

# Thermodynamic Modeling and Experimental Validation of Vacuum Cooling Crystallization for Zero Liquid Discharge Desalination

Maryam Ramezani, Mohsen Nazari\*, Mostafa Nazari

Faculty of Mechanical Engineering, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

## ABSTRACT

In recent years, in addition to reducing the amount of water resources, strict rules and regulations regarding the wastewater of industrial units that are destructive to the environment have caused more emphasis on processes with higher water recovery. Therefore, the improvement and thermal analysis of zero liquid discharge processes are important issues for researchers. This work studies a crystallizer system with forced circulation in the thermal ZLD, where fresh water is produced by desalination of high-salinity water. The research's innovation and goal are the thermodynamic and experimental investigation of the effects of the incoming effluent flow and the energy consumption of the heat exchanger on the rate of freshwater production, recovery ratio, output slurry rate, and solid salt production. First, modeling of the thermodynamic process in a steady state has been done. Then, a crystallizer is built on a laboratory scale and the results of the model are compared and validated with the obtained experimental data. The effect of feed temperature and heat consumption of the heat exchanger on the performance coefficient of the system was investigated. The best design point, which represents the highest performance of the system, is obtained for the feed temperature of 40°C and heat consumption of 6.7 kW for fresh water rate of 10.25 kg/hr, which represents a specific energy consumption of approximately 0.65 kWh/kg.

## KEYWORDS

Desalination, Zero liquid discharge, Wastewater treatment, Crystallizer, Forced circulation

---

\* Corresponding Author, Email: mnazari@shahroodut.ac.ir

## 1. Introduction

Over 19,000 desalination plants operate globally, with a current capacity exceeding 100 million cubic meters of water per day. Common desalination methods (RO, MED, MSF) only recover a fraction (up to 50%) of the input water, leaving highly saline brine. Current practice often involves discharging this brine into oceans or surface waters, causing significant environmental damage to aquatic life and groundwater. Therefore, zero liquid discharge (ZLD) systems are gaining attention.

ZLD systems aim for complete solids removal, producing only water and low-moisture salt. This reduces brine discharge and enables valuable resource recovery from industrial wastewater. A typical ZLD system consists of two stages: pre-concentration (using RO, ED/EDR, or MD) and crystallization/evaporation. Forced circulation (FC) crystallizers, which evaporate solvent to induce crystallization, are common in the final stage. Many salts (e.g., ammonium sulfate, sodium chloride) crystallize effectively in FC crystallizers operating under vacuum or slightly above atmospheric pressure.

Prior research explored energy consumption in FC crystallizers (Farahbod et al.[1]), achieving 99% water recovery (Hijmen et al.[2]), and integrated ZLD with solar energy (Nakoua et al.[3]) or membrane processes (Guo et al.[4]). Other studies focused on integrating freezing crystallization and MD (Lu et al.[5]), employing solar collectors (Najafi et al.[6]), optimizing MED-evaporative crystallizers (Chen et al.[7]), and analyzing the effects of operational parameters on energy consumption[8].

This paper presents a thermodynamic performance analysis of an FC crystallizer, validated against experimental data. A mathematical model predicts solvent, solid salt, and dissolved salt flow rates throughout the crystallization process. The 1 m<sup>3</sup>/day FC crystallizer desalinates brine with a salinity of 0.1 kg/kg. The study investigates the effects of feed temperature and heat duty on freshwater production rate, recovery ratio, slurry flow rate, and salt output. The model accurately predicts system performance, identifying the optimal design point with the highest coefficient of performance (COP).

## 2. Methodology

Figure 1 shows a picture of the laboratory-built crystallizer. To simplify test solution preparation, and because sodium chloride (NaCl) is the primary salt in seawater (approximately 90%), only NaCl in distilled

water at varying concentrations was used. However, this device can also be used for industrial applications and other impurities. In this design, the primary feed combines with the concentrated outlet stream from the crystallizer chamber (recycle stream) and enters a heat exchanger via a circulation pump. The heat exchanger receives heat from a heating fluid (heating water supplied by a gas heating package). The solution then enters the crystallizer chamber, and some water evaporates instantly due to a sudden pressure drop. The remaining solution increases in concentration and cools to its boiling point at the chamber pressure. This increased concentration and decreased temperature induce spontaneous crystal formation—the solution enters the metastable (supersaturated) region on the salt's phase diagram. As dissolved ions decrease with crystal formation, the solution's concentration drops to saturation. The resulting saturated solution, containing solid crystals, is separated from the lower conical section of the chamber. The vapor is drawn off, condensed by a vacuum pump, and stored in a freshwater tank.

Based on the required capacity, the crystallizer's volume and dimensions were calculated. The cylindrical body's diameter is 19 cm, with a total length of 1.5 meters (including 1.25 meters above the liquid surface for vapor and bubbles). The conical section has a 45-degree angle. Five-layer polyethylene tanks store the primary feed, vacuum pump coolant water, and produced freshwater. These tanks are corrosion-resistant, strong, relatively inexpensive, and meet sanitary water storage standards. A 24 kW water heater provides heat to the exchanger. Due to the corrosive solution, a less expensive copper plate heat exchanger (30 kW) was used instead of a more expensive stainless steel/titanium one. A vacuum pump (120 m<sup>3</sup>/h, 3 kW) is used to reduce chamber pressure, lowering the solution's boiling point and producing vapor. This pump requires a cooling water circulation system. Thermometers, pressure gauges, and digital flow meters monitor temperature, pressure, and flow rates. Corrosion-resistant U-PVC connections (16 bar, 90°C) are used. Polypropylene pipes transfer heating water, and acrylic pipes form the crystallizer's cylindrical section for observation. The conical and upper sections are made of Teflon (PTFE).



Figure 1. Image of a crystallizer device made in the laboratory

### 3. Results and Discussion

This section analyzes the thermodynamic performance of the FC crystallizer using the mathematical model implemented and solved in MATLAB. Model results were validated against experimental data. The effects of feed temperature and heat exchanger duty on freshwater production rate, water recovery ratio, slurry flow rate, and solid salt output were investigated. Experiments and simulations used a feed flow rate of 13 kg/hr, feed concentration of 0.1 kg/kg, feed temperature ranging from 21 to 40°C, and crystallizer pressure of 0.14 bar. Results showed that increasing feed temperature and heat exchanger duty increased freshwater production and water recovery ratio. Higher feed temperatures require less heat for preheating, leading to increased evaporation and salt crystal production. Increased heat input leads to greater evaporation. Conversely, brine flow rate decreased while solid salt output increased with higher feed temperature and heat duty. Finally, the coefficient of performance (COP) improved with increasing feed temperature and heat duty, reaching its highest value (best design point) at 40°C feed temperature and 6.7 kW heat duty (Figure 2).

- [1] F. Farahbod, Experimental evaluation of forced circulation crystallizer performance in production of sugar crystals, *Journal of food process engineering*, 42(3) (2019) e13017.
- [2] S. Heijman, H. Guo, S. Li, J. Van Dijk, L. Wessels, Zero liquid discharge: Heading for 99% recovery in nanofiltration and reverse osmosis, *Desalination*, 236(1-3) (2009) 357-362.
- [3] K. Nako, K. Rahaoui, A. Date, A. Akbarzadeh, Sustainable zero liquid discharge desalination (SZLDD), *solar Energy*, 135 (2016) 337-347.
- [4] H. Guo, H.M. Ali, A. Hassanzadeh, Simulation study of flat-sheet air gap membrane distillation modules coupled with an evaporative crystallizer for zero liquid discharge water desalination, *Applied Thermal Engineering*, 108 (2016) 486-501.
- [5] K.J. Lu, Z.L. Cheng, J. Chang, L. Luo, T.-S. Chung, Design of zero liquid discharge desalination (ZLDD) systems consisting of freeze desalination, membrane

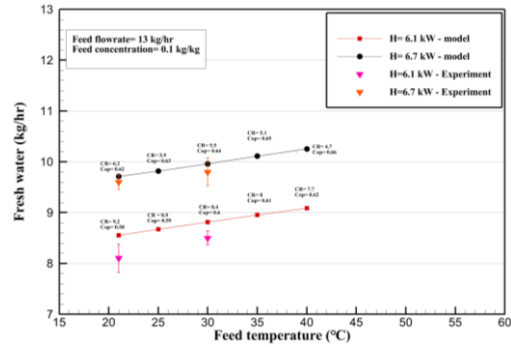


Figure 2. Comparison of modeling and experimental results for freshwater production versus feed temperature in different heat consumptions for the feed flow of 13 kg/hr

### 4. Conclusions

This research validates a mathematical model of a forced circulation crystallizer for desalination against experimental data. The model accurately predicts the effects of feed temperature and heat input on water recovery, salt production, and slurry flow rate. Experiments confirmed that higher feed temperatures and heat duties increase freshwater production and water recovery while reducing brine output. The optimal operating conditions, yielding the highest coefficient of performance, were identified as a 40°C feed temperature and 6.7 kW heat duty. The model's ability to accurately reflect the experimental results demonstrates its usefulness in designing and optimizing FC crystallizers for desalination.

### 5. References

- [1] F. Farahbod, Experimental evaluation of forced circulation crystallizer performance in production of sugar crystals, *Desalination*, 458 (2019) 66-75.
- [6] A. Najafi, A. Jafarian, J. Darand, Thermo-economic evaluation of a hybrid solar-conventional energy supply in a zero liquid discharge wastewater treatment plant, *Energy conversion and management*, 188 (2019) 276-295.
- [7] Q. Chen, M. Burhan, M.W. Shahzad, D. Ybyraiymkul, F.H. Akhtar, Y. Li, K.C. Ng, A zero liquid discharge system integrating multi-effect distillation and evaporative crystallization for desalination brine treatment, *Desalination*, 502 (2021) 114928.
- [8] A. Mehrdar, M. Nazari, M. Nazari, M. Ramezani Bazan, Modeling and Thermodynamic Analysis of Vacuum Crystallizer with Heat Pump, *Amirkabir Journal of Mechanical Engineering*, 56(10) (2024) 3-3.

