

## مدل سازی فرایند تولید نانو و میکرو ذرات نابومتن با فرایند انبساط ناگهانی محلول های فوق بحرانی

هادی باصری<sup>۱</sup> و محمد نادر لطف الهی<sup>۲\*</sup>

اطلاعات مقاله	چکیده
<p><b>واژگان کلیدی:</b> دی اکسید کربن فوق بحرانی، انبساط ناگهانی محلول های فوق بحرانی، میکروذره، نابومتن.</p>	<p>در این مقاله تولید ذرات ریزساختار نابومتن با استفاده از فرایند انبساط ناگهانی محلول های فوق بحرانی (RESS) مدل شده است. برای مدل سازی فرایند RESS از یک مدل ریاضی استفاده شده و با استفاده از این مدل، متوسط اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات نابومتن تخمین زده شده است. همچنین با استفاده از مدل ارائه شده، اثر شرایط عملیاتی موثر بر فرایند RESS از جمله فشار و دمای انبساط، فشار و دمای استخراج و فاصله اسپری بر روی مشخصات محصول تولید شده بررسی شده است. نتایج محاسبات نشان می دهند که تطابق خوبی میان نتایج تجربی و داده های محاسباتی وجود دارد.</p>

### ۱- مقدمه<sup>۱</sup>

در سال های اخیر کاربرد نانو ذرات در صنایع مختلف رشد چشم گیری داشته است و این به دلیل خواص منحصر به فردی است که نانو ذرات در مقایسه با ذرات با ابعاد معمولی دارا می باشند. این خواص منحصر به فرد نانو ذرات به ابعاد بسیار ریز آن ها مربوط می شود که باعث افزایش سطح ویژه نانو ذرات در مقایسه با ذرات معمولی می شود. از جمله مهم ترین کاربردهای نانو ذرات در صنایع مختلف می توان به تولید لایه های نازک، پودرهای کریستالی و یا آمورف با توزیع اندازه ذرات باریک و تولید کامپوزیت های مختلف با درجه اختلاط بسیار بالا اشاره کرد [۱-۳]. تکنیک استفاده از گازهای فشرده<sup>۲</sup> در شرایط دما و فشارهای اطراف نقطه بحرانی، یکی از مهم ترین و

پرکاربردترین روش ها برای تولید انواع نانو و میکرو ذرات می باشد [۴-۷]. طراحی ذرات با استفاده از روش گازهای فشرده فرایندی بسیار معمول می باشد و این امر به دلیل کنترل کیفیت محصول تولیدی با تغییر در دما و فشار می باشد. دی اکسید کربن به دلیل خواصی چون غیرسمی بودن، غیرآتشزا و ارزان بودن و دما و فشار بحرانی نسبتا متعادل تر (دمای ۳۲ درجه سانتی گراد و فشار ۷۱ بار) مهم ترین سیال مورد استفاده در این فرایندها می باشد [۸-۹].

فرایند انبساط ناگهانی محلول های فوق بحرانی<sup>۳</sup> (RESS)، یکی از مهم ترین روش ها برای تولید ذرات بسیار ریز با توزیع اندازه باریک است. در این روش، ماده مورد نظر که اصولا یک جامد غیرفرار می باشد در یک سیال فوق بحرانی مانند دی اکسید کربن فوق بحرانی حل شده و در

\* پست الکترونیک نویسنده مسئول: mnlotfollahi@semnan.ac.ir

۱. دانشجوی دکتری مهندسی شیمی دانشگاه سمنان.

۲. استاد دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز دانشگاه سمنان.

2 - Dense gas techniques.

3 - Rapid expansion of supercritical solution.

پارامترهای عملیاتی موثر بر فرایند RESS پرداخته‌اند. هلفگن و همکارانش [۱۵] برای تخمین متوسط اندازه ذرات تولید شده با RESS سعی کردند تا مدلی مناسب را برای جریان سیال در حال انبساط در فرایند RESS ارائه کرده و با استفاده از مدل مربوطه به شبیه‌سازی فرایند RESS پرداختند [۱۶].

در این مقاله مدلی جدید برای محاسبه قطر متوسط ذرات تولید شده با فرایند RESS ارائه شده است. در این مدل با استفاده از موازنه دینامیکی بر روی تعداد ذرات با اندازه مشخص، تاثیر فرایندهای هسته‌زایی، چگالش و توده‌ای شدن بر روی اندازه و توزیع اندازه<sup>۷</sup> (PSD) ذرات تولید شده تخمین زده شده است. محاسبات انجام شده در این مقاله برای نابومتن<sup>۸</sup> بوده که کاربردهای دارویی دارد و برای بررسی صحت نتایج شبیه‌سازی شده، نتایج محاسبات با نتایج تجربی [۱۷] مقایسه شده است.

## ۲- مدل‌سازی

پارامترهای موثر بر فرایند RESS را می‌توان به‌طور کلی به دو بخش دسته‌بندی کرد. ۱- پارامترهای بخش استخراج مانند دما و فشار استخراج و ۲- پارامترهای بخش انبساط مانند دما و فشار پیش انبساط و یا شدت جریان ورودی به نازل و فاصله اسپری.

تغییر در پارامترهای بخش استخراج موجب تغییر در حلالیت جزء حل‌شونده درون نازل می‌شود. از سویی دیگر تغییر در پارامترهای بخش انبساط بر روی فرایندهای هسته‌زایی و رشد هسته‌ها تاثیر گذاشته و موجب تقویت و یا تضعیف اثر هر یک از این فرایندها می‌شود.

برای مدل‌سازی فرایند RESS باید ابتدا جریان سیال موجود در فرایند را مدل کرده و با استفاده از مدل جریان سیال، به بررسی اثر فرایندهایی چون هسته‌زایی و رشد هسته‌ها پرداخت. برای انجام محاسبات مورد نیاز در این بخش لازم است که با کمک فرضیات ساده‌کننده به

مرحله بعد محلول فوق بحرانی حاصل شده با عبور از یک نازل به سرعت به درون ظرفی با فشارهای نزدیک به فشار محیط منبسط می‌شود. با این کار حلالیت تعادلی جزء حل شده درون حلال به سرعت کاهش یافته و این موجب افزایش شدید پارامتر فوق اشباع نسبی<sup>۱</sup> (حلالیت تعادلی جامد/حلالیت جامد S) خواهد شد. با افزایش S، مولکول‌ها به هم چسبیده و هسته‌هایی بسیار ریز با فرایند هسته‌زایی<sup>۲</sup> تولید می‌شوند. در مراحل بعد هسته‌های تولید شده رشد می‌کنند و متوسط اندازه هسته‌های اولیه افزایش می‌یابد. رشد ذرات تولید شده در مرحله اول با فرایند چگالش<sup>۳</sup> انجام می‌شود. به عبارت دیگر، مولکول‌های غیرمحلول بر روی جداره هسته‌های اولیه نشسته و موجب افزایش قطر ذرات می‌شوند. فرایند چگالش موجب کاهش غلظت مولکول‌های حل‌شونده درون سیال منبسط شده می‌شود و با گذشت زمان غلظت حل‌شونده از غلظت تعادلی در حلال کمتر می‌شود. در نقاط پایین دست انبساط که پارامتر فوق اشباع نسبی به حد کافی کاهش یافته، سرعت فرایند چگالش بسیار کاهش یافته و رشد ذرات با مکانیسم توده‌ای شدن<sup>۴</sup> ادامه می‌یابد. در فرایند توده‌ای شدن ذرات تولید شده با هم برخورد کرده و ذراتی بزرگ‌تر را تولید می‌کنند [۱۰ و ۱۱].

