

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.11.017

# 磷元素形态及悬浮物含量对再生水磷浓度的影响

王 刚<sup>1,2</sup>, 李魁晓<sup>1,2</sup>, 王 慰<sup>1,2</sup>, 许 骐<sup>1,2</sup>, 吴从从<sup>1,2</sup>, 姜大伟<sup>1,2</sup>,  
王浩楠<sup>3</sup>

(1. 北京城市排水集团有限责任公司, 北京 100022; 2. 北京市污水资源化工程技术研究中心, 北京 100124; 3. 北京北排科技有限公司, 北京 100044)

**摘 要:** 针对再生水厂出水磷浓度标准限值日趋严格的需求,开展了磷元素形态及悬浮物含量对再生水磷浓度的影响研究。结果表明,溶解性非活性磷(sNRP)和颗粒态磷(pTP)是影响再生水达到极限低磷浓度的关键因素。污水经过生物化学法处理以后,再生水中sNRP和pTP浓度分别为0.06和0.04 mg/L,其中去除sNRP较为困难,化学除磷也无明显效果,且过量使用除磷药剂会导致水中铝离子浓度升高。当硫酸铝投加量为20 mg/L时,水中残余铝离子浓度高达55.4  $\mu\text{g/L}$ 。pTP浓度与再生水中悬浮物(SS)浓度成正比,SS中磷浓度为27~43 mg/g,SS越高,出水pTP浓度越高,进而导致出水总磷升高。此外,SS中磷浓度与水厂生物除磷效果和污泥停留时间呈正相关关系,鉴于目前水厂的处理工艺,降低出水SS是再生水达到极限低磷浓度最有效的途径。在水厂运行过程中需要控制出水SS低于1 mg/L,即可实现再生水总磷浓度低于0.05 mg/L,从而降低再生水磷元素超标引起的藻华风险。

**关键词:** 再生水; 磷元素形态; 悬浮物; 溶解性非活性磷; 颗粒态磷

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)11-0109-06

## Effects of Phosphorus Form and Suspended Solids Content on Phosphorus Concentration in Reclaimed Water

WANG Gang<sup>1,2</sup>, LI Kui-xiao<sup>1,2</sup>, WANG Wei<sup>1,2</sup>, XU Qi<sup>1,2</sup>, WU Cong-cong<sup>1,2</sup>,  
JIANG Da-wei<sup>1,2</sup>, WANG Hao-nan<sup>3</sup>

(1. Beijing Drainage Group Co. Ltd., Beijing 100022, China; 2. Beijing Municipal Sewage Resource Engineering Technology Research Center, Beijing 100124, China; 3. Beijing Beipai Science & Technology Co. Ltd., Beijing 100044, China)

**Abstract:** To meet the requirement of increasingly strict standard of phosphorus concentration in effluent from reclaimed water plant, the influence of phosphorus form and suspended solids content on phosphorus concentration in reclaimed water was investigated. Soluble non-reactive phosphorus (sNRP) and particulate total phosphorus (pTP) were the key factors that affected the reclaimed water to reach the extreme low phosphorus concentration. After biochemical treatment, the concentrations of sNRP and pTP in reclaimed water were 0.06 mg/L and 0.04 mg/L, respectively. Among them, sNRP was difficult to remove, chemical phosphorus removal had no obvious performance, and excessive usage of phosphorus removal agents would lead to the increase of aluminum ion concentration in water. When the dosage of

aluminum sulfate was 20 mg/L, the residual aluminum ion concentration in water was as high as 55.4  $\mu\text{g/L}$ . The concentration of pTP was proportional to the suspended solids (SS) in reclaimed water. The phosphorus concentration in SS ranged from 27 mg/g to 43 mg/g. The higher SS resulted in the higher pTP in effluent, which led to the increase of total phosphorus in effluent. In addition, the phosphorus concentration in SS was positively correlated with the biological phosphorus removal performance and sludge retention time of the reclaimed water plant. In view of the current treatment technology of the reclaimed water plant, reducing effluent SS was the most effective way to achieve the ultimate low phosphorus concentration in the reclaimed water. During the operation of the reclaimed water plant, SS in the effluent should be controlled to be less than 1 mg/L, and thus the total phosphorus of the reclaimed water was less than 0.05 mg/L, so as to reduce the risk of algal bloom caused by excessive phosphorus in the reclaimed water.

