

水合氧化铁@聚偏氟乙烯复合吸附膜 去除水中磷酸盐的特性研究

许千卉, 夏隆博, 邹 栋*, 聂广泽*

(南京工业大学 环境科学与工程学院, 南京 211816)

摘要: 为了深度去除复杂水体中的磷酸盐,本研究通过简单共混法,将水合氧化铁(HFO)纳米颗粒负载到聚偏氟乙烯(PVDF)膜中制备了一种复合吸附膜(HFO@PVDF)。该复合膜结合了PVDF基质膜优异的化学稳定性、高通量以及多孔结构特性,同时借助HFO对磷酸盐的特殊亲和力,展现出优异的除磷性能。系统考察了pH值、反应时间、初始浓度、共存阴离子以及大分子有机物对HFO@PVDF膜去除磷酸盐效率的影响。实验结果表明,该复合膜具有高效的除磷效率和良好的选择性。静态吸附与动态过滤循环实验进一步证实了HFO@PVDF膜出色的再生能力。此外,通过模拟真实水质条件,验证了该材料在实际应用中的潜力。在pH值为6.5的条件下,HFO@PVDF膜对含磷量为2 mg/L的模拟废水处理量可达130 L/m²。值得注意的是,该复合膜在高效去除磷酸盐的同时,还能协同去除重金属Pb²⁺,对于悬浮颗粒物截留率也超过99%。因此,HFO@PVDF吸附膜在含磷废水深度净化领域具有广阔的应用前景,也为纳米HFO吸附剂在实际水环境中的应用提供了新的思路和参考。

关键词: 磷酸盐; 水合氧化铁; 复合膜; 吸附; 分离

中图分类号: TQ028 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)03-0054-13

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.03.006

工业、农业和生活废水中磷酸盐的过量排放是导致水体富营养化的重要原因之一,严重威胁着水生生态系统及人类健康^[1-2]。研究表明,水中磷质量浓度超过0.02 mg/L,即具有富营养化的风险^[3]。基于此,世界各国对废水及天然水体中的磷含量提出了更高的控制要求。目前常用的除磷方法包括化学沉淀^[4]、生物处理^[5]、离子交换^[6]和吸附^[7]等。然而,化学沉淀法和生物处理通常难以将磷酸盐处理到较低的水平,而离子交换和吸附法在应用过程中常由于废水中存在多种浓度远高于磷的共存基质

(如硫酸根、硝酸根等阴离子和溶解性有机质等),造成处理容量显著下降^[8-10]。因此,从复杂水体中深度去除磷酸盐仍然是当前水处理领域面临的重要挑战。

近年来,膜分离技术因其高效、环保以及易规模化等特点,在水污染控制领域显示出了巨大的应用潜力^[11]。然而,传统膜材料在实际应用中仍面临一些挑战。反渗透(RO)膜和纳滤(NF)膜虽然在去除磷酸盐等污染物方面表现出良好的截留性能,但较低的水通量导致处理效率受限。同时,运行过程中

收稿日期: 2025-02-25; 修改稿收到日期: 2025-03-30

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(22476091)

第一作者简介: 许千卉(2000-),女,江苏海安人,硕士研究生,研究方向为环境功能材料。* 通讯作者,邹 栋, E-mail: zoudong0368@126.com; 聂广泽, E-mail: gznie@njtech.edu.cn

引用本文: 许千卉, 夏隆博, 邹 栋, 等. 水合氧化铁@聚偏氟乙烯复合吸附膜去除水中磷酸盐的特性研究[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(3): 54-65, 77.

Citation: Xu Q H, Xia L B, Zou D, et al. Phosphate removal from water using hydrated iron oxide/polyvinylidene fluoride composite adsorption membranes[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(3): 54-65, 77.

需要较高的操作压力,显著增加了能耗。此外,RO/NF膜在选择性方面也存在一定的局限性,尤其是在处理复杂的废水时,难以实现对特定离子的高效分离^[12-14]。而超滤(UF)膜孔径较大,虽然能够有效去除水中的悬浮颗粒、胶体和大分子有机物,但对于磷酸盐等无机离子污染物几乎没有截留能力。将对污染物具有特异吸附作用的纳米颗粒组装到超滤膜基质中制备的复合吸附膜,有效解决了传统膜材料的诸多不足^[15-16]。例如, Pan等^[17]通过闪冻技术将 Fe_2O_3 纳米颗粒负载到介孔聚丙烯腈(PAN)膜上,制备了 Fe_2O_3 @PAN复合膜,用于高效去除磷酸盐。Chen等^[18]在PVDF膜上原位生长 $\text{La}(\text{OH})_3$ 纳米棒制备了一种复合过滤膜,能够同步去除水中的有机物和磷酸盐。这些复合膜结合了纳米组分对磷酸盐的选择性吸附能力和超滤膜基质的高水通量,展现了较大的应用潜力。然而,闪冻技术在制备过程中通常涉及多个复杂步骤,制备成本较高;而 $\text{La}(\text{III})$ 基复合膜在吸附磷酸盐后, $\text{La}(\text{OH})_3$ 会转化为尺寸更大的磷酸镧,容易造成膜孔堵塞,这些不足在一定程度上限制了复合吸附膜的应用。

纳米HFO具有低成本、环境友好、化学稳定性好的优点,其表面羟基可以通过配体交换与磷酸盐形成内球配合物,对磷酸盐具有特异性吸附能力^[19-20]。此外,HFO吸附过程不会显著改变其结构,避免了因纳米颗粒形态变化导致的复合膜膜孔堵塞^[21]。在本研究中,笔者采用一种简便的共混技术,将HFO纳米颗粒分散负载到聚偏氟乙烯(PVDF)基质膜,制备一种复合吸附膜(HFO@PVDF),并用于水中磷酸盐的高效去除。PVDF基质膜具有优异的化学耐受性、高通量和多孔结构^[22],其网状聚合物骨架可作为嵌入纳米颗粒的保护外壳,防止其聚集并最大限度减少其释放到水系统中的风险^[17]。研究表明,制备得到的复合膜能够封装高达31.88%(质量分数)的HFO纳米颗粒并保持良好的分散性,同时展现出高效的磷酸盐去除性能。通过扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)分析、接触角测量以及纯水通量测试,对HFO@PVDF膜的物理化学特性进行了全面表征。此外,通过静态吸附和动态过滤实验,系统研究了pH值、初始磷酸盐浓度、接触时间、共存离子、大分子有机物、悬浮物以及重金属离子等因素对膜吸附磷酸盐性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料与试剂

聚偏氟乙烯(PVDF)粉末(Solef 6010, M_w : ~573 000)由索尔维集团提供,在333 K下干燥至少4 h以消除吸收的水分。磷酸二氢钾(KH_2PO_4)、九水合硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、聚乙烯吡咯烷酮(PVP, K30)、氯化钠(NaCl)、硫酸钠(Na_2SO_4)、硝酸钠(NaNO_3)、氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl)、硝酸铅 $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ 均由国药集团化学试剂有限公司提供, N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、腐殖酸(HA)由上海阿拉丁生化科技有限公司提供,以上化学试剂均为分析纯。实验中使用的溶液均使用去离子水配制。

1.2 HFO 纳米材料的制备

通过共沉淀法合成了HFO纳米颗粒。首先,将60 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解于750 mL去离子水中,然后向该溶液中滴加1 mol/L NaOH 溶液,直至pH值约为7。在保持悬浮液 $\text{pH} = 7$ 状态下老化72 h后,离心处理得到沉淀物。去掉上清液后,用去离子水洗涤得到沉淀,重复上述步骤5~6次以去除多余离子。最后,对所得沉淀进行冷冻干燥并研磨破碎。

