

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ТА МОДЕЛЮВАННЯ

УДК 62.403

Термодинамічні властивості конденсованих середовищ при додаванні наночастинок графена

Б. Б. Черний¹, С. В. Артеменко²✉¹⁻²Одеська національна академія харчових технологій, вул. Канатна, 112, Одеса, 65039, Україна✉ e-mail: ²sergey.artemenko@gmail.comORCID: ²<https://orcid.org/0000-0002-1398-1472>

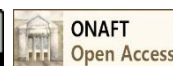
Альтернативний підхід до інтенсифікації теплообміну на основі концепції нанофлюїдів відкриває новий напрям в пошуку шляхів вдосконалення процесів переносу теплоти. Термодинамічні властивості конденсованих середовищ, що інкорпоровані в наноструктурні матеріали, є основою нових нанотехнологічних застосувань. Генеалогічні дерева графена: графіт, фулерен (C_{60}), вуглецеві нанотрубки (CNT), що додаються до холодоагентів, змінюють їх термодинамічні властивості та фазову рівновагу. Запропоновано алгоритм розрахунку термодинамічних властивостей середовищ на основі рівняння стану NIST при різних концентраціях наночастинок графена. Двоокис вуглецю був обраний основною речовиною як один із перспективних природних холодоагентів з мінімальним потенціалом глобального потепління. Одержано інформацію про термодинамічну поведінку однорідних та неоднорідних конденсованих середовищ з добавками вуглецевих наночастинок генеалогічного дерева графена під впливом варіації термодинамічних параметрів. Наведено термодинамічні властивості вуглекислого газу в присутності фулеренів та карбонових нанотрубок. Розроблено моделі термодинамічної поведінки нанофлюїдів для прогнозування критичної точки чистих компонентів у присутності наноструктурованих матеріалів. Теоретично передбачено зміщення критичної точки для нанорідин. Оцінка зсуву фазової рівноваги та критичної точки показала, що ефект фулеренів та вуглецевих нанотрубок майже не змінює термодинамічну поведінку холодоагенту при низьких об'ємних концентраціях наночастинок. Побудовано рівняння стану термодинамічних властивостей технічно важливих газів з домішками наночастинок генеалогічного дерева графена. Розроблено програми розрахунку та база даних термодинамічних властивостей робочих тіл. Описано результати розрахунків фазових рівноваг деяких нанофлюїдів.

Ключові слова: Фулерен; Вуглецеві нанотрубки; Графен; Вуглекислий газ; Нанофлюїди; Лінія насичення; Термодинамічні властивості

doi: <https://doi.org/10.15673/ret.v56i3-4.1944>

© The Author(s) 2020. This article is an open access publication

This work is licensed under the Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY)

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

1. Вступ

Альтернативний підхід до інтенсифікації теплообміну на основі концепції нанофлюїдів, тобто модифікації властивостей базисної рідини за рахунок добавок наноструктурованих матеріалів, відкриває новий напрям в пошуку шляхів вдосконалення процесів переносу теплоти. Коливання наночастинок в рідині стимулюють мікроконвекцію і перемішування, які впливають на макрохарактеристики нанофлюїдів. Для зменшення броунівської дифузії наночастинок необхідно «заморозити» хаотичний рух, фіксуючи відносно положення вуглецевих нанотрубок, які мають максимальну теплопровідність серед відомих структур і значно збільшують ефективну площу охолоджуючої поверхні. Це досягається шляхом переходу від нанотрубок (невпорядковані структури в рідині) до наноребер (впорядковані структури на поверхні мікроканалу).

ристики нанофлюїдів. Для зменшення броунівської дифузії наночастинок необхідно «заморозити» хаотичний рух, фіксуючи відносно положення вуглецевих нанотрубок, які мають максимальну теплопровідність серед відомих структур і значно збільшують ефективну площу охолоджуючої поверхні. Це досягається шляхом переходу від нанотрубок (невпорядковані структури в рідині) до наноребер (впорядковані структури на поверхні мікроканалу).

Одним з перспективних і унікальних за своїми властивостями наноматеріалів є графен, який належить до класу двомірних кристалів. Більшість відомих вуглецевих структур є гілками генеалогічного дерева графена: графіт – багатошаровий графен, фулерен – упакований графен, нанотрубки – багатостінні вуглецеві нанотрубки (MWCNT) та одностінні вуглецеві нанотрубки (SWCNT).

