



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202005027

中图分类号 X703.5

文献标识码 A

苑宏英, 王宏斌, 李原玲, 等. 投加介体对污水低温生物反硝化除磷的影响及磷形态变化[J]. 环境工程学报, 2021, 15(2): 522-529.

YUAN Hongying, WANG Hongbin, LI Yuanling, et al. Effect of redox mediator on sewage biological denitrifying phosphorus removal at low temperature and the change of phosphorus forms[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(2): 522-529.

投加介体对污水低温生物反硝化除磷的影响及磷形态变化

苑宏英^{1,2,3,*}, 王宏斌^{1,2}, 李原玲^{1,2}, 王雪^{1,2}, 赵鑫^{1,2}

1. 天津城建大学环境与市政工程学院, 天津 300384

2. 天津市水质科学与技术重点实验室, 天津 300384

3. 基础设施防护和环境绿色生物科技国际联合研究中心, 天津 300384

第一作者: 苑宏英(1974—), 女, 博士, 教授。研究方向: 污水和污泥处理及资源化。E-mail: yuanhy_00@163.com

*通信作者

摘要 污水生物反硝化除磷可以克服传统生物脱氮除磷工艺碳源不足的缺点, 利用硝酸盐代替氧气作为电子受体, 同时进行脱氮除磷和有机物去除, 实现“一碳两用”, 但是低温会降低反硝化除磷效率。在低温(10±1)℃条件下, 利用序批式反应器(SBR)(90 min 厌氧, 330 min 缺氧, 1[#](空白对照)和 2[#](投加介体)), 投加氧化还原介体 1,2-萘醌-4-磺酸盐(NQS), 研究了反硝化除磷效率的变化。结果表明: 相较于空白对照实验, 投加介体 NQS 强化了污水低温生物反硝化除磷效果, 总氮去除率从 37.67% 提高至 51.47%, 提高了 1.37 倍; 总磷去除率从 53.45% 提高至 96.50%, 提高了 1.81 倍。此外, 研究还发现介体 NQS 的投加促进了水中磷酸盐形成有机磷(Org-P)的过程, 污泥中磷的主要形态是可溶性磷(SRP)和 Org-P, 最大含量分别为 35.78 mg·L⁻¹ 和 51.09 mg·L⁻¹; 空白对照反应器污泥中磷的主要形态是 SRP 和 Fe-P, 最大含量分别为 45.61 mg·L⁻¹ 和 40.67 mg·L⁻¹。以上研究结果可为低温条件下提高污水生物反硝化除磷效果提供参考。

关键词 介体; 反硝化除磷; 可溶性磷; 有机磷

传统活性污泥法是污水生物脱氮除磷工艺中的主流技术, 其中反硝化除磷技术证明了聚磷不仅能在好氧条件下实现, 也能在缺氧条件下利用硝酸盐作为电子受体氧化细胞内提前储存的聚-β-羟基丁酸, 实现反硝化的同时完成过量吸磷。此工艺实现了同步脱氮除磷和降解有机物, 节省碳源, 不需曝气, 低污泥产量, 适合处理污水氮磷含量高且 COD 浓度低的污水^[1]。然而我国北方城镇污水处理厂普遍存在冬季低温条件下脱氮除磷效果差的问题^[2], 如何提高低温条件下的脱氮除磷效率一直是污水处理的难点之一。

在氧化还原反应中, 电子传递速率是制约反应进行快慢的一个重要因素^[3]。有研究^[4]表明, 氧

收稿日期: 2020-05-07; 录用日期: 2020-07-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51308374); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07107-002); 天津市水质科学与技术重点实验室开放研究基金资助项目(TJKLAST-PT-2016-06)

化还原介体能够加速电子从初级电子供体传递到最终电子受体，从而使反应速率提升一至几个数量级，其能够催化反硝化过程、增强硝基芳香族化合物的厌氧生物转化、对偶氮染料脱色具有促进作用^[5-8]。笔者所在的课题组前期将氧化还原介体引入反硝化研究中，发现低温投加介体可以使硝态氮去除率相对空白提高 1.5 倍^[9]，但氧化还原介体是否会对污水低温生物反硝化除磷效率产生影响仍然未知。因此，本研究考察了介体对污水低温生物反硝化除磷影响及磷形态的变化，以期为解决低温条件下脱氮除磷效果差的问题寻找新的途径。