1.3 HFO@PVDF 复合膜的制备

采用非溶剂诱导相分离法制备HFO@PVDF复合膜。具体的合成过程如图1所示。将1.5 g PVP和4.0 g PVDF加入30 mL DMF溶液中,在70 °C下激烈搅拌5 h后将一定质量的HFO纳米颗粒分散于溶液中。继续搅拌2 h以获得含有HFO纳米颗粒的黏性PVDF铸膜液。随后,利用超声仪器对铸膜液进行脱气,以消除多余气泡。将完全溶解的热铸膜液用200 μm 厚度的刮膜刀均匀涂布于干净玻璃板上,在空气中静置30 s后,将其放入超纯水浴中浸泡。2 h后,将膜从玻璃板上取下静置在纯水浴中,每4 h更换一次纯水以去除残留溶剂。在50 °C的真空干燥箱中干燥至恒重即可得到复合吸附膜。为优化HFO的投加量,调节HFO/聚合物质量比分别为0.5、1、1.5和2,制备了4种HFO@PVDF复合膜,命名为HFO@PVDF_(x),其中 x 表示铸膜液中HFO纳米颗粒和PVDF的比例。纯PVDF膜则是采用相同的方法制备,只是不添加HFO纳米颗粒。

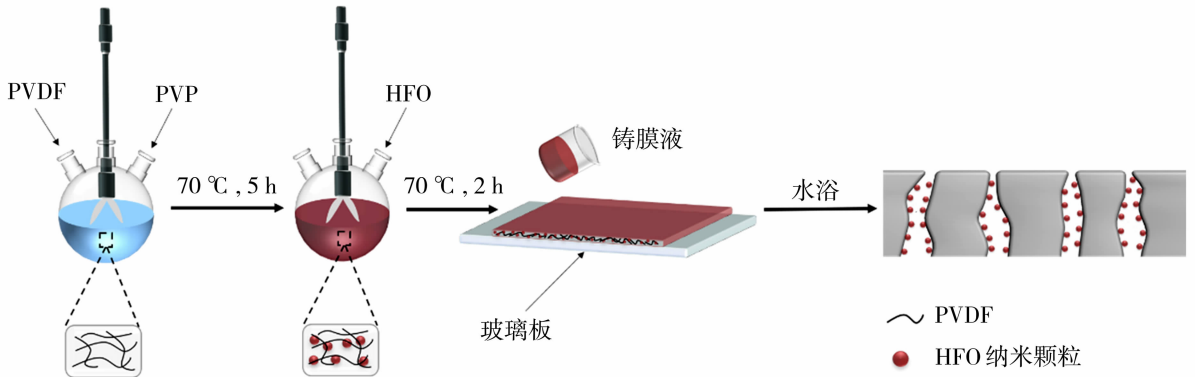


图 1 HFO@PVDF 复合膜的合成示意图

Fig. 1 Synthetic schematic representation of HFO@PVDF composite membranes

1.4 HFO@PVDF 复合膜的结构表征与测试方法

1.4.1 膜的物理化学性质表征

膜的表面和截面的微观形貌通过扫描电子显微镜 (SEM, SU8010, 日本日立公司) 进行表征, 并结合能量色散谱 (EDS) 对材料剖面区域进行 Fe 元素扫描分析; 复合膜表面的平均孔径和孔隙分布利用 PMI (PMI ipore 1500, 美国) 进行测量。HFO 粉末、PVDF 膜和 HFO@PVDF 膜的晶体结构通过 X 射线衍射仪 (XRD, Bruker D8 Advance, 德国布鲁克公司) 进行分析, 膜材料内部化学键的特征通过傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, 650S, 天津港东科技公司) 进行检测。膜的接触角则采用接触角测量仪 (OCA20, datatorics, 德国) 测定。复合材料的消解过程采用硝酸-高氯酸体系, 复合材料完全溶解后, 通过电感耦合等离子体 (ICP) 发射光谱仪测定溶液中 Fe 元素的含量。

1.4.2 膜的纯水通量测试

采用低压膜通量测试仪 (杭州赛菲膜分离技术有限公司) 对膜的纯水通量进行测定。为避免压实效应, 先在 0.2 MPa 下对膜样品加压 30 min, 再在 0.1 MPa 下进行渗透实验。利用式 (1) 计算膜的纯水通量:

$$J_w = \frac{Q}{A \Delta t} \quad (1)$$

式中: J_w 为纯水通量, $L/(m^2 \cdot h)$; Q 为收集的渗透液体积, L ; A 为有效膜面积, m^2 ; t 为渗透时间, h 。

1.4.3 静态吸附实验

溶液样品中磷酸盐的浓度通过钼蓝法结合紫外-可见分光光度计进行测定^[23]。所有实验通过 3 次重复, 确保结果的准确性。

1) pH 值影响实验

分别取 50 mL 初始磷酸盐质量浓度为 20 mg/L 的溶液, 使用 0.1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液将其 pH 值调节至 3~10 的范围。随后, 向溶液中加入 25 mg 的复合膜。在温度为 298 K 的条件下, 以 140 r/min 的转速振荡 24 h。吸附平衡后测定溶液中残留的磷酸盐浓度。

2) 吸附等温线实验

取 25 mg HFO@PVDF 复合膜, 分别加入 50 mL 初始质量浓度 (C_0) 为 5、10、15、20、40、60 mg/L 的磷酸盐溶液中。在温度为 298 K、pH 值分别为 3 和 6.5 的条件下进行吸附实验, 平衡时间为 24 h。吸附结束后, 计算复合膜对磷酸盐的平衡吸附量, 并绘制吸附等温线。

3) 吸附动力学实验

将 250 mg HFO@PVDF 膜置于 1 000 mL 烧杯中, 随后加入 500 mL 初始质量浓度为 20 mg/L 的磷酸盐溶液。在搅拌过程中, 按照设定的时间间隔依次取样, 测定溶液中剩余磷酸盐的浓度。通过计算不同反应时间的吸附量, 绘制吸附动力学曲线。

4) 共存物质影响实验

选择 NaCl、NaNO₃ 和 Na₂SO₄ 作为共存阴离子 Cl⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的来源。向初始质量浓度为 20 mg/L 的磷酸盐溶液中分别加入 Cl⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻, 使这些竞争离子与磷酸盐的浓度比分别为 0、1、5、10、15 和 20, 随后分别加入 25 mg HFO@PVDF 膜, 振荡平衡 24 h 后测定磷酸盐浓度。选取腐殖酸 (HA) 作为大分子有机物的代表, 探究水中共存有机物对磷酸盐吸附性能的影响。向初始质量浓度为 20 mg/L 的磷酸盐溶液中分别加入质量浓

度为 0、5、10、20、40、80 mg/L 的 HA 溶液(以 C 元素质量计),随后加入 25 mg 复合膜,将上述溶液在 298 K 下振荡 24 h,测定溶液中磷酸盐浓度。通过分配系数 K_d 计算材料的吸附选择性,计算方法如式(2)。

$$K_d = \frac{V(C_0 - C_e)}{mC_e} \quad (2)$$

式中: C_0 与 C_e 分别为磷酸盐的初始/平衡质量浓度,mg/L; V 为溶液体积,mL; m 为吸附剂质量,mg。

5) 静态循环吸附实验

为了评估 HFO@PVDF 膜的重复使用性能,选用质量分数 5% 的 NaOH 溶液作为脱附液进行循环再生实验。实验中,在锥形瓶中加入 50 mL 初始质量浓度为 10 mg/L 的磷酸盐溶液,随后加入 25 mg HFO@PVDF 膜。在 298 K 的条件下振荡 24 h 后,测定溶液中磷酸盐的含量并计算吸附量。吸附完成后,移除吸附液,加入 50 mL、5% 的 NaOH 溶液进行脱附处理,同样在 298 K 下振荡 24 h。脱附结束后,倒出溶液并测定其中的磷酸盐含量。将材料清洗至中性后,重新加入吸附溶液,重复上述步骤五次。每次实验均计算吸附量及脱附量,并绘制循环再生图以评估膜的性能变化。

1.4.4 动态过滤实验

在超滤杯($d=4$ cm, $V=50$ mL)中进行动态过滤实验。配制的含磷废水通过变速蠕动泵(Langer, BQ50-1 J, 中国)控制进水流量,流出液则由自动收集器收集,装置实物图如图 2 所示。在相应时间

