

На правах рукописи



Уколов Антон Вадимович

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ И
СТРУКТУР НА ИХ ОСНОВЕ С КОМПОНЕНТАМИ ПРИРОДНОГО
ГАЗА**

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:

Кузнецов Гений Владимирович, доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Научно-образовательный центр И.Н. Бутакова, главный научный сотрудник

Пышноград Григорий Владимирович, доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», кафедра высшей математики, профессор

Моисеева Светлана Петровна, доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», кафедра теории вероятности и математической статистики, профессор

Защита состоится 26 ноября 2020 года в 13 часов 00 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/2b0b6d26-83a0-41f2-b784-939dd55839e7>

Автореферат разослан «__» октября 2020 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат физико-математических наук

Пауль Светлана
Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы и степень разработанности.

Задача выделения легких компонент из природного газа на сегодняшний день имеет исключительно важное как фундаментальное, так и прикладное значение для различных областей современной науки и техники, таких как газовая промышленность, микроэлектроника, теплоэнергетика, экология. С фундаментальной точки зрения интерес обусловлен, в первую очередь, их первостепенной важностью для описания физических процессов, протекающих в природном газе при взаимодействии с различными структурами. Прикладное же значение определено возможностью модернизации современных энергетических и технологических установок для получения особо ценных газовых компонент.

Сегодня основными способами получения гелия остаются криогенная дистилляция и напорная адсорбция. Применение данных технологий требует огромных энергозатрат, что делает их себестоимость относительно высокой. К тому же для использования обозначенных выше методов необходимо большое содержание гелия на месторождении, что бывает достаточно редко. Более выгодным аналогом этих дорогостоящих методов является мембранный способ сепарации газов, поскольку данный способ требует значительно меньшие энергетические затраты и не требует изменения агрегатного состояния вещества. Кроме того, этот метод обходится без большого числа механизмов.

В этой связи, нанопористые материалы, как один из возможных элементов новой мембранной технологии, являются объектом множества как теоретических, так и экспериментальных работ, количество которых стремительно возрастает вследствие развития методов математического моделирования и совершенствования вычислительной техники наряду с улучшением визуализации и методов измерения экспериментальных данных.

Большой вклад в исследование различных аспектов газоразделения внесли отечественные исследователи А.К. Гейм, К.С. Новоселов, В.Я. Рудяк, С.Л. Краснолуцкий, А.В. Зайковский, С.А. Новопашин, В.М. Фомин, А.С. Верещагин, А.Ф. Сафронов и др., а также зарубежные учёные D. Wallace, W.L. Ang, A. Antony, C. Charcosset, Z. Wang, X. Zhang, J.C. Anderson, S. Joudan, E. Shoichet, L.D. Cuscito, A.E.C. Alipio, C.S. Donaldson, S. Khan, D.M. Goltz, M.D. Rudy и др.

Наиболее же значимых результатов в этом направлении удалось добиться после открытия А. Геймом и К. Новоселовым в 2004 году графена. Экспериментальные исследования показывают, что графеновая плоскость, встречающаяся на пути движения гелия, оказывает сильное воздействие на него и не пропускает атомы сквозь свою структуру. Следовательно, для возникновения фильтрации необходимо создать пустоты в материале, что даст возможность снизить энергию взаимодействия и позволит атомам и

молекулам двигаться сквозь структуру графенового полотна.

Для создания пор в наноструктурированных материалах применяют электронные пучки для возникновения точечных дефектов. Кроме того, ещё один способ образования пор основан на бомбардировке тяжелыми ионами. Однако, эти методы имеют существенный недостаток, заключающийся в том, что в результате произведенных действий в графене образуются поры заранее неизвестных размеров, что существенно снижает селективность углеродной мембраны. Существует и ещё один метод заключающийся в синтезировании разряженной графеной мембраны. Идея этого метода заключается в квантовом туннелировании, которое оказывает воздействие на мембрану путем химических реакций. Данный способ решает проблему первых двух методов, поскольку заранее определяет границы разрушения наноструктуры, однако его использование требует значительных энергозатрат.

Таким образом, проведенные на сегодняшний день исследования дают основания полагать, что углеродосодержащие материалы могут выступать в качестве основного разделительного слоя для получения особо ценных газовых компонент. Однако, следует отметить, что наряду с массой эмпирических данных о свойствах тех или иных материалов, существует реальный недостаток теоретических исследований, направленных на изучение возможности применения аллотропных модификаций углерода для фильтрации природного газа.

Этот недостаток связан в основном со сложностью в математическом описании совместного влияния механизмов переноса энергии при взаимодействии частиц. Системный многопараметрический анализ такого класса задач требует изучения влияния материалов, составляющих фильтр, пространственной геометрии структуры, а также условий движения потока частиц и возможных внешних осложняющих факторов.

Математическое моделирование способно помочь решить задачу определения проницаемости нанокомпактируемых материалов, а также рассчитать селективность в отношении тех или иных компонент газовой смеси в зависимости от скорости и направления их движения. Для корректного описания процессов взаимодействия рассматриваемых тел целесообразно воспользоваться основными принципами молекулярной динамики и потенциалами межмолекулярного взаимодействия.

Таким образом, решение поставленной задачи о выделении гелия из природного газа возможно с использованием мембранных наноструктур, но только после полного всестороннего теоретического изучения и описания характера взаимодействия молекул и атомов природного газа с углеродными мембранами.

Цель диссертационной работы заключается в разработке и исследовании математической модели взаимодействия молекул и атомов природного газа с углеродными наноструктурами. Сформулированная цель определила необходимость решения следующих основных задач:

– построить математическую модель взаимодействия компонент природного газа с пространственной нанопористой мембраной с учетом основных принципов молекулярной динамики;

– разработать модификацию численного метода решения обыкновенных дифференциальных уравнений, позволяющего с высокой точностью определять искомые характеристики предлагаемой математической модели;

– модифицировать известный потенциал В. Я. Рудяка и С. Л. Краснолуцкого на случай взаимодействия исследуемых частиц с полым сферическим объектом;

– разработать комплекс проблемно-ориентированных программ и алгоритмов для численного анализа взаимодействия молекул и атомов природного газа с углеродными наноструктурами;

– определить основные характеристики межмолекулярного взаимодействия с использованием разработанной математической модели;

– провести анализ полученных результатов на предмет прохождения молекул и атомов природного газа через углеродные наноструктуры и дать оценку возможности их применения в качестве фильтра для получения особо ценных газовых компонент.

