

陶瓷基金属有机框架膜的制备 及其正渗透脱盐性能

王子玉¹, 孙阔¹, 董应超^{1,2*}

(1. 大连理工大学 环境学院, 大连 116024; 2. 温州大学 生命与环境科学学院, 温州 325035)

摘要: 新型正渗透膜的制备对于推动膜分离技术的创新, 解决水资源和环境问题, 提高分离过程的效率和可持续性具有重要的意义. 本研究以陶瓷膜为载体, 采用热浸涂播种法制备了 Zr-fum-MOF 晶种, 二次生长法制备了 Zr-fum-MOF 金属有机框架膜, 进而探究了其在正渗透过程的脱盐性能, 即不同运行条件下的水盐分离性能. 结果表明, 热浸涂法可以在陶瓷膜载体表面播种均匀的晶种层, 在晶种液质量分数为 0.1% 的条件下热浸涂后, 继而通过二次生长可以在表面形成共生良好、无晶间缺陷且厚度均匀的金属有机框架膜. 以去离子水为进料液, 汲取液为 2 mol/L 氯化钠的条件下, 水通量达到 9.86 L/(m² · h), 同时具有较低的比盐通量 (0.43 g/L); 相较之下, 出现晶种团聚和针孔的 Zr-fum-MOF-0.5% 膜在相同运行条件下不能实现较好的水盐分离性能. 将所制备的 Zr-fum-MOF-0.1% 膜应用于真实海水淡化也表现出较好的运行和结构稳定性. 本研究所制备的陶瓷基金属有机框架膜在正渗透脱盐处理应用中显示出一定的潜力, 为脱盐膜分离工艺提供了一定的技术参考和应用前景.

关键词: 水处理; 脱盐; 陶瓷膜; 金属有机框架膜; 正渗透

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)05-0067-08

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.05.008

随着全球人口的快速增长和工业化的不断发展, 水资源紧缺已成为全球面临的重大挑战之一. 鉴于地球表面海水和苦咸水所占比例超过总水资源的 97%, 因此对海水和苦咸水进行脱盐处理是缓解水资源危机的有效手段^[1]. 目前基于膜法的脱盐技术以其低能耗、高效率、易于操作等优点在海水淡化领域得到了广泛的应用. 常规的膜分离工艺有正渗透^[2] (FO)、纳滤^[3] (NF)、反渗透^[4] (RO)、膜蒸馏^[5] (MD) 和渗透蒸发^[6] (PV) 等, 其中 FO 过程作为自发渗透驱动的过程, 是利用渗透压梯度驱动水从低

渗透压的进料液通过膜输送到具有高渗透压的汲取溶液中, 相比压力驱动膜工艺, FO 具有更高的水回收率, 更低的膜污染倾向和更高的能源效率^[7]. 在海水淡化过程中, 最关键的部分是脱盐膜材料的选择, 尽管过去已经有大量关于常见正渗透膜材料如三醋酸纤维素 (CTA) 和薄膜聚合物 (TFC) 膜等^[8] 的研究报道, 但它们仍然面临着低渗透性和易污染等问题. 相比之下陶瓷基膜材料具有耐高温腐蚀、化学稳定性强、机械强度高、使用寿命长等优点^[9], 构筑具有亲水性和可调孔道结构的金属有机框架 (MOF)

收稿日期: 2024-04-17; 修改稿收到日期: 2024-06-24

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52261160381, 52070033)

第一作者简介: 王子玉 (1999-), 女, 江西新余人, 硕士生, 研究方向为陶瓷基 MOF 膜的制备表征及水处理应用. * 通讯作者, E-mail: ycdong@dlut.edu.cn

引用本文: 王子玉, 孙阔, 董应超. 陶瓷基金属有机框架膜的制备及其正渗透脱盐性能[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(5): 67-74.

Citation: Wang Z Y, Sun K, Dong Y C, *et al.* Preparation of ceramic-based MOF membranes for forward osmosis desalination[J]. Membrane Science and Technology (Chinese), 2024, 44(5): 67-74.

选择层,可以作为分离小分子目标溶质的理想正渗透膜材料。

MOF 因具有可调的结构、大的比表面积、高孔隙率、易于功能化等特点,在催化^[10]、吸附^[11]和分离^[12]等领域都有着广泛的应用前景,可以将其作为潜在的海水淡化膜材料。锆基金属有机骨架(Zr-MOFs)由不同构型和功能化的 Zr 簇和有机连接体组成,通过配位键连接^[13],常规的多晶膜制备方法包括原位生长和二次生长,前者有时会出现成核速度慢或成核不均匀的问题,导致形成晶间缺陷。为了克服这个问题,可以采用二次生长方法,即将晶种沉积在载体上,然后在稀释的前驱体溶液中二次生长。晶种层可以触发更快、更均匀的非均质成核,形成共生良好的膜,但现有方法有时需要 2~3 次甚至更多次的生长来修复膜晶间缺陷。

