

Environmental Protection Science

适用于贵州某酒厂生态湿地除磷的本地基质筛选研究

胡春明1,娄立峰2,尤 立1

(1. 中国科学院生态环境研究中心,北京 100085;2. 中国贵州茅台酒厂(集团)有限责任公司,遵义 564500)

摘 要:为筛选适宜于贵州某酒厂生态湿地构建的本地基质,对贵州 5 种本地基质及 3 种常用基质开展实验研究。结 果表明:各基质净化含磷浓度 0.5 mg/L 溶液的吸附能力由大至小为:石灰岩>火山岩>沸石>陶罐>陶粒>碎石>红砖>BAF 滤 料;石灰岩、陶罐、碎石、火山岩 4 种典型基质的磷平衡浓度均极低,均适宜于净化低浓度含磷废水;石灰岩 31.95% 的 Ca元素及 1.06% 的 Mg 元素是其对磷吸附能力较强的原因所在,火山岩则缘于 11.56% 的 Fe 元素及 7.04% 的 Al 元素含 量,而碎石、陶罐的 Al、Fe、Ca、Mg 元素含量相对较少、磷去除能力较低。综合来看,该酒厂采用本地基质构建生态湿 地时,可以石灰岩为主,适量使用碎石、陶罐。

关键词:基质;磷吸附;磷平衡浓度;人工湿地;贵州;酒厂 中图分类号: X52 文献标志码: A

DOI: 10.16803/j.cnki.issn.1004 - 6216.2022090034

The local substrates for phosphorus removal in ecological wetlands of a distillery in Guizhou Province

HU Chunming¹, LOU Lifeng², YOU Li¹

(1. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. China Guizhou Matotai distillery (Group) Co., Ltd., Guizhou Zhunyi 564500, China))

Abstract: To select the suitable local substrates for the construction of an eco-wetland in a distillery in Guizhou Province, experimental studies were conducted on 5 local substrates and 3 common substrates. The results showed that the adsorption capacities of the substrates to purify a 0.5 mg/L phosphorus solution, from highest to lowest, were limestone > volcanic rock > zeolite > pottery pot > ceramsite > crushed stone > red brick > BAF filter material. The phosphorus equilibrium concentrations of limestone, pottery pot, crushed stone, and volcanic rock were low, which were suitable for purifying a low-concentration phosphorus-containing wastewater. Limestone had a higher phosphorus adsorption capacity due to 31.95% Ca and 1.06% Mg. Volcanic rocks had 11.56% Fe and 7.04% Al. While gravel and pottery pots had relatively low Al, Fe, Ca, and Mg contents with a low phosphorus removal capacity. When constructing an eco-wetland using a local matrix in the distillery, limestone could be used as the primary substrate, with a moderate use of gravel and pottery pot.

Keywords: substrate; phosphorus adsorption; equilibrium phosphorus concentration; constructed wetland; Guizhou Province; distillery

CLC number: X52

我国经济快速发展导致水资源需求与水资源 总量之间矛盾日益突出,生态环境用水被严重挤 占。在此情势下,污水净化后补给生态用水成为普 遍选择。我国现行的污水排放标准较为严格,污染 物浓度含量较少,但若直接补给进入河流或湖泊等 水体,仍将对水环境水生态造成冲击^[1-2]。 贵州某酒厂污水处理厂承担着污水收集处理的功能,水质净化达到《发酵酒精和白酒工业水污染物排放标准:GB 27631—2011》的水污染物特别排放限值后,一部分回用于厂区杂用水,一部分排入盐津河并最终汇入赤水河。为了更好地保护赤水河,该酒厂拟对污水处理厂尾水进一步深度处理。

收稿日期: 2022-09-20 录用日期: 2022-09-23

作者简介: 胡春明(1982—), 男, 博士、高级工程师。研究方向:人工湿地等生态工程技术、生态保护与生态修复研究。 E-mail: cmhu@rcees.ac.cn

通信作者:尤 立(1989—),男,硕士、工程师。研究方向:水污染控制工程、流域水资源管理研究。E-mail: liyou@rcees.ac.cn 引用格式:胡春明,娄立峰,尤 立.适用于贵州某酒厂生态湿地除磷的本地基质筛选研究[J].环境保护科学,2023,49(3):103-106.

