

## مدل سازی فرآیند جداسازی کافئین از آب توسط غشاء، با استفاده از روش المان محدود

سعید شیرازیان<sup>۱</sup>، اعظم مرجانی<sup>۲</sup>، عبدالرضا مقدسی<sup>۳\*</sup>، صادق مرادی<sup>۳</sup>

۱. کارشناس مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اراک

۲. مربی شیمی کاربردی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اراک

۳. استادیار مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک (A-moghadassi@araku.ac.ir)\*

### چکیده

در این مقاله به بررسی شبیه‌سازی عددی فرآیند جداسازی مایعات در تماس دهنده‌های غشائی الیاف توخالی با استفاده از دینامیک سیالات محاسباتی پرداخته شده است. شبیه‌سازی‌های انجام شده بر مبنای حل معادلات بقا برای جزء منتقل شونده در تماس‌دهنده غشائی می‌باشد. شبیه‌سازی برای فرآیند جداسازی کافئین از آب توسط دی اکسیدکربن زیر بحرانی در یک مدول غشائی ۳ الیافی انجام گرفت. نتایج شبیه‌سازی با داده‌های آزمایشگاهی بدست‌آمده از مراجع مقایسه شدند تا دقت شبیه‌سازی بررسی شود. مقادیر محاسبه‌شده برای درصد جداسازی کافئین، مقدار انحراف متوسط ۱۳ درصد را با مقادیر آزمایشگاهی نشان داد. اثرات خواص فیزیکی غشاء بر روی میزان جداسازی مورد بررسی قرار گرفت تا شرایط مناسب برای جداسازی تعیین گردد. نتایج شبیه‌سازی نشان داد که پارامترهای فیزیکی غشاء مانند نسبت تخلخل به پیچش و قطر داخلی الیاف، اثرات قابل توجهی را بر روی درصد جداسازی کافئین دارند.

### مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله :

دریافت ۲ اردیبهشت ۱۳۸۸

دریافت پس از اصلاحات ۱۰ اسفند ۱۳۸۸

پذیرش نهایی ۸ خرداد ۱۳۸۹

کلمات کلیدی :

غشاء

کافئین

جداسازی

شبیه‌سازی عددی

المان محدود

دینامیک سیالات محاسباتی

304.15 K)، غیر سمی و ارزان بودن. این ویژگی های دی اکسید کربن موجب شده است که در اکثر فرآیندهای استخراج مایعات از دی اکسید کربن فوق بحرانی به عنوان حلال استفاده گردد.

علیرغم ویژگی های منحصر بفرد این تماس دهنده ها، مطالعات کمی روی این تماس دهنده ها صورت گرفته است. Sims و Robinson [۳] استخراج کافئین از آب توسط دی اکسید کربن زیر بحرانی را در یک تماس دهنده غشائی الیاف توخالی بصورت آزمایشگاهی مطالعه کردند. آنها اثرات پارامترهای فرآیندی را بر روی بازده استخراج بصورت آزمایشگاهی در یک غشاء از جنس پلی پروپیلن بررسی کردند. Bothun و همکارانش [۴] جداسازی محصولات تخمیر از آب که شامل اتانول و استن بود بوسیله دی اکسید کربن و پروپان بحرانی بصورت آزمایشگاهی مطالعه کردند. Gabelman و همکارانش [۵] استخراج ایزوپروپانول از آب را توسط دی اکسید کربن فوق بحرانی بصورت آزمایشگاهی و تئوری مطالعه کردند و یک مدل انتقال جرم را برای شبیه سازی این فرآیند ارائه کردند. مدل آنها تا حدودی قادر به پیش بینی فرآیند جداسازی بود اما درصد خطای آن بالا بود زیرا فرضیات ساده کننده زیادی را شامل بود. Bocquet و همکارانش [۶] مدلی را توسعه دادند که قادر به پیشگویی این فرآیند بود. این مدل برای فرآیند استخراج با دی اکسید کربن زیر بحرانی بکار گرفته شد و کل تماس دهنده غشائی را به عنوان حجم کنترل در نظر میگرفت و سپس به المانهای کوچکتر تقسیم می شد و برای هر المان موازنه جرم نوشته می شد. Estay و همکارانش [۷] یک مدل انتقال جرم یک بعدی را برای شبیه سازی جداسازی اتانول و استن از آب توسعه دادند. مدل آنها بر اساس مقاومتهای سری انتقال جرم بود که کل سیستم تماس دهنده را به عنوان سیستم در نظر می گرفتند که دارای سه مقاومت انتقال جرم بصورت سری به ترتیب در فازهای مایع، غشاء و گاز بود. آنها پیش گویی های مدل را با نتایج آزمایشگاهی

فرآیند جداسازی مایعات با استفاده از تماس دهنده های غشائی در سالهای اخیر مورد توجه زیادی قرار گرفته است. در این فرآیند، غشاء به عنوان یک مانع فیزیکی بین دو فاز عمل می کند و هیچ انتخابگری برای اجزاء ایجاد نمی کند. از میان همه مدوله های غشائی که برای فرآیندهای جداسازی بکار می روند، مدول غشائی الیاف توخالی<sup>۱</sup> ویژگی های منحصر بفردی را دارا می باشد که می توان به این موارد اشاره کرد: نسبت سطح تماس در واحد حجم بالا، تماس بین دو فاز بدون پخش یک فاز در فاز دیگر، هزینه های عملیاتی پائین، مشکلات خوردگی کم و سهولت دسترسی به فازهای جدا شده [۱]. در حقیقت می توان گفت که این تماس دهنده های غشائی، عملیات انتقال جرم بدون تماس مستقیم دو فاز را فراهم می کنند. بنابراین سرعتهای دو فاز بطور مستقل قابل کنترل بوده و پدیده هایی مانند طغیان و کف کردن که در سایر دستگاه های انتقال جرم مانند ستونهای جذب و تقطیر ایجاد می شود در این تماس دهنده ها ایجاد نمی گردد. این ویژگی های بسیار مهم، تماس دهنده های غشائی الیاف توخالی را به عنوان انتخاب اول در فرآیندهای جداسازی معرفی می کند.

