

ПРО МОЖЛИВІСТЬ ВПРОВАДЖЕННЯ НАНОФЛЮЇДІВ ЯК ТЕПЛОНОСІЇВ ЯДЕРНИХ РЕАКТОРІВ

© 2010 Л. А. Булавін, Д. А. Гаврюшенко, В. І. Ковальчук, В. Ф. Королович

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

Досліджено теплофізичні властивості рідинної системи "вода - нанофлюїди", в якій використовувалися високоочищені одностінні вуглецеві нанотрубки SWCNTs. Установлено, що відношення коефіцієнтів теплопровідності наноструктурованої і класичної рідин має лінійну залежність у діапазоні концентрацій $C = 0 \div 0,3$ мг/л. На основі виконаного нами експерименту запропоновано можливість впровадження нанофлюїдів як теплоносіїв ядерних реакторів.

Ключові слова: нанофлюїди, одностінні нанотрубки, теплопровідність, теплоносії.

Вступ

Традиційні робочі тіла та теплоносії, що використовуються в системах перетворення енергії, практично вичерпали можливості подальшого росту коефіцієнта теплопровідності. Значний прогрес у цій області був досягнутий в останні роки за рахунок застосування нового класу рідких систем – суспензій наночастинок у класичних теплоносіях. Нанофлюїди – розчини наночастинок, розміри яких знаходяться в діапазоні від 20 до 100 А, є об'єктом інтенсивних досліджень завдяки аномальній поведінці фізико-хімічних властивостей, зокрема коефіцієнта теплопровідності. Перша спроба використати тверді частинки з високою теплопровідністю для зниження термічного опору рідин, що мають малий коефіцієнт теплопровідності, належить ще Максвеллу [1]. На жаль, практична реалізація цієї ідеї в інженерній практиці показала, що взаємодія мікрочастинок з поверхнею теплообмінної апаратури призводить до її руйнування. Розвиток сучасних технологій виробництва наночастинок з розмірами, меншими за 50 нм, дозволяє подолати проблему руйнування поверхні й забруднення вузьких каналів при русі теплоносіїв. У ряді робіт [2 - 12], опублікованих протягом останнього десятиріччя, досліджено явище аномального росту коефіцієнта теплопровідності в нанофлюїдах для широкого спектра наночастинок (вуглецеві нанотрубки, Al_2O_3 , TiO_2 тощо) у різних теплоносіях. Незважаючи на те, що в цих роботах запропоновано різноманітні фізичні механізми та моделі, які пояснюють збільшення коефіцієнта теплопровідності, дотепер це явище не має коректного теоретичного пояснення.

Досліджувані нанофлюїди

При дослідженні теплофізичних властивостей рідинних систем "вода - нанофлюїди" використовувалися високоочищені одностінні вуглецеві

нанотрубки (SWCNTs), отримані методом піролізу пульверизованого шару (бензол +1 % фероцену в струмені аргону за температури 9000 °С) при хімічному осадженні з парової (газової) фази [13]. На рис. 1 наведено електронно-мікроскопічне зображення SWCNTs з діаметром 1 - 2 нм. Довжина SWCNTs варіює в межах 1 - 5 мкм. Розчинність SWCNTs у воді досягалася завдяки їхньому окисленню азотною кислотою протягом 2 год при температурі 1000 °С, у результаті чого на кінцях SWCNTs утворюються карбоксильні групи (-COOH) [14]. 100 мг функціоналізованих шляхом окислення SWCNTs (SWCNTs - COOH) розмішували у 50 мл води під дією струменю аргону протягом 48 год [14]. Таке розмішування забезпечувало частковий перехід SWCNTs у водний розчин. Отриману суміш фільтрували через мембрану (розмір пори 1,2 мкм), на якій збирався SWCNTs. Фільтрат мав коричневий колір і містив у тому числі малу кількість коротких SWCNTs. Максимальне значення концентрації отриманих функціоналізованих SWCNTs у воді становило 3 мг/мл.