本研究以陶瓷膜为载体,创新地采用热浸涂法播种了 Zr-fum-MOF 晶种层,随后采用溶剂热二次生长法一次制备了共生良好、厚度均匀的 MOF 膜,表征了晶种层和膜的表面形貌,将其应用于正渗透脱盐并获得了良好的脱盐性能,探究了不同操作条件(膜取向和汲取液浓度)的水通量和选择性。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

N,N-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,天津富宇精细化工有限公司;甲酸(CH_2O_2),分析纯,辽宁泉瑞试剂有限公司;氧氯化锆($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;富马酸($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$),分析纯,天津市光复精细化工研究所;无水甲醇(CH_3OH),分析纯,天津市津东天正精细化学试剂。

1.2 表征技术

不同晶种浓度浸涂条件下制备的 Zr-fum-MOF 膜形貌由发射扫描电镜(NOVA NanoSEM450,美国 FEI 公司)观察;采用智能 X 射线衍射仪(SmartLab 9kW,日本理学公司)分析 Zr-fum-MOF 膜的晶相构成;通过全自动多站微孔物理吸附分析仪(3FLEX,美国 Micromeritics 公司),对晶种浸涂法制备的 Zr-fum-MOF 进行氮气吸附脱附测试,得到 Zr-fum-MOF 膜的孔径分布曲线;利用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定长期运行后汲取液中的离子浓度。

1.3 Zr-fum-MOF 膜的制备

探究了浸涂不同浓度的晶种溶液对 Zr-fum-MOF 膜后续制备的影响,其制备流程如图 1 所示。将富马酸与氧氯化锆溶于 61 mL 的 DMF 和 9 mL 的甲酸溶液中,通过搅拌器搅拌完全溶解,放入烘箱中,在 120 °C 条件下反应 24 h,制备得到氧氯化锆与富马酸质量比为 1:5 的 Zr-fum-MOF 晶种,将其用无水甲醇清洗后放到真空干燥箱中 120 °C 条件下干燥 24 h,将制备好的粉体重新分散在 DMF 溶剂中配置成质量分数分别为 0.1% 和 0.5% 的晶种溶液备用。将预先准备好的两端封闭的陶瓷中空纤维载体预热 100 °C 后匀速缓慢地浸入晶种悬浮液 20 s,在其外表面播种,然后从悬浮液中缓慢垂直取出,在 60 °C 下干燥过夜,干燥后表面用脱脂棉擦拭,重复以上步骤 3 次得到制备好的晶种层。将氧氯化锆混合富马酸溶于 61 mL 的 DMF 和 9 mL 的甲酸溶液中,随后将两端封闭的晶种层置于聚四氟乙烯罐中,置于 120 °C 烘箱中生长 24 h,结束后冲洗表面多余粉体,经过真空干燥后得到 Zr-fum-MOF 膜。

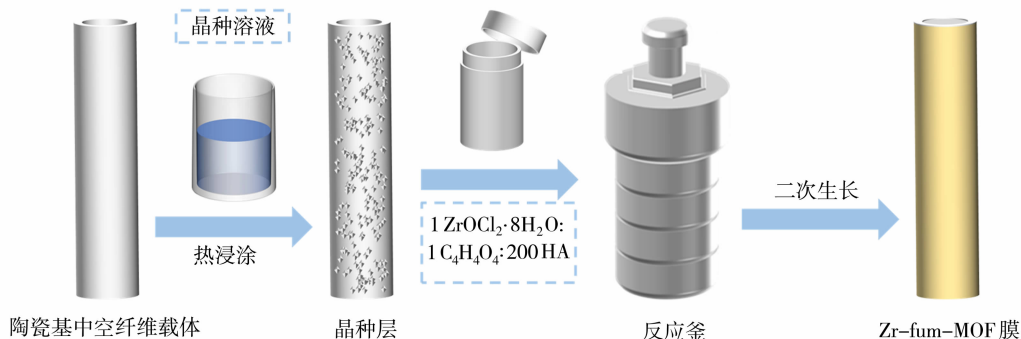


图 1 陶瓷基 Zr-fum-MOF 膜的制备流程

Fig. 1 Preparation process of Zr-fum-MOF ceramic-based membrane

1.4 膜正渗透性能测试

采用实验室自组装的正渗透装置对所制备的 Zr-fum-MOF 膜进行性能测试,如图 2 所示. 不同浓度 NaCl(0.5~2 mol/L)的水溶液作为汲取溶液(DS),去离子(DI)水作为进料溶液(FS),使用蠕动泵(BT100-2J,大连联科仪器有限公司)将进料溶液和汲取溶液的流量保持在 160 ± 5 mL/min. 分别采用正渗透模式(活性层面向原料液测,AL-FS)和压力延迟渗透模式(活性层面向汲取液测,AL-DS)来评估 FO 性能,衡量参数包括水通量、反向盐通量和比盐通量. 在 FO 操作过程中,分别使用连接 PC 端的电子天平(LK3003W,大连联科仪器有限公司)和电导率仪(Multi 3510,大连联科仪器有限公司)测量进料溶液的质量和盐浓度,所有测试重复 3 次以获得平均值和标准误差.