دبندتی و همکارانش<sup>۵</sup> [۱۲]، مدلی را ارائه کردند که توسط آن سرعت فرایند هسته‌زایی همگن، انرژی لازم برای تولید هسته‌ها و قطر بحرانی هسته‌های تولید شده را تخمین زدند. وبر<sup>۶</sup> و همکارانش [۱۳] دسته‌ای از معادلات تحلیلی را برای تخمین قطر متوسط ذرات تولید شده با RESS ارائه کردند. قریشی و کمیلی [۱۴] نیز با ارائه الگوریتم‌های محاسباتی، روشی را برای تخمین متوسط اندازه ذرات تولید شده با RESS ارائه کردند. این محققین با استفاده از مدل ارائه شده، به بررسی اثر بعضی از

<sup>۱</sup> - Supersaturation ratio.

<sup>۲</sup> - Nucleation.

<sup>۳</sup> - Condensation.

<sup>۴</sup> - Coagulation.

<sup>۵</sup> - Debenedetti.

<sup>۶</sup> - Weber.

<sup>۷</sup> - Particle size distribution.

<sup>۸</sup> - Nabumetone.

شبهه‌سازی این پدیده پرداخته شود. مهم‌ترین فرضیات به‌کار رفته در این محاسبات عبارت‌اند از:

۱- در بخش مدل‌سازی جریان سیال، باتوجه به این موضوع که محققین مختلف [۱۴ و ۱۳] بیان داشته‌اند که حلالیت بسیاری از مواد آلی در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی در محدوده (کسر مولی)  $10^{-6}$  تا  $10^{-3}$  می‌باشد، در نتیجه به‌دلیل غلظت پایین حل‌شونده، خواص سیال فوق بحرانی معادل خواص دی‌اکسیدکربن خالص در نظر گرفته می‌شود. همچنین جریان به‌صورت تک فاز و سیستم در شرایط حالت پایا<sup>۱</sup> فرض شده است. جریان سیال یک‌بعدی و در جهت محور نازل فرض شده است. فرضیات فوق توسط بسیاری از محققین مشهور در زمینه مدل‌سازی فرایند RESS مورد استفاده قرار گرفته است که از جمله آن‌ها می‌توان به قریشی و کمیلی [۱۴]، وبر و همکارانش [۱۳] و هلفجن و همکارانش [۱۵] اشاره کرد.

۲- براساس مطالعات انجام شده و نتایج به‌دست آمده در این مقاله، سرعت جریان در درون نازل و در همسایگی‌های نزدیک به خروجی نازل (قبل از مچ دیسک) بسیار زیاد بوده و در بخش‌هایی از نازل سرعت جریان به‌حالت مافوق صوت می‌رسد. این موضوع موجب می‌شود که زمان ماند جریان درون نازل بسیار اندک بوده (در حدود  $10^{-5}$  ثانیه) و در نتیجه جریان درون نازل آدیاباتیک فرض شده است. همچنین، در این مقاله فرض شده است که در انتهای نازل و یا در همسایگی‌های بسیار نزدیک به آن، جریان به‌حالت مافوق صوت<sup>۲</sup> رسیده و فرایند خفگی<sup>۳</sup> در پایین دست جریان (مچ دیسک<sup>۴</sup>) صورت

می‌گیرد. این فرضیات نیز قبلاً به شکل گسترده‌ای توسط محققین مختلف [۱۲-۱۵] مورد توجه قرار گرفته است.

۳- ذرات تولید شده توسط فرایند RESS دارای اشکال کریستالی مختلفی هستند که از جمله آن‌ها می‌توان به کریستال‌های سوزنی<sup>۵</sup> و کریستال‌های مکعبی<sup>۶</sup> با دو و یا سه‌بعد مشخصه اشاره کرد. برای تخمین توزیع اندازه ذرات تولید شده با RESS می‌توان از توابع چند بعدی (دو یا سه بعدی) استفاده کرد. ولی برای این کار نیاز است که از روابطی بسیار پیچیده‌تر استفاده شود و این در حالی است که براساس نظر محققین، توابع توزیع دو یا سه‌بعدی مزیتی بر تابع توزیع یک‌بعدی ندارند [۱۸]. در نتیجه در این مقاله ذرات جامد تولید شده، کروی (با یک بعد مشخصه) فرض شده‌اند به شکلی که جرم و حجم آن‌ها فقط تابع قطر ذرات می‌باشد. دانسیته ذرات کروی تولید شده ثابت فرض شده و سایر خواص فیزیکی ذرات جامد در طول فرایند ثابت در نظر گرفته شده است.

فرض شده است که ذرات فقط با فرایند هسته‌زایی همگن<sup>۷</sup> تولید می‌شوند و با فرایندهای چگالش و توده‌ای شدن رشد می‌کنند. همچنین فرض شده که هسته‌زایی و رشد هسته‌ها با چگالش، در بخش‌های بالا دست جریان و قبل از مچ دیسک صورت گرفته و به‌دلیل کاهش بسیار زیاد غلظت حل‌شونده در بخش‌های بعد از مچ دیسک، در این بخش‌ها فرایندهای هسته‌زایی و چگالش تقریباً ناچیز بوده و رشد ذرات در این بخش‌ها فقط با فرایند توده‌ای شدن انجام می‌گیرد. به‌دلیل سرعت بسیار زیاد سیال در بخش‌های قبل از مچ دیسک، فرایند توده‌ای شدن در نقاط قبل از مچ دیسک ناچیز فرض شده است. این

<sup>1</sup> - Steady state.

<sup>2</sup> - Super sonic.

<sup>3</sup> - Choking.

<sup>4</sup> - Mach disk.

<sup>5</sup> - Needle shaped crystals.

<sup>6</sup> - Cube like crystals.

<sup>7</sup> - Homogeneous Nucleation.

در این معادلات  $z$  ضریب تراکم‌پذیری سیال و  $C_V$  ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت است که با استفاده از معادلات زیر محاسبه شده است [۲۰ و ۲۱]:

$$C_V = C_V^{ig} + \int_{\infty}^V \left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T dV = C_V^{ig} + \frac{T}{2\sqrt{2}b_{CO_2}} \left( \frac{d^2 a_{CO_2}}{dT^2} \right) \times \ln \left[ \frac{1 + (1 + \sqrt{2})b_{CO_2} \rho_{CO_2}}{1 + (1 - \sqrt{2})b_{CO_2} \rho_{CO_2}} \right] \quad (8)$$

$$C_P = C_V + R \frac{[z_{CO_2} + T(\partial z_{CO_2} / \partial T)_\rho]^2}{z_{CO_2} + \rho_{CO_2}(\partial z_{CO_2} / \partial \rho_{CO_2})_T} \quad (9)$$

$$C_P^{ig}(CO_2) = -3.7357 + 30.529(T/100)^{0.5} - 4.1034(T/100) + 0.024198(T/100)^2 \quad (10)$$

$$C_P^{ig} - C_V^{ig} = R \quad (11)$$

معادله حالت پنگ رابینسون<sup>۲</sup> [۲۲] برای دی‌اکسیدکربن خالص هستند.

نمایی شماتیک از محفظه انبساط در شکل ۱ رسم شده است. در این مقاله فرض شده که جریان تراکم‌پذیر با سرعتی بسیار کمتر از سرعت صوت ( $Ma \ll 1$ )، وارد نازل شده و در خروجی نازل سرعت جریان به سرعت صوت رسیده است ( $Ma=1$ ). بعد از نازل، سرعت افزایش می‌یابد و این افزایش سرعت تا  $Ma \approx 3$  نیز پیش می‌رود تا در پایین دست جریان فرایند خفگی<sup>۳</sup> صورت گرفته و جریان فراصوت به صورت ناگهانی به حالت زیر صوت تبدیل می‌شود. فرایند خفگی در نقطه‌ای به نام مچ دیسک<sup>۴</sup> رخ می‌دهد [۱۹]. قطر مچ دیسک، و فاصله مچ دیسک تا خروجی نازل از معادلات (۱۲) و (۱۳) به دست می‌آیند [۲۳ و ۲۴]:

$$L_M = D_{nozzel} \times 0.67 \times \left( \frac{P_0}{P_{exp\_cham}} \right)^{0.5} \quad (12)$$

فرضیات نیز در بسیاری از مقالات مربوطه مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۲-۱۵].

