

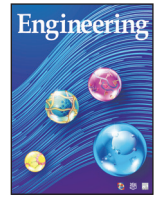


ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/eng](http://www.elsevier.com/locate/eng)



Research  
Frontiers of Chemical Engineering—Review

## 膜结晶过程强化与控制研究进展

姜晓滨\*, 邵钰珊, 盛磊, 李培钰, 贺高红\*

State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 12 March 2020

Revised 28 May 2020

Accepted 19 June 2020

Available online 8 December 2020

#### 关键词

膜结晶

成核

过程控制

过程强化

### 摘要

结晶是用于固体颗粒制备的基本分离技术, 其中成核和生长过程的精确调控至关重要。目前, 发展同时增强整个结晶过程的新型控制技术仍然面临巨大挑战。膜结晶(MCr)是一种新兴耦合技术, 近年来取得了长足的进步, 有望实现上述目标。本文综述了MCr的基本概念及其在结晶控制和过程强化中的应用前景, 对MCr用的关键膜材料、过程控制机制以及基于多种混合膜和结晶工艺的优化策略进行简述。最后, 概述了将MCr技术推广到工业应用的尝试, 以及需要解决的问题和研究方向。

© 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. 引言

结晶是化工过程工程和产品工程中经典且基础的分离技术, 在化工、医药、生物化工和食品工程等领域得到了广泛的应用[1–6]。促进成核和控制成核与生长之间的竞争是结晶过程的核心问题, 直接影响分离效率和产品纯度[7–11]。

膜结晶(MCr)是一种通过膜传递调控将溶液变成过饱和状态, 同时实现溶液分离和组分固化的耦合过程, 近十年来取得了巨大的进展[12–16]。作为一种高度可调且环境友好的技术, MCr最具启发性的应用之一是将膜作为异相成核界面来触发成核过程[17–20], 为MCr定制化膜材料开辟了一个新的研究方向。利用膜技术的独特优势和提高的能源利用效率[13,15,21–23],

MCr可以在相对较低的能量消耗下制备所需的固体颗粒和超纯溶剂[24–26]。

此外, 由于定制化的MCr材料可以提高装置的装填性能、生产能力, 膜组件和相关的耦合工艺与传统结晶过程相比, 可以实现更高的制造能力和强化分离过程[27–30]。膜组件的总传质(或传热)系数可以确保多种结晶模式(如蒸发结晶、溶析结晶和冷却结晶)具有充足的过饱和度。同时, 结晶过程的强化也一直期待更小、更清洁、更节能的技术和设备, 这一点与MCr的特征优势完全相符[31–33]。

上述所有特点使MCr研究充满了活力和挑战, 包括特定的材料制备、设备开发和工艺设计等。本文将简述MCr在精确过程控制和强化方面的新贡献, 概述目前仍然存在的挑战和亟待解决的问题。

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: [xbjiang@dlut.edu.cn](mailto:xbjiang@dlut.edu.cn) (X. Jiang), [hgaohong@dlut.edu.cn](mailto:hgaohong@dlut.edu.cn) (G. He).

## 2. 膜结晶原理及典型膜材料

### 2.1. 膜结晶原理

基础研究和应用研究的发展将MCR扩展到膜辅助工业化结晶，如膜界面上的原位成核与生长的研究，以及新型固体膜材料的制备。目前，MCR可以由膜分离技术与多种结晶方式（冷却结晶、蒸发结晶、溶析结晶与反应结晶）耦合组成。在这些方法中，将膜蒸馏与传统结晶工艺结合在一起的膜蒸馏结晶（MDCr）被认为是一种新兴的耦合方式。MDCr技术的核心是具有可精确控制性能的疏溶剂膜[34,35]。在MDCr工艺中，采用疏水性微孔膜作为气液两相分离的界面，仅允许气相溶剂通过膜孔，同时阻止液体溶剂透过膜孔[36]。梯度蒸气压使易挥发性组分从进料侧蒸发，在渗透侧冷凝。图1 [37]所示的是一种经典的膜结晶系统，其中溶剂（溶析剂）从进料侧向渗透侧蒸发，使系统形成过饱和度，促进结晶过程[38]。因此，MCR中的膜不仅是组分传输的筛选界面，还是一个支撑层，用于产生和维持晶体成核与生长的可控过饱和环境。

值得注意的是，在MCR操作过程中，在进料侧膜界面附近会存在传质边界层。由于浓差极化效应，此处的难挥发性组分的浓度要比主体溶液中的浓度高。膜表面的多孔结构能提供一个可以嵌入溶质分子的异相界面，增加过饱和度[38]。当边界层中的溶液浓度达到过饱和

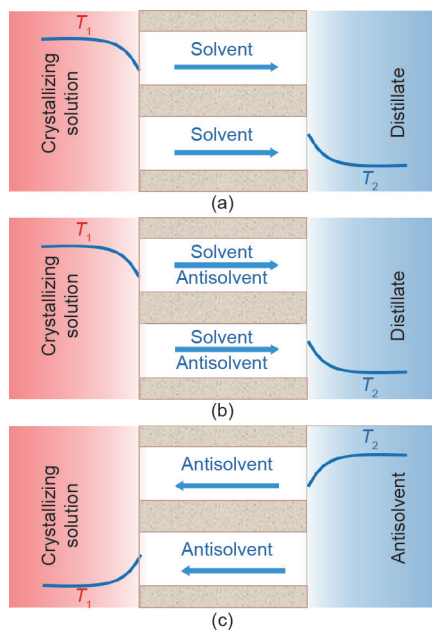


图1. 溶析结晶原理示意图。(a) 去除溶剂的MCR ( $T_1 > T_2$ )；(b) 溶剂/溶析剂混合的MCR ( $T_1 > T_2$ )；(c) 添加溶析剂的MCR ( $T_1 < T_2$ ) [37]。 $T_1$ : 结晶溶液温度； $T_2$ : 蒸馏液或溶析剂温度。

状态时，膜表面与溶质分子间的相互作用将促进晶体成核。晶体生长一定程度后，从膜界面脱离并提供晶核，促进主体溶液中的均一结晶[39]。因此，膜界面作为一种物理基质，可以降低自由能垒，促进异相成核[37,40]。

### 2.2. MCR用的聚合物膜及其他种类膜

近几十年来，多孔聚合物膜被广泛应用于各种MCR技术，如废水处理[41]、固体产品分离以及超纯溶剂的回收[24–26,42,43]。有机聚合物材料制成的多孔膜是现有MCR工艺中最典型的膜，包括聚丙烯（PP）、聚偏氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯（PTFE）和聚醚砜（PES），膜孔的范围从亚纳米级到微米级[44–46]。

PES膜提供了较大的选择性表面，因此其具有必要的操作性、可控性，并增强了微观混合能力，已经被应用于溶剂脱除[29]。近年来，PES膜（图2）也被用于溶析结晶过程以纯化赤藓糖醇[29]。该方法使用的亲水性PES中空纤维膜的断面显示，其具有非常薄的不对称结构，孔隙率高达58%。得益于这些纳米级的孔道，制备的膜组件成功地实现了结晶溶液和有机溶剂剂间的传质和微观混合，降低了局部过饱和度。如图3所示，通过调节PES膜两侧管程流速与壳程流速能精确控制有机溶剂剂的渗透速率，从而保证精确的溶析剂浓度梯度与过饱和度[29]。

疏水性PVDF膜具有微孔结构，由于其高渗透通量与出色的机械性能，被广泛应用于矿物回收与海水淡化[47,48]。微孔PVDF膜易于加工，可以通过相转化法和其他简单方法生产。此外，PVDF与其他聚合物材料相比表现出优异的热力学性能和化学相容性，可以用无机