# مدل سازی ترمودینامیکی و اعتبارسنجی تجربی بلورساز تحت خلا با گردش اجباری در

## فرایند نمک زدایی بدون پساب

مریم رضانی، محسن نظری\*، مصطفی نظری

دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

### چکیده

در سال‌های اخیر علاوه بر کاهش میزان منابع آب، قوانین و مقررات سختگیرانه در مورد جریان پساب واحدهای صنعتی مخرب برای محیط زیست، باعث تأکید بیشتر بر فرایندهایی شده است که از بازیابی آب بالاتری برخوردار هستند. بنابراین، به‌سازی و آنالیز حرارتی فرایندهای بدون پساب یک موضوع مهم برای محققان است. در این مطالعه، یک سیستم بلورساز با گردش اجباری در فرایند نمک‌زدایی حرارتی بدون پساب مطالعه می‌شود که در آن با نمک‌زدایی از آب با شوری بالا، آب شیرین تولید می‌شود. نوآوری و هدف اصلی پژوهش، بررسی ترمودینامیکی و تجربی اثرات جریان پساب ورودی و میزان مصرف انرژی مبدل حرارتی بر نرخ آب شیرین تولیدی، نسبت بازیافت، نرخ دوغاب خروجی و نمک جامد تولیدی است. ابتدا مدل‌سازی فرایند ترمودینامیکی در حالت پایا انجام گرفته است. سپس یک دستگاه بلورساز در مقیاس آزمایشگاهی ساخته می‌شود و نتایج حاصل از مدل با داده‌های تجربی بدست‌آمده مقایسه و اعتبارسنجی می‌شود. اثر تغییرات دمای خوراک و مصرف حرارت مبدل بر ضریب عملکرد سیستم بررسی شد. بهترین نقطه طراحی، که نشان دهنده بالاترین ضریب عملکرد سیستم است، برای دمای تغذیه ۴۰ درجه سانتیگراد و مصرف حرارت ۶/۷ کیلو وات برای نرخ تولید ۱۰/۲۵ کیلوگرم بر ساعت آب شیرین به دست آمده است که این میزان نشان‌دهنده مصرف انرژی ویژه تقریبی ۰/۶۵ کیلووات ساعت بر کیلوگرم است.

### کلمات کلیدی

نمک‌زدایی، بدون پساب، تصفیه فاضلاب، بلورساز، گردش اجباری

\* Corresponding Author, Email: mnazari@shahroodut.ac.ir

بیش از ۱۹۰۰۰ دستگاه نمک‌زدایی در سراسر دنیا ساخته شده‌است و در حال حاضر ظرفیت جهانی نمک‌زدایی به صد میلیون متر مکعب در روز رسیده‌است [۱]. روش‌های نمک‌زدایی در حال حاضر بیشتر شامل فرآیندهای RO<sup>۱</sup>، MED<sup>۲</sup> و MSF<sup>۳</sup> هستند که تنها بخشی از آب را از ورودی اولیه جدا می‌کنند (حداکثر ۵۰٪) [۲-۴]. روش معمول در برخورد با پساب باقی‌مانده که دارای شوری بسیار بالایی است، تخلیه مستقیم آن در اقیانوس‌ها و آب‌های سطحی است [۵، ۶]. این کار اثرات بسیار مخربی بر محیط زیست دارد. تخلیه پساب غلیظ در اقیانوس‌ها موجب برهم‌زدن تعادل سیستم آبی می‌شود و به حیات دریایی آسیب می‌رساند. از طرفی تخلیه آن‌ها در آب‌های سطحی نیز تأثیر مخربی بر آب‌های زیرزمینی و همچنین کیفیت خاک منطقه دارد [۷، ۸]. بنابراین در سال‌های اخیر توجه محققین بر روی مطالعه و ارزیابی فرآیندهای نمک‌زدایی بدون پساب (ZLD)<sup>۴</sup> بیشتر شده‌است که یک روش نمک‌زدایی است که در آن تمامی مواد جامد از آب جدا شده و خروجی سیستم تنها آب و نمک با رطوبت پایین می‌باشد. در نتیجه آن با افزایش تولید آب شیرین، مقدار پساب تولیدی خروجی نیز کاهش می‌یابد [۹]. از طرفی از این سیستم‌ها، می‌توان برای بازیابی منابع ارزشمند از برخی فاضلاب‌های صنعتی نیز استفاده نمود. بنابراین محققان سعی در بررسی امکان جایگزینی فرآیندهای بدون پساب با سیستم‌های معمول نمک‌زدایی دارند.

یک سیستم نمک‌زدایی بدون پساب به طور کلی از دو مرحله تشکیل می‌شود: (۱) پیش‌تغلیظ و (۲) بلورساز<sup>۵</sup> / تبخیر. مرحله پیش‌تغلیظ معمولاً با فرآیند غشایی آغاز می‌شود که شامل اسمز معکوس، الکترودیالیز/الکترودیالیز معکوس<sup>۶</sup> و تقطیر غشایی<sup>۷</sup> است [۱۰-۱۳]. در مرحله بعد، یک فرآیند حرارتی به عنوان یک غلیظ‌کننده، آب باقیمانده را تبخیر می‌کند و سپس دوغاب غلیظ به یک بلورساز می‌رود که تمام آب را می‌جوشاند تا تمام ناخالصی‌ها متبلور شوند و به صورت جامد فیلتر شوند [۱۴]. کریستالیزه آخرین مرحله یک سیستم نمک‌زدایی بدون پساب است و یک فرآیند کلیدی برای جداسازی و خالص‌سازی است. بلورساز با گردش اجباری (FC)<sup>۸</sup> رایج‌ترین بلورساز است و بهترین راه حل در مواقعی که کریستال‌های بزرگ مورد نیاز نیست. این بلورساز حلال را تبخیر می‌کند و در نتیجه درجه فوق اشباع در محلول را افزایش می‌دهد و باعث تبلور می‌شود. اکثر واحدهای FC تحت خلا یا در فشار کمی بیشتر از اتمسفر کار می‌کنند. در بلورساز FC، دوغاب توسط یک پمپ گردش در یک مبدل حرارتی خارجی به گردش در می‌آید تا انتقال حرارت خوبی را فراهم کند. بسیاری از نمک‌های معدنی مانند سولفات آمونیوم، کلرید سدیم، نترات پتاسیم، اسید سیتریک و شکر در یک بلورساز FC متبلور می‌شوند [۱۵].

فرچید و همکاران [۱۶]، به بررسی تجربی یک سیستم شامل اواپراتور و بلورساز با گردش اجباری پرداختند. آن‌ها در پژوهش خود میزان مصرف انرژی بلورساز را با تغییرات دمای محلول اشباع درون بلورساز مورد بررسی قرار دادند و مشاهده نمودند که با افزایش دمای محلول اشباع میزان مصرف انرژی نیز افزایش می‌یابد. همچنین تأثیر زمان ماندگاری بلورساز بر مقدار آب شیرین تولیدی را نیز مطالعه کردند و دریافتند که با افزایش زمان ماندگاری میزان آب شیرین تولیدی نیز افزایش می‌یابد. هیجمن و همکاران [۱۷]، در یک مطالعه آزمایشگاهی، طی یک فرآیند ZLD به میزان ۹۹٪ بازیابی آب در کشور هلند رسیدند. ناکوا و همکاران [۱۸]، در مطالعه تجربی خود یک سیستم ZLD پیشنهاد کردند که در آن فرآیند تقطیر غشایی تماس مستقیم<sup>۹</sup> به همراه یک سیستم خورشیدی با شوری متغیر پساب<sup>۱۰</sup> ترکیب شدند. این سیستم دارای قابلیت تولید ۴۲ لیتر آب شیرین در روز به ازای هر متر مربع از غشا می‌باشد. میزان مصرف انرژی نیز ۱۱ کیلووات به ازای هر متر مربع گزارش شد. گوا و همکاران [۱۹]، در مطالعه خود به منظور بهینه‌سازی فرآیند

<sup>1</sup> Reverse Osmosis

<sup>2</sup> Multi-Effect Desalination

<sup>3</sup> Multi-Stage Flash Desalination

<sup>4</sup> Zero Liquid Discharge

<sup>5</sup> Crystallizer

<sup>6</sup> Electro Dialysis/ Electro Dialysis Reverse

<sup>7</sup> Membrane Distillation

<sup>8</sup> Forced circulation crystallizer

<sup>9</sup> Direct contact membrane distillation

<sup>10</sup> Salinity gradient solar pond

نمک‌زدایی بدون پساب، مدلسازی یک فرایند غشایی به همراه یک بلورساز تبخیری را برای طراحی فرایند در مقیاس آزمایشگاهی توسعه دادند. مقدار مصرف انرژی در دستگاه آزمایشگاهی را  $1651/5 \text{ kJ/kg-H}_2\text{O}$  بدست آوردند. آن‌ها در پژوهش خود تأثیر مقدار آب شیرین تولیدی را بر مقدار مصرف انرژی بلورساز و همچنین بر نرخ خوراک اولیه مورد بررسی قرار دادند. نتایج کار آن‌ها نشان داد که میزان مصرف انرژی بلورساز به نرخ آب خروجی بستگی ندارد. زیرا نرخ تبخیر کمتر موجب دبی گردش بیشتر می‌گردد و در مقدار کل آب تبخیری تغییری ایجاد نمی‌گردد؛ اگر چه با افزایش دبی گردش ناشی از کاهش نرخ آب خروجی، میزان دبی خوراک ورودی به بلورساز افزایش می‌یابد و این امر موجب می‌گردد که حجم و ابعاد بزرگتری از بلورساز مورد نیاز باشد که به معنی افزایش هزینه کل می‌گردد. بنابراین، نرخ آب خروجی بیشتر، ترجیح داده می‌شود. لو و همکاران [۲۰]، در مطالعه تجربی خود یک سیستم نمک‌زدایی بدون پساب با ترکیب فرایندهای کریستالیزه انجماد<sup>۱</sup> و تقطیر غشایی مطالعه کردند. آن‌ها در طرح خود برای یک سیستم در مقیاس آزمایشگاهی و برای ظرفیت روزانه ۷۵ کیلوگرم، نیمی از حرارت مورد نیاز را توسط کلکتورهای حرارتی خورشیدی تأمین کردند. آن‌ها در مطالعه خود میزان مصرف انرژی سیستم و همچنین تغییرات نرخ جریان ورودی را با تغییرات نرخ آب شیرین تولیدی مورد بررسی قرار دادند. نجفی و همکاران [۲۱]، در پژوهش خود به ارزیابی ترمودینامیکی و اقتصادی یک فرایند ZLD برای تصفیه فاضلاب صنعتی پرداختند که در آن برای تأمین بخار اولیه مورد نیاز برای تغلیظ‌کننده و همچنین مبدل بلورساز، از یک سیستم کلکتور سهموی خورشیدی استفاده کردند. آن‌ها در مطالعه تجربی خود نرخ بهره‌وری سیستم را در شرایط جوی شهر تهران در چهار فصل سال بررسی کردند. چن و همکاران [۲۲]، یک فرایند ZLD شامل تغلیظ‌کننده MED و یک بلورساز تبخیری را مورد مطالعه قرار دادند و در آن تأثیر تعداد افکت‌های تغلیظ‌کننده بر میزان حرارت مصرفی را مورد بررسی قرار دادند. همچنین به بررسی تأثیر نرخ جریان ورودی بر غلظت خروجی از تغلیظ‌کننده و نرخ گردش بلورساز پرداختند.

