КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2025, том 87, № 3, с. 247–261

УДК 620.92:62-67

РАЗВИТИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ГРАФЕНОВЫХ НАНОЖИДКОСТЕЙ В КАЧЕСТВЕ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ В СОЛНЕЧНЫХ КОЛЛЕКТОРАХ ПРЯМОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

© 2025 г. К. Т. Чан*, И. А. Михайлова, И. Н. Павлов, Э. И. Ибрагимова

Национальный исследовательский университет «МЭИ»,

Москва, Красноказарменная, 14, 111250 Россия

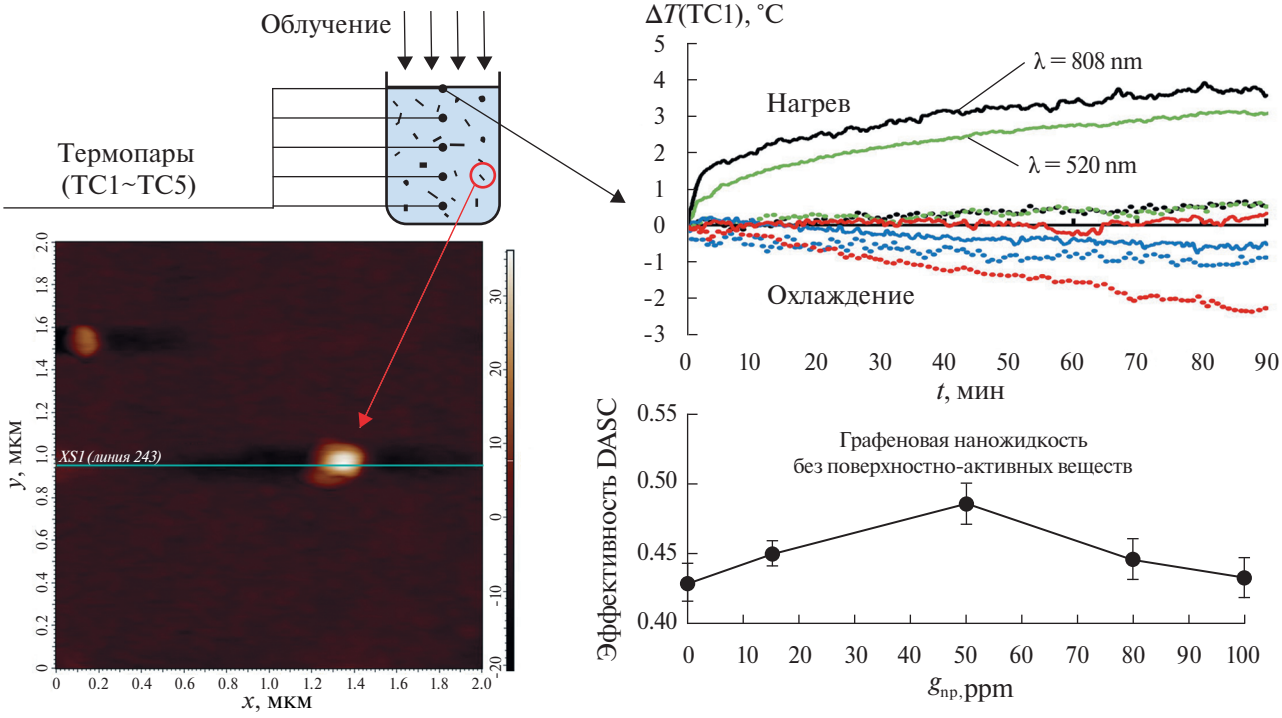
**e-mail: tranqth.96@gmail.com*

Поступила в редакцию 09.02.2025 г.
После доработки 15.03.2025 г.
Принята к публикации 18.03.2025 г.

В данной работе рассмотрен потенциал применения графеновой наножидкости в качестве теплоносителя в солнечных коллекторах прямого поглощения. В результате выявлено, что графеновая наножидкость обладает превосходной поглощающей способностью при взаимодействии с монохроматическим (520 нм) и инфракрасным излучением ближней области. Применение в качестве рабочей жидкости графеновой наножидкости по сравнению с дистиллированной водой в солнечном коллекторе прямого поглощения увеличило его эффективность даже при очень низкой концентрации частиц дисперсной фазы. Однако для того, чтобы применить графеновую наножидкость в энергетических системах в качестве рабочей жидкости, необходимо решить некоторые вопросы, в первую очередь связанные с ее невысокой стабильностью и термической неустойчивостью.

Ключевые слова: графеновая наножидкость, солнечное излучение, солнечный коллектор прямого поглощения, фототермический эффект, термическая устойчивость

DOI: 10.31857/S0023291225030073, **EDN:** TAFVOY



ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время широко проводятся экспериментальные исследования графена как перспективного материала с целью создания новых рабочих жидкостей (наножидкостей) [1, 2], а также функциональных материалов на его основе [3, 4] для эффективного преобразования солнечного излучения в тепловую энергию с последующей выработкой чистой воды или электроэнергии. В работе [5] показано выдающееся улучшение теплопроводности (до 30% по сравнению с дистиллированной водой) при добавлении графена с объемной концентрацией до 0.06%. Продемонстрировано, что значительное увеличение теплопроводности может быть достигнуто при гораздо меньшей объемной доле дисперсной фазы. Mei и др. [6] показали, что наибольшее увеличение теплопроводности (примерно на 20% по сравнению с водой) достигается при концентрации 0.01% и температуре 50°C. Кроме того, вязкость графеновых и других наножидкостей увеличивается по мере повышения концентрации наночастиц и уменьшается с ростом температуры. Ali и др. [7] установили, что вязкость базовой жидкости зависит от структуры графенового листа. Если графеновый лист обладает идеальной поверхностью, наблюдается снижение вязкости, но, если он содержит дефекты, вязкость наножидкости быстро возрастает с увеличением концентрации частиц. Morozova и Novopashin [8], проведя анализ литературных данных о влиянии межфазных явлений на вязкость и теплопроводность наножидкостей, пришли к выводу, что наблюдаемое в ряде экспериментов снижение теплопроводности по сравнению с теоретическими предсказаниями обусловлено наличием теплового контактного сопротивления на границе раздела частица–жидкость. В результате влияние присоединенного слоя молекул жидкости может приводить к аномальному увеличению вязкости и изменению реологических характеристик системы. В частности, в работе [9] показано, что экспериментальные значения теплопроводности наножидкостей на основе Al_2O_3 в воде, этиленгликоле и изопропиловом спирте оказываются ниже расчетных значений, предсказанных теорией Максвелла.

Balaji и другие [10] показали, что теплоемкость графеновой наножидкости (GNF – graphene nanofluid), так же как других наножидкостей, уменьшается с увеличением концентрации графена. Chen и др. [11] получили спектры пропускания наножидкостей, содержащих оксид графена разной массовой концентрации (от 0.001 до 0.1%), и показали роль оксида графена в развитии оптического ослабления, особенно в области коротких волн видимого диапазона излучения.

Наножидкости, включая графеновые, интенсивно исследуются для применения в качестве рабочих жидкостей в солнечных системах, особенно в так называемых солнечных коллекторах прямого поглощения (DASC). На фототермическую эффективность низкотемпературных DASC (рабочая температура до 120°C) с использованием наножидкостей влияют различные параметры, включая концентрацию наночастиц в базовой жидкости, скорость течения, а также глубину коллектора. Sadeghi и др. [1] показали рост эффективности DASC на 11.4–36.19 и 3.84–11.12% с повышением массовой доли оксида графена в ньютоновской (деионизированной воде) и неньютоновской (Na-CMC) базовой жидкости от 0.01 до 0.03%, соответственно. Otanicar и др. [12] провели экспериментальное исследование для DASC на основе плоского микроканала толщиной 150 мкм с использованием наножидкостей с разными наночастицами (графеновыми хлопьями, углеродными нанотрубками и серебра) в качестве дисперсной фазы и показали рекордное повышение эффективности на 5% по сравнению с обычным плоским солнечным коллектором. Parvin и др. [13] численно исследовали зависимость эффективности DASC от числа Рейнольдса (Re) и объемной концентрации (β) наночастиц (Ag, Cu, Al_2O_3) в диапазонах 200–1000 и 0–7% соответственно. Показали, что эффективность коллектора увеличивается по мере повышения данных параметров (Re, β) и достигает максимального значения при Re = 1000 и β = 3%. Khalil и др. [14] также получили аналогичные результаты для параболического солнечного коллектора прямого поглощения (DAPTC) с использованием гибридной наножидкости из оксидов алюминия (Al_2O_3) и меди (CuO). Показано, что КПД обычного коллектора с параболическим желобом (CPTC) был увеличен на 31% при использовании гибридной наножидкости по сравнению с базовой жидкостью. Также замечено, что максимальное повышение эффективности фототермического преобразования наблюдалось в DAPTC при массовой концентрации наночастиц 0.55% на 19% выше, чем у CPTC. Zeiny и др. [15] экспериментально исследовали наножидкости (на основе Au, Cu, сажи и гибридов) и показали, что коэффициент фототермического преобразования не увеличивался при смешивании различных наножидкостей с разными пиками поглощения в основном из-за разбавления концентрации наночастиц. Zheng и др. [16] показали высокий потенциал наножидкости с многостенными углеродными нанотрубками (MWCNT) и гибридной наножидкости MWCNT-TiN с массовой концентрацией 10 ppm для применения в DASC. Li и др. [17] исследовали влияние GNF на фототермическую конверсию DASC. Показано, что эффективность фототермической конверсии чистой воды составила 17%. При применении GNF из оксида графена с концентрацией 100 ppm эффективность фототермической конверсии повышалась в 2.72 раза, достигая значений 46.26%, а при применении SLG (однослойного графена) с той же концентрацией – в 2.89 раза, доходя до 49.13%. На основе модели нагрева гомогеной графеновой наножидкости авторы работы

[18] показали, что для ее применения в обычных солнечных коллекторах без концентратора можно использовать графеновую наножидкость с массовой концентрацией 300 ppm. При этом эффективность фототермической конверсии солнечного излучения можно повысить при использовании теплоизолированной прозрачной поверхности (путем применения конструкции трубы в трубе с вакуумированием для теплоизоляции). При применении в солнечных системах с концентраторами необходимо использовать графеновую наножидкость с концентрацией свыше 300 ppm или применить дополнительную поглощающую поверхность.

