

# Poboljšanje stabilnosti uljnih nanofluida

---

Štivojević, Matej

Undergraduate thesis / Završni 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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:850884>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-06-30**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Matej Štivojević

ZAVRŠNI RAD

Rujan, 2016

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ PRIMJENJENE KEMIJE

Matej Štivojević

**POBOLJŠANJE STABILNOSTI ULJNIH NANOFLUIDA**

ZAVRŠNI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Ante Jukić

Članovi ispitne komisije:

prof. dr. sc. Ante Jukić

izv. prof. dr. sc. Elvira Vidović

doc. dr. sc. Davor Dolar

Rujan, 2016.

## SAŽETAK

Cilj ovog rada je priprava i istraživanje svojstva nanofluida na osnovi repičinog ulja s dvije vrste ugljikovih nanocijevi (MWCNT) uz dodatak površinski aktivnih tvari (PAT), određivanje utjecaja duljine nanocijevi na stabilnost i svojstva nanofluida, s posebnim naglaskom na toplinsku vodljivost.

Eksperimentalni dio je proveden u dva dijela i u oba je cilj bio odrediti površinski aktivnu tvar koja omogućava najveću stabilnost sustava te koje ugljikove nanocijevi omogućuju bolju stabilnost i veću toplinsku vodljivost. U oba dijela se koristilo repičino ulje kao bazni fluid uz dodatak istih PAT. U prvom dijelu su se koristile duže ugljikove nanocijevi, duljine 50  $\mu\text{m}$ , a u drugoj kraće, duljine 1.5  $\mu\text{m}$ .

Stabilnost nanofluida ispitana je sedimentacijskim testom, vizualno, UV-VIS spektrofotometrijom, gdje su snimljeni apsorpcijski spektri uzoraka. Stabilnost je prikazana kao raspršenost MWCNT-a u baznom fluidu. Karakterizacija nanofluida provedena je i određivanjem viskoznosti te toplinske vodljivosti.

**Ključne riječi:** nanofluidi, ugljikove nanocijevi, površinski aktivna tvar, stabilnost, toplinska vodljivost

## **SUMMARY**

The aim of this work is to prepare and to explore properties of nanofluids based on rapeseed oil with two types of multi walled carbon nanotubes (MWCNTs) with the addition of surfactants (PAT), determining the influence of length of the nanotubes on the stability and properties of nanofluids, with special emphasis of thermal conductivity.

The experimental part was carried out in two parts and in both the goals were to determine a surfactant that provides the greatest stability of the system and which carbon nanotubes provides the greater stability of the system and the greater thermal conductivity. In both parts as base fluid used was rapeseed oil in addition with the same PAT. In the first part longer carbon nanotubes have been used, the length of 50 $\mu\text{m}$ , and in the second the shorter ones, nanocyl 7000, the length of 1.5 $\mu\text{m}$ .

Stability of nanofluids were tested with sedimentation test, visually, and by using UV-VIS spectrophotometer. The visual method is consisted of photographing the samples of nanofluids and image analysis. UV / VIS absorption spectres of the samples were filmed to determine the stability of nanofluids. The stability is shown in the form of dispersion of MWCNTs in the base fluid. Characterization was carried out by determining viscosity and thermal conductivity of nanofluids.

**Key words:** nanofluids, multi walled carbon nanotubes, surfactants, stability, thermal conductivity

## SADRŽAJ

1.UVOD.....	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. Alotropske modifikacije ugljika.....	2
2.2. Ugljikove nanocijevi.....	3
2.3. Nanofluidi.....	4
2.3.1. Stabilnost nanofluida.....	5
2.3.2. Toplinska vodljivost nanofluida.....	6
2.3.3. Viskoznost nanofluida.....	8
2.4. Eksperimentalna otkrića.....	9
3.EKSPERIMENTALNI DIO.....	10
3.1. Materijali.....	10
3.2. Metode.....	10
3.2.1. Homogenizacija ultrazvukom.....	11
3.2.2. Praćenje stabilnosti.....	11
3.2.3. Određivanje viskoznosti.....	12
3.2.4. Toplinska stabilnost.....	12
3.3. Priprava nanofluida.....	13
3.3.1. Priprava nanofluida za baždarni pravac.....	14
4.REZULTATI I RASPRAVA.....	15
4.1. Homogenizacija ultrazvukom.....	15
4.2. Određivanje stabilnosti nanofluida.....	17
4.2.1. Određivanje stabilnosti nanofluida s dužim MWCNT.....	17
4.2.2. Određivanje stabilnosti nanofluida s kraćim MWCNT.....	25
4.3. Određivanje viskoznosti.....	34
4.4. Mjerenje toplinske vodljivosti.....	35
5.ZAKLJUČAK.....	38
6.KRATICE.....	39
7.LITERATURA.....	40
8.ŽIVOTOPIS.....	41

## 1. UVOD

Iz godine u godinu tehnologija i industrija napreduju, a cilj svake industrije je ostvariti što veću količinu određenog proizvoda, kao i njegovu kvalitetu, uz što manje troškove materijala i proizvodnje te da dobiveni proizvod ima što povoljnije uvjete korištenja i da se troši što manje energije. U konačnici, više-manje cilj svakog današnjeg rada je da uloženo bude što manje i povoljnije, a dobit što veća.

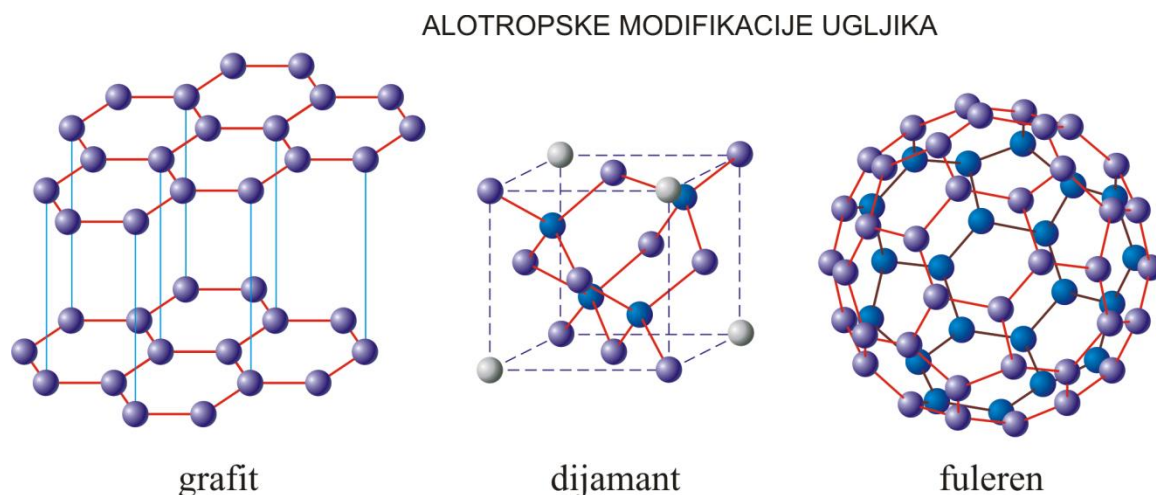
U današnje vrijeme mnogi industrijski procesi uključuju prijenos toplinske energije, a ušteda i učinkovito upravljanje toplinskom energijom od presudne su važnosti za postizanje visoke učinkovitosti u industrijskim postrojenjima. Danas cijena najvažnijih toplinskih vodiča, srebra i bakra, se jako povećala, kao i njihova proizvodnja, te se zbog toga razvijaju novi načini prijenosa topline.<sup>1</sup>

Nanotehnologijom se mogu proizvesti nanomaterijali koji posjeduju jedinstvena mehanička, optička, električna, magnetska i toplinska svojstva. Tradicionalni fluidi za prijenos topline su voda, ulje i sl. Suspendiranjem nanočestica prosječnih veličina ispod 100 nm dobivaju se nanofluidi koji mogu imati veću toplinsku vodljivost u odnosu na bazni fluid. U ovom se radu tako koristilo repičino ulje kao bazno ulje uz dodatak punila ugljikovih nanocijevi (MWCNT) te različitih površinski aktivnih tvari (PAT) kako bi se istražila stabilnost pripremljenih suspenzija, odnosno nanofluida.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Alotropske modifikacije ugljika

Ugljik, šesti element u periodnom sustavu elemenata, široko je rasprostranjen u prirodi kao ugljen ili prirodni grafit, a manje kao dijamant. Najpoznatije alotropske modifikacije ugljika su grafit, dijamant i fulereni (C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>) (Slika 2.1.1.), a krajem prošlog stoljeća su otkrivena ugljikova nanovlakna i ugljikove nanocijevi.<sup>2</sup> Osnovna razlika je struktura, odnosno način povezivanja atoma ugljika u molekuli.



Slika 2.1.1. Strukture osnovnih alotropskih modifikacija ugljika

Grafit 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 električnom i toplinskom vodljivošću.<sup>2</sup>

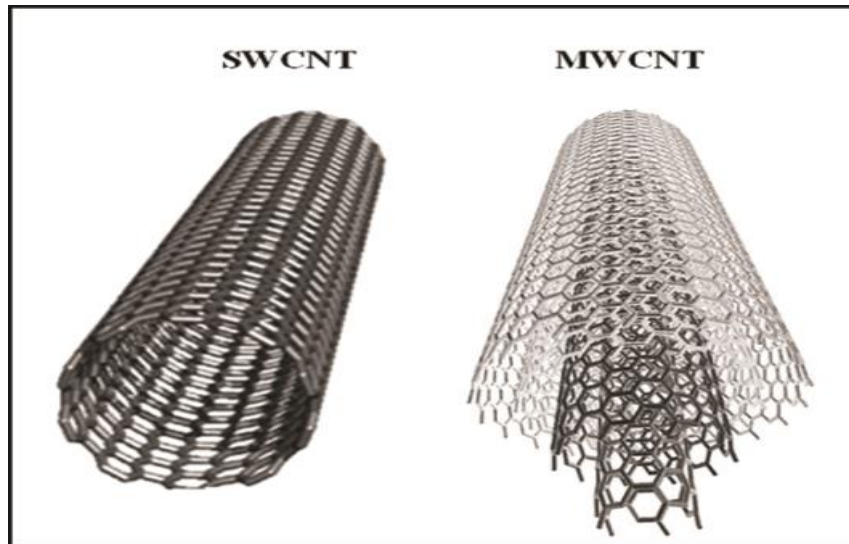
Dijamant posjeduje kristalnu strukturu u kojoj je svaki  $sp^3$  hibridizirani atom ugljika povezan sa četiri druga ugljikova atoma tvoreći mrežu tetraedara. Čvrsta mreža atoma rezultira visokom tvrdoćom dijamanta, kao i izvrsnom sposobnošću vođenja topline. Zbog  $sp^3$  hibridiziranih veza dijamant ne provodi električnu struju.<sup>2</sup>

Fulereni se sastoje od sferičnih ili cilindričnih slojeva grafena. Prvi sintetiziran fuleren jest C<sub>60</sub> koji je sastavljen od šezdeset ugljikovih atoma povezanih u obliku pentagona i heksagona. Ugljikovi atomi su  $sp^2$  hibridizirani te posloženi u strukturu sličnu nogometnoj lopti.<sup>2</sup>



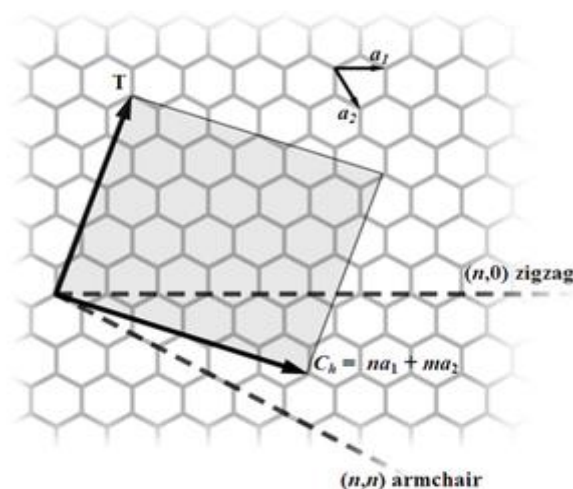
## 2.2. Ugljikove nanocijevi

Ugljikove nanocijevi su slojevi grafena koji su esavijeni u cilindar, a prema broju cilindričnih slojeva, ugljikove nanocijevi dijele se na jednostjenčane (SWCNT) i višestjenčane (MWCNT) ugljikove nanocijevi (Slika 2.2.1.).



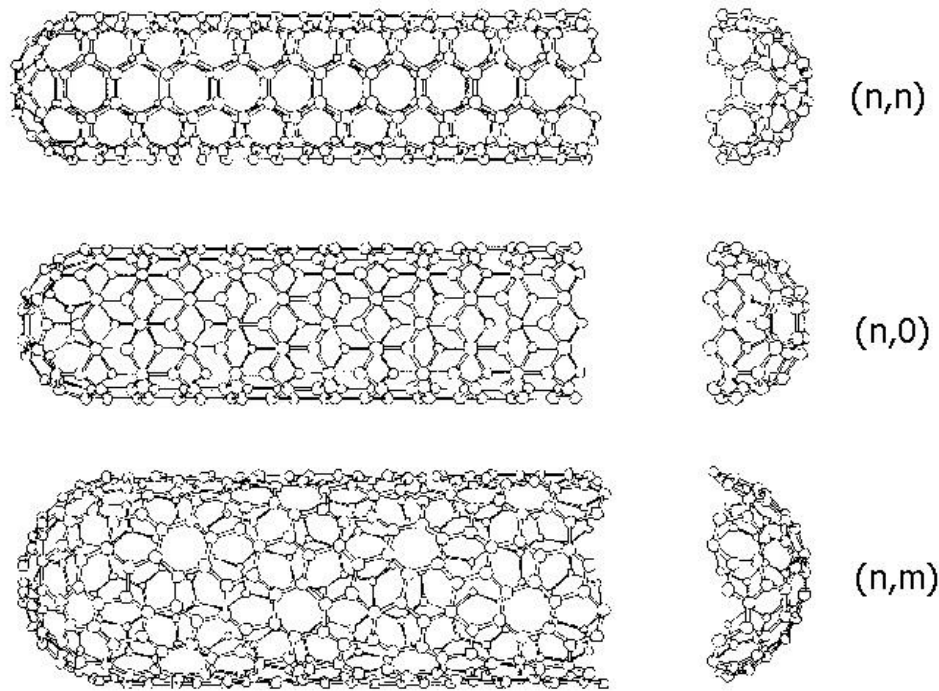
Slika 2.2.1. Struktura: SWCNT i MWCNT

Ugljikove nanocijevi imaju izvrsna optička, mehanička i električna svojstva te se zbog toga mogu koristiti kao aditivi različitih konstrukcijskih materijala, a neka od zanimljivijih korištenja su za izradu bejzbolskih palica i palica za golf.<sup>3</sup> Razvijeno je nekoliko tehnika sinteze ugljikovih nanocijevi: sinteza elektrolučnim pražnjenjem, sinteza laserskim odstranjivanjem, toplinska sinteza (depozicija iz kemijske pare i visokotlačna sinteza iz ugljikovog monoksida) i sinteza u plamenu. Kemijsko vezanje u nanocijevima je u potpunosti sačinjeno od  $sp^2$  veza, slično kao kod grafita. Većina jednostjenčanih imaju promjer od 1 nm, a mogu biti i veće. Općenito se struktura CNT-a može koncipirati da se jednoatomni tanki sloj grafita, koji se zove grafen, savije u cilindar.



Slika 2.2.2. Shema grafenskog listića

Na slici 2.2.2. je prikazana shema grafenskog listića i postupak kojim se imenuju nanocijevi. Broj jediničnih vektora koji se uzmu u određena dva smjera su označeni s  $n$  i  $m$ , a  $a_1$  i  $a_2$  označavaju jedinične vektore. Rezultantni vektor je  $C_h$  koji se dobije linearnom kombinacijom broja jediničnih vektora.<sup>4</sup> Ukoliko je  $m = 0$  nanocijevi se zovu cik-cak nanocijevi, a ako je  $n = m$  zovu se nanocijevi u obliku fotelje, a sve ostale čini kiralne nanocijevi što znači da im se poprečni presjek može poklopiti sa zrcalnom slikom. Na slici 2.2.3. su prikazani tipovi nanocijevi



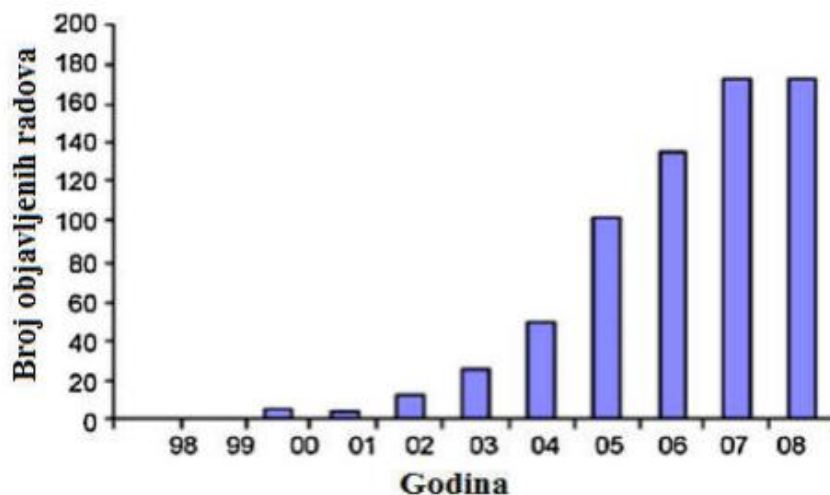
Slika 2.2.3. Tipovi nanocijevi: fotelja (gore), cik-cak (sredina) i kiralne (dolje)

Omjer površina/volumen kod nanočestica je 1000 puta veći nego onaj kod mikročestica. Velika površina nanočestica poboljšava provođenje topline budući da se prijenos topline odvija na površini nanočestica. Broj atoma prisutnih na površini nanočestice je mnogo veći nego u samoj unutrašnjosti. Stoga se ova posebna svojstva mogu iskoristiti na način da se razviju nanofluidi koji posjeduju dva najpoželjnija svojstva što se tiče prijenosa topline: veliku stabilnost i visoku toplinsku vodljivost.<sup>5</sup> Ugljikove nanocijevi, neovisno o strukturi, izvrsno provode toplinu, ali samo u aksijalnom smjeru. Koeficijent toplinske vodljivosti pri sobnoj temperaturi SWCNT-a iznosi  $3500 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  u aksijalnom smjeru, dok u radijalnom smjeru iznosi  $1,52 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , dok za MWCNT u aksijalnom smjeru iznosi i više od  $3500 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .<sup>6,7</sup>

### 2.3. Nanofluidi

Nanofluidi su koloidne suspenzije čestica veličine do 100 nm, odnosno nanočestica, u baznom fluidu koji je najčešće voda, ulja ili razni glikoli.<sup>8</sup> Danas kao nanočestice u nanofluidima najčešće se upotrebljavaju metali, metalni oksidi ili ugljikove nanocijevi. Upravo zbog nanočestica, nanofluidi, posjeduju puno veću toplinsku provodnost od srednjih teorijskih

vrijednosti, i upravo zbog toga se danas sve više koriste i potražnja za njima je sve veća. Ubrzanim razvojem nanotehnologije, u tehničkoj se primjeni gotovo u potpunosti etablirala skupina relativno novijih radnih medija – nanofluida. Termin „nanofluidi“ uveo je 1995.g. znanstvenik S.U.S. Choi, koji je u Argonne National Laboratory radio na programu razvoja novog fluida za prijenos energije nazvanom „Advanced Fluids Programme“.<sup>9</sup> Iako je već sada sveprisutna, prognozira se kako će u budućnosti nanotehnologija imati još veći značaj.



