文章编号:1000-582X(2013)05-138-05

# 三维电极-生物膜脱氮系统的电场响应性

唐金晶<sup>a,b</sup>,郭劲松<sup>a</sup>,方 芳<sup>a</sup>,郭东茹<sup>a</sup>,杨 琳<sup>a</sup>

(重庆大学 a. 三峡库区生态环境教育部重点实验室; b. 化学化工学院, 重庆 400044)

摘 要:研究三维电极-生物膜反应器对加载电场的响应性,为寻求反应器有效合理的自动控制方式提供理论指导。为了充分利用三维电极体系阳极产氧为硝化菌提供好氧环境实现氨氮硝化,利用阴极产氢为反硝化菌提供缺/厌氧环境和电子供体实现反硝化脱氮,实验设计并稳定运行了三维电极-生物膜脱氮反应器。通过考察不同电流密度条件下,系统溶解氧(DO)、pH、脱氮性能的变化,研究电流密度对三维电极-生物膜反应器中微生物生长的微环境和微生物反硝化脱氮所需电子供体的影响,评价三维电极-生物膜脱氮系统的电场响应性。结果表明,在电流密度为0.0134 mA/cm<sup>2</sup>时,NH<sup>4</sup><sub>4</sub>-N转化率可达90%,NO<sup>3</sup><sub>3</sub>-N和TN去除率70%以上;三维电极-生物膜脱氮系统的极限电流密度在0.0201 mA/cm<sup>2</sup>附近;极限电流密度范围内,电流密度引起系统DO、pH的变化均在系统承受范围内;电流密度范围内均无 NO<sup>2</sup><sub>2</sub>-N 积累。

关键词: 脫氮; 氢自养; 生物电化学; 电流密度中图分类号: X703.1文献标志码: A

# Nitrogen reduction stimulated by a three-dimensional electrochemical-biofilm reactor and its correlation with electric field

TANG Jinjing<sup>a,b</sup>, GUO Jingsong<sup>a</sup>, FANG Fang<sup>a</sup>, GUO Dongru<sup>a</sup>, YANG Lin<sup>a</sup>

(a. Key Laboratory of Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment;

b. School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: To realize automatic control, it is important to study the response of reactor to electric field. A three-dimensional biofilm eletrode reactor is developed and steadily operated to remove nitrogen. In the reactor, oxygen is produced on the anode and hydrogen is produced on the cathode of the three-dimensional electrode by electrolysis water. Microorganism in the reactor utilize oxygen and hydrogen adequately to remove nitrogen by nitrification-denitrification. To evaluate the correlation of electric field with the reactor, DO, pH and nitrogen removal efficiency are studied. Results show that when a electric field of 0.013 4 mA/cm<sup>2</sup> is applied to the system, the removal rate of  $NH_4^+$ -N,  $NO_3^-$ -N and TN is 90%, 70% and 70%, respectively. To assure the reactor run efficiently, the maximum of the intensity of electric field applied to the reactor is 0.0201 mA/cm<sup>2</sup>. Within 0.0201 mA/cm<sup>2</sup>, the system is in stable running status, while DO and pH is altered resulting from the intensity of electric field. With enhancing the intensity of electric field, the removal rate of  $NO_3^-$ -N can be improved, although, the removal rate of  $NH_4^+$ -N is not

收稿日期:2012-12-07

基金项目:国家自然科学基金项目(50608071;教育部重大项目(308020);重庆市重点科技攻关项目(2008AB7133)

作者简介:唐金晶(1979-),女,重庆大学实验师,博士研究生,主要研究方向为水污染控制理论与技术。

郭劲松(联系人),男,重庆大学教授,博士生导师,(E-mail)guo0768@cqu.edu.cn。

第5期

elevated markedly. There is no accumulation of  $NO_2^-$ -N within 0.0201 mA/cm<sup>2</sup>. Key words: denitrfication; hydrogenotrophic; bioelectrochemistry; intensity of electric field

