

# 辽宁某海水淡化系统反渗透膜污染成因分析

刘思雨<sup>1</sup>, 明红霞<sup>2\*</sup>, 任恺佳<sup>2</sup>, 郎咸龙<sup>2,3</sup>, 樊景凤<sup>2\*</sup>

(1. 上海海洋大学 海洋生态与环境学院, 上海 200000; 2. 国家海洋环境监测中心, 大连 116000;  
3. 大连海洋大学, 大连 116000)

**摘要:** 膜污染已成为阻碍海水淡化反渗透系统正常运行的主要问题, 辽宁某核电站海水淡化系统一级反渗透产水量下降, 初步确定一级反渗透膜发生了污堵, 且化学清洗效果不佳. 为解析其污染的主要成因, 本研究选取该核电站一级反渗透系统产水端的一支 RO 膜组件进行剖解, 从物理化学和生物角度进行综合分析. 通过 FESEM 分析揭示了非晶体基质污染层中嵌入了颗粒, 表面可见微生物及生物膜结构. EDS 检测到污染层中主要元素为 C、N、O, 此外, 还含有少量的 Al、Na、Ca, 分析其污染以生物和有机污染为主, 铝盐可与阻垢剂发生反应, 形成胶状沉淀物, 与 SEM 观察到的胶状污染物结果相吻合. FTIR 光谱进一步确认污染层主要是多糖、蛋白质等生物代谢物, 与 SEM 观察到的生物污染结果相吻合. 结合可培养技术对生物污染进行进一步鉴定, 确定其优势菌群为芽孢杆菌属和假单胞菌属, 这两类菌均与反渗透膜污堵有关. 建议有针对性地开展芽孢杆菌和假单胞菌等细菌的消杀, 调整工艺中杀菌剂、絮凝剂及还原剂的种类和用量, 研究可为海水淡化系统生物污染控制提供参考依据.

**关键词:** 海水淡化; 反渗透膜污染; 细菌; 膜剖检

**中图分类号:** TQ 95 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)03-0089-08

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.03.011

反渗透膜(RO)污染是大多数海水淡化反渗透系统的主要问题, 它是指在 RO 膜表面、其孔隙上或内部沉积的物质, 一般分为微生物污染、有机物和无机物污染<sup>[1]</sup>. RO 膜污染后会增加系统能耗和化学清洗频率, 同时也会降低了膜的使用寿命<sup>[2-3]</sup>, 已经成为海水淡化系统中的主要瓶颈.

膜剖检分析可直观了解潜在的膜污染发生过程, 是最直接且有效的确定膜污染原因的方法, 也是膜元件日常维护、系统运行方案优化的必要前提. 为此, 国内外学者对 RO 膜污染研究做了大量工作. 有研究者认为, RO 膜污染具有复杂性, 可通过实验室

模拟并简化污染过程来探究 RO 膜的污染原因<sup>[4-5]</sup>, 也有研究者通过对大型海水淡化厂实际运行中的反渗透膜剖解去探究 RO 膜污染<sup>[6-8]</sup>. 在膜污染表征上, 研究主要集中在对污染物及污染膜表征<sup>[9]</sup>和进水的分析<sup>[10]</sup>. 但是, 对 RO 膜上微生物污染的研究较少, 而生物污染在导致 RO 装置性能下降的因素中贡献超过 45%<sup>[11]</sup>, 因此, 加强反渗透膜上微生物污染的研究对于反渗透膜的污染防控至关重要.

2016 年以来, 辽宁某核电站海水淡化系统多次出现反渗透系统电导率升高和膜间压差快速增长等现象, 严重影响了该系统的正常运行<sup>[12]</sup>, 前期已初

收稿日期: 2023-10-15; 修改稿收到日期: 2023-11-29

基金项目: 国家重点研发计划全球变化与应对专项(2020YFA0607600)

第一作者简介: 刘思雨(1996-), 女, 河南漯河人, 硕士研究生, 研究方向为反渗透膜生物污染. \* 通讯作者, 明红霞, E-mail: hxming@nmemc.org.cn; 樊景凤, E-mail: jffan@nmemc.org.cn

引用本文: 刘思雨, 明红霞, 任恺佳, 等. 辽宁某海水淡化系统反渗透膜污染成因分析[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(3): 89-96.

Citation: Liu S Y, Ming H X, Ren K J, et al. Fouling analysis of Liaoning a seawater desalination system reverse osmosis membrane[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(3): 89-96.

步确定一级反渗透膜发生了污堵,并推测污堵反渗透膜上的有机物可能是微生物的代谢产物<sup>[13]</sup>,但是并未从污染层的形态以及微生物等角度进行分析确认.因此,本研究选取该核电站海水淡化系统中正在运行的一支一级反渗透膜,从物理化学和生物角度全面剖析其污染成因,以期为该海水淡化反渗透膜的污染防治提出指导性建议.

