

## Теплоаккумулирующие материалы на основе наномодифицированного парафина, управляемые магнитным полем

Александр В. Щегольков	<sup>1</sup>	Energynano@yandex.ru
Алексей В. Щегольков	<sup>1</sup>	alex5000@mail.ru
Виктор С. Ягубов	<sup>1</sup>	vitya-y@mail.ru
Александр С. Зорин	<sup>1</sup>	zorin619@bk.ru
Александр В. Кобелев	<sup>1</sup>	kobelev77@rambler.ru

<sup>1</sup> Тамбовский государственный технический университет улица Советская, 106, г. Тамбов, 392000, Россия

**Аннотация.** В статье представлены исследования наномодифицированных теплоаккумулирующих материалов управляемых магнитным полем. В качестве материала обладающего эффектом накопления энергии в фазовом переходе использован парафин. Для модифицирования парафина применены углеродные нанотрубки. Для синтеза углеродных нанотрубок использован катализатор Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO. Процесс синтеза основан на CVD методе. Описана методика получения наномодифицированного парафина обладающего ферромагнитными свойствами. Для придания ферромагнитных свойств парафину в него вводился предварительно измельченный с углеродными нанотрубками ферромагнитный порошок. Для ферромагнитного порошка была использована механоактивация, что обеспечило получение частиц со средним размером в 5 мкм. Анализ режимов управления зарядом теплоаккумулирующего материала на основе парафина был осуществлен с помощью бесконтактного метода измерения температурного поля. Для этого использовался тепловизор FLUKE Ti9 с приемником излучений 160 x 120 и матрицей в фокальной плоскости и диапазоном измерений от -20 до +250°C. Морфологию и структуру синтезированных углеродных нанотрубок изучали посредством сканирующей электронной микроскопии (просвечивающий электронный микроскоп Hitachi H-800). Изучено поведение модифицированного парафина в условиях минерального моторного масла под воздействием электромагнитных полей. Предложена конструкция теплового аккумулятора для работы с магнитоуправляемым теплоаккумулирующим материалом. Установлено что, теплоперенос в системе обеспечивается двумя одновременно происходящими процессами естественной и термомагнитной конвекцией. В свою очередь конвекция может быть реализована за счет изменения магнитной восприимчивости при изменении температуры и при геометрическом изменении положения магнита или группы магнитов.

**Ключевые слова:** тепловой аккумулятор, углеродные нанотрубки, магнитное поле, тепловая энергия.

## Heat storage materials based on nanomodified paraffin, controlled by a magnetic field

Alexandr V. Shchegolkov	<sup>1</sup>	Energynano@yandex.ru
Aleksei V. Shchegolkov	<sup>1</sup>	alex5000@mail.ru
Victor S. Yagubov	<sup>1</sup>	vitya-y@mail.ru
Alexander S. Zorin	<sup>1</sup>	zorin619@bk.ru
Alexander V. Kobelev	<sup>1</sup>	kobelev77@rambler.ru

<sup>1</sup> Tambov State Technical University Sovetskaya str., 106, Tambov, 392000, Russia

**Abstract.** The article presents studies of nano-modified heat-accumulating materials controlled by a magnetic field. Paraffin is used as a material with the effect of energy accumulation in the phase transition. Carbon nanotubes are used to modify paraffin. For the synthesis of carbon nanotubes used catalyst Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO. The synthesis process is based on the CVD method. The method of obtaining nanomodified paraffin with ferromagnetic properties is described. To impart paraffin ferromagnetic properties, a ferromagnetic powder previously ground with carbon nanotubes was introduced into it. Mechanical activation was used for the ferromagnetic powder, which provided particles with an average size of 5 μm. The analysis of charge control regimes of a paraffin-based heat-accumulating material was carried out using a non-contact method for measuring the temperature field. For this purpose, the FLUKE Ti9 thermal imager with a 160 x 120 radiation detector and a matrix in the focal plane and a measurement range from -20 to +250°C was used. The morphology and structure of the synthesized carbon nanotubes were studied by scanning electron microscopy (a Hitachi H-800 transmission electron microscope). The behavior of the modified paraffin in the conditions of mineral motor oil under the influence of electromagnetic fields was studied. The design of a heat accumulator for working with a magnetically controlled heat-accumulating material is proposed. It is established that the heat transfer in the system is provided by two simultaneously occurring processes of natural and thermomagnetic convection. In turn, convection can be realized by changing the magnetic susceptibility with a change in temperature and with a geometric change in the position of a magnet or a group of magnets.

