Utjecaj duljine nanocijevi na svojstva nanomaziva

Stublić, Krešimir

Master's thesis / Diplomski rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:658575

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Krešimir Stublić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKOG INŽENJERSTVA

Krešimir Stublić

UTJECAJ DULJINE NANOCIJEVI NA SVOJSTVA NANOMAZIVA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Elvira Vidović

Članovi ispitne komisije:

Izv. prof. dr. sc. Elvira Vidović

Doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević

Zagreb, rujan 2016.

SAŽETAK

Cilj ovog rada jest istraživanje utjecaja duljine nanocijevi na toplinsku vodljivost nanofluida na osnovi PAO 4 i YUBASE 4 ulja s višestjenčanim ugljikovim nanocijevima (MWCNT).

Eksperimentalni dio podijeljen je u dvije faze. U prvoj fazi pripremljeni su nanofluidi s ugljikovim nanocijevima duljine 50 μm, te različitim surfaktantima (PAT). Ispitana je stabilnost pripremljenih nanofluida, s ciljem utvrđivanja najkompatibilnijih sustava. U drugoj fazi pripremljeni su nanofluidi s ugljikovim nanocijevima duljine u rasponu od 0,5 do 2 μm, te različitim surfaktantima. Također je ispitana stabilnost pripremljenih nanofluida. Najstabilniji nanofluidi iz obje faze ponovo su pripremljeni s ciljem određivanja toplinske vodljivosti.

Stabilnost nanofluida ispitana je sedimentacijskim testom vizualnom i instrumentalnom metodom (UV/VIS spektrofotometrija). Vizualna metoda sastoji se od slikanja uzoraka nanofluida i analize slike. Snimljeni su UV/VIS apsorpcijski spektri uzoraka kako bi se odredila stabilnost nanofluida. Stabilnost je prikazana u obliku raspršenosti MWCNT-a u baznom fluidu.

Određen je utjecaj surfaktanata na viskoznost baznih fluida, te je izmjerena toplinska vodljivost uzoraka metodom toplinskog impulsa.

Ključne riječi: nanofluidi, ugljikove nanocijevi, toplinska vodljivost

SUMMARY

The aim of this paper was to study the impact of the carbon nanotubes length on the thermal conductivity of nanofluids based on PAO 4 and YUBASE 4 oil with multiwalled carbon nanotubes (MWCNT).

Experimental section was divided into two phases. In the first phase nanofluids with carbon nanotubes length of 50 μm, and different surfactants were prepared, as the aim was to explore compatibility of various surfactants with base oils oil and MWCNT. In the second phase nanofluids with carbon nanotubes length in the range from 0.5 to 2 μm, and different surfactants were prepared to explore compatibility of various surfactant and base oil combinations as well. Lastly, the most stabile nanofluids from both phases were prepared in order to test the thermal properties.

Sedimentation rate was examined visually and using instrumental method in order to test the nanofluid stability. Visual method includes photographing nanofluid samples, and analysis of the photograph. UV/VIS absorption specters were measured, and the nanofluid stability was presented as a dispersion of the MWCNTs in base fluid.

Effect of various surfactants on the base oil viscosity was examined, as well as thermal conductivity of prepared nanofluids.

Key words: nanofluids, carbon nanotubes, thermal conductivity

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. OPĆI DIO 2

2.1. Izmjena topline 2

2.2. Sedimentacija 3

2.3. Viskoznost 3

2.4. Brownovno gibanje 4

2.5. Alotropske modifikacije ugljika 4

2.6. Ugljikove nanocijevi (CNT) 5

2.7. Nanofluidi 7

2.7.1. Nanofluidi na osnovi metalnih oksida i metala 9

2.7.2. Nanofluidi na osnovi CNT 11

3. EKSPERIMENTALNI DIO 13

3.1. Materijali 13

3.2. Metode 13

3.2.1. Homogeniziranje nanofluida ultrazvučnom sondom 14

3.2.3. Određivanje stabilnosti nanofluida UV/VIS spektrofotometrom 14

3.2.4. Određivanje viskoznosti 15

3.2.5. Mjerenje toplinske vodljivosti 16

3.3. Priprema nanofluida i označavanje 16

3.3.1. Označavanje nanofluida 16

3.3.2. Priprema nanofluida 17

4. REZULTATI I RASPRAVA 20

4.1. Praćenje predane energije prilikom homogeniziranja nanofluida 20

4.2. Određivanje stabilnosti nanofluida 20

4.2.1. Određivanje stabilnosti nanofluida u prvoj fazi eksperimenta 20

4.2.2. Određivanje stabilnosti nanofluida u drugoj fazi eksperimenta 29

4.3. Određivanje viskoznosti 34

4.4. Mjerenje toplinske vodljivosti 36

5. ZAKLJUČAK 39

6. KRATICE 40

7. LITERATURA 41

8. ŽIVOTOPIS 42

1. UVOD

Još od izuma parne turbine (1884. god.) efikasna izmjena topline u fokusu je svake grane inženjerstva. Inženjeri strojarstva usavršavaju dizajn raznih toplinskih strojeva kako bi se dobila što veća izlazna snaga, dok inženjeri kemije razvijaju nove materijale za izradu toplinskih strojeva, usavršavaju kvalitetu i svojstva pogonskih goriva, te ostalih pomoćnih sredstava.

U svakom slučaju, efikasna izmjena topline nužna je za stabilan rad toplinskih strojeva. Nemalu ulogu u tom procesu imaju maziva ulja, koja u prvom redu služe za smanjenje trošenja strojnih dijelova, ali i za odvođenje topline.

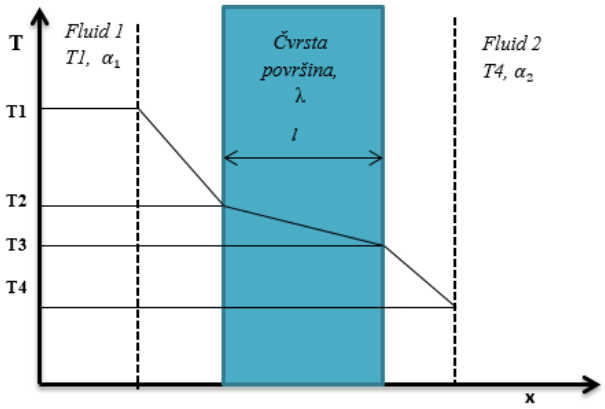
Maziva ulja moraju imati točno određena reološka svojstva ovisno o primjeni, a poželjno je da što bolje provode toplinu. S tim ciljem zadnjih se godina istražuju nanomaziva, odnosno maziva s dodatkom suspendiranih čestica metala, metalnih oksida i drugih materijala nanometarskih dimenzija, koje povećavaju toplinsku vodljivost maziva.

U ovom radu pripremljeni su i ispitani nanofluidi koji se sastoje od sintetskog polialfaolefinskog ulja (PAO 4) te visoko rafiniranog parafinskog mineralnog ulja (YUBASE 4), kao baznih fluida, nanocijevi različitih duljina, kao suspendiranih nanočestica, i polimernih surfaktanata (DPA, DPA2, DPA5, DPA10, DPS, DPS2, DPS5, DPS10) pripremljenih u laboratoriju.

2. OPĆI DIO

2.1. Izmjena topline

U industriji izmjena topline najčešće se provodi u toplinskim izmjenjivačima, gdje dva fluida različitih temperatura dolaze indirektno u kontakt preko stijenke. Takva izmjena topline sastoji se od prijenosa topline kondukcijom i prijenosa topline konvekcijom. Kondukcija je svojstvena čvrstim česticama u međusobnom kontaktu, dok je konvekcija karakteristična za fluide u gibanju i za izmjenu topline između fluida i čvrste površine.



Slika 2.1. Skica mehanizma izmjene topline

Opća jednadžba za procjenu prenesene topline ($\dot{Q}$) u takvom sustavu uzima u obzir otpor prijenosu topline (izražen koeficijentom prolaza topline, K), površinu izmjene topline, A i ukupnu razliku temperature, ΔT, između toplijeg i hladnijeg fluida.[1]

$$\dot{Q} = K \cdot A \cdot \Delta T \tag{1}$$

Prema jednadžbi (1) povećani toplinski fluks može se ostvariti većom temperaturnom razlikom ΔT, povećanjem površine izmjene topline A, ili povećanjem koeficijenta prolaza topline K.[1]

Temperaturna razlika je u reakcijama često limitirajući parametar, te se ne može puno mijenajti. Primjerice, maksimalna temperatura u nuklearnom reaktoru mora biti održavana ispod određene vrijednosti kako bi se proces mogao držati pod kontrolom. U tom slučaju povećanje ΔT može se ostvariti jedino snižavanjem temperature rashladne tekućine, ali to bi smanjilo brzinu nuklearne reakcije i efikasnost cijelog procesa.[1]

Povećanje površine izmjene topline (A) popularna je strategija korištena za povećanje toplinskog fluksa i mnogi izmjenjivači topline dizajnirani su s ciljem povećanja A (npr. kućni

radijatori). Međutim, ta strategija nije uvijek primjenjiva, primjerice kod mikroeletronike gdje nema mogućnosti povećavanja površina izmjene topline.[1]

Povećanje toplinskog fluksa može se postići i povećanjem koeficijenta prolaza topline (K) smanjenjem otpora prijenosu topline (sprečavanjem stvaranja anorganskih i bioloških naslaga na površinama izmjene topline) ili korištenjem rashladnih / ogrijevnih fluida s poboljšanim svojstvima izmjene topline. Dodavanje aditiva fluidima česta je praksa u industriji. Primjerice, dodavanje glikola vodi kako bi joj snizili ledište i povisili vrelište. Također, povećanje koeficijenta prolaza topline može se ostvariti dodatkom sitnih čvrstih čestica u bazni fluid (npr. nanofluid).[1]

2.2. Sedimentacija

Proces sedimentacije osniva se na razlici u gustoći između čvrstih čestica i kapljevina. Pokretačka sila u takvim procesima rezultat je gravitacije ili centrifugalnog djelovanja.[2]

Maksimalno smanjenje brzine sedimentacije suspendiranih nanočestica osnovni je zahtjev prilikom priprave nanofluida. S tim ciljem odabire se optimalna kombinacija baznog fluida, nanočestica i površinski aktivnih tvari (disperzanata).

Brzina sedimentacije, prema Stokesovoj jednadžbi (2) ovisi o gustoći čestica ($\rho_č$), gustoći fluida (ρ_f), viskoznosti kapljevine (η) i faktoru oblika (R).[2]

$$v_s = \frac{2}{9}\frac{\rho_č - \rho_f}{\eta} g R^2 \tag{2}$$

U jednadžbi (2) g predstavlja ubrzanje gravitacijske sile i iznosi 9,81 m s^{-2}.

Prema tome, za stabilan nanofluid potrebna je mala razlika u gustoćama između baznog fluida i nanočestica, viskozan bazni fluid, te mala vrijednost faktora oblika.

2.3. Viskoznost

Viskoznost je mjera unutarnjeg otpora gibanju kapljevine kojeg uzrokuju kohezivne sile među molekulama ili molekulskim nakupinama. Razlikujemo dvije vrste viskoznosti: dinamičku viskoznost (η) i kinematičku viskoznost (ν).[3]

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \tag{3}$$

Veza između dinamičke i kinematičke viskoznosti dana je jednadžbom (3), gdje je ρ – gustoća fluida.

Dinamička viskoznost definira se kao omjer primijenjenog smičnog naprezanja i gradijenta brzine smicanja, dok se kinematička viskoznost definira kao mjera za otpor tečenju pod utjecajem gravitacije.[3]

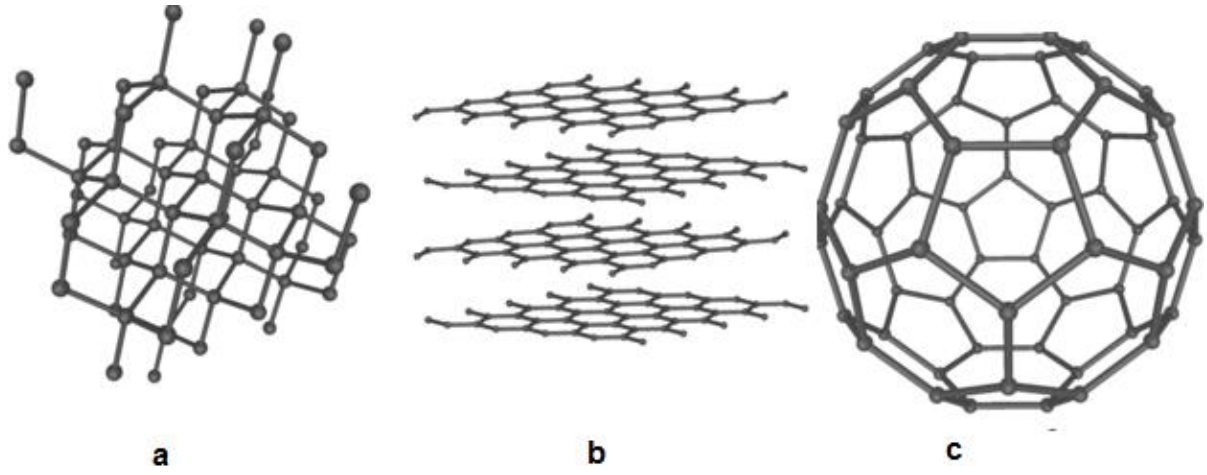
2.4. Brownovno gibanje

Brownovo gibanje je univerzalna pojava do koje dolazi uvijek kada imamo česticu manjih dimenzija koja se nalazi u kontaktu s nekim termodinamičkim sustavom i putem kojeg se može prenositi kinetička energija.[4]

Nanofluidi metalnih oksida prenose velik dio topline pomoću Brownovog gibanja, budući da su nanočestice sferičnog obilka te malih dimenzija.[5]

2.5. Alotropske modifikacije ugljika

Ugljik u čvrstom stanju može postojati u obliku tri osnovne alotrposke modifikacije (slika 2.5.1.): dijamant, grafit i fuleren.[6] Osnovna razlika je struktura, odnosno način povezivanja atoma ugljika u molekuli.



