

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών
Τομέας Θερμότητας

Υπολογιστική μελέτη απορρόφησης διοξειδίου
του άνθρακα με χρήση νανοσωματιδίων

Βαλλιάνος Χαράλαμπος
Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Κορωνάκη Ειρήνη

Αθήνα, Οκτώβριος 2014

Αυτή η σελίδα έχει σκοπίμως αφεθεί κενή

National Technical University of Athens
School of Mechanical Engineering
Section of Thermal Engineering

**Computational study of carbon dioxide
absorption using fine nanoparticles**

Vallianos Charalampos
Adviser: Koronaki Irene

Athens, October 2014

Copyright © Βαλλιάνος Χαράλαμπος, 2014.

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα καθηγήτριά μου Κορωνάκη Ειρήνη για τη δυνατότητα που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα άκρως ενδιαφέρον θέμα. Η εμπιστοσύνη που μου έδειξε, όλες οι ευκαιρίες που μου έδωσε, η βοήθεια και καθοδήγησή της καθ' όλη τη διάρκεια αυτής της διπλωματικής εργασίας ήταν κάτι ανεκτίμητο.

Το ευχάριστο και φιλικό περιβάλλον του γραφείου συντέλεσε σημαντικά στην προσπάθεια αυτή. Ιδιαίτερος εκτιμήθηκε η βοήθεια του υποψήφιου διδάκτορα Νίτσα Μιχάλη, ο χρόνος που διέθεσε και οι συμβουλές του.

Τέλος, αλλά όχι ελάχιστος σημασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, την μητέρα μου Ελένη, τον πατέρα μου Αντώνη και την αδερφή μου Καλλιόπη. Όχι μόνο γιατί πραγματικά πιστεύω πως δεν υπάρχουν λόγια για την υλική και ψυχολογική υποστήριξη που μου έδειξαν, αλλά γιατί σε αυτούς οφείλεται ο άνθρωπος που είμαι σήμερα.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ και στους συμφοιτητές μου Καψή Μάριο, Καψούλη Δημήτριο, Ζέρβα Νικόλαο και Πέτρου Γεωργία για τη συντροφιά τους, και σε τόσους πολλούς ακόμα, ξένους στον τομέα της μηχανολογίας, για την υποστήριξή τους. Εσείς, μαζί με τη βιολογική, αποτελείτε την ευρύτερη οικογένειά μου.

Αυτή η σελίδα έχει σκοπίμως αφεθεί κενή

Στην ευρύτερη οικογένειά μου

Αυτή η σελίδα έχει σκοπίμως αφεθεί κενή

Σύνοψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι ανάπτυξη υπολογιστικού κώδικα για την απορρόφηση ενός αερίου σε ένα υγρό με τη χρήση νανοσωματιδίων και η εφαρμογή του στην απορρόφηση διοξειδίου του άνθρακα με νανοσωλήνες άνθρακα (CNT). Γίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση αρχικά των μεθόδων και τεχνολογιών δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα και στη συνέχεια της μέχρι τώρα έρευνας και χρήσης των νανορευστών, ρευστών, δηλαδή, που περιέχουν νανοσωματίδια. Αναφέρονται οι έρευνες για τις θερμοφυσικές ιδιότητες των νανορευστών. Τέλος, μελετάται η ενίσχυση της απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα με τη χρήση νανοσωματιδίων και οι μηχανισμοί της μεταφοράς μάζας πάνω στους οποίους στηρίζεται η ενίσχυση αυτή. Αναπτύσσεται θεωρητικό μοντέλο για το φαινόμενο και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του αντίστοιχου υπολογιστικού κώδικα που δημιουργήθηκε σε προγραμματιστικό περιβάλλον MATLAB.

Αυτή η σελίδα έχει σκοπίμως αφεθεί κενή

Abstract

The purpose of this diploma thesis is the development of a program that computes the absorption enhancement of a gas from a liquid using nanoparticles and its application to carbon dioxide absorption with carbon nanotubes (CNT). A literature review is conducted, first regarding the methods and technologies of carbon dioxide capture and then the until now research and application of nanofluids, which are fluids that contain nanoparticles. Research about the thermophysical properties of nanofluids is mentioned. In conclusion, the enhancement of CO₂ absorption using nanoparticles and the mechanisms of mass transfer, on which the aforementioned enhancement is based, are studied. A theoretical model of the phenomenon is developed and the results of the corresponding computational code, created in the computing environment MATLAB, are presented.

Αυτή η σελίδα έχει σκοπίμως αφεθεί κενή

Περιεχόμενα

Κατάλογος σχημάτων	17
Κατάλογος πινάκων	19
1 Εισαγωγή	21
2 Δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα	23
2.1 Εισαγωγή	23
2.2 Διαχωρισμός του διοξειδίου του άνθρακα από το καυσάεριο . . .	24
2.2.1 Γενικά	24
2.2.2 Χημική απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα	25
2.2.3 Φυσική απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα	27
2.2.4 Προσρόφηση	27
2.2.5 Διαχωρισμός με μεμβράνες	28
2.2.6 Κρυογονικές διεργασίες	29
2.2.7 Χημικός διαχωρισμός	30
2.3 Καύση σε συνθήκες καθαρού οξυγόνου	31
2.3.1 Γενικά	31
2.3.2 Παραγωγή του οξυγόνου	31
2.3.3 Καύση σε χημικούς βρόχους (chemical looping combustion)	32
2.4 Διαχωρισμός του διοξειδίου του άνθρακα πριν την καύση	34
2.4.1 Γενικά	34
2.4.2 Συστήματα αεριοποίησης του άνθρακα σε μονάδες συνδυασμένου κύκλου(IGCC)	34
3 Νανορευστά	37
3.1 Εισαγωγή	37

3.2	Ιστορική αναδρομή	38
3.3	Εφαρμογές	39
3.3.1	Ηλεκτρονικά	39
3.3.2	Αυτοκίνητα	39
3.3.3	Μετασχηματιστές	40
3.3.4	Κάμερες και άλλες μικροσυσκευές	41
3.3.5	Ψύκτες	41
3.3.6	Οικιακά ψυγεία	42
3.3.7	Μηχανικές κατεργασίες	43
3.3.8	Γεννήτρια πετρελαίου	43
3.3.9	Καύση πετρελαίου	44
3.3.10	Ηλιακοί συλλέκτες	44
3.3.11	Κτίρια	47
3.3.12	Εναλλάκτες θερμότητας	47
3.3.13	Αντιβακτηριακή δράση	47
3.3.14	Αμυντικά συστήματα και πλοία και διαστημικές αποστολές	48
3.3.15	Πυρηνικοί αντιδραστήρες	48
3.3.16	Συστήματα απορρόφησης	49
3.4	Θερμοφυσικές ιδιότητες των νανορευστών	51
4	Υπολογιστικό τμήμα	55
4.1	Απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα με νανοσωματίδια . . .	55
4.2	Μηχανισμοί ενίσχυσης της απορρόφησης με νανοσωματίδια . . .	56
4.3	Θεωρητικό Μοντέλο	58
4.3.1	Γεωμετρία	58
4.3.2	Παραδοχές	58
4.3.3	Μαθηματικοποίηση	60
4.3.4	Διακριτοποίηση	62
4.3.5	Διαδικασία επίλυσης	64

4.4	Αποτελέσματα	65
4.4.1	Ενίσχυση της απορρόφησης ως προς το χρόνο	66
4.4.2	Επίδραση της μέσης διαμέτρου των νανοσωματιδίων	68
4.4.3	Επίδραση της συγκέντρωσης τους διοξειδίου στη διεπιφάνεια αερίου-υγρού	69
4.4.4	Επίδραση της ποσότητας των νανοσωματιδίων	70
5	Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική μελέτη	71
5.1	Συμπεράσματα	71
5.2	Προτάσεις για μελλοντική μελέτη	72
	Πίνακας συμβόλων	73
	Βιβλιογραφία	77

Αυτή η σελίδα έχει σκοπίμως αφεθεί κενή

Κατάλογος σχημάτων

1.1 Παγκόσμια ζήτηση ηλεκτρικής ενέργειας κατά καύσιμο [2] . . .	22
2.1 Διαχωρισμός CO ₂ από το καυσαέριο με χημική απορρόφηση αμινών [4]	25
2.2 Στήλη διαχωρισμού διοξειδίου του άνθρακα με χρήση κρυογονικού διαχωρισμού [11]	29
2.3 Μembrάνη μεταφοράς ιόντων : Τα ανιόντα οξυγόνου κινούνται αντίθετα από τα ηλεκτρόνια σε υψηλές θερμοκρασίες στο ίδιο υλικό, κάτω από την επίδραση της κλίσης της ενεργότητας του οξυγόνου [13]	32
3.1 Ενεργή θερμική αγωγιμότητα για διάφορες συγκεντρώσεις νανοσωλήνων άνθρακα. [25]	42
3.3 Επίδραση της συγκέντρωσης του νανορευστού στην απόδοση του συλλέκτη [35]	45
3.4 Επίδραση του μεγέθους του νανοσωματιδίου στην απόδοση του συλλέκτη [35]	45
3.2 Απόδοση του συλλέκτη συναρτήσει της συγκέντρωσης διαφόρων σωματιδίων [34]	45
4.1 Μεταβολή της ενίσχυσης της απορρόφησης με τον χρόνο για διάφορα m _r . d _p = 50nm και φ=0.001.	66
4.2 Μεταβολή της συγκέντρωσης του διοξειδίου στο υγρό φιλμ για διάφορα m _r . d _p = 50nm και φ=0.001.	67
4.3 Μεταβολή της ενίσχυσης της απορρόφησης συναρτήσει της μέσης διαμέτρου για διάφορα m _r . φ=0.001.	68

4.4 Μεταβολή της ενίσχυσης της απορρόφησης συναρτήσει της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα στη διεπιφάνεια αερίου-υγρού για διάφορα m_r . $d_p=50\text{nm}$, $\varphi=0.001$	69
4.5 Μεταβολή της ενίσχυσης της απορρόφησης συναρτήσει της συγκέντρωσης των σωματιδίων στο υγρό για διάφορα m_r . $d_p=50\text{nm}$	70

Κατάλογος πινάκων

3.1 Οικονομική σύγκριση συμβατικών ηλιακών συλλεκτών με τους αντίστοιχους με νανορευστά [39]	46
3.2 Μοντέλα για τη θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών[66] . .	52
3.3 Μοντέλα για τη δυναμική συνεκτικότητα των νανορευστών[66] .	53
3.4 Μοντέλα πρόβλεψης του αριθμού Nusselt των νανορευστών για ελεύθερη και εξαναγκασμένη συναγωγή[66]	54
4.1 Παράμετροι εφαρμογής κώδικα	65

Αυτή η σελίδα έχει σκοπίμως αφεθεί κενή

Κεφάλαιο 1

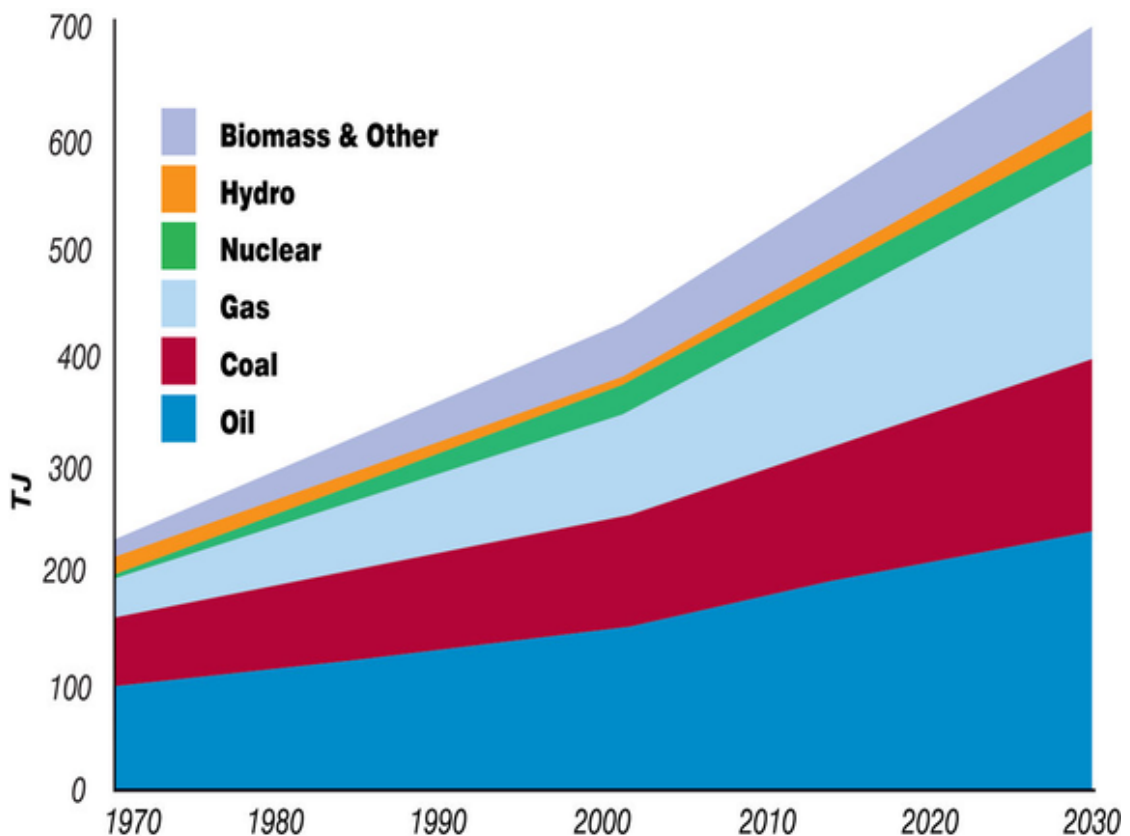
Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια γίνονται φανερές όλο και πιο συχνά οι επιπτώσεις της ανθρώπινης δραστηριότητας στο περιβάλλον. Η αύξηση των εκπομπών των αερίων που εντείνουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι ένα θέμα το οποίο πρέπει να αντιμετωπιστεί. Συγκεκριμένα οι συνεχώς αυξανόμενες εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα, το οποίο υπολογίζεται πως είναι υπεύθυνο για περίπου το 70% της αύξησης του φαινομένου του θερμοκηπίου, είναι ένα ζήτημα, το οποίο ανησυχεί όλο και περισσότερο τη διεθνή κοινή γνώμη. [1]

Η παραγωγή του διοξειδίου του άνθρακα οφείλεται, στο συντριπτικά μεγαλύτερο ποσοστό της, στην καύση ορυκτών καυσίμων. Η καύση αυτή περιλαμβάνει τις μαζικές ποσότητες ορυκτών καυσίμων που χρησιμοποιούνται σε μεγάλους βιομηχανικούς σταθμούς, όπως είναι οι σταθμοί ηλεκτροπαραγωγής, παραγωγής αλουμινίου ή τσιμέντου, αλλά και τις διασκορπισμένες ποσότητες που χρησιμοποιούνται από μηχανές οικιακής ή προσωπικής χρήσης, όπως είναι η ευρεία χρήση αυτοκινήτων. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.1, η κατανάλωση των ορυκτών καυσίμων προβλέπεται να αυξηθεί, όπως είναι λογικό, όσο θα αυξάνεται και ο πληθυσμός της γης.

Καθώς η χρήση των ορυκτών καυσίμων δεν αναμένεται να μειωθεί τα επόμενα χρόνια, έρευνες για αντιμετώπιση των εκπομπών διαφόρων ρυπαντών έχουν ήδη ξεκινήσει. Ως μέτρα αναφέρονται ενδεικτικά η αξιοποίηση σε μεγαλύτερο βαθμό των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, η βελτίωση του βαθμού απόδοσης των εγκαταστάσεων, η εκτενέστερη μεν, σωστά ελεγχόμενη δε, χρήση της πυρηνικής ενέργειας, αλλά και η δέσμευση και στη συνέχεια αποθήκευση του διοξειδίου του άνθρακα. Η μεγαλύτερη σημασία δίνεται στη δέσμευσή του από τους μεγάλους σταθμούς καύσης ορυκτών καυσίμων, είτε με την κατασκευή καινούριων σταθμών, οι οποίοι να έχουν ενσωματωμένη την τεχνολογία δέσμευσής του, είτε προσαρμόζοντας μονάδες δέσμευσής του στους ήδη υπάρχοντες σταθμούς.

Η ενέργεια, ωστόσο, που χρειάζεται για να λειτουργήσει ένας σταθμός αυξάνεται με την προσθήκη μονάδων δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα. Επομένως μειώνεται ο βαθμός απόδοσης του σταθμού και κατ' επέκταση αυξάνεται το καύσιμο που χρειάζεται για να παράγει την ίδια ποσότητα ενέργειας. Θεωρείται όμως, πως όσο κατασκευάζονται καινούριοι σταθμοί, με καλύτερο βαθμό απόδοσης και χρήση δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα, και αντικαθιστούν τους παλιότερους, η συνολική ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που θα παράγεται θα μειωθεί. [3]



Σχήμα 1.1: Παγκόσμια ζήτηση ηλεκτρικής ενέργειας κατά καύσιμο [2]

Για την αποδοτικότερη απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα μπορεί να χρησιμοποιηθούν και τα νανορευστά. Τα νανορευστά είναι ρευστά τα οποία περιέχουν πολύ μικρές ποσότητες, μεταλλικών ή μη, στερεών στοιχείων. Τα στοιχεία αυτά έχουν πολύ μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα σε σχέση με αυτή του βασικού ρευστού, το οποίο είναι συνήθως νερό ή γλυκόλη, αλλά κατά τα άλλα συμπεριφέρονται όπως τα βασικά ρευστά, καθώς το μέγεθος των σωματιδίων των στερεών είναι πολύ μικρό.

Ωστόσο τα τελευταία χρόνια πειράματα έδειξαν, ότι υπό συγκεκριμένες συγκεντρώσεις και συνθήκες, τα νανορευστά εμφανίζουν βελτίωση όχι μόνο στη μεταφορά θερμότητας, αλλά και μάζας.

Κεφάλαιο 2

Δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα

2.1 Εισαγωγή

Όπως ήδη αναφέρθηκε, για την αντιμετώπιση του φαινομένου του θερμοκηπίου γίνονται προσπάθειες για τη μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου, το πιο σημαντικό από τα οποία είναι το διοξείδιο του άνθρακα. Ένας από τους τρόπους μείωσης των εκπομπών είναι η δέσμευση με τις κατάλληλες τεχνολογίες του διοξειδίου και η μακροχρόνια αποθήκευσή του.

Η δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα έχει ως στόχο την παραγωγή ενός ρεύματος υψηλής περιεκτικότητας, σε υψηλή πίεση, ώστε να μπορεί να μεταφερθεί και να αποθηκευτεί σε γεωλογικούς σχηματισμούς, σε μεγάλο βάθος στους ωκεανούς ή να επιτευχθεί η βιομηχανική διάλυσή του σε ανόργανα ανθρακικά άλατα.

Ο διαχωρισμός του διοξειδίου του άνθρακα γίνεται εδώ και δεκαετίες σε μεγάλες εγκαταστάσεις, με στόχο όμως την ικανοποίηση συγκεκριμένων μεθόδων της παραγωγής, όπως για την παραγωγή αμμωνίας ή την επεξεργασία του φυσικού αερίου. [3]

Υπάρχουν τρεις βασικές κατηγορίες δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα, οι οποίες θα αναλυθούν στη συνέχεια:

- Διαχωρισμός του διοξειδίου του άνθρακα από το καυσάεριο (post-combustion systems)
- Καύση σε καθαρές συνθήκες οξυγόνου (oxy-fuel combustion systems)
- Διαχωρισμός του διοξειδίου του άνθρακα πριν την καύση (pre-combustion systems)

2.2 Διαχωρισμός του διοξειδίου του άνθρακα από το καυσαέριο

2.2.1 Γενικά

Ένα μεγάλο ποσοστό των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα προκύπτει από ήδη υπάρχοντες σταθμούς. Για την αντιμετώπιση αυτού του τμήματος της ρύπανσης, ο διαχωρισμός του διοξειδίου του άνθρακα από το καυσαέριο είναι ιδανικός, καθώς έχει το πλεονέκτημα ότι δεν χρειάζεται κάποια ριζική αλλαγή του σταθμού, παρά μόνο η πρόσθεση του τμήματος της αντιρρύπανσης. Αυτό το χαρακτηριστικό καθιστά τη λύση των συγκεκριμένων συστημάτων αρκετά οικονομική.

Θεωρητικά ο διαχωρισμός μετά την καύση μπορεί να γίνει σε καυσαέριο που έχει προκύψει από οποιαδήποτε καύση. Ωστόσο, ανάλογα με το καύσιμο στο καυσαέριο μπορεί να υπάρχουν και μεγάλες ποσότητες οξειδίων του θείου, του αζώτου, υδροχλωρικό οξύ, υδροφθόριο, σωματίδια και άλλες προσμίξεις. Επειδή τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των παραπάνω στοιχείων είναι επιθυμητό να είναι χαμηλά, συνήθως προηγούνται της μονάδας δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα μονάδες αποθείωσης, απονίτρωσης και κατακράτησης της τέφρας.

Πρέπει να τονιστεί, πως αν και η παραπάνω τεχνική είναι αναγκαία, είναι αρκετά ενεργοβόρα. Η αύξηση στις ιδιοκαταναλώσεις ενός σταθμού με το παραπάνω σύστημα είναι τέτοιες, που ο βαθμός απόδοσης της εγκατάστασης μπορεί να μειωθεί μέχρι και 10%. [1]

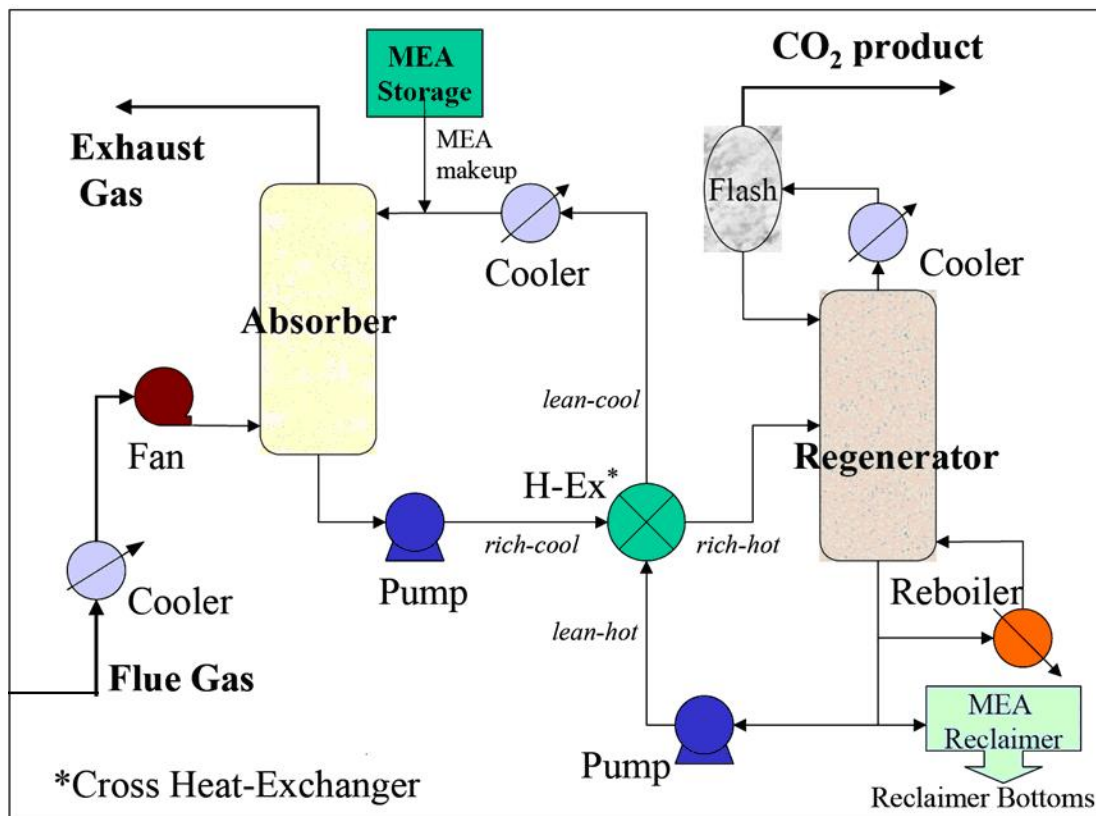
Η πλειοψηφία των εμπορικών εφαρμογών της δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα από το καυσαέριο στηρίζονται στη χημική ή φυσική απορρόφηση του διοξειδίου. Οι πιο διαδεδομένες τεχνολογίες είναι οι εξής:

- Χημική απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα (chemical absorption)
- Φυσική απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα (physical absorption)
- Προσρόφηση (adsorption)
- Διαχωρισμός με μεμβράνες (membrane separation)
- Κρυογονικές διεργασίες (cryogenics)
- Χημικός διαχωρισμός (chemical separation)

2.2.2 Χημική απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα

Η χημική απορρόφηση είναι αυτή τη στιγμή η πιο διαδεδομένη επιλογή για το διαχωρισμό του διοξειδίου του άνθρακα από το καυσαέριο. Η τεχνολογία της είναι γνωστή από τις αρχές του εικοστού αιώνα, όπου χρησιμοποιούταν στη διαδικασία παραγωγής αμμωνίας.

