



文章栏目：相关研究

DOI 10.12030/j.cjee.202011036

中图分类号 X703

文献标识码 A

李丹怡, 王许诺, 王增焕, 等. 电絮凝耦合陶瓷膜滤处理屋面雨水回用于养殖用水[J]. 环境工程学报, 2021, 15(5): 1810-1820.

LI Danyi, WANG Xunuo, WANG Zenghuan, et al. Treatment of roofing rainwater using electro-flocculation coupled with ceramic membrane ultrafiltration process for aquaculture water reuse[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(5): 1810-1820.

电絮凝耦合陶瓷膜滤处理屋面雨水回用于养殖用水

李丹怡, 王许诺*, 王增焕, 黄珂

中国水产科学研究院南海水产研究所, 广东省渔业生态环境重点实验室, 广州 510220

第一作者: 李丹怡(1994—), 女, 硕士, 研究实习员。研究方向: 水体污染控制。E-mail: lidy27@mail2.sysu.edu.cn

*通信作者: 王许诺(1983—), 女, 硕士, 助理研究员。研究方向: 渔业环境监测与风险评估。E-mail: sanqianli-1983@163.com

摘要 为了应对水产品养殖业迅速发展对水资源需求的危机, 开发了电絮凝耦合陶瓷膜滤的短流程工艺处理屋面雨水, 旨在回用于养殖用水。首先以模拟雨水作为处理对象优化耦合工艺的运行条件, 再基于优化的工艺条件, 以实际雨水为处理对象进行净水效能和膜污染特性的考察。结果表明: 耦合工艺对于屋面雨水的颗粒物、溶解性有机物(DOM)、总磷、重金属和微生物均具有较好的去除效能, 同时处理出水达到养殖用水《无公害食品: 淡水养殖用水水质》(NY 5051-2001)的水质要求(大肠菌群未检出, $Zn < 4.61 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Cu} < 4.31 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); 随着电流密度增大($2.63 \times 10^{-3} \sim 7.89 \times 10^{-3} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$), 电絮凝可提升膜滤前进水絮体粒径($39 \sim 103 \mu\text{m}$), 陶瓷膜污染程度逐渐减缓; 此外, 在多周期运行过程中, 电絮凝可使不可逆性膜污染的程度逐渐减弱。以上研究结果可为屋面雨水回用于养殖用水提供技术参考。

关键词 电絮凝; 陶瓷膜; 屋面雨水; 养殖用水; 膜污染

水产品需求增加导致养殖用水增加, 这与水资源短缺的矛盾日益凸显^[1]。雨水再生与回用是解决此矛盾的有效途径之一。其中, 屋面雨水由于水质较好、量大且易集蓄, 具有一定的开发利用潜力^[2]。更大的屋面区域可收集到更多的优质屋面雨水资源^[3], 比如工厂化水产养殖模式、“渔光互补”光伏发电新能源项目以及养殖区附近的大型建筑等均具有巨大的屋面区域, 有助于屋面雨水汇集储存。雨水集蓄可以为养殖水循环系统(RAS)提供新的水源, 并且能够在新的生产周期内满足水生动物的生长需求。GALLEGO-ALARCON等^[4]采用生物滤池联合砂滤法对收集的雨水进行处理回用, 提高了鳟鱼的长度/体质量比率及降低其死亡率。此外, 其他学者^[5]也利用蓄水池中的雨水进行鲤鱼养殖, 进一步证实了雨水收集回用于渔业养殖用水的可行性。因此, 将屋面雨水进行集蓄处理后回用于养殖用水, 是缓解养殖用水危机的一种有效途径^[6]。

收稿日期: 2020-11-07; 录用日期: 2021-03-04

基金项目: 广东省渔业生态环境重点实验室开放基金资助项目(FEEL-2017-14); 广东省现代农业产业技术体系创新团队建设专项资金(2021KJ151)

目前,屋面雨水的污染主要源于干/湿沉降、屋面材料的冲刷溶解析出或化学反应、农业秸秆燃烧和汽车排放尾气等^[6]。现阶段关于雨水处理的技术主要有混凝、沉淀等,但传统的雨水处理方法具有能耗高、不易操作和占地面积较大等缺点^[6-7]。因此,如何开发一种集约高效的雨水处理工艺至关重要。有研究^[1]表明,现有关于养殖用水前处理方法主要包括沉淀过滤、混凝/絮凝、杀菌消毒和生物降解等,但单一传统的养殖用水处理技术存在除污效能低、化学残留物对水生生物具有毒害作用及处理成本高等问题^[8]。因此,为了提高屋面雨水利用效率和促进养殖业绿色生态发展,亟需开发一种新的处理屋面雨水回用于养殖尾水的短流程耦合工艺。

近年来,膜技术凭借占地面积小、运行管理方便和出水水质良好等优点获得了迅速发展。其中陶瓷膜具有机械强度高、耐酸碱、抗氧化和使用寿命长等优异性能,已逐渐应用于水处理领域^[9]。然而,膜污染是阻碍膜技术推广的主要瓶颈^[10]。膜前预处理(包括氧化、混凝、吸附等)可有效缓解膜污染^[11]。近年来,以电絮凝预处理耦合陶瓷膜构建短流程工艺,能够实现高效净水功能,同时还可以节省占地面积。具体来说,在电絮凝处理污水过程中,牺牲阳极会释放大量具有絮凝特性的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 或 Al^{3+} 等,这些离子会与阴极产生的 OH^- 接触,从而吸附凝聚水中污染物,之后形成的较大絮体可被陶瓷膜截留^[12-13]。此外,电絮凝的应用还可以结合太阳能优势,将太阳能转化为电能,进而提升电絮凝应用的便捷性,降低成本。因此,将电絮凝技术和陶瓷膜滤法联用,对于提高屋面雨水的处理效能和保障养殖用水的卫生安全性具有重要意义。然而,现有关于电絮凝预处理耦合陶瓷膜工艺处理屋面雨水回用于养殖用水的研究较少。

基于此,本研究构建了电絮凝耦合陶瓷膜滤处理屋面雨水的一体化系统,其中电絮凝应用于屋面雨水的预处理,继而采用陶瓷膜进行高效的固液分离,将陶瓷膜出水作为养殖用水,以期短流程工艺处理屋面雨水回用于养殖用水提供参考。