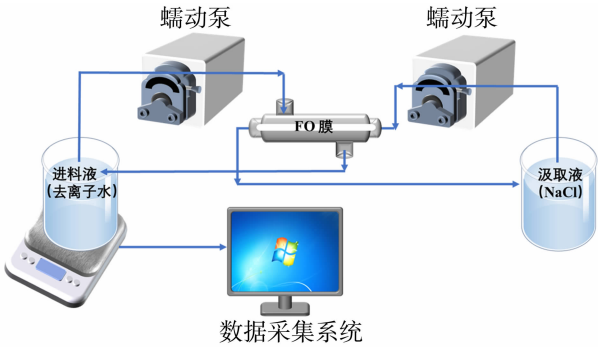


图 2 正渗透装置示意图

Fig. 2 The schematic diagram of forward osmosis setup

水的渗透通量为单位膜面积上单位时间内透过膜的水的体积,利用分析天平测定原料液的质量变化,利用游标卡尺测量测试膜的有效长度和直径,利用式(1)来计算:

$$J_w = \frac{\Delta V}{A_m \Delta t} \tag{1}$$

式中: J_w 为水通量, $L/(m^2 \cdot h)$; A_m 为有效膜面积, m^2 ; Δt 为实验操作运行时间, h ; ΔV 则为 Δt 时间过程中原料液体积减少量.

进料溶液的电导率用于根据校准曲线计算盐浓度,基于式(2) 计算反向盐通量:

$$J_s = \frac{C_t V_t - C_0 V_0}{A_m \Delta t} \tag{2}$$

式中: J_s 为反向盐通量, $g/(m^2 \cdot h)$; C_0 和 C_t 为实验运行起始和终止时的进料溶液的盐质量浓度, g/L ; V_0 和 V_t 分别为在实验运行开始和终止时的进料溶液的体积, L .

2 结果与讨论

2.1 陶瓷基 MOF 膜的表征

制备连续致密的 MOF 膜是获得高分离性能的关键,而控制非均相成核和晶体生长是获得致密膜的必要条件^[14]. 本研究通过在预热的陶瓷载体上浸涂连续均匀的晶种,然后通过二次溶剂热法成功地制备了致密的 Zr-fum-MOF 膜. 如图 3(a)~3(c) 所示,在预热的载体表面浸涂质量分数 0.1% 晶种

