

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.09.003

化学除磷药剂对城市污水处理厂的磷去除特性

洪毅怡^{1,2}, 何强^{1,2}, 皇甫小留^{1,2}, 王辛戈^{1,2}

(1. 重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400044; 2. 重庆大学 环境与生态学院, 重庆 400044)

摘要: 以采用化学辅助除磷工艺的5座城市污水处理厂为研究对象,通过考察投加化学药剂后的磷去除特征以及不同形态铁对磷去除的贡献比例,评估药剂对污水处理厂除磷性能的影响。结果显示,在较低的 Fe^{3+} 投加摩尔当量(0.88)下,微生物具有一定的厌氧释磷能力[0.103 mg/(gMLVSS·h)];但当 Fe^{3+} 投加摩尔当量达到1.79时,微生物已基本丧失厌氧释磷能力,说明在0.88~1.79的 Fe^{3+} 投加摩尔当量范围内,微生物厌氧释磷活性随着 Fe^{3+} 浓度的增加而逐渐降低。 Al^{3+} 对微生物厌氧释磷具有明显的抑制作用,且此抑制作用随着 Al^{3+} 投加摩尔当量的增加而增强。此外,污泥中磷和铁的组分分析结果表明,与铁结合的磷是污泥中磷的主要赋存形态;并且,随着 Fe^{3+} 在系统中不断累积,残存的 Fe^{3+} 水解形成铁氧化物后会对磷酸盐产生强烈的沉淀吸附作用。总的来说,尽管随着 Fe^{3+} 浓度的增加,微生物的厌氧释磷能力降低,但磷酸盐在水解铁氧化物上的吸附才是导致污水厂厌氧阶段磷酸盐浓度降低的主要原因。

关键词: 污水处理厂; 化学辅助除磷; 厌氧释磷; 回流污泥

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)09-0018-08

Phosphorus Removal Characteristics of Chemicals in Municipal Wastewater Treatment Plants

HONG Yi-yi-hui^{1,2}, HE Qiang^{1,2}, HUANGFU Xiao-liu^{1,2}, WANG Xin-ge^{1,2}

(1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment <Ministry of Education>, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 2. College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: In five municipal wastewater treatment plants with chemical-aid phosphorus removal, the effects of chemicals on phosphorus removal performance were evaluated by investigating the phosphorus removal behavior and the contribution ratio of different forms of iron to phosphorus removal. At low dosage of Fe^{3+} calculated by molar equivalent (0.88), the microorganisms had a certain anaerobic phosphorus release ability [0.103 mg/(gMLVSS·h)]. However, when the molar equivalent of Fe^{3+} dosage was 1.79, the anaerobic phosphorus release ability of the microorganisms was basically lost, indicating that the anaerobic phosphorus release activity decreased gradually with the increase of Fe^{3+} dosage molar equivalent in the range of 0.88–1.79. Al^{3+} had an obvious inhibitory effect on anaerobic phosphorus release, and the inhibitory effect was enhanced with the increase of Al^{3+} dosage molar equivalent. In

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1903203); 重庆市技术创新与应用发展专项(cstc2019jscx-tjsbX0002)
通信作者: 皇甫小留 E-mail: hfxl-hit@163.com

addition, the analysis results of phosphorus and iron components in sludge showed that phosphorus bounding to iron was the main form of phosphorus in sludge, and the residual Fe^{3+} hydrolyzed to form iron oxides which produced strong precipitation and adsorption on phosphate with the continuous accumulation of Fe^{3+} in the system. In general, although the anaerobic phosphorus release ability decreased with the increase of Fe^{3+} concentration, the adsorption of phosphate on hydrolyzed iron oxide was the main reason for the decrease of phosphate concentration in the anaerobic stage of wastewater treatment plant.

Key words: wastewater treatment plant; chemical-aid phosphorus removal; anaerobic phosphorus release; return sludge

传统的生物脱氮除磷工艺存在污泥龄需求不同和碳源竞争等难以协调的矛盾,大量污水处理厂呈现生物除磷效率不高、出水磷浓度不稳定的窘状^[1],因此化学辅助生物除磷工艺在城市污水处理厂提质增效过程中得到了广泛应用。但是,随着化学药剂长期以人工经验恒量或超量投加,在污水处理厂运行过程中逐渐暴露出厌氧阶段磷酸盐($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)浓度同比大幅降低的现象^[2]。目前,大多数研究认为这是由于化学药剂投加导致微生物释磷和吸磷活性受到抑制所引起的^[3-4]。然而化学除磷药剂中的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 作为Lewis酸会将表面羟基通过配体交换为其他配体,大量 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 可以通过配体交换机制吸附到氧化铁表面^[5]。所以引起 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度降低的真正原因并没有得到明确验证。考虑到今后一段时期我国城市污水处理厂由“规模增长”向高标准排放转变的实际需求,有必要开展化学除磷药剂对污水处理厂除磷性能影响的研究,探析在污水处理厂长期运行过程中化学除磷药剂与 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的相互作用规律,提高污水处理厂的运行调控能力。

