

高通量抗污染聚酰胺复合膜的制备及性能

刘新典, 戴磊, 庄思杰, 孙昌, 龙柱*

(江南大学 纺织科学与工程学院 短纤维功能材料研究室, 无锡 214122)

摘要: 通过物理涂覆-交联方式,以戊二醛(GA)为交联剂,在聚酰胺(PA)复合膜表面构建聚乙烯醇(PVA)涂层的基础上,以羧甲基纤维素(CMC)为添加剂提高其渗透性能及抗污染性能。研究表明,当PVA的质量分数为1.0%、CMC的质量分数为0.2%时,制得的含PVA-1.0/CMC-0.2/GA涂层的聚酰胺复合膜纯水通量为53.2 L/(m²·h),相较于仅含PVA-1.0/GA涂层的膜[纯水通量为46.5 L/(m²·h)],纯水通量提升了14.4%。这一提升归因于PVA相对规整且含有大量的羟基,易通过氢键形成结晶区,从而阻碍水分子的渗透;而CMC的加入降低了涂层的结晶度,从而改善了膜的水渗透性。抗污染实验结果表明,与原始聚酰胺膜相比,PVA/GA和PVA/CMC/GA涂层显著提升了聚酰胺复合膜的抗污染性能,且添加CMC后,涂层的渗透性得到了显著提高。这种高纯水通量且抗污染的复合膜在水处理、分离及环境净化等领域具有广泛的应用前景。

关键词: 聚酰胺复合膜; 抗污染性能; 高渗透性; 聚乙烯醇; 羧甲基纤维素

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)03-0066-12

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.03.007

面对全球日益加剧的水资源短缺挑战,海水淡化技术正逐渐成为缓解淡水供应不足的关键解决方案。聚酰胺膜作为一种广泛应用于水处理、生物学等领域的高性能膜材料,其抗污染能力的提升直接影响膜的使用寿命和处理效率^[1]。相关研究表明,抗污染涂层能显著降低膜表面的污染速率,提高膜的通量恢复率,从而在实际应用中延长膜的使用寿命,减少更换频率,降低维护成本。

具有光滑、高亲水性的表面可以有效减弱膜表面与污垢之间的相互作用,减少污垢在膜表面的沉积^[2]。因此,通过对膜表面进行改性提高其亲水性,已成为提高膜抗污性能的有效途径。在众多亲水材料中,聚乙烯醇(PVA)因其低廉的合成成本和优异的物理化学稳定性,常被选用于构建防污涂

层^[3];聚乙烯醇(PVA)成膜性良好,成膜后表面光滑且具有较好的机械强度。这是因为PVA分子链中含有大量的羟基,这些羟基使PVA分子间和分子内易形成较强的氢键作用。然而,PVA/GA涂层会增加水渗透阻力,导致膜的水通量大幅下降。王炎锋等^[4]通过在PVA/GA涂层表面引入羟丙基甲基纤维素,降低涂层的结晶度,从而使水通量提高了17%;Lyu等^[5]则在聚乙烯醇表面引入聚季铵盐-10,成功将涂层的水阻力从 $5.9 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ 降低至 $2.5 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$,同时显著提升了其对带正电荷污染物的防污性能。研究表明:阴离子型纤维素——羧甲基纤维素(CMC)中的羧甲基基团($-\text{CH}_2\text{COOH}$)可与PVA分子链上的羟基竞争结合,从而减弱PVA分子间的氢键作用,降低涂层的

收稿日期: 2025-01-13; 修改稿收到日期: 2025-03-05

第一作者简介: 刘新典(1999-),河南南阳人,硕士研究生,主要研究方向为聚酰胺膜抗污染涂层的制备及水处理应用。

* 通讯作者, E-mail: longzhu@jiangnan.edu.cn

引用本文: 刘新典, 戴磊, 庄思杰, 等. 高通量抗污染聚酰胺复合膜的制备及性能[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(3): 66-77.

Citation: Liu X D, Dai L, Zhang S J, *et al.* Preparation and properties of high flux anti-pollution polyamide composite membranes[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(3): 66-77.

结晶度,进而促进水分子的渗透。同时 CMC 分子具有较大的空间位阻,能够干扰 PVA 分子链的规整排列^[6]。

因此,在本工作中,笔者试图构建一种高水通量的 PVA 基涂层,使涂层膜具有亲水性和带负电荷的表面,并具有良好的透水性、耐久性和防污性能。采用带负电的羧甲基纤维素功能材料对 PVA 涂层的透水性和理化性能进行了调控。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚酰胺复合反渗透膜由实验室自制,基底采用聚酯非织造材料;聚乙烯醇(PVA1799,平均聚合度 $1\,750 \pm 70$;醇解度 $99.0 \sim 100$;黏度 $21.0 \sim 31.0$ mPa·s)、羧甲基纤维素(CMC)、十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)、十二烷基硫酸钠(SDS)、牛血清白蛋

白(BSA)均购自国药集团化学试剂有限公司;戊二醛(GA,50%水溶液)和浓硫酸(H_2SO_4 ,分析纯)均由上海泰坦科技股份有限公司提供。

傅里叶红外光谱仪(Nicolet iS10),美国赛默飞世尔科技有限公司;扫描电子显微镜(SU1510),日本日立公司;X射线衍射仪(D2 PHASER),德国布鲁克 AXS 有限公司;电导率仪(DDS 307),上海雷磁有限公司;Zeta 电位分析仪(Anton Paar),奥地利安东帕(中国)有限公司;接触角测试仪(JYSP-180),北京金盛鑫检测仪器有限公司;横流过滤系统(TYLG-08),济南博纳生物技术有限公司;电子万能试验机(Shimadzu AGS-X),岛津企业管理有限公司。

1.2 抗污染涂层的制备

聚酰胺复合反渗透膜表面的抗污染涂层采用物理涂覆-交联的方式进行制备,机理图如图 1 所示。

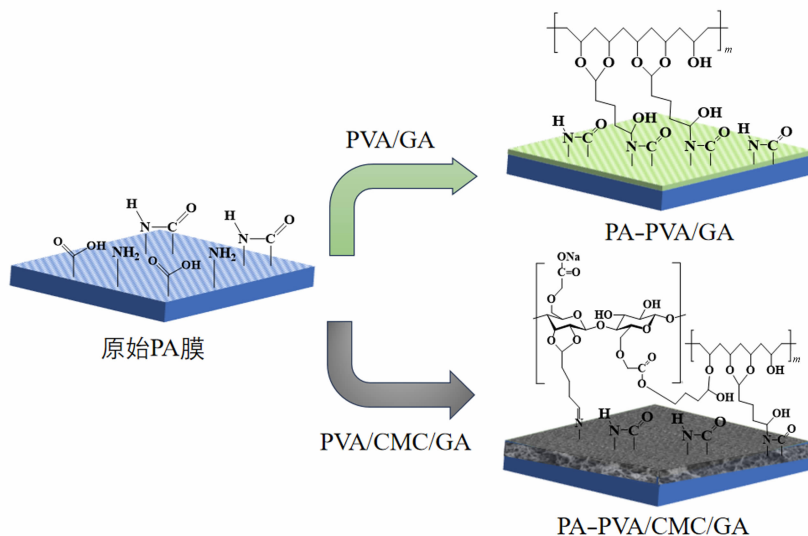


图1 聚酰胺反渗透复合膜表面抗污染涂层构建示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the construction of anti fouling coating on the surface of polyamide reverse osmosis composite membrane