## ۲-۱- معادلات به کار رفته برای مدل‌سازی میدان جریان درون نازل

معادلات حاکم برای محاسبات میدان جریان در فرایند RESS شامل معادله پیوستگی، معادلات پایستگی ممنتوم و انرژی می‌باشد. معادله پیوستگی عبارت است از [۱۹]:

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dx} + \frac{1}{V} \frac{dV}{dx} + \frac{1}{A} \frac{dA}{dx} = 0 \quad (1)$$

در این معادله  $\rho$  و  $V$ ، دانسیته و سرعت جریان هستند.  $P$ ، دما و فشار جریان،  $A$ ، مساحت سطح مقطع جریان ( $\pi r^2$ ) و  $x$  نشان دهنده فاصله از ابتدای نازل می‌باشد. معادله پایستگی ممنتوم را می‌توان به صورت زیر نوشت [۱۴ و ۲۴]:

$$\frac{dp}{dx} + \rho V \frac{dV}{dx} = \frac{-2f \rho V^2}{D_{nozzle}} + \frac{-p}{A} \frac{dA}{dx} \quad (2)$$

$$\frac{dp}{dx} = \left( \frac{dp}{d\rho} \right)_T \frac{d\rho}{dx} + \left( \frac{dp}{dT} \right)_\rho \frac{dT}{dx} \quad (3)$$

در این محاسبات  $f$  ضریب اصطکاک فانیگ<sup>۱</sup> و  $D_{nozzle}$  قطر نازل می‌باشد. معادله پایستگی انرژی عبارت است از [۱۴ و ۲۰]:

$$\frac{dH}{dx} = \frac{dQ}{dx} - V \frac{dV}{dx} \quad (4)$$

در این معادله  $H$  آنتالپی ویژه سیال و  $Q$  گرمای ویژه است. برای محاسبه آنتالپی سیال از معادلات زیر استفاده شده است [۲۰]:

$$\frac{dH}{dx} = \left[ C_V + RT \left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_\rho + Rz \right] \frac{dT}{dx} + \left[ RT \left( \frac{\partial z}{\partial \rho} \right)_T - \frac{RT^2}{\rho} \left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_\rho \right] \frac{d\rho}{dx} \quad (5)$$

$$\frac{\partial z}{\partial \rho} = \frac{1}{RT} \times \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial \rho} + \left( \frac{-P}{\rho^2} \right) \quad (6)$$

$$\frac{\partial z}{\partial T} = \frac{1}{RT} \times \left( \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial T} - Rz \right) \quad (7)$$

<sup>2</sup> - Peng- Robinson equation of state.

<sup>3</sup> - Choking.

<sup>4</sup> - Mach disk.

<sup>1</sup> - Fanning friction factor.

## ۲-۲- معادلات به کار رفته برای شبیه‌سازی فرایندهای تشکیل و رشد هسته‌ها:

در منابع مختلف، برای تخمین تاثیر همزمان فرایندهای تولید ذرات و رشد آن‌ها از معادلات متفاوتی استفاده شده است. از جمله مهمترین این موارد می‌توان به معادله موازنه دینامیکی استفاده شده توسط کیم<sup>۱</sup> و همکارانش [۲۷] برای تخمین اثر فرایندهای هسته‌زایی و توده‌ای شدن بر روی متوسط اندازه ذرات آلاینده تولید شده در دودکش یک موتور دیزل درون یک تونل باد اشاره کرد. همچنین کومار<sup>۲</sup> و همکارانش [۲۸] برای بررسی اثر فرایندهای هسته‌زایی، رشد هسته‌ها، توده‌ای شدن و شکست هسته‌ها از معادله موازنه جمعیتی استفاده کرده‌اند. این محققین معادله موازنه جمعیتی را پس از گسسته‌سازی<sup>۳</sup> با کمک روش حجم‌های جزئی<sup>۴</sup> حل کرده و نتایج را با حل تحلیلی معادلات مربوطه مقایسه کرده‌اند. در این مقاله برای تخمین تاثیر هم زمان فرایندهای هسته‌زایی همگن و رشد هسته‌ها بر روی قطر متوسط ذرات تولید شده، از یک معادله موازنه دینامیکی بر روی تعداد ذرات و برای تمام ذرات موجود در هر بخش نازل (ذرات با اندازه‌های مختلف)، استفاده شده است. شکل کلی این معادله که شامل فرایندهای هسته‌زایی و چگالش می‌شود، به صورت رابطه (۲۱) می‌باشد.

$$\frac{\partial N_k}{\partial x} = \frac{J_{nucl}(k)\delta(k)}{V} + \frac{1}{\tau V} \left[ \sum_{i=1}^{k-1} \beta_{ik} N_i - \sum_{i=k+1}^{i_{max}} \beta_{ki} N_k \right] \quad (21)$$

در این رابطه  $N_k$  (#/m<sup>3</sup>) تعداد ذرات با شعاع  $r(k)$  در واحد حجم است.  $\delta$  و  $J$  تابع دلتای دایراک<sup>۵</sup> و نرخ هسته‌زایی با فرایند هسته‌زایی همگن،  $\tau$  و  $V$  متوسط زمان ماند ذرات در هر بخش و سرعت متوسط جریان در آن بخش می‌باشند.  $\beta_{ik}$  ضریب رشد با فرایند چگالش است که

$$\frac{D_M}{D_{nozzel}} = 0.42 \times (1 + k_M) \times \frac{L_M}{D_{nozzel}} \quad (13)$$

رابطه بین ارتفاع جت خروجی،  $2r$ ، و فاصله تا خروجی نازل،  $x$  با معادله (۱۴) به دست می‌آید. همچنین برای محاسبه عدد ماخ در این محاسبات از معادله (۱۵) استفاده شده است [۲۵ و ۲۶]:

$$r = \frac{(D_{nozzel} - D_M)}{2L_M} (x - L_{nozzel}) + \frac{D_{nozzel}}{2} \quad (14)$$

$$Ma = \frac{V}{\sqrt{\frac{C_p}{C_v} \times \frac{\partial P}{\partial \rho}}} \quad (15)$$

برای محاسبه خواص سیال قبل و بعد از مچ دیسک از معادلات (۱۶) الی (۲۰) استفاده شده است. در این معادلات پسوند ۱ نشان‌دهنده قبل از مچ دیسک و پسوند ۲ نشان‌دهنده بعد از مچ دیسک می‌باشند. همچنین  $\gamma = C_p/C_v$  نسبت ظرفیت‌های حرارتی ویژه می‌باشد [۱۹]:

$$Ma_2 = \frac{\left( Ma_1^2 + \left( \frac{2}{\gamma - 1} \right) \right)}{\left( \left( \frac{2\gamma}{\gamma - 1} \right) \times (Ma_1^2 - 1) \right)} \quad (16)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{(2 + (\gamma - 1)Ma_1^2) \times (2 \times \gamma \times Ma_1^2 - (\gamma - 1))}{(\gamma + 1)^2 \times Ma_1^2} \quad (17)$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{(1 + \gamma(Ma_1^2))}{(1 + \gamma(Ma_2^2))} \quad (18)$$

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{(\gamma + 1)(Ma_1^2)}{(\gamma - 1)(Ma_1^2) + 2} \quad (19)$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{\rho_1}{\rho_2} \quad (20)$$

<sup>1</sup> - Kim.  
<sup>2</sup> - Kumar.  
<sup>3</sup> - Discretization.  
<sup>4</sup> - Finite volume.  
<sup>5</sup> - Dirac delta function.

$$S = \frac{y_{solid}^{Experimental}(T, P)}{y_{solid}^{Equilibrium}(T, P)} \quad (26)$$

در این روابط  $y_{solid}^{equilibrium}(T, P)$  حلالیت تعادلی حل‌شونده در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی در دمای  $T$  و در فشار  $P$  است.

