



Research
Green Chemical Engineering—Review

面向绿色过程的膜工程

Francesca Macedonio^{a,b,*}, Enrico Drioli^{a,b,c,d}

^a Institute on Membrane Technology (ITM-CNR), University of Calabria, Rende 87036, Italy

^b Department of Environmental and Chemical Engineering, University of Calabria, Rende 87036, Italy

^c Department of Energy Engineering, College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

^d Center of Excellence in Desalination Technology, King Abdulaziz University, Jeddah 21589, Saudi Arabia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 March 2017

Revised 10 May 2017

Accepted 11 May 2017

Available online 15 June 2017

关键词

膜工程

能源 / 水 / 原材料生产

超越反渗透法海水淡化

摘要

绿色过程工程是实现工业可持续发展的一个重要途径。基于过程强化原则，它涉及新设备和新过程方法，期望能够给化学及其他生产领域和过程领域带来根本进步，比如降低生产成本、减小设备尺寸、降低能耗、减少废物产生及改进远程控制、信息流控制和过程弹性等。膜技术为过程强化原则做出了很大的贡献，在过去这些年，其潜力获得了广泛的认可。本文综合分析了膜技术在水处理、能源生产和天然材料提取等工业领域的应用和前景，重点强调了创新膜集成单元的协同使用存在的机遇，介绍了集成膜系统在海水淡化与原材料生产耦合工艺中的一个应用案例。本文将说明膜工程在实现“零排放”“原材料全利用”和“低能耗”等目标中的作用。

© 2017 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of the 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

19世纪60年代，Loeb和Sourirajan发现了在不明显降低选择性的条件下大幅提高聚合物膜渗透通量的有效方法，这引起了工业界制备非对称反渗透(RO)膜的兴趣，使膜技术在苦咸水/海水脱盐 and 不同工业分子分离中的应用成为了可能。如今，反渗透技术已成为公认的基础操作单元，与其他传统技术相比，反渗透法具有较高的回收率、较低的投资和综合产水成本，并且随着技术的进步，RO脱盐技术能够处理的原水盐浓度越来越高，据报道，全球80%的海水淡化厂采用反渗透技术[1]。以下基本特性使膜技术成为了工业生产中的理想操作方式：一般不需要加热、没有相变、不需要化学添加剂、原理和操作简单、模块化、易于放大、能耗低等，在自

然资源回收和副产品回收等领域具有良好的应用前景。因此，膜工程为实现工业可持续发展的绿色过程工程提供了可行的方法，在脱盐和污水处理领域获得了很好的应用。而且，不同膜工艺的组合能够进一步带来诸如产品质量、占地面积、环境影响及能量消耗等方面的好处。

本文将讨论一些重要的膜操作单元，它们应用于水处理、蓝色能源回收、原材料开发和再利用、结晶、冷凝等领域，并介绍了集成膜系统(IMS)用于海水淡化与原材料生产耦合工艺的一个案例。

2. 现有的局限性

能源供应、饮用水、原材料消耗及环境保护是社会可持续发展过程中的关键要素。饮用水生产已经成为全

* Corresponding author.

E-mail address: f.macedonio@itm.cnr.it, francesca.macedonio@unical.it

球关注的问题,对于很多国家来说,预期人口增长及相关需求已经超出了传统可用水资源提供能力。饮用水和卫生设备的缺乏是疾病的主要来源之一,阻碍着全球很大一部分人口的可持续发展。同时,不论大小经济体,洁净水源的可持续供给都是非常重要的。用作生物燃料的作物灌溉及产品制造和精制可能带来更大的水资源需求[2]。为缓解水资源问题而实施的可能措施包括涉水基础设施的维修、排水及供水设施的改进、废水处理及再利用、脱盐等,其中,脱盐技术提供了解决这些问题的重要方法。

过去几年,矿物质短缺正成为全世界普遍存在的问题。例如,对锂的需求在过去十年中翻了一番,预计在下一个十年将再次翻番;对铀的需求(能源)已经超过了全球产能,并且预计需求量将从1997年的61 500 t上升到2020年的75 000 t[3]。如果保持当前的需求增长速度,其他矿物质如锑、铟、银和锌等预计将在46年内枯竭。

在过去的几十年中,能源消耗迅速增加,并预计将继续增加(图1)。此外,环境保护和水/能源/原材料需求之间具有密切的联系。例如,在很多国家,电厂需要大量冷却水,成为了用水大户;石油和天然气工业也会消耗大量水资源,产生很多废水。石油和天然气工业中产生的废水被称为“油田采出水”或“采出水”,这种废水的来源有:①为提高石油回收率而注入的水;②压裂工艺中产生的回流水;③两者的混合液[4]。采出水中含有很多有机物和无机物成分,包括溶解油和浮油、溶解性矿物质、采出化学成分、采出固形物和溶解气体。这些废水会造成地表水的污染并对环境造成其他威胁。

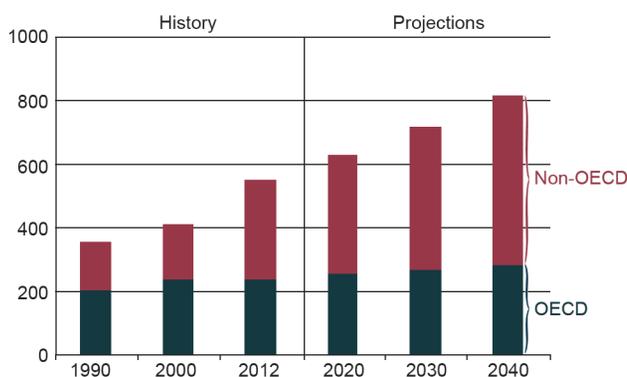


图1. 世界能源消耗(1990—2040年)。y轴单位是Btu, 1 Btu = 1.05506×10^3 J。OECD: 经济合作与发展组织成员。non-OECD: 经济合作与发展组织以外的国家和地区。[†]

另外,采出水处理和再利用以及脱盐制水技术涉及能源的利用。制水、供水的每一个环节都涉及能源的消耗。Gude[5]的报道显示,基于脱盐技术的 $1000 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$ 的产水能力每年需耗油10 000 t,并且会产生温室气体排放和浓盐水排放等环保问题。这种状况被称为“为了水而耗油”或“为了不可再生能源而耗水”,水又被称为“新油”。这些暗示全球化石能源资源枯竭的迫切现实,并由此产生很多社会和经济影响[5]。

除此之外,脱盐技术也造成了一系列潜在的环境影响。实际上,海水淡化厂生产大量脱盐水但也同时向环境中排放等量浓缩物(如浓盐水)。浓盐水处理成本很高,现在已经达到了总脱盐成本的5%~33%[6]。此处理成本与浓盐水质、预处理水平、处理方法和浓盐水量有关,并且内陆海水淡化厂的浓盐水处理成本显著高于一些能够向大海排放浓盐水的淡化厂。内陆海水淡化厂浓盐水处理的方法还有深井注入、蒸发池、排入地表水体、汇入城市污水、浓缩成盐或者用于耐盐作物的灌溉等。

