

**ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN**

**АЛМАТЫ ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ
АЛМАТИНСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ALMATY TECHNOLOGICAL UNIVERSITY**

**ХАЛЫҚАРАЛЫҚ ТОҢАЗЫТУ АКАДЕМИЯСЫ
МЕЖДУНАРОДНАЯ АКАДЕМИЯ ХОЛОДА
INTERNATIONAL ACADEMY OF REFRIGERATION**



**VII ХАЛЫҚАРАЛЫҚ ҒЫЛЫМИ-ТЕХНИКАЛЫҚ КОНФЕРЕНЦИЯ
«ҚАЗАҚСТАН-ТОҢАЗЫТУ 2017»**

**VII МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«КАЗАХСТАН-ХОЛОД 2017»**

**VII INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND TECHNICAL CONFERENCE
«KAZAKHSTAN-REFRIGERATION 2017»**

**Конференция баяндамаларының жинағы
15-16 наурыз, 2017 ж.**

**Сборник докладов конференции
15-16 марта 2017 г.**

**Proceedings of the Conference
March 15-16, 2017**

Алматы, 2017

УДК 621.56/59(063)

ББК 31.392

К14

Сборник докладов подготовлен под редакцией
доктора технических наук, академика **Кулажанова Т.К.**

Редакционная коллегия:

Цой А.П., Бараненко А.В., Кантарбаев Р.А.,
Шлейкин А.Г., Андреева В.И. (ответ.секретарь)

К14 Казахстан-Холод 2017: Сб. докл. межд.науч.-техн. конф. (15-16 марта
2017 г.) – Алматы: АТУ, 2017. – 285 с.

ISBN 978-601-263-389-4

В докладах представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований, проведенных в Казахстане, Германии, России, Японии и Украине по следующим направлениям: холодильная техника и компрессоростроение, теплохладоснабжение, системы кондиционирования воздуха и жизнеобеспечения, экология в холодильной промышленности, холодильная и пищевая технология. Сборник рассчитан на специалистов и ученых, работающих в областях холодильной, пищевой, химической, нефтеперерабатывающей промышленности, а также на специалистов по системам кондиционирования воздуха и жизнеобеспечения жилых, коммерческих зданий и спортивных комплексов.

УДК 621.56/59(063)

ББК 31.392

ISBN 978-601-263-389-4

© АТУ, 2017

УДК 621.56:620.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НАНОХЛАДОНОСИТЕЛЕЙ И
НАНОХЛАДАГЕНТОВ С УЛУЧШЕННЫМИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ**

*Железный В.П., д.т.н., Хлиева О.Я., к.т.н., Гордейчук Т.В., аспирант
Одесская национальная академия пищевых технологий, Украина
E-mail: khliyev@ukr.net, tetyana_gordeychuk@mail.ru, vzhelezny@mail.ru*

Последние годы все активнее исследуются перспективы применения нанофлюидов для повышения энергетической эффективности холодильных систем [1,2]. Применительно к холодильному применению наибольший интерес представляют рабочие тела пароконденсационных машин с добавками наночастиц и нанохладоносители. В качестве добавок в хладоносители и в рабочие тела холодильного оборудования исследователи выбирают преимущественно наночастицы оксидов металлов, другие типы наночастицы используются реже [1–5]. В сравнении с традиционными рабочими телами и хладоносителями, нанофлюиды характеризуются улучшенными теплофизическими свойствами (прежде всего теплопроводностью) и обеспечивают более высокие

значения коэффициентов теплоотдачи как при вынужденной конвекции (нанохладоносители), так и при кипении (нанохладгенты) [1,2,6–8]. Кроме того, добавки наночастиц в рабочие тела пароконденсационных холодильных машин способствуют повышению их энергетической эффективности [1, 9, 10].

Разработка технологии приготовления и оценка устойчивости нанохладоносителей или рабочих тел с добавками наночастиц должны предшествовать любым исследованиям перспектив применения нанофлюидов в реальных холодильных системах. Причем, по мнению авторов, устойчивость (неизменность дисперсного состава) нанофлюида необходимо оценивать не только в статических условиях хранения нанофлюидов, но и в процессе проведения экспериментов по измерению теплофизических свойств и исследованию процессов теплообмена.

Целью работы была оценка влияния различных технологических факторов процесса приготовления перспективных для холодильных систем нанохладоносителей на основе пропиленгликоля и рабочих тел на основе хладагента R141b с добавками наночастиц оксидов металлов на средний размер наночастиц в полученных нанофлюидах.

1. Обзор существующих технологий приготовления устойчивых нанофлюидов.

Обзорных работ, посвященных рассмотрению технологии приготовления нанофлюидов достаточно [3–5, 11–13]. Однако, четких рекомендаций о конкретных технологиях в этих источниках не приводится. Часто исследователи, изучающие перспективы применения нанофлюидов в качестве хладоносителей и рабочих тел в холодильном оборудовании не уделяют должного внимания технологии их приготовления. В результате, даже одни и те же исследователи не всегда получают воспроизводимые результаты как по теплофизическим свойствам нанофлюидов, так и по показателям эффективности при их использовании в оборудовании.