Внесок вуглецевих структур генеалогічного дерева графена розглядається з точки зору сталого навколишнього середовища та застосування перспективних технологій, таких як очищення стічних вод, застосування біотехнологій, відновлюваних джерел енергії.

По мірі зменшення електронних пристроїв і зростання щільності електронних схем на одиницю площі, надійність роботи пристроїв на основі графена визначається теплопровідністю елементів мікросхеми, що розсіюють теплоту та запобігають перегріванню. Проведені раніше дослідження графена показали, що ця модифікація вуглецю відрізняється високим значенням коефіцієнта теплопровідності, який в 2,5 рази більше, ніж в алмазі.

Метою роботи є одержання інформації про термодинамічну поведінку однорідних та неоднорідних конденсованих середовищ з добавками вуглецевих наночастинок генеалогічного дерева графена під впливом варіації термодинамічних параметрів (температури, тиску, концентрацій наночастинок). Термодинамічна поведінка класичних рідин з добавками наночастинок не має коректного теоретичного пояснення і є викликом для фізики конденсованого стану [1-2].

Основні завдання роботи передбачали наступні дослідження:

- розробку моделей термодинамічної поведінки нанофлюїдів для прогнозування критичної точки чистих компонентів у присутності наноструктурованих матеріалів;
- побудову рівнянь стану нанофлюїдів термодинамічних властивостей технічно важливих газів з домішками наночастинок генеалогічного дерева графена.

2. Термодинамічна поведінка критичних параметрів класичних рідин залежно від концентрації наночастинок

Різноманітність показників стійкого розвитку представлено нечіткими множинами, що відобра-

жуються безрозмірними функціями приналежності (X). Компромісне рішення досягається як результат перетинання функцій приналежності нечітких показників:

$$\mu K(X) = K_1(X) \cap K_2(X) \dots \cap K_n(X), \quad (1)$$

$$i = 1, 2, \dots, n$$

де X – вектор змінних управління, компоненти що ідентифікують конденсовані середовища.

Відображення нечітких показників сталого розвитку на функції приналежності проводили у такий спосіб. Попередньо визначали максимальні та мінімальні границі показників:

$$K_i^{\min} = \min_j K_j(X_j^0) = K_i(X_i^0), \quad i = 1 \dots n;$$

$$K_i^{\max} = \max_j K_j(X_j^0), \quad i = 1 \dots n. \quad (2)$$

Відповідні функції приналежності для всіх нечітких показників наводили у вигляді:

$$\mu K_i(X) = \begin{cases} 0, & \text{if } K_i(X) > K_i^{\max} \\ \frac{K_i^{\max} - K_i}{K_i^{\max} - K_i^{\min}}, & \text{if } K_i^{\min} \leq K_i \leq K_i^{\max} \\ 1, & \text{if } K_i(X) \leq K_i^{\min} \end{cases} \quad (3)$$

Рішення (1), отримане в результаті перетинання функцій приналежності для всіх нечітких показників, формально є найкращим наближенням до критерію сталого розвитку для даної системи. Вектор X визначає компромісне рішення, що ототожнює середовища для обраної технології.

Основні задачі, на вирішення яких спрямовано дослідження, є науковою платформою для вибору і впровадження нових робочих середовищ для сучасних екологічно безпечних технологій (холодоагентів з низьким потенціалом глобального потепління, охолоджуючих рідин для ядерних реакторів IV покоління, органічних теплоносіїв для низькотемпературних термотрансформаційних циклів, конденсованих середовищ).

Ключовими величинами, які визначають термодинамічну і фазову поведінку рідин є критична точка для чистих рідин і критичні лінії для сумішей. До цих пір ці сингулярні властивості для нанофлюїдів не були досліджені. Добавка наноструктурованих матеріалів зміщує положення критичної точки чистих компонентів і, відповідно,

змінює топологію фазової поведінки сумішей. Основна ідея полягає в дослідженні зсуву критичної точки в класичних рідинах під впливом добавок наноструктурованих матеріалів. Передбачається, що регулярна і сингулярна частини термодинамічної поверхні звичайної рідини і нанофлюїда збігаються у наведеній формі при малих об'ємних концентраціях наночастинок (менше 5%). В якості моделей рівнянь стану для побудови таблиць термодинамічних властивостей холодоагентів з добавками наночастинок обрані спрощені фундаментальні рівняння стану [3].

Критична точка ідентифікує термодинамічну поведінку чистої речовини в широкій області параметрів стану. Добавка наночастинок призводить до зміщення лінії рівноваги рідина-пара. Для оцінки термодинамічної поведінки нанофлюїдів ми припускаємо, що рідини з малими добавками наночастинок задовольняють принципам відповідних станів.