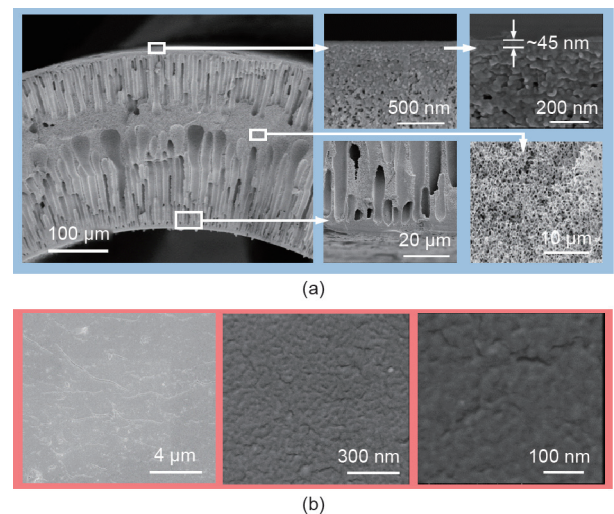


图2. PES膜形貌。(a) 断面；(b) 膜表面。

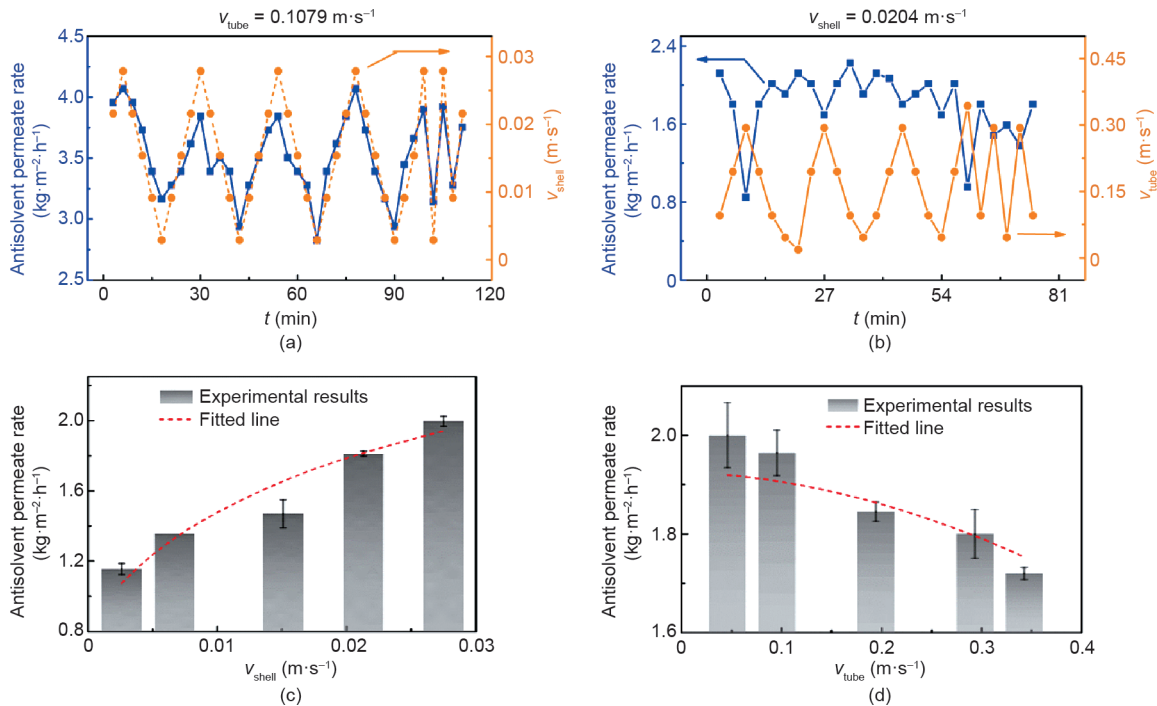


图3. 不同壳程流速 (a) 与管程流速 (b) 下的溶剂渗透速率; 不同壳程流速 (c) 与不同管程流速 (d) 溶剂渗透速率的比较[29]。

材料进一步改性以获得所需的功能。在很多应用中, 热力学稳定性被认为是最关键的参数。通常PVDF膜中含有大量氟原子与C-F键使膜材料更稳定, 在高温操作下也有优异的性能[13,49]。由于PVDF化学稳定性强, 它可以抵抗多种极端化学物质的侵蚀, 包括无机酸、氧化剂和卤素, 以及芳香族、氯化物和脂肪族溶剂, 特别适用于酸性气体的吸收与废水处理[50,51]。

迄今为止, 很多研究人员报道了膜接触器中PVDF膜在盐结晶和高浓度废水处理中的应用。Feng等[48]撰写了一篇关于PVDF膜应用的综述, 如气体分离和脱除挥发性有机物的膜蒸馏技术。早期研究表明, 在直接接触膜蒸馏(DCMD)处理高浓度盐水时, PVDF中空纤维膜(图4[51])的表面结构对其性能有影响。研究表明, 一些新型的复合结构膜(DL-PVDF-PAN膜)具有无大孔隙多孔结构和致密结构相混合的孔结构, 渗透通量稳定, 渗透性衰减也较小(图5)[51]。

Anisi等[52]为了评估在PVDF膜上产生过饱和度的可行性以及确定传热与传质机理的模型, 测定了膜蒸馏(MD)和间歇加晶种结晶过程的最佳操作条件。Jiang等[22]研究了膜的性质和膜组件类型对晶体成核的影响, 发现在膜辅助冷却结晶中膜孔隙率对降低成核能垒起着重要作用。Choi等[53]进一步研究了搭载PVDF中

空纤维膜的部分浸没式MDCr废水处理工艺中晶体的形成与生长, 指出不同温度下反应器和膜表面上初始结晶位点的差异。

高孔隙率和疏水性的PP膜在MDCr中得到广泛的应用[23,26,30]。迄今为止, 研究表明具有所需孔隙率和结构的PP中空纤维膜是MDCr的首选材料。此外, 通过比较真空膜蒸馏(VMD)与直接接触膜蒸馏技术的不同性能, 大部分研究发现可在VMD中使用PP膜组件回收单一盐溶液或混合盐溶液中的水和盐[54,55]。

除上述有机材料, 复合膜不止可用于海水淡化, 还可用于生物大分子和蛋白质结晶[37,56–58]。Wang等[59]开发了一种对晶体形貌有高选择性的新型MDCr膜, 可用于连续蛋白质结晶。*N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)-聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)水凝胶复合膜(HCM)能保持稳定的晶体产率, 还能有选择性地生产六边形立方体和花朵形态的晶体, 并通过控制溶液离子浓度的控制增强结晶过程并提高生产效率(图6[59])。

因此, 适用于MDCr的膜材料正在增加, MDCr技术的潜力也在提升。除了传输界面的选择性、稳定的化学性质和机械强度外, 成核诱导的特点、可调节性和结晶系统对环境的快速响应也是MDCr技术中选择膜材料的关键问题。



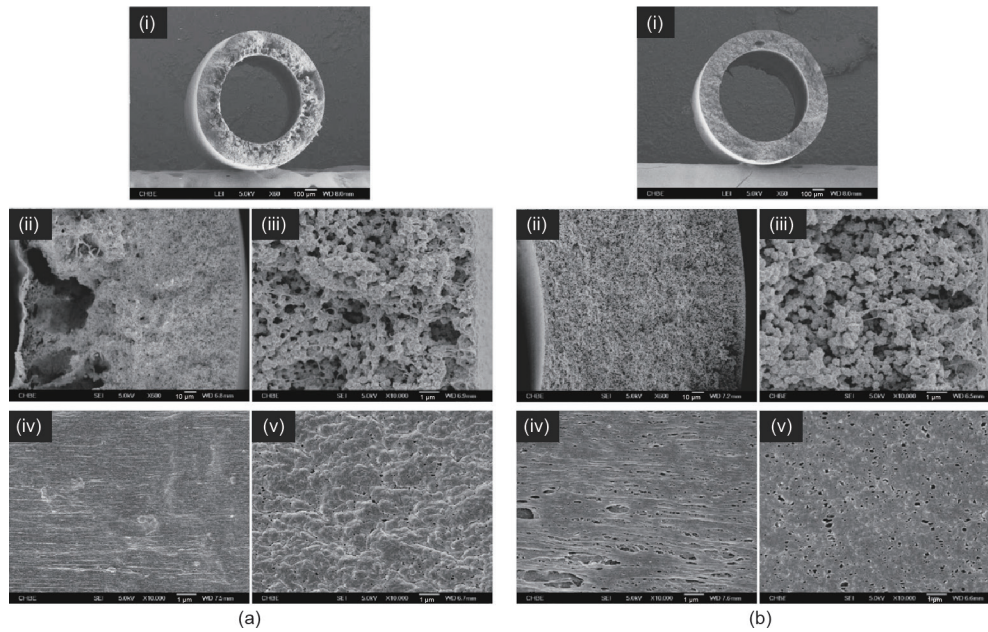


图4. DL-PVDF-PAN膜 (a) 和DL-PAN膜 (b) 的SEM图。(i) 断面；(ii) 放大的断面；(iii) 外层；(iv) 内表面；(v) 外表面[51]。DL: 双层；PAN: 聚丙烯腈。

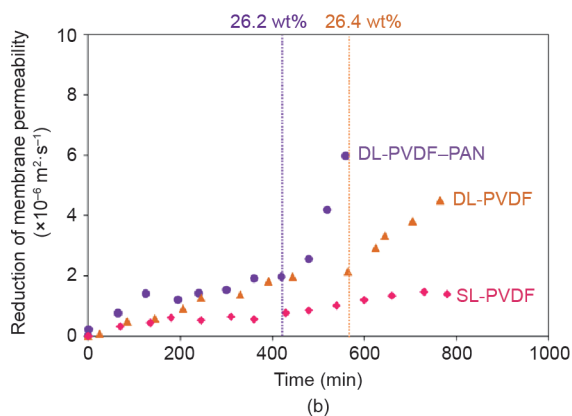
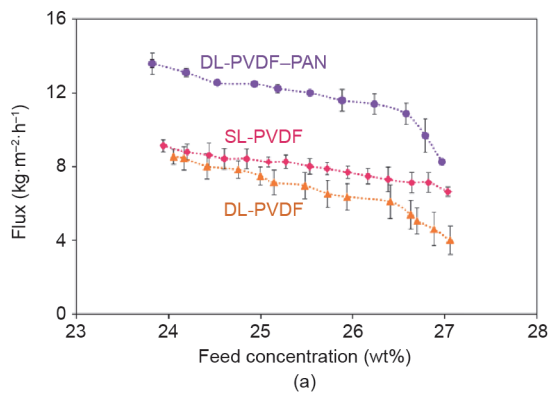


图5. 不同中空纤维膜的渗透通量 (a) 和膜渗透性 (b) 衰减[51]。SL: 单层。

### 3. MCr 强化传递过程

一般来说，过程强化的目的是通过小型化、集成化

和先进的混合技术等方法实现更安全和可持续的技术发展[32]。结晶过程强化的新趋势是在提高结晶效率的前提下，实现精确的传质调节和均匀的过饱和度分布，涵盖了从微观尺度（晶体团簇或晶核）到宏观尺度（结晶器）的一系列传递强化过程。为获得高纯度、窄粒径分布（CSD）和形貌好的特定晶体产品，研究人员在利用微结构反应器[60–62]或外加力场[63–67]强化过程和改善混合状态方面做出了巨大努力。拥有特定传质结构[近似二维（2D）微界面]的膜组件具有内在优势，可通过控制溶质和结晶溶剂分布实现均匀传质速率和增强微观混合过程[26,68]。

#### 3.1. MCr 强化微观混合

微观混合在结晶过饱和度控制中起着至关重要的作用[32,69]。根据Van Gerven和Stankiewicz [70]对强化混合的系统分类，结晶过程强化可以概括为4种强化混合模式（结构域、时域、能量域和功能域）[63,71]。微型混合器的设计可以通过使用特定的结构或引入外部能量场来提高混合效率、缩短混合时间[72–75]。图7展示了不同静态混合器的混合时间和雷诺数变化关系[76]。在低雷诺数时，传质几乎是分子扩散。然而，随着湍动程度的增加，流体之间的传质转变为涡流扩散，缩短了混合时间。此外，微反应器的微通道尺寸对混合时间也有很大的影响[61,77]。