间隔收集出水样本,并测定其中剩余磷酸盐的浓度。到达穿透点后,按照第 1.4.3 (5) 节所述方法对膜进行再生处理。膜的渗透通量通过式(3)计算:

$$F = \frac{V}{A \times t} \quad (3)$$

式中: F 为通量, $L/(m^2 \cdot h)$; V 为渗透水量,L; A 为有效膜面积, m^2 ; t 为收集渗透水的时间,h。

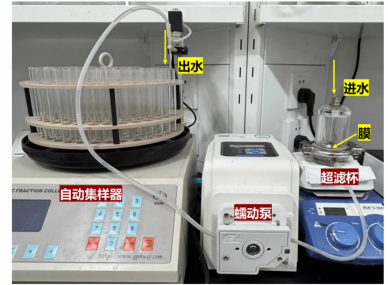


图 2 动态过滤实验装置实物图

Fig. 2 Photo of dynamic filtration experimental device

2 结果与讨论

2.1 PVDF 膜和 HFO@PVDF 复合膜的结构表征

通过扫描电子显微镜(SEM)对纯 PVDF 膜和 HFO@PVDF 复合膜的结构与形态进行分析,结果如图 3 所示。从截面 SEM 图中可以观察到,纯 PVDF 膜和 HFO@PVDF 复合膜均具有明显的指状孔结构,且在孔的末端形成了一个较薄分离层。复合膜截面的 EDS 映射图表明 HFO 纳米颗粒均匀分散于 PVDF 基质的孔隙中。膜表面的 SEM 图可以看到清晰的孔结构,在 HFO 纳米颗粒嵌入后,复合膜表面的孔径尺寸显著减小。孔径分析结果表

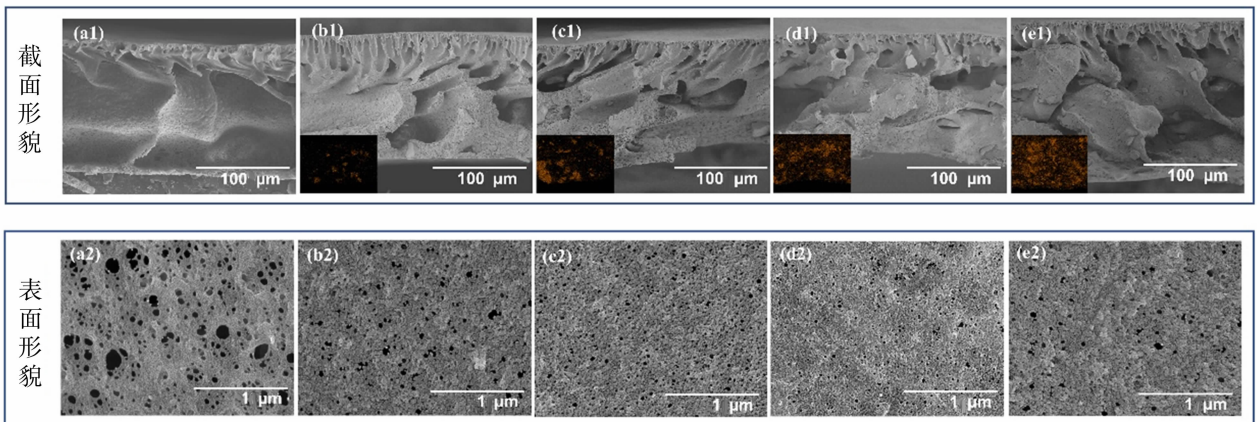


图 3 PVDF 膜和 HFO@PVDF 复合膜的横截面和表面 SEM 图像: PVDF(a), HFO@PVDF_(0.5)(b),

HFO@PVDF₍₁₎(c), HFO@PVDF_(1.5)(d), HFO@PVDF₍₂₎(e);(a1)~(e1) 插图为 Fe 元素 SEM-EDS 映射图

Fig. 3 SEM images of cross-sectional and surface views of the membranes: PVDF(a), HFO@PVDF_(0.5)(b),

HFO@PVDF₍₁₎(c), HFO@PVDF_(1.5)(d), HFO@PVDF₍₂₎(e); insets in (a1)~(e1) are the SEM-EDS mapping for Fe element

明, HFO 的投加量对膜的孔径分布有显著的影响, 如图 4 (a), 具有不同 HFO 含量的复合膜表现出各异的孔径分布特性, 这可能与 HFO 纳米颗粒在膜基质孔道内的聚集程度有关。以 HFO@PVDF_(1.5) 为例, 通过 XRD 分析了复合膜中 HFO 的晶体结构, PVDF 膜和 HFO 纳米颗粒的 XRD 图谱被用来

作为对比, 结果如图 4 (b) 所示。在 HFO 的 XRD 谱图中未观察到与结晶态氧化铁相关的典型特征峰, 表明负载的 HFO 主要呈现无定形态。在 HFO@PVDF 膜的相应位置可以观察到 PVDF 膜和 HFO 纳米颗粒类似的特征峰, 进一步证实了 HFO 纳米颗粒的成功载入。

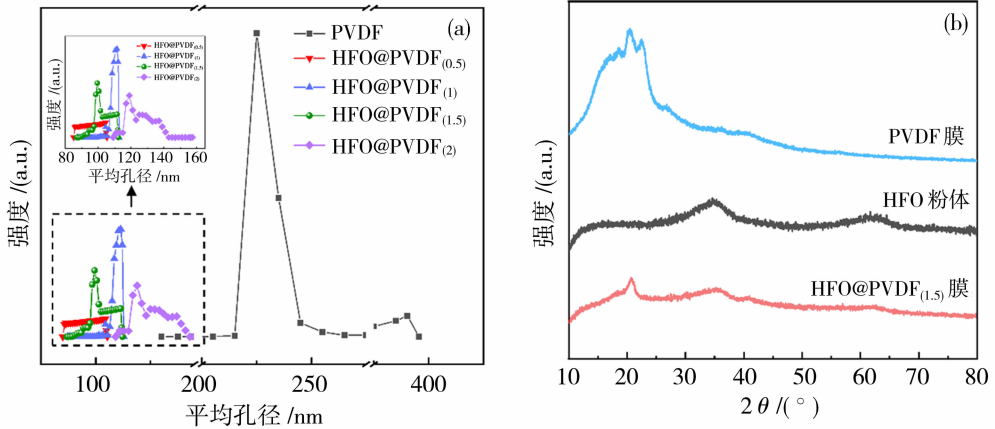


图 4 PVDF 膜和 HFO@PVDF 复合膜的孔径分布 (a); PVDF 膜、HFO 和 HFO@PVDF_(1.5) 膜的 XRD 图谱 (b)
Fig. 4 Pore size distribution of the membranes(a); XRD spectra of pristine PVDF membrane, HFO nanoparticles and HFO@PVDF_(1.5) membrane(b)

膜的水通量和亲疏水特性与其应用性能紧密相关。图 5 的结果表明, 4 种 HFO@PVDF 复合膜的纯水通量均高于纯 PVDF 膜, 且随着 HFO 纳米颗粒用量的增加, HFO@PVDF 复合膜的纯水通量呈现先上升后下降的趋势。如图 5 所示, 所有 HFO@PVDF 膜的接触角均低于纯 PVDF 膜, 这表明 HFO 的加入增强了膜的亲水性, 从而提高了纯水通量。然而, 过量的 HFO 可能导致膜孔堵塞, 进而降低通量。总体而言, HFO@PVDF_(1.5) 的纯水通量最

高, 接触角最小。复合膜过滤实验结果如图 6 所示, 随着 HFO 投加量的增加, HFO@PVDF 膜能够处理更大体积的含磷酸盐废水(以 0.5 mg/L 作为穿透点)。通过消解实验测定了 HFO@PVDF_(0.5)、HFO@PVDF₍₁₎、HFO@PVDF_(1.5) 和 HFO@PVDF₍₂₎ 4 种复合膜的铁含量, 以 Fe 的质量计分别为 8.25%、20.15%、31.88% 和 39.16%。在膜材料的制备过程中, 增加 HFO 的投加量可以使膜中掺杂更多的

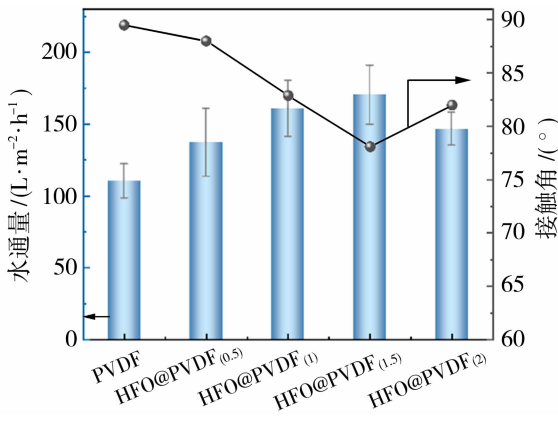


图 5 PVDF 膜和 HFO@PVDF 膜的水通量和接触角
Fig. 5 Pure water flux and contact angle of fabricated membranes

