

Автореферат Н
Н62

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ОДЕСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

НІКІТІН ДМИТРО МИКОЛАЙОВИЧ



УДК 536.7.004 (043.3)

**НАУКОВО-ТЕХНІЧНІ ОСНОВИ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ
ТЕПЛОЕНЕРГЕТИЧНИХ СИСТЕМ З ВИКОРИСТАННЯМ ІОННИХ
РІДИН І НАНОФЛЮЇДІВ**

Спеціальність 05.14.06 – Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Одеса – 2013

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

Науковий консультант:

доктор технічних наук, професор
Мазур Віктор Олександрович,
завідувач кафедри термодинаміки та
відновлюваної енергетики Одеської
національної академії харчових
технологій МОН України

Офіційні опоненти:

академік НАН України, доктор фізико-
математичних наук, професор
Булавін Леонід Анатолійович,
завідувач кафедри молекулярної фізики
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка

доктор технічних наук, професор
Вассерман Олександр Анатолійович,
професор кафедри суднових
енергетичних установок і технічної
експлуатації Одеського національного
морського університету МОН України

доктор технічних наук, професор
Нікульшин Володимир Русланович,
завідувач кафедри теоретичної, загальної
та нетрадиційної енергетики Одеського
національного політехнічного
університету МОН України

Дисертації відбудеться « 16 » грудня 2013 р. о 14³⁰ в ауд. 108 на засіданні
вченої ради Д 41.088.03 при ОНАХТ за адресою: вул. Дворянська,
Одеса, Україна, 65082.

Для ознайомлення у бібліотеці Інституту холоду, кріотехнологій та
енергетики ім. Г.С.Мартинівського Одеської національної академії харчових
технологій вул. Дворянська, 1/3, м. Одеса, Україна, 65082.
« 11 » листопада 2013 р.

вченої ради,

В.І. Мілованов

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Традиційні робочі тіла і теплоносії практично вичерпали
можливості подальшого росту показників ефективності теплоенергетичних систем.
Перспективні рішення, які розширюють межі використання робочих середовищ в
системах перетворення енергії, останніми роками були досягнуті за рахунок появи
нових класів речовин, а саме іонних рідин і нанофлюїдів.

Нанофлюїди – це розчини наночасток, розміри яких знаходяться в діапазоні від
20 до 100 Å, є об'єктами інтенсивних наукових досліджень, завдяки раніше
невідомим ефектам і аномальному росту коефіцієнта теплопровідності. Значний
інтерес до вивчення поведінки нанофлюїдів пояснюється широким діапазоном їх
застосування: від виробництва і конверсії енергії, транспорту нафти, холодильної
техніки і кондиціонування повітря до електроніки, текстильної промисловості і
виробництва паперу. За оцінками рейтингового агентства Thomson Reuters
дослідження в області нанорідин відносяться до «переднього краю досліджень»
(«research fronts 2013»).

Іонні рідини – це органічні солі, що знаходяться в рідкому стані при кімнатних
температурах, надають одно з можливих рішень при виборі низькотеплотних рідин, за
допомогою яких досягається підвищення ефективності як процесів сепарації
сумішей, так і холодильних абсорбційних машин. Оскільки озоноруйнуючі суміші
холодоагентів мають майже однакові фізичні властивості компонентів, то їх
сепарація та наступна утилізація виявляються надзвичайно дорогими і
енергоємними. Найбільш поширена технологія екстракційної дистillaції вимагає
введення додаткових компонентів, які зміщують фазові рівноваги, що дозволяє
підвищити ефективність процесів сепарації. Збільшення холодильного коефіцієнта
абсорбційних рефрижераторних систем також базується на пошуках нових
низькотеплотних рідин, які разом з традиційними холодоагентами, могли б
інтенсифікувати термодинамічні процеси в абсорбери і генераторі.

Таким чином, тема дисертаційної роботи, в якій розробляються науково-технічні
засади до рішення ряду сучасних проблем технічної теплофізики та промислової
теплоенергетики для підвищення ефективності систем перетворення енергії з
використанням перспективного класу робочих тіл і теплоносіїв, а саме іонних рідин і
нанофлюїдів, є актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами. Дисертаційна
робота виконувалася у відповідності з науковою тематикою Одеської національної
академії харчових технологій (колишньої Одеської державної академії холоду) МОН
України. Результати були отримані при виконанні науково-дослідних робіт за
темами: українсько - індійські проекти «Розробка енергетично ефективних
теплообмінників для холодильної промисловості і кондиціонування повітря»
(0108U009028), «Термодинамічна поведінка IV покоління робочих середовищ для
технологій використання відновлюваних джерел енергії» (0112U005451), «Heat
Transfer Enhancement with Nano Particles in Forced Convection Flow in Channels» грант

xv 1170
ІНСТИТУТ ХОЛОДУ
ОНАХТ
БІБЛІОТЕКА

НАТО СВР.NUKR.CLG.983749, а також у рамках виконання держбюджетних робіт «Структура та термодинаміка інтелектуальних нанорідин - нової генерації робочих середовищ з наперед заданими властивостями» (0109U000412), «Термодинамічні властивості та аномальні явища переносу рідинних середовищ з наноструктурованими матеріалами» (0112U000729), «Структурні, термодинамічні та кінетичні властивості нанофлюїдів - нової генерації інтелектуальних робочих середовищ» (0113U000371). У перерахованих наукових дослідженнях автор дисертаційної роботи брав участь як виконавець.

Мета і завдання дослідження. Мета дослідження полягає в обґрунтуванні та розвитку науково-технічних підходів до підвищення ефективності перспективного теплоенергетичних систем на основі всебічного теоретичного і експериментального визначення теплофізичних властивостей нової генерації робочих і теплопередавальних середовищ – іонних рідин і нанофлюїдів.

Для досягнення наміченої мети були поставлені і вирішені наступні *основні завдання*:

- класифікувати можливі механізми інтенсифікації переносу енергії в традиційних теплоносіях з домішками наноструктурованих матеріалів і розробити стратегію моделювання особливостей термодинамічної і фазової поведінки нанофлюїдів та іонних рідин;
- розробити моделі термодинамічної поведінки нанофлюїдів для прогнозування зміщення критичної точки чистих компонентів у присутності наноструктурованих матеріалів і дослідити вплив розміру та форми наночастинок на термодинамічні характеристики теплоносіїв;
- побудувати рівняння стану нанофлюїдів з урахуванням перенормування сил міжмолекулярної взаємодії за наявності наночастинок і створити таблиці термодинамічних властивостей технічно важливих газів з домішками наночастинок різної природи;
- провести широкий спектр експериментальних досліджень нанофлюїдів (розчинність, $P - V - T - x$ поверхня, коефіцієнти переносу, поверхневий натяг) для перевірки адекватності розроблених моделей теплофізичних властивостей речовин з домішками наноструктурованих матеріалів;
- побудувати моделі рівнянь стану іонних рідин і дослідити глобальну фазову поведінку бінарних розчинів природних і синтетичних холодоагентів з іонними рідинами для оцінки можливого руйнування азеотропії у багатокомпонентних холодоагентах;
- дослідити вплив структури аніонних і катіонних груп на управління фазовими рівновагами в системах двооксид вуглецю - іонні рідини на основі імідазолу для пошуку робочих тіл, що знижують ступінь стиску в CO_2 компресорах;
- інтенсифікувати процеси переносу енергії та імпульсу в мікроканалах при течії нанофлюїдів за рахунок наноребер і оцінити ефективність гідродинамічних процесів при течії нанофлюїдів у деревовидних мікроканалах;

- дослідити вплив наночастинок на енергетичну ефективність низькопотенціальних енергоперетворюючих систем, що використовують як робочі тіла гідрофторофори і розробити підхід до пошуку робочих тіл, що відповідають вимогам стійкого розвитку, для органічного циклу Ренкіна.

Об'єктами дослідження є робочі середовища і теплоносії для теплоенергетичних систем, що використовують іонні рідини і нанофлюїди.

Предмет дослідження - вплив добавок наноструктурованих матеріалів та іонних рідин на теплофізичні властивості і ефективність робочих тіл і теплопередавальних середовищ в системах перетворення енергії. Розробка науково-технічних основ імплементації нових робочих середовищ (іонні рідини та нанофлюїди) в теплоенергетичних системах.

Методи досліджень - математичне моделювання теплофізичних властивостей робочих тіл і теплопередавальних середовищ, нейромережеві методи прогнозу термодинамічної ефективності невивчених речовин, лабораторні експерименти, порівняння і аналіз результатів чисельного моделювання з результатами експериментальних досліджень

Наукова новизна одержаних результатів. У роботі отримані наступні нові наукові результати:

- вперше розроблено підхід до моделювання термодинамічних характеристик класичних робочих тіл і теплоносіїв при добавці наноструктурованих матеріалів на основі термодинамічної подібності нано- і навколокритичних флюїдів і представлені детальні таблиці теплофізичних властивостей технічно важливих нанофлюїдів;
- розроблено удосконалені моделі термодинамічної поведінки нанофлюїдів для прогнозування зсуву критичної точки чистих компонентів у присутності наноструктурованих матеріалів і досліджено вплив розміру та виду наночастинок на термодинамічні характеристики теплоносіїв;
- вперше дана оцінка зміщення критичних параметрів чистих речовин при добавках наноструктурованих матеріалів і виявлена асиметрія фазових рівноваг у бінарних сумішах з різними наноконцентраціями;
- наведено раніш невідомі експериментальні дані про $P - V - T - x$ поверхню, коефіцієнти переносу, поверхневий натяг та зміщення ліній рівноваги рідина – рідина для бінарних розчинів з добавками наночастинок;
- удосконалено моделі рівнянь стану іонних рідин на основі імідазолу, що відтворюють основні реперні точки (температуру нормального кипіння і гіпотетичні критичні параметри) та термодинамічні критерії руйнування азеотропії у бінарних сумішах природних і синтетичних холодоагентів з іонними рідинами;
- надано аналіз впливу структури аніонних і катіонних груп на управління фазовими рівновагами в системах двооксид вуглецю - іонні рідини на основі

імідазолу для пошуку робочих тіл, що знижують ступінь стиску в CO_2 компресорах;

- досліджені та достали подальший розвиток розрахунки процесів інтенсифікації переносу енергії та імпульсу в мікроканалах при течії теплоносіїв за рахунок наноребер, управління міжчастковою взаємодією компонентів потоку і концентрацією наночастинок;
- удосконалено методи аналізу щодо впливу наночастинок на граничну термодинамічну ефективність низькопотенціальних систем перетворення енергії, що використовують в якості робочих тіл – гідрофторофери; достали подальший розвиток методи пошуку робочих тіл із заздалегідь заданими властивостями для органічного циклу Ренкіна.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій доводяться

- аналітичними методами, що використовують побудову математичних моделей рівнянь стану іонних рідин і нанофлюїдів для розрахунку термодинамічних властивостей робочих середовищ, описують течію нанофлюїдів в мікроканалах, моделюють розповсюдження теплоти в графенових шарах з використанням сучасного апарату обчислювальної математики та перевіркою адекватності теоретичних моделей і експериментальних даних;
- великим об'ємом отриманих експериментальних даних і довідкових матеріалів, що відтворюють на фізичних моделях термодинамічну та фазову поведінку нових робочих середовищ в умовах, що наближені практичним ситуаціям.

Достовірність запропонованих методів розрахунку заснована на зіставленні з власними експериментальними даними і результатами досліджень інших авторів.

Наукове значення роботи. На відміну від існуючих в літературі методів визначення термодинамічних властивостей нанофлюїдів в роботі вперше вирішено завдання обчислення широкого спектру теплофізичних властивостей (густини, ентальпії, швидкості звуку, теплоємності, поверхневого натягу і коефіцієнтів переносу) для ряду технічно важливих нанофлюїдних середовищ енергетичних і холодильних систем.

В роботі надана раніш невідома інформація про фізико-хімічні властивості нанофлюїдних технологічних середовищ: зміщення критичної точки та ліній рівноваги рідина – рідина у нанофлюїдних сумішах; асиметрію фазових рівноваг при добавках наночастинок. Розроблена методологія пошуку нанохолодоагентів з наперед заданою термодинамічною і фазовою поведінкою (“tailored nanorefrigerants”- зшитими по фігурі) для розвитку концепцій стійкого розвитку холодильної індустрії;

Практичне значення отриманих результатів. Запропоновані в дисертаційній роботі підходи до створення практичних методів розрахунку термодинамічної поведінки речовин з добавками наноструктурованих матеріалів та іонних рідин є платформою для вибору нових робочих тіл і теплоносіїв для високоефективних теплоенергетичних і холодильних систем. Особливого практичного значення

набувають термодинамічні дані для принципово нового класу екологічно безпечних речовин - іононанофлюїдів, що сприятиме реалізації міжнародних зобов'язань України у рамках Монреальського і Кіотського Протоколів.

Розроблені підходи скорочують об'єми і час дорогих експериментальних досліджень по вибору перспективних робочих середовищ і теплоносіїв, для яких відсутня інформація про теплофізичні властивості в широкому діапазоні параметрів стану, розширюють можливості існуючих баз даних. Результати роботи використані при виконанні міжнародних проектів з університетами Індії, Туреччини і США.

Особистий внесок здобувача. У роботах, виконаних спільно з іншими дослідниками, автору належать постановки завдань про підвищення енергетичної ефективності робочих тіл у прямих і зворотних циклах за рахунок добавок наноструктурованих матеріалів; застосування інформаційних технологій для вирішення теплофізичних завдань (методи інтелектуального аналізу даних), а також розрахунки таблиць теплофізичних властивостей технічно важливих нанофлюїдів. Автором обґрунтовано вибір об'єктів дослідження, зібрані експериментальні дані про властивості нанофлюїдів і іонних рідин; виконані експериментальні дослідження по диспергуванню наночастинок в рідинах, здійснено аналіз запропонованих моделей і зіставлення з експериментальними даними.