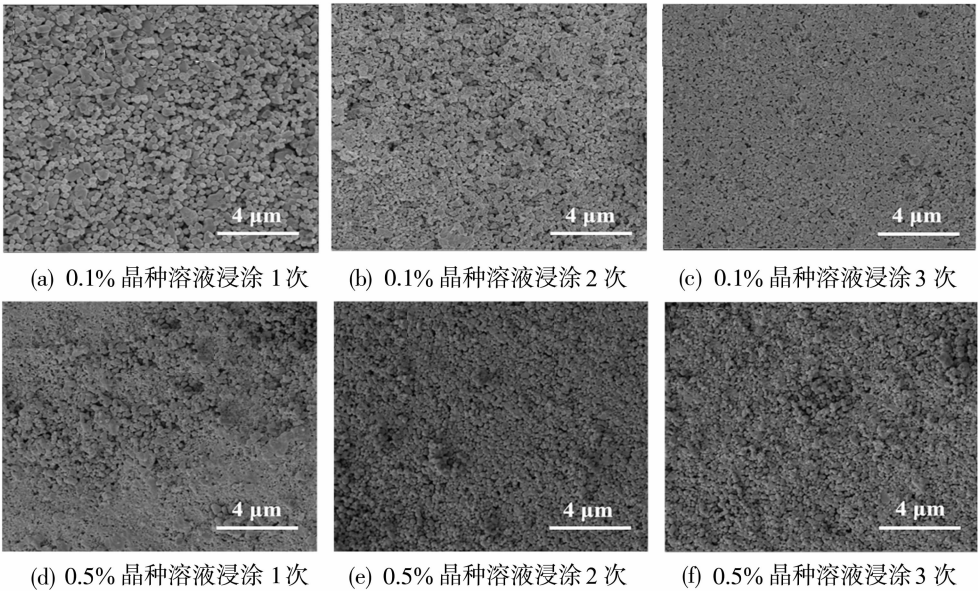


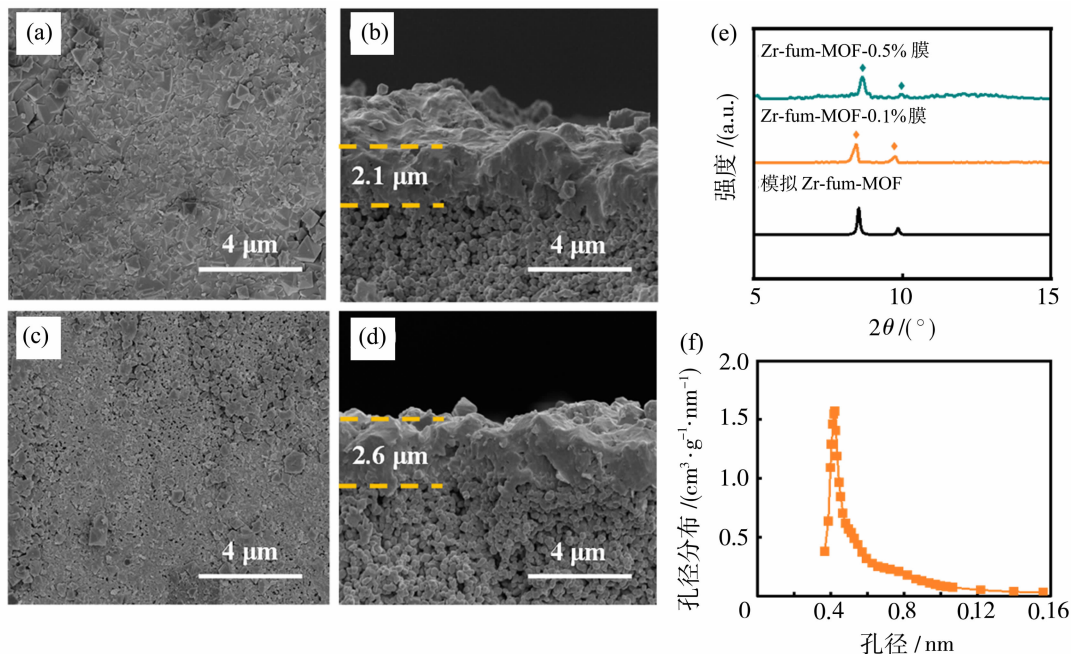
图 3 Zr-fum-MOF 晶种层形貌

Fig. 3 SEM images of Zr-fum-MOF seed layer morphology

液,随着涂覆次数的增加而出现了不同程度的聚集和缺陷,因此在涂覆的过程中通过擦拭多余晶种及增加浸涂次数可使得晶种在载体表面分布均匀。同时晶种液的浓度也影响聚集程度,如图 3(d)~3(f)所示,在质量分数 0.5% 的晶种液中浸涂后团聚现象更明显,先前研究也表明晶种溶液含量增加可能会导致后续膜的渗透性降低^[15]。

为了进一步探究晶种层质量对后续二次生长的影响,选取了在 $\text{ZrO}_2 @ \text{TiO}_2$ 中空纤维陶瓷载体上播种不同浓度的晶种液,再通过溶剂热法进行二次生长,当浸涂液质量分数为 0.1% 时得到了共生良好且无明显缺陷的 $\text{Zr-fum-MOF}-0.1\%$ 膜[图 4(a)],膜厚度约为 $2.1 \mu\text{m}$ [图 4(b)];浸涂液质量分数上升到 0.5% 时,膜在后续生长过程中出现针孔

和缺陷[图 4(c)],这可能是由于前浸涂过程没有在表面均匀的成核,而发生了一定程度的聚集,所制备的膜厚度也较为不均匀[图 4(d)],膜 XRD 结果如图 4(e)所示,不同浸涂条件所制备的 Zr-fum-MOF 膜均可观察到其特征峰与计算模拟的 Zr-fum-MOF 特征峰保持一致,并无其他的杂质相存在,3 个特征峰 $2\theta = 30.5^\circ$ 、 9.7° 和 8.5° ,表明 Zr-fum-MOF 膜在载体表面形成了选择层。进一步对其进行表面孔径分布的测定,如图 4(f)所示, Zr-fum-MOF 膜的平均孔径为 0.514 nm ,刚好处于大于水分子直径(0.28 nm)但小于水合盐离子直径(0.714 nm)的范围,可以通过尺寸筛分作用实现二者的分离。初步表征表明,通过热浸涂晶种、二次生长制备得到的 Zr-fum-MOF 膜可用于后续正渗透进行水盐分离。



(a)、(b)晶种浸涂液为 0.1% 时二次生长膜表面和断面示意图; (c)、(d)晶种浸涂液为 0.5% 时二次生长膜表面和断面示意图;
(e) $\text{Zr-fum-MOF}-0.1\%$ 膜和 $\text{Zr-fum-MOF}-0.5\%$ 膜的 XRD 谱图; (f) Zr-fum-MOF 膜的孔径分布图

图 4 Zr-fum-MOF 膜形貌和 XRD 图谱

Fig. 4 SEM images of Zr-fum-MOF membrane morphology and XRD patterns

2.2 陶瓷基 MOF 膜的正渗透脱盐性能

为了详细探究 Zr-fum-MOF 膜的正渗透性能,在正渗透(AL-FS)模式和压力阻尼渗透(AL-DS)模式下,以去离子水为进料液,1 mol/L 的 NaCl 溶液为汲取液,进行 Zr-fum-MOF 膜分离性能研究,如图 5 所示,在 AL-FS 模式和 AL-DS 模式下, $\text{Zr-fum-MOF}-0.1\%$ 膜的水通量分别为 $7.04 \pm 0.16 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和 $8.95 \pm 0.18 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ [图 5(a)], $\text{Zr-fum-MOF}-0.5\%$ 膜的水通量分别为 6.45

