

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.21.016

污水处理工艺中磷组分的变化及混凝除磷效果

李浩男, 唐婧, 张驰, 苏杨

(沈阳建筑大学 市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110000)

摘要: 以东北地区某城市污水厂作为研究对象,对污水处理工艺中磷组分的时空变化规律展开了分析,并进行了单一和复合混凝剂除磷实验,同时对比了混凝剂对不同形态磷的去除效果。结果表明,夏季进水中总磷(TP)较高,可达5.35 mg/L,而春、冬季进水TP平均约为1.91 mg/L。进水中的颗粒态磷(PP)受季节影响显著,春季PP约占TP的39.1%,夏、冬季PP约占TP的60%。污水经过二沉池处理后,TP降至0.44~0.68 mg/L,经生化处理后PP得到有效降解,在后续深度处理工艺中,可有针对性地投加药剂,以强化除磷效果。混凝实验结果表明,FeCl₃除磷效果最佳,对TP的去除率可达93.9%;当聚合氯化铝(PAC)与聚合硫酸铁(PFS)的质量投加比为1:2时,除磷效果与单独投加PFS相似;当Al₂(SO₄)₃与FeSO₄的质量投加比为1:2时,除磷效果优于单独投加FeSO₄或Al₂(SO₄)₃的,且在三组混凝剂复合实验中除磷效果最好。

关键词: 污水处理工艺; 磷组分; 复合混凝剂; 混凝除磷

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)21-0110-06

Variations in Phosphorus Components and Efficacy of Coagulation for Phosphorus Removal in Wastewater Treatment Process

LI Hao-nan, TANG Jing, ZHANG Chi, SU Yang

(School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110000, China)

Abstract: This study investigated the spatial-temporal variation characteristics of phosphorus components during the wastewater treatment process of a wastewater treatment plant in a city in Northeast China. Laboratory-scale experiments were conducted to evaluate phosphorus removal efficiency using both single and composite coagulants, with comparative analysis performed on the removal performance of different phosphorus forms under identical conditions. The total phosphorus (TP) in the influent during summer was relatively high, reaching up to 5.35 mg/L, whereas the average TP in spring and winter was approximately 1.91 mg/L. The concentration of particulate phosphorus (PP) in the influent exhibited notable seasonal variation. In spring, PP constituted approximately 39.1% of TP, whereas it accounted for around 60% of TP during summer and winter. Following secondary sedimentation, the TP decreased to 0.44–0.68 mg/L. After biochemical treatment, PP was effectively converted or degraded. In the subsequent advanced treatment stage, specific chemical agents were introduced to further enhance phosphorus removal efficiency. FeCl₃ exhibited the highest phosphorus removal efficiency, achieving a TP removal efficiency of up to 93.9%. When the mass dosage ratio of polyaluminium chloride (PAC) to

基金项目: 辽宁省教育厅重点项目(LJ212510153002)

通信作者: 唐婧 E-mail: fairy_ben@163.com

polyferric sulfate (PFS) was 1:2, phosphorus removal performance was comparable to that of PFS used individually. When the mass dosage ratio of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ to FeSO_4 was 1:2, the phosphorus removal performance was superior to that achieved by using FeSO_4 or $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ individually, and it exhibited the best phosphorus removal efficiency among the three types of composite coagulants experiments.

Key words: wastewater treatment process; phosphorus component; composite coagulants; coagulation for phosphorus removal

在我国北方地区,由于自然降水减少,市政污水厂出水已经逐渐成为河流的重要补给水源。当前,国家对污水排放的标准愈加严格,总磷的排放限值从一级A标准的0.5 mg/L降低到北京、天津等地方标准的0.3 mg/L,对于特殊环境敏感区,总磷排放限值更是严格至0.05 mg/L^[1]。在污水处理工艺中,生物除磷技术已被广泛应用,但是在实际操作中,仅依赖生物法无法满足日益严格的出水要求,需要辅以沉淀、吸附等方法^[2]。

