

抗菌型水处理膜的研究现状和发展趋势

厦门 2017年11月9日

主要内容

1、背景介绍

- (1) 全球水危机
- (2) 膜技术
- (3) 膜生物污染的产生和影响

2、抗菌型水处理膜的研究现状

3、抗菌型水处理膜的发展趋势

主要内容

1、背景介绍

- (1) 全球水危机
- (2) 膜技术
- (3) 膜生物污染的产生和影响

2、抗菌型水处理膜的研究现状

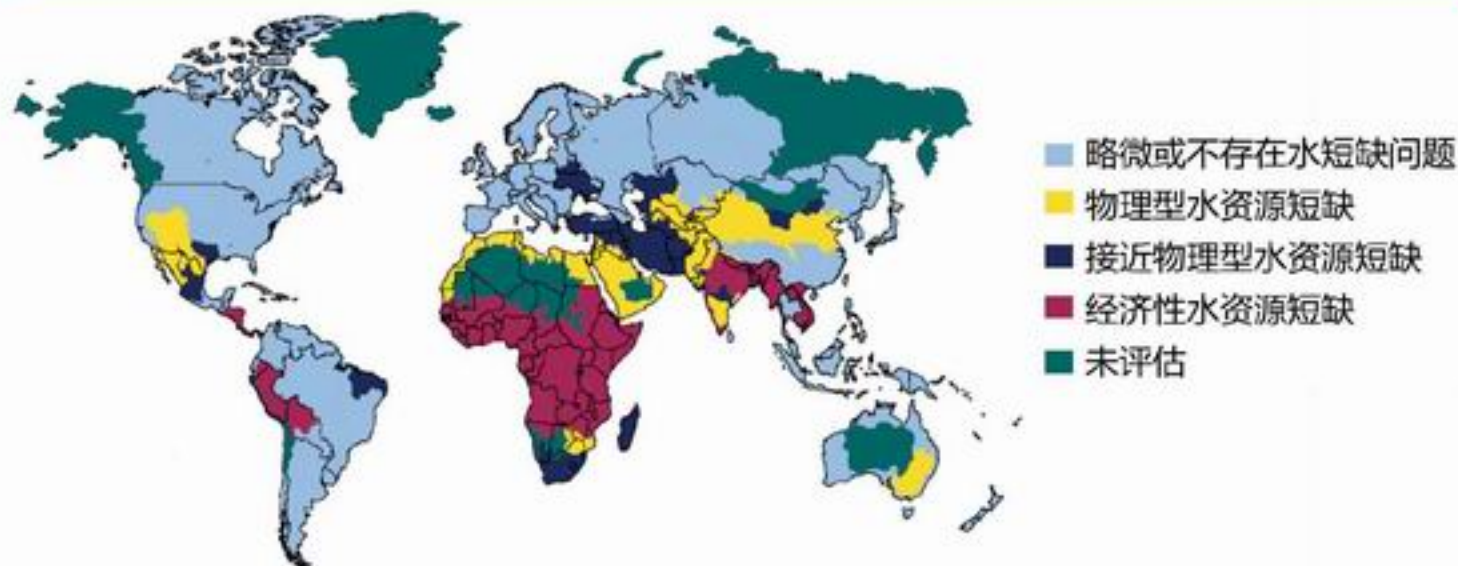
3、抗菌型水处理膜的发展趋势

背景—全球面临水危机

□ 水资源短缺已成为全球性问题

55% - 预计至2050年，全球淡水需求量将在2000年的基础上增加55%，达到5500立方千米^[1]。

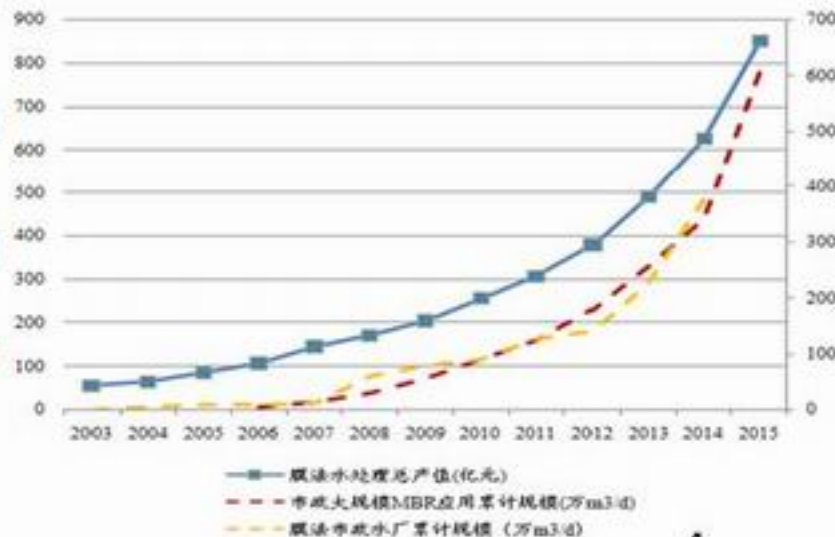
40亿 - 每年，全球约40亿人口会在不同时间面临水资源短缺问题^[2]。



2016年联合国世界水发展报告

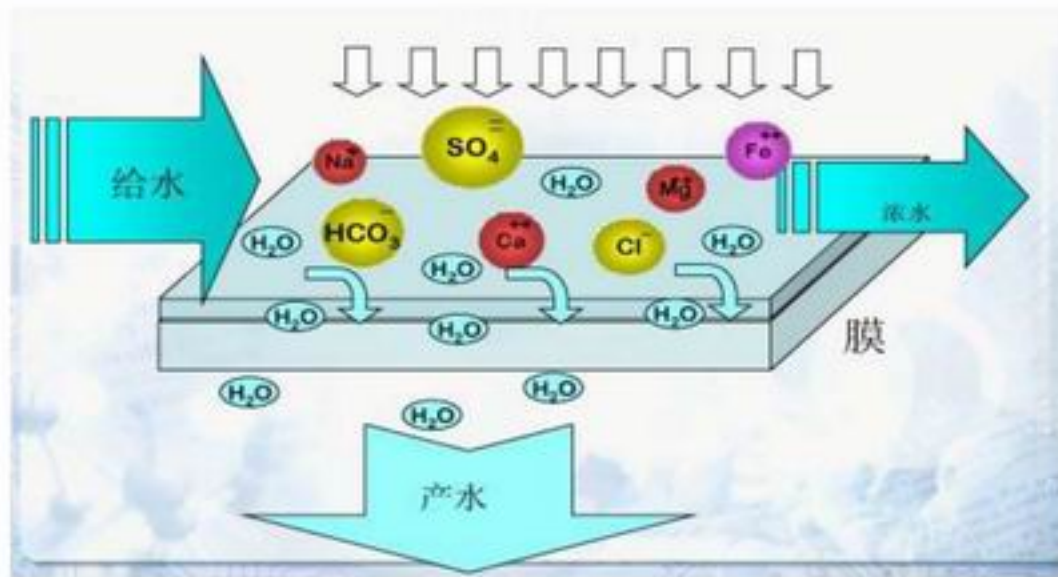
1.1 膜技术：缓解水危机重要技术

- 膜技术产水是缓解水资源短缺的重要途径，被广泛用于海水淡化和污水处理等水处理过程。
- 膜法水处理产业链包括五部分，其中膜材料/膜元件制作和研发拥有更高的技术先进性和盈利性。
- “十二五”期间，我国膜产业产值年均增速约为30%；“十三五”期间膜法水处理行业产值年均增速约为20%-25%，总产值可达8138 亿元，发展前景十分广阔。



□ 膜技术的特点

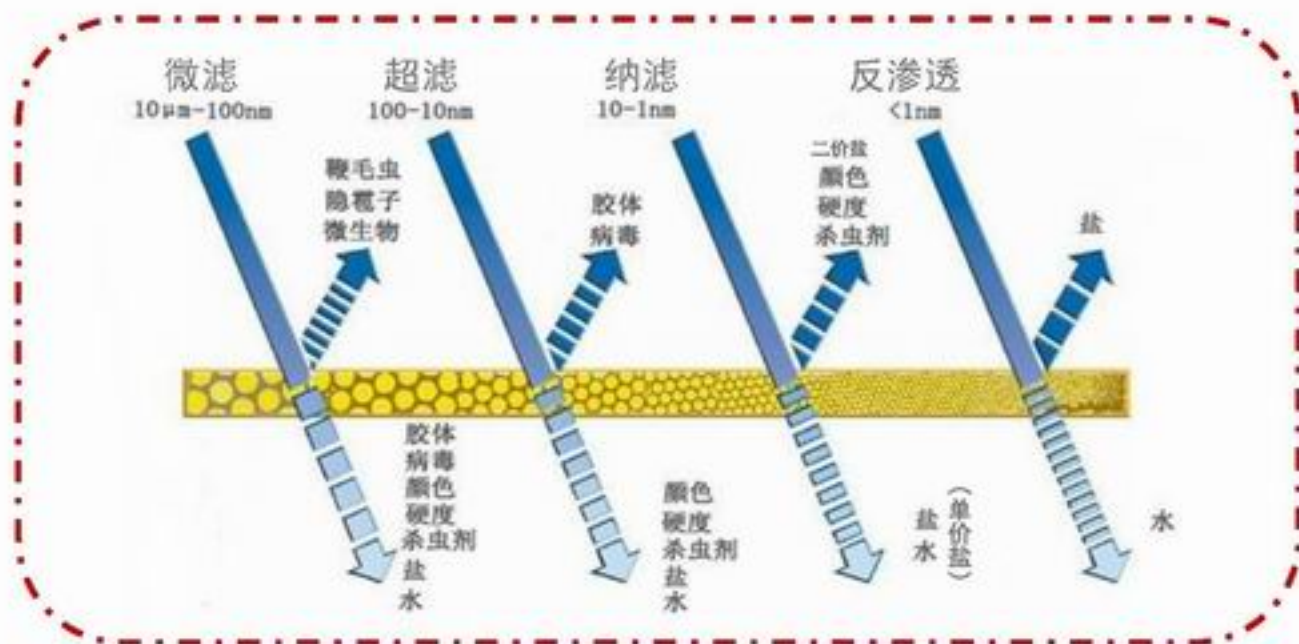
膜技术是指借助膜的选择渗透作用，在外界能量或化学位差的推动下对混合物中溶质和溶剂进行分离、分级、提纯和富集的高效分离技术。