Фундаментальні рівняння стану використовуються для відновлення термодинамічної поверхні поблизу особливої точки. Коефіцієнт стисливості (Z) нанорідини в діапазоні 0...5% об'ємних концентрацій ϕ наночастинок був знайдений через масштабовані властивості рідини

$$Z = Z(\rho_{Cnf} / \rho, T / T_{Cnf}). \quad (4)$$

Рівняння стану нанофлюїда визначається через масштабування змінних стану базисної рідини у безрозмірній формі:

$$\frac{a(\rho, T)}{RT} = \alpha(\delta, \tau) = \alpha^0(\delta, \tau) + \alpha^\tau(\delta, \tau), \quad (5)$$

де R – універсальна газова постійна, α – безрозмірна вільна енергія Гельмгольца, $\tau = T_c / T$ і $\delta = \rho / \rho_c$ – безрозмірні температура і густина.

Наприклад, тиск розраховується за формулою:

$$Z = \frac{p}{\rho RT} = 1 + \delta \left(\frac{\partial \alpha^\tau}{\partial \delta} \right)_\tau \quad (6)$$

Для знаходження параметрів критичної точки нанофлюїдів використовували модифікацію алгоритму, запропонованого в роботі [4]. Фундаментальні рівняння стану для базисних рідин вико-

ристовували для генерації p - ρ - T поверхні поблизу критичної точки з метою встановлення критичних індексів у скейлінговому законі:

$$\frac{\rho_\sigma}{\rho_c} - 1 = N_1 \left(1 - \frac{T_\sigma}{T_c} \right) \pm N_2 \left(1 - \frac{T_\sigma}{T_c} \right)^\beta. \quad (7)$$

Індекс « σ » відноситься до властивостей на лінії насичення, N_1 , N_2 і β – підгінні параметри. Передбачається, що рівняння (7) справедливе як для чистої речовини, так і для нанофлюїда. Застосування зазначеного рівняння базується на принципі ізоморфізму. Скейлінгові параметри, отримані з даних для чистої речовини, потім використовували для визначення критичних параметрів нанофлюїда.

Критичною точкою є особлива точка поверхні p - ρ - T , яка позначає умови, за яких рідина та її парова фаза можуть співіснувати. Знання критичної точки (лінії) дає інформацію про термодинамічну поведінку чистої речовини (бінарної суміші). Наночастки змінюють міжмолекулярні взаємодії між нанорідинними компонентами та зміщують розташування особливостей. Вважається, що рідини з малими домішками не порушують відповідний принцип стану, а безрозмірна термодинамічна поверхня еталон.

Для обчислення термодинамічних властивостей досліджуваних нанорідин в діапазоні 0...5% об'ємних концентрацій наночастинок ($n\rho$) густина нанорідини ($n\rho$) обчислюється за еталонною густиною рідини ($r\rho$) за стандартним співвідношенням [5-6]:

$$\rho_{nf} = (1 - \phi)\rho_{rf} + \phi\rho_{np}. \quad (8)$$

Нижче наведені приклади наночастинок генеалогічного дерева графену (рис.1): CNT (а), фулерени (б) і графенові пластівці (в), які мають густину $\rho_{CNT} = 1330 \text{ кг/м}^3$, $\rho_{C60} = 1650 \text{ кг/м}^3$, $\rho_G = 2230 \text{ кг/м}^3$, відповідно

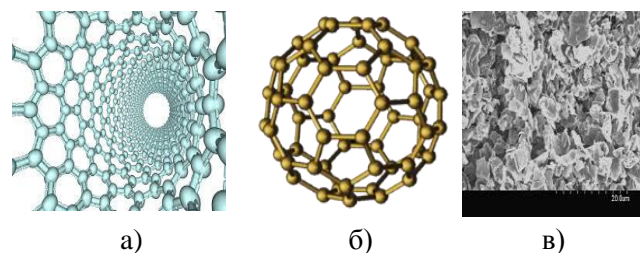


Рисунок 1 – Вуглецеві структури

Наприклад, для вуглекислого газу в результаті розрахунків було знайдено, що положення критичної температури ($T_c = 304,13$ K) [7] зміщується на 0,1 K в інтервалі об'ємних концентрацій вуглецевих нанотрубок, що не перевищують 5% ($T_{cnf} = 304,27$ K).