1 材料与方法

1.1 原水水质

处理对象为实际屋面雨水和模拟屋面雨水,具体水质指标见表1。屋面雨水的水质特征主要取决于所处环境条件^[14],其污染物来源于降水(湿沉降)、大气沉降(干沉降)和屋面材料溶解析出的物质^[6]。尽管屋顶表面比停车场、人行道和不透水层相对更干净,但屋面雨水可能含有大量重金属和营养物质^[15],且微生物种群会由于所处位置不同而呈现巨大差异^[6]。

表1 模拟屋面雨水和实际屋面雨水水质
Table 1 Characteristics of synthetic and actual roofing rainwater

样品	温度/ $^{\circ}\text{C}$	pH	浊度/ NTU	电导率/ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	高锰酸盐 指数/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	UV_{254} / cm^{-1}	大肠菌群/ ($\text{个}\cdot\text{L}^{-1}$)	Zn/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Cu/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
模拟雨水	27.0~30.5	7.4~7.8	3.5	572~886	3.25~3.30	0.040~0.041	—	116.53	270.61
实际雨水	27.0~30.5	7.5	5.8	150	4.00	0.037	6.4×10^6	45.28	12.21

1.2 实验设计

1) 处理模拟雨水优化工艺参数实验。以模拟雨水为处理对象,改变电解时长(0~120 s)和电流密度(2.63×10^{-3} ~ 7.69×10^{-3} $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$),测定不同工艺出水阶段(原水、电絮凝以及膜滤出水)的浊度、 UV_{254} 和高锰酸盐指数,重金属离子含量,絮体粒径分布和膜出水通量变化情况。

2) 处理实际雨水实验。在优化工艺条件下,以实际雨水为处理对象,测定不同工艺出水阶段(原水、电絮凝以及膜滤出水)的浊度、 UV_{254} 、高锰酸盐指数和三维荧光光谱(EEMs),氨氮、总磷、重金属离子含量、细菌总数和大肠菌群数;同时,每个周期运行结束后采用水冲洗及海绵擦

洗的方法去除陶瓷膜表面滤饼层, 重复运行4个周期测定膜出水通量和不可逆阻力(R_{ir})的变化情况。

1.3 实验装置

电絮凝反应器由2个电极和500 mL烧杯组成, 其中电极均为纯铁棒($\Phi=1.75$ cm), 其长度为10.5 cm, 将2根铁棒插入溶液中, 且间隔2 cm。首先快速搅拌1 min($G=495$ s⁻¹), 电极的电解时长见1.2部分, 然后进行15 min的慢速搅拌絮凝处理($G=32$ s⁻¹)。原水经电絮凝处理后进入陶瓷膜超滤单元进行固液分离。圆片平板陶瓷膜(TAMI Industries, France)的有效过滤面积为 1.38×10^{-3} m², 且膜片的相对截留分子质量为50 kDa, 其支持层和过滤层的材料分别为TiO₂和ZrO₂/TiO₂混合物。超滤采用死端膜过滤方式, 主要过滤单元为120 mL超滤杯, 过滤系统压力控制为40 kPa。通过电子天平和电脑连接可以获得自动化记录数据, 从而测量滤液流量变化情况, 进而根据膜面积计算通量。整个实验过程在25 °C恒温下进行。耦合工艺实验装置如图1所示。

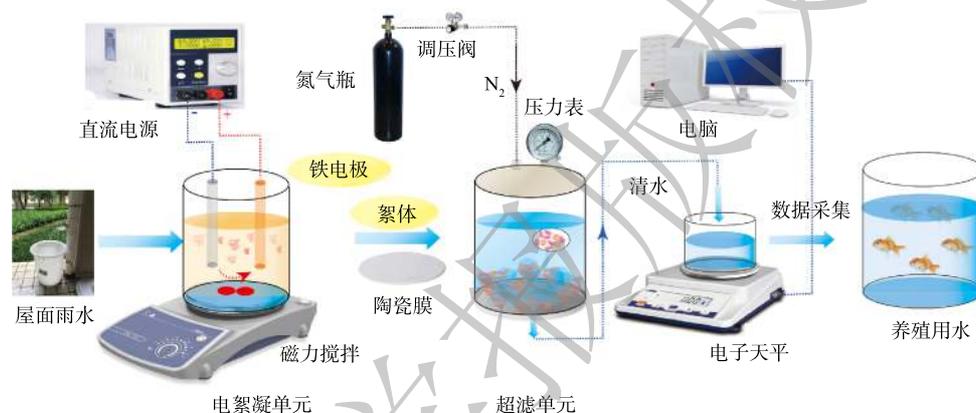


图1 电絮凝耦合陶瓷膜超滤系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the electro-flocculation coupled with ceramic membrane ultrafiltration system

1.4 分析方法

采用电感耦合等离子体质谱仪(7700, Agilent, USA)对水样中重金属含量进行检测; 使用浊度计(2100P, Hach, USA)测定浊度; pH的测定采用pH计(ST3100, Ohaus, China); 利用酸性高锰酸钾滴定法测定高锰酸盐指数, NH₃-N采用纳氏试剂分光光度法测定, TP采用钼锑抗分光光度法测定, 其中NH₃-N和UV₂₅₄通过紫外分光光度计来检测; 使用激光衍射粒度仪(LSPA, Malvern Instruments Ltd, UK)在25 °C下测量絮体粒径分布; 通过荧光光谱仪(FS5, Edinburgh, UK)获取雨水的荧光光谱, 石英比色皿尺寸为1 cm, 激发波长为220~450 nm, 间隔为5 nm, 发射波长为250~550 nm, 间隔为5 nm, 以超纯水作为空白对照以扣除样品大部分的拉曼散射峰, 每个样品经0.45 μm滤膜过滤后进行测量; 利用涂布平板法计算测定细菌总数; 采用选择性琼脂(CM1046)在37 °C下对大肠菌群进行培养, 培养时长为24 h, 其中紫色菌落代表大肠菌群, 而红色/粉色菌落被认为是其他菌群。