**Key words:** reclaimed water; phosphorus form; suspended solid; soluble non-reactive phosphorus; particulate total phosphorus

再生水中磷浓度已经成为影响再生水景观回用安全的关键因素。针对这个问题,各地根据区域接纳水体水质情况对再生水中磷浓度出台了相应标准。其中,北京市《城镇污水处理厂水污染物排放标准》(DB 11/890—2012)B标准要求出水总磷 $<0.3\text{ mg/L}$ ,雄安新区《大清河流域水污染物排放标准》(DB 13/2795—2018)要求出水总磷 $<0.2\text{ mg/L}$ ,昆明市《城镇污水处理厂主要水污染物排放限值》(DB 5301/T 43—2020)A标准则要求出水总磷 $<0.05\text{ mg/L}$ 。2020年12月,生态环境部发布中东部湖区湖泊营养物基准,其中总磷基准为 $0.029\text{ mg/L}$ 。有研究表明<sup>[1-2]</sup>,为了解决由于磷元素超标引起的藻华问题,污水处理厂出水总磷浓度必须控制在 $0.05\text{ mg/L}$ 以下,但目前水厂的处理工艺较难达到此目标,所以需要针对再生水中磷的极限去除开展相关研究,从而进一步降低进入水环境的磷浓度。

城镇污水处理厂进水中的总磷主要包含溶解态磷和颗粒态磷(pTP),溶解态磷占70%左右(包括溶解性正磷酸盐、聚磷酸盐和溶解性有机磷),颗粒态磷占30%左右<sup>[3-4]</sup>。其中,聚磷酸盐和有机磷称为溶解性非活性磷(sNRP),含量一般较低,大部分聚磷酸盐在污水到达处理厂之前已经转变为正磷酸盐。而对于有机磷,微生物首先通过碱性磷酸酶将污水中的有机磷水解为正磷酸盐,而后以聚磷酸盐的形式储存于细胞内<sup>[5]</sup>,实现生物去除,但是需要的时间相对较长。有研究表明<sup>[6]</sup>,臭氧氧化技术可以去除再生水中的有机磷,去除率为79.1%,但是需

要臭氧投加量在 $30\text{ mg/L}$ 以上。对于颗粒态磷,常规的混凝沉淀可以去除90%以上,是水厂较容易去除的一种磷。此外,对于溶解性非活性磷,常规的化学除磷药剂也无法将其去除,只能依靠生物进行缓慢降解或者采用吸附和高级氧化技术,所以溶解性非活性磷是影响再生水达到低磷浓度的主要限制因素。

虽然总磷的排放标准日趋严格,但目前缺少对再生水中不同形态磷去除效果的分析和相关控制方法研究,使得再生水厂无法有针对性地去除某一种形态的磷,进而出现药剂投加过量、运行成本高等问题。笔者主要分析悬浮物(SS)含量和磷形态对再生水中磷浓度的影响,阐明再生水厂目前除磷工艺所能达到极限低磷浓度的关键控制因子,并提出水厂可实际操作的控制方法,旨在为实际工程提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验条件

以北京市4座不同处理工艺的再生水厂为例,出水水质执行北京市《城镇污水处理厂水污染物排放标准》(DB 11/890—2012)B标准,即出水总磷 $<0.3\text{ mg/L}$ ,各水厂工艺和取样点信息见表1。4座再生水厂的处理工艺均不相同,导致再生水厂出水磷浓度也存在差异性,但都在 $0.2\text{ mg/L}$ 以下。本研究以C水厂作为主要研究对象,A、B、D三座水厂主要取生物池出水渠泥水混合物用于检测SS中磷浓度,分析SS对出水总磷的影响。

表1 再生水厂处理工艺及取样点信息  
Tab.1 Treatment process and sampling point information of reclaimed water plant