纳米或亚纳米通道的膜具备分散功能，可以实现两

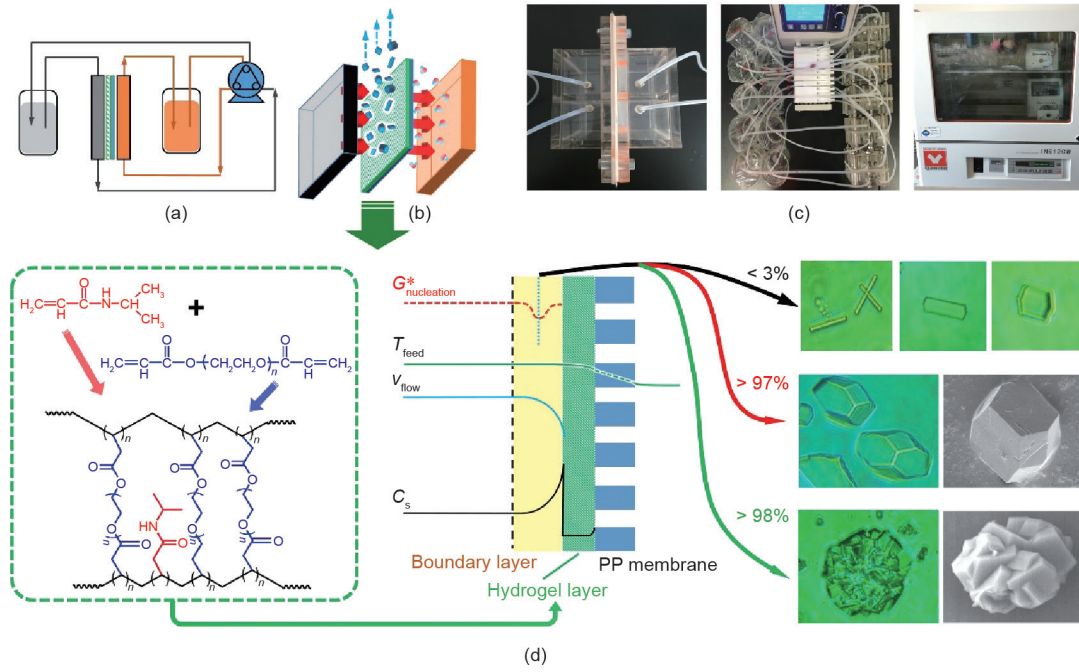


图6. (a) 连续MCr过程的实验流程图; (b) 膜结晶器示意图; (c) 实验装置; (d) 动态界面HCM辅助的MCr和分子形成原理的示意图[59]。  
 $G^*_{\text{nucleation}}$ : 临界成核能;  $T_{\text{feed}}$ : 进料溶液的温度;  $V_{\text{flow}}$ : 进料速度;  $C_s$ : 结晶组分浓度。

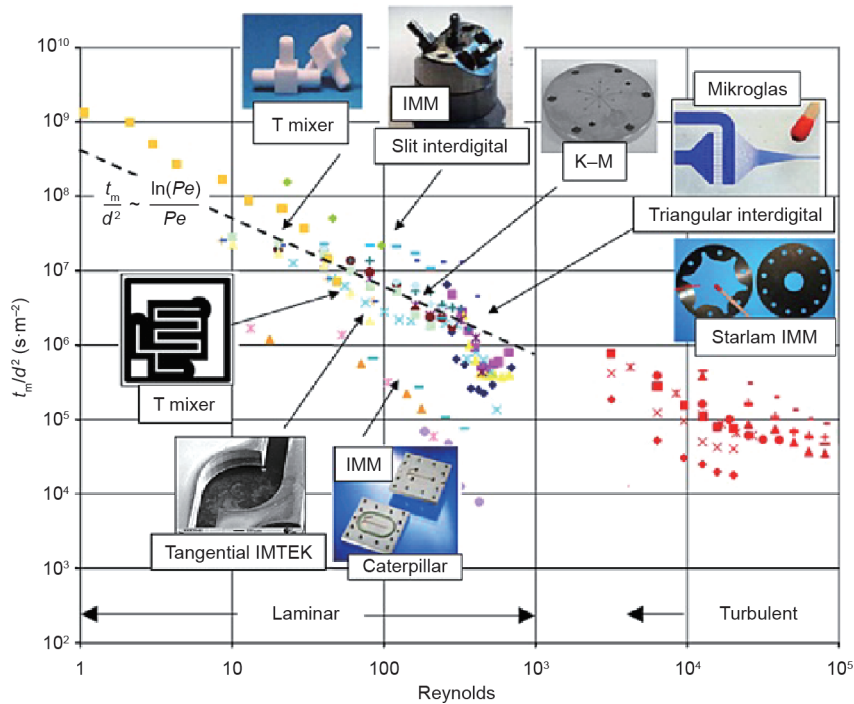


图7. 不同静态混合器的混合时间与特征流动尺寸平方之比 ( $t_m/d^2$ ) 随雷诺数变化图[76]。  $t_m$ : 混合时间;  $d$ : 特征流动尺寸; IMM: 交叉指式微型混合器;  $Pe$ : 佩克莱 (Péclet) 数; IMTEK: 德国弗莱堡大学微系统技术研究所; K-M: 分子扩散动能。

股流体的均匀混合, 强化微观性能, 在控制晶体形成方面起着至关重要的作用[78]。对于快速沉淀反应而言, 膜界面分散可获得均匀稳定的过饱和和环境、控制成核和生长速率[79]。例如, Chen等[80]研究了利用膜分散反

应器制备硫酸钡纳米晶体的方法, 制备的球形晶体的平均尺寸可以在20~200 nm范围内调节。通过控制硫酸钡水溶液的浓度和膜孔径, 可以制备较小硫酸钡晶体。此外, 利用高效膜分散混合器也成功地合成了孔径分布有

两个峰的 $\gamma$ -氧化铝纳米颗粒[81]和六角形氧化锌纳米颗粒[82]。

通过MCR制备纳米颗粒的经典工艺如图8所示[83]。与常规搅拌结晶器不同，膜分散反应器可以得到尺寸可控的二氧化铈( $\text{CeO}_2$ )晶体。通过常规混合获得的晶体平均尺寸为16.7 nm，而膜分散方法由于混合性能的改善，获得的晶体尺寸可以低至8.2 nm(图9)[83]。上述改善混合的方法用于制备超细纳米颗粒，为特定形态和

尺寸的晶体材料的工业制备提供了思路。

### 3.2. 膜辅助溶析结晶传质机理研究

滴加的液滴表面有限，界面传质速率低，扩散阻力高。因此，溶析结晶过程中的关键挑战是溶剂/结晶溶液的界面微观混合。近年来，使用中空纤维膜设备已经成功制备了形貌良好的晶体产品[84,85]。在中空纤维多孔膜辅助溶析结晶过程中，为避免晶体产品在中空纤

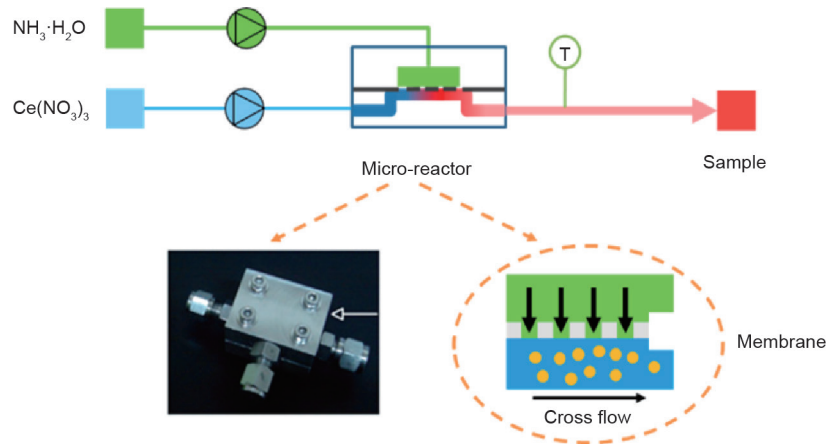


图8. 膜分散反应器实验装置[83]。T, 温度计。

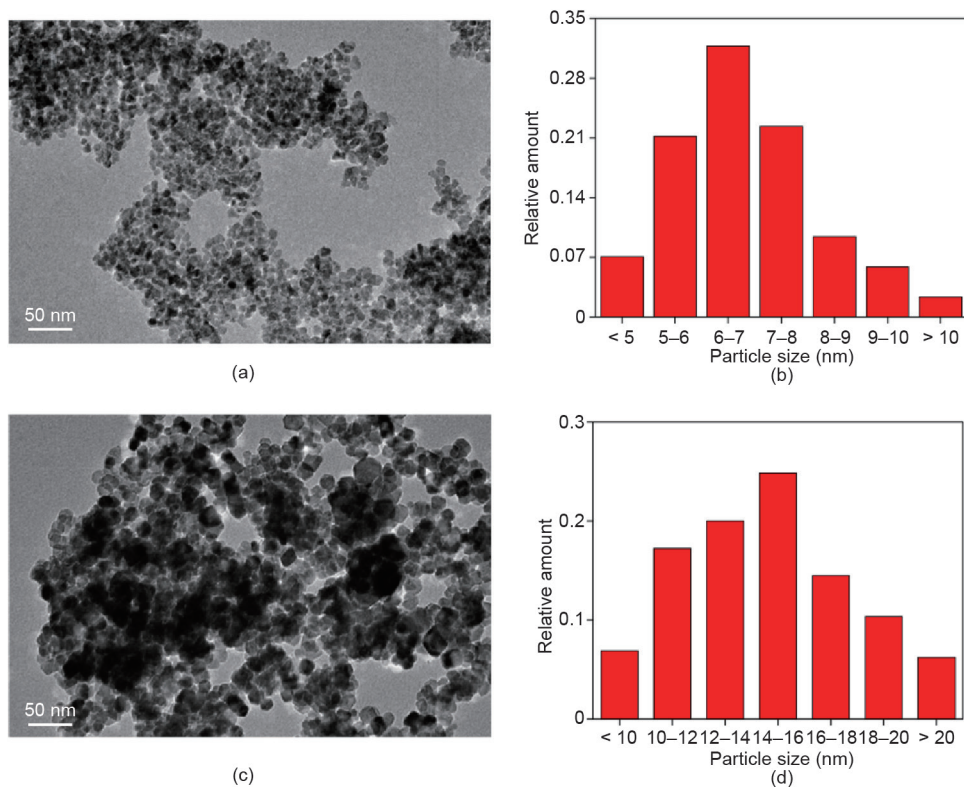


图9. 微分散反应器和搅拌反应器下的透射电子显微镜 (TEM) 图 [ (a) 和 (c) ] 和粒径分布 (PSD) 图 [ (b) 和 (d) ]。



维管内沉积,阻碍进一步的生产,通常选择如图10所示的经典进料模式[25]。Chen等[21,44]利用中空纤维膜辅助溶析结晶技术,已制备出聚合物包覆药物颗粒的纳米晶体和纳米颗粒。将具有微米或亚微米通道的多孔膜作为溶析剂和结晶溶液之间的传质界面,实现了溶析剂的精确传质控制,强化了微观混合[86,87]。

当用于膜辅助溶析结晶(MAAC)的膜为致密膜时,溶析剂与结晶溶液间的传质遵循表面更新替代机制,而非微液滴混合机制(图11)[29]。通过溶析剂在微尺度膜界面上的渗透,建立精确的过饱和度控制机制。这种新机制可以在近似二维的亚微米液层(厚度为50~200  $\mu\text{m}$ )实现精确的过饱和度调节,克服了常规釜式结晶器或管式结晶器中三维宏观传质的不均匀性问题。

