

На правах рукописи



Малоземов Александр Викторович

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ НА ОСНОВЕ МЕМБРАН
ИЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

05.13.18 – Математическое моделирование, численные методы и
комплексы программ

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск 2020

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Бубенчиков Алексей Михайлович

Официальные оппоненты:

Перминов Валерий Афанасьевич, доктор физико-математических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», отделение контроля и диагностики, профессор

Вахрушев Александр Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук», отдел моделирования и синтеза технологических структур Института механики УдмФИЦ УрО РАН, заведующий отделом

Моисеев Александр Николаевич, доктор физико-математических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», кафедра программной инженерии, заведующий кафедрой

Защита состоится 26 ноября 2020 г. в 10 часов 30 минут на заседании диссертационного совета НИ ТГУ.05.02, созданного на базе Института прикладной математики и компьютерных наук федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36 (НБ ТГУ, Малый конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке и на официальном сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» www.tsu.ru.

Материалы по защите диссертации размещены на официальном сайте ТГУ: <https://dissertations.tsu.ru/PublicApplications/Details/50d3f3d3-4c47-4ce1-8b5f-d44d2ae15ba3>

Автореферат разослан «___» октября 2020 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат физико-математических наук



Пауль
Светлана Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы и степень разработанности.

Технология фильтрации жидких и газовых сред с применением мембран основана на межмолекулярном взаимодействии. Другими словами, мембранное разделение представляет собой технологию, которая избирательно разделяет (фракционирует) материалы через поры и / или мельчайшие промежутки в молекулярном устройстве непрерывной структуры. Мембранные технологии в последние десятилетия получили широкое распространение в различных областях промышленности, во многом благодаря высокой эффективности, простоте эксплуатации, и относительно низкой себестоимости. С развитием нооиндустрии мембранные технологии представляют и огромный научный интерес.

Отдельную область занимают задачи разделения компонент попутного и природного газов. Особую актуальность выбранная тематика приобрела в 2016 г. Президент Российской Федерации в рамках ежегодных посланий поручил правительству РФ увеличить долю переработки вторичного углеводородного сырья. Достижение этой цели является приоритетной задачей топливноэнергетического комплекса страны. Кроме того, актуальность исследуемой тематики, обусловлена бесспорным ростом спроса на природный газ и увеличением вклада в баланс мировой экономики. Все больше отраслей промышленности в погоне за энергоэффективностью прибегают к использованию газа. В тоже время природный газ обладает явным преимуществом перед традиционными источниками энергии, когда производится оценка негативного воздействия на окружающую среду. В будущем тенденции в этом направлении продолжат рост благодаря активной разработке шельфовых месторождений. Мировые запасы природного газа имеют колоссальный объем. Так запасы в России (49,541 трлн м³), Иране (34,020 трлн м³) и Катаре (24,531 трлн м³), в сумме достигают более половины всех мировых запасов природного газового сырья. Наряду с этим за последние 25 лет на 40% выросла доля потребления природного газа в энергоемких отраслях мировой промышленности – химической, металлургической, электроэнергетике. Большинство аналитиков сходятся во мнении, что мировые объемы потребления природного и попутного нефтяного и газа неизменно будут расти на 3-4% в год. Поддержание такого высокого уровня потребления, бесспорно, должно обеспечиваться соответствующими масштабами добычи голубого топлива, и Россия в этом смысле является бесспорным лидером, установив объем добычи за прошедший 2019 г. 738 млрд м³.

Необходимость фильтрации газа вызвана присутствием в нём, кроме целевых компонентов, также и примесей, вызывающих затруднения при транспортировке либо применении. В том случае, когда речь идет о попутном нефтяном газе (ПНГ) – нестабильность состава и объема подлежащего переработке газа, высокое содержание в нём тяжелых

углеводородов, необходимость подвергать сырье существенной предварительной подготовке, делает невозможными применение ПНГ на месте добычи или транспортировку. При этом переработка традиционными классическими методами оказывается нерентабельной в силу относительно небольших объемов газа. Природный же газ, поступающий из скважин, перед подачей конечному пользователю – в котельную, ТЭЦ, на химический завод, городские газовые сети, также необходимо подготовить к транспортировке. Процесс транспортировки осложняется содержанием примесей: сероводорода, вызывающего сильную коррозию металла; паров воды, образующих при определённых условиях гидраты, препятствующие транспортировке газа.

Несмотря на то, что газоразделительные мембраны известны уже более века, только в течение последних 30 лет мембраны начали применяться в промышленном масштабе для разделения газа. Использование технологии, основанной на применении мембран, выросло по экспоненциальному показателю, с момента первого промышленного применения мембран для выделения водорода. Использование синтетических мембран, нефтегазодобывающими компаниями и нефтеперерабатывающими заводами, началось в начале 1980-х годов. Однако технологический процесс, основанный на молекулярной селективности мембран с научной точки зрения, не имел достаточной теоретической базы. Незнание аспекты влияния материала, структуры мембраны, режимов прохождения газовых компонент, на предел производительности мембраны, побудили массу исследований в этом направлении.

Теоретический подход к исследованию процессов мембранного разделения газа был предложен Верещагиным С.Н. и Фоминым В.М. и авторами ряда других исследований. Из представленного в диссертационной работе обзора теоретических исследований, можно сделать вывод, что научные подходы к описанию процесса разделения весьма разнообразны. Столь же велико и количество разделяемых пар веществ. При этом общим является то, что описание процесса разделения компонент газовых сред рассматривается в рамках механики сплошных сред, используя континуальное описание движения газовой фазы. Размеры взаимодействующих сфер при этом, имеют макроприроду. Такой подход позволяет получить *высокую производительность* мембран, но не позволяет достичь требуемого уровня селективности.

Практические исследования в этом направлении тоже ведутся. Большое внимание уделяется мембранам на основе углеродных материалов в институте теплофизики имени С.С. Кутателадзе СО РАН. Благодаря этим исследованиям удалось получить *высокоселективные* мембраны.

