

مدل سازی گرفتگی غشا در اولترافیلتراسیون شیر کم چرب

زهرا امیری ریگی^۱، منصور کاظمی مقدم^{۲*}

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- استادیار گروه مهندسی شیمی، مجتمع دانشگاهی شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

(تاریخ دریافت: ۹۵/۰۸/۱۱ تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۴/۰۳)

چکیده

تاکنون مدل های زیادی برای پیش بینی کاهش شار در اولترافیلتراسیون غشایی ارائه شده است، اما این مدل ها به دلیل فرض های محدود کننده قابل استفاده برای تمام محلول ها نیستند. در این پژوهش با استفاده از معادلات ارائه شده برای چهار مکانیسم اصلی گرفتگی یعنی مکانیسم گرفتگی کامل، مکانیسم گرفتگی میانی، مکانیسم گرفتگی استاندارد و مکانیسم جداسازی کیک، گرفتگی در فرآیند تغلیظ شیر کم چرب مدل سازی شد. سپس این مدل ها با داده های آزمایشگاهی در فشارهای ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ کیلوپاسکال سنجیده شد تا تأثیر فشار بر پدیده گرفتگی بررسی شود. بر اساس نتایج به دست آمده مکانیسم گرفتگی کیک بیشترین و مکانیسم گرفتگی استاندارد کمترین همخوانی را با داده های آزمایشگاهی داشت. مکانیسم گرفتگی کامل توانایی رگراسیون داده ها را با نرم افزار CurveExpert Professional نداشت. با کاهش فشار مدل به داده های آزمایشگاهی نزدیکتر شد. نتایج همچنین نشان داد که مدل گرفتگی میانی دومین مکانیسم درگیر در گرفتگی فرآیند تغلیظ شیر است. در واقع دو مکانیسم گرفتگی کیک و میانی، مکانیسم های اصلی گرفتگی شیر کم-چرب می باشند. نتایج به دست آمده از مدل سازی مقاومت ها نشان داد که مقاومت اصلی بر سر راه جریان، مقاومت لایه کیک است که این به خوبی با آنچه که از تجمع مولکول های پروتئین و چربی بر روی سطح غشا انتظار می رود، در هماهنگی بود. به طور کلی مکانیسم اصلی گرفتگی در این فرآیند مکانیسم گرفتگی لایه کیک می باشد و انتظار می رود که ترکیب این مدل با مدل گرفتگی میانی بهترین نتیجه را به دست بدهد.

کلید واژگان: گرفتگی، شیر، اولترافیلتراسیون، مدل سازی

*مسئول مکاتبات: mzkazemi@mut.ac.ir

۱- مقدمه

اولترافیلتراسیون^۱ فرآیندی غشایی است که برای تغلیظ مواد حل شده در محلول‌های آبی به کار می‌رود [۱، ۲، ۳]. حفره‌های غشایی که در این دسته قرار می‌گیرند، به گونه‌ای است که آب و ذرات ریز حل شده را از کلوئیدها و ذرات درشت جدا می‌کند. اندازه میانگین حفره‌ها در غشاهای این دسته بین ۱۰ تا ۱۰۰۰ آنگستروم است [۴]. نخستین غشای اولترافیلتراسیون به وسیله Bechhold ساخته شد. واژه اولترافیلتر نخستین بار توسط او به کار برده شد [۵].

در این فرآیند از یک غشای نیمه تراوا به عنوان واحد جداساز و از اختلاف فشار به عنوان نیروی محرکه جداسازی بهره گرفته می‌شود. در یک فرآیند اولترافیلتراسیون، خوراک به درون مدول غشا تزریق می‌شود. حفره‌های موجود در غشا مانند یک جداساز مولکولی عمل می‌کنند به گونه‌ای که آب و مولکول‌های ریز حل شده در آن از این حفره‌ها می‌گذرند، اما مولکول‌های بزرگ توانایی گذشتن از این حفره‌ها را ندارند. ساختار این جداساز مولکولی به گونه‌ای است که سوراخ‌های آن بسته نمی‌شوند. بنابراین موادی که از غشا نمی‌گذرند روی سطح غشا پس زده شده و به درون جریان پسماند غشا می‌روند. اما پس از گذشت زمانی از آغاز فرآیند، فیلمی از آلاینده‌ها روی غشا تشکیل می‌شود که باید از آن جدا شود تا شار آن پابرجا بماند.

غشاهای اولترافیلتراسیون معمولاً ساختاری نامتقارن دارند و به طور عموم با روش وارونگی فازی^۲ ساخته می‌شوند. بنابراین، دارای یک لایه‌ی سطحی متخلخل هستند که روی یک زیر لایه با درصد تخلخل بیشتر جای گرفته‌اند. لایه‌ی سطحی کار اصلی جداسازی را انجام می‌دهد و لایه زیرین برای ایجاد مقاومت مکانیکی مورد نیاز کار گذاشته شده است. اصول کارکرد غشاهای میکروفیلتراسیون و اولترافیلتراسیون شبیه هم است و تفاوت اصلی در اندازه حفره‌های آنها و اندازه ذراتی است که از این غشاها می‌گذرند. غشاهای اولترافیلتراسیون ذراتی در محدوده ۰/۱ تا ۰/۰۱ میکرون را جدا می‌سازند [۵].

در فرآیندهای صنعتی و تجاری تعداد مدول‌های غشایی مورد نیاز بستگی به حجم کلی خوراکی دارد که باید پالایش شود. سطح غشای مورد نیاز و بازده جداسازی متأثر از ترکیب اجزا و pH جریان، دما، فشار و شدت جریان گذرنده از غشاست. با داشتن این پارامترها می‌توان شمار واحدهای غشایی مورد نیاز را برآورد کرد. افزون بر آن، برای این که بتوان با مشکل گرفتگی غشا نیز روبرو شد و از افزایش فشار سیستم جلوگیری کرد، می‌توان مدول‌های غشایی را در گروه‌هایی جدا از هم به درون فرآیند فرستاد. بدین ترتیب، ابتدا یک گروه از مدول‌ها به کار می‌افتند و هنگامی که نیاز به تمیز کردن و زدایش گرفتگی بود آنها را از مسیر فرآیند بیرون برده و گروه دیگر را به درون فرآیند می‌فرستند [۶].

