

УДК 532.11:532.612

*В.П. Железний, Н.Н. Лукьянов, О.Я. Хлиева, А.С. Никулина*

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

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И РАСЧЕТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ  $Al_2O_3$  НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ХЛАДАГЕНТА R600a С КОМПРЕССОРНЫМ МАСЛОМ**

*В статье приведены результаты экспериментального и расчетного исследования влияния примесей наночастиц  $Al_2O_3$  на значения вязкости, давления насыщенных паров, поверхностного натяжения растворов хладагента R600a/минеральное масло. Впервые для описания полученных экспериментальных данных и прогнозирования теплофизических свойств нанофлюидов в широком интервале параметров состояния была применена модель SP-QSPR – Skaling Principles - Quantitative Structure-Property Relationship. Показано, что примеси наночастиц в растворах хладагент/масло способствуют увеличению вязкости и давления насыщенных паров, уменьшению поверхностного натяжения. Указанные эффекты должны учитываться при оценке перспективности применения нанотехнологий в холодильном оборудовании.*

**Ключевые слова:** Нанофлюиды - Растворы хладагент/масло – Вязкость – Давление насыщенных паров – Поверхностное натяжение – Эксперимент – Методы расчета

*В.П. Железний, М.М. Лук'янов, О.Я. Хлієва, А.С. Нікуліна*

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

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ І РОЗРАХУНКОВЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ НАНОЧАСТОК  $Al_2O_3$  НА ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ХОЛОДОАГЕНТУ R600a З КОМПРЕССОРНИМ МАСТИЛОМ**

*У статті наведено результати експериментального та розрахункового дослідження впливу домішок наночастинок  $Al_2O_3$  на значення в'язкості, тиску насичених парів, поверхневого натягу розчинів холодоагенту R600a/мінеральне мастило. Вперше для опису отриманих експериментальних даних та прогнозування теплофізичних властивостей нанофлюїдів в широкому інтервалі параметрів стану була застосована модель SP-QSPR - Skaling Principles - Quantitative Structure-Property Relationship. Показано, що домішки наночастинок в розчинах холодоагент/мастило сприяють збільшенню в'язкості і тиску насичених парів, зменшенню поверхневого натягу. Зазначені ефекти повинні враховуватися при оцінці перспективності застосування нанотехнологій в холодильному обладнанні.*

**Ключові слова:** Нанофлюїди - Розчини холодоагент/мастило - В'язкість - Тиск насичених парів - Поверхневий натяг - Експеримент - Методи розрахунку

DOI: 10.15673/0453-8307.4/2015.44780



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

**I. ВВЕДЕНИЕ**

При исследовании перспектив применения нанотехнологий в холодильной технике важно выделить эффект влияния наночастиц на теплофизические свойства растворов хладагент/компрессорное масло (РХМ).

В настоящее время количественная оценка влияния наночастиц на поверхностное натяжение, давление насыщенных паров и вязкость РХМ является наименее изученным вопросом. Методы прогнозирования теплофизических свойств

наноРХМ до сих пор остаются не разработанными, что, несомненно, сдерживает технологический прогресс в холодильной технике. Вместе с тем эти термодинамические свойства в значительной мере определяют показатели эффективности компрессорной системы и интенсивность процессов теплообмена при кипении рабочего тела в испарителе холодильной установки.

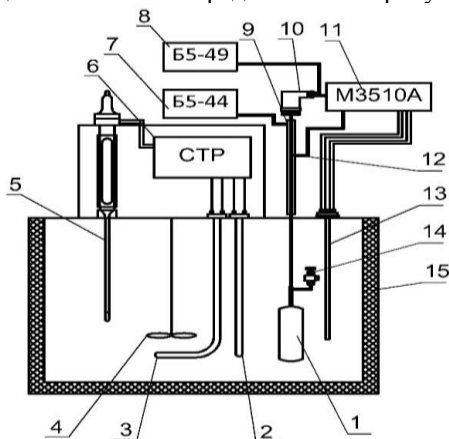
В статье приведены результаты исследования поверхностных свойств и вязкости растворов - R600a/минеральное масло и R600a/минеральное масло/наночастицы  $Al_2O_3$ .

## II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ХЛАДАГЕНТ/НАНОМАСЛО

Компонентами объектов исследования являлись: хладагент R600a, компрессорное минеральное масло (вязкость при 40°C 8 сСт) и наночастицы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CAS №1344-28-1) с размером не более 50 нм.

Для приготовления нанофлюидов была использована следующая методика. На первом этапе наночастицы с сурфактантом (олеиновая кислота) подвергались перемешиванию в бисерной мельнице в среде гексана на протяжении 10 часов. Эта процедура необходима для разрушения агломератов наночастиц, которые неизбежно образуются при хранении наночастиц в сухом виде. Затем проводилось смешивание приготовленного нанофлюида (гексан/ наночастицы/сурфактант) с компрессорным маслом. Полученный нанофлюид (гексан/ наночастицы/сурфактант/компрессорное масло) подвергалась ультразвуковому диспергированию 30 минут. На последнем этапе приготовления наномасла производилась отгонка гексана из диспергированного нанофлюида. Определенное количество полученного наномасла (компрессорное масло/ сурфактант/ наночастицы), соответствующее требуемой концентрации РХМ, смешивалось с изобутананом (R600a).

Определение давления насыщенных паров нано РХМ выполнено статическим методом. Схема экспериментальной установки для исследования давления насыщенных паров РХМ и нанофлюидов на их основе представлена на рисунке 1.



**Рисунок 1** – Схема экспериментальной установки для определения давления насыщенных паров

1 – измерительная ячейка; 2 – фоновый нагреватель; 3 – разгонный нагреватель; 4 – мешалка; 5 – контактный термометр, 6 – система терморегулирования; 7 – источник постоянного питания Б5-44; 8 – источник постоянного питания Б5-49; 9 – нагреватель на балластном капилляре; 10 – преобразователь давления WKA S-10; 11 – мультиметр M3510A; 12 – термомпара (DT838); 13 – платиновый термометр сопротивления TR10A; 14 – вентиль. 15 – термостат.

Измерительная ячейка расположена в термостате 15. Измерение температуры осуществлялось платиновым термометром сопротивления 13 (TR10A с погрешностью не выше ±0,05 К). Термометр устанавливался вблизи средней части измерительной ячейки 1. Для измерения давления насыщенных паров РХМ и наноРХМ в верхней части балластного капилляра присоединён пьезоэлектрический преобразователь давления 10, который оснащён стабилизированным источником питания 8 и подключен к мультиметру 11. Контроль за температурой капилляра осуществлялся термомпарой 12, соединённой с мультиметром 12. Термостат оснащён системой автоматического регулирования температуры 6. Колебания температуры в термостате не превышали 0,02 К.

