

УДК 536.6:544.7

Т. Л. Лозовський, М. О. Шимчук, І. В. Мотовий, В. П. Желєзний

Одеська національна академія харчових технологій, вул. Дворянська, 1/3, Одеса, 65082, Україна

ВПЛИВ ДОМІШОК НАНОЧАСТОК Al_2O_3 НА ТЕПЛОЄМНІСТЬ ІЗОПРОПІЛОВОГО СПИРТУ

У статті наведено опис експериментальної установки, методика проведення експерименту та обробки даних отриманих на адиабатному калориметрі, який реалізує метод безпосереднього нагріву. У роботі наведені експериментальні дані про теплоємність на лінії кипіння для чистого спирту і нанофлюїдів ізопропіловий спирт / наночастинки Al_2O_3 на трьох концентраціях. Отримані дані вказують, що домішки наночастинок Al_2O_3 сприяють зменшенню теплоємності ізопропілового спирту в рідкій фазі.

У роботі запропонована нова «трифазна» модель прогнозування теплоємності нанофлюїдів, в якій фігурує надлишкова мольна теплоємність. Виконаний аналіз показує, що величина надлишкової теплоємності нанофлюїдів може бути пов'язана зі збільшенням гідродинамічного радіуса наночастинок при зміні температури і концентрації наночастинок в ізопропіловому спирті.

Ключові слова: Теплоємність – Нанофлюїди – Наночастинки Al_2O_3 – Ізопропіловий спирт – Експеримент – Модель прогнозування

Т. Л. Лозовский, Н. А. Шимчук, И. В. Мотовой, В. П. Железный

Одесская национальная академия пищевых технологий, ул. Дворянская, 1/3, Одесса, 65082, Украина

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НАНОЧАСТИЦ Al_2O_3 НА ТЕПЛОЕМКОСТЬ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА

В статье приведено описание экспериментальной установки, методика проведения эксперимента и обработки данных полученных на адиабатном калориметре, который реализует метод непосредственного нагрева. В работе приведены экспериментальные данные о теплоемкости на линии кипения для чистого спирта и нанофлюидов изопропиловый спирт / наночастицы Al_2O_3 на трех концентрациях. Полученные данные указывают, что примеси наночастиц Al_2O_3 способствуют уменьшению теплоемкости изопропилового спирта в жидкой фазе.

В работе предложена новая «трехфазная» модель прогнозирования теплоемкости нанофлюидов, в которой фигурирует избыточная мольная теплоемкость. Выполненный анализ показывает, что величина избыточной теплоемкости нанофлюидов может быть связана с увеличением гидродинамического радиуса наночастиц при изменении температуры и концентрации наночастиц в изопропиловом спирте.

Ключевые слова: Теплоемкость – Нанофлюиды – Наночастицы Al_2O_3 – Изопропиловый спирт – Эксперимент – Модель прогнозирования



This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

I. ВВЕДЕНИЕ

Нанофлюиды являются инновационными рабочими жидкостями, полученные путем диспергирования твердых наночастиц в базовых жидкостях. Как показывают проведенные исследования примеси наночастиц с высоким коэффициентом теплопроводности улучшают теплопередачу при свободной и вынужденной конвекции, кипении нанохладагентов в испарителе и способствуют повышению показателей эффективности парокомпрессионных холодильных установок [1-4]. Следует подчеркнуть, что в отличие от суспензий, теплофизические свойства нанофлюидов (ТСН) не подчиняются принципам аддитивности поскольку данный класс жидкостей может быть отнесен к гетерогенным коллоидным

системам. Экспериментальное изучение теплофизических свойств нанофлюидов сопряжено с устранением многочисленных шумовых эффектов, основным из которых является отсутствие стабильности объектов исследования. Отсутствие корректного учета шумовых эффектов является причиной получения достаточно противоречивых результатов при экспериментальных исследованиях теплофизических свойств ТСН. С достаточной уверенностью можно утверждать, что примеси наночастиц увеличивают теплопроводность базовых жидкостей и приводят к повышению их вязкости. Отсутствие достоверной информации о ТСН затрудняет практическую реализацию нанотехнологий в энергетике и, в частности, в холодильной технике.

Несмотря на то, что теплоёмкость является одним из самых важных тепловых свойств рабочих тел и теплоносителей, которые определяют эффективность технологических процессов, база экспериментальной информации для данного термодинамического свойства остается ограниченной [5-11]. Это обстоятельство сдерживает возможности разработки методов прогнозирования теплоемкости нанофлюидов. Кроме того, информация об избыточных значениях теплоемкости позволит анализировать структурные изменения в нанофлюиде при переменных термодинамических параметрах.

II. ОБЗОР И АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В литературе имеется лишь несколько публикаций посвященных экспериментальному исследованию теплоемкости нанофлюидов.

В работе [5] Namburu и др. привели результаты исследования влияния наночастиц SiO_2 на удельную теплоемкость растворов этиленгликоль/вода смешанных в отношении 60/40 мас%. Размеры наночастиц SiO_2 равнялись 20, 50 и 100 нм. Их концентрация в базовой жидкости варьировалась в диапазоне объемных концентраций от 0 до 10%. Проведенный эксперимент показал, что удельная теплоемкость нанофлюидов уменьшается при увеличении концентрации наночастиц SiO_2 . При объемной концентрации наночастиц 10% удельная теплоемкость базовой жидкости уменьшалась приблизительно на 12%.

Zhou и Ni [6] измерили удельную теплоемкость нанофлюидов – вода/наночастицы Al_2O_3 , средний размер которых составлял 45 нм. Эксперимент был проведен при температуре 33°C и диапазоне объемных концентраций от 0 до 21,7%. В проведенных исследованиях использовался дифференциальный сканирующий калориметр. Проведённое авторами [6] исследование показало, что с увеличением концентрации наночастиц удельная теплоемкость нанофлюидов – вода / наночастицы Al_2O_3 уменьшается.

В работе [7] Vajjha и Das привели результаты измерения удельной теплоемкости нанофлюидов, состоявших из водного раствора этиленгликоля при массовой концентрации 60/40% и наночастиц Al_2O_3 (44 нм) и ZnO (77 нм), а также нанофлюида деионизованная вода / наночастицы SiO_2 (20 нм). Измерения теплоемкости проведены на калориметре, реализующем метод непосредственного нагрева в диапазоне температур от 42 до 82°C и диапазон объемных концентраций наночастиц от 0 до 10%. Полученные результаты указывают, что удельная теплоемкость всех 3-х нанофлюидов уменьшается при увеличении объемной концентрации наночастиц. Авторы указывают на рост теплоемкости объектов исследования при увеличении температуры.