$\pm 0.34 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和 $8.39 \pm 0.45 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ [图 5(c)],略低于 $\text{Zr-fum-MOF}-0.1\%$ 膜,这可能是由于膜表面厚度不均造成的水通量差异。AL-DS 模式下的水通量高于 AL-FS 模式,主要是由于汲取液远离活性层时,水分子跨膜后需要经过载体层到达汲取液内,渗透到载体中的水会局部稀释载体中的汲取液浓度,使得该模式下的渗透压实际低于表观渗透压,而 AL-DS 模式下,水分子通过载体再跨膜直接进入汲取液,汲取液经过泵循环受浓差极化

(ICP)影响较小^[16]. Zr-fum-MOF-0.1%膜在两种模式下的比盐通量(反向盐通量/水通量, J_s/J_w)分别为0.23 g/L和0.25 g/L,这表明膜具有较高的渗透性和盐水选择性;Zr-fum-MOF-0.5%膜在两种模式下的比盐通量相对偏高,分别为1.26 g/L和1.85 g/L,是由于膜表面的晶间缺陷,导致不能实现较好的分离性能.

由于AL-DS模式造成了比盐通量的升高,且在升高渗透压后不利于脱盐性能的提升,因此后续在探究汲取液浓度对正渗透的影响时选择了更稳定的AL-FS模式. 对于正渗透分离膜,水通量会随着汲取液侧 NaCl 溶液浓度的增加而升高,这是由于形成了更大的渗透压差^[17],同理盐通量也会随之增大,如图 5(b)所示,随着汲取液浓度从 0.5 mol/L 增加到 2 mol/L,Zr-fum-MOF-0.1%膜的水通量分别为 5.69 ± 0.14 、 7.04 ± 0.16 、 8.74 ± 0.31 和 9.

86 ± 0.19 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$);比盐通量呈现出相应增加趋势但均低于 0.43 g/L,进一步证实了 Zr-fum-MOF-0.1%膜具有较好的脱盐性能. 如表 1 所示,相比于其他的正渗透沸石膜和 MOF 膜,该膜也具有相对较低的比盐通量. 而相比之下 Zr-fum-MOF-0.5%膜在升高汲取液浓度后,比盐通量从 1.16 g/L 增加到 2.20 g/L,从中可看出膜表面的不完整性对后续性能的影响.

本研究所采用的是羧酸锆(IV)MOF(Zr-MOFs),它具有高的稳定性,根据硬-软-酸-碱理论(HSAB),通过连接 Zr(IV)(硬路易斯酸)和羧酸盐基配体(硬路易斯碱)可以得到强配位键,从而获得 Zr-MOF 的热力学稳定性. 除此之外,Zr(IV)需要更多的配体来平衡电荷,因此形成了高度连接的骨架,有足够的空间位阻防止外力破坏^[22],从动力学角度保证了结构稳定性.