Slika 2.3.1. Broj objavljenih radova u području nanofluida<sup>11</sup>

### 2.3.1. Stabilnost nanofluida

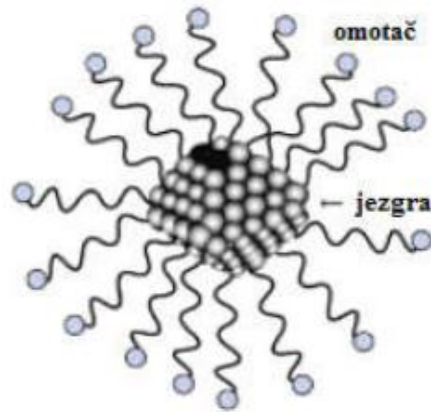
Nanofluidi su metastabilni sustavi. Prema tome, s vremenom će biti transformirani u stabilnije sustave (aglomerati) snizujući pritom ukupnu energiju sustava. Zbog međučestičnih privlačenja nanočestice teže aglomeriranju, pri čemu se javljaju dva negativna učinka: gubitak aktivne površine nanočestice (tj. smanjenje omjera površine i volumena) i povećanje brzine sedimentacije nanočestica ( $v_s$ ) zbog povećanja faktora oblika  $R$  (Stoaksova jednadžba (1)).

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

(1)

U Stoaksovoj jednadžbi  $g$  je gravitacijska akceleracija. Kao što se može vidjeti iz jednadžbe (1), stabilnost suspenzije se može poboljšati na više načina: ako su gustoća čestica ( $\rho_s$ ) i gustoća fluida ( $\rho_f$ ) približno jednake, ako je viskoznost suspenzije ( $\eta$ ) velika i ako je polumjer nanočestica ( $R$ ) malen. Unatoč tomu što se nanočestice zbog Brownovog gibanja dobro raspršuju u osnovnom fluidu, stabilnost nanofluida redovito se osigurava primjenom površinski aktivnih tvari (PAT), iako je veoma učinkovita i metoda modificiranja

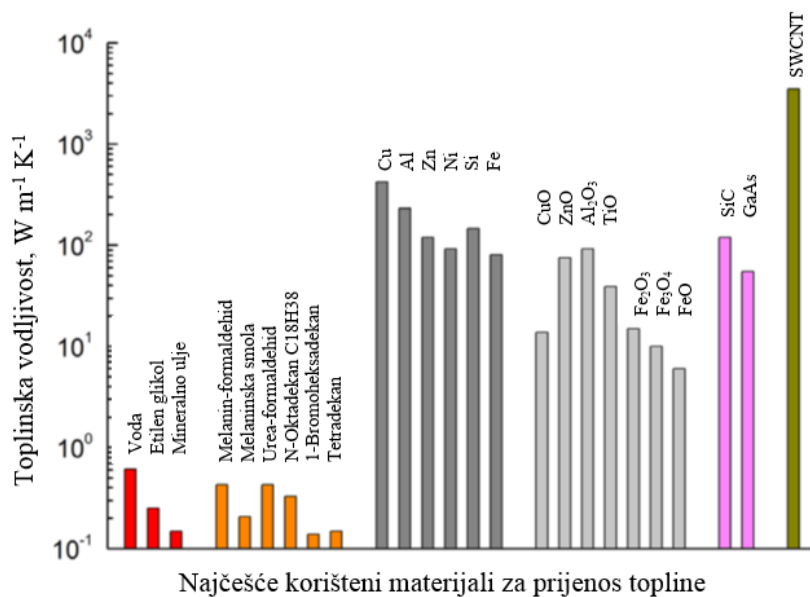
(prevlačenja) površine nanočestica. Osim disperzanata, nanofluidima se dodaju i različiti aditivi (korozijski inhibitori, biocidi, emulgatori itd.) kako bi se poboljšala njihova funkcionalnost i učinkovitost. Generalno gledano, svojstva nanofluida u potpunosti su određena svojstvima nanočestica, osnovnog fluida i aditiva, ali i disperzijom.<sup>10</sup>



Slika 2.3.1.1. Shematski prikaz nanočestice

### 2.3.2. Toplinska vodljivost nanofluida

Relativno niska toplinska vodljivost osnovni je problem za sve tradicionalne fluide koji se danas upotrebljavaju. Dodavanjem nanočestica u bazni fluid vodljivost se izrazito poboljšava. Od navedenih fluida, voda ima najveću toplinsku vodljivost, ali i općenito od svih fluida koji se danas najviše koriste. Na slici 2.3.2.1. može se vidjeti koliko zapravo razni metali, metalni oksidi i jednostjenčane ugljikove nanocijevi(SWCNT) imaju veću toplinsku vodljivost u odnosu na vodu i ostale bazne fluide.<sup>11</sup>



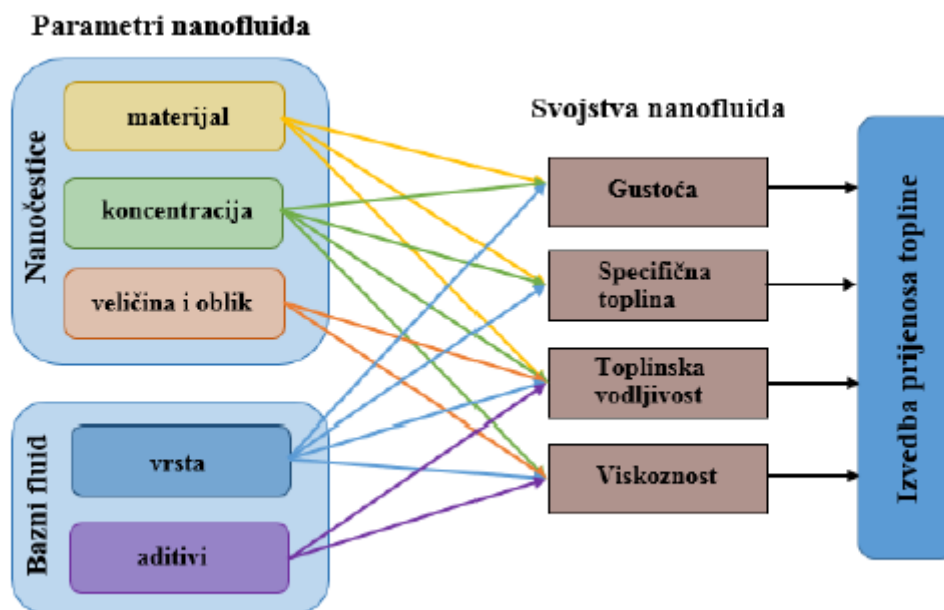
Slika 2.3.2.1. Toplinska vodljivost najčešće korištenih materijala za prijenos topline

Dosadašnja istraživanja uočila su da dodavanje nanočestica može izazvati poboljšanje toplinske vodljivosti i do nekoliko stotina puta. Toplinska vodljivost nanofluida ovisi o mnogo čimbenika: veličina, oblik i koncentracija nanočestica, temperatura, pH, stabilnost nanofluida - dodatak PAT, omjer površine i volumena nanočestica, disperzija nanočestica, toplinska svojstva osnovnog fluida i nanočestica.<sup>12</sup> U tablici 2.3.2.1. su prikazane toplinske vodljivosti nanofluida i određeni čimbenici koji utječu na toplinsku vodljivost.

Tablica 2.3.2.1. Toplinska vodljivost nanofluida<sup>11</sup>

	Čestice	Osnovni fluid	Prosječna veličina čestica	Volumni udio (%)	Poboljšanje TC (%)
<b>Metalni nanofluidi</b>	Cu	Etilen glikol	10nm	0,3	40
	Cu	Voda	100nm	7,5	78
	Fe	Etilen glikol	10nm	0,55	18
	Au	Voda	10-20nm	0,026	21
	Ag	Voda	60-80	0,001	17
<b>Nemetalni nanofluidi</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Voda	13nm	4,3	30
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Voda	33nm	4,3	15
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Voda	68nm	5	21
	CuO	Voda	36nm	3,4	12
	CuO	Voda	50nm	0,4	17
	SiC	Voda	26nm	4,2	16
	TiO <sub>2</sub>	Voda	15nm	5	30
	MWCNT*	Sintetičko ulje	25nm	1	150
	MWCNT*	Etilen glikol	15nm	1	13
	MWCNT*	Voda	15nm	1	7
	MWCNT*	Voda	100nm	0,6	38

Iz tablice 2.3.2.1. mogu se vidjeti razni čimbenici koji utječu na toplinsku vodljivost, koja je vrsta čestice i njena prosječna veličina, koja je vrsta fluida i sl. U konačnici, može se zaključiti da sami porast toplinske vodljivosti nanofluida ovisi o mnogo čimbenika, i upravo zato danas se sve više rade razna istraživanja na temu nanofluida, ovisno o vrsti baznog fluida, koncentraciji, veličini i vrsti nanočestica, ovisno kojim se sredstvom to sve dispergira i pri kojoj se temperaturi radi i ostalim radnim uvjetima. Razumijevanje poveznica između sastava nanofluida i termofizikalnih svojstava je ključno za pripremu nanofluida željenih svojstava. Kompleksnost korelacija između parametara i svojstava nanofluida je prikazana na slici 2.3.2.2. te ukazuje na važnost prioriteta i identifikacije kritičnih parametara i svojstava nanofluida, odnosno svega što je dosad spomenuto.<sup>13</sup>



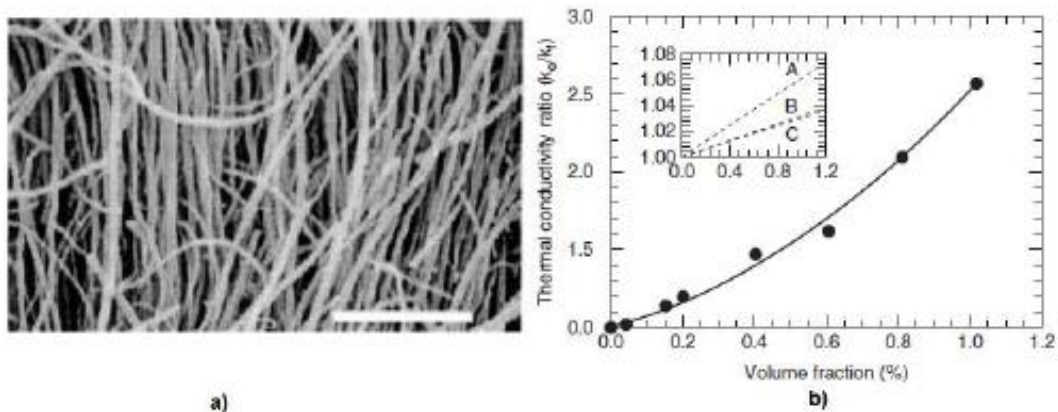
Slika 2.3.2.2. Kompleksnost priprave nanočestičnih suspenzija

### 2.3.3. Viskoznost nanofluida

Viskoznost se općenito može definirati kao mjera unutarnjeg otpora gibanju kapljevine kojeg uzrokuju kohezivne sile među molekulama ili molekulskim nakupinama. Dinamička viskoznost ( $\eta$ ) ili apsolutna viskoznost definira se kao omjer primijenjenog smičnog naprežanja i gradijenta brzine smicanja. Kinematička viskoznost ( $\nu$ ) je mjera za otpor tečenju pod utjecajem gravitacije. Određuje se mjerenjem vremena protoka tekućine kroz kapilaru poznatih dimenzija, a predstavlja omjer dinamičke viskoznosti i gustoće ( $\eta/\rho$ ).<sup>14</sup> Povećanjem temperature fluida vrijednosti dinamičke viskoznosti se snižavaju, a povećanjem udjela nanočestica viskoznost nanofluida se povećava. Izniman porast viskoznosti nanofluida može utjecati na svojstva procesa pa je zato važno kontrolirati njenu vrijednost količinom dodanih čestica, oblikom čestica i njihovim aglomeriranjem te temperaturom fluida ukoliko je to moguće.

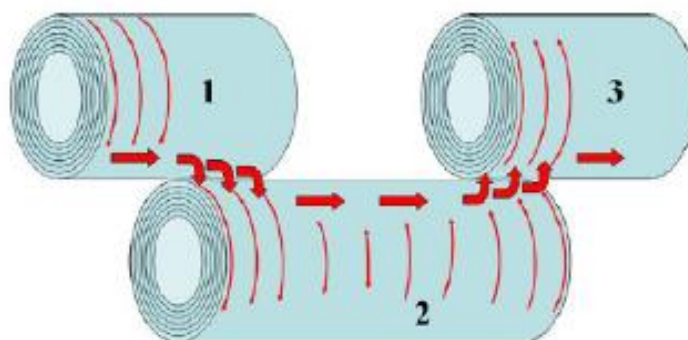
### 2.4. Eksperimentalna otkrića

Kao što je već rečeno, danas je sve više istraživanja na temu nanofluida i njihove toplinske vodljivosti i ostalih posebnosti, ne samo njih već i nanočestica, fluida i sl. Prva istraživanja na ugljikovim nanocijevima, CNT-u, započeli su Choi i suradnici, koji su 2001. godine raspršili MWCNT u baznom fluidu, sintetskom polialfaolefinskom ulju, i otkrili da nanocijevi doprinose neuobičajeno velikom porastu toplinske vodljivosti (povećanje vodljivosti do 150 % uz oko 1 vol. % nanocijevi), što je daleko najveće poboljšanje toplinske vodljivosti postignuto u tekućini, prikazano na slici 2.4.1.<sup>15</sup>



Slika 2.4.1. Prikaz: a) SE mikrografija MWCNT-a, b) Rezultati istraživanja toplinske vodljivosti nanofluida na osnovi MWCNT (Choi i suradnici)<sup>15</sup>

Assael i suradnici<sup>16</sup> istraživali su utjecaj vremena homogenizacije (ultrazvučnom sondom) nanofluida i nekih disperzanata (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 skraćivanja CNT-a, čime se automatski smanjuje omjer duljina / promjer. Razlog tome jest taj što se toplina uglavnom provodi preko CNT-a u kontaktu (slika 2.6.2.)<sup>16</sup>. Na granici faza CNT – bazni fluid stvara se toplinski granični sloj koji usporava prijenos topline sa CNT na fluid.



Slika 2.4.2. Shema provođenja topline s jedne na drugu CNT<sup>16</sup>

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Ekperimentalni dio proveden je u dva dijela u kojima se koristilo repičino ulje kao bazni fluid uz dodatak 8 različitih PAT. U prvom dijelu su se koristile duže ugljikove nanocijevi, duljine 50  $\mu\text{m}$  (označene MWCNT-1), a u drugoj kraće, duljine 1,5  $\mu\text{m}$  (označene MWCNT-2). U oba dijela cilj je bio odrediti koja od osam različitih površinski aktivnih tvari za repičino ulje omogućava najveću stabilnost nanofluida te kako je koja vrsta ugljikovih nanocijevi utjecala na promjenu toplinske vodljivosti i stabilnost nanofluida.

#### 3.1. Materijali

Za pripravu nanofluida korišteni su sljedeći materijali:

- Bazni fluid: *Repičino ulje*;  $T_v = 348\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\eta = 31\text{ mm}^2\text{ s}^{-1}$ ,  $\rho = 0,915\text{ g ml}^{-1}$
- Ugljikove nanocijevi:
  1. MWCNT (Multi-WalledCarbonNanotubes) Višestjenčane ugljikove nanocijevi/ čistoća > 90 mas. % / duljina 50 $\mu\text{m}$  / vanjski promjer >8 - 15 nm (Timesnano, Chengdu, Kina)
  2. MWCNT (Multi-WalledCarbonNanotubes) Višestjenčane ugljikove nanocijevi / čistoća > 90 mas. % / duljina 1,5  $\mu\text{m}$  / vanjski promjer 8 - 15 nm (Timesnano, Chengdu, Kina)
- Površinski aktivne tvari:
  - PA* – polimerni aditiv, laboratorijski pripremljen, Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju.
  - DPA2* – disperzantni polimerni aditiv s 2 % disperzantne komponente, laboratorijski pripremljen, Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju.
  - DPA5* - disperzantni polimerni aditiv s 5 % disperzantne komponente, laboratorijski pripremljen, Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju
  - DPA10* - disperzantni polimerni aditiv s 10 % disperzantne komponente, laboratorijski pripremljen, Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju
  - PS* – polimerni aditiv, laboratorijski pripremljen, Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju.
  - DPS2* - disperzantni polimerni aditiv s 2 % disperzantne komponente, laboratorijski pripremljen, Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju
  - DPS5* - disperzantni polimerni aditiv s 5 % disperzantne komponente, laboratorijski pripremljen, Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju
  - DPS10* - disperzantni polimerni aditiv s 10 % disperzantne komponente, laboratorijski pripremljen, Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju

#### 3.2. Metode

Uzorci nanofluida pripremani su ultrazvučnim homogeniziranjem prilikom kojeg je bilježena predana energija i porast temperature nanofluida u ovisnosti o vremenu.