**Keywords:** heat storage, carbon nanotubes, magnetic field, thermal energy.

Для цитирования

Щегольков А.В., Щегольков А.В., Ягубов В.С., Зорин А.С., Кобелев А.В. Теплоаккумулирующие материалы на основе наномодифицированного парафина, управляемые магнитным полем // Вестник ВГУИТ. 2018. Т. 80. № 4. С. 344–348. doi:10.20914/2310-1202-2018-4-344-348

For citation

Shchegolkov A.V., Shchegolkov A.V., Yagubov V.S., Zorin A.S., Kobelev A.V. Heat storage materials based on nanomodified paraffin, controlled by a magnetic field. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2018. vol. 80. no. 4. pp. 344–348. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2018-4-344-348

### **Введение**

Повышение эффективности теплотехнического оборудования основано на применении новых технологических приемов и теплоаккумулирующих материалов (ТМ). Появление нового типа теплоаккумулирующих материалов может быть реализовано с помощью технологий наномодифицирования. В этом отношении особое значение приобретает применение углеродных нанотрубок.

ТМ используются для создания тепловых аккумуляторов (ТА). Наиболее эффективными считаются ТМ, способные накапливать тепловую энергию в фазовом переходе [1, 2]. Дальнейшее совершенствование (ТМ) может быть связано с введением для них новых функциональных возможностей, к которым следует отнести особые ферромагнитные свойства. Однако материалы, обладающие способностями к обратимым фазовым переходам, как правило, парамагнетики. Для придания им ферромагнитных свойств необходимо вводить в них ферромагнитные частицы. Это затруднительно, т.к. ферромагнитные частицы выступают инородными структурами и выпадают в осадок. По этой причине следует рассмотреть особые технологические приемы, которые позволят ввести в их структуру ферромагнитные частицы.

При исследовании композиций, содержащих углеродные волокна, авторы работы [3] утверждают, что уменьшение количества контактов между высокотеплопроводными частицами должно быть сведено к минимуму. Современные исследования демонстрируют повышение теплопроводности суспензий при увеличении длины чешуек графена [4]. Данный эффект объясняется баллистическим режимом теплопроводности низкочастотных акустических фононов [5]. Также в [5] представлены экспериментальные результаты, которые демонстрируют увеличение теплопроводности парафина практически на 2 порядка при использовании графенов. Концентрация графена в парафине составляла 20 % по массе, толщина и длина чешуек 1–8 нм и 500–10000 нм соответственно [5]. Следует отметить сильную зависимость теплопроводности от содержания графена в парафине. При использовании авторам работы [6] концентрации в 10 раз меньшей, чем в [5], теплопроводность нанокompозита увеличилась лишь на 60 %.

В статье [10] представлено практическое применение модифицированного графеном парафина для Li-ion аккумулятора. Показано, что введение 20% графена может обеспечить увеличение теплопроводности до 50 W/mK при сохранении возможности накопления тепла

на эффекте фазового перехода. Однако высокая стоимость графена приводит к необходимости искать материалы, которые позволяют повышать теплопроводность при меньших концентрациях и обладают низкой стоимостью. К таким материалам можно отнести графены, обладающие магнитными свойствами. В статье [11] показаны исследования теплопроводности материалов с эффектом самовыравнивания в структуре модифицированного материала. В статье представлен метод синтеза нанокompозитного графена с наночастицами Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Самовыравнивание “магнитного графена” улучшает теплопроводность композитов и эпоксидных смол. Улучшение теплопроводности с ориентированными заполнителями происходит при низких концентрациях порядка ~1%. В то же время авторы работы [11] рассматривают материалы, не обладающие эффектом фазового перехода. В этом отношении исследование вопросов введения управляемых наноструктур в материалы с фазовыми переходами является важной научной и практической задачей.

