

بهینه یابی و مدل سازی فرایند نانوفیلتراسیون پساب کارخانه رب گوجه فرنگی

علی الغونه^۱، سید محمد علی رضوی^{۲*}، سید محمد موسوی^۳،

غلامحسین رادمرد قدیری^۴

۱- دانشجوی دکتری گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی

۲- استاد تمام گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی

۳- استاد تمام گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی

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

(تاریخ دریافت: ۹۳/۰۲/۰۶ تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۶/۲۹)

چکیده

در این پژوهش آزمایشگاهی اثر اختلاف فشار در عرض غشاء در سه سطح (۱۰، ۱۵ و ۲۰ بار)، pH در سه سطح (۴، ۵ و ۶) و دما در سه سطح (۳۰، ۴۰ و ۵۰ درجه سانتی گراد) بر میزان شار تراوه و گرفتگی غشاء در طی فرایند نانو فیلتراسیون پساب حاصل از کارخانه رب گوجه فرنگی بررسی شد. از روش سطح پاسخ بر مبنای قالب آزمایشی D-optimal برای ایجاد طرح آزمایشی و آنالیز داده های تجربی استفاده گردید. نتایج نشان دهنده مناسب بودن مدل چند جمله ای درجه دوم برای پیش بینی میزان شار تراوه و گرفتگی غشاء می باشد (ضریب تبیین به ترتیب ۰/۹۶ و ۰/۹۳)، همچنین نتایج نشان دهنده عدم معنی داری آزمون ضعف برازش و میزان بالای ضریب دقت می باشد... میزان تابع مطلوبیت برای عملیات بهینه سازی ۰/۸۹ و شرایط بهینه عملیاتی به ترتیب در اختلاف فشار در عرض غشاء ۲۰ بار، دمای ۳۰ درجه سانتی گراد و $pH = 5/6$ به دست آمد. همچنین تفاوت معنی داری بین نتایج به دست آمده از روش سطح پاسخ و داد های تجربی در نقطه بهینه مشاهده نشد.

کلید واژگان: بهینه یابی، پساب، مدل سازی، نانوفیلتراسیون

۱- مقدمه

فرایندهای غشایی نوعی روش جداسازی بر مبنای انتقال جرم در یک فاز می باشد. نانوفیلتراسیون^۱ یکی از جدیدترین فرایندهای غشایی است، که از لحاظ اندازه حفرات غشا در محدوده-ای مابین فرایندهای اولترافیلتراسیون و اسمز معکوس قرار می گیرد. بنابراین در قیاس با اولترافیلتراسیون دارای کارایی بالاتری برای جداسازی مواد می باشد و همچنین نسبت به اسمز معکوس میزان انرژی کمتری مصرف می کند [۱].

پساب حاصل از کارخانه فرآوری گوچه فرنگی را می توان یکی از آلوده ترین پساب های صنایع تبدیلی به شمار آورد. یک کارخانه متوسط فرآوری گوچه فرنگی در هر روز به طور میانگین ۳۰۰ متر مکعب پساب تولید می کند [۲]. در اکثر گزارش ها موجود پساب کارخانه فرآوری گوچه فرنگی به عنوان پسابی با ویژگی هایی نظیر آلودگی بالا، اندازه ذرات کلویدی، رنگ تیره، بوی نامطبوع، ته نشین پذیری ضعیف و میزان زیست تخریب ناپذیری بالا گزارش شده است [۳]. از سویی دیگر مشکل اصلی تصفیه پساب در کارخانه های مانند فرآوری گوچه فرنگی فصلی بودن تولید می باشد. اکثر روش های کلاسیک، لجن فعال و هضم بی هوازی دارای یک دوره شروع طولانی برای تشکیل لخته می باشند، که با توجه به ماهیت فصلی بودن تولید نمی توانند دارای بازده مناسب باشند. همچنین به دلیل ماهیت بیولوژیکی آن بعد از گذشت فصل تعطیلی کارخانه جمعیت میکروبی دچار تغییر فراوانی شده و قابلیت استفاده مجدد را ندارند [۴]، لذا با توجه به این شرایط و همچنین صرفه جویی در مصرف آب و انرژی لزوم تحقیق در زمینه استفاده از روش های نوین مانند تکنولوژی غشایی که در بازه زمانی بسیار کوتاهی نسبت به روش های قدیمی به شرایط پایدار می رسند را توجه پذیر است. تکنولوژی غشایی به طور موفقیت آمیزی برای تصفیه پساب حاصل از کارخانه های مواد غذایی مورد استفاده قرار گرفته است. برای نمونه کارتیر^۲ و همکاران (۱۹۹۷) با استفاده از غشاء نانوفیلتراسیون مارپیچ

حلزونی (Desal 5.2) با MWCO^۳ برابر ۱۵۰ تا ۳۰۰ دالتون موفق به کاهش ۸۹ درصدی در مصرف آب و کاهش ۷۴ درصد در مصرف نمک برای احیاء رزین های رنگبری شدند [۵]. آکونیتا و همکاران (۲۰۰۶) به بررسی تصفیه پساب کارخانه فرآوری گوچه فرنگی با استفاده از تکنولوژی غشایی (میکروفیلتراسیون با قطر حفرات ۱/۴ میکرومتر) پرداختند. آنها مشاهده کردند که دینامیک شار در پساب مدل همانند پساب اصلی می باشد [۶]. آکونیتا و همکاران (۲۰۰۹) برای تصفیه پساب کارخانه رب گوچه فرنگی از ترکیب فرایند هضم زیستی با نانوفیلتراسیون (مدل DK-2540) استفاده نمودند. آنها در ابتدا با استفاده از فرایند هضم زیستی میزان COD^۴ را به ۱۲۰۰ میلی گرم بر لیتر و سپس با استفاده از فرایند نانوفیلتراسیون میزان COD را به ۴۶۵ میلی گرم بر لیتر کاهش دادند [۲]. صالحی و همکاران (۲۰۱۲) پتانسیل فرایند نانوفیلتراسیون برای تصفیه پساب حاصل از احیاء ستون های رنگ را مورد بررسی قرار دادند. نتایج این پژوهشگران نشان داد که فرایند نانوفیلتراسیون میزان مصرف آب و نمک را به ترتیب ۹۰ و ۷۸٪ کاهش می دهد [۷].

