

文章编号: 1674 - 5566(2014)01 - 0102 - 06

磷形态和 pH 对剩余污泥磷释放的影响

朱晓芸, 杨 红, 高春梅

(上海海洋大学 海洋科学学院, 上海 201306)

摘 要: 为了探讨 pH 对污泥中磷的释放行为的影响, 采用 SMT(欧洲标准测试组织)法对上海三处污水处理厂的剩余污泥中磷的形态进行了分析, 并通过室内模拟实验研究了不同 pH 条件下 3 种污泥中的磷在海水中的释放行为。结果表明: 3 种污泥样品的总磷含量各不相同, 污泥有机磷含量低, 无机磷是主要赋存形态, 占 TP(总磷)含量的 64.42% ~ 83.01%。各形态磷的相关性分析发现, 污泥总磷含量主要受 NAIP(非磷灰石无机磷)和 AP(磷灰石无机磷)影响。室内试验表明, 污泥中的磷在酸性、中性和碱性海水环境下均有释放, 相比中性条件, 酸性和碱性水质更有利于磷的释放; 污泥中磷的释放与磷的形态分布有关, 但磷释放量大小并不简单取决于总磷和无机磷的含量。

研究亮点: 磷的释放研究非常广泛, 但多是针对沉积物、土壤中的磷, 本实验以剩余污泥为研究对象, 通过 SMT 法提取了污泥中不同形态的磷, 分析了不同污水厂污泥中磷的组成和分布; 并控制 pH 在 4 ~ 10 范围, 研究模拟海水环境下 3 种污泥样品在 7 个 pH 条件下的释磷特性。

关键词: 剩余污泥; 磷形态; pH; 磷释放

中图分类号: X 131

文献标志码: A

随着污水处理厂大规模的兴建与运行, 污泥处理处置已经成为我国城市污水处理行业发展的瓶颈。长期以来, 我国一直存在重废水处理轻污泥处理的倾向, 目前污泥处理处置多采用海洋投弃、卫生填埋、土地利用等方式, 容易造成二次污染。污泥含有丰富的 N、P 和 K 等营养成分^[1], 对于城市污泥中磷元素的研究主要集中在污泥处置及其资源化利用等方面, 包括污泥制砖、污泥农用等。污泥农用中的磷的生物有效性和环境危险性已经有了广泛研究, 而关于污泥海洋投弃后的污染行为研究较少。磷是藻类细胞生长和提供细胞动能的重要组成部分, 也是水体富营养化的主要限制因子。因此, 对海水中磷的释放过程进行研究十分必要。可利用的磷都是水溶性的, 但是它仅占总磷的小部分, 而绝大部分磷是以结合态存在, 磷的释放过程主要有铁结合态磷的溶解或解吸、有机质的降解或有机磷的矿化

和细菌的多磷酸盐释放等途径, 因此磷的释放很大程度上与磷元素的存在形态密切相关。通过适当的提取方法, 了解总磷和组分磷的分布及它们之间的相关关系, 对于研究污泥中磷的释放规律以及污泥的资源化利用具有重要的意义。影响磷释放的因子非常复杂, 溶解氧、pH^[2]、有机质的含量^[3]、铁锰氧化物、盐度^[4]等外界条件都会影响这一过程, 其中 pH 一直是学者们的研究重点。本文通过 SMT 法提取污泥中不同形态的磷, 分析磷的形态分布规律, 并采用海水作为上覆水研究 pH = 4 ~ 10 范围内污泥中磷的释放特性。

1 材料与方法

污泥样品取自上海临港(LG), 青浦(QP), 周浦(ZP)3 个污水处理厂二沉池的脱水污泥, 取回后立即冷冻, 自然风干后磨碎过 100 目筛。主要

收稿日期: 2013-08-15 修回日期: 2013-11-11

基金项目: 海洋公益性项目(200905010); 上海市教育委员会重点学科建设项目(J50702); 上海海洋大学研究生科研基金(A-0209-13-0900125)

作者简介: 朱晓芸(1989—), 女, 硕士研究生, 研究方向为海洋环境科学。E-mail: zxy895030266@yeah.net

通信作者: 杨 红, E-mail: hyang@shou.edu.cn

实验仪器有: Orion 3 star pH 测量仪(Thermo Scientific), Mastersizer 2000 激光粒度仪(英国马尔文仪器有限公司), TDZ5-WS 多管架自动平衡离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司), THZ-98C 型恒温振荡器(上海一恒科学仪器有限公司), 7230G 可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司), SX2-4-10 箱式电阻炉(上海阳光实验仪器有限公司)。污泥的 pH 按文献[5]方法测得、含水率(WC)等理化指标的测定依据《土壤农化分析》中的相应方法。