Таким образом, решение проблемы разработки технологий разделения газовых смесей, лежит на пути сближения практических работ

по конструированию мембран на основе наноматериалов и создания эффективных теорий для расчета проницаемости нанопористых структур.

Создание математических моделей таких структур, учитывающих особенности влияния молекулярного устройства мембраны, позволит дать теоретические рекомендации по созданию *высокоэффективных* мембран для разделения многокомпонентных сред.

В настоящей работе, по указанным ранее причинам, делается акцент на одном из перспективных направлений молекулярного разделения по отношению к паре компонентов CH_4 , Ne в технологическом процессе подготовки природного газа.

Целью диссертационной работы является моделирование процессов молекулярного взаимодействия компонентов природного газа с элементами наноструктур, являющимися составными частями газоразделительных мембран.

Для достижения цели в диссертационной работе решаются следующие задачи:

- Разработка математической модели, описывающей взаимодействие природного газа с элементами наноструктур, и проверка ее соответствия простым физическим представлениям.

- Разработка модифицированного численного метода решения системы дифференциальных уравнений, описывающих взаимодействие частиц наноструктуры и природного газа, в предложенной математической модели, обеспечивающего достижение необходимой точности в условиях относительно быстро протекающих процессов взаимодействия.

- Разработка комплекса проблемно-ориентированных программ для реализации представленной математической модели и предложенного численного метода.

- Применение предложенного численного метода для оценки влияния тепловых колебаний структуры и взаимодействия рассматриваемой молекулы газа с ближайшим окружением молекул того же газа, на распределение динамических параметров.

- Получение, на основе комплекса программ, численных результатов распределения эффективных радиусов нановолокон и их полиномиальных аппроксимаций.

- Исследование влияния геометрических особенностей нанопористых структур, а также влияния многослойности мембран на фильтрационные свойства материалов, при реализации численных экспериментов.

- Разработка методики определения проницаемости наноструктур, учитывающей весь диапазон скоростей движения атомов/молекул, на основании численного распределения эффективного радиуса структур.

- Исследование проницаемости существующих (синтезируемых) наноструктур, обладающих эффектом селективности, а именно композитного материала, составленного из нитрида бора и графена, а так

же теоретических наноструктурированных материалов: карбиновых сетей, винтовых и сетчатых полиэтиленовых наноструктур.

– Анализ полученных результатов, характеризующих внутреннюю динамику молекул водорода, кислорода, гелия и метана.

Методы исследования. Для описания процесса взаимодействия молекулярных компонент с нанопористой структурой в настоящей работе используются методы классической механики, примененные к молекулярной динамике. Особенность взаимодействия со сложной структурой описывается по закону независимости действий как сумма воздействий каждой молекулярной группы структуры на рассматриваемую среду, и как частный случай на пробную молекулу. При расчете относительной проницаемости используются статистические методы, в основе которых лежит распределение Максвелла. Для решения системы дифференциальных уравнений, описывающих взаимодействие частиц, используется модифицированный численный метод, представляющий собой комбинацию простых численных методов решения систем ОДУ.

Степень достоверности результатов исследования обеспечена строгой математической постановкой задачи. Для проверки соответствия математической модели реальным физическим процессам решаются тестовые задачи, и проверяется выполнение физических законов. Производится проверка погрешности численных методов с наперед заданной точностью.

Научная новизна:

– Предложена новая математическая модель взаимодействия элементов наноструктур с компонентами природного газа, отличающаяся от известных возможностью учета *влияния межмолекулярного взаимодействия внутри газовой среды*, а также возможностью учета *влияния тепловых колебаний системы*, обеспечивающая более точное описание реального физического процесса;

– Предложен эффективный комбинированный численный метод решения системы дифференциальных уравнений, описывающих молекулярное взаимодействие частиц, сочетающий простые численные методы, обеспечивающий достижение необходимой точности и оптимизации времени расчета характеристик предложенной математической модели;

– Впервые разработана методика расчета проницаемости исследуемых наноматериалов. Особенностью данной методики является возможность учета широкого диапазона изменения скорости частиц, при определении относительной проницаемости. Методика основана на применении распределения Максвелла к выражению, учитывающему относительное значение площади свободного прохождения молекул (атомов) через нанопоры. Указанная площадь при этом вычисляется исходя из полученных аппроксимаций распределений эффективных радиусов нановолокон;

– Получены численные результаты, позволяющие дать оценку селективных свойств синтезируемых и теоретических наноматериалов;

– Разработан комплекс проблемно-ориентированных программ для исследования фильтрационных свойств нанокompозитных материалов.

Теоретическая и практическая значимость работы. Предложена математическая модель, обеспечивающая возможность учета тепловых колебаний системы, а также возможность учета взаимодействия с ближайшим окружением молекул/атомов газа. Представлен комбинированный численный метод решения систем ОДУ описывающих физические процессы, особенностью которых является время взаимодействия. Метод позволяет решать задачи не только межмолекулярного взаимодействия, для которого, зачастую, необходимо рассматривать процесс во времени меньшем, чем период обновления термодинамического состояния газа, но и широкий класс задач относительно продолжительных процессов, при описании движения небесных тел. Применение модели также позволит использовать параметры взаимодействия пар веществ в области задач наноконструирования функциональных материалов.

Для реализации численного метода разработан комплекс программ, позволяющий рассчитывать проницаемость и селективность наноструктурированных материалов. Впервые предложено определение вероятностного распределения, характеризующего проницаемость систем, позволяющее исследовать данную характеристику не локально, а в широком диапазоне скоростей. На основе полученных численных результатов установлено влияние геометрических особенностей наноструктур на процесс фильтрации. Для пространственно сложных структур представлен диапазон предельно допустимых размеров окон проницаемости, превышение которых ведет к образованию сорбционного эффекта.

Полученные результаты, позволяют дать оценку производительности мембран с наперед заданными свойствами, и могут быть рекомендованы научно-производственным лабораториям, для создания фильтрующих элементов, являющихся частью мембран, исключая процесс синтеза низкопроизводительных наноструктур.

