

微电流电解去除养殖海水中氨氮效果

叶章颖¹,裴洛伟¹,林孝昶¹,顾招兵²,王 朔¹,朱松明¹,阮贇杰^{1*}

(1.浙江大学生物系统工程与食品科学学院,农业部设施农业装备与信息化重点实验室,杭州 310058;

2.云南农业大学动物科学技术学院,昆明 650201)

摘 要:为了探究微电流电解技术去除养殖水体中氨氮的效果,试验以盐度为30‰(质量分数)人造海水为对象,设置了循环水温度、流速和电流密度3个参数以及对应参数的3个水平,探究其对氨氮去除率的影响。试验结果表明,在试验设置的温度(18、25、32℃)和流速(100、300、500 mL/min)条件下,循环水温度和流速的变化对氨氮去除率影响并不明显。试验设置的电流密度(20、40、60 A/m²)条件下,对氨氮去除率有明显作用,且电流密度越大,单位时间内氨氮去除速率越快。正交试验确定了最优去除条件为电流密度、水温和流速分别为40 A/m²、32℃、500 mL/min。通过能耗分析可知,在设定的参数范围内,不同温度条件下最低能耗条件为电流密度40 A/m²、流速300 mL/min,最低的能耗为21.26 Wh/kg。研究结果可以为微电流电解在海水循环水养殖中氨氮降解提供参考。

关键词:养殖;电解;温度;养殖海水;氨氮;流速;电流密度

doi:10.11975/j.issn.1002-6819.2016.01.030

中图分类号:S

文献标志码:A

文章编号:1002-6819(2016)-01-0212-06

叶章颖,裴洛伟,林孝昶,顾招兵,王 朔,朱松明,阮贇杰.微电流电解去除养殖海水中氨氮效果[J].农业工程学报,2016,32(01):212-217. doi:10.11975/j.issn.1002-6819.2016.01.030 http://www.tcsae.org

Ye Zhangying, Pei Luowei, Lin Xiaochang, Gu Zhaobing, Wang Shuo, Zhu Songming, Ruan Yunjie. Ammonia removal effect by using micro-current electrolysis in aquaculture saline water[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2016, 32(01): 212-217. (in Chinese with English abstract) doi:10.11975/j.issn.1002-6819.2016.01.030 http://www.tcsae.org

0 引 言

在循环水养殖系统中,养殖对象的代谢产物、饵料残渣等含蛋白质的物质不能及时分解,产生的氨氮是水体主要污染物来源^[1]。很多研究表明,水体中的氨氮和亚硝酸盐含量过高会对养殖生物造成毒害作用,氨氮含量超过1 mg/L时将会对鱼类摄食行为产生影响,氨氮含量超过2 mg/L时将会引起养殖生物大量死亡^[2-3]。为了避免系统中氨氮的积累,目前经常采用生物硝化处理使水中氨氮降至2~3 mg/L^[4]。然而,传统的生物硝化反应器存在着一些弊端。硝化细菌是自养型细菌,增殖时间较长,15℃以下基本失去作用^[5],正因为如此硝化反应器受温度的影响很大,另外生物填料的挂膜时间长^[6],尤其是对于一些冷水性鱼类养殖,硝化反应器启动时间长,一旦系统运行失败,硝化细菌菌落要很久才能恢复^[7],因此生物硝化需要结合一些新的氨氮去除技术来避免温度波动引起的生

物硝化反应器效率的降低^[8]。

随着电极制造技术的不断发展,近年来电化学氧化作为高级氧化技术在污水处理领域得到了人们的更多关注。目前对电化学去除氨氮的研究主要集中在对高浓度氨氮废水的处理上,如垃圾渗滤液^[9]、养猪场废水^[10]、污泥消化液^[11]等,在低浓度氨氮情况下,尤其是在工厂化循环水养殖中有关电化学氨氮的去除研究较少,同时循环水养殖中比较关键的一些参数如水温、流速等对电解法降低氨氮浓度的影响更是未见报道。

本文主要研究了不同循环水流速、温度和电流密度条件下,微电流电解对养殖海水中氨氮的处理效果,并在此基础上对各处理条件下的能耗进行了分析,确定了最优电解条件,以期为电解法应用于循环水养殖中的氨氮降解提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料与设备

Na₂S₂O₃、酒石酸钾钠、醋酸、可溶性淀粉、NH₄Cl、KI均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司;海水晶购于浙江海蓝星有限公司。

钛基铂电极(陕西易莱德新材料科技有限公司,西安),APS3005D型稳压直流电源(南京国睿安泰信科技有限公司,南京),85-2型恒温磁力搅拌器(杭州仪表电机有限公司,杭州),PRX-250B型人工智能气候箱(宁波海曙赛福实验仪器厂,宁波)以及蠕动泵(保定申辰泵业有限

