

Математическая модель вакуумной сублимационной сушки с неравномерным распределением паров по объемам лабораторного и промышленного лиофилизаторов

Е. К. Мохова, email: lizi5263@yandex.ru¹
М. Г. Гордиенко, email: gordienko@muctr.ru¹

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, ул. Героев Панфиловцев, 20, г. Москва, 125480, Россия

Аннотация. В рамках данной работы были совместно использованы две модели: математическая модель для расчета кинетики процесса вакуумной сублимационной сушки (код Python); модель на основе вычислительной гидродинамики (Computational Fluid Dynamics, CFD) для прогнозирования давления водяных паров над поверхностью материала (программный пакет ANSYS Fluent 17.0). Передача данных между моделями осуществлялась посредством передачи значений массового потока испаряемой влаги, рассчитанного по модели кинетики сушки, через файлы UDF (пользовательские функции) в заданные интервалы времени (через каждые 1000 с). Полученные распределения парциального давления водяного пара передавались в модель кинетики в качестве граничных условий для следующего цикла итераций. Совместное решение двух математических моделей позволило получить кинетические характеристики процесса сушки для 2 масс. % водного альгината натрия с учетом неравномерного распределения водяных паров по объему вакуумной камеры.

Ключевые слова: вакуумная сублимационная сушка, тепло- и массоперенос, кинетика сушки, CFD, математическое моделирование.

Введение

Процесс вакуумной сублимационной сушки применяется для обезвоживания термолабильных веществ, и широко используется в биотехнологии, фармацевтической и пищевой промышленности для получения сухих тканей, препаратов и продуктов без потери их структурной целостности, и биологической активности [1]. В настоящее время существует необходимость исследования влияния градиентов давления, возникающих в вакуумной камере, на скорость процесса сушки материалов, находящихся на разном удалении от конденсатора. Неравномерный отвод паров растворителя от поверхности материала во

время процесса сушки может приводить к возникновению существенных различий в скоростях сушки в разных участках камеры [2].

Недавние теоретические исследования и моделирование газодинамики показали, что на поверхности сублимации могут существовать градиенты давления [3, 4]. Давление в камере может существенно повлиять на скорость теплопередачи и, следовательно, на скорость сублимации материала [2, 5]. При достаточно высоком градиенте давления, материалы, находящиеся на разных полках, могут достигать разной степени сухости, – это может повлиять на однородность партии или в некоторых случаях повредить продукт [5]. Так как многие термочувствительные материалы и лекарственные вещества являются достаточно дорогими, то актуальной задачей на сегодня является снижение количества проведенных экспериментов, что в свою очередь может существенно снизить экономические затраты на провальный эксперимент. Поэтому предложен подход объединения математической модели кинетики сублимационной сушки и CFD-моделирования газодинамики в аппаратах различного объема.

Целью данной работы являлась разработка и программная реализация математической модели процесса вакуумной сублимационной сушки с учетом неравномерного распределения водяных паров по объему вакуумной камеры и их влияния на кинетику сушки материалов, находящихся на разном удалении от конденсора.

1. Математическое моделирование вакуумной сублимационной сушки

В данной работе кинетическая модель (код в Python) объединялась с CFD-моделью распределения водяных паров по объему лабораторного и промышленного лиофилизаторов. Алгоритм расчета реализуется следующим образом. Сначала задается постоянное значение давления. Затем, при заданном давлении, в собственном программном коде Python производится расчет кинетики сушки при заданных начальных условиях и заданном режиме сушки. В результате работы в Python рассчитываются значения температуры и влагосодержания материала. В процессе расчета в Python значения температуры материала и потока водяного пара из материала фиксируются на каждом тысячном шаге по времени (например, $\tau = 0$ секунд, $\tau = 1000$ секунд, $\tau = 2000$ секунд, и так далее) и записываются в соответствующие UDF файлы (temperature_flow и mass_flow_rate). Данные UDF файлы прикрепляются в качестве граничных условий к соответствующим областям созданных 3D геометрий (т.е. к нагревательным полкам 1 и 5) в ANSYS Fluent 17.0. Затем, производится расчет газодинамики в ANSYS Fluent 17.0., в

результате которого получают профили распределения давления в рабочей камере. В процессе расчета над полками 1 и 5 фиксируют значения давлений также в каждый тысячный момент времени ($\tau = 0$ секунд, $\tau = 1000$ секунд, $\tau = 2000$ секунд, и так далее). Затем, данные значения давлений передаются в код Python в качестве граничных условий, и производится перерасчет кинетики сушки отдельно для 1 и отдельно для 5 полок. В результате получают следующие UDF файлы: temperature_flow_1, mass_flow_rate_1, temperature_flow_5, mass_flow_rate_5. Далее в программе ANSYS Fluent 17.0. к полке 1 прикрепляются UDF файлы temperature_flow_1, mass_flow_rate_1, а к полке 5 temperature_flow_5, mass_flow_rate_5 и производится перерасчет газодинамики. В результате получают скорректированные профили распределения давления в рабочей камере. На рис. **Ошибка! Источник ссылки не найден.** представлен алгоритм связи двух моделей.