1.1 污泥中磷的形态分析

SMT 法是 20 世纪 90 年代在欧共体标准测量与检测局 SM&T 发起的欧洲标准测试计划框架下发展的一种标准化的沉积物磷形态分析方法^[6-7]。该方法分 3 步提取, 采用 HCl、NaOH 提取获得 5 种磷形态, 操作简便, 是目前普遍应用的沉积物磷形态连续分级提取方法^[8-9], 对污泥样品同样有很好的实用性^[10]。该方法将磷分为 5 种: 总磷(TP)、无机磷(IP)、有机磷(OP)、非磷灰石无机磷(NAIP)、磷灰石无机磷(AP)^[6]。依照文献步骤^[11]分级提取磷, 上清液含量以活性磷酸盐形态用抗坏血酸法测定而得。

1.2 磷的释放试验

磷的释放试验在实验室内进行。采用 21 个直径为 9 cm、高为 10 cm 的聚乙烯瓶作为反应容器, 其有效容积为 500 mL。这种容器带有刻度, 可以随时观察体系内液体的体积。按不同污水厂污泥分为 LG、QP、ZP 三组进行实验, 反应器内各加入 400 mL 海水(盐度 25), 并投入风干污泥样品 0.5 g。使用浓度为 1 mol/L 的 HCl 和 1 mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH, pH 的水平分别控制为 4.0 ± 0.3 、 5.0 ± 0.3 、 6.0 ± 0.3 、 7.0 ± 0.3 、 8.0 ± 0.3 、 9.0 ± 0.3 、 10.0 ± 0.3 。实验运行期间每 24 h 扰动 1 次, 48 h 和 72 h 各取一次上清液, 用过硫酸钾氧化消煮后测定 TP。每次取样后, 加入适量体积的海水, 以保持体系的体积不变。

2 结果与讨论

2.1 污泥特性

3 种污泥样品的部分理化特性见表 1。用激光粒度仪分析 3 种样品的粒度, 得到的粒度频率分布曲线见图 1。粒度分布曲线比较直观地反映了污泥各个粒级的含量, 可以形象地反映出污泥

的中值粒径、众数粒径以及污泥粗细部分的相对大小。LG、QP、ZP 粒度曲线呈明显单峰分布(图 1), 曲线特征表现为正偏非对称性。LG、QP、ZP 污泥的平均粒径分别为 $190.09 \mu\text{m}$ 、 $322.69 \mu\text{m}$ 、 $183.56 \mu\text{m}$, 粒径主要分布在 $36.95 \sim 699.96 \mu\text{m}$ 、 $60.78 \sim 824.84 \mu\text{m}$ 、 $35.53 \sim 729.21 \mu\text{m}$ 之间。由此可知 3 种污泥颗粒大部分属于砂粒($20 \sim 2000 \mu\text{m}$), 是较粗颗粒。粒径是影响磷赋存形态的一个因素, 不同粒径的污泥颗粒具有不同的比表面积和质量, 因而具有不同的特征。细的颗粒比大颗粒有更大的比表面积, 有更强的吸附能力, 更容易吸附水层中的磷化合物和阻碍间隙水中的磷酸盐向水层扩散^[12]。对于不同形态磷, 铁磷、铝磷优先与细颗粒结合^[13], 而在细粉砂粒中钙结合磷含量较高^[14], 有机磷的含量随细颗粒含量的增加而增加^[15], 由此可以预见此 3 种污泥的有机磷含量较低。

表 1 污泥部分理化指标
Tab. 1 Physical-chemical characteristics of the sewage sludge samples

样品	WC	pH
LG	$71.24\% \pm 2.3\%$	6.96 ± 0.0153
QP	$82.35\% \pm 4.3\%$	6.23 ± 0.0153
ZP	$83.87\% \pm 0.9\%$	6.44 ± 0.0208