Στην προετοιμασία του καυσαερίου, όπως αναφέρθηκε, είναι απαραίτητος ο καθαρισμός του από αέρια, όπως διοξείδιο του θείου και διοξείδιο του αζώτου και ιπτάμενη τέφρα, καθώς επηρεάζουν τη συμπεριφορά της διαδικασίας. Επιπλέον η χαμηλή συγκέντρωση του οξυγόνου συνίσταται, καθώς έτσι μειώνεται η πιθανότητα διάβρωσης του εξοπλισμού και αντίδρασης με τις αμίνες. Τονίζεται πως το καυσαέριο θα πρέπει να ψυχθεί στους 45°C - 50°C, καθώς έτσι θα βελτιωθεί η διαδικασία της απορρόφησης και θα ελαχιστοποιηθεί η ποσότητα του διαλύτη που θα εξατμίζεται.



Σχήμα 2.1: Διαχωρισμός CO₂ από το καυσαέριο με χημική απορρόφηση αμινών [4]

Το καυσαέριο εισέρχεται στο κάτω μέρος του πύργου απορρόφησης (absorber) και το διάλυμα ψεκάζεται από την πάνω πλευρά, δηλαδή υπάρχει αντιστροφή. Το ασθενές διάλυμα παραλαμβάνει το διοξείδιο του άνθρακα και αυξάνεται η θερμοκρασία του. Η θερμοκρασία που επικρατεί μέσα στον απορροφητή είναι 40°C - 60°C. Στη συνέχεια το καθαρό πλέον αέριο υφίσταται πλύση με νερό, ώστε να απομακρυνθούν τυχόν ποσότητες διαλύματος, και απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα.

Το διάλυμα της αμίνης, που πλέον είναι ισχυρό, αναγεννάται για να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ξανά. Η αναγέννηση γίνεται στον αναγεννητή (stripper ή regeneration vessel), σε θερμοκρασίες 100°C - 130°C και πίεση ελαφρά μεγαλύτερη της ατμοσφαιρικής. Η θερμοκρασία αναγέννησης δεν μπορεί να είναι πολύ μεγαλύτερη, καθώς υπάρχει ο κίνδυνος της αποσύνθεσης του διαλύματος. Η διαδικασία της αναγέννησης, δηλαδή της θέρμανσης του διαλύματος, είναι και η πιο ενεργοβόρα διαδικασία. Για αυτό το λόγο χρησιμοποιείται ένας εναλλάκτης αντιρροής ανάμεσα στο ρεύμα διαλύματος που εξέρχεται από τον απορροφητή, πριν μπει στον αναγεννητή και το ρεύμα που εξέρχεται από τον αναγεννητή, πριν γίνει η εισαγωγή του στον απορροφητή. Έτσι το ρεύμα του ασθενούς διαλύματος ψύχεται για να μπορέσει να φτάσει κοντά στις συνθήκες του απορροφητή και το ισχυρό διάλυμα θερμαίνεται, ώστε να μειωθεί η ενέργεια που πρέπει να δοθεί. Το ρεύμα του διοξειδίου του άνθρακα εξέρχεται από την κορυφή του πύργου αναγέννησης, μαζί με υδρατμούς, που στη συνέχεια συμπυκνώνονται. Η διαδικασία περιγράφεται και στο Σχήμα 2.1. [5, 6]

Οι πιο συνηθισμένες αμίνες που χρησιμοποιούνται είναι οι παρακάτω:

- Μονοεθανολαμίνη (MEA)
- Διγλυκολαμίνη (DGA)
- Διεθανολαμίνη (DEA)
- Δισοπροπυλαμίνη (DIPA)
- Μεθυλδιεθανολαμίνη (MDEA)

Γενικά η χημική απορρόφηση χρησιμοποιείται όταν η παροχή του καυσαερίου είναι υψηλή και η μερική πίεση του διοξειδίου του άνθρακα σχετικά χαμηλή (λιγότερο από 7bar). Δέσμευση του διοξειδίου μέχρι και 98% μπορεί να επιτευχθεί και με καθαρότητα 99.9%. Αν και οι αμίνες είναι γενικά φτηνά χημικά, το λειτουργικό κόστος είναι αρκετά υψηλό, καθώς υπάρχουν οι περιορισμοί της καθαρότητας του διοξειδίου, όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι ο βαθμός απόδοσης μιας μονάδας με πλύση του καυσαερίου με αμίνες μπορεί να μειωθεί μέχρι και δέκα ποσοστιαίες μονάδες.

Τέλος, για τη χημική απορρόφηση χρησιμοποιείται και η αμμωνία. Στα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου αναφέρεται η λιγότερη απαιτούμενη ενέργεια αναγέννησης, ενώ στα μειονεκτήματά της η εξάτμισή της, καθώς και η ανάγκη για ψύξη και αναθέρμανση του καυσαερίου στην είσοδο και στην έξοδο του συστήματος αντίστοιχα, αφού για τη διαδικασία χρειάζεται θερμοκρασία περιβάλλοντος και ατμοσφαιρική πίεση.

2.2.3 Φυσική απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα

Κατά τη φυσική απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα δεν λαμβάνει μέρος κάποια χημική αντίδραση. Σε αντίθεση με τη χημική απορρόφηση, η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που δεσμεύεται δεν έχει κάποιο άνω όριο, αλλά αντιθέτως επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και την πίεση. Συγκεκριμένα σε υψηλές μερικές πιέσεις για το διοξείδιο του άνθρακα, η δυνατότητα δέσμευσής του είναι μεγαλύτερη με τη φυσική παρά με τη χημική απορρόφηση. Άλλα πλεονακτήματα της μεθόδου της φυσικής απορρόφησης είναι οι χαμηλές, σχετικά, ενεργειακές ανάγκες και η δυνατότητα λειτουργίας σε χαμηλές θερμοκρασίες, της τάξεως των 60°C. Η διαδικασία αυτή χρησιμοποιείται και για τη δέσμευση του υδρόθειου (H₂S) και στα προϊόντα της αεριοποίησης του άνθρακα, τα οποία περιέχουν διοξείδιο του άνθρακα σε υψηλές πιέσεις, και στα ρεύματα φυσικών αερίων υψηλής πίεσης. [7]

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η διαδικασία αναγέννησης του διαλύματος. Η αναγέννηση μπορεί να γίνει είτε με σταδιακή πτώση της θερμοκρασίας μέχρι την ατμοσφαιρική ή και χαμηλότερα, είτε με αύξηση της θερμοκρασίας, δηλαδή την πρόσδοση θερμότητας, είτε με την έκχυση αδρανούς αερίου, συνήθως άζωτο ή καυσαέριο. [1]

Θεωρητικά είναι μεγάλο το πλήθος των οργανικών διαλυμάτων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για φυσική απορρόφηση, αλλά στην πράξη χρησιμοποιούνται τα παρακάτω, για λόγους οικονομικούς και για λόγους αντιδραστικότητας με τα στοιχεία του καυσαερίου και των μετάλλων που χρησιμοποιούνται [8]:

- Διμεθυλικός αιθέρας ή προπυλαινογλυκόλη για τη διαδικασία Selexol
- Μεθανόλη για τη διαδικασία Rectisol
- Μεθυλοπυρολιδόνη για τη διαδικασία Purisol
- Μορφολίνη για τη διαδικασία Morphysorb
- Ανθρακικό προπυλένιο για τη διαδικασία Fluor

2.2.4 Προσρόφηση

Η διαφοροποίηση της προσρόφησης από τη φυσική απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα έγκειται στο ότι η συγκράτηση γίνεται μόνο από την επιφάνεια του στερεού και όχι από όλο τον όγκο του. Εκτός από διοξείδιο του άνθρακα χρησιμοποιείται και για την παραγωγή υδρογόνου. Η αναγέννηση του διοξειδίου γίνεται είτε με μεταβολή της πίεσης (Pressure Swing Adsorption, PSA), είτε με μεταβολή της θερμοκρασίας (Temperature Swing Adsorption, TSA). Η μέθοδος μεταβολής θερμοκρασίας είναι λιγότερο ελκυστική, καθώς χρειάζεται αρκετό χρόνο για την προσρόφηση και την αναγέννηση. [3]

Η μέθοδος μεταβολής πίεσης έχει χαμηλές απαιτήσεις σε ενέργεια και χρησιμοποιείται για μείγματα υψηλής πίεσης. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι [1]:

- Ενεργοποιημένο κωκ
- Άνθρακας
- Ζεόλιθος
- Ενεργοποιημένα αλουμίνια

Η μέθοδος μεταβολής της θερμοκρασίας πραγματοποιείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από 60°C, ενώ η αναγέννηση γίνεται σε υψηλότερες, περίπου 200°C.

2.2.5 Διαχωρισμός με μεμβράνες

Η μέθοδος των μεμβρανών στηρίζεται στο χρόνο που χρειάζονται τα αέρια για να διαπεράσουν μία μεμβράνη. Τα στοιχεία που έχουν μεγαλύτερο ρυθμό διαπερατότητας, όπως το διοξείδιο του άνθρακα, το υδρογόνο και το υδρόθειο, θα διαπεράσουν ταχύτερα την μεμβράνη και θα διαχωριστούν από τα στοιχεία με χαμηλότερο ρυθμό διαπερατότητας, δημιουργώντας δύο ρεύματα, ένα εσωτερικό, αυτό με το μικρότερο ρυθμό διαπερατότητας, και ένα εξωτερικό, αυτό με το μεγαλύτερο ρυθμό διαπερατότητας. Η κινητήρια δύναμη του διαχωρισμού αυτού είναι η διαφορά πίεσης ανάμεσα στα δύο ρεύματα, που, μαζί με τη συγκέντρωση του ρεύματος καθορίζουν την καθαρότητα του προϊόντος και την επιφάνεια της μεμβράνης που χρειάζεται. [9]

Σε σχέση με τις προηγούμενες μεθόδους, ο διαχωρισμός με μεμβράνες είναι πολύ ενεργοβόρος, λόγω της υψηλής πίεσης που πρέπει να διατηρείται καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας. Τροχοπέδη στη χρήση τους είναι η χαλάρωση της απόδοσής τους σε υψηλές πιέσεις, λόγω της ύπαρξης του διοξειδίου του άνθρακα. Ένας περιορισμός ακόμα είναι ότι τα υλικά των μεμβρανών που επιτρέπουν την πιο εύκολη διαπερατότητα έχουν γενικά μικρότερη δεσμευτική ικανότητα.

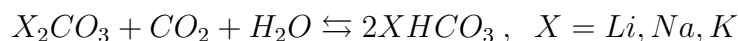
απαιτείται και συμπίεση και ψύξη του ρεύματος, η κρουογονική είναι ιδιαίτερα ενεργοβόρα. [12]

2.2.7 Χημικός διαχωρισμός

Για το διαχωρισμό του διοξειδίου του άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ενώσεις μετάλλων, όπως είναι τα αλκάλια και οι αλκαλικές γαίες. Το αέριο ρεύμα αντιδράει με το στερεό και το τελευταίο μπορεί εύκολα να διαχωριστεί και να αναγεννηθεί, δεσμεύοντας κατάλληλα το διοξείδιο του άνθρακα. Σημαντική είναι η απορροφητική δυνατότητα του στερεού.

Τα πιο συνηθισμένα στοιχεία είναι το Λίθιο, το Νάτριο, το Κάλιο, το Μαγνήσιο και το Ασβέστιο. Η αντιδραστικότητά τους είναι υψηλή, ιδιαίτερα για θερμοκρασίες κάτω των 700°C, γρήγορη αναγέννηση σε υψηλότερες και ικανοποιητική αντοχή στην κυκλική χρήση.

Τα αλκάλια αντιδρούν με το διοξείδιο του άνθρακα, σε παρουσία υδρατμών:



Τα οξείδα των αλκαλικών γαιών αντιδρούν με το διοξείδιο του άνθρακα:



Πιο σύνθητες για το χημικό διαχωρισμό είναι το οξείδιο του ασβεστίου. Η διαδικασία γίνεται σε δύο θαλάμους. Στον ένα το αέριο ρεύμα έρχεται σε επαφή με διάλυμα που περιέχει οξείδιο του ασβεστίου. Η θερμοκρασία που επικρατεί είναι μεγαλύτερη των 600°C και παράγεται ανθρακικό ασβέστιο. Στο δεύτερο θάλαμο γίνεται η αντίστροφη αντίδραση σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 900°C.

Η μέθοδος αυτή μπορεί να συνδυαστεί με την καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη. Έτσι μπορεί να δεσμευτεί ένα μεγάλο ποσοστό του διοξειδίου του άνθρακα, μέχρι και 80% και σχεδόν όλο το διοξείδιο του θείου.

Το βασικό μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η μεγάλη παροχή του οξειδίου του ασβεστίου, καθώς μετά από μερικούς κύκλους χάνει τη δυνατότητα δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα. [3, 1]

2.3 Καύση σε συνθήκες καθαρού οξυγόνου

2.3.1 Γενικά

Η καύση άνθρακα ή υδρογονανθράκων σε συνθήκες καθαρού οξυγόνου έχει ως αποτέλεσμα διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Η καύση σε συνθήκες καθαρού οξυγόνου μπορεί να προκαλέσει θερμοκρασίες μέχρι και 3500°C, καθώς δεν υπάρχει καθόλου άζωτο στον αέρα καύσης για να θερμανθεί, θερμοκρασία που είναι αρκετά δύσκολο να συντηρηθεί με τα υπάρχοντα υλικά. Για το λόγο αυτό το καυσαέριο χωρίζεται σε δύο ρεύματα, ένα για την ανακυκλοφορία και ένα για τον καθαρισμό και τη δέσμευση. Τυπικά η θερμοκρασία κυμαίνεται στους 1900°C, και καθορίζεται από το ποσοστό του καυσαερίου που ανατροφοδοτείται στην καύση. [3]

Η καύση σε συνθήκες καθαρού οξυγόνου μειώνει αισθητά και τις εκπομπές των οξειδίων του αζώτου, καθώς ο αέρας καύσης δεν περιέχει καθόλου άζωτο και βελτιώνει και τα συστήματα αποθείωσης. Η έλλειψη του αζώτου μειώνει σημαντικά και τον όγκο των καυσαερίων (περίπου κατά 75%), και επομένως και τις θερμικές απώλειες από τα καυσαέρια, αλλά η μείωση αυτή επιδρά αρνητικά στη μεταφορά θερμότητας μέσω συναγωγής. Για την καύση σε συνθήκες καθαρού οξυγόνου σε ήδη υπάρχοντα συστήματα είναι απαραίτητη η κατάλληλη προσαρμογή του θαλάμου καυσίμου.

2.3.2 Παραγωγή του οξυγόνου

Η παραγωγή του οξυγόνου είναι απαραίτητη για τη μέθοδο αυτή και καταλαμβάνει ένα από τα πιο κοστοβόρα τμήματα της εγκατάστασης. Για την παραγωγή του είναι απαραίτητη η ύπαρξη μίας μονάδας διαχωρισμού αέρα (air separation unit), στην οποία θα διαχωρίζεται το οξυγόνο από τον αέρα. Η πιο δημοφιλής μέθοδος διαχωρισμού είναι ο κρυογονικός διαχωρισμός και ως αναπτυσσόμενη μέθοδος αναφέρεται ο διαχωρισμός με μεμβράνες μεταφοράς ιόντων (ion transport membranes).

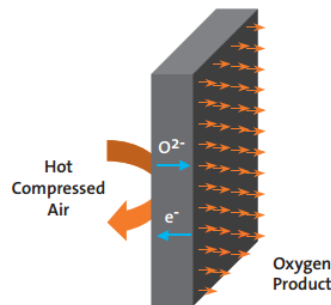
Κρυογονικός διαχωρισμός

Η παραγωγή οξυγόνου με κρυογονικό διαχωρισμό χρησιμοποιείται παραπάνω από 100 χρόνια. Σε μία τυπική μονάδα διαχωρισμού αέρα, ο αέρας συμπιέζεται στα 5-6 bar και καθαρίζεται από υδρατμούς, διοξείδιο του άνθρακα, οξείδια του αζώτου και άλλα σωματίδια. Χρησιμοποιούνται δύο ή περισσότεροι απορροφητές, οι οποίοι αναγεννούνται είτε με μεταβολή της πίεσης, είτε της θερμοκρασίας, χρησιμοποιώντας το ρεύμα αζώτου που προκύπτει από τη διαδικασία σε χαμηλή πίεση. Ο αέρας ψύχεται και διαχωρίζεται σε καθαρό οξυγόνο και σε άζωτο σε στήλη απόσταξης.[3]

Η καθαρότητα του οξυγόνου που απαιτείται στην έξοδο της μονάδας είναι μεγάλης σημασίας για την ενέργεια που δαπανάται. Συνήθως απαιτείται

καθαρότητα οξυγόνου 95% κ.ό.. Οι απαιτήσεις ενέργειας για μικρότερη καθαρότητα μειώνονται σημαντικά, καθώς μειώνεται η πίεση λειτουργίας. Για καθαρότητα πάνω από 97% κ.ό. εκτός από το άζωτο πρέπει να απομακρυνθεί και το Αργό και επομένως αυξάνεται σημαντικά το κόστος. [1]

Διαχωρισμός με μεμβράνες μεταφοράς ιόντων (ITM)



Σχήμα 2.3: Μembrάνη μεταφοράς ιόντων : Τα ανιόντα οξυγόνου κινούνται αντίθετα από τα ηλεκτρόνια σε υψηλές θερμοκρασίες στο ίδιο υλικό, κάτω από την επίδραση της κλίσης της ενεργότητας του οξυγόνου [13]

Στα τέλη του 1980 αναγνωρίστηκε η χρησιμότητα μίας κατηγορίας κεραμικών περοβσκιτικών υλικών, με πολύ υψηλή επιλεκτικότητα ως προς το οξυγόνο, για το διαχωρισμό του οξυγόνου. Τα υλικά αυτά διαχωρίζουν το οξυγόνο από τον αέρα σε υψηλές θερμοκρασίες με μία ηλεκτροχημική διεργασία. Το οξυγόνο στον αέρα ιονίζεται στην επιφάνεια του κεραμικού υλικού και διαχέεται μέσα από τη μεμβράνη σαν ιόντα οξυγόνου, οδηγούμενο από την κλίση της ενεργότητας του οξυγόνου (μερική πίεση), και διαμορφώνει μόριο οξυγόνου στην απέναντι πλευρά. Ακαθαρσίες, όπως άζωτο απορρίπτονται από τη

μεμβράνη. Επιπλέον αυτές οι μεμβράνες άγουν και ηλεκτρόνια, δηλαδή δεν χρειάζεται κάποια μορφή εξωτερικής ενέργειας, αλλά η όλη διαδικασία προκαλείται από την αναλογία της μερικής πίεσης του οξυγόνου κατά μήκος της μεμβράνης. Η διαδικασία αυτή παράγει ένα ζεστό, καθαρό ρεύμα οξυγόνου και ένα ζεστό, συμπιεσμένο ρεύμα, χωρίς οξυγόνο, από το οποίο μπορούν να εξαχθούν μεγάλες ποσότητες ενέργειας. Η διαδικασία φαίνεται και στο Σχήμα 2.3. [13]

2.3.3 Καύση σε χημικούς βρόχους (chemical looping combustion)

Μία μέθοδος καύσης σε συνθήκες καθαρού οξυγόνου που αναπτύσσεται ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια είναι η καύση σε χημικούς βρόχους. Ο όρος χημικοί βρόχοι μπορεί να αναφέρεται, σχετικά με τη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα, τόσο στη μεταφορά του οξυγόνου, όσο και του ίδιου του διοξειδίου του άνθρακα. Ωστόσο, συνήθως ο όρος χρησιμοποιείται για την κυκλική διαδικασία, κατά την οποία ένα στερεό υλικό χρησιμοποιείται σαν φορέας οξυγόνου για το οξυγόνο που χρειάζεται για την καύση. Για να κλείσει ο βρόχος το πλέον εξαντλημένο από οξυγόνο στερεό πρέπει να

ξαναοξυδωθεί για να ξεκινήσει καινούριος κύκλος. Ο τελικός σκοπός της διαδικασίας μπορεί να είναι η καύση ή η παραγωγή υδρογόνου.

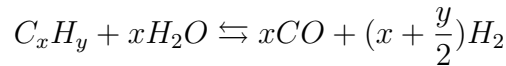
Στην περίπτωση της καύσης το στερεό αναγεννάται από το οξυγόνο του αέρα. Η διαδικασία αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την καύση αερίων καυσίμων, αλλά και στερεών. Στην περίπτωση των αερίων καυσίμων τα στερεά αντιδρούν άμεσα με το καύσιμο. Στην περίπτωση των στερεών καυσίμων, τα στερεά υλικά έρχονται σε επαφή και αντιδρούν με τα προϊόντα της αεριοποίησης του καυσίμου, είναι δηλαδή απαραίτητη η χρήση ενός αεριοποιητή. Για την αποφυγή του, το στερεό καύσιμο και ο φορέας του οξυγόνου μπορούν να αναμιχθούν. Έτσι, ο φορέας οξυγόνου αντιδρά με τα αποτελέσματα της αεριοποίησης του στερεού καυσίμου μόλις αυτά παράγονται στον κοινό θάλαμο. [14]

2.4 Διαχωρισμός του διοξειδίου του άνθρακα πριν την καύση

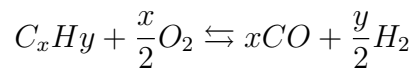
2.4.1 Γενικά

Ο διαχωρισμός του διοξειδίου του άνθρακα πριν την καύση είναι μία αντίδραση που παράγει ένα μίγμα υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα από το καύσιμο. Οι δύο βασικές μέθοδοι είναι η προσθήκη ατμού (steam reforming) ή οξυγόνου στο καύσιμο. Στην τελευταία περίπτωση η διαδικασία ονομάζεται “partial oxidation”, όταν εφαρμόζεται σε αέρια ή υγρά καύσιμα, και “gasification” όταν εφαρμόζεται σε στερεά.

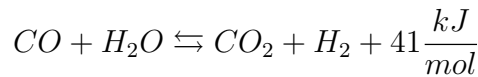
Η χημική αντίδραση στην περίπτωση της χρήσης ατμού είναι:



Στην περίπτωση του οξυγόνου:



Οι αντιδράσεις αυτές ακολουθούνται από τη μετατροπή του μονοξειδίου του άνθρακα σε διοξείδιο με την πρόσθεση ατμού:



Έτσι, τελικά το διοξείδιο του άνθρακα απομακρύνεται από το μίγμα διοξειδίου / υδρογόνου, συνήθως με φυσική ή χημική απορρόφηση.