Slika 2.5.1. Struktura: a) dijamanta, b) grafita i c) fulerena

Dijamant (slika 2.5.1. a)) posjeduje kristalnu strukturu u kojoj je svaki sp^3 hibridizirani atom ugljika povezan sa četiri druga ugljikova atoma tvoreći mrežu tetraedara. Čvrsta mreža atoma rezultira visokom tvrdoćom dijamanta, kao i izvrsnom sposobnošću vođenja topline. Zbog sp^3 hibridiziranih veza dijamant ne provodi električnu struju.[6]

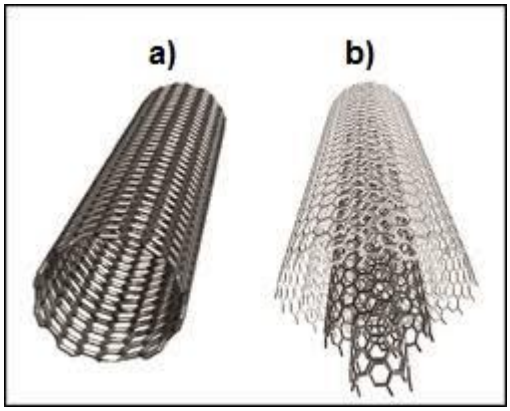
Grafit (slika 2.5.1. b)) je izgrađen od planarnih slojeva sp^2 hibridiziranih ugljikovih atoma, povezanih u heksagonalnu mrežu (pojedinačni sloj naziva se grafen). Takvi slojevi međusobno se povezuju slabim intermolekularnim vezama. Budući da je u strukturi grafita

svaki ugljikov atom povezan sa tri druga atoma, svakom atomu ostaje jedan slobodan elektron koji se može kretati unutar svakog listića grafena. Delokalizacija elektrona rezultira dobrom eklektičnom i toplinskom vodljivošću.[6]

Struktura fulerena se može sastojati od sferičnih ili cilindričnih slojeva grafena. Prvi sintetiziran fuleren jest C_{60} (2.5.1. c)) koji je sastavljen od šezdeset ugljikovih atoma povezanih u obliku pentagona i heksagona. sp^2 hibridizirani ugljikovi atomi posloženi su u strukturu sličnu nogometnoj lopti. Međutim, za razliku od grafita, C_{60} je poluvodič. Rick Smalley pretpostavio je 1990. godine postojanje „fulerena" cilindrične strukture, a ta je pretpostavka i potvrđena kada je 1991. godine Iijima sintetizirao prve višestjenčane ugljikove nanocijevi (MWCNT).[6]

2.6. Ugljikove nanocijevi (CNT)

Ugljikove nanocijevi su slojevi grafena povezani u cilindričnu strukturu.[6] Prema broju cilindričnih slojeva, ugljikove nanocijevi dijele se na jednostjenčane (SWCNT) i višestjenčane (MWCNT) ugljikove nanocijevi (slika 2.6.1.).

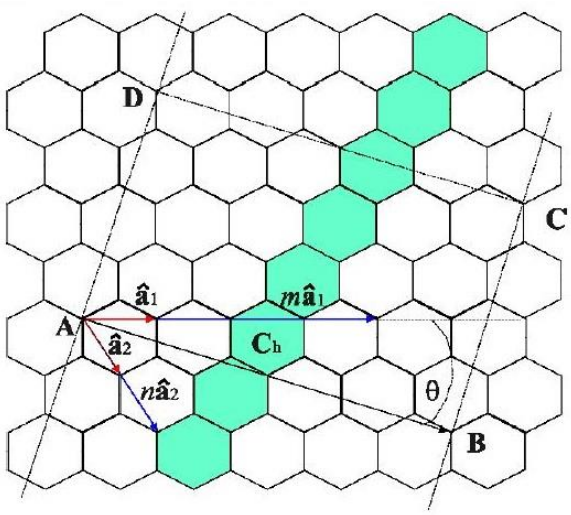


Slika 2.6.1. Struktura: a) SWCNT i b) MWCNT

Sinteza ugljikovih nanocijevi može se podijeliti u nekoliko glavnih tehnika: sinteza elektrolučnim pražnjenjem, sinteza laserskim odstranjivanjem, toplinska sinteza (kemijska depozicija iz pare i visokotlačna sinteza ugljikovog monoksida) i sinteza u plamenu. Nanocijevi korištene u ovom radu sintetizirane su kemijskom depozicijom iz pare (CVD – *engl*. Chemical vapor deposition).[6]

Osnovna struktura CNT-a izvodi se iz planarne strukture grafena. Tri sp^2 hibrida svakog ugljikova atoma, koji leže u ravnini pod kutem od 120 °, sudjeluju u nastajanju σ – veze s ostalim ugljikovim atomima. Iznad i ispod ravnine ugljikovih atoma stvaraju se π- kompleksi

preklapanjem preostalih 2 p_z orbitala. Udaljenost između ugljikovih atoma u jednoj ravnini iznosi 0,142 nm, dok udaljenost između grafenskih slojeva iznosi 0,34 nm.[7]



Slika 2.6.2. Shema grafenskog listića

SWCNT se mogu prikazati u obliku grafenskog listića (slika 2.6.2.) savijenog u cilindar bez rubova. Krajevi bilo kojeg vektora koji povezuje dvije točke na ravnini grafenskog listića mogu se spojiti na tri glavna načina kako bi nastala nanocijev. Taj vektor linearna je kombinacija dvaju vektora jedinične rešetka a_1 i a_2:[8]

$$\overrightarrow{C_h} = \overrightarrow{a_1}n + \overrightarrow{a_2}m$$

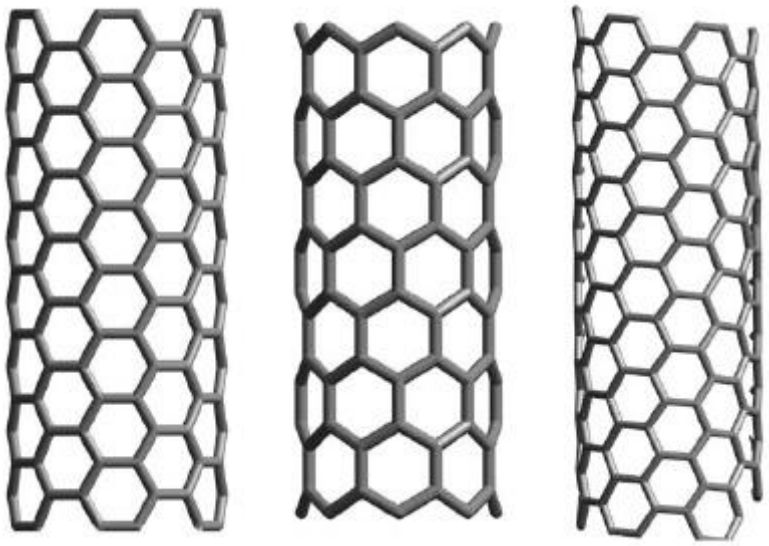
gdje *n* i *m* definiraju par kojim je definiran svaki atom u kristalnoj rešetci. Kako bi se dobila nanocijev grafenska rešetka se savije na način da se vrh vektora C_h poveže s krajem, tj. da se točka A spoji sa točkom B, a točka C s točkom D (slika 2.6.2.). Kut kiralnosti (Θ) jest kut između vektora C_h i a_1, i on ovisi o odabiru parova (n, m). [8]

Prema promjeru i kutu kiralnosti nanocijevi se dijele na:[7, 8]

fotelje – $\Theta = 30$ °, (*m, n*) – poprečni presjek ugljikovih atoma podsjeća na fotelju

cik-cak – $\Theta = 0$ °, (*n, 0*) ili (*m, 0*) – poprečni presjek čini cik cak linija koja ide od jednog do drugog ugljikovog atoma

kiralne – $0 < \Theta < 30$ ° (*m, n*) poprečni presjek im se može poklopiti sa zrcalnom slikom

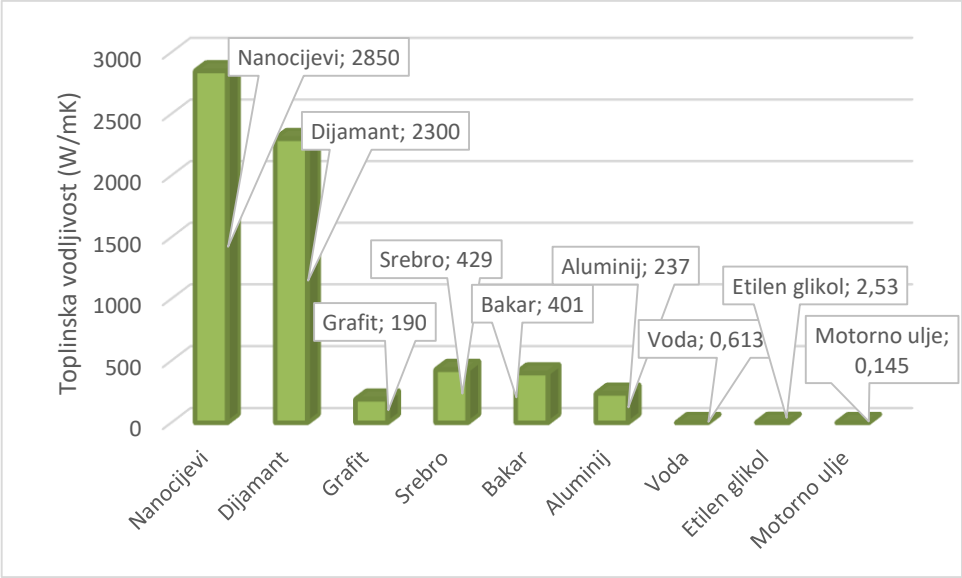


Slika 2.6.3. Tipovi nanocijevi: fotelja (lijevo), cik-cak (sredina) i kiralne (desno)

SWCNT, neovisno o strukturi, izvrsno provode toplinu, ali samo u aksijalnom smjeru. Koeficijent toplinske vodljivosti pri sobnoj temperaturi SWCNT-a iznosi 3.500 W m^{-1} K^{-1} u aksijalnom smjeru, dok u radijalnom smjeru iznosi 1,52 W m^{-1} K^{-1}.[9, 10] S obzirom na činjenicu da se MWCNT sastoje od nekoliko SWCNT umetnutih jedna u drugu, mogu se pretpostaviti slična toplinska svojstva kao i kod SWCNT.

2.7. Nanofluidi

Nanofluidi su koloidne suspenzije čestica veličine do 100 nm, odnosno nanočestica, u baznom fluidu.[11] Nanočestice u nanofluidima mogu biti metali, metalni oksidi ili ugljikove nanocijevi. Ti materijali odlično provode toplinu (imaju visok koeficijent toplinske vodljivosti), pa se razvoj nanofluida orijentira prema primjeni kao rashladnih ili ogrijevnih fluida. Takav sustav, u teoriji, posjeduje bolja toplinska svojstva u odnosu na bazni fluid. Na slici 2.7.1. predočen je odnos vrijednosti toplinske vodljivosti raznih materijala i fluida.



Slika 2.7.1. Toplinska vodljivost nekih materijala[12]

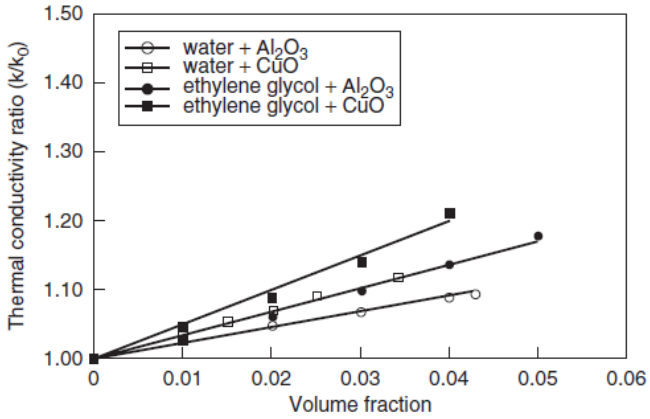
U tablici 2.7.1. dani su literaturni podaci o poboljšanju toplinske vodljivosti nekih istraženih nanofluida.

Tablica 2.7.1. Pregled literaturnih podataka o toplinskoj vodljivosti nanofluida[12 - 14]

Nanočestica	Bazni fluid	Prosječna veličina čestice (nm)	Volumni udio nanočestice (%)	Povećanje toplinske vodljivosti, %
Cu	Etilen glikol	10	0,300	40
Cu	Voda	100	7,500	78
Fe	Etilen glikol	10	0,550	18
Au	Voda	10-20	0,026	21
Ag	Voda	60-80	0,001	17
Al_2O_3	Voda	13	4,300	30
Al_2O_3	Voda	68	5,000	21
CuO	Voda	36	3,400	12
CuO	Voda	50	0,400	17
MWCNT	Sintetsko ulje	promjer 25 nm, duljina 50 μm	1,000	150
MWCNT	Etilen glikol / Voda	promjer 15 nm, duljina 30 μm	1,000	13 / 7
MWCNT	Voda	promjer 100 nm, duljina 70 μm	0,600	38

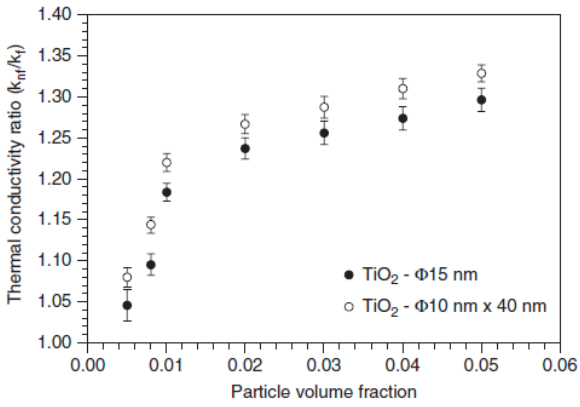
2.7.1. Nanofluidi na osnovi metalnih oksida i metala

Prvi su bili istraživani nanofluidi na osnovi metalnih oksida, zbog jednostavnije proizvodnje, kao i suspendiranja nanočestica u usporedbi s čistim metalima. Najčešće su istraživani nanofluidi sa nanočesticama Al_2O_3, CuO i TiO_2 u popularnim rashladnim fluidima poput vode i etilen glikola. Tijekom istraživanja svojstava nanofluida na bazi Al_2O_3 i CuO nanočestica u vodi i etilen glikolu Choi i suradnici zaključili su kako se toplinska vodljivost linearno povećava s dodatkom nanočestica (slika 2.7.2.). Također, pretpostavili su kako veličina i oblik nanočestice vjerojatno utječe na toplinska svojstva nanofluida.[14]



Slika 2.7.2. Linearno povećanje toplinske vodljivosti nanofluida s povećanjem udjela nanočestica

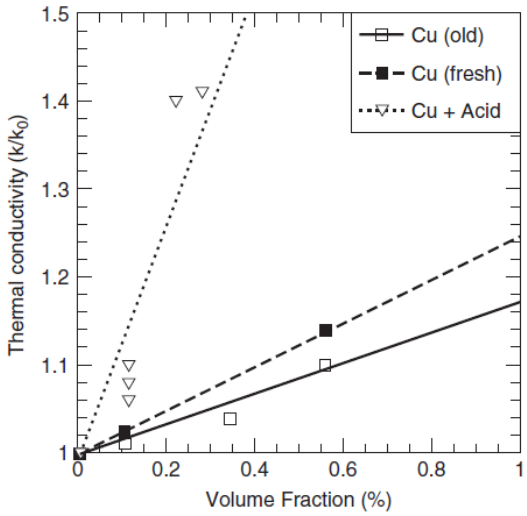
Ta je pretpostavka kasnije potvrđena u istraživanju Mursheda, koji je proveo eksperimente s TiO_2 nanočesticama različite veličine i oblika. Koristio je sferične čestice promjera 15 nm i valjkaste čestice promjera 10 nm i duljine 40 nm, dok je bazni fluid bila voda. Nanofluidima s valjkastim nanočesticama izmjerena je veća toplinska vodljivost u odnosu na nanofluide sa sferičnim česticama (slika 2.7.3.).[14]



Slika 2.7.3. Usporedba toplinske vodljivosti nanofluida u odnosu na oblik i dimenzije nanočestica

Unatoč prednostima nanofluida na osnovi metalnih oksida (stabilnost nanofluida, lakoća sinteze i suspendiranja nanočestica, i dr.), njihovo povećanje toplinske vodljivosti nije toliko visoko da bi bilo zanimljivo industriji. Međutim, istraživanja nanofluida na osnovi metala pokazala su mogućnosti primjene ovih sustava.[14]

