



煤化工废水零排放系统反渗透过程的水质变化特征

段宁鑫¹, 郑利兵², 钟慧², 王燕翔², 吴其洋^{2,3}, 魏源送^{1,2,3}✉

1. 南昌大学资源与环境学院, 鄱阳湖环境与资源利用教育部重点实验室, 南昌 330047; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 水污染控制实验室, 北京 100085; 3. 中国科学院大学资源与环境学院, 北京 100049

摘要 反渗透 (RO) 系统的稳定运行是煤化工废水实现零排放的关键。以我国北方某煤化工废水零排放 (ZLD) 系统为对象, 重点分析多级 RO 过程中溶解性有机物 (DOM) 的变化特征, 明确关键有机物的组成, 并评价 ZLD 系统的运行特征与效能。结果表明, 预处理可有效降低废水硬度, 其他离子与污染物主要在 RO 阶段去除。废水中 DOM 主要以芳香蛋白类物质、腐殖质类物质和微生物代谢产物 (SMP) 类物质为主。预处理阶段对 SiO₂ 的混凝去除效果较差 (25.40%), RO 进水 SiO₂ 浓度较高, 两级 RO 过程和高效反渗透段 (HERO) 对 SiO₂ 的浓缩倍数分别为 5.36/3.83, 存在较高的膜面 Si 污染潜势。中水 RO 阶段有效截留腐殖质类和蛋白质类物质, 而浓水 RO 阶段对色氨酸和 SMP 的去除效果较差。硅与有机物污染是 RO 过程的主要问题, 因此, 需强化预处理阶段有机物和硅的去除、优化药剂投加策略, 加强对 DOM 和微生物的控制, 进而实现系统运行效能的提升并减缓膜污染。

关键词 煤化工废水; 反渗透; 零排放; 光谱法; 溶解性有机物

煤化工废水具有盐含量高、有机物组成复杂和浓度高等特点, 是典型的高浓高盐工业废水, 其不当处理对水环境和水生生态具有潜在的风险^[1-2], 是现阶段煤化工行业亟待解决的关键问题。近年来, 随着《工业废水循环利用实施方案》和《工业水效提升行动计划》等的提出, 工业废水资源化利用的要求逐步提升, 工业用水正在从粗放低效向集约利用转变^[3-4]。因此, 工业废水零排放 (zero-liquid discharge, ZLD) 得到了广泛关注和应用。ZLD 系统一般主要包括预处理、浓缩、分盐和蒸发结晶等过程, 通过高级氧化、膜分离和蒸发结晶等处理技术的有机组合, 实现高效的工业废水回用和盐回收^[5]。膜分离技术是 ZLD 处理中最重要的技术之一, 其中反渗透 (RO) 是目前主要的废水浓缩与净化技术, 具有脱盐率高、产水水质好、低碳排放和运行成本低等优势, 广泛用于煤化工废水的处理和盐回收^[6-7]。然而, 高浓高盐条件下, 膜存在严重的结垢和有机污堵等问题, 导致系统运行不稳定甚至瘫痪, 显著限制工业废水零排放的推广应用。另一方面, 膜污染是 RO 在煤化工废水处理最关键的问题, RO 膜污染受运行条件、膜性能、水质条件、药剂投加及膜清洗等多种条件影响, 导致膜污染多以有机-无机-微生物复合污染形式出现^[8], 其形成过程与机制差异显著, 造成 RO 系统运行效能不稳定及运行成本增加等问题。因此, 亟需识别煤化工废水零排放过程的污染物及其变化特征以及膜污染原因进一步考察。

近年来 RO 膜污染问题得到广泛关注, 有研究^[9]表明, 无机物 (Ca、Mg、Al 及 Si)、有机物和微生物的复合污染是造成 RO 膜污染主要原因。但目前多以实验室的模拟废水开展研究, 针对规模化的实际 RO 系统中煤化工废水运行效能以及膜污染过程研究相对较少。由于实际煤化工废水成分复杂, 不同污染物的结构和物理化学性质的差异会造成膜污染的显著差异^[10-12]。因此, 也亟需明确其运行过程中的关键问题, 进而针对性开展膜污染控制。

本研究以我国北方某煤化工厂的废水 ZLD 系统为研究对象, 考察实际煤化工废水 RO 膜过程的运行效

收稿日期: 2023-12-25; 录用日期: 2024-02-28

基金项目: 国家重点研发计划 (2021YFC3201403); 国家重点研发项目 (2022E3L2010202)

第一作者: 段宁鑫 (1997—), 女, 硕士研究生, duanningxin678@163.com; ✉通信作者: 魏源送 (1969—), 男, 博士, 研究员, yswei@rcees.ac.cn

能和处理过程中污染物的变化特征,解析煤化工废水中 DOM 的关键组成及其变化特征,明确 DOM 对膜污染的贡献,进而提出长期稳定的运行策略,以期为 ZLD 系统的稳定运行及膜污染高效防控提供参考。

1 材料与方法

1.1 煤化工废水零排放工艺简介

该煤化工废水 ZLD 系统中废水来源包括循环水排污水、高盐车间水、车间冲废水和澄清池滤水等,产水回用于循环冷却系统,设计处理量为 $10\ 000\sim 15\ 000\ \text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$,废水回用率 98%,脱盐率 97%,产水水质满足 GB/T 19923-2005 标准。ZLD 工艺流程如图 1 所示。1) 预处理阶段:采用石灰法进行软化处理,在澄清池投加石灰乳和碳酸钠,去除钙镁离子;投加次氯酸钠和硫酸亚铁进行杀菌和混凝,去除废水中的悬浮物、胶体等物质及降低废水色度;澄清池出水加酸调节至中性,经过多介质过滤器去除水中剩余悬浮物和微絮体;其后采用超滤膜(UF)进一步去除胶态和大分子物质,保障后续的 RO 系统稳定运行。2) 浓缩阶段:为防止 RO 膜结垢及微生物污堵,在保安过滤器前加入阻垢剂、杀菌剂和还原剂进行杀菌、阻垢和有机物的去除;然后通过中水和浓水 RO 阶段浓缩废水,产水回用于循环水补水;浓水 RO 阶段浓水经混凝、杀菌和离子交换除硬后进一步通过高效反渗透(HERO)浓缩以提升水回收率。3) 分盐结晶阶段:HERO 段浓盐水进入蒸发结晶单元,通过 UF 和两级纳滤(NF)进行一价和二价盐的分离,随后产水和浓水分别进入氯化钠降膜蒸发器和硫酸钠降膜蒸发器进行结晶。目前浓缩阶段的两级 RO 膜污堵情况较严重,清洗频繁(2~4 d·次⁻¹)且清洗时间延长到 12 h,而 HERO 段的清洗频率为 30 d·次⁻¹,因此,本研究重点分析浓缩阶段的两级 RO 过程。