由于浓盐水处理引发的环境问题和高处理成本,人们开发了很多回收技术,如可再生能源利用及盐或化工材料回收等。事实上,海水含有96.7%的水和3.3%的溶解盐,含有从氢到铀的全部元素,其中,Na、Mg、Ca、K、Cl、S和Br等7种元素的含量达到了全部溶解盐的93.5%左右。当前,这些大量的化学物质中只有一小部分被提取出来,主要是食盐(氯化钠)及其副产物(氯化钾、镁盐和溴盐等),提取其他昂贵的或陆地上短缺的成分也是可行的。

本文分析了最近出现的用于制取水及能源和原材料生产的膜技术,并强调了膜工程与传统过程相比的优势,以及未来展望和研究趋势等。

3. 膜工程在一些工业部门中的成就与可持续性

3.1. 基于膜的脱盐系统

由于淡水日益短缺,海水淡化技术的应用快速增加。脱盐技术分为热法(有相变)和膜法,并且进一步细分为不同的技术。热法蒸馏脱盐技术主要包括多级闪蒸(MSF)、多效蒸发(MED)和蒸汽压缩(VC)等,而膜法脱盐技术主要包括RO、电渗析(ED)和反向电渗析(EDR)。在过去的几十年间,尽管热法脱盐技术仍然被采用且

[†] US Energy Information Administration, International Energy Outlook, 2016. May 11, 2016. Report Number: DOE/EIA-0484(2016). Available online: <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/world.cfm>.

技术成熟,但人们的兴趣还是转向了基于膜的脱盐技术,这主要是由于相对于传统工艺,反渗透法海水淡化(SWRO)技术具有较好的能量利用效率[如较低的能耗($\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$)]。根据国际脱盐协会的统计[1],2016年上半年,全球海水淡化厂签约产能达到了 $9.559\times 10^7\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$,全球运行产能达到了 $8.856\times 10^7\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$,比2015年新增 $2.1\times 10^6\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ 的产能。同时,大型海水淡化项目(产能在 $50\,000\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ 以上)所占比重从2015年的6%增加到了2016年上半年的12%。从地区分布来看,由于低油价国家的需求,在几个跨地区跨国家大型项目推动下,海水淡化技术在中东和北非地区获得了最大规模的应用。从技术上来看,基本趋势是采用膜法代替热法,特别是从2000年到2016年(图2)。

SWRO厂的大范围应用主要得益于其低投资成本和制水价格,投资成本低主要是因为便宜的建材和进水的可变性。由于缺乏改变的动力,直到2010年,传统热法脱盐技术在中东海水淡化厂中仍然占有主导地位,而且人们掌握了利用海湾地区水温优势建立和操控热法脱盐的技术。然而,由于全球经济衰退和热法脱盐市场的萎缩,这种状况发生了改变。实际上,基于膜法的海水淡化技术将会获得更多应用[7]。

但是,SWRO仍然是一种耗能的技术,会引起温室

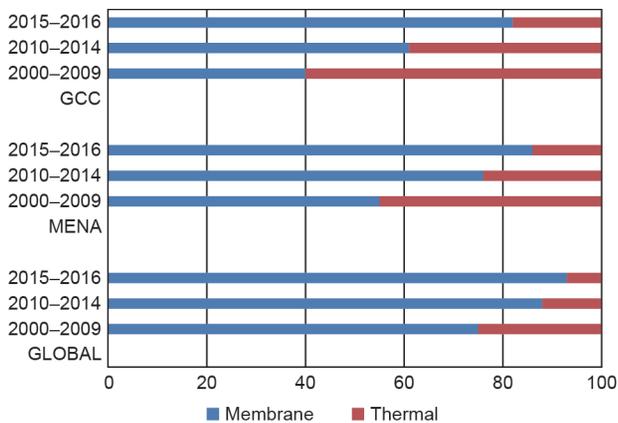


图2. 膜法和热法占比演变情况(Global: 全球状况; MENA: 中东和北非国家状况; GCC: 海湾合作委员会国家状况)。

表1 近期建设的大型SWRO厂参数

| | Total capacity ($\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$) | Date commissioned | Recovery (%) | Energy consumption ($\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$) | Feed-water TDS ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) |
|--|---|--|--------------|---|--|
| Carlsbad Desalination Plant (San Diego County, US) | 204 390 | 2015 | 50 | < 2.3 | 34 500 |
| Al Ghubrah Independent Water Project (Oman) | 191 000 | 2015 | 38 | 3.2-4 | 45 000 |
| Barka IWPP expansion (Oman) | 56 780 | 7.5 MIGD in Oct 2015 10 MIGD in Nov 2015 12.5 MIGD in Feb 2016 | 40 | 4.2 | 43 000 |

TDS: total dissolved solids; MIGD: million imperial gallons per day; IWPP: Independent Water and Power Plant.

气体排放和其他环境问题。因此,SWRO技术的绿色化及新型海水淡化技术的研究具有重要的意义。

SWRO生产 1m^3 淡水的能耗已经由过去的 $5\sim 10\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ 降到了当前的 $3\sim 4\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ (表1),而由于电力的来源不同,释放的二氧化碳介于 $1.4\sim 3.6\text{kg}$ 之间[7-10]。热法海水淡化技术的能量利用效率较低,生产 1m^3 淡水通常需要释放 $8\sim 20\text{kg}$ 二氧化碳,只有多效蒸发释放的二氧化碳较少,为 3.4kg (表2)[10,11]。尽管从全球视野来看,这些数字不大,但对一些区域电网和生态系统来说是巨大的。据初步估算,2013年全球现有脱盐产能消耗的电能造成的碳排放量达到了 $1.2\times 10^8\text{t}\cdot\text{a}^{-1}$ [11],相当于 $7.92\times 10^7\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ [7]。

没有能耗就不可能实现脱盐。据Elimelech和Phillip[12]估算,对盐浓度为 $35\,000\text{ppm}$ 的海水进行脱盐,回收率通常为50%左右,每淡化 1m^3 这样的海水理论上最低能耗为 $1.06\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ 。如果脱盐系统受尺寸限制且不是在热力学可逆过程下操作,此能耗将上升至 $1.56\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$,即使相关设备处于理想状态(如泵效率和能量回收效率都为100%),无浓差极化或摩擦损失[12]。他们认为,由于需要前处理和后处理步骤,新建的反渗透法海水淡化厂总能耗为最小理论能耗的 $3\sim 4$ 倍[12]。因此,未来对脱盐能耗效率的研究应该关注SWRO厂的前处理和后处理阶段。事实上,Zhu等[11]的研究显示,由于热力学限制,开发高渗透性膜并不能额外节省脱盐步骤的能耗(如当操作压力与渗透压相等时),而仅仅有助于减少膜面积,进而降低投资成本。然而,高通量会导致浓差极化现象,并加剧膜污染,影响薄层复合膜的性能,从而降低膜通量提高对SWRO的影响。因此,尽管高渗透性膜能减少膜用量,但仍然需要对膜组件进行重新设计[10]。

