王兴, 吴其洋, 陈干勇, 等. 热电厂冬季锅炉补给水处理工艺中有机物变化特征[J]. 净水技术, 2026, 45(10): 128-140.
Wang X, Wu Q Y, Chen G Y, et al. Characteristics of organic matters in water treatment process for boiler makeup feedwater of a thermal power plant in winter[J]. Water Purification Technology, 2026, 45(10): 128-140.

热电厂冬季锅炉补给水处理工艺中有机物变化特征

王　兴[1],吴其洋[2,3],陈干勇[1],陈永光[1],齐　嵘[2],郑利兵[2,3,*]
(1. 国能<福州>热电有限公司,福建福州　350300;2. 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室<中国科学院生态环境研究中心>,北京　100085;3. 中国科学院生态环境研究中心水污染控制实验室,北京　100085)

摘　要　**【目的】** 针对沿海地区地表水深度处理系统污染物特征不明的问题,以我国南方某热电厂锅炉补给水的反渗透(RO)处理系统为对象,深入分析冬季水处理系统全流程的溶解性有机物(DOM)变化特征。**【方法】** 利用紫外-可见光谱(UV-Vis)和三维荧光光谱(3D-EEM),结合平行因子分析(PARAFAC)与荧光指数,解析高盐条件下 DOM 的组分特征。**【结果】** 结果表明,冬季水样的盐含量相对较高,但系统脱盐效果较好,产水满足使用需求,浓水进一步 RO 处理可保障系统水利用率达到 85%。水处理流程中,废水有机物的腐殖化指数(HIX)均小于 0.6,水样 DOM 腐殖化程度较弱,以蛋白质类的小分子为主。电厂水处理系统中 DOM 主要为酪氨酸、色氨酸和腐殖质类物质;混凝、砂滤工艺受投药及微生物生长等因素影响,会出现有机物含量升高的现象,需进一步明确原因并强化控制。多级 RO 可有效截留 DOM,对大分子腐殖质类物质具有选择性截留作用,膜表面存在有机污染风险;RO 产水有机物含量较低,但存在小分子蛋白类物质,表明膜表面出现微生物污染。**【结论】** 基于上述问题,本文揭示了优化药剂投加、强化 DOM 与微生物控制是提升系统效能的关键;同时可以将浓水 RO 产水和二级 RO 浓水回流到二级 RO 进行再处理,提升能源利用效率和系统水回用率。本文分析了受冬季海水影响的沿海地区地表水在多级膜处理流程中的污染物变化特征,排查系统潜在问题并提出相应优化策略,为锅炉补给水的水质保障提供理论支撑。

关键词　锅炉补给水; 反渗透; 溶解性有机物; 预处理; 紫外-可见光谱; 三维荧光光谱
中图分类号: X703.1　　**文献标志码**: A　　**文章编号**: 1009-0177(2026)10-0128-13
DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2026.10.015

Characteristics of Organic Matters in Water Treatment Process for Boiler Makeup Feedwater of a Thermal Power Plant in Winter

Wang Xing[1], Wu Qiyang[2,3], Chen Ganyong[1], Chen Yongguang[1], Qi Rong[2], Zheng Libing[2,3,*]
(1. *Guoneng <Fuzhou> Thermal Power Co., Ltd., Fuzhou* 350300, *China*;
2. *State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control <Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences>, Beijing* 100085, *China*;
3. *Laboratory of Water Pollution Control, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100085, *China*)

Abstract　[**Objective**] The unclear characteristics of pollutants in an advanced treatment system for surface water are addressed in this study, which focuses on the reverse osmosis (RO) treatment system for boiler makeup feedwater in a thermal power plant in southern China. The characteristics of dissolved organic matter (DOM) and their variations in the water treatment process are systematically analyzed. [**Methods**] Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) and three-dimensional excitation-emission matrix (3D-EEM) fluorescence spectroscopy, accompanied by fluorescence index and PARAFAC method, were used to analyze the characteristics and composition of DOM under high-salt conditions. [**Results**] The salinity of water samples was found to be relatively

[收稿日期]　2024-11-23
[基金项目]　北京市科技新星计划项目(20240484679);国能(福州)热电委托项目(GNFZ〔2024〕9)
[作者简介]　王兴(1981—　),男,工程师,主要从事火力发电安全环保、科技创新及转型发展等工作,E-mail: 12001474@ceic.com。
[通信作者]　郑利兵(1989—　),男,博士研究生,主要从事膜法水处理等工作,E-mail: lbzheng@rcees.ac.cn。

high in winter, but the system showed stable desalination efficiency, and the produced water met the usage standard. A system water utilization rate of 85% was ensured by the multi-stage RO processes. The HIX of DOM in wastewater was less than 0.6 during the treatment process, indicating a weak humification degree of DOM in water samples, mainly composed of small molecules of proteins. Based on the spectroscopic techniques, the DOM was found to be mainly composed of tyrosine, tryptophan, and humic substances. An increase in organic matter was caused by coagulation and sand filtration processes due to the application of chemical agents and microbial growth, which required further clarification and enhanced control. The multi-stage RO process retains DOM efficiently, especially for large-molecular humic substances. A certain risk of organic fouling on the membrane surface was indicated; the organic matter in RO produced water was low, but the presence of protein with a small molecular weight indicated biofouling on the membrane surface. [**Conclusion**] Based on the above issues, it is proposed that optimizing chemical dosing and strengthening DOM and microbial control are the keys to improve the system performance and stability. Meanwhile, the produced water of the concentrated water RO and the concentrated water of the second-stage RO can be returned to the second-stage RO, with the goal of improving the energy utilization efficiency and water utilization rate. This paper analyzes the DOM variation in the advanced water treatment process under the influence of seawater during winter in coastal areas, identifies the potential problems of the system and proposes corresponding optimization strategies, providing support for the quality assurance of boiler makeup feedwater.

Keywords boiler makeup feedwater; reverse osmosis (RO); dissolved organic matter (DOM); pretreatment; ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis); three-dimensional excitation-emission matrix (3D-EEM) fluorescence spectra

热电厂是工业用水大户,我国热电厂用水占总用水量的8%左右,而在美国,热电厂是占比最大的工业用水部门[1-2]。锅炉是热电厂生产的命脉,其一是实现火力发电,其二是能够提供蒸汽资源。因此,锅炉中水分的蒸发导致需要大量补水,是热电厂水量消耗最大的单元。我国南方地区水资源相对丰富,一般热电厂可采用地表水进行锅炉补给,地表水中有机、无机污染物含量较低,是锅炉补给水的理想水源。但是,沿海地区地表水一般盐含量略高,特别是在冬季受海水倒灌的影响,盐含量显著提升[3]。在锅炉水高度浓缩的条件下,水中盐含量的升高将显著影响热电厂的生产效能。此外,随着工业用水效率提升与高盐水零排放的要求,热电厂需要进一步提升用水效率,并减少浓盐水的产生[1,4]。同时,为了防止管路和锅炉发生结垢和腐蚀,保障生产过程的稳定,锅炉补给水对水质的要求较高,以反渗透(RO)为核心的膜技术得到广泛的应用,一般需要通过耦合多级高压膜分离与离子交换等技术实现有机物去除和脱盐[5-6]。

膜污染是影响膜系统稳定运行的关键因素,会导致膜性能下降、寿命减少、运行维护成本提升[7-8]。锅炉补给水深度处理过程中的膜系统,尤其面向高盐浓缩的多级RO装置稳定运行,是保障热电厂正常运转的关键之一。膜污染机制与控制技术是目前膜领域的重点研究方向,膜系统污染物迁移和分布特征的研究是系统优化和运行管理方案制定的重要内容[9-10]。明确膜系统中有机、无机乃至微生物的组成与迁移转化规律,精准去除废水中的特征污染物是提升膜系统运行效率的重要前提[11]。在膜系统运行过程中,水中的有机物能促进胶体颗粒的聚集并作为微生物附着和生物膜形成的基质,这会严重影响膜系统的长期稳定性[9]。目前,针对地表水处理的RO系统有机污染物特征的系统性研究较为匮乏,缺少可供系统优化的基础参数。同时,沿海地区冬季海水倒灌将引起地表水盐含量显著增加,其对膜系统的影响尚不明确。

