

DOI:10.19431/j.cnki.1673-0062.2020.05.006

固定床生物反应器处理铀矿冶废水中 NO_3^- 模拟试验研究

周文¹, 苏豪², 雷治武¹, 胡鄂明¹, 王清良^{1*}

(1. 南华大学 资源与环境安全工程学院, 湖南 衡阳 421001; 2. 南华大学 化学化工学院, 湖南 衡阳 421001)

摘要:针对铀矿冶废水中存在过量硝酸根的问题,通过以轻质黏土陶粒为载体的上流式固定床生物反应器对模拟的铀矿山废水进行了 NO_3^- 的去除试验研究。考察了载体种类、挂膜次数、 NO_3^- 质量浓度、pH、 $n(\text{C})/n(\text{N})$ 和水力停留时间 (hydraulic retention time, HRT) 等因素对反硝化效果的影响,结果表明生物反应器对硝酸根去除效果良好。以 NO_3^- 质量浓度为 500 mg/L 模拟废水进行流动实验, t_{HRT} 由 6 h 下降至 2 h 的过程中,反应体系稳定后 NO_3^- 去除率均为 100%,达到了预期的去除效果。

关键词:反硝化细菌;地浸采铀;硝酸根;生物反应器

中图分类号:X703.1 **文献标志码:**A

文章编号:1673-0062(2020)05-0037-07

Simulated Experimental Study on the Treatment of Nitrate in Uranium Mining Wastewater by Fixed-bed Bioreactor

ZHOU Wen¹, SU Hao², LEI Zhiwu¹, HU Eming¹, WANG Qingliang^{1*}

(1. School of Resource Environment and Safety Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: Aiming at the problem of excessive nitrate in uranium mining wastewater, a NO_3^- removal test study on simulated uranium mine wastewater using an upflow fixed bed bioreactor with light clay ceramsite as a carrier was carried out. The effects of factors such as carrier type, number of hanging films, NO_3^- mass concentration, pH, ratio of COD concentration to NO_3^- concentration and hydraulic retention time (HRT) on the denitrification effect were investigated, and the results show that the bioreactor has a good effect on nitrate removal. The flow experiment was performed with simulated wastewater with NO_3^- concentration of 500 mg/L. During the reduction of HRT from 6 h to 2 h, the NO_3^- removal rate

收稿日期:2020-02-10

基金项目:核能开发项目(190GJG001)

作者简介:周文(1995-),男,硕士研究生,主要从事污水处理方面的研究。E-mail:1351945139@qq.com。*通信作者:王清良(1969-),男,教授,博士,主要从事地浸采铀方面的研究。E-mail:670566869@qq.com

was 100% after the reaction system was stable, and the expected removal effect was achieved.

key words: denitrifying bacteria; in-situ leaching uranium; nitrate; bioreactor

0 引言

我国大多数地浸矿山采用酸法地浸采铀,这种工艺浸出液的后续处理一般采用树脂吸附和硝酸盐淋洗,因此所得到的吸附尾液含有 NO_3^- ,而吸附尾液又被用于配制溶浸液, NO_3^- 以这种方式被注入地下^[1]。在采区退役后,采区留下大量遭受 NO_3^- 严重污染的废水^[2]。 NO_3^- 不断累积,造成了地浸采铀矿山废水中 NO_3^- 的浓度大幅超过了我国和世界卫生组织关于饮用水中 NO_3^- 浓度的上限^[3]。

NO_3^- 对人体的危害很大,会导致婴儿高铁血红蛋白症^[4]。一些研究也发现饮用水中高 NO_3^- 与糖尿病、高血压、甲状腺功能亢进之间也有联系^[5-6]。此外, NO_3^- 在机体的胃内可转化为 NO_2^- ,在各种含氮有机化合物(胺、酰胺、尿素、氰胺等)的作用下会形成具有化学稳定性的直接致癌、致畸、致突变的亚硝基化合物(亚硝基胺和亚硝基酰胺),它们会诱导产生肠道、胃、脑、神经系统骨骼、皮肤、甲状腺等肿瘤疾病^[7-8]。为了人们的健康,必须采取有效措施来控制、防治废水中 NO_3^- 的污染。

近年来,许多学者针对地浸采铀矿山退役采区废水中硝酸根的治理采取了多种方法。根据不同的机理,主要的方法是非生物法和生物法。非生物方法包括离子交换^[9]、反渗透^[10]、电渗析^[11]和其他化学方法^[12-13]。这些工艺有选择性低、成本高、二次污染^[14-15]等缺点。生物法主要利用生物脱氮作用对硝酸根进行反硝化处理,因为设备简单、运行费用低等优点被认为是一种发展前景很好的脱氮方法。生物反硝化法是指在缺氧环境下,兼性厌氧菌以水中的 NO_3^- 或 NO_2^- 代替氧作为电子受体^[16],将 NO_3^- 还原为气态氮化物和氮气的过程。反硝化过程包括了以下几个步骤: $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$,它是生态系统中氮循环的主要环节,是污水脱氮的主要机制。

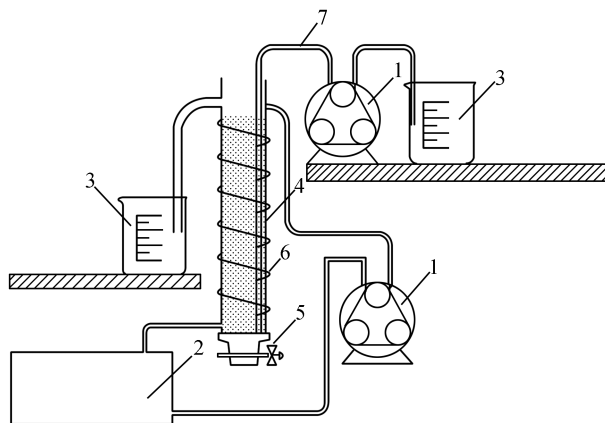
生物反硝化法包括自养反硝化和异养反硝化,异养反硝化虽然需要添加甲醇、乙醇、乙酸等有机物作为反硝化的营养物质,但相比自养反硝化效果好,速度快,而且还可以使用固相有机碳材

料例如秸秆等作为营养物质来降低异养反硝化的成本^[17-18],因此异养反硝化的发展前景很好,适用于大型工业化污水的处理。

1 材料与方法

1.1 试验装置处理

生物反应器装置如图 1 所示,生物反应器主体是一根高 1 200 mm,内径为 90 mm 有机玻璃柱。有机玻璃柱下端焊有球阀,填充直径 3 ~ 5 mm 的生物陶粒至略低于溢流口,反应器上端口用保鲜膜封住以制造厌氧环境。该 DNB(denitrifying bacteria)反应器实际总体积为 7 630 mL,载体体积为 6 500 mL,载体孔隙率约为 41%,反应器可以容纳 3 L 液体。使用蠕动泵从反应器下端口输入培养基,从上端口溢流口排出经过处理的废液,用通有恒温热水的橡胶管缠绕反应器控制反应温度约为 35 ℃。



1-蠕动泵;2-水浴锅;3-塑料桶;4-有机玻璃柱;
5-球阀;6-硅胶管;7-橡胶管。

图 1 生物反应器装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the bioreactor device

1.2 实验设计

1.2.1 反硝化细菌的筛选与培养

取自某污水处理厂厌氧反应池的活性污泥,然后加入自来水搅拌,待其沉淀后取其上清液,将反硝化细菌以 10% 接种量接种培养基中(成分见表 1)。在 35 ℃、厌氧条件下,于恒温生物培养箱中进行培养,每隔 12 h 分析菌液中的 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 。

在 NO_3^- 去除率达到 90% 以上后(如果等去除率更高时再接种,会因为营养物质的减少使细菌活性降低甚至大量死亡),用此溶液作为新的菌种,仍按 10% 接种量进行第 2 代驯化培养。在反复进行多代驯化培养后,细菌基本上能在 1 d 内把培养基中的 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 从 500 mg/L 降低到 20 mg/L 左右,将驯化好的菌液接入盛有培养基的锥形瓶中,用软木塞塞紧,放入冷藏箱中保存(2 周活化 1 次),待用。

表 1 反硝化细菌培养基组分
Table 1 Components of denitrifying bacteria culture medium (单位: $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

组分	质量浓度
CH_3COONa	0.661
NaNO_3	0.685
KH_2PO_4	0.500
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.200

1.2.2 反硝化条件试验与反应器的挂膜

为探究温度、硝酸根浓度、pH、 $n(\text{C})/n(\text{N})$ 、陶粒种类和挂膜次数对反硝化效果的影响,对各个因素分别进行条件试验。挂膜选用已经驯化好的菌液加入到生物反应器中,然后加入新鲜培养基至溢流口位置进行静态培养,同时开启恒温水浴并循环流动,保持反应器内温度约为 35 $^{\circ}\text{C}$,每隔 2 h 取反应器最上端液体检测 NO_3^- 的去除情况,当去除率达到 90% 以上时,打开球阀放完反应器内的液体,并加入新鲜培养基,重复此操作,随着驯化代数的增多,反应器达到 90% 去除率的时间都应当缩短,直至达到稳定。

1.2.3 流动反应

当静态反应过程中反应器达到相同去除率所需要的时间稳定时,即可认为挂膜已经充分并进行流动反应。用蠕动泵不断向反应器内泵入新鲜培养基,从溢流口不断流出经过处理的培养基,流动反应的初始时间等于静态反应的最小停留时间,当出水的 NO_3^- 去除率大于 90% 时减小 HRT,直到出水 NO_3^- 去除率小于 90% 时停止。

1.2.4 分析方法

采用分光光度法在波长 510 nm 处对 NO_3^- -N 进行测定,通过便携式溶氧测定仪(雷磁 JPB-607A)测定了 DO 和温度。通过 pH 计(雷磁 pHBJ-260)测定了培养基的 pH 值。

2 结果与讨论

2.1 温度对反硝化效果影响的条件试验

配制 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 为 500 mg/L 的培养基, pH 中性, $n(\text{C})/n(\text{N})=2$ 。取 5 个 250 mL 锥形瓶,加入 200 mL 培养基,以 10% 的接种量接种 20 mL 活化好的细菌母液,将其放置到恒温培养箱中,温度分别调节到 20 $^{\circ}\text{C}$ 、25 $^{\circ}\text{C}$ 、30 $^{\circ}\text{C}$ 、35 $^{\circ}\text{C}$ 、40 $^{\circ}\text{C}$,每隔一段时间用取样分析其 $\rho(\text{NO}_3^-)$,结果如图 2 所示。

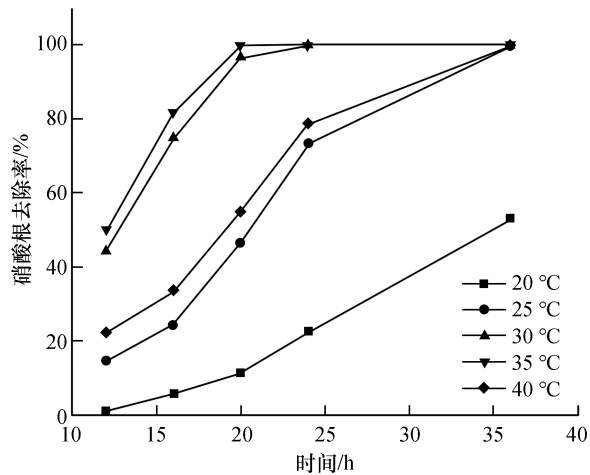


图 2 不同温度下硝酸根去除率随时间的变化
Fig. 2 Changes in nitrate removal rate with the reaction time at different temperatures

从图 2 可以发现,当温度为 20 $^{\circ}\text{C}$ 时,温度较低反硝化细菌代谢速度较低导致反硝化速度较慢,36 h 只达到 50% 的去除率;温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 和 40 $^{\circ}\text{C}$ 时,反硝化细菌代谢速度有了一定提高,反硝化速度也有了大幅度提高,24 h 内可以达到 70% 的去除率,36 h 可以达到 99% 去除率;温度为 30 $^{\circ}\text{C}$ ~ 35 $^{\circ}\text{C}$ 时的反硝化速度最快,20 h 内即可达到 95% 以上的去除率。该结果验证了本试验所培育的反硝化细菌为中温菌,适宜的生长温度在 30 $^{\circ}\text{C}$ ~ 35 $^{\circ}\text{C}$ 之间^[20],且 35 $^{\circ}\text{C}$ 时去除效果比在 30 $^{\circ}\text{C}$ 时的去除效果略好一些,认为 35 $^{\circ}\text{C}$ 为反硝化细菌的最适温度,讨论其他因素对反硝化效果影响时温度恒定为 35 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.2 硝酸根浓度对反硝化效果影响的条件试验

配制 $n(\text{C})/n(\text{N})=2$, $\rho(\text{NO}_3^-)$ 分别为 250、500、1 000、1 500 mg/L 的四种培养基,取四个 250 mL 的锥形瓶分别编号 1、2、3、4,依次放入 200 mL 培养基并按照 10% 接种量接种,将锥形瓶放置到 35 $^{\circ}\text{C}$ 恒温培养箱中,12 h 后,每隔一定时

间取样 1 mL 分析 $\rho(\text{NO}_3^-)$, 测得的实验数据如图 3 所示。

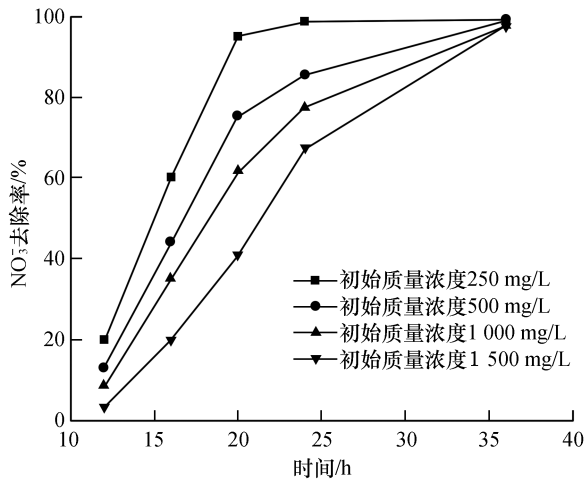


图 3 不同 NO_3^- 初始浓度下硝酸根去除率随时间的变化

Fig. 3 Changes in nitrate concentration with the reaction time at different initial nitrate removal rate

由图 3 可以发现:在营养物质足够充分的情况下,硝酸根随着反应时间的增加而不断下降。硝酸根初始质量浓度为 250 mg/L 时,20 h 的反应时间内硝酸根去除率已经超过 90%;硝酸根初始质量浓度为 500 mg/L 时,20 h 的反应时间内硝酸根去除率达到 75%;硝酸根初始质量浓度为 100 mg/L 时,反 20 h 的反应时间内硝酸根去除率达到 60%;硝酸根初始质量浓度为 1 500 mg/L 时,20 h 的反应时间内硝酸根去除率才 40%。结果表明:在营养物质足够充分的情况下,随着硝酸根初始浓度的提高,反应时间不断延长,但是不同浓度硝酸根的培养基中的 NO_3^- 去除率均能达到 95% 以上。

2.3 pH 对反硝化效果影响的条件试验

配制 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 为 500 mg/L、 $n(\text{C})/n(\text{N}) = 2$ 的培养基,取五个 250 mL 的锥形瓶分别编号为 1、2、3、4、5。各加入 200 mL 培养基,再以 10% 的接种量接种细菌,然后用稀 H_2SO_4 和稀 NaOH 溶液将锥形瓶中培养基 pH 分别调节到 4、5、6、7、8,置于 35 °C 恒温培养箱中培养。12 h 后,每隔一段时间用移液枪取样 1 mL,分析 $\rho(\text{NO}_3^-)$,测培养基中 pH 值,实验结果如图 4 所示。

从图 4 可以看出,pH 为 4 时 NO_3^- 去除速度和去除率很低,在 36 h 的反应时间里 NO_3^- 去除率只有 30%;pH 为 5 时 NO_3^- 去除速度和去除率有

了一定提高,36 h 的反应时间里 NO_3^- 去除率达到 60%;pH 在 6 ~ 8 时,反硝化效果较好, NO_3^- 去除率 24 h 后达到 95%。随着反硝化过程的进行,pH 有小幅上升。这是由于反硝化反应会产生一定的 OH^- ,见反应式(1)。由于 pH 过高会抑制反硝化的进行,新鲜配制的培养基 pH 在 7 ~ 8 的范围内,已经是最适合反硝化过程的最佳 pH 条件,因此在其它条件实验中 pH 不加以改变。

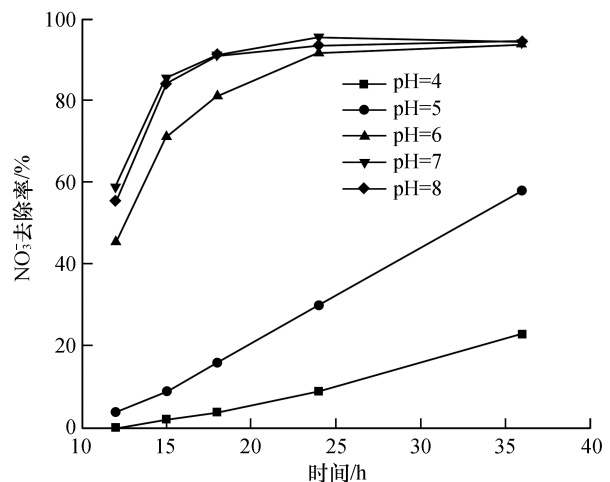
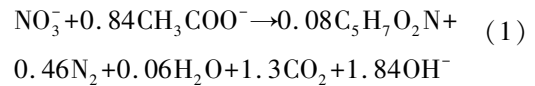


图 4 不同 pH 条件下硝酸根去除率随时间的变化

Fig. 4 Changes in nitrate removal rate with the reaction time at different pH values

2.4 $n(\text{C})/n(\text{N})$ 对反硝化效果影响的条件试验

$n(\text{C})/n(\text{N})$ 表示的是营养物质与 NO_3^- 之间物质的量的比例,因此, $n(\text{C})/n(\text{N})$ 是反硝化过程的重要影响因素。配制 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 为 500 mg/L, $n(\text{C})/n(\text{N})$ 分别为 0.25、0.5、1、1.5、2 的 5 种培养基,然后取 5 个 250 mL 的锥形瓶分别编号 1、2、3、4、5。依次放入 200 mL 不同 $n(\text{C})/n(\text{N})$ 的培养基并按照 10% 接种量接种,然后将锥形瓶放置到 35 °C 恒温培养箱中,每隔一定时间取样 1 mL 分析 $\rho(\text{NO}_3^-)$,测得的实验数据如图 5 所示。

从图 5 可以看出,当 $n(\text{C})/n(\text{N})$ 为 0.25 和 0.5 时,36 h 以后 NO_3^- 去除率分别为 20% 和 45%; $n(\text{C})/n(\text{N})$ 提高到 1 时,36 h 后 NO_3^- 去除率达到 80%; $n(\text{C})/n(\text{N})$ 为 1.5 时,24 h 后 NO_3^- 去除率达到 95%; $n(\text{C})/n(\text{N})$ 为 2 时,24 h 后 NO_3^- 去除率达到 98%。从反应式(1)可以看出,要完成完全反硝化的 $n(\text{C})/n(\text{N})$ 最小为 1.68,但是本结果却显示 $n(\text{C})/n(\text{N})$ 为 1.5 即可

满足反硝化需要,这是因为 $n(\text{C})/n(\text{N})$ 为1.68是理论需要,是所有的 NO_3^- 完全转化为 N_2 所需要的C源的量,但是硝酸根转化过程产生的 NO 气体一部分从反应器逃逸,因此导致实际上C源的量有所下降。从成本上考虑,使用 $n(\text{C})/n(\text{N})$ 为1.5的培养基更经济,但是为了保证更好更快的去除硝酸根,在流动条件下使用 $n(\text{C})/n(\text{N})$ 为2的培养基可以减少水力停留时间,增大反应器去除 NO_3^- 的能力。

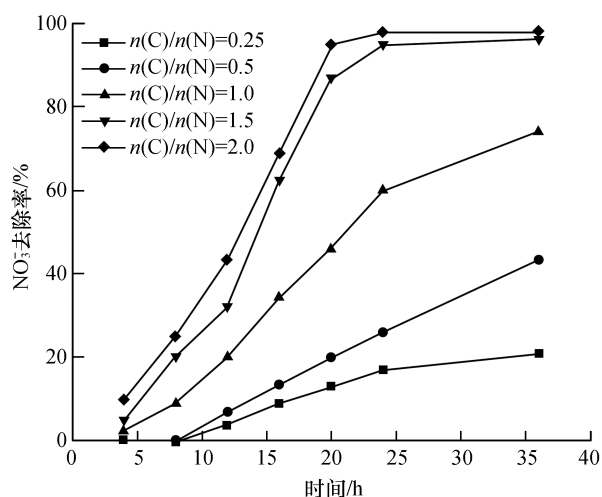


图5 不同 $n(\text{C})/n(\text{N})$ 条件下硝酸根去除率随时间的变化

Fig. 5 Changes in nitrate removal rate with the reaction time at different ratios of $n(\text{C})/n(\text{N})$

2.5 陶粒对反硝化效果影响的条件试验

目前拥有3种不同规格的陶粒,分别是水草黑陶粒、轻质黏土陶粒与小白石陶粒。为了筛选出性能稳定且反硝化效果比较好的陶粒,分别对陶粒做了浸泡实验和接种实验。

3种陶粒各取200 mL,用自来水冲洗干净后用烧杯装好,蒸馏水浸泡2 h。浸泡的原因是因为陶粒最开始是浸泡在稀酸溶液中保存,但试验的pH环境是6~8之间,陶粒如果带酸性的话会有较大影响。陶粒浸泡2 h用自来水冲洗干净后,然后在三个烧杯分别倒入200 mL蒸馏水,每隔6 h测杯中水的pH,测得结果如图6所示。

从图6可以发现,水草黑陶粒质量不好,易溶解,载体寿命较短,溶解产生硅酸导致溶液pH升高而不利反硝化的进行,而且高pH条件下反硝化过程也会受到抑制。因此,首先排除了水草黑陶粒。

准备2个250 mL锥形瓶,编号1、2,小白石

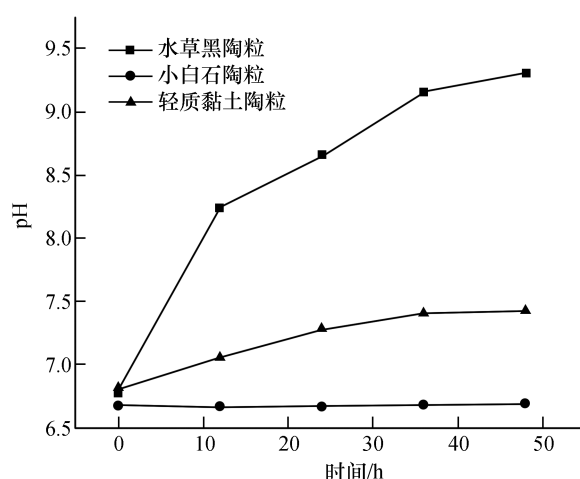


图6 不同陶粒条件下硝酸根去除率随时间的变化
Fig. 6 Changes in nitrate removal rate with the reaction time at different ceramsite types

和轻质黏土两种陶粒各取150 mL,分别放置到1号和2号锥形瓶中并加入200 mL培养基,然后按照10%接总量各自加入20 mL菌种,放置到35℃恒温培养箱中培养,隔一段时间取样分析一次,当 NO_3^- 去除率达90%以后倒掉培养基,倒入200 mL新的培养基进去,不接种,继续恒温培养,每隔一段时间取样分析,不断重复,得出的试验数据如图7所示。

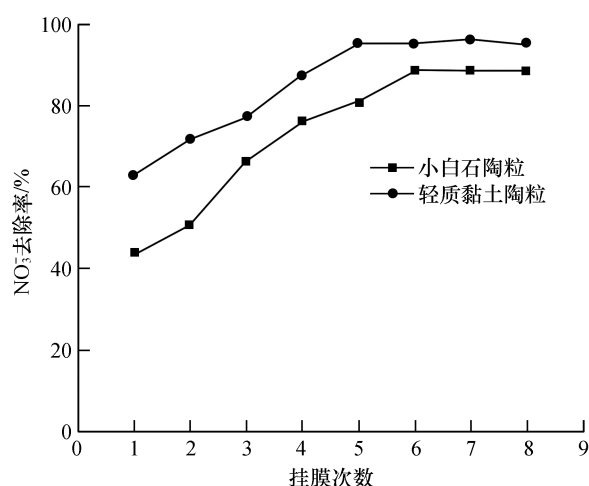


图7 两种陶粒载体下硝酸根去除率随挂膜次数的变化
Fig. 7 Changes in nitrate removal rate with the hanging times at two ceramsite carriers

从图7可以看出,前4次接种反硝化速率还在不断提高,这说明这时在挂膜过程中,反硝化效果还在提高阶段。在第5次以后,反硝化速率基本上稳定下来,这说明挂膜已经充分,反硝化效果达到最佳状态。两种陶粒都可以作为反硝化细菌

挂膜的载体,二者都对反硝化过程起促进作用,但是轻质黏土陶粒为载体比以小白石陶粒为载体反硝化效果更好,因此选用轻质黏土陶粒作为生物反应器内的载体,增大反应器的反应速率。

2.6 挂膜次数对反硝化效果影响的条件试验

当选定了合适的载体为轻质黏土陶粒后,分析了不同挂膜次数不同时间下的反应器顶端的培养基中硝酸根浓度变化情况,从中可以确定最小水力停留时间。不同挂膜次数不同时间的硝酸根浓度变化情况见图 8。

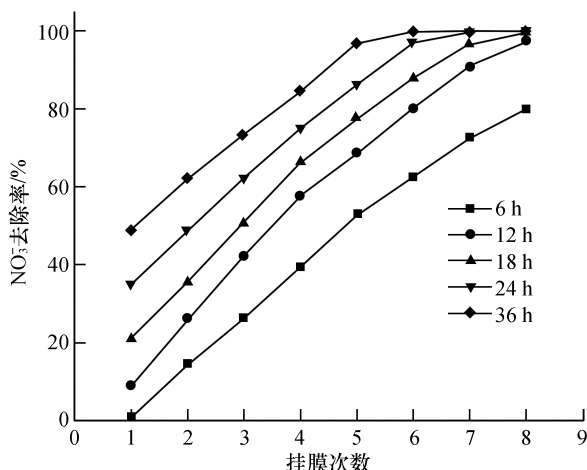


图 8 不同水力停留时间下 NO_3^- 去除率随挂膜次数的变化

Fig.8 Changes in nitrate removal rate with the hanging times at different hydraulic retention times

由图 8 可以看出,随着挂膜次数的增加,反应所需的时间在缩短,反硝化效果越来越好,速度越来越快。5 次挂膜时,静态条件下反应器达到 90% 去除率所需时间为 36 h;8 次挂膜之后,静态条件下反应器达到 90% 去除率所需时间为 6 h。挂膜次数最小为 10 次,反应器最佳的去除效果为 6 h 达到 95% 去除率。

2.7 水力停留时间对反硝化效果影响的流动试验

流动反应时,使用以实际污水中硝酸根的浓度配制的 NO_3^- 质量浓度为 500 mg/L 的培养基,首先按照挂膜的最小水力停留时间 6 h 作为起始的水力停留时间,若出水 NO_3^- 质量浓度去除率超过 90% 时减小水力停留时间。图 9 展示了 t_{HRT} 分别为 6 h ~ 1.6 h 时的不同时间下出水的 NO_3^- 浓度。

结果发现当 t_{HRT} 为 6 h ~ 3 h 过程中,当反应

体系未稳定时会检测到 NO_3^- 的存在,有暂时的 NO_3^- 穿透现象,反应体系稳定后 NO_3^- 去除率均为 100%;当 t_{HRT} 为 2 h 时,出水中 NO_3^- 质量浓度为 10 mg/L, NO_3^- 去除率为 98%,其氮容积负荷为 $0.613 \text{ kg} \cdot \text{N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$;当 t_{HRT} 为 1.6 h 时,出水 NO_3^- 质量浓度为 55 mg/L, NO_3^- 去除率为 89%,其氮容积负荷为 $0.696 \text{ kg} \cdot \text{N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。最佳水力停留时间为 2 h,此时出水中 NO_3^- 质量浓度为 10 mg/L 正好可以满足我国和世界卫生组织关于饮用水中 NO_3^- 浓度的上限。

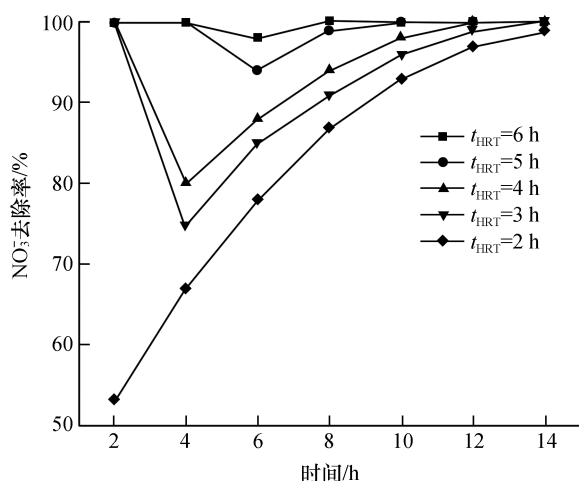


图 9 不同水力停留时间下 NO_3^- 去除率随时间的变化

Fig.9 Changes in nitrate removal rate with the reaction time at different hydraulic retention time

3 结 论

通过探究温度、硝酸根浓度、pH、 $n(\text{C})/n(\text{N})$ 、陶粒种类和挂膜次数对反硝化效果的影响,得到了反硝化细菌生长的最佳工艺条件,即温度为 35°C , pH 为 7, $n(\text{C})/n(\text{N})$ 为 2,陶粒选择轻质黏土陶粒,挂膜次数为 10 次以上,以此条件进行流动反应处理 NO_3^- 质量浓度为 500 mg/L 的模拟废水。反应器的最佳处理结果为 t_{HRT} 为 2 h 时,模拟废水处理量为 36 L/d,出水 NO_3^- 质量浓度为 10 mg/L, NO_3^- 去除率为 98%,氮容积负荷为 $0.613 \text{ kg} \cdot \text{N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。

参考文献:

- [1] 周锡堂,刘乃忠.地浸铀矿山氮系污染物的某些行为研究[J].桂林工学院学报,2001,21(2):145-149.
- [2] WANG Q L,DING D X,HU E M,et al. Removal of SO_4^{2-} , uranium and other heavy metal ions from simulated solution

- by sulfate reducing bacteria[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2008, 18(6): 1529-1532.
- [3] 王清良, 张国奇, 胡鄂明, 等. DNB 去除地浸铈矿山污染地下水中 NO_3^- 的研究[J]. 铈矿冶, 2010, 29(2): 82-86.
- [4] SADEQ M, MOE C L, ATTARASSI B, et al. Drinking water nitrate and prevalence of methemoglobinemia among infants and children aged 1-7 years in Moroccan areas[J]. International journal of hygiene and environmental health, 2008, 211(5/6): 546-554.
- [5] NJEZE G E, DILIBE U, ILO C. Nitrate and drinking water from private wells: Will there be an epidemic of cancers of the digestive tract, urinary bladder and thyroid? [J]. Nigerian journal of clinical practice, 2014, 17(2): 178-182.
- [6] HUNAULT C C, LAMBERS A C, MENSINGA T T, et al. Effects of sub-chronic nitrate exposure on the thyroidal function in humans[J]. Toxicology letters, 2007, 175(1/2/3): 64-70.
- [7] LI X, MO M, JIA H X, et al. Association between dietary nitrate and nitrite intake and site-specific cancer risk: Evidence from observational studies [J]. Oncotarget, 2016, 7(35): 56915-56932.
- [8] PENG S, LEI W, WEN X G. Dietary nitrates, nitrites, and nitrosamines intake and the risk of gastric cancer: A meta-analysis[J]. Nutrients, 2015, 7(12): 9872-9895.
- [9] RICHARD Y R. Operating experiences of full-scale biological and ion-exchange denitrification plants in France [J]. Water and environment journal, 2007, 3(2): 154-167.
- [10] SCHOEMAN J. Nitrate-nitrogen removal with small-scale reverse osmosis, electrodialysis and ion-exchange units in rural areas[J]. Water SA, 2009, 35(5): 721-728.
- [11] KOZADEROVA O A, NIFTALIEV S I, KIM K B, et al. Ionic Transport in electrodialysis of ammonium nitrate [J]. Russian journal of electrochemistry, 2018, 54(4): 363-367.
- [12] GAO W C, GAO L L, LI D, et al. Removal of nitrate from water by the electrocatalytic denitrification on the Cu-Bi electrode[J]. Journal of electroanalytical chemistry, 2018, 817: 202-209.
- [13] HOU Z, CHEN F, WANG J, et al. Novel Pd/GdCrO₃ composite for photo-catalytic reduction of nitrate to N_2 with high selectivity and activity [J]. Applied catalysis B: environmental, 2018, 232: 124-134.
- [14] WANG Q, HUANG H, WANG L, et al. Electrochemical removal of nitrate by Cu/Ti electrode coupled with copper-modified activated carbon particles at a low current density [J]. Environmental science and pollution research international, 2019, 26(17): 17567-17576.
- [15] SAHINKAYA E, DURSUN N. Sulfur-oxidizing autotrophic and mixotrophic denitrification processes for drinking water treatment: Elimination of excess sulfate production and alkalinity requirement [J]. Chemosphere, 2012, 89(2): 144-149.
- [16] MOHAN T V K, NANCHARAI Y V, VENUGOPALAN V P, et al. Effect of $n(\text{C})/n(\text{N})$ ratio on denitrification of high-strength nitrate wastewater in anoxic granular sludge sequencing batch reactors [J]. Ecological engineering, 2016, 91: 441-448.
- [17] ZHAO J, FENG C, TONG S, et al. Denitrification behavior and microbial community spatial distribution inside woodchip-based solid-phase denitrification (W-SPD) bioreactor for nitrate-contaminated water treatment [J]. Bioresource technology, 2018, 249: 869-879.
- [18] FENG L, CHEN K, HAN D, et al. Comparison of nitrogen removal and microbial properties in solid-phase denitrification systems for water purification with various pretreated lignocellulosic carriers [J]. Bioresource technology, 2016, 224: 236-245.