Методы исследований. В ходе выполнения диссертационной работы для решения задачи, связанной с разработкой математической модели разделения газовых компонент использовались методы классической молекулярной динамики, численного решения дифференциальных уравнений, молекулярной баллистики.

Также, для описания межмолекулярного взаимодействия была взята модель определения энергии частицы с использованием потенциала Рудяка-Краснолуцкого. В свою очередь для повышения точности расчетов использовалась идея пересчета на каждом шаге по времени.

Основные положения, выносимые на защиту. На защиту выносятся следующие результаты исследования:

1. Математическая модель взаимодействия сферических углеродных наночастиц с компонентами природного газа.

2. Методика расчета эффективного радиуса и селективности нановолокнистых материалов.

3. Результаты численного исследования модели проницаемости наноразмерной бифуркации по отношению к наиболее вероятной скорости движения молекул и атомов.

4. Результаты численного исследования модели проницаемости алмазного нанополотна по отношению к наиболее вероятной скорости движения молекул и атомов.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Впервые разработана математическая модель описания динамического взаимодействия молекул газовых компонент со сферическими углеродными наночастицами различных размеров.

2. Впервые разработан потенциал взаимодействия молекула-полая сферическая частица, учитывающий изменение силы межмолекулярного взаимодействия за счет внутренней полости частицы.

3. Впервые предложен способ расчета проницаемости и селективности, опирающийся на идею расчета площадей свободных зон прохождения молекул через ячейку структуры однослойного нанополотна.

4. Разработана модификация численного метода предиктор-корректор, позволяющая за счет изменения шага по времени в области интенсификации взаимодействия молекул, получать искомые характеристики предложенной модели с высокой точностью.

5. С использованием разработанного комплекса проблемно-ориентированных программ впервые определена проницаемость наноразмерных бифуркационных каналов относительно молекул метана и атомов гелия, проведен анализ влияния сужения и расширения каналов на движение компонент природного газа.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Математическая модель взаимодействия компонент природного газа с пространственными нанопористыми мембранами позволяет существенно расширить класс решаемых задач в рамках развития фундаментальной теории мембранного разделения газовых смесей. Впервые продемонстрирован способ расчета проницаемости и селективности, опирающийся на идею расчета площадей свободных зон прохождения молекул через ячейку структуры однослойного нанополотна. Кроме того, отмечая необходимость развития мембранных технологий для добычи особо ценных газовых компонент, следует сказать о нехватке теоретических исследований вопросов прохождения молекул и атомов через наноструктурные ультратонкие проницаемые материалы.

Полученные результаты могут быть применены как научно-обоснованные рекомендации при разработке технического оборудования установок разделения газовых смесей, а также являться основой для дальнейших исследований в области молекулярной физики, наномеханики и нанофильтрации.

Исследования выполнялись в рамках гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 14-01-31365 мол_а, № 19-51-44002 монг_т. Кроме того, результатом выполненных работ стали регистрация программ ЭВМ № 2019614482 от 15 мая 2019, № 2019613508 от 15 апреля 2019.

Степень достоверности полученных в работе, базируется на адекватности применяемых математических выкладок реальным физическим процессам. Результаты численного анализа подтверждаются систематическими тестовыми проверками, а также определяются совпадением результатов при увеличении точности вычислений. Кроме того, важным обоснованием достоверности следует считать имеющееся качественное согласие результатов вычислений средней скорости движения атомов гелия при нормальных условиях с известным статистическим

распределением Максвелла по модулю скорости для указанной компоненты.

Личный вклад автора. При выполнении работ по теме диссертации автор лично разработал вычислительные коды, принимал непосредственное участие в постановке задач, выборе численных методик и их тестировании, обработке и анализе результатов, подготовке статей и докладов на конференциях.

Соответствие паспорту специальности. Данное диссертационное исследование выполнено в соответствии с паспортом специальности 05.13.18 – «Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ», а именно соответствует следующим областям исследования (номера соответствуют пунктам в паспорте специальности): п. 1 – Разработка новых математических методов моделирования объектов и явлений; п. 4 – Реализация эффективных численных методов и алгоритмов в виде комплексов проблемно-ориентированных программ для проведения вычислительного эксперимента; п. 5 – Комплексные исследования научных и технических проблем с применением современной технологии математического моделирования и вычислительного эксперимента.

Апробация работы. Результаты, полученные в процессе исследования были представлены на конференциях: VI Всероссийская научная конференция с международным участием «Теплофизические основы энергетических технологий» (Томск, 13 – 15 октября 2015 г.), Global Conference on Polymer and Composite Materials (16 – 18 мая 2015 г., Beijing, China), всероссийская молодежная научная конференция «Все грани математики и механики» (Томск, 25 – 28 апреля 2017 г.), III Международная конференция по актуальным проблемам физики поверхности и наноструктур (Ярославль, 9 – 11 октября 2017 г.), XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 24 – 27 апреля 2018 г.).

Публикации. По материалам диссертации А. В. Уколовым опубликовано 12 работ, в том числе 2 статьи в журналах, включённых в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук, на соискание учёной степени доктора наук (обе статьи в российском научном журнале, входящем в Web of Science), 3 статьи в сборниках материалов конференций, представленных в изданиях, входящих в Web of Science и / или Scopus, 1 статья в прочем зарубежном журнале, 4 публикации в сборниках материалов международных и всероссийских научных и научно-практических конференций; получено 2 свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 139 страницах машинописного текста, содержит 50 рисунков и 7 таблиц. Она состоит из введения, 4 глав, заключения и списка использованной литературы из 136 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, определены цель и задачи исследования, показана практическая значимость полученных результатов, а также их новизна, сформулированы положения, выносимые на защиту. Приведены структура диссертации и краткое ее содержание.

