

مدلسازی دفع یونهای آب پرس تفاله چغندر طی فرآیند نانوفیلتراسیون به روش DSPM

مصطفی شهیدی نوقابی^{۱*}، سید محمود موسوی^۲، سیدمحمد علی رضوی^۳، محمد الهی^۴

۱- استادیار گروه شیمی مواد غذایی، پژوهشکده علوم و صنایع غذایی

* نویسنده مسئول (m.shahidi@rifst.ac.ir)

۲- استاد گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

۳- استاد گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

۴- استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

چکیده

تاریخ دریافت: ۹۱/۱۲/۰۹

تاریخ پذیرش: ۹۲/۰۴/۱۰

واژه‌های کلیدی

آب پرس چغندر قند

دفع

نانوفیلتراسیون

DSPM

در این تحقیق، تصفیه آب پرس تفاله چغندر قند با استفاده از فرآیند نانوفیلتراسیون مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور اثر دما در سه سطح (۲۵، ۴۰ و ۵۵ درجه سانتی‌گراد)، اختلاف فشار عرضی در سه سطح (۱۰، ۱۵ و ۲۰ بار) و غلظت در سه سطح (بریکس ۱، ۲ و ۳) بر میزان درصد دفع یونهای سدیم، پتاسیم، کلسیم، منیزیم، کلراید و سولفات بررسی شد. سپس مدلسازی فیزیکی فرآیند نانوفیلتراسیون آب پرس تفاله با استفاده از مدل فیزیکی DSPM انجام پذیرفت و با نتایج تجربی مورد مقایسه قرار گرفت. برنامه کامپیوتری مربوط به این مدل توسط نرم افزار مطلب نسخه ۲۰۰۸ نوشته شد. در این مدلسازی درصد دفع یون‌ها بر اساس خصوصیات جزء باردار (از قبیل غلظت اولیه، بار، ضریب نفوذ و شعاع هیدرودینامیکی) و خصوصیات محلول (از قبیل ویسکوزیته، دما)، شرایط عملیاتی حاکم (اختلاف فشار) و خصوصیات غشاء (از قبیل بار سطحی، اندازه منافذ، ضخامت لایه موثر) پیش بینی می‌شود. نتایج مدلسازی DSPM نشان داد که این مدل قابلیت بالایی برای پیشگویی درصد دفع اکثر یون‌های مورد بررسی را تحت شرایط عملیاتی مختلف نانوفیلتراسیون آب پرس تفاله دارد (R=۰/۹۷۰).

مقدمه

کیلوگرم به ازای هر کیلوگرم چغندر ورودی)، بنابراین استفاده مجدد از این آب خصوصاً در کشورهایی که با کمبود آب مواجه هستند بسیار حائز اهمیت است. امروزه در کارخانجات قند ایران و بسیاری از کشورها، آب پرس به دیفیوزر برگشت داده می‌شود که این عمل باعث می‌شود مقداری ناخالصی به همراه این آب به خط تولید قند و شکر وارد شود. ورود هر گونه ناخالصی به شربت خام، از دیدگاه تکنولوژیکی مطلوب

آب پرس یک محلول رقیق حاوی ۱-۳ درصد ماده جامد بوده، که ۸۰-۶۰ درصد آن قند و بقیه آن ناخالصی‌هایی مثل نمک‌ها، کلوئیدها، و مواد جامد سوسپانسیونی است که از فشردن تفاله تر (خلال قندگیری شده) بدست می‌آید (Bogliolo et al., 1996). از آنجایی که حجم آب پرس تفاله چغندر قند در کارخانجات قند بسیار بالاست (تقریباً ۰/۴-۰/۶)

می‌پردازد. به این ترتیب امکان تعیین مشخصات غشاء از نظر شعاع موثر منافذ (r_p) و هم چنین $\Delta X/A_k$ و X_d فراهم می‌شود. استفاده از مدل DSPM در مدلسازی دفع نمک‌های مختلف توسط بسیاری از محققین مورد توجه قرار گرفته است و تمامی این محققین از کارایی خوب این روش مدلسازی در پیش بینی دفع نمکها سخن به میان آورده‌اند. در ادامه تنها به بخشی از کارهای انجام شده در زمینه مدلسازی DSPM اشاره می‌گردد. مطالعات Schaep و همکاران در سال ۱۹۹۹ کارایی چهار غشاء NF تجاری را در دفع محلول‌های تک جزئی NaCl ، Na_2SO_4 ، MgCl_2 و MgSO_4 به وسیله مدل DSPM مورد آنالیز قرار دادند. Schaep و همکاران در سال ۲۰۰۱ دفع اجزاء یونی را در محلول‌های نمک حاوی NaCl ، Na_2SO_4 ، MgCl_2 ، MgSO_4 و LaCl_3 توسط چهار نوع غشاء تجاری NF مورد مطالعه قرار دادند. سپس دفع‌های به دست آمده به وسیله مدل DSPM مورد آنالیز قرار گرفت. Labbez و همکاران در سال ۲۰۰۲ دفع را در محلول‌های تک نمکی KCl ، LiCl ، K_2SO_4 ، MgCl_2 و MgSO_4 به صورت تابعی از شار تراوه با استفاده از غشاء تجاری تیتانیا^۳ که در دامنه غشاهای NF قرار می‌گیرد مورد بررسی قرار دادند. این محققان داده‌های دفع را از طریق مدل DSPM مورد آنالیز قرار دادند. نتایج به دست آمده به طور کیفی با اصول بازداری دونان و خصوصیات بار غشاء هم خوانی داشت به طوری که ظرفیت بالا تر یون هم نام منجر به دفع بالاتر می‌شد و دفع یون‌ها با افزایش غلظت کاهش می‌یافت. Mohammad و Takriff در سال ۲۰۰۳ از مدل DSPM برای پیش بینی دفع محلول حاوی مخلوطی از NaCl و Na_2SO_4 در طی فرآیند NF استفاده کردند. Mohammad و همکاران در سال ۲۰۰۴ پتانسیل NF را در حذف یون‌های فلزی سنگین مثل Ni^{2+} از فاضلاب صنعت آبه کاری مورد بررسی قرار دادند. مقایسه داده‌های دفع حاصل از آزمایشات تجربی با داده‌های دفع حاصل از دو مدل پیش بینی DSPM و مدل انتقال یون^۴ نشان داد که

نیست، زیرا حضور برخی از ترکیبات اثرات نامطلوب بیشتری را ایجاد می‌کنند. در بین یون‌های تک ظرفیتی و دو ظرفیتی، مهمترین یون‌هایی که از لحاظ تکنولوژی قند، حائز اهمیت هستند سدیم، پتاسیم و کلسیم می‌باشند. سدیم و پتاسیم در طی تصفیه مرسوم از شربت حذف نمی‌شوند و در نهایت در مرحله کریستالیزاسیون، با افزایش حلالیت ساکارز از کریستاله شدن آن جلوگیری کرده و در نتیجه مقدار ساکارز ورودی به ملاس را افزایش می‌دهند (Asadi, 2007). برای جذب ناخالصی‌ها روش‌های مختلفی وجود دارد اما یکی از روش‌های مطلوب در این زمینه استفاده از تکنولوژی‌های غشایی است. در بین انواع غشاءها، نانوفیلتراسیون با توجه به اهداف فیلتراسیون آب پرس (حذف قابل توجه یونها و ناخالصی‌های ملاس زا) و مصرف انرژی کمتر نسبت به انواع غشاءهای اسمز معکوس می‌تواند گزینه مناسبی باشد. یک مدل با پیش بینی خوب به کاربر اجازه به دست آوردن خصوصیات مورد نظر، پیش بینی کارایی فرآیند و هم چنین بهینه‌سازی فرآیند را می‌دهد. توسعه تکنیک‌های موفق مدلسازی، منجر به کاهش لزوم آزمایشات تجربی و در نتیجه صرفه جویی در زمان و هزینه در توسعه مراحل فرآیند می‌گردد (Hilal et al., 2003).

