

催化铁内电解耦合生物法除磷技术研究进展

周凯乐, 杨林, 李夏桐, 韩盼, 孙卫宁, 程刚*

西安工程大学环境与化学工程学院, 西安 710048

摘要 催化铁内电解耦合生物法除磷, 可有效解决生物法除磷效率低、化学除磷投药量大且过程控制难的问题, 应用前景广阔。介绍了催化铁内电解耦合生物法除磷机理, 分析了催化铁内电解与生物法的3种耦合方式对除磷效果的影响, 指出了生物前置工艺抗冲击负荷能力强, 可同步实现除磷、减缓生物毒性与提高废水可生化性的作用; 生物内置工艺中, 催化铁内电解填料作为生物载体, 大大提高了微生物的数量与活性, 在凸显电化学高效除磷的同时, 强化了生物脱氮除磷能力; 生物后置工艺可有效减缓填料表面结垢, 但因其出水色度问题少见关注。表明催化铁内电解新材料及其与生物法耦合工艺仍是今后研究的主要方向。

关键词 催化铁内电解; 磷; 耦合技术; 生物法

生活污水与含磷工业废水排放是造成水体富营养化的主要原因^[1], 其中总磷(TP)作为国家总量控制指标, 有严格的污染物排放限值。常用污水除磷技术主要为化学法和生物法^[2-3]。化学法操作简单, 除磷效果好, 但运营成本偏高; 生物法较化学法经济、环保, 但除磷效果易受水质、水温等变化的影响且存在二次释磷的问题。目前, 以生物除磷为主、化学除磷为辅的工艺在污水处理厂应用效果良

好, 但仍需面对投药量精准控制以及污泥产量大的困扰。近年来, 除磷新技术不断推出。其中, 吸附法^[4]耗能少、效率高、可循环, 但成本高、pH值作用范围窄^[5]; 膜分离法^[6]除磷效果稳定、污泥产量少, 但存在投资成本较高及膜污染问题^[7]; 相较电化学法的高能耗^[8], 催化铁内电解具有运行成本低、易操作、pH值范围宽, 可与生物法及其他物化法组合除磷等优势^[9-10], 受到广泛关注。

收稿日期: 2022-06-07; 修回日期: 2022-09-27

基金项目: 陕西省科技计划项目(2019GY-163); 西安市科技计划项目(20SFSF0012); 西安工程大学产学研用项目(2020KJ234)

作者简介: 周凯乐, 硕士研究生, 研究方向为水污染控制技术, 电子信箱: 1294006240@qq.com; 程刚(通信作者), 教授, 研究方向为水污染控制技术, 电子信箱: 1391216116@qq.com

引用格式: 周凯乐, 杨林, 李夏桐, 等. 催化铁内电解耦合生物法除磷技术研究进展[J]. 科技导报, 2023, 41(11): 89-95; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2023.11.009

1 除磷机理

催化铁内电解耦合生物法除磷主要靠化学沉淀和络合吸附除磷,对生物除磷有协同促进作用。

催化铁内电解利用阴阳两极电位差发生电极反应,一定条件下,Fe转化为 Fe^{2+} ,有氧条件下, Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} ,磷酸根离子与 Fe^{3+} 生成难溶性磷酸盐沉淀得以去除^[11]。在中性或碱性有氧条件下, Fe^{3+} 会发生强烈的水解聚合反应,产生的多核羟基络合物对磷酸根进行络合吸附,形成碱式磷酸铁沉淀将磷除去^[12-13]。催化铁内电解与生物法耦合, Fe^{2+} 的参与可以增加微生物的数量和活性,强化生物除磷能力。梁雪颖等^[14]研究表明,催化铁内电解在厌氧条件下可以更好地充当生物载体,使生物相更为丰富,耦合工艺除磷效果较生物法提高了45.45%。Li等^[15]研究表明,催化铁内电解提高了生物系统中变形杆菌丰度,聚磷菌比例从4.54%增加至10.89%,TP去除率高达91.46%。另外,内电解填料在人工湿地中还会强化植物对磷的吸收作用^[16]。

