

水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201711013 中图分类号 X703.1 文献标识码 A

李金成, 陈泽新, 杨晓婷, 等. 三维生物膜电极反应器去除地下水中硝酸氮 [J]. 环境工程学报, 2018, 12(6): 1637-1643.

LI Jincheng, CHEN Zexin, YANG Xiaoting, et al. Nitrate removal from groundwater by three-dimensional biofilm electrode reactor [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(6): 1637-1643.

# 三维生物膜电极反应器去除地下水中硝酸氮

李金成, 陈泽新, 杨晓婷, 李俊成, 张晓, 夏文香\*

青岛理工大学环境与市政工程学院, 青岛 266033

第一作者: 李金成 (1969—), 男, 工学博士, 副教授, 研究方向: 水及废水的处理及回用。E-mail: lijch-1@163.com

\*通信作者, E-mail: xia-wx@163.com

**摘要** 采用三维生物膜电极反应器 (three-dimensional biofilm electrode reactor, 3D-BER) 并接种氢自养反硝化菌, 研究了不同因素对其处理地下水中硝酸氮的影响。结果表明: 反应器的电极间距减小有利于硝酸氮的去除, 但会增加亚硝酸氮积累的风险, 适宜的极板间距为 50 mm; 去除硝酸氮的最佳电流强度范围为 40~60 mA, 最适进水硝酸氮浓度范围为 35~50 mg·L<sup>-1</sup>, 最佳进水 pH 的范围为 7.5~8.5, 最佳水力停留时间为 12 h。该条件下反应器运行效果稳定, 不需外加氢源和碳源。通过与不接种氢自养反硝化菌的反应器进行对比分析, 认为随着电流强度的增加, 纯电化学作用对硝酸氮的还原作用也增强, 但纯电化学反应在反应器脱氮过程中的比例远小于生物作用。3D-BER 对硝酸氮的去除是由氢自养反硝化作用、电化学反应与部分异养反硝化共同作用的结果。

**关键词** 三维生物膜电极反应器; 硝酸盐; 亚硝酸盐; 地下水; 电化学

农业生产中化肥的广泛使用以及含氮工业废水向环境的大量排放, 导致世界范围内地下水中硝酸氮的浓度呈增长趋势。研究显示, 长期饮用硝酸氮超标的水会使人体出现高铁血红蛋白血症, 尤其会促使婴儿产生蓝婴症<sup>[1]</sup>。因此, WHO (World Health Organization) 和我国均规定饮用水中硝酸氮的浓度不得超过 10 mg·L<sup>-1</sup>。由于硝酸根在水中具有溶解度高、迁移速率快、难沉淀、不容易被吸附等特性, 使目前地下水硝酸氮去除的主要物化方法 (如离子交换、电解法和膜过滤等<sup>[2]</sup>) 都存在效率低、选择性差的缺点。而生物处理技术中的异养生物反硝化过程因需要补充有机碳源, 对给水处理来说也难以实际应用, 因此, 以氢气作为电子供体的自养反硝化就成为给水处理中去除硝酸氮的最佳选择, 近年出现的三维生物膜电极反应器 (three-dimensional biofilm electrode reactor, 3D-BER) 就是利用电解水产氢供自养菌反硝化的一种新型地下水除硝酸氮技术, 受到了广泛关注。

3D-BER 是在常规电化学反应器基础上, 在阳极和阴极之间填充粒状活性炭 (AC) 形成三维电极, 将阴极的电化学产氢作用、颗粒电极的吸附催化功能和氢自养型反硝化菌的生物脱氮过程三者有机结合, 不需要外加有机物和氢源即可高效、安全去除地下水中硝酸氮的新型反应器<sup>[3]</sup>。ZHOU 等<sup>[4]</sup>采用 3D-BER 对含有 30 mg·L<sup>-1</sup> 的地下水进行脱氮研究, 结果显示, 电流强度为 15 mA 时, 反硝化速率可达到 0.222 mg·(cm<sup>2</sup>·d)<sup>-1</sup>, 电流效率能达到 227%。陈建平<sup>[5]</sup>研究显示 3D-BER 可同时去除地下水中的硝酸氮和微量有机物。马生军<sup>[6]</sup>则发现 3D-BER 能同步提高脱氮除磷效率。