مدل DSPM^۱، یک مدل فیزیکی جدید است که علاوه بر غشاء، انتقال جرم در لایه قطبش غلظت (پلاریزاسیون غلظت) را نیز در نظر می‌گیرد. بنابراین انتظار می‌رود پیش بینی‌های خوبی را به دست دهد. بررسی منابع نیز نشان می‌دهد که اکثر پژوهشگران داده‌های به دست آمده از طریق این مدل را از لحاظ سازگاری با نتایج تجربی، خوب ارزیابی کرده‌اند (Santafé-Moros et al., 2008; Navarro et al., 2010; Bowen, 2008; Cuartas-Urbe et al., 2010). همکاران در سال ۱۹۹۷ برای اولین بار مدل DSPM را ابداع کردند که مدل اصلاح شده مدل هیبریدی^۲ بود. این مدل به محاسبه اثرات بازداری برای نفوذ و انتقال اجزای محلول باردار یا یون‌هایی که در فضاهای محبوس شده داخل غشاء اتفاق می‌افتد،

3 - Titania

4 - Ion transport model

1 - Donnan Steric Partitioning pore Model

2- Hybrid model

دستگاه بتالایزر^۱ (مدل Dr. Kenchen، ساخت کشور آلمان) اندازه گیری شد. کلسیم و منیزیم به روش تیتراسیون با EDTA و بر اساس دستورالعمل ICUMSA (Method GS7-19,2000) اندازه گیری گردید. کلراید بر اساس دستورالعمل ICUMSA (Method GS8-11, 2000) اندازه گیری شد. سولفات به روش کدورت سنجی و بر اساس دستورالعمل AOAC (Method 973.57) اندازه گیری شد. برای اندازه گیری بریکس، از فراکتومتر دیجیتال Refractometer 0~80%, Brix%, ATAGO Pen- (pro, Germany) در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد استفاده شد. از آن جایی که آب پرس تفاله چغندر قند، یک سیال بسیار رقیق و نیوتنی است، لذا برای تعیین ویسکوزیته آن از روش لوله موئینه استفاده شد (Asadi, 2007).

طرح آماری

در این تحقیق تاثیر بریکس آب پرس تفاله (در سه سطح ۱، ۲ و ۳ درجه)، دمای فرآیند در سه سطح (۲۵، ۴۰ و ۵۵ درجه سانتی‌گراد) و اختلاف فشار فرآیند NF در سه سطح (۱۰، ۱۵ و ۲۰ بار) به صورت دینامیکی بر شار تراوه (طی مدت زمان ۶۰ دقیقه) و هم چنین اثر این تیمارها بر درصد دفع اجزاء محلول مختلف آب پرس تفاله چغندر قند پس از رسیدن شار تراوه به حالت پایا مورد بررسی قرار گرفت. آزمایشها در قالب طرح کاملاً تصادفی و به صورت فاکتوریل انجام شد. برای به حداقل رساندن خطای ناشی از انجام آزمایشات، در هر بار نمونه گیری ۳ نمونه مجزا تهیه و آزمایشات در ۳ تکرار انجام شد. برای رسم نمودارها از نرم افزار اکسل^۲ استفاده گردید.

مدلسازی

عملکرد غشاء در مدل DSPM براساس دو پارامتر شعاع موثر حفره (r_p) و نسبت موثر ضخامت غشاء بر تخلخل ($\Delta x / A_k$) می باشد.

بین داده‌های حاصل از آزمایشات تجربی و داده‌های حاصل از مدلسازی، سازگاری خوبی وجود دارد. Navarro و همکاران در سال ۲۰۰۸ از سه نوع غشاء NF پلی آمید برای بررسی اهمیت اثرات بار و ممانعت فضایی در کارایی جداسازی استفاده نمودند. این محققین کارایی دفع غشاها را در مورد گروه‌های مختلف نمک‌ها و اجزاء محلول باردار با مقادیر پیش بینی شده آنها توسط مدل DSPM مقایسه نمودند. LIU Jiu-qing در سال ۲۰۱۰ با استفاده از مدل DSPM، دفع چهار نمک (KCl, NaCl, LiCl) و Na_2SO_4 را مدلسازی کرد. این محقق نشان داد که با استفاده از سه پارامتر غشاء NF شامل شعاع موثر منافذ، نسبت ضخامت موثر بر تخلخل غشا و دانسیته بار موثر غشاء می‌توان دفع این چهار نمک را به گونه‌ای مدلسازی کرد که سازگاری خوبی با داده‌های آزمایشگاهی داشته باشد. هدف از این تحقیق، بررسی کارایی غشاء نانوفیلتراسیون در دفع یونهای مختلف (سدیم، پتاسیم، کلسیم، منیزیم، کلر و سولفات) تحت شرایط عملیاتی (فشار، دما) و غلظت‌های مختلف آب پرس و امکان مدلسازی فرآیند نانوفیلتراسیون آب پرس تفاله به منظور پیشگویی درصد دفع این یون‌ها با استفاده از مدل فیزیکی DSPM بوده است.

مواد و روش‌ها

سیستم غشایی

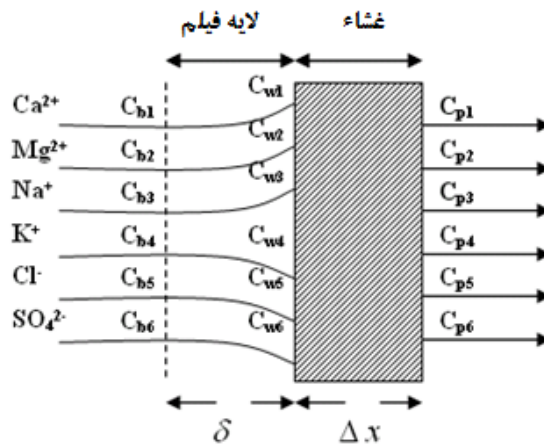
در این تحقیق از یک سیستم پایلوت غشایی جریان عرضی NF برای فرآیند نانوفیلتراسیون آب پرس تفاله چغندر قند استفاده شد. نحوه آماده سازی نمونه، نحوه عملیات، مشخصات فنی سیستم پایلوت و غشاء مورد استفاده در مقاله قبلی چاپ شده توسط نویسندگان در این زمینه آورده شده است (Shahidi et al., 2012).

آزمایشات

در این تحقیق مقادیر یون‌های مورد نظر قبل و بعد از فرآیند تصفیه آب پرس تفاله چغندر قند با NF اندازه گیری شد و نهایتاً نتایج آن به صورت درصد دفع گزارش گردیده است. سدیم و پتاسیم به وسیله

1 - Betlyser

2 - Excel, Microsoft Office, Package 2003



شکل ۱ - عملکرد غشاء در دفع یون ها در طی نانوفیلتراسیون آب پرس تغاله

همان طور که در شکل ۱ مشاهده می شود پلاریزاسیون غلظت در نزدیک سطح غشاء رخ می دهد که باعث به وجود آمدن یک لایه فیلم به ضخامت δ می شود. موازنه جرم در اطراف لایه فیلم را می توان بر اساس معادله نرنست پلانک تعمیم یافته به صورت ذیل نوشت (Mohammad, 2002).

$$j_i = -D_{i,p} \frac{dc_i}{dx} - \frac{z_i c_i D_{i,p}}{RT} F \frac{d\psi_m}{dx} + K_{i,c} c_i V$$