مدلسازی بلورساز از بسیاری از فرایندهای مهندسی پیچیده‌تر است، زیرا اغلب در حالت ناپایدار عمل می‌کند. یکی از چالش‌های مهم در طراحی بلورسازهای صنعتی پیش‌بینی تأثیر شرایط عملیاتی مانند دما، فشار یا ترکیب خوراک بر فرایند تبلور است. در حالی که برخی از مدل‌های نظری وجود دارد، اعتبارسنجی تجربی این مدل‌ها در پژوهش‌های گذشته محدود است. مقاله حاضر به بررسی عملکرد ترمودینامیکی بلورساز با گردش اجباری از طریق ترکیبی از داده‌های تجربی و یک مدل ریاضی توسعه یافته می‌پردازد. مدل ریاضی نرخ جریان حلال، نمک‌های جامد و نمک‌های محلول را به طور جداگانه در کل فرایند تبلور محاسبه می‌کند. سیستم بلورساز به ظرفیت یک متر معکب در روز برای نمک‌زدایی آب نمک با شوری ۰/۱ کیلوگرم بر کیلوگرم ارائه می‌شود. این مطالعه تأثیر پارامترهای عملیاتی کلیدی، از جمله دمای خوراک و مصرف گرما، را بر چندین معیار مهم تجزیه و تحلیل می‌کند: نرخ تولید آب شیرین، نسبت بازیافت، نرخ دوغاب خروجی و تولید نمک. این تحقیق بهترین نقطه طراحی را که با بالاترین ضریب عملکرد سیستم مطابقت دارد، شناسایی می‌کند. نتایج مدلسازی با نتایج تجربی مقایسه می‌شود و مشاهده می‌شود که مدل توسعه یافته با دقت مناسبی قادر به پیش‌بینی عملکرد سیستم است.

## ۲- دستگاه آزمایشگاهی

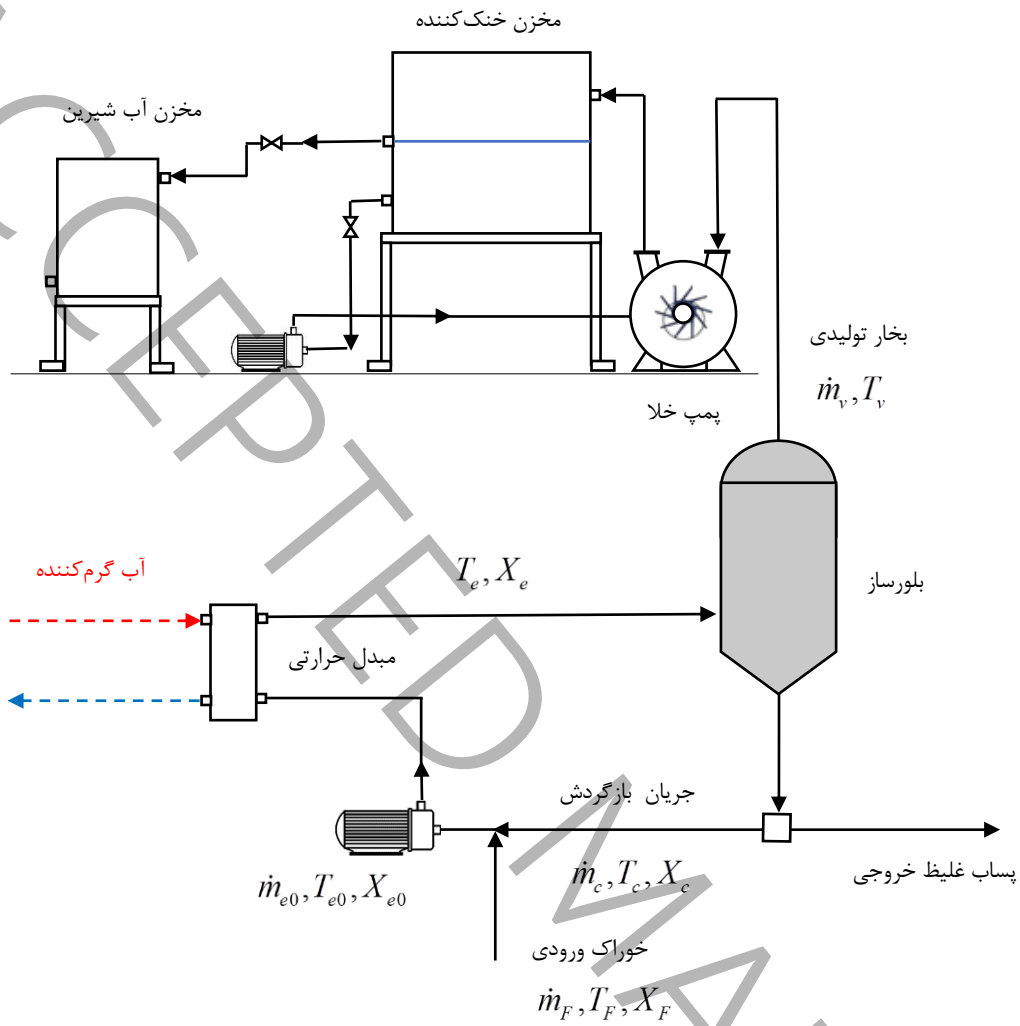
در شکل ۱ طرح شماتیک فرایند بلورسازی ارائه شده است. در شکل ۲ نیز تصویری از دستگاه بلورساز ساخته شده در آزمایشگاه نشان داده شده است. برای تسهیل در تهیه محلول مورد آزمایش و همچنین از آنجایی که سدیم-کلرید عمده‌ترین نمک موجود در آب دریا می‌باشد (حدود ۹۰ درصد)، در این طرح برای تهیه محلول مورد آزمایش، تنها نمک سدیم-کلرید در آب مقطر در غلظت‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفته است این در حالی است که امکان استفاده از این دستگاه برای مصارف صنعتی و سایر ناخالصی‌ها نیز وجود دارد [۲۳]. در این طرح، خوراک اولیه با جریان غلیظ خروجی از محفظه کریستالایزر (جریان بازگردش) همراه شده و برای دریافت حرارت از سیال گرمایش (آب گرم‌کننده که توسط پکیج حرارتی گازی تأمین می‌شود) توسط پمپ گردش‌دهی وارد مبدل حرارتی می‌شود. در این مرحله، یکی از چالش‌های مهم در طراحی بلورساز این است که میزان انتقال حرارت در مبدل باید به گونه‌ای طراحی شود که جریان خروجی از آن در دمایی بالاتر از دمای اشباع درون محفظه قرار گیرد. پس از آن محلول به محفظه بلورساز وارد شده و بخشی از آب به دلیل کاهش ناگهانی فشار به صورت ناگهانی تبخیر می‌شود و مابقی به محلول درون محفظه اضافه می‌گردد که موجب

<sup>1</sup> Freez crystallization

افزایش لحظه‌ای غلظت محلول درون محفظه و همچنین خنک شدن آن تا رسیدن به دمای نقطه جوش در فشار محفظه می‌گردد. این افزایش غلظت و کاهش دما، باعث ورود محلول به ناحیه تشکیل خودبه خودی کریستال می‌گردد. بدین معنا که محلول وارد ناحیه فراپایا (فوق اشباع) در دیاگرام فازی نمک مورد نظر قرار می‌گیرد. از طرف دیگر، از آنجایی که مقدار یون‌های حل‌شونده با تشکیل کریستال‌ها، کاهش یافته است، بنابراین دوباره غلظت محلول تا رسیدن به نقطه اشباع کاهش می‌یابد و از این‌رو، محلول خروجی از محفظه که حاوی کریستال‌های جامد نیز هست، در غلظت اشباع قرار می‌گیرد. در انتهای فرایند، محلول حاوی کریستال‌های جامد از بخش مخروطی پایین محفظه جدا می‌شوند. بخار تولید شده نیز به کمک پمپ خلاء مکش شده و کندانس می‌گردد و در نهایت در مخزن آب شیرین ذخیره می‌گردد.