Das i suradnici istraživali su nanofluide na osnovi Cu nanočestica. Uz 0,3 vol. % koncentraciju Cu nanočestica toplinska vodljivost povećala se za 40 %.[14]



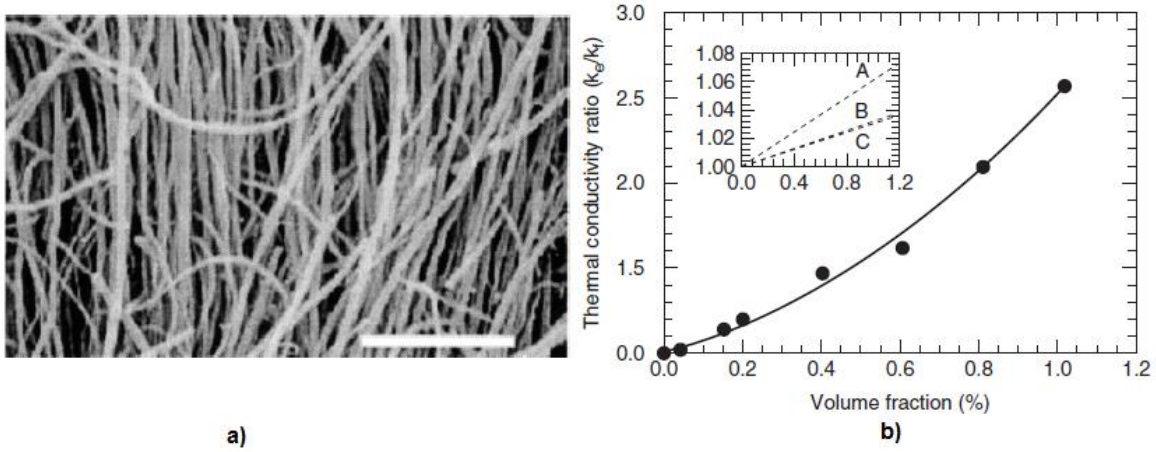
Slika 2.7.4. Povećanje toplinske vodljivosti Cu nanofluida

Na slici 2.7.4. prikazani su rezultati mjerenja Das-a i suradnika.[14] Nanofluidi bez dodatka tioglikolne kiseline kao stabilizatora čuvani dva mjeseca označeni su „old“, odnosno čuvani manje od dva dana označeni su „fresh“. Nanofluidi s dodatkom tioglikolne kiseline označeni su „Cu + Acid“. Na slici 2.7.4. vidljivo je znatno povećanje toplinske vodljivosti nanofluida u

odnosu na bazni fluid, kao i utjecaj tioglikolne kiseline. Uzorak „Cu + Acid“ ostvario je veće povećanje toplinske vodljivosti zbog bolje dispergiranosti nanočestica i veće stabilnosti nanofluida.[14]

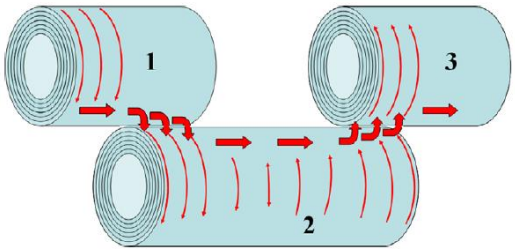
2.7.2. Nanofluidi na osnovi CNT

Nanofluide na osnovi CNT započeli su istraživati Choi i suradnici.[15] Koristili su MWCNT promjera 25 nm i duljine 50 μm. Nanocijevi su suspendirane u sintetskom poli(α-olefinskom ulju). Stabilan nanofluid dobiven je dodatkom 1 vol. % MWCNT-a. Mjerenjem toplinske vodljivosti primijećeno je povećanje od 159 % (slika 2.7.5.).[15] Međutim, u svome radu Choi i suradnici ne spominju korištenje surfaktanata.



Slika 2.7.5. Prikaz: a) SEM mikrograf MWCNT-a, b) Rezultati istraživanja toplinske vodljivosti nanofluida na osnovi MWCNT[15]

Assael i suradnici[16] istraživali su utjecaj vremena homogenizacije (ultrazvučnom sondom) nanofluida i nekih surfaktanata (PAT) na toplinsku vodljivost. Zaključili su kako toplinska vodljivost nanofluida raste sa povećanjem omjera duljina / promjer CNT-a. Prema tome, kraća homogenizacija je poželjna, budući da u suprotnom može doći do skraćenja CNT-a, čime se automatski smanjuje omjer duljina / promjer.[16] Assael, kao razlog tome, navodi kako se toplina uglavnom provodi preko CNT-a u kontaktu, pa je zbog toga poželjno da su CNT dulje i fleksibilnije (slika 2.7.6.)[16]. Tada je veća vjerojatnost da će nekoliko CNT biti u kontaktu i da će se moći brže provesti toplinski impuls. Također, prilikom ispitivanja utjecaja različitih surfaktanata na toplinsku vodljivost, ustvrdili su kako se na granici faza CNT – bazni fluid stvara se toplinski granični sloj koji usporava prijenos topline sa CNT na fluid.[16]



Slika 2.7.6. Shema provođenja topline s jedne na drugu CNT [16]

Štoviše, kao temelj povećanju toplinske vodljivosti takvih nanofluida Assael i suradnici navode trodimenzionalnu mreža CNT-a, za razliku od Brownovog gibanja kod sferičnih čestica.[16]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio proveden je u dvije faze. U obje faze cilj je bio pronaći surfaktant koji će omogućiti najveću stabilnost nanofluida za oba bazna fluida. Korištene su ugljikove nanocijevi različite duljine – u prvoj fazi korištene su MWCNT duljine 50 μm, dok su u drugoj fazi korištene MWCNT duljine u rasponu od 0,5 do 2 μm. Nakon provedenih istraživanja stabilnosti, provedeno je ispitivanje toplinske vodljivosti najstabilnijih nanofluida.

3.1. Materijali

Za pripravu nanofluida korišteni su sljedeći materijali:

- Bazni fluidi:

  1. *PAO 4 ulje* (INA-Maziva Zagreb); T_v = 414 °C, η = 18,75 $mm^2\ s^{-1}$

  ρ = 0,8203 $g\ ml^{-1}$

  2. *YUBASE 4 ulje* (INA-Maziva Zagreb)*;* T_v = 280 °C*,* η = 19,50 $mm^2\ s^{-1}$

  ρ = 0,834 $g\ ml^{-1}$

- Ugljikove nanocijevi:

  1. *MWCNT (Multi-Walled Carbon Nanotubes) Višestjenčane ugljikove nanocijevi* / čistoća > 90 mas. % / duljina 50 μm / vanjski promjer > 8 - 15 nm (Timesnano, Chengdu, Kina)
  2. *MWCNT (Multi-Walled Carbon Nanotubes) Višestjenčane ugljikove nanocijevi* / čistoća > 90 mas. % / duljina 0,5 – 2 μm / vanjski promjer 8 - 15 nm (Timesnano, Chengdu, Kina)

- Površinski aktivne tvari:

  DPA, DPA2, DPA5, DPA10 – polimerni aditivi na bazi disperznog poli(alkil-metakrilata), pripremljeni u laboratoriju, Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju.

  DPS, DPS2, DPS5, DPS10 – polimerni aditivi na bazi disperznog poli(stiren-metakrilata), pripremljeni u laboratoriju, Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju.

3.2. Metode

Uzorci nanofluida pripremani su homogeniziranjem ultrazvučnom sondom, prilikom čega je bilježena predana energija u ovisnosti o vremenu homogeniziranja.

Ispitivana je stabilnost pripravljenih nanofluida praćenjem sedimentacije nanočestica pod utjecajem gravitacije. Uzorci su fotografirani i snimljen je UV/VIS apsorpcijski spektar u

periodu od 0 do 30 dana stajanja. Stabilnim nanofluidima, nakon priprave ispitana je toplinska vodljivost. Također, određena je viskoznost otopina baznih fluida (PAO 4 i YUBASE 4 ulja) i različitih surfaktanata (površinski aktivnih tvari).

3.2.1. Homogeniziranje nanofluida ultrazvučnom sondom

Nanofluidi su homogenizirani pomoću Sonoplus HD 34000 ultrazvučne sonde (Slika 3.2.1.). Sonda koristi frekvenciju od 20 kHz i radi u rasponu snage od 60 - 300 W. Može se koristiti za homogeniziranje volumena od 100 - 2500 ml. Radi na temperaturama između 0 i 120 °C. Glava sonde (tzv. ″špica″) je: UW 3400, ima težinu od 2,1 kg i dimenzije 90-80 mm. Ultrazvučno homogeniziranje u daljnjem tekstu se označava kraticom US.

Za pripravu nanofluida korištena je snaga od 200 W i homogeniziralo se, ovisno o masi uzorka, od 3 do 10 minuta (0,04 minute po 1 gramu uzorka).



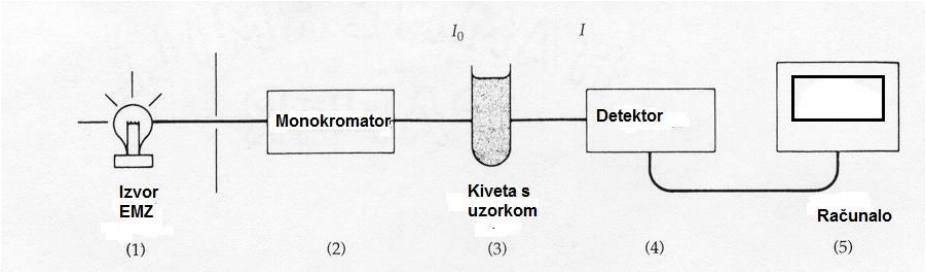
Slika 3.2.1. Ultrazvučna sonda Sonoplus HD 34000

3.2.3. Određivanje stabilnosti nanofluida UV/VIS spektrofotometrom

Spektrofotometrija molekulske apsorpcije UV/VIS dijela spektra elektromagnetskog zračenja (EMZ) je instrumentalna metoda kvantitativne karakterizacije suspenzije ili otopine. Temelji se na Lambert-Beerovom zakonu (4) koji definira ovisnost između smanjenja intenziteta prolaznog zračenja (I_0), svjetlosnog puta kroz uzorak (b), molarnog apsorpcijskog koeficjenta (ε) (koji se mijenja s valnom duljinom (λ)) i koncentracije tvari (c). Lambert-Beerova jednadžba glasi:

$$\log \frac{I_0}{I} = A \equiv b \cdot c \cdot \varepsilon \quad (4)$$

Na slici 3.2.2. prikazana je shema UV/VIS spektrofotometra. Spektrofotometar radi na sljedećem principu: Iz izvora EMZ (1) svjetlost prolazi kroz monokromator (2) koji odabire odgovarajuću valnu duljinu svjetlosti. U ovom eksperimentu korištene su valne duljine od 400 do 700 nm. Zatim svjetlost prolazi kroz uzorak (3), nakon kojeg dolazi do detektora(4). Suspendirane čestice apsorbiraju dio upadnog zračenja, te se ovisno o koncentraciji čestica intenzitet upadnog zračenja smanjuje. Smanjenje intenziteta upadnog zračenja registrira detektor, te šalje podatke u računalo (5) na kojemu su analizirani.



Slika 3.2.2. Shema spektrofotometra

Mjerenje se provodilo na uređaju Shimadzu UV-1650 PC spectrophotometer. Koncentracija dispergiranih nanocijevi može se izračunati pomoću molarnog ekstinkcijskog koeficijenta koji na 500 nm iznosi ε_{500} = 28,6 cm^2 mg^{-1} prema Lambert-Beerovom zakonu.[17]

3.2.4. Određivanje viskoznosti

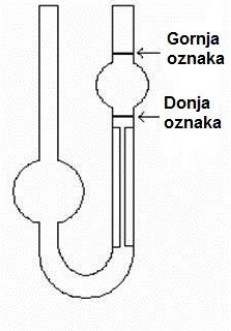
Kinematička viskoznost određena je mjerenjem vremena protoka tekućine kroz kapilaru poznatih dimenzija.

Mjerenje je provedeno pomoću viskozimetra (slika 3.2.3.). Viskozimetar se napuni s mjernom kapljevinom, te se uroni u termostatiranu kupelj. Pomoću propipete napuni se spremnik iznad gornje oznake i zatim se skine propipeta omogućujući kapljevini da slobodno teče kroz kapilaru pod utjecajem gravitacije. Mjeri se vrijeme potrebno da kapljevina prođe od gornje oznake do donje oznake.

Vrijednost kinematične viskoznosti računa se prema jednadžbi:

$$\nu = C \times t \quad (5)$$

gdje je: ν – kinematička viskoznost, $mm^2\ s^{-1}$, C – baždarna konstanta viskozimetra,$mm^2\ s^{-1}$, i t – vrijeme protoka, s.



Slika 3.2.3. Viskozimetar

3.2.5. Mjerenje toplinske vodljivosti

Toplinska vodljivost mjerena je Linseis THB uređajem za mjerenje toplinske vodljivosti Operativno područje uređaja je između -150 °C i 200 °C. Standardna devijacija je ± 2 % . Korišten je senzor THB99. Područje mjerenja mu je od 0,01 W m^{-1} K^{-1} do 100,00 W m^{-1} K^{-1}, s vremenom mjerenja od 35 sekundi. Uređaj ispušta toplinski impuls u otopinu i automatski mjeri toplinsku vodljivost preko odgovarajućeg algoritma vremena i temperature, koristeći integralne eksponencijalne funkcije. Za mjerenje je korišteno 100 ml uzorka.

3.3. Priprema nanofluida i označavanje

3.3.1. Označavanje nanofluida

U ovom radu nanofluidi su označavani prema kombinaciji komponenti koje ih tvore. Prvo slovo imena nanofluida označava bazni fluid (P – PAO 4, Y – YUBASE 4), sljedeća tri slova označavaju ime surfaktanta, a broj koji ih slijedi njegov tip, dok zadnje slovo *C* s pripadajućim brojem označava količinu ugljikovih nanocijevi (npr. *C2* – 2 mg ugljikovih nanocijevi). Na kraju imena može biti povlaka te slovo *A* ili *B.* To označava koji tip MWCNT se koristi u datom uzorku. Na sljedećem primjeru prikazano je označavanje nanofluida:

PDPA2C13 – A

P – Bazni fluid: PAO4 ulje
DPA2 – Surfaktant: DPA2
C13 – Količina MWCNT: 13 mg
A – Duljina nanocijevi: 50 µm

U prvoj fazi eksperimenta korištene su nanocijevi duljine 50 µm i oznake A, dok su u drugoj fazi korištene nanocijevi duljine u rasponu od 0,5 do 2 µm i oznake B.

3.3.2. Priprema nanofluida

Eksperiment je podijeljen na dvije faze u prema duljini ugljikovih nanocijevi koje su korištene. U prvoj fazi eksperimenta pripravljeno je šesnaest nanofluida jednakog udjela nanočestica i surfaktanata, ali s različitim baznim fluidima i surfaktantima, ukupne mase 260 g. U tablici 3.3.1. prikazan je sastav svih šesnaest pripravljenih nanofluida.