1 材料与方法

1.1 实验装置

SBR 实验装置如图 1 所示，高 360 mm，内径 170 mm，总有效容积为 7.6 L。反应器外部留有充水夹层，水温由冷却水循环器(上海施都凯仪器设备有限公司，1L-008-02，可控温度为 $-20\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$)控制。

1.2 运行条件及实验用水水质

2 个反应器分别编为 1[#](空白对照)、2[#](投加介体)，水温控制为 $(10\pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，搅拌速度控制在 $100\sim 120\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ，进水由计量泵调节控制，反应时间由计时器控制。反应器的工作周期为 12 h，每个周期的设定为进水 15 min、厌氧反应 1.5 h、缺氧反应 5.5 h、排水 15 min、待机 4.5 h。采用多次均匀投加的方式，每周期向 2[#]反应器投加介体 NQS(浓度为 $100\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)。

厌氧结束时为投加人工配置硝酸盐溶液营造缺氧环境，浓度为 $(40\pm 5)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。进水的 pH 用 HCl 和 NaOH 调到 7.0 左右，防止生成磷酸盐沉淀。每天 9 点定时(取样时间点为 0、5、10、20、30、60、90、95、100、110、120、150、210、300、420 min)从 2 个反应器的出水口取样，测其 pH、总氮、总磷、磷酸盐等指标。

进水为人工配置的模拟生活污水，为了使配水尽量接近常规废水，在配水中投加 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氯化铵。丙酸钠、硝酸钾、磷酸二氢钾提供微生物代谢所需的碳源、氮源和磷源。进水水质指标：COD 为 $385\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、TN 为 $(70\pm 5)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、TP 约为 $15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。配水其他成分： $167\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{ MgSO}_4$ 、 $70\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CaCl}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{ FeSO}_4$ 。微量元素的组成： $0.24\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $1.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙二胺四乙酸(EDTA)、 $0.43\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{ ZnSO}_4$ 、 $0.99\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{ MnSO}_4$ 、 $0.22\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

1.3 分析方法

1) 实验中常规指标的分析方法^[10]： NO_2^- -N 采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法； NO_3^- -N 采用紫外分光光度法；TN 采用过硫酸钾氧化紫外分光光度法；TP 采用过硫酸钾消解法； PO_4^{3-} 采用钼锑抗分光光度法。

2) 磷的形态分析。将污泥中的磷分为 SRP、弱吸附态磷($\text{NH}_4\text{Cl-P}$)、可还原态磷(BD-P)、金属氧化物结合态磷(NaOH-P)、钙结合态磷(HCl-P)、有机磷(Org-P)。参考 Hupfiter 改进的 Psenner 连续提取法^[11-12]，具体步骤见图 2。每步提取多次重复，提取液经 $5\ 000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 30 min，上清液用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后测可溶性磷；最后所得泥饼在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥至恒重， $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧 2 h，加入 $3.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

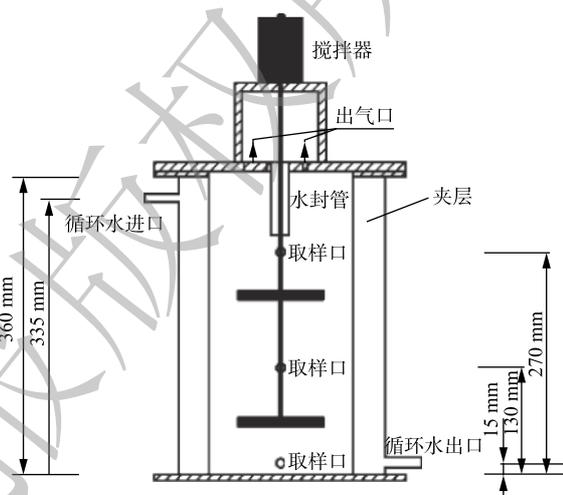


图 1 SBR 装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of SBR installation

的盐酸, 振荡提取 16 h, 然后测定可溶性磷含量。有机磷用灼烧法 (450 °C, 2 h) 测定。

1.4 活性污泥的驯化

反应系统接种天津市某污水处理厂的活性污泥后, 采用三段式驯化反硝化聚磷菌 (DPAOs)。第 1 阶段中的活性污泥在常温 25 °C 厌氧/好氧条件下培养约 20 d, 2 个反应器中总磷的去除率稳定在 85% 左右, 使聚磷菌成为优势菌群; 第 2 阶段中的活性污泥在常温 25 °C 厌氧/缺氧条件下驯化约 30 d, 2 个反应器中总磷的去除率稳定在 85% 左右, 硝酸盐氮的去除率稳定在 50% 以上, 驯化出具有反硝化除磷的活性污泥; 第 3 阶段中的活性污泥在低温 (10±1) °C 厌氧/缺氧条件下驯化约 55 d, 总磷、硝酸盐氮的去除率分别稳定在 85% 和 50% 以上, 驯化出适应低温的反硝化聚磷菌。