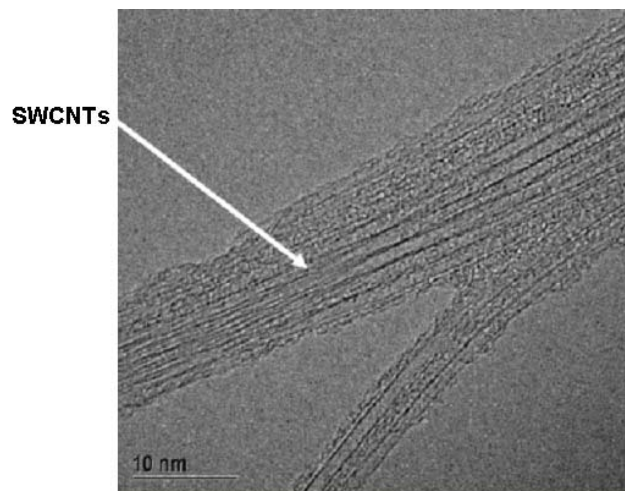


Рис. 1. Електронно-мікроскопічне зображення SWCNTs.

Розрахунок розподілу об'ємної густини оптичних неоднорідностей за їхніми розмірами здійснювався методом динамічного розсіяння світла (прилад Zetasizer Nano S, Malvern Instruments) за експериментальними даними розподілу інтенсивності розсіяного світла по розмірах оптичних неоднорідностей у водній системі з SWCNTs - COOH. Кут детекції розсіяного світла становив 7° від лінії падаючого променя лазера. Довжина хвилі лазера 632,8 нм. Точність знаходження розміру неоднорідностей 2 %. На рис. 2 представлено термічну залежність розподілу об'ємної густини V оптичних неоднорідностей у водній системі з SWCNTs - COOH по їхніх розмірах D у відсотках.

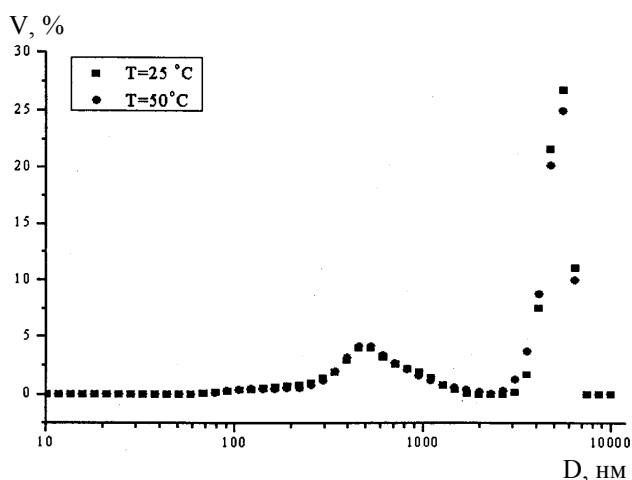


Рис. 2. Залежність розподілу об'ємної густини оптичних неоднорідностей у водній системі з SWCNTs - COOH по їхніх розмірах для температур 25 і 50 °С.

На обох кривих спостерігається два максимуми в області 300 і 5500 нм. Максимум при 300 нм пов'язуємо з наночастинками аморфного вуглецю, що є невід'ємною частиною процесу синтезу CNT і залишився після очистки SWCNTs. Отри-

$$\lambda_{nf} = \frac{1}{4} \left\{ \lambda_n (3V_n - 1) + (3V_f - 1) + \sqrt{(\lambda_n (3V_n - 1) + \lambda_f (3V_f - 1))^2 + 8\lambda_n \lambda_f} \right\} \quad (3)$$

– формула Ландауера (перколяційна теорія),

$$\lambda_{nf} = \lambda_f \frac{(n-1)\lambda_f + \lambda_n - V_n(n-1)(\lambda_f - \lambda_n)}{(n-1)\lambda_f + \lambda_n - V_n(\lambda_f - \lambda_n)} \quad (4)$$

– формула Гамільтона - Кроссера,

$$\lambda_{nf} = \lambda_f \frac{2\lambda_f + \lambda_n - 2V_n(\lambda_f - \lambda_n)}{2\lambda_f + \lambda_n + 2V_n(\lambda_f - \lambda_n)} \quad (5)$$

– формула Васпа.