Измерения давления насыщенных паров РХМ и наноРХМ выполнено при массовых долях хладагента в компрессорном масле: 0,9; 0,69 и 0,41 кг/кг. Исследование влияния наночастиц на давление насыщенных паров РХМ выполнено при концентрации наночастиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,5 масс. % и массовой доле хладагента в компрессорном масле 0,8; 0,65 и 0,39 кг/кг. Выполненный анализ показывает, что в проведенных исследованиях погрешность измерения температуры не превышает 0,05 К, концентрации хладагента - 0,012 %, концентрации наночастиц 1 %, давления насыщенных паров РХМ от 0,2 до 0,3 %.

Результаты исследования давления насыщенных паров РХМ и наноРХМ представлены на рисунке 2. Полученные результаты (см. таблицу 1) позволяют прийти к заключению о том, что примеси наночастиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводят к весьма значительному возрастанию давления насыщенных паров растворов хладагент/масло (см. рисунок 3).

Проведенный анализ показывает, что относительное влияние наночастиц на давление насыщенных паров РХМ зависит как от состава РХМ, так и от температуры. Максимальное влияние наночастиц на давление насыщенных паров (до 1%) наблюдается при высоких концентрациях масла в РХМ и высоких температурах.

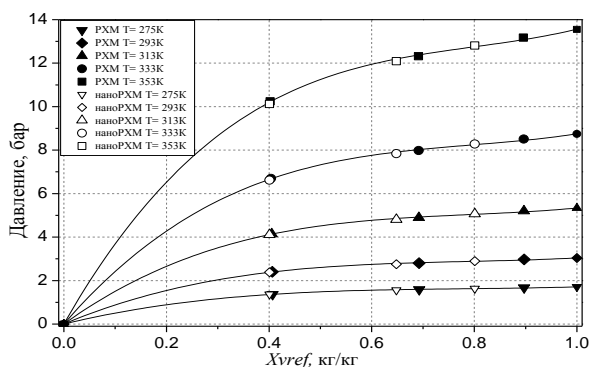
Исследование плотности РХМ производилось пикнометрическим методом. Стеклообразная ампула с исследуемым веществом (пикнометр) была помещена в термостат, оснащенный системой автоматического регулирования температуры. Колебания температуры в термостате не превышали 0,02 К. Для измерения уровня жидкой фазы образца РХМ в пикнометре использовался катетометр. Эксперимент проводился в интервале температур от 288 до 333 К и массовых долях хладагента в масле: 0,36; 0,67 и 0,88 кг/кг. Погрешность измерения плотности РХМ не превышала 0,3 %. Полученные экспериментальные данные о плотности РХМ приведены в таблице 1.

Влияние наночастиц на плотность РХМ рассчитывалось по методике, приведенной в работе [1].

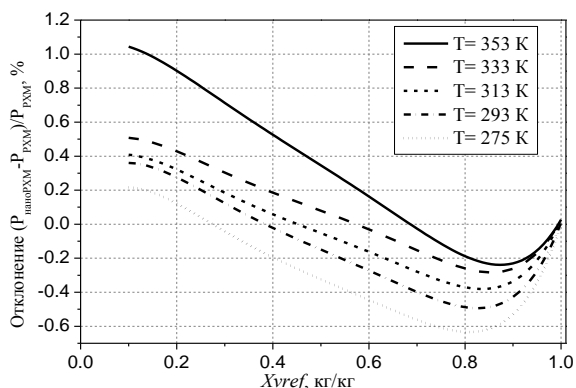
$$\rho_{\text{нано РХМ}} = \varphi_{\text{нано}} \cdot \rho_{\text{нано}} + (1 - \varphi_{\text{нано}}) \cdot \rho_{\text{см}}, \quad (1)$$

где  $\varphi_{\text{нано}}$  – объемная доля наночастиц в растворе,  $\text{м}^3/\text{м}^3$ ;  $\rho_{\text{нано}}$  – плотность наночастиц,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $\rho_{\text{см}}$  – плотность РХМ,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

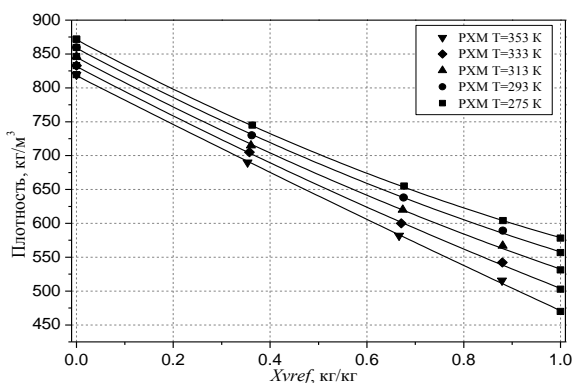
Результаты экспериментального исследования плотности РХМ приведены на рисунке 4.



**Рисунок 2** – Зависимость давления насыщенных паров раствора R600a/минеральное масло и R600a/минеральное масло/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $X_{\text{нано}}=0,5$  масс.%) от концентрации хладагента в жидкой фазе –  $X_{\text{vref}}$

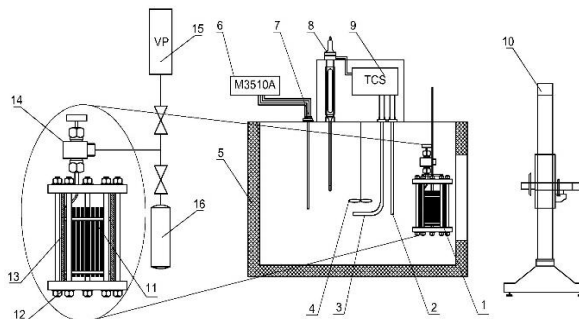


**Рисунок 3** – Зависимость относительных отклонений  $(P_{\text{РХМ}} - P_{\text{наноРХМ}}) / P_{\text{РХМ}}$  разности давлений насыщения растворов R600a/минеральное масло и R600a/минеральное масло/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $X_{\text{нано}} = 0,5$  масс.%) от концентрации хладагента в жидкой фазе –  $X_{\text{vref}}$



**Рисунок 4** – Концентрационная зависимость плотности растворов R600a/минеральное масло на различных температурах.

Исследование влияния наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на поверхностное натяжение производилось дифференциальным методом капиллярного поднятия. Схема экспериментальной установки для исследования поверхностного натяжения объектов исследования представлена на рисунке 5.



