

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2016.04.036

电解与紫外协同去除工厂化养殖循环水中氨氮效果研究

吴照学¹ 李海军¹ 杨智良¹ 裴洛伟² 朱松明² 叶章颖²

(1. 安徽农业大学工学院, 合肥 230036; 2. 浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 杭州 310058)

摘要: 为探究电化学氧化法在工厂化循环水养殖系统中处理水质的效果及影响因素,在前期试验得到最佳条件(温度 25℃、电流密度 40 A/m²、水流速度 300 mL/min)下,以不同初始氨氮质量浓度和固体悬浮颗粒物的模拟养殖水以及实际养殖水为研究对象,探讨了加入低压紫外汞灯后电解与紫外协同去除氨氮的效果。结果表明:电解紫外协同处理氨氮效果明显优于单独电解法,运用本系统处理氨氮初始质量浓度分别为 4、7、10 mg/L 的模拟养殖水时,氨氮去除效率相对于单独电解时分别提高 45.0% ($p < 0.05$)、36.0% ($p < 0.05$) 和 20.0% ($p < 0.05$);电解紫外协同去除氨氮效率受氨氮初始质量浓度、水体中的固体颗粒悬浮物、实际养殖水等因素影响,随着氨氮初始质量浓度及水体中固体悬浮颗粒物的升高,氨氮的去除效率降低,达到同种去除效率所需的时间延长,当处理固体悬浮颗粒(SS)分别为 100、150、200 mg/L 的模拟养殖水时,氨氮的去除效率随着 SS 的升高而降低,相对于仅含氨氮的模拟养殖水,氨氮的去除效率分别降低 51.7% ($p < 0.05$)、65.5% ($p < 0.05$) 和 72.4% ($p < 0.05$);在处理实际养殖水时,氨氮的去除速率明显降低,去除完全所需的时间延长,在本系统中电解紫外对氨氮、亚硝氮、固体悬浮颗粒物的去除具有较好效果,去除率分别为 97.8%、96.9% 和 92.1%。

关键词: 电解法; 紫外; 氨氮; 工厂化循环水养殖; 有效氯; 自由基

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2016)04-0272-08

Removal Effect of Ammonia in RAS Using Electrochemical Process Combined with UV Irradiation

Wu Zhaoxue¹ Li Haijun¹ Yang Zhiliang¹ Pei Luowei² Zhu Songming² Ye Zhangying²

(1. School of Engineering, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China

2. College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: To explore the effect of water treatment and the influencing factors by using the electrochemical oxidation process in industrial recirculating aquaculture system, the research was conducted under the best condition with temperature of 25℃, current density of 40 A/m² and flow rate of 300 mL/min, which was obtained by the former study. With different initial concentrations of ammonia nitrogen, suspended solid of simulated aquaculture water and actual aquaculture water of tilapia from the recirculating aquaculture lab of Zhejiang University, the removal rate of ammonia nitrogen was explored by using electrochemical process combined with UV irradiation. It demonstrated that the effect of using electrochemical process combined with UV irradiation was much better than that of single use of electrochemical process. Therefore, under initial concentrations of ammonia nitrogen at 4 mg/L, 7 mg/L and 10 mg/L of simulated aquaculture water, the removal rates of ammonia nitrogen were increased by 45.0% ($p < 0.05$), 36.0% ($p < 0.05$) and 20.0% ($p < 0.05$), respectively. The initial concentration of ammonia nitrogen, the suspended solid in the aquaculture water and the actual aquaculture water had important effects on removal efficiency of ammonia nitrogen, with the increase of initial concentration of

收稿日期: 2015-10-12 修回日期: 2015-11-12

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目(2014BAD08B09)和浙江重点科技创新团队计划项目(2011R50029)

作者简介: 吴照学(1978—),男,讲师,主要从事设施农业工程技术研究, E-mail: wuzhaoxue@ahau.edu.cn

通信作者: 叶章颖(1982—),男,副教授,博士生导师,主要从事设施水产养殖工程技术与装备研究, E-mail: yzyzju@zju.edu.cn

ammonia nitrogen and concentration of suspended solid, the removal efficiency was reduced and the spending time was prolonged. For example, the treatment of different simulated aquaculture water with suspended solid of 100 mg/L, 150 mg/L, 200 mg/L, the removal rate of ammonia nitrogen was decreased with the increase of SS, compared with the simulated aquaculture water only containing ammonia nitrogen, the removal rates of ammonia nitrogen were decreased by 51.7% ($p < 0.05$), 65.5% ($p < 0.05$) and 72.4% ($p < 0.05$), respectively. When dealing with actual aquaculture water, although the system had great effects on the removal of ammonia nitrogen (the efficiency was 97.8%), nitrate nitrogen (the efficiency was 96.9%) and suspended solid (the efficiency was 92.1%), the removal rate of ammonia nitrogen was decreased and the time spent was prolonged.