催化铁内电解耦合生物法除磷通常蕴含多种机理,但对于各机理的主次关系尚无统一结论,还需从宏观上对各过程机理进行比较分析。

2 耦合除磷

根据所处位置的不同,催化铁内电解耦合生物法除磷可分为生物前置、生物内置与生物后置3种工艺。

2.1 生物前置工艺

2.1.1 单一前置除磷

催化铁内电解前置处理可去除废水中部分TP、有害化学物质与重金属,同时去除20%~60%的化学需氧量(COD),提升五日生化需氧量(BOD_5)/COD比值(B/C),改善废水可生化性^[17-18]。Fan等^[19]采用催化铁内电解/循环活性污泥工艺(CASS)处理中性混合废水,B/C由0.13~0.18提高至0.28~0.34,TP去除率提高了35%。Duan等^[20]研究表明,内电解可将生物毒性抑制率从80.5%降至

20.3%。两级内电解除磷效率高于一级内电解。潘录亭等^[21]采用催化铁内电解-厌氧生物滤池/曝气生物滤池工艺处理印刷线路板综合废水,催化铁内电解反应产生的新生态[H]和 Fe^{2+} 可与多种污染物发生氧化还原反应,改变络合剂的结构和形态,释放的游离态 Cu^{2+} 被 Fe^{3+} 以铜单质的形式置换出来,而游离态 Ni^{2+} 则通过水解聚合反应生成的羟基络合物凝聚沉淀去除,两级催化铁反应器TP去除率分别为72.6%和25%,最终出水 $\text{TP} \leq 0.21 \text{ mg/L}$ 。催化铁内电解除磷效率高,但需控制物理混合填料表面板结、钝化的不利影响以及出水碳源(C)、氮源(N)、磷源(P)比例,以满足后续生物处理的营养需求。

单元化填料装置的提出使填料均匀混合、配水均匀,并且易于维护^[22-23],但仍未根本解决长时间稳定运行的问题。一体化烧结填料是解决填料板结钝化的有效方法。Zhang等^[24]采用烧结铁碳陶瓷填料内电解/生物曝气滤池工艺处理环丙沙星废水,生物毒性物质环丙沙星和TP去除率分别达85%和80%,系统长时间运行无板结、沟流等现象。纳米材料较普通材料具有更高的反应活性和除磷效率。唐婧等^[25]利用纳米级铁粉、活性炭、铜粉等原料烧结制成粒径为10 mm的球形颗粒,对低C/N模拟污水TP去除率达99.1%,但纳米材料制造成本过于昂贵。烧结一体化填料在市面上比较常见,技术成熟,但在反应过程中,填料中的惰性成分(碳粉、黏土矿物等)与微量金属催化剂产生大量污泥,有关惰性组分的回收再利用有待进一步研究。

2.1.2 组合前置除磷

当TP浓度过高,单一前置催化铁内电解无法满足过量TP的去除,造成TP的去除率偏低,而物化/催化铁内电解组合则可承载更高的磷负荷。陆雪梅等^[26]应用钙法除磷/碱解/催化内电解组合处理吡虫啉农药废水,先通过钙法将废水TP由3117 mg/L降至16.1 mg/L,大大降低了催化铁内电解磷负荷,组合前置处理出水TP降至2.9 mg/L,B/C提高3倍以上。针对高浓度难降解有机磷废水,来同丽等^[27]将Fenton工艺引入了催化铁内电解,在投加4 ml/L H_2O_2 时,TP去除率从18.67%增至57.6%。

为延缓催化铁内电解填料表面结垢,有效降低生物毒性,某精细化工有限公司^[28]应用浓缩除盐/催化铁内电解/芬顿/混凝组合处理农药中间体废水,浓缩除盐可防止填料表面结垢,除盐效率为98.1%,TP从5534 mg/L降至12 mg/L,而催化铁内电解/芬顿/混凝可进一步去除61.7% TP,同时对生物毒性物质甲苯的去除高达96.3%,满足了后续CASS工艺的要求。为改进均相Fenton工艺H₂O₂利用率低的问题,王震等^[29]利用催化铁内电解/非均相Fenton中试装置处理印染废水超滤/反渗透的浓液,在催化铁内电解填料填充率约30%、H₂O₂投加量为2 ml/L的条件下,TP和生物毒性物质苯胺去除率分别为90.6%和95%,但因Fe³⁺在pH>4易沉淀,反应前后须反复投加酸碱调控pH值,工艺相对复杂。电化学辅助催化铁内电解除磷工艺受pH值影响较小,无需调控pH值^[30]。Zhang等^[31]采用电解耦合催化铁内电解处理环丙沙星废水,在近中性条件下,COD去除率为40%,TP去除率近99%,但需结合实际能耗,进一步考察其经济合理性。