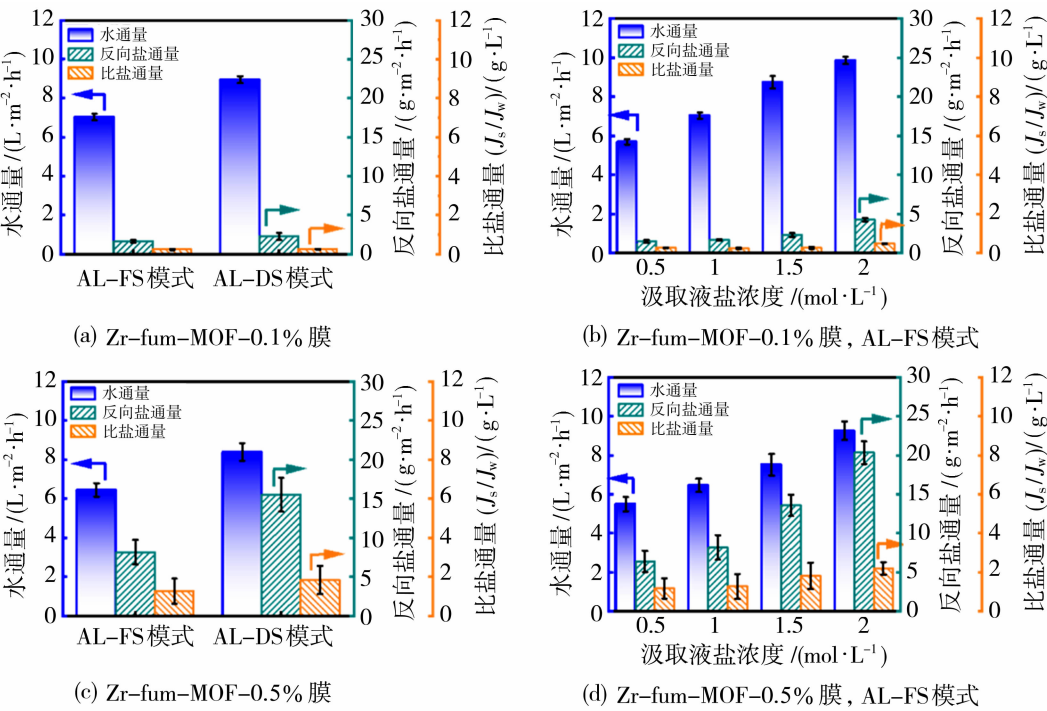


图5 Zr-fum-MOF膜在两种模式下的水通量、反向盐通量和比盐通量

Fig. 5 FO performance (water flux, reverse salt flux and specific salt flux) of Zr-fum-MOF membranes under two modes

表1 正渗透膜脱盐性能对比

Table 1 Comparison of desalination performance of forward osmosis membranes

膜类型	水通量/($\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	反向盐通量/($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	比盐通量/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	参考文献
Al-MOF	0.044	0.008 775	0.20	[18]
ZIF-8	6.11	2.983 5	0.49	[19]
CAU-1	18	78.975	4.39	[20]
UiO-66	10.23	9.126	0.89	[21]
Zr-fum-MOF-0.1%	7.04	1.67	0.23	本研究

为了验证 Zr-fum-MOF 膜在真实环境中的长期稳定性,开展了长达 80 h 的实际海水测试. 选取脱盐性能较好的 Zr-fum-MOF-0.1%膜,以实际海水(取自大连星海湾)作为进料液,2 mol/L 的 NaCl 溶液为汲取液在 AL-FS 模式下进行长期正渗透性能测试. 如图 6 所示,Zr-fum-MOF-0.1%膜在实际海水中能够稳定脱盐,运行期间内平均水通量保持在 $8.16 \pm 0.61 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ [图 6(a)],较为稳定,且没有出现严重的衰减. 由于选取 NaCl 溶液作为汲取液,测定 Na^+ 浓度误差较大,因此通过考察其他几种盐离子的截留情况来评价正渗透脱盐性能.

实际海水成分、运行后出水的离子浓度和世界卫生组织(WHO)饮用水标准如表 2 所示,可看出 Zr-fum-MOF-0.1%膜对 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子的截留率分别可达到 97.2%、99.8%和 99.9%,出水盐离子浓度达到 WHO 标准. 长期运行测试后的 Zr-fum-MOF-0.1%膜表面污染较轻且清洗后表面未出现针孔和裂纹[图 6(b)],XRD 结果也表明其具有良好的结构稳定性[图 6(c)]. 以上结果证明 Zr-fum-MOF-0.1%膜可以应用于实际海水淡化,并通过清洗后可以恢复,从而实现循环利用,为工业膜基工艺海水淡化提供了新的启示和参考.

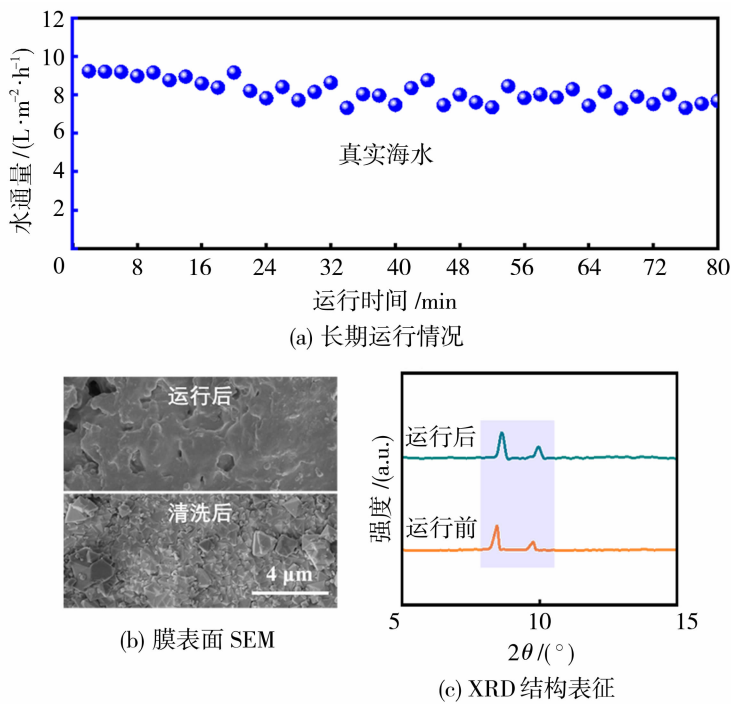


图 6 Zr-fum-MOF-0.1%膜在真实海水中的长期运行效果
Fig. 6 Long-term operational effects of Zr-fum-MOF-0.1% membrane in real seawater

表 2 实际海水长期处理前后的离子浓度与 WHO 标准

Table 2 Ion concentration of before and after long-term treatment of practical seawater and WHO standard

离子种类	海水浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	运行后浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	截留率/%	WHO 标准
K^+	245.5	6.815	97.2	300
Mg^{2+}	520.2	0.230 6	99.8	200
Ca^{2+}	143	0.479 2	99.9	450

3 结论

1) 为了构建厚度均匀、共生良好的 MOF 多晶膜,通过热浸涂的方法在陶瓷膜载体上分别接种了质量分数为 0.1%和 0.5%的晶种溶液,在浸涂液质量分数为 0.1%,浸涂 3 次时获得了分布均匀的晶

种层,通过溶剂热二次生长一次获得了表面无缺陷的 Zr-fum-MOF-0.1%膜,厚度约为 2.1 μm ,其孔径约为 0.514 nm.

