

# 臭氧水处理原理及在水产养殖中的应用

天津市水产研究所(300221) ~~孙广明~~ 李宝华 杨建军 孙晓旺  
清华大学 (北京,100084) ~~李汉忠~~ 龚婉茹

**摘要** 阐述了臭氧及臭氧水的产生与灭菌机理,介绍了臭氧水处理系统的生产应用的工艺流程。运用此原理研制的臭氧处理器,在海胆、河蟹、罗氏沼虾及生物饵料培育方面的应用试验表明,其具有体积小、效率高、操作调节方便等特点。

**关键词** 臭氧 臭氧水处理器 水产养殖 应用

灭菌机理

## 1 臭氧的产生及灭菌机理

### 1.1 臭氧的特性

臭氧(O<sub>3</sub>)是氧(O<sub>2</sub>)的同素异构体,常温下是一种不稳定的淡蓝色气体,有特殊的刺激味。臭氧的沸点为-119℃,在标准压力和温度下(STP)其溶解度比氧大13倍,在有杂质的水溶液中臭氧迅速分解,但在蒸馏水中的半衰期为20 min(20℃)。臭氧在水中的氧化还原电位为2.07 V,它的氧化能力高于氯(1.36 V)、二氧化氯(1.50 V),他能破坏和分解细菌的细胞壁,迅速扩散透入细胞内杀死病原体。

### 1.2 臭氧发生原理

制取臭氧可采用化学法、电解法、紫外线法和无声放电法。无声放电法是目前唯一经济实用的臭氧产生方法。

无声放电法产生臭氧的原理是:干燥的空气或氧气通过一对施加交流高压的电极时,空气或氧气中的氧分子,在高速电子轰击下发生反应,既有O<sub>3</sub>生成又有O<sub>2</sub>分解。因而,无声放电法得到的臭氧仅为气体重量的1%~3%,通常叫臭氧化气。

### 1.3 臭氧水灭菌净化原理

臭氧在水中时刻发生还原反应,产生氧化能力极强的单原子氧(O)和羟基(OH),瞬间分解水中的有机物质,细菌和微生物。羟基(OH)是强氧化剂、催化剂,使有机物发生连锁反应。反应十分迅速,单原子氧(O)和羟基(OH),对各种致病微生物均有极强的杀灭作用,羟基的氧化还原电位为2.80 V,与氧的氧化能力相当。

臭氧可以对水中的硫化物、氨、氰化物进行降解,有毒的硫化物、氨、氰化物通过与臭氧反应后,产生了无毒的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>等物质,从而达到净化水

的目的。

## 2 臭氧水产生技术

### 2.1 臭氧水产生原理

臭氧化水处理工艺中一个重要单元,就是臭氧化学吸收装置。将由臭氧发生器中产生的高浓度臭氧气,通入臭氧气水反应器中,通过特殊装置,使水雾化成微小颗粒与臭氧气充分混合。强化雾化程度可提高臭氧利用率并能提高灭菌净化能力。

### 2.2 臭氧水消毒灭菌及净化作用

一般的消毒剂氯、次氯酸(HClO)、二氧化氯(ClO<sub>2</sub>)的灭菌、消毒是进行性积累性的,需要较长的作用时间。而臭氧水消毒灭菌是急速的,消毒作用瞬间发生。清水中臭氧浓度一旦达0.2~2 mg/h,在0.5~1min内就可以杀死细菌。在臭氧浓度达4 mg/h,在1分钟内乙肝病毒灭活率为100%。

臭氧在水中不稳定,产生氧化能力极强的单原子氧(O)和羟基(OH)等,对各种微生物有极强的杀灭作用。臭氧水对致病的细菌杀灭作用最好,孢囊和芽孢菌次之,病毒再次之。臭氧杀菌速度比氯快600~3 000倍,在相同的灭菌作用时(灭大肠杆菌率为99.9%),臭氧水药剂用量只是氯的0.000048倍。

### 2.3 影响臭氧水作用效果的主要因素

影响臭氧水消毒灭菌效果的因素是多方面的,主要是:投加臭氧的浓度、水的温度、pH值、水中的杂质及生物等。投加臭氧的浓度越高,水中残余臭氧浓度就越高;在相同的臭氧浓度下,水温越低臭氧溶解度就越高,其溶解度在水温30℃时为22%,10℃时为54%,0℃时为69%;pH值影响臭氧的氧化能力,pH值高氧化能力强。水的浊度在5 mg/l以上时,对臭氧灭菌消毒有影响,由于有相当一部分臭氧用

