

摘要

随着硝酸盐氮的污染所引起的水质问题的日趋突出,并且人们对水质要求的提高,寻求一种适宜的方法去除硝酸盐氮是水处理中亟需解决的课题之一。本研究以此为出发点,对在生物膜法和电化学基础上建立起来的一种新型的自养反硝化脱氮工艺进行了试验研究。该工艺使用石墨和活性炭纤维组合电极作为微生物载体,水被电解后在阴极表面产生氢气,固定在阴极表面的反硝化菌直接利用氢气作为电子供体,将硝酸根还原为氮。由于微污染水源水中硝酸盐氮浓度低,有机物少,而本工艺不需要外加碳源因而适合处理微污染水源水,且相比传统的生物脱氮法,本工艺具有处理费用低、无二次污染、剩余污泥少、效果稳定等特点。

试验模拟微污染水源水,控制进水 NO_3^- -N 浓度为 20mg/L,分别试验了电流、温度和 HRT 等因素对电极-生物膜法自养反硝化脱氮效率的影响,以探索适宜的工艺参数及实际应用的可行性条件。

试验证明,高碳石墨具有良好的导电性适合作为阳极;阴极则可以采用石墨作骨架,外包活性炭纤维,利用活性炭纤维巨大的比表面积来增加阴极的生物量,提高去除率。

试验中首先对电极板进行挂膜,之后再采用逐步减小 C/N 比和增大电流的方法,培养和驯化电极板上的利用氢气进行自养反硝化的自养脱氮菌。

在少量有机物存在的条件下,通过增加电流值,可以提高脱氮速度和达到完全脱氮,并且脱氮速度随着电流增大而增大。当有机物用完之后,脱氮反应主要依靠电解产生的氢气。这说明本工艺在去除 NO_3^- -N 的同时也可以去除有机物。

仅以氢气作为电子供体的自养反硝化过程,可以维持较高的脱氮速度,并且相对于以有机物和氢共同作为电子供体的反应,脱氮速度较为恒定。

仅以氢气作为电子供体的自养反硝化反应中,电流的刺激作用可以增加产氢量,提高反硝化菌的脱氮效率。试验中最大反硝化率时的电流为 100mA,相应的电流密度为 $0.392\text{mA}/\text{cm}^2$,8 小时后硝酸盐氮的去除率为 64.56%,电极的面积负荷为 0.86mgNO_3^- -N/($\text{cm}^2 \cdot \text{d}$)。此时电流密度值称为“氢抑制”电流密度,之后电流密度加大,产生过量的氢对反硝化菌有抑制作用,使系统反硝化率下降。

温度的提高对电极脱氮有促进作用,可以提高其去除率和反应速度。从 25℃

提高到 38℃，脱氮效率提高约 10%。

在电极脱氮系统中，碳阳极电解生成的 CO₂，可以有效地抑制脱氮过程中 pH 值的上升，使反应 pH 值维持在 7 左右。而反应产生的 H₂ 和 CO₂ 造成了缺氧的环境，使系统 DO 降低，有利于反硝化反应的顺利进行。

无论是外加有机物和电流共同脱氮，还是单纯的电流脱氮，在运行过程中都出现了亚硝酸盐的累积。在电流为 100mA 时，8 小时内出现的最大亚硝酸盐量为 6.29mg/L。寻求控制减少亚硝酸盐累积将是试验下一步的目标之一。

关键词 微污染水；电极生物膜；自养菌；脱氮

Abstract

When the problem of drinking water polluted by the nitrate nitrogen is becoming more and more serious, and people require better quality water, so it's important to find a suitable method of removing the nitrate nitrogen. A new autotrophic denitrification treatment based on biofilm and electrochemistry had been studied in this thesis. The electrodes which were combined graphite with activated carbon fiber could be acted as the carrier for the bacteria, after water was electrolysed and gave off the hydrogen in the cathode, the denitrifying bacteria fixed in the cathode made use of the hydrogen and deoxidized the nitrate to the nitrogen. Because the micropolluted resource water had a low concentration of nitrate and organic substances, this process which needn't add carbon was suitable to treat this type of water. Compared with conventional processes, this process had a lot of advantages just as low cost, little residual sludge, stable effect and no secondary pollution.

The experiment imitated micropolluted water, and made the initial concentration of nitrate at 20mg/L. The impacts of the current density, temperature, hydraulic retention time(HTR) on denitrification rate had been studied to find out the suitable parameter which could apply to the practice.

The experiment had proved that high-carbon graphite was one kind of fit anode, meanwhile the high-carbon graphite coated with activated carbon fiber(ACF) was a good cathode. ACF which had a large surface area could increase the quantity of the bacteria, as a result it could heighten the nitrate removal.

After immobilized denitrifying bacteria in the cathode, it could cultivate and domesticate the denitrifying bacteria and use the hydrogen in autotrophical denitrification by decreasing the ratio of carbon to nitrate and increasing the current gradually.

On the condition of low organic substance, it could increase the speed of denitrification and remove the nitrate completely by increasing the current, and the speed of denitrification increased as the current enhanced. After the organic substances were used up, the process depended on the hydrogen electrolysed from the cathode. It proved that the process could remove both NO_3^- -N and COD.

If the process only depended on the hydrogen, It had a high speed of denitrification. Compared with the process which depended on the hydrogen and the organic substances as electron donor, it could keep a stable speed of denitrification.

When the process only depended on the hydrogen, enlarging the current could increase the quantity of hydrogen and the rate of denitrification. The experiment had a maximum NO_3^- -N removal when the current was 100mA, the corresponding current density was $0.392\text{mA}/\text{cm}^2$, the denitrification rate was 64.56% in 8 hours, the area load of the cathode was $0.857\text{mgNO}_3^- \text{-N}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$. This current density is called hydrogen inhibition current density. Subsequently, increasing the current would produce superfluous hydrogen which inhibited the activity of bacteria, and make the denitrification rate dropped.

Heightening the temperature could augment the speed and rate of denitrification. when the temperature ranged from 25°C to 38°C , the denitrification rate could be raised about 10%.

The anode was electrolysed in the process and produced CO_2 which could balance the pH of the system. Furthermore, the hydrogen and CO_2 produced in the process could create anaerobic environment and lower the dissolved oxygen, it's beneficial to the process.

Whether the experiments depended on additional organic substances and hydrogen or depended on hydrogen only, NO_2^- -N could be all accumulated, the maximum was $6.29\text{mg}/\text{L}$ in 8 hours on the condition that the current was 100mA. How to control the nitrite nitrogen was one of the goals in the following experiments.

key word micropolluted water; biofilm-Electrode; denitrifying bacteria; denitrification

第 1 章 绪论

1.1 水源水中的硝酸盐氮的污染及处理概况

1.1.1 我国水源水的污染及处理工艺概况

水是人类生存和社会发展的根本保障。地球表面蕴含着大量的水资源，但是在这 13 亿亿立方米的水资源中，98% 都是含盐的水，淡水只有 3 万亿立方米，而且其中 88% 呈固态(冰帽和冰川)。在 12% 的淡水中多数是地下水，人们可以直接取用的淡水，即从河流和湖泊中取用的淡水，只占 0.014%。

我国是水资源较丰富的国家之一，水资源总量为 28,124 亿立方米，位居世界第六，然而由于人口众多，我国人均占有水资源量仅 2,340 立方米，约为世界人均占有水量的 1/4，并且在地区、时间分布上很不均匀。

2004 年中国的经济增长了 9.5%，但水源水质污染却明显呈恶化趋势。《2004 年中国环境状况公报》显示，全国七大江河水系均受到不同程度的污染，一半以上的监测断面属于五类或劣五类水质，其中黄河、淮河、辽河和松花江由于水量大幅度下降，水体污染加重^[1]。有监测部门统计显示，全国 532 条河流中 82% 受到不同程度的污染，流经全国 42 个大中城市的 44 条河流中 93% 被污染，其中严重污染的占 79%，全国 97% 的大中城市地下水受到严重污染，水库、湖泊由于富营养化导致藻类滋生严重。

随着水体有机污染物的逐年增加，使许多水源水目前都难于达到地面水环境质量标准，而大部分城市的自来水厂采用的传统水处理工艺，已很难生产出全面合格的饮用水，也难以达到 2001 年卫生部颁布的《生活饮用水卫生规范》中对饮用水水质(96 项水质标准)的新要求。随着人民生活水平的提高，对饮用水水质的要求也在提高。除去饮用水中有害物质，提高饮用水质量，成为当前给水界关注的重点之一。目前各水厂对当前微污染水的水质净化基本技术对策是根据原水水质特征，将各种预处理技术、深度处理技术与现有传统处理工艺联用，优化组合成新的净水工艺。

对水源水预处理和深度处理采用的主要有物理、化学和生物法。物理法多用吸附：粉末活性炭吸附和粘土吸附，而沸石作为一种极性很强的吸附剂，对氨氮、

氯化消毒副产物、极性小分子有机物均具有较强的去除能力。将沸石和活性炭吸附工艺联合使用,有望使饮用水源中的各种有机物得到更全面和彻底的去除^[2]。化学氧化法也是微污染水处理中运用比较多的处理法,能有效减轻后续传统工艺处理污染物的负荷,提高整体工艺对污染物的去除率,但其处理费用比较高而不适合我国国情。而生物膜法因为能截留微生物和有机物,保证处理系统中有足够的高效降解能力的微生物群落,且比较经济而在水源水处理领域有着广阔的前景,常用的生物膜法有:生物接触氧化,淹没式生物滤池,生物塔滤,生物流化床和生物转盘等。

1.1.2 水体中硝酸盐氮的污染及其来源

硝酸盐氮污染是引起水质恶化的一个重要的原因。大量氮肥的施用,生活污水和含氮工业废水的排放,固体废弃物的淋滤液下渗,污水的不合理回灌,及地下水的过量开采等,使得饮用水源和地下水的硝酸盐氮污染日益严重,已成为全世界关注的重要的环境问题之一。

近几十年来的监测结果显示,许多国家和地区地下水中硝酸盐氮浓度正在逐年增高。例如苏格兰 Dumfries 地区的 Permian 盆地,1983 年地下水中的硝酸盐氮浓度仅为 6mg/L,到了 1998 年增长到 26mg/L^[3]。而美国许多地区水中硝酸盐氮浓度正在以平均每年 0.8mg/L 的速度增长^[4]。从 1997 年到 1999 年,摩洛哥的 Mnasra 海岸地区一些地方的地下水的硝酸盐氮含量一直在增长,并达到了 226mg/L^[5]。我国地下水中硝酸盐氮污染水平也日趋严重,尤其是北方以地下水为主要供水源的大城市。如长春市地下水中硝酸盐氮最高含量可达 392mg/L,超标面积为 126km²;西安市郊潜水中硝酸盐氮含量平均为 189mg/L,最高为 600mg/L^[6]。石家庄市地下水硝酸盐氮浓度在 1991-1997 年间,从 2.07-18.52mg/L 上升到最高 39mg/L^[7]。据金赞芳等^[8]用 N 同位素分析方法并结合调查区域土地利用类型的分析,对杭州市城区 21 口水井取样分析以确定杭州城市地下水的水质,结果显示:地下水硝酸盐氮污染严重,杭州城市地下水水质属于 III 类水标准,不宜饮用,有 40.15%样品的 NO₃⁻-N 含量超过了世界卫生组织的标准(10mg/L)。生活污水是城市浅层地下水的主要 NO₃⁻-N 污染源,在居住区还存在点源污染,如化粪池;种植蔬菜施用的有机肥则是农业区的 NO₃⁻-N 污染源。云南地区的滇池由于受氮肥的污染^[9],使滇池流域地下水硝酸盐氮属于 III 类标准(2.0~20mg/L)仅为 30%,IV 类(20~30mg/L)为

20%，Ⅴ类($\geq 30\text{mg/L}$)为 50%，地下水硝酸盐氮合格率仅为 30%。而在对成都市周围 11 个区、市、县农村地下水硝酸盐氮含量进行了调查^[10]，并对 2 个农家院落的地下水定点观测，发现 1999 年 3-4 月所调查测定的 168 个样点中有 12.5% 的样点地下水硝酸盐氮含量超过最大允许量，其中最高含量达 240mg/L ，表明成都市农村地下水的硝酸盐氮污染程度虽不如我国北方地区严重，但也呈现日趋恶化的趋势。

化学氮肥的大量使用是造成地下水硝酸盐氮污染的主要原因。据统计，英格兰的自然水体中 70% 以上的硝酸盐氮来自农田氮肥的渗漏^[11]。任何种类和形态的氮肥施用到农田都不可能全部被农作物吸收利用，真正为作物利用的只是一小部分。1996 年对三峡库区农业面污染源调查的结果表明，作物对氮肥的利用率只有 35%^[12]。未被作物吸收利用的氮素，一部分转化为 NH_3 排入大气和被土壤颗粒吸附，另一部分则被表层土壤中的硝化细菌氧化成 NO_3^- 和 NO_2^- 。由于 NO_3^- 和 NO_2^- 都带负电，难于被土壤颗粒吸附交换，因而在地下环境中具有高度的流动性和稳定性，除少数被深层土壤中的反硝化细菌转化为 N_2 和 N_xO_y ，排入大气外，其余均随下渗雨水进入地下水中，从而造成对地下水的污染。在我国大部分地区，农田的化肥施用很不科学：过量施肥、不适时施肥、化肥营养比例不合理等因素使得每年约有 1,600 万吨氮肥流入环境，造成严重污染^[13]。畜禽养殖污水也含有大量的氮素污染物，据统计，1999 年我国排放的畜禽养殖污水超过 200 亿吨，氮污染负荷高达 1,597 万吨。

生活污水中的氮主要由厨房洗涤、厕所冲洗、淋浴、洗衣等带入，城市垃圾的渗滤液也是产生氮污染的重要原因。据统计，2000 年我国生活垃圾的产量为 1.2 亿吨~1.4 亿吨，垃圾填埋渗滤液每升的含氮量高达数百甚至数千毫克，例如香港新界的垃圾渗滤液就含高达 $5,000\text{mg/L}$ 的氨氮^[14]。生活污水通过渗井或化粪池渗入地下，其中的氮化合物在土壤微生物的作用下，经过氨化和硝化作用被氧化为硝酸盐，所产生的硝酸盐会全部渗入地下，污染土壤和水。

现代工业的发展，特别是食品、皮革、造纸等轻工业均排出含大量有机物的废水和废渣，它们为硝酸盐氮的形成提供了充裕的条件。不仅如此，其他的机械化学等工业每年都大量使用与硝酸盐氮有关的原材料，而其中一半以上的硝酸盐氮流失到了河湖、土壤、大气及地下水中^[4]。

1.1.3 水体中硝酸盐氮的危害性

地下水被硝酸盐氮污染后,对人体、家畜及作物都会造成伤害。硝酸盐氮在人体内可被微生物还原为亚硝酸盐,而亚硝酸盐能使血液中血红蛋白分子中的二价铁氧化为三价铁,结果血红蛋白转变为高铁或变性血红蛋白,从而丧失了携带氧的能力,使人和动物患上高铁蛋白症,严重的可导致死亡^[15]。

水中的硝酸盐氮还具有导致消化器官癌变的危险。亚硝酸盐氮在酸性环境下,如人和哺乳动物的胃中,易于同二级胺、酰胺或类似的氮化合物发生反应,形成直接致癌的亚硝基化合物^[16]。如王志强等人在对福建省 11 个县饮用水水质的调查中发现,胃癌高发区水中的 NO_3^- -N 含量明显高于低发区^[17]。

农作物从水中吸收过量的硝酸盐氮后,会引起各种病、虫、害,并影响作物的质量,同时其营养价值也有所下降。在蔬菜上大量使用氮肥,会使其组织中硝酸盐氮含量增加 50%-70%,从而影响人体健康,甚至中毒^[18]。

而流入湖泊或水库中的硝酸盐氮还会加重水体的富营养化,促进水藻和水生植物的生长,导致水质恶化,降低水体的观赏价值^[19]。

水中硝酸盐氮的危害已经引起了全世界的重视,世界卫生组织和欧共体规定饮用水中硝酸盐氮不超过 11.3mg-N/L,美国国家环保局规定的最大质量硝酸盐氮污染的质量浓度为 10.0mg-N/L^[20]。我国的饮用水卫生标准也将硝酸盐氮的最大浓度规定为 10mg/L,亚硝酸盐氮的最高极限浓度则为 1mg/L^[21]。

1.2 硝酸盐氮的去除工艺

脱除水中硝酸盐氮污染的方法可以分为三大类:物理化学法、化学反硝化法和生物反硝化法。表 1-1 列出了这几种方法对氮化合物的去除效率。

1.2.1 物化法脱氮

1.2.1.1 离子交换法

离子交换除盐技术相对成熟,主要是指利用碱性树脂的阴离子交换能力,由氯离子或重碳酸根离子与被处理水中硝酸根交换达到去除饮用水中硝酸盐氮的目的。离子交换法是最早实际应用于饮用水脱硝的工艺,1974 年在美国纽约的 Nassau 县建立了第一座离子交换工艺的脱硝水厂来处理 NO_3^- 含量为 20-30mg-N/L 的地下水,采用连续再生的离子交换工艺,树脂在一个封闭的回路中移动,处理能力为 6,566m³/d(1200g/min)^[22],处理水中 NO_3^- 浓度低于 2mg-N/L。常规的离子交换法用

