

Введение В сверхкритических флюидных технологиях (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 растворителя традиционные модели зародышеобразования и роста частиц из перенасыщенных флюидных растворов [1,2], ориентированные на регулярную область, оказываются несостоятельными. Околокритические явления начинают проявлять себя в интервале приведенной температуры $0.98T/T_c$ – 1.05 [3]. В существующих моделях гидродинамики не учитываются присущие околокритическим флюидам явления, связанные с флуктуацией плотности и энтропии. Для описания в переходной области околокритической точки флюида флуктуаций применяют масштабные уравнения состояния. Так же существуют кроссоверные уравнения состояния, которые включают в себя регулярную и переходную флуктуационную области [4]. Применение подобных уравнений состояния влечет за собой учет флуктуаций при описании теплофизических, термических и калорических свойств и термодинамических параметров состояния в околокритической области растворителя, в том числе, коэффициента летучести, что позволяет достоверно рассчитывать массообмен в свободной струе между расширяющимся флюидом и фоновым газом, растворимость и фазовое равновесие. Флуктуация плотности оказывает непосредственное влияние и на механизмы зародышеобразования, когда размер критического зародыша, согласно существующей теории [1], становится сравним по размерам с кластерами флюида в околокритической области. В настоящей работе предложена математическая модель 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. Для учета влияния флуктуаций на процессы гидродинамики, массообмена, фазового равновесия и зародышеобразования использовано кроссоверное уравнение состояния Киселева [4]. 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. Расчёт ведется в области капиллярного канала из сосуда бесконечного объема и в свободной струе с ударной волной до и после диска Маха. Физические условия на входе в канал идентичны условиям насыщения флюида субстанцией и полиэфиром. В капиллярном канале учитывается притоки тепла за счет трения флюида об стенки, а после выхода из канала учитывается тепло-массообмен между свободной струей и фоновым газом, который находится при нормальных физических условиях. В пределах канала расширение предполагается адиабатным. Математическая модель

Образование и рост частиц в пределах устройства расширения и в свободной струе в результате перенасыщения сверхкритического раствора и переохлаждения, согласно капельной теории, 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 флюид – субстанция – полиэфир». Для определения скорости образования критических зародышей за счет перенасыщения используем уравнение [1]: (1) где m_2 – молекулярная масса субстанции; n_2S – молекулярный объем субстанции в твердой фазе ($n_2S = m_2 / \rho_3 L$; L – число Авогадро; ρ_3 – плотность субстанции в конденсированном состоянии); N_2 – концентрация растворенного во флюидной фазе субстанции; y_2 – фактическая мольная доля растворенной субстанции во флюидной фазе; y_{2eq} – равновесная мольная доля растворенной субстанции во флюидной фазе; S – величина перенасыщения; K – коэффициент кристаллизации; σ – поверхностное натяжение на границе флюид – фармацевтическая субстанция; k – константа Больцмана. Размер критических ядер g^* рассчитывается по уравнению: (2) Радиус критических ядер находится по уравнению: (3) Для описания поверхностного натяжения индивидуальных веществ в интервале приведенной температуры использовано уравнение, предложенное в работе [3]: (4) где, σ – поверхностное натяжение при нормальных условиях, a и b – константы индивидуальных веществ. Оценка поверхностного натяжения на границе «зародыш – растворитель» для нано- и субмикронных частиц произведена согласно работе [5]: (5) где α_s – угол смачивания частицы раствором. Конденсация одиночной молекулы на g – мерной сферической частице определяется уравнением: (6) где g – количество молекул в частице, $N_{2eq}(g)$ – равновесная концентрация на поверхности сферической g размерной частицы. Коэффициент диффузии D растворенного вещества в сверхкритическом растворителе находится по уравнению: (7) где D измеряется в $m^2 \text{ сек}^{-1}$, M (г моль $^{-1}$) молекулярный вес растворителя; η (кг м $^{-1}$ сек $^{-1}$) – вязкость чистого растворителя; n (см $^{-3}$ моль $^{-1}$) – молярный объем твердого растворенного вещества. Число Кнудсена находится по уравнению: (8) где l – средний путь свободного пробега молекул, который определяется по уравнению: (9) Объем критического ядра формирующегося за счет переохлаждения из расплавленного полимера в процессе расширения сверхкритического раствора находится по уравнению: (10) где T_{fus} – температура плавления полимера, λ – корреляционный параметр. Скорость образования критических зародышей за счет переохлаждения находится по уравнению: (11) где J_0 – преэкспоненциальный фактор равный 10^{39} частицам/ $m^3 \cdot c$, k_j – корреляционный параметр. Рост частиц из переохлажденного раствора за счет конденсации