催化铁内电解与物化法组合工艺除磷效率高,可应对各种高浓度含磷废水或突发性磷污染事件。今后应从磷资源回收的角度出发,开展低成本、易操作的组合工艺研究。

2.2 生物内置工艺

生物法耦合工艺中,催化铁内电解填料可放置在厌氧、缺氧与好氧生物段内不同位置,在发挥电化学除磷优势的同时,改善微生物群落,强化生物除磷能力。

2.2.1 厌氧段内置

在厌氧阶段,较高pH值有利于聚磷菌释磷,还可降低聚糖菌对碳源的吸收速率,使聚磷菌在竞争中占优,从而提高除磷效率。刘飞萍等^[32]考察了厌氧段中部放置催化铁内电解填料对厌氧/序批式活性污泥法(SBR)的影响,试验表明,催化铁内电解填料置于厌氧段为聚磷菌释磷提供严格的厌氧环境;大量的磷酸根可置换出羟基铁中的羟基,使pH值升高。厌氧段氧化还原电位降低约60 mv,pH值增加约0.3,最高升至7.2,对污水pH值起到缓冲作用,聚磷菌的生长环境得以改善,除磷效率提高约

1.8倍。为进一步探究催化铁内电解置于厌氧段与生物除磷的关系,刘钰等^[33]研究表明,铁碳镀铜催化铁内电解填料投加量为30 g/L时,厌氧段氧化还原电位从35 mv降至-198.1 mv,溶解氧(DO)彻底消除,除磷效率升至90%以上;继续增加填料投加量,电化学反应会争夺磷酸根离子而抑制生物除磷。此外,在系统污泥中循环累积的磷酸盐沉淀会造成出水磷酸根的不稳定释放。研究还指出,耦合系统中以生物除磷为主,这与Zhang等^[24]研究一致。为改善低C/N污水除磷效率,Peng等^[34]在倒置厌氧/缺氧/好氧工艺(A²/O)厌氧段设置3块挡流板,上下推流式进水,挡板间放置直径为5 cm聚丙烯球形笼载体,其内填充粒径为5~10 mm催化铁内电解填料,硝化液回流比为400%,无污泥回流,结果表明,Fe³⁺的生成加强了反硝化聚磷菌的作用,TP去除负荷提高了0.006 TP/(m³·d),去除率达97.2%。耦合系统中催化铁内电解起主导作用,除磷贡献达75.3%,与前述结论相反。原因在于生物法去除100 mg的COD需要1 mg磷,则耦合系统去除195.4±11.0 mg/L的COD与8.1 mg/L的TP过程中,扣除同化2.0±0.1 mg/L的TP,催化铁内电解去除了6.1 mg/L的TP。厌氧段内置催化铁内电解填料易附着微生物,但实际应用中需注意生物膜厚度对Fe²⁺溶出的抑制。

2.2.2 缺氧/好氧段内置

催化铁内电解填料内置于缺氧/好氧段可加快Fe²⁺的溶出与Fe³⁺生成,与磷酸根反应更充分。周鹏飞等^[35]将装有催化铁内电解填料(质量比20:1铁铜刨花填料)的塑料框置于周期循环活性污泥工艺(CAST)主反应区前端,耦合系统的pH值升高,活性污泥性状改善,TP去除率90%。为探究缺氧/好氧段内置催化铁内电解载体对生物群落的影响,郑炜晔^[36]研究表明,催化铁内电解可促进弱势菌种生长繁殖,相较缺氧段,好氧段生物群落更加丰富,底部物种多样性最高,其中聚磷菌在缺氧/好氧段的下部、中部、上部的占比依次升高,但丰度未超过2%,耦合系统主要依靠电化学除磷,TP去除率94.4%。为考察C/N与DO对耦合系统除磷效率的影响,张超等^[37]在好氧/缺氧段内置直径为10 cm球