1.2.1 PVA/GA 涂层的制备

首先配置戊二醛交联液,将 10 mL 戊二醛试剂与 1 000 mL 纯水混合,随后用 1%硫酸溶液精确调节混合液 pH 值至 2.0,制备完成后置于恒温环境中保存。接着制备不同浓度改性溶液,按 5、10、15、20 g 梯度称取聚乙烯醇粉末,分别溶解于 1 000 mL 纯水中,在 90 °C 恒温水浴条件下持续搅拌 3 h 至完全溶解,待溶液自然冷却至 25 °C 后静置备用。

预处理阶段,将聚酰胺复合反渗透膜依次用纯水超声清洗 3 次,去除表面杂质后浸入不同浓度的

聚乙烯醇(PVA)改性液中,在 500 mL/组的处理体系中保持 5 min 浸润。取出膜材料后去除残余液滴,随后转移至戊二醛交联反应液中二次浸渍 5 min。交联处理沥干后,置于 80 °C 鼓风干燥箱进行 10 min 热固化处理,最终用纯水冲洗 3 次除去未反应物质,低温干燥保存待测。

1.2.2 PVA/CMC/GA 抗污涂层的制备

实验选用羧甲基纤维素钠(CMC)作为共混改性剂,分别称取 0.25、0.5、0.75、1.0、1.25 g 5 个梯度 CMC 粉末,分批次加入预制的 500 mL PVA 溶

液中。在 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 环境温度下,采用磁力搅拌器以 600 r/min 转速持续混合 2 h,直至形成均质透明溶液体系。随后向混合液中定量加入戊二醛(GA)交联剂,构建 PVA/CMC/GA 三相复合改性体系。将聚酰胺复合反渗透膜置于超纯水清洗槽中,经 3 次循环漂洗去除表面吸附物,氮气吹扫去除界面水膜后,垂直浸入改性液中进行 5 min 界面接枝反应。取出时使用镊子夹持膜片边缘,在洁净工作台上静置 120 s 沥除残余液滴,随后转移至避光环境下自然风干。

后续交联固化阶段,将改性膜片完全浸没于戊二醛交联反应液中,保持 5 min 2 次交联过程。处理后的样品经相同沥干程序后,平铺放置于 80°C 真空干燥箱进行 10 min 热固化处理,最后采用纯水进行 3 次交替超声-冲洗处理,低温贮存于干燥器中待性能表征。

1.3 复合膜的表征

使用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)对 PVA/CMC/GA 抗污涂层膜的化学结构进行表征,光谱采集范围设定为 $4\,000 \sim 500\text{ cm}^{-1}$ 。采用扫描电子显微镜(SEM)对涂层表面微观形貌进行对比观察,样品经喷金处理后在 15 kV 加速电压下进行观测。使用 D2 PHASER X-射线衍射仪测定样品的结晶度,测试角度范围设置为 $5^\circ \sim 80^\circ$,扫描速率保持 $2^\circ/\text{min}$ 。采用接触角测量仪测试膜材料的亲水性,每个样品在随机选取的 5 个不同位置进行测试,最终结果以算术平均值表示。采用 SurPASS 固体表面 Zeta 电位分析仪对膜表面电荷特性进行表征,测试时以浓度 0.001 mol/L KCl 作为导电液,调节 pH 值至 3.0~9.0 范围。

采用电子万能试验机进行拉伸测试,拉伸速率为 1 mm/min,有效长度为 53.5 mm,每个样品测试 5 次,最终结果为多次测试的平均值;将膜样品在 30°C 下干燥 24 h,并使用分析天平测量其质量以记录初始质量(W_0, g),然后将膜样品置于玻璃培养皿中并加入 50 mL 去离子水,1 h 后,从溶液中取出膜样品,用滤纸擦去表面上过量的水,称重并记录质量(W_s, g),重复以上步骤 3 次以确定平均值,并按公式(1)计算膜的溶胀度(SD,%)。

$$\text{SD} = \frac{W_s - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

1.4 复合膜分离性能表征

采用横流过滤装置对制备的复合聚酰胺膜的水

通量和 NaCl 截留率进行评估,其中放置了直径为 4 cm 的圆形平板膜片(有效膜面积 $= 14.5\text{ cm}^2$)(A, m^2)。采用 NaCl 水溶液(质量浓度 2 000 mg/L),操作压力为 1.55 MPa,温度为 $(25.0 \pm 5)^\circ\text{C}$,流速为 1 L/min(相应的横流速度为 52.7 cm/s)。12 h 后,当膜水通量达到稳定状态时,采集性能数据。水通量 [$J_w, \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$] 是由定量通过预定膜区域的渗透液($\Delta V, \text{L}$)在一定时间内($\Delta t, \text{h}$)的总体积确定,计算公式如式(2)。

$$J_w = \frac{\Delta V}{A \Delta t} \quad (2)$$

采用电导率仪测定进料($C_f, \text{mg/L}$)和渗透液($C_p, \text{mg/L}$)的 NaCl 质量浓度,NaCl 截留率($R, \%$)计算公式如式(3)。

$$R = (1 - \frac{C_p}{C_f}) \times 100\% \quad (3)$$

1.5 复合膜抗污染性能表征

以 DTAB、SDS 和 BSA 为模型污染物,在进料质量浓度分别为 50、200 和 500 mg/L 的条件下,通过横流过滤装置评价膜的抗污染性能。BSA、SDS 和 DTAB 分别代表蛋白质、带负电污染物和带正电污染物。污垢实验在压力 1.0 MPa、横流速度 0.4 m/s、进料温度 25°C 、 $\text{pH} = 7.0$ 的条件下进行。开始以去离子水为进料,测试初始水通量 [$J_{w0}, \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]。再后以含有预先设定含量的模型污染物的水溶液为进料,通过每 5 min 测量随时间变化的水通量 [$J_{wt}, \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$] 进行过滤,直到达到稳定的通量 [$J_{ws}, \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]。然后,用去离子水在压力小于 0.1 MPa、表面速度大于 3.0 m/s 的条件下洗涤 30 min,将污染膜装入渗透池中,去除松散沉积的污垢。最后,在 1.0 MPa 下对水清洗膜进行去离子后的水通量 [$J_{wc}, \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$] 重新评价。