收稿日期:2015-10-08 修订日期:2015-10-18

基金项目:十二五科技支撑计划项目(2014BAD08B09);国家自然科学基金(31402348);中央高校基本科研业务费(No.2015QNA6006)

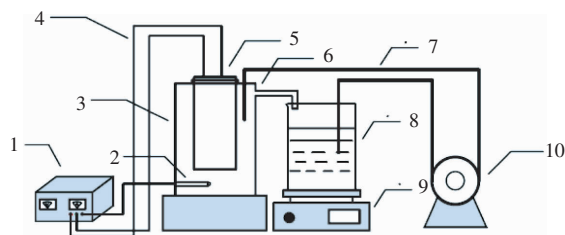
作者简介:叶章颖(1982-),男,安徽广德人,副教授,博导,从事设施养殖消毒新技术及装备研究。杭州 浙江大学生物系统工程与食品科学学院,310058。Email: yzyzju@zju.edu.cn。

※通信作者:阮贇杰(1983-),男,浙江杭州,博士,助研,从事水产养殖水处理与装备研究。杭州 浙江大学生物系统工程与食品科学学院,310058。Email: ruanyj@zju.edu.cn 农业工程学会会员:叶章颖(E041200613S)

公司, 保定), Cary 60 型紫外可见分光光度计 (Agilent Technologies Co., 上海), Seven-Multi 型 pH/氧化还原电位 (available chlorine concentration, ORP)/电导率综合测试仪 (梅特勒-托利多仪器有限公司, 上海), BSA822 电子天平 (赛多利斯股份公司)。

1.2 试验装置

试验装置由电解槽(材料为有机玻璃, 体积为 12.0 cm×11.0 cm×13.0 cm), 2 片电极片 (长和宽分别为 9.6 cm×6.0 cm), 直流稳压电源, 恒温磁力搅拌器, 人工智能气候箱以及蠕动泵和塑料软管组成, 水体温度控制通过恒温磁力搅拌器和人工气候箱调节, 试验装置示意图如图 1 所示。



1. 稳压电源 2. 参比电极 3. 电解槽 4. 导线 5. 阴阳电极 6. 导向管 7. 水管 8. 烧杯 9. 恒温磁力搅拌器 10. 蠕动泵
1. Stabilized voltage supply 2. Reference electrode 3. Electrolytic cell 4. Wires 5. Electrode 6. Guide tube 7. Pipes 8. Beaker 9. Constant temperature magnetic stirrer 10. Peristaltic pump

图 1 微电流电解试验装置图

Fig.1 Sketch of micro current electrolysis

1.3 试验方法

1.3.1 模拟废水配制

氨氮初始溶液: 取优级纯氯化铵试剂 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 mL, 加入海水晶 60 g, 加纯水定容至 2 L, 即初始溶液氨氮浓度为 10 mg/L, 盐度 30‰ (即养殖海水的一般盐度, 质量分数)。

1.3.2 取样及数据测量

取上述初始溶液 2 L, 用恒温磁力搅拌器对初始溶液进行加热, 待溶液达到所设定的温度时, 将其倒入电解槽与 1 L 烧杯后, 放入设定相同温度的人工智能气候箱中, 开启蠕动泵, 使得溶液在电解槽和烧杯中循环。当其流速稳定后, 调节电源电流, 使得电流密度达到设定值后开始电解, 每隔 15 min 从烧杯中的进水口附近取 5 mL 样品。电解完成后, 对样品进行氨氮、pH 值、氧化还原电位 (ORP) 和有效氯浓度等参数的测量, 每组参数测量 3 次, 取平均值。

pH 值、ORP 利用多功能 pH 计测定, 余氯用碘量法测定^[12], 氨氮浓度采用国标方法^[13]进行测定。氨氮的去除效果用去除率来表示:

$$\text{氨氮去除率} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中 C_0 为氨氮初始浓度, mg/L; C_t 为时间 t 时溶液中的氨氮浓度, mg/L。

1.3.3 数据统计分析

应用 Origin 软件 (Ver. 8) 进行画图分析, 应用 SPSS (Ver. 18.0) 进行方差分析和正交分析, 结果以平均值±标准

差表示。

2 结果与分析

2.1 微电流电解去除氨氮效果

2.1.1 流速对氨氮去除效果的影响

为探究流速对氨氮去除率的影响, 设定电解的电流密度为 40 A/m²、水体温度为 25 ℃, 通过蠕动泵控制水流速度分别为 100、300、500 mL/min, 处理时间为 90 min。