روش سطح پاسخ^۵ (RSM) جز سیستم های هوشمند^۶ می باشد، که با پردازش مستقیم روی داده های تجربی، دانش یا قانون نهفته در ورای داده ها را مشخص نموده و سپس با استفاده از الگوریتم تابع پنهانی ناحیه بهینه را مشخص می کند [۸]. هدف اصلی روش سطح پاسخ، سوق یافتن به شرایط بهینه است که توسط حداکثر رویه ی پاسخ حاصل می شود. روش سطح پاسخ به طور موفقیت آمیزی برای مدل سازی و بهینه سازی در حوزه فرایندهای غشایی به کار رفته است [۹-۱۰].

تاکنون تحقیقات اندکی بر بازیابی پساب کارخانه های فرآوری گوچه فرنگی با استفاده از سیستم های غشایی صورت گرفته است، که از جمله می توان به تحقیقات آکونیتا و همکاران (۲۰۰۹) در ارتباط با بهینه سازی فرایند نانوفیلتراسیون بر مبنای

3. Molecular weight cut off
4. Chemical oxygen demand
5. Response surface methodology
6. Intelligent System

1. Nanofiltration
2. Cartier

نانوفیلتراسیون (NF)، ابتدا حدود ۲۰ لیتر از فاضلاب مورد بررسی، توسط صافی پارچه‌ای دو لایه جهت حذف ذرات درشت موجود در آن صاف می‌شود، سپس به عنوان خوراک سیستم پایلوت NF داخل تانک تغذیه سیستم ریخته می‌شود. جهت تنظیم pH نمونه های آزمایش از اسید سولفوریک ۰/۱ نرمال و سدیم هیدروکسید ۱ نرمال استفاده شد. pH نمونه های خوراک و تراوه توسط pH متر لوترون^۷ در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد اندازه گیری شد. کنترل فشار توسط دو فشار سنج عقربه‌ای که در قسمت ورودی خوراک به مدول و خروجی ناتراوه از مدول قرار گرفته بود، آن جام شد (شکل ۱). با باز و بسته کردن شیر قرار گرفته در قسمت خروجی ناتراوه، مقدار فشار اعمالی به سیستم تغییر پیدا می‌کرد، همچنین دما نیز به وسیله مبدل حرارتی که در مسیر جریان خوراک قرار داشت کنترل می‌شد.

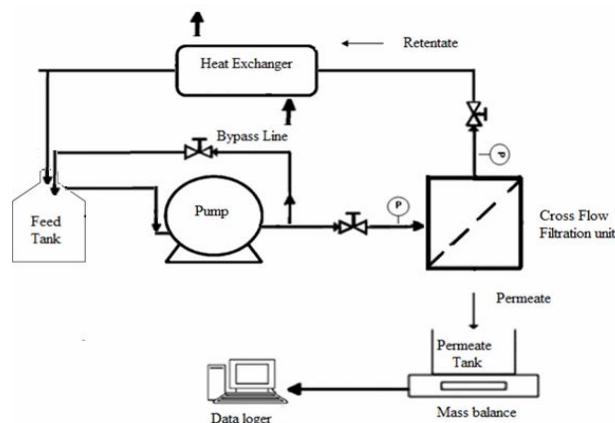


Fig 1 Schematic diagram of NF pilot plant system used in this study

۲-۳- شار تراوه

عملیات NF پساب کارخانه رب گوجه فرنگی طی ۵ مرحله به شرح ذیل انجام شد:

- ۱- فیلتراسیون آب مقطر از درون غشاء تمیز به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد و فشار ۱۲ بار
- ۲- فیلتراسیون نمونه پساب، از درون غشاء تمیز به مدت ۶۰ دقیقه
- ۳- فیلتراسیون آب مقطر از درون غشاء مسدود شده به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد و فشار ۱۲ بار

شار حدی اشاره نمود، اما در این پژوهش آزمایشگاهی برای بهینه یابی از سیستم های چند منظوره (RSM) استفاده شده است که بر خلاف روش های کلاسیک عملیات بهینه یابی را به صورت همزمان انجام می دهد، لذا اثرات بر همکنش میان متغیر ها نیز در این روش قابل محاسبه می باشد [۱۱]. بطور کلی در این پژوهش آزمایشگاهی تاثیر پارامترهای عملیاتی (دما، اختلاف فشار در عرض غشا) و pH خوراک بر کارایی فرایند نانوفیلتراسیون (شار تراوه و گرفتگی) پساب حاصل از کارخانه رب گوجه فرنگی مورد بررسی قرار گرفته است و بهینه یابی و مدل سازی داده های تجربی در قالب روش سطح پاسخ و روش رگرسیون گام به گام آن جام شده است.

۲- مواد و روش ها

۲-۱- سیستم غشایی

در این پژوهش آزمایشگاهی، از یک سیستم پایلوت غشایی جریان عرضی NF برای فرایند نانوفیلتراسیون پساب کارخانه رب گوجه فرنگی استفاده شد. غشاء مورد استفاده در این پژوهش آزمایشگاهی غشای نانوفیلتر AFC40 و مدول مورد استفاده مدل MIC-240 ساخت شرکت (PCI Membrane Systems Ltd., PCI UK) بود. مشخصات فنی سیستم پایلوت و غشاء مورد استفاده در جدول ۱، آورده شده است.