Личный вклад автора. Автор принимал участие в постановке задач, сборе и анализе научно-практической информации о получении, использовании и свойствах наноструктурированных материалов, построении дискретных моделей наноструктур, получении и анализе всех численных результатов, формировании выводов и заключений по эффективности использования исследуемых материалов. Автором написаны проблемно-ориентированные программы и получены свидетельства о регистрации программ для ЭВМ:

1. «Программа моделирования проницаемости полиэтиленовых наноструктур молекулами природного газа». Свидетельство №2019614935 от 16.04.2019.

2. «Программа моделирования разделения компонент природного газа карбиновой сетью». Свидетельство №2019614936 от 16.04.2019.

Положения, выносимые на защиту:

1. Математическая модель молекулярного взаимодействия атомов (молекул) газа с пространственной наноструктурой.

2. Комбинированный метод численного решения задач молекулярной динамики.

3. Методика определения проницаемости наноструктурированных материалов.

Апробация результатов диссертационного исследования проводилась на XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых международной конференции «MATEC Conferences», опубликована работа Research on permeability of carbon nanotubes 2017» (25–28 апреля 2017, г. Томск), международной конференции «EPJ of Conferences», опубликована работа «The Interaction Potential of an Open Nanotube and its Permeability: Molecular Dynamics Simulation» (19 июля 2017 г.), международной конференции «International Conference on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems (MEACS)», опубликована работа «Mathematical modelling of differential permeability of carbon nanotubes» (16–18 октября 2014 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 работ, в том числе 2 статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук (из них 1 статья в российском научном журнале, переводная версия которого входит в Web of Science), 6 статей в сборниках материалов конференций, представленных в зарубежных изданиях, входящих в Web of Science и /или Scopus, 2 публикации в сборниках материалов международных и всероссийских научной и научно-практической конференций; получено 2 свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы. Объем диссертации составляет 119 страниц машинописного текста, включая 55 рисунков, 3 таблицы. Список литературы состоит из 73 наименований, в том числе 34 на иностранном языке. 1 приложение включает 2 свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы проведенного диссертационного исследования, обозначена степень ее разработанности,

сформулированы цели и задачи, раскрыта научная новизна, обосновывается теоретическая и практическая значимость, перечислены положения, выносимые на защиту, дано краткое изложение по разделам.

В первой главе «Структурированные наноматериалы» приводится описание свойств, способов получения, проблем использования наноматериалов, исследованию проницаемости которых посвящена настоящая работа. Отдельно рассматриваются сетчатая и матричная структура из карбина, полимерные материалы: сетчатые и винтовые полиэтиленовые структуры, а так же пористый композитный наноматериал на основе графена и нитрида бора.

Во второй главе «Численная модель прохождения молекулярных газовых компонент через нанопористый материал» сформулирована математическая модель динамики перемещающейся частицы на основе методов классической механики. Представлена система уравнений движения множества подвижных молекул газовой фазы, движущихся в пористой кристаллической структуре, составленной атомами определенного сорта:

$$\frac{du_i}{dt} = \sum_{j=1}^{N_s} \frac{x_i - x_j^s}{\rho_{i,j}^s} a_{i,j}^s + \sum_{k=1, k \neq i}^N \frac{x_i - x_k}{\rho_{i,k}} a_{i,k}, \quad \frac{dx_i}{dt} = u_i, \quad (1)$$

$$\frac{dv_i}{dt} = \sum_{j=1}^{N_s} \frac{y_i - y_j^s}{\rho_{i,j}^s} a_{i,j}^s + \sum_{k=1, k \neq i}^N \frac{y_i - y_k}{\rho_{i,k}} a_{i,k}, \quad \frac{dy_i}{dt} = v_i, \quad (2)$$

$$\frac{dw_i}{dt} = \sum_{j=1}^{N_s} \frac{z_i - z_j^s}{\rho_{i,j}^s} a_{i,j}^s + \sum_{k=1, k \neq i}^N \frac{z_i - z_k}{\rho_{i,k}} a_{i,k}, \quad \frac{dz_i}{dt} = w_i, (i = \overline{1, N}). \quad (3)$$

Здесь N – множество молекул определенного сорта, N_s – количество атомов/ молекул/ молекулярных групп в структуре пористого материала, m – масса перемещающихся молекул данного сорта.

Описано межмолекулярное взаимодействие, приведены различные вариации определения потенциала взаимодействия молекул, предложенные авторами многочисленных исследований, и приведено обоснование использования классического потенциала Леннарда-Джонса. В этом случае ускорения, генерируемые силами от воздействия конкретного атома структуры, а также от отдельной молекулы окружения, определены следующим образом:

$$a_{i,j}^s = \frac{24\epsilon^s}{m\rho_{i,j}^s} \left(\frac{\sigma^s}{\rho_{i,j}^s} \right)^6 \left[2 \left(\frac{\sigma^s}{\rho_{i,j}^s} \right)^6 - 1 \right], \quad (4)$$

$$a_{i,k} = \frac{24\epsilon}{m\rho_{i,k}} \left(\frac{\sigma}{\rho_{i,k}} \right)^6 \left[2 \left(\frac{\sigma}{\rho_{i,k}} \right)^6 - 1 \right],$$

а расстояния между центрами атомов и молекул:

$$\begin{aligned}\rho_{i,j}^s &= \left[(x_i - x_j^s)^2 + (y_i - y_j^s)^2 + (z_i - z_j^s)^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \\ \rho_{i,k} &= \left[(x_i - x_k)^2 + (y_i - y_k)^2 + (z_i - z_k)^2 \right]^{\frac{1}{2}}.\end{aligned}\tag{5}$$

В соотношениях (4) величины σ , ε , σ^s , ε^s найдены как средние арифметические дистанций от центров молекул до нулевых точек потенциала и средние геометрические значения глубин потенциальных ям. Эти величины рассчитываются по компонентам газового окружения и параметрам газа и материала структуры.