结果如图 2 所示, 氨氮的去除率随着电解时间的延长逐渐升高, 在 90 min 时去除率分别达到 92.38%、95.15%、93.27%; 总体上看来循环流速越大, 氨氮的去除率越高。

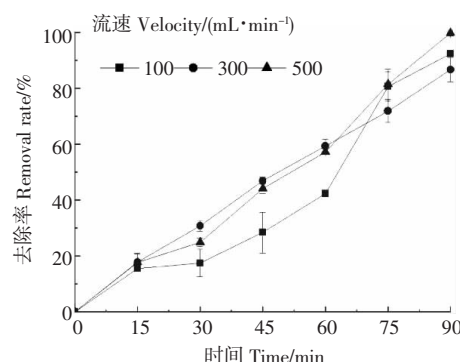


图 2 流速对氨氮去除率的影响

Fig.2 Effect of velocity on ammonia removal rate

对不同流速条件下, 60 min 内不同时间的氨氮去除率进行单因素分析, 分析结果表明, 不同的流速条件下, 经过电解 15 ($P>0.05$)、30 ($P<0.05$)、45 ($P<0.05$) 和电解 60 min ($P<0.05$), 15 min 后氨氮的去除率差异较显著, 60 min 后随着电解时间的延长低流速 100 mL/min 下氨氮的去除率出现显著升高。

由于电化学去除氨氮的过程主要是间接电化学氧化, 电解过程中游离氯的产生量可以间接反映氨氮的去除效果^[14]。在电解槽结构、输出电流不变而且阳极电流密度较大的情况下, 阳极的析氯过程主要受传质过程的控制。由电化学知识可知, 阳极过电位由以下公式表示^[15]:

$$\eta = \frac{RT}{2F} \ln \left[1 + \frac{(1-a)\delta i}{FDC_0} \right] \quad (2)$$

式中 T 绝对温度, K; F 是法拉第常数, 96 485 C/mol; R 气体常数, J/(mol·K); η 阳极过电位; D 扩散系数, m²/s; δ 扩散层厚度, m; i 电流密度, A/m²; a 电子迁移数。

在海水温度不变的条件下, 扩散系数 D 可近似认为不变。当电解过程中海水流速发生变化时, 主要影响扩散层的厚度 δ 。当海水流速增大时, δ 减小, 则阳极的过电位也相应地减小, 因此, 析氯反应就更容易进行, 阳极的电流效率增加。当海水的流速过大时, 电解液对管壁的冲击力增大, 水体振荡加剧, 电解产生的氯气在海水中的溶解度降低, 有效氯产率降低。此外, 当海水流速过大时, 海水在电解槽中的电解时间变短, 也会影响有效氯产率。根据陈佼骄的试验结果^[15]可知, 当温度一定、电流密度一定时, 电流效率随着流速增大呈先增大后降低的规律, 且当流速较大时, 由于紊流使得 Cl_2 的溶解度降低, 水中的 Cl_2 含量降低。而本试验中 60 min 后随着电解时间的延长低流速

100 mL/min 下氨氮的去除率出现显著升高。这可能是由于高流速条件下水体振动加剧,氯气的溶解度降低,从而导致了单位时间内氨氮去除率的升高低于较低流速条件。

在循环水养殖系统中,适宜流速的确定主要兼顾 3 方面,即动物生长速度较佳、水质氮素较低、水循环动力较省。目前国内外对流速的研究较少且研究内容差异较大,孙国祥等^[16]研究发现大菱鲆特定的生长速率随流速增加表现出先增加后趋于稳定的趋势,与水质氮素变化特征相吻合,但是随着流速的继续升高,水质有害氮素未有进一步减少,从而生长性能表现出的差异不显著。因此,在循环水养殖系统中循环流速的确定要更多考虑流速对养殖对象生长的影响和水循环动力等多个因素。

2.1.2 温度对氨氮去除效果的影响

为探究温度对氨氮去除率的影响,设定电解的电流密度为 40 A/m²、水流速度为 300 mL/min,通过恒温磁力搅拌器和人工气候箱控制水温分别为 18、25、32 °C (即一般养殖鱼类的生长温度范围),处理时间为 90 min。

结果如图 3 所示,氨氮的去除率在 60 min 内迅速升高,不同温度下分别达到 87.45%、88.78%、92.25%,随后去除率逐渐趋于稳定,最终去除率都达到 90% 以上。

对不同温度条件下,60 min 内的不同时间的氨氮去除率进行单因素分析,分析结果表明,不同温度条件下,经过电解 15 ($P>0.05$)、30 ($P>0.05$)、45 ($P>0.05$) 和 60 min ($P>0.05$),氨氮去除率差异不明显。