在水处理过程中,混凝工艺操作简便且经济高效。常用的混凝剂有硫酸铝 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ 、氯化铁 (FeCl_3) 及其聚合物等,其中铁盐因其广泛的适用范围和更为经济的优势,在实验和生产中得到了广泛应用^[3]。赵楠等^[4]发现,生物滤池中生物同化对可溶性活性磷酸盐(SRP)有去除效果,去除率约为40%。对颗粒态磷(PP)的去除依靠吸附及物理截留等作用。郑晓英等^[5]研究了北京某城镇污水厂磷各形态的占比,发现 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 药剂具有明显的优越性,其对SRP的去除率为98%。现阶段对市政污水厂处理工艺中磷的时空变化规律不够了解,去除不同形态磷所需要的混凝剂尚未明确。

基于此,笔者探讨了污水中磷组分在时间和空间上的变化规律,考察了污水厂在不同季节的进水、生物池出水、二沉池出水(上清液)及最终出水中的磷形态分布,通过实验比较了单一混凝剂与复合混凝剂对不同形态磷的去除效果,旨在为市政污水处理工艺的优化提供依据。

1 材料与方法

1.1 水样的采集

水样采集于东北地区某城市污水厂,工业废水占比约为30%,出水达一级A标准($\text{TP} \leq 0.5 \text{ mg/L}$)。分别取污水厂各季节水样,每个季节取3次。冬季(2020年12月—2021年1月)污水厂平均水温约为8℃,春季(2021年4月—5月)污水厂平均水温约为

12℃,秋季水温及进水磷浓度与春季较为相似,故未进行取样。夏季(2021年6月)污水厂平均水温约为14℃。分别收集进水(Y1)、生物池出水(上清液,Y2)、二沉池出水(Y3)及深度处理出水(Y4)水样,并避光保存。此污水厂在生物池出水堰前和二沉池后设有铁盐投加点。采样点位如图1所示。

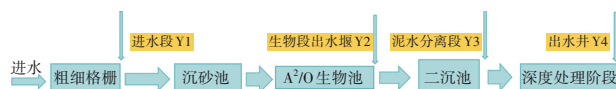


图1 采样点位示意

Fig.1 Schematic diagram of sampling points

1.2 实验方法

1.2.1 分析方法

参考《水和废水监测分析方法(第4版)》测定磷浓度。水中磷的形态包括溶解态磷(STP)和颗粒态磷(PP),STP又分为SRP(包括 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-})、其他溶解性磷(SOP),SOP包括其他溶解性无机磷(IP)和有机磷(OP)。原水经过滤(0.45 μm滤膜)、消解后测定可得STP;原水经过滤后不消解直接测定可得SRP^[6];采用差值法^[7]得到PP、SOP、OP浓度。其中,PP浓度=TP-STP,SOP浓度=STP-SRP,OP浓度=SOP-IP。测定IP时,取两份相同的水样,一份直接测定SRP浓度,另一份加入等体积的1 mol/L盐酸,并在沸水浴中保持10 min后,测定SRP浓度^[8],两次测定得到的浓度差值即为IP浓度。

1.2.2 复合混凝剂除磷

首先探究不同时空条件下污水厂磷组分的变化规律,分析磷组分在不同季节和不同处理单元中的变化。在春、夏、冬三个季节,每个季节取水样3次,分别取进水、生物池出水、二沉池出水及深度处理出水四个水样,以TP、STP、SRP、PP、SOP、IP和OP浓度的平均值进行数据统计与分析。

在室温条件下,采用六联混凝搅拌器进行除磷实验,混凝剂包括 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeSO_4 、 FeCl_3 、聚合硫酸铁(PFS)和聚合氯化铝(PAC)。具体实验过程如下:

取500 mL水样于1 000 mL烧杯中,加入一定量混凝剂(投加量分别为0、10、20、30、40、50和60 mg/L),以300 r/min快速搅拌1 min后,再以50 r/min慢速搅拌4 min,搅拌结束后静置60 min,取上清液并测定磷浓度^[9]。复合混凝实验分3组,复合混凝剂分别为FeSO₄与FeCl₃复合、FeSO₄与Al₂(SO₄)₃复合及PAC与PFS复合。取500 mL水样置于5个烧杯中,按照1:0、0:1、1:1、1:2、2:1的质量比加入总量为30 mg/L的混凝剂。