根据过程分析和建立的模型,通过调节膜组件壳程的流速,可以精确控制溶析剂渗透通量。由于MAAC具有界面传质速率低、混合性好的优点,获得的经典医药产品(赤藓糖醇)的晶体形貌得到改善,粒径分布(CSD)更窄(图12)[29]。用于MAAC的膜组件装填密度高( $238 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ ),与常规溶析结晶相比,MAAC的界面传质速率( $0.66 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )更加精确可控。当装填密度增加一倍后,界面传质速率相应降低,控制精度得到提

高。膜外表面形成的稳定液层可以有效地防止异相成核附着,提高溶析剂添加速率,增加MAAC的生产能力。

#### 4. 膜结晶的耦合过程控制及应用

晶体成核和生长过程是确定结晶过程机理和实现工业化应用的核心问题。与传统的结晶方法不同,MCr可以实现结晶过程的解耦:在膜界面(或者在膜组件中)成核,然后在结晶器(或者在膜结晶器系统)中生长。引入膜界面后,通过膜界面诱导成核有可能实现微观力场和过饱和度环境的协调控制。对于复杂的结晶过程控制和设计,这种方法引起了越来越多的关注。

##### 4.1. 膜结晶加速成核和自动筛选晶核实现过程控制

在膜辅助结晶过程中,膜提供了一个均一的界面,有利于实现精确调控过饱和度和混合条件。这个过程中使用的膜也可以作为异相成核的界面,而且可能会增加传质和膜表面污染的风险[88,89]。基于范德华力、摩擦力、流体动力学力场理论和经典成核理论,Jiang等[30]提出了一个数学模型以确定膜界面的成核和生长控制机理。在不同的操作条件和粒径下,晶体在膜表面存在三种状态,包括临时附着、自动脱落和永久性附着(图13

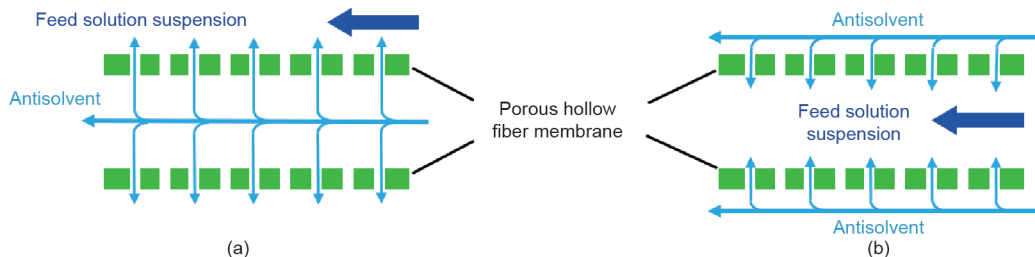


图10. 多孔中空纤维膜溶析结晶中溶析剂的两透模式: 溶析剂在管程流动(a)和溶析剂在壳程流动(b)[25]。

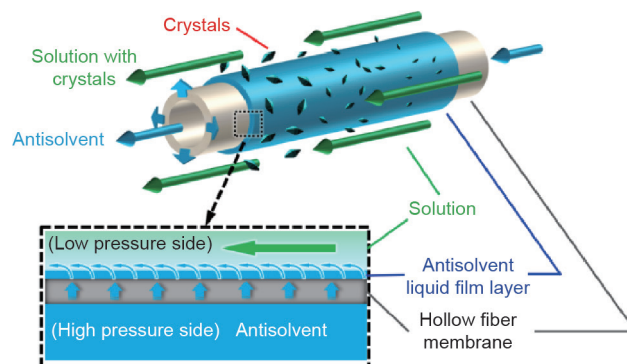


图11. MAAC流程示意图[29]。

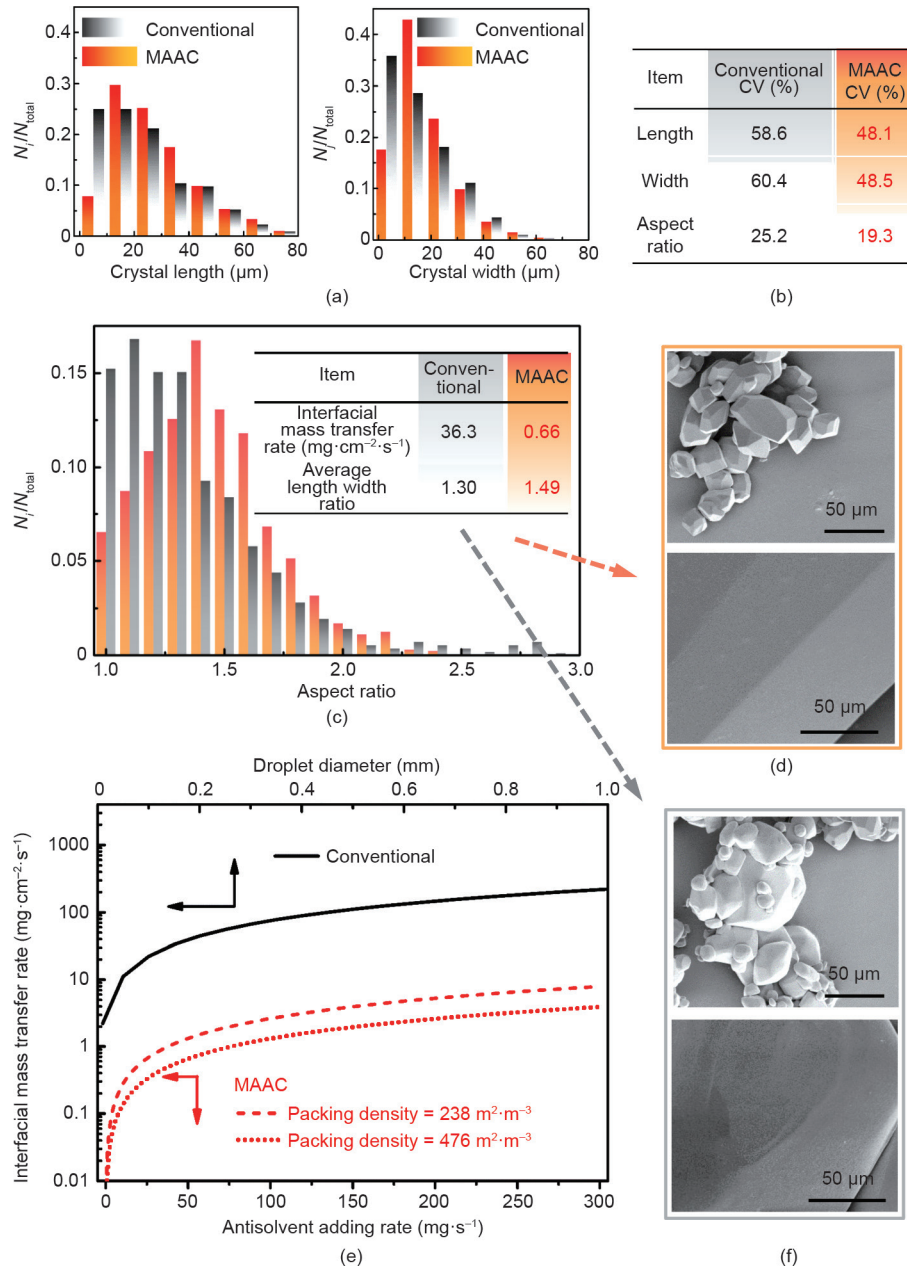


图12. MAAC和常规溶析结晶在晶体的长度及宽度 (a)、变异系数 (CV) (b)、长径比 (c)、晶体形貌 (d)、界面传质速率 (e) 和常规结晶形态 (f) 方面的对比。晶体为MAAC和常规溶析结晶运行1 h后获得的产品,  $N_i$ 是尺寸为 $i\ \mu\text{m}$ 的晶体数目,  $N_{total}$ 是总的晶体数目[29]。

[30])。实时观测实验可直接观测到晶体附着、生长和脱落的过程。

从膜污染到晶核自动脱落的转变对膜结晶过程至关重要,因为在特定的条件下,晶体成核、生长和脱落过程可以自动筛选晶体尺寸。脱落的晶体作为晶种进入主体溶液中,用于随后的晶体生长和熟化。晶体的自动筛选过程可以从时空上将成核和生长过程解耦,有效避免了在结晶器发生二次成核。由于通过膜得到了粒径均匀的晶种,因此与无膜的结晶过程相比,MCr过程最终获

得的晶体产品粒度分布更窄 (图14 [30])。

#### 4.2. 膜结晶耦合系统用于综合的溶液处理

由于膜结晶成核过程可控并且生长过程可有效调控,具有反渗透 (RO) 与相关膜技术的耦合MCr系统为复杂溶液处理提供了一条改进的途径。Mecdonio等[90]研究了用于海水淡化的集成膜系统 (图15)。通过引入MDCr,水回收率大提高 (达到92.8%)。耦合MDCr和反渗过程实现了较高的水回收率 (超过