对低 C/N 比含氮废水(如垃圾渗滤液、污泥离 析液、消化液)而言,传统脱氮技术总氮去除率低、能 耗高;自养脱氮工艺因流程短、无需外加碳源、能耗 低等特点,在处理低 C/N 比含氮废水中极具应用潜 力[1-3]。但是,生物自养脱氮工艺所需的环境条件和 系统的稳定性都难以控制[4-5]。电极-生物膜脱氮工 艺[6-8] 是在微生物自养脱氮系统中引入电场,以电极 表面作为微生物的载体,电化学作用为自养微生物 强制供给电子供体和碳源,微生物对电解产物的利 用又促进电解反应进行,电极与微生物协同脱氮。 电极-生物膜脱氮工艺中,电流大小不仅影响复杂生 物反应所需电子供体和碳源的供给,以及脱氮反应 的氧化还原电位环境,还影响微生物体内酶的活性 和生物体的新陈代谢<sup>[9-12]</sup>。因此,电流密度是影响 电极-生物膜脱氮反应器效能和稳定性的重要因素 之一。

为了探讨三维电极-生物膜法脱氮反应器的电 控性,本实验以低 C/N 比含氮废水为处理对象,将 硝化菌固定在阳极,利用阳极产氧进行 NH<sup>+</sup><sub>4</sub>-N 硝 化,将反硝化菌固定在阴极,利用阴极产生的氢气和 电子进行反硝化,构建三维电极-生物膜脱氮反应 器,重点考察电流密度对反应器脱氮效能和稳定性 的影响。

# 1 试验装置、材料与方法

#### 1.1 试验装置

三维电极-生物膜反应器为圆柱形,有效容积为 3.4 L。硝化菌生长在直径1 cm 的钛棒上,作为三 维电极的阳极置于反应器中央,反硝化菌生长在不 锈钢网上,作为阴极紧贴于反应器内壁,采用醋酸纤 维素膜将反应器的阳极区和阴极区隔开。阳极、阴 极的有效面积分别为 60 cm<sup>2</sup>、895 cm<sup>2</sup>。反应器内部 填充活性炭和玻璃珠的混合体,比例为 8:2(体积 比)。活性炭为煤质柱状颗粒,柱长 2~7 mm,粒径 2~3 mm,玻璃珠粒径 2~3 mm。试验装置如图 1 所示。

#### 1.2 试验用水

本试验采用 NH<sub>4</sub> HCO<sub>3</sub>、KNO<sub>3</sub> 和 CH<sub>3</sub>COONa 人工配制低 C/N(C/N=2、1、0.5、0)的含氮废水, 以 K<sub>2</sub> HPO<sub>4</sub> 和 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>缓冲体系 pH 值,并适当补 充微量元素,温度保持 30 ℃。人工配制废水的水质 如表 1 所示。



表1 配水水质表

$\frac{\text{CODer}}{(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})}$	$\frac{\mathrm{NH}_{4}^{+}-\mathrm{N}}{(\mathrm{mg}\bullet\mathrm{L}^{-1})}$	$\frac{NO_3^ N}{(mg \bullet L^{-1})}$	TN/ (mg • L <sup>-1</sup> )	pH
100~110	$25 \sim 35$	30~40	$55 \sim 75$	7.0~7.5

#### 1.3 试验方法

分别对三维电极-生物膜脱氮反应器的阳极区 活性污泥好氧培养和阴极区活性污泥厌氧培养,使 微生物在三维电极的阳极和阴极表面挂膜,生物膜 经营养源和电场驯化,反应器启动成功。成功启动 后的反应器采用间歇进水的方式,反应体系的 pH 值控制在 7.0( $\pm$ 0.5),水温 30 °C( $\pm$ 5°C),HRT 为 12 h。考察电流密度对系统脱氮性能的影响。每次 调整工况后,反应器在该工况下运行稳定一段时间 后连续监测 4 d 系统的进出水水质。

在进水 NH<sup>4</sup><sub>4</sub>-N 质量浓度为 30 mg/L、NO<sup>3</sup><sub>3</sub>-N 质量浓度为 35 mg/L、C/N=2、pH 值为 7、温度为 30 ℃,考察不同电流密度(0.003 4、0.006 7、 0.010 0、0.013 4、0.016 8、0.020 1 mA/cm<sup>2</sup>)条件 下,反应器 DO、pH 和出水水质变化情况;进水 NH<sup>4</sup><sub>4</sub>-N 质量浓度为 30 mg/L、NO<sup>3</sup><sub>3</sub>-N 质量浓度为 35 mg/L、电流密度为 0.0134 mA/cm<sup>2</sup>、pH 值为 7、 温度为 30 ℃,考察进水不同 C/N 比(C/N=2、1、 0.5、0)条件下,反应器出水水质变化情况。

