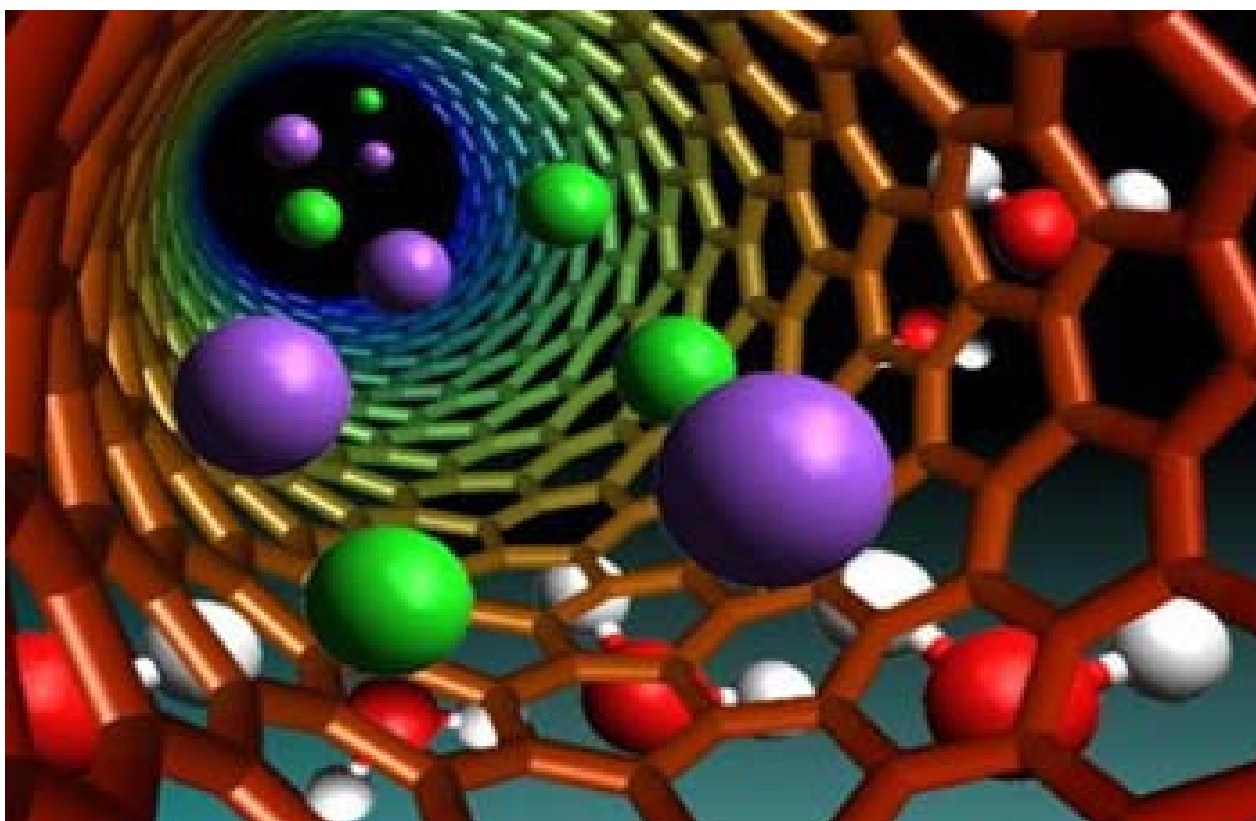


МИНИСТЕРСТВО СВЯЗИ И ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
Исследовательский Центр Высочайших Технологий

С.АБДУЛЛАЕВА, Ф.НАГИЕВ

НАНОГИДРОМЕХАНИКА



Баку - 2011

С.Абдуллаева, Ф.Нагиев. Наногидромеханика, 2011, 158 с.

Приведены результаты исследований динамики жидкостей в углеродных нанотрубках. Анализируется структура жидкости и характер ее течения в нанотрубке. Обзор результатов экспериментов показывает, что моделирование потока жидкости для наноразмерных систем необходимо проводить на основе гипотезы континуума с учетом квантованности жидкости в масштабе длины межмолекулярных расстояний.

Учет особенностей потока позволил построить аналогию поведения жидкости в нанотрубке с течением вязкопластической жидкости Бингама.

Предложена модель массопереноса жидкости в нанотрубке, основанная на возможности формирования пустой прослойки между движущимися частицами жидкости и частицами стенки нанотрубки.

Книга подготовлена в Исследовательском Центре Высоких Технологий. Одобрена к изданию на заседании Научного Совета Центра 13 сентября 2011 года.

Рецензенты: директор GEDA и TDN EOD при компании Thomson Reuters (Нью-Йорк, США) Виталий Соломонович Гинзбург, старший научный сотрудник Стэнфордского Университета (Калифорния, США) Яков Петрович Дворкин.

Допущено Министерством Связи и Информационных Технологий Азербайджанской Республики для использования в учебном процессе студентами высших учебных заведений, аспирантами, а также научными работниками.

Авторы: С.Абдуллаева, Ф.Нагиев, 2011.

Министерство Связи и Информационных Технологий
Азербайджанской Республики
Исследовательский Центр Высоких Технологий, 2011.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
Глава I. Свойства углеродных нанотрубок	28
1.1. Структуры кристаллической решетки алмаза и графита.....	28
1.2. Графен.....	30
1.3. Углеродные нанотрубки.....	31
1.4. Фуллерены.....	33
1.5. Классификация нанотрубок.....	35
1.6. Хиральность.....	27
1.7. Диаметр, угол хиральности и масса однослойной нанотрубки.....	40
Глава II. Факторы, определяющие процессы в микро- и нанофлюидике. Основные гипотезы и законы	45
2.1. Определяющие факторы в наноразмерных системах.....	45
2.2. Электрокинетические процессы в микро - и нанофлюидике.....	47
2.3. Гипотеза сплошной среды.....	49
2.4. Метод молекулярной динамики.....	51
2.5. Уравнение Ван-дер-Ваальса. Закон соответственных состояний.....	55
Глава III. Особенности реологических свойств и структуры жидкости в нанотрубках	60
3.1. Проскальзывание частиц жидкости у стенки.....	60
3.2. Плотность слоя жидкости около стенки углеродной нанотрубки.....	64
3.3. Эффективная вязкость жидкости в нанотрубке.....	66
3.4. Выделение энергии при схлопывании нанотрубки.....	71
Глава IV. Методы исследований течения жидкости в нанотрубках	78
4.1. Обзор опубликованных работ по наногидромеханике.....	78
4.2. Некоторые идеи и подходы при моделировании в наногидродинамике.....	88

Глава V. Приложение наногидромеханики к задачам нефтепромысловой механики	101
5.1. Наноявления в добыче нефти.....	101
5.2. Состав нефти.....	106
5.3. Нанопузырьки газа, нефти в поровых каналах и воде.....	112
5.4. Свойства алюминия.....	123
5.5. Применение порошка алюминия в нефтедобыче.....	136
Литература	151

Введение

В последние годы развивается новое направление в гидромеханике, связанное с нанотехнологиями, - наногидромеханика. Нанотехнология - это совокупность методов производства продуктов с заданной атомарной структурой путем манипулирования атомами и молекулами.

В традиционной гидродинамике изучается движение газов и жидкостей в макроскопических размерах. Микро - и наногидродинамика является областью механики, в которой изучается движение газа и жидкости в размерах, условно относящихся к области нанотехнологий (менее 100 нм = 0,1 мкм).

Внутренняя гидродинамика описывает течения газа в микро - и наноканалах и трубках (в т.ч. нанотрубках). Трубы наименьшего диаметра в природе – это углеродные нанотрубки (УНТ). Лекарственные препараты часто доставляются в организм через микро - отверстия (ионный канал грамицидина имеет диаметр поры 0,4 нм, длина 2,5 нм).

Размеры и свойства поверхности наночастиц, попадающих в организм через органы дыхания, влияют на особенности их перемещения по организму. Результаты исследования, впервые полученные учеными США, могут оказаться полезными как для разработки санитарных норм по работе с наночастицами, так и для разработки новых лекарственных препаратов.

Степень и способ очистки легких от наночастиц, попавших в органы дыхания, зависит от размера и характеристик поверхности нанообъектов. Акира Цуда (Akira Tsuda) из Гарвардской Школы общественного здоровья решил изучить, какое влияние наночастицы, попадающие в организм из-за загрязнения окружающей среды в результате процессов неполного сгорания топлива или промышленных выбросов, поглощаются организмом и/или выводятся из него. Объединившись с группой Джона Франгиони (John Frangioni) Цуда изучил, каким образом такие наночастицы путешествуют по организму.

Исследователи изучили поведение различных флуоресцирующих наночастиц, отличавшихся друг от друга по размеру и составу. Эти частицы вводили в легкие крыс и с помощью проводившейся в режиме реального времени флуоресцентной спектроскопии наблюдали, как частицы поглощаются организмом, мигрируют по органам грызунов, и сколько таких частиц выводится из организма через час после того, как их ввели в организм.

Было обнаружено, что большая часть наночастиц остается в легких, однако, если диаметр наночастиц менее 34 нанометров, они могут мигрировать в лимфатические узлы. Скорость такого перемещения зависит от их размера. Наночастицы большего размера мигрируют медленнее. На скорость перемещения наночастиц также оказывает влияние характеристика их поверхности. Наночастицы с цвиттер-ионной, анионной и полярной поверхностью мигрировали в лимфатические узлы, в то время как наночастицы с катионной поверхностью оставались в пульмональных клетках. Наночастицы с цвиттерионной поверхностью, размер которых, к тому же, был меньше шести нанометров, быстро перемещались в кровеносную систему, после чего выводились из организма через почки.

Таким образом, ясно, что поток жидкости через микро и нано трубках представляет фундаментальный интерес для многих биологических и технических устройств и систем. В связи с этим, в настоящее время интенсивно исследуются течения в каналах нанометрового размера.

Актуальность моделирования потока жидкости через микро и нано трубки также подкрепляется результатами многочисленных экспериментов, проведенных в течение последних двух десятилетий, которые выявили значительные отличия поведения жидкости в объемах с размерами порядка 10 и менее молекулярных диаметров от предсказаний классических континуальных теорий. Анализ показывает, что в микротрубке диаметром 50 нм поток является непрерывным (континуальным), а в микротрубке

диаметром 5 нм - поток неконтиуальный, т.е. существует сильное различие взаимодействия жидкость – стенка в интервале 5-50 нм.

Повышенная пропускная способность мембран из углеродных нанотрубок. Углеродная нанотрубка (УНТ) представляет собой канал, диаметр которого в несколько раз превышает характерный размер атомной частицы, что позволяет их рассматривать как резервуар для хранения газообразных и жидких веществ. Недавно в совместном эксперименте групп из Lawrence Livermore Nat. Lab. и Univ. California, Berkeley (США) было установлено, что нанотрубки могут служить и каналом для транспортировки таких веществ с пропускной способностью на 2-3 порядка выше соответствующих величин, определяемых классической газодинамикой.

В эксперименте пленку из плотно упакованных ($\sim 2,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$) вертикальных двухслойных УНТ выращивали на кремниевом чипе методом химического осаждения паров в присутствии катализатора. Пространство между трубками заполняли нитридом кремния (Si_3N_4), чтобы газ или жидкость проходили только через внутреннюю полость нанотрубок. Излишки нитрида кремния удаляли с обоих торцов чипа ионным травлением, в результате которого нанотрубки с обоих концов раскрывались. Измерения, выполненные при прохождении через нанотрубки коллоидных частиц золота различных размеров, показывают, что полученные мембраны способны пропускать частицы с поперечными размерами между 1.3 и 2 нм.

Пропускную способность полученных мембран определили для воды, а также для следующих газов - H_2 , He , Ne , N_2 , O_2 , Ar , CO_2 , Xe , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_4H_6 , C_4H_8 . Измерения проводили в кнудсеновском режиме. При этом отношение характерной длины пробега молекул газа к диаметру нанотрубки много больше единицы и находится в диапазоне от 10 до 70. Пропускная способность мембраны для различных газов оказалась не одинаковой.

Аналогичные свойства мембран обнаружили ученые из Национальной лаборатории Лоуренса и Калифорнийского университета (США) под

руководством Ольгицы Бакажин (Olgica Bakajin), что позволило им создать быстродействующий фильтр из нанотрубок (Bakajin Olgica и др., 2001), (Chou C.-F. и др. 2003).

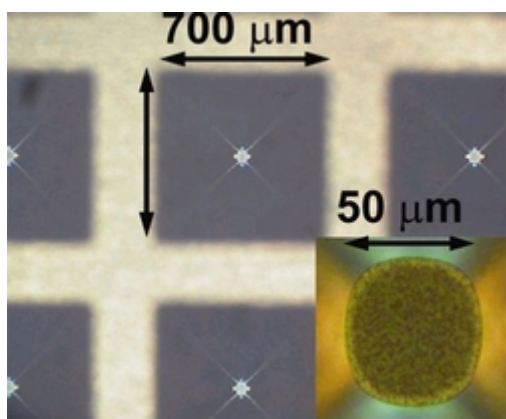


Рис. 1.

Ученые продемонстрировали фильтрующий элемент, в котором роль мембран играют нанотрубки.

С помощью фильтра планировалось изучить транспорт газов и жидкостей через углеродные нанотрубки диаметром менее двух нанометров. На основе ранее разработанной математической модели

транспорта веществ через наноструктуры было сделано предположение, что скорость прохождения веществ через нанотрубки будет крайне высокой. Расчеты ученых вполне оправдались.

Основа нанофильтра - матрица вертикально расположенных двуслойных нанотрубок, синтезированных методом осаждения в паровой фазе на подложку нитрида кремния (рис. 1). Заполнив свободное от нанотрубок пространство нитридом кремния, ученые сделали мембрану, состоящую из нанотрубок, вертикально закрепленных в субстрате. Травлением освободили концы нанотрубок, сделав мембрану "сквозной". В итоге исследователи получили фильтрующий элемент.

Благодаря большой плотности нанопор на единицу площади нанотрубки, физика динамики жидкостей и газов в ней отличается от классической. Как установили ученые, фильтр с плотностью пор $2,5 \cdot 10^{11}$ на $см^2$ пропускает жидкость от 100 до 100 тыс. раз быстрее, чем это предсказывает классическая теория жидкостей. Это позволяет создавать на основе нано-мембраны коммерчески успешные системы фильтрации и опреснения воды, а также фильтры для очистки газов или воздуха. По сравнению с поликарбонатными фильтрами, нанотрубки характеризуются и меньшим пределом пропускаемых частиц.

Различие в скоростях прохождения газов различной массы через мембрану из УНТ указывает на селективность процесса переноса, которую можно использовать для решения задач разделения газов различного сорта или различной изотопной модификации. Многократное превышение пропускной способности мембран на основе УНТ над величиной, характерной для кнудсеновского режима, обусловлено изменением характера взаимодействия молекул газа с внутренними стенками нанотрубки по сравнению с макроскопической поверхностью.

Внутренняя поверхность нанотрубки является гладкой на масштабах длины вплоть до атомного, в то время как макроскопические поверхности пористых материалов обладают шероховатостями на значительно больших масштабах. По этой причине характер взаимодействия атомных частиц со стенками нанотрубки в большей степени соответствует зеркальному отражению, а не диффузному отражению, как это имеет место в случае макроскопических поверхностей. Тем самым газ, распространяющийся по внутренней полости УНТ, испытывает существенно меньшее сопротивление со стороны поверхности, чем это предусматривается классическими выражениями для кнудсеновского течения.

Мембраны на основе УНТ способны пропускать не только газообразные, но также и жидкие вещества. При этом эксперименты показали, что пропускная способность мембран в отношении воды более чем на три порядка величины превышает соответствующее значение, вычисленное на основе классической формулы Хагена-Пуазейля. Этот эффект также связан с отличием характера взаимодействия жидкости с внутренними стенками УНТ по сравнению с макроскопической поверхностью. Жидкость испытывает скольжение по поверхности УНТ, так что в этом случае уже не выполняются традиционно используемые граничные условия, согласно которым скорость течения на стенке равна нулю.

Особенности микро - и наногидродинамики: очень большое отношение поверхности к объему; сравнимость размеров канала с размерами молекул, движущихся по каналам; возможность высокой флуктуации плотности в отличие от макротечений; транспортные свойства (вязкость, диффузия, теплопроводность) могут содержать размерные факторы (как в турбулентности); взаимодействие нанопотока со стенкой может быть определяющим фактором; точной формы граничных условий нет; приближение сплошной среды может нарушаться; в микро - и нанопотоках наблюдаются явления, не существующие в макро- гидродинамике.

На нанометровом масштабе жидкости проявляют нетипичные свойства, например, резкое увеличение вязкости и плотности возле стенок нанокапилляров, изменение термодинамических параметров жидкости, а также нетипичную химическую активность на границе раздела твердой и жидкой фаз.

В экспериментах было обнаружено значительное увеличение эффективной вязкости жидкости в таких объемах по сравнению с ее макроскопическим значением. Показано, что эффективная вязкость жидкости в нанотрубке зависит от диаметра нанотрубки.

Величина эффективной вязкости жидкости в нанотрубке определяется следующим образом. Устанавливается соответствие нанотрубки, заполненной жидкостью, с трубкой, того же размера и с тем же перепадом давлений, в которой реализуется течение Пуазейля, рассматриваемой как гомогенная среда, т.е. жидкости, без учета ее кристаллитного строения. Вязкость течения Пуазейля, которая обеспечивает совпадение расхода с расходом в нанотрубке, называют эффективной вязкостью течения в нанотрубке.

Уменьшение ширины канала приводит к увеличению числа Кнудсена и возрастанию роли поверхностных взаимодействий. При этом макроскопическое описание, рассматривающее газ как непрерывную среду, становится несправедливым. Поэтому для описания таких течений

используют микроскопический подход, основанный на методах кинетической теории, прямом статистическом и молекулярно-динамическом моделировании.

Классическая гидродинамика, не учитывающая атомарное (молекулярное) строение жидкости, не даёт адекватного описания течения жидкостей в наноканалах с шириной порядка 10 и менее молекулярных диаметров.

Одной из главных проблем является то, что нанотехнология оперирует такими величинами, на которые законы классической физики уже не распространяются.

Классическая гидродинамика, не учитывающая атомарное (молекулярное) строение жидкости, не даёт адекватного описания течения жидкостей в наноканалах с шириной порядка 10 и менее молекулярных диаметров.

Следующий вопрос связан с использованием классической или квантовой гидродинамики для описания нанотечений. Квантовая гидродинамика важна там, где нарушаются законы классической физики. Вследствие малых размеров число таких задач в микро - и наногидродинамике существенно больше, чем в классической гидродинамике, в частности, в теплопередаче от жидкости к стенке (фононы) и явлениях, где участвуют электроны (электромагнитные явления).

Как правило, в нанотехнологических приложениях факторы являются комплексными, т.е. важны одновременно электро -, гидро -, магнитные, оптические и др. процессы. При решении задач квантовой гидродинамики необходимо принимать во внимание процессы, в которых существенны квантовые явления (фотоны и электроны), которые имеют минимальные массы, т.к. им соответствуют наибольшие длины волн Де-Бройля, т. е. существенными являются квантовые явления в гидродинамике.

Практическое использование нанотрубок. Одним из наиболее привлекательных направлений использования нанотрубок является

микроэлектроника. Малые размеры, возможность при синтезе получить необходимую электропроводность, механическая прочность и химическая стабильность делают нанотрубки весьма желанным материалом для производства рабочих элементов в микроэлектронике.

Нанотрубки обладают множеством интересных свойств. К примеру, в зависимости от конфигурации атомов в «кристаллической решетке» нанотрубки одного и того же химического состава могут иметь разную проводимость (проявлять склонность, как к «металлическим», так и к «полупроводниковым» свойствам).

Теоретические расчеты показали, что если в идеальной однослойной нанотрубке с хиральностью $(8, 0)$ создать дефект в виде пары пятиугольник-семиугольник, то хиральность трубки в области существования дефекта становится $(7, 1)$. Нанотрубка с хиральностью $(8, 0)$ является полупроводником с шириной запрещенной зоны 1,2 эВ, тогда как нанотрубка с хиральностью $(7, 1)$ является полуметаллом, для которого ширина запрещенной зоны равна нулю. Таким образом, нанотрубка с внедренным дефектом может рассматриваться как гетеропереход металл-полупроводник и служить основой полупроводникового элемента рекордно малых размеров.

В настоящее время усилия ученых направлены на разработку технологии получения углеродных нанотрубок, заполненных проводящим или сверхпроводящим материалом. Итогом решения этой проблемы стало бы создание токопроводящих соединений, которые позволят перейти к производству наноэлектронных приборов, размеры которых будут на один или два порядка меньше ныне существующих.

Единичные нанотрубки можно использовать в качестве тончайших зондов для исследования поверхностей, обладающих шероховатостью на нанометровом уровне. В этом случае используется чрезвычайно высокая механическая прочность нанотрубки. Модуль упругости E вдоль продольной оси нанотрубки составляет примерно 7000 Гпа, тогда как зонды из стали и иридия едва достигают значений $E=200$ и 520 Гпа соответственно. Кроме

того, однослойные нанотрубки, например, могут упруго удлиняться на 16%. Чтобы наглядно представить такое свойство материала у железной спицы длиной 30 см, она должна удлиниться под нагрузкой на 4,5 см, а после снятия нагрузки вернуться к исходной длине. Зонд из нанотрубки со сверхупругими свойствами при превышении некоторого усилия будет изгибаться упруго, обеспечивая тем самым контакт с поверхностью.

Высокие значения модуля упругости углеродных нанотрубок позволяют создать композиционные материалы, обеспечивающие высокую прочность при сверхвысоких упругих деформациях. Из такого материала можно будет сделать сверхлегкие и сверхпрочные ткани для одежды пожарных и космонавтов.

Как известно, прочность – это свойство твёрдых тел сопротивляться разрушению (разделению на части), а также необратимому изменению формы (пластической деформации) под действием внешних нагрузок. Когда цилиндрический образец с площадью поперечного сечения S растягивают силой F , он деформируется сначала упруго (обратимая деформация, см. участок O кривой на рис. 2), а затем пластически, т.е. необратимо (см. **II** рис. 2).

Наверху рис.2 приведено схематическое изображение красного цилиндрического образца с площадью поперечного сечения S , растягиваемого силой F , в результате чего он удлиняется на величину $L - L_0$, где L_0 – первоначальная длина образца. Внизу приведена взаимосвязь между механическим напряжением и относительной деформацией при растяжении образца. Стрелками указаны пределы прочности для титана, стали и бронзы.

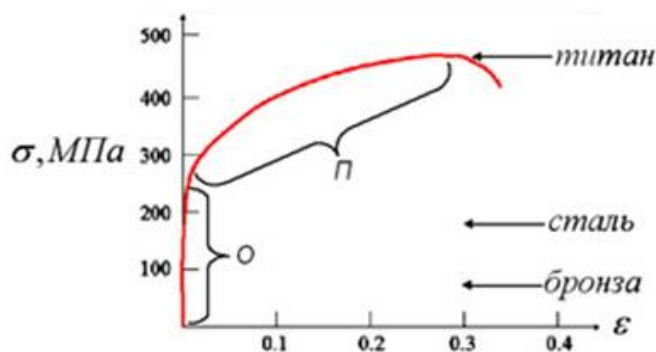
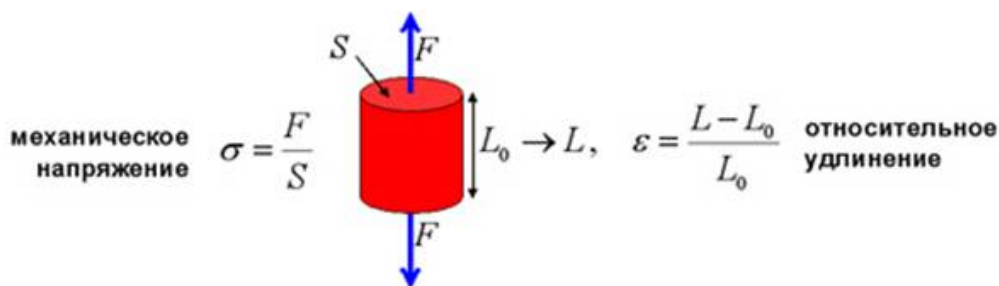


Рис. 2. Схематическое изображение красного цилиндрического образца и взаимосвязь между механическим напряжением и относительной деформацией при растяжении образца.

При деформации структурные неоднородности образца (дефекты кристаллической решётки или дислокации) начинают двигаться и, сталкиваясь с другими, образуют микротрещины. При этом, чем больше этих дислокаций и чем быстрее они смогут двигаться по образцу, тем больше будет образовываться микротрещин при его деформации. Когда растягивающее напряжение σ ($\sigma = F/S$) достигает предела прочности, соседние микротрещины, соединяясь друг с другом, достигают критического размера, и образец разрушается.

Нанопроволока - это монокристалл, в кристаллической решётке которого практически отсутствуют дефекты (дислокации). Кроме того, поверхность нанопроволоки, имеющая чрезвычайно малый радиус кривизны (около 10 нм), сильно сжата и поэтому препятствует движению дислокации наружу, т.е. образованию микротрещины. Всё это приводит к тому, что у нанопроволок почти отсутствует пластическая деформация, а предел прочности в десятки раз выше, чем у обычных образцов (см. рис. 3).

На рис. 3 приведена взаимосвязь между механическим напряжением и относительной деформацией при растяжении микрообразцов разного диаметра из Ni и его сплавов Ni_3Al-Ta (Uchic et al, 2004). Диаметр образцов показан рядом с соответствующими кривыми. Для сравнения красным показана зависимость «напряжение - относительная деформация» для макрообразца. Видно, что предел прочности растёт с уменьшением диаметра проволоки.

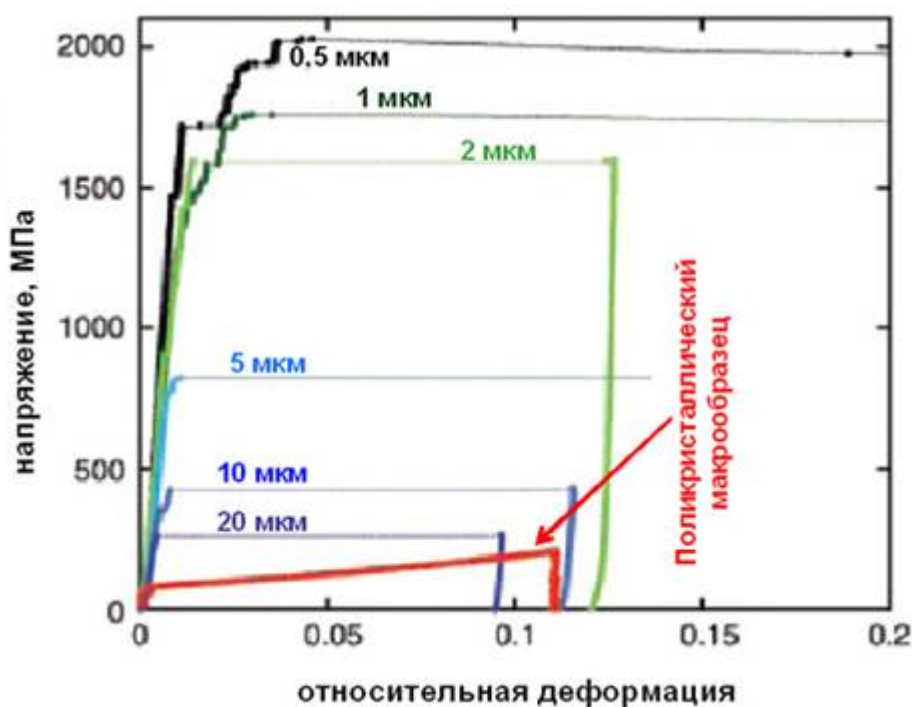


Рис. 3. Взаимосвязь между механическим напряжением и относительной деформацией при растяжении микрообразцов разного диаметра из Ni и его сплавов Ni_3Al-Ta .

Вычислим прочность углеродной нанотрубки. Возьмём одностенную нанотрубку типа «зиг-заг» (см. рис. 4). Закрепим невидимый конец трубки, а к другому её концу приложим растягивающую силу F . На рис. 4 синие отрезки прямых перечёркивают $C - C$ связи, ориентированные вдоль оси трубки, а жёлтая стрелка показывает направление действия растягивающей силы F .

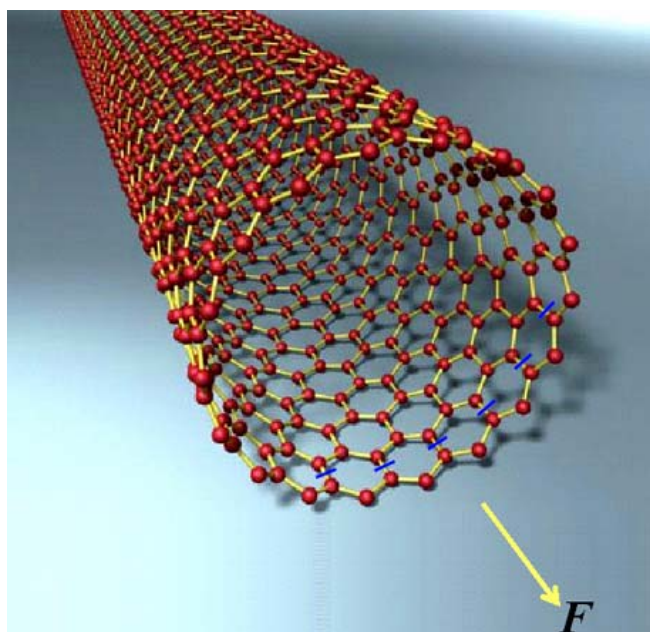


Рис. 4. Схематическое изображение углеродной нанотрубки.

Пусть в нанотрубке атомы углерода образуют между собой одинаковые связи (С-С, σ -связи) и углы между ними равны 120° . Тогда при растяжении нанотрубки эти связи будут растягиваться одинаково. Однако разорваться нанотрубка может самым причудливым образом, зависящим, например, от того, какая С-С связь разорвётся первой.

Чтобы упростить расчёты, предположим, что растяжение разрывает только С-С связи, ориентированные вдоль оси трубки и расположенные в одной плоскости её поперечного сечения (линии разрыва обозначены синими отрезками на рис. 4).

Известно, что расстояние d между ближайшими атомами углерода в нанотрубке приблизительно равно $d=0,15$ нм. Легко показать, что если диаметр трубки равен D , то количество N связей, ориентированных вдоль оси трубки равно:

$$N = \frac{\pi D}{\sqrt{3}d} \quad (1)$$

При этом к каждой С-С связи приложена сила, равная F/N .

Прочность С-С связи можно найти из графика зависимости потенциальной энергии этой связи от расстояния между атомами (рис. 5).

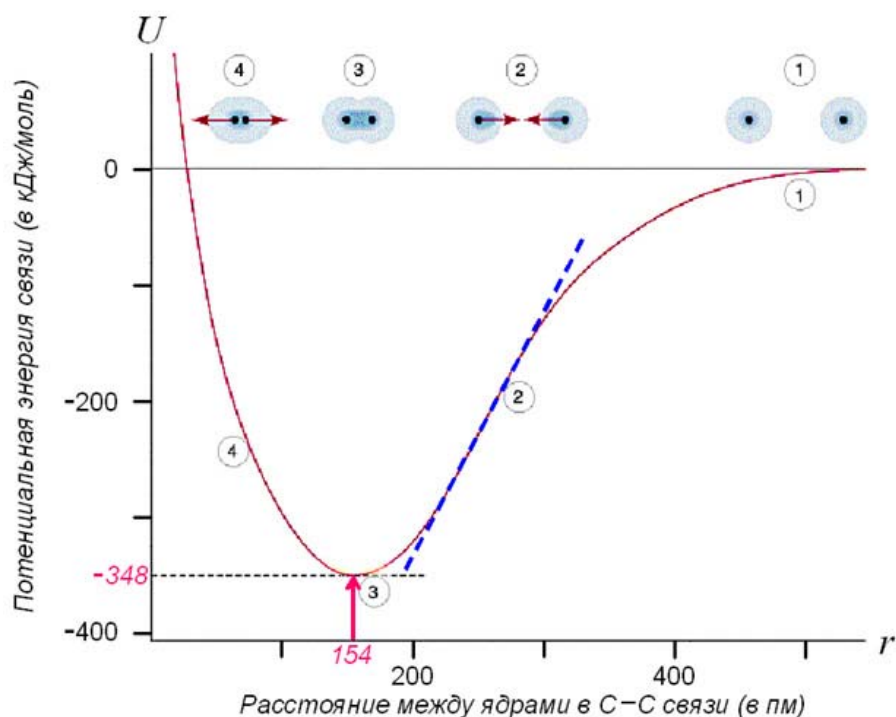


Рис. 5. Зависимость потенциальной энергии моля (т.е. $6 \cdot 10^{23}$) C-C связей от расстояния между ядрами.

Из графика на рис. 5 следует, что потенциальная энергия связи достигает минимума, когда расстояние между ядрами атомов составляет 154 пм. Это и определяет расстояние, на котором находятся атомы углерода в нерастянутой нанотрубке.

Тангенс наклона касательной правой ветви кривой на рис. 5 пропорционален силе F_1 , необходимой для того, чтобы удерживать атомы на данном расстоянии r :

$$F_1 = \frac{\partial U}{\partial r} \cdot \frac{1}{N_A},$$

где N_A – число Авогадро, $6 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$.

Чтобы увеличить расстояние между атомами углерода надо приложить силу F_1 , и если эта сила будет больше максимального тангенса угла наклона (см. синий пунктир на рис. 5), то C-C связь порвётся. Поэтому связь порвётся при

$$F_1 > \frac{348 \cdot 10^3}{154 \cdot 10^{-12} \cdot 6 \cdot 10^{23}} = 3,8 \text{ нН} \quad (2)$$

Нанотрубка разорвётся, когда сила F , растягивающая трубку станет больше $3,8 \cdot N$ нН, где N - число параллельных оси С-С связей в одном поперечном сечении трубки. Пусть диаметр нанотрубки $D=1,5$ нм. Тогда из (1) следует, что $N=18$. Поэтому нанотрубка разорвётся при $F_{\max} > 69$ нН.

Чтобы вычислить прочность σ_{\max} нанотрубки, разделим F_{\max} на площадь поперечного сечения $S = \pi D^2 / 4$:

$$\sigma_{\max} = \frac{F_{\max}}{\pi D^2} \cdot 4 = \frac{4 \cdot 69 \cdot 10^{-9}}{3,14 \cdot 2,25 \cdot 10^{-18}} = 39 \text{ ГПа} \quad (3)$$

Значение, полученное нами, довольно близко к максимальным экспериментально полученным величинам (63 ГПа) и, как и следовало ожидать, гораздо больше прочности самых прочных сортов стали (0,8 ГПа).

Отметим, что у многостенных нанотрубок прочность будет в несколько раз выше!

Для многих технологических применений привлекательна высокая удельная поверхность материала нанотрубок. В процессе роста образуются случайным образом ориентированные спиралевидные нанотрубки, что приводит к образованию значительного количества полостей и пустот нанометрового размера. В результате удельная поверхность материала нанотрубок достигает значений около $600 \text{ м}^2/\text{г}$. Столь высокая удельная поверхность открывает возможность их использования в фильтрах и других аппаратах химических технологий.

Уникальные химические свойства углеродных нанотрубок позволяют очень маленьким молекулам воды просачиваться сквозь них, в то время как вирусы, бактерии, токсичные ионы металлов и ядовитые органические молекулы не могут делать этого.

Благодаря удивительным свойствам, нанотрубки могут иметь применение в самых разнообразных технологических областях, начиная от создания композитных материалов и сверхпрочных нитей, до конструирования наноустройств и нанодатчиков.

Нанотрубки – ёмкости для хранения водорода, самого чистого топлива.

Запасы угля, нефти и газа на Земле ограничены. Кроме того, сжигание обычных видов топлива приводит к накоплению углекислого газа и других вредных примесей в атмосфере, а это в свою очередь – к глобальному потеплению, признаки которого человечество уже испытывает на себе. Поэтому сегодня перед человечеством стоит очень важная задача – чем в будущем заменить традиционные виды топлива?

Выгоднее всего в качестве топлива использовать самый распространённый химический элемент во Вселенной – водород. При окислении (сгорании) водорода образуется вода, и эта реакция идёт с выделением очень большого количества тепла (120 кДж/кг). Для сравнения, удельная теплота сгорания бензина и природного газа в три раза меньше, чем у водорода. Следует также учесть, что при сгорании водорода не образуется вредных для экологии оксидов азота, углерода и серы.

Предложено довольно много достаточно дешёвых и экологически чистых способов получения водорода, однако, хранение и транспортировка водорода до сих пор являлись одной из нерешённых проблем водородной энергетики. Причиной этого служит очень маленький размер молекулы водорода. Из-за этого водород может проникать через микроскопические щели и поры, присутствующие в обычных материалах, а его утечка в атмосферу может приводить к взрывам. Поэтому стенки баллонов для хранения кислорода следует более толстыми, что делает их более тяжёлыми. В целях безопасности лучше охлаждать баллоны с водородом до нескольких десятков $^{\circ}K$, что ещё больше удорожает процесс хранения и транспортировки этого топлива.

Решением проблемы хранения и транспортировки водорода может стать устройство, играющее роль «губки», которая обладала бы способностью всасывать водород и удерживать его неограниченно долго. Очевидно, что такая водородная «губка» должна обладать большой поверхностью и химическим сродством к водороду. Все эти свойства присутствуют у углеродных нанотрубок.

Как известно у углеродных нанотрубок все атомы на поверхности. Один из механизмов поглощения водорода нанотрубками – хемосорбция, то есть адсорбция водорода H_2 на поверхности трубки с последующей диссоциацией и образованием химических связей С–Н. Связанный таким образом водород можно извлечь из нанотрубки, например, при нагреве до 600 оС. Кроме того, молекулы водорода связываются с поверхностью нанотрубок путём физической адсорбции посредством ван-дер-ваальсова взаимодействия.

Как считают исследователи, для создания эффективного топливного элемента необходимо создать водородную «губку», каждый кубический метр которой содержал не менее 63 кг водорода. Другими словами, масса хранящегося в «губке» водорода должна составлять не менее 6,5 % массы «губки». В настоящее время с помощью нанотехнологий в экспериментальных условиях удалось создать водородные «губки», масса водорода в которых превышает 18 %, что открывает широкие перспективы для развития водородной энергетики.

В работе Суетина М.В. и Вахрушева А.В. (Суетин М.В., Вахрушев А.В., 2009) методом молекулярной динамики исследовалась нанокапсула для хранения метана. Нанокапсула состоит из трех нанотрубок: (20,10), (10,10) и (8,8), соединённых вместе. Внутри нанокапсулы находится эндоэдральный комплекс - $K@C60$, имеющий единичный положительный заряд. $K@C60$ используется в качестве запирающей частицы. Его перемещение внутри нанокапсулы осуществляется при помощи электрического поля.

Моделирование осуществлялось методом молекулярной динамики с шагом 1фс. В качестве объекта исследования использовалась нанокапсула, структура которой представлена на рис. 6.

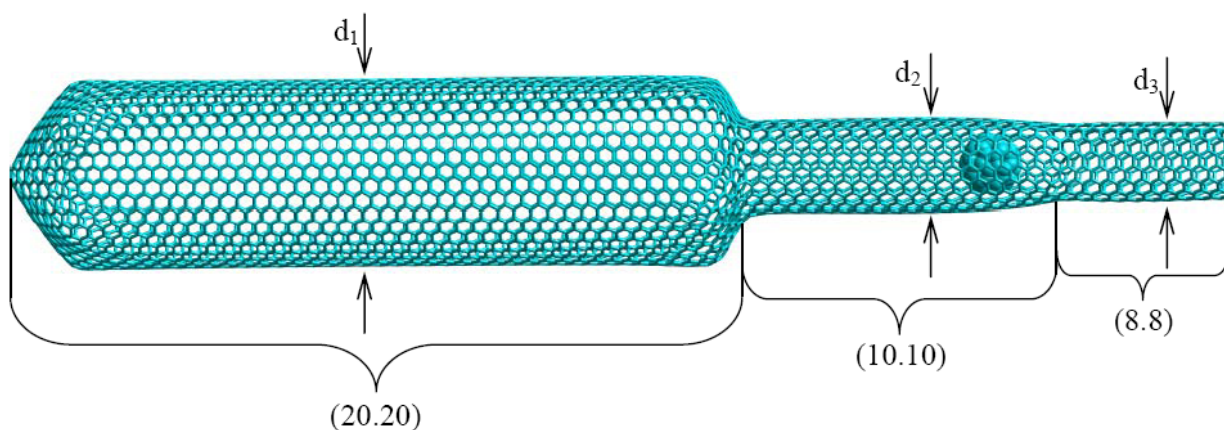


Рис. 6. Нанокapsула для хранения природного газа, состоящий из трёх типов нанотрубок (20,20), (10,10), (8,8) и содержащая $K@C_{60}$.

Нанокapsула состоит из креслообразных нанотрубок различного диаметра: (20,20) - $d_1=25,93\text{Å}=2,593$ нано (1 ангстрем= $10^{-10}\text{ м}=0,1\text{ н}$), (10,10)- $d_2=13,4\text{Å}$ и (8,8) - $d_3=10,74\text{Å}$, объединённых вместе гексагональными кольцами ($d = 0,1295 \cdot (n, n)$). Нанокapsула содержит эндоэдральный комплекс – $K@C_{60}$, в котором атом калий имеет единичный положительный заряд. Символ @ означает, что K содержится внутри C_{60} . Диаметр d_2 нанокapsулы на участке (10,10) достаточно велик для проникновения $K@C_{60}$, но мал, для того чтобы молекулы газов перемещались между $K@C_{60}$ и стенкой нанокapsулы. Диаметр d_3 нанокapsулы на участке (8,8) уже недостаточен для перемещения $K@C_{60}$, однако величина внутреннего пространства достаточна для перемещения молекул метана. Участок нанокapsулы (20,20) служит для накопления и хранения молекул газа. Перемещение эндоэдрального комплекса $K@C_{60}$ в нанокapsуле осуществляется посредством электрического поля, вектор напряжённости которого параллелен стенкам нанокapsулы.

Работу нанокapsулы можно разделить на несколько этапов: адсорбции, хранения и десорбции. На этапе адсорбции эндоэдральный комплекс $K@C_{60}$ находится около основания нанокapsулы (левый конец нанокapsулы - рис. 6). Молекулы метана проникают через отверстие в нанокapsуле и

адсорбируются на её стенках. Для того чтобы перейти к этапу хранения необходимо закрыть входное отверстие нанокapsулы. $K@C_{60}$ при помощи электрического поля перемещается в сторону входного отверстия и блокирует его так, что молекулы метана не могут покинуть нанокapsулу. При достижении участка нанокapsулы - (8,8) $K@C_{60}$ останавливается т.к. не может далее двигаться: размеры внутреннего пространства участка (8,8) меньше размеров $K@C_{60}$. Вследствие давления метана и действия капиллярных сил $K@C_{60}$ остаётся на участке нанокapsулы, представляющего собой нанотрубку (10,10), даже после исчезновения электрического поля. Теперь начинается этап хранения метана. На данном этапе внешние термодинамические условия приводятся к нормальным. Вследствие расширяющегося метана внутри нанокapsулы $K@C_{60}$ прижимается к началу участка (8.8). $K@C_{60}$ препятствует выходу молекул метана из нанокapsулы т.к. расстояние между стенками нанотрубки и эндодрального комплекса недостаточно для проникновения газа между ними.

