

03

Наножидкости для энергетики: влияние стабилизации на критический тепловой поток при кипении

© Б.И. Бондаренко, В.Н. Морару, С.В. Сидоренко, Д.В. Комыш,
А.И. Ховавко

Институт газа НАН Украины, Киев
E-mail: vasily.moraru@gmail.com

Поступило в Редакцию 23 апреля 2012 г.

Исследования водных нанофлюидов, впервые полученных на основе природного алюмосиликата — аттапульгита, показали их высокую эффективность как теплоносителей и способность к повышению критического теплового потока базовой жидкости (воды) более чем в 2 раза.

Обнаружено, что незначительные добавки пирофосфата натрия, вызывающего дезагрегацию наночастиц и стабилизацию аттапульгитовых наножидкостей, значительно улучшают их теплофизические свойства и тепловые параметры. Предложено несколько механизмов для интерпретации наблюдаемого роста критического теплового потока. Кроме того, установлено, что применение данных наножидкостей позволяет не только достичь гораздо более высоких критических тепловых потоков по сравнению с базовой жидкостью, но также избежать внезапного наступления кризиса кипения.

Интенсификация процессов теплообмена — одна из важнейших проблем современной промышленности и энергетики. Во всех машинах, оборудовании и технологиях возникает потребность интенсивного отведения тепла, для чего используется различного рода теплообменное оборудование. Однако на сегодня резервы реальной рационализации конструкций теплообменников считаются практически исчерпанными.

Один из путей интенсивного отвода тепла — это использование в качестве теплоносителей наножидкостей, способных работать при высоких удельных тепловых потоках. В последние 10–15 лет начаты работы, направленные на улучшение теплофизических характеристик традиционных теплоносителей за счет введения в них наночастиц (НЧ) [1–8]. Коллоидные жидкие дисперсии с небольшими добавками НЧ разме-

ром 1–100 nm получили название — наножидкостей (НЖ). Важнейшей проблемой при создании НЖ является их надежная стабилизация.

Многочисленными исследованиями, обобщенными в [7,8], показано, что эффект увеличения (прирост) теплофизических свойств НЖ по сравнению с базовой жидкостью является функцией концентрации, размера и формы НЧ, а также их химической природы. При этом, как правило, пренебрегают влиянием стабилизатора, играющего важнейшую роль при создании и применении НЖ. Вместе с тем малые добавки стабилизаторов способны резко изменить не только свойства жидкости (поверхностное натяжение, рН, удельную электропроводность), но и самих частиц, а также поверхности нагрева (химическую природу, заряд, гидрофильность, смачиваемость). Тем не менее влияние стабилизации и дезагрегации НЧ на теплофизические свойства НЖ остается пока до конца невыясненным.

Большинство опубликованных работ посвящено исследованию теплопроводности нанофлюидов и лишь в некоторых работах [3,5,6] оценены величины критического теплового потока (КТП) НЖ при кипении. Вместе с тем именно КТП является одним из определяющих параметров конвективного теплообмена. Широкое использование процессов кипения как раз и объясняется значительно более высокими коэффициентами теплоотдачи (2000–50 000 W/m²K) [9] по сравнению с интенсивностью теплоотдачи при конвективном теплообмене без изменения агрегатного состояния. Однако основным препятствием на пути успешного решения данной проблемы является „кризис кипения“ — внезапный переход от пузырькового режима кипения к пленочному, который сопровождается резким уменьшением коэффициента теплоотдачи и быстрым возрастанием температуры нагревателя, влекущие за собой выход из строя оборудования. Предвидение наступления кризиса кипения, его задержка или контроль над ним являются актуальными задачами исследования теплообмена при кипении теплоносителей.

Целью данной работы является выяснение влияния стабилизации и дезагрегации наночастиц на характер кривых кипения и величину КТП нанофлюида при кипении.