**Рисунок 5** – Схема экспериментальной установки по исследованию поверхностного натяжения растворов R600a/минеральное масло и R600a/минеральное масло/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

1 – измерительная ячейка; 2 – фоновый нагреватель; 3 – регулирующий нагреватель; 4 – мешалка; 5 – термостат; 6 – мультиметр M3510a; 7 – платиновый термометр сопротивления; 8 – контактный термометр; 9 – система терморегулирования температуры; 10 – катетометр; 11 – капилляры; 12 – фланец; 13 – стеклянная труба; 14 – вентиль; 15 – вакуумный насос; 16 – баллон с исследуемым веществом.

Основным элементом измерительной ячейки 1 является кассета с семью капиллярами различного диаметра 11, которые установлены в стеклянной трубе 13. Уплотнение ячейки осуществляется фланцами 12. На верхнем фланце установлен вентиль 14, через который производилось вакуумирование и заправка ячейки исследуемым образцом.

Термостатирование измерительной ячейки осуществляется в жидкостном термостате, который имеет смотровые окна. Температура термостатирующей жидкости в термостате измерялась платиновым термометром сопротивления 7. Для измерения уровней жидкой фазы образцов в капиллярах использовался катетометр 10. Термостат оснащен системой автоматического регулирования температуры 9.

Исследование влияния примесей масла на капиллярную постоянную хладагента производилось при массовых долях хладагента в компрессорном масле: 0,25; 0,52; 0,8 и 0,91  $\text{кг}/\text{кг}$ . Исследование влияния наночастиц на капиллярную постоянную растворов хладагент/масло производилось при концентрациях наночастиц 0,48 масс.%, и массовых долях хладагента в масле: 0,51; 0,68 и 0,84  $\text{кг}/\text{кг}$ . Результаты исследования капиллярной постоянной приведены в таблице 1 и на рисунке 6.

Из информации, приведенной на рисунке 6 следует, что примеси наночастиц в растворах хладагент/масло способствуют понижению капилляр-

ной постоянной. Этот эффект при повышении температуры уменьшается. Расчет поверхностного натяжения РХМ и наноРХМ производился по формуле:

$$\sigma = \frac{1}{2} \cdot g \cdot a^2 \cdot (\rho' - \rho'') \quad (2)$$

где  $\rho'$  и  $\rho''$  – плотности жидкой фазы и паровой фазы, соответственно;  $g$  – ускорение свободного падения;  $a^2$  – капиллярная постоянная.

Данные о плотности насыщенных паров были взяты для хладагента R600a из базы данных [2] при определенных в эксперименте значениях температуры и давления РХМ и наноРХМ.

Влияние наночастиц на поверхностное натяжение РХМ не превышало 1,2%.

Экспериментальное исследование вязкости растворов хладагент/масло и хладагент/наномасло выполнено методом катящегося шарика на вискозиметре Гепплера. Относительная погрешность измерения вязкости РХМ и наноРХМ не превышала 0,6 %.

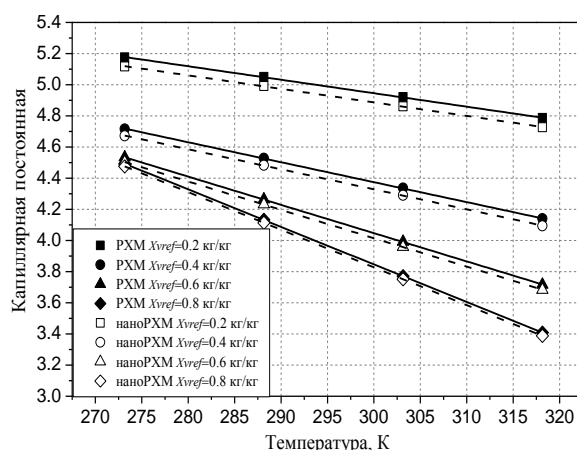


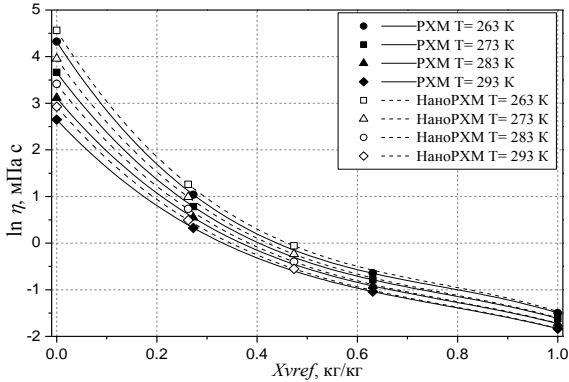
Рисунок 6 – Температурная зависимость капиллярной постоянной растворов R600a/минеральное масло и R600a/минеральное масло/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X<sub>нано</sub>=0,48 масс. %) на различных концентрациях – X<sub>вref</sub>

Таблица 1 – Экспериментальные значения давления насыщенных паров, капиллярной постоянной и вязкости растворов R600a/ минеральное масло и R600a/наномасло.