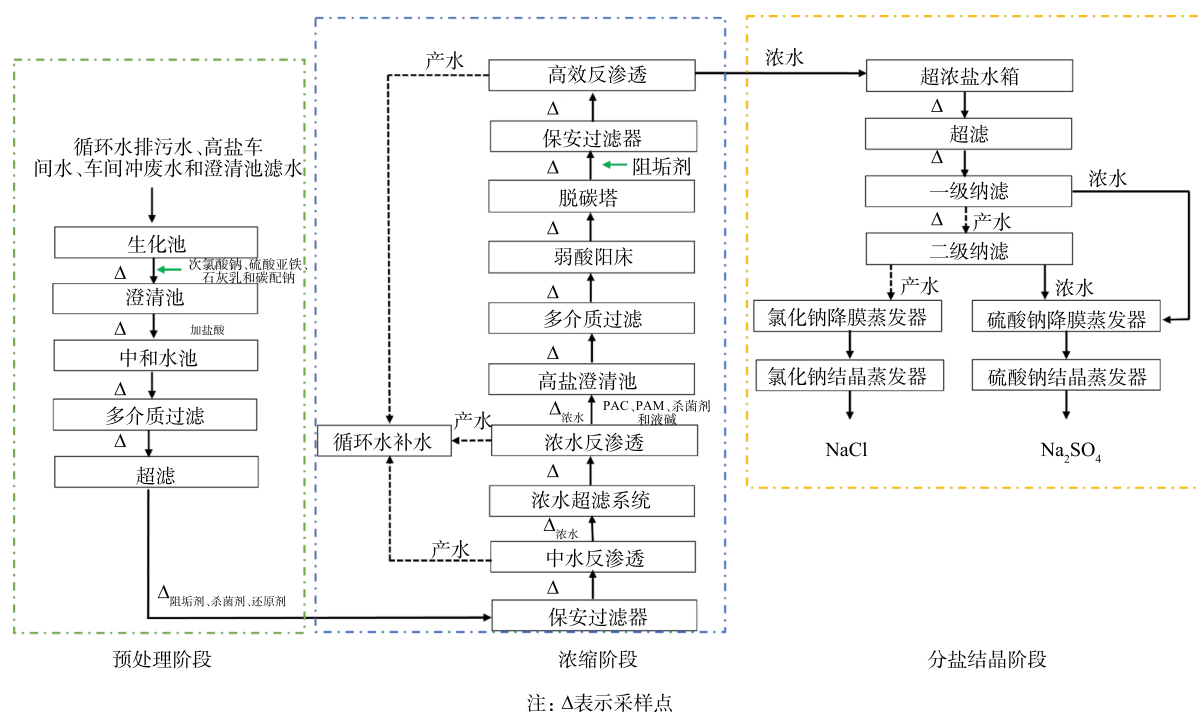


图 1 煤化工废水零排放工艺流程示意图

Fig. 1 Process flow diagram of ZLD system for coal chemical wastewater treatment

1.2 样品采集

为分析 ZLD 过程各阶段水质变化特征及系统处理效能,连续 3d 采集了各阶段的水样,每天分别在 8:00、12:00 和 16:00 采样,混合后采用 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤后保存于 $4\ ^\circ\text{C}$ 条件下以供后续分析。现场调研发现,HERO 膜污染较轻,而浓缩过程的中水和浓水 RO 污染问题较严重。中水 RO 阶段第 1 根膜入口处有大量的胶态污堵物,呈黑色且有腥味,表明存在严重的有机-微生物污染;浓水 RO 阶段最后一根膜,呈褐色,表面有较松散的盐层,可能存在较严重的结垢问题。因此,本研究将重点分析浓缩阶段中 RO 过程的水质变

化特征，特别是 DOM 特性。

1.3 材料和仪器及分析方法

pH 和电导采用便携式电极法 (WTW, Germany), COD 采用哈希 COD 预制管配合 DR2800 分光光度计 (HACH, USA) 测定, 总有机碳 (TOC) 由 TOC-VCPH 分析仪 (Shimadzu, Japan) 测定。氨氮 ($\text{NH}_4^+\text{-N}$)、硝氮 ($\text{NO}_3^-\text{-N}$)、总氮 (TN)、磷酸盐 ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) 和总磷 (TP) 均采用紫外分光光度计 (Thermo Evolution 300, Thermo Scientific, USA) 测定^[13]。水样中的金属元素含量由电感耦合等离子发射光谱 (ICP-OES, Optima 2100 DV, Perkin Elmer, USA) 和电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS, Agilent 8800, Agilent, USA)^[14] 测定, 阴离子由离子色谱仪 (IC, ICS-1000, Dionex, USA) 测定^[15], ICP-MS、ICP-OES 的具体条件为: 将水样经 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤根据测阴离子不同稀释倍数不同 (其中单独测 Na、Cl 和 SO_4^{2-} 水样稀释 50 倍, 其余离子浓度测试均稀释 20 倍), 取稀释后的水样 9.9 mL 加入 0.1 mL 的优级纯硝酸。UV-Vis₂₅₄ 和三维荧光稀释倍数一致 50 倍, TOC 稀释 20 倍, SiO_2 、多糖采用 Dubois 法^[16] 和蛋白质采用 Lowry 法定量分析^[17], 同时将超纯水重复上述操作后作为空白对照。取 20 mL 过滤样品于松源真空冷冻干燥机 (LGJ-10FD) 冷冻干燥 48~72 h, 称取 5 mg DOM 固体粉末供红外光谱测量。使用傅里叶红外光谱仪 (Nicolet6700, Thermo Fisher, America) 在 $500\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 内进行红外光谱分析, 分辨率为 $4\ \text{cm}^{-1}$, 扫描次数为 32 次, 数据扣除背景后, 使用 Omnic8.0 对光谱曲线进行自动基线校正和平滑处理^[18]。DOM 采用紫外可见光谱仪 (UV-Vis)(Thermo Evolution 300, Thermo Scientific, USA)^[19] 测定, 并计算比紫外吸收值 (specific UV absorption value, SUVA)(式 (1))^[18], 表征水样腐殖化程度。

$$S = \frac{A}{C} \times 100 \quad (1)$$

式中: S 为水样中有机物的比紫外吸收值; A 为波长在 254 nm 的吸光度值, cm^{-1} ; C 为总有机碳 TOC 的质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

使用三维荧光光谱分析仪 (EEM, F-7000, Hitachi, Japan) 同步检测获取, 激发波长为 200~400 nm, 间隔波长为 1 nm; 发射波长为 220~550 nm, 间隔波长为 1 nm; 扫描积分时间为 0.3 s, 扫描速度为 $1\ 200\ \text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ 进行测定^[20], 去除拉曼散射和瑞利散射后 (Matlab2021b, MathWorks, USA) 计算 FDOM 的荧光指数 (fluorescence index, FI)、微生物指数 (biological index, BIX) 和腐殖化指数 (humification index, HIX)^[21], 详见式 (2)~式 (4)。

$$F = \frac{I(450:370)}{I(500:370)} \quad (2)$$

$$H = \frac{\sum I(430 \sim 480 : 255)}{\sum I(300 \sim 345 : 255) + \sum I(300 \sim 480 : 255)} \quad (3)$$

$$B = \frac{I(380:310)}{I_{\text{max}}(420 \sim 435 : 310)} \quad (4)$$

式中: F 为表征腐殖质类物质来源, $F < 1.4$ 时表明 DOM 来源以陆地源为主, $F > 1.9$ 时表现为自生源; B 用于表征水中土著微生物的生物活性以及 DOM 的新鲜度, $B > 1$ 时表明 DOM 为短期内产生的自生源; H 用于表征 DOM 的腐熟程度, 其值与 DOM 腐熟程度成正比^[22-24], $I(450:370)$ 为激发光波长 450 nm, 发射光波长 370 nm 条件下的荧光强度; $\sum I(430\sim 480\ \text{nm}: 255\ \text{nm})$ 表示激发光波长分别为 430~480 nm 和发射光波长为 255 nm 条件下的荧光强度的加和; $I_{\text{max}}(420\sim 435\ \text{nm}: 310\ \text{nm})$ 为激发光波长在 420~435 nm 和发射光波长为 310 nm 条件下的最大荧光强度。为表征水样 FDOM 的组成, 采用荧光区域积分法 (FRI) 计算三维荧光光谱 (3D-EEM) 中 5 个分区 (I 酪氨酸类、II 色氨酸类、III 富里酸类、IV 微生物代谢产物类有机物 (SMP)、V 腐殖酸类) 的有机物含量占比^[25]。为了消除不同组分之间的干扰, 采用平行因子法 (PARAFAC) 识别 DOM 中关键有机组分^[26-27]。