В работе [8] обсуждаются эффекты влияния концентрации наночастиц Al_2O_3 (120 нм) и TiO_2 (21 нм) и температуры на удельную теплоемкость нанофлюидов на основе растворов воды и этиленгликоля. Эксперимент проведен при concentra-

циях наночастиц Al_2O_3 (120 нм) и TiO_2 (21 нм) 1, 2, 4, 6 и 8% в диапазоне температур от 15 до 65°C. Полученная информация указывает, что удельная теплоемкость нанофлюида вода / наночастицы Al_2O_3 является функцией концентрации и температуры.

Результаты выполненного исследования показывают, что удельная теплоемкость воды в присутствии наночастиц, уменьшается приблизительно на 20% при объемной концентрации наночастиц 8%. С возрастанием температуры теплоёмкость нанофлюидов увеличивается незначительно.

Nelson и др. [9] на установке, реализующей метод сканирующего калориметра, измерили теплоёмкость нанофлюидов на основе полиальфаолефинов и графитовых наночастиц. Удельная теплоемкость нанофлюидов была измерена при массовой концентрации нанотрубок 0,6%, которые имели диаметр 20 нм и длину 100 нм в диапазоне температур от 45 до 90°C. Авторы пришли к заключению, что удельная теплоемкость нанофлюидов увеличивается приблизительно на 50%, по сравнению с базовой жидкостью, а также увеличивается с возрастанием температуры.

В работе [10] Zhou и др. измерили удельную и изохорную теплоемкость нанофлюидов этиленгликоль/ CuO в диапазоне объемных концентрации наночастиц от 0,1 до 0,6%. Авторы пришли к заключению, что с увеличением концентрации наночастиц удельная теплоемкость нанофлюида монотонно уменьшается. Напротив, изохорная теплоемкость изменилась минимально.

В работе [11] Shin и Bernejee приводят результаты измерения удельной теплоемкости нанофлюидов, перспективных для использования в аккумуляторах солнечной тепловой энергии. Объектом исследования являлась эвтектика смеси карбоната лития и карбоната калия с массовой концентрацией 62/38% с примесями кварцевых наночастиц с массовой концентрацией 1%. Кварцевые наночастицы имели средний размер 35 нм. Измерения были проведены с использованием дифференциального сканирующего калориметра в диапазоне температуры от 525 до 555°C. На основании полученных данных авторы пришли к заключению, что удельная теплоемкость нанофлюидов увеличилась приблизительно на 19-24% по сравнению с базовой жидкостью. В указанном диапазоне температур авторы не наблюдали заметного изменения теплоемкости нанофлюидов.

Проведенный анализ опубликованных работ позволяет сформулировать несколько выводов. Во-первых, в большинстве исследований констатируется эффект уменьшения теплоемкости базовых жидкостей при наличии примесей наночастиц. Во-вторых, экспериментальная база данных не позволяет приступить к решению задач прогнозирования теплоемкости нанофлюидов. В-третьих, в опубликованных работах отсутствует термодинамически стройная физическая интерпретация полученных экспериментальных данных.

С учетом изложенного целью настоящего исследования является получение достоверной инфор-

мации о теплоемкости модельной системы, состоящей из изопропилового спирта с примесями наночастиц. Этот нанофлюид выпускается промышленностью (CAS 70-21-29) и отличается высокой стойкостью к агрегации наночастиц. Таким образом, выбор объекта исследования продиктован желанием устранить негативный шумовой эффект связанный с устойчивостью нанофлюидов в процессе экспериментального исследования.

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Схема низкотемпературной адиабатической калориметрической установки представлена на рисунке 1. Криостат погружного типа представляет собой вакуумную камеру 2, которая находится в сосуде Дьюара с жидким азотом 1. Внутри вакуумной камеры смонтированы элементы калориметрической системы и контейнер 4 с образцом исследуемого вещества 3. Радиационный теплообмен минимизируется за счет электролитического серебрения внутренней поверхности адиабатической оболочки 6, а также покрытия полированной алюминиевой фольгой наружной поверхности контейнера 4.

Поскольку образцы для исследований калориметрических свойств представляют собой вещества в жидкой фазе, был использован герметичный контейнер объемом 72 мл, внутри которого расположен калориметрический нагреватель H_2 и термометр сопротивления 5. Контейнер для образца изготовлен из нержавеющей стали. В верхней части контейнера расположен микровентиль 8, через который производится заправка исследуемого образца или теплообменного газа (при определении теплового значения калориметра).

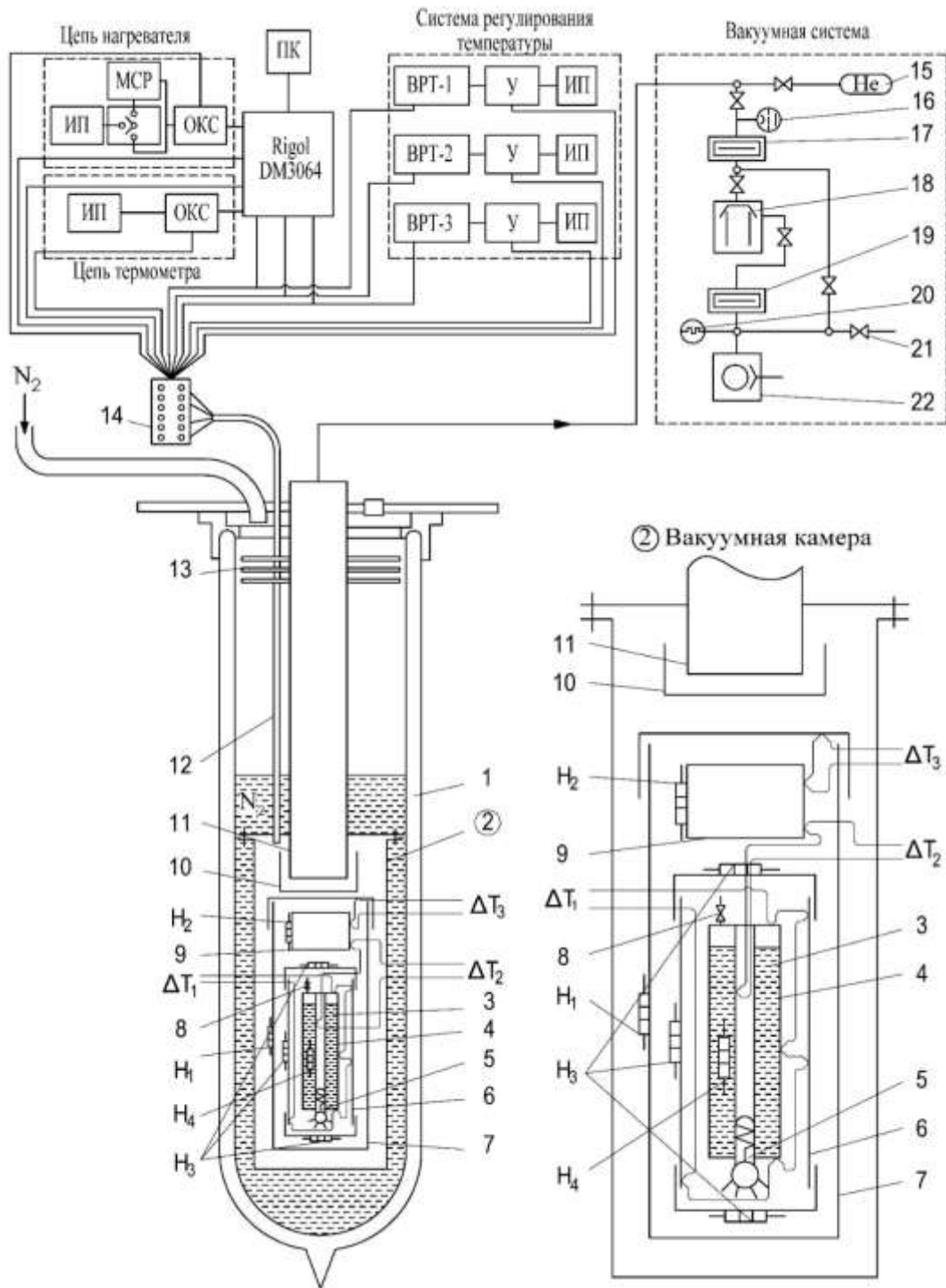
Уменьшение конвективного теплообмена между контейнером и калориметрической оболочкой достигается за счет создания в вакуумной камере давления 10^{-5} мм. рт. ст. Вакуумная система установки состоит из форвакуумного 22 и диффузионного 18 насосов, вакуумных ловушек 17 и 19, ионизационного 16 и термопарного 20 преобразователей давления, а также натекателя 21. Для быстрого вывода калориметрической системы на заданный оператором температурный уровень предусмотрена возможность заполнения вакуумной камеры газообразным гелием из баллона 15. Передача теплоты по электрическим проводам была максимально снижена за счет использования проводников малого диаметра (0,05-0,08 мм) и использования терморегулируемого кольца 9. На это кольцо намотан участок проводов идущих от электропровода 12 к адиабатическому экрану 6. Температура терморегулируемого кольца 9 с помощью допол-