再生水厂名称	处理工艺	除磷方式	SRT/d	取样点位置
A	MBR	生物除磷+化学除磷	13	好氧池出水端
B	氧化沟+滤池	生物除磷+化学除磷	14	氧化沟出水渠
C	改良AAO+滤池+膜过滤	生物除磷+化学除磷	16	好氧池出水渠
D	AO+厌氧氨氧化	生物除磷	20	生物池出水渠

## 1.2 实验方法

设置固定取样点,对C再生水厂出水进行连续取样,包括总进水、二沉池出水和再生水厂出水,分析水中磷的组分和形态转变规律,并研究除磷药剂种类和用量对磷浓度的影响。同时对4座水厂生物池泥水混合物进行取样检测,分析污泥中磷含量,该数值与水中悬浮物的含磷量一致,因为水厂出水中悬浮物和生物池污泥成分相同,只是存在的位置不同。实验周期为6个月,每周取样1次进行检测。

## 1.3 检测项目及方法

检测项目包括总磷(TP)、溶解态磷(sTP)、可溶性活性磷酸盐(sRP)、颗粒态磷(pTP)、溶解性非活性磷(sNRP)和悬浮物(SS)。其中除TP、pTP和SS外,其余指标均使用0.45 μm滤膜过滤后检测,检测方法参考《水和废水监测分析方法》(第4版)。不同形态磷的关系为:TP=sTP+pTP, sTP=sRP+sNRP。SS的磷含量检测方法:取部分泥水混合物进行离心,淘洗3~4次,烘干2 h后研磨过100目筛网,取出10 mg用过硫酸钾消解测得SS中磷含量,这部分磷主要体现在pTP中。水中铝离子的检测采用ICP-AES法<sup>[7]</sup>。微生物种群结构通过PCR扩增DNA进行分析,并利用Illumina公司的MiSeq PE300/NovaSeq PE250平台进行高通量测序<sup>[8]</sup>,主要分析聚磷菌的变化,包括*Accumulibacter*菌属(A菌)和*Tetrasphaera*菌属(T菌)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 再生水中磷元素形态分析

对选取的C再生水厂进行取样监测,分析总进水、二沉池出水和再生水中磷的形态及各形态磷的占比,结果如图1所示。从图1(a)可以看出,C再生水厂总进水TP为4.55 mg/L,其中pTP为1.58 mg/L,

sRP为2.82 mg/L,sNRP为0.15 mg/L。经过二级处理后,二沉池出水TP为0.19 mg/L,其中pTP和sNRP分别为0.08和0.07 mg/L,sRP浓度最低,为0.04 mg/L,说明污水经过二级处理后,可被生物利用的磷和颗粒态磷基本被去除。二沉池出水经过后续反硝化滤池和超滤膜过滤后,出水TP降至0.13 mg/L,其中pTP去除率达到50%,sRP由于深度处理工艺缺少微生物作用和化学除磷药剂的沉淀,所以去除量较少,而sNRP经过深度处理后依然没有明显的下降。

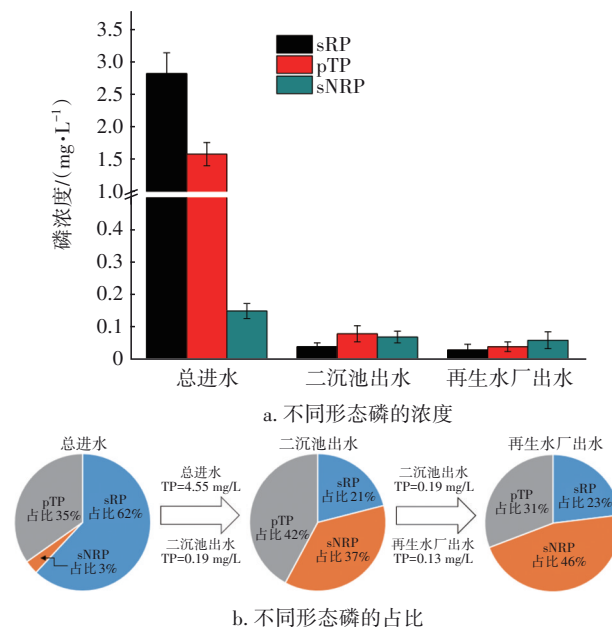


图1 污水处理过程中磷形态的变化规律

Fig.1 Transformation of phosphorus form in wastewater treatment process

由图1(b)可知,3种形态磷在不同阶段的占比变化较大。其中sRP占比由总进水的62%降至再生水厂出水的23%,下降比例最大,去除量也最多;而sNRP的占比则明显升高,从总进水的3%升至再生水厂出水的46%,说明常规生化处理过程对sNRP的去除效果较差,这部分磷的残余导致了再生水厂出水无法达到极限低磷浓度,因为跟腐殖物质相关的sNRP生物可用性较低,化学除磷也无明显效果。