Ряд наукових результатів є результатом співпраці з д.т.н., проф. С.В. Артеменко - термодинамічний аналіз ефективності циклів з низькопотенціальними джерелами теплоти; д.т.н., проф. В.З. Геллером і д.т.н., проф. В.П. Железним - аналіз даних щодо властивостей нанофлюїдів і вибір методів вимірів теплофізичних властивостей речовин; д.т.н., проф. В.О. Мазуром - питання руйнування азеотропних станів у бінарних сумішах; аспірантами П.В. Борзенковим, Н.О. Приходченко, В.О. Грушком, В.О. Зброжеком - експериментальні дослідження властивостей нанофлюїдів.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень доповідалися на міжнародних конференціях «Сучасні проблеми холодильної техніки та технології» (Одеса 2008 - 2012); «Холодильні агенти на всі часи - Євроочікування і російський досвід» (Санкт Петербург, 2010); 1st IIR Conference on Sustainability and Cold Chain (Cambridge, England, 2010); 1-й міжнародній науково-технічній конференції, присвяченій 90 - річчю національного університету кораблебудування імені адмірала Макарова «Інновації в суднобудуванні та океанотехніці» (Миколаїв, 2010); науково-технічній конференції «Обладнання та технології харчових виробництв» (Донецьк, 2010); 5th International Conference Physics of Liquid Matter : Modern Problems (Київ, 2010); міжнародній науково-технічній конференції «Удосконалення малої холодопотехніки - використання холоду в харчовій галузі» (Донецьк, 2010); European Conference in Liquid Crystals 2011 (Maribor, Slovenia, 2011); World Renewable Energy Congress, WREC 2011 (Linköping, Sweden, 2011); 1st International Symposium «Thermal and Materials Nanoscience and Nanotechnology» (Antalya, Turkey, 2011); Міжнародній науково-технічній конференції, присвяченій 90-річчю з дня народження В.Ф.Чайковського «Сучасні проблеми холодильної техніки і технології» (Одеса 2011); 23rd International Congress of Refrigeration (Prague,

Czechia, 2011); 8-му Мінському міжнародному семінарі «Теплові труби, теплові насоси, холодильники, джерела енергії» (Мінськ, Білорусь, 2011); 5 Міжнародній науково-технічній конференції «Низькотемпературні харчові технології в 21 столітті», Санкт-Петербург, 22-24 листопада 2011р.

Публікації. Основний зміст дисертації приведений у 21 статті, опублікованій у фахових періодичних журналах і збірках праць, які відповідають вимогам, що пред'являються до дисертаційних робіт на здобуття доктора технічних наук; 12 публікацій представлено у вигляді доповідей і тез доповідей у збірках наукових робіт та електронних виданнях регіональних і міжнародних конференцій.

Об'єм і структура дисертації. Дисертація складається зі вступу, сьомі розділів, висновків, списку використаної літератури, що включає 578 джерел і додатків. Зміст роботи викладено на 308 сторінках друкованого тексту, містить 28 таблиць та 114 малюнків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність теми дисертації, сформульовано мету та завдання досліджень; визначено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, особистий внесок автора, відомості про апробацію результатів дисертації та публікації.

Перший розділ дисертації присвячений створенню інтегрованих робочих середовищ і теплоносіїв для сучасних теплоенергетичних систем на основі нанофлюїдів та іонних рідин. Проведено огляд літератури за темою дисертації та обґрунтовано вибір напрямків досліджень. Системний і міждисциплінарний характер завдань пошуку нових робочих середовищ для сучасних систем перетворення енергії вимагає широкого використання інформаційних технологій (ІТ) для прискорення прийняття рішень. В результаті впливу ІТ відбувається процес безперервного переходу від накопичення знань про термодинамічну поведінку речовин до їх безпосереднього використання в технологічних застосуваннях. У роботі розглянуті питання створення робочих тіл і теплоносіїв з наперед заданими властивостями шляхом внесення добавок наночастинок та іонних рідин.

Проведено огляд моделей інтенсифікації механізмів переносу енергії в теплоносіях при додаванні наночастинок та обговорюються фізичні механізми збільшення теплопровідності в нанофлюїдах (броунівський рух наночастинок у класичних рідинах, вплив утворення рідких шарів на поверхні розділу рідина - наночастка, кластеризація наночастинок в теплоносіях, фрактальні моделі теплопровідності та ін.). Електронна структура наночастинок призводить до зміни сил міжмолекулярної взаємодії і зміщення положення критичної точки класичної рідини. У дисертації запропоновано механізм інтенсифікації процесів переносу енергії в нанофлюїдах як результат синергії балістичного транспорту теплоти (аномальний дифузії) в наноструктурах і ефектів кластеризації в класичних рідинах, що спостерігаються поблизу критичної точки. Методами термодинаміки на кінцевих

часах виконана оцінка енергетичної ефективності прямих і зворотних циклів, що використовують як робочі тіла, нанофлюїди.

Проаналізовані існуючі моделі розчинності газів в іонних рідинах, що використовують класичні моделі рівнянь стану, моделі коефіцієнтів активності, статистико-механічні моделі, а також кількісні співвідношення «структура - властивість». Сформульована стратегія управління фазовими рівновагами іонних рідин за рахунок добавок наночастинок до рідинних систем.

Розглянуті практичні аспекти застосування нових класів робочих середовищ, пов'язані з поліпшенням умов теплопередачі, зменшенням витрат на прокачування рідин, мінімізацією засмічення трубопроводів і мініатюризацією теплообмінних систем.

У другому розділі розглянуті моделі термодинамічної поведінки нанофлюїдів, що дозволяють продемонструвати переваги нового класу робочих тіл, які характеризуються збільшенням відносної поверхні наночастинок у порівнянні з розмірами традиційних мікрочастинок, що сприяє збільшенню теплопередачі і стабілізації суспензій. Наприклад, аби досягти збільшення коефіцієнта теплопередачі при використанні традиційних теплоносіїв в 2 рази, необхідно в 10 разів підвищити витрати енергії на прокачування. В той же час, при збільшенні в 3 рази коефіцієнта теплопровідності традиційного теплоносія за рахунок добавок наночастинок, подвійне підвищення коефіцієнта теплопередачі досягається при тій же швидкості потоку рідини.

Принципова ідея, яка була використана для оцінки аномальної поведінки наноструктурованих матеріалів у неупорядкованих середовищах, полягає в структурній і термодинамічній подібності нанофлюїдів та класичних рідин поблизу критичної точки, де спостерігаються різкий ріст теплоємності і коефіцієнта теплопровідності. Додавання наночастинок сприяє агрегації наноструктур в кластери, що є головною причиною підвищення теплопровідності звичайних речовин поблизу критичної точки. Наявність наночастинок ренормалізує міжмолекулярні взаємодії, призводить до зміщення параметрів критичної точки і пограничних кривих рідин чи розчинів рідин.

Для знаходження параметрів критичної точки нанофлюїдів нами був запропонований наступний алгоритм. Фундаментальні рівняння стану NIST для базисних рідин використовували для генерації $P - \rho - T$ поверхні поблизу критичної точки з метою встановлення критичних індексів в ступеневому законі:

$$\frac{\rho_a}{\rho_c} - 1 = N_1 \left(1 - \frac{T_a}{T_c} \right) \pm N_2 \left(1 - \frac{T_a}{T_c} \right)^\beta \quad (1)$$

Тут індекс « σ » відноситься до властивостей речовини на лінії насичення, N_1 , N_2 і β - припасувальні параметри. Передбачається, що рівняння (1) справедливо як для чистої речовини, так і для нанофлюїда. Застосування вказаного рівняння базується на принципі ізоморфізму. Скейлінгові параметри, отримані за даними для базисної речовини, потім використовували для визначення критичних параметрів

нанофлюїда. Наприклад, для вуглекислого газу в результаті розрахунків було знайдено, що положення критичної температури ($T_c = 304,13\text{K}$) зміщується на $0,1\text{K}$ в інтервалі об'ємних концентрацій вуглецевих нанотрубок, що не перевищують 5% ($T_{cnf} = 304,27\text{K}$). Похибку дії вказаного алгоритму перевіряли при прогнозуванні параметрів критичної точки аміаку, ізобутану і толуолу. Обчислення показали відтворення генерованих властивостей з точністю стандартних довідкових даних.

У таблиці 1 наведені результати розрахунків зсуву параметрів критичної точки для деяких технічно важливих речовин (R744, R717, R600a) з добавками вуглецевих нанотрубок. Зростання об'ємної концентрації веде до невеликого збільшення критичної температури нанофлюїдів. Більш суттєві зміни спостерігаються для критичної густини (рис. 1). Межі ліній рівноваги рідина - пара для природних холодоагентів та тих же природних холодоагентів з додаванням вуглецевих нанотрубок показані на рис. 2.

Таблиця 1

Зсув критичної точки $\Delta T_c = T_{crf} - T_{cnf}$ в природних холодоагентах з добавками вуглецевих нанотрубок

Речовина	T_c, K	$P_c, \text{МПа}$	$\rho_c, \text{кг/м}^3$	$\Delta T_c, \text{K}$ ($\phi = 1\%$)	$\Delta T_c, \text{K}$ ($\phi = 5\%$)
R717	405.4	11.333	225	0.049	0.438
R744	304.13	7.3733	467.6	0.009	0.099
R600a	407.81	3.629	225.5	0.002	0.051

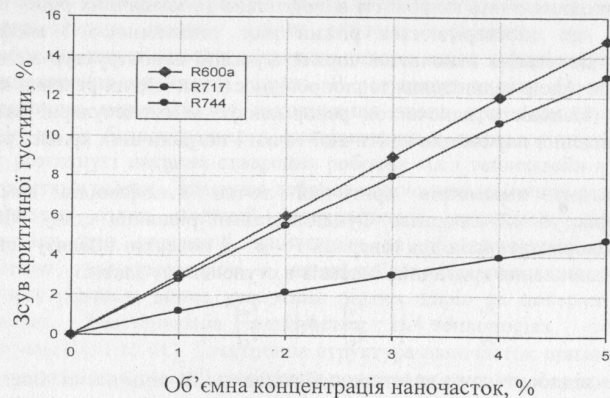


Рис. 1. Зсув критичної точки для деяких природних холодоагентів за рахунок додавання наночастинок

Для оцінки надійності прогнозування критичної точки була розглянута система толуол - вуглецеві нанотрубки. Для цієї системи знайдено фундаментальне рівняння стану толуолу в приведеній формі, а також є експериментальні дані в рідкій фазі уздовж кривих співіснування далеко від критичної точки. Були використані $P - \rho - T$ дані для толуолу з одноштинними вуглецевими нанотрубками, діаметр яких варіюється від 0.4 до 2нм при довжині трубок ($1 \dots 30 \mu\text{м}$) і об'ємною концентрацією нанотрубок 0.02г/л . Зміщення критичної температури в системі толуол + вуглецеві нанотрубки розраховували по розробленому нами алгоритму, який дає величину $\Delta T_c \approx 0.2 \text{ K}$ для об'ємних концентрацій нанотрубок $0.05\% < \phi < 0.1\%$.

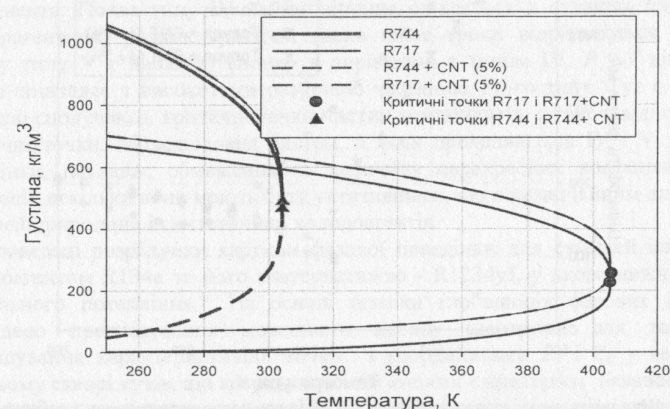


Рис. 2. Зміщення ліній рівноваги рідина - пара холодоагентів R744 і R717 під впливом добавок вуглецевих нанотрубок

Результати прогнозування дають можливість порівняти модельні розрахунки з експериментальними даними Булавина із співр. (2009). На рис. 3 показана поведінка різних ізобар швидкості звуку чистого толуолу і нанофлюїда - толуолу з вуглецевими нанотрубками. Точність опису густини по рівнянню стану в температурному інтервалі 290.300K менше 0.1% в рідкій фазі і побічно підтверджує надійність прогнозу критичних параметрів нанофлюїда.

У третьому розділі розглянуті моделі термодинамічних властивостей іонних рідин, що представляють значний інтерес, як перспективні робочі середовища, в хімічній і холодильній промисловості. Поєднання іонних рідин з традиційними природними і синтетичними холодоагентами сприяє збільшенню ефективності процесів абсорбції, завдяки практично нульовій летючості іонних рідин (абсорбентів). Моделювання фазової поведінки таких систем при високих тисках дає принципово важливу інформацію для проектування генераторів холодильних машин

абсорбції. Іонні рідини є «керованими» робочими тілами, оскільки за рахунок варіювання різних функціональних груп і відповідного конструювання співвідношень між катіонами/аніонами можна досягти компромісу між різними фізико-хімічними властивостями. Оцінка можливих катіон/аніонних комбінацій досягає астрономічних величин близько 10^{14} . Дуже низькі значення тиску насичення іонних рідин фактично виключають забруднення довкілля і дозволяють віднести такі системи до розряду екологічно безпечних, т.з. «зелених» розчинників.