2 结果与讨论

2.1 生物脱氮效率的变化

低温 (10±1) °C 条件下, 随着反应的进行, 反应器中总氮、硝态氮、亚硝态氮浓度的变化如图 3 所示。由图 3(a) 可以观察到, 在缺氧阶段 2 个反应器的总氮浓度均呈下降趋势, 并以持平的反硝化速率进行, 直至 60 min 后, 空白对照中的脱氮速率开始逐渐减缓, 而投加介体 NQS 的系统仍以较快速率降解总氮, 直至反应结束 2 个反应器中总氮去除速率分别为 4.82 mg·(L·h)⁻¹ 和 6.96 mg·(L·h)⁻¹, 介体 NQS 使总氮去除速率大幅度提高。缺氧结束时 1[#] 和 2[#] 中总氮的浓度分别为 43.84 mg·L⁻¹ 和 36.10 mg·L⁻¹, 脱氮效率分别为 37.67% 和 51.47%, 2[#] 反应器的脱氮率较 1[#] 提高了 1.37 倍。图 3(b) 也显示出 2[#] 反应器中硝酸盐氮的降解速率持续以高于 1[#] 空白的速率进行直至第 300 min, 反应结束时 2 个系统中硝酸盐氮去除速率分别为 3.29 mg·(L·h)⁻¹ 和 6.96 mg·(L·h)⁻¹, 介体 NQS 的投加明显促进了硝酸盐氮的降解速率。2 个反应器中硝态氮起始浓度分别为 35.98 mg·L⁻¹ 和 39.57 mg·L⁻¹, 反应结束时硝态氮的浓度降为 17.88 mg·L⁻¹ 和 1.28 mg·L⁻¹, 去除率分别为 50.31% 和 96.77%, 2[#] 反应器中硝态氮去除率是空白的 1.92 倍。

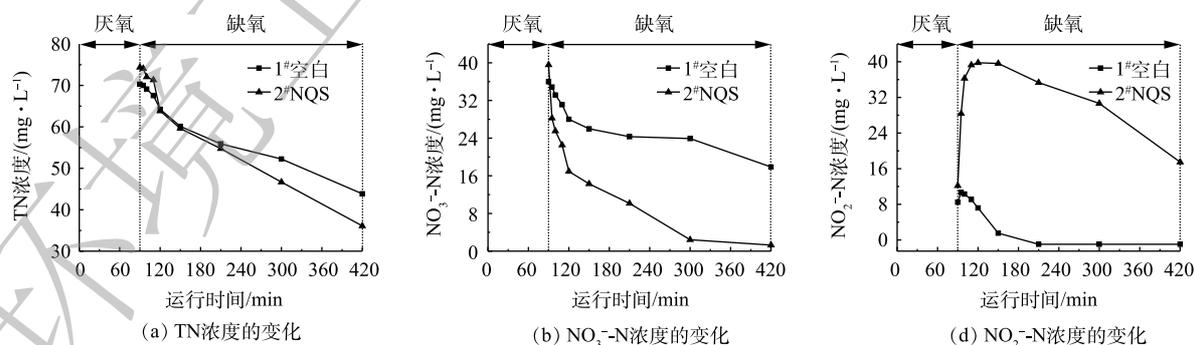


图 3 反应器内各形态 N 浓度的变化

Fig. 3 Changes of nitrogen concentration in the reactors

YIN 等^[13]也在研究不同氧化还原介体对反硝化脱氮性能影响的过程中, 发现 35 °C 时投加蒽醌 (AQ)、2-甲基-1,4-萘醌 (ME)、2-羟基-1,4-萘醌 (LAW) 3 种介体, 浓度分别为 75、25、75 μmol·L⁻¹,