کاربرد بسیار گسترده از غشاهای اولترافیلتراسیون در صنایع خوراکی، نیاز به طراحی دقیق این فرآیند را ضروری ساخته است. گرفتگی در این فرآیند جداسازی پدیده‌ای معمول اما بسیار پیچیده است. این پدیده با دگرگونی شرایط عملیاتی از جمله فشار، دما، سرعت جریان متقاطع، غلظت مواد جامد موجود در خوراک و ... دگرگون می‌شود. بنابراین به دست آوردن مدلی که بتواند به بهترین شکل پیش‌بینی کننده این پدیده باشد، ضروری است.

این پدیده شامل دو گرفتی برگشت‌پذیر و گرفتگی برگشت‌ناپذیر می‌باشد. گرفتگی برگشت‌پذیر گرفتگی است که با روش‌های مرسوم فیزیکی، مانند شستشوی غشا با آب، می‌توان آن را از میان برد. گرفتگی برگشت‌ناپذیر سخت‌ترین نوع گرفتگی است. این گرفتگی شامل جذب مواد به سطح یا درون حفره‌های غشا می‌شود که با آب شسته نمی‌شوند و نیازمند محلول‌های شستشوی شیمیایی مانند محلول سود، اسیدنیتریک و ... است. این محلول‌ها بر ساختار غشا و همچنین کیفیت محصول نهایی اثر مخرب دارند. بنابراین نیاز است که پیش از آغاز فرآیند، زمان رسیدن به گرفتگی برگشت‌ناپذیر به طور دقیق پیش‌بینی شده تا در زمان مناسب فرآیند متوقف و غشا شسته شود تا از پیدایش این گونه گرفتگی جلوگیری شود.

اخیراً مدل‌سازی‌هایی بر اساس روش‌های هوش مصنوعی انجام شده است. مدل‌سازی جعبه سیاه که روش‌های هوش مصنوعی را در بر می‌گیرد، به حجم زیادی از داده‌های آزمایشگاهی نیازمند

1. Ultrafiltration
2. Phase inversion

حجمی ثابت (40°C و 15 L/min) انجام گرفتند. در هر بار آزمایش از ۱۲ کیلوگرم شیر بهره گرفته و هر آزمایش دو بار انجام شد.

Table 1 Average chemical composition of skim milk samples [10]

Component	Average (%)
Protein	2.86
Fat	0.089
Lactose	4.728
Ash	0.766
TS	8.443
pH	6.54

در هر بار آزمایش، نخست مخزن خوراک با آب مقطر در دمای 40°C پر شد تا سیستم گرم شود و سپس شار آب مقطر اندازه گرفته شد. آنگاه شیر در دمای 40°C جایگزین آب گردید. فشار عملیاتی با دو شیر کنترل تعیین گردید. شار تراوش شده هر ۳۰ ثانیه یک بار توسط یک ظرف و یک ترازوی الکترونیکی اندازه گرفته و گزارش شد. پس از ۳۰ دقیقه عملیات، سیستم به ترتیب با آب مقطر، محلول NaOH و آب مقطر بنا بر دستور سازنده شسته شد. چرخه شستشو با اندازه‌گیری شار تراوش شده آب در آغاز و پایان هر آزمایش و نیز با محاسبه مقاومت ذاتی غشا کنترل شد. تفاوت میان داده‌های به دست آمده نباید بیش از ۵-۳٪ می‌شد و گرنه گرفتگی کاملاً برطرف نشده و چرخه شستشو دوباره تکرار می‌شد تا گرفتگی کاملاً از بین برود.

۲-۲-۲- ارزیابی مکانیسم‌های گوناگون گرفتگی

نرخ جریان Q را می‌توان با بهره‌گیری از معادله دارسی به صورت تابعی از سطح غشا و مقاومت به دست آورد:

$$Q = \frac{PA}{R\mu}$$

که در آن P فشار عملیاتی (Pa)، A سطح غشا (m^2), R مقاومت (m^{-1}) و μ گرانیوی محلول خوراک (Pa.s) می‌باشد.

۲-۲-۱- مکانیسم گرفتگی استاندارد^۴

در مکانیسم گرفتگی استاندارد غشا دارای حفره‌های استوانه‌ای سرراستی است که با تجمع مواد جامد بر دیواره‌های درونی آن،

است و مدل داده شده فقط در محدوده داده‌های آزمایشگاهی پاسخگو می‌باشد و توانایی برون‌یابی ندارد [۷].

همچنین چندین پژوهشگر مدل‌هایی با بهره‌گیری از نرم‌افزار کامسول ارائه داده‌اند [۸، ۹]. در این نرم‌افزار هندسه جریان، معادلات ناویر-استوکس و شرایط مرزی وجود دارند که تمامی بخش‌های شبیه‌سازی را ساده می‌کند. همچنین نتایجی که به دست می‌دهد دیداری بوده و درکی بسیار خوب از فرآیند را فراهم می‌سازد. مشکل این نرم‌افزار آن است که به تنهایی توانایی پیشگویی معادلات غیرخطی را ندارد. ما در این پژوهش تلاش کرده‌ایم تا بر اساس مدل‌های پایه گرفتگی، و با کمک نرم‌افزار حرفه‌ای رسم نمودار^۱ مدلی را برای اولترافیلتراسیون شیر ارائه دهیم.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- خوراک بهره گرفته شده

خوراک بهره گرفته شده در این آزمایش، شیر کم‌چرب است که ترکیب مواد آن در جدول ۱ آمده است [۱۰]. دستگاه سیستم غشایی آزمایشگاهی ساخته شده توسط شرکت بیکون (Bicon Company, Moscow, Russia) است که مجهز به یک مخزن خوراک ۲۰ لیتری، پمپ آزه گریز، جریان‌سنج، مدول ماریچیجی^۲، دو فشارسنج، مبدل گرمایی لوله‌ای، دو شیر کنترل و سنسور دمایی بود. غشا ساخته شده از پلی سولفون آمید با جرم مولکولی ۲۰ kDa با قطر بیرونی ۰/۵۲ m، طول ۰/۴۷ m و سطح $0/33\text{ m}^2$ بود. دو فشارسنج فشار درون رونده (P_i) و بیرون رونده (P_o) از مدول را اندازه‌گیری می‌کردند و تا جایی که می‌شد نزدیک به بخش درون رونده و بیرون رونده مدول غشایی نصب شده بودند. سنسور دمایی به مخزن خوراک بسته شده بود تا دمای خوراک را طی هر آزمایش گزارش نماید. دمای خوراک به طور پیوسته توسط مبدل گرمایی کنترل می‌شد. برای به دست آوردن شار تراوشی از یک ترازوی الکترونیکی و یک ظرف برای وزن کردن ماده تراوش شده بهره گرفته شد.