В первой главе проведен анализ существующих на сегодняшний день нанопористых структур и возможности их применения в качестве селективных нанофильтров. Показано, что аллотропные модификации углерода представляют существенный научный интерес. Значительное количество работ сегодня посвящено различным экономически выгодным способам синтеза нанопористых материалов с наперед заданными свойствами. Решение описанной выше задачи имеет большие перспективы применения в различных областях науки и техники. Так, например, уже сейчас углеродные нанопористые материалы нашли применение в задачах обогащения кислорода и водорода, восстановления CO до CO₂ и удаления углекислого газа из технологических смесей.

В тоже время вопросу применения нанокompактируемых материалов в задачах получения особо ценных компонент природного газа посвящено крайне мало работ. Следует отметить, что полученные к настоящему времени оксид графена и нитрид графена обладают регулярными порами и могут быть использованы как разделяющие слои, так и в качестве элементов в составных и комплексных мембранах. Кроме того, алмазные и алмазоподобные пленки имеют большие перспективы применения при конструировании составных мембран для разделения газов. Мембранные элементы из нанопористых углеродных материалов являются вполне подходящими для разделения газовых смесей даже в случае диффузионного режима работы этих мембран. Подробное описание физических и химических свойств материалов, пригодных для фильтрации природного газа приводится в данной главе.

Во второй главе проведен анализ существующих сегодня потенциалов межмолекулярного взаимодействия на предмет применимости в задаче получения гелия из природного газа. Проведенное исследование показывает, что применимые к использованию потенциалы качественно описывают лишь одно из физических свойств системы. Универсальный же потенциал, где каждому физическому свойству отвечает свой участок потенциальной кривой и применимый на большом спектре расстояний, на сегодняшний день отсутствует.

В исследуемой области, для больших молекул, а также наночастиц эффективным является подход атом-атомных взаимодействий. В этом подходе парный потенциал молекул есть сумма всех перекрестных атом-атомных взаимодействий. При сближении двух фуллеренов C₆₀ перекрестных атом-атомных взаимодействий будет три тысячи шестьсот и все они будут характеризоваться различными расстояниями. Также

суммирование потенциалов нивелирует различия в описании локальных взаимодействий. Поэтому при описании подобного класса задач выделяется подход, предложенный В. Я. Рудяком и С. Л. Краснолуцким, поскольку предложенный данными авторами потенциал межмолекулярного взаимодействия можно применять как в квантово-механических, так и в классических расчетах.

На основе вышеуказанного потенциала, предложен новый потенциал для описания взаимодействия молекул и атомов с полый сферической частицей:

$$\begin{aligned} \Phi_{V,r}(r) = \frac{2\pi}{rV_1} \sum_{r=12,6} \left\{ \frac{C_m}{(-m+2)(-m+4)} \left[(R_2+r)^{-m+4} - \right. \right. \\ \left. \left. -(R_2-r)^{-m+4} + (R_1-r)^{-m+4} - (R_1+r)^{-m+4} \right] + \right. \\ \left. + \frac{C_m r}{(-m+2)(-m+3)} \left[(R_1+r)^{-m+3} + (R_1-r)^{-m+3} - \right. \right. \\ \left. \left. -(R_2+r)^{-m+3} - (R_2-r)^{-m+3} \right] \right\}, C_m = 4\epsilon\sigma^m \quad (m=12, 6). \quad (1) \end{aligned}$$

Здесь V_1 – объем, приходящийся на один атом структуры. Сумма в последнем выражении состоит из двух слагаемых, отвечающих $m=12$ и $m=6$. Причем второе слагаемое берется со знаком минус.

Данный потенциал получен интегрированием по поверхности сферы и по толщине сферического слоя первичного LJ -потенциала. Ввиду исходной симметрии частицы он является центрально симметричным потенциалом. Это очень удобно при проведении практических расчетов, поскольку капсульная наночастица, содержащая десятки и даже сотни тысяч молекул или атомов в вычислениях рассматривается как один центр силового воздействия.

В третьей главе дано описание постановки задачи и рассмотрены различные методы решения задачи Коши. Приведено описание одношаговых и многошаговых методов, проведен их сравнительный анализ. Показано, что многошаговые методы позволяют повысить точность вычислений за счет использования аппроксимирующих полиномов высокого порядка точности.

В свою очередь основной идеей ньютоновской модели динамики газовой системы является описание движения пробной сферической частицы i под действием силы F_i , образованной влиянием других частиц, входящих в систему. Сила F_i , как и движение пробной молекулы, подчиняется второму и третьему закону Ньютона:

$$F_i = m\ddot{x}_i, f_{ij} = -f_{ji}, \quad (2)$$

где f_{ij} – сила, действующая со стороны молекулы i на молекулу j .

Потенциал взаимодействия на i -ю молекулу U_i определяется как сумма потенциалов для каждой пары частиц. С учетом третьего закона Ньютона, рассматривать следует только те пары частиц (i,j) для которых $i \neq j$. Тогда:

$$U_i = \sum_{i \neq j} U(r_{ij}, r_{ij}) = |\vec{r}_i - \vec{r}_j| - \text{расстояние между точками} \quad (3)$$

При описании движения совокупности молекул использовался потенциал Рудяка-Краснолуцкого. Этот потенциал, как и все другие при сближении частиц почти экспоненциально возрастает, а при удалении, наоборот, стремится к нулю. Для более качественного описания сил, используемый потенциал принято «обрезать» некоторой константой r_c . В этом случае можно записать в следующем виде:

$$U(r) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], & r \leq r_c \\ 0, & r > r_c \end{cases} \quad (4)$$

где ε – энергия одной молекулы, σ – ее эффективный диаметр. Как правило, r_c принимается равным $2,5\sigma$.

