短程硝化实现方法的研究进展

苏高强，彭永臻

（北京工业大学 水质科学与水环境恢复工程重点实验室，北京 100124）

摘要：短程硝化反硝化工艺和传统的脱氮工艺相比，存在诸多优点，如何实现短程硝化成为当今学者的研究热点。论述了实现短程硝化的3种方法：单因子或多因子控制的方法、实时控制的方法、纯种分离与固定化培养的方法，并指出了各方法的优点和存在的不足。

关键词：短程硝化；生物脱氮；实时控制

中图分类号：X703.1 **文献标识码**：A **文章编号**：1009-2455(2010)03-0009-05

Research progress of ways to realize short-cut nitrification-denitrification

SU Gao-qiang, PENG Yong-zhen

(*Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environmental Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China*)

Abstract: Compared with traditional denitrification process, short-cut nitrification-denitrification process has more advantages, therefore, how to realize the said process has become a research hotpot. Three ways to realize short-cut nitrification-denitrification: single or several genes control, real-time control and pure strain separation and immobilized cultivation were discussed, meanwhile, the advantages and disadvantages of these ways were also indicated.

Keywords: short-cut nitrification; biological denitrification; real-time control

1975年，Voets等发现了硝化过程中亚硝酸盐积累的现象，首先提出了短程硝化反硝化的概念。短程硝化反硝化工艺和传统的脱氮工艺相比，可减少25%的曝气量，节约40%的碳源，缩短反应时间，减少污泥产量，缩小占地面积，节省运行费用等众多优点[1]。短程硝化反硝化工艺中如何使亚硝酸盐积累实现并得到稳定成为人们研究的热点。

1 短程硝化的过程

硝化过程由两种菌体完成，首先氨氧化细菌(AOB)将氨氮氧化成亚硝态氮，然后亚硝态氮在亚硝酸氧化菌(NOB)的作用下氧化成硝态氮。反应式[2-3]如下：

$$2\ NH_4^+ + 3\ O_2 \rightarrow 2\ NO_2^- + 4\ H^+ + 2\ H_2O$$

$$\Delta G_0 = -700 \sim -480\ kJ/mol[NH_4^+] \quad (1)$$

$$2\ NO_2^- + O_2 \rightarrow 2\ NO_3^-$$

$$\Delta G_0 = -180 \sim -130\ kJ/mol[NO_2^-] \quad (2)$$

短程硝化只将反应进行到第一步，而从上述反应可以看出亚硝态氮氧化为硝态氮的反应过程吉布斯自由能小于0，因此在有NOB存在的条件下亚硝态氮很容易被转化为硝态氮。而在水体中两种菌体通常都是同时存在的，因此不容易实现亚硝酸盐的积累。实现短程硝化的方法有很多，总的来说可归结为三类：单因子或多因子控制方法、实时控制方法、纯菌分离与固定化方法。

2 短程硝化实现的方法

短程硝化实现的方法不同，但最终目的都是通过抑制NOB的生长，逐渐将NOB淘洗出去，使得AOB在反应器中占据优势[2]。

2.1 单因子或多因子控制方法

经过研究人们发现AOB和NOB在生理特性上

收稿日期：2009-12-07；修回日期：2010-04-07

存在众多的差异，利用两者的差异创造适宜 AOB 生长的环境，抑制 NOB 的生长，从而实现短程硝化。基于上述的机理，人们通过控制温度、溶解氧、pH 值、污泥泥龄、投加抑制剂和激活剂中一种或几种因子来实现短程硝化。

袁林江等[4] 认为生物硝化反应在 4 ~ 45 ℃ 内均可进行，在低温度(12 ~ 14 ℃)或较高温度(30 ℃以上)NOB 的生长就会受到抑制，硝化产物主要是亚硝酸盐。而 Balmelle 等[5] 发现在温度 10 ~ 20 ℃的范围内，NOB 的活性大，亚硝酸盐的积累率低。Hellinga 等[6] 认为温度超过 25 ℃ 时，AOB 的生长速率高于 NOB 的生长速率；Hunik[7] 发现在 35 ℃时 AOB 的最大比增长速率(1 d^{-1})是 NOB 最大比增长速率(0.5 d^{-1})的 2 倍，通过控制污泥泥龄逐渐将 NOB 淘洗出去，使得 AOB 生长占优势。