2 结果与讨论

2.1 系统运行效果

如图 2 所示, 预处理阶段有机物和 SiO_2 的去除率较低, 仅为 16.42% 和 25.40%, 可能与药剂及废水

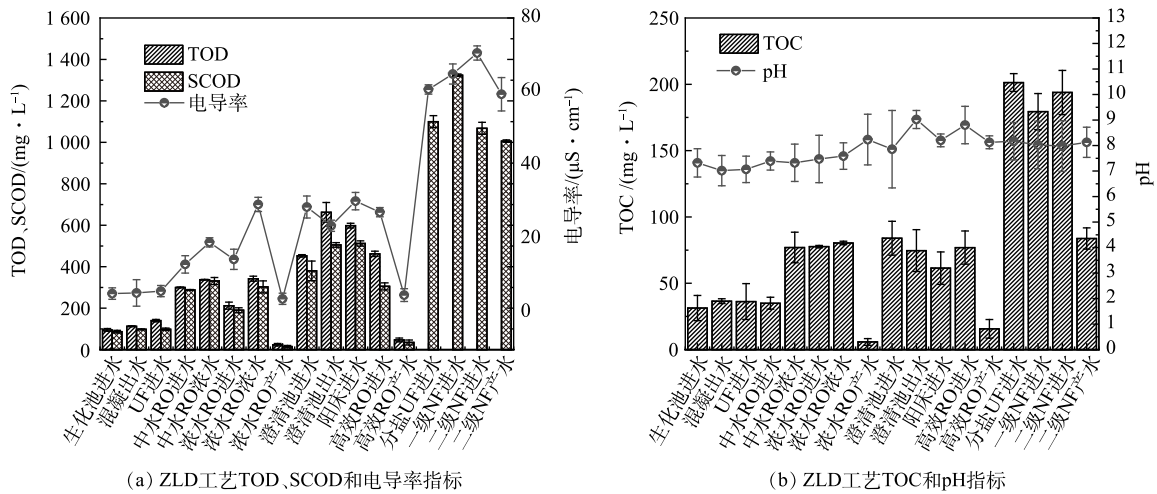


图2 煤化工废水零排放工艺流程的水质变化

Fig. 2 Variation of water quality in ZLD process of coal chemical wastewater

pH 有关。浓缩阶段有机物和盐类的浓缩去除效果较好,中水和浓水 RO 阶段的脱盐率分别为 97.47% 和 95.62%, COD 和 TOC 的去除率分别为 85.89%、77.43% 和 91.7%、87.93%(图 2(a) 和 2(b)), 经过两级 RO 处理的 SiO_2 去除率高达 96.97%, 浓缩倍数为 5.36 倍。因此, RO 浓缩端硅浓度较高, 存在显著的硅垢风险^[28-29]。浓水 RO 阶段的浓水进入 HERO, 通过阳离子交换树脂和脱碳等预处理过程, 有机物进一步浓缩 3.83 倍, 剩余的硬度、碳酸盐碱度以及其他结垢(硅垢)物质得到了进一步去除, 将水回收率提升至 76.21%。在分盐结晶阶段, COD 值、TOC 和电导率的变化大于前 2 个阶段, HERO 段浓水通过 UF 和两级 NF 进行预处理和分盐, 实现了 NaCl 和 Na_2SO_4 的有效分离与回收。整个处理过程中 COD、TOD 和电导率的变化趋势相似, 表明系统中有机物、脱盐和 Si 的去除负荷主要集中在浓缩阶段的 RO 过程, 并存在显著的膜污染潜势。

预处理阶段的除硬效果较好(表 1), 主要集中在澄清池的石灰混凝过程, 石灰和纯碱与水中的钙和镁反应生成碳酸钙和氢氧化镁沉淀, 钙、镁离子的去除率分别为 94.38% 和 89.67%^[30], 产水中浓度均低于 $0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。因此, RO 膜不存在显著的钙镁结垢问题。预处理和浓缩阶段的浓水中 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的浓度一直呈上升趋势, Na^+ 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 有效分离和回收主要集中在分盐结晶阶段的两级 NF 过程, Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的浓度一直处于上升趋势, Na^+ 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的有效分离和回收主要集中在两级 NF 过程, 一级 NF 将一二价盐进行分盐, 产水进入二级 NF 进行再次分盐, NaCl 和 Na_2SO_4 的回收率分别为 96.71% 和 98.25%。如表 2 所示, 预处理阶段, 澄清池进水 TN 质量浓度较高, 且以 NO_3^- -N 为主, NH_3^+ -

表 1 煤化工废水 ZLD 系统工艺流程阴阳离子变化

Table 1 Changes in anion and cation concentration in ZLD process

各阶段水样	Na^+ /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Mg^{2+} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	K^+ /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Ca^{2+} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Cl^- /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	NO_3^- /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	SO_4^{2-} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
混凝进水	1 409.42	5.81	—	2.93	829.38	46.83	737.2
UF出水	1 485.12	2.13	—	13.21	1 120.3	52.78	748.09
中水RO进水	1 687.73	5.03	6.43	5.55	776.58	52.44	689.76
中水RO浓水	4 701.58	4.90	8.22	53.14	4 219.25	158.08	2 896.07
浓水RO进水	1 051.52	—	—	23.47	1 227.24	97.87	788.95
浓水RO浓水	4 455.66	0.60	—	122.90	4 244.39	163.16	2 942.24
混凝出水	6 266.92	—	7.98	6.96	5 330.06	264.22	3 522.78
弱酸阳床出水	5 605.70	—	2.27	3.21	2 505.66	367.67	4 654.45
高效RO出水	18 643.20	—	3.46	—	1 342.79	86.09	890.50

N 质量浓度较低;两级 RO 有效去除了 TN 和 NO_3^- -N, 其去除率分别为 84.83% 和 75.43%, 而 NH_4^+ -N 去除效果稍差 (63.25%)。预处理阶段的除磷效果较好, 主要通过混凝剂 PAC 对磷的吸附作用, 即 PAC 与水的碱性离子作用产生的水解产物氢氧化铝凝聚剂, 快速吸附水体中带负电荷的杂质, 中和胶体电荷, 压缩双电层及降低胶体 ξ 电位, 促进了胶体和悬浮物等快速脱稳、凝聚和沉淀, 因而表现出良好的除磷效果。浓缩阶段采用 PAC 和 PAM 对磷进行混凝处理, TP 和 PO_4^{3-} -P 的去除率分别为 96% 和 100%(表 2), 主要去除机制为除了 PAC 水解产物的吸附和 PAM 的絮凝作用^[31], 这里的 PAM 一方面通过 Fe^{3+} 与磷酸根生成难溶盐, 另一方面通过溶解和吸水发生水解生成含铁羟基络合物, 并进行电中和, 吸附架桥及胶体凝聚后, 再沉淀分离从而达到较好的除磷效果。

表 2 煤化工废水 ZLD 系统关键工艺段水质变化

Table 2 Variations of water quality in key process sections of the ZLD system for coal chemical wastewater treatment

各阶段水样	TP/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	PO_4^{3-} / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	TN/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	NO_3^- -N/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	NH_4^+ -N/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	SiO_2 / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	多糖/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	蛋白质/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
混凝进水	0.41	0.33	63.50	30.90	5.58	20.97	11.31	10.71
UF出水	0.30	0.16	58.14	34.15	2.54	28.11	8.33	5.91
中水RO进水	—	—	60.68	34.70	6.29	24.6	5.90	4.83
中水RO浓水	0.40	0.17	112.10	89.50	18.05	74.45	43.40	19.91
浓水RO进水	—	—	128.55	91.35	16.55	22.77	8.30	10.43
浓水RO浓水	0.5	0.13	168.85	140.8	14.56	74.45	78.60	27.32
混凝出水	0.3	—	161.15	127.55	37.06	67.65	89.60	25.69
弱酸阳床出水	0.06	0.055	157.50	129.05	18.96	95.77	81.85	15.38
高效RO出水	0.02	—	31.90	24.90	9.73	68.18	75.90	12.84

2.2 DOM 识别与分析

1) UV-Vis 分析。由于有机污染物对 RO 系统运行效能影响较大, 进一步采用 UV-Vis 进行废水关键有机物识别。如图 3(a) 所示, 预处理、中水和浓水 RO 阶段的水样在 198 nm 和 210 nm 处出现了 2 个吸收峰, 可能归因于不饱和共轭双键结构、腐殖质类、含苯环芳香化合物等有机物, 说明废水的腐殖化程度较高^[30]。各阶段废水 DOM 浓度排序为中水 RO 阶段浓水>混凝出水≈UF 进水>浓水 RO 阶段浓水>中水 RO 阶段进水>浓水 RO 阶段进水>澄清池出水>弱酸阳床进水>HERO 段进水>HERO 段产水, 从生化池进水到浓水 RO 阶段浓水的光谱特征相似(图 3(b)), 预处理的混凝过程对 DOM 去除效果不明显, 经过两级 RO 处理后吸光度显著下降, 这说明 DOM 主要通过 RO 去除, 此结果与 COD 值和 TOC 质量浓度结果一致。浓水 RO 阶段浓水进入 HERO 段的澄清池中进行混凝后, DOM 浓度降低(峰值 $A < 0.8$, 图 3(c)), 其后通过 HERO 进一步去除 DOM, HERO 产水的吸光度显著降低, 说明不饱和芳香化合物和腐殖质类等有机物得到显著去除。分盐结晶阶段, 废水吸收峰主要在 195 nm 且吸光度较高 ($A > 1.5$), 这可能是盐的吸收引起的。

预处理阶段的 UV_{254} 和 UV_{280} 较高(图 3(d)), 该阶段对蛋白质类和腐殖质类大分子、共轭双键和苯环芳香族化合物等有机物的去除效果不明显。中水 RO 阶段, 从进水到浓水的 UV_{254} 和 UV_{280} 值增大, 主要去除类腐殖质和类蛋白质物质。经过浓水 RO 阶段, UV_{254} 值稍微降低, UV_{280} 值增大, 此类有机物得到有效去除(表 1)^[22]。该 RO 阶段浓水的 $\text{SUVA}_{254} > 2$ 和 $\text{SUVA}_{280} > 4$, 说明该水样中含有较多的共轭双键、苯环芳香族化合物和蛋白质类等有机物^[25,32]。HERO 段 UV_{254} 和 UV_{280} 值显著降低, 主要是由于该阶段的混凝过程对 DOM 的中小分子亲水性芳香化合物具有显著的去除效果; 芳香族取代基中脂肪链的比例升高, DOM 芳构化程度、分子质量及聚合度下降。HERO 段浓水进入分盐结晶阶段, UV_{254} 和 UV_{280} 指数略有升高, 对 DOM 的去除效果不明显, 主要是因为该阶段水样盐浓度较高。整体而言, 浓缩阶段两级 RO 降低了废水中 DOM 浓度, 去除了高芳构化结构、芳香族和腐殖质类的高分子疏水性有机物。同时, 投加的药剂可能与部分有机物发生反应或促进了絮体的吸附性能, 增强了芳香结构大分子有机物的去除, 但一些小分子低芳构化