□ 膜技术的分类

常用膜技术：微滤(MF)、超滤(UF)、反渗透(RO)、纳滤(NF)、电渗析(ED)、液膜(LM)等。

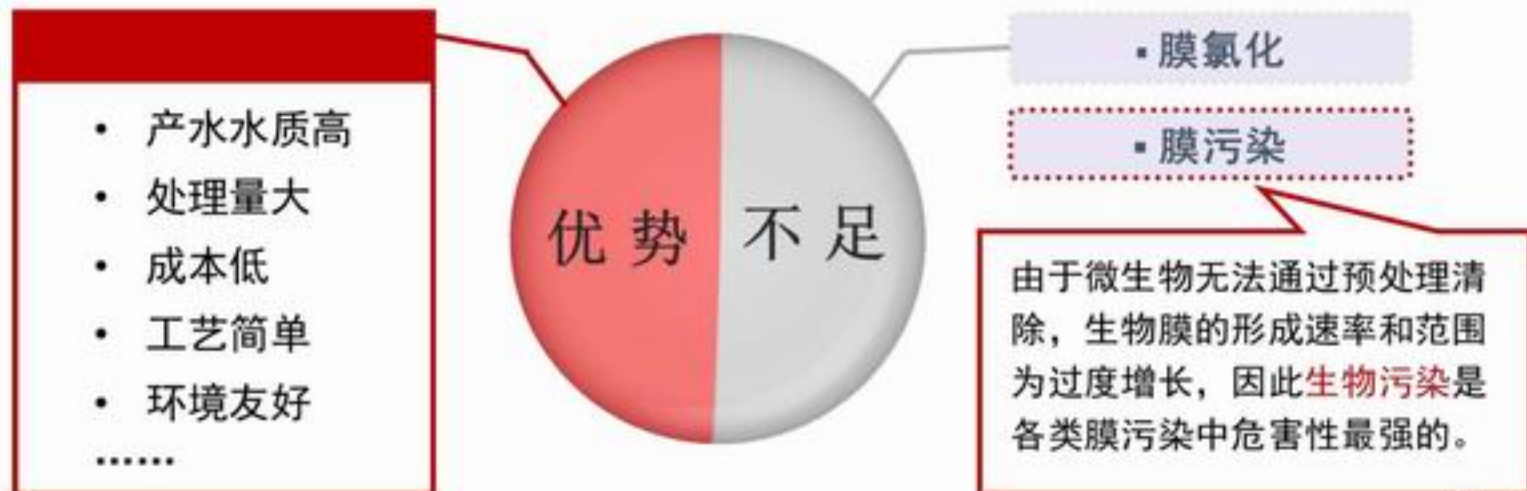
□ 各类膜分离原理及特点



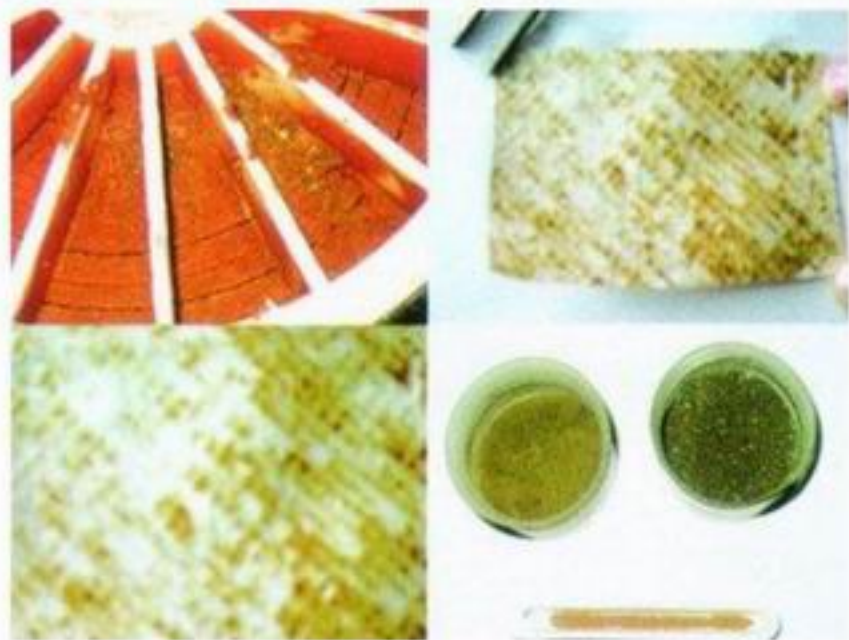
1.2 膜生物污染的产生和影响

□ 相较于其他水处理技术，膜技术具有工艺简单、环境友好、不涉及相变，能耗低、产水水质高等优点，但在实际应用中常常面临严重的**膜污染**等问题。

□ 膜污染主要包括无机污染、有机污染、胶体污染和生物污染**四类**。其中生物污染是各类污染中**危害性最强**的。



□ 膜生物污染是海水、苦咸水等原水中含有的细菌等微生物，在膜表面吸附、生长、繁殖形成生物膜，严重影响膜性能的过程。



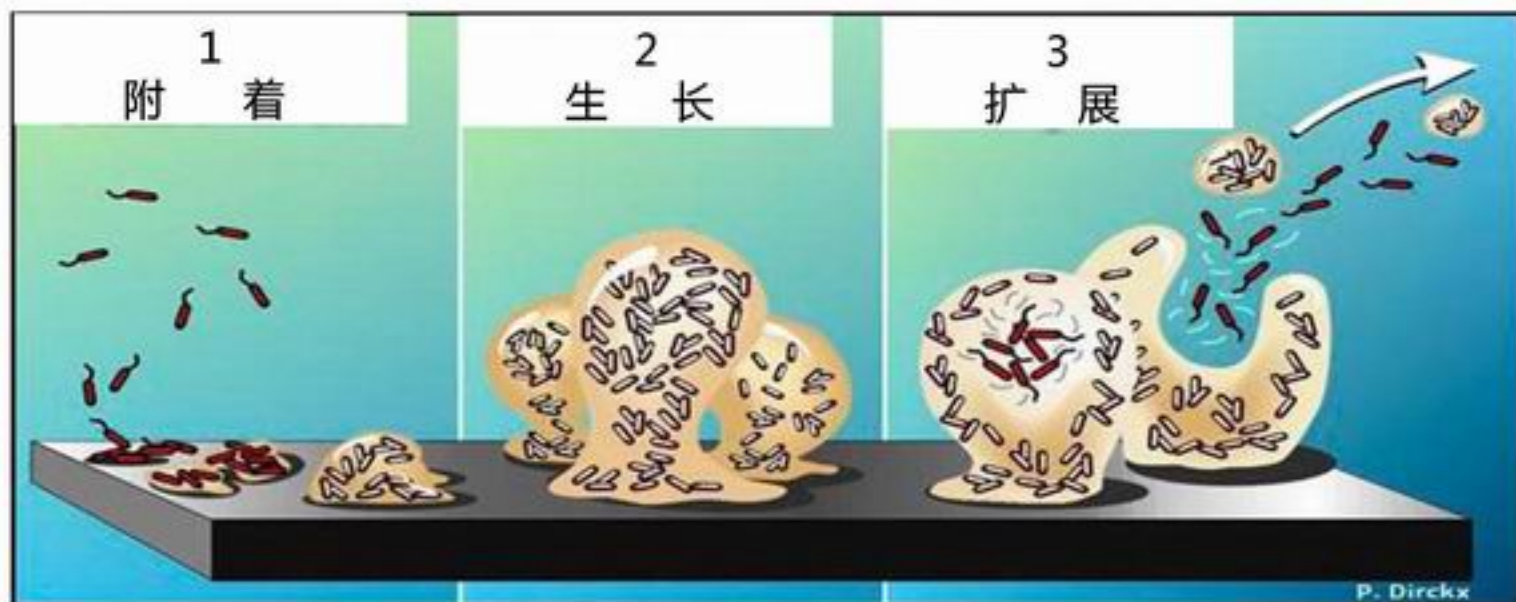
受污染水处理膜



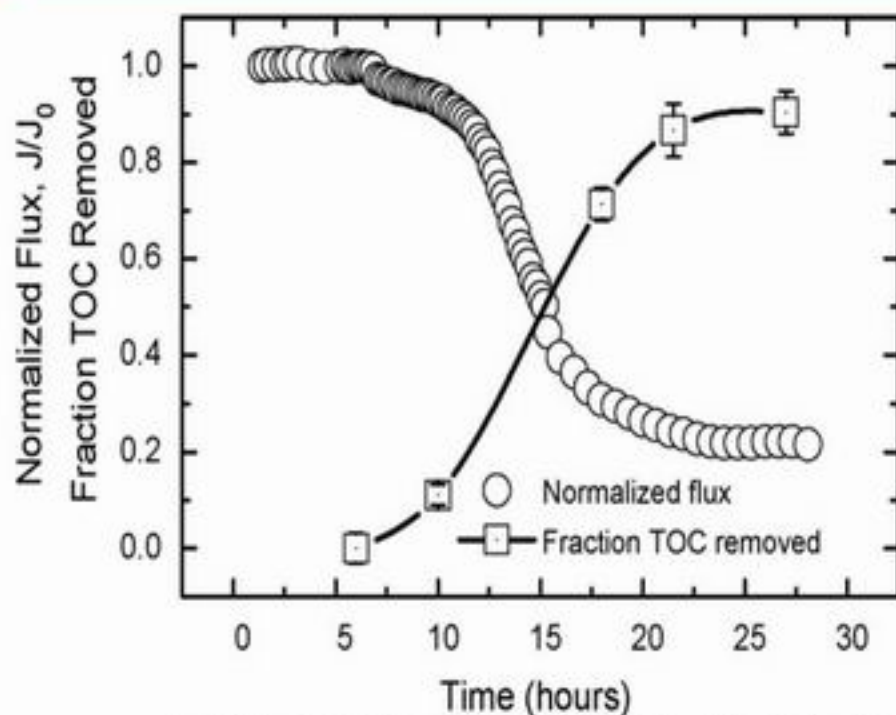
生物膜电镜图

□ 生物污染的产生主要分为三个阶段：

- 1、细菌在膜表面吸附，分泌大量的胞外聚合物（EPS）；
- 2、细菌繁殖聚集成菌落，EPS将细胞体包裹形成黏度很高的水合凝胶层；
- 3、细菌解离，形成新的吸附位点，生物膜的脱离和产生达到动态平衡。