Тогда сила взаимодействия двух молекул может быть определена при помощи потенциала Рудяка-Краснолуцкого, имеющего следующий вид:

$$\frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}} = \frac{1}{m} \frac{d}{d\rho_j} \Phi_9^3(\rho_j) = \frac{1}{m} \left[\frac{d}{d\rho_j} \Phi_9(\rho_j) - \frac{d}{d\rho_j} \Phi_3(\rho_j) \right]. \quad (5)$$

Здесь ρ_{ij} – расстояние от центра наночастицы до центра пробной молекулы. А коэффициенты $\Phi_9(\rho_j)$ и $\Phi_3(\rho_j)$ находятся из соотношений (6, 7):

$$\Phi_9(\rho_j) = C_9 \left\{ \left[\frac{1}{(\rho_j - \rho_p)^9} - \frac{1}{(\rho_j + \rho_p)^9} \right] - \frac{9}{8\rho} \left[\frac{1}{(\rho_j - \rho_p)^8} - \frac{1}{(\rho_j + \rho_p)^8} \right] \right\}, \quad (6)$$

$$\Phi_3(\rho_j) = C_3 \left\{ \left[\frac{1}{(\rho_j - \rho_p)^3} - \frac{1}{(\rho_j + \rho_p)^3} \right] - \frac{3}{2\rho} \left[\frac{1}{(\rho_j - \rho_p)^2} - \frac{1}{(\rho_j + \rho_p)^2} \right] \right\}. \quad (7)$$

При этом $C_9 = \frac{4\pi\varepsilon_{12}\sigma_{12}^{12}}{45V_1}$, $C_3 = \frac{2\pi\varepsilon_{12}\sigma_{12}^6}{3V_1}$, где V_1 – объем тела,

приходящийся на один атом углерода. Потенциал (5) получен интегрированием парного LJ -потенциала по объему наночастицы. Параметры σ и ε , составляющие коэффициентов C_3 и C_9 , варьируются в зависимости от исследуемого вещества.

Таким образом, для N частиц образуется система $3N$ дифференциальных уравнений второго порядка или $6N$ дифференциальных уравнений первого порядка:

$$\dot{x}_i = u_i, \quad (8)$$

$$\dot{y}_i = v_i, \quad (9)$$

$$\dot{z}_i = w_i. \quad (10)$$

$$\dot{u}_i = -\frac{1}{m} \sum_{j=1}^N \frac{x_i - x_j}{r_{ij}} \frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}}, \quad (11)$$

$$\dot{v}_i = -\frac{1}{m} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{y_i - y_j}{r_{ij}} \frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}}, \quad (12)$$

$$\dot{w}_i = -\frac{1}{m} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{z_i - z_j}{r_{ij}} \frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}}, \quad i = 1, \overline{N}. \quad (13)$$

Здесь x_i, y_i, z_i – координаты i -ой точки; u_i, v_i, w_i – компоненты ее скорости, r_{ij} – расстояние между точками, N – число атомов или молекул, m – масса молекул; ε, σ – параметры потенциала парных взаимодействий, $\frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}}$ – радиальный градиент потенциала.

Данная система уравнений была дополнена периодическими краевыми условиями, заключающимися в том, что молекула влетает в рассматриваемую конечную область, под тем же углом и по той же траектории, по которой она вылетает из рассматриваемой области. Кроме того, что при достижении границы рассматриваемой области поле действия частицы сохраняет свое влияние на соседнюю область и находящиеся в ней частицы.

В качестве начальных условий принято, что все рассматриваемые молекулы находятся в центрах сеточных ячеек, образующихся при разбиении исследуемой области на расчетные ячейки при соответствующей средней тепловой, для каждой из компонент газа, скорости.

Вышеуказанные дифференциальные уравнения решались комбинацией явно- неявных методов Адамса–Башфорта и Адамса–Моултона, в которых используется процедура предиктор-корректор.

$$\tilde{y}_{k+1} = y_k + \frac{h}{24}(55f_k - 59f_{k-1} + 37f_{k-2} - 9f_{k-3}), \quad (14)$$

$$y_{k+1} = y_k + \frac{h}{24}(9f_{k+1}(\tilde{y}_{k+1}) + 19f_k - 5f_{k-1} + f_{k-2}). \quad (15)$$

В этой схеме $\Delta t = const$, однако шаг по исходной оси времени является переменным, $g(\tau, y)$ – определяется соотношением (17):

$$\frac{dY}{d\tau} = \chi(\tau) f(t(\tau), y(t(\tau))) = g(\tau, y(\tau)), \quad (16)$$

где

$$\chi(\tau) = \frac{dt(\tau)}{d\tau}, \quad g(\tau, y) = \chi(\tau) f(t(\tau), y). \quad (17)$$

Следует отметить, что технология получения решения в рамках указанных методов не является самостартующей, поэтому для ее запуска необходимо применение простейших инерциальных распределений, поскольку движение молекул и атомов в первые шаги по времени не оказывает существенного влияния на получаемые результаты.

В качестве проверки адекватности математической модели и схемы расчетов были проведены, и сопоставлены с известными данными, расчеты распределения Максвелла по скоростям (рис. 1).

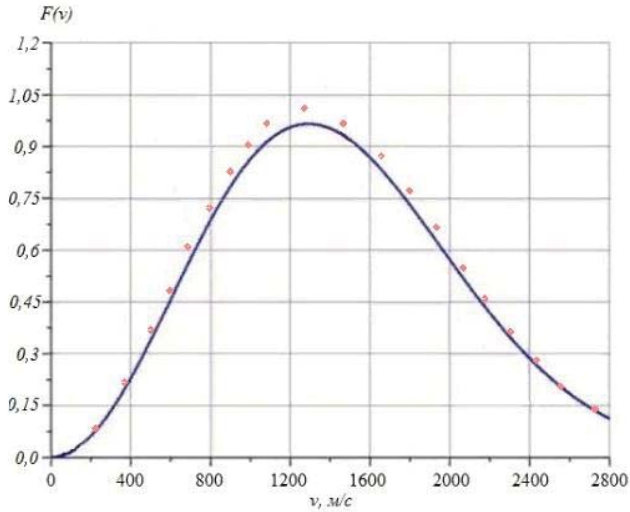


Рисунок 1 – Аппроксимация распределения Максвелла по модулю скорости

Точками на данном рисунке отмечены значения, найденные при помощи вышеописанной схемы. Следует отметить весьма качественное совпадение результатов, являющееся подтверждением справедливости предложенной математической модели к описанию движения молекул и атомов природного газа.

