

MOFs在水体净化中的应用

宋青岳, 张林楠*, 姜承臻, 马志鹏, 高 彤

沈阳工业大学, 辽宁 沈阳

收稿日期: 2022年3月17日; 录用日期: 2022年4月20日; 发布日期: 2022年4月27日

摘 要

膜分离技术是目前在水体净化中发展最为迅速的方法之一。然而对分离膜的传统改良方式中, 通常是在膜通量和截留率之间寻找平衡。MOF材料是目前新兴的一种晶体材料, 因其具有较高的孔隙率和可控的孔径而被研究人员应用在膜分离领域之中。本文综述了集中MOF分离膜的制备方法, 列举了其原理和应用, 为研究MOF膜在水体中分离性能的研究人员提供了理论参考。

关键词

膜分离, MOF, 水体净化

Application of MOFs in Water Purification

Qingyue Song, Linnan Zhang*, Chengzhen Jiang, Zhipeng Ma, Tong Gao

Shenyang University of Technology, Shenyang Liaoning

Received: Mar. 17th, 2022; accepted: Apr. 20th, 2022; published: Apr. 27th, 2022

Abstract

Membrane separation technology is one of the most rapidly developing methods in water purification. However, the balance between membrane flux and rejection rate is usually found in the traditional improvement method of separation membrane. MOF material is an emerging crystalline material, which has been applied in the field of membrane separation due to its high porosity and controllable pore size. In this paper, the preparation methods of concentrated MOF separation membranes are reviewed, and their principles and applications are listed, which provide theoretical reference for researchers studying the separation performance of MOF membranes in water bodies.

*通讯作者。

Keywords

Membrane Separation, MOF, Water Purification

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

膜分离技术是一种最早出现在 20 世纪 60 年代的新型高效分离技术。膜分离的主要驱动力来自于分离膜两侧的浓度差以及压强差, 在推动力的作用下分离膜会对不同组分具有不同程度的透过速率和选择性, 从而实现对不同物质的分离和提纯[1]。膜分离技术因相较于传统分离技术具有操作工艺简单、去除率高、环境污染小等特点, 而广泛应用于医药、海水淡化、电镀、环保等重要领域。现在较为常见的膜分离方法按照膜孔径大小最主要有微滤膜、超滤膜、纳滤膜和反渗透膜等[2]。然而, 聚合物膜的致密无定形分离层, 所以在膜的渗透性和选择性之间需要根据膜的应用环境进行权衡[3]。而具有可调控孔径的金属-有机骨架(Metal-Organic Frameworks, MOFs)的出现为解决这一问题提供了一条新的思路[4]。

Richard Rob Son 在 1990 年首次提出金属有机框架的概念, 在其研究中将金属-氧键相结合产生了坚固的多孔网状结构, 并对其结晶性进行了验证[5]。MOF 材料因其具有较高的孔隙率、可调控的孔径等优势而被广泛应用于分离膜的制备当中[6]。MOF 材料成为目前纳米级材料领域中的新生力量, 在最近十几年发展速度迅猛, 尤其是在液体分离、气体分离以及离子分离方面。

2. 国内外 MOF 材料在膜分离中的应用

2.1. MOF 材料在薄膜纳米复合材料中的应用

重金属离子和盐离子都具有较低的粒径, 为了有效地将其从废水中去除, 需要分离膜具有相应孔径尺寸以通过尺寸筛分机制对溶质进行截留[7]。与一价离子相比, 高价离子往往具有较大的粒径尺寸, 所以可以更有效地被去除。薄膜复合材料(TFC)是在多孔基材顶部形成致密超薄分离层。该分离层具有海绵状结构, 表明它们比基底层中的指状结构更致密。TFC 的孔径尺寸较小, 最适合在 FO、RO 和 NF 的应用中去除一价和二价离子。但是经许多研究表明 TFC 在膜通量、截留率和膜污染方面仍有待进一步的探索[8] [9] [10]。为了进一步提高其在膜分离方面的性能, 与 TFC 制造的程序相同, 将预制的 MOF 材料与膜材料在溶剂中进行混合, 并浇铸在基板表面上。因为 MOF 材料是一种纳米颗粒, 它们与 TFC 的结合被称为薄膜纳米复合材料(TFN)。TFC 和 TFN 之间的结构差异主要体现在 TFC 膜表面形成了较大脊状结构, 当 MOF 材料的含量增加时, 这种差异更加明显[11]。

Jeong 等首先通过将沸石纳米颗粒嵌入 PSF 超滤膜顶部的聚酰胺选择性分离层中, 从而提出了 TFN 的概念[12]。在道南效应的作用下, 由于沸石的负 zeta 电位促进了 NaCl 脱除率的提高。通常, TFN 相比 TFC 具有更高的截留能力、膜通量以及抗污染能力[13]。