### 2.2 再生水中SS对磷浓度的影响

无论是生物除磷还是化学除磷,最终水相中的磷都会进入泥相,并通过排泥的方式实现磷的去除。对于没有深度过滤工艺的再生水厂,颗粒态磷的残余也会对再生水磷浓度造成影响,SS越高,再生水中的磷浓度也越高,所以需要对再生水SS浓度

进行控制<sup>[9]</sup>。针对这个问题,对北京市4座不同处理工艺的再生水厂进行调研取样,检测污泥中的磷浓度、再生水SS浓度以及sTP、pTP等,分析SS与磷形态的相关性,为再生水TP的控制提供可行方案,结果如图2所示。由图2(a)可知,所选取的4座再生水厂SS中磷浓度均有差异,A、B、C、D水厂SS中磷浓度分别为27.07、33.14、35.16、43.26 mg/g。而这部分磷在再生水中主要以pTP形式存在,根据霍米尔提出的活性污泥化学式( $C_{118}H_{170}O_{51}N_{17}P$ ),SS中磷浓度为20 mg/g,生物除磷作用及化学除磷药剂的投加都可能使SS中磷浓度超过理论值。此外,4座再生水厂出水sTP浓度相近,所以pTP的差异是出水TP不同的原因。

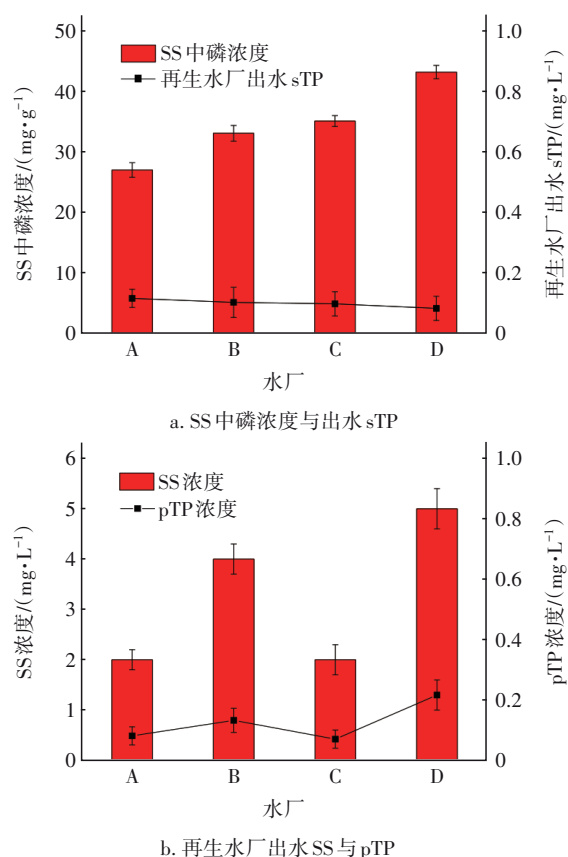


图2 不同工艺再生水厂出水SS与磷形态的变化

Fig.2 Change of SS and phosphorus form in effluent of different reclaimed water plant

由图2(b)可知,SS越高,出水pTP浓度越高,二者成正比。其中A水厂和C水厂因为具有膜过滤工艺,所以出水SS较其他两个水厂要低,对应的pTP浓度也较低,可见水厂若要降低出水磷浓度,则控制SS是关键。由于pTP是TP的组成部分,若pTP浓

