

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.11.008

生物污染对反渗透膜的微观结构和宏观性能的影响

于 慧, 张 梦, 宋 杰, 吴非洋, 徐 显, 潘献辉
(自然资源部 天津海水淡化与综合利用研究所, 天津 300192)

摘 要: 随着反渗透膜的生物污染问题日益显现, 抗生物污染膜的研发与应用成为关注热点。目前膜的抗菌性的评价方法都是对膜表面的抗菌性能的静态评价, 而动态测试法更接近实际使用条件, 对污染前后反渗透膜微观结构的表征可以进一步了解生物污染的污染机理。以大肠杆菌为生物污染模型, 采用动态试验研究了生物污染引起的膜渗透性能衰减和微观结构变化。结果表明: 反渗透膜表面形成的生物膜, 导致水通量快速衰减 50% 以上; 扫描电镜结果显示膜表面已被生物膜完全覆盖; 荧光显微镜结果显示膜表面生物膜同时存在活菌和死菌; 膜的生物污染导致膜表面亲水性降低、电位升高、粗糙度增加, 红外光谱在 $1\,734.68\text{ cm}^{-1}$ 处出现新的吸收峰表明蛋白质和酯类存在于反渗透膜的表面。生物膜将分离层覆盖, 进而影响膜表面性能和渗透性能, 生物污染是对膜的整体性能影响较大的一种污染类型, 预防生物污染尤为重要。

关键词: 反渗透膜; 生物污染; 微观形貌; 渗透性能; 脱盐率; 产水量

中图分类号: TU992.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)11-0046-06

Effects of Biological Fouling on Microstructure and Macroscopic Properties of Reverse Osmosis Membrane

YU Hui, ZHANG Meng, SONG Jie, WU Fei-yang, XU Xian, PAN Xian-hui
(The Institute of Seawater Desalination and Multipurpose Utilization, MNR < Tianjin >, Tianjin 300192, China)

Abstract: As the problem of biological fouling of reverse osmosis (RO) membrane becomes more and more serious, the development and application of anti-biological fouling membrane become the focus of attention. At present, evaluation methods of membrane antibacterial property are static evaluating the antibacterial properties of membrane surface, while the dynamic test method is closer to the actual conditions of membrane operation. The characterization of the microstructure of a reverse osmosis membrane before and after fouling can further understand the membrane fouling mechanism of biological fouling. Using *E. coli* as a biological fouling model, the attenuation of membrane permeability and variations in microstructure caused by biological fouling were explored by dynamic experiments. The biofilm formed on the surface of the reverse osmosis membrane led to a rapid decrease of membrane water flux by more than 50%. Scanning electron microscopy (SEM) showed that the membrane surface was completely covered by biofilm. Fluorescence microscope showed that there were both live and dead bacteria in the biofilm. Biological fouling of the membrane resulted in decrease of hydrophilicity and increase of potential and roughness of the membrane surface. A new absorption peak at $1\,734.68\text{ cm}^{-1}$

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金资助项目(K-JBYWF 2016-T14、K-JBYWF 2018-T06)

detected by infrared spectra indicated that proteins and esters existed on the surface of the RO membrane. Biofilm covered the separation layer, which thus affected the membrane surface performance and permeability. Biological fouling is a type of fouling which has a great impact on overall performances of membrane, so it is particularly important to prevent biological fouling.

Key words: reverse osmosis membrane; biological fouling; micro-morphology; permeability; desalination rate; water yield

