

# مروری بر مطالعه و بررسی کاربرد چارچوب های آلی – فلزی نانوساختار به

## عنوان غشاء در نمک زدایی از آب دریا

یوسفعلی قربانی<sup>1و2\*</sup>، سید مهدی قریشی<sup>1</sup>، میلاد غنی<sup>3</sup>

<sup>1</sup> استاد دانشگاه کاشان، دانشکده شیمی، گروه شیمی تجزیه

<sup>1</sup> دانشجوی دکترای دانشگاه کاشان، دانشکده شیمی، گروه شیمی تجزیه

<sup>2</sup> پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده توسعه فناوری های کاتالیست

<sup>3</sup> استاد دانشگاه مازندران، دانشکده شیمی، گروه شیمی تجزیه

چکیده :

با توجه به افزایش جمعیت و در نتیجه افزایش فعالیت های اقتصادی در جهان، تقاضای مصرف آب به طور چشمگیری افزایش یافته است. آب های دریا دو سوم سطح زمین را پوشش می دهند، بنابراین استفاده از این منابع برای تامین آب آشامیدنی منطقی بوده و می تواند یک مولفه مهم برای حل مشکل کمبود آب باشد. علاوه بر این، فن آوری های موجود برای تصفیه آب، برای برآورده شدن نیازهای خاصی از کیفیت آب وجود دارد، بنابراین استفاده مجدد از آب مصرف شده برای رفع مسئله کمبود آب می تواند مورد بررسی های بیشتر قرار گیرد.

در سال های اخیر چارچوب های آلی فلزی به علت شیمی جالب و کاربردهای بالقوه آنها مورد توجه فراوانی قرار گرفته است. در علم جداسازی، محققان چارچوب های آلی – فلزی را به طور گسترده ای برای جداسازی گازها و تصفیه آب مورد بررسی قرار داده اند. در این مقاله، هدف بر آن است تا امکان استفاده از چارچوب های آلی – فلزی برای نمک زدایی غشایی را مورد بررسی قرار گیرد. لذا، پس از معرفی مختصر چارچوب های آلی – فلزی، روش های متعددی برای تهیه غشاهای چارچوب های آلی – فلزی، تکنیک های شیرین سازی آب و روش های کاربرد چارچوب های آلی – فلزی و در نهایت غشاهای چارچوب های آلی – فلزی برای کاربردهای مختلف آب مانند آب شیرین کن، نانو فیلترینگ، اولترافیلتراسیون و میکروفیلتراسیون مورد بررسی قرار می گیرد. استفاده از چارچوب های آلی – فلزی به عنوان غشاء در تصفیه آب، در مقایسه با کاربردهای دیگر مثل جداسازی گازها، هنوز در مرحله ابتدایی خود هستند.

**کلید واژه ها :** چارچوب های آلی – فلزی، غشاء، نمک زدایی، آب دریا

\*Email Address: [ghorbaniy@ripi.ir](mailto:ghorbaniy@ripi.ir) , Tel.: 021-48255366

قبل از سال 1800 میلادی، منابع آب برای استفاده انسان ها و اکوسیستم ها به اندازه کافی وجود داشت. افزایش بهداشت عمومی جامعه، مواد غذایی، تغذیه و غیره منجر به افزایش سریع جمعیت و در نتیجه بشر به آب بیشتر نیاز پیدا کرد. تغییرات آب و هوایی هم یکی دیگر از عواملی است که به طور قابل توجهی باعث تغییر منابع آب در جهان می شود. در سال 1900، تنها 2 درصد جمعیت جهان کمبود آب داشتند، این مقدار تا سال 1960 به 9 درصد و در سال 2005 به 35 درصد افزایش یافت. جمعیت انسانی چهار برابر بیشتر از تغییرات آب و هوایی در کمبود آب تاثیرگذار است [1]. اخیرا در ایالات متحده آمریکا، خشکسالی شدیدی در سالهای 2012 و 2014 به ترتیب در میدوست<sup>1</sup> و کالیفرنیا رخ داده است. مصرف آب جمعیت جهان، روز به روز در حال افزایش است و خطر خشکسالی در سراسر جهان نگران کننده است، امروزه آب در سیاست های یک حکومت نقش بزرگی را بازی می کند؛ در دهه های آینده ممکن است رقابت بین کشورها برای کنترل منابع آب و استفاده از آن به عنوان کالاهای تجاری رخ دهد. به این ترتیب، حل این مشکل بزرگ برای دولت ها، دانشمندان و صنایع، بسیار مهم است.

نمک زدایی، فناوری جداسازی نمک از آب برای تولید آب آشامیدنی است، این یکی از راه حل های عمده و مهم برای رفع کمبود آب است [2]. تصفیه آب دریا برای آشامیدن یک عزم جدی می طلبد، فناوری های غشایی می تواند مسئله کمبود آب را تا حدودی مرتفع سازد، بنابراین هدف بسیاری از پژوهشگران و صنایع، توسعه غشاهای پیشرفته می باشد. غشاء حالت پیشرفته برای اسمز معکوس، غشای کامپوزیت فیلم نازک<sup>2</sup> است که در اوایل دهه 1980 میلادی با پلیمریزاسیون بین فازهای ام - فلین دی آمین<sup>3</sup> و تریموسویل کلرید<sup>4</sup> تهیه شد [3]. بعدها، مواد افزودنی برای بهبود مشخصات و خصوصیات غشاء، مثل نانو ذرات برای ساخت غشاهای نانو کامپوزیتی پلیمر نازک<sup>5</sup> استفاده شد. زئولیت ها [4]، سیلیکاها [5]، تیتانیوم اکساید [6] و نانوذرات به واسطه توانایی آنها برای بهبود عملکرد، به طور گسترده ای برای غشاهای استفاده شد. چارچوب های آلی - فلزی<sup>6</sup> گونه ای از مواد تشکیل شده از ساختارهای آلی - معدنی هستند [7]. در حال حاضر این مواد به دلیل خواص منحصر به فرد خود، از قبیل سطح بالا [8]، حجم بالای خلل و فرج [8]، تراکم کم [9]، سایت های جاذب فعال و ساختارهای مختلفی که برای کاربردهای خاص استفاده می کنند، افزایش یافته است [8]. از میان این کاربردها، جداسازی و تصفیه بیشتر مورد بررسی قرار گرفته است، که در آن چارچوب های آلی - فلزی به روش های مختلف به منظور بهبود عملکرد استفاده شدند. به عنوان مثال، چارچوب های آلی - فلزی در جداسازی گاز به طور گسترده ای مورد استفاده قرار گرفته اند، از جمله

<sup>1</sup> Midwest

<sup>2</sup> Thin Film Composite (TFC)

<sup>3</sup> M-PhenyleneDiamine (MPD)

<sup>4</sup> Trimesoyl Chloride (TMC)

<sup>5</sup> Thin Film Nanocomposite

<sup>6</sup> Metal-Organic Frameworks (MOFs)

جاذب ZIF-8<sup>1</sup> برای جداسازی H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> [10] و CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> [11]، H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> [12]، H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> [13] و جاذب CuBTC برای جداسازی H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> [14]، H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> [15]، H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> [16] و NH<sub>2</sub>-MIL-53 از CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> [17] استفاده شده اند.

هرچند استفاده از چارچوب های آلی - فلزی در غشاء، برای جداسازی مایعات و تصفیه آب به اندازه جدایی گاز گزارش نشده است، با این حال، چارچوب های آلی - فلزی برای حذف فلزات سنگین مانند سرب (Pb) و آرسنیک (As) از فازهای آبی استفاده می شود. چارچوب های آلی - فلزی در تصفیه آب به عنوان غشای TFN و غشای ماتریکس مخلوط<sup>2</sup> استفاده می شوند. این بررسی متمرکز بر روش های تهیه غشای چارچوب های آلی - فلزی و کاربرد آنها در تصفیه آب و نمک زدایی است. به طور کلی، چارچوب های آلی - فلزی در مقایسه با افزودنی های دیگر سنتی در غشاها، نتایج بهتری به دست آوردند. تلاش های روزافزونی برای استفاده از این مواد صورت گرفته و پیشرفت های بیشتری در ساخت و بکار گیری آنها به عنوان غشای چارچوب های آلی - فلزی صورت پذیرفته است.

## 2- روش های تهیه غشای چارچوب های آلی - فلزی

### 1-2- غشای نانو کامپوزیت فیلم نازک<sup>3</sup>

غشاهای نانو کامپوزیتی فیلم نازک پلیمری در اغلب موارد از پلیمرها ساخته می شوند. غشای معمولی کامپوزیت نازک پلیمری که در تصفیه آب مورد استفاده قرار می گیرد، پلیمرهای نازکی از پلی ایمید است که حاوی نانوذرات هستند و توسط یک ورق پلاستیکی مانند PSU<sup>4</sup> یا PVDF<sup>5</sup> پشتیبانی می شود، همانطور که در شکل 1 نشان داده شده، غشاء لایه نازک، محصول واکنش محلول آبی ام-فنیلن دی آمین<sup>6</sup> و محلول آلی تری مسوئیل کلراید در یک فرایند پلیمریزاسیون حد واسط است. لایه تولید شده PA چند صد نانومتر ضخامت دارد، بنابراین واکنش پلیمریزاسیون حد واسط معمولاً بر روی یک لایه محافظ مقاوم صورت می گیرد. نانوذرات چارچوب های آلی - فلزی در داخل غشا به عنوان افزودنی برای افزایش عملکرد غشا تزریق می شوند. نانوذرات چارچوب های آلی - فلزی MIL-101<sup>7</sup> به داخل غشاء پلی آمید ترمسوئیل کلراید - هگزان افزوده، با محلول آبی MPD واکنش داده و فیلم ساخته می شود.