针对以上问题,本文以南方临海地区某热电厂的锅炉补给水处理系统为研究对象,考察冬季海水倒灌引起的高盐条件下系统的运行效能。同时,考虑到有机物对膜的关键影响,利用紫外-可见光谱(UV-Vis)和三维荧光光谱(3D-EEM)分析高盐条件下溶解性有机物(DOM)的特征与组成,加深对膜系统中有机污染物迁移特征的理解,排查系统潜在风险,为系统稳定运行提供支撑。

1 材料与方法

1.1 膜系统概况

本文以我国南方某热电厂的锅炉补给水处理系统为研究对象,该系统进水为闽江水,其在冬季受海水倒灌的影响盐含量较高。水处理系统包括预处理、深度处理及浓水处理3个阶段,系统流程如图1所示。其中,预处理阶段采用混凝、砂滤与超滤(UF)工艺,主要去除悬浮物和胶体类污染物。深度

处理采用两级 RO 与混合床离子交换技术(以下简称混床),两级 RO 过程采用 2 段模式,实现有机物高效截留与脱盐,二级 RO 的浓水回流至 UF 进行再处理,提升系统水回收率;混床进一步脱盐,保障产水品质。浓水处理阶段采用 2 段式 RO 浓缩一级 RO 浓水,其浓水进入工业水处理系统,产水返回 UF 阶段,可显著提升系统回收率,整体膜系统水回收率约为 85%。

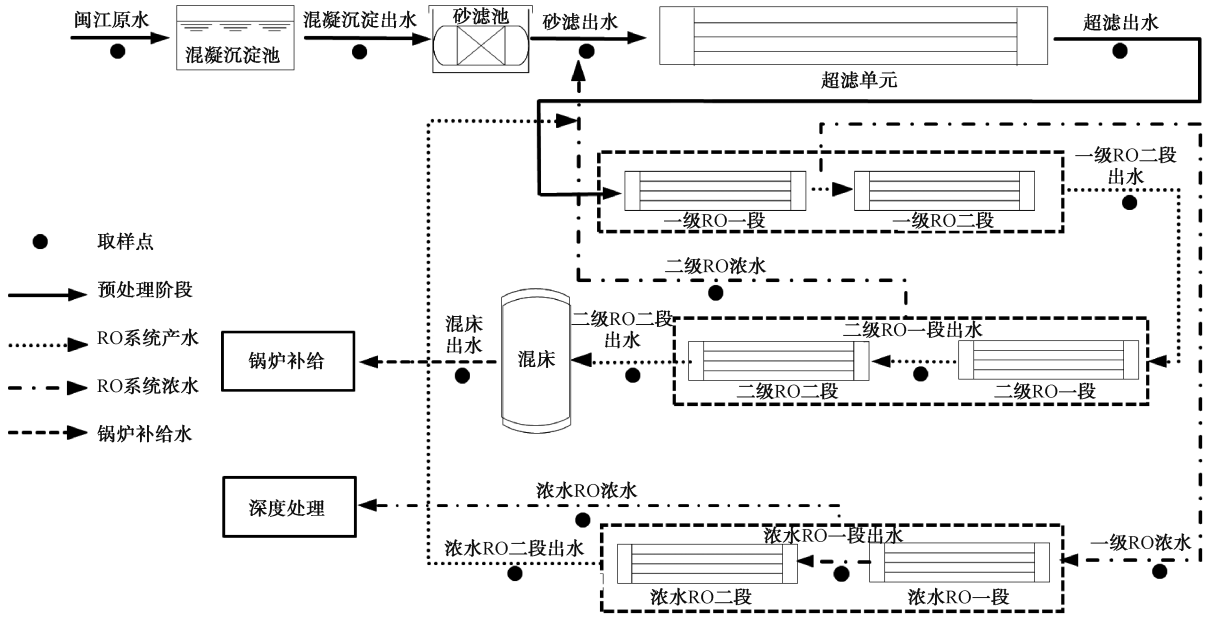


图 1　锅炉补给水处理系统流程及采样点位置分布

Fig. 1　Flow Diagram of Boiler Makeup Water Treatment System and Sampling Points Distribution

1.2　样品采集

为探究膜系统的运行效能和 DOM 在处理过程中的迁移分布特征,本文于 1 月份对系统各工艺阶段进行水样采集和水质分析;以 DOM 为重点,评估水质处理效果,分析 DOM 在系统中的迁移分布特征及其对 RO 系统的潜在影响。如图 1 所示,采集水样包括闽江原水、混凝沉淀出水、砂滤出水、UF 出水、一级 RO 二段出水、一级 RO 浓水、二级 RO 一段出水、二级 RO 二段出水、二级 RO 浓水、浓水 RO 二段出水、浓水 RO 一段浓水、浓水 RO 浓水及混床出水。样品经 0.45 μm 滤膜过滤后,置于 4 ℃冰箱保存待测。

1.3　分析方法

水中盐含量、电导率和溶解性总固体(TDS)采用便携式水质分析仪(WTW, Welheim, Germany)测定;离子色谱(IC, ICS-1000, Dionex, USA)和电感耦合等离子发射光谱(ICP-OES, Optima 2100 DV, Perkin Elmer, USA)分别用来测定硫酸根(SO_4^{2-})、氯离子(Cl^-)和钠离子(Na^+)和钙离子(Ca^{2+})质量浓度[12],其他离子未测出。水中总氮(TN)、硝态氮(NO_3-N)、氨氮和亚硝态氮(NO_2-N)质量浓度采用紫外可见分光光度计(Thermo Evolution 300, Thermo Scientific, USA)进行测试[13]。

有色可溶性有机物(CDOM)组成和特性采用紫外-可见分光光度计(Thermo Evolution 300, Thermo Scientific, USA)测定[14-16],扫描范围为 190 ~ 700 nm,扫描步长为 0.5 nm。荧光溶解性有机物(FDOM)采用荧光光谱仪(F-7000, Hitachi, Japan)表征[14,17-18],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 60 000 nm/min。基于特定发射与激发波段下的荧光强度计算荧光指数(FI)、生物指数(BIX)、腐殖化指数(HIX)和新鲜度指数($\beta:\alpha$)[19-21],分别用于表征腐殖质类物质的来源、水中可溶性微生物的生物活性和 DOM 的腐熟程度。采用寻峰法和区域面积积分法明确荧光图谱中各代表性物质,分别可以得到 7 种特征荧光峰[高激发光类酪氨酸(B)、UVA 海洋类腐殖质(M)、色氨酸类(T)、UVC 腐殖质(A)及未知类有机物(N)]和典型 5 区域中有机组分(Ⅰ区:芳香蛋白

类,Ⅱ区:芳香蛋白类,Ⅲ区:富里酸类,Ⅳ区:微生物代谢相关的蛋白类有机物,Ⅴ区:腐殖质类)的占比[22-23]。进一步,为降低荧光信号重叠带来的干扰,采用平行因子分析法(PARAFAC)分析荧光光谱[24-26],通过多次探索性分析和残差分析,将通过分半验证的最大值确定为模型的最终组分数,精确解析水中 DOM 的组成。需要说明的是,CDOM 和 FDOM 的测试部分样品进行稀释后测试,其中浓水 RO 一段浓水稀释 2 倍、浓水 RO 浓水稀释 5 倍。

2 结果与讨论

2.1 盐与营养物质组成与分布特征

冬季闽江水受海水影响导致盐含量提高,因此分析水处理系统全流程的盐含量是明确冬季系统运行的关键。如表 1 所示,水处理过程中存在的物质以无机盐为主,化学需氧量(COD)质量浓度较低,故采用 CDOM 与 FDOM 表征有机物。原水的电导率和 TDS 质量浓度分别为 219.5 μS/cm 和 223.0 mg/L,相比闽江水常规的 60~100 μS/cm 的电导率明显增加[27]。混凝沉淀阶段电导率相比进水略增加,其可能原因是混凝剂等的投加。一级 RO 的浓缩倍数约为 3.3 倍,产水电导率保持在 5.55 μS/cm,产水水质较好;浓水 RO 浓缩倍数约为 2.5 倍,产水电导率仅为 6.59 μS/cm,均可满足不同的回用要求。整体而言,虽然冬季原水中电导率略增加,但其含量还较低,水处理系统具有较好的脱盐效率,产水符合锅炉水水质标准[28],二级 RO 浓水和浓水 RO 产水中电导率分别为 59.100、6.585 μS/cm,可以与进水混合后重新进入 RO 系统处理,系统处理性能较好。