高效预处理能够降低反渗透阶段的膜污染,进而影响能量利用效率。虽然双介质过滤(DMF)仍然在传统预处理工艺中使用[13],但基于超滤(UF)预处理的组合膜系统或UF-SWRO正变得越来越普遍[14],特别是对于

表2 每生产1 m³淡水产生的温室气体二氧化碳排放量(kg)[10,11]

| Desalination technologies | GHG emissions |
|---|---------------|
| Reverse osmosis | 1.4–3.6 |
| Multi-effect distillation with thermo-vapor compression | 8–16 |
| Multistage flash | 10–20 |

难处理水质。在赤潮事件中[有害的水华(HAB), 如阿拉伯湾曾发生过], 超滤和气浮法表现出了潜在的适应性, 引起了更多的关注[15]。

反渗透海水淡化过程预处理的改进可以通过开发以下技术实现: ①具有特定表面性质, 能够阻止大部分污染物吸附的抗污染膜; ②抗氧化膜(能降低预处理程度); ③经水力学优化的膜组件。每项技术都有不同的挑战。总的来说, 需要开发和使用改进的膜组件。过去膜操作的经验显示, 经过初始阶段以后, 膜生产工艺和相关成本降低, 与传统生产工艺相比膜操作变得具有竞争力。对SWRO过程的进一步改进包括提高水回收率、改善水质及降低浓盐水排放问题。在3.2节和3.3节将会讨论到这些目的能够通过开发新型膜过程(如膜蒸馏和膜结晶)来实现。

另外一种可能性是通过可再生能源与脱盐过程的结合来降低能耗及对化石燃料的依赖[16]。三种主要的可再生能源包括太阳能(光伏和热)、风能和地热能。其他可再生能源包括水电、生物质能源和海洋能源。这些能源几乎不产生温室气体或污水, 并且与传统能源相比, 它们对环境有很多好处(如减少温室气体排放、减少有限能源的消耗和减少对少数几个全球石油出口地区的依赖等)[16]。总的来说, 常用的可再生能源是太阳能(70%的市场), 并且反渗透膜系统占了可再生能源脱盐市场的大部分(62%)[17]。运行中的工厂都是小规模, 大部分是示范工程, 占全球脱盐能力的0.02%[18]。沙特阿拉伯正在建设全球最大的太阳能-SWRO厂(30000 m³·d⁻¹)。虽然降低能耗对可再生能源来说不是必要的, 但它能够降低温室气体排放。可再生能源的这种优势正在向系统集成化方向发展, 而不仅仅是太阳能电池板或风能涡轮机发电。

3.2. 超越反渗透法海水淡化的创新技术

还有以下几种基于膜法、热法和电化学法的低能耗脱盐技术: ①膜过程中的膜蒸馏(MD)和正渗透(FO); ②低温热过程中的吸附脱盐(AD)和低温蒸馏(LTD); ③电化学脱盐过程的电容去离子(CDI)和膜电容去离子(MCDI)。

接下来我们将重点关注膜过程MD和FO。

膜蒸馏是一种热膜分离过程, 基于气液平衡原理, 蒸汽透过疏水性微孔膜, 实现分子的分离[16]。此过程的推动力是由利用气液界面处的温度差引起的膜两侧的蒸汽分压差提供的[16]。

与传统蒸馏过程(如多级闪蒸和多效蒸发)相比, MD的一个优势是操作温度较低, 能够实现低级热蒸汽或废热蒸汽及其他能源(太阳能、风能或地热能)的有效利用。MD需要以下两种形式的能量: 热(驱动分离过程)和电(料液、产物和浓盐水流动)。据Villacorte等[15]报道, MD对热能的消耗高于100 kWh·m⁻³, 而只需要1 kWh·m⁻³的电耗。MD的另一个关键特点是与压力驱动膜过程相比, 其具有更低的膜污染, 需要较小的占地面积。而且, 正如下文所述, 在内陆地区零排放计划(ZLD)中MD正引起人们的兴趣。回收率在这些地区显得非常重要, 推动MD向结晶方向发展, 从而使此过程变为膜辅助结晶(MCr)。MD和MCr使用的膜的主要特点是疏水, 比如, 聚丙烯(PP)、聚偏氟乙烯(PVDF)和聚四氟乙烯(PTFE)等疏水微孔膜材料, 它们以中空纤维膜或平板膜的形式被应用于膜蒸馏实验[19], 尽管最初的目的是将其用于微滤(MF)和超滤(UF)[18,20]。目前, 生产MD专用膜引起了人们的注意[21–23]。实际上, MD用膜需要的性能与通常的分离膜有很大不同, 它应该具有高疏水、窄孔径分布、高孔隙率和高液体击穿压的特点。

正渗透是另一种已知的膜过程, 它采用一种半透膜分离水和溶质(如盐、蛋白质、病毒和细菌), 利用膜两侧的渗透压梯度推动水透过膜进入汲取液。汲取液是一种高浓度溶液, 用于使水透过膜, 从而有效实现水与溶质的分离。最大的挑战是需找到一种能够被有效地、完全地分离的浓溶液。与水分离后, 汲取液能够重复利用。由于利用渗透压梯度作为推动力, 正渗透不需要太多能耗, 只是溶液的搅拌和输送需要一些能耗[16]。

正渗透过程的另一个问题是浓差极化现象, 包括外浓差极化(ECP)和内浓差极化(ICP)。浓缩的外浓差极化是进料液在膜分离层流动时由溶质累积形成的, 稀释的外浓差极化是由于水的渗透使汲取液在渗透液-膜界面处的稀释形成的。浓缩的外浓差极化和稀释的外浓差极化现象都会降低有效渗透驱动力。由于正渗透的压力较低, 相对于压力驱动膜过程来说, 外浓差极化引起的膜污染不严重[24]。McCutcheon等[24]认为, 在渗透驱动膜过程中, 外浓差极化的作用很小, 不是引起此过程中

水通量出乎意料降低的主要原因。浓缩的内浓差极化与浓缩的外浓差极化现象类似，但是发生在多孔层，所以不能通过错流消除。稀释的内浓差极化是由水渗透导致汲取液在多孔层内稀释的现象。很多研究[25-27]显示，内浓差极化是造成正渗透通量衰减的根本原因。正渗透膜的重要改进措施是开发新膜，不论是平板构型还是中空纤维构型，都需要具有高水渗透性、高溶质截留率，根本上降低内浓差极化，以及高化学稳定性和高机械强度等特性[24]。

随着水通道蛋白正渗透膜的商业化，高通量、低漏盐率、商业化的正渗透膜取得了显著进展[15]。中空纤维正渗透膜的开发也取得了进展[28]，一种新的标准中空纤维正渗透膜在浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯化钠溶液作汲取液时的通量高于 $40 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ [29]。