В настоящее время выделяют две основные технологии приготовления нанофлюидов: одноступенчатый и двухступенчатый методы.

Одноступенчатая технология заключается в формировании наночастиц непосредственно в жидкости. При этом возможен химический синтез наночастиц в жидкости либо формирование наночастиц путем испарения макроскопических количеств вещества с последующей конденсацией в базовой жидкости. Такие нанофлюиды обычно отличаются повышенной агрегативной устойчивостью. К недостаткам метода относится сложность его реализации в промышленных масштабах и невозможность использования для легкокипящих базовых жидкостей [5, 14].

Двухступенчатая технология основана на производстве сухих наночастиц, которые впоследствии диспергируются в соответствующей базовой жидкости. Метод нашел широкое применение для приготовления нанофлюидов с наночастицами оксидов металлов благодаря своей простоте и отработанным технологиям получения сухих наночастиц в промышленных масштабах. Недостатком этого метода является сложность качественного диспергирования наночастиц в жидкости. При этом интенсификация теплоотдачи за счет присутствия наночастиц будет ниже, чем для нанофлюида, приготовленного одноступенчатым методом (при равных долях наночастиц в жидкости) [5, 14].

Для диспергирования наночастиц в базовой жидкости чаще всего используют ультразвуковую обработку. Ее преимущества по сравнению с механическим измельчением с использованием мелющих элементов связаны с повышенной чистотой получаемых и достаточно высокой степенью однородности нанофлюидов. К недостаткам относятся нагрев жидкости в процессе диспергирования; высокие энергозатраты; необходимость контроля дисперсности наночастиц в жидкости в процессе диспергирования.

Альтернативой ультразвуковому диспергированию является механическое измельчение, осуществляемое в шаровых (бисерных), вибрационных, планетарных мельницах. Недостатком механического диспергирования является длительность процесса и возможное загрязнение нанофлюидов примесями от мелющих элементов.

Важным фактором при приготовлении нанофлюидов является длительность процесса диспергирования. В периодических научных изданиях до сих пор отсутствуют публикации, в которых давались бы более-менее четкие рекомендации по времени процесса диспергирования наночастиц в базовой жидкости. Однако в ряде работ говорится о необходимости контролирования в процессе приготовления нанофлюида размера наночастиц [6,7], дзета-потенциала [8], теплопроводности [15,16] и вязкости [15]. Известно, что размер наночастиц в жидкости определяет такие свойства нанофлюидов как теплопроводность и вязкость. Именно эти свойства нанофлюидов, определяют перспективность их применения в качестве хладоносителей и рабочих тел.

2 Методика проведения экспериментальных исследований

2.1 Объекты исследования

В качестве объектов исследования рассматривались следующие нанофлюиды:

- пропиленгликоль/вода/регулирующее вязкость вещество/ наночастицы Al_2O_3 (48,28 / 46,22 / 4,98 / 0,52 % масс.);
- триэтиленгликоль/ наночастицы Al_2O_3 (99,00 / 1,00 % масс.);
- пропиленгликоль/ наночастицы Al_2O_3 (99,00 / 1,00 % масс.);
- хладагент R141b/наночастицы TiO_2 (Wenzhou Jingcheng Chemical Co) (99,912 / 0,088 % масс.) с добавками ПАВ в количествах, приведенных в таблица 1.
- хладагент R141b/наночастицы TiO_2 (Sigma Aldrich) (99,90 / 0,10 % масс.) с добавками ПАВ в количествах, приведенных в таблица 1.

Таблица 1 – Концентрации ПАВ в образцах нанофлюида R141b/наночастицы TiO_2

№ образца	ПАВ, % масс.	№ образца	ПАВ, % масс.	№ образца	ПАВ, % масс.	№ образца	ПАВ, % масс.
наночастицы TiO_2 (Wenzhou Jingcheng Chemical Co)							
0	Отсутствует	5	Span, 0,016	10	SDBS, 0,015	14	SDS, 0,014
1	CTAB, 0,016	6	Span, 0,038	11	SDBS, 0,045	15	SDS, 0,034
2	CTAB, 0,042	7	Span, 0,058	12	SDBS, 0,092	16	SDS, 0,063
3	CTAB, 0,080	8	Span, 0,082	13	SDBS, 0,108	17	SDS, 0,083
4	CTAB, 0,086	9	Span, 0,118				
наночастицы TiO_2 (Sigma Aldrich)							
0	Отсутствует	2	CTAB, 0,108	4	Span, 0,062		
1	CTAB, 0,052	3	Span, 0,035	5	Span, 0,103		

Выбор хладагента R141b в качестве базовой жидкости объясняется, во-первых, тем, что он находится в жидком состоянии при температуре окружающей среды и атмосферном давлении, поэтому его удобно использовать при приготовлении нанофлюида; во-вторых, он относится к группе галоидопроизводных углеводородов (R134a, R410A и др.), широко применяемых в холодильных системах. Поэтому эффекты, полученные при исследовании модельной системы R141b/наночастицы могут быть распространены и на другие хладагенты.