В четвертой главе применяя разработанную математическую модель, была решена задача описания движения молекул метана и атомов гелия через бифуркационную наноструктуру, образованную сферическими алмазными частицами (рис. 2, 3).

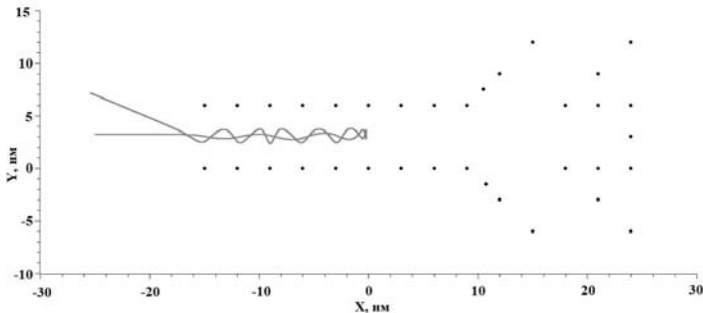


Рисунок 2 – Траектория движения молекул метана при $v_0 = 650$ м/с

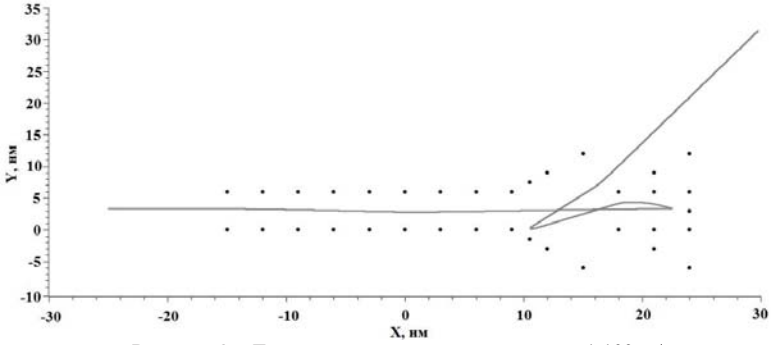


Рисунок 3 – Траектории атомов гелия при $v_0 = 1\ 100$ м/с

Как показывают расчеты, все молекулы метана возвращаются на исходную позицию, хотя если соответствующий канал сделать прямолинейным, то все молекулы свободно проходят через него. В то же время малоинерционные атомы гелия в конце концов всегда проходят через разветвление.

Кроме того, проведены аналогичные расчеты по определению селективности извилистых каналов. Рассмотрены искривленные каналы, стенки которых составлены алмазными наночастицами радиуса 4 нм. Расстояние между частицами, формирующими стенку, такое, что молекулы рассматриваемых компонент не проходят между частицами. Центры наночастиц лежат на плоских конгруэнтных кривых, моделирующих искривление канала. Если эти кривые вытянуть в линию, то плоский канал, имеющий ту же ширину, станет прямолинейным и будет пронизываемым как для гелия, так и для метана (рис. 4, 5).

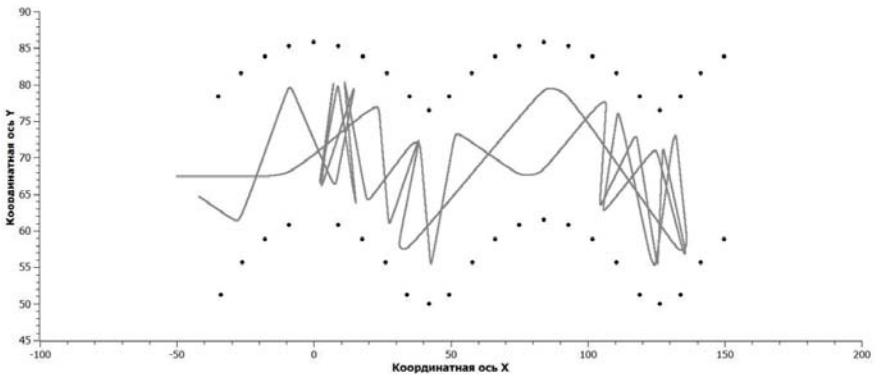


Рисунок 4 – График движения молекул метана при скорости 650 м/с

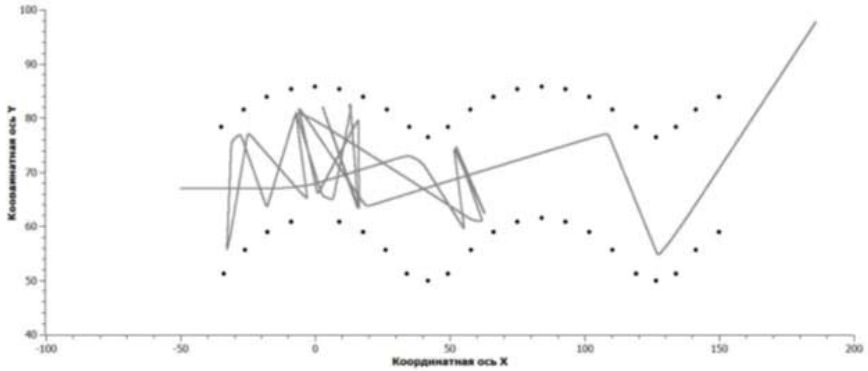


Рисунок 5 – График движения атомов гелия при скорости 1100 м/с

Как видим из рисунка, все молекулы метана возвращаются на исходную позицию, хотя искривленный канал имеет постоянную ширину и является проницаемым для молекул различного сорта. В свою очередь искривление стенок канала не является препятствием и для относительно быстрых атомов гелия, которые из-за небольшой массы перемещающейся частицы успевают прореагировать на изменения в поле потенциальных взаимодействий, образованном частицами стенок каналов. Таким образом, извилистость каналов сама по себе является фактором селективности в задачах прохождения молекул через нанопористые слои.

