аналізу основних факторів, що впливають на результати вимірювань теплопровідності, в тому числі методики проведення експерименту і її адаптація до специфіки нанофлюїдів, конвективної складової, ефекту «пічної труби» та ін., для експериментального дослідження теплопровідності обраної в якості об'єкта дослідження модельної системи ізопропіловий спирт – наночастинки Al_2O_3 були використані два незалежні методи – стаціонарний і нестаціонарний методи нагрітої нитки, що забезпечують невизначеність експериментальних даних не більше 1,2%.

5. Вперше отримані експериментальні дані про коефіцієнт теплопровідності нанофлюїдів ізопропанол/ Al_2O_3 двома незалежними методами при різних концентраціях наночастинок в діапазоні температур 10 - 75 °C. Максимальний ефект впливу наночастинок на теплопровідність ізопропілового спирту становить приблизно 12-13% (при концентрації наночастинок 2,6%). Експериментальні дані оброблені у вигляді залежності зведеної теплопровідності від температури і концентрації наночастинок, при цьому відхилення всіх результатів вимірювань, включаючи базову рідину і нанофлюїди, не перевищують 1,5%.

6. Зроблено аналіз основних механізмів збільшення теплопровідності в нанорідинах, а також розглянуті сучасні моделі розрахунку теплопровідності нанофлюїдів. Показано, що більшість з них були розроблені для конкретних додатків і вимагають для свого використання ряд важко визначених параметрів. Показано, що краще узгодження отриманих експериментальних даних має місце при розрахунку по моделям Максвелла і Гамільтона - Кроссера для циліндричних наночастинок.

7. Показано, що ефект впливу наночастинок на в'язкість базових рідин може бути досить істотним. Результати досліджень в'язкості системи ізопропіловий спирт - наночастинки Al_2O_3 при різних концентраціях наночастинок і температурах для з'ясування впливу цих факторів на ефективну в'язкість показали, що ізотерми зведеної динамічної в'язкості розширюються, тобто ефект впливу наночастинок на в'язкість залежить від температури.

8. Для дослідження впливу добавки наночастинок на в'язкість технічно важливої рідини - холодильного компресорного масла виміряні в'язкості сумішей масло - ізопропіловий спирт (як базових рідин) і цих сумішей з добавкою наночастинок Al_2O_3 . За результатами цих досліджень зроблено висновок про те, що добавка наночастинок істотно збільшує в'язкість базової рідини, а присутність сурфактанта забезпечує протилежний ефект. Таким чином, підібравши співвідношення концентрацій наночастинок і сурфактанту можна «відрегулювати» стандартну в'язкість і індекс в'язкості холодильного компресорного масла в необхідних межах.

9. Для опису ефекту впливу наночастинок на в'язкість була модифікована модель Ейнштейна шляхом введення температурної функції, яка дозволяє підвищити якість прогнозування в'язкості нанофлюїдів. Вирішено також проблему розрахунку в'язкості багатокомпонентних технічних нанофлюїдів з компонентами, які істотно розрізняються фізико-хімічними властивостями. Модифікований метод твердих сфер, успішно застосований для цієї мети, може бути рекомендований для вирішення подібних завдань.

ОСНОВНІ ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Железный В. П. Методические особенности изучения процессов кипения в свободном объеме нанофлюида изопропанол/ Al_2O_3 [Текст] / В. П. Железный, Ю. В. Семенюк, В. Я. Гоцульский [и др.] // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2014. – № 2/5(68). – С. 39-45. *Особистий внесок: участь у створенні експериментального стенду по дослідженню стабільності нанофлюїдів, виконання експериментальних досліджень, обробка експериментальних даних, оформлення публікації.*

2. Геллер В. З. Свойства переноса смесей хладагентов [Текст] / В. З. Геллер, Н. А. Шимчук, М. Н. Плохотнюк // Холодильна техніка та технологія. – 2014. – Т. 149, № 3. – С. 4-9. *Особистий внесок: виконання огляду, переклад на англійську мову, оформлення публікації.*