度降低,则出水TP浓度也随之下降。在水厂实际运行过程中,若要控制出水TP低于0.05 mg/L,则出水SS应不高于1 mg/L,因为具有生物除磷和化学除磷的水厂中SS的磷浓度一般在3%左右,则对应的pTP浓度在0.03 mg/L左右,考虑到再生水中仍存在部分难降解的sNRP,这就导致了水厂出水TP很难达到0.05 mg/L以下,所以控制SS对再生水中磷浓度的影响极为关键,且对SS的去除较容易,通过深度过滤等技术可以实现100%去除。

此外,为探究SS中磷浓度产生差异的原因,对4座水厂的活性污泥开展*Accumulibacter*菌属(A菌)和*Tetrasphaera*菌属(T菌)两种聚磷菌丰度检测<sup>[10]</sup>,分析除磷效果与聚磷菌的关系,结果如图3所示。4座水厂A菌和T菌的相对丰度之和分别为1.04%、2.01%、2.25%、3.78%。可以看出,随着聚磷菌相对丰度的增加,SS中磷浓度也相应增加,这是由于聚磷菌能从水中摄取正磷酸盐,并在细胞内合成多聚磷酸盐颗粒和核酸等,聚磷菌相对丰度越高,说明单位污泥中存在的聚磷菌越多,进而导致SS中磷浓度增加,所以生物除磷效果越好的水厂越应该控制出水SS浓度。

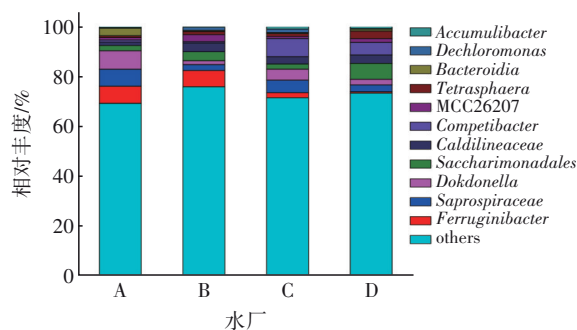


图3 不同工艺再生水厂聚磷菌丰度的差异

Fig.3 Differences in the abundance of phosphorus accumulating bacteria in different reclaimed water plant

影响污泥中磷浓度的另一个因素是SRT,理论上SRT越长,污泥吸收或吸附的磷越多,从而导致污泥中磷浓度也越高<sup>[11]</sup>。A、B、C、D水厂的SRT分别为13、14、16和20 d,因此,在实际运行中应合理控制SRT,不宜过长,且水厂运行人员应根据系统除磷效果的变化,动态调整出水SS浓度和SRT的长短,使再生水厂出水磷浓度始终维持在较低水平。

### 2.3 除磷药剂对再生水磷浓度的影响

由于水厂生物除磷效果受进水碳源、厌氧环境和硝态氮等因素的影响较大,所以目前仍以化学除



磷为主,虽然除磷药剂可以实现sRP和pTP的高效去除,且反应速度快,但也存在弊端,比如对低磷浓度的再生水除磷效果差<sup>[12]</sup>,出水金属离子浓度高、生物毒性风险大和药剂成本高等<sup>[13]</sup>。本实验选取水厂常用的除磷药剂硫酸铝和聚合氯化铝(PAC)进行分析,投加量均以有效成分 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 计算,分析两种除磷药剂投加量对再生水TP浓度和出水溶解态铝浓度的影响,结果如图4所示。