Ispitivana je stabilnost pripremljenih nanofluida praćenjem taloženja čestica pod utjecajem gravitacijske sile. Uzorci su fotografirani i snimljen je UV/VIS apsorpcijski spektar u periodu od 0 do 30 dana stajanja. Stabilnim nanofluidima, nakon pripreme, mjerena je toplinska vodljivost kako bi se utvrdilo kolika količina MWCNT-a utječe na njenu porast. Također, određena je viskoznost otopina repičina ulja i različitih površinski aktivnih tvari.

### 3.2.1 Homogenizacija ultrazvukom

Nanofluidi su homogenizirani pomoću Sonoplus HD 34000 ultrazvučne sonde (Slika 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, a radi na temperaturama do 120 °C. Korištena je snaga od 200 W u vremenu od 10 minuta kod osnovne pripreme nanofluida te kod homogeniziranja za pripremu nanofluida za baždardni pravac od 200 W u vremenu od 4 minute zbog manjeg volumena koji je homogeniziran.



Slika 1. Ultrazvučna sonda Sonoplus HD 34000

### 3.2.2. Praćenje stabilnosti

Stabilnost pripremljenih nanofluida praćena je pri gravitacijskom djelovanju za 0. 1. 3. 7. 15. 30. i 35. dan u prvoj fazi te 0. 1. 3. 7. 15. 30. u drugoj fazi. Na slici 2. prikazan je korišteni spektrofotometar, Shimadzu-UV 1800,



Slika 2. Spektrofotometar, Shimadzu - UV 1800

Osnovni zakon na kojem se temelje apsorpcijske metode je Lambert - Beerov zakon(1). On daje funkcijski odnos između veličine mjerene apsorpcijom metodom ( $A$ ) i veličine koja se određuje, koncentracije ( $c$ ). Posljedica međudjelovanja fotona i čestica koje apsorbiraju jest smanjenje inteziteta zračenja s  $P_0$  na  $P$ . Lambert - Beerov zakon može se prikazati kao

$$A = \log (P_0/P) = \varepsilon bc \quad (1)$$

gdje je  $A$  apsorpcija na danoj valnoj duljini svjetlosti,  $\varepsilon$  je molarni apsorpcijski (ekstinkcijski) koeficijent ( $\text{cm}^2 \text{mg}^{-1}$ ), svojstven svakoj molekularnoj vrsti i ovisan o valnoj duljini svjetlosti,  $b$  je duljina puta svjetlosti kroz uzorak (cm), a  $c$  je koncentracija tvari u otopini ( $\text{mg cm}^{-3}$ ). Koncentracija dispergiranih nanocijevi može se izračunati pomoću molarnog ekstinkcijskog koeficijenta koji na 500 nm iznosi  $\varepsilon_{500} = 28,6 \text{ cm}^2 \text{mg}^{-1}$  prema Lambert-Beerovom zakonu.

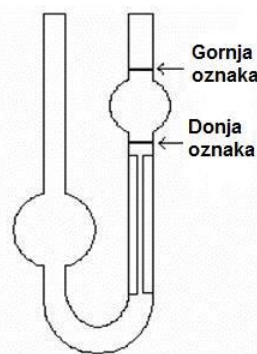
### 3.2.3. Određivanje viskoznosti

Kinematička viskoznost je mjera za otpor tečenju pod utjecajem gravitacije i određuje se mjerenjem vremena protoka tekućine kroz kapilaru poznatih dimenzija. Mjerenje se provodi pomoću viskozimetra (slika 3.). Viskozimetar se napuni s kapljevnom, 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 kinematičke viskoznosti računa se prema jednadžbi:

$$v = C \times t$$

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

Vrijednost baždarne konstante viskozimetra je  $0,2915 \text{ mm}^2 \text{s}^{-1}$



Slika 3. Viskozimetar

### 3.2.4. Toplinska vodljivost

Toplinska vodljivost je fizikalna veličina definirana kao količina topline u jedinici vremena, tj. toplinski tok koji prolazi nekom tvari kroz presjek. Mjerena je uređajem Linseis - THB (Transient Hot Bridge) kojem je područje mjerenja između 0,01 i 1 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> s točnošću većom od 2 % te pri temperaturama od -150 °C do 200 °C. 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 50 ml uzorka, a vrijeme mjerenja je 30 s, strujom jakosti 0,050 A.

### 3.3. Priprava nanofluida

U obje faze eksperimenta korišteno je repičino ulje te 8 različitih površinski aktivnih tvari uz jednake količine ugljikovih nanocijevi. Dulje ugljikove nanocijevi označene su s MWCNT-1, a kraće s MWCNT-2.

Tablica 1. Sastavi nanofluida pripremljenih u oba niza eksperimenta

Broj uzorka	Uzorak	Nanočestice	<i>m</i> (nanočestice)	PAT	<i>m</i> (ot.PAT)
1	R13	MWCNT-1,2	13mg	-	-
2	RPA	MWCNT-1,2	13mg	PA 0,1%	260 mg
3	RDPA2	MWCNT-1,2	13mg	DPA0,1%	260 mg
4	RDPA5	MWCNT-1,2	13mg	DPA 0,1%	260 mg
5	RDPA10	MWCNT-1,2	13mg	DPA 0,1%	260 mg
6	RPS	MWCNT-1,2	13mg	PS 0,1%	260 mg
7	RDPS2	MWCNT-1,2	13mg	DPS 0,1%	260 mg
8	RDPS5	MWCNT-1,2	13mg	DPS 0,1%	260 mg
9	RDPS10	MWCNT-1,2	13mg	DPS 0,1%	260 mg

U 260 g repičinog ulja je dodano 260 mg odgovarajuće površinski aktivne tvari što se miješalo na magnetskog miješalici tri dana nakon čega je dodano 13 mg ugljikovih nanocijevi, u prvoj fazi veličine 50 μm i 1,5 μm u drugoj fazi. Nakon toga su se nanofluidi ultrazvučno homogenizirali, na ranije opisan način.

#### 3.3.1. Priprava nanofluida za baždarni pravac

Za konstrukciju baždarnog pravca pripremljeni su nanofluidi različitih masenih koncentracija ugljikovih nanocijevi kako je dano u tablicama 2. i 3.

Tablica 2. Sastav uzoraka pripremljenih za baždarni pravac za prvi niz

Uzorak	Ulje	Nanočestice	$\gamma$ (nanočestice) g/L	PAT,mas %
1	Repičino	MWCNT-1	0,02	0,10
2	Repičino	MWCNT-1	0,04	0,10
3	Repičino	MWCNT-1	0,08	0,10
4	Repičino	MWCNT-1	0,12	0,10
5	Repičino	MWCNT-1	0,16	0,10

\*Korišteni PAT je RDPS2

Tablica 3. Sastav uzoraka pripremljenih za baždarni pravac za drugi niz

Uzorak	Ulje	Nanočestice	$\gamma$ (nanočestice) g/L	PAT,mas %
1	Repičino	MWCNT-2	0,02	0,10
2	Repičino	MWCNT-2	0,04	0,10
3	Repičino	MWCNT-2	0,06	0,10
4	Repičino	MWCNT-2	0,08	0,10

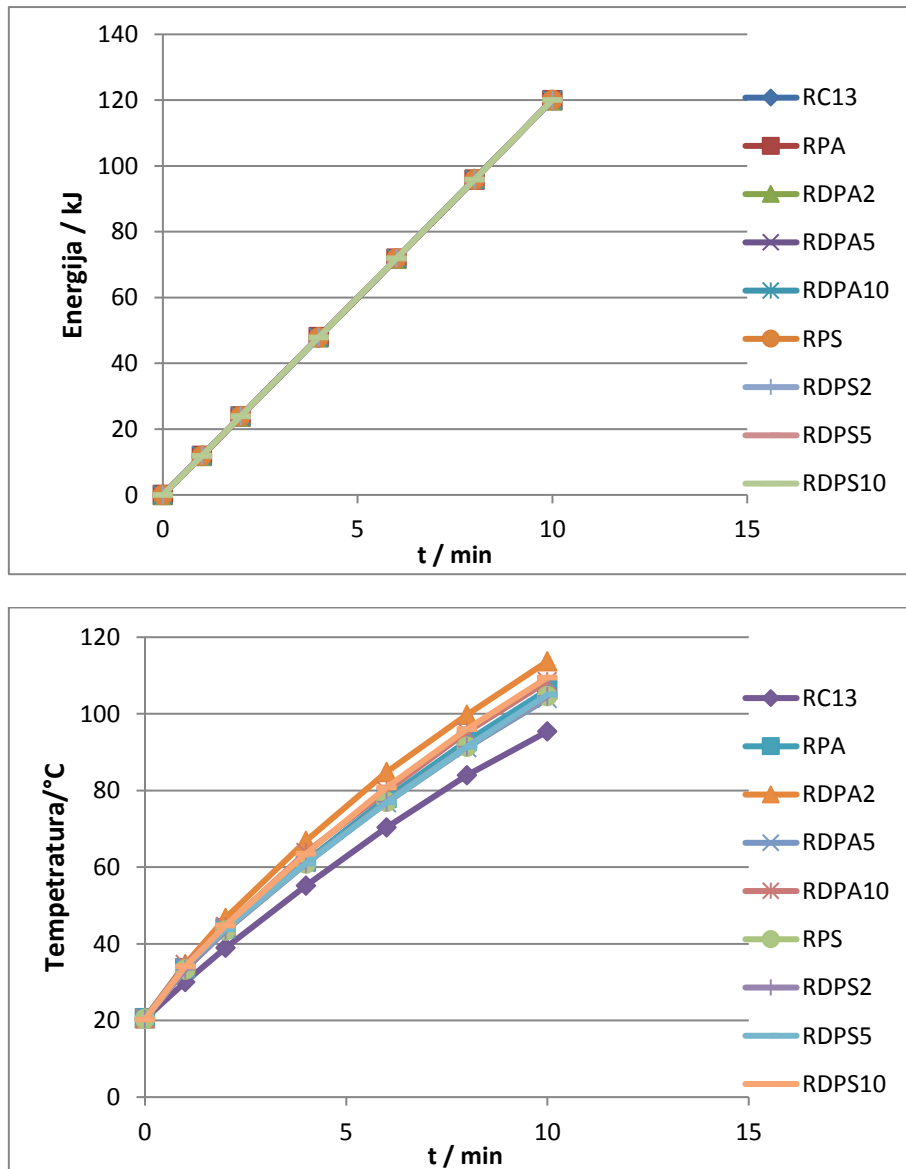
\*Korišteni PAT je RDPS10

Nanofluidi za baždarni pravac za prvi niz pripremljeni su na način da je u 5 čaša, u svaku dodano po 100 g repičinog ulja te 0,265 g 0,1% PAT koja je pokazala najveću stabilnost, a to je DPS2, i to se homogeniziralo 4 minute i 15 sekundi na snazi od 180 W. Nanofluidi za baždarni pravac za drugi niz su pripremljeni na isti način, jedino što su pripremljena 4 uzorka različite masene koncentracije, 100 g u 4 čaše sa sveukupno 0,84 g PAT koja je pokazala najveću stabilnost, a to je DPS10. Za pripremljene uzorke su izmjereni UV-Vis apsorpcijski spektri te se pomoću vrijednosti apsorpcije pri 500 nm konstruirao baždarni pravac.

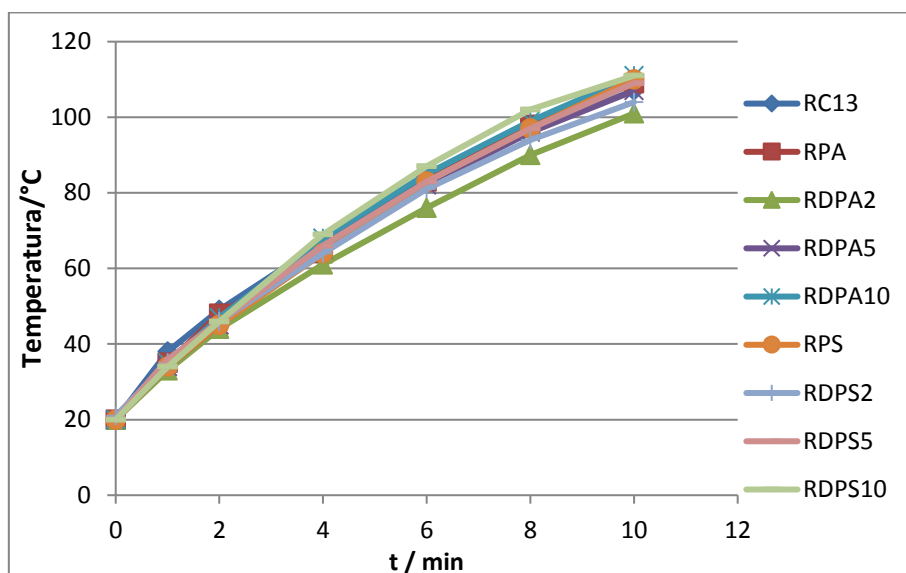
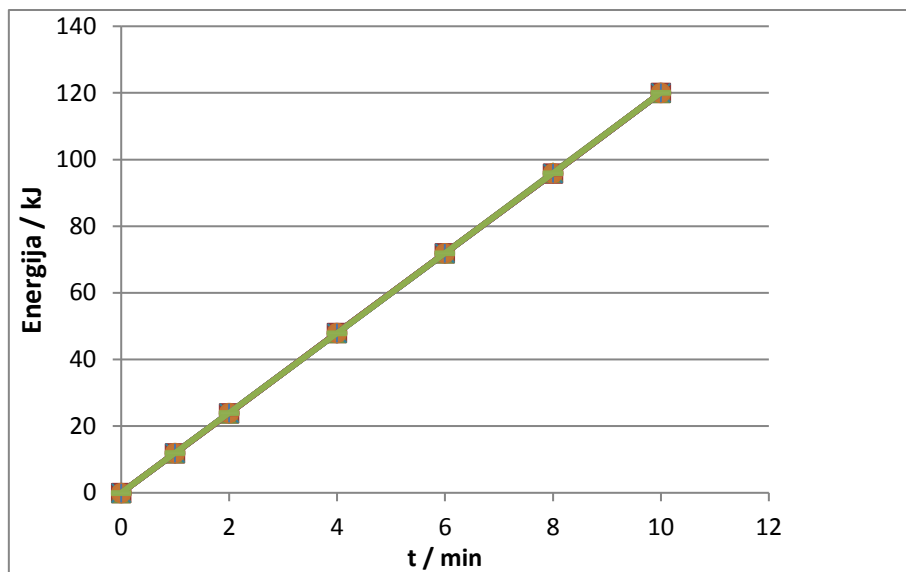
## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Homogenizacija ultrazvukom

Kako bi se postigla homogenost nanofluidnih sustava, čestice su raspršene ultrazvučnom sondom pri čemu su praćeni energija predana sustavu i porast temperature što je prikazano na slikama 4.1.1. i 4.1.2. U prvom dijelu eksperimenta radilo se s nanofluidima s MWCNT-1, a u drugom dijelu eksperimenta s MWCNT-2.



Slika 4.1.1. Predana energija (gore) i postignuta temperatura (dolje) prilikom ultrazvučnog homogeniziranja 1.niza nanofluida s MWCNT



4.1.2. Predana energija(gore) i postignuta temperatura(dolje) prilikom ultrazvučnog homogeniziranja 2.niza nanofluida s MWCNT

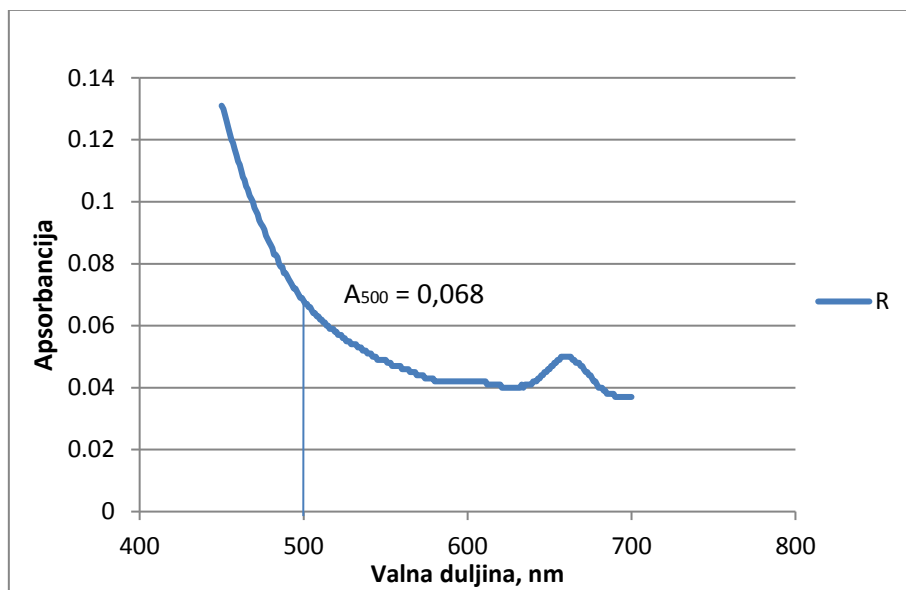
Prema slikama 4.1.1. i 4.1.2. se može vidjeti da su za sve nanofluide iste vrijednosti predane energije i postignute su slične temperature. Za temperaturu se može vidjeti da ne raste linearno kao energija zbog toga što se povišenjem temperature uzorka sve više topline predaje okolini i veća je razlika između temperature uzorka i okoline. U prvoj fazi najvišu krajnju temperaturu postigao je uzorak RDPA2 (113°C), a u drugoj RDPS10 (111°C), dok najmanju je temperaturu u prvoj fazi postigao uzorak RC13 (95°), a u drugoj RDPA2 (101°C).