Δύο είναι οι χρησιμότητες της δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα πριν την καύση. Η μία είναι η παραγωγή ενός καυσίμου, του καθαρού υδρογόνου, το οποίο είναι ουσιαστικά ελεύθερο διοξειδίου του άνθρακα. Ακόμα και αν το υδρογόνο δεν είναι απολύτως καθαρό και περιέχει μικρές ποσότητες μεθανίου, μονοξειδίου ή διοξειδίου του άνθρακα, οι εκπομπές του τελευταίου είναι σημαντικά μικρότερες. Η δεύτερη είναι η μείωση της περιεκτικότητας των καυσίμων σε άνθρακα (συνήθως με τη δέσμευσή του με τη μορφή του διοξειδίου), και η αποθήκευσή του. Για παράδειγμα, όταν χρησιμοποιείται ένα καύσιμο με χαμηλή αναλογία υδρογόνου / άνθρακα, όπως γαιάνθρακας, είναι δυνατό να αεριοποιηθεί και το αέριο να μετατραπεί σε υγρό καύσιμο Fischer-Tropsch, που έχει μεγαλύτερη αναλογία υδρογόνου / άνθρακα. [3]

2.4.2 Συστήματα αεριοποίησης του άνθρακα σε μονάδες συνδυασμένου κύκλου(IGCC)

Το πλεονέκτημα των συγκεκριμένων συστημάτων είναι η μικρή παροχή και η υψηλή μερική πίεση του διοξειδίου του άνθρακα, γεγονός που βοηθούν

στη δέσμευσή του. Συνήθως χρησιμοποιείται φυσική απορρόφηση.

Αρχικά το καύσιμο κονιοποιείται και αναμιγνύεται με νερό. Ακολουθεί η θέρμανσή του με αέρα ή οξυγόνο περίπου στους 1400°C. Πραγματοποιούνται οι χημικές αντιδράσεις που αναφέρονται παραπάνω, με τελικό αποτέλεσμα το διοξείδιο του άνθρακα και το υδρογόνο.

Αυτή η σελίδα έχει σκοπίμως αφεθεί κενή

Κεφάλαιο 3

Νανορρευστά

3.1 Εισαγωγή

Η ραγδαία εξέλιξη της τεχνολογίας, σε συνδυασμό με τις ανάγκες της καθημερινότητας του ανθρώπου, οδήγησαν στην κατασκευή συνεχώς μικρότερων συστημάτων, όπως αισθητήρες, εναλλάκτες θερμότητας, ακόμα και συστήματα υπολογιστών. Καθώς η μικροτεχνολογία αναπτύσσεται, γίνεται φανερό και η ανάγκη για την απορρόφηση της θερμικής ενέργειας των συστημάτων αυτών για την καλύτερη λειτουργία τους. Το μικρότερο μέγεθος έχει ως αποτέλεσμα την μεγαλύτερη συγκέντρωση θερμότητας και επομένως και την ανάγκη για γρηγορότερη ψύξη.

Για το λόγο αυτό και τις τελευταίες δεκαετίες γίνονται προσπάθειες για τη βελτίωση των ασθενών θερμοφυσικών ιδιοτήτων των συμβατικών μέσων που χρησιμοποιούνται ως σήμερα, όπως το νερό, το λάδι και αιθυλενογλυκόλη (EG). Πρώτος ο Maxwell το 1873 είχε διατυπώσει την ιδέα της χρήσης μεταλλικών σωματιδίων για τη βελτίωση των ηλεκτρικών ή θερμικών χαρακτηριστικών των μέσων που χρησιμοποιούνται για μεταφορά θερμότητας. Τα μέταλλα, και γενικώς τα στερεά, έχουν πολύ καλύτερο συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας από τα υγρά και τα αέρια και επομένως το μίγμα καταλήγει να έχει συνολικά αυξημένες ιδιότητες.

Το βασικό πρόβλημα της μεθόδου αυτής είναι ότι αν το μέγεθος του σωματιδίου είναι πολύ μεγάλο, τότε είναι πολύ εύκολη η κατακρήση του, και κατά συνέπεια η μείωση της αποδοτικότητας της μεταφοράς θερμότητας μέσα σε μικρό χρόνο.

Για αυτό το λόγο, οι ερευνητές και πρώτος ο Choi (1995) εισήγαγε την έννοια νανορρευστά, αντικαθιστώντας τα μέχρι τότε συμβατικά σωματίδια με νανοσωματίδια, το οποία έχουν πολύ μικρή διάμετρο, της τάξης του νανόμετρου, δηλαδή 10^{-9} m. [15]

3.2 Ιστορική αναδρομή

Πρώτος ο Eastman το 2001 με την έρευνά του κατέστησε σαφές ότι μεταλλικά νανοσωματίδια, των οποίων η επιφάνεια τροποποιείται με επιφανειοδραστικά σωματίδια, παράγουν σταθερά και άκρως αγώγιμα νανορευστά σε συγκεντρώσεις μίας τάξης μικρότερες από αυτά με οξείδωση. Επίσης διαπιστώθηκε η πειραματική ανωτερότητα της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών χαλκού σε σχέση με τις θεωρητικές προσδοκίες της εποχής.

Ο Choi το 2001 κατάφερε τη μεγαλύτερη μέχρι τότε αύξηση σε θερμική αγωγιμότητα ρευστού, προσθέτοντας νανοσωλήνες σε λάδι, αυξάνοντας τη θερμική αγωγιμότητα του τελευταίου κατά 150%. Η αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας στα νανοσωλήνια νανορευστά μετρήθηκε μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από την προσδοκώμενη, χρησιμοποιώντας τα τότε θεωρητικά μοντέλα. Για την ακρίβεια η αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας σε συνάρτηση της περιεκτικότητας του νανορευστού σε νανοσωλήνες δεν είναι γραμμική, όπως προέκυπτε από τα θεωρητικά μοντέλα. Το 2006 οι Assael και Ding ήταν οι πρώτοι που μελέτησαν την εξάρτηση της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών νερού με νανοσωλήνες άνθρακα από τη θερμοκρασία.

Το 2003 ο Das έδειξε την ισχυρή εξάρτηση της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών από τη θερμοκρασία, σε σχέση με την εξάρτηση του βασικού ρευστού. Ο Das υποστήριξε πως η εξάρτηση αυτή είναι αποτέλεσμα της κίνησης των μικροσωματιδίων. Έτσι πρωτοεμφανίστηκε η δυνατότητα, ότι τα νανορευστά θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως “έξυπνα” ρευστά, δηλαδή ως ρευστά που θα μπορούν να “καταλαβαίνουν” τις ζεστές ζώνες και να αυξάνουν τη θερμική αγωγιμότητά τους στα σημεία αυτά, ώστε να παρέχεται καλύτερη ψύξη.

Σημαντική επίδραση στη θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών έχει και το μέγεθος των σωματιδίων, όπως μελέτησε ο Chon το 2005 και έδειξε ο Chopkar το 2006.

Ο Faulkner το 2004 έδειξε πως τα νανορευστά με βάση το νερό με νανοσωλήνες άνθρακα αυξάνουν σημαντικά τη συνολική μεταφορά θερμότητας σε πλήρως αναπτυγμένη στρωτή ροή. Οι συντελεστές μεταφοράς θερμότητας αυξάνουν τον αριθμό Reynolds, όμως σε υψηλές περιεκτικότητες νανοσωματιδίων μειώνονται σε σχέση με τις χαμηλές. Αυτή η συμπεριφορά αποδόθηκε στην αλληλεπίδραση μεταξύ των νανοσωματιδίων.

Το 2003 οι Xuan και Li έδειξαν πως τα νανορευστά έχουν αυξημένο συντελεστή μεταφοράς θερμότητας και στην τυρβώδη ροή.

Το 2003 ο Putra μελέτησε τη φυσική συναγωγή των νανορευστών και έδειξε ότι υπάρχει μείωση της μεταφοράς θερμότητας όταν υπάρχει χρήση νανορευστών, σε σχέση με το καθαρό νερό, μείωση η οποία είναι εντονότερη με την αύξηση της περιεκτικότητας σε νανοσωματίδια. Το γεγονός αυτό επαλήθευσαν οι Wen και Ding το 2005.[16]

3.3 Εφαρμογές

3.3.1 Ηλεκτρονικά

Λόγω της ανάπτυξης της τεχνολογίας, τα ηλεκτρονικά συστήματα γίνονται όλο και μικρότερα, με αποτέλεσμα την παραγωγή μεγαλύτερων ποσών ενέργειας σε μικρότερο χώρο. Αρνητικές συνέπειες εμφανίζονται στην απόδοση, στην αξιοπιστία και στο χρόνο ζωής τους. Ένα ολοκληρωμένο κύκλωμα παράγει ροή θερμότητας μέχρι και $700\text{W}/\text{m}^2$. [17]

Πρώτος ο Chien το 2003 έδειξε πειραματικά ότι η θερμική συμπεριφορά των σωλήνων απαγωγής θερμότητας βελτιώνεται κατά ένα παράγοντα περίπου 2, όταν χρησιμοποιηθούν νανορευστά. Η επίδραση του είδους του σωματιδίου και του μεγέθους του είναι ακόμα σε διερεύνηση. [16]

Η ψύξη με νανορευστά φαίνεται ο καλύτερος υποψήφιος για την απαγωγή ροών θερμότητας μεγαλύτερων από $1000\text{W}/\text{m}^2$. Επιπλέον οι Κοο και Kleinstreuer έδειξαν ότι οι απαγωγείς θερμότητας λειτουργούν καλύτερα με νανοσωματίδια σε λόγους όγκου 1-4% και με υψηλούς αριθμούς Prandtl. [16, 18]

Οι Naphon et. al. μελέτησαν αριθμητικά την ψύξη σε μία ψύκτρα για CPU υπολογιστή και έδειξαν πως η κατανομή θερμοκρασίας δεν είναι ομοιόμορφη, γεγονός που είναι σημαντικό πρόβλημα για τις ηλεκτρονικές συσκευές. [19]

Οι Chein και Chuang μελέτησαν πειραματικά και αριθμητικά την απαγωγή θερμότητας σε ψύκτρα με μικροδιαύλους (MCHS). Έδειξαν πως όταν η παροχή είναι χαμηλή, η θερμότητα που απορροφάται με νανορευστό οξειδίου του χαλκού σε νερό είναι μεγαλύτερη από σκέτο νερό, ενώ η θερμοκρασία στα τοιχώματα της ψύκτρας μικρότερη. Αν και τα νανορευστά έχουν μεγαλύτερο ιξώδες από το νερό, η πτώση πίεσης αυξάνει σε μικρό βαθμό. [20]

3.3.2 Αυτοκίνητα

Τα νανορευστά μπορούν να οφελήσουν σημαντικά τη βιομηχανία μεταφορών. Έχοντας πολύ μεγαλύτερη ικανότητα μεταφοράς θερμότητας από τα συμβατικά ψυκτικά μέσα που χρησιμοποιούνται, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ψύξη των κινητήρων. Με αυτό τον τρόπο μειώνεται ο όγκος των μηχανών και κατά συνέπεια το βάρος τους και οι ιδιοκαταναλώσεις τους. Επομένως είναι δυνατή η εξοικονόμηση ενέργειας και καυσίμου, αλλά και η μείωση των ρύπων. Βιομηχανική εφαρμογή δεν υπάρχει, καθώς πρέπει πρώτα να αντιμετωπιστούν προβλήματα κατακρήσθησης ή συσσωμάτωσης των σωματιδίων και διάβρωσης των διαφόρων επιφανειών. [15]

Τα νανορευστά δεν μπορούν να διασκορπιστούν μόνο σε ψυκτικά όπως τα λάδια μηχανής, αλλά και σε ρευστά μετάδοσης, λάδια γκραναζιών, και

άλλα ρευστά και λιπαντικά. Τα νανορευστά αυτά παρέχουν καλύτερη διαχείριση θερμότητας και λίπανση. Πρώτοι οι Tzeng et. al. μελέτησαν την χρήση νανορευστών για την ψύξη ενός πραγματικού αυτόματου συστήματος μετατροπής ηλεκτρικής ενέργειας. Διασκόρπισαν οξειδίο του χαλκού και τριοξειδίο του αργιλίου σε λάδι κιβωτίου ταχυτήτων για να μελετήσουν την καλύτερη δυνατή σύνθεση του νανορευστού για υψηλότερη επίδοση στη μεταφορά θερμότητας. Τα αποτελέσματα δείχνουν πως το νανορευστό με οξειδίο του χαλκού έχει τη χαμηλότερη διανομή θερμοκρασίας και στις χαμηλές και στις υψηλές στροφές και αντίστοιχα την καλύτερη επίδραση στη μεταφορά θερμότητας. [21]

3.3.3 Μετασχηματιστές

Τα βασικά προβλήματα της βιομηχανίας παραγωγής ενέργειας στο κομμάτι των μετασχηματιστών είναι το μέγεθος και το βάρος τους. Η συνεχόμενη αύξηση της ζήτησης ηλεκτρικής ενέργειας οδηγεί σε αυξανόμενα κόστη αντικατάστασης και βελτίωσης των μετασχηματιστών. Αν όμως βελτιωθεί η μεταφορά θερμότητας των ήδη υπαρχόντων μετασχηματιστών, τότε πολλοί από αυτούς δε θα χρειαστούν αντικατάσταση, μειώνοντας πολύ το μελλοντικό κόστος. Η αύξηση της μεταφοράς θερμότητας των λαδιών μεταφοράς σημαίνει είτε μείωση του μεγέθους και του βάρους ενός καινούριου μετασχηματιστή, είτε την αύξηση της απόδοσης ενός ήδη υπάρχοντος. [16]

Τα λάδια που χρησιμοποιούνται αυτή τη στιγμή από τη βιομηχανία έχουν αρκετά μειονεκτήματα. Έχουν αυξημένα κόστη αντικατάστασης, συντήρησης και είναι επικίνδυνα για το περιβάλλον. Επιπλέον έχουν και χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, η οποία όμως μπορεί να αυξηθεί με τη χρήση νανορευστών. [17]

Οι Choi et. al. διέσπειραν τριοξειδίο του αργιλίου και σκόνη αζωραργιλίου (AIN) σε λάδι μετασχηματιστή. Έδειξαν πως η θερμική αγωγιμότητα αυξάνει με την περιεκτικότητα σε νανορευστά και με τη θερμική αγωγιμότητα του ίδιου του ρευστού. Νανορευστό με σκόνη αζωραργιλίου σε κλάσμα όγκου 0.5% αύξησε τη θερμική αγωγιμότητα κατά 8% και το συνολικό συντελεστή μεταφοράς θερμότητας κατά 20%. Η επιπλέον ποσότητα της τασιενεργού ουσίας έχει αρνητική επίδραση στο ιξώδες, τις θερμικές ιδιότητες και τη χημική σταθερότητα. [22]

3.3.4 Κάμερες και άλλες μικροσυσκευές

Οι ομάδες των Borca Tasciuc τοποθέτησαν σταγόνες υδατικού διαλύματος με τελουρικό βισμούθιο σε δίσκο πυριτίου επικαλυμμένο με τεφλόν. Όταν στη σταγόνα εφαρμοζόταν ηλεκτρικό πεδίο, παρατηρούταν ισχυρή μεταβολή στη γωνία επαφής της σταγόνας με το δίσκο. Η αλλαγή αυτή ήταν πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με την αντίστοιχη χωρίς τα νανορευστά.

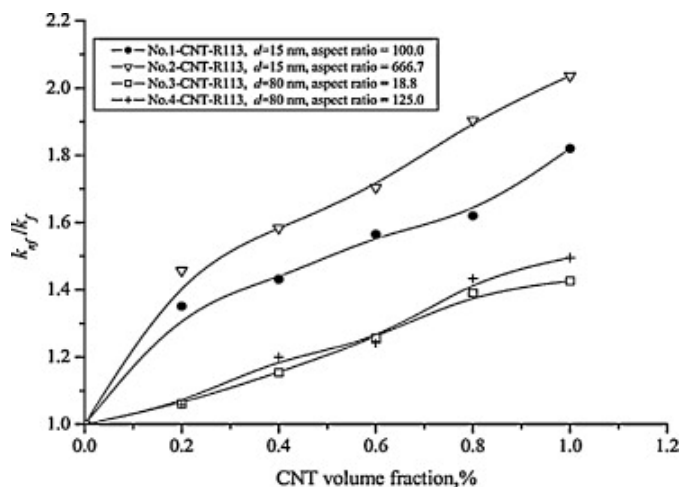
Η ανακάλυψη αυτή μπορεί να ανοίξει καινούριους ορίζοντες στις εφαρμογές των νανορευστών, καθώς ο χειρισμός μικρών όγκων ρευστών είναι ιδιαίτερης σημασίας για τις ψηφιακές οθόνες, τις οπτικές συσκευές, και τα μικροηλεκτρομηχανολογικά συστήματα (MEMS). [23]

Οι Nguyen et. al. μελέτησαν την αύξηση της μεταφοράς θερμότητας και τη συμπεριφορά ενός συγκεκριμένου νανορευστού, του τριοξειδίου του αργιλίου-νερού ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$), για χρήση σε κλειστό σύστημα ψύξης που προορίζεται για μικροεπεξεργαστές ή άλλων ηλεκτρικών εξαρτημάτων. Έδειξαν πως με την προσθήκη του νανορευστού υπάρχει ξεκάθαρη βελτίωση της ψύξης. Για συγκέντρωση 6.8% κατ' όγκο ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας μέσω συναγωγής αυξάνεται κατά 40% σε σχέση με το ρευστό βάσης. Παρατηρήθηκε επίσης, ότι αύξηση της συγκέντρωσης του νανοσωματιδίου οδηγεί και σε μείωση της θερμοκρασίας των τοιχωμάτων. Πειραματικά αποδείχθηκε πως τα νανορευστά με μέγεθος 36nm είχαν καλύτερη συμπεριφορά από αυτά με 47nm. [24]

3.3.5 Ψύκτες

Αρκετοί ερευνητές αναφέρουν μέχρι και 40% αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας για συγκέντρωση 0.4% κατ' όγκο νανορευστών. Η ψυκτική ικανότητα των νανορευστών μπορεί να αυξηθεί μέχρι και 4.2% σε κανονικές συνθήκες. Μια αύξηση της τάξεως των 6.7% στην ψυκτική ικανότητα εμφανίζεται για παροχή 60L/min. Η αύξηση αυτή σχετίζεται με τη δυναμική αλληλεπίδραση του πεδίου ροής με τα νανοσωματίδια. Τα νανοσωματίδια έχουν τη δυνατότητα απορρόφησης της διακύμανσης της τυρβώδους κινητικής ενέργειας, επομένως αυξάνονται και τα χαρακτηριστικά μεταφοράς θερμότητας υπό δυναμικές συνθήκες, οδηγώντας σε καλύτερη απόδοση του συστήματος. Σε κανονικές συνθήκες η αύξηση στις επιδόσεις μπορεί να σημαίνει μέχρι και 5.15% αύξηση του συντελεστή συμπεριφοράς του συστήματος (COP). Τονίζεται πως η αύξηση της πτώσης πίεσης με νανορευστά είναι αμελητέα. [17]

3.3.6 Οικιακά ψυγεία



Σχήμα 3.1: Ενεργή θερμική αγωγιμότητα για διάφορες συγκεντρώσεις νανοσωλήνων άνθρακα. [25]

νανοσωλήνων και όσο μεγαλύτερος είναι ο λόγος διαστάσεών τους. Αυτή η εξάρτηση φαίνεται και στο Σχήμα 3.1. [25]

Για την αξιοποίηση των ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων, τόσο δηλαδή για την ενίσχυση της απόδοσης, όσο και της αξιοπιστίας, διεξήχθησαν έρευνες στις οποίες νανοσωματίδια χρησιμοποιούνταν στα ψυκτικά συστήματα. Οι Wang et. al. έδειξαν ότι τα νανοσωματίδια TiO_2 μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετα ενίσχυσης της διαλυτότητας των ορυκτελαίων σε ψυκτικά υδροφθορανθράκων (HFC). Τα συστήματα ψύξης που λειτουργούν με μίγμα HFC134a και ορυκτελαίου με νανοσωματίδια TiO_2 εμφανίζουν καλύτερη λειτουργία, καθώς επιστρέφουν περισσότερο λιπαντικό στο συμπιεστή, σε σχέση με αντίστοιχα συστήματα ίδιας απόδοσης που χρησιμοποιούν HFC134a και πολυολικό εστερικό έλαιο. [26]

Σε μια άλλη έρευνα, οι Wang et. al. μελέτησαν πειραματικά τα χαρακτηριστικά μεταφοράς θερμότητας του βρασμού για το ψυκτικό R22 με νανοσωματίδια τριοξειδίου του αργιλίου και βρήκαν πως τα νανοσωματίδια ενίσχυσαν τα χαρακτηριστικά αυτά με μειωμένα μεγέθη φυσαλιδών που κινούνταν γρήγορα κοντά στην επιφάνεια θερμότητας. [27]

Οι Bi et. al. μελέτησαν πειραματικά τη χρήση των νανορευστών σε οικιακό ψυγείο. Τα αποτελέσματα στα οποία κατέληξαν είναι τα εξής [28]:

1. Το μίγμα του ψυκτικού HFC134a με ορυκτέλαιο και νανοσωματίδια TiO_2 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ομαλή και αποδοτική λειτουργία του ψυγείου.
2. Η κατανάλωση ενέργειας του HFC134a, χρησιμοποιώντας μίγμα

Οι Jiang et. al. έδειξαν πειραματικά ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα σε συνδυασμό με βασικό ρευστό κάποιο ψυκτικό έχουν υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα και από τα νανορευστά νανοσωλήνων άνθρακα-νερού και από τα νανορευστά ψυκτικού R113 με σφαιρικά νανοσωματίδια.

Έδειξαν επίσης και την ενίσχυση της θερμικής αγωγιμότητας όσο μικρότερη είναι η διάμετρος των

ορυκτελαίου και νανοσωματιδίων, ήταν 26.1% μικρότερη με τη χρήση 0.1% κλάσμα μάζας TiO_2 σε σχέση με το σύστημα που αποτελούνταν από HFC134a και πουολικό εστερικό έλαιο, που είναι αρκετά μεγάλη διαφορά για οικιακά ψυγεία. Διαφορετικά νανοσωματίδια είχαν μικρή διαφορά στη συμπεριφορά του ψυγείου.

3. Το ορυκτέλαιο επιδρά κυρίως στην οικονομία ενέργειας στη συγκεκριμένη τεχνολογία. Τα νανοσωματίδια, ωστόσο, βελτίωσαν τη διαλυτότητα του HFC134a και του ορυκτελαίου, όπως φανερώνεται από το μεγάλο λόγο επαναφοράς του ελαίου. Τα νανοσωματίδια βελτίωσαν επίσης την απόδοση του ψυγείου. Περαιτέρω μελέτες χρειάζονται για να γίνουν κατανοητοί οι μηχανισμοί με τους οποίους τα νανοσωματίδια βελτιώνουν την απόδοση του ψυγείου.

Οι Peng et. al. μελέτησαν την επίδραση των νανοσωματιδίων στα χαρακτηριστικά μεταφοράς θερμότητας νανορευστών με βασικό ρευστό ψυκτικά που βράζουν ρέοντας σε οριζόντιο λείο σωλήνα. Έδειξαν πως ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας του νανορευστού οξειδίου του χαλκού (CuO) με R113 είναι μεγαλύτερος από ότι του καθαρού ψυκτικού, με τη μέγιστη ενίσχυση να είναι 29.7%. [29]

3.3.7 Μηχανικές κατεργασίες

Στις μηχανικές κατεργασίες είναι ιδιαίτερης σημασίας η σωστή απελευθέρωση της θερμότητας και η σωστή διαχείριση της τριβής που δημιουργείται ανάμεσα στο κοπτικό εργαλείο και το τεμάχιο. Αυτοί οι παράγοντες επηρεάζουν το χρόνο ζωής του κοπτικού εργαλείου. Μέχρι στιγμής χρησιμοποιούνται υγρά κοπής, των οποίων οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις δεν είναι αμελητέες. Για αυτό το λόγο τα νανορευστά με τις εξαιρετικές λιπαντικές και ψυκτικές ικανότητές τους αποτελούν μία ιδανική λύση.