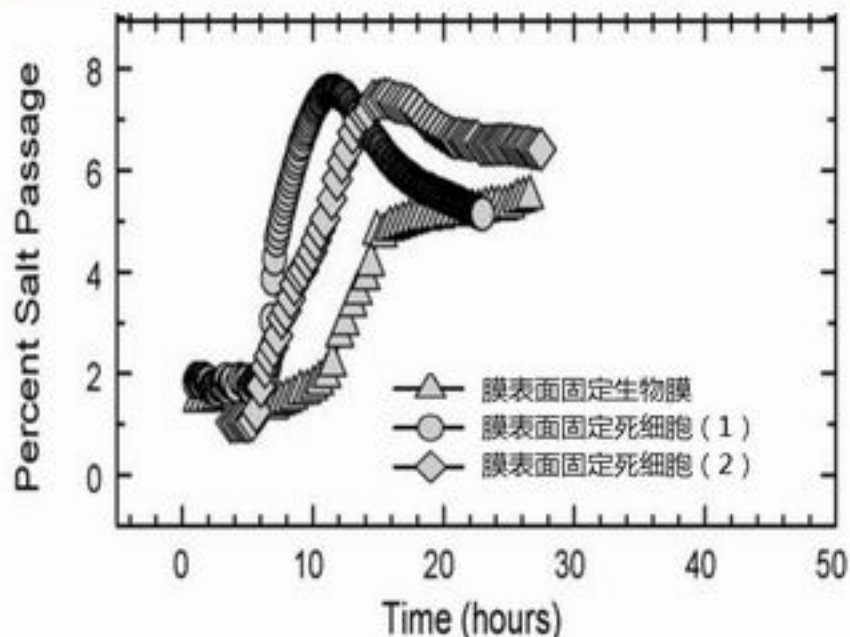
□ 生物污染对膜性能的影响主要表现为：膜通量和截留率的下降。



生物污染作用下，膜通量随时间的变化

- 膜通量的下降可分为两个阶段：
 - (1) 快速下降期：此时细菌在膜表面吸附、增殖；
 - (2) 变化平台期：此时生物膜的脱离和产生达到动态平衡。

❑ 生物污染作用下，膜截留率的下降则主要是因为浓差极化的加剧。



生物污染作用下，截留率的变化

EPS水合凝胶层可抑制膜表面湍流混合程度，稳定粘性底层，而膜表面的细菌则会阻碍离子的反向扩散，两者共同作用，加剧了浓差极化，导致截留率的下降。

- 中东地区70%反渗透装置存在生物污染。
- 每年用于预防和清除生物污染的费用达总操作费30%。

❑ 抗菌型水处理膜的研究具有非常重要的现实意义。

主要内容

- 1、背景介绍
- 2、抗菌型水处理膜的研究现状
- 3、抗菌型水处理膜的发展趋势

抗菌型水处理膜的研究现状

□ 根据膜生物污染的形成机理和影响因素，抗菌型水处理膜的研究主要集中在两方面：**抗细菌吸附膜**和**抑菌型膜**。

抗细菌吸附水处理膜

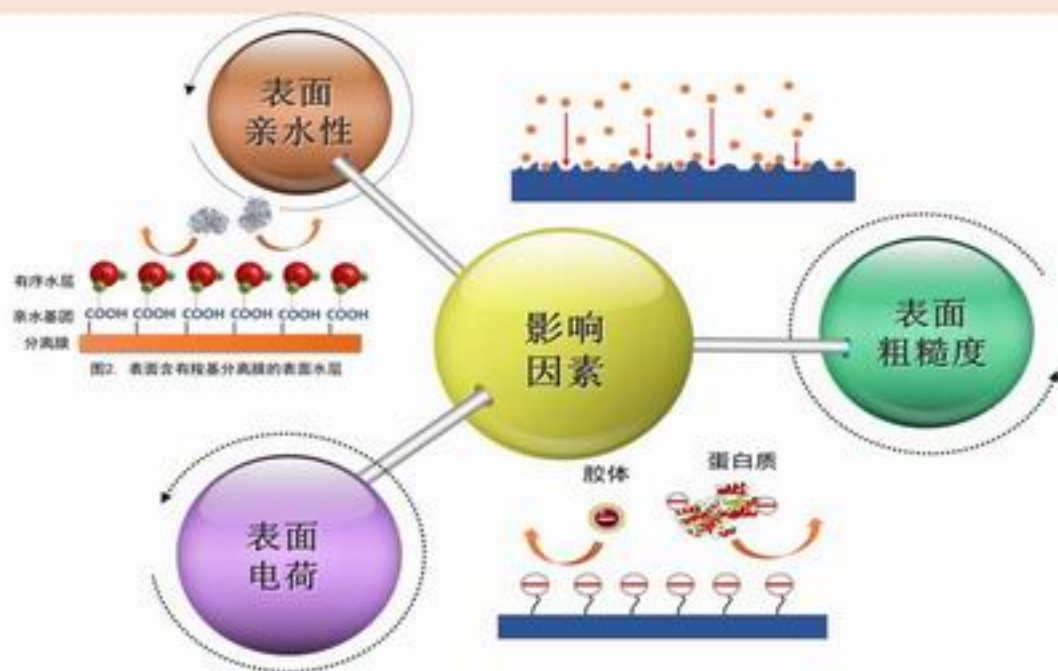
- 表面亲水改性
 - PVA、PEG改性膜
 - 聚多巴胺改性膜
- 表面电荷改性
 - 带电改性膜
 - 电中性改性膜
- 多种改性共同作用
 - 两性离子改性膜

抑菌型水处理膜

- 有机杀菌剂改性
 - 季铵盐
 - 聚胍
 - 卤胺
- 无机杀菌剂改性
 - 纳米颗粒

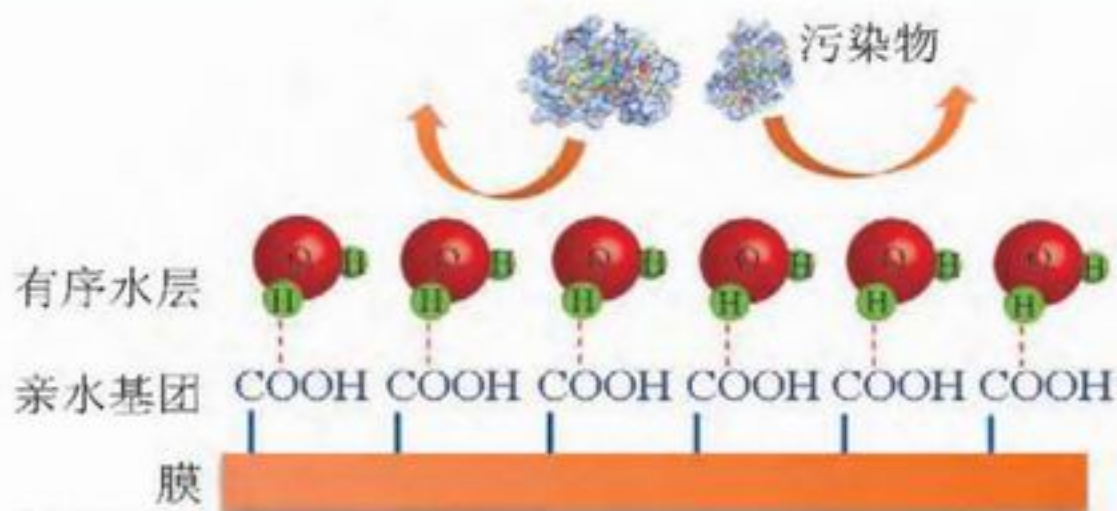
2.1 抗细菌吸附型水处理膜

- 细菌在膜表面的吸附是生物膜形成的关键步骤，通过控制细菌的吸附可有效减缓生物污染的形成。
- **表面亲水性**，**表面电荷**以及**表面粗糙度**是影响细菌吸附的主要因素。



□ 表面亲水性

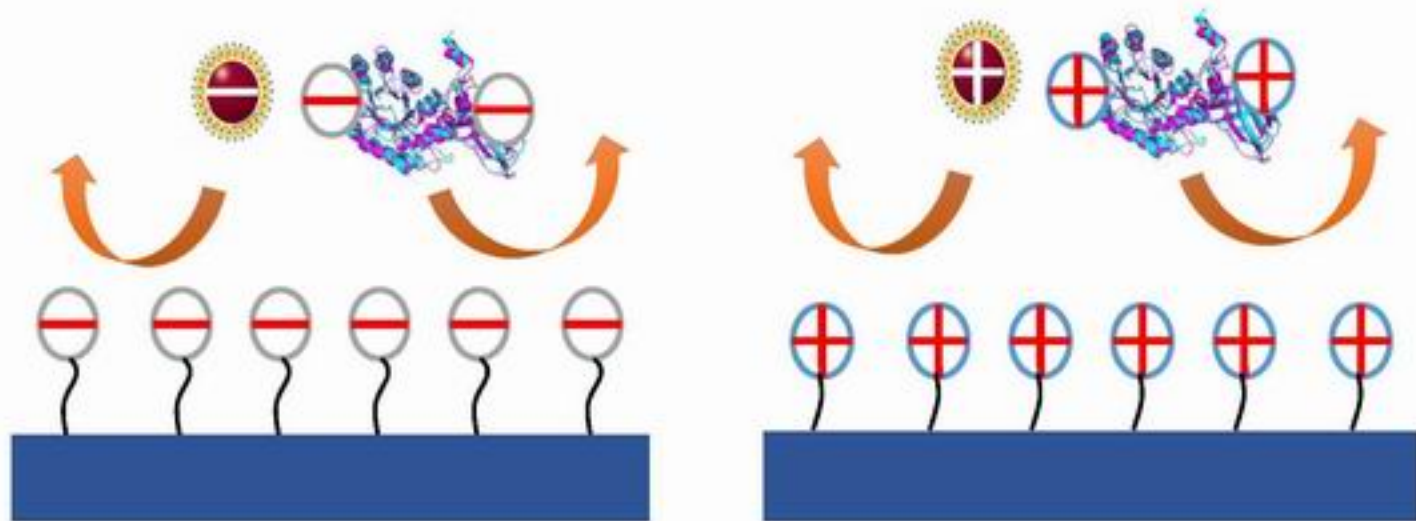
亲水性膜表面易于和水分子形成氢键，这些水分子处于有序排列状态。有序水层的存在可大幅**提高吸附能量壁垒**，**增加细菌在膜面吸附的难度**，从而达到抗细菌吸附的目的。



表面含有羧基分离膜的表面水层示意图

□ 表面电荷

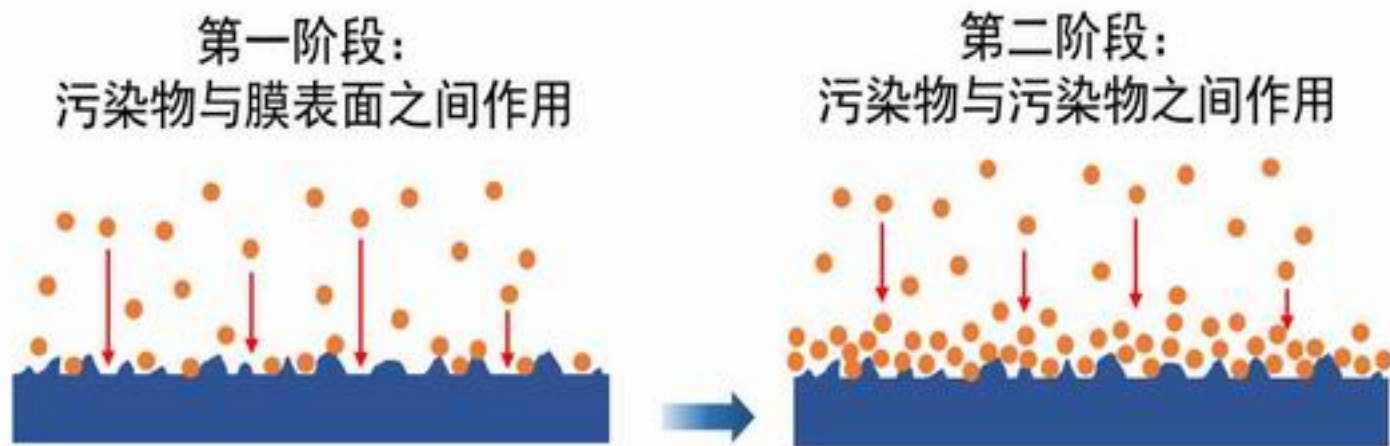
膜电位对初始阶段微生物在膜表面的吸附也具有重要影响。当污染物和膜表面具有同号电荷时，**静电排斥**作用可有效阻碍微生物的沉积。



膜表面静电排斥抗污染示意图

□ 表面粗糙度

膜表面粗糙度越大，则微生物越易沉积并阻塞在膜表面的谷状结构中。此过程分为两个阶段：（1）污染物与膜表面相互作用阶段；（2）污染物与污染物之间作用阶段，该阶段表面粗糙度不再影响微生物的吸附。



膜粗糙度所引起膜污染的两个阶段

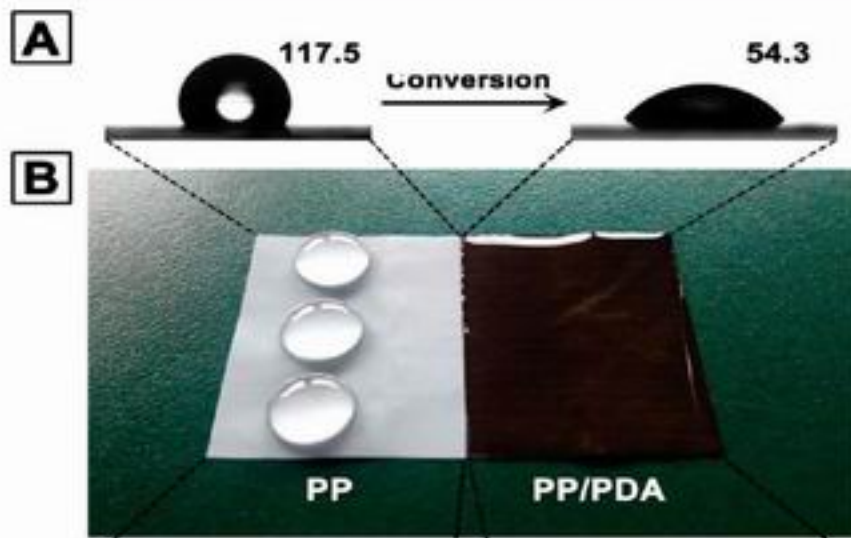
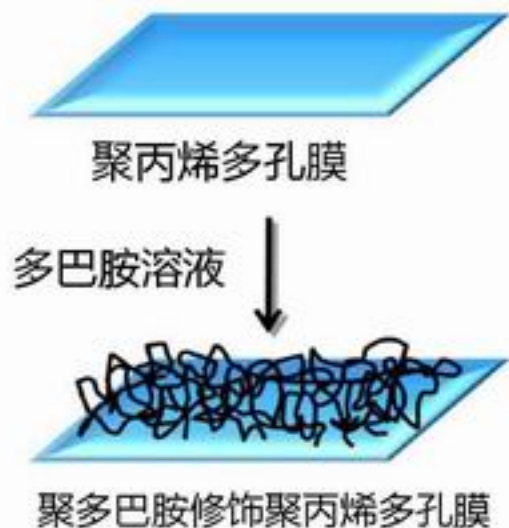
- 目前对抗细菌吸附水处理膜的研究主要通过三种途径：增强膜表面亲水性、改变膜表面电荷以及降低膜表面粗糙度。
- 增强膜表面亲水性、改变膜表面电荷是最常见的研究方向。