AOB 和 NOB 均为好氧菌，AOB 的氧饱和常数为 0.2 ~ 0.4 mg/L，而 NOB 的氧饱和常数为 1.2 ~ 1.5 mg/L，可知 AOB 对氧具有较强的亲和力，通过控制 DO 在较低的水平来抑制 NOB 的生长，从而实现亚硝酸盐的积累。Ruiz 等[8] 研究得出实现亚硝酸盐积累的 DO 质量浓度为 0.7 ~ 1.4 mg/L，最佳 DO 质量浓度为 0.7 mg/L。Tokutomi[9] 研究发现，当硝化菌群在 DO 质量浓度为 1 mg/L 的条件下，AOB 的比增长速率是 NOB 的 2.6 倍。一些研究发现在缺氧环境变为好氧环境的过程中，亚硝酸氧化速率滞后于氨氧化速率，易导致亚硝酸盐的积累。

pH 值对亚硝化影响有 2 个方面：① AOB 和 NOB 生长最适宜的 pH 值不同，NOB 生长最佳 pH 值为 7.2 ~ 7.6，而 AOB 的最佳 pH 值为 7.9 ~ 8.2，Balmelle 等[5] 认为，适合 AOB 生长的最佳 pH 值为 8.5，将 pH 值控制在 AOB 适宜生长的范围抑制 NOB 从而实现亚硝酸盐的积累。② 游离氨(FA)的浓度受 pH 值的影响。一些研究认为亚硝酸盐生成速率在 pH 值为 8.0 时达到最大。

Anthonisen 等[10] 研究发现 FA 对 NOB 的抑制质量浓度为 0.1 ~ 1 mg/L，对 AOB 的抑制质量浓度为 10 ~ 150 mg/L。Hynens 等发现在废水中加入 5 mmol/L 的氯酸钠可抑制亚硝酸盐氧化菌，但对 AOB 没有影响。A. Mosquera-Corral[11] 发现和没有 NaCl 相比，在 NaCl 的浓度为 85 mmol/L 时，亚硝化率会增加 30%。支霞辉等[12] 的研究也发现 NaCl 的存在可以增加亚硝酸盐的积累。

表 1 列出了一些使用单因子或多因子实现亚硝化的方法，其中带 * 号的为主要的控制因素。

单因子或多因子控制方法是目前最广泛使用的一种方法，它直接利用了 AOB 和 NOB 生理特性的差异来实现控制，具有针对性强的特点。但该方法存在诸多不足：使用温度作为单独的控制因子时，要求温度必须大于 28 ℃，这在北方寒冷地区很难

表 1 单因子或多因子控制方法的使用举例

Tab. 1 Application examples of single or several genes control method

处理方法	废水类型	水质	控制因素					亚硝化率/%	启动时间
			温度/℃	pH 值	ρ(DO)/(mg·L^{-1})	泥龄/d	抑制剂和激活剂		
A/DAT-IAT[13]	化工废水	ρ(氨氮) = 300 ~ 500 mg/L	28 ~ 32	7.6 ~ 8.0	1.0*	15		84.7	
SBR[14]	人工合成废水	ρ(氨氮) = 200 ~ 240 mg/L	35 ± 1	7.5 ~ 8.0*	0.5 ~ 1.0*	23		93 ~ 97	4 d
SBR[15]	人工合成废水	ρ(氨氮) = 30 mg/L	28 ~ 32	7.5 ~ 7.8	0.5 ~ 1.0*	23		96 ~ 98	
SBR[16]	尿素废水	ρ(尿素) = 200 ~ 800 mg/L	23 ~ 27	7 ~ 10*	> 2			> 90	
SBR[17]	人工合成废水	ρ(氨氮) = 280 ~ 320 mg/L	35 ± 1	7.5 ~ 8.5*	1.0 ~ 1.6			95	22 d
UASB/SBR[18]	垃圾渗滤液	高氨氮	25 ± 1	7.5 ~ 8.8	0.4 ~ 1.5		ρ(FA) > 2 mg/L*	89	
A/O[19]	生活污水	低碳氮质量比	21 ~ 25	7.2 ~ 7.6	< 0.7*	15		> 50	
AOMBR[20]	模拟废水	ρ(氨氮) = 598.2 ~ 701.3 mg/L	28	7.5 ~ 8.6	1.0 ~ 1.5		FA*	> 50	
SBR[12]	实际生活污水	ρ(氨氮) = 50 ~ 150 mg/L*	20 ~ 25	> 8.5*			NaCl	> 90	
Sharon[11]	人工合成废水	ρ(氨氮) = 500 mg/L	35	7.5*	> 2	数周	c(NaCl) = 85 mmol/L	98	
SBR[21]	人工合成废水	ρ(氨氮) = 500 mg/L		7.5 ~ 8.5*	OUR*	18		> 50	6 ~ 8 h
活性污泥法[22]	人工合成废水	NLR 为 1.5 kg[N]/(m^3·d^{-1})	25	7.8	1.4*			75	