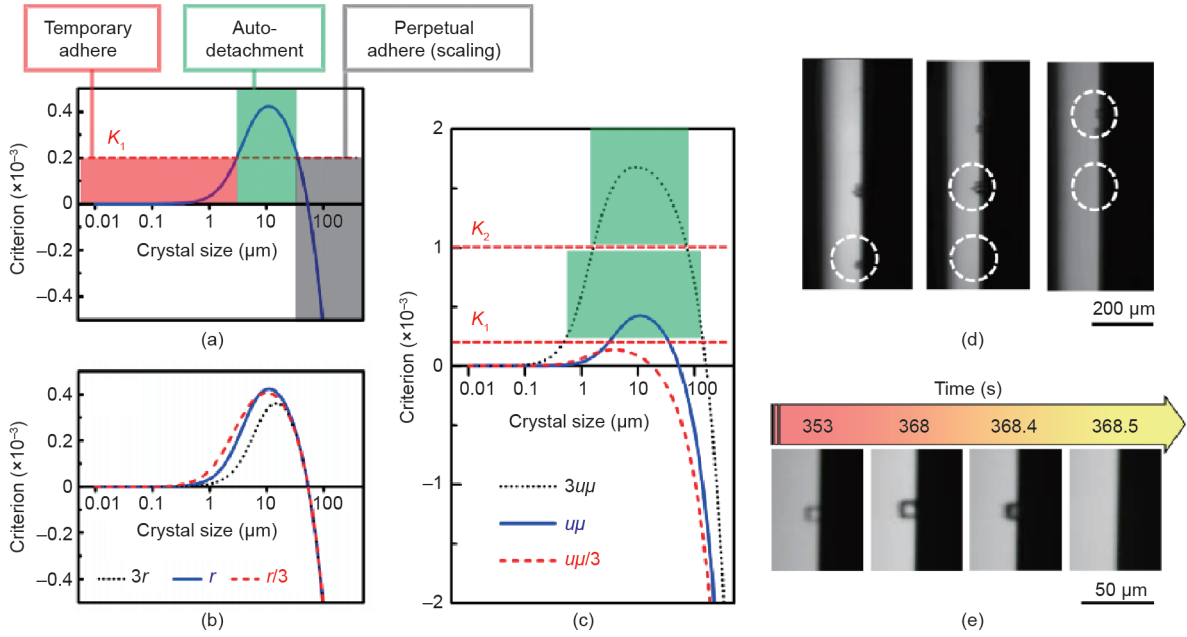


图13. 在不同膜粗糙度 ( $r$ ) (b) 与不同进料条件 ( $u\mu$ ) (c) 下的晶体生长和脱落模拟曲线 (a), 以及膜表面上的晶体脱落的在线观测情况 (d、e) [30]。  $u\mu$ : 进料速度和黏度的乘积;  $K_1$ 、 $K_2$ : 不同条件下的最大静摩擦系数。

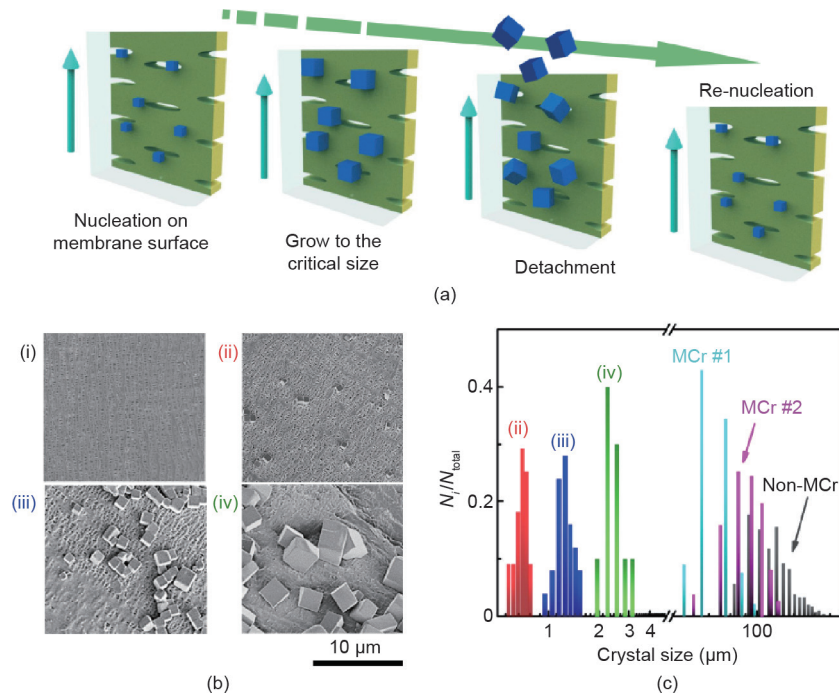


图14. (a) 晶体成核、生长和脱落的机理图; (b) 原始膜表面 (i) 和不同操作时间下带有均匀颗粒的膜表面 (ii-iv) 的SEM图; (c) 传统non-MCr晶体产品、膜表面均匀晶体产品和MCR晶体产品的粒度分布比较[30]。 MCr #1: 操作温度 $60^\circ\text{C}$ ; MCr #2: 操作温度 $80^\circ\text{C}$ 。

90%), 并且获得的氯化钠 ( $\text{NaCl}$ ) 具有较窄的粒度分布[91]。此外, Ali等[92]分析了耦合微滤 (MF) 和 MCr的系统处理采出水的性能。这些研究都证实了使用低品位热源和MCR耦合系统将废水转化为淡水和有用盐的能力。

在高溶液浓度条件下使用MDCr回收晶体, 膜表面容易被污染。因此, 对于溶解度随温度显著降低的晶体, 耦合冷却结晶和MDCr可以显著提高晶体产率, 同时防止膜污染。例如, Wu等[93]发现使用MD很容易达到高过饱和度, 再通过进一步的多级冷却可以获得高质量

的晶体。Gryta [94]使用MDCr工艺处理高浓度NaCl溶液，并且耦合两级冷却结晶，从进料溶液中获得了高达 $43 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 的NaCl。

在考虑多种耦合工艺和装置设计时，MDCr的能效是至关重要的问题。根据渗透侧的操作方式不同有4种MD操作形式[95]：① DCMD，将冷却水与膜直接接触使跨膜蒸气冷凝；②气隙膜蒸馏（AGMD），在渗透侧膜附近引入气隙，从而减少热量损失；③吹扫气膜蒸馏（SGMD），通过气体吹扫渗透侧将蒸气输送至冷凝器；④ VMD，渗透侧处于真空或者低压状态。DCMD因装置设计简单而成为实验室规模研究中最常见的工艺。与DCMD相比，AGMD工艺中的气隙可以减少膜表面的热损失，从而达到更高的能效。SGMD适用于从水溶液中去挥发组分[95,96]。另外一种得到广泛应用的装置是VMD，由于VMD具有很高的传质驱动力，与其他的装置相比，VMD具有更高的渗透通量[97]。因为MDCr工艺的驱动力主要来自于跨膜蒸气压差，温度的升高可以提高进料侧的饱和蒸气压，从而有效提高传质效率[98]。但是，这种影响是微不足道的，只提高温度可能会降低整体的热效率[99]。此外，对于一些溶解度随温度升高而降低的溶质，在高温下操作会增加膜污染的风险。因此，对于不同的溶液体系有必要找到对应的最佳操作温度[97]。

对于MDCr装置，平板膜和中空纤维膜组件通常用于实验室规模的小试实验和中试实验[100,101]。平板膜组件具有结构简单、清洁方便、成本低的优点，但是比表面积和填装密度都低于中空纤维膜组件。Meng等[102]指出这两种膜组件中的晶体成核和生长行为是一致的，表明这两种膜组件中的结晶机理有相似性。

在常规的MDCr操作中，加热进料溶液并将其输送至膜组件，然后必须重新加热浓缩溶液用于下一个循环。这个过程需要重复加热主体溶液，因此产生了大量的热损失。另外一种MDCr装置将中空纤维膜浸没到一个储罐，该装置既可以作为结晶器又可以作为进料釜，并且可以减少溶液循环产生的热损失[103]，同时还能将结晶位置从膜表面转移到主体溶液[104]。增加进料流率可以增加雷诺数以提高传质和传热效率，从而提高系统的整体效率[105]。在能量消耗和通量的平衡点，存在一个最佳流率以实现最优的经济效益[106]。此外，进料溶液中不同离子之间的相互作用可能影响整个操作工艺（如最终晶体产品形貌、产品质量和产率）。Quist-Jensen等[107]发现，在特定的条件下可以获得立方或正交多晶结构的氯化锂（LiCl）晶体。Salmón等[108]在适当的条件下可以获得无共晶的高质量晶体。

更重要的是，在合理的MDCr操作条件下，有可能在系统的进料和输出中实现水盐平衡，从而实现零液体

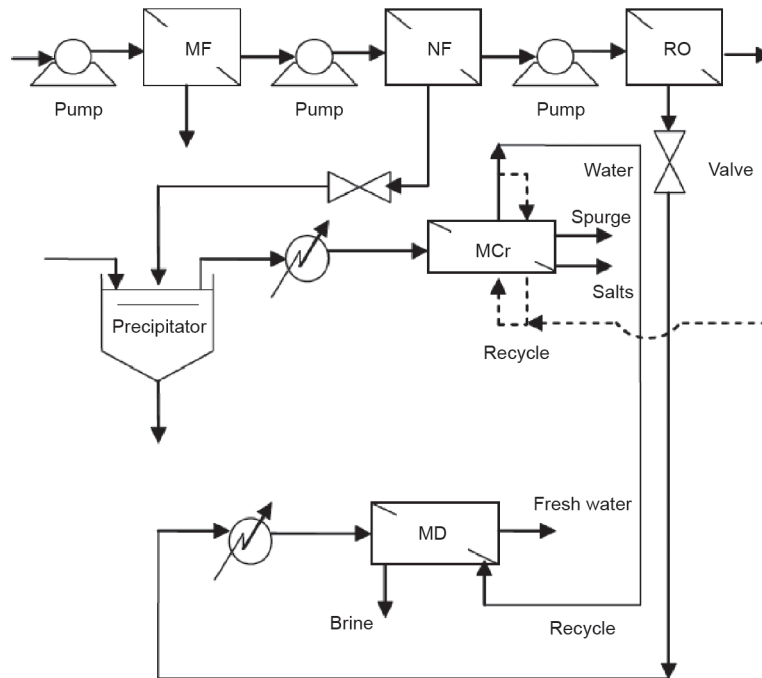


图15. 用于复杂盐水处理的耦合MDCr系统的工艺流程图[90]。MF：微滤；NF：纳滤。

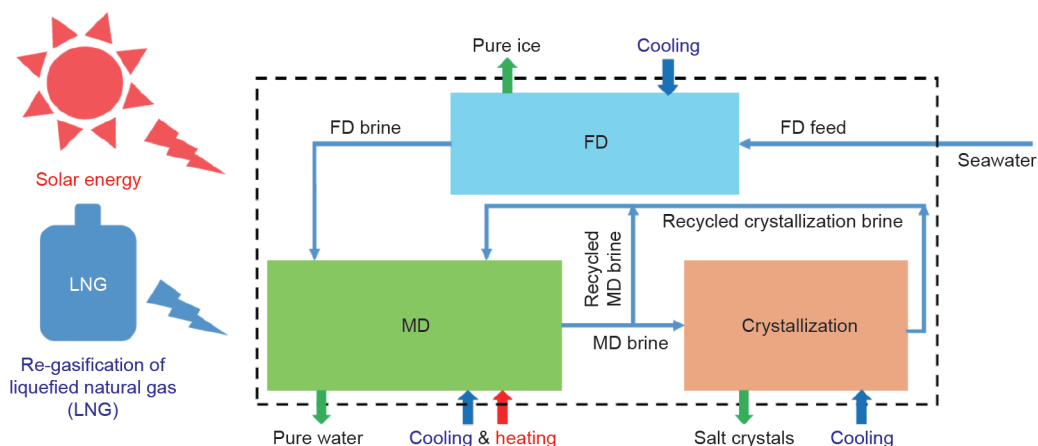


图16. 耦合MDCr和冷冻脱盐的ZLD系统的机理图[112]。

排放（ZLD）脱盐[109]。Quist-Jensen等[110]集成了创新的膜工艺，实现了ZLD并且获得了高质量的镁盐和锂盐。Guo等[111]使用AGMD工艺优化了一个ZLD海水淡化流程，使实验室规模的装置能耗降低至每千克水（ $\text{H}_2\text{O}$ ）1651.5 kJ。Lu等[112]建立了一个数学模型，并以此构建了耦合冷冻脱盐（FD）和MDCr的ZLD系统（图16）。该优化的耦合系统具有 $72 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$ 的海水处理能力，其能耗的一半可以由 $50.5 \text{ m}^2$ 的太阳能电池板提供，这为使用清洁能源实现ZLD提供了一种可能的方法。作为一种可以处理高盐废水同时又能回收纯水和高质量盐产品的工艺，MDCr也可以用于处理工业废水。Kim等[113]报道，在处理页岩气采出水时，MDCr工艺的淡水和矿物质的回收率分别高达84%和 $2.72 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ，并且能耗较低（ $28.2 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$ ）。

