

# مدل سازی بازیابی موادخوش بو از جریان های دربرگیرنده آنها با تماس دهنده های غشایی

سپیده سروش

تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی، مرکز پژوهش فرایندهای جداسازی غشایی

امید بختیاری\*<sup>+</sup>

کرمانشاه، دانشگاه رازی، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

تورج محمدی

تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی، مرکز پژوهش فرایندهای جداسازی غشایی

**چکیده:** تولید پساب های بودار در صنایع غذایی و تمایل به استفاده از روش های غیر مخرب برای حذف آنها منجر به پژوهش های بسیار در زمینه جداسازی غشایی شده است. در این پژوهش به مدل سازی و شبیه سازی جداسازی غشایی یک محلول با سه جزء خوش بو توسط تماس دهنده غشایی الیاف توخالی پرداخته شده است. شبیه سازی فرایند با استفاده از نرم افزارهای COMSOL و MATLAB به طور همزمان انجام شد و اثر پارامترهای فرایندی مانند شدت جریان خوراک، حلال و همچنین غلظت ورودی بر نرخ انتقال جرم از میان غشا بررسی شد. تماس دهنده غشایی، سطح تماس مورد نیاز دو سیال را تأمین می کند و ترکیب های خوش بو با مکانیسم نفوذ و جابه جایی از یک فاز به فاز دیگر منتقل می شوند. تغییر شدت جریان خوراک تأثیر زیادی روی نرخ انتقال جرم مواد خوش بو از جریان در برگیرنده آن دارد. همچنین افزایش غلظت خوراک نیز اثری همانند افزایش شدت جریان خوراک بر روی نرخ انتقال دارد. در این فرایند به دلیل پایین بودن نرخ انتقال جرم، تغییر شدت جریان حلال تأثیر زیادی روی نرخ انتقال جرم ندارد و قابل چشم پوشی است. شبیه سازی انجام شده با داده های تجربی مقایسه شد، که مطابقت خوبی با آن داشت (با افزایش سرعت جریان ها خطا نیز افزایش می یابد و میانگین خطای محاسبه شده در همه سرعت ها ۱۷٪ می باشد).

**واژه های کلیدی:** بازیابی، مواد خوش بو، شبیه سازی، تماس دهنده غشایی، غشای الیاف توخالی، استخراج غشایی.

**KEY WORDS:** Recovery, Aroma compounds, Simulation, Membrane contactor, Hollow fiber, Membrane extraction.

\*عهده دار مکاتبات

+E-mail: [omidbakhtiari@iust.ac.ir](mailto:omidbakhtiari@iust.ac.ir)

## مقدمه

امروزه ترکیب‌های خوش‌بو<sup>(۱)</sup> به طور گسترده‌ای در فرآورده‌های غذایی، دارویی و لوازم آرایشی و بهداشتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. این ترکیب‌ها به طور معمول به عنوان مواد افزودنی و طعم دهنده در مواد غذایی و فرآورده‌های پزشکی (داروها)، عطر و لوازم آرایشی و بهداشتی (به ویژه عطر) به خاطر طعم یا بوی دلپذیر خود استفاده می‌شود.

ترکیب‌های معطر طبیعی به‌طور معمول در غلظت‌های بسیار پایین وجود دارند [۱]. بازیابی ترکیب‌های معطر با خلوص مورد نظر نیازمند انتخاب یک فرایند جداسازی مناسب می‌باشد. در حال حاضر فناوری‌های معمولی از جمله استخراج با حلال، استفاده از فرایند تراوش تبخیری، تقطیر و جذب در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲، ۳]. این روش‌ها مشکلاتی مانند نیاز به فرایندهای تکمیلی، هزینه زیاد، مصرف بالای انرژی و / یا آلودگی و تخریب فرآورده را دارند [۴، ۵]. در دماهای بالا، ویژگی‌های طبیعی مواد معطر تخریب شده و همچنین امکان اکسایش و تبدیل مواد معطر به ترکیب‌های دیگر، وجود دارد. این موارد الهام بخش توسعه فناوری‌های جداسازی امن‌تر و اقتصادی‌تر می‌باشند. در صنایع غذایی برای انتخاب فرایند مناسب برای بازیابی مواد خوش‌بو محدودیت‌های خاصی باید در نظر گرفته شود. از یک سو می‌بایست یکپارچگی مولکول در نظر گرفته شود (در دمای معمولی، به دلیل حساسیت بالای مواد خوش‌بو در دماهای بالا) و از سوی دیگر انتخاب یک فرایند کارآمد که نصب و نگهداری آن آسان باشد.

از عیب‌های مهم دستگاه‌های سنتی تماس میان فازها آن است که هم بستگی دو فاز مایع در تماس با هم گاهی اوقات به مشکل‌هایی مانند ایجاد تعلیق، کف، کم‌باری و طغیان منجر می‌شود. یکی از فناوری‌هایی که بر این مشکل‌ها غلبه کرده است و نسبت به روش‌های مرسوم و سنتی سطوح مشترک بیشتری ارائه می‌دهد، تماس غیرپراکنده از طریق یک غشا ریزحفره<sup>(۲)</sup> است (تماس دهنده‌های غشایی<sup>(۳)</sup>). تماس‌دهنده‌های غشایی الیاف توخالی، سطح تماس و انتقال جرم بسیار بزرگتری در یکای حجم نسبت به دیگر تجهیزهای قدیمی دارند و دستگاه‌های مؤثرتری هستند

که دست یافتن به این سطح تماس، با استفاده از یک غشا با ساختار بسیار متخلخل امکان‌پذیر است [۶]. این شیوه جایگزین مناسبی برای استخراج مایع - مایع بوده و با نام فرایند استخراج مایع بر پایه غشا<sup>(۴)</sup> یا استخراج مایع بدون پراکندگی<sup>(۵)</sup> معروف است.

با استفاده از یک شکل هندسی مناسب، غشا با سیال تماس پیدا می‌کند و سطح مشترک مایع/مایع در دهانه هر حفره غشا تشکیل می‌شود. انتقال جرم با نفوذ از میان سطوح مشترک همچون تجهیزهای تماس دهنده مرسوم انجام می‌گیرد. البته بر خلاف عملکرد بیشتر غشاها، این غشا هیچ گونه گزینش‌پذیری برای جداسازی ندارند. بدین معنی که اثر چشم‌گیری بر روی ضریب توزیع ندارند [۷-۱۰]. در عملیات تماس دهنده غشایی، حفره‌های غشا توسط سیالی که غشا را خیس می‌کند، پر می‌شوند. قابلیت تر شدن حفره‌های غشا معیاری از میزان عملیاتی بودن تماس دهنده است. سیال‌های غیر قطبی، غشاهای آبگریز مانند پلی پروپیلن را تر می‌کنند، درحالی که سیال‌های قطبی غشاهای آبدوست هم‌چون پلی اکریلونیتریل را خیس می‌نمایند. برای جلوگیری از نفوذ و تراوش سیال‌های تر کننده به درون سیال غیر تر کننده، فشار فاز دوم (غیر تر کننده) کمی بالاتر نگه داشته می‌شود. با این وجود فرایند انتقال بر اساس اختلاف غلظت خواهد بود و این اختلاف فشار اعمال شده تأثیری بر روی انتقال جرم نخواهد داشت. افزون بر این، تا زمانی که فشار در سمت سیال غیر تر کننده کمتر از مقدار بحرانی باشد، سیال غیر تر کننده جایگزین سیال درون حفره‌ها نمی‌شود. به این فشار بحرانی، فشار نفوذ گفته می‌شود [۱۱].