У формулах (1) - (5) V_n – об'ємна доля нанофлюїду в теплоносії; індекси nf, f і n відповіда-

мані, після видалення води, спектри комбінаційного розсіяння даного зразка вказали на присутність максимуму в області 1100 см^{-1} , що відповідає аморфному вуглецю. На цей максимум припадає близько 35 % об'ємної густини агрегатів цієї системи. Максимум, що відповідає діаметру оптичних неоднорідностей 5500 нм, ми пов'язуємо з агрегатами SWCNTs - COOH у воді, що утворюються внаслідок дії між ними сил Ван-дер-Ваальса. Отриманий розмір агрегатів SWCNTs - COOH узгоджується з лінійними розмірами SWCNTs. Положення обох максимумів є стійким в інтервалі температур від 25 до 50 °С, що свідчить про стабільність геометричних параметрів агрегатів SWCNTs - COOH у досліджуваному інтервалі температур.

Теплопровідність нанофлюїдів

Існуючі моделі теплофізичних властивостей нанофлюїдів можна умовно розділити на дві групи: статичні моделі, в яких частинки розглядаються як стаціонарні об'єкти, розподілені в рідині (моделі Максвелла) і динамічні моделі, в яких перенос теплової енергії відбувається завдяки хаотичному руху частинок. Для оцінки теплопровідності рідинної системи "класична рідина – наночастинки" найбільш відомі співвідношення мають вигляд

$$\lambda_{nf} = \lambda_f \frac{1 + 2V_n(1 - \lambda_f/\lambda_n)(2\lambda_f/\lambda_n + 1)^{-1}}{1 - V_n(1 - \lambda_f/\lambda_n)(1 + \lambda_f/\lambda_n)^{-1}} \quad (1)$$

– формула Максвелла - Ейкена,

$$\lambda_{nf} = \lambda_f \frac{(1 - V_n)(2\lambda_f + \lambda_n) + 3V_n\lambda_n}{(1 - V_n)(2\lambda_f + \lambda_n) + 3V_n\lambda_f} \quad (2)$$

– формула Максвелла - Гарнета,

ють коефіцієнтам теплопровідності нанофлюїду, класичної рідини та наночастинок відповідно.

Властивості наноструктурованих матеріалів визначаються співвідношенням між поверхневими та об'ємними силами в системі. Так, при істотному збільшенні характеристичних розмірів частинок, наноструктурована система набуває об'ємних властивостей. З аналізу розмірностей випливає, що відношення фізичної властивості, що залежить від характеристичної довжини, до об'ємної властивості, можна представити у вигляді функції деяких безрозмірних змінних і безрозмірного параметра, який визначає зв'язок між

характерними геометричними розмірами наноструктурованої і класичної рідин. При невеликих концентраціях нанорозмірних домішок відношення властивостей наноструктурованої і класичної рідин можна записати у вигляді розкладу, в якому залишається тільки лінійний член. Зокрема, для коефіцієнта теплопровідності це співвідношення має вигляд

$$\lambda_{nf}/\lambda_f = 1 + \alpha V_n. \quad (6)$$

Рівняння (1) - (5) при $V_n \rightarrow 0$ перетворюються на рівняння (6) і добре узгоджуються з наявними експериментальними даними для наночастинок різної природи. Величина α є феноменологічною, вона залежить від типу наночастинок і визначається з експерименту.

З метою дослідження коефіцієнта теплопередачі нанофлюїду нами було використано рідинну систему на основі води з домішками вуглецевих нанотрубок. На рис. 3 представлено залежність теплопровідності системи "вода - нанотрубки" від концентрації нанотрубок.