با توجه به ظرفیت مورد نیاز یک متر مکعب بر روز، حجم و ابعاد بلورساز برای ساخت مجموعه آزمایشی محاسبه شد. بر اساس محاسبات طراحی، قطر انتخاب شده برای بدنه استوانه‌ای بلورساز ۱۹ سانتی‌متر است. طول کل قسمت استوانه‌ای ۱/۵ متر است که ۱/۲۵ متر آن برای فضای بالاتر از سطح مایع برای قطرات حباب و بخار در نظر گرفته شده است. قسمت مخروطی با زاویه ۴۵ درجه ساخته شده است. جهت ذخیره‌سازی خوراک اولیه، آب خنک‌کننده پمپ خلا و هم‌چنین ذخیره‌سازی آب شیرین تولیدی از مخازن ۵ لایه پلی اتیلن استفاده شده است. این مخازن علاوه بر تحمل در برابر خوردگی، استحکام بالا و قیمت نسبتاً پایین نسبت به نمونه‌های فلزی و گالوانیزه، تمام استانداردهای ذخیره آب بهداشتی دارا هستند. پکیج آبگرمکن به عنوان منبع انرژی مورد استفاده قرار گرفته است و وظیفه تامین گرمای مورد نیاز مبدل حرارتی را بر عهده دارد. با توجه به ظرفیت مورد نیاز، کوچک‌ترین پکیج به ظرفیت ۲۴ کیلووات در سیستم نصب شده است. محدودیت اصلی در انتخاب مبدل حرارتی، سختی زیاد و خوردگی محلول است که این امر موجب خرید مبدل‌های استیل با صفحات تیتانیوم می‌شود، که قیمت زیادی دارند. به دلیل کاهش هزینه‌ها، با دید مصرفی بودن این تجهیز، یک مبدل صفحه‌ای ساده با صفحات مسی به ظرفیت ۳۰ کیلووات خریداری و نصب شده است. پمپ خلا وظیفه کاهش فشار داخلی کریستالایزر را دارد، که موجب پایین آمدن دما جوش محلول و به تبع آن تولید بخار در این سیستم می‌شود. به دلیل حضور بخارات آب درون مسیر مکش باید از پمپ خلا آبی استفاده کرد، این پمپ‌ها برخلاف پمپ‌های خلا معمول، برای خنک‌کاری پره‌ها، نیاز به یک سیستم گردش آب خنک دارند. در این سیستم بخارات آب همراه با هوای مکشی وارد محفظه پره‌های پمپ خلا شده و در آنجا با سیستم گردش آب خنک مخلوط و وارد مخزن آب سرد می‌شود. ظرفیت این پمپ به دو پارامتر تولید بخار آب و حجم خالی محفظه بلورساز بستگی دارد. بر همین اساس با توجه به محاسبه ابعاد کریستالایزر و هم‌چنین میزان تولید بخار آب آن، پمپ خلا به ظرفیت ۱۲۰ مترمکعب بر ساعت با بدنه تمام استیل ۳۱۶ و توان الکتریکی ۳ کیلووات استفاده شده است. یک دماسنج بر روی تمام جریان‌های فرآیند و همچنین بر روی محفظه بلورساز برای اندازه‌گیری دمای عملیاتی نصب شده است. علاوه بر این، از چهار گیج فشار برای کنترل فشار داخل محفظه، جریان ورودی به محفظه و ورودی و خروجی سیال در مبدل حرارتی استفاده شده است. از دو دی‌سنج دیجیتال برای تعیین دقیق نرخ جریان تغذیه به سیستم و همچنین دی‌سنج ورودی به بلورساز استفاده شده است که قادر به نمایش محلی و انتقال داده‌ها به سیستم ذخیره‌سازی است. در این سیستم به دلیل سختی بالا و خوردگی زیاد محلول، اتصالات U-PVC با فشار نامی ۱۶ بار بکارگرفته شده است. این اتصالات علاوه بر مقاومت در برابر خوردگی، توانایی تحمل دما تا ۹۰ درجه سانتیگراد را نیز دارند. جهت انتقال آب گرم‌کننده به مبدل از لوله‌های پروپیلن (سفید) که تحمل دمایی بالا و قیمت مناسبی دارند، استفاده شده است. از لوله‌های آکریلیک برای قسمت استوانه‌ای بلورساز با هدف شفاف بودن به جهت مشاهده و بررسی تغییرات به وجود آمده بر روی سطح مایع و زبری کم سطوح داخلی نسبت به لوله استیل استفاده شده است. هم‌چنین برای قسمت مخروطی و فوقانی محفظه بلورساز از گرده تفلون<sup>۱</sup> استفاده و پس از تراشکاری، ورودی و خروجی سیال بر روی آن تعبیه شده است.

<sup>۱</sup> Polytetrafluoroethylene



شکل ۱: طرح شماتیک فرایند بلورسازی با گردش اجباری به همراه نماد جریان‌ها

Figure. 1. Schematic of a Forced Circulation Crystallizer with flow symbols





شکل ۲: تصویری از دستگاه بلورساز ساخته شده در آزمایشگاه

Figure. 2. Image of a crystallizer device made in the laboratory

### ۳- مدل سازی ترمودینامیکی

بلورساز براساس موازنه جرم و انرژی در حالت پایا مدل شده است. خواص فیزیکی کریستال و محلول سدیم-کلرید در جدول ۱ ارائه شده است. معادلات مدل سازی نیز در جدول ۲ خلاصه شده است. داده های ورودی شامل دبی، دما و غلظت محلول خوراک، به همراه فشار مطلق درون محفظه بلورساز (معادل ۰/۱۴ بار) می باشد. این فشار خلا، نقطه جوش محلول را در محفظه بلورساز تعیین می کند. سپس برای دستیابی به تبخیر ناگهانی در محفظه، دمای محلول ورودی به محفظه بلورساز باید بالاتر از دمای اشباع مربوط به فشار محفظه باشد. با این حال، برای جلوگیری از تشکیل بخار در محلول پیش از ورود به محفظه بلورساز (که می تواند منجر به خوردگی، رسوب و مشکلات عملیاتی شود)، دمای محلول باید تا حد امکان نزدیک به دمای اشباع، اما همچنان در فاز مایع اشباع باشد. به منظور کنترل این شرایط، فشار تخلیه پمپ در گردش بر مقدار ۰/۲ بار تنظیم گردید و در نتیجه دمای خروجی مبدل حرارتی دمای اشباع در فشار ۰/۲ بار تعیین می گردد. بنابراین میزان حرارت مورد نیاز مبدل حرارتی برای هر کدام از سناریوها تعیین می گردد. سپس جرم املاح و حلال در ورودی در معادلات (۵) و (۶) بدست می آیند. موازنه جرم، غلظت و انرژی در اختلاط خوراک و جریان بازگردش با استفاده از معادلات (۷) تا (۹) مدل سازی می شوند. معادله (۱۰) کل گرمای ورودی مورد نیاز در مبدل حرارتی را ارائه می دهد. معادله (۱۱) افزایش نقطه جوش در محلول بلورساز است. معادله (۱۲) نرخ تبخیر در بلورساز را توصیف می کند. معادله (۱۳) گرمای تبلور است. معادلات (۱۴) تا (۱۸) دوغاب خروجی از بلورساز را محاسبه می کند. معادلات (۱۹) و (۲۰) موازنه غلظت بلورساز را توصیف می کنند. معادله (۲۱) ضریب عملکرد سیستم را توصیف می کند که در آن  $E$  میزان مصرف انرژی الکتریکی پمپ خلا و پمپ سیرکوله است. این معیار برای عملکرد سیستم نشان دهنده راندمان سیستم در تبدیل انرژی ورودی به انرژی مفید (بخار) است. هرچه این نسبت بالاتر باشد، راندمان انرژی بالاتر است و به این معنی است که سیستم انرژی را به طور موثرتری استفاده می کند. دلیل این انتخاب این است که این نسبت به سادگی قابل محاسبه است و افزایش راندمان بازیابی انرژی، باعث کاهش هزینه کلی تولید آب شیرین می شود.  $E$  از معادله (۲۲) محاسبه می شود. مقدار مصرف انرژی الکتریکی برای پمپ خلا تابع مقدار خلا ایجاد شده، نرخ بخار

تولید شده ( $\dot{m}_v$ )، چگالی بخار ( $\rho_v$ ) در دمای محفظه (۵۵ درجه سانتیگراد) و بازده پمپ خلا است و برای پمپ سیرکوله تابع اختلاف فشار ایجاد شده، دبی جریان در گردش ( $\dot{m}_{e0}$ ) و چگالی جریان در گردش ( $\rho_{e0}$ ) و بازده پمپ می‌باشد. معادله (۲۳) حداکثر سرعت بخار مجاز را با استفاده از معادله سودرز-براون [۲۴] بیان می‌کند. حداقل سطح و قطر مورد نیاز برای تبخیر در معادلات (۲۴) و (۲۵) محاسبه می‌شود. حجم کاری بلورساز در زمان ماندگاری مورد نیاز  $\tau$  و سطح مایع در قسمت استوانه‌ای بلورساز در معادلات (۲۶) تا (۳۰) محاسبه می‌شود. طول کل قسمت استوانه‌ای با معادله (۳۱) بیان می‌شود.

**Table 1. Physical properties of NaCl crystals and solutions**

جدول ۱: خواص فیزیکی کریستال و محلول سدیم-کلرید

معادله	واحد	توضیح	شماره
$\rho_{crystal} = 2.165 \times 10^3$	$\frac{kg}{m^3}$	چگالی کریستال NaCl [۲۵]	(۱)
$\rho_s = -0.4285T_s + 1208.6$	$\frac{kg}{m^3}$	چگالی محلول اشباع [۲۶]	(۲)
$X_s = 0.2628 + 62.75 \times 10^{-6}T_s + 1.08 \times 10^{-6}T_s^2$	$\frac{kg}{kg}$	غلظت اشباع محلول [۲۷]	(۳)
$BPE = A\left(\frac{X}{34.46}\right) + B\left(\frac{X}{34.46}\right)^2$ $A = 0.2034 + 0.1823 \times 10^{-2}T + 0.07097 \times 10^{-4}T^2$ $B = 0.0135 + 0.02457 \times 10^{-2}T - 0.00872 \times 10^{-4}T^2$	$^{\circ}C$	افزایش نقطه جوش محلول بر حسب غلظت [۲۸]	(۴)

**Table 2. Process modeling equations for the crystallizer**

جدول ۲: معادلات مدل‌سازی فرایند برای بلورساز

معادله	توضیح	شماره
$\dot{m}_{solute-in} = X_F \dot{m}_F$	نرخ جرمی املاح ورودی	(۵)
$\dot{m}_{solvent-in} = (1 - X_F) \dot{m}_F$	نرخ جرمی حلال ورودی	(۶)
$\dot{m}_{e0} = \dot{m}_F + \dot{m}_c$	اختلاف جریان ورودی و جریان بازگردش	(۷)
$\dot{m}_{e0} X_{e0} = \dot{m}_F X_F + \dot{m}_c X_c$	موازنه غلظت در اختلاط جریان	(۸)