Анализ научно-технической литературы позволяет сделать вывод о том, что наномодифицирование парафинов углеродными наноструктурными материалами (нановолокна, нанотрубки, графены) позволяет существенно изменять теплофизические характеристики. Наномодифицированный теплоаккумулирующий материал будет обладать более высоким уровнем функциональных возможностей, приводящих к взаимодействию его с электромагнитным полем. Это обеспечит возможность управляемого координирования в пространстве различных жидких сред теплоаккумулирующих гранул, а также более интенсивный режим накопления тепловой энергии за счет конвективного перемешивания. За счет управляемости скорость заряда/разряда теплового аккумулятора может увеличиться в 2 раза.

**Цель работы** – выявление механизмов теплообмена в тепловых аккумуляторах в присутствии магнитоуправляемых частиц.

### **Материалы и методы**

Достижение поставленного результата основано на использовании подходов направленного синтеза углеродных наноструктур и выработке эффективных методов модификации за счет энергетических воздействий магнитными полями и ультразвуковым излучением. С целью модифицирования парафина используем направленный синтез катализаторов Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO (регулируемые диаметр, дефектность, уд. поверхность и др.).

Приготовленный Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO катализатор имеет чешуйчатую структуру.

Использование полученного катализатора в процессе ГФХО (источник углерода пропан-бутановая смесь,  $t = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 40 мин) позволяет получать однородный наноструктурный материал с удельной поверхностью 306,2 м<sup>2</sup>/г, представляющий собой протяженные нитевидные образования диаметром 15–20 нм и длиной более 2 мкм.

После этого УНМ (углеродные нанотрубки) механоактивируется с предварительно размолотым до 5 мкм цинковым ферритом ЕЕ65В в шаровой мельнице в течение 20 мин.

Модифицирование парафинов полученными УНМ, имеющими нужную морфологию, обеспечит взаимодействие на молекулярном уровне и позволит создать устойчивый материал с теми характеристиками, которые требуются для формирования ТМ. Модифицирование происходит в процессе фазового перехода парафина, когда он переходит в жидкое состояние при температуре, при которой достигается порог его термического разложения, что обеспечивает возможность реагирования УНМ с молекулами парафина. Для инициации этого процесса необходимо воздействие ультразвука, что обеспечивает явление кавитации в объеме расплавленного парафина. Для обеспечения нужной ориентации интегрированных в УНМ структур при остывании расплавленный парафин подвергается воздействию магнитного поля. После этого материал подвергается механическому воздействию в экструдере с фторопластовым шнеком. Мощность приводного двигателя экструдера 1 кВт, при частоте вращения 60 об/мин. Далее полученный материал гранулируется в пресс-грануляторе с доведением гранул до размера от 1 до 2 мм. В итоге отдельные гранулы представляют собой сферы с диаметром от 1 до 2 мм. После этой операции гранулы засыпаются в жидкость-носитель.

Жидкостью-носителем являлось минеральное моторное масло Optimum 15W – 40 (Роснефть, Россия). Моторное масло и магнитный наполнитель взвешивались на весах AdventurerPro фирмы OHAUS с точностью  $\pm 0,5$  мг. После этого наполнитель вводился в моторное масло и тщательно перемешивался. Полученная плотная взвесь разбавлялась жидкостью-носителем и механически размешивалась до получения коллоидного раствора. Для бесконтактного измерения температурного поля в ТМ был использован тепловизор FLUKE Ti9 с приемником излучений 160 x 120 и матрицей в фокальной плоскости и диапазоном измерений от  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+250\text{ }^{\circ}\text{C}$  с погрешностью  $\pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Морфологию и структуру синтезированных УНТ изучали посредством сканирующей электронной микроскопии (просвечивающий электронный микроскоп Hitachi H-800). Магнитная индукция для неодимовых магнитов составила 1250 мТл. Разработанная методика исследований позволила экспериментально исследовать температурные режимы в наномодифицированном материале под действием магнитного поля.

### Результаты и обсуждение

Морфология синтезированного наноматериала представлена на рисунке 1 и 2

Структура данного материала представлена на микрофотографиях, полученных ПЭМ (рисунок 2).

На рисунке 3 представлено поведение наномодифицированного ТМ, распределенного в жидкости-носителе, при действии на неё магнитного поля, созданного постоянным магнитом (1250 мТл).