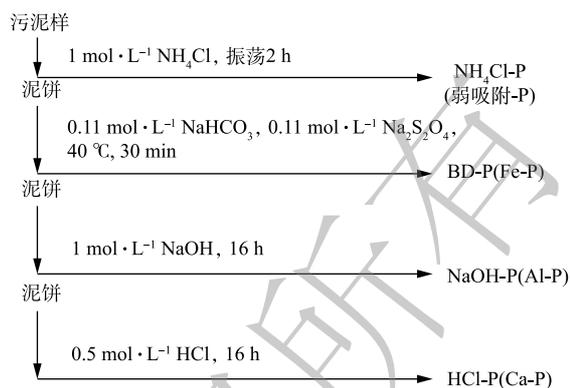


图 2 磷形态的连续提取法

Fig. 2 Sequential extraction of phosphorus form

相比空白实验，总氮去除率可分别提高了 1.60、1.25、2.08 倍，与本实验具有相似的脱氮效果。由此可见，投加 NQS 为解决冬季低温脱氮效果差的问题提供了新的思路。

亚硝态氮的含量在 2 个反应器中的变化趋势差异明显，结果如图 3(c) 所示。2[#]亚硝态氮快速积累，经过 30 min 达到最大量，为 39.78 mg·L⁻¹，因为在此阶段内，2[#]反应器中对应的硝态氮含量急剧下降，硝态氮被还原，导致亚硝态氮快速生成。随着反硝化脱氮的进行，亚硝态氮逐渐被还原，反应结束时仍剩余 17.48 mg·L⁻¹ 的亚硝态氮。1[#]中亚硝态氮在缺氧阶段初期时少量增加后迅速下降，反应结束时没有亚硝态氮的积累。

氧化还原介体对硝酸还原酶、亚硝酸还原酶活性影响的不平衡可能是亚硝酸盐氮积累的主要原因^[13]。硝酸还原酶是一种氧化还原酶，可催化硝态氮还原成亚硝态氮，从而提高反硝化速率。YIN 等^[13]的研究表明，在空白系统中亚硝酸还原酶活性相比硝酸还原酶活性较高，亚硝酸还原酶将亚硝酸盐降解为 NO 或 NH₃，从而减少污水中亚硝态氮的积累；而 ME 的投加使硝酸还原酶活性增强了 1.97 倍，使硝态氮迅速转化为亚硝态氮，造成亚硝态氮的积累。因此，本实验中介体 NQS 很可能使硝酸还原酶活性提高，从而促进了亚硝态氮的生成过程。

2.2 生物除磷效率的变化

在低温 (10±1) °C 条件下，反应系统中总磷、磷酸盐浓度随时间的变化结果如图 4 所示。由图 4 可以看出，随着反应时间的进行，总磷和磷酸盐的浓度先升高后下降，2[#]反应器对总磷、磷酸盐的去除效果优于 1[#]。