控制细菌吸附方法：

- 1) 增强膜表面亲水性
- 2) 改变膜表面电荷
- 3) 降低膜表面粗糙度

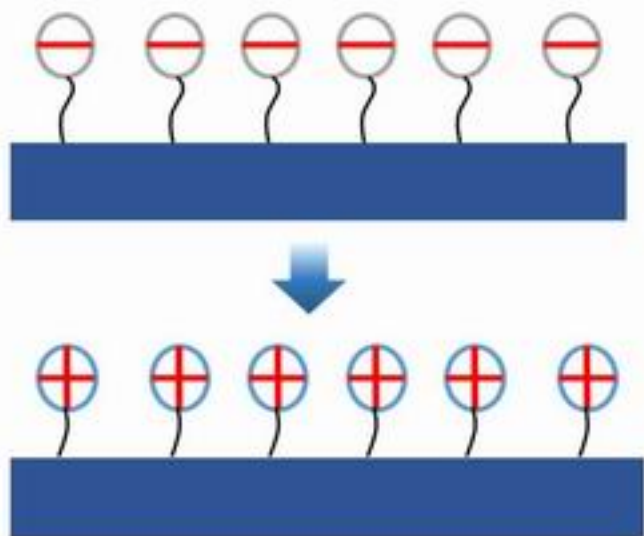
□ 聚多巴胺（PDA）是一种新型亲水改性材料，由多巴胺在碱性溶液中氧化自聚合得到，碱性条件下，可在各种材料表面迅速成膜，黏附性强，且含有大量亲水羟基和氨基官能团，是一种非常理想的表面亲水改性物质。



聚丙烯多孔膜（PP）表面涂覆聚多巴胺

1.2 表面电荷改性膜

- 表面电荷改性是通过在膜表面引入带电集团，从而使膜表面电荷加强或出现电荷反转。
- 研究实例：反渗透表面带负电，涂覆带正电的PEI后，膜表面出现电荷反转，对正电污染物的抗吸附能力大幅提升。

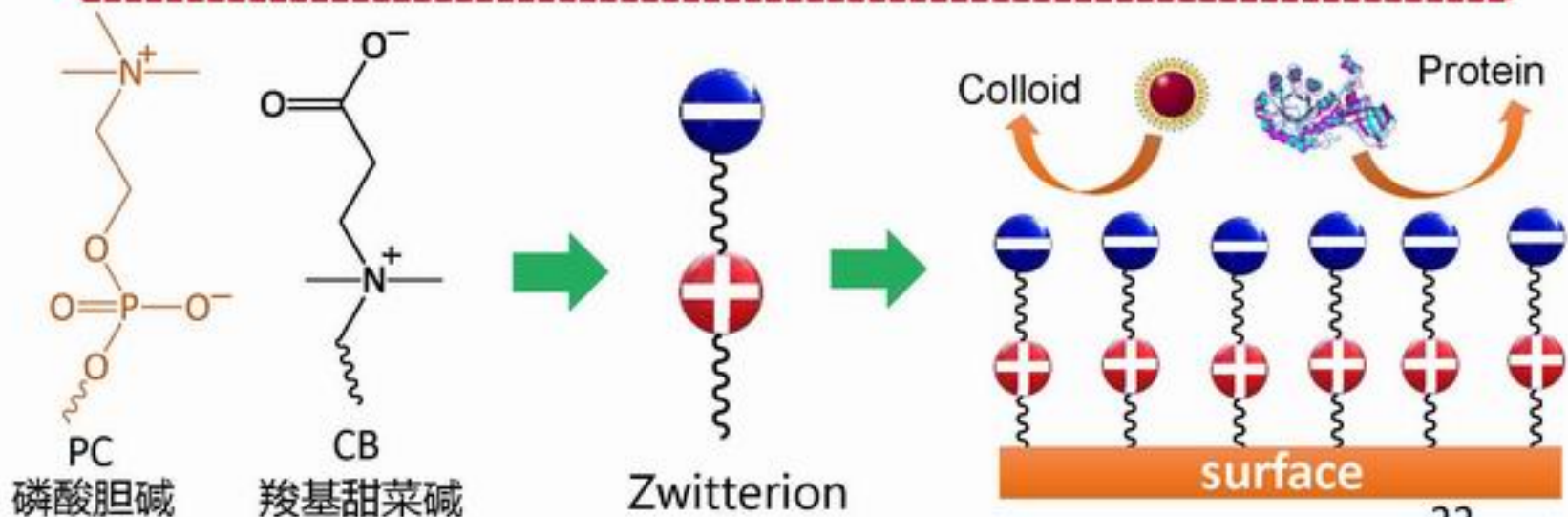


实际运用中，原水内常含有多类蛋白质和微生物，污染物表面荷电情况复杂，因此单一带正电或带负电的膜均无法发挥理想的抗污染效果，电中性膜被认为是更具应用前景的研究方向。

1.3 多种改性共同作用

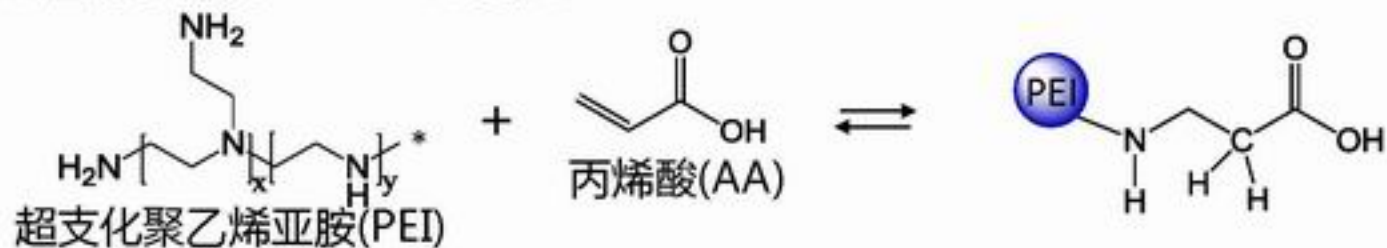
□ 相较于单一改性膜，实际应用中，综合多种改性作用的抗菌膜往往具有更好的抗吸附效果，对环境变化也表现出更强的适应能力。

◆ 两性离子材料是一种同时具有阴、阳离子基团，且能够高度水化的化合物。两性离子改性表面不仅呈电中性，而且可生成紧密结合的水化层，被认为是极具前景的抗污染改性材料。