表 1 热电厂冬季水处理过程水质变化

Tab. 1 Water Quality of Water Treatment Process in Thermal Power Plant in Winter

水样名称	电导率/(μS·cm^{-1})	TDS 质量浓度/(mg·L^{-1})	TN 质量浓度/(mg·L^{-1})	NO_3-N 质量浓度/(mg·L^{-1})	氨氮质量浓度/(mg·L^{-1})	NO_2-N 质量浓度/(mg·L^{-1})
闽江原水	219.50	223.0	1.00	1.30	0.00	0.005 5
混凝沉淀出水	250.50	251.0	0.00	1.35	0.00	0.002 0
砂滤出水	251.50	253.0	0.50	1.20	0.00	0.001 5
超滤出水	301.00	300.5	1.00	1.20	0.05	0.002 0
一级 RO 二段出水	5.55	5.5	0.00	0.55	0.00	0.002 0
一级 RO 浓水	995.50	991.5	3.50	3.45	0.15	0.002 0
二级 RO 一段出水	2.80	2.5	0.00	0.45	0.00	0.001 0
二级 RO 二段出水	2.10	2.0	3.00	0.50	0.00	0.003 5
二级 RO 浓水	59.10	59.0	0.50	0.50	0.00	0.001 5
浓水 RO 二级出水	6.59	6.5	1.00	0.50	0.20	0.000 5
浓水 RO 一段浓水	1 653.00	1 653.0	5.00	5.80	0.05	0.002 0
浓水 RO 浓水	2 560.00	2 560.0	8.50	8.20	0.00	0.001 5
混床出水	2.70	2.7	0.50	0.50	0.00	0.001 5

氮和磷也是水处理过程的关键指标,其对系统中物质转换及微生物的生长具有重要意义。如表 1 所示,水处理过程中二者含量都较低,尤其是磷质量浓度在各工艺段均未检出,进水水质较好。系统中氨氮和 NO_2-N 质量浓度均极低,氮主要以 NO_3-N 的形式存在,约占 TN 的 80%以上,可能会成为膜过程中微生物生长代谢的营养源。随着 RO 的浓缩作用,浓水 RO 浓水中的 TN 质量浓度最高可达 8.50 mg/L,应得到一定的关注[29]。为明确水中的盐分组成,对水中阴阳离子进行测定。如图 2 所示,冬季水处理过程中阳离子以 Na^+ 和 Ca^{2+} 为主,其他的金属离子(如 K^+、Mg^{2+} 等)未检出。同时,预处理阶段对阳离子质量浓度几乎无影响,仅由于药剂的投加量略增加。值得注意的是,在 RO 系统中除浓水 RO 浓水中 Ca^{2+} 检出外其他过程都无检出,表明预处理具有较好的除硬效果。RO 过程表现了较好的脱盐效率,一级和二级 RO 出水中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 质量浓度都低于 0.5 mg/L,Na^+ 等阳离子基本无检出。特别地,二级 RO 出水中除 Cl^- 质量浓度为 0.2 mg/L,其他离子均无检出,可以很好地满足锅炉补给水的使

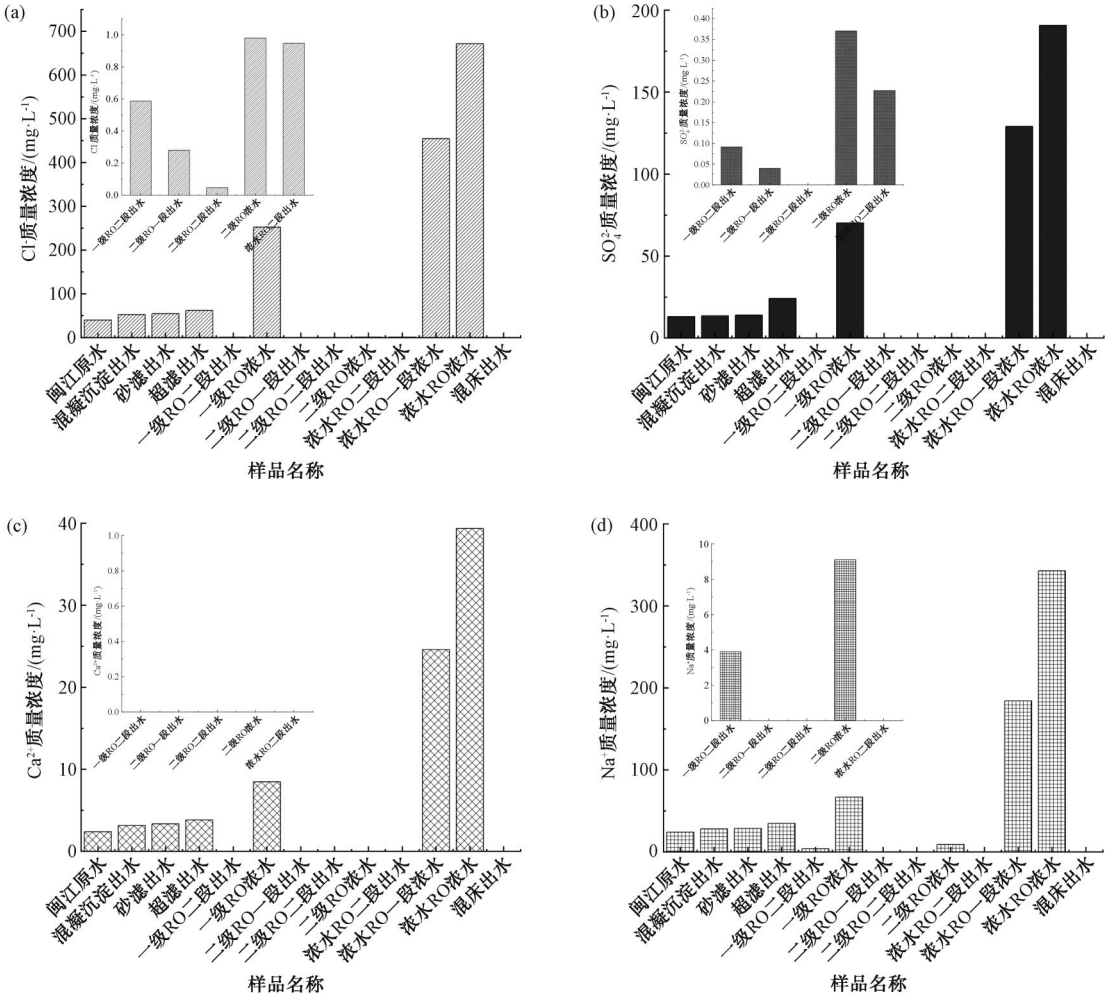


图 2　热电厂水处理各过程中阴阳离子质量浓度变化

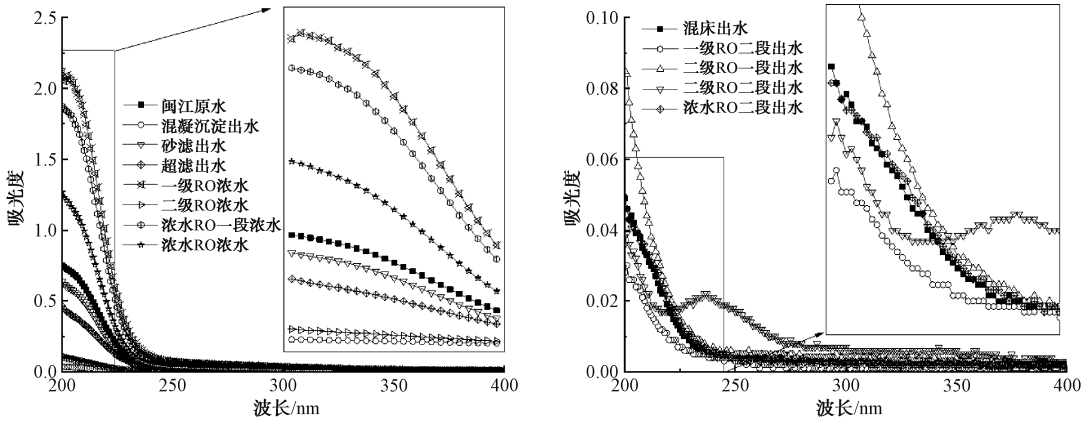
Fig. 2　Mass Concentration Changes of Anions and Cations of Water Treatment Process in Thermal Power Plant