# 1 实验

## 1.1 背景介绍

系统采用反渗透膜法海水淡化技术,流程分为预处理和脱盐两个部分(见图 1).水源来自温坨子海区浅层海水,水中微生物量受季节、温度变化影响较大.海水经管道送至室内蓄水池并进行首次杀菌

处理.预处理主要流程为蓄水池海水经管道混合器与絮凝剂聚合硫酸铝(PAC,约 20 mg/L)、助凝剂聚丙烯酰胺(PAM,约 0.05 mg/L)和杀菌剂次氯酸钠(NaClO,约 8 mg/L)混合,经过沉淀、过滤后流入清水池,由超滤供水泵送至超滤膜(改性的聚醚砜材料,膜孔径为 20 nm)单元过滤,产水用作脱盐系统的进水.脱盐系统采用的是两级反渗透工艺,超滤产水经管道混合器与还原剂亚硫酸氢钠(NaHSO<sub>3</sub>)和非氧化杀菌剂(DBNPA,100 mg/L 次/周)混合后,经保安过滤器进入一级反渗透系统,一级反渗透系统出水主要作为二级反渗透进水.

该系统在运行过程中,一级反渗透系统反渗透膜性能下降,主要表现为产水量下降 25%、给水压力增加 10%,水回收率为 38.5%.

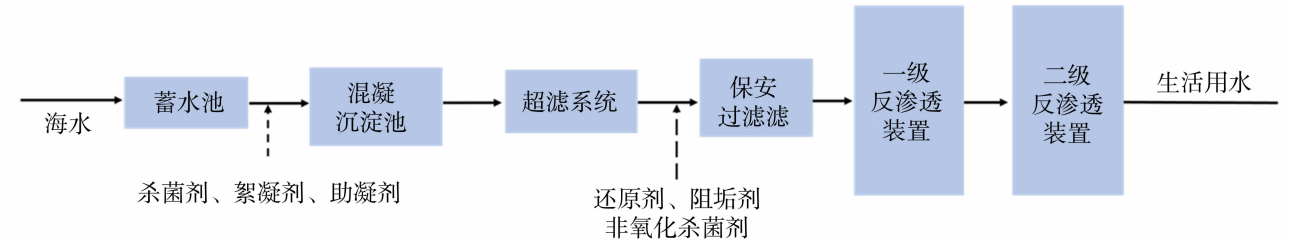


图 1 海水淡化系统流程  
Fig. 1 Flow of seawater desalination system  
表 1 一级反渗透进水和产水的水质

Table 1 Intake and product characteristics of primary reverse osmosis (mg/L)					
样品名称	溶解态有机碳	总有机碳	无机磷	活性硅酸盐	硫酸根
一级反渗透进水	3.9	6.7	0.08	1.9	$2.1\times10^3$
一级反渗透产水	0.2	0.3	$6.8\times10^{-3}$	0.1	0.4
样品名称	钠离子	钾离子	镁离子	钙离子	铝
一级反渗透进水	$8.3\times10^3$	$0.4\times10^3$	$1.0\times10^3$	$0.5\times10^3$	0.6
一级反渗透产水	58.4	2.2	0.9	0.8	0.4

## 1.2 膜样品

研究使用的样品来自该海水淡化系统的一级反渗透装置的产水侧,运行时间 3 年,型号为 SW30HR LE-400[杜邦(美国)].膜组件从系统上拆除后,24 h 内送至实验室进行剖解.去除外壳后,将膜分为进水端、中段和产水端 3 个位置,在螺旋形态的 RO 膜表面发现有污垢,且在进水端和产水端分布不均,故选取污染物分布均匀的中段进行表征.选取 3 个不同位置的膜,在距离膜的边缘 20 cm 以上的位置裁剪出 1 cm<sup>2</sup> 小片,依次命名为 RO-S、RO-Z、RO-X,低温烘干后储存备用.另用去离子水冲洗膜表面,使用无菌剪刀裁剪 1 cm<sup>2</sup> 小片放置到无菌离心管中,取好的膜立刻进行细

菌培养.

## 1.3 污染膜表征

干燥后的膜样在扫描电子显微镜(SEM, TESCAN MIRA LMS,捷克)下观察污染层结构和表面污染物形态,该显微镜在 15 kV 的加速电压下工作,工作距离为 10 mm.为探究污染物分布状态,使用原子力电子显微镜(AFM, Bruke Dimension Ico,德国)获得污染层的表面形貌及污染层厚度.为探究该膜污染物组成,轻刮下干燥后的中段污染膜粉末放在干燥容器里备用.采用能量色散 X 射线(EDS, TESCAN MIRA LMS,捷克)光谱、X 射线光电子光谱(XPS, Thermo Scientific ESCALAB 250,美国)和 X 射线衍射光谱(XRD, Rigaku Ultima IV,

日本)进行膜上污染物的结晶性质和表面元素组成表征.采用傅里叶变换衰减全反射红外光谱(FTIR, Nicole iN10, 美国)仪,对污染物中的有机化合物结构成分进行进一步表征,光谱在  $4\,000\sim 500\text{ cm}^{-1}$  的频率区域以  $4.0\text{ cm}^{-1}$  的分辨率测试扫描.