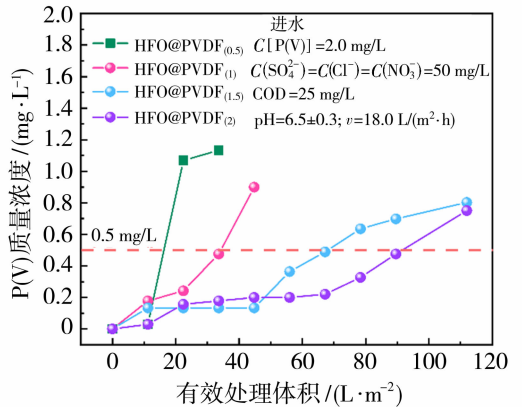


图 6 HFO@PVDF 膜过滤处理磷酸盐 [P(V)] 的性能
Fig. 6 Performance of HFO@PVDF membranes for phosphate [P(V)] removal in filtration experiments

HFO。综合考虑除磷效率和经济可行性,选择 HFO@PVDF_(1.5) 作为后续研究的对象,该复合膜的含铁量为 31.88% (质量分数),纯水通量为 170.21 L/(m²·h)。

2.2 HFO@PVDF 复合膜对磷酸盐的去除性能

2.2.1 溶液 pH 值对 HFO@PVDF 膜吸附性能和稳定性的影响

由图 7 (a)可知,在实验 pH 值范围内,随着 pH 升高,复合膜对磷酸盐的吸附能力逐渐降低。溶液的 pH 值不仅影响 HFO 的表面荷电情况,还影响水中磷酸盐污染物的存在形式,不同 pH 值下磷酸盐的存在形式不同。如图 7 (b)所示,当 pH 值在 2~7 之间时,磷酸盐在水溶液中的主要存在形式为 H₂PO₄⁻,在 pH 值 8~11 时则转变为 HPO₄²⁻,pH 值的升高使 OH⁻ 离子浓度不断增加,会与磷酸盐竞

争材料表面的吸附位点。同时 HFO 纳米颗粒表面的羟基去质子化作用增强,与磷酸盐阴离子之间的静电斥力增加,从而抑制了磷酸盐的吸附^[24-25]。如 Zeta 电位实验结果[图 7 (c)]所示:随 pH 值增大,HFO@PVDF 膜表面携带的负电荷增加,导致其对 H₂PO₄⁻ 的静电斥力也随之增大。这显著降低了复合材料对磷酸盐的吸附能力。基于以上结果,后续实验分别选择了 pH 值为 3(吸附量高且 HFO 稳定)和 pH 值为 6.5(常见含磷酸盐废水的 pH 值)进行进一步研究。

前驱体金属从膜基质中浸出是限制复合吸附膜广泛应用的关键因素。因此,本研究通过在不同溶液 pH 值下进行浸出实验,以 HFO@PVDF_(1.5) 为代表评估了复合膜的化学稳定性,结果如图 7 (a)所示。当 pH 值在 3~10 之间时,溶液中几乎未检测到金属离子,证明材料的稳定性较强。

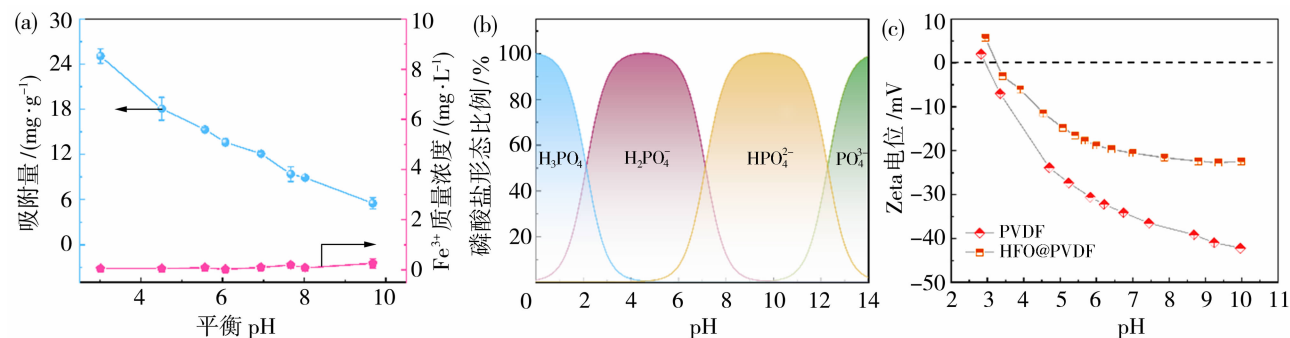


图 7 溶液 pH 值对 HFO@PVDF 膜吸附性能和稳定性的影响(a); 磷的形态分布(b); PVDF 膜和 HFO@PVDF 膜的 Zeta 电位(c)

Fig. 7 The effect of solution pH on the adsorption performance and stability of HFO@PVDF membrane(a);

species distribution of phosphate(b); Zeta potential of pristine PVDF membrane and HFO@PVDF at different pH(c)

2.2.2 吸附等温线

图 8 (a)展示了不同 pH 值条件下 HFO@PVDF_(1.5) 对磷酸盐的吸附等温线。当 pH 值为 3 时,复合膜对磷酸盐的最大吸附量约为 25 mg/g;而当 pH 值升高至 6.5 时,其吸附量降至约 12.5 mg/g。进一步采用了 Langmuir 模型[公式(4)]^[26] 和 Freundlich 模型[公式(5)]^[27] 对吸附数据进行分析:

$$Q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

式中: Q_e 为平衡吸附容量,mg/g; Q_{\max} 为最大吸附容量,mg/g; C_e 为平衡质量浓度,mg/L; K_L 为 Langmuir 常数,L/mg; K_F 为 Freundlich 常数,g/L。

Langmuir 和 Freundlich 模型的拟合结果如表 1 所示。在 pH=3 时,Langmuir 模型的相关系数 R^2 接

近 1,表明此时复合膜对磷酸盐的吸附过程接近单层化学吸附的理想状态^[28]。然而,在 pH=6.5 时,Freundlich 模型的 R^2 值比 Langmuir 模型更高,这表明吸附过程更倾向于多层化学吸附^[29]。此外,Freundlich 模型得到的 $1/n$ 值均小于 1,说明 HFO@PVDF_(1.5) 对磷酸盐的吸附为优惠吸附,吸附较为容易发生。

2.2.3 吸附动力学

图 8 (b)展示了在 pH=3 和 6.5 条件下,反应时间对 HFO@PVDF_(1.5) 吸附磷酸盐的影响。结果显示,在 2 种 pH 值下,复合膜在前 300 min 内吸附速率较快,随后逐渐减慢,最终在约 18 h 后达到吸附平衡。这表明 pH 值对吸附平衡时间的影响较小。在吸附初期,HFO@PVDF 膜的快速吸附能力主要归因于膜表面存在大量未被占据的吸附位点,使得磷酸盐能够迅速与膜表面的活性位点结合。随

着吸附过程的进行,膜表面的空闲吸附位点逐渐减少,吸附速率也随之降低,直至所有吸附位点被完全占据。为了深入理解吸附过程,采用伪一级和伪二级动力学模型对 2 种 pH 值下的数据进行拟合,相关方程如式(6)和(7)^[30]:

伪一级动力学模型:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (6)$$

伪二级动力学模型:

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

式中: q_e 和 q_t 分别为吸附平衡时和 t 时刻下的磷酸盐吸附量, mg/g ; k_1 (min^{-1}) 和 k_2 [$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$] 为动力学常数。