چسبیدن مولکول‌های موجود درون سیال بر روی سطح خارجی هسته‌های به‌وجود آمده موجب رشد شعاع هسته‌ها با فرایند چگالش می‌شود. سرعت رشد این هسته‌ها را می‌توان با معادله (۲۷) تخمین زد.

$$G = \frac{J_{cond} v}{4\pi r^2} \quad (27)$$

در این معادله  $r$  شعاع ذرات است و تعداد مولکول‌های چگالش یافته از معادله (۲۸) به‌دست می‌آید [۳۰].

$$J_{cond} = 2\pi d_p \beta_{cond} \rho_m D_{AB} (y_{solid} - y_{solid}^{Equilibrium}) \quad (28)$$

با انجام فرایندهای هسته‌زایی و رشد هسته‌ها، غلظت حل‌شونده درون حلال کاسته می‌شود. برای محاسبه نرخ تغییر غلظت حل‌شونده درون سیستم از معادلات (۲۹) تا (۳۱) استفاده می‌شود [۱۳ و ۱۴].

$$\left. \frac{dY}{dz} \right|_{Nucl} = - \frac{J_{nucl} n_{crit}}{\rho_m V (y_{solid}^0 - y_{solid}^{Equilibrium})} \quad (29)$$

$$\left. \frac{dY}{dz} \right|_{cond} = -3\rho_m (y_{solid}^0 - y_{solid}^{equilibrium}) \beta_{cond} \quad (30)$$

$$\times D_{AB} (1-Y) Y v \sqrt[3]{\left( \frac{kT \ln S}{2\sigma v^{2/3}} \right)^2} V^{-1}$$

$$\left. \frac{dY}{dz} \right|_{total} = \left. \frac{dY}{dz} \right|_{nucl} + \left. \frac{dY}{dz} \right|_{cond} \quad (31)$$

در این معادلات ( $Y$ ) غلظت بدون بعد حل‌شونده، ( $D_{AB}$ ) ضریب نفوذ حل‌شونده در حلال و ( $n_{crit}$ ) تعداد مولکول‌هایی هستند که یک هسته با شعاع بحرانی را تولید می‌کنند و از روابط زیر به‌دست می‌آیند [۱۳].

$$Y = \frac{y_{solid} - y_{solid}^{equilibrium}}{y_{solid}^0 - y_{solid}^{equilibrium}} \quad (32)$$

اگر  $r(i) + G(i)\tau(i) = r(k)$  آنگاه  $\beta_{ik}$  برابر ۱ و در غیر این‌صورت  $\beta_{ik}$  برابر صفر است.  $G(i)$  سرعت رشد با فرایند چگالش است.

در معادله (۲۱)، اولین جمله در سمت راست معادله نشان‌دهنده تولید هسته‌های جدید با شعاع  $r(k)$  و توسط فرایند هسته‌زایی همگن می‌باشد. دومین جمله در سمت راست معادله (۲۱) نشان‌دهنده تولید هسته‌هایی با شعاع  $r(k)$  با فرایند چگالش و همچنین نابود شدن هسته‌هایی با شعاع  $r(k)$  با فرایند چگالش است. به‌عبارتی دیگر، هسته‌هایی که شعاع اولیه آن‌ها کوچک‌تر از  $r(k)$  باشد این امکان را دارند که با فرایند چگالش رشد کرده و به شعاع  $r(k)$  برسند و از سویی دیگر هسته‌هایی که شعاع آن‌ها  $r(k)$  است اگر در شرایطی قرار گیرند که سرعت رشد ذرات به اندازه کافی زیاد باشد، می‌توانند رشد کرده و به شعاع‌های بالاتر برسند و در نتیجه این هسته‌ها دیگر دارای شعاع  $r(k)$  نخواهند بود.

فرایند هسته‌زایی همگن با استفاده از دو پارامتر شعاع بحرانی هسته‌ها ( $r_{crit}$ ) و نرخ تولید هسته‌ها به‌ازای واحد حجم واحد زمان ( $J_{nucl}$ ) تعریف می‌شود که از روابط زیر به‌دست می‌آیند [۱۲]:

$$r_{crit} = 2 \frac{\sigma v}{kT} \left( \frac{1}{\ln S} \right) \quad (22)$$

$$J_{nucl} = 2 \beta_{nucl} \rho_m y_j \sqrt{\frac{\sigma v^2}{k_B T}} \times \exp \left[ \frac{-16\pi \sigma^3}{3k_B T} \left( \frac{v}{\Delta\mu} \right)^2 \right] \quad (23)$$

در این روابط  $\sigma$  کشش بین سطحی جامد-سیال است که برابر  $0.02$  ( $N/m$ ) قرار داده شده است [۱۴]. ضریب  $\beta_{nucl}$  حجم مولکولی حل‌شونده  $v$  و پارامتر فوق اشباع نسبی  $S$ ، با معادلات (۲۴) تا (۲۶) توصیف می‌شوند [۱۴]:

$$\beta_{nucl} = \frac{P y_{solid}}{\sqrt{2\pi M_w kT / N_A}} \quad (24)$$

$$v = \frac{M_w(solid)}{\rho_s N_A} \quad (25)$$

به‌دلیل آن که سرعت جریان در بخش‌های بعد از مچ دیسک ناچیز بوده و تقریباً می‌توان جریان را یک‌بعدی فرض کرد و همچنین با توجه به نزدیک بودن نسبی اندازه ذرات تولید شده در این بخش، در این مقاله فرض شده که فرایند توده‌ای شدن فقط با حرکت برونی انجام می‌شود. در نتیجه برای محاسبه قطر ذرات برحسب زمان می‌توان از معادلات (۳۵) و (۳۶) استفاده کرد [۱۳ و ۱۴].

$$d_p(t) = (\omega^{BM} \zeta_{coll} t + 1)^{1/3} d_p(0) \quad (35)$$

$$\omega^{BM} = \ln(2) \frac{8k_B T}{\eta_{gass}} \frac{\phi_p}{\pi d_p^3(0)} \quad (36)$$

در این معادلات  $d_p(t)$  قطر ذراتی است که به اندازه زمان  $t$  ثانیه در معرض فرایند توده‌ای شدن قرار گرفته اند و  $\omega^{BM}$  زمان مرجع برای رشد ذرات با فرایند توده‌ای شدن است.

### ۳- روش حل معادلات

در این مقاله برای تخمین تاثیر هم‌زمان فرایندهای هسته‌زایی همگن و چگالش برروی قطر متوسط ذرات تولید شده، بخش انبساط شامل جمع‌کننده<sup>۴</sup>، لوله مویینه<sup>۵</sup> و بخش‌های ابتدایی محفظه انبساط به حدود ۱۰۰۰ قسمت تقسیم شده است. سپس معادلات ارائه‌شده برای هر کدام از این بخش‌ها با روش اختلاف‌های محدود<sup>۶</sup> حل شده‌اند. برای حل این معادلات با روش اختلاف‌های محدود، از نرم‌افزار (MATLAB (R2009 a) استفاده شده است.

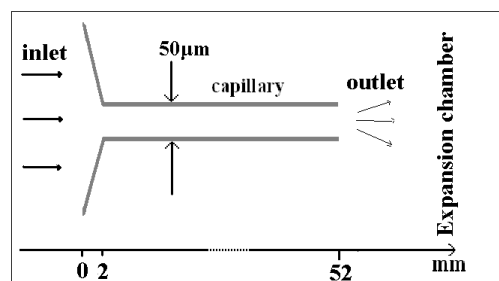
زمان اجرای این برنامه با استفاده از یک کامپیوتر پنتیوم ۴ با پردازنده دو هسته‌ای (۲/۶GH) و ۲GB حافظه دستیابی مستقیم<sup>۷</sup> حدوداً برابر ۶ ساعت می‌باشد.

$$D_{AB} = 7.4 \times 10^{-5} \frac{T \sqrt{M_W}}{\mu \nu^{0.6}} \quad (33)$$

$$n_{crit} = \frac{32\pi}{3} \left( \frac{\sigma \nu^{2/3}}{kT} \right)^3 \left[ \frac{1}{\ln S} \right]^3 \quad (34)$$

در این روابط  $\mu$  ویسکوزیته دی‌اکسیدکربن خالص است که برابر  $1/0 \times 10^{-5}$  Pa.s قرار داده شده و  $M_W$  جرم مولکولی حلال است که  $44$ g/mol قرار داده شده است.