为此,笔者以重庆市采用化学辅助生物除磷工艺的5座城市污水处理厂为研究对象,通过考察化学除磷药剂对活性污泥中磷去除的行为特征,量化不同形态铁对磷去除的贡献比例,评估化学药剂对生物除磷系统性能的影响,从而进一步明确磷的迁移转化和归趋特性,为保障污水处理厂除磷系统的高效运行提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 样品来源

污水和污泥样品分别采集于重庆市主城区内5座采用化学辅助生物除磷工艺的污水处理厂(依次记作A~E厂)。5座污水处理厂的进水均以城市生活污水为主,且出水水质均达到了《城镇污水处理厂污染物排放标准》的一级A标准,其进水水质及除磷药剂投加情况如表1所示(PFS为聚合硫酸铁,PAC为聚合氯化铝)。将采集的污水样品储存在保温箱中及时运回实验室,分析测定不同处理单元的COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、TP及 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度;污泥样品则在6 000 r/min下离心15 min后弃去上清液进行冷冻干燥,然后研磨过筛(200目)备用。

表1 污水处理厂的进水水质及药剂投加情况

Tab.1 Influent quality and dosage of chemicals in WWTPs

项目	工艺	进水 pH	进水浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)						化学除磷药剂		
			COD	BOD_5	TN	$\text{NH}_4^+\text{-N}$	TP	$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$	种类	投加量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	摩尔当量
A厂	氧化沟	7.32	340	132	42	31	6.1	1.89	PFS	35	0.88
B厂	AAO	7.18	300	150	35	25	6.5	0.78	PFS	50	1.22
C厂	AAO	7.61	510	293	48	30	5.2	0.27	PFS	41	1.79
D厂	氧化沟	7.38	380	160	55	35	3.7	1.33	PAC	25	1.22
E厂	AAO	7.56	114	54	47	11	5.8	1.26	PAC	20	1.40

1.2 回流污泥的厌氧释磷速率测定

厌氧释磷速率是表征污泥生物除磷性能的重

要指标,采用图1所示的装置进行测定。分别取5座污水厂的回流污泥混合液,测定其悬浮固体浓度

(MLSS)和挥发性悬浮固体浓度(MLVSS);用蒸馏水将回流污泥稀释5倍后,取1 L回流污泥混合液置于2 L的反应器中,然后投加200 mg/L(以COD计)乙酸钠溶液,并通入氮气以保证充分的厌氧环境;将反应器置于磁力搅拌器上进行厌氧搅拌,同时开始计时,分别测定10、20、30、60和90 min时上清液中的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度,计算其厌氧释磷速率。

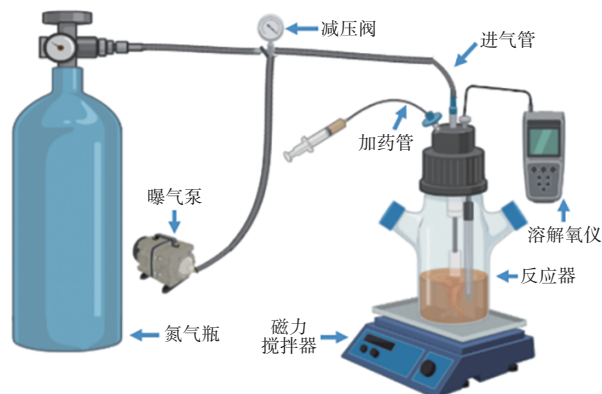


图1 厌氧释磷速率测定装置

Fig.1 Schematics of anaerobic phosphorus release rate measuring device

1.3 污泥样品中不同形态磷和铁的提取分析

为了清晰地掌握污泥样品中磷的赋存形态,采用Zhang等^[6]改进的逐级提取法对不同形态的磷进行测定。具体步骤如下:①称取0.1 g过筛的干燥污泥放入50 mL离心管中,加入10 mL蒸馏水,振荡1 h后离心分离,滤液为可溶性及弱吸附态磷(S1);②向步骤①剩余残渣中加入15 mL、0.027 mol/L的 Na_2S 溶液(pH调至7.5),振荡24 h后离心分离,滤液为铁结合态磷(S2);③向步骤②剩余残渣中加入15 mL、0.1 mol/L的 NaOH 溶液,振荡1 h后离心分离,滤液为铝结合态磷(S3);④向步骤③剩余残渣中加入15 mL、0.1 mol/L的 HCl 溶液,振荡1 h后离心分离,滤液为钙结合态磷(S4);⑤将步骤④剩余残渣转移到聚四氟乙烯烧杯中,用少量蒸馏水润湿杯壁后放入通风橱,加入10 mL浓硝酸(HNO_3)置于低温电热板上加热至近干,再加入5 mL氢氟酸(HF)加热至近干,稍微冷却后再加入5 mL高氯酸(HClO_4)加热至灰白色残渣,冷却后加入25 mL、3%的 HNO_3 溶液加热溶解残渣,然后移入容量瓶定容,经滤膜过滤后,滤液为残余的有机态磷(S5)。