用。但是,Na^+和 SO_4^{2-} 在各级反渗透浓水特别是浓水 RO 过程中具有较高质量浓度,可能会导致一定的结垢潜势,需注意及时清洗[30]。综上,热电厂冬季水处理过程中各污染物质量浓度较低,无机盐为主要物质,RO 处理系统脱盐效率较高,系统可以按照预定设计参数稳定运行。

2.2　有机物组成与迁移特征

2.2.1　CDOM 特性

该系统进水有机物含量较低,但在冬季盐增加条件下,进一步分析微量有机物的特征及其在处理系统中的转化,对系统运行管理具有重要意义。如图 3 所示,闽江原水在各波段范围内的吸光度最高,混凝后的吸光度显著下降且在预处理阶段保持最低,体现出较好的有机物去除性能。在砂滤和 UF 阶段,水样吸光度有所上升,可能是由微生物滋生和进入膜系统前药剂投加导致,同时 UF 可以进一步去除砂滤中的部分 DOM,对 RO 系统具有一定的保障。在进入膜系统前,水样在 200 nm 左右均有显著的吸收宽峰,主要是由于盐及含氮物质。同时在 210 nm 处存在明显的吸收峰,主要为脂肪族、不饱和共轭双键结构和腐殖质类的物质的 $n\text{-}\sigma^*$ 跃迁和 $\pi\text{-}\pi^*$ 跃迁引起[31-32]。混凝处理后该峰显著降低,表明混凝过程对不饱和的芳香类有机物具有较好的去除效果。在砂滤和 UF 阶段,水样在 220~260 nm 波段内吸收峰略增加,可能是一些腐殖质类及芳香性的有机物为代表的污染物引起,在预处理过程中需要重点关注。在 260~350 nm 范围内,原水中的吸光度显著降低,表明腐殖质类及高分子量的物质在预处理中可以得到有效控制。整体而言,预处理阶段水样中有机物的吸光度较低(低于 0.8),有机物含量较少,但腐殖质类



(a) 预处理阶段及RO浓水的紫外-可见光谱　　(b) RO阶段的紫外-可见光谱

图 3　热电厂水处理过程 DOM 的紫外-可见光谱

Fig. 3　UV-Vis Spectra of DOM in Water Treatment Process in Thermal Power Plant

物质在 UF 后仍具有较高的荧光强度,在未来的预处理工艺优化及药剂投加过程中,需进一步关注腐殖质类物质的去除,以降低其含量。

在一级和二级 RO 过程中,产水有机物显著降低,其吸光度均低于 0.1。一级 RO 浓水中由于盐、氮及有机物的浓缩,其在 200 nm 左右的吸收峰显著增强;同时 210 nm 和 260~350 nm 处的吸收峰也显著增强,表明腐殖质类及高分子量的物质也得到浓缩。一级 RO 系统的有机物截留性能较好,但浓水中较高含量的污染物特别是腐殖质类的污染物存在一定的膜污染风险[35]。二级 RO 浓水的有机物含量与一级 RO 产水相当,仅比一级 RO 产水中的盐含量略高。因此我们建议可以考虑将二级 RO 的浓水回流与一级 RO 产水混合进行下一步的二级 RO 处理,可作为提升系统产水率的备用方案。在浓水 RO 过程中,浓水 RO 浓水(稀释 5 倍)在全波段范围内都具有最高的吸光度,表明有机和无机污染物的含量都较高。浓水 RO 产水的吸光度明显低于原水且与一级 RO 产水相当,将浓水 RO 产水回流到二级 RO 处理存在一定的可行性,可以降低一级 RO 的处理量且提升系统的水利用率,是未来 RO 系统运行优化中可以考察的方案。混床的主要工作机制是离子交换,主要作用于离子累积的物质,对有机物的影响较小,混床出水和二级 RO 产水的有机物含量基本一致,且几乎在全波段内没有吸收,具有较高的产水品质,可以保障锅炉用水的补给。

2.2.2　FDOM 组成与特性

采用荧光光谱分析水样 FDOM 的组成和特性。如图 4 所示,原水中 DOM 主要为Ⅱ区的芳香蛋白类(如色氨酸)、Ⅳ区的微生物代谢相关的蛋白类有机物和Ⅴ区的腐殖质类物质[9,23]。其中蛋白类的强度较高,表明原水中有机物的含量较高,与前文的紫外分析的结果一致。混凝处理后荧光性有机物的组成和强度基本一致,但腐殖质类的物质的荧光强度显著降低,混凝过程对腐殖质类污染物有较好的去除效果,这也是紫外光谱中混凝处理后吸光度显著下降的主要原因。但是,砂滤后 FDOM 的质量浓度反而升高,特别是蛋白质类的有机物强度增加明显,与紫外光谱的结果一致,可能和混凝剂投加或者砂滤过程中微生物在介质表面的生长代谢有关。因此,后续运行过程需要重点关注混凝剂的高效投加,特别是对砂滤池的石英砂等介质中微生物的生长情况进行跟踪和有效控制。UF 出水中腐殖质类的有机物相比砂滤过程有一定的去除,但蛋白类有机物的含量依然较高,UF 对蛋白质类物质的截留效果较低,高蛋白质类物质对后期的膜系统运行会产生显著影响,在后续运行过程中需要引起关注。

如图 5 所示,一级 RO 出水对比 UF 出水的荧光强度显著降低,特别是Ⅳ区和Ⅴ区的腐殖质类物质的荧光强度显著下降,表明一级 RO 去除了大部分有机物,特别是高分子的腐殖质类物质。另一方面,一级 RO 浓水中有机物的组成基本和 UF 出水一致,但强度显著增加,特别是Ⅳ和Ⅴ区的荧光强度,在系统运行过程中需要关注浓水中的腐殖质类物质在膜表面沉积而造成的膜污染问题。经过二级 RO 处理后,其一段及总产水的有机物含量进一步降低,仅出

