

УДК 533.1, 536.75

И. И. Гильмутдинов, Р. И. Гиззатов, И. В. Кузнецова,
И. М. Гильмутдинов, Р. М. Минымуллин, Т. Х. Блинов, А. Н. Сабирзянов

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА БЫСТРОГО РАСШИРЕНИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ В КАНАЛЕ ПОСТОЯННОГО СЕЧЕНИЯ И В СВОБОДНОЙ СТРУЕ, ВКЛЮЧАЯ ОКРЕСТНОСТЬ ДИСКА МАХА

Ключевые слова: расширение, гидродинамика, перенасыщение, RESS, диск Маха.

В настоящей работе предложено математическое описание процессов зародышеобразования и роста частиц из перенасыщенного и переохлажденного флюидного раствора на основе капельной теории вблизи критической точки расширяющегося в канале постоянного сечения и в свободной струе флюида включая окрестность диска Маха. Для учета влияния флуктуаций на процессы гидродинамики, массообмена, фазового равновесия и зародышеобразования использовано кроссоверное уравнение состояния Киселева. Для нахождения полей температуры, давления, плотности и скорости потока использована система уравнений Навье-Стокса, которая решается пакетом программ Ansys Fluent. Поток флюида предполагается двумерным, осесимметричным, стационарным, вязким и сжимаемым.

Keywords : expansion , nucleation , supersaturation , RESS, Mach disk .

In this paper we propose a mathematical description of the processes of nucleation and growth of particles from a supersaturated solution of fluid and supercooled droplet-based theory of the expanding near the critical point in a channel of constant cross section and a free jet of fluid including the neighborhood of Mach disc . To account for the effect of fluctuations on the processes of hydrodynamics, mass transfer , phase equilibria and nucleation Used crossover equation of state Kiselyov. To find the fields of temperature , pressure, density and velocity of the flow system used by the Navier - Stokes equations, which is solved by a software package Ansys Fluent. Fluid flow is assumed two-dimensional , axially symmetric , stationary , viscous and compressible .

Введение

В сверхкритических флюидных технологиях (СКФ) технологиях, протекающих с быстрым расширением сверхкритического раствора образование субмикронных и наночастиц с узким распределением по размерам, достигается за счет больших перенасыщений растворенного вещества [1].

В настоящей работе предложено математическое описание процессов зародышеобразования и роста частиц из перенасыщенного и переохлажденного флюидного раствора на основе капельной теории вблизи критической точки расширяющегося в канале и в свободной струе флюида включая окрестность диска Маха. Для учета влияния флуктуаций на процессы гидродинамики, массообмена, фазового равновесия и зародышеобразования предлагается использовать кроссоверное уравнение состояния Киселева [2]. Для нахождения полей температуры, давления, плотности и скорости потока используется система уравнений Навье-Стокса, которая решается при помощи пакета программ Ansys Fluent.

Гидродинамика процесса

Для моделирования зародышеобразования и роста частиц во всем интервале расширяющегося потока необходимо знать поля температуры, давления, плотности и скорости. Для этого в данной работе поток сверхкритического раствора в расширительном устройстве постоянного сечения (рис. 1) рассматривается в двумерном, осесимметричном,

стационарным, вязким и сжимаемым [3]. Расчёты ведутся в областях аканала расширения (1-2) и свободной струи (2-3).

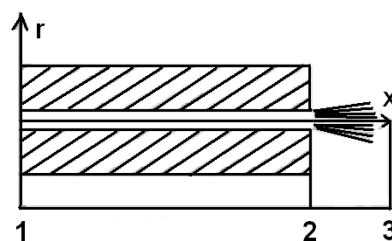


Рис. 1 - Упрощенная схема расширительного устройства: 1-2 канал расширения, 2-3 свободная струя

Для описания гидродинамики процесса расширения из резервуара бесконечного объема через микронный канал с постоянным сечением при учете трения можно применить систему дифференциальных уравнений сохранения массы, сохранения импульса, сохранения энергии и уравнения состояния.

Для случая двумерного (2D) осесимметричного потока уравнение сохранения массы цилиндрических системах координат запишется в виде:

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho g_x) + \frac{\partial}{\partial r}(\rho g_r) + \frac{\rho g_r}{r} = 0 \quad (1)$$

где x - осевая координата, ρ - плотность, r - радиальная координата, g_x - осевая скорость и g_r - радиальная скорость.

Уравнение сохранения импульса в общем виде записывается в виде:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \vec{g} + \nabla \cdot (\rho \vec{g} \vec{g})) = -\nabla p + \rho \vec{g} + \vec{F} \quad (2)$$

где p - статическое давление, ρ - плотность, $\vec{g}$ - тензор напряжений и $\vec{g}$ и $\vec{F}$ являются силой тяжести тела и внешней силой, зависящий от условий задачи.