تماس دهنده های غشائی الیاف توخالی کاربردهای بسیار گسترده ای را دارا می باشند از جمله در صنایع دارویی، صنایع غذایی، نمک زدایی از آبهای شور، تصفیه آب، شیرین سازی گاز و استخراج مایعات. یکی از کاربردهای بسیار مهم این تماس دهنده ها، استخراج مایعات با استفاده از سیالات فوق بحرانی می باشد. سیالات فوق بحرانی بدلیل داشتن دانسیته و گرانشی بالا، به عنوان یک حلال استخراجی بسیار مناسب برای استخراج مایعات می باشند [۲]. از بین تمام سیالات فوق بحرانی که به عنوان حلال استخراجی می توان به کار برد، دی اکسید کربن ویژگی های مناسبی را دارا می باشد مانند: دما و فشار بحرانی پایین ( 7.38 MPa، )

<sup>1</sup> Hollow-fiber membrane module

معادلات حاکم را حل کردند. مقایسه نتایج شبیه سازی آنها با داده های آزمایشگاهی نشان داد که مدل آنها از دقت بسیار بالایی در شبیه سازی غشاء های گاز-مایع برخوردار بود.

Kieffer و همکارانش [۱۰] روش دینامیک سیالات محاسباتی را برای شبیه سازی تماس دهنده های غشائی مایع-مایع به کار گرفتند. مدل آن ها بر مبنای حل معادلات پیوستگی برای سمت فیبر تماس دهنده بود و می توانست سیستم های دارای واکنش شیمیایی را نیز بررسی کند. نتایج مدل سازی آن ها نشان داد که ناحیه ای که واکنش در آن صورت می گیرد بسیار نازک و در حد میکرومتر می باشد و تغییرات غلظت در این ناحیه بیشتر از سایر نقاط تماس دهنده می باشد. Younas و همکارانش [۱۱] یک مدل دینامیکی را برای استخراج ترکیبات معطر از محلول های آبی در تماس دهنده های غشائی الیاف توخالی ارائه دادند. سیستم غشائی آن ها بصورت پیوسته و بازگشتی عمل می نمود و مدل ارائه شده قادر بود که غلظت ماده جدا شونده را در لحاظ مختلف محاسبه کند. آن ها از ضرایب انتقال جرم برای تعیین میزان شار انتقال جرم استفاده نمودند. Lee و همکارانش [۱۲] استخراج استیک اسید را با استفاده از حلال های آمین مطالعه کردند. آن ها از تماس دهنده غشائی الیاف توخالی برای تماس بین دو فاز شامل محصولات تخمیر حاوی استیک اسید و حلال شامل آمین استفاده نمودند. مدلی بر مبنای مقاومت های سری انتقال جرم برای تعیین میزان جداسازی را توسعه دادند. با مدل ارائه شده توانستند غلظت ناپایدار خوراک و حلال را در زمان های مختلف در تماس دهنده تعیین کنند.

این مقاله یک شبیه سازی عددی با استفاده از دینامیک سیالات محاسباتی برای فرآیند جداسازی مایعات با استفاده از سیال زیر بحرانی در یک تماس دهنده غشائی الیاف توخالی را نشان می دهد. هدف از شبیه سازی، تعیین توزیع غلظت جزء منتقل شونده (حل شونده) در تماس دهنده می باشد. با استفاده از توزیع غلظت جزء حل شونده، میزان جداسازی بدست می آید و

برای استخراج اتانول و استن از آب مقایسه کردند که برای اتانول درصدخطا ۳۶/۳ درصد و برای استن ۶/۷۵ درصد بدست آمد.

تمام مدلهایی که برای شبیه سازی فرآیند جداسازی مایعات در تماس دهنده های غشائی ارائه شده اند بر مبنای موازنه جرم برای تماس دهنده و استفاده از ضرایب انتقال جرم می باشد که عمدتاً این ضرایب بصورت عملی و آزمایشگاهی تعیین می شوند. دینامیک سیالات محاسباتی روشی جدید و دقیق برای توصیف انتقال جرم و هیدرودینامیک سیالات در سیستمهای غشائی می باشد. در این روش ابتدا معادلات بقای حاکم بر سیستم که شامل معادلات پیوستگی، انرژی و مومنتوم می باشد تعیین می شود و سپس با روش عددی مناسب حل می شود. روشهای عددی شامل ۲ روش المان محدود، حجم محدود و اختلاف محدود می باشد. دینامیک سیالات محاسباتی اخیراً برای شبیه سازی فرآیندهای غشائی مورد توجه قرار گرفته است. این روش تاکنون عمدتاً برای شبیه سازی فرآیندهای غشائی شامل میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون، نانوفیلتراسیون، جداسازی گاز و اسمز معکوس بکار گرفته شده است. Al-Marzouqi و همکارانش [۸] یک مدل انتقال جرم دو بعدی را برای شبیه سازی فرآیند جداسازی گاز در غشاء الیاف توخالی ارائه کردند. اساس کار آنها بر مبنای روش دینامیک سیالات محاسباتی انتقال جرم بود. آنها نتایج شبیه سازی را با داده های آزمایشگاهی مقایسه کردند تا دقت مدل را تعیین کنند. مدل آنها از دقت بالایی برخوردار بود. Shirazian و همکارانش [۹] با استفاده از روش دینامیک سیالات محاسباتی، تماس دهنده های غشائی الیاف توخالی را برای تماس گاز-مایع شبیه سازی کردند. شبیه سازی آنها بر اساس دینامیک سیالات محاسباتی انتقال جرم و مومنتوم برای هر دو فاز گاز و مایع در تماس دهنده بود. آنها معادلات بقای جرم و مومنتوم را برای فاز گاز و مایع داخل تماس دهنده بدست آوردند و سپس با روش عددی المان محدود،

کربن زیر بحرانی) در خلاف جهت خوراک وارد قسمت پوسته می شود ( $Z=L$ ). جزء حل شونده (کافئین) بدلیل اختلاف غلظت از فاز مایع عبور کرده و پس از نفوذ از غشاء وارد فاز گاز شده و بدین ترتیب از خوراک مایع حذف می شود.