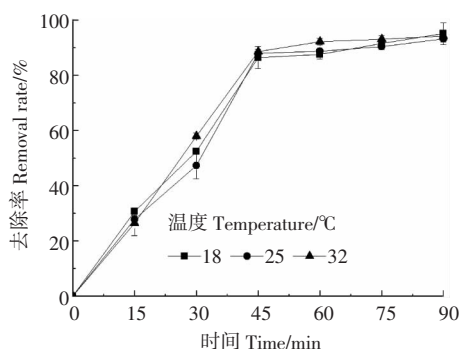


图 3 温度对氨氮去除率的影响

Fig.3 Effect of temperature on ammonia removal rate

由于电解析氯反应是吸热反应,因此升高温度会促进析氯反应的发生,但温度升高使得溶液中氯气的溶解度降低,且会加快次氯酸盐的分解^[15]。所以提高循环水的温度并不能简单的提高产氯反应,从而不能简单的提高氨氮去除效率,因此本试验中设定的 3 组温度的氨氮去除率区别不大。传统的生物脱氮技术因为微生物的生长受温度影响较大,通常低温条件下,脱氮效果会有明显的降低,为了使水中氨氮维持在较低水平,硝化反应器的体积要适当增大,这样就增加了系统的投入和运行成本^[17]。而从本试验的分析中可以看出,温度对于电解脱氮的影响并不明显,所以电化学处理氨氮技术可望解决冷水鱼养殖过程中生物滤器处理效率不高的问题。

2.1.3 电流密度对氨氮去除效果的影响

为探究电流密度对氨氮去除率的影响,设定水温为 25 °C、水流速度为 300 mL/min,依据前期预实验结果调节

稳压电源使电流密度分别为 20、40、60 A/m²,处理时间为 90 min。

结果如图 4 所示,氨氮的去除率随着电解时间的延长逐渐升高,在 90 min 时达到 90% 左右,电流密度为 40 A/m² 和 60 A/m² 时氨氮去除率差异不大 ($P>0.05$),且均在 60 min 左右基本达到稳定,而电流密度为 20 A/m² 氨氮的去除率要明显低于另外两组电流密度,例如 45 min 时的去除率分别为 46.88%、81.35%、84.01%。

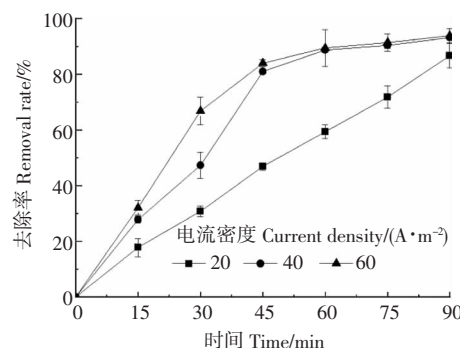


图 4 电流密度对氨氮去除率的影响

Fig.4 Effect of current density on ammonia removal rate

对不同电流密度条件下,60 min 内的不同时间的氨氮去除率进行单因素分析,分析结果表明,不同电流密度条件下,经过电解 15 ($p<0.05$)、30 ($p<0.01$)、45 ($p<0.01$) 和 60 min ($p<0.01$),氨氮去除率差异明显。两两对比分析的结果表明,当电解 15 min 时,仅 20 A/m² 和 60 A/m² 的氨氮去除率差异明显;当电解 60 min 时,仅 40 A/m² 和 60 A/m² 差异不明显。其他时间段,不同电流密度之间的差异均明显。

电流效率 η (%) 计算公式如下^[18]:

$$\eta = \frac{3 \times 100 (C_0 - C_t)}{14 I t} F V \quad (3)$$

式中 I 为电流大小, A; F 为法拉利常数, 96 485 C/mol; V 为电解液体积, L; t 为时间, min; 14 为氮的摩尔质量; 3 为转移的电子数。

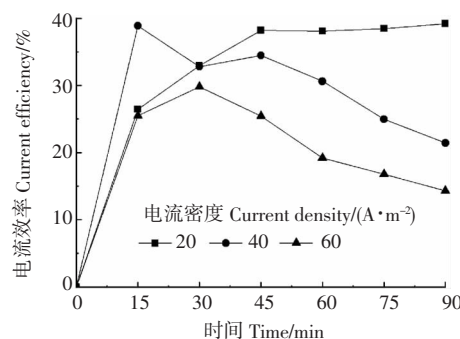


图 5 不同电流密度对电化学氧化氨氮废水过程中电流效率的影响

Fig.5 Effect of current density on current efficiency during ammonia removal rate