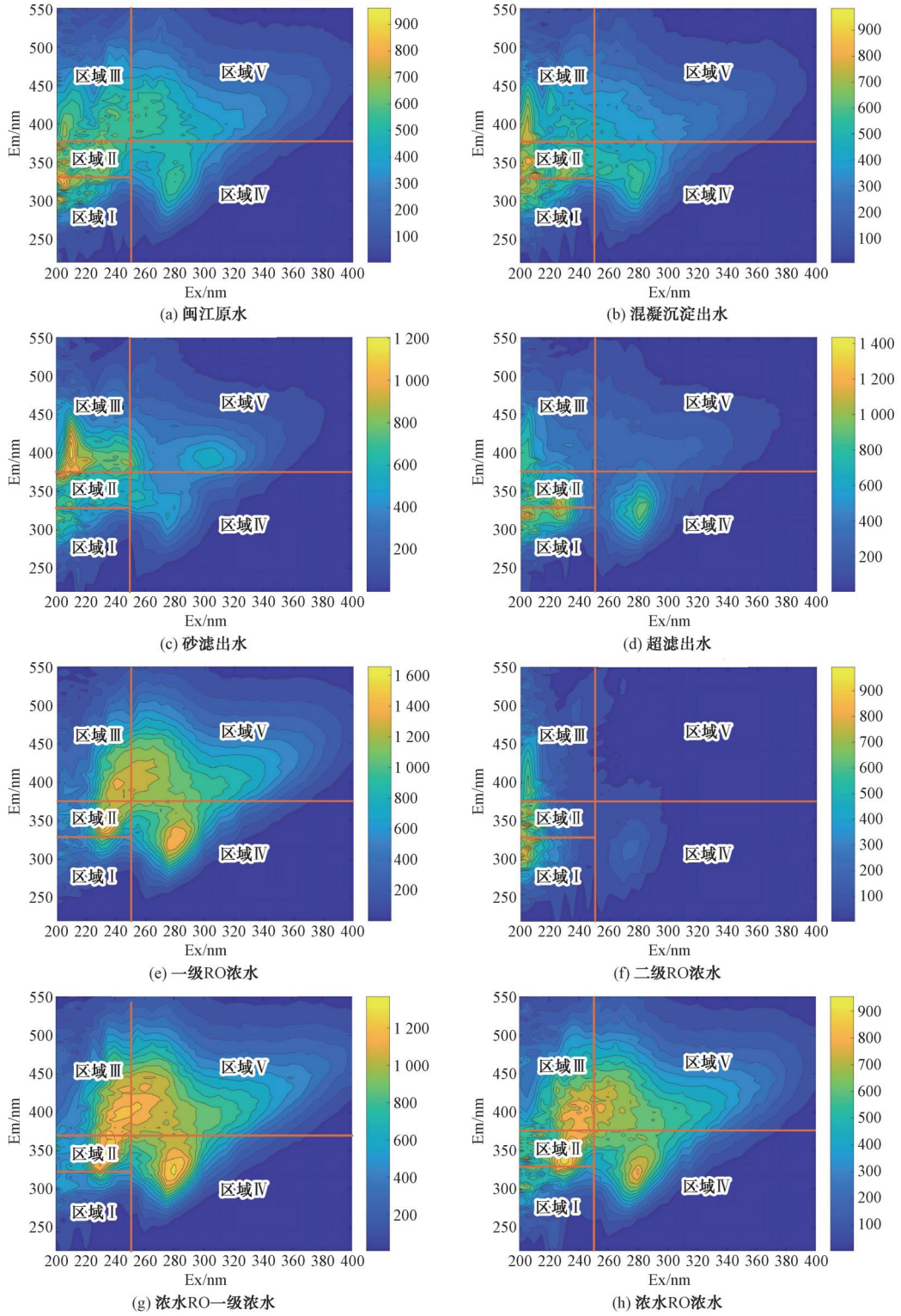


图 4　预处理出水和反渗透浓水中 DOM 的 3D-EEM 光谱

Fig. 4　3D-EEM Spectra of DOM in Pretreatment Outflow and RO Concentrates

现部分的小分子蛋白类物质,可能是膜表面存在的微生物污染导致。同时,二级 RO 的浓水有机污染含量显著低于 UF 的出水,将其回流进行处理是一个潜在的经济可行的方案。而将二级 RO 处理后的产水进入混床采用离子交换处理后,产水中有机物组成和强度与二级 RO 产水一致。在浓水 RO 过程

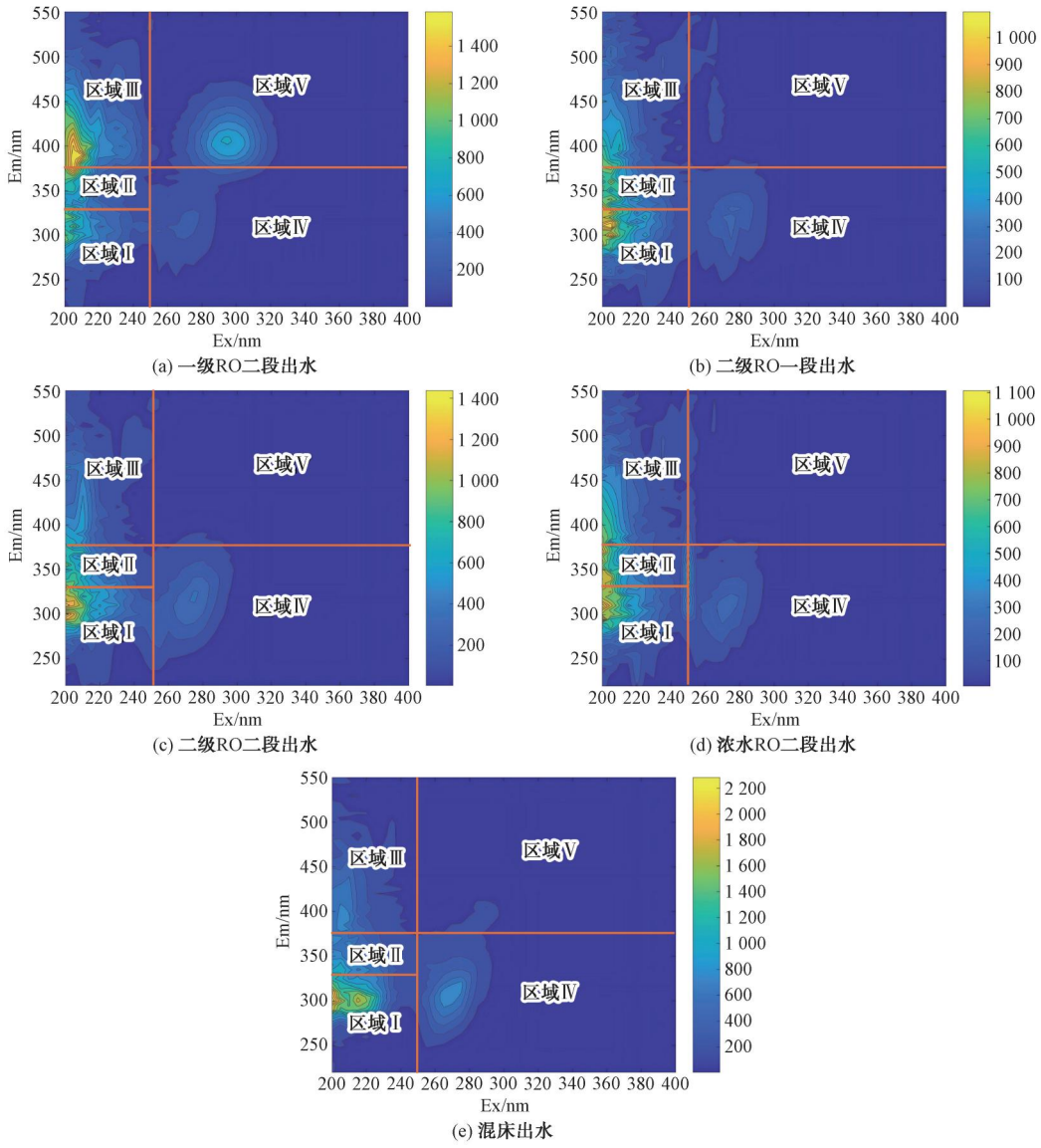


图 5　反渗透系统出水中 DOM 的 3D-EEM 光谱

Fig. 5　3D-EEM Spectra of DOM in RO Outflow in Water Treatment Process

中,有机物的含量显著增加,且污染物组成更为复杂,具体包含了蛋白质、腐殖质、富里酸及微生物代谢产物等各类物质。经二段浓缩后,污染物的含量进一步增加,尤其以腐殖质物质含量增加明显。同时,浓水 RO 对有机物的截留效率较为明显,产水中有机物含量极低,且腐殖质类的大分子有机物基本得到去除,水质基本与二级 RO 产水一致,仅蛋白类物质略高。综上所述,RO 对有机物具有较好的截留,特别是对大分子的腐殖质类物质有一定选择性去除,产水存在一定的小分子蛋白,可能会导致膜微生物污染并加剧腐殖质类物质引发的有机污染趋势,需要在后期的运行过程中得到关注。

进一步计算有机物的荧光指数(表 2),在整个处理过程中,废水中有机物的 HIX 基本小于 0.6,水样 DOM 腐殖化程度较弱,以蛋白质类的小分子为主,原水水质较好保证了水处理过程的性能稳定。同时,RO 产水的 HIX 指数低于原水和浓水,主要是由于 RO 膜对腐殖质类物质有一定选择性截留;RO 产水 FI 指数较整体水处理系统较低,但高于 1.5,表明水处理系统中有机物的自生源特征明显[33]。系统中有机物的 FRI 指数保持在 0.7~1.2,新鲜有机物占比较低,主要可能为小分子的蛋白和氨基酸类有机物。同时其 BIX 指数大部分保持在 1.0 以上,进一步表明微生物源的有机物含量较高。

表 2　热电厂水处理过程中 DOM 的荧光指数

Tab. 2　Fluorescence Indexes of DOM in Water Treatment Process in Thermal Power Plant