## 4.2. Određivanje stabilnosti nanofluida

### 4.2.1. Određivanje stabilnosti nanofluida s MWCNT-1

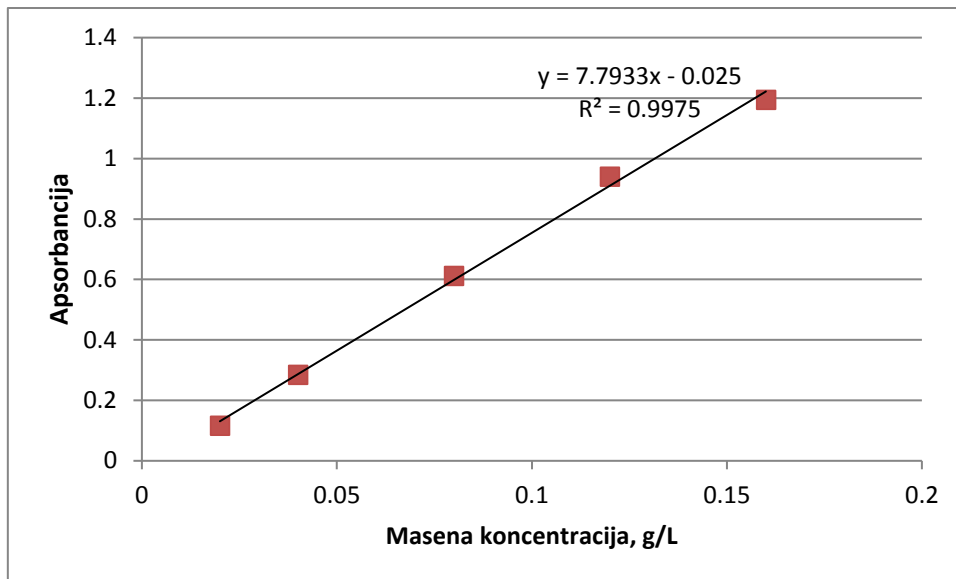
Stabilnost nanofluida određena je sedimentacijskim testom, vizualno, i UV/VIS spektrofotometrijskom metodom. Uzorci su sedimentirali pod utjecajem gravitacije što je vizualno određeno i zabilježeno fotografiranjem uzoraka i spektrofotometrijski tokom 35 dana i to 0., 1., 3., 15. i 35. dan. Zbog greške na spektrofotometru rezultati za 7. i 30. dan su izbačeni te je dodatno uzet rezultat 35. dana. Spektrofotometrijskom metodom mjerena je UV/VIS apsorpcijski spektar nanofluida te je izračunata koncentracija dispergiranih čestica pomoću baždarnog pravca i molarnog ekstincijskog koeficijenta pri 500 nm. Raspršenost je računata kao omjer izmjerene vrijednosti koncentracije i teorijske vrijednost MWCNT u nanofluidu.

Izmjeren je UV-Vis apsorpcijski spektar čistog repičinog ulja, a rezultat je prikazan na slici 4.2.1. Može se vidjeti da vrijednost apsorbancije pri 500 nm iznosi 0,068 te predstavlja najmanju vrijednost apsorbancije nanofluida ako su čestice potpuno sedimentirale.



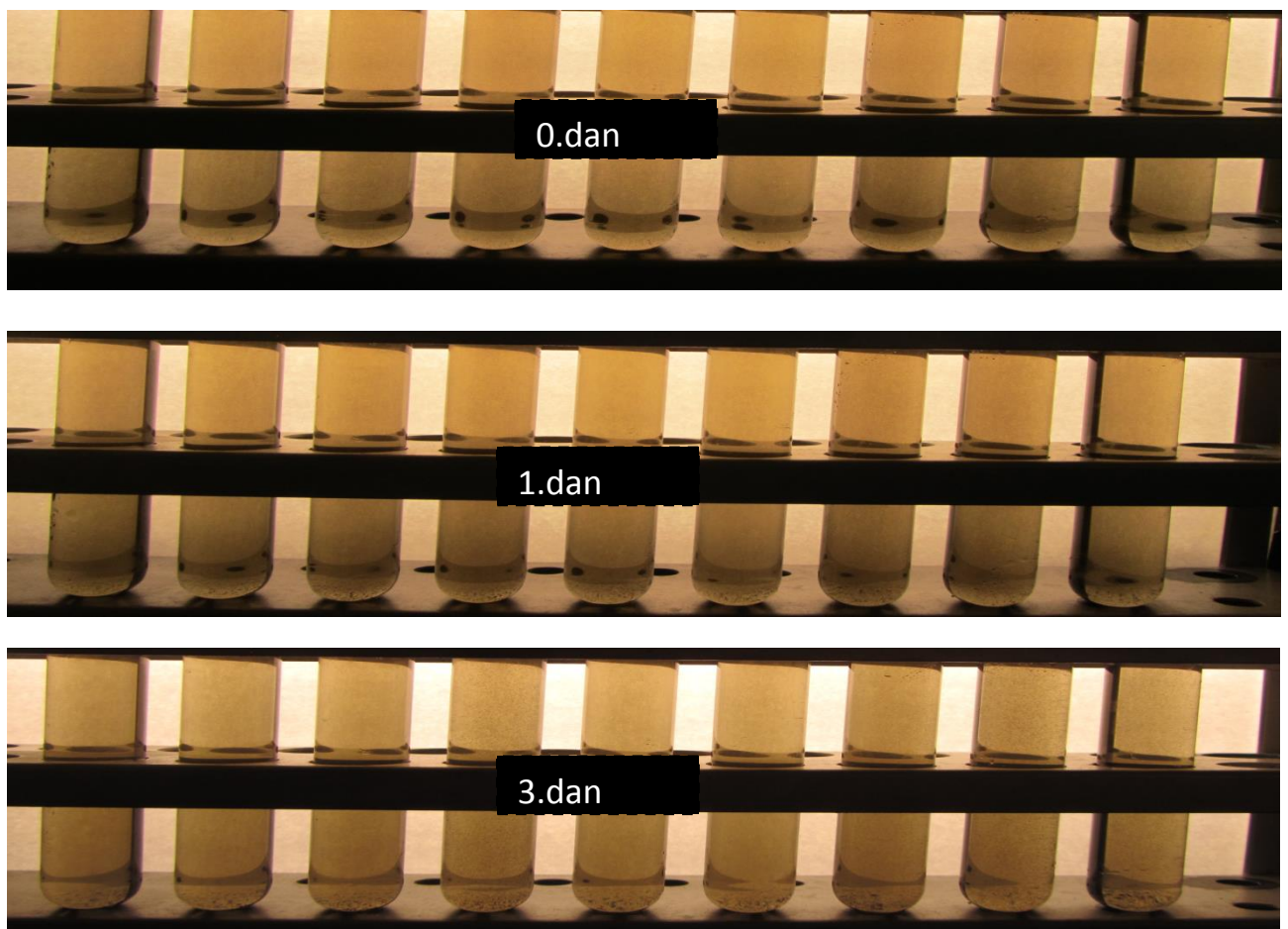
Slika 4.2.1. UV/Vis apsorpcijski spektar čistog repičinog ulja

Na slici 4.2.2. prikazan je baždarni pravac. Za njegovu konstrukciju pripravljeno je pet nanofluida s RDPS2 PAT (koristeći navedeni PAT dobiveni su najstabilniji nanofluidi za sustav s MWCNT-1) različitih masenih koncentracija ugljikovih nanocijevi i izmjerena im je UV/VIS apsorpcijski spektar. Prikazana je ovisnost apsorbancije pri 500 nm o masenoj koncentraciji nanofluida iz koje je linearnom regresijom dobiven pravac s koeficijentom smjera 7,793.

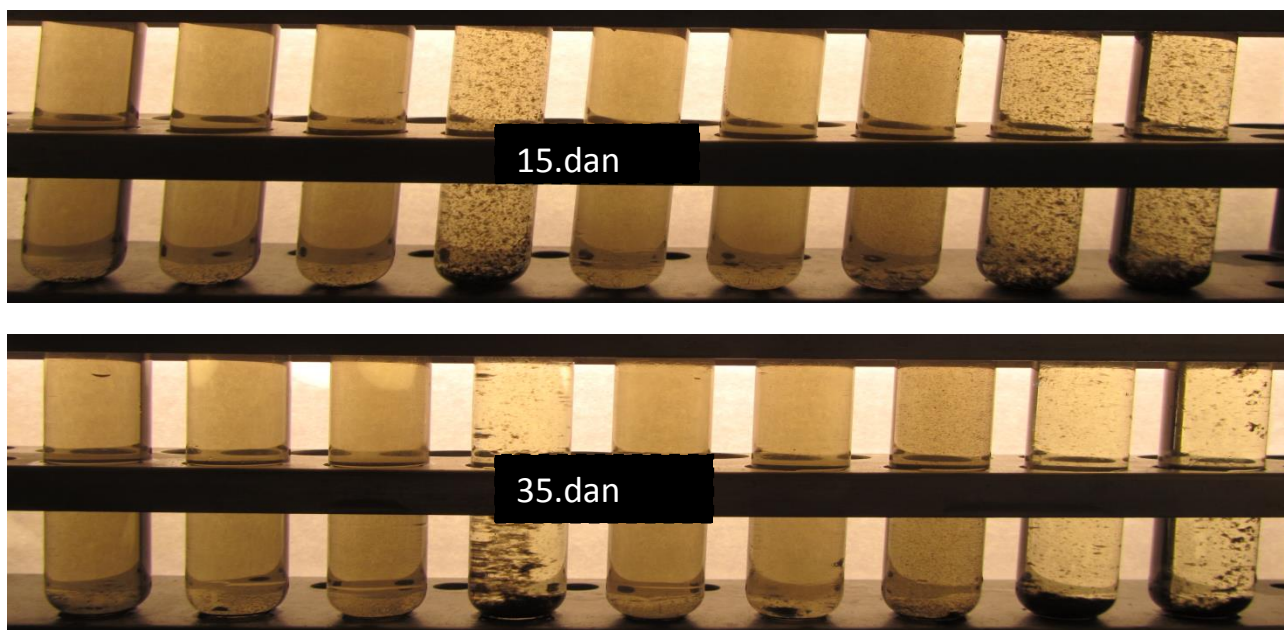


Slika 4.2.2. Baždarni pravac

Na slici 4.2.3. prikazane su fotografije sedimentacijskog testa nanofluida pripremljenih u prvoj fazi eksperimenta:



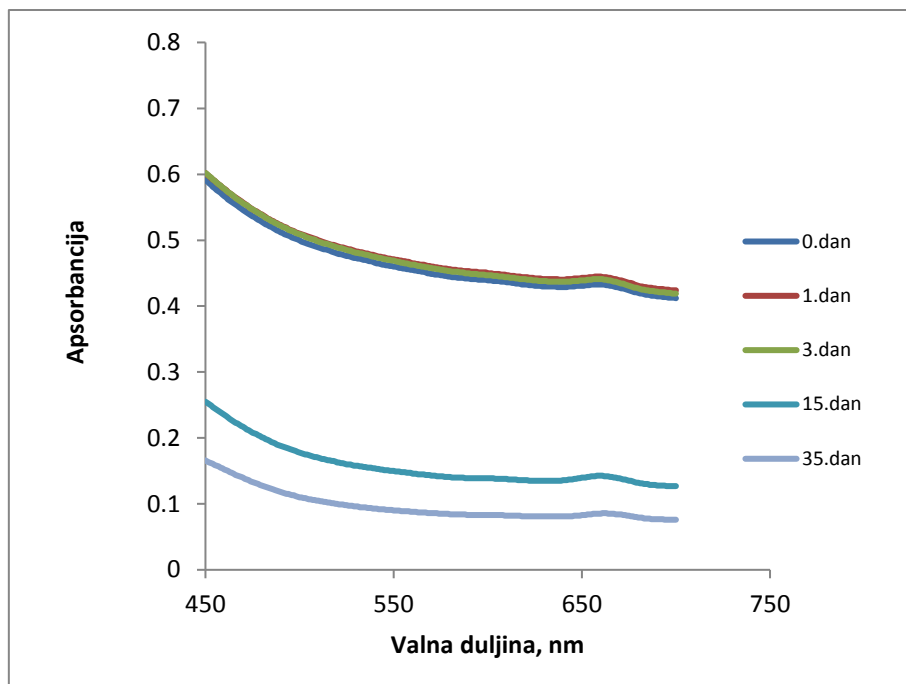




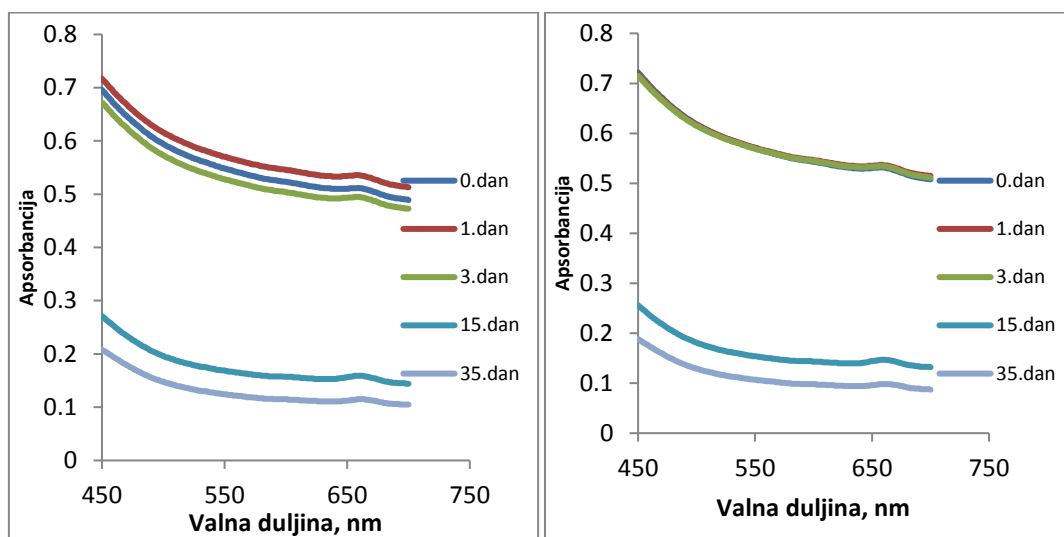
Slika 4.2.3. Sedimentacijski test nanofluida redom od vrha prema dolje za 0., 1., 3., 15. i 35. dan (s desna na lijevo RC13, RPA, RDPA2, RDPA5, RDPA10, RPS, RDPS2, RDPS5, RDPS10)

Vizualnim pregledom sedimentacijskih testova se može doći do nekoliko zaključaka. Prva tri dana praćenja svi su nanofluidi prozirni i nije došlo do okom vidljive aglomeracije nanočestica niti taloženja. Već oko sedmog dana mogu se primijetiti prve aglomeracije, a za 15. dan se mogu primijetiti i već prva taloženja i to se može primijetiti kod nanofluida bez PAT, RC13, te kod nanofluida koji ne sadrže disperznu komponentu, RPA i RPS dok se kod RDPA2 i RDPA5 mogu vidjeti blage aglomeracije, a drugi su ostali nepromijenjeni.

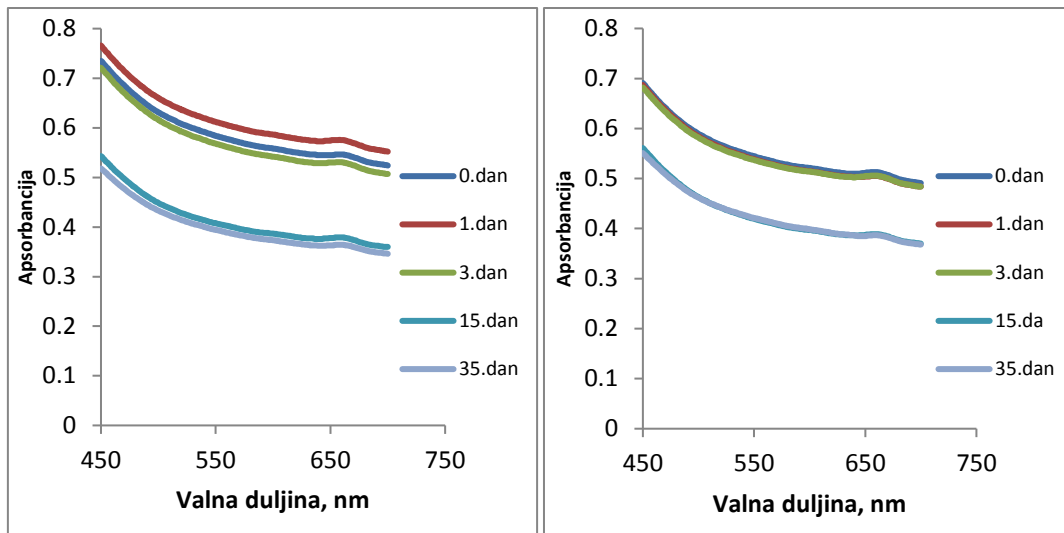
Na sljedećim slikama prikazani su UV/VIS apsorpcijski spektri nanofluida pri gravitacijskoj sedimentaciji u prvom dijelu eksperimenta (redom s vrha do dna RC13, RPA, RDPA2, RDPA5, RDPA10, RPS, RDPS2, RDPS5, RDPS10).