新兴膜过程的讨论可以扩展到盐差能发电。通常，所有可以用于脱盐的技术都能反向用于盐差能发电，如压力阻尼渗透(PRO)和反向电渗析(RED)。

PRO是FO的反过程，能够生产盐差能(蓝能)。在PRO过程中，两种不同盐含量的溶液通过半透膜相互接触。两种溶液之间化学势的不同会促使溶剂(如水)从低浓度盐溶液向高浓度盐溶液流动，如果在浓溶液侧施加压力，水的渗透将会部分被阻止。水从低压稀溶液向高压浓溶液侧的渗透使渗透水得到了增压[19]。这些增压的水量能够用于推动涡轮机发电。Zhang和Chung[30]报道了中空纤维PRO膜在20 bar (注： $1 \text{ bar} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$)压力下的发电能力达到 $24 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 。Sarp等[31]设计了一个组合压力阻尼渗透过程，对于典型的SWRO浓盐水，大约能够降低20%的能耗。在日本，最近的MEGATON项目在示范工程中采用PRO膜组件和7%的SWRO浓盐水，使规模达到了 $10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 的能量密度[32]。在新加坡，正在研究一个由SWRO浓盐水和废水处理反渗透浓盐水(WWRO)配伍的PRO系统[33]，这里，WWRO浓盐水是免费的。

RED基于离子在阳离子和阴离子膜堆之间的传输。膜之间的隔层交替充满浓盐溶液和稀盐溶液，盐浓度梯度在膜与膜之间形成势能差，这种化学势差引起离子通过膜从浓溶液向稀溶液迁移。当有外部加载和耗能设备连接时，电极之间的势能差就会发电[16]。

虽然人们在50年前就认识到了盐差能发电，但是，PRO和RED在大规模商业应用之前还有很多研究和开发问题，特别是膜性能和成本问题需要解决[16]。然而，由于膜价格的下降、化石燃料价格的上升，以及通过

RO和RED集成技术对海水淡化厂进行重新设计实现水和能量的生产成为了可能，重新考虑这些膜过程是值得的。

3.3. 现有的和新兴的浓盐水影响最小化实践

正如之前的预期，海水淡化厂应用RO部分满足了淡水需求的增长，其水回收率为30%~85%，SWRO厂产生了大量包含截留物的浓缩液。此外，淡化厂还使用大量化学药剂用于预处理，它们与RO浓盐水排放一起对海洋生态环境造成了潜在的严重威胁。RO过程(60%~85%的回收率)对苦咸水的浓缩倍数为2.5~7，对海水RO脱盐(30%~50%的回收率)为1.25~2.0[5]。当前处理这些浓缩液的惯例是排到沿海水域，这会对水生生物和沿海环境造成危害[5]。为了降低浓盐水排放对环境造成的影响，需要用海水对浓缩液进行稀释，以使高盐浓度的影响最小化[5]。通过不同的处理方法将浓盐水中的物质除去或回收是一个很有吸引力的选择，这将对环境(降低处理的规模和对环境的影响)和经济(生产有价值的金属)都有好处。

人们开发了很多技术用于浓盐水的回收和再利用，根据最终目的的不同，这些浓缩方法可以分为以下四类[7]：①降低和消除浓盐水排放的技术(暴晒蒸发、植物脱盐、蒸发和结晶过程、膜蒸馏、二级RO、闭路脱盐、种子悬浮沉淀和循环、正渗透)；②浓盐水工业再利用(浓盐水用于氯碱工业、双极膜电渗析生产HCl和NaOH)；③商业盐回收技术(SAL-PROC过程、零排放脱盐、组合海水淡化过程，包含传统结晶和膜辅助结晶系统)；④金属回收。

浓盐水的零排放需要很高的处理成本，为了降低废水排放量，人们仍然在开发相关技术。对于一些土地可用且排放量不大的干旱地区，由于操作简单、成本低，暴晒蒸发是一种合适的技术。但是，如果废水排放量较大，则蒸发池的效率较低，需要大量土地。风力辅助加强蒸发技术(WAIV)在浓盐水喷雾前利用风能对湿表面进行蒸发，此技术具有单位面积利用效率高的优点。尽管与蒸发池相比，WAIV技术具有占地少的优点，但此技术只进行了示范，还未实现商业化。植物脱盐技术简单易行，浓盐水能够以简单的灌溉土壤的方式再利用，同时还可用于不同农作物的生产。但是，这种技术还只是处于试验阶段，可能导致土壤和蓄水层的盐化。浓缩器和结晶器已经发展到了工业级别，不过能耗很高，而且主要消耗化石能源。Fernández-Torres等[34]提出了共

熔冻结晶技术(EFC)来替代能耗高且昂贵的蒸发结晶技术。在此过程中, RO浓盐水被持续冷冻直至共熔点, 继续降温, 从而能够实现冰和盐的结晶, 这些冰经清洗、融化后能够获得纯水。冻结结晶法已经提出了几十年, 但至今只有少量中试和示范工程应用。采用EFC方法处理RO浓盐水(电导率约为 $22 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$), Randall等[35]的示范实现了97%的浓盐水转化成纯水, 同时得到纯度为98%的硫酸钙和硫酸钠盐产品。此外, Fernández-Torres等[34]认为, 对于浓度为4 wt%的 NaSO_4 采矿废液, EFC法的能耗是蒸发结晶法的1/7~1/6。理论上, 与其他脱盐方法相比, 冷冻法还有其他优势, 如腐蚀性、沉淀、结垢问题少等, 这个技术的缺点是冰的处理困难, 很难移动和加工[16]。

如上所述, 膜蒸馏在工业上具有可行性, 且能够生产很高质量的馏出液, 能耗比RO高, 比传统蒸发系统低。而且, 进水不需要像压力驱动膜系统一样进行很多预处理(预处理对压力驱动膜过程来说至关重要), 这就使膜蒸馏能够用于处理高浓度盐水。闭路脱盐(CCD)是一种基于浓盐水回流至原RO膜的分批操作技术[36–38], 具有高回收率、低投资成本的优势, 但是相同膜面积下, 其渗透流量较低, 使其适用于投资成本比较重要而流量不太重要的应用。

通过种子悬浮沉淀循环(SPARRO[®])技术, 利用晶种促进RO浓盐水中硫酸钙的沉淀, 在采矿废水处理应用中能够实现90%以上的回收率[39,40]。此方法将晶种引入管状RO膜, 使盐分在晶种上沉淀。晶种悬浮液作为成核点在RO系统内循环, 避免 CaSO_4 在膜面沉淀, 而使其在晶种上沉淀。考虑到晶种可能会对膜材料造成破坏, 并且可能堵塞管式膜通道, 导致SPARRO[®]过程在浓缩处理时有一个临界使用条件。

二级RO和FO能够提高水回收率。对于二级RO技术, 进入第二级RO膜组件前, 在一级RO工作压力的基础上对浓盐水增压, 其主要缺点是化学药剂需求量大。与其他膜技术相比, FO能够用较低的能耗对浓盐水进行浓缩, 但是, 需要开发特殊的汲取液和FO膜以改进其性能。

使浓盐水作为原材料得到工业应用涉及复杂的过程[7]。用于氯碱工业的浓盐水需要采用电渗析(去除电渗析无法处理的二价阳离子后)等技术对浓盐水进行浓缩, 这些过程中较高的成本能够通过电渗析的产品进行抵消。双极膜电渗析能够生产 NaOH 和 HCl 等需求高、