که j_i ، شار یون i و عبارت های سمت راست معادله به ترتیب نشان دهنده نفوذ، گرادیان میدان الکتریکی و جابجایی است. $D_{i,p}$ و $K_{i,c}$ در فرمول فوق را می توان با استفاده از روابط ذیل به دست آورد:

$$D_{i,p} = K_{i,d} D_{i,\infty} \quad \text{رابطه (۴)}$$

$$K_{i,c} = (2 - \Phi) G(\lambda, 0) \quad \text{رابطه (۵)}$$

که $K_{i,d}$ و Φ و G در این دو فرمول به ترتیب از روابط (۱۰) الی (۱۲) به دست می آیند:

$$D_{i,p} = K_{i,d} D_{i,\infty} \quad \text{رابطه (۶)}$$

$$K_{i,d} = K^{-1}(\lambda, 0) = 1.0 - 2.30\lambda + 1.154\lambda^2 + 0.224\lambda^3$$

$$\Phi = (1 - \lambda)^2 \quad \text{رابطه (۷)}$$

$$\text{رابطه (۸)}$$

$$G(\lambda, 0) = 1.0 + 0.054\lambda - 0.988\lambda^2 + 0.441\lambda^3$$

اگر در رابطه (۷) به جای J_i ، $C_{i,p} J_i$ گذاشته شود و تقسیم بر $D_{i,p}$ شود رابطه زیر حاصل می شود (Labbez et al., 2002):

$$\text{رابطه (۹)}$$

$$\frac{dc_i}{dx} = \frac{j_v}{K_{i,d} D_{i,p}} (K_{i,c} c_i - c_{i,p}) - \frac{z_i c_i}{RT} F \frac{d\psi_m}{dx}$$

همان طور که در شکل ۱ مشاهده می شود پلاریزاسیون غلظت در نزدیک سطح غشاء رخ می دهد که باعث به وجود آمدن یک لایه فیلم به ضخامت δ می شود. موازنه جرم در اطراف لایه فیلم را می توان بر اساس معادله نرنست پلانک تعمیم یافته به صورت ذیل نوشت (Mohammad, 2002).

$$j_i = -D_{i,\infty} \frac{dC_i}{dx} - \frac{z_i F}{RT} C_i D_{i,\infty} \frac{d\psi_f}{dx} + C_i J_v \quad \text{رابطه (۱)}$$

برای تخمین $D_{i,\infty}$ از فرمول ذیل استفاده گردید (Labbez et al., 2002).

$$D_{i,\infty} = \frac{kT}{6\pi\mu r_s} \quad \text{رابطه (۲)}$$

معادله موازنه جرم در لایه فیلم را می توان با توجه به شکل ۱ به صورت عددی و با شرایط مرزی زیر حل کرد (Mohammad, 2002).

$$\begin{cases} x = -\delta & c = C_{bi} \\ x = 0 & c = C_{wi} \end{cases}$$

معادله انتقال جرم در درون غشاء، مشابه لایه فیلم بر اساس معادله نرنست پلانک تعمیم یافته به صورت ذیل نوشته می شود (Mohammad, 2002).

$$\text{رابطه (۳)}$$

خوراک غشاء است. در نهایت از فرمول ذیل در صد دفع یون i به دست می آید:

$$R_i = 1 - \frac{C_{i,p}}{C_{i,w}} \quad (۱۶)$$

شبیه سازی

به دلیل پیچیده بودن معادلات مدل، این معادلات را باید از طریق عددی حل نمود. برای این منظور نیاز به یک برنامه کامپیوتری است. معادله نرنست پلانک پیچیده ترین معادله مدل است که روشهای زیادی برای حل این معادله وجود دارد. با توجه به تغییرات غلظت از محلول خوراک تا محلول ورودی به غشاء (بدلیل پلاریزاسیون غلظت)، این فاصله را به m قسمت تقسیم می کنیم تا حل معادله دیفرانسیلی راحت تر شود. به این ترتیب با توجه به معلوم بودن غلظت تمام یونها در محلول خوراک، غلظت یونها در دیواره غشاء به دست می آید. به همین ترتیب از معادله نرنست پلانک تعمیم یافته در لایه غشاء، غلظت یونها در محلول خروجی از غشاء به دست می آید.

روند نمای برنامه کامپیوتری

از آنجا که هدف از حل عددی معادلات مدل به دست آوردن غلظت یونهای موجود در تراوه خروجی از غشاء و در نهایت تعیین درصد دفع آنها می باشد، در نتیجه روند نمای برنامه کامپیوتری مورد نیاز باید طوری طرح شود که این اهداف را با ساده ترین و بهترین حالت ممکن در برداشته باشد تا برنامه کامپیوتری مناسبی با توجه به این روند نما حاصل شود. این روند نما در شکل ۲ نشان داده شده است.

برای J_v می توان نوشت (Mohammad, 2002):

$$J_v = P_m (\Delta P - \Delta \pi) \quad (۱۰)$$

که؛

$$\Delta \pi = RT (\sum C_{wi} - \sum C_{pi}) \quad (۱۱)$$

و

$$P_m = \frac{r_p^2}{8\mu(\Delta x/A_k)} \quad (۱۲)$$

برای شرط خنثی بودن الکتریکی در محلول می توان نوشت:

$$\sum_{i=1}^n z_i C_i = 0 \quad (۱۳)$$

برای شرط خنثی بودن الکتریکی در غشاء می توان نوشت:

$$\sum_{i=1}^n z_i c_i = -X \quad (۱۴)$$

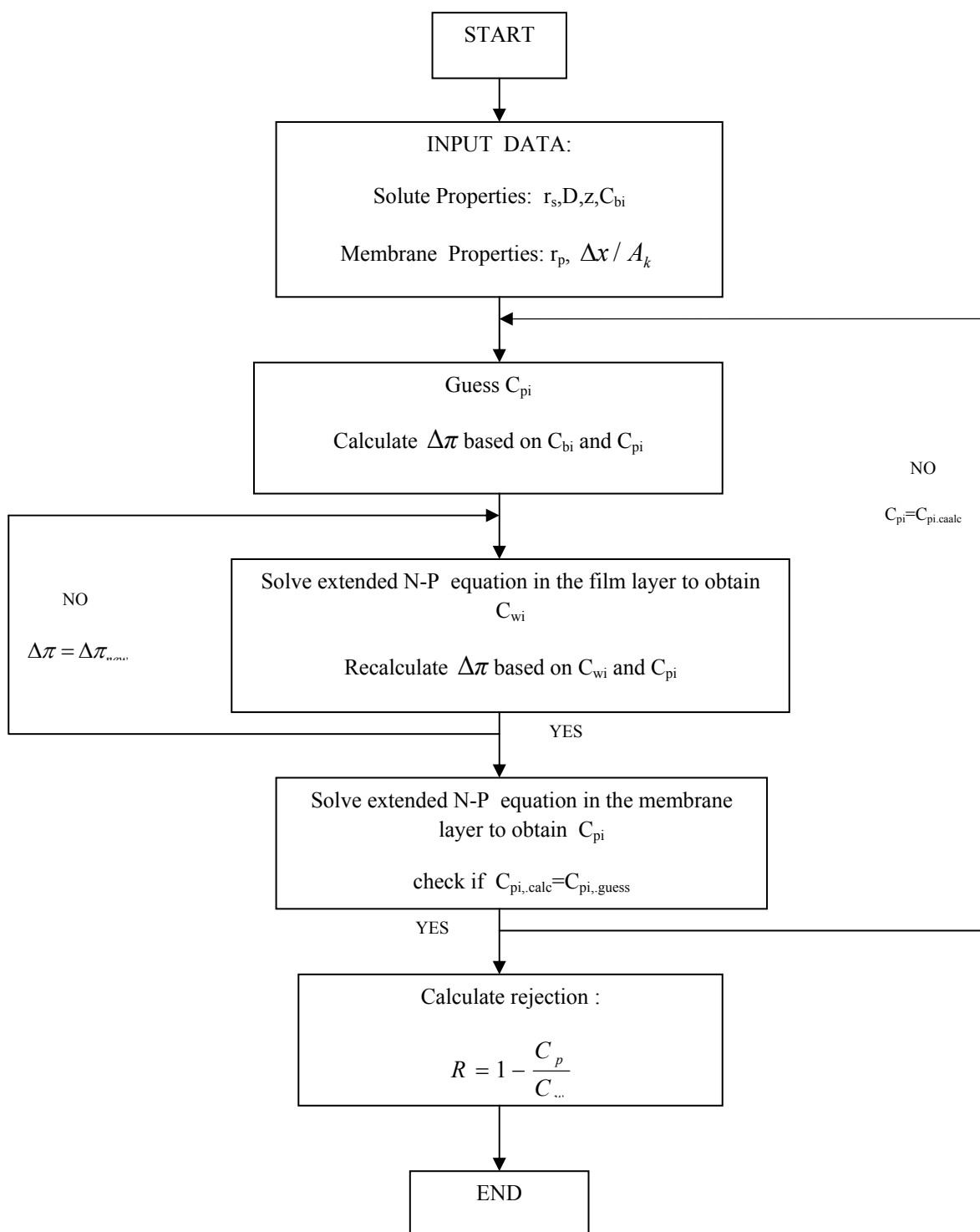
اگر رابطه (۷) در Z_i ضرب شود و \sum گرفته شود، با توجه شرط خنثی بودن الکتریکی (۱۴)، معادله زیر به دست می آید:

رابطه (۱۵)

$$\frac{d\psi_m}{dx} = \frac{\sum_{i=1}^n z_i J_v (K_{i,c} c_i - C_{i,p})}{\frac{F}{RT} \sum_{i=1}^n (z_i^2 c_i)}$$

این معادله برای لایه فیلم نیز همین گونه محاسبه می شود، فقط باید توجه داشت که به جای رابطه ۱۴ باید از رابطه ۱۳ استفاده نمود.

از حل همزمان معادلات بالا $C_{i,p}$ به دست خواهد آمد که $C_{i,p}$ ، غلظت جزء مورد نظر در خروجی غشاء است. $C_{i,w}$ هم غلظت جزء در روی دیواره سمت



شکل ۲- دیاگرام الگوریتم مدل‌سازی DSPM آب پرس تفاله چغندر قند

۹۲ μm پس از استفاده از آن حدود ۷۰ μm گزارش شده است. اندازه منافذ غشاء با استفاده از روش عکسبرداری با (Nanoscope III, tapping mode) AFM^۴ در حدود ۱ نانومتر تخمین زده شد البته قابل ذکر است که Warczok و همکاران در سال ۲۰۰۴ میانگین اندازه منافذ غشاء AFC80 را حدود ۲۰۰۴ nm $3/51 \pm 0/04$ نیز گزارش کرده اند. مقادیر اولیه کاتیون‌ها و آنیون‌های مهم در آب پرس تفاله چغندر قند شامل سدیم، پتاسیم، کلسیم، منیزیم، سولفات و کلراید با استفاده از روش‌های ذکر شده در قسمت آزمایشات در بخش مواد و روش‌ها اندازه گیری شد. ضریب نفوذ و شعاع اجزاء محلول (یون‌های) مختلف از منابع مختلف منتشر شده جمع آوری گردید (جدول ۱).

در نهایت برای ارزیابی توانایی مدل در پیش بینی درصد دفع یون‌ها و مقایسه آنها با داده‌های واقعی حاصل از آزمایشات تجربی، از پارامترهای انحراف نرمالایز شده^۵، میانگین مجموع مربعات خطا^۶ ریشه مجموع مربعات خطا^۷ ضریب تبیین (مربع R)^۸ استفاده شد. بدیهی است هرچه خطاهای مدلسازی کمتر و ضریب تبیین آن بیشتر باشد، آن مدل عملکرد بهتری در پیش بینی رفتار مدلسازی شده خواهد داشت.

برای به دست آوردن نتایج کامپیوتری لازم، نیاز به مشخص شدن پارامترهای اولیه مورد نیاز و سپس تعیین مقادیر آنها برای وارد نمودن به برنامه کامپیوتری می‌باشد. این پارامترها را می‌توان به پنج بخش ذیل تقسیم نمود:

- پارامترهای مربوط به غشاء، که شامل شعاع حفره، دانسیته بار، ضخامت غشاء و نسبت ضخامت غشاء به تخلخل هستند.
- پارامترهای عملیاتی، که عبارتند از: فشار، دما و بریکس.
- پارامترهای مربوط به یون‌ها که شامل شعاع، ضریب نفوذ آنها در آب درون حفرات غشاء، غلظت آنها در محلول ورودی به غشاء و ظرفیت آنها می‌باشد.
- پارامترهای متفرقه ای شامل: ثابت فارادی^۱، ثابت عمومی گازها.

به غیر از پارامترهای مربوط به غشاء، بقیه پارامترها تقریباً در دسترس هستند و فقط برای بعضی از آنها، نیاز به اندکی محاسبه است. پارامترهای مربوط به غشاء باید از طریق عکسبرداری با میکروسکوپ الکترونی^۲ از غشاء، سازنده و یا بر اساس داده‌های موجود در مراجع انتشار یافته به دست آورده شوند. ضخامت لایه متراکم غشاء با توجه به مطالعات Warczok و همکاران در سال ۲۰۰۴ با استفاده از SEM (JSM-6400)^۳ در غشاء غیر مستعمل حدود

4 - Atomic Forced Microscopy
5 - Normalized Bias (N.B.)
6- Mean Square Error (MSE)
7 - Root Mean Square Error (RMSE)
8 - Determination coefficient (R-Square, R²)

1 - Faraday
2 - Electron microscope
3 - Scanning Electron Microscopy

جدول ۱- ضریب نفوذ و شعاع اجزاء محلول مختلف

منبع مورد استفاده	ضریب نفوذ $D_{iso} (\times 10^{-9} m^2 s^{-1})$	شعاع هیدرودینامیکی $r_i (nm)$	جزء محلول
Sabaté, et al, 2008	۱/۳۳۳	۰/۱۸۴	سدیم
Voorthuizen et al, 2008	۱/۹۶	۰/۱۱	پتاسیم
Bargemana, et al., 2005	۱/۹۵	۰/۱۲۵	منیزیم
Schaep et al., 1998		۰/۴۳	کلسیم
Sabaté, et al, 2008	۰/۷۹۲	۰/۳۱۰	کلراید
Sabaté, et al, 2008	۲/۰۳۱	۰/۱۲۱	سولفات
Garcia-Aleman et al., 2004	۲/۰۳۳	۰/۱۲۰۲	
Schaep et al., 1998		۰/۳۸	

نتایج و بحث

تأثیر درصد مواد جامد محلول (بریکس)