Характеристики наночастиц, использованных в исследованиях, приведены в таблице 2, физические и химические свойства используемых для приготовления нанофлюидов ПАВ (все ПАВ производства Sigma-Aldrich) приведены в таблице 3.

Таблица 2 – Характеристики наночастиц, использованных в исследованиях

Вид наночастиц	TiO_2 (анатаз)	TiO_2 (анатаз)	Al_2O_3 (α -модиф.)
CAS №	CAS № 1317-70-0	-	-
Размер наночастиц в порошке (по заявлениям производителя), нм	менее 25 нм	18 нм	10±5 нм
Производитель	Sigma Aldrich	Wenzhou Jingcheng Chemical Co	

Таблица 3 – Физические и химические свойства ПАВ

Краткое обозначение, принятое в статье	SDBS	SDS	CTAB	Span 80
Название, заявленное производителем	Sodium dodecylbenzenesulfonate	Sodium dodecyl sulfate	Cetyl trimethylammonium bromide	Sorbitane monooleate
Химическая формула	$C_{18}H_{29}NaO_3S$	$C_{12}H_{25}NaO_4S$	$C_{19}H_{42}NBr$	$C_{24}H_{44}O_6$
CAS №	CAS № 25155-30-0	CAS № 151-21-3	CAS № 57-09-0	CAS № 1338-43-8
Молярная масса, кг/кмоль	348,48	288,38	364,5	428,6
Природа ПАВ	Анионное	Анионное	Катионное	Неионогенное

2.2 Используемое оборудование

Взвешивание необходимых количеств компонентов объектов исследования проводилось на электронных аналитических весах с неопределенностью измерения массы $\pm 0,0005$ мг.

Для всех рассматриваемых нанофлюидов механическое диспергирование наночастиц осуществлялось в бисерной мельнице, заполненной шариками из ZrO_2 диаметром 2 мм непосредственно в базовой жидкости.

Ультразвуковое диспергирование проводилось с использованием ультразвукового погружного генератора УЗГ 13-0.1/22 (частота 22 кГц, мощность 0,1 кВт) (для нанофлюидов на основе труднолетучих базовых жидкостей) или с использованием ультразвуковой ванны Codison CD 4800 (частота 42 кГц, мощность 0,07 кВт) (для нанофлюидов на основе легколетучих базовых жидкостей).

2.3 Методика определения размера наночастиц в нанофлюиде

Авторами исследований в качестве параметра для контроля качества подготавливаемых нанофлюидов был принят средний размер наночастиц в нанофлюиде.

Следует отметить, что «истинный» размер наночастиц можно определить лишь методом электронной микроскопии, который неприемлем для исследования наночастиц в жидкостях. В настоящее время для оценки размера наночастиц в жидкости наиболее распространение на практике получил метод динамического рассеяния света (фотонной корреляционной спектроскопии). Но определенные перспективы имеются у более простого с позиции аппаратного оформления метода, основанного на явлении статического рассеяния света на неоднородностях в жидкости - метода спектротурбидиметрии [17 – 19].

Необходимым условием использования метода спектротурбидиметрии для оценки размера наночастиц является отсутствие поглощения света наночастицами, а также отсутствие вторичного светорассеяния (что соблюдается при малых концентрациях дисперсной фазы). Для многих перспективных для применения в холодильных системах нанофлюидов (на основе таких жидкостей как фторуглеродных хладагенты, компрессорные масла, вода, пропиленгликоль и наночастиц оксидов металлов, таких как TiO_2 , Al_2O_3) требуемые условия соблюдаются.

Для определения размеров частиц сферической формы, если их размер (диаметр) составляет от 1/10 до 1/3 длины световой волны и показатели преломления частиц и среды не сильно различаются, можно воспользоваться эмпирическим уравнением Геллера [19]:

$$D = k \cdot \lambda^n \quad (1)$$

где k - константа, не зависящая от длины волны; D – оптическая плотность образца.

Практическая реализация метода спектротурбидиметрии при исследовании размера наночастиц в нанофлюидах заключалась в измерении спектральной зависимости коэффициента пропускания падающего света T образцами нанофлюидов относительно базовой жидкости. Измерения проводились на спектрофотометре Shimadzu UV-120-02 в плоскопараллельных оптических ячейках при нескольких значениях длин волн λ видимой части спектра (интервал длин волн выбирался в зависимости от мутности образца таким образом, чтобы постараться исключить многократное рассеяние света на наночастицах). Иногда для исследования размера наночастиц в образце требовалось предварительно разбавление нанофлюида для снижения его мутности.

Пересчет величины коэффициента пропускания - T (выраженной в %) в оптическую плотность - D (меру ослабления света прозрачными объектами) производился по формуле:

$$D = \lg(100/T) \quad (2)$$

Построение зависимости $\lg D = f(\lg \lambda)$ позволяло определить показатель степени в уравнении Геллера (1) - n как тангенс угла наклона прямолинейного участка $\lg D = f(\lg \lambda)$. По численному значению величины n по методикам [17, 19] оценивался средний радиус наночастиц в нанофлюидах.