در این آزمایش، تأثیر فشارهای عملیاتی گوناگون بر شار تراوش شده بررسی شد. آزمایشات به صورت ناپیوسته^۳ در دما و نرخ

1. CurveExpert Professional
2. Spiral wound
3. Batch

4. Standard blocking mechanism

در شرایط عملیاتی با نرخ حجمی ثابت جریان، می توان این معادلات را در معادلات (۵) و (۶) گذاشت تا سطح در دسترس غشا به صورت تابعی از زمان به دست آید [۱۳]:

$$\frac{A}{A_0} = 1 - K_B t$$

$$\frac{A}{A_0} = \exp(-K_i/J_0 t)$$

۲-۲-۳- مکانیسم جداسازی کیک^۳

در این مکانیسم مقاومت بر سر راه جریان به خاطر پیدایش یک لایه کیک بر روی سطح غشا افزایش می یابد. مقاومت برابر مجموع مقاومت ذاتی غشا و مقاومت لایه کیک پدید آمده می باشد. مقاومت را می توان مطابق روابط زیر به دست آورد [۱۳]:

$$\frac{R}{R_0} = 1 + K_c/J_0 V$$

$$\frac{R}{R_0} = (1 + 2K_c/J_0^2 t)^{0.5}$$

که K_c ثابت مقاومت کیک بوده و دارای واحد $(s.m^{-2})$ می باشد. معادله زیر حجم را به صورت تابعی از زمان نشان می دهد:

$$V = \frac{1}{K_c/J_0} (\sqrt{1 + 2K_c/J_0^2 t} - 1)$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ارزیابی مدل های مکانیسمی گرفتگی با

داده های آزمایشگاهی

نتایج مربوط به بررسی مکانیسم های گوناگون گرفتگی با داده های آزمایشگاهی در فشارهای عملیاتی گوناگون در شکل ۱ و جدول ۲ آورده شده است.

در اینجا ثابت های k_i , k_c , k_b و k_s با رگرسیون داده ها در نرم افزار CurveExpert Professional به دست آمدند و سپس در معادله های مربوطه جایگذاری و رسم شدند. نتایج به صورت زیر می باشد:

شعاعش کاهش می یابد [۱۱، ۱۲]. مقاومت را می توان به صورت تابعی از زمان یا حجم به دست آورد [۱۳]:

$$R = R_0 (1 - \frac{K_i V}{2})^{-2}$$

$$R = R_0 (1 + \frac{K_c/J_0 t}{2})^2$$

و حجم به صورت زیر است:

$$V = (\frac{1}{J_0 t} - \frac{K_i}{2})^{-1}$$

که در این معادلات J_0 شار تراوش شده اولیه $(m.s^{-1})$ و K_s ثابت گرفتگی استاندارد با واحد m^{-1} می باشد.

۲-۲-۲- مکانیسم های گرفتگی کامل^۱ و میانی^۲

هنگامی که یک غشا با مکانیسم گرفتگی کامل یا میانی گرفته می شود، نسبتی از حفره های غشا از دسترس جریان بیرون می روند. سطح در دسترس غشا با حجم تراوشی برای مکانیسم گرفتگی کامل مطابق با معادله (۵) و برای مکانیسم گرفتگی میانی مطابق با معادله (۶) کاهش می یابد [۱۲]:

$$\frac{A}{A_0} = 1 - \frac{K_B}{J_0} V$$

$$\frac{A}{A_0} = \exp(-K_i V)$$

K_b ثابت گرفتگی کامل با واحد (s^{-1}) و K_i ثابت گرفتگی میانی با واحد (m^{-1}) می باشد. این معادلات هم برای عملیات فشار ثابت و هم برای عملیات با جریان ثابت معتبر هستند.

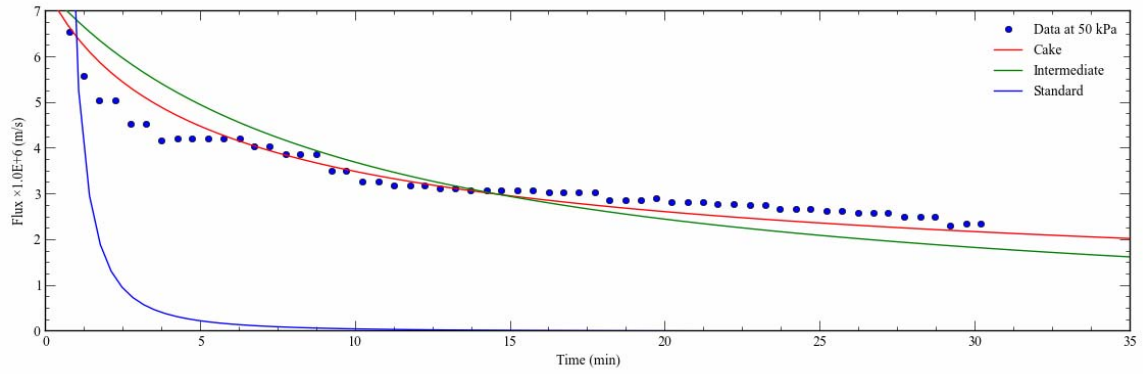
در فشار عملیاتی ثابت، این معادلات را می توان در معادله داری (رابطه ۱) گذاشت تا رابطه حجم بر حسب زمان برای مکانیسم گرفتگی کامل و مکانیسم گرفتگی میانی به ترتیب به صورت زیر به دست آید [۱۳]:

$$V = \frac{J_0}{K_B} (1 - \exp(-K_B t))$$

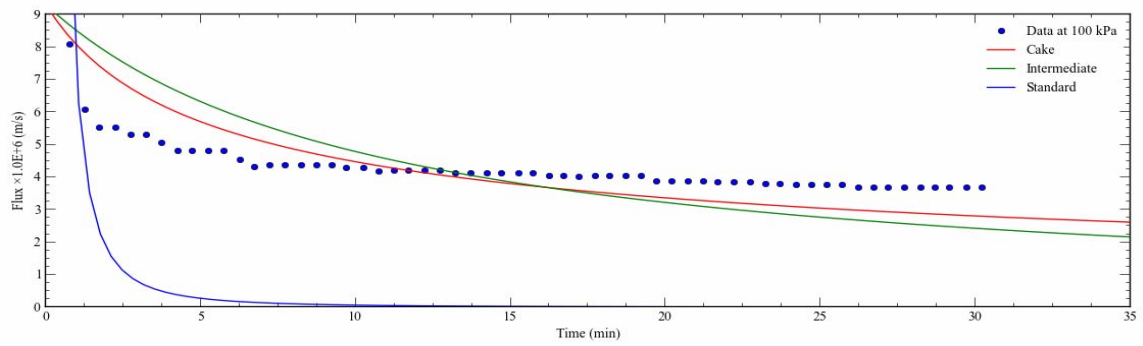
$$V = \frac{1}{K_i} \ln(1 + K_i/J_0 t)$$

1. Complete blocking mechanism
2. Intermediate blocking mechanism

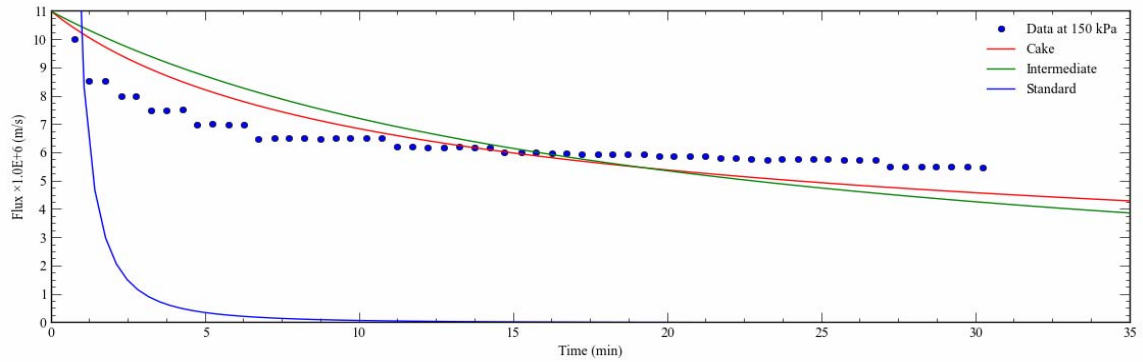
1. Cake filtration mechanism



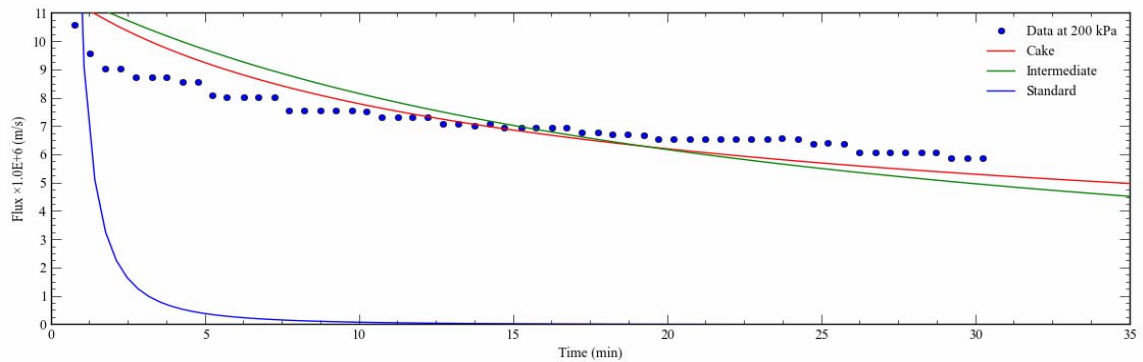
(a)



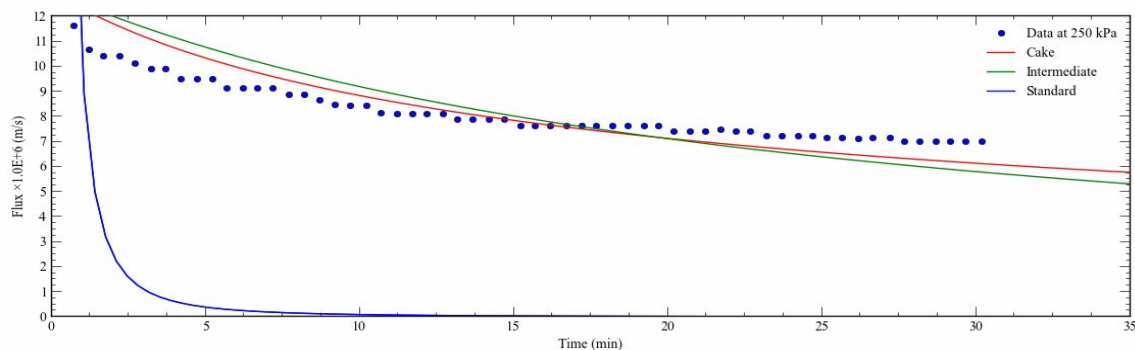
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig 1 Comparison between averaged values of actual and predicted of flux using cake filtration mechanism, intermediate blocking mechanism and standard blocking mechanism during ultrafiltration of skim milk at different trans-membrane pressures: (a) 50 kPa, (b) 100 kPa, (c) 150 kPa, (d) 200 kPa and (e) 250 kPa. Experimental points are as solid symbols.

