

天然沸石对鱼塘水及生活污水的氮磷去除效应

刘远金¹, 张新明¹, 李华兴¹, 王 文¹, 张方荣²

(1. 华南农业大学资源环境学院, 广东 广州 510642; 2. 广东地质矿产勘查开发局)

摘 要: 采用室内试验研究了天然沸石对鱼塘水及生活污水氮磷的去除效应, 并对沸石茶包净化饲养金鱼水的效果进行了探讨。结果表明, 沸石有降低总氮、氨氮、总磷、无机磷的作用, 其降低程度随沸石用量的增多而加大, 但沸石对含氮磷较高的污水处理效果较差。结果还表明, 粉状沸石除氮磷的效果在 10 d 左右较佳, 之后效果下降。粉状沸石比块状沸石去除氮磷的效果好, 但小块状沸石能维持较长的有效时间。对此应进一步研究。

关键词: 沸石; 鱼塘水; 生活污水; 氮磷

中图分类号: X832 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 – 0267(2002)04 – 0331 – 03

Removal of Nitrogen and Phosphorus in Fishpond Water/Sewage by Natural Zeolite

LIU Yuan-jin¹, ZHANG Xin-ming¹, LI Hua-xing¹, WANG Wen¹, ZHANG Fang-rong²

(1. College of Resources and Environment, South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China; 2. Guangdong Exploitation Bureau of Geologic Mineral Exploration)

Abstract: An experiment of removal of nitrogen and phosphorus in fishpond water/sewage by natural zeolite was conducted, and the changes of purifying water used for raising goldfish with tea – bag pouched zeolite with time were also dealt with. It was shown that zeolite possessed effect of lowering total nitrogen, ammonia nitrogen, total phosphorus and inorganic phosphorus, and the more amount of zeolite added, the more reduction of nitrogen and phosphorus contents in water samples. However, for sewage with higher nitrogen and phosphorus, the removal effect became less. It was also shown that ground zeolite had a better effect in removing nitrogen and phosphorus within 10 days, and the effect would be less after 10 days; compared with small blocky zeolite, ground zeolite behaved better in removing nitrogen and phosphorus in water used for raising goldfish, but a longer effect was found with small blocky zeolite, suggesting that a further study was needed.

Keywords: natural zeolite; fishpond water; household sewage; nitrogen and phosphorus

沸石是呈架状结构的多孔性含水铝硅酸盐晶体的总称。沸石晶格内部有许多大小均一的孔穴和通道, 孔穴通过开口的通道彼此相连, 使沸石的表面积巨大, 达 $400\text{—}800\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 具有良好的吸附性能, 可作为优良吸附剂用于水处理中^[1]。沸石能够吸附水中的有机腐化物, 以及由于生物代谢产生的各种有害气体, 减少由于有毒有害物质及药物使用不当造成的鱼虾浮头、泛塘等危害。

在水产养殖中, 水质的好坏直接影响着养殖对象的生存和生长。而在影响水质的诸多因素中, 氮、磷的过量往往是造成水质恶化的主要因素。杨胜利等^[2]研究结果表明, 养殖水中的氮主要来源于鱼饲料中蛋白

质的分解产生, 或附近污染源造成。其中氨氮易合成亚硝基化合物, 因此必须采取去除氨氮的措施。目前去除废水中的氨氮尚无较成熟的方法, 应用较为广泛的是利用沸石这一廉价资源来处理, 国外已有许多文献报道, 国内这方面的研究近几年发展也很快^[3]。

广东省拥有丰富的沸石资源, 据调查, 广东省的沸石矿(点)主要集中在位于长塘盆地的龙川县与和平县境内, 开发与农业利用广东省天然沸石资源将对当地经济发展和农民增产增收有利。因此, 本实验将以和平产的沸石为实验材料, 研究沸石对鱼塘水及生活污水富营养化的影响, 并就沸石在小型观赏鱼养殖中对水中的总氮、氨氮、总磷、无机磷的去除效应进行探讨。

1 试验材料与方法

1.1 沸石处理污水试验

收稿日期: 2001 – 08 – 14

基金项目: 广东省自然科学基金、美国洛克菲勒兄弟基金和日本经团连自然保护基金联合资助项目(980953 – 06)的部分内容

作者简介: 刘远金(1955—), 女, 实验师, 现在华南农业大学资源环境学院从事土壤与植物分析工作。

通讯联系人: 张新明。

1.1.1 试验材料

供试沸石为来自和平县的天然沸石,以丝光沸石为主,吸氮量约为 $1\,340\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。供试污水为餐厅水、鱼塘水及生活污水。

1.1.2 处理

沸石的3个处理水平为0、1、 $2.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。将3个水平的同种沸石分别加入以上3种污水中,3次重复,放置时间为1 d。

