

纳米流体稳定性及其导热性能研究

孙恩博¹, 陈今茂², 熊春华², 郑群¹

(1. 哈尔滨工程大学 动力与能源工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001; 2. 军事科学院 系统工程研究院, 北京 102300)

摘要:为了探究影响纳米流体稳定性和导热系数的因素,采用一步法和两步法分别制备了SiO₂-EG/DW(50:50)纳米流体和SiO₂-EG纳米流体,探讨团聚体等效直径对纳米流体稳定性的影响。基于瞬态热线法的原理,测量一步法纳米流体的导热系数,分析温度和纳米颗粒质量分数对其导热系数的影响。结果表明:相比一步法制备的纳米流体,两步法纳米流体内团聚体的沉降速度增加了10³倍,团聚体等效直径对纳米流体稳定性具有关键性的影响。纳米流体导热系数与温度和纳米颗粒质量分数呈线性正相关,纳米流体质量分数为15%时,80℃的样品导热系数相比40℃时提高了5.2%;60℃时,质量分数6%的纳米流体导热系数相比基液提高了6.4%;质量分数增加到15%时,导热系数相比基液提高了15.8%。

关键词:纳米流体;稳定性;导热系数;瞬态热线法

中图分类号:TK124

文献标识码:A

DOI:10.16146/j.cnki.rndlgc.2021.05.010

[引用本文格式]孙恩博,陈今茂,熊春华,等.纳米流体稳定性及其导热性能研究[J].热能动力工程,2021,36(5):61-65. SUN En-bo, CHEN Jin-mao, XIONG Chun-hua, et al. Research on the stability and thermal conductivity of nanofluids[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2021, 36(5): 61-65.

Research on the Stability and Thermal Conductivity of Nanofluids

SUN En-bo¹, CHEN Jin-mao², XIONG Chun-hua², ZHENG Qun¹

(1. College of Power and Energy Engineering, Harbin Engineering University, Harbin, China, Post Code: 150001;

2. Institute of Systems Engineering, Academy of Military Sciences, Beijing, China, Post Code: 102300)

Abstract: In order to explore the factors that affect the stability and thermal conductivity of nanofluids, SiO₂-EG/DW(50:50) nanofluids and SiO₂-EG nanofluids were prepared by one-step and two-step method respectively. On this basis, the influence of aggregate size on the stability of nanofluids was discussed. Based on the principle of the transient hot wire method, the thermal conductivity coefficient of the one-step nanofluids was measured, and the effects of temperature and nanoparticle mass fraction on its thermal conductivity coefficient were studied. The results show that compared with the nanofluids prepared by the one-step method, the sedimentation speed of the aggregates in the two-step nanofluids is increased by 10³ times, and the equivalent diameter of the aggregate has critical influence on the stability of the nanofluids. The thermal conductivity coefficient of nanofluids is linearly positively correlated with temperature and nanoparticle mass fraction. When the mass fraction of nanofluid is 15%, the thermal conductivity coefficient of the sample at 80℃ is increased by 5.2% compared with that at 40℃. At 60℃, the thermal conductivity coefficient of the nanofluids with a mass fraction of 6% is increased by 6.4% compared with the base fluid. When the mass fraction is increased to 15%, the thermal conductivity coefficient is increased by 15.8% compared with the base fluid.

Key words: nanofluid, stability, thermal conductivity coefficient, transient hot wire method

引 言

纳米流体内颗粒粒径介于 1 ~ 100 nm, 微观颗粒受力情况复杂, 颗粒表面活性能高^[1], 纳米颗粒在基液中极容易发生团聚, 使得纳米流体在宏观上表现出强烈的不稳定性。因此, 制备稳定性和导热性能良好的纳米流体是科学研究和工程应用的关键。