На этапе десорбции $K@C_{60}$ под действием электрического поля перемещается к основанию нанокapsулы. Вследствие избыточного давления внутри нанокapsулы молекулы метана покидают её внутреннее пространство. Значительная часть метана остаётся внутри нанокapsулы, при этом наблюдается концентрирование молекул метана в районах нанотрубок (10.10) и (8.8). Для полного извлечения метана при помощи электрического поля $K@C_{60}$ перемещается к участку (10.10) и выдавливает метан наружу. Затем $K@C_{60}$ возвращается к основанию нанокapsулы. Молекулы метана снова концентрируются на участке (10,10) и $K@C_{60}$ снова их выдавливает. Так происходит до тех пор, пока все молекулы метана не покинут внутреннее пространство нанокapsулы.

В нанокapsуле, представленной на рис. 6, содержится 737 молекул метана. Давление внутри нанокapsулы порядка 10 МПа. Плотность метана

внутри нанокapsулы $\sim 82 \text{ кг/м}^3$. Массовое содержание вычисляется по следующей формуле:

$$W_i = \frac{N_{CH_4} \times m_{CH_4}}{N_{CH_4} \times m_{CH_4} + N_C \times m_C} \times 100\%, \quad (1)$$

где N_{CH_4} - количество молекул метана, N_C - количество атомов углерода в нанотрубке, m_{CH_4} - масса одной молекулы метана и m_C - масса одного атома углерода. Таким образом, в нанокapsуле находится $\sim 17,5$ масс. % метана.

На рис. 7 совместно показаны два графика стадии десорбции: первый – зависимость скорости V движения $K@C_{60}$ в нанокapsуле от времени t , и второй – зависимость изменения координаты $K@C_{60}$ в нанокapsуле d от времени. $K@C_{60}$ перемещается под действием электрического поля из участка, представляющего собой нанотрубку (10,10), к центру основания нанокapsулы – участок (20,20).

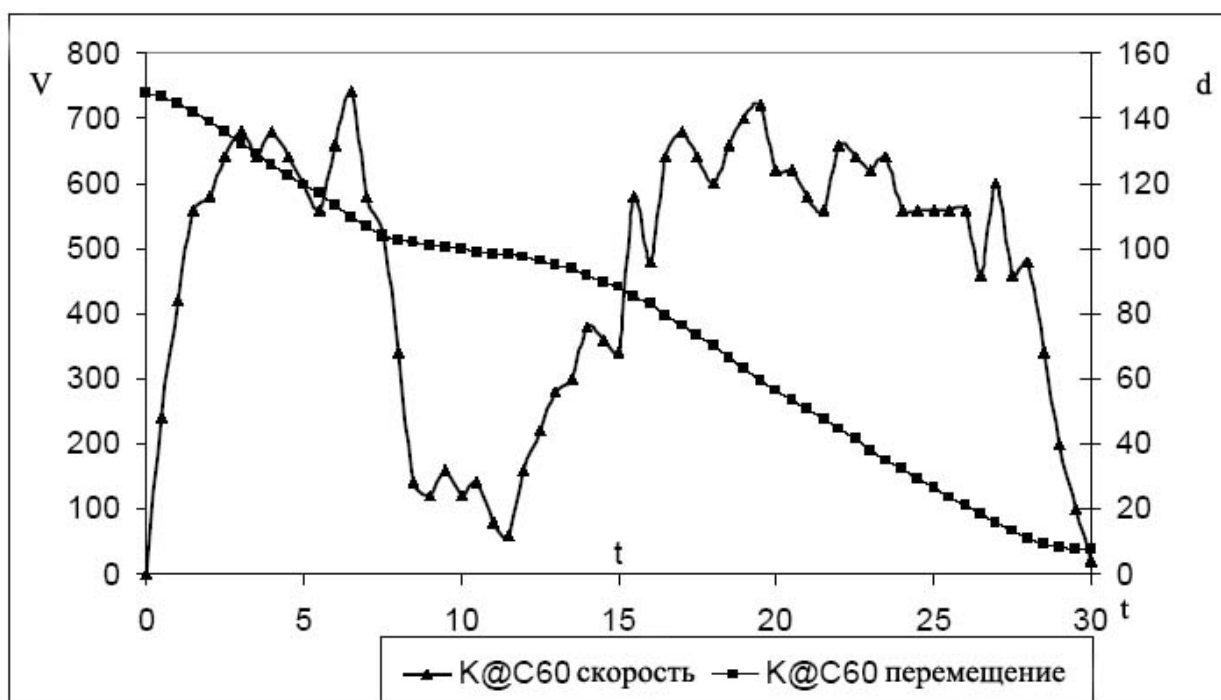


Рис. 7. Изменение расстояния между центром основания нанокapsулы и атомом калия в $K@C_{60}$ и изменение скорости $K@C_{60}$ в нанокapsуле при её открытии.

Величина напряжённости электрического поля $5,14 \cdot 10^9$ в/м определяется необходимостью преодоления капиллярных сил, противодействующих выходу $K@C_{60}$ из участка (10,10) в (20,20) и давления со стороны сжатого метана.

Нанокapsула представляет собой бутылкообразную пору, поэтому значительное количество молекул метана остаётся в поре даже после открытия выходного отверстия. В нашем случае около 7,9 масс. % метана остаётся в нанокapsуле. Учитывая, что адсорбционный потенциал на участке нанотрубки (10,10) и (8,8) значительно выше, чем в (20,20), то молекулы метана концентрируются в первых двух участках. Теперь необходимо десорбировать молекулы газа. Для этого $K@C_{60}$ при помощи электрического поля перемещается в сторону участка нанотрубки (10,10) и выдавливает метан из нанокapsулы. Для того чтобы $K@C_{60}$ «оторвался» от дна нанотрубки, требуется приложить электрическое поле величиной $5,14 \cdot 10^9$ В/М.

На рис. 8 показан график десорбции молекул метана из нанокapsулы.

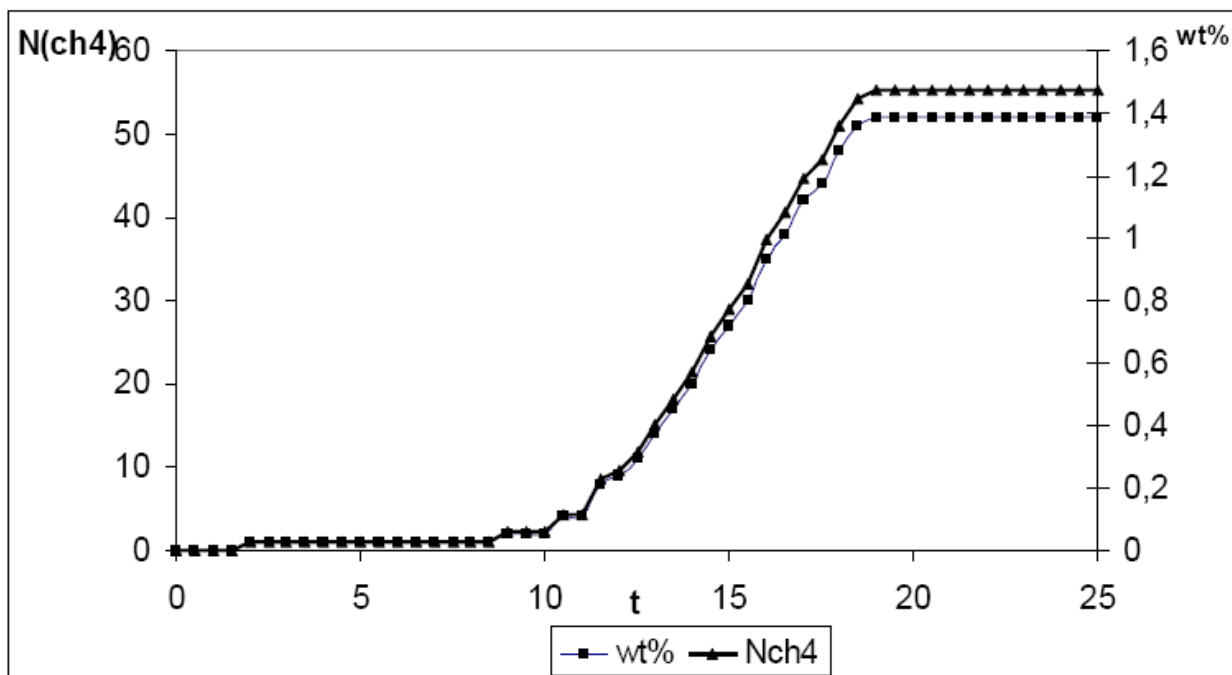


Рис. 8. Изменение количественного ($N(ch4)$) и весового ($wt\%$) содержания молекул метана в нанокapsуле при выдавливании $K@C_{60}$, где t – время (пс.).

Как видно из рис. 8 при выдавливании $K@C_{60}$ из участка (10,10) молекул метана, десорбция происходит почти линейно. При достижении $K@C_{60}$ участка (8,8) десорбция резко заканчивается. Для того чтобы вернуть $K@C_{60}$ обратно на дно нанокапсулы направление электрического поля меняется на противоположное с сохранением величины напряжённости - $5,14 \cdot 10^9$ в/м. Таким образом, при осуществлении цикла десорбции из нанокапсулы удаляется почти 1,4 масс. % метана. Значит, если в нанокапсуле, как было сказано выше, после открытия остаётся 7,9 масс. % метана, то для полной десорбции требуется шесть циклов выдавливания из (10,10) и возврата на дно $K@C_{60}$. Конечно, надо учитывать, что определённое количество метана может остаться в нанокапсуле, но всё-таки больший адсорбционный потенциал участка (10,10) приведёт к тому, что молекулы метана будут концентрированы именно в (10,10). 95,1410.

Как следует, нанокапсула представляет собой достаточно сложную структуру, в которой управление запирающим элементом – $K@C_{60}$ осуществляется при помощи внешнего электрического поля. Только направление и величина напряжённости электрического поля определяют положение $K@C_{60}$ в нанокапсуле и, соответственно, фазы адсорбции, хранения и десорбции метана.

Приведем некоторые возможные приложения наногидромеханики.

Микропузырьковые среды (газ в жидкости). Эта интересная область, имеющая большое количество приложений, требует решения следующих задач: изучение термодинамики двухфазных систем со свободной границей в применении к микро - и нано-пузырьковым средам; проведение расчетов и оценки энергетических затрат при получении микропузырьковых сред различными способами; кинетика роста и разрушения микропузырьков в жидкости; гидродинамика и пределы напряжений, приводящих к разрушению микропузырьков; физика простых жидкостей в применении к

микропузырьковым средам; разработка математических моделей для описания физических свойств микроразмерных и наноразмерных пузырьковых сред; теоретические методы и численное моделирование вязкости, плотности и седиментационной стабильности микро - и нанопузырьковых сред; анализ возможностей модификации свойств жидкости в гидродинамических устройствах; проведение теоретических исследований возможных способов получения микропузырьковых наноразмерных сред; атомно-силовая микроскопия в нанопузырьковых средах; нанопузырьки в солюлюминесценции.

Микрогидродинамика нефти. При фильтрации нефти в пластах на глубине 1-3 км в твердых породах гидродинамика определяется законом Дарси. Типичные значения проницаемости породы лежат в пределах от 5 до 500 мД. Проницаемость крупнозернистых песчаников составляет $10^{-8} - 10^{-9} \text{ см}^2$, проницаемость плотных песчаников около 10^{-10} см^2 . Для пластов с проницаемостью доли микрон течения относятся к области нанотехнологий.

Микроструктура вязкопластической жидкости. Во многих случаях жидкость меняет свои свойства вследствие необратимых процессов, происходящих на микро - и наноуровне, при этом происходит изменение реологических свойств жидкостей. Поэтому проведение экспериментальных и теоретических исследований нанореологии гелей, используемых при гидроразрыве пласта, становятся все более актуальными.

Микро -и наногидродинамика представляет новую область фундаментальной и прикладной механики, в которой фундаментальные исследования служат основой создания гидродинамических нанотехнологий уже имеющих применение и основой развития перспективных технологий XXI века.

Основной способ получения нанотрубок – это синтез при дуговом разряде между графитовыми анодом и катодом. В ходе этого процесса анод «испаряется», а на поверхности катода «растут» многослойные нанотрубки.

До сих пор нанотрубки, получаемые для самых разнообразных исследований, не могли обеспечить нужной чистоты эксперимента. На трубках всегда были какие-то побочные загрязнения, препятствующие высокоточным измерениям: электрон мог испытывать влияние дополнительного электрического потенциала, вызванного загрязнением, что сделало бы результат бессмысленным.

Глава I. Свойства углеродных нанотрубок

1.1. Структуры кристаллической решетки алмаза и графита

В 1991 году японский исследователь Иджима занимался изучением осадка, образующегося на катоде при распылении графита в электрической дуге. Его внимание привлекла необычная структура осадка, состоящего из микроскопических нитей и волокон. Измерения, выполненные с помощью электронного микроскопа, показали, что диаметр таких нитей не превышает нескольких нанометров, а длина от одного до нескольких микрон.

Сумев разрезать тонкую трубочку вдоль продольной оси, ученые обнаружили, что она состоит из одного или нескольких слоев, каждый из которых представляет собой гексагональную сетку графита, основу которой составляют шестиугольники с расположенными в вершинах углов атомами углерода. Во всех случаях расстояние между слоями равно 0,34 нм, то есть такое же, как и между слоями в кристаллическом графите.

Как правило, верхние концы трубочек закрыты многослойными полусферическими крышечками, каждый слой которых составлен из шестиугольников и пятиугольников, напоминающих структуру половинки молекулы фуллерена.

Протяженные структуры, состоящие из свернутых гексагональных сеток с атомами углерода в узлах, получили название нанотрубок.

Структуры кристаллической решетки алмаза и графита показаны на рис. 1.1. Кристаллы графита построены из параллельных друг другу плоскостей, в которых расположены атомы углерода по углам правильных шестиугольников. Расстояние между соседними атомами углерода (сторона каждого шестиугольника) $d_0 = 0,141$ нм, между соседними плоскостями 0,335 нм. Каждая промежуточная плоскость несколько смещена по отношению к соседним плоскостям, как это видно на рисунке.

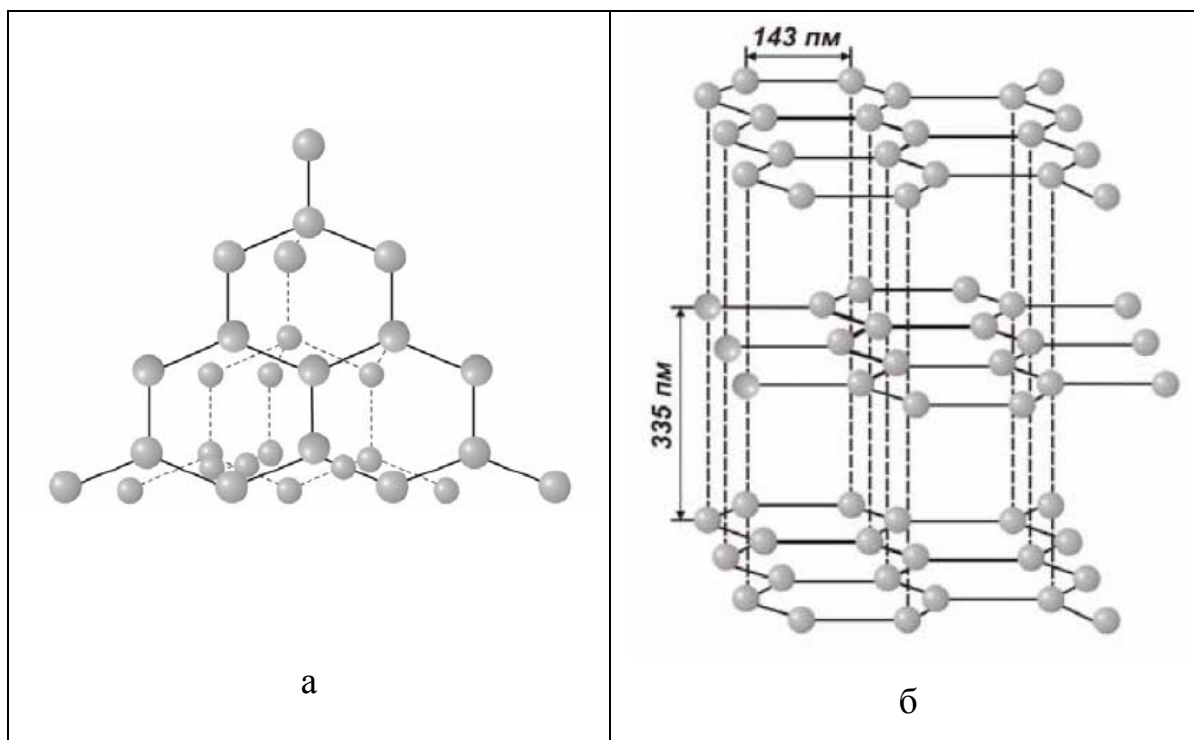


Рис. 1.1. Структура кристаллической решетки алмаза а) и графита б).

Элементарная ячейка кристалла алмаза представляет собой тетраэдр, в центре и четырех вершинах которого расположены атомы углерода. Атомы, расположенные в вершинах тетраэдра, образуют центр нового тетраэдра и, таким образом, также окружены каждый еще четырьмя атомами и т.д. Все атомы углерода в кристаллической решетке расположены на одинаковом расстоянии (0,154 нм) друг от друга.

Нанотрубка – свернутая в цилиндр (полая трубка) графитовая плоскость, которая выложена правильными шестиугольниками с атомами углерода в вершинах, диаметром в несколько нанометров (рис. 1.2). Нанотрубки могут состоять как из одного слоя атомов - одностенные нанотрубки ОСНТ (single-walled nanotubes — SWNT), так и представлять собой несколько «вложенных» друг в друга однослойных трубок - многостенные МСНТ (multi-walled nanotubes — MWNT).

Наноструктуры можно собирать не только из отдельных атомов или одиночных молекул, но молекулярных блоков. Такими блоками или элементами для создания наноструктур являются графен, углеродные нанотрубки и фуллерены.

1.2. Графен

Графен – это одиночный плоский лист, состоящий из атомов углерода, связанных между собой и образующих решётку, каждая ячейка которой напоминает пчелиную соту (рис. 1.2). Расстояние между ближайшими атомами углерода в графене составляет около 0,14 нм.

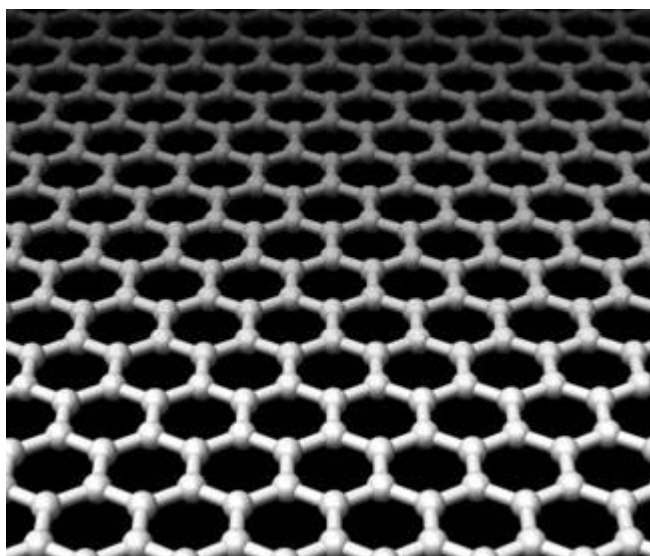


Рис. 1.2. Схематическое изображение графена. Светлые шарики – атомы углерода, а стержни между ними – связи, удерживающие атомы в листе графена.

Графит, из чего сделаны грифель обычных карандашей, представляет собой стопку листов графена (рис. 1.3). Графены в графите очень плохо связаны между собой и могут скользить друг относительно друга. Поэтому, если провести графитом по бумаге, то соприкасающийся с ней лист графена отделяется от графита и остаётся на бумаге. Это и объясняет, почему графитом можно писать.

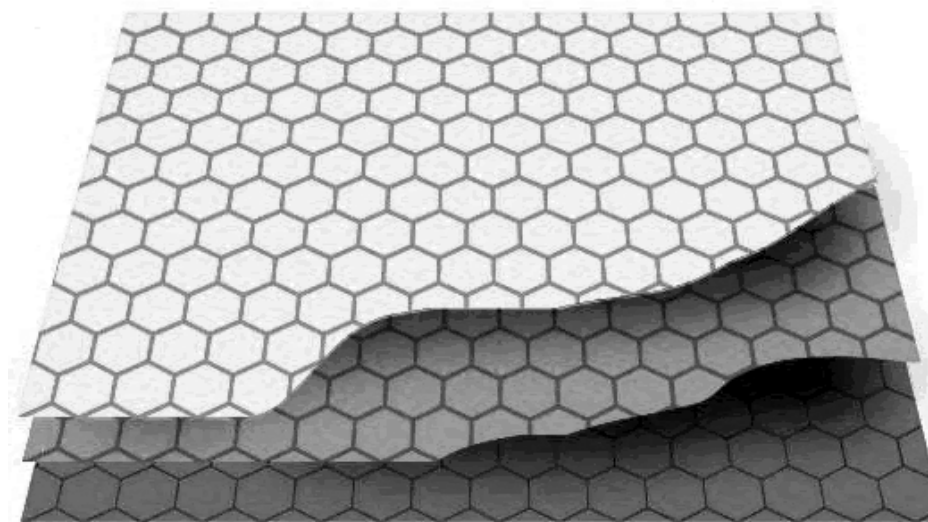


Рис. 1.3. Схематическое изображение трёх листов графена, находящихся друг над другом в графите.

1.3. Углеродные нанотрубки

Многие перспективные направления в нанотехнологиях связывают с углеродными нанотрубками.

Углеродные нанотрубки – это каркасные структуры или гигантские молекулы, состоящие только из атомов углерода.

Углеродную нанотрубку легко себе представить, если вообразить,

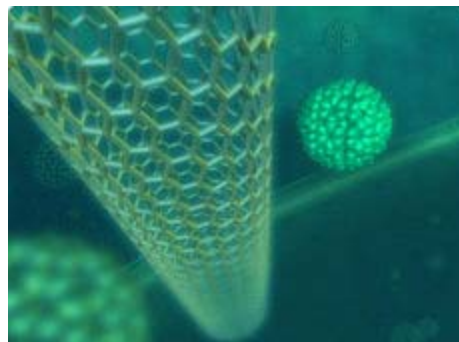


Рис. 1.4. Углеродные нанотрубки

что вы сворачиваете в трубку один из молекулярных слоёв графита – графен (рис. 1.5).

Способ сворачивания нанотрубок – угол между направлением оси нанотрубки по отношению к осям симметрии графена (угол закручивания) – во многом определяет её свойства.

Конечно, никто не изготавливает нанотрубки, сворачивая их из графитового листа. Нанотрубки образуются сами, например, на поверхности угольных электродов при дуговом разряде между ними. При разряде атомы

углероды испаряются с поверхности и, соединяясь между собой, образуют нанотрубки самого различного вида – однослойные, многослойные и с разными углами закручивания (рис. 1.6).

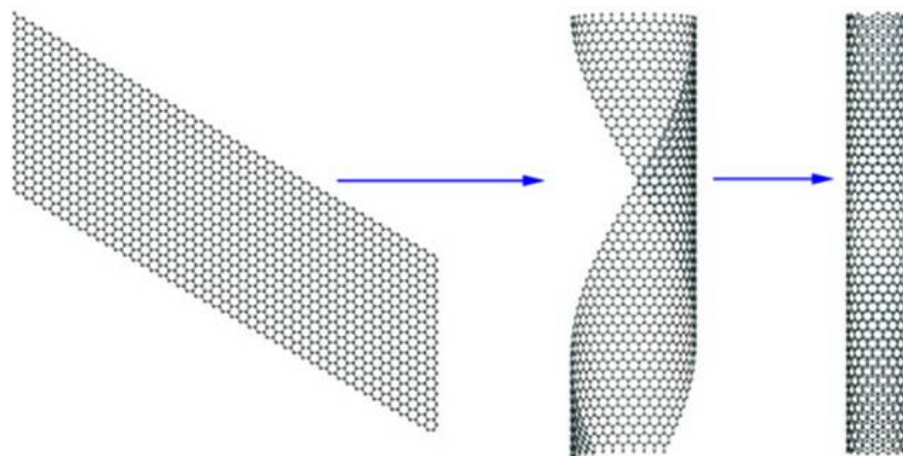


Рис. 1.5. Один из способов воображаемого изготовления нанотрубки (справа) из молекулярного слоя графита (слева).

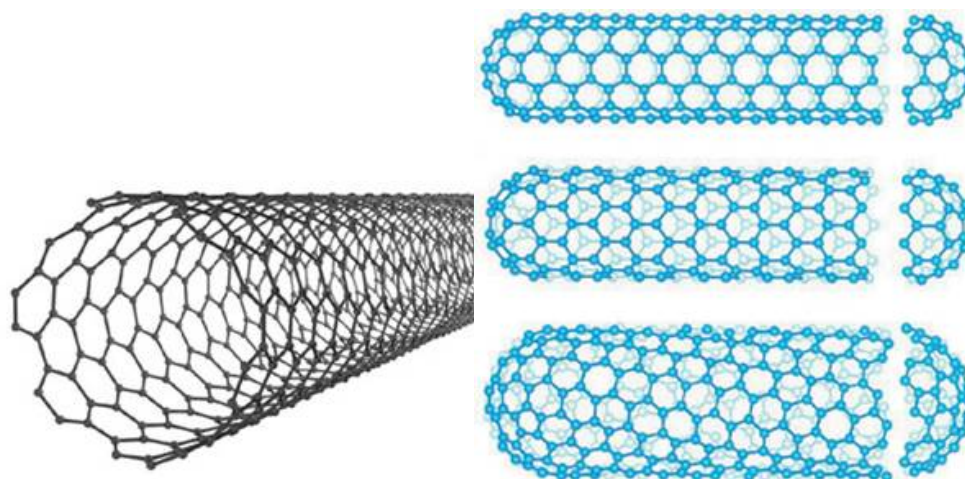


Рис. 1.6. Слева – схематическое изображение однослойной углеродной нанотрубки; справа (сверху вниз) – двухслойная, прямая и спиральная нанотрубки.

Диаметр однослойных нанотрубок, как правило, около 1 нм, а их длина в тысячи раз больше, составляя около 40 мкм. Они нарастают на катоде перпендикулярно плоской поверхности его торца. Происходит так называемая самосборка углеродных нанотрубок из атомов углерода. В

зависимости от угла закручивания нанотрубки могут обладать высокой, как у металлов, проводимостью, а могут иметь свойства полупроводников.

Углеродные нанотрубки прочнее графита, хотя сделаны из таких же атомов углерода, потому, что в графите атомы углерода находятся в листах. А каждому известно, что свёрнутый в трубочку лист бумаги гораздо труднее согнуть и разорвать, чем обычный лист. Поэтому-то углеродные нанотрубки такие прочные. Нанотрубки можно применять в качестве очень прочных микроскопических стержней и нитей, ведь модуль Юнга однослойной нанотрубки достигает величин порядка 1-5 ТПа, что на порядок больше, чем у стали! Поэтому нить, сделанная из нанотрубок, толщиной с человеческий волос способна удерживать груз в сотни килограмм.

Правда, в настоящее время максимальная длина нанотрубок обычно составляет около сотни микронов - что, конечно, слишком мало для повседневного использования. Однако длина нанотрубок, получаемых в лаборатории, постепенно увеличивается - сейчас ученые уже вплотную подошли к миллиметровому рубежу. Поэтому есть все основания надеяться, что в скором будущем ученые научатся выращивать нанотрубки длиной в сантиметры и даже метры!

1.4. Фуллерены

Атомы углерода, испарившиеся с разогретой поверхности графита, соединяясь друг с другом, могут образовывать не только нанотрубки, но и другие молекулы, представляющие собой выпуклые замкнутые многогранники, например, в виде сферы или эллипсоида. В этих молекулах атомы углерода расположены в вершинах правильных шести- и пятиугольников, из которых составлена поверхность сферы или эллипсоида.

Все эти молекулярные соединения атомов углерода названы фуллеренами по имени американского инженера, дизайнера и архитектора Р. Бакминстера Фуллера, применявшего для постройки куполов своих зданий

пяти- и шестиугольники (рис. 1.7), являющиеся основными структурными элементами молекулярных каркасов всех фуллеренов.



Рис. 1.7. Биосфера Фуллера (Павильон США на Экспо-67, ныне музей «Биосфера» в Монреале, Канада.

Молекулы самого симметричного и наиболее изученного фуллерена, состоящего из 60 атомов углерода (C_{60}), образуют многогранник, состоящий из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников и напоминающий футбольный мяч (рис. 1.8). Диаметр фуллерена C_{60} , составляет около 1 нм.

За открытие фуллеренов американскому физику Р. Смоли, а также английским физикам Х. Крото и Р. Керлу в 1996 году была присуждена Нобелевская премия. Изображение фуллерена C_{60} многие считают символом нанотехнологий.



Рис. 1.8. Схематическое изображение фуллерена C_{60} .

1.5. Классификация нанотрубок

Основная классификация нанотрубок проводится по количеству составляющих их слоев.

Однослойные нанотрубки (single-walled nanotubes, SWNTs) – простейший вид нанотрубок. Большинство из них имеют диаметр около 1 нм при длине, которая может быть во много тысяч раз больше. Структуру однослойных нанотрубок можно представить как "обертывание" гексагональной сетки графита (графена), основу которой составляют шестиугольники с расположенными в вершинах углов атомами углерода, в бесшовный цилиндр. Верхние концы трубок закрыты полусферическими крышечками, каждый слой которых составлен из шести- и пятиугольников, напоминающих структуру половины молекулы фуллерена. Расстояние d между ближайшими атомами углерода в нанотрубке приблизительно равно $d = 0,15$ нм.

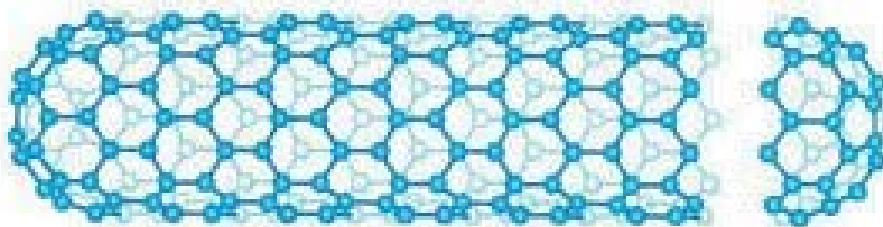


Рис. 1.9. Графическое изображение однослойной нанотрубки

Многослойные нанотрубки (multi-walled nanotubes, MWNTs) состоят из нескольких слоев графена, сложенных в форме трубки. Расстояние между слоями равно 0.34 нм, то есть такое же, как и между слоями в кристаллическом графите.

Благодаря своим уникальным свойствам (высокая прочность (63 ГПа), сверхпроводимость, капиллярные, оптические, магнитные свойства и т.д.) углеродные нанотрубки могут найти применение в огромном количестве областей:



Рис. 1.10. Графическое изображение многослойной нанотрубки (модель "матрешка")

- добавки в полимеры;
- катализаторы (автоэлектронная эмиссия для катодных лучей осветительных элементов, плоские панели дисплеев, газоразрядные трубки в телекоммуникационных сетях);
- поглощение и экранирование электромагнитных волн;
- преобразование энергии;
- аноды в литиевых батареях;
- хранение водорода;
- композиты (заполнители или покрытия);
- нанозонды;
- датчики;
- усиление композитов;
- суперконденсаторы.

Более чем десятилетие углеродные нанотрубки, несмотря на свои впечатляющие эксплуатационные свойства, использовались, в большинстве случаев, для научных исследований. Эти материалы не смогли пока занять прочные позиции на рынке, в основном, из-за проблем с их масштабным производством и неконкурентоспособными ценами (средняя цена нанотрубок в настоящее время составляет около 117 долл./г).

На сегодняшний день наиболее развитым производством нанотрубок обладает Азия, производственные мощности которой в 2-3 раза выше, чем

Северной Америки и Европы вместе взятых. Ведущие позиции занимает **Япония**, которая является лидером в производстве MWNT. Производство Северной Америки, в основном, ориентировано на SWNT. Ускоренными темпами растет производство в **Китае и Южной Корее**. В ближайшие годы Китай превзойдет по уровню производства США и Японию, а к 2010 году основным поставщиком всех типов нанотрубок, по оценкам экспертов, может стать Южная Корея.

В химическом парке Леверкузена (Германия) концерном Байер начаты строительные работы по возведению новой, самой крупной в мире, установки для производства углеродных нанотрубок с годовой мощностью 200 тонн.

1.6. Хиральность

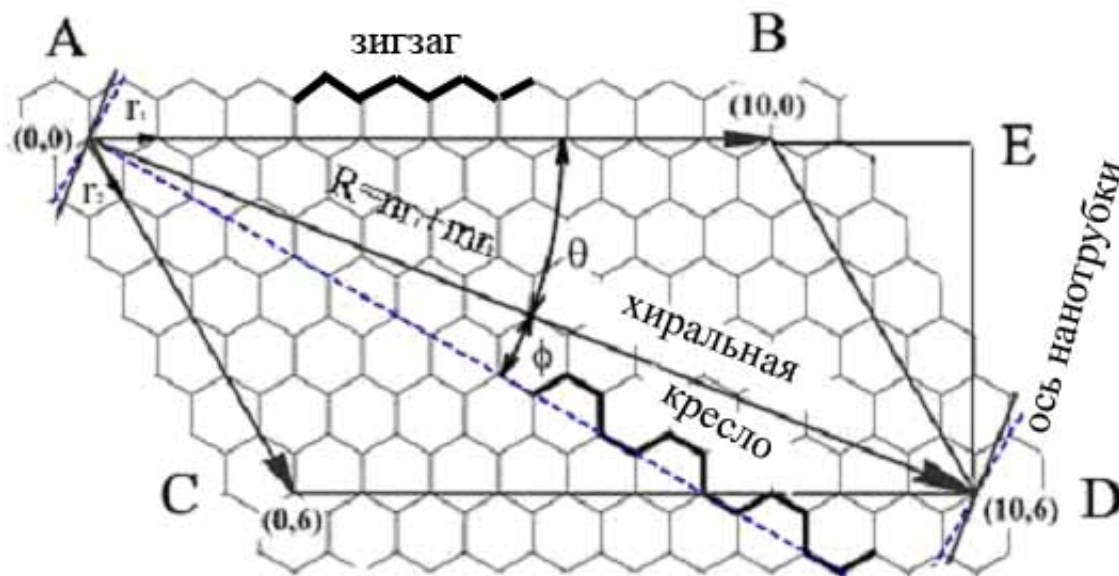
Хиральность — это набор из двух целочисленных положительных индексов (n, m) , который определяет, каким образом сворачивается графитовая плоскость и сколько элементарных ячеек графита при этом сворачивается, чтобы получить нанотрубку.

По значению параметров (n, m) различают

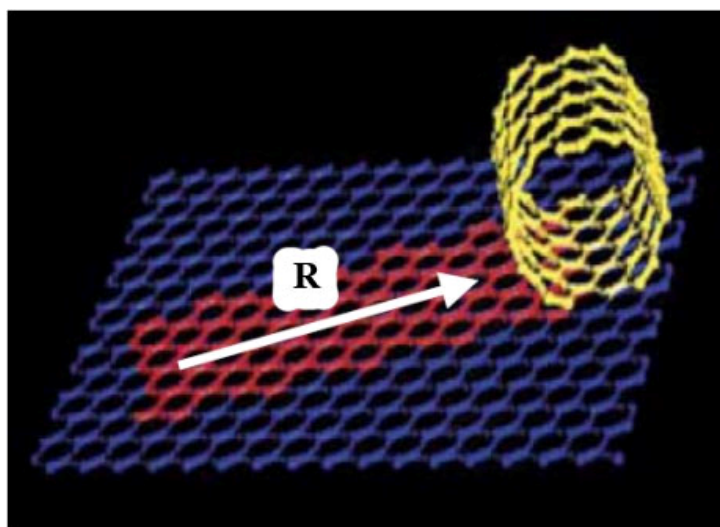
- прямые (ахиральные) высокосимметричные углеродные нанотрубки
 - «кресло» или «зубчатые» (armchair) $n = m$
 - зигзагообразные (zigzag) $m = 0$ или $n = 0$
- спиральные (хиральные) нанотрубки

На рис. 1.11a представлено схематическое изображение атомной структуры плоскости графита - графена, и показано, каким образом из нее можно получить нанотрубку. Нанотрубка сворачивается с помощью вектора, соединяющего два атома на графитовом листе. Цилиндр получается при сворачивании данного листа таким образом, чтобы совмещались начало и конец такого вектора. То есть, чтобы получить углеродную нанотрубку из

листа графена, его нужно свернуть таким образом, что вектор решетки \bar{R} стал окружностью нанотрубки рис. 1.11в. Данный вектор можно выразить через базисные вектора элементарной ячейки графенового листа $\bar{R} = n\vec{r}_1 + m\vec{r}_2$. Вектор \bar{R} , который часто обозначают просто парой индексов (n, m) , называют хиральным вектором. Принято, что $n > m$. Каждая пара чисел (n, m) представляет возможную структуру нанотрубки.



а



в

Рис. 1.11. Схематическое изображение атомной структуры плоскости графита

Иными словами хиральность нанотрубок (n, m) указывает координаты шестиугольника, который в результате сворачивания плоскости должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат (рис. 1.12).

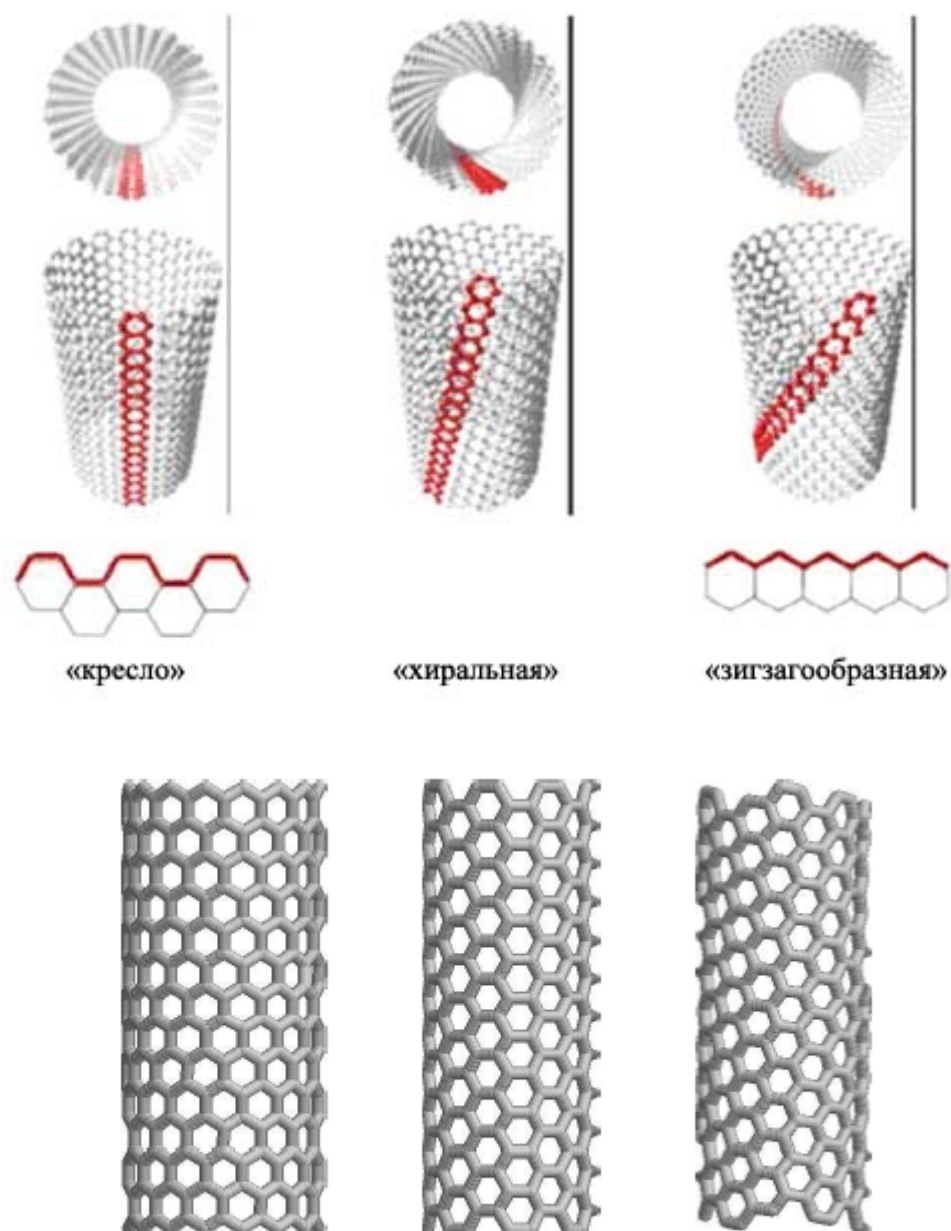


Рис. 1.12. Однослойные углеродные нанотрубки различных хиральностей (по направлению свертывания). Слева направо: зигзаг (16,0), кресло (8,8), и хиральная (10,6) углеродные нанотрубки.

Многие свойства нанотрубок (например, зонная структура или пространственная группа симметрии) сильно зависят от значения хирального вектора. Хиральность указывает на то, каким свойством обладает нанотрубка - полупроводниковым или металлическим. К примеру, нанотрубка (10,10) содержит в элементарной ячейке 40 атомов и по типу является металлической, тогда как нанотрубка (10, 9) содержит уже 1084 и является полупроводниковой (рис. 1.13).

Если разница $n - m$ кратна 3, то такие УНТ обладают металлическими свойствами. Полуметаллами являются все ахиральные трубки типа «кресло». В других случаях УНТ показывают полупроводниковые свойства. Только УНТ типа кресло ($n = m$) являются строго металлическими.

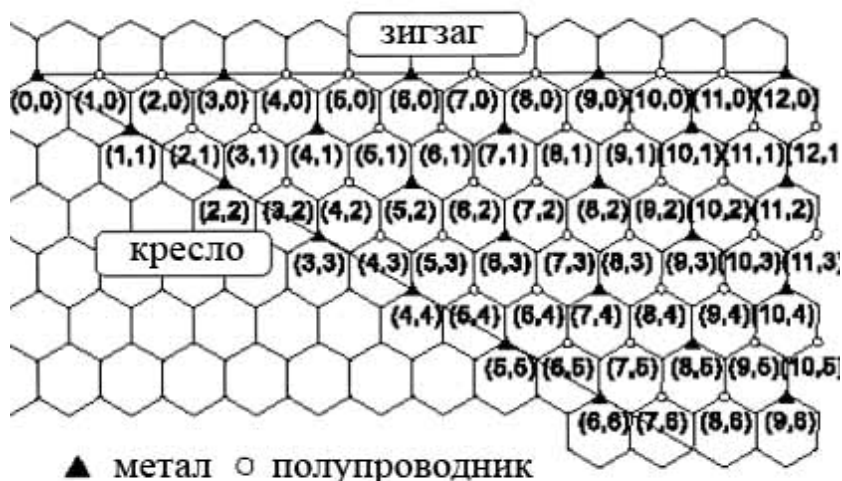


Рис. 1.13. Схема индексов (n, m) вектора решетки \vec{R} трубок, имеющие полупроводниковые и металлические свойства.