膜技术由于其节能、环保、操作简单等优点,在许多领域都有着广泛的应用,反渗透 (Reverse Osmosis, RO) 是其中一项重要的技术,目前已被广泛用于海水淡化、苦咸水淡化、污水处理、废水处理、超纯水制备等诸多领域^[1]。反渗透膜在应用的过程中污染问题是影响膜性能及使用寿命的关键,反渗透膜的污染类型主要包括无机污染、有机污染、胶体污染、生物污染等^[2-3]。其中生物污染具有不易去除的特点,对膜的危害性最强^[3],生物膜主要由细菌及其分泌的胞外聚合物 (EPS) 构成^[4]。生物污染对 RO 膜的主要影响体现在膜通量下降、盐透过率增加、压力差和给水压上升、膜产生生物降解 (微生物产生酸性的副产物)、能源需求增加等,生物膜一旦形成,清洗起来十分困难^[5-6]。生物污染对膜的使用周期和使用效果都有明显的影响,因此研究生物污染对反渗透膜的微观结构^[1]和宏观性能的综合影响,对 RO 膜生物污染的防治具有重要意义。

生物污染的过程受诸多因素的影响,首先受细菌自身特性的影响,其中包括膜细菌细胞表面的亲水性、所带电荷情况、细菌自身的结构特性等,其次膜表面的性质也是重要的影响因素,包括膜表面粗糙度、表面电荷、膜表面亲水性等,此外溶液中的有机物和无机物对膜表面的生物污染也有一定的影响^[7-8],所以生物污染是一个受多种因素影响的复杂过程。RO 膜的生物污染会形成一层生物膜附着在 RO 膜的表面,从宏观上看是膜的通量和脱盐率的变化,从微观角度分析,膜表面的电荷性能、亲水性能、粗糙度、形貌等都会发生变化,笔者主要研究 RO 膜的生物污染对 RO 膜的宏观性能和微观结构的具体影响以及之间的关系,以期为抗菌膜材料的研发及膜的应用提供技术支持。

1 试验材料与方法

1.1 试验试剂和材料

商业化苦咸水反渗透膜;枯草芽胞杆菌 1066 *Bacillus subtilis* (CICC 中国工业微生物菌种保藏中

心);大肠埃希氏菌 23657 *Escherichia coli* (CICC 中国工业微生物菌种保藏中心);活细胞/死细胞双染试剂盒 (Yeastem Biotechnology Co., Ltd.);培养基 (青岛海博生物技术有限公司);NaCl (天津市光复科技发展有限公司);医用生理盐水 (石家庄四药有限公司)。

1.2 试验仪器

接触角测量仪 (KRUS DSA100, 德国);表面电位测量仪 (Anton paar surpass II, 奥地利);原子力显微镜 (Smart SPM, HORIBA Scientific);荧光显微镜 (LSM800 Zeiss, 德国);扫描电镜 (日立 SU3500, 日本);傅里叶红外光谱测试仪 (thermoIS50FTIR, 美国);反渗透膜性能测试装置 (自制)。

1.3 膜污染前后渗透性能表征

用反渗透膜片评价装置评价膜片的渗透性能,将膜片放入去离子水或者蒸馏水中浸泡 30 min,然后用电导率 $< 10 \mu\text{S}/\text{cm}$ 的纯水配制浓度为 $(2\ 000 \pm 20) \text{ mg}/\text{L}$ 的 NaCl 溶液并将溶液的 pH 值调至 7.5 ± 0.5 的范围内,在测试压力为 $(1.55 \pm 0.05) \text{ MPa}$ 、测试溶液温度为 $(25 \pm 1) ^\circ\text{C}$ 的条件下预压 30 min 后开始测试,每个膜片的产水量应不低于 30 mL,测试进料液和透过液的电导率,进而计算脱盐率:

$$R = (1 - \frac{k_p}{k_t}) \times 100\% \quad (1)$$

式中: R 为脱盐率,%; k_p 为透过液电导率, $\mu\text{S}/\text{cm}$; k_t 为测试液电导率, $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

$$F = \frac{V}{At} \quad (2)$$

式中: F 为水通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; V 为 t 时间内收集的产水体积, L; A 为有效膜面积, m^2 ; t 为收集产水所用的时间, h。

1.4 膜污染试验

取没有褶皱压痕的苦咸水反渗透膜 3 片,采用动态运行的方法进行测试,测试条件如下:

测试溶液: NaCl 溶液, $(2\ 000 \pm 50) \text{ mg}/\text{L}$; 测试

压力: (1.55 ± 0.05) MPa; 测试温度: (25 ± 1) °C; 测试液大肠杆菌浓度: $n \times 10^6$ CFU/mL ($n = 1 \sim 9$)。

在达到上述测试条件后开始测试, 每天记录膜的进水电导率、产水电导率、进水压力、进水流量、表面流速、膜的通量等指标。

1.5 膜污染前后微观结构的表征

1.5.1 亲水性的测试

膜表面的亲水性显示膜表面与水滴作用力的强弱关系, 亲水性是影响膜的生物污染的一个重要因素。反渗透膜表面的亲水性会影响细菌的吸附作用, 一般亲水性越好则微生物的吸附作用就越弱, 抗污染能力越强, 考察污染前后膜的亲水性的变化进而分析膜的生物污染对反渗透膜的亲水性的影响情况, 从而分析膜性能下降的原因。

膜片表面亲水性测试采用接触角法, 依据海洋行业标准《反渗透膜亲水性测试方法》(HY/T 212—2016), 标准中对膜片的亲水性有明确的要求, 将膜片用纯水进行浸泡处理, 40 °C 条件下真空干燥, 用 1~2 μ L 体积的液滴进行亲水性测试, 读取水滴接触膜片后 10 s 时的数据。

1.5.2 表面电位的测试

膜表面 Zeta 电位指膜表面剪切面的电位, Zeta 电位绝对值代表其稳定性, 正负代表粒子带何种电荷。膜电位主要是通过膜表面和微生物之间的静电相互作用产生影响^[8]。膜的表面电位会影响膜表面与微生物之间相互作用, Bernstein 等^[9]发现膜表面的电位对细菌的吸附情况产生重要的影响, 细菌沉积系数在接枝荷正电单体的膜表面显著增大。反渗透膜的表面电位利用固体表面电位仪测定。在测定的过程中, 为除去膜表面吸附及残留的杂质, 首先用纯水冲洗反渗透膜片, 在 40 °C 的真空烘箱中烘干去除水分子, 操作压力为 30 kPa, 在室温下测其在 0.001 mol/L KCl 溶液中不同 pH 值条件下的表面电位。

1.5.3 表面粗糙度的测试

膜的表面粗糙度用原子力显微镜 (AFM) 进行观察, 评价污染前后膜表面粗糙度的变化情况, 一般情况下表面粗糙度越大, 膜表面吸附的污垢也就越多, 膜污染越严重^[10]。用 AFM 对样品扫描后, 可获得膜与膜污垢表面三维形貌。AFM 操作软件可对三维形貌图进行数据处理分析, 获得膜与膜污垢的表面粗糙度、孔径大小及孔径分布等形貌参数^[11]。

AFM 可以准确检测出膜表面的高低起伏度, 并且具有非常高的分辨率, 表面粗糙度本质上是反映样品表面区域高度的变化, 一般用平均粗糙度 (Sa)、均方根 (RMS) 或均方根粗糙度 (Sq) 来表示^[10]。

1.5.4 表面形貌的测试

反渗透膜表面形貌的测试目前主要是利用扫描电子显微镜 (SEM) 进行, 为了评价膜表面细菌的活性, 同时采用荧光显微镜观察污染前后膜表面的情况。首先用纯水冲洗反渗透膜片, 并在 40 °C 的真空烘箱中去除水分子后, 将膜片固定到样品台上利用喷金设备对膜表面进行喷金处理, 从而增加膜表面的导电性, 设置场发射扫描电子显微镜参数, 在操作电压为 10 kV 的条件下, 通过放大不同倍数直接观察膜片的上表面形貌。

