

УДК 532.546.2+533.15 + 533.27

В.Я. Рудяк, В.А. Андрущенко

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
РАЗДЕЛЕНИЯ НАНОЖИДКОСТИ С ПОМОЩЬЮ НАНОМЕМБРАН¹**

Методом молекулярной динамики изучены процессы разделения наножидкостей в наномембранах. Исследовано влияние пористости мембран, типа укладок гранул мембран, характерных размеров пор и диаметров наночастиц, а также плотности несущего флюида на скорость разделения смесей. Показано, что варьируя параметры фильтруемой наножидкости и мембраны можно управлять скоростью разделения.

Ключевые слова: наночастицы, пористая среда, мембрана, наножидкость, молекулярная динамика, разделение наножидкости.

В последние годы активно обсуждается возможность использования нанопористых мембран для разделения смесей газов [1–3]. И здесь для изучения процессов переноса, наряду с экспериментом, активно применяется метод молекулярной динамики (МД) [4–6]. Так, в [7] мембрана моделировалась трехмерной сетью пор. Изучался перенос и адсорбция молекул газов, была найдена оптимальная конфигурация пористой структуры для обеспечения наиболее эффективного разделения газов. В работе [8] исследована эффективность разделения смесей газов O_2/N_2 , CO_2/N_2 в трех цеолитовых мембранах. Было установлено, что газы, имеющие сходные адсорбционные характеристики и размеры молекул, плохо разделяются. При изучении разделения смеси H_2/CO [9] в нанопористых углеродных мембранах показано, что наибольшее влияние на скорость разделения смеси оказывает характерный размер поры. Наконец, стоит упомянуть работу [10], где изучено разделение выхлопных газов в нанопористых углеродных мембранах при больших температурах. В частности, была найдена оптимальная плотность смеси для эффективного разделения газов при температуре 673К.

Одновременно в связи с бурным развитием микроэлектромеханических систем и нанотехнологий различного назначения быстро растет интерес к процессам переноса в наножидкостях [11–13]. Разделение наножидкостей с помощью наномембран также представляет большой интерес. В качестве примера использования такого разделения можно привести системы очистки воздуха и воды от вирусов, которые по размерам являются наночастицами. С другой стороны, нанопористые мембраны – типичный инструмент разделения различных веществ в живых организмах.

Целью данной работы является выявление основных факторов, влияющих на эффективность разделения наножидкости при ее прохождении через нанопористую мембрану. Изучено влияние пористости мембраны, типа укладки гранул мембраны, отношения размеров наночастиц к размерам гранул, отношения масс и размеров компонентов флюида, а также плотности несущего флюида на скорость разделения смесей. Для моделирования использовался алгоритм метода МД, являвшийся обобщением алгоритма для системы твердых сфер [14–17]. Пористые

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ (соглашение № 14-19-00312).

мембраны моделировались регулярными укладками твердых частиц (гранул). В данной работе представлены результаты моделирования системы, в которой гранулы имели диаметр $4d$, а наночастицы – $5d$, где d – диаметр молекулы несущего флюида.

Схематическая иллюстрация моделируемой системы представлена на рис. 1. Система представляла собой ячейку-параллелепипед с твердыми стенками. Ее левая часть (область 1) в начальный момент заполнялась наножидкостью. Несущим компонентом могли быть и жидкость, и газ. В данной работе представлены результаты для случая, когда несущим являлся плотный газ. В типичном расчете участвовало порядка десяти тысяч молекул. Проводились расчеты и с существенно большим числом молекул, полученные результаты при этом практически не менялись. Объемная концентрация наночастиц изменялась в пределах от одного до двадцати процентов. Естественно, в данной постановке можно изучать и транспорт бинарной смеси газов.