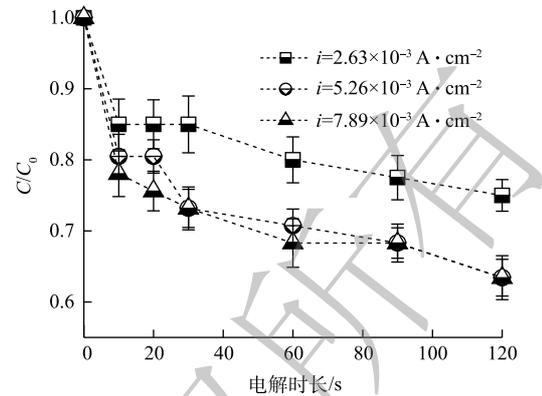
2 结果与讨论

2.1 耦合工艺对模拟雨水去除效能的研究

1) 电解时长对模拟雨水的UV₂₅₄去除效能的影响。UV₂₅₄可用于表征有机物的芳香特性^[16]。在不同电解时长条件下, 电絮凝对模拟雨水UV₂₅₄的去除效能见图2。如图2所示, 当电流密度(i)为 2.63×10^{-3} A·cm⁻²时, 随着电解时长的延长, 雨水UV₂₅₄逐渐降低, 但电解10 s后趋向稳定; 当增大电流密度时, 电絮凝对UV₂₅₄的去除效能呈现相似的趋势, 且会随着电流密度的增大而增强, 但增强幅度不大。电解时长与整个电絮凝过程中Fe²⁺的产生量有关^[12], 综合考虑电絮凝对雨水中有机物的去除效能和后续可能对陶瓷膜过滤中膜污染的缓解作用^[13], 在后续实验中选取电絮凝处理工艺

的最佳电解时长为 60 s。

2) 耦合工艺对模拟雨水常规指标的去除效能。屋面雨水中颗粒物主要来源于农业秸秆燃烧和汽车排放尾气等，而溶解性有机物 (DOM) 来源于雨水中化学物质和屋面材料的化学反应等^[12]，这类成分对后续养殖用水水质存在一定的影响^[6]。图 3 为耦合工艺对模拟雨水的浊度、高锰酸盐指数及 UV₂₅₄ 的去情况。如图 3(a) 所示，模拟雨水经过耦合工艺处理后，其浊度由 12.5~15.2 NTU 降低到 0.12~0.18 NTU，去除率达到 98.75%~99.08%。因此，电絮凝耦合陶瓷膜工艺对于模拟雨水中颗粒物具有显著的处理效果。同时，如图 3(b) 所示，当电流密度增大时，耦合工艺对模拟雨水高锰酸盐指数的去除率逐渐增加 (12.73%~53.03%)，尤其当电流密度为 $7.89 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时，耦合工艺出水高锰酸盐指数由 $3.30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低到 $1.55 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。此外，由图 3(c) 可以看出，耦合工艺可以较好地除去模拟雨水中的芳香性有机物，UV₂₅₄ 由 $0.040 \sim 0.041 \text{ cm}^{-1}$ 降低到 $0.024 \sim 0.025 \text{ cm}^{-1}$ ，去除率达到 37.5%~41.5%。可见，在较宽的电流密度范围 ($2.63 \times 10^{-3} \sim 7.89 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) 内，耦合工艺对有机物有一定的去除效能。前期研究^[12]表明，电絮凝过程可以通过混凝作用去除部分有机物，且形成的絮体对陶瓷膜过滤通量产生严重影响。



注: C/C_0 即不同电解时长下 UV₂₅₄ 与初始 UV₂₅₄ 的比值。

图 2 不同电解时长下电絮凝对模拟雨水 UV₂₅₄ 的去除效能

Fig. 2 UV₂₅₄ removal efficiency from synthetic roofing rainwater by electro-flocculation at varied electrolytic durations

Fig. 2 UV₂₅₄ removal efficiency from synthetic roofing rainwater by electro-flocculation at varied electrolytic durations

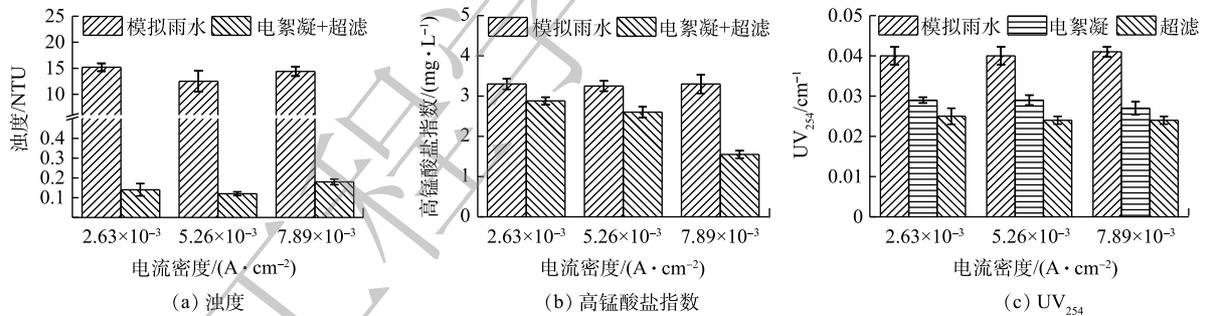


图 3 不同电流密度下耦合工艺对模拟雨水中常规指标的去除效能

Fig. 3 Conventional index removal efficiency from synthetic roofing rainwater by electro-flocculation at varied electrolytic durations

3) 电流密度对絮体粒径和陶瓷膜滤特性的影响。由图 4(a) 可见，在原水直接超滤过程中，出水的标准化通量 (J/J_0) 降低至 0.58，而电絮凝预处理后陶瓷膜出水的 J/J_0 明显提升至 0.89。正如我们所预测，如图 4(b) 所示，在较大电流密度 ($7.89 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) 的情况下，滤液的 J/J_0 由 1.0 降低至 0.75，高于较小电流密度 ($2.63 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $5.26 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) 运行结束时的情况 ($J/J_0 = 0.69, 0.71$)。根据 DASHTBAN 等^[17]的研究结果，溶液中的颗粒物会对陶瓷膜的滤饼层产生影响，进而影响陶瓷膜滤特性。此外，由图 5 可以看出，随着电流密度的增加，絮体粒径呈现增大的趋势 ($39 \sim 103 \mu\text{m}$)，且絮体最大粒径分别为 425.89、483.88 和 $549.77 \mu\text{m}$ 。有研究^[17]表明，电絮凝过程产生的较大粒径的絮体会增强陶瓷膜过滤特性。当电流密度较小时，电絮凝对于污染物的脱稳、凝聚作用较弱，从而导致生成的絮体粒径较小，不利于形成疏松的滤饼层，同时污染物容易堵塞膜孔^[18]。可见，耦合工艺中电絮凝预处理雨水在一定程度上可以缓解膜污染，同时提升膜通量，但随着电流密度