易于卖出去的化学产品。但是, 由于氯碱工业的电解槽按照工业标准建造, 此技术并未获得工业应用。

以回收商品盐或金属为目的的技术显示出比单纯为了消除污染的技术更高的应用潜力。不可否认, 这些过程成本较高, 且更复杂, 但是, 生产的盐和金属可能抵消这些成本。SAL-PROC是一个组合工艺, 用于从无机盐溶液中不断提取溶解性元素, 其可以是晶体、浆液及液体等形式的有价值的化学产物。此过程被设计用于浓盐水零排放过程, 其理论回收率达到100%。SAL-PROC系统可能需要较高的基础设施投入和较大的占地面积用于化学药剂和产品盐的存储。此过程只需要化学沉淀反应制盐, 不过, 除了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 这些试剂的确切性质还未见报道[41]。Geo-Processors公司开展了SAL-PROC的现场试验和中试试验, 在澳大利亚昆士兰, 采用一个煤层甲烷采出水多级RO处理系统从浓缩液中回收盐[42]。由于SAL-PROC过程具有水回收率高的优点, 可以用于硫酸盐、钾盐浓度高的浓盐水中高商业价值盐的回收, 因而被特别应用于内陆苦咸水处理中。

Curcio等[43]采用膜辅助结晶技术(MCr)使浓盐水排放问题最小化, 并从海水和海水淡化厂的浓盐水中提取盐和金属。他们认为, MCr为将溶液处理成水和高质量干盐并控制其性质提供了可能, 使传统浓盐水排放成本转变为潜在的有价值的收入来源。MCr有以下好处: 避免向地表或地下水排污、地点的选择具有弹性、水的高效再利用。与传统结晶系统相比, MCr具有一些重要的优点, 如单位体积的接触面积较大、操作温度和压力较低、截留率高、模块化设计、易于放大、膜污染轻、对浓差极化现象不敏感等。而且, 依赖于膜的化学物理性质及过程参数(温度、浓度、流速等), 可以对溶剂蒸发速度及过饱和度、过饱和速度等进行精确调节。通过在热力学相图中选择较宽的移动轨迹, 能够对成核速度和晶体生长速度进行控制, 并且能够生产特定形貌和结构的晶体[44], 这在传统结晶方法中是不容易实现的。此方法的缺点是引入了额外的传质阻力(膜本身), 以及相对受限的操作压力范围——操作压力必须低于一定的击穿压[45]。其性能强烈依赖于所使用的膜的性质, 通常需要高疏水性(用于水溶液体系)阻止不同相之间的接触和混合, 需要高渗透性以提高通量[45], 并需要高化学稳定性和热稳定性, 以改进膜对化学冲击的耐受性, 防止降解。实验数据已经发表在一些文献中[46–48], 证明了MCr作为先进的结晶过程所表现出来的效果。

Macedonio等[49–52]的研究显示,引入MCR单元与MF/NF/RO形成组合膜脱盐系统,对NF和RO过程中的截留液进行处理,能够将回收率提高到92.8%,高于RO单元(约45%),并远高于典型的MSF(10%~20%)[16]。而且实验显示,截留液中的有机物(如腐植酸)阻碍了晶体生成速度[53],说明有必要对NF/RO预处理步骤进行优化,不但降低NF/RO膜污染,而且控制结晶动力学,这里的结晶动力学与NF和RO阶段高浓缩盐溶液中存在的外来成分的性质和数量有关。在一些MCR研究[53]中,晶体在膜表面沉积导致膜渗透率降低,使通量出现快速下降,可以通过正确的过程设计和操作条件控制将此问题最小化。

3.4. 案例分析:用于从海洋中提取水和矿物质的膜系统

海水中含有元素周期表中从氢到铀的全部元素。本节分析了从海水中提取氯化钠(NaCl)、七水硫酸镁($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)和氯化锂(LiCl)的经济性以及生产饮用水的成本,为了便于计算,考察了一个典型的大型SWRO厂(表3)。

在该SWRO厂中,海水经过预处理(多介质过滤池)后进入淡化厂,预处理去除了藻类、有机物和其他颗粒。然后,通过二级预处理[微滤(MF)]去除更小的杂质后进入反渗透过滤器进行脱盐。在接下来的RO过程中,将溶解盐和其他矿物质从水中分离出来,获得淡水;另外,反渗透浓盐水中的盐浓度大约变成了海水的两倍。通过MCR进一步将浓盐水浓缩,生产高浓度盐水和盐(图3)。在文献[53]中,在进入MCR步骤之前,对RO浓盐水

表3 所研究的SWRO淡化厂特性

| Characteristics | Parameter |
|---|---------------------------|
| Feed (seawater) flowrate ($m^3 \cdot d^{-1}$) | 4.32×10^5 |
| Feed-water TDS ($mg \cdot L^{-1}$) | 34 500 |
| RO recovery (%) | 50 |
| RO operating pressure (MPa) | 5.5 |
| RO membrane module | DOW FILMTEC™ SW30HRLE-400 |
| RO salt rejection (%) | 99.6 |
| Pre-treatment | Filters and MF |

进行化学处理,加入 Na_2CO_3 ,以便将98%的 Ca^{2+} 沉淀成 $CaCO_3$ 。这个沉淀/沉降步骤能够避免 $CaSO_4$ 形成($CaSO_4$ 会引起结垢,降低 $MgSO_4$ 的回收率)。

本案例设定以下几点:①MCR回收率为98%;②NaCl和 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 的溶解度分别为36.15 g NaCl/100 g H_2O 和710 g $\cdot L^{-1}$;③所有的锂离子以LiCl的形式回收。此外,假设原水含有34 500 $mg \cdot L^{-1}$ 的总溶解性固体(TDS),其中, Cl^- 含量为19 000 $mg \cdot L^{-1}$ 、 Na^+ 含量为10 500 $mg \cdot L^{-1}$ 、 SO_4^{2-} 含量为2 700 $mg \cdot L^{-1}$ 、 Mg^{2+} 含量为1 350 $mg \cdot L^{-1}$ 、 Ca^{2+} 含量为400 $mg \cdot L^{-1}$ 、 K^+ 含量为380 $mg \cdot L^{-1}$ 、 Br^- 含量为70 $mg \cdot L^{-1}$ 、 Li^+ 含量为0.17 $mg \cdot L^{-1}$,进水温度为20℃。

表4简要总结了此流程图的分析结果,包括产品性质、能耗和产盐量等。表5显示了生产盐水的单位成本和售盐的收益。

浓盐水的成本在0.66~0.85美元 $\cdot m^{-3}$ 之间,最低成本是考虑水流温度已经能够满足MCR操作或有免费的热能条件下计算的,预估的制水成本考虑了售盐的收益(表5为处理海水的成本)。从中可以看出,RO+MCR组合系统的制水成本与传统SWRO脱盐过程相比具有一定的竞争力,这是由于大量浓盐水及潜在高质量盐的回收(93.6%),并额外避免了浓盐水排放对环境造成的危害。

