

УДК 531.351

DOI 10.17223/19988621/51/9

М.А. Бубенчиков, А.В. Уколов, Р.Ю. Уколов, С. Жамбаа**О СЕЛЕКТИВНЫХ СВОЙСТВАХ НАНОРАЗМЕРНОЙ БИФУРКАЦИИ**

Рассмотрены особенности прохождения молекул (атомов) через наноразмерную бифуркацию. Расчетами показано, что скопление массы атомов углеродной структуры в непосредственной близости от разветвления делает систему непроходимой для молекул метана. В то же время для атомов гелия бифуркация остается проницаемой. Определенное соотношение размеров пор и частиц обеспечивает разделительные свойства материала из компактированных углеродных наночастиц.

Ключевые слова: наночастицы, потенциал Леннарда-Джонса, молекулярная динамика, бифуркация, селективность, метан, гелий.

В последние десятилетия наблюдается значительный прогресс в развитии фундаментальных и прикладных исследований в направлении создания новых нанопористых материалов, используемых для разделения газовых смесей. В результате этого они нашли применение в задачах обогащения кислорода и водорода, восстановления CO до CO₂ и удаления углекислого газа из технологических смесей [1]. Дальнейшее развитие мембранных технологий и их расширяющееся промышленное применение зависит от разработки новых материалов и их композиций, обеспечивающих высокую селективность при применении их в качестве мембран в газоразделительных системах. Такие технологии отличает высокая эффективность, низкие эксплуатационные расходы, а также простота в употреблении [2–5]. Кроме того, поскольку мембраны не имеют никаких движущихся частей, их работа отличается стабильностью и поддается дистанционному регулированию. Следует также отметить, что при применении мембранных технологий в многоступенчатых системах очистки и обогащения имеется возможность контролировать скорость прохождения отдельных компонент на каждом этапе разделения. Большинство теоретических исследований связано с применением и развитие классического диффузионного подхода [2–5].

Полученные результаты [6] показывают, что мембранные процессы могут хорошо конкурировать с технологиями термического разделения даже при низких концентрациях гелия. Математическое моделирование мембранного модуля для удаления двуокиси углерода из метанового газа угольного пласта было рассмотрено в [7]. В работе [8] предложена оптимальная структура проектирования мембранных сетей, разделяющих многокомпонентные газовые смеси на основе модели смешанного целочисленного нелинейного программирования. Разработка математической модели для оптимизации мембранных газоразделительных модулей описана в [9]. Математическая модель процесса рециркуляции водорода с использованием мембран была предложена в работе [10]. Результаты [11] свидетельствуют о том, что с помощью палладиевой каталитической мембранной технологии в настоящее время возможна добыча сверхчистого водорода из ископаемых видов топлива. В [12] представлена разработанная и реализованная математическая модель нестационарных процессов разделения газа, протекающих в каскадах газо-

вых центрифуг в процессе сепарации многокомпонентных изотропных смесей. Проницаемость молекул N_2 , CH_4 , O_2 и CO_2 через молекулярное углеводородное сито была изучена в широком диапазоне давлений в работе [13]. Разработана математическая модель проницаемости и эффективной диффузии смешанных газов в стеклополимерных мембранах [14]. Авторами [15] проведено численное моделирование для прогнозирования степени разделения гелия и метана с использованием различных мембран. Повышение эффективности традиционных методов получения гелия, а также анализ новых технологий адсорбции и мембранного разделения газа был рассмотрен в [16]. Обзор [17] представляет текущее состояние исследовательской и патентной деятельности в области мембранных технологий выделения гелия. Результаты работы [18] показывают, что полимерные мембраны могут осуществлять различные стадии получения и очистки гелия в смесях природного газа. В работе [19] приводится оценка потенциала гидроксидалитовых мембран для сепарации гелия из природного газа. Авторами статьи [20] продемонстрировано, что пористый силицен можно использовать в качестве эффективной мембраны для получения гелия. В [21] описывается создание изолированных частиц углерода путем тушения плазмы аргона с помощью гелиевых импульсов. В [22] показано, что пористый углерод может быть получен посредством химической активации, а также с помощью шаблонов из различных материалов, обеспечивающих генерацию иерархических пор. Авторами [23] были синтезированы полые углеродные сферы с билюдальными мезопорами. Основными способами создания этих полых сфер являются жесткие [24, 25] и мягкие [26–28] шаблоны.

Вопросы математического моделирования проницаемости на базе молекулярно-кинетических моделей рассмотрены в работах [29–40].

Целью данной работы является изучение проницаемости углеродных структур со сложными порами и определение её селективности в отношении метан-гелиевой смеси.

Модель одиночной частицы

Поскольку поры мембран имеют размер 10^{-9} м, а средняя длина свободного пробега молекул газов при нормальных условиях порядка 10^{-7} м, то для описания взаимодействия молекул со структурой необходимо использовать модель разреженного газа либо метод одиночной частицы.

Уравнения динамики перемещающейся молекулы запишем в стандартной форме в виде второго закона Ньютона, который в проекциях на оси декартовых координат имеет вид

$$m \frac{du}{dt} = \sum_{j=1}^{N_p} X_j, \quad m \frac{dv}{dt} = \sum_{j=1}^{N_p} Y_j, \quad m \frac{dw}{dt} = \sum_{j=1}^{N_p} Z_j. \quad (1)$$

Здесь m – масса пробной частицы, пропускаемой через фильтр, N_p – количество частиц, составляющих фрагмент структуры; X_j , Y_j , Z_j – проекции сил взаимодействия пробной молекулы и j -й наночастицы, которые определяются следующим образом:

$$X_j = a_j \frac{x - x_j^0}{\rho_j} m, \quad Y_j = a_j \frac{y - y_j^0}{\rho_j} m, \quad Z_j = a_j \frac{z - z_j^0}{\rho_j} m, \quad (2)$$

где x , y , z – начальные координаты задающие расположение пробной частицы, x_j^0 , y_j^0 , z_j^0 – координаты частиц, образующих канал, a_j – величина ускорения, приобретаемого пробной молекулой под действием j -й наночастицы.