одиночных молекул определяется по уравнению [6]: (12) где G_0 , kg – корреляционные параметры. Для математического моделирование процесса зародышеобразования и роста частиц в расширяющемся потоке «сверхкритический CO₂ – метилпарабен – полифир», «сверхкритический CO₂ – ибупрофен – полиэфир» в канале постоянного сечения, в свободной струе и в околокритической области растворителя с учетом флуктуаций необходимо значение растворимости в СК CO₂. В работе для расчёта фазового равновесия использовалась кроссоверное уравнение состояния Киселева [4]. Уравнение состояния находится через безразмерную величину свободной энергии Гельмгольца: (13) где, Φ – свободная энергия Гельмгольца, $t=T_c/T$ – безразмерная температура, $\delta=\rho/\rho_c$ – безразмерная плотность, индексы: id – идеальная составляющая, r – остаточная составляющая, 0 – зависящая от температуры функция идеального газа. Остаточная (неидеальная) часть свободной энергии Гельмгольца рассчитывается по уравнению: (14) где a_m , i_m , j_m , k_m , α_m , β_m , γ_m и ϵ_m индивидуальные параметры для диоксида углерода, приведенные в работе [4]. Согласно теории ренормализационных групп, предложенный в работе [4], уравнение (12) в кроссоверном виде пишется: (15) где ренормализованная, остаточная часть кроссоверной энергии Гельмгольца, которая находится по уравнению: (16) где κ , коэффициент K находится по уравнению [4]: (17) где кроссоверная функция Y имеет вид: (18) Для нахождения параметрического переменного q численно методом половинного деления решается нелинейное уравнение вида [4]: (19) где G_i – число Гизинбурга, $b_2=1.359$ – универсальный линейный параметр модели, m_0 , d_1 и v_1 для диоксида углерода равны 0.7012238, -0.1759147, 0.1204884, соответственно. Критические индексы для диоксида углерода равны: Из свободной энергии Гельмгольца уравнение состояния находится по уравнению: (20) Мольная доля растворенного твердого вещества в сверхкритическом CO₂ находится по уравнению: (21) где P_i^S – давление насыщенного пара растворенного вещества при данной температуре, V_i^S – молярный объем растворенного вещества, – летучесть, которая рассчитывается по уравнению: (22) Для уравнения состояния Киселева (20) летучесть, согласно уравнению (22), переписывается в виде: (23) Давление насыщенного пара рассчитывается по уравнению Антуана [7,8]: (24) где D_a , K_a , C_a – постоянные Антуана. Совместное решение уравнений (13)-(24) позволяет описывать растворимость в широком интервале давлений и температур, включая окрестность критической точки чистого растворителя. Для нахождения полей температуры, давления, плотности и скорости в потоке расширяющегося флюида в канале и в свободной струе использован программный пакет Ansys Fluent. Поток сверхкритического раствора в расширительном устройстве постоянного сечения (рис. 1) рассматривается в настоящей работе двухмерным, стационарным, осесимметричным, вязким и сжимаемым. Расчёт ведётся в области капиллярного канала (1-2) и свободной

