

## مدل سازی و شبیه سازی سینتیکی فرآیند تبلور ضدحلال مایع با وجود سازوکارهای انباشتگی و شکست ذرات

فضل الله حشمت نژاد<sup>۱</sup>، سید مصطفی نوعی<sup>۲\*</sup>، سیدحسین نوعی<sup>۳</sup>

۱- گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد (heshmatnezhad82@yahoo.com)

۲- گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد (nowee@um.ac.ir)

۳- گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد (noie@um.ac.ir)

### چکیده

در این تحقیق به مدل سازی و شبیه سازی سینتیکی فرآیند تبلور ضدحلال مایع با در نظر گرفتن سازوکارهای انباشتگی و شکست ذرات پرداخته شده است. سیستم تبلور، شامل کلرید سدیم به عنوان حل شونده، آب به عنوان حلال اولیه و اتانول به عنوان ضدحلال است. در مرحله مدل سازی، از روش ترکیبی کرنک-نیکلسون و لکس-وندراف با در نظر گرفتن پدیده های سینتیکی هسته زایی، رشد، انباشتگی و شکست ذرات برای حل معادله های موازنه جمعیت و پیش بینی منحنی توزیع اندازه ذرات استفاده شده و مرحله شبیه سازی نیز با تغییر در دبی ضدحلال انجام شد. علاوه بر این اعتبارسنجی میان داده های آزمایشگاهی و نتایج مدل سازی با در نظر گرفتن سازوکار انباشتگی - شکست و بدون در نظر گرفتن آن ارائه گردید و توافق خوبی میان نتایج شبیه سازی و داده های آزمایشگاهی با در نظر گرفتن پدیده های انباشتگی - شکست به دست آمد. به عبارتی با در نظر گرفتن دو پدیده انباشتگی و شکست ذرات، می توان به مدلی با دقت بالاتر دست یافت. RMSD بین نتایج مدل و داده های آزمایشگاهی برای توزیع اندازه ذرات در دو زمان میانی و نهایی (۱۰۰ و ۲۰۰ دقیقه) به ترتیب برابر، ۲/۸۹٪ و ۹/۸۷٪ به دست آمده است.

### مشخصات مقاله

#### تاریخچه مقاله:

دریافت: ۱۷ آذر ۱۳۹۱

دریافت پس از اصلاح: ۱۱ آذر ۱۳۹۲

پذیرش نهایی: ۲۱ دی ۱۳۹۲

#### کلمات کلیدی:

تبلور

مدل سازی

ضد حلال

موازنه جمعیت

انباشتگی و شکست ذرات

## ۱- مقدمه

بدون شک تبلور یکی از قدیمی‌ترین فرآیندها در مهندسی شیمی به حساب می‌آید [۱]. برای مثال کلرید سدیم از ابتدای تمدن بشری با این فرآیند تولید شده است. امروزه کمتر بخشی در فرآیندهای مهندسی شیمی مشاهده می‌شود که از تبلور به عنوان روش جداسازی، خالص‌سازی یا بازیابی جامدات خالص از محلول‌های ناخالص در آن استفاده نشده باشد [۲].

فرآیند تبلور معمولاً به صورت یک فرآیند میانی یا پایانی در اکثر فرآیندهای مهندسی شیمی ظاهر می‌گردد. این فرآیند در بستری چند ماده‌ای و چند فازی همراه با دینامیک توزیع اندازه ذرات انجام می‌پذیرد که این موضوع باعث پیچیدگی بیش‌ازحد این فرآیند شده است [۳].

تبلور از محلول شامل چندین سازوکار اساسی به نام‌های هسته‌زایی، رشد، انباشتگی<sup>۱</sup> و شکست<sup>۲</sup> می‌باشد که این سازوکارها توزیع اندازه ذره و شکل محصول نهایی را تعیین می‌کنند. توانایی برای اندازه‌گیری سینتیک‌های این سازوکارها، از اهمیت حیاتی برای طراحی و توسعه فرآیند برخوردار است [۴]. هم‌چنین مدل‌سازی فرآیند تبلور شامل معادلات بقای جمعیت<sup>۳</sup>، بقای جرم<sup>۴</sup>، انرژی و سینتیک فرآیندهای هسته‌زایی، رشد، شکست و انباشتگی می‌باشد.

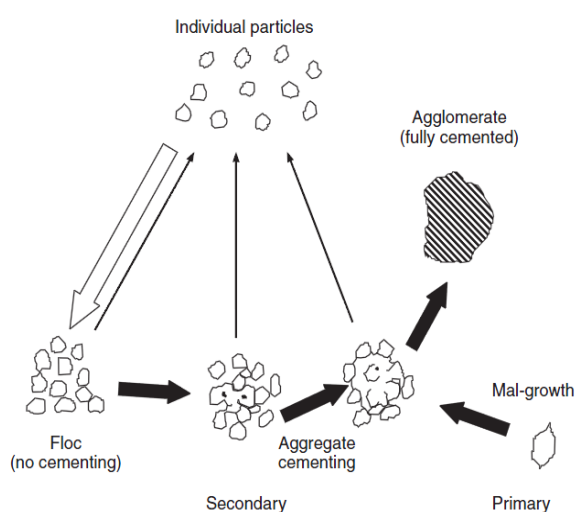
هسته‌زایی؛ هسته‌زایی ایجاد بلور با اندازه‌های بسیار کوچک در حد جمع شدن چند مولکول در کنار هم را گویند یا به بیان دیگر فرآیند هسته‌زایی شامل شکل‌گیری بلورهای جدید در یک سیستم متبلورکننده است [۱]. هسته‌زایی به دو صورت هسته‌زایی اولیه و ثانویه می‌باشد [۵].

هسته‌زایی اولیه؛ شکل کلاسیکی از هسته‌زایی است که در سطوح بالایی از فوق اشباعیت و در غیاب بلور صورت می‌گیرد [۵].

هسته‌زایی ثانویه؛ هنگامی که تولید هسته در اثر حضور بلورهای جامد در محلول صورت گیرد، هسته‌زایی ثانویه نامیده می‌شود [۳]. هسته‌زایی ثانویه همیشه دارای قابلیت کنترل آسان‌تری نسبت به هسته‌زایی اولیه است و همواره در درجه‌ای از فوق اشباعیت اتفاق می‌افتد که منجر به کیفیت مناسبی از بلور محصول می‌شود [۶].

رشد؛ پس از انجام هسته‌زایی زمانی که بلور به اندازه‌ای رسید که دیگر متلاشی نشود مرحله رشد بلور آغاز می‌شود. شرط رشد بلور این است که غلظت حل شونده در سطح و اطراف بلور در مقابل بقیه قسمت‌های محلول کمتر باشد در این صورت مولکول‌های ماده حل شده با نفوذ درون محلول به سطح در حال رشد بلور می‌رسند و طی یک واکنش سطحی، جذب سطح بلور می‌شوند [۵].

انباشتگی؛ فرآیند انباشتگی حاصل از تجمع ذرات بلوری بزرگ‌تر از هسته‌های پایدار و تولید بلورهای جدید می‌باشد. این انباشتگی امکان دارد تجمع دو بلور یا بیش از آن باشد شکل ۱ تشکیل ذرات را در اثر پدیده انباشتگی نشان می‌دهد.



شکل ۱: تشکیل ذرات در اثر پدیده انباشتگی

فرآیند انباشتگی به دو شکل اولیه و ثانویه اتفاق می‌افتد. انباشتگی اولیه حاصل از رشد نامتعارف یک بلور و ایجاد دندانها یا ناهمواری بر سطح بلور می‌باشد که این دندانها موجب جذب بلورهای دیگر شده و اندازه بلور افزایش می‌یابد. انباشتگی ثانویه حاصل از تجمع بلورهای کوچک و تولید بلوری بزرگ‌تر است [۵].