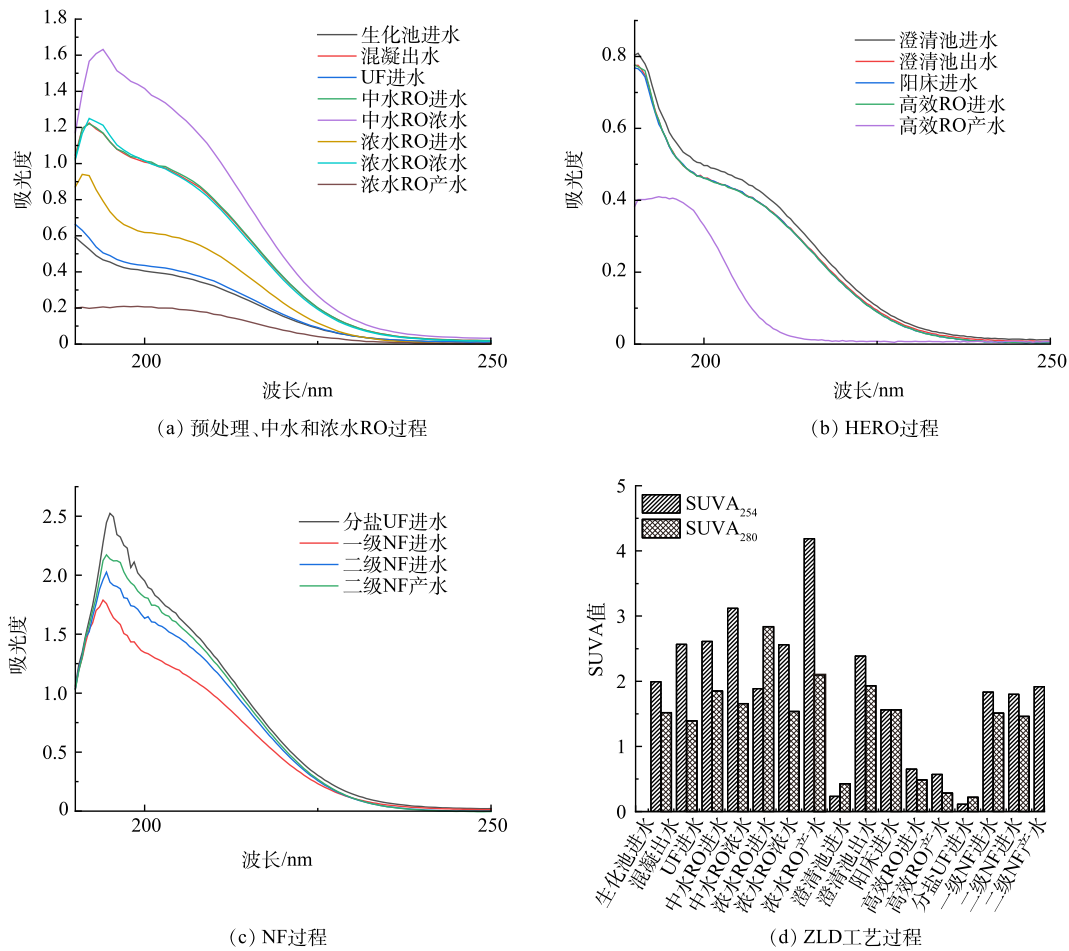


图 3 零排放过程水样的紫外-可见光谱图、 $SUVA_{254}$ 和 $SUVA_{280}$ 值

Fig. 3 Ultraviolet-visible spectroscopy and $SUVA_{254}$ and $SUVA_{280}$ value of the water samples in the ZLD process

程度的 DOM 仍残留在产水中^[22]。

2)3D-EEM 分析。为进一步对引起 RO 污染的有机物特性分析以及关键有机物对 RO 过程影响进行了三维荧光分析。如图 4 所示,各过程水样中 DOM 主要为类酪氨酸蛋白、类色氨酸蛋白、腐殖酸类、富里酸类及部分微生物代谢产物^[23-24],且各阶段出水中各类有机物的浓度和组成差异较大。从混凝进水到 UF 进水的 DOM 无变化;中水 RO 阶段进水含有大量腐殖酸类、色氨酸类和 SMP 物质,和产水相比荧光强度明显降低,说明大部分腐殖酸类和蛋白质类等物质得到有效截留,达到 RO 出水要求。浓水 RO 阶段的浓水主要是蛋白质类和 SMP(II 和 IV 区)荧光强度较高,色氨酸类蛋白及类腐殖质物质的浓度因中水 RO 阶段的浓缩而显著增加,荧光强度显著强于中水 RO 阶段进水,但浓水 RO 阶段产水中,腐殖质物质去除效果显著,进一步说明大分子 DOM 的去除主要是依靠两级 RO 浓缩作用。但色氨酸和 SMP 却未能有效去除^[27,29,33],说明小分子的酪氨酸类蛋白更易跨膜传质,与 UV-Vis 的结果一致。因此,RO 膜端易发生浓度极化,有潜在有机污染风险^[34]。由 RO 碱清洗液组成得知 RO 膜面的 DOM 主要是酪氨酸类和 SMP 物质,荧光强度较高,该类 DOM 与膜具有更好的亲和力,易在 RO 端浓缩。基于废水中 DOM 的荧光指数(图 5(a)),FI 大于 1.9,表明腐殖质类有机物和 SMP 主要为微生物源(即内源),微生物活性较强;HIX 小于 1,说明其腐熟化程度较低,RO 产水的 HIX 值下降明显,DOM 受微生物影响较大;BIX 大于 1,说明 DOM 主要是微生物和细菌引起^[30,35],也说明形成 RO 污染有可能是有机无机生物污染协同污染,导致膜污染严重,影响 RO 系统运行效率和稳定性。

通过采用区域面积积分法(FRI)计算三维荧光光谱中 5 个分区 DOM 的占比情况(图 5(b))。分析发现,各水样中均存在占比相对较高的色氨酸类物质,色氨酸类物质可能来源于中间产物柴油或生产的原料^[9,36]。