3 Результаты экспериментального исследования

3.1 Влияние технологических параметров приготовления нанохладоносителей на размер наночастиц в полученных нанофлюидах

На рисунках 1 – 3 приведено изменение среднего размера наночастиц, определенного методом спектротурбидиметрии в процессе приготовления указанных выше нанофлюидов с использованием различных технологий: ультразвукового диспергирования, механического диспергирования, комбинации ультразвукового и механического диспергирования. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) при приготовлении данных нанофлюидов не использовались.

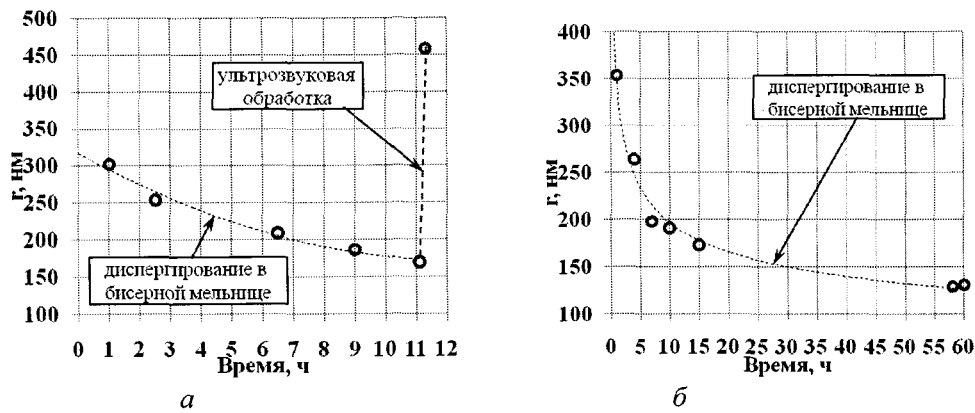


Рисунок 1 - Изменение размера наночастиц в процесс приготовления нанофлюида триэтиленгликоль/ наночастицы Al_2O_3 (99,0 / 1,00 % масс.)

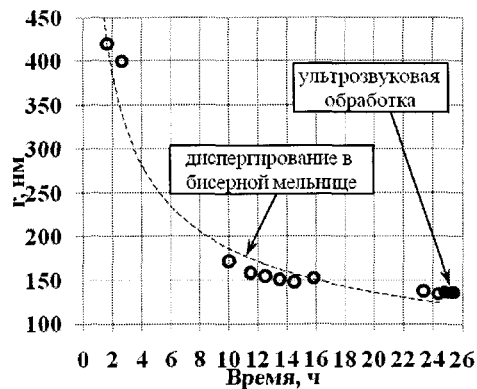


Рисунок 2 - Изменение размера наночастиц в процессе приготовления нанофлюида пропиленгликоль/ наночастицы Al_2O_3 (99,0 / 1,00 % масс.)

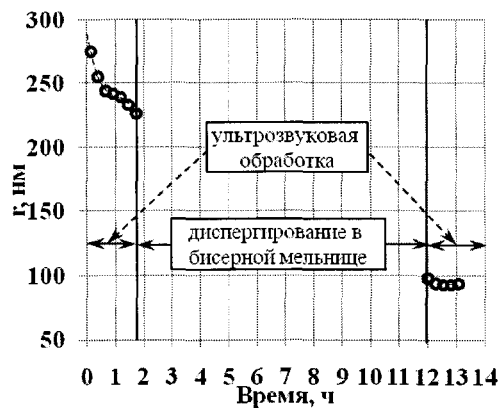


Рисунок 3 - Изменение размера наночастиц в процессе приготовления нанофлюида пропиленгликоль / вода / регулирующее вязкость вещество/ наночастицы Al_2O_3 (48,28 / 46,22 / 4,98 / 0,52 % масс.)

3.2 Влияние добавок ПАВ и их концентрации в нанохладагенте на размер наночастиц в полученных нанофлюидах

Проведенные исследования показывают, что далеко не всегда получается обеспечить агрегативную устойчивость нанофлюидов без применения ПАВ. Предварительные исследования технологии создания рабочих тел для холодильных систем с добавками наночастиц показали, что нанофлюиды состава хлорфторуглероды (углеводороды) /наночастицы оксидов металлов как в присутствии компрессорных масел, так и без них не являются агрегативно устойчивыми системами.

На рисунке 4 приведены фотографии образцов нанофлюида R141b/наночастицы TiO_2 (Wenzhou Jingcheng Chemical Co) (99,917 / 0,083 масс. %) и нанофлюида R141b/наночастицы TiO_2 (Sigma Aldrich) (99,90 / 0,10 масс. %), приготовленных в результате последовательного ультразвукового (30 минут), механического (12 часов) и ультразвукового (30 минут) диспергирования без добавок ПАВ.