В энергетической области графен и его модификации выделяются среди других аллотропных и аморфных форм углерода благодаря их теплофизическим свойствам, таким как высокая теплопроводность (2500–5000 Вт/(м·К) [19, 20]), большая удельная поверхность и плазмонный механизм генерации пара [21, 22], способность к эффективному управлению поглощением и рассеянием излучения, а также механическая прочность. В коллоидном растворе высокая теплопроводность графена позволяет эффективнее отводить поглощенную энергию и тем самым повышать КПД коллекторов. Графен обладает широкополосным оптическим поглощением благодаря нулевой ширине запрещенной зоны. По абсолютной величине оптического поглощения сажа и другие неупорядоченные sp^2-углероды практически не уступают графеновые структуры. Однако графеновые материалы способны достичь сопоставимого поглощения при меньшей массе и слойности, благодаря высокой удельной поверхности и возможности равномерного распределения в матрице [23].

Для возможности применения GNF в солнечных тепловых системах (DASC, поверхностные солнечные испарители) важное значение имеют их теплофизические и оптические свойства. Однако оценки фототермических эффектов GNF на основе изучения спектров пропускания может быть недостаточно, так как ослабление излучения включает в себя процессы рассеяния и поглощения. Соотношение между последними процессами для GNF сложно оценить, поскольку графен представляет собой двухмерный материал и его ориентация в матрице базовой жидкости является произвольной. Исследования эффективности DASC на основе графеновых и других наножидкостей под действием солнца или солнечного симулятора показали улучшения, однако не дали информацию о том, при какой длине волны происходит наиболее эффективное поглощение. Цель настоящей работы – исследование влияния спектрального состава солнечного излучения на нагрев GNF, а также разработка тестового прототипа солнечного коллектора прямого поглощения для оценки воздействия характеристик наножидкостей на его эффективность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Производство и оптические свойства GNF

В экспериментах использовали нанопластины графена, полученные по технологии суперкавитации и мощного ультразвукового расслоения кристаллов чистого графита вдоль плоскостей скольжения в чистой дистиллированной воде (ДВ), без использования поверхностно-активных веществ (ООО «Институт графена», г. Москва). Получение нанопластин графена проводили в кавитационной камере путем расщепления кристаллического высокочистого графита ГАК-2 (средний размер частиц 100–250 мкм, содержание графита не менее 99.95–99.99%, ГОСТ 17022-81) вдоль кристаллографических плоскостей за счет эффектов сдвиговых напряжений в деионизированной воде с последующим ультразвуковым воздействием на образующиеся графеновые пластины для дополнительного уменьшения числа атомных углеродных слоев. В результате получены малослойные графеновые хлопья с латеральными размерами 10–50 мкм (рис. 1). Согласно данным спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), графеновые хлопья неоксидированы. Количество слоев графеновых хлопьев оценивалось на основе анализа спектров КРС. На рис. 2а приведены спектры хлопьев двух видов и их сравнение со спектрами КРС графита и графена. На спектрах этих образцов хорошо видны узкие полосы первого порядка ~1580 $см^{-1}$, которые отвечают за колебания атомов углерода в плоскости слоя, и полосы второго порядка (~2730 $см^{-1}$), а также полоса ~1350 $см^{-1}$, указывающая на наличие разупорядоченного графита. Известно, что полоса ~2730 $см^{-1}$ является составной, и частота ее максимума уменьшается с увеличением числа слоев [24]. Эти эффекты использованы для оценки числа слоев в графене. Область частот второго порядка (~2730 $см^{-1}$) наших образцов показана на рис. 2б. Видно, что максимумы полос второго порядка по частотам меньше, чем у графита, но больше, чем у графена. Оценочно это соответствует 8÷10 слоям. Также следует отметить, что полученные графеновые листы являются мятыми, поэтому их принято называть хлопьями. Последний факт подтвержден профилем высоты хлопьев (рис. 3), который получен с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) с использованием контактной методики зондами CS17 с радиусом кривизны кончика зонда 8 нм, высотой иглы 12–18 мкм и углом конуса 40 градусов.

Важно отметить, что использованная технология производства графеновых хлопьев относится к способам и устройствам массового управляемого производства двумерных наноматериалов на основе углерода, дисульфида молибдена, нитрида бора, нитрида алюминия и других. Такой способ в случае получения хлопьев графена, представляет собой комбинирование метода расщепления частиц

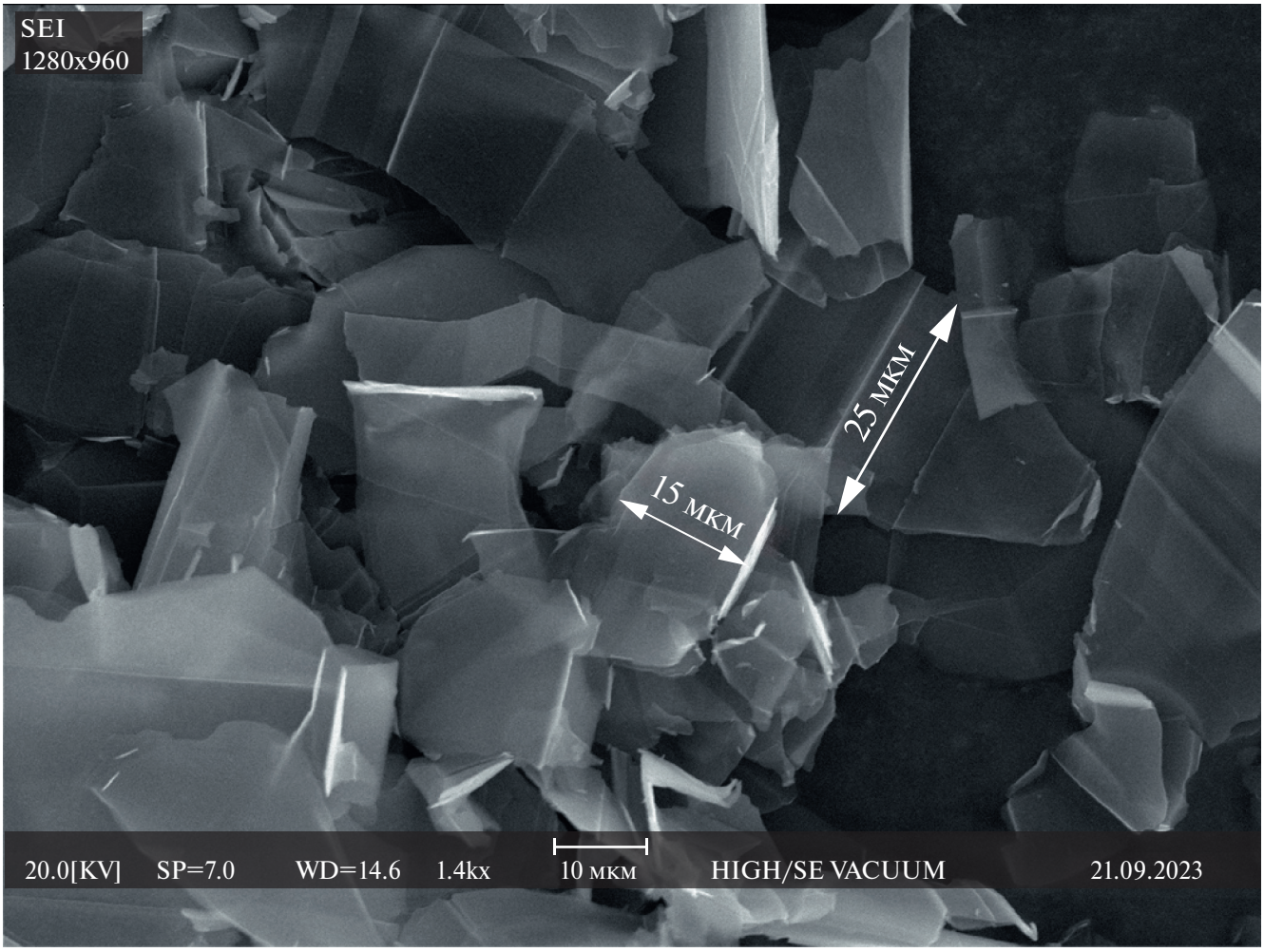


Рис. 1. СЭМ-фотография графеновых хлопьев.