Das 等人^[2]通过超声震荡处理分别制得 Al₂O₃ - 去离子水 (DW) 纳米流体和 CuO - 去离子水 (DW) 纳米流体。静置 12 h 后, 体积分数 3% 和 4% 的纳米流体发生沉降现象。Li 等人^[3]用两步法制备了 Cu-DW 纳米流体, 分析了表面活性剂对纳米流体稳定性的影响。研究表明十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 和十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 极大提高了纳米颗粒表面的 Zeta 电位; 聚氧乙烯和壬基苯基醚能够在纳米颗粒表面形成空间位阻效应, 从而提高纳米流体稳定性。Hwang 等人^[4]研究了 4 种制备方法对碳黑 - 水和银 - 水纳米流体稳定性的影响 (磁力搅拌、超声水浴、超声破碎和高压匀质机破碎), 高压匀质机制备的样品稳定性最好, 磁力搅拌制备的样品稳定性最差。王补宣^[5]研究了 CuO 纳米颗粒在水、乙二醇和丙三醇中的稳定性, 结合实验现象与理论分析发现, 团聚体的等效直径和基液的动力粘度是影响纳米流体稳定性的重要因素。Calvin 等人^[6]的实验结果表明, Al₂O₃-DW 纳米流体的导热系数与温度、颗粒粒径和体积分数均为非线性关系。Chandrasekar 等人^[7]用瞬态热线法测量了 Al₂O₃-DW 纳米流体室温条件下的导热系数, 实验结果表明纳米流体的导热系数随体积分数线性增加。Lee 等人^[8]研究表明 Hamilton-Crosser 模型能够较好地预测 Al₂O₃-DW 和 Al₂O₃-乙二醇 (EG) 纳米流体的导热系数, 但不能准确预测 CuO-DW 和 CuO-EG 纳米流体的导热系数, 纳米颗粒的尺寸也是影响纳米流体导热性能的重要因素。靳健等人^[9]用实验的方法研究了 TiO₂ 纳米颗粒对相变悬浮液导热系数的影响。陆威等人^[10]研究发现, 纳米铝粉质量分数增加, 铝粉 - 石蜡纳米流体的导热系数非线性增加。

鉴于两步法制备的纳米流体稳定性较差, 纳米流体导热系数也呈现出不同的规律, 本文用一步法和两步法分别制备了 3 种二氧化硅体系纳米流体, 研究团聚体等效直径对体系稳定性的影响。基于瞬

态热线法测量了 SiO₂-EG/DW (50: 50) 纳米流体的导热系数, 分析温度和纳米颗粒质量分数对纳米流体导热系数的影响, 并建立了实验关联式。

1 纳米流体制备

1.1 原料与仪器

实验试剂为纳米二氧化硅颗粒 (平均粒径 15 和 30 nm)、乙二醇 (分析纯)、正硅酸乙酯 (分析纯) 和氢氧化钠 (分析纯), 去离子水由实验室去离子水装置自制。

实验仪器为美国 SONICS 超声波破碎仪 (功率 750 W, 频率 20 kHz)、雷磁 JB-1A 磁力搅拌器、METTLER-AT250 电子天平、雷磁 PHSJ-3F 实验室 pH 计、Zetasizer Nano ZS 激光粒度仪和一步法化学反应釜。

1.2 纳米流体制备

用 METTLER-AT250 电子天平 (量程 0 ~ 200 g, 精度 0.000 1 g) 按照 1: 1 的比例称取适当质量的乙二醇和去离子水, 再称取适量的 SDBS, 用雷磁 JB-1A 磁力搅拌器将三者搅拌 2 h, 使其充分混合溶解。然后按照相应的质量分数称取适量的 SiO₂ 纳米颗粒, 将混合均匀的乙二醇/去离子水混合溶液与 SiO₂ 颗粒混合在一起, 用 SONICS 超声波破碎仪超声处理 2 h, 得到分散均匀稳定的 SiO₂ - 乙二醇/水纳米流体。