人工湿地技术由于具有运行费用低、管理维护 简单等优点,广泛应用于市政污水、工业废水、农 业污水、生活污水及暴雨径流的净化^[3-5]。近年来, 我国更是大量将人工湿地应用于再生水间、地表微 污染水印等低浓度污水的处理。人工湿地主要由 植物、基质、水及微生物组成,各部分相互依存、相 互关联,共同形成一个半自然半人工的生态系统。 基质在人工湿地中占有最大的体积,并在污染物净 化去除中起着关键性作用^[8]。围绕湿地基质对磷的 吸附去除作用已有大量研究,筛选并提出了诸多适 用于构建人工湿地的基质类型,主要包括自然基质 (碎石、火山岩、沸石等)、人造材料(砖渣、陶粒等) 及工业副产物(钢渣、赤泥、无烟煤等)3大类[9-12]。 但是,即便同一种基质对不同磷浓度水体的吸附效 果也存在较大差别[13-14],这使得基质应用于该酒厂 污水处理厂尾水净化时存在不确定性。

本研究共收集 5 种本地基质并选取另外 3 种 常见基质,对各基质的磷吸附去除性能进行比较研 究,筛选适宜于该酒厂尾水深度处理生态湿地构建 的本地基质类型。

1 材料与方法

1.1 实验材料

仁怀市及酒厂生产厂区选择 5 种本地材料作 为基质筛选对象:本地的碎石、石灰岩,厂区内的破 碎陶罐、厂房废弃红砖,污水处理厂的曝气生物滤 池(BAF)废弃滤料。此外,自遵义市某建材公司采 购 3 种常用湿地基质作为实验对比:火山岩、沸石 和陶粒。

8 种实验材料人工破碎后,采用方孔筛筛分得 到粒径 0.85~2.00 mm 的颗粒作为实验材料。实验 材料先用纯净水振荡清洗 1 h,再放入烘箱内 60 ℃ 烘干 24 h 后备用。

1.2 实验方法

1.2.1 基质 pH 基质 pH 在水土比 5:1条件下测 定:取过实验材料 10g及 50mL 蒸馏水置于 250mL 锥形瓶中,于空气振荡器内振荡 5min 后静置 10min, 取上清液测定。

1.2.2 吸附动力学实验 将 10g基质及 100 mL 含磷溶液置于 250 mL 锥形瓶中, 随后加入 3 滴氯 仿以防止微生物活动。混合溶液采用 KH₂PO₄ 人工 调配, 主要污染物浓度为: 总磷 0.5 mg/L、pH7.8。 将锥形瓶盖严后置于空气振荡器中(室温 20 ℃、 转速 100~110 r/min),取样时间分别为 10、20、 30、60、90 和 120 min 及 4、8、12、24 和 48 h。到 达设定时刻后取出锥形瓶立即过滤,通过 0.45 µm 滤膜后测定溶解态的总磷浓度。每种基质的实 验做 3 个平行。

1.2.3 吸附等温实验 将 10g基质与 100 mL 含 不同磷酸盐浓度的 0.01 mol/L KNO₃ 溶液共同置 于 250 mL 锥形瓶中,随后加入 3 滴氯仿以防止微 生物活动。磷酸盐浓度采用 KH₂PO₄ 调配,共设置 7 个梯度,依次为 0、0.14、0.28、0.7、1.4、2.8 和 4.2 mg/L。将锥形瓶盖严后放入空气振荡器中(室温 20 ℃、转速 100~110 r/min),震荡 48 h,通过 0.45 μm 滤膜后测定溶解态的磷酸盐浓度。每种基质的实 验做 3 个平行。

1.3 分析方法与数据处理

1.3.1 基质化学组成分析 采用 X 射线光电子能 谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)分析, 型 号为 ThermoFisher ESCALAB 250Xi。