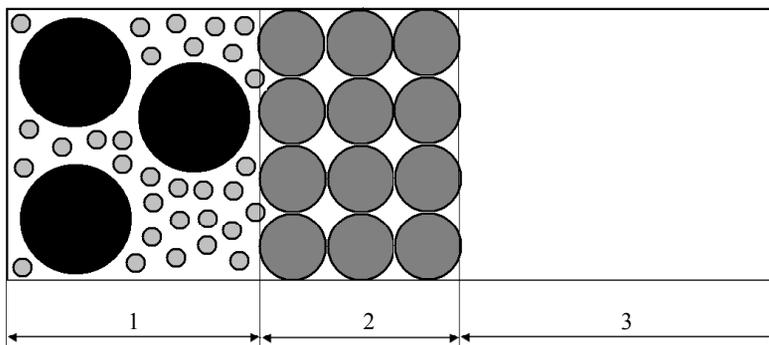


Рис. 1. Схематическая иллюстрация расчетной области

В области 2 ячейки (см. рис. 1) из сфер одинакового диаметра формировалась мембрана. Были рассмотрены простая кубическая, кубическая гранецентрированная и кубическая объемно-центрированная укладки частиц. Кроме того, можно было варьировать пористость упадок ϕ . Она изменялась в пределах от 0,3 до 0,6. Увеличение пористости осуществлялось путем изменения всех расстояний между узлами упадок в одинаковое количество раз. В начальный момент времени, в ячейке справа от мембраны (область 3) концентрация молекул флюида равнялась нулю. Объем этой области был много большим (в сто раз), чем объем области 1.

В начальный момент скорости молекул и наночастиц в области 1 задавались согласно распределению Максвелла при заданной температуре. Наличие перепада давления между областями 1 и 3 приводило к тому, что появлялось направленное движение наножидкости (слева направо). Поскольку наночастицы имели диаметр больше характерного размера пор, то в процессе эволюции лишь молекулы несущего газа перемещались в область, занятую мембраной (область 2 на рис. 1), а затем и в область 3, из которой молекулы практически не возвращались в области 1, 2.

Эффективность разделения наножидкости определялась по скорости переноса молекул через пористую мембрану. Эта скорость находилась следующим образом. Сначала отслеживалось заполнение мембраны молекулами газа. После заполнения мембраны молекулами, наблюдался некоторый квазистационарный режим транспорта молекул, при котором их концентрация в мембране флуктуирова-

ла у некоторой постоянной величины. В этом режиме уменьшение числа молекул в области 1 практически равно увеличению числа молекул в области 3. В результате скорость переноса молекул определяется как скорость изменения массы несущего газа в единице объема области 3, которое за время dt равно $Q' = m(dN/dt)$, где m – масса молекулы газа, dN – число молекул, появившихся за это время в области 3. Чтобы данная величина не зависела от поперечного размера ячейки, ее нужно разделить на площадь поперечного сечения S канала. Таким образом, скорость переноса молекул равна $Q = m(dN/dt)S^{-1}$. Эволюция системы рассматривалась на временах, за которые объемная концентрация молекул в области 1 изменялась не более чем на три–пять процентов. Именно в этом случае процесс переноса можно было считать квазистационарным.

Во всех рассмотренных случаях скорость разделения наножидкости была пропорциональна градиенту плотности несущего флюида вдоль всего канала: $Q = a(dn/dx)$, где a – некоторый коэффициент, а n – числовая плотность. Полный поток массы являлся суммой диффузионного Q_d и конвективного Q_c потоков: $Q = Q_c + Q_d$. Полный поток вычислялся в процессе МД-моделирования. Диффузионный же поток оценивался так: $Q_d = -D(dn/dx)$, где D – коэффициент диффузии молекул в пористой среде. Методом молекулярной динамики для различных режимов он моделировался в работах авторов ранее [16, 17]. С использованием полученных там данных было установлено, что конвективный поток превосходил диффузионный на два порядка во всех рассмотренных случаях. Таким образом, можно констатировать, что процесс переноса молекул через мембрану идет главным образом в конвективном режиме.