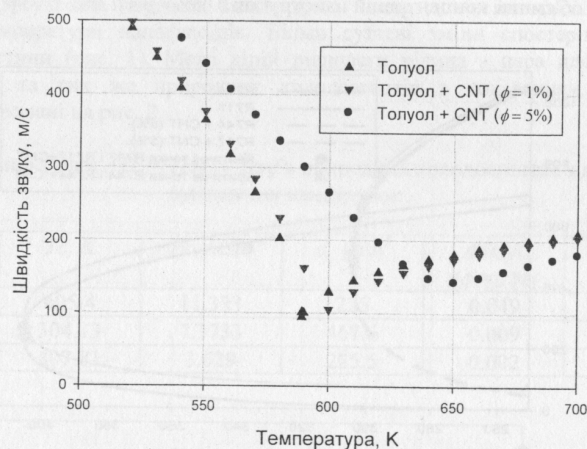


Рис. 3. Швидкість звуку вздовж ізобари $P = 4$ МПа для толуолу та толуолу з добавками CNT

У таблиці 2 приведені основні параметри моделі SRK для деяких речовин, що розглядаються в даній роботі.

Таблиця 2

Параметри рівняння стану SRK для систем іонні рідини - холодоагент

Компонент	R744 (Lemmon <i>et al.</i> , 2007)	R134a (Lemmon <i>et al.</i> , 2007)	R1234yf (Tanaka Higashi, 2009)	[EMIm][Tf2N] (Ren <i>et al.</i> , 2009)	[HmIm][BF4] (Ren, Scurto, 2009)	[C10mim][Tf2N], (Bogel, <i>et al.</i> , 2010)
T_c , K	304.13	374.3	367.85	808.82	679.1	1345.1
P_c , МПа	7.3773	4.06	3.38	2.03	1.79	1.87
ω	0.22394	0.3268	0.28	0.3	0.926	0.5741

Основна увага в роботі присвячена термодинамічній і фазовій поведінці іонних рідин в комбінації з природними і синтетичними холодоагентами. Характерна риса таких систем - значна відмінність критичних температур, причому для іонних рідин

поняття критичного стану є гіпотетичним, оскільки такі системи розкладаються вже при низьких температурах. На рис. 4 представлені критичні температури основних промислових холодоагентів і гіпотетичні критичні температури іонних рідин. Системи, компоненти яких характеризуються значною відмінністю критичних температур, найчастіше відносяться до IV і V типам фазової поведінки по класифікації Скотта - ван Коніненбурга і мають особливо складну картину фазових рівноваг. Тип IV характеризується трьома критичними лініями і двома трифазними лініями. При температурі $T = T_{CE1}$ критичні стани зникають, з'являючись при вищій температурі T_{CE2} з одночасним виникненням другої трифазної лінії. Критична лінія, що з'явилася, проходить через максимум по тиску і досягає критичної точки першого компонента. Поява типу IV наймовірніше очікується в сумішах іонних рідин з холодоагентами, у яких критичні тиски лише трохи відрізняються. Вірогідність прояву типу V є набагато вищою в порівнянні з типом IV, $P - T$ діаграма якого якісно співпадає з високотемпературною частиною IV-го типу. Тут є дві критичні лінії, що сполучають критичні точки чистих компонентів, а також відповідні кінцеві критичні точки. Моделювання систем, в яких проявляються IV і V типи фазової поведінки, накладає обмеження на величину перехресних коефіцієнтів бінарної взаємодії, оскільки вони мають бути негативними, що є незвичайним для поширених сумішей природних і синтетичних холодоагентів.

Проведені розрахунки картини фазової поведінки для сумішей іонних рідин з холодоагентом R134a та його альтернативою - R1234yf, у якого нижчий потенціал глобального потепління. На основі техніки глобальних фазових діаграм була проведена прогнозування можливого прояву азеотропії для таких систем. Розташування характеристичної точки з координатами Z_1 і Z_2 у верхньому або нижньому створі кутів, що знаходяться між лініями є критерієм наявності азеотропії для відомих критичних параметрів і ацентричних чинників компонентів при заданому значенні перехресних параметрів k_{12} і l_{12} . Змінні глобальної фазової діаграми для однорідної моделі SRK вибирали на основі співвідношень:

$$\begin{aligned} Z_1 &= (a_{22} - a_{11}) / (a_{22} + a_{11}), \\ Z_2 &= (a_{22} - 2a_{12} + a_{11}) / (a_{22} + a_{11}), \\ Z_3 &= (b_{22} - b_{11}) / (b_{22} + b_{11}), \\ Z_4 &= (b_{22} - 2b_{12} + b_{11}) / (b_{22} + b_{11}). \end{aligned} \quad (2)$$

які пов'язані з критичними параметрами чистих компонентів

$$\begin{aligned} a &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j a_{ij}, \quad b = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j b_{ij}, \quad a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_{ii} a_{jj}}, \\ a_{ii} &= 0,4274 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}, \quad b_{ii} = 0,0866 \frac{R T_c}{P_c}, \quad b_{ij} = (1 - l_{ij}) \frac{b_{ii} + b_{jj}}{2}. \end{aligned} \quad (3)$$

Якісна картина розташування характеристичних точок в секторах, де можливі або неможливі азеотропні стани ілюструється на рис. 5 для систем іонна рідина на основі імідазолу [HMIm][BF₄] з холодоагентами R134a (R1234yf). На рис. 5 вказані межі азеотропії для системи R134a - [HMIm][BF₄]. Для системи R1234yf - [HMIm][BF₄] межі азеотропії практично співпадають в межах похибки графічного зображення. З рис. 5 видно, що азеотропія в системах холодоагентів з іонними рідинами маловірогідна. У роботі представлені моделі фазової поведінки сумішей іонних рідин з холодоагентами з R134a і R1234yf, які розглядаються як перспективні робочі середовища для абсорбційних холодильних машин.

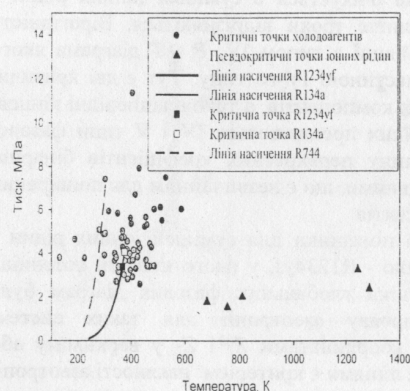


Рис. 4. Розташування критичних точок основних холодоагентів і іонних рідин

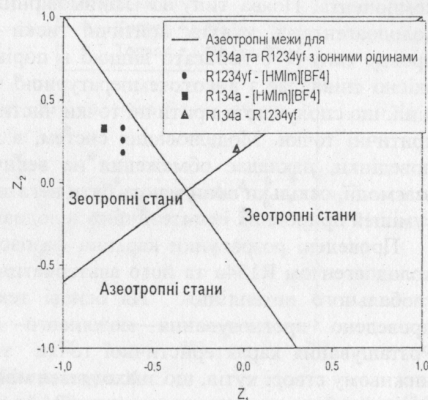


Рис. 5. Розташування характеристичних точок на глобальній фазовій діаграмі для сумішей R134a і R1234yf з іонними рідинами

Дані про фазові рівноваги таких систем, які відносяться до IV або V типам фазової поведінки по класифікації ван Коніненбурга - Скотта описані однорідною моделлю Соава - Редліха - Квонга (SRK), яка адекватно передає властивості в межах границь фазових переходів. При екстраполяції даних і прогнозуванні критичних ліній спостерігається лише якісне узгодження з експериментальними даними. Визначення перехресних параметрів для суміші іонних рідин з R - 134a проводили за даними Renn із співр. (2009). Для сумішей іонних рідин з R1234yf, де відсутні експериментальні дані, параметри бінарної взаємодії були прийняті такими ж, як і для систем з R - 134a. Наприклад, для системи R134a - [HMIm][BF₄] значення k_{12} , l_{12} залежали від параметрів стану: $k_{12} = 0,1526(0,0300)$; $l_{12} = 0,0801(-0,080)$ для температур 25°C і 75°C, відповідно.

Можливий прояв азеотропії (тип V - A) повинен спостерігатися при дуже великих негативних значеннях перехресного коефіцієнта k_{12} , що для даних холодоагентів практично недосяжно. Вплив зміни k_{12} на положення характеристичної точки суміші R1234yf - [HMIm][BF₄] показано на рис. 5, де приведені значення Z_2 при k_{12} в інтервалі $-0,1 \dots +0,1$. Наявні експериментальні дані про фазові рівноваги сумішей іонних рідин з R134a не дозволяють однозначно віднести дані системи до V типу, оскільки відсутні низькотемпературні виміри фазових рівноваг.

Для оцінки сепарації азеотропних сумішей, що містять озоноруйнуючі компоненти, досліджені фазові рівноваги в потрійних сумішах іонна рідина + азеотропна суміш холодоагентів. Руйнування азеотропних станів бінарної суміші при добавці екстрагента свідчить про можливість застосування традиційних методів дистиляції для розподілу суміші. Для обчислення азеотропних складів суміші R1234yf - R 134a проводили розрахунки фазових рівноваг за рівнянням стану SRK в однорідному наближенні. Алгоритм розрахунку фазових рівноваг Мічелсена - Молерупа реалізований в середовищі MATLAB. На рис. 6 приведені результати розрахунків азеотропної суміші R1234yf - R 134a та потрійної суміші R1234yf - R 134a - [HMIm][BF₄], що ілюструють руйнування азеотропії при додаванні іонної рідини.

Новий клас бінарних середовищ - двоокис вуглецю з іонними рідинами, представляє одну з перспективних можливостей рішення задачі створення більш низького ступеня стиску в CO₂ компресорах, а також відкриває шляхи для створення нових технологій уловлювання та зберігання вуглекислого газу, завдяки високій розчинності останнього в іонних рідинах. У роботі досліджені можливості зниження тиску насичення вуглекислого газу за рахунок добавок іонних рідин. На рис. 7 показано зміщення кривої пружності CO₂ при добавках різних іонних рідин.

На рис. 8 показано вплив зміщення критичної точки іонної рідини на топологію фазової поведінки сумішей іонних рідин з холодоагентами для отримання нових робочих середовищ із заздалегідь заданими властивостями. Велика відмінність в критичних температурах іонної рідини і двоокису вуглецю дозволяє обмежитися розглядом тільки III і V типів фазової поведінки. Якщо псевдокритична температура іонної рідини не перевищує 600K, то поява позитивної азеотропії можлива в типі III - A. Для холодильних CO₂ компресорів такий азеотропний стан є неприйнятним, оскільки тиск насичення суміші буде вищий за тиск насичення чистого компонента. Для пониження тиску CO₂ необхідно сформувати суміш з проявом негативної азеотропії - тип V - A (рис. 9). Основна перешкода в пошуку таких систем - реалізація сильних міжмолекулярних взаємодій аналогічних розчину H₂O - HCl.

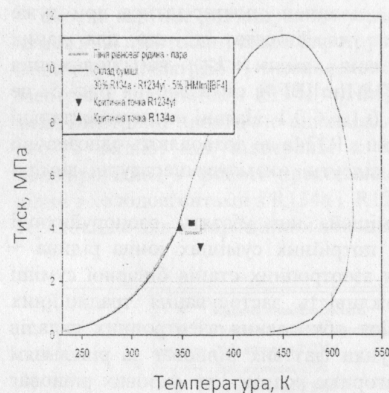


Рис. 6. Руйнування азеотропії у суміші R1234yf - R134a

Більшість холодоагентів мають високу розчинність в іонних рідинах. В той же час в'язкість іонних рідин найчастіше вище, ніж у звичайних розчинників, що знижує швидкість процесів масопереносу.

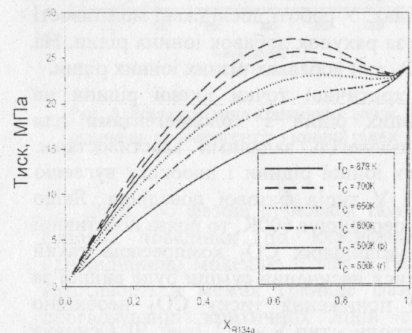


Рис. 8. Вплив зміщення критичної точки іонної рідини на фазові рівноваги в суміші з холодоагентами R1234yf - R134a (T = 323 K)

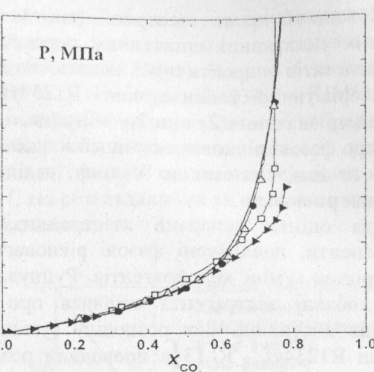


Рис. 7. Розчинність CO₂ в іонних рідинах при T = 323 K

CO₂ + [C2mim][Tf₂N] (□), CO₂ + [C4mim][Tf₂N] (●), CO₂ + [C5mim][Tf₂N] (Δ), CO₂ + [C6mim][Tf₂N] (▲)

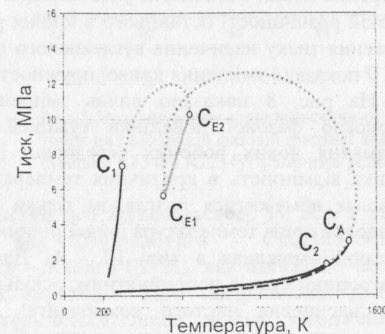


Рис. 9. Вірогідний сценарій фазової поведінки суміші R744 (C₁) + іонна рідина (C₂) для зниження тиску насичення CO₂ (Тип V - A)

«Управління» молекулярними групами базисної структури іонної рідини для зниження її в'язкості є одним із пріоритетних завдань. Спрямований пошук функціональних груп, що визначають зміщення гіпотетичної критичної точки іонних рідин, є ефективним способом управління теплофізичними властивостями і фазовими рівновагами нових робочих середовищ, для яких відсутня апріорна експериментальна інформація.