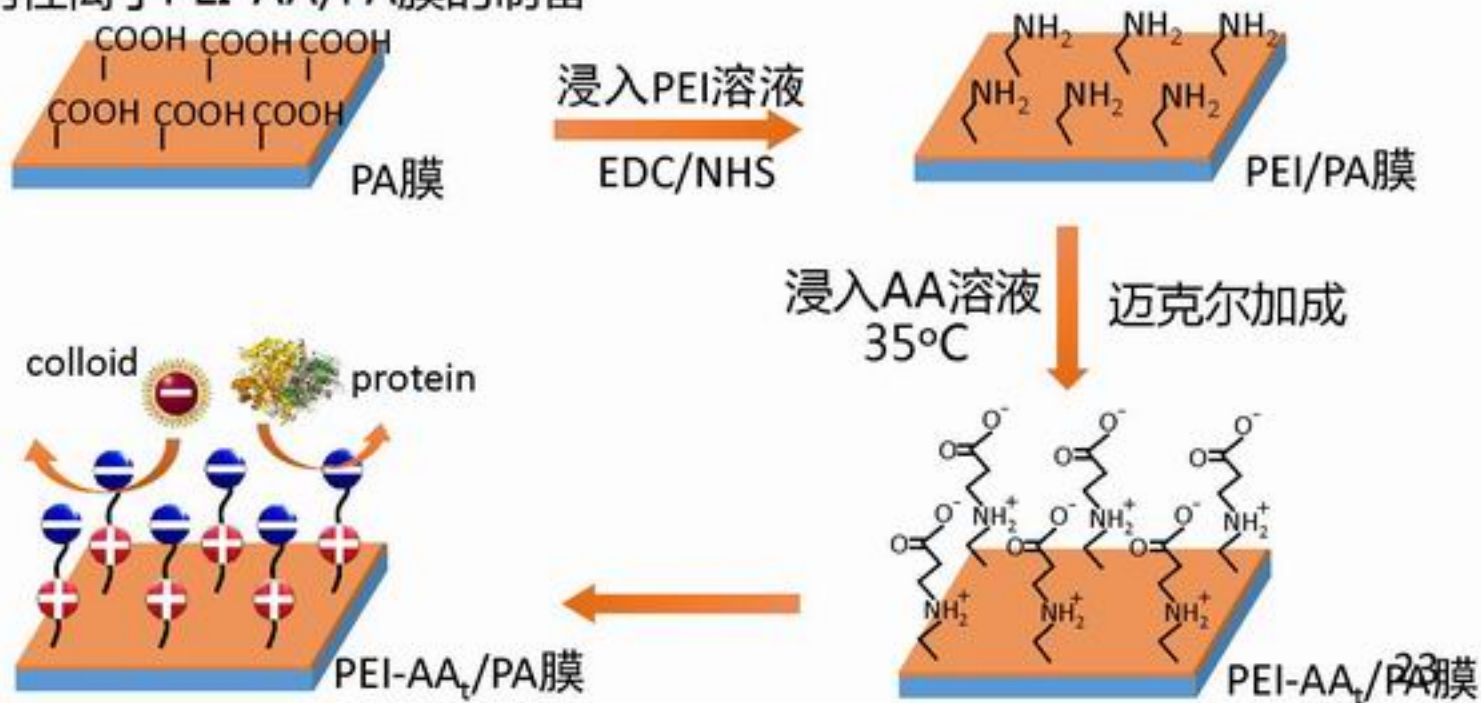


迈克尔加成法构建两性离子抗生物吸附膜

□ 两性离子结构PEI-AA的构建

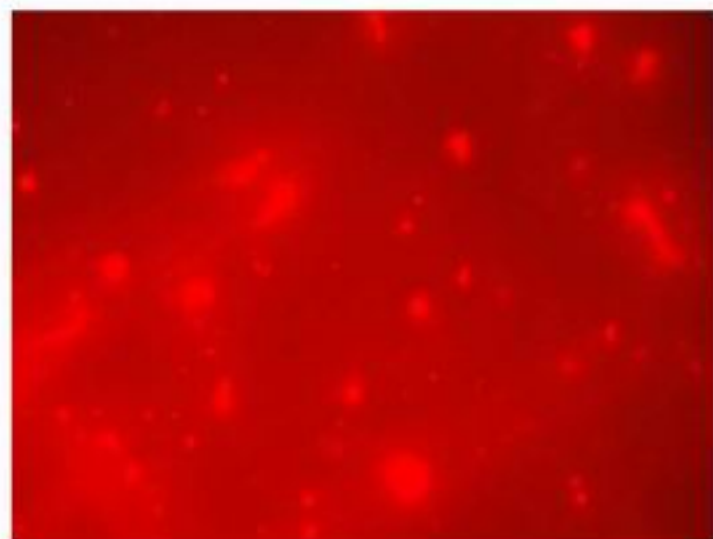


□ 两性离子PEI-AA/PA膜的制备



膜抗污染性能评价—荧光蛋白标记实验

- 传统PA膜上观察到明显的荧光亮点
- PEI-AA₁₆₀/PA膜上只有零星的荧光点



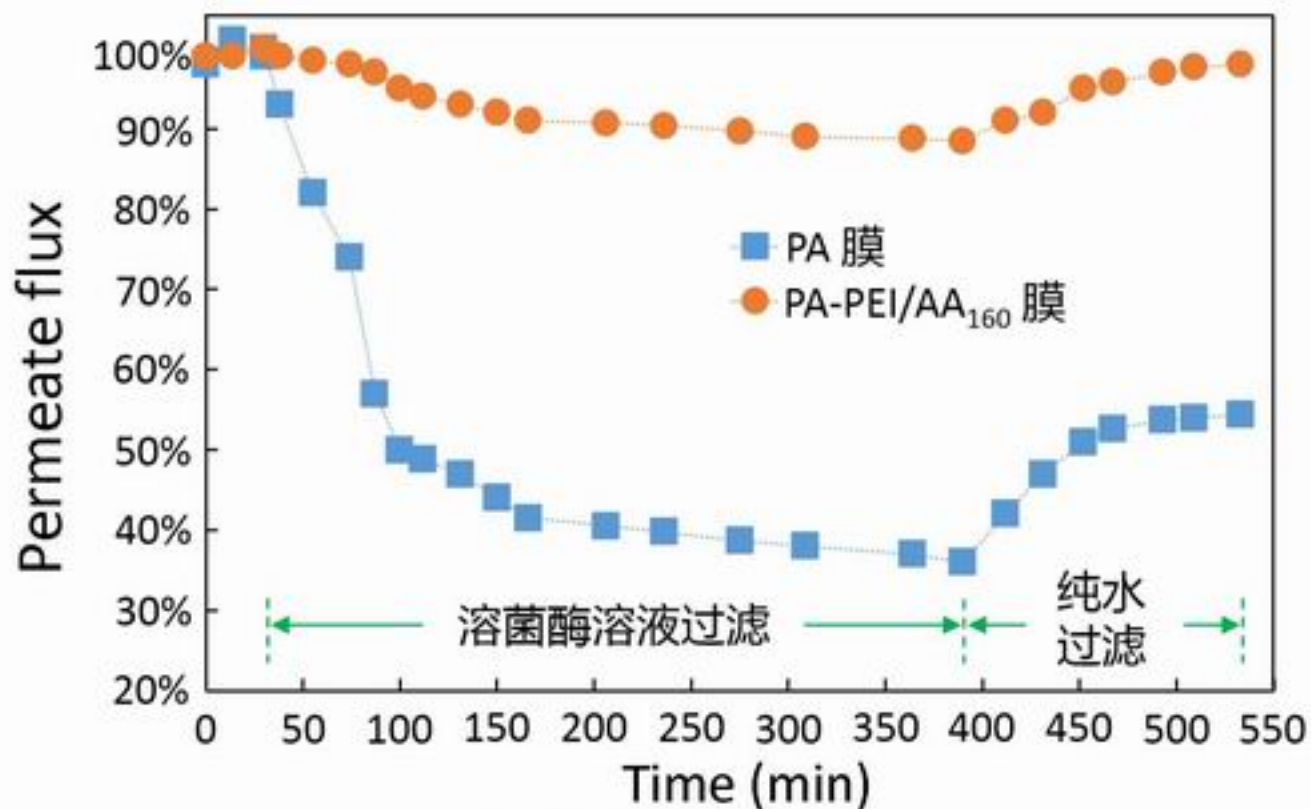
PA 膜



PEI-AA₁₆₀/PA膜

表面吸附cy3-BSA膜的荧光显微镜图 (放大100×)

膜分离性能评价



PA与PEI-AA₁₆₀/PA膜在溶菌酶过滤实验 (1.6 MPa, 1000 ppm, pH 7.0)

2.2 抑菌型水处理膜

□ 在膜表面引入有机或无机抗菌剂，从而赋予膜接触杀菌特性，是制备抗菌型水处理膜的另一有效途径。

- 杀菌剂分类：
- 1) 有机抗菌剂
 - 2) 无机抗菌剂
 - 3) 天然抗菌剂

有机抗菌剂	季铵盐、聚胍、卤胺
无机抗菌剂	纳米颗粒 (TiO_2NPs 、 AgNPs 、 CuNPs 等)
天然抗菌剂	壳聚糖、抗菌肽、抗菌酶

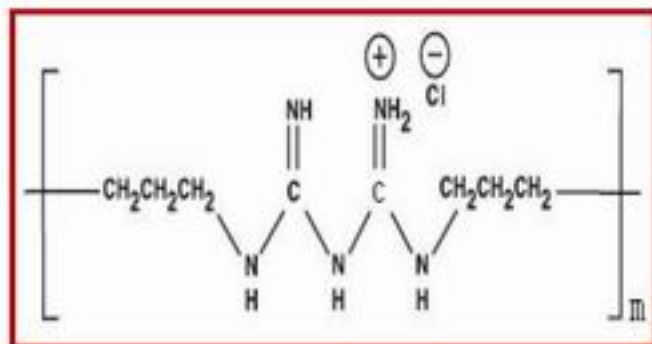


2.1 有机抗菌剂改性膜

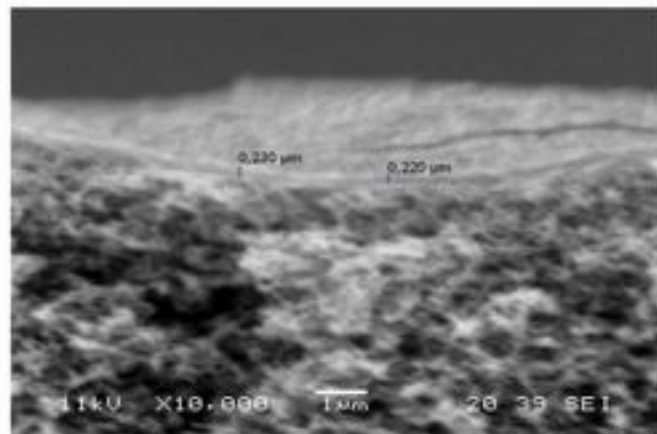
□ 有机抗菌剂一直在抗菌系列产品中占有主导地位，被广泛应用于塑料、涂料、纤维、橡胶、树脂、医疗等各个方面，能有效抑制有害细菌的产生与繁殖。常用有机抗菌剂主要有：胍类、季铵盐类、醇类、酚类、卤胺类等。

◆ 聚胍改性膜

聚胍接受质子后可形成稳定的阳离子，从而具有很好的抗菌性能。



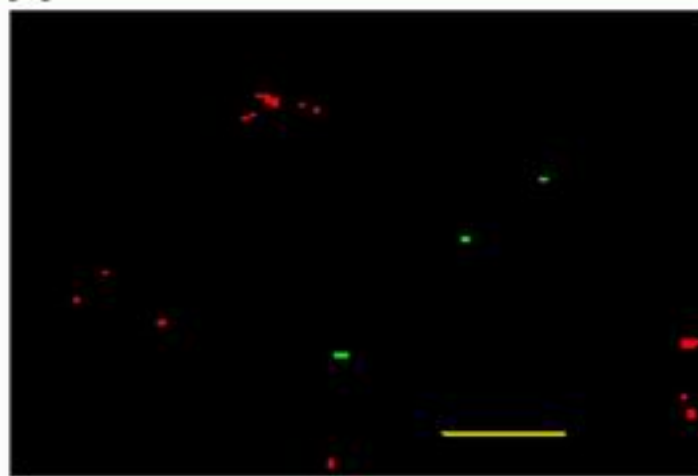
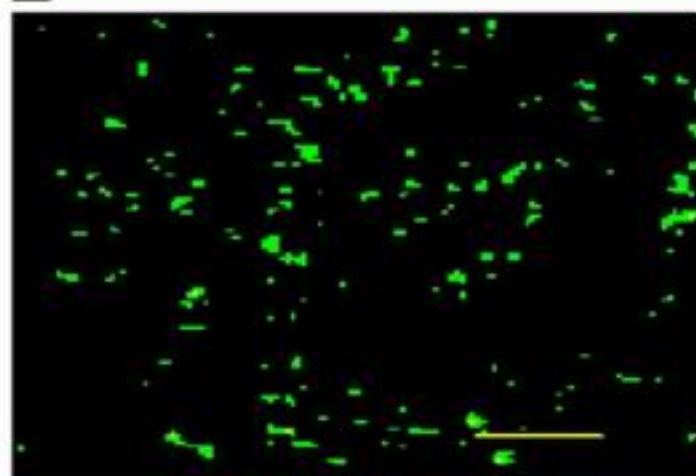
聚六亚甲基双胍盐酸盐结构式



聚胍改性抗菌型水处理膜电镜图

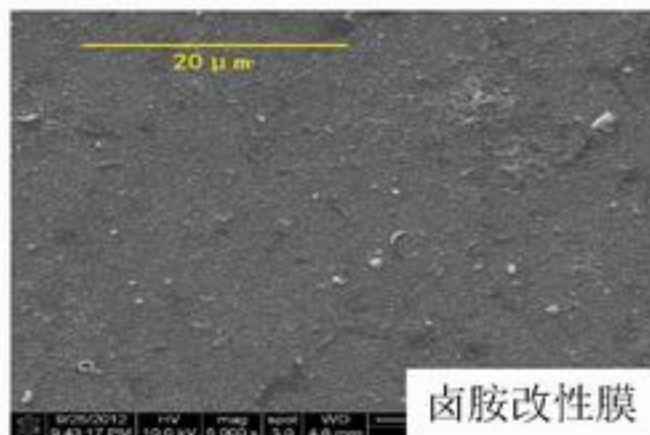
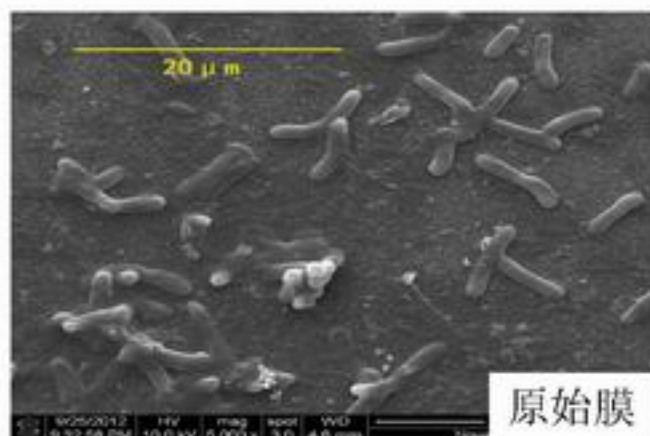
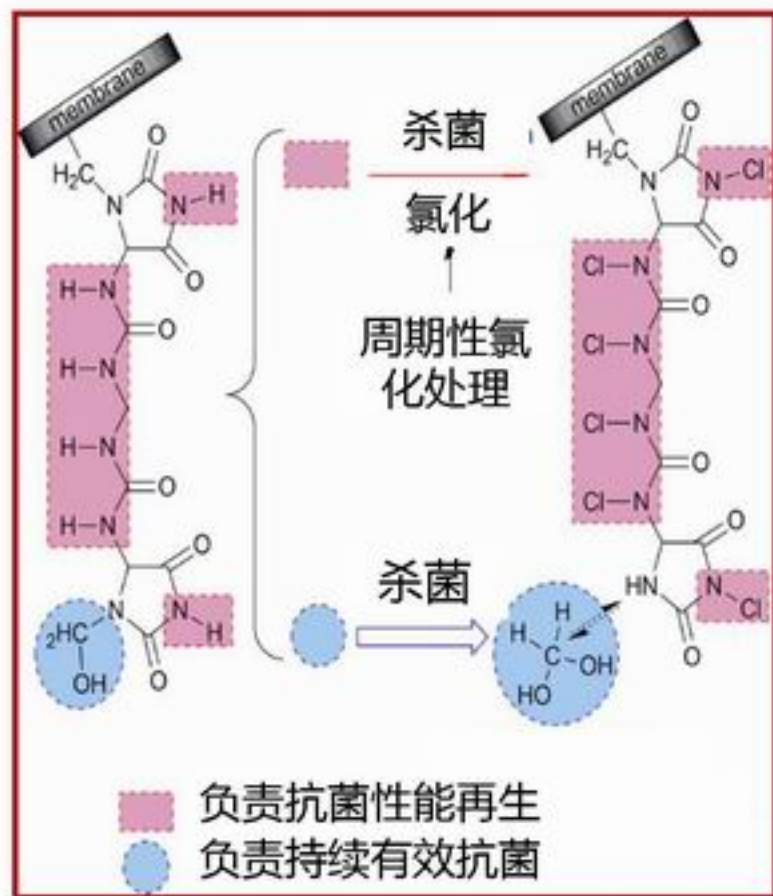
◆ 季铵盐改性膜