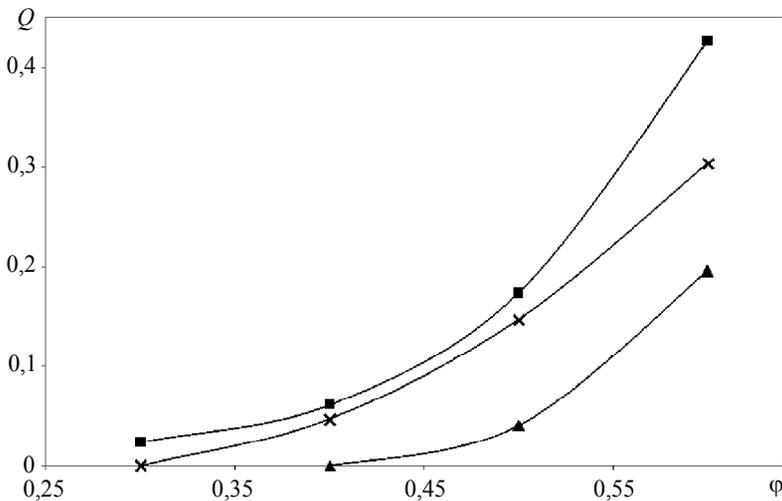


Рис. 2. Зависимость скорости разделения смеси от пористости мембран. Здесь кресты соответствуют простой кубической, квадраты – кубической объемноцентрированной, а треугольники – кубической гранецентрированной укладке гранул мембраны

Пропорциональность потока массы фильтруемого газа градиенту его концентрации физически вполне естественна и ожидаема. Однако коэффициент a (см. предыдущий абзац), определяющий эту пропорциональность, должен зависеть от ряда факторов. Прежде всего, следует отметить, что если объем области 1 (рис. 1)

достаточно велик, так что в ячейке формируется устойчивый и практически постоянный градиент концентрации несущего газа, то скорость фильтрации не должна зависеть от объемной концентрации наночастиц. В ходе систематического моделирования такого влияния действительно не наблюдалось.

Если при заданном объеме ячейки моделирования (см. рис. 1) увеличивать толщину мембраны H , то скорость фильтрации будет снижаться, обратно пропорционально толщине мембраны. При моделировании толщина мембраны варьировалась от единицы до десяти диаметров частиц пористого скелета, и, действительно, было установлено, что $Q \sim 1/H$. Уменьшение скорости фильтрации в этом случае связано фактически со снижением градиента плотности, который также обратно пропорционален толщине мембраны.

Конечно, скорость фильтрации должна существенно зависеть и от пористости ϕ мембраны. Пример этой зависимости для случая, когда численная концентрация молекул несущего газа в объеме 1 равна $nd^3 = 0,177$, а объемная концентрация частиц составляла двадцать процентов, представлен на рис. 2. Кроме того, здесь приведены данные для трех различных типов укладок гранул мембраны: простой кубической, кубической объемноцентрированной и кубической гранецентрированной укладок. Во всех трех случаях толщины и поперечные сечения мембран были одинаковы. Зависимость скорости разделения от пористости оказывается нелинейной и, во всех случаях, неплохо описывается квадратичной функцией от ϕ . Наибольшую скорость разделения обеспечивает мембрана с кубической объемноцентрированной укладкой гранул. При минимально рассмотренной пористости скорость фильтрации для простой кубической и кубической гранецентрированной укладок гранул мембраны равна нулю, т.е. фильтрация отсутствует.

Зависимость от типа укладки связана с различием поперечных сечений пористых сред для разных типов укладки гранул, что приводит к разной эффективной пропускной способности мембран даже при одинаковой пористости. Поскольку моделируемая здесь фильтрация это так называемой механической фильтрация [18], то важнейшим параметром, ее характеризующим, является соотношение размера фильтруемых молекул и гранул пористой среды d/D_p . Горловины же пор, в свою очередь, фактически определяют характерный размер каналов, по которым происходит движение молекул. Размеры горловин пор для сред с разным типом укладки гранул существенно различаются. Например, при пористости равной 0,5 размер горловин пор для кубической гранецентрированной укладки равен $1,12d$, для простой кубической – $1,68d$ и для кубической объемноцентрированной – $2,12d$. Таким образом, максимальную скорость фильтрации должна обеспечивать объемноцентрированная укладка, а минимальную – гранецентрированная, что расчеты (см. рис. 2) и показывают.