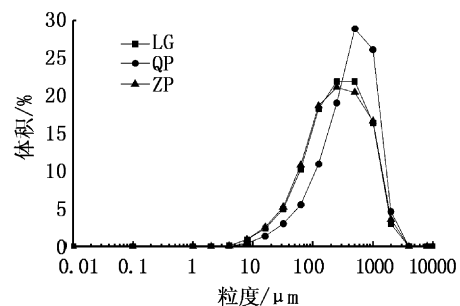


图 1 3 种污泥样品的粒度频率分布
Fig. 1 Grain size distribution of three sludge samples

2.2 污泥中磷的形态

在 SMT 提取法中, 5 种磷形态具有以下关系: $IP = NAIP + AP$, $TP = IP + OP$, 并且一般认为 TP、IP 的回收率分别在 $97.2\% \sim 103.2\%$ 、 $95.5\% \sim 104.7\%$ 范围才是合理的^[16]。从图 2 可以看出, 本实验的 TP 回收率 (98.5% , 98.4% , 98.8%) 和 IP 回收率 (102.8% , 103.6% , 104.1%) 都在此范围内。图中还可知, 3 种样品 TP 的主要成分都是 IP, 占 TP 的 $64.42\% \sim$

83.01%, 并且 NAIP 是 IP 的主要贡献者。NAIP 表征铁结合态磷, 被视为主要的释磷源, 碱性及中性条件更利于铁结合态磷的释放, 这主要是因为羟基与磷酸根竞争铁、铝等氧化物及氢氧化物胶体上的吸附点位而导致磷的释放; AP 表征钙结合态磷, 是较稳定的一种形态, 钙磷对 pH 不敏感, 而且在碱性环境下, 其他形态的磷有可能向钙磷转化; OP 是与污泥中的有机质结合的磷, 可以在微生物的作用下矿化分解释放出磷。3 种污泥样品的 NAIP 含量占 TP 的 40.58% ~ 52.37%, 说明潜在的可释放的磷含量较高。

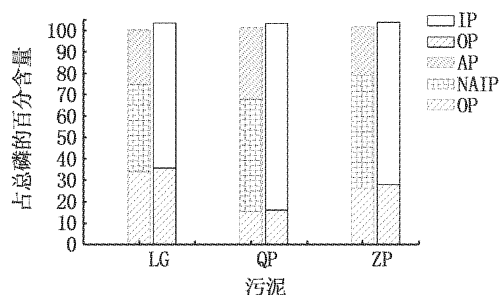


图2 各形态磷对总磷的贡献率

Fig.2 Relative contributions of different phosphorus forms to TP in sludge sample

3 个污水厂污泥中磷的含量各不相同, 从图 3 中可知, 磷含量最高的是 QP 污泥, 其次为 ZP 污泥、LG 污泥, 分别为 17.36 mg/g、13.57 mg/g、8.08 mg/g。LG、QP 污泥各种形态磷的分布呈 IP > NAIP > AP > OP, ZP 污泥各形态磷的含量分布规律为 IP > NAIP > OP > AP。3 种样品的 IP, NAIP, AP, OP 含量分别在 5.20 mg/g ~ 14.41 mg/g, 3.28 mg/g ~ 9.09 mg/g, 2.07 mg/g ~ 5.84 mg/g, 2.67 mg/g ~ 3.60 mg/g 范围。

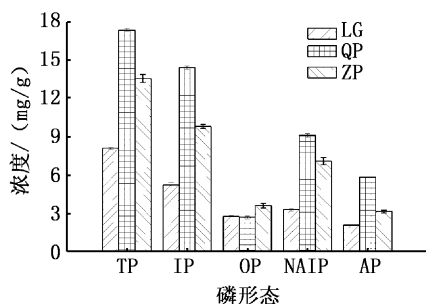


图3 3种污泥样品中磷的形态分布

Fig.3 Phosphorus forms in three sludge samples

2.3 不同形态磷的相关性

总磷与各形态磷含量的相关性分析见表 2, 污泥中 TP 和 IP、NAIP、AP 呈现很好的相关性, 显

著水平达到 0.01 水平。TP 与 NAIP 的相关性最好, 相关系数 $r = 0.992$, 其次是 AP 的 $r = 0.937$, 与 OP 的相关性最差。这表明, 实验污泥的 TP 含量主要受 NAIP 和 AP 的影响, 且 NAIP 影响更大, 这与图 2 所示 NAIP 占 TP 的比例 (40.58% ~ 52.37%) 一致。不同磷形态之间, AP 与 NAIP 呈现了很好的相关关系 (相关系数 $r = 0.909$)。AP 被认为是比较稳定的形态^[17], 但也有研究发现在厌氧条件下 AP 和 NAIP 可以发生转换^[18]。