#### 1.4 细菌分离和鉴定

采用可培养结合单菌落测序技术对膜表面的细菌进行鉴定.在无菌条件下将膜样品投放到 2216E 和 R2A(索来宝)液体培养基中,  $37\text{ }^{\circ}\text{C}$  培养 48 h,将液体培养物划线到 R2A 琼脂和 2216E 琼脂固体培养基上,并在  $37\text{ }^{\circ}\text{C}$  培养 24 h.按照形态、颜色、大小等表观特征选取平板上的单菌落,进行分离纯化,至少纯化培养 3 次后,挑取单菌落进行核酸提取、PCR 扩增和测序.获得的拼接序列在 NCBI (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/blast>) 上进行对比,当物种的序列相似度超过 99% 时,判定细菌为同一个种.

## 2 结果与讨论

### 2.1 膜表面污染层形貌分析

通过 SEM 和 AFM 技术对污染膜表面的结构和形貌进行表征,可以定性判断污染膜的污染层组成和厚度.图 2 显示了 SEM 下污染膜表面呈现粗糙的裂缝,覆盖着聚集状污染物、不同形状和大小的

胶状污染物以及可见的微生物结构.这些裂缝可能是由于膜表面沉积了不同的污染物质在膜表面的堆积而发生的<sup>[14]</sup>.由 AFM-3D 图(图 3)可以看出膜表面的粗糙程度呈现中段(RO-Z)最高,浓水端(RO-X)最低的趋势,RO-S、RO-Z 和 RO-X 的平均截面厚度依次为 51.2、279 和 155 nm.膜表面均附着污染物,其中 RO-Z 最为严重,可能是由于水的剪切力,流速变化、菌体的吸附先后顺序等因素导致<sup>[15]</sup>.膜表面流速,因为有产水产出,一般浓水端流速较慢,但因为菌体由进水端流入,在膜表面的沉积与吸附作用下,在中段可能达到最高,而在终端尽管流速降低了,但菌体浓度也随之减少.膜表面的微生物结构可能是反渗透进水中含有较多的微生物或者反渗透膜表面微生物滋生的体现.

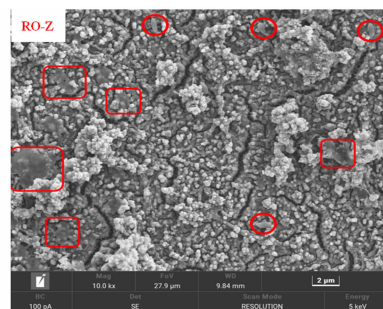


图 2 污染膜 SEM 的形貌图

Fig. 2 SEM image of fouled membrane

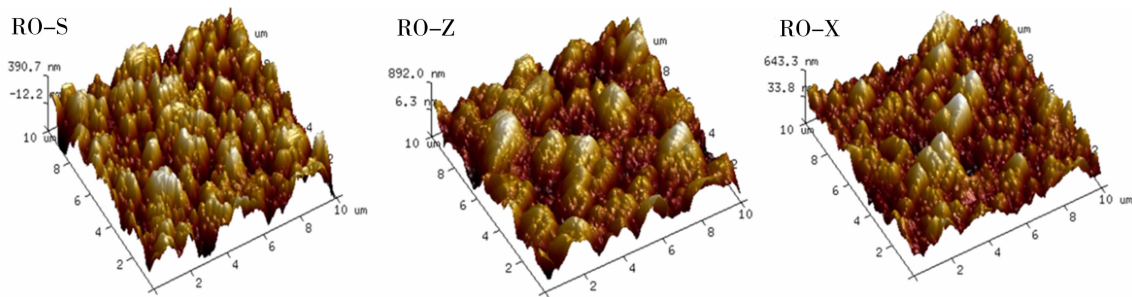


图 3 污染膜表面 AFM 3-D 图

Fig. 3 AFM 3-D image of fouled membrane surface

### 2.2 膜表面污染物的表征

#### 2.2.1 元素与无机成分

采用 EDS 技术分析了污染物及膜表面元素组成及分布情况(表 2 和表 3).污染膜中主要元素的相对质量分数分别为 C: 43.1%, O: 54.9%, N: 2.1%.污染物中元素相对质量分数分别为 C: 46.8%, O: 30.4%, Pt: 5.9%, Al: 8.1%, S: 3.6%, Na: 1.8%, Cl: 1.7%, Ca: 1.2%, Mg: 0.4%.有机物通常由碳和氧等元素构成,因此,除碳和氧外,其他

由 EDS 测定的元素 Al、Pt、S、Na、Cl、Ca、Mg 均属于无机元素.RO 膜中的氯离子可能来自于无机钠盐、钙盐,另外 Al 的含量偏高,说明 RO 膜受到了铝盐的污染.