水样名称	FI	BIX	HIX	FRI
闽江原水	2. 140	1. 107	0. 592	1. 030
混凝沉淀出水	2. 118	1. 229	0. 463	1. 077
砂滤出水	2. 136	1. 470	0. 440	1. 181
超滤出水	2. 096	0. 983	0. 452	0. 921
一级 RO 二段出水	1. 577	0. 864	0. 322	0. 705
一级 RO 浓水	2. 355	1. 196	0. 604	1. 076
二级 RO 一段出水	1. 540	1. 436	0. 357	1. 179
二级 RO 二段出水	1. 793	1. 323	0. 338	1. 134
二级 RO 浓水	1. 649	1. 489	0. 453	1. 221
浓水 RO 一段浓水	2. 363	1. 194	0. 607	1. 061
浓水 RO 二段出水	1. 768	1. 110	0. 345	1. 089
浓水 RO 浓水	2. 552	1. 179	0. 604	1. 070
混床出水	1. 346	1. 148	0. 387	0. 908

分析废水中常见的 7 类特征荧光峰以解析水样有机物组成,如图 6 所示,各类特征荧光峰随着 RO、浓水 RO 逐步得到浓缩。其中,高激发光类酪氨酸(B)、UVA 海洋类腐殖质(M)、色氨酸类(T)、UVC 腐殖质(A)及未知类有机物(N)是水处理过程中主要的 DOM[图 6(a)]。预处理过程对 DOM 的组成及含量均无显著影响,主要变化集中在砂滤阶段的有机物增加,在实际运行过程中需要重点关注砂滤过程的处理效能,定期实行杀菌和反洗为后续膜处理过程提供稳定的进水水质。一级 RO 浓水中有机物整体含量显著增加,UVC 腐殖质(A)、UVA 海洋类腐殖质(M)与未知类有机物(N)变化显著。这类大分子有机物与膜具有较好的亲和性,容易在膜表面沉积造成膜面污堵,影响整体膜处理系统的运行效率[7]。二级 RO 产水中主要是一些酪氨酸,这类物质易实现跨膜传质,在产水和浓水中含量相对恒定。同时,浓水 RO 过程会进一步实现 UVA 海洋类腐殖质(M)和 UVC 腐殖质的截留,浓水 RO 产水的组成与二级 RO 产水基本一致。

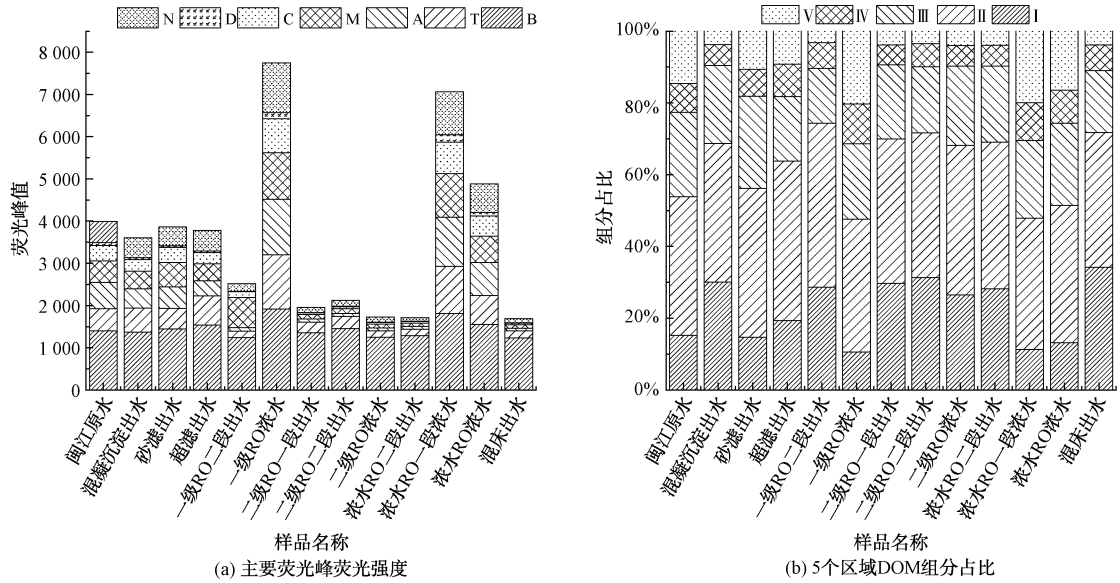


图 6　热电厂水处理过程常见荧光峰和区域积分各组分占比

Fig. 6　DOM Composition in Water Treatment Process by Peak-Pick and FRI Methods

将 DOM 进行区域积分分析(FRI)对比 5 个区域的荧光变化,在整个废水处理过程中,Ⅱ区有机物的占比最高[图 6(b)],废水中 DOM 主要为芳香蛋白类(如色氨酸),其次为Ⅲ区有机物(富里酸类)和Ⅰ区(芳香蛋白如络氨酸类)。混凝处理后,芳香类蛋白质如络氨酸类的占比显著提高,絮凝剂聚丙烯酰胺的使用可能是 1 个潜在的关键原因。同时,砂滤出水中Ⅴ区的腐殖质类占比升高,砂滤阶段存在一定的污染问题,在后续过程中需要引起重视并及时排查。在一级 RO 阶段,产水中以蛋白类为主,而浓水中腐殖质类特别是Ⅴ区的腐殖类物质占比最高。同时,二级 RO 过程由于其进水是一级 RO 产水,整体废水以蛋白质类为主(Ⅰ、Ⅱ区),腐殖质类物质含量较低,浓水 RO 与二级 RO 相反,腐殖质类

占比较高。

为避免 FRI 存在的荧光峰重合等问题，采用 PARAFAC 方法对水样 DOM 进行分解，解析出废水中主要存在 3 种类型的有机物（图 7），分别是具有荧光峰 A 峰特征的紫外类富里酸（C1）[34]、酪氨酸蛋白类（C2）[35]和色氨酸蛋白类（C3）[36]。蛋白类有机物是整个锅炉废水处理系统中最关键的污染物，在全流程中含量都较高，其一是因为来自废水，其二是在处理系统如砂滤、RO 处理过程中微生物的滋生而导致的有机物释放。富里酸类有机物属于上述的腐殖质类，在混凝及膜处理过程中都具有较好的去除效果，但也存在一定的膜污染的风险。如图 8 所示，进水中并不存在的 C3 组分在混凝沉淀后出现，可能是药剂投加导致微生物造成的有机物释放，与前述结果一致。因此，对预处理长期稳定运行的监管是实际系统稳定性的重要保障。在膜处理过程中，C3 组分经过一级 RO 后明显去除且 C1 组分占比降低明显，表明 RO 膜对 C3 和 C1 具有较好的去除效果。在二级 RO 中，C1 组分基本完全消失，绝大多数都为 C2 组分。整体而言，经过水处理系统深度处理后，产水主要为络氨酸蛋白类污染物，C1 在浓水中有效富集，整体去除效果较好。