Для сформулированной системы уравнений начальные условия имеют следующий вид:

При $t = 0$

$$x_i = x_i^0, \quad y_i = y_i^0, \quad z_i = z_i^0, \quad (i=1, N),\tag{6}$$

$$u_i = u_i^0, \quad v_i = v_i^0, \quad w_i = w_i^0, \quad (i=1, N).\tag{7}$$

В уравнениях (1)–(3), а также соотношении (4) наряду с координатами свободных молекул симметричным образом присутствуют координаты узлов кристаллической структуры. Эти координаты могут быть найдены в процессе решения тепловой задачи, сопряженной с задачей динамики свободных молекул. При этом вся сопряженная постановка вполне может быть разрешена современными численными методами. В настоящей работе использованы физические упрощения – координаты, определяющие положения центров атомов структуры определены аналитическим образом. Тепловые колебания охарактеризованы следующими образом:

$$\begin{aligned}x_j^s &= x_j^{s0} + \alpha \sin \omega t \sin \theta_j \cos \lambda_j, \\ y_j^s &= y_j^{s0} + \alpha \sin \omega t \sin \theta_j \cos \lambda_j, \\ z_j^s &= z_j^{s0} + \alpha \sin \omega t \sin \theta_j \cos \lambda_j.\end{aligned}\tag{8}$$

Здесь α – средняя амплитуда колебаний, ω – средняя частота, θ_j и λ_j – углы, которые образуют направление локально линейных колебаний атомов структуры по отношению к осям неподвижной системы отсчета.

В отмеченной модели принято, что в течение одного периода $T = 2\pi/\omega$ колебание происходит по отрезку прямой, расположенному под углами θ_j и λ_j к осям координат и имеющему длину 2α . Поэтому всякий раз по истечении одного периода T указанные величины выбираются с помощью датчика случайных чисел.

Приведена также математическая модель движения одиночной молекулы, являющаяся упрощением ранее представленной системы, позволяющая решить принципиальный вопрос прохождения молекул конкретного сорта через пору заданной конфигурации.

Предложен комбинированный метод решения задачи Коши, основанный на использовании стандартного метода Рунге-Кутты и метода Бутчера.

Описаны примеры, подтверждающие приемлемую точность расчетов, а так же их соответствие простейшим физическим представлениям.

Для нанополотна и туннельных пористых структур определена методика расчета относительной проницаемости и селективности туннельных нанопористых структур:

$$D(h) = \int_0^\infty \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\left(\frac{m}{2kT} V^2 \right)} V^2 \left\{ \frac{S_{np}}{h^2} \right\} dV, \quad (9)$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, m – масса молекулы (атома), h – размер ячейки, V – величина скорости молекулы (атома).

Выражение в фигурных скобках – относительное значение площади свободного прохождения молекул (атомов) через ячейку карбиновой сети:

$$S_{np}(V) = \begin{cases} 0, & h - 2r_e(V) \leq 0, \\ (h - 2r_e(V))^2, & h - 2r_e(V) > 0. \end{cases} \quad (10)$$

Под интегралом в формуле (9) стоит произведение вероятностей нахождения частицы в интервале скоростей $[V, V+dV]$ и вероятности прохождения со скоростью V .

Селективность разделения компонентов газовой смеси при этом будет определена следующим образом

$$\chi = \frac{D_1}{D_2}, \quad (11)$$

где D_1, D_2 – проницаемости мембраны по отношению к отдельным компонентам бинарной смеси.

В третьей главе Исследована клеточная карбиновая мембрана (рисунок 1, 2) в отношении прохождения атомов He и молекул CH_4 . Были

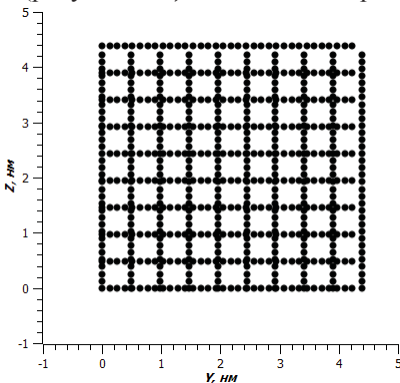


Рисунок 2 – Модель наносетчатой структуры составленная из карбиновых нитей

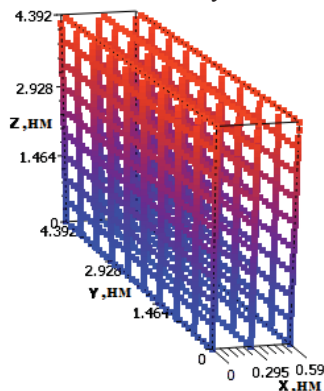


Рисунок 1 – Трехслойная наносетчатая структура карбиновых нитей

использованы методы молекулярно-динамического анализа, основанные на различиях параметров взаимодействия подвижных частиц гелия и метана с атомами углерода карбиновой структуры. Оказалось, что существует диапазон размеров клеток: $d \in 0.61 \div 0.91$ нм, обеспечивающий высокую селективность разделения метан-гелиевой смеси. Кроме этого установлено, что и проницаемость, и селективность многослойной наноструктуры не зависит от количества слоев в карбиновой матрице. Другими словами, в рассматриваемом случае, проницаемость полностью определяется характером рассеяния первого слоя.