Потенциал взаимодействия наночастица – молекула выбирается в форме, предложенной В.Я. Рудяком и С.Л. Краснолуцким [41]:

$$\Phi_9(\rho_j) = \Phi_9(\rho_j) - \Phi_3(\rho_j). \quad (3)$$

Здесь ρ_j – расстояние от центра наночастицы до центра пробной молекулы, ρ_p – радиус наночастицы,

$$\Phi_9(\rho_j) = C_9 \left\{ \left[\frac{1}{(\rho_j - \rho_p)^9} - \frac{1}{(\rho_j + \rho_p)^9} \right] - \frac{9}{8\rho_j} \left[\frac{1}{(\rho_j - \rho_p)^8} - \frac{1}{(\rho_j + \rho_p)^8} \right] \right\}; \quad (4)$$

$$\Phi_3(\rho_j) = C_3 \left\{ \left[\frac{1}{(\rho_j - \rho_p)^3} - \frac{1}{(\rho_j + \rho_p)^3} \right] - \frac{3}{2\rho_j} \left[\frac{1}{(\rho_j - \rho_p)^2} - \frac{1}{(\rho_j + \rho_p)^2} \right] \right\}. \quad (5)$$

Тогда величина ускорения a_j , входящая в правые части соотношений (2), будет являться производной от (3) по ρ_j , деленной на массу m :

$$a_j = \frac{1}{m} \frac{d}{d\rho_j} \Phi_9(\rho_j) = \frac{1}{m} \left[\frac{d}{d\rho_j} \Phi_9(\rho_j) - \frac{d}{d\rho_j} \Phi_3(\rho_j) \right]. \quad (6)$$

При этом $C_9 = \frac{4\pi\epsilon_{12}\sigma_{12}^{12}}{45V_1}$, $C_3 = \frac{2\pi\epsilon_{12}\sigma_{12}^6}{3V_1}$, V_1 – объем физического пространства,

приходящийся на один атом углерода в кристаллической структуре алмаза. Потенциал (3) получен интегрированием парного LJ -потенциала по объему наночастицы [41].

Значения констант взаимодействия ϵ и σ , входящих в LJ -потенциал, для некоторых пар одинаковых молекул приведены в табл. 1 [42,43].

Взаимодействующие молекулы	Относительная глубина потенциальной ямы, К	Радиус влияния потенциала взаимодействия, нм
C – C (1)	$\epsilon/k = 51,2$	$\sigma = 0,335$
He – He (2)	$\epsilon/k = 10,2$	$\sigma = 0,228$
H ₂ – H ₂ (3)	$\epsilon/k = 34$	$\sigma = 0,29$
O ₂ – O ₂ (4)	$\epsilon/k = 117$	$\sigma = 0,35$
CH ₄ – CH ₄ (5)	$\epsilon/k = 148$	$\sigma = 0,38$

Примечание: k – постоянная Больцмана.

Параметры ϵ_{12} и σ_{12} определяются по формулам

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22}}{2}, \quad \epsilon_{12} = (\epsilon_{11} \cdot \epsilon_{22})^{1/2}. \quad (7)$$

Если дополнить уравнения (1) кинематическими соотношениями

$$\frac{dx}{dt} = u, \quad \frac{dy}{dt} = v, \quad \frac{dz}{dt} = w, \quad (8)$$

то получим систему шести дифференциальных уравнений первого порядка для движения пробной молекулы через структуру частиц. Эти уравнения с очевидными начальными условиями будем решать численно явными методами пошаговых вычислений.

Для сферических частиц, обладающих центральной симметрией, зависимость потенциала взаимодействия частицы от угла ее ориентации по отношению к направлению движения будет отсутствовать.

Учет несферической формы проникающих молекул

Взаимодействие молекул с нанопористыми структурами, составленными теми или иными фрагментами, можно представить как взаимодействие системы атомов, входящих в молекулу с теми же фрагментами структуры. Такой подход является простым в реализации. Архитектура расположения атомов известна для каждой молекулы. Поэтому многоатомную молекулярную систему удобно рассматривать как недеформируемую стержневую конструкцию, в узлах которой сосредоточена основная масса молекулы, а сами стержни моделируют устойчивые химические связи. При этом тепловые колебания атомов составляют не более 10 % от межатомных расстояний.

В результате уравнение движения центра масс многоатомной молекулы можно записать следующим образом:

$$m \frac{d\mathbf{v}_c}{dt} = - \sum_{i=1}^S \sum_{k=1}^{N_p} \text{grad } U(r_{ik}). \quad (9)$$

Здесь m – масса молекулы, \mathbf{v}_c – скорость центра масс перемещающейся молекулы, S – число атомов в молекуле, N_p – количество сферических частиц, составляющих структуру пористого материала, $r_{ik} = \sqrt{(x_i - x_k)^2 + (y_i - y_k)^2 + (z_i - z_k)^2}$, $U(r)$ – потенциал взаимодействия «атом – сферическая частица», зависящий от сорта атома (в нашем случае либо углерод, либо водород).

Как видим из (9), движение центра масс многоатомной молекулы определяется суммой сферических воздействий на пористый материал, который в нашем случае представлен также сферическими воздействиями, от атомов, составляющих молекулу.

Если рассматривается проникновение молекулы метана, то в ней центры атомов водорода находятся в вершинах тетраэдра, а в центре масс этой системы находится атом углерода. Тетраэдрический валентный угол составляет 109° , а расстояние от атома углерода до любого из атомов водорода составляет величину 0.109 нм. Тетраэдр имеет множество плоскостей симметрии. В результате имеем компактную укладку атомов, а сама конструкция является высокосимметричной. Поэтому для прохождения такой молекулы через извилистые нанопоры вряд ли будет важна ориентация молекулы в пространстве.