1.5.5 红外光谱测试

鉴于反渗透膜本身的结构特点, 衰减全反射红外 (ATR-IR) 是表面官能团分析的主流技术, 该方法具有灵敏度高、数据准确可靠、测试快捷方便等优点。

为除去膜表面吸附及残留的杂质, 首先用纯水冲洗反渗透膜片, 并在 40 °C 的真空烘箱中烘干去除水分子后, 污染后的膜不进行处理, 在红外光谱仪上利用衰减全反射模式 (ATR) 对表面官能团进行表征, ATR 附件主要由入射角为 45° 的 ZnSe 晶体组成, 采用单反射模式进行测试, 测试的波数范围在 4 000 ~ 400 cm^{-1} 。将反渗透膜片固定到 ATR 附件下, 设置红外光谱仪参数进行测试。

2 结果与讨论

2.1 渗透性能的变化

膜的渗透性能 (水通量、脱盐率) 随着生物膜的逐渐形成而产生的变化见图 1。

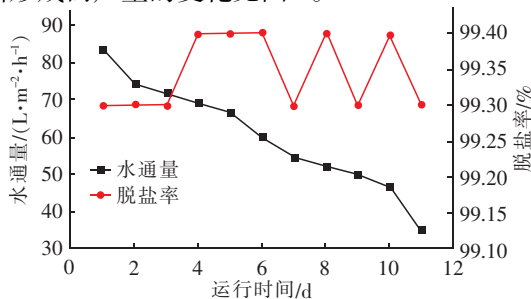


图1 水通量及脱盐率随污染时间变化曲线

Fig. 1 Curve of water flux and desalination rate with fouling time

可见,反渗透膜的水通量随着运行时间的增加呈现持续下降的趋势,初始阶段膜的水通量为 $83.7 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,试验进行到第 3 天降到 $72.1 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,到第 7 天降至 $54.9 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,到第 11 天膜的水通量降至 $35.3 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,水通量衰减了 57.8%。从测试结果看,脱盐率基本稳定,测试结果在 99.3% ~ 99.4% 之间小幅波动。

2.2 微观性能的变化

2.2.1 亲水性变化

亲水性测试采用海洋行业标准 HY/T 212—2016 中的方法对运行试验前的原膜以及运行试验后的膜进行了接触角值的测试分析,污染前、后膜表面的亲水性情况见图 2。可见,污染前 RO 膜的接触角为 17.1° ,污染后的膜的接触角为 85.4° ,污染前的原膜有较强的亲水性,生物污染后的膜的接触角升高了近 70° ,亲水性有了较大变化,生物膜的形成导致了 RO 膜表面亲水性下降,膜表面的亲水基团被形成的生物膜覆盖,导致膜表面亲水性的改变,进而膜通量下降。



图 2 污染前、后膜表面接触角值

Fig. 2 Contact angle values of membrane surface before and after fouling

2.2.2 表面荷电性能的变化

污染前、后膜表面电位的变化见图 3。

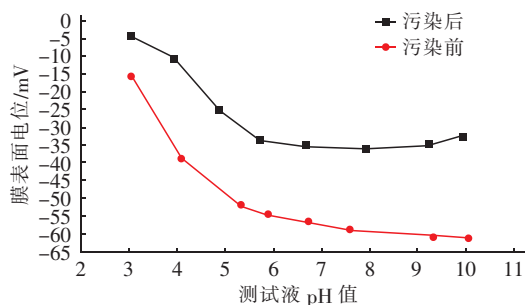


图 3 污染前、后膜的表面电位的变化

Fig. 3 Variation of membrane surface potential before and after fouling

可见,污染后的膜表面电位有明显提升,原膜在 $\text{pH} = 3.07$ 时表面电位为 -15.5 mV , $\text{pH} = 5.35$ 时表面电位下降至 -52 mV ,当 pH 值升至 10.1 时原