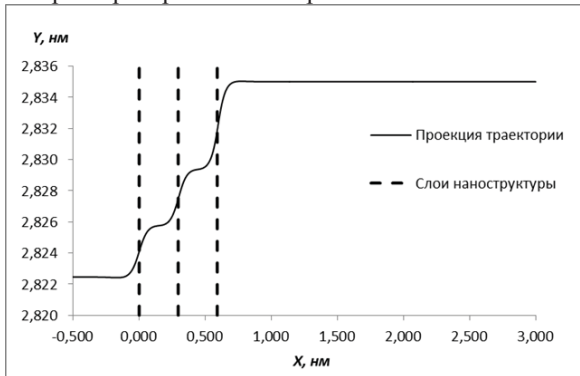


Рисунок 3 – Проекция траектории атома гелия на плоскость XY

Расчетами найден эффективный размер (радиус) сечения рассеяния карбиновой нити. Он оказался зависящим от скоростей движения частиц (подвижных молекул и атомов). Найдены полиномиальные аппроксимации этих зависимостей, которые использованы в предложенной модели определения доли прошедших молекул, т.е. при определении относительной проницаемости мембраны.

$$r_e(V, He) = 3V^3 10^{-12} - V^2 10^{-8} + 2V 10^{-6} + 0,244, \text{ нм} \quad (12)$$

$$r_e(V, CH_4) = -8V^3 10^{-14} - 2V^2 10^{-9} + 5V 10^{-7} + 0,3145, \text{ нм} \quad (13)$$

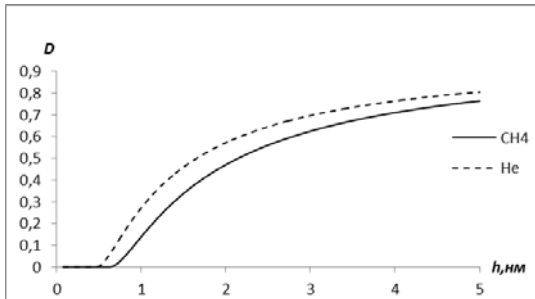


Рисунок 4 – Проницаемость сетчатой наноструктуры для метана и гелия

Видно, что с увеличением размера ячейки быстро растет доля прошедших молекул/атомов (рисунок 4), а селективность разделения метан-гелиевой смеси падает (рисунок 5). Как видно из приведенного

рисунка, высокоселективной является ячейка, имеющая размер немногим меньше одного нанометра.

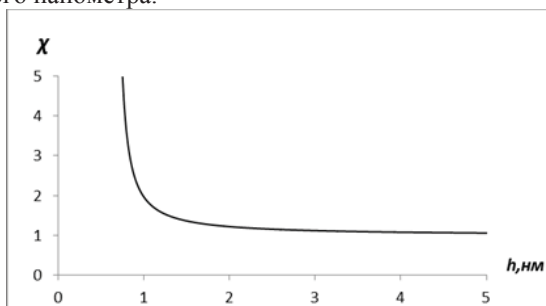


Рисунок 5 – Степень разделения метан-гелиевой смеси

Проведенные расчеты позволили утвердить закон площадей, справедливый для мембран с туннельным характером прохождения молекул. Согласно этому закону *относительная проницаемость туннельной мембраны пропорциональна отношению площади окна прохождения молекул к площади клетки регулярной сетчатой структуры.*

В четвертой главе «Исследование проницаемости полиэтиленовых наноструктур» рассмотрено применение полиэтиленовых наноструктур, состоящих из изогнутых полиэтиленовых нитей (рисунок 6 а), выстроенных в виде переплетающейся решетки (рисунок 6 б), а также структур, составленных скрученными полиэтиленовыми нитями,

ориентированными в одинаковом направлении (рисунок 7). Исследуется влияние геометрических размеров ячеек полиэтиленовой сетки, на движение молекул газовой фазы, а также влияние многослойности системы на проницаемость нанопористого слоя.

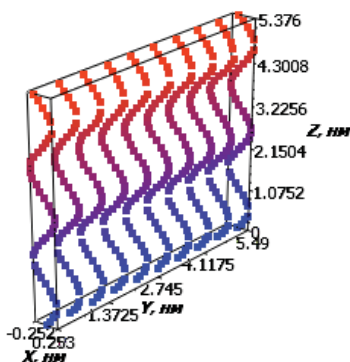


Рисунок 6 (а) – Полиэтиленовая структура

Рассматривается влияние плотности укладки наноструктурированных спиралей, составленных из полиэтиленовых нитей, на движение молекул газовой фазы.

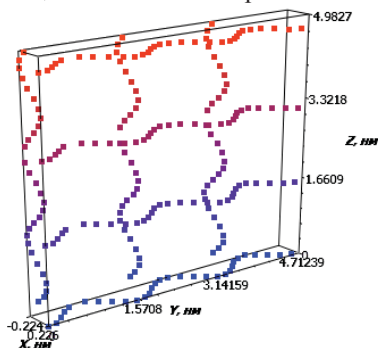


Рисунок 6 (б) – Полиэтиленовая сетчатая структура

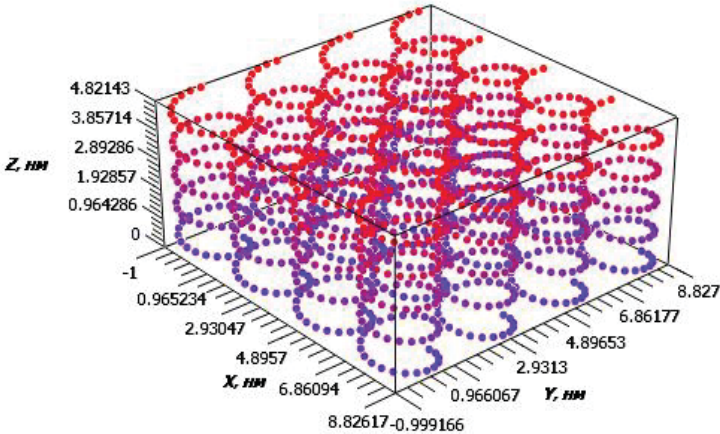


Рисунок 7 – Модель многослойной полиэтиленовой наноструктуры составленной из полиэтиленовых спиралей

Для решения дифференциальных уравнений описывающих взаимодействие частиц применяется численный метод повышенного порядка точности.

Представлены результаты расчетов распределения эффективного радиуса нановолокон $r_e(V)$ в зависимости от скорости, по отношению к гелию и метану.

Получены полиномиальные аналитические аппроксимации этих распределений, позволяющие получить оценку относительной проницаемости плоской полиэтиленовой сети.

