

文章编号: 1000-0615(2005)05-0719-05

• 研究简报 •

## 蛋白质分离器中的不同臭氧浓度 对工厂化养殖净水效果的试验

宋德敬<sup>1</sup>, 尚 静<sup>2</sup>, 姜 辉<sup>1,3</sup>, 马绍赛<sup>1</sup>, 桑大贺<sup>4</sup>, 曲克明<sup>1</sup>

(1. 中国水产科学研究院黄海水产研究所, 山东 青岛 266071; 2. 青岛大学高等职业技术学院, 山东 青岛 266071;

3. 中国海洋大学水产学院, 山东 青岛 266003; 4. 杭州大贺水处理技术有限公司, 浙江 杭州 310004)

关键词: 蛋白质分离器; 氨氮; 泡沫分离; 水质净化; 水循环系统; 工厂化养殖

中图分类号: S969 文献标识码: A

### Experiment on water treatment of protein skimmer with different ozone concentrations in industrial fish farming system

SONG De-jing<sup>1</sup>, SHANG Jing<sup>2</sup>, JIANG hui<sup>1,3</sup>, MA Shao-sai<sup>1</sup>, SANG Da-he<sup>3</sup>, QU Ke-ming<sup>1</sup>

(1. Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Science, Qingdao 266071, China;

2. High Level Professional Technology College, Qingdao University, Qingdao 266071, China;

3. Fishery College, Ocean University of China, Qingdao 266003, China;

4. Hangzhou Dahe Water Treatment Technology Co., Ltd., Hangzhou 310004, China)

**Abstract:** The water treatment effect of a protein skimmer with different ozone concentrations for recirculation system of industrial fish farming was studied in this paper. Foam separation principle and ammonia nitrogen removing theory of the protein skimmer was described. A protein skimmer with a discharge of  $50 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  was designed. The skimmer was used in a recirculation system, and relative water quality parameters: protein, ammonia nitrogen, nitrite, nitrate, organic nitrogen, suspended solid, dissolved oxygen, were tested. The results showed that the egesta of the fish reared and the feedstuff residual could be removed efficiently. The removal efficiency of ammonia nitrogen and protein in the recirculation system was very high by entering ozone into the protein skimmer. The removal rate of protein, ammonia nitrogen, nitrite, nitrate, organic nitrogen, suspended solid were various along with the different ozone concentrations. And the dissolved oxygen was greatly increased.

**Key words:** protein skimmer; ammonia nitrogen; foam separation; water treatment; recirculation system; industrial fish farming

近几年, 国外的工厂化循环水养鱼系统中普遍采用了一种新型的水处理设备——蛋白质分离器 (protein skimmer)<sup>[1]</sup>。国内的一些单位已开始从德国、美国等引进小型的蛋白质分离器, 并应用在水族馆及宾馆、饭店的观赏鱼的养殖中, 使用效果较好。蛋白质分离器利用泡沫分离原理并与臭氧联合使用, 可有效地去除水中的悬浮物、蛋白质和氨氮, 并增加水中的溶解氧, 同时具有杀菌消毒作用<sup>[2]</sup>。国外的蛋白质分离器技术已比较成熟, 主要有两

大类型: 逆流曝气式和文丘里射流式, 但其价格太贵, 我国大规模养殖根本用不起。经过几年的努力, 我国在小型蛋白质分离器的研究方面, 取得了一定的成效, 但其性能还不够稳定, 处理效果同国外相比也还有一定差距。

本文就蛋白质分离器的分离原理、去除蛋白质及氨氮机理、技术参数等进行了分析研究, 对自行研究设计的最大处理水量为  $50 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  的蛋白质分离器进行了有关性能测试。

收稿日期: 2004-11-22

资助项目: 国家 863 计划项目(2003AA623040); 农业结构调整重大技术研究专项(05-08-01A)

作者简介: 宋德敬(1963-), 男, 山东青岛人, 副研究员, 主要从事设施渔业工程技术研究。Tel: 0532-85847544, E-mail: songdj@ysfni.

ac.cn

## 1 蛋白质分离器的分离机理

### 1.1 通过泡沫分离去除悬浮物和蛋白质

在蛋白质分离器内部,通过循环水泵与文丘里(Venturi)射流器的联合作用,产生了大量的微气泡。在水、气、粒三相混合的体系中,不同介质的相表面上都因受力不平衡而存在界面张力,当微气泡与固体悬浮颗粒接触时,由于表面张力的作用就会产生表面吸附作用<sup>[3]</sup>。微气泡向上运动时,同向下运动的水流充分混合,水中的悬浮颗粒和胶质(主要是养殖生物的残饵及排泄物等有机物)便附着在微气泡表面上,造成密度小于水的状态,利用浮力原理使其随气泡向上运动,并聚积在上部水面,随着微气泡的不断产生,聚积的气泡便不断被推积到顶部的收集杯中排出(图1)。