1.7. Диаметр, угол хиральности и масса однослойной нанотрубки

Индексы хиральности однослойной нанотрубки (n, m) однозначным образом определяют ее диаметр. Поэтому нанотрубки обычно характеризуются диаметром и углом хиральности. Хиральным углом нанотрубки называется угол между осью трубки и рядами наиболее плотно упакованных атомов. Из геометрических соображений легко вывести зависимости для хирального угла и диаметра нанотрубки.

Угол между базисными векторами элементарной ячейки (рис. 1.14) \vec{r}_1 и \vec{r}_2 равен 60° .

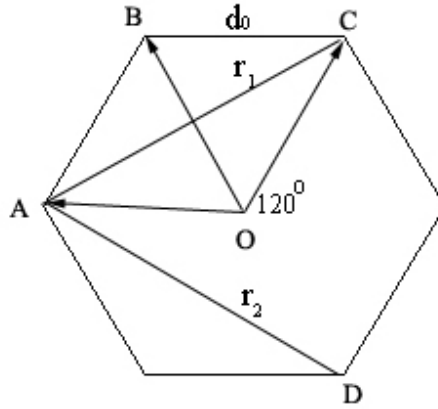


Рис. 1.14. Элементарная ячейка

Как известно из тригонометрии, $AC^2 = OA^2 + OC^2 - 2OA \cdot OC \cdot \cos 120^\circ$. Так как $OA = OC = d_0$, а $r_1 = r_2 = AC$, то имеем

$$r_1 = r_2 = \sqrt{3} \cdot d_0, \quad (1.1)$$

где $d_0 = 1,41 \text{ \AA} = 0,141 \text{ нм}$ - расстояние между соседними атомами углерода в графитовой плоскости. Таким образом, базисные вектора \vec{r}_1 и \vec{r}_2 элементарной ячейки графена равны $|\vec{r}_1| = |\vec{r}_2| = 0,244 \text{ нм}$.

Теперь рассмотрим параллелограмм $ABDC$ на рис. 1.11а.

Согласно (1) имеем

$$AB = CD = \sqrt{3}d_0n, \quad AC = BD = \sqrt{3}d_0m \quad (1.2)$$

Угол $\angle CAB = 60^\circ$, а $\angle ABD = 120^\circ$, поэтому

$$R^2 = 3n^2d_0^2 + 3m^2d_0^2 - 2 \cdot 3mnd_0^2 \cos 120^\circ, \text{ откуда получаем}$$

$$R = \sqrt{3}d_0 \sqrt{n^2 + m^2 + mn}$$

Если учесть, что $R = \pi \cdot d$, то для определения диаметра нанотрубки получим выражение

$$d = \frac{|\vec{R}|}{\pi} = \sqrt{3(m^2 + n^2 + mn)} \cdot \frac{d_0}{\pi} \quad (1.3)$$

При $m = n$ имеем

$$d = \frac{3nd_0}{\pi}$$

Ниже в таблице 1.1 приведены значения диаметров нанотрубок различных хиральностей.

Таблица 1.1.

(n, m)	d , нм
(3,2)	0,334
(4,2)	0,417
(4,3)	0,480
(5,0)	0,394
(5,1)	0,439
(5,3)	0,552
(6,1)	0,517
(7,3)	0,701
(9,2)	0,801
(9,8)	1,161
(10,8)	1,232
(10,9)	1,298
(11,3)	1,007
(11,6)	1,177
(11,10)	1,434
(12,8)	1,375
(14,13)	1,844
(20,19)	2,663
(21,19)	2,732
(40,38)	5,326

Таким образом, зная d , можно найти хиральность (возможные соотношения m и n , таблица 1.2). Минимальный диаметр трубки близок к 0.4 нм, что соответствует хиральностям (3, 3), (5, 0), (4, 2). К сожалению, объекты такого диаметра наименее стабильны. Из однослойных самой стабильной оказалась нанотрубка с индексами хиральности (10, 10); ее диаметр равен 1.35 нм.

Таблица 1.2

УНТ (n, m)	Диаметр УНТ, нм	Хиральность
(4,0)	0,33	зигзаг
(5,0)	0,39	
(6,0)	0,47	
(7,0)	0,55	
(8,0)	0,63	
(9,0)	0,70	
(10,0)	0,78	
(11,0)	0,86	
(12,0)	0,93	
(3,3)	0,40	кресло
(4,4)	0,56	
(5,5)	0,69	
(6,6)	0,81	
(7,7)	0,96	
(8,8)	1,10	
(4,1)	0,39	хиральная
(4,2)	0,43	
(7,1)	0,57	
(6,3)	0,62	
(9,1)	0,75	
(10,1)	0,82	
(6,7)	0,90	

Выведем формулу для определения массы нанотрубки диаметром d , длиной L .

Площадь элементарной площадки – параллелограмма с вершинами в центрах 4-х соседних шестиугольников (рис. 1.15) основанием $\sqrt{3}d_0$ и высотой $3d_0/2$ – равна $S_{ni} = \frac{3\sqrt{3}}{2}d_0^2$.

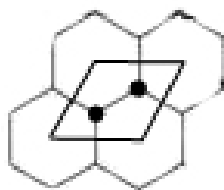


Рис. 1.15. Элементарная площадка графена.

Общая площадь нанотрубки равна πdL . Следовательно, число элементарных площадок равно $\pi dL/S_{nl}$. При этом внутри каждой элементарной площадки находятся два атома углерода. Следовательно, количество атомов углерода в трубке в два раза больше количества элементарных площадок, уместяющихся на поверхности. Поэтому масса углеродной нанотрубки оказывается равной:

$$m_T = 2m_C \frac{\pi L d}{S_{nl}} = \frac{4\sqrt{3}\pi \cdot dL}{9d_0^2} m_C, \quad (1.4)$$

где $m_C=12$ - масса атома углерода.

Для определения хирального угла θ из прямоугольного треугольника AED получим

$$\sin \theta = \frac{DE}{R}, \quad \cos \theta = \frac{AE}{R} = \frac{\sqrt{3}nd_0 + BE}{R}$$

Если принять во внимание, что $\angle EDB = 30^\circ$, то получим, что $DE = \frac{3}{2}md_0$

и $BE = \frac{\sqrt{3}}{2}md_0$, следовательно,

$$\sin \theta = \frac{3md_0}{2R}, \quad \cos \theta = \frac{\sqrt{3}d_0(n + m/2)}{R}$$

Из последних равенств получаем связь между индексами хиральности (m, n) и углом θ :

$$\theta = \arctg\left(\frac{\sqrt{3}m}{2n + m}\right) \quad (1.5)$$

При $m = n$ имеем

$$\theta = \arctg \frac{\sqrt{3}}{3} \text{ или } \theta = 30^\circ.$$

Глава II. Факторы, определяющие процессы в микро- и нанофлюидике.

Основные гипотезы и законы.

2.1. Определяющие факторы в наноразмерных системах.

Помимо размерных эффектов, имеющих место в микро- и нанофлюидике, следует отметить следующие факторы, определяющие процессы в низкоразмерных системах (А.А. Евстапов, 2011):

- шероховатость поверхности (эффекты сопротивления потоку, взаимодействия с частицами и т.п.);
- растворенные газы (образование пузырьков, прилипание к поверхности и т.п.);
- химические свойства поверхности (химические реакции и т.д.);
- *гидрофобность – гидрофильность* поверхности;
- загрязняющие примеси;
- нагрев из-за неконтролируемых процессов;
- электрические свойства поверхности (двойной электрический слой, изменение поверхностного и объемного заряда, перенос заряда и т.д.).

Вязкие силы в жидкости могут приводить к большой дисперсии потока по оси его движения. Они оказывают существенное влияние, как в масштабе отдельных молекул, так и в масштабе микропотоков - вблизи границ раздела жидкость-твердое тело (вне нескольких молекулярных слоев), при движении по сложным и гетерогенным границам.

Влияние граничных областей на частицы и потоки экспериментально наблюдались в диапазоне от молекулярных толщин до сотен нм. Если поверхность имеет супергидрофобные свойства, то этот диапазон может простираться до микронных толщин. *Молекулярная теория способна предсказать влияние гидрофобных свойств поверхности в системах только до десятков нм.*

Флюиды, потоки жидкости или газа, характеризуются свойствами, которые меняются непрерывно при действии внешних сил. В жидкости

присутствие сил сдвига, малых по величине, влечет большие изменения в относительном положении элемента флюида. Напротив, изменения в относительных положениях атомов в твердых телах остаются маленькими при действии любой маленькой внешней силы. Прекращение действия внешних сил на флюид не обязательно приводит к восстановлению его начальной форме.

Капиллярные эффекты.

Чтобы наблюдать капиллярные эффекты, необходимо открыть нанотрубки, то есть удалить верхнюю часть – крышечки. К счастью, эта операция достаточно проста.

Первые исследования капиллярных явлений показали, что имеется связь между величиной поверхностного натяжения жидкости и возможностью ее втягивания внутрь канала нанотрубки. Оказалось, что жидкость проникает внутрь канала нанотрубки, если ее поверхностное натяжение не выше 200 мН/м. Поэтому для ввода каких-либо веществ внутрь нанотрубок используют растворители, имеющие низкое поверхностное натяжение. Так, например, для ввода в канал нанотрубки некоторых металлов используют концентрированную азотную кислоту, поверхностное натяжение которой невелико (43 мН/м). Затем проводят отжиг при 400⁰С в течение 4 ч в атмосфере водорода, что приводит к восстановлению металла. Таким образом, были получены нанотрубки, содержащие никель, кобальт и железо.

Наряду с металлами углеродные нанотрубки могут заполняться газообразными веществами, например водородом в молекулярном виде. Эта способность имеет большое практическое значение, ибо открывает возможность безопасного хранения водорода, который можно использовать в качестве экологически чистого топлива в двигателях внутреннего сгорания.

Удельное электрическое сопротивление углеродных нанотрубок.

Вследствие малых размеров углеродных нанотрубок только в 1996 году удалось непосредственно измерить их удельное электрическое

сопротивление ρ . Результаты прямого измерения показали, что удельное сопротивление нанотрубок может изменяться в значительных пределах до 0,8 Ом/см. Минимальное значение ρ на порядок ниже, чем у графита. Большая часть нанотрубок обладает металлической проводимостью, а меньшая проявляет свойства полупроводника с шириной запрещенной зоны от 0,1 до 0,3 эВ.

Сопротивление однослойной нанотрубки не зависит от ее длины, благодаря этому их удобно использовать для соединения логических элементов внутри микроэлектронных устройств. Допустимая плотность тока в нанотрубках много больше, чем в металлических проводах такого же сечения, и в сто раз превышает лучшие достижения для сверхпроводников.

Эмиссионные свойства нанотрубок углерода.

Результаты изучения автоэмиссионных свойств материала, где нанотрубки были ориентированы перпендикулярно подложке, оказались весьма интересными для практического использования. Достигнутые значения плотности тока эмиссии составляют порядка $0,5 \text{ мА/мм}^2$. Полученная величина находится в хорошем согласии с выражением Фаулера-Нордгейма.

2.2. Электрокинетические процессы в микро - и нанофлюидике.

Наиболее эффективными и широко распространенными способами управления микропотоками вещества являются *электрокинетический* и *гидравлический* при этом наиболее технологичным и автоматизируемым считается электрокинетический.

Перенос зарядов в растворах происходит в результате направленного движения носителей заряда – ионов. Существуют разные механизмы такого переноса, но обычно выделяют *конвекцию*, *миграцию* и *диффузию*.

Конвекцией называют перенос вещества макроскопическими потоками. *Миграция* – движение заряженных частиц под действием

электростатического поля. Скорость движения ионов зависит от напряженности поля. В микрофлюидике особую роль играют *электрокинетические процессы*, которые могут быть условно разделены на четыре типа: *электроосмос*, *электрофорез*, *струящийся потенциал* и *потенциал седиментации*. Эти процессы могут быть качественно описаны следующим образом:

а) *Электроосмос* - движение объема жидкости в ответ на прикладываемое электрическое поле в канале с электрическими двойными слоями на его смоченной поверхностях.

б) *Электрофорез* – вынужденное движение заряженных частиц или молекул, находящихся в растворе с действующим электрическим полем.

с) *Струящийся потенциал* - электрический потенциал, который распространяется по каналу с заряженными стенками, в случае когда жидкость движется под действием сил давления. Электрический ток Джоуля, связанный с этим эффектом переноса заряда называется струящимся потоком.

д) *Потенциал седиментации* - электрический потенциал, который создается, когда заряженные частицы приведены в движение относительно постоянной жидкости. Движущая сила для этого эффекта - обычно гравитация.

В общем случае для микроканала сечением S количество введенной пробы Q (при вводе электрокинетическим способом) зависит от величины приложенного напряжения U , времени t , в течение которого было подано напряжение, и подвижности компонентов пробы μ :

$$Q = \frac{\mu S U t}{L} \cdot c$$

где c – концентрация пробы в растворе, L – длина канала (А.А. Евстапов, 2011).

Количество введенного вещества определяется суммарными электрофоретической и электроосмотической подвижностями μ .

При гидродинамическом способе ввода за счет разности давлений в канале круглого сечения или капилляре, объем вводимой пробы V_c :

$$V_c = \frac{4}{128} \cdot \frac{\Delta p \pi d t}{\eta L}$$

где Δp - разность давлений, d - диаметр канала, η - вязкость.

2.3. Гипотеза сплошной среды.

При моделировании процессов в микроразмерных системах основополагающим являются следующие базовые принципы:

- 1) гипотеза *ламинарности* потоков (иногда, ее полагают само собой разумеющейся, если речь идет о микрофлюидике),
- 2) гипотеза *сплошной среды* (выявление границ применимости),
- 3) законы формирования скоростного профиля, массопереноса, распределение электрического и теплового полей,
- 4) граничные условия, связанные с геометрией элементов конструкций (стенки каналов, зоны смесителей потоков и т.д.).

Поскольку рассматриваются физико-химические процессы переноса вещества и энергии, математические модели, в большинстве своем, имеют форму систем дифференциальных уравнений второго порядка в частных производных. Методы решения таких уравнений — аналитические (Фурье и его модификации, например, метод Гринберга, Галеркина, в ряде случаев, метод Даламбера и функций Грина, операторный метод Лапласа и т.д.) или численные (явные или, что более эффективно, неявные конечно-разностные схемы) — традиционны. Развитие затрагивает, в основном, численные методы и идет по пути экономии использования вычислительных ресурсов и увеличения быстродействия современной вычислительной техники.

Ламинарный поток - состояние, в котором скорость частицы в жидком потоке - не случайная функция времени. Малые размеры микроканалов (характерные размеры от 5 до 300 мкм) и низкая шероховатость поверхности

создают хорошие условия для создания ламинарного потока. Традиционно представление о характере потока дают безразмерные характеристические числа: число *Рейнольдса* и фактор трения *Дарси*.

При движении жидкостей в каналах достаточно редко достигается турбулентный режим. В то же время, движение газов, как правило, турбулентное.

Хотя жидкости - квантованы в масштабе длины межмолекулярных расстояний (порядка 0.3 нм для жидкостей и 3 нм для газов), они предполагаются непрерывными в большинстве случаев микрофлюидики. Гипотезы континуума (непрерывности, сплошной среды) предполагает, что макроскопические свойства флюида, состоящего из молекул, те же самые, как если бы флюид был совершенно непрерывен (структурно однороден). Физические характеристики: масса, импульс и энергия, связанные с объемом флюида, содержащего достаточно большое количество молекул, должны быть приняты как сумма соответствующих характеристик всех молекул.

Гипотеза континуума ведет к концепции *жидких частиц*. В отличие от идеальной точечной частицы в обычной механике, жидкая частица в флюидной механике имеет конечный размер. В атомном масштабе мы столкнулись бы большими флуктуациями из-за молекулярной структуры флюидов, но при увеличении объема пробы, мы достигаем уровня, где возможно получение устойчивых измерений. Такой объем пробы должен содержать достаточно большое количество молекул, для получения достоверного воспроизводимого сигнала с маленькими статистическими колебаниями. Например, если определить требуемый объем как куб со стороной 10 нм, то такой объем содержит приблизительно $4 \cdot 10^4$ молекул и определяет уровень флуктуаций порядка 0,5%.

Важнейшим положением, нуждающимся в проверке, является допустимость анализа массопереноса вещества на основе *модели сплошной среды*, что позволяет использовать концентрационные зависимости вместо

статистического анализа ансамбля отдельных частиц. Положение о модели сплошной среды рассматривается как необходимое условие микрофлюидики.

Анализ применимости гипотезы проводится на основе сравнения длины свободного пробега частицы в жидкости λ с характерным геометрическим размером d . Отношение этих длин – число Кнудсена: $Kn = \lambda / d$. На основе оценок числа *Кнудсена* определяются два важных положения: а) при Kn менее 10^{-3} гипотеза сплошной среды обоснована, б) при Kn до 10^{-1} допустимо применение условия прилипания частиц к жестким стенкам канала.

Сама формулировка последнего условия также может быть различна: как в форме $U = 0$, так и в более сложной форме, связанной с касательными напряжениями. Расчет λ можно осуществить как $\lambda \approx \sqrt[3]{\bar{V} / Na}$, где \bar{V} – молярный объем, Na – число Авогадро. При определенных геометрических аппроксимациях частиц вещества длина свободного пробега может быть вычислена как $\lambda \approx 1 / (\sqrt{2} \pi r_s^2 Na)$, если использовать в качестве r_s радиус Стокса, как следствие сферической аппроксимации частицы. С другой стороны, для модели жесткоцепной молекулы r_s следует заменить на характерный размер частицы – радиус инерции R_g , вычисляемый как $R_g = n_i \cdot \delta_l / \sqrt{6}$. Здесь δ_l – длина одного фрагмента цепочки (звена), n_i – число звеньев.

Разумеется, гипотеза сплошной среды неприемлема, когда рассматриваемая система приближается к молекулярному масштабу. Это случается в нанофлюидике, например, при жидком транспорте через нанопоры в мембранах клеток или в искусственно сделанных наноканалах.

2.4. Метод молекулярной динамики.

В отличие от гипотезы континуума, суть моделирования методом молекулярной динамики заключается в следующем. Рассматривается большой ансамбль частиц, имитирующих атомы или молекулы, т.е. все

атомы представляют собой материальные точки. Считается, что частицы взаимодействуют друг с другом и, кроме того, могут подвергаться внешнему воздействию. Силы межатомного взаимодействия представляются в форме классических потенциальных сил (как градиент потенциальной энергии системы).

Взаимодействие между атомами описывается с помощью сил Ван-дер-Ваальса (межмолекулярных сил), математически выражаемых потенциалом Леннарда-Джонса:

$$V(r) = \frac{Ae^{-\sigma r}}{r} - \frac{C_6}{r^6}$$

где A и C_6 - некоторые коэффициенты, зависящие от структуры атома или молекулы, σ - наименьшее возможное расстояние между молекулами.

На примере двух изолированных молекул на расстоянии r_0 сила взаимодействия равна нулю, то есть силы отталкивания уравновешивают силы притяжения. При $r > r_0$ результирующей силой является сила притяжения, которая растет по абсолютной величине, достигая максимума при $r = r_m$, а затем уменьшается. При $r < r_0$ - силы отталкивания. Молекула в поле этих сил обладает потенциальной энергией $V(r)$, которая связана с силой $f(r)$ дифференциальным соотношением

$$dV = -f(r)dr$$

В точке $r = r_0$, $f(r) = 0$, $V(r)$ достигает экстремума (минимума).

График такого потенциала представлен ниже на рис. 1. Верхняя (положительная) полуплоскость относительно оси r соответствует отталкиванию молекул, нижняя (отрицательная) полуплоскость - их притяжению. Можно сказать проще: на близких расстояниях молекулы в основном отталкиваются, на дальних - притягиваются. На основе этой гипотезы, а теперь уже очевидного факта, Ван-дер-Ваальс и получил свое уравнение состояния реального газа.

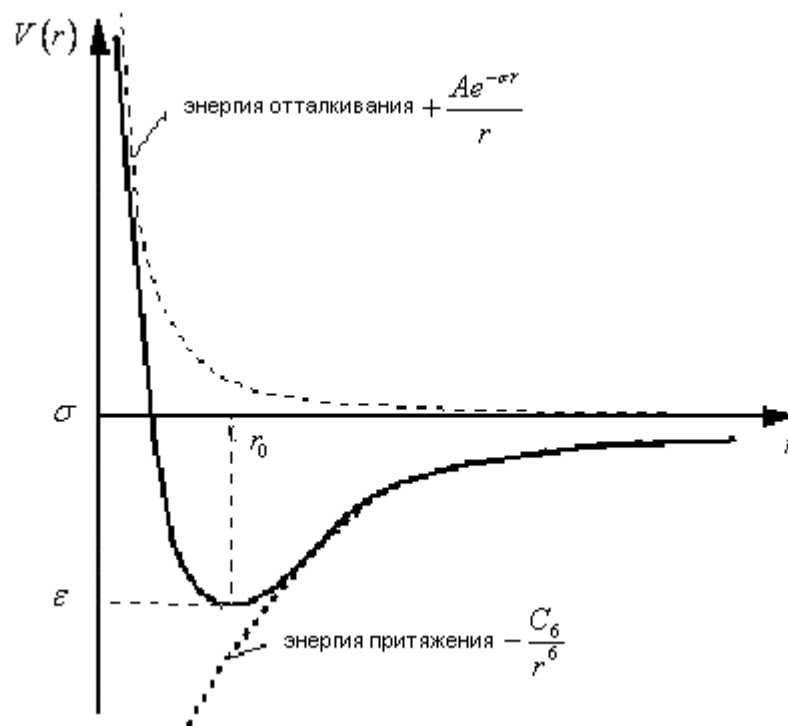


Рис. 2.1. График потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия. Изображение с сайта csb.yale.edu.

Экспоненциальное слагаемое в выражении для потенциала, описывающее отталкивание молекул на маленьких расстояниях, часто аппроксимируется как

$$\frac{Ae^{-\sigma r}}{r} \approx \frac{C_{12}}{r^{12}}$$

В этом случае получаем потенциал Леннарда-Джонса:

$$V(r) = \frac{C_{12}}{r^{12}} - \frac{C_6}{r^6} \quad (2.1)$$

Взаимодействие между атомами углерода описывается потенциалом

$$V_{CC}(r) = K(r - b)^2,$$

где $K = 326 \text{ Дж/м}^2$ - константа растяжения (сжатия) связи, $b = 1,4 \text{ \AA}$ - равновесная длина связи, r - текущая длина связи.

Взаимодействие между атомом углерода и молекулой водорода описывается потенциалом Леннарда-Джонса

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

с параметрами $\varepsilon = 2,76 \text{ мэВ} = 32 \text{ кДж}$, $\sigma = 3,17 \text{ \AA}$.

Для всех частиц (рис. 2.2) записываются уравнения движения:

$$m \frac{d^2 \bar{r}_i}{dt^2} = \bar{F}_{T-H_2}(\bar{r}_i) + \sum_{j \neq i} \bar{F}_{H_2-H_2}(\bar{r}_i - \bar{r}_j),$$

где $\bar{F}_{T-H_2}(\bar{r})$ - сила, действующая со стороны УНТ, $\bar{F}_{H_2-H_2}(\bar{r}_i - \bar{r}_j)$ - сила, действующая на i -ю молекулу со стороны j -й молекулы.

Начальные условия: Координаты молекул распределяются регулярно в пространстве, скорости молекул распределяются согласно равновесной функции Максвелла в соответствии с температурой системы.

$$f(u, v, w) = \frac{\beta^3}{\pi^{3/2}} \exp(-\beta^2(u^2 + v^2 + w^2)) \quad \beta = \frac{1}{\sqrt{2RT}}$$

Макроскопические параметры течения вычисляются по распределению координат и скоростей молекул:

$$\bar{V} = \langle \bar{v}_i \rangle = \frac{1}{n} \sum_i \bar{v}_i, \quad \frac{3}{2} RT = \frac{1}{2} \langle |\bar{v}_i|^2 \rangle, \quad \bar{v}'_i = \bar{v}_i - \bar{V},$$

$$\rho = \frac{nm}{V_0},$$

Полученная система уравнений решается численно.

Однако и метод молекулярной динамики имеет ограничения применимости: 1) длина волны Де Бройля h/mv (где h - постоянная Планка, m - масса частицы, v - скорость) атома должна быть много меньше чем межатомное расстояние;

2) классическая молекулярная динамика не применима для моделирования систем состоящих из легких атомов, таких как гелий или водород; 3) при низких температурах квантовые эффекты становятся определяющими и для

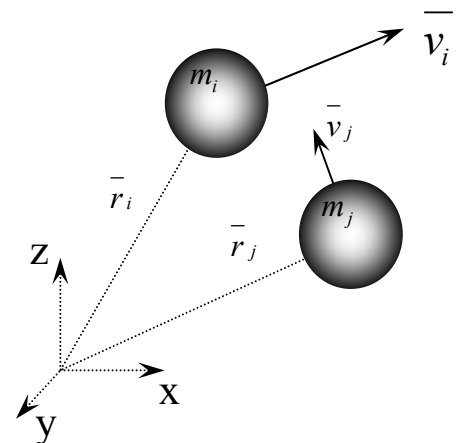


Рис. 2.2.

рассмотрения таких систем необходимо использовать квантовохимические методы; 4) необходимо, чтобы времена, на которых рассматривается поведение системы, были больше чем время релаксации исследуемых физических величин.

2.5. Уравнение Ван-дер-Ваальса. Закон соответственных состояний.

В 1873 г. Ван-дер-Ваальс (Van der Waals) предложил уравнение состояния, которое качественно хорошо описывает жидкое и газообразное состояние систем. Оно для одной грамм-молекулы (одного моля) имеет вид:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (2.2)$$

Заметим, что при $p \gg \frac{a}{v^2}$ и $v \gg b$ это уравнение переходит в уравнение состояния идеального газа

$$pv = RT \quad (2.3)$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса может быть получено из уравнения Клапейрона Менделеева путем внесения поправки к величине давления a/v^2 и поправки b к объему, причем a и b константы, не зависящие от T и v , но зависящие от природы газа.

Поправка b учитывает:

- 1) объем, занимаемый молекулами реального газа (в идеальном газе молекулы принимаются за материальные точки, не занимающие никакого объема);
- 2) так называемое «мертвое пространство», куда не могут проникнуть молекулы реального газа при движении, т.е. объем зазоров между молекулами при их плотной упаковке.

Таким образом, $b = v_{\text{мол.}} + v_{\text{газ.}}$
(см. рис. 2.3).

Поправка к давлению a/v^2 учитывает силы взаимодействия между молекулами реальных газов.

Она представляет внутреннее

давление, которое определяется из следующих простых соображений. Два соседних элемента газа будут взаимодействовать с силой, пропорциональной произведению количеств веществ, заключенных в этих элементарных объемах. Поэтому внутреннее давление $p_{\text{вн}}$ пропорционально квадрату концентрации n :

$$p_{\text{вн}} \sim n^2 \sim \rho^2 \sim \frac{1}{v^2},$$

где ρ плотность газа.

Таким образом, полное давление складывается из внешнего и внутреннего давлений:

$$p + p_{\text{вн}} = p + \frac{a}{v^2}$$

Уравнение (2.3) является наиболее общим для идеального газа. При нормальных физических условиях ($p_0 = 0,1013 \text{ МПа}, t_0 = 0^\circ \text{C}$) $v\mu = 22,4 \text{ м}^3 / (\text{кмоль} \cdot \text{K}^0)$, и тогда из равенства (2.3) получаем:

$$R\mu = \frac{pv\mu}{T} = \frac{0,1013 \cdot 10^6 \cdot 22,4}{273} = 8314 \frac{\text{дж}}{\text{кмоль} \cdot \text{K}^0}$$

Зная $R\mu$, можно найти газовую постоянную любого газа по значению его молекулярной массы μ (таблица 2.1):

$$R = \frac{R\mu}{\mu} = \frac{8314}{\mu}$$

Таблица 2.1. Молекулярная масса некоторых газов

Газ	N	Ar	H_2	O_2	CO	CO_2	аммиак	воздух
μ	28	40	2	32	28	44	17	29

$[\mu] = \text{кг} / \text{кмоль}$

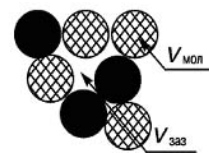


Схема
расположения молекул
в реальном газе

Рис. 2.3.

Для газовой смеси массой M уравнение состояния имеет вид:

$$pv = MR_{cm}T = \frac{8314MT}{\mu_{cm}} \quad (2.4)$$

где R_{cm} - газовая постоянная смеси.

Газовая смесь может быть задана массовыми долями g_i , объемными r_i или мольными n_i долями, под которыми понимают соответственно отношение массы m_i , объема v_i или количество молей N_i i -го газа к общей массе M , объему v или числу молей N газовой смеси. Массовая доля компонента $g_i = \frac{m_i}{M}$; где $i = 1, n$.

Очевидно, что $M = \sum_{i=1}^n m_i$ и $\sum_{i=1}^n g_i = 1$. Объемная доля $r_i = \frac{v_i}{v_{cm}}$, где v_i - парциальный объем компонента смеси.

$$\text{Аналогично имеем } \sum_{i=1}^n v_i = v_{cm} \rightarrow \sum_{i=1}^n r_i = 1.$$

В зависимости от способа задания, газовая постоянная смеси может быть определена следующим образом:

$$R_{cm} = \sum_{i=1}^n g_i R_i; \quad R_{cm} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n r_i R_i^{-1}}$$

Если известна газовая постоянная R_{cm} , то кажущаяся молекулярная масса смеси

$$\mu_{cm} = \frac{8314}{R_{cm}} = \frac{8314}{\sum_{i=1}^n g_i R_i} = 8314 \sum_{i=1}^n r_i R_i^{-1}$$

Давление газовой смеси p равно сумме парциальных давлений p_i отдельных компонентов, входящих в состав смеси:

$$p = \sum_{i=1}^n p_i \quad (2.5)$$

Парциальное давление p_i - давление, которое имеет газ, если бы он один при той же температуре занимал весь объем смеси ($p_i v_{cm} = RT$).

При различных способах задания газовой смеси парциальные давления

$$p_i = pr_i; \quad p_i = \frac{pg_i\mu_{cm}}{\mu_i} \quad (2.6)$$

Из выражения (2.6) видно, что для расчета парциальных давлений p_i необходимо знать давление газовой смеси, объемную или массовую доли i -го компонента газа, а также молекулярную массу смеси газов μ и молекулярную массу i -го газа μ_i .

Соотношение между массовыми и объемными долями записываются в следующем виде:

$$g_i = \frac{m_i}{m_{cm}} = \frac{\rho_i v_i}{\rho_{cm} v_{cm}} = \frac{R_{cm}}{R_i} r_i = \frac{\mu_i}{\mu_{cm}} r_i$$

Перепишем (2.2) в виде

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{p} \right) v^2 + \frac{a}{p} v - \frac{ab}{p} = 0. \quad (2.7)$$

При $p = p_k$ и $T = T_k$, где p_k и T_k критические давление и температура, все три корня уравнения (2.7) одинаковы и равны критическому объему v_k

$$v^3 - \left(b + \frac{RT_k}{p_k} \right) v^2 + \frac{a}{p_k} v - \frac{ab}{p_k} = 0. \quad (2.8)$$

Так как $v_1 = v_2 = v_3 = v_k$, то уравнение (2.8) должно быть тождественно уравнению

$$(v - v_1)(v - v_2)(v - v_3) = (v - v_k)^3 = v^3 - 3v^2 v_k + 3v v_k^2 - v_k^3 = 0. \quad (2.9)$$

Сравнение коэффициентов при одинаковых степенях v в обоих уравнениях приводит к равенствам

$$b + \frac{RT_k}{p_k} = 3v_k; \quad \frac{a}{p_k} = 3v_k^2; \quad \frac{ab}{p_k} = v_k^3. \quad (2.10)$$

Отсюда

$$a = 3v_k^2 p_k; \quad b = \frac{v_k}{3}. \quad (2.11)$$

Рассматривая равенства (2.10) как уравнения для неизвестных p_k , v_k , T_k получим

$$p_k = \frac{a}{27b^2}; \quad v_k = 3b; \quad T_k = \frac{8a}{27bR}. \quad (2.12)$$

Из (2.10) и (2.11) или из (2.12) можно найти соотношение

$$\frac{RT_k}{p_k v_k} = \frac{8}{3} \quad (2.13)$$

Введем вместо самих переменных p , v , T отношения этих величин к их критическим значениям (приведенные безразмерные параметры)

$$\pi = \frac{p}{p_k}; \quad \omega = \frac{v}{v_k}; \quad \tau = \frac{T}{T_k}. \quad (2.14)$$

Подставляя (2.12) и (2.14) в (2.7) и учитывая (2.13), получаем

$$\begin{aligned} \left(\pi p_k + \frac{3v_k^2 p_k}{\omega^2 v_k^2} \right) \left(\omega v_k - \frac{v_k}{3} \right) &= RT_k \tau, \\ \left(\pi + \frac{3}{\omega^2} \right) (3\omega - 1) &= 3 \frac{RT_k}{p_k v_k} \tau, \\ \left(\pi + \frac{3}{\omega^2} \right) (3\omega - 1) &= 8\tau \end{aligned} \quad (2.15)$$

В (2.15) не входят постоянные a и b , зависящие от природы газа. То есть, если в качестве единиц измерения давления, объема и температуры пользоваться их критическими значениями (использовать приведенные параметры), то уравнение состояния становится одинаковым для всех веществ.

Это положение называется *законом соответственных состояний*.

Глава III. Особенности реологических свойств и структуры жидкости в нанотрубках.

3.1. Проскальзывание частиц жидкости у стенки.

Особенности результатов моделирования течения Пуазейля в микротрубке, когда молекулы у твердой стенки и атомы стенки при конечной температуре стенки совершают хаотическое движение, заключаются в том, что в промежуточном интервале чисел Кнудсена наблюдается скольжение частиц жидкости у стенки.

В работе американских авторов E.Lauga и др. (E.Lauga et al., 2006) описаны три возможных случая (рис. 3.1): 1) жидкость может быть неподвижна (нет проскальзывания); 2) скользит относительно стенки (поток с проскальзыванием); 3) реализуется профиль потока, когда трение о стенки полностью отсутствует (полное проскальзывание).

В рамках классической гидродинамики сплошной среды, Навье уже в 1823 году (C.L.M.H.Navier, 1823) для описания экспериментальных данных Жирара (O.Darrigol., 2002) написал граничное условие, которое учитывало проскальзывание жидкости вдоль поверхности твердого тела.

Согласно граничному условию Навье величина скорости проскальзывания жидкости пропорциональна градиенту скорости на стенке:

$$v|_{y=0} = L_s \left. \frac{dv}{dy} \right|_{y=0} \quad (3.1)$$

Здесь и на рис. 3.1 через L_s обозначена "длина проскальзывания" и имеет размерность длины. Рисунок воспроизведен из (E.Lauga et al., 2006).

Из-за проскальзывания, средняя скорость в канале $\langle v_{pdf} \rangle$ увеличивается. В прямоугольном канале (с шириной \gg высоты h и вязкостью жидкости η) при градиенте давления - dp/dx авторы упомянутой статьи находят:

$$\langle v_{pdf} \rangle = \frac{h^2}{12\eta} \left(-\frac{dp}{dx} \right) \left(1 + \frac{6L_s}{h} \right) \quad (3.2)$$

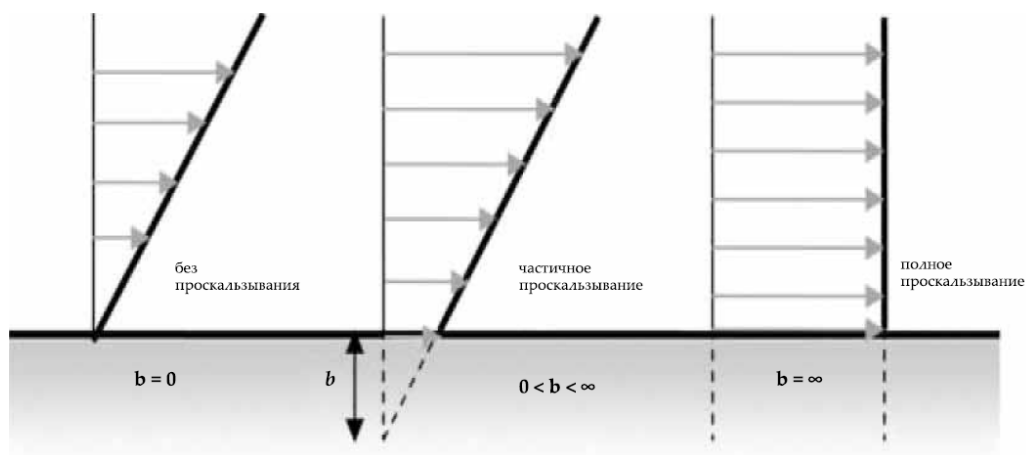


Рис. 3.1. Три случая течения с проскальзыванием по неподвижной поверхности (E.Lauga et al., 2006).

Результаты моделирования методом молекулярной динамики для наносистем с жидкостью, с характерными размерами порядка величины размера частиц жидкости, показывает, что очень большие длины проскальзывания (порядка микрометров) должны иметь место в углеродных нанотрубках нанометрового диаметра, и, следовательно, возможно увеличение скорости потока на три порядка ($6L_s/h > 1000$) (A.Kalra et al., 2003; J.K.Holt et al., 2006). Таким образом, течение с проскальзыванием становится все более и более важным для гидродинамических систем малого размера.

В работе E.M. Kotsalis et al. (E.M. Kotsalis et al., 2004) представлены результаты молекулярно динамического моделирования неустановившегося потока смесей воды - пара воды, воды и азота в углеродной нанотрубке. Рассматривался поток воды через углеродные нанотрубки различных диаметров при температуре 300 К. Рассмотренные углеродные нанотрубки были «зубчатые» с хиральными векторами (20;20), (30;30) и (40;40), соответствующие диаметрам трубы 2.712, 4.068 и 5.424 нм соответственно. Величина скорости потока порядка 100 м/сек и давление в системе, изменяющееся в диапазоне 600–800 баров, были достаточно высоки, чтобы обеспечить полное заполнение трубок. Это давление было достигнуто при общем числе молекул воды 736, 904, и 1694, соответственно.

В работе детально изучены эффекты проскальзывания различных жидкостей на поверхности нанотрубки.

Длины проскальзывания, вычисленные с помощью текущих профилей скоростей протекания жидкости, представленных на рис. 3.2, составляли 11, 13, и 15 нм для трубок диаметрами 2.712, 4.068, и 5.424 нм соответственно. Пунктиром отмечены данные теоретического моделирования. Вертикальными линиями обозначены положения поверхности углеродной нанотрубки.

С уменьшением диаметра нанотрубки уменьшается длина проскальзывания. Авторы работы связывают это с увеличением сил поверхностного трения.

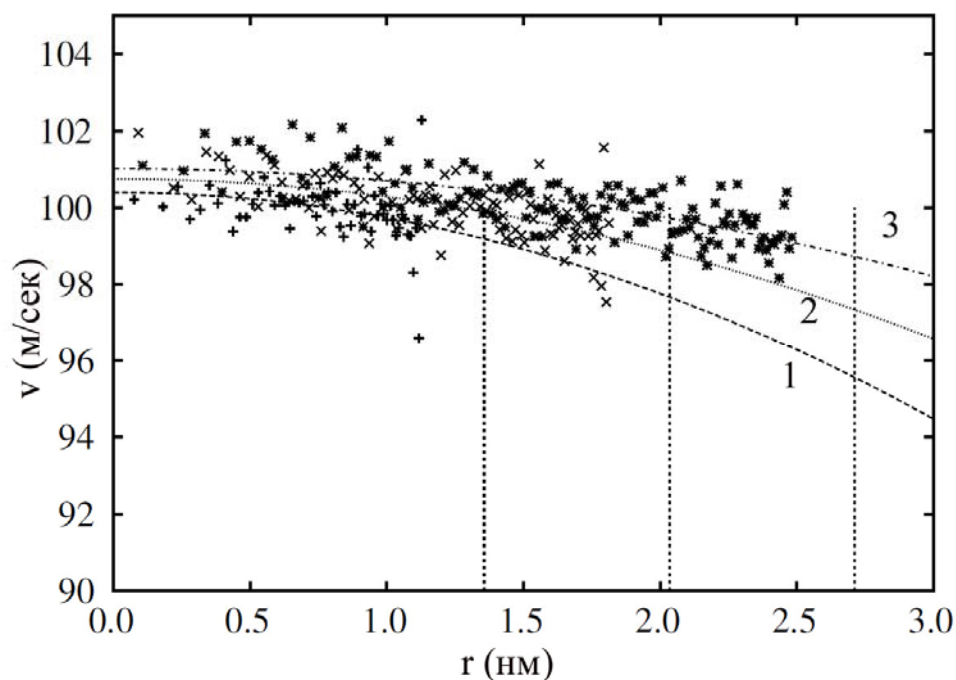


Рис. 3.2. Средние во времени текущие профили скоростей воды в углеродной нанотрубке различных диаметров: 2.712 нм, кривая 1; 4.068 нм, кривая 2; 5.424 нм, кривая 3, (Е.М. Kotsalis et al., 2004).

Эксперименты с различными перепадами давления в нанотрубках продемонстрировали проскальзывание жидкости в микро- и наносистемах. Самыми яркими были два недавних эксперимента по улучшению характеристик потока в углеродных нанотрубках, диаметром 2 и 7 нм, соответственно (J.K.Holt и др., 2006), (М.Мajumder и др., 2006).

В мембранах, в которых углеродные нанотрубки располагались параллельно, наблюдалось проскальзывания жидкости в микрометровом диапазоне. Это привело к значительному улучшению характеристик (скорости) потока - до трех - четырех порядков.

В экспериментах для воды, скользящей в микроканалах по гладким гидрофобным поверхностям, наблюдаются проскальзывания приблизительно в 20 нм (E.Lauga и др. 2006), (C.Cottin-Bizonne и др., 2005). Если стенка канала не будет гладкой, но извилистой или шероховатой и в, то, же самое время гидрофобной, то подобная структура будет приводить к накоплению воздуха в пустотах и станет супергидрофобной (с краевым углом, большим, чем 160°). Считается, что это приводит к созданию смежных площадей с низким и высоким проскальзыванием, которое может быть описано "эффективной длиной проскальзывания" (Lauga E., Stone H.A., 2003), (C.Cottin-Bizonne, C.Barentin, E.Charlaix etc., 2004). Эта эффективная длина проскальзывания, проявляющаяся на шероховатой поверхности, может составлять несколько десятков микрон, что было действительно экспериментально подтверждено (C.Cottin-Bizonne, C.Barentin, E.Charlaix etc., 2004), (Ou J. и др., 2004), (Ou J. и Perot J.V., 2005).