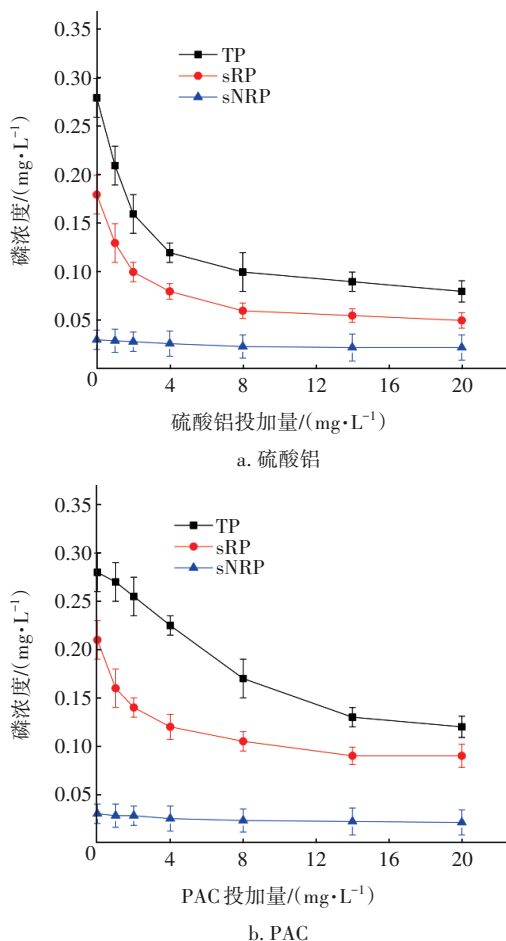


图4 硫酸铝和PAC投加量对再生水中磷浓度的影响

Fig.4 Effect of aluminum sulfate and PAC dosages on phosphorus concentration in reclaimed water

由图4可知,硫酸铝对TP的去除率在60%左右,PAC对TP的去除率在45%左右,主要去除的是sRP和pTP,但这两种药剂均存在化学除磷极限。当TP浓度在0.1 mg/L以下时,即使过量投加除磷药剂,磷浓度也没有明显的下降趋势。除此之外,sNRP在两种除磷药剂的作用下均没有去除效果,始终在0.03 mg/L左右,说明常规除磷药剂无法去除再生水中的sNRP,也证明了sNRP是再生水达到极限低磷

浓度的主要限制因素。

检测再生水中溶解态铝浓度,结果发现两种药剂都会导致水中溶解态铝浓度增加。使用硫酸铝时水中溶解态铝浓度由实验前的13.87  $\mu\text{g/L}$ 升高至55.4  $\mu\text{g/L}$ 。而使用PAC时溶解态铝浓度由实验前的13.56  $\mu\text{g/L}$ 升高至27.8  $\mu\text{g/L}$ ,是硫酸铝的1/2,这主要是因为硫酸铝投入水中先发生水解作用,生成 $\text{Al}^{3+}$ ,而PAC是聚合态,较为稳定。有研究表明<sup>[14]</sup>,铝离子对人体神经系统具有潜在危害,且会影响水环境安全,所以不建议过量使用化学除磷药剂进行再生水极限除磷,可考虑吸附除磷工艺。

### 3 结论

污水经过二级生化处理和深度处理以后,再生水中TP浓度可降至0.1 mg/L左右,但sNRP去除效果不明显,浓度依然在0.06 mg/L左右,说明sNRP是影响再生水极限低磷浓度的主要限制因素。控制SS浓度对再生水磷浓度的影响极为关键,SS越高,出水pTP浓度越高,进而导致出水TP升高,二者呈正相关关系。再生水厂实际运行过程中,若要控制出水TP低于0.05 mg/L,则再生水厂出水SS应不高于1 mg/L。硫酸铝和PAC化学除磷药剂对再生水中的sNRP无明显去除效果,存在除磷极限,且过量使用会导致再生水中铝离子浓度升高,影响水环境安全。

### 参考文献:

- [1] PEARCE B B J. Phosphorus recovery transition tool (PRTT): a transdisciplinary framework for implementing a regenerative urban phosphorus cycle [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 109: 203-215.
- [2] XU H, PAERL H W, QIN B Q, *et al.* Nitrogen and phosphorus inputs control phytoplankton growth in eutrophic Lake Taihu, China [J]. *Limnology and Oceanography*, 2010, 55(1): 420-432.
- [3] 李瑾, 孙红芳, 蔡虎林, 等. 城市污水处理厂二级处理出水中磷的组成及去除特性研究[J]. *水处理技术*, 2016, 42(10): 63-66.  
LI Jin, SUN Hongfang, CAI Hulin, *et al.* Composition and removal of phosphorous in effluent from urban sewage treatment plant [J]. *Technology of Water Treatment*, 2016, 42(10): 63-66 (in Chinese).
- [4] 吕佩嵘. 强化生物除磷(EBPR)系统废水中磷的赋存形态及除磷机理的研究[D]. 苏州: 苏州科技学院,