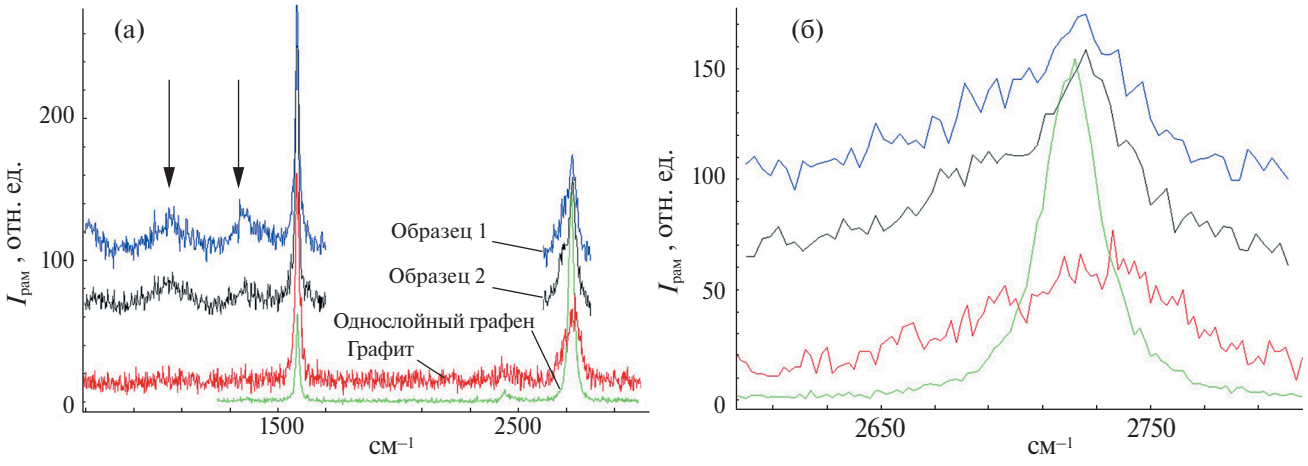


Рис. 2. Спектр КРС образцов графеновых хлопьев и их сравнение со спектрами КРС графита и однослойного графена (а). Область частот второго порядка спектров (б).

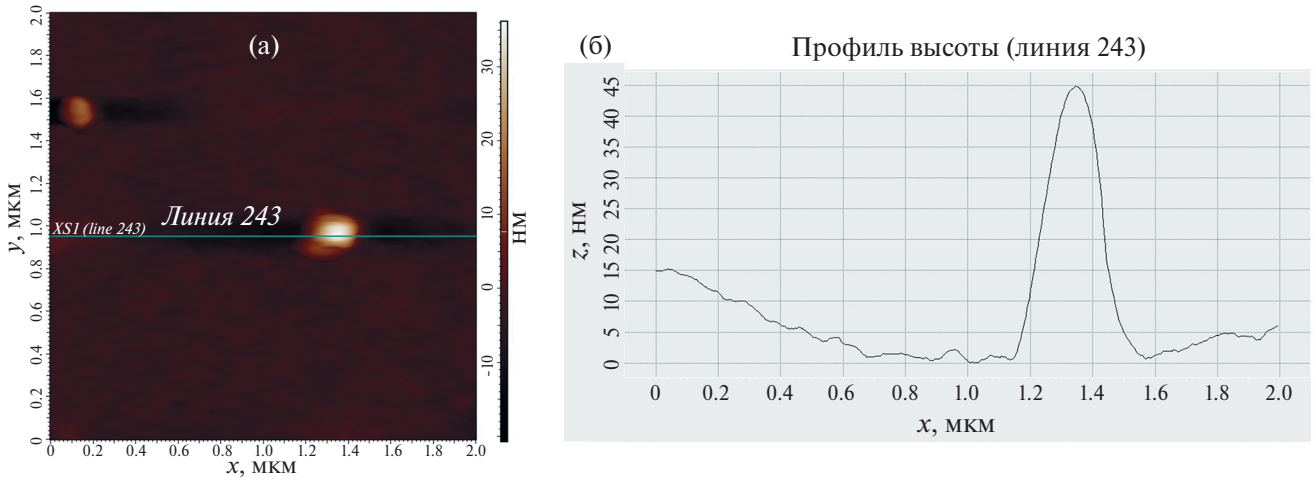


Рис. 3. Снимок АСМ (а) и профиль высоты (б) графеновых хлопьев.

графита вдоль кристаллографических плоскостей за счет эффектов сдвиговых напряжений в условиях суперкавитации жидкости (чистой деионизованной воды), а также мощного ультразвукового воздействия на получающиеся графеновые пластины (хлопья) для дополнительного их расщепления (уменьшения числа атомных слоев) и селекции графеновых хлопьев по числу слоев и латеральному размеру (вдоль продольного макроскопического размера). Основу суперкавитационного получения графеновых хлопьев составляет механизм создания сдвиговых напряжений не только за счет образования кавитационных пузырей на поверхности графитовых кристаллов, но и вследствие формирования сдвиговых вязких потоков в пограничном слое вблизи графитовых частиц, что способствует изотропному отрыву кристаллических плоскостей графита (по нормали к кристаллическим плоскостям), а также сдвиговым напряжениям и отрыву кристаллографических плоскостей вдоль их базового двумерного направления. Указанная технология позволяет, во-первых, получать селективное число слоев кристаллов (от одного до примерно десяти атомных слоев), во-вторых, эффективно получать латеральные размеры графеновых хлопьев значительных масштабов (до 100–120 мкм); наконец, подобная технология позволяет работать в чистой дистиллированной воде, без добавления каких-либо кислот, щелочей, органических растворителей или поверхностно-активных веществ. Получаемые графеновые хлопья имеют чистоту, близкую к чистоте начального графита с управляемыми размерами, а также возможностью их массового производства. Графеновая наножидкость, полученная по указанной технологии, представляет собой коллоидный раствор на основе дистиллированной воды с графеновыми хлопьями в качестве дисперсной фазы с массовой концентрацией ($g_{пр}$) до 5%, для уменьшения массовой концентрации дисперсной фазы образцы наножидкости разбавляли в требуемой пропорции.

Оптические свойства GNF были исследованы в кварцевой кювете с длиной оптического пути 10 мм с помощью высокочувствительного оптоволоконного спектрофотометра Avaspec-2048. Спектры пропускания были сняты для образцов наножидкости с массовыми концентрациями от 50 до 300 ppm. Получено, что GNF ослабляет почти одинаково для всех длин волн видимого диапазона и инфракрасного излучения ближней области (рис. 4а). При этом интегральные коэффициенты ослабления GNF в исследуемом диапазоне линейно зависят от массовой концентрации (рис. 4б).

Экспериментальная установка для изучения нагрева GNF монохроматическим излучением

Для изучения процесса нагрева GNF была разработана установка, общий вид которой представлен на рис. 5. В установке используется цилиндрическая емкость с внутренним диаметром 80 мм и высотой 100 мм, через стенку которой установлены 5 термопар с шагом 20 мм, обозначенные по мере увеличения глубины емкости как ТС1, ТС2, ТС3, ТС4 и ТС5. В качестве источника монохроматического излучения использованы четыре лазера мощностью 1 Вт с длинами волн 450, 520, 638 и 808 нм. Выбор таких значений длин волн основан на их соответствии базовым компонентам солнечного спектра. Длина волны 808 нм представляет ближнюю ИК-область, на которую приходится ~53% солнечного излучения, в то время как 450, 520 и 638 нм охватывают видимую область (~44%). Это позволяет изучить вклад различных спектральных областей в нагрев графеновой наножидкости.

Эксперименты проводились для открытой поверхности емкости, что позволяет выявить эффект поглощения GNF при ее прямом контакте с падающим излучением. Температура и влажность (φ) окружающей среды во время эксперимента измерялись

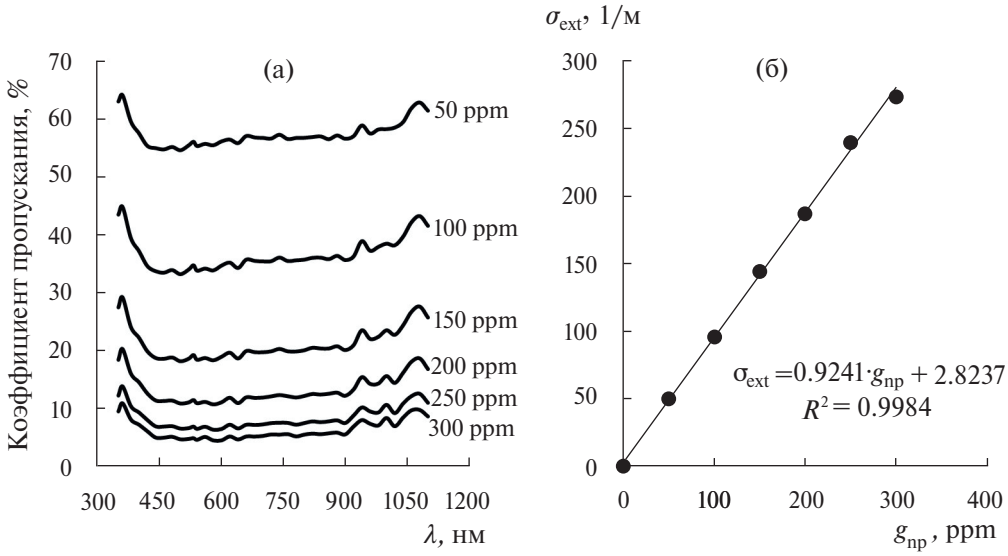


Рис. 4. Зависимость спектров пропускания (а) и интегрального коэффициента экстинкции GNF при разных массовых концентрациях (б).