Table 1. Characteristics of NF membrane and module used in this study

Membrane type	AFC40
Effective area (cm ²)	240
Diameter (mm)	63.5
Length (cm)	30
Range of pH tolerance	1.5-9.5
Maximum temperature (°C)	60
Maximum pressure (MPa)	6

۲-۲- روش انجام عملیات غشایی

فاضلاب مورد استفاده در این پژوهش آزمایشگاهی از بخش شست و شوی گوجه فرنگی کارخانه رب زشک مشهد تهیه شد و تا شروع آزمایشها در ظروف ۲۰ لیتری در سردخانه با دمای ۱۸°C- نگهداری شد. برای آن جام هر بار عملیات

7. Lutron YK-2001 pH meter (Taiwan)

ژل، رسوب ذرات درون حفرات غشاء، مسدود شدن برخی منافذ یا جذب سطحی اجزاء در درون حفرات می باشد. مکانیسم های مذکور باعث ایجاد یک مقاومت در عرض غشاء می گردند. لذا بررسی میزان گرفتگی غشاء ضروری می باشد. گرفتگی غشاء از طریق معادله زیر محاسبه شد [۱۳].

$$Fouling = \left(\frac{J_w - J_{wf}}{j_w} \right) \quad (2)$$

در معادله مربوطه J_w و J_{wf} شار آب مقطر قبل و بعد از هر فرآیند فیلتراسیون با محلول مورد نظر می باشد.

۲-۵- آنالیز آماری، مدل سازی و بهینه یابی

فرآیند

در این پژوهش آزمایشگاهی تاثیر اختلاف فشار در عرض غشاء (TMP) در سه سطح (۱۰، ۱۵ و ۲۰ بار)، pH در سه سطح (۴، ۵ و ۶) و دما در سه سطح (۳۰، ۴۰ و ۵۰ درجه سانتی گراد) در دو تکرار بر روی کارایی فرآیند NF (شار تراوه و گرفتگی) پساب حاصل از کارخانه فرآوری گوچه فرنگی با استفاده از طرح آماری D- optimal مورد بررسی قرار گرفت. در این طرح آماری ماتریسی از نقاط مورد آزمایش ایجاد می گردد که بیشترین میزان تعامل را بین ستون و سطر ها دارا می باشد، بدین ترتیب بیشترین اطلاعات ممکن از فضای آزمایشی قابل دسترس است (جدول ۲) [۱۴].

۴- سیرکوله کردن آب مقطر (با دمای حدود ۴۵ درجه سانتی گراد) از درون غشاء به مدت ۴۵ دقیقه جهت شستشوی و حذف ذرات موجود بر سطح غشاء

۵- فیلتراسیون آب مقطر از درون غشاء شسته شده برای مدت ۱۵ دقیقه. در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد و فشار ۱۲ بار

شایان ذکر است که اختلاف شار آب مقطر مرحله اول و مرحله پنجم هر بار عملیات نانوفیلتراسیون نمی باید بیش از ۳ تا ۵ درصد باشد، در غیر این صورت گرفتگی غشاء برطرف نشده و سیکل شستشو باید تا رفع کامل گرفتگی ادامه پیدا کند [۸].

ظرف جمع آوری تراوه روی یک ترازوی دیجیتال (با دقت ۰.۵g) با قابلیت اتصال به کامپیوتر قرار گرفت و وزن آب مقطر و تراوه در فواصل زمانی ۲ دقیقه ای توسط کامپیوتر ثبت می شد. سپس با جاگذاری مقادیر حاصل در معادله (۱) شار مربوطه بر حسب $kg/m^2.h$ محاسبه و گزارش شد [۱۲].

$$J = \left(\frac{W_2 - W_1}{t_2 - t_1} \right) \quad (1)$$

W_1 : وزن خوانده شده در زمان t_1 (kg)

W_2 : وزن خوانده شده در زمان t_2 (kg)

t : فاصله زمانی بین خواندن دو وزن W_1 و W_2 (h)

A : سطح غشاء (m^2)

۲-۴- گرفتگی

مکانیسم های گرفتگی شامل پلاریزاسیون غلظت، تشکیل لایه

Table 2 The Variables and levels used in D- optimal design for Nanofiltration treatment of tomato paste plant wastewater.

	Actual value			Variables coded		
	Pressure	pH	Temperature	Pressure	pH	Temperature
1	10	6	50	-1	1	1
2	20	4	50	1	-1	1
3	15	5	40	0	0	0
4	20	5	50	1	0	1
5	20	6	50	1	1	1
6	10	4	30	-1	-1	-1
7	10	5	40	-1	0	0
8	20	5	30	1	0	-1
9	15	5	50	0	0	1
10	15	4	50	0	-1	1
11	20	6	40	1	1	0
12	10	4	50	-1	-1	1
13	15	5	50	0	0	1
14	15	5	40	0	0	0
15	15	5	30	0	0	-1
16	10	5	40	-1	0	0
17	10	6	30	-1	1	0
18	15	6	30	0	1	-1
19	15	4	40	0	-1	0