Следует отметить, что для практического использования преимуществ нанотрубок с проскальзыванием необходимо решить еще многие проблемы. Например, как уже показали Чураев и другие (Churaev N.V. и др, 2002), гидрофобные поверхности склонны к формированию пузырьков. С другой стороны, поверхности, использованные Чураевым и др., были шероховаты, а использование гладких поверхностей могло бы в целом уменьшить формирование пузырьков.

Другая возможная проблема – заправка гидрофобных систем жидкостью. Заправка гидрофобных капилляров микронных размеров не является большой проблемой, так как достаточно давления меньше чем 1 атм. Капиллярное давление, однако, обратно пропорционально диаметру канала, и для наноканалов заправка может стать весьма затруднительной.

3.2. Плотность слоя жидкости около стенки углеродной нанотрубки.

На рис. 3.3 приведены заимствованные из работы Е.М. Kotsalis (Е.М. Kotsalis et al., 2004) графики усредненных во времени радиальных профилей плотности атомов кислорода и водорода в «зубчатой» углеродной нанотрубке с хиральным вектором (20; 20) и радиусом $R = 1,356$ нм.

Труба диаметром 2.712 нм полностью заполнена молекулами воды при температуре 300 К. Общая плотность $\rho(0) = 1000 \text{ кг} / \text{м}^3$. Стрелками обозначены местоположения различных экстремальных слоев молекул воды, а вертикальная линия - положение стенки углеродной нанотрубки.

Распределение молекул в области $0,95 \leq r \leq R$ нм указывает на высокую плотность слоя около стенки углеродной нанотрубки. Такая картина свидетельствует о наличии структурной неоднородности жидкости при течении в нанотрубке.

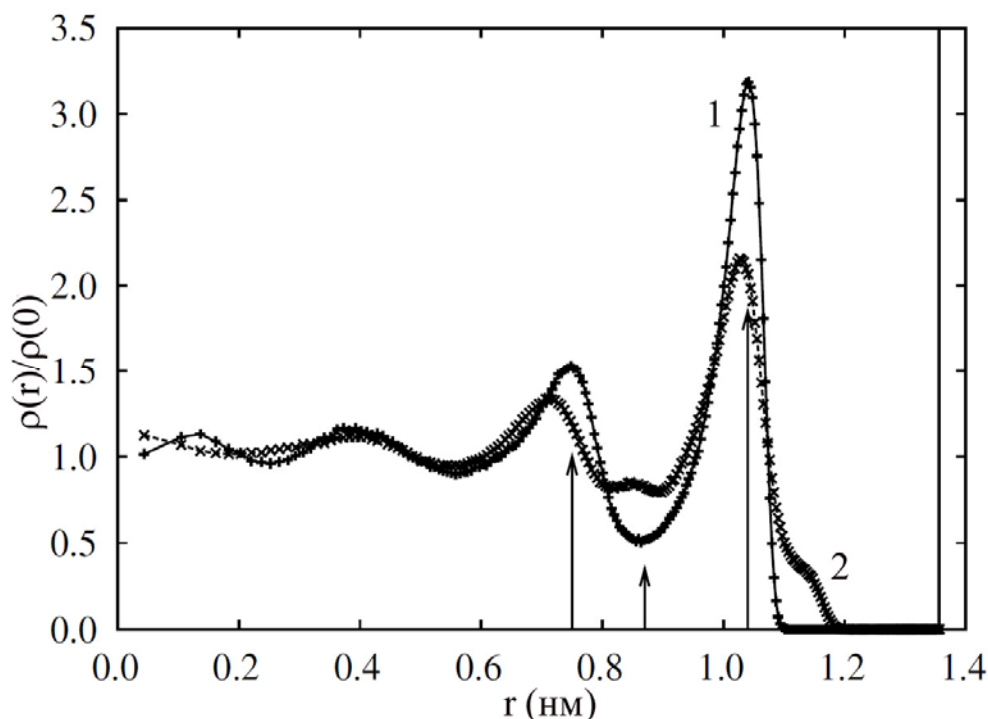


Рис. 3.3. Усредненные во времени радиальные профили плотности атомов кислорода - кривая 1 и водорода - кривая 2, (Е.М. Kotsalis et al., 2004).

В работе Xi Chen et al. (Xi Chen et al. 2008) с помощью молекулярно-динамического моделирования (МДМ) получены аналогичные результаты

для течения воды в углеродной нанотрубке. На рис. 3.4 приведены схема начальной структуры и передвижения молекул воды в модельной углеродной нанотрубке (а), радиальный профиль плотности молекул воды внутри нанотрубки с различными радиусами (b) и профиль скорости молекул воды в нанотрубке хиральностью (60,60) (c).

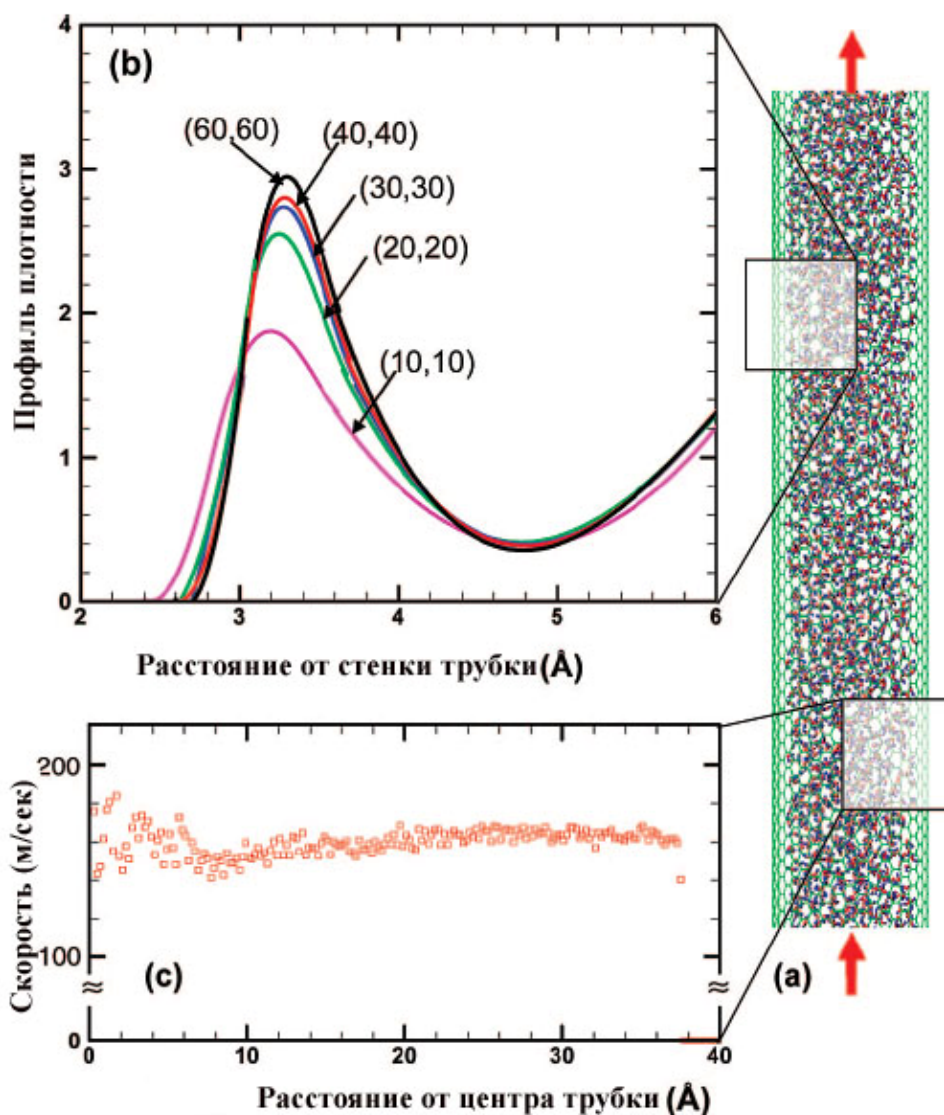


Рис. 3.4. Зависимости профилей плотности и скорости молекул воды внутри нанотрубки с различными радиусами (Xi Chen et al. 2008).

Отмечается, что область, доступная для молекул жидкости, меньше области, ограниченной твердой стенкой, прежде всего из-за Ван - дер Вальсовых взаимодействий.

3.3. Эффективная вязкость жидкости в нанотрубке.

В экспериментах Li T.D. et al. было обнаружено значительное увеличение эффективной вязкости жидкости в нано объемах по сравнению с ее макроскопическим значением (Li T.D. et al. 2007). Показано, что эффективная вязкость жидкости в нанотрубке зависит от диаметра нанотрубки.

Величина эффективной вязкости жидкости в нанотрубке определяется следующим образом. Установим соответствие нанотрубки, заполненной жидкостью, возможно, содержащей кристаллиты, с трубкой того же размера заполненной жидкостью, рассматриваемой как гомогенная среда (т.е. без учета ее кристаллитного строения), в которой при том же перепаде давлений и расходе реализуется течение Пуазейля. Вязкость гомогенной жидкости, которая обеспечивает совпадение указанных параметров, мы и назовем эффективной вязкостью течения в нанотрубке.

Эксперименты Gairik Sachdeva et al. показывают, что при течении в узких каналах шириной меньше, чем в 2 нм вода ведет себя как вязкая жидкость. В вертикальном направлении ведет себя как твердое тело, а в горизонтальном направлении сохраняет текучесть (Gairik Sachdeva et al. 2010).

Как известно, на больших расстояниях ван-дер-ваальсово взаимодействие имеет характер притяжения и возникает между любыми молекулами как полярными, так и неполярными. На малых расстояниях оно компенсируется отталкиванием электронных оболочек. Ван-дер-ваальсово взаимодействие имеет место не только между молекулами, но и между наночастицами, например углеродными нанотрубками. Оно быстро убывает с расстоянием. Взаимное сближение двух частиц под влиянием сил притяжения продолжается до тех пор, пока эти силы не уравновесятся возрастающими по мере сближения силами отталкивания (Xi Chen et al. 2008).

Зная замедление потока (рис. 3.4) воды a , авторы цитируемой статьи вычисляют эффективное касательное напряжение между стенкой трубы длиной l и молекулами воды по формуле

$$\tau = Nma / (2\pi Rl) \quad (3.3)$$

Здесь касательное напряжение является функцией радиуса трубки и скорости потока \bar{v} , m - масса молекул воды, средняя скорость связана с объемным расходом $\bar{v} = Q / (\pi R^2)$.

Обозначив через n_0 плотность числа молекул воды, мы можем вычислить касательное напряжение в виде:

$$\tau|_{r=R} = n_0 m R a / 2 \quad (3.4)$$

На рис. 3.5 приведены результаты расчетов авторов цитируемой статьи – анализ влияния размера трубки R_0 на эффективную вязкость η (квадратики) и касательное напряжение τ (треугольники), когда скорость потока \bar{v} равна приблизительно 165 м/с.

Согласно классической механике жидкости поток при различных перепадах давления Δp вдоль трубки длиной l определяется по формуле Пуазейля

$$Q_P = \frac{\pi R^4 \Delta p}{8\eta l}, \quad Q_P = \pi R^2 \bar{v} \quad (3.5)$$

Следовательно

$$\tau = \frac{\Delta p R}{2l} \quad (3.6)$$

а эффективная вязкость жидкости может быть оценена как $\eta = \tau \cdot R / (4\bar{v})$.

Изменение в значении касательного напряжения непосредственно вызывает зависимость эффективной вязкости жидкости от размера трубы и скорости потока. При этом эффективная вязкость транспортируемой жидкости может быть определена из (3.5) и (3.6) как

$$\eta = \frac{\tau \cdot R}{4\bar{v}} \quad (3.7)$$

С увеличением радиуса τ согласно (3.6) увеличивается.

В целом, τ является относительно маленьким в диапазоне рассматриваемых размеров труб. Это свидетельствует о том, что поверхность УНТ является весьма гладкой, и молекулы воды могут легко скользить по ней. Фактически, касательное напряжение, прежде всего, вызвано Ван-дер-ваальсово взаимодействием между твердой стенкой и молекулами воды. Характерное расстояние между пристенным слоем жидкости и стенкой трубы зависит от равновесного расстояния между атомами О и С, распределением атомов твердой стенки и искривлением трубы.

Из рис. 3.5 видно, что эффективная вязкость η увеличивается на два порядка, при изменении R_0 от 0.67 до 4.05 нм. Величина расчетной вязкости воды в трубке (10,10) равна $8,5 \cdot 10^{-8}$ Па·с, что приблизительно на 4 порядка ниже чем вязкость большой массы воды.

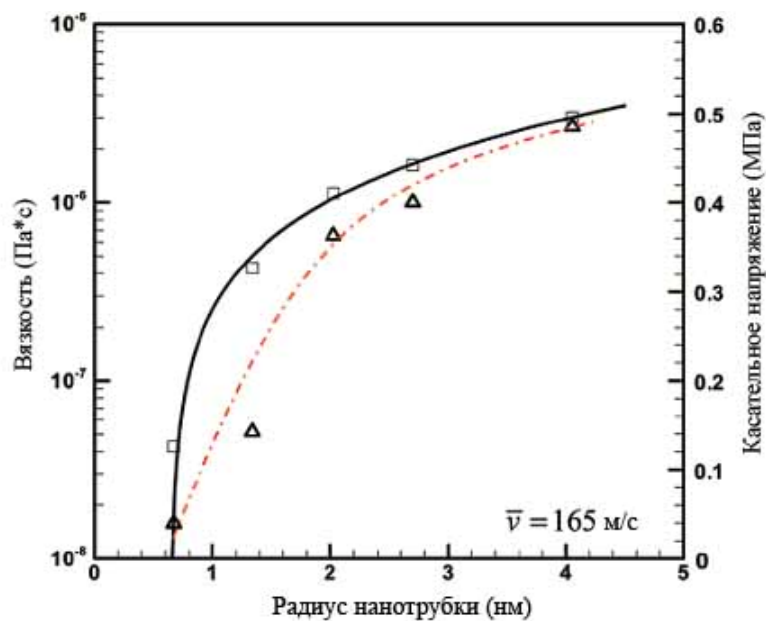


Рис. 3.5. Зависимость касательного напряжения (треугольники) и вязкости (квадратики) от радиуса нанотрубки при $\bar{v}=165$ м/с (Xi Chen et al. 2008).

Согласно уравнениям (3.5), - (3.7) эффективная вязкость может быть вычислена как $\eta = \frac{\pi R^4 \Delta p}{8QL}$. Результаты расчетов (Xi Chen et al. 2008) приведены на рис. 3.6.

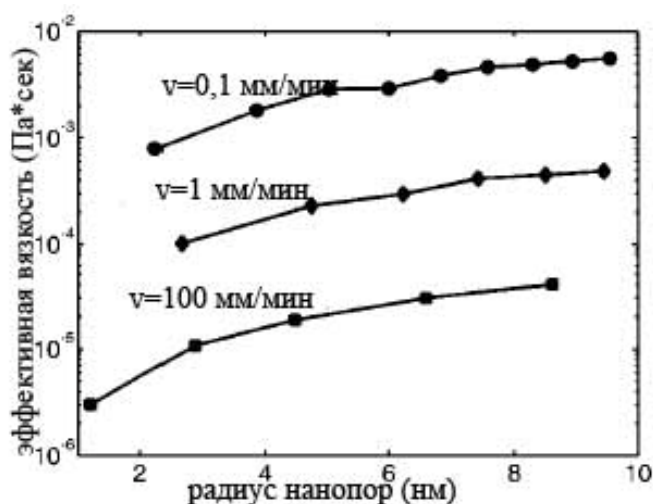


Рис. 3.6. Зависимость эффективной вязкости от радиуса нанопор и скорости, (Xi Chen et al. 2008).

Зависимость касательного напряжения от скорости потока проиллюстрирована на рис. 3.7. На примере трубки (20,20) видно, что τ увеличивается с ростом \bar{v} . Скорость роста замедляется при более высоких значениях \bar{v} . Этот результат согласуется с выводами Cao G. et al. (Cao G. et al., 2008).

При высоких \bar{v} пока молекулы воды двигаются вдоль поверхность трубы у молекул жидкости нет достаточного количества времени, чтобы полностью приспособить их положения для минимизации свободной энергии системы. Поэтому расстояние между атомами углерода и смежными молекулами воды может быть меньше равновесного ван-дер-вальсового расстояния. Это приводит к увеличению ван-дер-вальсовых сил отталкивания и приводит к более высокому касательному напряжению (Cao G. et al., 2008).

В работах (Rothstein J. P. et al., 1999), (Semwogerere D. et al., 2007) показано, что, хотя уравнение (5) основано на теории континуума, оно может быть расширено на сложный поток для определения эффективной вязкости в нанотрубке.

На рис. 3.7 приведена также зависимость η от \bar{v} внутри нанотрубки (20,20). Видно, что η резко уменьшается с увеличением скорости потока и начинает асимптотически стремиться к определенному значению, когда

$\bar{v} > 150$ м/с. Для текущего размера трубы и диапазонов скорости потока $\eta \sim 1/\sqrt{\bar{v}}$, такая тенденция является результатом зависимости $\tau - \bar{v}$, приведенной на том же рис. 3.7. Согласно рис. 3.6 при высоких \bar{v} скоростные эффекты незначительны.

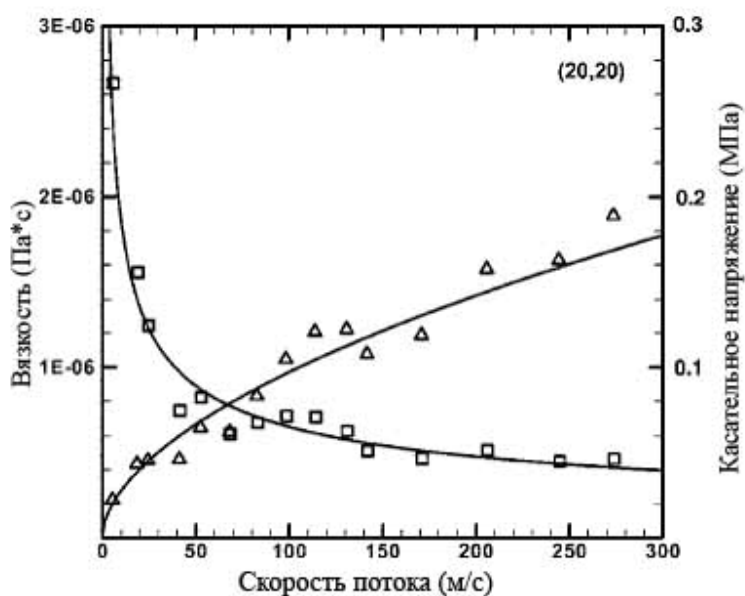


Рис. 3.7. Зависимость касательного напряжения (треугольники) и вязкости (квадратики) от скорости потока при $R_0 = 1.336$ нм (Xi Chen et al. 2008).

Можно легко заметить, что зависимость вязкости от размера и скорости согласуется качественно с результатами молекулярно динамического моделирования. Во всех исследованных случаях величина вязкости намного меньше чем ее макроскопическая аналогия. Когда радиус нанопоры изменяется примерно от 1 нм до 10 нм, величина эффективной вязкости повышается соответственно на один порядок. Более существенное изменение имеет место при повышении скорости от 0.1 мм/минуты до 100 мм/минут, который вызывает изменение величины вязкости η соответственно на 3-4 порядка. Несоответствие между моделированием и данными тестирования может быть связано с различиями в структуре нанопор и жидкой фазы.

Аналогичный результат получен в работе (John A. Thomas et al. 2010).

На рис. 3.8 приведена зависимость вязкости воды, вычисленной методом МДМ, от диаметра УНТ (John A. Thomas et al. 2010). Вязкость воды, как представлено на рисунке, увеличивается монотонно с увеличением диаметра УНТ.

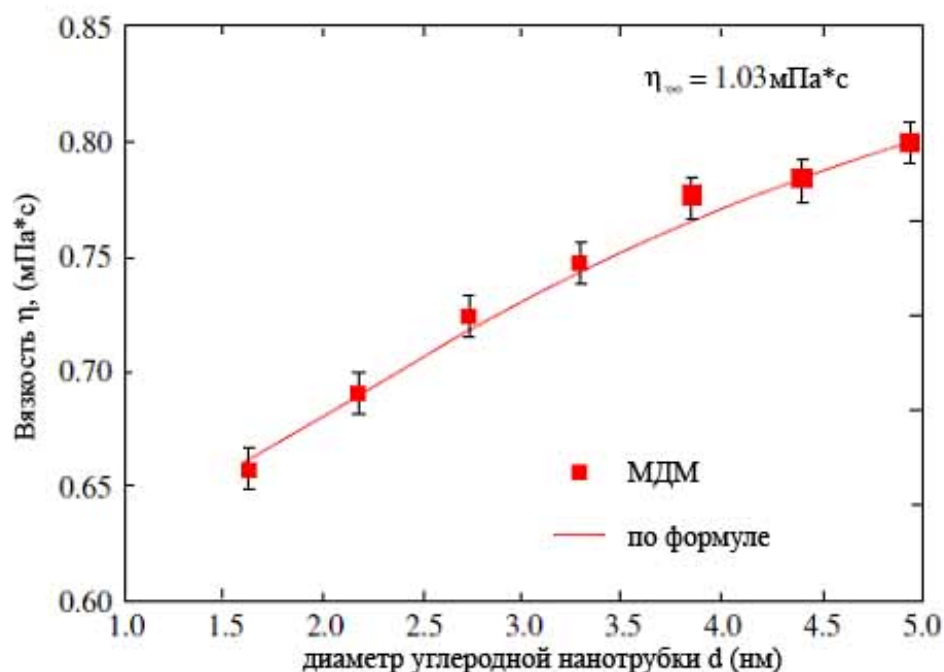


Рис. 3.8. Зависимость вязкости воды от диаметра УНТ. (John A. Thomas et al. 2010).

3.4. Выделение энергии при схлопывании нанотрубки

Китайский физик Чжан Дяньчжонг теоретически предсказал существование «эффекта домино» в одностенной углеродной нанотрубке (Tienchong Chang, 2008).

Сжимая один из ее концов двумя жестко двигающимися друг к другу узкими плоскостями графена (около 0,8 нм в ширину и 8,5 нм в длину), можно наблюдать последовательное схлопывание схлопывание остальной ее части со скоростью, превышающей 1 км/с (рис. 3.9).

Под действием такого «пресса» рождается «эффект домино», приводящий к коллапсу нанотрубки с конечным расстоянием между противоположными стенками около 0,34 нм. Это явление происходит с

выделением энергии, а значит, впервые позволяет говорить об углеродных нанотрубках как об источниках энергии. Этот эффект может быть также использован в качестве ускорителя молекул.

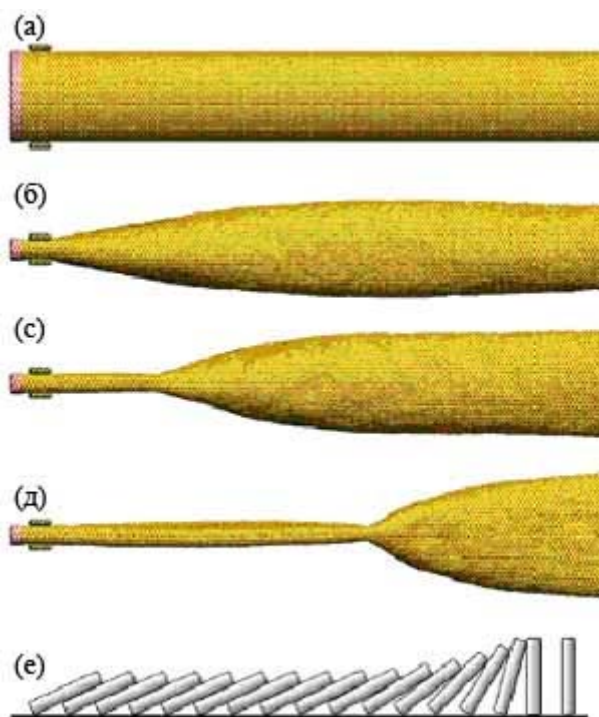


Рис. 3.9. «Эффект домино» в углеродной нанотрубке.

(а) Начальная форма углеродной нанотрубки — цилиндрическая.

(б) Один из концов трубки зажат.

(с), (д) Распространение доминошной волны — конфигурации нанотрубки через 15 и 25 пикосекунд после сжатия ее конца.

(е) Схематическая иллюстрация «эффекта домино» под действием силы тяжести (Tienchong Chang, 2008).

Трубка схлопывается не одновременно по всей своей длине, а последовательно, одно углеродное кольцо за другим, начиная с того конца, который сжали (см. рис. 3.9). Происходит это подобно тому, как заваливаются кости домино, выстроенные в ряд (это явление известно как «эффект домино»). Только вот роль костей домино здесь выполняют кольца из атомов углерода, образующие нанотрубку, и природа этого явления совершенно иная.

Недавние исследования показали, что у нанотрубок с диаметром от 2 до 6 нм существует два устойчивых состояния равновесия — цилиндрическое (трубка не схлопывается) и сжатое

(трубка схлопнулась) — с отличающимися значениями потенциальной энергией, разность которых и может быть использована как источник энергии. Автор установил, что переключение между двумя этими состояниями с последующим высвобождением энергии происходит в виде возникающей доминошной волны. Расчеты ученого показали, что

осуществляется такое переключение в углеродных нанотрубках с диаметром не 2 нм и более, как следовало из предыдущих исследований, а чуть больше, начиная с 3,5 нм.

Теоретическое исследование «эффекта домино» проводилось с помощью специального метода классической молекулярной динамики, в котором взаимодействие между атомами углерода описывалось с помощью сил Ван-дер-Ваальса (межмолекулярных сил), математически выражаемых потенциалом Леннарда-Джонса.

Главной причиной обнаруженного эффекта, по мнению автора, является конкуренция потенциальной энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия, которая «коллапсирует» нанотрубку, с энергией упругой деформации, стремящейся сохранить геометрию системы углеродных атомов, что в итоге приводит к бистабильной (схлопнутая и несхлопнутая) конфигурации углеродной нанотрубки.

Для трубки малого диаметра доминирующей является энергия упругой деформации, цилиндрическая форма такой нанотрубки устойчива. Для нанотрубок с достаточно большим диаметром преобладает энергия взаимодействия Ван-дер-Ваальса, что означает большую устойчивость сжатой нанотрубки и меньшую устойчивость, или, как говорят физики, метастабильность (то есть кажущуюся стабильность), ее цилиндрической формы. Таким образом, доминошная волна может родиться в углеродной нанотрубке со сравнительно большим диаметром (более 3,5 нм, как показывают авторские расчеты), так как только в такой системе потенциальная энергия ее схлопывающейся структуры может быть меньше потенциальной энергии «нормальной» нанотрубки. Иными словами, цилиндрическая и схлопывающаяся структура нанотрубки с большим диаметром являются соответственно ее метастабильным и стабильным состояниями.

Изменение со временем потенциальной энергии углеродной нанотрубки с распространяющейся по ней доминошной волной представлено в виде графика на рис. 3.10а.

Этот график указывает на три участка особенностей в изменении потенциальной энергии системы. Первый (от 0 пикосекунд до 10 пс) из них состоит из энергии упругой деформации, появляющейся по причине изменения кривизны стенок нанотрубки в процессе схлопывания, изменения энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия, возникающего между противоположными стенками нанотрубки, а также взаимодействия между стенками трубки и графеновыми плоскостями, сжимающими ее конец.

Вторая область (от 10 пс до 35 пс) соответствует уже «эффекту домино» — по поверхности углеродной нанотрубки идет доминошная волна. Энергетически это выглядит так: в каждый момент, когда углеродное кольцо коллапсирует, часть потенциальной энергии взаимодействия Ван-дер-Ваальса переходит в кинетическую энергии (оставшаяся часть — в энергию упругой деформации), которая является своеобразной поддержкой и стимулятором в «падении костей домино» — схлопывании следующих колец, образующих нанотрубку; при этом каждое свернувшееся кольцо уменьшает общую потенциальную энергию системы.

И наконец, третий участок (от 35 пс и до 45 пс) отвечает уже закончившемуся процессу «домино» — углеродная трубка схлопнулась окончательно. Подчеркнем, что нанотрубка, которая схлопнулась (как видно из графика на рис. 3.10а), обладает меньшей потенциальной энергией, чем было до начала «эффекта домино».

Иными словами, распространение доминошной волны - это процесс, идущий с выделением энергии: около 0,01 эВ на один атом углерода. Это, конечно, несопоставимо ни в коей степени с энергетическим выходом в ядерной реакции, но факт генерирования энергии углеродной нанотрубкой очевиден.

Далее в статье автор анализирует кинематические характеристики данного процесса - то есть то, какова скорость распространения волны разрушения или коллапса углеродной нанотрубки и какими характеристиками она определяется?

Расчеты показывают, что волна домино в трубке диаметром 4-5 нанометров составляет порядка 1 км/с (как это видно из графика на рис. 3.10б) и нелинейным образом зависит от ее геометрии - диаметра и хиральности. Максимум эффекта должен наблюдаться в трубке диаметром чуть меньше 4,5 нм - в ней углеродные кольца будут схлопываться со скоростью 1,28 км/с. Теоретическая зависимость, полученная автором, показана синей сплошной линией.

Ну а теперь пример того, как же высвобождающаяся энергия в такой системе с «эффектом домино» может быть применена в наноустройствах. Автор предлагает оригинальный способ использования - «нанопушку» (рис. 3.11а).

Представим, что в нашем распоряжении находится углеродная нанотрубка с хиральностью (55,0) и соответствующим для наблюдения эффекта домино диаметром.

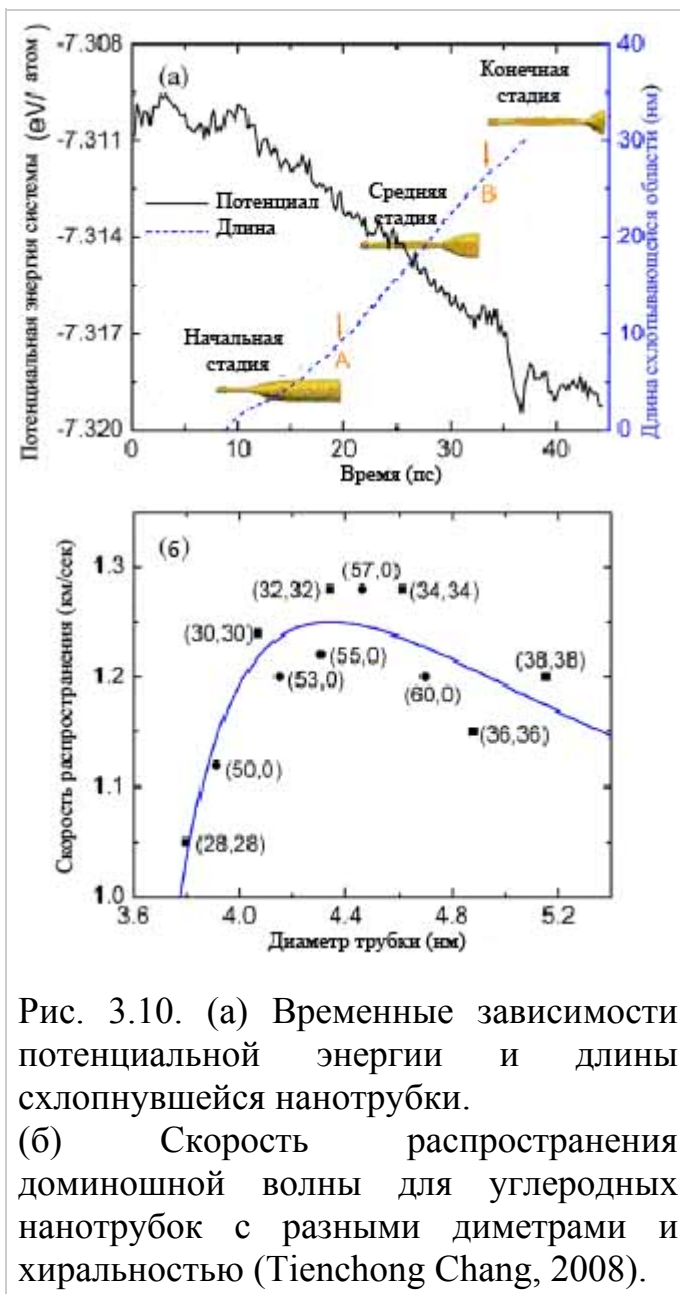


Рис. 3.10. (а) Временные зависимости потенциальной энергии и длины схлопнувшейся нанотрубки.

(б) Скорость распространения доминошной волны для углеродных нанотрубок с разными диаметрами и хиральностью (Tienchong Chang, 2008).

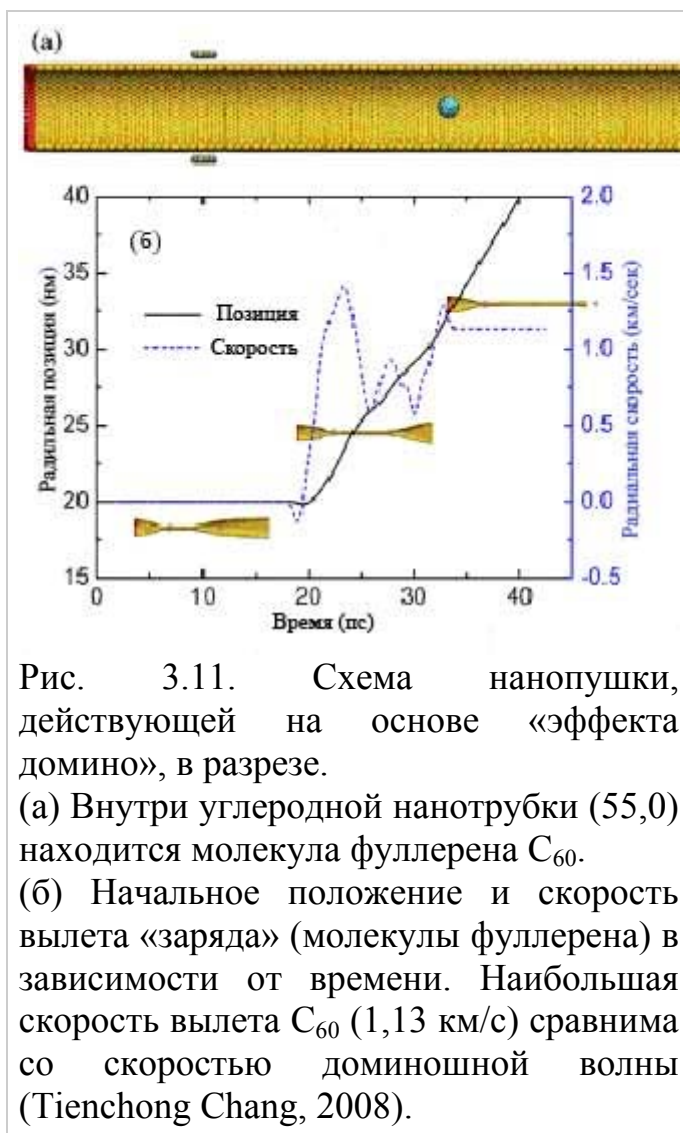


Рис. 3.11. Схема нанопушки, действующей на основе «эффекта домино», в разрезе.

(а) Внутри углеродной нанотрубки (55,0) находится молекула фуллерена C₆₀.

(б) Начальное положение и скорость вылета «заряда» (молекулы фуллерена) в зависимости от времени. Наибольшая скорость вылета C₆₀ (1,13 км/с) сравнима со скоростью доминошной волны (Tienchong Chang, 2008).

Поместим внутрь нанотрубки фуллерен C₆₀. Немного фантазии, и можно рассматривать углеродную нанотрубку в качестве ствола пушки, а молекулу C₆₀ - в качестве ее заряда. Расположенная внутри молекула будет под действием схлопывания нанотрубки выдавливаться из нее в другой, открытый, конец (см. рис. 5.6). Спрашивается, какова скорость такого «ядра»? Чанг рассчитал, что в зависимости от начального положения молекулы фуллерена на вылете из нанотрубки она может достигнуть скорости,

близкой к скорости распространения доминошной волны, — около 1 км/с (рис. 3.11b). Интересно, что эта скорость достигается «ядром» в течение всего лишь 2 пикосекунд и на расстоянии 1 нм. Нетрудно посчитать, что наблюдаемое ускорение имеет огромное значение - $0,5 \cdot 10^{15} \text{ м/с}^2$. Для сравнения: скорость пули в автомате АК-47 в 1,5 раза ниже скорости фуллерена, вылетающего из такой пушки.

Справедливости ради надо отметить, что моделирование нанопушки проходило в предположении нулевой температуры по шкале Кельвина. Однако, по мнению автора, этот пример не такой уж и абстрактный и вполне может найти применение в инъектирующих устройствах.

Таким образом, впервые была продемонстрирована, пусть пока только теоретически, возможность использования одностенных углеродных нанотрубок в качестве источников энергии.

Глава IV. Методы исследований течения жидкости в нанотрубках.

4.1. Обзор опубликованных работ по наногидромеханике.

Ученым из Университета Висконсин-Мэдисон (США) удалось доказать, что законы трения для наноструктур не отличаются от классических законов. Об этом сообщается в пресс-релизе, опубликованном на сайте университета Висконсин-Мэдисон (Models present new view of nanoscale friction, 25.02.2009). Статья исследователей появилась в журнале Nature (Friction laws at the nanoscale. Nature, 26.02.2009).

Трение поверхности о поверхность при отсутствии между ними прослойки жидкого материала (так называемое сухое трение) создается неровностями данных поверхностей, которые зацепляются друг за друга, а также силами взаимодействия между частицами, из которых состоят поверхности.

В рамках своего исследования ученые построили компьютерную модель, которая рассчитывала силы трения между наноповоротностями (рис. 4.1). В рамках модели эти поверхности представлялись просто как совокупность молекул, для которых рассчитывались силы межмолекулярного взаимодействия.

В результате ученым удалось установить, что сила трения прямо пропорциональна количеству взаимодействующих частиц. Сами исследователи предлагают считать это количество аналогом так называемой истинной площади соприкосновения макрообъектов. Известно, что сила трения прямо пропорциональна данной площади (ее не следует путать с обычной площадью соприкосновения поверхностей тел). Помимо этого исследователям удалось показать, что трущиеся наноповоротности можно рассматривать в рамках классических теорий трения неровных поверхностей.

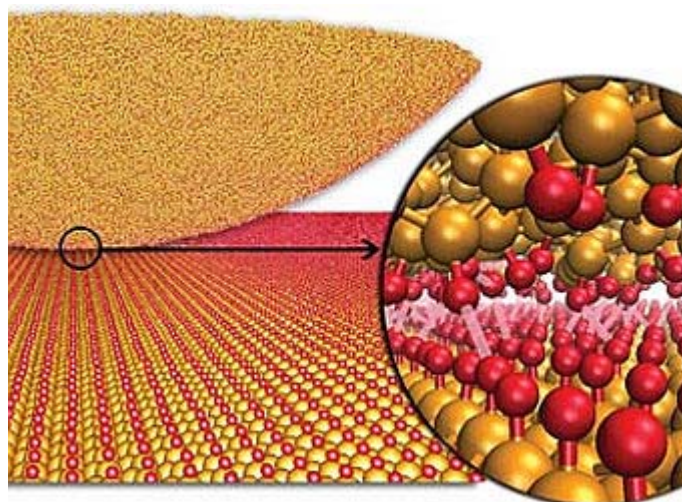


Рис. 4.1. Компьютерная модель трения в наномасштабах. Справа показаны взаимодействующие частицы поверхностей (Friction laws at the nanoscale. Nature, 26.02.2009).

Обзор литературы свидетельствует, что в настоящее время основными методами исследований течения жидкости в нанотрубках являются молекулярная динамика и механика континуума. Хотя метод моделирования молекулярной динамики - эффективный метод, но вместе с тем требует огромного вычислительного времени особенно для больших систем. Поэтому моделирование больших систем целесообразно в настоящее время осуществлять методом механики континуума (Yoon J. et al., 2003), (Wang C. Y. et al., 2005), (Natsuki T. et al., 2006), (Yoon J. et al., 2003), (Yoon J. et al., 2004), (Natsuki T. et al., 2005), (Wang Q. and Varadan V. K., 2006).

В работе (Morten Bo Lindholm Mikkelsen et al., 2005) поток жидкости в канале рассмотрен в рамках гипотезы континуума. Использовалось уравнение Навье-Стокса, профиль скоростей определялся формулой Пуазейля.

В работе (Thomas John A. and McGaughey Alan J. H., 2008) с помощью молекулярного динамического моделирования (МДМ) исследуется поток воды за счет перепада давления через углеродные нанотрубки (УНТ) диаметрами в пределах от 1.66 до 4.99 нм. Для каждой нанотрубки по приведенной формуле вычислено значение степени превышения предсказываемой теорией расхода жидкости в УНТ. Эта формула

определяется как отношение наблюдаемых в экспериментах расхода к теоретическим значениям без учета проскальзывания по модели Хагена-Пуазейля. Расчеты показали, что степень превышения уменьшается с увеличением диаметра нанотрубки.

Важным выводом работы (Thomas John A. and McGaughey Alan J. H., 2008) можно считать то, что посредством построения функциональной зависимости вязкости воды и длины проскальзывания от диаметра УНТ, показано, что экспериментальные результаты могут быть полностью описаны в контексте механики жидкости континуума. Сказанное оказывается верным даже для УНТ, имеющих диаметры меньше, чем 1,66 нм.

При теоретических расчетах используется следующая формула для установившегося профиля скоростей частиц жидкости вязкостью η в УНТ при градиенте давления $\partial p / \partial z$:

$$v(r) = \frac{R^2}{4\eta} \left[1 - \frac{r^2}{R^2} + \frac{2L_S}{R} \right] \frac{\partial p}{\partial z} \quad (4.1)$$

Длина проскальзывания, выражающей скоростную неоднородность на границе твердой стенки и жидкости определяется как и в (Joseph P. Et al. 2005), (Barrat J.-L. and Chiaruttini F., 2003), (Sokhan V. P. Et al., 2002):

$$L_S = \frac{v(r)}{dv/dr} \Big|_{r=R} \quad (4.2)$$

Тогда объемный расход с учетом проскальзывания Q_S определяется как:

$$Q_S = \int_0^R 2\pi r \cdot v(r) dr = \frac{\pi \left[(d/2)^4 + 4(d/2)^3 \cdot L_S \right]}{8\eta} \cdot \frac{\partial p}{\partial z} \quad (4.3)$$

Уравнение (4.3) является модифицированным соотношением Хагена-Пуазейля с учетом проскальзывания. В случае отсутствия проскальзывания $L_S = 0$ выражение (4.3) совпадает с формулой Хагена-Пуазейля (3.5) для объемного расхода без проскальзывания Q_P .