У четвертому розділі розглянуті питання управління фазовими рівновагами у бінарних розчинах шляхом додавання наночасток і іонних рідин для досягнення заздалегідь заданої термодинамічної поведінки уздовж лінії рівноваги фаз. Пошук бінарної суміші, яка якнайкраще наближається до заданої лінії фазової рівноваги однокомпонентної рідини, формулюється як задача оптимізації:

$$\min_{T_{\text{кин}}} \int_{T_c}^T (p_s(T) - \hat{p}_s(T, \bar{u})) dT, \quad (4)$$

де $\hat{p}_s(T, \bar{u})$ - розрахункове значення тиску насичення суміші для заданої моделі рівняння стану; $\bar{u}$ - змінні управління, що включають склад і параметри взаємодії в моделі суміші; $p_s(T)$ - задана крива пружності чистого компонента.

Рішення задачі мінімізації (4) є складною обчислювальною проблемою із-за нестійкості пошуку фазових рівноваг при довільно заданих параметрах управління. У роботі запропонований новий підхід до пошуку оптимального управління фазовими рівновагами на основі поєднання методів нейронних мереж і генетичних алгоритмів. Штучні нейронні мережі використовуються для знаходження кореляційних співвідношень між тиском насичення суміші і змінними управління при заданій температурі. Для вибраного типу фазової поведінки змінні управління задаються з інтервалу параметрів однорідної моделі кубічних рівнянь стану, що генерує необхідний тип фазової діаграми. В якості навчальної вибірки при побудові мережі задаються розрахункові значення тиску на лінії парорідинної рівноваги $T = \text{const}$. Температурний інтервал задається в діапазоні від температури кипіння $T_{\text{кип}}$ до критичної - T_c . Вибір архітектури мережі не є універсальним і залежить від точності опису фазових рівноваг і специфіки завдання. На основі чисельних експериментів оптимальне поєднання прихованих шарів вибирали рівним 3. Число нейронів в шарах залежить від конкретного типу задачі. В якості передавальних функцій використовували гіперболічний тангенс - *tansig* і лінійну функцію - *purelin*. Для навчання нейронної мережі застосовували алгоритм зворотного поширення помилки (back propagation).

Пропонований підхід ілюструється на прикладі пошуку бінарної суміші на основі холодоагенту R1234yf, що найкраще відтворює криву пружності R134a. В роботі розглядається тільки термодинамічний аспект проблеми для класу холодоагентів з потенціалом глобального потепління нижче 150. З цієї точки зору, найбільш наближений за своїми критичними параметрами є озонобезпечний холодоагент

R161. Досліджена фазова поведінка сумішей R1234yf - R161 і R1234yf - R161 - наночастки як перспективних холодоагентів з низьким потенціалом глобального потепління і високою енергетичною ефективністю. Ізобари і ізотерми суміші, що розглядається вказують на відсутність азеотропії в такій системі. Оскільки введення наночасток зміщує критичні параметри кожного з компонентів, то наступна фазова поведінка суміші залежить від послідовності введення наночасток. На основі комп'ютерних експериментів показано, що додавання наночасток до висококиплячого компонента приводить до появи азеотропних станів, якщо в якості параметрів управління була вибрана концентрація наночасток Fe_3O_4 .

Тестування та перевірку адекватності проводили на вибірці, що задається датчиком випадкових чисел з інтервалу параметрів управління для заданого типу фазової поведінки. Мережу, що імітує залежність тиск – концентрація вибирали так, щоб максимальні відхилення по тиску на ізотермі не перевищували 5%. Підвищення точності опису навчальної вибірки не завжди призводило до правильного прогнозу фазових рівноваг. Генерацію змінних управління при оптимізації похибки (6) проводили за допомогою генетичного алгоритму, в якому використовуються механізми, що імітують біологічну еволюцію: кросовер, мутацію та інверсію. Обчислення фазових рівноваг по генетичному алгоритму і побудова нейронних мереж реалізовані в середовищі MATLAB.

П'ятий розділ присвячений експериментальному дослідженню теплофізичних властивостей нанофлюїдів. У дисертації приведені результати дослідження тиску насиченої пари, поверхневого натягу, в'язкості і теплопровідності розчинів холодоагенту R600a з холодильним мастилом (ХМИ Азмол) у присутності різних нанопорошків: TiO_2 , Cu, MoS_2 .

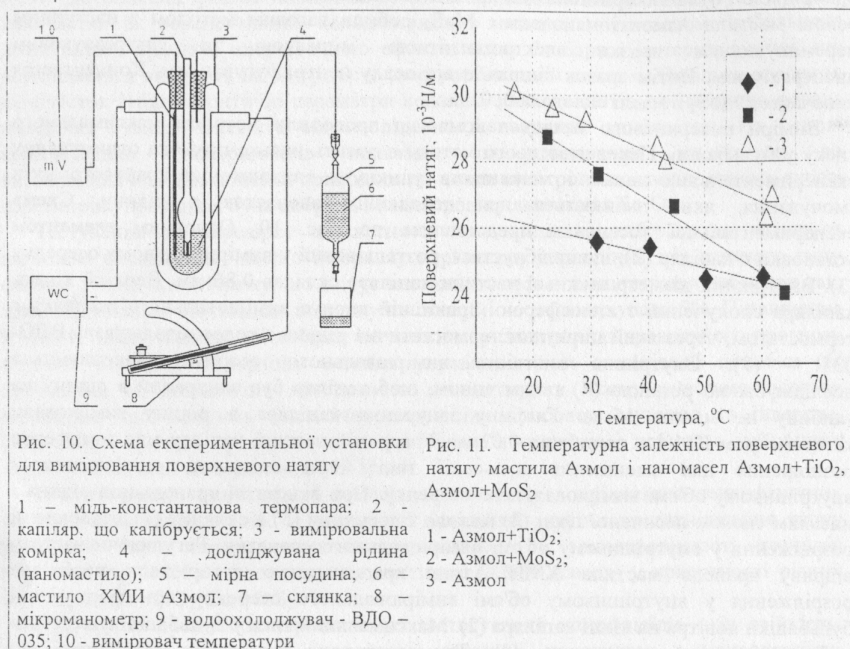
Ключовою проблемою практичного застосування нанофлюїдів є їх стійкість. Кластеризація є спусковим механізмом агрегації наночасток в макроскопічні утворення, що призводять до випадання осаду і погіршення експлуатаційних характеристик робочого тіла. Зміна концентрації наночасток, у свою чергу, відбивається на теплофізичних властивостях нанофлюїдів. Тому особлива увага була приділена підготовці зразків для забезпечення їх стабільності в часі. Рівномірний розподіл наночасток в рідині є необхідною умовою для відтворюваності експериментальних даних. Середній розмір наночасток в маслі визначали методами лазерної спектроскопії. Наприклад, для TiO_2 середній розмір наночасток складав 10 нм, а питома поверхня наночасток - $49 \text{ м}^2/\text{г}$. Початкова концентрація наночасток TiO_2 в маслі складала 10%. Зразок розбавляли чистим мастилом до концентрації 5%, а потім перемішували електромагнітною мішалкою впродовж декількох годин. Отриманий зразок мав незначну в'язкість, що дозволяло підготувати робочі зразки наномасил з різною концентрацією. Масова концентрація наночасток TiO_2 досліджуваного зразка складала 0,01%. Для руйнування кластерів наночасток зразок гомогенізували з використанням ультразвукового диспергатора при кімнатній температурі впродовж 30 хвилин. Для виділення осаду кластерів наночасток зразок центрифугували впродовж 45 хвилин. Таким чином, суміш ставала прозорою,

однорідною і була використана для проведення дослідів. Підготовку нанофлюїдів на основі мастила Азмол і наночасток MoS_2 робили ваговим методом з наступним перемішуванням зразка електромагнітною мішалкою та ультразвуковим диспергатором. Потім зразок відділяли від осаду центрифугуванням. Концентрація наночасток MoS_2 в маслі складала 0, 01%.

Виміри поверхневого натягу наномасил проводили методом максимального тиску у бульбашці. Перевагою цього методу є досить низька похибка отримуваних експериментальних даних і можливість уникнути знаходження крайового кута змочування, який змінюється при додаванні наночасток в рідину. Схема експериментальної установки представлена на рис. 10. Основним елементом установки є капіляр (2), що калібрується, розташований у вимірювальному осередку (3). Внутрішній діаметр нижньої частини капіляра складав 0,86 мм. Верхній кінець капіляра сполучений з атмосферою. Зовнішній корпус вимірювального осередку є термостатом, через який циркулює термостатична рідина з водоохолоджувача ВДО-035 - (9). Внутрішня місткість вимірювального осередку заповнюється досліджуваною рідиною (4) таким чином, щоб капіляр був занурений в рідину на глибину не менше 15мм. Глибину занурення капіляра в рідину вимірювали катетометром КМ-6 з похибкою 0,02мм. У верхній частині капіляр має демпферне розширення для зменшення пульсації тиску при створенні розрідження у внутрішньому об'ємі вимірювального осередку. При відкритій крапельниці рідина з низьким тиском насиченої пари (6) витікає з посудини (5) в склянку (7), створюючи розрідження у внутрішньому об'ємі вимірювального осередку. Регулюючи частоту відриву крапель мастила ХМИ Азмол крапельницею створювали необхідне розрідження у внутрішньому об'ємі вимірювального осередку при формуванні бульбашки повітря на кінці капіляра (2). Максимальний тиск у бульбашці фіксується диференціальним манометром (8). Термоелементи термодари підключені до вимірювача температури ИТ4-01 (10). Незважаючи на незначну концентрацію наночасток TiO_2 в компресорному маслі ХМИ Азмол, їх вплив на поверхневий натяг великий (рис. 11). При додаванні часток MoS_2 ефект збільшується з підвищенням температури. Ця обставина чинить позитивний вплив на зміну показників ефективності компресорної системи, оскільки зменшення поверхневого натягу наномасила приводить до збільшення тиску насиченої пари розчинів R600a/наномасило в картері компресора.

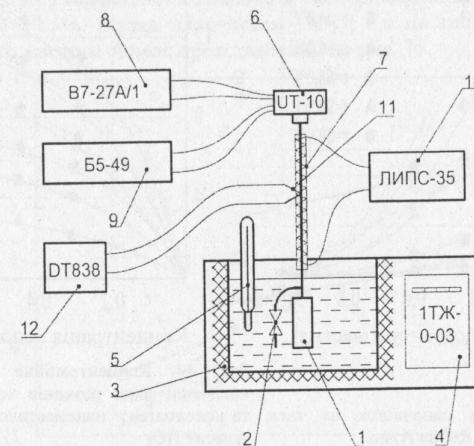
Схема експериментальної установки для дослідження тиску насиченої пари розчинів холодоагент/масило і холодоагент/наномасило наведена на рис.12. Установка реалізує статичний метод виміру фазових рівноваг РХМ. Основним елементом вимірювального осередку є п'єзометр постійного об'єму з баластним капіляром (1). Визначений за результатами тарувального експерименту об'єм п'єзометра дорівнював $74,5 \text{ см}^3$. П'єзометр розташований у ванні (3) термостата (4), заповненою дистильованою водою. В процесі експерименту температуру вимірювали за допомогою лабораторного термометра (5), з ціною ділення $0,1^\circ\text{C}$.

XV 1170
ІНСТИТУТ ХОЛОДА
ОНАХТ
бібліотека



Для виміру тиску насиченої пари РХМ у верхній частині баластного капіляра присднували п'єзоелектричний перетворювач тиску (6). З метою унеможливлення конденсації холодоагенту на баластному капілярі встановлювали нагрівач (7), який був сполучений з джерелом живлення (10). Контроль за температурою капіляра здійснювали термопарою (11), сполученою з мультиметром DT838 (12). Перетворювач (6) оснащений вольтметром В7-27А/1 (8) і стабілізованим джерелом живлення (9). Перед заправкою вимірювальної комірки зразки мастила (наномасила) і холодоагенту очищали від розчиненого в них повітря. Заправку мастила і холодоагенту здійснювали послідовно через вентиль (2). Визначення концентрації РХМ проводили ваговим методом з використанням аналітичних ваг CR - 300 з похибкою $5 \cdot 10^{-7}$ кг. Після закінчення заправки термостат за допомогою розгінного нагрівача виводили на певний рівень температур. Критеріями встановлення термодинамічної рівноваги у вимірювальній комірці служили незмінні показання термометра і постійність тиску насиченої пари. З метою виключення випадкових похибок робили декілька вимірів температури в термостаті і тиску у

вимірювальній комірці. Аналіз проведених тарувальних експериментів по виміру тиску насиченої пари ізобутану показав, що похибка визначення тиску насиченої пари РХМ в діапазоні досліджуваних параметрів не перевищувала 1%.



Аналіз отриманих експериментальних даних по фазових рівновагах для системи холодоагент/мастило показує, що вплив наночастинок на тиск насиченої пари залежить від температури (рис. 13 і 14).

Для системи R600a/Азмол+TiO₂ ефект від присутності наночастинок TiO₂ на тиск насиченої пари зі збільшенням температури зростає. Для системи R600a/Азмол+MoS₂ спостерігається зворотний ефект - з ростом температури вплив наночастинок MoS₂ на тиск насиченої пари знижується. Найбільший внесок наночастинок на тиск насиченої пари спостерігається при масових концентраціях холодоагенту в розчинах $x_R = 0,3$. Вказані ефекти пов'язані з різним впливом наночастинок на структуру поверхневого шару рідкої фази розчинів холодоагент/наномасило.