Бывают вытянутые молекулы, ориентация осей которых очень важна в смысле их прохождения через узкие поры. Вытянутыми можно считать все двухатомные молекулы, а также молекулы C_2H_6 , C_3H_8 и т.д. Однако у метана все линейные размеры, спроецированные на ортогональный декартовый базис практически одинаковы. Тем не менее движение молекулы метана как пирамидальной конструкции может быть определено более точно, нежели через эффективное молекулярное воздействие. Для этого необходимо использовать атомное представление молекулы и эйлеров подход, ставший классическим при описании движения тел в пространстве.

Согласно этому подходу, положение тела наряду с тремя координатами центра масс определяется еще и тремя углами Эйлера. Следовательно, в общем случае

наряду с уравнением (9) должны использоваться еще три скалярных уравнения для проекций вектора угловой скорости на подвижные, связанные с каркасной структурой молекулы оси координат (динамические уравнения Эйлера). Полученная таким образом система уравнений динамики дополняется связями проекций вектора мгновенной угловой скорости с углами Эйлера, получившими название кинематических соотношений Эйлера.

В нашем примере с метаном потенциальное поле весьма грубо, но все-таки можно принять сферическим. При этом, однако, атомы следует считать разнесенными в пространстве, тогда ближние взаимодействия молекулы будут реализовываться непосредственно через атомы водорода. Если принять, что повороты молекулы метана не так важны, и рассматривать ее движение как поступательное, то движение пирамидальной конструкции будет определяться уравнением (9), которое необходимо дополнить кинематическими векторным соотношением:

$$\frac{d\mathbf{r}_c}{dt} = \mathbf{v}_c. \quad (10)$$

Тогда система (9), (10) будет замкнутой и ее можно будет интегрировать численно.

Система (9), (10) должна интегрироваться со следующими начальными условиями:

$$t = 0, \quad \mathbf{v}_c = \mathbf{v}_c^0, \quad \mathbf{r}_c = \mathbf{r}_c^0.$$

где \mathbf{r}_c – радиус-вектор центра масс молекулы; \mathbf{v}_c – скорость центра масс молекулы; индекс «ноль» относится к начальному моменту времени.

Расчеты, проведенные по модели эффективной молекулы, а также по модели совокупности атомов, дали практически одинаковые результаты.

Результаты расчетов

На первый взгляд кажется, что прохождение или не прохождение молекул через нанопоры определяется лишь поперечным размером этой поры, однако, это не так. Приводимые ниже расчеты демонстрируют, что разветвление канала само по себе является фактором селективности в задачах прохождения молекул через нанопористые слои. Ниже рассмотрена бифуркация канала, стенки которой составлены компактированными углеродными наночастицами радиуса 1 нм. Расстояние между частицами, формирующими стенку, такое, что молекулы рассматриваемых компонент не проходят между частицами стенки. Центры наночастиц лежат в одной плоскости, это снижает размерность задачи и соответственно уменьшает вариативность в отношении способов прохождения молекул через поры. При этом, однако, принципиальные вопросы селективности могут быть рассмотрены в более экономичном режиме на базе плоских задач.

Рассмотрим движения молекул метана в бифуркации. Как показывают расчеты, все молекулы метана возвращаются на исходную позицию, хотя если соответствующий канал сделать прямолинейным, то все молекулы свободно проходят через него (см. рис. 1). Необходимо отметить, что при нормальных условиях наиболее вероятная скорость движения молекул метана составляет величину 550 м/с. Если начальную скорость еще увеличить, то тяжелые молекулы метана, обладающие значительной инерцией в сравнении с гелием, еще раньше столкнутся с частицами разветвления и выйдут обратно из основного канала. В то же время малоинерционные атомы гелия в конце концов всегда проходят через разветвление (рис. 2). Наиболее вероятная скорость движения атомов гелия 1100 м/с.

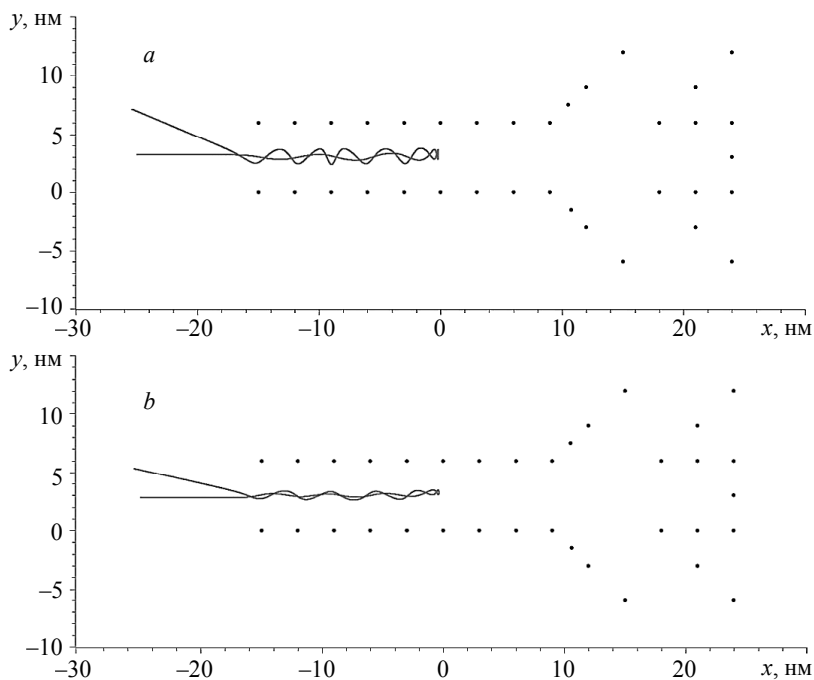


Рис. 1. Траектории молекул метана при $v_0 = 650$ (a) и 550 м/с (b)