2 结果与讨论

2.1 污水处理过程中磷组分的变化

考察不同季节污水处理过程中磷组分的变化情况,结果表明,不同季节时,各采样点的磷组分排序存在差异。春季磷组分浓度的变化如图2所示,春季进水(Y1)中磷组分浓度的排序为:STP>SRP>PP>SOP>IP>OP,后续三个采样点(Y2、Y3和Y4)各组分浓度的排序与进水相同。

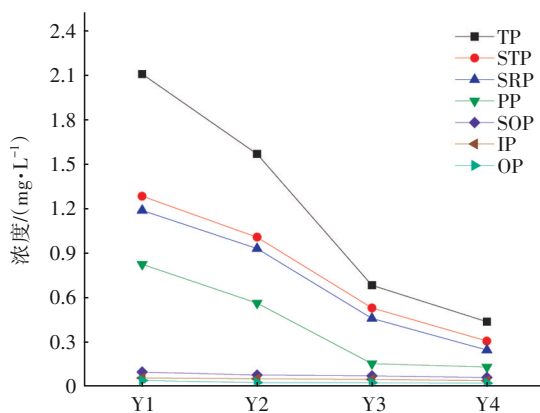


图2 春季磷组分浓度的变化

Fig.2 Change in concentration of phosphorus components in spring

春季水样中,PP占TP的比例仅为39.1%。从生物池出水段到二沉池出水段,IP浓度从0.051 mg/L降低至0.047 mg/L,去除率仅为7.8%;而在深度处理阶段,IP浓度进一步从0.047 mg/L降低至0.038 mg/L,去除率为19.1%。春季TP浓度从2.11 mg/L降低至0.44 mg/L。在进水中,IP和OP的浓度和比例相近,且浓度均较低,但OP更容易被去除。该污水厂在生物池好氧区后的出水堰前加入了混凝剂(铁盐)。SRP一方面经好氧聚磷菌(PAOs)的生物吸磷作用被转化为微生物体内的聚磷颗粒,另一方面与投加的铁盐发生化学反应生成磷酸铁难溶盐;在生物絮体的吸附架桥作用与磷酸铁难溶盐

的包裹作用下,PP随含磷絮体在二沉池通过重力沉降实现高效固液分离,从而被大量去除。此外,铁氢氧化物絮体还可以吸附部分溶解态磷^[10],而水中磷的转化过程主要涉及OP向IP的转变。对该污水厂而言,有机磷酸盐在管网中已有部分经过厌氧水解转化成无机磷酸盐,但在深度处理阶段效果仍不明显,这可能是原污水中SOP浓度较低,导致处理效果不理想,或在深度处理阶段投加的混凝剂不足。因此,后段深度处理工艺应特别关注SOP的去除效果。

夏季磷组分浓度的变化如图3所示。可知,夏季进水阶段磷组分浓度的排序为:PP>STP>SRP>SOP>OP>IP。在生物池出水阶段,SRP逐渐成为主要形态,但深度处理出水中PP占比较高。根据图3可知,夏季PP浓度相对较高,占TP的60%。实际进水中PP浓度为3.21 mg/L,到生物池出水阶段降低至1.16 mg/L,在二沉池阶段PP浓度下降显著,可降至0.27 mg/L,占TP的41.7%;最终出水中PP浓度为0.15 mg/L,相较于春季还有小幅度增长。夏季TP浓度从5.35 mg/L降低至0.27 mg/L。由此可见,要确保夏季出水达标,选择除磷混凝剂时应优先考虑去除PP的效果。