Дослідження теплопровідності і в'язкості різних компресорних наномасил потрібні для оцінки підвищення ефективності роботи компресора і холодильної системи в цілому.

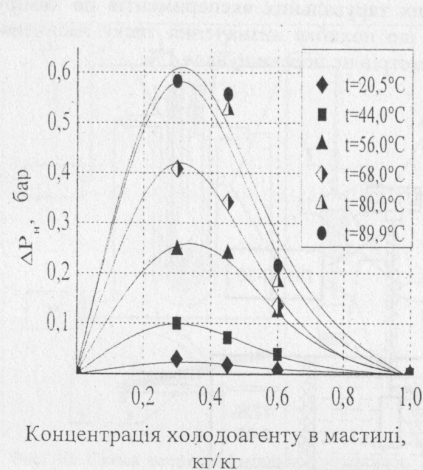


Рис. 13. Вплив TiO_2 наночастинок на тиск насиченої пари розчину R600a/Азмол

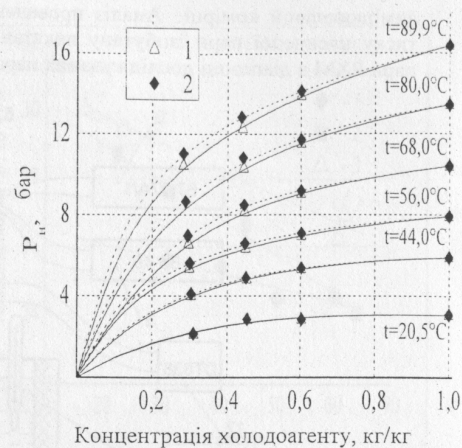


Рис. 14. Концентраційна залежність тиску насиченої пари розчинів холодоагент/мастило та холодоагент/ наномасило. 1 - Азмол; 2 - Азмол+ TiO_2

Теплопровідність чистого ХМІ Азмол, а також наномасли Азмол + TiO_2 і Азмол + Cu вимірювали за допомогою стаціонарного методу нагрітої нитки. Особливістю вимірювального пристрою є використання тонкостінного платинового капіляра (внутрішній діаметр 1,1 мм, товщина стінки 0,05 мм, довжина 82 мм) в якості зовнішнього термометра опору. В якості внутрішнього термометра опору використовували платиновий дріт діаметром 0,1 мм. Платиновий капіляр поміщений усередині скляного капіляра, що забезпечує його жорсткість і можливість центрування капіляра відносно нитки. Центрування здійснювали за допомогою спеціального каркаса, виготовленого з латуні і який має центруючі гвинти в двох взаємно перпендикулярних площинах. У верхній частині каркаса центральна нитка запаєна в скляному капілярі, що має внутрішній діаметр 0,1 мм, а в нижній частині нитка приєднана до вольфрамової пружини, встановленої в спеціальному пристрої. Це забезпечувало постійне в часі і незалежне від температури натягнення нитки.

Теплопровідність визначали з урахуванням поправки на кінцеві ефекти, ексцентриситет нитки і перенос теплоти випромінюванням. Сума цих поправок не перевищувала 0,5% від вимірюваної теплопровідності. Усі випробування проводили на 2-3 перепадах температур в шарі рідини. Значення $Ra = Gr Pr$ не перевищували 800 в усіх експериментах, що свідчило про відсутність впливу конвекції на результати вимірів. Розрахункові значення похибки експериментальних даних не перевищували +1%.

Кінематичну в'язкість масел (наномасел) вимірювали методом капіляра. Були використані два віскозиметри з діаметрами капілярів 0,82 і 1,12 мм. Віскозиметр був встановлений усередині скляної посудини Дьюара, в якій температуру підтримували в межах $\pm 0,02$ К. Розрахункова похибка в експериментальних даних по в'язкості не перевищувала $\pm 0,5\%$. Вплив наночастинок TiO_2 і Cu на теплопровідність і в'язкість компресорного мастила Азмол представлений на рис. 15.

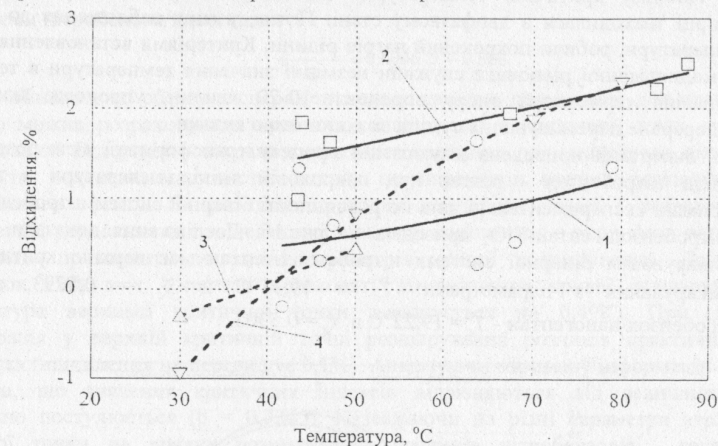


Рис. 15. Відхилення властивостей переносу компресорного мастила Азмол від наноструктурованого мастила

1 – теплопровідність мастила Азмол + TiO_2 , 2 – теплопровідність мастила Азмол + Cu
3 – в'язкість мастила Азмол + TiO_2 , 4 – в'язкість мастила Азмол + Cu

Виміри проводили при дуже малих концентраціях наночастинок (0,008% і 0,1%, відповідно). Ці значення концентрації були вибрані із-за специфіки холодильної системи, де втрати наночастинок в осіданні можуть вплинути на роботу дросельного пристрою із-за різних поверхневих ефектів.

Експериментальні дослідження фазових рівноваг бінарного розчину нітробензол-гептан були проведені на вимірювальній комірці, що реалізує метод візуального спостереження за появою міжфазної межі в рідкій фазі розчину. Метою дослідження кривих розширення було вивчення концентраційної залежності температури в широкому інтервалі, включаючи околі критичної точки. В якості наноструктурованих матеріалів використовували наночастки TiO_2 , розчинені в гептані. Початкова концентрація зразка, отриманого з Інституту електрофізики УрО РАН, складала 0,0084% наночастинок TiO_2 в гептані. У отриманому зразку наночастинок вже сталася кластеризація, і частина наночастинок випала у вигляді осаду. Для руйнування кластерів, що утворилися, зразок піддавали поетапній ультразвуковій

дисперсії впродовж 20 і 15 хвилин. Це дозволило готувати робочі зразки системи нітробензол-гептан- TiO_2 різної концентрації. Температуру в термостаті 7 вимірювали 100-омним платиновим термометром опору ПТС-100 із застосуванням мосту МО-62. Аналіз показав, що похибка температури в термостаті не перевищувала 0,05 К.

Поблизу критичної температури досліджувана речовина у вимірювальній комірці знаходилася в двофазному стані. Потім, у міру наближення до критичної температури, робили покроковий нагрів рідини. Критеріями встановлення в розчині термодинамічної рівноваги служили незмінні значення температури в термостаті і свідчення термометра опору впродовж 10-20 хвилин, упродовж яких робили безперервне перемішування суміші за допомогою кульки.

У дисертації приведена візуалізація процесу трансформації меж розділу фаз в суміші нітробензол - гептан при покроковій зміні температури в термостаті. Отримані експериментальні дані по розчинності бінарної систем нітробензол-гептан і нітробензол-гептан- TiO_2 приведені на рис.16. Дослідження показали, що крива розширення бінарної системи нітробензол-гептан має верхню критичну точку розширення з параметрами: $\tilde{T}_c = 19.71^\circ\text{C}$ і $\tilde{x}_c = 0.5293$, а система нітробензол/наногептан - $\tilde{T}_c = 19.22^\circ\text{C}$ і $\tilde{x}_c = 0.5303$.

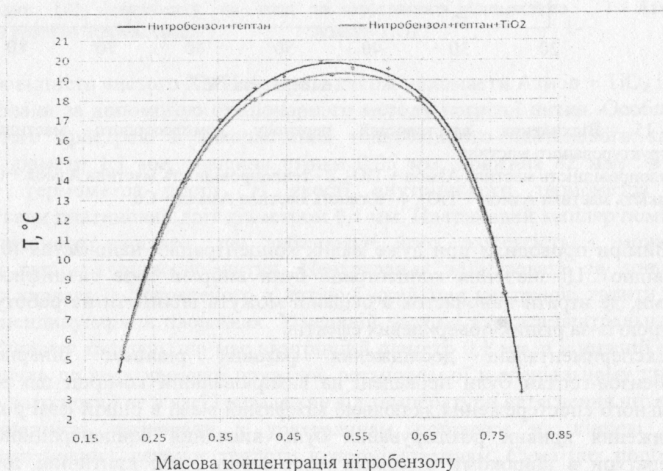


Рис. 16. Криві розширення систем нітробензол - гептан і нітробензол - гептан - TiO_2

Отримані результати трохи розходяться з даними Shelton і Balzarini (2002), що вивчали криву рівноваги рідина - рідина для цієї системи за допомогою оптичних

методів: $\tilde{T}_c = 19.06 \pm 0.020^\circ\text{C}$, $\tilde{x}_c = 0.470 \pm 0.003$. На підставі обробки експериментальних даних були отримані наступні рівняння для температурної залежності прямолінійного діаметру:

для системи нітробензол/п - гептан

$$\frac{x + x^*}{2} = 0.002 \cdot T - 0.066; \quad (5)$$

для системи нітробензол/наногептан

$$\frac{x + x^*}{2} = 0.0046 \cdot T - 0.806. \quad (6)$$

Для обмеженого обсягу експериментальних даних з достатньою для практики точністю можна розраховувати значення концентрації в критичній точці кривих розширення. Відсутність яскраво вираженого «загину» прямолінійного діаметру може бути пояснена відсутністю впливу на параметри кривих розширення гравітаційного ефекту. Як показали проведені експериментальні і розрахункові дослідження, додавання навіть невеликої кількості наночасток в рідку фазу одного з компонентів призводить до зміни параметрів кривої розширення. Домішки наночасток TiO_2 в п - гептані призводять до зменшення кривої розширення (температура верхньої критичної точки зменшується на 0,49К). При цьому концентрація у верхній критичній точці розширення розчинів практично не змінюється (відхилення не перевищує 0,1%). Аналізуючи отриману інформацію, слід зазначити, що значення критичних індексів відрізняються від величини, що теоретично постулюється ($\beta = 0,3245$). Незважаючи на різні параметри верхньої критичної точки на кривих розширення розчинів нітробензол/п - гептан і нітробензол/наногептан, значення критичних показників для них практично співпадають, що вказує на ізоморфність термодинамічної поведінки даних систем.

У шостому розділі розглянуті питання інтенсифікації процесів переносу в мікроканалах при течії нанофлюїдів, які представляють багатокомпонентну систему. Неадекватний і неузгоджений опис наявних експериментальних даних є наслідком використання співвідношень для однокомпонентних рідин. Серед конкуруючих процесів інтенсифікації переносу енергії в нанофлюїдах найбільш важливими є аномальна броунівська дифузія і термофорез. Вказані механізми переносу важко описати у рамках однокомпонентної моделі ньютонівської рідини і потрібні інші узагальнені підходи. Більш коректний підхід враховує не лише температурні градієнти, але й градієнти концентрацій або інших зовнішніх сил у рамках нерівноважної термодинаміки:

$$\vec{J}_i = \sum_{k=1}^N L_{ik} \vec{X}_k, \quad (i=1,2,\dots,N), \quad (7)$$

де потік теплоти $q = J_1$ задається через узагальнені сили X_k і феноменологічні коефіцієнти L_{ik} системи, що характеризують провідність по відношенню до потоку J_i .

Існує безліч підходів до вдосконалення технологій охолодження електронного устаткування, які в тій або іншій мірі реалізують два основні напрями. Перший напрям, пов'язаний з пошуком такої оптимальної геометрії каналів охолоджувальних пристроїв, при якій досягається максимальна холодопродуктивність. Другий напрям, пов'язаний зі зменшенням характеристичної довжини каналів - L , і, відповідно, збільшенням коефіцієнта теплопередачі $h = \frac{\lambda Nu}{L}$, де λ - теплопровідність холодоагенту, Nu - число Нуссельта.

Найбільш ефективною стратегією реалізації перших двох напрямів є створення теплопровідних шляхів, структура яких подібна до структури біологічних систем транспорту енергії і маси, що сформувалися в процесі еволюції. Поява нового класу холодоагентів, в яких використовуються добавки наноструктурованих матеріалів з аномально високою теплопровідністю, відкриває можливість інтенсифікації теплопередачі за рахунок прямої пропорційності між λ і h .

Нанофлюїди відкривають третій напрям в пошуку нових шляхів вдосконалення процесів переносу теплоти в електронних пристроях. Особливий інтерес представляє поєднання вказаних напрямів, в яких проявляються синергетичні ефекти. У роботі досліджено можливості підвищення ефективності систем охолодження як за рахунок мінімізації шляхів, які проводять теплоту в заданому об'ємі простору, так і використання нанофлюїдів. Для оцінки ефективності системи охолодження проведена візуалізація температурних полів в мікроканалах.

Для розрахунку температурних полів і термічного опору розв'язували систему рівнянь балансу імпульсу для холодоагенту (8) та енергії для кремнієвої підкладки і нанофлюїда (9). На рис. 17 показані межі мікроканалу, які задають область інтегрування для рівнянь балансу імпульсу і енергії. Потік вважали ламінарним і термічно однорідним ($q = 300 \text{ Вт/см}^2$). Потужність прокачування задавали рівною $NP = 1,5; 2,0$ і $2,5$ Вт. Теплопровідність кремнієвої підкладки приймали рівною 150 Вт/м К . Тепловий опір знаходили чисельно при заданій потужності прокачування.