称取适量的乙二醇、去离子水和氢氧化钠, 将其混合并充分搅拌。然后称取一定量正硅酸乙酯, 逐渐加入到乙二醇和去离子水的混合溶液中, 在加入正硅酸乙酯的同时滴加氢氧化钠溶液, 控制反应体系的 pH 值约为 11, 体系温度控制在 75 ~ 80 ℃。反应 2 h 后, 溶液从浑浊变为澄清透明。体系升温到 90 ℃, 多余的水蒸发后, 得到 SiO₂ - 乙二醇/水 (50: 50) 纳米流体。二氧化硅和基液的属性如表 1 所示。

表 1 二氧化硅与基液属性 (300 K)
Tab. 1 Silica and base fluid properties (300 K)

参 数	SiO ₂ -15	SiO ₂ -30	EG	EG-DW
粒径/nm	15	30	-	-
密度/g · cm ⁻³	2.6	2.6	1.11	1.07
动力粘度/Pa · s	-	-	0.013 3	0.003 39
导热系数/W · (m · K) ⁻¹	1.46	1.46	0.254	0.384

2 纳米流体表征及稳定性分析

2.1 纳米流体表征

由于两步法制备所用的纳米颗粒表面活性能巨大,在运输过程中大量的颗粒团聚在一起,即使经过超声波破碎处理也很难将其完全分散开。因此,通过马尔文激光粒度仪测量纳米流体内悬浮颗粒的粒径分布情况,根据粒径分布计算出团聚体粒径的平均值,作为团聚体的等效直径。图 1 和图 2 分别为两步法纳米流体的粒径分布和一步法纳米流体的粒径分布。样品 a、样品 b 和样品 c 团聚体的等效直径分别为 147,208 和 3 nm。

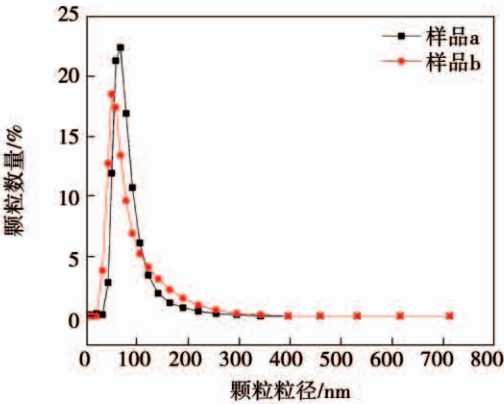


图 1 两步法纳米流体粒径分布

Fig. 1 Two-step nanofluids particle size distribution

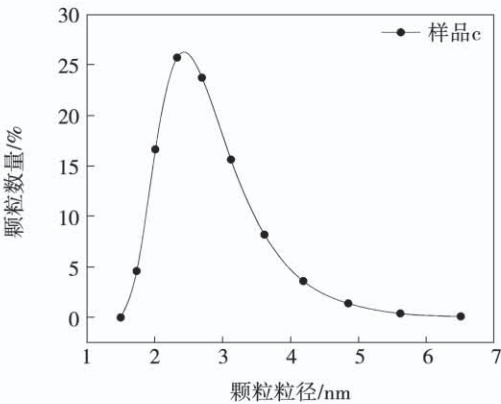


图 2 一步法纳米流体粒径分布

Fig. 2 One-step nanofluids particle size distribution

2.2 纳米流体稳定性分析

通过静置沉降法观察发现,一步法制备的纳米流体样品 c 静置 60 天后依旧保持澄清透明,两步法纳米流体样品 a 静置 60 天后能够始终保持稳定,未产生明显的沉淀或发生分层现象;样品 b 静置 7 天后在底部出现了明显的沉淀。由胶体的相关定义可

知,当分散体系中的分散质点达到分子、原子大小时,该分散体系中不存在相界面,该体系为热力学稳定体系;当分散质点的直径为 1 ~ 1 000 nm 时,体系中存在相界面,此时分散体系成为热力学不稳定体系。样品 c 的等效直径为 3 nm,非常接近分子尺寸,故热力学稳定性大大提高;样品 b 的等效粒径已超过 200 nm,因此其稳定性最差。