- 2014.
- LÜ Peirong. Research of Species and Distribution of Phosphorus and Biological Phosphorus Removal Mechanism in Enhanced Biological Phosphorus Removal (EBPR) System [D]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2014 (in Chinese).
- [5] QIN C, LIU H Z, LIU L, *et al.* Bioavailability and characterization of dissolved organic nitrogen and dissolved organic phosphorus in wastewater effluents [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 511: 47-53.
- [6] 王小东, 王子文, 陈明飞, 等. 污水处理厂出水有机磷污染特征及强化去除[J]. *环境科学*, 2019, 40(6): 2800-2806.
- WANG Xiaodong, WANG Ziwen, CHEN Mingfei, *et al.* Pollution characteristics and enhanced removal of organic phosphorus in effluent from a wastewater treatment plant [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(6): 2800-2806 (in Chinese).
- [7] 陈学娟. ICP-AES法测定污泥中铝、钙、铜、铁、镁、锌等元素[J]. *化工设计通讯*, 2017, 43(6): 178.
- CHEN Xuejuan. Determination of aluminum, calcium, copper, iron, magnesium and zinc in sludge by ICP-AES [J]. *Chemical Engineering Design Communications*, 2017, 43(6): 178 (in Chinese).
- [8] FAN Z, ZENG W, WANG B G, *et al.* Analysis of microbial community in a continuous flow process at gene and transcription level to enhance biological nutrients removal from municipal wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 286: 121374.
- [9] 彭五庆, 李彭, 蔡浩东, 等. 污水厂生化尾水深度化学除磷效果优化及其对颗粒态磷粒径分布的影响[J]. *净水技术*, 2022, 41(2): 68-74.
- PENG Wuqing, LI Peng, CAI Haodong, *et al.* Optimization of advanced chemical phosphorus removal of biochemical tail water in WWTP and influence on particle size distribution of particulate phosphorus [J]. *Water Purification Technology*, 2022, 41(2): 68-74 (in Chinese).
- [10] 王亚东, 王少坡, 郑莎莎, 等. 生物除磷系统的聚磷微生物种群及其检测方法[J]. *环境工程*, 2015, 33(2): 21-26.
- WANG Yadong, WANG Shaopo, ZHENG Shasha, *et al.* Poly-P accumulating microorganisms and identifying methods for biological phosphorus removal system [J]. *Environmental Engineering*, 2015, 33(2): 21-26 (in Chinese).
- [11] 彭波, 汪志龙, 李小明, 等. 污泥停留时间对单级好氧生物除磷的影响[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(8): 3174-3180.
- PENG Bo, WANG Zhilong, LI Xiaoming, *et al.* Effect of sludge retention time on phosphorus removal in aerobic/extended-idle regime [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(8): 3174-3180 (in Chinese).
- [12] 祝超伟, 周振, 王峰, 等. 污水生物处理系统后置化学除磷影响因素分析[J]. *环境科学与技术*, 2012, 35(10): 149-152.
- ZHU Chaowei, ZHOU Zhen, WANG Feng, *et al.* Analysis of effect factors for post-chemical phosphorus removal of biological wastewater treatment systems [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 35(10): 149-152 (in Chinese).
- [13] WU Y H, GU E X, LI H X, *et al.* Oxidative stress and histological changes in *Corbicula fluminea* exposed to nano- $Al_3$  and monomeric Al coagulants [J]. *Environmental Science: Nano*, 2019, 6(9): 2736-2748.
- [14] 郑晓英, 李楠, 邱丽佳, 等. 城市污水处理厂二级处理出水中磷深度去除技术[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(8): 1839-1846.
- ZHENG Xiaoying, LI Nan, QIU Lijia, *et al.* Advanced phosphorus removal from the second effluent of municipal sewage treatment plant [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019, 13(8): 1839-1846 (in Chinese).

作者简介:王刚(1992-),男,黑龙江克东人,硕士,工程师,主要研究方向为污水除磷及资源化。

E-mail:13051251977@163.com

收稿日期:2022-08-10

修回日期:2022-09-28

(编辑:任莹莹)