Объектами исследования служили водные нанодисперсии природных алюмосиликатов — монтмориллонита и аттапульгита с частицами чешуйчатой и игольчатой формы (Украина) [10]. Нанофлюиды получали путем кратковременного (2 min) ультразвукового диспергирования на установке УЗДН-2Т Ca²⁺/Na⁺-формы монтмориллонита (AlSi-1)

и $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ - формы аттапульгита (AlSi-2) в дистиллированной воде и в 0.05% (mass) растворе неорганического диспергента — пирофосфата натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (AlSi-2dis, AlSi-3dis), а также в высокоочищенной воде (AlSi-4) и с добавкой 0.05% диспергента (AlSi-4dis). Высокоочищенная вода с удельной электропроводностью $\leq 0.1 \mu\text{S}/\text{cm}$ (PWT, NANO Instruments) была получена путем дополнительной очистки дистиллята методами обратного осмоса и ионного обмена. Во всех нанодисперсиях содержание твердой фазы было значительно ниже точки перколяции, соответствующей резкому увеличению вязкости [11]. За исключением зольей AlSi-2dis, AlSi-3dis и AlSi-4dis, все остальные наносuspензии имели полидисперсный характер распределения частиц по размерам (см. таблицу).

Дисперсионный анализ НЖ проведен на лазерном корреляционном спектрометре ZetaSizer-3 (Malvern Instrument, UK), электрокинетический (ξ) — потенциал НЖ определен методом микроэлектрофореза [12], а поверхностное натяжение — методом пластинки Вильгельми [13] (модифицированный тензиометр К6 (KRÜSS GmbH, Germany)).

Теплофизические исследования НЖ были выполнены на установке, работающей на переменном токе и управляемой специально созданной компьютерной программой [14].

О степени дезагрегации в исследуемых суспензиях судили по кривым массового распределения наночастиц по их эффективным диаметрам (рис. 1).

Как видно из рис. 1, *a*, в отсутствие стабилизатора суспензии первичные частицы аттапульгита проявляют тенденцию к агрегации и образованию вторичных агрегатов размером 200–1000 nm. При этом их ξ -потенциал мал и составляет не более $-10 \dots -15 \text{ mV}$.

Введение в суспензию аттапульгита всего 0.05% (mass) диспергента (рис. 1, *b*) смещает максимум на кривой распределения частиц в область меньших эквивалентных диаметров до 80–100 nm. Это связано с дезагрегацией игольчатых частиц за счет электростатической стабилизации дисперсии ($\xi = -50 \div -60 \text{ mV}$). Последняя обусловлена избирательной адсорбцией четырехзарядных фосфат-анионов диспергента на положительно-заряженных ребрах глинистых кристаллов с их перезарядкой и увеличением плотности суммарного отрицательного заряда частиц [15].

Устойчивость исследуемых нанодисперсий была оценена как по величинам их ξ -потенциала, так и по значениям высоты электростатического барьера отталкивания U/kT (см. таблицу) на потенциальных

Физико-химические характеристики и значения критического теплового потока (q_{cr}) исследованных нанофлюидов

| Исследуемая жидкость | Средний размер частиц, nm | Концентрация частиц, vol.% | Поверхностное натяжение при 20°C σ , mN/m | Электрокинетический потенциал, ξ , mV | Высота электростатического барьера, U/kT | $q_{cr} \cdot 10^{-6}$, W/m ² |
|---|---------------------------|----------------------------|--|---|--|---|
| Дистиллированная вода | – | 0 | 72.5 | – | – | 1.22 |
| Высокоочищенная вода $\chi \leq 0.1 \mu\text{s/cm}$ | – | 0 | 72.8 | – | – | 1.7 |
| AlSi-1 | 200–700 | 0.4 | 72.4 | –12.5 | 5 | 1.9 |
| AlSi-2 | 150–550 | 1.76 | 72.3 | –15.7 | 7 | 1.8 |
| AlSi-2dis | 50–150 | 1.76 | 65.0 | –52.4 | 52 | 3.8 |
| AlSi-3dis | 50–150 | 1.08 | 68.0 | –48.0 | 45 | 3.3 |
| AlSi-4 | 150–500 | 0.605 | 72.5 | –19.8 | 12 | 3.1 |
| AlSi-4dis | 50–150 | 0.605 | 65.8 | –57.0 | ≥ 50 | 4.0 |