Key words: electrochemical method; UV irradiation; ammonia nitrogen; RAS; available chlorine; radicals

引言

近年来,我国水产养殖业不断发展壮大,水产品产量也在快速上升。产量从2007年3 278.33万t、2011年4 023.26万t到2013年4 541.68万t,表明水产养殖产量呈逐年上升趋势^[1-3]。但是,随着养殖面积的不断增长,养殖过程中的一些关键问题开始显现,并制约着水产养殖业的发展以及危害人类的食品安全,如:水质污染、养殖密度、细菌病毒、水资源匮乏、激素、重金属等问题^[4]。鉴于此类问题,传统养殖业已经不再满足现代养殖需求,而具有节水、节地、养殖周期短、产量高、易于管理、不受季节变化限制、自动化程度高、无污染等优点的工业化循环水养殖技术^[5-6],开始得到人们的关注和认可。

工业化循环水养殖技术是一项综合现代技术实现养殖用水循环利用,减少养殖环境污染和提高水利用率的技术。在养殖过程中,由于养殖对象的代谢产物、饵料残存、生物尸体等蛋白质不能及时分解,导致水体的氨氮、亚硝酸盐氮等有害物质上升,从而污染水质,对养殖物产生毒害作用,进而导致养殖物大量死亡^[7-9]。对此,在工厂化养殖过程中,水质处理的方式应用较多的是生物净水技术,其中的生物膜法应用较为普遍,该法主要是依靠附着在生物载体或滤料表面上的微生物来降解水体氨氮、亚硝氮、硝氮等有害物质^[10],从而达到净水的功能。但该法受到温度、水体碱度、挂膜成熟时间长、硝化菌群系统构建慢、生物数量低等因素的制约^[11-12]。而电化学氧化法作为高级氧化技术的一种,利用阳极的高电位及催化活性直接氧化水中的有机污染物,或产生羟基自由基等强氧化剂降解水中的污染物,对处理废水中的氨氮、亚硝氮、有机物等有显著作用^[13-15],如处理高难度降解的废水^[16]、猪场养殖废水中的氨氮^[17]等,而在处理低浓度的氨氮以及将电解紫外协同应用于循环养殖水处理氨氮的研究目

前还较少。

本研究将电化学氧化技术应用于处理低浓度的氨氮养殖水,并加入低功率的低压紫外汞灯,旨在探究电解与紫外协同作用产生的强氧化剂对循环养殖水中的氨氮、亚硝酸盐氮等有害物质的去除效果并探讨影响其去除氨氮效率的因素,以期为电化学氧化水处理技术应用于海水循环水养殖中提供参考。

1 材料与方法

1.1 试剂的配制

模拟海水养殖水:取优级纯氯化铵试剂(Adamast Reagent Co.) 3.819 g,加入纯水定容至1 L,作为氨氮标准储备溶液(1 000 mg/L)。取上述标准溶液20、14、8 mL,分别加入海水晶(海蓝星有限公司)60 g,加纯水定容至2 L,即得到初始溶液浓度分别为10、7.4 mg/L,盐度为3%。

氨氮检测试剂:酒石酸钾钠溶液、纳氏试剂;亚硝酸盐氮检测试剂:显色剂;硝酸盐氮检测试剂:盐酸、氨基磺酸;有效氯检测试剂:DPD试剂(sigma试剂网)、磷酸盐缓冲溶液。

以上试剂均按照《水和废水监测分析方法》第4版的标准配制。

1.2 试验装置

试验所用装置由2 L烧杯,2片电极片(长和宽分别为10、6 cm,钛基铂电极),直流稳压电源(南京国睿安泰信科技有限公司),低压紫外汞灯(创朗紫外杀菌灯UV254 nm,功率为5 W),磁力搅拌加热器(杭州仪表电机有限公司)以及蠕动泵(保定申辰泵业有限公司)和塑料管组成。为保证试验过程中温度控制在25℃,试验在人工智能恒温箱(宁波海曙赛福实验仪器厂)中进行,在此过程中用温度计实时监测温度。试验装置示意图如图1所示。

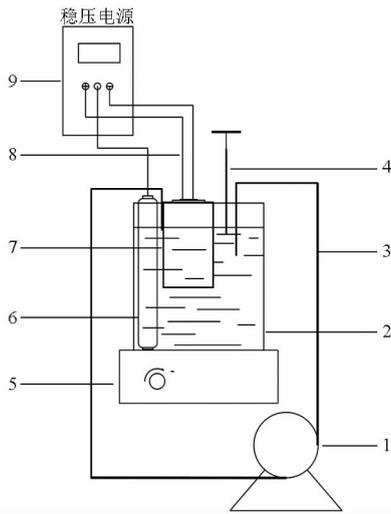


图1 电解与紫外协同处理试验装置图

Fig.1 Setup diagram of electrochemical process combined with UV₂₅₄ light

1. 蠕动泵 2. 电解槽 3. 塑料管 4. 温度计 5. 磁力搅拌器
6. 低压紫外汞灯 7. 电极片 8. 导线 9. 直流稳压电源

1.3 试验方法

本研究根据前期试验得出最佳试验条件为电流密度为 40 A/m^2 、温度 25°C 、流速为 300 mL/min ，在此条件下加入 5 W 低压紫外汞灯进行更深入研究，旨在探讨电解与紫外处理海水循环养殖水中氨氮的协同效果。本研究的电解槽为 2 L 的烧杯，放置于恒温控制箱内进行试验。通过磁力搅拌器将水温加热到 25°C ，开始启动蠕动泵，使水体循环流动，并控制水流速度为 300 mL/min ，试验过程中用恒温控制箱控制水体温度维持在 25°C ，且用温度计实时监测水体温度。电解的电流密度控制为 40 A/m^2 。

实验1:分别模拟海水养殖水的氨氮初始浓度为 10 、 7 、 4 mg/L ，盐度为 3% ，在控制上述条件下分别用电解系统进行电解，电解过程中每隔 10 min 取样一次，分别检测水体的氨氮、 pH 、氧化还原电位 (ORP)、余氯等水质指标，每种指标分别检测 3 次，取平均值。

实验2:控制实验1的条件不变，在电解系统中加入 5 W 紫外灯，将实验1中的模拟养殖水分别用电解与紫外联合系统进行电解，电解过程中每隔 10 min 取样一次，分别检测水样的氨氮、 pH 、ORP、余氯等水质指标，每种指标分别检测 3 次，取平均值。