目前, 资料对 3D-BER 的研究多侧重于硝酸氮的处理效果及影响因素, 对反应器中纯电化学反应在去除硝酸氮中所起的作用缺乏分析。本研究采用自主设计的 3D-BER 并接种氢自养反硝化菌对模拟的含 NO<sub>3</sub>-N 地下水进行去除实验, 通过与不接种氢自养反硝化菌形成的纯电化学反应的

3D-CER (three-dimensional chemical electrode reactor) 进行比较, 研究不同影响因素作用下二者对地下水中  $\text{NO}_3\text{-N}$  的去除效果差异, 分析 3D-BER 中电化学和生物作用的特点及相互关系, 并由此初步探讨 3D-BER 的工作机理。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验原水

向经过除氯后的自来水中投加硝酸钾 ( $\text{KNO}_3$ ) 以配制不同硝酸根浓度的原水; 采用  $\text{HCl}$  和  $\text{NaOH}$  调节进水的 pH。

### 1.2 实验装置

设计的 3D-BER 直径为 160 mm, 装置如图 1 所示。两电极采用平板式平行放置, 下部阴极采用不锈钢网板, 上部阳极采用多孔石墨板, 两极之间填充粒径 2~4 mm 的颗粒活性炭构成三维电极。为研究电极间距的影响而设置了 3 层阴极, 2 个电极间距分别可调节为 50、150 和 250 mm。

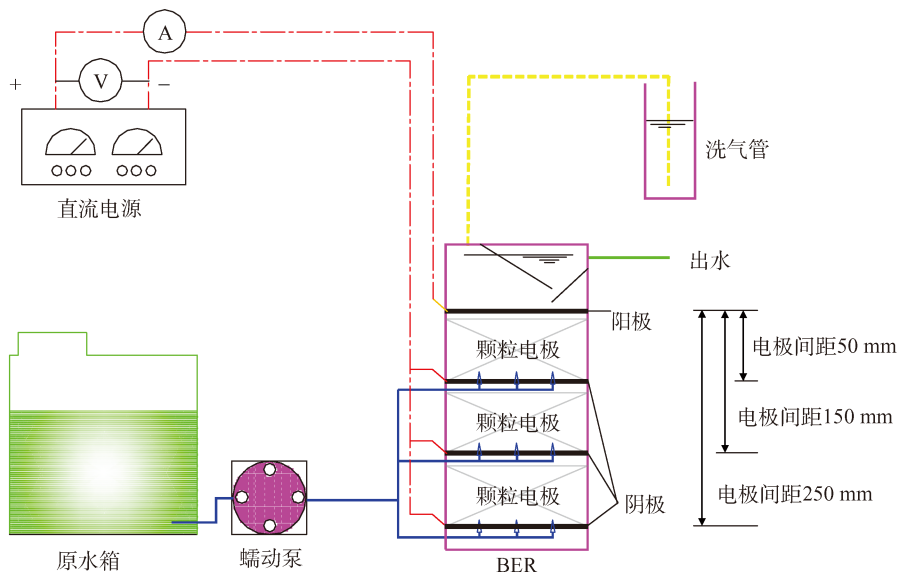


图 1 3D-BER 工艺示意图  
Fig. 1 Schematic diagram of 3D-BER

### 1.3 实验方案

采用 2 套完全相同的实验装置, 其中 1 套不接种氢自养反硝化菌, 只通过电化学作用去除水中的硝酸氮, 称为 3D-CER; 另外 1 套则接种氢自养型反硝化菌形成 3D-BER, 2 套装置控制相同的运行参数, 以研究纯电化学反应在 3D-BER 中的作用。

#### 1.3.1 3D-BER 的启动

氢自养反硝化菌种取自青岛某污水厂生化池的脱氮段, 经过蒸馏水冲洗、稀释、离心分离和富集培养后形成接种液。对 3D-BER 的接种采用内循环方式进行, 定时检测出口循环液中的硝酸盐浓度, 当硝酸氮去除率达到 80% 时, 更换循环液, 完成 1 个培养周期。从第 3 个周期开始施加电流强度 40 mA, 经过约 2 个月的启动, 反应器硝酸氮的去除率可稳定达到 85%, 并在颗粒电极表面形成肉眼可见的一层白色生物膜, 启动过程完成。

#### 1.3.2 主要影响因素

选取电极间距、电流强度、原水硝酸氮浓度、进水 pH 和水力停留时间等 5 个主要影响因素。其中电极间距的改变是通过调整阴极进水口的位置来完成的, 如图 1 所示。其他 4 个影响因素采用单