Размер горловин пор определяет и порог, с которого начинается разделение. Этот порог также связан с соотношением размера фильтруемых молекул и гранул пористой среды (экспериментально он изучался в [18]). Для того чтобы его установить, было проведено моделирование фильтрации частиц различного размера d сквозь фильтр с размером гранул D_p . Полученный результат представлен на рис. 3. Здесь пористость мембраны равнялась 0,6, а укладка являлась кубической объемноцентрированной. Скорость разделения уменьшалась с ростом диаметра фильтруемых молекул, а при значении $d = 1,8$ фильтрация прекращалась. Для данной мембраны диаметр горловины поры был равен 1,81. Таким образом, фильтрация прекращается лишь в том случае, когда размеры фильтруемых молекул становятся порядка размера горловин пористой среды.

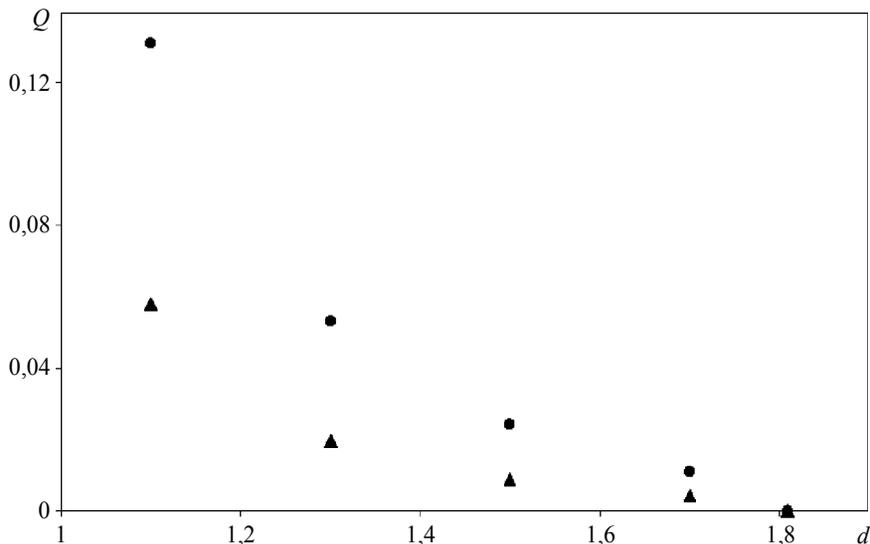


Рис. 3. Зависимость скорости разделения смеси от диаметра молекул несущей компоненты смеси для разных толщин мембраны. Окружности соответствуют толщине мембраны $3D_p$, треугольники $7D_p$

Подводя итог, можно отметить, что варьируя параметры наножидкости и мембраны можно управлять процессом разделения. В частности, при заданной плотности несущего газа в области 1, увеличивая толщину мембраны, мы тем самым будем снижать градиент концентрации, а значит, и скорость разделения. Определяющую роль в увеличении скорости фильтрации играет способ укладки гранул в фильтре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bernardo P., Drioli E., Golemme G. Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. P. 638–4663.
2. Chen F., Mourhatch R., Tsotsis T.T., Sahimi M. Pore network model of transport and separation of binary gas mixture in nanoporous membranes // J. Membrane Science. 2008. V. 315. P. 48–57.
3. Rajabbeigi N., Tsotsis T.T., Sahimi M. Molecular pore-network model for nanoporous materials. II: Application to transport and separation of gaseous mixtures in silicon-carbide membranes // J. Membrane Science. 2009. V. 345. P. 323–330.
4. Норман Г.Э., Стегайлов В.В. Стохастическая теория метода классической молекулярной динамики // Математическое моделирование. 2012. Т. 24, № 6. С. 3–44.
5. Норман Г.Э., Писарев В.В. Молекулярно-динамический анализ кристаллизации переохлажденного расплава алюминия // Журнал физической химии. 2012. Т. 86. № 9. С. 1578–1583.
6. Бубенчиков М.А., Потеекаев А.И., Бубенчиков А.М. Три фундаментальные задачи молекулярной статистики // Изв. вузов. Физика. 2013. Т. 56 (3). С. 94–100.
7. Xu L., Sahimi M., Tsotsis T.T. Nonequilibrium molecular dynamics simulation of transport and separation of gas mixtures in nanoporous materials // Physical Review E. 2000. V. 62. № 5. P. 6942–6948.
8. Jia W., Murad S. Separation of gas mixtures using a range of zeolite membranes: A molecular-dynamics study // J. Chemical Physics. 2005. V. 122, 234708. P. 1–11.