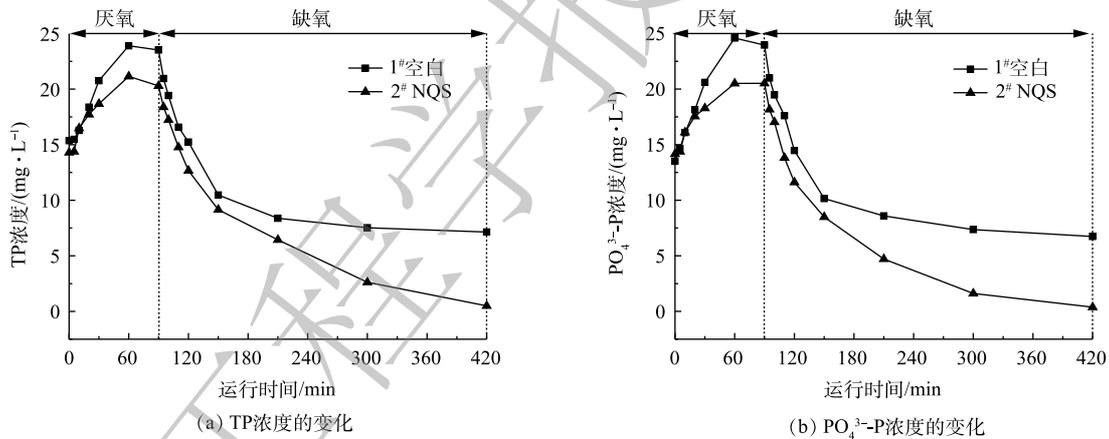


图 4 反应器内 P 浓度的变化

Fig. 4 Changes of phosphorus concentration in the reactors

在 1[#]和 2[#]反应器中的起始总磷浓度分别为 15.36 mg·L⁻¹ 和 14.29 mg·L⁻¹，经过厌氧释磷后磷浓度分别达到 23.52 mg·L⁻¹ 和 20.29 mg·L⁻¹，释磷量分别为 8.16 mg·L⁻¹ 和 6.00 mg·L⁻¹。厌氧反应结束后，通过蠕动泵抽入人工配置的硝酸盐废水形成缺氧条件，反应器中的 DPAOs 由厌氧释磷转变为缺氧吸磷。2 个反应器以相同速率吸磷，直至 150 min 时，2[#]反应器开始以高于 1[#]的速率进行反应，在结束时 1[#]和 2[#]反应器出水总磷已降至 7.15 mg·L⁻¹ 和 0.50 mg·L⁻¹，去除率分别达到了 53.45% 和 96.50%，投加介体 NQS 反应器相对于空白对照提高了 1.81 倍。在缺氧吸磷阶段，1[#]和 2[#]反应器中的总磷降解速率分别为 1.49 mg·(L·h)⁻¹ 和 2.51 mg·(L·h)⁻¹，这说明介体的投加对除磷具有很强的促进作用。磷酸盐浓度随时间的变化趋势与总磷变化一致，结果如图 4(b) 所示。1[#]和 2[#]反应器中的磷酸盐的去除率分别为 50.07% 和 97.32%，与空白对照相比，投加介体 NQS 反应器的除磷率提高了 1.94 倍。

根据物料平衡计算，1[#]反应器中缺氧初始 NO₃⁻-N 和 PO₄³⁻-P 分别为 35.98 mg·L⁻¹ 和 23.95 mg·L⁻¹，

缺氧末端 NO_3^- -N和 PO_4^{3-} -P分别为 $17.88 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $6.74 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 缺氧脱氮量/缺氧吸磷量为1.05, 即吸收1 mg的 PO_4^{3-} -P大约需要1.05 mg的 NO_3^- -N; 2[#]反应器中缺氧初始 NO_3^- -N及 PO_4^{3-} -P分别为 $39.57 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $20.52 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 缺氧末端 NO_3^- -N及 PO_4^{3-} -P分别为 $1.28 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.38 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 缺氧脱氮量/缺氧吸磷量为1.90。可见, 低温(10 ± 1) $^\circ\text{C}$ 时, 投加NQS的反应系统中反硝化除磷率是空白对照组的1.81倍。ZHOU等^[14]利用A/O-SBR反应系统研究不同电子受体对DPAOs缺氧吸磷能力的影响时, 验证了当 NO_3^- -N为电子受体且初始浓度为 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 反硝化除磷率是0.89, 本实验中的空白对照结果略高于上述报道。

在介体NQS的强化下, 系统的反硝化除磷率明显增强。介体NQS促进低温污水反硝化除磷的原因可能是: 醌类介体参与反硝化除磷过程的呼吸链, 通过NADH脱氢酶和泛醌加速电子从NADH向硝酸还原酶的转移, 从而增加反应效率^[15]。醌类介体根据被氧化还原状态的程度分为氧化态醌、还原态氢醌和位于两者之间的半醌, DPAOs能利用NQS作为其电子传递链中的电子受体进行醌呼吸, 将其还原成氢醌, 氢醌又可被氧化成醌类将电子传递给电子受体 NO_3^- , 电子在醌、半醌、氢醌之间的转移是完全可逆的, 这种可持续的连续氧化还原循环加速了DPAOs反硝化除磷过程中的电子传递^[5,16-17]。氧化还原反应速率与其活化能的大小密切相关, 降低活化能会有效地促进反应的进行。DOS SANTOS等^[18]研究发现, 空白对照、蒽醌二磺酸钠(AQS)体系的反应活化能分别为 $27.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $22.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, AQS的添加使得反应活化能降低了1.2倍。由此可见, 氧化还原介体可能降低了反应过程所需的活化能, 从而加速DPAOs的代谢过程。

2.3 污泥中磷形态的变化

定时取1[#]和2[#]反应器中的泥水混合物, 测试样品中磷形态的迁移转化过程, 其结果如图5和图6所示。由图5可明显看出, 各反应器中均以SRP和Fe-P居多, 成为磷的主要赋存形态。