Для двумерного осесимметричного потока, радиальные и осевые уравнения сохранения импульса имеют вид:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} (r \rho g_x g_x) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho g_r g_x) = -\frac{\partial p}{\partial x} + \\ & + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} \left[r \mu \left(2 \frac{\partial g_x}{\partial x} - \frac{2}{3} (\nabla \vec{g}) \right) \right] + \\ & + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \mu \left(\frac{\partial g_x}{\partial r} + \frac{\partial g_r}{\partial x} \right) \right] \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} (r \rho g_x g_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho g_r g_r) = -\frac{\partial p}{\partial r} + \\ & \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} \left[r \mu \left(\frac{\partial g_r}{\partial x} + \frac{\partial g_x}{\partial r} \right) \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \mu \left(2 \frac{\partial g_r}{\partial r} - \frac{2}{3} (\nabla \vec{g}) \right) \right] \\ & - 2 \mu \frac{g_r}{r^2} + \frac{2}{3} \frac{\mu}{r} (\nabla \vec{g}) + \rho \frac{g_r^2}{r}, \end{aligned} \quad (4)$$

где

$$\nabla \cdot \vec{g} = \frac{\partial g_x}{\partial x} + \frac{\partial g_r}{\partial r} + \frac{g_r}{r}, \quad (5)$$

g_r - радиальная скорость, g_x - осевая скорость, μ - молекулярная вязкость.

Закон сохранения энергии в цилиндрических системах координат записывается в виде:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + \nabla \cdot (\rho \vec{E} + p) = -\nabla \cdot \left(\sum_j h_j J_j \right), \quad (6)$$

Для нашего случая уравнение энергии решается в следующей форме:

$$\left(\rho \vec{E} + p \right) = (k \cdot T + (\vec{\tau} \cdot \vec{v})) \quad (7)$$

$$\text{где} \quad E = h - \frac{p}{\rho} + \frac{g^2}{2} \quad (8)$$

где E - полная энергия, k - молекулярные коэффициент теплопроводности, $\vec{\tau}$ - молекулярный коэффициент вязкости.

Описание термодинамических свойств чистого диоксида углерода в гидродинамической модели осуществляется при помощи уравнения состояния идеального газа:

$$Pv = RT \quad (9)$$

Вязкость диоксида углерода рассчитывается по формулам [156]:

$$\eta = \eta_{id} * \exp(\ln \eta^*), \quad (10)$$

где η_{id} - вязкость идеального газа,

$$\ln \eta^* = \sum_{i=1}^4 \left(\sum_{j=0}^1 \frac{a_{ij}}{T^j} \right) \omega^j, \quad (11)$$

где $\{a_{ij}\}$ - коэффициенты, представленные в работе [4]. Здесь $\omega = \rho/\rho_c$ - приведённая плотность.

Теплопроводность находится по следующей зависимости [4]:

$$\lambda = \lambda_{id} * \exp(\ln \lambda^*) \quad (12)$$

где λ_{id} - теплопроводность идеального газа

$$\ln \lambda^* = \sum_{i=1}^5 \left(\sum_{j=0}^2 \frac{a_{ij}}{T^j} \right) \omega^j \quad (13)$$

Для учета турбулентности использована модель $k-\epsilon$ второго порядка. Давление на входе в канал ($P_{x=0}$) принимается равным давлению в системе до начала процесса расширения. Граничная температура на входе в канал ($T_{x=0}$) принимается равным к температуре предрасширения. Допускается, что на стенке канала $v_x=0$, $\frac{\partial T_{\text{стенки}}}{\partial x} = 0$.

Термодинамические условия на выходе из камеры расширения приравниваются к нормальным физическим условиям.

Геометрические условия определяются из соотношения L/D . Решения уравнений сохранения импульса, сохранения массы и сохранения энергии проводятся численно методом конечных объемов. В начальном приближении задается температура по всей расчетной области равной 320 К, давление 250 бар, а плотность 50 кг/м³.

Построение расчетной области выполнялось в графическом приложении программы Fluent - Gambit. В нашем случае для двухмерной (2D) осесимметричной геометрии потока канала была построена сетка для канала с отношением $L/D=1000/300$ мкм, а также для области свободной струи для камеры расширения $L/D=100/40$ мм. Входные граничные условия капиллярного канала (область 1 в рис.1) определяются в соответствии с экспериментальными

ми данными и равны: $T=343\text{ K}$, $P=250\text{ бар}$. Результаты моделирования полей приведены на рис. 2-4.