采用 XPS 技术进一步研究了污染膜表面的元素组成,结果如图 4 显示.其元素占比由高到低依次为 C(47.4%)、O(36.8%)、Al(7.3%)、N(3.1%)、Na(2.6%)、Cl(1.5%) 和 Ca(1.3%),结果与 EDS 数据相符合.

表 2 污染物的 EDS 定量分析

Table 2 Elemental analysis of pollutants by EDS

元素	C	O	Na	Mg	Al	S	Cl	Ca	Pt
质量分数/%	46.8	30.5	1.8	0.4	8.1	3.6	1.7	1.2	5.9
原子百分含量/%	60.7	29.5	1.2	0.5	4.7	1.7	0.7	0.5	0.5

表 3 膜表面的 EDS 定量分析

Table 3 Elemental analysis of membrane surface by EDS

元素	C	N	O
质量分数/%	43.1	2.1	54.9
原子百分含量/%	50.0	2.1	47.9

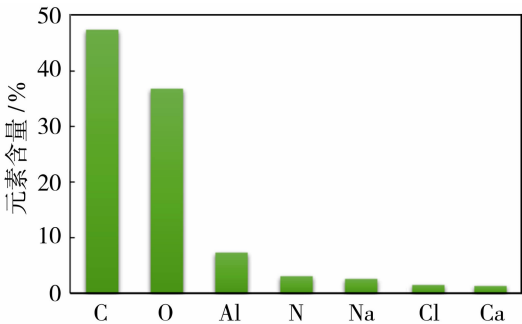


图 4 污染膜表面元素定量分析

Fig. 4 Quantitative analysis of elemental on the surface of fouled membranes

结合一级反渗透水质数据(见表 1),进水  $\text{Al}^{3+}$  含量 0.59 mg/L,产水  $\text{Al}^{3+}$  含量 0.44 mg/L,且在 RO 膜上检测出含量较高的 Al(7.3%),和少量的 Na(2.6%)、Ca(1.3%)盐.推断是前处理中添加的絮凝剂(硫酸铝盐)长期积累,导致 Al、Na、Ca 等无机盐在膜表面沉淀.

针对污染膜表面无机物的结晶性和无定形性,对膜污染物进行了 XRD 分析,利用 Jade 6. x 软件对 XRD 谱图进行物项分析.图 5 显示了污染膜 XRD,在  $2\theta=17.5^\circ$ 、 $22.5^\circ$  和  $25.8^\circ$  三个宽的衍射峰,这是聚酰胺膜本身半结晶性质<sup>[16]</sup>,对于受污染的膜,研究表明,海水中的氯化钠在膜表面干燥后,会在  $2\theta=28.5^\circ$  和  $46.5^\circ$  形成 2 个峰值<sup>[17]</sup>.此外,  $2\theta=21.6^\circ$  的峰值对应的是铝盐[ $\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)$ ].结合以上元素数据,该 RO 膜污染物中的无机污染主要是铝盐.综合元素分析结果,C、N、O 为代表的有机污染物是主要污染物,无机污染物为次要污染物,无机污染与有机污染相互叠加促进,暂时不能判定两者先后.但从无机污染来看,主要原因是混凝沉淀池中铝盐混凝反应不完全,导致混凝沉淀池产水残留大量的铝盐,进入反渗透后还可能发生“后絮凝”现象,造成反渗透污染及污堵;过量的铝盐还可能与阻垢

剂发生化学反应(以水合离子形式存在的  $\text{Al}^{3+}$  与磺酸基发生螯合反应),形成铝盐化合物胶体状沉淀,这与 SEM 观察到的胶状污染物结果相吻合.