از برتری‌های دیگر تماس دهنده‌های غشایی می‌توان به این موردها اشاره نمود که، احتمال ایجاد بارگیری<sup>(۶)</sup>، طغیان و تعلیق در فرایند استخراج مایع بر پایه غشا وجود ندارد و غیر از نیاز به پمپ کردن فازهای در حال حرکت، به بخش‌های متحرک دیگر نیازی نیست، نیازی به اختلاف دانسیته میان فازها وجود ندارد. از مشکل‌های احتمالی در این فرایند می‌توان به مقاومت‌های اضافی پدید آمده در غشا و دشواری انتشار از یک فاز به فاز دیگر و در نتیجه کاهش اندازه جداسازی را برشمرد. در بیشتر موردها با ایجاد سطح وسیع در یکای حجم مدول‌های الیاف توخالی<sup>(۷)</sup> می‌توان بر این مشکل چیره شد [۱۲].

(۱) Aroma

(۲) Microporous

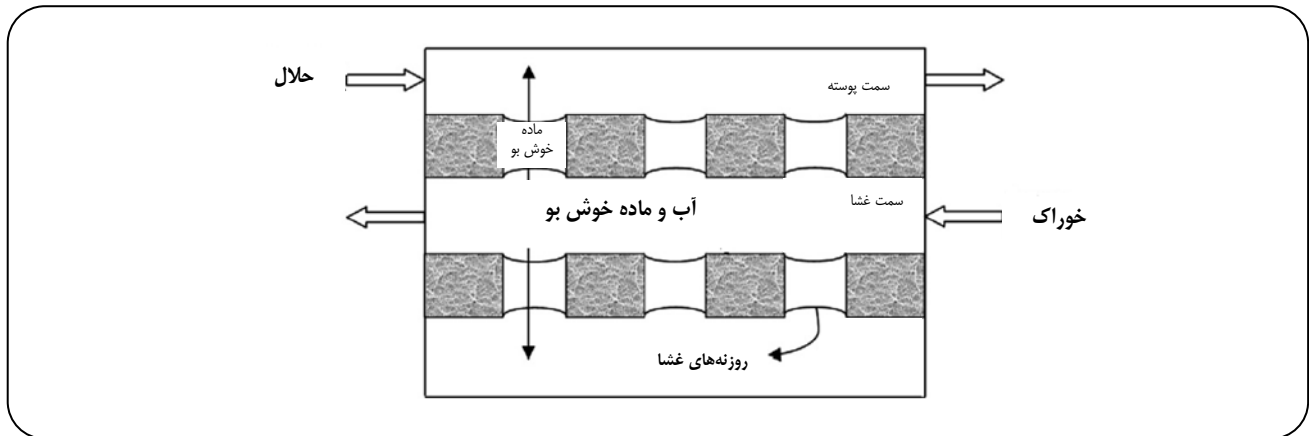
(۳) Membrane contactor

(۴) Membrane-based solvent extraction

(۵) Non dispersive solvent extraction

(۶) Loading

(۷) Hollow fiber module



شکل ۱- مکانیسم حذف مواد خوش بو در غشا لیاف توخالی [۱۶].

گونگون را با دو مدل غشایی X-30 و X-40 مورد آزمایش و بررسی قرار داد و سرانجام جریان دادن خوراک در سمت پوسته و با استفاده از مدل غشایی X-30 بهترین بازدهی را نشان داد [۱۵]. با در تماس دادن دو فاز خوراک و حلال در تماس دهنده غشایی، مواد خوش بو معطر با مکانیسم نفوذ و حرکت توده ای از خوراک به سمت مرز غشا - خوراک منتقل می شوند. در دیواره غشا مواد خوش بو داخل حفره های غشا که از حلال هگزان پر شده اند، حل می شوند و سپس ترکیب های خوش بو در این حفره های پر شده نفوذ می کنند. در مرز غشا و حلال مواد خوش بو به سرعت وارد فاز حلال می شوند. شمای کلی اساس حذف مواد خوش بو در غشای لیاف توخالی در شکل ۱ نشان داده شده است [۱۶].

### بخش نظری

هدف از این پژوهش مدل سازی و شبیه سازی فرایند استخراج با حلال بر پایه غشا برای بازیابی ترکیب های گوگردی خوش بو از یک محلول بسیار رقیق می باشد. ترکیب های گوگردار از اصلی ترین مواد ایجاد کننده آلودگی بویایی در صنایع غذایی می باشند. اما این ترکیب ها به طور طبیعی در برخی مواد مانند سبزی ها و پنیر وجود دارند که به عنوان ترکیب های خوش بو کلیدی شناخته می شوند. برای مثال آب موجود در گل کلم دارای مقدار زیادی ترکیب های گوگردی است که این ترکیب ها سبب بوی معطر این گیاه می باشد. در بررسی های انجام شده سه نوع از ترکیب های معطر گوگردی با نام های

دیبان<sup>(۱)</sup> و همکاران در سال ۲۰۰۹ میلادی برای بازیابی مواد خوش بو از تقطیر غشایی تحت خلا و غشا لیاف توخالی پلی پروپیلن با حلال اتانول استفاده کرد. وی در این کار شرایط عملیاتی گونگون مانند غلظت خوراک، دما، شدت جریان خوراک و همچنین فشار پایین دست جریان بر بازدهی فرایند را بررسی کرد. فاکتور غنی سازی به صورت تجربی برابر ۱۵ به دست آمد و جذب بسیار قوی و برگشت پذیر مواد خوش بو روی غشای پلی پروپیلنی دیده شد. سرانجام مدل ریاضی برای پیش بینی جداسازی اجزا و فاکتور غنی سازی گسترش داده شد که در آن از مکانیسم عبور گاز از طریق منافذ غشا یعنی عبور نودسن و نفوذ مولکولی به همراه پدیده نفوذ و انتشار در غشای غیر متخلخل استفاده شد و نتیجه ها با میزان خطای قابل قبولی با نتیجه های آزمایشگاهی مطابقت داشت [۱۳]. آرنود بادوت<sup>(۲)</sup> در سال ۲۰۰۱ میلادی استخراج مواد خوش بو را با استفاده از تماس دهنده های غشایی لیاف تو خالی بررسی کرد و بازده این استخراج به عنوان تابعی از ضریب جداکنندگی<sup>(۳)</sup>، میزان جریان خوراک و همچنین جریان خوراک در سمت پوسته یا لوله مورد بررسی قرار داد. آرنود بادوت با شرایط عملیاتی یکسان به این نتیجه رسید که بازده بازیابی مواد خوش بو با جریان دادن خوراک در سمت پوسته بیشتر از حالتی است که خوراک در سمت لوله جریان داشته باشد [۱۴].