污泥样品中不同形态的铁采用Carliell-Marquet等^[7]总结的逐级提取法进行测定分析。具体步骤如

下:①称取0.1 g过筛的干燥污泥放入50 mL离心管中,加入15 mL含1 mol/L KNO_3 和0.5 mol/L KF 的混合液,振荡16 h后离心分离,滤液为可溶性及可交换态铁(E1);②向步骤①剩余残渣中加入15 mL、0.1 mol/L的 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 溶液,振荡16 h后离心分离,滤液中包括无定形磷酸铁和有机结合态铁(E2);③向步骤②剩余残渣中加入15 mL、0.1 mol/L的 EDTA 溶液,振荡16 h后离心分离,滤液中主要是稳定的磷酸铁沉淀物以及碳酸盐结合态铁(E3);④向步骤③剩余残渣中加入含0.11 mol/L NaHCO_3 和0.11 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 的混合液,振荡1 h后离心分离,滤液为无定形氧化物结合态铁(E4);⑤采用上述磷分级提取过程中的 $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{HClO}_4$ 消解法对步骤④的剩余残渣进行消解,滤液为晶体氧化物和硫化物结合态铁(E5)。

磷、铁逐级提取过程中的振荡均在恒温振荡器(25 °C, 200 r/min)中进行;振荡结束后在高速离心机中离心15 min(12 000 r/min)取上清液待测,同时残留物采用5 mL蒸馏水洗涤两次;上清液与洗涤液一起用0.45 μm 滤膜过滤,得到含有不同形态磷、铁的滤液。

1.4 测试项目与方法

试验中污水水质指标,污泥释磷速率及磷、铁逐级提取中的常规指标均采用国家标准方法测定。其中,COD采用标准重铬酸钾法测定,TN采用碱性过硫酸钾消解-紫外分光光度法测定, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 采用纳氏试剂分光光度法测定, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 采用酚二磺酸分光光度法测定, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 采用N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法测定,TP和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 采用钼锑抗分光光度法测定,MLSS和MLVSS采用重量法测定,温度和pH采用便携式水质分析仪现场测定,逐级提取滤液中的溶解性铁采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定。

2 结果与讨论

2.1 除磷药剂对磷去除效果的影响

对5座污水厂各处理单元中TP浓度的变化情况进行分析,结果如图2(a)所示。相比进水TP浓度,厌氧阶段TP浓度总体均呈现上升趋势。除磷药剂投加量对TP浓度的影响没有明显规律,主要是因为厌氧阶段既有可能聚磷微生物厌氧释磷导致生物体内的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 释放到上清液中,亦可能是大量

含磷金属盐络合物和污泥絮体回流至厌氧区域导致厌氧池中TP浓度呈上升态势。而在缺氧阶段各污水处理厂的TP浓度都有不同程度的下降,结合该阶段 NO_3^- -N浓度降低、反硝化脱氮量增加的情况[如图2(b)所示],推测在缺氧池中存在反硝化聚磷菌作用,导致在进行反硝化作用的同时缺氧吸磷^[8]。在好氧阶段,受到污泥内回流的影响,缺氧池和好氧池中的TP浓度相差不大,可见TP浓度仅有小范围的下降而且基本趋于稳定。但在二次沉淀阶段,污水中的TP浓度呈现明显下降的趋势,这是由于在该阶段同步投加有不同浓度的化学除磷药剂,将污水中的绝大部分磷酸盐以及其他悬浮物质通过化学沉淀、吸附等作用转移至污泥中。通过投加除磷药剂有效地将磷浓度降低到排放限值以下,出水TP浓度稳定在0.06~0.32 mg/L范围内。同时以上试验结果也表明,在污水处理厂长期运行过程中大多数的磷去除都发生在投加金属盐后的快速化学反应阶段^[9]。