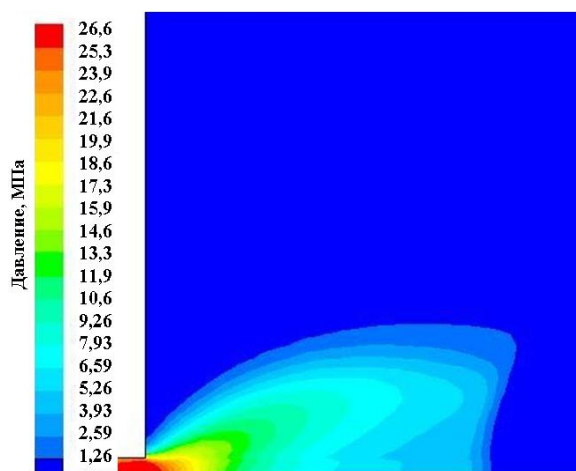


Рис. 2 - Профиль давления вдоль сопла и свободной струи

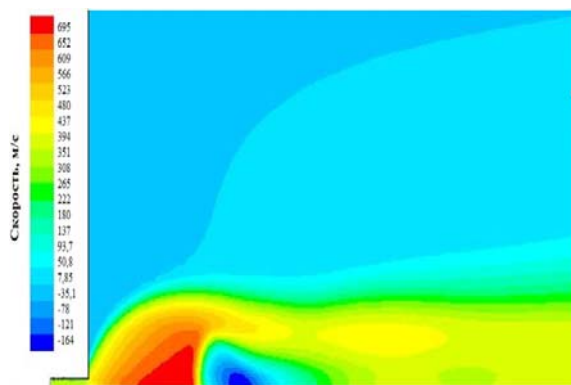


Рис. 3 - Профиль осевой скорости вдоль сопла и свободной струи

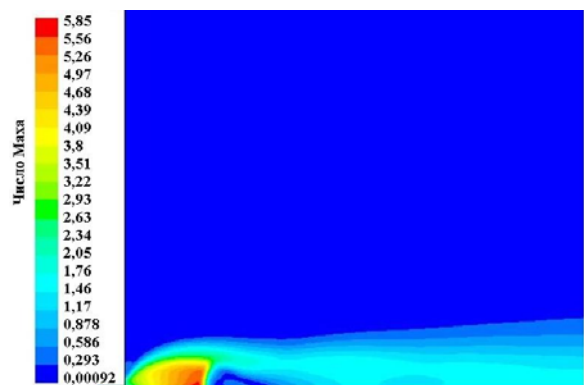


Рис. 4 - Профиль числа Маха вдоль сопла и свободной струи

Как видно из рис.2 на выходе из канала в процессе расширения флюида наблюдается снижение давления до атмосферного.

Как видно из рис. 3, после ударной волны осевая скорость в определенной области приобрета-

ет отрицательные значения, можно предположить о сильно турбулентности в этой области [5]. Скорость потока до ударной волны достигает значений в 700 м/с , что является нормой для подобного сопла и данных термодинамических параметров, а число Маха (рис. 4) достигает до значения 6, что свидетельствует о сверхзвуковом характере потока. На рис.4 можно пронаблюдать профиль числа Маха вдоль канала расширения и свободной струи. Выявлено, что на выходе из канала число Маха стремится к увеличению, после встречи расширяющегося потока со сверхзвуковой волной наблюдается резкое снижение значения числа Маха до нуля.

Выводы

Полученные профили расширяющегося сверхкритического флюида в канале и свободной струе позволяют оценивать значение равновесной концентрации растворенного вещества в сверхкритическом флюиде по уравнению состояния Пенга-Робинсона. Так как уравнения описывающие процессы зародышеобразования и роста частиц являются функциями от температуры, давления, мольной доли растворённого компонента и перенасыщения, то можно рассчитать зародышеобразование и рост частиц вдоль канала и свободной струи в соответствии с профилями термодинамических параметров состояния.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы Государственный контракт № 14.B37.21.0944 от 5 сентября 2012 года.

Литература

1. Debenedetti P.G. Homogeneous nucleation in supercritical fluids. *ALChE J.* – 1990. - № 36. – 1289.
2. Гидродинамика и зародышеобразование в канале и свободной струе в процессе быстрого расширения сверхкритического раствора / И.В. Кузнецова и др. // Вестник Казан. технол. ун-та. -2012. Т.15, – №1. – С.111-118.
3. Кузнецова И.В. Гидродинамика и зародышеобразование в канале и в свободной струе в процессе быстрого расширения сверхкритического раствора / И.И. Гильмутдинов и др. // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. Т.15, - №1. – С. 111-118
4. Алтунин В.В. Теплофизические свойства двуокиси углерода / В.В. Алтунин. – М.: Изд-во стандартов, 1975. – С.546.
5. Гильмутдинов И.М. Механизм образования частиц ибупрофена и метилпарабена из перенасыщенных растворов в околокритической области растворителя – диоксида углерода / Гильмутдинов И.М. и др. // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2013. Т.16, – №11. – С.99-13.

© И. И. Гильмутдинов – асп. каф. теоретических основ теплотехники КНИТУ, ilnur1988@inbox.ru; Р. И. Гиззатов – асп. той же кафедры, gamil.bua@mail.ru; И. В. Кузнецова – асс. той же кафедры, Irina301086@rambler.ru; И. М. Гильмутдинов – к.т.н., асс. той же кафедры, gilmudinov@kstu.ru; Р. М. Минымуллин – студ. той же кафедры; Т. Х. Блинов – студ. той же кафедры; А. Н. Сабирзянов – д.т.н., проф. той же кафедры, sabirz@kstu.ru.