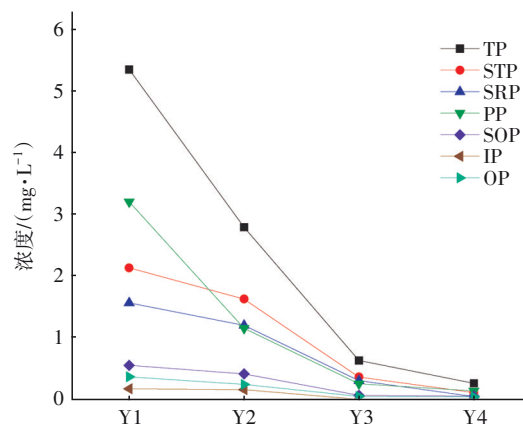


图3 夏季磷组分浓度的变化

Fig.3 Change in concentration of phosphorus components in summer

冬季磷组分浓度的变化如图4所示。冬季进水阶段和生物池出水阶段磷组分的浓度排序为:PP>STP>SRP>SOP>IP>OP;而在二沉池出水阶段和最终出水阶段,磷组分浓度的排序为:STP>SRP>PP>SOP>OP>IP。PP浓度在冬季占TP的比例为60.1%,与夏季相似。在二沉池出水中其浓度显著下降,也与夏季

情况较为相似。冬季TP浓度从1.71 mg/L降低至0.21 mg/L。

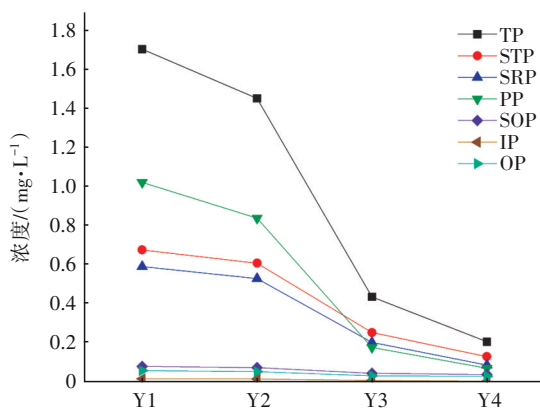


图4 冬季磷组分浓度的变化

Fig.4 Change in concentration of phosphorus components in winter

2.2 单一混凝剂对磷组分的去除效果

混凝剂的选择和投加量对除磷效果至关重要。此外,不同季节下磷组分的变化对混凝剂的选择也提出了不同要求。本实验选取了夏季进水水样,测试了5种混凝剂的除磷效果,结果表明,铁盐类混凝剂在该污水厂的水质条件下具有较好的除磷效果。对于TP、SRP和PP,FeCl₃是去除上述物质的最优混凝剂。与Fe(Ⅱ)相比,Fe(Ⅲ)在混凝过程中生成的产物在结构上存在显著差异,Fe(Ⅲ)混凝可形成球状颗粒物,且絮体形成速度较快;而Fe(Ⅱ)混凝则生成了表面积较大的片状颗粒,絮体形成速度较慢^[3]。图5为FeCl₃对四种形态磷的去除效果。可知,当FeCl₃投加量为30 mg/L时,TP、SRP和PP去除率分别为93.9%、86.9%、98.4%。