مدل انتقال جرم با فرضیات زیر در نظر گرفته می شود:

۱- شرایط حالت پایدار و دما ثابت

۲- تعادل در مرز گاز-مایع در نظر گرفته می شود

۳- در قسمتهای غیر متخلخل غشاء هیچ انتقال جرمی صورت نمی گیرد

۴- سیالات غیر قابل امتزاج هستند

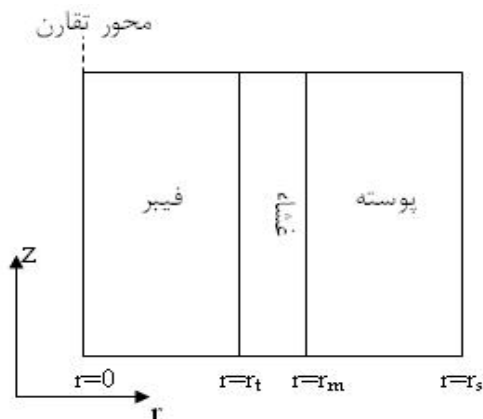
۵- قانون هنری برای تعادل گاز-مایع در نظر گرفته می شود

۶- جریان سیال داخل تماس دهنده آرام می باشد

معادله پیوستگی برای هر جزء منتقل شونده در یک سیستم انتقال جرم بصورت زیر می باشد [۱۳]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -(\nabla \cdot C_i V) - (\nabla \cdot J_i) + R_i \quad (1)$$

در این معادله  $C_i$ ،  $J_i$ ،  $R_i$ ،  $V$  و  $t$  بترتیب عبارتند از غلظت، شار نفوذی، نرخ واکنش جزء  $i$ ، سرعت و زمان. معادله پیوستگی (معادله ۱) در حالت پایدار و بدون واکنش شیمیایی برای تماس دهنده غشائی در نظر گرفته می شود. همچنین معادلات در مختصات استوانه ای می باشند و از قانون نفوذ فیک برای شار نفوذی استفاده می شود.



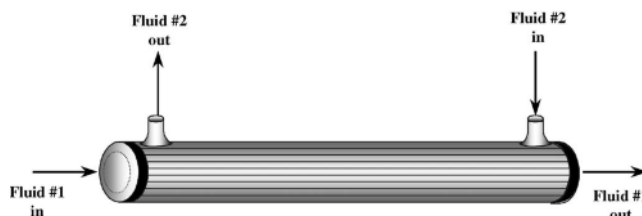
شکل (۲): دامنه مدل (تقارن محوری)

سپس میزان جداسازی تئوری بدست آمده با مقادیر آزمایشگاهی گزارش شده در مراجع مقایسه می شود تا دقت شبیه سازی تعیین گردد. معادلات پیوستگی برای دو فاز مایع (خوراک) و گاز (حلال) بدست می آید. برای توزیع سرعت داخل الیاف توخالی از معادله سهموی استفاده می شود و توزیع سرعت خارج الیاف توسط معادله Happel تعیین می شود.

## ۲- تئوری

### ۲-۱- معادلات انتقال جرم

تماس دهنده های غشائی الیاف توخالی دارای ساختاری شبیه به مبدلهای حرارتی پوسته-لوله می باشند. در تماس دهنده های گاز-مایع، یک سیال وارد فیبر می شود و سیال دیگر در خلاف جهت سیال اول از قسمت پوسته عبور می کند. داخل تماس دهنده، الیاف زیادی قرار گرفته که عملیات جداسازی توسط این الیاف صورت می گیرد. شکل (۱) نمونه ای از این نوع تماس دهنده را نشان می دهد.



شکل (۱): تماس دهنده غشائی الیاف توخالی گاز-مایع [۵]

برای شبیه سازی این فرآیند، الیافی توخالی را به عنوان دامنه مدل در نظر می گیریم و معادلات برای این الیاف بدست می آیند. شکل (۲) دامنه مدل را برای الیاف توخالی نشان می دهد. همانطور که از شکل مشخص است مختصات استوانه ای و تقارن محوری برای دامنه مدل و معادلات در نظر گرفته شده است. تغییرات در دو جهت محوری و شعاعی در نظر گرفته می شوند. بنابراین، دامنه مدل شامل ۳ قسمت می باشد: فیبر، غشاء و پوسته. خوراک مایع (محلول آبی کافئین) وارد قسمت فیبر می شود ( $Z=0$ ) و حلال استخراجی (دی اکسید

$$r = 0, \quad \frac{\partial C_{Solute}}{\partial r} = 0 \quad (\text{شرط تقارن}) \quad (۷)$$

در این معادلات،  $m$  حلالیت فیزیکی جزء حل شونده (کافئین) در حلال (دی اکسید کربن زیربحرانی) می باشد. شرایط مرزی برای قسمت غشاء بصورت زیر می باشند:

$$r = r_m, \quad C_{Solute} = C_{Solute-shell} \quad (۸)$$

$$r = r_t, \quad C_{Solute} = m \times C_{Solute-fiber} \quad (۹)$$

شرایط مرزی برای قسمت پوسته که حلال جریان دارد نیز بصورت زیر می باشند:

$$z = L, \quad C_{Solute} = 0 \quad (۱۰)$$

$$r = r_s, \quad \frac{\partial C_{Solute}}{\partial r} = 0 \quad (\text{شرط تقارن}) \quad (۱۱)$$

$$r = r_m, \quad C_{Solute} = C_{Solute-membrane} \quad (۱۲)$$

معادلات انتقال جرم برای هر ۳ قسمت تماس دهنده شامل فیبر، غشاء و پوسته بصورت بدون بعد و با شرایط مرزی ارائه شده با استفاده از نرم افزار COMSOL که از روش عددی المان محدود برای حل معادلات دیفرانسیل استفاده می کند حل گردید. برای حل عددی معادلات، ابتدا باید دامنه مدل شبکه بندی گردد. نرم افزار COMSOL شبکه هایی بصورت سه ضلعی ایجاد میکند. شکل (۳) این شبکه بندی را نشان می دهد. تعداد کل شبکه ها برابر ۱۰۳۲۵ می باشد. در نقاطی که گرادیان غلظت حل شونده بیشتر است، تعداد شبکه ها کوچکتر می باشد.

