

Введение Высокий темп развития сверхкритических флюидных (СКФ) технологий в настоящее время требует все более адекватных математических моделей, описывающих и интерпретирующих природу этих технологий. В СКФ технологиях протекающих с быстрым расширением сверхкритического раствора достигаются большие перенасыщения растворенного вещества, что способствует образованию субмикронных и наночастиц с узким распределением по размерам. Как правило вблизи критической точки традиционные модели, ориентированные на регулярную область, оказываются несостоятельными и в существующих математических моделях не учитываются такие явления присущие околокритическим флюидам, как сильная флуктуация плотности и энтропии, поршневой эффект, термоакустический эффект, аномальное поведение теплофизических и термодинамических свойств и др. В настоящей работе предложена математическая модель зародышеобразования частиц из перенасыщенного флюидного раствора на основе капельной теории. Существующие математические модели зародышеобразования и роста частиц предполагают постоянство ключевого параметра - поверхностного натяжения в регулярной и сингулярной областях. В настоящей работе предложена методика оценки поверхностного натяжения в околокритической области и в широком интервале температур и давлений на границе «зародыш - раствор»

Математическая модель Образование и рост частиц в пределах устройства расширения и в свободной струе в результате перенасыщения сверхкритического раствора происходит за счет двух явлений: образования критических зародышей, способных к дальнейшему росту и конденсации одиночных молекул на поверхности критических зародышей и на поверхности растущих частиц. Предполагается, что зародышеобразование частиц сферической формы протекает равномерно в каждой точке расширяющегося потока «сверхкритический CO₂ - метилпарабен», «сверхкритический CO₂ - ибупрофен». Для определения скорости образования критических зародышей используем уравнение [1]: , (1) где m_2 - молекулярная масса субстанции; $n_2 S$ - молекулярный объем субстанции в твердой фазе ($n_2 S = m_2 / \rho_3 L$; L - число Авогадро; ρ_3 - плотность субстанции в конденсированном состоянии); N_2 - концентрация растворенного во флюидной фазе метилпарабена, ибупрофена; y_2 - фактическая мольная доля растворенного метилпарабена, ибупрофена во флюидной фазе; y_{2eq} - равновесная мольная доля растворенного метилпарабена, ибупрофена во флюидной фазе; S - величина перенасыщения (); K - коэффициент кристаллизации; s - поверхностное натяжение на границе флюид - фармацевтическая субстанция; k - константа Больцмана. Для математического моделирование процесса зародышеобразования и роста частиц в расширяющемся потоке «сверхкритический CO₂ - метилпарабен», «сверхкритический CO₂ - ибупрофен» в канале постоянного сечения и в свободной струе необходимо значение растворимости в СК CO₂. В работе для

расчёта использовалась уравнение состояния Пенга-Робинсона [2]. Уравнение состояния Пенга-Робинсона имеет вид: , (2) где T – температура, R – универсальная газовая постоянная, v – молярный объем, a_m и b_m константы, которые находятся по правилу смешения Ван-дер-Ваальса: , (3) , (4) , (5) где, y_i – мольная доля i -го компонента, k_{ij} – коэффициент бинарного взаимодействия. Константы a_i и b_i находятся следующим образом: (6) (7) (8) (9) где T_{ci} , P_{ci} – критическая температура и давление i -го компонента; T_{ri} – приведенная температура (T/T_{ci}); $\beta_i = 0.3446 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2$, (10) (10) ω_i – фактор ацентричности i -го компонента. Мольная доля растворенного твердого вещества в сверхкритическом CO_2 находится по уравнению: , (11) где P_{iS} – давление насыщенного пара растворенного вещества при данной температуре, V_{iS} – молярный объем растворенного вещества, Φ_i – летучесть. Давление насыщенного пара рассчитывается по уравнению Антуана: (12) где D, K, C – постоянные Антуана. Используя уравнение состояния Пенга – Робинсона, коэффициент летучести растворенного вещества может быть написан в виде: (13) Если ввести следующие обозначения: , , . то уравнение Пенга – Робинсона можно переписать в виде кубического уравнения относительно Z : $Z^3 - (1-B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0$ (14) Совместное решение уравнений (2)-(14) позволяет описывать растворимость в широком интервале давлений и температур, включая окрестность критической точки чистого растворителя. Для описания поверхностного натяжения индивидуальных веществ в интервале приведенной температуры использовано уравнение предложенное в работе [3]: (15) где, - поверхностное натяжение при нормальных условиях, , и b – константы индивидуальных веществ. Оценка поверхностного натяжения на границе «зародыш растворитель» для нано- и субмикронных частиц произведена согласно работе [4]: (16) где α – угол смачивания частицы раствором. Результаты моделирования В настоящей работе смоделирована кинетика образования критических зародышей ибупрофена и метилпарабена из растворителя – диоксида углерода при критическом давлении растворителя и фиксированном значении перенасыщения. Критические параметры исследуемых веществ приведены в табл. 1. Таблица 1 - Критические параметры веществ

Вещ-во	Ткр (К)	Ркр (МПа)
Диоксид углерода	304,2	7,376
Метипарабен	792	3,54
Ибупрофен	753,6	21,8

ω 0,225 0,56 0,749

Изменение поверхностного натяжения в зависимости в докритической области описывается уравнением (16), в околокритической области предполагается симметрия значения поверхностного натяжения относительно критической температуры до значения 0.2 Н/м в сверхкритической флюидной области, так как на сегодняшний день поведение поверхностного натяжения в этой области мало изучено. Изменение поверхностного натяжения на границе «частица-диоксид углерода» по вышеотмеченным правилам показан на рис. 1. Рис. 1 - Изменение поверхностного натяжения на границе «частица-диоксид углерода» Сравнение

расчетных значений кинетики образования критических зародышей и радиуса критических зародышей способных к дальнейшему росту ибупрофена и метилпарабена из сверхкритического флюидного раствора при постоянном значении поверхностного натяжения и в зависимости от температуры при показателе перенасыщения равной 500 и давлении равной критическому давлению диоксида углерод представлен на рис. 2 и 3 соответственно. а б Рис. 2 - Кинетика образования критических зародышей ибупрофена (а) и метилпарабена (б) из диоксида углерода при постоянном значении поверхностного натяжения (1) и при зависимости поверхностного натяжения от температуры (2) На рис. 3 представлены результаты расчетов количества молекул в критическом зародыше. (а) (б) Рис. 3 - Количество молекул в критическом зародыше ибупрофена (а) и метилпарабена (б) при постоянном значении поверхностного натяжения (1) и при зависимости поверхностного натяжения от температуры (2) Как видно из рисунков, способ оценки поверхностного натяжения вносит заметный вклад в профили кинетики образования критических зародышей и количества молекул в критическом ядре и как следствие существенно влияет в конечный результат при полном моделирование процессов диспергирования с использованием сверхкритических флюидных сред. Отличие формы профилей ибупрофена и метилпарабена объясняется отличием в растворимости этих веществ в сверхкритическом диоксиде углерода [5,6].