گرفته شده با حجم تراوشی متناسب می باشد اما فرض می شود که تمام ذرات به سطح حفره ها نمی رسند و احتمال اینکه هر ذره به سطح یک حفره برسد به طور پیوسته کاهش می یابد. این فرض مدل گرفتگی کامل را کمی تعدیل می کند و بنابر آنچه که پیشتر درباره ی گردهم آبی پروتئین ها و چربی ها به شکل لایه کیک بر روی سطح غشا گفته شد، این مدل مکانیسمی به واقعیت نزدیک تر است. بر اساس جدول ۲، مدل مکانیسمی گرفتگی میانی کمترین و بیشترین خطا را به ترتیب در فشارهای ۵۰ کیلوپاسکال (شکل ۱-ب) و ۱۰۰ کیلوپاسکال (شکل ۱-ا) معادل ۰/۵۶۳ و ۱/۰۷۹ داشت. بر اساس این نمودارها، مدل گرفتگی استاندارد (خطوط آبی) تفاوت چشمگیری با داده های تجربی داشت، بنابراین این مدل در پیشگویی کاهش شار در فرآیند تغلیظ شیر ناتوان است. همانگونه که در جدول ۲ دیده می شود، کمترین خطای این مدل در فشار ۵۰ کیلوپاسکال (شکل ۱-ا) معادل ۳/۱۵ می باشد. این بدین دلیل است که در فرآیند تغلیظ شیر نخست پروتئین ها و چربی ها که مولکول های نسبتاً درشتی هستند به صورت لایه ای روی سطح غشا می نشینند، در نتیجه مقاومتی اضافی پدید می آید که مانع از گذر مواد ریز مانند مواد معدنی و ویتامین ها می شوند. در واقع این مولکول های ریز باید از دو مانع، نخست از لایه کیک حاصل از پروتئین و چربی، آنگاه از غشا بگذرند. بنابراین احتمال آنکه این مولکول های ریز درون حفرات لایه کیک گیر بیفتند و به سطح غشا یا درون حفره های آن راه پیدا نکنند زیاد است. در واقع این بر خلاف آنچه است که

در شکل ۱ مدل های مکانیسمی کیک، استاندارد و میانی با داده های آزمایشگاهی در فشارهای گوناگون سنجیده شده اند. در نرم افزار CurveExpert Professional مدل مکانیسمی گرفتگی کامل توانایی رگرسیون داده ها را نداشت. بنابراین مدل سازی با استفاده از مدل های مکانیسمی کیک، استاندارد و میانی انجام شد. شکل ۱-ا مدل سازی را در فشار ۵۰ کیلوپاسکال، شکل ۱-ب مدل سازی را در فشار ۱۰۰ کیلوپاسکال، شکل ۱-ج مدل سازی را در فشار ۱۵۰ کیلوپاسکال، شکل ۱-د مدل سازی را در فشار ۲۰۰ کیلوپاسکال و شکل ۱-ه مدل سازی را در فشار ۲۵۰ کیلوپاسکال نشان می دهد. همانگونه که از این نمودارها پیداست، با افزایش زمان شار کاهش می یابد تا به مقداری ثابت برسد که این رفتار به دلیل افزایش مقاومت بر سر راه جریان است. مدل مکانیسمی جداسازی کیک (خطوط قرمز) بهترین همخوانی را با داده های آزمایشگاهی داشت. این رفتار به دلیل ماهیت ذرات موجود در محلول شیر است که تمایل به ته نشینی به صورت لایه کیک بر روی سطح غشا را دارند. همانگونه که در جدول ۲ دیده می شود، کمترین و بیشترین خطای مدل مکانیسمی جداسازی کیک به ترتیب در فشار های ۵۰ کیلو پاسکال (شکل ۱-ا) و ۱۵۰ کیلوپاسکال (شکل ۱-ج) معادل با مقادیر ۰/۲۹۷ و ۰/۷۶۶ بود. مدل مکانیسمی گرفتگی میانی (خطوط سبز) پس از مدل مکانیسمی جداسازی کیک، بیشترین همخوانی را با داده های آزمایشگاهی داشت. این احتمالاً بدین خاطر است که در این مدل شمار حفره های گرفته شده یا سطح

خاطر است که با افزایش فشار مکانیسم‌های دیگری نیز در گرفتگی شرکت دارند، مانند نفوذ ذرات از میان تخلخل لایه کیک پدید آمده که در مدل‌ها در نظر گرفته نشده است. لایه کیک پدید آمده خود مانند یک غشای دومی عمل می‌کند که با افزایش فشار، ذرات هیچ راهی جز نفوذ از میان این لایه کیک را ندارند. از سوی دیگر نرخ افزایش شار بر حسب فشار و نرخ افزایش مقاومت کیک بر حسب فشار با هم یکی نیستند که این نیز در مدل‌ها در نظر گرفته نشده است. با افزایش فشار تا ۱۵۰ کیلو- پاسکال، مدل جداسازی کیک از داده‌های آزمایشگاهی فاصله گرفت، و با افزایش بیشتر فشار تا ۲۵۰ کیلوپاسکال از خطای مدل اندکی کاسته شد. همچنین در مدل گرفتگی میانی، با افزایش فشار تا ۱۰۰ کیلوپاسکال، خطای مدل تقریباً دوبرابر شد. با افزایش بیشتر فشار عملیاتی، از میزان خطا به تدریج کاسته شد. خطای مدل گرفتگی استاندارد با افزایش فشار به طور پیوسته افزایش یافت.

مدل گرفتگی استاندارد فرض می‌کند، یعنی مواد به درون حفره-های غشا رفته و آنها را ویران می‌سازند. بنابراین فرض‌های این مدل برای خوراک شیر نادرست است. همچنین در گرفتگی استاندارد فرض می‌شود که ذرات جامد درون حفره‌های غشا رفته و روی سطح درونی حفره‌ها می‌نشینند، بنابراین گردهم آیی آنها به صورت لایه کیک، که در فرآیند تغلیظ شیر مکانیسم غالب است را در نظر نمی‌گیرد. در حقیقت هندسه مولکول‌های چربی و پروتئین که مولکول‌های بزرگی هستند، به گونه‌ای است که گردهم آیی آنها بر روی سطح غشا به شکل لایه‌ای از کیک است. اگرچه که محلول شیر دارای مولکول‌های ریزی هست که توانایی رفتن درون حفره‌ها را دارند، اما این ذرات درصد کمی از محلول شیر را تشکیل می‌دهند. بنابراین فرض این مدل فرضی بسیار سختگیرانه و دور از واقعیت است. همانگونه که در جدول ۲ دیده می‌شود، در فشارهای کمتر مدل به داده‌های آزمایشگاهی نزدیک‌تر بود. این رفتار احتمالاً بدین