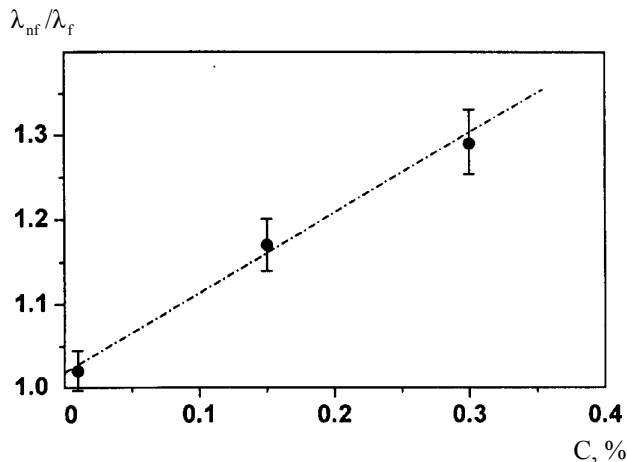


Рис. 3. Залежність відношення λ_{nf}/λ_f від масової концентрації нанотрубок для рідинної системи "вода - нанотрубки".

Важливо відзначити, що в нанорідинах завдяки наявності домішок у виразах для потоків та дифузії виникають перехресні члени, що можуть відігравати достатньо важливу роль. Наприклад, для дифузійних потоків \vec{J}_k використовують емпіричний закон, який підтверджується методами нерівноважної термодинаміки в так званому лінійному наближенні

$$\vec{J}_k = -\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{n-1} L_{ki} \left[\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial c_j} + \frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \right] \text{grad} c_j - \sum_{i=1}^n L_{ki} \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \text{grad} p - \left[\sum_{i=1}^n L_{ki} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial T} + \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right) + L_{kq} \right] \text{grad} T, \quad (7)$$

де в загальному випадку $L_{ki} = L_{ki}(T, \rho, c_1 \dots c_{n-1})$ та $L_{kq} = L_{kq}(T, \rho, c_1 \dots c_{n-1})$.

У виразі (1) для потоку \vec{J}_k коефіцієнт, що стоїть перед градієнтом концентрації k -го компонента, є нічим іншим, як коефіцієнтом дифузії D_k k -го компонента:

$$D_k = \sum_{i=1}^n L_{ki} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial c_k} + \frac{\partial \mu_i}{\partial c_k} \right), \quad (8)$$

а коефіцієнт перед градієнтом температури – коефіцієнт Соре D_T :

$$D_T = \sum_{i=1}^n L_{ki} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial T} + \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right) + L_{kq}. \quad (9)$$

Залежність похідних термодинамічних величин у виразі (1) від польових змінних c_i, ρ, T визначається шляхом експериментальних досліджень чи теоретичних розрахунків. Так, $\frac{\partial \mu_i}{\partial p} = v_i$

– парціальний мольний об'єм, який, наприклад, у бінарній суміші можна визначити за відомим методом Роозебоома, а $\frac{\partial \mu_i}{\partial T} = s_i$ – парціальна ентропія i -го компонента.

Величини $\frac{\partial p}{\partial c_i}$, $\frac{\partial p}{\partial \rho}$ та $\frac{\partial p}{\partial T}$ визначаються термічним рівнянням стану багатоконпонентної системи $p = (c_1, \dots, c_{n-1}, \rho, T)$.

Так, $\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T = \frac{K_T}{\rho}$, де K_T – ізотермічний модуль стиснення, $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = p \gamma_V$, де γ_V – термічний коефіцієнт тиску при сталому об'ємі V . Для визначення похідних $\frac{\partial \mu_i}{\partial c_j}$ можна використати відомий вираз для хімічного потенціалу:

$$\mu_i = \mu_{i0} + kT \ln c_i \gamma_i(c_1 \dots c_n, \rho, T), \quad (10)$$

де γ_i – активність i -го компонента. Тоді

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} = kT \left(\frac{\delta_{ij}}{c_i} + \frac{1}{\gamma_i} \frac{\partial \gamma_i}{\partial c_j} \right), \quad (11)$$

де δ_{ij} – символ Кронекера. Урахування лише першого доданка виразу (11) відповідає наближенню ідеального розчину. Для теоретичного визначення другого доданка (випадок неідеальних розчинів) використовують відомі наближення регулярного розчину, наближення Маргулеса,

Ван-Лаара, Скетчарда - Хаммера та ін. [15]. Важливо зазначити, що хімічний потенціал рідини при введенні домішок може суттєвим чином змінюватись [16].