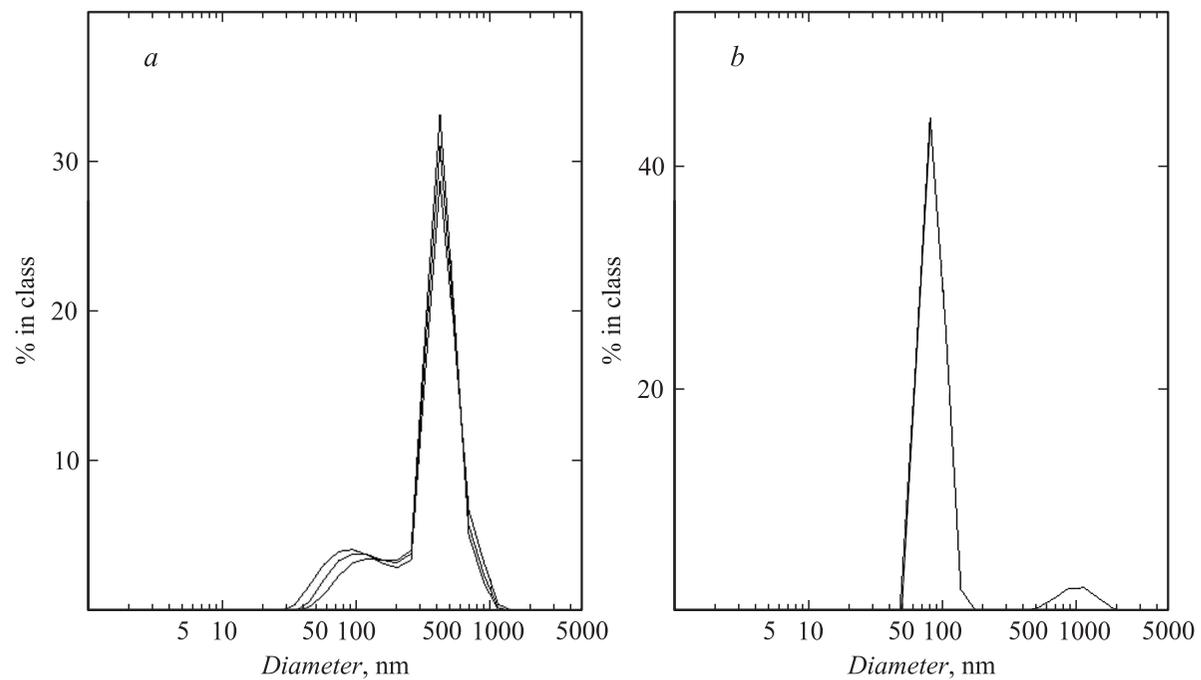


Рис. 1. Кривые массового распределения частиц по размерам для нанодисперсий аттапульгита AlSi-2 в дистиллированной воде (*a*) и в 0.05 mass.% растворе диспергента (*b*).

кривых взаимодействия частиц (рис. 2), рассчитанных по уравнениям теории ДЛФО [16].

Сравнение полученных кривых $U(H)$ (рис. 2) показало, что в случае исходной водной дисперсии без добавления диспергента (Al-Si-2), высота электростатического барьера отталкивания U_{\max} составляет всего 5–7 кТ, что недостаточно для предотвращения коагуляции частиц аттапульгита. При такой величине потенциального барьера, коагуляция идет с достаточно высокой скоростью [17] и частицы легко образуют вторичные агрегаты в ближнем и дальнем потенциальных минимумах (система является агрегативно неустойчивой). Седиментационная устойчивость этой дисперсии измеряется 2–3 сутками, после чего наблюдается осаждение дисперсной фазы.

Введение диспергента в дисперсию аттапульгита (Al-Si-2dis, Al-Si-3dis, Al-Si-4dis) резко увеличивает высоту электростатического барьера отталкивания между частицами до 45–55 кТ (рис. 2), смещая равновесие в сторону дезагрегации и обеспечивая высокую стабильность нанофлюида (см. таблицу). Опыты показали, что седиментационная устойчивость такой дисперсии измеряется годами.

Результаты теплофизических исследований воды как дисперсионной среды и полученных на ее основе наножидкостей приведены в таблице и на рис. 3, *a*. Как видно, кривая кипения для дистиллированной воды (1) имеет характерный вид с горизонтальным участком, который соответствует наступлению кризиса кипения и внезапному росту температуры нагревателя.

Введение наночастиц в воду (рис. 3, *a*, кривая 2) даже в отсутствие диспергента не только резко изменяет характер кривой кипения воды как базовой жидкости, но и заметно увеличивает критический тепловой поток с 1.22 до 1.8 и 3.1 MW/m² (табл.). При этом резко изменяются химическая природа и шероховатость поверхности нагревателя, вследствие отложения на ней слоя наночастиц (рис. 3, *b, c*).