形笼载体,其内填充粒径为10~20 mm催化铁内电解填料,填料与黑水比为2/3,研究表明,催化铁内电解填料在缺氧池内为自养反硝化细菌提供电子供体,促进了反硝化过程,TN去除率为85.81%,而TP在好氧池内的去除主要得益于催化铁内电解产生的 Fe^{3+} 对磷的固定。其中,C/N对TP去除影响较小,DO对TP去除影响较大,当好氧池DO为0.5~2.7 mg/L,TP去除率为86.74%~95.78%。研究还表明,耦合系统中生物除磷贡献相对较小,催化铁内电解除磷起主导作用。进水TP浓度对催化铁内电解除磷效率也有一定的影响^[38],Hu等^[39]探究了进水TP浓度为1.63~2.10 mg/L、硝化液回流比为400%、无污泥回流条件下,缺氧/好氧段内置催化铁内电解填料的除磷效率,结果表明,耦合系统以电解除磷为主,TP去除率保持在88.9%~93.3%。Guo等^[40]在研究内电解对于好氧颗粒污泥(AGS)工艺影响中发现,铁内电解的副产物 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和Fe矿物可促进AGS的形成,污泥稳定性与除磷效率同步提高。Pan等^[41]在柱形SBR中轴下部缠绕铁刨花,填充率为30 g/L,第10 d出现污泥造粒,系统TP去除率提高了17.5%。吸附材料可改善催化铁内电解填料的除磷性能,Chen等^[42]将镁铝层双氢氧化物(LDO)与铁、碳、铜等混合煅烧成粒径为5~8 mm的复合填料,并填充生物滤池中,填充高度400 mm。试验表明,LDO将催化铁内电解对磷的最大吸附量由1.03 mg/g提高至2.09 mg/g,模拟河水TP去除率稳定在58%,TN去除率稳定在92%~96%,新型脱氮除磷复合填料具有良好的应用前景。

相较内置厌氧除磷,缺氧/好氧段内置催化铁内电解因曝气冲刷加速填料表面物质更新,强化了铁的溶出与除磷效果,但应控制因曝气造成铁的过度消耗及出水色度变化。另外,因聚磷菌在不同环境下的代谢途径存在差异,即使同一种聚磷菌的除磷效率也会有所变化^[43]。鉴于目前聚磷菌属的鉴定尚无定论^[44],对于催化铁内电解内置不同生物段中聚磷菌的代谢途径有待进一步探究。

2.2.3 人工湿地内置

为促进人工湿地中植物对磷的吸收,刘学燕等^[45]考察了催化内电解填料置于人工湿地表层、中

层和偏底层的除磷效率,结果表明,填料投加在湿地偏底层时TP去除效率可达76%,较人工湿地提高了约40%,水力停留时间相应从3 d缩减至1 d。同时,在铁元素的作用下,避免了黄叶病的发生,植物生长茂盛,充分发挥了净水作用。由于对寒冷天气下维持湿地效率缺乏研究,Deng等^[46]将催化铁内电解填料置于垂直人工湿地缺氧层,考察低水温下的曝气强度(A/W)和水力负荷(HLR)变化对除磷效率的影响,结果表明,水温从14.2~20.7℃降至5.4~7.8℃,TP去除率由97.8%降至90.8%。此时,将HLR由 $1.1 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 降至 $0.9 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,A/W由8:1升至12:1,TP去除率回升至98.0%。关于催化铁内电解内置人工湿地的除磷机理,研究表明^[47-48],催化铁内电解促进植物吸收磷的作用非常有限,除磷主要依靠催化铁内电解填料的吸附和电沉积实现;后续应着重关注催化铁内电解填料研究。由于人工湿地内置催化铁内电解工艺起步较晚,相关技术参数有待进一步完善。

生物内置工艺除磷效率高、操作简便,已在分散式污水处理中得到一定应用。但催化铁内电解填料在厌氧、缺氧、好氧段的位置、数量与固定方式至今尚未形成技术规范。

2.3 生物后置工艺

为防止过酸或过碱性废水加剧催化铁填料表面结垢,刘霞等^[49]首先提出悬浮填料缺氧/好氧(AO)/催化铁内电解处理精细化工废水,该专利技术可以完全避免催化铁内电解填料的结垢现象,但未关注TP的去除。李少林等^[50]先采用混凝气浮预处理去除精细化工废水约70%悬浮物与生物毒性物质,再通过悬浮填料AO/催化铁内电解工艺对TP去除率可达95%,反应后填料表面光洁,未见有机物黏附层。