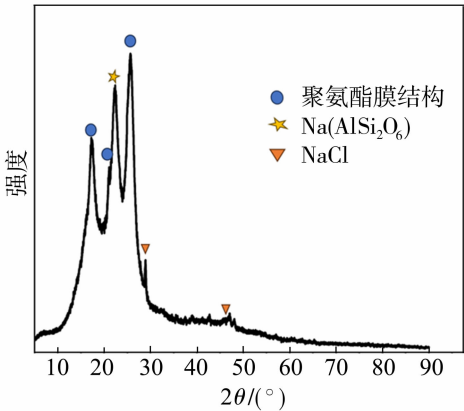


图 5 表面污染物 XRD 图

Fig. 5 XRD image of the fouled membrane surface

2.2.2 FTIR 对污染膜的分析

FTIR 光谱分析是为了探究污染膜表面有机污染分析,在  $800\sim1\,800\text{ cm}^{-1}$  之间的较低波数范围内,从 RO 膜的聚酰胺(上层)和聚砜层(中层)(ATR-FTIR:有效深度约  $1\text{ }\mu\text{m}$ )中检测到不同类型的官能团.在  $2\,700\sim3\,700\text{ cm}^{-1}$  之间的较高波数范围内,只能识别上层(距离表面 200 nm)的化学特性<sup>[18]</sup>.结果如图 6 所示,其中位于  $1\,035$  和  $916\text{ cm}^{-1}$  的峰是多糖的特征,位于  $1\,562$  和  $1\,631\text{ cm}^{-1}$  的峰是蛋白质肽的特征<sup>[19]</sup>,表明存在细菌胞外聚合物(EPS).在  $1\,040\text{ cm}^{-1}$  的范围内存在峰值,是多糖中含有醇性 C—O 基团<sup>[20]</sup>,EPS 的存在表示膜上生物污染的存在.多糖是细菌胞外聚合物中的组成部分,污染膜  $3\,300\text{ cm}^{-1}$  处出现的宽带可能是由于多糖中含大量的羟基而导致的<sup>[8]</sup>.此外,多糖材料可以作为有机污染物的基质,并作为膜表面细菌生长的营养来源<sup>[21]</sup>.这与上述膜表面存在聚集状物质存在生物污染的结论符合.

2.3 污染膜的可培养细菌群落组成

为进一步调查膜上的微生物污染,本研究采用可培养法分离和鉴定污染 RO 膜,该方法可以得到一些有特定作用的菌株,此外可培养也是了解生物



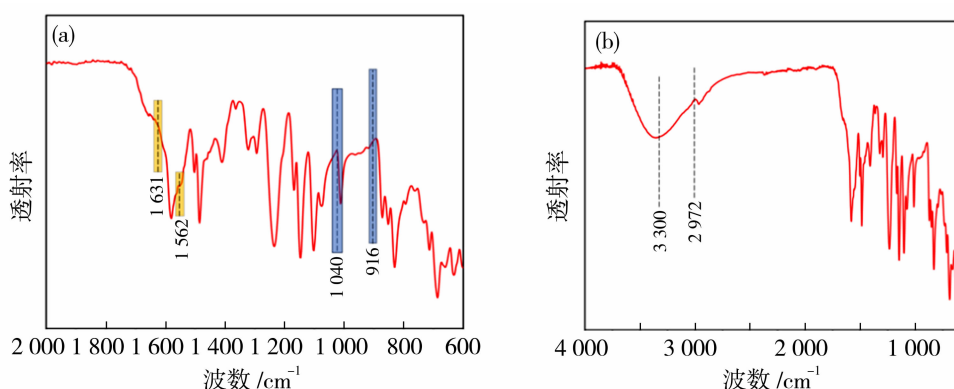


图6 污染膜的 FTIR 光谱

Fig. 6 The FTIR spectra of fouled membranes

污染机理和进一步评估生物污染行为的唯一途径。实验共挑选 31 株形态不同的菌落进行 16S rRNA 基因序列测定,对整个污染膜看,去除重复菌株剩余菌株 21 株,菌种结果表明 9 株归属于芽孢杆菌属 (*Bacillus*), 2 株归属于假单胞菌属 (*Pseudomonas*)。此外,其他分别是施氏假单胞菌 (*Stutzerimonas*)、速生杆菌 (*Celeribacter*)、红杆菌 (*Erythrobacter*)、玫瑰菌 (*Roseibium*)、赖氨酸芽孢杆菌 (*Lysinibacillus*)、微杆菌属 (*Microbacterium*)、氢噬胞菌 (*Hydrogenophaga*)、草螺菌 (*Herbaspirillum*)、盐地杆菌 (*Salinibacterium*)、解脂水杆菌 (*Aquaticitalea*)等。

在反渗透膜的进水端共分离出 10 株菌、中段 10 株和产水端 11 株,虽然不同位置分离出的可培养细菌种类有所差异,但是芽孢杆菌在不同位置的占比均最高,其次是隶属于假单胞菌属的施氏假单胞菌 (*Stutzerimonas*)、假单胞菌 (*Pseudomonas*),说明这两类菌在反渗透膜上的污染较为普遍。

本研究中污染的反渗透膜上芽孢杆菌和假单胞菌是常见菌种,也是典型的耐氯菌属(对氯有抵抗力的细菌),与本课题组(数据待发表)在该核电站以及珀斯的某海水淡化系统海水中分离的优势菌属一致<sup>[22]</sup>。芽孢杆菌是最具抗逆性的细菌,在恶劣的环境下会产生孢子<sup>[23]</sup>,由该海水淡化反渗透进水经过预处理中的过滤器,到达一级反渗透膜,并在膜上定植成为优势菌,芽孢杆菌具有非常强的 RO 膜污染潜力<sup>[24]</sup>;此外,芽孢杆菌与假单胞菌均有分泌高分子量的 EPS 的能力,同样对杀菌剂和化学清洗具有一定的耐受性,假单胞菌属通常被作为 RO 膜污染研究中的模式菌属<sup>[25]</sup>,进行反渗透膜污堵模拟<sup>[26]</sup>。