表 1-1 各种脱氮工艺的比较

脱氮工艺		NO ₃ ⁻ 去除率	优点	缺点
生物法	自养反硝化	低	无需外加碳源, 所需的反应单元少, 污泥膨胀的几率小	反硝化速率低, 停留时间长, 反应池体积大
	以甲醇为外加碳源的异养反硝化	80%-90%	反硝化速率高, 反应池体积小, 运营稳定	残留的有机物造成二次污染, 处理单元多, 不易操作
化学法	活泼金属还原法	高	反应速度快, 价格低	反应产物难以无害的氮气为主, 且会产生金属离子、金属氧化物或水和金属氧化物等二次污染, 反应中需要严格地控 pH 值
	催化反硝化	去除率高, 去除效率比生物反硝快 30 倍以上	可以将大部分硝酸盐氮转化为氮气, 且可以在地下水的水温中进行, 催化活性很高, 易于运行管理	催化剂的活性和选择性受到水质、pH 值和传质过程的影响, 有可能产生 NO ₂ ⁻ 和 NH ₃ (NH ₄ ⁺)等副产物
物理化学法	离子选择性交换	75%-90%	不受气候的限制, 去除率高	需要前处理去除悬浮颗粒, 增加处理费用, 树脂再生过程会引起二次污染, 产生浓缩废盐液
	电渗析	35%-50%	所需化学试剂少, 有选择性地去除硝酸盐氮	只是将硝酸盐氮富集起来, 需要后续的反硝化处理, 耗电量大
	反渗透	40%-55%	在不破坏分子式的情况下, 将硝酸盐氮从水中分离出来	处理费用高, 其他阴离子的富集影响硝酸盐氮的通量, 浓缩后的硝酸盐氮溶液不易处理

盐酸和氢氧化钠对树脂进行预处理, 用浓盐水再生, 再生效率低且再生频繁, 再生产生的废液量大; 同时因树脂对阴离子的交换次序为 $SO_4^{2-} > NO_3^- > HCO_3^-$, 会造成处理水中氯离子增加, 再生费用高, 所以在树脂的选择方面, 往往以有高的 NO_3^- 选择性及低的 SO_4^{2-} 选择性为标准, 主要原因是有高 NO_3^- 选择性的树脂具有经济性, SO_4^{2-} 很快就能交换到床体的顶部, 剩余床体的大部分仍用来交换 NO_3^- 。针对常规处理中遇到的问题, 人们采取了各种各样的改进工艺。

(1) CARIX(Carbon dioxide regenerated ion exchangers)工艺

CARIX 工艺将弱酸树脂和重碳酸盐形式的弱碱树脂相结合^[23], 将两种树脂混合填充在滤柱中, 采用二氧化碳对树脂进行再生。此工艺的优点是不产生过量的再生废液, 而且二氧化碳可以重复使用, 节省了再生剂用量。缺点是工艺复杂,

运行管理困难；此外，碳酸盐是一种弱酸，产生相当低浓度的质子和重碳酸根离子，树脂再生后只恢复总交换容量的 5-10%。

(2) 硝酸盐氮选择性离子交换工艺

硝酸盐氮选择性离子交换工艺中的树脂对硝酸盐氮有选择性，可以不受处理水中硫酸盐的影响，从而降低了树脂再生的频率，减少再生剂的用量。硝酸根选择性树脂对阴离子的交换顺序是： $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$ 。树脂对硝酸根的选择性与树脂中氨基周围烃基的空间取向力有关，研究发现当树脂中氨基周围的甲基被乙基取代后，将增加树脂对硝酸根的选择性，增大树脂中离子交换点间的距离或增加树脂基体、官能团的疏水性等也能增加对硝酸根的选择性^[24]。

离子交换脱硝工艺适用于中小城市饮用水处理。由于离子交换脱硝工艺实际上相当于将进水中的硝酸盐氮等盐分浓缩到再生废液中，因此该工艺最大的缺点就是存在再生废液的排放问题，处理不当会造成对环境的二次污染。

1.2.1.2 膜分离法

膜分离法是指在某种推动力的作用下，利用膜的透过性能，达到分离水中离子或分子以及某些微粒的目的。用隔膜分离溶液时，使溶质通过膜的方法称为渗析，使溶剂通过膜的方法称为渗透。用于饮用水脱硝的膜分离方法包括反渗透和电渗析两种。

(1) 反渗透法

反渗透的推动力是外加压力。反渗透膜对硝酸根无选择性，各种离子的脱除率与其价数成正比。目前用于水淡化除盐的反渗透膜主要有醋酸纤维素膜和芳香族聚酰胺膜两大类。反渗透法在除去硝酸盐氮的同时也将除去其它的无机盐，会降低出水的矿化度。为延长反渗透膜的使用寿命，反渗透前需对处理水进行预处理以减少矿物质、有机物、水中其它悬浮物在膜上的沉积结垢以及减少污染物、pH 值波动对膜的伤害。

(2) 电渗析法

电渗析法的膜推动力是与膜正交的电场力。电渗析可选择性地脱除阴阳离子。与传统的电渗析相比，可逆电极的电渗析工艺减少了膜上的结垢及化学药剂的用量，可用于从苦水和海水中生产饮用水。电渗析和反渗透的脱硝效率差不多，但电渗析脱硝法只适用于从软水中脱除硝酸盐氮。膜分离法适用于小型供水设施，其缺点主要是费用高以及产生浓缩废盐水，存在废水排放的问题。

1.2.2 化学法脱氮

化学反硝化法是指利用一定的还原剂还原水中的硝酸盐氮。基本反应历程是硝酸盐氮首先被还原为亚硝酸盐氮，最后被还原为氮气或氨氮，从亚硝酸盐氮还原可能要经过 NO 或 N₂O 产生及还原的过程，但目前尚没有统一的说法。迄今为止，对化学反硝化法脱除饮用水中硝酸盐氮可采用氢气、活泼金属、甲酸和甲醇等数种还原剂^[25]。可将其分为活泼金属还原法与催化法两大类。

1.2.2.1 活泼金属还原法

活泼金属还原法是指一些活泼金属如 Cd, Cd-Hg 齐、铁、铝、Devarda 合金、锌、Arndt 合金等在特定 pH 环境中可以使硝酸盐氮还原为亚硝酸盐氮或氨氮的方法。最常用的是铝粉和铁粉还原法。

(1) 铝粉法

在 $9 < \text{pH} < 10.5$ 时，铝粉可以将硝酸盐氮还原为氨氮 (60-95%)、亚硝酸盐氮和氮气，十几分钟反应即可完成^[26]。此工艺需要严格控制体系的 pH 值，否则会发生铝粉的钝化，但反硝化产物中的氨氮和亚硝酸盐氮必须进一步去除。

(2) 铁粉法

研究表明，在有氧条件和不同 pH 下，铁粉对硝酸盐氮具有还原作用，产物为氨氮和 Fe²⁺。铁粉还原法的缺点有：反应中需要比较严格地控制 pH 值；反应后处理水中有较多的氨氮和亚硝酸盐氮，需要后续处理。但由于铁来源广、价格低、反应速度较快，而且除了 pH 值外，对环境（如温度）并没有特别的要求，因此对铁还原法去除水中硝酸盐氮的研究仍在继续。

活泼金属还原法的主要缺点是反应产物很难完全还原成无害的氮气，并且会产生金属离子、金属氧化物或水合金属氧化物等导致二次污染，所以对后续处理要求较高。

1.2.2.2 催化法

由于金属铁或二价铁等还原硝酸盐氮的条件难以控制，易产生副产物导致二次污染，所以人们设法在反应中加入适当的催化剂，以减少副产物的产生，这就是催化还原硝酸盐氮的方法。利用氢气做还原剂，金属等催化剂负载于多孔介质上催化还原水中的硝酸盐氮成为无毒无害的氮气，这种方法具有速度快、适应条件广的优点。但此方法的难点是催化剂的活性和选择性的控制，此外有可能由于

氢化作用不完全形成亚硝酸盐氮，或由于氢化作用过强而形成 NH_3 ， NH_4^+ 等副产物^[27]。

(1) 金属催化剂

以氢气、甲酸、甲醇等为还原剂在催化剂作用下的脱硝研究始于 20 世纪 80 年代末，德国学者 Voriop 提出，负载型的二元金属催化剂(如 $\text{PdCu-Al}_2\text{O}_3$)在有氢气存在的条件下，可将硝酸盐氮全部还原为氮气^[28]。催化剂多为贵金属，如 Pd, Pt, Ru, Ir, Rh 等。Pd 是将硝酸盐氮还原为氮气的最佳催化剂。催化反硝化是一个异相催化过程，只有位于表面的金属原子才具备催化活性，因此增加催化剂的比表面积（可固载在氧化铝、氧化硅、沸石等表面，并制成一定的颗粒）可以增加反应速度，且反应后易于实现催化剂与水的分离。

(2) 膜催化剂

在催化反硝化研究过程中，发展出了膜催化剂^[29]。这一方法利用了膜的两种性质：对催化剂活性组分的固定作用和对参与反应的某一相的选择通过作用。由此可以实现氢气和被处理水从膜的两边进入并在催化剂的活性位置产生接触，从而改善传质效果，但其在催化选择性和活性两方面的效果都不甚理想。

化学催化反硝化反应速度快，具有潜在的经济性和对小型或分散型给水处理的适应性，但此方法离实用阶段还有相当的距离，主要问题是反应过程中的传质因素影响了催化反硝化的活性和选择性，成为现有催化反硝化的难点，对操作管理的要求也高。

1.2.3 生物法脱氮

早在 20 世纪 80 年代初，生物反硝化法就已被实际应用了。其实质是自然界的反硝化细菌将硝酸盐氮作为呼吸链末端的电子受体进行无氧呼吸，在此过程中硝酸盐氮被还原为氮气等气态氮化物。要使生物反硝化顺利进行，必须提供充足的碳源和合适的电子供体。根据所利用碳源的不同，生物反硝化可分为异养反硝化和自养反硝化。

1.2.3.1 异养反硝化法

在异养反硝化中，当水中的有机物浓度不够时，甲醇是最常用的外加电子供体，可取得较高的脱氮效率^[30]。但是甲醇及其氧化中间产物甲醛对人和生物都有毒害作用，需要后续处理。乙酸或乙醇虽然无毒，但其脱氮效率低于甲醇，且污

泥量产高,操作费用高^[31]。今年来,在传统的多级活性污泥生物脱氮基础上发展起来的处理工艺有前置反硝化单级活性污泥除磷脱氮法—A/O工艺及其改进工艺、Bardenpho工艺、Phoredox工艺等;A²/O工艺及其改进工艺:UCT、VIP工艺、UCT工艺;序批式活性污泥法SBR及其改进工艺:ICEAS, DAT-IAT等。这些生物脱氮工艺都实施了工程应用,以下为A/O法的工程实例。

天津东郊污水处理厂设计处理能力 4×10^5 万 m^3/d ,设计进水水质为 $\text{BOD}_5=280\text{mg/L}$, $\text{SS}=240\text{mg/L}$ 。要求处理后出水 $\text{BOD}_5<40\text{mg/L}$, $\text{SS}<60\text{mg/L}$ 。该厂设有4座曝气池,总面积为 $90,522\text{m}^2$ 。每池长68m,宽64m,每池设8个廊道,廊道宽8m,有效水深为5.2m。其中3座曝气池按普通活性污泥法设计,每池流量 1.2×10^5 万 m^3/d , $N_s=0.5\text{kgBOD}_5/(\text{kgMLSS} \cdot \text{d})$,曝气时间为4.5h, $\text{MLSS}=3000\text{mg/L}$, $R=75\%$,回流污泥浓度 $X_R=7,000\text{mg/L}$,采用鼓风曝气。另一座曝气池按前置缺氧生物脱氮工艺(A/O)设计,流量 $Q=6 \times 10^4$ 万 m^3/d ,水力停留时间 $\text{HRT}=9\text{h}$, $\text{MLSS}=5,000\text{mg/L}$,缺氧区设置5台水下搅拌器,反硝化为 $2.7\text{mg}(\text{NO}_3^--\text{N})/(\text{gMLSS} \cdot \text{d})$,缺氧池BOD去除率为33%,脱氮率为60%,好氧池采用鼓风曝气供氧。

1.2.3.2 自养反硝化法

与异养反硝化相比,自养反硝化无需外加有机碳源,从而节省了后处理工序。自养反硝化工艺主要包括以硫磺或氢气为基质的两类工艺。由于前者出水硫酸盐浓度大,目前这方面的研究已不多见^[32]。氢气是一种理想的电子供体,它无毒无害,也不会带来二次污染。但氢气在水中的溶解度很低(1.6mg/L , 20°C),因此氢气从气态向液态的物质转移速率可能会限制自养反硝化的速率。Kurt^[33]等人将氢气作为电子供体鼓入间歇式生物流化床反应器中,发现在反应中亚硝酸盐氮会出现积累。在他们的系统中,每平方米生物膜表面积的最大的反硝化速率仅为 $0.031\text{mg}(\text{NO}_3^--\text{N})/\text{d}$ 。要达到完全反硝化,生物反应器要有足够的体积以延长停留时间。此外,由于氢气易燃易爆,外溢的氢气还可能引起安全问题,并给运输和储藏带来不便。因此,若要将氢气应用到实际的反硝化工程中,就需要开发出一种有效的供氢方式,用以提高氢气的利用率,促进反硝化速率,并保证操作的安全性。

1.3 电极生物自养反硝化概述

电极-生物膜法就是应上面的课题而产生的，是一种由电化学和生物膜技术相结合的处理含硝酸盐氮微污染水的新型水处理技术。它把脱氮菌作为生物膜固定在以碳为材料的电极上，称之为固定化微生物电极，通过在电极间通电产生的电解氢作为脱氮的电子供体。在生物电极脱氮过程中既有化学反应，又有微生物参与的生物化学反应，这是一个典型的具有非线性、时变性、随机性和模糊性的复杂系统。有研究表明^[34]，电极生物膜法相对于相同生物量的单纯生物膜法而言，有更高的反硝化效率，并能很好抑制水中亚硝酸盐氮的生成，并可去除超过 90% 的硝化出水中的亚硝酸盐氮，对后续深度处理极为有利。

1.3.1 电极生物自养反硝化法优势

生物脱氮根据微生物利用的碳源不同可分为异养反硝化和自养反硝化，异养反硝化以有机碳作为碳源，自养反硝化以无机碳作为碳源。两种反硝化的有缺点如表 1-2 所示。

表 1-2 异养与自养反硝化的比较

分类	特点	碳源	电子供体	优点	缺点
异养反硝化		有机碳	有机碳	反硝化速度快；单位体积反应器处理能力高	易造成 NO_2^- -N 积累；残留有机质易造成二次污染
自养反硝化		无机碳	氢气	出水指标低，细菌含量低，出水效果好	处理能力较低

传统生物脱氮法都利用的是生物异养脱氮，一般过程是先硝化、后反硝化，其中存在的问题是硝化过程是在溶解氧充足的条件下进行的，其中的有机物也在反应过程中被氧化，进入反硝化反应就必须投加有机物，这不但增加了投资，而且也使出水的 COD 增大。作为改进工艺，A/O 等工艺将反硝化反应器放置在系统之前，这样回流污泥中的反硝化菌可以利用原污水中的有机物作为碳源而脱氮，从而无需另加碳源，硝化反应又能处理反硝化残留的有机污染物，但这类工艺也普遍存在缺点如脱氮效率不高，一般只有 70%-80%。此外，如果沉淀池运行不当，则会在沉淀池内发生反硝化反应，造成污泥上浮，使处理水水质恶化。

自养反硝化则能解决以上问题，它所具有的优点：(1)不需外加有机碳源，减少了运行费用，并降低了操作风险性；(2)污泥产生量少，减少了出水中的细菌数。微污染的水源水是一个贫营养的生态环境，有机碳源较低，限制了异养反硝化的效能，因此自养反硝化工艺用于水源水硝酸盐氮的去除正日益受到关注。

氢气是自养反硝化最清洁的电子供体，但其生产和运输危险，使用费用较高。而电极—生物膜法的出现则彻底解决了这个问题。这是一种有着很好的应用前景的水源水的处理方法。

1.3.2 电极生物自养反硝化原理

1.3.2.1 理论基础

电极—生物膜脱氮的原理是在生物脱氮的基础上，利用电极微电解水产生的氢被生物膜上的反硝化菌所高效利用，提高了其中的反硝化细菌所需供氢体的浓度，进而提高反硝化效率。

与单纯的生物膜法相比，电极生物膜法的优点主要体现在利用电极上，一是利用电极作为生物膜的载体，二是利用电场微电解水释放出的 H_2 为反硝化菌提供电子受体^[35]，其原理如图 1-1 所示。一方面，由于 H_2 是从生物膜外因电场吸引力的作用穿透生物膜向内扩散的，所以生物膜中的微生物能高效利用 H_2 进行反硝化作用；另一方面，阴极板上产生的氢气又通过生物膜溢出，在生物膜附近形成了缺氧环境，有利于反硝化菌的生长。