于有机物、无机物的氧化分解上,因此会加大臭氧投加量。一般水中杂质增加1mg时,则需2~4mg臭氧分解氧化。

### 3 臭氧水处理系统及应用试验

#### 3.1 臭氧水处理系统的结构

一个完整的臭氧水处理系统应包括水源、水源的前处理、臭氧水处理、净化水后处理、生产用水及循环回收等几部分组成。生产应用工艺流程见图1)。

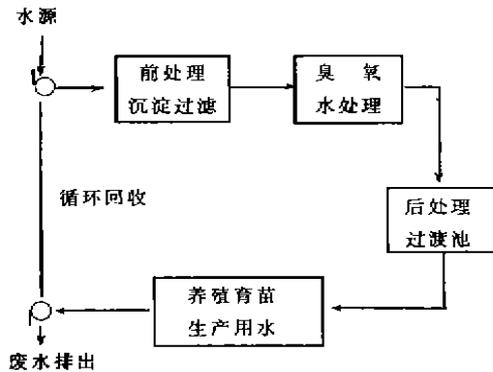


图1 臭氧水处理系统应用流程图

#### 3.2 臭氧水在水产养殖中的应用

由天津市水产研究所与清华大学共同研制的QT型系列臭氧水处理器,具有体积小、效率高、操作调节方便等特点,近年来在水产育苗和养殖试验及生产中应用效果良好。

3.2.1 在海胆育苗中的水处理实验 1996年8月在大连碧龙水产养殖公司,应用QT-5型臭氧水处理器进行试验,条件为气温29℃、湿度85%、水温20℃,试验结果见表1:

试验结果表明海水经臭氧处理后,氨态氮和亚硝酸盐得到降解,细菌的杀灭率为100%,水质得到明显净化。

将臭氧处理后的海水放入培养池中,接种角刺藻生长明显。接种密度为10万个/ml,一周后可迅速增殖到100万~200万个/ml,可以投喂海胆幼虫。

#### 3.2.2 在河蟹育苗生产中的应用

1997年4月~5月间在天津市大港区大华育苗场,应用QT-20型臭氧水处理器进行生产性试验。共使用10个育苗池,合计水体400m<sup>3</sup>,其

中试验池8个,水体320m<sup>3</sup>,对照池2个,水体80m<sup>3</sup>。对照池按常规育苗模式操作,试验池水源同样应用育苗场砂滤后的海水泵入储水池,然后经QT-20型臭氧水处理器处理,在过渡池调温后泵入育苗池使用。每天换水量见表2。

用臭氧水进行河蟹育苗,从Z<sub>1</sub>开始到大眼幼体其变态期一般可缩短2~3d,而且苗体健壮活力强,试验组大眼幼体的体重是对照组的111.8%,单位水体出苗率比对照组提高60%。见表3。

1997年2月~4月期间,在于津大港石油管理局第一钻井公司育苗场,应用QT-5型臭氧水处理器,由于该机型处理能力偏小,因此只能进行半封闭式水循环河蟹育苗生产。该育苗场共有育苗水体648m<sup>3</sup>,由于育苗场远离海岸15km,需要用汽车拉海水育苗。通常每天需要拉100t海水,这种开式育苗模式每天拉海水既增加费用,同时大量废水排放还造成污染。应用臭氧水处理器后,变开式循环为半封闭式,每天海水运量从100t减少到40t。既节省了运费又减轻了废水排放负担。该育苗场在1997年共育出长江蟹苗187.8kg。

#### 3.2.3 在罗氏沼虾育苗中的应用 1995年5月

表1 经臭氧处理后海水指标变化比较

处理水量 (t/h)	氨态氮 (mg/l)	亚硝酸盐 (mg/l)	COD (mg/l)	菌数 (个/ml)	灭菌率 (%)
空白	11.93	3.59	0.51	1420	
5	11.62	0.56	0.50	0	100
4	3.58	0.56	0.50	0	100
3	2.02	0.95	0.50	0	100
2	1.92	0.84	0.50	0	100

表2 在变态期不同阶段的每天换水量

变态阶段	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Z <sub>3</sub>	Z <sub>4</sub>	Z <sub>5</sub>	大眼幼体
换水量/总水量	1/16	1/8	1/6	1/4	1/4	1/4

表3 河蟹育苗生产性试验对照表

项目	平均布 苗密度 (万/m <sup>3</sup> )	育苗池 水体 (m <sup>3</sup> )	产出 大眼幼体 (kg)	100尾大眼 幼体重量 (g)	单个大眼 幼体重量 (mg)	大眼幼体 平均腹长 (mm)
试验	35	40	28	0.46	4.63	2.07
对照	35	40	17.5	0.42	4.14	1.64

7-8

3

# 中草药防治河蟹溞苗病害的研究

安徽省宣城地区水产局(242000) 孙家平

S947

A

**摘要** 用中草药防治溞苗病害的试验,育苗池用  $CuSO_4$  处理,用黄芩和五倍子配合使用,可保证后期天然海水育苗的顺利进行,黄芩浓度为  $1.5 \sim 2 g/m^3$ 、五倍子浓度为  $1 \sim 1.5 g/m^3$ 。