شکل‌های ۳ و ۴ اثر غلظت بر درصد دفع یون‌های تک ظرفیتی و دو ظرفیتی موجود در آب پرس تفاله چغندر را در طی فرآیند NF نشان می‌دهد. نمادها نشان دهنده نتایج تجربی و خطوط نقطه چین نشان دهنده نتایج حاصل از مدلسازی فیزیکی است. نتایج حاصل از داده‌های تجربی نشان داد که با افزایش غلظت آب پرس تفاله، درصد دفع یون‌های مختلف (شامل سدیم، پتاسیم، کلسیم، منیزیم، کلر و سولفات) کاهش می‌یابد. این امر احتمالاً در نتیجه پوشش یافتن بار^۱ است که در نتیجه آن مکانیسم دفع الکتروستاتیک کاهش می‌یابد (Schäfer, et al., 2004). به همین دلیل است که در برخی از مطالعات وقتی محققین pH محلول خوراک را تغییر داده‌اند، دفع نیز تغییر کرده است. البته همان طور که در شکل‌های ۳ و ۴ مشخص است میزان تأثیر افزایش غلظت در کاهش درصد دفع در مورد یون‌های تک ظرفیتی بیشتر است. درصد دفع یون‌های دو ظرفیتی (سولفات، کلسیم و منیزیم) بیشتر از یون‌های تک ظرفیتی (کلراید، سدیم و پتاسیم) است. درصد دفع سولفات بیشتر از کلسیم و منیزیم است، زیرا دارای بار همنام با غشاء است. با دفع آنیون‌هایی مثل سولفات برای حفظ تعادل بار، یون‌های با بار مثبت نیز دفع می‌شوند. درصد دفع کلر بیشتر از سدیم و درصد دفع سدیم بیشتر از پتاسیم است. به نظر می‌رسد چند

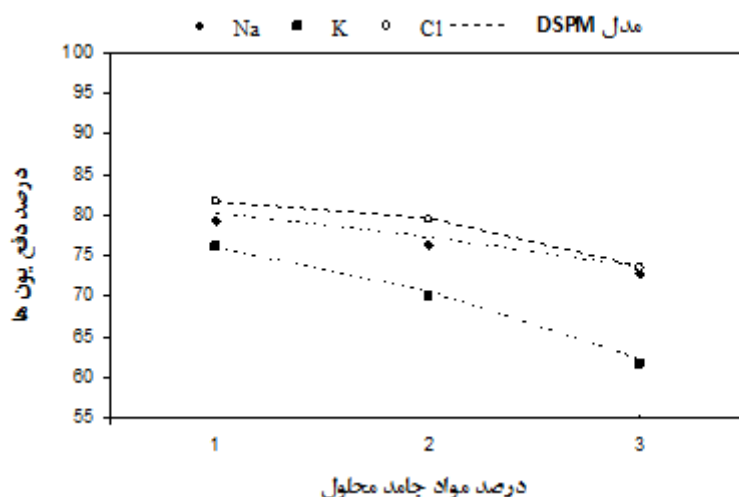
عامل در این مورد می‌تواند دخیل باشند. اولین عامل بار یون است. عامل دوم شعاع یون و ضریب نفوذ آنها است. شعاع یون سدیم بیشتر از پتاسیم است، اما ضریب نفوذ آن کمتر از پتاسیم است (جدول ۱)، لذا انتظار می‌رود دفع یون سدیم نزدیک به یون پتاسیم باشد. در مورد کلسیم هم شعاع آن بزرگتر از این دو یون است و هم ضریب نفوذ آن کمتر است، لذا با توجه به بار بیشتر آن درصد دفع بالاتر این یون کاملاً قابل انتظار بود. در یک غشاء دارای بار منفی، هر چه بار آنیونی جزء محلول بیشتر باشد، دفع آن توسط غشاء بالاتر خواهد بود که این امر به علت نیروهای دافعه الکتروستاتیک بیشتر بین جزء محلول و غشاء است. به تبع دفع آنیون، بر اساس تعادل دونان دفع کاتیون نیز افزایش می‌یابد. Wang و همکاران در سال ۲۰۰۲ به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت NaCl، دفع و شار تراوه در فشارهای مختلف، کاهش می‌یابد. کاهش دفع در این حالت نتیجه برهمکنش الکتروستاتیک بین یون‌های محلول و بار غشاء است. معمولاً اندازه منافذ غشاهای NF بسیار بزرگتر از آن است که انتظار دفع معنی‌داری در مورد اجزاء محلول باردار کوچک نظیر نمک‌های موجود در آب برمبنای بازداری اندازه آنها برود. در غشاهایی مثل NF45 که دارای بار منفی ضعیفی هستند (مثل غشاء به کار گرفته شده در این تحقیق)، فاصله میانگین (که طول دبای^۲ هم نامیده می‌شود) بر همکنش الکتروستاتیک بین یون‌ها و بارهای غشاء با افزایش غلظت الکترولیت

1- Charge shielding

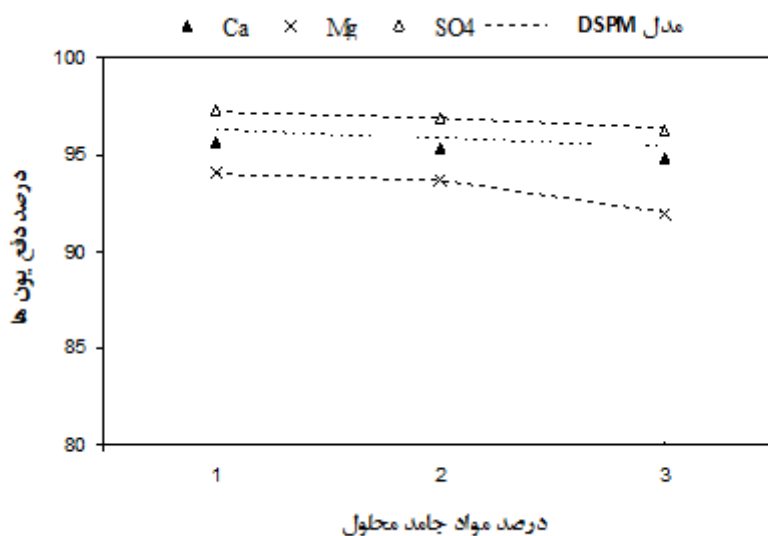
2- Debye length

همان طور که از شکل های ۳ و ۴ بر می آید، مدل DSPM به خوبی قادر به پیش بینی درصد دفع این یون ها در غلظت های مختلف مورد بررسی بوده است.

ضعیف می شود و در نتیجه یون ها در محلول های آبی با غلظت الکترولیت بالا، بسیار راحت تر می توانند از غشاء باردار عبور کنند. بنابراین دفع یون ها توسط غشاء هنگامی که غلظت NaCl افزایش می یابد، کوچک تر می شود.



شکل ۳- درصد دفع یون های تک ظرفیتی در طی نانوفیلتراسیون آب پرس تفاله چغندر قند در غلظت های مختلف (نمادها، داده های تجربی و خط چین، نتایج مدلسازی فیزیکی)



شکل ۴- درصد دفع یون های تک ظرفیتی در طی نانوفیلتراسیون آب پرس تفاله چغندر قند در غلظت های مختلف (نمادها، داده های تجربی و خط چین، نتایج مدلسازی فیزیکی)

شاخص آماری (معادلات ۲۱ تا ۲۴) استفاده شد (جدول ۲).