实现；使用 DO 作为控制因子，一般要将 DO 的质量浓度控制在 1.0 mg/L 以下，这会导致氨氮氧化速率降低，反应时间长等问题，而且低 DO 条件下容易导致污泥膨胀；使用 pH 值和 FA 作为控制因子时，由于要维持较高的 pH 值(pH > 8)，这势必会增加碱的投加量，增加运行费用，且如果 NOB 未被淘洗干净，经过长时间的驯化，NOB 会逐渐适应环境，从而导致亚硝化系统崩溃。

2.2 实时控制方法

短程硝化是将氧化过程控制在亚硝酸盐阶段，防止亚硝酸盐的进一步氧化。在活性污泥法硝化过程中，pH 值曲线、DO 曲线以及比耗氧速率(OUR)曲线中均存在特征点表征氨氮亚硝化的结束，利用上述特征点进行实时控制可以得到良好的短程硝化效果。在硝化过程中，三氮和 DO、pH 值典型变化规律如图 1 所示[23]。

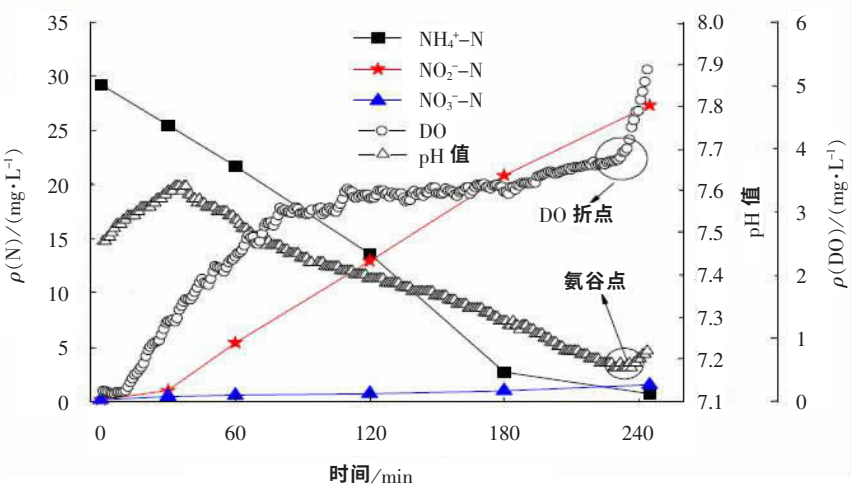

图 1 “三氮”和溶解氧、pH 值变化特征

Fig. 1 Typical profiles of nitrogen species, DO and pH value

氨氮的亚硝化过程是产 H^+ 的过程，碱度充足时，亚硝化的过程中 pH 值不断下降，在亚硝化完成后，曝气作用将水中的 CO_2 吹脱导致 pH 值上升，在 pH 值曲线中出现“氨谷”；在亚硝化结束时，由于可利用的基质全部被分解，微生物开始进入内源呼吸阶段，由于内源呼吸的耗氧速率远小于供氧速率，DO 浓度突然上升，DO 曲线中出现“折点”。在这一刻及时停止曝气，可防止亚硝酸盐被进一步氧化成硝酸盐，从而抑制 NOB 的生长，然后通过排泥逐渐将 NOB 排除系统，使得 AOB 生长占据优势，从而实现亚硝酸盐的积累。表 2 列出了使用该方法的一些研究。