Однако, как следует из рис. 3, *a* (кривая 3), введение в дисперсию аттапульгита всего 0.05 mass% диспергента вызывает еще более сильный рост КТП (см. таблицу). Это указывает на то, что дезагрегация наночастиц (повышение степени их дисперсности) улучшают теплофизические свойства и параметры наножидкостей как теплоносителей, свидетельствуя о возможной роли броуновского движения в механизме роста интенсивности теплоотдачи и КТП.

Для выяснения механизма повышения теплоотдачи нанофлюида при кипении, кроме стабилизирующего действия диспергента на взвешен-

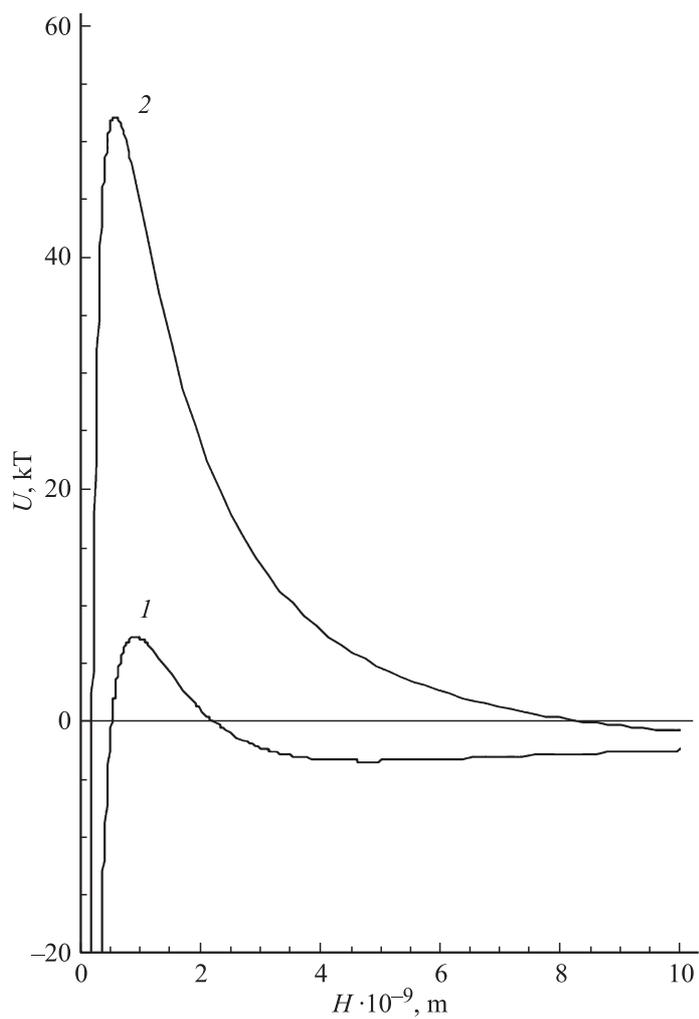


Рис. 2. Суммарная потенциальная энергия взаимодействия (U) частиц аттапульгита как функция расстояния между ними (H) для нанодисперсии AlSi-2 в дистиллированной воде (1) и в 0.05 mass.% растворе диспергента (2).