膜的表面电位为 -60.9 mV 。经过生物污染的运行试验后反渗透膜表面电位发生了明显变化,在 $\text{pH} = 3.04$ 时,表面电位为 -4.17 mV ,当 $\text{pH} = 5.7$ 时,表面电位为 -33.7 mV ,当 $\text{pH} = 9.9$ 时表面电位为 -32.5 mV 。从上述数据可见,膜的表面电位整体上有明显提升,且污染后膜的表面电位随 pH 值升高的变化率降低。上述变化是由于细菌以及胞外聚合物形成的生物膜覆盖于膜的表面,从而改变了膜表面的极性,进而导致了膜表面电位的变化。

2.2.3 表面粗糙度的变化

膜污染前、后膜表面的粗糙度情况见图 4。可见,污染前膜表面的结构比较均匀,平均高度为 $1.70 \mu\text{m}$,均方根 RMS 为 $0.075 \mu\text{m}$;污染后膜的表面发生了明显的变化,膜表面的原有形貌几乎全被污染物覆盖,平均高度增加至 $1.77 \mu\text{m}$,均方根增加至 $0.089 \mu\text{m}$,生物膜覆盖于膜的功能层表面,造成了膜表面的粗糙度明显增加。

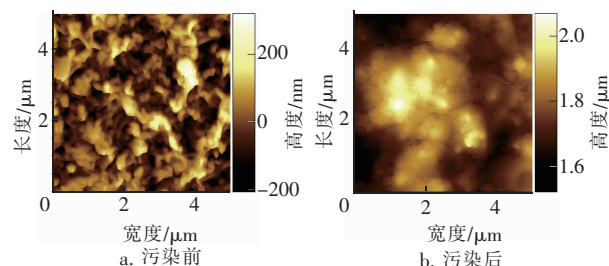


图 4 污染前、后苦咸水反渗透膜表面的 AFM 图

Fig. 4 AFM diagram of brackish water reverse osmosis membrane surface before and after fouling

2.2.4 表面形貌的变化

污染前、后膜表面的形貌变化情况见图 5。可见,污染前膜表面的分离层结构有序且清晰,污染后膜表面已经被污染物完全覆盖,可以清晰地看到大肠杆菌,可证明膜的表面被生物膜所覆盖。为了考察膜表面细菌的活细菌和死亡细菌的分布情况,用荧光显微镜观察膜表面细菌的覆盖情况。

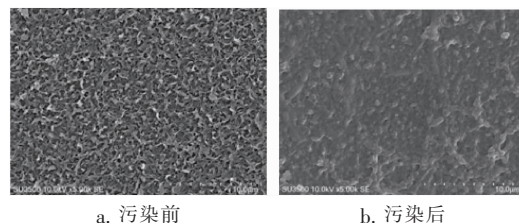


图 5 污染前、后膜表面的 SEM

Fig. 5 SEM of membrane surface before and after fouling

污染后膜表面细菌的活性情况见图 6。可见,

膜表面的生物膜既有活的大肠杆菌也有死亡的细菌,红色的为死亡的细菌,绿色的为活的细菌。膜表面形成的生物膜在运行了10 d时表面既有活的细菌也有死亡的细菌,死亡的细菌比活细菌稍多,受压力、盐度、大肠杆菌的生长周期等因素的影响,膜表面生物膜的成分、活性、厚度也在发生变化。