فشار در عرض غشاء، دما، و pH به صورت دینامیکی اندازه گیری و مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که شار تراوه در شرایط مختلف آزمایشی از همان دقایق اولیه فرآیند به حالت پایا می‌رسد (شکل ۲). کاهش اولیه ای که در نمودار دینامیکی شار تراوه در اکثر فرآیندها مشاهده می‌شود، در این‌جا به چشم نمی‌خورد. کاهش شار با زمان در بسیاری از کاربردهای NF گزارش شده است [۵]. دلیل عدم مشاهده پدیده کاهش شار در این تحقیق را می‌توان انتخاب غشاء مناسب و نوع هندسه مدول مورد استفاده برای تصفیه فاضلاب گوجه فرنگی عنوان کرد. جنس غشاء مورد استفاده در این پژوهش آزمایشگاهی پلی‌آمید بوده است. این غشاء ها ذاتاً آب دوست هستند، همچنین هندسه لوله‌ای مدول امکان ایجاد رژیم جریان متلاطم را مهیا می‌کند. نتایج آنالیز رگرسیون در جدول (۲) نشان می‌دهد که به ترتیب متغیرهای فشار، دما، pH و اثر درجه دوم pH بیشترین تاثیر را بر میزان شار فرآیند NF تراوه پس‌اب کارخانه رب گوجه فرنگی داشته‌اند. در این پژوهش آزمایشگاهی، معنی داری در سطح اطمینان ۹۵٪ مورد بررسی قرار گرفت. میزان بالای ضریب تبیین^۹ (۰/۹۶) و ضریب تبیین اصلاح شده^{۱۰} (۰/۹۵) موید مطلوب بودن مدل پیش بینی شار فرآیند می‌باشد. یکی دیگر از شاخص‌های کارایی مدل‌های رگرسیونی آزمون عدم برازش^{۱۱} می‌باشد. این آزمون نشانه‌ای از ضعف داده‌های آزمایشی برای یک مدل است که در آن نقاط، مدل نمی‌تواند خطای تصادفی داده‌های آزمایشی را محاسبه کند. اگر آزمون ضعف برازش معنی دار باشد پاسخ‌ها با احتمال ضعیفی توسط مدل پیش بینی می‌شود (جدول ۳). نتایج نشان دهنده عدم معنی داری آزمون مذکور برای مدل برازش شده بر شار تراوه می‌باشد.

آنالیز آماری نمونه‌ها با استفاده از روش سطح پاسخ و با استفاده از نرم افزار (Design expert نسخه ۸/۰/۷/۱) آن جام پذیرفت. در این پژوهش آزمایشگاهی از بسط تیلور درجه دوم (معادله (۳))، برای برازش و مدل‌سازی پاسخ‌های شار تراوه و گرفتگی استفاده گردید. ضرایب مدل رگرسیونی به ترتیب برابر با β_0 عرض از مبدا، β_i ضرایب جملات درجه اول مدل، β_{ij} ضرایب جملات درجه دوم مدل، β_{ij} ضرایب مربوط به جملات اثر متقابل می‌باشد.

$$(3) y = \beta + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j$$

بهینه سازی کلاسیک به صورت تک متغیره صورت می‌گیرد. در این روش اثرات برهمکنش بین متغیرها نادیده گرفته می‌شود. به منظور غلبه بر این مشکل، در این پژوهش آزمایشگاهی از متدولوژی سطح پاسخ که بهینه سازی همزمان چندین متغیره می‌باشد بهره گرفته شده است [۱۱]. هدف این روش جستجوی پاسخ‌های مربوطه در فضایی می‌باشد که تابع مطلوبیت کلی^۸ به یک نزدیک شود. تابع مطلوبیت کلی در واقع، میانگین هندسی تک تک توابع مطلوبیت می‌باشد و با استفاده از (معادله ۴) محاسبه می‌شود [۱۵].

$$D = (d_1 \cdot d_2 \cdot d_3 \dots \dots \cdot d_m)^{1/m} \quad (4)$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شار تراوه

در فرآیندهای غشایی، شار تراوه یکی از عوامل مهم در انتخاب نوع فرآیند فیلتراسیون و نوع غشاء می‌باشد. شار تراوه فرآیند-های غشایی توسط اختلاف فشار، دما، سرعت جریان و خصوصیات فیزیکی- شیمیایی خوراک تحت تاثیر قرار می‌گیرد [۷]. لذا در این پژوهش آزمایشگاهی شار تراوه فرآیند NF پس‌اب کارخانه رب گوجه فرنگی در شرایط مختلف اختلاف

9. R- square
10. Adj-R Square
11. Lack of fit

8. Global desirability function

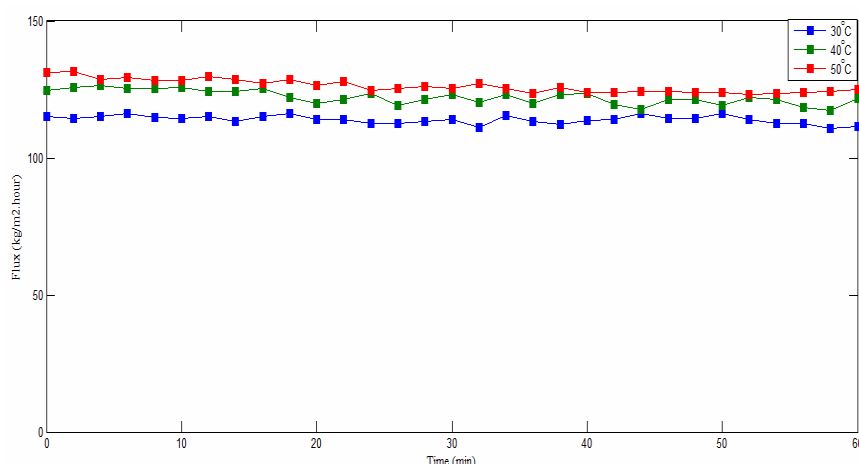


Fig 2 Dynamic permeate flux during nanofiltration process of tomato paste wastewater at 15=TMP , 5=pH(various operating TMP

Table 3 Analysis of variance (ANOVA) of factors affecting on the permeate flux

Source	Degree freedom	Coefficients	MS	FValue	PValue
Model	4	118.94	1594.95	160.83	0.0001
A	1	21.77	5540.51	558.71	0.0001
B	1	4.07	162.45	16.38	0.001
C	1	4.35	221.28	22.31	0.0003
B^2	1	-3.15	47.97	4.84	0.0439
A×B	1		31.95	0.58	0.4369
A×C	1		79.74	1.45	0.2566
B×C	1		1.87	0.03	0.8573
Lack of Fit	10		9.57	0.90	0.58
Pure Error	5		10.68		
Cor Total	19				

A, Pressure; B, -pH; C, Temperature

Table 4 Effect of increasing temperature, pH and transmembrane pressure (TMP) on change percentage of permeate flux, fouling in the NF treatment of tomato paste wastewater

Process variable	Flux	Fouling
Temperature (°C)	+0.5	+0.26
pH	+6.07	-3
TMP	+4.85	+0.87

تاثیر متغیر های اختلاف فشار در عرض غشا- pH بر میزان شماره تراوه فرایند NF در شکل (5) نشان داده شده است. در رابطه با اثر فشار می توان این گونه بیان کرد که نانو فیلتراسیون یک فرایند غشایی با نیرو محرکه اختلاف فشار عرضی می باشد. لذا با افزایش اختلاف فشار، در واقع نیروی محرکه عملیات نانوفیلتراسیون افزایش می یابد و انتظار می رود شار تراوه نیز هم زمان با آن افزایش یابد. صالحی و همکاران (2013).