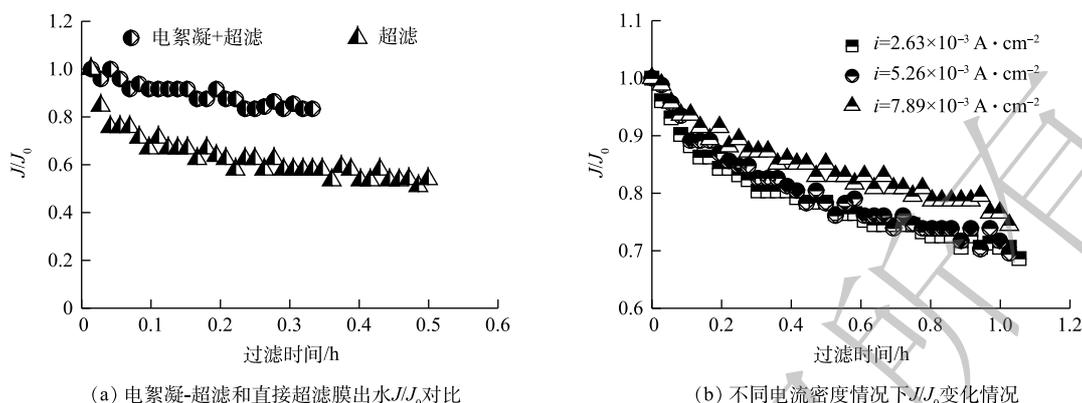


图4 陶瓷膜标准化通量

Fig. 4 Normalized flux of ceramic membrane

的减小,膜污染程度加重。

2.2 耦合工艺对实际雨水去除效能

1) 耦合工艺对实际雨水常规指标的去除效能。基于耦合工艺处理模拟雨水的研究结果,发现即使电流密度为 $2.63 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $5.26 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,耦合工艺的除污效能相差不显著,但当电流密度为 $5.26 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,模拟雨水的高锰酸盐指数, UV_{254} 和絮体粒径都比低电流密度 ($2.63 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) 的更高。此外, GONZALEZ-OLMOS 等^[19] 的研究表明,较高的电流密度有助于提高污染物的去除性能和降低膜污染。因此,综合考虑耦合工艺的处理效能和节省能耗,当以实际雨水为处理对象时,固定电流密度为 $5.26 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 考察耦合工艺处理实际雨水的适用性。

耦合工艺对实际雨水的浊度、 UV_{254} 、高锰酸盐指数、氨氮、总磷和加标总磷的去除情况见图6。如图6(a)~(c)所示,实际雨水经处理后,其浊度由 12.5 NTU 降低到 0.19 NTU,高锰酸盐指数和 UV_{254} 分别由 $4.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 0.037 cm^{-1} 降低到 $2.88 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 0.025 cm^{-1} 。可见,耦合工艺对实际雨水以上3项常规指标的去除效能良好。此外,由图6(e)可以看出,实际雨水中的总磷含量由 $0.043 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低至 $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。为进一步验证耦合工艺的除磷性能,向实际雨水中添加总磷标准溶液以提高雨水中总磷的含量。由图6(f)可知,加标总磷含量由 $0.37 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低至 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,总磷的去除率为 98.38%。因此,高总磷去除率充分反映了耦合工艺对总磷具有显著的去除效果。电絮凝过程释放的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 会与溶液中 OH^- 结合生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,继而通过吸附混凝作用除去雨水中的溶解态含磷物质^[12]。即使耦合工艺对氨氮没有明显的去除作用(图6(d)),但较低的含氮量不会影响养殖用水水质要求。

2) 耦合工艺中实际雨水三维荧光光谱(EEMs)的变化。DOM是雨水处理中重要的去除对象,而三维荧光光谱能够直观反映DOM化学特性的变化情况^[20]。实际雨水以及各处理单元出水的三维荧光光谱见图7。由图7可见,实际雨水中主要含有类色氨酸荧光峰($\text{Ex}/\text{Em}=220\sim 235 \text{ nm}/340\sim 360 \text{ nm}$),即雨水的有机物构成主要是类色氨酸^[21]。此外,由图7(a)~(c)可以看出,随着耦合工艺处理流程的进行,雨水的EEMs特征发生变化,其中类色氨酸组分荧光强度逐渐降低,峰值由 7 260 降低至