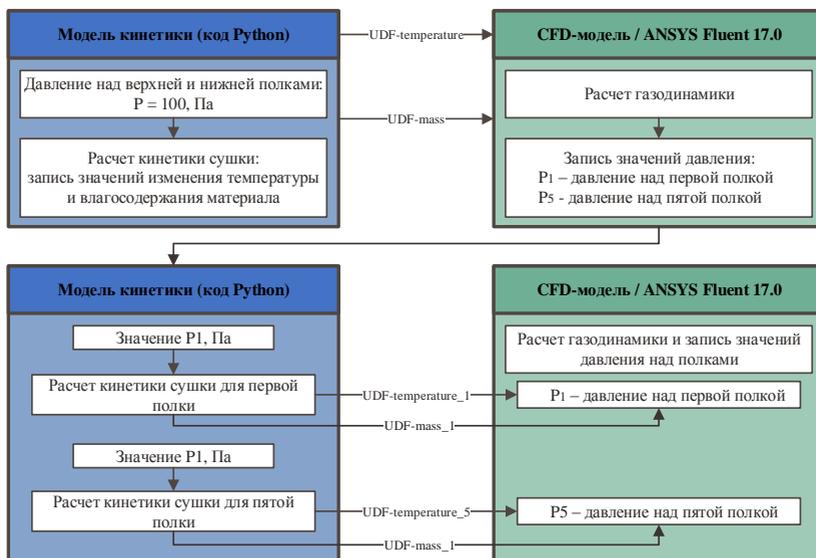


Рис. 1. Алгоритм связи двух моделей

Такой подход позволил получить модель с учетом неравномерного распределения водяных паров по объему рабочей камеры. Это также позволило прогнозировать давление над полками в рабочей камере и исследовать влияние градиентов давления на скорость процесса сушки материалов, находящихся на разном удалении от конденсора.

Математическая модель кинетики сублимационной сушки является одномерной, т.е. перенос тепла и влаги происходит только вдоль оси X, и строится на уравнениях тепло- и массопереноса. В структуру настоящей математической модели входит описание первого и второго периодов сушки.

При составлении математического описания первого периода сушки, был принят ряд следующих допущений:

1. материал делится на 50 слоев, в каждом из которых рассчитывается изменение влагосодержания и температуры;
2. существует фронт сублимации – Xр, который делит образец на замороженную область (I) и высушенную область (II);
3. граница раздела (фронт сублимации) в процессе сушки равномерно движется вниз, пока вся замороженная свободная влага не удалится из материала толщиной L;
4. на границе раздела фаз выполняется закон сохранения массы;
5. высушенная и замороженная области рассматриваются как гомогенные с точки зрения постоянства плотности, удельной теплоемкости и теплопроводности;
6. теплопередача к материалу осуществляется кондуктивно от полки снизу.

Далее будет представлено математическое описание первого периода сушки. Для замороженной области (I) уравнение теплопроводности (1) и граничное условие (2) выглядят следующим образом:

$$\frac{\partial T_I}{\partial t} = a_{eI} \frac{\partial^2 T_I}{\partial x^2} + \frac{Q_{vI}}{\rho_{eI} C_{peI}} \quad (1)$$

$$0 \leq x \leq X(t), t > 0 \quad (2)$$

где T – температура, К; t – время, с; a_{eI} – температуропроводность, м²/с; x – декартова координата, м; Q_{vI} – объемная мощность источников теплоты, Вт/м³; ρ_{eI} – плотность, кг/м³; c_{peI} – удельная теплоемкость, Дж/(кг·К).