بوکوئ<sup>(۴)</sup> و همکاران در سال ۲۰۰۶ میلادی پژوهشی روی بازیابی مواد خوش بو با استفاده از تماس دهنده های غشایی و با استفاده از حلال هگزان انجام دادند. بوکوئ بازیابی چند ماده خوش بو

(۱) Diban N.

(۲) Arnaud Baudot

(۳) Partition Coefficient

(۴) S. Bocquet

معادله نفوذ و جابه‌جایی است که از موازنه جرم روی جزء حجمی به دست می‌آید. شکل دیفرانسیلی معادله نفوذ و جابه‌جایی به صورت زیر تعریف می‌شود [۱۸]:

$$\nabla \cdot (-D_i \nabla C_i + C_i V) = R_i \quad (3)$$

که در این معادله  $C_i$  غلظت ذره بر حسب  $(\text{mol}/\text{m}^3)$ ،  $D_i$  ضریب نفوذ  $(\text{m}^2/\text{s})$ ،  $V$  بردار سرعت بر حسب  $(\text{m}/\text{s})$  و  $R_i$  نشان دهنده نرخ واکنش  $(\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{s})$  است. توزیع سرعت مورد نیاز در این معادله  $(V)$  با حل هم‌زمان معادله مومنوم و معادله (۳) به دست می‌آید. در نتیجه برای به دست آوردن توزیع غلظت در بخش خوراک، به حل هم‌زمان معادله سرعت در لوله‌ها در شرایط جریان آرام، به همراه معادله (۴) نیاز هست. معادله سرعت در لوله‌ها در جریان آرام به صورت زیر به دست می‌آید [۱۸]:

$$V = 2V_{\text{ave}} \left[ 1 - (r/R)^2 \right] \quad (4)$$

که  $r$  شعاع  $(\text{m})$ ،  $V$  بردار سرعت  $(\text{m}/\text{s})$ ،  $R$  شعاع لایف  $(\text{m})$  می‌باشند. سرعت حرکت سیال داخل محفظه غشایی تنها در جهت  $z$  در نظر گرفته می‌شود که تغییرهای سرعت در جهت  $r$  می‌باشد. شرایط مرزی برای حل معادله‌های نفوذ و جابه‌جایی به صورت زیر نوشته می‌شوند:

$$@ z = 0: C_{\text{Aroma-Feed}} = C_{\text{Aroma-0}}, V_{z,\text{Feed}} = V_0 \text{ inlet boundary}$$

$$@ z = L: \text{Convective Flux}$$

$$@ r = 0: \partial C_{\text{Aroma-Feed}} / \partial r = 0 \text{ symmetry}$$

$$@ r = r_1: C_{\text{Aroma-Feed}} = C_{\text{Aroma-Membrane}} / P \text{ No slip condition}$$

ضریب پخش میان فازها برای اجزا مورد بررسی در این مطالعه در جدول ۱ آورده شده‌اند.

### معادله‌های بخش غشا

معادله حالت پایدار در داخل غشا برای انتقال مواد خوش‌بو فقط مربوط به مکانیسم نفوذ بوده که معادله آن را می‌توان به صورت زیر نوشت [۱۸]:

$$\nabla \cdot (-D_i \nabla C_i) = R_i \quad (5)$$

شرایط مرزی این ناحیه به صورت زیر می‌باشد:

$$@ r = r_1: C_{\text{Aroma-feed}} = P \times C_{\text{Aroma-membrane}}$$

$$@ r = r_2: C_{\text{Aroma-membrane}} = C_{\text{Aroma-shell}}$$

دی‌متیل دی‌سولفید ( $^{(1)}$ DMDS)، دی‌متیل تری‌سولفید ( $^{(2)}$ DMTS) و S-متیل تیوبوتانات ( $^{(3)}$ MTB) تعیین شده‌اند [۱۷].

استخراج با حلال با استفاده از فرایندهای غشایی همانند دیگر فرایندهای استخراج با حلال بر اساس اختلاف غلظت کنترل می‌شود. نرخ جریان حل‌شونده‌ها از یک فاز به فاز دیگر از معادله زیر به دست می‌آید.

$$\dot{m}_i = k_i A (C_{\text{iaq}} - C_{\text{iaq}}^*) \quad (1)$$

که در این معادله  $K$  ضریب کلی انتقال جرم بر اساس غلظت فاز آبی،  $A$  سطح غشا و  $C_{\text{iaq}}$  غلظت در فاز آبی و  $C_{\text{iaq}}^*$  غلظت فرضی در فاز آبی در حالت تعادل با فاز حلال واقعی می‌باشد.  $C_{\text{org}}$  و  $C_{\text{iaq}}^*$  با ضریب پخش  $P$ ، به هم مربوط می‌شوند:

$$P_i = \frac{C_{\text{iorg}}}{C_{\text{iaq}}^*} = \frac{C_{\text{iorg}}^{\text{eq}}}{C_{\text{iaq}}^{\text{eq}}} \quad (2)$$

این پارامتر تعادلی به دما و غلظت وابسته می‌باشد. افزون بر این  $P$  یکی از معیارهای اصلی برای انتخاب حلال است. هرچه ضریب پخش بیشتر باشد، استخراج کامل‌تری انجام می‌شود [۱۷]. در مدل‌سازی کار آزمایشگاهی کنونی، خوراک دارای مواد خوش‌بو در سمت لوله تماس دهنده غشایی جریان دارد و حلال هگزان در سمت پوسته پمپ می‌شود. هر دو سیال به سمت مخزن ذخیره خود به طور کامل بازیابی می‌شوند [۱۷].

برای انجام مدل‌سازی فرایند استخراج مواد خوش‌بو با تماس دهنده غشایی فرضیه‌های زیر انجام شده‌اند:

- ۱- دمای استخراج (و ویژگی‌ها انتقالی سیال‌ها) ثابت است،
- ۲- هیچگونه بسته شدن منفذی در حفره‌های غشا رخ نمی‌دهد،
- ۳- حالت غیر مرطوب برای غشا در نظر گرفته می‌شود،
- ۴- جریان سیال‌ها به طور کامل توسعه یافته است و از اثرهای ابتدایی و انتهایی چشم‌پوشی می‌شود،
- ۵- جریان‌ها در سوی پوسته و لوله آرام است (عدد رینولدز جریان فاز آبی خوراک در سمت لوله برابر ۳۲ - ۱/۳ و برای فاز آلی حلال در سمت پوسته ۳/۲ - ۰/۵ [۱۷]) و
- ۶- در این سامانه که دو بعدی فرض می‌شود، واکنشی رخ نمی‌دهد.