Οι Srikan et. al. μελέτησαν τις μεταβολές στην ικανότητα μεταφοράς θερμότητας των νανορευστών, με τον εγκλεισμό νανοσωματιδίων στα υγρά κοπής. Ο εγκλεισμός βρέθηκε πως βελτιώνει τις ψυκτικές ιδιότητες, αλλά το υψηλό κόστος των νανοσωματιδίων μπορεί να είναι απαγορευτικό και για αυτό χρησιμοποιήθηκαν μικρές συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων. Συγκεκριμένα, τα υγρά κοπής με νανοσωματίδια ενίσχυσαν την ικανότητα μεταφοράς θερμότητας έως και 6%. [30]

3.3.8 Γεννήτρια πετρελαίου

Οι Kulkarni et. al. μελέτησαν τη χρήση νανορευστών για την αξιοποίηση της θερμικής ενέργειας της γεννήτριας. Η γεννήτρια πετρελαίου κατανάλωνε καύσιμο και παρήγαγε ηλεκτρική ενέργεια, αλλά και θερμική, καθώς στο περίβλημά της κυκλοφορούσε νανορευστό, το οποίο στη συνέχεια περνούσε

από εναλλάκτη θερμότητας και θέρμινε νερό χρήσης. Τα αποτελέσματα στα οποία κατέληξαν οι ερευνητές είναι τα παρακάτω [31]:

- Η ειδική θερμότητα των νανορευστών μειώνεται όσο αυξάνει η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων. Η ειδική θερμότητα των νανορευστών αυξάνει με τη θερμοκρασία.
- Ο χρόνος θέρμανσης για τα νανορευστά μειώνεται όσο αυξάνει η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων. Ωστόσο όταν ο ρυθμός θερμότητας είναι αρκετά μεγάλος η χρονική διαφορά είναι αμελητέα.
- Ο συντελεστής απόδοσης συμπαραγωγής της γεννήτριας πετρελαίου μειώνεται όσο αυξάνει η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων γιατί μειώνεται η ειδική θερμότητα.
- Η απόδοση του εναλλάκτη θερμότητας αυξάνει όσο αυξάνει η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων, εξαιτίας των υψηλότερων συντελεστών μεταφοράς θερμότητας των νανορευστών.

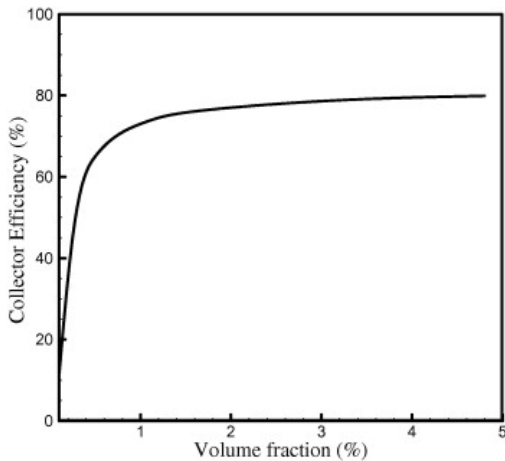
3.3.9 Καύση πετρελαίου

Έρευνες έχουν δείξει πως υπάρχουν αρκετά πλεονεκτήματα στη χρήση των νανορευστών σε καύσιμα, όπως μειωμένη καθυστέρηση ανάφλεξης, αυξημένη ενεργειακή πυκνότητα και υψηλούς ρυθμούς καύσης. [32] Άλλες έρευνες έχουν δείξει πως με τα νανορευστά μπορούν να βελτιωθούν η θερμική αγωγιμότητα, η διάχυση μάζας και η μεταφορά μάζας μέσω ακτινοβολίας. Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να βελτιωθούν οι γενικές ιδιότητες των καυσίμων. [17]

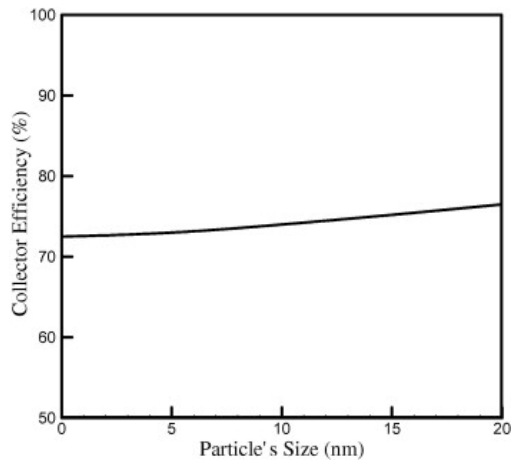
3.3.10 Ηλιακοί συλλέκτες

Οι ηλιακοί συλλέκτες είναι ένα συγκεκριμένο είδος εναλλάκτη θερμότητας που μετατρέπει την ηλιακή ενέργεια μέσω ακτινοβολίας σε εσωτερική ενέργεια ενός μέσου. Συνήθως τη μετατρέπει σε θερμότητα και τη μεταφέρει σε κάποιο ρευστό (συνήθως αέρα, νερό ή έλαιο). Η θερμότητα αυτή χρησιμοποιείται απευθείας, σε θέρμανση νερού χρήσης ή χώρου, ή αποθηκεύεται σε ειδικές δεξαμενές για αργότερη χρήση. [33]

Οι Tyagi et. al. μελέτησαν θεωρητικά την επίδραση διαφόρων παραμέτρων στην απόδοση ενός επίπεδου ηλιακού συλλέκτη άμεσης απορρόφησης με μέσο απορρόφησης μίγμα νερού και νανοσωματίδια αλουμινίου. Έδειξαν πως με την προσθήκη νανορευστών, η απόδοση του συλλέκτη αυξάνει σημαντικά για μικρές συγκεντρώσεις, ενώ για πάνω από 2% η αύξηση είναι αμελητέα. Για συγκέντρωση 0.8% έδειξαν πως η απόδοση του συλλέκτη αυξάνει ελαφρώς όσο αυξάνει το μέγεθος των σωματιδίων. Τα αποτελέσματα αυτά φαίνονται και στα Σχήματα 3.3 και 3.4. [35]

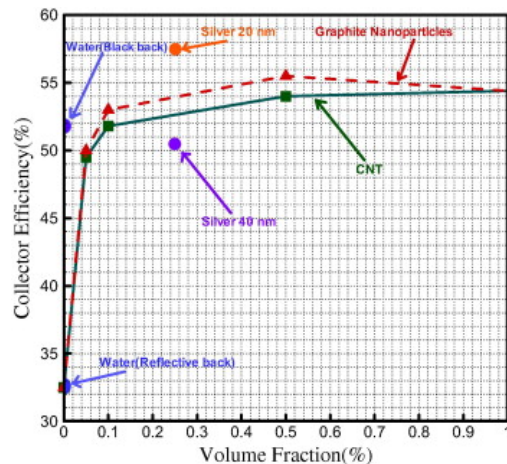


Σχήμα 3.3: Επίδραση της συγκέντρωσης του νανορευστού στην απόδοση του συλλέκτη [35]



Σχήμα 3.4: Επίδραση του μεγέθους του νανοσωματιδίου στην απόδοση του συλλέκτη [35]

Οι Otanicar et. al. ερεύνησαν τόσο πειραματικά όσο και αριθμητικά την επίδραση διαφόρων νανορευστών στη συμπεριφορά ενός ηλιακού συλλέκτη μικροκλίμακας άμεσης απορρόφησης. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.2 η προσθήκη μικρών ποσοτήτων νανορευστών αυξάνει σημαντικά την απόδοση. Πάνω από 0.5% συγκέντρωση κατ' όγκο η απόδοση του συλλέκτη μένει σταθερή ή ακόμα και μειώνεται ελαφρά. Οι ερευνητές απέδωσαν τη συμπεριφορά αυτή στη μεγάλη αύξηση της απορρόφησης του ρευστού σε υψηλές συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων. Επίσης έδειξαν πως όταν μειώνεται η διάμετρος των σωματιδίων αυξάνει η απόδοση του συλλέκτη μέχρι και 6%. [34]



Σχήμα 3.2: Απόδοση του συλλέκτη συναρτήσει της συγκέντρωσης διαφόρων σωματιδίων [34]

Οι Taylor et. al. συνέκριναν ένα συγκεντρωτικό ηλιακό θερμικό σύστημα με νανορευστά με ένα συμβατικό. Βρήκαν πως τα νανορευστά έχουν εξαιρετικές προοπτικές για τη χρήση σε σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με ηλιακή ακτινοβολία, δυνατότητα αύξησης της απόδοσης μέχρι και 10%. Έδειξαν επίσης πως σε ένα τέτοιο σταθμό 100MW_e θα μπορούσαν να εξοικονομηθούν μέχρι και 3.5 εκατομμύρια δολάρια. [36]

Οι He et. al. μελέτησαν τα χαρακτηριστικά μετατροπής του φωτός σε θερμότητα δύο νανορευστών, του νερού-διοξειδίου του τιτανίου (H₂O-TiO₂) και νερού-νανοσωλήνων άνθρακα (H₂O-CNT) σε ηλιακό συλλέκτη κενού σωλήνα. Έδειξαν πως οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν καλύτερη συμπεριφορά από το διοξείδιο του τιτανίου και επομένως είναι ιδανικότερο για τη χρήση

στους συγκεκριμένους συλλέκτες. [37]

Οι Khullar et. al. συνέκριναν θεωρητικές τιμές ενός συγκεντρωτικού παραβολικού συλλέκτη με βασικό ρευστό Therminol VP-1 και νανοσωματίδια αλουμινίου, με τις πειραματικές τιμές συγκεντρωτικών παραβολικών συλλεκτών χωρίς νανορευστά. Βρήκαν πως η θερμική απόδοση του συλλέκτη είναι μεγαλύτερη κατά 5-10%. [38]

Οι Otanicar και Golden συνέκριναν τους συμβατικούς συλλέκτες με τους αντίστοιχους με νανορευστά για την περιοχή του Phoenix, Arizona και έδειξαν ότι αν και ακριβότεροι, λόγω της καλύτερης απόδοσης, είναι μεγαλύτερη η οικονομία. Παρατηρείται πως έχουν όμως μεγαλύτερο χρόνο αποπληρωμής. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 3.1. [39]

Παράμετρος	Συμβατικός ηλιακός συλλέκτης [\$]	Ηλιακός συλλέκτης με νανορευστά [\$]
Ανεξάρτητα κόστη	200.00	200.00
Κόστη επιφάνειας	397.80	327.80
Νανοσωματίδια		188.79
Συνολικό κεφάλαιο(Εφάπαξ)	597.80	716.59
Συνολική συντήρηση(για 15 χρόνια ζωής)	96.23	115.35
Συνολικό κόστος	694.03	831.94
Κέρδος από το ηλεκτρικό ρεύμα ανά έτος	270.13	278.95
Χρόνια μέχρι το κέρδος από το ηλεκτρικό = κόστη	2.57	2.98
Κέρδος από το φυσικό αέριο ανά έτος	80.37	83.02
Χρόνια μέχρι το κέρδος από το φυσικό αέριο = κόστη	8.64	10.02
Τιμή ηλεκτρικού ρεύματος		
Νοέμβριος-Μάρτιος (ανά kWh)	0.08	0.08
Μάιος-Οκτώβριος (ανά kWh)	0.09	0.09
Καθημερινή επιβάρυνση	0.25	0.25
Τιμή αερίου		
Τιμή (ανά θερμική kWh)	0.74	0.74
Μηνιαία επιβάρυνση	9.70	9.70

Πίνακας 3.1: Οικονομική σύγκριση συμβατικών ηλιακών συλλεκτών με τους αντίστοιχους με νανορευστά [39]

Οι Yousefi et. al. σε μελέτες που έκαναν σε επίπεδο ηλιακό συλλέκτη έδειξαν πως:

- Η απόδοση του ηλιακού συλλέκτη με 0.2% κλάσμα βάρους τριοξειδίου του αργιλίου αυξάνει κατά 28.3% από την περίπτωση του καθαρού νερού. [40]
- Χρησιμοποιώντας την επιφανειοδραστική ουσία Triton X-100 η μέγιστη αύξηση στην απόδοση είναι 15.63%. [40]
- Η απόδοση του ηλιακού συλλέκτη με 0.4% κατά βάρος νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (Multi-wall carbon nanotubes, MWCNT) αυξανόταν σημαντικά σε σχέση με το καθαρό νερό, ενώ με 0.2% εμφανιζόταν μείωση σε σχέση με το βασικό ρευστό. [41]
- Για 0.2% κατά βάρος MWCNT με χρήση επιφανειοδραστικής ουσίας παρατηρείται αύξηση της απόδοσης σε σχέση με το καθαρό νερό. [41]

- Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά μεταξύ του pH του νανορευστού και του ισοηλεκτρικού σημείου του, τόσο καλύτερη είναι η απόδοση. Ισοηλεκτρικό σημείο είναι το σημείο στο οποίο τα μόρια δεν φέρουν καθόλου ηλεκτρικό φορτίο. [42]

3.3.11 Κτίρια

Τα νανορευστά μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την ψύξη και θέρμανση των κτιρίων. Τα περισσότερα κτίρια θερμαίνονται με εργαζόμενο μέσο το νερό και ψύχονται με εργαζόμενο μέσο κάποιο ψυκτικό. Και τα δύο αυτά ρευστά μπορούν να αντικατασταθούν με νανορευστά ώστε να υπάρχει η καλύτερη δυνατή απόδοση. Επειδή θα μειωθούν οι απώλειες των συστημάτων αυτών, θα μειωθούν και οι ρύποι που απελευθερώνονται. Το θέμα αυτό δεν έχει διερευνηθεί στην τεχνική βιβλιογραφία. [17]

3.3.12 Εναλλάκτες θερμότητας

Οι Pantzali et. al. μελέτησαν την αποτελεσματικότητα των νανορευστών σε πλακοειδείς εναλλάκτες και κατέληξαν πως ιδιαίτερης σημασίας είναι και το είδος της ροής μέσα στον εναλλάκτη, δηλαδή η ύπαρξη ή όχι τύρβης. Όταν ο εναλλάκτης λειτουργεί σε τυρβώδεις συνθήκες, η χρήση νανορευστών είναι αποδοτική αν και μόνο αν η θερμική αγωγιμότητα συνοδεύεται από οριακή αύξηση του ιξώδους, το οποίο είναι αρκετά δύσκολο να επιτευχθεί. Όταν η ροή είναι στρωτή, η χρήση των νανορευστών είναι ευεργετική, με μόνα μειονεκτήματα το υψηλό κόστος και την πιθανή αστάθεια του μίγματος. [43]

3.3.13 Αντιβακτηριακή δράση

Έχουν εξεταστεί νανορευστά με προσμίξεις οξειδίου του ψευδαργύρου ως προς την επίδραση που έχουν στο ρυθμό ανάπτυξης των βακτηρίων. Η έρευνα των Zhang, Ding, Povey και York έδειξε πως τα νανορευστά αυτά, τα οποία είχαν αποθηκευτεί για 120 ημέρες κάτω από φως, είχαν την καλύτερη αντιβακτηριακή συμπεριφορά απέναντι στα βακτήρια Εσερίχια Κόλι (E.Coli) DH5α. Η καλύτερη συμπεριφορά πιστεύεται πως οφείλεται στις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του οξειδίου του ψευδαργύρου. Περαιτέρω έρευνα έδειξε πως υπάρχει επίδραση μεταξύ των κυττάρων των βακτηρίων και των σωματιδίων του οξειδίου του ψευδαργύρου, που οφείλεται πιθανώς στις ηλεκτροστατικές δυνάμεις. [44]

Έρευνα των Jalal et. al. έδειξε πως μικρές περιεκτικότητες οξειδίου του ψευδαργύρου δεν μπορούσαν να εμποδίσουν την ανάπτυξη των βακτηρίων. Η αντιβακτηριακή δράση του οξειδίου του ψευδαργύρου αυξάνει με την περιεκτικότητά του στο νανορευστό και το χρόνο. Στα πειράματα βρέθηκε πως νανορευστά με το συγκεκριμένο οξείδιο είναι καλοί βακτηριοκτόνοι

παράγοντες. Επιπλέον μελέτησαν το κιτρικό αμμώνιο και δείξαν πως είναι ασθενής βακτηριοκτόνος παράγοντας. [45]

3.3.14 Αμυντικά συστήματα και πλοία και διαστημικές αποστολές

Πολλά αμυντικά συστήματα, όπως αυτά που περιλαμβάνουν ψύξη ηλεκτρονικών ισχύος και κατευθυνόμενα ενεργειακά όπλα, δεν μπορούν να καλυφθούν με συμβατικά ψυκτικά, καθώς φτάνουν ροές θερμότητας της τάξης των χιλιάδων W/cm^2 . Τα νανορευστά παρέχουν την τεχνολογία για ψύξη διάφορων αυτοκινήτων ή και υποβρυχίων. Η έρευνα των νανορευστών σε επίπεδο αμυντικών συστημάτων περιλαμβάνει και νανορευστά πολλαπλών λειτουργιών με επιπλέον αποθήκευση ενέργειας ή συλλογή ενέργειας μέσω χημικών αντιδράσεων. [46]

Το Υπουργείο Αμύνης της Αμερικής αναπτύσσει μια νέα γενιά ισχυρών όπλων παλμού, καθώς και ένα σύνολο ηλεκτρικών συστημάτων προχωρημένης τεχνολογίας, που παράγουν πολύ μεγάλα ποσά θερμότητας. Η απορριπτόμενη ενέργεια, τάξεως MW, μπορεί να μεταφερθεί με νανορευστά στο κύτος του πλοίου. Επομένως, η ανακυκλοφορία νανορευστών μπορεί να μεταφέρει όλη τη θερμότητα στο κύτος, έτσι ώστε ταυτόχρονα να διαχειρίζεται τη θερμότητα των όπλων και του κύτους. Με αυτό τον τρόπο μειώνεται και η ποσότητα καυσίμων που θα χρησιμοποιούνται, καθώς η θέρμανση του κύτους μειώνει την οπισθέλκουσα του πλοίου.[17]

Οι You et. al. παρατήρησαν αύξηση μίας τάξεως μεγέθους σε πισίνα βρασμού νανορευστών, σε σχέση με το ρευστό βάσης. Δημιουργείται έτσι η δυνατότητα αύξησης της ισχύος των ηλεκτρονικών εξαρτημάτων ή ακόμα και η μείωση των ψυκτικών αναγκών των διαστημικών εφαρμογών. [47]

3.3.15 Πυρηνικοί αντιδραστήρες

Οι Buongiorno και Hu μελέτησαν πειραματικά τη κρίσιμη ροή θερμότητας και γενικότερα τους μηχανισμούς της ενισχυμένης μεταφοράς θερμότητας των νανορευστών στους πυρηνικούς αντιδραστήρες με χρήση νανορευστών που έχουν βάση το νερό, με οξείδια του αργιλίου και του ψευδαργύρου και νανοσωματίδια διαμαντιού. Μερικά από τα αποτελέσματα της έρευνάς τους είναι τα εξής[48]:

- Τα νανορευστά εμφάνισαν σημαντική αύξηση της κρίσιμης ροής θερμότητας (μέχρι και 40-50%) σε σχέση με το καθαρό νερό σε υψηλές ροές μάζας ($2000-2500 \text{ kg/m}^2\text{s}$) και για συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων 0.01-0.1% κ.ό. Η αύξηση της κρίσιμης ροής θερμότητας δεν εμφανίστηκε σε μικρότερες ροές μάζας.
- Μερικά νανορευστά κατακάθησαν και δημιούργησαν ένα πορώδες στρώμα πάνω στην επιφάνεια βρασμού. Η κατακάθηση των σωματιδίων

αυξάνει την υγρανσιμότητα της επιφάνειας αυτής, πράγμα που πιθανότατα είναι ο κύριος λόγος της αύξησης της κρίσιμης ροής θερμότητας για τα νανοσωματίδια με οξειδία του αργιλίου και του ψευδαργύρου. Η αύξηση της κρίσιμης ροής θερμότητας εξαρτάται ασθενώς από τη συγκέντρωση των σωματιδίων για οξειδία του αργιλίου και ισχυρότερα για νανοσωματίδια διαμαντιού και οξειδίου του ψευδαργύρου.

- Οι μετρούμενοι συντελεστές μεταφοράς θερμότητας των νανορευστών και του νερού απείχαν $\pm 20\%$ μεταξύ τους σε όλες τις ροές θερμότητας και ιδιαίτερα στις χαμηλές ($< 3000 \text{ kW/m}^2$). Οι συσχετίσεις των Chen και Klimenko υποτιμούν συστηματικά τους συντελεστές μεταφοράς θερμότητας για τα νανορευστά και το νερό στις συνθήκες λειτουργίας του πειράματος. Οι διαφορές έφταναν μέχρι και το 10%.

3.3.16 Συστήματα απορρόφησης

Τα νανορευστά μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την ενίσχυση της απορρόφησης στα αντίστοιχα συστήματα. Αρκετές μελέτες, τόσο πειραματικές όσο και θεωρητικές, έχουν γίνει για την ενίσχυση της απορρόφησης κυρίως αμμωνίας και διοξειδίου του άνθρακα. Διάφορα μοντέλα έχουν διατυπωθεί, για διάφορες περιπτώσεις απορρόφησης, όπως φυσικής, χημικής, λαμβάνοντας υπόψιν την κίνηση Brown των νανορευστών κ.ά. [49]

Στις μελέτες αυτές χρησιμοποιούνται συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων από 0.05% κατ' όγκο μέχρι και περίπου 1%. Η ενίσχυση της απορρόφησης που μπορεί να επιτευχθεί είναι της τάξης του 1.5 με 2.5, αν και έχουν διαπιστωθεί και βελτιώσεις του επιπέδου 10 [49]. Ενδεικτικά αναφέρονται οι παρακάτω μελέτες:

Οι Kim et. al. μελέτησαν πειραματικά την επιρροή των νανοσωματιδίων στην απορρόφηση με φυσαλίδες. Η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος αμμωνίας, το είδος των νανοσωματιδίων (νανοσωματίδια χαλκού, οξειδίου του χαλκού και τριοξειδίου του αργιλίου) και η συγκέντρωση του κάθε νανοσωματιδίου θεωρούνται οι βασικές παράμετροι. Τα νανοσωματίδια του χαλκού έχουν την καλύτερη βελτίωση της απορρόφησης της αμμωνίας, μέχρι και 3.21 για 0.1% κατ' όγκο. Όσο μεγαλύτερη είναι η αρχική συγκέντρωση της αμμωνίας στο διάλυμα, τόσο πιο μεγάλη είναι η ενίσχυση της απορρόφησης, και η απορρόφηση ενισχύεται περισσότερο από τη φυσική ύπαρξη των νανοσωματιδίων, παρά από τη χημική αντίδραση μεταξύ των νανοσωματιδίων και της αμμωνίας. [50]

Οι Amaris et. al. δειρεύνησαν πειραματικά την βελτίωση της απορρόφησης αμμωνίας σε διάλυμα νιτρικού λιθίου σε σωληνοειδείς απορροφητές με φυσαλίδες, με τη βοήθεια νανοσωλήνων άνθρακα. Για συγκέντρωση νανοσωλήνων μέχρι και 0.2% κατ' όγκο, βρέθηκε ενίσχυση της απορρόφησης μέχρι και 1.64 και 1.48 για θερμοκρασίες νερού ψύξης 40 και 35

°C αντίστοιχα. Το νερό ψύξης χρησιμοποιούταν για την παραλαβή της θερμότητας που απελευθερώνονταν κατά την απορρόφηση. [51]

Οι Kang et. al. μελέτησαν πειραματικά τη μεταφορά μάζας και θερμότητας του διαλύματος βρωμιούχου λιθίου/νερού στη διαδικασία απορρόφησης πίπτοντος φιλμ με τη βοήθεια νανοσωματιδίων σιδήρου και νανοσωλήνων άνθρακα. Ο ρυθμός απορρόφησης αυξάνει με την αύξηση της παροχής μάζας και τη συγκέντρωση του σιδήρου και των νανοσωλήνων. Ο ρυθμός μεταφοράς θερμότητας αυξάνει με την αύξηση της παροχής του διαλύματος, ενώ δεν επηρεάζεται σημαντικά από τη συγκέντρωση των σωματιδίων. Η βελτίωση της μεταφοράς μάζας είναι μεγαλύτερη από τη μεταφορά θερμότητας, με μέση ενίσχυση της απορρόφησης κατά 2.48 για νανοσωλήνες και 1.90 για σίδηρο αντίστοιχα σε συγκέντρωση 0.1% κατ' όγκο. [52]

Οι Yang et. al. ερεύνησαν πειραματικά την βελτίωση της απορρόφησης της αμμωνίας σε νερό με τη βοήθεια νανοσωματιδίων, στη διαδικασία απορρόφησης πίπτοντος φιλμ. Έδειξαν πως το κλάσμα μάζας και το είδος των νανοσωματιδίων, η συνεκτικότητα και η σταθερότητα του νανορευστού, το κλάσμα μάζας της αμμωνίας ως προς το βασικό ρευστό θεωρούνται βασικοί παράγοντες της διαδικασίας. Η απορρόφηση της αμμωνίας γίνεται ασθενέστερη μόνο με την προσθήκη επιφανειοδραστικών ουσιών ή των κακώς διασκορπισμένων νανοσωματιδίων. Οι επιφανειοδραστικές ουσίες μπορούν να ενισχύσουν την απορρόφηση, μόνο με την προϋπόθεση ότι η συνεκτικότητα του νανορευστού δε θα αυξηθεί σημαντικά. Με την αύξηση του κλάσματος μάζας του διαλύματος της αμμωνίας μειώνεται η απορροφητική ικανότητα, αλλά γίνεται πιο φανερό η συμβολή των νανοσωματιδίων. Ο λόγος απορρόφησης μπορεί να αυξηθεί μέχρι και 70% και 50% με Fe_2O_3 και ZnFe_2O_4 αντίστοιχα. [53]

3.4 Θερμοφυσικές ιδιότητες των νανορευστών

Το νανορευστό, όπως είναι λογικό, αντιμετωπίζεται ως διφασικό μίγμα και χαρακτηρίζεται από τις αντίστοιχες εξισώσεις. Έτσι, αν θεωρηθεί πως οι συνιστώσες του μίγματος είναι ομογενείς, η πυκνότητα και η ειδική θερμότητα των νανορευστών δίνονται από τις Εξισώσεις 3.4.1 και 3.4.2 αντίστοιχα.[54, 55, 56] Για την ειδική θερμότητα μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιαδήποτε από τις δύο εξισώσεις, καθώς ο τομέας των νανορευστών είναι σχετικά πρόσφατος και υπάρχει έλλειψη πειραματικών δεδομένων. Για τον ίδιο λόγο δεν θεωρείται εξάρτηση των παραπάνω ιδιοτήτων από τη θερμοκρασία.

$$\rho_{nf} = \phi\rho_p + (1 - \phi)\rho_{bf} \quad (3.4.1)$$

$$Cp_{nf} = \frac{\phi\rho_p Cp_p + (1 - \phi)\rho_{bf} Cp_{bf}}{\rho_{nf}}, \quad (3.4.2\alpha')$$

$$Cp_{nf} = \phi Cp_p + (1 - \phi)Cp_{bf}, \quad (3.4.2\beta')$$

Για τη θερμική αγωγιμότητα έχουν διατυπωθεί πολλές σχέσεις, βασισμένες τόσο σε πειραματικά όσο και θεωρητικά μοντέλα. Τα μοντέλα αυτά χωρίζονται σε στατικά και δυναμικά. Η διαφορά τους είναι πως τα δεύτερα λαμβάνουν υπόψιν και την κίνηση Brown των νανοσωματιδίων. Σε όλες τις περιπτώσεις η θερμική αγωγιμότητα του νανορευστού επηρεάζεται από τη θερμική αγωγιμότητα του βασικού ρευστού, του νανοσωματιδίου, του ογκομετρικού κλάσματος του νανοσωματιδίου, του αριθμού Reynolds, του σχήματος του νανοσωματιδίου κλπ. Όταν δεν περιέχονται καθόλου νανοσωματίδια, τότε η θερμική αγωγιμότητα του νανορευστού συμπίπτει με αυτή του βασικού ρευστού και όταν το ογκομετρικό κλάσμα είναι μονάδα η θερμική αγωγιμότητα συμπίπτει αντίστοιχα με του νανοσωματιδίου.