Fig. 1. Trajectories of methane molecules at $v_0 = 650$ (a) and 550 m/s (b)

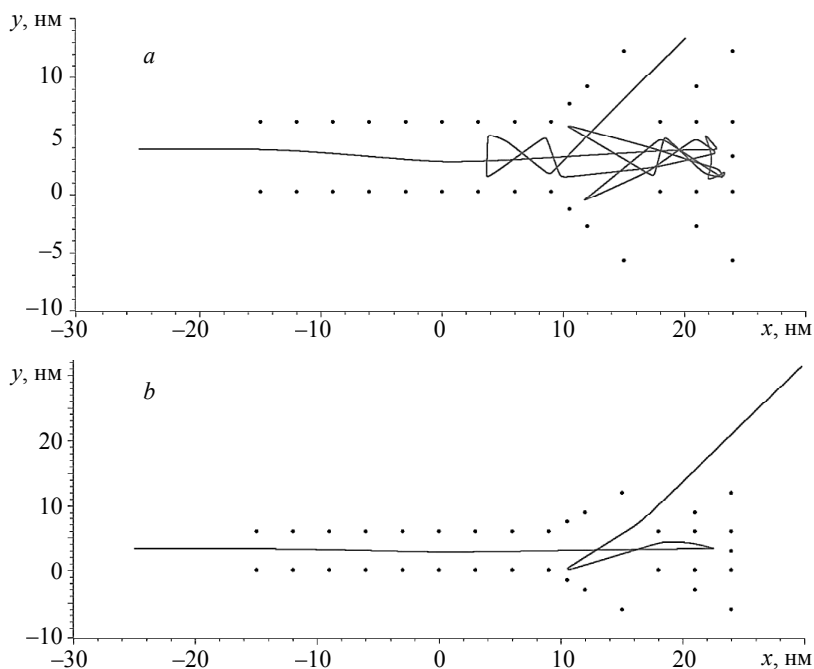


Рис. 2. Траектории атомов гелия при $v_0 = 1200$ (a) и 1100 м/с (b)

Fig. 2. Trajectories of helium atoms at $v_0 = 1200$ (a) and 1100 m/s (b)

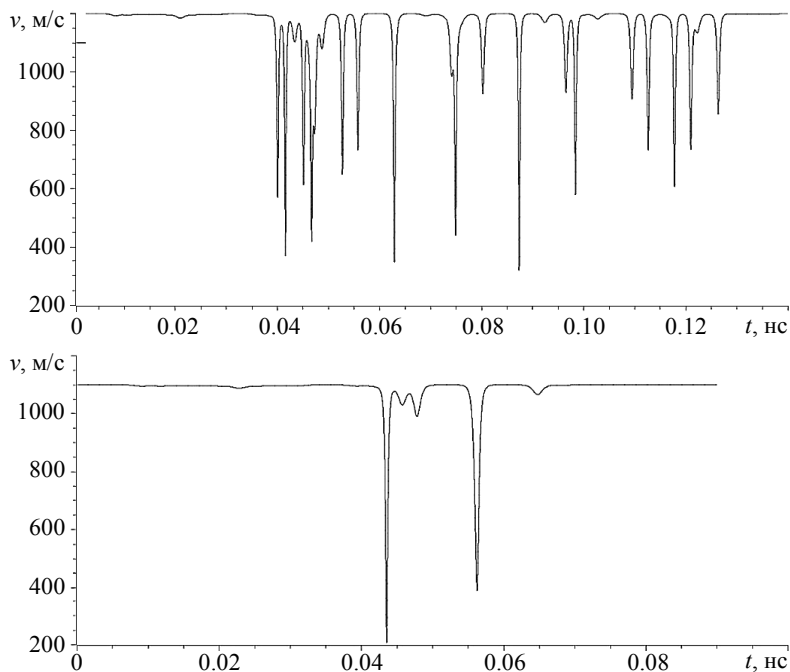


Рис. 3. Мгновенные значения скоростей атомов гелия при $v_0 = 1200$ (а) и 1100 м/с (b)
Fig. 3. Instantaneous velocities of helium atoms at $v_0 = 1200$ (a) and 1100 m/s (b)

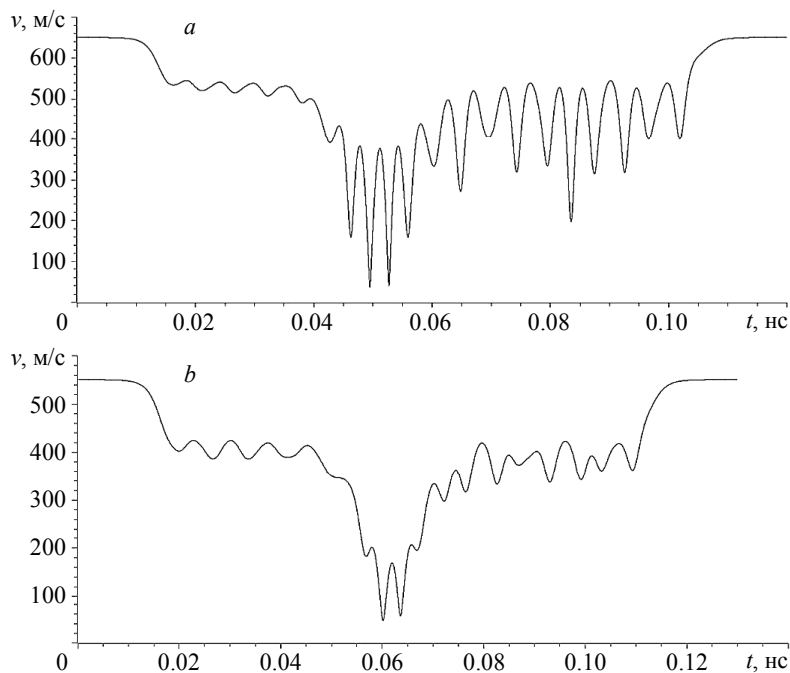


Рис. 4. Мгновенные значения скоростей молекул метана при $v_0 = 650$ (а) и 550 м/с (b)
Fig. 4. Instantaneous velocities of methane molecules at $v_0 = 650$ (a) and 550 m/s (b)

Искривление стенок наноканала 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.