生物后置工艺虽可以避免填料表面结垢,但因其后必须添加除铁脱色工艺^[51],相关研究并不多见。

3 结论

催化铁内电解反应和生物过程的协同效能显著,在高效除磷的同时也提高了有机物和其他无机

物(如氮、金属等)的去除率。其不仅可以作为生物的前置除磷工艺,也可作为内置以及后置除磷工艺单元,依实际需要灵活搭配。催化铁内电解耦合生物工艺除磷机制复杂,包括化学沉淀、络合吸附以及与微生物的协同作用。催化铁内电解填料作为微生物的载体可增加变形杆菌的相对丰度,使耦合系统的除磷效率得到提升。

迄今为止,关于耦合系统除磷机制的主次关系以及耦合关系尚无定量分析,而建立合理的数学模型是预测不同条件下催化铁内电解的反应速率、电子转移和化学形态的重要指导。因此,应进一步完善和明确各种数学模型的理论和使用条件,深入探究催化铁内电解耦合生物工艺除磷的原理;明晰不同工艺条件在不同环境下的最佳处理效果,从而实现对耦合工艺的有效控制和优化运行。考虑到催化铁内电解填料可以充当微生物的载体,填料的组分和形状是未来发展的关键,建议对环境友好、经济的材料进行研究。与此同时,应加强关注铁泥回收问题。此外,耦合系统中催化铁内电解反应对微生物种群的影响以及催化铁内电解反应和微生物的协同作用机理还有待探究,应通过统计学方法与可视化手段对不同位置和填料表面的微生物群落特征进行结构分析和差异性研究,明确铁循环、磷的转化过程以及代谢途径。

参考文献(References)

- [1] 李琳琳, 卢少勇, 孟伟, 等. 长江流域重点湖泊的富营养化及防治[J]. 科技导报, 2017, 35(9): 13-22.
- [2] Rout P R, Shahid M K, Dash R R, et al. Nutrient removal from domestic wastewater: A comprehensive review on conventional and advanced technologies[J]. Journal of Environmental Management, 2021, 296: 113246.
- [3] 郑怀礼, 李俊, 孙强, 等. 城镇污水处理自动控制策略研究进展[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2020, 42(1): 126-134.
- [4] Du M, Zhang Y, Wang Z, et al. Insight into the synthesis and adsorption mechanism of adsorbents for efficient phosphate removal: Exploration from synthesis to modification [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 442: 136147.
- [5] Zahed M A, Salehi S, Tabari Y, et al. Phosphorus removal and recovery: State of the science and challenges[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, 29(39): 58561-58589.
- [6] Gally C, García-Gabaldón M, Ortega E M, et al. Chronopotentiometric study of the transport of phosphoric acid anions through an anion-exchange membrane under different pH values[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 238: 116421.
- [7] Li X, Shen S, Xu Y, et al. Application of membrane separation processes in phosphorus recovery: A review[J]. Science of the Total Environment, 2021, 767: 144346.
- [8] Wang Y, Kuntke P, Saakes M, et al. Electrochemically mediated precipitation of phosphate minerals for phosphorus removal and recovery: Progress and perspective[J]. Water Research, 2022, 209: 117891.
- [9] 王亚军, 耿冲冲, 许妍, 等. 不同强化手段对生物滞留池脱氮除磷性能的影响[J]. 中国给水排水, 2020, 36(19): 77-82.
- [10] Zheng S M, Wang X Y, Chen C H, et al. Synergetic effects of iron-carbon micro-electrolysis integrating with other technologies[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2019, 344(1): 012111.
- [11] Narayanasamydamodaran S, Zuo J, Ren H, et al. Scrap Iron Filings assisted nitrate and phosphate removal in low C/N waters using mixed microbial culture[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2021, 15(4): 1-14.
- [12] 严子春, 程攀. 多孔富铁组合填料化学除磷的化学动力学分析[J]. 环境工程学报, 2016, 10(9): 4668-4672.
- [13] 冯洪波, 潘增锐, 盛建龙, 等. 利用废弃铁刨花去除污水中的磷[J]. 中国给水排水, 2022, 38(7): 86-89.
- [14] 梁学颖, 马鲁铭, 章智勇. 催化铁与生物耦合工艺条件下表面附着层特征分析[J]. 中国环境科学, 2015, 35(5): 1343-1350.
- [15] Li W, Gao M, Wang H, et al. Enhanced biological phosphorus removal in low-temperature sewage with iron-carbon SBR system[J]. Environmental Technology, 2022, doi: 10.1080/09593330.2022.2049889.
- [16] Jia X, Otte M L, Liu Y, et al. Performance of iron plaque of wetland plants for regulating iron, manganese, and phosphorus from agricultural drainage water[J]. Water, 2018, 10(1): 42.
- [17] Wang G, Qian L, Yong X, et al. Synthesis of a ternary microscopic ball-shaped micro-electrolysis filler and its application in wastewater treatment[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 275: 119131.