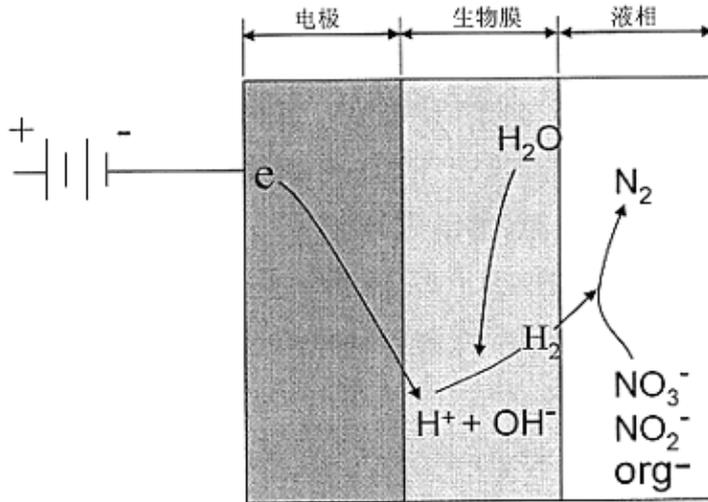


图 1-1 电极生物膜法原理示意图 (org⁻表示有机物)

利用碳素材料做电极，其阴极的反应为：



生成的氢气被脱氮菌利用，



阳极发生的反应是:



总的反应方程式为:



从式(1-5)可知, 将 1molNO₃⁻转化为 N₂, 需要 5mol 电子, 即需要产生 2.5mol 的 H₂。换句话说, 要使 NO₃⁻的降解速率达到 1mmol/(cm²·d), 所需的电子通量为 5mmol/(cm²·d), 合电流密度 5.58mA/cm²。

假设式(1-5)电流的利用率为 100%, 那么根据法拉第定律, 将 NO₃⁻完全转化为 N₂所需的时间可由下式计算:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{i}{nF} \quad (1-6)$$

式(1-6)中, dN/dt 为 NO₃⁻降解速率 (mol/s), i 是电流强度(A), n 为反应过程中的电子当量 (n=5 当量/mol), F 是法拉第常数 (96,487A·s/当量)。可见, 从理论上来说电极生物膜的反硝化速率可以通过调节电流强度来加以控制。

1.3.2.2 电子传递体系

以上是从电的角度来分析电极生物膜反硝化的原理。然而, 微生物将 NO₃⁻转化为气态 N₂的反硝化过程实质上是通过微生物体内的电子传递来实现的, 因此有必要对硝酸盐氮呼吸的电子传递加以阐述。

在电极生物膜体系内, 阴极上产生的氢气被附着在阴极表面上生物膜捕获后, 作为电子供体进入生物体内的电子传递链, 经过一系列酶促反应, 电子最终被传递给 NO₃⁻, 使其还原为 N₂, 而 H 同 O 结合生成水, 同时产生能量供生物生长所需。总的生化反应过程如下:



具体的电子传递过程如图 1-2 所示:

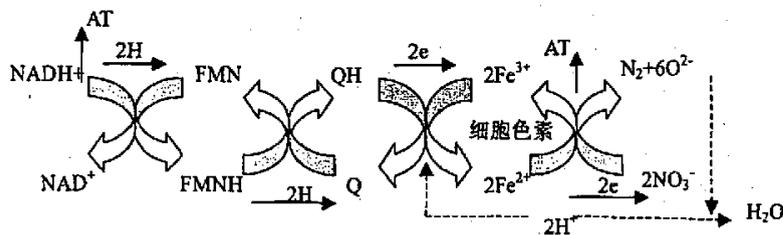
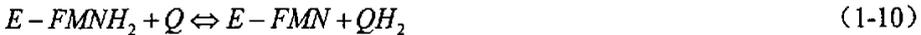
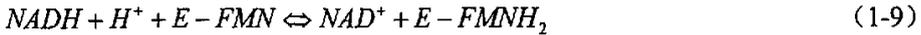


图 1-2 硝酸盐氮呼吸过程中的电子传递链

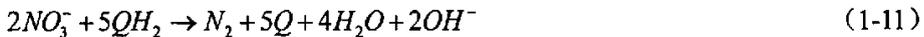
(1) 在脱氢酶的作用下, 氢分子被分解为两个氢原子, 其中一个氢原子以氢阴离子(H^-)的形式, 转移到 NAD^+ 上, 另一个则以氢离子(H^+)的形式游离到溶液中。每一个氢阴离子携带两个电子, 其中一个电子使氢以原子形式结合到吡啶环的第 4 位 C 原子上, 另一个电子与吡啶环的氮原子结合, 使 5 价氮原子变为 3 价。



(2) $NADH$ 将 H 传递给 FMN, $FMNH_2$ 上的 H 又被 $NADH$ 还原酶上的 Fe-S 中心传递给辅酶 Q。



(3) 细胞色素是一类含铁的专性酶, 它负责将电子从辅酶 Q 传递给 NO_3^- 。



总的来说, 生物电极法反应中化学反应很复杂, 其反应过程受生物膜中脱氮菌的量与活性、温度、pH 值、电流密度等多种因素的影响。

1.3.3 电极生物自养反硝化工艺的发展水平

1992 年, R.B.Me1lor^[36]等人在 Nature 杂志上首次报道了利用电极生膜法进行反硝化的实验研究。他们认为, 在电场作用下水合 H^+ 在阴极表面得到电子成为原子, 而染料有效地捕获电子和氢原子, 使得反硝化生物酶完成对硝酸盐氮的彻底还原。他们首先提出了“电流提供反硝化还原力”, “电极生物反应器”, “电流促进和控制反硝化”等概念。

1993 年, Y.Sakakibara^[37]等人固定反硝化菌挂膜, 挂膜结束后用微电流进行驯化。他们利用反应器对水中的 NO_3^- 进行处理, 发现当电流 I 为 0mA 时, 无氮气析出, 电流 I 从 0mA 增加到 40mA 时, 氮气产量增加 4 倍。

1994 年, Y.Sakakibara^[38]等人在推导模型时, 提出了电极生物膜的概念。

1997 年, M.Kuroda^[39]构造电极生物膜反应器, 对含有硝酸盐氮和有机物的模拟废水进行连续处理实验。研究表明, COD 和 NO_3^- -N 能够被同时去除, 这一发现极大的拓展了电极生物膜法在废水处理中应用空间。

国内, 上海同济大学在这方面的研究起步较早。1996 年, 黄民生^[40]对影响电极生物膜法反硝化作用的一些因素进行了研究。研究表明, 在微电流电解条件下, 阴极生物膜可获得较好的反硝化效果, 同时证明阴极生物膜的培养时间和条件,

进水溶解氧含量和温度对其反硝化效果产生了一定影响。

青岛建筑工程学院的郭一令^[41]等人利用旋转式电极板上产生的氢气供给附着在电极板上的生物膜而进行自养反硝化研究。为了提高该装置的处理效率,将阴极制作成旋转圆盘型,以提高生物膜内的物质扩散及转移效率,通过间歇运行试验测试了该装置的脱氮性能。结果表明:旋转电极型生物反应器(BERC)利用电极上产生的 H_2 作为电子供体,进行自养性脱氮,在少量有机物存在条件下,通过增加电流值可以提高脱氮速度和达到完全脱氮,并且脱氮速度随电流值增加而增大。当有机物利用完后,脱氮反应主要依赖于电解产生的 H_2 。当仅以 H_2 作为电子供体进行自养反硝化时,同样可以维持较高的脱氮速度,并且相对于以有机物和 H_2 共同作为电子供体的反应,脱氮速度较为稳定。

2000年,邱凌峰^[42]等人采用电极生物膜法对微污染源水进行脱氮预处理。研究结果表明电极生物膜法相对于相同生物量的单纯生物膜法去除硝酸盐氮的效率至少提高20-30%,硝酸盐氮去除率均可保证在60%以上,有效地降低了原水中总的含氮量。

2001年,范彬^[43]等构造了异氧-电极-生物膜联合反应器脱除地下水中的硝酸盐氮。结果表明,当投加的有机基质小于完全反硝化的计量时,可以通过电化学位去除残留的甲醇。

曲久辉^[44]用自然吸附法制作电极生物膜反应器,研究了去除地下水中硝酸盐氮的反应器特征。结果表明,脱硝效果和电流效率及施加到反应器的电流强度有关:反应器的最佳外加电流强度为9mA,与此对应的进水流量也是此反应器的最大水力负荷。

徐亚同^[45]的研究则表明,生物膜中的反硝化菌主要为微球反硝化菌。反硝化菌在以氢气微电子供体进行自养反硝化时,当温度为 $42^{\circ}C$ 时,反硝化速度最大, $20^{\circ}C$ 时的反硝化速度约为最大速度的30%,对应的活化能为 $61.9kJ/mol$,最佳pH为7.5。

1.4 课题提出的目的和内容

水中硝酸盐氮的污染已经引起越来越多的重视。因此国际上提出了多种饮用水反硝化方法,其中生物法可应用于大规模水处理的工艺,且经济安全,已成为国内外研究的热点。而生物电极自养反硝化脱氮以其适合微污染源水脱氮的优

点而具有广阔的应用前景，但目前也尚未有过程应用的实例，本课题研究目的就是为了寻找本工艺的最佳参数，能为实际工程应用提供技术基础。

电极生物膜脱氮系统是一个由电场和生物共同作用的复杂系统，为了阐明这两种作用之间的关系，从而了解电极生物膜的反硝化机理，本课题首先要在自行设计的电极生物膜反应器中，确定最佳的生物膜培养方式。并在此基础上摸索通电条件下，适宜反硝化细菌生长的最佳碳氮比和 pH 值，试验其在去除硝酸盐氮的同时对有机物的去除能力。在反应系统确立之后，本论文的主要研究内容是电流强度、温度及水力停留时间等条件对电极生物膜自养反硝化性能的影响。

第 2 章 电极生物膜法自养反硝化试验的准备

建立运行良好的电极脱氮试验系统是试验的关键，而试验材料的选择则是基础。本试验对反应器的体积，电极材料等条件均做了研究试验，选取优化组合，之后配置模拟微污染水，培养生物膜，驯化脱氮菌的自养反硝化能力，并建立起运行稳定的脱氮反应系统，以保证后续试验的顺利进行。

2.1 电极材料和反应器的确定

2.1.1 电极材料

电极生物膜反应器中所使用的电极材料一般以石墨、活性炭纤维或金属作为阴极，而以无定性碳或石墨作为阳极^[46]。

2.1.1.1 活性炭纤维 AFC

本试验首先考虑的是使用活性炭纤维作为阴极。活性炭纤维(Activated Carbon Fibers, ACF)具有机械强度高、比表面积大以及导电性能强等优点，被广泛应用于空气净化、水和废水处理等环保领域^[47]。而且已有研究表明^[48]，反硝化微生物在炭纤维表面固着化速度很快，活性炭纤维在 4 个小时内平均生物膜厚度就达到了平衡状态，而一般载体在 24 小时内才能达到较为稳定的状态。这与活性炭纤维表面孔隙较多，比表面积较大，吸附能力较强有关。

本次试验所选用的是江苏南通森友碳纤维有限公司生产的活性炭纤维，它是有机聚合物或沥青为原料生产的，灰份低，其主要元素是碳。碳原子在活性炭纤维中以类石墨微晶的乱层堆叠形式存在，三维空间有序性较差，经活化后生成的孔隙中，90%以上为微孔，这就为活性炭纤维提供了大量的表面积。选用的产品型号为 S-1300，比表面积达到了 1150-1250m²/g。

2.1.1.2 石墨

试验初期，阳极和阴极都采用活性炭纤维，但在使用过程中，由于试验条件有限等原因，发现活性炭纤维存在着固定难，易变形，连接导线困难等不足，影响着反应顺利进行。而石墨作为另一种常用的电极，不仅导电性好，且对微生物有良好的吸附、亲合性能；同时，作为不溶性阳极材料，石墨的稳定性较高，所以在接下来的试验中，采用了石墨作为阴、阳极（石墨由莱西市碧海石墨有限公

司生产)。但是在微生物培养、极板挂膜过程中，又发现石墨的表面光滑，比较难生长微生物。而且跟活性炭纤维相比，其比表面积又小的多，因此即使挂上膜，微生物的数量相当少，对处理效果很不利。

2.1.1.3 石墨与 AFC 的组合

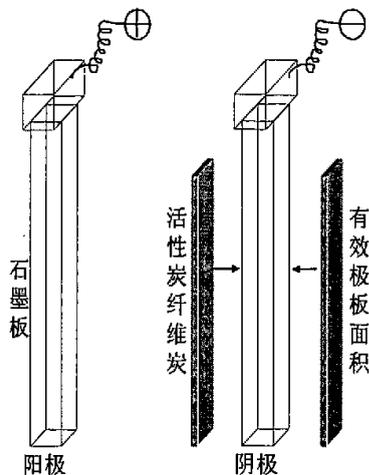


图 2-1 电极板示意图

为了将这两种材料的优点结合利用起来，经过研究，决定采用石墨板作为阳极，而阴极则采用石墨板做骨架，两边各粘贴一层活性炭纤维。最后制成的电极板如图 2-1 所示。电极板形状为长方形，其中阴极粘贴的活性炭纤维面积即为反应的有效面积，长 15cm，宽 8.5cm，厚 0.5cm，单面有效面积为 127.5cm^2 ，总有效面积为 255cm^2 ，单块活性炭纤维质量为 2.51g。粘贴石墨和活性炭纤维使用的胶水是德国汉高的万能胶，适合粘贴板材类和毛毡类物质，其主要成份为环氧树脂类高级材料，虽然不能导电，但由于石墨和活性炭纤维结合紧密，因此电流很容易从石墨传到活性炭纤维。用万用表测量通电后的阴极板上的活性炭纤维也证实了这个结论。

2.1.2 反应器的选择

初期设计的长方体反应器如图 2-2 所示，有机玻璃制，厚度 10mm，长×宽×高=290mm×180mm×290mm，有效容积为 10.4L，中间插槽可以固定电极板。在其中进行了微生物的培养、驯化以及电极挂膜之后，进行了间歇性的试验，但是对污染水样的硝酸盐氮的去除效果很不理想，24 小时的平均去除率只有 25.1%，见图 2-3。分析原因，主要是因为反应器的体积大，无论是机械搅拌还是磁力搅拌都很难起到较好的搅拌效果，从而影响了物质扩散及转移速率，反应缺少良好的自

水力条件。另外极板面积小、脱氮菌量少而使处理效果不佳。但由于条件所限，不能再在反应器中添加更多的电极板。于是在后来将反应器改为圆筒形，直径16cm，高26cm，反应有效容积减小为5L。

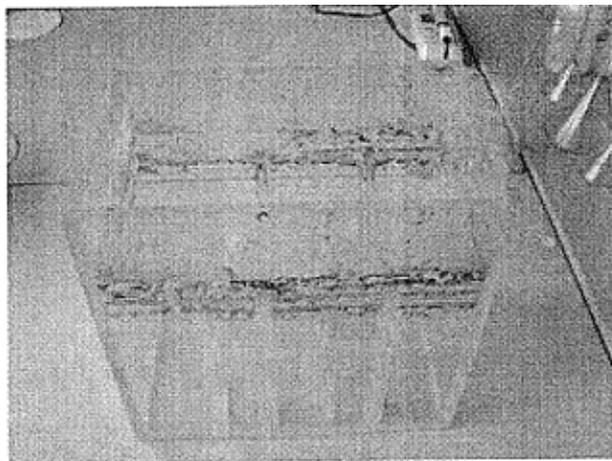


图 2-2 长方体反应器

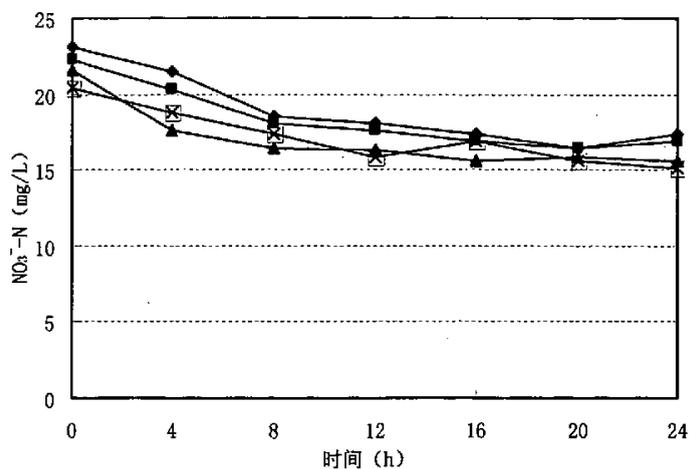


图2-3 长方体反应器出水NO₃⁻-N浓度的变化曲线

2.2 试验系统的建立

2.2.1 试验装置

最后确定的试验装置示意图2-4。本次试验采用三块电极板，并排放置，中间是以石墨为骨架外包活性炭纤维的阴极，为使阴极板两侧所受电压一致，在两边各放置一块相等有效面积的石墨板作为阳极。采用机械搅拌，水浴加热。