Для высушенной области (II) уравнение теплопроводности (3) и граничное условие (4) представлены ниже:

$$\frac{\partial T_{II}}{\partial t} = a_{eII} \frac{\partial^2 T_{II}}{\partial x^2} - \frac{C_{pg}}{\rho_{buII} C_{peII}} \frac{\partial(N_w T_{II})}{\partial x} + \frac{Q_{vII}}{\rho_{buII} C_{peII}} \quad (3)$$

$$X(t) \leq x \leq L, t > 0 \quad (4)$$

где $\rho_{буII}$ – насыпная плотность сухого материала, кг/м³; N_w – поток водяного пара во II области, кг/(м²·с).

Дифференциальные уравнения, описывающие массообмен для замороженной области (I) и высушенной области (II) представлены ниже и граничные условия представлены ниже:

$$\lambda_I \frac{\partial T_I}{\partial x} = (W_p - W_{eq}) \rho_{буII} \Delta h_s \frac{\partial X_I}{\partial t} \quad (5)$$

$$x = X_I, t > 0 \quad (6)$$

$$\lambda_{II} \frac{\partial T_{II}}{\partial x} = -(W_p - W_{eq}) \rho_{буII} \Delta h_s \frac{\partial X_{II}}{\partial t} \quad (7)$$

$$x = X_{II}, t > 0 \quad (8)$$

где λ – теплопроводность материала, Вт/(м·К); W_p – начальное влагосодержание, кг влажного/кг сухого материала; W_{eq} – критическое влагосодержание, кг влажного/кг сухого материала; Δh_s – энтальпия сублимации, Дж/кг.

Начальные условия для замороженной и высушенной областей материала приведены ниже:

$$T_I = T_{II}, 0 \leq x \leq L, t = 0 \quad (9)$$

$$W = W_p, 0 \leq x \leq L, t = 0 \quad (10)$$

где W – текущее влагосодержание, кг влажного/кг сухого материала.

Граничные условия для нижней (I) и верхней (II) частей материала представлены ниже:

$$T_0 = T_I, x = 0, t > 0 \quad (11)$$

$$T_{II} = T_L, x = L, t > 0 \quad (12)$$

где T_0 – температура нагревательной полки, К; T_L – температура поверхности материала, К.

В момент времени, когда текущее влагосодержание материала (W) становится равным равновесному влагосодержанию (W_{eq}) начинается второй период сушки. При составлении математического описания второго периода сушки были сделаны следующие допущения:

1. содержание влаги в материале в момент начала второго периода сушки равно равновесному влагосодержанию при средней температуре высушенного слоя в конце этапа сублимации ($W=W_{eq}$);
2. механизмом массопереноса является десорбция влаги.

Баланс влаги в высушенной области материала рассчитывался по формуле, приведенной ниже:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = K \cdot (W_{eq} - W) \quad (13)$$

$$W = W_{eq}, t = 0 \quad (14)$$

Для расчета кинетического коэффициента K использовалось уравнение:

$$K = \frac{D_{eff}}{d_z^2} \quad (15)$$

где D_{eff} – коэффициент эффективной диффузии, m^2/c ; d_z – диаметр пор, м.

Решение дифференциальных уравнений осуществлялось с помощью метода Мак-Кормака.

2. CFD моделирование газодинамики для лабораторного и промышленного лиофилизаторов

Для решения задачи газодинамики, при моделировании потока водяного пара в лабораторной и промышленной установках, необходимо провести процедуру настройки модели. В данной работе использовалась многофазная модель Эйлера – делается допущение о том, что расчетная область внутри камеры сублиматора состоит из воздуха (фаза 1), представленного неабсолютным вакуумом, и водяного пара (фаза 2), который выделяется из материала по мере проведения процесса. Также для реализации теплопереноса включалось уравнение энергии.

При CFD-моделировании потока водяного пара в сублимационных установках и создании расчетных областей был принят ряд следующих допущений:

1. в начальный момент времени в объеме каждой камеры находится воздух, т.к. вакуум неабсолютный, а по мере проведения процесса в камеры из материалов выделяются водяные пары;
2. температура стенок сушильных камер является постоянной;
3. в рабочих камерах находится пять полок, которые распределяются следующим образом: верхняя полка – 5, нижняя полка – 1, однако в конструкции промышленного лиофилизатора присутствует 6 полок, обеспечивающая дополнительный нагрев, материала, находящегося на 5 полке.

Расчетная область и граничные условия, используемые для входа, выхода и стенок лабораторного лиофилизатора Coolsafe 100-9 представлены на рис. 2.