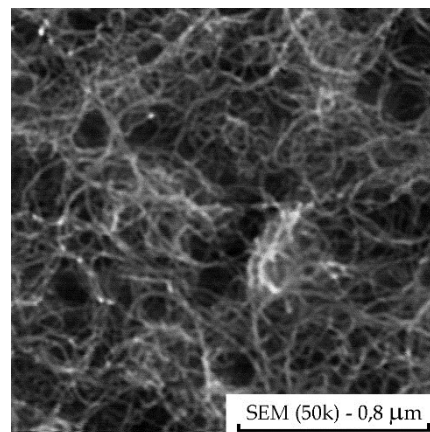


Рисунок 1. СЭМ изображения УНТ, синтезированных на Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO катализаторе

Figure 1. Images of UNT, synthesized on Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO Catalyst

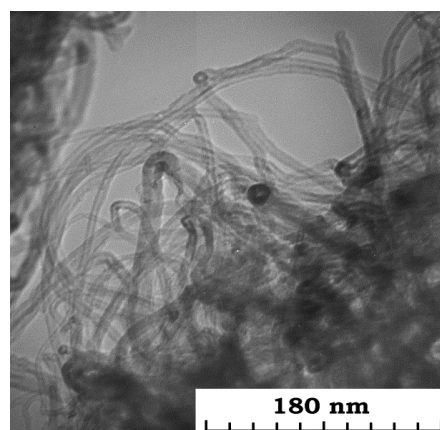


Рисунок 2. Структура УНМ, синтезированного на Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO катализаторе

Figure 2. The structure of the UNM synthesized on Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO Catalyst



Рисунок 3. Ферромагнитная жидкость под действием магнитного поля

Figure 3. Ferromagnetic liquid under the influence of magnetic field

На рисунке 4 показано распределение температурного поля в емкости, содержащей наномодифицированный парафин с ферромагнитными частицами, распределенный в синтетическом масле, в результате действия магнитного поля, создаваемого постоянным магнитом цилиндрической формы. Источник теплового потока расположен в нижней части емкости в виде плоского электронагревателя мощностью 200 Вт и площадью 0,0027 м<sup>2</sup>. При таких параметрах нагревателя тепловой поток составляет 74 кВт/м<sup>2</sup>. В случае обычной конвекции слои, имеющие более высокую температуру, перемещаются в верхнюю часть емкости, т.к. имеют меньшую плотность. Скорость такой конвекции невысокая, что снижает эффективность заряда теплового аккумулятора. Для интенсификации процесса используется постоянный магнит, который, создавая магнитное поле в определенной части емкости, заставляет перемещаться ТМ именно в эту часть емкости. При нагреве ТМ происходит изменение ферромагнитных свойств. Так, нагретый ТМ обладает более низкой магнитной восприимчивостью.

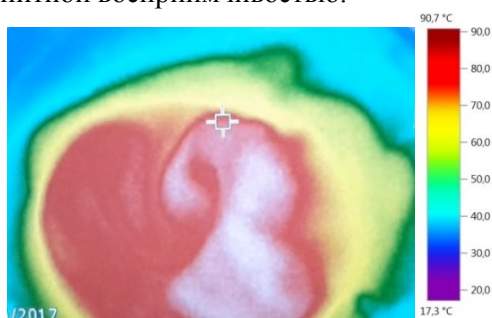


Рисунок 4. Анализ температурного режима ТМ

Figure 4. Analysis of temperature Mode of ТМ

Из рисунка 4 следует возможность управления внутренними теплообменными процессами в ТМ, что способствует более эффективному режиму заряда / разряда и последующему хранению тепловой энергии, т.к. ТМ с ферромагнитными частицами может располагаться в емкости без соприкосновения со стенками корпуса ТА.

### Разработка ТА на основе наномодифицированного парафина

Основными режимами для ТА являются режимы заряда и разряда тепловой энергией. Для этих режимов необходимо реализовать контролируемый темп как накопления тепловой энергии, так и отдачи. Для режима заряда необходимо обеспечить наибольшую скорость получения тепловой энергии даже при условии падения разности температур, которая может быть связана с уменьшением температуры от приемного устройства (элемента технологического оборудования). При этом КПД ТА серьезным образом зависит от режима разряда, т.к. в случае неполного разряда остается тепловая энергия (для пассивных ТА – может достигать до 40%).