表2 污泥中不同形态磷间的相关系数矩阵

Tab.2 Correlation of different phosphorus fractions in sewage sludge

	TP	IP	OP	NAIP	AP
TP	1				
IP	0.994 **	1			
OP	0.030	-0.078	1		
NAIP	0.992 **	0.980 **	0.081	1	
AP	0.937 **	0.968 **	-0.315	0.909 **	1

注: 表中给出的相关系数是用 SPSS 19.0 软件进行 Pearson 相关分析得出; ** 表示在 0.01 水平 (双侧) 上显著相关; 样本数 $N = 9$ 。

2.4 污泥中磷的释放

pH 是影响污泥磷释放的重要因素。pH 改变磷和金属铝、铁、钙结合形成的化合物的溶解状态^[17], 影响磷的结合形态和溶解特性, 最终改变其迁移转化过程。3 种污泥随着 pH 变化的磷释放情况见图 4。对于 LG 污泥, 48 h 的释放规律是当 pH 小于 7 时, 磷的释放量随着 pH 的增加而减小, 当 pH 大于 7 时, 磷的释放量随着 pH 的增加先增加而后减小。对于 QP 污泥, 48 h 和 72 h 的释放规律相似: 当 pH 小于 7 时, 磷的释放量随着 pH 的增加而减小, 当 pH 大于 7 时, 磷的释放量随着 pH 的增加而缓慢增加。对于 ZP 污泥,

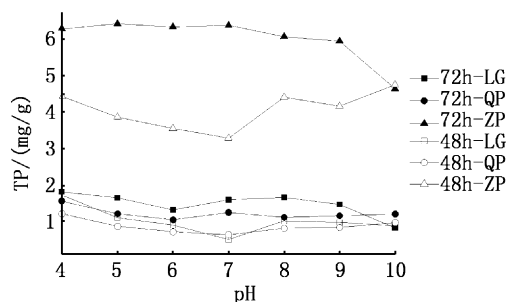


图4 pH对3种污泥样品中的磷释放的影响

Fig.4 Effects of pH on P release in three sludge samples

48 h, pH 小于 7 时磷的释放量随着 pH 的增加而减少; pH 大于 7 时, 磷的释放量随着 pH 的增加而增加; 72 h 时, 碱性条件下磷的释放量基本是随着 pH 的增加而减小。

这些结果表明, 污泥中的磷在酸性、中性和碱性环境都有释放。LG 和 QP 污泥的磷释放曲线表明磷在酸性和碱性条件下释放优于中性条件。酸性状态下, 主要为酸的溶解作用, 污泥中部分钙磷酸盐如羟基磷灰石及弱吸附态磷等迅速释放^[19], 使得水中的磷浓度增加。酸性越强, 这种溶解作用也越强。在碱性条件下, 由于配位体的交换作用, OH^- 与污泥中被束缚的磷酸根产生吸附点位的竞争^[17,20], 使得污泥与铁、铝结合的磷大量解吸, 并释放到水体中。NAIP 对 pH 较敏感, 高 pH 条件下, 与无定形或弱晶形铁、铝盐等结合的磷向水体持续释放^[21]。在近中性条件下, 污泥中的磷也有释放, 特别是 ZP 污泥的磷释放量还不低, 这与 JIN 等^[20], 郭志勇^[22] 等的研究结果不符。在近中性条件下, 磷酸盐主要以 HPO_4^{2-} 和 H_2PO_4^- 存在, 弱吸附于污泥表面, 所以在短时间内, 污泥与水溶液充分混合, 吸附在颗粒物表面的弱吸附态磷迅速溶解于水中, 使得水中磷的浓度迅速升高, 但是容易被金属元素结合而被重新吸附, 因此释放量很小。然而本实验采用的上覆水是盐度为 25 的海水, 海水中大量的阴离子竞争吸附使得被吸附磷酸根离子的活度减小, 因此溶液中磷释放量增大^[4]。