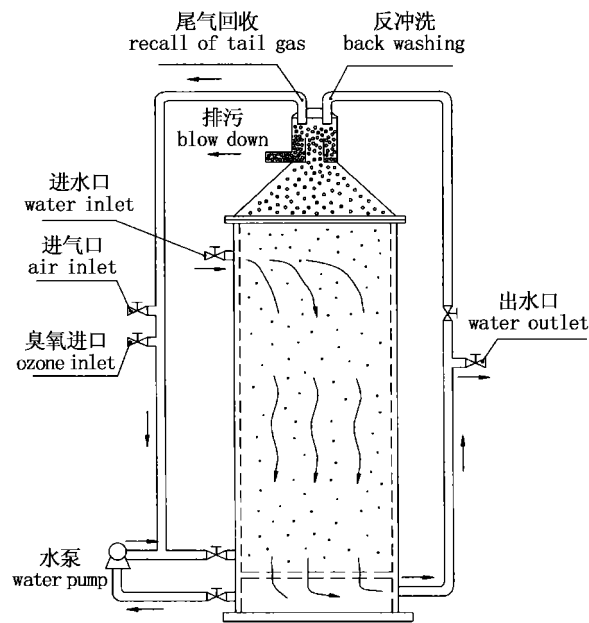


图1 蛋白质分离器净水原理

Fig. 1 Operation principle of the protein skimmer

通过以上分析,得出以下影响蛋白质分离器分离效果的因素:(1)气泡的尺寸,如果气泡尺寸太小,其粘附颗粒的能力就会降低,而且气泡上升的速度太慢,从而使蛋白质分离器的分离效率降低。如果气泡尺寸太大,气泡上升的速度太快,气泡与水的接触时间较短,不利于颗粒的粘附,所以也会降低蛋白质分离器的分离效率。(2)水流量与空气流量,如果空气流量太多,大部分气泡被排掉,浪费了能源。如果水的流量太多,则气泡与水不能充分接触,颗粒的粘附效果较差,影响了蛋白质分离器的分离效率。(3)水、气、粒三相接触时间,水、气、粒三者接触时间越长,颗粒的粘附效果就越好,从而易于分离;但若接触时间太长,单位时间内处理的水量就会减少,从而降低了蛋白质

分离器的整体效率。

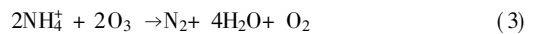
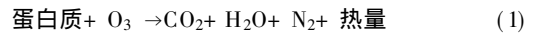
在设计蛋白质分离器时,应充分考虑以上各因素的影响,并根据水质和处理工艺的不同确定最佳设计参数。

### 1.2 通过氧化去除蛋白质及氨氮

蛋白质分离器去除蛋白质和氨氮可从两方面来考虑:

(1)充分利用了泡沫分离理论,将水中的大部分有机物在未分解成  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  等对养殖鱼类有害的物质之前就在水中分离出去。(2)经文丘里管向蛋白质分离器中按照一定浓度同时加入空气和臭氧( $\text{O}_3$ ),形成臭氧化空气,通过臭氧的强氧化作用,将蛋白质、 $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  等转化为对养殖鱼类无害的物质<sup>[4]</sup>。

臭氧的氧化性极强,是常用氧化剂中最强的。同时,臭氧反应后生成物是氧气,所以臭氧又是高效的无二次污染的氧化剂。臭氧去除蛋白质和氨氮的过程可用下列反应式表示:



由(1)式可知,臭氧( $\text{O}_3$ )氧化蛋白质的最终生成物是  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2$  并放出热量,  $\text{CO}_2$  和  $\text{N}_2$  伴随泡沫分离的进行被全部释放到大气中去。由(2)(3)(4)式可知,其化学反应顺序是:先将非离子氨( $\text{NH}_3$ )转化成离子氨( $\text{NH}_4^+$ ),  $\text{NH}_3$  与  $\text{NH}_4^+$  在水中处于动平衡状态,二者所占比例随水中 pH 值不同而变化<sup>[5]</sup>;再通过臭氧( $\text{O}_3$ )的强氧化作用将离子氨( $\text{NH}_4^+$ )转化为  $\text{N}_2$ ,并释放到大气中;臭氧( $\text{O}_3$ )的化学性质极不稳定,在空气和水中都会慢慢分解成氧气( $\text{O}_2$ ),臭氧在水中的分解速度随水温和 pH 的提高而加快<sup>[6]</sup>。