2) 正渗透脱盐结果表明,与 AL-FS 模式相比,AL-DS 模式的水通量更高,两种模式下 Zr-fum-MOF-0.1%膜均能保持低的比盐通量;同时随着汲

取液浓度升高,膜通量呈现出增加的趋势,但比盐通量均保持在较低水平,其最佳条件下的脱盐性能与其他的正渗透膜相比也具有较大优势,说明 Zr-fum-MOF-0.1%膜具有较好的水盐选择性,相比之下,由于 Zr-fum-MOF-0.5%膜表面结构的不完整性,造成了后续正渗透脱盐性能的下降。选择 Zr-fum-MOF-0.1%膜进行真实海水下的长期性能测试,80 h 运行过程中水通量较为稳定,且膜表面的污染可以通过清洗进行恢复,对不同盐离子也具有较高的截留能力。

参考文献:

- [1] Byung-Moon J, Yasir A J A H, Ahjeong S, *et al.* Applications of metal-organic framework based membranes in water purification: A review [J]. *Sep Purif Technol*, 2020, 247: 116947.
- [2] Lee W J, Ng Z C, Hubadillah S K, *et al.* Fouling mitigation in forward osmosis and membrane distillation for desalination[J]. *Desalination*, 2020, 480: 114338.
- [3] Gong Y Q, Gao S J, Tian Y Y, *et al.* Thin-film nanocomposite nanofiltration membrane with an ultrathin polyamide/UIO-66-NH₂ active layer for high-performance desalination[J]. *J Membr Sci*, 2020, 600: 117874.
- [4] Lin Y Q, Chen Y F, Wang R. Thin film nanocomposite hollow fiber membranes incorporated with surface functionalized HKUST-1 for highly-efficient reverses osmosis desalination process[J]. *J Membr Sci*, 2019, 589: 117249.
- [5] Li H B, Liu H J, Shi W Y, *et al.* Preparation of hydrophobic zeolitic imidazolate framework-71 (ZIF-71)/PVDF hollow fiber composite membrane for membrane distillation through dilute solution coating [J]. *Sep Purif Technol*, 2020, 251: 117348.
- [6] Madhavi D, Rita I B, Zhong C, *et al.* Atomistic simulation study of GO/HKUST-1 MOF membranes for seawater desalination via pervaporation [J]. *Appl Surf Sci*, 2020, 503: 144198.
- [7] Wafa S, Nirenkumar P, Hokyong S, *et al.* Forward osmosis membranes and processes: A comprehensive review of research trends and future outlook[J]. *Desalination*, 2020, 485: 114455.
- [8] Alihemati Z, Hashemifard S A, Matsuura T, *et al.* Current status and challenges of fabricating thin film composite forward osmosis membrane: A comprehensive roadmap [J]. *Desalination*, 2020, 491: 114557.
- [9] Dong Y C, Wu H, Yang F L, *et al.* Cost and efficiency perspectives of ceramic membranes for water treatment [J]. *Water Res*, 2022, 220: 118629.
- [10] Goetjen T A, Liu J, Wu Y, *et al.* Metal-organic framework (MOF) materials as polymerization catalysts: a review and recent advances [J]. *Chem Commun*, 2020, 56(72): 10409-10418.
- [11] Mingkun G, Guangyang L, Yuhang G, *et al.* Recent advances in metal-organic frameworks/membranes for adsorption and removal of metal ions [J]. *TrAC*, 2021, 137: 116226.
- [12] Denny M S, Moreton J C, Benz L, *et al.* Metal-organic frameworks for membrane-based separations [J]. *Nat Rev Mater*, 2016, 1(12): 16078.
- [13] Yuan S, Qin J S, Lollar C T, *et al.* Stable metal-organic frameworks with group 4 metals: Current status and trends [J]. *ACS Cent Sci*, 2018, 4(4): 440-450.
- [14] Wu X, Yang Y, Lu X, *et al.* Seeded growth of high-performance ZIF-8 membranes in thick wall autoclaves assisted by modulator [J]. *J Membr Sci*, 2020, 613: 118518.
- [15] Fan H Y, Xia H P, Kong C L, *et al.* Synthesis of thin amine-functionalized MIL-53 membrane with high hydrogen permeability [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, 38(25): 10795-10801.
- [16] Gordon T G, Jeffrey R M, Menachem E. Internal concentration polarization in forward osmosis: Role of membrane orientation [J]. *Desalination*, 2006, 197(1): 1-8.
- [17] Phillip W A, Yong J S, Elimelech M. Reverse draw solute permeation in forward osmosis: Modeling and experiments[J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(13): 5170-5176.
- [18] Jian M, Qiu R, Xia Y, *et al.* Ultrathin water-stable metal-organic framework membranes for ion separation[J]. *Sci Adv*, 2020, 6(23): eaay3998.
- [19] Mahpoz N M, Makhtar S N N M, Pauzi M Z M, *et al.* ZIF-8 membrane supported on alumina hollow fiber with enhanced salt removal by forward osmosis [J]. *Desalination*, 2020, 496: 114697.
- [20] Pauzi M Z M, Mahpoz N M, Abdullah N, *et al.* Feasibility study of CAU-1 deposited on alumina hollow fiber for desalination applications[J]. *Sep Purif Technol*, 2019, 217: 247-257.
- [21] Liu G, Guo Y, Chen C, *et al.* Eliminating lattice defects in metal organic framework molecular-sieving membranes[J]. *Nat Mater*, 2023, 22(6): 769-776.
- [22] Ahmadijokani F, Molavi H, Rezakazemi M, *et al.* UiO-66 metal organic frameworks in water treatment: A critical review [J]. *Prog Mater Sci*, 2022, 125: 100904.