بیشترین میزان شار تراوه در این پژوهش آزمایشگاهی ۱۴۵/۵ kg/hr.m² در میزان اختلاف فشار در عرض غشا ۲۰ بار، دمای ۵۰ درجه سانتی گراد و pH= ۶ به دست آمد. همچنین در اختلاف فشار در عرض غشا ۱۵ بار و pH= ۵ با افزایش دما از ۳۰ درجه سانتی گراد تا ۵۰ درجه سانتی گراد میزان شار از ۱۱۲/۲ kg/hr.m² به ۱۲۹/۷ افزایش یافت. به طور تقریبی می توان این گونه اظهار داشت که با افزایش هر ۱ درجه سانتی گراد میزان شار به اندازه ۰/۵٪ افزایش داشته است (جدول ۴). صالحی و همکاران (۲۰۱۲) با استفاده از غشاء AFC40 میزان افزایش شار به ازای هر درجه سانتی گراد را به اندازه ۰/۱٪ (اختلاف فشار در عرض غشا ۱۵ بار و pH= ۷/۸) گزارش کردند [۱۳].

داشته است، در حالی با افزایش یک بار فشار میزان شار تراوه بطور متوسط ۴/۸۵٪ افزایش می یابد.

۲-۳- گرفتگی

تانگ^{۱۴} و همکاران (۱۹۸۸) گزارش نمودند که رسوب روی سطح غشاء دارای دو قسمت می باشد، یک لایه شل و نرم که به راحتی با آب شست و شو برطرف می گردد و یک لایه سفت که قویاً به سطح غشاء چسبیده و برای جدا کردن آن شوینده خاص مورد نیاز است [۲۲]. در این پژوهش آزمایشگاهی منظور از گرفتگی لایه سفتی می باشد که قویاً به سطح غشاء چسبیده است. گرفتگی یکی از مهم ترین عواملی است که گسترش استفاده از فرآیندهایی غشایی را در صنایع مختلف محدود می کند. از عوامل مهم در ایجاد گرفتگی می توان به پلاریزاسیون غلظت، ایجاد واکنش بین غشاء و ذرات، تجمع ذرات، واکنش آن ها با یکدیگر و در انتها رسوب بر سطح غشاء اشاره کرد [۲۳]. اخیراً اکثر مدول های غشایی به روش جریان عرضی طراحی می شوند، بدین صورت که جریان خوراک به صورت موازی با سطح غشاء وارد مدول شده و سپس به صورت دو جریان تراوه و ناتراوه مدول را ترک می کند. در روش جریان عرضی مقدار کیک کمتری روی سطح غشاء تشکیل می شود [۲۳].

در این پژوهش آزمایشگاهی نیز از یک مدول غشایی جریان عرضی استفاده شده است. میانگین گرفتگی محاسبه شده برای کل فرآیند NF پساب کارخانه رب گوجه فرنگی با استفاده از غشای AFC40 برابر با $10/2 \pm 5/45$ ٪ بدست آمد. نتایج آنالیز رگرسیون ارائه شده در جدول ۴ نشان می دهد که متغیرهای اختلاف فشار در عرض غشاء و برهمکنش دما و pH به ترتیب بیشترین و کمترین اثر را بر میزان گرفتگی غشاء داشته اند. میزان بالای ضریب تبیین (۰/۹۳) و ضریب تبیین اصلاح شده (۰/۸۹) موید مطلوب بودن مدل برای پیش بینی میزان گرفتگی غشاء می باشد. یکی دیگر از شاخص های کارایی مدل های رگرسیونی آزمون کفایت دقت^{۱۵} می باشد. این شاخص دامنه خروجی مدل در نقاط آزمایشی را با میانگین خطای پیش

گزنالز^{۱۲} و همکاران (۲۰۰۸) ارتباط خطی بین شار تراوه و فشار را برای فرآیند نانو فیلتراسیون پساب پترو شیمی و مایع تخمیر اسید لاکتیک گزارش نمودند. از طرف دیگر افزایش فشار، سبب گسترش گرفتگی غشاء می شود [۱۶-۱۷]. این موضوع بدان علت است که با افزایش اختلاف فشار، لایه پلاریزاسیون غلظت ضخیم تر شده و ترکیبات روی سطح غشاء افزایش می یابند [۱۸]. افزایش pH محیط به دلیل تفکیک گروه های عاملی به روی سطح غشاء باعث باردار شدن سطح غشاء می شود که این امر نقش قابل توجهی بر میزان کارایی غشاء (میزان شار تراوه و گرفتگی) خواهد داشت [۱۹-۲۰]. (شکل ۳). کویانکو^{۱۳} و همکارانش (۲۰۰۴) گزارش کردند که در طی نانوفیلتراسیون محلول های حاوی نمک و رنگ، با افزایش pH از ۵ تا ۹ در فشار ثابت ۱۶ و ۲۴ بار شار تراوه به طور معنی دار ($p < 0/05$) افزایش پیدا می کند [۲۱].