струи (2-3). Рис. 1 - Упрощенная схема расширительного устройства: 1-2 - капиллярный канал, 2-3 - свободная струя. Для двухмерной (2D) осесимметричной геометрии потока, уравнение сохранения массы имеет вид: (25) где ρ - плотность, x - осевая координата, r - радиальная координата, u - осевая скорость и v - радиальная скорость. Уравнение сохранения импульса описывается в общем виде: (26) где ρ - плотность, p - статическое давление, τ - тензор напряжений и $\sim g$ и $\sim F$ являются силой тяжести тела и внешней силой, зависящий от условий задачи. Для 2D осесимметричной геометрии потока, осевые и радиальные уравнения сохранения импульса определяются в виде: (27) (28) где (29) - осевая скорость, v - радиальная скорость, μ - молекулярная вязкость. Закон сохранения энергии описывается в виде: (30) В нашем случае уравнение энергии решается в следующей форме: (31) где, k_{eff} - коэффициент диффузионного переноса, j_j - диффузионный поток, $E_{полная}$ энергия. Система уравнений (20), (25)-(31) решается численно методом конечных элементов. В граничных условиях задаются: геометрия канала (x_{max}, r_{max}), температура ($T_{x=0, r=0}, T_{x=max}$), давление перед входом и на выходе из канала ($P_{x=0, r=0}, P_{x=max}$). Построение расчетной области конечных элементов в виде сетки выполняется в графическом приложении Gambit. Решение данной модели позволяет описать процессы зародышеобразования и роста частиц в системе «сверхкритический флюид-субстанция-полиэфир» с учетом влияния флуктуаций на процессы гидродинамики, массообмена, фазового равновесия зародышеобразование и рост частиц из перенасыщенного и переохлажденного флюидного раствора вблизи критической точки расширяющегося в капиллярном канале и в свободной струе флюида. Разработанная модель охватывает процессы зародышеобразования роста частиц в канале и в свободной струе и может быть применена для проектирования технологических процессов RESS, RESAS, PGSS и др. Условные обозначения: Z - сжимаемость; T - температура; P - давление; ρ - плотность; V - объем; m_2 - молекулярная масса субстанции; $n_2 S$ - молекулярный объем субстанции в твердой фазе L - число Авогадро; ρ_f - 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; σ - поверхностное натяжение на границе флюид - фармацевтическая субстанция; k - константа Больцмана; λ - длина свободного пробега молекул; D - коэффициент диффузии; I - скорость образования критических зародышей за счет перенасыщения; J - скорость образования критических зародышей за счет переохлаждения; $F(g)$ - конденсация одиночной молекулы на g -мерной частице за счет перенасыщения; G - показатель конденсации одиночных молекул на поверхности частиц за счет

переохлаждения; α_s – угол смачивания частицы раствором; g – количество молекул в частице; $N_{2eq}(g)$ – равновесная концентрация на поверхности сферической g размерной частицы; g^* – количество молекул в критическом ядре; r^* – радиус критического ядра; t – приведенная температура; ρ – приведенная плотность; Φ – свободная энергия Гельмгольца; Y – кроссоверная функция; γ – критические индексы; q – параметрическая переменная; G_i – число Гизинбурга; m_0, d_1, v_1 – индивидуальные параметры вещества; P_iS – давление насыщенного пара растворенного вещества; V_iS – молярный объем растворенного вещества; α – летучесть; Da, Ka, Ca – постоянные Антуана; T_{fus} – температура плавления полимера, корреляционный параметр; J_0 – преэкспоненциальный фактор равный 10^{39} частицам/ $m^3 \cdot s$; k_j – корреляционный параметр; G_0, k_g – корреляционные параметры; x – осевая координата; r – радиальная координата; u – осевая скорость; v – радиальная скорость; k_{eff} – коэффициент диффузионного переноса; J_j – диффузионный поток; E – полная энергия; тензор напряжений.