变量分析方法, 每组实验只改变一个参数, 保持其他参数不变。每个影响因素实验完毕后, 先按照下一个实验的运行参数运行 48 h, 达到稳定后再开始测定出水结果。

实验过程中未注明条件时的实验参数均为: 电极间距 50 mm, 电流强度 40 mA, HRT 12 h, 进水 pH 7.00, 进水硝氮浓度  $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

#### 1.4 分析方法

$\text{NO}_3^-$ -N 值采用紫外分光光度法;  $\text{NO}_2^-$ -N 值采用 N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法;  $\text{NH}_4^+$ -N 值采用纳氏试剂分光光度法<sup>[7]</sup>; pH 采用哈纳 HI2221 型 pH/ORP 测试仪。

## 2 结果与分析

### 2.1 反应器电极间距的确定

在 3D-BER 中增加电极间距, 一方面会增加颗粒电极区容积, 从而增加吸附容量和电化学反应效果, 这有利于硝酸氮的去除; 另一方面, 间距的加大会增加电极间的电流阻力, 削弱颗粒电极区的电场强度, 又不利于硝酸氮的去除。本研究设置了 50、150 和 250 mm 3 种电极间距进行实验, 结果如图 2 所示。

由图 2 可以看出, 随着电极间距从 50、150 mm 增加到 250 mm, 出水中硝酸氮的浓度分别为 5.27、11.95 和  $14.13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 对应的去除率从 83.03% 下降为 61.51% 和 54.50%, 表明电极间距增大不利于 3D-BER 对硝酸氮的去除。但从亚硝酸氮和氨氮的累计来看, 则随着电极间距的增加, 亚硝酸氮和氨氮的浓度分别为 3.02、1.72、 $1.82 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和 0.59、0.63、 $0.43 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。这表明电极间距小, 会导致亚硝酸氮和氨氮出现一定的累积。其原因主要是由于亚硝酸氮还原酶相较于硝酸氮还原酶对溶解氢的浓度更敏感<sup>[8]</sup>, 由于氢难溶于水, 因此, 当电极间距减小会使氢在水中停留时间缩短, 不利于自养亚硝酸反硝化菌对氢的利用, 从而增大亚硝酸氮积累的风险。

### 2.2 电流强度的影响

电流强度对 3D-BER 和 3D-CER 脱氮效果的影响如图 3 所示。由图 3 可以看出, 3D-CER 在进水硝酸氮浓度一定时, 硝酸氮的去除率与电流强度近似成正比关系, 符合反应式  $\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{NO}_2^- + \text{OH}^-$  ( $E^0 = 0.017 \text{ V}$ ), 说明 3D-CER 对硝酸氮的去除主要依靠电流强度的增加。而对 3D-BER 来说, 由于存在氢自养菌的生物反硝化作用, 硝酸氮的去除率与电流强度的关系则相对复杂, 表现出先上升后下降的趋势, 在  $I = 50 \text{ mA}$  左右时硝酸氮去除率达到最大 (其值为 83.98%), 这与 SAKAKIBARA 等<sup>[9]</sup>的研究结果相吻合。当电流强度小于 50 mA 时, 3D-BER 对硝酸氮的去除是电化学作用和生物作用的叠加效果, 并且电流强度会对氢自养反硝化产生促进作用。而当电流强度高于 50 mA 时, 过高的电流强度对微生物有抑活作用<sup>[10]</sup>, 致使部分生物膜死亡脱落而降低了生物作用的去除效率; 另外, 增大电流强度, 会在阴极产生过多的  $\text{OH}^-$  离子, 导致 pH 升高, 不利于生物反硝化的进行<sup>[11]</sup>。因此, 图 3 中 3D-BER 效果出现明显下降。但在电流强度低于 70 mA 条件下, 3D-BER 对硝酸氮的去除效果始终高于 3D-CER, 表明具有氢自养反硝化作用的 3D-BER 对硝酸氮的去除作用远远高于仅有电化学反应的 3D-CER。

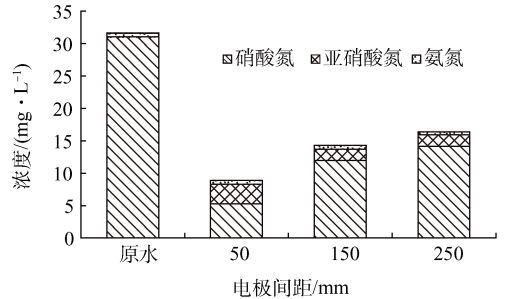


图 2 不同电极间距对 3D-BER 去除硝酸氮效果的影响  
Fig. 2 Effect of different distance between electrodes on nitrate removal of 3D-BER