$\dot{m}_{e0}h_{e0} = \dot{m}_F h_F + \dot{m}_c h_c$	موازنه انرژی در اختلاط جریان	(۹)
$H_{HEX} = \dot{m}_{e0}c_p(T_e - T_{e0})$	انتقال حرارت در مبدل	(۱۰)
$T_s = T_v + BPE(X_e)$	افزایش دمای جوشش محلول (BPE)	(۱۱)
$\dot{m}_v h_{fg} = \dot{m}_{e0}c_p(T_e - T_s)$	تبخیر فلاش درون محفظه	(۱۲)
$H_{cr} = \dot{m}_{crystal} \Delta h_{cr}$	گرمای تشکیل کریستال	(۱۳)
$\dot{m}_{solvent-out} = \dot{m}_{solvent-in} - \dot{m}_v$	حلال خروجی از فرایند	(۱۴)
$Q_{solution-out} = \frac{\dot{m}_{solvent-out}}{\rho_F - \rho_s X_s}$	نرخ حجمی محلول خروجی از فرایند	(۱۵)
$\dot{m}_{solute-out} = \rho_s X_s Q_{solution-out}$	نرخ جرمی حل‌شونده خروجی از فرایند	(۱۶)
$\dot{m}_{crystal} = \dot{m}_{solute-in} - \dot{m}_{solute-out}$	نرخ جرمی نمک تولیدی	(۱۷)
$Q_{slurry-out} = Q_{solution-out} + \frac{\dot{m}_{crystal}}{\rho_{crystal}}$	نرخ حجمی دوغاب خروجی از فرایند	(۱۸)
$\dot{m}_{e0} X_e = (\dot{m}_{e0} - \dot{m}_v - \dot{m}_{crystal}) X_s + \dot{m}_{crystal}$	موازنه غلظت درون بلورساز	(۱۹)
$\dot{m}_{e0} X_e = \dot{m}_c X_c + \dot{m}_{solute-out} + \dot{m}_{crystal}$	موازنه غلظت در ورودی و خروجی بلورساز	(۲۰)
$COP = \frac{\dot{m}_v h_{fg}}{E + H_{HEX}}$	ضریب عملکرد سیستم	(۲۱)
$E = \frac{\dot{m}_{e0} \Delta p}{\rho_{e0} \eta_{pump}} + \frac{\dot{m}_v \Delta p}{\rho_v \eta_{pump}}$	میزان مصرف انرژی الکتریکی	(۲۲)
$v_{max} = C_v \left( \frac{\rho_s - \rho_v}{\rho_v} \right)^{\frac{1}{2}}$	ماکزیمم سرعت مجاز بخار روی سطح [۲۴]	(۲۳)

$A_{\min} = \frac{\dot{m}_v}{\rho_v \times v_{\max}}$	کمترین سطح بخار و کمترین قطر مجاز	(۲۴)
$D_{\min} = \sqrt{\frac{4A_{\min}}{\pi}}$		
$D \geq D_{\min}, D = 2r$	قطر انتخابی برای استوانه بلورساز	(۲۵)
$V_{\text{slurry}} = Q_{\text{slurry\_out}} \times \tau$	حجم ثابت دوغاب درون بلورساز	(۲۶)
$V_{\text{effective}} = V_{\text{slurry}} \times 1.6$	حجم موثر دوغاب درون بلورساز ( به همراه حباب و کف روی سطح)	(۲۷)
$V_{\text{cone}} = \frac{\pi}{3} r^2 h_{\text{cone}}$	حجم مخروط بلورساز با زاویه مخروط ۴۵ درجه	(۲۸)
$V_{\text{cylinder}} = V_{\text{effective}} - V_{\text{cone}}$	حجم محلول در بخش استوانه بلورساز	(۲۹)
$h_L = \frac{V_{\text{cylinder}}}{\pi r^2}$	ارتفاع محلول در بخش استوانه بلورساز	(۳۰)
$h_T = h_L + 1.25$	کل طول بخش استوانه با در نظر گرفتن ۱/۲۵ متر فضای اضافی برای بخار و کف روی سطح	(۳۱)

#### ۴- نتایج و بحث

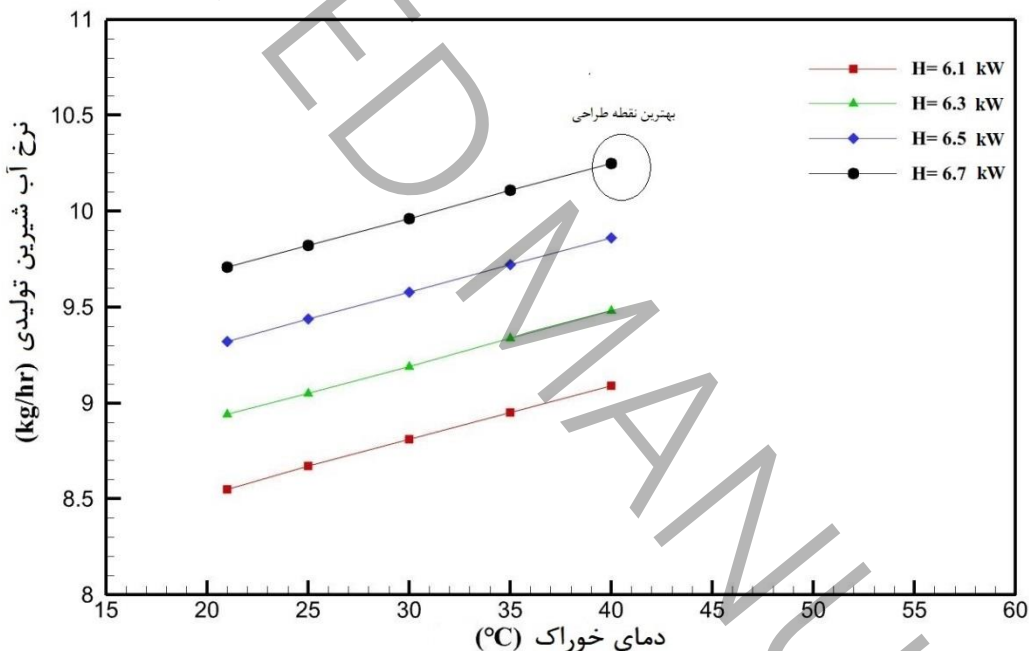
در این بخش عملکرد ترمودینامیکی بلورساز بر اساس مدل ریاضی ارائه شده مورد بررسی قرار می‌گیرد. معادلات مدل در نرم‌افزار متلب کدنویسی و حل شدند و برای ارزیابی عملکرد سیستم مورد استفاده قرار گرفتند. سپس نتایج مدل‌سازی با نتایج داده‌های آزمایشگاهی مقایسه و اعتبار سنجی شدند. اثر دمای خوراک اولیه و نرخ انتقال حرارت مصرفی در مبدل حرارتی بر روی عملکرد سیستم، نرخ تولید آب شیرین، نسبت بازیابی آب، نرخ دوغاب و نمک جامد خروجی بررسی گردید. در مدل‌سازی و آزمایش‌ها، نرخ دبی خوراک ۱۳ کیلوگرم بر ساعت، غلظت خوراک ۰/۱ کیلوگرم بر کیلوگرم، محدوده دمای خوراک ۲۱ تا ۴۰ درجه سانتیگراد و فشار محفظه کریستالایزر ۰/۱۴ بار فرض گردید.

شکل ۳ تاثیر دمای خوراک را بر نرخ آب شیرین تولیدی در مصرف گرمای مختلف مبدل حرارتی نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، دبی آب شیرین با افزایش دمای خوراک در هر مقدار ثابت مصرف گرما بیشتر می‌شود. دلیل آن این است که کل گرمای ورودی در سیستم شامل گرمای مورد نیاز برای افزایش دمای خوراک تا حالت اشباع، گرمای مورد نیاز برای تبخیر آب و گرمای تبلور است. هنگامی که دمای خوراک بالاتر است، حرارت کمتری برای بالا بردن دمای خوراک برای رسیدن به نقطه اشباع مورد نیاز است و این باعث افزایش نرخ تبخیر و همچنین تولید کریستال‌های نمک بیشتر می‌شود. همچنین می‌توان مشاهده کرد که دبی آب شیرین با افزایش مصرف گرمای مبدل حرارتی در دمای تغذیه ثابت بیشتر می‌شود. زیرا گرمای ورودی بیشتر به سیستم در دمای

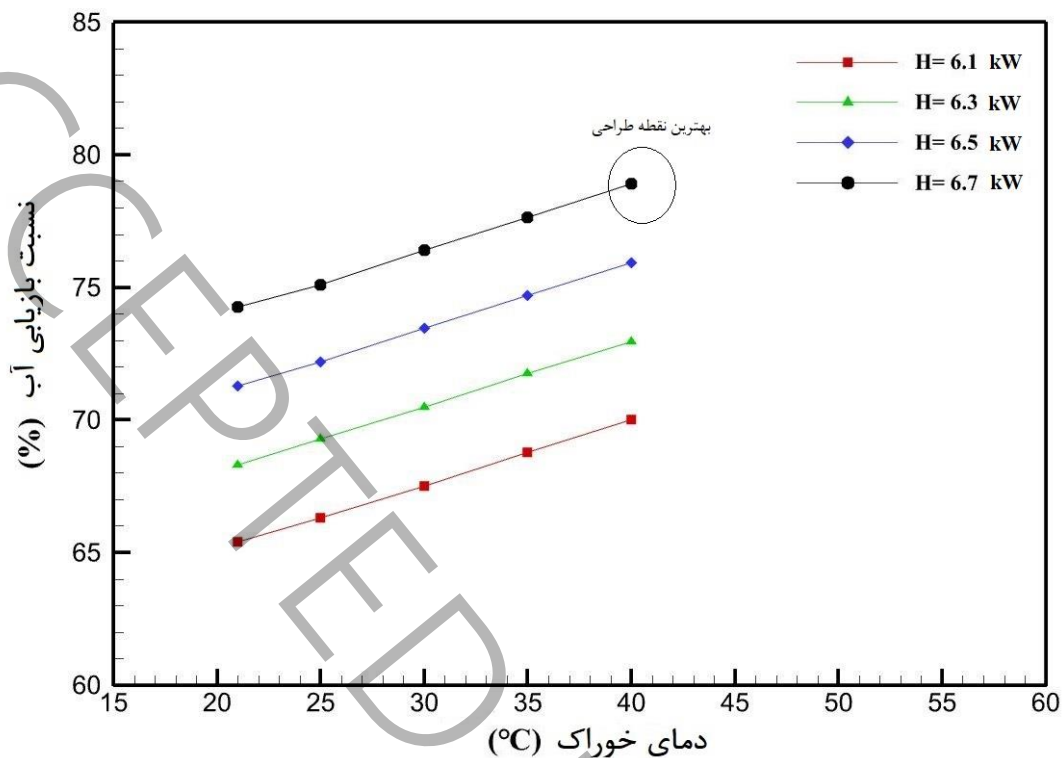
تغذیه یکسان باعث تبخیر مقدار بیشتری آب می‌شود. به دلایل مشابه، در شکل ۴ نشان داده شده‌است که نسبت بازیافت آب با دمای خوراک و مصرف حرارت بالاتر افزایش می‌یابد. بهترین نقطه طراحی در شکل‌ها نشان داده شده‌است که نشان دهنده بالاترین آب شیرین تولید شده و بهترین عملکرد سیستم است.

شکل ۵ و شکل ۶ تاثیر دمای خوراک را به ترتیب بر نرخ دوغاب خروجی و نرخ نمک تولیدی در مصرف گرمای مختلف مبدل حرارتی نشان می‌دهد. همانطور که از شکل ۵ مشاهده می‌شود، از آنجایی که نسبت بازیافت آب با افزایش دمای خوراک و مصرف گرما افزایش می‌یابد، مقدار دوغاب خروجی کاهش یافته‌است. از طرف دیگر، همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده‌است، مقدار نمک جامد تولیدی افزایش یافته‌است.