#### 4.3. 膜结晶中膜污染和膜润湿的控制

在MDCr工艺中，不仅希望能尽可能地促进晶体形成以获得更高的收率，而且还希望避免因结晶引起的膜污染以实现连续操作[114]。在理想情况下，从膜表面脱落的晶体通过流体动力被输送至结晶器，晶核促进晶体形成以保持浓度平衡[30,113,115]。实际上，晶体在膜表面的沉积会显著影响MDCr工艺中的通量衰减[116,117]。使用合理的操作条件可以在一定程度上及时清除晶体产品[41,114]。一旦在膜界面产生了细小的晶体，就很难用纯水洗涤[118]和空气反洗来减少膜污染。因此，避免初期的膜污染（受溶液体系的严重影响）是一个关键问题[119]。

在一些通过MDCr进行海水淡化的研究中，通量衰减

的主要原因是钙基污染物在膜界面上的沉积[37,120]。由于钙基污染物的溶解度低，即使溶液未达到饱和，微核（或团簇）的附着也会造成膜表面的晶体生长，从而大大缩短了可操作时间[121]。该问题的主要解决方法是添加各种沉淀剂以降低钙镁离子的浓度。Drioli等[122]通过添加一定浓度[钙离子（ $\text{Ca}^{2+}$ ）/碳酸根离子（ $\text{CO}_3^{2-}$ ）摩尔比1：1]的碳酸氢钠（ $\text{NaHCO}_3$ ）/碳酸钠（ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ）水溶液实现反应沉淀。Raymond等[123]将碳酸钙（ $\text{CaCO}_3$ ）晶体添加到主体溶液中，以促进结晶并阻止通量衰减。Quist-Jensen等[110]发现，以 $\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$ 摩尔比1：1.05添加 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 时，可以让98%的 $\text{Ca}^{2+}$ 沉淀。膜污染也促进了膜润湿的发生[124,125]。Gryta [94]研究了膜润湿的机理，并且通过数学方法分析了产生膜润湿的操作条件。此外，主体溶液中的有机物容易引起膜润湿[126]。因此，在实际应用中，有必要通过预处理减少溶液中的有机物[127]。本质上，与其他膜分离工艺类似，MDCr的长期运行迫切需要一种新的结合化学与物理方法的防污技术。

## 5. 结论和展望

随着对MDCr理论认识 and 实际应用的不断拓展，MDCr已成为过程工程和产品工程交叉的前沿领域，这远远超出了其研究的起始点。以往和正在进行的研究都已证明，MDCr技术在废水综合处理、海水淡化、强化微观混合、精确控制成核和耦合连续结晶强化等方面具有吸引力和可行性。近期的研究均表明，MDCr用的膜、过程强化机制和过程控制应用可以启发结晶工程和膜



工程。MCR还可能引导高水平固体化学品制备的创新发展和提升。

因此，可以从以下几个方面对膜结晶领域进行研究：①先进成核和生长控制技术的膜组件小型化；②发展用于多目标MCR工艺设计的连续稳态过程模型；③改进膜及控制技术，将膜污染和颗粒沉积转变为颗粒的自动脱附；④膜辅助反应结晶在纳米颗粒、医药和生物晶体制备等领域的发展。

## 致谢

感谢国家自然科学基金（21978037、21676043、21527812、U1663223）、科技部重点领域创新团队（2016RA4053）和中央高校基础研究基金（DUT19TD33）的资助。

## Compliance with ethics guidelines

Xiaobin Jiang, Yushan Shao, Lei Sheng, Peiyu Li, and Gaohong He declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

## References

- [1] Kiani H, Sun DW. Water crystallization and its importance to freezing of foods: a review. *Trends Food Sci Technol* 2011;22(8):407–26.
- [2] Sha Z, Yin Q, Chen J. Industrial crystallization: trends and challenges. *Chem Eng Technol* 2013;36(8):1286.
- [3] Morris G, Power G, Ferguson S, Barrett M, Hou G, Glennon B. Estimation of nucleation and growth kinetics of benzoic acid by population balance modeling of a continuous cooling mixed suspension, mixed product removal crystallizer. *Org Process Res Dev* 2015;19(12):1891–902.
- [4] Bhangu SK, Ashokkumar M, Lee J. Ultrasound assisted crystallization of paracetamol: crystal size distribution and polymorph control. *Cryst Growth Des* 2016;16(4):1934–41.
- [5] Tao F, Han Q, Liu K, Yang P. Tuning crystallization pathways through the mesoscale assembly of biomacromolecular nanocrystals. *Angew Chem Int Ed Engl* 2017;56(43):13440–4.
- [6] Zhang D, Xu S, Du S, Wang J, Gong J. Progress of pharmaceutical continuous crystallization. *Engineering* 2017;3(3):354–64.
- [7] Lakerveld R, Verzijden NG, Kramer H, Jansens P, Grievink J. Application of ultrasound for start-up of evaporative batch crystallization of ammonium sulfate in a 75-L crystallizer. *AIChE J* 2011;57(12):3367–77.
- [8] Nguyen TNP, Kim KJ. Transformation of hemipentahydrate to monohydrate of risedronate monosodium by seed crystallization in solution. *AIChE J* 2011;57(12):3385–94.
- [9] Soare A, Dijkink R, Pascual MR, Sun C, Cains PW, Lohse D, et al. Crystal nucleation by laser-induced cavitation. *Cryst Growth Des* 2011;11(6):2311–6.
- [10] Narducci O, Jones AG. Seeding in situ the cooling crystallization of adipic acid using ultrasound. *Cryst Growth Des* 2012;12(4):1727–35.
- [11] Chandrapala J, Oliver CM, Kentish S, Ashokkumar M. Use of power ultrasound to improve extraction and modify phase transitions in food processing. *Food Rev Int* 2013;29(1):67–91.
- [12] Susanto H. Towards practical implementations of membrane distillation. *Chem Eng Process* 2011;50(2):139–50.
- [13] Zuo J, Chung TS. In-situ cross-linked PVDF membranes with enhanced mechanical durability for vacuum membrane distillation. *AIChE J* 2016;62(11):4013–22.
- [14] Adrjanowicz K, Koperwas K, Paluch M. Isobaric cooling or isothermal compression? Unveiling the effect of path dependence on crystallization. *Cryst Growth Des* 2017;17(6):2950–4.
- [15] Lu D, Li P, Xiao W, He G, Jiang X. Simultaneous recovery and crystallization control of saline organic wastewater by membrane distillation crystallization. *AIChE J* 2017;63(6):2187–97.
- [16] Alpatova A, Alsaadi AS, Alharthi M, Lee JG, Ghaffour N. Co-axial hollow fiber module for air gap membrane distillation. *J Membr Sci* 2019;578:172–82.
- [17] Cheng C, Shao Z, Vollrath F. Silk fibroin-regulated crystallization of calcium carbonate. *Adv Funct Mater* 2008;18(15):2172–9.
- [18] Zimmermann NER, Vorselaars B, Quigley D, Peters B. Nucleation of NaCl from aqueous solution: critical sizes, ion-attachment kinetics, and rates. *J Am Chem Soc* 2015;137(41):13352–61.
- [19] Di Profio G, Salehi SM, Caliendo R, Guccione P, Nico G, Curcio E, et al. Bioinspired synthesis of CaCO<sub>3</sub> superstructures through a novel hydrogel composite membranes mineralization platform: a comprehensive view. *Adv Mater* 2016;28(4):610–6.
- [20] Khayet M. Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: a review. *Adv Colloid Interface Sci* 2011;164(1–2):56–88.
- [21] Chen DY, Wang B, Sirkar KK. Hydrodynamic modeling of porous hollow fiber anti-solvent crystallizer for continuous production of drug crystals. *J Membr Sci* 2018;556:185–95.
- [22] Jiang X, Lu D, Xiao W, Ruan X, Fang J, He G. Membrane assisted cooling crystallization: process model, nucleation, metastable zone, and crystal size distribution. *AIChE J* 2016;62(3):829–41.
- [23] Zuo J, Chung TS. PVDF hollow fibers with novel sandwich structure and superior wetting resistance for vacuum membrane distillation. *Desalination* 2017;417:94–101.
- [24] Luo L, Chang J, Chung TS. Cooling crystallization of sodium chloride via hollow fiber devices to convert waste concentrated brines to useful products. *Ind Eng Chem Res* 2017;56(36):10183–92.
- [25] Jiang X, Tuo L, Lu D, Hou B, Chen W, He G. Progress in membrane distillation crystallization: process models, crystallization control and innovative applications. *Front Chem Sci Eng* 2017;11(4):647–62.
- [26] Jiang X, Li G, Lu D, Xiao W, Ruan X, Li X, et al. Hybrid control mechanism of crystal morphology modification for ternary solution treatment via membrane assisted crystallization. *Cryst Growth Des* 2018;18(2):934–43.
- [27] Zarkadas DM, Sirkar KK. Solid hollow fiber cooling crystallization. *Ind Eng Chem Res* 2004;43(22):7163–80.
- [28] Iliuta I, Iliuta MC. Investigation of CO<sub>2</sub> removal by immobilized carbonic anhydrase enzyme in a hollow-fiber membrane bioreactor. *AIChE J* 2017;63(7):2996–3007.
- [29] Tuo L, Ruan X, Xiao W, Li X, He G, Jiang X. A novel hollow fiber membrane-assisted antisolvent crystallization for enhanced mass transfer process control. *AIChE J* 2019;65(2):734–44.
- [30] Jiang X, Lu D, Xiao W, Li G, Zhao R, Li X, et al. Interface-based crystal particle autoselection via membrane crystallization: from scaling to process control. *AIChE J* 2019;65(2):723–33.
- [31] Schrimpf M, Esteban J, Rösler T, Vorholt AJ, Leitner W. Intensified reactors for gas-liquid-liquid multiphase catalysis: from chemistry to engineering. *Chem Eng J* 2019;372:917–39.
- [32] Keil FJ. Process intensification. *Rev Chem Eng* 2018;34(2):135–200.
- [33] Wang R, Li XG, Na J, Wu Y, Zhao RN, Yan YT, et al. Reversible reaction-assisted intensification process for separating ethanediol and 1,2-butanediol: competitive kinetics study and conceptual design. *Sep Purif Technol* 2020;237:116323.
- [34] Sparenberg MC, Ruiz Salmón I, Luis P. Economic evaluation of salt recovery from wastewater via membrane distillation-crystallization. *Sep Purif Technol* 2020;235:116075.
- [35] Ruiz Salmón I, Simon K, Clérin C, Luis P. Salt recovery from wastewater using membrane distillation-crystallization. *Cryst Growth Des* 2018;18(12):7275–85.
- [36] Choi Y, Naidu G, Nghiem LD, Lee S, Vigneswaran S. Membrane distillation crystallization for brine mining and zero liquid discharge: opportunities, challenges, and recent progress. *Environ Sci Water Res Technol* 2019;5(7):1202–21.
- [37] Drioli E, Di Profio G, Curcio E. Progress in membrane crystallization. *Curr Opin Chem Eng* 2012;1(2):178–82.
- [38] Das P, Dutta S, Singh KKK, Maity S. Energy saving integrated membrane crystallization: a sustainable technology solution. *Sep Purif Technol* 2019;228:115722.
- [39] Polino M, Portugal CAM, Di Profio G, Coelho IM, Crespo JG. Protein crystallization by membrane-assisted technology. *Cryst Growth Des* 2019;19(8):4871–83.
- [40] Ismail AF, Goh PS, Sanip SM, Aziz M. Transport and separation properties of carbon nanotube-mixed matrix membrane. *Sep Purif Technol* 2009;70(1):12–26.
- [41] Edwie F, Chung TS. Development of hollow fiber membranes for water and salt recovery from highly concentrated brine via direct contact membrane distillation and crystallization. *J Membr Sci* 2012;421–422:111–23.
- [42] Moore DT, Sai H, Tan KW, Smilgies DM, Zhang W, Snaith HJ, et al. Crystallization kinetics of organic-inorganic trihalide perovskites and the role of the lead anion in crystal growth. *J Am Chem Soc* 2015;137(6):2350–8.
- [43] Bouchrit R, Boubakri A, Mosbahi T, Hafiane A, Bouguecha SAT. Membrane crystallization for mineral recovery from saline solution: study case Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> crystals. *Desalination* 2017;412:1–12.
- [44] Chen D, Singh D, Sirkar KK, Pfeffer R. Continuous synthesis of polymer-coated drug particles by porous hollow fiber membrane-based antisolvent crystallization. *Langmuir* 2015;31(1):432–41.