<sup>1</sup> Zeolites Imidazole frameworks- 8

<sup>2</sup> Mixed Matrix Membrane (MMM)

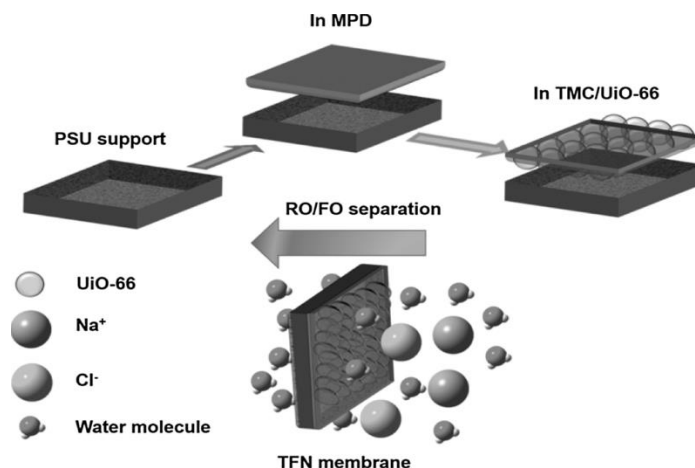
<sup>3</sup> thin film nanocomposite (TFN)

<sup>4</sup> Polymer Supported Unit (PSU)

<sup>5</sup> PolyVinylidene Fluoride

<sup>6</sup> M-Phenylenediamine (MPD)

<sup>7</sup> Material Institute Lavoisier



شکل 1: تهیه غشای نانوکامپوزیت فیلم نازک (TFN)

در مطالعه آنها، علاوه بر نانوذرات  $\text{MIL-101 (Cr)}$ <sup>1</sup> به مقایسه TMC و MPD نیز پرداخته شده است، که اضافه کردن نانوذرات به محلول TMC، نتایج بهتری نسبت به MPD حاصل می شود. این به دلیل مقاومت تولید شده توسط نانوذرات برای انتقال مولکول MPD نسبت داده می شود. ما و همکارانش [18]، نانوذرات  $\text{UiO-66}$ <sup>2</sup> نشانده شده بر روی ترمسوئیل کلراید - هگزان را برای غشاهای TFN مورد استفاده قرار دادند تا در نمک زدایی اسمز رو به جلو<sup>3</sup> استفاده نمایند. حضور UiO-66 موجب انتشار MPD به فاز آلی می شود. به غیر از تصفیه آب، سرباس و همکاران [19]  $\text{ZIF-8}$ ،  $\text{MIL-53 (Al)}$ ،  $\text{NH}_2\text{-MIL-53 (Al)}$  و  $\text{MIL-101 (Cr) NP}$  را به لایه پلی آمید در محلول TMC تزریق نمودند که در جداسازی الیگومرهای استایرن (PS) از متانول و تتراهیدروفوران استفاده گردید. نتایج نشان داد که  $\text{MIL-101 (Cr)}$  به دلیل اندازه حفرات بزرگتر (3/4 نانومتر) عملکرد بهتری داشته است. این مطالعات نشان می دهد که اضافه کردن نانوذرات چارچوب های آلی-فلزی به محلول های پلیمریزاسیون حدواسط، می تواند به راحتی قابل اجرا باشد.

## 2-2 - غشای ماتریکس مخلوط<sup>4</sup>

تلاش های زیادی برای توسعه غشای ماتریکس مخلوط ها برای جداسازی گاز انجام شده است. آدامز و همکارانش، مس را بر پایه چارچوب آلی - فلزی (CuTPA) در غشای پلی وینیل استات (PVAc) استفاده نمودند. نانوذرات به نسبت وزنی 1/9 و با استفاده از اولتراسونیک سه بار در مدت زمان 60 ثانیه (با فاصله زمانی 30 ثانیه برای خنک شدن) در تولوئن معلق شدند. مقدار 10٪ از محلول PVAc-toluene، برای بهبود پراکندگی، افزوده شد. سپس برای رسیدن به غلظت مورد نظر، 15٪، CuTPA-PVAc به حجم رسانده شد. مخلوط به مدت سه روز پیرسازی و سپس برای حذف حباب ها از سیستم خلاء استفاده گردید. غشاء تشکیل شده در دمای 130 درجه سلسیوس به مدت 36 ساعت

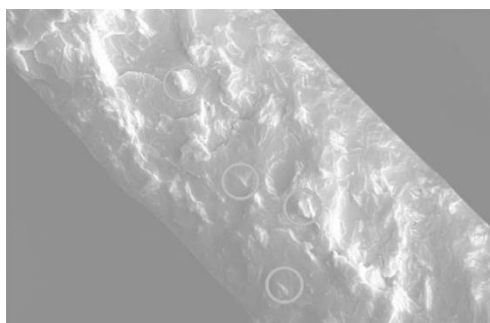
<sup>1</sup> chromium(III) terephthalate

<sup>2</sup> Universitetet i Oslo

<sup>3</sup> Forward Osmosis (FO)

<sup>4</sup> Mix Matrix Membrane (MMM)

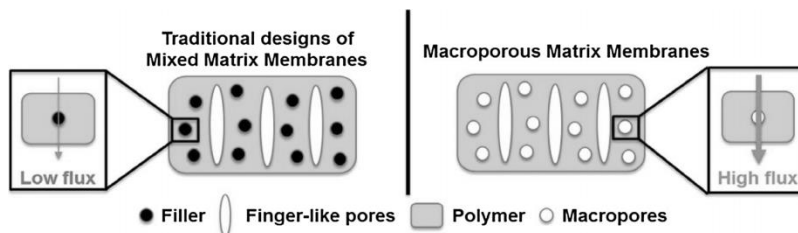
در آون خلاء خشک شد. شکل 2 یک برش عرضی از غشای تهیه شده را نشان می دهد، که در آن ذرات چارچوب های آلی - فلزی مشخص می باشند. در تصفیه آب، غشای ماتریس مخلوط برای نانو فیلترینگ کاتیونهای چند ظرفیتی استفاده می شود. غشاء از NH<sub>2</sub>-MIL-101 (Al) و NH<sub>2</sub>-MIL-101 (Cr) - کیتوسان ساخته شده و بستر آن PSU می باشد. بستر ورقه غشایی توسط فاز معکوس 15% PSU/DMF تا 150 میکرومتر ضخامت پوشیده شد. غشای چارچوب آلی - فلزی - کیتوسان با حل کردن پودر کیتوسان در اسید استیک 2% وزنی تهیه و ذرات چارچوب آلی - فلزی به نسبت های 0، 5، 10، 15، و 20% به تدریج به کیتوسان اضافه و به مدت 24 ساعت همزده و سپس محلول روی لایه با ضخامت 100 میکرومتری قرار گرفته و برای مدت چند روز در دمای اتاق خشک گردید و سپس در دمای 60 درجه سانتیگراد به مدت 2 ساعت خشک شد. غشاهای آماده شده در محلول 0/5 مولار سود به مدت 30 دقیقه در اسید استیک به منظور خنثی سازی، غوطه ور شدند.



شکل 2: تصویر SEM برش عرضی 15% CuTBA-PVAc

### 3-2 - غشای ماتریس مخلوط متخلل

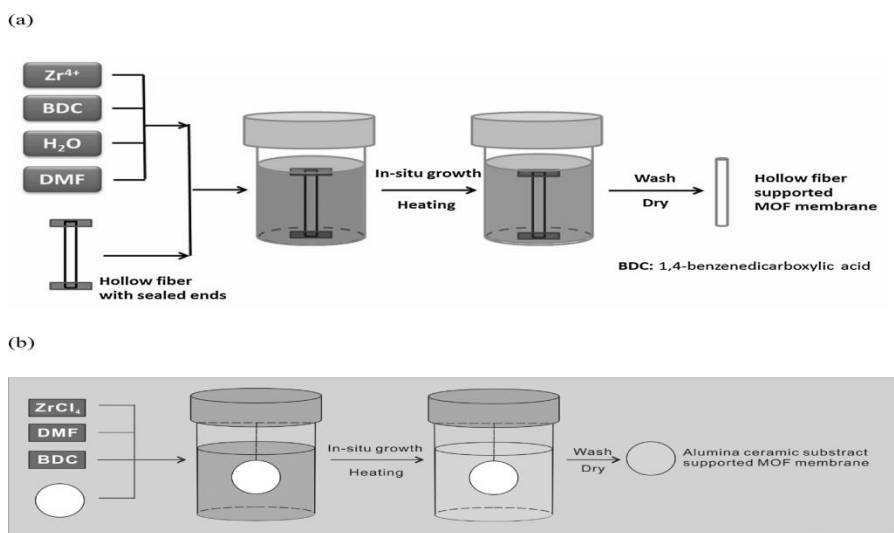
در این بخش هدف اینست که ذرات چارچوب های آلی - فلزی قابل حل در آب که در داخل غشاء وجود دارند، با غوطه ور کردن کل ساختار در آب، به راحتی حل می شود و در داخل ساختار حفراتی را ایجاد می کند که در نتیجه حلال به راحتی می تواند انتقال یابد. لی و همکارانش چارچوبهای آلی - فلزی F300، A100 و C300 را به عنوان مواد افزودنی محلول در حلال آلی به پلی اکریلونیتریل (PAN) تزریق کردند. این فرایند، همانطور که در شکل 3 نشان داده شده است، در پراکنده کردن یک درصد ذرات MOF در DMF تحت اشعه ماوراء بنفش به مدت یک ساعت و افزایش نسبت پلیمر تا 8 درصد و 2 درصد کلرید لیتیوم، تاثیر دارد. این محلول برای مدت 24 ساعت در دمای 60 درجه قرار گرفته و پس از خنک شدن، محلول حاصل در یک صفحه شیشه ای به ضخامت 150 میلی متر قرار داده شد و سپس غشاهای آماده شده شسته و در آب DI ذخیره شدند.



