

# 不同 pH 值及碱性物质对短程硝化的影响

彭永臻, 李璐凯, 李夕耀, 郭思宇, 王淑莹

(北京工业大学国家工程实验室,北京市污水脱氮除磷处理与过程控制工程技术研究中心,  
北京市水质科学与水环境恢复工程重点实验室,北京 100124)

**摘要:** 为了探究污水生物处理短程硝化过程中最佳 pH 值范围及适宜的碱性物质,采用序批式活性污泥法(SBR)研究模拟污水不同 pH 值及碱性物质对短程硝化的影响. 结果表明,短程硝化反应的最适 pH 值为 8.0,当 pH 值低于 6.6 时,短程硝化反应几乎停止. 调节反应器初始 pH 值为 8.0 时,添加氢氧化物和碳酸类物质的反应器因 pH 值下降速度快而先后停止反应.  $\text{KHCO}_3$  的酸碱缓冲能力最强, pH 值降低最慢,短程硝化速率最快,平均亚硝酸盐积累速率达  $0.155 \text{ g}/(\text{g} \cdot \text{d})$  (以可挥发性固体计算). 通过添加不同碱性物质维持反应过程恒定  $\text{pH} = 8.0$  时,  $\text{KHCO}_3$  调节的反应器反应速率最快,最适合短程硝化反应. 因此,在工程应用中,从可行高效等方面考虑,建议选择用  $\text{KHCO}_3$  调节至  $\text{pH} = 8.0$  促进短程硝化反应的进行.

**关键词:** 短程硝化; pH 值; 碱类物质; 亚硝酸盐积累速率

中图分类号: X 703.1

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2017)10-1554-09

doi: 10.11936/bjtxb2016110024

## Influence of pH and Alkaline Substances on Shortcut Nitrification

PENG Yongzhen, LI Lukai, LI Xiyao, GUO Siyu, WANG Shuying

(National Engineering Laboratory for Advanced Municipal Wastewater Treatment and Reuse Technology,  
Engineering Research Center of Beijing, Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and  
Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** The effect of pH on shortcut nitrification is not uniform and the effect of different alkaline substances on shortcut nitrification has not been reported so far. The influence of pH and alkaline substances on shortcut nitrification was studied in sequencing batch reactors (SBR) fed with artificial wastewater. The test showed that the best pH for shortcut nitrification was 8.0 and shortcut nitrification almost stopped when the pH was less than 6.6. When the initial pH was 8.0 regulated by adding different alkaline substances, the reactor regulated by hydroxide and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  stopped reacting due to pH reducing. The acid buffer action of  $\text{KHCO}_3$  was the strongest among them. Therefore, the pH of the reactor regulated by  $\text{KHCO}_3$  reduced most slowly, thus the rate of shortcut nitrification reaction increased. The average of nitrate accumulation rate was  $0.155 \text{ g}/(\text{g} \cdot \text{d})$ . When the pH was 8.0 in the whole process of reactions regulated by adding different alkaline substances appropriately, the  $\text{KHCO}_3$  was the most suitable substrates. The results indicate that it is necessary to maintain the pH greater than 6.6 by adding  $\text{KHCO}_3$  both in the engineering application feasibility and efficiency considered.

**Key words:** shortcut nitrification; pH; alkaline substances;  $\text{NO}_2^-$ -N accumulation rate

收稿日期: 2016-11-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21677005),北京市教育委员会资助项目

作者简介: 彭永臻(1949—),男,教授,中国工程院院士,主要从事污水处理与过程控制、脱氮除磷方面的研究, E-mail: pyz@bjut.edu.cn

由于污水中氮引起的水体富营养化日趋严重,我国对污水处理厂出水中氮的排放浓度做了严格限制<sup>[1]</sup>.近年来国内外学者提出的短程硝化-反硝化生物脱氮技术作为一种新的方法颇受人们的重视<sup>[2]</sup>.该工艺在硝化阶段将氨氮( $\text{NH}_4^+-\text{N}$ )氧化为亚硝态氮( $\text{NO}_2^--\text{N}$ ),可以节省约25%的曝气量,且在反硝化阶段可以节省40%的有机碳源,解决传统硝化反硝化过程运行费用高、剩余污泥量大的问题<sup>[3]</sup>,且节约占地面积<sup>[4-7]</sup>.同时亚硝态氮的反硝化速率通常比硝态氮的高,反应历程较快<sup>[8]</sup>.

短程硝化反硝化工艺受多种因素的影响,其中pH值在启动及运行时起到关键性作用<sup>[9-11]</sup>.但是,氨氧化细菌(AOB)最适pH值尚无定论,且调节pH值所用的碱性物质也存有差异:闫立龙等<sup>[12]</sup>使用体积比1:1的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 和浓度为0.5 mol/L的NaOH溶液调节进水pH,考察pH值对各形态氮转化及短程硝化效果的影响;陈建伟等<sup>[13]</sup>、孙晓杰等<sup>[14]</sup>则通过 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 控制短程硝化反应过程;李凌云等<sup>[15]</sup>投加 $\text{NaHCO}_3$ 溶液,实现了短程硝化颗粒污泥的培养.由此可见,不同的碱性物质,如NaOH、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 等,均可以用来调节短程硝化过程中的pH值,但不同碱性物质对AOB的影响至今尚未见研究.

因此,本试验首先研究了短程硝化稳定运行的生物脱氮污泥最佳pH值,然后采用不同的碱性物质调节pH值至最佳,探究不同碱性物质对短程硝化的影响,使得试验结果对工程应用有参考价值.