Tablica 3.3.1. Sastavi nanofluida pripravljenih u prvoj fazi eksperimenta

Broj uzorka	Ime uzorka	Bazni fluid	Surfaktant	m(MWCNT) mg	m(PAT) mg
1	PDPA – A	PAO 4	DPA	13	-
2	PDPA2 – A	PAO 4	DPA2	13	260
3	PDPA5 – A	PAO 4	DPA5	13	260
4	PDPA10 – A	PAO 4	DPA10	13	260
5	PDPS – A	PAO 4	DPS	13	260
6	PDPS2 – A	PAO 4	DPS2	13	260
7	PDPS5 – A	PAO 4	DPS5	13	260
8	PDPS10 – A	PAO 4	DPS10	13	260
9	YDPA – A	YUBASE 4	DPA	13	260
10	YDPA2 – A	YUBASE 4	DPA2	13	260
11	YDPA5 – A	YUBASE 4	DPA5	13	260
12	YDPA10 – A	YUBASE 4	DPA10	13	260
13	YDPS – A	YUBASE 4	DPS	13	260
14	YDPS2 – A	YUBASE 4	DPS2	13	260
15	YDPS5 – A	YUBASE 4	DPS5	13	260
16	YDPS10 – A	YUBASE 4	DPS10	13	260

Nanofluidi u prvoj fazi eksperimenta pripremljeni su na sljedeći način: otopina odgovarajućih baznih fluida (260 g) i surfaktanata miješana je pomoću magnetskog mješala najmanje 24 sata. Nakon toga u otopinu je dodano 13 mg ugljikovih nanocijevi duljine 50 μm, te je ta smjesa homogenizirana pomoću ultrazvučnog miješala (snaga 200 W, 10 minuta).

Pripremljenim nanofluidima određena je stabilnost, te su odabrani najstabilniji sustavi za oba bazna fluida. Zatim je u sklopu druge faze eksperimenta pripremljeno šesnaest novih nanofluida, s ugljikovim nanocijevima duljine u rasponu od 0,5 do 2 μm, različitim surfaktantima i baznim fluidima, dok je ukupna masa svakog nanofluida jednaka (150 g). U tablici 3.3.2. prikazani su sastavi pripravljenih nanofluida.

U drugoj fazi eksperimenta nanofluidi su pripremljeni na sličan način kao i u prvoj fazi. Otopina odgovarajućih baznih fluida (150 g) i surfaktanata (15 mg) miješana je pomoću

magnetskog mješala 24 sata. Nakon toga u otopinu je dodano 7,5 mg ugljikovih nanocijevi, te je smjesa homogenizirana ultrazvučnom sondom (snaga 200 W, 6 minuta). Postotni udjeli surfaktanata te MWCNT su jednaki u obje faze, ali su pripravljeni uzorci različite ukupne mase zbog toga što je tijekom prve faze eksperimenta zaključeno kako je 260 g uzorka previše za planirana ispitivanja.

Tablica 3.3.2. Sastavi nanofluida pripravljenih u drugoj fazi eksperimenta

Broj uzorka	Ime uzorka	Bazni fluid	Surfaktant	m(MWCNT) mg	m(PAT) / mg
1	PDPA – B	PAO 4	DPA	7,5	150
2	PDPA2 – B	PAO 4	DPA2	7,5	150
3	PDPA5 – B	PAO 4	DPA5	7,5	150
4	PDPA10 – B	PAO 4	DPA10	7,5	150
5	PDPS – B	PAO 4	DPS	7,5	150
6	PDPS2 – B	PAO 4	DPS2	7,5	150
7	PDPS5 – B	PAO 4	DPS5	7,5	150
8	PDPS10 – B	PAO 4	DPS10	7,5	150
9	YDPA – B	YUBASE 4	DPA	7,5	150
10	YDPA2 – B	YUBASE 4	DPA2	7,5	150
11	YDPA5 – B	YUBASE 4	DPA5	7,5	150
12	YDPA10 – B	YUBASE 4	DPA10	7,5	150
13	YDPS – B	YUBASE 4	DPS	7,5	150
14	YDPS2 – B	YUBASE 4	DPS2	7,5	150
15	YDPS5 – B	YUBASE 4	DPS5	7,5	150
16	YDPS10 – B	YUBASE 4	DPS10	7,5	150

Pripravljenim uzorcima određena je stabilnost, a najstabilniji sustavi odabrani su za ispitivanje toplinske vodljivosti. S ciljem određivanja toplinske vodljivosti pripremljeni su nanofluidi s različitim masama ugljikovih nanocijevi (2 – 12 mg), ali s istim udjelima surfaktanta te s ukupnom masom 100 g (za ispitivanje toplinske vodljivosti dovoljno je pripremiti samo 100 g). U tablici 3.3.3. prikazani su sastavi pripremljenih nanofluida.

Tablica 3.3.3. Sastavi nanofluida pripravljenih u svrhu mjerenja toplinske vodljivost

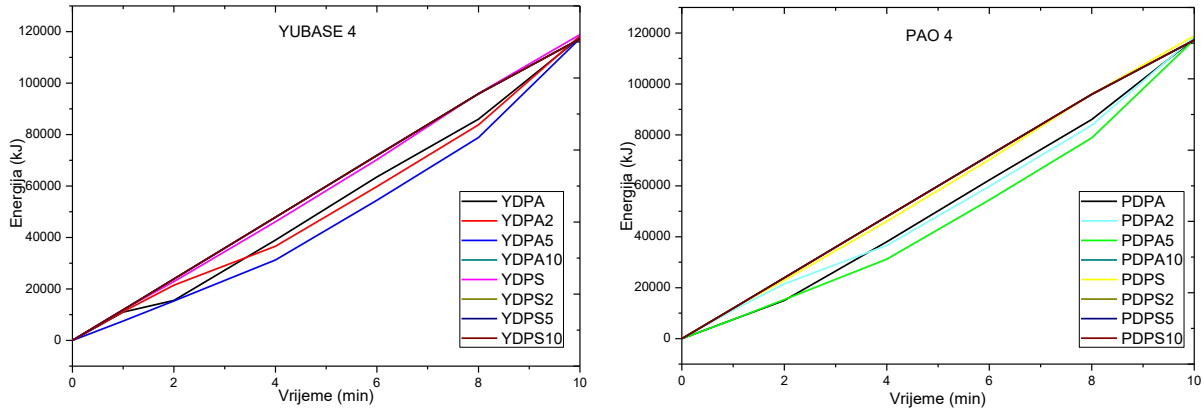
Broj uzorka	Ime uzorka	Bazni fluid	Surfaktant	m(MWCNT) mg	m(PAT) / mg
1	PDPS10**C2** – A	PAO 4	DPS10	2	100
2	PDPS10**C4** – A	PAO 4	DPS10	4	100
3	PDPS10**C6** – A	PAO 4	DPS10	6	100
4	PDPS10**C8** – A	PAO 4	DPS10	8	100
5	PDPS10**C12** – A	PAO 4	DPS10	12	100
6	PDPS10**C2** – B	PAO 4	DPS10	2	100
7	PDPS10**C4** – B	PAO 4	DPS10	4	100
8	PDPS10**C6** – B	PAO 4	DPS10	6	100
9	PDPS10**C8** – B	PAO 4	DPS10	8	100
10	YDPS10**C2** – A	YUBASE 4	DPS10	2	100
11	YDPS10**C4** – A	YUBASE 4	DPS10	4	100
12	YDPS10**C6** – A	YUBASE 4	DPS10	6	100
13	YDPS10**C8** – A	YUBASE 4	DPS10	8	100
14	YDPS10**C12** – A	YUBASE 4	DPS10	12	100
15	YDPS10**C2** – B	YUBASE 4	DPS10	2	100
16	YDPS10**C4** – B	YUBASE 4	DPS10	4	100
17	YDPS10**C6** – B	YUBASE 4	DPS10	6	100
18	YDPS10**C8** – B	YUBASE 4	DPS10	8	100

4. REZULTATI I RASPRAVA

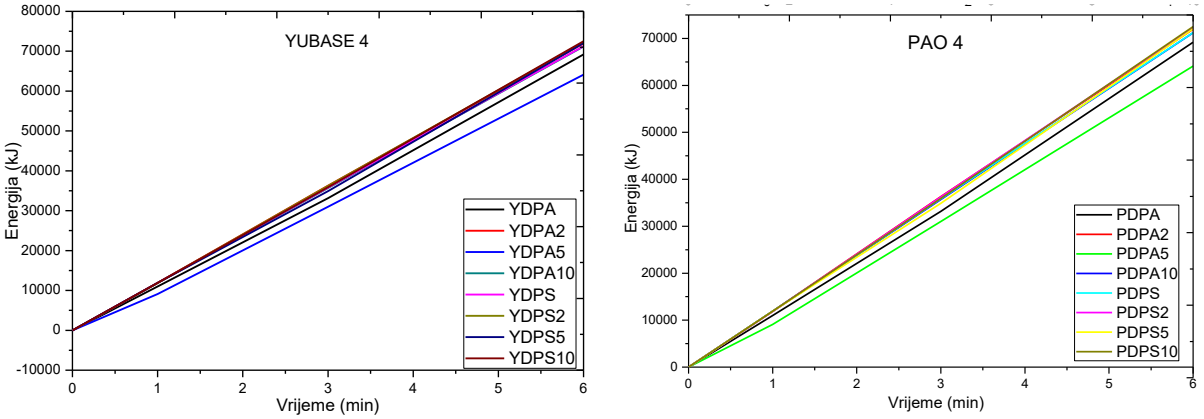
4.1. Praćenje predane energije prilikom homogeniziranja nanofluida

Kako bi se osigurala ponovljivost rezultata, mjerena je energija predana nanofluidu tijekom homogeniziranja ultrazvučnom sondnom.

Na slikama 4.1.1. i 4.1.2. prikazane su predane energije tijekom homogeniziranja nanofluida.



Slika 4.1.1. Predana energija prilikom ultrazvučnog homogeniziranja – prva faza



Slika 4.1.2. Predana energija prilikom ultrazvučnog homogeniziranja – druga faza

Slike 4.1.1 i 4.1.2. dokazuju da je prilikom priprave svih nanofluida predana slična količina energije nanofluidima.

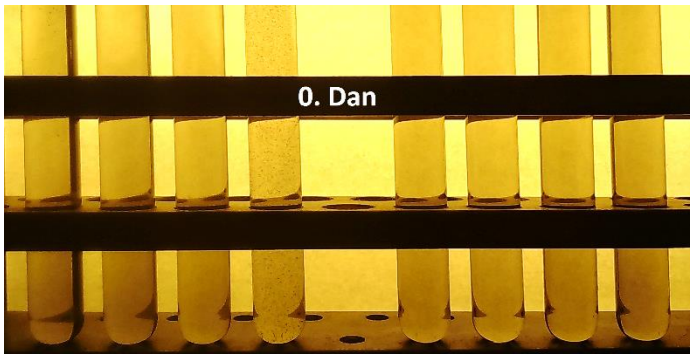
4.2. Određivanje stabilnosti nanofluida

4.2.1. Određivanje stabilnosti nanofluida u prvoj fazi eksperimenta

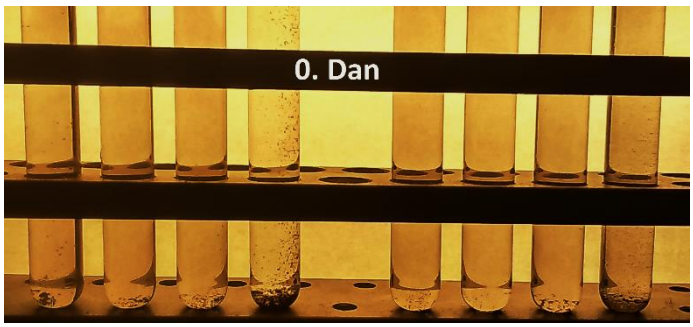
Stabilnost nanofluida određena je sedimentacijskim testom. Uzorci nanofluida sedimentirali su pod utjecajem gravitacije 30 dana. Zatim je stabilnost nanofluida određena vizualnom i spektrofotometrijskom metodom. Spektrofotometrijskom metodom mjeren je UV/VIS apsorpcijski spektar nanofluida, te je izračunata koncentracija pomoću baždarnog pravca i molarnog ekstincijskog koeficijenta pri 500 nm (28,6 cm^2 / mg). Raspršenost je računata kao

omjer izmjerene vrijednosti koncentracije i teoretske koncentracije (tj. dodane količine) MWCNT u nanofluidu.

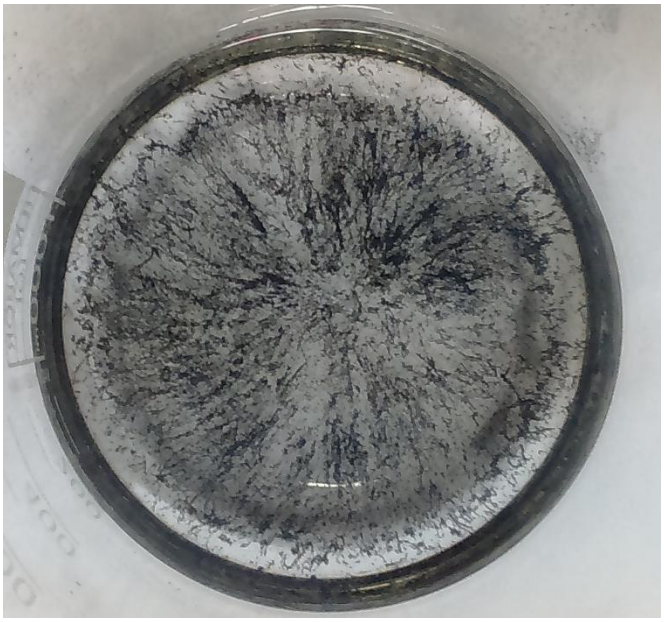
Na slikama 4.2.1. i 4.2.. prikazan je sedimentacijski test nanofluida pripravljenih u prvoj fazi eksperimenta. Primjećuje se neočevikavana prozirnost uzoraka u epruvetama bez stvaranja taloga na dnu epruvete. Uzorci u epruvetama ostaju nepromijenjenog izgleda tijekom trajanja eksperimenta, dok su uzorci u čašama (uzorci namijenjeni za druga ispitivanja – slike 4.2.3. i 4.2.4.) u potpunosti aglomerirali nakon sedam dana.