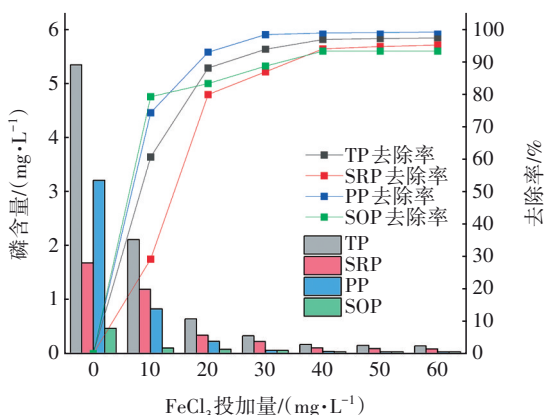


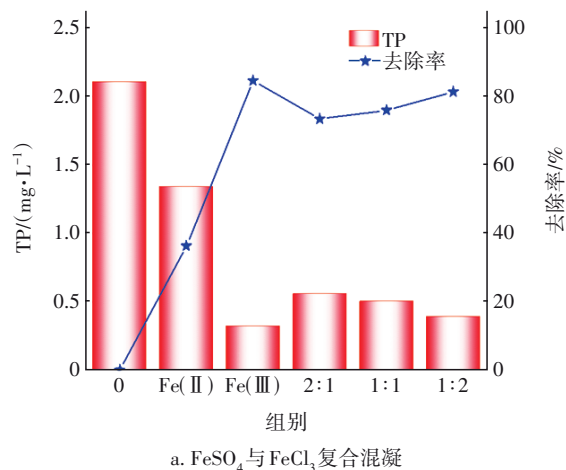
图5 FeCl₃对四种形态磷的去除效果

Fig.5 Removal efficiency of FeCl₃ on four forms of phosphorus

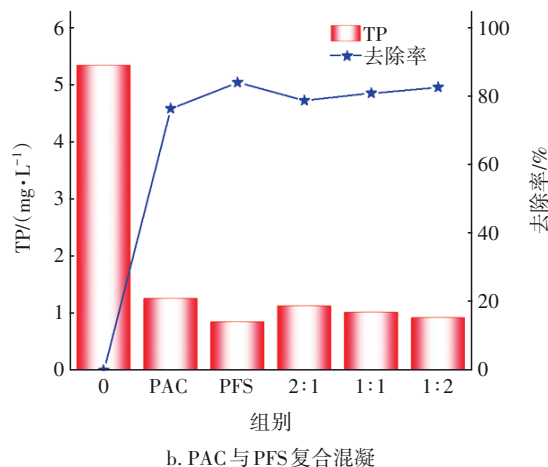
对于SOP,在单一混凝剂对磷组分的去除实验中发现,PFS是去除效果最优的混凝剂。当PFS投加量由40 mg/L增加至60 mg/L时,对SOP的去除效果最佳,去除率为94%;相比之下,在相同投药条件下,FeCl₃对SOP的去除率为93%。在去除效果相似的情况下,还需要考虑经济成本及产物的二次污染风险。不同混凝剂对磷组分的去除效果差异也影响了复合混凝剂的选择,可为后续实验提供依据。

2.3 复合混凝剂对磷组分的去除效果

在对污水厂原水中磷的形态分布及浓度水平进行分析后,开展了不同混凝剂复配的混凝沉淀实验。其中,FeSO₄与FeCl₃或Al₂(SO₄)₃的复合除磷实验选用春季水样,而PAC与PFS的复合除磷实验使用磷浓度较高的夏季水样。结果表明,铁盐混凝剂在该污水厂实际废水除磷效果中表现最佳。复合混凝实验对总磷的去除效果如图6所示。



a. FeSO₄与FeCl₃复合混凝



b. PAC与PFS复合混凝

图6 复合混凝实验对总磷的去除效果

Fig.6 Efficiency of total phosphorus removal in composite coagulation experiments

从图6可知,单独 FeCl_3 对TP的去除率达到84.62%,PFS对TP的去除率为84.05%。此外,还发现,随着铁盐投加比例的增加,对不同磷形态(如STP、SRP和PP)的去除效果也随之增强。在 FeSO_4 和 FeCl_3 的复合混凝实验中,单独投加 Fe(III) 对STP、SRP和PP三种磷的去除率分别为78.81%、81.50%和93.68%;而 FeSO_4 与 FeCl_3 以1:2投加比例进行复合时,去除率分别为75.97%、78.24%和89.93%,与单独投加 FeCl_3 去除效果相近。

在PAC与PFS复合混凝实验中发现,随着PFS投加比例的增加,对各形态磷的去除效果逐渐提升。特别是PAC与PFS在1:2投加比条件下,复合剂对TP的去除效果与单独投加PFS相似,表现出良好的协同作用。夏季水样中磷浓度较高,使用高分子复合混凝剂可在保证较高去除效率的同时有效降低处理成本,但随着PAC投加比例的进一步增加,对磷的去除率趋于平缓,表明过量PAC并不能显著改善混凝效果。因此,综合考虑除磷效能与药剂成本,确定PAC:PFS的最佳质量投加比为1:2。