9. Wu Z., Liu Z., Wang W., Fan Y., Xu N. Non-equilibrium molecular dynamics simulation on permeation and separation of H₂/CO in nanoporous carbon membranes // Separation and Purification Technology. 2008. V. 64. P. 71–77.
10. Kozachok M.V. Equilibrium molecular dynamics and mean first passage time analysis of the separation of exhaust gases at high temperatures by silica nanoporous membranes // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. 2010. V. 18, 025009. P. 1–11.
11. Рудяк В.Я., Белкин А.А. Моделирование коэффициентов переноса // Наносистемы: Физика, Химия, Математика. 2010. Т. 1. № 1. С. 156–177.
12. Rudyak V.Ya., Belkin A.A. Transport processes of nanoparticles in gases and liquids // Advanced Structured Materials. 2013. V. 4. P. 135–168.
13. Rudyak V.Ya. Viscosity of nanofluids. Why it is not described by the classical theories // Advances in Nanoparticles. 2013. V. 2. P. 266–279.
14. Рудяк В.Я., Харламов Г.В., Белкин А.А. Автокорреляционная функция скорости наночастицы в молекулярной системе твердых сфер // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. № 13. С. 29–36.
15. Рудяк В.Я., Харламов Г.В., Белкин А.А. Диффузия наночастиц и макромолекул в плотных газах и жидкостях // ТВТ. 2001. Т. 31, № 2. С. 283–291.
16. Андриященко В.А., Рудяк В.Я. Моделирование самодиффузии молекул флюида в пористых средах // Докл. АН ВШ РФ. 2010. Т. 15. № 2. С. 6–13.
17. Andryushchenko V.A., Rudyak V.Ya. Media self-diffusion coefficient of molecular fluid in porous media // Defect and Diffusion Forum. 2011. V. 312–315. P. 417–422.
18. Димов С.В., Кузнецов В.В., Рудяк В.Я., Тропин Н.М. Экспериментальное изучение фильтрации микросуспензии в высокопроницаемой пористой среде // Изв. РАН. Механика жидкости и газа. 2012. № 2. С. 52–61.

Статья поступила 26.11.2013 г.

Rudyak V.Ya., Andryushchenko V.A. MOLECULAR DYNAMICS MODELING OF NANOFUID SEPARATION IN NANOMEMBRANES. Nanofluids separation processes in nanomembranes have been simulated by the molecular dynamics method. The porous membrane was modeled by regular packing of hard spheres of the same radius. In this paper, the modeling results are presented for a system in which the grains and nanoparticles have diameters of $4d$ and $5d$, respectively, where d is the diameter of the carrier fluid molecule. The impact of the membrane porosity, their granule packing type, pore sizes, nanoparticle diameters, and density of the carrier gas on the separation rate was studied. The nanofluid separation efficiency was determined by the speed of molecule transport through the porous membrane. The total mass flux is the sum of the diffusion and convective fluxes. It was established that the convective flux exceeds the diffusion one by two orders of magnitude. Thus molecule transport through the membrane is basically determined by the convective transport. The dependence of the separation rate on the porosity is nonlinear and it is described well by the quadratic function of the volume concentration of the nanoparticles. The greatest separation rate is provided by the membrane with the body-centered cubic packing of the grains. The filtration is stopped only in the case where the size of the porous media throats is on the order of the size of filtered molecules. It is shown that the separation rate can be controlled by varying parameters of the filtered nanofluid and membrane.

Keywords: nanoparticles, porous medium, nanofluid separation, membrane, nanofluid, molecular dynamics, nanofluid separation.