شکل 3: تهیه غشای ماتریکس متخلخل

#### 4-2- غشای چارچوب های آلی - فلزی تهیه شده به روش سولوترمال

تهیه غشای UiO-66 با بستر آلومینای فیبر توخالی، همانند روش فوق توسط لیو و همکارانش گزارش شده است. به طور خلاصه نسبت های مولی 1:1:1:500  $Zr^{4+} / BDC / HO / DMF$  به ترتیب با هم مخلوط و به درون اتوکلاو از جنس فولاد ضد زنگ منتقل شدند. سیلندرهای آلومینای متخلخل، با قطر خارجی 2/1 میلیمتر و 60 میلیمتر طول، در داخل اتوکلاو کاملاً بسته قرار داده شد و سپس به مدت 3 روز در دمای 120 درجه سانتیگراد قرار گرفت. پس از خنک کردن، یک لایه UiO-66 بر روی آلومینا وجود داشت که توسط اتانول شستشو داده شد سپس در خلاء و دمای 25 درجه سانتیگراد خشک گردید. شکل 4 روش آماده سازی این غشاء را نشان می دهد. به همین ترتیب، زو و چانگ [42] غشای آب گریز را بر روی بستر آلومینا برای نمک زدایی به روش تقطیر غشاء<sup>1</sup> تهیه کردند. آماده سازی در سه مرحله انجام شد؛ ابتدا لوله های آلومینا در یک اتوکلاو فولاد ضد زنگ با 2 میلی لیتر از محلول آبی 2-آمینوترفتالیک اسید و اسید استیک 1 درصد نسبت به هر کدام و به مدت 3 روز در دمای 120 درجه سانتی گراد حرارت داده شد.



شکل 4: تهیه غشای UiO-66 با روش سولوترمال روی (a) لوله های آلومینا و (b) صفحات آلومینا

لوله ها با اتانول شستشو و در دمای 60 درجه سانتیگراد به مدت یک شب خشک شدند. سپس لوله های تهیه شده در محلول 1/2؛ 2 - آمینوترفتالیک اسید و یک درصد نترات آلومینیوم یا استیل استات آلومینیوم خیسانده شدند تا غشای چارچوب های آلی - فلزی (NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) در دمای 80 درجه سانتیگراد رشد نمایند. سپس لوله ها با اتانول شستشو و در دمای 60 درجه سانتیگراد خشک شدند. غشاهای تهیه شده در 5 درصد محلول پرفلوئوروآکتانویل<sup>1</sup> کلراید/تتراهیدروفوران به مدت 5 ساعت در دمای اتاق قرار داده و مجدداً با اتانول چند بار شسته شدند.

او و همکارانش از دیسک های آلومینا (قطر 3/0 سانتیمتر و 0/1 سانتیمتر) به عنوان بستر برای تشکیل غشای UiO-66 استفاده کردند که برای حذف فلوراید از آب استفاده شد. دیسک های آلومینا در اتوکلاو فولاد ضد زنگ قرار داده شده و با مواد شیمیایی موجود در آن به مدت 3 روز در دمای 120 درجه سانتیگراد قرار گرفتند. سپس غشاها با اتانول شسته شدند و به مدت 1 شب تحت خلاء در دمای اتاق خشک شدند. شکل 4 روش تهیه را نشان می دهد.

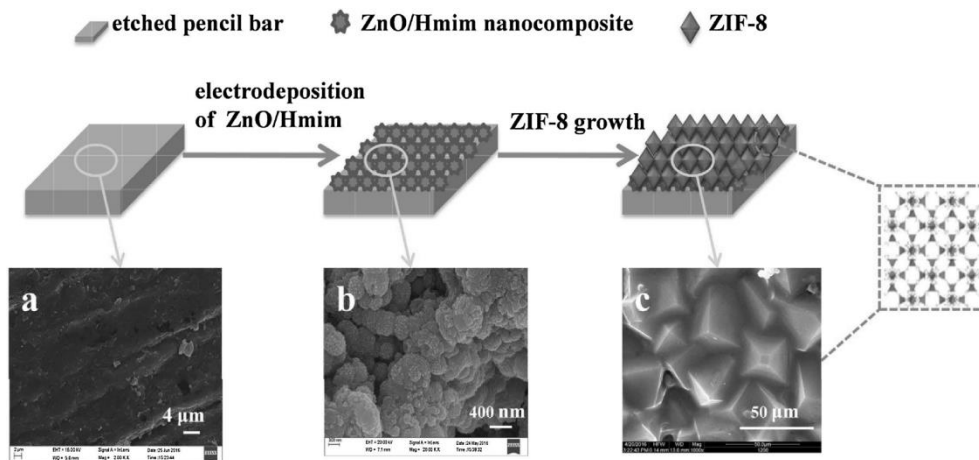
## 5-2- غشای چارچوب های آلی - فلزی تهیه شده بروش رسوب الکتروشیمی<sup>2</sup>

وو و همکارانش [20] روش های الکترواستاتیک و سولوترومال را برای تهیه غشاهای ZIF-8 که در جذب داروهای اسیدی مورد استفاده قرار می گیرند را با هم ترکیب کردند که در شکل 5 نشان داده شده است. ذرات ZnO / Hmim<sup>3</sup> در یک محلول آبی سولفات روی، کلرید پتاسیم، اسید بوریک و Hmim به مدت 15 دقیقه در دمای 30 درجه سانتی گراد و ولتاژ 1/2- ولت به روش رسوب الکتروشیمیایی بر روی میله ای از جنس سدیم هیدروکسید رسوب داده شد. نوار پوشش داده شده با آب مقطر دیونیزه شسته شد و به مدت یک شبانه روز در دمای 60-80 درجه سانتیگراد خشک شد. دوم، میله های ZnO / Hmim پوشش داده شده در یک اتوکلاو فولاد ضد زنگ با 0/181 گرم کلرید روی و 0/164 گرم Hmim، 0/09 گرم سدیم فرمات و فرمیت سدیم و 10 میلی لیتر متانول قرار داده و به مدت یک روز در دمای 85 درجه سانتیگراد قرار گرفتند. پس از شستشو با متانول برای حذف موادی که واکنش نداده اند، غشاهای خشک شده در یک شب در دمای 60 درجه خشک شدند. مرحله رسوب الکتروشیمیایی برای ساخت یک لایه چسب برای تولید یک غشاء چارچوب های آلی - فلزی یکنواخت و به شکل شفاف استفاده شد.

<sup>1</sup> perfluorooctanoyl

<sup>2</sup> MOF membranes prepared by electrodeposition method

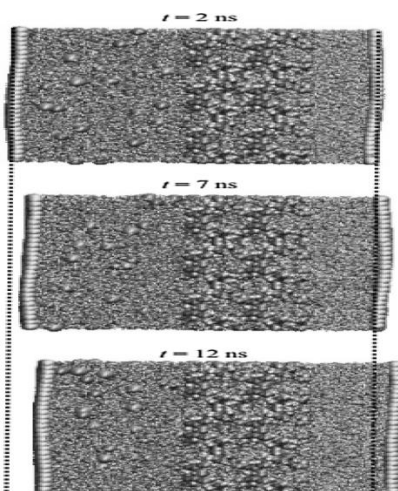
<sup>3</sup> 2-Methylimidazole



شکل 5: غشای MOFs تهیه شده به روش رسوب الکتروشیمیایی

## 6-2- لایه غشایی چارچوبهای آلی - فلزی

هو و همکاران یک مطالعه مشابهی را از لایه ZIF-8 به عنوان غشای نمک زدایی گزارش نمودند. جداسازی به اندازه حفرات چارچوبهای آلی - فلزی وابسته است، که به مولکولهای آب اجازه انتقال داده می شود اما یون های نمکی را منتقل نمی کند. سیستم در نظر گرفته شده شامل دو صفحه گرافن است که قادر به تغییر است. یک محلول نمکی در یک طرف قرار داده شد و طرف دیگر آب خالص تولید شد. با اعمال فشار، صفحات حرکت می کنند، یکی به صورت آب شور به سمت غشا منتقل شد و دیگری به سمت خارج حرکت کرد. آب از محلول نمک به طرف آب خالص برای تولید آب آشامیدنی می رود. گوپتا و همکارانش از همین ایده استفاده کردند و غشای چارچوبهای آلی - فلزی، ZIF-25، -71، -93، -96 و -97 با نتایج جالبی مورد آزمایش قرار گرفتند. شکل 6 نتایج شبیه سازی شده تحت فشار 90 مگاپاسکال نشان داده شده است، که Zn: ZIF-8 در قرمز است؛ C سیاه، N آبی، گرافن، زرد، سفید، Cl-1 نارنجی، آبی، H آب، سفید، اکسیژن آب قرمز مایل به زرد (طرف شور)، سبز ((طرف آب خالص)).

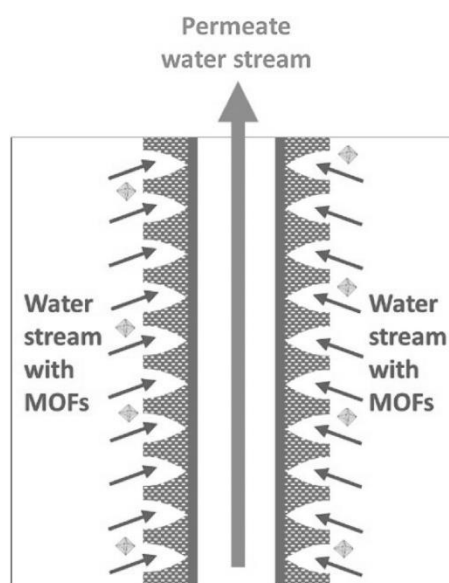




شکل 6: سیستم غشای ZIF-8 برای نمک زدایی

### 7-2- غشای چارچوبهای آلی - فلزی تهیه شده بوسیله فیلتراسیون در خلاء

وانگ و همکارانش [48] نانوذرات UiO-66 را با حرارت دادن نسبت های 1:1:160:870 مول به ترتیب از ترکیبات Zr: BDC: AC: DMF در 120 درجه سانتیگراد به مدت 24 ساعت در اتوکلاو ضدزنگ تهیه کردند. سپس 0/5 گرم از نانوذرات در حضور لوله های فیبر آلومینای توخالی در یک لیتر آب توزیع شدند. با استفاده از خلاء در لوله آلومینا، ذرات چارچوبهای آلی - فلزی از مایع محیط غشایی به سمت حفره داخلی وارد شده و داخل پوسته گیر می کنند. غشاء در دمای اتاق خشک شد و سپس برای حذف آرسنیک از آب بکار می رود (شکل 7).