برای تعیین تعداد شبکه های بهینه، نرم افزار COMSOL از یک تابع تحت عنوان Adaptive Mesh Solver استفاده می کند. این تابع تعداد شبکه ها را به حداقل می رساند و در نقاطی از دامنه که گرادیان غلظت بالا می باشد از یک ضریب برای کاهش یکنواخت اندازه شبکه ها استفاده می کند. این تابع برای مسائل ساکن غیرخطی<sup>۲</sup> یا مقادیر ویژه<sup>۳</sup> مناسب می باشد. همچنین این

توزیع سرعت سیال داخل الیاف (خوراک مایع) توسط معادله سهموی تعیین می گردد [۱۳]:

$$V_{Z-fiber} = 2u \left[ 1 - \left( \frac{r}{r_t} \right)^2 \right] \quad (۲)$$

در این معادله  $u$  سرعت متوسط سیال داخل فیبر می باشد.

برای توزیع سرعت در قسمت پوسته از مدل سطح آزاد Happel استفاده می شود [۱۴]. این مدل بطور گسترده برای توزیع سرعت در تماس دهنده های غشائی به کار می رود. معادله Happel بصورت زیر نوشته می شود:

$$V_{z-shell} = 2u \left[ 1 - \left( \frac{r_m}{r_s} \right)^2 \right] \times \frac{(r/r_s)^2 - (r_m/r_s)^2 + 2 \ln(r_m/r)}{3 + (r_m/r_s)^4 - 4(r_m/r_s)^2 + 4 \ln(r_m/r_s)} \quad (۳)$$

در این معادله  $u$  سرعت متوسط سیال داخل پوسته،  $r_m$  شعاع خارجی فیبر و  $r_s$  شعاع پوسته یا شعاع سطح آزاد می باشد که بوسیله معادله زیر تعیین می شود [۱۴]:

$$r_s = \left( \frac{1}{1-\phi} \right)^{1/2} r_m \quad (۴)$$

در این معادله،  $\phi$  جزء حجم خالی تماس دهنده می باشد.

در قسمت غشاء، مکانیزم انتقال جرم فقط نفوذ در نظر گرفته می شود و سرعت در این قسمت صفر می باشد.

## ۲-۲- شرایط مرزی معادلات

شرایط مرزی برای قسمت فیبر عبارتند از:

$$z = 0, \quad C_{Solute} = C_0 \quad (۵)$$

$$r = r_t, \quad C_{Solute} = C_{Solute-membrane} / m \quad (۶)$$

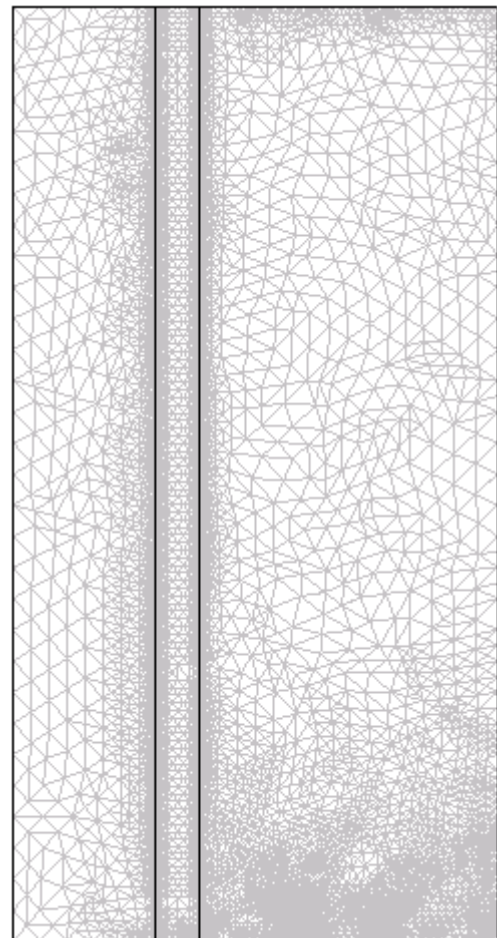
<sup>2</sup>Stationary nonlinear

<sup>3</sup>Eigen value

آن‌ها از یک تماس دهنده غشائی الیاف توخالی برای جداسازی کافئین استفاده نمودند. تماس دهنده آن‌ها شامل ۳ عدد از الیاف توخالی بود. جریان‌ها بصورت موازی با یکدیگر تماس داده می‌شوند. به این ترتیب که محلول آبی کافئین از داخل فیبر و حلال از سمت پوسته و در خلاف جهت خوراک وارد تماس دهنده می‌گردد. در مدل سازی فرآیند نیز مشخصات سیستم آزمایشگاهی مورد استفاده قرار گرفت تا امکان مقایسه با نتایج آزمایشگاهی فراهم گردد. در حقیقت مدل ارائه شده برای شبیه سازی تماس دهنده های غشائی که دو فاز سیال با یکدیگر تماس داده می‌شوند مورد استفاده قرار می‌گیرد. طول و قطر الیاف در حقیقت هندسه مساله را تعیین می‌کند (شکل ۳). در شکل ۳، طول و قطر داخلی و خارجی الیاف برای ترسیم هندسه مساله مورد استفاده قرار گرفته است که از جدول (۱) بدست آمده است. فاکتور پیچش و تخلخل ارائه شده در جدول (۱) برای محاسبه ضریب نفوذ موثر داخل غشاء مورد استفاده قرار گرفت. غلظت ورودی حل شونده نیز شرط مرزی ورودی در معادلات غلظت را تعیین می‌کند (۱ درصد). بنابراین کلیه اطلاعات مورد استفاده در شبیه سازی منطبق با مقادیر آزمایشگاهی مورد استفاده توسط Robinson و همکارانش [۲] می‌باشد.