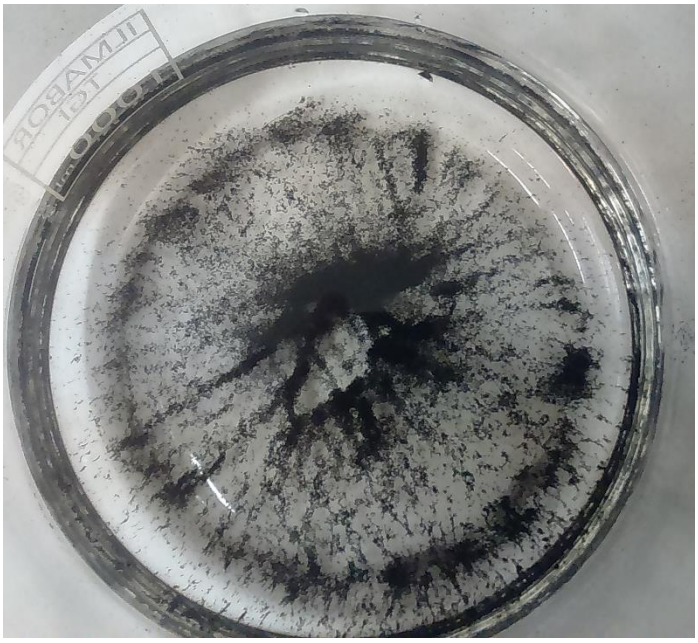
Slika 4.2.1. Sedimentacijski test nanofluida (s lijeva na desno: PDPS10, PDPS5, PDPS2, PDPS, PDPA, PDPA2, PDPA5, PDPA10), 0. dan



Slika 4.2.2. Sedimentacijski test nanofluida (s lijeva na desno: YDPS10, YDPS5, YDPS2, YDPS, YDPA, YDPA2, YDPA5, YDPA10), 0. dan

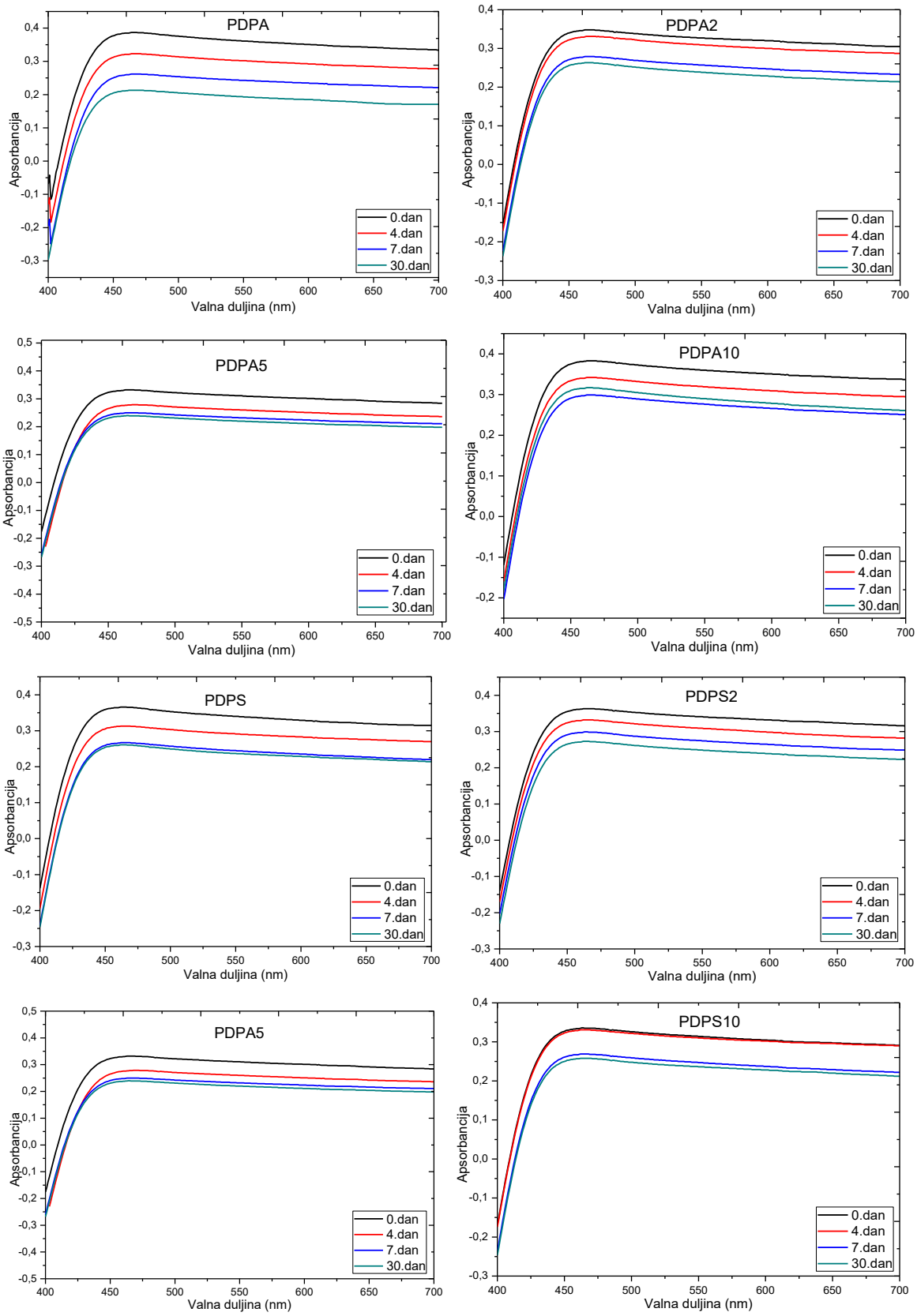


Slika 4.2.3. Uzorak *YDPS* sedam dana nakon pripreme

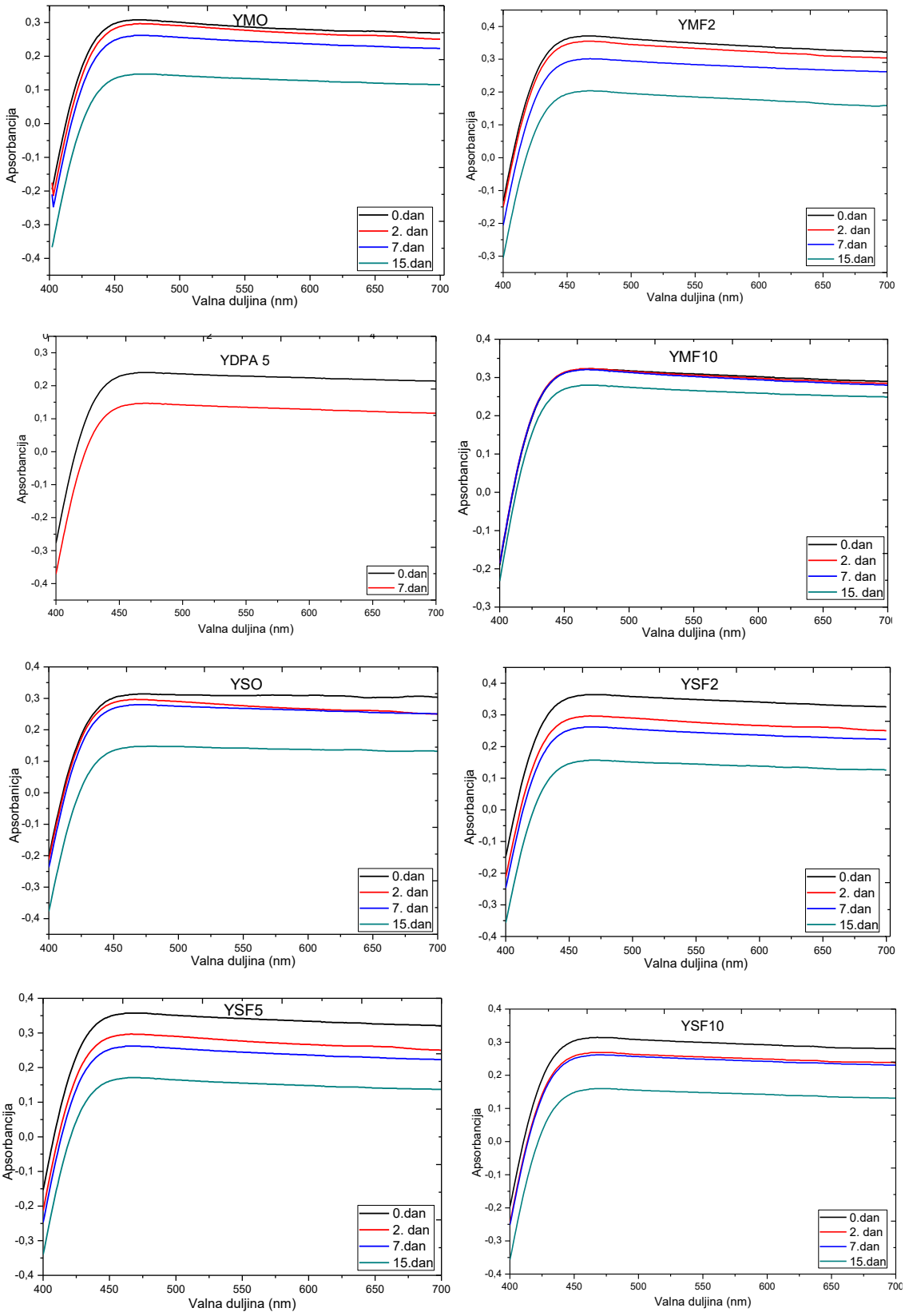


Slika 4.2.4. Uzorak *PDPA5* sedam dana nakon pripreme

Na slici 4.2.5. prikazani su UV/VIS apsorpcijski spektri nanofluida koji su sedimentirali pod utjecajem gravitacije od 0 do 30 dana.



Slika 4.2.5. Promjena apsorbancije s vremenom sedimentiranja za sustave PAO4 + PAT + MWCNT

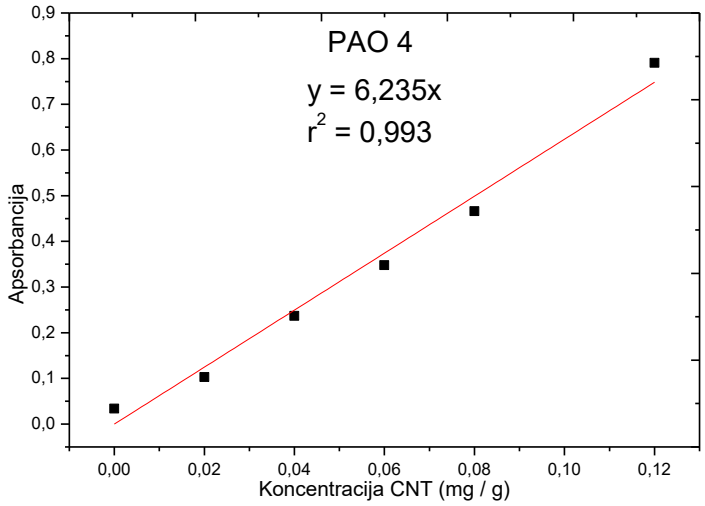


Slika 4.2.6. Promjena apsorbancije s vremenom sedimentiranja za sustave YUBASE4 + PAT + MWCNT

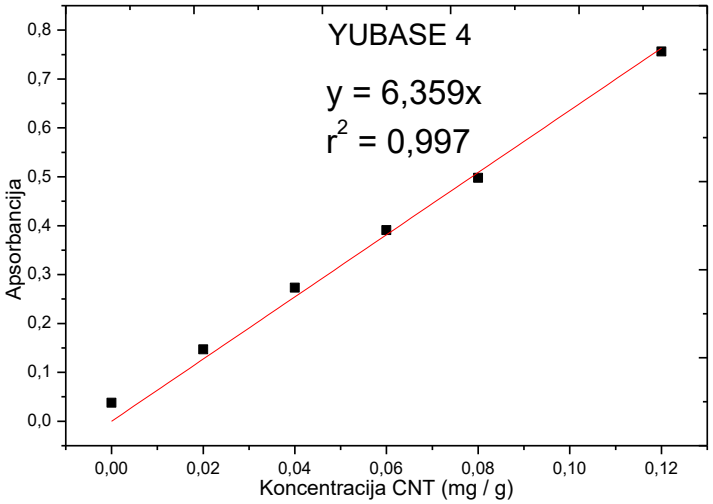
Rezultati su u skladu s vizualnim sedimentacijskim testom. Svi uzorci imaju vrlo malu apsorbanciju, što ukazuje na to da su nanocijevi aglomerirale u sitne aglomerate.

Raspršenost ugljikovih nanocijevi računata je pomoću dviju metoda: metodom molarnog ekstincijskog koeficijenta pri 500 nm i metodom baždarnog pravca.

Na slikama 4.2.7. i 4.2.8. prikazani su baždarni pravci. Pripravljeno je po pet nanofluida različitih koncentracija MWCNT za svaki bazni fluid i izmjeren im je UV/VIS apsorpcijski spektar. Linearnom regresijom dobiven je pravac y = a × x s koeficijentom smjera 6,235 za PAO 4 ulje, odnosno 6,359 za YUBASE 4 ulje. Pomoću tih jednadžbi kasnije su računate raspršenosti nanofluida.



Slika 4.2.7. Baždarni pravac za PAO 4 ulje



Slika 4.2.8. Baždarni pravac za YUBASE 4 ulje

U tablici 4.2.1. prikazane su vrijednosti raspršenosti, dobivene kao omjer izračunate vrijednosti koncentracije nanofluida i teorijske koncentracije, za nanofluide koji su sedimentirali gravitacijskom sedimentacijom.

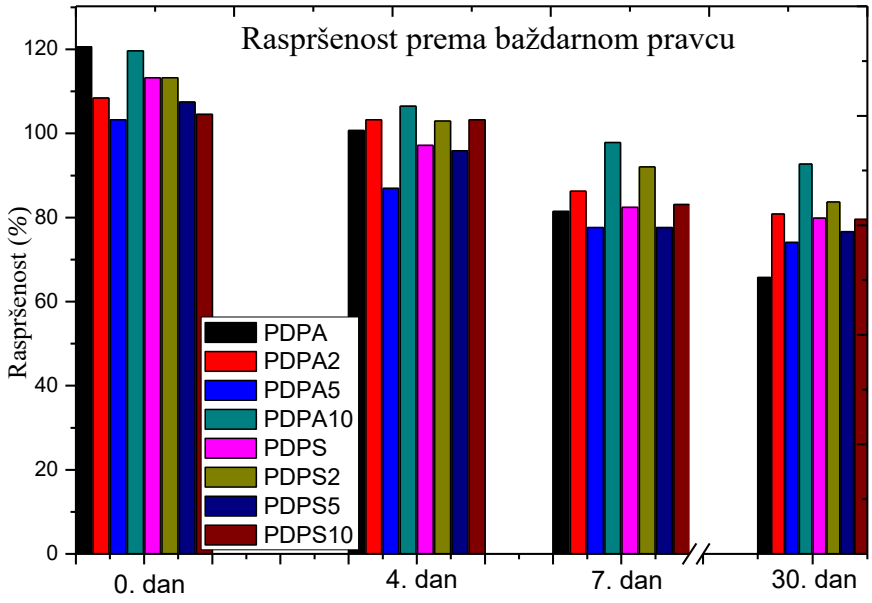
Tablica 4.2.1. Vrijednosti raspršenosti uzoraka nanofluida baziranih na PAO 4 ulju nakon gravitacijske sedimentacije *(gornji red – prema baždarnom pravcu, donji red – prema ekstincijskom koeficijentu)

Raspršenost (%) *	0. dan	4. dan	7. dan	30. dan
PDPA	120,60	100,71	81,46	85,75
	26,30	21,95	17,76	14,33
PDPA2	108,41	103,28	86,23	80,82
	23,63	22,52	18,81	17,62
PDPA5	103,27	86,92	77,62	74,09
	22,52	22,44	18,95	16,92
PDPA10	119,64	106,48	97,82	92,69
	26,08	23,21	21,32	20,20
PDPS	113,22	97,18	82,42	79,86
	24,68	21,18	17,97	17,41
PDPS2	113,22	102,95	92,05	83,71
	24,68	22,44	20,06	18,25
PDPS5	107,44	95,90	77,62	76,65
	23,42	20,90	16,92	16,71
PDPS10	104,56	103,27	83,07	79,54
	22,79	22,51	18,11	17,34