На рисунке 5 показано устройство управляемого ТА. В емкости (выполненной из полимерного материала) 1 располагаются теплообменные элементы 2. В емкость заливается магнитоуправляемый ТМ. На стороне емкости, где имеются теплообменные элементы, имеется группа неодимовых магнитов. Внутренний теплообмен осуществляется на основе эффекта термомагнитной конвекции.

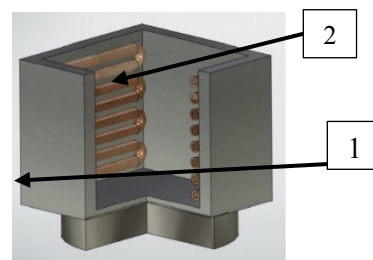


Рисунок 5. Устройство ТА на управляемого теплоаккумулирующего материала

Figure 5. Device on the controlled heat-accumulating material

### Заключение

Теплоперенос в системе обеспечивается двумя одновременно происходящими процессами естественной и термомагнитной конвекции. В свою очередь, конвекция может быть реализована за счет изменения магнитной восприимчивости при изменении температуры и геометрическом изменении положения магнита или группы магнитов.

Обоснована принципиальная схема ТА с управляемым процессом приема и передачи тепловой энергии на основе ТМ с ферромагнитными свойствами.

Обоснован эффективный состав ТМ на основе минерального масла с ферромагнитными частицами, парафином и углеродными нанотрубками.

### Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Тамбовской области в рамках научного проекта № 18-43-680012

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Бекман Г., Гилли П. Тепловое аккумулярование энергии. М.: Мир, 1987. 272 с.
- 2 Левенберг В.Д., Ткач М.Р., Гольстрем В.А. Аккумулярование тепла. К.: Техника, 1991. 112 с.
- 3 Fan L., Khodadadi J.M. Thermal conductivity enhancement of phase change materials for thermal energy storage: A review // Renewable and sustainable energy reviews. 2011. V. 15. P. 24–46.
- 4 Xu X., Pereira L.F., Wang Y., Wu J. et al. Length-dependent thermal conductivity in suspended single-layer grapheme // Nature communication. 2014. V. 5. № 3689. P. 1–6.
- 5 Renteria J.D., Nika D.L., Balandin A.A. Graphene thermal properties: applications in thermal management and energy storage // Applied sciences. 2014. V. 4. P. 525–547.
- 6 Абдурахманов Г.М., Лопатин И.К. Основы зоологии и зоогеографии. М.: Академия, 2001. 496 с.
- 7 Liu X., Rao Z. Experimental study on the thermal performance of graphene and exfoliated graphite sheet for thermal energy storage phase changematerial // Thermochimica acta. 2017. V. 647. P. 15–21.
- 8 Sridhar S., Tiwary C., Vinod S., Taha-Tijerina J.J. et al. Field emission with ultralow turn on voltage from metal decorated carbon nanotubes // ACS nano. 2014. V. 8. №. 8. P. 7763–7770.
- 9 Ma R., Hu J., Cai Z., Ju H. Facile synthesis of boronic acid-functionalized magnetic carbon nanotubes for highly specific enrichment of glycopeptides // Nanoscale. 2014. V. 6. №. 6. P. 3150–3156.
- 10 Liu X., Marangon I., Melinte G., Wilhelm C. et al. Design of covalently functionalized carbon nanotubes filled with metal oxide nanoparticles for imaging, therapy, and magnetic manipulation // ACS nano. 2014. V. 8. №. 11. P. 11290–11304.