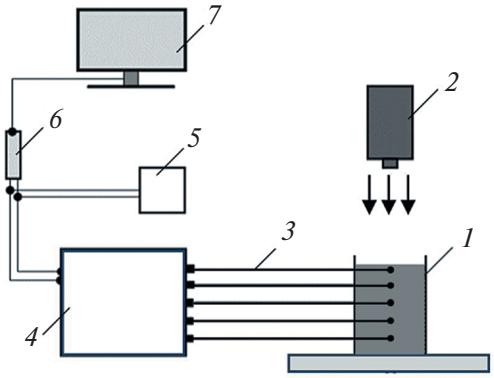


Рис. 5. Экспериментальная установка для исследования взаимодействия GNF с монохроматическими излучениями: *1* – емкость для размещения наножидкостей; *2* – источник излучения; *3* – термопары; *4* – измеритель-регулятор ТРМ138; *5* – датчик температуры и влажности воздуха; *6* – преобразователь АС4-М; *7* – компьютер.

с помощью датчика ОВЕН ПВТ10. Серии экспериментов по влиянию монохроматического излучения были проведены для GNF с массовой концентрацией 200 ppm и начальной температурой образцов 15.5 ± 0.2°C. Температура воздуха в начале данного эксперимента составляла 18.4 ± 1.5°C, а влажность – 32.9 ± 3.7%. Изменение температуры воздуха и влажности в процессе эксперимента не превышало 5%.

Установка для исследования влияния GNF на эффективность DASC

Для исследования влияния GNF на эффективность фототермического преобразования была разработана установка с DASC (рис. 6). Главным элементом установки является солнечный коллектор, собранный из 60 стеклянных трубок длиной 425 мм с внутренним диаметром (*d*) 4 мм и толщиной 1 мм. Стеклянные трубки расположены на теплоизоляционной плите толщиной 20 мм из экструдированного пенополистирола, коэффициент теплопроводности которого составляет 0.032 Вт/(м·K), и соединены между собой петлями из силиконовой трубки. Концы стеклянных трубок с петлями теплоизолированы с двух сторон слоем вспененного полиэтилена и покрыты металлической фольгой для отражения света. Длина рабочего участка (*L*) каждой трубки составляет 360 мм, а расстояние между осями трубок равно 11 мм (рис. 6б). Температура рабочей жидкости измерена семью термопарами типа K, обозначенными как TC1, TC2, TC3, TC4, TC5, TC6 и TC7, две из которых TC1 и TC7, соответственно, установлены на входе и выходе коллектора, а остальные – в петлях после каждых 10 стеклянных трубок. Перепад давления в коллекторе определен по разности показаний датчиков избыточного давления ПД100-ДИ0.06-181-0.5 (классы точности 0.5%) на входе и выходе, соответственно. Сигналы от термопар и датчиков давления принимает регулятор-измеритель ТРМ138 и через преобразователь АС4-М передает в компьютер для обработки. Влажность и температура воздуха во время эксперимента записываются с помощью сенсора ОВЕН ПВТ10. Установка может работать по открытому или замкнутому циклу. Для прокачки рабочей жидкости через систему используется циркуляционный насос с максимальной мощностью 22 Вт. Расход рабочей жидкости в системе контролируется с помощью регулирования напряжения питания насоса и измеряется ротаметром LZB-DK800-6F, имеющим диапазон расхода от 3.5 до 25 л/ч. Было

рассмотрено влияние концентрации GNF на эффективность DASC при расходе 3.5 л/ч.

Следует отметить, что конструкции коллектора прямого поглощения применяются преимущественно в параболоцилиндрических концентраторах. Поэтому приведем некоторые обоснования для выбора такого исполнения солнечного коллектора прямого поглощения в настоящем эксперименте. Для цели исследования эффекта фототермического преобразования наножидкостей выбрано представленное исполнение тестового коллектора по следующим причинам. Исходя из того, что реальный параболоцилиндрический концентратор обычно имеет большую протяженность, в настоящем исследовании был рассмотрен коллектор с трубкой большого отношения длины к диаметру (в экспериментальной установке аспектное отношение составляет 5400). Подобие используемого в работе исполнения коллектора и стандартного параболоцилиндрического концентратора заключается в том, что рабочая жидкость течет в цилиндрической трубке. Отличие состоит в том, что в представленной экспериментальной установке отсутствует концентратор солнечного излучения (параболический желоб). Однако это не имеет определяющего значения, так как в первую очередь исследуется влияние наножидкостей на эффект нагрева, а не влияние интенсивности солнечного излучения. Слои теплоизоляции и прозрачного покрытия в предложенной конструкции позволяют минимизировать влияние окружающей среды (ветер, теплопотери за счет конвективного теплообмена, и т.д.). Разработанное техническое решение позволяет сделать компактную тестовую установку, с помощью которой исследуется эффект нагрева рабочей жидкости за счет прямого поглощения солнечного излучения, поэтому в целом такая конструкция не является плоским коллектором. Важно отметить, что в разных исследованиях солнечные коллекторы прямого поглощения исполнены в различных конфигурациях, например, в работе [12] исследовали солнечный коллектор прямого поглощения на наножидкостях, используя тестовый аппарат в виде плоского микросолнечного коллектора размером 3×5 см^2 с глубиной канала 150 мкм. Основная цель нашего исследования заключается в оценке способности графеновой жидкости улучшать поглощение солнечной энергии и увеличивать эффективность теплообмена по сравнению с традиционным теплоносителем (водой). Выбор чистой воды в качестве базы для сравнения позволяет количественно оценить вклад наночастиц в тепловые и оптические характеристики системы. Без такого базового уровня сравнения сложно определить, насколько именно наножидкость улучшает характеристики коллектора.

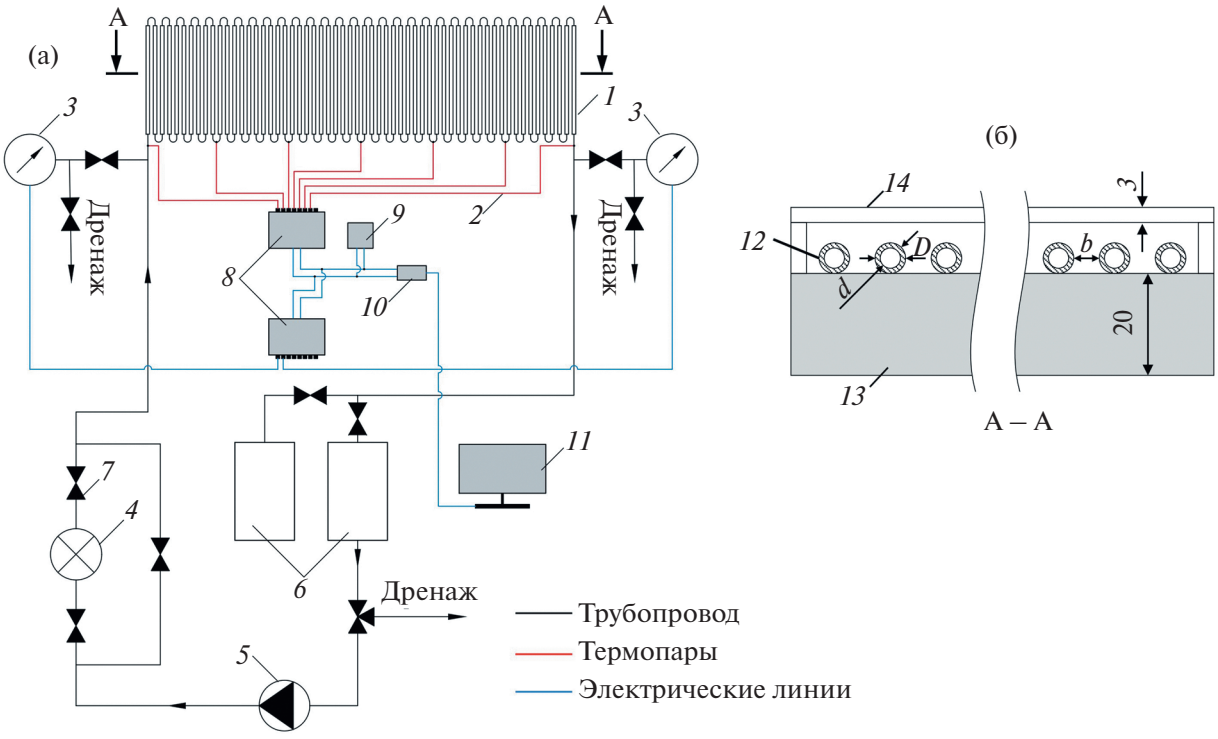


Рис. 6. Схема установки с солнечным коллектором прямого поглощения (а). Поперечное сечение солнечного коллектора прямого поглощения (б): *1* – Солнечный коллектор прямого поглощения; *2* – термопары; *3* – датчики давления; *4* – расходомер; *5* – циркуляционный насос; *6* – емкости хранения жидкости; *7* – вентиль; *8* – регулятор-измеритель ТРМ-138; *9* – сенсор ОВЕН ПВТ10; *10* – преобразователь АС4-М; *11* – компьютер; *12* – стеклянная трубка; *13* – теплоизоляционная плита из экструдированного пенополистирола; *14* – прозрачное защитное покрытие.