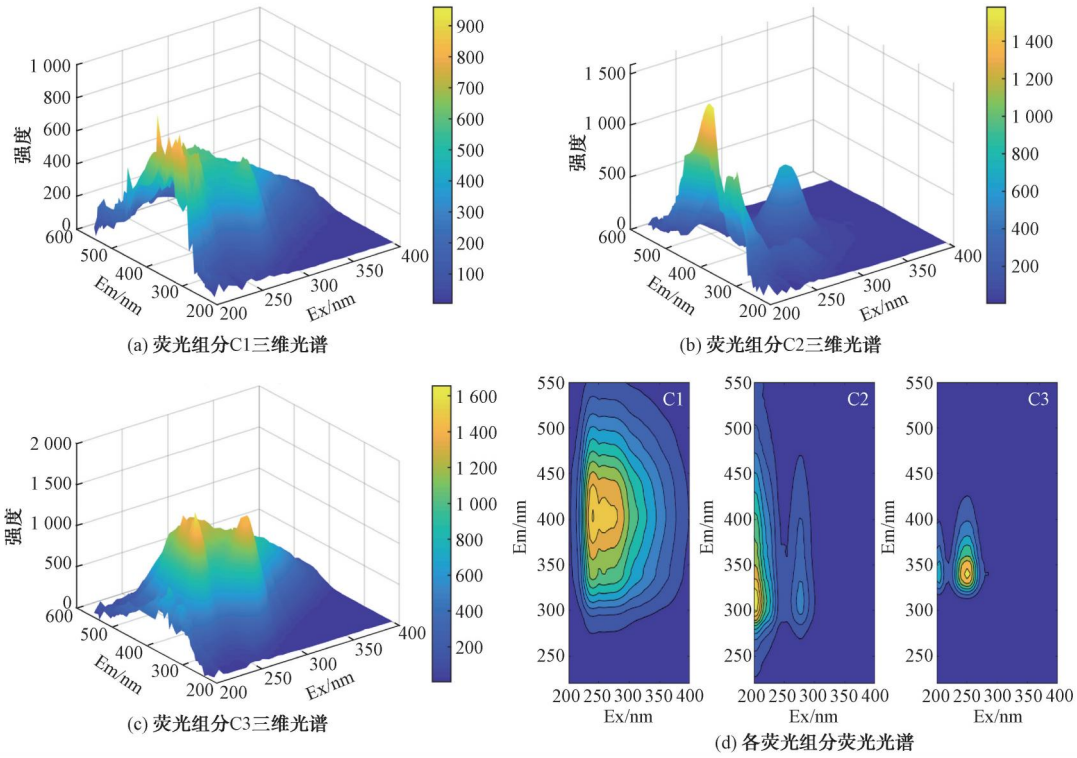


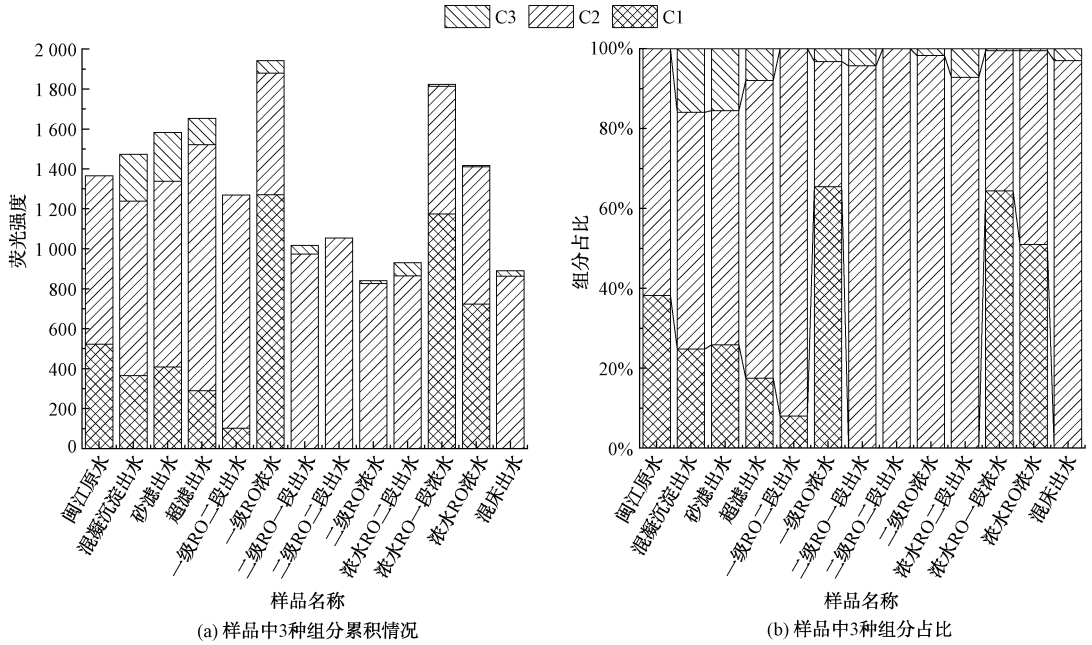
图 7　基于 PARAFAC 锅炉补给水处理过程的关键 DOM 组成

Fig. 7　Key DOM in Boiler Makeup Feedwater Treatment Process Identified by PARAFAC

3　结论与建议

在锅炉补给水深度处理过程中，水样无机离子相对较高，经过预处理和二级 RO 之后，产水水质良好，可以满足回用需求。但是 RO 浓水的 Ca^{2+} 质量浓度较高，存在一定的结垢风险，同时二级 RO 的浓缩倍数和截留率较低，应进一步优化操作参数。水中 DOM 主要为酪氨酸、色氨酸和腐殖质类物质，且预处理不能有效降低 DOM；RO 膜对大分子的腐殖质类物质具有选择性地高截留，但存在一定的膜污染风险。总体来看，经过二级 RO 和混床，大分子腐殖质和蛋白类物质可有效去除，仅有少量小分子蛋白跨膜传质进入产水，浓水 RO 由于浓缩效应，主要是腐殖质类物质和酪氨酸类物质。因此，本文结合系统水质分析表明系统整体运行良好，但也揭示了系统存在一定的风险。为保障系统的长期稳定运行，后期运行过程中可考虑下述优化方案。

（1）混凝和砂滤过程导致了有机物组成的改变，一是混凝剂等药剂的投加，二是砂滤池中微生物的生长，导致其部分有机物含量高于进水。因此，需要进一步关注混凝剂的高效智能化投加，防止出现



(a) 样品中3种组分累积情况　(b) 样品中3种组分占比

图 8　基于 PARAFAC 揭示的 3 种 DOM 组分的组成及占比

Fig. 8　Composition of Three Key DOM in Water Treatment Process by PARAFAC

药剂投加过量的问题;同时对石英砂进行定期的清洗、更换、杀菌等。

(2)膜处理系统具有较好的有机物处理效能,但膜对大分子的腐殖质具有一定选择性,存在一定的有机物污染风险,特别是在浓水 RO 过程。同时,RO 产水中出现明显的蛋白类物质,表明可能出现了微生物污染。因此,需要进一步关注膜污染的特征及机理,强化有机与微生物污染控制。

(3)二级 RO 浓水及浓水 RO 产水中污染物的含量都较低,其有机物组成基本与一级 RO 产水一致。因此,可以考虑将二级 RO 浓水和浓水 RO 产水回流到二级 RO 过程进一步处理,进而降低一级 RO 的处理量,提升能量利用率和水利用效率。

参考文献

[1] 魏源送, 郑利兵, 张春, 等. 热电厂中水回用深度处理技术与国内应用进展[J]. 水资源保护, 2018, 34(6): 1-11, 16.
Wei Y S, Zheng L B, Zhang C, et al. Progress of application and research of advanced treatment technologies for reclaimed water reuse in thermal power generation plant in China[J]. Water Resources Protection, 2018, 34(6): 1-11, 16.

[2] 赵国萍, 王昱辉, 谭玉龙. 热电厂中水回用系统工艺设计及运行[J]. 工业水处理, 2015, 35(9): 100-102.
Zhao G P, Wang Y H, Tan Y L. Design and application of reclaimed water reuse system process in a thermal power plant [J]. Industrial Water Treatment, 2015, 35(9): 100-102.

[3] 费卓越. 葫芦岛市沿海地区地表水评价[J]. 黑龙江水利科技, 2021, 49(9): 195-200.
Fei Z Y. Evaluation of surface water in coastal area of Huludao City[J]. Heilongjiang Science and Technology of Water Conservancy, 2021, 49(9): 195-200.

[4] Mugaishudeen G, Sengottian M, Ravichandran S R, et al. Down flow jet-loop reactor with NF-RO membrane system for the treatment of textile wastewater[J]. Desalination and Water Treatment, 2024, 320: 100763. DOI: 10.1016/j.dwt.2024.100763.

[5] 陈玉强, 杨杰, 陈阳, 等. 再生水全膜法处理工艺在热电厂锅炉补给水中的应用研究[J]. 给水排水, 2022, 48(7): 70-75, 81.
Chen Y Q, Yang J, Chen Y, et al. Application of integrated membrane system of reclaimed water source in boiler makeup water of thermal power plant[J]. Water & Wastewater Engineering, 2022, 48(7): 70-75, 81.

[6] Pasqualin P, Davies P A. Multi-stage nanofiltration for brine concentration: Experimental and modelling study[J]. Desalination, 2023, 566: 116928. DOI: 10.1016/j.desal.2023.116928.

[7] Zheng L B, Yu D W, Wang G, et al. Characteristics and formation mechanism of membrane fouling in a full-scale RO wastewater reclamation process: Membrane autopsy and fouling characterization[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 563: 843-856. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.06.043.

[8] Chen G Q, Wu Y H, Tan Y J, et al. Pretreatment for alleviation

of RO membrane fouling in dyeing wastewater reclamation[J]. Chemosphere, 2022, 292: 133471. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.133471.

