

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.22.005

# 铁碳微电解及其耦合生物脱氮的研究进展

徐冠宇<sup>1,2</sup>, 赵红梅<sup>1,2</sup>, 张振兴<sup>1,2</sup>, 赵传靓<sup>1,2</sup>, 杨利伟<sup>1,2</sup>

(1. 长安大学 建筑工程学院, 陕西 西安 710061; 2. 长安大学 住房和城乡建设部给排水重点实验室, 陕西 西安 710061)

**摘要:** 随着污水氮排放标准的提升,污水生物脱氮过程中碳源不足、脱氮能效低等问题日益突出。为了降低对有机碳源的需求,同时强化生物脱氮效果,越来越多的研究者开始探索采用铁碳微电解(IC-ME)与生物处理耦合的工艺来去除污水中的氮素。梳理了近年来IC-ME工艺在硝酸盐氮脱除领域的研究进展,剖析了IC-ME的原电池反应理论,以及不同铁电极和碳电极对反应的影响规律,阐明了微电解化学脱氮和耦合生物脱氮过程的关键因素和反应机理,同时从微生物的生长环境以及微生物酶的影响等角度分析了IC-ME过程对生物脱氮的强化作用,在此基础上提出了铁碳微电解耦合生物脱氮体系目前面临的问题和未来的发展方向。

**关键词:** 铁碳微电解; 强化脱氮; 铁碳电极

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)22-0029-11

## Research Progress of Iron-Carbon Micro-electrolysis and Its Coupling Biological Denitrification

XU Guan-yu<sup>1,2</sup>, ZHAO Hong-mei<sup>1,2</sup>, ZHANG Zhen-xing<sup>1,2</sup>, ZHAO Chuan-liang<sup>1,2</sup>,  
YANG Li-wei<sup>1,2</sup>

(1. Department of Constructional Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China;

2. Key Laboratory of Water Supply & Sewage Engineering of Ministry of Housing and Urban-Rural Development, Chang'an University, Xi'an 710061, China)

**Abstract:** With the advancement of the standard for nitrogen removal from wastewater, challenges such as insufficient carbon sources and low nitrogen removal efficiency have emerged in biological nitrogen removal processes. To address these issues, researchers have been exploring the combination of chemical and biological methods to reduce the demand for organic carbon sources and enhance the effectiveness of biological nitrogen removal. The removal of nitrate nitrogen by iron-carbon micro-electrolysis (IC-ME) was introduced and the galvanic cell reaction theory of IC-ME was briefly described. The influence of different iron electrode and carbon electrode on the reaction, and the impact factors and reaction mechanism of chemical denitrification and coupled biological denitrification by micro-electrolysis were also summarized. Additionally, the enhanced effect of IC-ME process on biological nitrogen removal was analyzed from the perspectives of the growth environment and microbial enzymes. Finally, this paper addressed the current challenges and proposes future development directions

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFB2300206)

通信作者: 赵红梅 E-mail: 55506484@qq.com

for the system.

**Key words:** iron-carbon micro-electrolysis; enhanced denitrification; iron and carbon electrode

对于水中氮素的脱除,目前可采用的方法主要有生物法、化学还原法、吸附法、离子交换法以及膜分离工艺等,但最为经济、常用的还是生物脱氮法。理论上,当 $BOD_5/COD < 2.47$ 时,污水系统中的异养反硝化作用明显受到抑制<sup>[1]</sup>。而大多污水处理厂采用同步脱氮除磷工艺时,存在脱氮菌群和除磷菌群激烈竞争碳源的问题,深度脱氮往往需要额外补充碳源,既增加处理成本,又可能产生有机残留物造成二次污染。为避免额外投加有机碳源,一些研究者通过投加铁基质、还原态硫或氢气等无机物(作为电子供体)来强化生物反硝化脱氮,其中零价铁(ZVI)既可以直接还原 $NO_3^-$ -N,又可以为微生物提供电子,生成的 $Fe^{2+}$ 和 $Fe^{3+}$ 具有提升脱氮效率、增强污泥沉淀性能以及协同除磷缓解碳源竞争的优势,因此利用铁基材料促进脱氮成为当前的研究热点之一<sup>[2]</sup>。

研究发现,铁碳微电解(IC-ME)相较于单独投加ZVI或其他铁基材料,能够更快、更有效地提供更多电子,同时活性炭也是良好的吸附载体,有助于物理化学反应,因此一些学者致力于将IC-ME用于废水或地下水的脱氮研究,包括利用IC-ME直接脱除氮素和其与生物耦合协同脱除氮素,但目前仍处于实验研究阶段,并且国内外缺乏相关综述文章。为此,全面总结了IC-ME的化学脱氮、IC-ME与生物耦合脱氮的影响因素,分析了IC-ME对微生物的影响作用、对工艺脱氮效果的强化及其反应途径和机理,并根据现有研究成果展望了后续研究的方向,以期IC-ME在强化脱氮领域的进一步开发和应用提供有价值的参考。

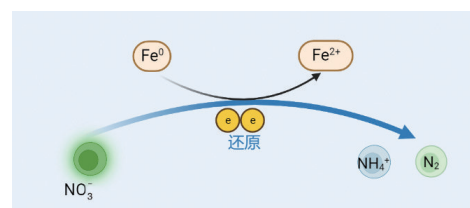
## 1 铁碳微电解脱氮

### 1.1 化学脱氮原理

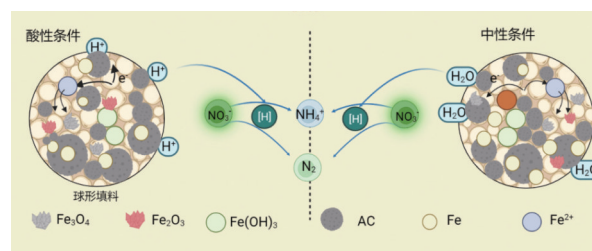
IC-ME主要通过促进 $NO_3^-$ -N的还原,实现脱氮的目的,可用于去除地下水或污水处理厂尾水中少量 $NO_3^-$ -N。对于 $COD/N$ 为3~5的生活污水,若单独使用铁碳处理,会出现 $NO_2^-$ -N积累的现象。IC-ME对 $NO_3^-$ -N还原的过程,是电化学还原和AC吸附的协同作用。拟合吸附/还原动力学模型表明,在无

DO的酸性条件下, $NO_3^-$ -N易发生化学还原,去除率可达83.4%,而在中性或碱性条件下,吸附作用占主导地位,去除率约为40%<sup>[3]</sup>。

利用IC-ME脱氮存在两种机制,具体如图1所示。第一种机制是铁直接失去电子、 $NO_3^-$ -N得到电子进行还原反应,但此反应过程较慢;第二种是通过铁碳接触形成原电池,原电池的电位差加速电子从ZVI向活性炭(AC)转移,AC表面上吸附的大量 $H^+$ 和水分子接收电子,分别在酸性或近中性条件下将 $H^+$ 或水分子转化为吸附的 $[H]$ ,然后新生成的 $[H]$ 迅速将其周围的 $NO_3^-$ -N还原为 $NH_4^+$ -N<sup>[4]</sup>和 $N_2$ ,但 $N_2$ 占比较低。在该过程中,原电池的形成不仅加速了铁的腐蚀,而且AC有助于 $NO_3^-$ -N的还原,同时还可吸附产生的 $NH_4^+$ -N。



a. 机制一



b. 机制二

图1 铁碳微电解化学脱氮反应原理

Fig.1 Schematic diagram of iron-carbon micro-electrolysis chemical denitrification reaction

对于如何提高 $N_2$ 在所有生成产物中的占比,有研究者发现当水中存在一定量的 $NH_4^+$ -N时可抑制 $NO_3^-$ -N向 $NH_4^+$ -N转化,促进 $N_2$ 的生成。其中 $NH_4^+$ -N浓度越高,促进效果越好。因此可以通过调整水中 $NH_4^+$ -N和 $NO_3^-$ -N的比例,提高 $NO_3^-$ -N向 $N_2$ 的转化比例,实现高效脱氮。 $N_2$ 的转化率也与铁碳电极的催化活性相关,催化活性越强, $N_2$ 的转化率也越高。

洪文<sup>[5]</sup>用水热法制备了铁碳电催化剂,纳米铁颗粒均匀分布在纳米碳孔隙内部,形成大量的活性位点,反应中促使硝酸根的N—O键完全断裂,最终 $\text{NO}_3^-$ -N转化率可达75.9%, $\text{N}_2$ 生成选择性占比98%。Hu等<sup>[6]</sup>制备了Cu、Mn、Ni和Pd复合铁碳电极, $\text{NO}_3^-$ -N的还原率高达96.9%, $\text{NH}_4^+$ -N的生成占比低至1.3%。

此外,IC-ME系统还存在副反应,生成氢氧化铁或氧化铁,可能阻碍后续微电解脱氮反应的进行,但副反应发生较缓慢,总体上形成了一个具有吸附、解吸、还原和催化还原作用的复杂脱氮系统。

## 1.2 运行条件

### 1.2.1 pH

IC-ME在不同pH条件下对 $\text{NO}_3^-$ -N均有一定的去除效果,理论上IC-ME去除 $\text{NO}_3^-$ -N的反应属于酸促反应,去除率与溶液pH在一定范围内负相关。 $\text{H}^+$ 浓度越高,原电池的电动势越大,生成 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $[\text{H}]$ 的量也越多,对 $\text{NO}_3^-$ -N的去除率越高。Hu等<sup>[6]</sup>认为在微电解体系下,pH为3.0~8.5时可有效还原 $\text{NO}_3^-$ -N。当采用纳米零价铁(nZVI)为电极、pH为3~4时,nZVI的团聚现象可得到有效缓解,其表面也不易形成阻碍微电解反应的氧化层,可进一步提升反应效率。张懿文等<sup>[7]</sup>研究发现,当进水pH为3.12、HRT为60 min时,IC-ME系统对 $\text{NO}_3^-$ -N的去除率可达93.2%;在中性pH条件下,IC-ME系统对 $\text{NO}_3^-$ -N的去除率最高为63%。Song等<sup>[8]</sup>研究表明,当pH从2.0升至7.0时,对应 $\text{NO}_3^-$ -N的去除率则由78.1%降至41.7%。但一些因素也可以降低微电解脱氮反应对酸性条件的依赖。何珊等<sup>[9]</sup>发现,通过增加铁的投加量可保证处理效果,当铁氮比值较大时, $\text{NO}_3^-$ -N有足够的反应位点,即使初始pH为10, $\text{NO}_3^-$ -N去除率也能达到85%。Yang等<sup>[10]</sup>研究表明,在电极材料中添加Al、Cu、Ni等过渡金属后,在近中性条件下对污染物的去除效果也得到了提升。

然而,在酸、碱、中性条件下,IC-ME对总氮的脱除效果均较差。Song等<sup>[8]</sup>对比了系统pH为2~10时nZVI/AC和ZVI/AC对TN的去除效果,结果显示,nZVI/AC在pH为2时对TN的去除率不足50%,pH升高至8时对TN的去除率降至30%;ZVI/AC对TN的去除率最高为20%左右,pH升至9后几乎没有除氮效果。

### 1.2.2 铁碳比(Fe/C)

Fe/C是影响微电解脱氮的关键因素之一,适当的比例可保证两者充分混合、接触,增强电偶腐蚀、强化对 $\text{NO}_3^-$ -N的降解,同时使电极性能更加稳定,有效缓解电极结块、钝化现象。Ao等<sup>[3]</sup>采用总质量一定的nZVI和粉末活性炭,将Fe/C比从1:1提高至3:1时,对 $\text{NO}_3^-$ -N的去除率由54.4%增加到83.4%;Fe/C进一步增加到4:1时,对 $\text{NO}_3^-$ -N的去除率反而下降。Fe/C过高则AC质量过少,从而导致原电池数量减少,AC的部分孔隙被nZVI堵塞,致使活性位点和吸附面积同时减少,故去除效率下降。Fe/C较低时,可提供电子的nZVI减少,较多的AC也会包裹住nZVI电极,影响电子传递,降低对 $\text{NO}_3^-$ -N的还原率,但相对较大的AC吸附面积使nZVI的分布更均匀,强化了 $\text{N}_2$ 的转化。Khalil等<sup>[11]</sup>采用nZVI与AC合成了铁碳电极材料,对比实验显示,当Fe/C分别为2:1、1:1、1:2、1:5时,对应 $\text{NO}_3^-$ -N的平均去除率分别为54%、35%、28.5%和15%。Niu等<sup>[12]</sup>研究显示,随着铁碳比从3:1降至1:3, $\text{NO}_3^-$ -N还原率由92%降至49%,对应生成 $\text{N}_2$ 的选择性却由4%升至41%,这是因为活性炭占比较大时阻碍了铁与 $\text{NO}_3^-$ -N的接触,但可以吸附部分产生的铵离子,提高生成 $\text{N}_2$ 的比率。

大量研究结果显示,最佳的Fe/C为0.5:1~5:1,多数学者在综合考虑 $\text{NO}_3^-$ -N去除率和 $\text{N}_2$ 生成占比后,确定最佳铁碳质量比为2:1或3:1<sup>[4, 11, 13]</sup>。

### 1.2.3 DO

在IC-ME系统中,不同浓度的DO对 $\text{NO}_3^-$ -N去除的影响不尽相同。一方面,DO的存在可以提高ZVI的腐蚀电位,加快电子转移速率,促进脱氮,气泡的扰动也有助于脱除覆盖在电极表面的沉积物,缓解电极钝化现象。李秋华等<sup>[14]</sup>发现,当曝气量提高到40~60 L/min时,IC-ME对垃圾渗滤液的浊度与COD去除率最高,表明溶液的紊动程度增大后,电极表层的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 钝化层脱落,电子移动加快。另一方面,DO与 $\text{NO}_3^-$ -N竞争电子并占据优势,这对 $\text{NO}_3^-$ -N的去除不利,同时DO与ZVI形成的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 或 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 会包裹ZVI,导致ZVI钝化。Guan等<sup>[15]</sup>研究证明,氧化膜的特性(如组分、结构、孔隙度、厚度、表面基团)和污染物的性质(尺寸、化学性质、对氧化膜的亲和力)可以影响 $\text{NO}_3^-$ -N、 $\text{NH}_4^+$ -N等溶质向ZVI表面转移或吸附质脱附的阻力。此外,高浓度



DO会导致副反应发生,抑制IC-ME反应,降低IC-ME介导的原位电子供体( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2$ )生成<sup>[16]</sup>。Ao等<sup>[3]</sup>研究发现,当 $\text{DO} \leq 4 \text{ mg/L}$ 时对 $\text{NO}_3^-$ -N的去除效率较高, $\text{NO}_3^-$ -N去除率可达80%;当DO为7~10 mg/L时, $\text{NO}_3^-$ -N去除率为49%~55.4%。存在DO的IC-ME体系会产生多种复杂的反应,促进IC-ME脱氮的最佳DO需经对比试验确定。

## 2 铁碳微电解耦合生物脱氮

### 2.1 对微生物的作用

#### 2.1.1 促进微生物繁殖代谢

铁碳微电解耦合生物脱氮系统具有更好的微生物群落丰富度和多样性,对微生物群落的进化和核心物种的保留产生积极影响,铁离子也可以降低环境的氧化还原电位,利于创造缺氧条件,使反硝化菌更容易成为优势菌种。徐炳阳<sup>[17]</sup>考察了不同 $\text{Fe/C}$ (1:1、2:1、3:1、4:1、5:1)样本中的菌群情况,发现陶厄氏菌属(反硝化菌)分别占总OTU(operation taxonomic unit,种下单元)的35.2%、25.8%、23.7%、19.2%和40.8%,而污泥样品中该菌属仅占5.6%。Dai等<sup>[18]</sup>发现,铁碳人工湿地生物燃料电池(CWMFC)的Chao指数为 $5\,790.49 \pm 59.66$ ,Shannon和Simpon指数分别为 $9.91 \pm 0.21$ 和 $0.99 \pm 0$ ,其无铁碳填料对照组的Chao指数为 $4\,438.83 \pm 224.62$ ,Shannon和Simpon指数分别为 $9.68 \pm 0$ 和 $0.98 \pm 0$ 。

#### 2.1.2 对微生物酶的影响

铁元素是脱氢酶、一氧化氮还原酶等多种生物酶的组成物质,也是参与生物电子传递的细胞色素的重要组成成分;同时, $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ 作为生物氧化酶的辅酶激活剂,能够有效强化生物酶的催化活性,起到加快生化反应速度、强化活性污泥对TN去除效果的作用。李成明<sup>[19]</sup>研究了不同含铁量的复合铁酶促活性污泥性能,其中以 $0.05 \text{ gFe}^{3+}/\text{gMLSS}$ 和 $0.08 \text{ gFe}^{3+}/\text{gMLSS}$ 含铁量的活性污泥脱氢酶活性最强,达到 $9 \mu\text{gTF}/(\text{mgVSS} \cdot \text{h})$ 左右,而普通活性污泥的活性仅为 $5 \mu\text{gTF}/(\text{mgVSS} \cdot \text{h})$ 左右。Wang等<sup>[20]</sup>通过向系统内投加 $15 \text{ g/L}$ 的铁,监测了活性污泥中硝酸盐还原酶(NAR)、亚硝酸还原酶(NIR)、氧化亚氮还原酶(NOR)、一氧化二氮还原酶( $\text{N}_2\text{OR}$ )等代表性反硝化酶的活性,对比发现这些反硝化酶的最大活性比常规活性污泥对应值分别高出17.45%、18.27%、9.55%和27.59%。但是高浓度的铁离子

也会对生物酶活性产生抑制作用,导致细胞膜破裂、DNA损伤、酶失活,使微生物中毒;在偏中性的条件下,电解出的 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ 易形成氢氧化铁或氧化铁沉淀,附着在细菌表面,降低细菌的脱氮活性。目前,虽然适宜微生物生长、促进微生物脱氮反应的铁离子浓度尚无定论,但可通过确定最佳 $\text{Fe/C}$ 比值的试验选择系统较为适合的铁投加量。

#### 2.1.3 对活性污泥形态的影响

铁的絮凝作用可以促使污泥絮体更为致密,有利于生物膜的形成,微电解产生的电流可刺激微生物代谢,增加EPS中蛋白质的含量<sup>[21]</sup>,而蛋白质含有带负电的氨基酸,也可与 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 发生共价作用,形成 $[-\text{Fe-EPS-}]_n$ 聚合物,从而使污泥结构更加稳定。Xue等<sup>[22]</sup>观察到常规UASB的污泥表面会出现絮解体、微生物排列松散的现象,而配置铁和碳刷电极的UASB污泥样品外观紧凑而坚硬,表面光滑。在IC-ME耦合微生物脱氮的系统中,微生物仍是贡献脱氮能力的主体,而IC-ME的嵌入对微生物的生长、活性、脱氮能力的提升及反应中电子的提供等多方面均有较大的贡献,但如何进一步强化、扩大协同效应还有待深入研究。

### 2.2 运行条件的影响

#### 2.2.1 pH

适于生物脱氮的pH范围通常为7.0~8.5,IC-ME化学脱氮反应适宜的pH为3左右,而两者耦合过程中,由于微生物无法承受强酸环境,pH一般不宜低于6.5。Deng等<sup>[23]</sup>研究表明,pH较低时更有利于铁对 $\text{NO}_3^-$ -N的化学还原,而pH高于8.5时会抑制耦合过程的生物反硝化作用,因此耦合脱氮反应最佳pH为7.6~8.4。此外,pH为8.8是原电池反应产生 $\text{H}_2$ 或 $[\text{H}]$ 的上限,超出此上限时会大幅降低脱氮效果。

#### 2.2.2 DO

在生物脱氮体系中,DO的存在不利于耦合脱氮反应。它不仅会抑制硝酸盐还原酶的活性,部分氧也会替代 $\text{NO}_3^-$ -N成为反硝化菌优先选择的电子受体,从而使 $\text{NO}_3^-$ -N还原受到显著抑制。在铁碳耦合生物脱氮体系中,由于pH为中性或偏碱性,氧更易与铁形成铁氧化物包裹铁电极,影响其还原活性。以往研究者很少将氧引入微电解-生物反硝化系统,近年来为了实现耦合系统的同步硝化反硝化脱氮,一些学者开始尝试在有氧情况下将微电解与

微生物脱氮耦合,发现在微氧条件下耦合工艺呈现出较好的脱氮效果。Peng等<sup>[24]</sup>首次发现DO对耦合生物脱氮系统有间接强化作用,耦合系统中存在其他有利于自养反硝化过程的铁转化途径,促进了微生物对Fe<sup>2+</sup>和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>向FeO(OH)的转化,减少了Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>对ZVI的包覆。当DO为0.08~1.56 mg/L时,耦合系统的反硝化速率增加,对TN的平均去除率达到90.5%;但当DO≥2.17 mg/L时系统的反硝化作用受到抑制。Deng等<sup>[23]</sup>的研究表明,IC-ME耦合生物脱氮系统在DO为(1.0±0.1) mg/L时,通过高效的同步硝化、异养-自养结合反硝化实现了对含氮低碳有机废水中氮素的去除,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N和TN去除率分别保持在92.6%和95.3%。

2.2.3 C/N和碳源

在碳源不足的情况下,IC-ME耦合生物脱氮系统中的微生物可以利用Fe<sup>2+</sup>、[H]等作为电子供体进行自养反硝化,以减少对有机碳源的需求。苏书宇<sup>[25]</sup>的研究表明,IC-ME耦合生物脱氮系统在碳氮比(C/N=0、1、2、3)较低的情况下,对NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N的去除率分别为60.84%~63.70%、75.92%~83.45%、90.86%~93.83%和96.26%~97.42%,相比于常规活性污泥系统,耦合系统在有机碳源不足时仍能达到较高的脱氮效率。当碳源为易降解有机物时,低

C/N下的反应负荷仍可达到正常C/N下的异养反硝化水平,而不添加有机碳源或仅添加难生物降解有机碳源时反应负荷偏低。不同C/N、不同类型碳源的IC-ME耦合自养反硝化的反应负荷<sup>[16,23-24,26-28]</sup>见表1。结果显示,以甲醇、乙醇、醋酸钠等为碳源时反硝化负荷较高。

表1 不同C/N和碳源类型的反硝化负荷情况

Tab.1 Denitrification load under different C/N ratios and carbon source types

C/N	反硝化负荷/ (kgN·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup> )	碳源类型
0.5±0.1	0.445±0.011	醋酸钠
	0.423±0.015	乙醇
	0.362±0.018	葡萄糖
0.43±0.06	0.34±0.01	甲醇
0.5~1	0.373±0.11	甲醇
约4.5	0.220±0.010	煤气化废水碳源
约4	约0.176	粗苯酚、NaHCO <sub>3</sub>
—	约0.181	NaHCO <sub>3</sub>

2.3 基于铁碳微电解耦合生物作用的脱氮系统

IC-ME耦合生物脱氮系统大多采用柱状反应器,连续进、出水,铁碳电极材料通常制备成表面积较大的填料或载体,表面附着大量生物形成生物膜,强化了电极与微生物的接触效果。表2列举了一些柱状反应器的填料形式和对应的TN去除率<sup>[16,22-24,26-30]</sup>。

表2 不同柱状反应器铁碳填料形式及TN去除率

Tab.2 Packing forms and TN removal rates under different columnar reactors

铁碳填料形式	反应器	初始污泥或细菌	初始硝酸盐浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	TN去除率/%
铁屑、颗粒活性炭制备的铁碳填料	柱状(高45 cm、内径4.5 cm、有效容积0.79 L)	实验室SBR反应器污泥	30±2.5	90.7±2.3
铁粉、活性炭粉制备的铁碳填料	柱状(高120 cm、内径9 cm、有效容积5.73 L)	污水厂A <sup>2</sup> O系统污泥	40±3	95
铁屑、活性炭制备的铁碳填料	柱状(高90 cm、内径8 cm、有效容积4.02 L)	实验室SBR反应器污泥	(15±1.0)~(30±2.0)	95.3
铁棒、碳刷电极,电极间距3 cm	柱状上流式厌氧污泥床(高120 cm、内径6 cm、有效容积2.3 L)	污水厂反硝化池污泥	85±5	83.2±2.6
废铁、废碳制备的铁碳填料	玻璃瓶(液体体积500 mL)	工业废水处理厂氧化池生物膜	90~98	89.54
零价铁废料、活性炭制备的铁碳填料	柱状(高1.1 m、内径0.1 m、有效容积9.4 L)	原水中细菌培养的生物膜	20±1	96.5
铁屑、活性炭制备的铁碳填料	柱状(高45 cm、内径4.5 cm、有效容积0.79 L)	实验室IS反应器污泥	25±2.0	90.5

图2展示了几种典型的IC-ME与生物脱氮工艺耦合的方式。其中,图2(a)为最常见的耦合系统反应器;图2(b)是Niu等<sup>[12]</sup>开发的微电解内循环反应器,由中心氧化内环管和外围还原区构成,铁碳床

填料随空气喷入中心管,与污水充分接触后,在气泡的搅动下,又落回铁碳床上;当反应效率降低后无需更换填料,只需加入适量生铁颗粒即可恢复活性,一定程度上克服了微电解过程中的堵塞和钝化

问题,在曝气量为 30 L/min、pH 为 8.8、Fe/C 为 1:1 时,生成  $N_2$  的选择性高达  $(73.2 \pm 0.5)\%$ 。图 2(c) 中将铁碳作为厌氧池填料,形成厌氧/缺氧/好氧活性污泥-生物膜复合系统(Fe/C-A<sup>2</sup>O),该工艺处理 C/N 为 1.9~2.5 的高氮磷低碳废水时,在总 HRT 为 12 h、好氧池 DO 为 4.0~4.5 mg/L、混合液回流比为 4:1、无需污泥回流的条件下,对  $NH_4^+-N$ 、COD、TN 和 TP 的去除率分别达到  $(98.1 \pm 0.4)\%$ 、 $(90.4 \pm 1.3)\%$ 、 $(92.0 \pm 1.3)\%$  和  $(97.2 \pm 0.9)\%$ <sup>[1]</sup>。图 2(d) 中的生物反硝化滤池添加了 3% 的铁碳填料,与普通反硝化生物滤池、陶粒反硝化生物滤池相比,其对  $NO_3^- - N$  的去除效率分别提高了 16.31%、19.42%<sup>[29]</sup>。

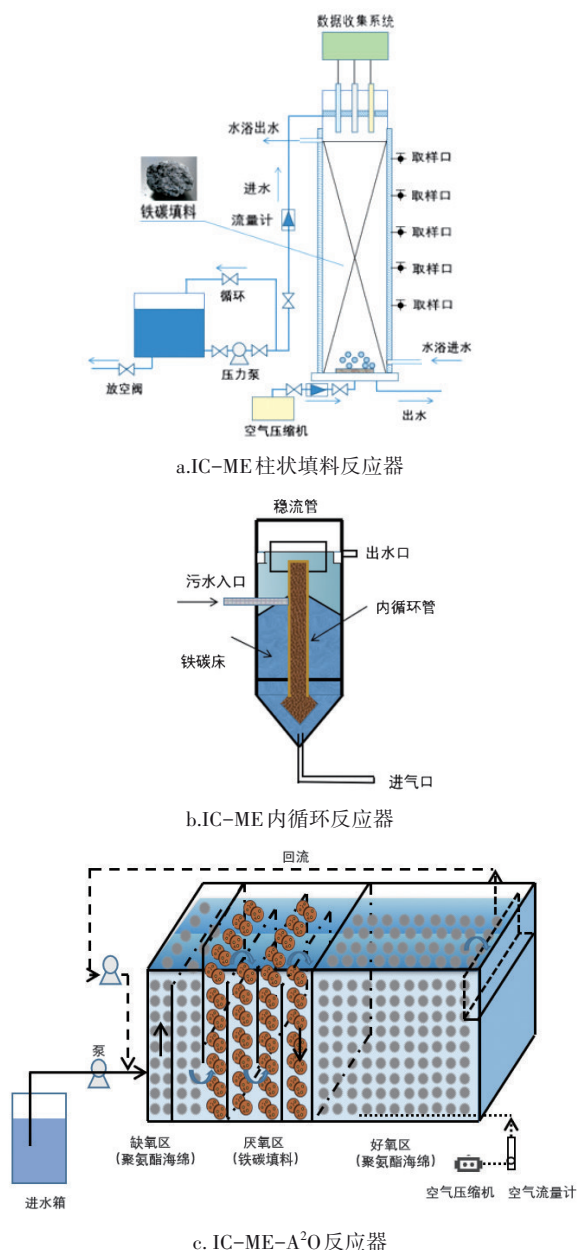


图2 典型的IC-ME与生物脱氮工艺耦合方式

Fig.2 Typical coupling method between IC-ME and biological denitrification process

## 2.4 耦合过程去除硝酸盐的机理与途径

研究证明,铁碳耦合生物脱氮是以自养反硝化或异养反硝化过程为主,并结合微电解化学脱氮等系列反应的复杂过程<sup>[23,26-28,31-33]</sup>,其反应类型及反应方程式如表3所示。自养反硝化过程所需电子由微电解提供,硝酸盐还原二价铁氧化(NDFO)是铁碳耦合生物脱氮反应中最常见的自养反硝化途径,硝酸还原铁(Ⅱ)氧化菌(NRFOB)是以  $Fe^{2+}$  作为电子供体仅能进行 NDFO 的专性细菌。多数硝酸盐还原菌可在进行异养反硝化的同时利用铁提供的无机电子进行 NDFO 反应,但无法进行单一的 NDFO 反应。Deng 等<sup>[23]</sup> 研究显示,在低 C/N 下,耦合过程中自养反硝化占主导,对应 TN 去除量可占 80% 以上。李德生等<sup>[31]</sup> 的耦合生物脱氮系统中,微生物以铁碳填料外包装的天然丝瓜络降解产物为碳源进行异养反硝化,约占反硝化作用的 2/3,丝瓜络既是生物载体也可提供碳源,非常有利于异养菌生长。

厌氧氨氧化(Anammox)过程也可与 IC-ME 相结合,形成的 IC-ME 与 Anammox 耦合系统为 IC-ME、Anammox、铁铵氧化(Feammox)、NDFO 和异养反硝化多种过程共存的体系。在此系统中,铁失电子还原  $NO_3^- - N$  生成  $NH_4^+ - N$ ,可作为 Anammox 的底物,强化了中间产物  $NH_4^+ - N$  的去除效果,并提高了 TN 去除率。同时,反硝化菌通过 NDFO 过程直接将  $NO_3^- - N$  转化为  $N_2$  或先将  $NO_3^- - N$  转化为  $NO_2^- - N$ ,为 Anammox 提供了另一种必不可少的底物。此外,体系中还存在  $Fe^{2+}$  和  $Fe^{3+}$  的相互转化以及铁电子的传递与释放,因此 Feammox、NDFO 和 Anammox 共存。Xie 等<sup>[34]</sup> 研究发现,IC-ME 耦合 Anammox 系统



(CAE)相比于普通 Anammox 工艺,对总氮的平均去除率由 64.6% 提高到 90.2%(第 4 天)和 83.8%(第 13 天),为 Anammox 提高脱氮效率提供了新思路。Xie 等<sup>[35]</sup>还研究了结合微生物燃料电池(MFC)的改良 CAE 脱氮系统,其 TN 去除率为 85%,相较于常规 Anammox 系统提高了 22.84%,同时有效运行周期

从 6 d 增加到 50 d 以上,运行更为稳定。Xie 等<sup>[36]</sup>又对 CAE 短期(1 d)内受到温度和 pH 变化冲击后的脱氮性能进行了评估,相比于常规 Anammox,CAE 可以稳定运行的 pH 由 6.5~8.0 扩大为 5.5~8.5,而且短时间的 pH 变化和高温刺激能够促进脱氮和厌氧氨氧化菌恢复活性。

表 3 铁碳微电解引发的微生物自养反硝化过程

Tab.3 Microbial autotrophic denitrification process induced by iron-carbon micro-electrolysis

反应类型	反应式
氢自养反硝化	$H_2/2[H] + 0.35NO_3^- + 0.35H^+ + 0.052CO_2 \rightarrow 0.17N_2 + 1.1H_2O + 0.010C_3H_7O_2N$
	$H_2 + 0.33NO_3^- + 0.08CO_2 + 0.34H^+ \rightarrow 0.015C_3H_7O_2N + 0.16N_2 + 1.11H_2O$
	$2NO_3^- + 5H_2 \rightarrow N_2 + 4H_2O + 2OH^-$
	$2.820H_2 + NO_3^- + 0.139CO_2 + H^+ \rightarrow 0.0278C_3H_7O_2N + 0.486N_2 + 3.223H_2O$
铁自养反硝化	$(NDFO) 10Fe^{2+} + 2NO_3^- + 24H_2O \rightarrow 10Fe(OH)_3 + N_2 + 18H^+$
	$5.48Fe^{2+} + NO_3^- + 0.12CO_2 + 0.024NH_4^+ + 3.264H_2O \rightarrow 5.48Fe^{3+} + 6.456OH^- + 0.5N_2 + 0.024C_3H_7O_2N$
	$NO_3^- + 4Fe + 10H^+ \rightarrow 4Fe^{2+} + NH_4^+ + 2H_2O$
	$4Fe + NO_3^- + 7H_2O \rightarrow 4Fe^{2+} + NH_4^+ + 10OH^-$
	$10Fe + 6NO_3^- + 3H_2O \rightarrow 5Fe_2O_3 + 6OH^- + 3N_2$
	$10Fe^{2+} + 2NO_3^- + 14H_2O \rightarrow 10FeOOH + 18H^+ + N_2$
	$5Fe + 2NO_3^- + 6H_2O \rightarrow 5Fe^{2+} + N_2 + 12OH^-$
	$10Fe^{2+} + 2NO_3^- + 6H_2O \rightarrow 10Fe^{3+} + N_2 + 12OH^-$
	$2.82Fe + NO_3^- + 0.75Fe^{2+} + 2.25H_2O \rightarrow NH_4^+ + 1.19Fe_3O_4 + 0.50OH^-$

目前,铁碳微电解耦合生物脱氮主要通过反硝化菌进行异养反硝化、铁自养反硝化和氢自养反硝化将  $NO_3^-$ -N 还原为  $NH_4^+$ -N 或  $N_2$ ,化学脱氮占比较低。另外,在特定诱导条件下,耦合系统还存在厌氧氨氧化菌利用微电解化学脱氮过程生成的氨氮作为底物进行 Anammox。铁碳微电解耦合生物脱氮机理如图 3 所示。

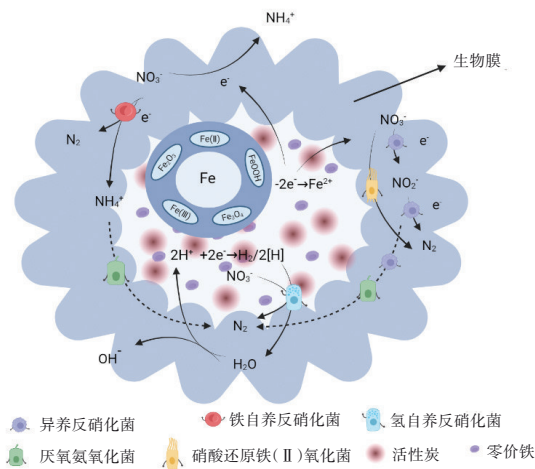


图 3 铁碳微电解耦合生物脱氮机理

Fig.3 Mechanism of iron-carbon micro-electrolysis coupled with biological nitrogen removal

### 3 铁碳电极理化特性及其对脱氮的影响

#### 3.1 铁电极的影响

铁作为 IC-ME 阳极,按照其粒径大小可分为纳米零价铁粉(nZVI)、微米零价铁粉(mZVI)、普通还原铁粉以及大颗粒废铁屑(ISs),粒径大小决定了铁电极的比表面积进而影响其反应活性,因此不同粒径级配的铁与 AC 组合制备的铁碳电极材料对于  $NO_3^-$ -N 的还原效率存在显著差异,粒径越小,去除率越高。Song 等<sup>[8]</sup>考察了 nZVI/AC 与普通粉末 ZVI/AC 制备的电极材料对 TN 的去除率,当 ZVI 投加量为 15 g/L 时,TN 去除率为 23%,而 nZVI 投加量仅为 4.0 g/L 时,TN 去除率已达 38.9%,而且随着 nZVI 投加量的增加,TN 去除率仍逐步增加。Zhou 等<sup>[37]</sup>采用 nZVI 制备电极材料,当 nZVI 粒径从 2.36 nm 依次降至 1.00 nm 和 0.042 5 nm 时,对应  $NO_3^-$ -N 的去除率由 19.47% 依次上升到 28.08% 和 34.76%。铁的粒径除对  $NO_3^-$ -N 还原效率有显著影响外,还会影响还原产物中  $N_2$  的占比。研究表明,在化学脱氮中采用 ZVI 还原  $NO_3^-$ -N 时最终的还原产物为  $NH_4^+$ -N 或  $NH_4^+$ -N 占比极高<sup>[4]</sup>,而有研究采用 nZVI 还原  $NO_3^-$ -N 时最终产物为  $N_2$ ,硝化中间产物很少,推测原因是铁的粒径达到纳米级别时,对生成  $N_2$  的热力学反应

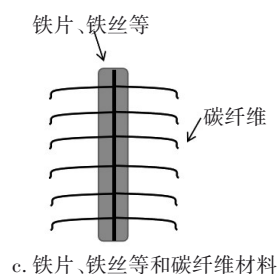
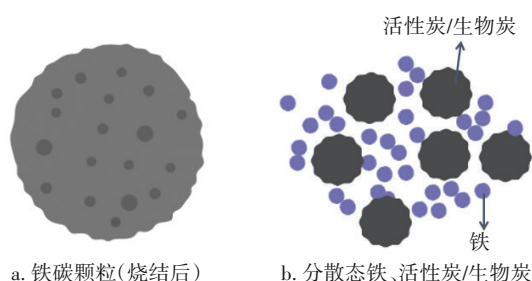
更有利。系列实验结果显示, nZVI的比表面积更大, 性能更好, 但因其价格昂贵, 不适用于大规模废水处理。目前, 大多数工程应用中主要以ISs为铁碳电极材料的原料, 尽管其活性较低, 但价格仅为nZVI(500 nm)的1/230左右。此外, 海绵铁也可以用于合成微电解材料。柯钰等<sup>[13]</sup>利用海绵铁与AC构建了微电体系, 接触时间为4 h时对 $\text{NO}_3^-$ -N的去除率达到80%, 11 h后 $\text{NO}_3^-$ -N去除率高达98%。

### 3.2 碳电极的影响

AC作为铁碳微电解的阴极, 具有传递电子、提高铁电子迁移速率、加速铁腐蚀、有效防止nZVI颗粒团聚等作用。目前, 用于制备铁碳电极的AC按照形态可以分为颗粒活性炭和粉末活性炭, 其多孔结构有利于吸附、富集 $\text{NO}_3^-$ -N、[H]和 $\text{NH}_4^+$ -N等反应物或中间产物, 使 $\text{NO}_3^-$ -N得到更好的去除, 并对提升 $\text{N}_2$ 转化率有较大贡献。与铁电极相似, AC粒径越小, 比表面积越大越有利于 $\text{NO}_3^-$ -N的去除。Zhou等<sup>[37]</sup>在处理制药废水的过程中发现, 当AC粒径由2.36 nm降至0.425 nm时, 对 $\text{NO}_3^-$ -N的去除率由21.04%升高至39.35%。然而, 粉末活性炭虽然效果较好, 但难以分离回收, 故其应用受到限制。

近年来, 生物活性炭(BC)由于原料廉价且易得、易加工而受到广泛关注。BC可由多种生物质在缺氧和相对较低的温度条件下热分解制成, 是一种高孔隙率含碳物质, 可替代AC作为微电解的阳极。Wei等<sup>[38]</sup>利用甘蔗BC制备了nZVI/BC电极材料, 在pH为2~12的范围内, nZVI/BC对 $\text{NO}_3^-$ -N的去除率均可保持在75.0%~97.0%, 并且对生成 $\text{N}_2$ 的选择性可达60.1%; 李斌<sup>[39]</sup>等利用玉米芯BC作为铁碳床阳极, 当 $\text{NO}_3^-$ -N初始浓度为20 mg/L时其去除率可维持在90%以上。此外, 介孔炭、石墨烯、碳纳米管都可与纳米零价铁合成铁碳电极材料, 对 $\text{NO}_3^-$ -N有一定的去除功效。

铁碳电极常见的组合形式如图4所示。



c. 铁片、铁丝等和碳纤维材料

图4 铁碳电极组合形式

Fig.4 Combination of iron and carbon electrode

### 3.3 铁碳电极的改性

为了强化IC-ME的脱氮效果, 还可添加金属、非金属、生物质等多种特定功效性试剂进行电极材料改性。Hu等<sup>[6]</sup>在制备铁碳电极材料时加入Cu、Mn、Ni和Pd金属离子以提高微电解效率。李德生等<sup>[40]</sup>在材料改性中不仅添加了多种金属元素, 还添加了氨氮抑制剂, 构建了叠加型电催化材料, 当HRT为2 h, 酸性、中性和碱性条件下的 $\text{NO}_3^-$ -N去除率均可达到90%左右。李德生等<sup>[31]</sup>又利用生物质对电极进行耦合改性, 将丝瓜络包裹微电解颗粒形成复合填料, 在模拟处理地下水的好氧和厌氧两个反应器中, 对 $\text{NO}_3^-$ -N的平均脱除率分别为91.24%和96.32%。

也有学者先对活性炭改性, 然后再进一步合成铁碳电极材料。如果采用阳离子表面活性剂对AC改性, 活性剂的疏水端可以负载到AC表面, 使AC表面永久带正电荷, 能更好地吸附 $\text{NO}_3^-$ -N, 提高 $\text{NO}_3^-$ -N的去除率。同时, 适宜浓度的表面活性剂改性也可以使AC产生一定的孔扩张效应。Ao等<sup>[3]</sup>利用25 mmol/L的十六烷基三甲基氯化铵阳离子表面活性剂对AC进行改性, 在中性和碱性条件下, 对 $\text{NO}_3^-$ -N的去除率分别为72%和58%, 表明改性效果较好。

研究结果表明, 无论是先对活性炭材料单独改性, 还是在铁碳材料的制备过程中添加改性物质, 适宜的改性都可在一定程度上强化 $\text{NO}_3^-$ -N的去除效果, 未来可进一步探索更为经济有效的改性方法。

## 4 结论与展望

当前, IC-ME工艺单独用于脱氮效果不佳, 但IC-ME耦合生物脱氮工艺可利用IC-ME生成的无机电子, 在低C/N下实现对 $\text{NO}_3^-$ -N和TN的高效脱除, 去除负荷接近常规生物脱氮工艺, TN去除率基



本稳定在90%及以上,具有极大的潜力和优势。IC-ME对微生物的多样性和丰度、生物酶的活性以及生物絮体的密实度等均会产生正效应,与A<sup>2</sup>O、SBR、生物滤池等工艺结合可强化系统的脱氮效果。铁碳电极的选择对氮的去除率和生成N<sub>2</sub>的选择性有影响,较大的比表面积和电极材料改性有助于脱氮能力的提高。

IC-ME及其耦合生物脱氮工艺对于解决原污水碳源不足、氮排放达标,以及实现污水处理厂的减碳、降耗和能效提升有着重要意义,应用前景可期。与常规生物脱氮系统相比,耦合脱氮系统更为复杂,尤其是自养生物脱氮途径多、参与反应和生成的物质繁杂,未来需深入分析IC-ME中的Fe<sup>0</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、[H]各自对自养脱氮的贡献度和影响因素,进行自养脱氮菌群或专性自养脱氮细菌的筛分,进一步开发生物强化自养脱氮的方法,同时结合IC-ME开发新型生物质碳源,以弥补无有机碳源或碳源不足的情况;此外,仍需继续探索如何增强铁碳电极性能,研发多种新型微电解填料、反应器,并注重其安全、有效、可持续性和低成本,对脱氮工艺的革新和应用作出贡献。

#### 参考文献:

- [1] PENG S, DENG S H, LI D S, *et al.* Iron-carbon galvanic cells strengthened anaerobic/anoxic/oxic process (Fe/C-A<sup>2</sup>O) for high-nitrogen/phosphorus and low-carbon sewage treatment [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 722: 137657.
- [2] LIU Y, WANG J L. Reduction of nitrate by zero valent iron (ZVI)-based materials: a review [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 671: 388-403.
- [3] AO L G, XIA F, REN Y, *et al.* Enhanced nitrate removal by micro-electrolysis using Fe(0) and surfactant modified activated carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 180-187.
- [4] LUO J H, SONG G Y, LIU J Y, *et al.* Mechanism of enhanced nitrate reduction via micro-electrolysis at the powdered zero-valent iron/activated carbon interface [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 435: 21-25.
- [5] 洪文. 水热法制备铁碳电催化剂用于硝酸盐还原 [D], 上海: 东华大学, 2021.  
HONG Wen. Preparation of Iron-Carbon Electrocatalysts by Hydrothermal Method for Nitrate Reduction [D]. Shanghai: Donghua University, 2021 (in Chinese).
- [6] HU Z F, LI D S, DENG S H, *et al.* Combination with catalyzed Fe(0)-carbon microelectrolysis and activated carbon adsorption for advanced reclaimed water treatment: simultaneous nitrate and biorefractory organics removal [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(6): 5693-5703.
- [7] 张懿文, 罗建中, 张喻翔, 等. 精确pH条件下微电解法去除饮用水中硝酸盐的研究 [J]. *环境工程*, 2015, 33(12): 35-38.  
ZHANG Yiwen, LUO Jianzhong, ZHANG Yuxiang, *et al.* Study on removal of nitrate in drinking water by the micro-electrolysis under accurate pH conditions [J]. *Environmental Engineering*, 2015, 33(12): 35-38 (in Chinese).
- [8] SONG N F, XU J, CAO Y P, *et al.* Chemical removal and selectivity reduction of nitrate from water by (nano) zero-valent iron/activated carbon micro-electrolysis [J]. *Chemosphere*, 2020, 248: 125986.
- [9] 何珊, 张永祥, 唐超群, 等. 零价铁去除地下水硝酸盐的影响因素 [J]. *水资源保护*, 2013, 29(6): 70-74.  
HE Shan, ZHANG Yongxiang, TANG Chaoqun, *et al.* Factors in using zero-valent iron to remove nitrate in groundwater [J]. *Water Resources Protection*, 2013, 29(6): 70-74 (in Chinese).
- [10] YANG R, ZHU J Z, LI Y L, *et al.* A study on the preparation of regular multiple micro-electrolysis filler and the application in pretreatment of oil refinery wastewater [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2016, 13(5): 457.
- [11] KHALIL A M E, ELJAMAL O, AMEN T W M, *et al.* Optimized nano-scale zero-valent iron supported on treated activated carbon for enhanced nitrate and phosphate removal from water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 309: 349-365.
- [12] NIU Z J, ZHANG S T, HAN Y H, *et al.* Optimization of the N<sub>2</sub> generation selectivity in aqueous nitrate reduction using internal circulation micro-electrolysis [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019, 27(12): 3010-3016.
- [13] 柯钰, 朱易春, 连军锋. 铁碳微电解去除水中硝酸盐影响因素的研究 [J]. *现代化工*, 2019, 39(7): 79-82, 84.  
KE Yu, ZHU Yichun, LIAN Junfeng. Study on

- influencing factors for removal of nitrates in water by iron-carbon microelectrolysis [J]. *Modern Chemical Industry*, 2019, 39(7): 79-82,84 (in Chinese).
- [14] 李秋华,汪群慧. Fe/C微电解-Fenton氧化联合处理垃圾渗滤液[J]. *环境工程*, 2022, 40(3): 18-23.
- LI Qiuhua, WANG Qunhui. Advanced treatment of solid waste landfill leachate by a combined process of Fe/C microelectrolysis-Fenton oxidation [J]. *Environmental Engineering*, 2022, 40(3): 18-23 (in Chinese).
- [15] GUAN X H, SUN Y K, QIN H J, *et al.* The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding countermeasures: the development in zero-valent iron technology in the last two decades (1994-2014) [J]. *Water Research*, 2015, 75: 224-248.
- [16] DENG S H, PENG S, XIE B H, *et al.* Influence characteristics and mechanism of organic carbon on denitrification,  $N_2O$  emission and  $NO_2^-$  accumulation in the iron [Fe (0)]-oxidizing supported autotrophic denitrification process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 393: 124736.
- [17] 徐炳阳. 铁碳微电解对低碳氮比污水生物反硝化作用影响研究[D]. 合肥:安徽建筑大学, 2019.
- XU Bingyang. Study on the Effect of Iron-Carbon Microelectrolysis on Biological Denitrification of Low Carbon to Nitrogen Ratio Wastewater[D]. Hefei: Anhui Jianzhu University, 2019 (in Chinese).
- [18] DAI M X, LI Y X, LI P, *et al.* Constructed wetland-microbial fuel cells enhanced with zero-valent iron for wastewater treatment and power generation [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2020, 153: 105048.
- [19] 李成明. 复合铁酶促活性污泥絮体结构与生物多样性分析[D]. 青岛:青岛理工大学, 2012.
- LI Chengming. Study on Ferric Enzymatic Activated Sludge for Flocs Structure and Biodiversity Analysis [D]. Qingdao: Qingdao University of Technology, 2012 (in Chinese).
- [20] WANG C, XU Y, HOU J, *et al.* Zero valent iron supported biological denitrification for farmland drainage treatments with low organic carbon: performance and potential mechanisms [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 689: 1044-1053.
- [21] WANG D X, HAN H J, HAN Y X, *et al.* Enhanced treatment of Fischer-Tropsch (F-T) wastewater using the up-flow anaerobic sludge blanket coupled with bioelectrochemical system: effect of electric field [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 232: 18-26.
- [22] XUE X F, WANG D X, YI X S, *et al.* Simultaneously autotrophic denitrification and organics degradation in low-strength coal gasification wastewater (LSCGW) treatment via microelectrolysis-triggered Fe(II)/Fe(III) cycle[J]. *Chemosphere*, 2021, 278: 130460.
- [23] DENG S H, LI D S, YANG X, *et al.* Biological denitrification process based on the Fe (0) -carbon micro-electrolysis for simultaneous ammonia and nitrate removal from low organic carbon water under a microaerobic condition [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 219: 677-686.
- [24] PENG S, KONG Q, DENG S H, *et al.* Application potential of simultaneous nitrification/Fe (0)-supported autotrophic denitrification (SNAD) based on iron-scrap and micro-electrolysis [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 711: 135087.
- [25] 苏书宇. 铁碳微电解耦合固体碳源强化低C/N污水脱氮除磷研究[D]. 沈阳:沈阳建筑大学, 2019.
- SU Shuyu. Research on Denitrification and Phosphorus Removal from Low C/N Effluent Strengthened by Iron-carbon Microelectrolysis Coupled Solid Carbon Source [D]. Shenyang: Shenyang Jianzhu University, 2019 (in Chinese).
- [26] DENG S H, LI D S, YANG X, *et al.* Novel characteristics on micro-electrolysis mediated Fe (0)-oxidizing autotrophic denitrification with aeration: efficiency, iron-compounds transformation,  $N_2O$  and  $NO_2^-$  accumulation, and microbial characteristics [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 387: 123049.
- [27] ZHANG Z W, HAN Y X, XU C Y, *et al.* Microbial nitrate removal in biologically enhanced treated coal gasification wastewater of low COD to nitrate ratio by coupling biological denitrification with iron and carbon micro-electrolysis [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 262: 65-73.
- [28] XING W, LI D S, LI J L, *et al.* Nitrate removal and microbial analysis by combined micro-electrolysis and autotrophic denitrification [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 211: 240-247.
- [29] ZHENG X Y, JIN M Q, XU H, *et al.* Enhanced simultaneous nitrogen and phosphorus removal in a denitrifying biological filter using waterworks sludge ceramics coupled with iron-carbon [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*,

- 2019, 16(15):2546.
- [30] DENG S H, LI D S, YANG X, *et al.* Advanced low carbon-to-nitrogen ratio wastewater treatment by electrochemical and biological coupling process [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(6): 5361-5373.
- [31] 李德生, 崔玉玮, 李金龙, 等. 基于化学与生物膜耦合深度脱除地下水中硝酸盐氮[J]. 环境工程学报, 2018, 12(12): 3362-3370.
- LI Desheng, CUI Yuwei, LI Jinlong, *et al.* Nitrate deep removal of groundwater based on chemistry and biofilm coupling [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(12): 3362-3370 (in Chinese).
- [32] SKIN K H, CHA D K. Microbial reduction of nitrate in the presence of nanoscale zero-valent iron [J]. Chemosphere, 2008, 72(2): 257-262.
- [33] DONG C, LI M T, ZHUANG L L, *et al.* The improvement of pollutant removal in the ferric-carbon micro-electrolysis constructed wetland by partial aeration [J]. Water, 2020, 12(2):389.
- [34] XIE F, MA X, ZHAO B W, *et al.* Promoting the nitrogen removal of anammox process by Fe-C micro-electrolysis [J]. Bioresource Technology, 2020, 297: 122429.
- [35] XIE F, ZHAO B W, CUI Y, *et al.* Reutilize tire in microbial fuel cell for enhancing the nitrogen removal of the anammox process coupled with iron-carbon micro-electrolysis [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2021, 15(6):121.
- [36] XIE F, ZHAO B W, CUI Y, *et al.* Enhancing nitrogen removal performance of anammox process after short-term pH and temperature shocks by coupling with iron-carbon micro-electrolysis [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 289:125753.
- [37] ZHOU J, DUAN S H, CHEN Y, *et al.* Nitrogen removal efficiency of iron-carbon micro-electrolysis system treating high nitrate nitrogen organic pharmaceutical wastewater [J]. Journal of Central South University of Technology, 2009(S1): 6 (in Chinese).
- [38] WEI A L, MA J, CHEN J J, *et al.* Enhanced nitrate removal and high selectivity towards dinitrogen for groundwater remediation using biochar-supported nano zero-valent iron [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 353: 595-605.
- [39] 李斌, 郝瑞霞, 赵文莉. 玉米芯与海绵铁复合填料的反硝化脱氮特性[J]. 中国给水排水, 2014, 30(7): 31-34,38.
- LI Bin, HAO Ruixia, ZHAO Wenli. Research on corncob/sponge iron composite media for denitrification [J]. China Water & Wastewater, 2014, 30(7): 31-34, 38(in Chinese).
- [40] 李德生, 胡倩怡, 崔玉玮, 等. 化学催化法脱除模拟地下水中硝酸盐氮[J]. 化工学报, 2015, 66(6): 2288-2294.
- LI Desheng, HU Qianyi, CUI Yuwei, *et al.* Chemical catalytic performance on nitrate removal of simulated groundwater [J]. CIESC Journal, 2015, 66(6): 2288-2294 (in Chinese).

作者简介:徐冠宇(1997-),女,山东潍坊人,硕士研究生,研究方向为污水脱氮除磷。

E-mail:529894475@qq.com

收稿日期:2022-08-17

修回日期:2022-10-09

(编辑:丁彩娟)

保障用水安全

例行高效节约