Система рівнянь для імпульсу

$$-\frac{1}{\mu} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} = 0$$

$$U = 0 \text{ при } y = 0, y = H$$

$$\frac{\partial U}{\partial z} = 0 \text{ при } z = 0, U = 0, z = \frac{W_C}{2}$$

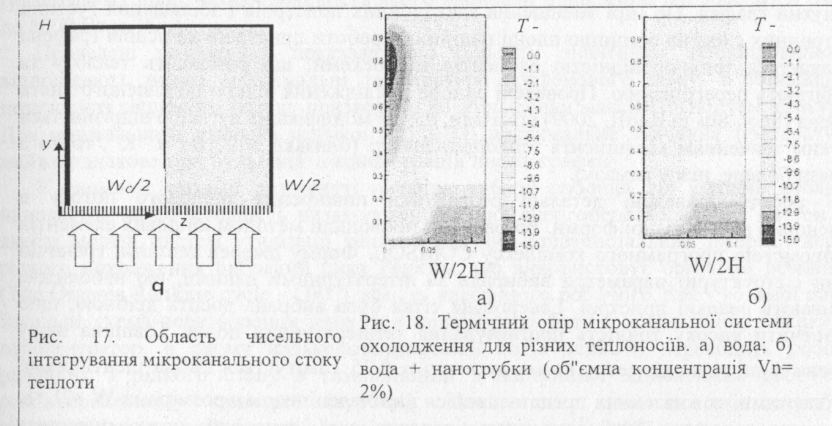
Система рівнянь для енергії

$$\rho C_p U \frac{\partial T}{\partial x} - \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) = 0 \quad (9)$$

$$T = T_W \text{ при } y = 0, \frac{\partial T}{\partial y} = 0 \text{ при } y = H$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} = 0 \text{ при } z = 0, z = \frac{W}{2}$$

де p , T , T_W , U , W , W_C – тиск, температура холодоагенту, температура стінки, компонента швидкості потоку уздовж координати x , ширина стінки каналу та ширина каналу, відповідно.



Як видно з рис.18, завдяки вищій теплопровідності нанофлюїда, розподіл температур ділянок теплоносія стає більш однорідним, що підвищує ефективність системи охолодження. Розглянутий альтернативний підхід до інтенсифікації теплообміну шляхом використання нанофлюїдів як компонента робочого тіла холодильної системи, тобто модифікації властивостей базисної рідини за рахунок додавання наноструктур. Хаотичні коливання наночасток в рідині стимулюють мікроконвекцію і перемішування, які впливають на макрохарактеристики нанофлюїдів. Для зменшення броуновської дифузії наночасток необхідно «заморозити» хаотичний рух, фіксуючи відносне положення вуглецевих нанотрубок, які мають максимальну теплопровідність серед відомих структур і значно збільшують ефективну площу охолоджуючої поверхні. Це досягається шляхом переходу від нанотрубок (невпорядковані структура в рідині) до наноребер (впорядковані структури на поверхні мікроканалу). Технології створення

мініаторних охолоджуючих елементів, з використанням нанотрубок дозволяють інтенсифікувати відведення теплоти від електронних пристроїв і відкривають можливості створення легших і одночасно жорсткіших ребер. Виробництво таких наноребер є однією з найбільш актуальних проблем застосування нанотехнологій в теплоенергетиці.

Найбільш перспективним шляхом охолодження електронної апаратури є її мініатюризація. Зменшення розмірів системи зумовлює значну інтенсифікацію процесів теплопроводу. Одним з унікальних за своїми властивостями матеріалів для електронної промисловості є графен, який належить до класу двовимірних кристалів. Більшість відомих вуглецевих структур є гілками генеалогічного дерева графена: графіт - багатошаровий графен, фуллерен - упакований графен, нанотрубки - згорнутий графен. По мірі зменшення електронних пристроїв і збільшення густини електронних схем на одиницю площі надійність роботи пристроїв на основі графена визначається теплопровідністю елементів мікросхеми, що розсіюють теплоту та запобігають перегріванню. Проведені раніше дослідження вільно підвишеного листа графена (Seol, Shi та Ruoff, 2009) показали, що ця модифікація вуглецю відрізняється високим значенням коефіцієнта теплопровідності (близько $5000 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$, тобто в 2.5 рази більше, ніж у алмазу).

У роботі проведені детальні розрахунки поширення теплового потоку в графенових шарах різної форми. Розрахунки проводили методом кінцевих елементів за допомогою програмного комплексу COMSOL. Форму джерел теплоти, граничні умови і структурні параметри вибирали за літературними даними, що найближче відбивають реальні пристрої. Генерована сітка була вибрана досить дрібною, щоб забезпечити високу точність прогнозування температурних полів. Товщина шару графена відповідає діаметру атома вуглецю ~ 0.35 і імітується двома ідентичними підобластями, кожна з яких представляється паралелепіпедом з розмірами $W \times 2L \times h$. Поверхня контакту $W \times h$ є межею, вздовж якої тепловий потік рухається перпендикулярно шару графена (рис. 19).

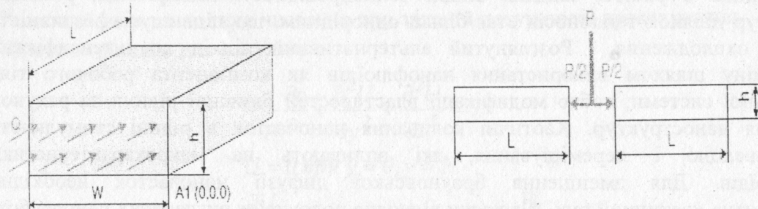


Рис. 19. Тепловий потік у графені

На рис. 20 наведено розподіл температурних полів в листі графену при розміщені джерела теплоти в центрі листа.

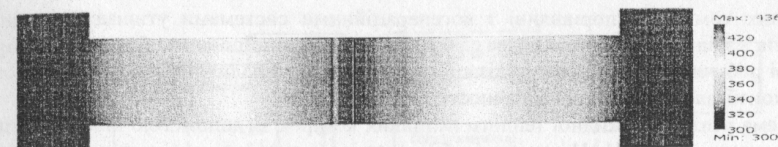


Рис. 20. Температурні поля у листі графену

Початкові дані для моделювання поширення теплових полів для набору лінійних джерел теплоти потужністю: 0.5 мВт, 1.0 мВт, 1.5 мВт, 2.0 мВт, 2.5 мВт у графеновому шарі, теплопровідність якого вибирали в діапазоні від $3000 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ до $5000 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$.

Проведені розрахунки показали, що більшим значенням теплопровідності відповідають нижчі максимальні температури графенового шару, а збільшення потужності теплового потоку призводить до збільшення максимальної температури. Для мінімального джерела теплоти (0.5 мВт) максимальне значення температури майже однаково при будь-якій з конфігурацій листів графену.

У цьому розділі розглянуті питання вибору робочих тіл і вплив добавок наночасток на ефективність низькопотенціальних енергоперетворюючих систем. В якості моделі систем утилізації теплоти від низькопотенціальних джерел енергії різного походження вибраний цикл Ренкіна, що використовує органічні речовини (The Organic Rankine cycle - ORC) замість класичного робочого тіла - водяної пари. Загальна схема перетворення теплоти в механічну роботу є стандартною і включає парогенератор, в якому низькопотенціальний потік теплоти переводить робочу речовину з рідкого стану в газоподібний з наступним здійсненням роботи в розширювальному пристрої (турбіні). Циклічність процесів забезпечується конденсацією парової фази і поверненням рідини в первинний стан за допомогою живильної помпи. Залежно від технологічних застосувань, які визначають температурні межі гарячого і холодного джерел теплоти, робочі речовини вибираються в такий спосіб, аби забезпечити максимальний коефіцієнт перетворення. Нині ORC знаходять практичне застосування для отримання електроенергії в діапазоні від декількох кВт до 1 МВт. Незважаючи на низьку ефективність, застосування циклу Ренкіна на органічних речовинах існує значний інтерес в удосконаленні технологій утилізації низькопотенціальної теплоти, наприклад, в установках переробки біогазу або мікро - когенераційних системах.

У роботі розроблений загальний підхід до пошуку робочих тіл для циклу Ренкіна на органічних речовинах, функціонування якого відповідає критеріям стійкого розвитку. Як ілюстрація запропонованого підходу розглянута проблема вибору робочих тіл в класі фторованих ефірів для ORC, який розглядається з точки зору резерву підвищення ефективності паливних комірок - перспективного та екологічно безпечного джерела електроенергії. Одна з переваг ORC, інтегрованих в систему

паливних комірок у порівнянні з когенераційними системами утилізації скидної теплоти, - збільшення виробництва електроенергії. Принциповими обмеженнями при відборі робочих тіл ORC для утилізації скидної теплоти паливних комірок, є вимоги пожежонебезпеки і низької токсичності.

Схема утилізації скидної теплоти паливних комірок за допомогою циклу Ренкіна представлена на рис.21. Навчальна вибірка (training set) включала речовини, у яких температури нормального кипіння знаходилися в інтервалі 250...300K, а критичні температури не перевищували 500K (R11, R114, R123, R141b, R142b, R21, R236ea, R245ca, R245fa, R365mfc, бутан, ізомери бутану і пентану). Такі обмеження характерні при виборі робочих тіл для систем утилізації скидної теплоти паливних чарунок з протонно-обмінними мембранами.

Моделювання характеристик ORC для навчальної вибірки проводили на основі відомих термодинамічних співвідношень. Штучна нейронна мережа (ANN) складається з шару вхідних нейронів, шару нейронів на виході і одного або декількох прихованих шарів, які є системою взаємодіючих штучних нейронів. Початкові дані (критична температура, критичний тиск і нормальна температура кипіння) вводяться в нейронну мережу через шар вхідних нейронів. Результати генеруються в шарі вихідних нейронів. Одна з головних переваг ANN перед традиційними алгоритмами програмування - можливість навчання, яке полягає в пошуку коефіцієнтів зв'язків між нейронами.

В процесі навчання нейронна мережа знаходила складні залежності між вхідними і вихідними даними. Для адаптації вагових коефіцієнтів використовували алгоритм зворотного поширення похибки. Усі розрахунки проводили в середовищі Matlab Neural Network Toolbox. За вихідний параметр обирали значення коефіцієнта перетворення COP для циклу Ренкіна з перегрівом пари. В архітектурі мережі використовували 2 приховані шари. Перший містив п'ять нейронів, другий - один. В якості передавальних функцій використовували гіперболічний тангенс - $\tansig$ і лінійну функцію - $purelin$. Навчальна вибірка базувалася на інформації про робочі тіла, приведені у базі даних програми SOLKANE - 7 фірми Solway. Перевірка достовірності роботи мережі (validation set) була проведена для наступних робочих тіл: R141b, R114, бутан. Побудована ANN для навчальної вибірки описувала результати розрахунків COP за програмою REFPROP з максимальною похибкою, що не перевищує 3%. Точність опису валідаційної вибірки в середньому не перевищувала 2%, що свідчить про надійність нейромережевого прогнозування.

Зазначимо, що вибір робочого тіла, який поєднує високу термодинамічну ефективність, допустимі значення тиску в теплообмінниках, низькі значення потенціалів руйнування озонного шару і глобального потепління, пожежобезпечність і низку інших вимог до експлуатаційних характеристик енергоперетворюючої системи, не може бути здійснений однозначно.

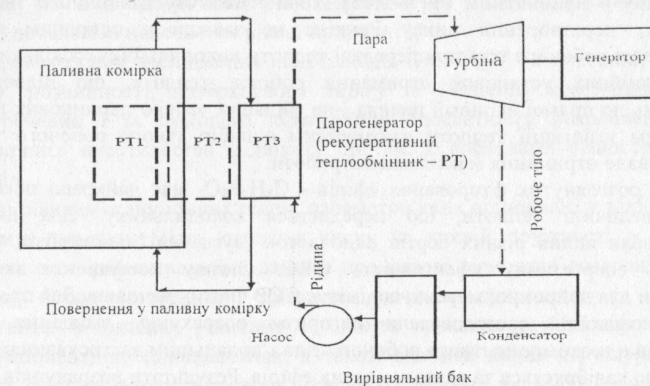


Рис. 21. Схема утилізації теплоти за допомогою циклу Ренкіна
PT1, PT2, PT3 - альтернативні розташування парогенератора

Для підвищення ефективності циклу Ренкіна слід добитися мінімальної різниці температур між джерелами і робочим тілом. З іншого боку, зростання коефіцієнта перетворення безпосередньо пов'язано з різницею температур між гарячим і холодним джерелами теплоти. Чим вище критична температура робочого тіла, тим вище енергетична ефективність циклу Ренкіна при заданих температурах джерел. Штучні нейронні мережі як складова частина методів інтелектуальної обробки даних (Data Mining) були застосовані для прогнозування ефективності циклів Ренкіна на основі майже недосліджених робочих тіл - фторованих ефірів. ANN були побудовані для навчальної вибірки, що включає відомі речовини з бази даних REFPROP. У дисертації приведені значення COP для циклу Ренкіна, що використовує як робочі тіла, а саме фторовані ефіри в температурних межах 300...400K, передбачені на основі ANN для навчальної вибірки з бази даних REFPROP. Зіставлення значень COP для циклів Ренкіна на фторованих ефірах показує, що максимальне значення 4,1% досягається для $C_5H_2F_6O_2$, а мінімальне - 3,6% для фторованого ефіру C_2HF_5O з мінімальною критичною температурою. Серед фторованих ефірів, що виробляються промисловістю, найбільш поширеними є: HFE - 125 (CF_3OCF_2H), HFE - 134 (CHF_2OCHF_2), HFE - 143a (CF_3OCH_3), HFE - 227me ($CF_3OCF_2HCF_3$), HFE - 245mf ($CF_3CH_2OCF_2H$), HFE - 245mc ($CF_3CF_2OCH_3$), HFE - 254pc ($CHF_2CF_2OCH_3$), HFE - 356mec ($CF_3CHF_2CF_2OCH_3$), HFE - 356mff ($CF_3CH_2OCH_2CF_3$), HFE - 7000(n - $C_3F_7OCH_3$), HFE - 7100 (HFE - 449mccc ($C_4F_9OCH_3$), HFE - 7200 (HFE - 569mccc) ($C_4F_9OC_2H_5$), (HFE - 449mccc) ($C_4F_9OCH_3$), HFE - 7200 (HFE - 569mccc) ($C_4F_9OC_2H_5$), які поступаються $C_5H_2F_6O_2$ за енергетичними показниками. Найкращі енергетичні показники були знайдені для робочого тіла - $C_5H_2F_6O_2$. Критерій займистості для

цього ефіру є прийнятним ($\Psi = 0,75$), хоча і поблизу граничного значення 0,7. Коефіцієнт перетворення циклу Ренкіна не завжди є основним показником ефективності робочого тіла при передачі теплоти холодильнику, оскільки на відміну від традиційних установок отримання роботи, теплота, що підводиться, не призводить до прямої економії палива і не збільшує емісію парникових газів. Тому, для систем утилізації теплоти важливішим є вибір такого робочого тіла, яке б забезпечувало отримання максимальної роботи.