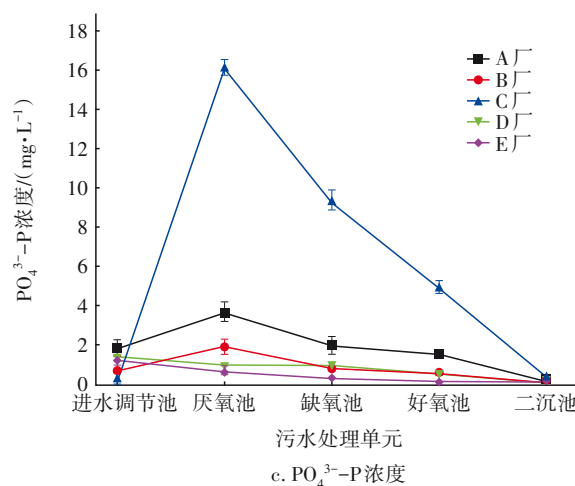
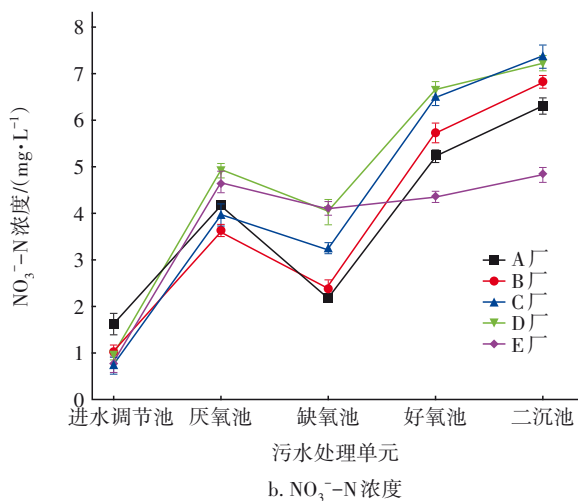
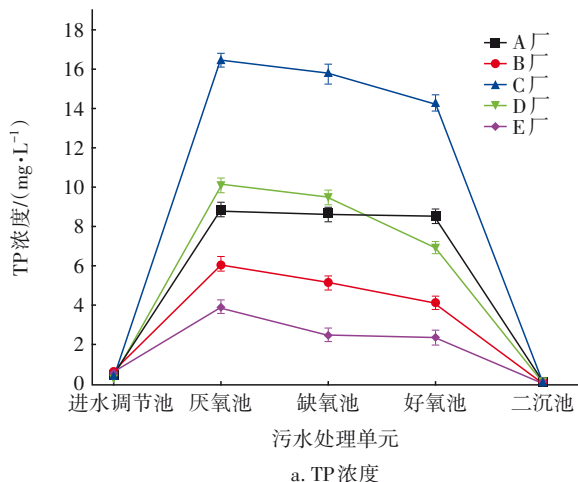


图2 各污水厂投加除磷药剂对磷去除效果的影响

Fig.2 Effect of adding chemicals on phosphorus removal efficiency in WWTPs

图2(c)为投加化学药剂对污水厂 PO_4^{3-} -P浓度的影响情况。总体来说,在投加PFS的污水厂, PO_4^{3-} -P和TP浓度的变化规律较为相似, PO_4^{3-} -P浓度均表现为先升高后逐步降低的趋势。先前的研究表明大量使用铁盐会抑制微生物的释磷活性,降低系统的磷释放量^[3-4]。但从图2(c)可以看出,不同 Fe^{3+} 投加摩尔当量下污水 PO_4^{3-} -P浓度都在厌氧阶段达到最大值,且与A厂和B厂相比, Fe^{3+} 投加摩尔当量为1.79的C厂在厌氧阶段 PO_4^{3-} -P浓度增长速率更高,这可能是由于聚磷微生物活性并未受到抑制,甚至得以提高,导致回流污泥中微生物胞内和胞外聚合物释放聚磷酸盐并最终水解产生 PO_4^{3-} -P,也可能是向污水中添加金属盐混凝剂消耗了碱度并使pH降低,较低的pH破坏了吸附磷酸盐的氢氧化物,从而使厌氧/好氧循环期间形成的络合物沉淀分离所致^[10]。因此仅凭 PO_4^{3-} -P浓度的变化规律无法判断药剂对微生物活性是否产生影响,还需在后续污泥厌氧释磷能力测定试验中进一步验证。另外,投加PAC的污水厂 PO_4^{3-} -P浓度一直呈下降趋势,特别是在厌氧阶段,D、E两厂的 PO_4^{3-} -P浓度相比进水分别下降了29.89%和45.17%,这表明 Al^{3+} 对厌氧释磷的抑制作用显著,并且随投量的增加抑制作用逐渐增强,与de Haas等^[11]的研究结果一致。此外,在 Al^{3+} 作用下好氧吸磷能力的下降幅度也大于 Fe^{3+} 作用时的,这主要是因为 Al^{3+} 的影响下厌氧释磷不充分,导致在好氧阶段聚磷微生物胞内没有储存足够的聚羟基烷酸(PHA)作为能量来合

成聚磷酸盐,致使好氧吸磷也受到影响。

2.2 除磷药剂对污泥厌氧释磷能力的影响

一般来说,由于聚磷微生物在厌氧阶段分解体内的聚磷酸盐,将会有大量 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 水解释放到污泥混合液中,从而使厌氧池中的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度大于通过进水与回流 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度加权平均计算出的理论浓度。但通过分析发现,各污水厂厌氧池中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的实际浓度与理论值有较大出入。如表 2 所示,对不同污水厂的计算结果进行比较发现^[3], Fe^{3+} 投加摩尔当量与厌氧阶段磷释放的抑制作用具有很强的正相关性。在 Fe^{3+} 投加摩尔当量为 0.88 的 A 厂,厌氧池中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度显著高于理论值,说明厌氧池中存在明显的厌氧释磷现象;随着 Fe^{3+} 投加摩尔当量的增加,观察到厌氧池中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度逐渐与理论值接近,表明随着 Fe^{3+} 浓度的增加,微生物厌氧释磷作用降低。而不同于 Fe^{3+} ,投加 PAC 的两座污水厂厌氧池的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 实际浓度均低于理论值,说明 Al^{3+} 对微生物厌氧释磷的抑制作用显著。据报道^[12], Al^{3+} 与聚磷微生物胞内 ATP 的结合能力较强,在微生物柠檬酸循环过程中 Al^{3+} 会取代 Fe^{3+} 的结合点位,导致聚磷酸盐水解酶和聚磷酸盐激酶等除磷关键功能酶活性降低,所以 Al^{3+} 对磷的生物反应影响比 Fe^{3+} 更为明显。同时,根据表 2 和图 2(c) 还可以发现,相同投量系数下投加 Al^{3+} 时的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 降低速率明显高于投加 Fe^{3+} 时的,这也可以证实 Al^{3+} 对厌氧释磷的抑制作用比 Fe^{3+} 更加显著。