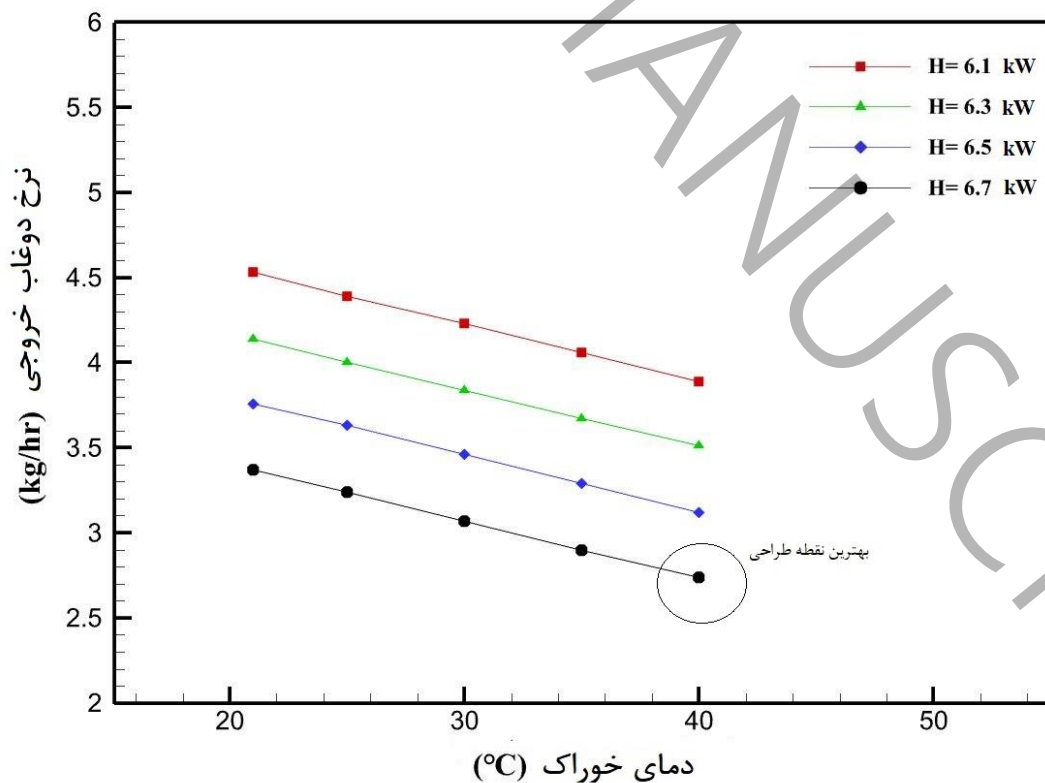
شکل ۷ تاثیر دمای خوراک و گرمای ورودی را بر عملکرد سیستم نشان می‌دهد. از تجزیه و تحلیل فوق، می‌توان دریافت که COP با افزایش دمای خوراک در یک انتقال حرارت ثابت مبدل افزایش یافته‌است زیرا همانطور که پیش‌تر بیان گردید، باعث افزایش نرخ تبخیر می‌شود. به دلیل مشابه COP سیستم، در یک دمای خوراک ثابت، با افزایش مصرف گرمای مبدل نیز بهبود یافته‌است. بنابراین بهترین نقطه طراحی، که نشان دهنده بالاترین ضریب عملکرد سیستم است، برای دمای تغذیه ۴۰ درجه سانتیگراد و مصرف حرارت ۶/۷ کیلو وات به دست آمده‌است.



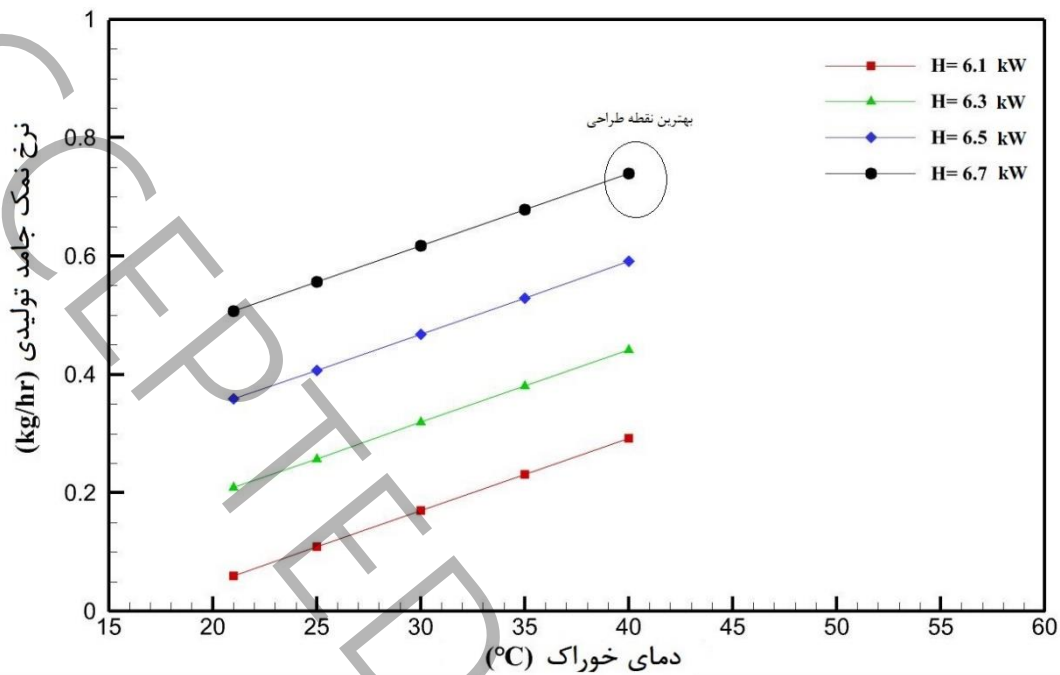
شکل ۳: نرخ آب شیرین تولیدی بر حسب دمای خوراک در مصارف مختلف حرارت مبدل برای دبی خوراک ۱۳ kg/hr  
 Figure. 3. Fresh water rate versus feed temperature in different heat consumptions for the feed flow of 13 kg/hr



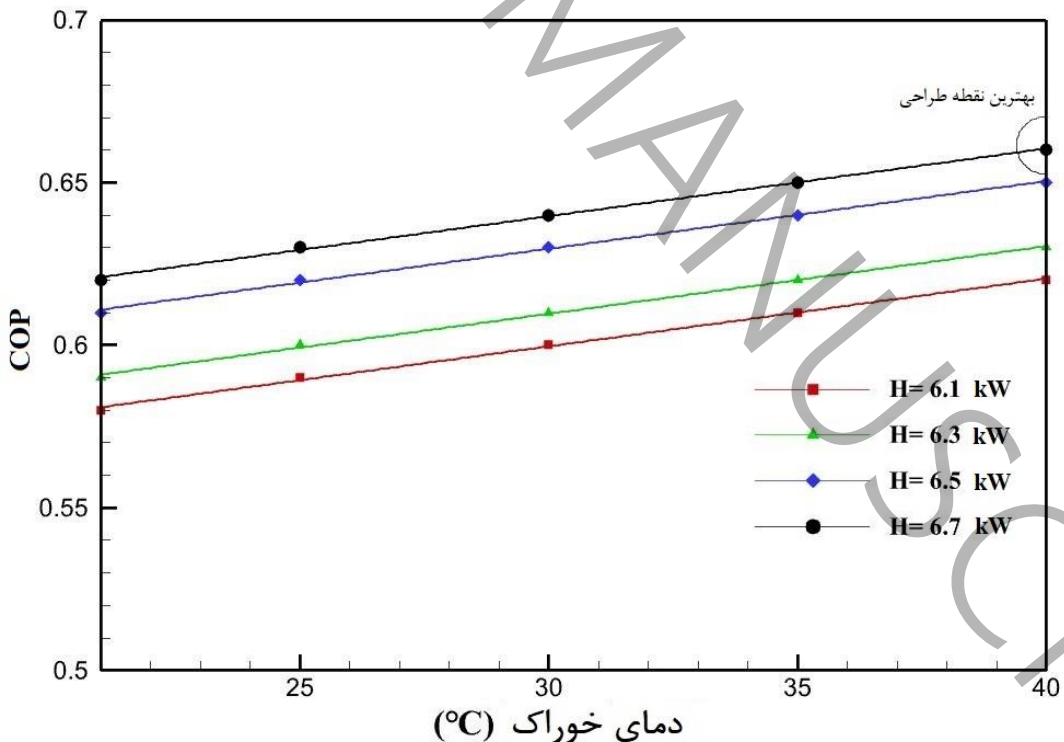
شکل ۴: نسبت بازیابی آب بر حسب دمای خوراک در مصارف مختلف حرارت مبدل برای دبی خوراک ۱۳ kg/hr  
 Figure. 4. Recovery ratio of water versus feed temperature in different heat consumptions for the feed flow of 13 kg/hr



شکل ۵: نرخ دوغاب خروجی بر حسب دمای خوراک در مصارف مختلف حرارت مبدل برای دبی خوراک ۱۳ kg/hr  
 Figure. 5. The slurry production versus feed temperature in different heat consumptions for the feed flow of 13 kg/hr



شکل ۶: نرخ نمک جامد تولیدی بر حسب دمای خوراک در مصارف مختلف حرارت مبدل برای دبی خوراک ۱۳ kg/hr  
 Figure 6. The salt production versus feed temperature in different heat consumptions for the feed flow of 13 kg/hr