## 1 试验材料和方法

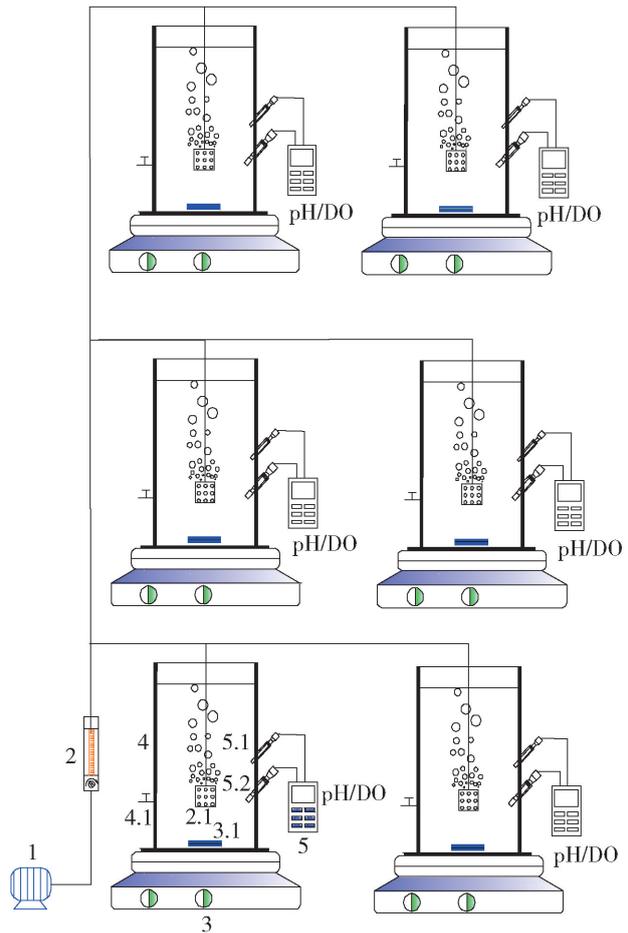
### 1.1 试验用水与接种污泥

本试验采用人工模拟废水进行批次试验,进水 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 质量浓度100 mg/L,微量元素质量浓度0.575 mg/L(微量元素配方<sup>[16]</sup>为 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,1 500 mg/L; $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,150 mg/L; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,30 mg/L;KI,180 mg/L; $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,120 mg/L).接种污泥取自本试验室中试已稳定运行60 d以上的短程硝化反硝化SBR反应器排放的剩余污泥,反应器有效体积 $6.28 \text{ m}^3$ ,排水比40%,污泥龄78.5 d,运行方式为:进水、厌氧搅拌(3 h)、曝气(3~4 h)、投加外碳源、缺氧搅拌(1.5 h)、沉淀(0.5 h)、排水,曝气后亚硝积累率在90%以上.在试验开始前,对接种污泥进行清洗,确保污泥初始状态的一致性.

### 1.2 试验装置与运行

批次试验装置为如图1所示的SBR反应器.该

反应器由有机玻璃制成,有效容积为1 L.反应器启动时,通过添加接种污泥和人工模拟污水,使反应器内的污泥质量浓度为 $(3\ 000 \pm 50) \text{ mg/L}$ .反应器的运行方式为:瞬间进水,添加碱性物质调节pH值,开启磁力搅拌器及曝气泵进行短程硝化,关闭磁力搅拌器及曝气泵,反应结束.试验中,每隔30 min取1次样.整套装置以曝气砂头作为微孔曝气器,并以转子流量计控制曝气量为300 mL/min;以磁力搅拌器进行搅拌,通过搅拌调节按钮控制搅拌子转速为400 r/min.



1—曝气泵;2—流量计;2.1—曝气头;3—磁力搅拌器;3.1—转子;4—反应器;4.1—排水阀;5—pH/DO测定仪;5.1—pH探头;5.2—DO探头.

图1 SBR示意图

Fig. 1 Schematic diagram of SBR

试验设计具体见表1.批次1用于测定短程污泥的最适pH值,总设6个反应器,反应开始前用 $\text{NaHCO}_3$ 调节各反应器的初始pH值.通过对批次1试验的分析,选定 $\text{pH} = 8.0$ 进行批次2、3试验.批次2、3试验用于探究不同碱性物质对短程硝化的影响,区别在于:批次2的初始pH值为8.0,反应过程

中不再添加碱性物质;批次3不断添加碱性物质,维持反应过程中 pH 恒定为 8.0.

表 1 批次试验条件

Table 1 Experimental conditions applied in batch tests

批次	反应器编号	pH 条件	碱性物质
1	1-1 <sup>#</sup>	初始 9.0	NaHCO <sub>3</sub>
	1-2 <sup>#</sup>	初始 8.5	NaHCO <sub>3</sub>
	1-3 <sup>#</sup>	初始 8.0	NaHCO <sub>3</sub>
	1-4 <sup>#</sup>	初始 7.5	NaHCO <sub>3</sub>
	1-5 <sup>#</sup>	初始 7.0	NaHCO <sub>3</sub>
	1-6 <sup>#</sup>	空白	
2	2-1 <sup>#</sup>	初始 8.0	NaOH
	2-2 <sup>#</sup>	初始 8.0	KOH
	2-3 <sup>#</sup>	初始 8.0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
	2-4 <sup>#</sup>	初始 8.0	NaHCO <sub>3</sub>
	2-5 <sup>#</sup>	初始 8.0	KHCO <sub>3</sub>
	2-6 <sup>#</sup>	空白	
3	3-1 <sup>#</sup>	恒定 8.0	NaOH
	3-2 <sup>#</sup>	恒定 8.0	KOH
	3-3 <sup>#</sup>	恒定 8.0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
	3-4 <sup>#</sup>	恒定 8.0	NaHCO <sub>3</sub>
	3-5 <sup>#</sup>	恒定 8.0	KHCO <sub>3</sub>
	3-6 <sup>#</sup>	空白	

### 1.3 分析方法

COD、MLSS、MLVSS 等指标采用标准方法<sup>[17]</sup>测定,水样采用 0.45 μm 中速滤纸过滤, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 采用美国 LACHAT 公司 QuikChem8500 Series 2 流动注射全自动分析仪测定;pH 采用德国便携式多功能 pH/DO 测定仪监测 (WTW, Multi 340i)。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 不同 pH 条件对短程硝化的影响

#### 2.1.1 短程硝化反应停止时 pH 值

如图 2 所示,在反应开始的 0.1 h 之内,1-1<sup>#</sup> ~ 1-6<sup>#</sup> 反应器 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 质量浓度均发生明显下降,且初始 pH 值越大,下降幅度越大. 这主要有 3 方面原因:1) 在用 NaHCO<sub>3</sub> 溶液调节反应器初始 pH 值时, NaHCO<sub>3</sub> 溶液对原始 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 造成稀释,因此 pH 值越大时,稀释作用越大, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 质量浓度下降幅度

越大. 2) 微生物的吸附作用. 空白试验没有添加 NaHCO<sub>3</sub> 溶液,但是 pH 值也发生了下降. 这是因为调节反应器初始 pH 时进行了厌氧搅拌,活性污泥对 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 形成短时吸附,在后续的反应过程中不断释放出来. 3) 游离氨 (FA) 的少部分吹脱. 空白反应器 1-6<sup>#</sup> 在 6.5 h 内 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 质量浓度为 (98 ± 2) mg/L,基本维持不变,短程硝化反应无法进行,说明空白反应器无碱性物质残留.