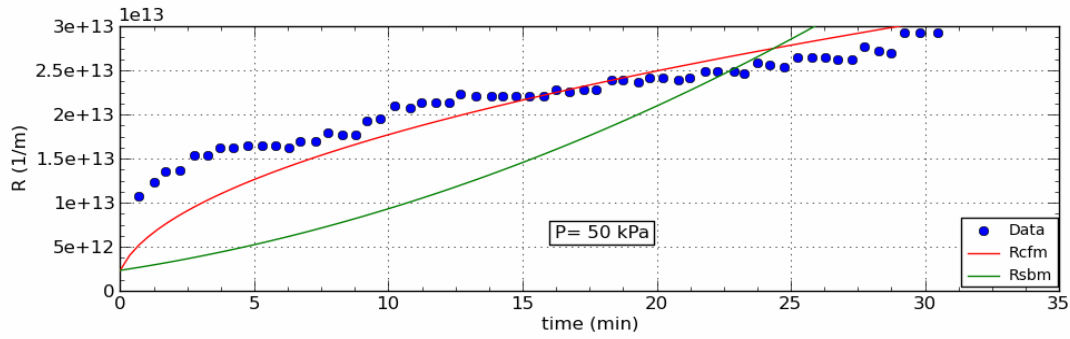
Table 2 Summary of the equations of flux for cake filtration mechanism, intermediate blocking mechanism and standard blocking mechanism.

Mechanism	Model standard error	Fit parameter values
Cake filtration	2.97×10^{-1}	$K_c = 5.32 \times 10^7 \text{ s.m}^{-2}$ (50 kPa)
	7.41×10^{-1}	$K_c = 3.19 \times 10^7 \text{ s.m}^{-2}$ (100 kPa)
	7.66×10^{-1}	$K_c = 1.08 \times 10^7 \text{ s.m}^{-2}$ (150 kPa)
	6.86×10^{-1}	$K_c = 7.86 \times 10^6 \text{ s.m}^{-2}$ (200 kPa)
	6.73×10^{-1}	$K_c = 5.72 \times 10^6 \text{ s.m}^{-2}$ (250 kPa)
Intermediate blocking	5.63×10^{-1}	$K_i = 2.28 \times 10^2 \text{ m}^{-1}$ (50 kPa)
	10.79×10^{-1}	$K_i = 1.69 \times 10^2 \text{ m}^{-1}$ (100 kPa)
	10.35×10^{-1}	$K_i = 7.92 \times 10^1 \text{ m}^{-1}$ (150 kPa)
	9.37×10^{-1}	$K_i = 6.50 \times 10^1 \text{ m}^{-1}$ (200 kPa)
	9.24×10^{-1}	$K_i = 5.29 \times 10^1 \text{ m}^{-1}$ (250 kPa)
Standard blocking	31.5×10^{-1}	$K_s = 5.04 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ (50 kPa)
	40.22×10^{-1}	$K_s = 4.15 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ (100 kPa)
	60.46×10^{-1}	$K_s = 3.31 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ (150 kPa)
	69.03×10^{-1}	$K_s = 3.03 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ (200 kPa)
	78.53×10^{-1}	$K_s = 2.95 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ (250 kPa)

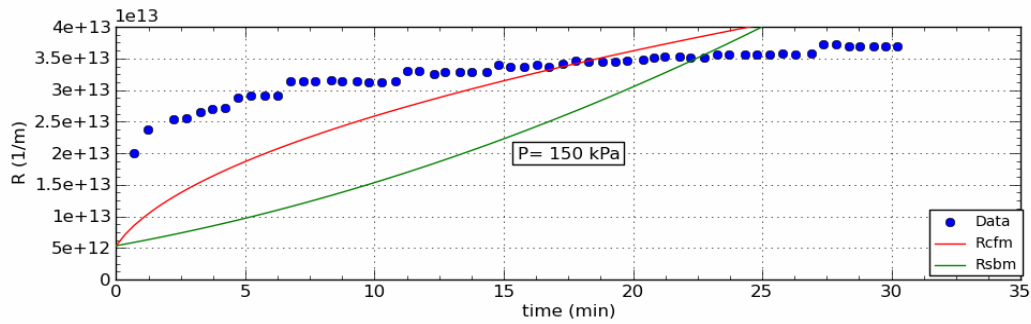
کیلوپاسکال در شکل نشان داده و مدل‌سازی شدند. شکل ۲-ا مدل‌سازی را در فشار ۵۰ کیلوپاسکال، شکل ۲-ب مدل‌سازی را در فشار ۱۵۰ کیلوپاسکال، شکل ۲-ج مدل‌سازی را در فشار ۲۰۰ کیلوپاسکال و شکل ۲-د مدل‌سازی را در فشار ۲۵۰ کیلوپاسکال نشان می‌دهد.

۳-۲- مدل‌سازی مقاومت غشا در فشارهای عملیاتی گوناگون

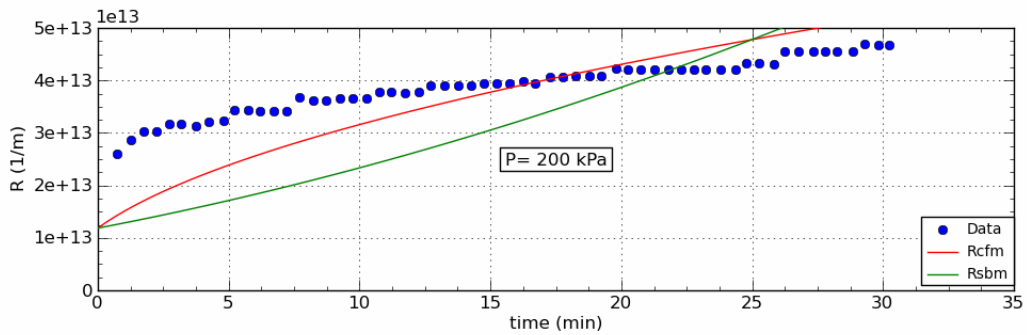
در شکل‌های زیر تغییر مقاومت تشکیل شده با مکانیسم‌های گرفتگی استاندارد و جداسازی کیک را با داده‌های آزمایشگاهی می‌بینیم. از آنجایی که داده‌های مقاومت در دو فشار ۱۰۰ و ۱۵۰ کیلوپاسکال بسیار به هم نزدیک بودند، تنها داده‌ها در فشار ۱۵۰