Ниже приведена методика расчета эффективности и потерь солнечной энергии в тестовом коллекторе. Общее выражение для определения эффективности солнечных систем, где наножидкости применяются в качестве теплоносителей, определяется как отношение полезного тепла к падающему солнечному излучению по соотношению (1):

$$\eta_t = \frac{G \cdot \rho \cdot c_p \left(T_{out} - T_{in}\right)}{F \, J q_{solar}}, \qquad (1)$$

где G – объемный расход наножидкости, м^3/с; ρ – плотность жидкости, кг/м^3; c_p – удельная масовая теплоемкость, Дж/(кг·К); T_{out}, T_{in} – температуры на выходе и входе системы, К; $F = L \cdot b$ – площадь облучаемой поверхности с шириной $L = 0.36$ м и длиной $b = 0.655$ м; q_{solar} – плотность падающего потока излучения, Вт/м^2. В настоящем исследовании температуры на выходе (T_{out}) и входе (T_{in}) системы соответствуют показаниям термопар TC7 и TC1.

Сумма долей полезной энергии и всех типов потерь должна удовлетворить следующее соотношение:

$$\eta_t + \gamma_{t.l} + \gamma_{o.l} = 1, \qquad (2)$$

где $\gamma_{o.l}$ – доля оптических потерь, $\gamma_{t.l}$ – доля тепловых потерь за счет конвективного теплообмена к падающей плотности солнечной энергии, определяющаяся по следующему отношению

$$\gamma_{t.l} = \frac{Q_{t.l}}{F \cdot q_{solar}}, \qquad (3)$$

где $Q_{t.l}$ – суммарные теплопотери, которые складываются из потерь через светопрозрачное покрытие ($Q'_{t.l}$), через боковые стенки ($Q''_{t.l}$) через дно корпуса ($Q'''_{t.l}$), т.е.

$$Q_{t.l} = Q'_{t.l} + Q''_{t.l} + Q'''_{t.l}. \qquad (4)$$

Поскольку $Q'_{t.l}$ являются основными потерями, в данном расчете можно пренебречь $Q''_{t.l}$ и $Q'''_{t.l}$. С учетом, что $Q'_{t.l} = q'_{t.l} \cdot F$, уравнение (3) будет иметь вид:

$$\gamma_{t.l} = \frac{q'_{t.l}}{q_{solar}}, \qquad (5)$$

где $q'_{t.l}$ – удельные теплопотери через светопрозрачное покрытие, определяющие по формуле

$$q'_{t.l} = K \cdot \Delta T, \qquad (6)$$

где ΔT – температурный напор между поверхностей трубок и окружающим воздухом, K – коэффициент теплопередачи, который определяется по формуле

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{air.1}} + \frac{\delta_{air}}{\lambda_{air}} + \frac{\delta_g}{\lambda_g} + \frac{1}{\alpha_{air.2}}}, \qquad (7)$$

где $\alpha_{air.1}$ – коэффициент теплоотдачи от поверхности трубок к воздуху в прослойке; δ_{air}, λ_{air} – толщина и коэффициент теплопроводности воздушной прослойки, соответственно; δ_g, λ_g – толщина и коэффициент теплопроводности светопрозрачного покрытия, соответственно; $\alpha_{air.2}$ – коэффициент теплоотдачи от поверхности покрытия к окружающему воздуху. Для определения $\alpha_{air.1}$ воспользоваться следующими сотношениями для свободной конвекции на горизонтальном цилиндре [25]

$$\text{при } Ra = 10^{-2} \ldots 10^{2}: \quad Nu = 1.02 \cdot Ra^{0.15}, \qquad (8)$$

$$\text{при } Ra = 10^{-2} \ldots 10^{4}: \quad Nu = 0.85 \cdot Ra^{0.19}, \qquad (9)$$

где Ra – число Рэлея.

Средний коэффициент теплоотдачи $\alpha_{air.2}$ определяется, исходя из следующего соотношения для ламинарного режима течения жидкости ($Re < 5 \cdot 10^5$) с постоянными физическими свойствами вдоль плоской поверхности [25]

$$Nu = 0.69 \cdot \sqrt{Re_l} \cdot \sqrt[3]{Pr}, \qquad (10)$$

где Re_l – число Рейнольдса, определяющий по характерному размеру l. В нашем случае l равно ширине рабочего участка коллектора, т.е. $l = 0.36$ м.

Считая состояние жидкости внутри трубок квазистационарным, распределение температуры по толщине стенки определяется выражением:

$$T(r) = \bar{T}_f - \frac{\bar{T}_f - T_{air}}{\ln\left(\frac{D}{d}\right) + 2\lambda_w \cdot \left(\frac{1}{\alpha_f d} + \frac{1}{\alpha_{air.1} D}\right)} \times \left[\ln\left(\frac{2r}{d}\right) + \frac{2\lambda_w}{\alpha_f d}\right], \qquad (11)$$

где r — радиальное расстояние от центра трубки до её стенки; $\bar{T}_f = \left(T_{out} + T_{in}\right)/2$ – средняя температура жидкости внутри трубок коллектора и воздуха в прослойке, соответственно; T_{air} – температура окружающей среды; λ_w – коэффициент теплопроводности стенки трубки; α_f – коэффициент теплоотдачи со стороны жидкости, который определяется на основе эмпирического соотношения критерия Нуссельта для вязкостного режима течения внутри трубы ($Re < 2300$) [25]

$$Nu = 4.36\left(\frac{\mu_w}{\mu_f}\right)^{-0.14}, \qquad (12)$$

где μ_w, μ_f – динамическая вязкость жидкости при температуре стенки и жидкости, соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие GNF с монохроматическим излучением

Эффект нагрева GNF при взаимодействии с монохроматическими излучениями был рассмотрен на основе изменения показания первой термопары (TC1), которая установлена на глубине 2 мм под межфазной поверхностью «GNF-воздух» (рис. 7). Получено, что GNF хорошо нагревалась под действием лазеров с длинами волн 520 и 808 нм. При этом нагрев GNF при облучении лазером 808 нм оказывался на ~ 0.5°C сильнее, чем в случае облучения лазером 520 нм. При длинах волн 450 и 638 нм жидкость у поверхности GNF не нагревалась, а немного охлаждалась за счет процессов испарения и конвективного теплообмена. Следует отметить, что вода также незначительно нагревалась при облучении лазерами 520 и 808 нм. Предполагается, что нагрев GNF при облучении лазерами с длинами волн 520 и 808 нм происходит за счет плазмонного резонанса, так как графен имеет высокую плотность свободных электронов [22, 27]. Распределение температуры по глубине GNF при взаимодействии с монохроматическим излучением 520 и 808 нм показано на рис. 8. По характеру распределения температуры по глубине хорошо видно, что при облучении лазером зеленого цвета (520 нм) температура GNF менялась более плавно (рис. 8а). Отличие показателей между TC1 и TC2 существенно при переходе от 520 к 808 нм. При облучении лазером в ближней области инфракрасного излучения (808 нм) нагрев GNF сосредоточен вблизи ее поверхности (рис. 8б).

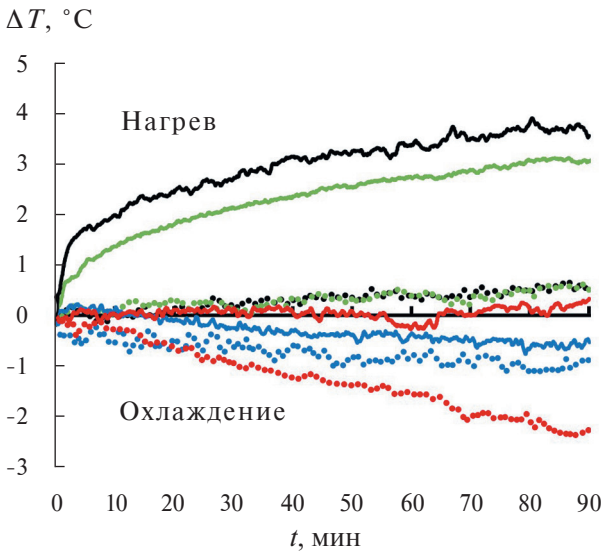


Рис. 7. Влияние монохроматического излучения на процесс нагрева GNF при прямом взаимодействии (сплошные линии относятся к GNF, точечные линии – дистиллированной воде, цвет отображает длину волны, с которой взаимодействует GNF: голубой – 450 нм, зеленый – 520 нм, красный – 638 нм, черный – 808 нм).