На рис. 3, 4 представлены зависимости локальных скоростей атомов гелия и молекул метана как функций времени. Из представленных распределений видно, что можно выделить определенную частоту колебаний скорости, связанную с величиной начальной скорости молекул и шириной каналов, составляющих бифуркацию.

Результат, заключающийся в регулярности ударов молекул о стенку канала, можно использовать в дальнейшем при построении неадиабатических моделей взаимодействий молекул со структурой.

Заключение

Математическое моделирование оказалось простым и эффективным в случае использования в качестве наночастиц идеальных шаров из углеродного материала. В этом случае для расчетов можно использовать центральносимметричный потенциал взаимодействия, а из шаров можно составлять фрагменты нанопористой структуры. Сконструировав таким образом наноразмерную бифуркацию, мы получили неочевидный результат, заключающийся в том, что разветвление канала заметным образом сдерживает молекулы метана, увеличивая тем самым селективность разделения метаново-гелиевых смесей, отделяемых с помощью слоев из компактированных углеродных наночастиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Vu D.Q., Koros W.J., Viller S.J.* Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves: I. Preparation and experimental results // *J. Membr. Sci.* 2003. V. 211. P. 311–334. DOI: 10.1016/S0376-7388(02)00429-5.
2. *Baker R.* Membrane technology and applications. 2nd ed. Wiley, 2004. 538 p. DOI: 10.1002/0470020393
3. *Wallace D.W., Staudt-Bickel C., Koros W.J.* Efficient development of effective hollow fiber membranes for gas separations from novel polymers // *J. Membr. Sci.* 2006. V. 278. P. 92–104. DOI: 10.1016/j.memsci.2005.11.001.
4. *Javadi A.* Membranes for solubility-based gas separation applications // *Chem. Eng. J.* 2005. V. 112. P. 219–226. DOI: 10.1016/j.cej.2005.07.010.
5. *Membrane Handbook* / ed. by W.S. Winston Ho, K.K. Silkar. New York, London, 1992. 886 p. DOI: 10.1007/978-1-4615-3548-5.
6. *Alders M., Winterhalder D., Wessling M.* Helium recovery using membrane processes // *Separation and Purification Technology* 2017. V. 189. P. 433–440. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.07.084.
7. *Ko D.* Optimization of hollow fiber membrane modules to sequester carbon dioxide // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 546. P. 270–283. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.09.039.
8. *Qi R., Henson M.* Membrane system design for multicomponent gas mixtures via mixed-integer nonlinear programming // *Computers and Chemical Engineering*. 2000. V. 24. P. 2719–2737. DOI: 10.1016/S0098-1354(00)00625-6.
9. *Labadini H., Al-Enezi G., Ettouney H.* Optimization of module configuration in membrane gas separation // *J. Membr. Sci.* 1996. V. 112 (2). P. 185–197. DOI: 10.1016/0376-7388(95)00283-9
10. *Zhang D., Wang H., Li C., Meng H.* Modeling of purge-gas recovery using membrane separation // *Chemical Engineering Research and Design*. 2017. V. 125. P. 361–366. DOI: 10.1016/j.cherd.2017.07.002

11. Saeidi S., Fazlollahi F., Najari S., Iranshahi D., Klemeš J., Baxter L. Hydrogen production: Perspectives, separation with special emphasis on kinetics of WGS reaction: A state-of-the-art review // J. Industrial and Engineering Chemistry 2017. V. 49. P. 1–25. DOI: 10.1016/j.jiec.2016.12.003.
12. Orlov A., Ushakov A., Sovach V. Mathematical Model of Nonstationary Separation Processes Proceeding in the Cascade of Gas Centrifuges in the Process of Separation of Multicomponent Isotope Mixtures // J. Engineering Physics and Thermophysics 2017. V. 90 (2). P. 258–265. DOI: 10.1007/s10891-017-1563-4.
13. Pirouzfard V., Omidkhah M. Mathematical modeling and optimization of gas transport through carbon molecular sieve membrane and determining the model parameters using genetic algorithm // Iranian Polymer J. (English Edition). 2016. V. 25 (3). P. 203–212. DOI: 10.1007/s13726-016-0414-z.
14. Saberi M., Hashemifard S., Dadkhah A. Modeling of CO₂/CH₄ gas mixture permeation and CO₂ induced plasticization through an asymmetric cellulose acetate membrane // RSC Advances. 2016. V. 6 (20). P. 16561–16567. DOI: 10.1039/C5RA23506E.
15. Kadioglu O., Keskin S. Efficient separation of helium from methane using MOF membranes// Separation and Purification Technology 2018. V. 191. P. 192–199. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.09.031.
16. Rufford T., Chan K., Huang S., May E. A review of conventional and emerging process technologies for the recovery of helium from natural gas // Adsorption Science and Technology 2014. V. 32 (1). P. 49–72. DOI: 10.1260/0263-6174.32.1.49.
17. Scholes C., Ghosh U. Review of membranes for helium separation and purification // Membranes. 2017. V. 7 (1). Ar. № 9. DOI: 10.3390/membranes7010009.
18. Scholes C., Ghosh U. Helium separation through polymeric membranes: selectivity targets // J. Membr. Sci. 2016. V. 520. P. 221–230. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.07.064.
19. Vaezi M., Bayat Y., Babaluo A., Shafiei S. Separation of helium from gases using the synthesized hydroxy sodalite membrane // Scientia Iranica. 2016. V. 23 (3). P. 1136–1143. DOI: 10.24200/SCI.2016.3884.
20. Hu W., Wu X., Li Z., Yang J. Helium separation via porous silicene based ultimate membrane // Nanoscale 2013. V. 5 (19). P. 9062–9066. DOI: 10.1039/c3nr02326e.
21. Abdul Wasy Zia, Zhifeng Zhou, Lawrence Kwok-Yan Li, A new approach to create isolated carbon particles by sputtering: A detailed parametric study and a concept of carbon particles embedded carbon coatings // Diamond and Related Materials. 2017. V. 76. P. 97–107. ISSN 0925-9635. DOI: 10.1016/j.diamond.2017.04.014.
22. Serene Wen Ling Ng, Gamze Yilmaz, Wei Li Ong, Ghim Wei Ho. One-step activation towards spontaneous etching of hollow and hierarchical porous carbon nanospheres for enhanced pollutant adsorption and energy storage // Applied Catalysis B: Environmental. V. 220. 2018. P. 533–541. ISSN 0926-3373. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.08.069.
23. You B., Yang J., Sun Y., Su Q. Easy synthesis of hollow core, bimodal mesoporous shell carbon nanospheres and their application in supercapacitor // Chem. Commun. 2011. V. 47. P. 12364–12366. DOI: 10.1039/C1CC15348J.
24. Cao J., Zhu Y., Shi L., Zhu L., Bao K., Liu S., Qian Y. Double-shelled Mn₂O₃ hollow spheres and their application in water treatment // Eur. J. Inorg. Chem. 2010 (2010). P. 1172–1176. DOI: 10.1002/ejic.200901116.
25. Zang Z., Wen M., Chen W., Zeng Y., Zu Z., Zeng X., Tang X. Strong yellow emission of ZnO hollow nanospheres fabricated using polystyrene spheres as templates // Mater. Des. 2015. V. 84. P. 418–421. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.06.141.
26. Zhang Z., Qin M., Jia B., Zhang H., Wu H., Qu X. Facile synthesis of novel bowl-like hollow carbon spheres by the combination of hydrothermal carbonization and soft templating // Chem. Commun. 2017. V. 53. P. 2922–2925. DOI: 10.1039/C7CC00219J.
27. Sasidharan M., Gunawardhana N., Senthil C., Yoshio M. Micelle templated NiO hollow nanospheres as anode materials in lithium ion batteries // J. Mater. Chem. A. 2014. No. 2. P. 7337. DOI: 10.1039/C3TA14937D.