1.3.2 水质分析 水质分析采用国家标准监测分 析方法^[15]:总磷采用钼锑抗分光光度法;总氮采用 过硫酸钾氧化-紫外分光光度法;氨氮采用钠氏试剂 分光光度法。

1.3.3 基质的磷吸附量计算 基于实验结果,基质的磷吸附量计算,见式(1):

$$P = (c_t - c_0) \times V/M \tag{1}$$

式中: P 为单位基质的磷吸附量, mg/kg; c_t 为振荡后的溶液磷浓度, mg/L; c_0 为初始溶液磷浓度, mg/L; V为初始溶液体积, 本实验均为 0.1 L; M 为实验基质的质量, 本实验均为 10 g。

1.3.4 磷吸附等温线拟合 当磷平衡浓度较低时, 基质的磷吸附量与磷平衡浓度呈现明显的线性关系,基质的初始含磷量(P₀)可按式(2)通过线性拟 合得出^[16]。

基质的磷平衡浓度(Equilibrium P Concentration, EPC₀)可由式(3)计算得出。EPC₀指基质与溶液维持"吸附-解吸附平衡"的浓度。

$$P_{\rm a} = K_{\rm d} \times c_{\rm e} - P_0 \tag{2}$$

$$EPC_0 = P_0 / K_d \tag{3}$$

式中: c_e 为震荡 24 h 后溶液平衡浓度, mg/L; P_a 为 达到震荡 24 h 后基质的磷吸附量, mg/kg; K_d 为未 考虑基质的初始含磷量 P_0 的情况下,基质线性吸 附系数, L/kg。

1.3.5 数据处理与制图 所有实验数据采用 EXCEL 进行数据统计处理,采用 OriginPro 2018 制图。

2 结果与分析

2.1 基质吸附能力

根据对磷酸盐的吸附能力对比,见图1,8种基 质由大到小分别为:石灰岩>火山岩>沸石>陶罐>陶 粒>碎石>红砖>BAF 滤料。BAF 滤料不仅不具有 吸附能力,反而出现磷酸盐释放现象,其原因在于: 本研究采用的 BAF 滤料在污水处理厂中已运行较 长时间,不仅已吸附了较多的磷酸盐还附着有部分 微生物;而本研究采用的磷酸盐浓度较低,在振荡 过程中促使滤料表面的磷酸盐往溶液中释放。红 砖及碎石对磷酸盐的吸附能力较低,48h 对磷酸盐 的吸附去除率不足 20%。其余 5 种基质则表现出 一定的吸附能力,48h对磷酸盐的吸附去除率均在 60% 以上。



本研究开展的吸附动力学实验持续时间为 48 h, 石灰岩、火山岩、沸石、陶罐和陶粒5种吸附效果 较好的基质在 24 h 后的磷酸盐吸附效果均不同程 度地减弱。尤其是石灰岩在 24 h 已将溶液中的磷 酸盐溶度从 0.5 降至 0.03 mg/L 的极低水平, 在 24~48h期间基本未表现出吸附能力。根据这5种 基质的吸附特征,以其构建人工湿地的水力停留时 间至少应在48h以上,以充分发挥基质的吸附性能。

2.2 基质吸附平衡浓度

基于吸附动力学实验结果,选择石灰岩、陶 罐、碎石3种具有吸附能力的基质以及对照基质火 山岩开展吸附等温实验,以探究基质的磷吸附理论 平衡浓度,从而判定其作为湿地基质的潜力。

根据实验结果,见图 2,溶液磷酸盐浓度越高、 基质的磷吸附量也更大: 在磷酸盐浓度 0.14 mg/L 时, 石灰岩的磷吸附量 1.40 mg/kg 为陶罐的 3.03 倍, 但在当磷酸盐浓度为 4.2 mg/L, 石灰岩的 磷吸附量 18.13 mg/kg 达到碎石的 6.87 倍。值得注 意的是,当初始磷酸盐浓度大于 1.4 mg/L 时,碎石 的磷吸附量开始大于陶罐,表明碎石更适合于高浓 度含磷污水净化。



Fig. 2 Adsorption performance of substrates under different initial phosphorus concentrations