### معادله‌های بخش خوراک

معادله اصلی توصیف کننده انتقال اجزا در بخش خوراک

(۱) Dimethyldisulfide

(۲) Dimethyltrisulfide

(۳) S-methylthiobutanoate

(۴) Partition Coefficient

مدل سطح آزاد Happel همچنان می تواند برای تخمین سرعت سمت پوسته مورد استفاده قرار گیرد. در این مدل جریان سیال سمت پوسته به عنوان یک پوششی دور الیاف در نظر گرفته شده و هیچ برهم کنشی بین الیاف ها در نظر گرفته نمی شود. با این حال، معادله نایراستوکس به طور عمومی تری برای پیش بینی سرعت سیال در سمت پوسته برای اشکال هندسی گوناگون مورد استفاده قرار گرفته است، که در این پژوهش نیز همان گونه که پیش تر هم گفته شد از این معادله استفاده شده است.

شرایط مرزی برای سمت پوسته به صورت زیر است:

$$@ z = L: C_{\text{Aroma-shell}} = 0, V_{s\text{-shell}} = V_0 \text{ inlet boundary}$$

$$@ z = 0: \text{Convective flux, } P = P_{\text{atm}} \text{ (Outlet boundary)}$$

$$@ r = r_3: \partial C_{\text{Aroma-Shell}} / \partial r = 0 \text{ Symmetry boundary, no slip condition}$$

$$@ r = r_2: C_{\text{Aroma-Shell}} = C_{\text{Aroma-membrane}}, \text{ no slip condition}$$

### موازنه جرم دور مخزن های ذخیره

برای در نظر گرفتن جریان بازیابی در شبیه سازی مربوطه از معادله موازنه جرم دور مخزن ذخیره خوراک و حلال استفاده می شود. معادله موازنه جرم دور مخزن ها با در نظر گرفتن اختلاط کامل به صورت زیر نوشته می شود:

$$V \frac{dC_{\text{tank}}}{dt} = QC_{Z=L} - QC_{\text{tank}} \quad (10)$$

$$@ t = 0: C_{\text{tank}} = C_0$$

که در این معادله  $Q$  میزان جریان حجمی ( $m^3/s$ )،  $V$  حجم خوراک یا حلال ( $m^3$ )،  $t$  زمان ( $s$ ) و  $C$  غلظت ماده خوشبو ( $mol/m^3$ ) است.  $C_{Z=L}$  غلظت ماده خوشبو در خروجی غشا و در واقع ورودی مخزن می باشد (شکل ۲). این جریان ورودی با زمان تغییر می کند بنابراین معادله های حالت های ناپایا برای ماده خوشبو در غشا می بایست حل شود.

### حل عددی معادله های مدل

معادله های مربوط به سمت لوله، غشا و پوسته و با در نظر گرفتن شرایط مرزی مناسب، با استفاده از نرم افزار COMSOL Multiphysics نسخه ۳/۲ انجام گرفته است. این نرم افزار برای حل عددی معادله های مدل از روش المان محدود<sup>(۱)</sup> استفاده می کند. با ادغام روش تجزیه المان محدود و مش انطباقی<sup>(۲)</sup> و کنترل خطا<sup>(۳)</sup> از محاسبه گر عددی UMFPACK نسخه ۴/۲

جدول ۱- مقدارهای ضریب پخش اجزای خوشبو معطر مورد مطالعه کنونی میان فازهای آبی و آلی هگزان در دمای  $25^\circ C$  [۱۷].

ماده حل شونده	DMDS	MTB	DMTS
ضریب پخش	۹۲/۲	۱۲۰/۶	۵۶۴/۸

### معادله های بخش حلال

معادله اصلی توصیف کننده انتقال اجزا در بخش حلال معادله نفوذ و جابه جایی است که از موازنه جرم روی جزء حجمی به دست می آید. شکل دیفرانسیلی معادله نفوذ و جابه جایی به صورت زیر است [۱۸]:

$$\nabla \cdot (-D_i \nabla C_i + C_i V) = R_i \quad (6)$$

که در آن  $D_i$  غلظت ذره بر حسب ( $mol/m^2$ )،  $D_i$  ضریب نفوذ ( $m^2/s$ )،  $V$  بردار سرعت بر حسب ( $m/s$ ) و  $R_i$  نشان دهنده نرخ واکنش ( $mol/m^3 \cdot s$ ) است.

توزیع سرعت مورد نیاز در این معادله ( $V$ ) با حل همزمان معادله مومنتوم و کوپل کردن آن با معادله (۶) به دست می آید. در نتیجه برای به دست آوردن توزیع غلظت در بخش حلال، نیاز به حل همزمان معادله نایراستوکس به همراه معادله (۶) است که شکل دیفرانسیلی معادله نایراستوکس به صورت زیر است [۱۸]:

$$\rho \frac{\partial V_z}{\partial t} - \nabla \cdot \eta (\nabla V_z + (\nabla V_z)^T) + \rho (V_z \cdot \nabla) V_z + \nabla P = F \quad (7)$$

که  $\eta$  ویسکوزیته دینامیک ( $Kg/m \cdot s$ )،  $V$  بردار سرعت ( $m/s$ )،  $\rho$  دانسیته سیال ( $Kg/m^3$ )،  $P$  فشار ( $Pa$ )، و  $F$  نیروی بدنه ( $N$ ) می باشند.

برای تخمین شعاع سمت پوسته می توان از نظریه سطح آزاد Happel استفاده نمود [۱۹]. شعاع سطح آزاد را می توان تنها بخشی از مایع اطراف الیاف در نظر گرفت و می توان آن را به صورت یک سطح مقطع دایره ای شکل فرض کرد، که این شعاع را می توان از معادله زیر محاسبه نمود:

$$r_3 \left( \frac{1}{1-\phi} \right)^{1/2} r_2 \quad (8)$$

که در این معادله  $\phi$  کسر حجم آزاد بوده که می توان از معادله زیر آن را به دست آورد:

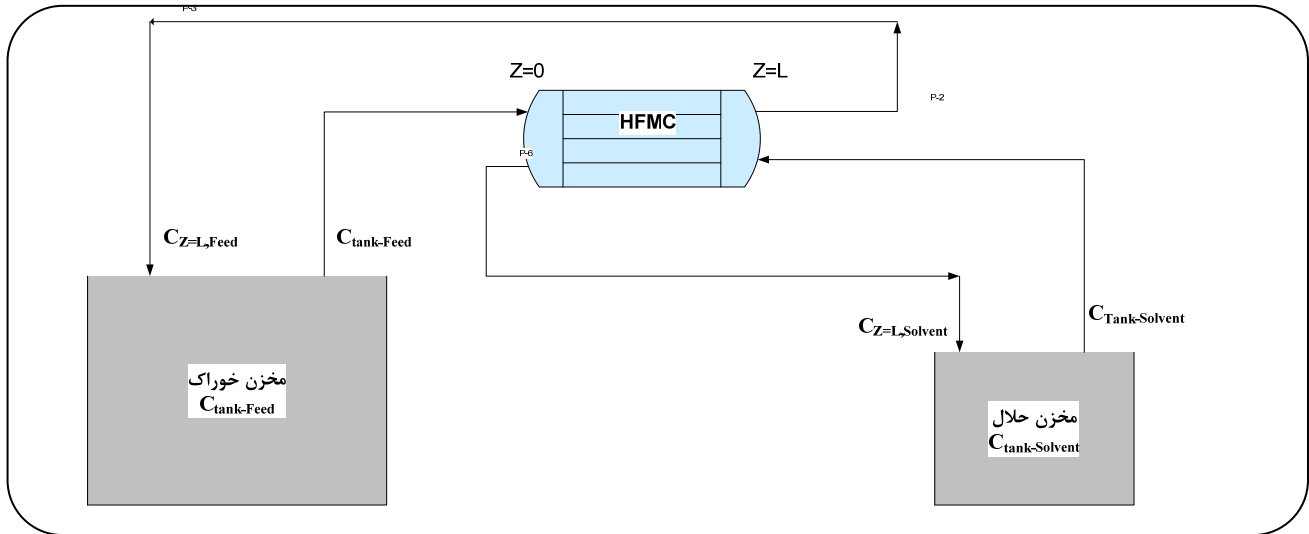
$$1 - \phi = \frac{mr_2^2}{R^2} \quad (9)$$

که در این معادله  $n$  تعداد الیاف ها و  $R$  شعاع داخلی مدول می باشد.

(۱) Finite Element Method (FEM)

(۲) Adaptive Meshing

(۳) Erroe Control



شکل ۲- دامنه مدل برای شبیه‌سازی عددی.

به سمت غشا منتقل می‌شود. مکانیسم انتقال جرم در سمت پوسته و لوله، نفوذ و جابه‌جایی می‌باشد. در جهت  $Z$  مکانیسم غالب انتقال جرم به دلیل حرکت سیال، جابه‌جایی و در جهت  $r$  به دلیل اختلاف زیاد غلظت، نفوذ است.

شکل ۴ توزیع غلظت برای ترکیب‌های گوناگون خوش‌بو در صورتی که، خوراک با سرعت  $0.148 \text{ m/s}$  در سمت لوله و حلال نیز با سرعت در حدود  $0.459 \text{ m/s}$  در سمت پوسته در جریان باشند، نشان داده شده است.

ترکیب‌های خوش‌بو در مرز بین غشا و خوراک با توجه به ضریب پخش آن در هگزان حل شده و سپس با توجه به ضریب نفوذ خود در غشا نفوذ می‌کند. DMDS به دلیل داشتن بالاترین ضریب نفوذ در داخل غشا بیش از ترکیب‌های دیگر نفوذ کرده که در توزیع غلظت در شکل ۵ و ۴ نیز قابل دیدن است.

#### اعتبار سنجی مدل

تغییرهای غلظت ماده خوش‌بو در مخزن حلال به صورت نمایی با زمان افزایش می‌یابد. غلظت ماده خوش‌بو در مخزن حلال در زمان‌های اولیه با شیب زیاد افزایش می‌یابد و در فاصله‌های زمانی پایانی با شیب کمتر افزایش پیدا می‌کند.

این مشاهده‌ها می‌تواند به دلیل این واقعیت باشد که در آغاز عملیات، نیرو محرکه انتقال مواد خوش‌بو بین غشا و حلال به دلیل

استفاده شده است. این محاسبه‌گر برای شرایط مرزی غیر خطی سخت<sup>(۱)</sup> و غیر سخت مناسب می‌باشد. نرم افزار قدرتمندی برای شبیه‌سازی فرایندهای گوناگون می‌باشد که در سال‌های اخیر بسیار مورد استفاده قرار گرفته که از جمله آن‌ها می‌توان شبیه‌سازی‌های انجام شده توسط کانسنتینو<sup>(۲)</sup> در شبیه‌سازی جذب کربن دی‌اکسید در سدیم هیدرواکسید و محلول آمین دی‌اتانول با تماس دهنده سیلیکون نیتريد [۲۰] و همچنین شبیه‌سازی جذب استن از محلول فوق بحرانی با استفاده از تماس دهنده‌های غشایی که توسط میرامینی<sup>(۳)</sup> انجام شده را برشمرد [۲۱].

همان‌گونه که در شکل ۳ دیده می‌شود، این شبیه‌سازی ابتدا در نرم افزار COMSOL به صورت یک‌بار گذر<sup>(۴)</sup> (بدون در نظر گرفتن جریان بازگشتی) اجرا شد و سپس با متصل کردن این نرم‌افزار با نرم‌افزار MATLAB جریان‌های برگشتی نیز افزوده شده است. خوراک شامل مواد خوش‌بو DMDS، MTB و DMTS بوده و در یک سمت تماس دهنده غشایی یعنی سمت لوله، جایی که مواد خوش‌بو بیشترین غلظت را دارند جریان دارد در حالی که حلال هگزان در طرف دیگر غشا (سمت پوسته) که غلظت مواد خوش‌بو صفر فرض می‌شود جریان دارد.