Αντίστοιχα με τη θερμική αγωγιμότητα πειραματικές μελέτες έχουν δείξει και την αύξηση της συνεκτικότητας με την προσθήκη νανοσωματιδίων. Αν και η αύξηση αυτή λειτουργεί ανασταλτικά στην αύξηση της μεταφοράς θερμότητας, η συνολική της αύξηση είναι εμφανής.

Τόσο η συνεκτικότητα όσο και η θερμική αγωγιμότητα προκύπτουν από το άθροισμα του στατικού και του δυναμικού όρου. Στους Πίνακες 3.2 και 3.3 παρουσιάζονται τα πιο συχνά μοντέλα για τη θερμική αγωγιμότητα και τη συνεκτικότητα αντίστοιχα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΑ

Μοντέλο	Σχέση	Πληροφορίες
Hamilton-Crosser [57]	$\frac{k_{nf}}{k_f} = \frac{k_p + (n-1)k_f + (n-1)\phi(k_p - k_f)}{k_p + (n-1)k_f - \phi(k_p - k_f)}$	n=3 για σφαιρικά σωματίδια n=6 για κυλινδρικά σωματίδια
Jang-Choi [58]	$\frac{k_{nf}}{k_f} = (1 - \phi) + Bk_p\phi + 18 \cdot 10^6 \cdot \frac{3d_f}{d_p} Re^2 Pr\phi$	
Yu-Choi [59]	$\frac{k_{nf}}{k_f} = \frac{k_p + 2k_f + 2\phi(k_p - k_f)(1+\eta)^3}{k_p + 2k_f - \phi(k_p - k_f)(1+\eta)^3}$	
Koo-Kleinstreuer [60]	$\frac{k_{nf}}{k_f} = \frac{k_p + 2k_f + 2\phi(k_p - k_f)}{k_p + 2k_f - \phi(k_p - k_f)} + 5 \cdot 10^4 \beta \rho_p C p_p \sqrt{\frac{k_B T}{\rho_p d_p}} f(T, \phi)$	CuO - EG
	$f(T, \phi) = (-134.63 + 1722.3\phi) + (0.4705 - 6.04\phi)T$ $\beta = \begin{cases} 0.0137(100\phi)^{-0.8229} & , \phi < 0.01 \\ 0.0011(100\phi)^{-0.7272} & , \phi > 0.01 \end{cases}$	CuO - oil
Li-Peterson [61]	$\frac{k_{nf} - k_f}{k_f} = 0.764\phi + 0.0187(T - 273.15) - 0.462$	Al ₂ O ₃ - Water
	$\frac{k_{nf} - k_f}{k_f} = 3.761\phi + 0.0179(T - 273.15) - 0.307$	CuO - Water
Buongiorno [62]	$\frac{k_{nf}}{k_f} = 1 + 2.92\phi - 11.99\phi^2$	TiO ₂ - Water
Patel et al [63]	$\frac{k_{nf}}{k_f} = (1 + 0.135(\frac{k_p}{k_f})^{0.273} \phi^{0.467} (\frac{T}{20})^{0.547} (\frac{100}{d_p})^{0.234})$	
Corcione [64]	$\frac{k_{nf}}{k_f} = 1 + 4.4 Re^{0.4} Pr^{0.66} (\frac{T}{T_r})^{10} (\frac{k_p}{k_f})^{0.03} \phi^{0.66}$	Al ₂ O ₃ - Water
Vajjha et al [65]	$\frac{k_{nf}}{k_f} = \frac{k_p + 2k_f + 2\phi(k_p - k_f)}{k_p + 2k_f - \phi(k_p - k_f)} + 5 \cdot 10^4 \beta \phi \rho_p C p_p \sqrt{\frac{k_B T}{\rho_p D}} f(\phi)$	
	$f(T, \phi) = \frac{(-3.0669 \cdot 10^{-2} \phi - 3.91123 \cdot 10^{-3}) + (2.8217 \cdot 10^{-2} \phi + 3.917 \cdot 10^{-3}) \cdot \frac{T}{T_0}}{}$ $\beta = \begin{cases} 8.4407(100\phi)^{-1.07304} & , 0.01 < \phi < 0.1 \text{ για } Al_2O_3 \\ 9.881(100\phi)^{-0.9446} & , 0.01 < \phi < 0.06 \text{ για } CuO \end{cases}$	Water - EG (40:60)

Πίνακας 3.2: Μοντέλα για τη θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών[66]

Πειραματικές σχέσεις έχουν διατυπωθεί και συνδέουν τον αριθμό Nusselt με άλλους αδιάστατους αριθμούς, οι βασικότερες των οποίων εμφανίζονται στον Πίνακα 3.4. Οι βασικοί είναι οι παρακάτω:

Αριθμός Reynolds:

$$Re = \frac{uL_e}{\nu} \quad (3.4.3)$$

Αριθμός Prandtl:

$$Pr = \frac{\mu C_p}{k} \quad (3.4.4)$$

Αριθμός Peclet:

$$Pe = \frac{ud_p}{a} \quad (3.4.5)$$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΑ

Μοντέλο	Σχέση	Πληροφορίες
Brinkman [67]	$\frac{\mu_{nf}}{\mu_f} = \frac{1}{(1-\phi)^{2.5}}$	
Maiga [68]	$\frac{\mu_{nf}}{\mu_f} = 1 + 7.3\phi + 123\phi^2$	Al ₂ O ₃ - Water
	$\frac{\mu_{nf}}{\mu_f} = 1 - 0.19\phi + 306\phi^2$	Al ₂ O ₃ - EG
Koo-Kleinstreuer [18]	$\frac{\mu_{brown}}{\mu_f} = \frac{k_{brown}}{k_f} \cdot \frac{1}{Pr_f}$	CuO-Water
Pak-Cho [55]	$\frac{\mu_{nf}}{\mu_f} = 1 + 39.11\phi + 533.9\phi^2$	Al ₂ O ₃ - Water and CuO-Water
Buongiorno [62]	$\frac{\mu_{nf}}{\mu_f} = 1 + 5.45\phi + 108.2\phi^2$	TiO ₂ - Water
Vajjha [65]	$\frac{\mu_{nf}}{\mu_f} = A \cdot \exp C\phi$ $\mu_f = A_0 \cdot \exp \frac{B}{T}$	Cu-water/EG(40:60)
	$A = 0.9191, C = 22.8539, A_0 = 0.00555, B = 2664$	

Πίνακας 3.3: Μοντέλα για τη δυναμική συνεκτικότητα των νανορευστών[66]

Αριθμός Grashof:

$$Gr = \frac{g\beta(T_s - T_\infty)L_e^3}{\nu^2} \quad (3.4.6)$$

Στη συνέχεια είναι δυνατό να βρεθεί ο συντελεστής συναγωγής h και επομένως η μεταφορά θερμότητας από τους εξής τύπους:

$$h = \frac{Nuk}{L_e} \quad (3.4.7)$$

$$q_{th} = h(T_s - T_\infty) \quad (3.4.8)$$

Μοντέλο	Σχέση	Πληροφορίες
Pak-Cho[55]	$Nu = 0.021Re^{0.8}Pr^{0.5}$ $10^4 < Re < 10^5$ $6.5 < Pr < 12.5$	εξαναγκασμένη συναγωγή τυρβώδης ροή Al_2O_3 - water, $\phi < 3\%$
Maiga[69]	$Nu = 0.085Re^{0.71}Pr^{0.35}$ $10^4 < Re < 5 \cdot 10^5$ $6.6 < Pr < 13.9$	εξαναγκασμένη συναγωγή τυρβώδης ροή Al_2O_3 -water, $\phi < 10\%$
Duangthongsuk [70]	$Nu = 0.074Re^{0.707}Pr^{0.385}\phi^{0.074}$ $3 \cdot 10^3 < Re < 1.8 \cdot 10^4$	εξαναγκασμένη συναγωγή τυρβώδης ροή TiO_2 -water, $\phi < 10\%$
Vajjha [71]	$Nu = 0.085(Re^{0.65} - 60.22)(1 + 0.0169\phi^{0.15})Pr^{0.542}$ $3 \cdot 10^3 < Re < 1.6 \cdot 10^4$	εξαναγκασμένη συναγωγή SiO_2 -CuO-water, $\phi < 6\%$ Al_2O_3 -water, $\phi < 10\%$
Sheikhzadeh[72]	$Nu = (0.4778\phi + 0.3754)Ra^{0.25}$ $10^3 < Ra < 10^6$	ελεύθερη συναγωγή με CuO - νερό σε ορθογωνικό κανάλι, $\phi < 15\%$
Saleh[73]	$Nu = Gr^{\frac{0.342}{Pr}} \left(\frac{k_{eff}\mu_f}{k_f\mu_{eff}} \right)^{-11.707}$ $10^2 < Gr < 10^5$	ελεύθερη συναγωγή με Al_2O_3 -νερό ($\phi < 26\%$) σε κεκλιμένους τοίχους με κλίση μικρότερη των 26 μοιρών
Khanafer[74]	$Nu = 0.5163(\phi^{1.0809} + 0.4436)Gr^{0.3121}$ $10^3 < Gr < 10^6$	ελεύθερη συναγωγή με CuO - νερό ($\phi < 25\%$) σε ορθογωνικό κανάλι

Πίνακας 3.4: Μοντέλα πρόβλεψης του αριθμού Nusselt των νανορευστών για ελεύθερη και εξαναγκασμένη συναγωγή[66]

Κεφάλαιο 4

Υπολογιστικό τμήμα

4.1 Απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα με νανοσωματίδια

Οι Pineda et. al. μελέτησαν την απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα από νανορευστά με βάση μεθανόλη (CH_3OH) σε δακτυλιοειδείς επαφείς σε χαμηλές ταχύτητες. Από τα αποτελέσματά τους προκύπτει πως τα νανορευστά έχουν τη δυνατότητα να αυξήσουν την απορροφητική ικανότητα, αυτό όμως εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας και χρειάζεται περαιτέρω διερεύνηση. [75]

Οι Lu et. al. μελέτησαν τη χημική βελτίωση της απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα από υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου (K_2CO_3) με παρουσία σωματιδίων ενεργού άνθρακα (CNT). Η ενίσχυση της απορρόφησης εξαρτάται από την ταχύτητα περιστροφής, τη διάμετρο των σωματιδίων, το ρυθμό χημικής αντίδρασης και την ποσότητα των σωματιδίων. Η μεγαλύτερη βελτίωση της απορρόφησης σε σχέση με την έλλειψη νανορευστών βρέθηκε 3.7. [76]

Οι Lu et. al. μελέτησαν την απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα με χρήση τριοξειδίου του αργιλίου (Al_2O_3) και σωματίδια νανοσωλήνα άνθρακα (CNT). Από τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι τα σωματίδια μεγέθους μικρών του τριοξειδίου του αργιλίου δεν ενισχύουν ιδιαίτερα την απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα, ενώ τα νανοσωματίδια τριοξειδίου του αργιλίου την ενισχύουν ασθενώς. Τόσο ο ενεργός άνθρακας όσο και οι νανοσωλήνες άνθρακα ενισχύουν την απορρόφηση. [77]

Οι Park et. al. μελέτησαν την απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα σε νανορευστά με βάση το νερό σε επίπεδο αναδευόμενο δοχείο. Για νανορευστό διοξείδιο του πυριτίου με 2-αμινο-2-μεθυλο-1-προπανόλη σημειώθηκε μείωση της απορρόφησης 0.25, με διαιθανολαμίνη μείωση 0.25, με μονοαιθανολαμίνη 0.43 και με διίσοπεοπανολαμίνη 0.38 σε ταχύτητα 50rpm. [78, 79, 80, 81]

4.2 Μηχανισμοί ενίσχυσης της απορρόφησης με νανοσωματίδια

Δεν έχει ακόμα κατασταλάξει η επιστημονική κοινότητα στην αιτία που οδηγεί την ύπαρξη νανοσωματιδίων να ενισχύσουν τη μεταφορά θερμότητας και μάζας. Έχουν διατυπωθεί αρκετά μοντέλα και μηχανισμοί που προσπαθούν να εξηγήσουν το φαινόμενο αυτό, αλλά αυτό βρίσκεται υπό διαρκή διερεύνηση. Οι κύριοι μηχανισμοί που έχουν ερευνηθεί είναι οι εξής:

- Η κίνηση Brown των νανοσωματιδίων και η κατ' επέκταση μικροσυναγωγή είναι υπεύθυνες για τη βελτίωση της διάχυσης μάζας. Η κίνηση Brown είναι η τυχαία κίνηση στερεών σωματιδίων μέσα σε ένα ρευστό. Οι απότομες αλλαγές διεύθυνσής τους οφείλονται στις συγκρούσεις τους με τα μόρια του ρευστού. Η κίνηση αυτή προκαλεί μεταφορά ορμής και συνεχή μεταβολή της ταχύτητας ως προς τη θέση των σωματιδίων. Επειδή αυξάνεται η ένταση της κίνησης του ρευστού κοντά στη διεπιφάνεια υγρού-αερίου βελτιώνεται ο συντελεστής διάχυσης μάζας. Ωστόσο, από μία συγκέντρωση των νανοσωματιδίων και πάνω, μειώνεται η ακτίνα κίνησής τους και η κίνηση Brown μειώνεται. [82]
- Από την άλλη, η ομαδοποίηση και η συσσώρευση των σωματιδίων (aggregation) όχι μόνο δεν ενισχύει τη μεταφορά μάζας, όπως κάνει με τη μεταφορά θερμότητας [83], αλλά αντιθέτως την αναστέλλει. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι ότι, ενώ τα στερεά έχουν μεγαλύτερο συντελεστή μεταφοράς θερμότητας από τα ρευστά, ο συντελεστής διάχυσής τους είναι αντίστοιχα πολύ μικρότερος. Για αυτό και χρησιμοποιούνται σημαντικά μικρότερες ποσότητες νανοσωματιδίων για την ενίσχυση της μεταφοράς μάζας, σε σχέση με της μεταφοράς θερμότητας. [84]
- Υδροδυναμικό μοντέλο σε συστήματα αερίου-υγρού. Τα σωματίδια καλύπτουν την επιφάνεια της φυσαλίδας και εμποδίζουν τη συνένωση των φυσαλίδων. Έτσι δημιουργούνται περισσότερες, μικρότερες φυσαλίδες, και αυξάνεται η ειδική διεπιφάνεια και κατά συνέπεια και η μεταφορά μάζας.[84]
- Το φαινόμενο “Grazing”. Τα σωματίδια υπάρχει περίπτωση να διαπεράσουν το οριακό στρώμα συγκέντρωσης και να προσροφήσουν διαλυμένη ουσία, την οποία γρήγορα μεταφέρουν στο υγρό, βελτιώνοντας τη μεταφορά μάζας. [85]
- Μοντέλο διάσπασης φυσαλίδων. Τα σωματίδια συγκρούονται με τη διεπιφάνεια αερίου-υγρού, και διαχωρίζουν τις μεγάλες φυσαλίδες σε μικρότερες. Έτσι αυξάνεται η διεπιφάνεια και βελτιώνεται η μεταφορά μάζας.[84]
- Η συσσωμάτωση των σωματιδίων (agglomeration) έχει αρνητικές επιδράσεις στη μεταφορά μάζας, καθώς η δημιουργία

συσσωματωμάτων δυσκολεύει την κίνηση των σωματιδίων και μειώνει την επιρροή των παραπάνω μοντέλων ενίσχυσης της μεταφοράς μάζας.[86]

- Η αύξηση του πάχους του οριακού στρώματος της διάχυσης, που μπορεί να γίνει με την αλλαγή των ιδιοτήτων του υγρού, για παράδειγμα με την αύξηση της συνεκτικότητας, οδηγεί σε μείωση της μεταφοράς μάζας.[49]

Λαμβάνοντας υπ' όψιν τα παραπάνω είναι φανερό πως υπάρχει μία βέλτιστη τιμή της συγκέντρωσης των ναοσωματιδίων, ώστε να υπάρχει η βέλτιστη δυνατή ενίσχυση της μεταφοράς μάζας.

4.3 Θεωρητικό Μοντέλο

4.3.1 Γεωμετρία

Υπάρχουν πολλές μέθοδοι απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα, οι βασικότερες των οποίων είναι η απορρόφηση με φυσαλίδες, η απορρόφηση πίπτοντος φιλμ, η απορρόφηση σε συστήματα μεμβρανών. Στην παρούσα διπλωματική εργασία δημιουργήθηκε κώδικας, ο οποίος παρέχει αποτελέσματα γενικά για τη διαδικασία της φυσικής απορρόφησης, αλλά η επιβεβαίωσή του έγινε με βάση τις παραμέτρους που λήφθηκαν από τα πειραματικά δεδομένα των Lu, Xing, Sun και Dong για αναδεδυόμενο θερμοστατικό αντιδραστήρα. [77]

Θεωρείται κυβικό στοιχείο με πλευρά δ . Η διεπιφάνεια αερίου-υγρού χωρίζεται σε δύο μέρη: το μέρος που καλύπτεται από νανοσωματίδια και το μέρος που δεν καλύπτεται. Στην ανάλυση που ακολουθεί θεωρείται υγρό στοιχείο με διαστάσεις dx , dy , dz κοντά στη διεπιφάνεια. Στη διεπιφάνεια αερίου-υγρού, δηλαδή για $x=0$ θεωρείται πως η αρχική συγκέντρωση C_{A0} είναι σταθερή και ίδια σε όλα τα σημεία.

4.3.2 Παραδοχές

Λόγω της πολυπλοκότητας του προβλήματος, έγιναν διάφορες παραδοχές, οι οποίες παρουσιάζονται παρακάτω:

- I. Λαμβάνεται υπ' όψιν η κίνηση Brown των σωματιδίων. Θεωρείται, δηλαδή, πως η κλίση της ταχύτητας γύρω από τα σωματίδια αυξάνει και επομένως αυξάνει και ο ρυθμός διάχυσης. Σύμφωνα με τη μελέτη των Nagy, Feczko και Koroknai ο συντελεστής διάχυσης μπορεί να διατυπωθεί ως εξής [87]:

$$D = D_0(1 + BRe^m Sc^{1/3}\phi) \quad (4.3.1)$$

D_0 ονομάζεται ο συντελεστής διάχυσης του βασικού ρευστού χωρίς τη χρήση νανοσωματιδίων, ϕ είναι η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων κατ' όγκο και Sc είναι ο αριθμός Schmidt και Re ο αριθμός Reynolds της κίνησης Brown των νανοσωματιδίων:

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D} \quad (4.3.2)$$

$$Re = \sqrt{\frac{18kT\rho^2}{d_p\rho_p\mu^2}} \quad (4.3.3)$$

k είναι η σταθερά του Boltzman ($k = 1.3807 \cdot 10^{-23} J/K$), T η θερμοκρασία σε μονάδες K και ρ , μ και d οι πυκνότητες, δυναμικές συνεκτικότητες και διάμετροι. Τονίζεται πως ο δείκτης p αναφέρεται στο σωματίδιο, ενώ τα

μεγέθη χωρίς δείκτη αναφέρονται στο υγρό. Τα m και B είναι σταθερές οι οποίες προκύπτουν από την μελέτη των Nagy, Feczko και Koroknai ως $B=150$ και $m=1.6$. [87] Στην εξίσωση 4.3.1 δεν λαμβάνεται υπ' όψιν η συσσώρευση των σωματιδίων, η οποία λειτουργεί ανασταλτικά στη μεταφορά μάζας.