需要说明的是,以上3个反应式同时存在于蛋白质分离器的反应室当中,其反应生成物也随加入到蛋白质分离器中的臭氧的浓度的不同而变化。当臭氧( $\text{O}_3$ )浓度偏低时,臭氧( $\text{O}_3$ )在对蛋白质氧化时反而会瞬时增加  $\text{NH}_3$  的浓度;但当臭氧( $\text{O}_3$ )浓度较高时,臭氧又会将氧化蛋白质时瞬时增加的  $\text{NH}_3$  再氧化成  $\text{N}_2$ ,从而同时降低了水中的蛋白质和氨氮。另外,上述氧化反应伴有热量放出,部分热量随泡沫排出,部分热量则使水温升高。

### 1.3 本试验蛋白质分离器技术参数

本试验确定蛋白质分离器最大处理水量为  $50 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ,气水接触时间为 2 min,产生的微气泡直径小于 0.8 mm。研制的蛋白质分离器的主体外壳直径  $\phi 800 \text{ mm}$ ,总高 2500 mm,进水口直径  $\phi 75 \text{ mm}$ ,出水口直径  $\phi 90 \text{ mm}$ ,进气管直径  $\phi 20 \text{ mm}$ ,循环水泵扬程 30 m,流量  $3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ,所有管件及壳体均用耐腐蚀的 UPVC 材料制作。

## 2 水质分析方法

该蛋白质分离器应用于工厂化循环水养殖牙鲈的水

处理系统中,对蛋白质分离器在不同臭氧浓度下的水处理性能进行了对比试验,试验用臭氧产量分别为  $2 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $5 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $10 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $30 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $50 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ 。测试水样的

采样点分别为蛋白质分离器的进水口和出水口。各水质参数的测量及分析方法详见表 1。

表 1 水质测量方法  
Tab. 1 Measuring method of water quality

项目 item	测量方法 measuring method	标准 criterion
蛋白质 protein	凯氏定氮法 Kjeldahl nitrogen method	GB/T 5511- 1985
非离子氨 non-ion ammonia	纳氏比色法 Nessler's reagent colorimetric method	GB 7479- 87
亚硝酸盐 nitrite	萘乙二胺分光光度法 naphthyl ethylenediamine spectrophotometric method	GB/T 7493- 97
硝酸盐 nitrate	锌-镉还原法 zinc-cadmium deoxidize method	GB/T 7480- 87
悬浮物 suspended solid	重量法 gravimetric method	GB/T 11901- 89
溶解氧 dissolved oxygen	碘量法 iodometric method	GB/T 17378. 4- 98
总氮 total nitrogen	碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 alkaline potassium persulfate digestion-UV spectrophotometric method	GB/T 11894- 1989
无机氮 inorganic nitrogen	氨氮+ 亚硝酸盐+ 硝酸盐 ammonia nitrogen + nitrite + nitrate	GB/T 17378. 4- 1998
有机氮 organic nitrogen	总氮- 无机氮 total nitrogen-inorganic nitrogen	

### 3 结果与讨论

#### 3.1 不同臭氧浓度对蛋白质分离器水处理效果的分析

试验结果表明,不同臭氧浓度对蛋白质分离器的水处理效果会产生一定的影响。水中的蛋白质、非离子氨、亚硝酸盐、硝酸盐、有机氮的去除率均随臭氧量的增加而显著增加(图 2- 图 6),且在臭氧量为  $2 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$  之间变化最为显著,这表明蛋白质分离器同臭氧的合理配合使用会产生较好的水质净化作用,特别是对循环水养殖,更是一种高效的水处理手段;悬浮物的去除率同样是在臭氧量为  $2 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$  之间变化最显著,而当臭氧量大于  $10 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$  时变化比较缓慢,表明臭氧对悬浮物的去除是非常有效的(图 7);溶解氧在臭氧量为  $2 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$  之间增加较快,且很快达到该温度下的饱和状态,在臭氧量大

于  $10 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$  时增加量逐渐减小,表明由于臭氧的加入使蛋白质分离器同时具有快速增加水质溶解氧的功能(图 8)。

根据以上分析,并考虑到臭氧发生器的设备投资及能耗,建议对处理水量为  $50 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  的蛋白质分离器选用产臭氧量为  $10 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$  的臭氧发生器比较经济。当臭氧量为  $10 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$  时,对进入蛋白质分离器前后主要相关水质参数进行了比较(表 2)。