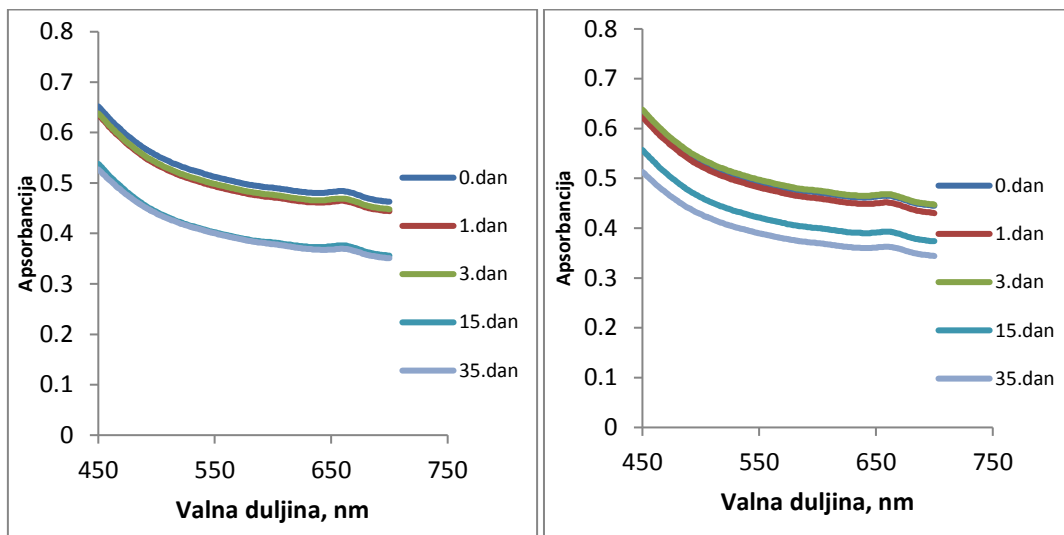
Slika 4.2.8. ApSORPCIJSKI SPEKTAR RC13 NANOFLUIDA



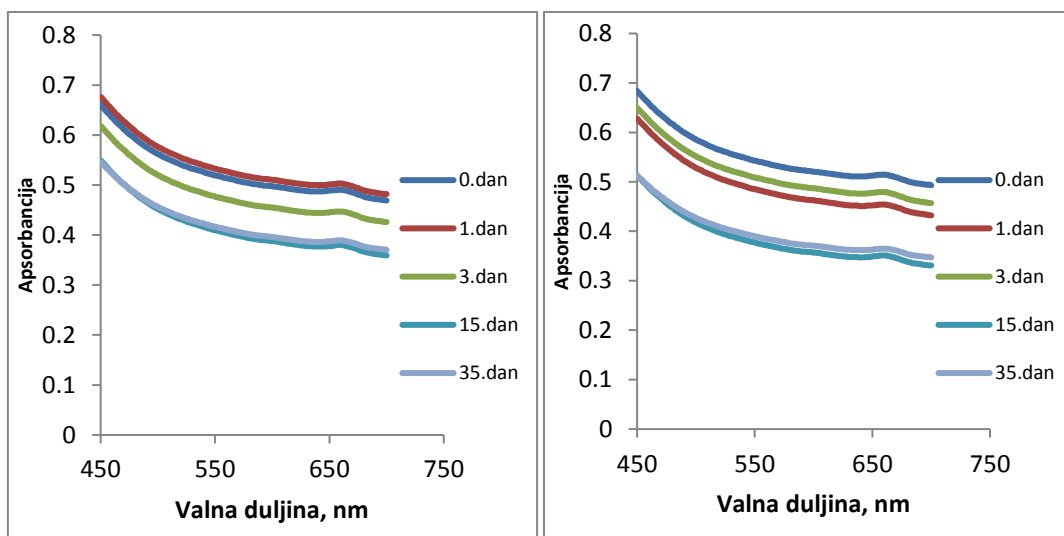
Slika 4.2.9. ApSORPCIJSKI SPEKTAR RPA I RPS NANOFLUIDA



Slika 4.2.10. Apsorpcijski spektar RDPA2 i RDPS2 nanofluida



Slika 4.2.11. Apsorpcijski spektar RDPA5 i RDPS5 nanofluida



Slika 4.2.12. Apsorpcijski spektar RDPA10 i RDPS10 nanofluida

Prema apsorpcijskim spektrima se vidi da kod svih nanofluida s vremenom dolazi do pada apsorbanije, a pad apsorbanije je uzrokovan sedimentacijom nanočestica, koje apsorbiraju svjetlost. Najveći pad apsorbanija je kod već navedenih RC13, RPA i RPS dok je kod ostalih primijećen manji pad apsorbanija. Najveća razlika u apsorbanijama se vidi između 3. i 15. dana, točno u vremenu gdje se i vizualno moglo primjetiti aglomeriranje nanočestica i taloženje.

U tablici 4.2.1. dane su vrijednosti apsorbanija pri 500 nm i pripadajuća koncentracija te raspršenost izračunata prema molarnom ekstincijskom koeficijentu nanofluida s MWCNT-1 pri gravitacijskoj sedimentaciji. Raspršenosti su dobivene kao omjer izmjerene i teorijske vrijednosti koncentracije čestica u nanofluidu.

U tablici 4.2.2. dane su vrijednosti apsorbanija pri 500 nm i pripadajuća koncentracija te raspršenost izračunata prema baždarnom pravcu nanofluida s MWCNT-1 pri gravitacijskoj sedimentaciji. Raspršenosti su jednako računane kao omjer izmjerene i teorijske vrijednosti koncentracija čestica u nanofluidu

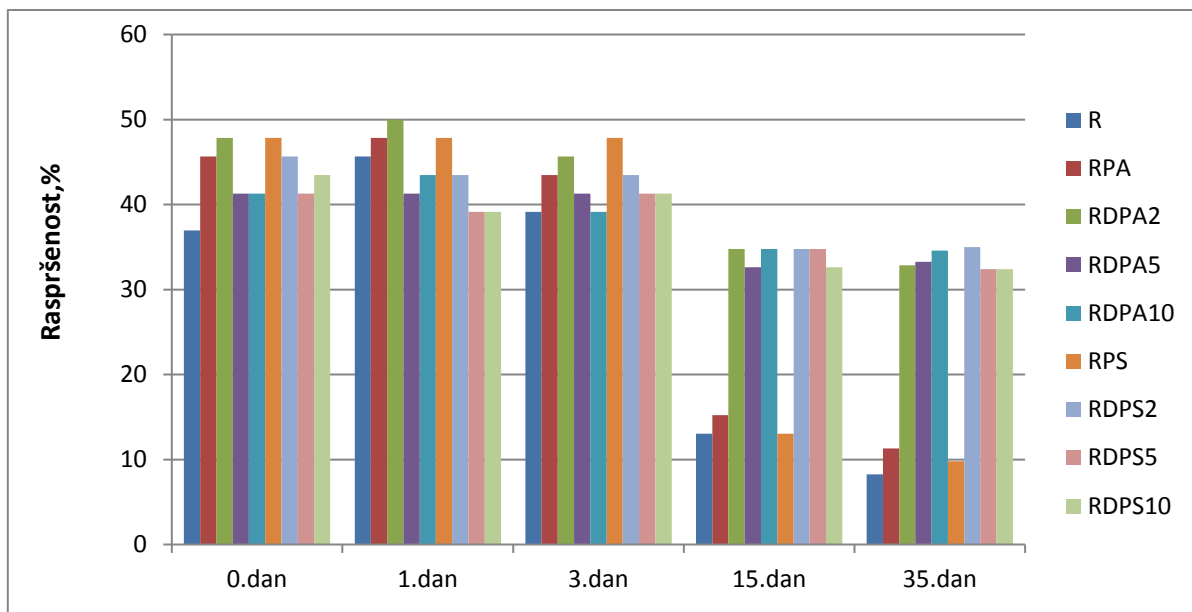
Tablica 4.2.1. Vrijednosti apsorbanija pri 500 nm (gornji red) i koncentracija (srednji red) te raspršenost (donji red) računati prema molarnom ekstincijskom koeficijentu

Mol.ekst.koef	0.dan	1.dan	3.dan	15.dan	35.dan
R - Apsorbanija	0,5	0,602	0,509	0,178	0,11
Koncentracija (mg/mL)	0,017	0,021	0,018	0,006	0,0038
Raspršenost (%)	36,96	45,65	39,13	13,04	8,26
RPA	0,594	0,616	0,573	0,196	0,148
	0,021	0,022	0,02	0,007	0,0052
	45,65	47,83	43,48	15,22	11,3
RPA2	0,631	0,66	0,616	0,449	0,433
	0,022	0,023	0,021	0,016	0,0151
	47,83	50	45,65	34,78	32,83
RPA5	0,555	0,537	0,54	0,443	0,439
	0,019	0,019	0,019	0,015	0,0153
	41,3	41,3	41,3	32,61	33,26
RPA10	0,556	0,576	0,52	0,452	0,456
	0,019	0,02	0,018	0,016	0,0159
	41,3	43,48	39,13	34,78	34,57
RPS	0,618	0,617	0,615	0,181	0,129
	0,022	0,022	0,022	0,006	0,0045
	47,83	47,83	47,83	13,04	9,78
RPS2	0,589	0,584	0,582	0,463	0,462
	0,021	0,02	0,02	0,016	0,0161
	45,65	43,48	43,48	34,78	35
RPS5	0,533	0,525	0,54	0,462	0,428
	0,019	0,018	0,019	0,016	0,0149
	41,3	39,13	41,3	34,78	32,39
RPS10	0,586	0,528	0,552	0,418	0,427
	0,02	0,018	0,019	0,015	0,0149
	43,48	39,13	41,3	32,61	32,39

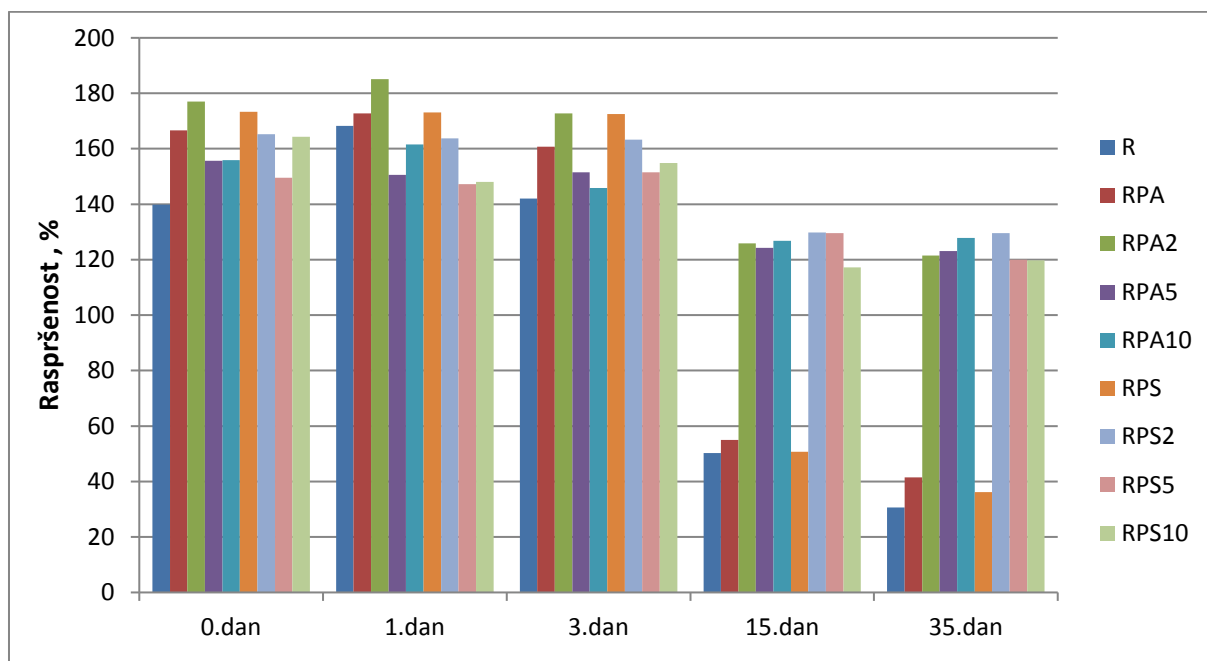
Tablica 4.2.2. Vrijednosti apsorbancija pri 500 nm (gornji red) i koncentracija (srednji red) te raspršenost (donji red) računati prema baždarnom pravcu

Prema baždarnom pravcu	0.dan	1.dan	3.dan	15.dan	35.dan
R - Apsorbancija	0,5	0,602	0,509	0,178	0,11
Koncentracija (mg/mL)	0,064	0,077	0,065	0,023	0,014
Raspršenost (%)	139,89	168,30	142,07	50,273	30,601
RPA	0,594	0,616	0,573	0,196	0,148
	0,07622	0,07904	0,07352	0,02511	0,01899
	166,60	172,77	160,71	54,977	41,511
RPA2	0,631	0,66	0,616	0,449	0,433
	0,08090	0,0846	0,07904	0,05761	0,05556
	176,98	185,11	172,77	125,93	121,44
RPA5	0,555	0,537	0,54	0,443	0,439
	0,07121	0,06890	0,06929	0,05684	0,05633
	155,66	150,61	151,46	124,25	123,13
RPA10	0,556	0,576	0,52	0,452	0,456
	0,07134	0,07391	0,06672	0,05801	0,05851
	155,94	161,55	145,85	126,77	127,89
RPS	0,618	0,617	0,615	0,181	0,129
	0,07930	0,07917	0,07891	0,02322	0,01655
	173,33	173,05	172,49	50,767	36,182
RPS2	0,589	0,584	0,582	0,463	0,462
	0,07558	0,07493	0,07468	0,05941	0,05928
	165,20	163,80	163,24	129,86	129,58
RPS5	0,533	0,525	0,54	0,462	0,428
	0,06839	0,06736	0,06929	0,05928	0,05492
	149,49	147,25	151,46	129,58	120,04
RPS10	0,586	0,528	0,552	0,418	0,427
	0,07519	0,06775	0,07083	0,05363	0,05479
	164,36	148,09	154,82	117,24	119,76

Na slikama 4.2.10. i 4.2.11. su dane grafičke ovisnosti vrijednosti raspršenosti o vremenu gravitacijske sedimentacije kod računanja prema molarnom ekstincijskom koeficijentu i baždarnom pravcu.



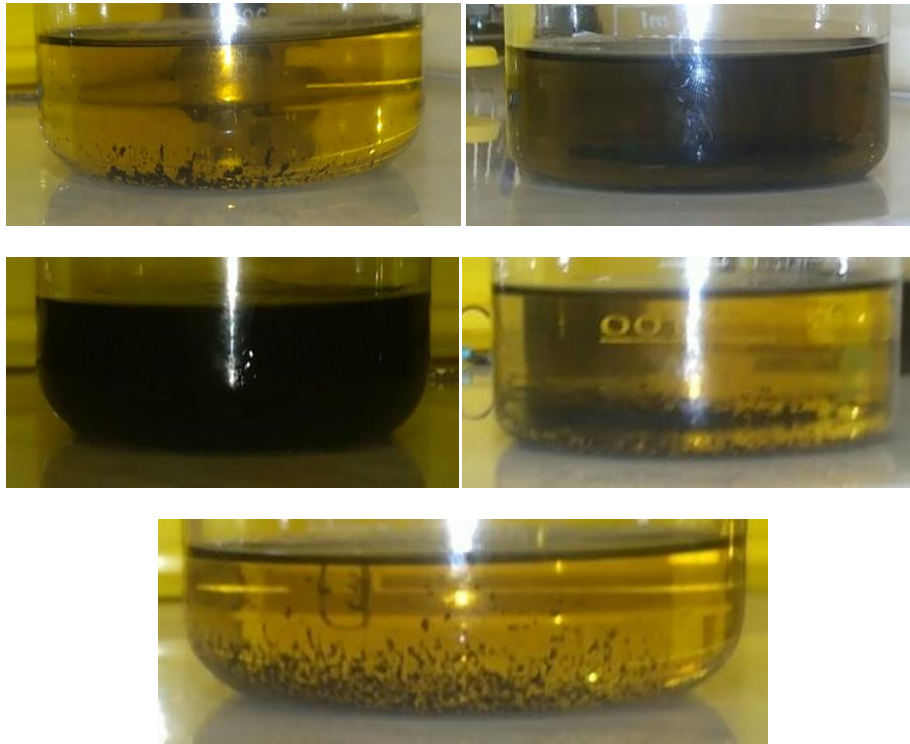
Slika 4.2.10. Raspršenost nanofluida sa MWCNT-1 pri gravitacijskom djelovanju prema molarnom ekstinkcijskom koeficijentu



Slika 4.2.11. Raspršenost nanofluida sa MWCNT-1 pri gravitacijskom djelovanju prema baždarnom pravcu

Prva tri dana su najveće raspršenosti imali RDPA2 i RPS i njihov pad kasnije je velik, pogotovo za RPS. Početne raspršenosti nanocijevi su niske, ispod 50%, te prva tri dana najveću raspršenost pokazuju RPA2, RPS i RPA, a najmanju RC13. Između 3. i 15. dana primjećene su najveće razlike u raspršenostima, pa tako sustavi RPA i RPS koji su prva tri dana bili najraspršeniji postaju najmanje, pa tako i ispod 10% u 35.danu mjerenja. Ostali nanofluidi u tom razdoblju pokazuju veću stabilnost te slične vrijednosti raspršenosti, a kao najstabilniji sustav pokazao se RDPS2. Već nakon kratkog vremena od homogenizacije

ultrazvukom moglo se primjetiti kako je kod nanofluida došlo do taloženja i stvaranja sitnih aglomerata te da se nanocijevi nisu u potpunosti raspršile što je prikazano na slici 4.2.12. Kod RC13, RPA i RPS se najizraženije to vidi, također i kod RDPA2, a kod RDPS2 i ostalih je slabije primijećeno odmah nakon homogenizacije, no nakon određenog vremena je kao što se već na prije prikazanim fotografijama moglo uočiti.