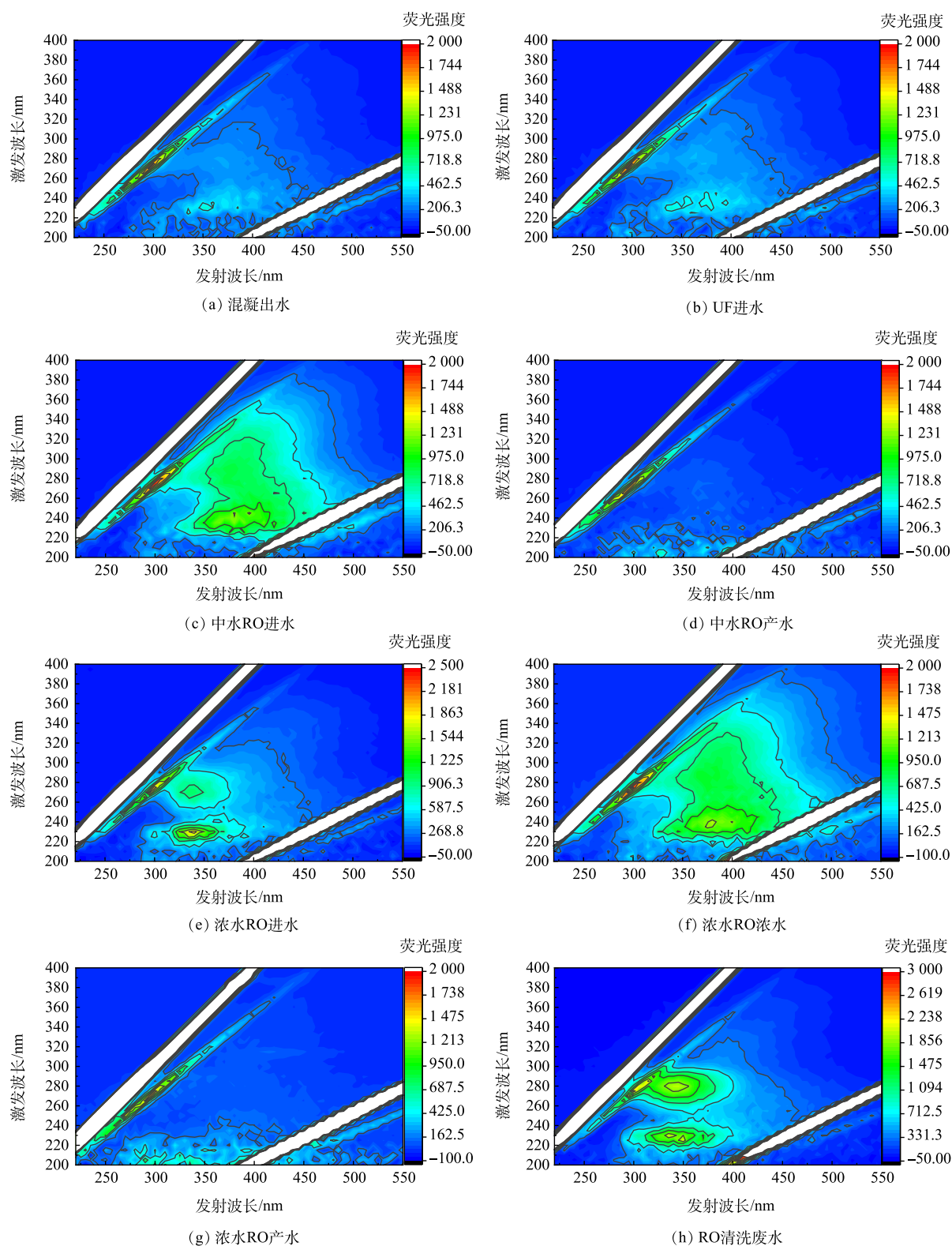


图 4 RO 过程水样的三维荧光光谱图

Fig. 4 Three dimensional excitation-emission fluorescence matrix of wastewater during RO processes.

RO 过程各水样酪氨酸、色氨酸和腐殖质类物质占比较高。结合 3D-EEM 和 EEM-PARAFAC 分析两级 RO 各类 DOM 分布情况，中水 RO 阶段有效截留了腐殖质、蛋白质类物质和 SMP，该 RO 阶段产水主要存

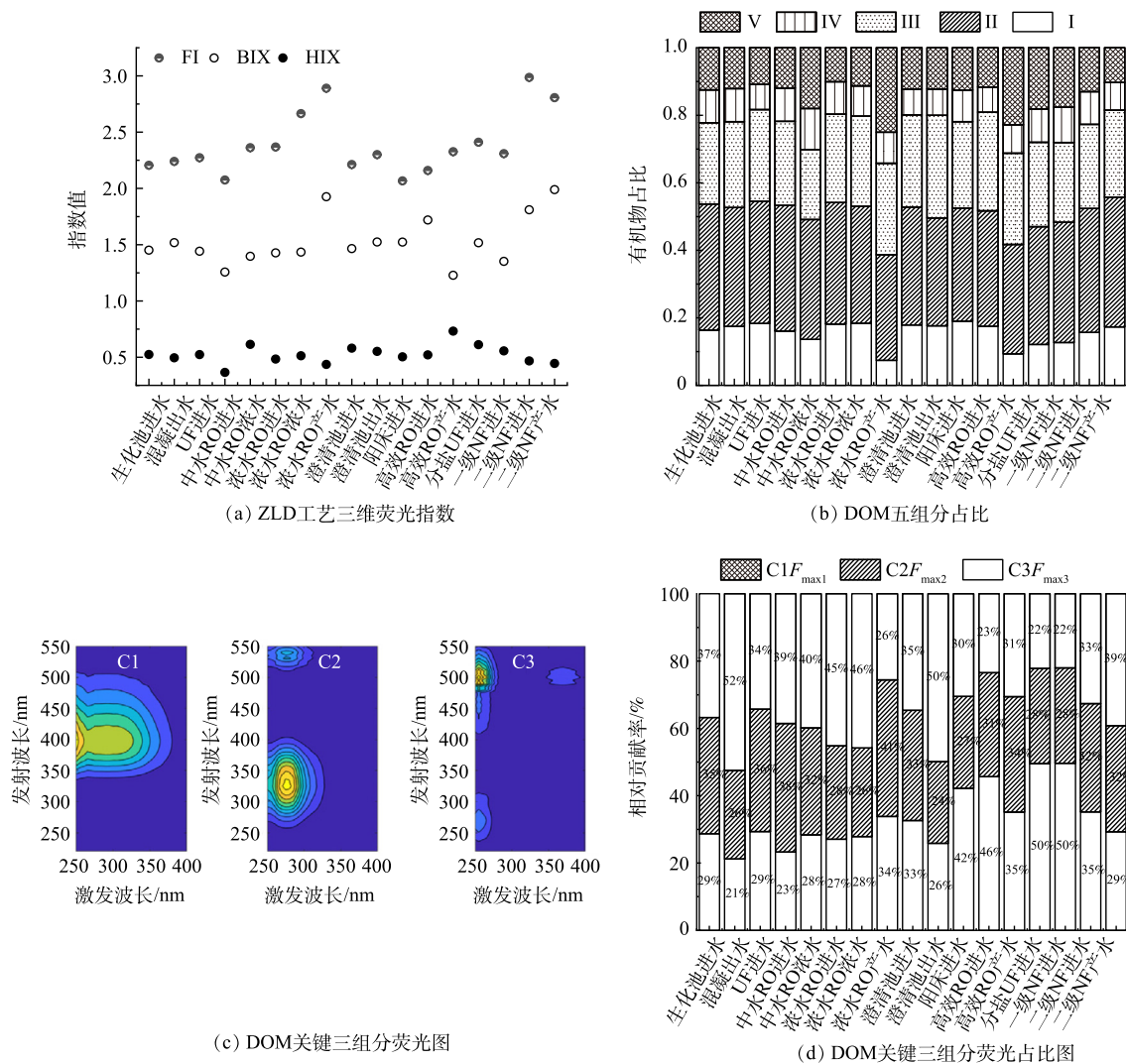


图 5 三维荧光指数值、基于 PARAFAC 方法的 DOM 识别及占比

Fig. 5 Three dimensional fluorescence index value, DOM recognition and proportion based on the PARAFAC method

在酪氨酸类物质 (I 区)^[37]。与中水 RO 阶段进水相比, 浓水 RO 阶段进水的 SMP 类物质较多 (图 4(e)), 且存在占比较高的色氨酸类及酪氨酸类物质 (I 和 II 区), 该 RO 阶段产水主要是色氨酸类和 SMP 类物质 (II 和 V 区), 说明浓水 RO 阶段有效去除了腐殖质和酪氨酸类等物质 (I 区和 III 区)。UF 过程除色氨酸类物质占比较高外, 富里酸类物质占比增加, 且其荧光强度高于中水 RO 阶段产水 (图 4(d)), 主要原因是中水 RO 阶段浓水再次浓缩导致 DOM 浓度升高 (图 4(f))。HERO 段色氨酸类和腐殖质类物质 (II 和 III 区) 的占比都较高, 表明难降解的腐殖质类占比增加; 混凝可进一步降低色氨酸类物质, 而阳离子交换过程对 DOM 的组成和性质基本无影响^[38]。分盐结晶阶段的色氨酸、腐殖质类和富里酸类 (II、III 和 V 区) 占比较高, 酪氨酸类和 SMP 物质 (I 区和 IV 区) 减少, 可能高盐浓水抑制了微生物代谢活动。

进一步采用 EEM-PARAFAC 识别 ZLD 系统各阶段水样的 DOM 主要为 3 种组分及其荧光强度占比 (图 5 (c) 和 5(d))。1) C1 有一个荧光特征峰 Ex/Em=250(320) nm/400 nm, 属于类腐殖质物质, 该组分在预处理阶段混凝过程略微下降, C1 是废水中占比较大的 DOM; C1 在预处理阶段下降的原因是生化过程投加药剂有效去除了类腐殖质和 SMP 等物质, UF 对有机物去除无显著影响。在进入中水和浓水的 RO 阶段, 荧光强度和废水中的 COD/TOC 呈相同趋势, 即预处理<浓缩阶段<分盐结晶阶段, 说明废水腐殖化程度较高, 使得 RO 有机负荷较重。2) C2 的 2 个荧光特征峰分别为 Ex/Em=325 nm/280 nm 和 325 nm /525 nm, 属于 SMP 和腐殖质的混合物, 主要经过两级 RO 浓缩和 HERO 段的混凝后去除, C2 物质荧光强度明显下降, 结