图3的结果还表明, 电流强度的增加对3D-CER和3D-BER中亚硝酸氮的积累量影响不大, 不过3D-CER的亚硝酸氮残留量始终明显高于3D-BER, 这也反映出氢自养微生物对亚硝酸氮的还原效果是十分稳定的。

### 2.3 进水硝酸氮浓度的影响

由图4可以看出, 进水硝酸氮浓度对3D-CER和3D-BER硝酸氮去除率的影响呈现相似的趋势。最佳的进水硝酸氮浓度范围均为35~50 mg·L<sup>-1</sup>, 此时硝酸氮的去除率分别达到50%和90%。3D-BER的最大去除率均远高于3D-CER, 即使在进水硝酸氮浓度达到73.88 mg·L<sup>-1</sup>时, 3D-BER硝酸氮的去除率仍有57.58%, 比3D-CER的最大去除率还要高, 表明3D-BER中氨基自养反硝化菌对进水硝酸氮浓度具有良好的适应性, 并在硝酸氮去除中起着决定性作用。但过高的进水硝酸氮浓度一方面会使阴极产氢量不足, 降低去除效果<sup>[12]</sup>; 另一方面会使阴极反应产生过量的OH<sup>-</sup><sup>[13-14]</sup>, 致使pH超出生物反硝化的最佳pH范围, 图4的实验结果显示, 进水硝酸氮高于50 mg·L<sup>-1</sup>后, 3D-BER的去除率开始出现快速下降趋势。

从图4中还可以看出, 虽然进水硝酸氮浓度的增加会导致出水硝酸氮浓度相应提高, 但出水中的亚硝酸氮浓度均基本保持稳定, 这是由于进水硝酸氮浓度增加会降低硝酸氮的去除率, 从而使亚硝酸氮的生成量变化不大, 因此亚硝酸的积累量也相对稳定。

### 2.4 原水 pH

进水pH对3D-CER和3D-BER出水硝酸氮、亚硝酸氮的浓度变化影响如图5所示。可知, 当进水pH由6.13依次增加到9.03时, 3D-BER的硝酸氮的去除率由46.57%先增加到90.16%, 继而下降至78.98%, 最佳的pH范围在7.5~8.5之间, 表明偏碱性进水更有利于3D-BER对硝酸氮的去除<sup>[15]</sup>。另外, 图5的结果还显示, pH从6~9之间的变化对3D-BER出水的亚硝酸氮浓度影响不大, 亚硝酸盐积累量最低的pH为7.1, 此结果与资料<sup>[4]</sup>的实验结果不同。

图5显示, 3D-BER和3D-CER受进水pH的影响完全不同, 对3D-CER而言, 因阴极的硝酸氮还原反应会产生大量的OH<sup>-</sup>, 因此, 进水pH为酸性时, 可以发生中和反应, 更有利于硝酸氮还原的

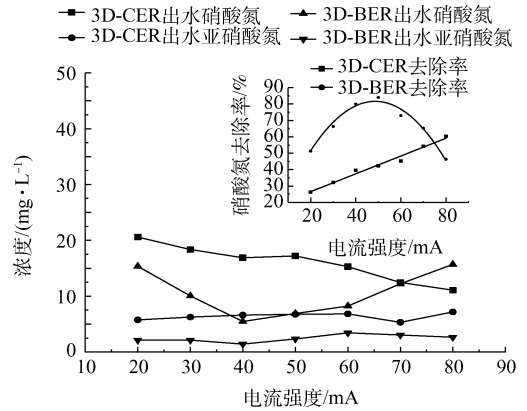


图3 电流强度对3D-BER和3D-CER处理效果的影响  
Fig. 3 Effect of current intensity on nitrate removal of