Кроме того, расчеты по предложенной модели показывают, что полотно, составленное из алмазных нанонитей, где каждая нить в свою очередь составлена сферическими частицами с пересекающимися объемами, не обладает физической сорбцией компонент, составляющих природный газ. Поэтому, его проницаемость может быть рассчитана в баллистическом режиме, методом стрельбы молекул.

Однако, расчеты по этому методу являются весьма трудоемкими. Поэтому, в работе был предложен метод площадей, заключающийся в том, что для каждой скорости компоненты существует свое окно проницаемости в алмазной ячейке. Эта информация сосредоточена в найденных расчетным образом зависимостях эффективных радиусов нанонитей от скоростей частиц, представленных на рисунках 6, 7.

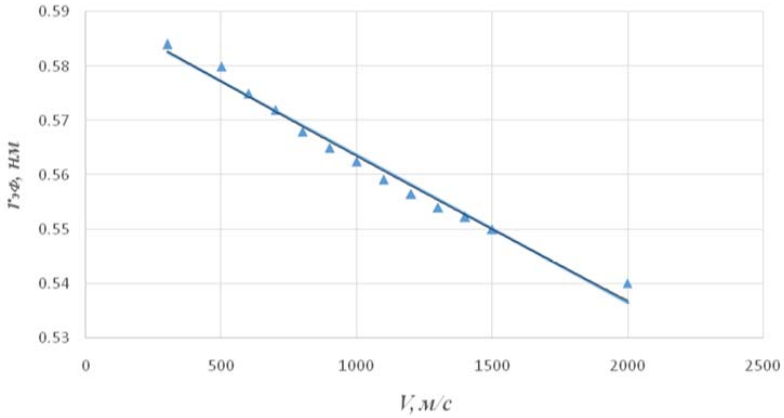


Рисунок 6 – Эффективный радиус нанонити по отношению к атому гелия

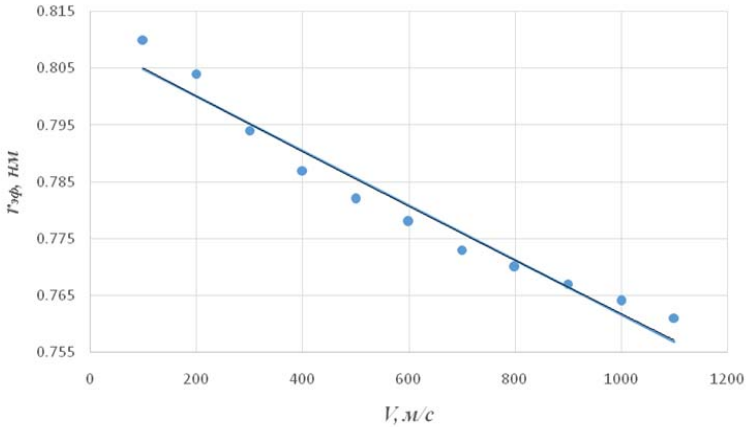


Рисунок 7 – Эффективный радиус нанонити по отношению к молекуле метана

На основе данных распределений легко найти локальный, отвечающий данной скорости, размер окна проницаемости.

В результате, имея распределение Максвелла по скоростям, можно проинтегрировать от нуля до бесконечности относительную площадь свободной зоны прохождения частиц, умноженную на вероятность нахождения частиц в диапазоне скоростей $[v, v+dv]$ и найти относительную проницаемость любой однослойной мембраны, составленной нанонитями. В частности, для нанополотна с квадратными ячейками получим:

$$D(He) = \frac{4\alpha^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} v^2 \exp(-\alpha v^2) \left\{ \frac{(h - 2r_{эф}(v, He))^2}{h^2} \right\} dv, \quad (18)$$

$$D(CH_4) = \frac{4a^2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} v^2 \exp(-av^2) \left\{ \frac{(h - 2r_{\text{эф}}(v, CH_4))^2}{h^2} \right\} dv. \quad (19)$$

Здесь h – линейный размер ячейки, S_f – площадь свободного прохождения молекул.

С использованием этого способа найдено, что полотно, выполненное из алмазных нанонитей диаметром 0,7 нм с ячейкой 2 нм является хорошим фильтром для разделения метан-гелиевых смесей.

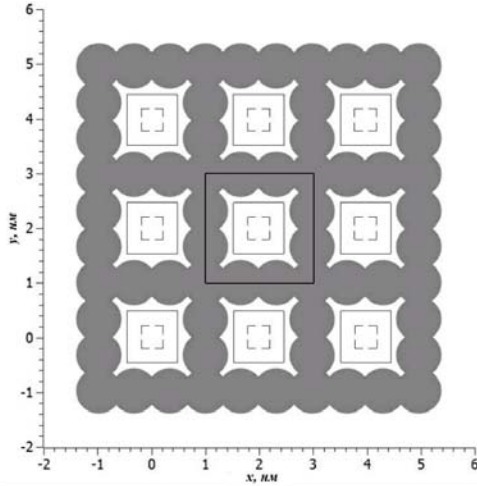


Рисунок 8 – Окна проницаемости для гелия (сплошная линия), для метана (пунктир)

Ещё одной важной задачей при описании движения молекул и атомов природного газа является определение проницаемости сквозь сужающуюся структуру однополосного гиперboloида и расширяющуюся структуру эллипсоида (рис. 9).