#### نتیجه‌ها و بحث

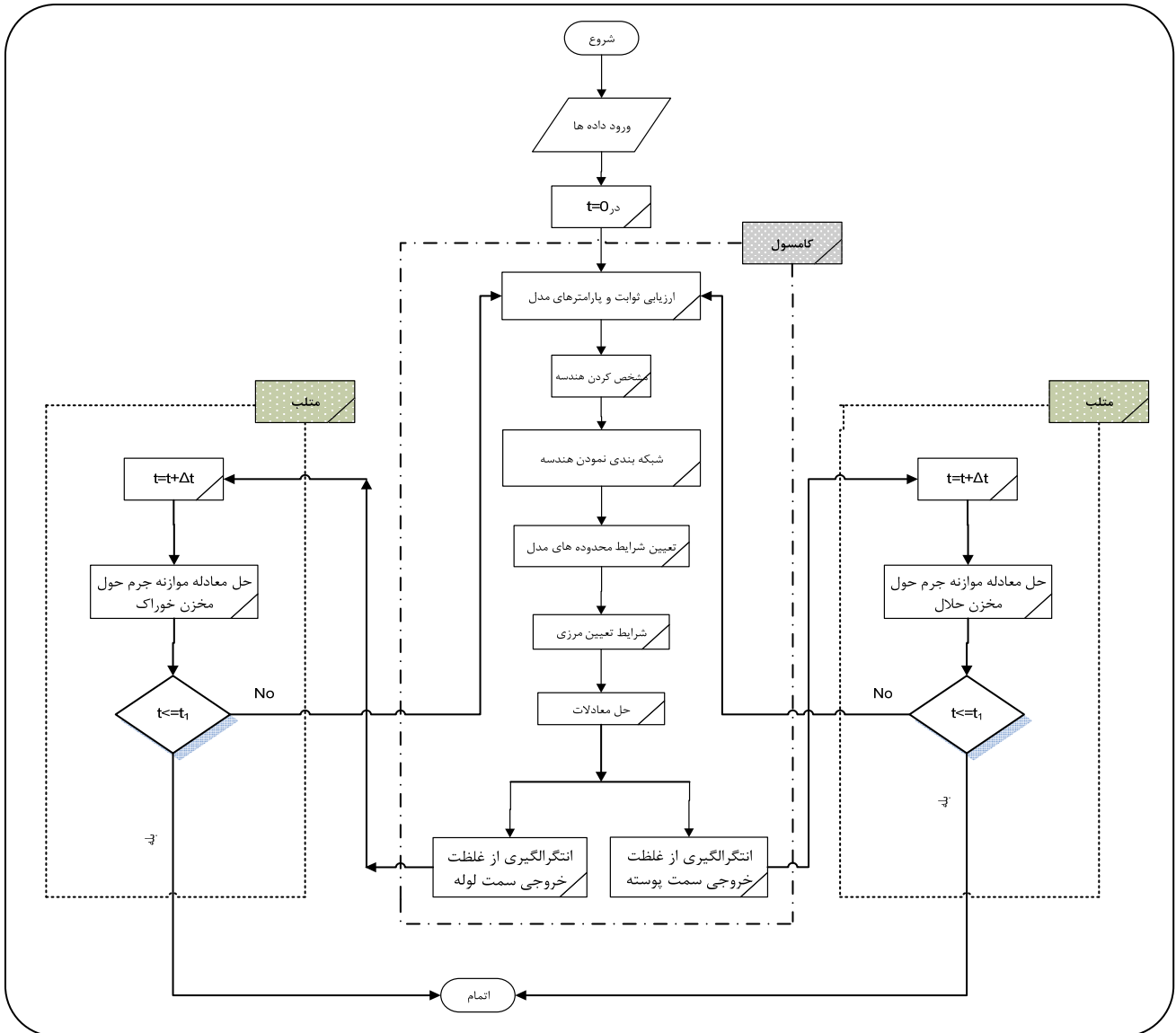
مخلوط خوراک در سمت لوله به دلیل اختلاف غلظت (نیروی محرکه)

(۱) Stiff

(۲) A. Constantinou

(۳) Miramini

(۴) Oncethrough



شکل ۳- الگوریتم توسعه داده شده برای حل عددی.

از توده فاز آبی تا مرز بین فاز آبی و آلی کندترین مرحله و در نتیجه کنترل کننده انتقال جرم می باشد. مقاومت غالب در فاز آبی به دو عامل بستگی دارد، نفوذ سه جز ماده خوش بو در هگزان بیشتر از آب است، به ویژه به دلیل اختلاف گرانشی بین آب (۹ mPa.s/۲۵ °C) و هگزان (۳ mPa.s/۰) که سبب افزایش اهمیت نسبی لایه مرزی آبی در مقابل لایه مرزی آلی می شود. افزون بر این میزان بالای ضریب پخش سبب کاهش اهمیت مراحل نفوذ در فاز حلال می شود. این مسئله را می توان با توجه به روابط مربوط به مدل مقاومت های سری نیز تحلیل نمود.

بالا بودن اختلاف غلظت درون غشا، بالا است. ظاهراً همان گونه که مواد خوش بو به سمت حلال می روند غلظت در خوراک کاهش یافته و نیرو محرکه انتقال جرم کاهش می یابد. همان گونه که در شکل های ۷ و ۸ دیده می شود شبیه سازی انجام شده با داده های تجربی پیر<sup>(۱)</sup> (سال ۲۰۰۱ میلادی) مطابقت خوبی دارد [۱۷].

شدت جریان فاز آبی تأثیر زیادی روی نرخ انتقال جرم دارد که بیشتر این مقاومت انتقال جرم به ضخامت لایه مرزی فاز آبی مربوط می شود. به عبارت دیگر نفوذ ترکیب های خوش بو در لایه مرزی

(۱) Pierre



شایان گفتن است که زمان رسیدن به میزان نهایی حذف تابع سرعت فاز آبی است. همان گونه که در شکل (۷) دیده می‌شود، در شدت جریان  $Q_{aq} = 1368 \text{ mL/min}$  تغییرهای غلظت بر حسب زمان بسیار زیاد است و پس از ۱۰ ثانیه سامانه به حالت پایا می‌رسد در حالی که در شدت جریان  $Q_{aq} = 112/8 \text{ mL/min}$  این تغییرها بسیار کمتر شده و پس از ۳۰ ثانیه هنوز حالت پایا در نتیجه‌ها ظاهر نشده است (شکل ۸).

مدل مقاومت‌های سری مدلیست که ضریب انتقال جرم کلی را به ضریب انتقال جرم محلی مربوط می‌سازد. هنگامی که فاز آبی در داخل لوله‌های غشای الیاف توخالی آبرگیز جریان داشته باشد و فاز آلی در خارج لوله‌ها جریان داشته باشد، مدل مقاومت‌های سری با توجه به معادله زیر بیان می‌شود [۲۲، ۲۳]:

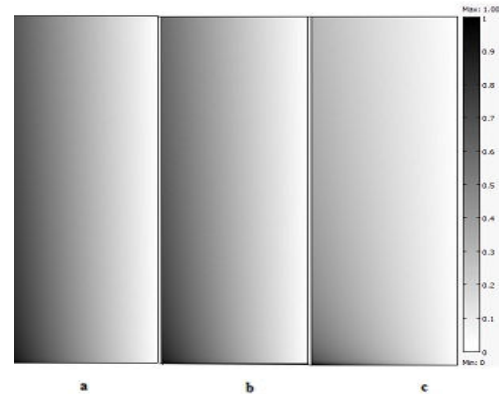
$$\frac{1}{K_{iaq}} = \frac{1}{K_{iaq}} + \frac{d_{tin}}{P_i k_{imb} d_{tim}} + \frac{d_{tin}}{P_i k_{iorg} d_{tout}} \quad (11)$$

که  $K_{aq}$  و  $K_{org}$  ضریب انتقال جرم محلی مربوط به فاز آبی و فاز آلی لایه‌های مرزی می‌باشند،  $K_{mb}$  ضریب انتقال جرم محلی غشا،  $d_{tin}$  و  $d_{out}$  قطر داخلی و قطر خارجی می‌باشند و  $d_{tim}$  قطر متوسط لگاریتمی می‌باشد. همان‌گونه که در معادله (۱۱) دیده می‌شود در ضریب پخش ( $P_i$ ) بزرگ نسبت‌های  $d_{tin}/P_i k_{iorg} d_{tout}$  و  $d_{tin}/P_i k_{imb} d_{tim}$  کاهش می‌یابند.