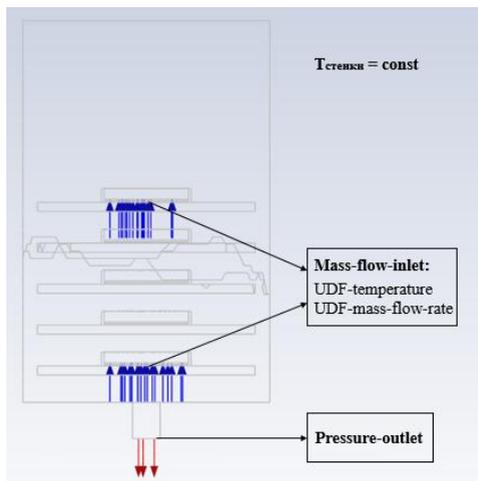


Рис. 2. Расчетная область и граничные условия для лиофилизатора Coolsafe 100-9

На рис. 3 представлены расчетная область и граничные условия для промышленного лиофилизатора LP30 (SCM2), используемые для входа и выхода.

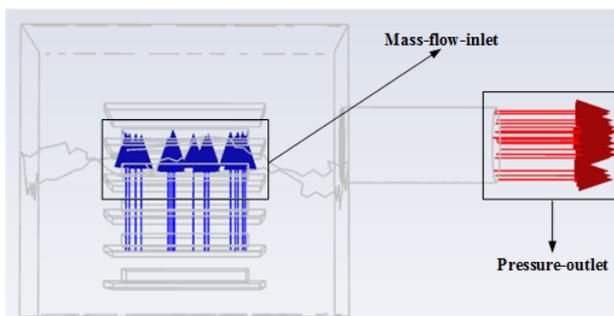


Рис. 3. Расчетная область и граничные условия для промышленного лиофилизатора LP30 (SCM2)

В программном пакете ANSYS Fluent 17.0 дифференциальные уравнения решаются с использованием метода конечных объемов, суть

которого заключается в преобразовании дифференциальных уравнений в частных производных к форме алгебраических уравнений.

3. Результаты математического моделирования

Разработанная CFD-модель распределения водяных паров в объеме рабочих камер лабораторного и промышленного лиофилизаторов решалась совместно с описанной выше математической моделью кинетики сушки, посредством передачи значений массового потока испаряемой влаги и температуры материалов через файлы UDF в заданные интервалы времени – через каждые 1000 секунд.

При моделировании газодинамики в лабораторной установке Coolsafe 100-9 сначала рассчитывали кинетику сублимационной сушки для альгината натрия при начальной температуре 253 К и давлении 100 Па, как и в эксперименте.

На рис. 4 представлены результаты CFD-моделирования газодинамики в лабораторном лиофилизаторе Coolsafe 100-9, а также изменение влагосодержания альгината натрия в процессе сушки, рассчитанное по математической модели с учетом градиентов давлений, и полученное экспериментально для 1 полки.

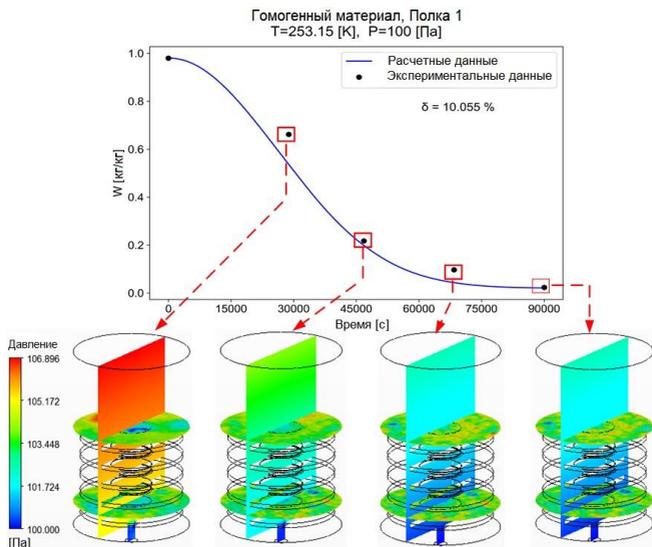


Рис. 4. Результаты моделирования газодинамики в лабораторном лиофилизаторе с учетом влияния градиентов давления

Относительная ошибка между прогнозируемым значением влагосодержания по математической модели и значением влагосодержания, полученным в ходе эксперимента, составила $\delta = 10,55\%$.

На основании сходимости результатов, полученных для лабораторной установки Coolsafe 100-9, авторами данной статьи было решено произвести масштабный переход к промышленной установке и спрогнозировать распределение скоростей водяных паров в лиофилизаторе LP30(SCM2), а также застойные зоны.