شکست؛ بلورها شامل یک ساختار مولکولی بوده که دارای ترک‌های مشخص یا بسیار کوچک و خطوط ضعیف در خود هستند. اتفاقی که برای یک بلور در اثر برخورد با دیگر بلورها، بدنه متبلورکننده یا هم‌زن می‌افتد بستگی به شرایط محلول، نوع بلور، ساختار بلوری آن، زاویه برخورد و انرژی برخورد دارد.

پیش‌بینی سیر تکامل توزیع اندازه ذره برای فرآیندهای شکست-انباشتگی در بسیاری از کاربردهای مهندسی از جمله

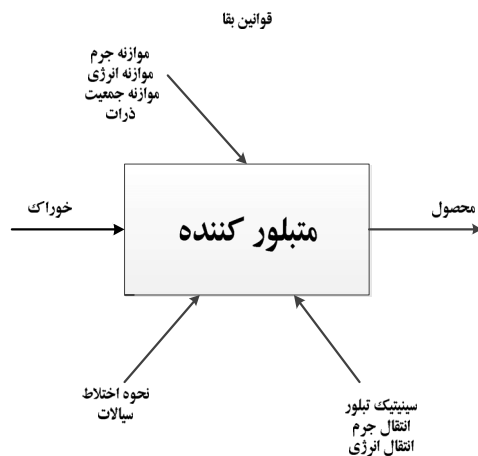
<sup>1</sup>Agglomeration

<sup>2</sup>Breakage

<sup>3</sup>Population balance

<sup>4</sup>Mass balance

پژوهش سعی شده است ساختاری مناسب جهت مدل‌سازی و شبیه‌سازی فرآیند تبلور ضدحلال مایع ارائه شود که از ترکیب دو سینتیک انباشتگی و شکست به صورت یک ترم توانی از پارامترهای مانند ثابت سینتیکی، فوق اشباعیت، جرم کلی بلور تشکیل شده و سرعت همزن ظرف متبلورکننده در معادله موازنه جمعیت استفاده شده است. در شکل ۲ سیستم متبلورکننده و معادلات حاکم بر این فرایند به صورت طرحواره نشان داده شده است.



شکل ۲: بررسی عملکرد یک متبلور کننده

## ۲- مواد و روش تحقیق

سیستم آزمایشگاهی مورد بحث در اینجا شامل اتانول به عنوان ضدحلال، آب به عنوان حلال و کلرید سدیم به عنوان حل‌شونده‌ای که باید در اثر افزودن ضدحلال متبلور شود، بوده است. در ابتدا سیستم فقط شامل محلول اشباع آب و کلرید سدیم است. در دمای  $298 K$  میزان انحلال‌پذیری کلرید سدیم  $\frac{33.798 \text{ gr}}{100 \text{ gr water}}$  است [۱۷]. با افزودن ضدحلال به سیستم، به دلیل تغییر در میزان فعالیت اجزا در سیستم، این مقدار به تدریج کاهش می‌یابد. این به دلیل نقش ضدحلال است که به علت ایجاد پیوند با مولکول‌های حلال، انحلال‌پذیری کلرید سدیم را در سیستم کاهش می‌دهد. با کاهش انحلال‌پذیری، مواد از محلول خارج شده و متبلور می‌گردد.

با توجه به این که فرآیند تبلور ضدحلال ماهیتی نیمه‌پیوسته دارد، مدل این فرآیند شامل معادلات دیگری از جمله تغییرات حجم محلول در اثر افزایش ضدحلال، تغییرات چگالی محلول و ... می‌باشد که در ادامه بررسی می‌گردد. به طور کلی تبلور ضدحلال از کلرید سدیم به این طریق را

انقاعادسازی و ازهم‌پاشیدگی توده‌های انباشته‌شده، افزایش و تخریب پلیمرها و مجتمع شدن و فروپاشی قطره‌های مایع مهم است. معادلات حاکم بر این توزیع را که معادلات موازنه جمعیت می‌باشند با استفاده از نوشتن رابطه‌هایی که بقای جرم ذرات را توصیف می‌کنند می‌توان به دست آورد. ساختار این‌گونه معادلات پیچیده بوده و حل آن‌ها توسط روش‌های تحلیلی تقریباً غیرممکن است اما جزء ایده‌آل‌ترین راه‌حل‌ها به حساب می‌آید [۱۷].

نحوه نگرش و تحلیل سازوکارهای موجود در مدل‌سازی سینتیک‌های هسته‌زایی، رشد، شکست و انباشتگی در مقالات و تحقیقات بسیار متفاوت بوده و هدف تمامی کارها پوشش دقیق رفتار واقعی سیستم به منظور پیش‌بینی توزیع اندازه ذرات توسط معادلات ریاضی می‌باشد. به طور مثال نتایج بسیار کمی در زمینه مدل‌سازی سینتیک شکست ذرات برای فرآیند تبلور در مقالات وجود دارد. مقالاتی که به بررسی سینتیک پدیده شکست ذرات پرداخته‌اند به طور عمده مدل‌های کلی ارائه داده‌اند.

نانویاما و همکاران در سال ۲۰۰۶ یک سیستم شبیه‌سازی تبلور یک ماده فعال دارویی را با افزایش آب به محلول اصلی ارائه دادند. آنها در مدلشان نه هسته‌زایی، نه انباشتگی و نه شکنندگی را در نظر نگرفته و فقط یک سازوکار رشد را وارد کردند. آنها با ثابت نگه‌داشتن فوق اشباعیت در یک درجه خاص از وقوع هسته‌زایی جلوگیری کردند [۸].

نوعی و همکاران در سال ۲۰۰۸ یک مدل را برای تبلور به شیوه ضد حلال بیان کردند. آنها یک مدل رشد را که تابعی از فوق اشباعیت بود ارائه کرده و نشان دادند که، متوسط اندازه ذرات در مراحل اولیه افزودن ضد حلال، افزایش می‌یابد. آنها به این نتیجه رسیدند که یک مدل رشد که پارامترهایش به کسر جرمی ضد حلال بستگی دارد، برتر از مدل‌های دیگر می‌باشد. در نهایت پیشنهاد کردند که مدلشان یک ابزار مناسب جهت تجزیه و تحلیل و شبیه‌سازی رفتار ضد حلال در تبلور به شیوه ضد حلال است [۹].

بنابراین باید متذکر شد که در اکثر مراجع به منظور ساده‌سازی، از در نظر گرفتن سینتیک‌های انباشتگی و شکست ذرات در مدل‌سازی فرآیند تبلور ممانعت به عمل آمده است در حالی که وجود این پدیده‌ها در فرایندهای واقعی غیرقابل انکار می‌باشد. از طرفی به کارگیری سینتیک این پدیده‌ها در مدل موازنه جمعیت منجر به پیچیدگی مدل‌سازی و ناپایداری در حل عددی معادله نهایی خواهد شد. در این

می توان به صورت شکل ۳ نمایش داد.