Портрет термодинамічної поведінки поблизу критичної точки для вибраних рідин отримано із застосуванням основних рівнянь стану [7, 8]. Варіації критичної температури та густини після додавання різних наночастинок наведені в таблиці. Зсув критичної густини CO_2 при легуванні наночастинами графенового дерева наведений на рис. 2. Зміщення лінії рівноваги рідина-пар CO_2 під впливом наночастинок дерева графену зображені на рис. 3.

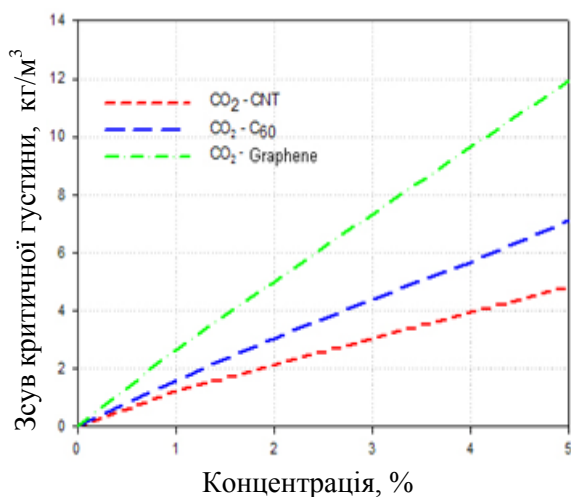


Рисунок 2 – Зсув критичної густини CO_2 при легуванні наночастинами графенового дерева

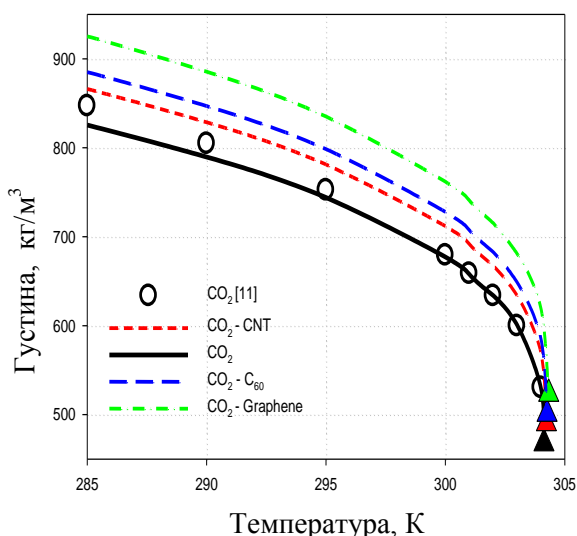


Рисунок 3 – Зміщення лінії рівноваги рідина-пар CO_2 під впливом наночастинок дерева графену

Таблиця – Вплив CNT, C_{60} та G на зсув критичної температури ($\Delta T_c = T_{cnf} - T_{c\text{CO}_2}$) та густини ($\Delta \rho_c = \rho_{cnf} - \rho_{c\text{CO}_2}$)

Нано-частини	$\Delta \rho_c$, кг/м ³	$\Delta \rho_c$, кг/м ³	ΔT_c , К $\varphi = 1\%$	ΔT_c , К $\varphi = 5\%$
CNT	5,7	22,6	0,01	0,11
C_{60}	7,5	33,2	0,01	0,13
Графен	12,5	55,7	0,02	0,19

3. Фізико-хімічне моделювання поведінки нанофлюїдів на основі наночастинок графена

Прискорене проектування, оцінка перспективності й оптимізація нових процесів вимагають розвитку моделей фізико-хімічних властивостей речовин, що адекватно відображають надійні експериментальні дані. Розглянуто перехід від парадигми обмеженості даних до парадигми надмірності, як результат експоненційного росту робіт в області неемпіричних квантовомеханічних розрахунків молекулярних структур і молекулярно-динамічних комп'ютерних експериментів. Інтелектуальний аналіз теплофізичних властивостей робочих середовищ і кіберінфраструктури є одним із сучасних наукових підходів до вирішення проблем, що виникають. Сучасні алгоритми прогнозування термодинамічних даних дозволяють побудувати безперервний ланцюг від даних до знань і наступного прийняття рішень.

Точність роботи алгоритму перевіряли на прогнозуванні параметрів критичної точки деяких речовин [7-10]. Обчислення показали відтворення даних з точністю стандартних довідникових.

Зсув критичної точки $\Delta T_c = T_{Cnf} - T_{cnf}$ в конденсованих середовищах з добавками вуглецевих нанотрубок веде до невеликого збільшення критичної температури нанофлюїдів. Більш суттєві зміни спостерігаються для критичної густини (рис. 4-6).