反渗透膜的生物污染主要由细菌及其胞外聚合物(胞外多糖、蛋白质)造成,其中胞外多糖对 RO 膜污染起主要作用<sup>[27]</sup>,已有研究表明,芽孢杆菌与假单胞菌均可分泌高分子量 EPS<sup>[28]</sup>,因此这与红外数据分析出的胞外聚合物成分结果相符合。此外,前期在系统全过程水样中均检出可培养细菌,超滤进水和产水中可培养细菌生物量均较低,分别为 10~40 CFU/mL 和 10~20 CFU/mL,保安过滤器的产水中细菌生物量高达 9 700~11 300 CFU/mL。推测可能是在保安过滤器前添加还原剂后造成部分耐氯细菌复苏。虽然在一级反渗透之前添加了非氧化性杀菌剂,但是其杀菌效果并不理想,产水中可培养细菌生物量高达 200~500 CFU/mL。研究表明,与普通细菌相比,耐氯菌属会分泌更多的 EPS 以保护细菌免受外界不利环境<sup>[29]</sup>,分析在保安过滤器复苏的耐氯菌属得以在一级反渗透膜上继续生存的原因,可能是该海水淡化反渗透系统中非氧化性杀菌剂的使用频次较低(一周一次)所导致。

## 2.4 预防建议

(1) 针对反渗透膜微生物污染问题,已对反渗透系统中各环节海水进行分析,发现一级反渗透进水和一级反渗透的产水中均含有丰度较高的微生物,此外,反渗透膜也存在微生物滋生的情况。解决措施及建议如下:

① 对于海水淡化反渗透系统海水及时进行杀菌及化学清洗,防止微生物大量繁殖,在反渗透表面形成难以去除的生物黏泥膜。

② 本研究分离出的优势菌属都是对氯具有抵抗力的细菌,建议不定期改变杀菌剂种类及杀菌方式,减少还原剂用量,增加非氧化性杀菌剂频次。

③ 重点针对优势菌群芽孢杆菌和假单胞菌进行消杀和防控。

(2) 针对反渗透膜少量铝盐污染的问题,分析可能是混凝沉淀池中铝盐混凝反应不完全,导致混凝沉淀池产水残留大量的铝盐。解决措施及建议如下:

① 调整混凝沉淀池絮凝反应时间,该核电站为斜管沉淀池,虽然对沉淀时间没有要求,但是液面负荷建议达到  $5 \sim 9 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  (可取低值),可通过增加池体有效容积增加反应时间。

② 对混凝沉淀池进行混凝小试试验,确定最合理的铝盐混凝剂投加量、混凝条件(pH、水力混凝条件、絮凝时间等),精准控制混凝剂投加量,确保混凝沉淀反应完全,控制混凝产水中残留的混凝剂铝盐含量(建议  $\text{Al} < 0.05 \text{ mg/L}$ )。

### (3) 化学清洗优化建议

① 针对不同的污染物选择合适的化学清洗药剂:尝试采用 0.1% 氢氧化钠和 0.03% SDS(十二烷基磺酸钠)高 pH 清洗液(pH 为 11.5)去除反渗透膜微生物污染物;尝试采用 0.2% 盐酸低 pH 清洗液(pH 为 2)或 1% 的连二亚硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ )低 pH 清洗液(pH 为 4~6)或其他专用化学清洗液去除反渗透膜铝污染物。

② 监测反渗透系统运行状态,及时进行化学清洗,避免反渗透膜中污染物长期累积而更加难以去除,增加反渗透冲洗频率,以尽量避免污染物在膜表面发生沉积,延长膜的使用寿命。

## 3 结论

根据膜剖检分析,证明了该系统反渗透膜元件污染的普遍性,采用物理化学和生物等多种手段阐明反渗透膜的污染成因,确定该膜以微生物污染为主,此外还有少量的钠盐、铝盐晶体无机污染。结合前期调查,反渗透污染基本确定是杀菌预处理系统和运行维护所致。

SEM 下污染膜表面呈现粗糙的裂缝,覆盖着聚集状、胶状污染物以及微生物结构。膜表面不同位置均附着污染物,其中中端最为严重。对污染膜进行 EDS 表征,污染物的主要元素是 C、O、N,说明膜表面主要是有机污染。结合 FTIR 诊断有机污染物的类型发现,膜污染物主要是蛋白质以及细菌胞外聚合物的多糖类。因此,该 RO 膜污染主要为微生物及其代谢产物和少量的铝、钠等无机物。可培养细菌鉴