表 2 不同污水厂厌氧池中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度的比较

Tab.2 Comparison of $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ concentration in anaerobic tank of different WWTPs

项目	$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$		水量比例/%		厌氧池 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	
	进水	回流	进水	回流	理论值	实际值
A 厂	1.89	0.72	100	120	1.26	3.72
B 厂	0.78	1.93	100	200	1.55	1.94
C 厂	0.27	20.12	50	200	16.15	16.18
D 厂	1.33	0.38	100	100	0.98	0.93
E 厂	1.26	0.62	100	80	0.87	0.69

不同污水厂回流污泥的厌氧释磷规律如图 3 所示。根据前 30 min 内 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度的变化情况作出释磷曲线,计算污泥的最大释磷速率,结果如表 3 所示。可知,污泥释磷速率随 Fe^{3+} 投加摩尔当量的升高而降低。当 Fe^{3+} 投加摩尔当量为 1.79 时,污泥的最大释磷速率仅为 $0.025 \text{ mg}/(\text{gMLVSS}\cdot\text{h})$,已基本

丧失厌氧释磷功能,这与表 2 中厌氧池 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 理论浓度和实际浓度基本相同的结果吻合。尽管有学者认为长期连续投加 Fe^{3+} 将导致污泥中生物量减少,从而使污泥无法表现出明显的厌氧释磷现象^[13],但 Smith 等人指出,在投加金属盐的污水处理系统中,大部分磷都是通过金属离子发生水解和聚合反应生成的多羟基聚合物的吸附络合作用去除的^[14],从而导致本研究中磷酸盐随着 Fe^{3+} 投加摩尔当量的增加被进一步吸附去除,表现出释磷速率较低的现象。因此,量化铁盐对污泥中“生物结合磷”和“物理化学结合磷”的影响成为揭示 Fe^{3+} 抑制聚磷微生物除磷功能的关键。此外,投加 Al^{3+} 的回流污泥释磷速率分析结果表明, Al^{3+} 对释磷速率的抑制较 Fe^{3+} 明显增强,这亦与表 2 显示的结果相互印证。因此,从厌氧段释磷角度考虑,污水处理厂运营过程中需对投加 Al^{3+} 的方案采取更加谨慎的态度。

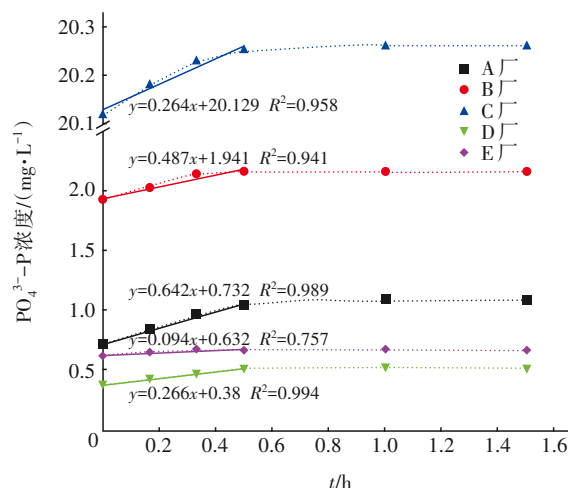


图 3 回流污泥的厌氧释磷规律

Fig.3 Anaerobic phosphorus release of return sludge

表 3 回流污泥厌氧释磷速率计算结果

Tab.3 Calculation of anaerobic phosphorus release rate of return sludge

项目	初始磷浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	MLSS/ $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	MLVSS/MLSS	最大释磷速率/ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{MLVSS}\cdot\text{h}^{-1})$
A 厂	0.72	13.93	0.46	0.103
B 厂	1.93	16.34	0.41	0.073
C 厂	20.12	20.18	0.53	0.025
D 厂	0.38	24.76	0.32	0.034
E 厂	0.62	14.41	0.66	0.010