由图 5 可以看出,在电流密度为 40 A/m² 和 60 A/m² 条件下电解前 30 min 电流效率迅速升高,30 min 之后电流效率逐渐降低,因此氨氮的去除速率也趋于稳定,然而电流密度为 20 A/m² 条件下电流效率持续保持升高。这是由于开始时氨氮浓度较高,随着时间的延长氨氮浓度逐

渐降低,导致电流效率的降低。但是当电流密度越大时,所能提供的电子越多,产生氯气的效率则越高。因此当流速和温度条件不变的情况下,一定的电流密度范围之内,电流密度越大时,氨氮的去除率则越高。但同时也要注意若电流密度超出范围,则电流密度越大,能量消耗越大,能量效率越低,且副反应会增多^[15]。随着电化学氧化的过程发生,电解过程中会逐渐的产生副产物^[19]。养殖水经过处理后仍然需要通过循环进入养殖系统,所以尽管溶液产生的副产物如三卤甲烷 (THMs) 的总含量并不多,但仍然需要利用其他手段例如加入活性炭或曝气来去除副产物,从而避免其对养殖对象造成毒害^[20]。所以实际循环水养殖中,不能仅靠提高电流密度来提高氨氮的去除率,否则 2 次处理所带来的成本将会有一定提高。

2.1.4 电流密度、流速、温度对氨氮去除效果的正交分析

为了探究电流密度、流速、温度对氨氮去除的影响,对不同条件下 60 min 时氨氮的去除率进行正交试验,因素水平见表 1:

表 1 因素水平表

Table 1 Table of factor level

| 水平 Level | A 电流密度 Current density/A·m ⁻² | B 温度 Temperature/℃ | C 流速 Velocity/mL·min ⁻¹ | D 空列 Blank |
|-------------|---|-----------------------|---------------------------------------|---------------|
| 1 | 20 | 18 | 100 | |
| 2 | 40 | 25 | 300 | |
| 3 | 60 | 32 | 500 | |

表 2 试验结果及其直观分析

Table 2 Experimental results and analysis

| 试验号 Number | A | B | C | 空列 Blank | 去除率 Removal rate/% |
|----------------|--|--------|--------|-------------|-----------------------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 27.59 |
| 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 59.32 |
| 3 | 1 | 3 | 3 | 3 | 71.25 |
| 4 | 2 | 1 | 2 | 3 | 94.54 |
| 5 | 2 | 2 | 3 | 1 | 89.32 |
| 6 | 2 | 3 | 1 | 2 | 81.32 |
| 7 | 3 | 1 | 3 | 2 | 87.75 |
| 8 | 3 | 2 | 1 | 3 | 80.03 |
| 9 | 3 | 3 | 2 | 1 | 93.89 |
| K ₁ | 158.16 | 209.88 | 188.94 | | |
| K ₂ | 265.18 | 228.67 | 247.75 | | |
| K ₃ | 261.67 | 246.46 | 248.32 | | |
| k ₁ | 52.72 | 69.96 | 62.98 | | |
| k ₂ | 88.39 | 76.22 | 82.58 | | |
| k ₃ | 87.22 | 82.15 | 82.77 | | |
| 极差 R | 35.67 | 12.19 | 19.79 | | |
| 因素主次 | A>C>B | | | | |
| 优方案 | A ₂ B ₃ C ₃ | | | | |

由表 2 可以看出电流密度是影响氨氮去除率的主要因素,最后确定去除氨氮的最优条件为电流密度 40 A/m²、32 ℃、500 mL/min。

对最优电解条件进行试验验证,其结果如下:

由图 6 可以看出在电流密度 40 A/m²、温度 32 ℃、流速 500 mL/min 条件下,60 min 时氨氮去除率达到 94.37%,之后保持缓慢升高,90 min 时达到 97.41%。

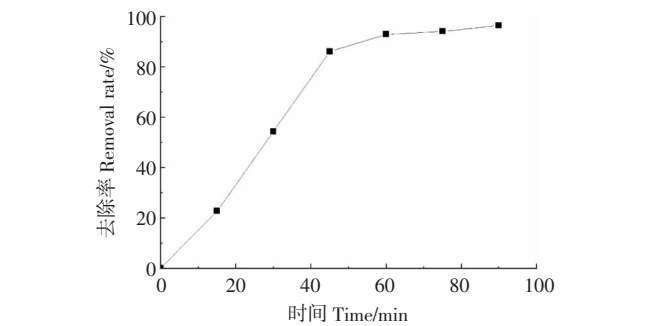


图 6 最优电解条件下氨氮去除效果

Fig.6 Removal effect of ammonia under optimal electrolysis condition

2.2 电解过程能耗分析

去除单位质量氨氮所消耗的电能是考虑处理氨氮废水成本的主要参数,能耗计算公式如下:

$$E=\frac{UIt}{60m}$$

(4)