在1[#]空白反应器中, SRP和Fe-P的含量波动较大, 结果如图5所示。SRP在厌氧阶段被释放, 浓度增高, 在缺氧阶段被吸收, 浓度不断减少, Fe-P的变化则相反。Ca-P、弱吸附-P在厌氧阶段的浓度略大于缺氧阶段, Org-P、Al-P则相反。随着反应的进行, SRP在厌氧阶段的0~60 min内迅速增加, 浓度达到最大值 $45.61 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在90 min时, SRP开始大幅度下降, 直至反应结束降至 $0.62 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。而Fe-P在系统运行前期缓慢下降至 $12.13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 从90 min时浓度才开始增加, 直至反应结束浓度增加至 $40.67 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。pH对缺氧吸磷也会产生一定的影响作用, 尤其当pH大于8时, 污水中磷浓度会因为化学沉淀作用而大幅下降^[19]。在1[#]反应器中, pH的升高十分迅速, 在反应进行至120 min后, pH到达8.50且持续快速上升, 直至反应结束, pH达到9.05, 所以pH过大的环境导致污水中的磷酸盐主要与铁盐发生结合形成沉淀。Ca-P、Al-P与弱吸附-P的含量变化不

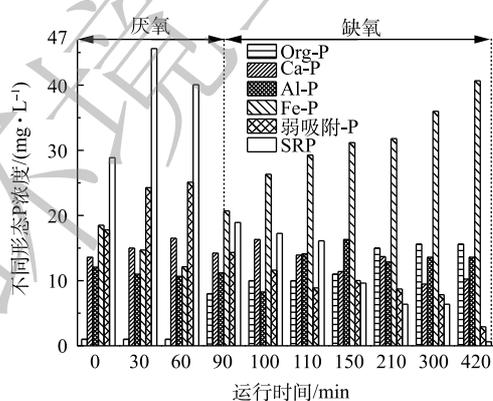


图5 1[#]反应器内污泥中不同形态P的变化

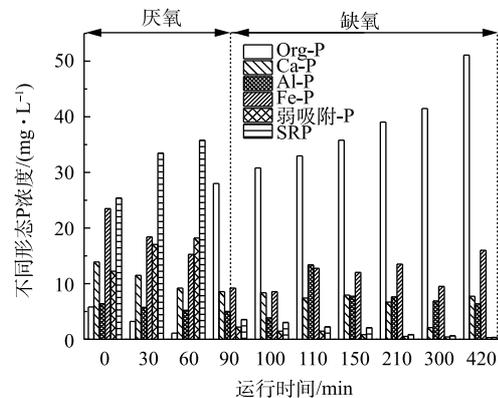


图6 2[#]反应器内污泥中不同形态P的变化

Fig. 5 Changes of phosphorus form in the sludge in 1[#] reactor Fig. 6 Changes of phosphorus form in the sludge in 2[#] reactor

大。Org-P 在缺氧阶段浓度升高, 说明缺氧阶段微生物细胞内也有一些聚磷的合成。

由图 6 可以看出, 2[#]反应器中变化幅度最大的是 SRP 和 Org-P。SRP 在厌氧阶段浓度很高, 缺氧阶段迅速下降, Org-P 的变化则呈相反的趋势。Ca-P、Fe-P 和弱吸附-P 在厌氧阶段的含量大于缺氧阶段的含量, Al-P 则相反。

在厌氧阶段的 0~60 min 内释放磷, SRP 迅速富集, 60 min 时浓度达到最大值, 为 35.78 mg·L⁻¹。在缺氧阶段前 10 min 时, SRP 的剩余量骤降, 直至反应结束降至 0.33 mg·L⁻¹, 这说明在缺氧阶段反应器中的 SRP 被微生物细胞吸收或在污泥中形成沉淀, 从而导致其浓度下降。而 Org-P 的变化趋势与 SRP 恰恰相反, 在厌氧反应的 0~60 min 内, Org-P 含量从 6.00 mg·L⁻¹ 降解到 1.10 mg·L⁻¹, 在 90 min 时 Org-P 迅速积累至 28.01 mg·L⁻¹。在整个缺氧阶段, Org-P 浓度呈现上升趋势, 反应结束时浓度达到最高为 51.09 mg·L⁻¹。在生物除磷过程中, Fe-P 基本呈现出厌氧阶段减少, 缺氧阶段略有升高, 可能是由于缺氧阶段 pH 不断上升, 导致少量的磷以与铁盐结合的方式赋存。随着反应的进行, Ca-P 缓慢下降, Al-P 波动不大, 弱吸附-P 在厌氧阶段含量较高, 缺氧阶段下降至 0.31 mg·L⁻¹。