شکل 7: تهیه غشای MOF بروش خلاء

### 3- کاربرد چارچوبهای آلی - فلزی برای نمک زدایی

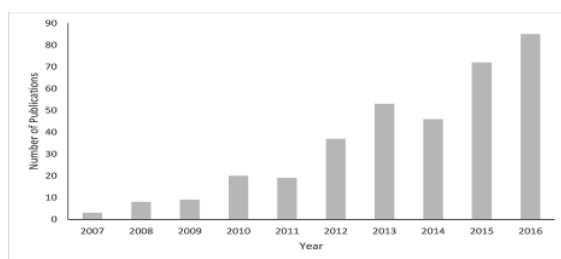
نمک زدایی فرآیند حذف یونهای فلزی و غیرفلزی از یک منبع شور برای تولید آب آشامیدنی یا آب خالص برای استفاده صنعتی است. در این بخش، ما برخی از تکنیک های آن را مورد بحث و بررسی قرار خواهیم داد.

#### 1-3- یون زدایی خازنی<sup>1</sup>

در دهه گذشته، توجه بیشتری به یون زدایی خازنی به عنوان یک روش جایگزین برای تصفیه آب شده است. همانطور که در شکل 8 نشان داده شده است، تعدادی از نشریات در ده سال گذشته به این موضوع پرداخته اند. این تکنولوژی بر پایه ی جذب الکتریسیته یونی است که در آن دو الکترود شارژ شده برای جدا کردن یون ها براساس

<sup>1</sup> capacitive deionization

بارشان استفاده می شود. الکتروود متخلخل است و احتمالاً از اشکال مختلف کربن (گرافن، کربن فعال و نانولوله ها) ساخته شده است.



شکل 8: تعداد مقالات چاپ شده در زمینه روش یون زدایی خازنی استفاده شده در نمک زدایی

تلاش برای بهینه سازی ساختار سیستم CDI، معماری سلولی، شرایط عملیات، و ایجاد اجزای ترکیبی با مواد و سیستم های دیگر، به طور مستمر ادامه می یابد. وانگ و همکارانش [21] چارچوب های آلنی - فلزی بر پایه روی را کربونیزه کردند؛ به علت پایداری حرارتی بالای فلز روی، پیشروهای خوبی برای تولید مواد متخلخل با سطح بالا و عملکرد خوبی را با استفاده از الکترودهای CDI بدست آوردند. لیگاندهای آلنی مختلفی نظیر 2- متیل ایمیدازول، بنزن دی کربوکسیلات و فومارات به ترتیب با Zn برای آماده سازی چارچوب های آلنی - فلزی از قبیل RT-MOF-5، ZIF-8 و Zn-Fumarate که به صورت مستقیم در 1000 درجه سانتیگراد کربونیزه شد استفاده شدند. در بین مواد کربن دار آماده شده، فومارات دارای بالاترین سطح ( $2060 \text{ m}^2 / \text{g}$ ) و حجم حفره ( $2/96 \text{ cm}^3 / \text{g}$ ) می باشد و دارای مزو حفره است. مزو حفره ها انتقال جرم و محلول را با کاهش مسیر نفوذ یون افزایش می دهند. مشخص شد که با افزایش نسبت Zn/C، سطح افزایش می یابد، که ممکن است به شکستن چارچوب های آلنی - فلزی و تبخیر Zn نسبت داده شود. همچنین، کربن فومارات دارای تراکم جریان بالایی است. خواص جالب Zn-Fumarate با آنچه که زای و همکارانش گزارش داده بودند، مطابقت دارد، که در آن مواد به عنوان میزبان در باتری های Li-S مورد استفاده قرار گرفتند.

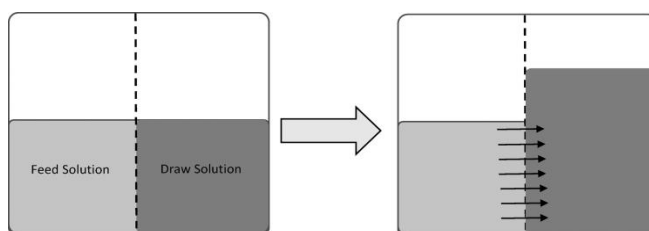
## 2-3 - اسمز رو به جلو<sup>1</sup>

اسمز رو به جلو برای نمک زدایی مورد استفاده قرار می گیرد، زمانیکه همراه با محلول های مناسب باشد. همچنین به شیوه های دیگری در تصفیه آب و صنایع غذایی می تواند استفاده شود. این روش در دهه های گذشته توجه زیادی را به خود جلب کرده است [22]. این فرایند به طور خلاصه در شکل 9 نشان داده شده است، در جایی استفاده می شود که آب نمک، آب دریا یا آب شور مطرح باشد. در این مورد آب دریا یا آب شور در مخزن قرار داده می شود، اما با یک غشای نیمه تراوا از مخزن بعدی جدا می شود. محلول مرسوم دارای پتانسیل شیمیایی پایین

<sup>1</sup> Forward Osmosis

تر است، بنابر این آب موجود در نمک از طریق غشاء انتقال می یابد تا زمانی که پتانسیل شیمیایی دو طرف برابر شود. پس از آنکه، آب از محلول نمک جدا شد، با استفاده از حرارت ملایم یا تقطیر غشایی محلول برای استفاده مجدد به سیستم برگشت داده می شود. لی و همکارانش [23] از F300، A100 و C300 استفاده کردند تا چارچوب های آلی - فلزی بر پایه آهن، آلومینیوم و مس را به عنوان فیلتر هایی برای ایجاد غشاهای ماتریس متخلخل تولید نمایند. پلاریزاسیون غلظت داخلی<sup>1</sup> که به دلیل گرادیان غلظتی محلول بین لایه فعال غشاء و داخل محلول اتفاق می افتد کنترل می شود و انتقال جرم افزایش می یابد. نتایج نشان داد که C300 دارای بیشترین میزان حل شدن (96٪) در مقایسه با دیگران در آب می باشد، که به پایین بودن انرژی کمپلکس پیوند Cu-O (133/9 کیلو ژول بر مول) بر می گردد [57]، 133.9 kJ/mol کمک می کرد. بنابراین، غشاء حاوی نقاط خالی C300 دارای تخلخل و آب دوستی بالا می باشد که منجر به افزایش جریان آب می شود.

ذرات UiO-66 به عنوان فیلترهای آب دوست در غشاهای TFN مورد استفاده در نمک زدایی اسمز رو به جلو، استفاده می شود، بررسی ها نشان داد که با افزایش مقدار نانوذرات بارگذاری شده، ضخامت غشا افزایش می یابد، در حالی که زاویه تماس کاهش می یابد. در بارگیری 0/1 درصد نانوذرات، جریان آب از 2/19 به 3/33 LMH/bar، به دلیل زیاد شدن آب دوستی سطح غشاء افزایش می یابد، اگر چه، عبور نمک تقریباً در همان سطح حفظ شده است. نسبت بارگیری بالای نانوذرات مقدار شار آب را کاهش می دهد، که این به دلیل ضخامت لایه پلی آمید می باشد و باعث افزایش مقاومت در برابر نفوذ می شود.



شکل 9: اسمز رو به جلو

همچنین عبور مقدار نمک ثابت می ماند که به دلیل اندازه کوچک منافذ UiO-66 است که اجازه عبور یون های نمک هیدراته شده سدیم ( $\text{Na}^+$ ) و کلر ( $\text{Cl}^-$ ) را از داخل غشاء نمی دهد، نتیجه مشابه در مطالعه دیگر نیز گزارش شده است.

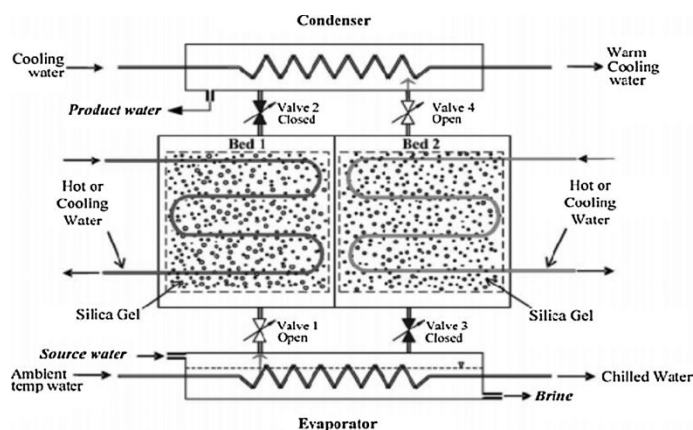
### 3-3- نمک زدایی جذبی<sup>2</sup>

در سال 2005، نگ و همکارانش یک فرآیند جدیدی از نمک زدایی را ثبت کرد که یک تکنولوژی با انرژی کمتر بود. سیستم نمک زدایی شامل دو حلقه است، یکی بر اساس تبخیر-جذب و دیگری بر اساس عملیات تراکم -

<sup>1</sup> internal concentration polarization

<sup>2</sup> Adsorption Desalination (AD)

واجذب انجام می شود. این دو حلقه به دو یا چند بستر که مواد جاذبی از قبیل سیلیکاژل دارند متصل می شوند. آب خوراکی به واحد تبخیرکننده وارد می شود، این واحد در فشار کم کار می کند، بنابراین آب به سمت بستر جذبی تبخیر می شود. هر بستر یک مبدل حرارتی دارد که در آن آب به داخل آن پمپ می شود و ذرات جاذب در داخل آن قرار می گیرند. زمانیکه که بخار از بخارکننده بر می خیزد آب سرد از طریق سیم پیچ عبور می کند، بنابراین بخار در جاذب ها (حالت جذب) جمع می شود. بعد از مدتی، آب گرم از طریق سیم پیچ پمپ می شود تا آب جذب شده در بستر را تبخیر کند و یک کندانسور برای کندانس کردن بخار بکار می رود و سپس آب آشامیدنی جمع آوری می شود. شکل 10 روند فرایند نمک زدایی جذب بوسیله دو بستر را نشان می دهد که در آن بسترها به طور متناوب کار می کنند.