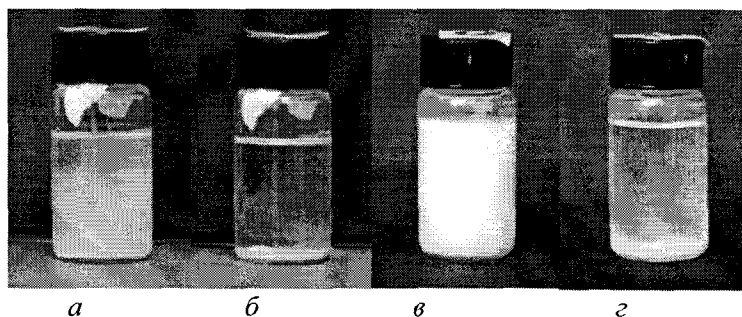


Рисунок 4 – Образцы нанофлюидов R141b/наночастицы TiO_2 : *a* и *б* - наночастицы Sigma Aldrich, фотографии сделаны через 1 час и через 18 часов после приготовления, соответственно; *в* и *г* - наночастицы Wenzhou Jingcheng Chemical Co, фотографии сделаны сразу и через 20 часов после приготовления, соответственно.

Для создания устойчивой системы на основе галоидозамещенных углеводородных хладагентов были выполнены исследования по подбору типа ПАВ и его концентрации для хладагента R141b и наночастиц TiO_2 .

При приготовлении всех образцов нанофлюидов, рассматриваемых в данном разделе, наночастицы в виде порошка смешивались с хладагентом и полученная смесь подвергалась последовательно ультразвуковому (30 минут), механическому (12 часов) и в конце снова ультразвуковому (30 минут) диспергированию. Необходимое количество ПАВ добавлялось перед последним этапом приготовления (ультразвуковой обработкой).

Фотографии всех образцов нанофлюида с наночастицами TiO_2 (Wenzhou Jingcheng Chemical Co) 0,088 масс. %. сразу после приготовления и через 20 часов при хранении в статических условиях приведены на рисунке 5.

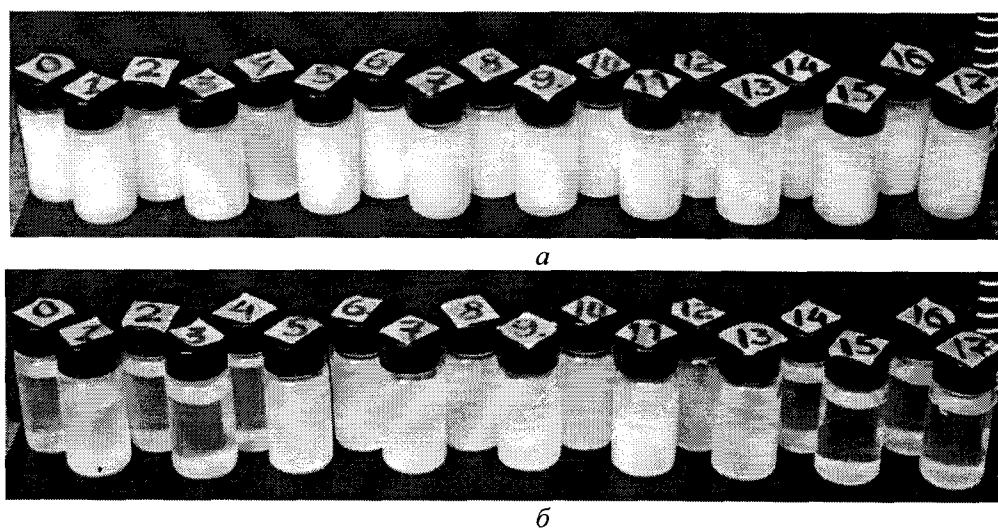


Рисунок 5 – Фотографии нанофлюида R141b/наночастицы TiO_2 (Wenzhou Jingcheng Chemical Co) (0,088 / 99,912 % масс.) (номер на крышке соответствует номеру образца в таблице 1): *a* – сразу после приготовления, *б* – через 20 часов после приготовления.

Для оценки влияния добавок ПАВ на степень дисперсности полученных нанофлюидов для устойчивых образцов был измерен средний размер наночастиц сразу после приготовления и через 20 часов. Причем образцы, для которых наблюдалось оседание наночастиц в ячейках (все образцы с ПАВ СТАВ и SDS) были отбракованы и не использовались для дальнейших исследований.

Для оценки возможности повышения степени дисперсности нанофлюидов на основе R141b и наночастиц TiO_2 (Wenzhou Jingcheng Chemical Co) устойчивые образцы (с добавками ПАВ Span 80 и

SDBS) были подвергнуты дополнительному ультразвуковому диспергированию. На первом этапе ультразвуковая обработка проводилась в течение 2,5 часов, на втором - в течение 2,0 часов. После каждого этапа диспергирования проводилось измерение размера наночастиц.

Результаты измерения размера наночастиц на разных этапах исследования образцов нанофлюидов в зависимости от концентрации ПАВ приведены на рисунке 6.