采用通量变化行为和实测水通量 J_{w0} 、 J_{ws} 和 J_{wc} 来评价膜的抗污性能。通量下降比(FDR,%)和通量回收率(FRR,%)分别由式(4)和式(5)计算,

$$\text{FDR} = \frac{J_{w0} - J_{ws}}{J_{w0}} \times 100\% \quad (4)$$

$$\text{FRR} = \frac{J_{wc}}{J_{w0}} \times 100\% \quad (5)$$

FDR 值越低,说明过滤过程中被测膜表面沉积的杂质越少;而 FRR 值越高,说明沉积的杂质越容易从膜表面去除。

2 结果与讨论

2.1 红外及 SEM 表征

为验证聚酰胺复合膜表面是否成功合成抗污染涂层,采用红外光谱对聚酰胺膜表面结构进行分析,结果如图 2 所示。原始聚酰胺膜在 $1\,716\text{ cm}^{-1}$ 处呈现特征吸收峰,该峰对应酰胺基团中羰基($\text{C}=\text{O}$)的伸缩振动^[7];同时在 $2\,900\text{ cm}^{-1}$ 区域观察到亚甲基($\text{C}-\text{H}$)的振动特征峰。相较于原始聚酰胺膜,经 PVA/GA 改性的 PA-PVA 样品谱图呈现出显著变化:在 $3\,300\sim 3\,500\text{ cm}^{-1}$ 宽峰区出现羟基($-\text{OH}$)的伸缩振动信号,该特征峰与聚乙烯醇分子中的多羟基结构具有直接相关性。更值得注意的是,改性膜在 $1\,031\text{ cm}^{-1}$ 处新生特征峰,经分析归属于醚键($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)的振动模式^[8],此结果证实聚乙烯醇中的羟基与戊二醛发生交联缩合反应。综合光谱特征表明,通过表面修饰工艺成功构建了 PVA/GA 交联网络结构,该三维大分子网络因化学交联作用而具备稳定的非溶解特性^[9]。曲线 PA-PVA/CMC/GA 中在 $1\,635\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 CMC 中的羧甲基($-\text{COOH}$),表明涂层中成功引入 CMC^[10]。

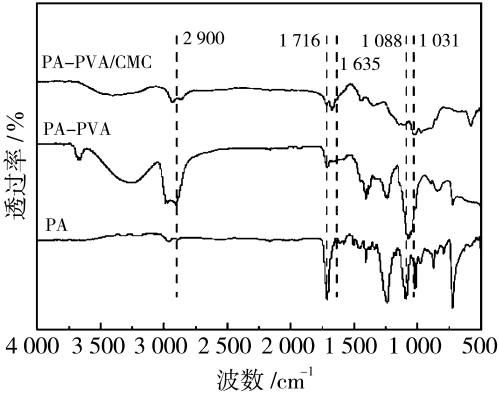


图 2 复合膜的红外谱图

Fig. 2 ATR-FTIR spectra of composite membranes

图 3 为聚酰胺原膜和复合膜的表面和截面的 SEM 图像。如图 3(a)所示,在原始聚酰胺膜表面具有明显的峰谷结构,这扩大了膜与水接触的有效面积,可以减少水分子在膜中的传输阻力,促进水通量的提高;而图 3(b)与(c)表明,PVA/GA 涂层和 PVA/CMC/GA 涂层的引入均会使膜表面变得相对光滑和均匀,同时孔隙率减少,这会对水分子的传输造成一定的影响^[11],而 CMC 的引入仅使膜表面形态发生细微变化。

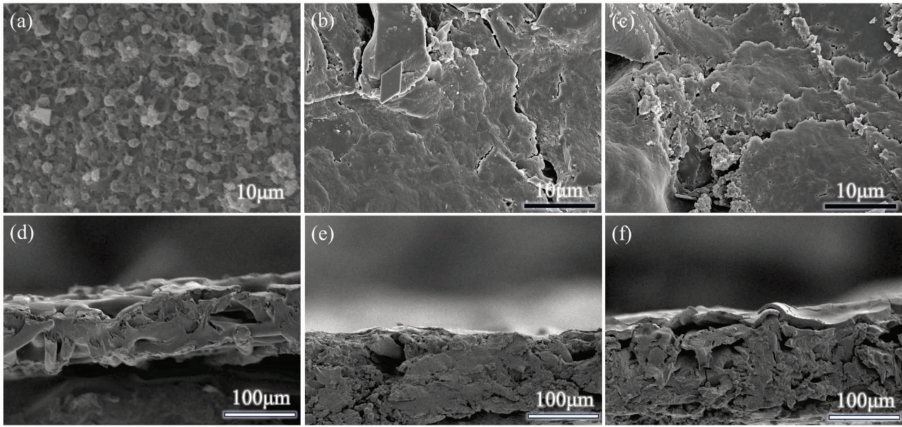


图 3 PA[(a),(d)]、PA-PVA/GA[(b),(e)]、PA-PVA/CMC/GA[(c),(f)]膜的表面和截面的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of the surface and cross-section of PA [(a),(d)], PA-PVA/GA [(b),(e)], and PA-PVA/CMC/GA [(c),(f)] membranes

从图 3(e)可以看出,PVA/GA 涂层在基材表面形成了均匀的薄膜,涂层厚度约为 120 nm,单次浸渍厚度为 25 nm 左右,表明溶液中的 PVA 成分在浸渍过程中被有效利用。然而,由于 PVA 的单一组分特性,其附着力和均匀性相对有限,导致部分溶液未能完全转化为涂层,利用率约为 70%。图 3(f)显示,PVA/CMC/GA 涂层厚度为 200 nm,单次

浸渍厚度为 50 nm 左右,CMC 的加入显著提高了涂层的附着力和均匀性,使得更多溶液中的有效成分能够转化为涂层,CMC 的加入可与 PVA 分子链通过氢键等作用形成网络结构。这种网络结构一方面可以增加溶液的稳定性,减少分子的团聚;另一方面,能使溶液在基底表面的铺展性更好,使更多的分子有机会与基底接触并参与成膜,从而提高溶液的

利用率。因此,溶液利用率达到了 87%。

2.2 涂层结晶度

PVA 分子中含有大量羟基,具有较强的亲水性。当 PVA 涂覆在聚酰胺膜表面时,羟基能够与水分子形成氢键,从而增强膜表面对水分子的亲和力^[12]。同时,涂层表面较为光滑且致密,使污染物难以附着并渗透进入涂层内部,从而在一定程度上提高了聚酰胺膜的抗污染性能。然而,PVA 涂层的结晶度较高,分子链排列紧密规整,结晶区的形成会阻碍水分子的通过,导致聚酰胺膜的水通量降低^[13]。因此,通过在聚乙烯醇涂层引入较低规整度的羧甲基纤维素(CMC),以提高 PVA/GA 涂层膜的渗透性能,并使用 X 射线衍射仪(XRD)研究 CMC 对 PVA/GA 涂层结晶度的影响,结果如图 4 所示。

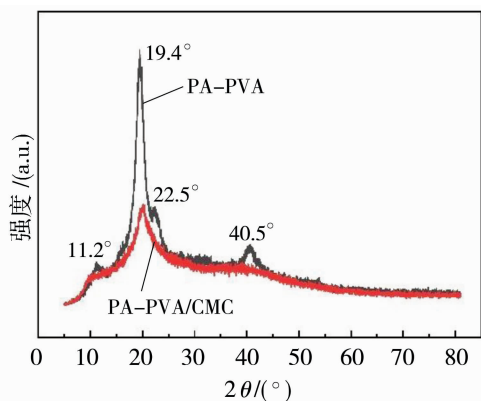


图4 添加 CMC 前后聚酰胺膜涂层的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD spectra of polyamide film coating before and after CMC addition