季铵盐类抗菌剂是研究较多的一类有机抗菌剂，目前认为其抗菌作用过程可分为6步：（1）吸附到菌体表面；（2）穿透细胞壁；（3）与细胞膜结合；（4）扰乱细胞膜组成；（5）胞内物质如 K^+ ，DNA，RNA等的泄漏；（6）菌体死亡。



季铵盐改性前后膜表面吸附细菌数（绿色：活菌；红色：死亡菌）

◆ 卤胺改性膜

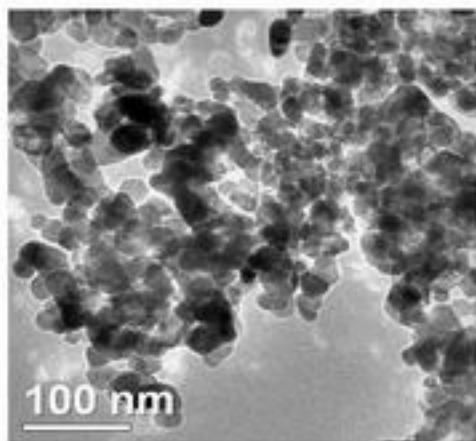


反渗透膜表面接枝咪唑烷基脲制备抗菌型水处理膜

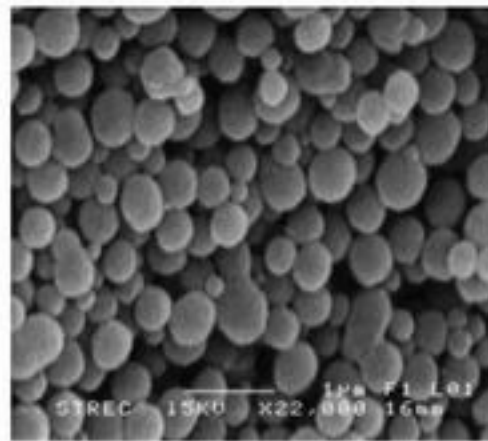
100天抗污染实验膜表面污染情况

2.2 无机抗菌剂改性膜

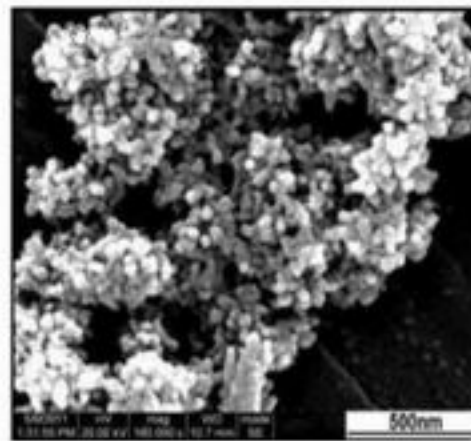
□ 无机抗菌剂始于20世纪80年代中期，具有耐热性、连续性、安全性等优点。近年来，为了提高抗菌剂的效能，减少抗菌剂用量及其对载体其他性能的影响，纳米级无机抗菌材料受到越来越多的关注。



纳米二氧化钛颗粒



纳米银颗粒

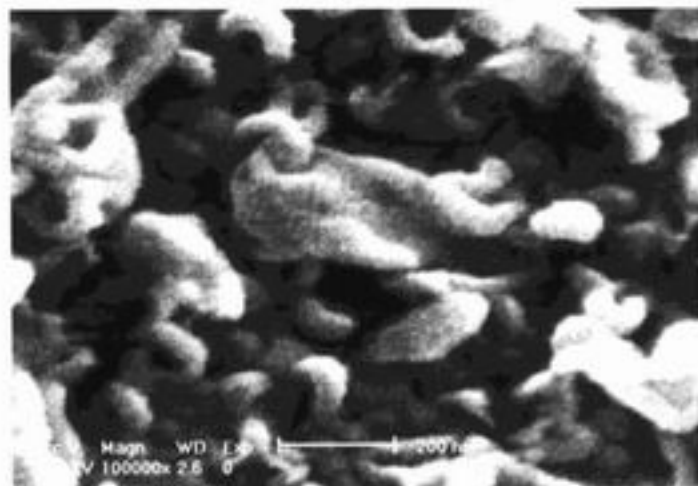


纳米铜颗粒

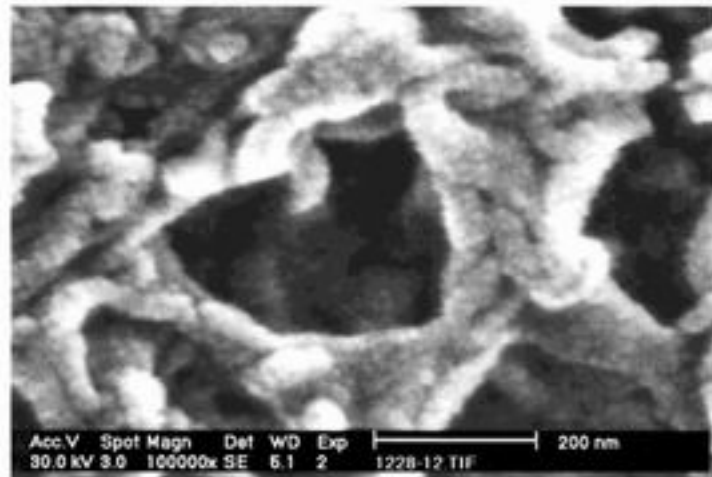
◆ 纳米二氧化钛 (TiO_2) 颗粒

TiO_2 属于光催化类抗菌剂, 在紫外光照射下能将吸附在其表面的 OH^- 和 H_2O 氧化成具有强氧化能力的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基, 对环境中的微生物具有抑制和杀灭作用。

● 静电自组装法制备 TiO_2 纳米颗粒杂化反渗透膜



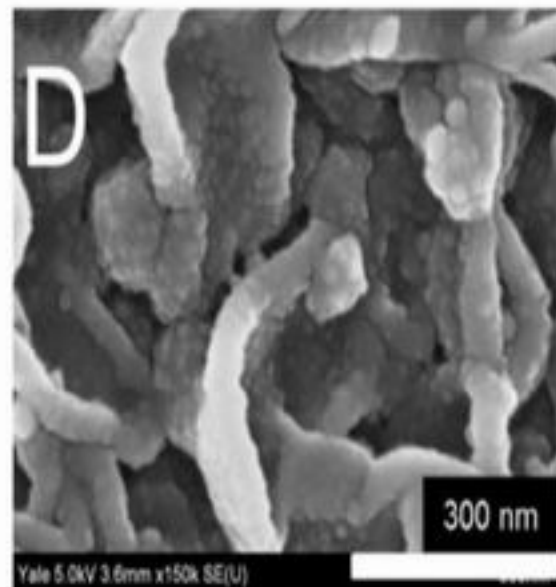
原始膜表面



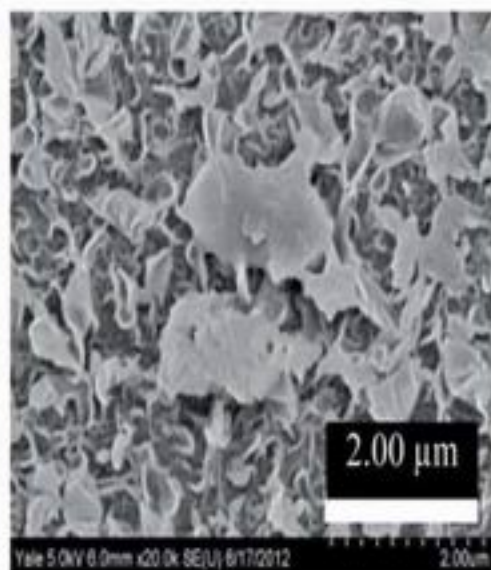
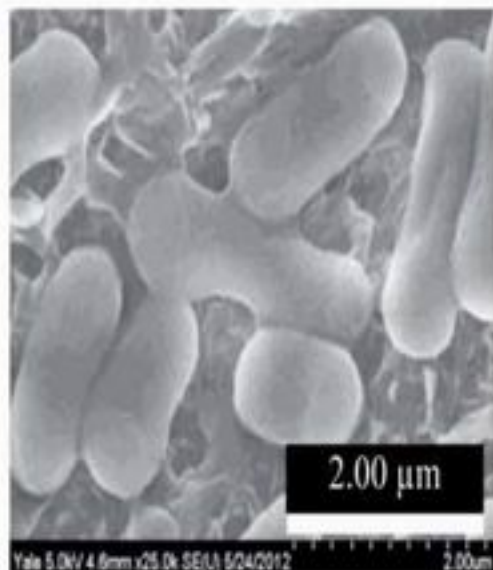
二氧化钛杂化膜表面

◆ 纳米银 (Ag) 颗粒

Ag纳米颗粒由于其高度有效地抗革兰氏阳性细菌和阴性细菌，而被认为是传统消毒方法的潜在替代品。



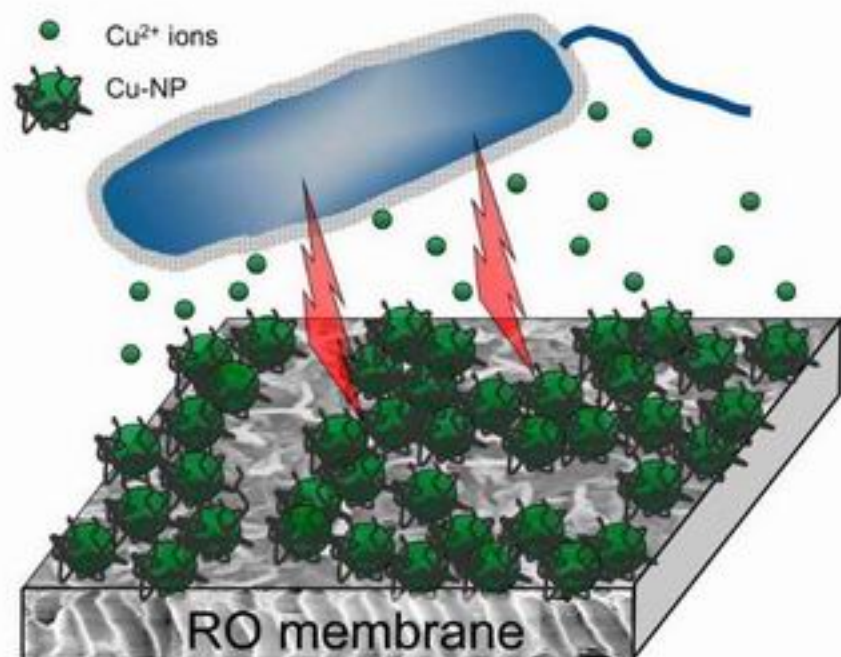
纳米Ag改性膜表面电镜图



纳米Ag改性前后膜表面残余活菌情况
(左：原膜；右：改性膜)