在 TFN 的制备过程中, 首先分别将 2-甲基-2,4-戊二醇(MPD)和 1,3-二氧杂环己烷-2-酮(TMC)溶解在正己烷和水中制备有机相单体和水相单体。然后根据所添加的 MOF 纳米颗粒亲水性或疏水性, 将其分散在其中一相中, 以实现更好的相容性[14]。润湿基材后将 MPD 有机相溶液涂覆在基材上, 去掉多余溶液后, 放入 TMC 水相溶液使其反应形成选择性分离层。

由于 TFC 本身已经具有较小的孔径尺寸从而通过空间位阻机制具有较高的截留性能,所以通常情况下 TFN 可能只会提高膜通量而对截留率的提升较小。Sorribas 等[15]首先将 ZIF-8、MIL-53 (Al)、NH₂-MIL-53 (Al)和 MIL-101 (Cr)等 MOF 材料作为填料加入到 TFN 分离层之中。与传统的 TFC 相比,膜通量得到了较大的提升。

Zirehour 等发现与未改性的 TFC 相比,在 TFN 中添加 0.04% MOF 材料后,分离膜的纯水通量提高了 129%,而当添加量达到 0.08%,TFN 的纯水通量提高了 238% [16]。对于 UiO-66,每次增量加载会逐渐导致更高的 PWP,而不会影响脱盐率[17]。

尽管如此,当纳米填料超出其最佳添加量时,可能会出现一些膜性能的下降。当存在过多的 MOF 纳米填料时,会形成更厚的 TFN 层,因此,对于水分子来讲具有更大的传质阻力,从而降低了纯水通量 [18]。

除了空间位阻效应之外,溶质也可以通过道南(Donnan)效应来截留。当溶质电荷与膜表面电荷相同时会发生排斥。例如,具有较高正电位的膜倾向于高度排斥二价盐离子。

膜表面电势会根据 MOF 材料的添加量发生变化。在理想情况下,当 TFN 中的 MOF 添加量增加,溶质截留率也会随之增加,因为膜表面分离层具有更多的电荷来排斥溶质。但实际情况并非如此。因为随着更高百分比的 MOF 材料添加到膜中会产生具有更大孔径的孔隙,这些孔隙会降低对溶质的截留效果。

在 ZIF-8/聚乙烯亚胺(PEI)TFN 的情况下,ZIF-8 的逐步添加,将孔径从 0.39 nm 扩大到 0.48 nm [19]。当孔径较大时,空间位阻效应变得比道南效应更占优势,从而降低了截留 MgCl₂ 的能力。在同一项研究中,分别使用 1000 ppm 的重金属(Cu²⁺、Ni²⁺和 Pb²⁺)作为进料。ZIF-8/PEI TFN 表现出卓越的性能,可以拒绝所有这三种重金属,并且高于 MgCl₂。这是因为膜具有正表面电荷以排斥阳离子溶质。因此,可以注意到重金属比盐更容易被截留,因为它们具有更大的水合半径离子并且能够被膜官能团吸附。

2.2. MOF 材料在混合基质膜中的应用

在实验室研究或工业生产应用中,聚合物膜因其柔韧性好、投资成本低和易于应用而受到青睐。尽管有其优点,但聚合物膜也有几个缺点。最明显的缺点之一是聚合物膜容易受到机械损伤。随着使用时间的增加,过滤操作过程中的高压可能会导致分离膜被压实,这将破坏膜孔隙度并随后降低渗透性。它对耐化学性和 pH 变化的耐受性也较弱。除此之外,传统的聚合物膜在截留率和膜通量之间存在平衡。混合基质膜(MMM)是一种结合有机和无机材料的优点来提高分子筛分活性的方法,从而克服这些问题。生产 MOF-MMM 的最简单方法是将纳米颗粒在铸膜液中混合在一起。有机连接剂的存在允许与聚合物基质具有更好的相容性,而现有的无机连接剂需要交联步骤才能使其与聚合物相容。

首先,通过将聚合物颗粒、MOF 纳米颗粒和致孔剂混合到有机溶剂中来制备均匀的铸膜液。然后将铸膜液浇注在玻璃板上,控制刮膜刀尺寸以达到所需的厚度。非溶剂浴用于通过称为相转化(PI)的过程凝结铸膜液,溶剂和非溶剂之间的交换产生分离膜。