مقایسه بین مقادیر محاسبه شده برای میزان استخراج کافئین با مقادیر تجربی در جدول (۲) آمده است. مقادیر برای اعداد رینولدز مختلف فاز گاز و مایع محاسبه شده اند. با افزایش عدد رینولدز خوراک که معادل با افزایش شدت جریان خوراک می‌باشد، میزان جداسازی کافئین کاهش می‌یابد. افزایش شدت جریان خوراک، میزان زمان اقامت فاز مایع در تماس دهنده را کاهش می‌دهد که موجب کاهش میزان جداسازی کافئین می‌شود. نتایج جدول و مقایسه نشان می‌دهد که در صد متوسط خطای شبیه سازی برابر ۱۳ درصد می‌باشد که بیانگر این است که مدل ارائه شده تطابق خوبی با داده های آزمایشگاهی را دارا می‌باشد.

نرم افزار برای مسائل ۲ بعدی از شبکه های غیر ساختاری<sup>۴</sup> استفاده می‌کند. این شبکه ها بر مبنای الگوریتم Delaunay تهیه می‌گردند.



شکل (۳): شبکه بندی غشاء الیاف توخالی در فرآیند جداسازی کافئین. تعداد کل شبکه ها برابر ۱۰۳۲۵ می‌باشد.

### ۳- ارائه نتایج و تحلیل یافته ها

#### ۳-۱- اعتبار سنجی نتایج شبیه سازی

برای اینکه دقت شبیه سازی را بسنجیم، نتایج حاصل از شبیه سازی با داده های آزمایشگاهی گزارش شده در مراجع برای استخراج کافئین از آب توسط دی اکسید کربن زیر بحرانی مقایسه گردید. جدول (۱) مشخصات سیستم آزمایشگاهی Robinson و همکارانش [۲] را نشان می‌دهد که برای جداسازی کافئین از آب صورت گرفته است.

<sup>4</sup> Unstructured mesh

۰/۰۵ تا ۰/۵ افزایش می یابد. نسبت تخلخل به پیچش بطور مستقیم بر روی مقاومت انتقال جرم در غشاء تأثیر می گذارد. هنگامی که این نسبت افزایش می یابد ضریب انتقال جرم در غشاء افزایش می یابد و مقاومت غشاء کاهش می یابد زیرا مقاومت غشاء رابطه مستقیم با میزان پیچش دارد.

ضریب نفوذ موثر داخل غشاء از رابطه (A-4) تعیین می گردد (به بخش پیوست مراجعه گردد). این ضریب نفوذ تابع میزان تخلخل و پیچش غشاء می باشد. با افزایش این مقدار، ضریب نفوذ موثر افزایش می یابد و میزان انتقال جرم داخل غشاء را افزایش می دهد که این نیز به نوبه خود میزان جداسازی را بالا می برد. بنابراین با کاهش مقاومت غشاء، مقاومت کل در برابر انتقال جرم کافئین کاهش می یابد و میزان جداسازی آن افزایش پیدا می کند. برای بکار بردن این تغییرات در معادلات مدل، برای هر افزایش در نسبت تخلخل به پیچش، یک ضریب نفوذ موثر در غشاء با استفاده از معادله (A-4) تعیین می گردد و سپس این ضریب نفوذ در معادله پیوستگی (معادله ۱) اعمال می گردد و درصد استخراج جدید تعیین می گردد. ضریب نفوذ موثر در معادله (۱) در حقیقت بر روی میزان شار نفوذی ( $J_i$ ) تأثیر می گذارد که از قانون فیک محاسبه می گردد.

هرچند که نسبت تخلخل به پیچش اثر قابل توجهی بر روی میزان جداسازی کافئین دارد اما در حالت کلی میزان استخراج این ماده بسیار پایین می باشد که بعلت پایین بودن مقدار حلالیت کافئین در حلال ( $m$ ) می باشد. در این محاسبات، درصد استخراج کافئین توسط معادله زیر بدست آمده است:

$$\text{درصد استخراج} = 100 \left( 1 - \frac{C_{outlet}}{C_{inlet}} \right) \quad (13)$$

جدول (۱): مشخصات غشاء الیاف توخالی آزمایشات Robinson و همکارانش برای استخراج کافئین از آب

Characteristic	Value
Type of membrane	Polypropylene
Porosity	0.75
Tortuosity	2
Pore diameter ( $\mu\text{m}$ )	0.2
Number of fibers	3
Fiber length (mm)	406.4
Inner diameter of fiber (mm)	0.6
Outer diameter of fiber (mm)	1.00
Inner diameter of module (mm)	12.7
Temperature (K)	298
Pressure (bars)	96.5
Inlet solute concentration (%)	1

جدول (۲): مقایسه بین مقادیر محاسبه شده و مقادیر آزمایشگاهی برای میزان استخراج کافئین از آب

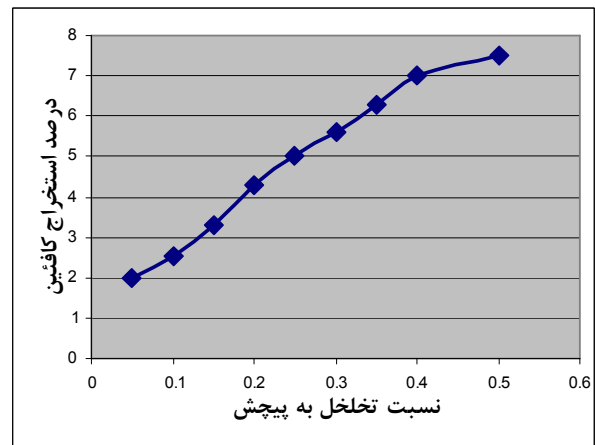
Feed Reynolds number	30	100	100
Solvent Reynolds number	212	229	432
Experimental extracted caffeine (mg)	53.2	24.5	14.6
Simulated extracted caffeine (mg)	59.3	28.6	16.2
Deviation (%)	11.5	16.7	10.9
Average deviation (%)	13.0		