Slika 4.2.12. Slike nanofluida nakon ultrazvučne homogenizacije (redom RC13, RDPA2, RDPS2, RPA, RPS)

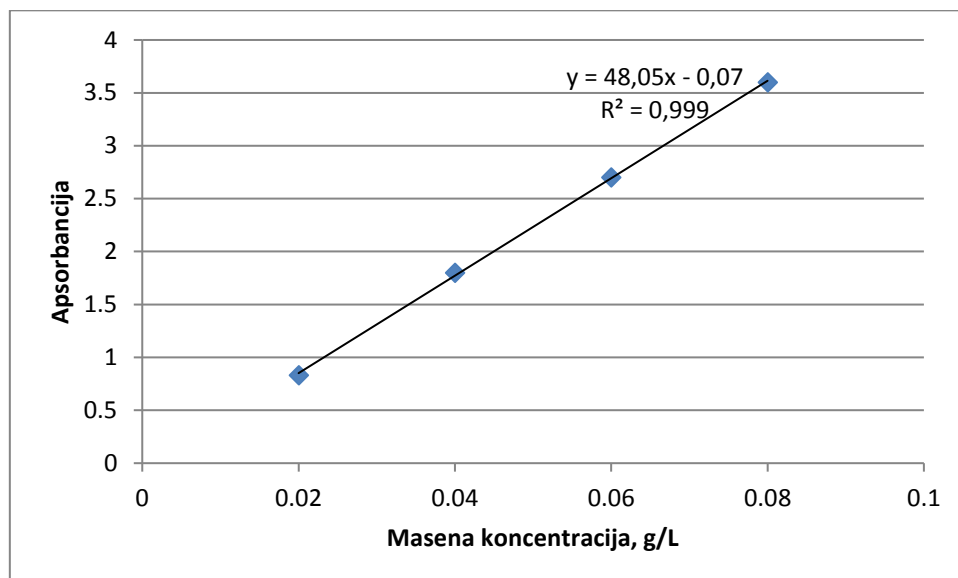
#### 4.2.2. Određivanje stabilnosti nanofluida s MWCNT-2

Stabilnost nanofluida i u 2. dijelu eksperimenta određena je sedimentacijskim testom, vizualno, i UV/VIS spektrofotometrijskom metodom, a uzorci su sedimentirali pod utjecajem gravitacije, ali ovaj put tokom 30 dana i to 0, 1, 3, 7, 15. i 30. dan. Spektrofotometrijskom metodom mjeren je UV/VIS apsorpcijski spektar nanofluida te je izračunata koncentracija nanočestica pomoću baždarnog pravca i molarog ekstincijskog koeficijenta pri 500 nm. Raspršenost je računata kao omjer izmjerene vrijednosti koncentracije i teorijske vrijednost MWCNT u nanofluidu.

Već prethodno je izmjeren UV-Vis apsorpcijski spektar čistog repičinog ulja, a rezultat i graf su prikazani na slici 4.2.1. u poglavlju 4.2.2.

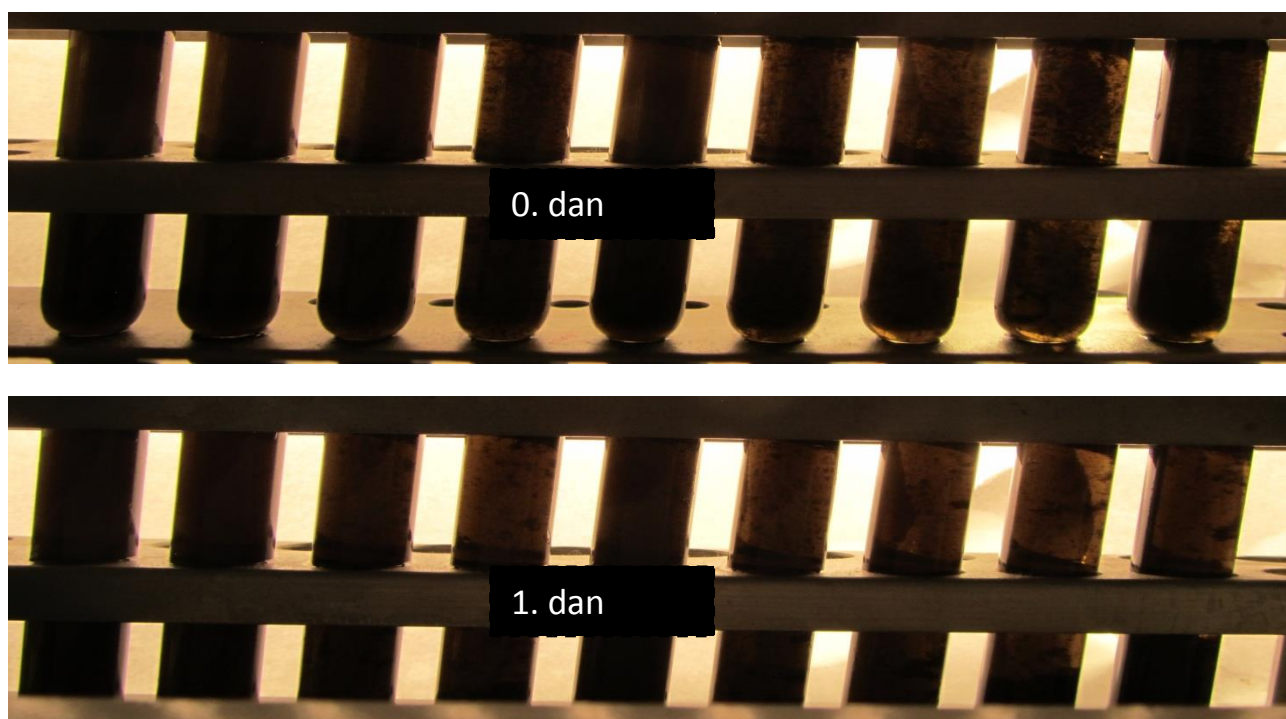
Prvo se postigla homogenost sustava ultrazvučnim homogeniziranjem što je prikazano na slici 4.1.2. u poglavlju 4.1.

Na slici 4.2.13. prikazan je baždarni pravac. Za njegovu konstrukciju pripravljena su četiri nanofluida (onog kod kojeg se sustav pokazao najstabilnijim, a to je RDPS10) različitih masenih koncentracija ugljikovih nanocijevi i izmjeren im je UV/VIS apsorpcijski spektar. Prikazana je ovisnost apsorbancije pri 500 nm o masenoj koncentraciji nanofluida iz koje je linearnom regresijom dobiven pravac s koeficijentom smjera 48,16.

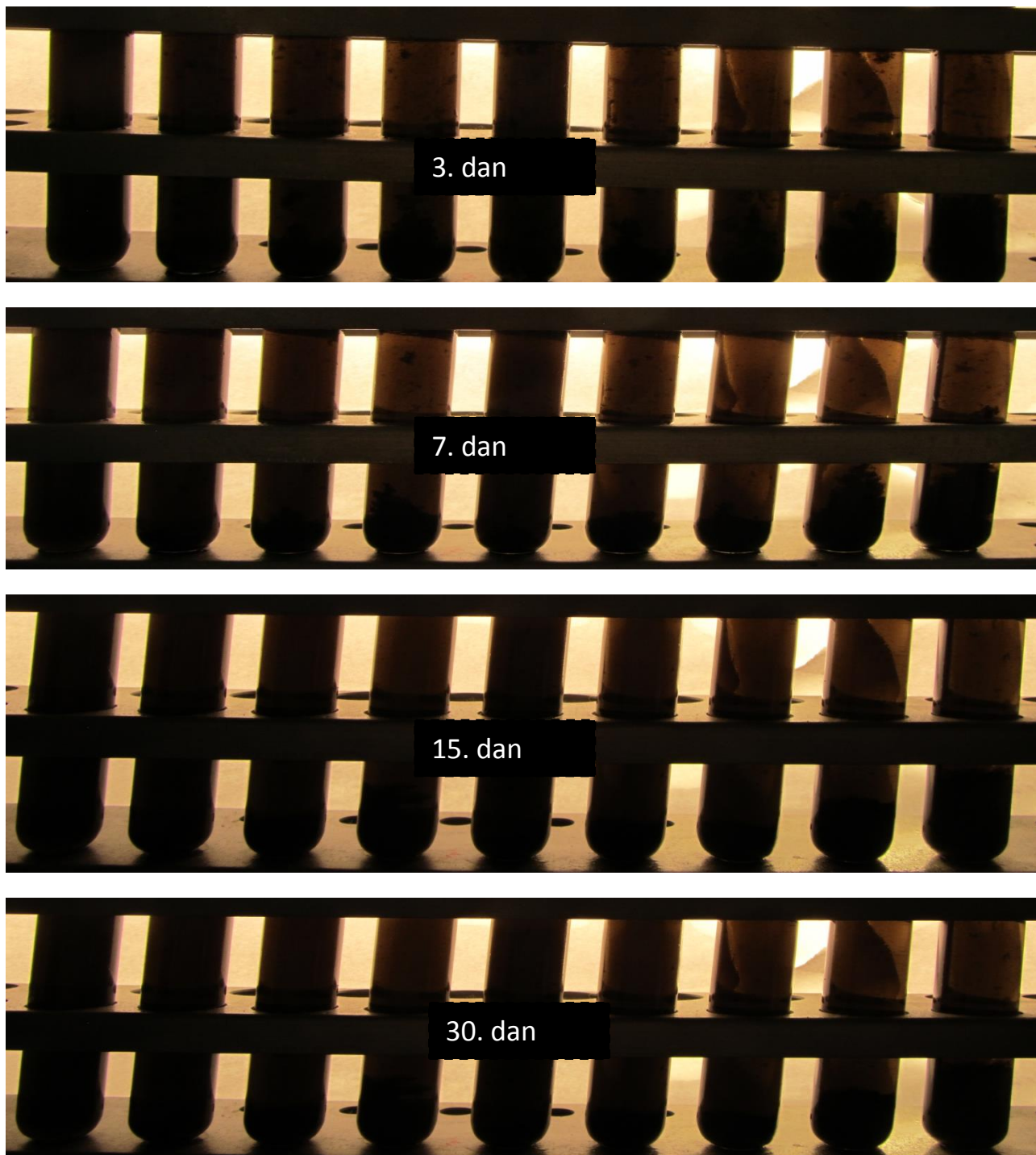


Slika 4.2.13. Baždarni pravac za 2.niz eksperimenta

Na slici 4.2.14. prikazane su fotografije sedimentacijskog testa nanofluida pripremljenih u drugoj fazi eksperimenta:





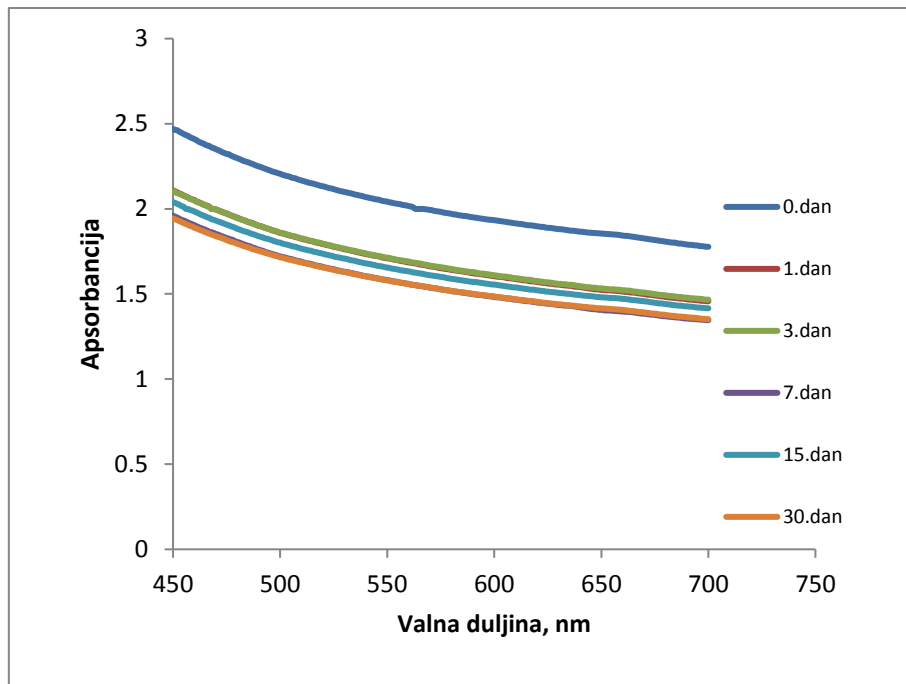


Slika 4.2.18. Sedimentacijski test nanofluida redom od vrha prema dolje za 0., 1., 3., 7., 15. i 30. dan (s desna na lijevo RC13, RPA, RDPA2, RDPA5, RDPA10, RPS, RDPS2, RDPS5, RDPS10)

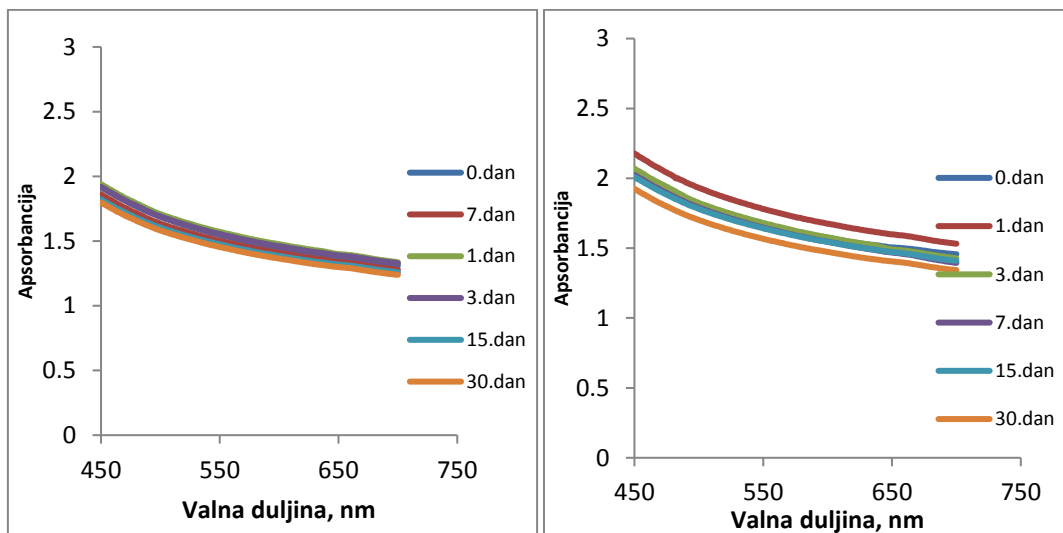
Na fotografijama se može primjetiti da je kod nekih nanofluida već 0.dan došlo do aglomeracije čestica, a najviše kod nanofluida RC13, u koji nije dodana PAT, te kod nanofluida bez disperzne komponente, RPA i RPS. Taloženje je počelo već 3.dan za RC13, RPA i RPS, a i za RDPA2 i RDPA5 otprilike 7.dan. Nanofluidi RDPA10, RDPS5 i RDPS10 su ostali najviše homogenizirani kroz to razdoblje, dok se RDPS10 u konačnici pokazao kao

najstabilniji sustav. Ono što se odmah može uočiti u usporedbi s uzorcima u 1.dijelu je kako su ovi uzorci puno tamniji i kako su se MWCNT-2 više raspršile.

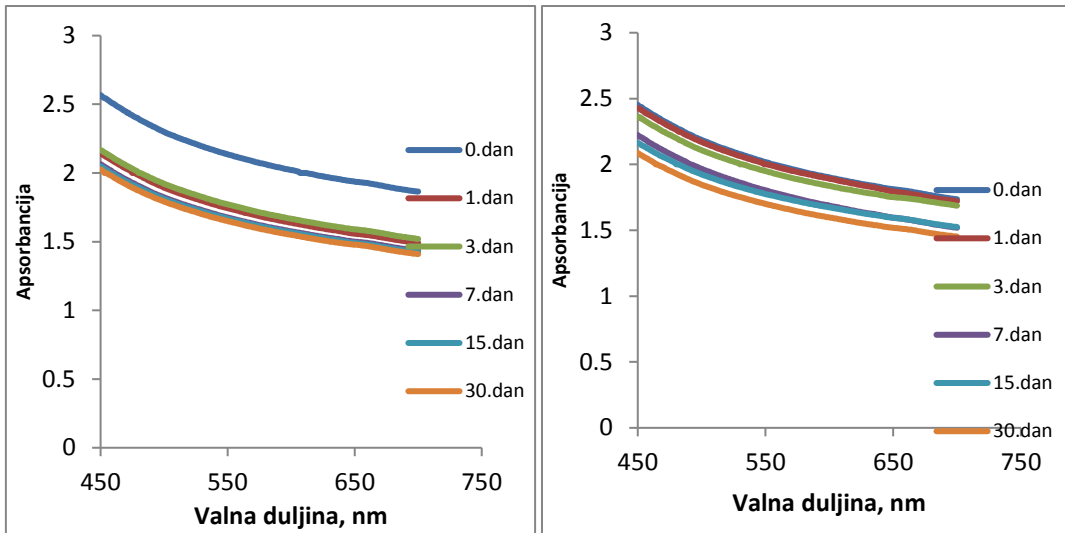
Na sljedećim slikama prikazani su UV/VIS apsorpcijski spektri nanofluida pri gravitacijskoj sedimentaciji u drugom nizu eksperimenta (redom s vrha do dna RC13, RPA, RDPA2, RDPA5, RDPA10, RPS, RDPS2, RDPS5, RDPS10):



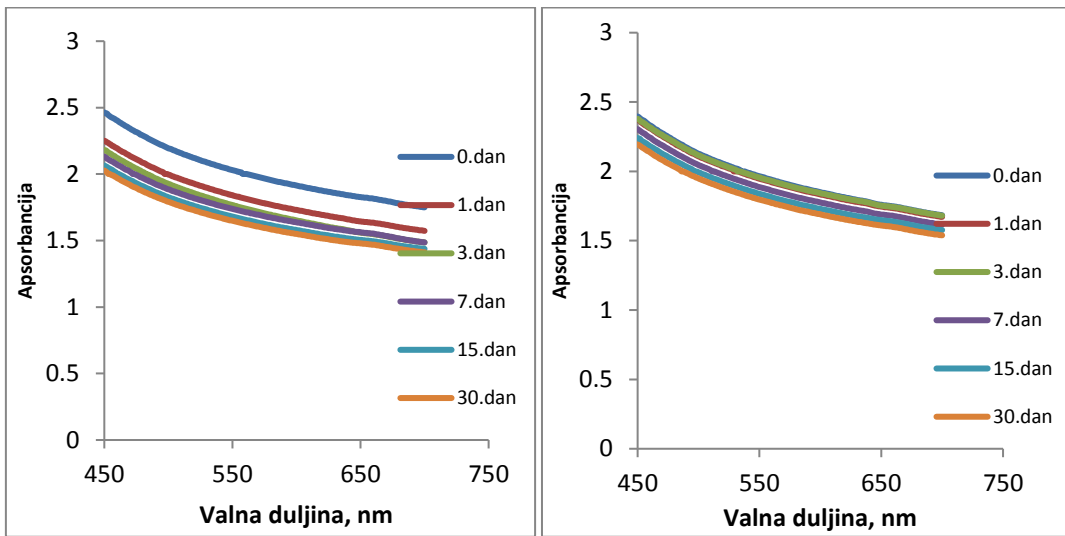
Slika 4.2.19. Asporpcijski spektar RC13 nanofluida