模型拟合参数列于表 2,从拟合结果来看,伪二级动力学模型的拟合度更高且计算得到的平衡吸附量(q_e)与实验测量值高度一致,说明该模型能更好地描述磷酸盐在复合膜上的吸附动力学。伪二级动力学主要假设吸附为化学反应过程控制,这种结果表明,在磷酸盐的吸附过程中,化学吸附机制可能起着主导作用,而物理吸附的影响相对较小。

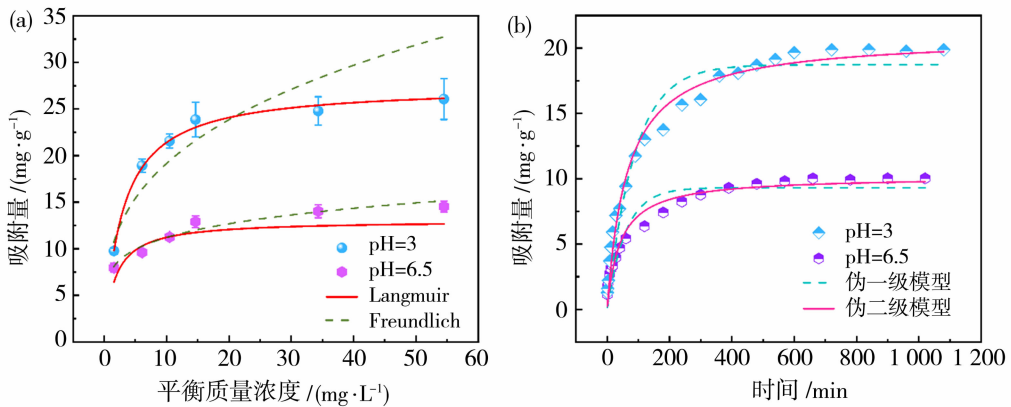


图 8 HFO@PVDF_(1.5) 的吸附等温线(a)和吸附动力学(b)

Fig. 8 Adsorption isotherm (a) and adsorption kinetic (b) of phosphate on HFO@PVDF_(1.5)

表 1 HFO@PVDF_(1.5) 吸附磷酸盐的 Langmuir 和 Freundlich 模型参数

Table 1 Langmuir model and Freundlich model parameters of phosphate on HFO@PVDF_(1.5)

pH 值	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$Q_{\max}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	$K_F/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$1/n$	R^2
3	27.51	0.35	1.00	9.16	0.32	0.87
6.5	13.04	0.62	0.66	7.39	0.18	0.94

表 2 HFO@PVDF 吸附磷酸盐的动力学模型参数

Table 2 Kinetic model parameters of phosphate on HFO@PVDF

pH 值	伪一级动力学模型			伪二级动力学模型		
	k_1/min^{-1}	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
3	0.011	18.73	0.95	0.000 74	20.91	0.98
6.5	0.017	9.32	0.90	0.002 3	10.18	0.95

2.2.4 共存物质影响

含磷废水的组成通常比较复杂,磷酸盐常与多种无机阴离子(如 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-})共存,这些阴离子会与磷酸盐竞争吸附位点,从而影响吸附剂对磷酸盐的去除效率。因此,考察 HFO@PVDF 复合膜对磷酸盐的选择性尤为重要。如图 9(a)~(c)所示,随着 3 种竞争阴离子浓度的增加,

在 2 种实验 pH 值条件下,HFO@PVDF 的除磷能力均仅出现轻微下降,共存阴离子对磷酸盐的吸附影响不显著。通过计算分配系数 K_d (见表 3),进一步量化了 HFO@PVDF 复合材料对磷酸盐的吸附选择性。分配系数 K_d 是衡量吸附剂对目标物质吸附能力的重要参数,其值越高,表明吸附剂对该物质的选择性越强。结果显示,即使在存在

竞争性离子的复杂水体环境中,磷酸盐的 K_d 值仅出现了轻微降低。这一现象表明,HFO@PVDF 对磷酸盐的吸附选择性显著优于其他 3 种阴离子。这主要因为金属氢氧化物表面的一OH 基团

可以通过特定的配体交换形成内球络合物,优先吸附磷酸盐。这一结果表明 HFO@PVDF 具有良好的磷酸盐选择性,可用于复杂水体的磷酸盐去除。

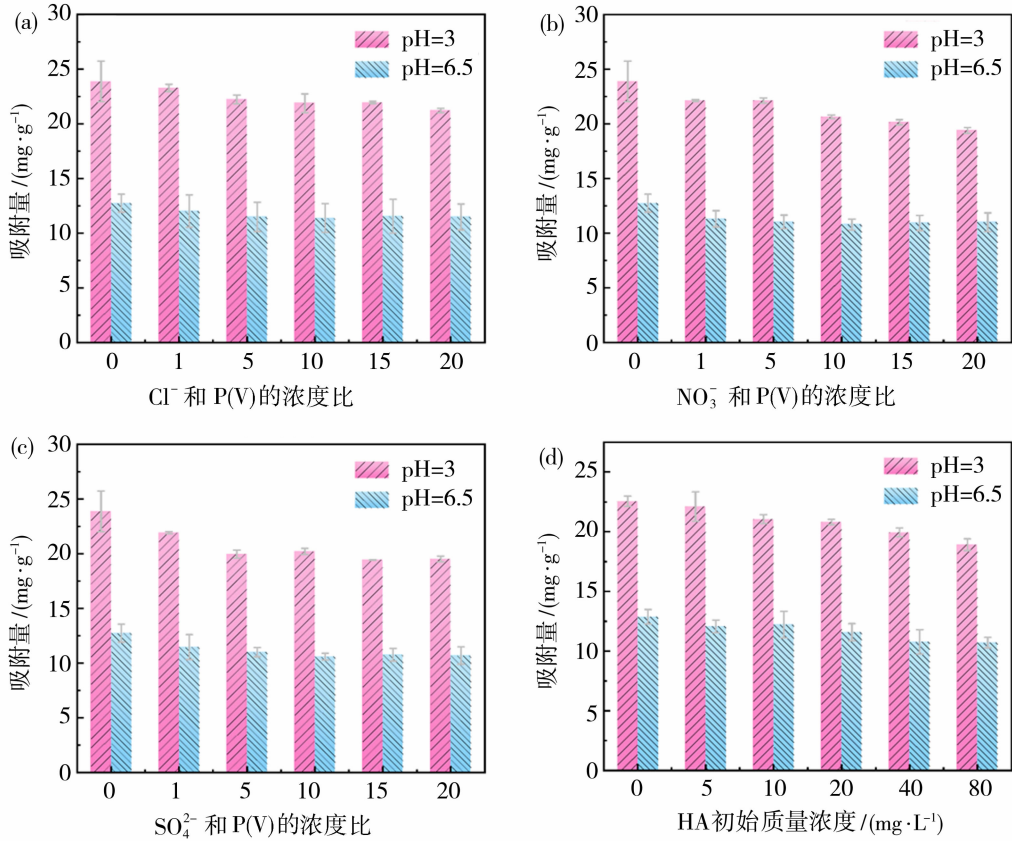


图 9 在共存物质存在的条件下 HFO@PVDF 复合膜对磷酸盐的吸附

Fig. 9 Phosphate adsorption in the presence of the competing anions on HFO@PVDF

表 3 HFO@PVDF 对磷酸盐的吸附选择性

Table 3 Adsorption selectivity of HFO@PVDF for phosphate

竞争离子	pH 值	竞争离子与 P(V) 不同浓度比时吸附 P(V) 的 K_d / (L · g ⁻¹)					
		0	1	5	10	15	20
Cl ⁻	3	2.82	2.65	2.52	2.40	2.41	2.00
	6.5	0.92	0.89	0.89	0.86	0.87	0.88
NO ₃ ⁻	3	2.82	2.16	2.32	2.02	1.89	1.68
	6.5	0.92	0.75	0.74	0.71	0.72	0.74
SO ₄ ²⁻	3	2.82	2.16	1.84	1.83	1.74	1.71
	6.5	0.92	0.77	0.71	0.68	0.69	0.70

此外,实验还以腐殖酸 HA 为例,研究了水中有机质对 HFO@PVDF 除磷效果的影响,结果如图 9(d) 所示。当 HA 的初始质量浓度从 0 增加至 80 mg/L 时,复合膜对磷酸盐的吸附量仅轻微减少,这主要是由于复合膜的孔道截留了大部分有机质,