#### 1.4 测试项目及方法

DO浓度:HACH LDO<sup>™</sup>HQ10 便携式溶解氧 测定仪;COD:重铬酸钾消解-紫外吸收法;pH 值: 便携式 YSI PH100;总氮:过硫酸钾氧化-紫外分光 140

光度法;氨氮:纳氏试剂法;亚硝酸盐氮:N-(1-萘基)-乙二胺光度法;硝酸盐氮:紫外分光光度法。

# 2 结果与分析

#### 2.1 电流密度对系统溶解氧的影响

在直流电场作用下,三维电极-生物膜反应器内 发生下列反应。

阳极表面:

 $C + 2H_2 O \rightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e^-, \varphi^0 = 0.21 V; (1)$  $H_2O \rightarrow 1/2O_2 + 2H^+ + 2e^-, \varphi^0 = 1.23 V_{\circ}(2)$ 阴极表面:  $1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-, \varphi^0 = 0.401 V;$  (3)  $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-, \varphi^0 = 0 V;$ (4) $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ ,  $\varphi^0 = -0.828$  V. (5)阳极生物膜内:  $2NH_4^+ + 3O_2 \rightarrow 2 NO_2^- + 2H_2O + 4H^+;$ (6)  $2NO_2^- + O_2 \rightarrow 2NO_3^-$  . (7)阴极生物膜内:  $\mathrm{NO}_3^- + \mathrm{H}_2 extsf{ } + \mathrm{NO}_2^-$  ; (8)  $2NO_2^- + 2H_2 + 2H^+ \rightarrow N_2O + 3H_2O;$ (9)

 $N_2 O + H_2 \rightarrow N_2 + H_2 O_{\circ}$ (10)

从式(2)、(6)、(7)可以看出,阳极表面发生产氧 反应,负载在阳极的生物膜内发生好氧反应。由图 2 中虚线部分可以看出,生物膜系统在 DO 约 2.5 mg/L稳定运行后,施加直流电场,阳极区 DO 随电流密度呈直线增长。根据法拉第电解定律 Q= *nFm/M(Q*为通过电解池的电量,C;*n*为电极反应 中的电子数;*F*为法拉第常数,96 485 C/mol;*m* 为 析出物质的质量,g;*M* 为析出物质的摩尔质量, g/mol)可知,电解过程中物质析出量*m*与通过电解 池的电量Q成正比。本实验采用的电解时间一定, 为12 h,故阳极区的 DO 随电流密度的增加而升高。 这表明,直流电场产生的氧气未能被生物膜中氨氮 氧化时所消耗。

由图 2 可以看出, 阴极区的 DO 基本稳定在 1 mg/L以下, 电流密度大于 0.013 4 mA/ cm<sup>2</sup> 时, 阴极区 DO 随电流密度的升高呈小幅上升趋势。在 较弱电流密度条件下, 阴极区 DO 趋于稳定, 由此可 推断此条件下阴极表面产氢(见式(3)、(4)、(5))和 阴极区生物膜内的反硝化耗氢(见式(8)、(9)、(10)) 趋于平衡。在较强电流密度时, 阳极区 DO 随电流 密度增大而逐渐升高, 阳极区 DO 扩散动力增加, 导 致部分 DO 透过阴极区和阳极区间的隔膜由阳极区 扩散到阴极区, 使得阴极区的 DO 呈现小幅升高, 但