合荧光指数图分析结果,说明废水中腐殖质类有机物一定程度上可指示微生物活动。3) C3的3个荧光特征峰分别为 $E_x/E_m=260\text{ nm}/260\text{ nm}$ 、 $260\text{ nm}/500\text{ nm}$ 和 $370\text{ nm}/500\text{ nm}$,属于色氨酸、腐殖质和 SMP 的混合物^[39],区域 II、III 和 V 的 DOM 是主要的 DOM,这是煤化工废水的显著特征。两级 RO 过程的 DOM 具有最大的方差,II 和 III 区的 DOM 比例最高,结合三维荧光图来看,大分子类蛋白和腐殖质类物质在两级 RO 中得到有效截留;小分子的色氨酸和酪氨酸类蛋白易跨膜传质,在经过投加药剂混凝过程和 HERO 段进一步处理,C3 荧光强度才明显下降,但 HERO 未能有效截留部分小分子难降解芳香族化合物,使得产水仍存在一定浓度的有机物^[34]。根据主要荧光强度贡献率来看,其中类腐殖质 C1 占总荧光组分的平均值为 33.27%,SMP 和腐殖质的混合物 C2 占总组分的 30.87%,SMP、色氨酸和腐殖质 C3 占总组分的 35.86%。在 5 个阶段中,分盐结晶阶段组分 C1 的相对贡献率与预处理、浓缩阶段存在明显差异,由于废水经过两级 RO 过程后,大部分腐殖质已去除,但仍存在难降解小分子芳香族化合物,分盐结晶阶段荧光强度上升,组分 C2 的相对贡献率无明显变化。组分 C3 的相对贡献率与分盐结晶阶段存在明显差异^[40],主要是因为分盐结晶阶段 DOM 浓度低,无机盐含量较高。

3) FT-IR 分析。基于 PARAFAC 模型对 RO 系统各阶段水样 DOM 可更好的解析废水有机物组成,水样有机物主要为腐殖质类、蛋白质类和 SMP 等有机物,但 DOM 的结构复杂,通过 RO 运行效能和荧光光谱分析,发现 SiO_2 和有机物易发生复合污染是导致膜污染的关键问题,而 FTIR 是表征其结构特征的重要手段之一。因此,结合 FTIR 进一步探究有机物与 Si 复合结构性质。由图 6(a) 和 6(b) 可知, $1\ 381\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 388\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是 O—H 和—COOH,可能来源于废水中的多糖和富里酸类物质^[41]。经过中水和浓水 RO 阶段处理后,峰值强度降低、荧光强度显著下降。处理前后废水中 DOM 的峰位和峰形相似,但处理过程中物质间相互作用时会发生电子转移,或投加药剂都会导致有机物光谱特征变化,吸收峰发生不同程度的红移或蓝移^[42]。 $1\ 119\text{ cm}^{-1}$ 特征峰主要是脂肪族 C—O、C—OH 振动和 Si—O—Si 不对称伸缩振动^[43-44],表明废水中含有腐殖质类、多糖类物质和 SiO_2 等物质;其中浓水 RO 阶段出水在 $1\ 119\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰发生蓝移,有机物的 O—H 官能团和硅化物的 Si—O—Si 官能团振动变弱,证明多糖和 SiO_2 经过两级 RO 处理得到有效去除导致蓝移发生^[45],结合荧光图和 PARAFAC,荧光强度及占比图显著下降,说明大分子类腐殖质和 SiO_2 浓度显著下降,水质达到出水要求。 $1\ 103\text{ cm}^{-1}$ 和 994 cm^{-1} 的吸收峰是芳香醚 C—O—C 键的 C—O 不对称拉伸振动,主要是不饱和芳香族有机物(如腐殖质和多糖);其中 HERO 段有机污染物在 $3\ 275\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰主要为蛋白质类物质,仅在膜上的污染物出现峰值,结合荧光图和占比图,主要去除酪氨酸类物质,但未能有效截留小分子色氨酸类物质。该阶段污染物在 $1\ 103\text{ cm}^{-1}$ 和 994 cm^{-1} 处出现红移,说明相应的官能团 Si—O—Si 伸缩变化加强,小分子 DOM 聚合形成稳定的 C1 组分大分子腐殖质,腐殖质与二氧化硅相互作用形成复合污染物^[46],导致基团间距进一步缩小,电子跃迁能量降低导致红移^[47]。 619 cm^{-1} 和 625 cm^{-1} 处有较强吸收峰,可能来自 O—H 或 C—H 弯曲振动,结合荧光图和 PARAFAC 主要是 C3 组分多糖类、SMP 及少量类蛋白质等物质,经过弱酸阳床和混凝处理,峰值强度显著下降,经过多级 RO 处理后多

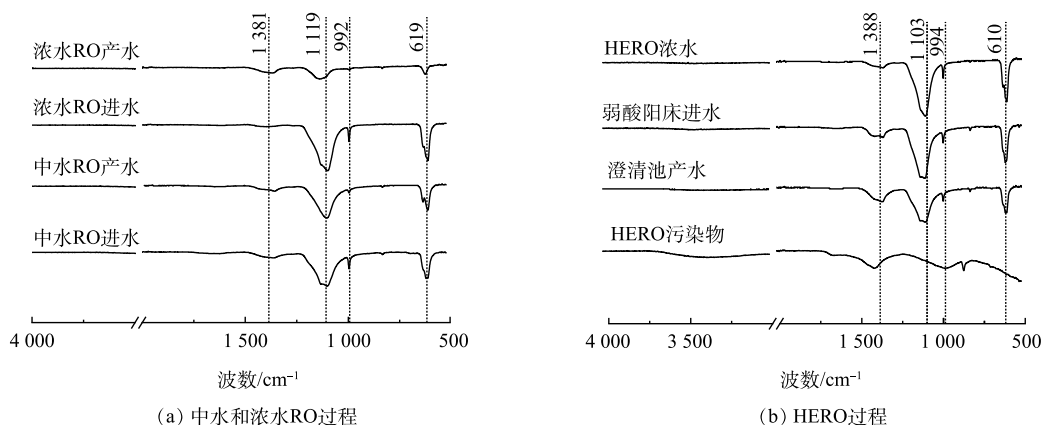


图 6 RO 过程水样的红外光谱图

Fig. 6 FTIR analysis of the water samples in the RO process

糖类和 SMP 被有效去除。总体而言，煤化工废水主要含有多糖类、脂类、腐殖质类和芳香类蛋白质等有机物。值得重视的是，废水中硅含量较高时，由于沉积和浓度极化综合作用，废水中的腐殖酸与 SiO₂ 以复合污染物形式附着在膜上，易导致膜污染情况严重，从而影响 RO 系统稳定运行和效能。结合 EEMs 和 FTIR 分析结果可知，废水中有机物和膜上污染物组分有所变化，一定程度上体现了有机物的迁移转化特性。

2.3 零排放系统运行效果评估

在煤化工废水零排放处理过程中，预处理除硬效果较好，但 SiO₂ 未得到有效去除，可能是因为废水 pH 条件不合适除硅。MIN 等^[30] 和 SHEIKHOLESLAMI 等^[48] 研究发现部分有机物在碱性条件下更容易被去除。当 RO 进水 SiO₂ 浓度较高时，RO 浓缩端 SiO₂ 浓度较高，存在严重的 SiO₂ 结垢风险，可适当提升 pH 增加 SiO₂ 的溶解度，缓解 SiO₂ 结垢导致的膜污染^[49]。LI 等^[46] 研究了 RO 过程中可溶性 SiO₂ 和腐殖酸的复合污染模式和机理，SiO₂ 和腐殖酸的混合会引起更复杂的复合污染，可溶性 SiO₂ 与胶体 SiO₂ 在协同污垢，所以预处理过程除硅步骤非常重要。此外，在考察该工艺的水质变化过程中，发现投加多种有机化学药剂后对水质特性有影响，废水中有机物或无机盐与药剂发生复合污染，从而影响了系统运行的效率和稳定性。为考察无机物和有机物相关性，又进行了 Pearson 相关性分析。如图 7(a) 所示，其中 TOC、多糖、蛋白质以及 SiO₂ 呈显著正相关关系，TOC、多糖、蛋白质和 SiO₂ 的相关系数 *r* 分别为 1、0.97、0.98 及 0.98(*P*<0.001)。如图 7(b) 所示，通过主成分分析进一步说明 SiO₂、TOC、蛋白质及多糖相关性较大，而参数之间的相关性发生变化的诱因可能是处理过程中的 DOM 降解或投加药剂导致组分含量、占比及其结构发生了变化^[44]。结合上述的光谱分析结果，可知 Si 等无机物易与有机物耦合，RO 存在复杂的有机无机协同污染风险，继而会导致其在膜清洗过程中难以去除，造成煤化工废水 RO 系统膜污堵问题。