实验3:模拟海水养殖水的氨氮初始浓度为 4 mg/L ，通过向养殖水中加入饲料控制水体的固体悬浮颗粒物分别为 100 、 150 、 200 mg/L ，待磁力搅拌器搅拌均匀后，用电解与紫外联合系统进行电解，电解过程中每隔 10 min 取样一次，分别检测水体的氨氮、 pH 、ORP、余氯等水质指标，每种指标分别检测

3 次，取平均值。

实验4:取浙江大学循环水养殖实验室的罗非鱼养殖水样，测定样品的氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、固体悬浮颗粒物等水质指标后，配置氨氮的初始浓度为 4 mg/L ，盐度为 3% ，控制实验条件温度 25°C ，流速 300 mL/min ，电流密度 40 A/m^2 ，用电解与紫外联合系统进行电解，电解过程中每隔 10 min 取样一次，同时检测水样的氨氮、亚硝氮、硝酸盐氮、悬浮颗粒物等水质指标，每种指标分别检测 3 次，取平均值。

1.4 分析方法

试验过程中氨氮浓度采用纳氏试剂分光光度法 (HJ 535—2009) 检测，亚硝酸盐氮采用 GB7493—1987 分光光度法检测，有效氯浓度采用 DPD 分光光度法检测，所用仪器为紫外-可见光分光光度计 (Agilent Technologies Co.)。ORP 利用多功能 pH 计 (Seven Multi 型 pH /电导率综合测试仪瑞士 Mettler Toledo 公司) 测定。固体悬浮颗粒物通过差值称重法测定，所用仪器有真空泵 AP-9925 (天津奥特赛恩斯仪器有限公司)、干燥箱 (上海福马实验设备有限公司)、电子天平 (赛多利斯科学仪器有限公司)。

氨氮的降解效果用氨氮去除率表示，其公式为

$$Q = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中 Q ——氨氮去除率

C_0 ——氨氮初始质量浓度, mg/L

C_t ——反应 t 时刻溶液中氨氮质量浓度, mg/L

实验数据采用 Excel 2013 软件进行常规统计及图表的制作，用 SPSS (Ver. 18.0) 进行显著性差异分析，结果用平均值 \pm 标准差表示。

2 结果与讨论

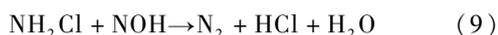
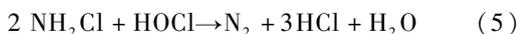
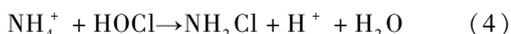
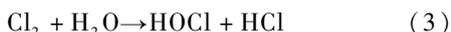
2.1 单独电解与电解紫外协同去除氨氮效果

2.1.1 加紫外前后氨氮去除率变化

图2分别为氨氮初始浓度 4 、 7 、 10 mg/L 条件下，电解与加紫外后处理氨氮效果前后对比图，从图中可知电解及电解紫外协同对去除氨氮都有很好的效果，在一定时间内都能将氨氮去除达到 90% 以上，但电解紫外协同去除氨氮的效果更明显。当氨氮的初始浓度为 4 mg/L 时，仅采用电解法时氨氮去除完全需要 25 min ，电解效率为 $0.16 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{min})$ ；而加入 5 W 低压紫外汞灯后，耗费时间由原来的 25 min 缩短为 14 min ，电解效率为 $0.29 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{min})$ ，氨氮去除效率提高 45.0% ($p < 0.05$)。同样，对于氨氮初始浓度为 7 mg/L 和 10 mg/L 也满足同样的规律。氨氮初始浓度为 7 mg/L 时，电解效率由原来

的 $0.18 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{min})$ 提高为 $0.28 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{min})$, 效率提高 36.0% ($p < 0.05$); 氨氮初始浓度为 $10 \text{ mg}/\text{L}$ 时, 电解效率由原来的 $0.2 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{min})$ 提高为 $0.25 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{min})$, 效率提高 20.0% ($p < 0.05$)。

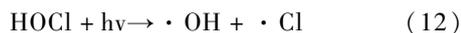
电解对氨氮的去除主要是氨氮与氯气、次氯酸、次氯酸根离子间发生一系列的氧化反应^[18], 反应式为^[19-20]



以上反应综合得^[21]



而加 5 W 低压紫外汞灯 (UV254) 后, 除上述反应外, 电解生成的次氯酸在光催化的作用下分解成羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 和氯自由基 ($\cdot\text{Cl}$), 反应式为^[22]



单独电解时对氨氮的去除有效果, 由式 (2) ~ (11) 可知, 产生的有效氯与水体中的氨氮反应最终生成氮气; 据 XIAO 等^[23] 利用电解紫外联合去除含有氯化物的高浓度氨氮研究表明, 单独紫外辐射对氨氮的去除没有效果, 但当联合 10 W 紫外灯和 RuO_2/Ti 和 IrO_2/Ti 电极时, 电解与紫外去除氨氮效率明显高于单独电解或单独紫外的效率, 该结果与本研究的结果吻合。同样, 李玉瑛等^[24] 用 UV 协同 ClO_2 去除三氯生及其降解产物的研究中表明单独 UV 无法对三氯生快速去除, 单独 ClO_2 可以较好去除三氯生, 而 UV/ ClO_2 降解作用最好, 且两者的协同作用大于 UV 和 ClO_2 去除之和, 该方法主要是 ClO_2 可以生成有效氯 Cl_2 和 HClO , 有效氯经 UV 辐射后可以生成羟基自由基而使得两者联合后去除效率加快, 该机理与本研究中电解产生的有效氯与紫外协同去氨氮的机理相类似。