нительно размещенного на нем регулирующего нагревателя H_2 поддерживается равной температуре контейнера 4. Внешний термостатирующий экран 7 необходим для обеспечения постоянства условий теплообмена с адиабатическим экраном 6 в широком диапазоне температур.

Таким образом, все элементы калориметрической системы заключены в оболочку с примерно одинаковой температурой. Погруженная в сосуд Дьюара с жидким азотом 1 вакуумная камера 2 оснащена массивным медным экраном 10, который имеет хороший тепловой контакт с крышкой вакуумной камеры 2. Такая конструкция вакуумной камеры предотвращает теплообмен излучением между калориметрической системой с внешней средой через вакуумопровод 11. В конструкции криостата предусмотрены экраны 13, которые предназначены для уменьшения лучистого теплообмена между жидким азотом и окружающей средой.

Контроль за теплообменом между элементами адиабатической системы осуществляется с помощью медь-константановых дифференциальных термопар ΔT_1 , ΔT_2 и ΔT_3 (рисунок 1), обладающих высокой чувствительностью ($dE/dT = 20-40$ мкВ/К). В данной конструкции калориметра необходимо регулировать разность температур между следующими элементами: контейнер с образцом – адиабатический экран (дифференциальная термопара ΔT_1 , $\Delta T = 0$); контейнер с образцом – горячее кольцо (дифференциальная термопара ΔT_2 , $\Delta T = 0$); горячее кольцо – внешний экран (дифференциальная термопара ΔT_3 , $\Delta T \geq 0$). Блок-схема каналов регулирования параметров приведена на рисунке 1. Сигнал от каждой из дифференциальных термопар поступает на вход электронного пропорционально-интегрально-дифференциального регулятора температуры ВРТ-2. Регулятор управляет напряжением на нагревателе соответствующего элемента калориметрической системы через усилитель мощности (У). Сигнал каждой из термопар измеряется прецизионным мультиметром Rigol DM3064 с интервалом 6 с и передается на компьютер для последующей обработки, отображения на экране и сохранения результатов эксперимента.

Для измерения температуры контейнера используется платиновый термометр сопротивления типа ТСП производства фирмы ТЕРА (5 на рисунке 1) Поскольку измерения температуры калориметра термометром сопротивления (ТС) проводилось компенсационным методом, в процессе исследования измерялись падения напряжения на термометре и катушке сопротивления U_i и $U_{ОКС}^1$ соответственно. Измерения падений напряжения и времени производились с помощью цифрового мультиметра (см. Rigol на рисунке 1).



1 – сосуд Дьюара с жидким азотом; 2 – вакуумная камера; 3 – исследуемый образец; 4 – контейнер; 5 – платиновый термометр сопротивления (ТС); 6 – внутренний адиабатический экран; 7 – внешний термостатирующий экран; 8 – заправочный микровентиль; 9 – терморегулируемое кольцо; 10, 13 – экраны; 11 – вакуумопровод; 12 – электровод; 14 – вакуумный электроразъём; 15 – баллон с гелием; 17, 19 – вакуумные ловушки; 18 – диффузионный насос; 16, 20 – ионизационный и термопарный преобразователи давления; 21 – натекатель; 22 – форвакуумный насос; H_1, H_2, H_3 и H_4 – нагреватели термостатирующего экрана, кольца, адиабатического экрана и контейнера с образцом соответственно; $\Delta T_1, \Delta T_2, \Delta T_3$ – дифференциальные термопары; Rigol DM3064 – прецизионный цифровой мультиметр; У – усилитель мощности; ОКС – образцовая катушка сопротивления; ВРТ – блоки регулирования температуры; ИП – стабилизированные источники питания.

Рисунок 1 – Принципиальная схема низкотемпературной адиабатической калориметрической установки

Расположение нагревателя H_4 в объеме исследуемой жидкости внутри контейнера обеспечивает однородность распределения температур по внутреннему объему образца в контейнере.

Первым этапом проведения калориметрического исследования является заправка контейнера исследуемым веществом, которая выполняется на отдельном стенде. Перед заправкой контейнер вакуумируют. Затем контейнер взвешивается на электронных аналитических весах AND GR-300 с погрешностью не превышающей $5 \cdot 10^{-7}$ кг. После чего, контейнер заполняется исследуемым образцом, повторно взвешивается и устанавливается в адиабатную систему. Для быстрого вывода калориметрической установки на заданный уровень температур вакуумная камера заполняется газообразным гелием из баллона 15. При достижении заданной температуры гелий откачивают из вакуумной камеры посредством вакуумной системы.