برای ارزیابی مدل به کار گرفته شده در پیش بینی درصد دفع یون ها در بریکس های مختلف از ۴

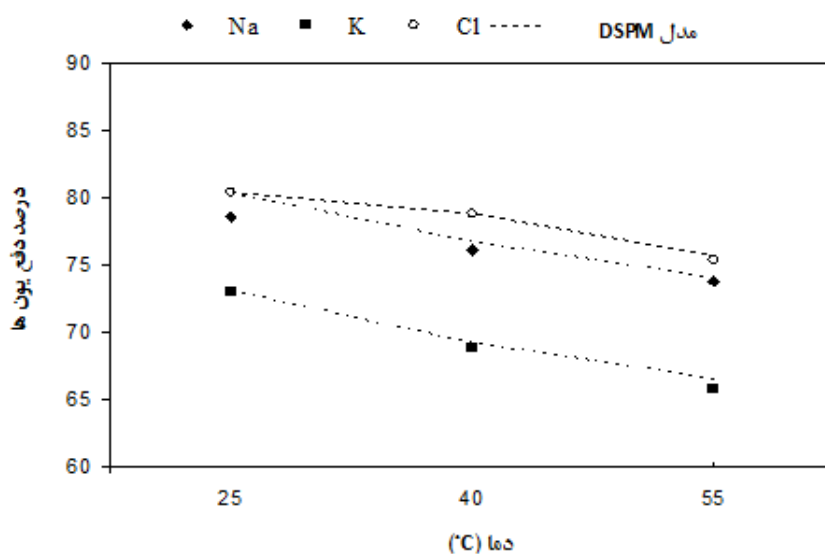
جدول ۲- ارزیابی مدل به کار گرفته شده در پیش بینی درصد دفع یون ها در بریکس های مختلف با استفاده از شاخص های آماری

شاخص آماری	Na+	K+	Ca2+	Mg2+	SO42-	Cl-
N.B.	۱/۱۰	۰/۵۳	۰/۵۹	۰/۰۲۱	۰/۰۱۵	۰/۱۶
MSE	۰/۷۳	۰/۲۳	۰/۳۲	۰/۰۰۳	۰/۰۱	۰/۰۱۷
RMSE	۰/۸۵	۰/۴۸	۰/۵۶	۰/۰۵	۰/۱۱	۰/۱۳
R2	۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۶	۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۹

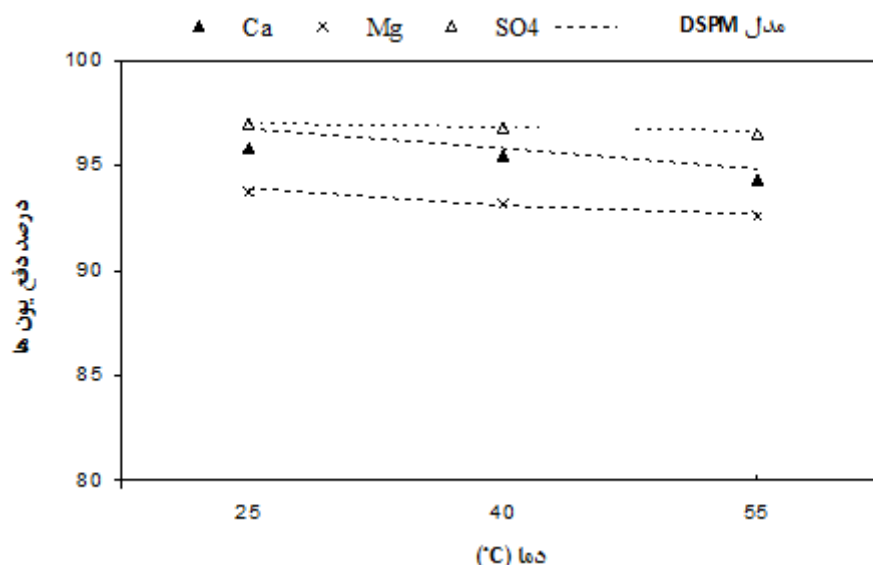
تأثیر تغییرات دما

شکل های ۵ و ۶ اثر دما بر درصد دفع یون های تک ظرفیتی و دو ظرفیتی موجود در آب پرس تفاله چغندر را در طی فرآیند NF نشان می دهد. نتایج نشان می دهد که با افزایش دمای فرآیند درصد دفع کاهش می یابد و این کاهش در مورد یون های تک ظرفیتی نسبت به یون های دو ظرفیتی شدیدتر است. علت مورد بحث قرار گیرد در این شکل ها نتایج تجربی و نتایج پیش بینی مدلسازی DSPM به همراه هم نمایش داده شده است.

با توجه به جدول ۲ می توان دریافت که در مورد تمامی یون های مورد بررسی، پیش بینی های مدل در ارتباط با اثر غلظت بر میزان درصد دفع، اندکی بالاتر از داده های تجربی است (یعنی در آزمایشات، درصد دفع این یون ها کمتر از مقدار پیش بینی شده توسط مدل است). با توجه به خطاها (MSE و RMSE) می توان گفت که پیش بینی های مدل از خطای قابل قبولی برخوردار است و با توجه ضریب همبستگی بالای آنها، می توان قدرت مدل را در پیش بینی درصد دفع این یون ها عالی ارزیابی نمود.



شکل ۵- درصد دفع یون های تک ظرفیتی در طی نانوفیلتراسیون آب پرس تفاله چغندر قند در دماهای مختلف (نمادها، داده های تجربی و خط چین، نتایج مدلسازی فیزیکی)



شکل ۶- درصد دفع یونهای دو ظرفیتی در طی نانوفیلتراسیون آب پرس تفاله چغندر قند در دماهای مختلف (نمادها، داده‌های تجربی و خط چین، نتایج مدلسازی فیزیکی)

توجه به خطاها (MSE و RMSE) می‌توان گفت که پیش‌بینی‌های مدل از خطای قابل قبولی برخوردار است و با توجه ضریب همبستگی بالای آنها، می‌توان قدرت مدل را در پیش‌بینی درصد دفع این یون‌ها عالی ارزیابی نمود.

با توجه به نتایج ارزیابی آماری ارائه شده در جدول ۳ می‌توان دریافت که در مورد تمامی یون‌های مورد بررسی، پیش‌بینی‌های مدل در ارتباط با اثر دما بر میزان درصد دفع، اندکی بالاتر از داده‌های تجربی است (یعنی در آزمایشات، درصد دفع این یون‌ها کمتر از مقدار پیش‌بینی شده توسط مدل است). با

جدول ۳- ارزیابی مدل به کار گرفته شده در پیش‌بینی درصد دفع یون‌ها در بریکس‌های مختلف با استفاده از شاخص‌های آماری

	Na+	K+	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl-
N.B.	۱/۰۹	۰/۵۲	۰/۵۹	۰/۰۲	۰/۰۱	۰/۱۶
MSE	۱/۰۵	۰/۱۹	۰/۳۸	۰/۰۰۸	۰/۰۰۲	۰/۰۳
RMSE	۱/۰۲۴	۰/۴۳	۰/۶۲	۰/۰۹	۰/۰۴	۰/۱۸
R2	۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۴	۰/۹۷	۰/۹۹	۰/۹۹

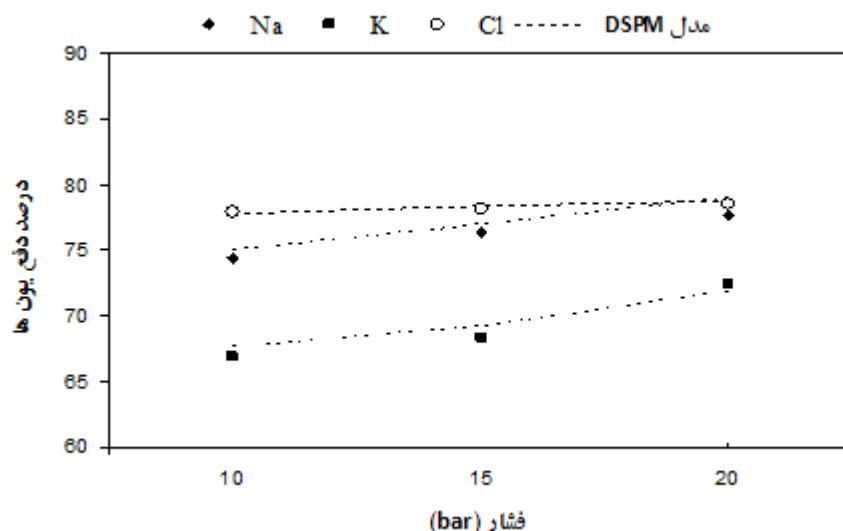
محركه فشار، هم شار تراوه و هم شار جزء محلول افزایش می‌یابد. اما افزایش نسبی شار حلال با افزایش فشار بیشتر است. بنابراین چون با افزایش فشار، حلال بیشتری وارد فاز تراوه می‌شود، تراوه رقیق‌تر شده و لذا مقدار عددی درصد دفع محاسبه شده برای جزء محلول افزایش می‌یابد. از طرف دیگر، در طی عملیات فیلتراسیون لایه پلاریزاسیون غلظت ایجاد می‌گردد. در طی تشکیل لایه پلاریزاسیون غلظت روی سطح غشاء، این لایه به صورت غشاء ثانویه عمل می‌کند. هرچه فشار بیشتر باشد، لایه پلاریزاسیون غلظت