3. Шимчук Н. А. Расчет вязкости смесей компрессионного масла с изопропиловым спиртом модифицированным методом жёстких сфер [Текст] / Н. А. Шимчук, Н. И. Лапардин, В. З. Геллер // сб. научных трудов ОНАПТ. – Одесса. – 2014. – Вып. 45. – Том 1. – С. 15-18. *Особистий внесок: виконання експериментальних досліджень, обробка та аналіз експериментальних даних, підготовка матеріалів публікації.*

4. Шимчук Н. А. О влиянии различных факторов на теплопроводность нанофлюидов [Текст] / Н. А. Шимчук, В. З. Геллер // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2014. – Т. 72, № 6/11. – С. 35-40. *Особистий внесок: виконання огляду, аналіз експериментальних даних, оформлення публікації.*

5. Экспериментальное исследование теплофизических свойств нанотеплоносителей на основе растворов пропиленгликоль/вода [Текст] / В. П. Железный, Д. А. Ивченко, С. С. Рябикин, Н. А. Шимчук // Вестник Казанского технологического университета, – 2014. – Т. 17. № 19. С. 64-66. *Особистий внесок: створення експериментального стенду, виконання експериментальних досліджень, обробка та аналіз експериментальних даних, підготовка матеріалів публікації.*

6. Комплексное экспериментальное исследование теплофизических свойств нанофлюидов изопропиловый спирт/ Al_2O_3 на линии кипения [Текст] / В. П. Железный, В. З. Геллер, Н. А. Шимчук [и др.] // Вестник казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 21. – С. 97-99. *Особистий внесок: створення експериментального стенду, виконання експериментальних досліджень, обробка та аналіз експериментальних даних, підготовка матеріалів публікації.*

7. Геллер В. З. Свойства переноса нанофлюидов [Текст] / В. З. Геллер, Н. А. Шимчук, С. Н. Губанов // Холодильна техніка та технологія. – 2015. – Т. 51, № 6. – С. 72-77. *Особистий внесок: створення експериментального стенду, виконання експериментальних досліджень, оформлення публікації.*

8. Влияние примесей наночастиц Al_2O_3 на теплоемкость изопропилового спирта [Текст] / Т. Л. Лозовский, Н. А. Шимчук, И. В. Мотовой, В. П. Железный // Холодильна техніка та технологія. – 2016. – Т. 52, – № 1, – С. 70-79. – *Особистий внесок: створення експериментального стенду, виконання експериментальних досліджень, обробка та аналіз експериментальних даних, підготовка матеріалів та оформлення публікації.*

АНОТАЦІЯ

Шимчук М. О. **Експериментально-розрахункове дослідження теплофізичних характеристик нанофлюїдів.** – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.14.06 – Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика. – Одеська національна академія харчових технологій, Одеса, 2017 р.

Дисертація присвячена комплексному експериментальному дослідженню калоричних властивостей і коефіцієнтів переносу (теплопровідності і в'язкості) модельної системи, що складається з ізопропілового спирту з домішками наночастинок Al_2O_3 , дослідженню впливу основних параметрів на теплофізичні властивості нанофлюїдів і розробці простих моделей розрахунку теплоємності, теплопровідності і в'язкості нанофлюїдів на базі доступної інформації, що враховують основні впливові фактори.

В роботі вирішені наступні завдання: розробити й подати створені експериментальні установки для дослідження теплофізичних властивості нанофлюїдів: теплоємності – методами дискретного і монотонного нагріву; теплопровідності – незалежними стаціонарним і нестаціонарним методами нагрітої нитки; в'язкості – капілярним методом; експериментально досліджено вплив наночастинок на теплоємність, теплопровідність і в'язкість модельної системи, що складається з ізопропілового спирту з домішками наночастинок Al_2O_3 ; вивчено вплив домішок наночастинок Al_2O_3 на зміну теплоємності ізопропілового спирту як в рідкій, так і твердій фазах, а також його температури і теплоти плавлення; проаналізовано основні фактори, що впливають на теплопровідність нанофлюїдів і проведені вимірювання теплопровідності системи ізопропіловий спирт – наночастинок Al_2O_3 двома незалежними методами; досліджено вплив домішок наночастинок на в'язкість систем ізопропіловий спирт – наночастинок Al_2O_3 і компресорне масло – ізопропіловий спирт – наночастинок Al_2O_3 ; розроблені моделі для прогнозування теплоємності, теплопровідності і в'язкості нанофлюїдів на базі доступної інформації.