Степень превышения расхода ε , введенным (Holt и др., 2006 и Majumder и др., 1999), определяется как отношение вычисленного объемного

расхода потока с проскальзыванием к Q_p (вычисленного с использованием эффективной вязкости и диаметра УНТ). Если измеряемый поток моделируется с использованием уравнения (4.3), то степень превышения принимает вид:

$$\varepsilon = \frac{Q_s}{Q_p} = \left[1 + 8 \frac{L_s(d)}{d} \right] \frac{\eta_\infty}{\eta(d)} \quad (4.4)$$

где $d = 2R$ - диаметр УНТ, η_∞ - вязкость воды, $L_s(d)$ - зависящая от диаметра УНТ длина проскальзывания, $\eta(d)$ - зависящая от диаметра вязкость воды внутри УНТ.

Если $\eta(d)$ оказывается равной η_∞ , то влияние эффекта проскальзывания на ε значительно, если $L_s(d) \geq d$. Если $L_s(d) \ll d$ и $\eta(d) = \eta_\infty$, то не будет никакой существенной разницы по сравнению с течением Хагена-Пуазейля без проскальзывания.

В таблице 4.1 приведены экспериментально измеренные значения превышения потока воды. Фактор превышения потока и длина проскальзывания вычислены с использованием уравнений, приведенных выше.

Таблица 4.1.

Наносистемы	Диаметр (нм)	Степень превышения, ε	Длина проскальзывания, L_s , (нм)
Углеродные нанотрубы	300-500	1	0
	44	22-34	113-177
Углеродные нанотрубки	7	$10^4 - 10^5$	3900-6800
	1,6	560-9600	140-1400

На рис. 4.2 показано изменение вязкости воды и длины проскальзывания с диаметром. Как видно из рисунка, зависимость длины проскальзывания от диаметра нанотрубки хорошо описывается эмпирическим соотношением

$$L_S(d) = L_{S,\infty} + \frac{C}{d^3} \quad (4.5)$$

где $L_{S,\infty} = 30$ нм – длина проскальзывания на плоском листе графена, а C – постоянная.

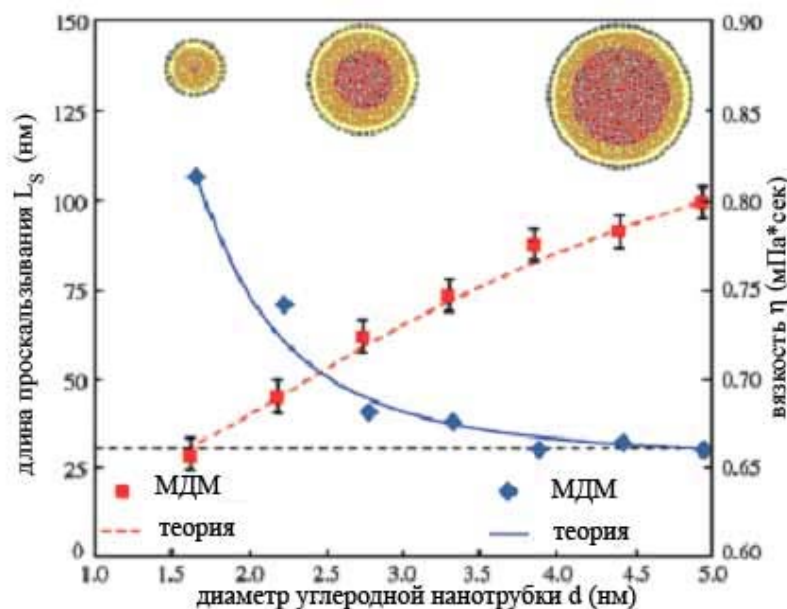


Рис. 4.2. Изменение вязкости и длины проскальзывания с диаметром УНТ (Thomas John A. and McGaughey Alan J. H., 2008).

На рис. 4.3 представлены зависимости степени превышения расхода потока ε от диаметра для всех семи УНТ.

В полученных результатах есть три важных особенности. Во-первых, величина превышения расхода уменьшается с увеличением диаметра УНТ. Во-вторых, с увеличением диаметра, значение ε стремится к теоретическому значению согласно (4.4) и (4.5) с длиной проскальзывания $L_{S,\infty} = 30$ нм и эффективной вязкостью $\mu(d) = \mu_\infty$. Пунктиром указана кривая с учетом 15%-ой погрешности в теоретических данных вязкости и длины пароскальзывания. В-третьих, изменение ε с диаметром УНТ не может быть описано только длиной проскальзывания.

Для определения зависимости объемного расхода воды от градиента давления вдоль оси однослойной УНТ радиусами 1.66, 2.22, 2.77, 3.33, 3.88, 4.44 и 4.99 нм в работе (Thomas John A. and McGaughey Alan J. H., 2008)

использовался метод молекулярного моделирования. Снимок системы вода-УНТ представлен на рис Рис. 4.4.

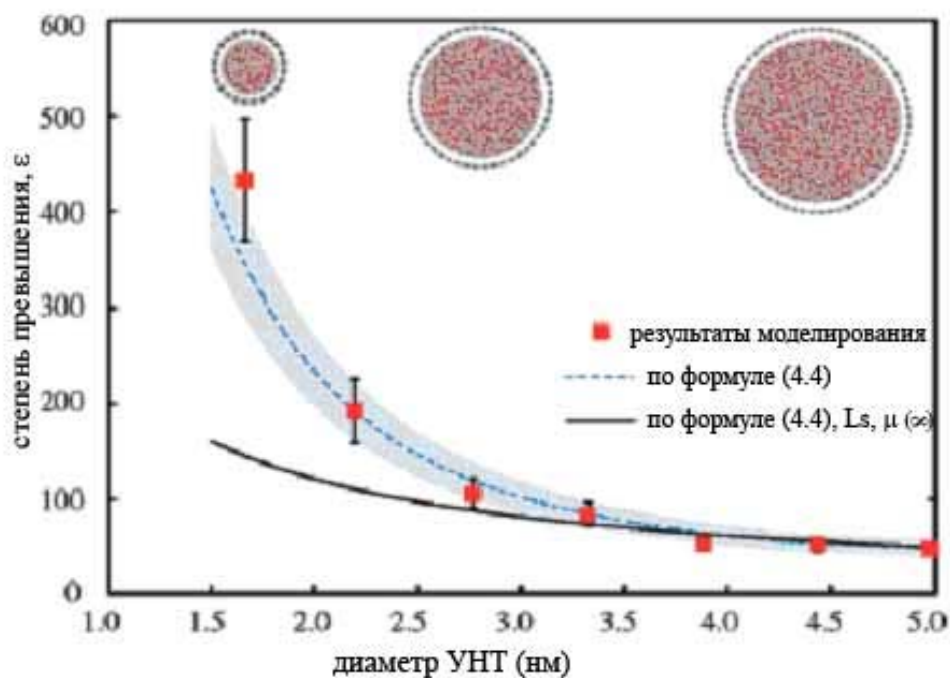


Рис. 4.3. Результаты молекулярно динамического моделирования для степени превышения расхода (Thomas John A. and McGaughey Alan J. H., 2008).

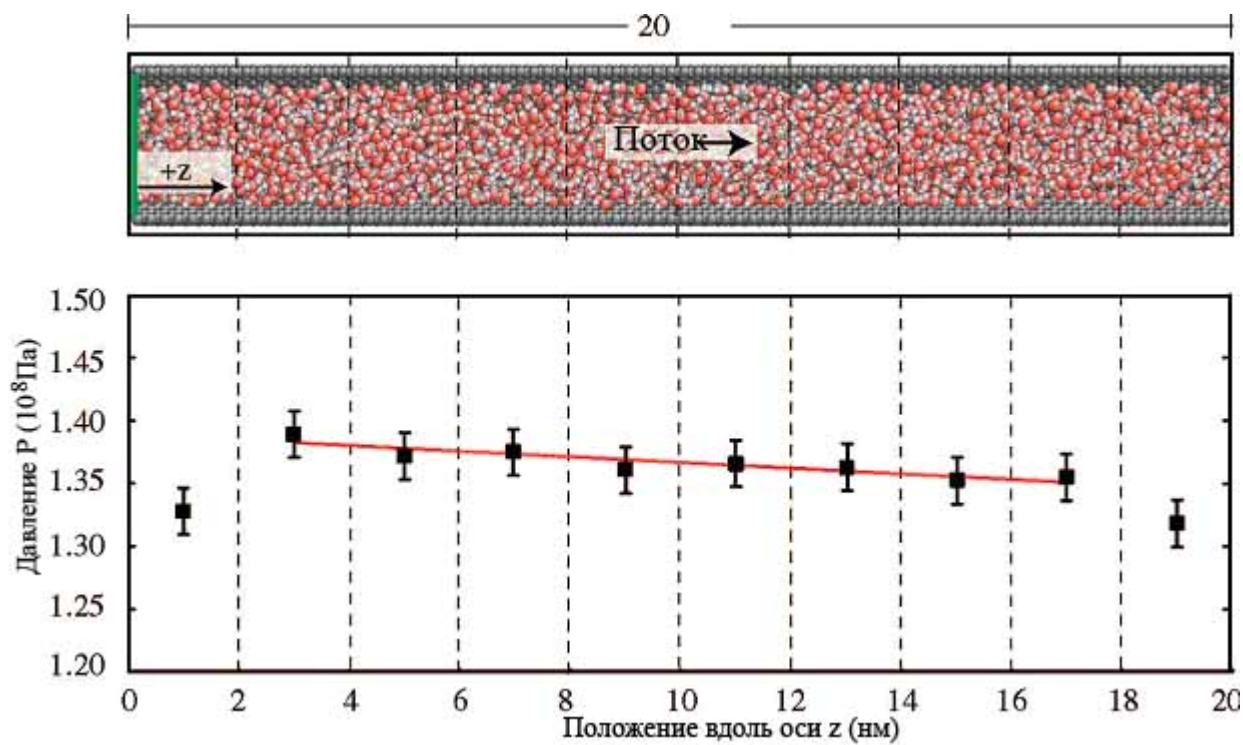


Рис. 4.4. Изменение градиента давления вдоль оси УНТ (Thomas John A., McGaughey Alan J. H., 2008).

На рис. 4.4 приведены также результаты расчетов по определению градиента давления вдоль оси УНТ диаметром 2,77 нм и длиной 20 нм. Изменение плотности жидкости в сечениях составила менее 1 %.

На рис. 4.5 представлены зависимости объемного расхода от градиента давления для всех семи УНТ. Скорость потока изменялась в пределах 3-14 м/с. В диапазоне рассмотренных здесь градиентов давлений $(0-3) \cdot 10^9 \text{ атм/м}$ Q (пиколитр/сек = $10^{-15} \text{ м}^3/\text{сек}$) непосредственно пропорционален $\frac{\partial p}{\partial z}$. Координаты векторов хиральности для каждой УНТ указаны на рисунке в легенде. Линейность соотношений между расходом и градиентом давления подтверждает правомерность применения для расчетов формулы (4.3).

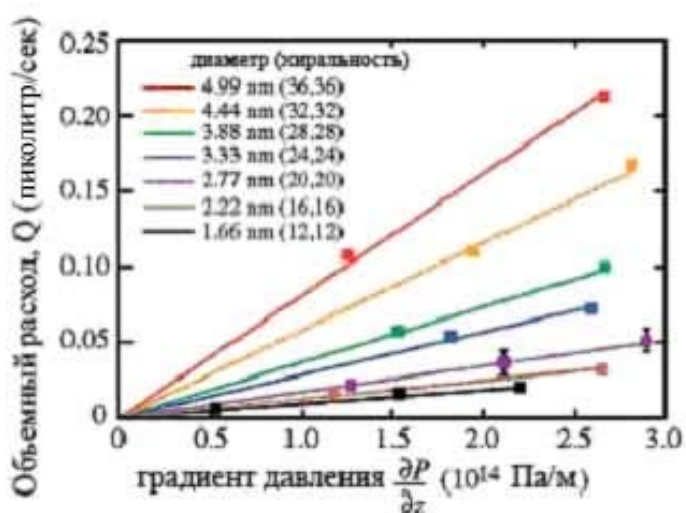


Рис. 4.5. Зависимость объемного расхода жидкости в УНТ различных диаметров от градиента давления (Thomas John A., McGaughey Alan J. H., 2008).

На рис. 4.6 приведен профиль радиальной скорости частиц воды в УНТ диаметром 2.77 нм. Вертикальной пунктирной линией при 1.38 нм обозначена поверхность УНТ. Видно, что профиль скорости близок к параболической форме.

В отличие от предыдущей, в работе (Thomas John A., McGaughey Alan J. H., 2009) рассматривается поток воды под градиентом давления в однослойных УНТ типа «кресло» меньших радиусов: 0.83, 0.97, 1.10, 1.25, 1.39 и 1.66 нм.

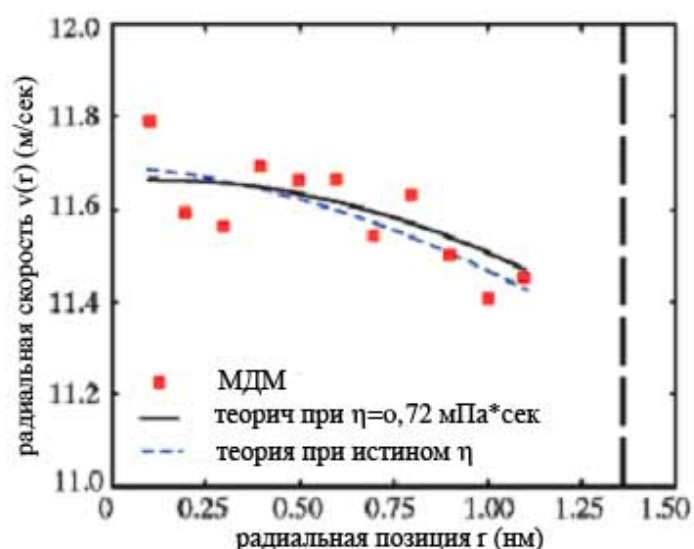


Рис. 4.6. Профиль радиальной скорости воды в УНТ (Thomas John A., McGaughey Alan J. H., 2008).

На рис. 4.7 приведена зависимость средней скорости потока \bar{v} от приложенного градиента давления $\Delta P/L$ в длинных нанотрубках - 75 нм при температуре 298 К. Аналогичная картина имеет место и в трубке длиной 150 нм. Как видно, наблюдается соответствие с законом Дарси, средняя скорость потока для каждой УНТ растет с увеличением градиента давления. Для фиксированного значения $\Delta p/L$, однако, средняя скорость потока не увеличивается монотонно с ростом диаметра УНТ, как следует из соотношения Пуазейля. Вместо этого, когда при том же самом градиенте давления, уменьшение средней скорости в УНТ радиусом 0.83 нм до УНТ радиусом 1.10 нм, подобно в УНТ-ах 1.10 и 1.25 нм, затем увеличивается от УНТ радиусом 1.25 нм до УНТ 1.66 нм.

Нелинейность соотношения между \bar{v} и $\Delta P/L$ являются результатом инерционных потерь (то есть, незначительных потерь) в области двух границ УНТ. Инерционные потери зависят от скорости и вызваны внезапными расширениями, сокращениями, и другими препятствиями в области потока.

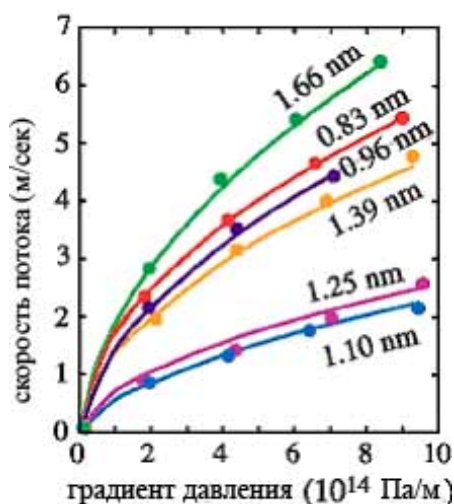


Рис. 4.7. Зависимость средней скорости потока от градиента давления (Thomas John A., McGaughey Alan J. H., 2009).

Отметим важный вывод работы (John A. Thomas, Alan J. H. McGaughey, Ottolero Kuter-Arnebeck, 2010), в которой методом молекулярного моделирования показано, что уравнение (4.1) (парабола Пуазейля) правильно описывает профиль скорости жидкости в нанотрубке, если характерный диаметр потока в 5-10 раз больше чем характерный диаметр молекулы (≈ 0.17 нм для воды).

На рис. 4.8, приведенным из статьи (John A. Thomas, Alan J. H. McGaughey, 2010), виден эффект проскальзывания на профиле скорости на границе трубы радиусом R и жидкости. При $L_s = 0$ скорость жидкости на стенке обращается в ноль, и максимальная скорость (на оси трубы) дважды превосходит скорость потока. На рисунке приведены профили скоростей для потоков Пуазейля без проскальзывания ($L_s = 0$) и с проскальзыванием $L_s = 2R$. Скорость потока нормирована к скорости, соответствующей потоку без проскальзывания. Толстые вертикальные линии указывают местоположение стенки трубы. С увеличением длины проскальзывания, увеличивается скорость потока, уменьшается разница между максимальным и минимальным значениями скорости и скоростной профиль становится больше пробкоподобным. Скорость жидкости на твердой поверхности может также быть определена количественно, с помощью коэффициента

проскальзывания L_c . Коэффициент проскальзывания – есть разница между радиальным положением, в котором профиль скорости стал бы нулем и радиальным положением твердой поверхности. Коэффициент проскальзывания равен $L_c = \sqrt{R^2 + 2RL_s} = \sqrt{5}R$. Для линейных скоростных профилей, (например, течение Куэтта), длина проскальзывания и коэффициент проскальзывания равны. Эти величины различны для потока Пуазейля.

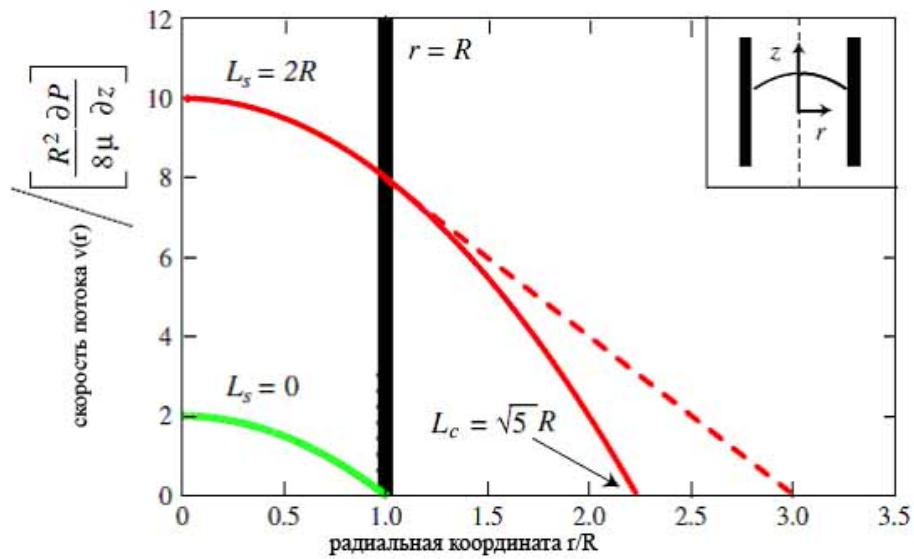


Рис. 4.8. Поток Пуазейля без проскальзывания и с проскальзыванием.

На рис. 4.9 представлена зависимость объемного расхода потока Q от градиента давления $\partial p / \partial z$ в длинных нанотрубках диаметрами между 1.66 нм и 6.93 нм. Как видно из рисунка, в исследованном диапазоне градиента давления Q пропорционален $\partial p / \partial z$. Как и в течении Пуазейля, объемный расход увеличивается монотонно с диаметром УНТ при фиксированном градиенте давления. Величины погрешностей расчетов для всех зависимостей подобны погрешности для УНТ диаметром 4.44 нм, отмеченному на рисунке.

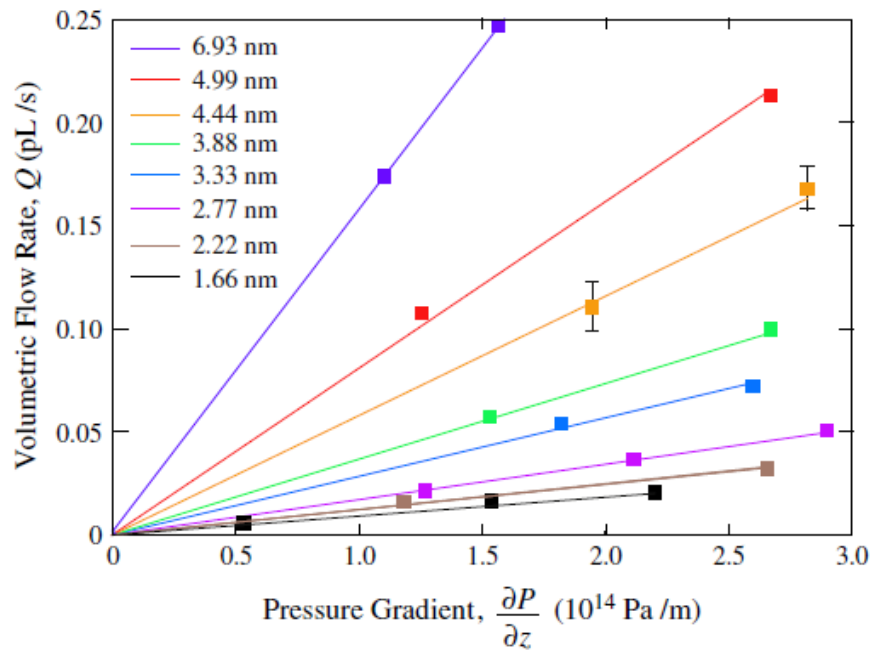


Рис. 4.9. Зависимость объемного расхода потока в УНТ от градиента давления

В статье (M. Whitby and N. Quirke, 2007) рассмотрено установившееся течение несжимаемых жидкостей в канале шириной $2h$ под действием силы тяжести ρg или градиента давления $\partial p / \partial y$, которое описывается уравнением Навье-Стокса. Профиль скорости имеет параболический вид:

$$U_y(z) = \frac{\rho g}{2\eta} \cdot [(\delta + h)^2 - z^2]$$

где δ - длина проскальзывания, равная расстоянию от стены к точке, в которой скорость экстраполируется к нулю.

4.2. Некоторые идеи и подходы при моделировании в наногидродинамике.

Примем во внимание, что длина свободного пробега в газе при нормальных условиях составляет 65 нм , а расстояние между частицами — $3,3 \text{ нм}$:

$$\frac{4}{3} \pi \delta^3 n = 1, \quad \delta_{\text{станд}} = 3,3 \text{ нм}, \quad \lambda = \frac{1}{\sqrt{2\pi d^2 n}}, \quad \lambda_{\text{станд}} = 65 \text{ нм},$$

где n — концентрация молекул в воздухе, число Кнудсена $= \lambda/L$, L — характерный размер, d - диаметр микротрубки.

Рассмотрим течение жидкости через нанотрубку. Молекулы вещества в жидком состоянии расположены почти вплотную друг к другу (рис. 4.10).

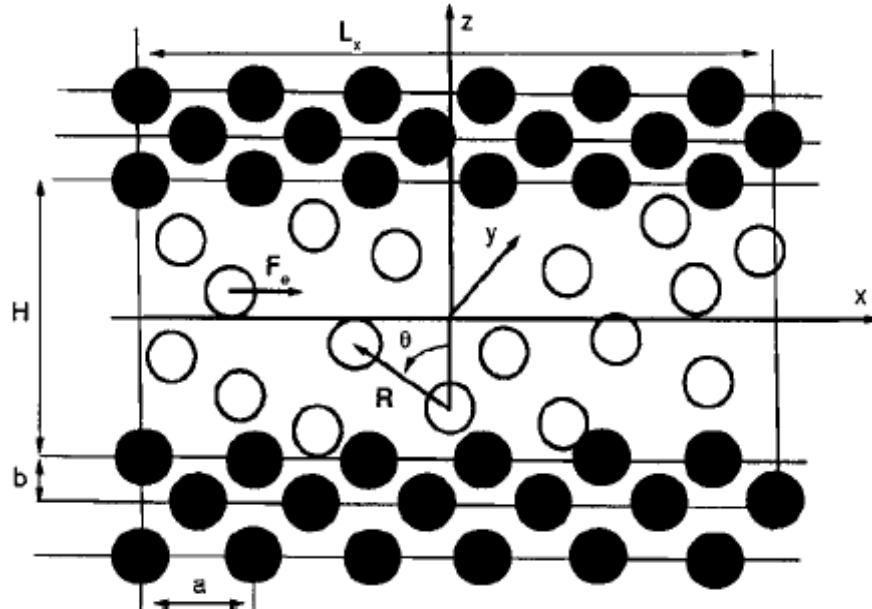


Рис. 4.10. Течение жидкости через нанотрубку

Большинство молекул жидкостей имеют диаметр порядка 0,1 нм. Каждая молекула жидкости «зажата» со всех сторон соседними молекулами и в течение некоторого промежутка времени ($10^{-10} - 10^{-13}$ сек) колеблется около определенного положения равновесия, которое само время от времени смещается на расстояние, соизмеримое с размерами молекул или средним расстоянием между молекулами l_{cp} :-

$$l_{cp} \approx \sqrt[3]{\frac{1}{n_0}} = \sqrt[3]{\frac{\mu}{N_A \rho}},$$

где n_0 - число молекул в единице объема жидкости, N_A - число Авогадро, ρ - плотность жидкости ($кг/м^3$), μ - молярная масса ($кг/моль$).

Оценки показывают, что в одном кубическом нано воды содержится около 50 молекул. Это дает основание описывать массоперенос жидкости в нанотрубке на основе модели сплошной среды. Однако необходимо иметь в виду особенности комплексов, состоящих из конечного числа молекул. Эти

комплексы, получившие в литературе название кластеров, занимают промежуточное положение между объемным веществом и отдельными частицами - атомами или молекулами. В настоящее время уже экспериментально установлен факт гетерогенности воды (Huang C. et. al., 2009).

В жидкости существуют группы молекул – "микрористаллы", содержащие несколько десятков или сот молекул. Внутри каждого микрористалла сохраняется в точности порядок твердого тела. Эти группы молекул, или "кластеры", существуют непродолжительное время, затем распадаются и создаются вновь; кроме того, они постоянно перемещаются так, что каждая молекула не принадлежит все время к одной и той же группе молекул или "кластеру".

Моделирование предсказывает, что молекулы газа отскакивают от идеально гладких внутренних стенок нанотрубок как бильiardные шары, а молекулы воды скользят по ним, не задерживаясь. Возможная причина небывало быстрого протекания воды состоит в том, что из-за малого диаметра нанотрубок молекулы движутся по ним упорядоченно, редко сталкиваясь друг с другом. Такое «организованное» движение гораздо быстрее обычного хаотического течения. Однако, пока механизм протекания воды и газа сквозь нанотруби не очень понятен, и лишь дальнейшие эксперименты и расчеты помогут в нем разобраться.

Модель массопереноса жидкости в нанотрубке, предлагаемая в настоящей работе, основана на учете наличия в ней наноразмерных кристаллических кластеров (Френкель Я.И., 1941).

Модель массопереноса жидкости в нанотрубке, предлагаемая в настоящей работе, основана на учете наличия в ней наноразмерных кристаллических кластеров (Френкель Я.И., 1941).

Близкая концепция была развита в (Попов И.Ю. и др., 2009), в которой рассмотрена модель течения структурированной жидкости через нанотрубку. Показано, что характер течения в нанотрубке зависит от соотношения между

равновесным размером кристаллита и диаметром нанотрубки. На рис. 17 приведены результаты расчетов методом молекулярной динамики течения жидкости в нанотрубке в плоской (а) и трехмерной (б) постановке. На рисунке видны упорядоченные области жидкости.

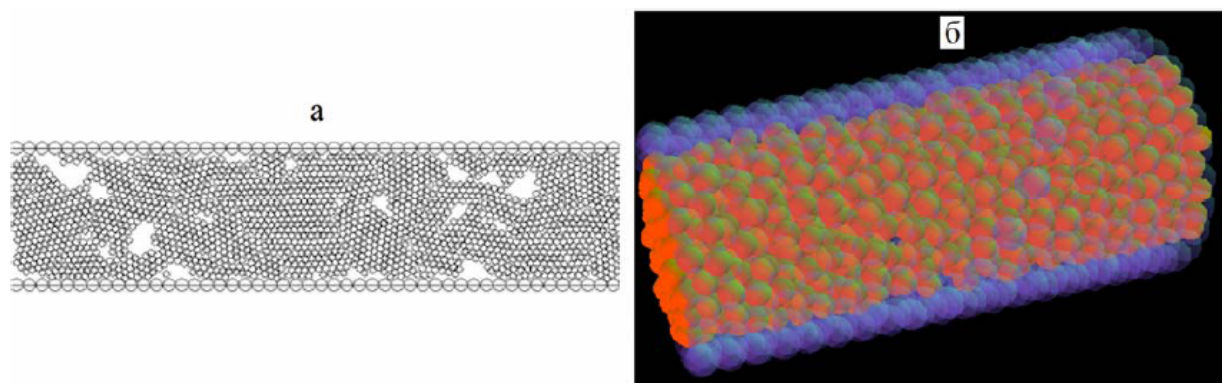


Рис. 4.11. Результаты расчетов течения жидкости в нанотрубке. (Попов И.Ю. и др., 2009)

Характерный размер кристаллита составляет 1—2 нм, т.е. сопоставим, например, с диаметром силикатных нанотрубок различного состава и строения (Попов И.Ю. и др., 2009).

Предлагаемая в настоящей работе упрощенная модель течения основана на наличие «квазитвердой» фазы в центральной части нанотрубки и жидкой прослойки, неавтономной фазы (Gusarov V.V. and Popov I.Yu., 1996), занимающей пространство между «квазитвердой» фазой и стенкой трубки.

Рассмотрение такой структуры, формирующейся при протекании жидкости через нанотрубку, обосновано также приведенными выше результатами экспериментальных работ и молекулярного моделирования.

При рассмотрении течения жидкости с таким строением через нанотрубку будем принимать во внимание такое соотношение размеров «квазитвердой» фазы и диаметра нанотрубки, чтобы характер потока был устойчивым, а жидкую фазу можно было считать сплошной средой вязкостью η

Установим зависимость между объемным расходом Q жидкости, вытекающей из жидкой прослойки нанотрубки длиной l и радиусом R и гидравлическим градиентом, перепадом давления $\Delta p/l$, $\Delta p = p - p_0$, где p_0 - начальное давление в трубке (рис. 4.12).

Пусть R_0 - радиус трубки из «кваситвердой» фазы, v — скорость течения жидкости через нанотрубку.

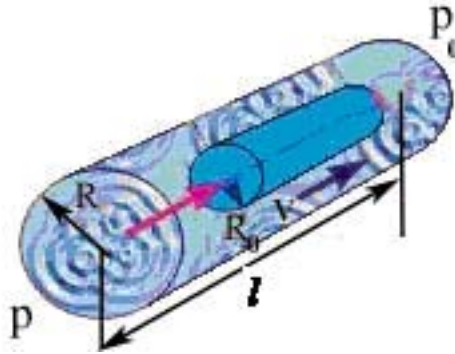


Рис. 4.12. Течение жидкости через жидкую прослойку углеродной нанотрубки.

Структурный режим течения жидкости (рис. 4.13) предполагает наличие вдоль стенок трубы сплошного ламинарного слоя жидкости (жидкая прослойка в нанотрубке); в центральной части трубы наблюдается ядро течения, где жидкость движется, сохраняя прежнюю свою структуру, т.е. как твёрдое тело («кваситвердая» фаза в нанотрубке). Величина скорости проскальзывания обозначена на рис. 18а через v_0 .

Найдем профиль скорости $v(r)$ в жидкой прослойке нанотрубки $R_0 \leq r \leq R$. Выделим в прослойке цилиндр радиусом r и длиной l , расположенный симметрично осевой линии трубы (см. рис. 4.13б).

При стационарном течении сумма всех сил, действующих на все объемы жидкости с эффективной вязкостью η , равна нулю.

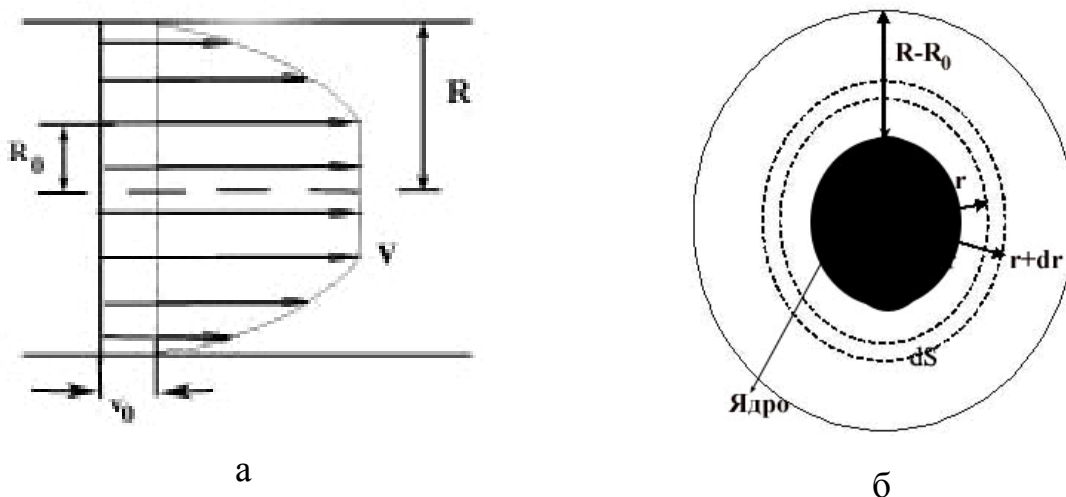


Рис. 4.13. Структура потока в нанотрубке.

На выделенный цилиндр действуют следующие силы: сила давления и сила вязкого трения, действующая на боковую поверхность цилиндра радиусом r , рассчитываемая по формуле Ньютона.

Таким образом,

$$(p - p_0)\pi r^2 = -\eta \frac{dv}{dr} 2\pi r l \quad (4.6)$$

Проинтегрировав выражение (4.6) в пределах от r до R с учетом граничных условий при $r = R$: $v = v_0$, получим формулу для расчета скорости слоев жидкости, расположенных на расстоянии r от оси трубы:

$$v(r) = (p - p_0) \frac{R^2 - r^2}{4\eta l} + v_0 \quad (4.7)$$

Максимальная скорость $v_{я}$ имеет ядро нанотрубки $0 \leq r \leq R_0$ и равна:

$$v_{я} = (p - p_0) \frac{R^2 - R_0^2}{4\eta l} + v_0 \quad (4.8)$$

Такая структура потока жидкости через нанотрубки с учетом проскальзывания подобна поведению вязкопластических жидкостей в трубах. Действительно, как известно, для вязкопластических жидкостей характерной особенностью является то, что они до достижения некоторого критического внутреннего напряжения сдвига τ_0 ведут себя как твёрдые тела и лишь при превышении внутреннего напряжения выше критической величины начинают двигаться как обычные жидкости. В работе (Попов И.Ю.

и др., 2009) показано, что подобным образом ведет себя жидкость в нанотрубке. Для начала течения жидкости в нанотрубке также необходимо приложить некоторый критический перепад давления.

Структурный режим течения жидкости предполагает наличие вдоль стенок трубы сплошного ламинарного слоя жидкости; в центральной части трубы наблюдается ядро течения радиусом R_{00} , где жидкость движется, сохраняя прежнюю свою структуру, т.е. как твёрдое тело.

Распределение скоростей по сечению трубы радиусом R ламинарного слоя вязкопластической жидкости выражается следующим образом:

$$v(r) = \frac{\Delta p}{4\eta l} (R^2 - r^2) - \frac{\tau_0}{\eta} (R - r) \quad (4.9)$$

Скорость ядра течения в $0 \leq r \leq R_{00}$ равна

$$v_{\text{я}} = \frac{\Delta p}{4\eta l} (R^2 - R_{00}^2) - \frac{\tau_0}{\eta} (R - R_{00}) \quad (4.10)$$

Рассчитаем поток или количество жидкости, протекающей через поперечное сечение S нанотрубки в единицу времени. Поток жидкости dQ для неоднородного поля скоростей, вытекающей из цилиндрического слоя толщиной dr , расположенного на расстоянии r от оси трубы определяется из соотношения

$$dQ = v(r)dS = v(r)2\pi r dr \quad (4.11)$$

где dS - площадь поперечного сечения цилиндрического слоя (между пунктирами, рис. 18б).

Подставим выражение (4.7) в (4.11), проведем интегрирование по радиусу по всем слоям от R_0 до R и учтем, что поток жидкости через ядро течения определяется из соотношения $Q_{\text{я}} = \pi R_{00}^2 v_{\text{я}}$. Тогда получим формулу для потока жидкости, вытекающей из нанотрубки:

$$Q = \pi R^2 v_0 + Q_p \left[1 - \left(\frac{R_0}{R} \right)^4 \right] \quad (4.12)$$

При $(R_0/R)^4 \ll 1$ (отсутствии ядра) и $v_0 \Delta p R^2 / 8l\eta \ll 1$ (отсутствие проскальзывания) соотношение (4.12) совпадает с формулой Пуазейля (3.5).

При $R_0 \approx R$ (отсутствие вязкой жидкой прослойки в нанотрубке) величина потока Q оказывается равным объемному расходу жидкости $Q \approx \pi R^2 v_0$ для однородного поля скоростей (полное проскальзывание).

Соответственно для вязкопластической жидкости объемный расход жидкости, протекающей со скоростью (4.7), оказывается равным:

$$Q = -\frac{\pi R^3 \tau_0}{3\eta} \left[1 - \left(\frac{R_{00}}{R} \right)^3 \right] + Q_P \left[1 - \left(\frac{R_{00}}{R} \right)^4 \right] \quad (4.13)$$

Сравнивая уравнения (4.7), (4.8), (4.9), (4.10), (4.12) и (4.13), можно видеть, что структура потока жидкости через нанотрубки с учетом проскальзывания подобна структуре потока вязкопластической жидкости в трубе такого же радиуса R .

Если учесть, что размер центрального ядра течения вязкопластической жидкости (радиус R_{00}) определяется из соотношения:

$$R_{00} = \frac{2\tau_0 l}{\Delta p} \quad (4.14)$$

то для расхода вязкопластической жидкости получим формулу Букингама:

$$Q = Q_P \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{2l\tau_0}{R\Delta p} \right)^4 - \frac{4}{3} \left(\frac{2l\tau_0}{R\Delta p} \right) \right] \quad (4.15)$$

Установим соответствие трубки, в которой реализуется течение вязкопластической жидкости, с заполненной жидкостью нанотрубкой, того же размера и с тем же перепадом давления. Назовем эффективным критическим внутренним напряжением сдвига τ_{0ef} течения вязкопластической жидкости, которое обеспечивает совпадение расхода с расходом жидкости в нанотрубке. Тогда из соотношения (19) получим уравнение четвертого порядка для определения τ_{0ef} :

$$\left(\frac{2l\tau_{0ef}}{R\Delta p} \right)^4 - 4 \left(\frac{2l\tau_{0ef}}{R\Delta p} \right) = A, \quad A = 3(\varepsilon - 1), \quad \varepsilon = Q/Q_P, \quad (4.16)$$

Решение уравнения (4.16) можно найти, например, методом итерации Ньютона:

$$\bar{\tau}_{0ef\ n} = \bar{\tau}_{0ef\ n-1} - \frac{\bar{\tau}_{0ef\ n-1}^4 - 4\bar{\tau}_{0ef\ n-1} - A}{4\bar{\tau}_{0ef\ n-1}^3 - 4}, \quad \bar{\tau}_{0ef} = \frac{2l\tau_{0ef}}{R\Delta p}, \quad (4.17)$$

Первый член в соотношении (4.12) представляет собой вклад в расход жидкости за счет проскальзывания, и становится ясно, что проскальзывание значительно усиливает расход потока в нанотрубке, когда $l\eta v_0 \gg \Delta p R^2$.

Этот результат согласуется с экспериментальными и теоретическими результатами (Kalra A. et al. 2003), (Majumder M. et al., 2005), (Skoulidas A. I. et al. 2002), (Hummer G. et al. 2001), (Holt J. K. et al. 2006), в которых показано, что расход воды в наноканалах может быть намного выше чем при тех же условиях, но для жидкого континуума.

При отсутствии проскальзывания $\varepsilon = 1$ уравнение (4.16) имеет тривиальное решение $\bar{\tau}_{0ef} = 0$.

Результаты расчетов.

Определим зависимость эффективного критического внутреннего напряжения сдвига τ_{0ef} от радиуса нанотрубки, взяв необходимые для расчетов значения $\varepsilon = Q/Q_p$ из работы (Thomas John A. and McGaughey Alan J. H., 2008). Результаты расчетов при $\Delta p/l = 2,1 \cdot 10^{14}$ Па/м приведем ниже в виде таблицы:

R , м	τ_{0ef} (Па)	$\varepsilon = Q/Q_p$
$0,83 \cdot 10^{-9}$	498498	350
$1,11 \cdot 10^{-9}$	577500	200
$1,385 \cdot 10^{-9}$	632599	114
$1,665 \cdot 10^{-9}$	699300	84
$1,94 \cdot 10^{-9}$	782208	68
$2,22 \cdot 10^{-9}$	855477	57
$2,495 \cdot 10^{-9}$	932631	50

Как показывают расчеты, значение эффективного внутреннего напряжения сдвига зависит от размера нанотрубки. На рис. 4.14 приведена зависимость τ_{0ef} от радиуса нанотрубки.

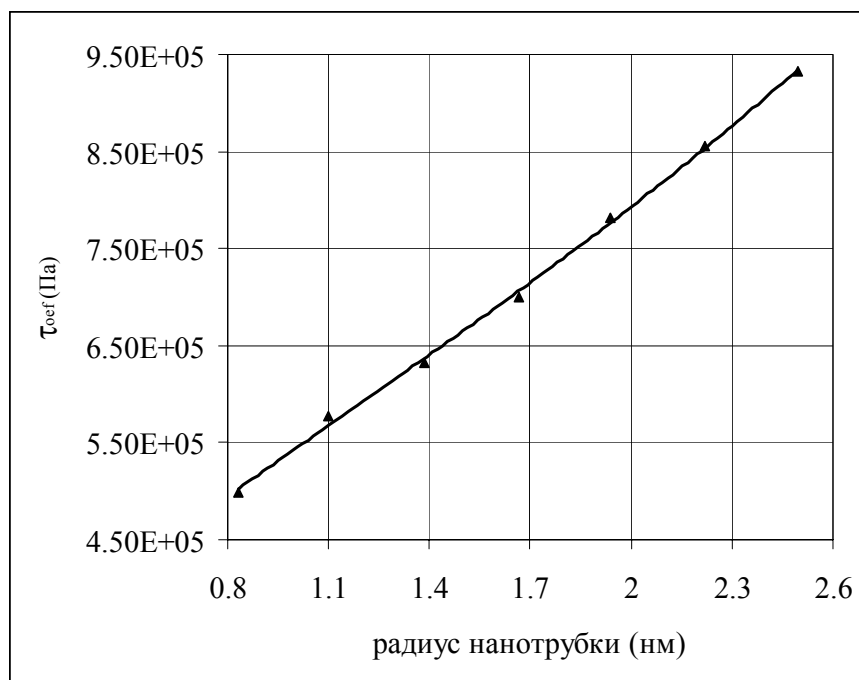


Рис. 4.14. Зависимость эффективного внутреннего напряжения сдвига от радиуса нанотрубки.