Розрахунки зсуву параметрів критичної точки для деяких технічно важливих речовин (R744, R717, R600a) з добавками вуглецевих нанотрубок наведено на рис. 6 [10]. На цьому ж рисунку показано зміщення критичної точки та лінії рівноваги рідина-пара для R744 під впливом наночастинок генеалогічного дерева графена, щодо зростання концентрації наночастинок (рис. 5-6).

Межі ліній рівноваги рідина-пара для природних холодоагентів та тих же природних холодоагентів з додаванням вуглецевих нанотрубок показано на рис. 7.

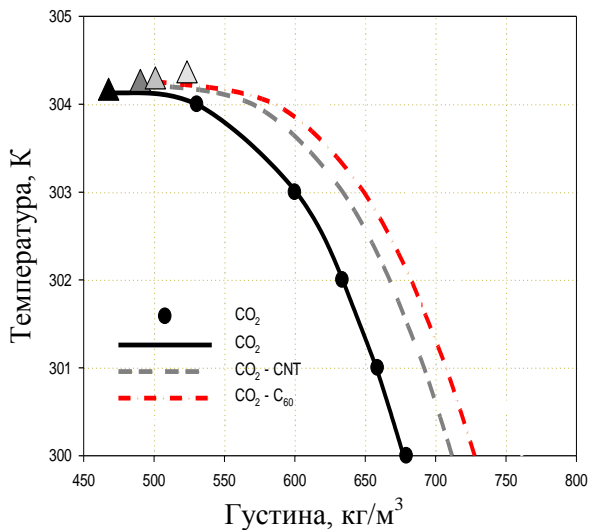


Рисунок 4 – Вплив легування CNT та C_{60} на положення критичної температури вуглекислого газу (трикутники) та переходу рідини та пари

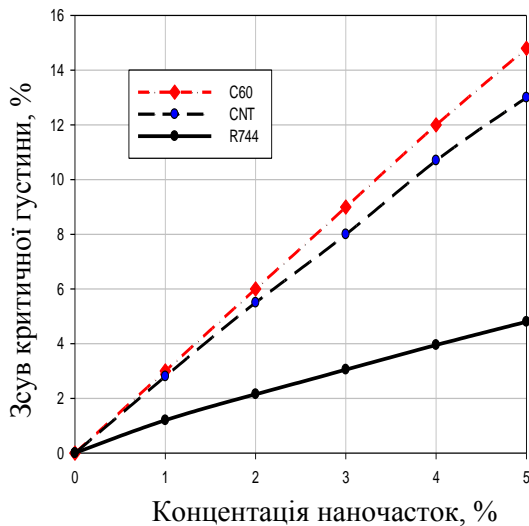


Рисунок 5 – Вплив легування CNT та C_{60} на положення критичної густини вуглекислого газу

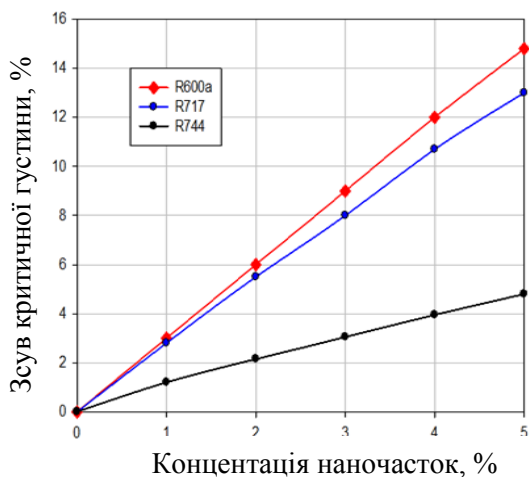


Рисунок 6 – Зсув критичної точки для деяких природних холодоагентів за рахунок додавання наночастинок

Термодинамічні функції обчислюються внаслідок алгебраїчних перетворень та операції диференціювання відповідно до стандартних співвідношень для характеристичних функцій.