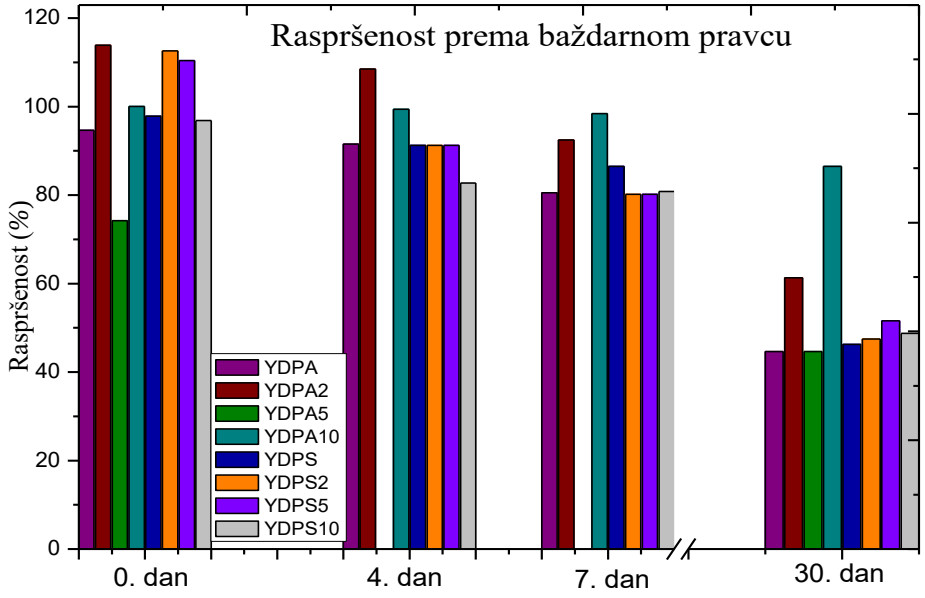
Tablica 4.2.2. Vrijednosti raspršenosti uzoraka nanofluida baziranih na YUBASE 4 ulju nakon gravitacijske sedimentacije *(gornji red – prema baždarnom pravcu, donji red – prema ekstincijskom koeficijentu)

Raspršenost (%) *	0. dan	4. dan	7. dan	30. dan
YDPA	94,66	91,52	80,52	44,66
	21,05	20,35	17,90	9,93
YDPA2	113,85	108,50	92,47	61,33
	25,32	24,12	20,559	13,63
YDPA5	74,22	-	-	44,66
	16,50	-	-	9,93
YDPA10	100,01	99,38	98,44	86,49
	22,23	22,09	21,88	19,23
YDPS	97,81	91,20	86,49	46,23
	21,75	20,28	17,83	10,28
YDPS2	112,59	91,20	80,20	47,49
	25,54	20,28	17,83	10,55
YDPS5	110,39	91,20	80,20	51,58
	24,54	20,28	17,8	11,47
YDPS10	96,87	82,71	80,83	48,74
	21,54	1,39	17,76	10,84

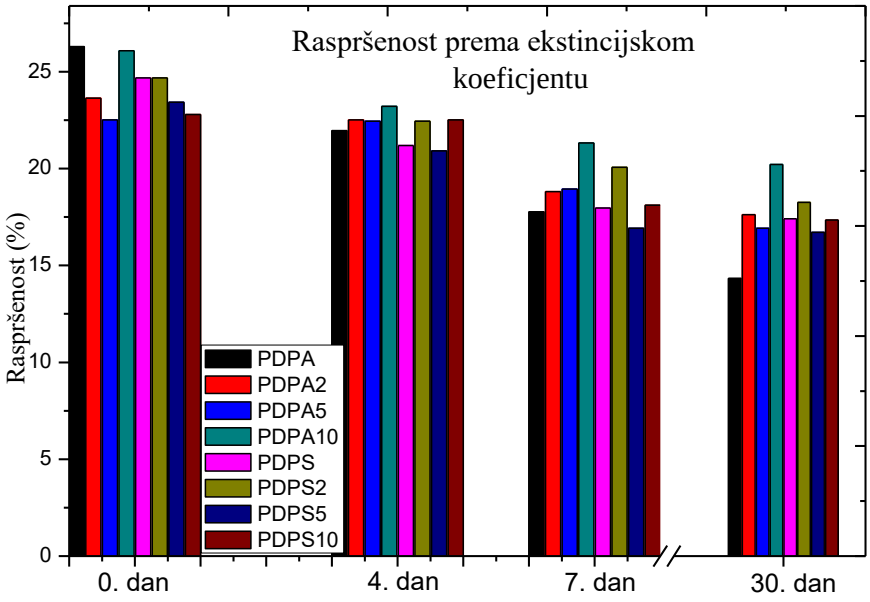
Na slikama 4.2.9. – 4.2.12. predočene su raspršenosti ugljikovih nanocijevi u nanofluidima koji su sedimentirali gravitacijskom sedimentacijom određeni broj dana (od 0 do 30 dana). Vidljivo je kako se vrijednosti raspršenosti računate dvjema metodama uvelike razlikuju. Molarni ekstincijski koeficijent jest fizikalno-kemijska veličina koje se univerzalno koristi za sve sustave pri valnoj duljini od 500 nm. Baždarni pravac određuje se eksperimentalno i specifičan je za svaki zasebni sustav. Najvjerojatniji uzrok razlici u vrijednostima raspršenosti jest da se nanocijevi nisu u potpunosti raspršile, tj. stvorili su se sitni aglomerati neposredno nakon ultrazvučne homogenizacije. Eksperimentalnim određivanjem baždarnog pravca u korelaciju nisu dovedene apsorbancije potpuno raspršenih nanocijevi s njihovom koncentracijom, već apsorbancije sitnih aglomerata. To se može potvrditi vizualnom inspekcijom uzoraka gdje je jasno da raspršenost nije ni približno 100 %, dok se metodom baždarnog pravca dobiju raspršenosti veće od 100 %. Prema tome, metoda baždarnog pravca nije prikladna za računanje raspršenosti ovih sustava.



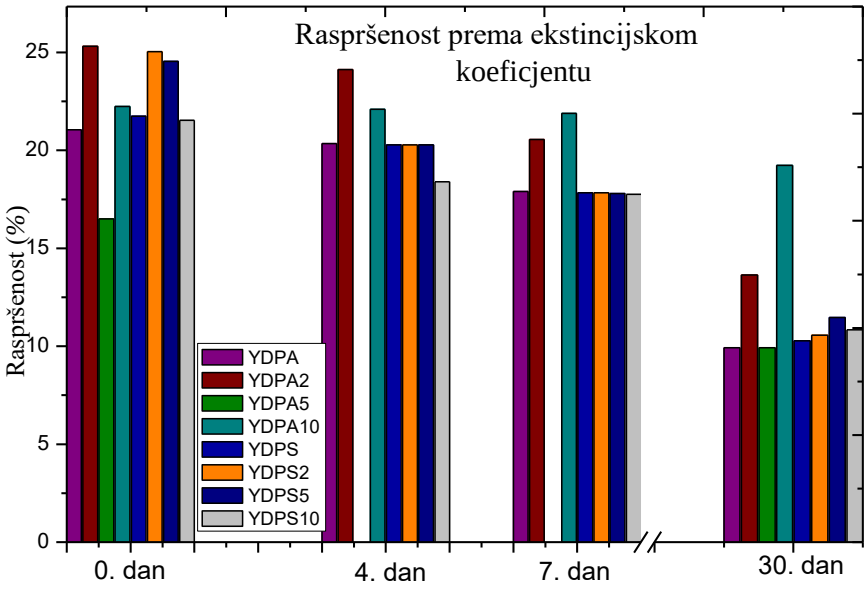
Slika 4.2.9. Raspršenost nanofluida baziranih na PAO 4 ulju tijekom gravitacijske sedimentacije (prema baždarnom pravcu)



Slika 4.2.10. Raspršenost nanofluida baziranih na YUBASE 4 ulju tijekom gravitacijske sedimentacije (prema baždarnom pravcu)



Slika 4.2.11. Raspršenost nanofluida baziranih na PAO 4 ulju tijekom gravitacijske sedimentacije (prema molarnom ekstincijskom koeficijentu)



Slika 4.2.12. Raspršenost nanofluida baziranih na YUBASE 4 tijekom gravitacijske sedimentacije (prema molarnom ekstincijskom koeficijentu)

Temeljem slika 4.2.9. – 4.2.12. može se zaključiti kako su najstabilniji nanofluidi nakon 30 dana PDPA10 i YDPA10.

4.2.2. Određivanje stabilnosti nanofluida u drugoj fazi eksperimenta

Na slikama 4.2.13. i 4.2.14. prikazan je sedimentacijski test nanofluida pripravljenih u drugoj fazi eksperimenta, u kojoj su pripremljeni nanofluidi s ugljikovim nanocijevima duljine 0,5 – 2 μm. Vizualnim pregledom uzoraka jasno je kako je samo četiri uzoraka stabilno – PDPA10, PDPS10, YPDA10 i YDPS10. Tim uzorcima mjereni su UV/VIS apsorpcijski spektri, te je računata raspršenost. Ostali uzorci su izuzetno nestabilni i aglomerirali su nekoliko sati nakon ultrazvučnog homogeniziranja (Slika 4.2.15.)



Slika 4.2.13. Sedimentacijski test nanofluida (s lijeva na desno: PDPA, PDPA2, PDPA5, PDPA10, PDPS, PDPS2, PDPS5, PDPS10, YDPA, YDPA2, YDPA5, YDPA10, YDPS, YDPS2, YDPS5, YDPS10), 0. dan

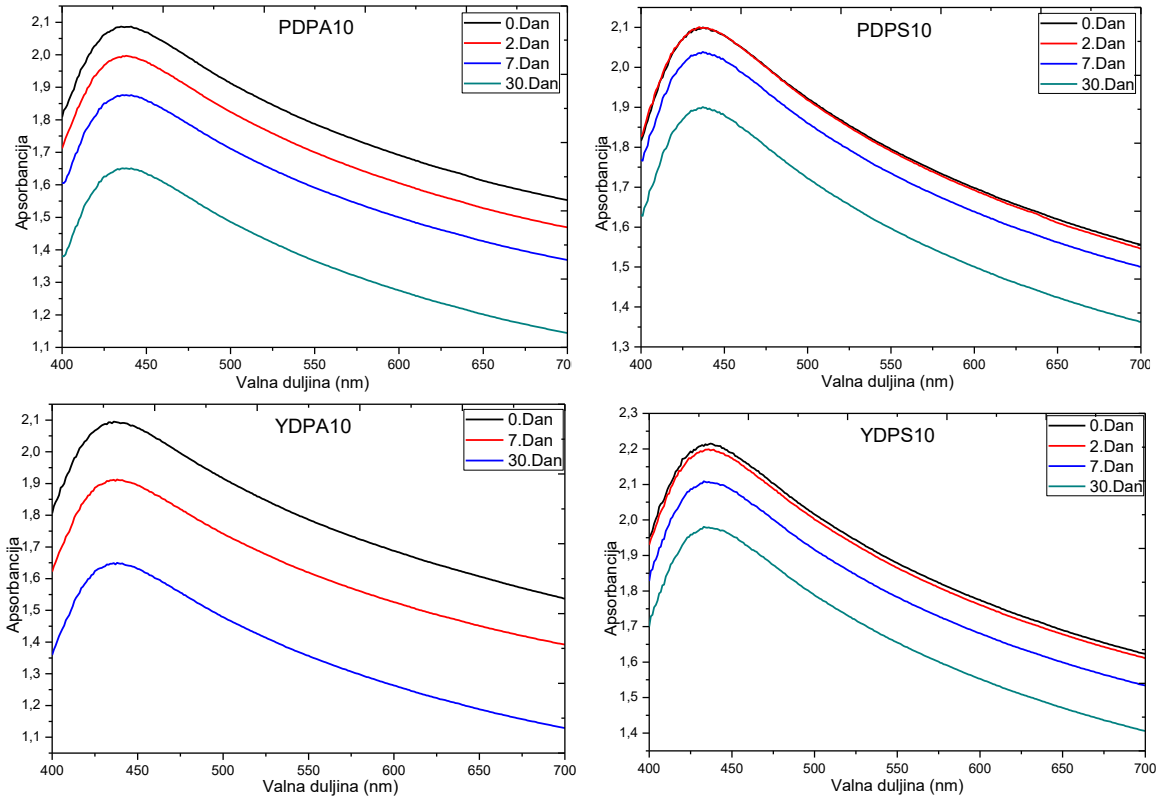


Slika 4.2.14. Sedimentacijski test nanofluida (s lijeva na desno: PDPA, PDPA2, PDPA5, PDPA10, PDPS, PDPS2, PDPS5, PDPS10, YDPA, YDPA2, YDPA5, YDPA10, YDPS, YDPS2, YDPS5, YDPS10), 30. dan



Slika 4.2.15. Uzorak PDPA2 nekoliko sati nakon ultrazvučnog homogeniziranja

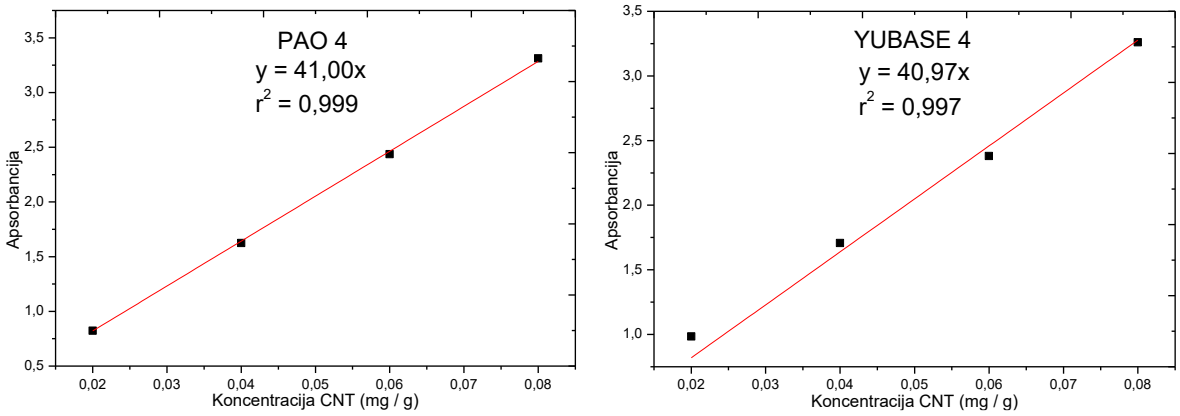
Na slici 4.2.16. prikazani su UV/VIS apsorpcijski spektri nanofluida koji su sedimentirali gravitacijskom sedimentacijom (0 - 30 dana).



Slika 4.2.16. Promjena apsorbancije s vremenom sedimentiranja za sustave PAO4 / YUBASE4 + PAT + MWCNT

Raspršenost se, kao i u prvoj fazi eksperimenta, određivala pomoću metode molarnog ekstincijskog koeficijenta pri 500 nm i metode baždarnog pravca.

Na slici 4.2.17. prikazani su baždarni pravci. Pripravljeno je po četiri nanofluida različitih koncentracija MWCNT za svaki bazni fluid i izmjeren im je UV/VIS apsorpcijski spektar. Linearnom regresijom dobiven je pravac $y = a \times x$ s koeficijentom smjera 40,00 za PAO 4 ulje, odnosno 40,97 za YUBASE 4 ulje. Pomoću tih jednadžbi kasnije su računate raspršenosti nanofluida.