#### 3.2 讨论

(1) 由于蛋白质分离器具有去除悬浮物、蛋白质、氨氮、亚硝酸盐,增加系统溶解氧,杀菌、消毒等众多功能,所以应投入力量加快对蛋白质分离器的研究推广工作,以便将这种新型高科技产品早日应用到我国工厂化养鱼大生产中。

表 2 蛋白质分离器分离前后相关水质参数

Tab. 2 Some relative water quality parameters before and after separating

	蛋白质 protein	非离子氨 non-ion ammonia	亚硝酸盐 nitrite	硝酸盐 nitrate	有机氮 organic nitrogen	悬浮物 suspended solid
处理前水质( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) water quality	2.9	0.02	0.45	15.2	5.0	17.0
处理后水质( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) water quality	1.2	0.01	0.19	5.7	1.4	5.0
去除率(%) removal rate	59	50	58	63	72	71

注:循环水在进入蛋白质分离器前,先经过了微滤机进行机械过滤,已将大部分残饵及养殖生物排泄物去除

Notes: Most of the residual feedstuff and excreta in the water were removed by the microstrainer before entering the protein skimmer

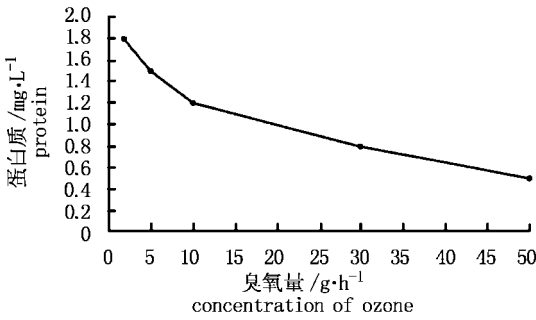


图2 蛋白质- 臭氧量变化曲线

Fig.2 Varied curve of protein oxide

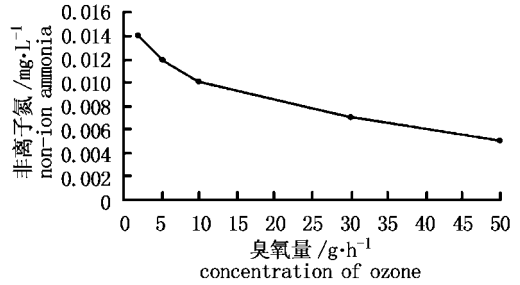


图3 非离子氨- 臭氧量变化曲线

Fig.3 Varied curve of ammonia

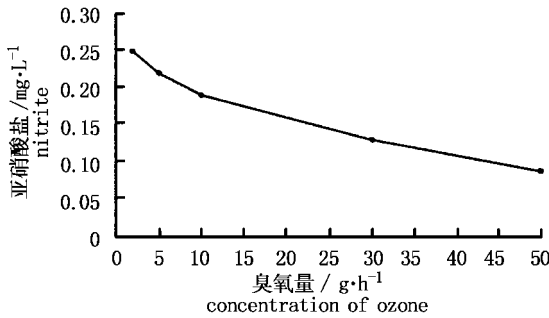


图4 亚硝酸盐- 臭氧浓度变化曲线

Fig.4 Varied curve of nitrite

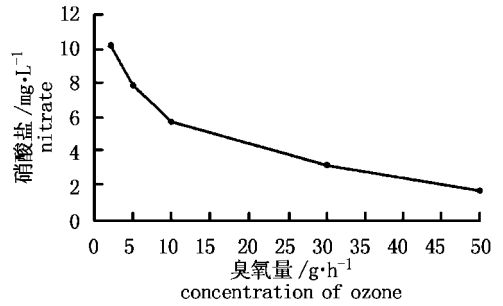


图5 硝酸盐- 臭氧浓度变化曲线

Fig.5 Varied curve of nitrate

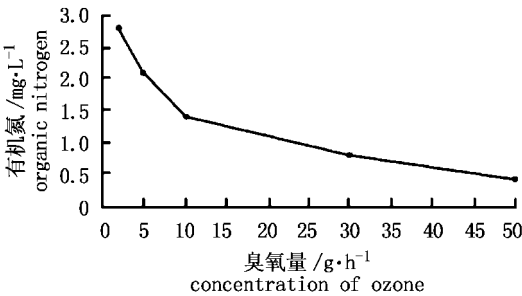


图6 有机氮- 臭氧量变化曲线

Fig.6 Varied curve of organic nitrogen

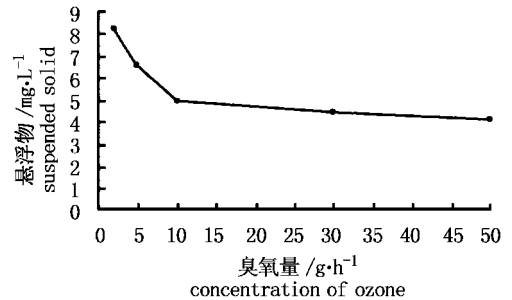


图7 悬浮物- 臭氧量变化曲线

Fig.7 Varied curve of suspended solid

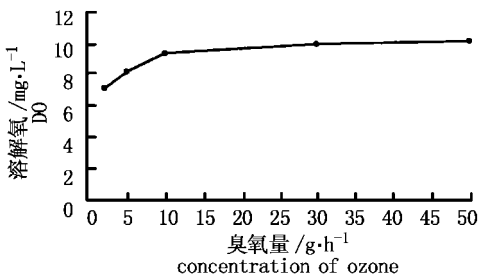


图8 溶解氧- 臭氧量变化曲线

Fig.8 Varied curve of dissolved oxygen

(2)蛋白质分离器同臭氧的联合使用,可产生非常好的效果,但臭氧的数量应严格控制,并注意臭氧的回收利用<sup>[7]</sup>和使用管理,严禁将臭氧尾气直接排放到大气中。

(3)蛋白质分离器在去除氨氮等有害物质的同时,也去除了部分对养殖鱼类有用的微量元素,因此,在养殖鱼类饲料配方中,应考虑适当添加微量元素。

(4)从试验结果看,该蛋白质分离器对蛋白质、氨氮、亚硝酸盐、硝酸盐等的去除率要比国内某些报道的测试结果高一些,分析认为主要有两个原因:本试验使用的蛋白质分离器是国家863项目的研究成果,经过几年的反复试验与改进,其各项技术性能均已达到较高水平;同蛋白

质分离器配套使用的臭氧发生器为氧气源中频臭氧发生器,属技术先进产品,氧气纯度及产生的臭氧纯度均为90%以上。