در معادله‌ی (۱) رابطه‌ی  $\alpha(L)$  به صورت تابعی از ثابت سینتیکی، فوق اشباعیت، جرم کلی بلور تشکیل شده و سرعت همزن نشان داده می شود.

$$\alpha(L) = K_a S^a M_c^k N^r \quad (2)$$

شرایط اولیه و مرزی برای حل معادله‌ی (۱) به صورت زیر بیان می شود.

$$n(0, L) = n_0(L, 0) \quad (3)$$

$$n(0, t) = B^0 / G_{L0} \quad (4)$$

معادلات سینتیکی هسته‌زایی و رشد که به صورت یک عبارت توانی هستند توسط نوعی و همکاران [۱۱] در سال ۲۰۰۸ توصیه داده شده‌اند.

$$B = K_b (\Delta C / C^*)^b M_T \quad (5)$$

$$G = K_g (\Delta C / C^*)^g \quad (6)$$

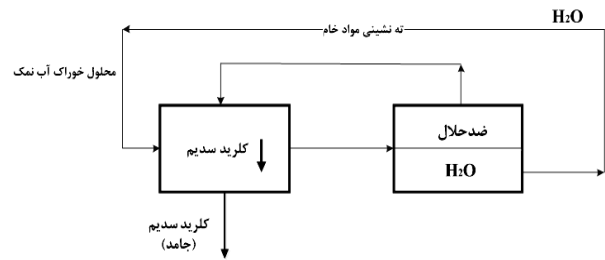
که  $\Delta C / C^*$  فوق اشباعیت نسبی و  $K_g$  و  $K_b$  پارامترهای رشد می باشند که به صورت زیر تعریف شده‌اند:

$$k_g = k_0 + k_1 z_3 + k_2 z_3^2 \quad (7)$$

$$g = g_0 + g_1 z_3 \quad (8)$$

پارامترهای رشد خود تابعی از کسر وزنی ضدحلال بر مبنای محلول عاری از حل شونده می باشند. با توجه به معادلات واضح است که نرخ افزودن ضد حلال بر سینتیک فرآیندها تأثیر مستقیم دارد. این پارامترها نیاز به شناسایی از طریق تخمین پارامتر دارند. مسئله تخمین پارامتر یک مسئله بهینه‌سازی است که در آن مدل با داده‌های آزمایشی برازش می شود. از زمانی که پارامترها تخمین زده می شوند مدل تعریف شده ممکن است برای شبیه‌سازی پیش‌بینی شده، تجزیه و تحلیل شود که در آن متغیرهای عملیاتی متفاوتی برای بهینه‌سازی و پیشرفت کنترل طرح مورد مطالعه قرار می گیرند.

در رابطه‌ی (۵) عبارت دانسیته ماگما  $M_T$  را می توان از ممان سوم که خود معیاری از حجم مجموع ذرات موجود در



شکل ۳: طرحواره‌ای از نمای کلی فرآیند تبلور ضدحلال در سیستم (کلرید سدیم - آب - اتانول)

فرضیاتی که در این مدل‌سازی در نظر گرفته شده عبارتند از:

الف) فرآیند در متبلورکننده اختلاط کامل انجام می شود.  
ب) فرآیند هم‌دما می باشد یعنی گرمای تبلور، گرمای حاصل از اختلاط و ... تأثیری بر دمای فرآیند ندارد.

ج) محلول عاری از ناخالصی می باشد.

د) سرعت رشد بلور مستقل از اندازه می باشد.

معادله موازنه جمعیت؛ مدل‌های موازنه جمعیت برای اولین بار در دهه هفتاد معرفی شده و به طور گسترده به عنوان ابزار شبیه‌سازی برای فرآیندهای ذره‌ای استفاده شده‌اند [۱۰].

موازنه جمعیت، برای شماری از ذرات در هر اندازه‌ای، در یک توزیع پیوسته به حساب می آید و می توان آن را به صورت تعمیمی مشابه با موازنه جرم کلی که برای ذرات منفرد می باشد در نظر گرفت.

با توجه به معادله موازنه جمعیت عمومی ارائه شده برای سیستم‌های ذره‌ای و با توجه به این که فرآیند تبلور ضدحلال به طور ذاتی فرآیندی نیمه پیوسته می باشد معادله موازنه جمعیتی به صورت زیر تدوین می شود [۴]:

$$\frac{\partial n(l, t)}{\partial t} + \frac{\partial [G(l, t)n(l, t)]}{\partial L} = B(t) - \frac{n(l, t)}{V} \frac{dV}{dt} + \alpha(L) \quad (1)$$

$\alpha(L)$  در حقیقت به صورت عبارت سینتیکی ( تولد -

مرگ) ذرات بیان می شود که نشان دهنده سرعت‌های تولد و مرگ به دست آمده از طریق انباشتگی و شکست بلورها می باشد.

این مدل از طریق معادله زیر وابستگی که غلظت اشباع به غلظت حلال در مخلوط بدون حل شونده دارد را نشان می‌دهد.

حلالیت کلرید سدیم در محلول آب - اتانول از آزمایشات فارلو و همکاران [۱۳] به دست می‌آید.

$$S_{NaCl} = \frac{C(1 - z_3)}{C + z_3} S_{NaCl}^{water} \quad (14)$$

$$C = 0.0956424 \times e^{0.0072512 \times T} \quad (15)$$

$S_{NaCl}^{water} \left[ \frac{mol}{kg} \right]$  حلالیت تعادلی کلرید سدیم در آب خالص می‌باشد.

$S_{NaCl} \left[ \frac{mol}{kg} \right]$  حلالیت تعادلی کلرید سدیم در محلول آب - اتانول می‌باشد.  $z_3$  جز جرمی اتانول در محلول کلرید سدیم - آب - اتانول عاری از کلرید سدیم می‌باشد.

$$z_3 = \frac{m_3}{m_1 + m_3} \quad (16)$$

حلالیت تعادلی کلرید سدیم در آب خالص تابع دما بوده و با استفاده از معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$S_{NaCl} \left[ \frac{mol}{kg} \right] = 7.78461 - 0.01566T + 0.000034T^2 \quad (17)$$

از آنجاکه معادله موازنه جمعیت یک معادله مشتق جزئی است، یافتن یک حل تحلیلی برای آن به آسانی امکان‌پذیر نیست، بنابراین روش‌های حل عددی همواره توسط محققان مختلف مورد استفاده قرار گرفته‌اند. بسیار مهم است، یادآوری شود که روش عددی به‌کاررفته یک راه حل رضایت‌بخش و درعین حال بدون از دست رفتن دقت در پیش‌بینی رفتار سیستم را در اختیار فرد قرار می‌دهد، که متأسفانه این فاکتورها همواره متضاد یکدیگر عمل می‌کنند. بنابراین انتخاب روش حل صحیح و مناسب بستگی به انتظارات و نیازهای کاربران سیستم دارد. موازنه جمعیت در حالت کلی خود یک معادله دیفرانسیلی-انتگرالی جزئی غیرخطی از نوع هذلولی یا سهموی می‌باشد که باید به طور عددی حل گردد.

در اینجا روش گسسته‌سازی به وسیله الگوریتم ترکیبی کرنک-نیکلسون و لکس-وندراف که در این پژوهش برای حل معادله‌ی موازنه‌ی جمعیت به کار رفته، شرح داده خواهد شد.

متبلور کننده در هر لحظه بوده، بیان کرد.

$$V_s = V k_v \int_0^\infty n(l, t) l^3 dl = V k_v \mu_3 \quad (9)$$

$$\mu_3(t) = \int_0^\infty n L^3 dL \quad (10)$$

تغییرات دینامیکی حجم تعلیق تابع تغییرات حجم محلول و بلورهای تولیدی می‌باشد.

$$\frac{dV}{dt} = \frac{dV_L}{dt} + \frac{dV_s}{dt} \quad (11)$$

حجم محلول از معادله زیر به دست می‌آید:

$$V_L = \frac{\sum m_i}{\rho} \quad (12)$$

حجم جامد بلوری از طریق ممان سوم توزیع اندازه ذرات که معادل حجم کل بلور در سیستم می‌باشد به دست می‌آید (رابطه‌ی ۹). در جدول ۱ مقدار کمیت‌های شناسایی شده در سینتیک هسته‌زایی و رشد نشان داده شده است.