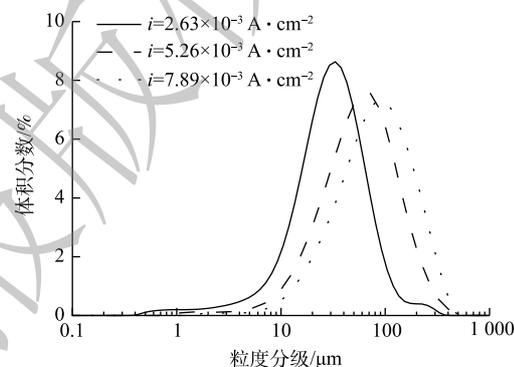


图5 不同电流密度情况下絮体粒径分布

Fig. 5 Particle size distribution of floc at varied current density

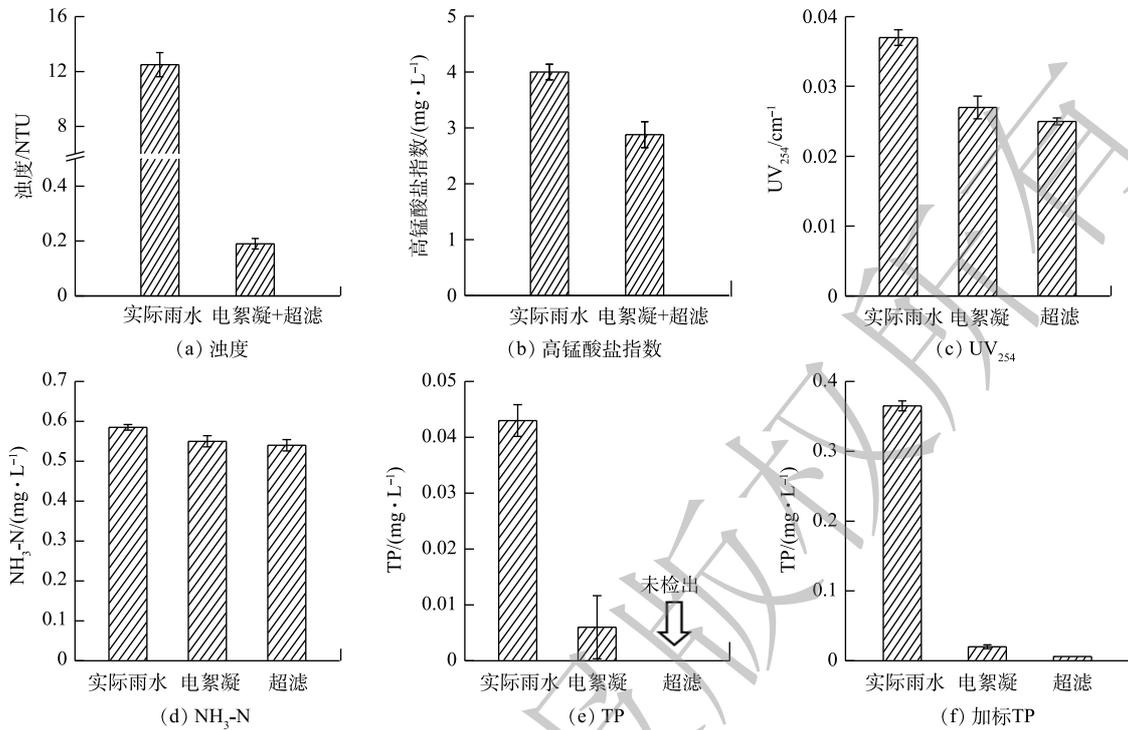


图 6 耦合工艺对实际雨水中常规指标的去除效能

Fig. 6 Conventional index removal efficiency from actual roofing rainwater by electro-flocculation at varied electrolytic durations

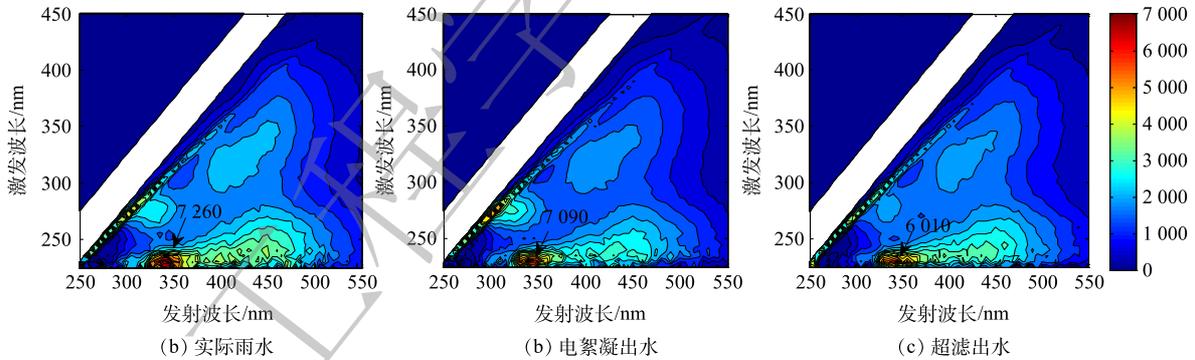


图 7 EEMs 图谱

Fig. 7 EEMs spectra

6 010。这说明耦合工艺能够在一定程度上除去实际雨水中的类蛋白质有机物，从而为实际雨水回用于养殖用水提供保障。

3) 电流密度对耦合工艺处理实际雨水微生物指标的影响。将屋面雨水收集处理回用于养殖用水时，微生物指标是必须考虑的。因为《无公害食品：淡水养殖用水水质》(NY 5051-2001) 对大肠菌群有严格的要求。如图 8 所示，实际雨水中细菌总数和大肠菌群数分别为 8.55×10^7 个·L⁻¹ 和 6.4×10^6 个·L⁻¹，大肠菌群数已超过《无公害食品：淡水养殖用水水质》(NY 5051-2001) 的标准值。实际雨水经过耦合工艺处理后，出水中大肠菌群和其他细菌均未检出，极大地提高了养殖用水的生物安全性。需要指出的是，收集和储存雨水中的微生物种群会由于来源不同而呈现实质性差异，这主要取决于气候条件(风速、风向和降雨特征)、初期雨水以及可能接触到收集表面的野生动物种类(鸟、猫或狐狸)等。众所周知，鸟类是致病菌的主要来源，而其他来源包括干沉降(足够

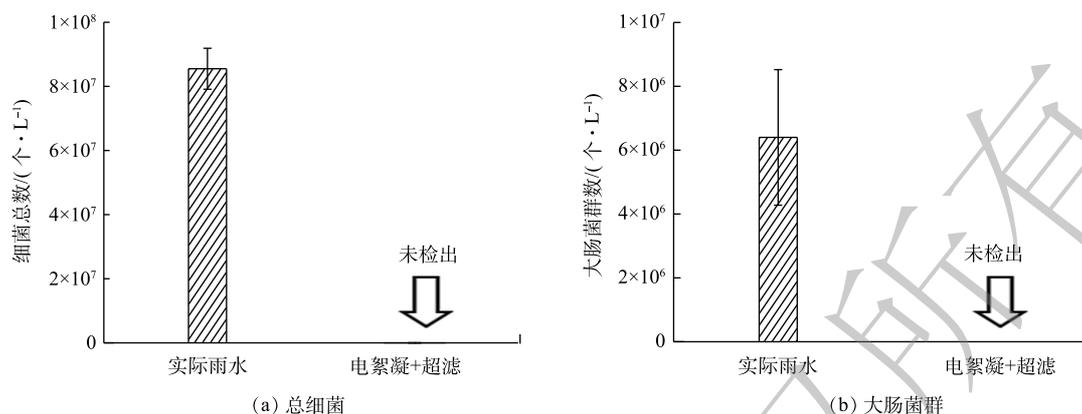


图8 耦合工艺对实际雨水中微生物的去除效能

Fig. 8 Microorganism removal efficiency from actual roofing rainwater by coupling process