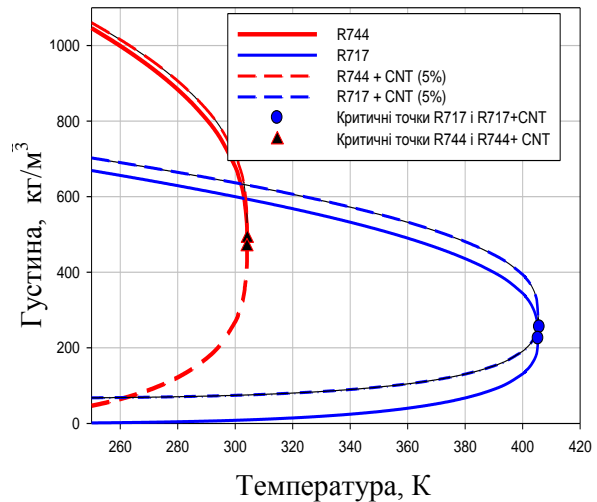


Рисунок 7 – Зміщення лінії рівноваги рідина-пара холодоагентів R744 і R717 під впливом добавок вуглецевих нанотрубок

Два аспекти привертають увагу промисловості до впровадження нанорідин – збільшення теплопровідності та інтенсифікація процесів конвективного теплообміну в порівнянні зі звичайними теплоносіями. Однак питання термодинамічної і фазової поведінки нанофлюїдів є настільки ж важливими, як і характеристики теплопереносу. Добавки наноструктурованих матеріалів до звичайних рідин змінюють ландшафт термодинамічної поверхні, що позначається на функціональних властивостях технологічних об'єктів. Особливості термодинамічної поверхні визначають положення критичної точки, яка на відміну від чистих речовин для нанофлюїдів до сих пір не вивчена. Присутність наноструктурованих матеріалів змінює сингулярність на термодинамічній поверхні і змінює фазову поведінку речовин.

Проведена оцінка добавок наноструктурованих матеріалів на зміну термодинамічних властивостей конденсованих середовищ. В якості системи, на якій апробується підхід до визначення термодинамічних властивостей конденсованих середовищ з наноструктурованими матеріалами, розглянута суміш вуглекислого газу - R744 з вуглецевими нанотрубками.

Для розрахунку термодинамічних властивостей використовували моделі спрощених фундаментальних рівнянь стану NIST (Національний

інститут стандартів і технологій) для 20 технічно важливих речовин, розвинених в роботі [3]. Рівняння стану представлені у формі суперпозиції вільних енергій Гельмгольца для ідеального газу (індекс «0») і взаємодіючих частинок (індекс «r»):

$$a(\rho, T) = a^0(\rho, T) + a^r(\rho, T). \quad (9)$$

Вільна енергія Гельмгольца ідеального газу визначається через ентальпію (h) та ентропію (s):

$$a^0 = h^0 - RT - Ts^0. \quad (10)$$

Наприклад, обчислюється за формулою:

$$\alpha^0 = \frac{h_0^0 \tau}{RT_c} - \frac{s_0^0}{R} - 1 + \ln \frac{\delta \tau_0}{\delta_0 \tau} - \frac{\tau}{R} \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{c_p^0}{\tau^2} d\tau + \frac{1}{R} \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{c_p^0}{\tau} d\tau \quad (11)$$

$$\alpha^r(\delta, \tau) = \sum N_k \delta^{i_k} \tau^{j_k} + \sum N_k \delta^{i_k} \tau^{j_k} \exp(-\delta^{l_k}). \quad (12)$$

Аналогічно, вирази для розрахунку ентальпії і ентропії знаходять зі співвідношень, наведених нижче

$$\frac{h}{RT} = \tau \left[\left(\frac{\partial \alpha^0}{\partial \tau} \right)_{\delta} + \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \tau} \right)_{\delta} \right] + \delta \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \tau} \right)_{\tau} + 1 \quad (13)$$

$$\frac{s}{R} = \tau \left[\left(\frac{\partial \alpha^0}{\partial \tau} \right)_{\delta} + \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \tau} \right)_{\delta} \right] - \alpha^0 - \alpha^r. \quad (14)$$

Повний перелік розрахункових співвідношень для термодинамічних функцій по рівнянням стану (9)-(14) наведено в роботі [3]. Ідеально-газові функції і коефіцієнти рівняння для CO_2 наведені в роботі [7]. Алгебраїчні вирази для розрахунку властивостей були запрограмовані в MATLAB. Рівняння є дійсним як для контрольної рідини, так і для нанорідин лише у критичній області. Коефіцієнти в рівнянні (5) були відновлені з даних ρ - T для еталонної рідини, а потім використані для оцінки критичних параметрів нанорідини. Надійність та точність алгоритму перевірено на границі $\phi=0$ для відтворення критичних точок еталонних рідин. Результати розрахунків відтворюють дані ЕoS в межах експериментальної точності вимірювань густини для даної речовини.