تأثیر اختلاف فشار در عرض غشاء

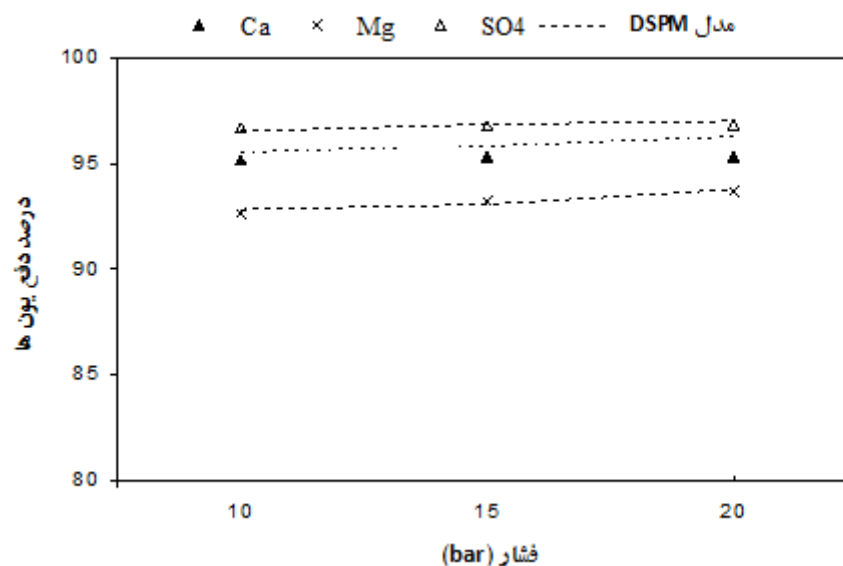
شکل‌های ۷ و ۸ نتایج تجربی اثر فشار را بر درصد دفع یون‌های تک ظرفیتی و دو ظرفیتی موجود در آب پرس تفاله در طی NF به همراه نتایج مدلسازی فیزیکی به روش DSPM آورده شده است. مشاهده می‌شود برای همه یون‌ها با افزایش فشار درصد دفع آنها افزایش یافته است، اگرچه به نظر می‌رسد این تأثیر در مورد یون‌های تک ظرفیتی بیشتر بوده است. در مورد اثر فشار دو دلیل می‌توان ارائه داد. در اثر افزایش فشار در فرآیندهای غشایی مبتنی بر نیرو

همان طور که در شکل های ۷ و ۸ مشاهده می‌شود، مدل DSPM افزایش درصد دفع یون‌های مختلف را با افزایش فشار به خوبی پیشگویی کرده است و انطباق خوبی با داده های تجربی دارد.

ضخیم تر و متراکم تر خواهد بود (Kaya et al., 2009). بنابراین مقاومت بیشتری در برابر عبور اجزاء محلول نشان خواهد داد و در نتیجه افزایش درصد دفع را به دنبال خواهد داشت.



شکل ۷- درصد دفع یون‌های تک ظرفیتی در طی نانوفیلتراسیون آب پرس تفاله چغندر قند در اختلاف فشارهای عرضی مختلف (نمادها، داده های تجربی و خط چین، نتایج مدلسازی فیزیکی)



شکل ۸- درصد دفع یون‌های دو ظرفیتی در طی نانوفیلتراسیون آب پرس تفاله چغندر قند در اختلاف فشارهای عرضی مختلف (نمادها، داده های تجربی و خط چین، نتایج مدلسازی فیزیکی)

بر میزان درصد دفع، اندکی بالاتر از داده‌های تجربی است (یعنی در آزمایشات، درصد دفع این یون‌ها کمتر از مقدار پیش بینی شده توسط مدل بوده است). با

با توجه به نتایج ارزیابی مدل فیزیکی DSPM (جدول ۴) می‌توان دریافت که برای تمامی یون‌های مورد بررسی، پیش‌بینی‌های مدل در ارتباط با اثر فشار

درصد دفع یون کلسیم در فشارهای مختلف)، می توان قدرت مدل را در پیش بینی درصد دفع این یون ها خیلی خوب ارزیابی نمود.

توجه به خطاها (MSE و RMSE) می توان گفت که پیش بینی های مدل از خطای بسیار قابل قبولی برخوردار است و با توجه ضریب همبستگی بالای آنها (به غیر از ضریب همبستگی مربوط به پیش بینی

جدول ۴- ارزیابی مدل به کار گرفته شده در پیش بینی درصد دفع یون ها در فشارهای مختلف با استفاده از شاخص های آماری

	Na+	K+	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl-
N.B.	۱/۱۰	۰/۵۳	۰/۵۹	۰/۰۲	۰/۰۱	۰/۱۵
MSE	۰/۸۴	۰/۵۲	۰/۳۸	۰/۰۰۸	۰/۰۱	۰/۰۳
RMSE	۰/۹۲	۰/۷۲	۰/۶۲	۰/۰۹	۰/۱۲	۰/۱۸
R ²	۰/۹۸	۰/۹۸	۰/۶۳	۰/۹۵	۰/۹۸	۰/۹۸

C: غلظت یا غلظت کل محلول، $\frac{mol}{m^3}$

x: مشخصه محوری یا طولی

Z: ظرفیت یون

F: ثابت فارادی، C/mol

R: ثابت گازها یا میزان دفع

T: دمای مطلق، °K

ψ : پتانسیل الکتریکی لایه دوگانه، V

J_v: شار حجمی، $\frac{m^3}{m^2 \cdot s}$

j: شار مولی، $\frac{mol}{m^2 \cdot s}$

Φ : پتانسیل الکتریکی کل، V

P: فشار، $\frac{N}{m^2}$

π_s : فشار اسمزی ماده حل شده، $\frac{N}{m^2}$

r: مشخصه شعاعی

X: دانسیته بار غشاء، $\frac{mol}{m^3}$

نتیجه گیری

نتایج بدست آمده در این پژوهش نشان داد که با افزایش غلظت آب پرس تفاله و دمای فرآیند نانوفیلتراسیون، درصد دفع یونهای مختلف کاهش می یابد و این کاهش درصد دفع در مورد یونهای تک ظرفیتی بیشتر است. نتایج مدلسازی اثر غلظت و دما بر درصد دفع یونهای مختلف با استفاده از مدل DSPM نشان داد که همبستگی عالی بین داده های تجربی و پیشگویی های مدل وجود دارد (به ترتیب $R \geq 0.96$ و $R \geq 0.97$). همچنین نتایج نشان داد که با افزایش فشار عملیاتی درصد دفع یونهای مختلف افزایش می یابد و در این حالت نیز بجز در مورد یون کلسیم ($R = 0.63$)، در سایر موارد همبستگی بسیار خوبی بین داده های تجربی و داده های حاصل از مدلسازی DSPM مشاهده شد ($R \geq 0.97$).

علائم:

D: ضریب نفوذ، m²/s

منابع

1. AOAC. Official Methods of Analysis of AOAC International. 2005. 18th ed., Vol 1. AOAC International, Gaithersburg, MD, USA, Official Methods (920.199, 920.200, 925.54 & 973.51).
2. Asadi, M., 2007. Beet-sugar handbook. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
3. Bargemana, G., Vollenbroek, J.M., Straatsma, J., Schroën, C.G.P.H. & Boom. R.M. 2005. Nanofiltration of multi-component feeds. Interactions between neutral and charged components and their effect on retention. Journal of Membrane Science, 247: 11-20.