Давление насыщенных паров раствора R600a/масло				Капиллярная постоянная раствора R600a/масло				Динамическая вязкость раствора R600a/масло		
T, К	P, бар	X <sub>vref</sub> , масс.%	X <sub>sref</sub>	T, К	a <sup>2</sup> , мм <sup>2</sup>	X <sub>vref</sub> , масс.%	X <sub>sref</sub>	T, К	η, мПа*с	X <sub>vref</sub> , масс.%
344,1	8,51	40,5	55,4	277,8	4,97	25,3	38,5	291,4	1,44	27,3
289,8	2,17			288,8	4,91			282,6	1,75	
305,7	3,43			296,1	4,85			273,5	2,16	
325,4	5,62			303,5	4,79			262,0	2,92	
290,2	2,57	69,2	86,5	278,7	4,48	52,1	65,5	291,7	0,36	63,1
307,3	4,20			286,2	4,34			283,4	0,40	
326,2	6,78			293,8	4,22			274,0	0,45	
345,3	10,45			303,5	4,02			263,4	0,52	
288,9	2,61	89,6	99,3	278,3	4,36	80,1	93,5	Динамическая вязкость раствора R600a/наномасло (X <sub>нано</sub> =0,5 масс.%)		
303,5	4,02			284,2	4,21			294,7	0,59	47,4
323,8	6,82			302,9	3,79			283,3	0,70	
341,8	10,34			277,4	4,38			273,5	0,81	
Давление насыщенных паров раствора R600a/ наномасло (X <sub>нано</sub> = 0,5масс.%)				286,2	4,14	90,6	100	262,5	0,98	
293,1	2,37	39,4	49,2	294,3	3,92			293,2	1,60	
303,9	3,23			303,3	3,66			283,2	1,98	
				Капиллярная постоянная раствора R600a/ наномасло (X <sub>нано</sub> =0,48 масс.%)				273,6	2,50	
322,9	5,23			276,9	4,51	Плотность раствора R600a/масло				
340,3	7,74	64,6	80,7	284,1	4,35	50,6	61,4	T, К	ρ, кг/м <sup>3</sup>	X <sub>vref</sub> , масс.%
292,1	2,67			293,4	4,19			289,73	592,4	88,0
292,1	2,67			302,1	4,04			304,27	577,3	
319,3	5,63			277,4	4,41			322,70	555,5	
341,6	9,46	80,0	93,3	285,3	4,24	67,6	85,7	334,06	540,8	
293,0	2,88			293,3	4,05			287,05	649,5	
303,5	3,90			302,1	3,86			303,80	635,0	
323,2	6,54			277,4	4,37			323,46	618,0	
342,4	10,19			284,4	4,19	84,4	95,4	333,15	609,8	36,0
		292,8	3,96	291,38	725,7					
		301,9	3,77	302,54	717,2					
				322,54	702,1					
								333,61	694,8	

где X<sub>vref</sub> – массовая концентрация хладагента в компрессорном масле; X<sub>sref</sub> – концентрация хладагента в поверхностном слое РХМ; X<sub>нано</sub> – массовая концентрация наночастиц в РХМ.

Эксперимент проводился в диапазоне температур от 263 до 293 К и массовых долей хладагента в масле: для РХМ 0,27 и 0,63 кг/кг и для наноРХМ 0,26 и 0,47. Концентрация наночастиц  $Al_2O_3$  в растворе хладагент/наномасло составляла 0,5 масс. %. Результаты экспериментальных данных демонстрирует рисунок 7.



**Рисунок 7** – Зависимость логарифма динамической вязкости раствора R600a/минеральное масло и R600a/минеральное масло/ $Al_2O_3$  ( $X_{нано}=0,5$  масс. %) от концентрации хладагента в жидкой фазе –  $X_{vref}$

Выполненное экспериментальное исследование показывает, что примеси наночастиц способствуют увеличению вязкости РХМ. Этот эффект проявляется наиболее заметно (до 35%) при низких температурах и высоких концентрациях масла в хладагенте.

### III. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ХЛАДАГЕНТА R600a С КОМПРЕСОРНЫМ МАСЛОМ И НАНОМАСЛОМ

В опубликованных недавно статьях [3, 4] авторы для прогнозирования теплофизических свойств РХМ на линии кипения растворов хладагент/масло предложили использовать методику SP-QSPR (*Scaling Principles - Quantitative Structure-Property Relationship*). В основе этой методики положено использование малокоэффициентных уравнений расширенного скейлинга (3) – (8) и установленных в работах [3, 4] зависимостей между критическим мольным объемом и различными структурно-аддитивными комплексами – таблица 2.

**Таблица 2** – Рекомендуемые зависимости для прогнозирования теплофизических свойств веществ

Свойство	Форма уравнения	Кроссоверная функция	№ уравнения
Капиллярная постоянная	$a_{mix}^2 = a_0(x_{sref}) \cdot t^{n \cdot \psi(t)}$	$\psi(t) = 1 - 0,04762 \cdot \frac{t^{1,5}}{\ln t}$ , где: $t = 1 - T / \overline{T}_c(x_{sref})$	(3)
Разность ортобарических плотностей	$\Delta \rho_{mix} = \rho_0(x_{vref}) \cdot t^{\beta \cdot F(t)}$	$F(t) = 1 - 1,2278 \cdot \frac{t^2}{\ln t} + 1,3282 \cdot \frac{t^3}{\ln t}$ , где: $t = 1 - T / \overline{T}_c(x_{vref})$	(4)
Поверхностное натяжение	$\sigma_{mix} = \sigma_0(x_{sref}) \cdot t^{\mu \cdot f(t)}$	$f(t) = 1 - 0,03534 \cdot \frac{t^{1,5}}{\ln t} - 0,31656 \cdot \frac{t^2}{\ln t} + 0,34246 \cdot \frac{t^3}{\ln t}$ , где: $t = 1 - T / \overline{T}_c(x_{sref})$	(5)
Динамическая вязкость	$\frac{1}{\eta_{mix}} = a_{\eta}(V_{mix} - Or)^{b_{\eta}}$	-	(6)
Плотность на линии кипения	$\ln \rho_{mix} = \ln(\overline{\rho}_c(x_{vref})) + B_1(x_{vref}) \cdot \Omega^{\beta \cdot F_1(\Omega)}$	$F_1(\Omega) = 1 - 1,113 \cdot \Omega^{0,4} / \ln \Omega$ , где: $\Omega = \ln(\overline{T}_c(x_{vref}) / T)$	(7)
Давление насыщенных паров	$\ln(P_{s_{mix}}) = \ln(\overline{P}_c(x_{sref})) - \alpha_R(x_{sref}) \cdot \Omega + b \cdot \Omega^{2,64}$	$\Omega = \ln(\overline{T}_c(x_{sref}) / T)$	(8)

где  $a_0, \rho_0, \sigma_0, B_1, B_n$  – амплитуды, характеризующие индивидуальные свойства веществ;  $a_{\eta}$  и  $b_{\eta}$  – эмпирические коэффициенты;  $Or$  – ортохор (мольный объем жидкости при температуре кристаллизации);  $\alpha_R, b$  – индивидуальные коэффициенты, определяемые из экспериментальных данных;  $n, \beta, \mu$  – критические показатели степени;  $\psi(t), f(t), F(t), F_1(\Omega)$  – универсальные кроссоверные функции;  $\overline{P}_c(x_{sref}), \overline{T}_c(x_{sref}), \overline{T}_c(x_{vref}), \overline{\rho}_c$  – псевдокритическая температура, давление и плотность отнесенные к концентрации поверхностного слоя РХМ и объемной фазе РХМ.

Следует заметить, что метод SP-QSPR применительно к сложным термодинамическим системам (РХМ), в отличие от существующих структурно-аддитивных методов расчета теплофизических свойств на линии кипения, не опирается на информацию о структурных долях многочисленных компонентов.