因此, 在加入紫外辐射后, 电解紫外协同作用下产生了羟基自由基、氯自由基和有效氯, 在三者共同作用下加速了氨氮的去除速率, 使得电解效率显著提高。

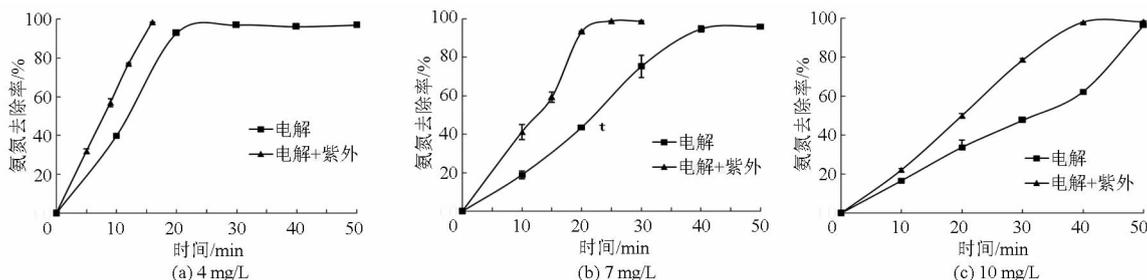


图2 电解紫外协同去除氨氮效果

Fig. 2 Synergy effect of removing ammonia nitrogen by electrochemical process combined with UV irradiation

2.1.2 加紫外前后有效氯的变化

图3为不同氨氮初始质量浓度下, 单独电解与电解紫外协同分别处理下的有效氯质量浓度变化对比。由图3a可以看出单独电解时, 5 min 时有效氯质量浓度为 $0.9 \text{ mg}/\text{L}$, $10 \sim 25 \text{ min}$ 有效氯质量浓度为 $2.0 \text{ mg}/\text{L}$ 左右; 加入紫外灯后, 有效氯质量浓度降低, 5 min 时有效氯质量浓度为 $0.3 \text{ mg}/\text{L}$, $10 \sim 15 \text{ min}$ 有效氯质量浓度为 $1.0 \text{ mg}/\text{L}$ 左右, 15 min 过后有效氯质量浓度骤然上升且保持上升趋势。因此, 对于单独采用电解处理养殖水时, 水体中有效氯质量浓度开始呈缓慢上升, 之后基本保持不变, 而加入紫外灯后处理的水体中有效氯质量浓度也能保持上述规律并且低于单独电解时的有效氯质量浓度, 但在某时刻会出现转折点, 有效氯质量浓度骤然上升。经与氨氮去除效果图对比, 可以发现转折点为氨氮去除完全时刻, 图3a中反应开始至 15 min 时,

有效氯的质量浓度低于 $1.5 \text{ mg}/\text{L}$, 15 min 后有效氯质量浓度骤然上升, 而在图2a中可以发现 15 min 时氨氮已去除完全, 去除率达 98.5% 。图3b和图3c分别为氨氮初始质量浓度 $7 \text{ mg}/\text{L}$ 和 $10 \text{ mg}/\text{L}$ 时, 处理过程中有效氯随时间变化趋势图, 且同样遵循上述规律不变。

加入紫外处理过程中有效氯质量浓度低于单独电解时的有效氯质量浓度, 表明在加入紫外处理的过程中一部分次氯酸被紫外光吸收分解为羟基自由基和氯自由基, 导致有效氯质量浓度降低, 同时产生的羟基自由基和氯自由基参与反应, 使得加紫外处理过程中氨氮的去除效率提高^[22]。另外, 加入紫外处理过程中, 在氨氮去除完全时刻, 有效氯质量浓度会骤然上升, 这与 XIAO 等^[23] 利用电解与紫外去除含氯离子的高浓度氨氮废水中的研究具有相同趋势, 产生该现象可能的原因是加紫外处理过程中氨

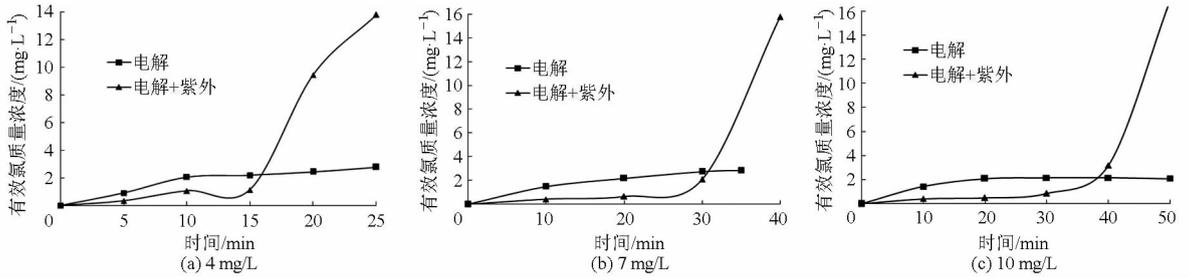


图3 电解紫外协同处理氨氮过程中有效氯质量浓度变化

Fig. 3 Change of available chlorine in the process of the treatment of ammonia nitrogen by electrochemical combined with UV irradiation

氮反应完全,产生的有效氯不再与氨氮反应而导致持续上升,而在电解处理过程中,氨氮可能去除不完全而生成氯化铵等成分,此时产生的有效氯仍会与氯化铵反应使得有效氯质量浓度基本保持不变,反应式见式(5)~(10)。