使其不能接触膜内部负载的 HFO,有机物仅占据 HFO@PVDF 表面的一小部分活性位点。总体而言,即使在高浓度的阴离子和大分子有机物存在的情况下,HFO@PVDF 复合膜仍表现出高效的磷酸盐去除能力和良好的选择性。尤其是在实际水源中

磷酸盐浓度通常远低于其他共存物质的背景下,这种显著的选择性使其在实际应用中具有广阔前景。

2.2.5 吸附机理分析

本研究利用 FTIR 和 XPS 技术探究了 HFO@PVDF 复合材料对磷酸盐的吸附机制。图 10(a)展示了 HFO@PVDF 在吸附磷酸盐前后的 FTIR 光谱。其中,3 426 cm^{-1} 和 1 635 cm^{-1} 处的吸收峰归因于水合 O—H 键的拉伸振动^[31],1 070 cm^{-1} 处的峰对应 Fe—OH 键的拉伸振动,471 cm^{-1} 处的峰为 Fe—O 键的拉伸振动,1 773 cm^{-1} 处的峰则与 C=O 键的拉伸振动相关。吸附磷酸盐后,在 1 110 cm^{-1} 处出现了一个新的吸收峰,归属于 P—OH 的拉伸振动,这证实了磷酸盐已成功吸附在材料表面^[32]。此外,吸附后 Fe—OH 键的拉伸振动发生轻微变化,表明—OH 基团参与了磷酸盐的吸附过程。

进一步对 HFO@PVDF 吸附磷酸盐前后的样品进行 XPS 分析,结果如图 10 (b)所示。吸附磷酸

盐后,样品在约 132.48 eV 处出现了一个新的 P 2p 结合能峰,这证实了 HFO@PVDF 对磷酸盐的成功吸附。图 10(c)为吸附前后样品中 Fe 2p 的 XPS 光谱。吸附前位于 724.05 eV 和 710.75 eV 的特征峰分别对应 Fe 2p_{1/2} 和 Fe 2p_{3/2},表明复合膜中存在 Fe(III)。在磷酸盐吸附后,两个特征峰均向高结合能方向移动,表明由于配体交换反应磷酸盐与 HFO 形成了新的铁物种。通过对 O 1s 光谱进行分峰拟合,分析了吸附前后 HFO@PVDF 表面存在的不同氧类型,包括羟基氧(—OH)、晶格氧(O²⁻)以及分子水中的氧和氢氧化物,并计算了各氧组分的相对比例,如图 10 (d)所示。吸附前,HFO@PVDF 中 M—OH 的比例约为 42.76%,而吸附磷酸盐后,该比例降至 41.67%。这表明磷酸根是通过取代 HFO 表面的一OH 配体后与 Fe 形成了 Fe-磷酸盐的络合物[如图 10 (d)插图],这一结论与已有研究结果一致^[33]。

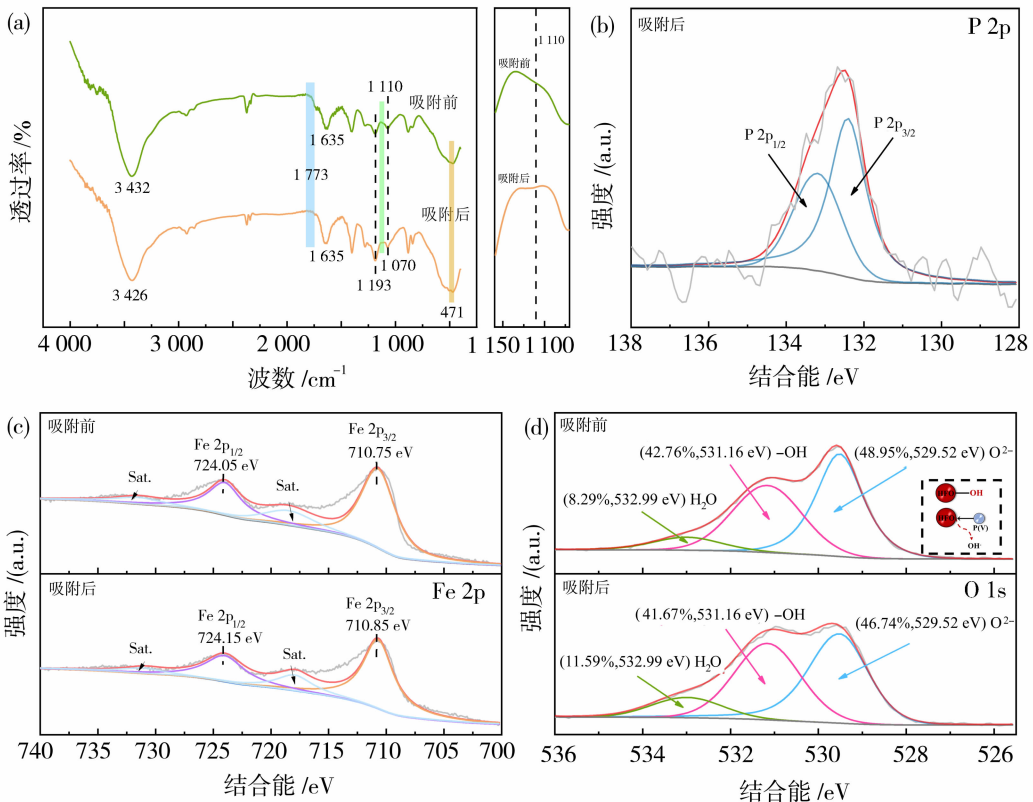


图 10 HFO@PVDF 吸附磷酸盐前后 FTIR 图谱(a)和 XPS 图谱[(b)~(d)](插图为反应机理示意图)
Fig. 10 FTIR(a) and XPS spectra [(b)~(d)] of HFO@PVDF before and after phosphate adsorption
(The illustration is a schematic of the reaction mechanism)

2.2.6 应用潜力评价

本研究通过模拟实际废水的过滤实验对复合吸

附膜的实际应用性能进行了评估。首先以高岭土为模型评价膜对悬浮物的截留性能。如图 11 (a)所

示,不同浓度的高岭土溶液在经过膜过滤后,浊度去除率始终保持在 99% 以上。图中的对比照片清晰展示了 100 mg/L 高岭土溶液在过滤后由浑浊变为清澈的过程,直观地证明膜具备截留悬浮颗粒的能力。复合吸附膜的再生性能对膜的使用成本至关重要,以质量分数 5% NaOH 溶液为再生剂,通过静态吸附、动态过滤和再生循环实验,探讨了复合材料可重复使用性。如图 11(b) 所示,在 pH=3 和 pH

=6.5 的条件下,经过 5 次循环后,复合膜的除磷效率均只有轻微的减少,显示出较高的可重复使用性。此外,再生后的 HFO@PVDF 膜进行了 3 轮动态过滤实验,如图 11 (c) 所示,复合膜每次再生前可持续运行 9~11 h,达到突破点时可有效处理 200 L/m² 的含磷酸盐废水。综上所述,HFO@PVDF 膜具有良好的可重复使用性,并展现出较好的去除水中磷酸盐的潜力,是一种极具应用前景的吸附材料。