Как видно, эта зависимость практически линейная. В диапазоне рассматриваемых размеров нанотрубок τ_{0ef} принимает относительно маленькие значения, что свидетельствует о гладкости поверхности УНТ.

Протекание жидкости с пустой прослойкой.

Выше при анализе структуры течения жидкости в нанотрубках были проанализированы работы (Е.М. Kotsalis et al., 2004) и (Xi Chen et al. 2008). Результаты расчетов, приведенных на рис. рис. 4.6 и рис. 4.7 из цитируемых работ, показали, что при протекании жидких частиц образуется пустая прослойка между жидкостью и нанотрубкой. Область около стенки углеродной нанотрубки $R_* \leq r \leq R$ из-за Ван-дер-Ваальсовых сил отталкивания разнородных частиц углерода и воды оказывается недоступной для молекул жидкости (рис. 4.15). При этом согласно результатам работ (Е.М. Kotsalis et al., 2004) и (Xi Chen et al. 2008) толщины прослоек $R_* \leq r \leq R$ независимо от радиусов нанотрубок практически одинаковые: $R_* / R \approx 0,88$.



Рис. 4.15. Структура течения.

Аналогичный результат получен в работе (Hongfei Ye и др., 2011), в которой приведен снимок (рис. 4.16) конфигурации молекул воды внутри (8, 8) однослойной углеродной нанотрубки при различных температурах: 298, 325, и 350 °K .

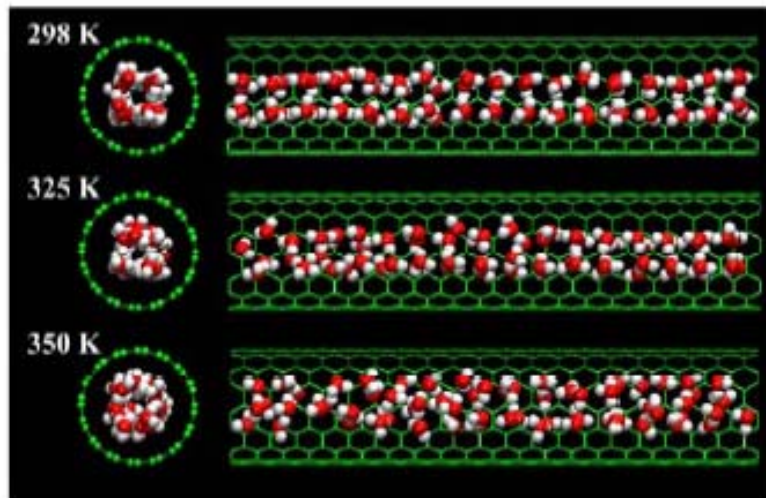


Рис. 4.16. Конфигурация молекул воды внутри однослойной углеродной нанотрубки.

Проинтегрируем выражение (4.6) в пределах от r до R_* . С учетом граничных условий при $r = R_*$: $v = v_*$, получим формулу для расчета скорости слоев жидкости, расположенных на расстоянии r от оси трубы:

$$v(r) = v_* + \frac{2Q_p}{\pi R^2} \left[\left(\frac{R_*}{R} \right)^2 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (4.18)$$

Подставим выражение (4.18) в (4.11), проведем интегрирование по радиусу по всем слоям от 0 до R_* . Тогда получим формулу для потока жидкости, вытекающей из нанотрубки:

$$Q = Q_p \left[v_* \frac{8l\eta R_*^2}{\Delta p R^4} + \left(\frac{R_*}{R} \right)^4 \right] \quad (4.19)$$

или

$$\varepsilon = \frac{8l\eta v_*}{\Delta p R^2} \left(\frac{R_*}{R} \right)^2 + \left(\frac{R_*}{R} \right)^4$$

откуда можно определить неизвестное v_* :

$$v_* = \frac{Q_p}{\pi R^2} \left[\varepsilon - \left(\frac{R_*}{R} \right)^4 \right] \left(\frac{R}{R_*} \right)^2 \quad (4.20)$$



Рис. 4.16. Профиль радиальной скорости воды в УНТ

На рис. 4.16 приведен профиль радиальной скорости частиц воды в УНТ диаметром 2.77 нм, рассчитанной по формуле (4.18) при $Q_p = 4,75 \cdot 10^{-19} \text{ н/м}^2$, $\varepsilon = 114$. Вертикальной пунктирной линией при 1.38 нм обозначена поверхность УНТ. Величина скорости на границе v_* оказывается равной 11,55 м/сек. Видно, что профиль скорости близок к параболической

форме, причем совпадает с расчетами, приведенными на рис. 4.6 (Thomas John A. and McGaughey Alan J. H., 2008), полученными методом молекулярной динамики в Department of Mechanical Engineering, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, Pennsylvania 15213, USA.

По результатам расчетов можно сделать следующие выводы. Поток жидкости в нанотрубке исследован с помощью синтеза методов теории континуума и молекулярной динамики. Рассматриваются две модели. Первая – основана на том, что жидкость в нанотрубке ведет себя подобно вязкопластической. Предлагается методика расчета величины предельного напряжения сдвига, которая оказалась зависимой от радиуса нанотрубки. Упрощенная модель достаточно хорошо согласуется с результатами молекулярного моделирования потока жидкости в углеродной нанотрубке. Вторая модель предполагает существование пустой прослойки между молекулами жидкости и стенки нанотрубки. Такая постановка задачи основывается на результатах известных из литературы экспериментальных работ. Профиль скорости протекающей в нанотрубке жидкости практически совпадает с профилем, определенной с помощью молекулярного моделирования.

Как видно из результатов расчетов, величина скорости несильно изменяется вдоль радиуса нанотрубки. Такое распределение скоростей частиц жидкости можно объяснить отсутствием трения между молекулами жидкости и стенкой из-за наличия пустой прослойки. Это способствует легкому проскальзыванию жидкости и, как следствие, аномальному увеличению расхода по сравнению с течением Пуазейля.

Глава V. Приложение наногидромеханики к задачам нефтепромысловой механики.

5.1. Наноявления в добыче нефти.

В настоящее время деятельность нефтяных компаний на территории Азербайджана сопряжена со сложными технологическими проблемами, поскольку около 2/3 имеющихся запасов нефти и газа относятся к категории трудноизвлекаемых. Высокая стоимость технологий их добычи снижает доходность по сравнению с добычей нефти на Ближнем Востоке, в Африке и даже в ряде случаев в Северном море. Развитые страны мира тратят значительные средства на развитие нефтяной науки, что позволяет создавать высокорентабельные технологии для извлечения трудноизвлекаемых запасов нефти.

Согласно материалам Лондонского форума по нефтеотдаче применение уже освоенных современных технологий позволит повысить средний проектный коэффициент извлечения нефти (КИН) до 50% к 2020 г., что означает увеличение мировых доказанных извлекаемых запасов нефти в 1,4 раза (т.е. на 65 млрд. т, Нефтяное хозяйство, июнь 6/2007-с.58).

Нефтенасыщенные пласты представлены пористыми материалами с различными размерами пор, поровых каналов и вещественными составами пород, определяющими особенности взаимодействия пластовых и закачиваемых флюидов с породой. С учетом отмеченного можно сделать вывод о том, что вытеснение нефти из нефтяных залежей в добывающие скважины является не механическим процессом замещения нефти вытесняющей ее водой, а сложным физико-химическим процессом, при котором определяющую роль играют явления ионнообмена между пластовыми и закачиваемыми флюидами с породой, т.е. наноразмерные явления.

Механизм перемещения нефти в пласте и ее извлечения во многом определяется молекулярно-поверхностными процессами, протекающими на

границах раздела фаз (породообразующие минералы – насыщающие пласт жидкости и газы – вытесняющие агенты). Поэтому проблема смачиваемости – одна из важнейших проблем нанонауки в нефтегазовой сфере.

Поскольку глины являются ультрадисперсными системами, огромный объем исследований по регулированию состояния глинистых минералов в пористых средах с полным основанием можно отнести к нанонауке. К ней также следует отнести исследования газогидратов, ряда процессов регулирования свойств перекачиваемой нефти и заземленного водой газа, водонефтеподготовку.

Приведем примеры значимости наноявлений в добыче нефти.

Пример 1. КИН значительно уменьшается с увеличением доли глинистых минералов в нефтяном пласте.

Учет ионообменных процессов между закачиваемой в пласт водой и скелетом пористой среды (с глинистыми минералами) и способы их регулирования послужили основой технологий (которые в соответствии с современным пониманием можно назвать нанотехнологии), позволивших повысить степень выработки пластов и дебиты скважин. На основе изучения ионообменных явлений с глинистой составляющей нефтяных пластов были установлены существенные изменения (на 2-3 МПа) полей давления в залежах, определено влияние особенностей нефтяных пластов и вязкости нефти при изменении минерализации закачиваемой воды и др.

Пример 2. Рассмотрим влияние плотности сетки скважин (ПСС) на КИН. Это один из важнейших вопросов разработки нефтяных месторождений. С уменьшением числа скважин относительно их проектного числа снижается себестоимость добычи нефти, а, следовательно, растет прибыль.

Традиционные математические модели многофазной фильтрации в пористых средах были основаны на крупномасштабном описании пористых сред с характерным размером элемента пористой среды от сантиметра и более. Капиллярными эффектами как таковыми пренебрегали и считали, что

они усредненно учитываются в так называемых фазовых проницаемостях, которые различны для воды и нефти. При этом не объяснялась роль ПСС.

Определение зависимости фазовых проницаемостей от проницаемости коллектора и ПСС весьма сложное. В то же время применение одних и тех же фазовых проницаемостей для пластов различной проницаемости и на участках с разной ПСС означает пренебрежение влиянием ПСС на КИН в гидродинамических расчетах. Возникло расхождение между опытом разработки и принципами, заложенными в традиционно используемые гидродинамические стимуляторы. Такое пренебрежение наноявлениями смачивания в системе нефть-вода-порода приводило к устоявшемуся выводу о том, что при этом КИН не уменьшится, следовательно, увеличение текущей доходности путем остановки малодебитных скважин весьма желательно.

Важно отметить, что учет расклинивающего давления при движении капель в капилляре приводит к нелинейной зависимости скорости от перепада давления даже для одной капли ньютоновской нефти. Это означает, что в лаборатории на вискозиметре можно получить линейные зависимости скорости нефти от перепада давления (т.е. начальный градиент для фильтрации нефти равен нулю), а в пласте нефть, двигаясь как система кластеров, будет проявлять неньютоновские свойства. Следовательно, теоретические оценки по традиционным моделям без учета наноявлений будут искажать прогнозные КИН.

Расчеты с учетом наноявлений смачивания показали, что уменьшение ПСС с 50 до 100 га/скв снижает КИН на 10 пунктов и итоговую добычу нефти по участку на 50 тыс. т/100 га. Таким образом, остановка части скважин увеличивает текущий отбор нефти из работающих скважин при уменьшении КИН. Следовательно, остановка большого числа малодебитных скважин при общей рентабельной добыче нежелательна.

Пример 3. Известно, что остаточная нефть отличается от начальной по физико-химическому составу из-за того, что в первую очередь из пласта

выходят более легкие компоненты. Рассмотрим изменение КИН при отборе начальной остаточной нефти.

Допустим, что нефть вязкостью $0,7 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ состоит наполовину из компонентов вязкостью $0,6 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ и наполовину из компонентов вязкостью $0,8 \text{ мПа}\cdot\text{с}$. При проницаемости $0,035 \text{ мкм}^2$ КИН при вязкости нефти $0,7 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ составит $0,318$. Полусумма КИН при отборе компонентов нефти вязкостью $0,6$ и $0,8 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ составит $0,313$. Это означает, что можно оценивать КИН при вязкости нефти $0,7 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ как полусумму значений при отборе компонентов нефти вязкостью $0,6$ и $0,8 \text{ мПа}\cdot\text{с}$. Но если отобрать сначала более легкие компоненты, то КИН остаточной нефти вязкостью $0,8 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ составит только $0,194$.

Таким образом, расчеты с учетом наноявлений смачивания показали, что из-за значительно более низкого КИН довыработка нефтяного пласта с остаточной нефтью будет намного менее рентабельна, чем целенаправленная добыча максимального объема нефти с самого начала разработки. Поэтому пласт с остаточной нефтью скорее всего дорабатываться не будет. Запасы нефти в таких объектах в Азербайджане составляют сотни миллионов тонн.

Из отмеченного следует, что наноявления определяют особенности многих нефтегазовых технологий. Это означает необходимость более глубокого изучения наноявлений в науках о Земле с целью повышения долгосрочной эффективности добычи нефти и газа.

На нанометровом масштабе жидкости проявляют нетипичные свойства, например резкое увеличение вязкости возле стенок нанокпилляров, изменение термодинамических параметров жидкости, а также нетипичную химическую активность на границе раздела твердой и жидкой фаз. Хорошим примером является раствор электролита в нанопорах. На границе раздела фаз образуются поверхностные заряды, наэлектризованные поверхности с характерным распределением заряда, известным как электрический двойной слой. В порах нанометрового диаметра двойной слой может полностью перекрыть ширину поры, что ведет к существенному изменению структуры

жидкости, и, следовательно, процесса движения жидкости в наноструктуре. Данное свойство может использоваться для управления образцами с помощью избирательной полярности.

При фильтрации нефти в пластах на глубине 13 км в твёрдых породах гидродинамика определяется законом Дарси. Из уравнения Навье–Стокса

$$\rho \left(\frac{v}{t} + (\nabla \cdot v)v \right) = -\nabla p + \mu v, \quad (5.1)$$

При сверхнизких числах Рейнольдса следует, что можно пренебречь инерционными силами и упростить вязкое трение:

$$-\nabla p - \mu \frac{v}{d^2} = 0, \quad (5.2)$$

d — характерный размер пор, откуда следует закон Дарси

$$v = -\frac{K}{\mu} \nabla p, \quad (5.3)$$

где $K = d^2$ — проницаемость среды, а μ — вязкость жидкости.

Типичные значения проницаемости лежат в пределах от 5 до 500 мД. Проницаемость крупнозернистых песчаников составляет $10^{-8} - 10^{-9} \text{ см}^2$, проницаемость плотных песчаников около 10^{-10} см^2 . Среда с проницаемостью 1 Дарси пропускает поток жидкости с вязкостью 1 сантиПауз при градиенте давления 1 атм/см.

При фильтрации нефть — заполняет и движется в порах размером 1 мкм. Для вытеснения нефти из пласта необходимо иметь среду с плотностью и вязкостью нефти и размерами около 1 мкм.

Представляется, что необходимо провести экспериментальные и теоретические исследования возможных способов получения микропузырьковых наноразмерных сред, провести расчёты и оценки энергетических затрат при получении таких сред различными способами и их применение в задачах нефтедобычи.

5.2. Состав нефти

В химическом отношении нефть – сложная смесь углеводородов (УВ) и углеродистых соединений. Она состоит из следующих основных элементов: углерод (84-87%), водород (12-14%), кислород, азот, сера (1-2%). Содержание серы может достигать до 3-5%. В нефтях выделяют следующие части: углеводородную, асфальто-смолистую, порфирины, серу и зольную. В каждой нефти имеется растворенный газ, который выделяется, когда она выходит на земную поверхность.

Главную часть нефтей составляют углеводороды различные по своему составу, строению и свойствам, которые могут находиться в газообразном, жидком и твердом состоянии. В зависимости от строения молекул они подразделяются на три класса – парафиновые, нафтеновые и ароматические. Но значительную часть нефти составляют углеводороды смешанного строения, содержащие структурные элементы всех трех упомянутых классов. Строение молекул определяет их химические и физические свойства.

Для углерода характерна способность образовывать цепочки, в которых его атомы соединены последовательно друг с другом. Остальными связями к углероду присоединены атомы водорода. Количество атомов углерода в молекулах парафиновых УВ превышает количество атомов водорода в 2 раза, с некоторым постоянным во всех молекулах избытком, равным 2. Иначе говоря, общая формула углеводородов этого класса C_nH_{2n+2} . Парафиновые углеводороды химически наиболее устойчивы и относятся к предельным УВ.

В зависимости от количества атомов углерода в молекуле углеводороды могут принимать одно из трех агрегатных состояний. Например, если в молекуле от одного до четырех атомов углерода (CH_4 – C_4H_{10}), то УВ представляют собой газ, от 5 до 16 (C_5H_{16} – $C_{16}H_{34}$) – это жидкие УВ, а если больше 16 ($C_{17}H_{36}$ и т.д.) – твердые.

Таким образом, парафиновые углеводороды в нефти могут быть представлены газами, жидкостями и твердыми кристаллическими веществами. Они по-разному влияют на свойства нефти: газы понижают вязкость и повышают упругость паров. Жидкие парафины хорошо растворяются в нефти только при повышенных температурах, образуя гомогенный раствор. Твердые парафины также хорошо растворяются в нефти образуя истинные молекулярные растворы. Парафиновые УВ (за исключением церезинов) легко кристаллизуются в виде пластинок и пластинчатых лент.

Нафтеновые (циклановые, или алициклические) УВ имеют циклическое строение (C/C_nH_{2n}), а именно состоят из нескольких групп $-CH_2-$ соединенных между собой в кольчатую систему. В нефти содержатся преимущественно нафтены, состоящие из пяти или шести групп CH_2 . Все связи углерода и водорода здесь насыщены, поэтому нафтеновые нефти обладают устойчивыми свойствами. По сравнению с парафинами, нафтены имеют более высокую плотность и меньшую упругость паров и имеют лучшую растворяющую способность.

Ароматические УВ (арены) представлены формулой C_nH_n , наиболее бедны водородом. Молекула имеет вид кольца с ненасыщенными связями углерода. Простейшим представителем данного класса углеводородов является бензол C_6H_6 , состоящий из шести групп CH . Для ароматических УВ характерны большая растворяемость, более высокая плотность и температура кипения.

Асфальто-смолистая часть нефтей представляет собой вещество темного окраса, которое частично растворяется в бензине. Растворившееся часть – асфальтены. Они обладают способностью набухать в растворителях, а затем переходить в раствор. Растворимость асфальтенов в смолисто-углеродных системах возрастает с уменьшением концентрации легких УВ и увеличением концентрации ароматических углеводородов. Смола не растворяется в бензине и являются полярными веществами с относительной

молекулярной массой 500-1200. В них содержатся основное количество кислородных, сернистых и азотистых соединений нефти. Асфальтосмолистые вещества и другие полярные компоненты являются поверхностно-активными соединениями нефти и природными стабилизаторами водонефтяных эмульсий.

Порфиринами называют особые азотистые соединения органического происхождения. Предполагают, что они образовались из гемоглобина животных и хлорофилла растений. Эти соединения разрушаются при температуре 200-250 °С.

Сера широко распространена в нефтях и углеводородном газе и содержится как в свободном состоянии, так и в виде соединений (сероводород, меркаптаны).

Зольная часть представляет собой остаток, образующийся при сжигании нефти. Это различные минеральные соединения, чаще всего железо, никель, ванадий, иногда соли натрия.

Свойства нефти определяют направление ее переработки и влияют на продукты, получаемых из нефти, поэтому существуют различные виды классификации, которые отражают химическую природу нефтей и определяют возможные направления переработки.

Например, в основу классификации, отражающей химический состав, положено преимущественное содержание в нефти какого-либо одного или нескольких классов углеводородов. Различают нафтеновые, парафиновые, парафино-нафтеновые, парафино-нафтенно-ароматические, нафтенно-ароматические, ароматические. Так, в парафиновых нефтях все фракции содержат значительное количество алканов. В парафино-нафтенно-ароматических углеводороды всех трех классов содержатся примерно в равных количествах. Нафтенно-ароматические нефти характеризуются преимущественным содержанием циклоалканов и аренов, особенно в тяжелых фракциях.

Также используется классификация по содержанию асфальтенов и смол.

В технологической классификации нефти подразделяют на классы - по содержанию серы. Типы - по выходу фракций при определенных температурах. Группы - по потенциальному содержанию базовых масел. Виды - по содержанию твердых алканов (парафинов).



Рис. 5.1. Составляющие пластовой нефти.

На рис. 5.1 приведены составляющие пластовой нефти, имеющие различные средние интегральные за период разработки и по всему объему пласта значения физико-химических свойств. Здесь M_3 - балансовые запасы пластовой нефти в пластовых условиях, т; m_B - масса воды в дренируемой зоне пласта на конец разработки, т; ω - обводненность продукции на конец разработки, доли ед.; $m_{П}$ - масса подвижной нефти, т; $m_{ИЗ}$ - масса извлекаемых запасов нефти, т; $m_{ИЗ'}$ - масса неизвлекаемой подвижной нефти, т; m_c - масса сорбированной и структурированной нефти, т; $m_{Ц}$ - масса нефти, оставшейся в целиках, т.

Подвижная нефть ($m_{п}$) – часть пластовой нефти, движущаяся по пласту в результате влияния внешних воздействий.

Извлекаемая подвижная нефть ($m_{из}$) – определенная часть подвижной нефти, которая может быть добыта из пласта в результате производственной деятельности с учетом экономических и технологических ограничений.

Неизвлекаемая подвижная нефть ($m_{нз}$) – часть подвижной нефти, которая не будет добыта из пласта с применением используемых технологий в результате производственной деятельности по экономическим и технологическим ограничениям.

Остаточная нефть (m_o) – часть пластовой нефти, находящаяся в пласте на момент окончания процесса вытеснения.

Неподвижная нефть (m_n) – часть пластовой нефти, остающаяся неподвижной в пласте в результате оказываемого на нее внешнего воздействия.

Сорбированная и структурированная нефть (m_c) – часть неподвижной нефти, удерживаемая вблизи поверхности коллектора силами межмолекулярного взаимодействия.

Нефть, оставшаяся в целиках ($m_{ц}$) – часть неподвижной нефти, не вовлеченная в процесс дренирования.

Нефтевытеснения – другие.

Исходя из предлагаемого разделения пластовой нефти на отдельные составляющие, среднее интегральное значение физико-химического свойства пластовой нефти $\overline{X}_з$ для подсчета геологических запасов должно находиться из выражения:

$$\overline{X}_з = \frac{X_{из} \cdot m_{из} + X_{нз} \cdot m_{нз} + X_c \cdot m_c + X_{ц} \cdot m_{ц}}{M_з}; \quad (5.4)$$

$$M_з = m_{из} + m_{нз} + m_c + m_{ц} \quad (5.5)$$

или

$$X_3 = X_{из} d_{из} + X_{нз} d_{нз} + X_c d_c + X_{ц} d_{ц} \quad (5.6)$$

где $X_{из}$, $X_{нз}$, X_c , $X_{ц}$ – среднее интегральное значение свойства соответствующей составляющей пластовой нефти;

$d_{из}$, $d_{нз}$, d_c , $d_{ц}$ – массовая доля соответствующей составляющей пластовой нефти $d_i = m_i / M_3$, где m_i – масса i -й составляющей пластовой нефти, M_3 – масса пластовой нефти (геологические запасы пластовой нефти).

Формулы (5.4) и (5.6) позволяют провести расчет среднего интегрального значения физико-химического свойства пластовой нефти при использовании различной исходной информации (относительной или абсолютной).

Среднее интегральное значение физико-химического свойства подвижной нефти X_n для использования в расчетах процессов нефтевытеснения должно находиться из выражения:

$$\overline{X_n} = \frac{X_{из} \cdot m_{из}}{m_n} + \frac{X_{нз} \cdot m_{нз}}{m_n}; \quad (5.7)$$

или

$$\overline{X_n} = X_{из} c_{из} + X_{нз} c_{нз} \quad (5.8)$$

где $X_{из} c_{из} = m_{из} / m_n$ – значение свойства и массовая доля составляющей извлекаемой части подвижной нефти, соответственно;

$X_{нз} c_{нз} = m_{нз} / m_n$ – значение свойства и массовая доля составляющей неизвлекаемой части подвижной нефти, соответственно.

На практике в методиках подсчета геологических запасов углеводородов и расчета процессов нефтеизвлечения существует ряд противоречий. Например, анахронизм в методике подсчета, которая основана на использовании объемного (пересчетного) коэффициента пластовой нефти, из-за чего величина геологических запасов получается зависимой от условий подготовки нефти, так как величина объемного коэффициента зависима от параметров технологии подготовки нефти (от количества ступеней сепарации нефти и термобарических условий).

Устранить этот недостаток можно, если брать за основу в методике подсчета геологических запасов углеводородов материальный баланс, не зависящий от условий наземной подготовки нефти параметр – плотность нефти при пластовых условиях. Величина плотности определяется для каждой зоны пласта в случае неоднородности свойств пластовой нефти по залежи. В этом случае при разделении добываемой продукции на товарную нефть и попутный газ только их массы будут зависимыми как от свойств пластовой нефти, так и от параметров ее наземной подготовки.

5.3. Нанопузырьки газа, нефти в поровых каналах и воде

Усредненный диаметр каналов пористой среды d несложно оценить с помощью широко известного отношения

$$d = \frac{4m}{S} \quad (5.9)$$

где m - пористость среды, доли единицы; S - удельная поверхность, m^2 / m^3 .

Глинистые НГМТ, как правило, характеризуются пористостью 10-20 %, а их удельная поверхность составляет не менее $10^8 m^{-1}$. Следовательно, диаметры поровых каналов глинистых НГМТ не превосходят в среднем 3 нм. Минимальный диаметр газового пузырька в водной среде может быть вычислен из следующих предпосылок:

Давление газа p_g в таком пузырьке обусловлено действием двух составляющих: пластового давления p_{nl} и давления силы поверхностного натяжения p_σ , т.е.

$$p_g = p_{nl} + p_\sigma \quad (5.10)$$

или в соответствии с законом Лапласа

$$p_g = p_{nl} + \frac{2\sigma}{R} \quad (5.11)$$

где σ - коэффициент поверхностного натяжения жидкости, в которой образовался пузырек газа; R - радиус пузырька (Нигматулин Р.И., 1987), (Нагиев Ф.Б., 1985).

Пузырьком газа можно считать такой ансамбль молекул углеводорода, масса которого равна или меньше выталкивающей силы, действующей на него в данной жидкости, что в формальной записи дает

$$NMg = \rho Wg \quad (5.12)$$

где N - число молекул в ансамбле; M - масса каждой молекулы; g - ускорение свободного падения; ρ - плотность жидкости; W - объем пузырька.

Молекулярная энергия такого ансамбля, удерживающая пузырек от схлопывания (т.е. от растворения газа), определяется уравнением Ван-дер-Ваальса, в котором можно пренебречь силой межмолекулярного взаимодействия, так как газ практически не обладает внутренним давлением. В этом случае величина такой энергии, отнесенная к единице объема газового пузырька, равна давлению p_0 в этом пузырьке:

$$p_0 = \frac{NkT}{W - W_0} \quad (5.13)$$

где T - абсолютная температура газа, $^{\circ}K$; k - постоянная Больцмана; $W_0 = Nw_0$; $w_0 = 12w$ - объем, приходящийся на одну молекулу газа при критических давлении и температуре; w - реальный объем одной молекулы газа.

Из формулы (5.13) после несложных преобразований с учетом выражения для w_0 имеем

$$N = \frac{p_0 W}{kT + p_0 w_0} \quad (5.14)$$

что после подстановки в равенство (5.12) дает

$$p_0 = \frac{kT}{M / \rho - w_0} \quad (5.15)$$

Условие всплывания пузырька обязательно предполагает наличие границы фаз, т.е. поверхности, ограничивающей объем пузырька. Необходимое и достаточное условие такой границы – равенство давлений в газовой и жидкостной фазах:

$$p = -p_0 \quad (5.16)$$

Подстановка значений давлений из (5.11) и (5.15) дает искомый диаметр пузырька в виде

$$d_n = 2R = \frac{4\sigma(Vp_0 - M/\rho)}{kT + p_{nl}(w_0 - M/\rho)} \quad (5.17)$$

Расчет показывает, что при диаметре молекулы простейшего углеводородного газа – метана, равном 0,38 нм, $w_0 = 0,345 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3$. Если при этом учесть, что $M = 27,2 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$, $\rho \sim 10^3 \text{ кг/м}^3$, $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$, $T = 360 \text{ К}$, а $\sigma = 62,3 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$, то из формулы (5.17) легко определить значение минимального диаметра газового пузырька. При гидростатическом давлении нефтегазообразования $p_{nl} = 20 \text{ Мпа}$ оно составляет 7 нм. Это более чем вдвое превышает диаметр порового канала. Следовательно, в стесненных условиях порового пространства НГМТ образование газового пузырька невозможно, так как капиллярное давление в каналах диаметром 3 нм более чем в 5 раз выше давления p_0 при заданной температуре. Это нарушает необходимое условие существования газового пузырька в жидкости (5.16) и препятствует разделению фаз, так как внешнее давление приводит к схлопыванию пузырьков газа, т.е. к его «растворению» в поровой жидкости, если даже таковой и возникает.

Понятно, что необходимое число молекул метана для образования пузырька равно

$$N = \frac{W_n}{w_0} = \frac{179,6 \cdot 10^{-27}}{0,345 \cdot 10^{-27}} = 520$$

где W_n - объем пузырька диаметром 7 нм.

Минимальный диаметр пузырька нефти в водной среде рассчитывается исходя из приблизительно сходных соображений.

Пузырьком нефти в водной среде можно считать такой ансамбль ее молекул, который в состоянии образовать поверхность раздела жидких фаз. Приведенный (усредненный) радиус объема такого ансамбля можно получить из формулы (5.11):

$$R = \frac{2\sigma}{p_g - p_{nl}} \quad (5.18)$$

где σ - коэффициент пограничного натяжения в системе вода – нефть, равный приблизительно $45 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$; $p_g = p_{nl} + p$, где p - дополнительное молекулярное давление в уравнении Ван-дер-Ваальса, которое для жидкости при условии ее несжимаемости можно выразить из того же уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$p = -\left(\frac{kT}{w} + p_{nl}\right) \quad (5.19)$$

где w - реальный объем одной молекулы жидкости, а знак «минус» связан с тем, что сила давления направлена к центру пузырька нефти.

Тогда из (5.18) и (5.19) имеем окончательно

$$d_n = 2R = \frac{4\sigma w}{kT + wp_{nl}} \quad (5.20)$$

Полученная формула определяет минимальное значение диаметра пузырька нефти в водной среде. При этом реальный объем молекулы углеводорода с одним атомом углерода – метана, равный $0,287 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3$, приблизительно в N раз меньше объема молекулы углеводорода, содержащей N атомов углерода. Отсюда для молекулы C_{12} , характеризующей средний состав нефти (Сюняев З.И. и др., 1990) $w \sim 3,5 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3$.

Нетрудно подсчитать с учетом данных, используемых для оценки размеров газовых пузырьков, что средний диаметр капелек первичной нефти не может быть меньше, чем 5,3 нм. Прямые измерения тонких дисперсий нефти в воде дают разброс этой величины 5-10 нм (Сюняев З.И., Сюняев Р.З., 1990), что связано, вероятно, с различиями в размерах индивидуальных молекул нефти и степенью ее дисперсии.

Число молекул нефти в капле минимального размера составляет в среднем около 200. Как и в предыдущем случае, диаметр первичных капелек почти вдвое превышает диаметр поровых каналов НГМТ, а развиваемое в них капиллярное давление в 4 раза превышает «прочность» поверхности пузырька. Из этого следует, что образование так называемой микронефти в

подавляющей части поровых каналов глинистых НГМТ оказывается невозможным.

Таким образом, согласно изложенному углеводородные молекулы находятся в виде гомогенной смеси с молекулами поровой воды без разделения на фазы. Из этого следует, что они могут беспрепятственно перемещаться вместе с отжимаемыми поровыми водами в режиме файлюации.

Общая масса углеводородов, выносимая файлюационным потоком с единицы площади контакта НГМТ–породы резервуара, определяется как

$$G = \int_0^t V_G dt \quad (5.21)$$

где V_G - скорость генерации углеводородов из ОВ НГМТ; t - время; G - генерационная продуктивность НГМТ.

Образование углеводородов из РОВ можно рассматривать как элиминационный процесс, в котором исходной компонентой является реакционноспособная часть РОВ, а конечной продукцией – молекулы углеводородов. Тогда скорость реакции элиминации записывается известной формулой

$$V = \varepsilon(\Gamma - x) = \varepsilon\Gamma e^{-\varepsilon t} \quad (5.22)$$

поскольку $x = \Gamma(1 - e^{-\varepsilon t})$ (Фичини Ж. и др. 1972).

В такой постановке V – скорость образования углеводорода из РОВ; ε – интегральная константа скорости реакции; Γ – исходная концентрация реакционноспособной части РОВ в породе; x – масса углеводорода, сформировавшаяся за время t . Обычно ε определяется экспериментально по скорости образования углеводорода из данного РОВ при разных температурах.

Формула (5.22) справедлива для открытых систем, в которых продукты реакции беспрепятственно отводятся от очага реакции. В условиях пористой среды природных НГМТ с ограниченным поровым объемом в формулу (5.22)

необходимо вводить множитель, учитывающий затрудненность отвода дериватов (продуктов реакции).

Поскольку, как было указано выше, в поровых каналах глинистых сред газ (или нефть) не может пребывать в виде самостоятельной фазы, реакция элиминации может продолжаться лишь до той поры, пока не исчерпается емкость порового пространства по отношению к углеводородному веществу.

Величина такой емкости определяется растворимостью углеводорода в поровой воде при заданных давлении и температуре. Предельное значение концентрации дериватов в пластовых условиях выражает максимальную емкость реакционного объема. Скорость реакции с учетом этого обстоятельства лимитируется путем введения в (5.22) множителя $\alpha = 1 - C/C_0$, где C – текущая концентрация углеводорода в поровой воде; C_0 – ее максимально допустимое значение.

Таким образом, скорость генерации углеводорода единицей площади поверхности кровли НГМТ составляет (Собственно процесс генерации реализуется в НГМТ толщиной h , но вся продукция такой генерации проходит через поверхность контакта производящей толщи с коллектором. Поэтому объем генерации удобно нормировать площадью поверхности кровли НГМТ.)

$$V_G = \varepsilon h \Gamma (1 - C/C_0) e^{-\alpha t} \quad (5.23)$$

где h - толщина НГМТ.

Величина текущей концентрации углеводорода в потоке поровой воды, отжимающейся из НГМТ, по определению равна

$$C = \frac{x}{W} = \frac{h \Gamma}{W} (1 - e^{-\alpha t}) \quad (5.24)$$

где W - объем поровой воды, выделившейся в результате уплотнения НГМТ и/или прошедшей через нее за время t ; x - масса произведенного углеводородного вещества.

Подставляя (5.23) и (5.24) в (5.21), будем иметь

$$G = \varepsilon h \Gamma \int_0^t \left[1 - \frac{h \Gamma (1 - e^{-\alpha t})}{C_0 W} \right] e^{-\alpha t} dt \quad (5.25)$$

что после интегрирования и несложных преобразований дает

$$G = h\Gamma(1 - e^{-\alpha t}) \left[1 - \frac{h\Gamma}{2WC_0}(1 - e^{-\alpha t}) \right] \quad (5.26)$$

Согласно (5.23) полученная формула сохраняет справедливость пока $C < C_0$. При $C = C_0$ генерация углеводорода прекращается. Если же текущая концентрация углеводорода превышает указанный предел, т.е. углеводородные продукты деструкции начинают выделяться в самостоятельную фазу, образуя пузырьки газа или капельки нефти, то формула утрачивает физический смысл. Это дает основание разграничить процессы первичной и вторичной миграции углеводорода. К первичной миграции вслед за Н.А. Еременко, А.Э. Конторовичем, Ф.К. Салмановым и др. следует относить движение углеводорода – флюида в гомогенной смеси с поровой водой, а к вторичной – его движение в отдельной фазе, т.е. после образования пузырьков или капелек углеводорода.

Таким образом, формула (5.26) справедлива в период первичной миграции углеводорода и утрачивает физический смысл при переходе к процессу вторичной миграции. Из нее следует, что неравенство $G > 0$ всегда выполняется. $G = 0$ при $t = 0$, а при $t \rightarrow \infty$ G стремится к $G_0 = h\Gamma$, что вполне реально.

Поскольку $W = w_0 + W_\phi$ где W_ϕ - объем флюационного потока, проходящего через единицу площади НГМТ толщиной h , а w_0 - объем поровой жидкости, заключенной в блоке НГМТ с единичным основанием и высотой h , значение $h\Gamma / 2C_0W$ всегда меньше 1. Действительно, w_0 – объем, в котором происходит реакция деструкции РОВ. Он равен объему пустотного пространства НГМТ, включая объем, занимаемый РОВ. Это можно записать как $W_0 = hn + h\Gamma / \rho$, что в свою очередь позволяет утверждать, что неравенство

$$\frac{h\Gamma}{2C_0W} = \frac{h\Gamma}{2C_0(hn + h\Gamma / \rho + W_\phi)} < 1$$

выполняется всегда, так как плотность РОВ не превышает $2 / m / m^3$, а нередко оказывается существенно меньше; $h/n > h\Gamma$ в подавляющем большинстве

случаев, представляющих практический интерес, и $2C_0$ на глубине нефтегазообразования всегда больше $1\text{кг}/\text{м}^3$.

Как было обусловлено постановкой задачи, движение порового флюида в глинистых толщах в ненарушенных природных условиях на основании принципов геофлюидодинамики медленных потоков реализуется в режиме файлюации. При этом совершенно очевидно, что чужеродные поровой воде молекулы углеводородов-derivатов будут вынуждены попадать на ось порового канала с большей частотой, чем молекулы воды. Это обусловлено тем, что вблизи стенок порового канала молекулы воды дополнительно связаны поверхностными силами минерального скелета, тогда как в центре канала равнодействующая этих сил равна нулю (Арье А.Г., Славкин В.С. , 1995) Приблизительно к такому же выводу приходит и Р.А. Diskej (Diskej Р.А., 1975). Поэтому концентрация углеводородов в файлюационном потоке оказывается большей, чем C_0 . Однако стесненные условия порового пространства НГМТ, как указывалось, не позволяют таким молекулам объединиться в самостоятельную фазу. Вследствие этого они вынуждены мигрировать в гомогенной нестабильной смеси с молекулами поровой воды.

На основании изложенного можно вычислить концентрацию углеводородов в файлюационном потоке, если их концентрация в объеме порового пространства равна C . Идеология такого расчета достаточно очевидна.

Если поровый канал радиусом R и длиной l содержит N молекул растворителя, например воды, то можно записать, что

$$R^2 l = N \cdot \frac{4}{3} \pi r^3$$

где r - радиус молекул растворителя, из общего числа которых n_t в фиксированный момент времени находятся на оси канала, т.е. постоянно имеют там вакантные места. Тогда $l = 2rn_t$, что после подстановки в исходную формулу дает

$$n_t = \frac{2}{3} N \frac{r^2}{R^2}$$

Другими словами, число молекул, попадающих одновременно на ось порового канала, в R^2/r^2 раз меньше, чем две трети их общего числа N в канале. И поскольку частота попадания углеводородов-молекул на ось порового канала приоритетна по сравнению с молекулами воды, концентрация их в этой части порового пространства будет равна

$$C_{\phi} = C \frac{N}{n_t} = \frac{3}{2} C \frac{R^2}{R^2} \quad (5.27)$$

Полученная формула характеризует концентрацию углеводорода-вещества в флюационном потоке (формула (5.27) справедлива для реакционных объемов, соразмерных с объемом, занимаемым молекулами дериватов, что характерно для порового пространства глинистых НГМТ.).

Так, в поровом канале диаметром 3 нм, заполненном поровой водой с растворенным в ней углеводорода –веществом, концентрация его на оси канала будет в 150 раз больше, чем средняя по объему.

В то же время влияние отвода дериватов на процесс генерации начинается тогда, когда их концентрация приближается к C_0 . Если значение последней составляет, например, $1 \text{ кг} / \text{м}^3$, то в флюационном потоке оно станет равным уже $150 \text{ кг} / \text{м}^3$, что в условиях достаточного объема порового пространства невозможно, так как с неизбежностью приводит к выделению углеводорода –вещества в обособленную фазу.

Из изложенного следует, что через единицу площади поверхности кровли глинистой НГМТ в коллектор выходит количество углеводорода, определяемое формулой (5.26). При этом процесс генерации тесно связан с первичной миграцией и во многом определяется ее интенсивностью.

Первичная миграция реализуется флюационным потоком отжимаемых за счет литостатического давления поровых флюидов из НГМТ и залегающих ниже нее пород. Концентрация углеводорода –вещества в молекулярной смеси, образующей флюационный поток в глинистых НГМТ, определяется формулой (5.27).

После выхода потока в коллектор стесненные ограничения снимаются и избыток углеводорода – вещества образует каплю нефти или пузырек газа. С этого момента процесс первичной миграции прекращается. Образовавшаяся микрофаза углеводорода - вещества в дальнейшем мигрирует самостоятельно, используя поровую воду как среду для движения. Потенциалом вторичной миграции служат выталкивающая сила в соответствии с законом Архимеда, а также силы взаимодействия на границах углеводорода – фазы и воды.

Миграционное пространство углеводорода - фазы ограничивается областью распространения коллектора как в латеральном направлении, так и по вертикали. На контакте углеводорода - скопления с перекрывающей коллектор малопроницаемой толщей возникает сила капиллярного давления, направленная против силы всплывания, и если эта сила оказывается больше, чем сила всплывания, такую толщу можно называть крышкой. Проницаемость ее должна удовлетворять неравенств

$$K_{np} \leq \frac{n_n}{2} \left[\frac{gH}{\sigma} (\rho_0 - \rho) + \sqrt{\frac{n}{2K}} \right]^2 \quad (5.28)$$

где K_{np} и n_n - коэффициенты проницаемости и пористости предполагаемой крышки соответственно; K и n - то для коллектора; σ - пограничное натяжение между углеводородом-фазой и пластовой водой; H - высота залежи; g - ускорение свободного падения; ρ_0 - плотность пластовой воды; ρ - плотность углеводорода-фазы.

Если неравенство (5.28) выполняется, углеводород –скопление не в состоянии преодолеть сопротивление крышки. Однако это не относится к воде, пришедшей в коллектор вместе с углеводород-молекулами в флюидационном потоке. Для нее крышка проницаема. Это связано с тем, что поровое пространство крышки также заполнено водой. Следовательно, вода, пришедшая в коллектор, в флюидационном режиме легко проходит крышку на участках отсутствия фазовых границ между флюидами. Действительно, отсутствие фазовой границы между водой коллектора и

покрышки эквивалентно утверждению о том, что на их контакте $\sigma = 0$. Подстановка этого значения в неравенство (5.28) показывает, что файлюационное течение через покрышку невозможно только в том случае, если $K_{II} = 0$. А это для реальных пористых сред (в том числе и глин) недостижимо.

Следует особо отметить, что покрышка становится файлюационно непроницаемой для поровой воды коллектора на участках прямого контакта покрышки с углеводород - фазой. Это также следует из формулы (5.28) и широко известно под названием эффекта Жамена.