2.1.3 加紫外前后 pH 及 ORP 的变化

图4为氨氮初始质量浓度为4 mg/L时,单独电解与加紫外处理模拟养殖水过程中pH值及氧化还原电位ORP随时间的变化图,从图中可以看出,加紫外处理过程中的pH值总是低于单独电解时的pH值,且pH值始终在3~4之间保持不变;对于ORP,在加紫外处理过程中则明显高于单独电解时的ORP,且在加紫外处理过程中ORP呈缓慢上升趋势,而在单独电解时ORP开始上升到后来保持1000 mV不变。同时,水体中pH值越低,其对应的氧化还原电位ORP越高。

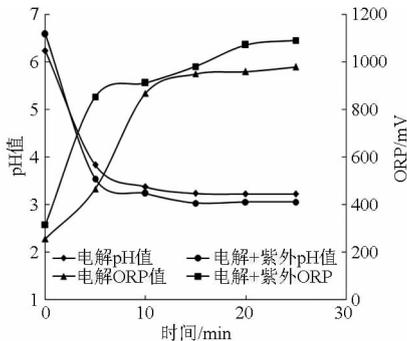


图4 电解及电解加紫外处理过程中pH和ORP变化
(氨氮初始质量浓度4 mg/L)

Fig. 4 Change of pH value and ORP in process of treatment
(initial ammonia nitrogen concentration was 4 mg/L)

电解及电解加紫外处理过程中pH值呈弱酸性,主要是因为处理过程中有效氯与氨氮的反应产生了 H^+ ,反应式见(11)。同样,由反应式(11)可知,当加入紫外光处理后,水体中的次氯酸被消耗分解,使得溶液中的 H^+ 溶度升高,因此,加入紫外光处理的pH值就会低于单独电解。另外,加紫外处理过程中ORP高于单独电解时的ORP,这是因为紫外光催化使得次氯酸分解产生的羟基自由基和氯自

由基具有高强度的氧化性^[23]。

2.2 氨氮去除效率的影响因素

2.2.1 氨氮初始质量浓度的影响

由图5可看出,当氨氮初始质量浓度为4 mg/L时,氨氮去除完全需14 min,电解效率为0.29 mg/(L·min);当氨氮初始质量浓度为7 mg/L时,氨氮去除完全需25 min,电解效率为0.28 mg/(L·min);当氨氮初始质量浓度为10 mg/L时,氨氮去除完全则需40 min,此时氨氮电解效率为0.25 mg/(L·min)。因此,从图中可以得出,随着氨氮质量浓度降低电解的效率也变得越快,氨氮去除所花的时间越短。

其可能的原因是,电解加紫外产生的有效氯及生成的羟基自由基、氯自由基一定,见图3,当氨氮的初始质量浓度越低时,氨氮分子与有效氯、羟基自由基、氯自由基接触的比较充分,所以导致单位时间内,氨氮的质量浓度越低,氨氮的去除速率变快,耗费时间越短,这与李玉瑛等^[24]利用UV协同 ClO_2 去除难降解的有机物的效果相同,当三氯生质量浓度分别为100、200和300 $\mu g/L$ 时,16 s时三氯生的去除率分别为96.2%、95.6%和95.4%,且浓度越高时达到相同去除率需要的时间越长。

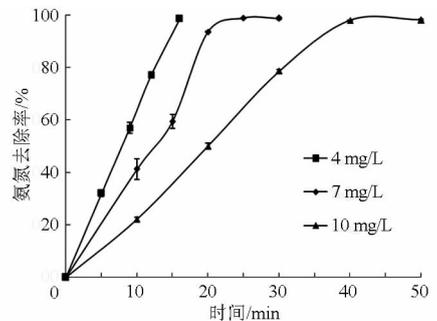


图5 不同初始质量浓度下电解紫外协同氨氮去除效果
Fig. 5 Synergy effect of removing ammonia nitrogen by electrochemical process combined with UV irradiation under different initial ammonia nitrogen concentrations

2.2.2 固体悬浮颗粒物的影响

配置氨氮初始质量浓度为4 mg/L模拟养殖水,分别加入不同固体悬浮颗粒物(SS),用电解与紫外

系统处理,图6为氨氮去除率随时间的变化图。由图中可看出,随着水体中固体悬浮颗粒物的上升,电解与紫外协同去除氨氮的效果减弱。当水体中仅含氨氮时,氨氮最终去除率为 $(98.5 \pm 0.1)\%$,耗时15 min,去除速率为 $0.29 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{min})$ 。而当加入干扰,控制养殖水中固体悬浮颗粒物时,电解的效率降低,且氨氮去除效果不理想。当养殖水中固体悬浮颗粒物为 $100 \text{ mg}/\text{L}$ 时,氨氮最终去除率为 $(91.3 \pm 1.5)\%$,耗时30 min,去除速率为 $0.13 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{min})$;当养殖水中固体悬浮颗粒物 $150 \text{ mg}/\text{L}$ 时,氨氮的最终去除率为 $(92.8 \pm 1.4)\%$,耗时40 min,去除速率为 $0.1 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{min})$;当养殖水中固体悬浮颗粒物 $200 \text{ mg}/\text{L}$ 时,氨氮的最终去除率为 $(92.2 \pm 0.6)\%$,耗时50 min,去除速率为 $0.08 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{min})$ 。因此,