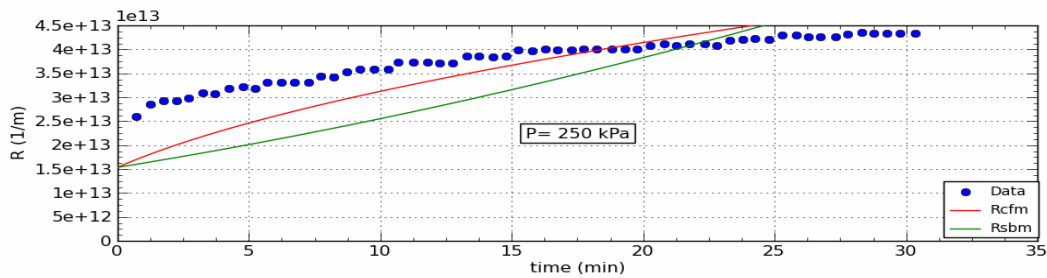
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig 2 Comparison between averaged values of actual and predicted of total hydraulic resistance during ultrafiltration of skim milk at different trans-membrane pressures: (a) 50 kPa, (b) 150 kPa, (c) 200 kPa and (d) 250 kPa.

Experimental points are as solid symbols.

دارد. این بدین خاطر است که با آغاز فرآیند اولترافیلتراسیون، مولکول‌های بزرگ چربی و پروتئین همراه با آب به سوی سطح

همانگونه که در نمودارهای بالا می‌بینیم مقاومت مدل کیک (خطوط قرمز) به خوبی توانایی پیش‌گویی مقاومت گرفتگی را

خطای دو مکانیسم گرفتگی کیک و استاندارد در جدول ۳ نشان داده شده است. به طور کلی با افزایش فشار مدل از داده‌های آزمایشگاهی دورتر شده است. دلیل این امر آن است که با افزایش فشار مکانیسم‌های دیگری نیز درگیر می‌شوند، مانند نفوذ ذرات از میان تخلخل لایه کیک پدید آمده که در مدل‌ها در نظر گرفته نشده است. در واقع این لایه کیک پدید آمده، مانند یک غشای دومی عمل می‌کند که با افزایش فشار، ذرات هیچ راهی جز نفوذ از میان این لایه کیک ندارند. از سوی دیگر، همانگونه که درباره نتایج شار نیز توضیح دادیم، نرخ افزایش شار بر حسب فشار و نرخ افزایش مقاومت کیک بر حسب فشار با هم یکی نیستند که این نیز در مدل‌ها در نظر گرفته نشده است. کمترین و بیشترین خطای مدل گرفتگی کیک به ترتیب در فشارهای ۵۰ کیلوپاسکال (شکل ۲-a) معادل با ۰/۱۹۹ و ۲۵۰ کیلوپاسکال (شکل ۲-d) معادل با ۰/۵۵ می باشد. همچنین کمترین و بیشترین خطای مکانیسم گرفتگی استاندارد به ترتیب در فشارهای ۵۰ کیلوپاسکال (شکل ۲-a) معادل با ۰/۴۹ و ۱۵۰ کیلوپاسکال (شکل ۲-b) معادل با ۰/۹۳۳ می باشد.

غشا حرکت می‌کند، و چون در آنجا با مقاومت غشا روبرو می‌شوند بر روی سطح غشا به صورت لایه کیک می‌نشینند. در واقع فرض‌هایی که در مدل گرفتگی کیک در نظر گرفته می‌شوند، برای تغلیظ شیر مناسب و به واقعیت نزدیک‌تر هستند. مدل گرفتگی استاندارد (خطوط سبز) به تنهایی مدل خوبی برای پیشگویی مقاومت غشا نیست زیرا این مدل مکانیسم غالب را حرکت ذرات ریز مانند مواد معدنی به سوی حفره‌های غشا و تخریب سطح درونی آنها می‌داند در حالی که همانگونه که پیشتر نیز اشاره شد، در آغاز فرآیند لایه کیک از پروتئین و چربی بر روی سطح غشا می‌نشیند که جلوی حرکت این ذرات ریز را می‌گیرد. بنابراین احتمال اینکه این مواد ریز به درون حفره‌های غشا راه یابند و آنها را ویران سازند کم است، زیرا اینک دو مقاومت بر سر راه این مواد وجود دارد: یکی مقاومت لایه کیک و دیگری مقاومت ذاتی غشا. در واقع این ذرات باید از درون حفره‌های لایه کیک پدید آمده نفوذ کنند تا به سطح غشا دست یابند. به نظر می‌آید که نفوذ از میان حفرات لایه کیک پروتئین و چربی، مکانیسم غالب حرکت این ذرات است که مدل گرفتگی استاندارد آن را در نظر نمی‌گیرد. فرض‌های این مدل دور از واقعیت است، بنابراین همانگونه که در شکل‌های بالا نیز دیده می‌شود، نتایج آن تفاوت زیادی با داده‌های آزمایشگاهی دارد.

Table 3 Summary of the equations of total resistance for cake filtration mechanism and standard blocking mechanism.

Mechanism	Model standard error	Fit parameter values
Cake filtration	1.99×10^{-1}	$K_c = 9.73 \times 10^7 \text{ s.m}^{-2}$ (50 kPa)
	5.49×10^{-1}	$K_c = 5.09 \times 10^7 \text{ s.m}^{-2}$ (150 kPa)
	4.89×10^{-1}	$K_c = 1.66 \times 10^7 \text{ s.m}^{-2}$ (200 kPa)
	5.50×10^{-1}	$K_c = 1.29 \times 10^7 \text{ s.m}^{-2}$ (250 kPa)
Standard blocking	4.90×10^{-1}	$K_s = 1.93 \times 10^2 \text{ m}^{-1}$ (50 kPa)
	9.33×10^{-1}	$K_s = 1.36 \times 10^2 \text{ m}^{-1}$ (150 kPa)
	8.00×10^{-1}	$K_s = 7.83 \times 10^1 \text{ m}^{-1}$ (200 kPa)
	8.88×10^{-1}	$K_s = 6.85 \times 10^1 \text{ m}^{-1}$ (250 kPa)

دهیم. چهار مکانیسم اصلی برای گرفتگی وجود دارند که پژوهشگرانی بر اساس آنها مدل‌های مکانیسمی را ارائه داده اند [۱۳]. این مدل‌های مکانیسمی با داده‌های آزمایشگاهی سنجیده و نتایج در نرم‌افزار CurveExpert Professional کشیده شد

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش تلاش شد تا مدل‌های مکانیسمی رایج در گرفتگی غشاها را نام برده و اصول مدل‌سازی آنها را توضیح

Separation and Purification Technology, 40: 155-162.