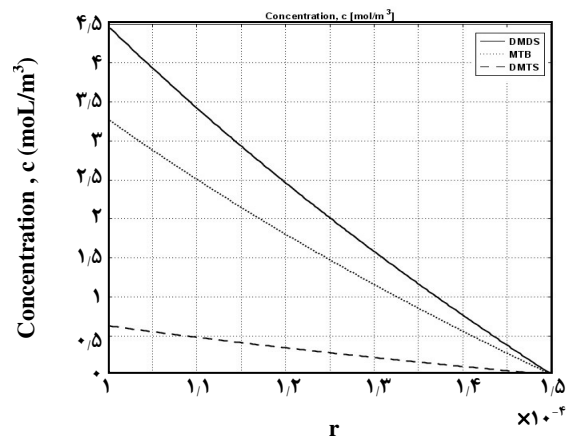
دلیل این‌که در سرعت‌های بالا در زمان‌های قبل از رسیدن به حالت پایا، شبیه‌سازی انجام شده نتیجه‌هایی بالاتر از داده‌های تجربی را پیش‌بینی می‌کند می‌تواند به دلیل در نظر گرفتن زمان ماند ۶۰ S برای مخزن که در این مدت تغییرهای غلظت در دو طرف غشا وجود ندارد و در طی این ۶۰ S ثانیه گرادیان غلظت ثابت است اما در واقعیت هر لحظه انتقال جرم انجام شده و گرادیان غلظت به طور دائم در حال تغییر است و به همین دلیل در ابتدای فرایند تا قبل از رسیدن به حالت پایا نمودار مدل بالاتر از نمودار داده‌های تجربی است و قبل از رسیدن به حالت پایا جداسازی بالاتری را نشان می‌دهد ولی در سرعت‌های پایین به دلیل کم بودن غلظت ورودی (مطابق شکل ۶) و در نتیجه پایین بودن میزان انتقال جرم فرق چندانی بین داده‌های تجربی و شبیه‌سازی وجود ندارد.

### نتیجه گیری

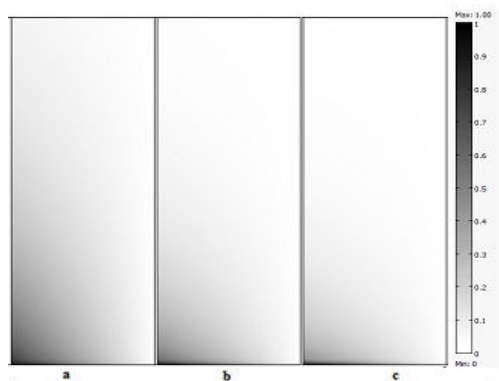
در این پژوهش مدل‌سازی و شبیه‌سازی فرایند بازیابی مواد گوگردار از جریان‌های پساب صنایع غذایی با حلال نرمال هگزان



شکل ۴ - توزیع غلظت در سمت غشا. سرعت خوراک  $0.148 \text{ m/s}$  و سرعت حلال  $0.0459 \text{ m/s}$ ، (a) توزیع غلظت جزء DMDS، (b) توزیع غلظت جزء MTB، (c) توزیع غلظت جزء DMTS.

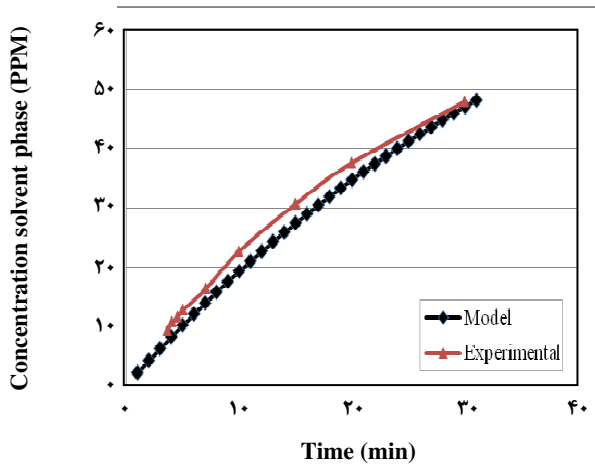


شکل ۵ - پروفایل غلظت در غشا ( $Z/L=0.5$ ) برای مواد خوش‌بو مختلف با سرعت پیشینه.

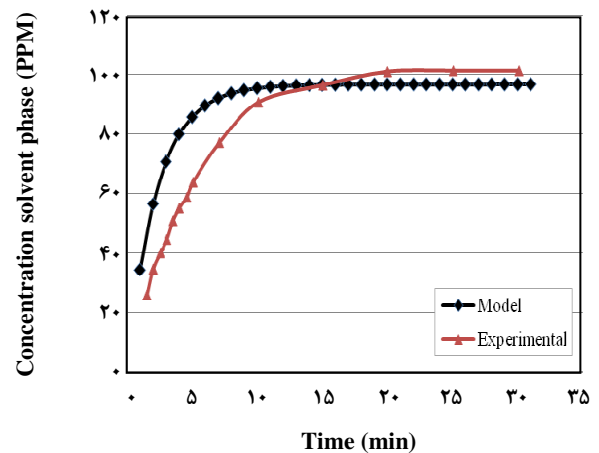


شکل ۶ - توزیع غلظت در سمت غشا. سرعت خوراک  $0.053 \text{ m/s}$  و سرعت حلال  $0.0656 \text{ m/s}$ ، (a) توزیع غلظت جزء DMDS، (b) توزیع غلظت جزء MTB، (c) توزیع غلظت جزء DMTS.





شکل ۸ - غلظت ماده خوش بو شبیه سازی شده و آزمایشگاهی (MTB) در مخزن حلال.  $Q_{org}=8.5e^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$  و  $Q_{aq}=112.8 \text{ mL}/\text{min}$ .



شکل ۷ - غلظت ماده خوش بو شبیه سازی شده و آزمایشگاهی (MTB) در مخزن حلال.  $Q_{org}=8.5e^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$  و  $Q_{aq}=1368 \text{ mL}/\text{min}$ .