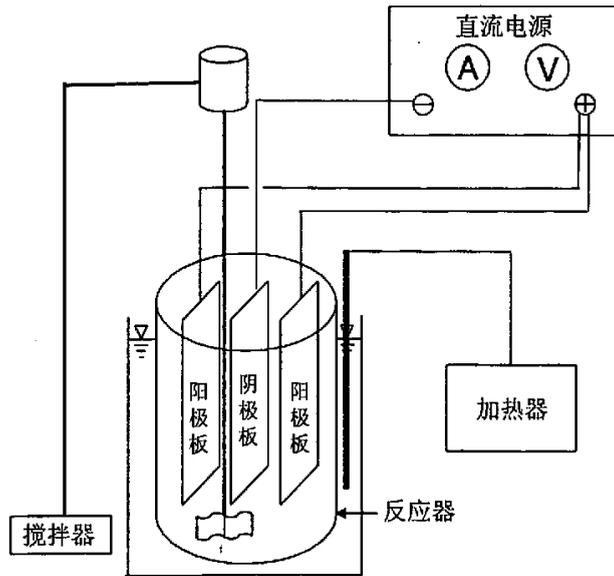


图 2-4 试验装置结构示意图

2.2.2 电极板间距和极板面积

电极板的距离和极板的面积，是影响反应处理效率的两个很重要的因素。极板间距越小，电子迁移距离减小，液相阻力减小，所需施加电压降低，能耗降低；极板间距减小，浓差极化的影响也会较少，超电势降低，电解效率得到提高，但间距也不能无限减小，太小容易造成反应器短路。而间距太大时，需要施加的电压较高，易产生氢气抑制现象，在参考了众多实验以及结合本试验的情况，确定了极板之间的距离为 2cm。

s 为极板的有效反应面积，在电流密度等其它条件不变的情况下，随着 s 的增大，单位体积电解液的电量越大，则单位体积的电解产物的量越大，处理的效果更明显。本试验在反应器的体积允许的范围内尽量设计了较大的极板面积，阴极板上活性炭纤维的反应总有效面积为 255cm^2 ，按活性炭纤维比表面积 $1200\text{m}^2/\text{g}$ 计算，其最大比表面积达到了 2500m^2 。

2.2.3 培养液成份

脱氮菌培养液^[49]的主要成分为葡萄糖， KNO_3 ， K_2HPO_4 ， KH_2PO_4 ， $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，其中磷酸盐作为缓冲体系。配好的培养液需用氢氧化钾或磷酸将溶液的 pH 值调节至 7.0。培养液中加入过量葡萄糖，是为了使微生物有充足的碳源，促使其快速生长繁殖。

2.2.4 电极挂膜

2.2.4.1 挂膜

将活性炭纤维洗净烘干，用万能胶粘到石墨板上作为阴极，放入到反应器中固定。取青岛海泊河污水处理厂（AB法）A段的回流污泥作为接种污泥，再加入脱氮菌培养液，搅拌使污泥悬浮。每隔两天倒去反应器中 1/3 的溶液，再加入新的培养液，使微生物有充分的营养。

2.2.4.2 生物膜的形态

经过 2 周的培养之后，估计脱氮菌已经成为污泥中的优势菌种。此时取出阴极板观察，电极表面生长出着一层灰白色的、絮状生物菌落，整个生物膜呈胶状般粘稠，手感滑腻，并伴有异味，如图 2-5 所示。刮取少量膜体进行显微镜观察，发现生物膜中含有反硝化杆菌、微球反硝化菌、原生动物(轮虫、钟虫为主)、晶体及其它杂质等。因此判断生物膜已基本成熟。

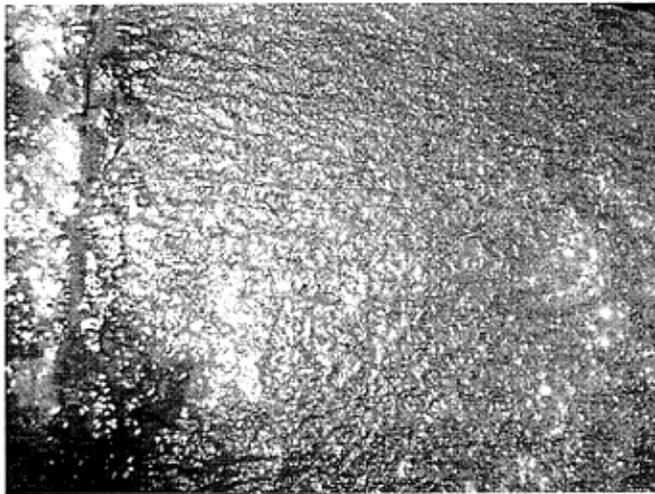


图 2-5 培养 2 周后的电极生物膜状态

2.2.5 极板生物膜脱氮效果的测定

2.2.5.1 最佳 C/N 比

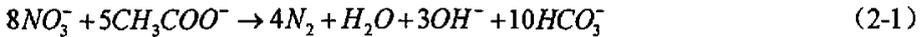
在阴极板挂好膜之后，对其进行脱氮效果的测定，此时不加阳极，相当于试验系统是在测定电流 $I=0\text{mA}$ 的情况下，电极板上生物膜的反硝化能力。

将剩余污泥全部排尽，加入人工配制的微污染水样 5L，成份如表 2-1，其中 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的浓度为 20mg/L ， $\text{C/N}=3:1(\text{g-C/g-N})$ ，即有机碳的浓度为 60mg/L 。

表 2-1 模拟污水的成份

成份	浓度 (g/L)
KNO ₃	0.163
CH ₃ COONa	0.085
K ₂ HPO ₄	0.03
KH ₂ PO ₄	0.03
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.01

以 CH₃COONa 作为脱氮反应的电子供给体，发生的反应为：



由式(2-1)可得，理论上完全反硝化所需要的 C/N 比为 1.07。此时人工污染水中 C/N=3:1，大于完全反应时的所需的碳氮比 1.07:1，以充足的碳源保证彻底的反硝化反应。

2.2.5.2 脱氮测定结果

每天定期测定反应器中的 NO₃⁻-N 浓度，当浓度降至 5mg/L 时更换人工污水。

图 2-6 为间歇培养过程中，出水硝酸盐氮浓度随时间变化的曲线。

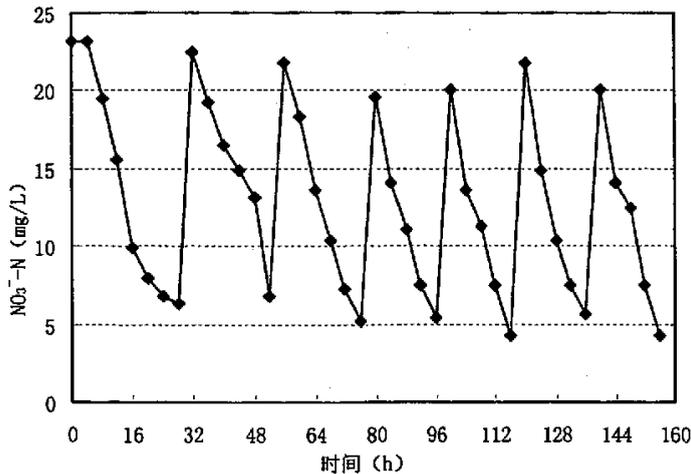


图2-6 间歇培养中，出水NO₃⁻-N浓度的变化曲线

从图 2-6 中可以看出，随着极板上生物膜的生长，反硝化速率是逐步提高的，将 20mg/L 的 NO₃⁻-N 降解到 5mg/L 所需要的时间从最初的 28 个小时，缩短到了 16 个小时。经计算反硝化速率从 0.15mg(NO₃⁻-N)/(cm²·d)提高到 0.34mg(NO₃⁻-N)/(cm²·d)，当生物膜上的电极生长达到平衡之后，NO₃⁻-N 的去除率基本上稳定在 0.34mg(NO₃⁻-N)/(cm²·d)左右。

2.2.6 微生物驯化

阴极板上的反硝化菌为异养菌，不能直接利用氢作为电子供体进行自养反硝化。所以要对电极上的反硝化菌进行驯化培养，诱导其利用氢作为电子供体进行自养反硝化作用。活性炭纤维电极的驯化过程分二个阶段进行，驯化液采用配制的人工污水，成份见表 2-1，调节其中 C/N 比。

2.2.6.1 驯化第一阶段(适应电流冲击期)

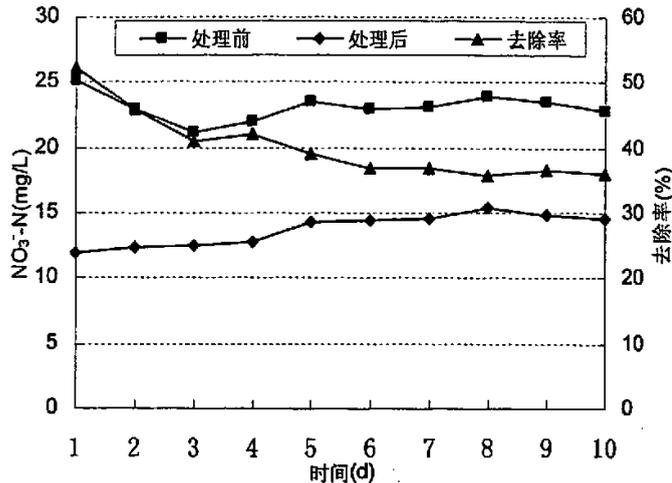


图2-7 第一阶段驯化结果

这一阶段主要是为了培养微生物适应电流的能力。将培养液中醋酸钠的用量减少至还原 NO_3^- -N 所需理论值，也即 C/N 比为 1.07。以后逐渐减少醋酸钠的用量直到理论值的 70%，使反硝化菌处于“饥饿”状态，以利于下一阶段诱导反硝化菌利用氢气进行自养反硝化。同时将阳极板固定在反应器内，开始给电极通电，从 1mA 逐渐增至 10mA，期间没有明显观察到电极表面产生气泡。第一阶段驯化结果如图 2-7 所示，随着醋酸钠用量的逐渐减少，微生物反硝化率也有所降低，经过 10 天时间， NO_3^- -N 去除率稳定在 36% 左右。

2.2.6.2 驯化第二阶段(自养反硝化菌的培育)

逐渐加大电解电压，使电解电流达到 20mA，所加的电压为 1.9v，此时能观察到阴极表面明显有气泡上升如图 2-8。驯化液成份同第一阶段，C/N 比为 0.7 不变。

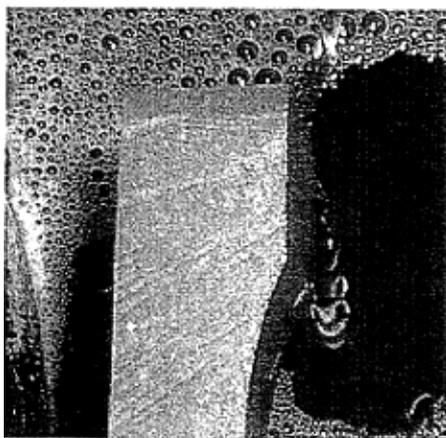


图 2-8 加大电流，阴极表面产生气泡

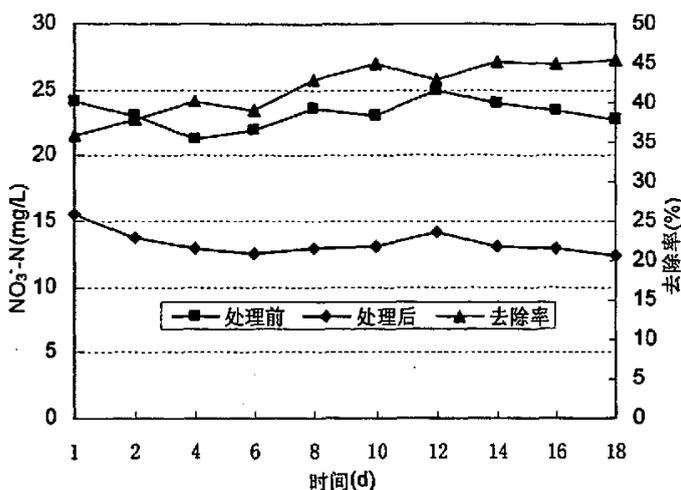


图2-9 第二阶段驯化结果

图 2-9 给出了此阶段驯化过程中硝酸盐氮浓度变化的过程。经过第二阶段的“底物诱导”驯化过程后，一部分异养反硝化菌已能利用氢作为电子供体，完成反硝化作用。随着驯化时间的延长，反硝化率逐渐上升，到第 10 天时，脱氮率达到 45.3%。再延长一周的驯化时间后，脱氮率无明显增加，保持在 45% 左右。因此认为驯化过程基本完成。

2.3 试验所用仪器及各指标的测定方法

2.3.1 试验的主要药剂

实验用的药剂主要包括模拟微污染水所用的试剂和分析所用的试剂，如表 2-2。

表 2-2 试验所用药剂

名称	分子式	规格	生产厂家
硝酸钾	KNO ₃	分析纯	中国埃彼化学试剂公司
醋酸钠	CH ₃ COONa	分析纯	中国埃彼化学试剂公司
磷酸二氢钾	KH ₂ PO ₄	分析纯	天津市博迪化工公司
磷酸氢二钾	K ₂ HPO ₄	分析纯	天津市博迪化工公司
硫酸镁	MgSO ₄ ·7H ₂ O	分析纯	上海亨达精细化工有限公司
碳酸钠	Na ₂ CO ₃	分析纯	上海亨达精细化工有限公司
碳酸氢钠	NaHCO ₃	分析纯	上海亨达精细化工有限公司
硝酸钠	NaNO ₃	分析纯	上海亨达精细化工有限公司
亚硝酸钠	NaNO ₂	分析纯	上海亨达精细化工有限公司
氢氧化钾	KOH	分析纯	上海亨达精细化工有限公司
磷酸	H ₃ PO ₄	分析纯	上海亨达精细化工有限公司
苯磺酸钠	CH ₃ SO ₃ H	优级纯	上海化学试剂有限公司

2.3.2 试验仪器和设备

与本试验相关的仪器和设备见表 2-3。

表 2-3 试验使用的仪器

名称	型号	生产厂家
直流稳压稳流电源	YJ63	上海科密科学仪器有限公司
分析天平	FA2994N	上海精密科学仪器有限公司
离子色谱	DX120	美国戴安公司
TOC 测定仪	TOC-VCPH	岛津(香港)有限公司
电子显微镜	CX31	日本奥林巴斯光学仪器有效公司
恒温磁力搅拌器	85-2	江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司
堀场便携式 pH 计、DO、ORP 仪	D-25	日本堀场株式会社
水浴加热器	THS-10	Tokyo Rikakikai CO. LTD

2.3.3 试验分析检测方法

表 2-4 试验分析检测方法

检测指标	分析方法
硝酸氮 NO ₃ ⁻ -N	离子色谱
亚硝酸氮 NO ₂ ⁻ -N	离子色谱
TOC	TOC 分析仪
pH	便携式 pH 测定仪
DO	便携式 DO 测定仪
ORP	便携式 ORP 测定仪

实验过程中有关项目的分析方法按《水和废水监测分析方法》(国家环保局编, 第四版)进行, 具体见表 2-4。

2.4 小结

从试验的准备中可得出如下结论:

(1) 选择合适的反应器, 创造良好的水力条件可以促进反应的顺利进行, 提高生物的脱氮率。本试验初期在方形反应槽中进行, 在加了电极板之后很难对其中的水样进行充分的搅拌, 由于缺乏流动性, 因此极板附近水样的 NO_3^- -N 能够得到较好的去除, 而远离极板处 NO_3^- -N 的浓度则变化不大, 导致了整体去除效果不好。

(2) 选择电极材料的原则是耐腐蚀, 有良好的导电性, 具有一定的固性, 而巨大的比表面积将利于挂膜更多的微生物。

(3) 对微生物的培养可以采用间歇培养的方式。用接种污泥和脱氮菌培养液对电极板挂膜, 使其生长出良好的, 脱氮菌占优势的生物膜。之后再施加微弱电流, 减小 C/N 比, 逐步驯化出脱氮菌的自养反硝化能力。

(4) 电极板的微电流的存在不仅没有影响反硝化菌的正常生长, 反而促进了生物膜的生长, 而且附着力也有所增强。但需注意开始施加的电流不能太大, 不然会影响微生物的生长甚至导致微生物死亡。有研究表明^[50], 一般初始施加的电流应在 $0.0196\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下。

(5) 酸盐氮在挂膜初期减少的相对比较缓慢, 主要是由于反硝化细菌世代周期较长, 繁殖速度比较缓慢造成的。

第3章 电极生物膜法自养反硝化效果的研究

3.1 影响因素的理论分析和设计

影响生物电极反硝化过程的因素有很多，有电流强度 I、C/N 比、DO、pH、温度、HRT 和负荷强度等因素。由于试验针对的是微污染的水源水，因此将处理水样的硝酸盐氮负荷固定在 20mg/L 不变，人工污水成份见表 2-1。

电流强度作为硝酸盐氮去除率最显著的影响因素，是本次试验研究的重点，另外也考察了温度和水力停留时间。试验可以分为以下四个阶段，测定的指标有 NO_3^- -N、 NO_2^- -N、TOC 的质量浓度，pH 值，溶解氧 DO 值，氧化还原电位 ORP：

(1) 确定 C/N 比为 0.7，改变电流，条件如表 3-1 所示。目的是试验当系统中存在有机物，且有机物不能完全满足反硝化时，增加电流以及增大电流强度对 NO_3^- -N 去除率的作用。