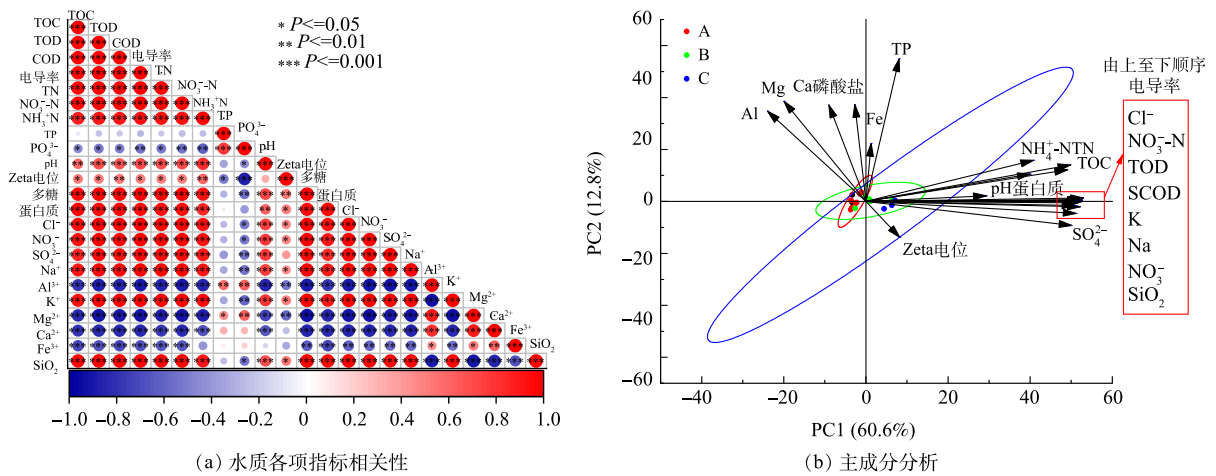


图 7 煤化工废水有机-无机指标相关性

Fig. 7 Correlation between organic and inorganic indexes of coal chemical wastewater

由于有机物的去除主要集中在中水和浓水 RO 阶段，结合光谱法分析结果表明，煤化工废水中 DOM 以蛋白质、腐殖酸和多糖为主。中水 RO 阶段主要去除了腐殖酸类和 SiO₂ 等物质，RO 膜易形成硅和 DOM 的复合污染，导致膜污堵速率加快，压差也增大，酸洗、碱洗 RO 的效果均不显著^[50]，需频繁清洗。而浓水 RO 阶段主要去除盐类，无机污垢较为严重，其中硅含量较高，易在 RO 上形成硅垢，导致该阶段产水量衰减较快。水质恶化时，有时仅仅维持十几个小时就需进行化学清洗^[51]。由于浓缩阶段两级 RO 对有机物和 Si 去除具有一定的选择性，HERO 段浓水经过混凝和离子交换树脂预处理过程，这显著降低了 HERO 过程的结垢风险^[52]，HERO 段的稳定运行进一步保障了产水的脱盐率。综上所述，浓缩阶段的多级 RO 系统有效去除了盐类和有机物，对所有污染物和硬度离子的去除率均在 70% 以上，可以有效保障循环冷却水的补给使用。

因此，为了进一步提升系统的运行稳定性、降低运行成本和提高经济效益，需进一步优化工艺及运行管理方法。首先，预处理是保障 RO 系统稳定运行的前提条件，需采用高效同步脱硅技术，通过调整 pH 或使

用专用除硅剂,提升 Si 在预处理阶段的去除效果。其次,为了增加有机物去除效能,可考虑增加活性炭吸附和臭氧催化氧化等技术,同时开发适合高盐废水情况的高级催化氧化技术、纯化或专性吸附等新技术。最后,针对药剂投加量不稳定,对水质条件有影响且可能是一种额外的膜污染物的问题,建议采用复配清洗剂使用策略和精准加药系统。针对 RO 膜的微生物污染问题,建议采用复配杀菌剂进行杀菌。

3 结论

本研究对实际煤化工废水 ZLD 系统的水质特征进行了全面分析,重点关注 DOM 在处理过程的变化特征,并针对系统运行问题提出相应的运行调整策略,主要结论如下。

1) 研究发现系统整体运行性能较好且满足用水要求,揭示了预处理阶段可有效降低废水硬度但对有机物和硅的去除效果不佳,同时运行过程中混凝剂和阻垢剂等药剂的使用会导致系统水质发生一定的变化,是潜在的膜污染物。

2) 基于多谱学的有机物分析结果表明,DOM 以内源性有机物为主,腐殖化程度高,主要包括腐殖质类、含苯环芳香性化合物和疏水性化合物。中水 RO 阶段可有效截留腐殖质类和蛋白质类物质,而浓水 RO 阶段对小分子类蛋白质物质如色氨酸和 SMP 的去除效果较差。

3) 针对煤化工废水 ZLD 系统潜在的 Si 及有机污染,建议在预处理系统增设除硅工艺来强化预处理除硅效果,增加吸附或高级氧化等工艺提升有机物去除效果。同时,建议采用智能化的药剂投加方式,结合复配清洗剂、阻垢剂和杀菌剂的使用,保障系统的稳定和经济高效运行。

参考文献

- [1] 方芳,韩洪军,崔立明,等.煤化工废水“近零排放”技术难点解析[J].环境影响评价,2017,39(2):9-13.
- [2] 刘晓琴,徐珂琢,焦慧玲,等.煤化工含盐废水处理技术的应用分析[J].山西化工,2023,43(2):167-169.
- [3] XIONG R, WEI C. Current status and technology trends of zero liquid discharge at coal chemical industry in China[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2017, 19: 346-351.
- [4] 工信部等六部门发布《工业水效提升行动计划》[J].中华纸业,2022,43(13):1-4.
- [5] 齐亚兵,张思敬,杨清翠.煤化工高含盐废水处理技术研究进展[J].应用化工,2021,50(8):2303-2308.
- [6] YOGARAJACHARI R M, PUTTASRINIVASA C S, KACHINTAYA C K, et al. Chapter 10-Future directions in the global rise of Zero Liquid Discharge (ZLD) for wastewater management[J]. *Concept of Zero Liquid Discharge*, 2023: 227-244.
- [7] CHEN F, ZHANG Z, ZENG F, et al. Pilot-scale treatment of hypersaline coal chemical wastewater with zero liquid discharge[J]. *Desalination*, 2021, 518: 115303.
- [8] ZHENG L B, YU D W, WANG G, et al. Characteristics and formation mechanism of membrane fouling in a full-scale RO waste water reclamation process: Membrane autopsy and fouling characterization[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 563: 843-856.
- [9] LI Y, LI M, XIAO K, et al. Reverse osmosis membrane autopsy in coal chemical wastewater treatment: Evidences of spatially heterogeneous fouling and organic-inorganic synergistic effect[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 246: 118964.
- [10] 孙钰林,刘凤洋,武斌斌,等.煤化工高盐废水处理系统运行与优化研究[J].工业水处理,2022,42(7):192-198.
- [11] CHEN K L, SONG L, ONG S L, et al. The development of membrane fouling in full-scale RO processes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 232(1): 63-72.
- [12] 排力哈提·塔依尔,徐东耀,王建国,等.循环水排污水反渗透系统中溶解性有机物特征及其影响研究[J].环境科学学报,2023,43(4):327-338.
- [13] 张秀龙.煤化工废水中氨氮去除方法的研究及工程应用[J].化工管理,2020(3):53-54.
- [14] ISLAM M A, JEONG J Y, KIM E J, et al. Multielemental characterization of chicken breasts from conventional and sustainable farms by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS)[J]. *Analytical Letters*, 2023, 56(5): 744-757.
- [15] BARASHA D, DANA B, AMMAR A H, et al. Study of propylene glycol thermal degradation by batch distillation process and analysis using ion chromatography[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2022, 40(24): 1-17.
- [16] NUR F D, NUR U M, NURI A. The comparison of several lipid extraction methods on infant formula for 3-monochloropropanediol esters and glycidyl esters analysis[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2021, 56(9): 4730-4737.
- [17] 张锡云,张佳甲,张慧云,等.自建 Lowry 法测定 B 型肉毒神经毒素蛋白质含量[J].现代食品,2023,29(3):189-192.
- [18] LAN C, CHAO G, QING Z, et al. Differentiation of multilayered automotive coatings with Fourier transform infrared spectroscopy, Raman spectroscopy and scanning electron microscope/energy dispersive Xray spectrometer[J]. *Pigment & Resin Technology*, 2024, 53(1): 36-43.
- [19] YANNICK N, DJITIEU D A D, POUNGOUE H S S, et al. Probing the reactivity of 2, 2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) with metal cations and acids in acetonitrile by electrochemistry and UV-Vis spectroscopy[J]. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 2023, 25(6): 5282-5290.
- [20] ZHU W, YANG R, ZHAO N, et al. Determination of phenolic compounds in water using a multivariate statistical analysis method combined with three-dimensional fluorescence spectroscopy[J]. *RSC advances*, 2024, 14(4): 2235-2242.
- [21] 吕晶晶,龚为进,窦艳艳,等. PARAFAC 和 FRI 解析 ISI 中 DOM 分布[J].中国环境科学,2019,39(5):2039-2047.
- [22] 郑利兵,焦赞仪,陈梅雪,等.磁混凝工艺处理市政废水中的污染物去除特征研究[J].环境科学学报,2020,40(6):2118-2127.