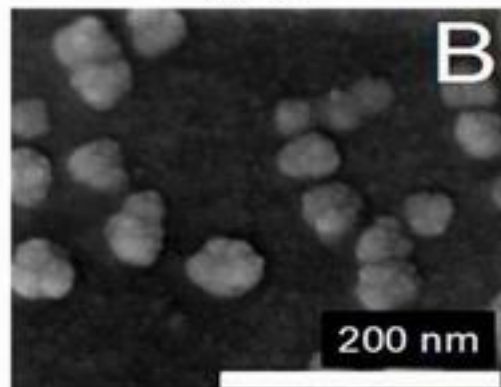
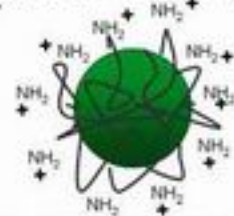
◆ 纳米铜 (Cu) 颗粒

纳米铜作为杀菌剂，具有安全隐患小，经济效益高等优点。



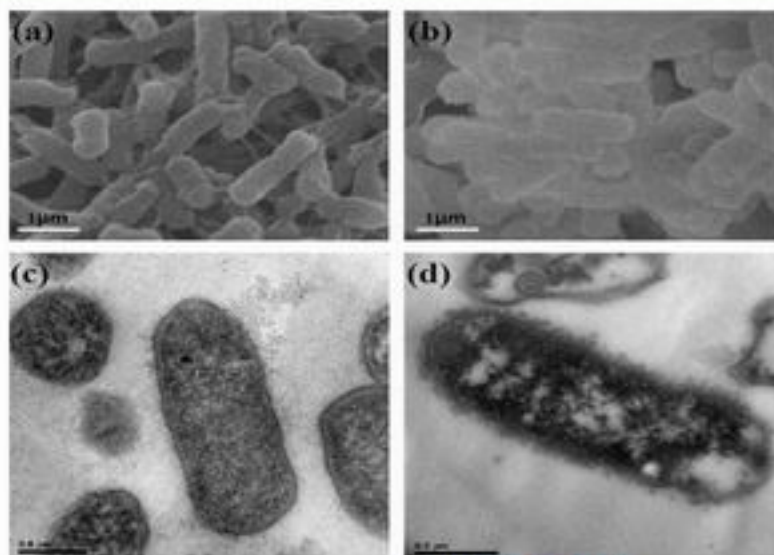
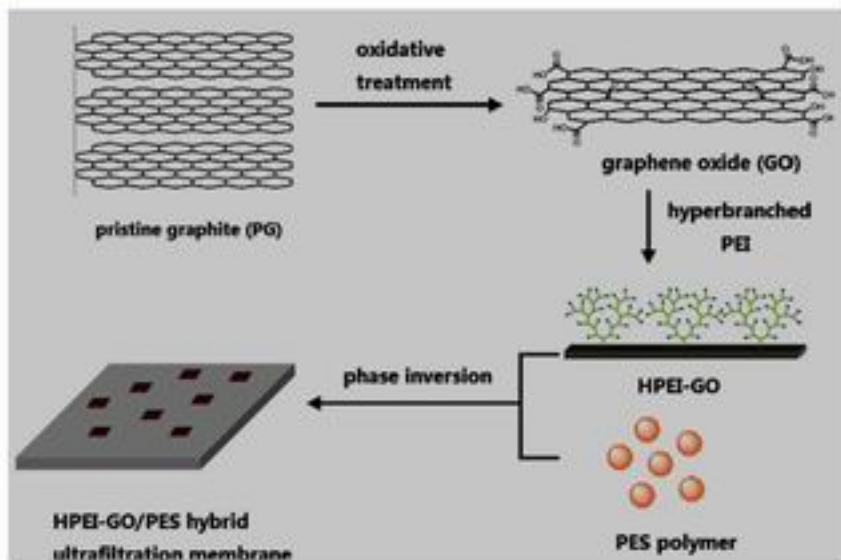
静电自组装法在反渗透膜表面引入纳米铜示意图

- 聚醚酰亚胺 (PEI) 作为封端剂制备带正电纳米铜



纳米铜

抗菌超滤膜：氧化石墨烯



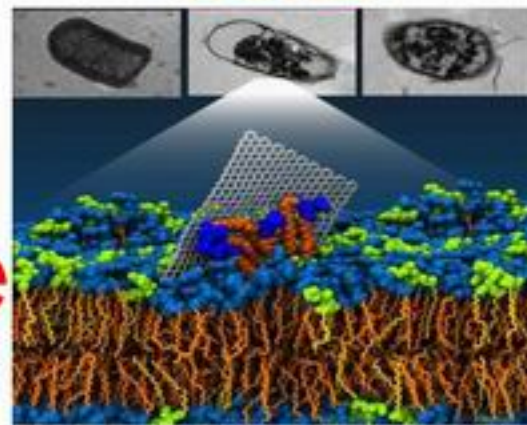
抗菌机理



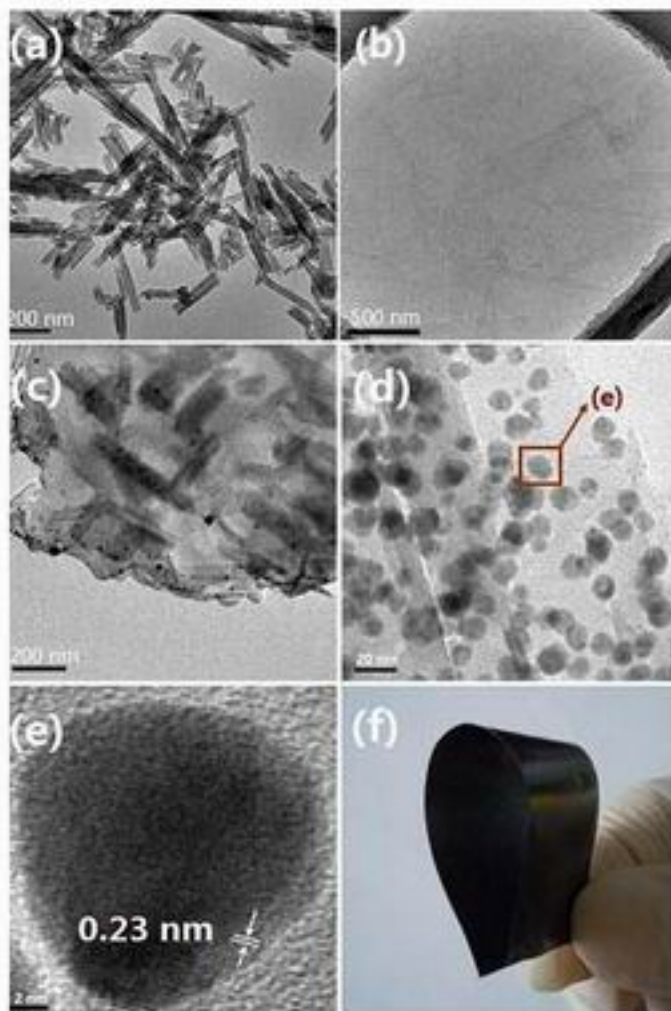
氧化石墨烯良好的阻隔性能



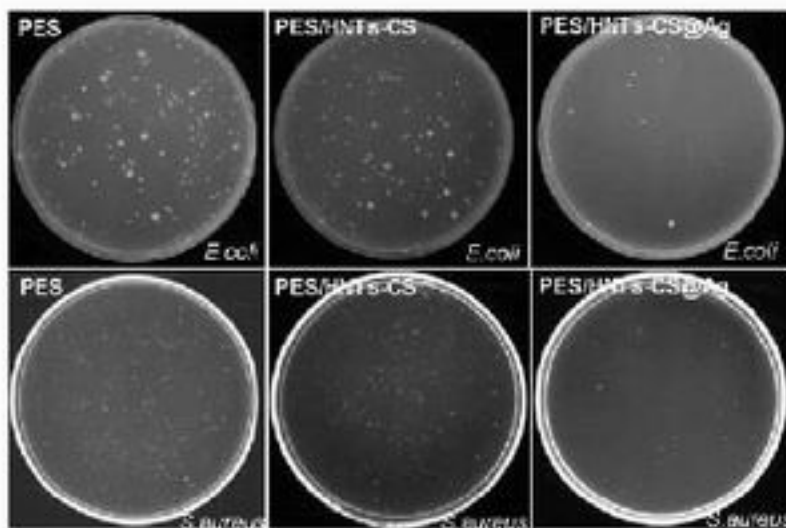
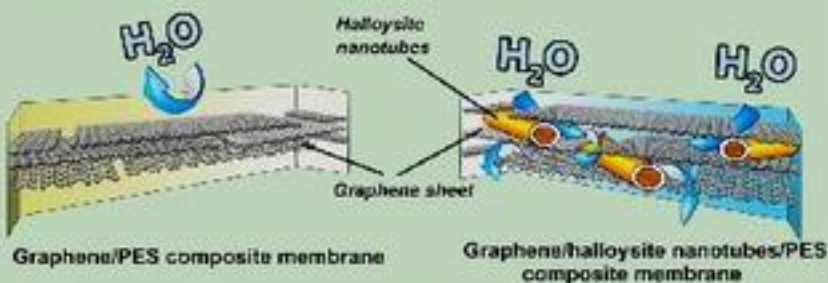
膜水通量下降



抗菌超滤膜：氧化石墨烯/纳米银/HNTs

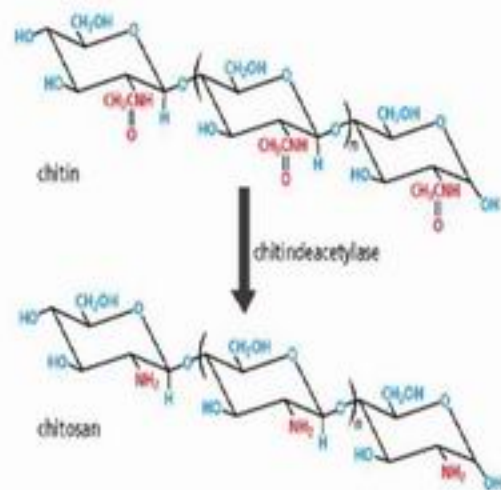


Formation of water permeable microflow channels between graphene sheets with the addition of halloysite nanotubes

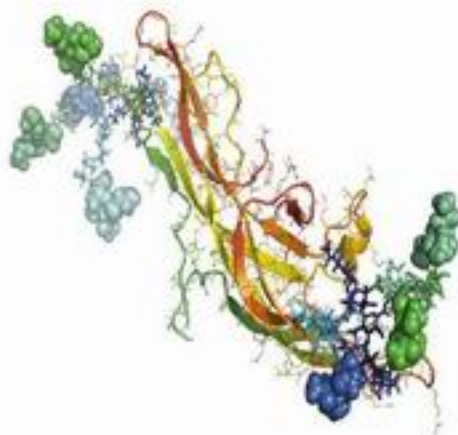


2.3 天然抗菌剂改性膜

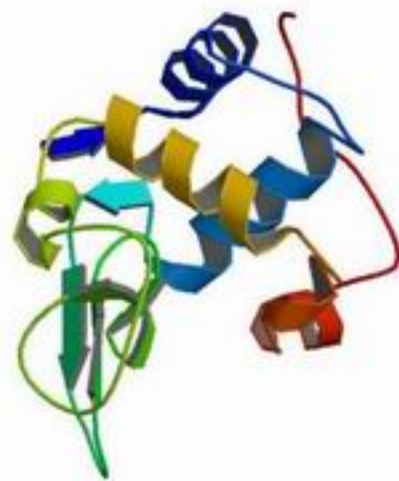
天然抗菌剂来源于自然界, 主要通过提取、纯化获得, 是一类环保型的抗菌剂。近年来, 随着环保意识的加强及生物技术研究水平的迅速提高, 天然抗菌剂越来越受到重视。