聚羟基脂肪酸酯 (PHA) 是微生物在不平衡生长时细胞内储存能量、碳源的聚合物, 反硝化除磷过程中积累聚磷与 PHA 的合成密切相关。厌氧时, DPAOs 利用分解聚磷、部分糖原释放的能量来摄取有机物, 并以储存 PHA 及糖原等的形式储存于细胞内; 缺氧时, 微生物进行氧化磷酸化作用, 以体内储存的 PHA 及污水中可利用的有机物作为能源, 供细菌生长、合成糖原及积累聚磷^[20]。介体 NQS 的投加很可能使反应器中的 PHA 含量远远大于空白对照组中的含量。在 2[#]反应器中, 厌氧条件下合成的 PHA 越多, 缺氧条件下降解的 PHA 越多, 即有机磷合成量越大, 生物除磷的效果越好^[21-22]。

综上所述, 介体 NQS 防止了磷酸盐以沉淀的形式在水中去除, 促进了水中磷酸盐向有机磷的转化, 进而为微生物生长代谢提供能量, 达到了出水磷浓度低、除磷效率高、无需通过排泥除磷的效果。

3 结论

1) 在缺氧阶段, 1[#]和 2[#]反应器中总氮降解速率分别为 4.82 mg·(L·h)⁻¹ 和 6.96 mg·(L·h)⁻¹, 总磷降解速率分别为 1.49 mg·(L·h)⁻¹ 和 2.51 mg·(L·h)⁻¹, 低温时介体 NQS 使总氮、总磷去除速率大幅度提高。

2) 在 1[#]反应器中, 缺氧脱氮量/缺氧吸磷量为 1.05; 在 2[#]反应器中, 缺氧脱氮量/缺氧吸磷量为 1.90。在低温 (10±1) °C 时, 介体 NQS 使系统的反硝化除磷率明显增强。

3) 在磷形态的迁移转化过程中, 介体 NQS 使污泥中更多的磷酸盐以有机磷的形式赋存, 更有利于生物除磷。

参 考 文 献

- [1] 李辉, 吕斌, 朱艳梅. 反硝化除磷机理及其工艺影响因素研究进展[J]. 能源与环境, 2009(5): 55-57.
- [2] 尹志轩, 李思玉, 毕学军, 等. 低温条件下复合铁酶促对活性污泥系统脱氮除磷效果的影响[J]. 环境工程, 2018, 36(11): 45-48.
- [3] RAHIMNEJAD M, NAJAFPOUR G D, GHOREYSHI A A, et al. Thionine increases electricity generation from microbial fuel cell using *Saccharomyces cerevisiae* and *exoelectrogenic* mixed culture[J]. *Journal of Microbiology*, 2012, 50(4): 575-580.
- [4] CERVANTES-CARRILLO F J. Quinones as electron acceptors and redox mediators for the anaerobic biotransformation of