Таким чином, для коефіцієнта дифузії D_k можна записати

$$D_k = \sum_{i=1}^n L_{ki} \left[v_i \frac{\partial p}{\partial c_k} + kT \left(\frac{\delta_{ik}}{c_i} + \frac{1}{\gamma_i} \frac{\partial \gamma_i}{\partial c_k} \right) \right], \quad (12)$$

$$\bar{J}_k = -D_k \text{grad} c_k - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{n-1} L_{ki} \left[v_i \frac{\partial p}{\partial c_j} + kT \left(\frac{\delta_{ij}}{c_i} + \frac{1}{\gamma_i} \frac{\partial \gamma_i}{\partial c_j} \right) \right] \text{grad} c_j - \sum_{i=1}^n L_{ki} v_i \frac{K_T}{\rho} \text{grad} \rho - D_T \text{grad} T. \quad (14)$$

Підставляючи остаточний вираз для потоку в закон збереження маси, можна отримати загальне рівняння дифузії в системі з наявністю домішок та можливими хімічними реакціями [17]:

$$\rho \frac{\partial c_k}{\partial t} = \text{div} \left(\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{n-1} L_{ki} \left[v_i \frac{\partial p}{\partial c_j} + kT \left(\frac{\delta_{ij}}{c_i} + \frac{1}{\gamma_i} \frac{\partial \gamma_i}{\partial c_j} \right) \right] \text{grad} c_j \right) + \text{div} (D_k \text{grad} c_k - \rho \bar{v} \cdot \text{grad} c_k) + \text{div} \left(\sum_{i=1}^n L_{ki} v_i \frac{K_T}{\rho} \text{grad} \rho + D_T \text{grad} T + \sum_{i=1}^l M_k v_{ki} J_i \right). \quad (15)$$

Отже, у випадку введення у систему наноструктур потік речовини починає суттєвим чином залежати від існуючого в системі градієнта температури. Аналогічним чином можна показати, що в цьому випадку потік тепла також починає суттєво залежати від створених концентрацій нанодомішок.

Обговорення результатів

Отримані результати вказують на те, що при введенні в теплоносій на основі води домішок у

для коефіцієнта C_{ore} відповідно

$$D_T = \sum_{i=1}^n L_{ki} (pv_i \gamma_T + s_i) + L_{kq}, \quad (13)$$

а вираз для потоку \bar{J}_k переписати в остаточному вигляді

вигляді нанотрубок указаних концентрацій коефіцієнт теплопровідності суттєвим чином змінюється (збільшується на величину порядку 30 %), що повинно суттєвим чином вплинути на тепловіддачу носія.

Це дає можливість впровадження нанофлюїдів як теплоносіїв водо-водяних ядерних реакторів. Проте необхідно зазначити, що тепловіддача буде визначатись також концентраційною залежністю теплоємності носія, установлення якої потребує додаткових досліджень.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Maxwell J.C.* Treatise on electricity and magnetism / 2-nd ed. - Oxford: Clarendon, 1881.- 251 p.
2. *Xu J., Yu B., Zou M., Xu P.* A new model for heat conduction of nanofluids based on fractal distributions of nanoparticles // *J. Phys. D: Appl. Phys.* - 2006. - Vol. 39. - P. 4486 - 4490.
3. *Yang S.P., Choi S.U.S.* Effects of various parameters on nanofluid thermal conductivity // *J. Heat Transfer.* - 2007. - Vol. 129. - P. 617 - 623.
4. *Putnam S.A., Cahill D.G., Braun P.V. et al.* Thermal conductivity of nanoparticle suspensions // *J. Appl. Phys.* - 2006. - Vol. 99. - P. 084308.
5. *Keblinski P., Eastman J.A., Cahill D.G.* Nanofluids for thermal transport // *Materials Today.* - 2005. - Vol. 8. - P. 36 - 44.
6. *Chon C.H., Kihm K.D., Lee S.P., Choi S.U.S.* Empirical correlation finding the role of temperature and particle size for nanofluid (A1203) thermal conductivity enhancement // *Appl. Phys. Lett.* - 2005. - Vol. 87. - P. 153107.
7. *Hong T.K., Yang H.S., Choi C.J.* Study of the enhanced thermal conductivity of Fe nanofluids // *J. Appl. Phys.* - 2005. - Vol. 97. - P. 064311.
8. *Kang H.U., Kim S.H.* Estimation of thermal conductivity of nanofluid using experimental effective particle volume // *Experimental Heat Transfer.* - 2006. - Vol. 19. - P. 181 - 191.
9. *Li C.H., Peterson G.P.* Experimental investigation of temperature and volume fraction variations on the effective thermal conductivity of nanoparticle suspensions (nanofluids) // *J. Appl. Phys.* - 2006. - Vol. 99. - P. 084314.
10. *Hwang D., Hong K.S., Yang H.-S.* Study of thermal conductivity of nanofluids for the application of heat transfer fluids // *Thermochimica Acta.* - 2007. - Vol. 455. - P. 66 - 69.
11. *Putnam S.A., Cahill D.G., Braun P.V. et al.* Thermal conductivity of nanoparticle suspensions // *J. Appl.*