Серед розглянутих фторованих ефірів - $C_5H_2F_6O_2$ має найкращі показники при заданій величині теплоти, що передається холодильнику. Для цього ефіру досліджували вплив різних сортів наночастинок (вуглецеві нанотрубки, Cu , Al_2O_3 і TiO_2) на енергетичну ефективність ORC. Оцінку коефіцієнта перетворення проводили для нейронної мережі, що імітує COP чистих речовин. Для прогнозування COP нанофлюїдів застосовували алгоритм розрахунку зміщення критичних параметрів однокомпонентного робочого тіла і подальшим застосуванням нейронної мережі, що калібрується за даними чистих ефірів. Результати розрахунків показують, що відносне збільшення COP при малих об'ємних концентраціях наночастинок досягає максимального значення 0,4% для наночастинок TiO_2 , що знаходиться в межах похибки нейромережевих прогнозів.

ВИСНОВКИ

В дисертації на основі комплексних експериментальних і теоретичних досліджень вирішена важлива науково-технічна проблема, а саме підвищення показників ефективності теплоенергетичних систем шляхом введення нового класу робочих середовищ - іонних рідин та нанофлюїдів. Результати проведених досліджень дозволили сформулювати основні висновки.

1. Модифікація властивостей базисної рідини за рахунок наноструктур дозволяє створити новий клас робочих тіл і холодоагентів, що інтенсифікують процеси транспорту за рахунок кластеризації наночастинок з аномальними коефіцієнтами теплопровідності. Термодинамічна і фазова поведінка таких систем адекватно описується на основі теорії подібності, яка застосована для колокритичних властивостей класичних рідин і нанофлюїдів.
2. Зміщення критичної точки теплоносіїв під впливом добавок наноструктурованих матеріалів змінює термодинамічну поверхню класичних рідин залежно від концентрації, розміру і виду наночастинок. Для заданої об'ємної концентрації наноструктурованих матеріалів ($\varphi < 5\%$) зі зростанням молекулярної маси наночастинок критична температура нанофлюїдів зростає лінійно.
3. Самоузгоджена процедура генерації термодинамічних властивостей нанофлюїдів за властивостями його компонентів і скейлінговими співвідношеннями для густини є надійним обчислювальним інструментом побудови рівнянь стану нанофлюїдів та

створення таблиць термодинамічних властивостей технічно важливих рідинних систем з добавками наночастинок різної природи.

4. Експериментальні дослідження нанофлюїдів ($P - V - T - x$ поверхні, коефіцієнтів переносу, розчинності, поверхневого натягу та зміщення критичних параметрів чистих речовин і їх сумішей) підтвердили адекватність розроблених моделей теплофізичних властивостей рідинних систем з добавками наноструктурованих матеріалів.

5. Моделі рівнянь стану іонних рідин, параметри яких відновлені у такий спосіб, аби відобразити зникаюче малі значення тиску на кривій пружності, у поєднанні з існуючими експериментальними даними про фазові рівноваги дозволили дослідити глобальну фазову поведінку бінарних розчинів природних та синтетичних холодоагентів з іонними рідинами і оцінити можливе руйнування азеотропії у багатокомпонентних холодоагентах, а також вивчити вплив структури аніонних і катіонних груп на фазові рівноваги в системах діоксид вуглецю - іонні рідини для пошуку робочих тіл, що знижують ступінь стиску в CO_2 холодильних компресорах.

6. Для бінарних розчинів з наночастинами показано існування явища асиметрії фазових рівноваг залежно від початкового стану компонентів. Доведено, що в залежності від добавки наноструктурованих матеріалів до першого або другого компонентів істотно змінюється фазова поведінка суміші холодоагентів, яка може бути використана для управління фазовими рівновагами.

7. Проведені експериментальні дослідження показали, що критичні явища на кривих розшарування для трикомпонентних нанофлюїдів (нітробензол/гептан/наночастки TiO_2) ізоморфні явищам на кривих розшарування бінарних розчинів (нітробензол/гептан). При цьому критична концентрація практично не змінюється (різниця складає 0.02%), а домішки наночастинок TiO_2 зміщують криву розшарування відносно кривої розшарування нітробензол - гептан на $0,6^\circ C$.

8. Комп'ютерне моделювання інтенсифікації процесів переносу енергії і імпульсу в мікроканалах за допомогою наноребер показало підвищення ефективності гідродинамічних процесів за рахунок введення мікроструктурних елементів при течії нанофлюїдів в деревовидних мікроканалах в 1,2 рази.

9. Аномально високі значення коефіцієнта теплопровідності графену ($3000 \dots 5000 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$) роблять його ефективним інструментом для відведення теплоти в мікропристроях, в яких традиційні способи відведення великих потоків теплоти виявляються непридатними (логічні елементи, магнітна пам'ять, оптоелектронні пристрої та ін.). Моделювання процесів розсіяння теплоти у графенових листах різної конфігурації вказало на існування лінійної залежності між швидкістю дисипації теплоти від точкового джерела і теплопровідністю графена.

10. На основі розвинуеного загального підходу до пошуку робочих тіл із заздалегідь заданими властивостями для циклу Ренкіна досліджено вплив наночастинок на ефективність низькопотенціальних енергоперетворюючих систем, що використовують як новий клас робочих тіл, - гідрофторофори. Рекомендовано нове робоче тіло для ORC циклів - гідрофторофори ($C_3H_2F_6O_2$), яке має найкращі показники при заданій величині переданої теплоти для робочих режимів паливних комірків.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Никитин Д.Н. Влияние наноструктурированных материалов на процессы переноса в конструктивных средах [Текст] / Д.Н. Никитин // Холодильная техника и технология. - 2013. - Т.7, №1. - С.10-17.
2. Артеменко С.В. Растворимость биомолекул в сверхкритическом диоксиде углерода [Текст] / С.В. Артеменко, Д.Н. Никитин, А.С. Поляк // Харчова наука і технологія. - 2012. - Т. 4 (21). - С. 85-87.
Внесок здобувача: побудова математичних моделей хімпотенціалу, розрахунки фазових рівноваг рідина - тверде тіло, аналіз адекватності моделей.
3. Nikitin D. Surface Tension, Viscosity, And Thermal Conductivity Of Nanolubricants and Vapor Pressure Of Refrigerant/Nanolubricant Mixtures/ D.Nikitin, V. Zhelezny, V. Grusko, D. Ivchenko // Eastern-European Journal Of Enterprise Technologies. - 2012. - 5/5 (59).- P.12-17.
Внесок здобувача: ідея роботи, літературний огляд, обробка експериментальних даних.
4. Nikitin D. Phase equilibria in refrigerant - imidazolium-based ionic liquid blends [Text] / D. Nikitin // Збірник наукових праць «Сталий розвиток і штучний холод». Приложение к журналу «Холодильная техника и технология». - 2012 - С. 475-480.
5. Никитин Д.Н. Давление насыщения углекислого газа в присутствии ионных жидкостей. [Текст] /Д.Н. Нікітін// Холодильная техника и технология. - 2012. - №2 (136). - С. 51-57.
6. Nikitin D. Thermodynamic and phase behaviour of fluids embedded with nanostructured materials [Text]/ D. Nikitin, V. Mazur//International Journal of Thermal Sciences. - 2012. - v. 62. - P. 44-49. doi:10.1016/j.ijthermalsci. 2012.02.021.
Внесок здобувача: побудова математичної моделі, розрахунки термодинамічних властивостей, аналіз результатів.
7. Kuleshov D. Critical point shift of nanorefrigerants [Text] / D. Kuleshov, P. Krijgsman D. Nikitin//Обладнання та технології харчових виробництв. - 2012. - Вип. 29 (1). - С.114-118.
Внесок здобувача: ідея роботи, побудова математичної моделі, розрахунки термодинамічної ефективності, аналіз результатів.

8. Никитин Д. Термодинамические свойства хладагентов с добавками углеродных нанотрубок [Текст] / Д. Нікітін // Холодильная техника и технология. - 2012. - Т. 138, № 4. - С.84-88.
9. Никитин Д.Н. Влияние примесей наночастиц на теплофизические свойства компрессорных масел и давление насыщенных паров растворов изобутан/ масло [Текст] / Д.Н.Никитин, Н.А.Приходченко, В.О. Грушко, В.О.Зброжек //Холодильная техника и технология. - №3 (131). - 2011. - С. 31-38.
Внесок здобувача: розрахунки фазових діаграм для суміші ізобутан - мастило, оцінка впливу наочасток; обробка експериментальних даних, аналіз результатів.
10. Никитин Д. Предсказание термодинамических свойств рабочих тел на основе методов "data mining"[Текст]/ Д.Никитин // Холодильная техника и технология. - 2011. - Т.130 №2. - С. 67-75.
11. Nikitin D. Sustainable working media selection for renewable energy technologies [Text]. / D. Nikitin, V.Mazur// World Renewable Energy Congress, Sweden - 2011, pp. 859-866 http://www.ep.liu.se/ecp/057/vol3/015/ecp57vol3_015.pdf
Внесок здобувача: використання ідеї стійкого розвитку для селекції робочих середовищ в технологіях відновлюваної енергетики, комп'ютерне моделювання, аналіз результатів.
12. Никитин Д. Экспериментальное исследование поверхностного натяжения наномасел, перспективных для применения в бытовой холодильной технике [Текст] / Д. Никитин, Н. Приходченко, Т. Шестова, В. Железный// Тематичний збірник наукових праць «Обладнання та технології харчових виробництв», Донецьк.- 2010. - С.62-69.
Внесок здобувача: концепція роботи, оцінка впливу наночастинок; обробка експериментальних даних, аналіз результатів.
13. Артеменко С. Нейросетевое прогнозирование показателей эффективности циклов термотрансформаторов [Текст] / С. Артеменко, Д. Никитин// Проблемы техники. - 2010. - Т.2. - С. 53-62
Внесок здобувача: побудова нейронних мереж для прогнозування показників ефективності теплових насосів, комп'ютерне моделювання, висновки.
14. Никитин Д. Влияние концентрации наночастиц на энергетическую эффективность низкотемпературных циклов Ренкина на органических рабочих телах [Текст] / Д. Никитин, С. Артеменко, В. Мазур// Холодильная техника и технология. - 2010. - Т.125, №3. - С. 38-44.
Внесок здобувача: ідея роботи, побудова математичної моделі низькотемпературного циклу Ренкіна, розрахунки енергетичної ефективності, аналіз результатів.
15. Артеменко С. Управление фазовыми равновесиями в бинарных смесях хладагентов [Текст] / С. Артеменко, Д. Никитин // Холодильная техника и технология. - 2010. - Т.124, №2. - С. 15-20.

Внесок здобувача: ідея роботи, селекція генетичних алгоритмів оптимізації, розрахунки фазових рівноваг, аналіз результатів.