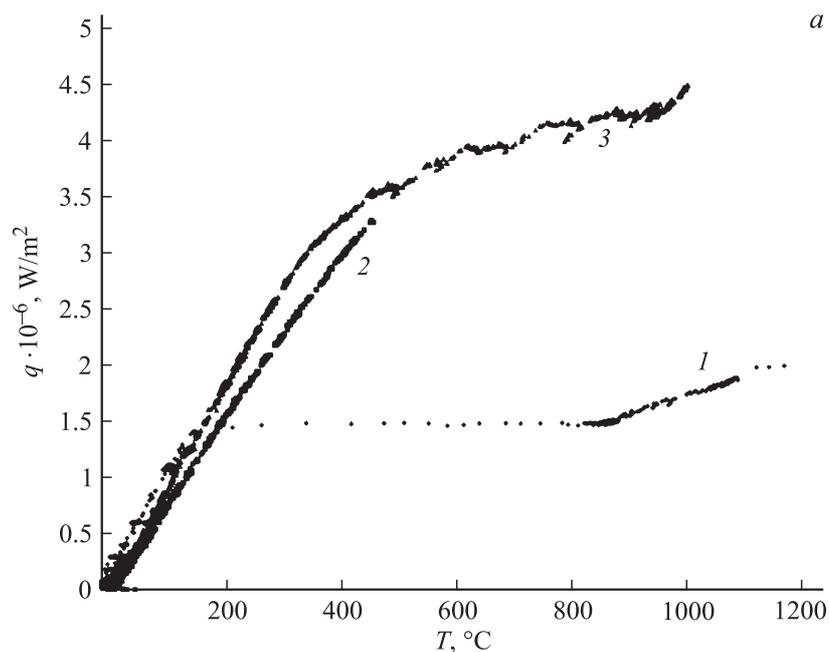
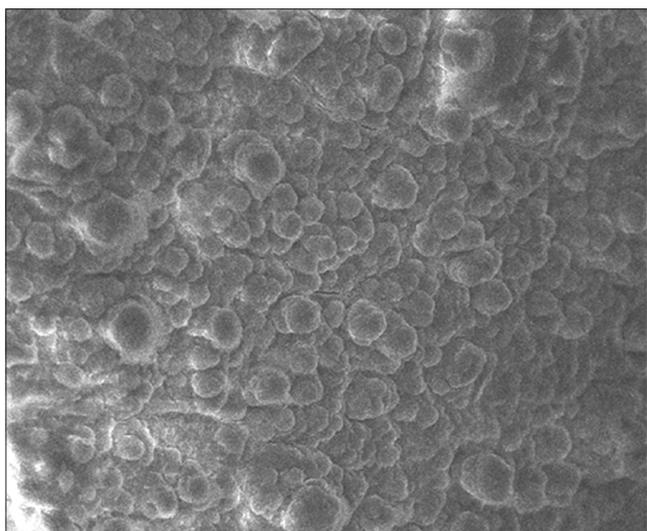


Рис. 3. *a* — зависимости удельного теплового потока (q) от температуры поверхности нагревателя (T) для дистиллированной воды (1), для нанодисперсии аттапульгита (1.76 vol.%) в дистиллированной воде (2) и для той же нанодисперсии в 0.05 mass.% растворе диспергента (3). *b* — SEM-изображение поверхности нагревателя с осажденным пористым слоем наночастиц AlSi-2dis после кипения при $t_{\text{nichrome}} = 100\text{--}400^\circ\text{C}$. *c* — та же поверхность нагревателя со стеклоподобным слоем наночастиц после кипения AlSi-2dis при $t_{\text{nichrome}} > 550^\circ\text{C}$.

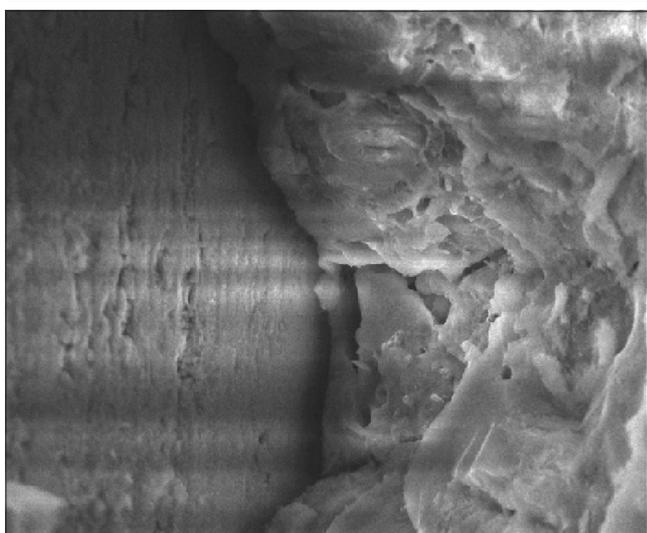
ные в объеме наночастицы, необходимо учесть влияние НЖ в целом на структуру и свойства поверхностного слоя нагревателя (пористость, поверхность теплообмена, смачиваемость).

Очевидно, что диспергент не только устраняет агрегацию частиц в объеме за счет их заряжения одноименным зарядом, но влияя на режим образования центров кипения и на растворимость солей жесткости благодаря „калгон-эффекту“, он предотвращает образование плотной накипи на поверхности нагревателя, способствуя формированию в ней



b

JSM 6700F SEI 15.0 kV x1.500 10 μm WD 8.0 mm



c

JSM 6700F SEI 15.0 kV x2.500 10 μm WD 8.2 mm

Рис. 3 (*продолжение*).