- II. Τα νανοσωματίδια δεν έχουν άμεση επαφή με τα την αέρια φάση. [88]
- III. Τα νανοσωματίδια, όντας υδροφοβικά, τείνουν να προσκολληθούν στιγμιαία στη διεπιφάνεια αερίου-υγρού, επομένως η συγκέντρωσή τους είναι μεγαλύτερη από την υπόλοιπη μάζα του υγρού. Το ποσοστό κάλυψης της διεπιφάνειας από τα νανοσωματίδια διαφέρει με την ταχύτητα περιστροφής. Η κίνηση αυτή είναι δυνατό να “μαζέψει” τα νανοσωματίδια από τη διεπιφάνεια (“sweeping” effect). Αυτό σημαίνει πως για συγκεκριμένη διεπιφάνεια η μέγιστη συγκέντρωση θα προκύψει όταν δεν υπάρχει καθόλου περιστροφή, και θα μειώνεται όσο αυξάνουν οι στροφές. Αν όμως η διαδικασία της προσκόλλησης των σωματιδίων στη διεπιφάνεια θεωρηθεί μία δυναμική ισορροπία μεταξύ του ρυθμού που απομακρύνονται τα νανοσωματίδια από τη διεπιφάνεια και αυτού που εισέρχονται, τότε η περιστροφική κίνηση θα επηρεάσει τους ρυθμούς αυτούς. Θεωρητικά οι ρυθμοί αυτοί θα πρέπει να αυξηθούν όσο αυξάνεται η ταχύτητα περιστροφής. Ωστόσο, οι ρυθμοί μπορεί να επηρεαστούν σε διαφορετικό βαθμό, ώστε να αλλάξει η ισορροπία. [88] Η ισορροπία αυτή μπορεί να εκφραστεί ως [89]:

$$k_f \phi \rho_p (\alpha_{max} - \alpha) = k_b \alpha \quad (4.3.4)$$

Στην εξίσωση 4.3.4 τα k_f και k_b είναι παράμετροι που αντιπροσωπεύουν τους μπρος και πίσω ρυθμούς αντίστοιχα της διαδικασίας ανταλλαγής των νανοσωματιδίων. α_{max} είναι το μέγιστο δυνατό κλάσμα κάλυψης σε συγκεκριμένη ταχύτητα. Η εξίσωση αυτή μπορεί να γραφτεί [88]:

$$\alpha = \alpha_{max} \frac{k_s m_s}{1 + k_s m_s} \quad (4.3.5)$$

Η εξίσωση 4.3.5 είναι για την προσκόλληση των νανοσωματιδίων ανάλογη της εξίσωσης Langmuir. k_s είναι η παράμετρος προσκόλλησης ($k_s = k_f / k_b$) και m_s είναι η συγκέντρωσή τους ($m_s = \phi \rho_p$). Επομένως το ποσοστό κάλυψης της διεπιφάνειας αερίου-υγρού ορίζεται από δύο παραμέτρους, τις k_s και α_{max} , οι οποίες εξαρτώνται από την ταχύτητα περιστροφής.

- IV. Τα σωματίδια θεωρείται πως είναι σφαιρικά και ομοιόμορφα κατανεμημένα στη διεπιφάνεια αερίου-υγρού.
- V. Το βάθος διείδυσης του αερίου στο υγρό υπολογίζεται ως [77]:

$$\delta = \frac{D}{k_L} \quad (4.3.6)$$

Στην εξίσωση 4.3.6 k_L είναι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας αερίου-

υγρού.

- VI. Η συσσωμάτωση των σωματιδίων θεωρείται πως δεν επηρεάζει την ενίσχυση της απορρόφησης. Δεν έχει βρεθεί από τη βιβλιογραφία μέχρι στιγμής κάποια εξίσωση ενσωμάτωσης της συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων, θα μπορούσε όμως να θεωρηθεί πως αυξάνει η διάμετρος όσο αυξάνει η ποσότητα των νανοσωματιδίων. Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας δεν λήφθηκε καθόλου υπ' όψιν.

4.3.3 Μαθηματικοποίηση

Στο μέρος του διαλύματος που δεν περιέχει νανοσωματίδια (δηλαδή στο καθαρό βασικό ρευστό) η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας συμβολίζεται C_A και χαρακτηρίζεται από τη διατήρηση μάζας, 4.3.7:

$$D_0\left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2}\right) = \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (4.3.7)$$

Για το μέρος του διαλύματος που περιέχει νανοσωματίδια προστίθεται και ένας όρος R_d που εκφράζει την προσρόφηση από τα νανοσωματίδια, όπως προκύπτει από την εξίσωση 4.3.8:

$$R_d = k_p \alpha_p (C_{AD} - C_{AS}) \quad (4.3.8)$$

Στην εξίσωση 4.3.8 k_p είναι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού, α_p η διεπιφάνεια υγρού-στερεού, C_{AD} η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στο τμήμα του βασικού ρευστού που περιέχει νανοσωματίδια και C_{AS} η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων.

Επομένως η διατήρηση μάζας για το κομμάτι του διαλύματος που περιέχει και νανοσωματίδια είναι:

$$D\left(\frac{\partial^2 C_{AD}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{AD}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_{AD}}{\partial z^2}\right) = \frac{\partial C_{AD}}{\partial t} + R_d \quad (4.3.9)$$

Η προσρόφηση των σωματιδίων μπορεί να βρεθεί από την εξίσωση 4.3.10:

$$\frac{\pi}{6} d_p^3 \rho_p \frac{dq}{dt} = k_p \pi d_p^2 (C_{AD} - C_{AS}) \quad (4.3.10)$$

q είναι η προσροφούμενη ποσότητα διαλυμένης ουσίας ανά μονάδα μάζας των σωματιδίων. Θεωρείται ότι μία εξίσωση τύπου Langmuir μπορεί να περιγράψει την προσρόφηση, αν q_m είναι η μέγιστη ποσότητα της προσροφούμενου αερίου και k_d είναι ο συντελεστής προσρόφησης της διαλυμένης ουσίας:

$$q = q_m \frac{k_d C_{AS}}{1 + k_d C_{AS}} \quad (4.3.11)$$

Για την εύρεση του R_d είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός του C_{AS} . Αυτό θα γίνει συνδυάζοντας τις εξισώσεις 4.3.8, 4.3.10 και 4.3.11.

$$\begin{aligned}
 4.3.11 \Rightarrow \frac{\partial q}{\partial t} &= \frac{\partial q}{\partial C_{AS}} \cdot \frac{\partial C_{AS}}{\partial t} = \left(q_m \frac{k_d}{1 + k_d C_{AS}} - q_m \frac{k_d^2 C_{AS}}{(1 + k_d C_{AS})^2} \right) \cdot \frac{\partial C_{AS}}{\partial t} = \\
 &= \frac{q_m k_d}{1 + k_d C_{AS}} \left(1 - \frac{k_d C_{AS}}{1 + k_d C_{AS}} \right) \cdot \frac{\partial C_{AS}}{\partial t} \Rightarrow \\
 \frac{\partial C_{AS}}{\partial t} &= \frac{\partial q}{\partial t} \cdot \left(\frac{q_m k_d}{1 + k_d C_{AS}} \left(1 - \frac{k_d C_{AS}}{1 + k_d C_{AS}} \right) \right)^{-1} \quad (4.3.12)
 \end{aligned}$$

$$4.3.10 \Rightarrow \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{6k_p}{\rho_p d_p} (C_{AD} - C_{AS}) \quad (4.3.13)$$

$$4.3.12, 4.3.13 \Rightarrow \frac{\partial C_{AS}}{\partial t} = \frac{6k_p}{\rho_p d_p} \left(\frac{q_m k_d}{1 + k_d C_{AS}} \left(1 - \frac{k_d C_{AS}}{1 + k_d C_{AS}} \right) \right)^{-1} \cdot (C_{AD} - C_{AS}) \quad (4.3.14)$$

Οι αρχικές συνθήκες των εξισώσεων 4.3.7 και 4.3.9 είναι:

$$\begin{aligned}
 t = 0, \forall x, y, z & \quad C_{AD} = 0 & \quad C_A = 0 \\
 t > 0, \forall y, z, x = 0 & \quad C_{AD} = C_{A0} & \quad C_A = C_{A0} \\
 t > 0, \forall y, z, x = \delta & \quad C_{AD} = 0 & \quad C_A = 0 \quad (4.3.15) \\
 t > 0, \forall x, z, y = 0 \text{ και } y = \delta & \quad \frac{\partial C_{AD}}{\partial y} = 0 & \quad \frac{\partial C_A}{\partial y} = 0 \\
 t > 0, \forall x, y, z = 0 \text{ και } z = \delta & \quad \frac{\partial C_{AD}}{\partial z} = 0 & \quad \frac{\partial C_A}{\partial z} = 0
 \end{aligned}$$

Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι η κύρια κατεύθυνση της μεταφοράς μάζας είναι κατά x , δηλαδή κάθετη στη διεπιφάνεια αερίου-υγρού, τότε ο ρυθμός απορρόφησης σε μία συγκεκριμένη θέση και στιγμή, όταν υπάρχουν και δεν υπάρχουν νανοσωματίδια αντίστοιχα, ορίζεται ως:

$$J_{AD}(x, y, z, t) = -D \frac{\partial C_{AD}(x, y, z, t)}{\partial x} \Bigg|_{x=0} \quad (4.3.16)$$

$$J_A(x, y, z, t) = -D_0 \frac{\partial C_A(x, y, z, t)}{\partial x} \Bigg|_{x=0} \quad (4.3.17)$$

Για να βρεθεί ο στιγμιαίος μέσος όρος του ρυθμού απορρόφησης, αρκεί να

ολοκληρωθεί η ποσότητα αυτή στην επιφάνεια:

$$\overline{J_{AD}} = \frac{1}{\delta^2} \int_0^\delta \int_0^\delta J_{AD} dy dz \quad (4.3.18)$$

$$\overline{J_A} = \frac{1}{\delta^2} \int_0^\delta \int_0^\delta J_A dy dz \quad (4.3.19)$$

Ο στιγμιαίος παράγοντας ενίσχυσης της απορρόφησης ορίζεται ως εξής:

$$E = \frac{(1 - \alpha)\overline{J_A} + \alpha\overline{J_{AD}}}{\overline{J_A}} \quad (4.3.20)$$

ενώ ο μέσος όρος του ως προς το χρόνο είναι:

$$\overline{E} = \frac{1}{\tau_c} \int_0^{\tau_c} E dt \quad (4.3.21)$$

όπου τ_c είναι ο χρόνος παραμονής του στοιχειώδους ρευστού στο φιλμ διεπίδυνσης κοντά στη διεπιφάνεια υγρού-αερίου και μπορεί να προσεγγιστεί από την έκφραση του Higbie [88]:

$$\tau_c = \frac{4D}{\pi k_L^2} \quad (4.3.22)$$

4.3.4 Διακριτοποίηση

Ο υπάρχων χώρος χωρίστηκε σε N_i, N_j και N_k σημεία, με αποστάσεις μεταξύ τους δ / N_i , δ / N_j και δ / N_k αντίστοιχα, στις x , y και z διαστάσεις αντίστοιχα. Για την κάθε διάσταση, για την περιγραφή των σημείων, χρησιμοποιείται ένας δείκτης, i για την x , j για την y και k για την z . Για τη διάσταση του χρόνου χρησιμοποιήθηκε ο δείκτης t .

Για την επίλυση των εξισώσεων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των πεπερασμένων διαφορών. Η εξίσωση 4.3.7 διακριτοποιήθηκε όπως φαίνεται παρακάτω. Για λόγους ανάγνωσης δεν αναγράφονται σε όλες τις μεταβλητές οι δείκτες, οπότε και να θεωρηθεί πως είναι οι δείκτες i , j , k , t . Χρησιμοποιήθηκαν κεντρικές διαφορές για τις μερικές παραγώγους ως προς το χώρο και εμπρος παραγωγή ως προς το χρόνο.

$$4.3.7 \Rightarrow D_0 \left(\frac{C_{A_{i-1}} - 2C_{A_i} + C_{A_{i+1}}}{\Delta x^2} + \frac{C_{A_{j-1}} - 2C_{A_j} + C_{A_{j+1}}}{\Delta y^2} + \frac{C_{A_{k-1}} - 2C_{A_k} + C_{A_{k+1}}}{\Delta z^2} \right) = \frac{C_{A_{t+1}} - C_{A_t}}{\Delta t^2} \Rightarrow$$

$$\begin{aligned}
 C_{A_{t+1}} = C_{A_t} + \Delta t D_0 & \left(\frac{C_{A_{i-1}} - 2C_{A_i} + C_{A_{i+1}}}{\Delta x^2} + \frac{C_{A_{j-1}} - 2C_{A_j} + C_{A_{j+1}}}{\Delta y^2} + \right. \\
 & \left. + \frac{C_{A_{k-1}} - 2C_{A_k} + C_{A_{k+1}}}{\Delta z^2} \right)
 \end{aligned} \quad (4.3.23)$$

Για τη διακριτοποίηση της εξίσωσης 4.3.9 αντίστοιχα:

$$\begin{aligned}
 4.3.9 \Rightarrow D & \left(\frac{C_{AD_{i-1}} - 2C_{AD_i} + C_{AD_{i+1}}}{\Delta x^2} + \frac{C_{AD_{j-1}} - 2C_{AD_j} + C_{AD_{j+1}}}{\Delta y^2} + \right. \\
 & \left. + \frac{C_{AD_{k-1}} - 2C_{AD_k} + C_{AD_{k+1}}}{\Delta z^2} \right) = \frac{C_{AD_{t+1}} - C_{AD_t}}{\Delta t^2} + R_{d_t} \Rightarrow \\
 C_{AD_{t+1}} = C_{AD_t} + \Delta t D & \left(\frac{C_{AD_{i-1}} - 2C_{AD_i} + C_{AD_{i+1}}}{\Delta x^2} + \right. \\
 & \left. + \frac{C_{AD_{j-1}} - 2C_{AD_j} + C_{AD_{j+1}}}{\Delta y^2} + \frac{C_{AD_{k-1}} - 2C_{AD_k} + C_{AD_{k+1}}}{\Delta z^2} - R_{d_t} \right)
 \end{aligned} \quad (4.3.24)$$

Για την εύρεση του C_{AS} αρκεί να είναι γνωστές οι τιμές των C_{AS} και C_{AD} της προηγούμενης στιγμής, όπως φαίνεται από τη διακριτοποίηση της 4.3.14:

$$\begin{aligned}
 4.3.14 \Rightarrow \frac{C_{AS_{t+1}} - C_{AS_t}}{\Delta t} & = \frac{6k_p}{\rho_p d_p} \left(\frac{q_m k_d}{1 + k_d C_{AS_t}} \left(1 - \frac{k_d C_{AS_t}}{1 + k_d C_{AS_t}} \right) \right)^{-1} \cdot (C_{AD_t} - C_{AS_t}) \\
 \Rightarrow C_{AS_{t+1}} = C_{AS_t} + \frac{6k_p \Delta t}{\rho_p d_p} & \left(\frac{q_m k_d}{1 + k_d C_{AS_t}} \left(1 - \frac{k_d C_{AS_t}}{1 + k_d C_{AS_t}} \right) \right)^{-1} \cdot (C_{AD_t} - C_{AS_t})
 \end{aligned} \quad (4.3.25)$$

Οι οριακές συνθήκες της εξίσωσης 4.3.16 γίνονται:

$$\begin{aligned}
 C_{AD_{i,j,k,1}} & = 0 & C_{A_{i,j,k,1}} & = 0 \\
 C_{AD_{1,j,k,t}} & = C_{A0} & C_{A_{1,j,k,t}} & = C_{A0} \\
 C_{AD_{Ni,j,k,t}} & = 0 & C_{A_{Ni,j,k,t}} & = 0 \\
 C_{AD_{i,1,k,t}} & = C_{AD_{i,2,k,t}} & C_{A_{i,1,k,t}} & = C_{A_{i,2,k,t}} \\
 C_{AD_{i,Nj,k,t}} & = C_{AD_{i,Nj-1,k,t}} & C_{A_{i,Nj,k,t}} & = C_{A_{i,Nj-1,k,t}} \\
 C_{AD_{i,j,1,t}} & = C_{AD_{i,j,2,k}} & C_{A_{i,j,1,t}} & = C_{A_{i,j,2,t}} \\
 C_{AD_{i,j,Nk,t}} & = C_{AD_{i,j,Nk-1,t}} & C_{A_{i,j,Nk,t}} & = C_{A_{i,j,Nk-1,t}}
 \end{aligned} \quad (4.3.26)$$

4.3.5 Διαδικασία επίλυσης

Για την επίλυση των εξισώσεων, κάποιες παράμετροι είναι απαραίτητες: ο συντελεστής προσρόφησης της διαλυμένης ουσίας k_d , ο συντελεστής προσκόλλησης των σωματιδίων στη διεπιφάνεια αερίου-υγρού k_s , η μέγιστη κάλυψή τους στη διεπιφάνεια a_{\max} , ο συντελεστής μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού k_L , ο συντελεστής διάχυσης στο καθαρό βασικό υγρό D_0 , η συγκέντρωση του αερίου στη διεπιφάνεια αερίου-υγρού C_{A0} , η μέση ισοδύναμη διάμετρος των νανοσωματιδίων d_p , η προσροφητική ικανότητα των νανοσωματιδίων m_r , ο αριθμός Sherwood ($Sh = \frac{k_p d_p}{D}$), η θερμοκρασία της όλης διαδικασίας T , το ογκομετρικό κλάσμα των νανοσωματιδίων στο βασικό ρευστό ϕ καθώς και οι σταθερές B και m . Θεωρείται επίσης δεδομένο πως ο ιδιότητες του βασικού ρευστού και των νανοσωματιδίων είναι γνωστές.

Από τον αριθμό Sherwood μπορεί να βρεθεί ο συντελεστής μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού k_p και από την εξίσωση 4.3.5 μπορεί να βρεθεί το ποσοστό κάλυψης της διεπιφάνειας αερίου-υγρού από τα νανοσωματίδια. Υπολογίζονται οι αριθμοί Reynolds και Schmidt από τις εξισώσεις 4.3.3 και 4.3.2 αντίστοιχα. Η διεπιφάνεια υγρού-στερεού α_p και η μέγιστη ποσότητα του προσροφόμενου αερίου q_m βρίσκονται αντίστοιχα από τις εξισώσεις:

$$\alpha_p = \frac{6m_s}{\rho_p d_p} \quad (4.3.27)$$

$$q_m = m_r C_{A0} \alpha_p \quad (4.3.28)$$

Στη συνέχεια από τις εξισώσεις 4.3.1 και 4.3.6 προκύπτει ο προσαναξημένος συντελεστής διάχυσης D και το πάχος του φιλμ δ .

Εφαρμόζοντας τις εξισώσεις 4.3.23, 4.3.24 και 4.3.25 μπορούμε να βρούμε τις συγκεντρώσεις του αερίου, χωρίς και με χρήση νανοσωματιδίων για μία χρονική στιγμή, καθώς και στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων χρησιμοποιώντας δεδομένα από την προηγούμενη. Τέλος από τις εξισώσεις 4.3.18 και 4.3.19 μπορεί να υπολογιστεί ο ρυθμός απορρόφησης με και χωρίς νανοσωματίδια και από την 4.3.20 ο συντελεστής ενίσχυσης.

4.4 Αποτελέσματα

Ο κώδικας εφαρμόστηκε στην περίπτωση ενός αναδευόμενου θερμοστατικού αντιδραστήρα. Το βασικό ρευστό ήταν νερό, μέσα στο οποίο βρίσκονταν διασκορπισμένοι νανοσωλήνες άνθρακα, και το αέριο που απορροφούνταν ήταν το διοξείδιο του άνθρακα. Αν και ο κώδικας μπορεί να δώσει αποτέλεσμα για οποιαδήποτε κατανομή διαμέτρου, στην παρούσα διπλωματική εργασία θεωρήθηκε πως η διάμετρος των νανοσωματιδίων είναι σταθερή και ίση με μια μέση τιμή. Οι πειραματικές παράμετροι που χρειάστηκαν για την επίλυση λήφθησαν από την έρευνα των Lu, Xing, Sun και Dong [77], και παρουσιάζονται στον πίνακα 4.1.

Παράμετρος	Τιμή	Μονάδες	Πηγή
συντελεστής προσρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα k_d	56	m^3/kmol	[77]
συντελεστής προσκόλλησης των σωματιδίων k_s	48	m^3 / kg	[90]
μέγιστη κάλυψη διεπιφάνειας από νανοσωματίδια α_{\max}	0.28	-	[90]
συντελεστής μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού k_L	$4.23 \cdot 10^{-5}$	m / s	[77]
συντελεστής διάχυσης στο καθαρό νερό D_0	$1.95 \cdot 10^{-9}$	m^2 / s	[77]
συγκέντρωση διοξειδίου στη διεπιφάνεια αερίου-υγρού C_{A0}	0.034	kmol / m^3	[77]
αριθμός Sherwood Sh	2	-	[87]
θερμοκρασία της διαδικασίας T	298	K	[77]
πυκνότητα νερού ρ	997.1	kg / m^3	-
δυναμική συνεκτικότητα νερού μ	$0.98 \cdot 10^{-3}$	Pa s	-
πυκνότητα νανοσωλήνων άνθρακα ρ_p	1800	kg / m^3	[77]

Πίνακας 4.1: Παράμετροι εφαρμογής κώδικα

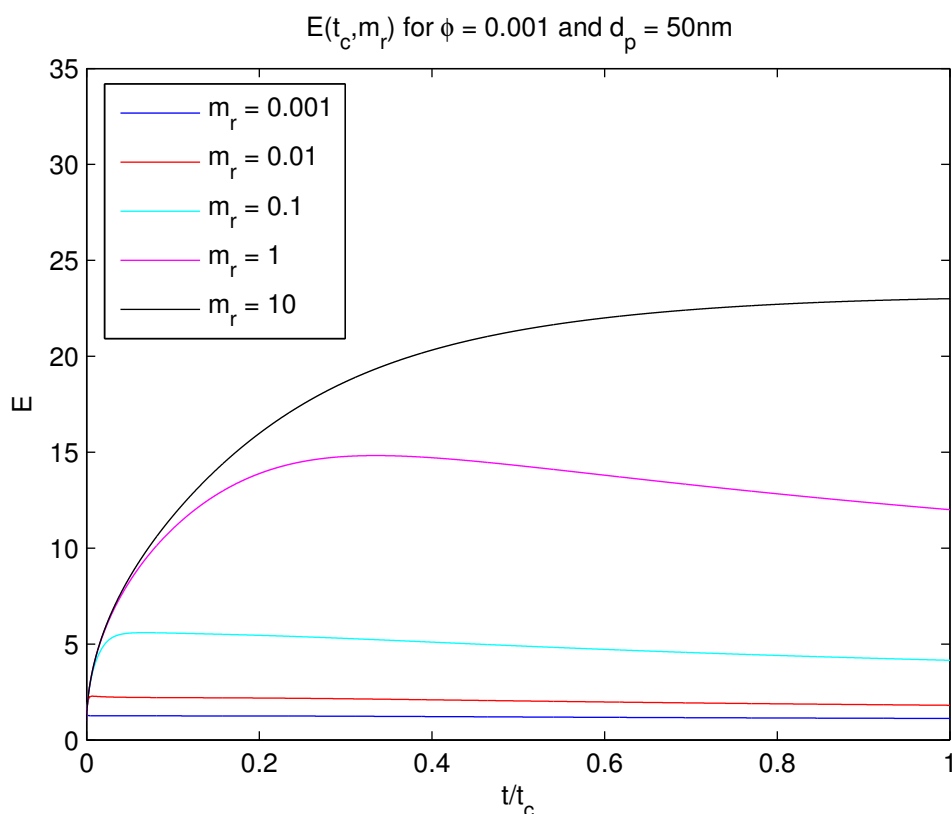
Ο αριθμός Sherwood δίνεται από την εξίσωση Frössling 4.4.1 για στρωτή ροή με Reynolds μικρότερο της μονάδας και γύρω από μία σφαίρα [91]:

$$Sh = 2 + 0.6Re^{1/2}Sc^{1/3} \quad (4.4.1)$$

Στην περίπτωση που εξετάζεται η κίνηση Brown των υπόλοιπων σωματιδίων, που επηρεάζει την κίνηση του εξεταζόμενου, καθώς και η κίνηση των νανοσωματιδίων κοντά στη διεπιφάνεια αερίου-υγρού περιπλέκουν πολύ την ανάλυση και μειώνουν την αξιοπιστία της εξίσωσης. Η τιμή που λαμβάνεται για τον Sherwood ($Sh=2$) γίνεται για λόγους απλοποίησης και στηρίζεται στο γεγονός ότι ο αριθμός Reynolds λόγω της κίνησης Brown είναι αρκετά μικρότερος της μονάδας.