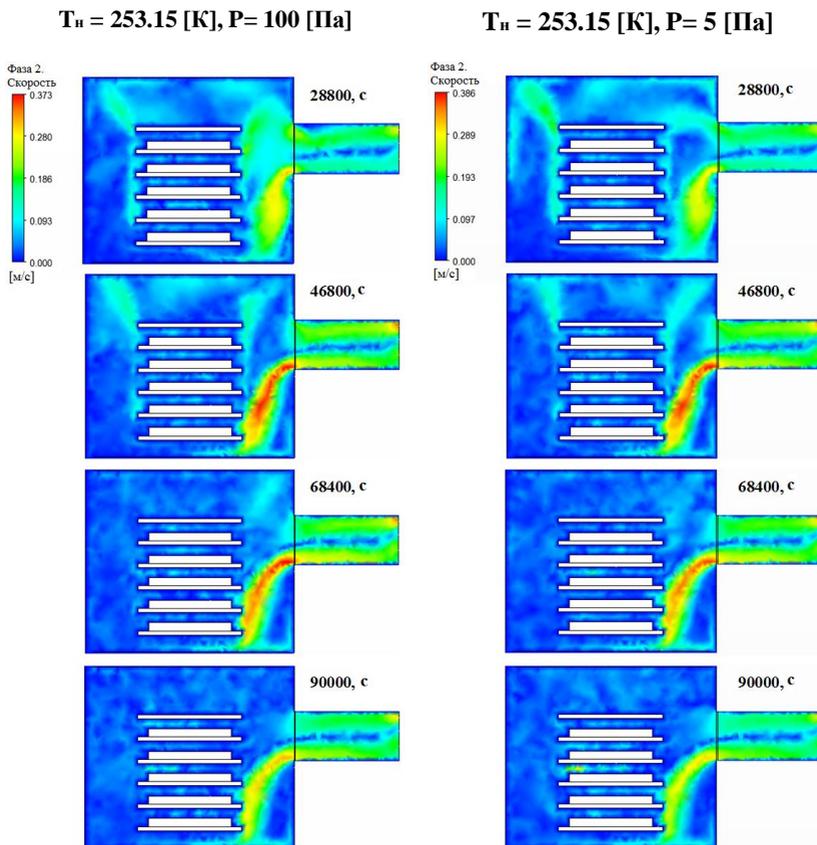


Рис. 5. Профили распределения скоростей потоков водяного пара в промышленном лиофилизаторе при различном давлении

При уменьшении давления в рабочей камере до 5 Па, скорость отвода водяных паров увеличивается. При этом количество застойных зон в задней и верхней частях камеры уменьшается. Необходимо отметить, что сушка на верхних полках завершается быстрее. Это связано с тем, что верхние полки находятся в непосредственной близости к области конденсора, поэтому отвод паров максимален.

Заключение

В статье представлен метод объединения двух математических моделей, который позволил прогнозировать и исследовать влияние градиентов давления на скорость процесса сушки материалов, находящихся на разном расстоянии от конденсора как в лабораторном, так и в промышленном лиофилизаторах.

Совместное использование кинетической модели и модели, реализованной в ANSYS Fluent 17.0, позволило прогнозировать распределение водяных паров в рабочих камерах лабораторного (Coolsafe 100-9) и промышленного (LP30) лиофилизаторов. Это является важным практическим аспектом, т.к. разработанный подход позволяет сократить энергетические затраты и время сушки при реализации технологического процесса.

Список литературы

1. Моделирование вакуумной сублимационной сушки / А.А. Диденко // Программные продукты и системы. – 2011. – № 4. – С. 170–173.
2. Barresi, A. A. Computational Fluid Dynamics data for improving freeze-dryers design / A. A. Barresi // Data in Brief. – 2018. – vol. 19. – P. 1181-1213.
3. Freeze-drying simulation framework coupling product attributes and equipment capability: Toward accelerating process by equipment modifications / A. Ganguly [et al.] // European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. – 2013. – vol. 85. – P. 223-235.
4. Freeze-dryer equipment capability limit: Comparison of computational modeling with experiments at laboratory scale / G. Shivkumar [et al.] // Journal of Pharmaceutical Sciences. – 2019 – vol. 180 – P. 2972-2981.
5. Barresi, A. A. Use of computational fluid dynamics for improving freeze-dryers design and process understanding. Part 1: Modelling the lyophilisation chamber / A. A. Barresi // European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. – 2018. – vol. 129. – P. 30-44.