При реализации указанной модели прогнозирования свойств РХМ и наноРХМ в широком интервале параметров состояния были использованы ограниченные экспериментальные данные о теплофизических свойствах растворов - R600a/минеральное масло и R600a/минеральное масло/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (см. таблицу 1). Прогнозирование теплофизических свойств растворов R600a/минеральное масло и R600a/минеральное масло/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выполнено в интервале параметров применения этого рабочего тела в бытовых холодильных приборах (270 ≤ T ≤ 330K; 0,3 ≤ P ≤ 7 бар; 0,2 ≤ X<sub>ref</sub> ≤ 1,0 кг/кг).

Первым этапом методики прогнозирования теплофизических свойств РХМ и наноРХМ является аппроксимация полученных экспериментальных данных по капиллярной постоянной, плотности, давлению насыщенных паров и поверхностному натяжению  $a^2=f(T, x_{vref})$ ,  $\rho=f(T, x_{vref})$ ,  $P_s=f(T, x_{vref})$ ,  $\sigma=f(T, x_{vref})$  на изотермах. Эта процедура необходима для уменьшения влияния случайной составляющей погрешности измеряемых теплофизических свойств.

Вторым этапом прогнозирования теплофизических свойств РХМ и наноРХМ является определение псевдокритических параметров объектов исследования. Для решения этой задачи может служить ограниченный объем полученной информации о плотности и капиллярной постоянной (или о поверхностном натяжении) объектов исследования при двух или нескольких температурах (см. таблицу 1).

Располагая информацией о плотности РХМ и наноРХМ можно рассчитать значение псевдокритической температуры и значение критической амплитуды для разности ортобарических плотностей  $\rho_0$ . Эти данные могут быть получены при аппроксимации данных о разности плотностей на линиях кипения и конденсации по уравнению (4) при фиксированных концентрациях РХМ и наноРХМ.

На рисунке 8 и в таблице 3 приведена информация о концентрационных зависимостях псевдокритической температуры для растворов R600a/минеральное масло и R600a/минеральное масло/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Для определения псевдокритической плотности объектов исследования было использовано уравнение связи мольного объема конденсированной жидкой фазы  $V_0 = M_{mix}/\rho_0$  при  $T = 0$  К и мольного критического объема, которое было получено в работе [3]:

$$\bar{V}_c(x_{vref}) = 3,942 \cdot V_0(x_{vref}), \quad (9)$$

$$\bar{\rho}_c(x_{vref}) = \frac{M_{mix}}{V_c(x_{vref})}, \quad (10)$$

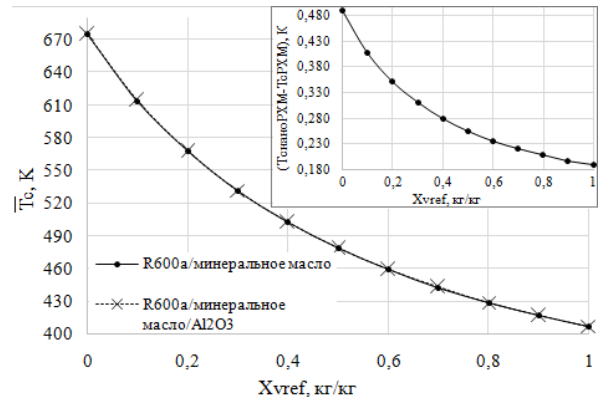


Рисунок 8 – Зависимость псевдокритической температуры от концентрации для растворов R600a/минеральное масло и R600a/минеральное масло/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Мольный объем РХМ - и мольный объем наноРХМ рассчитывались по формулам:

$$M_{РХМ} = M_{ref} \cdot n_{ref} + M_{oil} \cdot n_{oil}, \quad (11)$$

$$M_{наноРХМ} = M_{ref} \cdot n_{ref} + M_{oil} \cdot n_{oil} + M_{nano} \cdot (1 - n_{ref} - n_{oil}). \quad (12)$$

Данные о молекулярной массе компрессорного масла рассчитывались по формуле, приведенной в работе [5]:

$$M_{oil} = \frac{39 \cdot \rho_4^{20}}{1 - \rho_4^{20}}, \quad (13)$$

где  $\rho_4^{20}$  - относительная плотность компрессорного масла при температуре 20°C по отношению к плотности воды при температуре 4°C.

На рисунке 9 и в таблице 3 приведены результаты выполненных расчетов псевдокритической плотности для R600a/минеральное масло и R600a/минеральное масло/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при различных концентрациях компонентов.

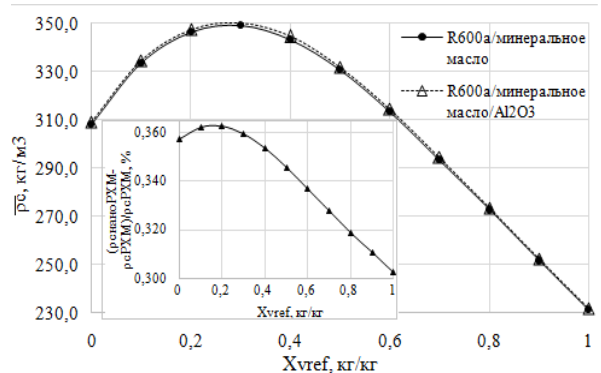


Рисунок 9 – Зависимость псевдокритической плотности от концентрации для растворов R600a/минеральное масло и R600a/минеральное масло/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Располагая информацией о величинах  $\bar{\rho}_c(x_{vref})$ ,  $\rho_{mix}$ ,  $\bar{T}_c(x_{vref})$  для РХМ и наноРХМ можно определить единственный, оставшийся неизвестным коэффициент  $B_l(x_{vref})$  в корреляции (7):

$$B_l(x_{vref}) = \frac{\ln \frac{\rho_{mix}}{\bar{\rho}_c(x_{vref})}}{\Omega^{\beta F(\Omega)}} \quad (14)$$

Значения коэффициентов уравнения (7) при различных концентрациях хладагента в маслах и наномаслах приведены в таблице 3. Концентрационная зависимость плотности РХМ показана сплошными линиями на рисунке 4.