16. Артеменко С. Выбор рабочих тел для низкотемпературных циклов Ренкина на органических веществах. II. Фторированные эфиры [Текст] / С. Артеменко, Д. Никитин// Холодильна техніка і технологія. - 2010. - Т.123, №1. - С.6 – 10.
Внесок здобувача: селекція фторованих ефірів, ідея використання нейронних мереж для прогнозування коефіцієнта трансформації, аналіз результатів.
17. Nikitin D. Sustainable refrigerant selection in binary blends of the R1234yf – hydrofluoroethers [Text] /S. Artemenko, D. Nikitin// Восточно-европейский журнал передовых технологий. - 2010. - 2/7(44). - С. 42 – 47.
Внесок здобувача: вибір холодоагентів в класі фторованих ефірів, що впливають на критичні параметри суміші; розрахунки коефіцієнтів термотрансформації; аналіз результатів.
18. Артеменко С. Выбор рабочих тел для низкотемпературных циклов Ренкина на органических веществах. I. Нейросетевой прогноз энергетической эффективности [Текст] / С. Артеменко, Д. Никитин, С. Хаддад, В. Мазур// Холодильна техніка і технологія. - 2009. - Т.120, №4. - С.49-55.
Внесок здобувача: побудова нейронних мереж для розрахунку властивостей низькотемпературних циклів, вибір оптимальних холодоагентів, аналіз результатів.
19. Никитин Д., Термодинамическая оптимизация энерготрансформационных систем, использующих наноплюиды в качестве рабочих сред [Текст] / Д. Никитин, С. Артеменко// Восточно-европейский журнал передовых технологий. - 2009. - Т.5/6, №41. - С.47-51.
Внесок здобувача: концепція оптимізації енерготрансформуючих систем методами термодинаміки на кінцевих часах, розробка математичної моделі оптимізації, комп'ютерні експерименти, аналіз результатів.
20. Артеменко С. Моделирование фазового поведения смесей ионных жидкостей с природными и синтетическими хладагентами [Текст] / С. Артеменко, Д. Никитин // Холодильна техніка і технологія. - 2009. - Т.122, №6. - С. 47–54.
Внесок здобувача: оцінка параметрів рівняння стану для іонних рідин, розрахунки фазових рівноваг в сумішах холодоагентів з іонними рідинами, аналіз результатів.
21. Kosoy B. Modeling of Miniaturized Two-Phase Thermal-Control Systems [Text] / B. Kosoy, D. Nikitin// Heat Transfer Research. – 2007. – 38 (7). – С. 601 – 611.
Внесок здобувача: ідея роботи, побудова математичної моделі, комп'ютерне моделювання, аналіз результатів.
22. Железний В. П. Перспективы нанотехнологий у холодильній техніці [Текст] / В.П. Железний, Д.М. Нікітін, Н.О. Приходченко// Холод М+Т. – 2011. – №6.- С 15-17.
Внесок здобувача: ідея роботи, огляд літературних джерел, аналіз прикладних результатів.

23. Nikitin D. Surface tension, viscosity, and thermal conductivity of nanolubricants [Text] /D. Nikitin, V. Zhelezny, V. Geller, N. Prihodchenko, D. Ivchenko// Refrigeration for Sustainable Development. Proc. 23rd Int Congress Refrigeration, Prague. – 2011. – ID 194. – 8 pp.

Внесок здобувача: побудова математичної моделі, комп'ютерне моделювання, статистична обробка результатів.

24. Artemenko S. Refrigerant selection in binary blends of the R1234yf – HFE [Text] / S. Artemenko, D. Nikitin, S. Haddad, V. Mazur// - 1st IIR International Cold Chain and Sustainability Conference Cambridge, UK, 2010. – 8p.

Внесок здобувача: ідея роботи, побудова математичної моделі, комп'ютерне моделювання, аналіз результатів.

25. Nikitin D. Azeotropy breaking in refrigerant blends with ionic liquids [Text] /D. Nikitin, V.Mazur// Refrigeration for Sustainable Development. Proc. 23rd Int Congress Refrigeration, Prague. – 2011. – ID 248. – 8 pp.

Внесок здобувача: ідея роботи, побудова математичної моделі, комп'ютерне моделювання, аналіз результатів.

26. Nikitin D. Thermodynamic and phase behaviour of fluids embedded with nanostructured materials [Text]/D. Nikitin, V. Mazur // Proceedings of the International Symposium on Thermal and Materials Nanoscience and Nanotechnology/ 29 May - 3 June 2011, Antalya, Turkey. - ID 063. – 8 pp.

Внесок здобувача: ідея роботи, побудова математичної моделі, комп'ютерне моделювання, аналіз результатів.

27. Artemenko S. Azeotropy breaking in mixtures with ionic fluids [Text] / S. Artemenko, D. Nikitin, V. Mazur //Physics of liquid matters: Modern problems (PLMMP-2010). Abstracts of 5th International Conference - Київ, Україна, 2010.

Внесок здобувача: ідея роботи, побудова математичної моделі, комп'ютерне моделювання, аналіз результатів.

28. Nikitin D. Viscosity, and Thermal Conductivity of nanolubricants and Vapor Pressure of Refrigerant / Nanolubricant Mixtures [Text] / D. Nikitin, V. Zhelezny, N. Prihodchenko, D. Ivchenko// Proceedings of the International Symposium on Thermal and Materials Nanoscience and Nanotechnology/ 29 May - 3 June 2011, Antalya, Turkey.-# 063. – 7pp.

Внесок здобувача: ідея роботи, побудова математичної моделі, комп'ютерне моделювання, аналіз результатів.

29. Haddad S. Sustainable working fluids selection for the low temperature organic Rankine cycle [Електронний ресурс]/ S. Haddad, D. Nikitin// The Seventh Jordanian International Mechanical Engineering Conference JIMEC'7. Amman. September 27 – 29.– 2010. – Paper #I569319540

Внесок здобувача: ідея роботи, побудова математичної моделі, комп'ютерне моделювання, аналіз результатів.

30. Nikitin D. An influence of the nanoparticles on phase equilibrium of the nanofluids [Текст]/D. Nikitin, V. Zhelezny, V. Gotsulski, P. Borzenkov // 9th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals. P-38, Odessa.– 2012. – P. 96.
Внесок здобувача: ідея роботи, побудова математичної моделі розрахунку фазових рівноваг, комп'ютерне моделювання, аналіз результатів.
31. Нікітін Д. Експериментальне дослідження поверхневого натягу наноматил, перспективних для застосування в побутовій холодильній техніці [Текст]/ Д. Нікітін Д., Н. Приходченко, Т. Шестова, В. Железний// Матеріали 5 Міжнародної науково-технічної конференції «Удосконалення малої хладотеплотехніки – використання холоду в харчовій галузі» Донецьк. – 2010. - С. 13-15.
Внесок здобувача: ідея роботи, побудова математичної моделі, комп'ютерне моделювання, аналіз результатів.
32. Nikitin D. Critical point shift in fluids embedded with nanostructured materials [Text] / D.Nikitin, B. Kosoy, V. Mazur // Тепловые трубы, тепловые насосы, холодильники, источники энергии, Минск. – 2011. – т.2. – С.139 – 145.
Внесок здобувача: ідея роботи, побудова математичної моделі, комп'ютерне моделювання, аналіз результатів.
33. Nikitin D. Thermodynamic and phase behaviour of fluids embedded with nanostructured materials TMNN-2010 [Text] / D. Nikitin, V. Mazur // Proceedings of the International Symposium on Thermal and Materials Nanoscience and Nanotechnology - 29 May – 3 June, 2011, Antalya, Turkey Bigel House., 9pp.
Внесок здобувача: ідея роботи, побудова математичної моделі, комп'ютерне моделювання, аналіз результатів.

АНОТАЦІЯ

Нікітін Д.М. Науково-технічні основи підвищення ефективності тепло-енергетичних систем з використанням іонних рідин і нанофлюїдів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за фахом 05.14.06 – "Технічна теплофізика й промислова теплоенергетика". - Одеська національна академія харчових технологій. Одеса. 2013.

Дисертаційна робота присвячена комплексному обґрунтуванню та розвитку науково-технічних підходів для підвищення ефективності перспективних теплоенергетичних систем на основі всебічної теоретичної і експериментальної інформації про теплофізичні властивості нової генерації робочих і тепло-передавальних середовищ – іонних рідин і нанофлюїдів. В роботі дана класифікація можливих механізмів інтенсифікації переносу енергії в традиційних теплоносіях з домішками наноструктурованих матеріалів. Розроблена стратегія моделювання особливостей термодинамічної і фазової поведінки речовин з домішками нанофлюїдів та іонних рідин. Запропоновано моделі термодинамічної поведінки нанофлюїдів для прогнозування зсуву критичної точки чистих компонентів у

присутності наноструктурованих матеріалів і проведено дослідження впливу розміру та форми наночастинок на термодинамічні характеристики теплоносіїв. На основі теорії термодинамічної подібності побудовані рівняння стану та розраховані таблиці термодинамічних властивостей технічно важливих газів з домішками наночастинок різної природи. В дисертації виконано широкий спектр експериментальних досліджень нанофлюїдів (розчинність, $P - V - T$ -х поверхня, коефіцієнти переносу, поверхневий натяг) для перевірки адекватності розроблених моделей теплофізичних властивостей речовин з домішками наноструктурованих матеріалів. Термодинамічна та фазова поведінка сумішей природних і синтетичних холодоагентів з іонними рідинами досліджені з точки зору уявлень про глобальні фазові діаграми. Дана оцінка можливого руйнування азеотропії у багатокомпонентних холодоагентах. Особлива увага приділена питанню інтенсифікації процесів переносу енергії та імпульсу в мікроканалах при течії робочих тіл за рахунок наноребер. Дана оцінка ефективності гідродинамічних процесів при течії нанофлюїдів у деревовидних мікроканалах.

Ключові слова: нанофлюїди, іонні рідини, робочі середовища, енергетична ефективність, рівняння стану, термодинамічні властивості, фазові рівноваги

АННОТАЦИЯ

Никитин Д.Н. Научно-технические основы повышения эффективности теплоэнергетических систем, использующих ионные жидкости и наножидкости. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.14.06 – «Техническая теплофизика и промышленная теплоэнергетика». - Одесская национальная академия пищевых технологий. Одесса. 2013.

Диссертационная работа посвящена комплексному теоретическому и экспериментальному решению важной научно-технической проблемы – повышению эффективности теплоэнергетических систем на основе использования новых рабочих сред и теплоносителей – ионных жидкостей и наножидкостей. В работе классифицированы возможные механизмы интенсификации переноса энергии в классических теплоносителях при добавках наноструктурированных материалов и разработана стратегия моделирования особенностей термодинамического и фазового поведения наножидкостей и ионных жидкостей. Разработаны модели термодинамического поведения наножидкостей для предсказания сдвига критической точки чистых компонентов в присутствии наноструктурированных материалов и исследовано влияние размера и формы наночастиц на термодинамические характеристики теплоносителей. На основе теории термодинамического подобия построены модели уравнений состояния наножидкостей и рассчитаны таблицы термодинамических свойств технически важных газов с добавками наночастиц различной природы. В диссертации проведен широкий спектр экспериментальных

исследований нанофлюидов (растворимость, P - V - T -х поверхность, коэффициенты переноса, поверхностное натяжение) для проверки адекватности разработанных моделей теплофизических свойств веществ с добавками наноструктурированных материалов. Термодинамическое и фазовое поведение бинарных растворов природных и синтетических хладагентов с ионными жидкостями исследовано с точки зрения глобальных фазовых диаграмм. Предсказано явление разрушения азеотропных состояний в многокомпонентных хладагентах при добавке ионных жидкостей. Для поиска рабочих тел, снижающих давление сжатия в CO_2 компрессорах, рассмотрено влияние структуры анионных и катионных групп на управление фазовыми равновесиями в системах диоксид углерода – ионные жидкости на основе имидазола. Особое внимание уделено вопросу интенсификации процессов переноса энергии и импульса в микроканалах при течении теплоносителей за счет нанорёбер; дана оценка эффективности гидродинамических процессов при течении нанофлюидов в древовидных микроканалах. Разработан подход к поиску рабочих тел с добавками наночастиц, отвечающих требованиям устойчивого развития, для низкопотенциальных энергопреобразующих систем на основе органического цикла Ренкина. Разработанные подходы к созданию практических методов расчета термодинамических свойств веществ с добавками наноструктурированных материалов и ионных жидкостей сокращают объемы и сроки дорогостоящих экспериментальных исследований и являются платформой для выбора перспективных рабочих тел для теплоэнергетических и холодильных систем.

Ключевые слова: нанофлюиды, ионные жидкости, рабочие среды, энергетическая эффективность, уравнение состояния, термодинамические свойства, фазовые равновесия

THE SUMMARY

Nikitin D.N. Scientific and technological fundamentals of heat-and-power engineering systems efficiency enhancement via the ionic liquids and nanofluids. – Manuscript.

Thesis for a doctor of science (engineering) degree by specialty 05.14.06 – “Technical Thermophysics and Industrial Heat Engineering”. – Odessa National Academy of Food Technologies. Odessa. 2013.

The thesis is devoted to the integrated theoretical and experimental solution of important scientific and technological problem: efficiency enhancement of heat-and-power engineering systems via new working media – the ionic liquids and nanofluids. The possible mechanisms of energy transfer intensification at nanoparticle doping in conventional heat transfer fluids are classified and modeling strategy of both nanofluids and ionic liquids thermodynamic and phase behavior is developed. To predict the critical point shift of pure substances at nanostructured materials adding the thermodynamic models are used and influence of nanoparticle size and geometry is studied. The equations of state for nanofluids are presented and thermodynamic properties are calculated on the

similarity theory base. Experimental studies of nanofluids (solubility, P - V - T -x surface, transfer coefficients, and surface tension) to test the thermophysical property model adequacy are carried out. Global phase behavior of ionic liquid – industrial refrigerant blends is analyzed and IV and/or V types according to the classification scheme of Scott and van Konynenburg is established. The azeotropy breaking in binary refrigerant mixtures with ionic liquid adding is predicted. Novel class of binary working fluids – carbon dioxide with ionic liquids presents one of prospective opportunities to solve the problem of ozone safe substances for energy conversion systems. Thermodynamic behavior models for CO_2 – ionic liquid blends are considered and method of equation of state parameter estimation is developed. The influence of nanostructured materials on heat transfer enhancement in cooling systems is considered. Design criterion based on the constructal conception of heat conducting paths minimization at given space domain is applied. The cooling performance assessment of a microchannel heat sink with dendritic structure is given. Further enhancement of heat transfer coefficient initiated by nanofluid application is discussed. A general approach to the working fluid selection for organic Rankine cycle that meets a sustainable development criterion is developed. The direct assessment of the efficiency criteria for the Rankine cycle via artificial neural networks approach is proposed. The forecast of efficiency criteria for the Rankine cycle as output parameters which describe the coefficient of performance with high accuracy and without thermodynamic property calculations is given.

Keywords: nanofluids, ionic fluids, working media, energy efficiency, equation of state, thermodynamic properties, phase equilibria