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Александр В. Щегольков** к.т.н., доцент, кафедра техники и технологии производства нанопроductов, Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская, 106, г. Тамбов, 392000, Россия, Energynano@yandex.ru  
**Алексей В. Щегольков** аспирант, кафедра техники и технологии производства нанопроductов, Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская, 106, г. Тамбов, 392000, Россия, alexxx5000@mail.ru  
**Виктор С. Ягубов** аспирант, кафедра техники и технологии производства нанопроductов, Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская, 106, г. Тамбов, 392000, Россия, vitya-y@mail.ru  
**Александр С. Зорин** аспирант, кафедра технической механики и деталей машин, Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская, 106, г. Тамбов, 392000, Россия, zorin619@bk.ru  
**Александр В. Кобелев** к.т.н., доцент, кафедра электроэнергетики, Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская, 106, г. Тамбов, 392000, Россия, kobelev77@rambler.ru

## КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

Все авторы в равной степени принимали участие в написании рукописи и несут ответственность за плагиат

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ПОСТУПИЛА 15.09.2018

ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 30.10.2018

## REFERENCES

- 1 Beckman G., Ghilli P. Teplovoe akkumulirovanie ehnergii [Thermal energy storage]. Moscow, Mir, 1987. 272 p. (in Russian).
- 2 Levenberg V.D., Tkach M.R., Holstrum V.A. Akkumulirovanie tepla [Heat accumulation]. Kiev, Tehnika, 1991. 112 p. (in Russian).
- 3 Fan L., Khodadadi J.M. Thermal conductivity enhancement of phase change materials for thermal energy storage: A review. Renewable and sustainable energy reviews. 2011. vol. 15. pp. 24–46.
- 4 Xu X., Pereira L.F., Wang Y., Wu J. et al. Length-dependent thermal conductivity in suspended single-layer grapheme. Nature communication. 2014. vol. 5. no. 3689. pp. 1–6.
- 5 Renteria J.D., Nika D.L., Balandin A.A. Graphene thermal properties: applications in thermal management and energy storage. Applied sciences. 2014. vol. 4. pp. 525–547.
- 6 Abdurahmanov G.M., Lopatin I.K. Osnovy zoologii i zoogeografii [Basics of zoology and zoogeography]. Moscow, Akademiya, 2001. 496 p. (in Russian).
- 7 Liu X., Rao Z. Experimental study on the thermal performance of graphene and exfoliated graphite sheet for thermal energy storage phase changematerial. Thermochimica acta. 2017. vol. 647. pp. 15–21.
- 8 Sridhar S., Tiwary C., Vinod S., Taha-Tijerina J.J. et al. Field emission with ultralow turn on voltage from metal decorated carbon nanotubes. ACS nano. 2014. vol. 8. no. 8. pp. 7763–7770.
- 9 Ma R., Hu J., Cai Z., Ju H. Facile synthesis of boronic acid-functionalized magnetic carbon nanotubes for highly specific enrichment of glycopeptides. Nanoscale. 2014. vol. 6. no. 6. pp. 3150–3156.
- 10 Liu X., Marangon I., Melinte G., Wilhelm C. et al. Design of covalently functionalized carbon nanotubes filled with metal oxide nanoparticles for imaging, therapy, and magnetic manipulation. ACS nano. 2014. vol. 8. no. 11. pp. 11290–11304.

## INFORMATION ABOUT AUTHORS

**Alexandr V. Shchegolkov** Cand. Sci. (Engin.), associate professor, technology and technology of production of nanoproducts department, Tambov State Technical University, Sovetskaya str., 106, Tambov, 392000, Russia, Energynano@yandex.ru  
**Aleksei V. Shchegolkov** graduate student, technology and technology of production of nanoproducts department, Tambov State Technical University, Sovetskaya str., 106, Tambov, 392000, Russia, alexxx5000@mail.ru  
**Victor S. Yagubov** graduate student, technology and technology of production of nanoproducts department, Tambov State Technical University, Sovetskaya str., 106, Tambov, 392000, Russia, vitya-y@mail.ru  
**Alexander S. Zorin** graduate student, technical mechanics and machine parts department, Tambov State Technical University, Sovetskaya str., 106, Tambov, 392000, Russia, zorin619@bk.ru  
**Alexander V. Kobelev** Cand. Sci. (Engin.), associate professor, electricity department, Tambov State Technical University, Sovetskaya str., 106, Tambov, 392000, Russia, kobelev77@rambler.ru

## CONTRIBUTION

All authors equally participated in the writing of the manuscript and are responsible for plagiarism

## CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

RECEIVED 9.15.2018

ACCEPTED 10.30.2018