复合混凝实验对磷组分的去除效果如图7所示。在 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 与 FeSO_4 复合实验中,当 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 与 FeSO_4 投加比为1:2时,对PP的去除率可达90.13%,如图7(a)所示,优于单独投加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 或 FeSO_4 的。这表明少量的 Al(III) 与 Fe(II) 复配能在反应过程中发挥较大作用。在实际处理中可在高效除磷的同时实现节约药剂的目标。然而,针对SOP的去除,尽管调整投药比对去除效果并无显著提升,但在铁盐复合混凝组中发现,对于SOP、IP和OP,在 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 与 FeSO_4 投加比为2:1、1:1条件下的去除率一致,分别为25.15%、19.15%和34.99%。继续增大 FeSO_4 投加比例,去除率不再大幅提升。这可能是因为深度处理阶段,SOP占比较小,对其去除效果不明显。从图7(b)可知,当PAC与PFS投加比为1:2时,对SOP的去除率为39.13%,与单独投加PFS的去除效果相似。先前的单一混凝剂实验表明,当 FeCl_3 和PFS的投加量为60 mg/L时,对SOP的去除率分别达到97.2%和95.2%。若要提高去除效果,则需增加混凝剂用量。长期投加混凝剂可能会影响污水中聚磷菌的生存,进而降低污泥的释磷与吸磷能力。因此,在实际深度处理阶段,要实现对其他溶解磷的深度去除,可能需要增加金属盐的投加量并且需要考虑实际药剂用量和前生物段

的污泥性状。

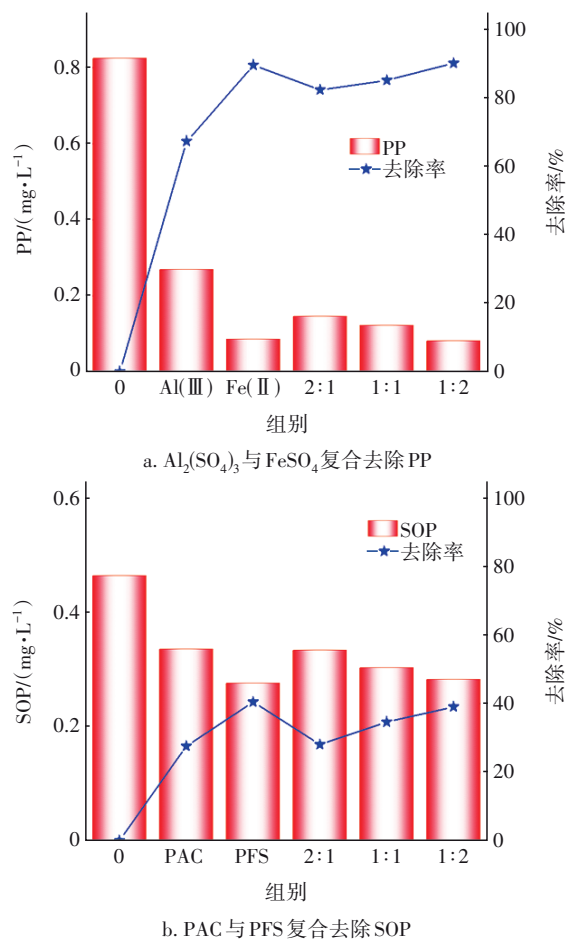


图7 复合混凝实验对磷组分的去除效果

Fig.7 Efficiency of phosphorus components removal by composite coagulation experiments

3 结论

① 污水厂进水中的磷主要以PP和SRP形式存在,两者合计约占TP的95%。PP受季节影响显著,春季PP约占TP的39.1%,而在夏、冬季则约占60%;进水经生化处理后,二沉池出水中的PP浓度降至0.3 mg/L以下,但TP在此阶段未达标。因此,在生物处理段的出水堰处投加化学药剂以有针对性地去除SRP,并辅助去除PP,可以有效减轻后续工艺的除磷负荷,节约处理成本。