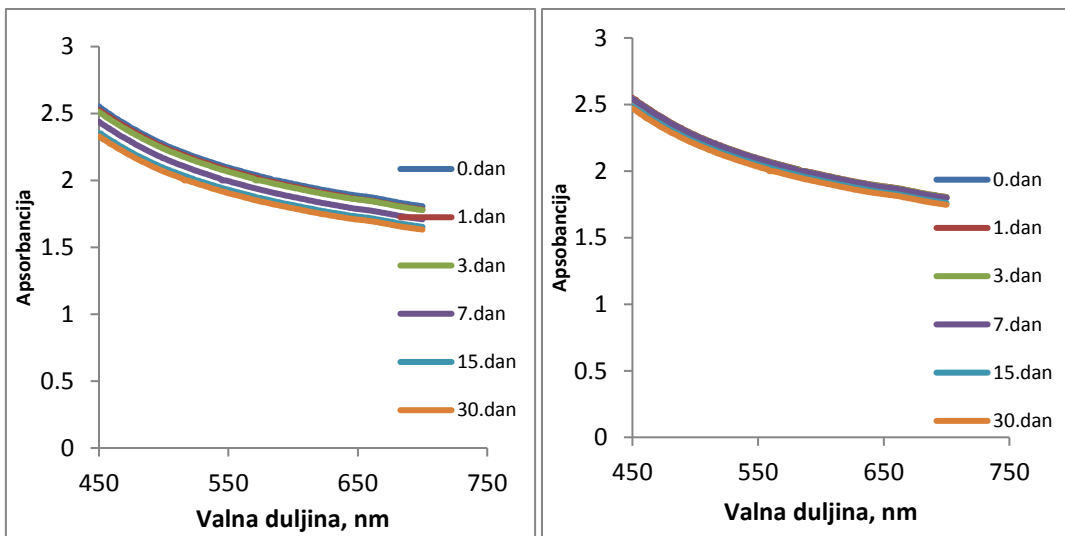
Slika 4.2.20. Asporpcijski spektar RPA i RPS nanofluida



Slika 4.2.21. Apsorpcijski spektar RDPA2 i RDPS2 nanofluida



Slika 4.2.22. Apsorpcijski spektar RDPA5 i RDPS5 nanofluida



Slika 4.2.23. Apsorpcijski spektar RDPA10 i RDPS10 nanofluida

Prema apsorpcijskim spektrima se vidi kako je za sve nanofluide došlo do pada apsorbancije od početka mjerenja do samog kraja, ali različito za određene nanofluide. Za nanofluide RC13, RDPA2 i RDPA5 je došlo do većeg pada već između 0. dana i ostalih dana dok je kod ostalih ta razlika manja. RPA i RPS ne pokazuju veliku razliku između apsorbancija kroz mjerenja, ali su apsorbancije manje od svih ostalih nanofluida. Kod RDPS10 se vidi najmanja razlika apsorbancija između svih dana mjerenja i ne samo to, već i njihove najveće vrijednosti i upravo se taj sustav pokazao najstabilniji. Ono što se može primijetiti uspoređujući rezultate apsorbancija 2.dijela eksperimenta s prvim je taj da su kroz mjerno razdoblje praćenja rezultata razlike između apsorbancija puno manje te nigdje nema velikih padova što pokazuje da su u 2.dijelu nanofluide stabilniji.

U tablici 4.2.3. dane su vrijednosti apsorbancija pri 500nm, i pripadajuća koncentracija te raspršenost računata prema molarnom ekstincijskom koeficijentu nanofluida s MWCNT-2 pri gravitacijskoj sedimentaciji. Raspršenosti su dobivene kao omjer izmjerene i teorijske vrijednosti koncentracije čestica u nanofluidu.

U tablici 4.2.4. dane su vrijednosti apsorbancija pri 500nm, i pripadajuća koncentracija te raspršenost računata prema baždarnom pravcu nanofluida s MWCNT-2 pri gravitacijskoj sedimentaciji. Raspršenosti su jednako računate kao omjer izmjerene i teorijske vrijednosti koncentracija čestica u nanofluidu.

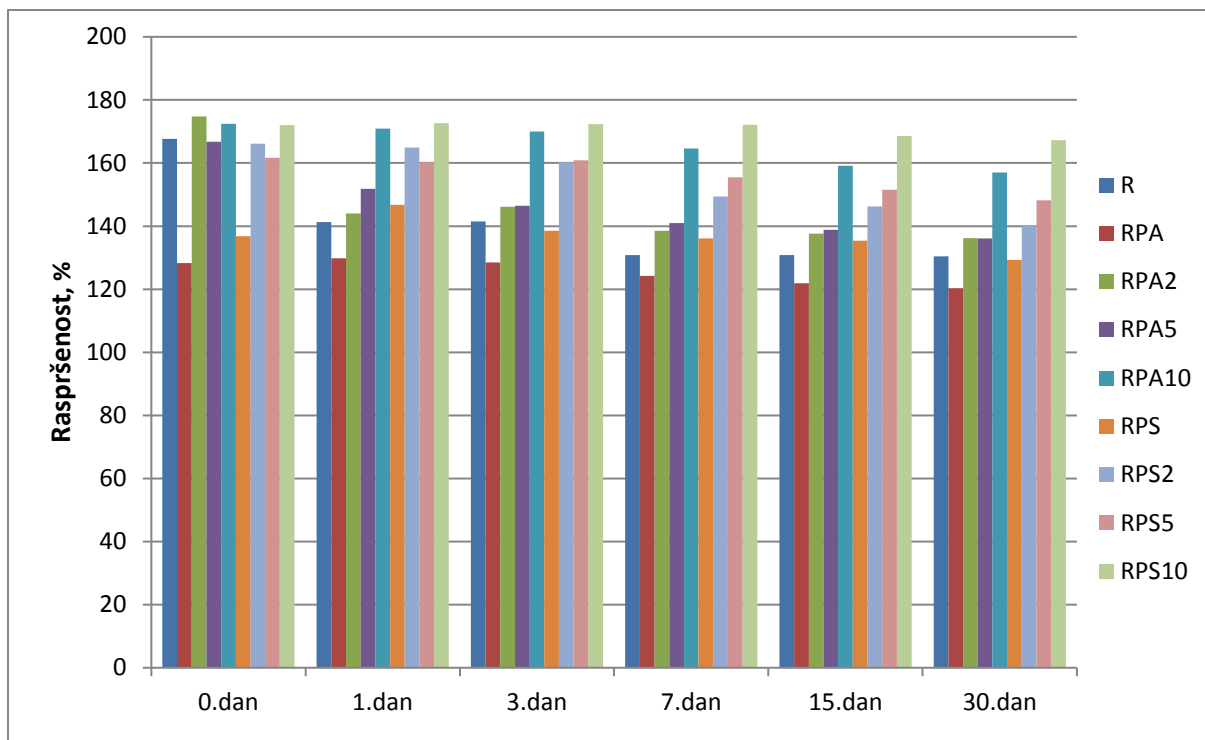
Tablica 4.2.3. Vrijednosti apsorbancija pri 500nm (gornji red) i koncentracija (srednji red) te raspršenost (donji red) računati prema molarnom ekstincijskom koeficijentu

Prema MEK	0.dan	1.dan	3.dan	7.dan	15.dan	30.dan
R - Apsorbancija	2,206	1,859	1,861	1,721	1,721	1,716
Koncentracija (mg/mL)	0,077133	0,065	0,06507	0,060175	0,060175	0,06
Raspršenost (%)	167,6	141,30	141,4564	130,81	130,81	130,43
RPA	1,687	1,708	1,69	1,634	1,603	1,582
	0,05899	0,05972	0,05909	0,05713	0,05604	0,05531
	128,23	129,83	128,46	124,20	121,85	120,25
RPA2	2,299	1,894	1,922	1,822	1,811	1,792
	0,08038	0,06622	0,06720	0,06370	0,06332	0,06265
	174,74	143,96	146,09	138,49	137,66	136,21
RPA5	2,194	1,997	1,926	1,855	1,826	1,791
	0,07671	0,06982	0,06734	0,06486	0,06384	0,06262
	166,76	151,79	146,39	141,00	138,79	136,14
RPA10	2,269	2,249	2,237	2,165	2,093	2,066
	0,07933	0,07863	0,07821	0,07569	0,07318	0,07223
	172,46	170,94	170,03	164,56	159,09	157,03
RPS	1,8	1,931	1,823	1,79	1,781	1,701
	0,06293	0,06751	0,06374	0,06258	0,06227	0,05947
	136,81	146,71	138,56	136,05	135,37	129,29
RPS2	2,185	2,17	2,108	1,966	1,924	1,846
	0,07639	0,07587	0,07370	0,06874	0,06727	0,06454
	166,0839	164,94	160,23	149,43	146,24	140,31
RPS5	2,127	2,108	2,116	2,046	1,993	1,949
	0,07437	0,07370	0,07398	0,07153	0,06968	0,06814
	161,67	160,23	160,83	155,51	151,48	148,14
RPS10	2,263	2,271	2,267	2,265	2,218	2,201
	0,07912	0,07940	0,07926	0,07919	0,07752	0,07695
	172,01	172,62	172,31	172,16	168,59	167,31

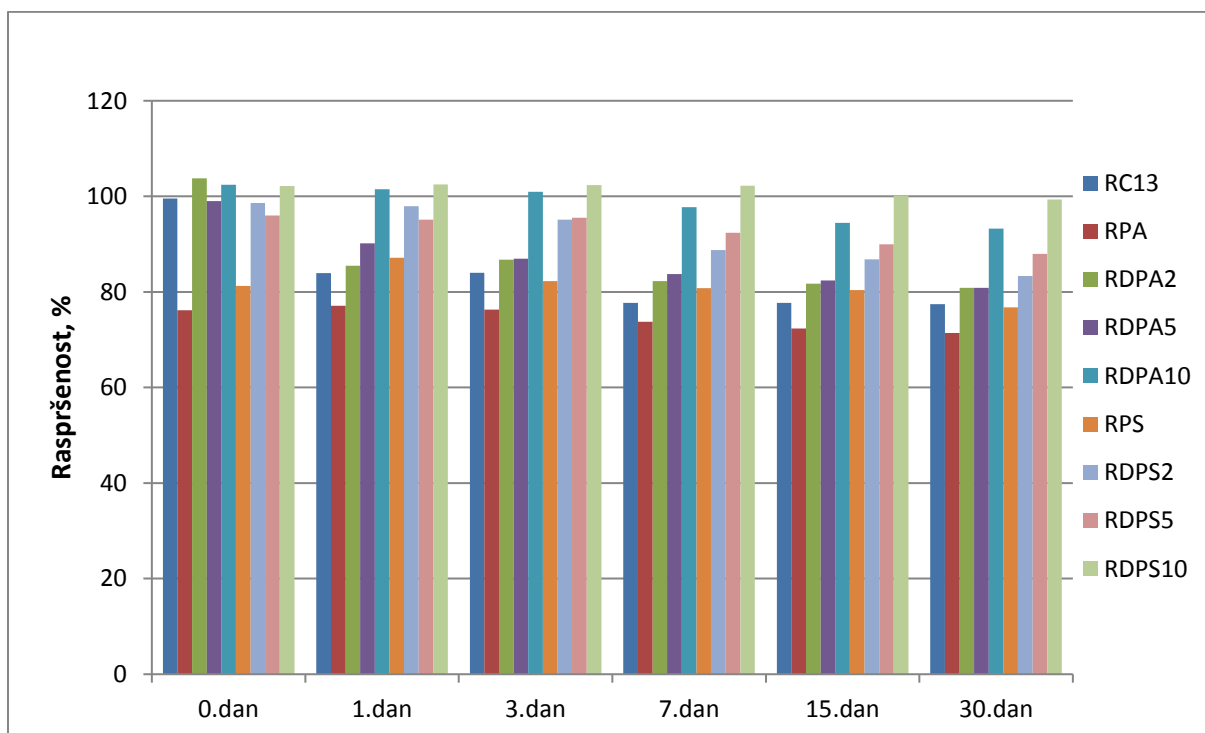
Tablica 4.2.4. Vrijednosti apsorbancija pri 500nm(gornji red) i koncentracija (srednji red) te raspršenost(donji red) računati prema baždarnom pravcu

Prema baždarnom pravcu	0.dan	1.dan	3.dan	7.dan	15.dan	30.dan
RC13 - Apsorbancija	2,206	1,859	1,861	1,721	1,721	1,716
Koncentracija (mg/mL)	0,04580	0,03860	0,03864	0,03573	0,03573	0,03563
Raspršenost (%)	99,570	83,914	84,004	77,684	77,684	77,459
RPA	1,687	1,708	1,69	1,634	1,603	1,582
	0,03502	0,03546	0,03509	0,03392	0,03328	0,03284
	76,150	77,098	76,285	73,757	72,358	71,410
RDPA2	2,299	1,894	1,922	1,822	1,811	1,792
	0,04773	0,03932	0,03990	0,03780	0,03760	0,03720
	103,77	85,494	86,757	82,243	81,747	80,889
RDPA5	2,194	1,997	1,926	1,855	1,826	1,791
	0,04555	0,04146	0,03999	0,03851	0,03791	0,03718
	99,035	90,143	86,938	83,733	82,424	80,844
RDPA10	2,269	2,249	2,237	2,165	2,093	2,066
	0,04711	0,04669	0,04644	0,04495	0,04345	0,04289
	102,42	101,51	100,97	97,726	94,476	93,257
RPS	1,8	1,931	1,823	1,79	1,781	1,701
	0,03737	0,04009	0,03785	0,03716	0,03698	0,03532
	81,250	87,164	82,289	80,799	80,393	76,782
RDPS2	2,185	2,17	2,108	1,966	1,924	1,846
	0,04537	0,04505	0,043771	0,040822	0,03995	0,03833
	98,629	97,952	95,153	88,744	86,848	83,327
RPDS5	2,127	2,108	2,116	2,046	1,993	1,949
	0,04416	0,04377	0,04393	0,04248	0,04138	0,04046
	96,011	95,153	95,514	92,355	89,962	87,976
RDPS10	2,263	2,271	2,267	2,265	2,218	2,201
	0,04699	0,04715	0,04707	0,04703	0,04605	0,04570
	102,15	102,51	102,31	102,24	100,12	99,35

Na slikama 4.2.27. i 4.2.28. su dane grafičke ovisnosti vrijednosti raspršenosti o vremenu gravitacijske sedimentacije kod računanja prema molarnom ekstincijskom koeficijentu i baždarnom pravcu.



Slika 4.2.27. Raspršenost nanofluida s MWCNT-2 pri gravitacijskom djelovanju prema molarnom ekstinkcijskom koeficijentu u 2.dijelu rada



Slika 4.2.28. Raspršenost nanofluida s MWCNT-2 pri gravitacijskom djelovanju prema baždarnom pravcu u 2.dijelu rada

Prema rezultatima za raspršenost se može vidjeti da kod računanja prema molarnom ekstincijskom koeficijentu raspršenja su za sve nanofluide veća od 100% za sve dane mjerenja, ali je uočen pad s vremenom za sve nanofluide, a najmanje za RDPA10 i RPDS10. Kao najstabilniji sustav s najmanjim padom raspršenosti, apsorbancije i u konačnici s najvećom apsorbancijom i raspršenosti te stabilnosti na kraju se pokazao RDPS10. Kod računanja prema baždarnom pravcu za prvi dan raspršenost veća od 100% je vidljiva samo za RDPA2, RPDA10 i RPDS10, ali RDPA2 već drugi dan pada ispod 90% kao što su na samom kraju i RDPA10 i RDPS10 pali ispod 100%. Molarni ekstincijski koeficijent nije određen u ovim sustavima, nego je preuzet iz literature i zbog toga je upitna njegova primjenjivost u ovom istraživanju. Kod računanja prema baždarnom pravcu, odstupanje može biti pripisano eksperimentalnoj pogrešci. Kad se i tu rezultati usporede s onima koji su prikazani u 1.dijelu rada vidi se kako su raspršenosti puno veće te razlike između apsorbancija puno manje što još jednom pokazuje kako su nanofluidi s MWCNT-2 stabilniji.

### 4.3. Određivanje viskoznosti

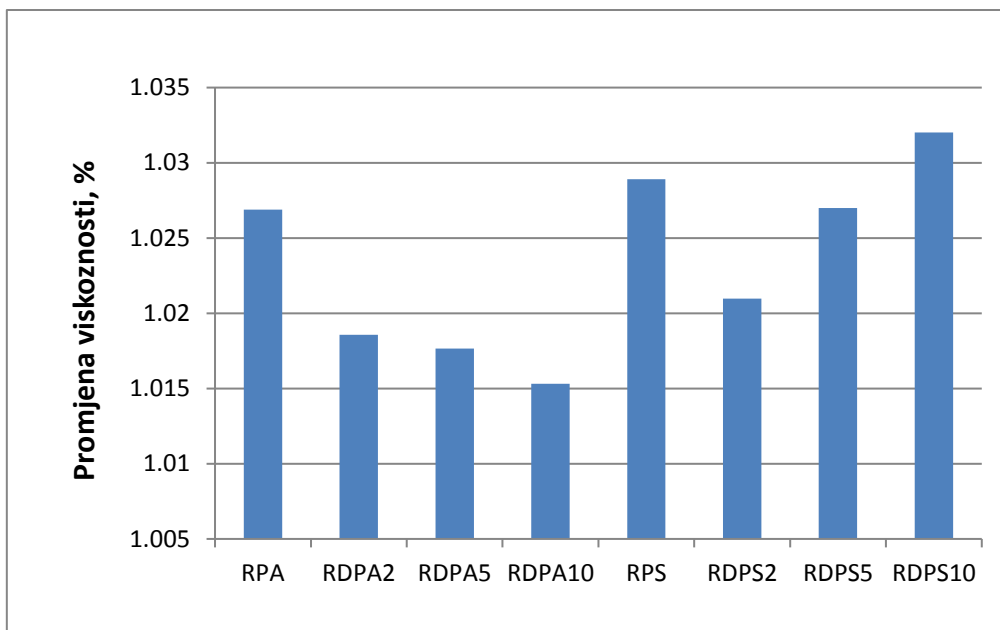
Jedno od glavnih fizikalnih svojstava kapljevina je viskoznost, budući da o njoj ovisi brzina sedimentiranja čestica, kao i svojstva podmazivanja kod mazivih ulja. Kako bi se odredila viskoznost pripremljene su otopine odgovarajućih površinski aktivnih tvari u repičinom ulju, bez dodatka MWCNT. Prema Stokesovoj jednadžbi, viskoznost otopine važan je faktor u sedimentaciji, budući da se brzina sedimentacije smanjuje sa porastom viskoznosti fluida. U tablici 4.3.1. dane su vrijednosti dobivenih viskoznosti, kao i vremena protjecanja tekućine.