ANDRYUSHCHENKO Vladimir Andreevich (The Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering, Novosibirsk, Russian Federation)
E-mail: vladimir.andryushchenko@gmail.com

RUDYAK Valery Yakovlevich (The Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering, Novosibirsk, Russian Federation)
E-mail: valery.rudyak@mail.ru

REFERENCES

1. Bernardo P., Drioli E., Golemme G. Membrane Gas Separation: A Review (2009) *State of the Art, Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 48, pp. 638–4663.
2. Chen F., Mourhatch R., Tsotsis T.T., Sahimi M. Pore network model of transport and separation of binary gas mixture in nanoporous membranes (2008) *Journal of Membrane Science*, v. 315, pp. 48–57.
3. Rajabbeigi N., Tsotsis T.T., Sahimi M. Molecular pore-network model for nanoporous materials. II: Application to transport and separation of gaseous mixtures in silicon-carbide membranes (2009) *Journal of Membrane Science*, v. 345, pp. 323–330.
4. Norman G.E., Stegaylov V.V. Stokhasticheskaya teoriya metoda klassicheskoy molekulyarnoy dinamiki (2012) *Matematicheskoe modelirovanie*, v. 24, no. 6, pp. 3–44. (in Russian)
5. Norman G.E., Pisarev V.V. Molekulyarno-dinamicheskiy analiz kristallizatsii pereokhlazhdennogo rasplava alyuminiya (2012) *Zhurnal fizicheskoy khimii*, v. 86, no. 9, pp. 1578–1583. (in Russian)
6. Bubenchikov M.A., Potekaev A.I., Bubenchikov A.M. Tri fundamental'nye zadachi molekulyarnoy stati-stiki (2013) *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Fizika*, v. 56, no. 3, pp. 94–100. (in Russian)
7. Xu L., Sahimi M., Tsotsis T.T. Nonequilibrium molecular dynamics simulation of transport and separation of gas mixtures in nanoporous materials (2000) *Physical Review E*, v. 62, no. 5, pp. 6942–6948.
8. Jia W., Murad S. Separation of gas mixtures using a range of zeolite membranes: A molecular-dynamics study (2005) *Journal of Chemical Physics*, v. 122, 234708, pp. 1–11.
9. Wu Z., Liu Z., Wang W., Fan Y., Xu N. Non-equilibrium molecular dynamics simulation on permeation and separation of H₂/CO in nanoporous carbon membranes (2008) *Separation and Purification Technology*, v. 64, pp. 71–77.
10. Kozachok M.V. Equilibrium molecular dynamics and mean first passage time analysis of the separation of exhaust gases at high temperatures by silica nanoporous membranes (2010) *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, v. 18, 025009, pp. 1–11.
11. Rudyak V.Ya., Belkin A.A. Modelirovanie koeffitsientov perenosa (2010) *Nanosistemy: Fizika, Khimiya, Matematika*, v. 1, no. 1, pp. 156–177. (in Russian)
12. Rudyak V.Ya., Belkin A.A. Transport processes of nanoparticles in gases and liquids (2013) *Advanced Structured Materials*, v. 4, pp. 135–168.
13. Rudyak V.Ya. Viscosity of nanofluids. Why it is not described by the classical theories (2013) *Advances in Nano-particles*, v. 2, pp. 266–279.
14. Rudyak V.Ya., Kharlamov G.V., Belkin A.A. The velocity autocorrelation function of nanoparticles in hard-sphere molecular system (2000) *Tech. Phys. Lett.*, v. 26, no. 7, pp. 553–556.
15. Rudyak V.Ya., Harlamov G.V., Belkin A.A. Diffusion of nanoparticles and macromolecules in dense gases and liquids (2001) *High Temperature*, v. 39, no. 2, pp. 264–271.
16. Andryushchenko V.A., Rudyak V.Ya. Modelirovanie samodiffuzii molekul flyuida v poristykh sredakh (2010) *Doklady AN VSh RF*, v. 15, no. 2, pp. 6–13. (in Russian)
17. Andryushchenko V.A., Rudyak V.Ya. Self-Diffusion Coefficient of Molecular Fluid in Porous Media (2011) *Defect and Diffusion Forum*, v. 312–315, pp. 417–422.
18. Dimov S.V., Kuznetsov V.V., Rudyak V.Ya., and Tropin N.M. Experimental investigation of micro-suspension filtration in a highly-permeable porous medium (2012) *Fluid Dynamics*, v. 47, no. 2, pp. 178–185.