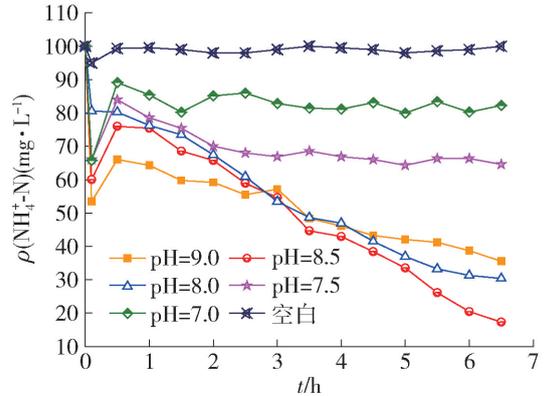


图 2 不同初始 pH 条件下, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 质量浓度随时间变化

Fig. 2 Variation of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N concentration in different initial conditions

由图 2、3 可以看出,当初始 pH 值不同时, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 降解情况不同. pH = 7.5 时, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 质量浓度在前 3 h 内有所下降,由 100 mg/L 下降至 67 mg/L, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 质量浓度也呈现上升趋势,在 3 h 内积累质量浓度达到 24 mg/L,但随后不再进行短程硝化; pH = 7.0 时, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 降解的趋势同 pH = 7.5 保持一致,但有效降解时间则更短,只持续了 2 h,终出水 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 质量浓度为 84 mg/L, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 质量浓度为 9 mg/L.

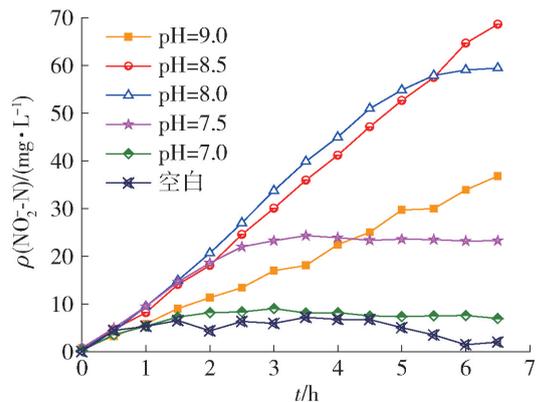


图 3 不同 pH 条件下, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 质量浓度随时间变化

Fig. 3 Variation of NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N concentration in different initial conditions

分析原因,短程硝化反应受到多种因素的影响,如底物浓度、 $\text{NO}_2^-$ -N 积累浓度、FA 浓度、pH 值等.使用公式<sup>[18]</sup>

$$\rho(\text{FA}) = \frac{\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) \times 10^{\text{pH}}}{\exp[6334/(237 + \theta)] + 10^{\text{pH}}}$$

计算反应器的 FA 质量浓度,反应器 1-4<sup>#</sup>、1-5<sup>#</sup> 的 FA 质量浓度、pH 值分别如图 4(a)(b) 所示. 一般认为 FA 对 AOB 的抑制质量浓度为 10 ~ 150 mg/L<sup>[18-19]</sup>. 由图 4 可以看出,在整个反应过程中,FA 质量浓度均低于 2.5 mg/L,远低于抑制 AOB 的最小质量浓度,因此可以排除 FA 的影响. 所以,反应器 1-4<sup>#</sup>、1-5<sup>#</sup> 前后出现  $\text{NH}_4^+$ -N 降解停止的现象,可以认为随着反应进行,短程硝化耗碱产酸,pH 值不断下降,使得 AOB 的活性完全受到抑制. 反应器 1-4<sup>#</sup>、1-5<sup>#</sup> 停止反应时,pH 值分别为 6.50、6.45,空白试验反应器 1-6<sup>#</sup> 的 pH 值始终低于 6.60. 这说明,当  $\text{pH} \leq 6.60$  后, $\text{NH}_4^+$ -N 质量浓度基本维持不变,短程反应几乎停止. Hankison 等<sup>[20]</sup> 研究表明,AOB 生长和活性随 pH 值的减少而降低,如果 pH 值降到 6 以下,可能对硝化细菌造成直接的伤害<sup>[21]</sup>. 本文之所以结论与其他研究者不同,可能是采用的短程硝化细菌存在差异. 因此,无论是在试验还是在工程中,维持短程硝化的必要条件是使  $\text{pH} > 6.60$ .

### 2.1.2 短程硝化最适 pH 值

对  $\text{pH} = 8.0, 8.5, 9.0$  情况下  $\text{NH}_4^+$ -N、 $\text{NO}_2^-$ -N 质量浓度随时间变化进行线性拟合,结果如表 2 所示(由于  $\text{N}_2\text{O}$  的生成<sup>[18,22]</sup>、测量误差等,使得氨氮浓度降解速率与亚硝酸盐、硝酸盐生成速率之和不相等). 分析表 2,在  $\text{pH} = 9.0, 8.5, 8.0$  的条件下, $\text{NH}_4^+$ -N 降解速率为  $\text{pH} = 8.5 > \text{pH} = 8.0 > \text{pH} =$

表 2  $\text{pH} = 9.0, 8.5, 8.0$  时,反应器  $\text{NH}_4^+$ -N、 $\text{NO}_2^-$ -N 质量浓度与时间的线性拟合情况

Table 2 Linear fitting for the  $\text{NH}_4^+$ -N and  $\text{NO}_2^-$ -N concentration over time

物质		$\text{pH} = 9.0$	$\text{pH} = 8.5$	$\text{pH} = 8.0$
$\text{NH}_4^+$ -N	公式	$y = -2.5611x + 68.631$	$y = -5.3398x + 80.265$	$y = -4.9213x + 85.812$
	$R^2$	0.9708	0.9944	0.9903
$\text{NO}_2^-$ -N	公式	$y = 2.7810x - 2.5361$	$y = 5.4167x - 7.2188$	$y = 5.5608x - 6.1839$
	$R^2$	0.9957	0.9980	0.9956