### فهرست نمادها

K	ضریب کلی انتقال جرم فاز مایع، m/s
$C_{aq}$	غلظت در فاز آبی، $\text{mol}/\text{m}^3$
$C_{org}$	غلظت در فاز عالی، $\text{mol}/\text{m}^3$
Q	شدت جریان حجمی سیال، $\text{m}^3/\text{s}$
n	تعداد الیاف
$r_1$	شعاع داخلی فیبر توخالی، $\mu\text{m}$
R	شعاع الیاف، mm
P	ضریب پخش
$\mu$	ویسکوزیته محلول، $\text{kg}/(\text{ms})$
$D_i$	ضریب نفوذ، $\text{m}^2/\text{s}$
$m\epsilon$	تخلخل غشا
$\tau_m$	انحنای غشا
J	شدت جذب، $\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{min}$
$\phi$	کسر حجمی آزاد
V	سرعت جریان، m/s
$\eta$	ویسکوزیته دینامیک، $\text{Kg}/\text{m} \cdot \text{s}$
$\rho$	دانسیته، $\text{Kg}/\text{m}^3$

در تماس دهنده غشایی الیاف توخالی از جنس پلی پروپیلن با استفاده نرم افزار COMSOL و همچنین MATLAB انجام گرفت و اثر پارامترهای فرایندی بر این فرایند بررسی شد. در این فرایند جریان خوراک در لوله و حلال در پوسته جریان دارند و هر دو فاز به طور کامل به مخازن ذخیره مربوطه برگردانده می شوند. در جریان خوراک سه عنصر گوگرد دار با ضریب پخش بالا حضور دارند. با توجه به نتیجه های آزمایشگاهی انجام شده از سوی *I. Souchon* و همکاران، تقریباً تمام مواد خوش بو توسط این آزمایش بازیابی شدند (بازده جداسازی ۹۹-۹۰٪) که شبیه سازی انجام شده این پژوهش نیز تأیید کننده همین نتیجه ها است.

با توجه به بررسی های انجام شده شدت جریان هر دو فاز به طور متناوب و در حالی که پارامترهای دیگر ثابت نگه داشته شده اند، مورد بررسی قرار گرفت. شدت جریان فاز آبی یا همان خوراک تأثیر چشمگیری روی انتقال جرم دارد، در حالی که شدت جریان فاز آلی یا همان حلال تأثیر چندانی رو انتقال جرم ندارد. بخش بیشتر مقاومت انتقال جرم به ضخامت لایه مرزی فاز آبی بستگی دارد. به عبارت دیگر نفوذ مواد حل شده از بالک فاز آبی تا سطح مشترک فاز آبی و آلی کندترین مرحله و در نتیجه کنترل کننده کل عملیات استخراج می باشد.

با توجه به تشابه این فرایند با فرایند راکتورهای غشایی، مدل کنونی را می توان با انتخاب جنس غشا مناسب برای راکتورهای غشایی و جمله های واکنش در معادله های بالا یک واکنش دلخواه، برای شبیه سازی آن ها نیز به کار گرفت.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۷/۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۱۱/۱۷

## مراجع

- [1] Karlsson H.O.E., Tragardh G., Pervaporation of a Model Apple Juice Aroma Solution: Comparison of Membrane Performance, *Membr. Sci.*, **119**, p. 229 (1996).
- [2] Lipnizki F., G. Tragardh J.O., Scale-up of Pervaporation for the Recovery of Natural Aroma Compounds in the Food Industry. Part 1: Simulation and Performance, *Journal of Food Engineering*, **54**, p. 183 (2002).
- [3] Lipnizki F., G. Tragardh J.O., Scale-up of Pervaporation for the Recovery of Natural Aroma Compounds in the Food Industry Part 2: Optimisation and Integration, *Journal of Food Engineering*, **54**, p. 197 (2002).
- [4] Schafer et al., Recovery of Aroma Compounds from a Wine-Must Fermentation by Organophilic Pervaporation, *Biotech. and Bioeng.*, **62**, p. 412 (1999).
- [5] Karlsson H.O.E., Tragardh G., Aroma Recovery During Beverage Processing, *Food Eng.*, **34**, p. 159 (1997).
- [6] Yeon S.H. et al., Application of Pilot-Scale Membrane Contactor Hybrid System for Removal of Carbon Dioxide from Flue Gas, *Membr. Sci.*, **257**, p. 156 (2005).
- [7] Cussler E.L., "Membrane Process in Separation and Purification: Hollow Fiber Contactor", Kluwer Academic Publishers, Netherlands, (1994).
- [8] Kiani A., Bhavé R.R., Sirkar K.K., Solvent Extraction with Immobilized Interface in a Microporous Hydrophobic Membrane, *Membr. Sci.*, **20**, p. 125 (1984).
- [9] Seibert A.F. et al., Hydraulic and Mass Transfer Efficiency of a Commercial-Scale Membrane Extractor, *Sep. Sci. Technol.*, **28**, p. 343 (1993).
- [10] Qi Z., Cussler E.L., Microporous Hollow Fibers for Gas Absorption. II. Mass Transfer Across the Membrane, *Membr. Sci.*, **23**, p. 333 (1985).
- [11] Drioli E., Criscuoli A., Curcio E., Membrane Contactor: Fundamentals, Application and Potentialities, *Membr. Sci.*, **11** (2006).
- [12] Gabelman A., Hwang S.-T., Hollow Fiber Membrane Contactors, *Journal of Membrane Science*, *Journal of Membrane Science*, **159**, p. 61 (1999).
- [13] Diban N. et al., Vacuum Membrane Distillation of the Main Pear Aroma Compound: Experimental Study and Mass Transfer Modeling, *Journal of Membrane Science*, **326**, p. 64 (2009).
- [14] Baudot A., Flourey J., Smorenburg H.E., Smorenburg H.E., Liquid-Liquid Extraction of Aroma Compounds with Hollow Fiber Contactor, *AIChE Journal*, **47**, p.1780 (2001).
- [15] Bocquet S. et al., Membrane-Based Solvent Extraction of Aroma Compounds: Choice of Configurations of Hollow Fiber Modules Based on Experiments and Simulation, *Journal of Membrane Science*, **281**, p. 358 (2006).
- [16] Rezakazemi M., Shirazian S., Ashrafizadeh S.N., Simulation of Ammonia Removal from Industrial Wastewater Streams by Means of a Hollow-Fiber Membrane Contactor, *Desalination*, **285**, p. 383 (2012).

- [17] Pierre F.X., Souchon I., Marin M., [Recovery of Sulfur Aroma Compounds Using Membrane-Based Solvent Extraction](#), *Journal of Membrane Science*, **187**, p. 239 (2001).
- [18] Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N., "[Transport Phenomena](#)", John Wiley & Sons: New York (1960).
- [19] Happel J., [Viscous Flow relative to Arrays of Cylinders](#), *AIChE Journal*, **5**, p. 174 (1959).
- [20] Constantinou A. et al., [CO<sub>2</sub> Absorption in a High Efficiency Silicon\\_Nitride Mesh Contactor](#), *Chemical Engineering Journal*, **207–208**, p. 766 (2012).
- [21] Miramini S.A. et al., [CFD Simulation of Acetone Separation from an Aqueous Solution Usingsupercritical Fluid in a Hollow-Fiber Membrane Contactor](#), *Chemical Engineering and Processing*, **72**, p. 130 (2013).
- [22] Jiraratananon R., Uttapap D., Sampranpiboon P., [Crossflow Microfiltration of a Colloidal Suspension with the Presence of Macromolecules](#), *Membrane Science*, **140**, p. 57 (1998).
- [23] Aimar P., A.Howell J., [Concentration Polarisation Build up in Hollow Fibers : A Method of Measurment and Its modeling in Ultrafiltration](#), *Membrane Science*, **59**, p. 81 (1991).