4. Висновки

Нанофлюїди є багатофазними структурами, фі-

зико-хімічні властивості яких виявляють раніше невідомі ефекти, наприклад, аномальне підвищення коефіцієнта теплопровідності. Диспергування наночастинок із малим термічним опором у традиційних холодоагентах дозволяє створити новий клас робочих тіл і теплоносіїв, що відрізняється від відомих, поліпшеними показниками теплопередачі.

Робота є спробою розрахувати термодинамічні властивості холодоагентів з добавками наночастинок. Двоокис вуглецю був обраний основною речовиною як один із перспективних природних холодоагентів з мінімальним потенціалом глобального потепління. Оцінка зсуву фазової рівноваги та критичної точки показала, що ефект фулеренів та вуглецевих нанотрубок майже не змінює термодинамічну поведінку холодоагенту при низьких об'ємних концентраціях наночастинок. Більш значним є збільшення теплопровідності таких систем, що вимагає нерівноважних термодинамічних підходів.

Створена самоузгоджена процедура генерації термодинамічних властивостей нанофлюїдів за властивостями чистих компонентів і скейлінговими співвідношеннями для густини. Розроблені програми розрахунку та база даних термодинамічних властивостей робочих тіл з добавками вуглецевих наночастинок генеалогічного дерева графена (об'ємна частка до 4%).

Передача теплоти відбувається через поверхню частки, бажано мати максимально розвинені площі поверхні. Значно більші відносні поверхні наночастинок у порівнянні з мікронними розмірами традиційних мікрочастинок сприятимуть підвищенню теплопередачі та стабілізації нанофлюїдів.

Література

1. **Rasheed A.K., Khalid M., Rashmi W., Gupta T., Chan A.** Graphene based nanofluids and nanolubricants – review of recent developments // *Renewable Sustainable Energy Reviews*. – 2016. – Vol. 63. – P. 346-356.
2. **Sadeghinezhad E., Mehrali M., Saidur R., Mehrali M., Latibari S.T., Akhiani A.R., Metselaar H.S.C.** A comprehensive review on graphene nanofluids: recent research, development and applications // *Energy Conversion and Management*. – 2016. – Vol. 111. – P. 466-487.
3. **Lemmon E., Span R.** Short Fundamental Equations of State for 20 Industrial Fluids // *Journal of*

- Chemical & Engineering Data. – 2006. – Vol. 51. – P. 785-850.
4. **Nikitin D., Mazur V.** Thermodynamic and phase behaviour of fluids embedded with nanostructured materials // International Journal of Thermal Sciences. – 2012. – Vol. 62. – P. 44-49.
 5. **Vasu V., Rama Krishna K., Kumar A.C.S.** Analytical prediction of thermophysical properties of fluids embedded with nanostructured materials // International Journal of Nanoparticles. – 2008. – Vol. 1. – P. 32-40.
 6. **Artemenko S., Mazur V.** Thermodynamic and Phase Behavior of Nanofluids. Chapter 12 in the book Physics of Liquid Matter: Modern Problems. – Dordrecht: Springer, Netherlands, 2015. – P. 317-333.
 7. **Span R, Wagner W.** A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1996. – Vol. 25 (6). – P. 1509-12
 8. **Lemmon E. W., Jacobsen R. T., Penoncello S. G., Friend D. G.** Thermodynamic Properties of Air and Mixtures of Nitrogen, Argon, and Oxygen From 60 to 2000 K at Pressures to 2000 MPa // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 2000. – Vol. 29. – P. 331-385.
 9. **Prylutsky Yu, Durov S., L. Bulavin et al.** Structure and Thermophysical Properties of Fullerene C₆₀ Aqueous Solutions // International Journal of Thermophysics. – 2001. – Vol. 22. – P. 943-956.
 10. **Lemmon E., Huber M., McLinden.** NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties – REFPROP. Version 9.1. – Boulder: NIST, 2013.
 11. **Angayarkanni S.A., Philip J.** Review on thermal properties of nanofluids: Recent developments // Advances in Colloid and Interface Science. – 2015. – Vol. 225. – P. 146-176.
 12. **Saidura R., Leong K.Y., Mohammad H.A.** A review on applications and challenges of nanofluids // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2011. – Vol. 15. – P. 1646-1668.