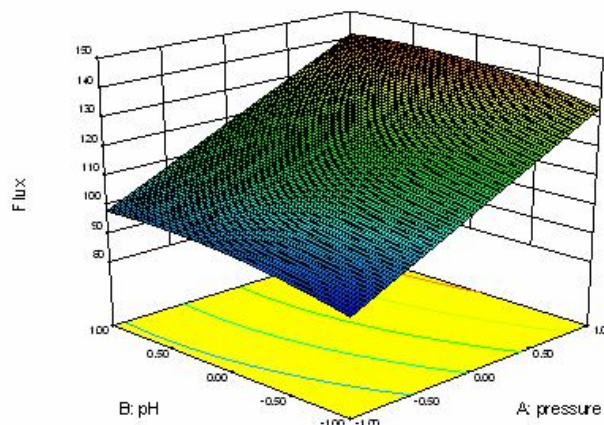


Fig 3 The combined effects of TMP and pH on the permeate flux (Temperature: 40°C)

بر اساس جدول (۲) اثر متقابل اختلاف فشار در عرض غشاء-درجه حرارت و همچنین اثر متقابل دما- pH بر شار تراوه غیر معنی دار ($p\text{value} < 0/05$) شده است. همچنین با ملاحظه جدول (۴) می توان دریافت که به ازای افزایش یک واحد pH، میزان شار بطور متوسط به اندازه ۶/۰۷٪ افزایش

14. Tang
15. Adequacy precision

12. Gonzalez
13. Koyuncua

نشان دهنده مناسب بودن مدل برای فضای آزمایشی به کاربرده می باشد [۲۴].

بینی شده توسط مدل مقایسه می کند. برای یک مدل با دقت بالا مقدار شاخص مذکور حداقل باید ۴ باشد. در این پژوهش آزمایشگاهی میزان پارامتر کفایت دقت ۲۰/۴۳ بدست آمد، که

Table 5 Analysis of variance (ANOVA) of factors affecting on the fouling

Source	Degree freedom	Coefficients	MS	F _{Value}	P _{Value}
Model	6	9.30	78.59	27.45	<0.0001
A	1	4.78	262.32	91.62	<0.0001
B	1	-3.23	98.52	34.41	<0.0001
C	1	1.94	44.01	15.37	<0.0018
A×B	1	-1.51	15.12	5.28	0.0388
A×C	1		4.31	1.37	0.2675
B×C	1		0.04	0.01	0.9852
A ²	1	-1.90	16.12	5.63	0.0325
B ²	1	4.21	81.41	28.43	0.0001
Residual	13		2.86		
Lack of Fit	8		3.86	3.03	0.118
Pure Error	5		1.27		
Cor Total	19				

A, Pressure; B, -pH; C, Temperature

تشکیل لایه پلاریزاسیون غلظت یا لایه ژلی دخالت ندارند. در دماهای بالاتر، انرژی مولکول های سیال بیشتر است، بنابراین امکان تشکیل پیوندهای قوی تر مولکول ها با یکدیگر و با غشاء در لایه مجاور سطح غشاء فراهم می گردد، بنابراین مقاومت گرفتگی با افزایش دما بزرگ تر می شود [۲۵].

اثر متقابل متغیرهای اختلاف فشار در عرض غشاء - pH بر میزان گرفتگی فرایند NF در شکل (۹) نشان داده شده است. در رابطه با اثر فشار می توان این گونه بیان نمود که با افزایش فشار سرعت حرکت اجزاء موجود در سیال به طرف غشاء افزایش یافته و در نتیجه سبب تشدید پلاریزاسیون غلظت می شود، همچنین افزایش فشار سبب متراکم شدن لایه های

بیشترین میزان گرفتگی (۲۱/۴۰٪) در این پژوهش آزمایشگاهی در اختلاف فشار در عرض غشاء ۲۰ بار، دمای ۵۰ درجه سانتی گراد و pH= ۴ به دست آمد. همچنین در اختلاف فشار در عرض غشاء ۱۵ بار و pH= ۵ با افزایش دما از ۳۰ تا ۵۰ درجه سانتی گراد میزان گرفتگی از ۶/۳۳٪ به ۱۱/۵۵٪ افزایش یافت. به عبارت دیگر با افزایش به طور متوسط هر ۱ درجه سانتی گراد میزان گرفتگی ۰/۲۶٪ افزایش می یابد (جدول ۴). پدیده فوق را می توان چنین توضیح داد که در دمای پایین تر مقادیر انرژی اکتیواسیون مولکول ها کوچک تر است، لذا جذب اجزاء محلول به دلیل پیوندهای ضعیف نظیر پیوند هیدروژنی بر سطح غشاء صورت می گیرد و واکنش های شیمیایی در طی

در این پژوهش آزمایشگاهی، به ازای افزایش یک واحد pH، میزان گرفتگی بطور متوسط به اندازه ۳٪ کاهش نشان داده است (جدول ۴). همچنین بر اساس جدول (۴) اثر متقابل اختلاف فشار در عرض غشاء-درجه حرارت بر و اثر متقابل دما- pH بر میزان گرفتگی غشاء غیر معنی دار ($p\text{-value} < 0.05$) بوده است.

۳-۳- بهینه یابی

نتایج حاصل از این پژوهش آزمایشگاهی نشان داد که عموم پارامترهای فرایندی دارای اثر دو گانه بر میزان شار و گرفتگی می‌باشند. لذا برای به دست آوردن شرایط بهینه عملیات نانو فیلتراسیون استفاده از الگوریتم های بهینه سازی چند متغیره مانند روش سطوح پاسخ ضروری به نظر می‌رسد. نتایج حاصل از بهینه یابی فرایند نانوفیلتراسیون پساب رب گوجه فرنگی با استفاده از روش بهینه سازی عددی و نرم افزار (Design expert، نسخه ۸/۰/۷/۱) در جدول (۶) آورده شده است. بر اساس این نتایج می توان دریافت میزان اختلاف فشار در عرض غشاء، درجه حرارت و pH به ترتیب در حالت بهینه برابر است با ۲۰ بار، ۳۰ درجه سانتی گراد و ۵/۶۰. همچنین میزان مطلوبیت سراسری برابر با ۰/۸۹ بدست آمد، که نشان دهنده صحت عملیات بهینه یابی می‌باشد. لازم به ذکر است که تحت چنین شرایطی میزان COD خوراک از ۱۵۳۱ به ۳۰۳/۱۸ میلی گرم بر لیتر^{۱۶} (ppm) رسیده است که نسبت به گزارش آکونیتا و همکاران (۲۰۰۹) میزان ضریب دفع COD افزایش قابل توجهی داشته است [۲].