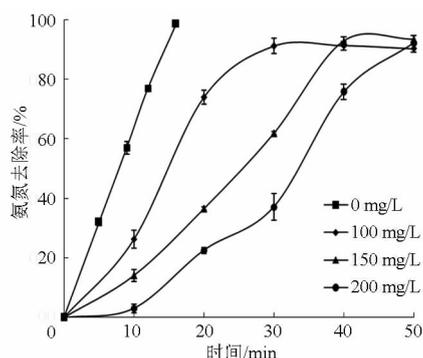


图6 不同SS对电解紫外协同处理氨氮效果的影响

Fig. 6 Effect of different initial concentration of suspended solid on removal of ammonia nitrogen by using electrochemical combined with UV irradiation

表1 电解紫外协同处理养殖水前后指标

Tab. 1 Index of aquaculture water before and after treatment by electrochemical process combined with UV irradiation

处理	指标				
	氨氮质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	亚硝酸盐氮质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	硝酸盐氮质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	固体悬浮颗粒物质量 浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH值
处理前	4.23 ± 0.05	0.32	50.94 ± 0.32	46.45 ± 0.28	7.42
处理后	0.09 ± 0.03	0.01	63.65 ± 0.56	3.65 ± 0.56	3.87
去除率/%	97.8	96.9	-25.0	92.1	

图7中电解加紫外系统处理用纯水配置的模拟海水养殖水时,氨氮降解速率达 $0.29 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{min})$,耗时14 min,去除率为98.5%;用该系统处理实际海水养殖水时,氨氮降解速率为 $0.08 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{min})$,效率降低72.4%,时间延长35 min左右,表明电解紫外协同在处理实际养殖水中想达到同样的去除氨氮、亚硝酸盐氮和固体悬浮颗粒物等效果^[28],则所需处理时间更长。这是由于实际养殖水中成分更为复杂,水体中含有饲料残渣、粪便、动物尸体等有机物;另外,鱼类排泄产生的氨氮、亚硝氮、硝酸盐氮等对系统的降解效率都会有一定影响,所以导致处理

加入固体悬浮颗粒物后,相对于仅含氨氮模拟养殖水的氨氮去除效率分别降低51.7% ($p < 0.05$)、65.5% ($p < 0.05$)和72.4% ($p < 0.05$)。

随着水体固体悬浮颗粒物SS的升高,溶液变浑,低压紫外灯被次氯酸吸收的效果变差,因此,次氯酸分解得到的羟基自由基和氯自由基的量变少,去除效果变差。另外,本试验加入饲料来调节SS,水体中的环境变得复杂,电解产生的有效氯在去除氨氮的同时,另一部分用来分解水体中的有机物,即:有机物被有效氯分解为副产物及二氧化碳^[25]。因此,随着水体固体悬浮颗粒物的增加,电解紫外协同去氨氮效率降低,氨氮去除完全需要更长的时间。

2.2.3 实际养殖水的影响

实际养殖水样的氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、固体悬浮颗粒物(SS)、pH等水质指标如表1所示。将养殖水的氨氮浓度调配为 $4 \text{ mg}/\text{L}$,盐度为3%,用电解加紫外系统处理,氨氮去除效果见图7。从表1可以看出电解紫外协同对氨氮、亚硝酸盐氮、固体悬浮颗粒物的去除率分别为:97.8%、96.9%和92.1%,另外硝酸盐氮浓度上升25.0%(但低浓度的硝酸盐氮对鱼的生长影响不大^[26]),表明电解紫外协同在处理实际养殖水同样具有良好的效果,其中硝酸盐氮浓度的上升表明在处理过程中氨氮、亚硝酸盐氮等转化为了硝酸盐氮^[27]。初始pH值为7.42,处理后水体的pH转为弱酸性,与之前的研究吻合,表明在处理过程中有效氯与氨氮反应生成了 H^+ ,从而导致pH的降低,反应式见式(11)。

实际养殖水时,降解速率变慢,效果变差。因此,电解紫外系统处理实际养殖水时,氨氮去除效率降低。

2.3 电解紫外协同去除养殖水氨氮的适用性

综合本研究来看,电解紫外联合系统用于处理养殖水中氨氮的方法快捷、方便,而且根据前期研究表明电解法不受温度的影响,在处理循环养殖水中氨氮等有害物质能取得较好效果,因此可以避免现有生物滤器法的一些不足。同时电解紫外协同具有消毒杀菌效果,对养殖池内的细菌生长有一定抑制作用,可以减少养殖对象的发病率^[29]。

但是,电化学用于处理循环养殖水也有其不足

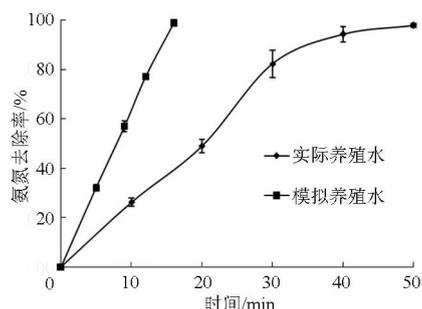


图7 电解紫外协同处理实际养殖水氨氮效果
Fig.7 Synergy effect of removing ammonia nitrogen of real aquaculture water by electrochemical process combined with UV irradiation

之处,如在反应的过程会产生余氯,并且由于去氨氮的作用导致水体的pH值降低,如控制不好将会对养殖生物产生影响,这也是将电化学技术用于水产养殖水处理区别于其他废水处理的难点所在。因此,对电化学处理系统的稳定性要求就非常高,如在电解紫外处理过程中稳定控制电流的大小和反应时间,同时可以通过活性炭吸附和曝气等途径,将水体的余氯去除。YEH等^[30]利用活性炭吸附装置将初始浓度为10.4 mg/L的有效氯在60 min中降低为零。另外,可以通过定期投放小苏打等来调节水体的pH值。悬浮颗粒物对氨氮的去除效果影响显著,因此在电化学处理前尽可能过滤去除大部分悬