При дискретном нагреве (см. рисунок 2) на калориметрический нагреватель H_4 подается небольшая мощность, при которой темп увеличения температуры в контейнере не превышает $|dT/d\tau| \approx 10^{-6}$ град/сек. После того, как установится линейный характер изменения температуры калориметра (см. участок 1 термограммы, см. рисунок 2), калориметрический нагреватель переключается в цепь источника стабилизированного напряжения в течении фиксированного промежутка времени ($\tau = 5-10$ мин.). Временная диаграмма подаваемой на калориметр мощности $q_{nod} = f(\tau)$ показана на рисунке 3. Во время основной стадии калориметрического опыта (участок 2 термограммы, см. рисунок 2) подаваемая на калориметр мощность не превышала 0,5 Вт.

С учетом теплового значения калориметра - A формула для расчета теплоемкости на линии кипения нанофлюидов имеет вид

$$C_S = \frac{Q_{nod} - Q_{nom}}{m \cdot \Delta T} - \frac{A}{m}, \quad (1)$$

где Q_{nod} – количество подведенного к калориметру тепла, Дж; Q_{nom} – тепловые потери при средней температуре опыта T_m , Дж; m – масса исследуемого образца, кг; ΔT – изменение температуры в процессе подвода тепла, К; $A = f(T)$ – тепловое значение калориметра при средней температуре опыта T_m , Дж/К.

Изменение температуры образца за время нагрева определяется как разность температур

$$\Delta T = T_2 - T_1, \quad (2)$$

где T_1 и T_2 – температуры начала и окончания нагрева соответственно, К.

Полученное в эксперименте значение теплоемкости относится к средней температуре опыта:

$$T_m = \frac{T_1 + T_2}{2}. \quad (3)$$

Общие тепловые потери во время выполнения калориметрической ступени (участок 2 на рисунке 2) рассчитываются по формуле

$$Q_{nom} = (q_{nom} \cdot \Delta\tau)_{T = const}, \quad (4)$$

где q_{nom} – удельные тепловые потери от калориметра,

Вт; $\Delta\tau$ – время подвода тепла к образцу, с.

Для определения удельных тепловых потерь и теплового значения калориметра при различных температурах были проведены специальные тарировочные эксперименты. Количество экспериментальных отсчетов (шаг по температурам) определяется температурной зависимостью теплоемкости $C_s = f(T)$. По мере приближения к температуре фазового перехода интервал между экспериментальными отсчетами уменьшался.

Результаты проведенных исследований тепловых потерь при исследованиях калориметрических свойств образцов были аппроксимированы уравнением

$$q_{nom} = a + b/T^2, \quad (5)$$

где q_{nom} – удельные тепловые потери, Вт; a и b – коэффициенты: $a = 2,2747 \cdot 10^{-3}$, $b = -39,0627$.

Экспериментальные данные о тепловом значении калориметра были аппроксимированы уравнением

$$A = \exp(a + b \cdot \ln T / T), \quad (6)$$

где A – тепловое значение калориметра, Дж/К; a и b – коэффициенты: $a = -2,8968$, $b = -20,1543$; T – абсолютная температура, К.

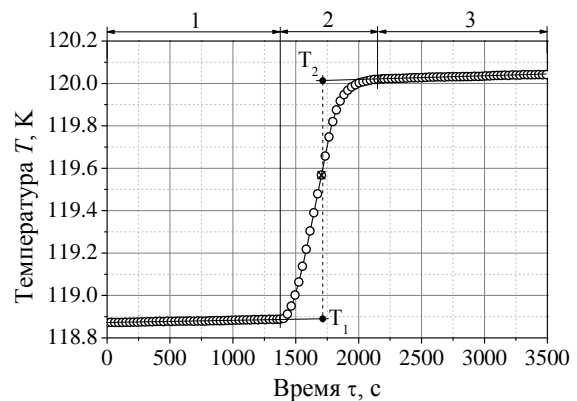


Рисунок 2 – Термограмма калориметрического исследования теплоемкости веществ методом дискретного нагрева

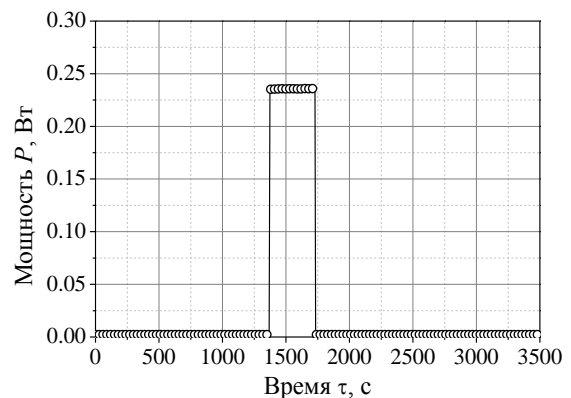


Рисунок 3 – Зависимость подаваемой на калориметр мощности от времени – $q_{nod} = f(\tau)$

IV. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Образцы нанофлюидов изопропанол/ Al_2O_3 готавливались путем смешивания чистого изопропа-

нола (CAS 67-63-0) с исходным образцом нанофлюида (CAS 70-21-29), содержащим 80 масс.% изопрпилового спирта и 20 масс.% наночастиц Al_2O_3 , средний размер которых составлял 50 нм. Таким способом было приготовлено три образца, содержащих 0,515, 1,027 и 1,972 масс.% наночастиц. Как

показало исследование этих нанофлюидов, они оставались устойчивыми в процессе экспериментального исследования.

Полученные экспериментальные данные о теплоемкости исследуемых образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Экспериментальные данные о теплоемкости исследуемых образцов изопрпилового спирта и нанофлюидов – изопрпиловый спирт / наночастицы Al_2O_3