رسوب بر سطح غشاء می‌شود. یکی دیگر از دلایل که می‌توان برای افزایش گرفتگی با افزایش فشار متصور شد پدیده فشردگی می‌باشد. بدین صورت که به هنگام به کارگیری فشارهای بالا، غشاء تا حدودی فشرده شده، این فشرده شدن غشاء بر روی شار آب مقطر پس از عملیات فیلتراسیون خوراک اصلی تاثیر گذاشته و آن را کاهش می‌دهد. این موضوع باعث افزایش اختلاف شار آب مقطر در قبل و بعد از NF شده و تا حدودی باعث افزایش مقدار گرفتگی (محاسبه شده بر اساس معادله ۲) می‌گردد. داده های جدول (۴) گویای این مطلب است که با افزایش یک بار فشار میزان گرفتگی غشاء بطور متوسط ۰/۸۷٪ افزایش یافته است.

همان طور که در شکل (۴) نشان داده شده است با افزایش pH از ۴ به ۶ میزان گرفتگی کاهش می‌یابد. دلیل این پدیده را می توان احتمالاً به تاثیر pH بر یونیزاسیون گروه‌های متوکسیل پکتین موجود در خوراک عنوان کرد. افزایش pH مانع از به هم پیوستن مولکول های پکتین شده و در نتیجه گرفتگی کاهش می‌یابد [۲۶].

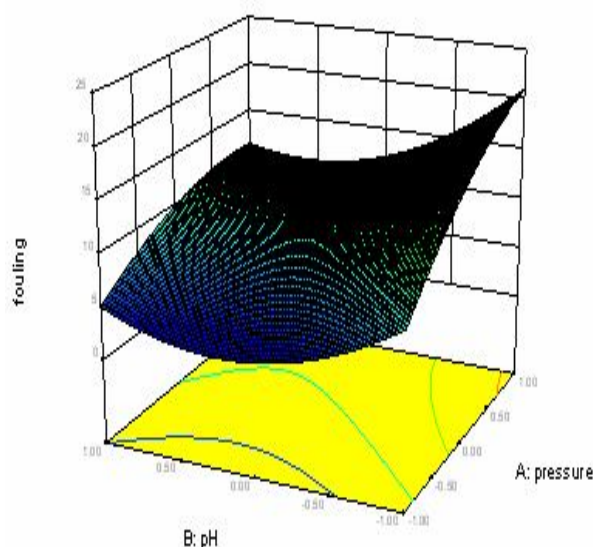


Fig 3 The combined effects of TMP and pH on the Fouling (Temperature: 40 C)

Table 6 Optimization of nanofiltration treatment of tomato paste plant wastewater

Process variable	Upper limit	Lower limit	Goal	Actual value	Optimum value
Pressure (bar)	20	10	In range	20	20
Temperature (°C)	50	30	In range	30	30
pH	6	4	In range	5.6	5.6
Flux (kg/hr.m ²)	145.5	87.30	Max	132.80	137.70
Fouling (bar)	21.40	3.80	Min	10.80	7.90

system. Bioresource Technology. 97, 2141-2152.

- [4] Napoli, R. M. A, 1979, A study on treatment of wastewater from a peeled-tomato factory. *Agricultural Wastes*. 1(2), 143-156.
- [5] Cartier, S., Theoleyre, M.A., Decloux, M. 1997. Treatment of sugar decolorizing resin regeneration waste using nanofiltration. *Desalination*. 113(1), 7-17.
- [6] Iaquinta, M., Stoller, M., Merli, C. 2009, Optimization of a nanofiltration membrane process for tomato industry wastewater effluent treatment. *Desalination* 245: 314-320.
- [7] Salehi, F., Razavi, S.M.A., M, Elahi. 2011, Purifying anion exchange resin regeneration effluent using polyamide nanofiltration membrane. *Desalination* 278, 31-35.
- [8] Razavi, S.M.A., Mortazavi, A., Mousavi, S. M. 2003, Dynamic modelling of milk ultrafiltration by artificial neural network. *Journal Membrane Science* 220, 47-58.
- [9] Khayet. M., Essalhi, M., Armenta-Déu, C., Cojocar, C., Hilal N. 2010, Optimization of solar-powered reverse osmosis desalination pilot plant using response surface methodology, *Desalination* 261, 284-292.
- [10] Khayet, M., Cojocar, C. 2012, Air gap membrane distillation: Desalination, modeling and optimization. *Desalination*. 287, 138-145.
- [11] Mohammad Amini, A., and Hadad Khodaparast, M. H. 2007, Modeling and optimization of mucilage extraction from *Lallemantia royleana*: A response surface-genetic algorithm approach. EFFoST/EHEDG Joint Conference, Lisbon, Portugal.
- [12] Razavi, S.M.A, 2006, Effect of Process Temperature on Milk Ultrafiltration Performance. *Agriculture science*. 16(3), 146-157

۴- نتیجه گیری

استفاده از سیستم NF در تصفیه پساب این بخش به طور چشمگیری باعث کاهش فاضلاب خروجی می گردد. نتایج حاصل از این پژوهش آزمایشگاهی نشان داد که با افزایش پارامترهای فرایندی (دما، اختلاف فشار در عرض غشا) و pH خوراک میزان شار تراوه به طور معنی داری افزایش پیدا می کند. همچنین میزان گرفتگی غشاء با افزایش اختلاف فشار در عرض غشا و دما افزایش و با افزایش pH کاهش می یابد. نتایج بهینه یابی فرایند به روش بهینه سازی عددی و با استفاده از نرم افزار (Design expert، نسخه ۸/۰/۷/۱) نشان داد که شرایط بهینه عملیاتی در اختلاف فشار در عرض غشاء ۲۰ بار، دمای ۳۰ درجه سانتی گراد و $pH = 5/6$ فراهم می شود، بطوری که در چنین شرایطی می توان به حداکثر شار تراوه ($137/7 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{hr}$) و کمترین میزان گرفتگی غشاء ($10/8$) دست یافت. مهمتر اینکه نتایج حاصل از این تحقیق نشان می دهد برای رسیدن به شرایط بهینه عملیاتی احتیاجی به تغییر میزان pH و دمای خوراک نمی باشد، که این موضوع از دیدگاه صنعتی و عملیاتی بسیار حائز اهمیت است.