جدول ۱: مقدار کمیت‌های شناسایی شده در سینتیک هسته‌زایی و رشد [۱۱].

مقدار	کمیت	مقدار	کمیت
$9.88 \times 10^{-5} \frac{m}{s}$	$k_0$	۰٫۹۶۵۵	$b$
$۰٫۰۰۲۴۱ \frac{m}{s}$	$k_1$	$9.68 \times 10^{-6} \frac{m}{s}$	$k_b$
$۰٫۰۱۶۸۱ \frac{m}{s}$	$k_2$	۰٫۸۰۰۶	$g_0$
۰٫۸۰۵	$k_v$	۰٫۷۳۷۹	$g_1$

همچنین رابطه چگالی محلول به صورت زیر در این مدل‌سازی مورد استفاده قرار گرفته است [۱۲].

$$\rho = (A_0 + A_1 x_2 + A_2 x_3 + A_3 x_2 x_3 + A_4 x_2 x_3^2) \times e^{\left[ A_5 \frac{x_3}{x_1} + \left( A_6 \left( \frac{x_3}{x_1} \right)^2 \right) \right]} \quad (13)$$

که  $x_1$  جز جرمی حلال (آب)،  $x_2$  جز جرمی حل شونده (کلرید سدیم) و  $x_3$  جز جرمی ضد حلال (اتانول) می‌باشد. مقادیر پارامترهای  $A_i$  در رابطه‌ی (۱۳) در جدول ۲ ارائه شده است.

مدل حلالیت؛ آگاهی از شرایط تعادل (حلالیت) سیستم‌های تبلور برای کنترل اندازه ذره بسیار مهم می‌باشد.

جدول ۲: ضرایب مورد نیاز جهت محاسبه چگالی محلول [۱۲].

دما (K)	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	$A_6$
۲۹۸٫۱۵	۰٫۹۹۰۰۱۰	۰٫۷۷۹۵۶۸	۰٫۱۳۱۷	-۰٫۳۴۲۲۶۳	۰٫۱۴۸۷۶۲	-۰٫۱۱۵۱۶۷	۰٫۲۴۴۰۹
۳۱۳٫۱۵	۰٫۹۹۲۷۶۶	۰٫۷۴۹۸۸۹	-۰٫۰۹۰۸۶۸	-۰٫۵۴۱۷۳۶	۰٫۴۲۹۵۱	-۰٫۰۶۴۹۷۳	۰٫۱۲۴۹۸

پارامترهای معادله‌ی فوق عبارتند از:

$$A = \frac{a^2(\Delta t)^2}{4(\Delta l)^2} \quad (20)$$

$$B = \frac{a\Delta t + ab(\Delta t)^2}{4\Delta l} \quad (21)$$

$$C = \frac{2b\Delta t + b^2(\Delta t)^2}{4} \quad (22)$$

$$D = c\Delta t + \frac{bc(\Delta t)^2}{2} \quad (23)$$

که با حل مجموعه معادلات (۱۹) تا (۲۳) و موازنه‌ی جرم حل‌شونده درون ظرف متبلورکننده می‌توان توزیع اندازه ذرات را در هر لحظه با توجه به میزان ضدحلال ورودی محاسبه کرد.

در شکل ۴ الگوریتم حل همزمان موازنه جمعیت و موازنه‌ی جرم در فرآیند تبلور ضد حلال (سیستم کلرید سدیم-آب-اتانول) توضیح داده شده است همان طور که در شکل ۴ نشان داده شده جرم ضدحلال  $m_3$  به عنوان متغیر ورودی در نظر گرفته شده است.

در انتها با حل همزمان معادلات موازنه جمعیت و موازنه جرم برای حل‌شونده می‌توان به توزیع اندازه ذرات در هر لحظه از فرآیند دست‌یافت.

علاوه براین به منظور مقایسه نتایج تجربی [۹] با نتایج شبیه‌سازی شده مدل، خطای مربعات میانگین ریشه با توجه به معادله زیر بررسی شده است.

$$RMSD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left[ 100 \left( \frac{x_{exp,i} - x_{sim,i}}{x_{exp,i}} \right) \right]^2}{n}} \quad (24)$$

روش ترکیبی کرنک-نیکلسون و لکس-وندراف<sup>۵</sup> یک الگوریتم عددی از نوع عنصر محدود با گسسته‌سازی زمان می‌باشد که منجر به معادله دیفرانسیل جزئی پایدار می‌شود.

اجرای روش ترکیبی وندراف و نیکلسون به معادلات دیفرانسیلی احتیاج دارد که از طریق ماتریس زاكوبی به انجام می‌رسد. به هر جهت روش ترکیبی کرنک-نیکلسون و لکس-وندراف می‌تواند برای ترکیبات پدیده‌ی تبلور بدون هر فرضیاتی که با شکل توزیع اندازه‌ی ذره سروکار دارند یا احتیاجی به اطلاعات اضافی روی ویژگی‌های مشخصه اندازه‌ی ذره به عنوان مثال روش‌های ممان و انتخابی (بخش‌بخش) دارند، به کار برده شود

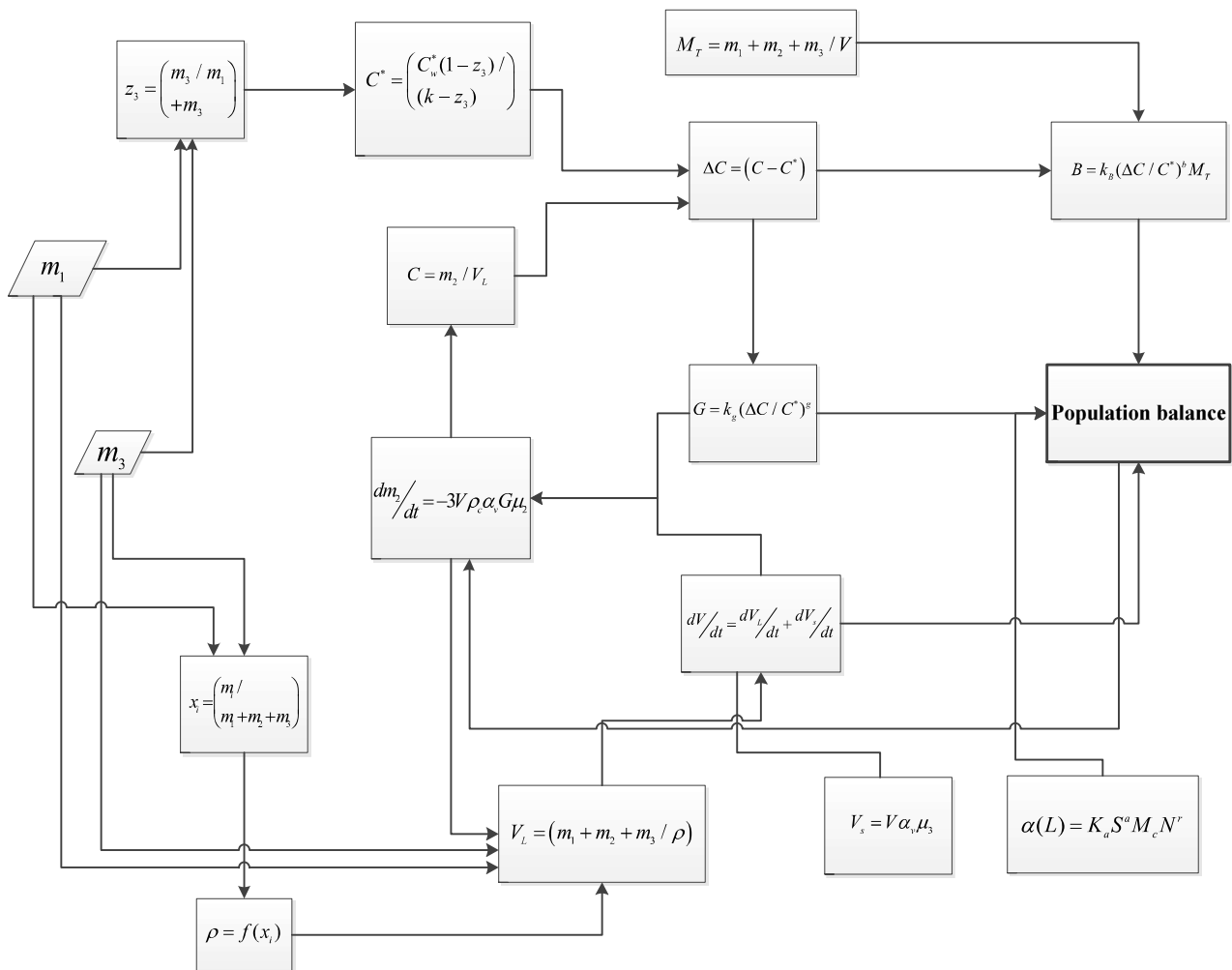
بنابراین معادله‌ی موازنه جمعیت با اعمال روش ترکیبی و بعد از مرتب کردن به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\begin{aligned} n_L^{i+1} &= n_L^i + \frac{a^2(\Delta t)^2}{4(\Delta l)^2} (n_{L+1}^{i+1} - 2n_L^{i+1} + n_{L-1}^{i+1} + n_L^i - 2n_L^i + n_{L-1}^i) \\ &+ \left( \frac{a\Delta t + ab(\Delta t)^2}{4\Delta l} \right) (n_{L+1}^{i+1} - n_{L-1}^{i+1} + n_{L+1}^i - n_{L-1}^i) \\ &+ \left( \frac{2b\Delta t + b^2(\Delta t)^2}{4} \right) (n_{L+1}^i + n_L^i) \\ &+ \left( c\Delta t + \frac{bc(\Delta t)^2}{2} \right) \end{aligned} \quad (18)$$