表 3-1 第一阶段试验条件

序号	NO. 1	NO. 2	NO. 3	NO. 4
电流 (mA)	0	20	40	60
C/N	0.7			
温度 (°C)	25			
HRT (h)	8			

(2) 改变电流，不加碳源，条件如表 3-2 所示。考察电流强度和生物的自养反硝化能力之间的关系。

表 3-2 第二阶段试验条件

序号	NO. 1	NO. 2	NO. 3	NO. 4	NO. 5	NO. 6	NO. 7
电流 (mA)	20	40	60	80	100	120	150
C/N	0						
温度 (°C)	25						
HRT (h)	8						

(3) 改变温度，条件如表 3-3 所示。考察温度的提高对提高去除率的作用。

表 3-3 第三阶段试验条件

序号	NO. 1	NO. 2	NO. 3	NO. 4
电流 (mA)	固定值为第二阶段去除效果最高的电流值			
C/N	0			
温度 (°C)	20	25	39	38
HRT (h)	8			

(4) 改变水力停留时间，条件如表 3-4 所示。考察水力停留时间对去除率的影响。

表 3-4 第四阶段试验条件

序号	NO. 1	NO. 2	NO. 3	NO. 4
电流 (mA)	固定值为第二阶段去除效果最高的电流值			
C/N	0			
温度 (°C)	25			
HRT (h)	5	8	12	15

3.2 生物膜电极析氢电位

石墨电极表面发生析氢反应的前提条件是外加的电极电位超过石墨电极的析氢过电位。理论上石墨电极的析氢过电位是 $1.57\text{V}^{[51]}$ ，而实际上，由于电极反应是发生在电极表面与水溶液之间的界面反应，因此生物膜的负载可能会使电极表面的反应过程发生一定的改变，进而改变石墨电极的析氢电位。所以实际施加的电流超过 1.57V ，当电流为 20mA 时所对应电压为 1.79V ，此时能观察到阴极板气泡的产生，因此可认为极板阴极开始在分解水产生氢气了。于是将试验最小电流定为 20mA 。从电化学理论的角度来看，只要电流强度大与或等于 20mA ，阴极应该有氢气析出。

3.3 碳源不足时电流对脱氮作用的影响试验

3.3.1 试验运行工况条件

第一阶段试验。配制人工污水成份如表 2-1，其中 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的浓度为 20mg/L ，C/N 比为 0.7，HRT 为 8 小时，水浴加热温度为 25°C 。根据表 3-1，改变电流，每隔一个小时测量出水的 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 、TOC 浓度，pH 值，溶解氧 DO 值，氧化还原电位 ORP。

3.3.2 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的去除率

测得各项数据如表 3-5 所示。根据表 3-5 的数据作图 3-1、3-2，由曲线观察 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 和 TOC 的变化趋势。从图 3-1 中可以看出，各反应刚开始的 3 个小时内反硝化速率最高，与电流 $I=0$ 、 20 、 40 、 60mA 对应的平均脱氮率分别为 2.04 、 2.56 、 3.11 、 $3.67\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$ ，之后各反应的速度均逐渐减慢。不同的是不加电流，只以醋酸钠作为电子供体的反应在 3 小时后，有机物浓度降低到 5mg/L 左右，硝酸盐氮的浓度稳定在 14.5mg/L 左右，反应开始停滞，从图中可以看到反应曲线开始走平。而以通电电极产物 H_2 和有机物共同作为电子供体的反应，虽然 3 小时后反应

速度有所减慢，但可以看出曲线仍在下降，即反应仍在进行。对应以上电流值，8 小时后 NO_3^- -N 去除率分别是 33.98%、39.57%、48.34%、55.09%。

表 3-5 第一阶段各反应测得的出水指标值

C/N比=0.7, I=0mA					C/N比=0.7, I=20mA				
T(h)	TOC(mg/L)	NO_3^- -N(mg/L)	NO_2^- -N(mg/L)	pH	T(h)	TOC(mg/L)	NO_3^- -N(mg/L)	NO_2^- -N(mg/L)	pH
0	15.91	22.27	0	7.25	0	16.11	23.12	0	7.18
1	11.12	18.14	0.69	7.29	1	12.12	19.00	0	7.16
2	6.11	16.18	1.02	7.26	2	8.81	16.58	1.1	7.18
3	4.32	16.14	0.23	7.29	3	5.16	15.44	1.74	7.23
4	5.16	15.18	1.39	7.33	4	5.04	15.14	2.69	7.23
5	4.14	14.89	1.8	7.36	5	4.64	14.88	2.88	7.22
6	4.42	14.78	1.99	7.39	6	4.12	14.28	3.19	7.18
7	4.74	14.57	2.16	7.39	7	4.04	13.93	3.19	7.17
8	4.03	14.71	2.19	7.37	8	3.33	13.97	3.11	7.18

C/N比=0.7, I=40mA					C/N比=0.7, I=60mA				
T(h)	TOC(mg/L)	NO_3^- -N(mg/L)	NO_2^- -N(mg/L)	pH	T(h)	TOC(mg/L)	NO_3^- -N(mg/L)	NO_2^- -N(mg/L)	pH
0	16.22	22.78	0	7.31	0	15.36	23.00	0	7.12
1	12.12	17.47	1.21	7.27	1	10.12	18.24	0.7	7.1
2	8.11	15.00	2.23	7.25	2	6.91	14.18	1.91	7.05
3	6.13	13.44	2.44	7.22	3	4.92	12.00	2.2	7.04
4	4.52	13.00	3.09	7.19	4	4.23	12.18	3.98	6.99
5	4.14	12.60	3.99	7.2	5	4.14	11.70	4.89	6.93
6	4.42	12.04	3.99	7.11	6	3.44	11.00	4.56	6.91
7	4.74	11.56	3.79	7.09	7	3.18	10.55	5.13	6.91
8	4.83	11.77	3.69	7.08	8	3.07	10.33	4.96	6.89

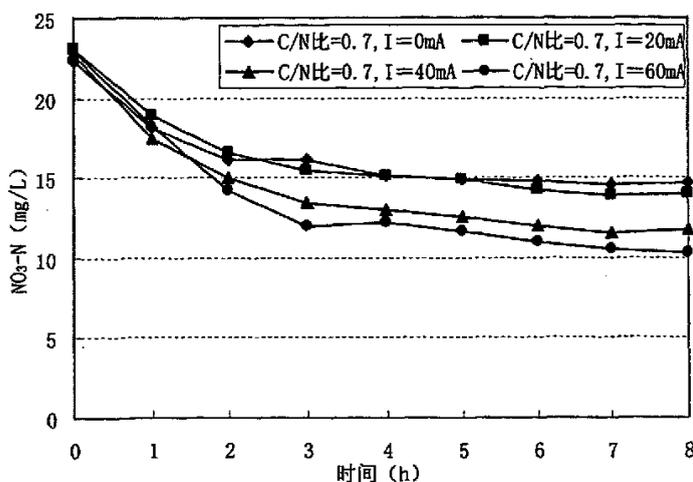


图3-1 C/N=0.7不变, 电流变化时 NO_3^- -N的变化

与硝酸盐氮去除率曲线相类似的是，水中的 TOC 在每个反应开始的前 3 小时内去除得相当快，都呈直线下降的趋势，见图 3-2，3 小时后当溶液中 TOC 降到 5mg/L 时，此时虽然还有 NO_3^- -N 存在，但 TOC 的浓度几乎保持不变。

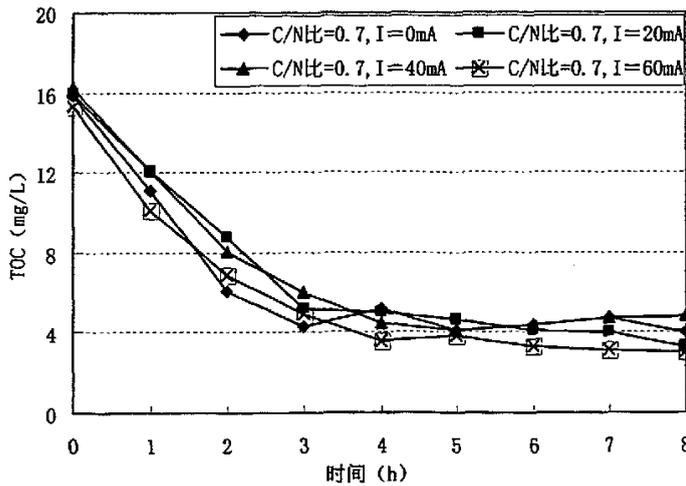


图3-2 C/N=0.7不变, 电流变化时TOC的变化

3.3.3 溶解氧 DO 和氧化还原电位 ORP 的变化

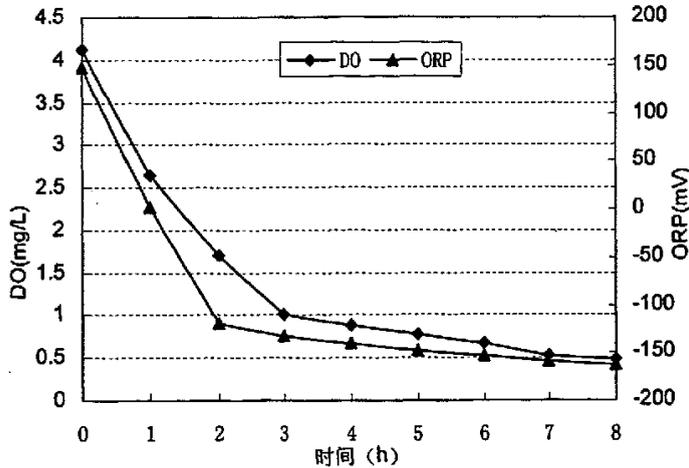


图3-3 C/N=0.7, I=60mA时DO和ORP的变化曲线

生物脱氮不仅需要厌氧环境的存在，还需要能维持较低的氧化还原电位。反应中测量不同时间的 DO 和 ORP，选取有代表性的如图 3-3，反应条件为 C/N 比 0.7: 1, I=60mA，用掘场便携式 DO 仪测定阴极表面的 DO 和 ORP 的结果。在接通电源 1h 后，涂层电极附近 DO 浓度迅速从 4.12mg/L 降低至 2.66mg/L。ORP 从 148mV 降至 2mV。在以后的 7 小时内 DO 降至约 0.48mg/L，ORP 降至约 -162mV。说明随着反应的进行，系统能够建立自养反硝化菌所需的厌氧环境和还原性环境，有利于生物电极脱氮反应的顺利进行。

3.3.4 pH 的变化

在试验中测到的各反应的 pH 变化如图 3-4 所示，随着反应的进行， $I=0\text{mA}$ 水样的 pH 值有了一定的上升， $I=20、40\text{mA}$ 水样的 pH 值开始有所上升之后趋向平缓，而 $I=60\text{mA}$ 水样的 pH 值在 8 小时后由开始的 7.12 下降到 6.89。

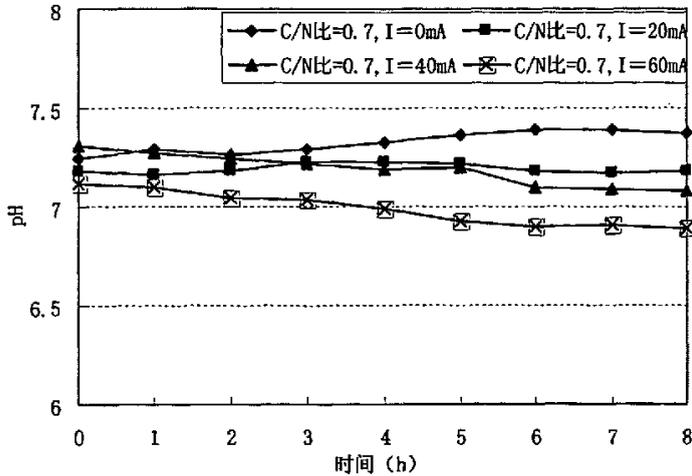


图3-4 C/N=0.7不变, 电流变化时pH的变化曲线

如果体系中不存在无机碳或其它 pH 缓冲物质，由于阴极上的电化学反应 (1-1)，以及生化反应(1-3)，(2-1)生成的 OH^- ，将使阴极表面附近生物膜内的 pH 逐渐增大，并且电流密度越大 pH 值越高。从 $I=0\text{mA}$ 的反应就可以看出水中的 pH 值确实是在逐渐升高。而当加大电流时，系统中的 pH 值反而持平甚至有所下降的原因是碳阳极的自身氧化生成的 CO_2 ，开始抑制脱氮反应和缓冲 pH 值，使溶液中的 pH 值始终保持在 7 左右。已有研究表明，生物反硝化来的最佳 PH 值在 7.0 左右^[52]，太高的 pH 将对生物反硝化不利，而碳阳极可以很好的起到保持 pH 值的作用，这也证明了石墨作为阳极的一个优点。

3.3.5 NO_2^- -N 的变化

在试验中无论通电与否，随着 NO_3^- -N 减少的同时，都测到了一定量的 NO_2^- -N 的累积见图 3-5。而且随着电流的加大， NO_2^- -N 的数量也在增大。反应进行 8 小时之后，电流 $I=0、20、40、60\text{mA}$ 所对应的溶液中的 NO_2^- -N 分别为 2.19、3.11、3.69、4.96mg/L。

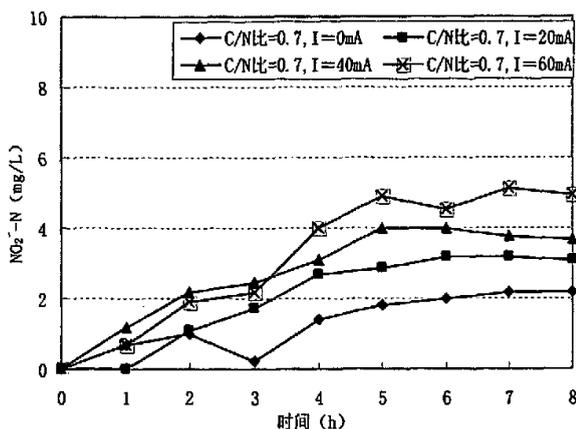


图3-5 C/N=0.7不变, 电流变化时 NO_2^- -N的变化曲线

3.3.6 碳源不足时电流对脱氮作用影响的分析

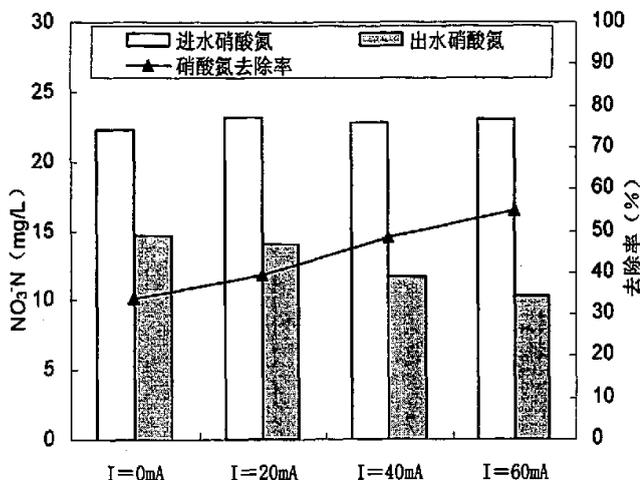


图3-6 C/N比=0.7, 反应8小时后硝酸氮去除比较曲线

将本阶段试验不同电流下系统对硝酸盐氮去除率作比较如图 3-6。从图中可看出, 有机物和氢气可以同时作为电子供体促进反硝化反应的进行。增加电流值, 可以提高脱氮速度和达到完全脱氮, 并且脱氮速度随着电流增加而增大。

在不加电流时, 醋酸钠作为仅有的电子供体, 在反应的开始的前 3 个小时内迅速消耗, 之后反应趋于停滞状态, 脱氮率几乎不再下降。原因可能是随着营养物质的消耗, 反硝化菌无充足的营养物质可利用, 其活性有所降低, 而且开始逐渐累积的亚硝酸盐氮的毒性也对微生物的产生了不良的影响。

而当通电同时存在外加碳源时, 电子供体能从生物膜-电极表面和膜表面同时供给, 从而提高了脱氮速度和效率。在有机物利用完之后, 自养反硝化菌能利用

电解出的氢气继续去除水中的硝酸盐氮，理论上，只要有足够长的水力停留时间就能够达到完全脱氮。

3.4 不加碳源时电流对脱氮作用的影响试验

3.4.1 试验运行工况条件

经过以上阶段的培养驯化与试验，微生物已经能够适应碳源变化和电流的冲击，其中的自养脱氮菌已经完全能够利用氢气进行脱氮反应。于是开始第二阶段试验，不加碳源、改变电流，测定电流对微生物反硝化的左右并寻找最经济的电流强度。仍然采取间歇性试验，水样除不加碳源醋酸钠外，其他同表 2-1，控制初始硝酸盐氮浓度在 20mg/L 左右，水力停留时间为 8 小时，水浴加热温度为 25℃。改变电流，逐渐从 20mA 增大到 150mA，每隔一个小时测量出水的 NO_3^- -N、 NO_2^- -N、TOC 浓度，pH 值，溶解氧 DO 值，氧化还原电位 ORP。