همان‌طور که در بخش‌های قبلی بیان شد، در بخش‌های قبل از مچ دیسک سرعت جریان بسیار زیاد بوده و زمان ماند ذرات در این بخش‌ها بسیار کم است و در نتیجه فرایند توده‌ای شدن در بخش‌های قبل از مچ دیسک ناچیز فرض شده است. در نقاط بعد از مچ دیسک، سرعت جریان بسیار کاهش یافته و این موجب افزایش چشم‌گیری در زمان ماند ذرات در این بخش‌ها می‌شود. از سویی دیگر حلالیت حل‌شونده در این بخش‌ها بسیار کاهش یافته و این امر موجب کاهش تاثیر فرایند چگالش در این بخش شده و در نتیجه فرایند توده‌ای شدن در بخش‌های بعد از مچ دیسک تنها فرایندی است که موجب رشد شعاع ذرات می‌شود. فرایند توده‌ای شدن در حالت کلی به‌دلیل سه نوع حرکت درون جریان به‌وجود می‌آیند که عبارت هستند از: حرکت برونی<sup>۱</sup>، جریان برشی<sup>۲</sup> و حرکت نسبی<sup>۳</sup>.



شکل ۱- نمایی شماتیک از نازل مدل شده.

<sup>4</sup> - Diffuser.

<sup>5</sup> -Capillary.

<sup>6</sup> - Finite difference.

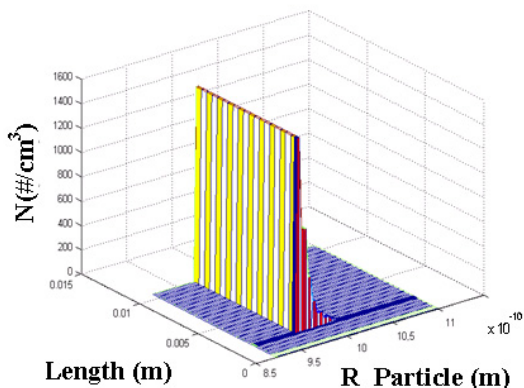
<sup>7</sup> -Ram.

<sup>1</sup> - Brownian motion.

<sup>2</sup> - Shear flow.

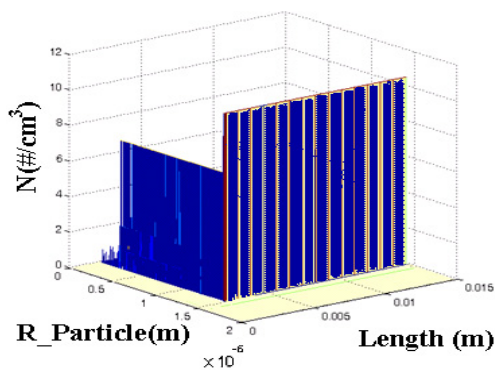
<sup>3</sup> - Relative motion.

## ۴- نتایج



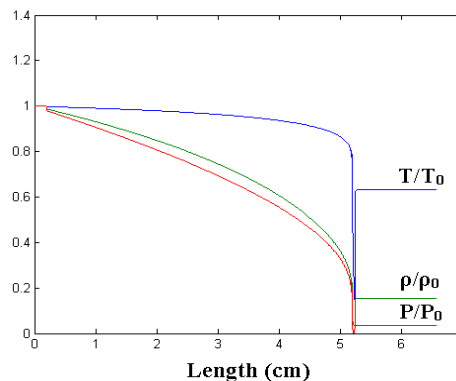
شکل ۳- دانسیته عددی هسته‌های تولید شده با فرایند هسته‌زایی همگن در دمای انبساط ۳۷۳K، فشار انبساط ۲۰۰ بار و  $\gamma_{solid} = 0.0268$ .

این هسته‌ها پس از تشکیل در معرض چگالش قرار گرفته و شروع به رشد می‌کنند. در طول فرایند چگالش مولکول‌های حل‌شونده از حلال جدا شده و بر روی سطح خارجی هسته‌ها می‌چسبند. فرایند چگالش برای هر هسته از لحظه تشکیل آغاز شده و تا انتهای نازل و قبل از میچ دیسک ادامه می‌یابد. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، شعاع متوسط این ذرات پس از فرایند چگالش هزاران برابر بزرگ‌تر شده و به حدود  $1/5 \mu\text{m}$  می‌رسد. باید توجه داشت که تعداد ذرات نشان داده شده در شکل‌های ۳ و ۴ برابر است. زیرا در طول فرایند چگالش هیچ ذره‌ای از بین نمی‌رود و هیچ هسته جدیدی نیز به وجود نمی‌آید.



شکل ۴- دانسیته عددی هسته‌های تولید شده با فرایند هسته‌زایی همگن و پس از فرایند رشد با مکانیسم چگالش در دمای انبساط ۳۷۳K، فشار انبساط ۲۰۰ بار و  $\gamma_{solid} = 0.0268$ .

شکل ۲ تغییرات دما، فشار و دانسیته را در طول نازل نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، با استفاده از معادلات پایستگی جرم، انرژی و ممنتوم در طول نازل و با استفاده از معادلات (۱) تا (۱۵)، فرایند خفگی در فاصله حدود ۵/۲۵ cm از ابتدای نازل رخ می‌دهد.



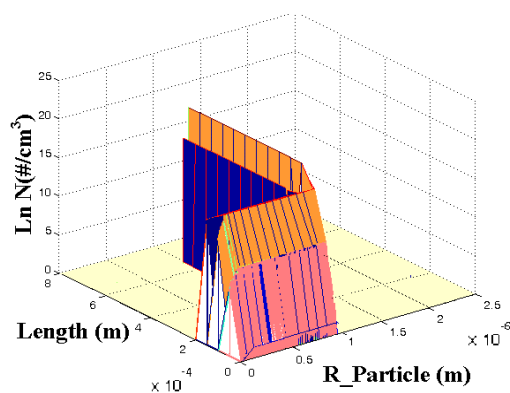
شکل ۲- فشار، دما و دانسیته بدون بعد در طول نازل.

اندازه ذرات تولید شده با فرایند هسته‌زایی در شکل ۳ نشان داده شده است. در فرایند RESS ذرات در ابتدا با فرایند هسته‌زایی همگن تولید می‌شوند. این هسته‌های اولیه دارای اندازه‌های بسیار متفاوتی هستند اما همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، فقط ذراتی با شعاع‌های حدود ۱nm دارای تعداد قابل توجهی هستند. به عبارت دیگر وقتی برای محاسبه تعداد ذرات تولید شده از معادله (۲۳) استفاده می‌شود، فقط ذراتی با توزیع اندازه بسیار باریک از نظر تعداد هسته‌ها، دارای مقادیر قابل توجهی هستند که می‌توان آن‌ها را در محاسبات وارد کرد و تعداد هسته‌های با اندازه‌های بزرگ‌تر و یا کوچک‌تر بسیار کم و ناچیز می‌باشند. همان‌طور که در شکل ۳ دیده می‌شود، هنگامی که غلظت حل‌شونده برابر (مول کل/مول حل‌شونده)  $0.0268$  و فشار انبساط برابر ۲۰۰ بار و دمای انبساط برابر ۳۷۳K باشد، هسته‌هایی با شعاع‌های بین  $0.195$  تا  $1$  nm در فاصله حدود ۲mm از ابتدای نازل تشکیل می‌شوند و سایر هسته‌ها تعداد قابل توجهی ندارند.