### ۳-۲- اثرات خواص فیزیکی غشاء بر روی درصد استخراج کافئین

#### ۳-۲-۱- اثر نسبت تخلخل به پیچش بر روی میزان جداسازی کافئین

برای اینکه اثر میزان تخلخل و پیچش غشاء را بر روی میزان جداسازی کافئین بررسی کنیم، تغییرات نسبت تخلخل به پیچش بین ۰/۰۵ تا ۰/۵ بر روی درصد جداسازی کافئین محاسبه گردید. این مقادیر متناسب با غشاءهای رایج صنعتی که دارای تخلخلی بین ۰/۱۵ و ۰/۷۵ و پیچش بین ۲ تا ۳ هستند می باشند. شکل (۴) اثرات نسبت تخلخل به پیچش را بر روی درصد جداسازی کافئین نشان می دهد. درصد استخراج کافئین ۲/۷ برابر می شود وقتی که نسبت تخلخل به پیچش از

بر روی عبارت جابجایی در معادله (۱) تاثیر می گذارد. عبارت اول در معادله (۱) ترم جابجایی می باشد که تابع سرعت سیال می باشد. شدت جریان دو فاز ورودی به تماس دهنده، مشخص و ثابت می باشد. در هر مرحله با افزایش قطر داخلی الیاف و با ثابت بودن ضخامت غشاء، سطح مقطع جریان عبوری از غشاء تعیین می شود و با تقسیم شدت جریان به سطح مقطع، سرعت خطی جریان ها محاسبه می شود. سرعت خطی جریان های ورودی در توزیع های سرعت دو فاز (معادلات ۲ و ۳) وارد می شود (۱۱) و در معادله پیوستگی (معادله ۱) جایگزین شده و غلظت خروجی و سپس درصد جداسازی تعیین می شود.

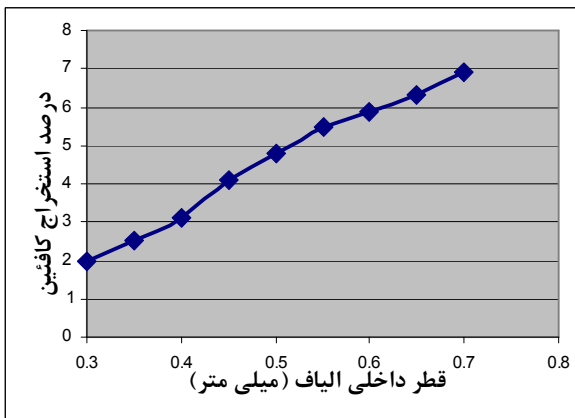


شکل (۴): اثر نسبت تخلخل به پیچش بر روی درصد استخراج کافئین. شدت جریان خوراک=۲ میلی لیتر بر دقیقه، شدت جریان حلال=۱۰ میلی لیتر بر دقیقه.

### ۳-۲-۲- اثر قطر داخلی الیاف

اثر قطر داخلی الیاف بر روی میزان جداسازی کافئین در شبیه سازی ها مورد بررسی قرار گرفت. برای اینکه ضخامت غشاء ثابت بماند، قطر داخلی و خارجی الیاف همزمان تغییر یافت. همچنین لازم به ذکر است که شدت جریان فاز مایع ثابت نگه داشته می شود. این بدان معنی است که وقتی قطر داخلی الیاف افزایش می یابد سرعت فاز مایع کاهش می یابد. در حقیقت تغییر قطر با ثابت نگه داشتن ضخامت، بر روی هیدرودینامیک فرآیند اثر می گذارد و مقاومت انتقال جرم در فاز مایع و گاز را کاهش می دهد. شکل (۵) اثرات افزایش قطر داخلی الیاف را بر روی درصد جداسازی کافئین نشان می دهد. در این نمودار، قطر داخلی الیاف از ۰/۳ تا ۰/۷ افزایش می یابد در حالیکه ضخامت غشاء در ۰/۲ میلی متر ثابت نگه داشته می شود. با این افزایش قطر داخلی، میزان درصد جداسازی ۳/۳ برابر افزایش می یابد. افزایش قطر داخلی الیاف در حالیکه شدت جریان ثابت نگه داشته می شود، میزان سرعت فاز مایع را کاهش می دهد. با کاهش سرعت فاز مایع، زمان اقامت این فاز در تماس دهنده افزایش یافته و مدت زمان تماس دو فاز افزایش می یابد که موجب افزایش میزان انتقال جرم کافئین و درصد جداسازی آن می شود.

این پارامتر نیز بر روی سرعت دوفاز یا به عبارتی



شکل (۵): اثر قطر داخلی الیاف بر روی درصد استخراج کافئین. شدت جریان خوراک=۲ میلی لیتر بر دقیقه، شدت جریان حلال=۱۰ میلی لیتر بر دقیقه.

### ۳-۳- توزیع غلظت کافئین در تماس دهنده غشائی

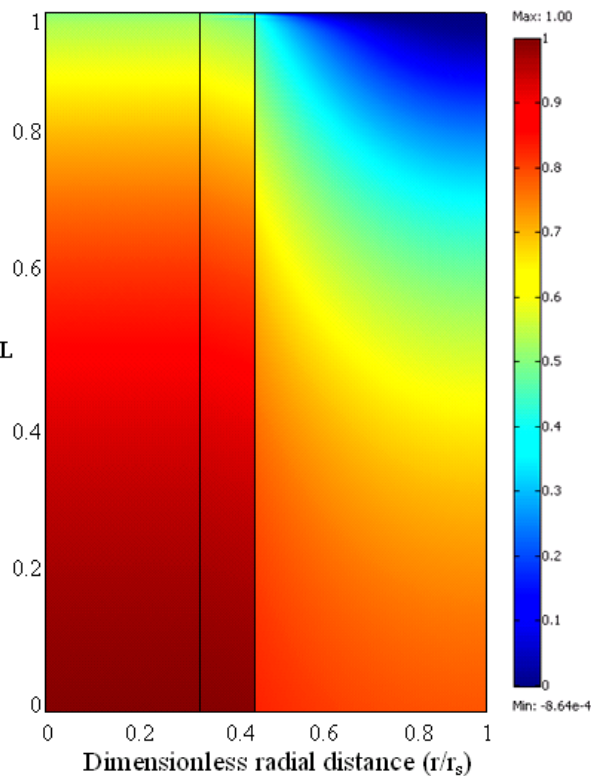
شکل (۶) توزیع غلظت کافئین در سه قسمت تماس دهنده غشائی شامل فیبر، غشاء و پوسته را نشان می دهد. توزیع غلظت از حل معادله پیوستگی برای کافئین در تماس دهنده بدست آمده است. کافئین از سمت فیبر (داخل الیاف) که غلظت آن حداکثر است ( $C_0$ ) وارد تماس دهنده می شود در حالیکه حلال (دی اکسید کربن زیر بحرانی) از قسمت پوسته، جایی که غلظت کافئین در آن صفر می باشد و در خلاف جهت خوراک وارد تماس