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 зниження значень температури плавлення і теплоти плавлення. Величина зведеної мольної теплоємності нанофлюїдів збільшується з ростом температури, причому цей ефект спостерігається для різних концентрацій досліджених нанофлюїдів. За результатами дослідження теплопровідності встановлено, що максимальний ефект впливу наночастинок на теплопровідність ізопропілового спирту становить приблизно 12–13% (при концентрації наночастинок 2,6%). В'язкість модельної системи ізопропіловий спирт – наночастинок Al_2O_3 досліджена при різних концентраціях наночастинок і температурах для з'ясування впливу цих факторів на ефективну в'язкість, а також вивчено вплив добавки наночастинок на в'язкість технічно важливою рідини – холодильного компресорного масла. За результатами цих досліджень зроблено висновок про те, що добавка наночастинок істотно збільшує в'язкість базової рідини, а присутність сурфактанта забезпечує протилежний ефект.

Запропоновано нову модель прогнозування теплоємності нанофлюїдів на лінії кипіння, а також моделі для розрахунку теплопровідності і в'язкості нанофлюїдів з частинками Al_2O_3 .

Ключові слова: теплоємність, теплопровідність, в'язкість, нанофлюїд, наночастинок, ізопропіловий спирт, компресорне масло, моделі розрахунку.

АННОТАЦИЯ

Шимчук Н. А. **Экспериментально-расчетное исследование теплофизических характеристик нанофлюидов.** – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.14.06 – Техническая теплофизика и промышленная теплоэнергетика. – Одесская национальная академия пищевых технологий, Одесса, 2017 г.

Диссертация посвящена комплексному экспериментальному исследованию калорических свойств и коэффициентов переноса (теплопроводности и вязкости) модельной системы, состоящей из изопропилового спирта с примесями наночастиц Al_2O_3 , исследованию влияния основных параметров на теплофизические свойства нанофлюидов и разработке простых моделей расчёта теплоёмкости, теплопроводности и вязкости нанофлюидов на базе доступной информации, учитывающих основные влияющие факторы.

В работе решены следующие задачи: разработаны и созданы экспериментальные установки для исследования теплофизических свойства нанофлюидов: теплоемкости - методами дискретного и монотонного нагрева; теплопроводности – независимыми стационарным и нестационарным методами нагретой нити; вязкости – капиллярным методом; экспериментально исследовано влияние наночастиц на теплоемкость, теплопроводность и вязкость модельной системы, состоящей из изопропилового спирта с примесями наночастиц Al_2O_3 ; изучено влияние примесей наночастиц Al_2O_3 на изменение теплоемкости изопропилового спирта как в жидкой, так и твердой фазах, а также его температуры и теплоты плавления; проанализированы основные факторы, влияющие на теплопроводность нанофлюидов и проведены измерения теплопроводности системы изопропиловый спирт - наночастицы Al_2O_3 двумя независимыми методами; исследовано влияние примесей наночастиц на вязкость систем изопропиловый спирт - наночастицы Al_2O_3 и компрессорное масло - изопропиловый спирт - наночастицы Al_2O_3 ; разработаны модели для прогнозирования теплоемкости, теплопроводности и вязкости нанофлюидов на базе доступной информации.