如图 2 所示,反应器 1-2<sup>#</sup> 的  $\text{NH}_4^+$ -N 降解率(已经降解的  $\text{NH}_4^+$ -N 质量浓度与初始  $\text{NH}_4^+$ -N 质量浓度的比值)(88%) > 反应器 1-3<sup>#</sup> 的  $\text{NH}_4^+$ -N 降解率

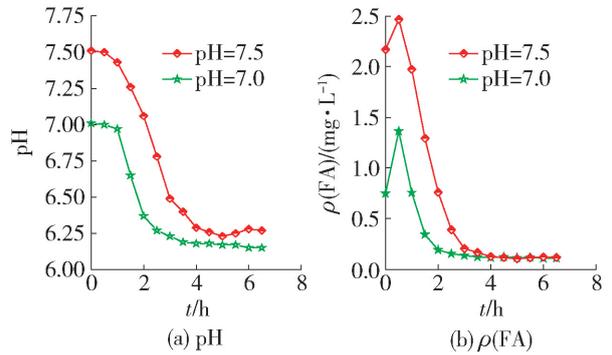


图 4  $\text{pH}$  为 7.5 和 7.0 时,反应器 FA 质量浓度及  $\text{pH}$  值的变化

Fig. 4 Variation of FA concentration and pH when initial pH is 7.5 and 7.0

9.0, $\text{NO}_2^-$ -N 积累速率为  $\text{pH} = 8.0 > \text{pH} = 8.5 > \text{pH} = 9.0$ ,三者中  $\text{pH} = 9.0$  时短程速率最慢,平均  $\text{NO}_2^-$ -N 积累速率( $\text{NO}_2^-$ -N accumulation rate, NAR, 为取样点前后 0.5 h  $\text{NO}_2^-$ -N 质量浓度之差)为 5.56 mg/(L·h). 从图 5 可知,初始  $\text{pH} = 9.0$  的反应器 1-1<sup>#</sup> 在反应过程中 pH 值基本不变,FA 质量浓度最高时为  $t = 0.5$  h 的 30 mg/L,反应结束时 FA 质量浓度最低,为 15.4 mg/L,反应过程始终处于 FA 对 AOB 的抑制浓度,因此  $\text{NH}_4^+$ -N 降解速率、 $\text{NO}_2^-$ -N 积累速率都较低;反应器 1-2<sup>#</sup>、1-3<sup>#</sup> AOB 活性较高,平均  $\text{NO}_2^-$ -N 积累速率分别为 10.70 mg/(L·h) 和 9.47 mg/(L·h),主要原因是在较低 pH 值下,反应器 1-2<sup>#</sup> 从 2 h 开始,FA < 10 mg/L,反应器 1-3<sup>#</sup> 则始终低于最低抑制浓度,AOB 在适宜的环境下生长更快<sup>[23]</sup>. 因此,从反应速率来看,过高的 pH 值(9.0)不仅浪费碱性物质,还会导致 FA 浓度达到 AOB 的抑制范围,从而使得短程硝化反应速率降低.

(70%),但  $\text{NO}_2^-$ -N 积累速率却相反. 原因在于,虽然本次试验选用的是已经驯化的短程污泥,但不可避免会有硝化细菌(NO<sub>B</sub>)的存在,图 6 中,反应器

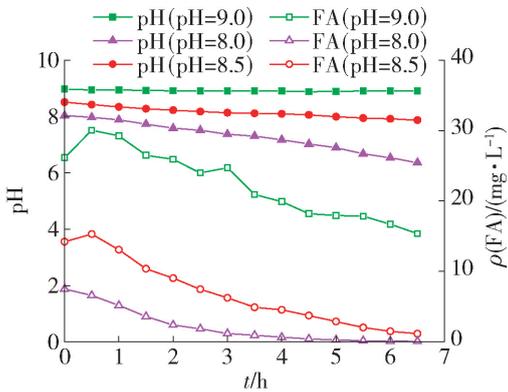


图5 pH为9.0、8.5、8.0时反应器pH、FA质量浓度随时间变化

Fig. 5 Variation of FA concentration and pH when initial pH is 9.0, 8.5 and 8.0

1-2<sup>#</sup>的NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N质量浓度值始终大于1-3<sup>#</sup>. 因此出现这种现象的可能原因是,在反应器1-2<sup>#</sup>中,由于曝气量、pH、FA等的综合影响,NOB的活性有所恢复,使得短程积累的NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N向NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N转变.

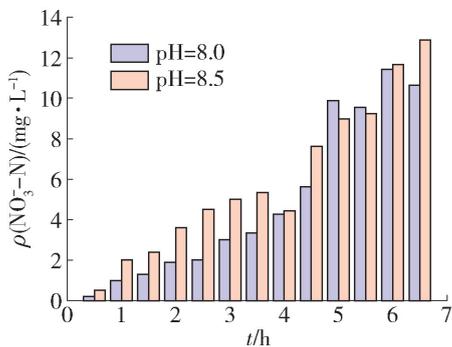


图6 pH为8.0和8.5时,反应器NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N质量浓度随时间的变化

Fig. 6 Variation of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N concentration when initial pH is 8.0 and 8.5

从反应速率、反应进度两方面综合分析,本次试验的最适合pH值为8.0. 遇光禄等<sup>[24]</sup>采用垃圾渗滤液作为进水,在pH为7.0时得到最大亚硝积累率;闫立龙等<sup>[12]</sup>用养猪废水进行短程硝化试验,结果表明进水pH值控制在9.0~9.5时氨氮去除率可达90.95%~94.92%;高大文等<sup>[25]</sup>研究豆腐加工场排放的黄泔水时发现,短程硝化反应器内混合液初始pH提高至7.8时,结合排泥能有效地获得短程硝化反硝化脱氮过程;史舟<sup>[26]</sup>认为养猪场发酵液稀释废水实现半亚硝化出水最适进水值范围为8.3~8.5;Tokutomi<sup>[27]</sup>认为pH值大于8.0是实现亚硝态氮积累的关键参

数;傅金祥等<sup>[28]</sup>、Capdeville等<sup>[29]</sup>认为,适合于亚硝化菌生长的最佳pH为8.5左右,本文结论与其不同,可能原因是不同的研究者所用的进水、短程污泥的培养驯化方式、试验运行条件等存在差异.