浮颗粒物,从而提高电解紫外协同去氨氮效果。总体来说,电化学技术在循环水养殖中的应用还需要更多深入的研究。

3 结论

(1)单独电解和电解紫外协同处理养殖水中的氨氮均有良好的效果,但电解紫外协同去除氨氮效果更佳。在处理初始浓度为4、7、10 mg/L的模拟养殖水时,电解紫外协同处理比单独电解处理效率分别提高45.0%、36.0%和20.0%。

(2)不同初始浓度的氨氮对电解紫外协同去除效果有一定影响,随着初始氨氮浓度的升高,电解效率变低,所需的时间越长。

(3)养殖水中的固体悬浮颗粒物SS对氨氮的降解有一定影响,随着SS浓度的增加,氨氮的去除效率变差,氨氮去除完全所需时间越长。如本研究中SS浓度分别为100、150、200 mg/L时,相对于SS为0 mg/L时的模拟养殖水的氨氮去除效率分别降低51.7%、65.5%和72.4%。

(4)电解紫外协同在处理实际养殖水时,对实际养殖水中氨氮、亚硝酸氮、固体悬浮颗粒物的去除有良好的效果,去除率分别为97.8%、96.9%和92.1%,但氨氮的去除速率降低,去除完全所需时间更长。

参 考 文 献

- 1 农业部渔业局. 2007 中国渔业统计年鉴[M]. 北京:中国农业出版社,2008.
- 2 农业部渔业局. 2012 中国渔业统计年鉴[M]. 北京:中国农业出版社,2013.
- 3 农业部渔业局. 2013 中国渔业统计年鉴[M]. 北京:中国农业出版社,2014.
- 4 张福绥. 近现代中国水产养殖业发展回顾与展望[J]. 世界科技研究与发展,2003,25(3):5-13.
ZHANG Fusui. China aquaculture industry development in modern times and contemporary age: status and prospects[J]. World Science-Technology R&D,2003,25(3):5-13. (in Chinese)
- 5 陈军,徐皓,倪琦,等. 我国工厂化循环水养殖发展研究报告[J]. 渔业现代化,2009(4):1-7.
CHEN Jun, XU Hao, NI Qi, et al. The study report on the development of China industrial recirculating aquaculture[J]. Fishery Modernization,2009(4):1-7. (in Chinese)
- 6 史兵,赵德安,刘星桥,等. 工厂化水产养殖智能监控系统设计[J]. 农业机械学报,2011,42(9):191-196.
SHI Bing, ZHAO De'an, LIU Xingqiao, et al. Design of intelligent monitoring system for aquaculture[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery,2011,42(9):191-196. (in Chinese)
- 7 郝小凤,刘洋,凌去非. 氨氮对泥鳅的急性毒性及其对肝、腮组织超微结构的影响[J]. 水生态学杂志,2012,33(5):101-107.
HAO Xiaofeng, LIU Yang, LING Qufei. Acute toxicity test of ammonia nitrogen and effects of ammonia-N stress on the ultrastructure of gill and liver of *Misgurnus anguillicaudatus*[J]. Journal of Hydroecology,2012,33(5):101-107. (in Chinese)
- 8 VAN BUSSEL C G J, SCHROEDER J P, WUERTZ S, et al. The chronic effect of nitrate on production performance and health status of juvenile turbot (*Psetta maxima*) [J]. Aquaculture,2012,326-329:163-167.
- 9 孙国铭,汤建华,仲霞铭. 氨氮和亚硝酸氮对南美白对虾的毒性研究[J]. 水产养殖,2002(1):22-24.
SUN Guoming, TANG Jianhua, ZHONG Xiaming. Toxicity research of ammonia nitrogen and nitrite nitrogen to *penaeus vannamei* [J]. Journal of Aquaculture,2002(1):22-24. (in Chinese)
- 10 单宝田,王修林,赵中华,等. 海水工厂化养殖废水处理技术进展[J]. 海洋科学,2002(10):36-38.
SHAN Baotian, WANG Xiulin, ZHAO Zhonghua, et al. Advances in research of wastewater treatment technology of marine aquaculture plant[J]. Marine Science,2002(10):36-38. (in Chinese)
- 11 王威. 海水循环水养殖系统中生物滤料的微生物挂膜与水处理效果研究[D]. 青岛:中国海洋大学,2012.
WANG Wei. Research on microbial biofilm of biological stuffings and effect of water treatment in marine recirculating aquaculture [D]. Qingdao:Ocean University of China,2012. (in Chinese)
- 12 石芳永,宋奔奔,傅松哲,等. 竹子填料海水曝气生物滤器除氮性能和硝化细菌群落变化研究[J]. 渔业科学进展,2009,