3.4.2 NO_3^- -N 的去除率

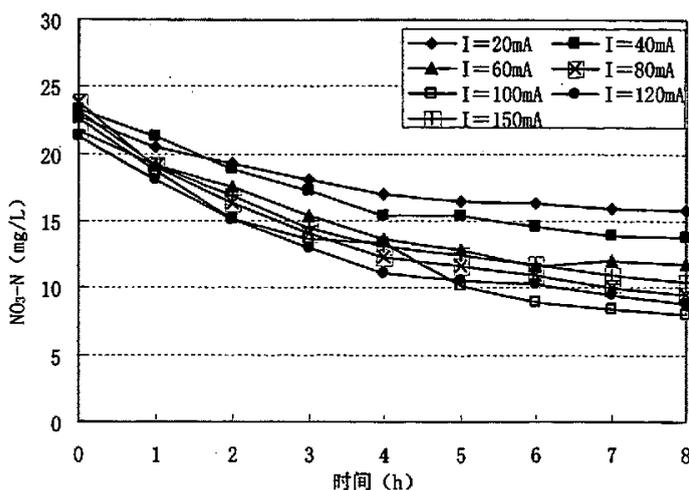


图3-7 不加碳源, 电流变化时 NO_3^- -N的变化

得到出水硝酸盐氮浓度如图 3-7。可见，随着电流的加大，出水的硝酸盐氮浓度逐渐降低，从 $I=20\text{mA}$ 变为 100mA 时，出水的 NO_3^- -N 从 15.79mg/L 下降到 8.02mg/L 。电流到 100mA 时，出水的硝酸盐氮浓度达到最低。继续加大电流时，出水的硝酸盐氮浓度又开始有所提高。

由此得到电流与硝酸盐氮的去除率为近似抛物线关系，见图 3-8。当施加的电流小于 100mA 时，随着电流的加大，硝酸盐氮的去除率从 30.81% 增加到 60.2% ，

到 100mA 达到最大的反硝化率 64.56%，此时反应器的容积负荷为 $43.71\text{mgNO}_3^- \text{-N}/(\text{L}\cdot\text{d})$ ，ACF 电极的面积负荷为 $0.857\text{mgNO}_3^- \text{-N}/(\text{cm}^2\cdot\text{d})$ 。以后到电流继续加大到了 120mA、150mA 时，硝酸盐氮去除率则下降到了 58.62%、52.07%。

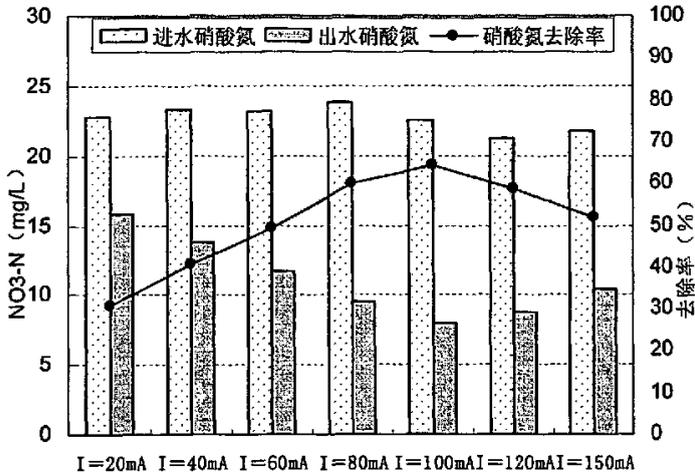


图3-8 反应8小时后硝酸氮去除率比较曲线

本阶段试验说明，电场的存在确实能够促进阴极生物膜的反硝化速率，原因是氢气的产生给微生物提供了充足的电子供体。电流密度越大，反硝化去除硝酸盐氮的效率越高，在电流为 100mA 时的反硝化效率比 20mA 时提高了将近 35%。由于电流密度增大时，极板间电压增高，阴极板上可以提供的电子数量增多，相应前来中和的 H^+ 数量也增多，生成的 H_2 使得极板上的生物膜有更多的机会摄取作为电子供体，使反硝化细菌更多地参与反硝化反应。而且 NO_3^- 向阳极迁移的速度也会随着电流强度的增加而加快，也使得硝酸盐氮去除效率得到提高。

适当的加大电流可以为生物反硝化提供更多的电子供体，从而促进反硝化速率。但是，反应有一个最高电流值，这个电流值跟分布在阴极生物膜上的电流密度是相关的。达到最高反硝化率时的电流密度，被称为是“氢抑制 (Hydrogen inhibition)”现象^[38]的临界电流密度。高于或低于这个电流密度值，反硝化的效率都将下降。本研究所用的阴极电极的有效表观面积约为 255cm^2 。当电解电流为 100mA 时达到氢抑制电流密度，约为 $0.392\text{mA}/\text{cm}^2$ ，为文献报道出现氢抑制现象时电流密度的 13 倍。考虑到由于活性炭纤维的比表面积可达 $1200\text{m}^2/\text{g}$ ，所以相对于其实际面积而言，电流密度约为 $4\times 10^{-6}\text{mA}/\text{cm}^2$ ，故有可能出现氢抑制现象时电流强度较文献报道值高。

电极上的生物量也是影响氢气利用速度的因素之一。氢气的利用速度和电极

上的生物量成正比。生物量越多，氢气的利用速度越快，所以出现氢抑制的临界电流密度越大。采用活性炭纤维挂膜的电极上反硝化菌的持有量较一般生物膜电极要多，故出现氢抑制现象的临界电流强度增大。

出现氢抑制电流密度的原因可能是由于过量的氢气从阴极表面溢出，影响到微生物生存的环境，使生物膜结构松散并脱落，微生物数量减少从而影响了脱氮效果。

3.4.3 溶解氧 DO 和氧化还原电位 ORP 的变化

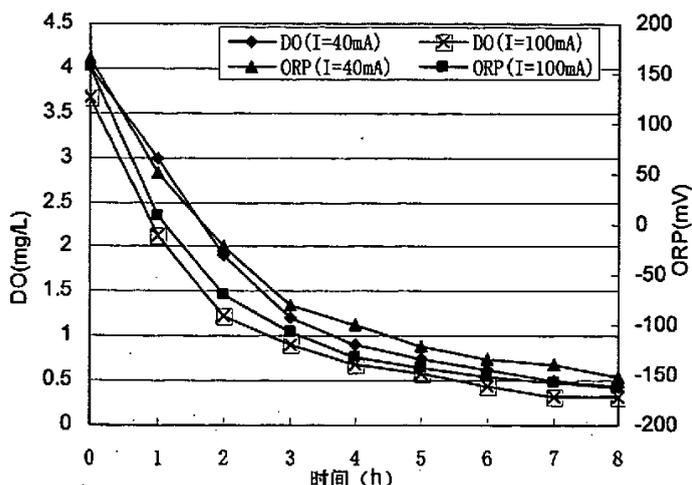


图3-9 DO和ORP的变化曲线

不同电流时，系统的 DO 和 ORP 的变化趋势基本相同，取 $I=40、100\text{mA}$ 时测到的 DO 和 ORP 的变化曲线如图 3-9 所示。可见，本试验的电极脱氮系统随着反应的进行能建立起适合反硝化菌生存的 DO 和 ORP 环境。

3.4.4 pH 的变化

将本阶段试验中 $I=20、60、100、150\text{mA}$ 时所记录的处理水样的 pH 值与 $I=0\text{mA}$ 、C/N 比为 2 时的 pH 值记录进行比较，见图 3-10，从曲线变化趋势可以看出，在电流脱氮的反应中，pH 值总的走势是变小，原因是虽然反应中消耗了 H^+ 而使溶液 pH 值上升，但随着阳极在电流作用下氧化生成 CO_2 缓冲了 pH 值而使其降低。而且随着电流的增大，可以看到曲线下落的趋势更加明显，说明电流对 C 阳极的分解作用在加大。而在只采用有机物作为电子供体的反应中，随着反应进行 OH^- 数量的增加，溶液的 pH 值有了一定的升高。

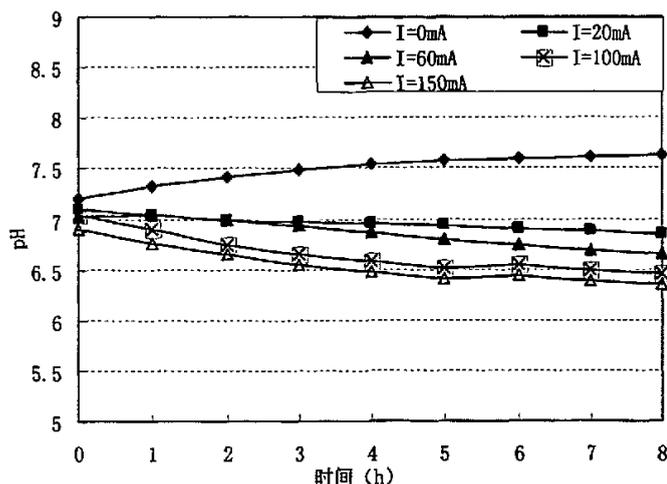


图3-10 不加碳源, 电流变化时pH的变化曲线

3.4.5 NO₂⁻-N 的变化

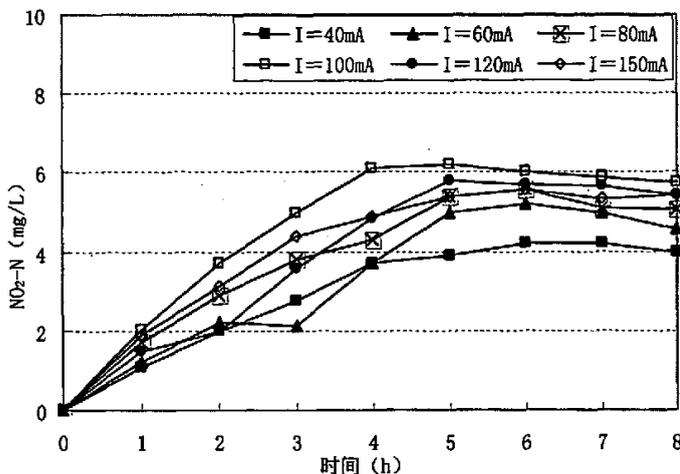


图3-11 不加碳源, 电流变化时NO₂⁻-N的变化

当通过的电流加大时, 亚硝酸盐氮的量也有所增大。特别是当电流增加到了100mA 时, NO₂⁻-N 的最高到了 6.29mg/L, 见图 3-11。亚硝酸盐氮随电流累积的原因可能有: 一方面, NO₂⁻作为中间产物, 也是一种电子受体, 因此电子供体的增加可以加快其生成; 另一方面, 微生物在微电场的作用下, 亚硝酸还原酶的活性也被增强, 缩短了亚硝酸盐氮还原酶的迟缓期, 从而造成亚硝酸盐氮的累加。

3.4.6 电流对微生物生长的影响分析

当对电极板施加电流时, 离子的分布受电场的影响。本试验中, 当电流密度 $I < 0.392 \text{mA/cm}^2$ 时, 生物膜内的 H₂ 的浓度小于硝酸盐氮的浓度。这时生物膜反硝

化的速度处于氢限制阶段，当电流密度 $I > 0.392 \text{mA/cm}^2$ 时，电场的作用将迫使 NO_3^- 远离阴极，生物膜内的硝酸盐氮的浓度将小于氢气的浓度，反硝化将处于硝酸盐氮限制阶段。从图 3-8 的曲线来分析，生物膜内的反硝化速度随电流密度的增加先后出现三个阶段：

(1) 直线上升阶段。在此阶段反硝化的速度处于氢限制段，反硝化的速度与电流密度成正比。

(2) 平台段。当电流密度大于一定值后氢气和硝酸盐氮的供应充足，反硝化速度由生物膜内的生物量决定。此时给定生物膜厚度，反硝化速度达到最大。

(3) 下降段。当电流继续增加后，在电场作用下， NO_3^- 远离阴极的迁移作用明显，反硝化速度处于硝酸盐氮限制阶段，此时生物膜内的反硝化速度由进入生物膜内的硝酸盐氮的通量决定，增加电流密度使硝酸盐氮的通量降低，因而反硝化速度降低。

但是在对比试验中，随着电压、电流得不断升高，电解去除效率的增长并没有达到外加电流强度的增长速度，这是因为随着电压、电流强度的增大，会引起电化学极化的超电位，造成阳极极板钝化，使得电解降解去除效率的增长速度慢于外加电流强度的增长速度。

3.4.7 只加碳源和只加电流对 NO_3^- -N 去除效果的比较

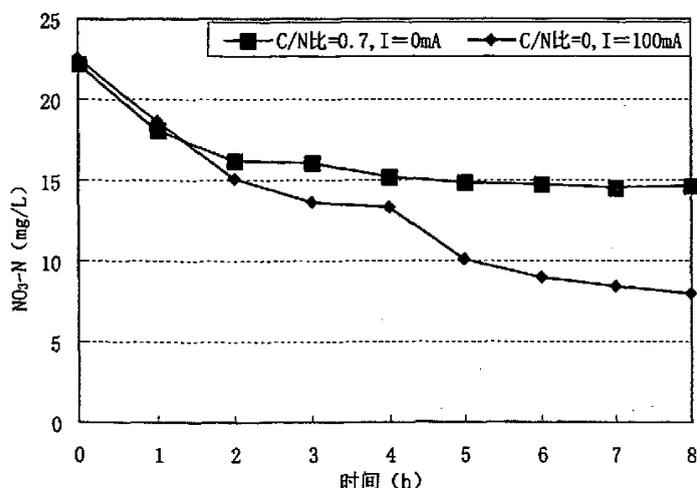


图3-12 只加碳源和只加电流时 NO_3^- -N去除的比较曲线

将 C/N 为 0.7, $I=0\text{mA}$ 的硝酸盐氮去除曲线和 C/N 比 0, $I=100\text{mA}$ 两种条件下的硝酸盐氮去除曲线做比较如图 3-12。从图中可以看出，碳源脱氮曲线的在反

应开始前 3 个小时下降得很快, 此时平均脱氮率为 $4.26\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$, 而在以后的 5 个小时脱氮效率下降很快, 平均只有 $0.29\text{mg}/\text{L}\cdot\text{h}$ 。比较而言, 电流脱氮的速度则相对较为稳定, 脱氮率一直保持在 $1.75\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 左右。这种现象与反应的条件有关, 碳源脱氮开始时碳源充足, 反硝化菌能很快利用有机碳将硝酸盐氮还原, 之后随着碳源的减少, 以及 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的累积等原因而使反应速度变慢, 碳源是决定反应速度最大的因素。而对电极脱氮来说, 电流是稳定的, 因此产生的电子供体的数量也是稳定的, 生物膜上的反硝化菌利用产生的电子就能逐步将 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 还原, 电流是控制反应速度的主要因素, 因此反应速度就比较平缓。

3.5 HRT 对脱氮效率的影响试验

3.5.1 试验运行工况条件

第三阶段反应测试 HRT 对脱氮效率的影响。试验施加电流为 100mA , 进水 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 仍为 $20\text{mg}/\text{L}$, 温度 25°C , 改变反应的水力停留时间 HRT, 分别为 5h、8h、10h 和 15h, 测到出水 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度的变化。

3.5.2 HRT 对脱氮效率影响

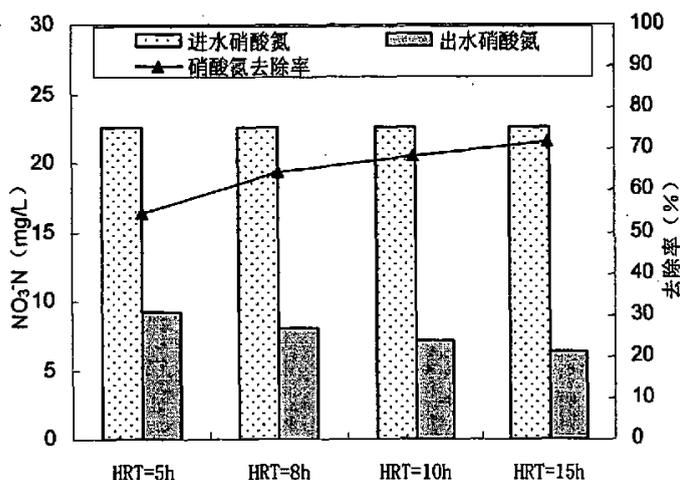


图3-13 不同HRT对硝酸氮去除率的比较曲线

将不同 HRT 对脱氮率的比较作曲线如图 3-13。HRT=5、8、10、15h 时, 对应的 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 去除率分别为 54.56%、64.56%、68.55%、71.96%。当 HRT 从 5h 提高到 8h 时, $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的脱氮率上升了 10%, 而从 8h 提高到 15h 时, $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的脱氮率仅上升了 7.4%。可见, 对硝酸盐氮的去除率随时间的延长在逐渐增长, 但这

个增长率在 HRT=8h 之后迅速减慢，原因可能是 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的累积对微生物产生不利作用，使生物活性下降，去除率降低。因此可以得出比较经济的 HRT 为 8~10h。

3.6 温度对脱氮效率的影响试验

3.6.1 试验运行工况条件

第四阶段试验为测试温度对脱氮效率的影响。在确定了最佳电流为 100mA，水力停留时间为 8 小时之后，改变水浴加热的温度，分别调在 30、35、38℃，加入 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度约为 20mg/L 的水样 5L，每隔 1 小时取样分析其中 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度。