式中 E 为氨氮去除率达到 90% 左右时的能耗, kWh/kg; U 为电压值, V; I 为电流值, A; t 为时间, h; m 为氨氮去除量, kg。

在忽略控制流速和温度的能耗, 仅考虑电源电解带来的能耗的条件下,对所有条件下氨氮去除率达 90% 左右时进行能耗分析,结果如下:

表 3 不同条件下去除氨氮的能耗分析

Table 3 Energy consumption of ammonia removal under different condition (kWh/kg)

| 温度 Temperature/℃ | 流速 Velocity/ (mL·min ⁻¹) | 电流密度 Current density/(A·m ⁻²) | | |
|---------------------|--|--|-------|-------|
| | | 20 | 40 | 60 |
| 18 | 100 | -- | 40.71 | 55.75 |
| | 300 | -- | 21.26 | 53.81 |
| | 500 | -- | 32.29 | 54.73 |
| 25 | 100 | 18.69 | 41.90 | 54.55 |
| | 300 | 19.89 | 23.17 | 56.80 |
| | 500 | 17.30 | 49.56 | 55.94 |
| 32 | 100 | 19.15 | 39.47 | 25.59 |
| | 300 | 16.47 | 25.4 | 37.97 |
| | 500 | 19.76 | 32.50 | 41.81 |

注:--表示 90 min 时氨氮的去除率仍未达到 90%。

Note:--represents that the removal rates of ammonia nitrogen do reache 90%.

- 1)当循环水温度为 18 ℃时,电流密度 40 A/m²、流速 300 mL/min 的条件下,去除率达 90% 左右最低能耗为 21.26 kWh/kg,且如图 3 所示去除时间约为 45 min。
 - 2)当循环水温度为 25 ℃时,则电流密度 40 A/m²、流速 300 mL/min 的条件下,去除率达 90% 左右最低能耗为 23.17 kWh/kg。虽然电流密度为 20 A/m² 时能耗更低,但是如图 4 所示去除时间需要达到 90 min。
 - 3)当循环水温度为 32 ℃时,则电流密度 40 A/m²、流速 300 mL/min 的条件下,去除率达 90% 左右最低能耗为 25.40 kWh/kg,如图 3 所示需要时间约为 60 min。虽然电流密度为 20 A/m² 时能耗更低,但是去除时间同样相对更长。
- 从上述分析中可以知道,从能耗和电解后水质参数变化角度出发,不同温度下,最佳的氨氮去除条件均为电流密度 40 A/m²、流速 300 mL/min。随着温度升高,去除 90% 氨氮的时间越长,能耗越高。Lahav O^[21]等对海水养殖

水进行非直接电解氧化,在电流密度为 0.625 kA/m^2 和 1.25 kA/m^2 时,其能耗分别为 47.7 kWh/kg 和 76.0 kWh/kg 。而当 Lahav O^[22]利用电解和离子交换膜的方法处理猪场废水时,能耗仅为 16.6 kWh/kg 。由此对比分析看来,本试验的水体对象中,Cl⁻浓度和盐度都较高,因此本试验的能耗会比他们低,而如果能够将离子交换膜应用于本试验,则有可能进一步降低能耗。

3 结论

1)本试验设定的流速、温度和电流密度条件下对模拟海水进行 90 min 的电解试验,均能使得初始氨氮浓度为 10 mg/L 的溶液经电解后氨氮去除率达到 90%以上,最终的氨氮浓度在 1 mg/L 之下,即对大部分养殖对象有害的浓度之下。

2)试验设定的循环水流速 ($100, 300, 500 \text{ mL/min}$) 和循环水的温度 ($18, 25, 32 \text{ }^\circ\text{C}$) 参数对于微电流电解去除氨氮的影响并不明显;电流密度 ($20, 40, 60 \text{ A/m}^2$) 对于氨氮去除率有明显作用。

3)正交试验结果表明影响氨氮去除效率的主要因素为电流密度,且电流与温度、电流与流速之间交互作用不明显,最后确定去除氨氮的最优条件为电流密度 40 A/m^2 、 $32 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 500 mL/min 。

4)对所有试验条件下的组别进行能耗分析(忽略流速和温度控制的能耗,仅考虑电解带来的能耗),不同温度下的最佳条件均为 40 A/m^2 、 300 mL/min ,最低能耗 21.26 kWh/kg 。

[参 考 文 献]