定结果进一步鉴定出污染膜上优势菌为芽孢杆菌属和假单胞菌属,芽孢杆菌属具有很强的 RO 膜污染潜力,假单胞菌属具有分泌大量 EPS 的能力,进一步确认微生物对膜污染的贡献。

因此,后续需要针对生物污染造成的反渗透系统污堵实施杀菌措施,改善膜元件运行的污堵现状,杀菌剂、絮凝剂及还原剂的选用和用量是关键。

## 参考文献:

- [1] Jamaly S, Darwish N N, Ahmed I, *et al.* A short review on reverse osmosis pretreatment technologies[J]. Desalination, 2014, 354: 30—38.
- [2] Greenlee L F, Lawler D F, Freeman B D, *et al.* Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges[J]. Water Res, 2009, 43(9): 2317—2348.
- [3] Ghaffour N, Missimer T M, Amy G L. Technical review and evaluation of the economics of water desalination: Current and future challenges for better water supply sustainability[J]. Desalination, 2013, 309: 197—207.
- [4] 褚彦杰. 反渗透膜污染分析、预测及恢复研究[D]. 北京:北京交通大学,2011.
- [5] Chon K, Kim S J, Moon J, *et al.* Combined coagulation-disk filtration process as a pretreatment of ultrafiltration and reverse osmosis membrane for wastewater reclamation: An autopsy study of a pilot plant[J]. Water Res, 2012, 46(6): 1803—1816.
- [6] Hoek E M V, Elimelech M. Cake-enhanced concentration polarization: A new fouling mechanism for salt-rejecting membranes[J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(24): 5581—5588.
- [7] Hartley P G, McArthur S L, McLean K M, *et al.* Physicochemical properties of polysaccharide coatings based on grafted multilayer assemblies[J]. Langmuir, 2002, 18(7): 2483—2494.
- [8] Al-Abri M, Kyaw H H, Al-Ghafri B, *et al.* Autopsy of used reverse osmosis membranes from the largest seawater desalination plant in oman [J]. Membranes, 2022, 12(7): 671.
- [9] 于海琴,刘正修,李进,等. 火电厂中水回用 RO 膜污染特征研究[J]. 膜科学与技术, 2012, 32(3): 75—78,85.
- [10] 邢云青,陈嘉健,李苑铭,等. 进水钙、铝离子共存对反渗透膜污染的影响效应分析[J]. 上海海洋大学学报, 2023, 32(3): 586—596.
- [11] Komlenic R. Rethinking the causes of membrane bio-

- fouling[J]. *Filtr Separat*, 2010, 47(5): 26—28.
- [12] 刘 军, 陈勇强, 孙景建. 海水淡化微生物控制的运行优化[J]. *发电技术*, 2018, 39(4): 386—388.
- [13] 陈勇强, 李宣丽, 任新华. 某电厂海水淡化系统冬季反渗透膜污堵研究[J]. *水处理技术*, 2021, 47(10): 121—124.
- [14] 王金燕, 王曼曼, 李 鸽, 等. 盐湖提锂用退役纳滤膜的污染分析[J]. *膜科学与技术*, 2023, 43(5): 1—12.
- [15] Jeong S, Naidu G, Vollprecht R, *et al.* In-depth analyses of organic matters in a full-scale seawater desalination plant and an autopsy of reverse osmosis membrane[J]. *Sep Purif Technol*, 2016, 162: 171—179.
- [16] El-Arnaouty M B, Abdel Ghaffar A M, Eid M, *et al.* Nano-modification of polyamide thin film composite reverse osmosis membranes by radiation grafting[J]. *J Radiat Res Appl Sci*, 2018, 11(3): 204—216.
- [17] Laqbaqi M, Sanmartino J A, Khayet M, *et al.* Fouling in membrane distillation, osmotic distillation and osmotic membrane distillation[J]. *App Sci*, 2017, 7(4): 334.
- [18] Shafi H Z, Matin A, Akhtar S, *et al.* Organic fouling in surface modified reverse osmosis membranes: Filtration studies and subsequent morphological and compositional characterization[J]. *J Membr Sci*, 2017, 527: 152—163.
- [19] Yang H L, Huang C, Pan J R. Characteristics of RO foulants in a brackish water desalination plant[J]. *Desalination*, 2008, 220(1): 353—358.
- [20] Rezaei L, Dehghani M, Hassani A, *et al.* Seawater reverse osmosis membrane fouling causes in a full scale desalination plant; through the analysis of environmental issues: Raw water quality[J]. *Environ Health Eng Manage*, 2020, 7: 119—126.
- [21] Karime M, Bouguecha S, Hamrouni B. RO membrane autopsy of Zarzis brackish water desalination plant[J]. *Desalination*, 2008, 220(1): 258—266.
- [22] Nagaraj V, Skillman L, Li D, *et al.* Investigation and control of biofouling in seawater reverse osmosis desalination membranes by bacteria and their extracellular polysaccharides[J]. *Desalination*, 2017.
- [23] 刘小琳, 刘文君, 金丽燕, 等. 北京市模拟给水管网管壁微生物膜群落分析[J]. *环境科学*, 2008, 29(5): 1170—1174.
- [24] Tripathi A K, Thakur P, Saxena P, *et al.* Gene sets and mechanisms of sulfate-reducing bacteria biofilm formation and quorum sensing with impact on corrosion[J]. *Front Microbiol*, 2021, 12: 754140.
- [25] Chong T H, Wong F S, Fane A G. The effect of imposed flux on biofouling in reverse osmosis: Role of concentration polarization and biofilm enhanced osmotic pressure phenomena[J]. *J Membr Sci*, 2008, 325(2): 840—850.
- [26] 方品晟, 孙 浩, 于 童, 等. 不同细菌分泌物及其反渗透膜污堵特性比较[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(10): 3937—3944.
- [27] Nagaraj V, Skillman L, Li D, *et al.* Characterisation of extracellular polysaccharides from bacteria isolated from a full-scale desalination plant[J]. *Desalination*, 2017, 418: 9—18.
- [28] Wang Y H, Wu Y H, Tong X, *et al.* Chlorine disinfection significantly aggravated the biofouling of reverse osmosis membrane used for municipal wastewater reclamation[J]. *Water Res*, 2019, 154: 246—257.
- [29] Luo L W, Wu Y H, Chen G Q, *et al.* Chlorine-resistant bacteria (CRB) in the reverse osmosis system for wastewater reclamation: Isolation, identification and membrane fouling mechanisms[J]. *Water Res*, 2022, 209: 117966.