LG、QP 和 ZP 污泥的 NAIP (分别为 3.28 mg/g、9.09 mg/g、7.09 mg/g) 比 AP (分别为 2.07 mg/g、5.84 mg/g、3.13 mg/g) 含量高, 理论上 3 种污泥在碱性条件的磷释放量应该大于酸性条件的释放量, 但实验中却并未表现出太大的差别。这说明磷的释放情况复杂, 不仅仅是 NAIP 的释放, 可能存在各形态的相互转换^[21], 而且盐度 ≥ 10 的水质环境促进 OP 和 IP 的释放和转换^[23]。72 h 时, LG 和 ZP 污泥在碱性条件下随着 pH 升高磷的释放量逐渐减小, 原因可能是污泥本身的缓冲作用使溶液 pH 发生变化导致磷的释放也随之改变。从图中还可知, ZP 污泥释放的磷远高于其他 2 种污泥, 原因之一是 ZP 污泥的总磷和无机结合态磷含量较高。另外, 在实验过程中, 观察到 ZP 污泥的上覆水一直是浑浊状态, 张登峰等^[24] 发现浊度也是影响磷释放的一个因素,

因为水中的颗粒物携带的磷可能导致 TP 浓度偏高, 这可能是 ZP 污泥磷释放量高的另外一个原因。

4 结语

本次实验通过 SMT 分级提取剩余污泥中各种形态的磷, 并利用人工海水进行室内试验, 探讨了 LG、QP、ZP 这 3 种剩余污泥样品中磷的形态分布情况和不同 pH 条件下污泥磷的释放规律, 结果表明:

(1) 3 种污泥中磷的含量各不相同, TP 分别为 17.36 mg/g、13.57 mg/g、8.08 mg/g。IP 是主要的磷形态, 占 TP 的 64.42% ~ 83.01%; NAIP 是主要的无机磷形态, 均占 IP 的 63% 以上。

(2) 实验污泥的 TP 与 NAIP 和 AP 的相关性较好, 相关系数大于 0.90, 而与 OP 的相关性最差, 说明 TP 含量主要受 NAIP 和 AP 的影响, 且 NAIP 影响更大。

(3) 室内实验表明, 污泥中的磷在酸性和碱性的海水环境释放明显, 而且由于海水盐度的作用, 中性水质条件下污泥磷也有释放, 酸性和碱性海水比中性水质更有利于磷的释放。污泥中磷的释放与磷形态分布有关, 但磷释放量不是单纯取决于总磷和无机结合态磷的含量。

(4) 污泥中磷的释放是多因素综合作用的结果, 由于研究对象、试验方法和条件不尽相同, 所得出的结论也不尽相同。pH 是本实验重点考察的因素, 而对于盐度^[23,25] 等其他因素的影响以及各因素的相互作用没有进行探讨, 因此得出的影响规律可能不够全面, 有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 徐强. 污泥处理处置技术及装置[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [2] 隋少峰, 罗启芳. 武汉东湖底泥释磷特点[J]. 环境科学, 2001, 22(1): 102-105.
- [3] THOMAS G A, DALAL R C, STANDLEY J. No-till Effects on Organic Matter, Ph, Cation Exchange Capacity and Nutrient Distribution in a Lu-visol in the Semi-arid Subtropics [J]. Soil and Tillage Research, 2007, 94(2): 295-304.
- [4] 王汉奎, 董俊德, 张偲, 等. 三亚湾沉积物中磷释放的初步研究[J]. 热带海洋学报, 2003, 22(3): 1-8.
- [5] 吴锋, 徐凤, 王京, 等. 不同预处理方法对城市污泥 pH 测定影响的研究[J]. 城镇供水, 2012(2): 80-82.
- [6] 许春雪, 袁建, 王亚平, 等. 沉积物中磷的赋存形态及磷形