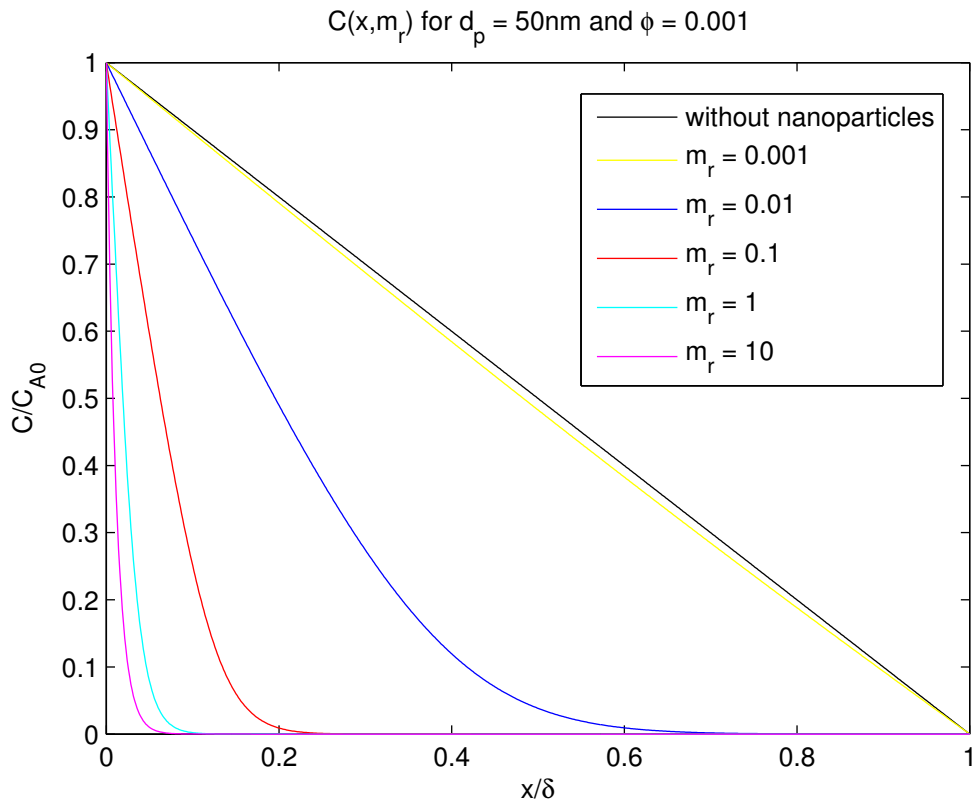
Καθώς το πρόβλημα είναι παραβολικό και η έκφραση που χρησιμοποιείται είναι ρητή, η ευστάθεια του προβλήματος δεν είναι δεδομένη. Χρειάζεται μικρό χρονικό βήμα σε σχέση με το χωρικό ώστε να συγκλίνει η διαδικασία. Για χρονικό βήμα $dt = 10^{-6}$ και 700 σημεία στον άξονα x υπάρχει ανεξαρτησία πλέγματος. Λόγω ομοιομορφίας του φαινομένου μικρός αριθμός σημείων είναι αρκετός στους άξονες y και z , όπου χρησιμοποιήθηκαν 50.

4.4.1 Ενίσχυση της απορρόφησης ως προς το χρόνο



Σχήμα 4.1: Μεταβολή της ενίσχυσης της απορρόφησης με τον χρόνο για διάφορα m_r . $d_p = 50\text{nm}$ και $\phi=0.001$.

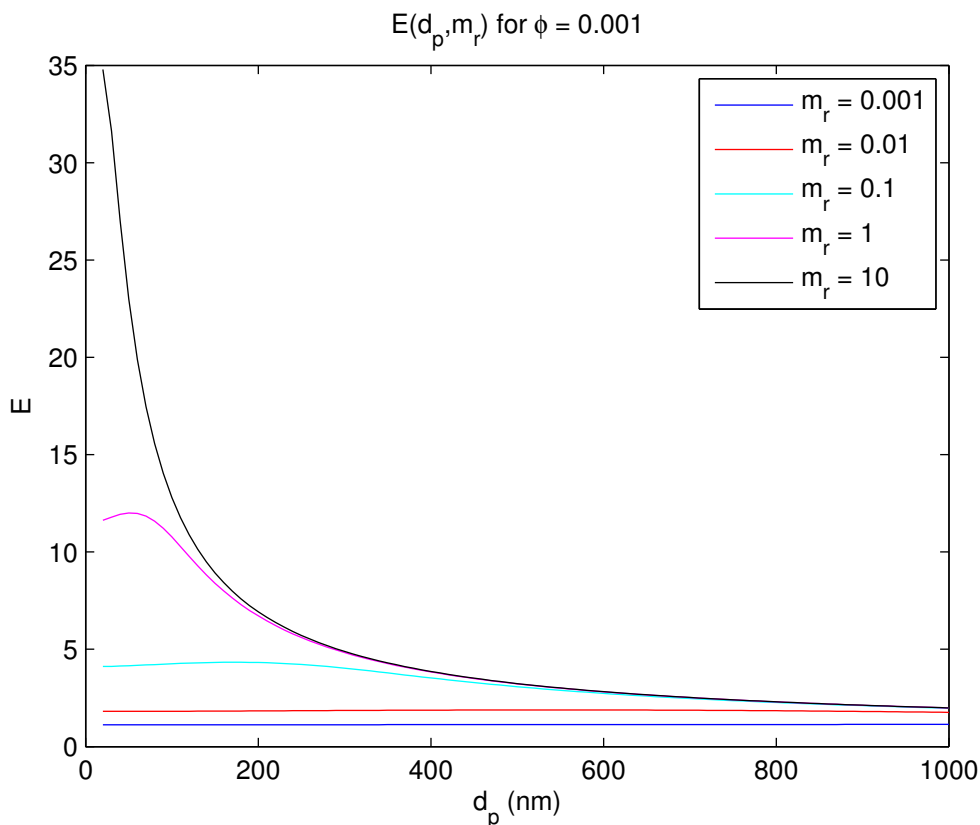
Όπως είναι λογικό, η απορρόφηση δεν παραμένει σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια, αλλά αλλάζει ως προς το χρόνο που μένει το στοιχειώδες υγρό σε επαφή με την αέρια φάση. Στο διάγραμμα 4.1 παρουσιάζεται η ενίσχυση της απορρόφησης με παράμετρο την ικανότητα προσρόφησης του νανοσωματιδίου m_r . Παρατηρείται πως για μικρές προσροφητικές ικανότητες η ενίσχυση της απορρόφησης φτάνει γρήγορα τη μέγιστη τιμή, την οποία και κρατάει, με μία μικρή μείωση, μέχρι και το τέλος της διαδικασίας. Αυτό γίνεται γιατί γρήγορα τα νανοσωματίδια φτάνουν στον κορεσμό, και δε μπορούν να προσροφήσουν περαιτέρω. Για μεγαλύτερες προσροφητικές ικανότητες υπάρχει καθυστέρηση της εμφάνισης της μέγιστης τιμής, και πιο έντονη μείωση του E στη συνέχεια. Για πολύ μεγάλη προσροφητική ικανότητα ο χρόνος δεν είναι αρκετός για να υπάρξει μείωση της ενίσχυσης, καθώς δεν προλαβαίνουν να κορεστούν τα σωματίδια.



Σχήμα 4.2: Μεταβολή της συγκέντρωσης του διοξειδίου στο υγρό φιλμ για διάφορα m_r . $d_p = 50\text{nm}$ και $\phi=0.001$.

Για λόγους πληρότητας και εποπτείας παρουσιάζεται στο διάγραμμα 4.2 η κατανομή της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα στο υγρό φιλμ κατά το τέλος της όλης διαδικασίας, όπου φαίνεται η διαφορά όταν υπάρχουν και νανοσωματίδια να ενισχύουν την απορρόφηση. Η θετική επίδραση των νανοσωματιδίων φαίνεται από το γεγονός πως η συγκέντρωση του διοξειδίου μηδενίζεται αρκετά πριν το τέλος του υγρού φιλμ, καθώς μέρος του διοξειδίου προσροφάται από τα σωματίδια. Όσο μεγαλύτερη είναι η προσροφητική ικανότητα των σωματιδίων, τόσο πιο έντονο είναι το φαινόμενο αυτό. Το διάγραμμα αυτό συνάδει με το 4.1, καθώς είναι φανερό πως μεγάλη διαφορά στις συγκεντρώσεις χωρίς και με νανοσωματίδια σημαίνει και μεγάλος συντελεστής ενίσχυσης της απορρόφησης.

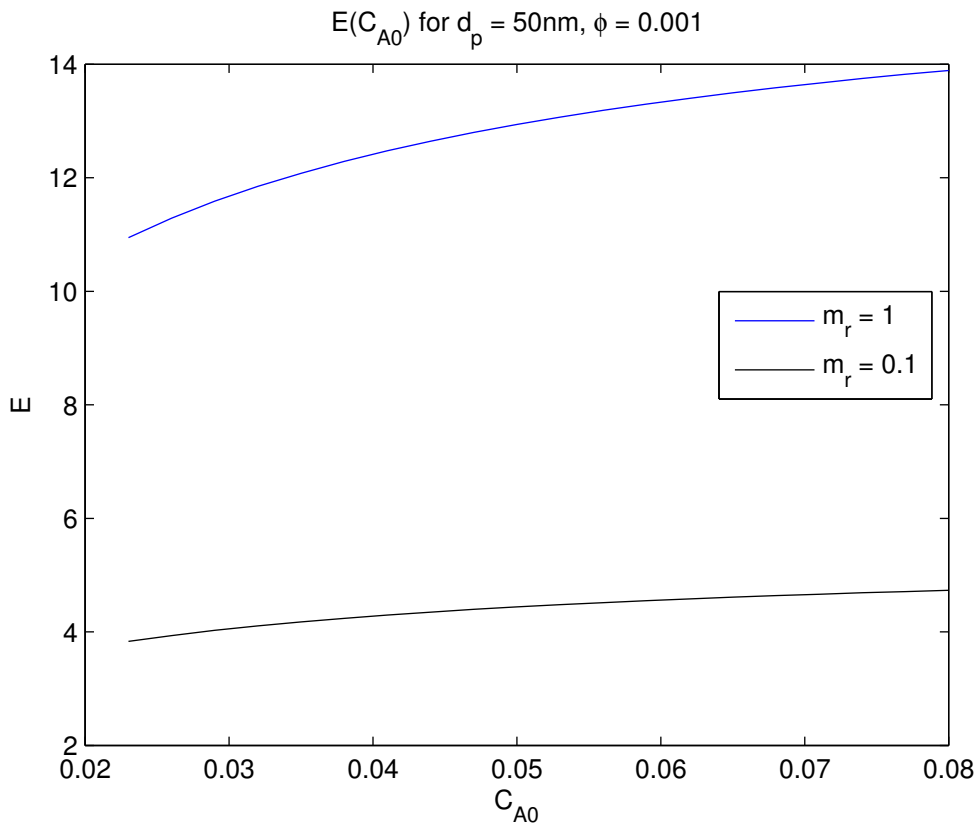
4.4.2 Επίδραση της μέσης διαμέτρου των νανοσωματιδίων



Σχήμα 4.3: Μεταβολή της ενίσχυσης της απορρόφησης συναρτήσει της μέσης διαμέτρου για διάφορα m_r . $\phi=0.001$.

Η ενίσχυση της απορρόφησης εξαρτάται και από τη μέση διάμετρο των σωματιδίων, η οποία θεωρείται σταθερή. Στο διάγραμμα 4.3 εμφανίζεται η εξάρτηση αυτή, για διαμέτρους μέχρι και $1\mu\text{m}$, για $\phi = 0.001$, με παράμετρο την ικανότητα προσρόφησης του νανοσωματιδίου m_r . Για μεγάλες προσροφητικές ικανότητες υπάρχει μείωση της ενίσχυσης της απορρόφησης όσο αυξάνει η διάμετρος των σωματιδίων. Είναι λογικό, διότι για μικρές διαμέτρους ο αριθμός των σωματιδίων θα είναι μεγαλύτερος, και κατ' επέκταση θα είναι μεγαλύτερη και η διεπιφάνεια υγρού-στερεού. Για μικρές προσροφητικές ικανότητες, ειδικά για μικρές διαμέτρους, τα νανοσωματίδια θα κορεστούν σε μικρό χρόνο και θα εξαφανιστεί γρήγορα η επίδρασή τους στην απορρόφηση. Για το συνδυασμό των δύο παραπάνω λόγων υπάρχει αρχικά αύξηση και στη συνέχεια μείωση του E . Παρατηρείται έντονη διαφορά του συντελεστή E για διαφορετικές προσροφητικές ικανότητες στις μικρές διαμέτρους και η ασυμπτωτική σύγκλισή του για μεγάλες διαμέτρους στο 1, ανεξάρτητα από την προσροφητική ικανότητα των σωματιδίων.

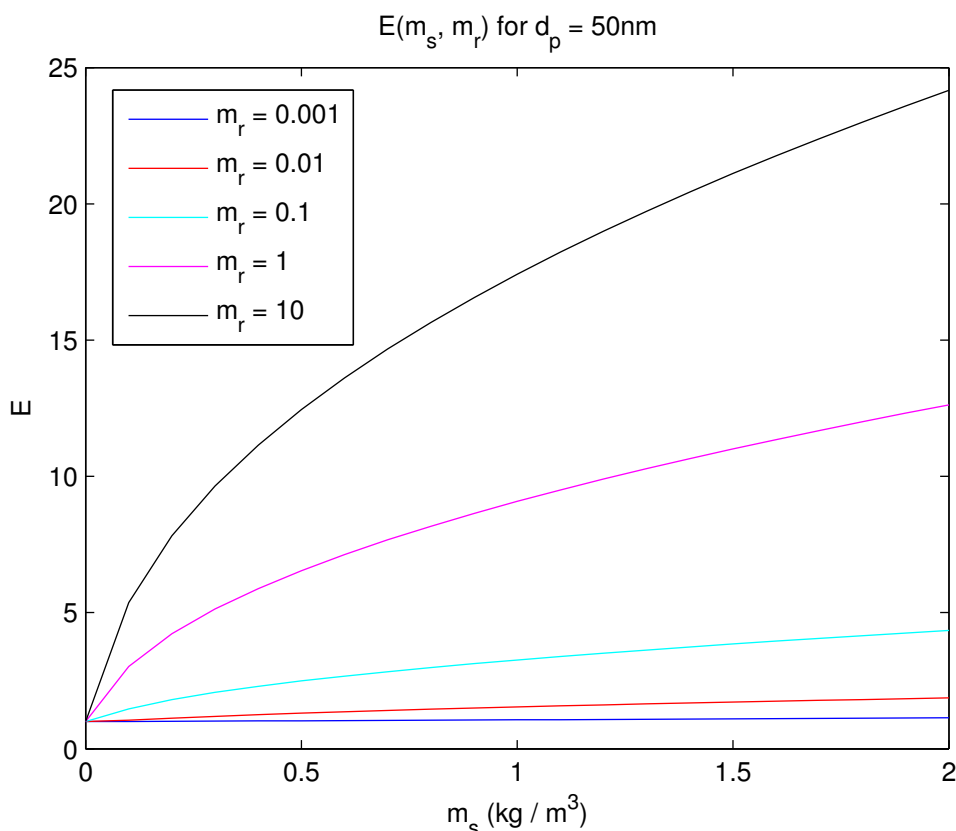
4.4.3 Επίδραση της συγκέντρωσης τους διοξειδίου στη διεπιφάνεια αερίου-υγρού



Σχήμα 4.4: Μεταβολή της ενίσχυσης της απορρόφησης συναρτήσει της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα στη διεπιφάνεια αερίου-υγρού για διάφορα m_r . $d_p=50\text{nm}$, $\phi=0.001$.

Η συγκέντρωση στη διεπιφάνεια αερίου-υγρού επηρεάζει και το τελικό αποτέλεσμα που θα έχουν τα νανοσωματίδια στην απορρόφηση. Στο διάγραμμα 4.4 φαίνεται και η επίδραση της ικανότητας προσρόφησης των νανοσωματιδίων, για $d_p = 50\text{nm}$ και $\phi=0.001$. Παρατηρείται πως όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση τόσο μεγαλύτερη είναι και η ενίσχυση της απορρόφησης, με πιο έντονες διαφορές για μεγάλες προσροφητικές ικανότητες. Αυτό συμβαίνει καθώς υπάρχει μεγαλύτερη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα για να δεσμευτεί. Για μικρές προσροφητικές ικανότητες η μεγαλύτερη συγκέντρωση επηρεάζει λιγότερο, καθώς τα νανοσωματίδια επέρχονται σε κορεσμό γρήγορα και δε μπορούν να δεσμεύσουν την μεγαλύτερη ποσότητα. Για μεγάλες προσροφητικές ικανότητες η μεγαλύτερη ποσότητα δεσμεύεται από τα σωματίδια, τα οποία έχουν μεγαλύτερο περιθώριο μέχρι να επέλθουν σε κορεσμό.

4.4.4 Επίδραση της ποσότητας των νανοσωματιδίων



Σχήμα 4.5: Μεταβολή της ενίσχυσης της απορρόφησης συναρτήσει της συγκέντρωσης των σωματιδίων στο υγρό για διάφορα m_r . $d_p=50\text{nm}$.

Στο διάγραμμα 4.5 φαίνεται η μεταβολή της ενίσχυσης της απορρόφησης σε σχέση με τη συγκέντρωση των σωματιδίων στο υγρό. Ο άξονας x εμφανίζεται σε μονάδες συγκέντρωσης m_s και όχι σε ογκομετρικό κλάσμα (0 - 0.11%). Παρατηρείται πως όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων, τόσο ενισχύεται η απορρόφηση, με μικρότερο όμως ρυθμό για μεγάλες συγκεντρώσεις. Το E φτάνει μεγάλες τιμές για μεγάλη προσροφητική ικανότητα, καθώς είναι αρκετά μικρή και η διάμετρος του σωματιδίου. Οι τιμές αυτές είναι αρκετά μεγάλες, καθώς δε λαμβάνεται υπ' όψιν η συσσωμάτωση των σωματιδίων. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις, και ιδιαίτερα για μεγάλες διαμέτρους, η συσσωμάτωση των σωματιδίων δυσχεραίνει αισθητά τη μεταφορά μάζας. Το φαινόμενο αυτό, αν και παραβλέπεται, θα μπορούσε να ενσωματωθεί στο υπάρχον μοντέλο με την αλλαγή της διαμέτρου των σωματιδίων. Η θεώρηση μίας μεγαλύτερης διαμέτρου όσο αυξάνει η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων θα προσομοίωνε κατάλληλα το φαινόμενο. Η αναμενόμενη μορφή των διαγραμμάτων αυτών είναι η αύξηση αρχικά της ενίσχυσης και στη συνέχεια η διατήρησή της σε περίπου σταθερό επίπεδο, αυξανόμενο όσο αυξάνεται η προσροφητική ικανότητα. Σε ακόμα μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αναμένεται η μείωση του E , καθώς η αρνητική επίδραση της συσσώρευσης πολλών σωματιδίων ξεπερνά τη θετική επίδραση της κίνησης Brown και της διάσπασης των φυσαλίδων.

Κεφάλαιο 5

Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική μελέτη

5.1 Συμπεράσματα

Σε αυτή την εργασία έγινε βιβλιογραφική αναφορά των μεθόδων δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα πριν την καύση, από το καυσαέριο και σε καθαρές συνθήκες οξυγόνου.

Στη συνέχεια αναφέρεται η εξέλιξη των νανορευστών, δηλαδή ρευστών, στα οποία έχουν διασκορπιστεί νανοσωματίδια για τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους. Παρουσιάζονται οι μέχρι τώρα έρευνες και εφαρμογές τους. Καταγράφονται οι βασικότερες πειραματικές σχέσεις που έχουν διατυπωθεί για τις θερμοφυσικές τους ιδιότητες.

Τέλος, μελετάται η απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα με τη χρήση νανοσωματιδίων. Εξηγούνται οι μηχανισμοί που διέπουν τη μεταφορά μάζας με τη βοήθεια των νανοσωματιδίων. Αναπτύσσεται πλήρως το θεωρητικό μοντέλο, δηλαδή οι παραδοχές που έγιναν, η μαθηματική θεμελίωση του φαινομένου και η διακριτοποίηση των εξισώσεων για την επίλυσή τους από υπολογιστικό κώδικα που αναπτύχθηκε στο προγραμματιστικό περιβάλλον MATLAB.

Από τα αποτελέσματα εξάγονται τα εξής συμπεράσματα:

- ▷ Η απορρόφηση ενισχύεται με το χρόνο. Από ένα χρονικό σημείο και έπειτα η ενίσχυση παραμένει σχεδόν σταθερή.
- ▷ Η ενίσχυση αυτή εντείνεται όσο μεγαλύτερη είναι η προσροφητική ικανότητα των νανοσωματιδίων. Η προσροφητική ικανότητα επηρεάζει σημαντικά την ενίσχυση, παρουσιάζοντας μία διαφορά της τάξης των 21 μονάδων για διαφορά m_T πέντε τάξεων μεγέθους.
- ▷ Η μέση διάμετρος των νανοσωματιδίων επηρεάζει αρνητικά την ενίσχυση της απορρόφησης για μικρές και μεγάλες προσροφητικές ικανότητες. Για μέσες τιμές της, η ενίσχυση αυξάνει για μικρές διαμέτρους και στη συνέχεια μειώνεται για μεγαλύτερες. Ασυμπτωτικά για μεγάλες διαμέτρους η ενίσχυση φτάνει το 1.
- ▷ Η ενίσχυση της απορρόφησης αυξάνει όσο αυξάνει και η συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα στη διεπιφάνεια αερίου-υγρού.

- ▷ Όσο αυξάνει η ποσότητα των νανοσωματιδίων τόσο αυξάνει η απορρόφηση.
- ▷ Όσο πιο μεγάλη είναι η προσροφητική ικανότητα των νανοσωματιδίων, τόσο λιγότερο διεισδύει το διοξείδιο του άνθρακα στο υγρό.

Οι ενισχύσεις της απορρόφησης που βρέθηκαν είναι μεγαλύτερες από το αναμενόμενο για μεγάλες διαμέτρους, καθώς δεν έχει ληφθεί υπ' όψιν η συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων, η οποία και θα δυσκόλευε αισθητά την κίνηση των νανοσωματιδίων, και κατ' επέκταση θα επηρέαζε αρνητικά την ενίσχυση της απορρόφησης.

5.2 Προτάσεις για μελλοντική μελέτη

Η βιβλιογραφία για θεωρητικά μοντέλα απορρόφησης αερίων με βοήθεια νανοσωματιδίων, αλλά και πειραματικών δεδομένων για να χρησιμοποιηθούν από τα μοντέλα αυτά, δεν είναι ιδιαίτερα εκτενής. Η περαιτέρω μελέτη του φαινομένου θα μπορούσε να περιλαμβάνει τα παρακάτω:

1. Την ενσωμάτωση της συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων στο υπάρχον μοντέλο, ώστε να προσομοιώνεται πιο ρεαλιστικά το φαινόμενο, για παράδειγμα με τη δημιουργία μιας σχέσης μεταξύ της διαμέτρου των νανοσωματιδίων και της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων.
2. Την εξέταση της επίδρασης της κατανομής της διαμέτρου των νανοσωματιδίων γύρω από τη μέση τιμή.
3. Τη χρήση του μοντέλου και για διαφορετικούς συνδυασμούς νανοσωματιδίων, υγρών και αερίων. Αν οι τιμές των πειραματικών παραμέτρων ήταν γνωστές θα ήταν δυνατή η εφαρμογή του μοντέλου και για διαφορετικά μέσα.
4. Την εξέταση των μηχανισμών της χημικής κινητικής που μπορεί για ορισμένα μέσα να λαμβάνουν χώρα και να επηρεάζουν την απορρόφηση.