ИПС чистый		ИПС + Al_2O_3 (0,515%)		ИПС + Al_2O_3 (1,027%)		ИПС + Al_2O_3 (1,972%)	
T, K	$C_s, Дж/(кг \cdot K)$	T, K	$C_s, Дж/(кг \cdot K)$	T, K	$C_s, Дж/(кг \cdot K)$	T, K	$C_s, Дж/(кг \cdot K)$
190,51	1801,04	192,26	1785,78	192,36	1811,74	192,30	1788,12
191,31	1810,16	205,65	1833,10	195,66	1834,20	204,66	1829,75
193,21	1851,67	213,90	1871,22	208,50	1867,34	213,32	1886,58
202,83	1883,97	218,22	1898,60	219,60	1913,19	233,13	1973,09
213,02	1890,74	230,52	1965,51	240,93	2035,03	253,00	2100,85
222,92	1977,13	238,31	2012,19	263,59	2189,13	282,33	2320,38
225,37	1977,05	249,77	2075,31	273,36	2274,09	294,03	2489,19
225,74	1987,57	258,16	2128,43	283,30	2380,93	298,55	2531,61
228,33	1975,73	269,46	2226,31	289,68	2449,65	302,85	2593,37
233,26	1995,82	277,77	2321,33	294,34	2516,27	313,17	2728,41
243,49	2056,99	288,23	2414,71	302,79	2585,67	–	–
253,28	2135,08	298,44	2549,15	314,41	2748,92	–	–
255,14	2162,70	307,07	2672,32	322,92	2870,54	–	–
262,95	2224,31	316,71	2823,55	–	–	–	–
272,60	2346,57	322,74	2919,39	–	–	–	–
283,15	2419,85	–	–	–	–	–	–
291,33	2545,40	–	–	–	–	–	–
293,03	2500,49	–	–	–	–	–	–
298,44	2598,34	–	–	–	–	–	–
303,13	2645,74	–	–	–	–	–	–
303,68	2775,01	–	–	–	–	–	–
313,11	2897,67	–	–	–	–	–	–
323,14	3048,56	–	–	–	–	–	–
324,41	3040,20	–	–	–	–	–	–

Экспериментальные данные были аппроксимированы одинаковыми для всех концентраций уравнениями вида

$$C_s = a + b \exp(-T/c), \quad (7)$$

где T – температура, К; a, b, c – коэффициенты приведенные в таблице 2.

Таблица 2 – Коэффициенты уравнения (7)

	ИПС чистый	ИПС + Al_2O_3		
		0,515%	1,027%	1,972%
a	1583,32848	1525,61613	1498,10899	1528,39131
b	17,6868407	22,7063259	34,7026012	23,8238843
c	-73,229825	-78,351351	-87,699225	-79,834610

Температурная зависимость теплоемкости изопрпилового спирта и нанофлюидов на его основе, а также абсолютные и относительные отклонения полученных экспериментальных данных от рассчитанных по аппроксимационному уравнению

(7) демонстрируют рисунки 4 и 5 соответственно.

Выполненный анализ показывает, что уровень средней погрешности полученных экспериментальных данных не превышает 0,75%.

Авторы этой статьи на базе полученных экспериментальных данных провели сопоставление с результатами расчета по существующим моделям прогнозирования теплоемкости нанофлюидов.

В рамках широко используемой в литературе модели Pak и Cho [12] предполагается, что нанофлюиды являются гомогенными растворами, компоненты которых не взаимодействуют между собой. В соответствии с этой моделью изобарная теплоемкость нанофлюида может быть вычислена по формуле

$$C_{Pnf} = \phi C_{Pnp} + (1-\phi)C_{Pb}, \quad (8)$$

где C_{Pnf} – удельная теплоемкость нанофлюидов; C_{Pnp} – удельная теплоемкостью наночастиц; C_{Pb} – удельная теплоемкость базовой жидкости; ϕ – объемная доля наночастиц в нанофлюиде.

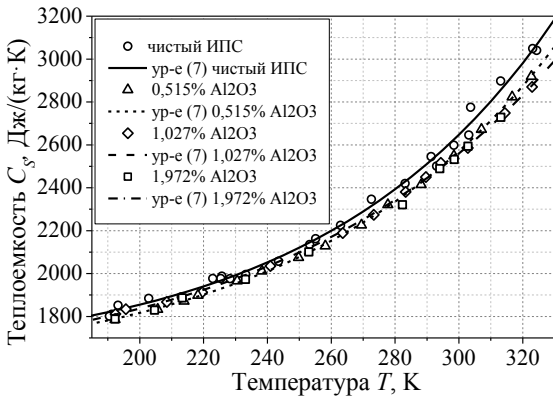


Рисунок 4 – Температурная зависимость теплоемкости ИПС и приготовленных на его основе нанofлюидов

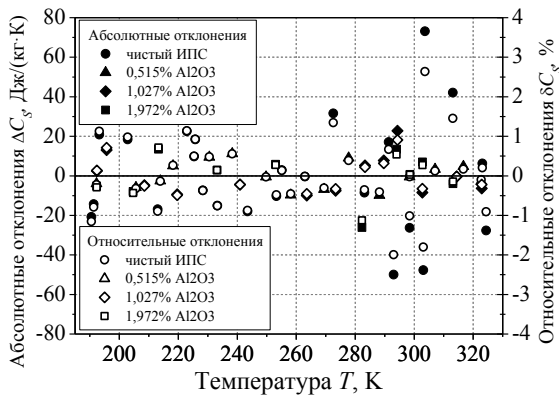


Рисунок 5 – Абсолютные и относительные отклонения полученных экспериментальных данных от рассчитанных значений теплоемкости по аппроксимационному уравнению (7)

Другая широко используемая в литературе модель была предложена Xuan и Roetzel [13]

$$C_{Pnf} = \frac{\phi \rho_{np} C_{Pnp} + (1 - \phi) C_{Pb}}{\phi \rho_{np} + (1 - \phi) \rho_b}, \quad (9)$$

где ρ_{np} – плотность наночастиц; ρ_b – плотность основной жидкости.

Выполненный анализ (см. рисунок 6) показывает, что рассчитанные значения удельной теплоемкости при всех концентрациях наночастиц и при всех температурах выше чем экспериментальные данные. При увеличении температуры отклонения рассчитанных значений от экспериментальных увеличиваются от 0 до 7% модель Xuan и Roetzel [13] более точно воспроизводит температурную зависимость теплоемкости нанofлюидов.

По мнению авторов, для более адекватного описания теплофизических свойств нанofлюидов необходимо учитывать, что данный класс жидкостей является гетерогенной коллоидной системой состоящей из молекул базовой жидкости в дисперсионной среде, наночастиц и молекул сорбированных на поверхности наночастиц. В соответствии с этой трехфазной моделью выражение для прогнозирования теплоемкости нанofлюида следует записать в виде

$$C_{Snf} = x_{np} C_{Snp} + x_b C_{Sb} + \Delta C_S \quad (10)$$

где C_{Snf} – мольная теплоемкость нанofлюидов; C_{Snp} – мольная теплоемкостью наночастиц; C_{Sb} – мольная теплоемкость базовой жидкости; x_{np} – мольная доля наночастиц в нанofлюиде; x_b – доля молекул базовой жидкости в поверхностном слое наночастиц; ΔC_S – избыточная мольная теплоёмкость нанofлюида.