- [45] Chen D, Singh D, Sirkar KK, Pfeffer R. Porous hollow fiber membrane-based continuous technique of polymer coating on submicron and nanoparticles via antisolvent crystallization. *Ind Eng Chem Res* 2015;54(19):5237–45.
- [46] Choi Y, Naidu G, Lee S, Vigneswaran S. Recovery of sodium sulfate from seawater brine using fractional submerged membrane distillation crystallizer. *Chemosphere* 2020;238:124641.
- [47] Liu F, Hashim NA, Liu Y, Abed MRM, Li K. Progress in the production and modification of PVDF membranes. *J Membr Sci* 2011;375(1–2):1–27.
- [48] Feng CY, Khulbe KC, Matsuura T, Ismail AF. Recent progress in polymeric hollow-fibre membrane preparation, characterization and applications. *Sep Purif Technol* 2013;113:43–71.
- [49] Ruan X, He G, Li B, Xiao J, Dai Y. Cleaner recovery of tetrafluoroethylene by coupling residue-recycled polyimide membrane unit to distillation. *Sep Purif Technol* 2014;124:89–98.
- [50] Rajabzadeh S, Maruyama T, Sotani T, Matsuyama H. Preparation of PVDF hollow fiber membrane from a ternary polymer/solvent/nonsolvent system via thermally induced phase separation (TIPS) method. *Sep Purif Technol* 2008;63(2):415–23.
- [51] Shang M, Matsuyama H, Teramoto M, Lloyd DR, Kubota N. Preparation and membrane performance of poly(ethylene-co-vinyl alcohol) hollow fiber membrane via thermally induced phase separation. *Polymer* 2003;44(24):7441–7.
- [52] Anisi F, Thomas KM, Kramer HJM. Membrane-assisted crystallization: membrane characterization, modelling and experiments. *Chem Eng Sci* 2017;158:277–86.
- [53] Choi Y, Naidu G, Jeong S, Lee S, Vigneswaran S. Fractional-submerged membrane distillation crystallizer (F-SMDC) for treatment of high salinity solution. *Desalination* 2018;440:59–67.
- [54] Kaufhold D, Kopf F, Wolff C, Beutel S, Hilterhaus L, Hoffmann M, et al. Generation of Dean vortices and enhancement of oxygen transfer rates in membrane contactors for different hollow fiber geometries. *J Membr Sci* 2012;423–424:342–7.
- [55] Criscuolo A, Bafaro P, Drioli E. Vacuum membrane distillation for purifying waters containing arsenic. *Desalination* 2013;323:17–21.
- [56] Di Profio G, Tucci S, Curcio E, Drioli E. Selective glycine polymorph crystallization by using microporous membranes. *Cryst Growth Des* 2007;7(3):526–30.
- [57] Di Profio G, Curcio E, Drioli E. Trypsin crystallization by membrane-based techniques. *J Struct Biol* 2005;150(1):41–9.
- [58] Di Profio G, Polino M, Nicoletta FP, Belviso BD, Caliandro R, Fontananova E, et al. Tailored hydrogel membranes for efficient protein crystallization. *Adv Funct Mater* 2014;24(11):1582–90.
- [59] Wang L, He G, Ruan X, Zhang D, Xiao W, Li X, et al. Tailored robust hydrogel composite membranes for continuous protein crystallization with ultrahigh morphology selectivity. *ACS Appl Mater Interfaces* 2018;10:26653–61.
- [60] Yao C, Zhao Y, Ye C, Dang M, Dong Z, Chen G. Characteristics of slug flow with inertial effects in a rectangular microchannel. *Chem Eng Sci* 2013;95:246–56.
- [61] Ghanem A, Lemenand T, Della Valle D, Peerhossaini H. Static mixers: mechanisms, applications, and characterization methods—a review. *Chem Eng Res Des* 2014;92(2):205–28.
- [62] Liang Y, Chu G, Wang J, Huang Y, Chen J, Sun B, et al. Controllable preparation of nano-CaCO<sub>3</sub> in a microporous tube-in-tube microchannel reactor. *Chem Eng Process* 2014;79:34–9.
- [63] Wang J, Li F, Lakerveld R. Process intensification for pharmaceutical crystallization. *Chem Eng Process* 2018;127:111–26.
- [64] Belca LM, Ručigaj A, Teslić D, Krajnc M. The use of ultrasound in the crystallization process of an active pharmaceutical ingredient. *Ultrason Sonochem* 2019;58:104642.
- [65] Guo Z, Han W, Zhao W, Li L, Wang B, Xiao Y, et al. The effect of microwave on the crystallization process of magnesium carbonate from aqueous solutions. *Powder Technol* 2018;328:358–66.
- [66] Koizumi H, Tomita Y, Uda S, Fujiwara K, Nozawa J. Nucleation rate enhancement of porcine insulin by application of an external AC electric field. *J Cryst Growth* 2012;352(1):155–7.
- [67] Li Y, Wang S, Sun B, Arowo M, Zou H, Chen J, et al. Visual study of liquid flow in a rotor-stator reactor. *Chem Eng Sci* 2015;134:521–30.
- [68] Zhang F, Liu T, Wang XZ, Liu J, Jiang X. Comparative study on ATR-FTIR calibration models for monitoring solution concentration in cooling crystallization. *J Cryst Growth* 2017;459:50–5.
- [69] Drioli E, Stankiewicz Al, Macedonio F. Membrane engineering in process intensification—an overview. *J Membr Sci* 2011;380(1–2):1–8.
- [70] Van Gerven T, Stankiewicz A. Structure, energy, synergy, times—the fundamentals of process intensification. *Ind Eng Chem Res* 2009;48(5):2465–74.
- [71] Ponce-Ortega JM, Al-Thubaiti MM, El-Halwagi MM. Process intensification: new understanding and systematic approach. *Chem Eng Process* 2012;53:63–75.
- [72] Sinibaldi G, Romano GP. Flow configurations in a Y splitting-junction microchannel. *Fluids* 2017;2(2):18.
- [73] Yao C, Liu Y, Xu C, Zhao S, Chen G. Formation of liquid–liquid slug flow in a microfluidic T-junction: effects of fluid properties and leakage flow. *AIChE J* 2018;64(1):346–57.
- [74] Zhang F, Marre S, Erriguible A. Mixing intensification under turbulent conditions in a high pressure microreactor. *Chem Eng J* 2020;382:122859.
- [75] Macchi A, Plouffe P, Patience GS, Roberge DM. Experimental methods in chemical engineering: micro-reactors. *Can J Chem Eng* 2019;97(10):2578–87.
- [76] Falk L, Commenge JM. Performance comparison of micromixers. *Chem Eng Sci* 2010;65(1):405–11.
- [77] Hosseini SM, Razzaghi K, Shahrazi F. Design and characterization of a low-pressure-drop static mixer. *AIChE J* 2019;65(3):1126–33.
- [78] Ye W, Lin J, Madsen HT, Søgaard EG, Hélix-Nielsen C, Luis P, et al. Enhanced performance of a biomimetic membrane for Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> crystallization in the scenario of CO<sub>2</sub> capture. *J Membr Sci* 2016;498:75–85.
- [79] Lu Y, Zhang T, Liu Y, Luo G. Preparation of FePO<sub>4</sub> nano-particles by coupling fast precipitation in membrane dispersion microcontactor and hydrothermal treatment. *Chem Eng J* 2012;210:18–25.
- [80] Chen GG, Luo GS, Xu JH, Wang JD. Membrane dispersion precipitation method to prepare nanoparticles. *Powder Technol* 2004;139(2):180–5.
- [81] Yang L, Guo M, Zhang F, Jing Y, Wang Y, Luo G. Controllable preparation of alumina nanoparticles with bimodal pore size distribution in membrane dispersion microreactor. *Particology* 2018;41:1–10.
- [82] Wang Y, Zhang C, Bi S, Luo G. Preparation of ZnO nanoparticles using the direct precipitation method in a membrane dispersion micro-structured reactor. *Powder Technol* 2010;202(1–3):130–6.
- [83] Yao H, Wang Y, Luo G. A size-controllable precipitation method to prepare CeO<sub>2</sub> nanoparticles in a membrane dispersion microreactor. *Ind Eng Chem Res* 2017;56(17):4993–9.
- [84] Di Profio G, Stabile C, Caridi A, Curcio E, Drioli E. Antisolvent membrane crystallization of pharmaceutical compounds. *J Pharm Sci* 2009;98(12):4902–13.
- [85] Zarkadas DM, Sirkar KK. Antisolvent crystallization in porous hollow fiber devices. *Chem Eng Sci* 2006;61(15):5030–48.
- [86] Fern JCW, Ohsaki S, Watano S, Pfeffer R. Continuous synthesis of nano-drug particles by antisolvent crystallization using a porous hollow-fiber membrane module. *Int J Pharm* 2018;543(1–2):139–50.
- [87] Zhou X, Zhu X, Wang B, Li J, Liu Q, Gao X, et al. Continuous production of drug nanocrystals by porous hollow fiber-based anti-solvent crystallization. *J Membr Sci* 2018;564:682–90.
- [88] Sanmartino JA, Khayet M, García-Payo MC, El Bakouri H, Riaza A. Desalination and concentration of saline aqueous solutions up to supersaturation by air gap membrane distillation and crystallization fouling. *Desalination* 2016;393:39–51.
- [89] Warsinger DM, Swaminathan J, Guillen-Burrieza E, Arafat HA, Lienhard JHV. Scaling and fouling in membrane distillation for desalination applications: a review. *Desalination* 2015;356:294–313.
- [90] Macedonio F, Curcio E, Drioli E. Integrated membrane systems for seawater desalination: energetic and exergetic analysis, economic evaluation, experimental study. *Desalination* 2007;203(1–3):260–76.
- [91] Ji X, Curcio E, Al Obaidani S, Di Profio G, Fontananova E, Drioli E. Membrane distillation–crystallization of seawater reverse osmosis brines. *Sep Purif Technol* 2010;71(1):76–82.
- [92] Ali A, Quist-Jensen CA, Drioli E, Macedonio F. Evaluation of integrated microfiltration and membrane distillation/crystallization processes for produced water treatment. *Desalination* 2018;434:161–8.
- [93] Wu Y, Kong Y, Liu J, Zhang J, Xu J. An experimental study on membrane distillation–crystallization for treating waste water in taurine production. *Desalination* 1991;80(2–3):235–42.
- [94] Gryta M. Concentration of NaCl solution by membrane distillation integrated with crystallization. *Sep Sci Technol* 2002;37(15):3535–58.
- [95] Pramanik BK, Thangavadeivel K, Shu L, Jegatheesan V. A critical review of membrane crystallization for the purification of water and recovery of minerals. *Rev Environ Sci Biotechnol* 2016;15(3):411–39.
- [96] Shirazi MMA, Kargari A. Concentrating of sugar syrup in bioethanol production using sweeping gas membrane distillation. *Membranes* 2019;9(5):59.
- [97] Lawson KW, Lloyd DR. Membrane distillation. *J Membr Sci* 1997;124(1):1–25.
- [98] Quist-Jensen CA, Sørensen JM, Svenstrup A, Scarpa L, Carlsen TS, Jensen HC, et al. Membrane crystallization for phosphorus recovery and ammonia stripping from reject water from sludge dewatering process. *Desalination* 2018;440:156–60.
- [99] Vane LM. Review: water recovery from brines and salt-saturated solutions: operability and thermodynamic efficiency considerations for desalination technologies. *J Chem Technol Biotechnol* 2017;92(10):2506–18.
- [100] Yu W, Graham N, Yang Y, Zhou Z, Campos LC. Effect of sludge retention on UF membrane fouling: the significance of sludge crystallization and EPS increase. *Water Res* 2015;83:319–28.
- [101] Francis L, Ghaffour N, Al-Saadi AS, Amy G. Performance of different hollow fiber membranes for seawater desalination using membrane distillation. *Desalin Water Treat* 2015;55(10):2786–91.
- [102] Meng S, Ye Y, Mansouri J, Chen V. Crystallization behavior of salts during membrane distillation with hydrophobic and superhydrophobic capillary membranes. *J Membr Sci* 2015;473:165–76.
- [103] Julian H, Meng S, Li H, Ye Y, Chen V. Effect of operation parameters on the mass transfer and fouling in submerged vacuum membrane distillation crystallization (VMDC) for inland brine water treatment. *J Membr Sci* 2016;520:679–92.
- [104] Zou T, Kang G, Zhou M, Li M, Cao Y. Submerged vacuum membrane