- [23] LI P, HUR J. Utilization of UV-vis spectroscopy and related data analyses for dissolved organic matter (DOM) studies: A review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2017, 47(3): 131-154.
- [24] JACQUIN C, LESAGE G, TRABER J, et al. Three-dimensional excitation and emission matrix fluorescence (3DEEM) for quick and pseudo-quantitative determination of protein- and humic-like substances in full-scale membrane bioreactor (MBR)[J]. *Water Research*, 2017, 118: 82-92.
- [25] 姚璐璐, 涂响, 于会彬, 等. 三维荧光区域积分评估城市污水中溶解性有机物去除[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(2): 411-416.
- [26] YANG W L, WANG J C, HUA M, et al. Characterization of effluent organic matter from different coking wastewater treatment plants[J]. *Chemosphere*, 2018, 203: 68-75.
- [27] 李飞, 徐敏. 海州湾表层沉积物重金属的来源特征及风险评价[J]. *环境科学*, 2014, 35(3): 1035-1040.
- [28] BORG H, JONSSON P. Large-scale metal distribution in Baltic Sea sediments[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1996, 32(1): 8-21.
- [29] 陈昭宇. 三峡库区城镇化背景下河流溶解性有机质特征及降解规律研究[D]. 中国科学院大学(中国科学院重庆绿色智能技术研究院), 2020.
- [30] PARK Y M, YEON K M, PARK C H. Silica treatment technologies in reverse osmosis for industrial desalination: A review[J]. *Environmental Engineering Research*, 2020, 25(6): 819-829.
- [31] 郑利兵, 吴振军, 张鹤清, 等. 介质加载混凝过程中磷和溶解性有机物的去除特征及混凝机理[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(12): 3352-3362.
- [32] 杨银, 丰桂珍, 江立文. 不同水源原水溶解性有机物特性分析[J]. *生态与农村环境学报*, 2021, 37(6): 801-807.
- [33] 段一明, 张戈, 于大涛. 辽东湾西北部海域沉积物重金属含量分析及污染评价[J]. *海洋开发与管理*, 2020, 37(1): 39-45.
- [34] 李晨璐, 郭雅妮, 李玉林, 等. 煤化工废水反渗透处理系统的运行效果及膜污染分析[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(9): 3464-3477.
- [35] 张文浩, 赵铎霖, 王晓毓, 等. 太白山自然保护区水体 CDOM 吸收与三维荧光特征[J]. *环境科学*, 2020, 41(11): 4958-4969.
- [36] XIANG Y Y, ZHOU J S, LIN B W, et al. Exergetic evaluation of renewable light olefins production from biomass via synthetic methanol[J]. *Applied Energy*, 2015, 157: 499-507.
- [37] 郑利兵, TITUS C, 钟慧, 等. 斯里兰卡 CKDu 病区地下水源饮用水关键问题及解决策略[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(8): 2100-2111.
- [38] TAN Y J, SUN L J, LI B T, et al. Fouling characteristics and fouling control of reverse osmosis membranes for desalination of dyeing wastewater with high chemical oxygen demand[J]. *Desalination*, 2017, 419: 1-7.
- [39] YANG Y H, ZHANG D H. Concentration-effect on the fluorescence-spectra of humic substances[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1995, 26(15-16): 2333-2349.
- [40] 付嘉琦, 桂双林, 易其臻, 等. 基于三维荧光及平行因子分析的南昌市某河可溶性有机物溯源及治理策略[J]. *环境工程学报*, 2023, 17(11): 3487-3496.
- [41] 张万辉, 韦朝海, 吴超飞, 等. 焦化废水中有机物的识别、污染特性及其在废水处理过程中的降解[J]. *环境化学*, 2012, 31(10): 1480-1486.
- [42] RODRÍGUEZ F J, SCHLENGER P, García-Valverde M. Monitoring changes in the structure and properties of humic substances following ozonation using UV-Vis, FTIR and NMR techniques[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 541: 623-637.
- [43] WEI J, ZHAO X H, ZHAO Y Y, et al. Variation in spectral characteristics of dissolved organic matter derived from rape straw of plants grown in Se-amended soil[J]. *Journal of Integrative Agriculture*, 2020, 19(7): 1876-1884.
- [44] 杨梦亚, 杨睿, 林发利, 等. 医疗废水处理前后溶解性有机物的光谱特征分析[J]. *环境化学*, 2022, 41(12): 4106-4117.
- [45] 陈滢伊, 司友涛, 鲍勇, 等. 隔离降雨对亚热带米槠天然林土壤可溶性有机质数量及光谱学特征的影响[J]. *应用生态学报*, 2019, 30(9): 2964-2972.
- [46] LI D Y, LIN W C, SHAO R P, et al. Interaction between humic acid and silica in reverse osmosis membrane fouling process: A spectroscopic and molecular dynamics insight[J]. *Water Research*, 2021, 206: 117773.
- [47] 钱锋, 吴婕赟, 于会彬, 等. 多元数理统计法研究太子河本溪城市段水体 DOM 紫外光谱特征[J]. *环境科学*, 2016, 37(10): 3806-3812.
- [48] SHEIKHOLESLAMI R, TAN S. Effects of water quality on silica fouling of desalination plants[J]. *Desalination*, 1999, 126(1): 267-280.
- [49] 李玉林. 煤化工废水零排放系统反渗透问题分析与优化[J]. *膜科学与技术*, 2021, 41(2): 104-109.
- [50] QUAY A N, TONG T Z, Hashmi S M, et al. Combined organic fouling and inorganic scaling in reverse osmosis: Role of protein-silica interactions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(16): 9145-9153.
- [51] LI L, WANG Y, ZHANG W J, et al. New advances in fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy for the characterization of dissolved organic matter in drinking water treatment: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122676.
- [52] 张广远. HERO 工艺在煤化工废水处理与回用中的应用[J]. *工业水处理*, 2016, 36(12): 112-114.

(责任编辑: 曲娜)

Water quality transformation during the RO processes in the zero-liquid discharge system for coal chemical wastewater treatment

DUAN Ningxin¹, ZHENG Libing², ZHONG Hui², WANG Yanxiang², WU Qiyang^{2,3}, WEI Yuansong^{1,2,3,*}

1. School of Resources and Environment, Key Laboratory of Poyang Lake Environment and Resource Utilization Ministry of Education, Nanchang University 330047, China; 2. Laboratory of Water Pollution Control, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences Beijing 100085, China; 3. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

*Corresponding author, E-mail: yswei@rcees.ac.cn

Abstract The long-term stability of the reverse osmosis (RO) system is crucial for achieving zero-liquid discharge of the coal chemical wastewater. This study focused on a zero-liquid discharge (ZLD) project located in northern China. The variations of the dissolved organic matter (DOM) during the multiple RO processes were investigated with a goal to identify the key organic compounds and evaluate the operational features and performance of the ZLD system. The results showed that the pretreatment could effectively decrease the hardness of wastewater, the removal other ions and pollutants mainly occurred at RO stage. The dominant DOM were aromatic proteins, humic substances, and soluble microbial metabolisms (SMP). Poor coagulation removal of SiO₂ occurred at the pretreatment stage, and the removal efficiency was only 25.40%. SiO₂ was mainly concentrated during RO processes, and the concentration factors at the 2nd-stage RO and high-efficiency reverse osmosis stage (HERO) were 5.36 and 3.83, respectively, indicating a high Si contamination potential on the membrane surface. The RO stage for reclaimed water mainly intercepted substances like humic substances and proteins, while the RO stage for salt concentration showed a poor rejection of tryptophan and SMP. Si and organic matters were identified as the main challenges in the ZLD process. Therefore, it is crucial to enhance the removal of DOM and Si at the pretreatment stage, to optimize the use of chemicals, and strengthen DOM and microorganism control in the whole system. These strategies are keys to improve the operational stability and membrane fouling mitigation.

Keywords coal chemical wastewater; RO; zero-liquid discharge; spectrometry; DOM