Таким образом, вода файлюационного потока выполняет транспортную функцию для молекул углеводорода в процессе первичной миграции и, сбрасывая излишек этих молекул в коллекторе, продолжает свое движение через покрышку, тогда как образовавшаяся углеводород-масса накапливается в коллекторе и коалесцирует. В этом процессе, который следует называть вторичной миграцией, микроскопления углеводорода перемещаются самостоятельно, используя поровую воду коллектора как миграционную среду.

Приведем пример оценки генерационной продуктивности НГМТ. Необходимый набор параметров для этого включает: толщину НГМТ, толщину подстилающих ее пород, подвергающихся заметному уплотнению за время t от начала генерации, коэффициент скорости деструкции РОВ, предельную растворимость углеводорода в поровой воде и, наконец, продолжительность процесса деструкции РОВ.

Предположим, что деструкция реализуется в течение 50 млн лет при температуре 373 К, за это время сжимаемая толща пород уплотнится на 10 % абсолютного значения пористости (например, от 20 до 10 %), толщина уплотнившегося пласта, включая НГМТ, равна 100 м, а толщина НГМТ – 30 м. Предельная растворимость углеводорода в пластовой воде не более 6 кг/м³ (для метана), средняя энергия активации реакции деструкции РОВ составляет 200 кДж / моль, а предэкспоненциальный множитель $A = 3,15 \cdot 10^{20} / год$.

Из известного уравнения Аррениуса коэффициент скорости реакции деструкции равен:

$$\varepsilon = Ae^{-E/RT} \quad (5.29)$$

где E - энергия активации деструкции; R - универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура системы.

Подставляя предложенные значения в формулу (5.29), получим, что $\varepsilon \sim 2,8 \cdot 10^{-8} / \text{год}$. И тогда, при условии, что $W = 10 \text{ м}^3 / \text{м}^2$, а $\Gamma = 0,1\% = 2,3 \text{ кг} / \text{м}^3$, после подстановки этих и других названных параметров в формулу (5.26) получим, что через 50 млн лет после вхождения НГМТ в фазу активного нефтегазообразования она может произвести массу УВ, равную $26 \cdot 10^3 \text{ т} / \text{км}^2$, т.е. $G = 26 \cdot 10^3 \text{ т} / \text{км}^2$.

Полученная величина хорошо согласуется в результатами балансовой оценки, проведенной в детально изученных районах (Корчагина Ю.И., Четверикова О.П., 1983).

Таким образом, совместное использование принципов геофлюидодинамики медленных потоков и законов химической кинетики позволило впервые разработать физически непротиворечивую модель генерации и эмиграции углеводородов в глинистых НГМТ, а также получить аналитические выражения для количественной оценки процесса на каждом из этапов, включая интегральную оценку продуктивности НГМТ.

Проведенный анализ позволяет утверждать, что:

1. Генерация углеводородов в глинистых НГМТ происходит путем деструкции молекул РОВ в соответствии с законами химической кинетики.
2. Скорость генерации зависит не только от температуры системы и времени, но и от интенсивности файлюационного движения поровой воды (как самой НГМТ, так и поступающей из подстилающих ее пластов). С уменьшением интенсивности потока генерация замедляется.
3. Миграция углеводород - дериватов реализуется в режиме файлюационного течения смеси молекул воды и углеводород-вещества. Концентрация

последних многократно превышает допустимую для воды вне порового пространства.

4. Главным направлением первичной миграции углеводород - дериватов является вертикальное - снизу вверх.

5. Покрышка удерживает углеводород - скопления в коллекторе за счет сил Лапласа, возникающих на границе фаз при попытке углеводород - фазы внедриться в нее.

6. Расчет генерационной продуктивности глинистых НГМТ по формуле (5.26) дает результаты, вполне сопоставимые с балансовыми оценками в детально изученных районах.

Приведенные решения удовлетворяют заданным модельным условиям. Их необходимо учитывать при рассмотрении реальной геологической ситуации. Ее следует схематизировать, т.е. привести к модельному виду, аналогичному тому, который применялся при выводе формулы. При этом необходимо с максимально возможной детальностью учитывать особенности реальной модели и проводить анализ каждого ее упрощения в отношении влияния последнего на погрешность конечного результата расчета.

5.4. Свойства алюминия.

В 2003 году исследователь по экологии, инженер Wei-xian Zhang из Lehigh University (США) предложил использовать наночастицы из железа для очистки почв от разного рода токсичных веществ, внося их через специально пробуренные колодцы (Wei-xian Zhang, 2003). Испытания показали, что наночастицы железа остаются активным в почве в течение шести - восьми недель (см. рис. 5.2).

По результатам полевых исследований разработчик сообщает, что для очистки площади в 100 кв. м требуется около 12 кг железных наночастиц, стоимость которых составляет около \$50. Очистка от загрязнений начинается через несколько дней после инъекции раствора.

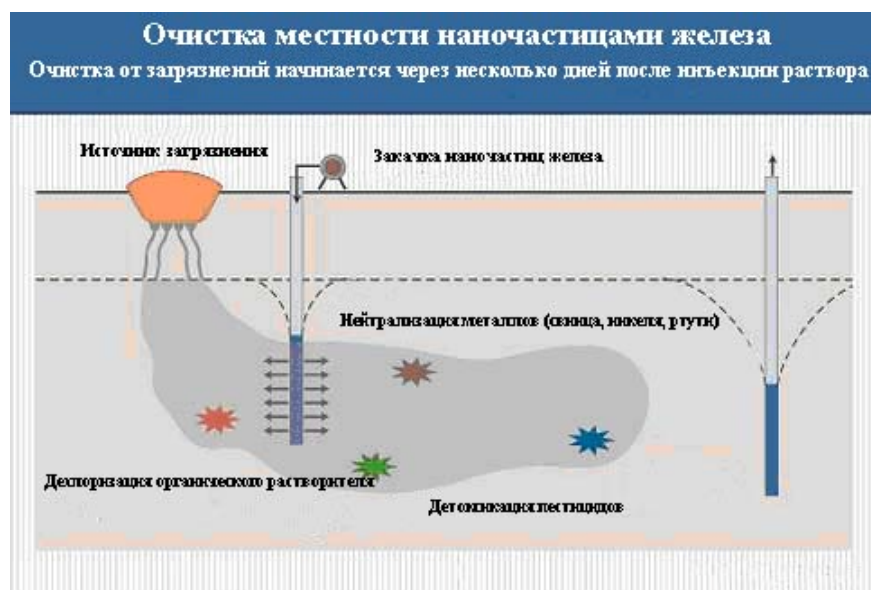


Рис. 5.2. Очистка местности наночастицами железа (Wei-xian Zhang, 2003).

Подобный эффект наблюдается при применении алюминия. Результаты экспериментов (ГУБЕРНСКИЙ №1—2 стр. 73—74, январь—февраль 2009) показали, что в результате электрохимического взаимодействия атомов алюминия с загрязняющими веществами на молекулярном наноуровне электрокоагуляционная технология обеспечивает высокое качество очистки воды, как от минеральных, так и от органических загрязняющих веществ в широком диапазоне их исходных концентраций независимо от их сезонных колебаний.

Порошок алюминия реагирует с водой при температуре 50°C с выделением водорода. Энергично взаимодействует в экзотермических реакциях с кислородсодержащими жидкостями, с галогенсодержащими органиками и другими окислителями.

Алюминий относительно нетоксичен, сравнительно не дорог, широко распространен в природе и в больших количествах производится промышленностью путем электролиза.

Алюминий в виде нанопорошка обладает пониженной реакционной способностью при комнатной температуре (Ильин А.П. и др., 2001) благодаря наличию плотной оксидно-гидроксидной оболочки,

представляющей собой двойной электрический слой (Проскуровская Л.Т., 1988). Для наночастиц алюминия диаметром ~ 100 нм толщина оксидной пленки составляет 2...8 нм. При этом ее рост ограничивается электрическим потенциалом, который препятствует диффузии протонов через слой оксида к металлу.

При обработке поверхности алюминия сильными окислителями (конц. $HNO_3, K_2Cr_2O_7$) или анодным окислением толщина защитной пленки возрастает.

Свойства нанопорошков алюминия изучены не достаточно, что затрудняет их применение в качестве энергоносителей.

Причиной использования металлических порошков являются следующие их свойства. Известно, что чем меньше размер металлических частиц, тем более эффективно можно использовать природные свойства этих элементов в химических реакциях.

Наноконпоненты малы, но именно это и приводит к многократному усилению известных свойств материалов или выявлению новых. Изменения в их поведении вызваны главным образом тем, что в химической реакции может участвовать сразу очень большое число молекул. При взаимодействии обычных материалов в реакцию вступает только верхний слой атомов. В наноматериалах, разбитых на отдельные гранулы, реагируют почти все атомы сразу. Чем они мельче, тем сильнее реакция.

Эти свойства и легли в основу применения порошка алюминия и железа.

Для понятия происходящих процессов при использовании нанопорошка алюминия рассмотрим вначале свойства алюминия и его сплавов.

Чем меньше число атомов, приходящихся на металлические наночастицы, тем более эффективно можно использовать природные свойства этих элементов в химических реакциях.

Для алюминия, например, это означает более мощные взрывы. Производители боеприпасов смогут создавать авиабомбы, которые меньше и легче обычных, но взрываются сильнее. А ракета на наноалюминиевом

топливе быстрее достигнет конечной скорости. Оно позволит развивать скорость полета до 8 М (число Маха), благодаря более высокой скорости сгорания топлива.

Нанокomпоненты малы по определению (средняя толщина человеческого волоса составляет 90 000 нм). Но именно это и приводит к многократному усилению известных свойств материалов или выявлению новых. Изменения в их поведении вызваны главным образом тем, что в химической реакции может участвовать сразу очень большое число молекул. При взаимодействии обычных материалов в реакцию вступает только верхний слой атомов. В наноматериалах, разбитых на отдельные гранулы, реагируют почти все атомы сразу.

Так, к примеру, достаточно сильная реакция окисления алюминия в нанотехнологических условиях превращается в мощное извержение энергии. Наноалюминий просто взрывается при контакте с воздухом. Те же атомы, из которых состоит алюминиевая банка, после образования наноформ ведут себя совершенно иначе.

С точки зрения химии у щепотки частиц размером около 2 нм площадь поверхности гораздо больше, чем у баскетбольного мяча. Площадь поверхности - это главное в наночастицах. Чем они мельче, тем сильнее реакция.

Алюминиевые микрочастицы и раньше вводились в ракетное топливо и авиабомбы, но наноалюминий гораздо эффективнее. В испытаниях, проведенных в США над штатом Нью-Мексико, ВВС запускали боеголовки с наноалюминиевой добавкой, которые дают вдвое более мощный взрыв по сравнению с существующими.

Алюминий (лат. *aluminium*, от *alumen* - квасцы) - химический элемент III гр. периодической системы (атом алюминия имеет во внешнем слое три электрона), атомный номер 13, атомная масса 26,98154. Серебристо-белый металл, легкий, пластичный, с высокой электропроводностью, температурой

плавления $660\text{ }^{\circ}\text{C}$. Химически активен (на воздухе покрывается защитной оксидной пленкой). Теоретическая плотность алюминия равна $2698,72\text{ кг/м}^3$.

Алюминий производится из природного сырья. Алюминий является элементом, содержание которого в земной коре достаточно велико (8,8 масс.%). По распространенности алюминий занимает первое место среди металлов и третье (после кислорода и кремния) - среди всех химических элементов.

Экспериментальные значения для поликристаллического материала находятся в пределах от $2696,6$ до $2698,8\text{ кг/м}^3$. Коэффициент температурного расширения при комнатной температуре $23 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$. Теплопроводность составляет при $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ $2,37\text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1}\text{K}^{-1}$. Электросопротивление алюминия высокой чистоты (99,99%) при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет $2,6548 \cdot 10^{-8}\text{ Ом} \cdot \text{м}$, или 65% электросопротивления международного эталона из отожжённой меди. Отражательная способность полированной поверхности составляет более 90%.

Чрезвычайно распространенным продуктом разрушения образованных алюминием горных пород является глина, основной состав которой отвечает формуле $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Из других природных форм нахождения алюминия наибольшее значение имеют боксит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и минералы корунд Al_2O_3 и криолит $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$.

В настоящее время в промышленности алюминий получают электролизом раствора глинозема Al_2O_3 в расплавленном криолите. Al_2O_3 должен быть достаточно чистым, поскольку из выплавленного алюминия примеси удаляются с большим трудом. Температура плавления Al_2O_3 около $2050\text{ }^{\circ}\text{C}$, а криолита - $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Электролизу подвергают расплавленную смесь криолита и Al_2O_3 , содержащую около 10 масс. % Al_2O_3 , которая плавится при $960\text{ }^{\circ}\text{C}$ и обладает электрической проводимостью, плотностью и вязкостью, наиболее благоприятствующими проведению процесса. При добавлении

AlF_3 , $AlF_3 \cdot CaF_2$ и MaF_2 проведение электролиза оказывается возможным при $950^\circ C$.

Наиболее характерная степень окисления атома алюминия +3. Отрицательная степень окисления проявляется редко. Во внешнем электронном слое атома существуют свободные d -подуровни. Благодаря этому его координационное число в соединениях может равняться не только 4 ($AlCl_4^-$, AlH_4^- , алюмосиликаты), но и 6 (Al_2O_3 , $[Al(OH_2)_6]^{3+}$).

Характеризуется алюминий высокой теплопроводностью и электропроводностью (составляющей 0,6 электропроводности меди). С этим связано его использование в производстве электрических проводов. При одинаковой электрической проводимости алюминиевый провод весит вдвое меньше медного.

Устойчивость алюминия позволяет изготавливать из него химическую аппаратуру и емкости для хранения и транспортировки азотной кислоты. По широте применения сплавы алюминия занимают второе место после стали и чугуна.

При накаливании мелко раздробленного алюминия он энергично сгорает на воздухе. Аналогично протекает и взаимодействие его с серой. С хлором и бромом соединение происходит уже при обычной температуре, с иодом - при нагревании. При очень высоких температурах алюминий непосредственно соединяется также с азотом и углеродом. Напротив, с водородом он не взаимодействует.

Согласно стехиометрическим расчетам по уравнению химической реакции для полного окисления 27 г (1 моль) алюминия требуется 54 г (3 моль) H_2O (Степин Б.Д., Цветков А.А., 1994), то есть масса воды должна превышать массу алюминия в 2 раза: $H_2O:Al=54:27=2:1$:
 $Al+3H_2O \rightarrow Al(OH)_3+3/2H_2 \uparrow$. Реакция взаимодействия металла Al с водой является экзотермической, при этом удельный тепловой эффект составляет $459,1 \text{ кдж/моль}$ алюминия. За счет выделения теплоты на границе раздела

Al/H_2O происходит, в первую очередь, нагрев самих наночастиц, и затем нагревается вода как реакционная среда (Ильин А.П. и др., 2005).

По отношению к воде алюминий вполне устойчив. Но если механическим путем или амальгамированием снять предохраняющее действие оксидной пленки, то происходит энергичная реакция: алюминий вытесняет водород из воды, но реакция быстро останавливается, так как образуется защитная пленка гидроксида, нерастворимая в воде: $2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3 \downarrow + 3H_2 \uparrow + 836 \text{ кДж}$ (1 кг алюминиевых порошков дает 1240 л водорода).

Согласно стехиометрическим расчетам, при взаимодействии 54 г алюминия с водой образуется 67,2 л (или 6 г) водорода (при 0°C и 1 атм) и 156 г гидроксида алюминия. Скорость реакции при комнатной температуре невелика, поскольку в воде всегда присутствуют растворенный кислород, который частично пассивирует металлический алюминий. Но повышение температуры, а также наличие в воде небольших количеств щелочей, кислот или солей увеличивает скорость реакции.

В работе (Годымчук А.Ю. и др., 2007) определено оптимальное массовое соотношение реагентов: H_2O и нанопорошка Al , для проведения реакции. При этом основным критерием оценки достижения цели являлось содержание остаточного алюминия в продуктах реакции, которое в свою очередь не должно превышать 1...2 мас. %, а также максимальная скорость выделения водорода, но не приводящая к спеканию нанопорошка в воде. Установлено, что для наиболее полного окисления нанопорошка алюминия (остаточное содержание Al составляет – 1,42...1,43 мас. %) для приготовления суспензии необходимо придерживаться соотношения: $H_2O: Al = (8...25):1$ (мас. части).

В результате проведения экспериментов было установлено, что при непрерывном перемешивании нагретой до $64...66^\circ\text{C}$ суспензии нанопорошка алюминия и отсутствии источника внешнего нагрева тепловой процесс характеризовался определенным индукционным периодом и относительно

резким увеличением температуры с достижением ее максимального значения T_{\max} . После достижения максимальной температуры происходило изменение окраски суспензии от черной (цвет нанопорошка алюминия) до светло-серой (цвет суспензии после окисления).

Таблица. Параметры протекания процесса взаимодействия нанопорошка алюминия с водой.

Образец суспензии, №	Соотношение $H_2O:Al$ по массе* ($\pm 0,5\%$)	Максимальная скорость роста температуры $V_{\max}, ^\circ C/c$	Максимальная температура суспензии, $T_{\max}, ^\circ C$	Содержание Al в продуктах, мас. %** ($\pm 0,5$)	Наблюдения
1	126:1	–	–	–	Выделение H_2 не заметно
2	101:1	–	–	–	
3	84:1	–	–	–	
4	72:1	0,00	60	3,13	Выделение пузырьков H_2
5	56:1	0,18	62	2,28	
6	50:1	0,42	78	1,80	Бурное вспенивание и выделение H_2
7	42:1	0,53	83	1,66	
8	33:1	0,68	87	1,44	
9	25:1	0,83	92	1,43	
10	16:1	0,83	92	1,43	
11	13:1	0,84	92	1,42	
12	8:1	0,85	92	1,42	
13	7...6:1	1,27	110...115	70,3	Испарение воды

* здесь и далее запись $H_2O:Al$ означает соотношение масс воды и нанопорошка алюминия.

**содержание Al в исходном нанопорошке алюминия - $78,2 \pm 0,3$ мас. %.

Максимальная температура суспензии при взаимодействии алюминия с водой сильно зависела от содержания в ней нанопорошка алюминия.

При соотношении $H_2O:Al=(84...126):1$ процесс окисления алюминия протекал медленно и без разогрева суспензии (таблица, образцы №№ 1–3), при этом после окисления нанопорошка оставалось много

непрореагировавшей воды. При увеличении содержания нанопорошка в суспензии до соотношения $H_2O:Al=(56...72):1$ саморазогрев не был зарегистрирован (таблица, образцы №№ 4, 5), но об окислении алюминия свидетельствовало как выделение водорода, так и наличие гидроксидов алюминия в высушенном продукте по данным рентгенофазового анализа. В то же время в этих образцах присутствовало большое количество металлического Al , то есть нанопорошок алюминия в суспензиях с соотношением $H_2O:Al=(56...72):1$ окислялся частично. Для суспензий с соотношением $H_2O:Al=(8...25):1$ характерен саморазогрев с интенсивным тепловыделением (таблица, обр. №№ 9–12) и образование твердых продуктов окисления алюминия - гидроксида и оксогидроксида алюминия с очень малым содержанием алюминия. Дальнейшее увеличение содержания нанопорошка алюминия в суспензии при достижении соотношения $H_2O:Al \leq (6...7):1$ приводило к тому, что при окислении алюминия в результате саморазогрева в суспензии достигалась температура $100^{\circ}C$. При этом происходило интенсивное испарение воды – необходимого окислителя нанопорошка Al в условиях проводимого эксперимента (таблица, обр. № 12).

Сильно разбавленные, а также очень концентрированные HNO_3 и H_2SO_4 на алюминий почти не действуют (на холоду), тогда как при средних концентрациях этих кислот он постепенно растворяется. Чистый алюминий довольно устойчив и по отношению к соляной кислоте, но обычный технический металл в ней растворяется.

Хранение и транспортировка алюминия более безопасны, чем хранение и транспортировка водорода, а потому не требуют создания какой-либо специальной инфраструктуры (Химическая энциклопедия, 1990).

В 1999 году в Кембридже (Англия) состоялась II Конференция круглого стола по новым источникам энергии. Основная тема обсуждения - инвестирование в экологически чистые технологии, используемые на транспорте. В результате обсуждений пришли к выводу: водород и электро-

энергия - неразделимы. Получение электроэнергии в топливных элементах из водорода и кислорода воздуха - новая технология, которая будет развиваться, чтобы сыграть свою роль в качестве эффективной системы преобразования энергии.

Транспортные средства, оборудованные топливными элементами, к 2018 году могут стать основным видом продукции автомобилестроительных предприятий.

Подход, используемый при рассмотрении возможностей алюминия как энергоносителя, во многом сходен с подходом, используемым при разработке проблем водородной энергетики.

Несколько слов об аналогии между «алюминиевой» и «водородной» энергетиками. Сравним энергетическую ценность алюминия и водорода. По данным на 2004 год, цена водорода на местах производства в США составляет от 0,7 долл./кг. После доставки к потребителю стоимость возрастает до 2-3 долл./кг. Высшая теплота сгорания водорода в кислороде составляет 142 Мдж/кг. Таким образом, величина стоимости энергии на единицу затрат при использовании водорода в качестве энергоносителя находится в пределах 15-21 долл./Гдж.

Сравним энергетическую ценность алюминия и водорода. По данным на 2004 год, цена водорода на местах производства в США составляет от 0,7 долл./кг. После доставки к потребителю стоимость возрастает до 2-3 долл./кг. Высшая теплота сгорания водорода в кислороде составляет 142 Мдж/кг. Таким образом, величина стоимости энергии на единицу затрат при использовании водорода в качестве энергоносителя находится в пределах 15-21 долл./Гдж. Для обеспечения взаимодействия алюминия с водой предложено (Патент РФ № 2158396, Мазалов Ю.А., 2000), (Патент РФ № 2165388, Патент РФ № 2158396. Способ сжигания металлосодержащих горючих. Мазалов Ю.А., 2000), (Патент РФ по заявке № 2003119564 Черноиванов В.И. и др от 02.07.2003) использовать воду при до- и околокритических параметрах ее состояния или порошки алюминия, в

которых защитная оксидная пленка заменена на полимерную водорастворимую.

Сформулированные два направления активации процесса взаимодействия алюминия с водой могут быть реализованы как независимо, так и совместно. Химически пассивные, даже в кипящей воде, алюминиевые порошки будут окисляться с высокой скоростью водой, находящейся в околокритическом состоянии, а повышение реакционной активности алюминия за счет замены диффузионно-непроницаемой оксидной пленки на водорастворимую полимерную позволит обеспечить достаточно высокую степень окисления при докритических параметрах состояния воды. При этом чем выше активность алюминия, тем ниже давление и температура процесса окисления.

В результате проведенных исследований установлено, что при сжигании 1 кг алюминия по вышеприведенной технологии получается 1165 л водорода высокой чистоты, что позволяет использовать этот процесс для получения водорода в автономных, высокопроизводительных и энергетически эффективных газогенерирующих устройствах. При утилизации образующегося водорода в тепловых и двигательных установках энергетический выход ($30,6 \text{ Мдж/кг}$) превышает затраты на регенерацию алюминия из оксида алюминия ($26,3 \text{ Мдж/кг}$). Получение энергии обеспечивается при полной регенерации исходных компонентов (алюминия и воды) без выбросов токсичных компонентов в атмосферу.

В настоящее время разработаны и испытаны лабораторная и макетная установки, в которых алюминий взаимодействует с водой при до и околокритических параметрах ее состояния. Подтверждена эффективность процесса: скорость растворения алюминия (более 30 г/с) при полноте его сгорания около 99,9%. На макетной установке отработаны технологические режимы, обеспечивающие получение 2 куб.м водорода в час и 3 кг нанокристаллического гидроксида алюминия (бемита) высокой чистоты, а также режимы получения из бемита нанокристаллического корунда.

Разработанный способ характеризуется технологичностью, высокой производительностью, безотходностью и экологической безопасностью.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что окисление алюминия водой при до и околокритических параметрах ее состояния является эффективным способом получения водорода. Образующиеся при этом продукты: нанокристаллический гидроксид или оксид алюминия с высокой степенью чистоты - востребованы в качестве керамических, композиционных, электроизоляционных, абразивных, адсорбционных, каталитических и других материалов (Неймарк И.Е., 1982), (Буянов Р.А., Криворучко О.П., 1976), (Ермоленко Н.Ф., Эфрес М.Д., 1991), (Козлова Е.Г. и др., 2003), (Бортов В.Ю. и др., 2003).

ООО «Нанокорунд» (Нижегородская область, г. Саров) планирует к февралю 2010 года выпустить пять тонн сверхчистого (99,999 %) нанопорошка оксида алюминия. В начале 2011 года планируется довести производство сверхчистого высокодисперсного порошка оксида алюминия стабильного качества чистотой 99,999 % до 10 тонн в месяц, в начале 2012 года - 15 тонн в месяц.

Разработчики университета Пердью (Purdue University) накануне продемонстрировали новый метод получения водорода с помощью катализаторов на основе алюминия. Университет уже подал заявку на патентование этой технологии.

Ученые полагают, что разработанный процесс даст возможность разработать экономически конкурентоспособные технологии массового производства водорода для топливных элементов и двигателей внутреннего сгорания. Коммерциализацией разработки займется фирма AlGalCO.

То, что различные алюминиевые сплавы заставляют воду разлагаться на кислород и водород, известно уже давно. Было сделано немало попыток создать на их основе генераторы водорода. Однако такие сплавы, как правило, содержат добавки в виде редких и очень дорогостоящих металлов, что сильно повышает себестоимость конечного продукта. Кроме того, в

процессе реакции металл быстро окисляется и теряет каталитические свойства. Поэтому для создания эффективных водородных генераторов этого типа необходимо найти способ уничтожать окисные пленки или не допускать их возникновения.

Разработчики университета Пердью утверждают, что им удалось преодолеть все эти трудности. Их технология основана на химической реакции, которую еще 40 лет назад открыл руководитель коллектива Джерри Вудолл, ныне заслуженный профессор Школы Электрических и Компьютерных Технологий Университета Пердью. Идея Вудолла была доработана и превращена в новое достижение науки.

Теперь ученые полагают, что их разработка - это способ перехода существующих автомобилей с бензина на алюминиевые "таблетки". Т.е. в будущем автомобили можно будет заправлять обычной водопроводной водой, которая затем будет поступать в водородный газогенератор. По словам ученых, переход с бензина на водород - очень легкая процедура для современных автомобилей. Нужно просто заменить бензиновый инжектор на водородный.

Однако нынешняя стоимость алюминия такова, что полученное с его помощью водородное горючее себя не окупает. Тем не менее Вудолл и другие разработчики университета полагают, что алюминий удастся значительно удешевить посредством усовершенствования технологий его электролитического восстановления из окиси.

5.5. Применение порошка алюминия в нефтедобыче.

Алюминиевые порошки используются в металлургической промышленности: в алюминотермии, в качестве легирующих добавок, для изготовления полуфабрикатов путём прессования и спекания. Этим методом получают очень прочные детали (шестерни, втулки и др.). Также порошки используются в химии для получения соединений алюминия и в качестве

катализатора (например, при производстве этилена и ацетона). Учитывая высокую реакционную способность алюминия, особенно в виде порошка, его используют во взрывчатых веществах и твёрдом топливе для ракет, используя его свойство быстро воспламеняться.

В нефтедобыче наночастицы алюминия стали использоваться для разделения водонефтяной эмульсии (Мирзаджанзаде А.Х. и др., 2005), (Мирзаджанзаде А.Х. и др., 2006). Был проведен ряд лабораторных экспериментов с наночастицами (F.V.Nagiyev, R.Kh.Mustafin, 2007). Далее порошок алюминия использовался в промышленных условиях в скважинах и на истощенных сильнообводненных пластах с низкими значениями пластовых давлений.

На рис. Рис. 5.3. приведен снимок установки, на которой измерялось осмотическое давление. Перепад давления Δp измерялся с помощью жидкостного манометра - U-образной трубки. Манометр соединялся с закрытым сосудом, который был частично вакуумирован с целью исключения воздействия атмосферного давления на Δp .



Рис. 5.3. Снимок установки, на которой измерялось давление.

Предварительно, измерения производились над поверхностью дисциплированной воды при температуре $16^{\circ}C$. Перепад температуры между водой и воздухом в течение всего эксперимента поддерживался постоянным,

оставаясь равной 1°C . Как видно из рис.5.4 перепад давления над раствором Δp в течении 20 минут понизилось на 13 мм водяного столба и осталось неизменной.

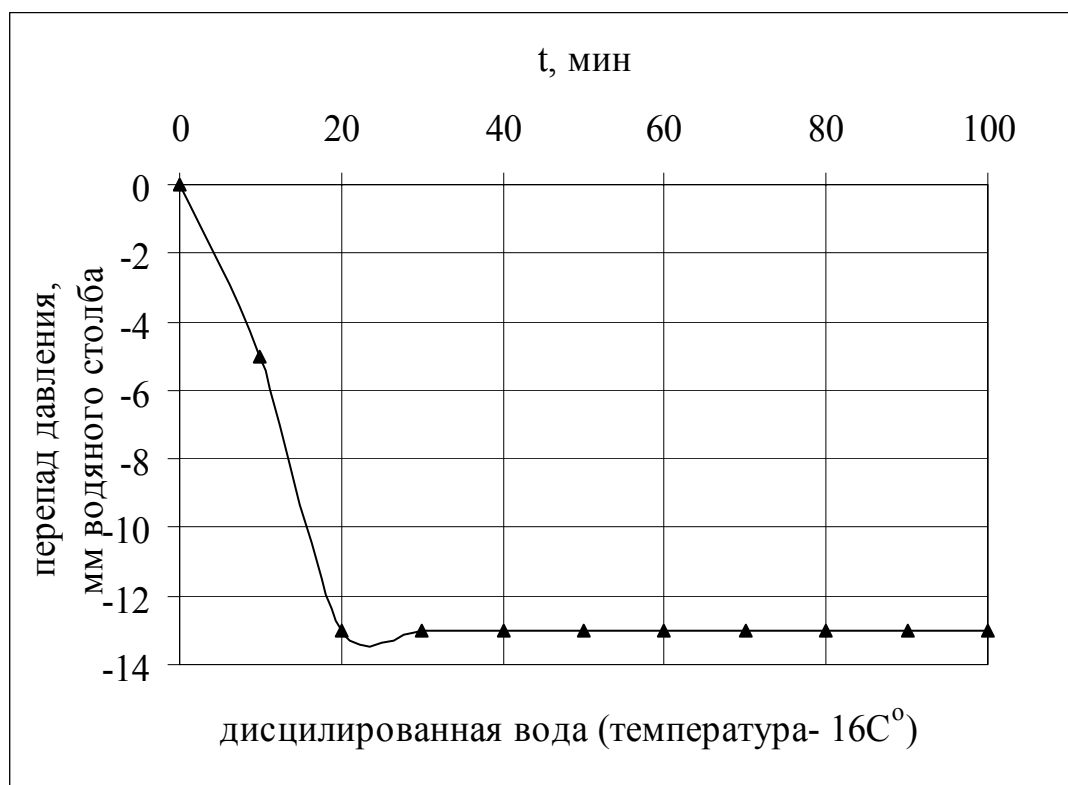


Рис.5.4. Динамика перепада давления над дисциплированной водой.

Затем в сосуд объемом 300 см^3 с дисциплированной водой сверху засыпался 153 гр. кварцевого песка. Размеры частиц колебались в диапазоне 100-160 мкм.

На рис. 5.5 приведены результаты измерения, которые производились в течение 20-ти дней при температуре $14^{\circ} - 15^{\circ}\text{C}$. Видно, что Δp медленно понижается и выходит на асимптотическое значение - 98 мм водяного столба в течении двух недель. На пятнадцатый день поведение давления над раствором качественно меняется. Наблюдаются хаотические колебания, что, по-видимому, связано с резким повышением температуры в помещении до 20°C .

Сделанное предположение основывается на следующем. Известно, что в отличие от твердых тел жидкости и газы не могут, вообще говоря,

находиться в равновесии в поле тяжести, если они нагреты неравномерно, так как различие плотности неодинаково нагретых частиц вызывает движение (конвекцию). Равновесие оказывается возможным только в исключительных случаях, и в этих случаях наблюдается интересное явление - скачкообразное возникновение конвекции, когда градиент температуры достигает некоторого критического значения.

В работе (Сорокин В.С., 1953) показано, что равновесие возможно только тогда, когда градиент температуры во всей массе жидкости постоянен и направлен вертикально. Рассмотрена ситуация, когда в жидкости, находящейся в равновесии при постоянном градиенте температуры, по какой-либо причине возникает медленное движение. Теоретически показано, возмущения могут или монотонно затухать или монотонно нарастать. Движение может быть и устойчивым и неустойчивым.

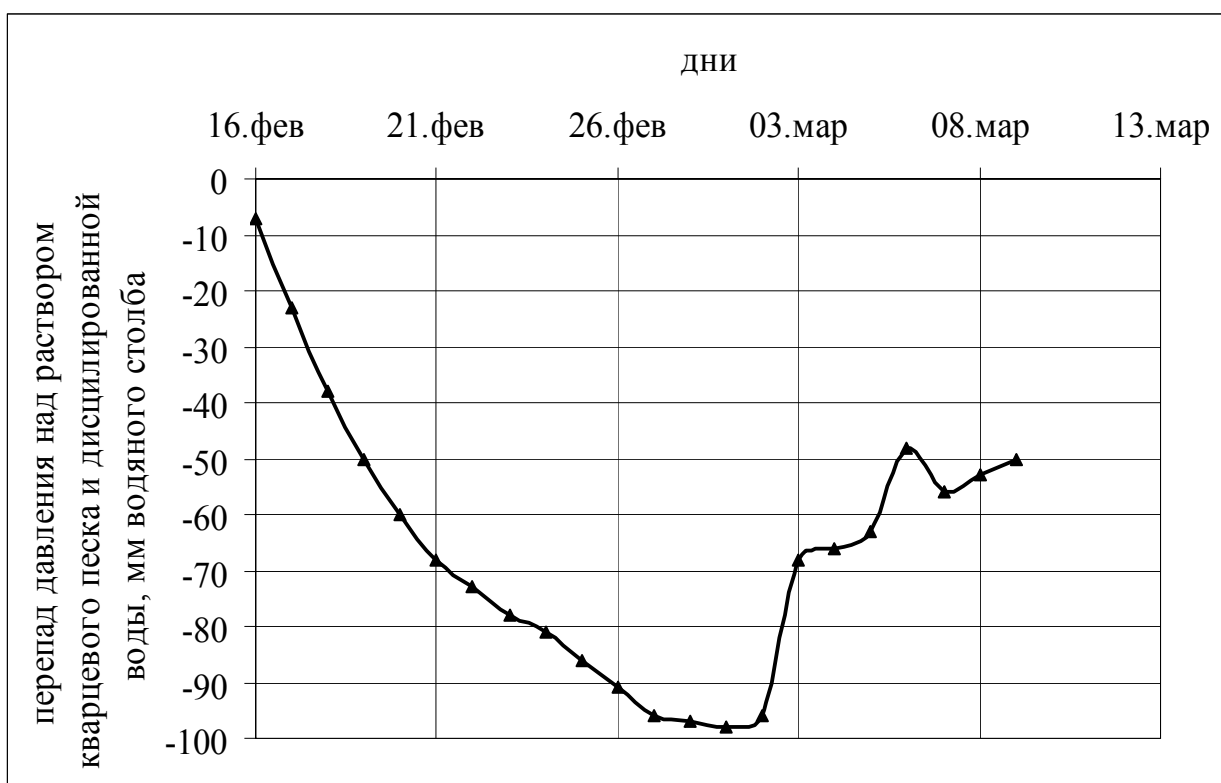


Рис. 5.5. Динамика перепада давления над раствором кварцевого песка и дисциплированной воды.

На рис. 5.6. приведен результат эксперимента для варианта, приведенного на рис. 5.5 с той лишь разницей, что влажный песок

предварительно был насыщен трансформаторным маслом. Температура поддерживалась постоянной и равнялась 16⁰С. Видно, что давление над водой падает и в течении 3-х часов стабилизируется, выходя на асимптотическое значение $\Delta p = -23$ мм водяного столба.

Сравнение кривых на рис. 5.5 и 5.6 показывают, что наличие вязкого трансформаторного масла в песке способствует более интенсивному установлению равновесного давления, причем значение давления в 4 раза меньше, чем в случае отсутствия масла.

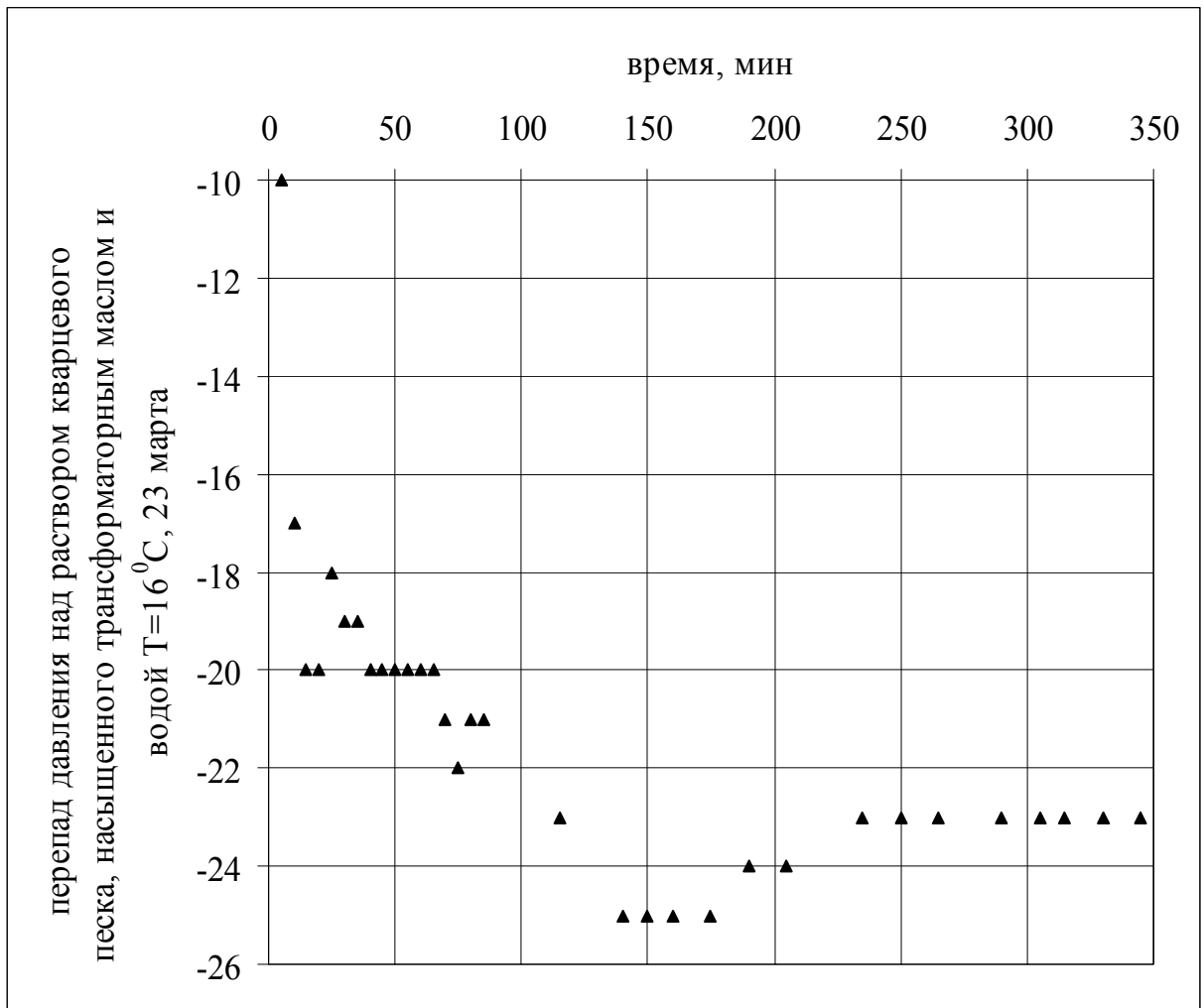


Рис. 5.6. Динамика перепада давления над раствором кварцевого песка, трансформаторного масла и дисцилированной воды.

Сказанное связано, по-видимому, с тем, что наличие вязкой жидкости в песке препятствует диффузии и как следствие способствует уменьшению осмотического давления.

На рис. 5.7 приведены результаты измерения, соответствующие рис. 5.6, с той разницей, что в песок с трансформаторным маслом из нижней части колбы предварительно был добавлен раствор порошка алюминия, воды и специального химического реагента (СХР). Объем раствора составлял примерно 5 % от объема кварцевого песка.

Измерения производились в течение 14-ти часов при температуре 16⁰С.

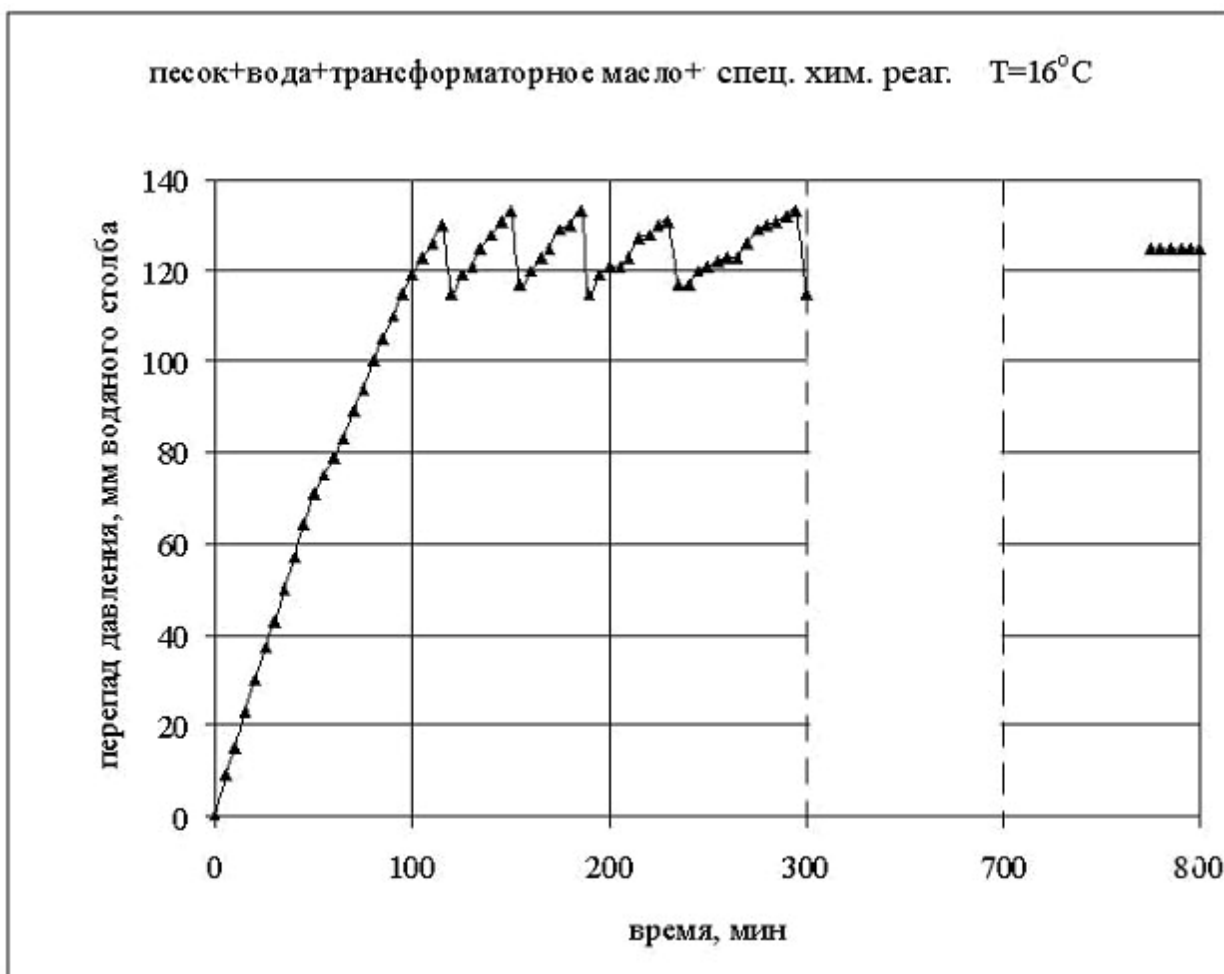


Рис. 5.7. Динамика перепада давления над раствором кварцевого песка, трансформаторного масла, СХР и дисцилированной воды.