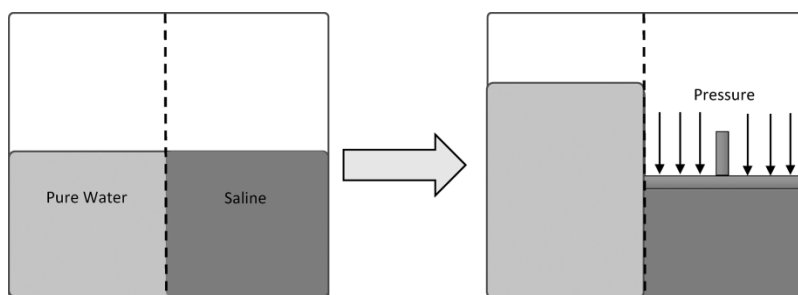
شکل 10: دیاگرام سیستم جذبی با دو بستر

السايد و همکارانش [24] از مواد CPO-27 (Ni)، MIL-101 (Cr) و ذرات چارچوبهای آلی - فلزی فومارات آلومینیوم به عنوان مواد جاذب برای بستر در پروسه نمکزدایی جذبی استفاده کردند. بدلیل اینکه چارچوبهای آلی - فلزی دارای ویژگی های استثنایی از قبیل سطح بالا و حجم منافذ بالایی هستند، چارچوبهای آلی - فلزی ذکر شده در فوق محدودیت ظرفیت سیلیکاژل برای جذب آب را برطرف می کنند.

ظرفیت این جاذب ها  $0.47 \text{ g H}_2\text{O/g ads}$ ،  $0.53 \text{ g H}_2\text{O/g ads}$  گرم و برای CPO-27 (Ni)، آلومینیوم فومارات و MIL-101(Cr) بود. همان گروه تحقیقاتی در مطالعه دیگری گزارش کردند که CPO-27 (Ni) مناسب است که در دمای تبخیر 5 درجه سانتیگراد و دمای احیاء بزرگتر و مساوی 90 درجه سانتیگراد اعمال شود، در حالی که دمای مطلوب تبخیر و احیاء بهینه آلومینیوم به ترتیب 20 و 70 درجه سانتیگراد می باشد. در این زمینه، کیم و همکارانش [25]، آنتالپی واجذب و جذب MOF-801 و زئولیت های ( $13X$ ,  $\text{MgY}^{24}$ ) را مورد بررسی قرار دادند که برای استفاده از این مواد افزودنی در AD کمک می کند.

اسمز معکوس روشی در خلاف جهت اسمز به جلو است که در آن فشار بیش از اسمز نمکی اعمال می شود تا آب از طریق یک غشای نیمه تراوا، اما نه یون های نمکی، همانطور که در شکل 11 نشان داده شده است، عبور نماید. این فرآیند تاریخچه نسبتاً طولانی در تصفیه آب دارد و در حال حاضر شایع ترین روش نمک زدایی است. حدود 20,000 نمونه در مقیاس های بزرگ در سراسر جهان وجود دارد و هر روز تعداد آن ها در حال افزایش است. غشاء نقش مهمی در فرایند دارد؛ در نتیجه، تلاش های زیادی برای بهبود عملکرد و خواص فیزیکی شیمیایی آن انجام داده شده است. تا دهه 1980 این غشا بیشتر از استات سلولز ساخته می شد، زمانی که غشای پلی آمید که توسط ورقه های پلیمری پشتیبانی می شدند اختراع شدند و در صنعت به کار برده شد. در حال حاضر نانوذرات مختلفی به عنوان پرکننده های داخل غشاء برای اهداف مختلف از جمله برای افزایش جریان آب استفاده می شوند.

اخیراً ذرات MOFs به عنوان جایگزین برای افزودنی های سنتی در غشای اسمز معکوس استفاده شده اند. کادوم و همکارانش، استفاده از UiO-66 و MIL-125 را به عنوان پرکننده ها در غشاهای TFN بررسی نمودند [64, 65]. نتایج نشان داد که جریان آب با اضافه کردن 0/15 درصد وزنی UiO-66، جریان به اندازه 62/5 الی 74/9  $L/m^2h$  افزایش می یابد و با افزودن 0/3 درصد وزنی از MIL-125، جریان تا 85/0  $L/m^2h$  افزایش می یابد. افزایش جریان آب به طبیعت آب دوستی MOFs مربوط می شود که مولکول های آب را جذب می کند و سطح بالایی که دارند کانال ها را برای انتقال آب فراهم می کنند. زو و همکارانش نانوذرات MIL-101(Cr) را به داخل غشاء TFN تزریق کردند تا نفوذپذیری آن را اصلاح نمایند.



شکل 11: فرآیند اسمز معکوس

نتایج نشان داد که با افزایش مقدار بهینه از نانوذرات (0/05 درصد)، جریان آب تا 44 درصد افزایش می یابد. همچنین مشخص شد که اضافه کردن نانو ذرات MOFs به محلول آلی، نتایج بهتری نسبت به محلول آبی به دست می دهد. که به علت مقاومت تولید شده در برابر مهاجرت MPD نسبت به محلول آلی نسبت داده میشود. نانوذرات به روش سولوترمال تهیه می شوند و دارای اندازه 200 نانومتر بوده و با غشای با ضخامت 100 تا 300 نانومتر سازگار هستند. مساحت سطح بالای نانوذرات MIL-101 (Cr) (3264 مترمربع بر گرم) و ظرفیت جذب آب (1/67 گرم آب بر گرم جاذب) مسیرهای بالقوه ای را برای عبور مولکول های آب فراهم می کند.

مواد زیستی، ارگانیک و غیر معدنی، یکی از مشکلات عمده برای کاربردهای غشای TFN است. پیدا کردن MOFs های مناسب برای نمک زدایی، مطالعه خواص فیزیکی آنها و توسعه روش های مناسب تمیز کردن غشاء می تواند پروژه های مهمی به عنوان تحقیقات آینده باشد. غشای ZIF-8 به عنوان یک جایگزین برای غشای TFN برای اسمز معکوس پیشنهاد شده است [46]. با شبیه سازی مشخص شد که غشاء با ضخامت مشخص به طور کامل جامد بود، یونهای  $Na^+$  و  $Cl^-$  به دلیل اندازه منافذ گزینش پذیر ZIF-8 قادر به نفوذ نیستند. یونهای سدیم می توانند از طریق سطح غشاء که منافذ زیادی دارند نفوذ نمایند. اما در منافذ 74 آنگستروم متوقف می شوند؛ زیرا در این عمق آنها به دهانه های کوچک رسیده، در حالی که  $Cl^-$  به داخل غشاء نمی تواند نفوذ نمایند.

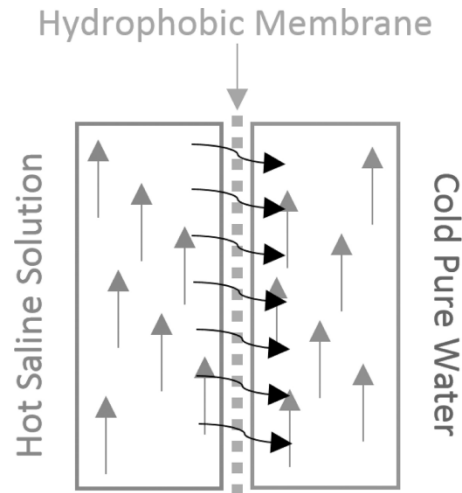
### 5-3- غشای چارچوب های آلی - فلزی

همانطور که در پاراگراف قبل ذکر شده، غشاهای چارچوب های آلی - فلزی ممکن است اساس توسعه غشاهای TFC پیشرفته باشند. لیو و همکارانش یک غشاء فیلم نازک UiO-66 (با ضخامت 2 میکرومتر) را بر روی یک لایه آلومینای فیبر توخالی با استفاده از روش سولووترمال تولید کردند که برای نمک زدایی استفاده شد. نتایج نشان داد که یون های چند ظرفیتی را بهتر جذب می کند و سرعت عبور بالایی دارد. گزینش پذیری UiO-66 بر اساس قطر حفرات آن که تقریباً 6/0 آنگستروم می باشد بزرگتر از قطر مولکول آب (2/76 آنگستروم) است بنابراین مولکول آب براحتی عبور می کند در صورتیکه یون های هیدراته دیگر مثل ( $Na^+ = 7/16$ ,  $Cl^- = 6/64$ ,  $K^+ = 6/62$ ,  $Ca^{2+} = 8/24$ ,  $Mg^{2+} = 8/56$ ,  $Al^{3+} = 9/50$ ) عبور نمی کنند زیرا که مولکول آب کوچکتر است [66]. پایداری بالا در آب اساس کاربردهای نمک زدایی است. بررسی ها نشان داد که اندازه حفرات UiO-66 کمتر از یون های تک ظرفیتی است، بازداری یون های نمک های برای  $Na^+$  و  $K^+$  به ترتیب 47/0 و 45/7 درصد بود.

### 6-3- تقطیر غشایی (MD)<sup>1</sup>

تقطیر غشایی (MD) یک روش نمک زدایی حرارتی است که در آن دو جریان آب، گرم (نمکی) و سرد (آب خالص)، در کنار یکدیگر قرار می گیرند و با یک غشای آب دوست جدا می شوند. تفاوت دما باعث اختلاف فشار جزئی می شود که بخار را از طرف گرم به سمت سرد از طریق غشا هدایت می کند. در اینجا، آب گریزی غشاء یکی از ویژگی های کلیدی برای اجرای فرآیند است، بنابراین غشا مرطوب نمی شود و تنها بخار را به سمت سرد منتقل می کند، همانطور که در شکل 12 نشان داده شده است.