大的颗粒可以携带微生物)以及湿沉降。大部分研究^[6]表明,由于屋顶表面沉积的动物粪便逐渐增加,长时间的干旱天气将导致屋面雨水中微生物丰度逐渐升高。GHERNAOUT等^[22]指出,电絮凝产生的铁盐可以形成絮体,与细菌共沉淀后能够被膜滤除去,这与本研究结果一致。

4) 不同运行周期膜通量恢复实验。不同运行周期陶瓷膜通量变化情况如图9(a)所示。在第1个运行周期内,运行1 h后膜通量由 $79.26 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 降低到 $53.87 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$,污染后的膜经物理清洗后其通量恢复至 $67.94 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$,有较明显的恢复效果。在第2个运行周期内,膜通量由 $67.94 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 降低到 $48 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$,且膜通量衰减速率有所减缓。此外,第3、4个运行周期中的膜通量变化情况呈现类似趋势。由图9(a)可以直观地看到,物理清洗能够有效除去陶瓷膜表面滤饼层,既有利于恢复膜通量,也在一定程度上缓解了膜污染。这可能与陶瓷膜对有机物的截留有关(图7),即实际雨水经陶瓷膜过滤后,其类色氨酸组分的峰值下降。此外,在第1、2和3个运行周期中,不可逆阻力分别为 3.37×10^{11} 、 1.68×10^{11} 和 $1.67 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ (图9(b)),即在长期运行过程中,电絮凝预处理工艺可导致不可逆阻力逐渐下降。类似现象在此种工艺用于地表水的研究^[12-13]中也有报道。

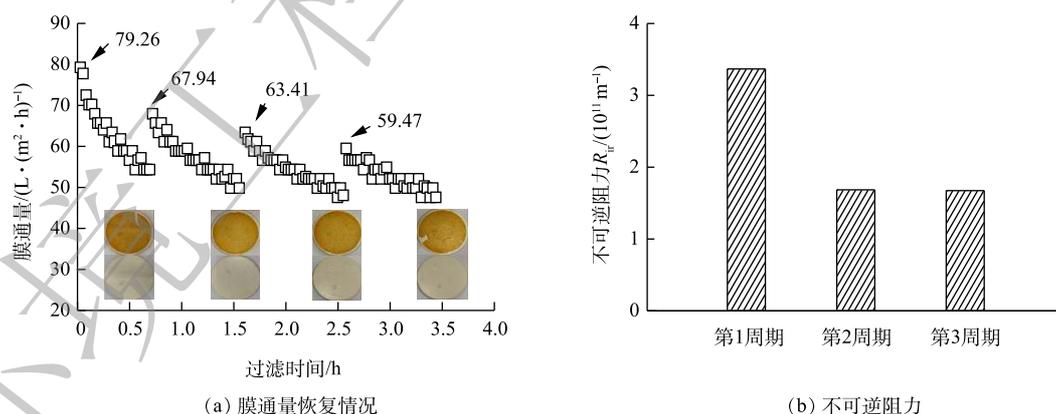


图9 不同运行周期膜通量恢复情况和不可逆阻力

Fig. 9 Membrane flux performance and irreversible resistance at varied operation cycles

2.3 耦合工艺对重金属的去除效能

屋面雨水中的重金属来源于初级沉降对屋顶表面积累的颗粒物和析出材料的冲刷^[6],这些重金属对于屋面雨水回用于养殖水水质具有一定影响,因此,除去屋面雨水中的重金属非常重要。耦合工艺对Zn和Cu的去除效能如图10所示。

如图 10(a)~(b) 所示, 在较大电流密度 ($7.89 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^2$) 条件下, Zn 和 Cu 的含量分别由 $116.53 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $270.61 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低至 $5.30 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $3.46 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 去除率分别为 95.5% 和 98.7%。由此可见, 耦合工艺对重金属的去除效能极其显著, 且耦合工艺对重金属的去除效能随着电流密度的增大而增强。根据电絮凝的机理可知, 通过电流触发阳极铁棒溶解能够原位生成铁盐混凝剂, 同时在阴极附近形成羟基离子。在铁盐混凝剂的作用下, 重金属会发生絮凝沉淀作用^[23], 进而可以被陶瓷膜截留去除。此外, 大量的氢氧化物会与锌和铜等共沉淀, 形成铁氧化物^[24]。

基于上述研究结果, 选取电流密度为 $5.26 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^2$ 对实际雨水进行处理, 以考察超滤过程不同运行周期对重金属去除效能的影响。由图 10(c)~(d) 可以看出, 随着超滤过程运行周期的延长, 出水中 Zn 和 Cu 含量逐渐降低, 其含量分别由 $45.27 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $12.21 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低至 $4.61 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $4.31 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。需要指出的是, 雨水中锌和铜主要来源于炼油排放、石化生产以及森林产品生产等^[6]。可见, 耦合工艺能够有效去除屋面雨水中可能存在的重金属, 从而使出水水质符合《无公害食品: 淡水养殖用水水质》(NY 5051-2001) 的标准, 进而提高养殖用水的安全性。