دهنده می شود. در طول حرکت خوراک داخل تماس دهنده، به دلیل اختلاف غلظت کافئین با قسمت غشاء و پوسته، کافئین به سمت پوسته و حلال انتقال می یابد و از خوراک آبی جدا می گردد.

دهنده غشائی ۳ الیافی صورت گرفت. نتایج شبیه سازی با داده های آزمایشگاهی گزارش شده در مراجع مقایسه شد تا دقت مدل بررسی شود. مقادیر محاسبه شده برای میزان استخراج کافئین به میزان متوسط ۱۳ درصد از نتایج تجربی اختلاف داشتند. اثر پارامترهای فیزیکی غشاء شامل نسبت تخلخل به پیچش و قطر داخلی الیاف بر روی میزان جداسازی کافئین بررسی شد. نتایج نشان داد که با افزایش نسبت تخلخل به پیچش، میزان درصد جداسازی کافئین افزایش می یابد، زیرا افزایش این نسبت، مقاومت انتقال جرم در فاز غشاء را کاهش می دهد که موجب افزایش انتقال جرم کافئین به داخل حلال می شود. همچنین افزایش قطر داخلی الیاف با ثابت نگه داشتن ضخامت غشاء و شدت جریان فاز مایع، میزان درصد جداسازی کافئین را افزایش می دهد، زیرا افزایش قطر داخلی (شدت جریان ثابت) موجب کاهش سرعت فاز مایع در تماس دهنده می شود که این کاهش سرعت، زمان اقامت فاز مایع داخل غشاء را افزایش داده و میزان انتقال جرم و درصد جداسازی کافئین را بالا می برد. نتایج این تحقیق نشان می دهد که مدل و روش عددی ارائه شده قادر به پیش گویی عملکرد فرآیند جداسازی مایعات در تماس دهنده های غشائی می باشد. همچنین این مدل می تواند سیستم هایی را که دارای واکنش شیمیایی در فاز مایع یا گاز می باشند شبیه سازی کرده و پارامترهای فرآیندی را بهینه کند.

دهنده می شود. در طول حرکت خوراک داخل تماس دهنده، به دلیل اختلاف غلظت کافئین با قسمت غشاء و پوسته، کافئین به سمت پوسته و حلال انتقال می یابد و از خوراک آبی جدا می گردد.



شکل (۶): توزیع غلظت کافئین ( $C/C_0$ ) در ۳ قسمت تماس دهنده غشائی. از چپ به راست به ترتیب: فیبر، غشاء و پوسته. شدت جریان خوراک = ۱ میلی لیتر بر دقیقه، شدت جریان حلال = ۲۰ میلی لیتر بر دقیقه.

## مراجع

- [1] A. Gabelman, S.T. Hwang, (1999), "Hollow fiber membrane contactors", *Journal of Membrane Science*, 159, 61-106.
- [2] G. Brunner, (1994), "*Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes*", Steinkopf, Darmstadt.
- [3] J.R. Robinson, M. Sims, (1996), "*Method and system for extracting a solute from a fluid using dense gas and a porous membrane*", U.S. Patent, 5490884-13.

## ۴- جمع بندی

در این مقاله یک مدل انتقال جرم دو بعدی برای شبیه سازی فرآیند جداسازی مایعات در تماس دهنده های غشائی الیاف توخالی ارائه شد. مدل ارائه شده بر مبنای حل معادلات بقا برای جزء حل شونده در دو فاز گاز و مایع در تماس دهنده غشائی می باشد. معادلات مدل با روش دینامیک سیالات محاسباتی و روش عددی المان محدود حل شد تا توزیع غلظت حل شونده داخل تماس دهنده بدست آید. شبیه سازی ها برای جداسازی کافئین از آب بوسیله دی اکسید کربن زیر بحرانی در یک تماس