<sup>1</sup> Membrane distillation (MD)



شکل 12: سیستم تبخیر غشایی

زو و چونگ لایه ای از بستر آلومینا را با غشای چارچوب های آلی - فلزی (Al) NH-MIL-53 اصلاح نمودند تا بتوانند آب دریا را توسط MD نمک زدایی کنند. گزینش پذیری این نوع چارچوبهای آلی - فلزی به ساختار آنها بستگی دارد، لایه بستر آلومینیوم در چارچوبهای آلی - فلزی رشد نانو ذرات را امکان پذیر می سازد. علاوه بر این، گروه آمینه با پرفلوئورو اکتانوئیل کلراید<sup>1</sup> واکنش نشان داد که انرژی سطح را کاهش داد و باعث افزایش آبنگریزی می شود. با کنترل نسبت چارچوبهای آلی - فلزی، زبری غشاء را می توان پیش بینی نمود. غشای سنتز شده می تواند برای تقطیر غشای خلاء<sup>2</sup> مورد استفاده قرار گیرد و مقاومت کافی را دارد. که به علت خواص مکانیکی و آب دوستی خوب آن، سخت تر از MD معمولی است. مشخص شد که سطح داخلی لوله آلومینا دارای یک غشاء چارچوبهای آلی - فلزی دارد ولی سطح بیرونی ندارد. کریستال های چارچوبهای آلی - فلزی به دلیل حضور اسید استیک در مواد شیمیایی به داخل آلومینا نفوذ کرده اند. که آلومینیوم از آلومینا به عنوان منبع آلومینیوم برای تشکیل چارچوبهای آلی - فلزی منتشر شده است. همچنین با استفاده از نیترات آلومینیوم به عنوان ماده خام آلومینیوم، بلورهای همگن تر و بهتری نسبت به استیل استونات آلومینیوم به علت بالا بودن حلالیت آن در آب، به دست می آید. در نتیجه، لایه چارچوبهای آلی - فلزی ساخته شده از نیترات آلومینیومی به خوبی همگن و منظم می شود. با این وجود، پس از استفاده از فلوت های آب گریزی، متوجه شدند که غشائی که از نیترات آلومینیوم رشد می کند، دارای نشتی می باشد، زیرا که رشته های ابریشم مانند روی غشاء سختی کمتری دارند. بر عکس غشاهای ساخته شده از آلومینیوم استیل استونات عملکرد بهتری داشته و به ترتیب مقدار جریان آب 6/2 لیتر در مترمربع و درصد حذف نمک به مقدار 99/9 درصد می رسد.

#### 4- انواع غشاهای دیگر چارچوبهای آلی - فلزی برای تصفیه آب

##### 4-1- نانو فیلتراسیون

<sup>1</sup> perfluorooctanoyl chloride

<sup>2</sup> vacuum membrane distillation (VMD)

نانو فیلتراسیون برای حذف یون های چند ظرفیتی مخصوصا یون های با اندازه 50 آنگستروم استفاده می شود. سوری باس و همکارانش نانوذرات ZIF-8 (Al)، MIL-53 (Al)، NH<sub>2</sub>-MIL-53 (Al) و MIL-101 (Cr) در داخل یک غشای TFN و در حلال های آلی (متانول (MeOH) و تتراهیدروفوران (THF)) (MIL-101 (Cr)) پر نمودند. نتایج نشان داد که MIL-101 (Cr) بالاترین افزایش را در جریان دارد. نتایج بهتری که برای غشای MIL-101 حاصل شد به دلایل ذیل می باشد: 1- اندازه منافذ، سطح و جذب آب باعث می شود که انتقال آب داخل غشاء تسهیل یابد 2- برهمکنش های قوی بین ذرات و گروه های عاملی از قبیل کربوکسیلیک ها و آمیدها. با افزایش 0/4 درصد از MIL-101 تراوایی غشاء برای محلول خوراک متانول / PS از مقدار 1/5 الی 3/9 Lm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>bar<sup>-1</sup> و و میزان تراوایی برای THF/PS از 1/7 الی 11/1 Lm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>bar<sup>-1</sup> افزایش نشان می دهد که این افزایش برای THF احتمالا ناشی از ویسکوزیته پایین، ثابت دی الکتریک و آب دوستی است که ممکن است باعث افزایش نفوذ پذیری شود. DMF به دلیل توانایی حذف اجزای PA های استفاده نشده (به خاطر حل شدن راحتتر PA در DMF) شناسایی و استفاده شد. ما و همکارانش [40] NH<sub>2</sub>-MIL-101 (Cr) و (Al) را به غشاء NF کیتوسان-پلیمر برای بهبود عملکرد نمک زدایی اضافه نمودند. غشاء دارای بار مثبت، ترکیبات MgCl<sub>2</sub> و CaCl<sub>2</sub> را به ترتیب 93/0 و 86/5 درصد می تواند حذف کند. در حالی که نمکهای سدیم مثل NaCl و Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> به درستی حذف نمی شوند. دو دلیل برای این رفتار مورد بحث قرار گرفته است، یکی اندازه بزرگتر یونهای هیدراته Mg<sup>2+</sup> و Ca<sup>2+</sup> نسبت به Na<sup>+</sup> است. دوم بار مثبت غشا به علت وجود گروه آمین است، که منجر به حذف بیشتر واکنش نسبت به یونهای دو ظرفیتی نسبت به یون های یک ظرفیتی می شود. از سوی دیگر یون SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> نسبت به کلر کمتر رد می شود، این به دلیل اینست که یون سولفات دو بار منفی دارد در صورتیکه یون کلر دارای یک بار منفی است، به این ترتیب توسط غشای مثبت بیشتر جذب می شود.

غشاء هیبرید پلی سدیم 4- استایرن سولفونات<sup>1</sup> با نانوذرات ZIF-8 و یک بستر آلومینای لوله ای سنتز نمودند تا رنگ آبی متیل را از آب فیلتر نمایند. غشاء اولین بار توسط معرف های اتصال دهنده سیلان به کار گرفته شد تا از طریق واکنش اسیدی- بازی گروه آمینو با گروه اسید سولفونیک پلی سدیم 4- استایرن سولفونات با هم پیوند دهند. رشد ذرات ZIF-8 در پلیمر پلی سدیم 4- استایرن سولفونات توزیع یکدست و یکنواخت را باعث می شود و بوسیله مواد پیشرونده کنترل می شود.

یافته ها نشان داد که با افزایش غلظت نیترات روی، سختی افزایش می یابد. در نتیجه، غشا متراکم تر می شود. همچنین، هنگامی که غشاء تنها بر روی سطح بیرونی تولید شود، زبری آن از 55/9 به 145 نانومتر افزایش یافته و تعداد لایه ها به علت رشد ذرات ZIF-8 دو تا چهار برابر افزایش یافت. عملکرد غشاء بسته به تعداد لایه ها تغییر می کند. مشخص شد که بدنه سرامیکی (بدون پوشش) با جریان آب 30/4 درصد و 866 لیتر در متر مکعب مگاپاسکال باعث حذف رنگ می شود. با پوشش یک لایه غشاء از ZIF-8 / PSS، حذف به 85/3 درصد افزایش یافت و بعد از

<sup>1</sup> Poly (Sodium 4- styreneSulfonate) (PSS)



اینکه هفت لایه پوشش داده شد حذف به 99/4 درصد رسید. با این حال، وقتی پوشش هفت لایه می شود غشاء متراکم تر شده و شار تا 92 L/m<sup>2</sup>h MPa کاهش می یابد. برای تست پایداری عملکرد به مدت 20 ساعت لایه های بهینه پوشش (چهار لایه) غشاء استفاده شد که حذف 97/4 درصد با جریان 230 L/m<sup>2</sup> MPa آب مشاهده شد. همچنین، با افزایش غلظت نترات روی و PSS، حذف افزایش یافت ولی شار آب کاهش پیدا کرد. علاوه بر این، در غلظت های بالاتر از 0/3 درصد PSS، کارآیی جداسازی کاهش پیدا کرد. غلظت بالا ممکن است زنجیره های PSS را کاهش دهد، که منجر به نشت در ذرات ZIF-8 و ترک های کوچک در غشای می شود که اثر منفی روی حذف دارد.

غشای مشابهی بر روی لایه پلی اکریلو نیتریل توسط ژانگ و همکارانش [26] تهیه شد تا رنگ های آبی متیل، قرمز کنگو، اسید فوکسین و متیل اورانژ را از آب جدا نمایند. برهمکنش بین SO<sub>3</sub><sup>-</sup> از PSS و یون Zn<sup>2+</sup> باعث تغییر طبیعت ZIF-8 از آب گریزی تا آب دوستی می شود [68]. برای یک غشاء سه لایه، رنگها به ترتیب آبی متیل < قرمز کنگو < اسید فوسجین < بنفش کریستال < متیل تورانژ حذف می شوند. یک غشای ماتریکس مخلوط چارچوبهای آلی - فلزی در نانو فیلتر تصفیه یونی لیتیوم از یک آب نمک بکار برده شد که پلی استایرن سولفونات (PSSU) به غشاء فیلم HKUST-1 با بستر غشای اکسید آلومینای آندی شده جاسازی شد. انتخاب عالی پلیمر و چارچوبهای آلی - فلزی بیشترین ضریب گزینش پذیری را نشان داد، در حالیکه نسبت جدایی لیتیم از مخلوط های دوتایی آن از Na<sup>+</sup>، K<sup>+</sup> و Mg<sup>2+</sup> به ترتیب 35، 67 و 1815 بود. ساختار، پلیمر و ویژگی های خوب چارچوبهای آلی - فلزی را ترکیب می کند، از این رو، گزینش پذیری بالا، فرآیند ساده تر و غشای اصلاح شده سنتز شد، که در آن PSSU به گروه های سولفونات اضافه گردید تا حرکت یونها را بهینه نماید. ابتدا با تهیه یک فیلم نازک هیدروکسید مس با بار مثبت بالا، که بعداً به HKUST-1 تغییر نام یافت، PSSU به علت بار منفی زیاد پلیمر به آن متصل شد. تفاوت در بار منجر به جذب بالا بین MOF و لایه های پلیمری شد و در جایگزینی سدیم از PSSU نمک سدیم (مواد اولیه PSSU) با یون های مس کمک کرد. بارگذاری مختلف PSSU در فیلم KHUST-1، مشخص شد که 6/7٪، دارای بالاترین جداسازی را برای یون لیتیم باعث می شود که پنج برابر بیشتر از غشای HKUST-1 ساده است، اگر چه سطح و اندازه منافذ، در مقایسه با غشای اصلاح نشده، به ترتیب از 1370 مترمربع بر گرم و 0/67 نانومتر به 1213 مترمربع و 0/62 نانومتر کاهش یافته است. در بارگذاری های بالاتر، ترک تشکیل شده که باعث کاهش گزینش پذیری می شود.