Tablica 4.3.1. Vrijednosti viskoznosti otopina

Uzorak	Temperatura, °C	Vrijeme prolaza kapljevine, s	Kinematička viskoznost, mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
R	40 ± 0,1	124,56±0,209	36,38±0,061
RPA	40 ± 0,1	128,00±0,141	37,36±0,041
RDPA2	40 ± 0,1	126,99±0,205	37,05±0,059
RDPA5	40 ± 0,1	126,82±0,167	37,02±0,049
RDPA10	40 ± 0,1	126,47±0,206	36,93±0,059
RPS	40 ± 0,1	128,28±0,188	37,43±0,622
RDPS2	40 ± 0,1	127,16±0,227	37,14±0,066
RDPS5	40 ± 0,1	127,94±0,199	37,36±0,058
RDPS10	40 ± 0,1	128,60±0,168	37,54±0,049

Na slici 4.3.2. predočena je promjena viskoznosti otopina sa dodatkom PAT.





Slika 4.3.1. Postotna promjena viskoznosti dodatkom PAT (pri 40 °C)

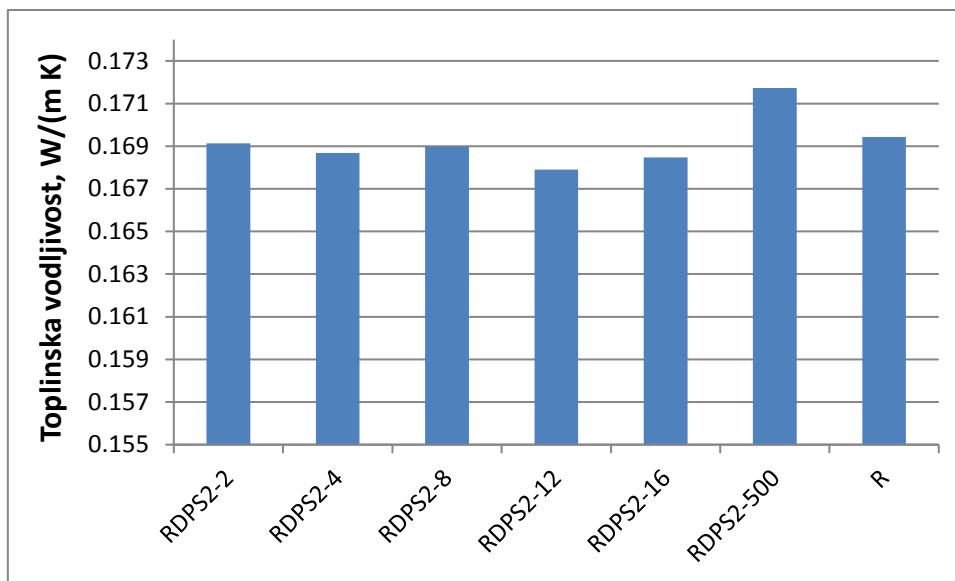
Kao što je i predviđeno, kod svih sustava je došlo do povećanja viskoznosti dodavanjem PAT u odnosu na čisto repičino ulje, ali ne velikog povećanja, tek nešto iznad 1%. Najveće povećanje je kod uzorka RDPS10 i to povećanje od 1,032%, a najmanje kod RDPA10, 1,016%. Povećanje viskoznosti u odnosu na čisto repičino ulje poboljšava stabilnosti nanofluida jer prema Stokesovom zakonu (jednadžba 1) brzina sedimentiranja čestica je obrnuto razmjerna viskoznosti, pa se tako i u ovom slučaju stabilnost povećala.

#### 4.4. Mjerenje toplinske vodljivosti

Mjerenje toplinske vodljivosti podijeljeno je u dva dijela; u oba dijela su dodane različite količine MWCNT-1 i MWCNT-2 u uzorke sustava koji su se pokazali najstabilnijim (RDPS2 i RDPS10). U tablici 4.4.1. su dane izmjerene vrijednosti toplinske vodljivosti za 1. dio uzoraka što je prikazano grafički na slici 4.4.1. I u tablicama 4.4.1. i 4.4.2. broj nakon imena uzorka označava količinu dodane MWCNT, pa tako primjerice kod RDPS2-2 količina dodanih MWCNT-1 iznosi 2mg.

Tablica 4.4.1. Izmjerene vrijednosti toplinske vodljivosti za R i za 1. dio uzoraka

Uzorak	Toplinska vodljivost, W/(m K)	Temperatura, °C
R	0,1694±0,0011	25,84±0,3570
RDPS2-2	0,1691±0,0008	25,33±0,5175
RDPS2-4	0,1687±0,0007	25,48±0,4177
RDPS2-8	0,1689±0,0008	24,96±0,1613
RDPS2-12	0,1679±0,0016	24,53±0,1976
RDPS2-16	0,1685±0,0008	24,34±0,1964
RDPS2-500	0,1717±0,1694	23,79±0,2735



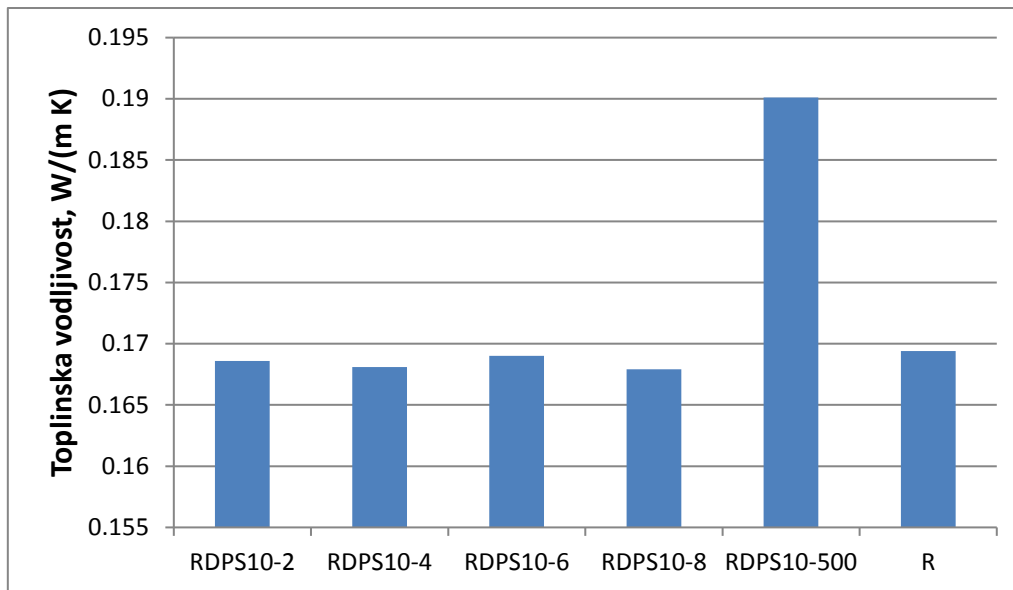
Slika 4.4.1. Izmjerene toplinske vodljivosti za 1. dio uzoraka

Najveću toplinsku vodljivost ima uzorak u kojem je dodana najveća količina MWCNT-1, a to je RDPS2-500, čisto repičino ulje je drugo po redu, a najmanju vodljivost ima uzorak RDPS2-12, iako razlika među njima nije velika.

U tablici 4.4.2. su dane izmjerene vrijednosti toplinske vodljivosti za 2.dio rada što je grafički prikazano na slici 4.4.2.

Tablica 4.4.2. Izmjerene vrijednosti toplinske vodljivosti za uzorke u 2.dijelu rada

Uzorak	Toplinska vodljivost, W/(m K)	Temperatura, °C
R	0,1694±0,0011	25,84±0,3570
RDPS10-2	0,1686±0,0006	24,68±0,3800
RDPS10-4	0,1681±0,0013	23,84±0,2645
RDPS10-6	0,1690±0,0007	24,36±0,2328
RDPS10-8	0,1679±0,0013	24,05±0,1616
RDPS10-500	0,1901±0,0008	24,49±0,4993



Slika 4.4.2. Izmjerene toplinske vodljivosti za 2. dio uzoraka

U drugom dijelu najveću toplinsku vodljivost pokazuje sustav RDPS10-500, s količinom MWCNT-2 od 500 mg, zatim čisto repičino ulje, a najmanju RDPS10-8. Usporedbom toplinske vodljivosti s MWCNT-1 i MWCNT-2 može se zaključiti da je dodatkom količine od 500 mg kod obje vrste MWCNT najveća toplinska vodljivost. Također, toplinska vodljivost je veća s MWCNT-2, pa je tako od RDPS10-500 toplinska vodljivost 0,1901 W/(m K), a od RDPS2-500 je 0,1717 W/(m K) što bi značilo da nanofluidi s kraćim ugljikovim nanocijevima bolje provode toplinu nego nanofluidi s duljim ugljikovim nanocijevima jer su više raspršeni u baznom fluidu.

## 5. ZAKLJUČAK

Rad je podijeljen u dva dijela, u oba dijela cilj je bio priprava i istraživanje svojstva nanofluida na osnovi repičinog ulja s dvije vrste ugljikovih nanocijevi (MWCNT) uz dodatak površinski aktivnih tvari (PAT) te usporedba i određivanje najstabilnijeg sustava obzirom na duljinu MWCNT-a, s posebnim naglaskom na toplinsku vodljivost.

U oba dijela je pripravljeno 9 nanofluida, na osnovi repičinog ulja, s jednakim udjelima MWCNT i PAT, te s istom, najboljom PAT. Uzorci su sedimentirali pod utjecajem gravitacije 30 dana i na temelju UV/VIS apsorpcijskih spektara određeni su najstabilniji sustavi. Osnovna razlika među pripremljenim nanofluidima je ta što su se koristile različite veličine MWCNT, pa su se tako u prvom dijelu koristile dulje, veličine 50  $\mu\text{m}$  (MWCNT-1), a u drugom dijelu kraće, veličine 1,5  $\mu\text{m}$  (MWCNT-2).

Kod nanofluida s MWCNT-1, nanocijevi su aglomerirale brzo nakon ultrazvučne homogenizacije pa su tako raspršenja bila ispod 50%. Sustavi bez PAT (RC13) i bez disperzantnog polimernog aditiva (RPA i RPS) prva su tri dana pokazivala najveća raspršenja da bi se u odnosu na zadnji dan smanjila i do 40%. Ostali su pokazali veću stabilnost kroz mjerno razdoblje, a najveću RDPS2. Kod nanofluida s MWCNT-2 raspršenja su bila puno veća, iznad 160% za sve osim RPA i RPS kojima su bila ispod 140%. Uzorci pokazuju veću stabilnost od prvog do zadnjeg dana mjerenja, a najstabilniji, s padom manjim od 10% u odnosu na početak mjerenja, pokazao se RDPS10. Također se vizualno moglo primijetiti da su nanofluidi s MWCNT-2 bili homogeniziraniji i tamniji nego s MWCNT-1.

Određena je i viskoznost otopina raznih PAT u ulju, a kod svih otopina je došlo do povećanja viskoznosti i to kod svih podjednako, oko 1%. Najveće povećanje je kod uzorka RDPS10 i to od 1,032%, a najmanje kod RDPA10, 1,016%. Prema Stokesovom zakonu, veća viskoznost omogućava veću stabilnost, pa se tako u našem slučaju stabilnost povećala.

Na kraju su pripravljene najstabilniji nanofluidi iz obje serije eksperimenta s različitim udjelima MWCNT kako bi im se ispitala toplinska vodljivost. S obzirom na rezultate, najveću toplinsku vodljivost pokazali su uzorci s najvećom dodanom količinom MWCNT-a, bilo MWCNT-1 ili MWCNT-2, a zatim čisto repičino ulje. Veće vrijednosti toplinske vodljivosti ostvarili su nanofluidi s MWCNT-2 pa tako ako se svi uzorci uzmu u obzir, najveću toplinsku vodljivost pokazuje RDPS10-500 od 0,1901 W/(m K) (s MWCNT-2), a sljedeći je RDPS2-500 (s MWCNT-1) od 0,1717 W/(m K) što daje za zaključiti da kraće ugljikove nanocijevi bolje provode toplinu nego dulje. Razlog je njihova bolja raspršenost u baznom fluidu.

Općenito, nanofluidi s kraćim ugljikovim nanocijevima, od 1,5  $\mu\text{m}$ , pokazali su veća raspršenja, veće stabilnosti i bolju toplinsku provodnost nego nanofluidi s duljim ugljikovim nanocijevima, od 50  $\mu\text{m}$ , tako da su kraće ugljikove nanocijevi bolji izbor za primjenu u nanofluidima.

## 6. KRATICE

CNT – ugljikove nanocijevi

MWCNT – višestjenčane ugljikove nanocijevi

SWCNT – jednostjenčane ugljikove nanocijevi

PAT – površinski aktivna tvar

$A$  – površina izmjene topline; apsorbancija

$b$  - duljina puta svjetlosti kroz uzorak, cm

$C$  - baždarna konstanta viskozimetra,  $\text{mm}^2 \text{s}^{-2}$

$c$  - koncentracija tvari u otopini,  $\text{mg cm}^{-3}$

$g$  - gravitacijska akceleracija,  $\text{m s}^{-2}$

$I$  - izlazni intenzitet zračenja,  $\text{W m}^{-2}$

$I_0$  - ulazni intenzitet zračenja,  $\text{W m}^{-2}$

$m$  - masa, mg

$R$  - polumjer nanočestice, m

$t$  - vrijeme protoka kapljevine kroz kapilaru, s

UV/VIS – ultraljubičasti vidljivi dio elektromagnetskog zračenja

$v_s$  - brzina taloženja,  $\text{m s}^{-1}$

$\gamma$  - masena koncentracija, g/L

$\varepsilon$  - molarni apsorpcijski (ekstinkcijski) koeficijent,  $\text{cm}^2 \text{mg}^{-1}$

$\rho$  - gustoća,  $\text{kg m}^{-3}$

$\rho_f$  - gustoća fluida,  $\text{kg m}^{-3}$

$\rho_s$  - gustoća čestica,  $\text{kg m}^{-3}$

## 7. LITERATURA

1. <http://minerals.usgs.gov/>
2. M.J.O'Connell, Carbon nanotubes: properties and applications, *Taylor & Francis Group*, SAD, 2006.
3. Gullapalli, S.; Wong, M.S. (2011). "Nanotechnology: A Guide to Nano-Objects". *Chemical Engineering Progress*. **107** (5): 28–32.
4. 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.
5. Das, S. K., Choi, S. U. S., Yu, W., Pradeep, T., Nanofluids : *Science and Technology*, *John Wiley & Sons, Inc.*, Hoboken, New Jersey, 2008., str. 1-163.
6. E.Pop, D.Eric i suradnici, Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature, *Nano Letters*, **6**, 96–100, 2005.
7. 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.
8. Taylor, R., Coulombe, S., Otanicar, T., Phelan, P., Gunawan, A., Lv, W., Rosengarten, G., Prasher, R., Tyagi, H., *Small particles, big impacts: a review of the diverse applications of nanofluids*, *J. Appl. Phys.*, **113** (2013) 1-52.
9. Boysen E. , Booker R. : *Nanotechnology for Dummies*, Wiley Publishing, Inc. , 2005
10. Krajnik P. , Pusavec F. , Rashid A. : *Nanofluids – Properties, Applications and Sustainability Aspects in Materials Processing Technologies*, Faculty of Mechanical Engineering, University of Ljubljana, Slovenia
11. Lomascolo, M., Colangelo, G., Milanese, M., Risi, A., *Review of heat transfer in nanofluids: Conductive, convective and radiative experimental results*, *Renew. Sustainable Energy. Rev.*, **43** (2015) 1182–1198.
12. Saidur R. , Leong K.Y. , Mohammad H.A. : *A Review on Applications and Challenges of Nanofluids*, 2011.
13. Timofeeva, E. V., *Nanofluids for Heat Transfer – Potential and Engineering Strategies*, u: Ahsan, A., *Two Phase Flow, Phase Change and Numerical Modeling*, InTech, Hrvatska, 2011., str. 435-450.
14. Sertić-Bionda, K., *Procesi prerade nafte, Interna skripta za vježbe*, Zagreb, 2006.
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. A.E.Aliev, M.H.Lima, E.M.Silverman, R.H.Baughman, Thermal conductivity of multi-walled carbon nanotube sheets: radiation loss and quenching of phonon models, *Nanotechnology*, **21**, 1-11, 2010

## **8. ŽIVOTOPIS**

Rođen sam 17.9.1993. godine u Zagrebu. Živim u gradu Novska, u Sisačko-Moslavačkoj županiji, gdje sam i završio i osnovnu školu, a "Srednju školu Tina Ujevića" u Kutini. 2012. godine upisujem preddiplomski studij Primjenjena kemija na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije kojeg završavam 2016. godine obranom završnog rada s temom "Poboljšanje stabilnosti uljnih nanofluida".