به صورت اختصار معادله‌ی موازنه جمعیت به صورت زیر تبدیل می‌شود:

$$\begin{aligned} (-A + B)n_{L-1}^{i+1} + (1 + 2A - C)n_L^{i+1} \\ + (-A - B)n_{L+1}^{i+1} \\ = (A - B)n_{L-1}^i \\ + (1 - 2A + C)n_L^i \\ + (A + B)n_{L+1}^i + D \end{aligned} \quad (19)$$

<sup>5</sup>Lax-Wendroff and Crank-Nicholson



شکل ۴: الگوریتم حل همزمان موازنه جمعیت و موازنه جرم در فرآیند تبلور ضد حلال (سیستم کلرید سدیم-آب- اتانول)

و شکست ذرات محاسبه می‌شود. در این فرآیند متغیر ورودی که تعیین‌کننده توزیع فوق اشباعیت است، نحوه افزودن دبی حجمی ضدحلال ورودی به متبلورکننده می‌باشد.

جدول ۳: مقادیر پارامترهای تنظیم‌شده نرم سینتیکی انباشتگی - شکست ذرات  $\alpha(L)$

پارامتر	مقدار
$k_a$	$6 \times 10^5$
$a$	۰٫۰۵
$k$	۰٫۰۵
$r$	۰٫۰۰۳

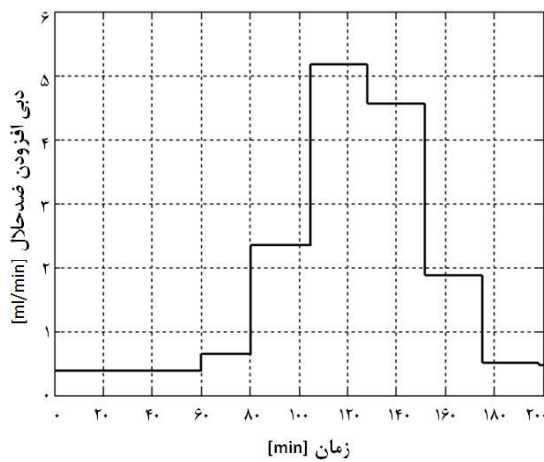
### ۳- ارائه و تحلیل نتایج مدل‌سازی سینتیکی و شبیه‌سازی فرایند تبلور

در ابتدا بر اساس داده‌های آزمایشگاهی نوعی و همکاران [۱۱] در سه نرخ متفاوت ضدحلال ۱۹۴ و ۹۸٫۴ و ۴۹٫۳ میلی‌لیتر بر ساعت پارامترهای  $\alpha(L)$  طوری تنظیم گردید که بهترین برازش بین منحنی توزیع اندازه ذرات مدل و منحنی توزیع اندازه ذرات آزمایشگاهی به دست آید و پس از چندین مرحله حدس و خطا، مقادیر تنظیم شده مطابق جدول ۳ به دست آمد.

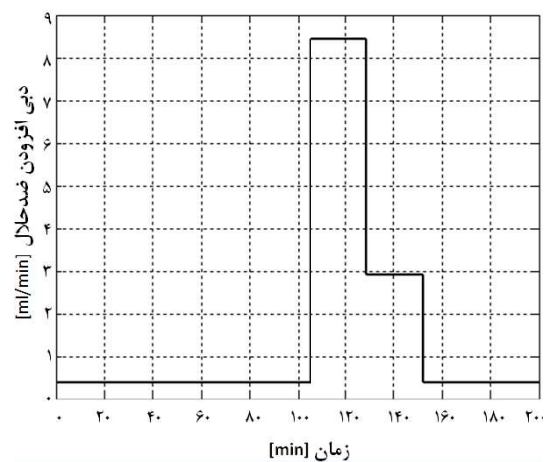
به طور کلی توزیع اندازه ذرات در یک متبلورکننده ضد-حلال در هر لحظه به وسیله حل همزمان معادلات موازنه جمعیت، جرم و معادلات سینتیکی هسته‌زایی، رشد، انباشتگی

همان طور که در شکل های ۷ و ۸ دیده می شود، نتایج شبیه سازی پیش بینی خوبی از این فرآیند در مقایسه با نتایج نوعی و همکاران [۹] که از دو پدیده انباشتگی و شکست ذرات صرف نظر کرده بودند، را نشان می دهد. این دو نمودار نشان می دهد که با در نظر گرفتن دو پدیده انباشتگی و شکست ذرات در مدل، می توان به نتایج مطلوب تری دست یافت و منحنی توزیع اندازه ذرات مدل در نظر گرفته شده در این تحقیق، تطبیق خوبی با منحنی آزمایشگاهی دارد. به طوری که خطای مربعات میانگین ریشه بین نتایج مدل و داده های آزمایشگاهی به ترتیب برای شکل های ۷ و ۸، ۲٫۸۹٪ و ۹٫۸۷٪ به دست آمد.