将磷平衡浓度与基质磷吸附量线性拟合,见 图 3。随着溶液初始磷浓度的升高,基质的磷吸附 量也相应增大,而石灰岩、火山岩的磷吸附量增大趋 势明显高于碎石和陶罐。这印证了 DRIZO et al^[13] 结论,即溶液初始磷浓度对基质的磷吸附量有着显 著影响。

基于拟合结果,采用式(3)可计算得到各基质 的磷平衡浓度。EPC₀的意义在于,当溶液浓度为 EPC₀时,基质在该溶液中既不发生磷吸附,也不出





现磷的解吸附。因此,对于净化低磷酸盐浓度水体 而言,基质的 EPC₀ 较为关键,EPC₀ 偏高则意味着 该基质无法将水体中的磷酸盐净化到较低水平。 根据表1计算结果,4种基质磷平衡浓度均极低,表 明均适宜于净化低磷酸盐浓度的水体。

表 1 基质磷吸附特性参数 Table 1 Characteristic parameters of substrates phosphorus adsorption

基质	$K_{\rm d}/{\rm L}\cdot{\rm g}^{-1}$	$P_0/\mathrm{mg}\cdot\mathrm{kg}^{-1}$	$EPC_0/mg \cdot L^{-1}$
碎石	0.632 45	0.817 66	0.001 29
陶罐	0.478 62	0.805 76	0.001 68
石灰岩	7.029 38	1.582 57	0.000 23
火山岩	6.100 51	1.354 74	0.000 22

2.3 基质化学组成

8 种基质材料的 pH 见图 4。在 8 种基质中,火山岩 pH 最低为 6.54,呈现弱酸性;其他基质均呈现弱碱性, pH 值在 7.38~8.49 之间。





由 XPS 测定的碎石、陶罐、石灰岩和火山岩化 学组成,见表 2。碎石、石灰岩和火山岩属于天然 材料,O元素含量总体较高;陶罐属于人工材料,由 于烧结过程中O损失,因而氧含量总体低于天然 材料。

基质对磷的吸附效果受到环境温度、pH 和水体磷浓度等多因素影响^[17],但化学组成被认为是关键因素,尤其是 Al、Fe、Ca、Mg 等元素,无定形态的金属元素越多、基质的理论磷吸附效果往往越大^[18]。 石 灰 岩 含 有 31.95%的 Ca 元 素 以 及 1.06%的Mg 元素,pH 为 8.17,偏碱性的特性有利于其发挥Ca、Mg 离子的物理和化学吸附作用。火山岩含有11.56%的 Fe 元素 以 及 7.04%的 Al 元素,pH 为 6.54,偏酸性的特性使 Fe、Al 离子发挥磷去除能 力。而碎石、陶罐的 Al、Fe、Ca、Mg 元素含量相对 更少,磷去除能力也表现得更低。

	表 2 基	质化学组成
able 2	Chemical co	omposition of substrates

基质	化学组成/%ª						
	Si	Ca	0	Fe	Al	Mg	
碎石	15.38	7.68	46.89	1.86	4.74	0.75	
陶罐	35.67	13.22	20.39	6.62	3.54	0.42	
石灰岩	4.39	31.95	37.35	0.76	1.87	1.06	
火山岩	21.23	6.96	39.72	11.56	7.04	3.28	

注: "*"为该比例为各主要元素的相对质量百分比。

3 结论

(1)8 种湿地基质在净化含磷浓度 0.5 mg/L 的 溶液时,吸附能力由大至小为:石灰岩>火山岩>沸 石>陶罐>陶粒>碎石>红砖>BAF 滤料。BAF 滤料 在实验中出现磷的解吸附现象,红砖及碎石对磷酸 盐去除率不足 20%,其余 5 种基质对磷酸盐去除率 在 60% 以上。

(2)对石灰岩、陶罐、碎石和火山岩的吸附等 温实验结果表明;随着溶液初始磷浓度的升高,石 灰岩、火山岩的磷吸附量增大趋势明显高于碎石、 陶罐;4种基质的磷平衡浓度均极低,均适宜于净化 低浓度含磷废水。