- 态顺序提取分析方法[J]. 岩矿测试, 2011(6): 785-794.
- [7] 朱梦圆, 朱广伟, 钱君龙, 等. SMT 法插标分析沉积物中磷的地球化学形态[J]. 中国环境科学, 2012, 32(8): 1502-1507.
- [8] WANG S R, JIN X C, PANG Y, et al. Phosphorus Fractions and Phosphate Sorption Characteristics in Relation to the Sediment Compositions of Shallow Lakes in the Middle and Lower Reaches of Yangtze River Region, China. [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 289(2): 339-346.
- [9] 章婷曦, 王晓蓉, 金相灿. 太湖不同营养水平湖区沉积物中磷形态的分布特征[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(4): 1207-1213.
- [10] GONZÁLEZ MEDEIROS J J, PÉREZ C B, FERNÁNDEZ GÓMEZ E. Analytical phosphorus fractionation in sewage sludge and sediment samples [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2005, 381(4): 873-878.
- [11] 王超, 冯士龙, 王沛芳, 等. 污泥中磷的形态与生物可利用磷的分布及相互关系[J]. 环境科学, 2008, 29(6): 1593-1597.
- [12] 黎颖治, 夏北成. 湖泊沉积物内部因素对沉积物-水界面磷交换的影响[J]. 土壤通报, 2006, 37(5): 1017-1021.
- [13] 王圣瑞, 赵海超, 周小宁, 等. 五里湖与贡湖不同粒径沉积物中有机质、总氮和磷形态分布研究[J]. 环境科学研究, 2004, 17(s1): 11-14.
- [14] 侯立军, 陆健健, 刘敏, 等. 长江口沙洲表层沉积物磷的赋存形态及生物有效性[J]. 环境科学学报, 2006, 26(3): 488-494.
- [15] 李敏, 韦鹤平, 王光谦, 等. 长江口、杭州湾水域沉积物中磷的化学形态分布特征[J]. 海洋学报, 2004, 26(2): 125-131.
- [16] 冯士龙. 城市污水厂污泥中磷的形态分布和释放特性研究[D]. 南京: 河海大学, 2008.
- [17] KIM L H, CHOI E, STENSTROM M K. Sediment characteristics, phosphorus types and phosphorus release rates between river and lake sediments. [J]. Chemosphere, 2003, 50(1): 53-61.
- [18] JIANG X, JIN X C, YAO Y, et al. Effects of Oxygen on the Release and Distribution of Phosphorus in the Sediments Under the Light Condition [J]. Environmental Pollution, 2006, 141(3): 482-487.
- [19] 焦念志. 关于沉积物释磷问题的研究[J]. 海洋湖沼通报, 1989(2): 80-84.
- [20] JIN X C, WANG S R, PANG Y, et al. Phosphorus Fractions and the Effect of Ph on the Phosphorus Release of the Sediments From Different Trophic Areas in Taihu Lake, China. [J]. Environmental Pollution, 2005, 139(2): 288-295.
- [21] 袁和忠, 沈吉, 刘恩峰, 等. 模拟水体 pH 控制条件下太湖梅梁湾沉积物中磷的释放特征[J]. 湖泊科学, 2009(5): 663-668.
- [22] 郭志勇, 李晓晨, 王超, 等. pH 值对玄武湖沉积物中磷的释放及形态分布的影响[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(3): 873-877.
- [23] GARDOLINSKI P C F C, WORSFOLD P J, MCKELVIE I D. Seawater Induced Release and Transformation of Organic and Inorganic Phosphorus From River Sediments [J]. Water Research, 2004, 38(3): 688-692.
- [24] 张登峰, 鹿雯, 王盼盼, 等. 沉积磷在不同 pH 水平下的释放与转化规律[J]. 安全与环境学报, 2008(1): 1-5.
- [25] 安敏, 文威, 孙淑娟, 等. pH 和盐度对海河干流表层沉积物吸附解吸磷(P)的影响[J]. 环境科学学报, 2009(12): 2616-2622.

The influence of phosphorus form and pH on phosphorus release from sewage sludge

ZHU Xiao-yun, YANG Hong, GAO Chun-mei

(College of Marine Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: To investigate the influence of phosphorus form and pH on phosphorus release, SMT (Standard Measurements and Testing) method was applied to analyze the phosphorus chemical form in sewage sludge from different wastewater treatment plants. The release behavior of phosphorus from sewage sludge under seawater with different pH values was also investigated in lab. The results showed that: total phosphorus (TP) content of these sludge samples varied. The percentage of organic phosphorus (OP) was low, while the inorganic phosphorus (IP), accounting for 64.42% to 83.01%, was the predominant fraction of total phosphorus (TP). And the most abundant portion of inorganic phosphorus in these samples was the non-apatite inorganic phosphorus (NAIP) fraction. We have found from experiments that the phosphorus in sludge could release under acidic, neutral and alkaline conditions. Compared with neutral condition, acidic and alkaline conditions were more favorable to the release of phosphorus. The distribution of phosphorus chemical forms influenced phosphorus releasing, but does not depend on the content of total phosphorus and inorganic phosphorus simply.

Key words: sewage sludge; phosphorus form; pH; P release