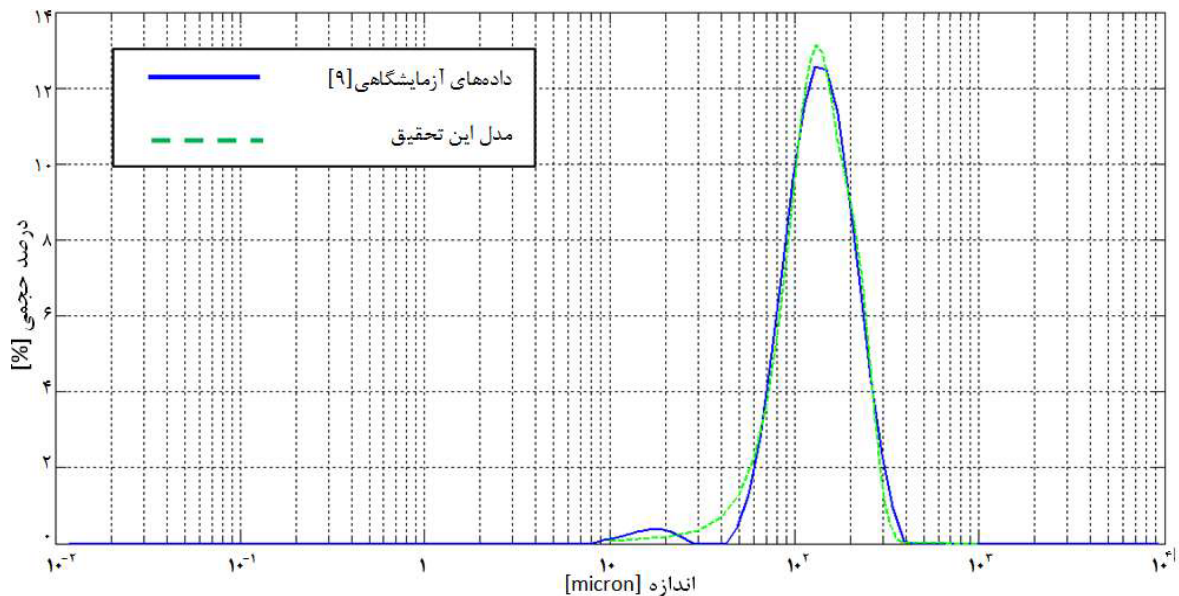
در این قسمت یک الگوی زمانی تزریق ضدحلال به صورت پله ای در بازه های زمانی متفاوت شبیه سازی فرآیند بر اساس دبی حجمی ضدحلال انجام شده است که از نتایج بهینه سازی بهینه اندازه متوسط حجمی و بهینه سازی حداقل هسته زایی در مرجع [۹] استفاده شده است. روند تغییرات این نتایج به ترتیب در شکل های ۵ و ۶ نشان داده شده است. این داده ها، راهبرد نرخ افزودن ضدحلال در محدوده زمانی ۲۰۰ دقیقه را تعیین می کند. مقایسه بین نتایج شبیه سازی و داده های آزمایشگاهی توزیع اندازه ذرات در دو زمان میانی (۱۰۰ دقیقه) و نهایی (۲۰۰ دقیقه) در دو شکل ۷ و ۸ نشان داده شده است.



شکل ۶: منحنی تغییرات دبی حجمی ضدحلال بر اساس بهینه سازی ماکزیم متوسط اندازه ذرات [۱۱]

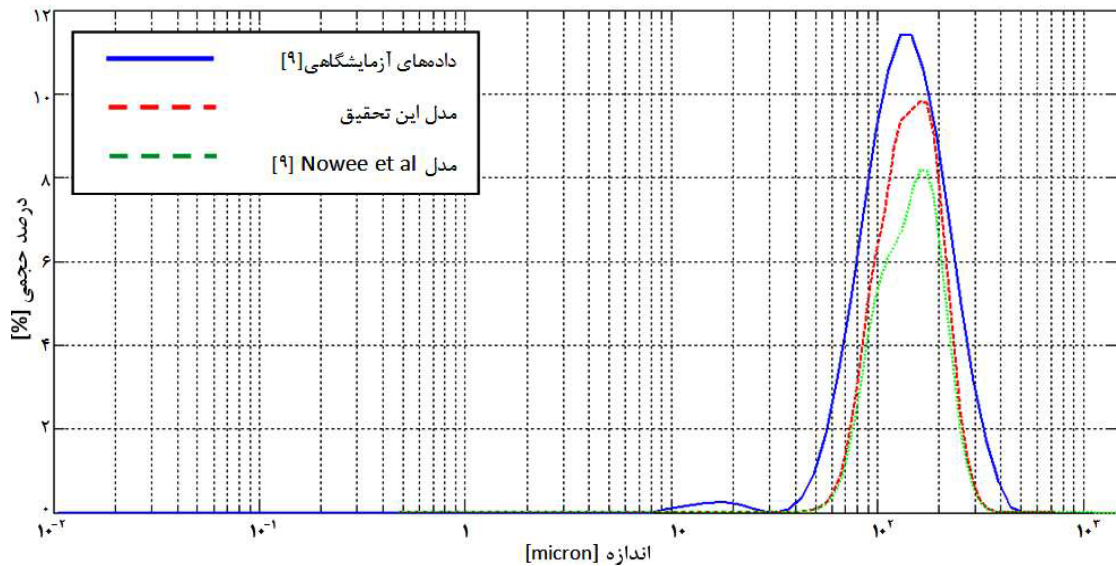


شکل ۵: منحنی تغییرات دبی حجمی ضدحلال بر اساس بهینه سازی حداقل هسته زایی [۱۱]

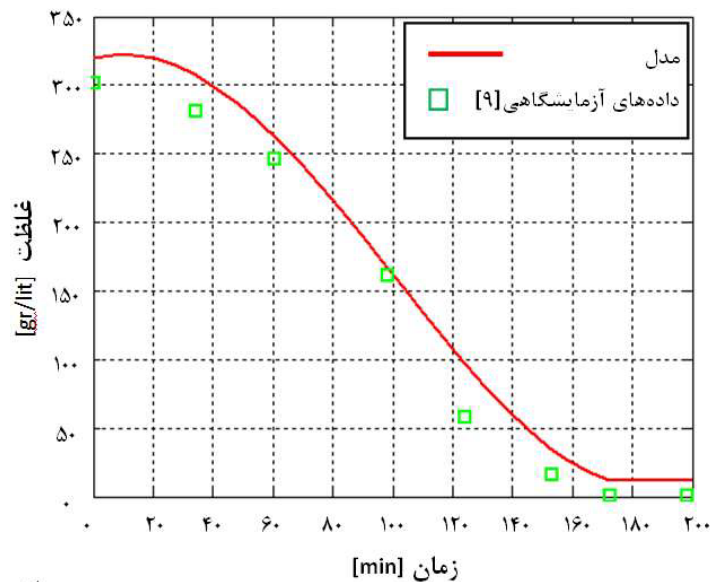


شکل ۷: توزیع اندازه ذرات بر اساس بهینه سازی ماکزیم متوسط حجمی ذرات در زمان ۱۰۰ دقیقه





شکل ۸: توزیع اندازه ذرات بر اساس بهینه‌سازی ماکزیمم اندازه متوسط حجمی ذرات در زمان ۲۰۰ دقیقه