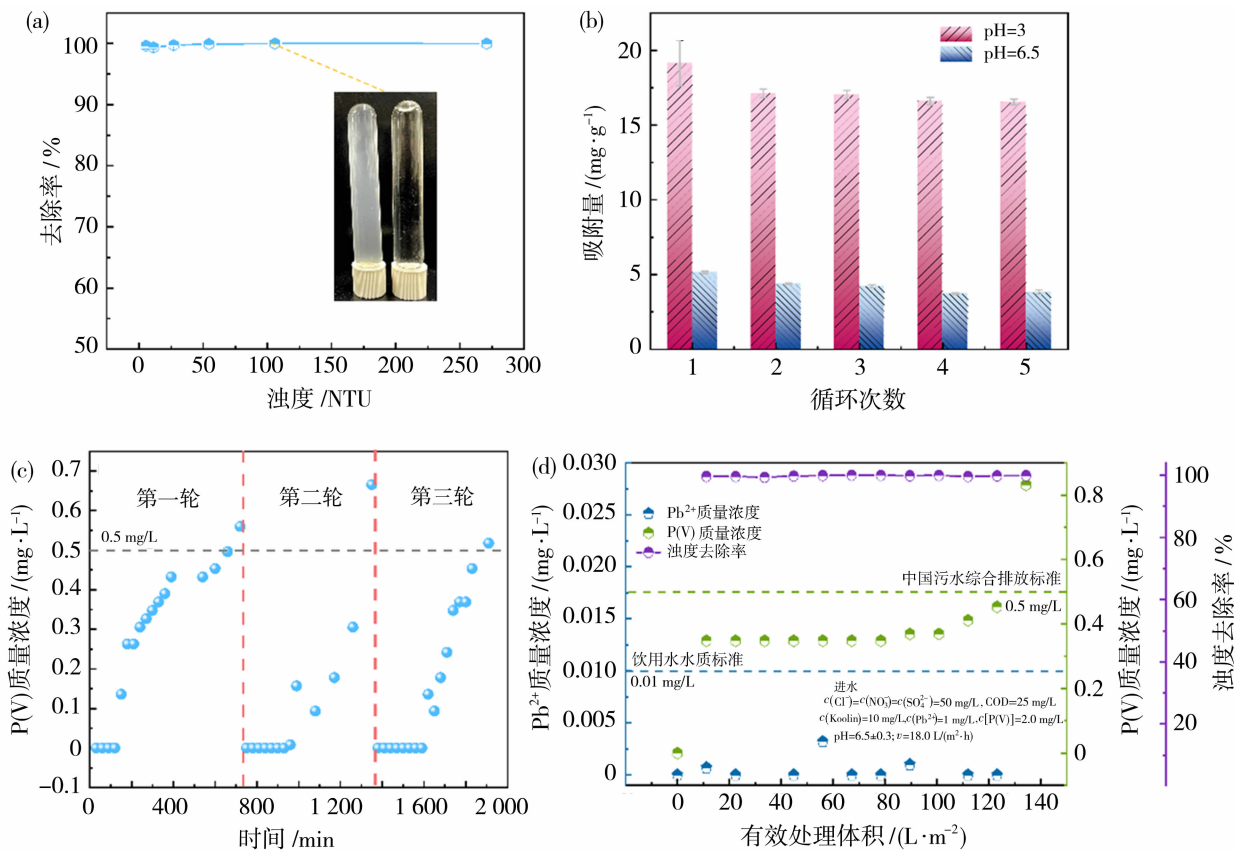


图 11 悬浮物截留性能(a); 复合膜的再生实验(b); pH=3 动态过滤循环实验(c); 模拟废水的过滤性能(d)
 Fig. 11 Filtration performance of suspended matter system (a); regeneration experiment (b); cyclic filtration experiments at pH= 3 (c); filtration performance of simulating actual water(d)

除悬浮物(高岭土)外,实验还通过加入常见阴离子(Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻)、代表性大分子有机物(腐殖酸, HA)和重金属离子(Pb²⁺),配制了含有 2 mg/L 磷酸盐的模拟实际废水 (pH=6.5±0.3)。如图 11(d) 所示,当设定磷酸盐穿透点为 0.5 mg/L (中国污水综合排放标准)时,复合膜的处理能力约为 130 L/m²,并可将出水中的铅离子浓度降低至饮用水标准以下(Pb²⁺ 质量浓度 ≤ 0.01 mg/L)。其中,悬浮物和大分子有机物因尺寸较大被膜截留,而磷酸盐离子和重金属离子则被膜孔内的 HFO 纳米颗粒捕获(见图 12)。

3 结论

通过简单的共混法将 HFO 纳米颗粒固定在 PVDF 膜孔中,成功制备了一种高负载 HFO 的复合吸附膜 HFO@PVDF。SEM 和 XRD 表征证实无定型 HFO 纳米颗粒均匀分散于 PVDF 基质的孔隙中;综合考虑磷酸盐的去除容量和复合膜的水通量,选取 HFO 和 PVDF 质量比为 1.5 作为复合膜的最优制备条件,此时复合膜的含铁量高达 31.88% (质量分数),纯水通量为 170.21 L/(m²·h)。吸附实验表明,HFO@PVDF 膜具有广泛的 pH 适用性

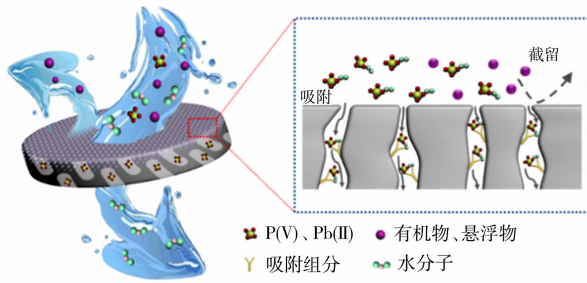


图 12 HFO@PVDF 复合膜同时去除磷酸盐和共存物质的示意图

Fig. 12 Schematic representation of simultaneous removal of phosphate and coexisting substances for HFO@PVDF ($\text{pH}=3\sim 10$)、出色的吸附容量和快速的吸附动力学特性。水中共存的无机阴离子 (Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-}) 和 HA 对复合膜去除磷酸盐没有显著的抑制作用,表明复合吸附膜具有较好的吸附选择性。在模拟真实水体中,悬浮物和大分子有机物被截留在膜外,而重金属 Pb^{2+} 与磷酸盐则一并被吸附去除。在经过 5 轮静态循环实验和 3 轮动态过滤循环实验后,HFO@PVDF 复合膜对磷酸盐的处理能力没有明显的下降,进一步证实了 HFO@PVDF 膜的实际应用潜力。因此,HFO@PVDF 复合膜有望作为一种高效的除磷材料应用于复杂水体磷酸盐的深度净化。

参考文献:

[1] Lin B, Zhang Y, Shen F, *et al.* New insights into the fractionation of effluent organic matter on diagnosis of key composition affecting advanced phosphate removal by Zr-based nanocomposite[J]. *Water Res*,2020, 186: 116299.

[2] Huang Y, Ciais P, Goll D S, *et al.* The shift of phosphorus transfers in global fisheries and aquaculture[J]. *Nat Commun*,2020, 11(1):355.

[3] Zhang Y, Kong B, Shen Z, *et al.* Phosphorus binding by lanthanum modified pyroaurite-like clay: Performance and mechanisms [J]. *ACS EST Engg*, 2021, 1(11):1565-1575.

[4] Jiang J Q, Graham N J D. Pre-polymerised inorganic coagulants and phosphorus removal by coagulation — A review[J]. *Water SA*,1998, 24:237-244.

[5] Gebremariam S Y, Beutel M W, Christian D, *et al.* Research advances and challenges in the microbiology of enhanced biological phosphorus removal — A critical review[J]. *Water Environ Res*,2011, 83(3):195-219.

[6] Seo Y I, Hong K H, Kim S H, *et al.* Phosphorus removal from wastewater by ionic exchange using a surface-modified Al alloy filter[J]. *J Ind Eng Chem*, 2013, 19(3):744-747.

[7] Xu X, Gao B Y, Yue Q Y, *et al.* Preparation of agricultural by-product based anion exchanger and its utilization for nitrate and phosphate removal[J]. *Bioresour Technol*,2010, 101(22):8558-8564.

[8] Pan B J, Wu J, Pan B C, *et al.* Development of polymer-based nanosized hydrated ferric oxides (HFOs) for enhanced phosphate removal from waste effluents[J]. *Water Res*,2009, 43(17):4421-4429.

[9] Wu B L, Wan J, Zhang Y Y, *et al.* Selective phosphate removal from water and wastewater using sorption: Process fundamentals and removal mechanisms[J]. *Environ Sci Technol*,2020, 54(1):50-66.

[10] Prashantha Kumar T K M, Mandlimath T R, Sangeetha P, *et al.* Nanoscale materials as sorbents for nitrate and phosphate removal from water[J]. *Environ Chem Lett*,2018, 16(2):389-400.

[11] Qasem N A A, Mohammed R H, Lawal D U. Removal of heavy metal ions from wastewater: A comprehensive and critical review[J]. *NPJ Clean Water*,2021, 4(1):36.