3D-BER and 3D-CER

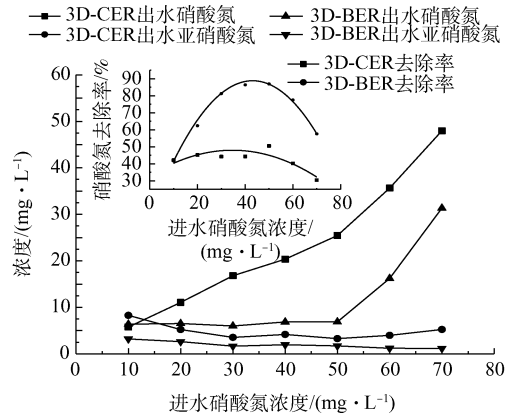


图4 不同进水硝酸氮浓度对3D-CER和3D-BER的处理效果的影响

Fig. 4 Effect of different input nitrate nitrogen on nitrate removal of 3D-BER and 3D-CER

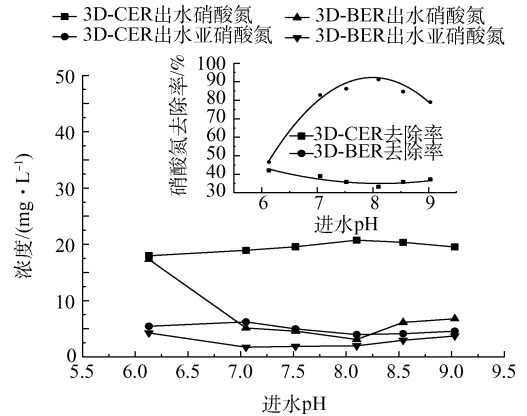


图5 进水pH对3D-CER和3D-BER的处理效果的影响  
Fig. 5 Effect of effluent pH on nitrate removal of

3D-BER and 3D-CER



电极反应<sup>[16-17]</sup>进行。而3D-BER对水中硝酸氮的去除主要是氢自养微生物的作用,当进水为酸性时,硝酸氮的电极还原反应优先进行,抑制了阴极的水解产氢反应,使氢自养反硝化过程受阻,这可能就是图5中pH为6时,3D-BER和3D-CER两者处理效果近似相同的原因。而当进水pH增高到弱碱性时,阴极的水解产氢反应开始成为优势反应,同时由于活性炭颗粒电极产生CO<sub>2</sub>的缓冲作用,这时3D-BER内的pH范围与资料<sup>[4]</sup>显示的反硝化菌生长的最佳pH范围7.6~8.5相吻合,从而使硝酸氮的去除率达到最佳。

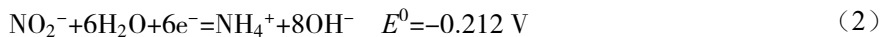
## 2.5 水力停留时间的影响

水力停留时间对处理效果的影响见图6。由图6可以看出,3D-BER和3D-CER的硝酸氮去除率都随反应时间的延长而逐渐增高,并且增高的趋势相同。其中3D-BER在HRT超过12h以后,硝酸氮的去除率已保持稳定,再继续单一延长反应时间对硝酸氮的处理效果影响不大。从图6中还可以看出,在不同停留时间下,3D-BER与3D-CER的去除率差值保持了相对稳定,这个现象表明在3D-BER对硝酸氮的去除机理中,纯电化学作用可能占有相对稳定的比例。

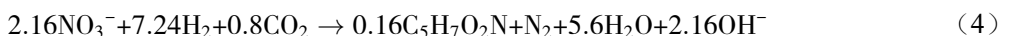
图6反映出硝酸氮随反应时间逐渐去除的同时,亚硝酸氮的累计量也呈微小减少的趋势,但是检测发现氨氮的浓度却随反应时间的延长有增高的现象。这可能是由于在硝酸氮和亚硝酸氮浓度较低的酸性环境下,有利于氨氮的生成<sup>[18]</sup>。

## 3 3D-BER去除硝酸氮机理探讨

在3D-BER的阴极和颗粒电极表面上发生的电化学反应<sup>[2]</sup>可以由反应式(1)~(3)来表示:



根据电化学原理可知阴极表面化学反应势越高的反应越优先。所以反应(1)优先进行,这就是3D-CER的工作原理,但这种纯电化学反应往往需要较高的电流强度。图3中电流强度在40mA条件下3D-CER对硝酸氮的最高去除率只有30%左右,表明在低电流强度下反应式(1)并不是3D-BER的主要作用,这与FELEKE等<sup>[2]</sup>的研究结果一致。然而在同样条件下3D-BER对硝酸氮的去除率可达到85%以上,说明反应器中氢基自养反硝化菌的生物作用才是硝酸氮去除的主要过程,其去除硝酸氮的反应原理如式(4)所示,这个反应过程中消耗的氢气是由阴极反应式(3)提供的。



以3D-BER在电流强度40mA、原水NO<sub>3</sub>-N浓度30mg·L<sup>-1</sup>、停留时间12h条件下得到的实验数据为例进行分析计算。考虑到地下水是一种极弱的电解质,且氢气难溶于水,本计算中假定电流效率为50%,氢气的利用率为80%,阴极用于产氢的反应式(3)占有有效电流的比例为70%。按以上参数,通过理论计算可以得出,3D-BER中氢自养菌通过反硝化作用能还原水中14mg·L<sup>-1</sup>的NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N,

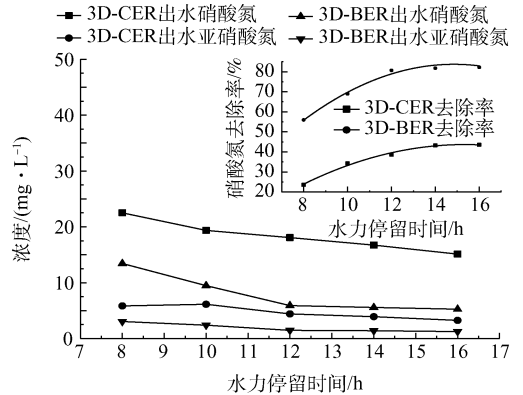


图6 不同水力停留时间对3D-CER和3D-BER的处理效果的影响

Fig. 6 Effect of different HRT on nitrate removal of 3D-BER and 3D-CER

去除率约为46%，加上反应式(1)的纯电化学作用去除的30%，两者之和低于3D-BER 83%的实测去除率。这表明3D-BER对硝酸氮的去除机理不能简单地用反应式(1)和(4)加以解释，有可能存在其他过程，譬如负载在电极和颗粒电极表面的微生物通过电极直接获取电子进行还原<sup>[19]</sup>，或者是颗粒活性炭填料表面富集的水中微量的有机物促使部分异氧反硝化菌的活性得以发挥<sup>[20]</sup>。所以，3D-BER去除地下水中硝酸氮的机理是复杂的，主要可能包括氢自养菌的反硝化作用、纯电化学反应、部分异氧菌的反硝化作用等。其中氢自养菌的作用最大，所占的比例接近50%。

## 4 结论

1) 3D-BER在没有外加碳源和氢源的情况下，可以有效去除地下水中的NO<sub>3</sub>-N，最高去除效率可达90.16%。

2) 3D-BER去除NO<sub>3</sub>-N最适宜的极板间距为50 mm、最佳电流强度范围为40~60 mA、最适进水硝酸氮浓度范围为35~50 mg·L<sup>-1</sup>、进水pH的范围为7.5~8.5，水力停留时间为12 h。