## 2.2 不同碱性物质对短程硝化的影响

### 2.2.1 初始pH=8.0时碱性物质对短程硝化的影响

试验开始前,各反应器用相应碱性物质调节初始pH=8.0,过程中不再添加任何物质. 图7为5种物质对短程的影响. 从中可以看出,反应器2-1<sup>#</sup>、2-2<sup>#</sup>、2-3<sup>#</sup>在反应开始2.5h后便停止反应,结合图8可知,三者pH变化相近,在时间 $t=2.5$ h时,pH已经接近6.6. 在进行短程的2.5h内,整体上前3种物质的反应速率( $v$ )为: $v(\text{NaOH}) = v(\text{KOH}) < v(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ ,这说明Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>比NaOH、KOH更加适合AOB,在pH变化相同时,Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的反应速率较高,这可能是因为CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、OH<sup>-</sup>均是AOB的间接利用底物,但CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>更接近于直接利用底物;而反应器2-4<sup>#</sup>、2-5<sup>#</sup>的pH值下降缓慢,反应器2-5<sup>#</sup>pH值在 $t=5.5$ h时仍然大于7.0,这说明,3类物质中,氢氧化物和碳酸类物质的酸碱缓冲作用最弱,pH值下降速度最快;碳酸氢根类物质较其他2类物质具有更好的酸碱缓冲作用,能维持较长的反应时间.

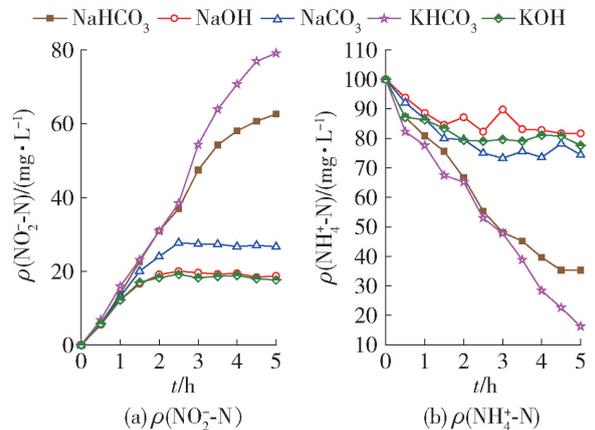


图7 初始pH相同时NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N质量浓度变化

Fig. 7 Variation of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N and NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N concentration

碳酸氢根类物质在反应过程中表现出不同的状态,当 $t=5.0$ h时,反应器2-5<sup>#</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N质量浓度(16.22 mg/L)低于2-4<sup>#</sup>(35.33 mg/L),而NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N质量浓度高出20.00 mg/L. 结合图7、8可知,在反应开始2h前,二者NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N质量浓度及NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N积累速率都基本相等,但反应器2-5<sup>#</sup>的pH值一直大于2-4<sup>#</sup>. 从2h后,反应器2-5<sup>#</sup>的NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N降解速

率、 $\text{NO}_2^-$ -N 的积累速率均大于 2-4<sup>#</sup>, 尤其在 2~3 h, 二者之间的差距越来越大,  $\text{NO}_2^-$ -N 积累速率差值从 1 mg/(L·h) 迅速增大到 7 mg/(L·h). 当  $t > 3$  h 后, 二者  $\text{NO}_2^-$ -N 积累速率的差值稳定在  $(6 \pm 0.7)$  mg/(L·h). 分析原因, 从图 8 可以看出,  $\text{KHCO}_3$  比  $\text{NaHCO}_3$  更具有酸碱中和性, 在前 2 h 内, 降解相同质量浓度的  $\text{NH}_4^+$ -N, 但反应器 2-5<sup>#</sup> 的 pH 值更高, 在 2 h 时积累的 pH 差值直接导致 AOB 活性出现差异, 因此在 2~5 h 内  $\text{KHCO}_3$  的反应速率较快, 这导致了反应器 2-5<sup>#</sup> 的平均亚硝积累速率  $[0.155 \text{ g}/(\text{g} \cdot \text{d})]$  大于 2-4<sup>#</sup>  $[0.109 \text{ g}/(\text{g} \cdot \text{d})]$ .

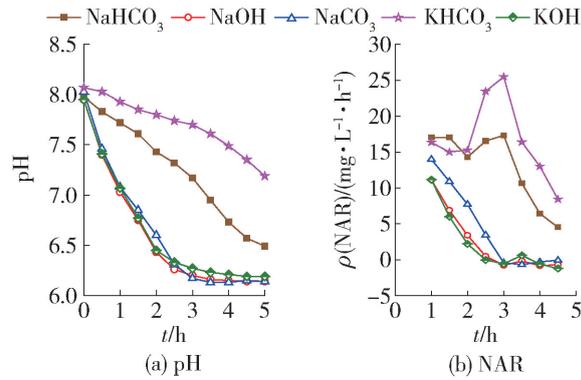


图 8 相同初始 pH 时 pH、 $\text{NO}_2^-$ -N 积累速率变化  
Fig. 8 Variation of pH and  $\text{NO}_2^-$ -N accumulation rate

当用不同碱性物质调节反应器初始 pH 值时, 整体上的 5 种物质的反应速率为  $v(\text{NaOH}) = v(\text{KOH}) < v(\text{Na}_2\text{CO}_3) < v(\text{NaHCO}_3) < v(\text{KHCO}_3)$ , 其原因有 3 点: 1)  $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  三者 pH 值一直较低且不断下降至 6.6; 2)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  比  $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$  更加适合 AOB; 3)  $\text{KHCO}_3$  酸碱缓冲作用最强, 能保证在 6.5 h 内反应器 pH 值高于 7.0. 因此在选择碱性物质进行初始 pH 值调控时,  $\text{KHCO}_3$  因其最强的缓冲作用而成为首要选择.