上述分析是根据胶体化学理论定性分析团聚体等效直径对纳米流体稳定性的影响。根据 Stocks 定律可知,多相分散体系内的分散相质点在重力场作用下发生沉降;如果质点足够小,在热扩散的作用下将导致颗粒扩散,从而对抗沉降作用。为了简化问题,引入如下假设:分散相为均匀分散在基液中的球型颗粒;忽略颗粒水平方向的运动,仅考虑其在竖直方向的运动;不考虑颗粒对基液的影响,颗粒物性采用宏观材料的物性;颗粒在基液中受力平衡,保持静止或匀速下降。

在纳米流体中,纳米颗粒所受的沉降力 F_1 为:

$$F_1 = \frac{1}{6} \pi d^3 (\rho - \rho_0) g \tag{1}$$

式中: d —团聚体的等效直径, m; ρ —纳米颗粒密度, kg/m^3 ; ρ_0 —基液密度, kg/m^3 ; g —重力加速度, m/s^2 。

由 Stocks 定律可知,分散相质点在连续介质中所受到的阻力 F_2 为:

$$F_2 = 3 \pi \eta d v \tag{2}$$

式中: η —基液的动力粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; v —颗粒的沉降速度, m/s 。

当颗粒受力平衡匀速下降时,颗粒所受到的沉降力 F_1 与阻力 F_2 相等,即团聚体在基液中的沉降速度为:

$$v = \frac{d^2 (\rho - \rho_0)}{18 \eta} g \tag{3}$$

在 27 °C 时,样品 a ~ 样品 c 中的团聚体沉降速度分别为 1.26×10^{-12} , 2.63×10^{-12} 和 2.15×10^{-15} m/s 。通过计算发现,团聚体粒径对其沉降速度影响极大,样品 c 中的颗粒沉降速度与样品 a 和样品 b 的沉降速度相差 3%。计算结果也和实验现象相吻合,说明纳米流体内团聚体的粒径越小,纳米流体越稳定。

3 纳米流体导热系数

3.1 导热系数测试方法与验证

为了消除自然对流和热辐射对液体导热过程的

影响,采用瞬态热线法测量纳米流体的导热系数。瞬态热线法的原理是通过合理设计使液体自然对流加速的特征时间远大于液体内部因温度梯度产生温度波的传播时间,从而消除流体内部因自然对流造成的换热过程。

本文使用西安夏溪科技有限公司生产的瞬态热线仪进行实验研究,分别测量了不同温度和不同质量分数纳米流体的导热系数。在测量纳米流体导热系数之前,需要验证实验仪器的准确性。首先测量样品 c 基液的导热系数,并将实验数据与 EG-DW (50:50) 的理论值进行对比,基液的理论值数据来源于 ASHRAE 手册 2005,实验值与理论值的对比如图 3 所示。通过对比发现,使用瞬态热线法测量得到的基液导热系数与理论值的误差小于 1%,平均误差 0.6%。

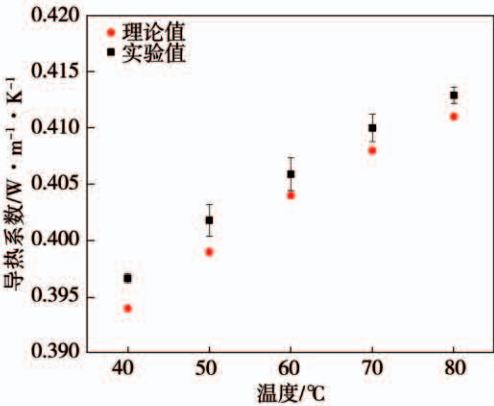


图 3 EG-DW (50:50) 导热系数理论值与实验值对比
Fig.3 Comparison of theoretical and experimental values of thermal conductivity coefficients of EG-DW (50:50)

3.2 纳米流体导热系数变化规律

图 4 为温度对纳米流体导热系数的影响。由图 4 可知,纳米流体导热系数随温度线性增加。当温度从 40 °C 分别升高到 50,60,70 和 80 °C 时,质量分数 6% 的纳米流体导热系数相比基液分别提高 1.4%,2.4%,3.1% 和 4.3%;质量分数 15% 的纳米流体导热系数相比基液分别提高 1.3%,2.6%,3.5% 和 5.2%。