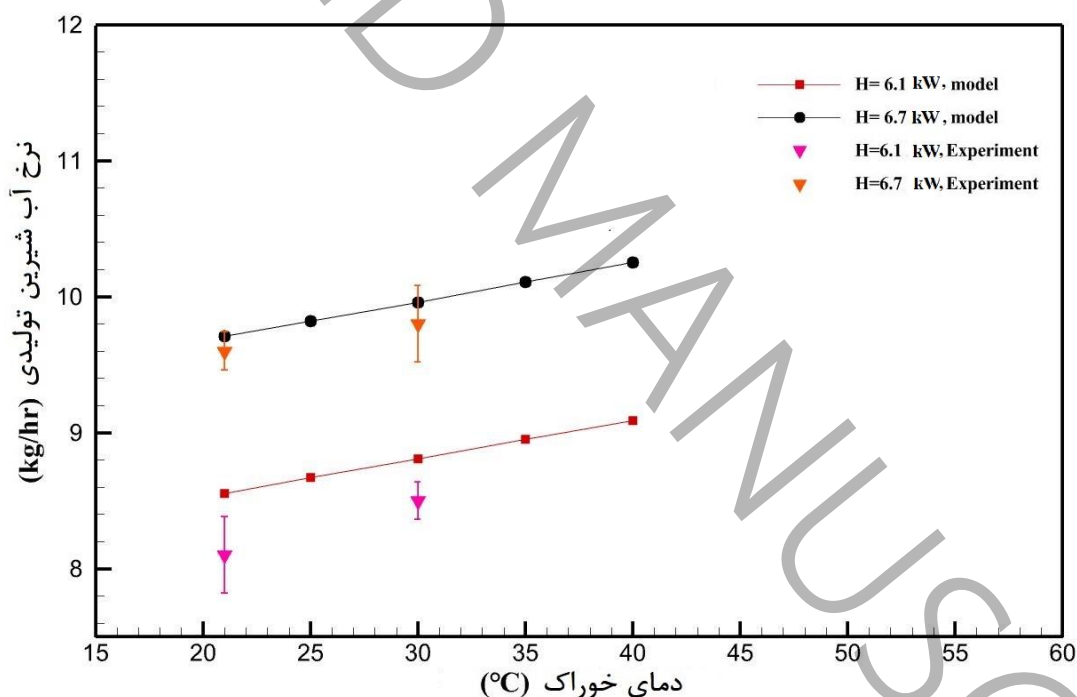


شکل ۷: ضریب عملکرد سیستم بر حسب دمای خوراک در مصارف مختلف حرارت مبدل برای دبی خوراک ۱۳ kg/hr  
 Figure 7. Coefficient of performance versus feed temperature in different heat consumptions for the feed flow of 13 kg/hr

برای اعتبارسنجی مدل ترمودینامیکی توسعه یافته، دبی خوراک و شوری آن به ترتیب ۱۳ کیلوگرم در ساعت و ۰/۱ کیلوگرم بر کیلوگرم در نظر گرفته شده است. آزمایش‌ها در دمای خوراک ۲۱ و ۳۰ درجه سانتیگراد و مصرف حرارت ۶/۱ و ۶/۷ کیلووات انجام گرفت. شکل ۸ و شکل ۹ نتایج داده‌های آزمایشگاهی را با نتایج حاصل از مدل ترمودینامیکی مقایسه می‌کند. شکل ۸ مربوط به مقایسه نتایج برای نرخ آب شیرین تولیدی و شکل ۹ مربوط به مقایسه نتایج برای دوغاب خروجی از فرایند است. همانطور که در شکل‌ها ارائه شده، مدل توسعه یافته با دقت مناسبی قادر به پیش‌بینی عملکرد سیستم است. هر کدام از شرایط آزمایش دو بار تکرار شد و مقدار میانگین نتایج ارائه شده است. چندین عامل می‌تواند منجر به اختلاف بین نتایج مدل‌سازی ترمودینامیکی و داده‌های تجربی شود. خطا در اندازه‌گیری حجم آب شیرین و آب نمک خروجی از آزمایش می‌تواند یکی از دلایل احتمالی باشد. دلیل دیگر می‌تواند وجود افت‌های حرارتی در تجهیزات و لوله‌ها باشد.

**Table. 3.** The standard deviation of experimental data points from the mean value

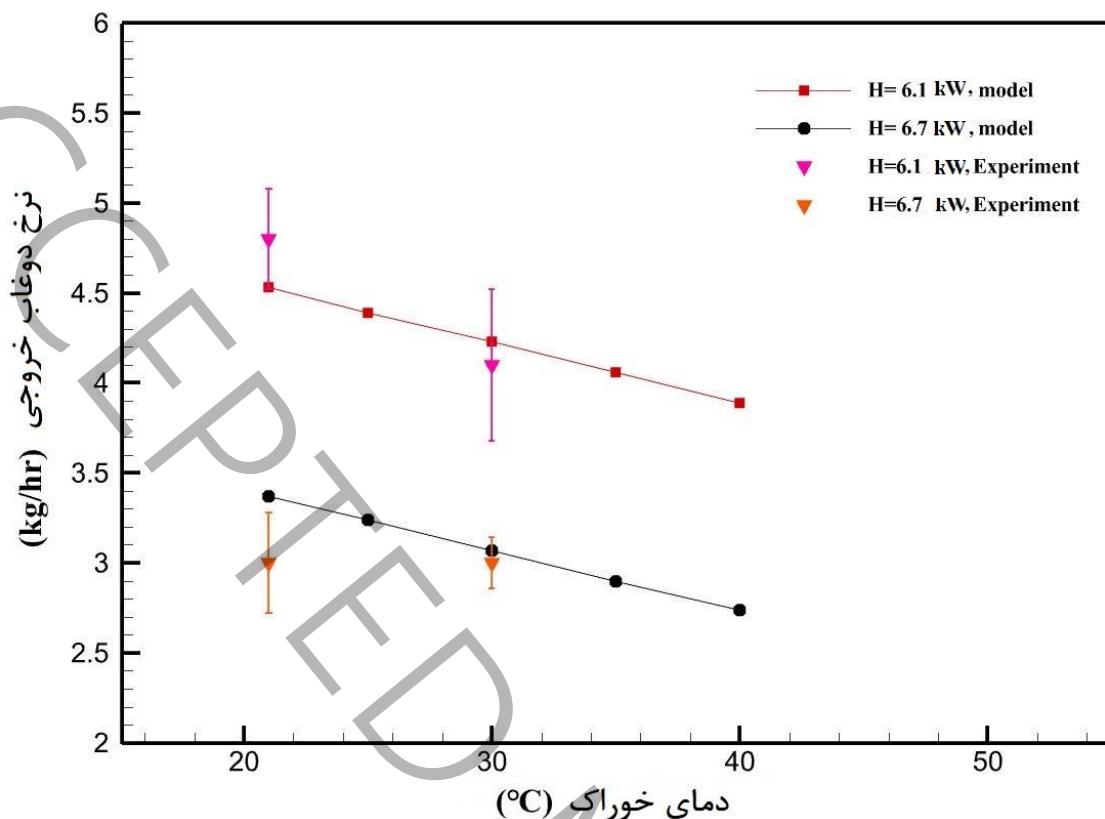
جدول ۳ مقدار انحراف معیار نقاط داده‌های تجربی را نشان می‌دهد.



شکل ۸: مقایسه نتایج مدل‌سازی و آزمایشگاهی برای نرخ آب شیرین تولیدی برحسب دمای خوراک در مصارف مختلف حرارت مبدل برای دبی خوراک ۱۳ kg/hr

**Figure. 8.** Comparison of modeling and experimental results for freshwater production versus feed temperature in different heat consumptions for the feed flow of 13 kg/hr





شکل ۹: مقایسه نتایج مدل سازی و آزمایشگاهی برای نرخ دوغاب خروجی برحسب دمای خوراک در مصارف مختلف حرارت مبدل برای دبی خوراک ۱۳ kg/hr

Figure. 9. Comparison of modeling and experimental results for slurry production versus feed temperature in different heat consumptions for the feed flow of 13 kg/hr

Table. 3. The standard deviation of experimental data points from the mean value

جدول ۳: انحراف معیار نقاط داده‌های تجربی از مقدار میانگین

آزمایش	دمای خوراک و مصرف حرارت مبدل	آب شیرین تولیدی $\left(\frac{\text{kg}}{\text{hr}}\right)$			نرخ دوغاب $\left(\frac{\text{kg}}{\text{hr}}\right)$		
		مقدار	تکرار	میانگین	مقدار	تکرار	میانگین
۱	۲۱°C ۶/۱kW	۷/۹	۸/۳	۸/۱	۵	۴/۶	۴/۸
۲	۳۰°C ۶/۷kW	۸/۶	۸/۴	۸/۵	۳/۸	۴/۴	۴/۱
۳	۲۱°C ۶/۱kW	۹/۵	۹/۷	۹/۶	۳/۲	۲/۸	۳
۴	۳۰°C ۶/۷kW	۱۰/۱	۹/۵	۹/۸	۲/۹	۳/۱	۳

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad \text{* انحراف معیار}$$

## ۵- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، یک بلورساز با گردش اجباری (FC) برای نمک زدایی آب نمک با شوری ۰/۱ کیلوگرم بر کیلوگرم ارائه شد. ابتدا تجزیه و تحلیل ترمودینامیکی برای سیستم بر اساس ارزیابی حالت پایدار موازنه گرما و جرم انجام می‌شود. این مدل ریاضی نرخ جریان حلال، نمک‌های جامد و نمک‌های محلول را به طور جداگانه در کل فرآیند تبلور محاسبه می‌کند. برای تجزیه و تحلیل تجربی، حجم و ابعاد بلورساز بر اساس محاسبات طراحی تعیین می‌شود. بدنه بلورساز با قطر ۱۹ سانتی متر و طول کل ۱/۵ متر برای آزمایش‌ها ساخته شده است. در مدل‌سازی و آزمایش‌ها، نرخ دبی خوراک ۱۳ کیلوگرم بر ساعت، غلظت خوراک ۰/۱ کیلوگرم بر کیلوگرم، محدوده دمای خوراک ۲۱ تا ۴۰ درجه سانتیگراد و فشار محفظه ۰/۱۴ بار فرض گردید. نتایج نشان داد که نسبت بازیافت آب و نمک تولید شده به طور موثر با دمای خوراک و مصرف گرما تغییر می‌کند. مشاهده می‌شود که با افزایش دمای خوراک، گرمای کمتری برای بالا بردن دمای خوراک برای رسیدن به نقطه اشباع مورد نیاز است و این باعث افزایش میزان تبخیر و همچنین تولید کریستال‌های نمک بیشتر می‌شود که به معنای نسبت بازیافت بیشتر و دوغاب کمتر است. همچنین مشخص شده است که با افزایش مصرف حرارت مبدل حرارتی، دبی آب شیرین بیشتر می‌شود. زیرا گرمای ورودی بیشتر به سیستم در دمای تغذیه یکسان باعث تبخیر مقدار بیشتری آب می‌شود. بهترین نقطه طراحی، که نشان دهنده بالاترین COP سیستم است، با دمای تغذیه ۴۰ °C و مصرف حرارت ۶/۷ کیلو وات بدست آمده است. در نهایت، نقاط داده‌های تجربی با مدل توسعه یافته مقایسه می‌شوند. این مقایسه توانایی مدل را در پیش بینی دقیق رفتار سیستم نشان می‌دهد.