Влияние концентрации графеновых хлопьев на эффективность DASC

Результаты измерения температуры на разных участках коллектора, а также условия проведения эксперимента, включая распределение солнечного излучения, температуру и влажность воздуха в исследовании влияния концентрации графеновых хлопьев показаны на рис. 9. Следует отметить, что исследование проводилось на открытом воздухе под

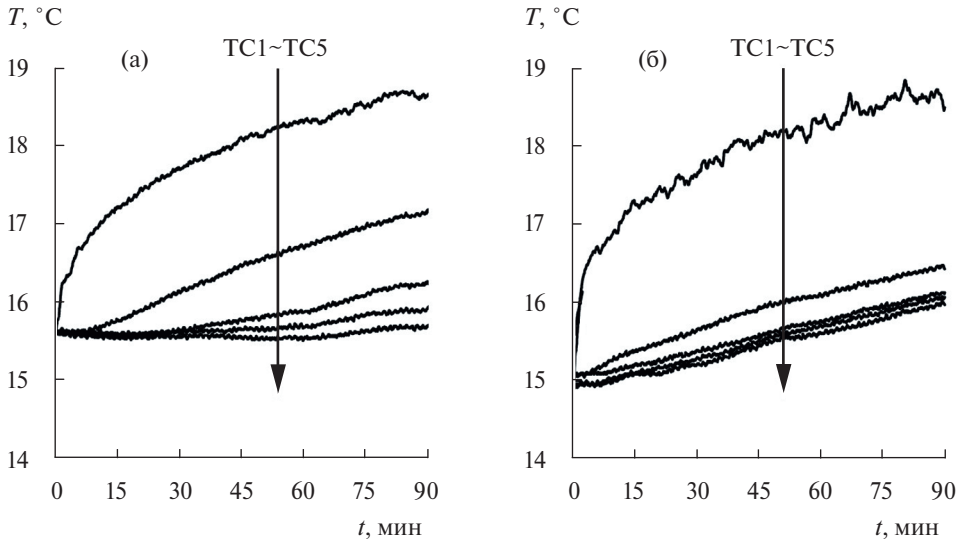


Рис. 8. Распределение температуры по глубине столба GNF в области вблизи линии прохождения лазера с длиной волны 520 нм (а) и 808 нм (б).

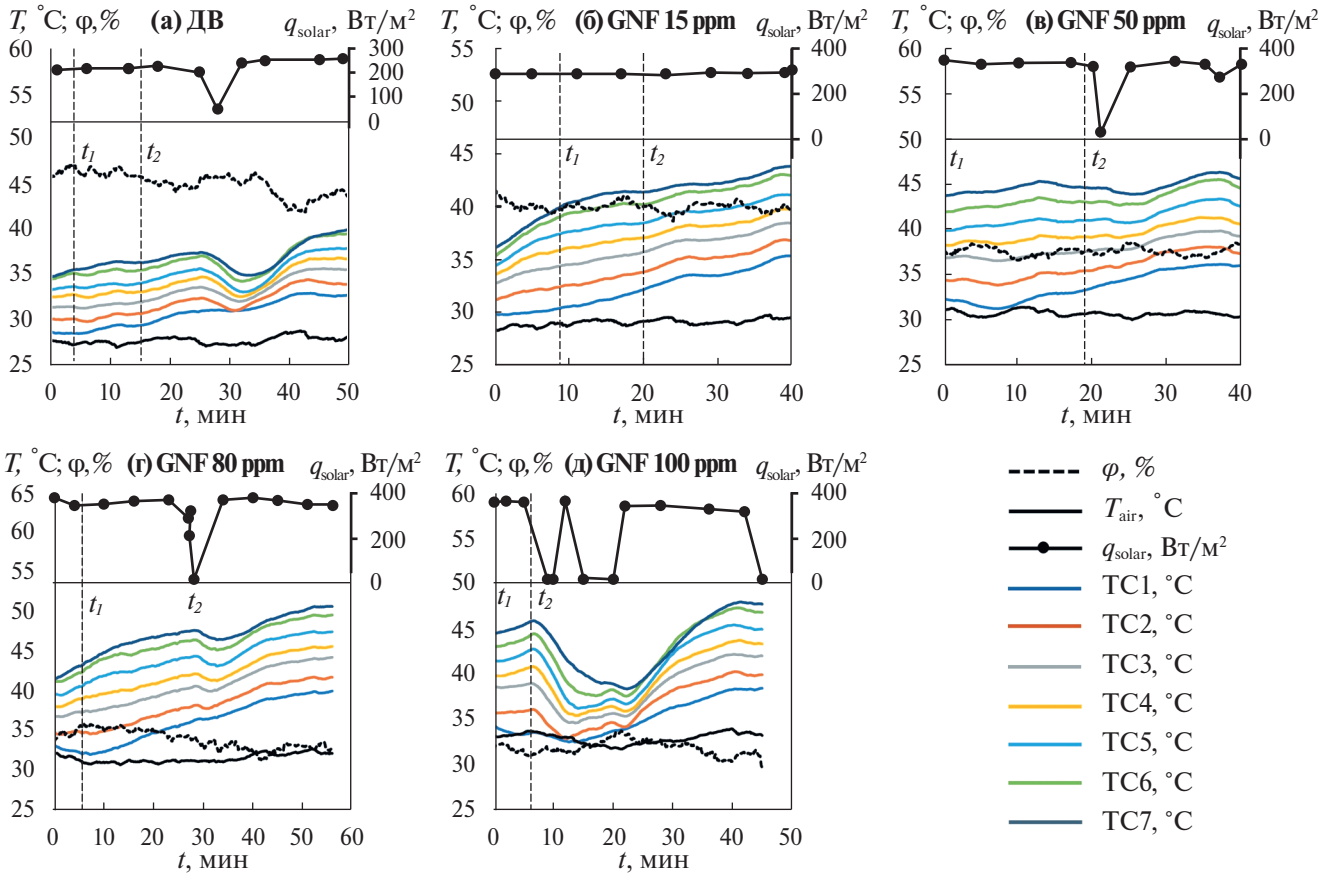


Рис. 9. Экспериментальные результаты измерения процесса нагрева GNF в DASC под действием солнечного излучения.

действием солнечного излучения, поэтому не удавалось обеспечить одинаковые условия для всех экспериментов, в том числе, например скорость ветра варьировалась в диапазоне от 1 до 4 м/с. Влияние ветра на процесс нагрева рабочей жидкости снижается при применении защитной прозрачной поверхности коллектора в качестве теплоизолирующего слоя. Эксперимент проводился при скорости течения жидкости внутри трубок 0.078 м/с. Оценка средней эффективности DASC (η_{cp}) на основе полученных результатов выполнялась для промежутка времени (от t_1 до t_2) с относительно стабильным нагревом рабочей жидкости. Теплофизические свойства GNF оценивались по модели эффективной среды и приведены в табл. 1. При этом предполагается, что теплофизические и оптические свойства базовой жидкости и графеновых хлопьев постоянны в процессе нагрева. Основные свойства компонентов GNF при температуре 300K следующие: плотность воды 996.56 кг/м^3, а плотность графена 2267 кг/м^3 (из допущения, что уложенные и выровненные листы графена обладают плотностью, близкой к плотности кристаллического графита); удельная теплоемкость воды 4181 Дж/(кг·K). Поскольку удельная теплоемкость графена не измерена напрямую, в данной модели сделано допущение, что она приблизительно равна удельной теплоемкости графита при комнатной температуре (~700 Дж/(кг·K)). Результаты расчета η_{cp} численно приведены в табл. 2 и графически представлены на рис. 10а. Потери солнечной энергии в тестовом коллекторе определены по описанной методике с применением метода последовательного приближения для уточнения температур стенки трубок. Расчет среднего коэффициента теплоотдачи $\alpha_{air.2}$ выполнен при скорости ветра 2 м/с. Оценки солнечных потерь в коллекторе приведены в табл. 3.

В результате получено, что по мере повышения концентрации графеновых хлопьев эффективность фототермического преобразования росла и достигла максимального значения ~64% при g_{np} = 50 ppm, а при g_{np} = 100 ppm уменьшилась до уровня 57%. Падение эффективности DASC при использовании GNF 80 и 100 ppm связано с сильным процессом коагуляции и прилипанием графеновых хлопьев к стенкам трубок. Это хорошо видно при пропускании через систему GNF с концентрацией графеновых хлопьев 500 ppm (рис. 10б). Следует отметить, что слой прилипающих графеновых хлопьев создает

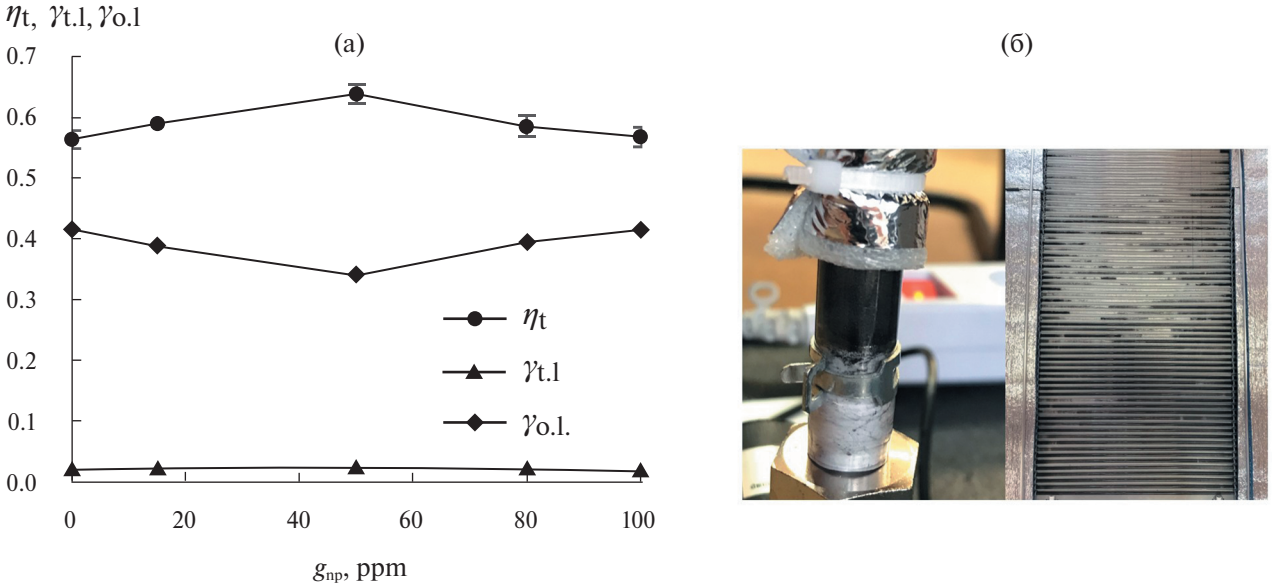


Рис. 10. Влияние концентрации графеновых хлопьев на эффективность DASC (а). Прилипание графеновых хлопьев к стенкам силиконовой и стеклянных трубок (б).