在MF之后、RO之前引入NF能够进一步改进RO膜的通量和可靠性,NF预处理将影响脱盐过程本身,浊度、微生物、硬度、大部分多价盐和10%~50%一价盐(与NF膜种类有关)受此过程的影响。接下来,RO进水压力下降,使其能够维持较高的回收率[54]。实际上,根据文献[50,55]的报道,NF+RO海水淡化系统的回收率比传统预处理SWRO厂高10%~12%。考虑到:①NF膜成本几乎与RO膜相同;②NF工作压力低于RO;③总回收率提高,最终制水成本将进一步降低。

3.5. 基于膜分离的水蒸气捕捉

不仅脱盐和废水处理能够提供淡水,从工业废气中捕捉水蒸气也是提供水源的一个途径。由于工业过程消耗大量水分,约占全球耗水量的22%,每天从电厂、造

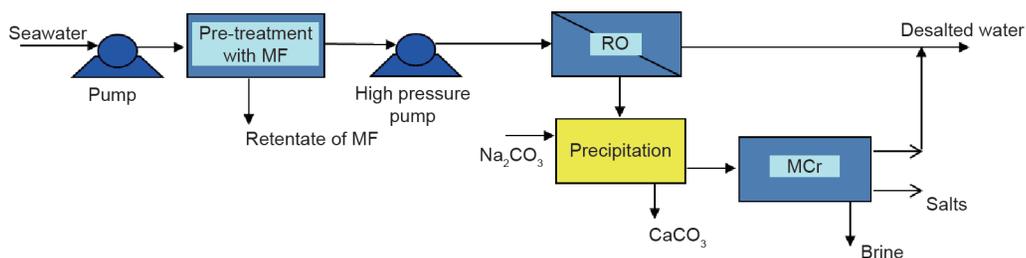


图3. SWRO脱盐系统流程图。

表4 流程图产品特性

| Product characteristics | Value |
|---|---------|
| Plant recovery factor (%) | 93.6 |
| Fresh water concentration ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) | 0.07 |
| Brine concentration ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) | 968 |
| Electrical energy consumption before introducing MCr ($\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$) | 3.5 |
| Total energy consumption ($\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$) | 27.3 |
| CaCO_3 flowrate ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ seawater) | 0.9224 |
| NaCl ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ seawater) | 22.9 |
| $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ seawater) | 1.31 |
| LiCl ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ seawater) | 0.00098 |

表5 成本数据汇总

| Items | Value |
|--|---|
| Total water cost (with revenue from byproduct sale) ^a | $0.66\text{--}0.85 \text{ \$}\cdot\text{m}^{-3}$ (the lowest value is for available waste heat) |
| Revenue from CaCO_3 sale | $0.057 \text{ \$}\cdot\text{m}^{-3}$ seawater |
| Revenue from NaCl sale | $0.687 \text{ \$}\cdot\text{m}^{-3}$ seawater |
| Revenue from $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sale | $0.745 \text{ \$}\cdot\text{m}^{-3}$ seawater |
| Revenue from LiCl sale | $0.020 \text{ \$}\cdot\text{m}^{-3}$ seawater |

^a The membrane life is considered equal to 10 years for MF and RO and to 5 years for MCr. Plant life = 30 years; electric cost = $0.11 \text{ \$}\cdot\text{kWh}^{-1}$; and heating steam cost = $0.0032 \text{ \$}\cdot\text{lb}^{-1}$ (1 lb = 0.453592 kg). The selling price is $30 \text{ \$}\cdot\text{t}^{-1}$ for NaCl ; $570 \text{ \$}\cdot\text{t}^{-1}$ for $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $62 \text{ \$}\cdot\text{t}^{-1}$ for CaCO_3 ; and $2 \text{ \$}\cdot\text{kg}^{-1}$ for LiCl .

纸厂的烟囱或冷却塔中蒸发出来的水分非常大。其回收不仅有利于缓解温室效应等环境问题，而且能够成为新的水源[56]。当前，还没有从工业过程中回收蒸发废水的可商业化技术[57]。传统的方法主要是降温冷凝[58]、液体和固体吸收[59]及膜技术。最近，膜技术作为可行的方法被引入这个新的应用领域。过去，人们将致密膜用于气体除湿[60,61]，结果证明了此技术用于气体除湿的可行性，其缺点是致密膜需要在高压下操作，因为要想提高水蒸气透过膜的速度，必须有一定的压力差，意味着高压、高能耗和高成本[57]。多孔亲水聚合物膜[62]被用于膜法除湿系统，膜作为接触器，处于湿气相和液体冷却相(通常是水)之间。基于不同的机理，最近人们提出了膜冷凝的概念，用于从工业废气中回收蒸发废水[63–66](图4)。

图4显示了膜冷凝的基本原理。一定温度下的工厂废气通常是饱和的，进入处于低温状态的膜冷凝系统，降温至过饱和状态，水蒸气在膜面冷凝成水。膜面的疏水性阻止了液态水进入膜孔，将其截留下来，而允许除湿后的气体通过膜。与其他技术相比，膜冷凝不受干燥剂损失、腐蚀现象的影响，而传统的冷凝和干燥单元通常会受这些问题的制约。与致密膜技术相比，膜冷凝不

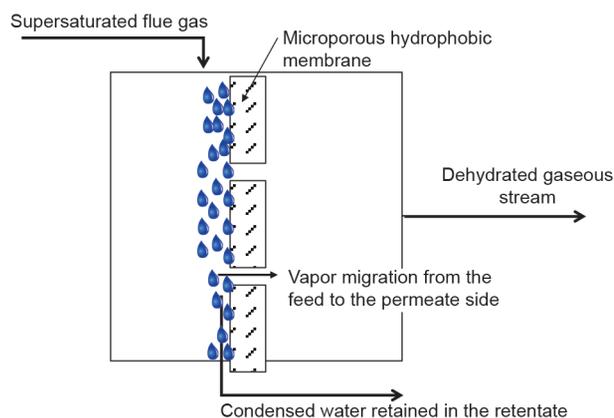


图4. 从气流中回收蒸发废水的膜冷凝示意图。来源于文献[57]，美国化学会版权所有。

需要高压，并且研究显示[63]，膜冷凝为通过精确调节操作条件从而在截留侧液态水中回收有用成分提供了可能。

4. 结论和展望

近年来，RO技术的成功标志着膜技术的发展，其成功得益于膜性能的提高(更好的膜和材料、盐截留率和通量的提高、膜寿命及过程设计的改进)。如上文讨论，如今膜技术越来越多地被考虑应用于RO设备的预处理，膜法预处理能够提高渗透通量、回收率，延长RO膜使用寿命，从而使RO膜表现出更高的性能，但膜污染和生物污染似乎是目前面临的关键问题。另一个关键问题是浓盐水的排放，寻找低成本高效益且环保的浓盐水管理方法如今被认为是脱盐技术大规模应用的重要挑战。第三个重要问题是过程的能耗，过去这几年来成立了一些国际项目以解决此问题，如欧洲研究项目MEDINA[67]、日本Megaton Water System项目[68]、韩国SEASHERO项目[69,70]等。这些项目首先主要强调淡化能力的提升，其次尝试解决浓盐水排放问题。为了从浓盐水中提取有价值的成分、降低浓盐水排放对环境的影响以及回收资源，提出了膜蒸馏与压力阻尼渗透组合系统。因此，组合膜系统为新一代脱盐过程提供了可能，它们将成为实现“零排放”“原材料全利用”“低能耗”等目的的基础工具。