۵- منابع

- [1] Wahab Mohamad, A. 2002, A modified Donnan-steric-pore model for predicting flux and rejection of dye/NaCl mixture in nanofiltration Membranes. *Separation Science Technology*, 37 (5), 1009 – 1029.
- [2] Iaquinta, M., Stoller, M., Merli, C. 2009, Optimization of a nanofiltration membrane process for tomato industry wastewater effluent treatment. *Desalination* 245, 314-320.
- [3] Gohil, A., Nakhala, G. 2006, Treatment of tomato processing wastewater by an upXow anaerobic sludge blanket-anoxic-aerobic

- Environmental Science & Technology 34, 3710-3716.
- [20] Xu, Y., Lebrun, R.E., 1999. Investigation of the solute separation by charged nanofiltration membrane: effect of pH, ionic strength and solute type. *Journal of Membrane Science* 158, 93-104.
- [21] Koyuncua, I., Topacika, D., and Wiesne, M.R. 2004. Factors influencing flux decline during nanofiltration of solutions containing dyes and salts. *Water Research*. 38, 432-440.
- [22] Tong, P.S., Barbano, D.M., Rudan, M.A., 1988. Characterization of Proteinaceous Membrane Fouling and Flux Decline During the Early Stages of Whole Milk Ultrafiltration. *Journal of Dairy Science* 71, 604-612.
- [23] Cheryan, M. 1998. *Ultrafiltration and microfiltration handbook*. 2nd. Edition. Technomic publishing Com., Lancaster, USA. 20-50.
- [24] Sargolzaei, J., Hedayati Moghaddam, Amin., Shayegan, Jalal. 2011. Statistical assessment of starch removal from starchy wastewater using membrane technology. *Korean J. Chem. Eng.* 28, 1889-1896.
- [25] Eckner, K.F., Zottola, E.A. 1993. Effects of temperature and pH during membrane concentration of skim milk on fouling and cleaning efficiency. *Milchwissenschaft*. 48(4), 187-191.
- [26] Sundar Raj AA, Rubila S, Jayabalan R, Ranganathan TV (2012) A Review on Pectin: Chemistry due to General Properties of Pectin and its Pharmaceutical Uses , *Open Access Scientific Reports*, 12-1:4
- [13] Salehi, F., Razavi, S.M.A. 2012. Dynamic modeling of flux and total hydraulic resistance in nanofiltration treatment of regeneration waste brine using artificial neural networks. *Desalination and Water Treatment*. 41, 95-104.
- [14] Ruguo.H, 1999, *Food Product Design: A Computer-Aided Statistical Approach*, CRC Press, 35-114.
- [15] Pourfarzad. A., Mahdavian-Mehr, H., Sedaghat, N. 2012. Coffee silverskin as a source of dietary fiber in bread-making: Optimization of chemical treatment using response surface methodology. *LWT-Food Science and Technology* 50(2), 599-606.
- [16] Salahi, A., Noshadi, I., Badrnezhad, R., Kanjilal, B., Mohammad, T. 2013. Nanoporous membrane process for oily wastewater treatment: Optimization using response surface methodology, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 218-225.
- [17] González, M.I., Alvarez, S., Riera, F.A., Álvarez, R., 2008. Lactic acid recovery from whey ultrafiltrate fermentation broths and artificial solutions by nanofiltration. *Desalination* 228, 84-96.
- [18] 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
- [19] Childress, A .E., Elimelech, M., 2000. Relating Nanofiltration Membrane Performance to Membrane Charge (Electrokinetic) Characteristics.

Optimization and modeling of nanofiltration process of tomato paste plant wastewater

Alhooneh, A. ¹, Razavi, S. M. A. ^{2*}, Mousavi, S.M. ³, Ghadiri, GH. ⁴

1. Ph.D student, Department of Food Science and Technology, Ferdowsi University of Mashhad (FUM)
2. Full professor, Department of Food Science and Technology, Ferdowsi University of Mashhad (FUM).
3. Full professor, Department of Chemical Engineering, Ferdowsi University of Mashhad (FUM).
4. Instructor, Department of Food Science and Technology, Ferdowsi University of Mashhad (FUM)

(Received: 2014/04/26 Accepted:2014/09/19)

In this Research Laboratory, the effects of transmembrane pressure at three levels (10, 15, 20 bar), pH at three levels (4, 5, 6), temperature at three levels (30, 40, 50 °C) on the permeate flux and the fouling during the nanofiltration of wastewater obtained from tomato paste plant were investigated. Response surface methodology (RSM) based on the D-optimal design was employed to arrange the experiment design and to analyze the experimental data. The results demonstrated that the quadratic polynomial models are highly promising for modelling the permeate flux and fouling (R^2 equal to 0.96 & 0.93, respectively). In addition, the results demonstrated that the lack-of-fit tests have been found to be insignificant in all cases, along with high values for the adequacy precision. The desirability function has been achieved as 0.89. The optimum condition has been found as following: the pressure of 20 bars, temperature of 30 °C, and pH of 5.6, respectively. There was no significant difference between experimental and predicted values in the optimum condition.

Key Words: Optimization, Wastewater, Modeling, Nanofiltration

* Corresponding Author E-Mail Address: S.razavi@um.ac.ir