## 2-4 - فیلتراسیون فوق العاده<sup>1</sup>

لی و همکارانش ذرات چارچوب های آلی - فلزی F300، A100 و C300 محلول در آب را به داخل غشای اولترافیلتراسیون وارد نمودند که دکسران را از آب فیلتر نمایند. مزایای استفاده از این چارچوب های آلی - فلزی

<sup>1</sup> UltraFiltration (UF)

ارزان بودن، راحتی حذف بدون استفاده از مواد شیمیایی، سنتز آسان و بدون آلودگی های محیط زیستی می باشند. مشخص شد که  $0/6 \pm 24$  درصد از کل F300 در آب حل نمی شود و در ساختار غشاء باقی می ماند؛ در حالی که مقدار کمتر A100 و C300،  $0/6 \pm 8/4$  و  $0/4 \pm 3/8$  درصد در غشای ماتریکس مخلوط شناسایی شد. در اینجا، غشاهای با چارچوب های آلی - فلزی کمتر نفوذپذیری بالاتری داشتند. نتایج نشان داد که تقریباً حذف یون ها در تمام موارد مشابه است زمانیکه شار آب از  $164 \text{ L} / \text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$  برای غشای ساده و به 182، 230 و  $261 \text{ L} / \text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$  به ترتیب برای غشاهای با F300، A100 و C300 افزایش یافته است. بین و همکارانش [27] نانوذرات چارچوب های آلی - فلزی  $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$  (100 نانومتر) با غشای سرامیکی اولترافیلتراسیون به منظور جذب یون  $\text{Pb (II)}$  از فاضلاب مورد استفاده قرار دادند. نانوذرات توسط روش سولوترمال میکروویو تهیه شد که در آن ذرات تشکیل شده در زمان بسیار کوتاه (3 دقیقه) و سپس در یک غلظت  $0/01$  گرم در لیتر با محلول خوراک حاوی 30 میلیگرم در لیتر نیترات سرب مخلوط شدند. کل مخلوط از طریق غشاهای سرامیکی پمپ شده و بازیافت می شود، در نتیجه چارچوب های آلی - فلزی به غشاء متصل شده و غلظت یون سرب کاهش می یابد. در شرایط فشار غشاء-ترانس (TMP)  $0/15$  مگاپاسکال (TMP)، سرعت جریان - مقطعی<sup>1</sup> (CFV)  $4/0$  متر در ثانیه و دمای 35 درجه سانتیگراد، بالاترین سرعت حذف  $61/4$  درصد بدست آمد.

TMP بالا به معنی شار نفوذ زیاد است تا به نقطه مطلوب برسد، سپس شار کاهش می یابد، به دلیل اینکه فشار اعمال شده روی نانوذرات به دور از سطح غشا و خوشه های بزرگ است. همچنین، فشار بسیار بالا اجازه می دهد تا محلول را با حلال انتقال دهد و حذف را کاهش دهد و CFV بالا به معنی افزایش آشفستگی و انتقال جرم است. با این حال، با افزایش TMP، CFV کمتر می شود که موجب تغییر و بی ثباتی جریان می شود. به عنوان مثال، ذرات بزرگ نمی توانند حذف شوند و کیک روی غشا ریزش می کند. جذب آن با افزایش CFV و کاهش TMP افزایش می یابد؛ با داشتن گروه  $\text{NH}_2$  در نانوذرات چارچوب های آلی - فلزی، دو فضای خالی الکترون برای جذب یون های  $\text{Pb (II)}$  در دسترس قرار می گیرد. به ترتیب در دما و pH بهینه  $35^\circ \text{C}$  و  $6/1$  نتایج به ماکزیمم مقدار رسید. افزایش دما منجر به کاهش ویسکوزیته شد، در نتیجه، جریان آب و اثر بخشی آن افزایش یافت. از این رو افزایش فشار اسمتیک باعث کاهش حذف و جریان (شار) می شود. افزایش pH از  $2/3$  به  $6/1$  باعث افزایش شار تا  $150\%$  و اثر مثبت روی حذف یونها می گذارد. با این حال، زمانی که pH تا 7 افزایش یابد، شار کاهش یافت که به علت به وجود آمدن رسوبات  $\text{Pb (OH)}^+$  و  $\text{Pb (OH)}_2$  مربوط می شود. همچنین، بالاترین مقدار بهینه در pH برابر  $6/1$  بدست آمد و بعد از این کاهش می یابد. این کاهش مربوط به کاهش پتانسیل زتا بود. از آنجایی که ذرات چارچوب های آلی - فلزی به دلیل وجود گروههای عاملی  $\text{-NH}_2$  ذرات دارای بار منفی شده بودند، افزایش pH منجر به افزایش منفی سطح غشا شد، که باعث کاهش تعامل بین یون های  $\text{Pb}$  و چارچوب های آلی - فلزی شد.

<sup>1</sup> cross-flow velocity (CFV)

#### 4-3- میکرو فیلتراسیون

حتی در مقیاس بزرگ، چارچوب های آلی - فلزی برای بهبود عملکرد غشاء مورد استفاده قرار گرفتند. رجب و همکارانش [28] هورمون پروژسترون (PGS) را از آب به وسیله پلی تترافلورو اتیلن (PTFE) غشایی که با ZIF-8 پر شده بود، فیلتر نمودند.

غشای چارچوب های آلی - فلزی باعث بهبود 40٪ در ظرفیت جذب را نشان می دهد و آب خروجی در مقایسه با غشای ساده دو برابر شده است. با اضافه کردن 10٪ ذرات چارچوب های آلی - فلزی به غشاء PTFE، سطح از 5/5 به 17/7 مترمربع بر گرم افزایش یافت. همچنین تراکم و نفوذ پذیری به ترتیب از 0/993 تا 0/895 کیلوگرم بر متر مکعب و از  $2/93 \times 10^4$  تا  $5/48 \times 10^4$  افزایش یافته است. بهبود در شار آب به دلایل زیر می باشد. اول، ماهیت آب دوستی ZIF-8 ممکن است بر نفوذ پذیری اثر بگذارد با کاهش اصطکاک بین آب و حفرات داخلی ذرات تاثیر بگذارد، در نتیجه اجازه می دهد آب به سرعت نفوذ کند. دوم، اندازه حفرات با افزودن ذرات افزایش یافته است و منجر به کاهش مقاومت غشاء می شود. اخیراً، گروه N-H در ساختار بلوری ذرات می تواند پیوندهای هیدروژنی با اکسیژن آب ایجاد کنند که آبدوستی را افزایش می دهد. پس از 24 ساعت، میزان حذف به 100٪ رسید و چارچوب های آلی - فلزی به خوبی متصل شدند. مشخص شد که میزان سرعت جذب PGS<sup>1</sup> با پر نمودن ZIF-8 روی غشاء افزایش می یابد؛ با این حال، مقدار جذب با همزدن به دلیل غوطه ور شدن و به خاطر اینکه بیشتر در معرض غشاء قرار می گیرد، افزایش می یابد. غشاء توسط استون و PEG-400 برای دفع PGS بازیابی شد. انتخاب این حلالها براساس مقدار حلالیت PGS در آنها بوده است، علاوه بر این وجود هیدروژن، PGS را به سمت حلال منتقل کرد. مشخص شد که PEG-400 غشا را بهتر از استون حل کرد و بعد از یک دوره بازسازی راندمان به 95٪ رسید، با این وجود، پس از بازسازی، حدود 90٪ توانایی غشاء را به دست آورد. جو و همکارانش [29] فیلم نازکی از ZIF-8 را بر روی غشاهای فیبر توخالی PVDF پوشش دادند تا بتوانند رنگ رودامین B را از آب استخراج نمایند. همانطوریکه ملاحظه شد، مسدود کردن منافذ، سختی زنجیره پلیمرها، پایداری کم، چسبندگی ضعیف، و ترک و فاصله بین رابط ها، مشکلات معمول مشترک غشاهای ماتریکس مخلوط پلیمرها/چارچوب های آلی - فلزی هستند، لایه های ژلاتین به عنوان بستری برای رشد ذرات ZIF-8 که در تولید غشاهای پایدار استفاده می شوند هستند. غشاء ZIF-8 تولید شده دارای 2 میلیمتر ضخامت، همگن، پایدار، بادوام و متراکم می باشد. غشاء می تواند بر روی قسمت داخلی و یا بیرونی فیبر توخالی رشد کند و دارای خروجی  $137 \text{ hr Lm}^{-2} \text{ bar}^{-1}$  با راندمان حذف رنگ 97/5٪ باشد. سنتز فیلم در هر دو طرف توسط روش فیلتر کردن نسبت ژلاتین / نانو لایه های هیدروکسید روی توسط پودر توخالی پلی وینیلیدین فلورید<sup>2</sup> کنترل می شود. هنگامی که مخلوط در فضای توخالی پمپ شده و به خارج منتقل می شود، فیلم در سمت داخلی شکل می گیرد، در حالی که وقتی مخلوط از خارج به فضای توخالی منتقل می شود، بدلیل ایجاد

<sup>1</sup> Progesterone Hormone

<sup>2</sup> PolyVinylidene Fluoride (PVDF)

خلاء در داخل فیبر، فیلم تولید شده در طرف بیرونی تشکیل می شود. باید توجه شود که محلول آبی 2/5٪ گلو تارالدئید<sup>1</sup> برای عبور از فیبر استفاده می شود و اتصال عرضی با فیلم ایجاد می نماید. استفاده از ZIF-8 فیلم بدون ژلاتین، فیلم منقطع را تولید می کند، در حالی که در ژلاتین زیاد، ذرات ZIF-8 در ژلاتین پراکنده می شوند. با این حال، در طول سنتز غشاء، مشاهده شد که افزایش زمان فیلترینگ مخلوط، منجر به یک فیلم نازکتر می شود؛ در این تحقیق زمان 30 دقیقه به ترتیب برابر مخلوط هایی با نسبت 100:2: ژلاتین: ZHN مقدار بهینه گزارش شده است.