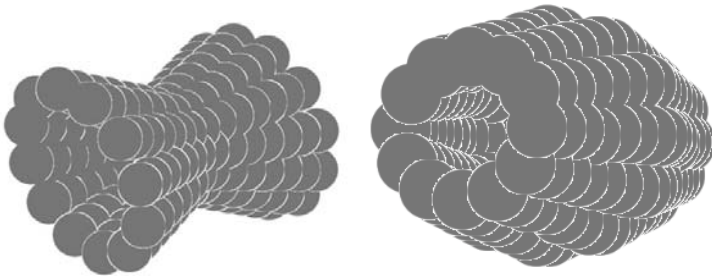


Рисунок 9 – Модели гиперboloида и эллипсоида

Помещая по одной пробной молекуле каждого типа в центр оси симметрии и организуя их движение со среднеквадратичной для каждой из компонент скоростью, можно заметить, что атомы гелия без труда преодолевают структуру гиперboloида без изменения траектории движения, даже если сместить его в любую из сторон относительно оси симметрии.

В свою очередь молекула метана обладающие сравнительно большей инерцией по сравнению с гелием, при приближении к фигуре теряет кинетическую энергию, отклоняется от прямолинейной траектории и «застревая» на входе в канал совершает хаотическое движение, после чего покидает его (рис. 10, 11).

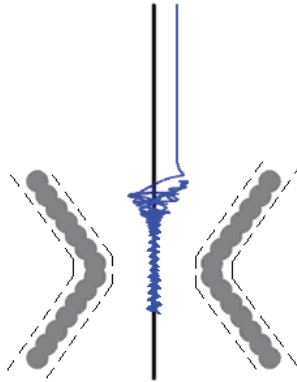


Рисунок 10 – Траектории движения атомов гелия сквозь туннель с сужением

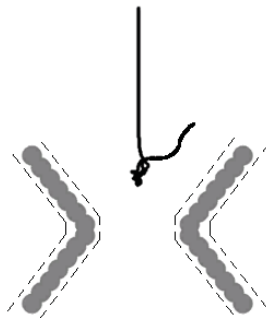


Рисунок 11 – Траектории движения молекул метана сквозь туннель с сужением

При попытке проанализировать движение атома гелия, выпущенного со среднеквадратичной скоростью вдоль оси симметрии в расширяющийся туннель, выяснилось что, попадая внутрь эллипсоида под воздействием его внешних участков, атом теряет прямолинейную траекторию и приобретает хаотический характер движения. При этом он теряет и запас энергии направленного движения и в результате покидает внутреннюю полость

эллипсоида не со стороны выхода, а со стороны входа в канал (рис. 12).

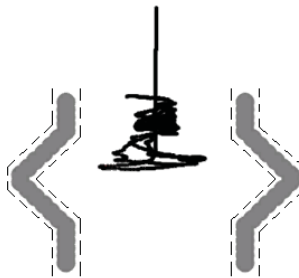


Рисунок 12 – Траектория движения атома гелия в расширяющемся туннеле

В заключении приведены основные научные результаты и выводы, полученные в диссертационной работе:

Проведено исследование новых методов получения трудно извлекаемых компонент природного газа, в частности гелия. Показано, что существующие методы являются дорогостоящими и зависимыми от месторождения и состава газовой смеси. Целесообразнее видится применение мембранного способа выделения гелия, с использованием углеродных нанокompактируемых материалов.

В работе дано описание некоторых аллотропных модификаций углерода, способов их получения, основные физико-химические свойства, а также возможности их применения в различных отраслях и целях. Отмечено, что такие структуры как графен, фуллерен и углеродные нанотрубки имеют необходимые для разделения газовых смесей свойства.

На основе анализа существующих подходов к описанию энергии межмолекулярного взаимодействия выделены группы традиционных и модифицированных методов описания взаимодействия. Показано, что потенциал В. Я. Рудяка и С. Л. Краснолуцкого является наиболее подходящим для описания динамики атомов гелия, а использование континуального подхода к описанию энергии системы дает физически качественные результаты. На основе данного потенциала был получен новый потенциал для описания взаимодействия молекул и атомов с полый сферической частицей.

Используя указанный потенциал и основное уравнение динамики построена математическая модель взаимодействия компонент природного газа с пространственной нанопористой мембраной.

Для получения искомых характеристик с высокой точностью проведено преобразование метода Адамса-Башфортса-Моултона четвертого порядка точности на случай переменного шага по времени, позволяющего сгущать сетку в области интенсификации движения.

Вышеуказанные результаты получили реализацию в виде комплекса проблемно-ориентированных программ для численного анализа взаимодействия молекул и атомов природного газа с углеродными наноструктурами. С их помощью проведены расчеты по определению эффективного радиуса алмазных наночастиц при взаимодействии с компонентами природного газа и влиянию сорбционности на проницаемость простейшего наночастицы.

Полученные результаты показывают, что физическая сорбция не влияет на скорость и траекторию движения молекул и атомов природного газа в силу кратковременного захвата движущихся частиц наноструктурой. Таким образом, режим движения компонент природного газа можно считать свободномолекулярным.

С использованием комплекса программ исследована проницаемость волнообразного и бифуркационного каналов, составленных из алмазных наночастиц. Результаты исследования показывают применимость данного материала в качестве фильтра для искомых компонент газовой смеси.

Кроме того, проведены расчеты по оценке проницаемости идеального полотна из алмазных нанонитей. Результаты показывают, что оно также может выполнять функцию основного разделительного слоя. Систематическими расчетами показано, что относительная проницаемость той или иной компоненты, есть доля площади окна проницаемости в общей площади ячейки полотна.

Полученные результаты на основе предложенной методики и комплекса программ для ЭВМ являются необходимыми научно-методическими рекомендациями и могут стать основой для разработки технических установок мембранного разделения газовых компонент. Кроме того, с помощью предложенной математической модели возможно исследование проницаемости нанокомпактируемых материалов для других компонентов природного газа, а также изучение биологических мембран и структур.