28. Liu J., Yang T., Wang D.W., Lu G.Q., Zhao D., Qiao S.Z. A facile soft-template synthesis of mesoporous polymeric and carbonaceous nanospheres // Nat. Commun. 2013. No. 4. DOI: 10.1038/ncomms3798.
29. Бубенчиков М.А. Об идеальных колебаниях нанотрубок в естественном магнитном поле // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2010. № 2 (10). С. 45–52.
30. Бубенчиков М.А. Движение нанотрубок в воздушной среде под воздействием электромагнитного поля // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2010. № 4 (12). С. 68–77.
31. Бубенчиков М.А. Расчет аэродинамики циклонной камеры // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2011. № 1(13). С. 67–73.
32. Бубенчиков М.А. Способ минимизации схемной диффузии в численной модели аэродинамики // Вестник ТГУ. Математика и механика. 2011. № 2 (14). С. 79–84.
33. Бубенчиков М.А. Механическое сопротивление компактных наночастиц в воздушной среде // Изв. вузов. Физика. 2011. № 1. С. 92–96.
34. Бубенчиков М.А., Потеев А.И. Седиментация наночастиц в поле центробежных сил // Изв. вузов. Физика. 2011. № 2. С. 74–80.
35. Бубенчиков М.А. Движение частиц ксенона в циклонной камере // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2012. № 1 (17). С. 61–67.
36. Бубенчиков М.А. Двухфазная фильтрация в анизотропном пространстве // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2013. № 6 (26). С. 70–78.
37. Бубенчиков М.А. Математическая модель динамики электролита в магнитном поле // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2008. № 2 (3). С. 72–86.
38. Бубенчиков М.А. Движение углеродных нанотрубок в поле градиента температуры // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2014. № 4 (30). С. 63–70.
39. Бубенчиков М.А. Проницаемость туннеля из сферических наночастиц // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2014. № 5 (31). С. 69–75.
40. Бубенчиков М.А. О решении нестационарного уравнения Шредингера // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2016. № 5 (43). С. 28–34. DOI: 10.17223/19988621/433/3.
41. Rudyak V.Ya., Krasnolutskiy S.L. The calculation and measurements of nanoparticles diffusion coefficient in rarefied gases // J. Aerosol Science. 2003. V. 34. Suppl. 1. P. 579–580. DOI: 10.1016/S0021-8502(03)00148-4.
42. Глушко В.П. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Т. 1. М., 1971. 263 с.
43. Справочник химика. Т. 1. / под ред. Б.П. Никольского. М.; Л.: Химия, 1982. 1072 с.

Статья поступила 23.07.2017 г.

Bubenchikov M.A., Ukolov A.V., Ukolov R.Yu., Jambaa S. (2018) ON THE SELECTIVE PROPERTIES OF NANOSCALE BIFURCATION. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika* [Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics]. 51. pp. 104–116

DOI 10.17223/19988621/51/9

The motion of molecules and atoms in the space filled with spherical carbon nanoparticles is studied in the framework of Newtonian dynamics. The analytical distribution for a centrally symmetric potential of the molecule–nanoparticle interaction is essentially used in the numerical solution of the problem. Consideration of the process is based on the analysis of selective properties of the material composed of the particles with respect to separation of methane–helium mixtures.

The features of the passage of molecules (atoms) through a nanoscale bifurcation are considered. Calculated results show that the mass of carbon structure atoms accumulating in the immediate vicinity of branching makes the system impassable for methane molecules. At the same time, for helium atoms, the bifurcation remains permeable. A certain ratio of the pore size to the particle size provides separating properties of the material composed of compacted carbon nanoparticles.