图 5 为温度 40 和 60 °C 时,纳米颗粒质量分数对纳米流体导热系数的影响。由图 5 可知,纳米颗粒质量分数对纳米流体导热系数的影响更加显著,且随着质量分数的增加,纳米流体导热系数随之线性增加。在 40 °C 时,质量分数 6% 的纳米流体导热

系数相比基液提高了 6.3%;质量分数增加到 15% 时,导热系数相比基液提高了 15.4%。在 60 °C 时,质量分数 6% 的纳米流体导热系数相比基液提高了 6.4%,质量分数 15% 的纳米流体相比基液提高了 15.8%。

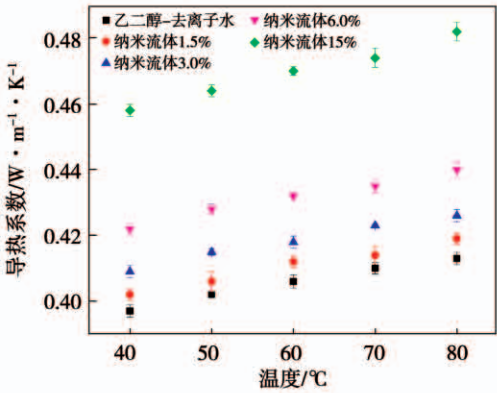


图 4 温度对纳米流体导热系数的影响
Fig.4 The influence of temperature on the thermal conductivity coefficient of nanofluids

从热力学角度分析,纳米流体内大量的纳米颗粒悬浮于基液中,颗粒与颗粒之间,颗粒与液体分子之间相互碰撞,增强流体的导热能力。基液内纳米颗粒越多,粒子间碰撞的概率越大,导热能力越强;另一方面,当温度升高时,纳米流体内布朗运动更剧烈,也将进一步增加纳米颗粒碰撞的概率。因此,提高纳米流体温度和纳米颗粒的质量分数是提高纳米流体导热系数的有效途径。

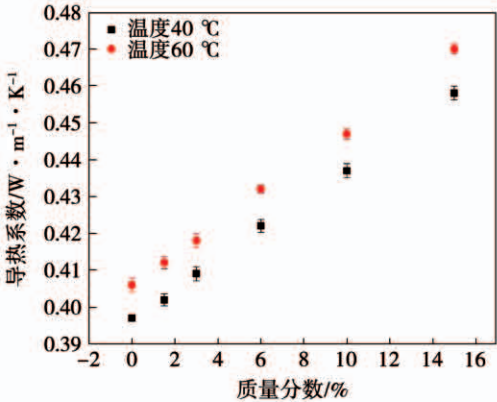


图 5 质量分数对纳米流体导热系数的影响
Fig.5 The influence of mass fraction on the thermal conductivity coefficient of nanofluids

3.3 纳米流体导热系数实验关联式

通过理论分析和对实验结果的讨论发现,温度

和纳米颗粒质量分数是影响纳米流体导热系数的关键因素。且通过实验数据整理发现,纳米流体导热系数与温度和质量分数呈线性正相关的关系。基于现有实验数据,拟合了一个纳米流体导热系数关于温度和质量分数的实验关联式。实验关联式的回归系数 $R = 0.997\ 2$ 。