3.6.2 温度对脱氮效率影响

图 3-14 给出了温度对电极脱氮效率的影响曲线。

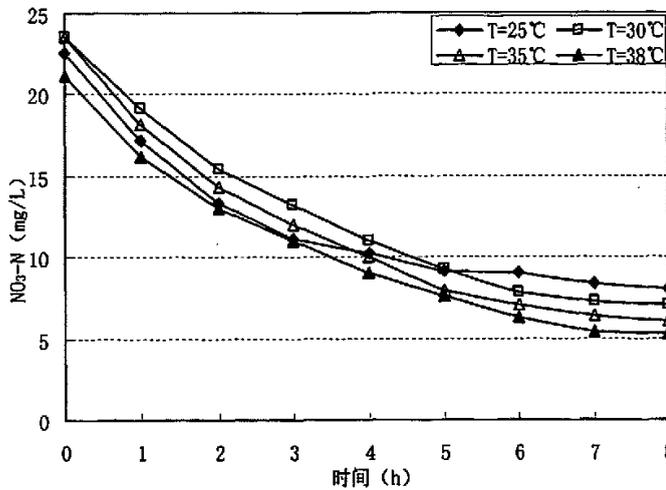


图3-14 I=100mA, 电流变化时 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的变化

从图中可以看出，水温对电极反硝化作用有一定影响。电极的脱氮率随水样温度的升高而提高。本研究中，当水样温度从 25℃ 升高到 35℃ 时，脱氮率从 64.56% 提高到 74.1% 左右，提高了近 10%，但超过 35℃ 之后，温度对反硝化的促进作用就不是很明显了，从 35℃ 到 38℃，脱氮率只提高了 1%，见图 3-15，可认为基本维持不变。

反硝化的研究表明，最合适的反应温度为 15~35℃。在 35℃ 之前，随着温度的升高，参与反应的微生物的活性和生化反应速度都得以加快；但超过 35℃ 之后，反应速度又会下降。本次试验中测到的从 T=25℃ 到 T=35℃ 时脱氮效率逐渐增大，但 T=38℃ 时脱氮率虽然没有下降，但和 T=35℃ 时相差不大，应该说反应已

经到了平缓期，考虑到误差及试验设备精确性的原因，还是与理论比较符合。

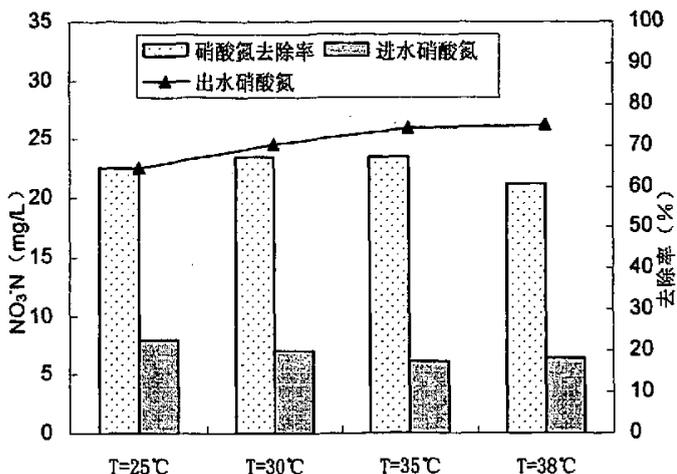


图3-15 温度对硝酸氮去除影响的比较曲线

3.7 异常现象的分析及处理对策

3.7.1 水质测定中的异常现象及分析

在第二阶段改变电流测定脱氮率试验中，当完成 $I=100\text{mA}$ 的试验之后，估计微生物经过长期电流的驯化，应该能够经受住较大的电流冲击。为了加快得到最大脱氮率电流，打算将电流加大到 200mA ，如所得的脱氮率比 100mA 下降则将电流再减小到 150mA 。

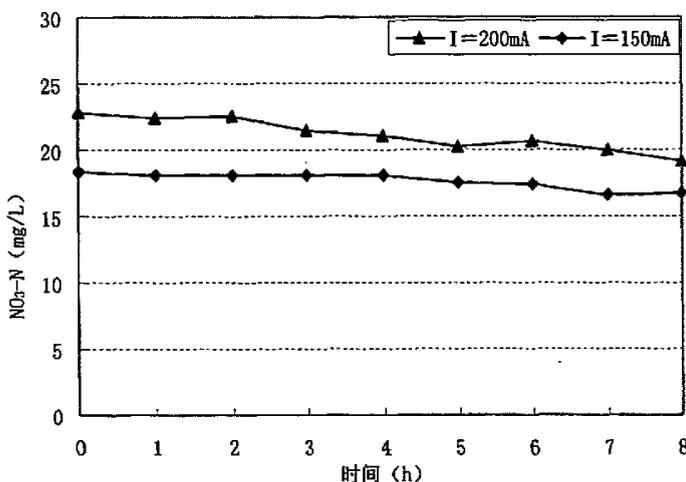


图3-16 $I=150$ 和 200mA 时 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的异常变化

进水水样未变，依然为表 2-1，不加碳源。试验中发现，当电流为 200mA ，以及之后减小为 150mA 时，出水的水样都出现了异常，其中出水的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度如

表 3-16 所示, 反应的开始前 3 个小时的去除率分别只有 0.442mg/(L·h)和 0.55mg/(L·h), 8 小时后 NO₃⁻-N 的总的去除率也只有 15.7%和 8.96%。

与出水中的硝酸盐氮异常相对应的是, 岛津总有机碳分析仪则测到了水样中有总碳 TC(Total Carbon)的生成, 见图 3-17。从开始一小时后的 30.25mg/L, 9.7mg/L 到反应 8 小时之后, 溶液中的 TC 分别增加到了 77.71mg/L 和 36.9mg/L。

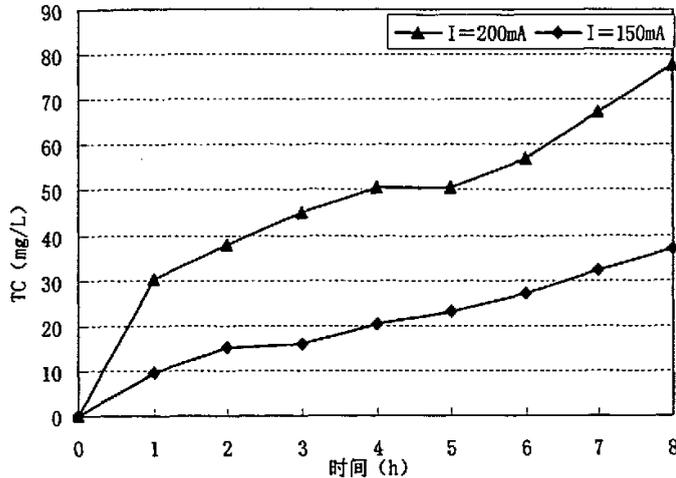


图3-17 I=150和200mA时TC的异常变化

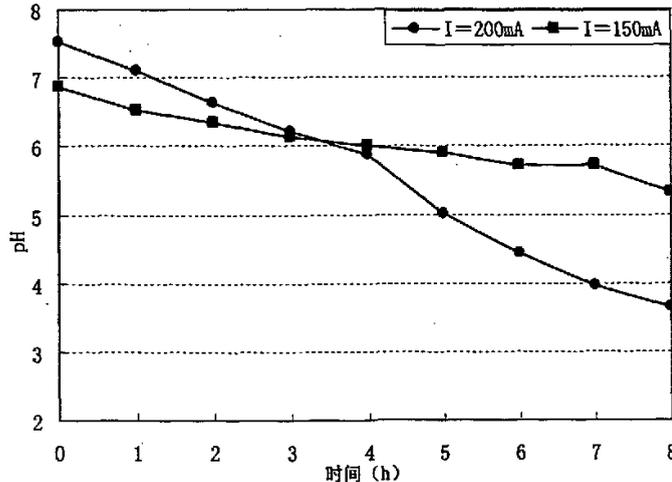


图3-18 I=150和200mA时pH的异常变化

水样的 pH 值也有了异常的变化。反应开始前调整在 7 左右, 开始后则很快降低, 经过 8 个小时后, 电流为 200mA 和 150mA 的溶液中的 pH 值分别为 3.65 和 5.32 如图 3-18。

同时发现, 反应器中的水样颜色有了变化, 从刚加入反应器的无色逐渐变成了黑色, 图 3-19 为处理前和处理后的水样的颜色比较。

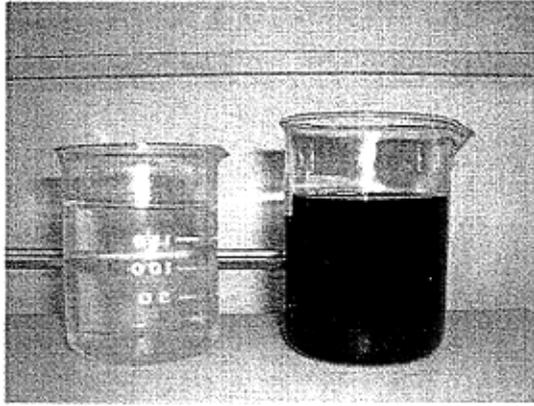


图 3-19 $I=200\text{mA}$ 时处理前和处理后水样颜色比较

3.7.2 电极板性状异常及分析

水样颜色的变黑和 TC 值的异常升高, 原因只可能是在电极上。为了了解电极发生的变化, 切断电流, 倒去反应器中水样, 去除电极板进行观察, 结果发现阳极石墨电极板表面变得很松软, 原先比较锋利的棱角已经开始消失变钝, 如图 3-20 左边图片所示, 可见极板中的物质在电流的作用下, 已经开始分解溶于水中。而阴极活性炭纤维上挂的膜, 原来的灰白色变成了图 3-20 右边的黄色。

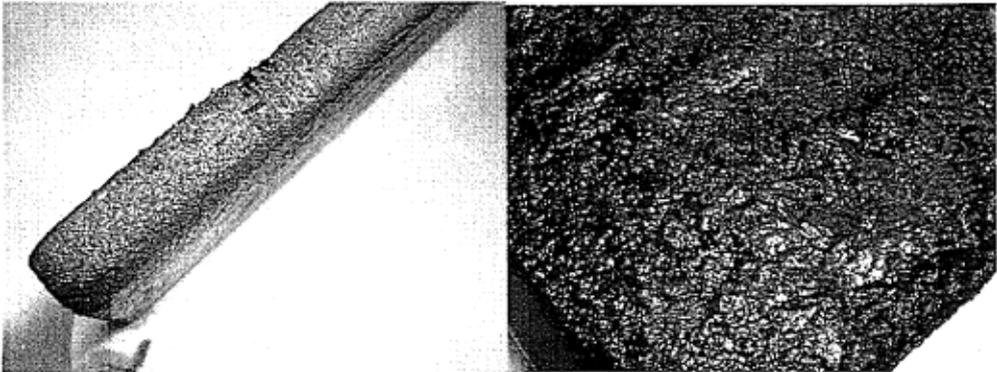


图 3-20 发生异常时电极表面特征图 (左为阳极, 右为阴极)

根据观察到的电极表面特征, 结合出水的的结果, 估计发生异常是由施加的电流太大而导致了以下两个方面的破坏:

(1) 腐蚀了阳极板中的物质。石墨的耐腐蚀能力很强, 根据国家相关技术的标准, 普通石墨电极允许的最高电流密度达到 $17\text{A}/\text{cm}^2$ 。但从石墨供应商处了解到, 本试验所用的石墨属于中碳石墨, 含碳量 70~75%, 主要以石油焦为原料, 煤沥青作粘结剂, 经煅烧、配料、石墨化等工序加工而成, 石墨中的杂质较多。因此当电流加大之后, 石墨电极中的杂质包括有碳元素分解溶于水中, 使水颜色变黑, 水中的 TC 值的异常升高则证明了这一点。

(2) 过大的电流也对阴极产生了影响,破坏了微生物的生存环境,导致了微生物细胞的死亡。从图 3-16 反应系统的 NO_3^- -N 出水效果也可以看出,脱氮菌已不再完全起到作用了,阴极表面的黄色也不是正常微生物所呈现的颜色,因此推断已经有大量的微生物死亡。

3.7.3 对异常情况的处理对策

在分析了以上异常情况出现的原因之后,重新购买含碳量为 95%的高碳石墨作为阳极,阴极依然是石墨外包活性炭纤维,按第二章的步骤重新挂膜。之后再逐步施加电流,当到 100mA 之后,再加入到 120mA、150mA,没再出现异常。

3.8 小结

在上一章建立起电极生物脱氮系统之后,本章考察了对电极脱氮系统起影响作用的因素:增加电流、改变电流强度、HRT 和温度等。通过四个阶段的试验,得到以下结论:

(1) 与仅以有机物为电子供体的脱氮反应比较,在增加电流之后,有机物和氢气可以同时作为脱氮反应的电子供体而被利用,能提高反应速度和达到完全脱氮,并且脱氮速度随电流的加大而加大。当有机物用完之后,脱氮反应主要依赖于电解产生的氢气。这也证明电极脱氮法在去除 NO_3^- -N 的同时也可以去除 COD。

(2) 仅以氢气作为电子供体的自养反硝化过程,可以维持较高的脱氮速度,并且相对于以有机物和氢气供体作为电子供体的反应,脱氮速度较为恒定。

(3) 在达到氢抑制电流密度之前,电流的刺激作用可以提高反硝化菌的脱氮效率,氢抑制时的电流密度为最高效率的脱氮电流,在本试验的条件下,氢抑制电流为 100mA,相应的电流密度为 $0.392\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

直流电流对反硝化菌至少可能产生两方面的作用:一是产氢,为自养反硝化菌提供电子供体,实现生物脱氮;二是刺激异养反硝化菌的新陈代谢,提高其脱氮能力。电流是生物电极脱氮的主要控制因素,但如果电流密度过高,有可能产生过量的氢,此时反应器的脱氮效率反而下降,甚至导致微生物的死亡。

(4) 电极脱氮反应的适宜温度为 $25\sim 35^\circ\text{C}$,此时随着温度的提高,反硝化效率也会相应提高,从 35°C 到 38°C ,反硝化率基本维持不变。

(5) 在传统的生物脱氮系统中,反硝化细菌生存环境的最佳 pH 值为 7,大于或小于 7 都会使反硝化速率直线下降。同样,在电极反硝化系统中,微生物适

合生存的 pH 值也为 7 左右, 维持最适 pH 值, 是保证生物膜达到最快反硝化速率的重要条件之一。

阳极的氧化对反应的 pH 值有很大影响。本系统采用石墨作为阳极, 所以阳极上发生的反应以碳的氧化、溶解为主。阳极氧化产生的可以作为自养反硝化菌的营养源之一, 对反硝化菌是极为有利的。自养反硝化菌利用氢和无机碳源进行反硝化作用, 同时合成自身有机物。阳极氧化可能使体系的 pH 值下降, 缓冲反应产生的 OH^- , 但如氧化过度, 超过反硝化菌的最适 pH 值范围, 则有可能抑制反硝化菌的酶活性, 降低反硝化脱氮率, 实际应用中应加以注意。

(6) 保证高效反硝化的另一个条件是合适的 DO 和 ORP。本试验一开始并没有往处理水样中通氮驱氧, 因此最初测到的系统中的 DO 比较高在 4mg/L 左右, 随着反应的进行 3 个小时后, DO 就降低到 1mg/L 以下, 分析原因可能是阴极产生的 H_2 以及阳极产生的 CO_2 造成了缺氧的环境, 而生物膜中好氧菌的存在也会消耗一部分 DO, DO 的降低有利于自养反硝化反应的顺利进行。另据 Saiki^[53]对固定反硝化的研究表明: 从活性炭纤维表面 200 μm 往里为厌氧区, 而本试验采用的活性炭纤维厚度为 500 μm 。因此理论上, 在活性炭纤维内部的反硝化菌受 DO 的影响较小, 周围 DO 浓度较高时, 仍能获得较好的脱氮效果。试验的结果也证明了这一结论。

第4章 试验的探讨和建议

4.1 电极生物膜自养反硝化法的探讨

4.1.1 电极生物膜法实际应用中的局限性

电极生物膜法有着脱氮效率高,不需外加碳源的优点,将它应用于有机物浓度低、对脱氮要求高的废水处理必会有广阔的前景,但作为一种较新的水处理工艺,它至今尚未得到实际应用。其中还存在着一些尚未明确的问题:

(1)确定在电极脱氮反应中起作用的自养反硝化菌种,将其筛选培养,并选择合适的固定化方法。采用简单、有效、不降低微生物活性而且不需要预处理的方法,以降低价格和简化操作。

(2)电极材料的选择。电极材料的选择不但影响到电能消耗、电极寿命、处理效果、微生物的附着固定,而且对实际废水处理来说,价廉易得的材料的选择也是一个必须考虑的问题。活性炭纤维虽然在本试验中表现出了不错的性能,但其相对较贵的价格会影响其大规模的应用,而在活性炭纤维与石墨结合作为阴极的技术问题上也有待进一步研究改进。