- [1] ASGARD T, SHEARED K D. Dietary phosphorus requirement of juvenile Atlantic salmon, *Salmo salar* L[J]. *Aquaculture Nutrition*, 1997(3): 17–23.
- [2] 臧淑梅. 氨氮在水产养殖中的产生、危害及控制[J]. *黑龙江水产*, 2012 (2): 38–39.
- [3] 曹广斌, 韩世成, 程启云, 等. 冷水鱼循环水养殖中的低温氨氮处理技术研究[J]. *渔业现代化*, 2014, 41(5): 17–20.
Cao Guangbin, Han Shicheng, Cheng Qiyun. Research on treatment of ammonia in lower temperature for cold water fish recirculating aquaculture system[J]. *Modern aquaculture*, 2014, 41(5): 17–20. (in Chinese with English abstract)
- [4] Eddy F B. Ammonia in estuaries and effects on fish[J]. *Journal of Fish Biology*, 2005, 67(6): 1495–1513.
- [5] 陈中祥, 曹广斌, 刘永, 等. 低温工厂化养殖水体氨氮处理微生物的初步研究[J]. *农业工程学报*, 2005, 21(8): 132–136.
Chen Zhongxiang, Cao Guangbin, Liu Yong, et al. Preliminary study on ammonia nitrogen treatment of microorganism in industrialized culture water at cold temperature[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of CSAE)*, 2005, 21(8): 132–136. (in Chinese with English abstract)
- [6] 张正, 王印庚, 曹磊, 等. 海水循环水养殖系统生物膜快速挂膜试验[J]. *农业工程学报*, 2012, (15): 158–163.
Zhang Zheng, Wang Yingeng, Cao Lei, et al. Pilot-scale test for biofilm rapid formation in biofilter of recirculating mariculture system[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2012, 28(15): 157–162. (in Chinese with English abstract)
- [7] Gendel Y, Lahav O. A novel approach for ammonia removal from fresh-water recirculated aquaculture systems, comprising ion exchange and electrochemical regeneration[J]. *Aquacultural engineering*, 2013, 52: 27–38.
- [8] 周游, 黄滨, 宋协法, 等. 臭氧前后置工艺变化对循环水半滑舌鲷养殖系统水环境的影响[J]. *渔业现代化*, 2012, 39(6): 5–9.
Zhou You, Huang Bin, Song Xiefa, et al. Effect of ozone dosing location changed on water quality in enclosed recirculating aquaculture system for tongue sole (*Cynoglossus semilaevis*) [J]. *Fishery Modernization*, 2012, 39(6): 5–9. (in Chinese with English abstract)
- [9] 李庭刚, 陈坚. 电化学氧化法处理高浓度垃圾渗滤液的研究[J]. *上海环境科学*, 2004, 22(12): 892–897.
Li Tinggang, Chen Jian. Study on treatment of high concentrated landfill leachate by electrochemical oxidation process [J]. *Shanghai Environmental Sciences*, 2004, 22(12): 892–897. (in Chinese with English abstract)
- [10] 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 Xieze, 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 with English abstract)
- [11] 林海波, 费建民, 徐红, 等. 电催化氧化法处理化肥厂外排废水的研究[J]. *工业水处理*, 2004, 24(4): 36–38.
Lin Haibo, Fei Jianmin, Xu Hong, et al. Investigation on electrocatalytic oxidation treatment of the effluent wastewater in a fertilizer plant[J]. *Industrial Water Treatment*, 2004, 24(4): 36–38. (in Chinese with English abstract)
- [12] 张铁垣. 化验员手册: 第 2 版[M]. 北京: 中国电力出版社, 1996: 133–350.
- [13] HJ 535–2009. 水质氨氮的测定纳氏试剂分光光度法[S].
- [14] Díaz V, Ibáñez R, Gómez P, 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.
- [15] 陈佼骄. 电解海水防污系统中有效氯的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学化工学院, 2006.
Chen Jiaojiao. Research of the Chlorine in the Seawater Electrolysis Antifouling System[D]. Qingdao: College of chemical engineering, Ocean University of China, 2006. (in Chinese with English abstract)
- [16] 孙国祥, 李勇, 田喆, 等. 流速对封闭循环水养殖大菱鲆生长、摄食及水质氮素的影响[J]. *海洋科学*, 2011, 35(5): 53–60.
Sun Guoxiang, Li Yong, Tian Zhe, et al. Effects of flow rate on the growth, feed intake and water nitrogen in a closed recirculation aquaculture system of turbot (*Scophthalmus maximus* L.) [J]. *Marines Sciences*, 2011, 35 (5): 53–60. (in Chinese with English abstract)
- [17] 李娟英, 赵庆祥. 氨氮生物硝化过程影响因素研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2006, 35(1): 120–124.