1.1.3 测定项目及测定方法

总N采用过硫酸钾氧化-紫外分光光度法;氨氮采用蒸馏滴定法;总P、无机P采用钼锑抗分光光度法^[4]。

1.2 沸石对饲养金鱼水水质的影响试验

1.2.1 试验材料

供试沸石来自和平县的天然沸石,以丝光沸石为主,吸氮量约为 $1\,340\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$;金鱼为红金鱼;养殖水为放置1 d的自来水。

1.2.2 处理

室内试验,温度范围为 $12\text{ }^{\circ}\text{C}$ — $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。试验水为放置1 d的自来水。沸石用量均为 $2.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,沸石分成粉状(80目)和小块状(1—3 mm),用茶叶袋包装,试验容器为相同质料、相同规格($28.8\text{ cm}\times 18.9\text{ cm}\times 11.5\text{ cm}$)的塑料鱼缸。

1.2.3 水质指标测定方法

总N采用过硫酸钾氧化-紫外分光光度法;氨氮采用蒸馏滴定法;总P、无机P采用钼锑抗分光光度法^[4]。

所有数据与图表采用EXCEL软件进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 不同水平的沸石用量净化不同污水的结果

2.1.1 对餐厅水中总N、氨氮、总P、无机P含量的影响

试验结果表明,沸石有吸附降低总N、氨氮、总P、无机P的作用,并随着沸石用量的增加而降低程度越大。当不加沸石时,污水中总N、氨氮、总P、无机P分别为 2.708 、 1.331 、 2.056 、 $1.365\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,用 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的沸石水平处理后,总N为 $2.701\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,仅下降了 0.26% ;氨氮为 $1.269\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,下降了 4.66% ;总P为 $1.829\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,下降了 11.04% ;无机P为 $1.253\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,下降了 8.21% 。而用了 $2.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的沸石水平处理后,吸附能力明显增强,总N为

$2.644\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,下降了 2.36% ;氨氮为 $0.821\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,下降了 38.32% ;总P为 $0.660\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,下降了 67.90% ;无机P为 $0.441\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,下降了 67.69% 。沸石对P的吸附较强,且 $2.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的处理水平效果较明显。

2.1.2 对鱼塘水中总N、氨氮、总P、无机P等影响

试验结果表明,鱼塘水中所含N、P的浓度较低(总N为 $0.744\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,氨氮为 $0.632\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,总P为 $0.324\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,无机P为 $0.197\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$),吸附效果较好。用 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的沸石水平处理后,总N为 $0.575\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,下降了 22.72% ;氨氮为 $0.471\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,下降了 25.47% ;总P为 $0.206\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,下降了 36.42% ;无机P为 $0.167\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,下降了 15.23% 。而用了 $2.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的沸石水平处理后,吸附能力明显增强,总N为 $0.302\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,下降了 59.41% ;氨氮为 $0.102\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,下降了 83.86% ;总P为 $0.149\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,下降了 54.01% ;无机P为 $0.137\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,下降了 30.46% 。沸石对氨氮的吸附较强,且 $2.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的处理水平效果较明显。

2.1.3 对供试生活污水中总N、氨氮、总P、无机P影响

从测定结果看出,生活污水中所含N、P的浓度相对较高(总N为 $5.510\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,氨氮为 $3.760\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,总P为 $3.994\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,无机P为 $2.434\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$),沸石的吸附效果相对餐厅水和鱼塘水而言较差。用 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的沸石水平处理后,总N为 $5.498\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,下降了 0.22% ;氨氮为 $3.542\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,下降了 5.80% ;总P为 $3.509\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,下降了 12.14% ;无机P为 $2.344\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,下降了 3.70% 。而用了 $2.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的沸石水平处理后,吸附能力明显增强,总N为 $5.448\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,下降了 1.13% ;氨氮为 $3.213\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,下降了 14.55% ;总P为 $3.309\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,下降了 17.15% ;无机P为 $1.960\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,下降了 19.47% 。

2.2 不同粒度沸石处理养金鱼水与不加沸石处理的效果

2.2.1 对总N的影响

从表1中看出,不加沸石的养金鱼水中总N含量随着时间增多而增多。加了粉状沸石之后的养金鱼水中,5 d时为 $0.313\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,较不加沸石的处理降低了 45.09% ;10 d时降低了 68.37% ,但15 d时略有回升,为 $0.260\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,降低了 73.25% 。加块状沸石之后的养金鱼水中,总N含量也有所下降,但程度比

表 1 用沸石处理养金鱼水中总 N 的含量变化($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

Table 1 Changes of total nitrogen contents in water used for raising goldfish with zeolite treatments ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