## 5- نتیجه گیری

در این بررسی، در مورد استفاده از چارچوب های آلی - فلزی در برنامه های آب بندی و جداسازی آب تمرکز کردیم. این گزارش سه حوزه را پوشش می دهد: روش های آماده سازی و تهیه غشای چارچوب های آلی - فلزی، کاربردهای غشاهای چارچوب های آلی - فلزی به عنوان نمک زدایی و استفاده از چارچوب های آلی - فلزی در سایر فرایندهای تصفیه. همانطور که در مقالات علمی آمده است، نشان می دهد که چارچوب های آلی - فلزی می توانند باعث افزایش عملکرد های قابل توجهی شوند. چارچوب های آلی - فلزی UiO-66 و ZIF-8 به ترتیب از 1.4 - بنزن دی کربوکسیلیک<sup>2</sup> و 2 - متیل ایمیدازولیت<sup>3</sup> که نقش ارتباط دهنده را دارند ساخته می شوند که بیشترین استفاده این چارچوب های آلی - فلزی برای کاربردهای آب است زیرا که در آب پایدار بوده و آب دوست هستند. این ارتباط دهنده ها ارزان هستند و خواص فیزیکی شیمیایی خوبی در چارچوب های آلی - فلزی نشان می دهند، به طوری که برای سنتز چارچوب های آلی - فلزی مختلف مورد استفاده قرار می گیرند. غشاهای چارچوب های آلی - فلزی در مقایسه با سایر غشاهای نانوکامپوزیتی می توانند به طور کاملاً یکنواخت طراحی و مهندسی شوند، این متغیرها برای طراحی شامل بستر لایه و ضخامت لایه فعال، روش خاص ساخت، زمان و فشار آزمایش عملکرد و شرایط عملیاتی را می تون نام برد [30]. در نتیجه، رشد سریع برنامه های کاربردی چارچوب های آلی - فلزی در فرایندهای مختلف تصفیه آب پیش بینی می شود و انواع جدید چارچوب های آلی - فلزی سنتزی می توانند عملکرد غشاء را افزایش دهند.

## 6 - منابع

[1] M. Kumm, P.J. Ward, H. de Moel, O. Varis, Is physical water scarcity a new phenomenon? Global assessment of water shortage over the last two millennia, Environ. Res. Lett. 5 (2010) 1-10.

<sup>1</sup> Glutaraldehyde

<sup>2</sup> 1,4 - Benzenedicarboxylate (BDC)

<sup>3</sup> 2 - methylimidazole (MeIM)

- [2] B. Hua, H. Xiong, M. Kadhom, L. Wang, G. Zhu, J. Yang, G. Cunningham, B. Deng, Physico-chemical processes, *Water Environ. Res.* 89 (10) (2017) 974–1028.
- [3] J. Cadotte, Interfacially Synthesized Reverse Osmosis Membrane. U.S. Patent 4,277,344, 7 July 1981.
- [4] H. Dong, L. Zhao, L. Zhang, H. Chen, C. Gao, W.S. Winston Ho, High-flux reverse osmosis membranes incorporate with NaY zeolite nanoparticles for brackish water desalination, *J. Membr. Sci.* 476 (2015) 373–383.
- [5] M. Kadhom, J. Yin, B. Deng, A thin film nanocomposite membrane with MCM-41 silica nanoparticles for brackish water purification, *Membranes* 6 (4) (2016) 1–12.
- [6] D. Emadzadeh, W.J. Lau, T. Matsuura, A.F. Ismail, M. Rahbari-Sisakht, Synthesis and characterization of thin film nanocomposite forward osmosis membrane with hydrophilic nanocomposite support to reduce internal concentration polarization, *J. Membr. Sci.* 449 (2014) 74–85.
- [7] W. Li, Y. Zhang, Q. Li, G. Zhang, Metal-organic framework composite membranes: synthesis and separation applications, *Chem. Eng. Sci.* 135 (2015) 232–257.
- [8] O.K. Farha, I. Eryazici, N.C. Jeong, B.G. Hauser, C.E. Wilmer, A.A. Sarjeant, R.Q. Snurr, S.T. Nguyen, A.Ö. Yazaydin, J.T. Hupp, Metal-organic framework materials with ultrahigh surface areas: is the sky the limit? *J. Am. Chem. Soc.* 134 (36) (2012) 15016–15021.
- [9] H. Furukawa, Y.B. Go, N. Ko, Y.K. Park, F.J. Uribe-Romo, J. Kim, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, Isoreticular expansion of metal-organic frameworks with triangular and square building units and the lowest calculated density for porous crystals, *Inorg. Chem.* 50 (18) (2011) 9147–9152.
- [10] Q. Liu, N. Wang, J. Caro, A. Huang, Bio-inspired polydopamine: a versatile and powerful platform for covalent synthesis of molecular sieve membranes, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 17679–17682.
- [11] S.R. Venna, M.A. Carreon, Highly permeable zeolite imidazolate framework-8 membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 76–78.
- [12] Y. Pan, B. Wang, Z. Pan, Synthesis of ceramic hollow fiber supported zeolitic 4 - imidazolate framework-8 (ZIF-8) membranes with high hydrogen permeability, *J. Membr. Sci.* 421–422 (2012) 292–298.
- [13] X. Zhang, Y. Liu, L. Kong, H. Liu, J. Qiu, W. Han, L.-T. Weng, K.L. Yeung, W. Zhu, A simple and scalable method for preparing low-defect ZIF-8 tubular membranes, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 10635–10638.
- [14] V. Guerrero, Y. Yoo, M.C. McCarthy, H.-K. Jeong, HKUST-1 membranes on porous supports using secondary growth, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 3938–3943.
- [15] Y. Mao, W. Cao, J. Li, Y. Liu, Y. Ying, L. Suna, X. Peng, Enhanced gas separation through well-intergrown MOF membranes: seed morphology and crystal growth effects, *J. Mater. Chem. A* 1 (38) (2013) 11711–11716.

- [16] J. Nan, X. Dong, W. Wang, W. Jin, N. Xu, Step-by-step seeding procedure for preparing HKUST-1 membrane on porous  $\gamma$ -alumina support, *Langmuir* 27 (2011) 4309–4312.
- [17] B. Zornoza, A. Martinez-Joaristi, P. Serra-Crespo, C. Tellez, J. Coronas, J. Gascon, F. Kapteijn, Functionalized flexible MOFs as fillers in mixed matrix membranes for highly selective separation of CO<sub>2</sub> from CH<sub>4</sub> at elevated pressures, *Chem. Commun.* 47 (2011) 9522–9524.
- [18] D. Ma, S.B. Peh, G. Han, S.B. Chen, Thin-film nanocomposite (TFN) membranes incorporated with super-hydrophilic metal-organic framework (MOF) UiO-66: toward enhancement of water flux and salt rejection, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 7523–7534.
- [19] S. Sorribas, P. Gorgojo, C. Tellez, J. Coronas, A.G. Livingston, High flux thin film nanocomposite membranes based on metal-organic frameworks for organic solvent nanofiltration, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 15201–15208.
- [20] M. Wu, H. Ye, F. Zhao, B. Zeng, High-quality metal-organic framework zif-8 membrane supported on electrodeposited ZnO/2-methylimidazole nanocomposite: efficient adsorbent for the enrichment of acidic drugs, *Sci. Rep.* 7 (39778) (2017) 1–9.
- [21] M. Wang, X. Xu, Y. Liu, Y. Li, T. Lu, L. Pan, From metal-organic frameworks to porous carbons: a promising strategy to prepare high-performance electrode materials for capacitive deionization, *Carbon* 108 (2016) 433–439.
- [22] T.Y. Cath, A.E. Childress, M. Elimelech, Forward osmosis: principles, applications, and recent developments, *J. Membr. Sci.* 281 (2006) 70–87.
- [23] J.-Y. Lee, Q. She, F. Huo, C.Y. Tang, Metal-organic framework-based porous matrix membranes for improving mass transfer in forward osmosis membranes, *J. Membr. Sci.* 492 (2015) 392–399.
- [24] E. Elsayed, R. AL-Dadah, S. Mahmoud, P.A. Anderson, A. Elsayed, P.G. Yousef, CPO-27(Ni), aluminium fumarate and MIL-101(Cr) MOF materials for adsorption water desalination, *Desalination* 406 (2017) 25–36.
- [25] H. Kim, H.J. Cho, S. Narayanan, S. Yang, H. Furukawa, S. Schiffres, X. Li, Y.-B. Zhang, J. Jiang, O.M. Yaghi, E.N. Wang, Characterization of adsorption enthalpy of novel water-stable zeolites and metal-organic frameworks, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–8.
- [26] R. Zhang, S. Ji, N. Wang, L. Wang, G. Zhang, J.-R. Li, Coordination-driven in situ self-assembly strategy for the preparation of metal-organic framework hybrid membranes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 9775–9779.
- [27] N. Yin, K. Wang, L. Wang, Z. Li, Amino-functionalized MOFs combining ceramic membrane ultrafiltration for Pb(II) removal, *Chem. Eng. J.* 306 (2016) 619–628.
- [28] D. Ragab, H.G. Gomaa, R. Sabouni, M. Salem, M. Ren, J. Zhu, Micropollutants removal from water using microfiltration membrane modified

with ZIF-8 metal organic frameworks (MOFs), Chem. Eng. J. 300 (2016) 273–279.

- [29] Y. Guo, X. Wang, P. Hu, X. Peng, ZIF-8 coated polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fiber for highly efficient separation of small dye molecules, Appl. Mater. Today 5 (2016) 103–110.
- [30] Y. Ying, W. Ying, Q. Li, D. Meng, G. Ren, R. Yan, X. Peng, Recent advances of nanomaterial-based membrane for water purification, Appl. Mater. Today 7 (2017) 144–158.