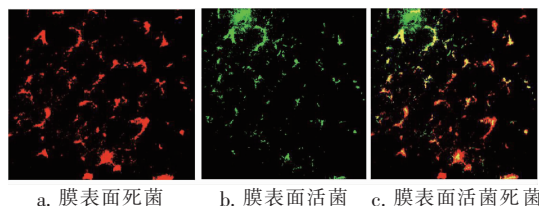


图6 污染后膜表面荧光显微镜图片

Fig. 6 Fluorescence microscopy of membrane surface after fouling

2.2.5 红外光谱

污染前、后反渗透膜表面的红外光谱图见图7。可见,对于污染前的膜,1 663 cm^{-1} 的吸收峰对应酰胺键中C=O(酰胺I),污染后1 663 cm^{-1} 的特征吸收峰发生了位移并且峰的强度增加,由于生成的生物膜中含有酰胺键,此处的峰增强,生物膜包含的成分比较复杂,由于污染物的影响该处的吸收峰发生了位移。在1 734.68 cm^{-1} 处出现新的吸收峰,该吸收峰为酯类的C=O伸缩峰,也是由于细胞以及胞外聚合物(EPS)^[12]中有酯类物质的存在。综合分析,红外谱图的变化是由于形成的生物膜附着于膜的表面,生物膜中含有的酯类、蛋白质等成分引起表面红外光谱图的变化,通量的快速衰减主要是由于生物膜的形成覆于膜的表面造成了膜的孔径堵塞,以及膜表面的性能发生变化。

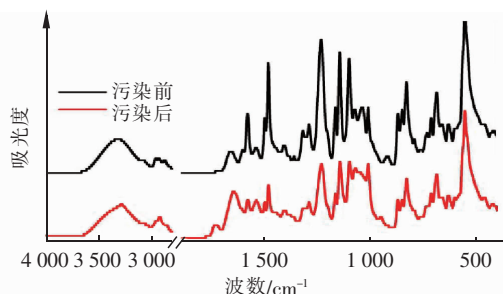


图7 污染前、后反渗透膜表面红外光谱图

Fig. 7 Infrared spectra of reverse osmosis membrane surface before and after fouling

3 结论

反渗透膜的生物污染是影响膜性能的非常典型

的污染类型,生物膜的形成对于膜的通量有非常显著的影响,水通量会快速降低。本试验周期的测试过程对反渗透膜脱盐率的影响并不明显。生物膜的形成导致膜表面亲水性降低、表面电位升高、粗糙度明显增大,膜表面的红外光谱图也证明了生物膜的附着。反渗透膜在应用的过程中,如何防止细菌的附着和生物膜的形成是抗生物污染的最根本的解决方法,开发对细菌具有较强的抑制、杀灭以及抗附着作用的新型抗生物污染膜是解决膜的生物污染问题的重要方法。

参考文献:

- [1] 陈翠仙,郭红霞,秦培勇,等. 膜分离[M]. 北京:化学工业出版社,2017.
CHEN Cuixian, GUO Hongxia, QIN Peiyong, *et al.* Membrane Separation [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2017 (in Chinese).
- [2] LEE S, CHO J, ELIMELECH M. Influence of colloidal fouling and feed water recovery on salt rejection of RO and NF membranes [J]. Desalination, 2004, 160 (1): 1-12.
- [3] XU P, DREWES J E, KIM T U, *et al.* Effect of membrane fouling on transport of organic contaminants in NF/RO membrane applications [J]. Journal of Membrane Science, 2006, 279 (1/2): 165-175.
- [4] HEFFERNAN R, HABIMANA O, SEMIÃO A J C, *et al.* A physical impact of organic fouling layers on bacterial adhesion during nanofiltration [J]. Water Research, 2014, 67: 118-128.
- [5] AL-AHMAD M, ALEEM F A A, MUTIRI A, *et al.* Biofouling in RO membrane systems Part 1: fundamentals and control [J]. Desalination, 2000, 132 (1/3): 173-179.
- [6] HABIMANA O, SEMIÃO A J C, CASEY E. The role of cell-surface interactions in bacterial initial adhesion and consequent biofilm formation on nanofiltration/reverse osmosis membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 454: 82-96.
- [7] LI Q, ELIMELECH M. Organic fouling and chemical cleaning of nanofiltration membranes: measurements and mechanisms [J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38 (17): 4683-4693.
- [8] 李睿涵,黄李金鸿,黄万抚,等. 影响反渗透膜生物污染的因素及控制方法[J]. 水处理技术, 2019, 45 (12): 19-25.