[12] Liu F, Zhang G, Meng Q, *et al.* Performance of nanofiltration and reverse osmosis membranes in metal effluent treatment[J]. *Chin J Chem Eng*,2008, 16(3): 441-445.

[13] Wang J, Zhang H, Wang Y, *et al.* Ionic liquid-functionalized antibiofouling nanofiltration membranes[J]. *Desalination*,2024, 572:117120.

[14] Wei X Z, Gan Z Q, Shen Y J, *et al.* Negatively-charged nanofiltration membrane and its hexavalent chromium removal performance[J]. *J Colloid Interface Sci*,2019, 553:475-483.

[15] Pandey R P, Rasheed P A, Gomez T, *et al.* A fouling-resistant mixed-matrix nanofiltration membrane based on covalently cross-linked $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{TX}$ (MXene)/cellulose acetate[J]. *J Membr Sci*,2020, 607:118139.

[16] Cheng Y, Ying Y, Japip S, *et al.* Advanced porous materials in mixed matrix membranes[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(47):1802401.

[17] Pan S, Zhang X, Wang Y, *et al.* Mesoporous polyacrylonitrile membrane with ultrahigh loading of well-dispersed Fe_2O_3 nanoparticles: A powerful phosphate scavenger Enabling inhibition of microbial regrowth in Treated Water[J]. *J Membr Sci*,2020, 603:118048.

- [18] Chen L, Liu F, Wu Y, *et al.* In situ formation of La(OH)₃-poly(vinylidene fluoride) composite filtration membrane with superior phosphate removal properties[J]. *Chem Eng J*, 2018, 347:695-702.
- [19] Braun J C A, Borba C E, Godinho M, *et al.* Phosphorus adsorption in Fe-loaded activated carbon: Two-site monolayer equilibrium model and phenomenological kinetic description[J]. *Chem Eng*, 2019, 361:751-763.
- [20] Zhang Y Y, She X W, Gao X, *et al.* Unexpected favorable role of Ca²⁺ in phosphate removal by using nanosized ferric oxides confined in porous polystyrene beads[J]. *Environ Sci Technol*, 2019, 53(1):365-372.
- [21] 彭跃莲, 陈娜, 沈婷, 等. α -Al₂O₃ 对 PVDF 超滤膜的结构与性能影响研究[J]. *膜科学与技术*, 2007, 27(4):17-20, 25.
- [22] 武成远, 崔振宇. 具有“刚性-柔性”双重协同抗污染功效 PVDF 膜表面微结构的设计及抗污染性能[J]. *膜科学与技术*, 2024, 44(2):140-149.
- [23] Tobey S L, Jones B D, Anslyn E V. C_{3v} symmetric receptors show high selectivity and high affinity for phosphate[J]. *JACS*, 2003, 125(14):4026-4027.
- [24] Cumbal L, Sengupta A K. Arsenic removal using polymer-supported hydrated iron(III) oxide nanoparticles: Role of Donnan membrane effect[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(17):6508-6515.
- [25] Rodrigues L A, Maschio L J, Cividanes C L d S, *et al.* Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydrous zirconium oxide[J]. *Environ Technol*, 2012, 33(12):1345-1351.
- [26] Yadav M K, Gupta A K, Ghosal P S, *et al.* Remediation of carcinogenic arsenic by pyroaurite-based green adsorbent: isotherm, kinetic, mechanistic study, and applicability in real-life groundwater[J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2020, 27(20):24982-24998.
- [27] Wen Z P, Xi J B, Lu J, *et al.* Porous biochar-supported MnFe₂O₄ magnetic nanocomposite as an excellent adsorbent for simultaneous and effective removal of organic/inorganic arsenic from water[J]. *J Hazard Mater*, 2021, 411:124909.
- [28] Lilhare S, Mathew S B, Singh A K, *et al.* Calcium alginate beads with entrapped iron oxide magnetic nanoparticles functionalized with methionine-a versatile adsorbent for arsenic removal[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(5):1345.
- [29] Chen D, Yu H, Pan M, *et al.* Hydrogen bonding-orientated selectivity of phosphate adsorption by imine-functionalized adsorbent[J]. *Chem Eng J*, 2022, 433:133690.
- [30] Lofrano G, Carotenuto M, Libralato G, *et al.* Polymer functionalized nanocomposites for metals removal from water and wastewater: An overview[J]. *Water Res*, 2016, 92:22-37.
- [31] Qiu H, Liang C, Zhang X, *et al.* Fabrication of a biomass-based hydrous zirconium oxide nanocomposite for preferable phosphate removal and recovery[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(37):20835-20844.
- [32] Sarkar A, Biswas S K, Pramanik P. Design of a new nanostructure comprising mesoporous ZrO₂ shell and magnetite core (Fe₃O₄@mZrO₂) and study of its phosphate ion separation efficiency[J]. *J Mater Chem*, 2010, 20(21):4417-4424.
- [33] Huang W Y, Zhang Y M, Li D. Adsorptive removal of phosphate from water using mesoporous materials: A review[J]. *J Environ Manage*, 2017, 193:470-482.

Phosphate removal from water using hydrated iron oxide/polyvinylidene fluoride composite adsorption membranes

XU Qianhui, XIA Longbo, ZOU Dong, NIE Guangze

(School of Environmental Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: In this work, a composite adsorption membrane (HFO@PVDF) was fabricated to address phosphate removal in complex aqueous systems by embedding hydrous ferric oxide (HFO) nanoparticles into the pores of a polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane using a simple blending method. This

(下转第 77 页)

Preparation and properties of high flux anti-pollution polyamide composite membranes

LIU Xindian, DAI Lei, ZHUANG Sijie, SUN Chang, LONG Zhu

(Research Laboratory of Functional Materials for Short Fibres, School of Textile Science and Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: By employing a physical coating-crosslinking method using glutaraldehyde (GA) as the crosslinking agent, a polyethylene glycol (PVA) coating was constructed on the surface of a polyamide (PA) composite membrane. Carboxymethyl cellulose (CMC) was used as an additive to enhance its permeability and anti-fouling properties. The study demonstrated that when the mass fraction of PVA was 1.0% and the mass fraction of CMC was 0.2%, the resulting PA composite membrane with a PVA-1.0/CMC-0.2/GA coating achieved a pure water flux of 53.2 L/(m² · h), which was a 14.4% increase in pure water flux compared to the membrane with only a PVA-1.0/GA coating [pure water flux of 46.5 L/(m² · h)]. This improvement was attributed to the relatively regular structure of PVA, which contains a large number of hydroxyl groups that can form crystalline regions through hydrogen bonding, thereby hindering the permeation of water molecules. The addition of CMC reduced the crystallinity of the coating, thereby improving the membrane's water permeability. Anti-fouling experiments indicated that compared to the pristine PA membrane, the PVA/GA and PVA/CMC/GA coatings significantly enhanced the anti-fouling performance of the polyamide composite membrane, with the addition of CMC further improving the permeability of the coating. This high-purity water flux and anti-fouling composite membrane has broad application prospects in water treatment, separation, and environmental purification.

Key words: polyamide composite membrane; anti-pollution property; high permeability; polyvinyl alcohol; carboxymethyl cellulose

(上接第 65 页)

composite membrane integrates the outstanding chemical stability, high permeability, and porous structure of PVDF membrane with the unique phosphate affinity of HFO, resulting in superior phosphate removal capabilities. The study systematically investigated the effects of pH, reaction time, initial concentration, coexisting anions, and macromolecular organics on the phosphate removal efficiency of the HFO@PVDF membrane. Results demonstrated that the membrane exhibited high phosphate removal efficiency and selectivity. Static and dynamic cycle experiments confirmed its excellent regeneration capacity. Practical applicability was further validated through real-water simulations. At a pH of 6.5, the HFO@PVDF membrane achieved a treatment capacity of 130 L/m² for synthetic water containing 2 mg/L of phosphate. Importantly, the membrane not only efficiently removed phosphates but also enabled simultaneous removal of heavy metals like Pb²⁺, while effectively retaining suspended solids on the membrane surface. These findings highlight the HFO@PVDF membrane's strong potential for advanced purification of phosphate-containing wastewater, offering a new approach for utilizing HFO nanoadsorbents in practical aquatic environments.

Key words: phosphate; hydrous ferric oxide; composite membrane; adsorption; separation