- [18] Peng Y Y, He S, Wu F. Biochemical processes mediated by iron-based materials in water treatment: Enhancing nitrogen and phosphorus removal in low C/N ratio wastewater[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 775: 145137.
- [19] Fan J H, Ma L M. The pretreatment by the Fe-Cu process for enhancing biological degradability of the mixed wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164 (2-3): 1392-1397.
- [20] Duan C, Huang X, Gao J, et al. Iron-carbon (Fe-C) micro-electrolysis coupling with anaerobic-anoxic-oxic (A²O) process: Nitrogen and phosphorus removal performance and microbial characteristics[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(2): 107235.
- [21] 潘碌亭, 董恒杰, 吴超, 等. 铁碳催化内电解-A/O 工艺处理印刷线路板综合废水[J]. *环境工程*, 2017, 35(4): 40-44.
- [22] 刘霞, 樊金红, 马鲁铭. 催化铁内电解工艺预处理混合化工废水的工程应用[J]. *中国给水排水*, 2007(24): 27-29.
- [23] Ma L M, Zhang W X. Enhanced biological treatment of industrial wastewater with bimetallic zero-valent iron[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(15): 5384-5389.
- [24] Zhang L, Yue Q, Yang K, et al. Enhanced phosphorus and ciprofloxacin removal in a modified BAF system by configuring Fe-C micro electrolysis: Investigation on pollutants removal and degradation mechanisms[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 342: 705-714.
- [25] 唐婧, 杨羽菲, 陈金楠. 微电解耦合固相反硝化脱氮除磷效果及微生物分析[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(5): 1224-1233.
- [26] 陆雪梅, 陈雷, 刘志英, 等. 应用钙法除磷-碱解-微电解组合工艺预处理吡虫啉农药废水[J]. *环境工程学报*, 2008(12): 1609-1612.
- [27] 来同丽, 张敏东, 梅荣武. 铁碳微电解 Fenton 耦合磁粉类 Fenton 预处理有机磷农药废水研究[J]. *水处理技术*, 2017, 43(6): 103-107.
- [28] 纪振, 吕文明, 王旭波, 等. 物化预处理-CASS 工艺处理农药中间体废水工程实例[J]. *工业水处理*, 2019, 39 (3): 96-99.
- [29] 王震, 王长智, 许青兰, 等. 微电解耦合非均相 Fenton 法处理印染废水膜浓缩液[J]. *工业水处理*, 2021, 41 (4): 48-51.
- [30] 罗凯. 三维电极-铁碳微电解一体式反应器处理垃圾渗滤液的实验研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2014.
- [31] Zhang L, Gao Y, Yue Q, et al. Preparation and application of novel blast furnace dust based catalytic-ceramic-filler in electrolysis assisted catalytic micro-electrolysis system for ciprofloxacin wastewater treatment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 383: 121215.
- [32] 刘飞萍, 马鲁铭. 催化铁与生物法耦合除磷工艺特性[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(2): 429-435.
- [33] 刘钰, 刘飞萍, 刘霞, 等. 催化铁耦合生物除磷工艺中生物与化学除磷的关系[J]. *环境工程学报*, 2016, 10 (2): 611-616.
- [34] Peng S, Deng S, Li D, et al. Iron-carbon galvanic cells strengthened anaerobic/anoxic/oxic process (Fe/C-A²O) for high-nitrogen/phosphorus and low-carbon sewage treatment[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 722: 137657.
- [35] 周鹏飞, 喻一萍, 马鲁铭. 催化铁内电解强化 CAST 工艺生物脱氮除磷的研究[J]. *水处理技术*, 2011, 37(11): 96-99.
- [36] 郑炜晔. 基于铁质载体与生物耦合深度处理低 C/N 比生活污水的研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2018.
- [37] 张超, 刘玲花. 铁基质强化新型功能性化粪池高效处理黑水的试验[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(6): 2435-2444.
- [38] 白杨. 铁碳微电解填料制备及其强化曝气生物滤池污水除磷研究[D]. 吉林: 东北电力大学, 2020.
- [39] Hu Z, Li D, Liu Y, et al. Performance of chemical catalytic biofilm technology for decentralized sewage treatment[J]. *Environmental Engineering Science*, 2020, 37 (11): 757-768.
- [40] Guo T, Ji Y, Zhao J, et al. Coupling of Fe-C and aerobic granular sludge to treat refractory wastewater from a membrane manufacturer in a pilot-scale system[J]. *Water Research*, 2020, 186: 116331.
- [41] Pan Z, Guo T, Sheng J, et al. Adding waste iron shavings in reactor to develop aerobic granular sludge and enhance removal of nitrogen and phosphorus[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106620.
- [42] Chen L, Quan X, Gao Z, et al. A composite Fe-C/layered double oxides (Fe-C/LDO) carrier fabrication and application for enhanced removal of nitrate and phosphate from polluted water with a low carbon/nitrogen ratio[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 352: 131628.
- [43] Terashima M, Yama A, Sato M, et al. Culture-dependent and-independent identification of polyphosphate-accumulating *Dechloromonas* spp. *Predominating* in a