Compliance with ethics guidelines

Francesca Macedonio and Enrico Drioli declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

- [1] Global Water Intelligence and International Desalination Association. IDA desalination yearbook 2016–2017. Oxford: Media Analytics Ltd.; 2016.
- [2] Lee KP, Arnot TC, Mattia D. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination—Development to date and future potential. *J Membrane Sci* 2011;370(1–2):1–22.
- [3] Gabriel S, Baschwitz A, Mathonnière G, Fizaine F, Eleouet T. Building future nuclear power fleets: The available uranium resources constraint. *Resour Policy* 2013;38(4):458–69.
- [4] Macedonio F, Ali A, Poerio T, El-Sayed E, Drioli E, Abdel-Jawad M. Direct contact membrane distillation for treatment of oilfield produced water. *Sep Purif Technol* 2014;126:69–81.
- [5] Gude VG. Desalination and sustainability—An appraisal and current perspective. *Water Res* 2016;89:87–106.
- [6] Morillo J, Usero J, Rosado D, El Bakouri H, Riaza A, Bernaola FJ. Comparative study of brine management technologies for desalination plants. *Desalination* 2014;336:32–49.
- [7] von Medeazza GLM. “Direct” and socially-induced environmental impacts of desalination. *Desalination* 2005;185(1–3):57–70.
- [8] Fritzmann C, Löwenberg J, Wintgens T, Melin T. State-of-the-art of reverse osmosis desalination. *Desalination* 2007;216(1–3):1–76.
- [9] Lienhard JH, Thiel GP, Warsinger DM, Banchik LD. Low carbon desalination: Status and research, development, and demonstration needs, report of a workshop conducted at the Massachusetts Institute of Technology in association with the Global Clean Water Desalination Alliance. Cambridge: MIT Abdul Latif Jameel World Water and Food Security Lab; 2016 Nov.
- [10] Johnson J, Busch M. Engineering aspects of reverse osmosis module design. *Desalin Water Treat* 2010;15(1–3):236–48.
- [11] Zhu A, Rahardianto A, Christofides PD, Cohen Y. Reverse osmosis desalination with high permeability membranes—Cost optimization and research needs. *Desalin Water Treat* 2010;15(1–3):256–66.
- [12] Elimelech M, Phillip WA. The future of seawater desalination: Energy, technology, and the environment. *Science* 2011;333(6043):712–7.
- [13] Amy G, Ghaffour N, Li Z, Francis L, Linares RV, Missimer T, et al. Membrane-based seawater desalination: Present and future prospects. *Desalination* 2017;401:16–21.
- [14] Voutchkov N. Considerations for selection of seawater filtration pretreatment system. *Desalination* 2010;261(3):354–64.
- [15] Villacorte LO, Tabatabai SAA, Anderson DM, Amy GL, Schippers JC, Kennedy MD. Seawater reverse osmosis desalination and (harmful) algal blooms. *Desalination* 2015;360:61–80.
- [16] Macedonio F, Drioli E, Gusev AA, Bardow A, Semiat R, Kurihara M. Efficient technologies for worldwide clean water supply. *Chem Eng Process* 2012;51:2–17.
- [17] Mathioulakis E, Belessiotis V, Delyannis E. Desalination by using alternative energy: Review and state-of-the-art. *Desalination* 2007;203(1–3):346–65.
- [18] Khayet M, Mengual JI, Matsuura T. Porous hydrophobic/hydrophilic composite membranes: Application in desalination using direct contact membrane distillation. *J Membrane Sci* 2005;252(1–2):101–13.
- [19] Hassankiadeh NT, Cui Z, Kim JH, Shin DW, Sanguineti A, Arcella V, et al. PVDF hollow fiber membranes prepared from green diluent via thermally induced phase separation: Effect of PVDF molecular weight. *J Membrane Sci* 2014;471:237–46.
- [20] El-Bourawi MS, Ding Z, Ma R, Khayet M. A framework for better understanding membrane distillation separation process. *J Membrane Sci* 2006;285(1–2):4–29.
- [21] Khayet M, Matsuura T, Mengual JI. Porous hydrophobic/hydrophilic composite membranes: Estimation of the hydrophobic-layer thickness. *J Membrane Sci* 2005;266(1–2):68–79.
- [22] Jin Z, Yang D, Zhang S, Jian X. Hydrophobic modification of poly (phthalazone ether sulfone ketone) hollow fiber membrane for vacuum membrane distillation. *J Membrane Sci* 2008;310(1–2):20–7.
- [23] Tong D, Wang X, Ali M, Lan CQ, Wang Y, Drioli E, et al. Preparation of Hyflon AD60/PVDF composite hollow fiber membranes for vacuum membrane distillation. *Sep Purif Technol* 2016;157:1–8.
- [24] McCutcheon JR, McGinnis RL, Elimelech M. Desalination by a novel ammonia-carbon dioxide forward osmosis process: Influence of draw and feed solution concentrations on process performance. *J Membrane Sci* 2006;278(1–2):114–23.
- [25] Gray GT, McCutcheon JR, Elimelech M. Internal concentration polarization in forward osmosis: Role of membrane orientation. *Desalination* 2006;197(1–3):1–8.
- [26] Cath TY, Childress AE, Elimelech M. Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments. *J Membrane Sci* 2006;281(1–2):70–87.
- [27] Zhang S, Wang K, Chung TS, Chen H, Jean YC, Amy G. Well-constructed cellulose acetate membranes for forward osmosis: Minimized internal concentration polarization with an ultra-thin selective layer. *J Membrane Sci* 2010;360(1–2):522–35.
- [28] Chung TS, Luo L, Wan C, Cui Y, Amy G. What is next for forward osmosis (FO) and pressure retarded osmosis (PRO). *Sep Purif Technol* 2015;156(Part 2):856–60.
- [29] Sukitpaneevit P, Chung TS. High performance thin-film composite forward osmosis hollow fiber membranes with macrovoid-free and highly porous structure for sustainable water production. *Environ Sci Technol* 2012;46(13):7358–65.
- [30] Zhang S, Chung TS. Minimizing the instant and accumulative effects of salt permeability to sustain ultrahigh osmotic power density. *Environ Sci Technol* 2013;47(17):10085–92.
- [31] Sarp S, Li Z, Saththasivam J. Pressure retarded osmosis (PRO): Past experiences, current developments, and future prospects. *Desalination* 2016;389:2–14.
- [32] Kurihara M, Sakai H, Tanioka A, Tomioka H. Role of pressure retarded osmosis (PRO) in the mega-ton project. *Desalin Water Treat* 2016;57(55):26518–28.
- [33] Wan C, Chung TS. Osmotic power generation by pressure retarded osmosis using seawater brine as the draw solution and wastewater retentate as the feed. *J Membrane Sci* 2015;479:148–58.
- [34] Fernández-Torres MJ, Randall DG, Melamu R, von Blottnitz H. A comparative life cycle assessment of eutectic freeze crystallization and evaporative crystallization for the treatment of saline wastewater. *Desalination* 2012;306:17–23.
- [35] Randall DG, Nathoo J, Lewis AE. A case study for treating a reverse osmosis brine using eutectic freeze crystallization—Approaching a zero waste process. *Desalination* 2011;266(1–3):256–62.
- [36] Stover RL. Industrial and brackish water treatment with closed circuit reverse osmosis. *Desalin Water Treat* 2013;51(4–6):1124–30.
- [37] Qiu T, Davies PA. Comparison of configurations for high-recovery inland desalination systems. *Water* 2012;4(3):690–706.
- [38] Efraty A, Barak RN, Gal Z. Closed circuit desalination—A new low energy high recovery technology without energy recovery. *Desalin Water Treat* 2011;31(1–3):95–101.
- [39] Juby G, Zacheis A, Shih W, Ravishanker P, Mortazavi B, Nusser MD. Evaluation and selection of available processes for a zero-liquid discharge system for the Perris, California, ground water basin. Desalination and water purification research and development program report. Denver: US Department of the Interior, Bureau of Reclamation; 2008 Apr. Report No.: 149.
- [40] Subramani A, Jacangelo JG. Treatment technologies for reverse osmosis concentrate volume minimization: A review. *Sep Purif Technol* 2014;122:472–89.
- [41] Drewes JE, Cath TY, Xu P, Graydon J, Veil J, Snyder S. An integrated framework for treatment and management of produced water. In: RPSEA Unconventional Gas Project Review Meeting; 2009 Apr 14–15; Golden, Colorado, USA; 2009.
- [42] Sethi S, Walker S, Drewes J, Xu P. Existing and emerging concentrate minimization and disposal practices for membrane systems. *Fla Water Resour J* 2006;58:38–48.
- [43] Curcio E, Criscuoli A, Drioli E. Membrane crystallizers. *Ind Eng Chem Res* 2001;40(12):2679–84.
- [44] 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.
- [45] Drioli E, Fontananova E. Membrane materials for addressing energy and environmental challenges. *Annu Rev Chem Biomol Eng* 2012;3:395–420.
- [46] Drioli E, Curcio E, Criscuoli A, Di Profio G. Integrated system for recovery of CaCO₃, NaCl and MgSO₄·7H₂O from nanofiltration retentate. *J Membrane Sci* 2004;239(1):27–38.
- [47] 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.
- [48] Drioli E, Di Profio G, Curcio E. Progresses in membrane crystallization. *Curr Opin Chem Eng* 2012;1(2):178–82.
- [49] 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.
- [50] Macedonio F, Drioli E. Pressure-driven membrane operations and membrane distillation technology integration for water purification. *Desalination* 2008;223(1–3):396–409.
- [51] Macedonio F, Drioli E, Curcio E, Di Profio G. Experimental and economical evaluation of a membrane crystallizer plant. *Desalin Water Treat* 2009;9(1–3):49–53.
- [52] Macedonio F, Drioli E. Hydrophobic membranes for salts recovery from desalination plants. *Desalin Water Treat* 2010;18(1–3):224–34.
- [53] Tun CM, Fane AG, Matheickal JT, Sheikhholeslami R. Membrane distillation crystallization of concentrated salts—Flux and crystal formation. *J Membrane Sci* 2005;257(1–2):144–55.
- [54] Drioli E, Macedonio F. Integrated membrane systems for desalination. In: Peinemann KV, Nunes SP, editors *Membrane technology: Membranes for water treatment*, volume 4. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.; 2010. p. 93–146.
- [55] Drioli E, Curcio E, Di Profio G, Macedonio F, Criscuoli A. Integrating membrane contactors technology and pressure-driven membrane operations for seawater desalination—Energy, exergy and costs analysis. *Chem Eng Res Des* 2006;84(3):209–20.
- [56] Judd S, Jefferson B. *Membrane for industrial wastewater recovery and re-use*. 1st ed. Oxford: Elsevier Science Ltd.; 2003.
- [57] Macedonio F, Brunetti A, Barbieri G, Drioli E. Membrane condenser as a new technology for water recovery from humidified “waste” gaseous streams. *Ind Eng Chem Res* 2013;52(3):1160–7.
- [58] Michels B, Adamczyk F, Koch J. Retrofit of a flue gas heat recovery system at the Mehrum power plant. An example of power plant lifetime evaluation in practice. In: Proceedings of the POWER-GEN Europe Conference; 2004 May 25–27; Barcelona, Spain; 2004. p. 10–1.
- [59] Folkedahl BC, Weber GF, Collings ME. Water extraction from coal-fired power plant flue gas. Final report. Grand Forks: University of North Dakota; 2006