В рамках модели SP-QSPR для расчета вязкости РХМ авторы рекомендуют использовать корреляцию (6), предложенную в работе [6]. Значение  $Or$  в корреляции (6) может быть рассчитано в рамках модели SP-QSPR [3, 7, 8] с использованием зависимостей между  $Or$  и  $V_0$  уравнение (15):

$$Or = 1,227 \cdot V_0 \quad (15)$$

Два оставшихся в уравнении (6) неизвестных коэффициента  $a_\eta$  и  $b_\eta$  можно определить по зависимостям (16) и (17), располагая эмпирической информацией о вязкости при двух температурах:

$$a_\eta = \exp\left(\frac{\ln(V_2 - Or) \cdot \ln \eta_1 - \ln(V_1 - Or) \cdot \ln \eta_2}{\ln(V_1 - Or) - \ln(V_2 - Or)}\right) \quad (16)$$

$$b_\eta = \frac{\ln \eta_2 - \ln \eta_1}{\ln(V_1 - Or) - \ln(V_2 - Or)} \quad (17)$$

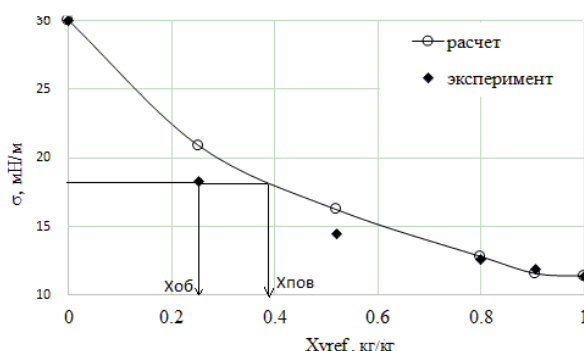
Значения коэффициентов уравнения (6) при различных концентрациях хладагента в масле и наномасле приведены в таблице 3.

Для прогнозирования значений псевдокритического давления РХМ и наноРХМ предлагается использовать предложенную в работе [9] корреляцию для описания давления насыщенных паров РХМ на линии кипения  $P_{S,mix}$  (8). В этой корреляции имеется всего четыре неизвестных коэффициента:  $\bar{P}_c$ ,  $\bar{T}_c$ ,  $b$  и критерий Риделя  $\bar{\alpha}_R$ .

При прогнозировании псевдокритических параметров, поверхностного натяжения и давления насыщенных паров РХМ и наноРХМ необходимо воспользоваться сформулированной в работах [8] трехфазной моделью РХМ. В соответствии с этой моделью следует учитывать, что концентрация поверхностного слоя рассматриваемых растворов отличается от концентрации объемной фазы [3, 4, 6]. Для определения эффективной концентрации поверхностного слоя была использована методика приведенная в работе [8]. Данные о поверхностной концентрации объектов исследования приведены в таблице 1.

Используя приведенную в работе [8] методику, полученные в эксперименте данные о давлении насыщенных паров и поверхностном натяжении РХМ и наноРХМ были скорректированы на концентрацию хладагента в поверхностном слое, который, как показывают

проведенные расчеты, обогащен летучим компонентом (хладагентом). Процедуру коррекции экспериментальных данных для давления насыщенных паров, поверхностного натяжения демонстрирует рисунок 10.



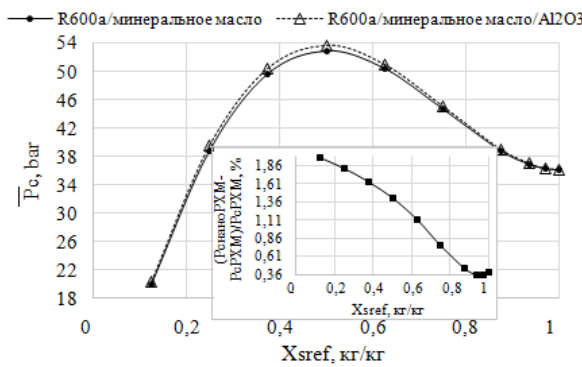
**Рисунок 10** – Процедура коррекции экспериментальных данных о поверхностном натяжении при  $T=286,8K$  на эффективную концентрацию поверхностного слоя РХМ

скорректированные на эффективную концентрацию поверхностного слоя экспериментальные данные о поверхностном натяжении могут быть использованы для прогнозирования псевдокритической температуры –  $Tc(x_{sref})$ . Значения критической амплитуды  $\sigma_0$  и  $Tc(x_{sref})$  РХМ и наноРХМ при различных составах хладагента в масле и наномасле определяются при аппроксимации уравнением (5) скорректированных значений поверхностного натяжения на двух изотермах. Авторы подчеркивают, что именно это значение псевдокритической температуры –  $Tc(x_{sref})$ , а не  $Tc(x_{vref})$  должно использоваться при моделировании поверхностных свойств (поверхностное натяжение и давление насыщенных паров) РХМ и наноРХМ.

Значения коэффициентов уравнения (5) при различных концентрациях хладагента в маслах и наномаслах приведены в табл. 3. Температурная зависимость поверхностного натяжения РХМ и наноРХМ показана сплошными и пунктирными линиями на рисунке 6.

Как было показано в работах [10] при прогнозировании давления насыщенных паров и расчете псевдокритического давления  $\bar{P}_c(x_{sref})$  параметр  $b$  (уравнения (8)) не зависит от концентрации. Этот параметр можно легко получить при аппроксимации данных о давлении насыщенных паров чистого хладагента уравнением (8). Таким образом, в уравнении (8) остаются два неизвестных параметра – псевдокритическое давление  $\bar{P}_c(x_{sref})$  и критерий Риделя  $\bar{\alpha}_R$ , которые могут быть выделены из ограниченных по объему скорректированных на концентрацию поверхностного слоя жидкой фазы РХМ и наноРХМ экспериментальных данных о давлении насыщенных паров. На рисунке 11 приведены концентрационные зависимости псевдокритического давления для R600a/минеральное масло и R600a/минеральное

масло/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, рассчитанные из экспериментальных данных по описанной выше методике.



**Рисунок 11** – Зависимость псевдокритического давления от концентрации для растворов R600a/минеральное масло и R600a/минеральное масло/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

В таблице 3 представлены полученные значения псевдокритических параметров для объемных (плотность вязкость) и поверхностных (капиллярная постоянная, поверхностное натяжение

и давление насыщенных паров) свойств растворов R600a/минеральное масло и R600a/минеральное масло/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Располагая информацией о псевдокритических параметрах и коэффициентах уравнений (3) – (8) R600a/минеральное масло и R600a/минеральное масло/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, можно по формулам (5) - (8) выполнить расчет теплофизических свойств объектов исследования в широком диапазоне параметров T=243,15 – 343,15 К.