(3)石灰岩较高的磷去除能力在于较高的 Ca、 Mg 元素含量,火山岩在源于其较高的 Fe、Al 元素 含量,而碎石、陶罐的 Al、Fe、Ca、Mg 元素含量相 对较少,磷去除能力也更低。

(4)该酒厂采用本地基质构建生态湿地时,建 议以石灰岩为主,适量使用碎石、陶罐。

参考文献

- [1] 李智, 王怡, 王文怀. 不同水源补给对景观水体水质及浮游动物 的影响[J]. 中国给水排水, 2021, 37(5): 91-96.
- [2] 宋莹,安申群,陆玉广,等.再生水补给差异对浮游动物群落结构的影响——以北京市清河、温榆河、白河为例[J].环境保护 科学,2021,47(4):83-90.
- [3] KADLEC R H, KNIGHT R L. Treatment wetlands [M]. Chelsea: Lewis Publishers, 1996.
- [4] VYMAZAL J, KROPFELOVA L. Wastewater treatment in constructed wetlands with horizontal sub-surface flow [M]. Berlin: Springer Netherlands, 2008.

(下转第138页)

- [22] 丁镭, 黄亚林, 刘云浪, 等. 1995-2012 年中国突发性环境污染 事件时空演化特征及影响因素 [J]. 地理科学进展, 2015, 34(6): 749-760.
- [23] DU L W, WANG H Z, XU H. Analysis of spatial association and factors influencing environmental pollution incidents in China[J]. Environmental impact assessment review, 2020, 106384: 1 – 9.
- [24] DING L, CHEN K L, LIU T, et al. Spatial-temporal hostpot pattern analysis of provincial environmental pollution incidents and related regional sustainable management in China in the period 1995—2012[J]. Sustainability, 2015, 7: 14385 – 14407.
- [25] CAO G Z, GAO Y, WANG J N, et al. Spatially resolved risk assessment of environmental incidents in China[J]. Journal of cleaner production, 2019, 219: 856 – 864.
- [26] 曹国志, 於方, 王金南, 等. 长江经济带突发环境事件风险防控现状、问题与对策[J]. 中国环境管理, 2018, 10(1): 81-85.
- [27] 贾倩,曹国志,於方,等.基于环境风险系统理论的长江流域突 发水污染事件风险评估研究[J].安全与环境工程,2017, 24(4):84-88.
- [28] 李旭, 吕佳佩, 裴莹莹, 等. 国内突发环境事件特征分析[J]. 环 境工程技术学报, 2021, 11(2): 401-408.
- [29] 周泓, 刘洋, 张雪瑶, 等. 生态优先推动长江经济带绿色发展——《长江经济带发展规划纲要》初步解读[J]. 环境与可持续发展, 2016, 41(6): 191 192.
- [30] 冯兴华, 钟业喜, 李建新, 等. 长江流域区域经济差异及其成因 分析[J]. 世界地理研究, 2015, 24(3): 100-109.
- [31] 贾倩, 刘彬彬, 於方, 等. 我国尾矿库突发环境事件统计分析与 对策建议[J]. 安全与环境工程, 2015, 22(2): 92 - 96.
- [32] 习近平.在黄河流域生态保护和高质量发展座谈会上的讲话[N].求是,2019-10-16(20).
- [33] 杨娅, 马俊伟, 刘仁志. 上海市突发环境事件时空格局及影响

因素分析[J]. 中国人口·资源与环境, 2012, 22(增1): 105-109.