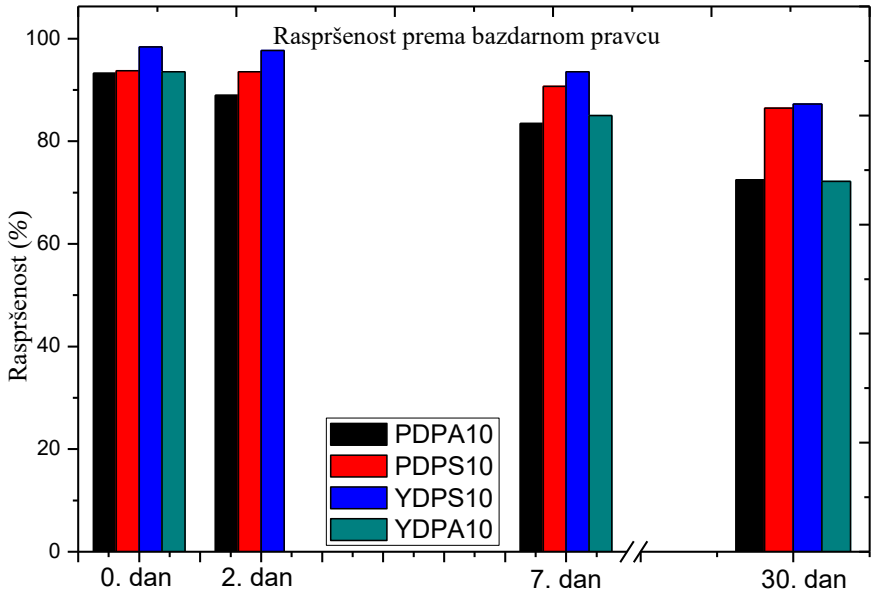
Slika 4.2.17. Baždarni pravac za PAO 4 i YUBASE 4 ulja

U tablici 4.2.3. prikazane su vrijednosti raspršenosti, dobivene kao omjer izračunate vrijednosti koncentracije nanofluida i početne koncentracije, za nanofluide koji su sedimentirali gravitacijskom sedimentacijom.

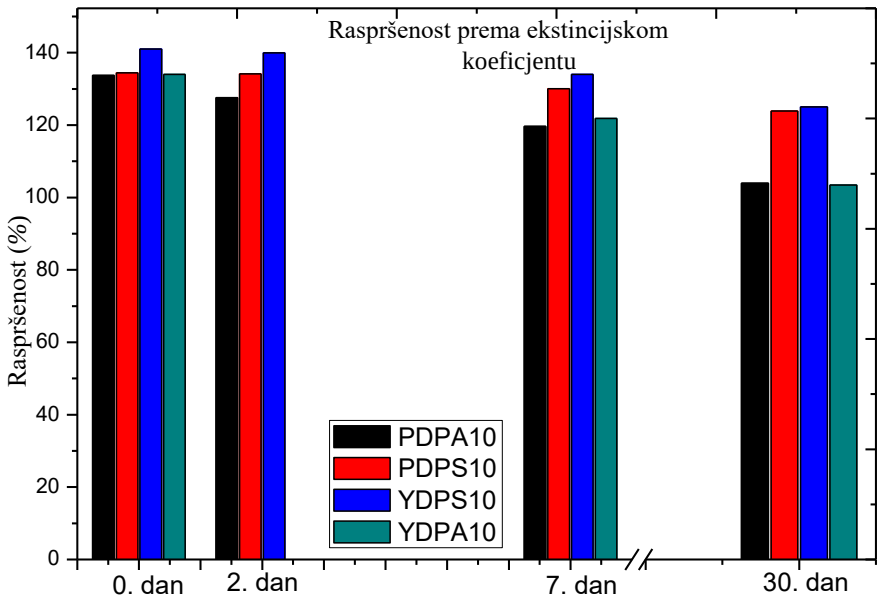
Tablica 4.2.3. Vrijednosti raspršenosti uzoraka nanofluida nakon gravitacijske sedimentacije *(gornji red – prema baždarnom pravcu, donji red – prema ekstincijskom koeficijentu)

Raspršenost (%) *	**0. dan**	**2. dan**	**7. dan**	**30. dan**
PDPA10	93,26	88,97	83,46	72,48
	133,70	127,55	119,65	103,91
PDPS10	93,75	93,56	90,73	86,43
	134,40	134,13	130,07	123,91
YDPA10	93,53	-	85,03	72,19
	133,98	-	121,81	103,43
YDPS10	98,41	97,67	93,53	87,27
	140,97	139,93	133,98	125,03

Na slikama 4.2.18. i 4.2.19. prikazane su raspršenosti MWCNT-a u nanofluidima koji su sedimentirali gravitacijskom sedimentacijom određeni broj dana (od 0 do 30 dana). Vrijednosti raspršenosti izračunate su pomoću baždarnog pravca i molarnog ekstincijskog koeficijenta pri 500 nm (28,6 cm^2 / mg).



Slika 4.2.18. Raspršenost nanofluida nakon gravitacijske sedimentacije (prema baždarnom pravcu)



Slika 4.2.19. Raspršenost nanofluida nakon gravitacijske sedimentacije (prema molarnom ekstincijskom koeficijentu)

Vidljivo je kako se raspršenost vrlo malo smanjuje, te se može zaključiti kako su nanofluidi stabilni, što je u skladu s vizualnim sedimentacijskim testom.

Iz rezultata ispitivanja sedimentacije može se zaključiti kako nanocijevi B nisu kompatibilne s ispitivanim baznim fluidima, osim u posebnim uvjetima, odnosno s prisutnošću određenih surfaktanata.

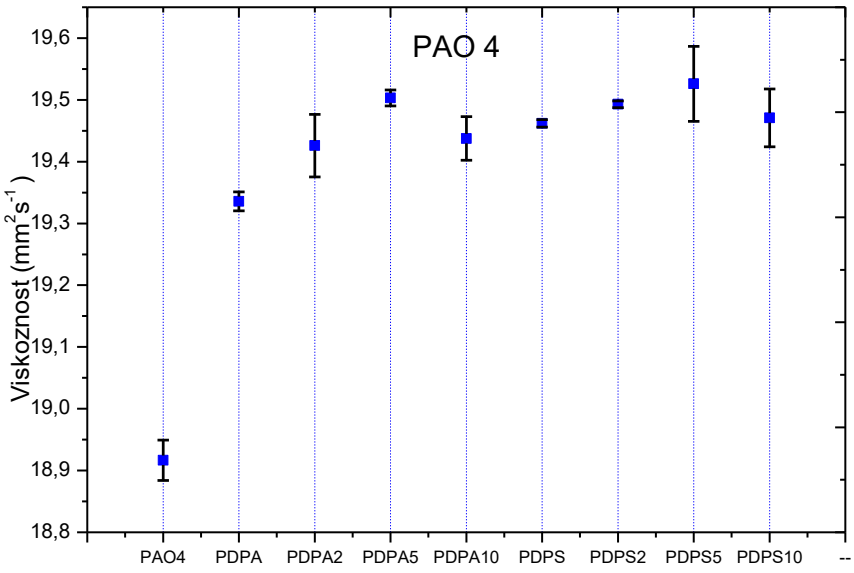
4.3. Određivanje viskoznosti

S ciljem određivanja viskoznosti pripremljene su otopine odgovarajućih surfaktanata u baznim fluidima, bez dodatka MWCNT. Sukladno Stokesovoj jednadžbi (2) viskoznost otopine važan je faktor u sedimentaciji, tj. brzina sedimentacije smanjuje se povećanjem viskoznosti otopine. Dodatkom surfaktanta očekuje se povećanje vrijednosti viskoznosti, obzirom da se radi o organskim polimerima. U tablici 4.3.1. prikazane su dobivene vrijednosti viskoznosti otopina.

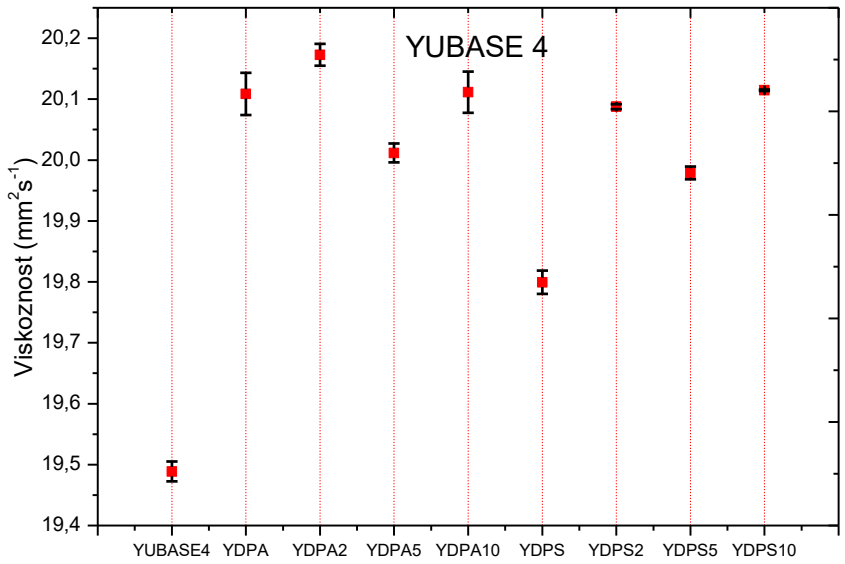
Tablica 4.3.1. Vrijednosti viskoznosti otopina surfaktanata u baznim fluidima

Uzorak	Temperatura, °C	Kinematička viskoznost, $mm^2\ s^{-1}$
PAO 4	$40 \pm 0{,}1$	$18{,}92 \pm 0{,}03$
PAO 4 + 0,1 % DPA	$40 \pm 0{,}1$	$19{,}34 \pm 0{,}01$
PAO 4 + 0,1 % DPA2	$40 \pm 0{,}1$	$19{,}43 \pm 0{,}05$
PAO 4 + 0,1 % DPA5	$40 \pm 0{,}1$	$19{,}50 \pm 0{,}01$
PAO 4 + 0,1 % DPA10	$40 \pm 0{,}1$	$19{,}44 \pm 0{,}03$
PAO4 + 0,1 % DPS	$40 \pm 0{,}1$	$19{,}46 \pm 0{,}06$
PAO 4 + 0,1 % DPS2	$40 \pm 0{,}1$	$19{,}49 \pm 0{,}06$
PAO4 + 0,1 % DPS5	$40 \pm 0{,}1$	$19{,}53 \pm 0{,}06$
PAO4 + 0,1 % DPS10	$40 \pm 0{,}1$	$19{,}47 \pm 0{,}04$
YUBASE4	$40 \pm 0{,}1$	$19{,}48 \pm 0{,}01$
YUBASE4 + 0,1 % DPA	$40 \pm 0{,}1$	$20{,}11 \pm 0{,}03$
YUBASE4 + 0,1 % DPA2	$40 \pm 0{,}1$	$20{,}17 \pm 0{,}01$
YUBASE4 + 0,1 % DPA5	$40 \pm 0{,}1$	$20{,}01 \pm 0{,}03$
YUBASE4 + 0,1 % DPA10	$40 \pm 0{,}1$	$20{,}11 \pm 0{,}01$
YUBASE4 + 0,1 % DPS	$40 \pm 0{,}1$	$19{,}79 \pm 0{,}01$
YUBASE4 + 0,1 % DPS2	$40 \pm 0{,}1$	$20{,}08 \pm 0{,}00$
YUBASE4 + 0,1 % DPS5	$40 \pm 0{,}1$	$19{,}98 \pm 0{,}01$
YUBASE4 + 0,1 % DPS10	$40 \pm 0{,}1$	$20{,}11 \pm 0{,}00$

Na slikama 4.3.2. i 4.3.3. predočene su viskoznosti otopina sa dodatkom 0,1% surfaktanta.



Slika 4.3.2 Viskoznosti otopina 0,1% surfaktanta u PAO 4 ulju (40 °C)



Slika 4.3.3 Viskoznosti otopina 0,1% surfaktanta u YUBASE 4 ulju (40 °C)

Iz slika 4.3.2. i 4.3.3. vidljivo je da dodatak surfaktanata baznim fluidima povećava viskoznost sustava za do 2,2 % u PAO 4 ulju, odnosno do 3,5 % u YUBASE 4 ulju.

Dodatak surfaktanta ima dvojak učinak na stabilnost nanofluida. Osnovna funkcija jest adsorpcija na površinu ugljikovih nanocijevi čime se povećava sterička i elektrostatska barijera među nanocijevim[18]. To sprečava aglomeriranje ugljikovih nanocijevi, što direktno smanjuje brzinu sedimentacije nanofluida. Dodatna funkcija surfaktanta, kao organskog polimera, jest povećanje viskoznosti otopine u odnosu na bazni fluid, čime se sukladno

Stokesovoj jednadžbi smanjuje brzina sedimentacije zbog smanjenja pokretljivost makromolekula u takvoj otopini.[19]

4.4. Mjerenje toplinske vodljivosti

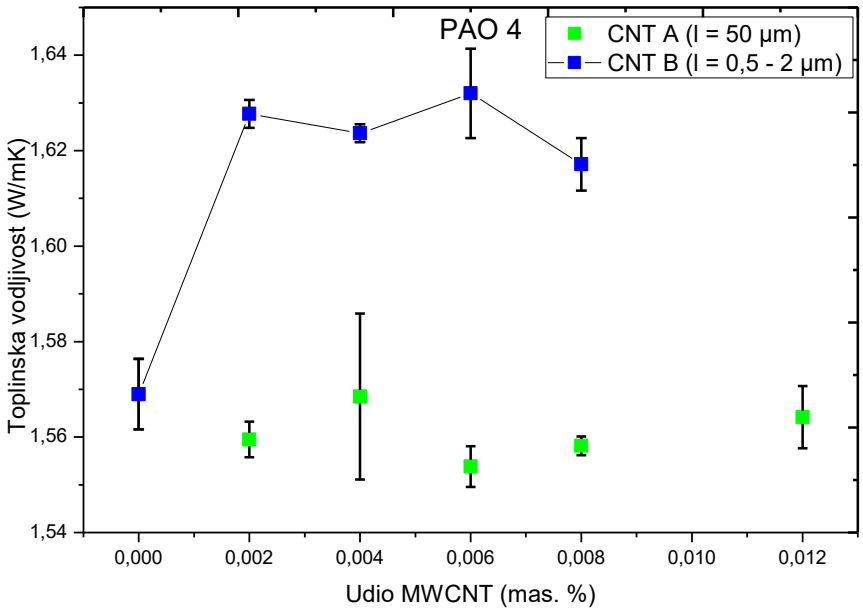
Pripremljenim nanofluidima izmjerena je toplinska vodljivost Linseis THB uređajem. Senzor (pločica) se uroni u uzorak nanofluida zatim šalje toplinski impuls u nanofluid i mjeri temperaturu u vremenskoj ovisnosti (djeluje kao induktor topline i senzor temperature). Ako uzorak dobro provodi toplinu, toplina dovedena u uzorak putem pločice brzo će se proširiti uzorkom, te tako smanjiti lokalnu temperaturu fluida oko senzora. Senzor uređaja registrira smanjenje topline i pomoću odgovarajućeg algoritma računa koeficijent toplinske vodljivosti. Ta se metoda naziva metodom toplinskog impulsa.