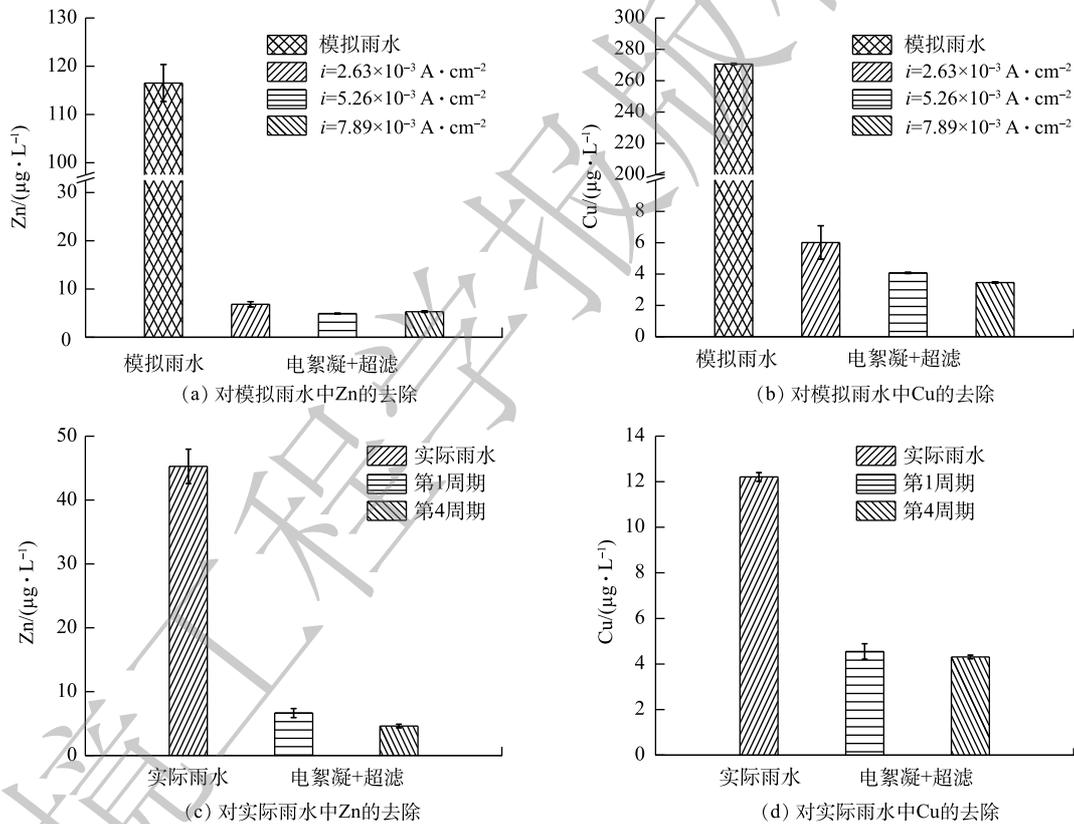


图 10 耦合工艺对模拟雨水及实际雨水中重金属的去除效能

Fig. 10 Heavy metal removal efficiency from synthetic roofing rainwater and actual roofing rainwater by coupling process

2.4 机理和应用

本短程工艺利用电絮凝过程产生的铁盐与屋面雨水中颗粒物、有机物和微生物发生混凝作用, 同时与总磷, 重金属 (锌和铜) 发生共沉淀作用, 进而形成较大絮体, 从而被陶瓷膜截留去除, 使工艺出水达到养殖用水的要求。该耦合工艺的应用构想如图 11 所示。具体过程为: 采用储水池将屋面雨水收集, 之后以储水池与絮凝池之间的液面差作为驱动力, 利用重力流入电絮凝池进行混凝处理, 继而混凝出水靠重力流入陶瓷膜池, 最后利用陶瓷膜的高通量特性使处理后出水经抽吸泵或重力过滤直接进入养殖池中。由于雨水收集池、电絮凝池及陶瓷膜池等的规模和构型

均可根据建筑和养殖池的实际尺寸进行设计,即以该耦合工艺为基础设计的屋面雨水回用设备的设置和安装具有很高灵活性,为该耦合工艺的推广应用提供了可行性。

综上所述,电絮凝预处理能够强化陶瓷膜滤,从而净化出水水质和延缓膜污染,而联合陶瓷膜滤可以高效分离絮体。构建屋面雨水回用于养殖用水的高效水处理系统,既可缓解养殖用水紧缺的危机,也能提高城市屋面雨水的利用效率,进而响应了中国政府关于海绵城市的政策倡议^[6]。此外,电絮凝技术对海水养殖尾水中主要污染物(藻类、抗生素、磷酸盐等)均具有显著的去除能力,且不受高盐度的影响^[25],能够替代传统的微生物处理法而稳定高效地处理海水养殖尾水,因此,电絮凝耦合陶瓷膜滤技术在海水养殖中的应用前景可期。

3 结论

1) 电絮凝耦合陶瓷膜滤短流程工艺在通电时长 60 s 条件下,对于屋面雨水的浊度、高锰酸盐指数、UV₂₅₄、总磷和细菌总数均有明显去除效能,甚至能保证出水中大肠菌群未检出,完全符合《无公害食品:淡水养殖用水水质》(NY 5051-2001)水质要求。

2) 耦合工艺在处理屋面雨水的重金属方面具有突出效能,出水中锌和铜的含量均较低 ($Zn < 4.61 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Cu} < 4.31 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),已满足养殖用水水质要求。

3) 随着电流密度增大 ($2.63 \times 10^{-3} \sim 7.89 \times 10^{-3} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$),电絮凝出水絮体粒径逐渐增加 (39~103 μm),且陶瓷膜污染程度逐渐减缓。此外,在多周期运行过程中,电絮凝预处理工艺可以降低不可逆性膜污染的程度。

参考文献

- [1] LIU W C, DU X Z, TAN H X, et al. Performance of a recirculating aquaculture system using biofloc biofilters with convertible water-treatment efficiencies[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 754: 141918.
- [2] DU X, XU J J, MO Z Y, et al. The performance of gravity-driven membrane (GDM) filtration for roofing rainwater reuse: Implications of roofing rainwater energy and rainwater purification[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 697: 134181-134187.
- [3] ZHANG F, DONG Z, WANG B. Study on first flush effect of rainwater runoff from building roofs[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2011, 33(6): 32-35.
- [4] GALLEGO-ALARCON I, FONSECA C R, GARCIA-PULIDO D, et al. Proposal and assessment of an aquaculture recirculation system for trout fed with harvested rainwater[J]. *Aquacultural Engineering*, 2019, 87: 102021.
- [5] MOHANTY R K. Density-dependent growth performance of Indian major carps in rainwater reservoirs[J]. *Journal of Applied Ichthyology*, 2004, 20(2): 123-127.
- [6] CAMPISANO A, BUTLER D, WARD S, et al. Urban rainwater harvesting systems: Research, implementation and future

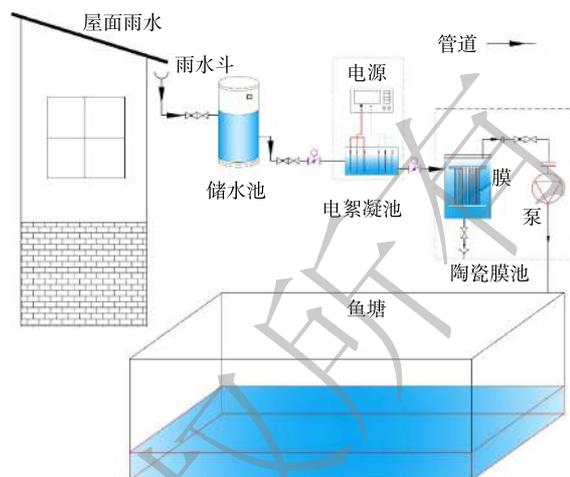


图 11 电絮凝耦合陶瓷膜工艺处理屋面雨水用于养殖用水系统构想图

Fig. 11 Schematic diagram depicting roofing rainwater treatment system using electro-flocculation coupled with ceramic membrane ultrafiltration process for aquaculture water reuse