- [34] 肖晓琴, 肖云. 我国近年重大环境污染事故归因分析[J]. 江西 化工, 2008(2): 43-46.
- [35] CAO G Z, YANG L, LIU L X, et al. Environmental incidents in China: Lessons from 2006 to 2015[J]. Science of the total environment, 2018, 633: 1165 – 1172.
- [36] XU S, ZHAI Y Z, WANG J S, et al. Characteristics of environmental incidents and environmental risk management in China[C]. 2012 international conference on biomedical engineering and biotechnology, 2021.
- [37] 陈思莉, 张胜, 潘睿, 等. 危化品道路运输次生突发环境事件特征分析及防范对策[J]. 环境工程学报, 2021, 15(10): 3193-3198.
- [38] 付丽亚, 宋玉栋, 王盼新, 等. 突发环境事件中典型水污染物应 急去除技术及案例[J]. 环境工程技术学报, 2022, 12(1): 322 -328.
- [39] 王进. 我国突发环境事件应急管理中各参与主体的良性互动 机制研究[D]. 北京: 对外经济贸易大学, 2019.
- [40] 李昌林, 胡炳清. 我国突发环境事件应急体系及完善建议[J]. 环境保护, 2020, 48(24): 34-39.
- [41] 许静, 王永桂, 陈岩, 等. 中国突发水污染事件时空分布特征[J]. 中国环境科学, 2018, 38(12): 4566-4575.
- [42] ZHANG X J, CHEN C, LIN P F, et al. Emergency drinking water treatment during source water pollution accidents in China: Origin analysis, framework and technologies[J]. Environmental science & technology, 45(1): 161 – 167.
- [43] 朱文英, 曹国志, 王鲲鹏, 等. 我国环境应急管理制度体系发展 建议[J]. 环境保护科学, 2019, 45(1): 5-8.
- [44] 袁鹏, 宋永会. 突发环境事件风险防控与应急管理的建议[J]. 环境保护, 2017, 45(5): 23-25.

(上接第106页)

- [5] 孙家君,李玉平,张杨,等.梯级人工湿地对水污染的生态修复 效果研究概况[J].环境保护科学,2021,47(4):24-29.
- [6] 于文泽, 余吴翔, 张俊慧, 等."塘+湿地"耦合系统净化再生水补 给低 C/N 河湖水体的效能及机制研究[J]. 环境科学学报, 2021, 41(1): 263 - 272.
- [7] 蒋宇豪,李敏,唐明哲,等.砾间接触氧化/水平潜流人工湿地净 化微污染河道水[J].中国给水排水,2021,37(5):57-65.
- [8] 王文东, 王霞, 郑杰, 等. 模块化人工湿地基质筛选与除污性能 评价[J]. 环境污染与防治, 2018, 40(12): 1333 - 1337.
- [9] 赵倩, 庄林岚, 盛芹, 等. 潜流人工湿地中基质在污水净化中的 作用机制与选择原理[J]. 环境工程, 2021, 39(9): 14-22.
- [10] 万正芬, 张学庆, 卢少勇. 19 种人工湿地填料对磷吸附解吸效 果研究[J]. 水处理技术, 2015, 41(4): 35-40.
- [11] 王振, 刘超翔, 董健, 等. 人工湿地中除磷填料的筛选及其除磷 能力[J]. 中国环境科学, 2013, 33(2): 227 - 233.
- [12] 莫文锐, 黄建洪, 田森林, 等. 氨氮和磷在三种人工湿地填料上的吸附动力学[J]. 化学研究, 2012, 23(1): 21 23.
- [13] DRIZO A, COMEAU Y, FORGET C, et al. Phosphorus

saturation potential: A parameter for estimating the longevity of constructed wetland systems[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(21): 4642 – 4648.

- [14] HU C M, SHAN B Q. Phosphorus removal performance and mechanisms of horizontal subsurface flow wetlands constructed with blast furnace slag and gravel in treating reclaimed water[J]. Environmental Engineering Science, 2009, 26(6): 1097 – 1106.
- [15] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 (第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [16] REDDY K R, CONNER G A O, GALE P M. Phosphorus sorption capacities of wetland soils and stream sediments impacted by dairy effluent[J]. Journal of Environmental Quality, 1998, 27(2): 438 – 447.
- [17] RICHARDSON C J. Mechanisms controlling phosphorusretention capacity in freshwater wetlands[J]. Science, 1985, 228: 1424-1426.
- [18] OGUZ E, GURSES A, YALCIN M. Removal of phosphate from waste waters by adsorption[J]. Water Air and Soil Pollution, 2003, 148(1-4): 279 – 287.