表 2 实时控制方法的使用举例

Tab. 2 Application examples of real-time control method

工艺	水质	工艺条件		控制因素	亚硝化率/%
		温度/℃	ρ(DO)/(mg·L⁻¹)		
SBR[24-26]	生活污水	15 ~ 30	2.0	氨谷	> 90
		13 ~ 25	> 2.0	氨谷，折点	> 90
		19 ± 1	< 1.0	氨谷，折点	> 95
			> 3 和 0.4 ~ 0.8	氨谷	> 95
分段 SBR[27]	城市污水	11.8 ~ 25		氨谷	> 95

Pambrun 等[21]、Tao Bai 等[28] 发现在有机物和氨氮降解结束时，OUR 变化曲线会出现 2 个特征点指示反应结束，以此可控制亚硝酸盐的积累。OUR 在反应器曝气过程中，典型的变化曲线如图 2[28]。

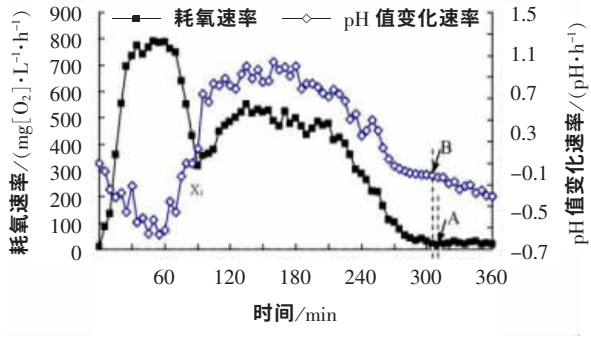

图 2 曝气过程 OUR 变化特征

Fig. 2 Characteristics of OUR in aeration process

首先，异养微生物吸附有机物，OUR 开始上升，但上升得缓慢。当微生物吸附结束后，开始氧化分解污染物，OUR 迅速上升，当供氧速率等于耗氧速率时，OUR 达到最大值。随着有机物不断降解，微生物可利用的基质减少，OUR 开始下降，

有机物降解完毕后，OUR 下降到最低点后开始上升，这是因为受异养微生物抑制的硝化细菌开始恢复活性，AOB 利用 DO 开始分解氨氮，随着氨氮的降解和亚硝酸盐的积累，OUR 由上升变为下降，当氨氮降解完毕后，亚硝酸盐积累到最大程度，OUR 曲线出现平台，在图 2 中 A 点及时停止曝气，可以很好地控制短程硝化。Tao Bai 等[28] 利用这一特性很好地实现了两级混合床的短程硝化反硝化的自动控制。

实时控制和单因子或多因子控制相比，对温度和 DO、pH 值等反应条件要求比较宽松。高大文发现采用实时控制实现的短程硝化反硝化效果比采用固定时间控制运行的效果更佳，其硝化速率和反硝化速率分别为传统 SBR 运行方式的 1.40 和 1.86 倍；而且硝化和反硝化时间也更短，分别比传统 SBR 运行方式缩短了 60 和 25 min。尽管实时控制存在诸多优点，但是它还存在诸多不足：在碱度过量的条件下，pH 值呈一直上升的趋势，不会出现“氨谷”点；而当碱度不足时，硝化过程中，pH 值下降速率变小，“氨谷”点出现不明显；在实际处理废水过程中，pH 值曲线在硝化过程中会不断出现上升下降的趋势，因此很容易造成对“氨谷”点的误判。

2.3 纯菌分离与固定化方法

该方法的机理是利用纯菌分离后富集培养的 AOB 固定化，从而维持反应器内菌群为纯 AOB 或以 AOB 为主体，从而实现硝化出水中亚硝酸盐的高比例，日本已出现了处理能力为 11 300 m^3/d 的工业化装置。