2.3 除磷药剂对污泥中磷赋存特征的影响

以 PFS 为化学除磷药剂的污水厂污泥样品中不

同形态磷的赋存特征如图4(a)所示。

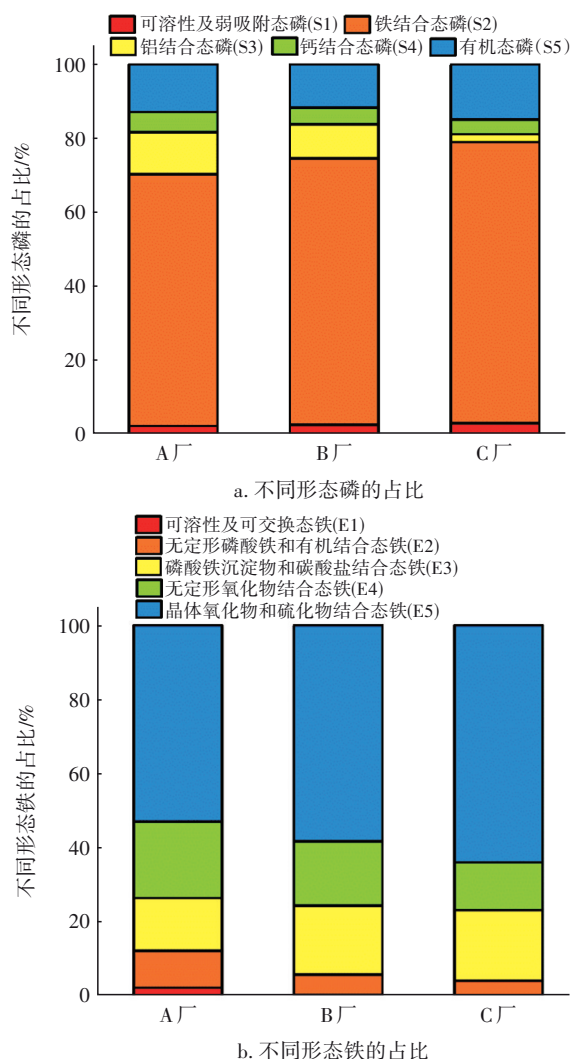


图4 污泥样品中磷和铁的赋存特征

Fig.4 Occurrence characteristics of phosphorus and iron in sludge samples

S1主要是在污泥表面松散吸附结合的磷酸盐,这部分磷在污泥样品总磷中的占比很低,仅为2.31%~3.12%。通过物理化学作用与铁氧化物及氢氧化物结合的S2则是所有污泥样品中磷的主要存在形式,3个污泥样品中S2分别占总磷的68.07%、71.91%和75.95%,这意味着在 Fe^{3+} 投量系数增加的情况下,进水中或微生物厌氧释放的磷更倾向于被 Fe^{3+} 捕获,以独特的铁磷沉淀物或吸附在无定形铁氧化物表面的形式存在。相比B厂和C厂,A厂的S3占比更高,可能的原因是该厂服务范围内有多家铝金属制品加工厂,部分含铝废水被纳入污水厂进行处理。但值得注意的是,铝结合磷与铁结合磷的化学性质比较活泼,在特定的条件下可

以相互转化^[15]。因此总体来看,污泥样品中的磷主要还是以与铁、铝结合的形式存在,这在以前的相关研究中也报道过^[16]。另外,不易被生物吸收利用的S4主要是底泥磷灰石中结合力较强的磷,其占比较为稳定。S5中主要是以磷酸酯为主的有机磷,占比在11.60%~14.89%范围内,因为污泥样品中的有机磷主要来自微生物对磷的吸收累积以及污泥混合液中各种形式的溶解性有机物,所以S5的变化规律与表3中MLVSS/MLSS的变化趋势一致。

3个污泥样品中铁的赋存特征如图4(b)所示。由于污水厂进水pH在7.18~7.61之间,污泥混合液呈中性或弱碱性,因此以离子交换结合在污泥表面的E1含量极少,仅占总铁含量的0.36%~2.48%。相较于主要形成无定形磷酸铁的E2,形成稳定磷酸铁类沉淀物的E3占比明显更高。尤其是在 Fe^{3+} 投加摩尔当量较高的C厂,E2和E3分别占总铁含量的3.97%和19.03%,表明污泥样品中磷酸铁类化合物主要由如蓝铁矿、红铁矿等稳定的磷酸铁矿物质组成^[17]。而E4和E5主要是通过水解形成的不溶性氧化物结合态铁。从图4(b)可知,氧化物结合态铁(E4+E5)是所有污泥样品中铁的主要赋存形态(分别占73.43%、75.45%、76.64%)。据Wang等^[18]报道,在同步化学辅助生物除磷工艺中, Fe^{3+} 投加在高溶解氧的污泥混合液中容易形成铁氧化物,从而使E4和E5得到富集。同时,E4+E5的含量随着 Fe^{3+} 投加摩尔当量的增加呈逐渐上升的趋势,这也与前文所述的当 Fe^{3+} 投加摩尔当量超过1.79时会对系统生物除磷功能产生抑制的结果一致。同时,由于在较低 Fe^{3+} 投加摩尔当量的污泥中铁盐主要进行絮凝作用,形成的铁氧化物较少^[19]。而随着 Fe^{3+} 浓度的增加,污泥中微生物活性受到抑制,水体中残余的溶解性 Fe^{3+} 会水解形成铁氧化物。结合污泥中磷的赋存特征可知,在污水厂磷去除过程中铁氧化物对磷的沉淀吸附起着至关重要的作用,其他研究中也得到了类似结论^[20]。此外,污泥中E5的占比(52.86%~63.84%)远高于E4(12.81%~20.57%),表明在污水厂长期运行过程中无定形铁氧化物会逐渐向晶体铁氧化物转化,并最终晶体形式存在于污泥中难以释放。