Keywords: nanoparticles, Lennard-Jones potential, molecular dynamics, bifurcation, selectivity, methane, helium.

BUBENCHIKOV Mikhail Alekseevich (Candidate of Physics and Mathematics, GazpromTransgaz Tomsk Ltd., Tomsk, Russian Federation)

E-mail: michael121@mail.ru

UKOLOV Anton Vadimovich (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)

E-mail: Ukolov33@gmail.com

UKOLOV Roman Yur'evich (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)

E-mail: roman_ukolov@bk.ru

JAMBAA Soninbayar (School of Engineering and Applied Sciences, National University of Mongolia, Ulaanbaatar, Mongolia, Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)

E-mail: jsoninbayar@yahoo.com

REFERENCES

1. Vu D.Q., Koros W.J., Viller S.J. (2003) Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves: I. Preparation and experimental results. *J. Membr. Sci.* 211(2). pp. 311–334. DOI: 10.1016/S0376-7388(02)00429-5.
2. Baker R. (2004) *Membrane Technology and Applications*. John Wiley & Sons, Inc. DOI: 10.1002/0470020393.
3. Wallace W.D., Staudt-Bickel C., Koros W.J. (2006) Efficient development of effective hollow fiber membranes for gas separations from novel polymers. *J. Membr. Sci.* 278(1-2). pp. 92–104. DOI: 10.1016/j.memsci.2005.11.001.
4. Javadi A. (2005) Membranes for solubility-based gas separation applications. *Chem. Eng. J.* 112(1-3). pp. 219–226. DOI: 10.1016/j.cej.2005.07.010.
5. Winston W.S., Silkar K.K. (1992) *Membrane Handbook*. New York: Springer US. DOI: 10.1007/978-1-4615-3548-5.
6. Alders M., Winterhalder D., Wessling M. (2017) Helium recovery using membrane processes. *Separation and Purification Technology*. 189. pp. 433–440. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.07.084.
7. Ko D. (2018) Optimization of hollow fiber membrane modules to sequester carbon dioxide. *J. Membr. Sci.* 546. pp. 270–283. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.09.039.
8. Qi R., Henson M. (2009) Membrane system design for multicomponent gas mixtures via mixed-integer nonlinear programming. *Computers and Chemical Engineering*. 24(12). pp. 2719–2737. DOI: 10.1016/S0098-1354(00)00625-6.
9. Labadini H., Al-Enezi G., Ettouney H. (1996) Optimization of module configuration in membrane gas separation. *J. Membr. Sci.* 112(2). pp. 185–197. DOI: 10.1016/0376-7388(95)00283-9.
10. Zhang D., Wang H., Li C., Meng H. (2017) Modeling of purge-gas recovery using membrane separation. *Chemical Engineering Research and Design*. 125. pp. 361–366. DOI: 10.1016/j.cherd.2017.07.002.
11. Saeidi S., Fazlollahi F., Najari S., Iranshahi D., Klemes J., Baxter L. (2017) Hydrogen production: Perspectives, separation with special emphasis on kinetics of the WGS reaction: A state-of-the-art review. *J. Industrial and Engineering Chemistry*. 49. pp. 1–25. DOI: 10.1016/j.jiec.2016.12.003.

12. Orlov A., Ushakov A., Sovach V. (2017) Mathematical model of nonstationary separation processes proceeding in the cascade of gas centrifuges in the process of separation of multi-component isotope mixtures. *J. Engineering Physics and Thermophysics*. 90(2). pp. 258–265. DOI: 10.1007/s10891-017-1563-4.
13. Pirouzfard V., Omidkhah M.R. (2016) Mathematical modeling and optimization of gas transport through molecular sieve carbon membrane and determining the model parameters using a genetic algorithm. *Iranian Polymer Journal (English Edition)*. 25(3). pp. 203–212. DOI: 10.1007/s13726-016-0414-z.
14. Saberi M., Hashemifard S., Dadkhah A. (2016) Modeling of CO₂/CH₄ gas mixture permeation and CO₂ induced plasticization through an asymmetric cellulose acetate membrane. *RSC Advances*. 20. pp. 16561–16567. DOI: 10.1039/C5RA23506E.
15. Kadioglu O., Keskin S. (2018) Efficient separation of helium from methane using MOF membranes. *Separation and Purification Technology*. 191. pp. 192–199. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.09.031.
16. Rufford T., Chan K., Huang S., May E. (2014) A review of conventional and emerging process technologies for the recovery of helium from natural gas. *Adsorption Science and Technology*. 32(1). pp. 49–72. DOI: 10.1260/0263-6174.32.1.49.
17. Scholes C., Ghosh U. (2017) Review of membranes for helium separation & purification. *Membranes*. 7(1). E9. DOI: 10.3390/membranes7010009.
18. Scholes C., Ghosh U. (2016) Helium separation through polymeric membranes: selectivity targets. *J. Membr. Sci.* 520. pp. 221–230. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.07.064.
19. Vaezi M., Bayat, Y., Babaluo A., Shafiei S. (2016) Separation of helium from gases using the synthesized hydroxy sodalite membrane. *Scientia Iranica: Chemistry and Chemical Engineering*. 23(3). pp. 1136–1143. DOI: 10.24200/SCI.2016.3884.
20. Hu W., Wu X., Li Z., Yang J. (2013) Helium separation via porous silicene based ultimate membrane. *Nanoscale*. 5(19):9062–6. pp. 9062–9066. DOI: 10.1039/c3nr02326e.
21. Zia A.W., Zhou Zh., Li L.K. (2017) A new approach to create isolated carbon particles by sputtering: A detailed parametric study and a concept of carbon particles embedded carbon coatings. *Diamond and Related Materials*. 76. pp. 97–107. DOI: 10.1016/j.diamond.2017.04.014.
22. Ng S.W.L., Yilmaz G., Ong W.L., Ho G.W. (2018) One-step activation towards spontaneous etching of hollow and hierarchical porous carbon nanospheres for enhanced pollutant adsorption and energy storage. *Applied Catalysis B: Environmental*. 220. pp. 533–541. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.08.069.
23. You B., Yang J., Sun Y., Su Q. (2011) Easy synthesis of hollow core, bimodal mesoporous shell carbon nanospheres and their application in supercapacitor. *Chem. Commun.* 45. pp. 12364–12366. DOI: 10.1039/C1CC15348J.
24. Cao J., Zhu Y., Shi L., Zhu L., Bao K., Liu S., Qian Y. (2010) Double-shelled Mn₂O₃ hollow spheres and their application in water treatment. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010(8). pp. 1172–1176. DOI: 10.1002/ejic.200901116.
25. Zang Z., Wen M., Chen W., Zeng Y., Zu Z., Zeng X., Tang X. (2015) Strong yellow emission of ZnO hollow nanospheres fabricated using polystyrene spheres as templates. *Materials & Design*. 84. pp. 418–421. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.06.141.
26. Zhang Z., Qin M., Jia B., Zhang H., Wu H., Qu X. (2017) Facile synthesis of novel bowl-like hollow carbon spheres by the combination of hydrothermal carbonization and soft templating. *Chem. Commun.* 20. pp. 2922–2925. DOI: 10.1039/C7CC00219J.
27. Sasidharan M., Gunawardhana N., Senthil C., Yoshio M. (2014) Micelle templated NiO hollow nanospheres as anode materials in lithium ion batteries. *J. Mater. Chem.* 20. P. 7337. DOI: 10.1039/C3TA14937D.
28. Liu J., Yang T., Wang D. W., Lu G. Q., Zhao D., Qiao S. Z. (2013) A facile soft-template synthesis of mesoporous polymeric and carbonaceous nanospheres. *Nat. Commun.* 4(2798). DOI: 10.1038/ncomms3798.
29. Bubenchikov M.A. (2010) Ob ideal'nykh kolebaniyakh nanotrubok v estestvennom magnitnom pole [On perfect oscillations of nanotubes in the natural magnetic field]. *Vestnik Tom-*