图 2 不同电流密度条件下反应器中 DO 变化情况

基本维持在 1 mg/L 以下,能够保证阴极区反硝化 所需的缺氧环境。

#### 2.2 电流密度对系统 pH 的影响

图 3 中虛线是进水 pH,在施加直流电场前,阳极区和阴极区的 pH 基本稳定在进水 pH,是由于进水中添加有磷酸缓冲溶液,对阳极区和阴极区进行异养硝化和反硝化所引起的碱度变化起到缓冲作用。由图 3 可知,随电流密度增加,阳极区 pH 逐渐降低,当电流密度升高到 0.020 1 mA/cm<sup>2</sup> 时,pH 从进水 7.60 降到 6.80。根据式(1)、(2),阳极电解产氧的同时会产生 H<sup>+</sup>。根据法拉第电解定律,当电解时间一定时,产生的 H<sup>+</sup>随着电流密度升高而增加。从式(6)可知阳极区生物膜内发生耗氧硝化时也会产生 H<sup>+</sup>。这两方面的因素使得阳极区的pH 从直流电场施加开始,一直随电流密度的升高而逐渐降低。



从图 3 中阴极区 pH 变化曲线可以看出,当系 统施加电流密度低于 0.006 7 mA/cm<sup>2</sup> 时,阴极区 pH 呈小幅降低后逐渐升高到进水 pH 水平;当系统 施加电流密度高于 0.006 7 mA/cm<sup>2</sup> 时,阴极区 pH 随电流密度增加呈小幅升高趋势。当电流密度升高 到 0.020 1 mA/cm<sup>2</sup> 时,pH 从进水 7.60 升高到 7.97,变化幅度约为阳极区的 1/2。电流密度为 0 mA/cm<sup>2</sup>时,阴极区主要发生异养反硝化产碱。当 施加弱电场时,部分微生物不能适应电场环境而死 亡,微生物反硝化作用受到抑制,微生物反硝化产碱 降低,使得阴极区的 pH 值在微生物的电场适应期 出现小幅降低。继续增大电流密度,电解产 OH<sup>-</sup> 增 多;适应电场环境的阴极区微生物得到增殖,反硝化 产碱逐渐升高,故阴极区 pH 呈现上升趋势。根据 式(3)、(4)和法拉第电解定律,阴极区电解产生 OH<sup>-</sup>应与阳极区类似,随电流密度增加而增加,但 从图 3 可以看出,阴极区 pH 变化幅度明显低于阳 极区,主要是因为阴极区填充的活性炭颗粒介质在 电场极化下,各活性炭颗粒单元阳极发生式(1)所示 的电解反应,产生的 CO<sub>2</sub> 缓冲阴极区内 pH,证实了 文献<sup>[13-14]</sup>的报道。

#### 2.3 电流密度对系统脱氮性能的影响

不同电流密度条件下,三维电极-生物膜脱氮反 应器出水中含氮物质的质量浓度变化如图 4 所示。



图 4 不同电流密度条件下出水含氮物质质量浓度

由图 4 可知:当反应器施加小于0.020 1 mA/cm<sup>2</sup> 的电场,反应器出水 NH<sup>4</sup><sub>4</sub>-N 质量浓度从 32 mg/L 降 至 4 mg/L 左右,NH<sup>4</sup><sub>4</sub>-N 转化率达 87%以上,且出水 NH<sup>4</sup><sub>4</sub>-N 质量浓度不随电流密度增加而大幅变化;电 流密度大于 0.020 1 mA/cm<sup>2</sup> 时,出水 NH<sup>4</sup><sub>4</sub>-N 质量 浓度 开始回升;在实验所涉及的电流密度范围 (0.006 7~0.020 1 mA/cm<sup>2</sup>)内,出水基本检测不到  $NO_2^-$ -N;出水  $NO_3^-$ -N 质量浓度随电流密度的增加 而逐渐降低,且  $NO_3^-$ -N 去除率逐渐升高,电流密度为 0.020 1 mA/cm<sup>2</sup> 时  $NO_3^-$ -N 去除率达 90%;出水 TN 也随电流密度的增加而逐渐降低,且 TN 去除率的增 加幅度逐渐降低,电流密度为0.020 1 mA/cm<sup>2</sup>时,TN 去除率达 78%。

施加直流电场后,反应器阳极区电解析出的氧

气供给阳极表面的好氧硝化细菌进行 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 的硝 化,出水 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 质量浓度降低。电流密度继续升 高,出水 NH<sup>+</sup>-N 质量浓度不再出现大幅降低,表明 当电流密度为 0.006 7 mA/cm<sup>2</sup> 电解析出的氧气已 经能保证硝化细菌的生长繁殖和硝化反应的进行 时,电流密度进一步升高所电解析出的多余的氧气 不能被硝化菌进一步利用,这一结果与2.1 中监测 到的阳极 DO 的变化结果相对应。当电流密度逐渐 增大,NH<sup>4</sup> 电场迁移效应加强,导致部分 NH<sup>4</sup> 未 经阳极区氧化而直接迁移到阴极区,故 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 转 化率并没有逐渐升高,反而呈下降趋势。此外,电流 密度增加引起的过高 DO 也会抑制硝化菌活性,导 致 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 转化率降低。施加电场后,无 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>,这 与 Lee Kuan<sup>[15]</sup>的研究结果基本一致。电流密度增 大,电解析出的 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的量增加,自养反硝化细 菌反硝化作用加强,导致 NO<sub>3</sub>-N 反硝化效率随电 流密度的增大而增大,此时的电极-反硝化生物膜处 于线性增长阶段[16]。当电流密度增加到 0.020 1 mA/cm<sup>2</sup>时,虽然 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 反硝化效率仍然 在增加,但 TN 去除率的增幅减缓,NH4-N 的电场 迁移效应显现,表明,0.0201 mA/cm<sup>2</sup> 已经接近极 限电流密度,该值与文献[17]报道值 (0.029 mA/ cm<sup>2</sup>)接近。

## 2.4 进水 C/N 对系统脱氮性能的影响及电流的调 控作用

图 5 是不同进水 C/N(C/N=2、1、0.5、0)和 C/N=0 时逐渐加强电流密度条件下,反应器出水 中的含氮物质质量浓度变化曲线。



图 5 不同 C/N 条件下反应器出水含氮物质质量浓度

由图 5 可知,当电流密度为 0.013 4 mA/cm<sup>2</sup> 时,进水 C/N 从 2 降至 0,反应器 NH<sup>+</sup><sub>4</sub>-N 质量浓度 都能从 32 mg/L 降至 1.2 mg/L 左右;无 NO<sup>-</sup><sub>2</sub> 累 积;出水 NO<sup>-</sup><sub>3</sub>-N 和 TN 质量浓度均随 C/N 的降低

#### 而逐渐升高。

142

C/N=2时,体系中有机基质充分,主要是异养 反硝化菌占据竞争优势,异养反硝化细菌充分利用 硝酸盐进行反硝化,反硝化效率高,反硝化进行的比 较完全;C/N比降低,有机质浓度降低,异养反硝化 菌优势减弱,利用电极产生氢气作电子供体的自养 反硝化细菌开始生长,由于自养菌生长繁殖比较慢, 因此反硝化效率降低;C/N=0时,自养反硝化细菌 以电极提供的电子供体进行反硝化,由于电子供体 不足,导致反硝化效率降低。提高电流密度,电极提 供的电子供体增加,反硝化效率逐渐升高<sup>[18]</sup>。从图 5 还可以看出,由于电迁移效应加强,导致氨氮的硝 化效率随电流密度升高而略微降低。因此,可以通 过电流调控进水 C/N 变化对反应器反硝化效率的 冲击,但不能调控 NH<sup>+</sup>-N 的硝化效率。

### 3 结 论

1)设计并稳定运行了三维电极-生物膜脱氮反应器,反应器在进水 C/N 等于 2,电流密度等于 0.013 4 mA/cm<sup>2</sup>时,NH<sup>+</sup><sub>4</sub>-N 转化率可达 90%, NO<sup>-</sup><sub>3</sub>-N 去除率 70%以上,TN 去除率 70%以上,且 出水不含 NO<sup>-</sup><sub>2</sub>-N。

2)实验设计的三维电极-生物膜反应器的极限电流密度在 0.020 1 mA/cm<sup>2</sup> 附近。电场加载 到稳定运行的生物膜系统,反应器阳极区 DO 随 电流密度呈线性增长,但在极限电流密度范围内 不会在阳极硝化区引起类似阴极反硝化区氢抑 制现象的氧抑制;阴极区 DO 受电流密度影响较 小,在极限电流密度范围内均能保证反硝化所需 的厌氧环境。

3)在极限电流密度范围内,阳极区 pH 随电流 密度升高而降低,但在该范围内 pH 的降低不会抑 制阳极区硝化反应;由于碳微电解池产生的 CO<sub>2</sub> 的 缓冲作用,阴极区 pH 受电流密度影响较小。

4) 在极限电流密度范围内,电流密度和进水 C/N都不是NH<sup>+</sup>-N硝化效率的决定因素,但是,提 高电流密度和进水C/N都可以提高NO<sup>-</sup><sub>3</sub>-N的反硝 化效率。可通过电流调控进水C/N变化对反应器 反硝化效率的冲击,但不能调控进水C/N变化对反 应器硝化效率的冲击。

#### 参考文献:

[1] 王海燕,刘海涛,田华菡,等.全自养生物脱氮新工艺研究进展[J].环境污染治理技术与设备,2006,7(4): 1-6. WANG Haiyan, LIU Haitao, TIAN Huahan, et al. Development of complete autotrophic ammonium removal processes[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2006, 7(4):1-6.

- [2] Dongen U V, Jetten M S, Loosdrecht M C. The SHARON-Anammox process for treatment of ammonium rich wastewater [J]. Water Science and Technology, 2001, 44(1):153-160.
- [3]叶建锋,徐祖信,薄国柱.新型生物脱氮工艺: OLAND工艺[J].中国给水排水,2006,22(4):6-8. YE Jianfeng, XU Zuxin, BO Guozhu. New type biological denitrification process: OLAND process[J]. China Water & Wastewater, 2006, 22(4):6-8.

[4]方芳,杨国红,郭劲松,等. DO 和曝停比对单级自养 脱氮工艺影响试验研究[J].环境科学,2007,28(9): 1975-1980
FANG Fang, YANG Guohong, GUO Jinsong, et al. Influence of DO and aeration /non-aeration ratio on onestep SBBR completely autotrophic nitrogen removal process
[J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2007, 28(9):1975-1980.

- [5] Gentzar C J. Membrane dissolution of hydrogen for biological nitrate removal. The 1995 Water Environ. Fed. Conference, 1995, 40-60.
- [6] Ghafari S, Hasan M, Aroua M K. Bio-electrochemical removal of nitrate from water and wastewater: A review[J]. Bioresource Technology, 2008, 99 (10): 3965-3974.
- [7] Virdis B, Read S T, Rabaey K, et al. Biofilm stratification during simultaneous nitrification and denitrification (SND) at a biocathode[J]. Bioresource Technology, 2011,102(1):334-341.
- [8] 王海燕,葛建团,刘海涛,等.亚硝化/电化学生物反 硝化全自养脱氮工艺研究[J].环境科学学报,2007, 27(3):375-385.

WANG Haiyan, GE Jiantuan, LIU Haitao, et al. Complete autotrophic nitrite-nitrification and electrochemical bio-denitrification combined process[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2007, 27(3):375-385.

- [9] Patil S A, Harnisch F, Kapadnis B, et al. Electroactive mixed culture biofilms in microbial bioelectrochemical systems: the role of temperature for biofilm formation and performance [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2010, 26(2): 803-808.
- [10] She P, Song B, Xing X H, et al. Electrolytic stimulation of bacteria Enterobacter dissolvens by a direct current [J]. Biochemical Engineering Journal, 2006, 28 (1) 23-29.

(下转第150页)

150

surrounding rock control of gently inclined coal seam for gob-side entry [J]. Ground Pressure and Strata Control,1997(Z1):143-145.

- [15] 李化敏. 沿空留巷顶板岩层控制设计[J]. 岩石力学与 工程学报,2000,19(5):651-654.
  LI Huamin. Control design of roof rocks for gob-side entry[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering,2000,19(5):651-654.
- [16] 华心祝,马俊枫,许庭教. 锚杆支护巷道巷旁锚索加强 支护沿空留巷围岩控制机理研究及应用[J]. 岩石力学 与工程学报,2005,24(12):2107-2112.

HUA Xinzhu, MA Junfeng, XU Tingjiao. Study on controlling mechanism of surrounding rocks of gob-side entry with combination of roadside reinforced cable supporting and roadway bolt supporting, and its application[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2005, 24(12): 2107-2112.

[17] 阚甲广,张农,李宝玉,等. 典型留巷顶板条件下巷旁充 填体支护阻力分析[J]. 岩土力学,2011,32(9): 2778-2784.

KAN Jiaguang, ZHANG Nong, LI Dingyu, et al. Analysis of supporting resistance of backfilling wall for gob-side entry retaining under typical roof conditions

むむむむむむむむむむむむむ

[J]. Rock and Soil Mechanics, 2010, 29 (10): 2778-2784.

- [18] 文志杰,蒋宇静,宋振骐,等.沿空留巷围岩结构灾变系 统及控制力学模型研究[J].湖南科技大学学报:自然 科学版,2011,26(3):12-16.
  WEN Zhijie, JIANG Yujing, SONG Zhenqi, et al. Study on mechanical model and surrounding rock catastrophe system of Gob-side retaining entry [J]. Journal of Hunan University of Science & Technology: Natural Science Edition,2011,26(3):12-16.
- [19] Whittaker B N, Woodrow G J M. Design loads for gateside packs and support systems [J]. Mining Engineering, 1977, 189(136): 263-275.
- [20] Smart. B. G. D, Davies. D. O etc. Application of the rock-title approach to pack design in an arch-sharped roadway[J]. Mining Engineer, Dec, 1982.
- [21] 曹胜根.采场围岩整体力学模型及应用研究[D]. 徐 州:中国矿业大学, 1999.
- [22] 钱鸣高,刘听成. 矿山压力及其控制[M]. 北京:煤炭 工业出版社,1991.

(编辑 郑 洁)

#### (上接第142页)

- [11] Beschkov V, Velizarov S, Agathos S N, et al. Bacterial denitrification of waste water stimulated by constant electric field [J]. Biochemical Engineering Journal, 2004, 17 (2):141-145.
- [12] 王海燕,周岳溪,刘海涛,等. 亚硝化/电化学生物反硝 化全自养脱氮工艺细菌形态及多样性研究[J]. 环境科 学学报,2010,30(2):327-339.
  WANG Haiyan, ZHOU Yuexi, LIU Haitao, et al. Morphology and diversity of the bacteria in the complete autotrophic nitrite-nitrification and electrochemical bio-

denitrification combined process [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010,30(2): 327-339.

- [13] Sakakibara Y, Araki K, Watanabe T, et al. The denitrification and neutralization performance of an electrochemically activated biofilm reactor used to treat nitrate-contaminated groundwater [J]. Water Science and Technology, 1997, 36(1): 61-68.
- [14] 范彬,曲久辉,刘锁祥,等.复三维电极-生物膜反应器 脱除饮用水中的硝酸盐[J].环境科学学报,2001, 21(1):39-43.
  FAN Bin, QU Jiuhui, LIU Suoxiang, et al. Nitrate removal from drinking water by three-dimension

removal from drinking water by three-dimension electrode electrochemical biofilm reactors [J]. Acta

Scientiae Circumstantiae, 2001, 21(1): 39-43.

- [15] Lee K C,Rittmann B E. Effects of pH and precipitation oil autohydrogenotrophic denitrification using the honow-fiber membrane biofilm reactor [J]. Water Research,2003,37(7): 1551-1556.
- [16] Sakakibara Y, Flora J R V, Suidan M T, et al. Modeling of electrochemically-activated denitrifying biofilms [J]. Water Research, 1994, 28 (5): 1077-1086.
- [17] Flora J R V, Suidan M T, Islam S, et al. Numerical modeling of a biofilm-electrode reactor used for enhanced denitrification [ J ]. Water Science and Technology, 1994, 29(10/11): 517-524.
- [18] 李建平,袁兴中,渡辺智秀,等. 电流和碳氮的量比对 生物电极脱氮速率影响的模拟[J]. 中南大学学报:自 然科学版,2004,35(2):234-238.
  LI Jianping, YUAN Xingzhong, Wantanabe T, et al. Simulating effects of electric current and molar of C to N on denitrification rates in biofilm of bio-electro reactor [J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2004, 35(2): 234-238.