Было так же отмечено, что пространственные сетчатые полиэтиленовые структуры в отличие от плоских карбиновых сетей проявляют геометрические особенности, приводящие к эффекту сорбции частиц, при предельных значениях размера ячеек, близких к размеру окон проницаемости (рисунок 8).

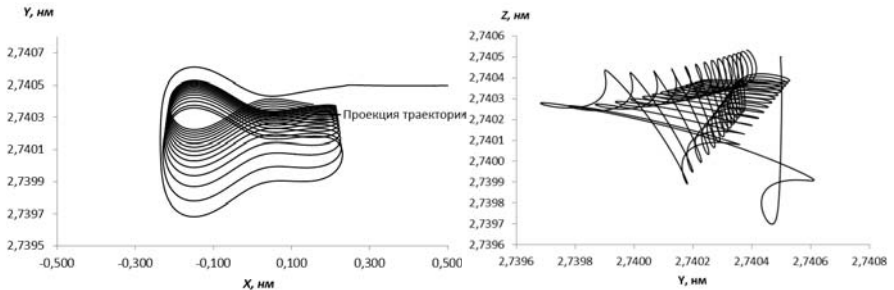


Рисунок 8 – Проекция траектории атома гелия на плоскость YZ, XY

Рассмотрена проницаемость плотной укладки полиэтиленовых спиралей в направлении перпендикулярном осям спиралей. Результаты

расчетов в этом случае показывают, что система не представляет практического интереса, поскольку не обладает выраженными селективными свойствами.

Представлена также задача движения пробной частицы по направлению оси спирали. Установлено, что при этом одному и тому же значению скорости пробной частицы соответствует несколько значений эффективного радиуса по длине нити.

Оценивается проницаемость системы, как отношение количества узлов, в которых частица проходит межмолекулярный барьер, к общему числу узлов рассматриваемой сетки (рисунок 9).

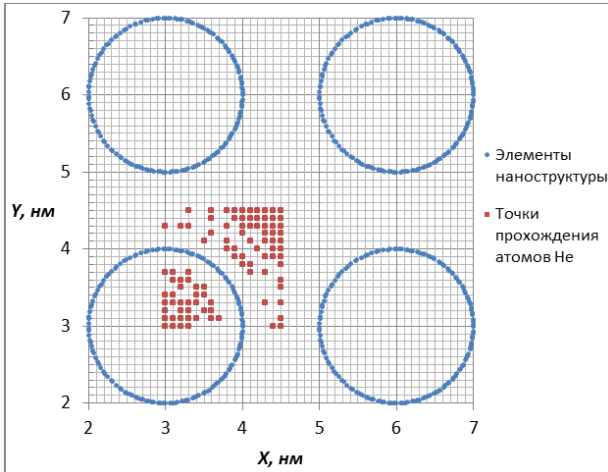


Рисунок 9 – Проницаемость полиэтиленовой наноструктуры молекулами метана при среднеквадратичной скорости. Расстояние между спиралями $L=1$ нм.

В пятой главе «Исследование проницаемости нитрида графена» проведено исследование проницаемости композитного материала, выполненного из графена и нитрида бора, молекулами метана и атомами гелия. Материал представляет собой однослойную гептогональную пористую графеновую структуру, состоящую из шестиугольных ячеек с восьмиугольными порами (рисунок 10).

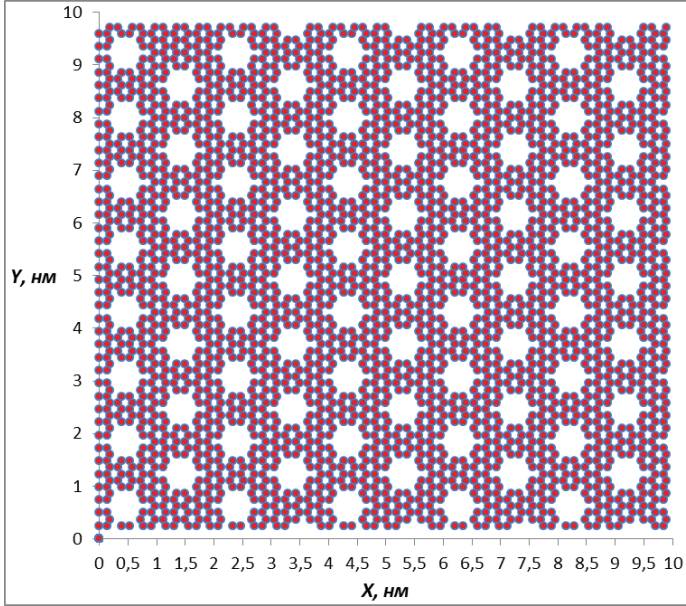


Рисунок 7 – Расположение узлов в первом слое пористой композитной структуры

Представлена математическая модель взаимодействия пробных частиц с элементами нанокompозитного материала.

$$\frac{du_i}{dt} = \sum_{j=1}^{N_C} \frac{x_i - x_j^C}{\rho_{i,j}^C} a_{i,j}^C + \sum_{m=1}^{N_B} \frac{x_i - x_m^B}{\rho_{i,m}^B} a_{i,m}^B + \sum_{k=1}^{N_N} \frac{x_i - x_k^N}{\rho_{i,k}^N} a_{i,k}^N, \quad \frac{dx_i}{dt} = u_i, \quad (14)$$

$$\frac{dv_i}{dt} = \sum_{j=1}^{N_C} \frac{y_i - y_j^C}{\rho_{i,j}^C} a_{i,j}^C + \sum_{m=1}^{N_B} \frac{y_i - y_m^B}{\rho_{i,m}^B} a_{i,m}^B + \sum_{k=1}^{N_N} \frac{y_i - y_k^N}{\rho_{i,k}^N} a_{i,k}^N, \quad \frac{dy_i}{dt} = v_i, \quad (15)$$

$$\frac{dw_i}{dt} = \sum_{j=1}^{N_C} \frac{z_i - z_j^C}{\rho_{i,j}^C} a_{i,j}^C + \sum_{m=1}^{N_B} \frac{z_i - z_m^B}{\rho_{i,m}^B} a_{i,m}^B + \sum_{k=1}^{N_N} \frac{z_i - z_k^N}{\rho_{i,k}^N} a_{i,k}^N, \quad \frac{dz_i}{dt} = w_i, (i = \overline{1, N}). \quad (16)$$