戴昕[29] 采用 PVA-铝盐烘脱法微生物固定化技术确定了短程硝化作用最适宜条件：温度为 28 ~ 29 ℃、DO 的质量浓度为 5.6 mg/L、pH 值为 7.6 ~ 8.4、停留时间为 8 h。在此条件下进行序批式操作，亚硝酸盐的积累率高到 97.8%。

尤勇军等[30] 采用冷冻固定化硝化菌的办法，在进水氨氮质量浓度为 450 ~ 500 mg/L，水力停留时间为 20 h 时，氨氮去除率在 98% 以上，亚硝酸盐的积累率在 95% 以上。

赖鼎东等[31-32] 采用亲水性玻璃态单体，应用辐射技术制备生物相容性高分子共聚物载体，使用固定化细胞增殖技术对 AOB 进行固定化，并以流化床为生物反应器，采用 SBR 运行方式对人工配水进行短程硝化启动，亚硝化率达到 94%，该方法启动速度快(10 d)、亚硝化程度高、容易控制；并发现固定化 AOB 在温度为 15 ~ 35 ℃、pH 值为 6 ~ 9 内均能实现亚硝化，并确定短程硝化最适宜的条件是：温度为 30 ℃、pH 值为 8.5、DO 的质量浓度为 4.03 mg/L、FA 的质量浓度为 9 mg/L。

李正魁等[33] 发现固定化 AOB 实现短程硝化抗氨氮冲击负荷能力强、稳定性好。可以根据进水氨氮浓度的变化，适当调整系统 HRT 来优化系统运行，克服了采用悬浮成长系统实现短程硝化的缺点，且发现低分子有机物的存在可能对 AOB 的活性有促进作用，有机物对固定化 AOB 实现短程硝化基本不发生影响。

尽管固定化 AOB 实现短程硝化可获得稳定的亚硝酸盐积累效果，但也存在诸多不足：固定化载体成本高，寿命短；由于实际废水中存在众多微生物，它们生长迅速，能很快污染纯种的 AOB 菌落；AOB 在使用一段时间后，硝化能力下降需要进行替换；由于是纯种菌落，生态系统脆弱，对高氨氮废水的适应性差。

3 结语

通过单因子或多因子控制方法、实时控制方法、纯菌分离与固定化方法均可以实现短程硝化，其优缺点主要表现在：单因子或多因子方法针对性强，但对环境条件要求苛刻，一些条件(如温度)在实际中很难达到；实时控制方法对环境条件要求宽松，但在使用“氨谷”点控制时要求碱度不能太高也不能太低；纯菌分离与固定化技术对环境条件要求更为宽松，而且效率很高，但其成本高，纯种菌落很容易受到污染，寿命短。

参考文献：

[1] 张立秋，韦朝海，张可方，等. 常温下 SBBR 反应器中短程同步硝化反硝化的实现[J]. 工业用水与废水，2008，39(4)：1-5.

[2] 叶建锋. 废水生物脱氮处理新技术[M]. 北京：化学工业出版社，2006.

[3] 王鹏，林华东. 短程硝化反硝化影响因素分析[J]. 工业用水与废水，2007，38(2)：12-15.

[4] 袁林江，彭党聪，王志盈. 短程硝化-反硝化生物脱氮[J]. 中国给水排水，2000，16(2)：29-31.

[5] Balmelle B，Nguyen M，Capdeville B，*et al*. Study of factors controlling nitrite build-up in biological processes for water nitrification [J]. Wat Sci Tech，1992，26(5-6)：1017-1025.

[6] C Hellinga，A A J C Schellen，J W Mulder，*et al*. The sharon process：an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich wastewater[J]. Wat Sci Tech，1998，37(9)：135-142.

[7] Hunik J H. Engineering aspects of nitrification with immobilized cells[D]. The Netherlands：Wageningen Agricultural University，1993.

[8] G Ruiz，D Jeison，R Chamy. Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration[J]. Water Res，2003，37(6)：1371-1377.

[9] T Tokutomi. Operation of a nitrite-type airlift reactor at low DO concentration[J]. Wat Sci Tech，2004，49(5-6)：81-88.