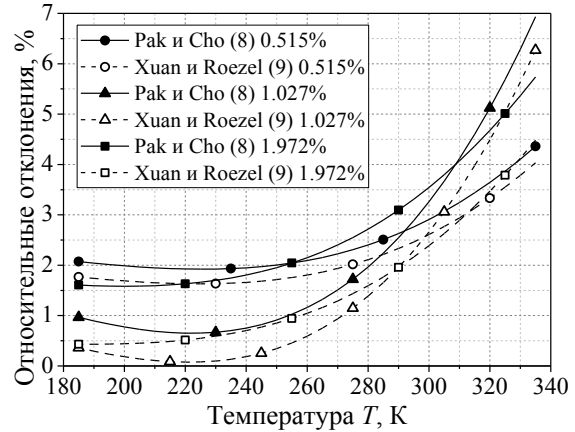


Рисунок 6 – Относительные отклонения рассчитанных по моделям (8) и (9) значений теплоемкости от полученных экспериментальных данных

Рассмотрим температурную и концентрационную зависимость избыточной мольной теплоемкости (см. рисунки 7 и 8), наличие которой указывает на принципиальное отличие понятий нанofлюида и суспензии. По своему термодинамическому смыслу избыточная теплоемкость показывает, что часть молекул базовой жидкости сорбируются на поверхности наночастиц образуют слой структурно ориентированной фазы, теплоемкость которой значительно ниже чем теплоемкость жидкой фазы базовой жидкости при тех же температурах. Близкие по смыслу рассуждения имеются в работах [8, 11, 14, 15, 16]. Причем авторы приводят как теоретические [14], так и экспериментальные [15] обоснования трехфазной модели нанofлюида.

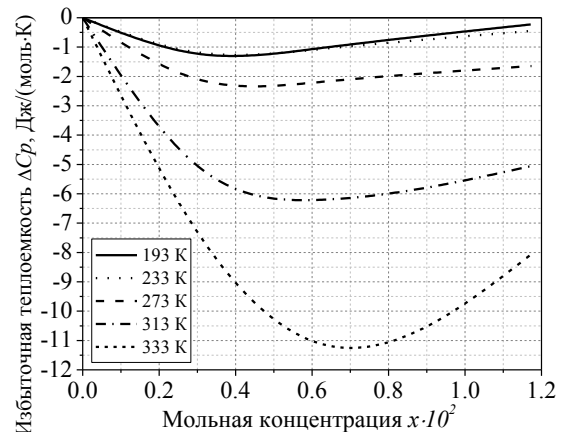


Рисунок 7 – Концентрационная зависимость избыточной теплоемкости нанofлюидов изопропиловый спирт / наночастицы Al_2O_3

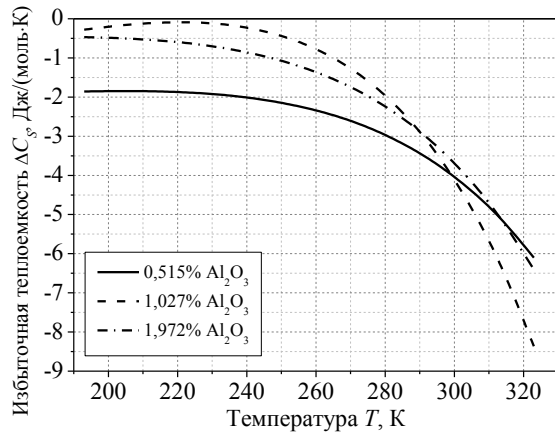


Рисунок 8 – Температурная зависимость избыточной теплоемкости нанофлюидов изопропиловый спирт / наночастицы Al_2O_3

Как следует из приведенных рисунков величина избыточной мольной теплоемкости нанофлюидов увеличивается с ростом температуры. Причем этот эффект наблюдается для различных концентраций исследованных нанофлюидов. На основании обнаруженного эффекта можно прийти к заключению, что сорбированный на поверхности наночастиц слой молекул с увеличением температуры базовой жидкости оказывает все больший эффект на уменьшение теплоемкости базовой жидкости. Это наглядно видно из рисунка 4.

Такой характер изменения избыточной теплоемкости может быть только в том случае, если величина гидродинамического радиуса наночастиц с возрастанием температуры и концентрации наночастиц (в исследованном интервале температур) будет увеличиваться. Следует заметить, что данный вывод подтверждается измерениями гидродинамического радиуса, выполненными методом динамического рассеяния света (лазерной корреляционной спектроскопии) [17] (см. рисунок 9).

Как следует из приведенных рисунков 8 и 9 изменение величины избыточной теплоемкости нанофлюидов вполне коррелируется с увеличением гидродинамического радиуса при возрастании концентрации наночастиц и температуры. Детальный анализ величины избыточной теплоемкости в формуле (10) открывает возможность разработки более адекватной по сравнению с существующими корреляциями термодинамической модели прогнозирования не только теплоемкости, но и других теплофизических свойств нанофлюидов.

V. ВЫВОДЫ

В статье приведено описание экспериментальной установки, методика проведения эксперимента и обработки данных полученных на адиабатном калориметре, который реализует метод непосредственного нагрева. Разработанная аппаратура обеспечивает уровень средней погрешности при измерении теплоемкости не превышающей 0,75%.

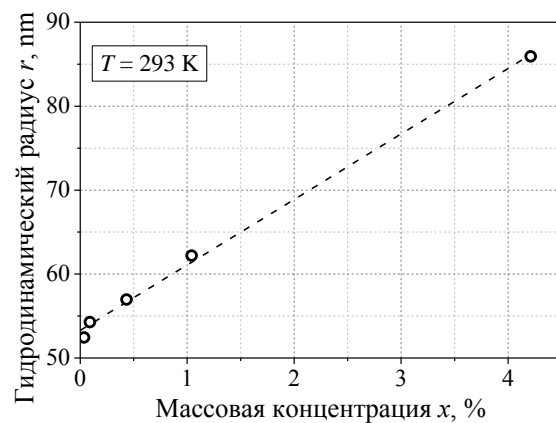
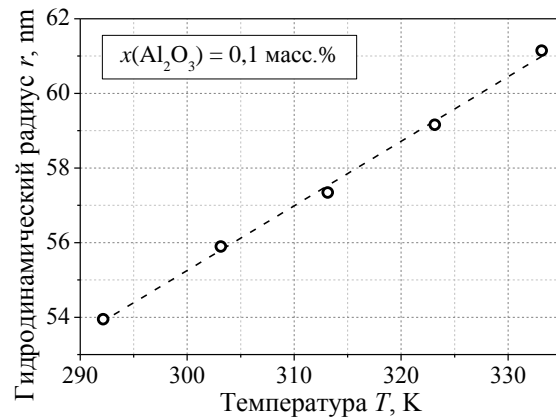


Рисунок 9 – Температурная и концентрационная зависимость гидродинамического радиуса наночастиц Al_2O_3 в изопропиловом спирте

В работе приведены экспериментальные данные о теплоемкости на линии кипения для чистого спирта и нанофлюидов - изопропиловый спирт / наночастицы Al_2O_3 на трех концентрациях. Полученные данные указывают, что примеси наночастиц Al_2O_3 способствуют уменьшению теплоемкости изопропилового спирта в жидкой фазе. Эффект влияния наночастиц Al_2O_3 на теплоемкость изопропилового спирта в жидкой фазе возрастает с увеличением абсолютной температуры от 0,5% при температуре плавления до 6% при температуре 330 К.