- priority pollutants[D]. Wageningen: Wageningen University, 2002.
- [5] 李海波, 廉静, 郭延凯, 等. 氧化还原介体催化强化*Paracoccus versutus*菌株GW1反硝化特性研究[J]. 环境科学, 2012, 33(7): 2458-2463.
- [6] LI L, WANG J, ZHOU J, et al. Enhancement of nitroaromatic compounds anaerobic biotransformation using a novel immobilized redox mediator prepared by electropolymerization[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(15): 6908-6916.
- [7] SUN J, LI W, LI Y, et al. Redox mediator enhanced simultaneous decolorization of azo dye and bioelectricity generation in air-cathode microbial fuel cell[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 142: 407-414.
- [8] HUANG W, CHEN J, HU Y, et al. Enhanced simultaneous decolorization of azo dye and electricity generation in microbial fuel cell (MFC) with redox mediator modified anode[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(4): 2349-2359.
- [9] 苑宏英, 孙锦绣, 王小佩, 等. 投加介体强化低温污水生物反硝化脱氮的研究[J]. 环境科学与技术, 2016, 39(11): 90-94.
- [10] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [11] FYTIANOS K, KOTZAKIOTI A. Sequential fractionation of phosphorus in lake sediments of Northern Greece[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2005, 100(1/2/3): 191-200.
- [12] KAISERLI A, VOUTSA D, SAMARA C. Phosphorus fractionation in lake sediments: Lakes Volvi and Koronia, N. Greece[J]. *Chemosphere*, 2002, 46(8): 1147-1155.
- [13] YIN X, QIAO S, ZHOU J, et al. Effects of redox mediators on nitrogen removal performance by denitrifying biomass and the activity of nar and nir[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 257: 90-97.
- [14] ZHOU S, ZHANG X, FENG L. Effect of different types of electron acceptors on the anoxic phosphorus uptake activity of denitrifying phosphorus removing bacteria[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(6): 1603-1610.
- [15] XI Z, GUO J, LIAN J, et al. Study the catalyzing mechanism of dissolved redox mediators on bio-denitrification by metabolic inhibitors[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 140: 22-27.
- [16] UCHIMIYA M, STONE A T. Reversible redox chemistry of quinones: Impact on biogeochemical cycles[J]. *Chemosphere*, 2009, 77(4): 451-458.
- [17] KLÜPFEL L, PIEPENBROCK A, KAPPLER A, et al. Humic substances as fully regenerable electron acceptors in recurrently anoxic environments[J]. *Nature Geoscience*, 2014, 7(3): 195-200.
- [18] DOS SANTOS A B, BISSCHOPS I A E, CERVANTES F J, et al. Effect of different redox mediators during thermophilic azo dye reduction by anaerobic granular sludge and comparative study between mesophilic (30 °C) and thermophilic (55 °C) treatments for decolourisation of textile wastewaters[J]. *Chemosphere*, 2004, 55(9): 1149-1157.
- [19] 王亚宜. 反硝化除磷脱氮机理及工艺研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2004.

- [20] 吴光学, 管运涛, 蒋展鹏, 等. 强化生物除磷的机理模型研究进展[J]. *环境污染与防治*, 2004, 26(4): 259-262.
- [21] 田淑媛, 王景峰, 杨睿, 等. 厌氧下的PHB和聚磷酸盐及其生化机理研究[J]. *中国给水排水*, 2000, 16(7): 5-7.
- [22] HANSEN K A S. Removal of Phosphate by Poly-P Accumulating Organisms in Activated Sludge and Their Fate in Digesters[M]. Aalborg: Aalborg Universitetsforlag, 2019.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅)

Effect of redox mediator on sewage biological denitrifying phosphorus removal at low temperature and the change of phosphorus forms

YUAN Hongying^{1,2,3,*}, WANG Hongbin^{1,2}, LI Yuanling^{1,2}, WANG Xue^{1,2}, ZHAO Xin^{1,2}

1. School of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China

2. Tianjin Key Laboratory of Aquatic Science and Technology, Tianjin 300384, China

3. Joint Research Centre for Protective Infrastructure Technology and Environmental Green Bioprocess, Tianjin 300384, China

*Corresponding author, E-mail: yuanhy_00@163.com

Abstract The sewage biological denitrifying phosphorus removal technology can overcome the deficiency of carbon source in the traditional biological nitrogen and phosphorus removal process. It use nitrate as an electron acceptor instead of oxygen. Nitrogen, phosphorus and organic matter removal occurs at the same time to achieve “one-carbon dual-use”. But denitrifying phosphorus removal efficiency will decrease at low temperature. In this study, the change of denitrifying phosphorus removal efficiency was investigated by adding the redox mediator 1, 2-naphthoquinone-4-sulfonic (NQS) in sequential batch reactors (SBRs) (90 min anaerobic, 330 min anoxic, 1[#] (the control), 2[#](adding the redox mediator)) at low temperature(10±1) °C. The results showed that the addition of NQS increased the sewage biological denitrifying phosphorus removal at low temperature compared with the control experiment. The total nitrogen removal rate increased from 37.67% to 51.47%, which increased by 1.37 times, and the total phosphorus removal rate increased from 53.45% to 96.50%, which increased by 1.81 times. In addition, the NQS promoted the transformation of phosphates to organic phosphorus (Org-P) in sewage, the main forms of phosphorus in the sludge were dissolved reactive phosphate (SRP) and Org-P, with the maximum contents of 35.78 mg·L⁻¹ and 51.09 mg·L⁻¹, respectively. In the control reactor, the main forms of phosphorus in the sludge were SRP and Fe-P, with the maximum contents of 45.61 mg·L⁻¹ and 40.67 mg·L⁻¹, respectively. This study provides theoretical support for improving the effect of biological denitrification phosphorus removal in wastewater at low temperature.

Keywords redox mediator; denitrifying phosphorus removal; SRP; Org-P