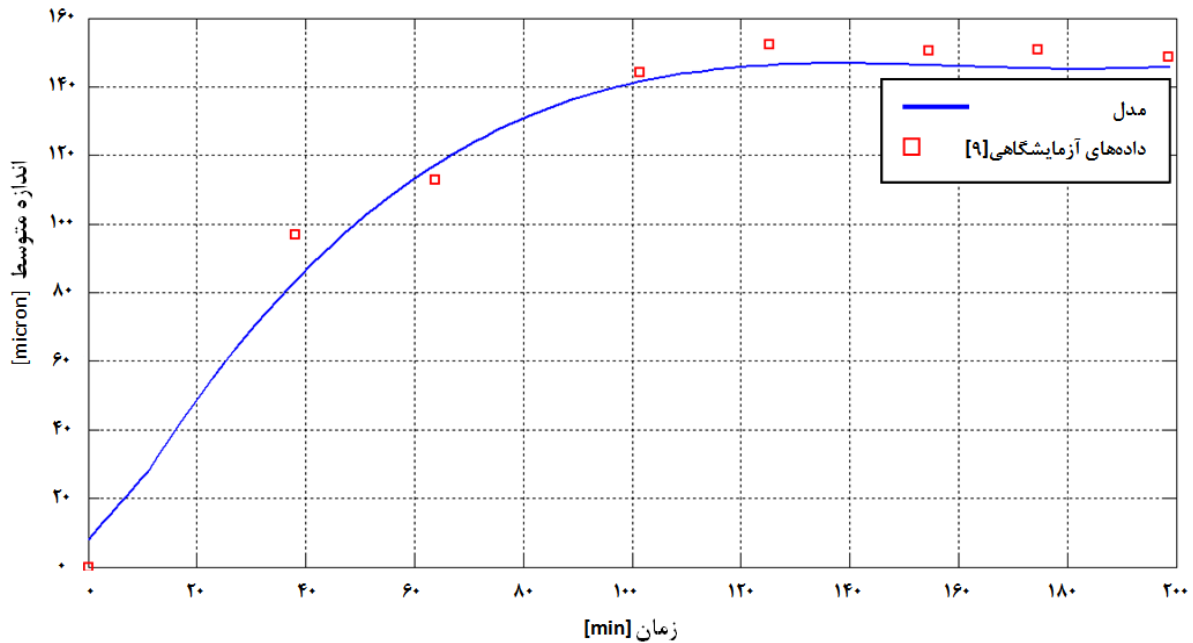
شکل ۹: منحنی تغییرات غلظت حل‌شونده در کل زمان شبیه‌سازی

با توجه به اینکه فوق اشباعیت در درجه‌ی بالایی قرار دارد و احتمال رشد ذرات با افزایش فوق اشباعیت بالا می‌رود، این افزایش اندازه متوسط از نرخ صعودی بیشتری برخوردار است. منحنی تغییر اندازه متوسط حجمی ذرات در کل زمان شبیه‌سازی بر اساس داده‌های بهینه‌سازی بیشینه اندازه متوسط حجمی ذرات در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

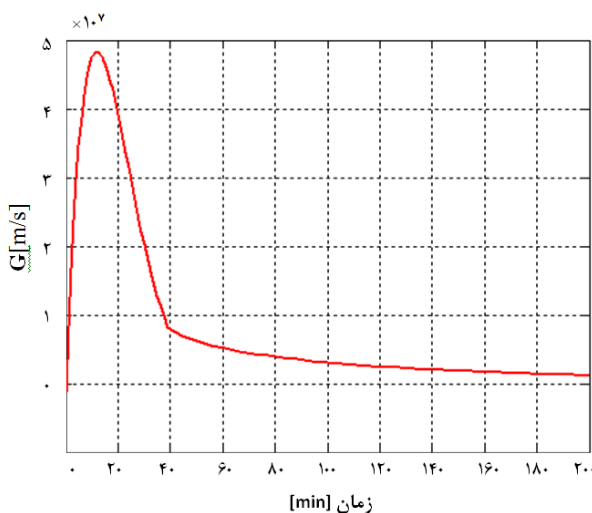
همین‌طور که از شکل مشاهده می‌شود، نتایج شبیه‌سازی شده مدل تطابق خوبی با داده‌های تجربی دارند و میزان خطای مربعات میانگین ریشه آن‌ها از مقادیر تجربی ۴/۱۶٪ می‌باشد.

همان‌طور که انتظار می‌رود روند تغییرات غلظت حل‌شونده در کل زمان شبیه‌سازی، روندی نزولی بوده و به خوبی توانسته است مقادیر آزمایشگاهی را پیش‌بینی کند. این تغییرات غلظت در شکل ۹ نشان داده شده است. هم‌چنین خطای مربعات میانگین ریشه بین نتایج مدل و داده‌های آزمایشگاهی ۴/۶۳٪ به دست آمد.

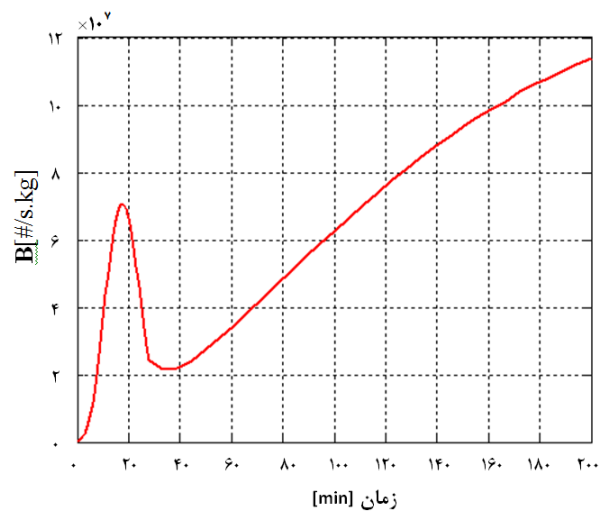
سیستم متبلورکننده در هر لحظه زمانی دارای یک اندازه متوسط حجمی بوده که با افزایش زمان این اندازه متوسط رو به افزایش است زیرا پدیده‌های رشد و انباشتگی باعث افزایش اندازه ذرات می‌شود. در زمان‌های ابتدایی فرآیند،



شکل ۱۰: منحنی تغییر اندازه متوسط حجمی ذرات در کل زمان شبیه‌سازی بر اساس داده‌های بهینه‌سازی ماکزیمم اندازه متوسط حجمی ذرات



شکل ۱۲: منحنی تغییرات رشد بلور در کل زمان شبیه‌سازی



شکل ۱۱: منحنی تغییرات هسته‌زایی در کل زمان شبیه‌سازی بر اساس داده‌های ماکزیمم اندازه متوسط حجمی ذرات

شبیه‌سازی بر اساس داده‌های بهینه‌سازی اندازه متوسط حجمی ذرات در شکل ۱۲ نشان داده است. عبارت سینتیکی انباشتگی - شکست ذرات که در ابتدا به صورت انحرافی از حالت ایده‌آل در نظر گرفته شد تابعی از نرخ همزن و جرم بلور تشکیل شده در هر لحظه از فرآیند می‌باشد. با گذر زمان در طول فرآیند، جرم بلور در حال افزایش یافتن است که در زمان‌های انتهایی فرآیند به مقدار ثابتی می‌رسد. منحنی تغییرات ترم انباشتگی - شکست ذرات در کل زمان

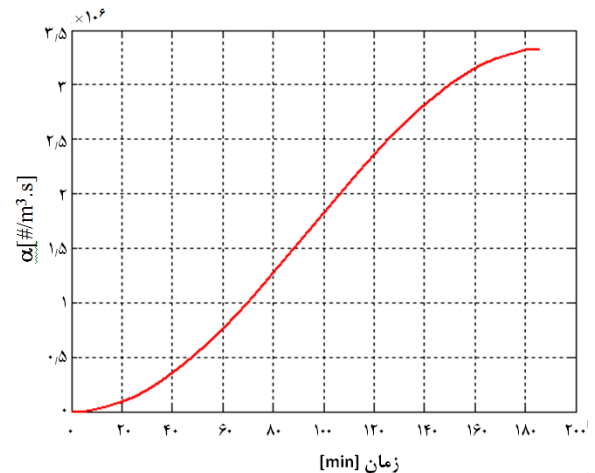
هسته‌زایی یکی از مهم‌ترین سینتیک‌های فرآیند تبلور بوده و همواره با وجود فوق اشباعیت در محلول، این پدیده وجود دارد. تغییرات نرخ هسته‌زایی در فرآیند تبلور ضدحلال تابعی از نحوه توزیع فوق اشباعیت می‌باشد و روند مشابهی با تغییرات فوق اشباعیت در فرآیند فوق دارد. این روند تغییرات در شکل ۱۱ نشان داده شده است. رشد بلور مانند هسته‌زایی تابعی از فوق اشباعیت می‌باشد. روند تغییرات سینتیک رشد بلور نیز تابعی از فوق اشباعیت می‌باشد. منحنی تغییرات رشد بلور در کل زمان