$$k = 0.378\ 1 + 0.430\ 6\varphi_m + 0.000\ 45T \quad (4)$$

图6为实验关联式预测值的回归图。从图6可以看出,关联式可以较好的预测纳米流体的导热系数。

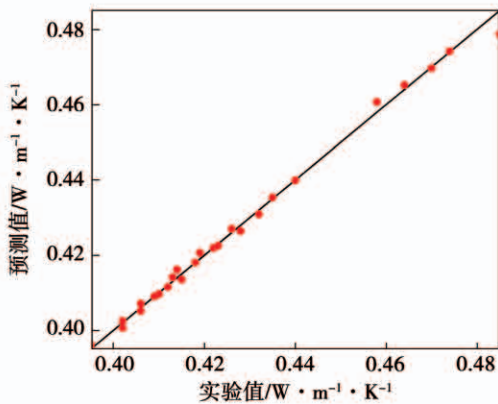


图6 实验关联式预测值回归图

Fig.6 Regression graph of experimental correlation prediction value

4 结 论

(1) 一步法制备得到的纳米流体颗粒粒径分布均匀,平均粒径小于5 nm,可以长时间保持稳定;两步法制备得到的纳米流体平均粒径均大于100 nm,容易发生沉降。纳米颗粒粒径越小,沉降速度越慢,稳定性越好。

(2) 纳米流体导热系数与温度和纳米颗粒的质量分数分别呈线性正相关的关系。质量分数对纳米流体导热系数的影响要高于温度的影响。质量分数15%的纳米流体(40 ℃)导热系数相比基液(40 ℃)提高了15.4%;质量分数15%的纳米流体,80 ℃时的导热系数相比40 ℃时提升了5.2%。

(3) 基于现有实验数据,得到一个SiO₂-EG/DW(50:50)纳米流体导热系数关于温度和纳米颗粒质量分数的实验关联式。该实验关联式回归系数为0.997 2,能够较好地预测纳米流体的导热系数。

参考文献:

- [1] 宣益民,李 强. 纳米流体强化传热研究[J]. 工程热物理学报,2000(4):466-470.
XUAN Yi-min, LI Qiang. Research on heat transfer enhancement by nanofluids [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2000 (4):466-470.
- [2] DAS S K, PUTRA N, THIESEN P, et al. Temperature dependence of thermal conductivity enhancement for nanofluids [J]. Heat Transfer, 2003, 125(4): 567-574.
- [3] LI X, ZHU D, WANG X. Evaluation on dispersion behavior of the aqueous copper nano-suspensions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 310(2): 456-463.
- [4] HWANG Y, LEE J K, LEE J K, et al. Production and dispersion stability of nanoparticles in nanofluids [J]. Powder Technology, 2008, 186(2): 145-153.
- [5] 王补宣,李春辉,彭晓峰. 纳米颗粒悬浮液稳定性分析[J]. 应用基础与工程科学学报, 2003(2):167-173.
WANG Bu-xuan, LI Chun-hui, PENG Xiao-feng. Stability analysis of nanoparticle suspension[J]. Journal of Basic Science and Engineering, 2003(2):167-173.
- [6] LI C H, PETERSON G P. The effect of particle size on the effective thermal conductivity of Al₂O₃-water nanofluids[J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101(4): 101-105.
- [7] CHANDRASEKAR M, SURESH S, BOSE A C. Experimental investigations and theoretical determination of thermal conductivity and viscosity of Al₂O₃/water nanofluid[J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2010, 34(2):210-216.
- [8] LEE S, CHOI S U S, LI S, et al. Measuring thermal conductivity of fluids containing oxide nanoparticles[J]. Journal of Heat Transfer, 1999, 121(2):280-289.
- [9] 靳 健,刘沛清,林贵平,等. TiO₂ 纳米颗粒对相变悬浮液流动和导热系数特性影响研究[J]. 热能动力工程, 2010, 25(2): 172-176, 242-243.
JIN Jian, LIU Pei-qing, LIN Gui-ping, et al. Study on the effect of TiO₂ nanoparticles on the rheological and thermal conductivity characteristics of phase change suspension [J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2010, 25(2):172-176, 242-243.
- [10] 陆 威,吴永卫. 纳米铝粉/石蜡/膨胀石墨复合相变材料的制备及性能研究[J]. 热能动力工程, 2017, 32(2):101-105, 140-141.
LU Wei, WU Yong-wei. Preparation and properties of nano-aluminum powder/paraffin/expanded graphite composite phase change material[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2017, 32(2):101-105, 140-141.

(王治红 编辑)