基于图 4 的 X 射线衍射图谱分析表明,未改性的 PVA/GA 复合涂层在 2θ 为 11.2° 、 19.4° 、 22.5° 及 40.5° 方位呈现特征衍射信号,这些特征峰对应于文献报道的聚乙烯醇晶体结构^[14],证实材料内部通过分子间氢键等作用形成了有序排列的结晶区域。这种致密化结构对水分子的跨膜扩散产生明显阻滞效应。值得关注的是,当体系引入羧甲基纤维素(CMC)后,PVA 特征衍射峰强度呈现显著衰减趋势,特别是 19.4° 主衍射峰半高宽增加约 32%,表明 CMC 的掺入有效干扰了聚合物分子链的规整堆积。这种结晶结构的破坏有利于增加高分子链段运动自由度,为提升复合膜的水通量创造了有利的微结构条件。另外,CMC 分子链上的羧甲基基团($-\text{CH}_2\text{COOH}$)能与 PVA 分子链上的羟基发生氢键竞争,减弱了 PVA 分子间的氢键作用^[15]。同时,

CMC 和 PVA 分子链上的羟基在空间上存在一定的位阻效应。当二者混合时,分子链会相互交织、缠绕,导致原本能够自由形成氢键的羟基受到空间位阻的影响,难以与其他分子的羟基或其他物质形成氢键,从而有效提升抗污染涂层渗透性能^[16]。

2.3 抗污染涂层的交联度及力学性能

通过调整抗污染涂层中戊二醛的浓度,研究了戊二醛浓度对交联度及剥离强度的影响。如图 5 所示,质量分数为 1.0% 的戊二醛可以有效降低溶胀度,提供适中的交联程度,同时保持膜的柔韧性和功能性;此时 PVA/CMC/GA 膜的溶胀度为 210%,这一溶胀度范围既能保证膜在水中具有良好的亲水性,又不会因过度溶胀而导致膜结构破坏或性能下降;另一方面,质量分数 1.0% 的戊二醛在保证交联效果的同时,可以减少交联剂的用量,降低实验成本。图 5 表明随着戊二醛浓度的提高,交联度增加,涂层的机械性能和附着力进一步提升,剥离强度随之提高;但过高的交联会导致涂层变脆,影响其综合性能。因此,综合考虑选择质量分数 1.0% 的戊二醛可以平衡涂层的附着力和柔韧性。

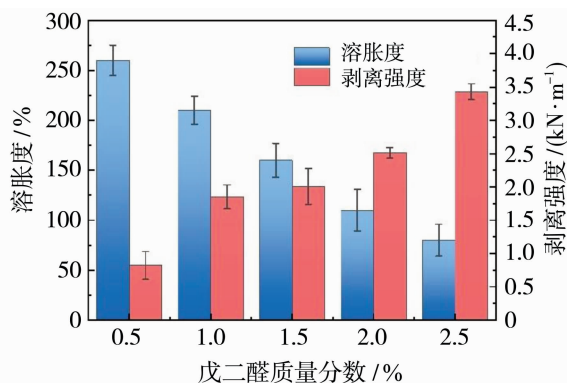


图5 不同戊二醛浓度对溶胀度和剥离强度的影响

Fig. 5 Effect of different glutaraldehyde concentrations on swelling degree and peel strength

2.4 抗污染涂层对膜分离性能的影响

通过调整抗污染涂层中 PVA 与 CMC 的质量分数,研究了表面抗污染涂层对膜渗透性能的影响。如图 6(a)所示,与未处理膜相比,含 PVA/GA 涂层的膜具有较高的阻盐能力,但水通量有所降低。当 PVA 质量分数从 0 增加到 2.0 % 时,膜的水通量从 $62.7 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 降至 $44.1 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,而 NaCl 截留率从 98.12% 提高到 98.58%。这一变化主要是由于 PVA 涂层增加了水分子的传输路径,降低了复合膜表面的孔隙率,增加了水分子通过的传质阻

力^[17]。同时,PVA 分子结构规整且富含羟基,易通过氢键形成大量结晶区,从而减缓水分子的渗透。考虑到 PVA/GA 涂层膜在水通量和截盐率之间的平衡,PVA 的质量分数固定为 1.0%,此时水通量为 46.5 L/(m²·h),NaCl 截留率为 98.45%。为改善 PVA/GA 涂层引起的水通量下降,引入羧甲基纤维素(CMC)调节 PVA/GA 涂层的结晶度。具有不同 PVA/CMC/GA 涂层的膜的水通量和截盐率如图 6(b)所示。随着 CMC 质量分数从 0 增加到 0.25%时,膜的水通量逐渐增加,在 CMC 质量分数为 0.2%时,水通量达到最大值 53.2 L/(m²·h),比含 PVA/GA 涂层的复合膜提高了 14.4%;然而,截盐率从 98.45%下降至 98.36%,但仍高于原始聚酰胺膜。CMC 中的羧基阴离子使膜表面负电性增

强,对阳离子具有强烈的静电排斥作用。分离性能测试时,膜表面的负电荷会排斥氯化钠中的 Na⁺,阻止其接近膜孔,从而提高对盐的截留能力。随着 CMC 的引入,CMC 中的羧甲基基团(—CH₂COOH)与 PVA 分子链上的羟基发生氢键竞争作用,同时 CMC 与 PVA 分子链上的羟基在空间上存在一定的位阻效应^[18]。另一方面,CMC 中的羧基阴离子促使膜孔内表面形成一层水合层,大大降低了水分子通过膜孔时的摩擦阻力,进而提高了抗污染涂层的渗透性能。随着 CMC 质量分数的增加,膜表面沉积的聚合物增多,膜层变厚,这也是当 CMC 质量分数超过 0.2%时,涂层膜水通量下降的原因^[19]。因此,固定以 PVA 质量分数为 1.0%、CMC 质量分数为 0.2%作为以下实验测试的条件。

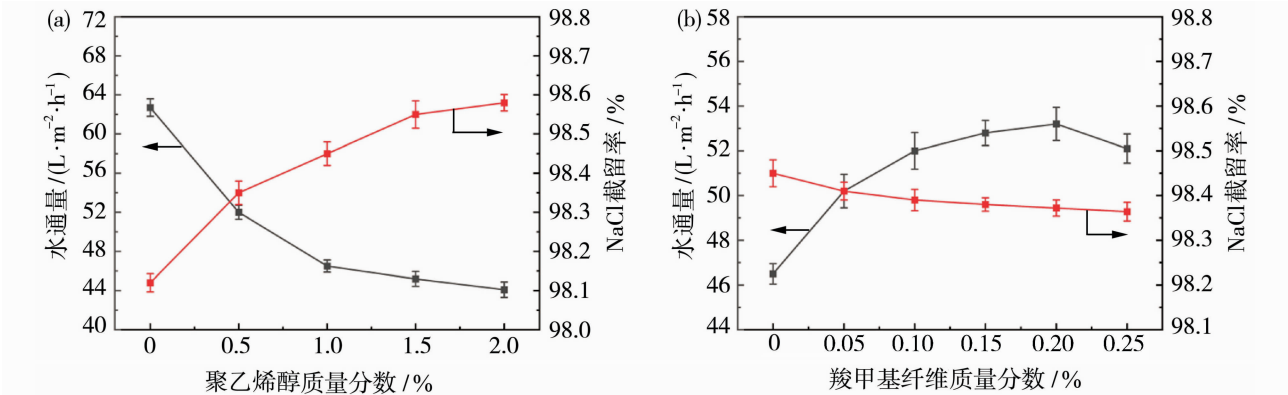


图 6 聚乙烯醇(a)和羧甲基纤维素(b)浓度对复合膜水通量和截盐率的影响

Fig. 6 Effects of PVA(a) and CMC(b) concentrations on water flux and salt rejection rate of composite membranes