壳聚糖



抗菌肽

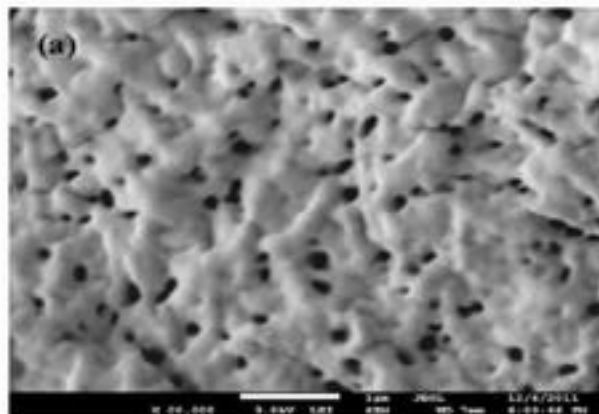


溶菌酶

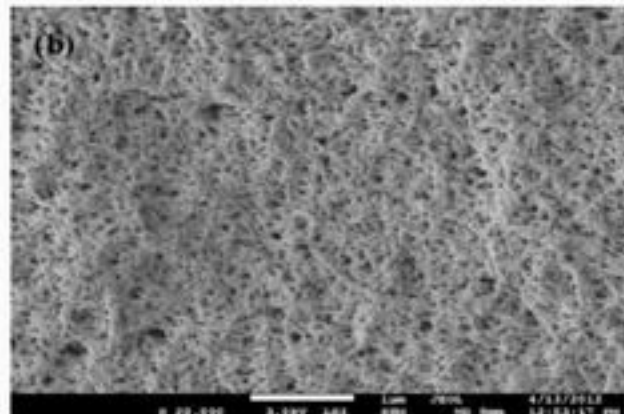
◆ 壳聚糖

壳聚糖是甲壳质的脱乙酰产物，在自然界中的含量非常丰富，仅次于纤维素。壳聚糖可以溶解在许多稀酸中，具有较强的抗菌活性，对大肠杆菌、枯草杆菌和金黄色葡萄球菌均表现出优良的抑菌性能。

● 壳聚糖与纤维素共混制备抑菌型纤维素膜



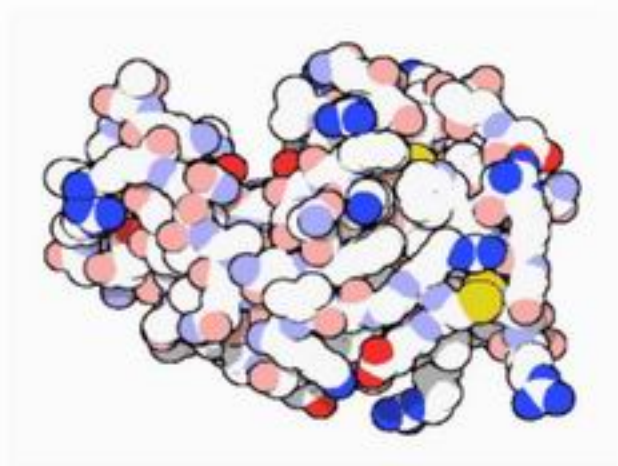
纤维素膜



壳聚糖/纤维素共混膜

◆ 溶菌酶

溶菌酶 (Lysozyme) 是一种专门作用于微生物细胞壁的水解酶，广泛存在于人和动物的多种组织、分泌液及某些植物、微生物中，对革兰氏阳性菌、溶壁微球菌以及枯草芽孢杆菌都有良好的杀菌作用。目前有关溶菌酶改性膜的研究尚处于起步阶段。



□ 目前，不管是抗细菌吸附型水处理膜还是抑菌型水处理膜，相关研究都已取得较大进展，但要实现商业化应用，仍然存在许多值得深入研究的问题。

1

对膜生物污染机理的理解不清晰、不全面，不利于从根本上控制生物污染。

2

相关研究均存在一定问题，如：改性膜性能下降，无法实现长期抗菌等。

3

当前对于抗菌型水处理膜的研究多在特定条件下展开，实验条件过于理想化。

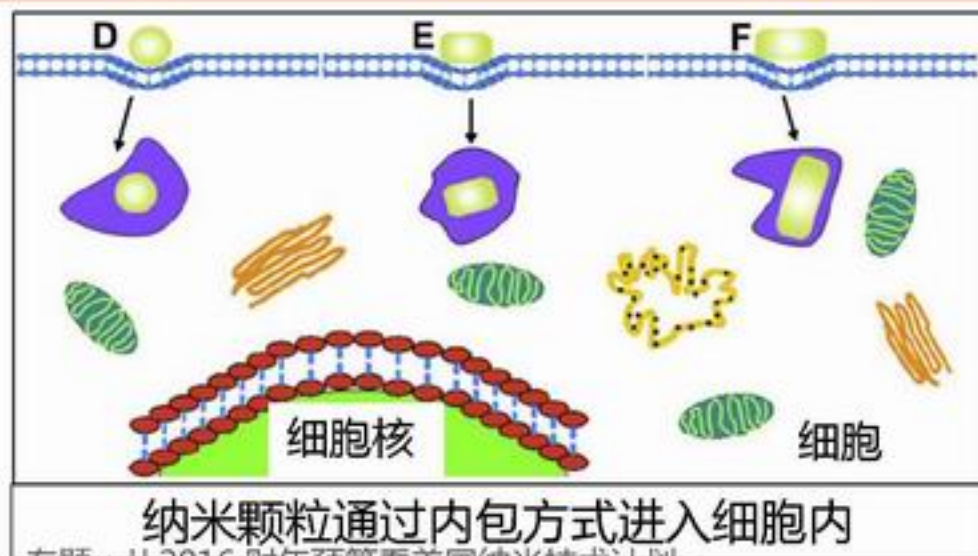
主要内容

- 1、背景介绍
- 2、抗菌型水处理膜的研究现状
- 3、抗菌型水处理膜的发展趋势

抗菌型水处理膜的发展趋势

- 对膜生物污染机理的探究应是未来的研究重点。对机理的理解，有助于从本质上控制和预防生物污染，促进新型膜材料以及膜表面修饰的发展。
- 认识研究中存在的问题并进行完善，如聚乙二醇（PEG）易氧化降解，接枝易破坏膜性能等，都是今后需要解决的问题。
- 严格控制实验条件，实验过程中应考虑操作压力、浓差极化等实际生产中存在的重要影响因素，使实验体系更接近实际过程。

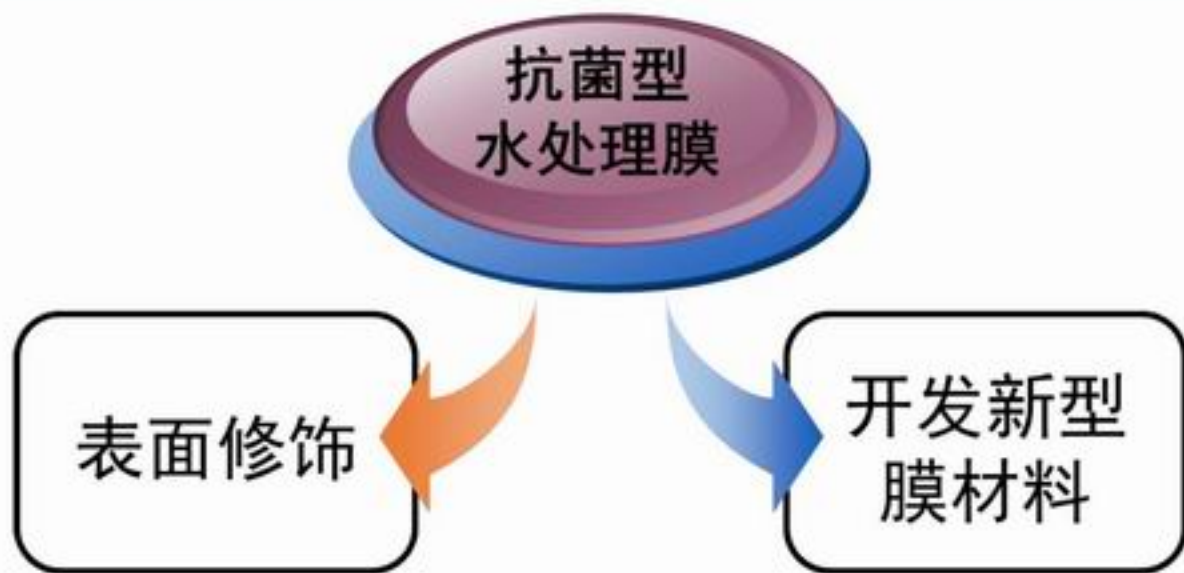
- 抗菌抑菌材料的健康风险是一个值得关注的研究方向。抗菌抑菌材料多种多样，它们能够影响细菌的生长，**是否对人体细胞具有潜在的危害？**
- 2005-2016年，美国国家纳米技术计划(NNI)在纳米技术对环境、健康与安全领域的影响研究的投入接近10亿美元，占全部预算的10%。
- 相关研究表明：纳米材料通过诱导氧化应激和炎症反应等机制与生物大分子、细胞、组织和器官的相互作用，并引起毒性。



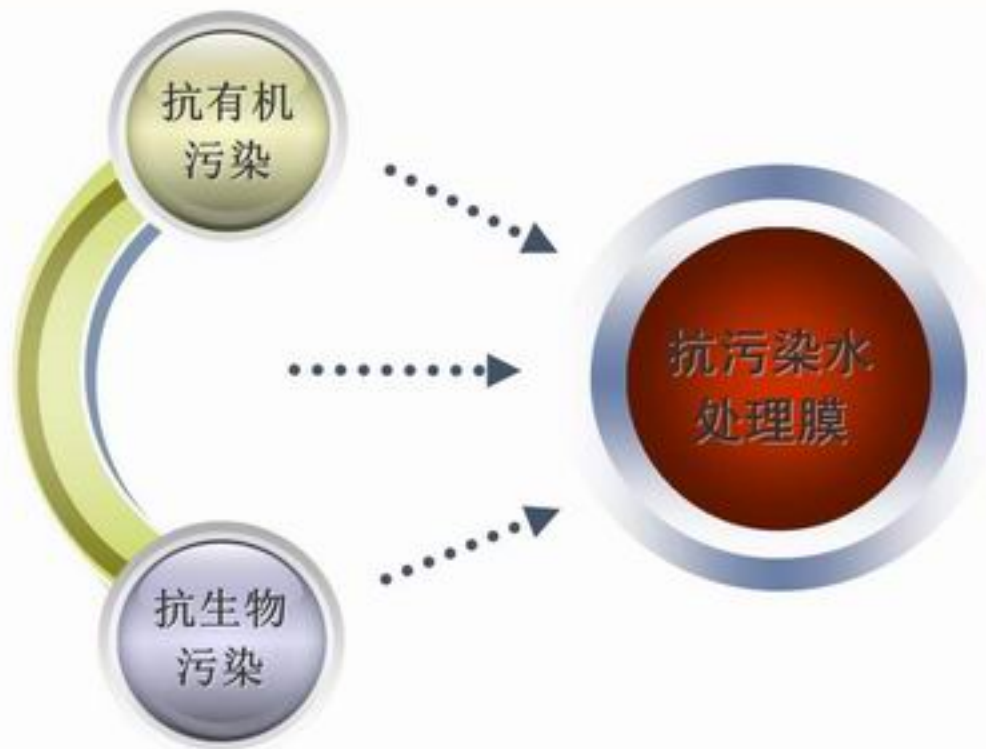
□ 此外，实际操作环境中，污染物种类复杂，工作时间长，单一的抗吸附或抑菌膜无法满足需求，同时**兼具两种功能**应是抑菌型水处理膜未来发展的方向。



- 受机械强度、化学稳定性及膜性能等要求的限制，目前抗菌型水处理膜的研究主要集中于表面修饰领域，开发新型膜材料，制备具有抗菌能力的**新型膜**也是控制生物污染的可行途径。



- 有机污染与生物污染具有密切关系，综合**抗有机污染和抗菌性于一体**，对于抑菌型水处理膜实现商业运用有很好的推动作用。



Thanks !