- 31(1):92-95.
- SHI Fangyong, SONG Benben, FU Songzhe, et al. Pilot study on ammonium removal efficiency and nitrifying bacteria variety in marine biofilter charged with bamboo substrate[J]. *Process in Fishery Science*,2009,31(1):92-95. (in Chinese)
- 13 RAJESHWAR K, IBANEZ J G, SWAIN G M. Electrochemistry and the environment[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1994,24(11):1077-1091.
- 14 臧维玲,戴习林,徐嘉波,等. 室内凡纳滨对虾工厂化养殖循环水调控技术与模式[J]. *水产学报*,2008,32(5):749-757.
- ZANG Weiling, DAI Xilin, XU Jiabo, et al. The technique and mode of regulating-controlling circulation water for indoor industrial culture of *Penaeus vannamei*[J]. *Journal of Fisheries of China*,2008,32(5):749-757. (in Chinese)
- 15 DÍAZ V, IBANEZ R, GOMEZ R, et al. Kinetics of electro-oxidation of ammonia-N, nitrites and COD from a recirculating aquaculture saline water system using BDD anodes[J]. *Water Research*,2011,45(1):125-134.
- 16 程迪,赵馨,邱峰,等. 电化学氧化处理难降解废水的研究进展[J]. *化学与生物工程*,2011,28(4):1-5.
- CHENG Di, ZHAO Xin, QIU Feng, et al. Research process on electrochemical oxidation treatment in refractory wastewater[J]. *Chemistry and Bioengineering*,2011,28(4):1-5. (in Chinese)
- 17 欧阳超,尚晓,王欣泽,等. 电化学氧化法去除养猪废水中氨氮的研究[J]. *水处理技术*,2010,36(6):111-115.
- OUYANG Chao, SHANG Xiao, WANG Xinze, et al. Study of ammonia nitrogen removal in swine wastewater by electrochemical oxidation process[J]. *Technology of Water Treatment*,2010,36(6):111-115. (in Chinese)
- 18 VANLANGENDONCK Y, CORBISIER D, LIERDE A V. Influence of operating conditions on the ammonia electro-oxidation rate in wastewaters from power plants[J]. *Water Research*,2005,39(19):3028-3034.
- 19 CHIANG L, CHANG J, WEN T. Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate[J]. *Water Research*,1995,29(2):671-678.
- 20 LEE J, LEE K, HONG S, et al. Residual chlorine distribution and disinfection during electrochemical removal of dilute ammonia from an aqueous solution[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*,2002,35(3):285-289.
- 21 KIM K W, KIM Y J, KIM I T, et al. Electrochemical conversion characteristics of ammonia to nitrogen[J]. *Water Research*, 2006,40(7):1431-1441.
- 22 GUO H. Time dependent quantum dynamical study of the photo dissociation of HClO[J]. *Journal of Physical Chemistry*,1993, 97(11):2602-2608.
- 23 XIAO S, QU J, ZHAO X, et al. Electrochemical process combined with UV light irradiation for synergistic degradation of ammonia in chloride-containing solutions[J]. *Water Research*,2009,43(5):1432-1440.
- 24 李玉瑛,何文龙,李青松,等. UV 协同 ClO₂ 去除三氯生及其降解产物的研究[J]. *环境科学*,2015,36(2):516-522.
- LI Yuying, HE Wenlong, LI Qingsong, et al. Removal of triclosan with the method of UV ClO₂ and its degradation product[J]. *Environmental Science*,2015,36(2):516-522. (in Chinese)
- 25 XIAO S H, PENG J F, SONG Y H, et al. Degradation of biologically treated landfill leachate by using electrochemical process combined with UV irradiation[J]. *Separation and Purification Technology*,2013,117:24-29.
- 26 KEVIN K S, JOHN W D, STEVEN T S. Evaluation of the impact of nitrate-nitrogen levels in recirculating aquaculture systems on concentrations of the off-flavor compounds geosmin and 2-methylisoborneol in water and rainbow trout [J]. *Aquacultural Engineering*,2013,57:126-130.
- 27 MOOK W T, CHAKRABARTI M H, AROUA M K, et al. Removal of total ammonia nitrogen (TAN), nitrate and total organic carbon (TOC) from aquaculture wastewater using electrochemical technology: a review[J]. *Desalination*,2012,285:1-13.
- 28 XING Y Q, LIN J W. Application of electrochemical treatment for the effluent from marine recirculating aquaculture systems [J]. *Procedia Environmental Sciences*,2011,10(Part C):2329-2335.
- 29 TAPARHUDEE W, SUKSAMRAN S, SRISAPOOME P, et al. Application of an electrolytic water treatment technique in a *Litopenaeus vannamei* (Boone, 1931) closed-hatchery system [J]. *Kasetsart Journal: Nature Science*,2008,42(3):503-512.
- 30 YE H S P, HISA L F, LIU C H. Usage of electrolytic water system in the giant freshwater prawn, *Macrobrachium rosenbergii* (de Man) larval hatchery system[J]. *Aquaculture Research*,2013,44(5):713-727.

(上接第 264 页)

- 19 孙俊,金夏明,毛罕平,等. 基于高光谱图像光谱与纹理信息的生菜氮素含量检测[J]. *农业工程学报*,2014,30(10):167-173.
- SUN Jun, JIN Xiaming, MAO Hanping, et al. Detection of nitrogen content in lettuce leaves based on spectroscopy and texture using hyperspectral imaging technology[J]. *Transactions of the CSAE*, 2014, 30(10):167-173. (in Chinese)
- 20 郭文川,商亮,王铭海,等. 基于介电频谱的采后苹果可溶性固形物含量无损检测[J]. *农业机械学报*,2013,44(9):132-137.
- GUO Wenchuan, SHANG Liang, WANG Minghai, et al. Soluble solids content detection of postharvest apples based on frequency spectrum of dielectric parameters[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2013,44(9):132-137. (in Chinese)
- 21 刘沐华,张学工,周群,等. 模型识别的红外光谱法相结合鉴别中药材产地[J]. *光谱学与光谱分析*,2005,25(6):878-881.
- LIU Shuhua, ZHANG Xuegong, ZHOU Qun, et al. Use of FTIR and pattern recognition to determine geographical origins of Chinese medical herbs[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, 25(6):878-881. (in Chinese)