на стенке дополнительное тепловое сопротивление, что приводит к меньшему нагреву жидкости внутри трубок. В работе [26] показано, что коагулированные графеновые хлопья вызывали неоднородное температурное поле и ухудшали скорость нагрева объема жидкости. Для решения данной проблемы необходимо развивать стратегии получения более стабильной GNF.

Важно отметить, что основной вид потерь солнечной энергии в коллекторе является оптическим, поскольку в системе не применялась поглощающая поверхность, а невысокая концентрация графеновых хлопьев в жидкости не могла захватить весь поток падающего излучения. При этом тепловые потери в коллекторе мало зависят от концентрации хлопьев в жидкости и составляют примерно 2%.

Термическая устойчивость GNF

Термическая устойчивость GNF была рассмотрена для образца с массовой концентрацией 0.1% в условиях циклического нагрева и механического воздействия. В качестве источника нагрева использовался инфракрасный нагревательный элемент ICH-402, механическое воздействие создавалось с помощью магнитной мешалки MSH-20D Daihan. Объем 100 мл GNF с массовой концентрацией 0.1% подвергался вращению со скоростью 600 об/мин и нагреву до 85°C в течение 1 часа. После каждого испытания образец охлаждался и обрабатывался в ультразвуковой ванне в течение 30 мин перед новым испытанием. Всего проведено 10 испытаний. После термической обработки проводилось измерение коэффициента

Таблица 1. Теплофизические свойства компонентов GNF при 300 K

Материал	ДВ	Графеновые хлопья	GNF 15 ppm	GNF 50 ppm	GNF 80 ppm	GNF 100 ppm
Плотность, кг/м^3	996.560	2267	996.568	996.588	996.605	996.616
Теплоемкость, Дж/(кг·K)	4180.6	700	4180.55	4180.43	4180.32	4180.25

Таблица 2. Влияние концентрации графеновых хлопьев на эффективность DASC

$g_{пр}$, ppm	q_{solar}, Вт/м^2	Нагрев ΔT, °C	$\eta_{ср}$
0	216 ± 11	7.042 ± 0.042	0.565 ± 0.031
15	289 ± 3	9.87 ± 0.13	0.591 ± 0.015
50	335 ± 14	12.35 ± 0.26	0.638 ± 0.032
80	362 ± 19	12.24 ± 0.18	0.586 ± 0.034
100	363 ± 3	11.92 ± 0.63	0.569 ± 0.032

Таблица 3. Оценка потерь солнечной энергии в тестовом коллекторе

g_{np}, ppm	$\bar{T}_f$, °C	T_{air}, °C	α_f, Вт/(м^2·K)	α_{air1}, Вт/(м^2·K)	α_{air2}, Вт/(м^2·K)	K, Вт/(м^2·K)	$q'_{t.l}$, Вт/м^2	$\gamma_{t.l}$	$\gamma_{o.l}$
0	32.1	27.6	674.26	8.661	9.531	1.001	4.505	0.021	0.414
15	35.4	29.2	679.71	9.160	9.528	1.013	6.281	0.022	0.387
50	38.5	30.8	684.60	9.544	9.525	1.022	7.869	0.023	0.339
80	38.2	31.2	684.23	9.382	9.523	1.021	7.147	0.020	0.394
100	39.4	33.3	686.15	9.135	9.519	1.021	6.228	0.017	0.414

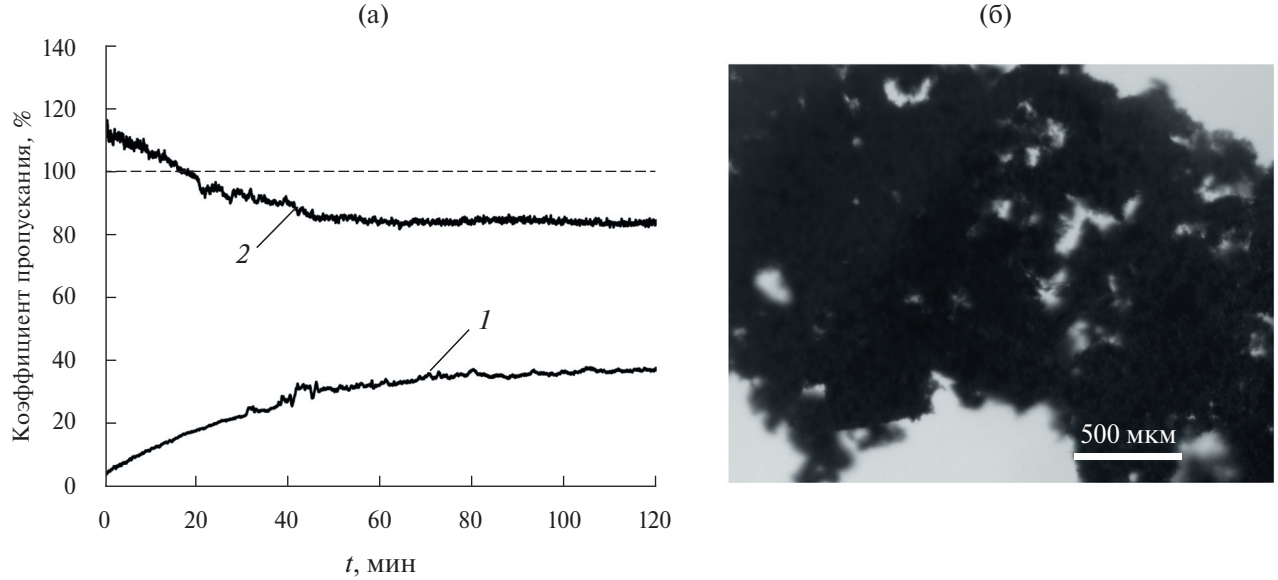


Рис. 11. Влияние процесса нагрева на коэффициент пропускания GNF 0.1%: *1* – без термической обработки; *2* – после длительной термической обработки. Изменение структуры графеновых хлопьев под воздействием термической и механической обработки (б).

пропускания исследуемого образца GNF и сравнение с исходным необработанным образцом (рис. 11а). Из полученных данных видно, что, во-первых, изменение интегрального коэффициента пропускания образцов GNF происходило с высокой скоростью именно в течение первого часа. В последующий час коэффициент пропускания мало менялся. Данный эффект заключается в том, что используемые графеновые хлопья представляют собой смесь частиц широкого диапазона латеральных размеров. Поэтому в начальный момент измерения крупные графеновые хлопья быстро выпадали в осадок. По истечении часа в суспензии оставались в основном хлопья с малыми латеральными размерами, что делало суспензию довольно стабильной. Во-вторых, оптические свойства GNF кардинально менялись после процесса длительного нагрева по сравнению с исходным необработанным образцом. Коэффициент пропускания обработанного образца GNF в начальный момент превышает 100%, и со временем, когда крупные графеновые хлопья выпадали в осадок, коэффициент пропускания постепенно снижался до величины, меньшей 100%. После 10 циклов нагрева и механического воздействия наблюдалась значительная коагуляция графеновых хлопьев (рис. 11б). Даже после ультразвуковой обработки крупные латеральные структуры достаточно быстро снова агрегировали и выпадали в осадок. Седиментация дисперсной фазы является прямым свидетельством нестабильности суспензии. Следует отметить, что после осаждения коагулированных агрегатов в суспензии остается лишь незначительное количество мелких хлопьев. В этот момент коэффициент пропускания суспензии снижается до 80%, поскольку концентрация мелких частиц недостаточна для значительного ослабления проходящего излучения. Превышение 100% в коэффициенте пропускания обработанного образца GNF на начальном этапе, вероятно, обусловлено оптическими эффектами, такими как интерференция,

рассеяние и изменение рефракционных свойств среды после термообработки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследована потенциальная возможность применения графеновой наножидкости в солнечных системах, особенно в солнечных коллекторах прямого поглощения. На основе полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Получено, что под действием лазеров мощностью 1 Вт с диаметром облучения около 2 мм и длинами волн 520 и 808 нм за 90 мин жидкость у поверхности GNF нагревалась на 3.06 и 3.56°C, соответственно. В то время как чистая вода почти не поглощает и, следовательно, не нагревается солнечным излучением в видимом диапазоне.

2. Исследование влияния концентрации графеновых хлопьев на эффективность солнечного коллектора прямого поглощения показало, что улучшение наблюдалось даже при очень маленькой концентрации дисперсной фазы. Эффективность коллектора достигала максимального значения при концентрации 50 ppm, а затем начинала снижаться. При концентрации 100 ppm эффективность коллектора с GNF почти не отличалась от таковой для коллектора с дистиллированной водой. Причиной этого явления является интенсивный процесс коагуляции и накопления графеновых хлопьев в системе, который создает дополнительное термическое сопротивление для теплоотдачи от стенок трубок к жидкости.