(5)由于试验条件所限,在臭氧量大于  $10 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$  时,只选取了  $30 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$  和  $50 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$  两个测试点作为代表,因而使得试验曲线在臭氧量为  $10 \sim 50 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$  之间的变化不够精确。

#### 参考文献:

- [1] Weeks N C. Feasibility of using foam fractionation for the removal of dissolved and suspended solid from fish culture water [J]. *Aquaculture Engineering*, 1992, 11: 251- 265.
- [2] 张明华, 杨 菁. 海水工厂化养殖水处理系统的装备技术

- 研究[J]. *海洋水产研究*, 2003, 2: 30- 34.
- [3] 北京水环境技术与设备研究中心, 北京市环境保护科学研究院, 国家城市环境污染控制工程技术研究中心. 三废处理工程技术手册(废水卷) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 333- 338.
- [4] Steven T. Summerfelt. Ozonation and UV irradiation—an introduction and examples of current applications [J]. *Aquaculture Engineering*, 2003, 28: 21- 36.
- [5] 李 军, 杨秀山, 彭永臻. 微生物与水处理工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 370- 379.
- [6] 储金宇, 吴春笃, 陈万金, 等. 臭氧技术及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 20- 27.
- [7] Valdis Krumins, James Ebeling, Fred Wheaton. Part-day Ozonation for nitrogen and organic carbon control in recirculating aquaculture systems [J]. *Aquaculture Engineering*, 2001, 24: 231- 241.

## 欢迎订阅 2006 年《海洋渔业》

《海洋渔业》创刊于 1979 年,是中国科学技术协会主管、中国水产学会和中国水产科学研究院东海水产研究所主办的学术期刊。《海洋渔业》主要刊载海洋水产资源与捕捞、海水增养殖、渔业水域生态环境保护、水产品保鲜与综合利用、水产生物技术、渔业机械与仪器等方面的水产基础理论研究和水产应用基础研究的论文、综述和简报,读者对象主要为海洋水产科技工作者、水产院校师生和渔业行政管理人员等。

《海洋渔业》为国内外公开发行,国内统一刊号: CN 31- 1341/S, 国际标准刊号: ISSN 1004- 2490, 邮发代号: 4- 630。季刊,大 16 开,88 页,逢季中月 25 日出版。定价: 14 元/册。读者可在当地邮局订阅,也可直接汇款至编辑部订阅。

编辑部地址: 上海市军工路 300 号, 邮编: 200090

电话: 021- 65680116, 021- 65684690 × 8048, 传真: 021- 65683926

电子信箱: haiyangyue@tom.com; haiyangyue@126.com

网址: www. eastfishery. ac. cn