ПУБЛИКАЦИИ 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 М. А. О селективных свойствах наноразмерной бифуркации / М. А. Бубенчиков, **А. В. Уколов**, Р. Ю. Уколов, С. Жамбаа // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. – 2018. – № 51. – С. 104–116. – DOI: 10.17223/19988621/51/9. – 0.7 / 0.3 а.л.

Web of Science: Bubenchikov M. A. On the selective properties of nanoscale bifurcation / M. A. Bubenchikov, A. V. Ukolov, R. Yu. Ukolov, S. Jambaa // Tomsk state university journal of mathematics and mechanics. – 2018. – № 51. – P. 104–116.

2. Бубенчиков М. А. Исследование проницаемости углеродного нанополотна / М. А. Бубенчиков, А. М. Бубенчиков, **А. В. Уколов**, Р. Ю. Уколов, А. С. Челнокова // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. – 2019. – № 57. – С. 62–75. – DOI: 10.17223/19988621/57/5. – 0.94 / 0.2 а.л.

Web of Science: Bubenchikov M. A. Investigation of a carbon nanofabric permeability / M. A. Bubenchikov, A. M. Bubenchikov, **A. V. Ukolov**, R. Yu. Ukolov, A. S. Chelnokova // Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta-Matematika i mekhanika – Tomsk state university journal of mathematics and mechanics. – 2019. – № 57. – P. 62–75.

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ:

3. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2019614857. Программа моделирования проницаемости углеродного нанополотна молекулами природного газа / Бубенчиков М. А. (RU), **Уколов А. В.** (RU); правообладатель: Уколов А. В. (RU). – Заявка № 2019613508; дата поступления – 02.04.2019; дата государственной регистрации в Реестре программ для ЭВМ – 15.04.2019.

4. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2019615940. Определение селективности наноразмерной бифуркации / Бубенчиков М. А. (RU), **Уколов А. В.** (RU), Кольхалова О. Э. (RU); правообладатель: Уколов А. В. (RU). – Заявка № 2019614482; дата поступления – 23.04.2019; дата государственной регистрации в Реестре программ для ЭВМ – 15.05.2019.

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

5. Bubenchikov M. A. About a permeability of graphene pores [Electronic resource] / M. A. Bubenchikov, A. I. Potekaev, A. M. Bubenchikov, O. V. Usenko, **A. V. Ukolov** // IOP Conference Series Materials Science and Engineering. – 2015 – Vol. 87 : Global Conference on Polymer and Composite Materials, PCM 2015. Beijing, China, May 16–19, 2015. – Article number 012111. – 4 p. – URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/87/1/012111/pdf> (access date: 22.06.2020). – DOI: 10.1088/1757-899X/87/1/012111. – 0.12 / 0.02 а.л. (*Web of Science*)□

6. Bubenchikov M. A. Permeability of ultra-thin amorphous carbon films [Electronic resource] / M. A. Bubenchikov, A. M. Bubenchikov, O. V. Usenko, **A. V. Ukolov** // EPJ Web of Conferences. – 2016. – Vol. 110 : Conference on Thermophysical Basis of Energy Technologies. Tomsk, Russia, October 13–15, 2015. – Article number 01078. – 6 p. – URL: (access date: 22.06.2020). – DOI: 10.1051/epjconf/201611001078. – 0.23 / 0.06 а.л. (*Web of Science*)□

7. Bubenchikov M. A. Helium passage through homogeneous ultra-fine hydrocarbon layers [Electronic resource] / M. A. Bubenchikov, V. A. Poteryaeva, **A. V. Ukolov** // MATEC Web of Conferences. – 2017. – Vol. 110 : International Youth Scientific Conference «Heat and Mass Transfer in the Thermal Control

System of Technical and Technological Energy Equipment» (HMTTSC 2017). Tomsk, Russia, April 26–28, 2017. – Article number 01085. – 5 p. – URL: https://www.matec-conferences.org/articles/matecconf/pdf/2017/24/matecconf_hmt2017_01085.pdf (access date: 22.06.2020). – DOI: 10.1051/matecconf/201711001085. – 0.32 / 0.1 а.л. (Scopus).

Публикации в прочих научных изданиях:

8. **Уколов А. В.** Исследование влияния искривления наноразмерных каналов на проницаемость метаново-гелиевых смесей / А. В. Уколов // News of science and education. – 2017. – № 6 : Construction and architecture. Mathematics. Modern information technology. Physics. – С. 51–53. – 0.19 а.л.

9. **Уколов А. В.** Движение молекулы в извилистых наноразмерных каналах / А. В. Уколов, Р. Ю. Уколов, А. Н. Ляпин // Все грани математики и механики : сборник статей всероссийской молодежной научной конференции. Томск, 25–28 апреля 2017 г. – Томск, 2019. – С. 96–103. – 0.22 / 0.2 а.л.

10. **Ukolov A.** Investigation of influence of the curvature of nanoscale channels on the permeability of methane-helium mixtures / A. V. Ukolov, M. A. Bubenchikov // III International conference on modern problems in physics of surfaces and nanostructures : book of abstracts. Yaroslavl, Russia, October 09–11, 2017. – Yaroslavl, 2019. – P. 33–34. – 0.05 / 0.03 а.л.

11. **Уколов А. В.** Исследование проницаемости углеродного нанополотна / А. В. Уколов, М. А. Бубенчиков // Перспективы развития фундаментальных наук : сборник научных трудов XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Томск, 24–27 апреля 2018 г. – Томск, 2019. – Т. 1 : Физика. – С. 307–309. – 0.19 / 0.1 а.л.

12. **Уколов А. В.** О результатах исследования эффективного радиуса и проницаемости алмазного нанополотна / А. В. Уколов // Современная газотранспортная отрасль: перспективы, проблемы, решения : материалы IX научно-практической конференции молодых ученых и специалистов. Томск, 09–11 апреля 2019 г. – Томск, 2019. – Т. 1. – С. 319–323. – 0.3 а.л.

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. Тираж 100 экз.