Проведенное исследование показывает, что расчет теплоемкости по моделям Pak и Cho [12] и Xuan и Roetzl [13] приводит к получению несколько завышенных значений теплоемкости нанофлюидов. Причем модель Xuan и Roetzl несколько лучше отражает температурную зависимость нанофлюидов изопропиловый спирт / наночастицы Al_2O_3 .

В работе предложена новая «трехфазная» модель прогнозирования теплоемкости нанофлюидов, в которой фигурирует избыточная мольная теплоемкость. Значение этой величины определяется теплоемкостью структурно ориентированного слоя молекул базовой жидкости на поверхности наночастиц. Авторы считают, что изменение абсолютной величины избыточной теплоемкости нанофлюидов коррелирует с изменением гидродинамического радиуса наночастиц. Вопросы разработки термодинамичес-

кой моделі прогнозування избыточної теплоемкості нанофлюїдів будуть являтися темою дальніших публікацій авторів.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Chen M. G.** Experimental investigation on pool boiling of R600a/mineral oil solution [Text] / M. G. Chen [et. al.] // Proceedings of 11th IIR Gustav Lorentzen Conference on Natural Refrigerants, Hangzhou, China. – 2014. – Paper GL – P. 86.
2. **Zhelezny V. P.** An application of nanotechnologies in refrigeration - perspectives and challenges / V. P. Zhelezny // Proceedings of 11th IIR Gustav Lorentzen Conference on Natural Refrigerants. 31 August – 2 September, 2014 - ID112.
3. **Chen G. M.** An experimental investigation and modelling of flow boiling heat transfer of isobutane-compressor oil solution in a horizontal smooth tube [Text] / G. M. Chen, V. P. Zhelezny, A. V. Melnyk, K. O. Shestopalov // Int. J. Ref. – 2015. - Vol. 58. - P.137-145
4. **Лукьянов Н. Н.** Исследование перспектив применения нанохладагентов с целью повышения эколого-энергетической эффективности оборудования [Текст] / Н. Н. Лукьянов, О. Я. Хлиева, В. П. Железный, Ю. В. Семенюк // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2015. – Vol. 3/5(75). – С. 32-40
5. **Namburu P. K.** Experimental investigation of viscosity and specific heat of silicon dioxide nanofluids [Text] /P. K. Namburu, D. P. Kulkarni, A. Dandekar, D. K. Das // Micro & Nano Lett. – 2007. – Vol. 2(3). - P. 67-71. doi: 10.1049/mnl:20070037
6. **Zhou S.** Measurement of the specific heat capacity of water-based Al₂O₃ nanofluid [Text] / S. Zhou, R. Ni // Appl. Phys. Lett. – 2008. –Vol. 92 (9). - P. 093123. doi: 10.1063/1.2890431
7. **Vajjha R. S.** Specific heat measurement of three nanofluids and development of new correlations [Text] / R. S. Vajjha, D. K. Das // ASME J. Heat Transfer. – 2009. – Vol. 131 (7). – P. 071601. doi: 10.1115/1.3090813
8. **Yiamsawasd T.** Measurement of specific heat of nanofluids [Text] / T. Yiamsawasd, A.S. Dalkilic, S. Wongwises // *Current Nanoscience*. -2012. - Vol. 8 (6). - P.939-944. doi: 10.2174/157341312803989132
9. **Nelson I. C.** Flow loop experiments using polyalphaolefinnanofluids [Text] / I.C. Nelson, D. Banerjee, P. Rengasamy // *J. Thermophys. HeatTransfer*. – 2009. – Vol. 23 (4). – P. 752-761. doi: 10.2514/1.31033
10. **Zhou, L. P.** Research article on the specific heat capacity of CuOnanofluid [Text] / L. P. Zhou, B. X. Wang X. F. Peng, X. Z. Du, Y. P. Yang // *Adv. Mech. Eng.* – 2010. – Vol. 2. – P. 172085. doi: 10.1155/2010/172085
11. **Shin D.** Enhanced specific heat of silica nanofluid [Text] / D. Shin, D. Banerjee // *ASME J. Heat Transfer*. – 2011. – Vol. 133. – P. 024501. doi: 10.1115/1.4002600
12. **Pak B. C.** Hydrodynamic and heat transfer study of dispersed fluids with submicron metallic oxide particles [Text] / B. C. Pak, Y. I. Cho // *Exp. Heat Transfer*. – 1998. –Vol. 11. – P. 151-170. doi: 10.1080/08916159808946559
13. **Xuan Y.** Conceptions for heat transfer correlations of nanofluids [Text] / Y. Xuan, W. Roetzel // *Int. J. Heat Mass Transfer*. – 2000. – Vol. 43. - P. 3701-3707. doi: 10.1016/s0017-9310(99)00369-5
14. **Li L.** Molecular dynamics simulation of effect of liquid layering around the nanoparticle on the enhanced thermal conductivity of nanofluids [Text] / L. Li, Y. Zhang, H. Ma, M. Yang // *J. Nanoparticle Res.* – 2009. - Vol. 12. – P. 811– 821. doi: 10.1007/s11051-009-9728-5
15. **Oh S. H.** Ordered liquid aluminum at the interface with sapphire [Text] / S.H. Oh, Y. Kauffmann, C. Scheu, W.D. Kaplan, M. Ruhle // *Science*. – 2005. - Vol. 310. – P. 661–663. doi: 10.1126/science.1118611
16. **Michaelides Efstathios E.** Nanofluidics thermodynamic and transport properties [Text] / E. Michaelides Efstathios // Springer. – 2014. – New York. — P. 335
17. **Железный В. П.** Методические особенности изучения процессов кипения в свободном объеме нанофлюида изопропанол/Al₂O₃ [Text] / В. П. Железный, Ю. В. Семенюк, В. Я. Гоцульский, А. Г. Никулин, Н. А. Шимчук, Н. Н. Лукьянов // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2014. – Vol. 2/5 (68). – P. 39-45. doi: 10.15587/1729-4061.2014.23553

Отримана в редакції 20.10.2015, прийнята до друку 18.12.2015

T. L. Lozovsky, N. A. Shimchuk, I. V. Motovoy, V. P. Zhelezny

Odessa National Academy of Food Technologies, Educational and Research Institute of Refrigeration, 1/3, Dvoryanskaya Str., Odessa, 65082, Ukraine