此外,磷作为不可再生资源,与碳素和氮素相比,在自然界中的循环极为“单调”^[21]。相关机构预测表明,到2050年磷需求将增长50%~100%^[22],磷

危机迫在眉睫。因此,必须重视和加强磷资源的可持续利用,缓解磷资源流失带来的危害。值得注意的是,本研究中发现在污水厂污泥中不溶性氧化物结合态铁所占比例为73.43%~76.64%,因此推断铁氧化物对磷的沉淀吸附是污水厂长期运行过程中的主要除磷途径。从资源回收利用的视角看,吸附去除的磷具有比可溶性无机肥料更好的生物利用度^[23],所以从污水厂剩余污泥中回收磷资源将会在农业和土壤改良应用方面有很大的利用价值。

3 结论

① 针对5座采用化学辅助生物除磷工艺的污水处理厂,通过采集污水和污泥进行试验发现,在较低的 Fe^{3+} 投加摩尔当量下,污泥中聚磷微生物具有一定的厌氧释磷能力;但当 Fe^{3+} 投加摩尔当量达到1.79时,污水厂厌氧池中的微生物已基本丧失释磷功能,最大释磷速率仅为 $0.025 \text{ mg}/(\text{gMLVSS} \cdot \text{h})$,表明随着铁盐投加浓度的增加,聚磷微生物活性逐渐降低。而铝盐对聚磷微生物的影响不同于铁盐, Al^{3+} 对厌氧释磷具有明显的抑制作用,并且抑制作用随着 Al^{3+} 投加摩尔当量的增加而增强,这主要归因于 Al^{3+} 会导致聚磷酸盐水解酶等关键功能酶失活,破坏了聚磷菌的生物释磷功能。

② 污水厂污泥样品中磷的主要赋存形态是与铁结合的磷(占比为68.07%~75.95%),铁的主要赋存形态是氧化物结合态铁,表明在长期投加 Fe^{3+} 的污水处理系统中, Fe^{3+} 不断累积导致大量 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 吸附到铁氧化物上。因此,尽管随着 Fe^{3+} 浓度的增加生物厌氧释磷能力降低,但造成污水厂长期运行过程中厌氧阶段 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度降低的主要原因是水解铁氧化物对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附作用。同时,由于金属氧化物结合的磷具有很高的生物利用度,因此在当前“双碳”目标下,从活性污泥中回收磷的潜力巨大、前景可期。

参考文献:

- [1] 李激,王燕,罗国兵,等. 城镇污水处理厂一级A标准运行评估与再提标重难点分析[J]. 环境工程, 2020, 38(7): 1-12.
LI Ji, WANG Yan, LUO Guobing, *et al.* Operation evaluation of urban sewage treatment plants implementing grade I -A standard and analysis on encompass and difficulties in upgrading the standard [J].
- Environmental Engineering, 2020, 38 (7) : 1-12 (in Chinese).
- [2] 樊杰,胡晗. 化学铁盐辅助除磷对生物除磷的影响研究[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(2): 41-45.
FAN Jie, HU Han. Effect of chemical addition on biological phosphorus removal system [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 36 (2) : 41-45 (in Chinese).
- [3] 孙永利,郑兴灿,刘振江,等. 城镇污水厂化学协同除磷对生物除磷的影响[J]. 中国给水排水, 2015, 31(19): 68-71.
SUN Yongli, ZHENG Xingcan, LIU Zhenjiang, *et al.* Impact of simultaneous chemical phosphorous removal on biological phosphorous removal in WWTPs [J]. China Water & Wastewater, 2015, 31 (19) : 68-71 (in Chinese).
- [4] 林俊雄,江心,操家顺,等. 化学除磷药剂对EBPR系统处理效能的影响[J]. 净水技术, 2018, 37(12): 84-90.
LIN Junxiong, JIANG Xin, CAO Jiashun, *et al.* Influence of phosphorus removal chemicals on efficiency of EBPR system in wastewater treatment [J]. Water Purification Technology, 2018, 37 (12) : 84-90 (in Chinese).
- [5] CORNELL R M, SCHWERTMANN U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses [M]. Weinheim: John Wiley & Sons, 2003.
- [6] ZHANG B Q, WANG L, LI Y M. Fractionation and identification of iron-phosphorus compounds in sewage sludge [J]. Chemosphere, 2019, 223: 250-256.
- [7] CARLIELL-MARQUET C, SMITH J, OIKONOMIDIS I, *et al.* Inorganic profiles of chemical phosphorus removal sludge [J]. Proceedings of the Institution of Civil Engineers: Water Management, 2010, 163 (2) : 65-77.
- [8] 操家顺,谢玉洁,方芳,等. Fe^{3+} 对反硝化系统除磷效果及微生物产物的影响[J]. 环境科学研究, 2015, 28(1): 125-133.
CAO Jiashun, XIE Yujie, FANG Fang, *et al.* Influences of Fe^{3+} on phosphorus removal and microbial products in denitrifying phosphorus removal system [J]. Research of Environmental Sciences, 2015, 28 (1) : 125-133 (in Chinese).
- [9] LIU Y C, SHI H C, LI W L, *et al.* Inhibition of chemical dose in biological phosphorus and nitrogen removal in simultaneous chemical precipitation for