[4] Tkacik, G., Goddard, P., Kools, W., Satav, N., 2014. Ultrafiltration membranes and methods of making, US Patent, 9010546, 20.

[5] Baker, R. W., 2004. Membrane technology and application, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 538.

[6] Call, C. J., Shekarriz, A., Powell, M., Hong, S. H., Beckius, R., Merrill, E., 2003. Method and apparatus for water purification, US Patent, 6623603, 19.

[7] Faridirad, F., Zourmand, Z., Kasiri, N., Kazemi Moghaddam, M., Mohammadi, T., 2014. Modeling of suspension fouling in nanofiltration, Journal of Desalination, 346: 80-90.

[8] Rezakazemi, M., Niazi, Z., Mirfendereski, M., Shirazian, S., Mohammadi, T., Pak, A., 2011. CFD simulation of natural gas sweetening in a gas-liquid hollow-fiber membrane contactor, Chemical Engineering Journal, 168: 1217-1226.

[9] Marcos, B., Moresoli, C., Skorepova, J., Vaughan, B., 2009. CFD modeling of a transient hollow fiber ultrafiltration system for protein concentration, Journal of Membrane Science, 337: 136-144.

[10] Razavi, M. A., Mortazavi, A., Mousavi, M., 2003. Dynamic modeling of milk ultrafiltration by artificial neural network, Journal of Membrane Science, 220: 47-58.

[11] Grace, H. P., 1956. Structure and performance of filter media, AIChE Journal, 2: 307-315.

[12] Hermia, J., 1982. Constant pressure blocking filtration laws: application to power-law non-Newtonian fluids, Journal of Chemical Engineering Research and Design, 60: 183-187.

[13] Bolton, G., Lacasse, D., Kuriyel, R., 2006. Combined models of membrane fouling: development and application to microfiltration and ultrafiltration of biological fluids, Journal of Membrane Science, 277: 75-84.

و ارائه گردید. از میان این مدل‌های مکانیسمی مدل مکانیسمی جداسازی کیک بهتر از دیگر مدل‌ها با داده‌های آزمایشگاهی برازش داشت و مدل مکانیسمی گرفتگی استاندارد به خوبی توانایی پیشگویی داده‌ها را نداشت و با داده‌های آزمایشگاهی فاصله بسیار زیادی نشان داد. در مجموع، نتایج نشان داد که با توجه به فرض‌های محدود کننده در مدل گرفتگی استاندارد، این مدل مدلی ناکارآمد برای پیشگویی کاهش شار در فرآیند اولترافیلتراسیون شیر کم‌چرب است. مکانیسم اصلی گرفتگی در فرآیند تغلیظ شیر مکانیسم کیک می‌باشد که این امر از نمودارها نیز به روشنی پیداست. در دقایق آغازین فرآیند تغلیظ شیر، پروتئین‌ها و چربی‌ها که مولکول‌های بزرگی هستند همراه آب به سوی سطح غشا حرکت می‌کنند. این مولکول‌ها به صورت لایه کیکی بر روی سطح غشا می‌نشینند و مقاومتی اضافی بر سر راه جریان پدید می‌آورند که باعث کاهش شار با گذشت زمان می‌شوند. آنچه که از نتایج به دست آمد نشان داد که مدل مکانیسمی لایه کیک به خوبی توانایی پیشگویی کاهش شار را دارد. گمان می‌رود که این مدل به همراه مدل گرفتگی میانی، مدلی بسیار کارآمد برای پیش‌بینی کاهش شار در فرآیند تغلیظ شیر باشد.

۵- منابع

[1] Canizares, P., Perez, A., Camarillo, R., 2002. Recovery of heavy metals by means of ultrafiltration with water-soluble polymers: calculation of design parameters, Journal of Desalination, 144: 279-285.

[2] Chaufer, B., Deratani, A., 1988. Removal of metal ions by complexation-ultrafiltration using water-soluble macromolecules: Perspective of application to wastewater treatment, Journal of Nuclear and Chemical Waste Management, 8: 175-187.

[3] Alpatova, A., Verbych, S., Bryk, M., Nigmatullin, R., Hilal, N., 2004. Ultrafiltration of water containing natural organic matter: heavy metal removing in the hybrid complexation-ultrafiltration process, Journal of

Modeling of membrane fouling in ultrafiltration of skim milk

Amiri-Rigi, Z. ¹, Kazemimoghaddam, M. ^{2*}

1. MSc Graduated Student, Department of Chemical Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Malek-Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

(Received: 2016/11/01 Accepted: 2017/06/24)

Many models are proposed to predict flux decline in membrane ultrafiltration, but since these models have limiting assumptions, they are not applicable to all solutions. The present study modeled fouling in skim milk concentration process using proposed equations for the main mechanisms of fouling, including complete blocking mechanism, intermediate blocking mechanism, standard blocking mechanism and cake filtration mechanism. These models then were compared with experimental data at 50, 100, 150, 200 and 250 kPa trans-membrane pressures to investigate the effect of trans-membrane pressure on flux decline. Based on the results obtained here, it was found that predictions of cake filtration model were in good agreement with experimental data, while those of standard blocking model were in poor agreement. Complete blocking mechanism was not capable of predicting flux data using CurveExpert Professional. With decreasing trans-membrane pressure, the differences between experimental data and models decreased. The results also showed that the second mechanism responsible for flux decline was intermediate blocking model. In fact, cake filtration mechanism and intermediate blocking mechanism are the two main mechanisms responsible for fouling in skim milk concentration process. Moreover, the results obtained from modeling of resistance showed that the cake layer resistance was the main resistance to flow, which was in accordance with what we had expected from accumulation of protein and fat molecules on the surface of the membrane. All in all, the cake filtration mechanism is the main mechanism for predicting flux decline, and it is expected that this model in combination with intermediate blocking model, would result in the best prediction of fouling phenomena in milk concentration process.

Keywords: Fouling, Milk, Ultrafiltration, Modeling

* Corresponding Author E-Mail Address: mzkazemi@mut.ac.ir