醋酸纤维素和三醋酸纤维素等选择性层经常通过尺寸筛分机制排除溶质,而基材则通过机械强度对选择性分离层进行支撑并为水分子的传质提供通道。

许多研究通过调整选择性分离层来获得更好的膜性能。其中一种方法是将纳米颗粒掺入基底层以形成混合基质膜。在聚合物中加入 MOF 材料并没有真正利用其官能团特性,而是调整膜的特性。例如,UiO-66 金属簇中的六个 Zr 阳离子与砷物质结合形成 Zr-O-As 配合物[20]。然而,这些特性不适用于膜分离。相反,MOF 材料增强了膜的亲水性、孔隙率和孔径。当应用于 MMM 时,由于 MOF 具有高表面积特性,与单独的聚合物基质相比,膜变得更加多孔。这种多孔膜促进了单位表面积有更多的水通量,而

溶质渗透性仅略有增加[21]。

Huang 等的研究发现支撑层孔径的改变可以通过调整选择性分离层的界面聚合来影响截留效果[22]。通过具有较小的基材孔径,产生的 MPD 单体具有更多的凹弯月面。除此之外,亲水 MOF 材料使选择性分离层具有更为光滑的表面。基底层的亲水性允许水相 MPD 单体更深地渗透,当引入有机相 TMC 单体时,它会导致更平滑的脊状和谷状结构的结节[23]。

优化 MOF-MMM 中的负载是目前追求提高膜性能的最新技术。与纯膜相比,低 MOF 成分可能会提高性能,但会失去最大限度发挥其潜力的机会。然而,过多的 MOF 负载往往会形成聚集,这在处理膜分离中的纳米颗粒时成为一个很大的问题。

优化 MOF-MMM 中的添加量是目前追求提高膜性能的最新方向。与纯膜相比,低 MOF 材料成分可能会提高性能,但会失去最大限度发挥其潜力的机会。然而,过多的 MOF 负载往往会形成聚集,这在处理膜分离中的纳米颗粒时成为一个很大的问题。

马等观察到 PSf 基材中不同量的 UiO-66 会影响流延膜的物理性能[23]。与纯 PSf 膜相比,UiO66-MMM 具有更小的孔径、更高的孔隙率、更亲水和更光滑的 PA 选择性层。这些调整的特性促进了更大的水渗透性,但随着负载的增加,NaCl 排斥率尽管保持在>90%但也呈下降趋势。

3. 结论

随着产业的复杂化加深,水体污染物种类以及污染程度不断增加,人类对污水处理的需求越来越多,需要面对的问题也越来越大。膜分离技术作为水处理技术的中坚力量,还需要更多的改进。MOF 材料作为一种新型材料,经过近些年研究表明其在水处理领域可发挥较大作用,但其目前仍具有较大局限性。例如,添加到分离膜中的添加量、材料的种类等因素。目前 MOF 材料在膜分离中的应用仍处于试验阶段,在通往产业化的道路上还面临着众多挑战。在日后的研究工作中需要不断创新寻找合适的解决办法。

参考文献

- [1] 王轶文,单衍雪,刘丙萍.膜分离技术研究进展[J].山东化工,2021,50(24):62-63,66.
- [2] 刘金瑞,林晓雪,张妍,张大帅,宋军军,李晨,等.膜分离技术的研究进展[J].广州化工,2021,49(13):27-29+71.
- [3] Zhang, C., Wu, B.H., Ma, M.Q., Wang, Z. and Xu, Z.-K. (2019) Ultrathin Metal/Covalent–Organic Framework Membranes towards Ultimate Separation. *Chemical Society Reviews*, **48**, 3811-3841. <https://doi.org/10.1039/C9CS00322C>
- [4] Monjezi, B.H., Kutonova, K., Tsotsalas, M., Henke, S. and Knebel, A. (2021) Current Trends in Metal-Organic and Covalent Organic Framework Membrane Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, **60**, 15153-15164. <https://doi.org/10.1002/anie.202015790>
- [5] Yaghi, O.M. and Li, H. (1995) Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. *Journal of the American Chemical Society*, **117**, 10401-10402. <https://doi.org/10.1021/ja00146a033>
- [6] Knebel, A., Bavykina, A., Datta, S.J., Sundermann, L., Garzon-Tovar, L., Lebedev, Y., et al. (2020) Solution Processable Metal-Organic Frameworks for Mixed Matrix Membranes Using Porous Liquids. *Nature Materials*, **19**, 1346-1353. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0764-y>
- [7] Gnanasekaran, G., Balaguru, S., Arthanareeswaran, G. and Das, D.B. (2018) Removal of Hazardous Material from Wastewater by Using Metal Organic Framework (MOF) Embedded Polymeric Membranes. *Separation Science and Technology*, **54**, 434-446. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1508232>
- [8] Yip, N.Y., Tiraferri, A., Phillip, W.A., Schiffman, J.D. and Elimelech, M. (2010) High Performance Thin-Film Composite Forward Osmosis Membrane. *Environmental Science & Technology*, **44**, 3812-3818. <https://doi.org/10.1021/es1002555>
- [9] Li, J.Y., Ni, Z.Y., Zhou, Z.Y., Hu, Y.-X., Xu, X.-H. and Cheng, L.-H. (2018) Membrane Fouling of Forward Osmosis in Dewatering of Soluble Algal Products: Comparison of TFC and CTA Membranes. *Journal of Membrane Science*, **552**, 213-221. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.02.006>
- [10] Tarbush, B.A., Arafat, H.A., Matsuura, T., et al. (2009) Recent Advances in Thin Film Composite (TFC) Reverse Os-