- full-scale oxidation ditch wastewater treatment plant[J]. *Microbes and Environments*, 2016, 31(4): 449-455.
- [44] Nielsen P H, McIlroy S J, Albertsen M, et al. Re-evaluating the microbiology of the enhanced biological phosphorus removal process[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2019, 57: 111-118.
- [45] 刘学燕, 侯琮语, 李德生, 等. 基于铁碳物化-生物耦合法的新型湿地填料研究[J]. *人民黄河*, 2018, 40(11): 92-96.
- [46] Deng S, Xie B, Kong Q, et al. An oxic/anoxic-integrated and Fe/C micro-electrolysis-mediated vertical constructed wetland for decentralized low-carbon greywater treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 315: 123802.
- [47] Zheng X, Jin M, Zhou X, et al. Enhanced removal mechanism of iron carbon micro-electrolysis constructed wetland on C, N, and P in salty permitted effluent of wastewater treatment plant[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 649: 21-30.
- [48] Ji B, Jiang M, Yang Y, et al. High treatment effectiveness for secondary effluent in Fe-C microelectrolysis constructed wetlands with electron donor supplementation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 342: 130934.
- [49] 刘霞, 马鲁铭, 魏宏斌, 等. 催化铁内电解池后置处理废水的方法: CN1843982[P]. 2006-10-11.
- [50] 李少林, 魏宏斌, 马鲁铭, 等. 物化-生化-物化工艺处理精细化工废水的中试[J]. *中国给水排水*, 2007(1): 92-96.
- [51] 马嘉敏. 基于微电解法的污水厂尾水深度除磷研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.

Research progress of catalytic iron internal electrolysis coupled biological phosphorus removal technology

ZHOU Kaile, YANG Lin, LI Xiatong, HAN Pan, SUN Weining, CHENG Gang*

School of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China

Abstract Catalytic iron internal electrolysis coupled biological phosphorus removal can effectively solve the problems of low efficiency of biological phosphorus removal, large dosage of chemical phosphorus removal and difficult process control. It has a broad application prospect. This paper introduces the mechanism of phosphorus removal by catalytic iron internal electrolysis coupled with biological method, emphatically analyzes the influence of three coupling modes of catalytic iron internal electrolysis and biological method on phosphorus removal effect, and points out that the biological preprocessing has a strong ability to resist impact load and can simultaneously realize phosphorus removal, reduce biological toxicity and improve the biodegradability of wastewater. In the biological built-in process, the catalytic iron internal electrolysis filler as the biological carrier greatly improves the number and activity of microorganisms, highlights the electrochemical high-efficiency phosphorus removal, and strengthens the biological nitrogen and phosphorus removal capacity. The biological post processing can effectively slow down the fouling on the surface of packing but it is rarely concerned because of its effluent chromaticity. It is concluded that new materials for catalytic iron internal electrolysis and their coupling process with biological method are still the main research direction in the future.

Keywords catalytic iron internal electrolysis; phosphorus; coupling technology; biological process ●



(责任编辑 王丽娜)