- Phys. - 2006. - Vol. 99. - P. 084308.
12. *D.-Hwang K.S., Hong H.-S., Yang S.P.* Study of thermal conductivity of nanofluids for the application of heat transfer fluids // *Thermochimica Acta.* - 2007. - Vol. 455. - P. 66 - 69.
 13. *Katok K.V., Tertykh V.A., Brichka S.Y. et al.* Pyrolytic synthesis of carbon nanostructures on Ni, Co, Fe/MCM-41 catalysts // *J. Mater. Chem. Physics.* - 2006. - Vol. 96. - P. 396 - 401.
 14. *Prylutska S.V., Grynyuk I.I., Matyshevska O.P. et al.* Estimation of multi-walled carbon nanotubes toxicity in vitro // *Physica E.* - 2008. - Vol. 40, No. 7. - P. 2565 - 2569.
 15. *Дуров В.А., Агеев Е.П.* Термодинамическая теория растворов неэлектролитов. - М.: Изд. МГУ, 1987. - 246 с.
 16. *Bulavin L.A., Gavryushenko D.A., Sysoev V.M., Yakunov P.A.* Calculating the Chemical Potential of Components of a Binary Solution in a Plane Parallel Pore // *Rus. J. Phys. Chem. A.* - 2010. - Vol.84, No. 2. - P. 225 - 228.
 17. *Cherevko K.V., Gavryushenko D.A., Sysoev V.M.* The influence of the chemical reactions on the diffusion phenomena in the cylindrical systems bounded with the membranes // *J. Mol. Liquids.* - 2006. - Vol. 127. - P. 71 - 72.

О ВОЗМОЖНОСТИ ВНЕДРЕНИЯ НАНОФЛЮИДОВ В КАЧЕСТВЕ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ ЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ

Л. А. Булавин, Д. А. Гаврюшенко, В. И. Ковальчук, В. Ф. Королович

Исследованы теплофизические свойства жидкостной системы “вода - нанофлюиды”, в которой использовались высокоочищенные одностенные углеродные нанотрубки SWCNTs. Установлено, что отношение коэффициентов теплопроводности наноструктурированной и классической жидкостей имеет линейную зависимость в диапазоне концентраций $C = 0 \div 0,3$ мг/л. На основе выполненного нами эксперимента предложена возможность внедрения нанофлюидов в качестве теплоносителей ядерных реакторов.

Ключевые слова: нанофлюиды, одностенные нанотрубки, теплопроводность, теплоноситель.

ON THE POSSIBILITY OF NANOFLUIDS USING AS A COOLANT

L. A. Bulavin, D. A. Gavryushenko, V. I. Kovalchuk, V. F. Korolovich

Heat-transfer properties of “water - nanofluids” liquid system, which contains high-purity single-walled nanotubes SWCNTs, have been investigated. It was found that the relation of heat conductivity factor between the nanostructuring liquid and the classical one has linear dependency in concentration range of $C = 0 \div 0.3$ mg/l. We propose the possibility of nanofluids using as a coolant, based on the performed experiment.

Keywords: nanofluids, single-walled nanotubes, heat conductivity, coolant.

Надійшла до редакції 27.10.10,
після доопрацювання - 14.12.10.