- skogo gosudarstvennogo universiteta. *Matematika i mekhanika – Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics*. 2(10). pp. 45–52.
30. Bubenchikov M.A. (2010) Dvizhenie nanotrubok v vozduшной среде под воздействием электромагнитного поля [Motion of nanotubes in an air medium under the influence of an electromagnetic field]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika – Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics*. 4(12). pp. 68–77.
 31. Bubenchikov M.A., Ivanova I.A. (2011) Raschet aerodinamiki tsiklonnoy kamery [Calculation of vortex chamber aerodynamics]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika – Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics*. 1(13). pp. 67–73.
 32. Bubenchikov M.A. (2011) Sposob minimizatsii skhemnoy diffuzii v chislennoy modeli aerodinamiki [Method for minimizing the circuit diffusion in the numerical model of aerodynamics]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika – Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics*. 2(14). pp. 79–84.
 33. Bubenchikov M.A. (2011) Mekhanicheskoe soprotivlenie kompaktnykh nanochastits v vozduшной среде [Mechanical resistance of a compact nanoparticle in a gaseous medium]. *Russ. Phys. J.* 54(1). pp. 102–107.
 34. Bubenchikov M.A., Potekaev A.I. (2011) Sedimentatsiya nanochastits v pole tsentrobezhnykh sil [Sedimentation of nanoparticles in the field of centrifugal forces]. *Russ. Phys. J.* 54(2). pp. 211–220.
 35. Bubenchikov M.A. (2012) Dvizhenie chastits ksenona v tsiklonnoy kamere [Motion of xenon particles in a cyclone chamber]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika – Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics*. 1(17). pp. 61–67.
 36. Dil' D.O., Bubenchikov M.A. (2013) Dvukhfaznaya fil'tratsiya v anizotropnom prostranstve [Two-phase filtration in an anisotropic medium]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika – Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics*. 6(26). pp. 70–78.
 37. Bubenchikov M.A. (2008) Matematicheskaya model' dinamiki elektrolita v magnitnom pole [Mathematical modeling of electrolyte dynamics in a magnetic field]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika – Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics*. 2(3). pp. 72–86.
 38. Bubenchikov M.A., Potekayev A.I., Bubenchikov A.M., Klykov I.I., Korobitsyn V.A., Maslov A.S., Ovcharenko V.V. (2014) Dvizhenie uglerodnykh nanotrubok v pole gradienta temperatury [Motion of carbon nanotubes in the temperature gradient field]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika – Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics*. 4(30). pp. 63–70.
 39. Bubenchikov A.M., Bubenchikov M.A., Potekaev A.I., Usenko O.V., Sherstobitov A.A. (2014) Pronitsaemost' tunnelya iz sfericheskikh nanochastits [Permeability of the tunnel of spherical nanoparticles]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika – Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics*. 5(31). pp. 69–75.
 40. Mishcharina E.Yu., Libin E.E., Bubenchikov M.A. (2016) O reshenii nestatsionarnogo uravneniya Shredingera [On the solution of the non-stationary Schrödinger equation]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika – Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics*. 5(43). pp. 28–34. DOI: 10.17223/19988621/433/3.
 41. Rudyak V.Y., Krasnolutskiy S.L. (2003) The calculation and measurements of nanoparticles diffusion coefficient in rarefied gases. *J. Aerosol Science*. 34(1). pp. 579–580. DOI: 10.1016/S0021-8502(03)00148-4.
 42. Glushko V.P. (1974) *Thermodynamic and Thermophysical Properties of Combustion Products*. Israel Program for Scientific Translations.
 43. Nikol'skiy B.P. (1982) *Spravochnik khimika* [The Chemist's handbook]. Vol. 1. Moscow; Leningrad: Khimiya.