Preparation of ceramic-based MOF membranes for forward osmosis desalination

WANG Ziyu¹, SUN Kuo¹, DONG Yingchao^{1,2}

(1. School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. College of Life and Environmental Science, Wenzhou University, Wenzhou 325035, China)

Abstract: The strategic development of innovative forward osmosis membranes holds paramount significance in advancing membrane separation technology, addressing water resource and environmental challenges, and enhancing the efficiency and sustainability of separation processes. In this study, ceramic-supported Zr-fum-MOF crystal seeds were prepared using the hot dip-coating seeding method, with ceramic membranes as the substrates for secondary growth. The subsequent examination focused on evaluating the desalination performance of the ceramic-based Zr-fum-MOF-0.1% membrane in forward osmosis, with a specific emphasis on water-salt separation under diverse operational conditions. Results indicate that the hot dip coating technique effectively facilitated the uniform deposition of MOF crystal seeds on the ceramic membrane's surface. Notably, by employing a 0.1% mass fraction of crystal seed liquid and conducting three dip coating iterations, the secondary growth process yielded polycrystalline membranes characterized by a well inter-grown membrane structure with uniform thickness. In the context of forward osmosis desalination tests, employing deionized water as the feed solution and a draw solution comprising 2 mol/L sodium chloride, the ceramic-based Zr-fum-MOF membranes demonstrated a noteworthy water flux exceeding 9.86 L/(m² · h). Simultaneously, these membranes exhibited a low specific salt flux (0.43 g/L). Its application to real seawater desalination also showed good operational and structural stability. The findings underscore the potential of the ceramic-based Zr-fum-MOF membranes, synthesized in this study, for application in forward osmosis desalination, thereby contributing valuable insights and prospects to membrane desalination process.

Key words: water treatment; desalination; ceramic membrane; metal-organic framework membrane; forward osmosis

欢迎订阅 2025 年《膜科学与技术》杂志(双月刊)

CN 10-1905/TB ISSN 1007-8924

《膜科学与技术》创刊于 1981 年,是膜技术领域专业性科技期刊,内容涵盖基础研究和应用研究,报道国内外膜科学与技术最新研究成果,尤其涉及膜材料在水质安全、水资源保护、新能源开发、医疗与健康过程的应用,以及在石油、化工、冶金、医药、食品、环保及生物制品提纯等领域的应用成果及产业化情况,反映该学科的发展趋势及最新科技信息。

《膜科学与技术》入选北京大学《中文核心期刊要目总览》、《中国科学引文数据库》(CSCD)核心期刊目录、RCCSE 中国核心学术期刊(A)、《中国科技核心期刊(中国科技论文统计源期刊)》,入选首版《化工领域高质量科技期刊分级目录》T2 期刊,被美国化学文摘社 CAS、日本 JST、《中国学术期刊(光盘版)》(CNKI)、万方数据库、维普数据库及《世界期刊影响力指数(WJCI)报告》等收录。

2022 年在西部科技期刊联盟“西牛计划”项目评选中,《膜科学与技术》被评为“优秀中文科技期刊”,2023 年入选全国石油和化工期刊百强榜,学术期刊 60 强排行榜。欢迎从事膜与水处理行业的科研、教学及工程技术人员投稿和订阅。可通过全国各地邮局或登录《膜科学与技术》网站、公众号进行订阅。

邮发代号:54-40

国内定价:30 元/本,全年 180 元(共 6 期)

地址:北京市朝阳区北三环东路 19 号蓝星大厦 612 室(100029)

订阅电话:010-64426130

E-mail:mkxyjs@163.com

网址: <http://www.mkxyjs.com>

微信公众号二维码:

