

氢自养反硝化去除饮用水中硝酸盐的试验研究

陆彩霞, 顾平*

(天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072)

摘要:研究了附着生长型序批式反应器内以氢气为电子供体的自养反硝化技术对饮用水中 NO_3^- 的去除效果. 采用透气膜作为氢气的扩散装置, 增强氢气的传质效率, 降低其爆炸的危险性. 结果表明, 氢自养反硝化技术能够有效地去除饮用水中的 NO_3^- , NO_3^- -N 和 TN 的最高去除速率分别达 $6.45 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 和 $4.89 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$, NO_2^- -N 有累积, 最大累积量达 $11.58 \text{ mg}/\text{L}$. 反应结束时, 出水 pH 值为 10.56, DOC 增长了 $0.91 \text{ mg}/\text{L}$. 建立了 NO_3^- 和 NO_2^- 还原反应的零级动力学模型, 动力学常数分别为 $0.33 \sim 0.60 \text{ g}/(\text{g}\cdot\text{d})$ 和 $0.37 \sim 0.45 \text{ g}/(\text{g}\cdot\text{d})$. 氢气压力大于 40 kPa 时, NO_3^- -N 和 TN 的去除速率变化不大, 分别为 $(5.97 \pm 0.08) \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 和 $(4.25 \pm 0.04) \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$; 氢气压力为 25 kPa 时, NO_3^- 和 TN 的去除速率均显著降低. 进水 pH 值为 6 抑制了反硝化反应, NO_3^- -N 的去除速率仅为 $1.83 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$; pH 值高于 8 利于反硝化进行, NO_3^- -N 的去除速率为 $3.13 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$.

关键词: 自养反硝化; 氢气; 透气膜; 生物膜; 饮用水

中图分类号: X505; TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)03-0671-06

Hydrogenotrophic Denitrification for the Removal of Nitrate in Drinking Water

LU Cai-xia, GU Ping

(School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Autotrophic denitrification with hydrogen as the electron donor for the removal of nitrate in drinking water was investigated by using a bench-scale sequencing batch reactor in an attached growth system. Gas permeable membrane was employed as the hydrogen diffuser to improve the hydrogen mass transfer and decrease the explosion risk. The results showed that nitrate could be removed efficiently with this technology. The removal rates of NO_3^- -N and TN could achieve $6.45 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$ and $4.89 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$ respectively, with the highest accumulation of NO_2^- -N $11.58 \text{ mg}/\text{L}$. pH increased to 10.56 and DOC increased $0.91 \text{ mg}/\text{L}$. A zero order kinetic model was proposed for NO_3^- and NO_2^- reduction, with the kinetic coefficients in the ranges of $0.33 \sim 0.60 \text{ g}/(\text{g}\cdot\text{d})$ and $0.37 \sim 0.45 \text{ g}/(\text{g}\cdot\text{d})$ respectively. The removal rates of NO_3^- -N and TN were not affected with the hydrogen pressure higher than 40 kPa , with the values $(5.97 \pm 0.08) \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$ and $(4.25 \pm 0.04) \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$ respectively, while decreased remarkably when the hydrogen pressure was 25 kPa . The denitrification reaction was inhibited at pH 6 with the removal rate of NO_3^- -N $1.83 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$; pH higher than 8 was the favorable condition for denitrification with the removal rate of NO_3^- -N $3.13 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$.

Key words: autotrophic denitrification; hydrogen; gas permeable membrane; biofilm; drinking water

饮用水源受硝酸盐污染日益严重, 已迅速发展成为严重的环境问题. 近几年的《环境公告》表明, 氨氮、总氮(total nitrogen, TN)、 NO_3^- -N 已成为我国重要水系、湖泊以及地下水的主要污染指标, 引发了饮用水中 NO_3^- 超标的问题. 饮用水中高浓度的 NO_3^- 能够诱发高铁血红蛋白症, 亦能增加患癌症的可能性, 对人类的身体健康构成了威胁. 因此, 我国生活饮用水卫生标准(GB 5749-2006)规定饮用水中的 NO_3^- -N 浓度不得超过 $10 \text{ mg}/\text{L}$. 与物化工艺相比, 生物反硝化工艺由于其操作简单、成本低而受到关注. 自养反硝化菌世代期长, 产生的生物量少, 因此降低了微生物在配水系统的再生长, 减少了消毒副产物的生成. 另外, 自养反硝化不需要投加有机物质, 从而简化了饮用水的后续处理工艺.

氢气是自养反硝化系统中较理想的电子供体, 其清洁无污染、无毒, 反应剩余氢气易从处理后的水

中除去, 采用氢气作为电子供体的自养反硝化比采用有机物作为电子供体的异养反硝化少产生 50% 的生物固体^[1]. 但是, 氢气的易燃易爆性以及较低的水溶性限制了其在水处理领域大规模应用. 近年来, 随着膜技术的发展, 新型的透气膜能够有效地增加氢气在水中的传质效率, 降低了其危险性.

氢自养反硝化技术能够有效地去除饮用水中的 NO_3^- , 关于这方面的研究报道比较多, 如表 1 所示.

本试验主要研究了氢自养反硝化技术对饮用水中 NO_3^- 以及 TN 的去除效果, 讨论了反硝化过程中 pH 值和 DOC 的变化情况, 建立了 NO_3^- 和 NO_2^- 的还原动力学模型, 并分析了氢气压力、进水 pH 值、磷

收稿日期: 2007-03-21; 修订日期: 2007-04-10

作者简介: 陆彩霞(1982~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为水和废水处理技术, E-mail: luyiping1024@sina.com

* 通讯联系人, E-mail: guiping@tju.edu.cn

表 1 氢自养反硝化系统的研究比较

Table 1 A comparison of hydrogenotrophic denitrification systems				
项目	Kurt 等 ^[2]	Chang 等 ^[3]	Lee 等 ^[4,5]	Rezania 等 ^[6]
反应器类型	流化床	流化床	中空纤维膜生物膜反应器	序批式膜生物反应器
生物膜载体	沙	聚丙烯酰胺和藻酸聚合物	中空纤维膜	悬浮生长型
菌种	混合菌	<i>Alcaligenes eutrophus</i>	混合菌	混合菌
NO ₃ ⁻ -N 的去除速率/kg•(m ³ •d) ⁻¹	0.13	0.6~0.7	0.26~0.41	0.8
进水NO ₃ ⁻ -N浓度/mg•L ⁻¹	25	22~25	5~12.5	300
温度/℃	30	30	—	10

酸盐对反硝化效果的影响.

1 材料与方法

1.1 实验装置和材料

实验装置如图 1 所示.反应器为密封的柱形有机玻璃柱,内径 100 mm,柱高 900 mm,总容积为 7.07 L,工作容积为 5 L(含回流系统).反应器内保持缺

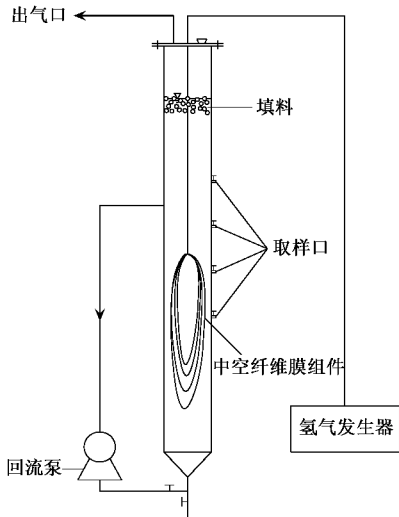


图 1 实验装置示意

Fig.1 Setup of the experiment system

氧状态,稳定运行状态下溶解氧浓度低于 0.3 mg/L.实验所用透气膜为国产膜,由天津工业大学提供,其性质参数如表 2 所示.氢气由高纯氢气发生器(DGH-300)制取,通过透气膜孔进入生物膜层,以分子扩散传质的同时参加反硝化反应,其余的氢气向水中扩散,使反应器液相中具有一定浓度氢气,这部分氢气向填料表面的生物膜提供电子供体,完成反硝化反应,最终剩余氢气逸出反应器,进入外界大气.进口氢气压力无特殊说明外,保持在 40 kPa;出口处与外界大气相通.反应器内有塑料多面空心球填料(外径 25 mm,总表面积 0.235 m²),由于其密度接近水的密度,悬浮于水中.35 L/h的回流量保证反

应器内接近完全混合状态.所有实验均在室内进行,水温变化范围为 15~20℃.

表 2 透气膜性质参数

Table 2 Parameters of the gas permeable membrane					
材料	最大孔径 /μm	外径 /mm	内径 /mm	面积 /m ²	最大压力 /kPa
PVDF	0.15	1.5	1.2	0.3	100

1.2 生物膜的接种和培养

实验所用接种污泥来自普通膜生物反应器中的混合液.在接种前 1 周,向混合液加入 NO₃⁻ 进行驯化.接种液为混合液经沉淀后的上清液,接种时间为 1 周.实验用水为蒸馏水配水,含 NaNO₃、KH₂PO₄、K₂HPO₄、NaHCO₃ 和微量元素,各组分的含量如表 3 所示,所用试剂全部为分析纯等级.配水在反应器中连续运转 3 d,每天向反应器中加入一定量的接种液和 1.21 g NaNO₃(使反应器混合液的 NO₃⁻-N 浓度为 40 mg/L),3 d 后重新配水,配水成分与上述一致.生物膜培养阶段配水成分如表 3 所示.反应器以序批方式运行,每次排水后加入配水,配水在反应器内的反应时间为 12 h.

表 3 配水的组成和特性

Table 3 Composition and characteristic of the synthetic water		
项目	接种阶段	培养阶段
NaNO ₃ /g•L ⁻¹	0.242 (以 N 计 40 mg•L ⁻¹)	0.242 (以 N 计 40 mg•L ⁻¹)
KH ₂ PO ₄ /g•L ⁻¹	1.1	0.11
K ₂ HPO ₄ /g•L ⁻¹	0.9	0.09
NaHCO ₃ /g•L ⁻¹	0.8	0.4
微量元素 ^[7] /mL•L ⁻¹	1.0	1.0
pH	7.22	7.89

1.3 分析方法

NO₃⁻、NO₂⁻、pH 值、DOC 和 VSS 均采用标准方法测定^[8].水样经 0.2 μm 滤芯过滤后,采用离子色谱仪(DX600)测 NO₃⁻ 和 NO₂⁻ 浓度,采用 TOC 仪(岛津 TOC-VCPH, ASI-V 自动进样器)测溶解性有机碳

(dissolved organic carbon, DOC). pH 由 pH 计(sartorius PP-15)测得.测定反应器内的生物量时,首先通过水力冲洗将填料、膜表面和反应器壁上的大部分生物膜洗脱,再用刷子将剩余的生物膜全部洗脱,将所有的生物膜用蒸馏水定容至 6 L,完全混合后测 VSS.

2 结果与讨论

2.1 膜的透气性能

在向反应器内投加接种液之前,测试了清水中过膜的氢气通量与氢气压力之间的关系,如图 2 所示.当氢气压力小于 40 kPa 时,过膜的氢气通量随氢气压力近似成线性关系,40 kPa 时氢气通量为 5.9 L/(m²·h),之后随着氢气压力的继续增加,氢气通量迅速地增加,60 kPa 时氢气通量增加到 28.5 L/(m²·h).这种现象可能是因为膜外壁致密层较薄,在较大的压力下发生形变,致使膜孔径增加,在实际应用中尽量避免这种情况.

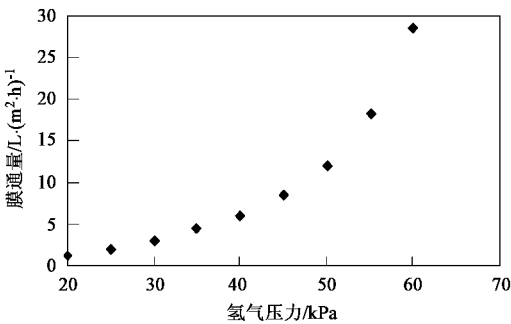
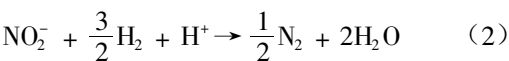
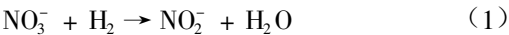


图 2 过膜的氢气通量与氢气压力的关系

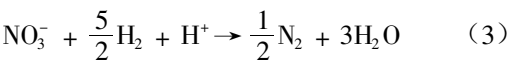
Fig.2 Relationship between the hydrogen flux through the gas permeable membrane and the hydrogen pressure

2.2 NO₃⁻ 的去除

一般认为生物的氢自养反硝化反应主要是通过以下 2 步完成^[2]:



总反应式为:



在反硝化系统中,可能会出现 NO₂⁻ 的累积.这是因为在活性污泥中存在多种 NO₃⁻ 还原菌,其中一些能够将 NO₃⁻ 还原为 NO₂⁻,而不能进一步将 NO₂⁻ 还原为氮气,反应停留在式(1)所示阶段.这时 NO₂⁻ 的还原速率低于 NO₃⁻ 的还原速率,存在 NO₂⁻ 的累积,反硝化不完全.

此时NO₃⁻-N的去除速率不能准确反映反应器内的反硝化情况,故引入 TN 的去除速率作为衡量氢自养反硝化反应进行好坏的指标.

自接种 30 d 后,生物膜趋于成熟,反硝化速率逐渐稳定.填料和膜表面以及反应器壁上被生物膜所覆盖,此时设定反应器内生物量基本恒定,实验结束后测得反应器内的平均生物量浓度为 0.260 g/L.因受各种反应条件的影响(配水成分如表 1 培养阶段),NO₃⁻-N 和 TN 的去除速率分别在 3.62 ~ 6.45 mg/(L·h)和 3.97 ~ 4.89 mg/(L·h)之间波动.NO₃⁻ 的去除情况如图 3 所示.从图 3 中可以看出,NO₃⁻-N 浓度与时间近似为线性关系,曲线的斜率等于其去除速率.由于氢气透过膜溶于水并达到溶解平衡需要一定的时间,这段时间内反硝化受到氢气浓度的限制,因此该实验前 2 h 内 NO₃⁻-N 的去除速率比较低.前 2 h 内 NO₃⁻-N 的去除速率仅为 4.86 mg/(L·h),TN 的去除速率为 3.00 mg/(L·h),而 2 ~ 6 h 内的 NO₃⁻-N 的平均去除率为 6.45 mg/(L·h),TN 的为 4.49 mg/(L·h).如果配水在进入反应器前预先充氢,则可以避免这种情况^[2].在前 6 h 内 NO₂⁻-N 近似成线性累积,在第 6 h 时累积量达到最大,为 11.58 mg/L.

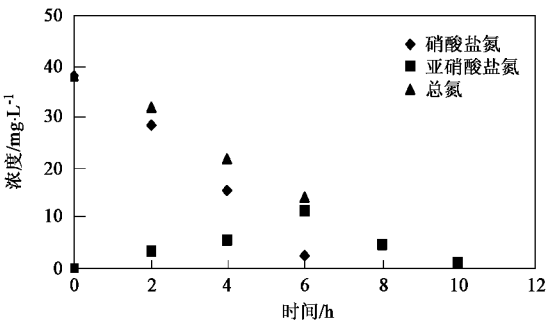


图 3 NO₃⁻-N、NO₂⁻-N 以及 TN 随时间的变化

Fig.3 Variation of c(NO₃⁻-N), c(NO₂⁻-N) and c(TN) with time

理论上每去除 1 mg NO₃⁻-N 产生 3.57 mg 的碱度(以 CaCO₃ 计),因此随着反硝化的进行,反应器内的 pH 值不断升高,如图 4 所示.因该反应器有一定的缓冲能力,故 pH 值升高的并不是很快,反应结束时其值为 10.56. pH 值的升高导致一些离子以沉淀物的形式沉积在填料和膜表面,影响了生物膜活性和膜的透气量.因此,在实际工程应用中应采取一定的措施来控制反应器内的 pH 值.

图 5 为反硝化过程中反应器内 DOC 的变化情

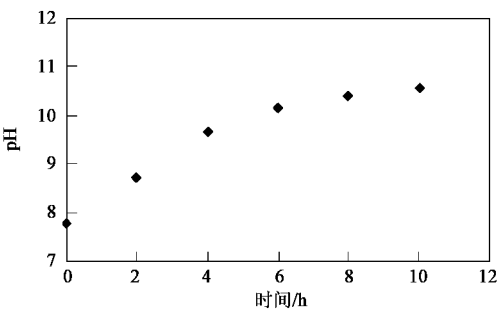


图 4 pH 值随时间的变化
Fig.4 Variation of pH with time

况.从图 5 中可知,随着反应的进行,DOC 的浓度不断升高,10 h 后由反应初的 1.20 mg/L 升高到 2.11 mg/L,增长了 0.91 mg/L,远小于异养反硝化工艺中剩余有机碳引起的 4 mg/L^[9].

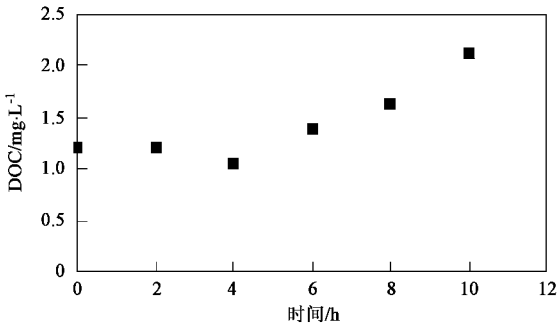


图 5 DOC 随时间的变化
Fig.5 Variation of DOC with time

2.3 NO₃⁻ 和 NO₂⁻ 的反应动力学

在碳源和氢气充足的条件下,向反应器中加入 NO₃⁻ 或 NO₂⁻,分别测试其含氮浓度 5~40 mg/L 范围内的反应动力学.由于在反应开始存在氢气浓度对反硝化的限制,在求其动力学时忽略了该过程.图 6 和图 7 分别为 NO₃⁻-N 和 NO₂⁻-N 浓度随时间变化曲线.

由图 6 可知,NO₃⁻-N 浓度与反应时间成线性关系,符合零级动力学反应,表达式为:

$$\frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt} = -k_{\text{NO}_3^-} X \quad (4)$$

式中, $\frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt}$ 为 NO₃⁻-N 的还原速率, g/(L·d); $k_{\text{NO}_3^-}$ 为 NO₃⁻ 零级反应动力学常数,即单位时间单位质量的生物量还原 NO₃⁻-N 的质量, g/(g·d), 多次实验测得其值为 0.33~0.60 g/(g·d); X 为反应器内生物浓度, g/L. 初始 NO₃⁻ 浓度不同的条件下, 3 条

NO₃⁻ 还原曲线近似平行,表明其还原速率相差不大,进一步证明了 NO₃⁻ 的还原速率与 NO₃⁻ 浓度无关,符合零级动力学反应.

由图 7 可知, NO₂⁻ 的还原曲线为直线,表明其还原反应亦为零级反应,反应表达式为:

$$\frac{d[\text{NO}_2^-]}{dt} = -k_{\text{NO}_2^-} X \quad (5)$$

式中, $\frac{d[\text{NO}_2^-]}{dt}$ 为 NO₂⁻-N 的还原速率, g/(L·d); $k_{\text{NO}_2^-}$ 为 NO₂⁻ 零级反应动力学常数,单位时间单位质量的生物量还原 NO₂⁻-N 的质量, g/(g·d), 多次实验测得其值为 0.37~0.45 g/(g·d).

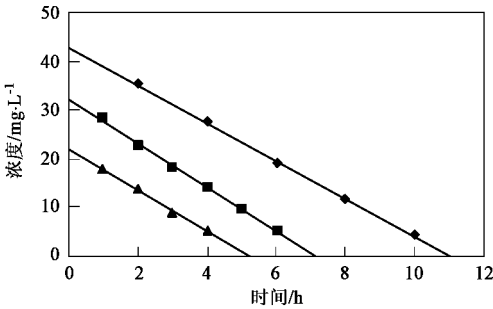


图 6 不同初始 NO₃⁻-N 浓度随时间变化
Fig.6 Variation of $c(\text{NO}_3^- \text{-N})$ with different $c_0(\text{NO}_3^- \text{-N})$ with time

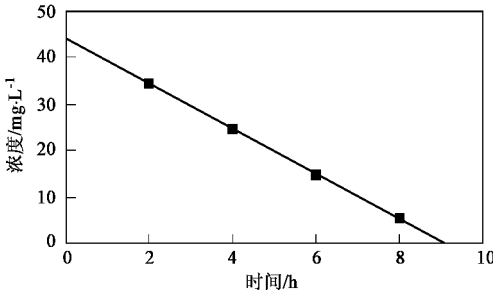


图 7 NO₂⁻-N 浓度随时间变化
Fig.7 Variation of $c(\text{NO}_2^- \text{-N})$ with time

2.4 氢气压力的影响

表 4 为不同氢气压力 30、40 和 50 kPa 下, NO₃⁻-N 和 TN 的去除情况.从表 4 中可知,氢气压力为 40 kPa 和 50 kPa 时, NO₃⁻-N 的去除速率没有明显变化,表明氢气压力足够大,液相中氢气浓度足够高时,反硝化反应不受氢气压力的影响.氢气压力为 30 kPa 时, NO₃⁻-N 去除速率则降低到 4.75 mg/(L·h). TN 去除速率受氢气压力影响不大, 3 种氢气压力下, 其值在 4.08~4.29 mg/(L·h) 之间变化.这说明在氢气不足的情况下, NO₂⁻ 还原菌具有

一定的竞争优势.实验结果与 Rezania 等^[6]的相反,主要是因为该研究中没有考虑到 NO_2^- 的累积受 NO_3^- -N去除速率的影响.

表 4 不同氢气压力下 NO_3^- -N和 TN 的去除速率

Table 4 Removal rates of NO_3^- -N and TN under different hydrogen pressures

氢气压力 /kPa	NO_3^- -N的去除速率 / $\text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$	TN 的去除速率 / $\text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$
30	4.75	4.08
40	6.05	4.29
50	5.89	4.21

进水中同时存在 NO_3^- 和 NO_2^- 时,氢气压力由 40 kPa 降到 25 kPa, NO_3^- -N和 TN 的去除速率均降低,如图 8 和图 9 所示. NO_3^- -N的去除速率均较低,由原来的 2.95 $\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 降到 1.91 $\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$; TN 的去除速率由原来的 4.29 $\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 降低到 3.40 $\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$.表明 NO_3^- 和 NO_2^- 共存时,存在对电子供体的竞争,当氢气压力降低到一定程度时,两者的还原反应都受其限制,反应速率大大降低.

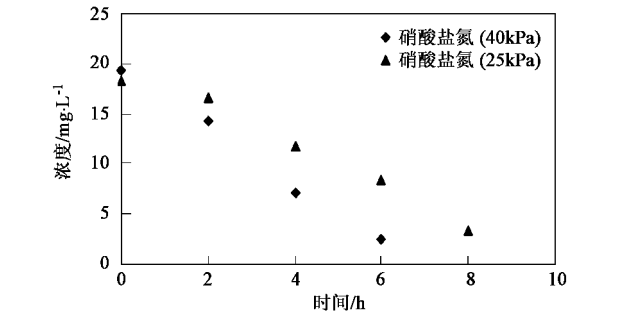


图 8 氢气压力对 NO_3^- -N 去除效果的影响

Fig.8 Effect of hydrogen pressure on the removal of NO_3^- -N

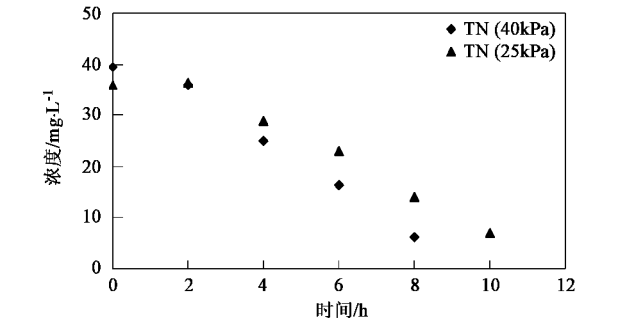


图 9 氢气压力对 TN 去除效果的影响

Fig.9 Effect of hydrogen pressure on the removal of TN

2.5 pH 值的影响

先后分别进行了进水 pH 值为 6(经 HCl 调整后)和 8(经 NaOH 调整后)的 2 组对比实验,结果如图 10 所示.进水 pH 值为 6 时,反硝化反应受到抑制,5 h 内 NO_3^- -N浓度仅降低了 9.13 mg/L ,平均去除率为 1.83 $\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$.进水 pH 值为 8 时, NO_3^- -N平均去除速率为 3.13 $\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$.由图 4 和图 10 可知,进水 pH 值高于 8 有利于氢自养反硝化的进行.分析其原因可能是由于在较低的 pH 环境中累积的 NO_2^- ,尤其是分子态 HNO_2 对反硝化有毒害作用,抑制反硝化的进行.

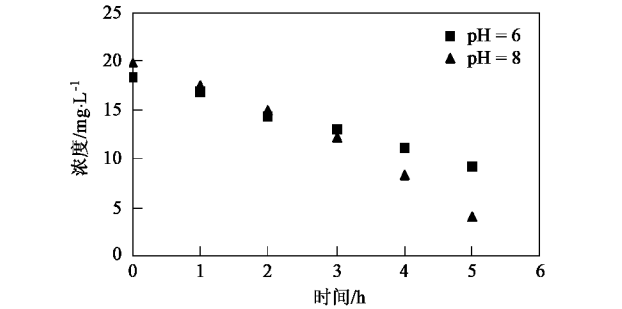


图 10 pH 值对 NO_3^- -N 去除效果的影响

Fig.10 Effect of pH on the removal of NO_3^- -N

2.6 磷酸盐的影响

短时间内停止向反应器中投加磷酸盐(进水 pH 值经 HCl 调至 7.89),反硝化效果如图 11、图 12 所示.因反应器内的缓冲容量减小,反应过程中 pH 值升高较为迅速,利于反应的进行.但从图 11 中可以看出,未投加磷酸盐时 NO_3^- -N的去除速率有所减小,由原来投加磷酸盐时的 6.45 $\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 降低到 5.68 $\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$.可见, NO_3^- -N去除速率的减小不是由于 pH 值的变化引起的,而是没有投加磷酸盐的缘故. TN 的去除速率变化不大,由原来的 4.49 $\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 变为 4.64 $\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$,可知暂时性缺磷对 TN 的去除几乎没有影响.

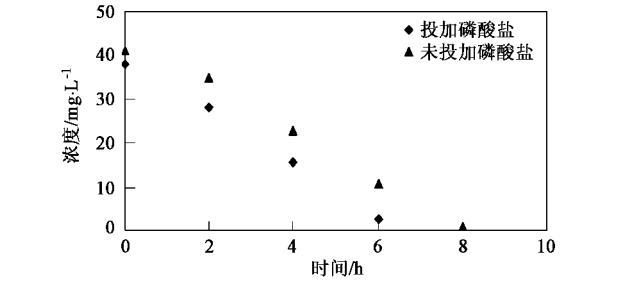


图 11 磷酸盐对 NO_3^- -N 去除率的影响

Fig.11 Effect of phosphate on the removal of NO_3^- -N

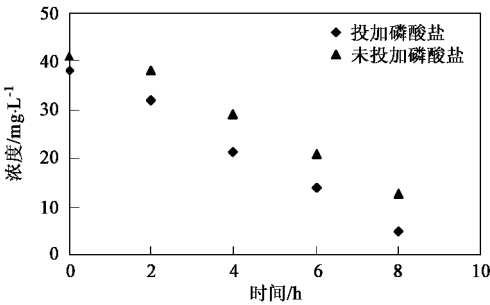


图 12 磷酸盐对 TN 去除效果的影响

Fig. 12 Effect of phosphate on the removal of TN

3 结论

(1)氢自养反硝化技术能够有效地去除饮用水中的硝酸盐,其中 NO_3^- -N的去除速率最高达 $6.45 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$,TN 的去除速率最高达 $4.89 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$, NO_2^- -N 的累积量最高达 11.58 mg/L . 反应结束后 pH 值由原来的 7.89 升高到 10.56,DOC 由 1.20 mg/L 增长到 2.11 mg/L .

(2)浓度 $5 \sim 40 \text{ mg/L}$ 的范围内, NO_3^- 和 NO_2^- 的还原反应符合零级动力学反应,其零级动力学常数分别为 $0.33 \sim 0.60 \text{ g}/(\text{g}\cdot\text{d})$ 和 $0.37 \sim 0.45 \text{ g}/(\text{g}\cdot\text{d})$.

(3)氢气压力分别为 40 kPa 和 50 kPa 时, NO_3^- -N 和 TN 的去除速率变化不大, 30 kPa 时 NO_3^- -N去除速率显著降低,TN 去除速率没有明显变化. 氢气压力降到 25 kPa 时, NO_3^- -N和 TN 的去除速率均有明显地降低.

(4)进水 pH 值为 6 时,反硝化反应受到抑制.进

水 pH 值高于 8 有利于反硝化的进行.

(5)暂时性的缺磷对 TN 的去除影响不大,降低了 NO_3^- -N的去除速率.

参考文献:

[1] Rutten P, Schnoor G. Five years experience of nitrate removal from drinking water [J]. Water Supply, 1992, **10**(3): 183-190.

[2] Kurt M, Dunn I J, Bourne J R. Biological denitrification of drinking water using autotrophic organisms with H_2 in a fluidized-bed biofilm reactor [J]. Biotechnology Bioengineering, 1987, **29**: 493-501.

[3] Chang C C, Tseng S K, Huang H K. Hydrogenotrophic denitrification with immobilized *Alcaligenes eutrophus* for drinking water treatment [J]. Bioresource Technology, 1999, **69**(1): 53-58.

[4] Lee K C, Rittmann B E. A novel hollow-fiber membrane biofilm reactor for autohydrogenotrophic of drinking water [J]. Water Science and Technology, 2000, **41**(4-5): 219-226.

[5] Lee K C, Rittmann B E. Applying a novel autohydrogenotrophic hollow-fiber membrane biofilm reactor for denitrification of drinking water [J]. Water Research, 2002, **36**(8): 2040-2052.

[6] Rezaia B, Oleszkiewicz J A, Cicek N, et al. Hydrogen-dependent denitrification in an alternating anoxic-aerobic SBR membrane bioreactor [J]. Water Science and Technology, 2005, **51**(6-7): 403-409.

[7] Terada A, Kaku S, Matsumoto S, et al. Rapid autohydrogenotrophic denitrification by a membrane biofilm reactor equipped with a fibrous support around a gas-permeable membrane [J]. Biochemical Engineering Journal, 2006, **31**(1): 84-91.

[8] 国家环保总局.水和废水监测分析方法[M].(第四版).北京:中国环境科学出版社,2002.

[9] Mansell B O, Schroeder E D. Biological denitrification in a continuous flow membrane bioreactor [J]. Water Research, 1999, **33**(8): 1845-1850.