آزمایشگاهی دارد و به خوبی رفتار سیستم مورد مطالعه را پیش‌بینی می‌کند. به طوری که خطای مربعات میانگین ریشه بین نتایج مدل و داده‌های آزمایشگاهی برای توزیع اندازه ذرات در دو زمان میانی (۱۰۰ دقیقه) و نهایی (۲۰۰ دقیقه) به ترتیب برابر، ۲/۸۹٪ و ۹/۸۷٪ به دست آمده است. همان طور که انتظار می‌رود روند تغییرات غلظت حل شونده در کل زمان شبیه‌سازی، روندی نزولی بوده و به خوبی توانسته است مقادیر آزمایشگاهی را پیش‌بینی کند و خطای مربعات میانگین ریشه آن‌ها ۴/۶۳٪ به دست آمده است.

## مراجع

- [1] J.W. Mullin, "Crystallization", (2001) *Butterworth-Heinemann*.
- [2] A.G. Jones, (2002) "Crystallization process systems", *Butterworth-Heinemann*.
- [3] N.S. Tavare, (1995) "Industrial crystallization: process simulation analysis and design", *Plenum Press New York*.
- [4] C.T. O'Ciardha, P.J. Frawley, N.A. Mitchell, (2011) "Estimation of the nucleation kinetics for the anti-solvent crystallisation of paracetamol in methanol/water solutions", *Journal of Crystal Growth*, 328 50-57.
- [5] A. Jones, S. Rigopoulos, R. Zauner, (2005) "Crystallization and precipitation engineering", *Computers & chemical engineering*, 29 1159-1166.
- [6] A. Mersmann, *Crystallization technology handbook*, (2001) *CRC Press*.
- [7] M. Vanni, (2000) "Approximate population balance equations for aggregation-breakage processes", *Journal of Colloid and Interface Science*, 221 143-160.
- [8] N. Nonoyama, K. Hanaki, Y. Yabuki, (2006) "Constant supersaturation control of antisolvent-addition batch crystallization", *Organic process research & development*, 10 727-732.
- [9] S.M. Nowee, A. Abbas, J.A. Romagnoli, (2008) "Model-based optimal strategies for controlling particle size in antisolvent crystallization operations", *Crystal Growth and Design*, 8 2698-2706.
- [10] S. Qamar, G. Warnecke, (2008) "Analytical and numerical investigations of a batch crystallization model", *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 222 715-731.
- [11] S. Mostafa Nowee, A. Abbas, J.A. Romagnoli, (2008) "Antisolvent crystallization: Model identification, experimental validation and dynamic simulation", *Chemical Engineering Science*, 63 5457-5467.
- [12] H.R. Galleguillos, M.E. Taboada, T.A. Graber, S. (2003) "Bolado, Compositions, densities, and refractive indices of potassium chloride+ ethanol+ water and sodium chloride+ ethanol+ water solutions at (298.15 and 313.15) K", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 48 405-410.
- [13] F. Farelo, A.M. Lopes, M.I. (2004) "Ferra, Solubilities of sodium chloride and potassium chloride in water+ ethanol mixtures from (298 to 323) K", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49 1782-1788.

شبیه‌سازی بر اساس داده‌های بهینه‌سازی بیشینه اندازه متوسط حجمی ذرات در شکل ۱۳ نشان داده شده است.



شکل ۱۳: منحنی تغییرات ترم انباشتگی - شکست ذرات در کل زمان شبیه‌سازی

## ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، فرآیند تبلور به شیوه ضدحلال مایع در سیستم حاوی کلرید سدیم، آب و اتانول مدل‌سازی شد. در ابتدا با استفاده از منابع موجود رابطه‌ای تجربی میزان حلالیت کلرید سدیم در سیستم آب و اتانول برای تعیین فوق اشباعیت با تغییر در دبی حجمی ضدحلال ورودی به کار گرفته شد. سپس مدل‌سازی سینتیکی مربوط به سیستم تبلور ضد حلال مایع با استفاده از روش موازنه‌ی جمعیت صورت گرفت. در مرحله مدل‌سازی، از روش گسسته‌سازی با الگوریتم روش ترکیبی کرنک-نیکلسون و ولکس-وندراف، جهت حل معادله موازنه جمعیت و پیش‌بینی منحنی توزیع اندازه ذرات استفاده شد. در این مطالعه، شبیه‌سازی با تغییر در دبی حجمی ضدحلال انجام گردید. با افزایش در میزان این متغیر کلیدی، با بهره‌گیری از مدل توسعه‌یافته داده‌های مربوط به غلظت حل شونده، اندازه متوسط حجمی ذرات، هسته‌زایی، رشد، انباشتگی-شکست و توزیع اندازه ذرات پیش‌بینی شدند.

با توجه به نمودارهای توزیع اندازه ذره، نتایج شبیه‌سازی پیش‌بینی خوبی از فرآیند تبلور ضدحلال در مقایسه با نتایج تجربی آن، که از دو پدیده انباشتگی و شکست ذرات صرف‌نظر کرده بودند، نشان داد. به عبارت دیگر با در نظر گرفتن دو پدیده انباشتگی و شکست ذرات در مدل، می‌توان به نتایج مطلوب‌تری دست یافت و منحنی توزیع اندازه ذرات مدل در نظر گرفته شده در این تحقیق، تطبیق خوبی با منحنی

# Kinetic Modeling and Simulation of Liquid Antisolvent Crystallization with Agglomeration and Breakage Phenomena

Fazlollah Heshmatnezhad<sup>1</sup>, S. Mostafa Nowee<sup>2,\*</sup>, S. Hossein Noie<sup>3</sup>

1- Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad  
(heshmatnezhad82@yahoo.com)

2- Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad  
(nowee@um.ac.ir)

3- Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad  
(noie@um.ac.ir)

---

## ABSTRACT

In this research kinetic modeling and simulation of liquid antisolvent crystallization system considering the mechanisms of particle agglomeration and breakage was carried out. The studied crystallization system contained salt, water and ethanol as soluble, initial solvent and antisolvent, respectively. The modeling step deployed combined Crank-Nicholson & Lax-Wendroff methods considering nucleation, growth, agglomeration and breakage kinetic phenomena of particles to solve the population balance equation and predict particle size distribution curve. Also mathematical simulation was performed to the variation of anti-solvent rate. Moreover, a comparison between computational and experimental data considering the mechanisms of particle agglomeration and breakage and without considering the mechanisms of particle agglomeration and breakage is presented. The simulation results which considered the mechanisms of particle agglomeration and breakage were in good agreement with the experimental data. In other words, it was concluded that more accurate model can be obtained by considering the mechanisms of particle agglomeration and breakage. The RMSD of modeling results and experimental data of particle size distribution at two different times (100 and 200 minutes) were 2.89% and 9.87%, respectively.

All right reserved.

---

## ARTICLE INFO

Article history:

Received: Dec. 07, 2012

Revised: Dec. 02, 2013

Accepted: Jan. 11, 2014

---

Key words:

Crystallization

Modeling

Anti-solvent

Population Balance

Agglomeration and Breakage

---

\* Corresponding author