- Jun. Cooperative Agreement No.: DE-FC26-03NT41907.
- [60] Ito A. Dehumidification of air by a hygroscopic liquid membrane supported on surface of a hydrophobic microporous membrane. *J Membrane Sci* 2000;175(1):35–42.
- [61] Sijbesma H, Nymeyer K, van Marwijk R, Heijboer R, Potreck J, Wessling M. Flue gas dehydration using polymer membranes. *J Membrane Sci* 2008;313(1–2):263–76.
- [62] Zhang L, Zhu D, Deng X, Hua B. Thermodynamic modeling of a novel air dehumidification system. *Energ Buildings* 2005;37(3):279–86.
- [63] Drioli E, Santoro S, Simone S, Barbieri G, Brunetti A, Macedonio F, et al. ECTFE membrane preparation for recovery of humidified gas streams using membrane condenser. *React Funct Polym* 2014;79:1–7.
- [64] Macedonio F, Cersosimo M, Brunetti A, Barbieri G, Drioli E. Water recovery from humidified waste gas streams: Quality control using membrane condenser technology. *Chem Eng Process* 2014;86:196–203.
- [65] Brunetti A, Santoro S, Macedonio F, Figoli A, Drioli E, Barbieri G. Waste gaseous streams: From environmental issue to source of water by using membrane condensers. *Clean–Soil Air Water* 2014;42(8):1145–53.
- [66] Macedonio F, Brunetti A, Barbieri G, Drioli E. Membrane condenser configurations for water recovery from waste gases. *Sep Purif Technol* 2017;181:60–8.
- [67] Drioli E, Criscuoli A, Macedonio F. Membrane-based desalination: An integrated approach. London: IWA Publishing; 2011.
- [68] Kurihara M, Hanakawa M. Mega-ton water system: Japanese national research and development project on seawater desalination and wastewater reclamation. *Desalination* 2013;308:131–7.
- [69] Kim S, Cho D, Lee MS, Oh BS, Kim JH, Kim IS. SEAHERO R&D program and key strategies for the scale-up of a seawater reverse osmosis (SWRO) system. *Desalination* 2009;238(1–3):1–9.
- [70] Kim S, Oh BS, Hwang MH, Hong S, Kim JH, Lee S, et al. An ambitious step to the future desalination technology: SEAHERO R&D program (2007–2012). *Appl Water Sci* 2011;1(1):11–7.