THE INFLUENCE OF NANOPARTICLES Al₂O₃ ON ISOPROPYL ALCOHOL HEAT CAPACITY

New experimental data for the heat capacity on the saturation line for the pure isopropyl alcohol and nanofluids (solutions of the isopropyl alcohol and nanoparticles Al₂O₃) have been reported in the paper. We also present the description of the experimental setup that realizes method of direct heating in adiabatic calorimeter. The calorimeter has been used for experimental investigation of the heat capacity for pure isopropyl alcohol as well as nanofluids (solutions of the isopropyl alcohol and nanoparticles Al₂O₃) in temperature range from 190 to 324 K at weight fractions of nanoparticles 0,515%, 1,027%, 1,972%. The procedure of fitting for the obtained experimental data is reported. The analysis shows that mean uncertainty of measured data does not exceed 0,75%. Obtained data indicate that admixtures of nanoparticles Al₂O₃ lead to decreasing the heat capaci-

ty of the liquid phase of isopropyl alcohol. In addition, an influence of the nanoparticles Al_2O_3 on heat capacity increases at increasing the absolute temperature from 0,5% at melting point to 6% at temperature equal to 330 K. We have also found that models proposed by Pak-Cho and Xuan-Roetzl predict higher values of the heat capacity for the nanofluids. The deviations of calculated values from experimental data increase with increasing the temperature. It should be noted that Xuan-Roetzl model give more correct temperature dependence for the nanofluids isopropyl alcohol/nanoparticles Al_2O_3 .

Based on experimental data obtained we proposed new “3-phase” prediction model for the heat capacity of the nanofluids. The proposed model takes into account excess mole heat capacity. This value can be determined as heat capacity of the surface layer which is formed on the surface of the nanoparticle due to sorption. The surface layer can be assumed as molecules of the base liquid. We would emphasize that value of excess heat capacity of the nanofluids correlated with changing of hydrodynamic radius of the nanoparticles.

Keywords: Heat capacity – Nanofluids – Nanoparticles Al_2O_3 – Isopropyl alcohol – Experiment – Prediction Model

REFERENCES

1. **Chen, M.G., et al.**, 2014. Experimental investigation on pool boiling of R600a/mineral oil solution. *Proceedings of 11th IIR Gustav Lorentzen Conference on Natural Refrigerants*, Hangzhou, China, pp 86
2. **Zhelezny, V.P.**, 2014. An application of nanotechnologies in refrigeration -perspectives and challenges. *Proceedings of 11th IIR Gustav Lorentzen Conference on Natural Refrigerants*, ID112
3. **Chen, G.M., Zhelezny, V.P., Melnyk, A.V., Shestopalov, K.O.**, 2015. An experimental investigation and modelling of flow boiling heat transfer of isobutane-compressor oil solution in a horizontal smooth tube. *Int. J. Ref.*, Vol. 58, pp. 137-145
4. **Lukyanov, N.N., Hlieva, O.Ya., Zhelezny, V.P., Semenyuk, Yu.V.**, 2015. Research prospects of using nano refrigerants in order to improve ecological and energy efficiency of equipment. *East European Journal of advanced technologies*, Vol.3/5(75), pp. 32-40
5. **Namburu, P.K., Kulkarni, D.P., Dandekar, A., Das, D.K.**, 2007. Experimental investigation of viscosity and specific heat of silicon dioxide nanofluids. *Micro & Nano Lett.*, Vol. 2(3), pp. 67-71, doi: 10.1049/mnl:20070037
6. **Zhou, S., Ni, R.**, 2008. Measurement of the specific heat capacity of water-based Al_2O_3 nanofluid. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 92 (9), pp. 093123, doi: 10.1063/1.2890431
7. **Vajjha, R.S., Das, D.K.**, 2009. Specific heat measurement of three nanofluids and development of new correlations. *ASME J. Heat Transfer*, Vol. 131 (7), pp. 131, pp. 071601, doi: 10.1115/1.3090813
8. **Yiamsawasd, T., Dalkilic, A.S., Wongwises, S.**, 2012. Measurement of specific heat of nanofluids. *Current Nanoscience*, Vol. 8 (6), pp. 939-944, doi: 10.2174/157341312803989132
9. **Nelson, I.C., Banerjee, D., Rengasamy, P.**, 2009. Flow loop experiments using polyalphaolefinnanofluids. *J. Thermophys. Heat Transfer*, Vol. 23 (4), pp. 752-761, doi: 10.2514/1.31033
10. **Zhou, L.P., Wang, B.X., Peng, X.F., Du X.Z., Yang Y.P.**, 2010. Research article on the specific heat capacity of CuOnanofluid. *Adv. Mech. Eng.*, Vol. 2, pp. 172085, doi: 10.1155/2010/172085
11. **Shin, D., Banerjee, D.**, 2011. Enhanced specific heat of silica nanofluid. *ASME J. Heat Transfer*, Vol. 133, pp. 024501, doi: 10.1115/1.4002600
12. **Pak, B.C., Cho, Y.I.**, 1998. Hydrodynamic and heat transfer study of dispersed fluids with submicron metallic oxide particles. *Exp. Heat Transfer*, Vol. 11, pp. 151-170, doi: 10.1080/08916159808946559
13. **Xuan, Y., Roetzl, W.**, 2000. Conceptions for Heat Transfer Correlations of Nanofluids. *Int. J. Heat mass transfer*, Vol. 43, pp. 3701-3707, doi: 10.1016/s0017-9310(99)00369-5
14. **Zhang, L.Li, Ma, Y., H., Yang, M.**, 2010. Molecular dynamics simulation of effect of liquid layering around the nanoparticle on the enhanced thermal conductivity of nanofluids. *J. Nanoparticle*, Vol. 12, pp. 811-821, doi: 10.1007/s11051-009-9728-5
15. **Oh, S.H., Kauffmann, Y., Scheu, C., Kaplan, W.D., Ruhle, M.**, 2005. Ordered liquid aluminum at the interface with sapphire. *Science*, Vol. 310, pp. 661-663, doi: 10.1126/science.1118611
16. **Efstathios E. Michaelides**, 2014. Nanofluidics thermodynamic and transport properties. *Springer*, New York, pp. 335
17. **Zheleznyiy, V.P., Semenyuk, Yu.V., Gotsulskiy, V.Ya, Nikulin, A.G., Shimchuk, N.A., Lukyanov, N.N.**, 2014. Methodical features of studying of the processes of boiling in the free volume of nanofluid isopropanol / Al_2O_3 . *East European Journal of advanced technologies*, Vol. 2/5 (68), pp. 39-45, doi: 10.15587/1729-4061.2014.23553

Received 20 October 2015

Approved 18 December 2015

Available in Internet 28.02.2016