Поскольку моделирование капиллярной постоянной, поверхностного натяжения было выполнено в рамках трехфазной модели растворов РХМ и наноРХМ, при верификации рассчитанных значений указанных термодинамических свойств полученные данные должны быть отнесены к экспериментально определенной концентрации объемной фазы.

Отклонения рассчитанных по уравнениям (3), (5) - (8) значений плотности, поверхностного натяжения, вязкости и давления насыщенных паров смеси R600a/минеральное масло и R600a/минеральное масло/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от экспериментальных данных, представлены на рисунке 12.

**Таблица 3** – Значения коэффициентов уравнений (5) - (8) для рассмотренных растворов R600a/минеральное масло и R600a/минеральное масло/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

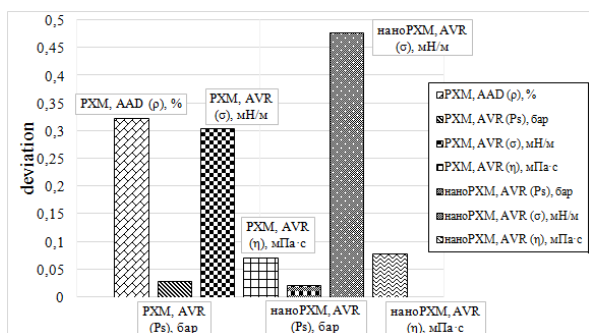
$x_{vref}$ кг/кг	$\bar{T}_c(x_{vref})$ , К	$\bar{T}_c(x_{sref})$ , К	$\bar{\rho}_c$ кг/м <sup>3</sup>	$\bar{P}_c(x_{sref})$ , бар	$\rho_0$	$\sigma_0$	$\alpha_R$	$B_1$	$a_\eta$	$b_\eta$
<i>R600a/минеральное масло</i>										
0	674,63	674,63	307,9	-	1087	66,11	-	1,524	12,7148	1,0783
0,1	613,72	600,99	333,3	19,94	1065	66,10	1,373	1,376	1014,4664	1,8934
0,2	567,37	548,18	346,2	38,72	1041	65,93	2,800	1,284	2211,2199	1,9417
0,3	531,08	508,73	349,0	49,61	1017	65,35	3,906	1,235	1452,7437	1,7314
0,4	502,03	478,35	343,2	52,87	991,9	64,20	4,763	1,220	798,2928	1,5016
0,5	478,35	454,40	330,7	50,36	966,7	62,66	5,437	1,233	572,5231	1,3595
0,6	458,77	435,17	313,5	44,67	941,8	61,13	5,975	1,268	548,3069	1,3060
0,7	442,38	419,51	293,6	38,81	917,3	59,41	6,407	1,323	605,8776	1,2988
0,8	428,53	412,75	272,6	36,82	893,8	57,76	6,591	1,395	636,1589	1,2815
0,9	416,73	409,26	251,6	36,20	871,2	56,27	6,685	1,484	515,5099	1,1897
1,0	406,59	406,59	231,3	36,02	849,4	54,59	6,757	1,591	280,8212	0,9767
<i>R600a/минеральное масло/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>										
0	675,12	675,12	309,0	-	1091	67,06	-	1,524	8,3277	1,0460
0,1	614,13	601,38	334,5	20,34	1069	67,07	1,384	1,376	805,0200	1,8788
0,2	567,73	548,51	347,5	39,43	1046	66,97	2,821	1,284	2976,9783	2,0451
0,3	531,39	509,01	350,3	50,43	1021	66,43	3,930	1,235	2399,5285	1,8757
0,4	502,31	478,60	344,4	53,62	995,9	65,26	4,786	1,220	1561,5782	1,6846
0,5	478,60	454,63	331,8	50,92	970,6	63,64	5,456	1,233	1037,4042	1,5145
0,6	459,00	435,39	314,5	45,02	945,5	62,04	5,987	1,269	890,8304	1,4263
0,7	442,60	419,71	294,6	38,98	921	60,31	6,412	1,324	845,9252	1,3728
0,8	428,74	412,94	273,4	36,95	897,3	58,67	6,592	1,396	812,2456	1,3301
0,9	416,92	409,45	252,3	36,33	874,6	57,16	6,684	1,486	642,7559	1,2358
1,0	406,78	406,78	232,0	36,16	852,8	55,44	6,754	1,593	368,1612	1,0461

В качестве интегральных критериев погрешности вычисленных значений теплофизических свойств R600a/минеральное масло и R600a/минеральное масло/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> рекомендуется использовать следующие величины:

$$AAD = 100\% / N \cdot \sum_{i=1}^N \left| \frac{Y_i^{exp} - Y_i^{calc}}{Y_i^{calc}} \right|, \quad (18)$$

$$AVR = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N |Y_i^{exp} - Y_i^{calc}| \quad (19)$$





**Рисунок 12** – Отклонения рассчитанных значений теплофизических свойств R600a/минеральное масло и R600a/минеральное масло/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от экспериментальных данных

#### IV. ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показывают, что примеси наночастиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в растворах R600a/масло способствуют понижению поверхностного натяжения и увеличению давления насыщенных паров и вязкости. Количественно этот эффект зависит как от концентрации хладагента в массе, так и от температуры. В настоящей работе впервые показано, что модель SP-QSPR может быть использована для прогнозирования теплофизических свойств наноPXM. При моделировании теплофизических свойств следует учитывать, что примеси наночастиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в растворах хладагента R600a в минеральном масле способствуют увеличению значений псевдокритических параметров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Xiang-Qi Wang** A Review on Nanofluids – Part I: Theoretical and Numerical Investigations / Xiang-Qi Wang, Arun S. Mujumdar // *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. - 2008. - Vol. 25, No. 04, - P. 613 – 630.
2. NIST Thermodynamic properties of refrigerants and refrigerants mixtures database (REFPROP) Version 7.1 M. O. McLinden, S. A. Klein, E. W. Lemmon, A. P. G. Peskin – Gaithersburg: National Institute of Standard and Technology. – 2003.

3. **Zhelezny, V.** A New Scaling Principles–Quantitative Structure Property Relationship Model (SP-QSPR) for Predicting the Physicochemical Properties of Substances at the Saturation Line [Text] / V. Zhelezny, V. Sechenyh, A. Nikulina // *Journal of Chemical & Engineering Data*. - 2014. - №59 (2). - P. 485–493.

4. **Железный, В.П.** Методы прогнозирования псевдокритических параметров растворов хладагент/масло [Текст] / В.П. Железный, Ю.В. Семенюк, Т.Л. Лозовский, А.С. Маркварт // *Вестник МАХ*. – 2012. – №1. – С. 48-52.