سیال فوق بحرانی از این اختلاف در دمای انبساط پایین‌تر، کم‌تر است (زیرا برای نابومتن با افزایش دما حلالیت تعادلی افزایش می‌یابد). این امر باعث می‌شود که پارامتر فوق اشباع نسبی در دمای انبساط ۳۹۳K کم‌تر باشد (نسبت به دمای انبساط ۳۷۳K). کاهش پارامتر فوق اشباع نسبی موجب کاهش سرعت چگالش شده و در نتیجه اندازه ذرات کاهش می‌یابد. البته باید توجه داشت که کاهش پارامتر فوق اشباع نسبی موجب تاخیر در فرایند هسته‌زایی و در نتیجه کاهش زمان رشد هسته‌ها می‌شود که این نیز خود موجب کاهش اندازه ذرات تولید شده می‌شود.

شکل ۷، تاثیر افزایش غلظت حل‌شونده درون سیال را بر متوسط اندازه ذرات تولید شده نشان می‌دهد. مقایسه میان شکل ۴ و ۷ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت حل‌شونده از جزء مولی ۰/۰۰۲۶۸ تا ۰/۰۰۳ متوسط اندازه ذرات تولید شده و تعداد آن‌ها تغییر قابل‌توجهی نکرده ولی با افزایش غلظت حل‌شونده توزیع اندازه ذرات تولید شده افزایش یافته است. زیرا با افزایش غلظت حل‌شونده در ورودی سیستم، پارامتر فوق اشباع نسبی افزایش می‌یابد.



شکل ۶- دانسیته عددی هسته‌های تولید شده با فرایند هسته‌زایی همگن و پس از فرایند رشد با مکانیسم چگالش در دمای انبساط ۳۹۳K، فشار انبساط ۲۰۰ بار و  $y_{solid}=0/00268$ .

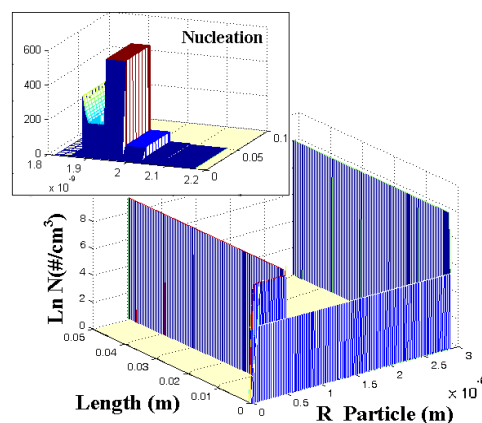
با افزایش فوق اشباع نسبی، توزیع اندازه هسته‌های اولیه تولید شده با فرایند هسته‌زایی افزایش می‌یابد و این موجب افزایش توزیع اندازه ذرات نهایی می‌شود.

شکل ۵ تعداد ذرات با اندازه‌های مختلف را در طول نازل نشان می‌دهد. تمام شرایط عملیاتی در این شکل مشابه شرایط عملیاتی در شکل ۴ است با این تفاوت که فشار انبساط در شکل ۵ برابر ۱۵۰ بار در نظر گرفته شده است.

مقایسه میان شکل ۴ و ۵ نشان می‌دهد که با کاهش فشار انبساط، فرایند هسته‌زایی درون نازل زودتر انجام می‌شود (زیرا افت فشار سریع‌تر و در نتیجه افزایش پارامتر فوق اشباع نسبی درون نازل زودتر آغاز می‌شود). این پدیده در مجموع باعث می‌شود که با کاهش فشار انبساط از ۲۰۰ تا ۱۵۰ بار متوسط شعاع ذرات تولید شده از ۱/۵ تا حدود ۲/۵  $\mu\text{m}$  افزایش می‌یابد.

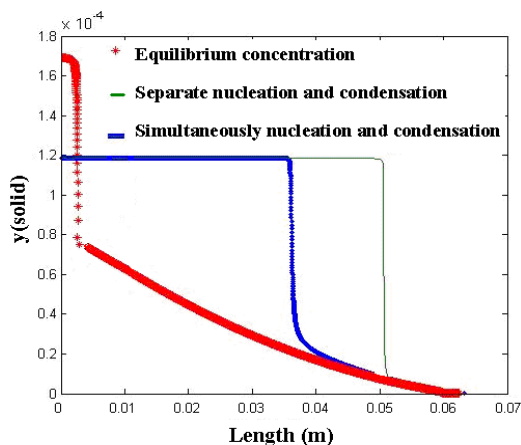
مقایسه میان شکل‌های ۴ و ۵ نشان می‌دهد که با کاهش فشار انبساط توزیع اندازه ذرات تولید شده افزایش می‌یابد و در فشار انبساط ۱۵۰ بار دو نوع ذره با شعاع‌های حدود ۰/۷ و ۲/۷  $\mu\text{m}$  درون نازل تشکیل می‌شوند.

همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود این افزایش توزیع اندازه ذرات به دلیل افزایش توزیع اندازه ذرات اولیه است که با فرایند هسته‌زایی همگن به وجود آمده‌اند.



شکل ۵- دانسیته عددی هسته‌های تولید شده با فرایند هسته‌زایی همگن و پس از فرایند رشد با مکانیسم چگالش در دمای انبساط ۳۷۳K، فشار انبساط ۱۵۰ بار و  $y_{solid}=0/00268$ .

شکل ۶ توزیع اندازه ذرات را درون نازل و در دمای انبساط ۳۹۳K نشان می‌دهد. در دماهای انبساط بالاتر اختلاف میان حلالیت جامد و حلالیت تعادلی جامد در



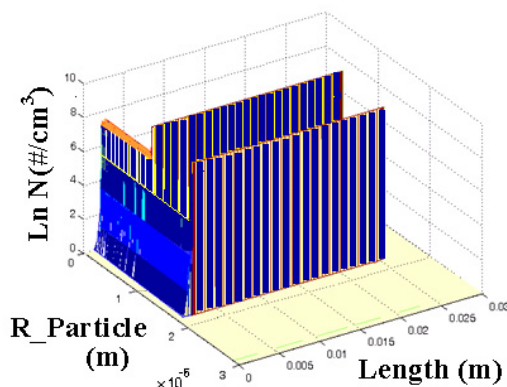
شکل ۸- غلظت (جزء مولی) حل‌شونده درون نازل. (\*): غلظت تعادلی. (•): غلظت حل‌شونده در شرایطی که فرایندهای هسته‌زایی و رشد هسته‌ها هم زمان انجام شوند و (□): غلظت حل‌شونده در حالتی که فرایندهای هسته‌زایی و رشد هسته‌ها به‌صورت مجزا و با معادلات (۲۹) و (۳۰) محاسبه شوند.

با افزایش حلالیت حل‌شونده درون بخش انبساط پارامتر فوق اشباع نسبی افزایش می‌یابد و در نتیجه همان‌طور که در بخش‌های قبلی اشاره شد با افزایش پارامتر فوق اشباع نسبی متوسط اندازه ذرات تولید شده افزایش می‌یابد. این روند صعودی برای همه دماهای استخراج درون شکل ۹ دیده می‌شود. افزایش دمای استخراج تاثیری متفاوت بر روی اندازه ذرات دارد زیرا همان‌طور که توسط سو<sup>۱</sup> و همکارانش [۲۹] اشاره شده، در فشارهای کمتر از ۱۵۰ بار افزایش دمای استخراج موجب کاهش حلالیت نابومتن درون دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی می‌شود و در نتیجه همان‌طور که در شکل ۹ دیده می‌شود افزایش دمای استخراج از ۳۰۸ تا ۳۲۸K در فشارهای کمتر از ۱۵۰ بار موجب کاهش اندازه ذرات تولید شده می‌شود ولی این روند در فشارهای بالاتر از ۱۵۰ بار معکوس می‌شود. در فشارهای بالاتر از ۱۵۰ بار، افزایش دمای استخراج منجر به افزایش حلالیت حل‌شونده شده [۲۹] و در نتیجه همان‌طور که در شکل ۹ دیده می‌شود، افزایش دمای استخراج از ۳۰۸ تا ۳۲۸K (در فشارهای بالای ۱۵۰ بار) منجر به تولید ذراتی بزرگ‌تر می‌شود.