Отримана в редакції 20.11.2020, прийнята до друку 08.12.2020

Thermodynamic properties of condensed media with additives of graphene nanoparticles

B. Chernish¹, S. Artemenko²✉

^{1,2}Odessa National Academy of Food Technologies, 112 Kanatna str., Odessa, 65039, Ukraine

✉ e-mail: ²sergey.artemenko@gmail.com

ORCID: ²<https://orcid.org/0000-0002-1398-1472>

An alternative approach to the intensification of heat transfer based on the concept of nanofluids opens a new direction in finding ways to improve heat transfer processes. Thermodynamics properties of condensed media where nanostructural materials are incorporated to, are basis of new nanotechnologies applications. Species of genealogical tree of graphene such as graphite, fullerene (C₆₀), carbon nanotubes (CNT) and others, added to refrigerants and condensed media impact the thermodynamics properties and equilibrium change. The algorithm of calculation of thermodynamics properties condensed media based on NIST equation of the state at the different concentrations of graphene particles. Carbon dioxide was chosen as the main substance as one of the promising natural refrigerants with minimal global warming potential. Information on the thermodynamic behavior of homogeneous and inhomogeneous condensed media with the addition of carbon nanoparticles of the graphene genealogical tree under the influence of variation of thermodynamic parameters is obtained. Thermodynamic properties of carbon dioxide are changed by the presence of fullerene and carbon nanotubes. Models of thermodynamic behavior of nanofluids for forecasting the critical point of pure components in the presence of nanostructured materials have been developed. Displacement of critical point is envisaged for the nanoliquids is predicted. Evaluation of the phase equilibrium shift and the critical point showed that the effect of fullerenes and carbon nanotubes almost does not change the thermodynamic behavior of the refrigerant at low volume concentrations of nanoparticles. The state equation of thermodynamic properties of technically important gases with impurities of nanoparticles of the graphene genealogical tree is constructed. Calculations

lation programs and a database of working bodies thermodynamic properties have been developed. The results of calculations of phase equilibria of the set of nanofluids are presented.

Keywords: Fullerene; Carbon nanotubes; Graphene; Carbon dioxide; Nanofluids; Saturation curve; Thermodynamic properties

References

1. Rasheed, A.K., Khalid, M., Rashmi, W., Gupta, T., Chan, A. (2016) Graphene based nanofluids and nanolubricants – review of recent developments. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 63, 346-356.
2. Sadeghinezhad, E., Mehrli, M., Saidur, R., Mehrli, M., Latibari, S.T., Akhiani, A.R., Metselaar, H.S.C. (2016) A comprehensive review on graphene nanofluids: recent research, development and applications. *Energy Conversion and Management*, 111, 466-487.
3. Lemmon, E., Span, R. (2006) Short Fundamental Equations of State for 20 Industrial Fluids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51, 785-850.
4. Nikitin, D., Mazur, V. (2012) Thermodynamic and phase behaviour of fluids embedded with nanostructured materials. *International Journal of Thermal Sciences*, 62, 44-49.
5. Vasu, V., Rama Krishna, K., Kumar, A.C.S. (2008) Analytical prediction of thermophysical properties of fluids embedded with nanostructured materials. *International Journal of Nanoparticles*, 1, 32-40.
6. Artemenko, S., Mazur, V. (2015) Thermodynamic and Phase Behavior of Nanofluids. Chapter 12 in the book *Physics of Liquid Matter: Modern Problems*. Dordrecht: Springer, Netherlands, 317-333.
7. Span, R., Wagner, W. (1996) A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 25 (6), 1509-12
8. Lemmon, E. W., Jacobsen, R. T., Penoncello, S. G., Friend, D. G. (2000) Thermodynamic Properties of Air and Mixtures of Nitrogen, Argon, and Oxygen From 60 to 2000 K at Pressures to 2000 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 29, 331-385.
9. Prylutsky, Yu., Durov, S., Bulavin, L., et al. (2001) Structure and Thermophysical Properties of Fullerene C₆₀ Aqueous Solutions. *International Journal of Thermophysics*, 22, 943-956.
10. Lemmon, E., Huber, M., McLinden. (2013) NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties REFPROP. Version 9.1. Boulder: NIST.
11. Angayarkanni, S.A., Philip, J. (2015) Review on thermal properties of nanofluids: Recent developments. *Advances in Colloid and Interface Science*, 225, 146-176.
12. Saidura, R., Leong, K.Y., Mohammad, H.A. (2011) A review on applications and challenges of nanofluids. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 1646-1668.

Received 20 November 2020
 Approved 08 December 2020
 Available in Internet 11 January 2021