2.5 膜表面亲水性及电荷

研究了影响膜抗污性能的两个重要因素——膜表面亲水性和电荷。如图 7 所示,PA、PA-PVA-1.0/GA 和 PA-PVA-1.0/CMC-0.2/GA 膜的平均接触角分别为 52.3°±3.4°、36.9°±2.1°和 30.5°±1.5°,表明 PVA/GA 和 PVA/CMC/GA 涂层明显改善膜的表面亲水性。亲水性羧甲基的掺入是膜表面亲水性提高的主要原因^[20]。与 PA-PVA-1.0/GA 膜相比,PA-PVA-1.0/CMC-0.2/GA 膜具有更好的亲水性。这主要是因为 CMC 中的羧基阴离子(—COO⁻)能与水分子形成氢键,在 PVA/CMC/GA 涂层膜中,这些阴离子大量分布于膜表面,显著增强了膜与水的相互作用。当水分子靠近膜表面时,会被羧基阴离子吸引并围绕其周围排列,使膜表面能降低,接触角减小,水在膜表面的铺展性明显改善,从而大幅提升膜的亲水性。亲水性的增强将促进水分子通过氢键吸附到膜表面,形成薄

的水合层,从而有效抑制污染物在膜表面的黏附^[21]。

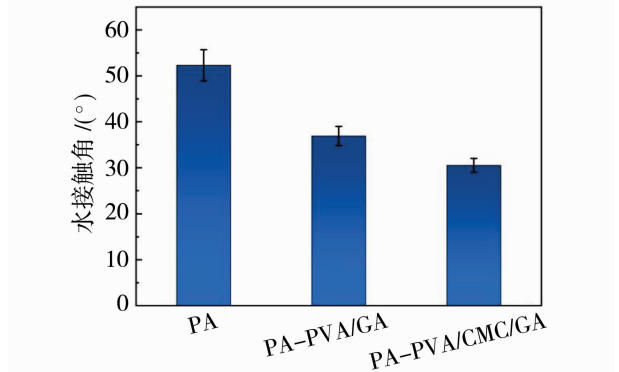


图 7 膜表面接触角

Fig. 7 Contact angle measurement on the membrane surface

聚酰胺膜表面的电荷性质决定了其对不同离子的选择性。膜表面的电荷效应会引起 Donnan 效应^[22],导致膜表面附近的离子浓度与溶液中的离子浓度不同,这影响了溶质分子的通过,尤其是对带电

溶质。带电溶质在膜表面的分布和传输会受到 Donnan 排斥或吸引的影响,进而影响膜对溶质的截留率和选择性。图 8 为不同 pH 值下的膜表面 Zeta 电位。当溶液 pH=3 时,不含涂层的聚酰胺复合膜表面呈正电性。其原因在于聚酰胺复合膜表面含有大量的羧酸基团($-\text{COOH}$)和氨基($-\text{NH}_2$)。在低 pH 值条件下,羧酸基团不电离,而氨基基团会质子化形成铵离子($-\text{NH}_3^+$),膜表面带正电荷^[23]。而在涂覆抗污染层之后,涂层中的 PVA/GA 和 PVA/CMC/GA 有效覆盖了膜表面残留的氨基,从而显著提高了全芳族聚酰胺(PA)膜的亲水性并降低了膜的粗糙度,即便在溶液 pH=3 时,膜表面依然呈现负电性。然而,涂层中的羟基与聚酰胺膜表面的电荷形成了氢键,从而减少了表面电荷的暴露^[24]。

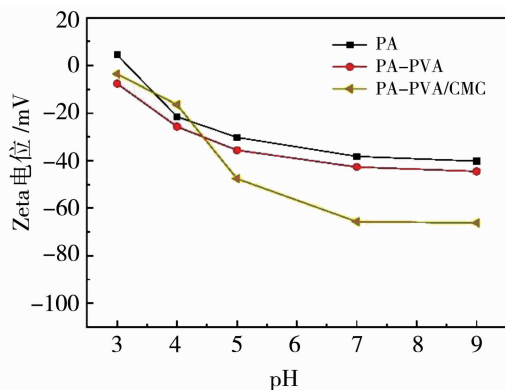


图 8 不同 pH 值下膜表面 Zeta 电位

Fig. 8 Zeta potential of membrane surface at different pH values

当溶液 pH 值上升时,未改性聚酰胺复合膜的表面负电性呈现显著提升趋势。这种现象主要源于羧酸基团的解离特性:随着环境碱性增强,膜表面羧基的解离度逐步增大,从而导致负电荷密度呈指数型增长^[25]。通过 PVA/GA 共混涂层的构建,有效覆盖了膜表面的羧酸基团,此时表面电荷特性主要依赖于羟基基团的有限解离。实验结果表明,虽然改性膜在碱性条件下仍表现出电负性上升趋势,但其 Zeta 电位绝对值较未涂层样品降低约 62.3%。这种差异主要归因于羟基基团的解离常数($\text{p}K_{\text{a}} \approx 9.5 \sim 10.5$)显著高于羧酸基团($\text{p}K_{\text{a}} \approx 3.5 \sim 5.5$),使得在相同 pH 值条件下可离解的活性基团数量锐减^[26]。此外,在 PVA/GA 涂层中引入 CMC 后,由于 CMC 表面含有大量的羧基,随着 pH 值的升高,CMC 中的羧基会电离出更多的一 COO^- ,从而增加了体系中的负电荷密度^[27]。

2.6 膜抗污染性能测试

以十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)为阳离子污染物,十二烷基硫酸钠(SDS)为阴离子污染物,牛血清白蛋白(BSA)为蛋白质污染物,采用归一化水通量($J_{\text{wt}}/J_{\text{w0}}$)为指标,模拟评估了聚酰胺复合膜的抗污染性能^[28]。图 9 展示了 3 种测试膜在模型污染物 BSA、SDS 和 DTAB 过滤水溶液中的归一化水通量($J_{\text{wt}}/J_{\text{w0}}$)变化。在过滤每种模型污染物的水溶液时,所有 3 种测试膜的水通量均显著下降。通量的下降表明污染分子在膜表面沉积,导致膜表面污染。原始聚酰胺膜在 3 种污染物中的水通量下降幅度最大;而在膜表面添加 PVA/GA 和 PVA/CMC/GA 涂层后,由于 PVA/CMC/GA 涂层的亲水性强,可以吸附大量水分子形成水化层,增大污染物接近的阻力,同时 CMC 的刚性链与 PVA 的柔性链交织,在膜表面及溶液中形成致密的三维分子网络,构建起强大的空间位阻和孔径小于污染物尺寸的网状结构,能够有效缓解模型污染物在膜表面的沉积,水通量的下降幅度得到显著减小。