развитой пористой структуры (рис. 3, *b*), одновременно повышая заряд и гидрофильность поверхности нагрева. Последнее подтверждается резким увеличением ξ -потенциала частиц и уменьшением поверхностного натяжения нанофлюида (см. таблицу), что согласно [13], равносильно росту смачиваемости поверхности нагревателя. А эти факторы усиливают теплообмен и повышают коэффициент теплоотдачи нанофлюида. Образовавшийся на поверхности нагревателя слой накипи из наночастиц и солей жесткости вплоть до 500°C имеет рыхлую пористую структуру (рис. 3, *b*). Этот пористый слой, поддерживая интенсивный теплообмен нагревателя со средой, в то же время препятствует быстрому переходу от пузырькового к пленочному режиму кипения, повышая тем самым КТП нанофлюида (3.3÷4.0 вместо 1.22 MW/m² для воды).

В самом деле, как видно из рис. 3, *a*, кривая кипения стабилизированной наножидкости (3) не имеет горизонтального участка, отвечающего пленочному кипению, как в случае воды, а характеризуется все меньшим углом наклона к оси абсцисс по мере роста тепловой нагрузки. С повышением температуры выше 500°C на поверхности нагревателя происходят процессы дегидроксилизации и перекристаллизации аттапульгита, плавления диспергента и образования стеклоподобного слоя теплоизоляции вокруг него (рис. 3, *c*). В конечном счете, это замедляет рост коэффициентов, как теплоотдачи, так и теплопередачи, приближая наступление кризиса кипения.

Таким образом, помимо аномального роста КТП, еще одна особенность кипения наножидкостей заключается в том, что в их присутствии сам кризис кипения „отодвигается“ и не наступает так внезапно, как в случае однофазных жидкостей [9].

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Украинского научно-технологического центра (проект № 5223 от 27.05.2010 г.).

Список литературы

- [1] Choi S.U.S., Siginer D.A., Wang H.P. // Developments and Applications of Non-Newtonian Flows. 1995. N 231. P. 99–105.
- [2] Xuan Y., Li Q. // Int. J. Heat and Fluid Flow. 2000. V. 21. N 1. P. 58–64.
- [3] Das S.K., Putra N., Roetzel W. // Int. J. Heat and Mass Transfer. 2003. N 46. P. 851–862.
- [4] Buongiorno J. // J. Heat Transfer. 2006. V. 128. N 3. P. 240–250.
- [5] Фокин Б.С., Бельский М.Я., Альмяшев В.И., Хабенский В.Б., Альмяшева О.В., Гусаров В.В. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 10. С. 1–5.

- [6] *Kim S.J., Bang I.C., Buongiorno J., Hu L.W.* // Int. J. Heat and Mass Transfer. 2007. V. 50. P. 4105–4116.
- [7] *Murshed S.M.S., Leong K.C., Yang C.* // Appl. Thermal Eng. 2008. V. 28. N 17–18. P. 2109–2125.
- [8] *Wenhua Yu, David M. France, Jules L. Routbort, Choi Stephen U.S.* // Heat Transfer Eng. 2008. V. 29. N 5. P. 432–460.
- [9] *Кутателадзе С.С.* Основы теории теплообмена. М.: Атомиздат, 1979. 416 с.
- [10] *Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975. 352 с.
- [11] *Moraru V.N., Lebovka N.I., Chevchenko D.G.* // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2004. V. 242. P. 181–187.
- [12] *Духин С.С., Дерягин Б.В.* Электрофорез. М.: Наука, 1976. 328 с.
- [13] *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
- [14] *Bondarenko V.I., Moraru V.N., Sydorenko S.V., Komys D.G.* // Specialized Test Unit for Investigation of the Critical Heat Flux with Nanofluids Boiling. Book of Abstracts 2nd Conf. on AMN-APLOC), 5–7 January 2011, Singapore. P. 74.
- [15] *Van Olphen H.* An Introduction to Clay Colloid Chemistry. New York: A Wiley-Interscience Publ. John Wiley & Sons, 1977. 318 p.
- [16] *Дерягин Б.В.* Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М.: Наука, 1986. 206 с.
- [17] *Кройт Г.Р.* Наука о коллоидах. М.: ИИЛ, 1955. 538 с.