3) 3D-BER的去除效果是由氢自养反硝化生物作用、电化学反应以及少量异养菌反硝化三者共同作用结果，其中以氢自养反硝化作用所占的比例最大，接近50%。

## 参考文献

- [1] MICHAEL O R, STEPHEN R B, PHILIP M, et al. Nitrate attenuation in groundwater: A review of biogeochemical controlling processes[J]. *Water Research*, 2008, 42(7): 4215-4232. DOI:10.1016/j.watres.2008.07.020.
- [2] FELEKE Z, ARAKI K, SAKAKIBARA Y, et al. Selective reduction of nitrate to nitrogen gas in a biofilm-electrode reactor[J]. *Water Research*, 1998, 32(9): 2728-2734. DOI:10.1016/S0043-1354(98)00018-9.
- [3] MATTEO D, MARC T M. Powering denitrification: The perspectives of electrocatalytic nitrate reduction[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(12): 9726-9742. DOI:10.1039/C2EE23062C.
- [4] ZHOU M H, FU W J, GU H Y, et al. Nitrate removal from groundwater by a novel three-dimensional electrode biofilm reactor[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(3): 6052-6058. DOI:10.1016/j.electacta.2007.03.064.
- [5] 陈建平. 三维电极生物膜反应器脱除低C/N值废水中硝酸盐氮和COD[D]. 武汉: 华中科技大学, 2006.
- [6] 马生军. 新型三维电极生物膜工艺强化脱氮除磷特性[J]. *水处理技术*, 2016, 42(4): 39-41.
- [7] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [8] GHAFARI S, HASAN M, AROUA M K. Nitrate remediation in a novel upflow bio-electrochemical reactor (UBER) using palm shell activated carbon as cathode material[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(17): 4164-4171. DOI:10.1016/j.electacta.2009.02.062.
- [9] SAKAKIBARA Y, NAKAYAMA T. A novel multi-electrode system for electrolytic and biological water treatments: electric charge transfer and application to denitrification[J]. *Water Research*, 2001, 35(3): 768-778. DOI:10.1016/S0043-1354(00)00327-4.
- [10] 周欲飞. 电极生物膜组合工艺去除地下水硝酸盐的试验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
- [11] 葛艳菊. 电极-生物膜反应器去除厌氧氨氧化出水中硝酸盐的性能研究[D]. 北京: 北京市环境保护科学研究院, 2007.
- [12] 赵国智. 电极生物膜反硝化去除地下水中硝酸盐氮的实验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
- [13] 郭劲松, 杨琳, 陈猷鹏, 等. 三维电极生物膜反应器全程自养脱氮的启动研究[J]. *环境科学学报*, 2012, 32(6): 1342-1347.
- [14] 冯玉杰, 李晓岩. 电化学技术在环境工程中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 24-25.
- [15] XING X, SCHERSON D A, MAK C. Electrocatalytic reduction of nitrate mediated by underpotential-deposited cadmium on gold and silver electrodes in acid media[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, 137: 2166-2172. DOI:10.1149/1.2086905.
- [16] 范经华, 范彬, 鹿道强, 等. 多孔钛板负载Pd-Cu阴极电催化还原饮用水中硝酸盐的研究[J]. *环境科学*, 2006, 27(6): 1117-1122.
- [17] 郝瑞霞, 任晓克, 孟成成, 等.  $\rho(C)/\rho(N)$ 对3BER-S工艺特性及反硝化细菌群落特征的影响[J]. *北京工业大学学报*, 2015, 41(5): 755-762.

- [18] ROBERT B M, JORG R, WILBUR H, et al. Reduction of nitrate and nitrite in water by immobilized enzymes[J]. *Nature*,1992, 355(20):717-719. DOI:10.1038/355717a0.
- [19] SHAHIN G, MOHAMED K A, MASITAH H. Control of pH during water denitrification in an upflow bio-electrochemical reactor (UBER) using a pump around system[J]. *Separation and Purification Technology*,2010,72(3):401-405. DOI:10.1016/j.seppur.2010.03.014.
- [20] MICHAL P, YUTAKA S, MASAO K. High-rate denitrification and SS rejection by biofilm-electrode reactor (BER) combined with microfiltration[J]. *Water Research*,2002,36(19):4801-4810. DOI:10.1016/S0043-1354(02)00206-3.

(本文责任编辑: 郑晓梅)

## Nitrate removal from groundwater by three-dimensional biofilm electrode reactor

LI Jincheng, CHEN Zexin, YANG Xiaoting, LI Juncheng, ZHANG Xiao, XIA Wenxiang \*

College of Environmental & Civil Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266033, China

**Abstract** Main factors influencing the removal effect of nitrate nitrogen from groundwater were studied using three dimensional biofilm electrode reactor (3D-BER) inoculated with autohydrogenotrophic denitrification bacteria. The results showed that the reduction of space between electrodes is benefit to the removal of nitrate nitrogen whereas the nitrite nitrogen accumulation will increase, and the appropriate space is 50 mm. The optimum condition removing nitrate from the reactor are from 40 to 60 mA of current intensity, 35 to 50 mg·L<sup>-1</sup> NO<sub>3</sub>-N in influent, pH 7.5 to 8.5 and HRT no less than 12 h, under which no more hydrogen and carbon are needed with the reactor running stably. In order to understand the mechanism of 3D-BER, two reactors with or without autohydrogenotrophic denitrification bacteria were compared. The results showed that that electrochemical reduction action of NO<sub>3</sub>-N increase with the augment of current intensity, but the pure electrochemical reaction accounts for less percentage in the removal of nitrate in 3D-BER compared to biological denitrification action. The removal of NO<sub>3</sub>-N in 3D-BER is combined effects by electrochemical reaction, autohydrogenotrophic bacteria denitrification and partial heterotrophic denitrification.

**Key words** three-dimensional biofilm electrode reactor; nitrate; nitrite; groundwater; electrochemical