- distillation crystallization (S-VMDC) with turbulent intensification for the concentration of NaCl solution. *Sep Purif Technol* 2019;211:151–61.
- [105] Shirazi MMA, Kargari A, Ismail AF, Matsuura T. Computational fluid dynamic (CFD) opportunities applied to the membrane distillation process: state-of-the-art and perspectives. *Desalination* 2016;377:73–90.
- [106] Li W, Van der Bruggen B, Luis P. Integration of reverse osmosis and membrane crystallization for sodium sulphate recovery. *Chem Eng Process* 2014;85:57–68.
- [107] Quist-Jensen CA, Ali A, Mondal S, Macedonio F, Drioli E. A study of membrane distillation and crystallization for lithium recovery from high-concentrated aqueous solutions. *J Membr Sci* 2016;505:167–73.
- [108] Salmón IR, Simon K, Clérin C, Luis P. Salt recovery from wastewater using membrane distillation–crystallization. *Cryst Growth Des* 2018;18 (12):7275–85.
- [109] Guan G, Wang R, Wicaksana F, Yang X, Fane AG. Analysis of membrane distillation crystallization system for high salinity brine treatment with zero discharge using Aspen flowsheet simulation. *Ind Eng Chem Res* 2012;51 (41):13405–13.
- [110] Quist-Jensen CA, Macedonio F, Drioli E. Membrane crystallization for salts recovery from brine—an experimental and theoretical analysis. *Desalin Water Treat* 2016;57(16):7593–603.
- [111] Guo H, Ali HM, Hassanzadeh A. Simulation study of flat-sheet air gap membrane distillation modules coupled with an evaporative crystallizer for zero liquid discharge water desalination. *Appl Therm Eng* 2016;108:486–501.
- [112] Lu KJ, Cheng ZL, Chang J, Luo L, Chung TS. Design of zero liquid discharge desalination (ZLDD) systems consisting of freeze desalination, membrane distillation, and crystallization powered by green energies. *Desalination* 2019;458:66–75.
- [113] Kim J, Kim J, Hong S. Recovery of water and minerals from shale gas produced water by membrane distillation crystallization. *Water Res* 2018;129: 447–59.
- [114] Macedonio F, Drioli E. Hydrophobic membranes for salts recovery from desalination plants. *Desalin Water Treat* 2010;18(1–3):224–34.
- [115] Shin Y, Sohn J. Mechanisms for scale formation in simultaneous membrane distillation crystallization: effect of flow rate. *J Ind Eng Chem* 2016;35:318–24.
- [116] Macedonio F, Quist-Jensen CA, Al-Harbi O, Alromaih H, Al-Jlil SA, Al Shabouna F, et al. Thermodynamic modeling of brine and its use in membrane crystallizer. *Desalination* 2013;323:83–92.
- [117] Curcio E, Drioli E. Membrane distillation and related operations—a review. *Sep Purif Rev* 2005;34(1):35–86.
- [118] Chen G, Lu Y, Krantz WB, Wang R, Fane AG. Optimization of operating conditions for a continuous membrane distillation crystallization process with zero salty water discharge. *J Membr Sci* 2014;450:1–11.
- [119] Julian H, Ye Y, Li H, Chen V. Scaling mitigation in submerged vacuum membrane distillation and crystallization (VMDC) with periodic air-backwash. *J Membr Sci* 2018;547:19–33.
- [120] Choi Y, Naidu G, Jeong S, Lee S, Vigneswaran S. Effect of chemical and physical factors on the crystallization of calcium sulfate in seawater reverse osmosis brine. *Desalination* 2018;426:78–87.
- [121] Choi Y, Naidu G, Jeong S, Vigneswaran S, Lee S, Wang R, et al. Experimental comparison of submerged membrane distillation configurations for concentrated brine treatment. *Desalination* 2017;420:54–62.
- [122] Drioli E, Curcio E, Criscuoli A, Di Profio G. Integrated system for recovery of CaCO<sub>3</sub>, NaCl and MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O from nanofiltration retentate. *J Membr Sci* 2004;239(1):27–38.
- [123] Creusen R, van Medevoort J, Roelands M, van Renesse van Duivenbode A, Hanemaaijer JH, Van-Leerdam R. Integrated membrane distillation–crystallization: process design and cost estimations for seawater treatment and fluxes of single salt solutions. *Desalination* 2013;323:8–16.
- [124] Naidu G, Jeong S, Vigneswaran S, Hwang TM, Choi YJ, Kim SH. A review on fouling of membrane distillation. *Desalin Water Treat* 2016;57 (22):10052–76.
- [125] Gryta M, Barancewicz M. Influence of morphology of PVDF capillary membranes on the performance of direct contact membrane distillation. *J Membr Sci* 2010;358(1–2):158–67.
- [126] Naidu G, Jeong S, Choi Y, Vigneswaran S. Membrane distillation for wastewater reverse osmosis concentrate treatment with water reuse potential. *J Membr Sci* 2017;524:565–75.
- [127] Kim J, Kwon H, Lee S, Lee S, Hong S. Membrane distillation (MD) integrated with crystallization (MDC) for shale gas produced water (SGPW) treatment. *Desalination* 2017;403:172–8.