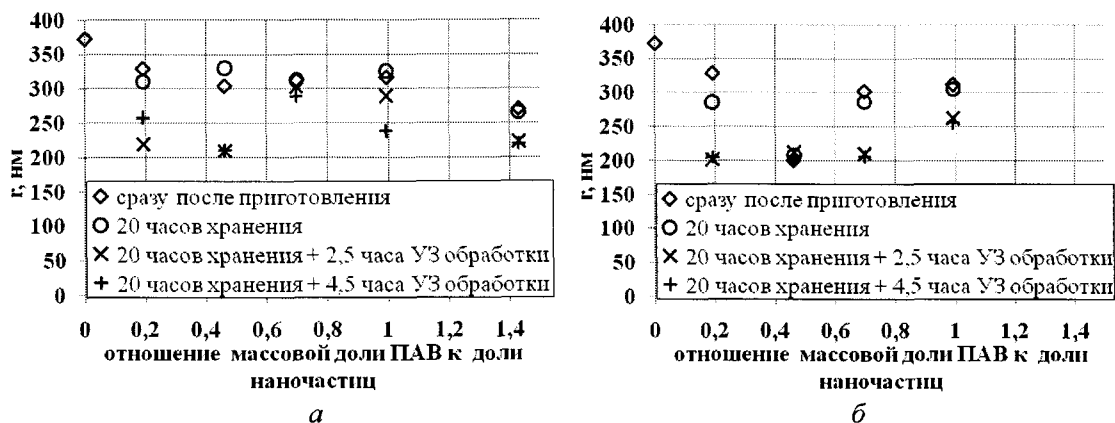


Рисунок 6 – Зависимость среднего размера наночастиц в нанофлюиде в зависимости от концентрации ПАВ: а – ПАВ Span 80; б - ПАВ SDBS.

4 Анализ результатов экспериментального исследования

4.1 Анализ влияния технологических параметров приготовления нанохладоносителей на размер наночастиц в полученном нанофлюиде

Информация, приведенная на рисунках 1-3, позволяет сформулировать вывод, что использование ультразвукового диспергирования не всегда дает положительный результат с позиции уменьшения размера наночастиц в жидкости. Применительно к технологии приготовления нанофлюида на основе триэтиленгликоля и наночастиц Al_2O_3 было показано, что после предварительного механического дробления, ультразвуковая обработка привела к резкому укрупнению размера – образованию агрегатов наночастиц. Данные результаты частично согласуются с выводами, полученными другими исследователями о неоднозначном влиянии ультразвуковой обработки на степень дисперсности наночастиц в жидкости.

Так, в работе [20] говорится, что при кратковременной ультразвуковой обработке суспензий не получается достичь нужной степени измельчения частиц, а при слишком длительной обработке возникает агрегация тонкодисперсных частиц [20]. В работе [21] показано, что при длительной ультразвуковой обработке нанофлюида на основе этиленгликоля и ZnO раздробленные наночастицы снова начинают собираться в кластеры. В работе [8] показано, что значение дзета-потенциала для нанофлюида на основе воды и Al_2O_3 после ультразвуковой обработки в течение 5 часов резко увеличилось, однако при последующей ультразвуковой обработке постепенно начало снижаться (что говорит о снижении агрегативной устойчивости нанофлюида).

Вместе с тем исследования, проведенные для нанофлюидов, приготовленных на основе пропиленгликоля и наночастиц Al_2O_3 , показали, что после длительного механического дробления, дополнительная ультразвуковая обработка в течении 30 мин не привела к заметному изменению размера наночастиц (рис. 2).

Некоторые исследователи предлагают использовать сочетание ультразвукового и механического диспергирования наночастиц [7,22]. Результаты проведенного исследования подтверждают целесообразность применения методики, которая состоит из комбинации ультразвукового и механического воздействия (с предварительным ультразвуковым диспергированием) – рисунок 3. При таком подходе при механическом дроблении в агрегатах наночастиц образуются сети трещин, по которым, при дальнейшей ультразвуковой обработке, в результате кавитационных явлений в жидкости, агрегаты разрушаются. Целесообразность комбинированного подхода к диспергированию нанофлюидов будет способствовать снижению энергозатрат на приготовление нанофлюида, так как ультразвуковая обработка характеризуется большим расходом энергии, по сравнению с механической.

4.2 Анализ влияния добавок ПАВ и их концентрации в нанохладагенте на размер наночастиц в полученных нанофлюидах

Приготовить нанофлюид на основе наночастиц TiO_2 и R141b без применения ПАВ не удалось – рисунок 4. Причем об агрегативной неустойчивости полученного флюида говорит тот факт, что жидкость над осадком практически не содержит наночастиц. Вместе с тем, в работе [23] отмечается хорошая устойчивость (в течение 3–4 недель) системы R141b/наночастицы TiO_2 (0,01 – 0,05 об. %) приготовленной при помощи ультразвукового диспергирования наночастиц (средний размер в порошке 21 нм) в течение 6 часов без добавок ПАВ.

Из рассмотренных различных видов ПАВ удалось определить наиболее подходящие для создания устойчивых нанофлюидов на основе R141b и наночастиц TiO_2 . Образцы, содержащие ПАВ СТАВ и SDS оказались агрегативно неустойчивыми, что характеризовалось образованием рыхлого осадка в течение короткого промежутка времени (менее одного часа) после приготовления. Неплохую агрегативную устойчивость системы R141b/наночастицы TiO_2 обеспечил неионогенный ПАВ Span 80 и анионный ПАВ SDBS. Наглядно устойчивость и образцов демонстрирует рисунок 5.