- [12] Young Moo Lee, Jong Seok Kang, Sang Yong Nam, Chul Ho Choi, (2001), "Removal of acetic acid with amine extractants from fermentation broth using hydrophobic hollow fiber membrane contactor", *Journal of Separation Science and Technology*, 36(3), 457-471.
- [13] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, (1960), "*Transport Phenomena*", John Wiley & Sons, New York.
- [14] J. Happel, (1959), "Viscous flow relative to arrays of cylinders", *AIChE Journal*, 5, 174-177.
- [15] Y.D. Hsu, Y.P. Chen, (1998), "Correlation of the mutual diffusion coefficients of binary liquid mixtures", *Fluid Phase Equilib.* 152, 149-168.
- [16] R.H. Perry, D.W. Green, (1998)," *Perry's Chemical Engineers' Handbook*", McGraw- Hill.
- [4] G.D. Bothun, B.L. Knutson, H.J. Strobel, S.E. Nokes, E.A. Brignole, S. Diaz, (2003), "Compressed solvents for the extraction of fermentation products within a hollow fiber membrane contactor", *Journal of Supercritical Fluids*, 25, 119-134.
- [5] A. Gabelman, S.T. Hwang, W.B. Krantz, (2005), "Dense gas extraction using a hollow fiber membrane contactor: experimental results versus model predictions", *Journal of Membrane Science*, 257, 11-36.
- [6] S. Bocquet, J. Romero, J. Sanchez, G.M. Rios, (2007), "Membrane contactors for the extraction process with subcritical carbon dioxide or propane: Simulation of the influence of operating parameters", *Journal of Supercritical Fluids*, 41 246-256.
- [7] H. Estay, S. Bocquet, J. Romero, J. Sanchez, G.M. Rios, F. Valenzuela, (2007), "Modeling and simulation of mass transfer in near-critical extraction using a hollow fiber membrane contactor", *Journal of Chemical Engineering Science*, 62, 5794-5808.
- [8] M.H. Al-Marzouqi, M.H. El-Naas, S.A.M. Marzouk, M.A. Al-Zarooni, N. Abdullatif, R. Faiz, (2008), "Modeling of CO<sub>2</sub> absorption in membrane contactors", *Sep. Purif. Technol.* 59, 286-293.
- [9] S. Shirazian, A. Moghadassi, S. Moradi, (2009), "Numerical simulation of mass transfer in gas-liquid hollow fiber membrane contactors for laminar flow conditions", *Simulat. Modell. Pract. Theory* 17, 708-718.
- [10] Roland Kieffer, Catherine Charcosset, Francois Puel, Denis Mangin, (2008), "Numerical simulation of mass transfer in a liquid-liquid membrane contactor for laminar flow conditions", *Journal of Computers and Chemical Engineering*, 32, 1325-1333.
- [11] M. Younas, S. Druon Bocquet, J. Sanchez, (2008), "Extraction of aroma compounds in a HFMC: Dynamic modelling and simulation", *Journal of Membrane Science*, 323, 386-394.

## فهرست نمادها

## پیوست

میزان حلالیت فیزیکی کافئین در حلال ( $m$ ) که در شبیه سازی ها مورد استفاده قرار گرفت از رابطه Hsu تخمین زده می شود [15]:

$$m = 0.02 \quad (T=298 \text{ K}, P=96.5 \text{ bars}) \quad (\text{A-1})$$

مقادیر ضریب نفوذ حل شونده در دو فاز مایع و گاز (حلال) از رابطه Wilke و Chang بدست می آید [16]:

$$(\text{A-2})$$

$$D_{\text{Solute-water}} = 7.3 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad (T = 298 \text{ K}, P = 96.5 \text{ bars})$$

$$(\text{A-3})$$

$$D_{\text{Solute-CO}_2} = 1.2 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad (T = 298 \text{ K}, P = 96.5 \text{ bars})$$

ضریب نفوذ حل شونده (کافئین) در غشاء از رابطه زیر بدست می آید [4]:

$$(\text{A-4})$$

$$D_{\text{Solute-membrane}} = D_{\text{Solute-CO}_2} \left( \frac{\varepsilon}{\tau} \right) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

در این رابطه  $\tau$  فاکتور پیچش و  $\varepsilon$  میزان تخلخل غشاء می باشند.

$C$  غلظت (مول بر متر مکعب)

$C_i$  غلظت هر جزء در تماس دهنده (مول بر متر مکعب)

$C_0$  غلظت ورودی کافئین درخوراک (مول بر متر مکعب)

$C_{\text{Solute}}$  غلظت حل شونده (کافئین) در تماس دهنده (مول بر متر مکعب)

$C_{\text{inlet}}$  غلظت ورودی حل شونده (کافئین) به لیاف (مول بر متر مکعب)

$C_{\text{outlet}}$  غلظت خروجی حل شونده (کافئین) از لیاف (مول بر متر مکعب)

$D$  ضریب نفوذ (متر مربع بر ثانیه)

$J$  شار انتقال جرم نفوذی (مول بر متر مربع ثانیه)

$L$  طول لیاف (متر)

$m$  حلالیت فیزیکی کافئین در حلال (بدون بعد)

$P$  فشار (پاسکال)

$r$  مختصات شعاعی (متر)

$r_t$  شعاع داخلی لیاف (متر)

$r_m$  شعاع خارجی لیاف (متر)

$r_s$  شعاع سطح آزاد (متر)

$R$  سرعت واکنش شیمیایی (مول بر متر مکعب ثانیه)

$t$  زمان (ثانیه)

$T$  دما (کلوین)

$u$  سرعت متوسط (متر بر ثانیه)

$V$  سرعت (متر بر ثانیه)

$z$  مختصات محوری (متر)

$\varepsilon$  میزان تخلخل غشاء (بدون بعد)

$\tau$  فاکتور پیچش غشاء (بدون بعد)

$\phi$  جزء حجم خالی تماس دهنده (بدون بعد)

## Modeling of Caffeine Separation from Water by Membrane using Finite Element Method (FEM)

Saeed Shirazian<sup>1</sup>, Azam Marjani<sup>2</sup>, Abdolreza Moghadassi<sup>3</sup>, Sadegh Moradi<sup>3</sup>

1. Chemical Engineer, Islamic Azad university-Arak Branch.

2. Faculty member of Islamic Azad university-Arak Branch.

3. Assistant professor of Chemical Engineering, Arak University.

---

### ARTICLE INFO

---

#### Article history :

Received 22 April 2009

Received in revised form 1 March 2010

Accepted 29 May 2010

---

#### Keywords:

Membrane  
Caffeine  
Separation  
Numerical simulation  
Finite element  
CFD

---

### ABSTRACT

In this work, numerical simulation of liquid separation process through hollow-fiber membrane contactors (HFMCs) using computational fluid dynamics (CFD) is investigated. Simulations are based on solving conservation equations for solute in the membrane contactor. Simulations are performed for separation of caffeine from water by subcritical carbon dioxide in a 3-fiber membrane module. Simulation results were compared with the experimental data reported in literature to evaluate the accuracy of the developed model. The modeling findings showed an average deviation of 13% with the experimental data. Effect of physical parameters of membrane on the separation of caffeine was investigated to obtain optimum conditions. The simulation results revealed that physical parameters of membrane such as porosity to tortuosity ratio and inner diameter of fiber have remarkable influence on the separation efficiency.

All rights reserved.

---