处理	5 d	10 d	15 d
不加沸石	0.570	0.784	0.972
加粉状沸石	0.313	0.248	0.260
加块状沸石	0.424	0.302	0.213

不上粉状沸石,5 d 时较不加沸石的处理下降了 25.61%;10 d 时为 0.302,下降了 61.48%;15 d 时下降了 78.09%。粉状沸石的吸附能力较强,但到 15 d 时块状沸石的潜力较大。

2.2.2 对氨氮的影响

从表 2 中很明显看出,不加沸石的养金鱼水中氨氮含量也是随着时间的增多而增多。加了粉状沸石之后的养金鱼水中,5 d 时为 $0.288 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,较不加沸石的处理降低了 40.12%;10 d 时降低了 69.32%;15 d 时降低了 74.17%。加块状沸石之后的养金鱼水中,氨氮含量也有所下降,但程度比不上粉状沸石,5 d 时为 $0.332 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,较不加沸石的处理下降了 30.98%;10 d 时下降了 55.19%,15 d 时下降了 71.41%。

表 2 用沸石处理养金鱼水中氨氮的含量变化($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

Table 2 Changes of ammonia nitrogen contents in water used for raising goldfish with zeolite treatments ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

处理	5 d	10 d	15 d
不加沸石	0.481	0.665	0.724
加粉状沸石	0.288	0.204	0.187
加块状沸石	0.332	0.298	0.207

2.2.3 对总 P 的影响

从表 3 中很明显看出,不加沸石的养金鱼水中总 P 含量随着时间增多而增多;加了粉状沸石之后的养金鱼水中,5 d 时为 $0.464 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,较不加沸石的处理降低了 16.09%;10 d 时降低了 67.51%,但 15 d 时略有回升,为 $0.294 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,降低了 68.15%。加块状沸石之后的养金鱼水中,总 P 含量也有所下降,但程度比不上粉状沸石。5 d 时为 $0.512 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,较不

表 3 用沸石处理养金鱼水中总 P 的含量变化($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

Table 3 Changes of total phosphorus contents in water used for raising goldfish with zeolite treatments($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

处理	5 d	10 d	15 d
不加沸石	0.553	0.791	0.923
加粉状沸石	0.464	0.257	0.294
加块状沸石	0.512	0.312	0.275

加沸石的处理下降了 7.41%;10 d 时下降了 60.56%;15 d 时下降了 70.21%。粉状沸石的吸附能力较强,但到 15 d 时块状沸石的潜力较大。

2.2.4 对无机 P 的影响

从表 4 看出,不加沸石的养金鱼水中无机 P 含量随着时间增多而增多。加了粉状沸石之后的养金鱼水中,无机 P 含量有所降低,5 d 时为 $0.341 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,较不加沸石的处理降低了 17.23%;10 d 时降低了 57.36%;但 15 d 时略有回升,为 $0.237 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,降低了 66.81%。加块状沸石之后的养金鱼水中,无机 P 含量也有所下降,但程度比不上粉状沸石,5 d 时较不加沸石的处理下降了 6.07%;10 d 时下降了 50.01%;15 d 时下降了 70.45%。粉状沸石的吸附能力较强,但到 15 d 时块状沸石的潜力较大。

表 4 用沸石处理养金鱼水中无机 P 的含量变化($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

Table 4 Changes of inorganic phosphorus contents in water used for raising goldfish with zeolite treatments ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

处理	5 d	10 d	15 d
不加沸石	0.412	0.523	0.714
加粉状沸石	0.341	0.223	0.237
加块状沸石	0.387	0.251	0.211

3 结论

(1) 沸石的处理效果随着用量的增加而明显,但对于高浓度废水,其处理效果没有低浓度的明显。

(2) 粉状沸石除氮磷较好的效果可以延续 10 d 左右,之后效果下降,且粉状沸石比块状沸石吸附效果好,但小块状沸石能维持较长的时间。对此应进一步研究。

(3) 本试验是在室内进行,且应用于小型的观赏鱼养殖,效果较明显。在实际应用中,袋状沸石的应用条件还有待进一步研究。

参考文献:

[1] 张兰泉,崔金贵,肖举强.沸石复合吸附剂除磷性能研究[J].兰州铁道学院学报,1999,18(2):116-120.

[2] 杨胜科,王文科,李翔,等.沸石去除地下水中氨氮的影响因素分析及作用机理探讨[J].西安工程学院学报,2000,22(3):69-72.

[3] 邱电云,喻庆华,陈一波.催化剂废水中氨氮的处理[J].矿业工程,1994,14(1):47-55.

[4] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会编.水和废水监测分析方法(第三版)[M].北京:中国环境科学出版社,1998.252-285.