- mosis and Nanofiltration Membranes for Desalination. *Journal of Applied Membrane Science & Technology*, **10**, 41-50.
- [11] Ma, D., Peh, S.B., Han, G., *et al.* (2017) Thin-Film Nanocomposite (TFN) Membranes Incorporated with Super-Hydrophilic Metal-Organic Framework (MOF) UiO-66: Toward Enhancement of Water Flux and Salt Rejection. *Acs Applied Materials & Interfaces*, **9**, 7523-7534. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14223>
- [12] Jeong, B.H., Hoek, E., Yan, Y., *et al.* (2007) Interfacial Polymerization of Thin Film Nanocomposites: A New Concept for Reverse Osmosis Membranes. *Journal of Membrane Science*, **294**, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.02.025>
- [13] Dai, R., Zhang, X., Liu, M., *et al.* (2018) Porous Metal Organic Framework CuBDC Nanosheet Incorporated Thin-Film Nanocomposite Membrane for High-Performance Forward Osmosis. *Journal of Membrane Science*, **573**, 46-54. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.11.075>
- [14] Wang, L., Fang, M., Jing, L., *et al.* (2015) The Influence of Dispersed Phases on Polyamide/ZIF-8 Nanofiltration Membranes for Dye Removal from Water. *RSC Advances*, **5**, 50642-50954. <https://doi.org/10.1039/C5RA06185G>
- [15] Sorribas, S., Gorgojo, P., Tellez, C., *et al.* (2013) High Flux Thin Film Nanocomposite Membranes Based on Metal-Organic Frameworks for Organic Solvent Nanofiltration. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 15201-15208. <https://doi.org/10.1021/ja407665w>
- [16] Zirehpour, A., Rahimpour, A. and Ulbricht, M. (2017) Nano-Sized Metal Organic Framework to Improve the Structural Properties and Desalination Performance of Thin Film Composite Forward Osmosis Membrane. *Journal of Membrane Science*, **531**, 59-67. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.02.049>
- [17] Ying, R.H., Yu, P.T., Ma, D., *et al.* (2017) UiO-66 Incorporated Thin-Film Nanocomposite Membranes for Efficient Selenium and Arsenic Removal. *Journal of Membrane Science*, **541**, 262-270. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.06.061>
- [18] Golpour, M. and Pakizeh, M. (2018) Preparation and Characterization of New PA-MOF/PPSU-GO Membrane for the Separation of KHI from Water. *Chemical Engineering Journal*, **88**, 132-141. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.154>
- [19] Ming, Q. and He, C. (2019) Efficient Removal of Heavy Metal Ions by Forward Osmosis Membrane with a Polydopamine Modified Zeolitic Imidazolate Framework Incorporated Selective Layer. *Journal of Hazardous Materials*, **367**, 339-347. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.12.096>
- [20] Wang, C., Liu, X., Chen, J.P., *et al.* (2015) Superior Removal of Arsenic from Water with Zirconium Metal-Organic Framework UiO-66. *Scientific Reports*, **5**, Article No. 16613. <https://doi.org/10.1038/srep16613>
- [21] Lee, J.Y., She, Q., Huo, F., *et al.* (2015) Metal-Organic Framework-Based Porous Matrix Membranes for Improving Mass Transfer in Forward Osmosis Membranes. *Journal of Membrane Science*, **492**, 392-399. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.06.003>
- [22] Huang, L. and Mccutcheon, J.R. (2015) Impact of Support Layer Pore Size on Performance of Thin Film Composite Membranes for Forward Osmosis. *Journal of Membrane Science*, **483**, 25-33. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.01.025>
- [23] Ma, D., Han, G., Peh, S.B. and Chen, S.B. (2017) Water-Stable Metal-Organic Framework UiO-66 for Performance Enhancement of Forward Osmosis Membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **56**, 12773-12782. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03278>