[9] Liu J W, Zhao M F, Duan C, et al. Removal characteristics of dissolved organic matter and membrane fouling in ultrafiltration and reverse osmosis membrane combined processes treating the secondary effluent of wastewater treatment plant[J]. Water Science and Technology, 2021, 83(3): 689-700.

[10] 王燕翔, 郑利兵, 钟慧, 等. 煤化工废水高效反渗透工艺运行效果及膜污染特征[J]. 环境工程学报, 2024, 18(1): 101-109.
Wang Y X, Zheng L B, Zhong H, et al. Operating efficiency and membrane fouling characteristics of high efficiency reverse osmosis process in coal chemical wastewater treatment[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2024, 18(1): 101-109.

[11] Palee I, Kaewsimmaporn S, Jutaporn P, et al. Reverse osmosis pretreatment by a fluidized magnetic ion exchange resin for application in a power plant: Pilot-scale and high-rate operations and foulant characterization[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 470: 144320. DOI: 10.1016/j.cej.2023.144320.

[12] Atikul Islam M, Young Jeong J, 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.

[13] Zheng L B, Zhang C, Wang J, et al. Distribution and transformation of dissolved organic matters (DOMs) in membrane distillation for desulfurization wastewater in thermal power plant[J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 46: 102363. DOI: 10.1016/j.jwpe.2021.102363.

[14] 段宁鑫, 郑利兵, 钟慧, 等. 煤化工废水零排放系统反渗透过程的水质变化特征[J]. 环境工程学报, 2024, 18(3): 817-829.
Duan N X, Zheng L B, Zhong H, et al. Water quality transformation during the RO processes in the zero-liquid discharge system for coal chemical wastewater treatment[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2024, 18(3): 817-829.

[15] Mangalgiri K, Cheng Z W, Cervantes S, et al. UV-based advanced oxidation of dissolved organic matter in reverse osmosis concentrate from a potable water reuse facility: A Parallel-Factor (PARAFAC) analysis approach[J]. Water Research, 2021, 204: 117585. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117585.

[16] 孙贤鹏, 赵燕景, 杨永锐, 等. 不同水源特征水库中溶解性有机物的光学特性对比[J]. 净水技术, 2024, 43(5): 61-70.
Sun X P, Zhao Y J, Yang Y R, et al. Comparison of optical characteristics of dissolved organic matter in reservoirs with different water source characteristics[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(5): 61-70.

[17] Mangalgiri K, Cheng Z W, Liu H Z. Development of dissolved organic matter-based indicators to understand the degradation of organic contaminants in reverse osmosis concentrate from potable reuse systems[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 470: 134060. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2024.134060.

[18] 朱大伟, 武道吉, 孙翠珍, 等. 三维荧光光谱(3D-EEM)技术在溶解性有机质(DOM)分析中的应用[J]. 净水技术, 2015, 34(1): 14-17, 28.
Zhu D W, Wu D J, Sun C Z, et al. Application of three-dimensional excitation-emission matrix (3D-EEM) fluorescence spectrum technology in analysis of dissolved organic matter (DOM)[J]. Water Purification Technology, 2015, 34(1): 14-17, 28.

[19] Liu J N, Duan L, Gao Q S, et al. Three-dimensional fluorescence characteristics analysis of DOMs in water treated by the ultrafiltration-reverse osmosis process[J]. Journal of Molecular Liquids, 2024, 398: 124297. DOI: 10.1016/j.molliq.2024.124297.

[20] Feng G Z, Chu H Q, Dong B Z. Characterizing dissolved organic matter fouling of nanofiltration membranes and evaluating effects of naproxen retention[J]. Desalination and Water Treatment, 2015, 56(11): 2835-2847.

[21] 杨垒, 李晓彤, 任勇翔, 等. 基于 EEM-PARAFAC 解析厌氧生物滤池对城市污染河流中 DOM 的转化特性[J]. 环境科学研究, 2022, 35(7): 1615-1624.
Yang L, Li X T, Ren Y X, et al. Analysis of DOM transformation in polluted urban rivers by anaerobic biofilter based on EEM-PARAFAC[J]. Research of Environmental Sciences, 2022, 35(7): 1615-1624.

[22] 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.
Lü J J, Gong W J, Dou Y Y, et al. The distribution of DOM in aeration pretreatment improved soil infiltration system based on FRI and PARAFAC[J]. China Environmental Science, 2019, 39(5): 2039-2047.

[23] 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.
Yao L L, Tu X, Yu H B, et al. Evaluation of dissolved organic matter removal in municipal wastewater based on fluorescence regional integration[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(2): 411-416.

[24] 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. DOI:

10. 1016/j. cej. 2019. 122676.

[25] Gupta A, Barbu A. Parameterized principal component analysis [J]. Pattern Recognition, 2018, 78: 215 - 227. DOI: 10. 1016/j. patcog. 2018. 01. 018.

[26] 刘稜, 方逸川, 孙孝龙. 基于三维荧光光谱-平行因子分析(EEM-PARAFAC)的有机质研究进展[J]. 净水技术, 2022, 41(10): 7-16, 185.
Liu L, Fang Y C, Sun X L. Research progress of organic matter based on three-dimensional fluorescence spectroscopy-parallel factor analysis (EEM-PARAFAC) [J]. Water Purification Technology, 2022, 41(10): 7-16, 185.

[27] 王春晓, 卢毅敏. 闽江流域水质时间序列变化趋势识别及特征分析[J]. 水资源与水工程学报, 2020, 31(4): 63-69.
Wang C X, Lu Y M. Trend recognition and characteristics analysis of water quality indicator time series in Minjiang River Basin[J]. Journal of Water Resources and Water Engineering, 2020, 31(4): 63-69.

[28] 刘纳. 电导法在锅炉水质检测中的应用分析[J]. 山西化工, 2023, 43(7): 35-36, 43.
Liu N. Application analysis of conductivity method in boiler water quality detection[J]. Shanxi Chemical Industry, 2023, 43(7): 35-36, 43.

[29] Pradhan S, Fan L H, Roddick F A, et al. Impact of salinity on organic matter and nitrogen removal from a municipal wastewater RO concentrate using biologically activated carbon coupled with UV/H_2O_2[J]. Water Research, 2016, 94: 103 - 110. DOI: 10. 1016/j. watres. 2016. 02. 046.

[30] Zheng L B, Zhong H, Wang Y X, et al. Mixed scaling patterns and mechanisms of high-pressure nanofiltration in hypersaline wastewater desalination [J]. Water Research, 2024, 250: 121023. DOI: 10. 1016/j. watres. 2023. 121023.

[31] 陈文, 刘明蕊, 杨钰舒, 等. 异龙湖水体溶解性有机质光谱特征及来源解析[J]. 环境污染与防治, 2026, 48(2): 87-95.
Chen W, Liu M R, Yang Y S, et al. Spectral characteristics and source analysis of DOM in Yilong Lake [J]. Environmental Pollution and Control, 2026, 48(2): 87-95.

[32] 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.
Tayier P, Xu D Y, Wang J G, et al. Study on the characteristics and the effects of dissolved organic matters in reverse osmosis system treating cooling water blowdown [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2023, 43(4): 327-338.

[33] Makehelwala M, Wei Y S, Weragoda S K, et al. Characterization of dissolved organic carbon in shallow groundwater of chronic kidney disease affected regions in Sri Lanka[J]. Science of the Total Environment, 2019, 660: 865-875. DOI: 10. 1016/j. scitotenv. 2018. 12. 435.

[34] D'Andrilli J, Mcconnell J R. Polar ice core organic matter signatures reveal past atmospheric carbon composition and spatial trends across ancient and modern timescales [J]. Journal of Glaciology, 2021, 67(266): 1028-1042.

[35] Gonçalves-Araujo R, Stedmon C A, Heim B, et al. From fresh to marine waters: Characterization and fate of dissolved organic matter in the Lena River Delta Region, Siberia[J]. Frontiers in Marine Science, 2015, 2: 108. DOI: 10. 3389/fmars. 2015. 00108.

[36] Wünsch U J, Murphy K R, Stedmon C A. Fluorescence quantum yields of natural organic matter and organic compounds: Implications for the fluorescence-based interpretation of organic matter composition[J]. Frontiers in Marine Science, 2015, 2: 98. DOI: 10. 3389/fmars. 2016. 00009.