Проведенные исследования показывают, что через 20 часов хранения в статических условиях, даже в образцах R141b/наночастицы TiO_2 (Wenzhou Jingcheng Chemical Co) с ПАВ Span 80 и SDBS наблюдался небольшой плотный осадок. При этом отмечалось наличие различной оптической плотности образцов нанофлюида по высоте ячеек. Дополнительно в устойчивых образцах был измерен средний размер наночастиц сразу после приготовления и через 20 часов после хранения (с предварительным взбалтыванием образцов перед заправкой в оптические ячейки). Полученные данные показывают, что средний размер частиц во всех образцах оказался достаточно большим, чем и объясняется частичное оседание крупных частиц, - рисунок 6.

Для образцов R141b/наночастицы TiO_2 (Sigma Aldrich) с ПАВ Span 80 независимо от концентрации ПАВ через 18 часов хранения визуальные наблюдения также показали различие оптической плотности нанофлюидов по высоте ячеек. Причем осадка наночастиц на дне ячеек не наблюдалось. Размер наночастиц TiO_2 (Sigma Aldrich) в данных образцах сразу после приготовления составлял 131 ± 3 нм, что существенно ниже, чем для нанофлюида с наночастицами TiO_2 (Wenzhou Jingcheng Chemical Co) при соблюдении одинаковой технологии приготовления. Причем зависимости полученного размера наночастиц от концентрации ПАВ выявлено не было.

Объяснить различие в полученных размерах наночастиц в нанофлюиде при использовании наночастиц разных производителей (с приблизительно одинаковым начальным размером в порошке) можно как несоответствием заявленного производителем размера наночастиц реальным размерам, так и изменением заявленного производителем размера наночастиц со временем в процессе их хранения.

Результаты проведенных исследований (рис. 6) показывают, что дополнительное ультразвуковое диспергирование нанофлюида с ПАВ приводит к существенному уменьшению размера наночастиц. На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что диспергирование наночастиц TiO_2 в хладагенте R141b необходимо осуществлять в присутствии ПАВ, а не вводить ПАВ на последнем этапе приготовления нанофлюида. По всей видимости, ПАВ выполняет роль диспергирующего агента при приготовлении нанофлюида. Так, при приготовлении образца нанофлюида с наночастицами TiO_2 (Sigma Aldrich) 0,10 масс. % и ПАВ Span 80 для исследований процессов кипения нанофлюидов ПАВ добавлялся перед механическим диспергированием наночастиц в бисерной мельнице, а не после, как в приведенных выше исследованиях. Размер наночастиц, измеренный методом спектротурбидиметрии сразу после приготовления нанофлюида, составил 100-107 нм (результат многократных измерений), что ниже приведенных выше размеров 131 ± 3 нм.

Следует заметить, что полученные результаты по выбору типа ПАВ не в полной мере согласуются с данными, приведенными в работах [24, 25]. В работе [24] для системы R113/наночастицы Si приготовленной с использованием трех типов ПАВ (катионного, анионного и неионогенно) для всех образцов показана хорошая стабильность (оцененная методом спектрофотометрии) в течение 24 ч. Причем авторы [24] отмечают, что устойчивость нанофлюидов была сопоставимой для всех использованных для приготовления нанофлюидов ПАВ, что кажется сомнительным. В дальнейших исследованиях этих авторов [25] для системы R141b/наночастицы TiO_2 исследовалась агрегативная устойчивость при использовании добавок трех видов ПАВ: анионного, катионного и ионогенного. Авторами также показана возможность использования всех типов ПАВ. Для всех рассмотренных ПАВ экспериментально показано наличие оптимальной концентрации, обеспечивающей наименьший размер наночастиц в нанофлюиде после его приготовления.

На основании проведенных исследований был сделан вывод о целесообразности комбинирования механического и ультразвукового диспергирования наночастиц в базовых жидкостях при приготовлении нанохладоносителей и нанохладагентов двухступенчатым методом.