- perspectives[J]. *Water Research*, 2017, 115: 195-209.
- [7] ECKART K, MCPHEE Z, BOLISSETTI T. Performance and implementation of low impact development: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 607-608: 413-432.
- [8] GAO F, LI C, YANG Z H, et al. Continuous microalgae cultivation in aquaculture wastewater by a membrane photobioreactor for biomass production and nutrients removal[J]. *Ecological Engineering*, 2016, 92: 55-61.
- [9] LI C, SUN W J, LU Z D, et al. Ceramic nanocomposite membranes and membrane fouling: A review[J]. *Water Research*, 2020, 175: 115674.
- [10] KRZEMINSKI P, LEVERETTE L, MALAMIS S, et al. Membrane bioreactors: A review on recent developments in energy reduction, fouling control, novel configurations, LCA and market prospects[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 527: 207-227.
- [11] WANG S X, TIAN J T, WANG Z H, et al. Integrated process for membrane fouling mitigation and organic pollutants removal using copper oxide modified ceramic hollow fiber membrane with in-situ peroxymonosulfate activation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 396: 125289.
- [12] DU X, ZHANG K M, XIE B H, et al. Peroxymonosulfate-assisted electro-oxidation/coagulation coupled with ceramic membrane for manganese and phosphorus removal in surface water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 365: 334-343.
- [13] DU X, YANG W P, ZHAO J, et al. Peroxymonosulfate-assisted electrolytic oxidation/coagulation combined with ceramic ultrafiltration for surface water treatment: Membrane fouling and sulfamethazine degradation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 235: 779-788.
- [14] LEE J Y, YANG J S, HAN M, et al. Comparison of the microbiological and chemical characterization of harvested rainwater and reservoir water as alternative water resources[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(4): 896-905.
- [15] HAMDAN, SAMI M. A literature based study of stormwater harvesting as a new water resource[J]. *Water Science & Technology*, 2009, 60(5): 1327-1339.
- [16] KORSHIN G, CHOW C W K, FABRIS R, et al. Absorbance spectroscopy-based examination of effects of coagulation on the reactivity of fractions of natural organic matter with varying apparent molecular weights[J]. *Water Research*, 2009, 43(6): 1541-1548.
- [17] DASHTBAN L, BARBEAU B. Understanding ultrafiltration fouling of ceramic and polymeric membranes caused by oxidized iron and manganese in water treatment[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 516: 1-12.
- [18] CHELLAM S, SARI M A. Aluminum electrocoagulation as pretreatment during microfiltration of surface water containing NOM: A review of fouling, NOM, DBP, and virus control[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 304: 490-501.
- [19] GONZALEZ-OLMOS R, PENADÉS A, GARCIA G. Electro-oxidation as efficient pretreatment to minimize the membrane fouling in water reuse processes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 552: 124-131.
- [20] HENDERSON R K, BAKER A, MURPHY K R, et al. Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: A review[J]. *Water Research*, 2009, 43(4): 863-881.
- [21] SPENCER R G M, BOLTON L, BAKER A. Freeze/thaw and pH effects on freshwater dissolved organic matter fluorescence and absorbance properties from a number of UK locations[J]. *Water Research*, 2007, 41(13): 2941-2950.
- [22] GHERNAOUT D. Advanced oxidation phenomena in electrocoagulation process: A myth or a reality?[J]. *Desalination & Water Treatment*, 2013, 51(40/41/42): 7536-7554.
- [23] ISLAM D U. Electrocoagulation (EC) technology for wastewater treatment and pollutants removal[J]. *Sustainable Water Resources Management*, 2019, 5(1): 359-380.

- [24] KIM T, KIM T K, ZOH K D. Removal mechanism of heavy metal (Cu, Ni, Zn, and Cr) in the presence of cyanide during electrocoagulation using Fe and Al electrodes[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 33: 101-109.
- [25] ZHAO H Z, YANG W, ZHU J, et al. Defluoridation of drinking water by combined electrocoagulation: Effects of the molar ratio of alkalinity and fluoride to Al(III)[J]. *Chemosphere*, 2009, 74(10): 1391-1395.

(责任编辑: 曲娜)

Treatment of roofing rainwater using electro-flocculation coupled with ceramic membrane ultrafiltration process for aquaculture water reuse

LI Danyi, WANG Xunuo*, WANG Zenghuan, HUANG Ke

Key Laboratory of Fishery Ecology Environment, South China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Guangzhou 510220, China

*Corresponding author, Email: sanqianli-1983@163.com

Abstract To tackle the crisis between water shortage and rapid development of aquaculture water demand, a shortened process of electro-flocculation coupled with ceramic membrane ultrafiltration was developed to treat roofing rainwater for aquaculture water reuse. Firstly, the operational parameters of the coupling process were optimized when treating the synthetic roofing rainwater. Then, based on the optimized conditions, the water purification efficiency and the membrane fouling characteristics of the coupling process were systematically explored when treating the actual rainwater. The result showed that electro-flocculation combined ceramic ultrafiltration process exhibited a high removal efficiency for particles, dissolved organic matter (DOM), total phosphorus, microorganism and so on, and the effluent could meet the aquaculture water quality requirements of "Pollution-free food: freshwater aquaculture water quality" (NY 5051-2001) (i.e., coliform was not detected, $Zn < 4.61 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Cu} < 4.31 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). With the increase of current density ($2.63 \times 10^{-3} \sim 7.89 \times 10^{-3} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$), electro-flocculation could increase the particle size of flocs (39~103 μm) in influent prior to membrane, and ceramic membrane fouling was gradually alleviated. Additionally, during a long-term operation of this coupling process, electro-flocculation could relieve irreversible membrane fouling. This study will provide a theoretical guidance and technical support for aquaculture water reuse from roofing rainwater.

Keywords electro-flocculation; ceramic membrane; roofing rainwater; aquaculture water; membrane fouling