## Fouling analysis of Liaoning a seawater desalination system reverse osmosis membrane

LIU Siyu<sup>1</sup>, MING Hongxia<sup>2</sup>, REN Kaijia<sup>2</sup>,  
LANG Xianlong<sup>2,3</sup>, FAN Jingfeng<sup>2</sup>

- (1. College of Marine Ecology and Environment, Shanghai Ocean University, Shanghai 200000, China;  
2. National Marine Environmental Monitoring Center, Dalian 116000, China;  
3. Dalian Ocean University, Dalian 116000)

**Abstract:** Membrane fouling has become a major problem hindering the normal operation of seawater

desalination reverse osmosis system, a nuclear power plant in Liaoning, seawater desalination system of the primary reverse osmosis water production decreased, initially determined that the primary reverse osmosis membrane fouling blockage, and the chemical cleaning effect is poor effect. To analyze the main causes of the fouling characteristics, this study selected an RO membrane module at the water production end of the primary reverse osmosis system of the nuclear power plant for autopsy and analyzed it comprehensively from the physicochemical and biological perspectives. FESEM analysis revealed that particles were embedded in the amorphous matrix fouling layer, and microorganisms and biofilm structures were visible on the surface. EDS detected that the main elements in the fouled layer were C, N, and O, in addition to a small amount of Al, Na, and Ca, and analyzed that the fouling was predominantly biological and organic, and that aluminum salts could react with scale inhibitors to form a colloidal precipitate, which was in agreement with the results of colloidal fouling observed by SEM. FTIR analysis was performed to analyze the fouling in the RO membrane module. FTIR further confirmed that the fouling layer was mainly polysaccharides, proteins, and other biological metabolites, which coincided with the biofouling results observed by SEM. Further characterization of the biofouling in combination with culturable techniques identified the dominant bacterial groups as *Bacillus* and *Pseudomonas*, both of which are associated with reverse osmosis membrane fouling. The research can provide reference for biofouling control of seawater desalination system, it is suggested that the sterilization of *Bacillus* and *Pseudomonas* be carried out, and the kinds and dosages of bactericide, flocculant and reductant be adjusted.

**Key words:** seawater desalination; reverse osmosis membrane fouling; bacteria; membrane autopsy

(上接第 81 页)

microwave, fine defects were eliminated to obtain a dense pure phase FAU membrane. At the same time, the effect of alkali concentration on the carrier was investigated. Through optimization, it was found that the carrier modified in a Na<sub>2</sub>O concentration of 2.95% solution can obtain the FAU membrane with the best pervaporation performance. In a mixed ethanol/water (90/10) solution at 60 °C, the average permeation flux of the FAU membrane is 2.19 kg/(m<sup>2</sup> · h), and the water content on the permeation side is 100%. This indicates that it has high flux and selectivity, demonstrating good industrial application prospects.

**Key words:** FAU membrane, in-situ growth; pervaporation; growth mechanism

(上接第 88 页)

than 99.96 %. This study is of great significance to guide the formulation of hydrophobic ceramic membrane distillation operation strategy.

**Key words:** Hydrophobic ceramic membrane; characterization of characteristics; temperature difference; driving ability; retention rate