在带负电的 BSA 水溶液中进行过滤试验时[图 9(a)],原始聚酰胺膜的稳定通量下降率为 39.5%,而涂层膜 PA-PVA/GA 和 PA-PVA/CMC/GA 的稳定通量下降率分别为 19.8%和 9.5%(表 1),PA-PVA/GA 和 PA-PVA/CMC/GA 膜的防污性能明显增强,这主要归因于涂层的添加提高了膜的亲水性,并减少了表面粗糙度。大分子 BSA 难以穿透 PVA/CMC/GA 涂层构成的网络结构,容易被 PVA/CMC 链的空间位阻阻挡,但 BSA 的疏水区域和极性基团可能通过疏水作用和氢键吸附在涂层表面,若吸附则会覆盖负电基团,降低电位绝对值,同时破坏高分子链的有序结构,降低位阻效应。另一方面,PA-PVA/CMC/GA 膜表面的负电荷与带负电的 BSA 产生静电排斥作用。根据 DLVO 理论,这种静电排斥力会增加膜与 BSA 之间的界面自由能,随着距离的进一步靠近,离子云的重叠会导致电双层排斥力迅速增大,静电排斥与空间位阻共同作用(静电排斥主导),从而减少 BSA 在膜表面的吸附,减少了污染物在膜表面的黏附和沉积,有效减缓了膜污染的发生,通量回收率提高^[29]。

带负电的 SDS 水溶液中进行过滤实验时[图 9(b)],PVA/GA 涂层带负电荷,而 CMC 的添加增强了膜表面的负电荷密度,SDS 是阴离子表面活性剂,在水溶液中会解离出带负电的磺酸根离子,

与 PVA/CMC 膜表面的负电荷相互排斥,静电排斥能较大,而范德华引力相对较弱,无法克服静电排斥,两者之间会产生较强的电双层排斥力,使 SDS 难以靠近膜表面;当 SDS 浓度较低时,空间位阻能有效阻拦,膜面电位稳定;随着浓度升高,部分 SDS 克服位阻吸附,改变膜表面微观结构,使空间位阻减小,但电位进一步增加,此时静电排斥仍占主导地位,能够有效保护膜表面,减少污秽物的沉积。

在带正电的 DTAB 水溶液中进行过滤实验时[图 9(c)],原始聚酰胺膜的水通量大幅下降,这是因为 DTAB 是一种阳离子型表面活性剂,DTAB 带正电,与 PVA/CMC 膜表面有静电吸引作用,吸附后中和膜表面负电位,CMC 链因电荷减少而蜷缩,

使空间位阻降低。但涂层的致密网络会阻碍 DTAB 分子向膜内部扩散,污染物仅停留在涂层表面,此时空间位阻占据主导地位。同时涂层的亲水性和 CMC 的分子结构使得这些膜表面不易形成强的范德华吸附力,从而减少了污染物的吸附^[30]。在原始聚酰胺膜表面添加 PVA/CMC/GA 涂层后,CMC 作为一种高度亲水的纤维素衍生物,能够与水分子形成氢键,增强水合作用;而 PVA 本身也具有较强的亲水性,两者的共同作用有助于形成较厚的水合层,膜表面的亲水性增加,粗糙度降低,从而使污染物与膜表面的接触减少,有效减轻了膜表面 DTAB 的沉积吸附^[31],具有较 PVA/GA 涂层更高的抗污染性能,表现为通量下降速率减缓,且通量恢复率显著提高。

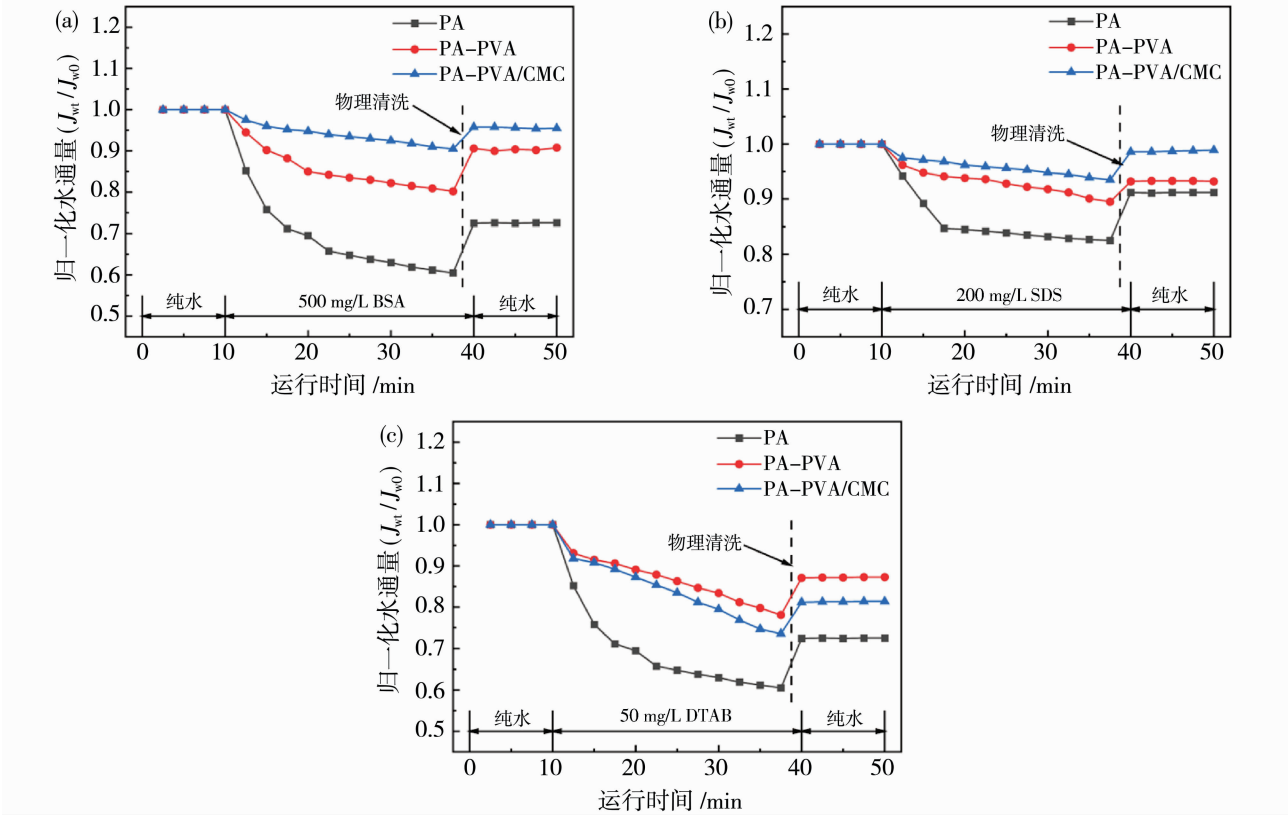


图 9 膜 PA,PA-PVA 和 PA-PVA/CMC/GA 在 500 mg/L BSA (a),200 mg/L SDS (b)和 50 mg/L DTAB (c) 的过滤水溶液中,在 1.0 MPa, 25.0 ℃ 和 pH=7.0 下的时间依赖性归一化通量