4. Bogliolo, M., Bottino, A., Capanneli, G., De Petro, M. & Servida, A. 1996. Clean water recycle in sugar extraction process: Performance analysis of reverse osmosis in treatment of sugar beet press water. *Desalination*, 108: 261-271.
5. Bowen, W.R., Mohammad, A. & Hilal, N. 1997. Characterisation of nanofiltration membranes for predieffive purposes use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy. *Journal of Membrane Science*, 126: 91-105.
6. Cuartas-Urbe, B., Vincent-Vela, M.C., Álvarez-Blanco, S., Alcaina-Miranda, M.I. & Soriano-Costa, E. 2010. Application of nanofiltration models for the prediction of lactose retention using three modes of operation. *Journal of Food Engineering*, 99: 373-376.
7. Garcia-Aleman, J. & Dickson, J. M. 2004. Mathematical modeling of nanofiltration membranes with mixed electrolyte solutions. *Journal of Membrane Science*, 235: 1-13.
8. Hilal, N., Mohammad, A.W., Atkin, B. & Darwish, N. 2003. Using atomic force microscopy towards improvement in nanofiltration membrane properties for desalination pretreatment: a review. *Desalination*, 157: 137-144.
9. ICUMSA. 2000: International Commission for Uniform Methodes of Sugar Analysis. *Methods Book*.
10. Jacangelo, J.G., Trussell, R.R. & Watson, M. 1997. Role of membrane technology in drinking water treatment in the United States. *Desalination*, 113: 119-127.
11. Kaya, Y., Barlas, H. & Arayici, S. 2009. Nanofiltration of Cleaning-in-Place (CIP) wastewater in a detergent plant: Effects of pH, temperature and transmembrane pressure on flux behavior. *Separation and Purification Technology*, 65: 117-129.
12. Labbez, C., Fievet, P., Szymczyk, A., Vidonne, A., Foissy, A. & Pagetti, J. 2002. Analysis of the salt retention of a titania membrane using the "DSPM" model: effect of pH, salt concentration and nature. *Journal of Membrane Science*, 208: 315-329.
13. LIU Jiu-qing. 2010. Electrolyte transfer separation of hollow fiber composite nanofiltration membrane. *Transaction of Nonferrous Metal Society. China* 20: s293-s296.
14. Lu, X., Bian, X. & Shi, L. 2002. Preparation and characterization of NF composite membrane. *Journal of Membrane Science*, 210: 3-11.
15. Mänttari, M. & Nyström, M. 2000. Critical flux of high molar polysaccharides and effluents from the paper industry. *Journal of Membrane Science*, 170: 257-273.
16. Mohammad, A. W. 2002. A modified Donnan-steric-pore model for predicting flux and rejection of dye/NaCl mixture in nanofiltration membranes. *Separation Science and Technology*, 37 (5): 1009 - 1029.
17. Mohammad, A.W. & Takriff, M.S. 2003. Predicting flux and rejection of multicomponent salts mixture in nanofiltration membranes. *Desalination*, 157: 105-111.
18. Mohammad, A.W., Othaman, R. & Hilal, N. 2004. Potential use of nanofiltration membranes in treatment of industrial wastewater from Ni-P electroless plating. *Desalination*, 168: 241-252.
19. Navarro, R., González, M.P., Saucedo, I., Avila, M., Prádanos, P., Martínez, F., Martín, A. & Hernández, A. 2008. Effect of an acidic treatment on the chemical and charge properties of a nanofiltration membrane. *Journal of Membrane Science*, 307: 136-148.
20. Sabaté, J., Labanda, J. & Llorens, J. 2008. Nanofiltration of biogenic amines in acidic conditions: Influence of operation variables and modeling. *Journal of Membrane Science*, 310: 594-601
21. Santafé-Moros, A., Gozávez-Zafrilla, J.M. & Lora-García, J. 2008. Applicability of the DSPM with dielectric exclusion to a high rejection nanofiltration membrane in the separation of nitrate solutions. *Desalination*, 221: 268-276.

22. Schaep, J., Van der Bruggen, B., Vandecasteele, C. & Wilms, D. 1998. Influence of ion size and charge in nanofiltration. *Separation and Purification Technology*, 14: 155–162.
23. Schaep, J., Vandecasteele, C., Mohammad, A. W. & Bowen, W. R. 1999. Analysis of the Salt Retention of Nanofiltration Membranes Using the Donnan-Steric Partitioning Pore Model. *Separation Science and Technology*, 34 (15): 3009 - 3030.
24. Schaep, J., Vandecasteele, C., Mohammad, A.W. & Bowen, W.R. 2001. Modelling the retention of ionic components for different nanofiltration membranes. *Separation and Purification Technology*, 22-23(1-3): 169-179.
25. Schäfer, A.I., Pihlajamäki, A., Fane, A.G., Waite, T.D. & Nyström, M. 2004. Natural organic matter removal by nanofiltration: effects of solution chemistry on retention of low molar mass acids versus bulk organic matter. *Journal of Membrane Science*, 242: 73–85.
26. Shahidi Noghahi M, Razavi S.M.A. & Mousavi S.M. 2012. Prediction of permeate flux and ionic compounds rejection of sugar beet press water nanofiltration using artificial neural networks. *Desalination and Water Treatment*, 44: 83–91.
27. Voorthuizen, E. M. V. & Arie Zwijnenburg, M. W. 2008. Removal of nutrients from domestic wastewater with NF/RO membranes in a decentralised sanitation system. University of Twente, Faculty of Science & Technology, P.O.Box 217, 7500 AE Enschede, the Netherlands.
28. Wang, X. L., Zhang, C. & Ouyang, P. 2002. The possibility of separating saccharides from a NaCl solution by using nanofiltration in diafiltration mode. *Journal of Membrane Science*, 204: 271–281.
29. Warczok J., Ferrando, M., López, F. & Güell, C. 2004. Concentration of apple and pear juices by nanofiltration at low pressures. *Journal of Food Engineering*, 63: 63–70.

Modeling of the ions rejection of sugar beet press water by nanofiltration using the “DSPM” model

M. Shahidi Noghabi^{1*}, S. M. Mousavi², S. M. A. Razavi³, M. Elahi⁴

1- Assistant professor, Department of Food Chemistry, Research Institute of Food Science and Technology (RIFST)

Corresponding author (m.shahidi@rifst.ac.ir)

2- Professor, Department of Chemical Engineering, Engineering College, Ferdowsi University of Mashhad

3- Professor, Department of Food Science and Technology, Agriculture college, Ferdowsi University of Mashhad

4- Assistant professor, Department of Food Science and Technology, Agriculture college, Ferdowsi University of Mashhad

Abstract

In this study, the beet pulp pressing water using nanofiltration process investigated. The effect of temperature (25, 40 and 55 ° C), the transmembrane pressure (10, 15 and 20 bar) and the brix (1, 2, and 3⁰) on the rejection of sodium, potassium, calcium, magnesium, chloride and sulfate was studied. Then, physical modeling of sugar beet press water nanofiltration was performed by DSPM and compared with experimental data. The computer program of this model was written by MATLAB software (version 2008). In this modeling, ions rejection predicted based on ions properties (such as initial concentration, charge, coefficient diffusion and hydrodynamic radius), solution properties (such as viscosity and temperature), operating condition (TMP) and membrane properties (such as charge density, pore size and thickness of dense layer). The results showed that DSPM can highly predict the ions rejection under different operating conditions of sugar press water nanofiltration (R=0.970).

Keywords: DSPM; Nanofiltration; Rejection; Sugar beet press water