② 在单一混凝剂实验中, FeCl_3 投加量为30 mg/L时,对TP的去除率达到93.9%。在复合混凝剂实验中,以2:1的比例混合投加PFS和PAC时,对SOP的去除效果较好,去除率为39.13%,与单独投加PFS效果相似,因此在深度处理阶段可根据经济成本选择合适的药剂。复合使用 FeSO_4 与 FeCl_3 的

除磷效果与单独使用 FeCl_3 相当。并且对于含PP较高的水体,由 FeSO_4 与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 组成的复合混凝剂表现出较强的除磷效能,对PP的去除率可以达到90.13%,优于单独投加 FeSO_4 或 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的。当 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 与 FeSO_4 的质量投加比为1:2时,系统对TP的去除效果最优,在三组复合混凝剂实验中表现最佳。

参考文献:

- [1] 罗凡,李浩,徐浩,等. 环境敏感地区城市污水处理厂超深度除磷运行现状及潜力分析[J]. 给水排水, 2023, 49(9): 29-34.
- LUO Fan, LI Hao, XU Hao, *et al.* Analysis of ultra advanced phosphorus removal situation and potential in municipal wastewater treatment plants in environmentally sensitive area[J]. Water & Wastewater Engineering, 2023, 49(9): 29-34(in Chinese).
- [2] 赵俊娜,王建伟,马景春,等. 污水处理厂化学除磷精确投加系统及应用研究[J]. 中国给水排水, 2024, 40(12): 110-113.
- ZHAO Junna, WANG Jianwei, MA Jingchun, *et al.* Research on precise dosing system for chemical phosphorus removal and its application in a WWTP[J]. China Water & Wastewater, 2024, 40(12): 110-113(in Chinese).
- [3] LI X, GRAHAM N J D, DENG W S, *et al.* The formation of planar crystalline flocs of γ - FeOOH in $\text{Fe}(\text{II})$ coagulation and the influence of humic acid[J]. Water Research, 2020, 158: 116250.
- [4] 赵楠,王慰,王润芳,等. 反硝化生物滤池同化除磷性能研究[J]. 给水排水, 2022, 48(1): 33-38.
- ZHAO Nan, WANG Wei, WANG Runfang, *et al.* Study on phosphorus removal by assimilation of microorganisms in denitrification biofilter[J]. Water & Wastewater Engineering, 2022, 48(1): 33-38(in Chinese).
- [5] 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).
- [6] 李浩,李捷,于翔,等. 环境敏感地区城市污水处理厂超深度除磷研究[J]. 工业水处理, 2022, 42(2): 150-154.
- LI Hao, LI Jie, YU Xiang, *et al.* Study on ultra-advanced phosphorus removal of municipal wastewater treatment plant in environmentally sensitive area[J]. Industrial Water Treatment, 2022, 42(2): 150-154(in Chinese).
- [7] 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).
- [8] 马明杨. 污水厂生化工艺和深度处理工艺对不同形态磷的去除[J]. 供水技术, 2021, 15(4): 17-20, 26.
- MA Mingyang. Removal of different forms of phosphorus by biochemical process and advanced treatment process in wastewater treatment plant[J]. Water Technology, 2021, 15(4): 17-20, 26(in Chinese).
- [9] 任杰,高博强,唐宇农,等. FeCl_3 与接枝型淀粉改性絮凝剂联用“化学沉淀-絮凝”工艺除磷去浊性能[J]. 环境化学, 2020, 39(11): 2988-2998.
- REN Jie, GAO Boqiang, TANG Yunong, *et al.* Removal of phosphorus and turbidity by a chemical sedimentation-flocculation process using FeCl_3 combined with a graft starch-based flocculant[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(11): 2988-2998(in Chinese).
- [10] MA B W, CHEN G X, HU C Z, *et al.* Speciation matching mechanisms between orthophosphate and aluminum species during advanced P removal process[J]. Science of the Total Environment, 2018, 642: 1311-1319.

作者简介:李浩男(2001-),男,河北邢台人,硕士研究生,主要研究方向为污水处理。

E-mail: 1987221625@qq.com

收稿日期: 2024-07-03

修回日期: 2024-09-11

(编辑:任莹莹)