- phosphorus removal [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(5): 4008–4012.
- [10] POSTH N R, CANFIELD D E, KAPPLER A. Biogenic Fe (Ⅲ) minerals: from formation to diagenesis and preservation in the rock record [J]. *Earth-Science Reviews*, 2014, 135: 103–121.
- [11] DE HAAS D W, WENTZEL M C, EKAMA G A. The use of simultaneous chemical precipitation in modified activated sludge systems exhibiting biological excess phosphate removal part 3: experimental periods using alum [J]. *Water SA*, 2000, 26(4): 467–484.
- [12] 季斌, 陈威, 樊杰, 等. 铝盐应用于污水生物化学协同除磷研究进展 [J]. *现代化工*, 2017, 37(5): 30–32.
- JI Bin, CHEN Wei, FAN Jie, *et al.* Research progress on using chemical and biological coordination method to remove phosphorus from wastewater [J]. *Modern Chemical Industry*, 2017, 37(5): 30–32 (in Chinese).
- [13] 王琳娜. 投加三氯化铁对活性污泥系统的影响试验研究 [J]. *环境科学与管理*, 2009, 34(7): 57–61.
- WANG Linna. Experimental study on the influences of feeding FeCl_3 into bioreactor on activated sludge system [J]. *Environmental Science and Management*, 2009, 34(7): 57–61 (in Chinese).
- [14] SMITH S, TAKACS I, MURTHY S, *et al.* Phosphate complexation model and its implications for chemical phosphorus removal [J]. *Water Environment Research*, 2008, 80(5): 428–438.
- [15] 马旭阳. 黄河水体沉积物中铁与磷的形态分布及相关分析 [D]. 呼和浩特: 内蒙古师范大学, 2015.
- MA Xuyang. Distribution and Correlation Analysis of Phosphorus and Iron Fractions in Sediments of Yellow River [D]. Huhhot: Inner Mongolia Normal University, 2015 (in Chinese).
- [16] CHOI H, CHOI C, LEE S. Analyses of phosphorus in sewage by fraction method [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1/3): 345–350.
- [17] 张冰倩, 李咏梅. 污泥中铁磷化合物分析方法的研究进展 [J]. *四川环境*, 2019, 38(2): 115–118.
- ZHANG Bingqian, LI Yongmei. Research progress on analytical methods of iron-phosphorus compounds in sewage sludge—a review [J]. *Sichuan Environment*, 2019, 38(2): 115–118 (in Chinese).
- [18] WANG X M, LIU F, TAN W F, *et al.* Characteristics of phosphate adsorption-desorption onto ferrihydrite: comparison with well-crystalline Fe (hydr) oxides [J]. *Soil Science*, 2013, 178(1): 1–11.
- [19] 张兰河, 田蕊, 郭静波, 等. NaCl盐度对A²/O工艺缺氧区胞外聚合物及生物絮凝性的影响 [J]. *环境科学*, 2018, 39(9): 4281–4288.
- ZHANG Lanhe, TIAN Rui, GUO Jingbo, *et al.* Effect of NaCl salinity on extracellular polymeric substances and bioflocculation of anoxic sludge in A²/O process [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(9): 4281–4288 (in Chinese).
- [20] SZABO A, TAKACS I, MURTHY S, *et al.* Significance of design and operational variables in chemical phosphorus removal [J]. *Water Environment Research*, 2008, 80(5): 407–416.
- [21] 郝晓地, 周健, 王崇臣, 等. 污水磷回收新产物——蓝铁矿 [J]. *环境科学学报*, 2018, 38(11): 4223–4234.
- HAO Xiaodi, ZHOU Jian, WANG Chongchen, *et al.* New product of phosphorus recovery—vivianite [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(11): 4223–4234 (in Chinese).
- [22] CORDELL D, DRANGERT J O, WHITE S. The story of phosphorus: global food security and food for thought [J]. *Global Environmental Change*, 2009, 19(2): 292–305.
- [23] LI L, PANG H L, HE J G, *et al.* Characterization of phosphorus species distribution in waste activated sludge after anaerobic digestion and chemical precipitation with Fe^{3+} and Mg^{2+} [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 373: 1279–1285.

作者简介:洪毅怡晖(1993—),男,重庆秀山人,博士研究生,主要研究方向为污水生物脱氮除磷技术。

E-mail:hongyiyihui@foxmail.com

收稿日期:2021-10-30

修回日期:2022-01-13

(编辑:刘贵春)