تغییر غلظت حل‌شونده و غلظت تعادلی حل‌شونده در طول نازل در شکل ۸ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود اگر از معادلات (۲۹) و (۳۰) به‌صورت مجزا برای محاسبه غلظت حل‌شونده درون سیستم استفاده شود، (مانند مقاله‌های قبلی ارائه شده [۱۳-۱۴]) کاهش غلظت حل‌شونده درون نازل در فاصله حدود ۵cm ابتدای نازل انجام می‌شود ولی اگر فرایندهای هسته‌زایی و چگالش به‌صورت هم زمان فرض شوند و از معادله (۳۱) برای محاسبه غلظت حل‌شونده استفاده شود، کاهش غلظت در فاصله حدود ۳/۶cm از شروع نازل انجام می‌شود.

دما و فشار استخراج تاثیر زیادی بر خصوصیات محصول تولید شده دارند. زیرا با تغییر دما و فشار استخراج حلالیت حل‌شونده در ظرف استخراج تغییر کرده و این پدیده باعث تغییر غلظت حل‌شونده درون بخش انبساط می‌شود.

به‌طور دقیق‌تر می‌توان گفت که با افزایش فشار استخراج حلالیت مواد در سیال فوق بحرانی افزایش یافته و این موجب افزایش حلالیت حل‌شونده در بخش انبساط می‌شود.



شکل ۷- دانسیته عددی هسته‌های تولید شده با فرایند هسته‌زایی همگن و پس از فرایند رشد با مکانیسم چگالش در دمای انبساط ۳۲۳K، فشار انبساط ۲۰۰ بار و  $y_{solid}=0/0.03$ .

<sup>1</sup> -Su.

## ۵- مقایسه نتایج مدل حاصله با داده‌های

### تجربی

برای بررسی دقت و صحت مدل ارائه شده، نتایج محاسبات انجام شده در این مقاله با نتایج تجربی ارائه شده برای نابومتن با جرم مولکولی  $0/2283 \text{ kg/mol}$  و دمای ذوب  $353/15 \text{ K}$  مقایسه شده‌اند. داده‌های تجربی برای تولید پودر میکرونیزه نابومتن توسط سو و همکارانش [۱۷] ارائه شده است. مقایسه میان داده‌های تجربی و نتایج محاسبات در جدول ۱ آمده است. براساس نتایج ارائه شده در این جدول تشابه خوبی میان داده‌های تجربی و نتایج محاسبات مشاهده می‌شود و مقدار خطای متوسط نسبی<sup>۱</sup> میان داده‌های تجربی و نتایج محاسبات برابر  $0/2$  می‌باشد.

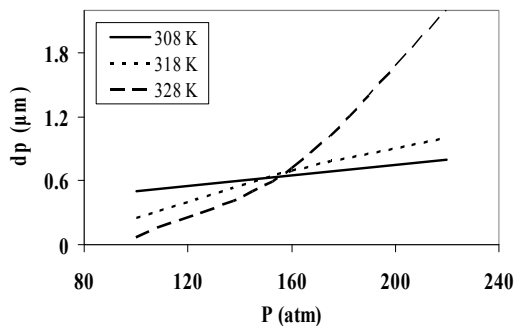
## ۶- نتیجه‌گیری

در این مقاله فرایند تولید پودر میکرونیزه نابومتن با استفاده از روش انبساط ناگهانی محلول‌های فوق بحرانی مدل شده و اثر سه فرایند هسته‌زایی همگن، چگالش و توده‌ای شدن بر روی متوسط اندازه ذرات تولید شده بررسی شده است. براساس نتایج به دست آمده، افزایش فشار انبساط و افزایش دمای انبساط منجر به کاهش اندازه ذرات شده ولی افزایش فاصله اسپری و افزایش دمای ظرف انبساط موجب افزایش متوسط اندازه کریستال‌ها می‌شود. مقایسه میان نتایج محاسبات حاصل از مدل ارائه شده و داده‌های تجربی، نشان می‌دهد که تطابق نسبتاً مناسبی میان داده‌های تجربی و نتایج محاسباتی وجود دارد.

## ۷- نمادهای به کار رفته

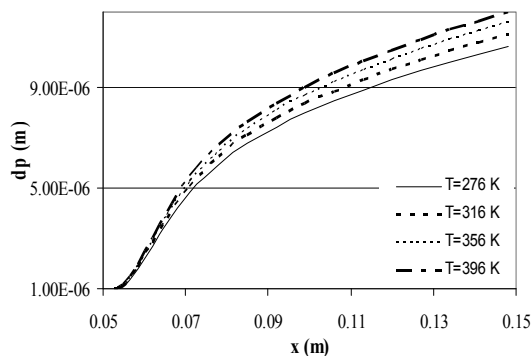
<i>A</i>	مساحت سطح مقطع نازل
<i>a</i>	ثابت به کار رفته در معادله (۲۷)
<i>b</i>	ثابت به کار رفته در معادله (۲۷)
<i>C</i>	غلظت حل‌شونده در سیال فوق بحرانی ( $\text{kg/m}^3$ )

<sup>۱</sup> - Average absolute relative deviation.



شکل ۹- تاثیر دما و فشار استخراج بر روی متوسط قطر ذرات تولید شده با فرایند RESS.

شکل ۱۰، تاثیر فرایند توده‌ای شدن را بر اندازه نهایی ذرات تولید شده در دماهای مختلف ظرف انبساط نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود قطر متوسط ذرات تولید شده پس از فرایند توده‌ای شدن تا حدود ۱۰ برابر افزایش یافته است. با توجه به نتایج ارائه شده در این شکل، با افزایش فاصله اسپری شیب منحنی‌ها کاهش می‌یابد و به عبارت دیگر سرعت افزایش اندازه ذرات با افزایش فاصله اسپری کاهش می‌یابد. تاثیر دمای ظرف انبساط بر روی متوسط اندازه ذرات تولید شده نیز در شکل ۱۰ بررسی شده است. براساس نتایج ارائه شده در این شکل، افزایش دمای ظرف انبساط از  $276 \text{ K}$  تا  $396 \text{ K}$  منجر به افزایش متوسط اندازه ذرات تولید شده می‌شود.



شکل ۱۰- تاثیر فاصله اسپری و دمای محفظه انبساط بر روی متوسط قطر ذرات تولید شده با فرایند RESS پس از هسته‌زایی با فرایند هسته‌زایی همگن و رشد هسته‌ها با فرایندهای چگالش و توده‌ای شدن.

$r_{crit}$	شعاع بحرانی هسته‌ها (m)	$C_V$	ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت (j/mol K)
$S$	پارامتر فوق اشباع نسبی	$C_p$	ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت (j/mol K)
$t$	زمان (s)	$D$	قطر (m)
$T$	دما (K)	$D_{AB}$	ضریب نفوذ ( $m^2/s$ )
$V$	سرعت (m/s)	$f$	فاکتور اصطکاک
$x$	فاصله از ابتدای نازل (m)	$G$	سرعت رشد هسته‌ها (m/s)
$Y$	غلظت بدون بعد حلال در حل‌شونده	$H$	آنالتی محلول ( $W/m^2$ )
$z$	فاکتور تراکم پذیری	$J$	سرعت فرایند هسته‌زایی ( $\#/s m^3$ )
$\rho$	دانشیته محلول ( $kg/m^3$ )	$k_B$	ثابت بولتزمن ( $1.38 \times 10^{-23}$ ) (j/K)
$\rho_m$	دانشیته مولکولی ( $\#/m^3$ )	$M_a$	عدد ماخ
$\tau$	زمان ماند (s)	$M_w$	جرم مولکولی (kg/mol)
$v$	حجم مولکول ( $m^3/mol$ )	$N$	دانشیته عددی کریستال‌ها ( $\#/m^3$ )
$\sigma$	کشش بین سطحی جامد - سیال (N/m)	$n_{crit}$	تعداد مولکول‌ها در یک هسته با شعاع بحرانی ( $\#/m^3$ )
$\phi_p$	جزء حجمی ذرات	$P$	فشار (bar)
$\omega^{BM}$	سرعت رشد مینا در فرایند توده ای شدن ( $s^{-1}$ )	$Q$	فلاکس گرمایی ( $W/m^2$ )
		$r$	شعاع (m)

جدول ۱- مقایسه بین نتایج تجربی [۱۷] و نتایج به‌دست آمده از محاسبات برای پودر نابومتن باز فراوری شده با RESS.