واحد	تعریف	فهرست	واحد	تعریف	فهرست
$\frac{\text{kg}}{\text{kg}}$	شوری آب	$X$	$\text{m}^2$	حداقل سطح بخار	$A_{\min}$
		حروف یونانی	$^{\circ}\text{C}$	افزایش نقطه جوش	$BPE$
$\frac{\text{kJ}}{\text{m}^3}$	چگالی	$\rho$	$\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$	گرمای ویژه	$c_p$
hr	زمان ماندگاری	$\tau$	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$	ثابت معادله ساندرو-پروان	$c_v$
	اختلاف	$\Delta$	-	ضریب عملکرد	$COP$
	انحراف معیار	$\sigma$	m	قطر کریستالایزر	$D$
		زیرنویس‌ها	m	حداقل قطر مجاز بلورساز	$D_{\min}$
	جریان در گردش	$c$	kW	مصرف الکتریسیته	$E$
	بلورسازی	$cr$	kW	حرارت	$H$
	بلورساز	$cryst$	$\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$	انتالپی	$h$
	بلور نمک	$crystal$	$\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$	گرمای نهان تبخیر	$h_{fg}$
	جریان در گردش ورودی به مبدل حرارتی	$e_0$	m	ارتفاع مخروط بلورساز	$h_{cone}$
	جریان در گردش ورودی به بلورساز	$e$	m	سطح مایع در استوانه بلورساز	$h_L$
	خوراک	$F$	m	کل طول بخش استوانه‌ای	$h_T$
	مبدل حرارتی	$HEX$	$\frac{\text{kg}}{\text{hr}}$	دبی جرمی	$\dot{m}$
	محلول اشباع	$s$	bar	فشار محفظه کریستالایزر	$P_c$
	حل شونده ورودی به همراه خوراک	$solute - in$	$\frac{\text{m}^3}{\text{hr}}$	دبی حجمی	$Q$

حلال (آب) ورودی به همراه خوراک	<i>solvent – in</i>	°C	دما	<i>T</i>
حل شونده خروجی	<i>solute – out</i>	$\frac{m}{s}$	سرعت مجاز بخار	$v_{max}$
حلال (آب) خروجی	<i>solvent – out</i>	$m^3$	حجم مخروط	$v_{cone}$
محلول خروجی	<i>solution – out</i>	$m^3$	حجم محلول در بخش استوانه‌ای	$v_{cylinder}$
دوغاب خروجی	<i>slurry – out</i>	$m^3$	حجم موثر محلول	$v_{effective}$
بخار	$v$	$m^3$	حجم دوغاب	$v_{slurry}$

# Thermodynamic Modeling and Experimental Validation of Vacuum Cooling Crystallization for Zero Liquid Discharge Desalination

Maryam Ramezani<sup>a</sup>, Mohsen Nazari<sup>b1</sup>, Mostafa Nazari<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Faculty of Mechanical Engineering, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

<sup>b</sup> Head of Visualization and Tracking Laboratory, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

<sup>c</sup> Associate Professor of Mechanical Engineering, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

## ABSTRACT

In recent years, in addition to reducing the amount of water resources, strict rules and regulations regarding the wastewater of industrial units that are destructive to the environment have caused more emphasis on processes with higher water recovery. Therefore, the improvement and thermal analysis of zero liquid discharge processes are important issues for researchers. This work studies a crystallizer system with forced circulation in the thermal ZLD, where fresh water is produced by desalination of high-salinity water. The research's innovation and goal are the thermodynamic and experimental investigation of the effects of the incoming effluent flow and the energy consumption of the heat exchanger on the rate of freshwater production, recovery ratio, output slurry rate, and solid salt production. First, modeling of the thermodynamic process in a steady state has been done. Then, a crystallizer is built on a laboratory scale and the results of the model are compared and validated with the obtained experimental data. The effect of feed temperature and heat consumption of the heat exchanger on the performance coefficient of the system was investigated. The best design point, which represents the highest performance of the system, is obtained for the feed temperature of 40°C and heat consumption of 6.7 kW for fresh water rate of 10.25 kg/hr, which represents a specific energy consumption of approximately 0.65 kWh/kg.

## KEYWORDS

Desalination, Zero liquid discharge, Wastewater treatment, Crystallizer, Forced circulation

---

<sup>1</sup> Corresponding Author, Email: mnazari@shahroodut.ac.ir

- [1] F. Virgili, T. Pankratz, J. Gasson, IDA Desalination Yearbook 2015-2016, Media Analytics Limited, 2016.
- [2] Q. Chen, K.J. Chua, A spray assisted low-temperature desalination technology, in: Emerging technologies for sustainable desalination handbook, Elsevier, 2018, pp. 255-284.
- [3] Q. Chen, Y. Li, K. Chua, On the thermodynamic analysis of a novel low-grade heat driven desalination system, *Energy conversion and management*, 128 (2016) 145-159.
- [4] M.W. Shahzad, M. Burhan, K.C. Ng, Pushing desalination recovery to the maximum limit: Membrane and thermal processes integration, *Desalination*, 416 (2017) 54-64.
- [5] A. Giwa, V. Dufour, F. Al Marzooqi, M. Al Kaabi, S. Hasan, Brine management methods: Recent innovations and current status, *Desalination*, 407 (2017) 1-23.
- [6] A. Subramani, J.G. Jacangelo, Treatment technologies for reverse osmosis concentrate volume minimization: A review, *Separation and Purification Technology*, 122 (2014) 472-489.
- [7] T.M. Missimer, R.G. Maliva, Environmental issues in seawater reverse osmosis desalination: Intakes and outfalls, *Desalination*, 434 (2018) 198-215.
- [8] K.L. Petersen, A. Paytan, E. Rahav, O. Levy, J. Silverman, O. Barzel, D. Potts, E. Bar-Zeev, Impact of brine and antiscalants on reef-building corals in the Gulf of Aqaba-Potential effects from desalination plants, *Water research*, 144 (2018) 183-191.
- [9] C. Deng, X. Feng, J. Bai, Graphically based analysis of water system with zero liquid discharge, *chemical engineering research and design*, 86(2) (2008) 165-171.
- [10] B. Van der Bruggen, C. Vandecasteele, Distillation vs. membrane filtration: overview of process evolutions in seawater desalination, *Desalination*, 143(3) (2002) 207-218.
- [11] J. Zuo, C.A. Chow, L.F. Dumée, A.J. Prince, A zero-brine discharge seawater desalination using a pilot-scale membrane distillation system integrated with crystallizer, *Membranes*, 12(8) (2022) 799.
- [12] A. Politano, R.A. Al-Juboori, S. Alnajdi, A. Alsaati, A. Athanassiou, M. Bar-Sadan, A.N. Beni, D. Campi, A. Cupolillo, G. D' Olimpio, 2024 roadmap on membrane desalination technology at the water-energy nexus, *Journal of Physics: Energy*, 6(2) (2024) 021502.
- [13] X. Zhang, R. Koirala, B. Pramanik, L. Fan, Y. Zhang, A. Date, V. Jegatheesan, Performance of membrane distillation assisted crystallization and crystal characteristics for resource recovery from desalination brine, *Desalination*, 574 (2024) 117244.
- [14] S. Tizbin, A. Jafarian, J. Darand, Numerical investigation of hydrodynamics and crystal growth in a forced circulation crystallizer, *Desalination*, 496 (2020) 114739.
- [15] B.K. Dutta, Principles of mass transfer and separation processes, PHI Learning Pvt. Ltd., 2007.
- [16] F. Farahbod, D. Mowla, M.J. Nasr, M. Soltanieh, Experimental study of forced circulation evaporator in zero discharge desalination process, *Desalination*, 285 (2012) 352-358.
- [17] S. Heijman, H. Guo, S. Li, J. Van Dijk, L. Wessels, Zero liquid discharge: Heading for 99% recovery in nanofiltration and reverse osmosis, *Desalination*, 236(1-3) (2009) 357-362.
- [18] K. Nakoa, K. Rahaoui, A. Date, A. Akbarzadeh, Sustainable zero liquid discharge desalination (SZLDD), *solar Energy*, 135 (2016) 337-347.
- [19] H. Guo, H.M. Ali, A. Hassanzadeh, Simulation study of flat-sheet air gap membrane distillation modules coupled with an evaporative crystallizer for zero liquid discharge water desalination, *Applied Thermal Engineering*, 108 (2016) 486-501.
- [20] K.J. Lu, Z.L. Cheng, J. Chang, L. Luo, T.-S. Chung, Design of zero liquid discharge desalination (ZLDD) systems consisting of freeze desalination, membrane distillation, and crystallization powered by green energies, *Desalination*, 458 (2019) 66-75.
- [21] A. Najafi, A. Jafarian, J. Darand, Thermo-economic evaluation of a hybrid solar-conventional energy supply in a zero liquid discharge wastewater treatment plant, *Energy conversion and management*, 188 (2019) 276-295.
- [22] Q. Chen, M. Burhan, M.W. Shahzad, D. Ybyraiymkul, F.H. Akhtar, Y. Li, K.C. Ng, A zero liquid discharge system integrating multi-effect distillation and evaporative crystallization for desalination brine treatment, *Desalination*, 502 (2021) 114928.

- [23] A. Mehrdar, M. Nazari, M. Nazari, M. Ramezani Bazan, Modeling and Thermodynamic Analysis of Vacuum Crystallizer with Heat Pump, *Amirkabir Journal of Mechanical Engineering*, 56(10) (2024) 3-3.
- [24] A. Myerson, *Handbook of industrial crystallization*, Butterworth-Heinemann, 2002.
- [25] A. Mersmann, *Crystallization technology handbook*, CRC press, 2001.
- [26] G. Didar, A. Jafarian, J. Darand, Implementing a one-dimensional quick model for dynamic simulation and economic analysis of a forced circulation crystallizer, *Desalination*, 565 (2023) 116822.
- [27] L. Luo, J. Chang, T.-S. Chung, Cooling crystallization of sodium chloride via hollow fiber devices to convert waste concentrated brines to useful products, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(36) (2017) 10183-10192.
- [28] M.L. Elsayed, W. Wu, L.C. Chow, High salinity seawater boiling point elevation: Experimental verification, *Desalination*, 504 (2021) 114955.