Здесь N_C , N_B , N_N – соответственно количество атомов углерода азота и бора, составляющих композитную мембрану;

$r_j^C = (x_j^C, y_j^C, z_j^C)$, $r_j^B = (x_j^B, y_j^B, z_j^B)$, $r_j^N = (x_j^N, y_j^N, z_j^N)$ – радиус векторы атомов углерода, азота и бора;

$a_{i,j}^C, a_{i,m}^B, a_{i,k}^N$ – ускорения, которые приобретает i -я частица пучка под действием атомов углерода, бора и азота, находящиеся соответственно в позициях j , m и k .

Величины этих ускорений рассчитываются на основе LJ -потенциала, правила Лоренца-Бершело и данных о парных взаимодействиях однородных молекул и атомов.

Система (14)-(16) дополняется необходимыми начальными условиями для координат и скоростей подвижных частиц и интегрируется численно по схеме, описанной в главе 2.

Проницаемость системы оценивается как отношение количества узлов, в которых частица проходит межмолекулярный барьер, к общему числу узлов рассматриваемой сетки.

Существование окна проницаемости наглядно представлено на рисунке 11, 12.

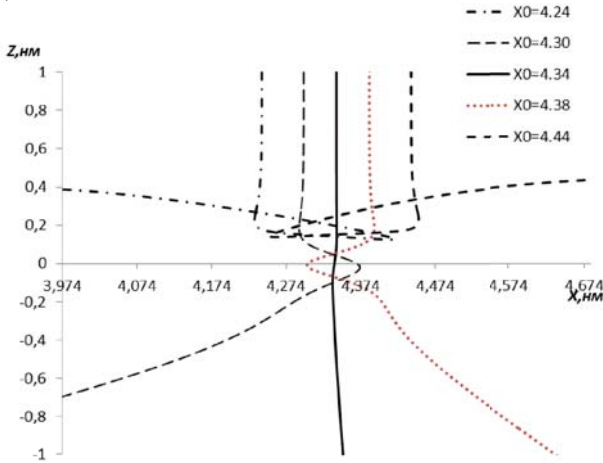


Рисунок 8 – Проекция траектории атомов гелия смещенных в начальный момент времени от центра поры при средней квадратичной скорости.

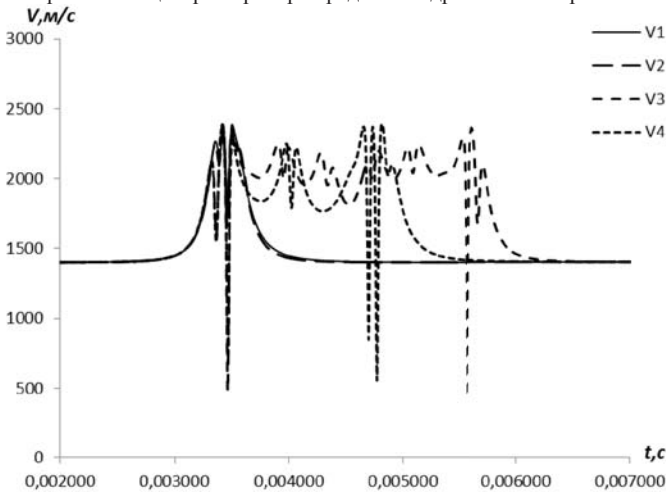


Рисунок 12 – Скорость атома гелия при взаимодействии с элементами пористого графена.

Полученные результаты, позволяют прийти к выводу, что исследуемый материал обладает высокой селективностью по отношению к метан-гелиевой смеси, поскольку является абсолютно непроницаемым для молекул метана. В тоже время фильтр, элементом которого будет являться этот материал, будет являться низкопроизводительным, поскольку проницаемость для гелия составила 2,7%.

В заключении подведены итоги диссертационного исследования. Дается заключение о выполнении поставленных целей и задач, степени освоенности положений, выносимых на защиту. Подводя общий итог, можно сделать вывод, что композитная мембрана графена нитрида бора обладает наибольшей селективностью, но невысокой производительностью по отношению к природному газу. Мембраны на основе полиэтилена лишь в случае идеальной укладки молекул при минимальном сближении спиралей показывает высокую селективность разделения метан-гелиевых смесей. Клеточная карбиновая мембрана, является оптимальной среди рассматриваемых мембран и может быть использована в качестве фильтра для селективного разделения компонент природного газа.

Результаты исследования дают право говорить о наличии теоретической и практической ценности настоящей диссертационной работы и могут служить основой для перспективных исследований в области нанофильтрации, в том числе в случае обобщения модели на взаимодействия полярных молекул, для увеличения возможного числа разделяемых веществ.

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук:

1. Бубенчиков А. М. Исследование проницаемости карбиновых сетей / А. М. Бубенчиков, М. А. Бубенчиков, **А. В. Малоземов**, В. В. Овчаренко // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2019. – Т. 61, № 11. – С. 8–14. – 0,64 / 0,16 а.л.

в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:

Bubenchikov A. M. Selective Permeability of Carbyne Membranes / A. M. Bubenchikov, M. A. Bubenchikov, **A. V. Malozemov**, V. V. Ovcharenko // Russian Physics Journal. – 2019. – Vol. 61, № 11. – P. 1956–1963. – DOI: 10.1007/s11182-019-01624-z.

2. Клыков И. И. Движение молекул через открытую карбоновую трубку / И. И. Клыков, В. А. Коробицын, А. В. Малоземов, О. В. Усенко // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т. 57, № 8/2. – С. 161–164. – 0,44 / 0,11 а.л.

Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ:

3. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2019614935. Программа моделирования проницаемости полиэтиленовых наноструктур молекулами природного газа / Бубенчиков М. А. (RU), **Малоземов А. В.** (RU), Колыхалова О. Э. (RU); правообладатель: Малоземов А. В. (RU). Заявка № 2019613469; дата поступления – 02.04.2019; дата государственной регистрации в Реестре программ для ЭВМ – 16.04.2019.

4. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2019614936. Программа моделирования разделения компонент природного газа карбиновой сетью / Бубенчиков М. А. (RU), **Малоземов А. В.** (RU); правообладатель: Малоземов А. В. (RU). Заявка № 2019613468; дата поступления – 02.04.2019; дата государственной регистрации в Реестре программ для ЭВМ – 16.04.2019.

Статьи в сборниках материалов конференций, представленных в изданиях, входящих в Web of Science и Scopus

5. Bubenichikov M. A. Research on permeability of carbon nanotubes [Electronic resource] / M. A. Bubenichikov, **A. V. Malozemov**, A. A. Sherstobitov // MATEC Web of Conferences. – 2017. – Vol. 110 : International Youth Scientific Conference on Heat and Mass Transfer in the Thermal Control System of Technical and Technological Energy Equipment, HMTTSC 2017. Tomsk, Russian Federation, April 26–28, 2017. – Article number 01016. – 5 p. – DOI: 10.1051/mateconf/201711001016. – URL: https://www.matec-conferences.org/articles/mateconf/abs/2017/24/mateconf_hmt2017_01016/mateconf_hmt2017_01016.html (access date: 26.06.2020). – 0,36 / 0,12 а.л. (Scopus).

6. Bubenichikov M. A. The interaction potential of an open nanotube and its permeability: molecular dynamics simulation [Electronic resource] / M. A. Bubenichikov, A. I. Potekaev, A. M. Bubenichikov, O. V. Usenko, **A. V. Malozemov**, E. A. Tarasov // EPJ Web of Conferences. – 2016. – Vol. 110 : Conference on Thermophysical Basis of Energy Technologies. Tomsk, Russia, October 13–15, 2015. – Article number 01061. – 9 p. – DOI: 10.1051/epjconf/201611001061. – URL: https://www.epj-conferences.org/articles/epjconf/pdf/2016/05/epjconf_toet2016_01061.pdf (access date: 26.06.2020). – 0,34 / 0,06 а.л. (Web of Science).

7. Bubenichikov M. A Permeability of the regular structure from spherical nanoparticles [Electronic resource] / M. A. Bubenichikov, A. M. Bubenichikov, A. A. Sherstobitov, **A. V. Malozemov**, Y. A. Khudobina // AIP Conference Proceedings. – 2016. – Vol. 1783 : International Conference on Advanced Materials with Hierarchical Structure for New Technologies and Reliable Structures. Tomsk, Russia, September 19–26, 2016. – Article number 02019. – 4 p. – DOI: [10.1063/1.4966312](https://doi.org/10.1063/1.4966312). – URL: <https://aip.scitation.org/doi/pdf/10.1063/1.4966312> (access date: 26.06.2020). – 0,6 / 0,25 а.л. (Web of Science).

8. **Malozemov A. V.** Mathematical Modelling of Differential Permeability of Carbon Nanotubes [Electronic resource] / A. V. Malozemov,

M. A. Bubenchikov // International Conference on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems (MEACS) : proceedings paper. Tomsk, Russia, October 16–18, 2014. – 2015. – Article number 6986887. – 4 p. – DOI: 10.1109/MEACS.2014.6986887. – URL: <https://ieeexplore.ieee.org/document/6986887> (access date: 26.06.2020). – 0,2 / 0,1 а.л. (*Web of Science*).

Публикации в прочих научных изданиях:

9. Бубенчиков М. А. Исследование влияния геометрических размеров нанотрубок на молекулы газа / М. А. Бубенчиков, **А. В. Малоземов**, А. В. Завьялова, А. А. Шерстобитов // Наука и образование: сохраняя прошлое, создаем будущее : сборник статей IX Международной научно-практической конференции. Пенза, 05 мая 2017 г. – Пенза, 2017. – Ч. 1. – С. 13–16. – 0,3 / 0,1 а.л.

10. Бубенчиков М. А., Проницаемость регулярной структуры из сферических наночастиц / М. А. Бубенчиков, А. М. Бубенчиков, А. А. Шерстобитов, **А. В. Малоземов**, Ю. П. Худобина // Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций : тезисы докладов международной конференции. Томск, 19–23 сентября 2016. – Томск, 2016. – С. 463–464. – 0,06 / 0,02 а.л.

11. **Malozemov A. V.** Investigating permeability of porous graphene / A. V. Malozemov // Thermal science. – 2019. – Vol. 23, Suppl. 2 : 8th All-Russian Scientific Conference on Current Issues of Continuum Mechanics and Celestial Mechanics (CICMCM). Tomsk, November 26–28, 2019. – P. S525–S530. – DOI: 10.2298/TSCI19S2525M. – 0,44 а.л. (*Web of Science*).

12. Bubenchikov M. A. Studying permeability of nanostructures obtained from polyethylene threads / М. А. Бубенчиков, А. М. Бубенчиков, **A. V. Malozemov** // Thermal science. – 2019. – Vol. 23, Suppl. 2 : 8th All-Russian Scientific Conference on Current Issues of Continuum Mechanics and Celestial Mechanics (CICMCM). Tomsk, November 26–28, 2019. – P. S463–S469. – DOI: 10.2298/TSCI19S2463B. – 0,58 / 0,19 а.л. (*Web of Science*).

Издание подготовлено в авторской редакции.

Подписано в печать 19.10.2020 г.

Отпечатано на оборудовании Издательства Томского государственного университета,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, тел. (3822) 529-849. E-mail: rio.tsu@mail.ru
Заказ 4468/1. Тираж 30 экз.