Πίνακας Συμβόλων

Λατινικά Σύμβολα

a	θερμοκρασιακή αγωγιμότητα (m^2 / s)
B	αδιάστατη σταθερά που χρησιμοποιείται στην εξίσωση 4.3.1
C_p	ειδική θερμοχωρητικότητα (kJ / kgK)
C_A	συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας χωρίς νανοσωματίδια (kmol / m^3)
C_{A0}	συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας στη διεπιφάνεια
–	αερίου-υγρού (kmol / m^3)
C_{AD}	συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας στο τμήμα του βασικού
–	ρευστού (kmol / m^3)
C_{AS}	συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας στην επιφάνεια των
–	νανοσωματιδίων (kmol / m^3)
d	διάμετρος (m)
D	συντελεστής διάχυσης λαμβάνοντας υπ' όψιν την κίνηση brown (m^2 / s)
D_0	συντελεστής διάχυσης καθαρού υγρού (m^2 / s)
E	στιγμιαίος παράγοντας ενίσχυσης της απορρόφησης
\bar{E}	μέσος όρος παράγοντα ενίσχυσης της απορρόφησης ως προς το χρόνο
g	επιτάχυνση βαρύτητας ($=9.81 \text{ m} / \text{s}^2$)
Gr	αδιάστατος αριθμός Grashof
J_A	ρυθμός απορρόφησης χωρίς νανοσωματίδια ($\text{kmol} / \text{m}^2\text{s}$)
\bar{J}_A	στιγμιαίος μέσος όρος του ρυθμού απορρόφησης
–	χωρίς νανοσωματίδια ($\text{kmol} / \text{m}^2\text{s}$)
J_{AD}	ρυθμός απορρόφησης με νανοσωματίδια ($\text{kmol} / \text{m}^2\text{s}$)
\bar{J}_{AD}	στιγμιαίος μέσος όρος του ρυθμού απορρόφησης
–	με νανοσωματίδια ($\text{kmol} / \text{m}^2\text{s}$)
k	συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας (W / mK)
k_b	αδιάστατος συντελεστής πίσω ρυθμού ανταλλαγής νανοσωματιδίων
k_B	σταθερά του Boltzmann ($= 1.3807 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$)
k_d	συντελεστής προσρόφησης της διαλυμένης ουσίας (m^3 / kmol)
k_f	συντελεστής εμπρός ρυθμού ανταλλαγής νανοσωματιδίων (m^3 / kg)
k_L	συντελεστής μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού (m / s)
k_p	συντελεστής μεταφοράς μάζας στερεού-υγρού (m / s)
k_s	συντελεστής προσκόλλησης σωματιδίων (m^3 / kg)
L_e	χαρακτηριστικό μήκος (m)
m	αδιάστατη σταθερά που χρησιμοποιείται στην εξίσωση 4.3.1

m_r	προσοφορική ικανότητα των ναοσωματιδίων
m_s	συγκέντρωση των ναοσωματιδίων (kg / m^3)
Nu	αδιάστατος αριθμός Nusslet
Pe	αδιάστατος αριθμός Peclet
Pr	αδιάστατος αριθμός Prandtl
q	προσοφούμενη ποσότητα διαλυμένης ουσίας
–	ανά μονάδα μάζας σωματιδίων (kmol / kg)
q_m	μέγιστη ποσότητα του προσοφούμενου αερίου (kmol / kg)
q_{th}	ροή θερμότητας (W / m^2)
R_d	ρυθμός προσρόφησης των ναοσωματιδίων ($\text{kmol} / \text{m}^2\text{s}$)
Re	αδιάστατος αριθμός Reynolds
Sc	αδιάστατος αριθμός Schmidt
Sh	αδιάστατος αριθμός Sherwood
t	χρόνος (s)
T	θερμοκρασία (K)
u	ταχύτητα ρευστού (m / s)
x	απόσταση στην κατεύθυνση x
y	απόσταση στην κατεύθυνση y
z	απόσταση στην κατεύθυνση z

Ελληνικά Σύμβολα

α	πραγματικό κλάσμα κάλυψης της διεπιφάνειας
–	αερίου-υγρού από τα ναοσωματίδια
α_{max}	μέγιστο δυνατό κλάσμα κάλυψης της διεπιφάνειας
–	αερίου-υγρού από τα ναοσωματίδια
α_p	διεπιφάνεια υγρού-στερεού (m^2 / m^3)
δ	βάθος διείσδυσης στο υγρο φιλμ (m)
μ	δυναμική συνεκτικότητα ($\text{N s} / \text{m}^2$)
ν	κινηματική συνεκτικότητα (m^2 / s)
ρ	πυκνότητα (kg / m^3)
τ_c	χρόνος παραμονής του στοιχειώδους ρευστού στο φιλμ διείσδυσης (s)
ϕ	ογκομετρικό κλάσμα ναοσωματιδίων

Δείκτες

∞	περιβάλλοντος
<i>bf</i>	βασικού ρευστού
<i>brown</i>	λόγω της κίνησης <i>brown</i>
<i>nf</i>	νανορευστού
<i>p</i>	νανοσωματιδίου

Αυτή η σελίδα έχει σκοπίμως αφεθεί κενή

Βιβλιογραφία

- [1] Ε.Κακαράς και Σ.Καρέλλας. *Αντιρρυπαντική Τεχνολογία Θερμικών Σταθμών*. Εκδόσεις ΤΣΟΤΡΑΣ, Αθήνα, 2013.
- [2] World Nuclear Association. Global electricity demand by fuel. <http://www.world-nuclear.org/info/Energy-and-Environment/Uraniu,-Electricity-and-Climate-Change/>, 2014.
- [3] Intergovernmental Panel on Climate Change. *Carbon dioxide capture and storage*. Cambridge University Press, 2006.
- [4] Ziegler Warren. The role of heat exchangers in post-combustion CO₂ capture. In *Spring Meeting and 7th Global Congress on Process Safety*, 2011.
- [5] M.Wang, A.Lawal, P.Stephenson, J.Sidders, C.Ramshaw, and H Yeung. Post-combustion CO₂ Capture with Chemical Absorption: A State-of-the-art Review. *Chemical Engineering Research and Design*, 89:1609–1624, September 2011.
- [6] Anusha Kothandaraman. *Carbon Dioxide Capture by Chemical Absorption: A solvent Comparison Study*. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, June 2010.
- [7] Emmanuel Keskes, Claire S. Adjiman, Amparo Galindo, and George Jackson. A physical absorption process for the capture of CO₂ from CO₂-rich natural gas streams. In *The greenhouse gas control technologies*, 2006.
- [8] Cheng-Hsiu Yu, Chih-Hung Huang, and Chung-Sung Tan. A Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption. *Aerosol and Air Quality Research*, 12:745–769, 2012.
- [9] Newpoint Gas. Membrane separation. http://www.newpointgas.com/naturalgas_carbondioxide.php, 2014.
- [10] Arnold J. Bloom. Methods for capturing carbon dioxide. Technical report, Encyclopedia of Earth, May 2012.
- [11] Aiman Fatima. Cryogenic separation of H₂S. <http://biogasprocessing.blogspot.gr/2012/02/cryogenic-separation-of-h2s.html>, 2012.
- [12] Mark Janssen, Vincent Verbruggen, Chloe Hegaret, Samaneh Kheyrrooz, Sam Madhani, Milo Swinkels, and Jorg Trampe. Liquefaction of carbon dioxide from biogas upgrading. Technical report, Eindhoven university of Technology, January 2010.

- [13] John M. Repasky, Lori L. Anderson, VanEric E. Stein, Phillip A. Armstrong, and Edward P. Foster. Itm oxygen technology : scale-up toward clean energy applications. In *International Pittsburgh Coal Conference*, October 2012.
- [14] Juan Adanez, Alberto Abad, Francisco Garcia-Labiano, Pilar Gayan, and Luis F. de Diego. Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(2):215 – 282, 2012.
- [15] Καφετζής Κωνσταντίνος. Νανορευστά : Ιδιότητες και εφαρμογές. Master’s thesis, National Technical University of Athens (NTUA), Σεπτέμβριος 2009.
- [16] Sarit K. Das, Stephen U. S. Choi, Wenhua Yu, and T. Pradeep. *Nanofluids : Science and Technology*. John Wiley and Sons, Inc, Hoboke, New Jersey, 2008.
- [17] R. Saidur, K.Y. Leong, and H.A. Mohammad. A review on applications and challenges of nanofluids. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(3):1646 – 1668, 2011.
- [18] J. Koo and C. Kleinstreuer. Laminar nanofluid flow in microheat-sinks. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 48(13):2652 – 2661, 2005.
- [19] Paisarn Naphon, Seta Klangchart, and Somchai Wongwises. Numerical investigation on the heat transfer and flow in the mini-fin heat sink for {CPU}. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 36(8):834 – 840, 2009.
- [20] Reiyu Chein and Jason Chuang. Experimental microchannel heat sink performance studies using nanofluids. *International Journal of Thermal Sciences*, 46(1):57 – 66, 2007.
- [21] S.-C. Tzeng, C.-W. Lin, and K.D. Huang. Heat transfer enhancement of nanofluids in rotary blade coupling of four-wheel-drive vehicles. *Acta Mechanica*, 179(1-2):11–23, 2005.
- [22] C. Choi, H.S. Yoo, and J.M. Oh. Preparation and heat transfer properties of nanoparticle-in-transformer oil dispersions as advanced energy-efficient coolants. *Current Applied Physics*, 8(6):710 – 712, 2008. Nano Korea 2006 Symposium 4th Nano Korea 2006 Symposium.
- [23] Topnews. Nanofluids to be used to make new types of cameras, microdevices, and displays. <http://www.topnews.in/nanofluids-be-used-make-new-types-cameras-microdevices-and-displays-221378>, 2009.
- [24] Cong Tam Nguyen, Gilles Roy, Christian Gauthier, and Nicolas Galanis. Heat transfer enhancement using Al_2O_3 -water nanofluid for an electronic liquid cooling system. *Applied Thermal Engineering*, 27(8–9):1501 – 1506, 2007.

- [25] Weiting Jiang, Guoliang Ding, and Hao Peng. Measurement and model on thermal conductivities of carbon nanotube nanorefrigerants. *International Journal of Thermal Sciences*, 48(6):1108 – 1115, 2009.
- [26] R. X. Wang, B. Hao, and G. Z. Xie. A refrigerating system using hfc134a and mineral lubricant appended with n-tio2(r) as working fluids. *Proceedings of the 4th International Symposium on HAVC*, pages 888–892, 2003. Cited By (since 1996):26.
- [27] K. J. Wang, G. L. Ding, and W. T. Jiang. Nano-scale thermal transporting and its use in engineering. *Proceedings of the 4th Symposium on Refrigeration and Air Condition*, pages 66–75, 2006. Cited By (since 1996):9.
- [28] Sheng shan Bi, Lin Shi, and Li li Zhang. Application of nanoparticles in domestic refrigerators. *Applied Thermal Engineering*, 28(14–15):1834 – 1843, 2008.
- [29] Hao Peng, Guoliang Ding, Weiting Jiang, Haitao Hu, and Yifeng Gao. Heat transfer characteristics of refrigerant-based nanofluid flow boiling inside a horizontal smooth tube. *International Journal of Refrigeration*, 32(6):1259 – 1270, 2009.
- [30] R.R. Srikan, D.N. Rao, M.S. Subrahmanyam, and K.P. Vamsi. Applicability of cutting fluids with nanoparticle inclusion as coolants in machining. *Proc IMechE Part J: Eng Tribol*, 223, 2009.
- [31] Devdatta P. Kulkarni, Ravikanth S. Vajjha, Debendra K. Das, and Daniel Oliva. Application of aluminum oxide nanofluids in diesel electric generator as jacket water coolant. *Applied Thermal Engineering*, 28(14–15):1774 – 1781, 2008.
- [32] K. K. Kuo, G. A. Risha, B. J. Evans, and E. Boyer. Potential usage of energetic nano-sized powders for combustion and rocket propulsion. *Mat Res Soci*, 800:3–14, 2004. Cited By (since 1996):14.
- [33] Omid Mahian, Ali Kianifar, Soteris A. Kalogirou, Ioan Pop, and Somchai Wongwises. A review of the applications of nanofluids in solar energy. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 57(2):582 – 594, 2013.
- [34] T. P. Otanicar, P. E. Phelan, R. S. Prasher, G. Rosengarten, and R. A. Taylor. *J.Renewable Sustainable Energy*, 2:033102, 2010. Cited By (since 1996):1.
- [35] H. Tyagi, P. Phelan, and R. Prasher. *J SOL ENERG-T ASME*, 131:041004, 2009. Cited By (since 1996):1.
- [36] R. A. Taylor, P. E. Phelan, T.P. Otanicar, C.A. Walker, M. Nguyen, S. Trimble, and R. Prasher. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 3:023104, 2011. Cited By (since 1996):1.
- [37] Y. He, S. Wang, J. Ma, F. Tian, and Y. Ren. Experimental study on the light-heat conversion characteristics of nanofluids. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 3(4):494–496, 2011. Cited By (since 1996):5.

- [38] KHULLAR Vikrant, TYAGI Himanshu, PHELAN Patrick E., OTANICAR Todd P., SINGH Harjit, TAYLOR Robert A., and BANERJEE Debjyoti. Solar energy harvesting using nanofluids-based concentrating solar collector. *Journal of nanotechnology in engineering and medicine (Print)*, 3(3), 2012. eng.
- [39] T. P. Otanicar and J. S. Golden. Comparative environmental and economic analysis of conventional and nanofluid solar hot water technologies. *Environmental Science and Technology*, 43(15):6082–6087, 2009. Cited By (since 1996):26.
- [40] Tooraj Yousefi, Farzad Veysi, Ehsan Shojaeizadeh, and Sirius Zinadini. An experimental investigation on the effect of $Al_2O_3-H_2O$ nanofluid on the efficiency of flat-plate solar collectors. *Renewable Energy*, 39(1):293 – 298, 2012.
- [41] Tooraj Yousefi, Farzad Veysi, Ehsan Shojaeizadeh, and Sirius Zinadini. An experimental investigation on the effect of $MWCNT-H_2O$ nanofluid on the efficiency of flat-plate solar collectors. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 39(0):207 – 212, 2012.
- [42] T. Yousefi, E. Shojaeizadeh, F. Veysi, and S. Zinadini. An experimental investigation on the effect of pH variation of $MWCNT-H_2O$ nanofluid on the efficiency of a flat-plate solar collector. *Solar Energy*, 86(2):771 – 779, 2012.
- [43] M.N. Pantzali, A.A. Mouza, and S.V. Paras. Investigating the efficacy of nanofluids as coolants in plate heat exchangers (pHE). *Chemical Engineering Science*, 64(14):3290 – 3300, 2009.
- [44] Lingling Zhang, Yulong Ding, Malcolm Povey, and David York. ZnO nanofluids – a potential antibacterial agent. *Progress in Natural Science*, 18(8):939 – 944, 2008.
- [45] Razieh Jalal, Elaheh K. Goharshadi, Maryam Abareshi, Majid Moosavi, Abbas Yousefi, and Paul Nancarrow. ZnO nanofluids: Green synthesis, characterization, and antibacterial activity. *Materials Chemistry and Physics*, 121(1–2):198 – 201, 2010.
- [46] W. Yu, D. M. France, S. U. S. Choi, J. L. Routbort, and Energy Systems. *Review and assessment of nanofluid technology for transportation and other applications*. May 2007.
- [47] Xiang-Qi Wang and Arun S. Mujumdar. A review on nanofluids - part ii: experiments and applications. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 25(4), 2008.
- [48] Jacopo Buongiorno and Lin-wen Hu. *8. Innovative Technologies: Two-Phase Heat Transfer in Water-Based Nanofluids for Nuclear Applications Final Report*. July 2009.

- [49] Changwei Pang, Jae Won Lee, and Yong Tae Kang. Review on combined heat and mass transfer characteristics in nanofluids. *International Journal of Thermal Sciences*, 87(0):49 – 67, 2015.
- [50] Jin-Kyeong Kim, Jun Young Jung, and Yong Tae Kang. The effect of nanoparticles on the bubble absorption performance in a binary nanofluid. *International Journal of Refrigeration*, 29(1):22 – 29, 2006.
- [51] Carlos Amaris, Mahmoud Bourouis, and Manel Vallès. Passive intensification of the ammonia absorption process with $\text{nh}_3/\text{lino}_3$ using carbon nanotubes and advanced surfaces in a tubular bubble absorber. *Energy*, 68(0):519 – 528, 2014.
- [52] Yong Tae Kang, Hyun June Kim, and Kang Il Lee. Heat and mass transfer enhancement of binary nanofluids for $\text{h}_2\text{o}/\text{libr}$ falling film absorption process. *International Journal of Refrigeration*, 31(5):850 – 856, 2008.
- [53] Liu Yang, Kai Du, Xiao Feng Niu, Bo Cheng, and Yun Feng Jiang. Experimental study on enhancement of ammonia–water falling film absorption by adding nano-particles. *International Journal of Refrigeration*, 34(3):640 – 647, 2011.
- [54] Yimin Xuan and Wilfried Roetzel. Conceptions for heat transfer correlation of nanofluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 43(19):3701 – 3707, 2000.
- [55] Cho Y. Pak BC. Hydrodynamic and heat transfer study of dispersed fluids with submicron metallic oxide particles, 1998.
- [56] Samy Joseph Palm, Gilles Roy, and Cong Tam Nguyen. Heat transfer enhancement with the use of nanofluids in radial flow cooling systems considering temperature-dependent properties. *Applied Thermal Engineering*, 26(17–18):2209 – 2218, 2006.
- [57] R. L. Hamilton and O. K. Crosser. Thermal conductivity of heterogeneous two-component systems. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 1(3):187–191, 1962.
- [58] Seok Pil Jang and Stephen U. S. Choi. Role of brownian motion in the enhanced thermal conductivity of nanofluids. *Applied Physics Letters*, 84(21):4316–4318, 2004.
- [59] W. Yu and S.U.S. Choi. The role of interfacial layers in the enhanced thermal conductivity of nanofluids: A renovated maxwell model. *Journal of Nanoparticle Research*, 5(1-2):167–171, 2003.
- [60] Junemoo Koo and Clement Kleinstreuer. A new thermal conductivity model for nanofluids. *Journal of Nanoparticle Research*, 6(6):577–588, 2004.
- [61] Calvin H. Li and G. P. Peterson. Experimental investigation of temperature and volume fraction variations on the effective thermal conductivity of nanoparticle suspensions (nanofluids). *Journal of Applied Physics*, 99(8):–, 2006.

- [62] J. Buongiorno. Convective transport in nanofluids. *Journal of Heat Transfer*, 128:240–250, 2005.
- [63] Hrishikesh E. Patel, T. Sundararajan, and Sarit K. Das. An experimental investigation into the thermal conductivity enhancement in oxide and metallic nanofluids. *Journal of Nanoparticle Research*, 12(3):1015–1031, 2010.
- [64] Massimo Corcione. Rayleigh-bénard convection heat transfer in nanoparticle suspensions. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 32(1):65 – 77, 2011.
- [65] Ravikanth S. Vajjha, Debendra K. Das, and Praveen K. Namburu. Numerical study of fluid dynamic and heat transfer performance of Al_2O_3 and CuO nanofluids in the flat tubes of a radiator. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 31(4):613 – 621, 2010.
- [66] I.P. Koronaki, M.T. Nitsas, and V. Papaefthimiou. A review on the thermal conductivity and viscosity models of nanofluids - impact on convection coefficient calculations. *Proceedings of ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, 2014.
- [67] H. C. Brinkman. The viscosity of concentrated suspensions and solutions. *The Journal of Chemical Physics*, 20(4):571–571, 1952.
- [68] Sidi El Bécaye Maïga, Samy Joseph Palm, Cong Tam Nguyen, Gilles Roy, and Nicolas Galanis. Heat transfer enhancement by using nanofluids in forced convection flows. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 26(4):530 – 546, 2005. CHT'04.
- [69] Sidi El Bécaye Maïga, Cong Tam Nguyen, Nicolas Galanis, Gilles Roy, Thierry Maré, and Mickaël Coqueux. Heat transfer enhancement in turbulent tube flow using Al_2O_3 nanoparticle suspension. *International Journal of Numerical Methods for Heat and Fluid Flow*, 16(3):275–292, 2006.
- [70] Weerapun Duangthongsuk and Somchai Wongwises. An experimental study on the heat transfer performance and pressure drop of TiO_2 -water nanofluids flowing under a turbulent flow regime. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 53(1–3):334 – 344, 2010.
- [71] Ravikanth S. Vajjha, Debendra K. Das, and Devdatta P. Kulkarni. Development of new correlations for convective heat transfer and friction factor in turbulent regime for nanofluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 53(21–22):4607 – 4618, 2010.
- [72] G.A. Sheikhzadeh, A. Arefmanesh, M.H. Kheirkhah, and R. Abdollahi. Natural convection of Cu -water nanofluid in a cavity with partially active side walls. *European Journal of Mechanics - B/Fluids*, 30(2):166 – 176, 2011.
- [73] H. Saleh, R. Roslan, and I. Hashim. Natural convection heat transfer in a nanofluid-filled trapezoidal enclosure. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 54(1–3):194 – 201, 2011.

- [74] Khalil Khanafer, Kambiz Vafai, and Marilyn Lightstone. Buoyancy-driven heat transfer enhancement in a two-dimensional enclosure utilizing nanofluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 46(19):3639 – 3653, 2003.
- [75] Israel Torres Pineda, Chang Kyoung Choi, and Yong Tae Kang. {CO₂} gas absorption by {CH₃OH} based nanofluids in an annular contactor at low rotational speeds. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 23(0):105 – 112, 2014.
- [76] Sumin LU, Youguang MA, Chunying ZHU, and Shuhua SHEN. The enhancement of {CO₂} chemical absorption by {K₂CO₃} aqueous solution in the presence of activated carbon particles. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 15(6):842 – 846, 2007.
- [77] Sumin LU, Min XING, Yan SUN, and Xiangjun DONG. Experimental and theoretical studies of {CO₂} absorption enhancement by nano-al₂o₃ and carbon nanotube particles. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 21(9):983 – 990, 2013.
- [78] S.-W. Park, B.-S. Choi, and J.-W. Lee. Effect of elasticity of aqueous colloidal silica solution on chemical absorption of carbon dioxide with 2-amino-2-methyl-1-propanol. *Korea Australia Rheology Journal*, 18(3):133–141, 2006.
- [79] S.-W. Park, B.-S. Choi, and J.-W. Lee. Chemical absorption of carbon dioxide into aqueous colloidal silica solution with diethanolamine. *Separation Science and Technology*, 41(14):3265–3278, 2006. cited By (since 1996)4.
- [80] S.-W. Park, B.-S. Choi, S.-S. Kim, and J.-W. Lee. Chemical absorption of carbon dioxide into aqueous colloidal silica solution containing monoethanolamine. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 13(1):133–142, 2007. cited By (since 1996)4.
- [81] S.-W. Park, B.-S. Choi, S.-S. Kim, B.-D. Lee, and J.-W. Lee. Absorption of carbon dioxide into aqueous colloidal silica solution with diisopropanolamine. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14(2):166–174, 2008. cited By (since 1996)6.
- [82] S. Krishnamurthy, P. Bhattacharya, P.E. Phelan, and R.S. Prasher. Enhanced mass transport in nanofluids. *Nano Letters*, 6(3):419–423, 2006. cited By (since 1996)172.
- [83] Innocent Nkurikiyimfura, Yanmin Wang, and Zhidong Pan. Heat transfer enhancement by magnetic nanofluids—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21(0):548 – 561, 2013.
- [84] Seyedeh-Saba Ashrafmansouri and Mohsen Nasr Esfahany. Mass transfer in nanofluids: A review. *International Journal of Thermal Sciences*, 82(0):84 – 99, 2014.

- [85] R.L. Kars, R.J. Best, and A.A.H. Drinkenburg. The sorption of propane in slurries of active carbon in water. *The Chemical Engineering Journal*, 17(3):201 – 210, 1979.
- [86] J.P. Wen, X.Q. Jia, and W. Feng. Hydrodynamic and mass transfer of gas-liquid-solid three-phase internal loop airlift reactors with nanometer solid particles. *Chemical Engineering and Technology*, 28(1):53–60, 2005. cited By (since 1996)12.
- [87] Endre Nagy, Tivadar Feczko, and Balázs Koroknai. Enhancement of oxygen mass transfer rate in the presence of nanosized particles. *Chemical Engineering Science*, 62(24):7391 – 7398, 2007. 8th International Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering.
- [88] J.F. Demmink, A. Mehra, and A.A.C.M. Beenackers. Gas absorption in the presence of particles showing interfacial affinity: case of fine sulfur precipitates. *Chemical Engineering Science*, 53(16):2885 – 2902, 1998.
- [89] H. Vinke, G. Bierman, P.J. Hamersma, and J.M.H. Fortuin. Adhesion of small catalyst particles to gas bubbles: determination of small effective solid—liquid—gas contact angles. *Chemical Engineering Science*, 46(10):2497 – 2506, 1991.
- [90] S.H. Shen, Y.G. Ma, C.Y. Zhu, and S.M. Lu. Absorption enhancement of carbon dioxide in aqueous activated carbon slurries. *CIESC Journal*, 58(4):835, 2007.
- [91] Fabrizio Scala. Mass transfer around freely moving active particles in the dense phase of a gas fluidized bed of inert particles. *Chemical Engineering Science*, 62(16):4159 – 4176, 2007.