В работе были определены ПАВ, которые следует применять для приготовления устойчивых нанофлюидов на основе хладагента R141b и наночастиц TiO₂. Показано, что процедура определения оптимальной концентрации ПАВ для приготовления нанофлюидов достаточно сложна и зависит от нескольких факторов. Вероятно с уменьшением размера наночастиц в нанофлюиде (в результате ультразвуковой обработки) увеличивается необходимое количество ПАВ для обеспечения устойчивости наночастиц (из-за увеличения их удельной поверхности). Поэтому для каждого конкретного образца нанофлюида перед началом исследования теплофизических свойств или процессов теплообмена необходимо экспериментально определять оптимальную концентрацию ПАВ.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о необходимости дальнейших исследований в области разработки технологии приготовления нанофлюидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Celen A., Çebi A., Aktas M., Mahian O., Dalkilic A. S., Wongwises, S. A review of nanorefrigerants: flow characteristics and applications // *International Journal of Refrigeration*. – 2014. – V. 44. – P. 125-140.
2. Keblinski P., Eastman J. A., Cahill D. G. Nanofluids for thermal transport // *Materials today*. – 2005. – Vol. 8, Issue 6. – P. 36-44.
3. Zoubida Haddad Chérifa Abid, Oztop Hakan F., Amina Mataoui A review on how the researchers prepare their nanofluids // *International Journal of Thermal Sciences*. – 2014. – Vol. 76. – P. 168–189.
4. Devendiran D. K. Amirtham V. A. A review on preparation, characterization, properties and applications of nanofluids // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2016. – Vol. 60. – P. 21-40.
5. Ghadimi A. Saidur R., Metselaarn H. S. C. A review of nanofluid stability properties and characterization in stationary conditions // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2011. – Vol. 54, Issue 17. – P. 4051-4068.
6. Yu W., Xie H., Chen L., Li Y. Investigation of thermal conductivity and viscosity of ethylene glycol based ZnO nanofluid // *Thermochimica Acta*. – 2009. – Vol. 491, Issue 1. – P. 92-96.
7. He Y., Jin Y., Chen H., Ding Y., Cang D., Lu H. Heat transfer and flow behaviour of aqueous suspensions of TiO₂ nanoparticles (nanofluids) flowing upward through a vertical pipe // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2007. – Vol. 50, Issue 11. – P. 2272-2281.
8. Lee J. H., Hwang K. S., Jang S. P., Lee B. H., Kim J. H., Choi S. U., Choi C. J. Effective viscosities and thermal conductivities of aqueous nanofluids containing low volume concentrations of Al₂O₃ nanoparticles // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2008. – Vol. 51, Issue 11. – P. 2651-2656.
9. Лукьянов Н. Н., Хлиева О. Я., Железный В. П., Семенюк Ю. В. Исследование перспектив применения нанохладагентов с целью повышения эколого-энергетической эффективности оборудования // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. – 2015. – Т. 3, № 5 (75). – С. 32-40.
10. Мороз С. А., Хлиева О. Я., Лукьянов Н. Н., Железный В. П. Экспериментальное исследование влияния примесей фуллеренов C₆₀ в компрессорном масле и величины вязкости масла на показатели эффективности холодильной компрессорной системы // *Вестник Международной академии холода*. – 2016. – № 1. – С. 41–46.
11. Wu D. Zhu H., Wang L., Liu L. Critical issues in nanofluids preparation, characterization and thermal conductivity // *Current Nanoscience*. – 2009. – Vol. 5, Issue 1. – P. 103-112.
12. Wei Yu, Huaqing Xie A review on nanofluids: preparation, stability mechanisms, and applications // *Journal of Nanomaterials - Special issue on Advanced Nanohybrid Materials: Surface Modification and Applications*. – Vol. 2012, Article ID 435873, 17 pages
13. Li Y. Zhou J., Tung S., Schneider E., Xi S. A review on development of nanofluid preparation and characterization // *Powder Technology*. – 2009. – Vol. 196, Issue 2. – P. 89-101.
14. Das S. K., Choi S. U., Yu W., Pradeep T. *Nanofluids: science and technology*. – John Wiley & Sons, 2007.
15. Suganthi, K. S., Rajan K. S. A formulation strategy for preparation of ZnO-propylene glycol-water nanofluids with improved transport properties // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2014. – Vol. 71. – P. 653-663.
16. Yang J. C., Li F. C., Zhou W. W., He Y. R., Jiang B. C. Experimental investigation on the thermal conductivity and shear viscosity of viscoelastic-fluid-based nanofluids // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2012. – Vol. 55, Issue 11. – P. 3160-3166.
17. Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем, изд-во Саратовского университета, 1977. – 177 с.
18. Kourti T. Turbidimetry in particle size analysis. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry - Instrumentation and Applications*, Wiley, 2000. – P. 5549–5579.
19. Фролов Ю. Г., Гродский А.С. *Лабораторные работы и задачи в коллоидной химии* – М.: Химия, 1986. – 216 с.
20. Агранат, Б. А., Дубровин М.Н., Хавский Н.Н. и др. *Основы физики и техники ультразвука* – М.: Высшая школа, 1987. – 352 с.

21. Kole M., Dey T. K. Thermophysical and pool boiling characteristics of ZnO-ethylene glycol nanofluids //International Journal of Thermal Sciences. – 2012. – Vol. 62. – P. 61-70.
22. Choi C. H., Yoo S., Oh J. M. Preparation and heat transfer properties of nanoparticle-in-transformer oil dispersions as advanced energy-efficient coolants //Current Applied Physics. – 2008. – Vol. 8, Issue 6. – P. 710-712.
23. Trisaksri V., Wongwises S. Nucleate pool boiling heat transfer of TiO₂-R141b nanofluids //International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2009. – V. 52, Issue 5. – P. 1582-1588.
24. Peng H., Ding G., Hu H. Effect of surfactant additives on nucleate pool boiling heat transfer of refrigerant-based nanofluid //Experimental Thermal and Fluid Science. – 2011. – V. 35, Issue 6. – P. 960-970.
25. Peng H., Lin L., Ding G. Influences of primary particle parameters and surfactant on aggregation behavior of nanoparticles in nanorefrigerant //Energy. – 2015. – V. 89. – P. 410-420.