- LI Ruihan, HUANG Lijinhong, HUANG Wanfu, *et al.* Factors affecting biofouling of reverse osmosis membrane and control methods [J]. *Technology of Water Treatment*, 2019, 45(12): 19–25 (in Chinese).
- [9] BERNSTEIN R, BELFER S, FREGER V, *et al.* Bacterial attachment to RO membranes surface-modified by concentration-polarization-enhanced graft polymerization [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(14): 5973–5980.
- [10] 唐春燕, 任文杰, 蒋芳婷, 等. 原子力显微镜在膜污染及清洗研究中的应用[J]. *水处理技术*, 2019, 45(10): 7–11, 35.
- TANG Chunyan, REN Wenjie, JIANG Fangting, *et al.* Application of atomic force microscope in membrane fouling and cleaning [J]. *Technology of Water Treatment*, 2019, 45(10): 7–11, 35 (in Chinese).
- [11] JOHNSON D J, AL MALEK S A, AL-RASHDI B A M, *et al.* Atomic force microscopy of nanofiltration membranes: effect of imaging mode and environment [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 389: 486–498.
- [12] 曹秀琴, 赵自玲. 胞外聚合物(EPS)构成的影响因素分析[J]. *环境科学与技术*, 2010, 33(12F): 420–424, 471.
- CAO Xiuqin, ZHAO Ziling. Analysis of influencing factors on the component of extracellular polymeric substance (EPS) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 33(12F): 420–424, 471 (in Chinese).
- 作者简介: 于慧(1986–), 女, 满族, 辽宁丹东人, 硕士, 工程师, 研究方向为膜材料制备及膜检测方法。
E-mail: yuhui_ouc2009@sina.com
收稿日期: 2020–07–30
修回日期: 2020–09–24

(编辑: 孔红春)

(上接第39页)

于建设单位而言, 因建设周期差而产生的利润可达几十万元以上。

5 结语

LC型不锈钢设备化水厂在洋桥水厂保旧建新的工程化应用实践表明, 该装置具有工期短、见效快、占地少、性能稳定等优点, 出水水质优于现行生活饮用水标准。其集成式工艺较原有混凝土工艺紧凑、精巧、优越, 建设周期短, 占地面积小。同时, 设备自动化程度高、操控运维方便、定员少且成本低、使用寿命长、回收利用残余价值高、生态环境优, 为满足未来智慧水厂、智慧水务发展奠定了设施基础, 也为民众了解水务运行提供了更透明开放的交互通道。因此该装置不仅有效解决了洋桥水厂保旧建新和未来科技城居民不断增长的供水需求, 对促进当地社会经济发展也发挥着重要的保障作用。

参考文献:

- [1] 廉远新, 池万清. 集成式一体化净水装置用于自来水厂扩能改造[J]. *中国给水排水*, 2019, 35(6): 76–79.
- LIAN Yuanxin, CHI Wanqing. Expansion and reconstruction of waterworks using LC-type integrated

water purification plant[J]. *China Water & Wastewater*, 2019, 35(6): 76–79 (in Chinese).

- [2] 黄仲均, 刘佳伟. 基于一体化净水装置的自来水厂改造扩能案例分析[J]. *中国给水排水*, 2018, 34(22): 82–85.
- HUANG Zhongjun, LIU Jiawei. Reconstruction and expansion design of waterworks based on integrated water purification device [J]. *China Water & Wastewater*, 2018, 34(22): 82–85 (in Chinese).
- [3] 秦雄, 黄文海, 赵皇, 等. 装配式乡镇污水处理厂的设计与施工[J]. *中国给水排水*, 2020, 36(24): 126–129.
- QIN Xiong, HUANG Wenhai, ZHAO Huang, *et al.* Design and construction of prefabricated township sewage treatment plant[J]. *China Water & Wastewater*, 2020, 36(24): 126–129 (in Chinese).

作者简介: 吴津东(1985–), 男, 浙江杭州人, 博士, 讲师, 主要从事可持续建筑、建筑使用性能评价、使用者用能行为等研究。

E-mail: jindongwu@zju.edu.cn

收稿日期: 2021–01–18

修回日期: 2021–02–05

(编辑: 李德强)