5. **Григорьев, Б.А.** Теплофизические свойства нефти, нефтепродуктов, газовых конденсатов и их фракций [Текст] / Б.А. Григорьев, Г.Ф. Богатов, А.А. Герасимов. - М: Издательство МЭИ, 1999. - С. 372.

6. **Zhelezny, V.P.** New vapor pressure equation for non-associated substances [Text] / V.P. Zhelezny, Y.V. Cheremnykh, E.G. Bisko // *High Temperatures – High Pressures*. – 1999. – Vol.31, № 2. – P.163-168.

7. **Skipov, P. V.** Comparison of thermophysical properties for oil/ refrigerant mixtures by use of pulse heating method [Text] / P. V. Skipov, A. A. Starostin, D. V. Volosnikov, V. P. Zhelezny // *International Journal of Refrigeration*. – 2003. – Vol.26, Iss. 3. – P. 721-728.

8. **Лозовский, Т. Л.** Поверхностное натяжение смесевых хладагентов и растворов хладагент/масло. Эксперимент методы прогнозирования. Часть 3: Поверхностное натяжение растворов хладагент/масло [Текст] / Т. Л. Лозовский, Ю. В. Семенюк, Д. А. Ивченко, Н.А. Приходченко, В.П. Железный // *Холодильная техника и технология*. – 2009. – № 6 (122). – С. 38-46.

9. **Zhelezny, P.V.** An Experimental Investigation and Modelling of the Thermodynamic Properties of Isobutane - Compressor Oil Solutions. Some Aspects of Experimental Methodology [Text] / P.V. Zhelezny, V.P. Zhelezny, D.A. Prochenko, S.N. Ancherbak // *International Journal of Refrigeration*. – 2007. – Vol.30., Iss. 3. – P. 433 – 445.

10. **Никулина, А.С.** Прогнозирование теплофизических свойств мультикомпонентных растворов неопределенного состава [Текст]: дис канд. техн. наук / А.С. Никулина//. – Одесса, 2014. – 163 с.

Отримана в редакції 03.03.2015, прийнята до друку 03.07.2015

V.P.Zhelezny, N.N. Lukianov, O.Ya. Khliyeva, A.S. Nikulina

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

## EXPERIMENTAL AND CALCULATIONAL STUDIES OF THE NANOPARTICLE $Al_2O_3$ ADDITIVES ON THERMALPHYSICAL PROPERTIES OF REFRIGERANT R600a-COMPRESSOR OIL SOLUTIONS

*The results of experimental and theoretical studies of the effect of  $Al_2O_3$  nanoparticle additives on the viscosity, saturation vapor pressure, surface tension of R600a/mineral oil solutions are presented in the article. The model SP-QSPR - Scaling Principles - Quantitative Structure-Property Relationship to describe the experimental data and predict nanofluid thermophysical properties at wide range of parameters of state has been applied for the first time. It has been shown, that viscosity increase, saturation vapor pressure and surface tension decrease for refrigerant / oil solutions with additives of nanoparticles. These effects should be considered at assessment of nanotechnology prospects in the refrigeration equipment.*

**Keywords:** Nanofluids; Refrigerant / oil solutions; Viscosity; Saturation vapor pressure; Surface tension; Experiment; Calculation methods

### REFERENCES

1. Xiang-Qi Wang, Arun S. Mujumdar 2008. A Review on Nanofluids – Part I: Theoretical and Numerical Investigations *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. Vol. 25, No. 04, 613-630. Doi: 10.1590/S0104-66322008000400001
2. NIST Thermodynamic properties of refrigerants and refrigerants mixtures database (REFPROP) Version 7.1 M. O. McLinden, S. A. Klein, E. W. Lemmon, A. P. G. Peskin – Gaithersburg: National Institute of Standard and Technology. – 2003
3. Zhelezny, V., Sechenyh, V., Nikulina, A. A New Scaling Principles–Quantitative Structure Property Relationship Model (SP-QSPR) for Predicting the Physicochemical Properties of Substances at the Saturation Line. *Journal of Chemical & Engineering Data*, №59 (2), 485–493. doi.org/10.1021/jc400933x
4. Zhelezny, V.P., Semenyuk, Yu.V., Lozovskyy, T.L., Markvart, A.S. 2012. Prediction methods of pseudocritical parameters for refrigerant/oil solutions. *Vestnyk MAKH [Vestnik of International Academy of Refrigeration]*, №1, 48-52. (in Russian)
5. Hryhor'ev, B.A. 1999. Thermophysical properties of oil, petroleum, gas condensates and their fractions / B.A. Hryhor'ev, H.F. Bohatov, A.A. Herasymov. - M: Yzdatel'stvo MЭУ. – 372 p. (in Russian)
6. Zhelezny, V.P. Cheremnykh, Y.V., Bisko, E.G. 1999. New vapor pressure equation for non-associated substances. *High Temperatures – High Pressures*. Vol.31, № 2, 163-168. doi:10.1068/htec252
7. Skripov, P. V. Starostin, A. A., Volosnikov, D. V., Zhelezny, V. P. 2003. Comparison of thermophysical properties for oil/ refrigerant mixtures by use of pulse heating method *International Journal of Refrigeration*. Vol.26, Iss. 3., 721-728. doi: 10.1016/S0140-7007(02)00163-9
8. Lozovskyy, T. L., Semenyuk, Yu. V., Ivchenko, D. A., Prykhodchenko, N.A., Zhelezny, V.P. 2009. Surface tension of refrigerant mixtures and refrigerant/oil solutions. Experiment, prediction methods. Part 3: Surface tension of refrigerant/oil solutions. *Khodylnaya tekhnika y tekhnolohyya [Refrigeration Engineering and Technologies]*. № 6 (122), 38-46. (in Russian)
9. Zhelezny, P.V. Zhelezny, V.P., Prochenko, D.A., Ancherbak, S.N. 2007. An Experimental Investigation and Modelling of the Thermodynamic Properties of Isobutane - Compressor Oil Solutions. Some Aspects of Experimental Methodology. *International Journal of Refrigeration*. Vol.30., Iss.3., 433 – 445. doi: 10.1016/j.ijrefrig.2006.09.007
10. Nikulina A.S. 2014. Prediction of the thermophysical properties for the multicomponent solutions with undefined composition: dys. kand. tekhn. nauk. – Odessa.– 163 p. (in Russian)

Received 03 March 2015

Approved 03 July 2015

Available in Internet 30.08.2015