### 2.2.2 恒定 pH=8.0 时碱性物质对短程硝化的影响

为了考察相同 pH 条件下 3 类物质对短程硝化的影响, 试验在  $(25 \pm 0.5)$  °C 条件下不断添加碱性物质以维持 pH 值为 8.0, 反应器内各物质质量浓度变化具体如图 9 所示. 当维持 pH = 8.0 后, 3 类物质的反应速率存在差别, 对各物质质量浓度随时间变化进行线性拟合, 结果如表 3 所示. 结合图 9 和表 3 可知:  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  存在对短程造成了不同的影响: 反应器 3-1<sup>#</sup> 的  $\text{NH}_4^+$ -N 降解、 $\text{NO}_2^-$ -N 积累速率均低于 3-2<sup>#</sup>, 反应器 3-4<sup>#</sup> 均低于 3-5<sup>#</sup>. 这说明,  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  是短程硝化的影响因素, 这可能与微生物细胞内外的钠钾盐平衡有关, 外界  $\text{K}^+$  质量浓度持续较高时有利于 AOB 的生长, 而  $\text{Na}^+$  相反, 因此  $\text{NaOH}$ 、 $\text{NaHCO}_3$  的  $\text{NO}_2^-$ -N 积累速率低于  $\text{KOH}$  和  $\text{KHCO}_3$ .

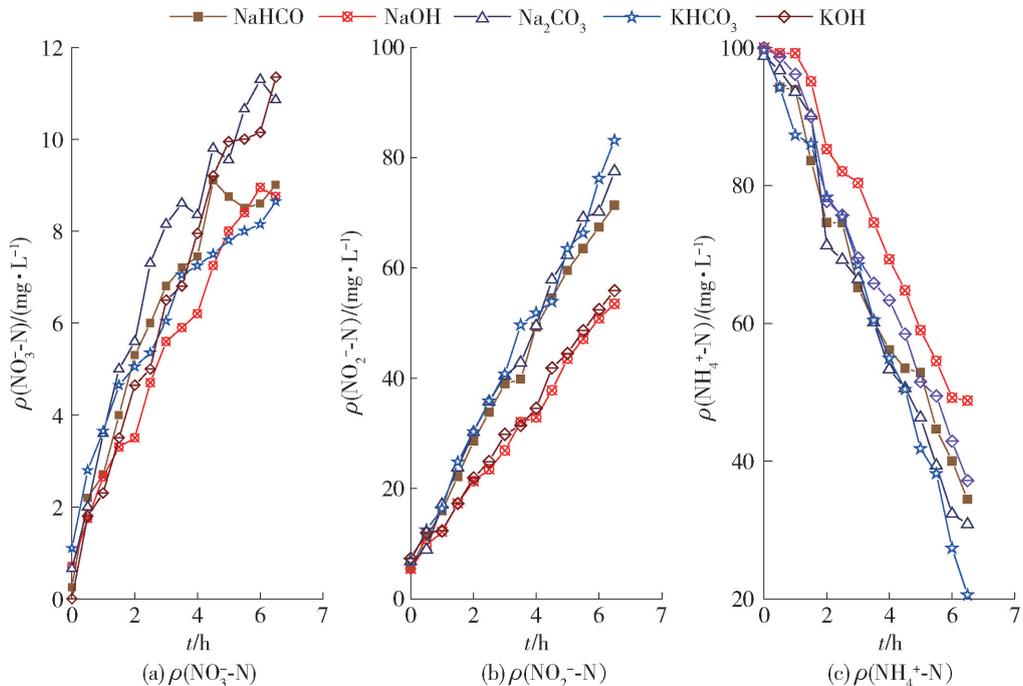


图 9 5 种碱类调节恒定 pH 为 8.0 时的三氮变化  
Fig. 9 Variation of  $\text{NH}_4^+$ -N,  $\text{NO}_2^-$ -N and  $\text{NO}_3^-$ -N concentration when different alkaline matter maintains constant pH

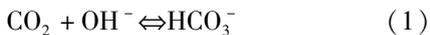
表3 不同碱性物质维持恒定 pH=8.0 时,三氮质量浓度与时间的线性拟合情况

Table 3 Linear fitting for the  $\text{NH}_4^+$ -N,  $\text{NO}_2^-$ -N and  $\text{NO}_3^-$ -N concentration over time when different alkaline matter maintains a constant pH

碱性物质	$\text{NH}_4^+$ -N 质量浓度与时间拟合		$\text{NO}_2^-$ -N 质量浓度与时间拟合		$\text{NO}_3^-$ -N 质量浓度与时间拟合	
	公式	$R^2$	公式	$R^2$	公式	$R^2$
NaOH	$y = -4.3015x + 107.78$	0.9692	$y = 3.7159x + 1.6984$	0.9960	$y = 0.6419x + 0.5896$	0.9822
KOH	$y = -4.9615x + 103.24$	0.9875	$y = 3.7913x + 2.6247$	0.9947	$y = 0.8478x + 0.0093$	0.9798
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$y = -5.7122x + 103.19$	0.9680	$y = 5.5264x + 0.8952$	0.9947	$y = 0.7798x + 1.3945$	0.9297
$\text{KHCO}_3$	$y = -6.0098x + 107.43$	0.9815	$y = 5.6873x + 1.0612$	0.9935	$y = 0.5212x + 2.0231$	0.9272
$\text{NaHCO}_3$	$y = -5.1137x + 103.24$	0.9492	$y = 5.1404x + 1.5681$	0.9951	$y = 0.6337x + 1.3077$	0.9048

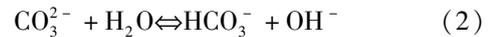
整体而言,不断添加3类物质可以促进短程硝化的反应进程,在0~6.5 h内,各反应器均没有停止反应.但从反应速率来看, $\text{NH}_4^+$ -N降解速率、 $\text{NO}_2^-$ -N的积累速率平均为 $v(\text{KHCO}_3) > v(\text{Na}_2\text{CO}_3) > v(\text{NaHCO}_3) > v(\text{KOH}) > v(\text{NaOH})$ ,而 $\text{NO}_3^-$ -N的积累速率为: $v(\text{Na}_2\text{CO}_3) > v(\text{KOH}) > v(\text{NaOH}) > v(\text{NaHCO}_3) > v(\text{KHCO}_3)$ .5种物质中, $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 虽然短程硝化速率较快,但其向全程硝化转化的可能性较大,且由反应器2-3#看出,用 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 调节pH值时pH值下降快,维持pH=8.0时 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 不仅用量大,经济性不高,且操作频繁,可行性不高; $\text{KHCO}_3$ 调控的反应器短程硝化速率最快,且其对NOB的生长为最不利因素.因此,为了长时间稳定运行短程硝化, $\text{KHCO}_3$ 为最适合的pH调节物质;氢氧化物调控的反应器短程速率最慢且最容易发生全程硝化.

分析原因,5个反应器pH值相同,结果却存在差异,说明3类物质对AOB的作用不同.氢氧化物短程速率最慢,碳酸氢根类最快,可能的原因是 $\text{OH}^-$ 无法直接被AOB利用,而 $\text{HCO}_3^-$ 是短程硝化细菌的直接利用底物<sup>[30-31]</sup>.空气中的 $\text{CO}_2$ 在NaOH溶液中既存在气液相平衡,又参与化学反应,存在化学平衡



在常温常压下,反应式(1)的平衡常数保持不变,因此反应器中存在质量浓度不变的 $\text{HCO}_3^-$ ,这也保证了3-1#和3-2#反应器能持续反应.可以推断出结论:添加NaOH、KOH的作用一方面是维持最佳pH值,另一方面是为了与空气中的 $\text{CO}_2$ 发生化学反应生成 $\text{HCO}_3^-$ 以供AOB利用.这也解释了为什么在批次2中,反应器2-3#比2-1#、2-2#速率更快,因为 $\text{CO}_3^{2-}$ 比 $\text{OH}^-$ 更接近AOB的直接利用底物,在水中

会发生水解



在pH不断降低的条件下 $\text{CO}_3^{2-}$ 水解速率比 $\text{OH}^-$ 的化学反应速率快,导致反应器2-3#的 $\text{NH}_4^+$ -N降解速率、 $\text{NO}_2^-$ -N的积累速率均大于2-1#、2-2#.

短程硝化反应过程耗碱产酸,因此需要添加碱性物质.从本试验的结果可以看出,添加碱性物质的作用是双重的:1)维持pH>6.6,此时AOB的活性较高;2)为AOB提供 $\text{HCO}_3^-$ ,不同的碱性物质生成 $\text{HCO}_3^-$ 的途径不同,碳酸类物质通过水解产生,而氢氧化类物质则通过与空气中的 $\text{CO}_2$ 发生化学反应生成.

### 3 结论

1)短程硝化的最适宜pH为8.0;当pH值低于6.6时,短程反应几乎停止,无法将 $\text{NH}_4^+$ -N转化为 $\text{NO}_2^-$ -N.

2)用不同碱性物质调节初始pH=8.0时, $\text{KHCO}_3$ 的酸碱缓冲作用最强,pH值下降最慢,其短程硝化速率最快,平均亚硝积累速率达0.155 g/(g·d); $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 与NaOH、KOH的pH值变化相似,但 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 更适合AOB的生长.

3)用不同碱性物质调节反应器pH值恒定为8.0时, $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 对AOB存在不同的影响, $\text{K}^+$ 更适用于短程硝化;同时, $\text{KHCO}_3$ 为最适宜的选择,其短程硝化速率最快,且向全程转化的可能性最小;氢氧化物短程反应速率最慢.

4)无论是调节初始pH值还是维持恒定pH值, $\text{KHCO}_3$ 均为最佳碱性物质.因此,在工程应用中,可以用 $\text{KHCO}_3$ 调节短程硝化生物脱氮过程的pH值,且在反应过程中保证pH>6.6.

## 参考文献:

- [1] 马斌, 委燕, 王淑莹, 等. 基于FNA处理污泥实现城市污水部分短程硝化[J]. 化工学报, 2015(12): 5054-5059.  
MA B, WEI Y, WANG S Y, et al. Achieving partial nitrification in sewage treatment system based on treating activated sludge by FNA[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2015(12): 5054-5059. (in Chinese)
- [2] 刘秀红, 王淑莹, 高大文, 等. 短程硝化的实现、维持与过程控制的研究现状[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5(12): 7-10.  
LIU X H, WANG S Y, GAO D W, et al. On-line monitoring of DO, ORP and pH to achieve and maintain shortcut nitrification and denitrification [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2004, 5(12): 7-10. (in Chinese)
- [3] BERNAT N. Nitrification at low oxygen concentration in biofilm reactor[J]. Journal of Environmental Engineering, 2001, 127(3): 266-271.
- [4] POLLICE A, TANDOI V, LESTINGI C. Influence of aeration and sludge retention time on ammonium oxidation to nitrite and nitrate [J]. Water Research, 2002, 36(10): 2541-2546.
- [5] RUIZ G, JEISON D, CHAMY R. Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration[J]. Water Research, 2003, 37(6): 1371-1377.
- [6] CARTA F, BEUN J J, LOOSDRECHT M C M V, et al. Simultaneous storage and degradation of phb and glycogen in activated sludge cultures [J]. Water Research, 2001, 35(11): 2693-2701.
- [7] KIM D J, KIM S H. Effect of nitrite concentration on the distribution and competition of nitrite-oxidizing bacteria in nitrification reactor systems and their kinetic characteristics. Water Res[J]. Water Research, 2006, 40(5): 887-894.
- [8] CHUNG J, BAE W. Nitrite reduction by a mixed culture under conditions relevant to shortcut biological nitrogen removal[J]. Biodegradation, 2002, 13(3): 163-170.
- [9] 高景峰, 彭永臻, 王淑莹. 温度对亚硝酸型硝化/反硝化的影响[J]. 高技术通讯, 2002, 12(12): 88-93.  
GAO J F, PENG Y Z, WANG S Y. Effect of temperature on shortcut nitrification and denitrification [J]. High Technology Letters, 2002, 12(12): 88-93. (in Chinese)
- [10] 王淑莹, 李论, 李凌云, 等. 快速启动短程硝化过程起始pH值对亚硝酸盐积累的影响[J]. 北京工业大学学报, 2011(7): 1067-1072.  
WANG S Y, LI L, LI L Y, et al. Effect of initial pH on nitrite accumulation when start nitrification process quick [J]. Journal of Beijing University of Technology, 2011(7): 1067-1072. (in Chinese)
- [11] 谢新立, 王欣. 短程硝化反硝化生物脱氮的影响因素分析[J]. 工业用水与废水, 2011, 42(2): 11-13, 50.  
XIE X L, WANG X. Analysis of influencing factors of shortcut nitrification-denitrification biological nitrogen removal technique [J]. Industrial Water & Wastewater, 2011, 42(2): 11-13, 50. (in Chinese)
- [12] 闫立龙, 张颖, 李传举, 等. pH值对猪场养殖废水常温短程硝化特性的影响[J]. 农业机械学报, 2011, 42(10): 181-185, 66.  
YAN L L, ZHANG Y, LI C J, et al. Effect of pH value on characteristics of shortcut nitrification for swine wastewater treatment under normal temperature [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011, 42(10): 181-185, 66. (in Chinese)
- [13] 陈建伟, 郑平, 陈小光, 等. 短程硝化过程碱度变化规律与控制对策研究[J]. 中国给水排水, 2011, 27(21): 105-108.  
CHEN J W, ZHENG P, CHEN X G, et al. Study on change and control of alkalinity in SHARON process[J]. China Water & Wastewater, 2011, 27(21): 105-108. (in Chinese)
- [14] 孙晓杰, 唐国斌, 陈伟胜, 等. pH值对城市生活污水短程硝化的影响[J]. 华北水利水电学院学报, 2009, 30(6): 95-98.  
SUN X J, TANG G B, CHEN W S, et al. Effect of pH value on short-cut nitrification of municipal wastewater [J]. Journal of North China Institute of Water Conservancy, 2009, 30(6): 95-98. (in Chinese)
- [15] 李凌云, 彭永臻, 吴蕾, 等. 短程硝化颗粒污泥的培养与特性分析[J]. 土木建筑与环境工程, 2010, 32(3): 119-123.  
LI L Y, PENG Y Z, WU L, et al. Cultivation and characteristics analysis of nitrifying granules in sequencing batch reactor [J]. Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering, 2010, 32(3): 119-123. (in Chinese)
- [16] WEI Y, WANG S Y, MA B, et al. The effect of poly- $\beta$ -hydroxyalkanoates degradation rate on nitrous oxide production in a denitrifying phosphorus removal system [J]. Bioresource Technology, 2014, 170(3): 175-182.
- [17] RICE E W. Standard methods for the examination of water and wastewater 2012[M]. [S. l.]: Amer Public Health Assn, 2012.
- [18] ANTHONISEN A C, SRINATH E G. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous-acid[J]. Journal of

- Water Pollution Control Federation, 1976, 48(5): 835-852.
- [19] CHANTAL F, DOMINIQUE T, JEROME Y, et al. Biological treatment of ammonium-rich wastewater by partial nitrification and subsequent anaerobic ammonium oxidation (anammox) in a pilot plant [J]. *Journal of Biotechnology*, 2002, 99(3): 295-306.
- [20] HANKINSON T R, SCHMIDT E L. An acidophilic and a neutrophilic nitrobacter strain isolated from the numerically predominant nitrite-oxidizing population of an acid forest soil [J]. *Applied & Environmental Microbiology*, 1988, 54(6): 1536-1540.
- [21] ALLEMAN J E, KERAMIDA V, PANTEA-KISER L. Light induced nitrosomonas inhibition [J]. *Water Research*, 1987, 21(4): 499-501.
- [22] 李鹏章, 王淑莹, 彭永臻, 等. COD/N 与 pH 值对短程硝化反硝化过程中  $N_2O$  产生的影响 [J]. *中国环境科学*, 2014, 34(8): 2003-2009.
- LI P Z, WANG S Y, PENG Y Z, et al. Effect of COD/N ratios and pH on  $N_2O$  production during nitrite denitrification process [J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(8): 2003-2009. (in Chinese)
- [23] ÇEÇ EN F, ORAK E, GOKÇIN P. Nitrification studies on fertilizer wastewaters in activated sludge and biofilm reactors [J]. *Water Science & Technology*, 1995, 32(12): 141-148.
- [24] 遇光禄, 陈胜, 孙德智. 移动床生物膜反应器 SHARON 工艺半亚硝化特性 [J]. *化工学报*, 2008, 59(1): 201-208.
- YU G L, CHEN S, SUN D Z. Half-nitrosification in SHARON process using moving bed biofilm reactor [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2008, 59(1): 201-208. (in Chinese)
- [25] 高大文, 彭永臻, 王淑莹. 控制 pH 实现短程硝化反硝化生物脱氮技术 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2005, 37(12): 1664-1666.
- GAO D W, PENG Y Z, WANG S Y. Nitrogen removal from wastewater via shortcut nitrification-denitrification achieved by controlling pH [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2005, 37(12): 1664-1666. (in Chinese)
- [26] 史舟. 高氨氮低碳氮比废水的短程硝化处理试验研究 [D]. 上海: 复旦大学, 2012.
- SHI Z. Short-cut nitrification treatment of wastewater with high ammonia nitrogen and low C/N Ratio [D]. Shanghai: Fudan University, 2012. (in Chinese)
- [27] TOKUTOMI T. Operation of a nitrite-type airlift reactor at low DO concentration [J]. *Water Science & Technology A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 2004, 49(5/6): 81-88.
- [28] 傅金祥, 韩晋英, 齐建华, 等. 常温下 pH 对短程硝化反硝化的影响 [J]. *沈阳建筑大学学报 (自然科学版)*, 2010, 26(2): 316-320.
- FU J X, HAN J Y, QI J H, et al. Effects of pH on short-cut nitrification and denitrification at room temperature [J]. *Journal of Shenyang Jianzhu University (Natural Science)*, 2010, 26(2): 316-320. (in Chinese)
- [29] CAPDEVILLE B, CORNIER J C, DEGUIN A A D, et al. Study of factors controlling nitrite build-up in biological processes for water nitrification [J]. *Water Science & Technology*, 1992, 26(5/6): 1017-1025.
- [30] WETT B, RAUCH W. The role of inorganic carbon limitation in biological nitrogen removal of extremely ammonia concentrated wastewater [J]. *Water Research*, 2003, 37(5): 1100-1110.
- [31] 梁越敢, 张之源, 周元祥. 短程硝化生物脱氮技术 [J]. *合肥工业大学学报 (自然科学版)*, 2004, 27(10): 1292-1296.
- LIANG Y G, ZHANG Z Y, ZHOU Y X. Shortened nitrification process for biological nitrogen removal [J]. *Journal of Hefei University of Technology (Natural Science)*, 2004, 27(10): 1292-1296. (in Chinese)

(责任编辑 张蕾)