Fig. 9 Time dependent normalized flux of membrane PA, PA-PVA, PA-PVA/CMC/GA in filtered aqueous solutions of 500 mg/L BSA (a),200 mg/L SDS (b), and 50 mg/L DTAB (c) at 1.0 MPa, 25.0 ℃, and pH=7.0

将本研究的 PA/PVA-1.0/CMC-0.2/GA 涂层膜的抗污染性能和选择渗透性能与文献报道的几种改性膜进行比较,结果列于表 2。从表 2 可以看

出,与已报道的膜相比,PVA/CMC/GA 涂层膜表现出更好的抗污染性能,特别是对带负电荷的污染物,并且膜选择渗透性变化较小。

表 1 PA、PA-PVA 和 PA-PVA/CMC/GA 膜在 SDS、DTAB 和 BSA 模型污染物污染实验中的

J_{w0} 、 J_{ws} 、 J_{wc} 、FDR 和 FRR 值						
Table 1 J_{w0} , J_{ws} , J_{wc} , FDR, and FRR values of PA, PA-PVA, and PA-PVA/CMC/GA membranes in SDS, DTAB, and BSA model pollutant contamination experiments						
污染物	复合膜	$J_{w0}/(\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$	$J_{ws}/(\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$	$J_{wc}/(\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$	FDR/%	FRR/%
BSA 水溶液	PA	61.6	37.3	44.7	39.5	72.6
	PA-PVA	48.6	39.0	44.1	19.8	90.8
	PA-PVA/CMC/GA	55.4	50.1	52.9	9.5	95.5
SDS 水溶液	PA	61.3	50.6	55.9	17.5	91.2
	PA-PVA	47.5	42.5	44.3	10.5	93.3
	PA-PVA/CMC/GA	54.5	50.9	53.9	6.5	98.9
DTAB 水溶液	PA	62.9	38.1	45.7	39.5	72.6
	PA-PVA	56.2	41.4	45.8	26.4	81.4
	PA-PVA/CMC/GA	48.5	37.9	42.3	21.9	87.3

表 2 不同处理前后膜的抗污及渗透性能变化

Table 2 Changes in anti fouling and permeability performance of membranes before and after different treatments		
改性方法	抗污性能	渗透性能
多巴胺和单宁酸的共沉积 ^[32]	BSA 污染(100 mg/L, 0.5h): FDR=1.1%; DTAB 污染(50 mg/L, 0.5h): FDR= 23.3%	水通量降低 24.6%; 截盐率增加 0.86%
儿茶酚/聚胺/纳米银颗粒的共沉积 ^[33]	BSA 污染(150 mg/L, 0.5 h): FDR=1.1%; DTAB 结垢(50 mg/L, 0.5 h): FDR = 22.7%	水通量降低 7.9%; 截盐率降低 1.0%
聚乙烯醇/羧甲基纤维素/戊二醛的表面涂层(本工作)	BSA 污染(500 mg/L,0.5 h):FDR=10.3%; SDS 污染(200 mg/L,0.5 h):FDR=4.0%; DTAB 污染(50 mg/L,0.5 h):FDR=4.5%	水通量降低 17.9%; 截盐率增加 0.25%

2.7 膜的耐久性能

通过对比原始聚酰胺膜和 PVA/CMC/GA 膜,进一步研究了膜的化学耐久性能。采用浓度分别为 0.1、0.1 和 0.01 mol/L 的 HCl、NaOH 和 NaClO 溶液浸泡 20 h,考察膜抗化学物质的耐久性^[34]。表 3 所示数据表明,由于化学暴露过程中选择性分离层的降解,2 种被测膜对化学处理的渗透通量增加,

NaCl 截留能力下降。然而,与原始聚酰胺膜相比,PA-PVA/CMC/GA 涂层膜对各种化学物质的性能下降相对较缓,说明 PVA/CMC/GA 涂层具有优异的化学稳定性,可以提高膜对酸、碱、氯等化学物质的抗性。GA 分子对聚酰胺层的交联作用,以及 PVA/CMC/GA 涂层的保护作用,使涂层膜具有较高的化学耐久性^[35]。

表 3 化学暴露前后原始聚酰胺膜和 PA-PVA/CMC/GA 涂层膜的分离性能

Table 3 Separation performance of pristine PA and PA-PVA/CMC/GA coated membranes before and after chemical exposure			
复合膜	稳定性评估	水通量/ $(\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$	截盐率/%
原始聚酰胺膜	处理前	62.7±2.3	98.1±0.3
	HCl 溶液	65.5±3.0	97.9±0.2
	NaOH 溶液	76.2±2.8	97.8±0.2
	NaClO 溶液	88.7±4.3	94.1±0.5
	处理前	53.2±1.8	98.3±0.2
PA-PVA/CMC/GA 涂层膜	HCl 溶液	56.4±2.0	98.2±0.2
	NaOH 溶液	57.2±2.2	98.1±0.3
	NaClO 溶液	66.0±2.3	97.4±0.3

3 结论

成功地在 PA 反渗透膜表面构建了 PVA 基涂层,并通过表面涂覆后交联的技术提高了 PVA 基涂层的防污性能和化学稳定性。通过引入带负电荷的 CMC,有效地优化了涂层的渗透性和抗污染性能。PVA/CMC/GA 涂层能够降低表面粗糙度,提高膜表面的亲水性,高亲水性表面能够引导水分子形成有序的氢键网络,从而促进水合层的形成,减轻污染物在膜表面的沉积。渗透性测试表明,相比 PVA-1.0 涂层膜,PVA-1.0/CMC-0.2 涂层膜水通量提高了 14.4%,截盐率略微下降,CMC 的引入可以减弱 PVA 分子之间的氢键作用,增强了涂层的渗透性。抗污性能评估结果中,相比 PVA-1.0 涂层膜,PVA-1.0/CMC-0.2/GA 涂层膜的 FDR(BSA)下降 10.3%,FRR(BSA)提高 4.7%;FDR(SDS)下降 4.0%,FRR(SDS)提高 5.6%;FDR(DTAB)下降 4.5%,FRR(DTAB)提高 5.9%,说明 PVA-1.0/CMC-0.2/GA 涂层膜具有更强的抗污染能力,更高的通量回收率。浸泡实验表明,PVA/CMC/GA 涂层表面能有效提高膜对酸、碱、氯等化学物质的耐久性。

参考文献:

- [1] Bai X, Wang Q, Tan M, *et al.* Spongy and anti-pollution MXene/Ag₂S/cellulose acetate membrane for sustainable solar-driven interfacial evaporation and water purification[J]. *Chem Eng J*, 2024, 489: 151441.
- [2] Cao M, Chen Y, Sha J, *et al.* All-cellulose nanofiber-based sustainable triboelectric nanogenerators for enhanced energy harvesting[J]. *Polymers*, 2024, 16(13): 1784.
- [3] Esmaili M, Ara I, Ippolitov V, *et al.* Unlocking sustainable solutions: Harnessing recycled polyester from waste polyester/cotton blended textiles for membrane development[J]. *Chem Eng Sci*, 2024, 298: 120367.
- [4] 王炎锋,吕振华,姜 鹏,等.聚酰胺复合膜表面高渗透性抗污染涂层的构建[J]. *膜科学与技术*, 2020, 40(1):31-36,52.
- [5] Lyu Z, Ding G, Liu M, *et al.* Improved separation performance, anti-fouling property and durability of polyamide-based RO membrane by constructing a polyvinyl alcohol/polyquaternium-10 surface coating layer [J]. *Desalination*, 2023, 564: 116755.
- [6] Goh P S, Othman M H D, Matsuura T. Waste reutilization in polymeric membrane fabrication: A new direction in membranes for separation[J]. *Membranes*, 2021, 11(10): 782.
- [7] Guo Y, Wang Y, Jia F, *et al.* Microbial fabrication of cellulose nanofiber-based ultrafiltration membrane: A sustainable strategy for membrane manufacture[J]. *Cellulose*, 2023, 30(8): 5001-5017.
- [8] Ho N A D, Leo C P. A review on the emerging applications of cellulose, cellulose derivatives and nanocellulose in carbon capture [J]. *Environ Res*, 2021, 197: 111100.
- [9] Khanzada N K, Al-Juboori R A, Khatri M, *et al.* Sustainability in membrane technology: Membrane recycling and fabrication using recycled waste[J]. *Membranes*, 2024, 14(2): 52.
- [10] Kim S, Nguyen Thi H, Kang J, *et al.* Sustainable fabrication of solvent resistant biodegradable cellulose membranes using green solvents[J]. *Chem Eng J*, 2024, 494: 153201.
- [11] Lehtonen J, Chen X, Beaumont M, *et al.* Impact of incubation conditions and post-treatment on the properties of bacterial cellulose membranes for pressure-driven filtration[J]. *Carbohydr Polym*, 2021, 251: 117073.
- [12] Lin P H, Su Y C, Chen C L, *et al.* Characterization of fouled ultrafiltration membranes from a full-scale wastewater reclamation plant in iron and steel industry [J]. *Int J Environ Sci Technol*, 2023, 20(10): 11501-11512.
- [13] Mautner A, Bismarck A. Bacterial nanocellulose papers with high porosity for optimized permeance and rejection of nm-sized pollutants[J]. *Carbohydr Polym*, 2021, 251: 117130.
- [14] Paul H R, Tirrell M V, Rowan S J. One-component nanocomposite membranes from polymer grafted cellulose nanocrystals[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2024, 7(4): 4210-4219.
- [15] Pöhler T, Mautner A, Aguilar-Sanchez A, *et al.* Pilot-scale modification of polyethersulfone membrane with a size and charge selective nanocellulose layer[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 285: 120341.
- [16] Prézéus F, Tiruta-Barna L, Guigui C, *et al.* A gener-

- ic process modelling — LCA approach for UF membrane fabrication: Application to cellulose acetate membranes[J]. *J Membr Sci*, 2021, 618: 118594.
- [17] Tiwary S K, Singh M, Chavan S V, *et al.* Graphene oxide-based membranes for water desalination and purification[J]. *NPJ 2D Mater Appl*, 2024, 8(1): 27.
- [18] Vuong P, Mckinley A, Kaur P. Understanding bio-fouling and contaminant accretion on submerged marine structures[J]. *NPJ Mater Degrad*, 2023, 7(1): 50.
- [19] Waheed A, Sajid M, Baig U, *et al.* Role of covalent crosslinking and 2D nanomaterials in the fabrication of advanced organic solvent nanofiltration membranes: A review of fabrication strategies, recent advances, and challenges [J]. *Sep Purif Technol*, 2025, 353: 128431.
- [20] Wang W, Li W, Li H, *et al.* Development of novel high anti-pollution polyamide/polysulfate disk tubular reverse osmosis membrane modules and their application in simulated space bathing wastewater[J]. *J Water Process Eng*, 2024, 60: 105119.
- [21] Wang Y, Cui Y, Gui Q, *et al.* PEG promoted anti-fouling adsorptive membranes with excellent adsorption performance for removal of pharmaceuticals from water[J]. *J Environ Chem Eng*, 2023, 11(1): 109263.
- [22] Wang Y, Guo Y, Yang C, *et al.* Bio-inspired fabrication of adsorptive ultrafiltration membrane for water purification: Simultaneous removal of natural organic matters, lead ion and organic dyes[J]. *J Environ Chem Eng*, 2023, 11(3): 109798.
- [23] Yavuzturk Gul B, Pekgenc E, Vatanpour V, *et al.* A review of cellulose-based derivatives polymers in fabrication of gas separation membranes: Recent developments and challenges[J]. *Carbohydr Polym*, 2023, 321: 121296.
- [24] Yi J, Choe G, Park J, *et al.* Graphene oxide-incorporated hydrogels for biomedical applications[J]. *Polym J*, 2020, 52(8): 823-837.
- [25] Zakria H S, Othman M H D, Kadir S H S A, *et al.* Fabrication of high performance PVDF hollow fiber membrane using less toxic solvent at different additive loading and air gap[J]. *Membranes*, 2021, 11(11): 843.
- [26] Zhou W, Geng Y, Zhou T, *et al.* Feasible synthesis of anti-fouling amphiphobic composite membrane by surface modification with SiO₂ nanoparticles for effective membrane distillation[J]. *Sep Purif Technol*, 2025, 358: 130366.
- [27] Zhao J, Tian S N, Huang Q L, *et al.* Ultra-highly photocatalytic removal of pollutants by polypyrrole/cadmium sulfide/polyether sulfone hybrid porous membrane in single-pass mode [J]. *Chem Eng J*, 2022, 432: 134300-134314.
- [28] Shi F M, Ma Y X, Ma J, *et al.* Preparation and characterization of PVDF/TiO₂ hybrid membranes with ionic liquid modified nano-TiO₂ particles[J]. *J Membr Sci*, 2013, 427: 259-269.
- [29] Huang J, Zhang K S, Wang K, *et al.* Fabrication of polyethersulfone-mesoporous silica nanocomposite ultrafiltration membranes with antifouling properties [J]. *J Membr Sci*, 2012, 423: 362-370.
- [30] Liu J D, Tian C, Xiong J X, *et al.* Polypyrrole blending modification for PVDF conductive membrane preparing and fouling mitigation[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2017, 494: 124-129.
- [31] Kang G D, Cao Y M. Application and modification of poly (vinylidene fluoride) (PVDF) membranes: A review[J]. *J Membr Sci*, 2014, 463(1): 145-165.
- [32] Xie L, Liu Y, Zhang W, *et al.* A dopamine/tannic acid-based co-deposition combined with phytic acid modification to enhance the anti-fouling property of RO membrane[J]. *Membranes*, 2021(11): 342.
- [33] Xie L, Liu Y, Xu S, *et al.* Enhanced anti-biofouling properties of BWRO membranes via the deposition of poly(catechol/polyamine) and ag nanoparticles [J]. *Membranes*, 2023(13): 530.
- [34] Liu F, Hashim N A, Liu Y, *et al.* Progress in the production and modification of PVDF membranes[J]. *J Membr Sci*, 2011, 375(1): 1-27.
- [35] Zhang R, Liu Y, He M, *et al.* Antifouling membranes for sustainable water purification: Strategies and mechanisms[J]. *Chem Soc Rev*, 2016, 45(21): 5888-5924.

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