Проведенные эксперименты показали, что примеси наночастиц Al_2O_3 способствуют уменьшению теплоемкости изопропилового спирта как в жидкой, так и твердой фазах, а также приводят к понижению значений температуры плавления и теплоты плавления. Величина избыточной мольной теплоемкости нанофлюидов увеличивается с ростом температуры, причем этот эффект наблюдается для различных концентраций исследованных нанофлюидов. По результатам исследования теплопроводности установлено, что максимальный эффект влияния наночастиц на теплопроводность изопропилового спирта составляет примерно 12-13% (при концентрации наночастиц 2,6%). Вязкость модельной системы изопропиловый спирт - наночастицы Al_2O_3 исследована при различных концентрациях наночастиц и температурах для выяснения влияния этих факторов на эффективную вязкость, а также изучено влияние добавки наночастиц на вязкость технически важной жидкости – холодильного компрессорного масла. По результатам этих исследований сделано заключение о том, что добавка наночастиц существенно увеличивает вязкость базовой жидкости, а присутствие сурфактанта обеспечивает противоположный эффект.

Предложена новая модель прогнозирования теплоемкости нанофлюидов на линии кипения, а также модели для расчёта теплопроводности и вязкости нанофлюидов с частицами Al_2O_3 .

Ключевые слова: теплоемкость, теплопроводность, вязкость, нанофлюид, наночастицы, изопропиловый спирт, компрессорное масло, модели расчёта.

ABSTRACT

Shimchuk N. A. **Experimental and computational study of thermal characteristics of nanofluids.** – Manuscript.

Thesis for Candidate of science (Engineering) degree by specialty 05.14.06 – «Technical Thermophysics and Thermal Engineering». – Odessa National Academy of Food Technologies, Odessa, 2017.

The thesis is devoted to a comprehensive experimental investigation of the caloric properties and transport coefficients (thermal conductivity and viscosity) of the model system consisting of isopropyl alcohol with impurities of Al_2O_3 nanoparticles, investigation of the influence of key parameters on the thermophysical properties of nanofluids and development of simple models for calculating the heat capacity, thermal conductivity and viscosity of nanofluids on the basis of available information, taking into account the main influencing factors.

The following tasks were solved in the work: designed and developed experimental setup for investigation of thermophysical properties of nanofluids: heat capacity – discrete and repetitive heating; thermal conductivity – independent steady-state and transient hot-wire methods; viscosity – capillary method; experimentally investigated the effect of nanoparticles on heat capacity, thermal conductivity and viscosity of a model system consisting of isopropyl alcohol with impurities of Al_2O_3 nanoparticles; studied the effect of the admixtures of Al_2O_3 nanoparticles on the change in the heat capacity of isopropyl alcohol in both liquid and solid phases, as well as its temperature and heat of melting; the main factors affecting the thermal conductivity of nanofluids and measured the thermal conductivity of the system isopropyl alcohol - Al_2O_3 nanoparticles by two independent methods; investigated the effect of impurity nanoparticles on the viscosity of the system isopropyl alcohol - Al_2O_3 nanoparticles and compressor oil - isopropyl alcohol - Al_2O_3 nanoparticles; developed model to predict the heat capacity, thermal conductivity and viscosity of nanofluids on the basis of available information.

Experiments have shown that impurities of Al_2O_3 nanoparticles reduces the specific heat of isopropyl alcohol in both liquid and solid phases, but also lead to lower values of melting point and heat of fusion. The magnitude of the excess molar heat capacity of nanofluid increases with increasing temperature, and this effect is observed for different concentrations of nanofluids. According to the results of investigation of thermal conductivity, it was found that the maximum effect of nanoparticles on the thermal conductivity of isopropyl alcohol is about 12-13% (at a concentration of nanoparticles of 2.6%). The viscosity model of the system isopropyl alcohol - Al_2O_3 nanoparticles was investigated at different concentrations of nanoparticles and temperatures to determine the influence of these factors on the effective viscosity and the influence of nanoparticles additives on the viscosity is an important fluid – refrigerating compressor oils. According to the results of these studies we have concluded that the addition of nanoparticles increases the viscosity of the base fluid, and the presence of the surfactant provides the opposite effect.

Proposed a new model for predicting the heat capacity of nanofluids on the saturation line, as well as models for calculation of thermal conductivity and viscosity of nanofluids with Al_2O_3 particles.

Keywords: heat capacity, thermal conductivity, viscosity, nanofluid, nanoparticles, isopropyl alcohol, compressor oil, calculation model.