- Li Juanying, Zhao Qingxiang. Study of factors influencing ammonia nitrification[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2006, 35(1): 120–124. (in Chinese with English abstract)
- [18] 李璇. 循环电解槽电化学氧化法处理氨氮废水的实验研究[D]. 长沙: 湖南大学环境科学与工程学院, 2013.
- Li Xuan. Research on Removal of Ammonia in Wastewater by Electrochemical Oxidation Based on Circulated Electrolytic Cell [D]. Changsha: College of environmental science and engineering, Hunan University, 2013. (in Chinese with English abstract)
- [19] Oh B S, Oh S G, Hwang Y Y, et al. Formation of hazardous inorganic by-products during electrolysis of seawater as a disinfection process for desalination[J]. Science of the total environment, 2010, 408(23): 5958–5965.
- [20] Yeh S P, Hsia 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.
- [21] Lahav O, Schwartz Y, Nativ P, et al. Sustainable removal of ammonia from anaerobic-lagoon swine waste effluents using an electrochemically regenerated ion exchange process[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 218(4): 214–222.
- [22] Lahav O, Asher R B, Gendel Y. Potential applications of indirect electrochemical ammonia oxidation within the operation of freshwater and saline-water recirculating aquaculture systems[J]. Aquacultural Engineering, 2015, 65(2): 55–64.

Ammonia removal effect by using micro-current electrolysis in aquaculture saline water

Ye Zhangying¹, Pei Luowei¹, Lin Xiaochang¹, Gu Zhaobing², Wang Shuo¹, Zhu Songming¹, Ruan Yunjie^{1*}

(1.College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Key Laboratory of Equipment and Informatization in Environment Controlled Agriculture, Ministry of Agriculture, Hangzhou 310058, China;

2.College of Animal Science and Technology, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China)

Abstract: In recirculating aquaculture system(RAS), the metabolites and residual feed of fish are the main sources of ammonia nitrogen. The biological filter is widely used to avoid the accumulation of ammonia nitrogen. Autotrophic nitrification plays an important role in biological filter. However, the proliferation period of autotrophic nitrification is relatively long, and susceptible to temperature; once the system fails to run, it takes a long time for nitrifying bacterial colony to recovery. In recent years, electrochemical oxidation technology has been applied to remove ammonia nitrogen. In this paper, the removal rates of ammonia nitrogen under different flow velocities, temperatures and current densities were investigated. The artificial wastewater with added ammonia nitrogen was used in this study. The salinity of wastewater was 30‰, and the initial concentration of ammonia nitrogen was 10 mg/L. The micro-current electrolysis system was placed in a climatic cabinet to obtain a desirable temperature. The prepared wastewater of 2 L was poured into a beaker and heated by a constant temperature magnetic stirrer. The wastewater was circulated between electrolysis cell and beaker using a peristaltic pump, and then the power supply was enabled 10 min later. Various values of flow velocity(100, 300 and 500 mL/min), temperature (18, 25 and 32 °C) and current density (20, 40 and 60 A/m²) were used in the experiments, and the ammonia nitrogen concentration was measured every 15 min. Moreover, the optimal electrolytic condition was established by the orthogonal analysis. The energy consumption of removing ammonia nitrogen was also calculated. The results showed that the removal rates of ammonia nitrogen after 90 min with different flow velocity of 100, 300 and 500 mL/min reached 92.38%, 95.15% and 93.27% respectively under the condition of 25 °C and 40 A/m². Single factor analysis showed that the flow velocity had no significant effect on the removal rate. When the current density was 40 A/m², the flow velocity was 300 mL/min, the removal rates of ammonia nitrogen reached 87.45%, 88.78% and 92.25% respectively after 60 min with different temperature of 18, 25 and 32 °C. Single factor analysis showed that the temperature had no significant effect on the removal rate. When the temperature was 25 °C, the flow velocity was 300 mL/min, the removal rates of ammonia nitrogen reached 59.32%, 87.89% and 89.01% respectively after 60 min with different current density of 20, 40 and 60 A/m². Single factor analysis showed that the current density had significant effect on the removal rate, and the removal rate of ammonia nitrogen increased with the current density. The orthogonal analysis showed that the current density was the main influence factor of ammonia removal rate, and the optimum conditions were the current density of 40 A/m² and the flow rate of 300 mL/min, which resulted in the lowest energy consumption of 21.26 Wh/kg. Therefore, the micro-current electrolysis technology has good effect on the removal of ammonia nitrogen, the removal efficiency is relatively higher, and the energy consumption is relatively lower. The micro-current electrolysis technology has a great potential for application compared with the traditional biological filter.

Keywords: aquaculture; temperature; electrolysis; aquaculture seawater; ammonia nitrogen; flow rate; current density