U tablici 4.4.1. prikazani su rezultati mjerenja toplinske vodljivosti uzoraka.

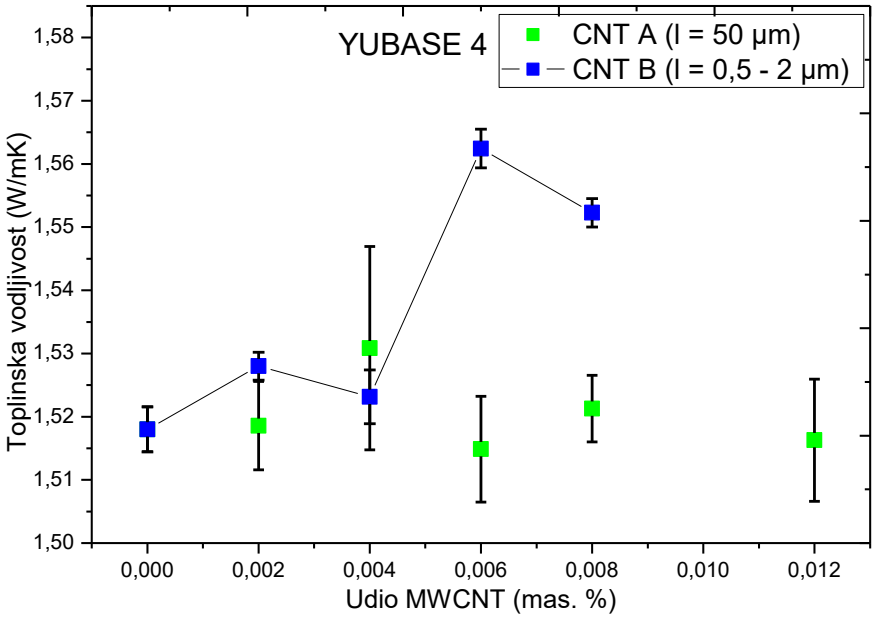
Tablica 4.4.1. Rezultati mjerenja toplinske vodljivosti uzoraka nanofluida

Uzorak	**Toplinska vodljivost (W/mK)**	**Temperatura mjerenja (°C)**
PAO 4	$1{,}569 \pm 0{,}007$	$24{,}96 \pm 0{,}59$
PDPS10**C2** – A	$1{,}559 \pm 0{,}003$	$24{,}59 \pm 0{,}43$
PDPS10**C4** – A	$1{,}568 \pm 0{,}001$	$25{,}7 \pm 0{,}17$
PDPS10**C6** – A	$1{,}554 \pm 0{,}004$	$24{,}90 \pm 0{,}10$
PDPS10**C8** – A	$1{,}558 \pm 0{,}001$	$25{,}23 \pm 0{,}17$
PDPS10**C12** – A	$1{,}564 \pm 0{,}006$	$24{,}79 \pm 0{,}14$
PDPS10**C2** – B	$1{,}630 \pm 0{,}007$	$24{,}99 \pm 0{,}17$
PDPS10**C4** – B	$1{,}624 \pm 0{,}002$	$25{,}01 \pm 0{,}25$
PDPS10**C6** – B	$1{,}632 \pm 0{,}009$	$25{,}24 \pm 0{,}17$
PDPS10**C8** – B	$1{,}617 \pm 0{,}005$	$25{,}08 \pm 0{,}09$
YUBASE 4	$1{,}518 \pm 0{,}003$	$25{,}22 \pm 0{,}18$
YDPS10**C2** – A	$1{,}518 \pm 0{,}006$	$24{,}91 \pm 0{,}16$
YDPS10**C4** – A	$1{,}531 \pm 0{,}010$	$25{,}34 \pm 0{,}22$
YDPS10**C6** – A	$1{,}515 \pm 0{,}008$	$24{,}42 \pm 0{,}13$
YDPS10**C8** – A	$1{,}522 \pm 0{,}005$	$25{,}33 \pm 0{,}10$
YDPS10C**12** – A	$1{,}516 \pm 0{,}009$	$24{,}97 \pm 0{,}10$
YDPS10**C2** – B	$1{,}528 \pm 0{,}007$	$24{,}84 \pm 0{,}65$
YDPS10**C4** – B	$1{,}523 \pm 0{,}002$	$24{,}79 \pm 0{,}14$
YDPS10**C6** – B	$1{,}562 \pm 0{,}003$	$24{,}93 \pm 0{,}14$
YDPS10**C8** – B	$1{,}552 \pm 0{,}002$	$24{,}92 \pm 0{,}07$

Na slikama 4.4.1. i 4.4.2. predočeni su rezultati mjerenja toplinske vodljivosti.



Slika 4.4.1. Uspredba promjene toplinske vodljivosti u ovisnosti o udjelu MWCNT za nanocijevi različite duljine u PAO 4 ulju



Slika 4.4.2. Uspredba promjene toplinske vodljivosti u ovisnosti o udjelu MWCNT za nanocijevi različite duljine u YUBASE 4 ulju

Temeljem slika 4.4.1. i 4.4.2. može se zaključiti kako nanofluidi s kraćim ugljikovim nanocijevima (u rasponu od 0,5 do 2 μm) bolje provode toplinu u odnosu na nanofluide s duljim nanocijevima (50 μm).

Najveće povećanje toplinske vodljivosti (do 4 %) ostvario je nanofluid na bazi PAO 4 ulja s nanocijevima duljine u rasponu od 0,5 do 2 μm.

Usporedbom toplinske vodljivosti pripremljenih nanofluida s radovima iz literature vidljivo je da ovdje nije postignuto usporedivo veliko poboljšanje. Inicijalna pretpostavka bila je kako će nanofluidi s duljim nanocijevima bolje provoditi toplinu zbog stvaranja trodimenzionalne mreže ugljikovih nanocijevi, koja djeluje kao svojevrsni kanal za toplinske impulse. Međutim, rezultati ispitivanja utjecaja duljine nanocijevi na toplinsku vodljivost u ovom radu nisu u skladu s time. Da bi se stvorila trodimenzionalna mreža ugljikovih nanocijevi u nekom sustavu potrebno bi bilo dodati puno veću količinu nanocijevi (najmanje 1 mas. %), međutim tada nanofluid postaje toliko gust da poprima svojstva paste, odnosno značajno mu se mijenjaju primjenska svojstva (viskoznost, mazivost itd.) i nema praktičnu primjenu. Konkretno, Choi i suradnici[14], proveli su istraživanje toplinske vodljivosti nanofluida na osnovi sintetskog poli(alfa-olefinskog) ulja i MWCNT duljine 50 μm i postigli povećanje toplinske vodljivosti od 160 % dodatkom 1 vol. % (cca 2 mas. %) MWCNT.

Pri koncentracijama MWCNT manjim od 1 mas. % Brownovo gibanje čestica značajniji je mehanizam prijenosa topline od mehanizma trodimenzionalne mreže nanocijevi. Ako je Brownovo gibanje čestica glavni mehanizam prijenosa topline, onda je broj čestica unutar nanofluida značajan faktor za toplinsku vodljivost. Uzevši u obzir nasipnu gustoću, dimenzije ugljikovih nanocijevi te njihovu dodanu masu izračunato je kako u uzorku PDPA10C2-A ima $2{,}62\ x\ 10^{11}$ ugljikovih nanocijevi, dok u uzorku PDPA10C2-B ima $7{,}27\ x\ 10^{11}$ nanocijevi. Drugim riječima, u uzorku PDPA10C2-B ima 28 % više nanocijevi, što znači da će se Brownovim gibanjem čestica moći prevesti veća količina topline.

Također, potrebno je spomenuti i utjecaj surfaktanta na toplinsku vodljivost. Surfaktant se adsorbira na površinu MWCNT zbog čega nije moguće ostvariti direktan kontakt dviju nanocijevi, a koji je potreban za najefikasniju izmjenu topline.[13] S obzirom na činjenicu da polimeri ne provode toplinu ni približno dobro kao ugljikove nanocijevi, može se zaključiti kako surfaktant, iako igra važnu ulogu u stabilizaciji suspenzije[15], vrlo vjerojatno stvara barijeru za prijenos topline između nanocijevi u nanofluidu, a samim time i smanjuje toplinsku vodljivost nanofluida.

5. ZAKLJUČAK

U prvoj fazi eksperimenta pripremljeno je šesnaest nanofluida, na osnovi PAO 4 i YUBASE 4 ulja, s jednakim udjelom MWCNT - A (duljine 50 μm) i surfaktanta, ali s različitim vrstama surfaktanta. Uzorci su sedimentirali 30 dana, te im je izmjeren UV/VIS apsorpcijski spektar i izračunata raspršenost. Nanocijevi su aglomerirale neposredno nakon ultrazvučne homogenizacije, pa se može zaključiti kako sustavi na bazi PAO 4 i YUBASE 4 ulja s nanocijevima duljine 50 μm nisu stabilni.

U drugoj fazi eksperimenta pripremljeno je šesnaest nanofluida, na osnovi PAO 4 i YUBASE 4 ulja, s jednakim udjelom MWCNT - B (duljine 0,5 - 2 μm) i surfaktanta, ali s različitim vrstama surfaktanta. Uzorci su sedimentirali 30 dana. Većina uzoraka aglomeriralo je u potpunosti nekoliko sati nakon ultrazvučnog homogeniziranja, a četirima uzoraka koji nisu izmjereni su UV/VIS apsorpcijski spektri, te im je izračunata raspršenost. Zaključeno je kako su nanofluidi PDPA10, PDPS10, YDPA10 te YDPS10 podjednako stabilni.

Određena je viskoznost otopina surfaktanata (0,1 mas.) u PAO 4 i YUBASE 4 ulju. Dodatak 0,1 mas. % surfaktanta povećava viskoznost otopine za do 3 %, te na taj način pridonosi ukupnoj stabilnosti nanofluida sukladno Stokesovom zakonu o brzini sedimentacije.

Zatim su pripravljeni najstabilniji nanofluidi iz obje faze eksperimenta s različitim udjelima MWCNT kako bi im se ispitala toplinska vodljivost. Nanofluidima s MWCNT duljine 0,5 – 2 μm izmjerena je veća toplinska vodljivost od nanofluida s MWCNT duljine 50 μm. Takav rezultat sugerira da mehanizam prijenosa topline putem trodimenzionalne mreže nanocijevi nije relevantan na ispitivanim koncentracijama MWCNT. Također, prepostavljen je i negativan utjecaj surfaktanata na prijenos topline unutar nanofluida.

Nanofluidi s kraćim MWCNT ostvarili su veću stabilnost i veću toplinsku vodljivost u odnosu na nanofluide s duljim MWCNT, pa se može zaključiti kako su kraće ugljikove nanocijevi bolji izbor za daljnja istraživanja svojstava nanomaziva u ovom području koncentracije.

6. KRATICE

CNT – ugljikove nanocijevi

SWCNT – jednostjenčane ugljikove nanocijevi

MWCNT – višestjenčane ugljikove nanocijevi

PAT – površinski aktivna tvar (surfaktant)

DPA – disperzni poli (alkil metakrilat)

DPS – disperzni poli (stiren metakrilat)

Q – toplinski fluks

K – koeficijent prolaza topline

A – površina izmjene topline; apsorbancija

ΔT – razlika temperature

η – dinamička viskoznost

v – kinematička viskoznost

C – konstanta viskozimetra

t – vrijeme

UV / VIS – ultraljubičasti i vidljivi dio elektromagnetskog zračena

EMZ – elektromagnetsko zračenje

I_0 – ulazno zračenje

I – izlazno zračenje

b – širina kivete (svjetlosni put kroz uzorak)

c – koncentracija

ε – molarni apsorpcijski koeficijent

7. LITERATURA

1. R.Saidur, K.Y.Leong, H.A.Mohammad, A review on applications and challenges of nanofluids, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15**, 1646–1668, 2011.
2. M.Hraste, Mehaničko procesno inženjerstvo, *Hinus*, Zagreb, 2003.
3. K.Sertić-Bionda, Procesi prerade nafte, Interna skripta za vježbe, Zagreb, 2006.
4. www.feymanlectures.info, The Feynman Lectures on Physics Vol I, *California Institute of Technology*
5. A.Gupta, R.Kumar, Role of Brownian motion on the thermal conductivity enhancement of nanofluids, *Applyed Physics Letters*, **91**, 223102, 2007.
6. M.J.O'Connell, Carbon nanotubes: properties and applications, *Taylor & Francis Group*, SAD, 2006.
7. T.W.Odom, J.L.Huang, P.Kim, C.M.Lieber, Atomic structure and electronic properties of single walled carbon nanotubes, *Nature*, **391**, 62-64, 1998.
8. M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, J.C.Charlier, E.Hernandez, Electronic, thermal and mechanical properties of carbon nanotubes, *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, **362**, 2065-2098, 2004.
9. www.ipn2.epfl.ch (pristupljeno 18. kolovoza 2016)
10. E.Pop, D.Eric i suradnici, Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature, *Nano Letters*, **6**, 96–100, 2005.
11. S.Saion, S.Barjami, G.Iannacchione, A.Schwab, G.Muench, Off-axis thermal properties of carbon nanotube films, *Journal of Nanoparticle Research*, **7**, 651–657, 2005.
12. R.A.Taylor, Small particles, big impacts: A review of the diverse applications of nanofluids, *Journal of Applied Physics*, **113**, 1-13, 2013.
13. F.D.S.Marquis, L.P.F.Chibante, Improving the Heat Transfer of Nanofluids and Nanolubricants with Carbon Nanotubes, *JOM*, **57**, 32-43, 2005.
14. S.K.Das, S.U.S.Choi, W,Yu, T.Pradeep, Nanofluids – Science and Technology, *A John Wiley & sons, inc., Publication*, New Jersey, 2008.
15. S.U.S.Choi, Z.G.Zhang, W.Yu, F.E.Lockwood, E.A.Grulke, Anomalous thermal conductivity enhancement in nanotube suspensions, *Applied physics letters*, **79**, 2252-2255 2001.
16. M.J.Assael, I.N.Metaxa, J.Arvanitidis, D.Christophilos, C.Lioutas, Thermal conductivity enhancement in aqueous suspensions of carbon multi-Walled and double-walled nanotubes in the presence of two different dispersants, *International Journal of Thermophysics*, **26**, 647–664, 2005
17. R.Rastogi, R.Kaushal, S.K.Tripathi, A.L.Sharma, I.Kaur, L.M.Bharadwaj, Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants, *Journal of Colloid and Interface Science*, **328**, 421-428, 2008.
18. S.L.Blagojević, Proizvodnja i svojstva koloidnih suspenzija i disperzija, Predavanja 2015., *Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije*
19. D.J.Fry, E.K.Hobbie, Rheology of concentrated carbon nanotube suspensions, *The journal of chemical physics*, **126**, 2007.

8. ŽIVOTOPIS

Rođen sam 31.03.1993. godine u Gradu Zagrebu. Pohađao sam osnovnu školu Jabukovac u Zagrebu, potom sam maturirao 2011. godine završivši IX. gimnaziju u Zagrebu. Iste godine upisao sam Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Kemija i inženjerstvo materijala. 2014. godine stekao sam naziv prvostupnika kemijskog inženjerstva obranom rada Nanomaziva pod mentorstvom prof.dr.sc. Elvire Vidović. Član sam Udruge zagrebačkih košarkaških sudaca od 2011. godine, i aktivno se bavim suđenjem košarkaških utakmica.