**关键词** 中草药  $CuSO_4$  海水育苗 I期苗 河蟹溞苗病害,预防

用天然海水进行河蟹育苗的病害日益增多,尤其是4月中旬以后的第2、3茬苗,由于自然水温上升,病害更加严重,育成率很低,造成近年早繁出数量多、集中上市,不易销售,价格低,后期晚苗数量少,价格上升,供不应求。目前对育苗病害尚无特效药处理,1996年笔者在浙江奉化从事河蟹育苗,在2茬育苗中试用五倍子、黄芩等中草药结合  $CuSO_4$  消毒对育苗池进行处理,获得成功,现将试验过程报告如下:

### 1 材料与与方法

#### 1.1 试验地点

在浙江奉化市海带育苗厂原对虾育苗池进行育苗生产,第1茬育苗时间为3月15日开始排苗至4月15日大眼幼体全部出池,总育成率为15%。第2茬育苗,排苗时间为4月17日~4月25日,布苗密度为  $18 \sim 20$  万/ $m^3$ 。育苗用水均经过二级过滤、暗沉淀等物理法处理,育苗均按常规操作。育苗池面积分  $23 m^2$  和

$45 m^2$  两种类型,池深均为  $1.4 m$ 、育苗水深  $1.2 m$ ,排苗前  $2 \sim 3 d$  加注海水  $60 cm$ 、同时注入藻液(主要为褐脂藻和小硅藻)  $5 cm$ 。当抱卵蟹胚胎大部分心跳达  $150$  次/ $min$  以上时,装笼用  $10 g/m^3$  孔雀石绿溶液浸泡  $40 min$ ,清洗后集中于一育苗池中,待池中苗达到预定浓度后移入另一池;Z苗不换水,每天加水  $15 \sim 20 cm$ ,至  $1.2 m$  水位后才开始换水;饵料系列为:藻类、虾片、蛋黄→虾片、蛋黄、无节幼体→卤体成体、蟹粪。

#### 1.2 发病症状

刚刚孵化出的苗体无异常,  $24 h$  后苗仍不摄食或极少摄食,以后苗背刺腐烂、体色混浊、活力降低、肢体僵直,  $3$  天后逐渐死亡,经  $10 \times 40$  倍显微镜镜检,可初步鉴定出苗体上有弧菌和霉菌(以链壳菌为主)。

#### 1.3 试验过程

~6月期间,在天津市水产生物技术研究中心应用(QT-5Y型臭氧水处理器(氧气源),进行封闭式水循环罗氏沼虾育苗生产性试验。该中心坐落天津市,育苗生产需要的海水要从  $50 km$  以外的海边运来,因此育苗生产用水必须循环使用。其结果是试验组出苗量为  $3.8$  万~ $4$  万尾/ $m^3$ ,比对照组  $2.5$  万~ $3$  万尾/ $m^3$  高出  $25.0\% \sim 34.2\%$ 。

3.2.4 在培养生物饵料方面的应用 将海水沉淀和砂滤后,在  $10^\circ C$  左右的条件下每立方米海水投加  $1 \sim 2 g$  臭氧,完全可以杀灭水中的原生动物、杂藻和细菌。这样处理后的水直接可以用来培养单胞藻、轮虫,而不需要再用其它的药物进行处理,也无需长时间曝气。以培养三角褐脂藻为例,与常规方法对比试验结果见表4:

另外利用臭氧水进行卤虫孵化,其孵化率可提高  $10\%$  以上;利用臭氧水孵化斑点叉尾鲷,可简化操作工艺。每天只需用臭氧水换掉总水量的  $1/4$  左

表4 培养三角褐脂藻生长密度(万个/ml)对比试验

分 组	时间(h)					
	0	20	24	44	48	68
常规方法	100	120	140	165	180	190
用臭氧水	98	130	150	190	210	230
用臭氧水	110	130	150	190	200	230
用臭氧水	110	135	154	225	240	250

右,其孵化率可达  $95\%$  以上,而且苗体健壮。省略了用孔雀石绿洗卵的过程:利用臭氧水进行罗非鱼幼鱼培育、在  $30 d$  内试验组生长速度比对照组快  $1.3$  倍;应用臭氧水培育加州鲈鱼苗,放苗时鱼苗规格为  $0.7 cm$ 。出池时试验组鱼苗平均规格为  $2.65 cm$ ,成活率  $78.6\%$ 、而对照组鱼苗平均规格是  $2.57 cm$ ,成活率  $43.8\%$ 。

(收到日期:1998-02-26 发稿编辑 李生武)