(3)由于实际污水成分复杂,目前尚不清楚各种污染物质的降解过程对电极反硝化效率的影响。

(4)生产的安全因素。实际反应的极板面积比试验中大的多,其电流也将相应增大,如何控制好生产中的安全也是推广电极脱氮法的一个考虑方面。

4.1.2 电极生物膜法的发展趋势

实际上,发达国家特别是日本一直很重视将电极生物膜法用于给水,经过 10 多年的研究,也积累了许多研究成果,但要是将其真正应用于生产实践,还需在现有基础上开展如下研究:

(1)进一步研究水中各种污染物质的降解途径及作用原理,探索适于电极生物膜系统运行管理的最佳动力学设计方案。电极生物膜法涉及到生物学和电化学等多个学科,影响因素很多,对每个因素的作用特别是因素间协同作用的认识还不够;并且目前建立的动力学模型基本上还是停留在半经验的基础上,只是对某个具体反应器工作情况的反映,缺乏普遍的指导意义。

(2)探索电极生物膜法与水处理技术的结合。在实际应用中,源水的成分十分复杂,将电极生物膜法其他技术结合,以增强处理能力。例如:结合绿色氧化技术,利用绿色氧化技术(H_2O_2 、 O_3 氧化技术)的强氧化性^[54],去除水中有毒有害、难于生物降解的有机污染物;或利用活性炭较强的吸附作用,可以有效去除有机物和重金属。

(3)研究电极生物膜法用于给水处理时,生物处理过程中的产物可能对人类健康的影响。例如硝酸盐氮还原为氮气的过程包括以下几个步骤: $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$ 。许多细菌只能进行以上过程的一步或两步反应,因此如何控制和消除 N_2O 、 NO_2^- 的积累是个十分棘手的问题。此外,生物反应的代谢产物,如内毒素、溶解性代谢产物,未完全分解的有机化合物等进入水中,其中多数物质及其对人体健康的影响,目前所知甚少。

4.2 本试验的建议

对于本试验来说,由于条件有限,只是对人工污水进行了初步的探索性试验,很多原理与应用之间的进一步结合与阐明问题还需要在后续的试验里,通过对实际污水的处理中不断摸索和分析。

1、提高电极表面细菌浓度,方法有在 ACF 表面挂膜的基础上,均匀涂抹一层凝胶固定化的反硝化菌,制成涂层电极。谭佑铭^[55]等人的研究表明:包埋了反硝化细菌的 PVA 凝胶能牢固地粘附在活性炭纤维表面,制成的 PVA 凝胶涂层电极,比不包埋的活性炭纤维电极反硝化率提高了 8~13%。

2、试验同时对其他物质的去除。实际污水成份复杂,其含有的有机物可以作为脱氮菌的营养而得到去除。已有研究表明,电极脱氮系统可以同时有效去除硝酸盐氮和苯酚类有机物^[48],也可以同时达到脱氮除磷的目的^[56]。

3、进行反硝化阶段电解与产气量的试验验证,深入探讨电解影响反硝化因素以及电流密度与氢气产生量和反硝化速度之间的相互关系。

4、从电化学的角度分析,怎样选择、设计适宜的阳极阴极材料及空间分布方式,怎样构造经济高效的电极生物膜反硝化工艺,提高反应器的寿命,最大的利用电流效率,节约能耗,以尽快的实现中试试验。

5、从生物学角度看,对电极生物膜进行严格的菌性分析,考察电场对反硝化细菌活性影响的研究,考察电场效应与脱氮速率的内在关系;探索在低温条件下

提高硝化反应与反硝化反应效率的可行性方法。

6、电极生物膜法与自动化技术的结合。电极生物膜反应器中生物化学反应很复杂，其反应过程受多种因素的影响，因此很难用传统的控制理论进行有效的控制，因而利用模糊控制理论寻求有效合理的自动控制方式是将来的一个研究方向。

7、电极生物膜法与其他水处理技术如 SBR 的结合^[57-59]。可以解决 SBR 因碳源不足而影响脱氮除磷的问题，强化 SBR 工艺对氮磷的去除效果，实现电极生物膜技术和 SBR 技术的优势互补。

4.3 小结

本章分析讨论了电极脱氮反应的实际应用中的局限性和发展趋势，并提出了本试验的后继方向。

总的来说，电极生物膜法作为一种高效、经济、管理方便的水处理技术，具有很广阔的应用前景，但必须先解决如电极的选择，脱氮菌的高效培养等问题。

对于本试验来说，进一步的研究方向为固定化反硝化菌，对难降解有机物的去除，更科学地设计反应器，以及建立反应模型，寻找量化参数，最终将其与自动化技术相结合。

相信随着以上问题的深入研究和各项技术的不断改进，电极脱氮法必将在国内外水处理领域获得广泛的应用。

结论

本试验在自行设计的电极生物脱氮系统中，确定了电极生物膜的培养方式。对挂好膜的电极板通电，测定了在不同 C/N 比和不同电流下系统对硝酸盐氮的去除能力。并对相关的电极生物膜脱氮机理进行了初步探讨。同时，也考察了 HRT、温度、DO 和 ORP 等因素对自养反硝化去除率的影响。

1、电极材料的选择。石墨具有良好的导电性而很适合作为阳极，但在选择时尽量使用高碳石墨，防止电流加大时石墨板及内部的杂质分解影响生物反硝化。活性炭纤维具有很大的比表面积，耐腐蚀性而很适合作为阴极，在实际操作过程中可以将它与石墨结合作为阴极，以发挥两者优点。

2、培养方式。用间歇培养的方式对电极板挂膜，可以培养出生长良好的，脱氮菌占优势的生物膜。之后再施加微弱电流，减小 C/N 比，逐步驯化出脱氮菌的自养反硝化能力。

3、与仅以有机物为电子供体的脱氮反应比较，在增加电流之后，有机物和氢气可以同时作为脱氮反应的电子供体而被利用，能提高反应速度和达到完全脱氮。当有机物用完之后，脱氮反应主要依赖于电解产生的氢气。

4、电极脱氮法在去除 NO_3^- -N 的同时也可以去除有机物，C/N 比为 0.7 的各反应开始 3 个小时平均 TOC 的去除率达到 67.89%，电极的面积负荷为 $0.36\text{mg-C}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ 。

5、仅以氢气作为电子供体的自养反硝化过程，可以维持较高的脱氮速度，并且相对于以有机物和氢气供体作为电子供体的反应，脱氮速度较为恒定。

6、仅以氢气作为电子供体的自养反硝化，在达到氢抑制电流密度之前，电流的刺激作用可以提高反硝化菌的脱氮效率，氢抑制时的电流强度为最高效率的脱氮电流，在本试验的条件下，氢抑制电流为 100mA，相应的电流密度为 $0.392\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

7、温度的提高对电极脱氮有促进作用，可以提高其去除率和反应速度。从 25℃ 提高到 35℃，脱氮效率提高了 10%。

8、与传统的生物脱氮系统相同，在电极反硝化系统中，微生物适合生存的 pH 值也为 7 左右，维持合适的 pH 值，是保证生物膜达到最快反硝化速率的重要条件

之一。在不加电流的反硝化系统中，溶液中的 pH 值随着反应生成的 OH^- 而有所上升，而在电流脱氮系统中，由于碳阳极电解生成的 CO_2 ，有效地抑制脱氮过程中 pH 值的上升，使系统的 pH 值基本维持不变。

9、合适的 DO 和 ORP 是保证高效反硝化的一个条件。试验证明该电极脱氮系统能够快速建立自养反硝化菌所需的厌氧环境和还原性环境，有利于反应的顺利进行。

10、无论是碳源脱氮还是电流脱氮运行过程中都出现了亚硝酸盐氮的累积。在电流为 100mA 时，8 小时内出现的最大亚硝酸盐氮量为 6.29mg/L。原因可能是受微生物的培养和驯化条件的影响造成的。

参考文献

1. 国家环保总局.《2004 年中国环境状况公报》. 2005
2. 王淑康. 微污染源饮用水处理工艺研究进展. 山东环境. 2001(4)
3. N.S.Robins.Groundwater Quality in Scotland:Major Ion Chemistry of the Key Groundwater Bodies. The science of the Total Environment. 2002, 294: 41-5
4. 朱济成. 关于地下水硝酸盐污染原因的探讨. 北京地质. 1995, 2: 2-26
5. Zakaria Saadi, Abdellatif Maslouhi. Modeling Nitrogen Dynamics Unsaturated Soils for Evaluating Nitrate Contamination of the Mnasra Groundwater. Advances in Environmental Research. 2003,7: 803-823
6. 张喜山. 地下水硝酸盐的污染原因及对策. 地下水. 1995, 17(2): 82-84
7. 毕二平, 李政红. 石家庄市地下水中氮污染分析. 2001, 2: 31-34
8. 金赞芳等, 城市地下水硝酸盐污染及其成因分析. 土壤学报. 2004, 3(3): 252-257
9. 高阳俊等, 滇池流域地下水硝酸盐污染现状分析. 云南地理环境研究. 2003, 15(4): 39-42
10. 吕世华等, 成都市农村地下水硝酸盐污染的调查研究. 土壤学报. 2002, (39): 286-293
11. Department for Environment Food and Rural Affairs. Nitrate Controls to Spearhead Long-term strategy to improve water Quality. DEFRA Press Release. London, 2002
12. 徐玉宏. 氮肥污染与防治. 环境污染与防治. 2002, 24(3): 174-175
13. 李京森. 我国主要城市地下水水质问题的主要成因分析及其防治对策. 科学出版社, 1988: 6-14
14. 金速. 辽宁省地下水硝酸盐污染成因分析及其防治对策探讨. 辽宁地质. 1997, 3(1): 63-70
15. M.MoCasland 等, 应亮译. 饮用水中的硝酸盐对健康的影响. 净水技术. 2000, 18(1): 47-49
16. 白晓慧, 王宝贞. 饮用水中硝酸盐污染及其去除技术. 环境科学动态, 1998, 3: 19-21
17. 王志强, 陈显, 林育纯等. 福建省 11 个县饮用水水质与胃癌死亡率的关系. 中国公共卫生学报, 1997, 16(2): 79-80
18. 聂云. 过量施用氮肥和磷肥对环境的危害. 耕作与栽培, 2000, 4: 43
19. 楼台方, 夏中明. 氮与水质富营养化. 氮肥设计.1998, 34: 61-62
20. WHO. Guidelines for Drinking Water Quality. Vol.Geneva
21. 饮用水净水水质标准. 中华人民共和国城镇建设行业标准. 中华人民共和国建设部 1999-09-28 批准
22. M.T. Gillies (Edi.). Drinking water detoxification. New Jersey: Noyes Data Corporation,1978,291-293
23. 刘玲花. 饮用水中硝酸盐去除方法比较, 环境科学, 1993,14(2): 63-66
24. D.Cliffird and W. J. Webber Jr., Nitrate removal from water supplies. EPA-600/52-86/107,U.S. Environment Protection Agent(EPA). Cincinnati Ohio, 1978
25. 范彬, 黄霞. 化学反硝化法脱除地下水中的硝酸盐. 中国给水排水. 2001,17(11): 27-31

26. A.P.Murphy. Chemical removal of nitrate from water. *Nature*,1991,350: 223-229
27. 张燕, 陈英旭等.地下水硝酸盐污染的控制对策及去除技术. *农业环境保护*,2002,21(2): 183-184
28. K. D. Voriop and T.Tacke. Este schrite auf dem weg zur edeimetall katalysierten nitrit. And nitritentfernunga ustr inkwasser. *Chem.Ing.Tech.*,1989,61: 836-845
29. K.Ludtke, K.Peinemann, V Kasche and R.Behling. Nitrate removal of drinking water by means of catalytically active membranes. *J.Membrane Sci*,1998,151: 3-11
30. Liessens J., GermonPre R., Beernaert S, et al. Removing Nitrate with a Methylo-trophic Fluidized Bed: Technology and Operating Performance. *J.AWWA*, 1993, 85(4): 144
31. Y. R. Richard. Operating Experiences of Full-Scale Biological and Ion-Exchange Denitrification Plants in France. *Institute of Water Environ. Management*. 1989,3: 154-167
32. 刘玲花, 王占生. 硫/石灰滤柱去除地下水中硝酸盐的研究. *给水排水*. 1993,1: 19-20
33. Kurt M., Dunn I, J. and Boume J. R. Biological Denitrification of Drinking Water Using Autotrophic Organisms with Hydrogen in a Fluidized Bed Biofilm Reactor. *Biotechnol. Bioeng*, 1987, 29: 493
34. 彭永臻等. 生物电极脱氮工艺的在线模糊控制研究(一). *中国给水排水*. 1999, 15 (2), 5-8
35. 彭永臻等. 生物电极脱氮工艺的在线模糊控制研究(二). *中国给水排水*. 1999, 15 (4), 5-10
36. 周磊. SBR 工艺的分类和特点. *给水排水*. 2001, 27(2), 31-33
37. R. B. Mellor et al. Reduction of Nitrate and Nitrite in Water by Immobilized Enzymes. *Nature*, 1992, 355: 717-719
38. Sakakibara Y. and Kuroda M. Electric Prompting and Control of Denitrification. *Biotechnol. Bioengng In Press*. 1993: 535-537
39. Y.Sakakibara, et al. Modeling of electrochemically-activated denitrifying biofilm. *Wat.Res*, 1994, 28(5): 1077-1086
40. M.Kuroda et al. Simultaneous COD removal and denitrification of wastewater by bio-electro reactors. *Wat.Sci.Tech*, 1997, 35(8): 161-168
41. 黄民生, 高延耀. 电极生物膜法反硝化实验研究. *上海环境科学*. 1996, 15(6): 25-27
42. 郭一令, 王铮, 薛梅, 黑田正和. 旋转电极型生物反应器的脱氮研究. *中国给水排水*, 2003, 19(2): 9-12
43. 邱凌峰, 陈远铭. 电极生物膜法应用于微污染源水预处理反硝化环节的实验研究. *福州大学学报(自然科学学报)*, 2000, 28(2): 116-120
44. 范彬等. 异氧—电极—生物膜联合反应器脱除地下水中硝酸盐的研究. *环境科学学报*. 2001, 21(3): 257-26
45. 曲久辉等. 电解产氢自养反硝化去除地下水中硝酸盐氮的研究. *环境科学*. 2001, 22(6): 49-52
46. 徐亚同. 不同碳源对生物反硝化的影响. *环境科学*. 1993, 15(2): 29-32
47. Cast K, Flora JR. An evaluation of two cathode materials and the impact of copper on bio-electrochemical denitrification. *Wat Res*, 1998, 32(1): 63-70

48. 马兆昆. 碳纤维的微生物固着机制及在污水处理中的应用研究. 北京化工大学硕士学位论文: 66
49. 周群英, 高廷耀. 环境工程微生物学. 高等教育出版社. 2001: 332
50. 谭佑铭等. 反硝化菌涂层电极脱氮的主要影响因素. 卫生研究. 2004, 33(5): 527-530
51. 印永嘉. 大学化学手册. 山东科学技术出版社. 1985: 880
52. George Tchobanoglous. Wasterwater Engineering. McGraw. 1991: 53
53. Uemoto H, Saiki H. Behavior of immobilized nitrosomonas europana and paraeoccus denitrificans in tubular gel for nitrogen removal in wastewater. Prog. Biotechnol. 1996, 11: 486-493
54. 邓淑芳. 强电离子放电绿色化学研究. 大连海事大学硕士学位论文. 2004, 3: 11
55. 谭佑铭等. 固定化反硝化菌涂层电极及模拟脱氮装置的研制. 卫生研究. 2004, 33(4): 407-409
56. 沈宏. 电极生物膜脱氮的影响因素及机理研究. 哈尔滨工业大学硕士学位论文. 2003: 71
57. 邓俊. 电极—生物法除磷脱氮效果研究. 广东工业大学硕士学位论文. 2003: 1
58. 黄游. 电极生物膜—SBR 联合法处理城市污水的研究. 广东工业大学硕士学位论文. 2004: 1
59. 郝桂玉. 电极生物膜 SBR 反硝化脱氮实验研究. 山东师范大学硕士学位论文. 2003: 1

攻读硕士学位期间所取得的科研成果

1. 周柯锦, 郭一令, 贾佳. 循环经济与生态工业园建设. 青岛市第四届学术年会论文集
2. 贾佳, 徐晓军, 周柯锦. 医疗废物的处理技术研究. 青岛市第四届学术年会论文集
3. 薛梅, 周柯锦, 郭一令, 山崎義広, 朱春默, 高木竜一. 下水道中不明水的调查和对策研究. 中国给排水 (录用待发)

致谢

首先衷心地感谢导师郭一令教授在近三年的时间里，不论在工作上、还是在生活上，对作者无微不至的关怀与帮助。从论文选题到试验进行，再到论文的修改、定稿，都投入了大量的精力，倾注了大量的心血。郭老师渊博的专业知识和严谨的治学态度，将使作者受益终生。

同时还要感谢环保实验室的薛梅老师，重点实验室的程经华、史本章老师，为试验的开展和运行给予了热心的帮助和支持。感谢评阅和参加本人论文答辩的所有专家、教授、老师和同学，感谢给予我的宝贵意见。

本课题组郭敬华、李长江、吴国强、刘杰等同学在实验过程中都给予了热情的帮助，在此一并表示感谢。

最后谨对所有关心和支持过作者的领导、老师、同学以及家人表示最诚挚的谢意。