В рассматриваемом эксперименте поведение системы кардинально изменилось. Если в предыдущих опытах давление над раствором все время падало, то сейчас давление растет. Причину увеличения давления можно понять, если проследить за поведением пористой среды в течении всего эксперимента.

На рис. 5.8 приведена картина, которая стала наблюдаться сразу после начала эксперимента. В нижней части сосуда, куда вливалась смесь алюминия СХР и воды, стали интенсивно образовываться пузырьки водорода. Образование водорода наблюдалось на протяжении всего эксперимента. Оно прекратилось когда в щелочи растворился весь остаток порошка алюминия.

В результате выделения пузырьков, как видно из рис. 5.8, в пористом образце образовалась узкая трещина вдоль всего поперечного сечения сосуда. Трещина заполнилась мелкими пузырьками водорода. Пузырьки газа и капли масла интенсивно стали выделяться из песка и всплывать на поверхность воды.

Через 1 час после начала опыта всплытие масла и газа на свободную поверхность прекратилось. На поверхности воды образовался слой масла высотой ≈ 3 мм.

Тощина трещины все время увеличивалась и в конце эксперимента трещина приняла вид, приведенный на снимке 5.9.

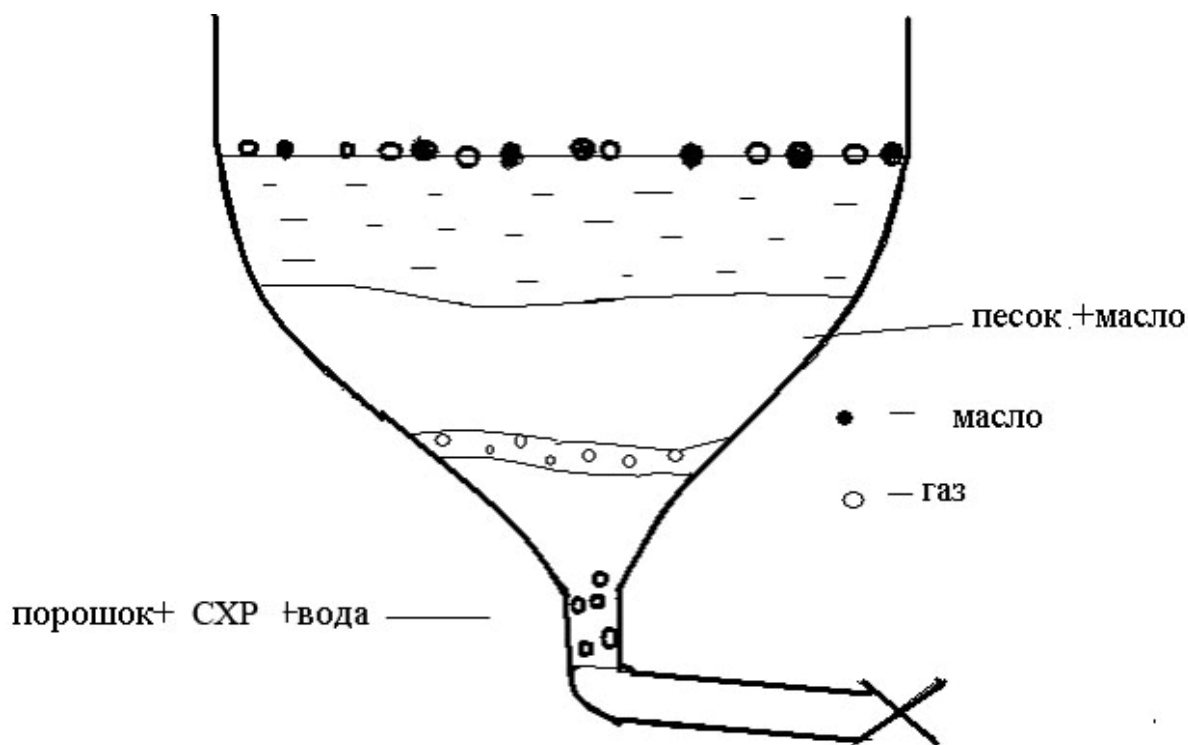


Рис. 5.8. Разделение раствора после начала эксперимента.

На дне образовавшейся воронки на протяжении всего опыта наблюдалось выделение пузырьков водорода, которые росли, слипались, толкая вверх слой пористого образца. Таким образом, образовавшийся раствор и пузырьки газа, вытесняя масло из пористой среды, способствуют осуществлению (на подобие гидроразрыва) разрыва, который условно назовем *нанодинамическим разрывом*.

Пористая среда с остатком масла, как видно из рис.8, оторвалась от стеклянного сосуда. Нижняя ее часть приняла форму сосуда, а вся пористая среда стала выглядеть как бы утрамбованной массой.

Из рис. 5.7 видно, что поднятая масса под действием химической реакции и собственного веса стала совершать периодические движения, *автоколебания*, что привело к колебаниям давления над поверхностью жидкости. С течением времени колебания затухли и давление выровнилось. Наличие нанопорошка,



Рис. 5.9. Образование трещины в результате химической реакции.

как показывает сравнение рис. 5.6 и 5.7, приводит к замедлению выхода системы на равновесное состояние.

На рис. 5.10 приведен снимок колбы, представляющей из себя модель нефтяного пласта и скважины. Кварцевый песок предварительно был насыщен трансформаторным маслом. В нижнюю часть «скважины» помещалась смесь порошка алюминия и раствор. После этого через внутреннюю трубку была внедрена ко дну колбы вода, которая продавливалась в песок трансформаторным маслом. Через 1-2 минуты после начала реакции, выделившийся газ привел к образованию узкой трещины в пористом образце вдоль всего поперечного сечения сосуда (рис. 5.10а). Через 3-4 минуты выделяющийся газ привел к увеличению трещины (рис. 5.10б). Через 10-15 минут после начала опыта выделение масла и газа на свободную поверхность прекратилось. На поверхности образовался слой масла. Таким образом, образовавшиеся пузырьки газа, повышая давление и вытесняя масло из пористой среды, способствуют осуществлению нанодинамического разрыва.



а



б

Рис. 5.10. Модель нефтяного пласта и скважины.

Технология использовалась с целью разрушения водонефтяной эмульсии на газлифтных скважинах на нескольких месторождениях Азербайджана.

При составлении проектов разработки и обустройства нефтяных месторождений необходимо располагать данными о вязкости разгазированных водонефтяных эмульсий при различной температуре в широком диапазоне обводненности (10-60 %).

Проанализируем влияние вводимого реагента на вязкость водонефтяной эмульсии, взятой из скважины № 1704 месторождения «Гумм Адасы».

На рис. 5.11 приведены данные измерений с помощью ротационного вискозиметра динамических вязкостей разделенной с помощью реагента и порошка *Al* эмульсии, взятой из этой скважины, с различным процентным содержанием воды и нефти, а также вязкости чистой нефти.

Видно, что наличие 5% воды приводит к уменьшению вязкости разделенной эмульсии по сравнению с вязкостью нефти. Вязкость же раствора воды и 5% нефти уже составляет несколько сантипуазов.

На рис. 5.12 приведены данные измерений с помощью ротационного вискозиметра динамической вязкости эмульсии, взятой из скважины до введения эмульгатора. Вязкость эмульсий значительно выше вязкости воды и нефти. Сравнение рис. 5.11 и 5.12 показывает, что с помощью вводимого реагента вязкость разделенной эмульсии снижается до уровня сравнимого с вязкостью воды.

Если принять во внимание, что добываемая в скважине №1704 жидкость содержит до 60%-80% воды, то можно сделать вывод о том, что жидкость ведет себя как идеальная. Об этом свидетельствует поведение кривых на рис. 5.11.

Изменение реологических свойств жидкости в скважине должно приводить к возрастанию дебита. Однако при сохранении на прежнем уровне объема закачиваемого газа происходит падение дебита жидкости.

Таким образом, для поддержания высокого дебита скважины необходимо регулировать расход газа. Оптимального значения объема

закачиваемого газа можно достичь, проведя промышленные замеры для определения зависимости $Q_{\text{жидкости}} (V_{\text{газа}})$.

С помощью визкозиметрического анализа изучалось раздельные влияния щелочного отхода, порошка и химиката на реологические свойства водонефтяной эмульсии. На рис. 5.13 приведены данные измерений динамической вязкости эмульсии, взятой из скважины до и после введения щелочного отхода, а также эмульсии со щелочным отходом, порошком алюминия и химикатом. Видно, что закачка щелочного отхода вдвое снижает вязкость нефти. Закачка растворенного в щелочном отходе порошка алюминия и химиката снижает вязкость нефти в четыре раза.

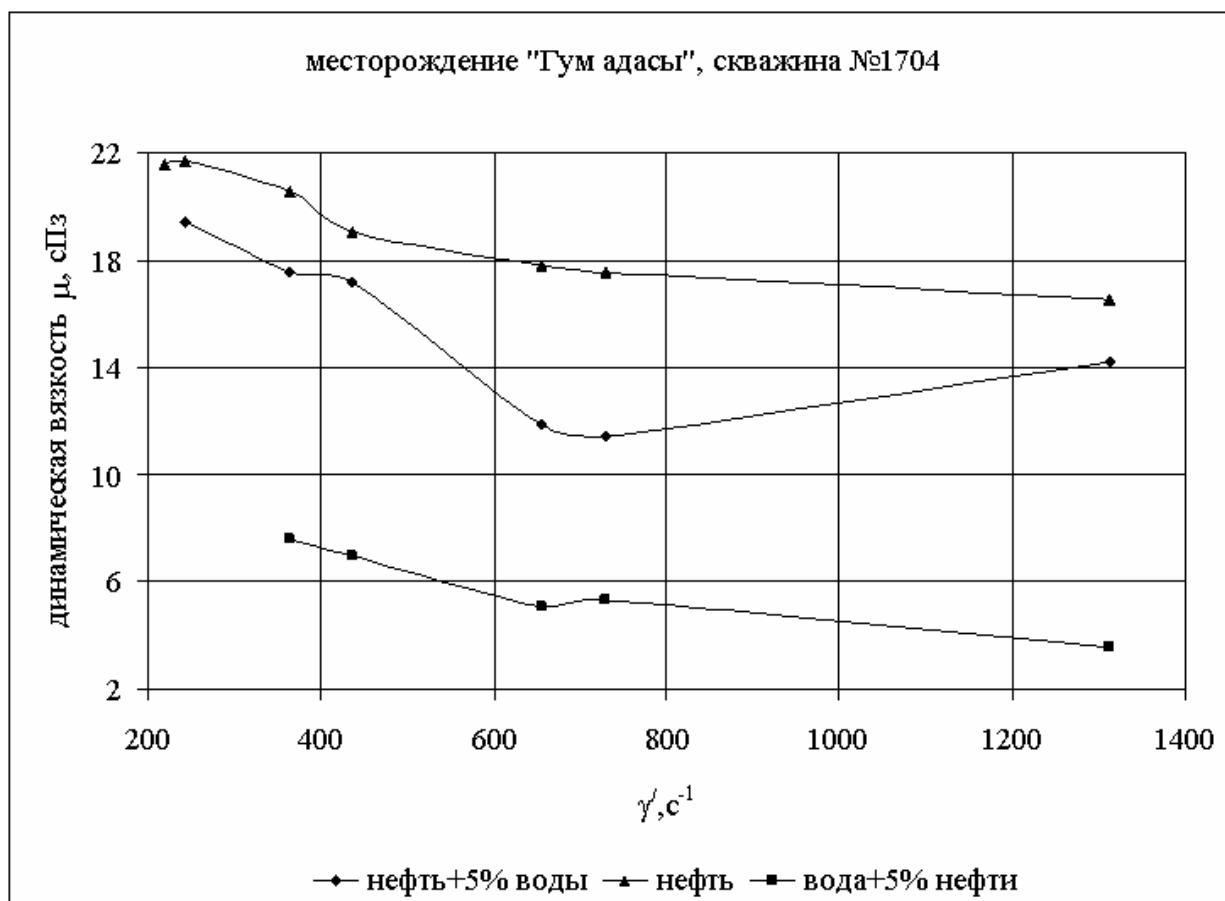


Рис. 5.11. Данные измерений динамической вязкости компонентов эмульсии, разделенной в скважине эмульсии с помощью порошка и реагента и чистой нефти при различных значениях обводненности.

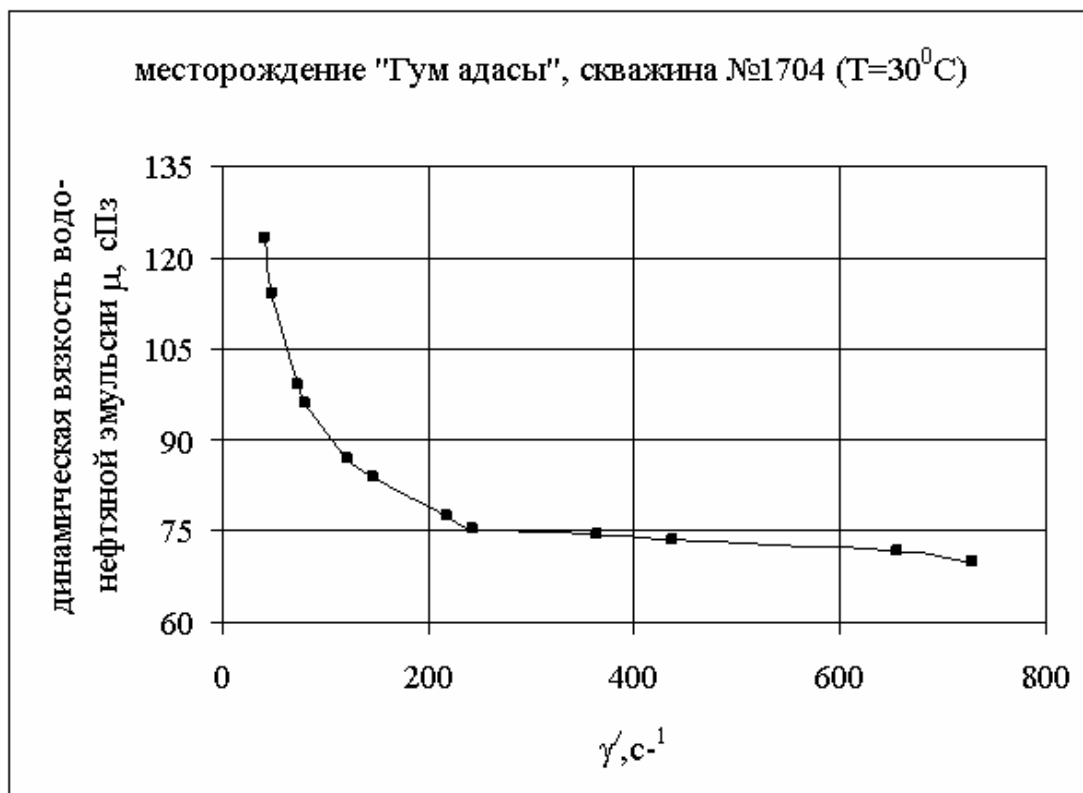


Рис. 5.12. Данные измерений динамической вязкости эмульсии, взятой из скважины до введения эмульгатора.

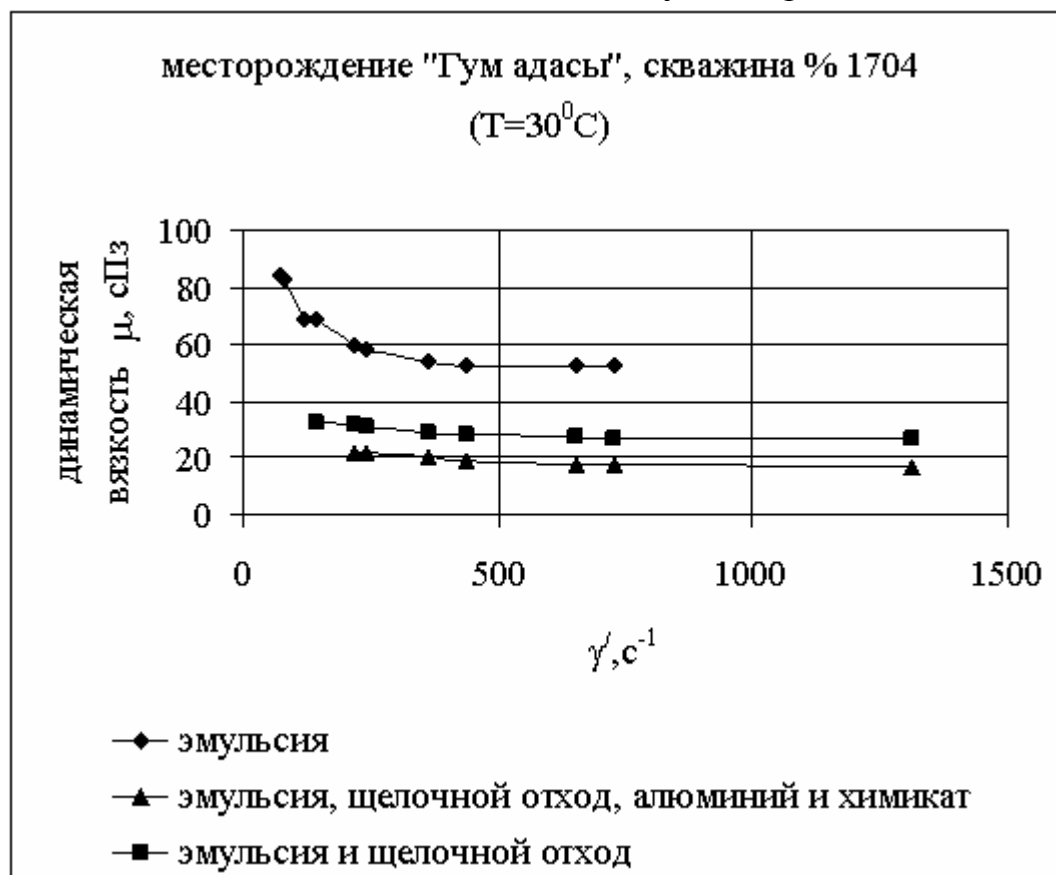


Рис. 5.13. Влияние на вязкость нефти щелочного отхода, порошка алюминия и раствора.

На основе данных лабораторных опытов были проведены промышленные испытания.

В процессе работы скважины до и после добавления порошка алюминия и химиката неоднократно брались пробы добываемой в скважине жидкости с целью определения процентного содержания нефти в суммарном объеме жидкости и вязкости жидкости и отдельных ее компонентов по предлагаемым выше формулам.

Анализ проб подтвердил результаты лабораторных опытов об интенсивном разделении эмульсии уже в затрубном пространстве после введения предлагаемых добавок. Если чистый щелочной отход приводит к разделению в соотношении 5%, то порошок алюминия и раствор – в 8%.

Результаты промышленных наблюдений до проведения мероприятия приведены на рис. 5.14.

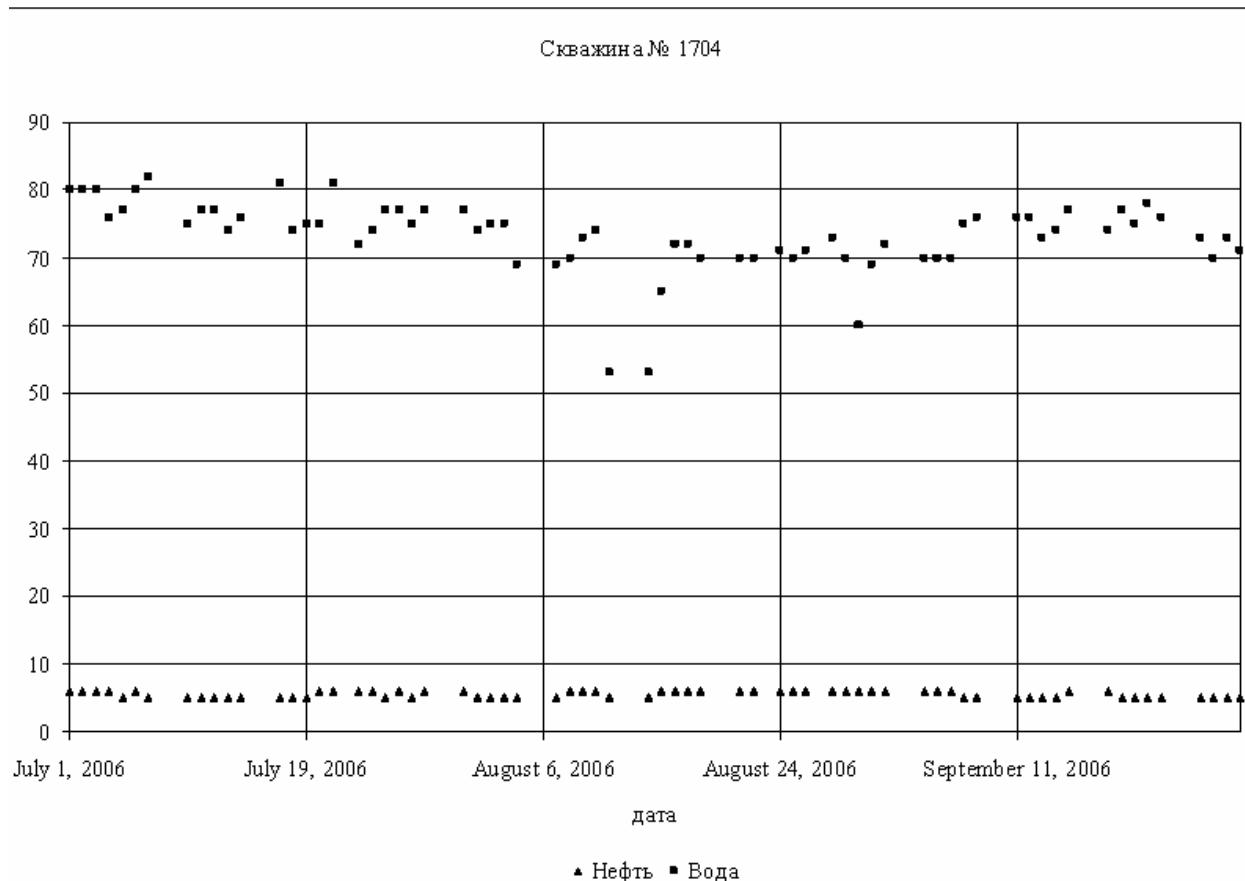


Рис. 5.14. Результаты промышленных наблюдений до закачки порошка с раствором.

На рис. 5.15 приведена динамика во времени дебита нефти до и после введения порошка и химиката. Внедрение реагента завершилось 5-го октября. После чего производилась закачка щелочного отхода.

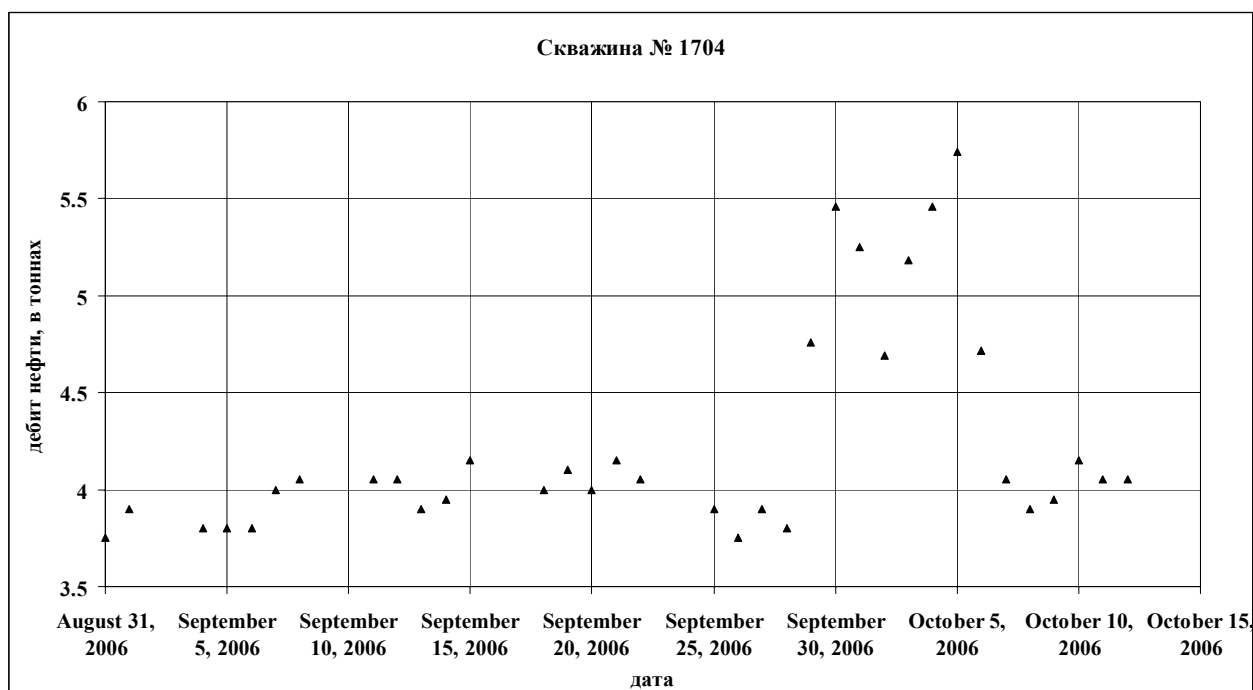


Рис. 5.15. Результаты промысловых наблюдений до и после введения порошка и раствора.

С 6-го октября в скважину закачивался чистый щелочной отход. Остатки порошка и химиката оказывали еще несколько дней свое влияние на призабойную зону скважины. 9-го октября разделение жидкости происходило в соотношении 7% нефти и 93% воды, а с 10 октября – соответственно 5,5%-94,5%.

При построении кривых за основу брались замеры суммарного объема добываемой жидкости и данные проб, взятых из скважины, о процентном соотношении нефти.

Необходимо отметить, что работы некоторых скважин сопровождались интенсивным гидратообразованием в стволе скважины. Применение разработанной Ф.Б.Нагиевым методики (F.B.Nagiyev, R.Kh.Mustafin, 2007) позволило предотвратить гидратообразование. Кроме того, предложенный раствор, содержащий порошок алюминия, легко очищает поверхности от нефтяных загрязнений.

В среднем за один день только с одной скважины с помощью предлагаемого реагента удалось добыть дополнительно 1 тонну нефти.

Стоимость используемого специального реагента по сравнению с известными реагентами значительно меньше. Вместо порошка алюминия, как показали дальнейшие исследования, можно применять отходы алюминия, алюминиевые изделия, банки и т.д.

Использование порошка алюминия в нагнетательных скважинах при закачке воды приводит к значительному повышению пластового давления, создавая эффект гидроразрыва (см. рис. 5.9) и способствует эффективному вытеснению нефти.

Результаты исследований докладывались на конференциях в Софии, Индонезии, Сингапуре, США, Канаде, Баку, опубликованы в статьях, перечень которых приведен в списке использованной литературы.

Литература

- Арье А.Г., Славкин В.С. О механизме нефтегазонасыщения песчаных линз // Геология нефти и газа. – 1995, № 2.
- Бортов В.Ю., Гаранин Д.И., Георгиевский В.Ю. и др. Сравнительные испытания катализаторов риформинга фирмы «АКСЕНС». Нефтехимия и нефтепереработка, 2003, вып. 2, с. 10-17.
- Буянов Р.А., Криворучко О.П. Разработка теории кристаллизации малорастворимых гидроокисей металлов и научных основ приготовления катализаторов из веществ этого класса. Кинетика и катализ, 1976, т. 17, № 3, с. 765-775.
- Годымчук А.Ю., Ильин А.П., Астанкова А.П. Окисление нанопорошка алюминия в жидкой воде при нагревании. Известия Томского политехнического университета, 2007, т. 310, № 1, стр. 102-104.
- Евстрапов А.А. Курс лекций «Нанотехнологии в экологии и медицине», 2011, 136 с.
- Ермоленко Н.Ф., Эфрес М.Д. Регулирование пористой структуры окисных адсорбентов и катализаторов. М.: Наука, 1991.
- Ильин А.П., Громов А.А., Яблуновский Г.В. Об активности порошков алюминия. Физика горения и взрыва, 2001, т. 37, № 4, с. 58–62.
- Ильин А.П., Годымчук А.Ю., Тихонов Д.В. Пороговые явления при окислении нанопорошков алюминия. Физико-химия ультрадисперсных (нано-) систем: Тезисы докл. VII Всеросс. конф. М.: Типография МИФИ, 2005, с. 178–179.
- Козлова Е.Г., Емельянов Ю.И., Красий Б.В. и др. Новые катализаторы риформинга для получения бензина с октановым числом 96-98. Катализ в промышленности, 2003, № 6.
- Корчагина Ю.И., Четверикова О.П. Методы оценки генерации углеводородов в нефтепродуцирующих породах. – М.: Недра, 1983.

- Мирзаджанзаде А.Х., Магеррамов А.М., Юсифзаде Х.Б., Шабанов А.Л., Нагиев Ф.Б., Мамедзаде Р.Б., Рамазанов М.А. Изучение влияния наночастицы железа и алюминия на процесс повышения интенсивности газовыделения и давления с целью применения в нефтедобыче. Вестник Бакинского Университета. Серия естественных наук, № 1, 2005, стр. 5-13.
- Мирзаджанзаде А.Х., Магеррамов А.М., Нагиев Ф.Б., Рамазанов М.А. Применение нанотехнологии в нефтедобыче. Труды II-ой научно-практической конференции «Нанотехнологии-производству 2005», 30 ноября-1 декабря 2005 г. Фрязино., стр. 47-52.
- Мирзаджанзаде А.Х., Магеррамов А.М., Нагиев Ф.Б. О разработке нанотехнологии в нефтедобыче. «Азербайджанское Нефтяное Хозяйство», № 10, 2005, стр. 51-65.
- Мирзаджанзаде А.Х., Бахтизин Р.Н., Нагиев Ф.Б., Мустафаев А.А. Наногидродинамические эффекты на основе применения микрозародышевой технологии. «Нефтегазовое дело», том 3, 2005, стр. 311-315.
- Мирзаджанзаде А.Х., Шахбазов Э.Г., Шафиев Ш.Ш., Нагиев Ф.Б., Османов Б.А., Мамедзаде Р.Б. Нанотехнология в нефтегазодобыче: исследования, внедрение и результаты. Сборник тезисов. Хазарнефтгазятаг - 2006. Международная научно-практическая конференция 25-26 октября, 2006, стр. 47.
- Нагиев Ф.Б. Нелинейные колебания растворимых газовых пузырьков в жидкости. Изв.АН Аз.ССР, сер.ф.-тех и мат. наук, № 1, 1985, с. 136-140.
- Нагиев Ф.Б., Хабеев Н.С. Динамика растворимых газовых пузырьков. Известия АН СССР, Механика жидкости и газа, № 6, 1985, с. 52-59.
- Неймарк И.Е. Основные факторы, влияющие на пористую структуру гидроокисных и окисных адсорбентов. Коллоидный журнал, 1982, т. 4, № 4, с 780-783.
- Нигматулин Р.И. Основы механики гетерогенных сред. М., «Наука», 1978, 336 с.
- Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. Ч I, М., «Наука», 1987, 464 с.

Попов И.Ю., Чивилихин С.А., Гусаров В.В. Модель течения структурированной жидкости через нанотрубку: <http://rusnanotech09.rusnanoforum.ru/Public/LargeDocs/theses/rus/poster/04/Chivilikhin.pdf>.

Патент РФ № 2158396. Способ сжигания металлосодержащих горючих. Мазалов Ю.А., 2000.

Патент РФ № 2165388. Способ получения водорода. Мазалов Ю.А., 2000.

Патент РФ по заявке № 2003119564 от 02.07. 2003. Способ изготовления состава. Черноиванов В.И., Мазалов Ю.А., Соловьев Р.Ю. и др.

Пресс-релиз на сайте Университета Висконсин-Мэдисон. Models present new view of nanoscale friction, 25.02.2009.

Проскуровская Л.Т. Физико-химические свойства электровзрывных ультрадисперсных порошков алюминия: Дис. к.х.н., Томск, 1988, 155 с.

Сорокин В.С. Вариационный метод в теории конвекции. Прикладная математика и механика. Том XVII, 1953, с. 39-48.

Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1994, 608 с.

Суетин М.В., Вахрушев А.В. Молекулярно-динамическое моделирование адсорбции, хранения и десорбции метана управляемыми нанокапсулами". Всероссийская конференция с международным Интернет-участием "От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к Наноиндустрии", Ижевск, с. 112, 08/04/2009.

Сюняев З.И., Сюняев Р.З., Сафиева Р.З. Нефтяные дисперсные системы. –М.: Химия, 1990.

Фичини Ж., Ламброзо-Бадер Н., Депензе Ж-К. Основы физической химии. – М.: Мир, 1972.

Френкель Я.И. УФН, 1941, т.25, вып.1, стр. 1-18.

Химическая энциклопедия. Под ред. И.Л.Кнунянца. М.: Советская энциклопедия, 1990, т. 1, 2.

Bakajin Olgica, Duke Thomas A. J., Tegenfeldt Jonas, Chou Chia-Fu, Chan Shirley S., Austin Robert H., Cox Edward C. Separation of 100-Kilobase DNA Molecules in 10 Seconds, *Analytical Chemistry*; 73(24); 6053-6056 (2001).

Cao G., Qiao Y., Zhou Q., Chen X. *Molecular Simulation* 2008, 88, 371–378.

Chou C.-F., Austin R. H., Bakajin O., Tegenfeldt J. O., Castelino J. A., Chan S. S., Cox E. C., Craighed H., Darnton N., Duke T. A. J., Han J., Turner S. “Sorting Biomolecules with Microdevices”, *Electrophoresis*, 21 (1), 81-90 (2000) Barrat J.-L., Chiaruttini F. *Mol. Phys.* 2003, 101, 1605–1610.

Culligan, Taewan Kim, Yu Qiao. *Nanoscale Fluid Transport: Size and Rate Effects*. *NANO LETTERS*, Vol. 8, No. 9, 2008, p. 2988-2992.

Cottin-Bizonne C., Barentin C., Charlaix E. etc. Dynamics of simple liquids at heterogeneous surfaces: Molecular-dynamics simulations and hydrodynamic description. *The European Physical Journal E*, 2004, V. 15, p. 427-438.

Cottin-Bizonne C., Cross B., Steinberger A., Charlaix E. Boundary Slip on Smooth Hydrophobic Surfaces: Intrinsic Effects and Possible Artifacts. *Physical Review Letters*, 2005, V. 94, p. 056102.

Churaev N.V., Ralston J., Sergeeva I.P., Sobolev V.D. Electrokinetic properties of methylated quartz capillaries. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, V. 96, p. 265-278.

Darrigol O. Between hydrodynamics and elasticity theory: the first five births of the Navier-Stokes equations. *Archive for History of Exact Sciences*. 2002, v.56, p. 95-150.

Diskej P.A. Possible Primary Migration of Oil from Source Rock in Oil Phase // *Bull. AAPG*. – 1975. – Vol. 59, № 2.

Friction laws at the nanoscale . *Nature*, 26.02.2009.

Jason K.H., Hyung G.P., Yinmin W., Stadermann M., Artyukhin A.B., Grigoropoulos C.P., Noy A., Bakajin O. Fast Mass Transport Through Sub-2-Nanometer Carbon Nanotubes. *Science*, 2006. 312, 1034. pp. 1034-1037.

John A. Thomas, Alan J. H. McGaughey, Ottoleo Kuter-Arnebeck. Pressure-driven water flow through carbon nanotubes: Insights from molecular dynamics

simulation. *International Journal of Thermal Sciences*, 49, p. 281–289, 2010, journal homepage: www.elsevier.com/locate/ijts.

Joseph P., Tabeling P. *Phys. Rev. E*, 2005, 71, 035303.

Gairik Sachdeva, Abhay Poal, Nelson Vadassery, Sayash Kumar, Srikar Chindada, Hanasaki, I.; Nakatani, A. *J. Chem. Phys.* 2006, 124, 144708.

Hemanth Giri Rao. Will Water Flow Through Nanotubes? www.dstuns.iitm.ac.in/teaching-and-presentations/, 2010.

Gusarov V.V., Popov I.Yu. *Il Nuovo Cimento D*, 1996, v.18, №7, pp. 799-805.

Holt J. K., Park H. G., Wang Y., Stadermann M., Artyukhin A. B., Grigoropoulos C. P., Noy A., Bakajin O. Fast Mass Transport Through Sub-2nm Carbon Nanotubes. *Science*, 2006, v. 312, p. 1034-1037.

Hongfei Ye, Hongwu Zhang, Zhongqiang Zhang, Yonggang Zheng. Size and temperature effects on the viscosity of water inside carbon nanotubes. *Nanoscale Research Letters* 2011, p. 6-87, <http://www.nanoscalereslett.com/content/6/1/87>.

Huang C., Wikfeldt K.T., Tokushima T., Nordlund D., Harada Y., Bergmann U., Niebuhr M., Weiss T.M., Horikawa Y., Leetmaa M., Ljungberg M.P., Takahashi O., Lenz A., Ojamae L., Lyubartsev A.P., Shin S., Petterson L.G.M., Nilsson A. The inhomogeneous structure of water at ambient conditions. *Proceeding of the National Academy of Sciences*; <http://www.pnas.org/content/early/2009/08/13/0904743106.abstract>.

Hummer G., Rasaiah J. C., Noworyta J. P. *Nature* 2001, 414, 188–190.

Kalra A., Garde S., Hummer G. Osmotic water transport through carbon nanotube arrays. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 2003, v. 100, p. 10175-10180.

Kotsalis E.M., Walther J.H., Koumoutsakos P. Multiphase water flow inside carbon nanotubes. *International Journal of Multiphase Flow*, 30, 2004, p. 995–1010.

Lauga E., Brenner M.P., Stone H.A. *Microfluidics: the no-slip boundary condition in Handbook of Experimental Fluid Dynamics*. New York: Springer, 2006.

Lauga E., Stone H.A. Effective slip in pressure-driven Stokes flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 2003, V. 489, p. 55-77.

Li T.D., Gao J., Szoszkiewicz R., Landman U., Riedo E. *Phys. Rev. B*. 2007. 75. 115415.

Majumder M., Chopra N., Andrews R., Hinds B. *J. Nature* 2005, 438, 44–44.

Morten Bo Lindholm Mikkelsen, Simon Eskild Jarlgaard, Peder Skafte-Pedersen. *Experimental Nanofluidics. Capillary filling of nanochannels. MIC – Department of Micro and Nanotechnology Technical University of Denmark, June 20th, 2005.*

Nagiyev F.B., Mustafin R.Kh. Using of high technologes in oil production. Intensification of oil production with aid of nanohydrodynamic effects usage. Collection of thesis International workshop “Socio-economic aspects of the energy corridor linking the Caspian Region with E.U.” Baku, Azerbaijan, April,11-12th, 2007, p. 28-37.

Natsuki T., Endo M., Tsuda H. *J. Appl. Phys.* 99 034311, 2006.

Natsuki T., Hayashi T., Endo M. *J. Appl. Phys.* 97 044307, 2005.

Navier C.L.M.H. Memoire sur les lois du mouvement des fluids. *Mémoires Académie des Sciences de l'Institut de France*. 1823, v.1, p. 389-440.

Ou J., Perot J.B., Rothstein J.P. Laminar drag reduction in microchannels using ultrahydrophobic surfaces. *Physics of Fluids*, 2004, V. 16, p. 4635-4643.

Ou J., Perot J.B. Drag Reduction and μ -PIV Measurements of the Flow Past Ultrahydrophobic Surfaces. *Physics of Fluids*, 2005, V. 17, p. 103606.

Ramazanova E.E., Shabanov A.L., Nagiyev F.B. Perspectives of nanotechnology method applications for intensification oil-gas production. Collection of thesis International workshop “Electricity Generation and emission trading in South Eastern Europe”. Sofia, Bulgaria, 21 September, 2007.

Rothstein, J. P.; McKinley, G. H. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 1999, 86, 61–88.

Semwogerere D., Morris J. F., Weeks E. R. *J. Fluid Mech.* 2007, 581, 437–451.

Skoulidas A. I., Ackerman D. M., Johnson J. K., Sholl D. S. *Phys. ReV. Lett.* 2002, 89, 185901.

Sokhan V. P., Nicholson D., Quirke N. *J. Chem. Phys.* 2002, 117, 8531–8539.

Tienchong Chang. Dominoes in Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 101, 175501, 24 October 2008.

Thomas John A. and McGaughey Alan J. H. Reassessing Fast Water Transport Through Carbon Nanotubes. *NANO LETTERS*, 2008, Vol. 8, No. 9, p. 2788-2793.

Thomas John A. and McGaughey Alan J. H. Water Flow in Carbon Nanotubes: Transition to Subcontinuum Transport. *prl* 102, *Physical Review Letters*, p. 184502-1-184502-4, 2009.

Xi Chen, Guoxin Cao, Aijie Han, Venkata K. Punyamurtula, Ling Liu, Patricia J. Yoon J., Ru C. Q., Mioduchowski A. *Compos. Sci. Technol.* 63, 1533, 2003.

Yoon J., Ru C. Q., Mioduchowski A. *J. Appl. Phys.* 93. 4801, 2003.

Yoon J., Ru C. Q., Mioduchowski A. *J. Composites B* 35, 87, 2004.

Wang C. Y., Ru C. Q., Mioduchowski A. *Phys. Rev. B* 72, 075414, 2005.

Wang Q., Varadan V. K. *Int. J. Solids Struc.* 43. 254, 2006.

Wei-xian Zhang. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *Journal of Nanoparticle Research* № 5, pp. 323–332, 2003.

Whitby M. and N. Quirke. Fluid flow in carbon nanotubes and nanopipes. Chemistry Department, Imperial College, South Kensington, London SW7 2AZ, UK. *Nature nanotechnology*, www.nature.com/naturenanotechnology, vol. 2, p. 87-94, February 2007

Uchic1 Michael D., Dimiduk1 Dennis M., Florando Jeffrey N, Nix William D. Sample Dimensions Influence Strength and Crystal Plasticity. *Science* 13 August 2004: vol. 305 №. 5686, pp. 986-989.