3. Наночастицы в целом и графеновые хлопья в частности способны улучшить поглощающую способность рабочей жидкости и повысить эффективность солнечных коллекторов. Однако при их малой концентрации необходимо применить дополнительную поглощающую поверхность для уменьшения оптических потерь солнечной энергии.

Графен имеет высокий потенциал для применения в области солнечной теплоэнергетики. Благодаря превосходным теплофизическим, оптическим свойствам и управляемости магнитным полем, графен открывает возможности получения новых рабочих жидкостей и компонентов для энергетики. Однако для того, что применить GNF в энергетических системах в качестве рабочей жидкости, необходимо разработать технические решения для повышения стабильности графеновой жидкости в условиях длительного нагрева при вынужденном движении жидкости.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 23-19-00840).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sadeghi V., Baheri Islami S., Arsalani N.* An experimental investigation of the effect of using non-Newtonian nanofluid-graphene oxide/aqueous solution of sodium carboxymethyl cellulose-on the performance of direct absorption solar collector // Scientia Iranica. 2020. V. 28. № 3. P. 1284–1297.
https://doi.org/10.24200/SCI.2020.54994.4024
2. *Li Z., Kan A., Wang K., He Y., Zheng N., Yu W.* Optical properties and photothermal conversion performances of graphene based nanofluids // Appl. Therm. Eng. 2022. V. 203. P. 117948.
https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2021.117948
3. *Cui L., Zhang P., Xiao Y., Liang Y., Liang H., Cheng Z., Qu L.* High rate production of clean water based on the combined photo-electro-thermal effect of graphene architecture // Adv. Mater. 2018. V. 30. № 22. P. 1706805.
https://doi.org/10.1002/adma.201706805
4. *Dmitriev A.S.* Hybrid graphene nanocomposites: Thermal interface materials and functional energy materials // Graphene Production and Appl. IntechOpen. 2019.
http://doi.org/10.5772/intechopen.89631
5. *Elsaid K., Abdelkareem M.A., Maghrabie H.M., Sayed E.T., Wilberforce T., Baroutaji A., Olabi A.G.* Thermophysical properties of graphene-based nanofluids // Int. J. Thermofluids. 2021. V. 10. P. 100073.
https://doi.org/10.1016/j.ijft.2021.100073
6. *Mei X., Sha X., Jing D., Ma L.* Thermal conductivity and rheology of graphene oxide nanofluids and a modified predication model // Appl. Sci. 2022. V. 12. № 7. P. 3567.
https://doi.org/10.3390/app12073567
7. *Ali I., Pakharukov Y.V., Shabiev F.K., et al.* Preparation of graphene based nanofluids: Rheology determination and theoretical analysis of the molecular interactions of graphene nanoparticles // J. Mol. Liq. 2023. V. 390. P. 122954.
https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122954
8. *Morozova M.A., Novopashin S.A.* Influence of interfacial phenomena on viscosity and thermal conductivity of nanofluids // Int. J. Heat Mass Transf. 2019. V. 7. № 2. P. 151–165.
https://doi.org/10.1615/InterfacPhenomHeatTransfer.2019031015

9. *Serebryakova M.A., Zaikovskii A.V., Sakhapov S.Z., et al.* Thermal conductivity of nanofluids based on hollow γ-Al_2O_3 nanoparticles, and the influence of interfacial thermal resistance // Int. J. Heat Mass Transf. 2017. V. 108. 1314–1319.
https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.12.098

10. *Balaji T., Mohan Lal D., Selvam C.* A critical review on the thermal transport characteristics of graphene-based nanofluids // 2023. Energies. V. 16. № 6. P. 2663.
https://doi.org/10.3390/en16062663

11. *Chen L., Xu C., Liu J., Fang X., Zhang Z.* Optical absorption property and photo-thermal conversion performance of graphene oxide/water nanofluids with excellent dispersion stability // Sol. Energy. 2017. V. 148. P. 17–24.
https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.03.073

12. *Otanicar T.P., Phelan P.E., Prasher R.S., Rosengarten G., Taylor R.A.* Nanofluid-based direct absorption solar collector // J. Renew. Sustainable Energy. 2010. V. 2. № 3. P. 033102.
https://doi.org/10.1063/1.3429737

13. *Parvin S., Nasrin R., Alim M.A.* Heat transfer and entropy generation through nanofluid filled direct absorption solar collector // Int. J. Heat Mass Transf. 2014. V. 71. P. 386–395.
https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.12.043

14. *Khalil A., Amjad M., Noor F., et al.* Performance analysis of direct absorption-based parabolic trough solar collector using hybrid nanofluids // J. Braz. Soc. Mech. Sci. Eng. 2020. V. 42. P. 573.
https://doi.org/10.1007/s40430-020-02654-2

15. *Zeiny A., Jin H., Bai L., Lin G., Wen D.* A comparative study of direct absorption nanofluids for solar thermal applications // Sol. Energy. 2018. Vol. 161. P. 74–82.
https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.12.037

16. *Zheng N., Yan F., Wang L., Sun Z.* Photo-thermal conversion performance of mono MWCNT and hybrid MWCNT-TiN nanofluids in direct absorption solar collectors // Int. J. Energy Res. 2022. V. 46. № 6. P. 8313–8327.
https://doi.org/10.1002/er.7730

17. *Li Z., Kan A., Wang K., et al.* Optical properties and photothermal conversion performances of graphene based nanofluids // Appl. Therm. Eng. 2021. V. 203. P. 117948.
https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2021.117948

18. *Tran Q.T., Mikhailova I.A., Mikhailov V.V., Makarov P.G.* Influence of the spectral composition of solar radiation on the heating and evaporation processes of graphene nanofluids // Sol. Energy. 2024. V. 282. P. 112977.
https://doi.org/10.1016/j.solener.2024.112977

19. *Sadeghinezhad E., Togun H., Mehrali M., Sadeghi Nejad P., Tahan Latibari S., Abdulrazzaq T., et al.* An experimental and numerical investigation of heat transfer enhancement for graphene nanoplatelets nanofluids in turbulent flow conditions // Int. J. Heat Mass Transf. 2015. V. 81. P. 41–51.
https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.10.006

20. *Ghozatloo A., Rashidi A., Shariaty-Niassar M.* Convective heat transfer enhancement of graphene nanofluids in shell and tube heat exchanger // Exp. Therm. Fluid Sci. 2014. V. 53. P. 136–141.
https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2013.11.018

21. *Дмитриев А.С., Клименко А.В.* Преобразование солнечного излучения в пар – новые возможности на основе наноматериалов // Теплоэнергетика. 2020. № 2. С. 3–19.
https://doi.org/10.1134/S0040363620020010

22. *Дмитриев А.С., Клименко А.В.* Перспективы использования двумерных наноматериалов в энергетических технологиях // Теплоэнергетика. 2023. № 8. С. 3–26.
https://doi.org/10.56304/S0040363623080015

23. *Nguyen T.T., Nguyen V.P., Phan H.K., et al.* Carbon nanomaterial-based nanofluids for direct thermal solar absorption // Nanomaterials. 2020. V. 10. № 6. P. 1199.
https://doi.org/10.3390/nano10061199

24. *Заварицкая Т.Н., Мельник Н.Н., Пудонин Ф.А., Шерстнев И.А.* Многослойная графеновая структура углерода в короткопериодных сверхрешетках / // Письма в ЖЭТФ. 2016. Т. 103. № 5. С. 385–388.
https://doi.org/10.7868/S0370274X16050106

25. *Цветков Ф.Ф.* Задачник по тепломассообмену: учебное пособие / Ф.Ф. Цветков, Р.В. Керимов, В.И. Величко. 2-е изд., исправ. и доп. М.: Издательский дом МЭИ. 2008. 196 с., ил.

26. *Chan K.T., Dmitriev A.S., Mikhailova I.A., Makarov P.G.* Study of heating and evaporation of rotating graphene nanofluid under the influence of solar radiation // Therm. Eng. 2024. V. 71. P. 452–464.
https://doi.org/10.1134/S0040601524050045

27. *Фальковский Л.А.* Оптические свойства графена и полупроводников типа A_4B_6 // Успехи физических наук. 2008. Т. 178. № 9. С. 923–934.
https://doi.org/10.3367/UFNr.0178.200809b.0923

DEVELOPMENT OF RESEARCH ON GRAPHENE-BASED NANOFLUIDS AS HEAT CARRIERS IN DIRECT ABSORPTION SOLAR COLLECTORS

Q. T. Tran, I. A. Mikhailova, I. N. Pavlov, E. I. Ibragimova

National Research University "Moscow Power Engineering Institute", Moscow, 111250 Russia

This study considers the potential application of graphene nanofluid as a heat transfer medium in direct absorption solar collectors. It is found that graphene nanofluid has superior absorption ability in interaction with monochromatic (520 nm) and near infrared radiation. The use of graphene nanofluid as working fluid compared to distilled water in the direct absorption solar collector increased its efficiency even at very low concentration of dispersed phase particles. However, in order to apply graphene nanofluid in energy systems as a working fluid, some issues need to be addressed, primarily related to its low stability and thermal instability.

Keywords: graphene nanofluid, solar radiation, direct absorption solar collector, photothermal effect, thermal stability