	فشار استخراج (MPa)	دمای استخراج (K)	دمای پیش انبساط (K)	دمای پس از انبساط (K)	قطر متوسط ذرات. نتایج تجربی ( $\mu m$ )	قطر متوسط ذرات. نتایج محاسبات ( $\mu m$ )
۱	۱۵	۳۰۸	۳۷۳	۲۸۳	۱۰/۵	۱۰
۲	۱۵	۳۰۸	۳۷۳	۳۲۳	۱۳/۶	۱۱/۲
۳	۱۵	۳۲۸	۳۷۳	۲۸۳	۸/۹	۹/۴
۴	۲۰	۳۰۸	۳۷۳	۲۸۳	۶/۹	۹/۲

## مراجع

- [1] Imanaka, N., Kohler, J., Masui, T., Adachi, G.Y., Taguchi, E., Mori, H. (2000). "Inclusion of nanometer-size Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles in a crystalline (Sc, Lu)(<sub>2</sub>)(WO<sub>4</sub>)(<sub>3</sub>) matrix". Journal of American Ceramic Society, Vol. 83, pp. 427-429.
- [2] Lines, M.G. (2008). "Nanomaterials for practical functional uses". Journal of Alloys and Compounds, Vol. 449, pp. 242-245.
- [3] Roco, M.C. (1999). "Nanoparticles and nanotechnology research". Journal of Nanoparticle Research, Vol. 1, pp. 1-6.
- [4] Kikic, I., Lora, M. (1997). "A thermodynamic analysis of three-phase equilibria in binary and ternary systems for applications in rapid expansion of a supercritical solution (RESS), particles from gas-saturated solutions (PGSS), and supercritical antisolvent (SAS)". Industrial Engineering Chemistry Research, Vol. 36, pp. 5507-5515.
- [5] Türk, M., Bolten, D. (2010). "Formation of submicron poorly water-soluble drugs by rapid expansion of supercritical solution (RESS): Results for Naproxen". Journal of Supercritical Fluids, Vol. 55, pp. 778-785.
- [6] Hezave, A.Z., Esmailzadeh, F. (2010). "Crystallization of micro particles of sulindac using rapid expansion of supercritical solution". Journal of Crystal Growth, Vol. 312, pp. 3373-3383.

- [7] Hezave, A.Z., Esmailzadeh, F. (2010). "Investigation of the rapid expansion of supercritical solution parameters effects on size and morphology of cephalixin particles". *Journal of Aerosol Science*, Vol. 41, pp. 1090-1112.
- [8] Vemavarapu, C., Mollan, M.J., Needham, T.E. (2009). "Comprecipitation of pharmaceutical actives and their structurally related by the RESS process". *Powder Technology*, Vol. 189, pp. 444-453.
- [9] Lee, A.K., Shine, A.D. (1992). "Morphology of polymers precipitated from a supercritical solvent". *AIChE Journal*, Vol. 38, No. 5, pp. 742-752.
- [10] Weber, M., Russell, L.M., Debenedetti, P.G. (2002). "Mathematical modeling of nucleation and growth of particles formed by the rapid expansion of a supercritical solution under subsonic conditions". *Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 23, pp. 65-80.
- [11] Helfgen, B., Hils, P., Holzknicht, Ch., Turk, M., Schaber, K. (2001). "Simulation of particle formation during the rapid expansion of supercritical solutions". *Journal of Aerosol Science*, Vol. 32, pp. 295-319.
- [12] Debenedetti, P.G. (1990). "Homogeneous nucleation in supercritical fluids". *AIChE Journal*, Vol. 36, No. 9, pp. 1289-1298.
- [13] Weber, M., Thies, M.C. (2007). "A simplified and generalized model for the rapid expansion of supercritical solutions". *Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 40, pp. 402-419.
- [14] Ghoreishi, S.M., Komeili, S. (2009). "Modeling of fluorinated tetraphenylporphyrin nanoparticles size design via rapid expansion of supercritical solution". *Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 50, pp. 183-192.
- [15] Helfgen, B., Turk, M., Schaber, K. (2003). "Hydrodynamic and aerosol modeling of rapid expansion of supercritical solutions (RESS-process)". *Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 26, pp. 225-242.
- [16] Kaibi, K., Tenaud, C., Subra, P., Garrabos, Y. (1996). "Numerical simulation of rapid expansion of supercritical fluids". *European Journal of Mechanics B/Fluids*, Vol. 15, No. 4, pp. 569-596.
- [17] Su, C.S., Tang, M., Chen, Y.P. (2009). "Micronization of nabumetone using the rapid expansion of supercritical solution (RESS) process". *Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 50, pp. 69-76.
- [18] Tung, H.H., Paul, E.L., Midler, M., McCauley, J.A. (2009). "Crystallization of organic compounds: an industrial perspective". John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey.
- [19] White, F.M. (2003). "Fluid Mechanics", Fifth ed., McGraw Hill, New York.
- [20] Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., de Azevedo, E.G. (1999). "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibrium". Third ed., Prentice Hall PTR, New Jersey.
- [21] Angus, S., Armstrong, B., de Reuck, K.M. (1976). "International Thermodynamic Tables of the Fluid State. Carbon Dioxide". Pergamon Press, London.
- [22] Walas, S.M. (1985). "Phase Equilibria in Chemical Engineering". Butterworth, MA.
- [23] Sun, Y.P. (2002). "Supercritical Fluid Technology in Materials Science and engineering". Marcel Dekker, New York.
- [24] To, D., Dave, R. (2009). "Deagglomeration of Nanoparticle Aggregates via Rapid Expansion of Supercritical or High-Pressure Suspensions". *AIChE Journal*, Vol. 55, No. 11, pp. 2807-2826.
- [25] Li, J., Matos, H.A., de Azevedo, E.G. (2004). "Two-phase homogeneous model for particle formation from gas-saturated solution processes". *Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 32, pp. 275-286.
- [26] Hirunsit, P., Huang, Z., Srinophakun, T., Charoenchaitrakool, M., Kawi, S. (2005). "Particle formation of ibuprofen-supercritical CO<sub>2</sub> system from rapid expansion of supercritical solutions (RESS): A mathematical model". *Powder Technology*, Vol. 154, pp. 83 - 94.
- [27] Kim, D.H., Gautam, M., Gera, D. (2002). "Modeling Nucleation and Coagulation Models in the Formation of Particulate Matter inside a Turbulent Exhaust Plume of a Diesel Engine". *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 249, pp. 96-103.
- [28] Kumar, S., Warnecke, G., Elsner, M.P. (2009). "On the solution of population balances for nucleation, growth, aggregation and breakage processes". *Chemical engineering Science*, Vol. 64, pp. 2088-2095.

- [29] Su, C.S., Chen, Y.P. (2008). "Measurement and correlation for the solid solubility of nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) in supercritical carbon dioxide". *Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 43, pp. 438–446.
- [30] Seinfeld, J.H., Pandis, S. (1998). "Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change", John Wiley and Sons, New York.