[10] Anthonisen AC，Loehr BC，Prakasam TBS，*et al*. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid[J]. J Water Pollut Control Fed，1976，48(5)：835-852.

[11] A Mosquera-Corral，F González，JL Campos，*et al*. Partial nitrification in a SHARON reactor in the presence of salts and organic carbon compounds [J]. Process Biochemistry，2005，40 (9)：3109-3118.

[12] 支霞辉，崔晋豫，彭永臻，等. 含盐废水短程硝化反硝化生物脱氮的研究[J]. 青岛理工大学学报，2005，26(3)：49-51.

[13] 吴春笃，聂颖，缪应祺，等. A/DAT-IAT 生物脱氮工艺短程硝化反硝化[J]. 环境工程，2007，25(4)：19-22.

[14] 郭海娟，马放，沈耀良. DO 和 pH 值在短程硝化中的作用[J]. 环境污染治理技术与设备，2006，7(1)：37-41.

[15] 张朝升，章文菁，方茜，等. DO 对好氧颗粒污泥短程同步硝化反硝化脱氮的影响[J]. 环境工程学报，2009，3(3)：413-416.

[16] 李伟光，闫立龙，李娟，等. SBR 工艺处理高质量浓度尿素废水短程硝化特性[J]. 哈尔滨工业大学学报，2009，41(2)：61-65.

[17] 解庆林，李小霞，李艳红，等. SBR 反应器内短程硝化系统快速启动及影响因素研究[J]. 环境科学与技术，2009，32(2)：134-137.

[18] 时晓宁，王淑莹，孙洪伟，等. 应用下线控制显现高氨氮垃圾渗滤液短程生物脱氮[J]. 中国给水排水，2009，25(1)：9-13.

[19] 彭永臻，吴学蕾，马勇. A/O 中试工艺中亚硝酸氮积累现象的消失与重现[J]. 环境化学，2007，26(1)：17-20.

[20] 孙星凡，文一波，张言，等. MBR 短程硝化反硝化处理高氨氮废水影响因素的研究[J]. 环境科学与管理，2009，34(3)：106-108.

[21] V Pambrun，E Paul，M Sperandio. Control and modelling of partial nitrification of effluents with high ammonia concentrations in sequencing batch reactor[J]. Chemical Engineering and Processing，2007，47(3)：323-329.

[22] G Ciudad，O Rubilar，P Muñoz. Partial nitrification of high ammonia concentration wastewater as a part of a shortcut biological nitrogen removal process [J]. Process Biochemistry，2004，40 (5)：1715-1719.

[23] Jianhua Guo，Yongzhen Peng，Shuying Wang，*et al*. Long-term effect of dissolved oxygen on partial nitrification performance and micrio -bial community structure [J]. Bioresource Technology，2009，100(11)：2796-2802.

[24] 李凌云，彭永臻，杨庆，等. SBR 工艺短程硝化快速启动条件的优化[J]. 中国环境科学，2009，29(3)：312-317.

[25] 郑雅楠，郭建华，王淑莹，等. SBR 法常、低温下生活污水短程硝化的实现及特性[J]. 中国环境科学，2009，29(9)：935-940.

[26] 曾薇，张悦，李磊，等. 生活污水常温处理系统中 AOB 与 NOB 竞争优势的调控[J]. 环境科学，2009，30(5)：1430-1436.

[27] 杨庆，彭永臻，王淑莹，等. SBR 法低温短程硝化实现与稳定的中试研究[J]. 化工学报，2007，58(11)：2901-2905.

[28] Tao Bai，Hengyi Lei，Guangwei Yu，*et al*. High nitrite accumulation and strengthening denitrification for old-age landfill leachate treatment using an autocontrol two-stage hybrid process[J]. Process Safety and Environmental Protecion，2009，87(5)：307-314.

[29] 戴昕. 微生物固定化技术的研究及其在生物脱氮方面的应用[D]. 南京：南京理工大学，2007.

[30] 尤勇军，安立超，潘伯宁. 冷冻固定化硝化菌去除废水中氨氮的研究[J]. 化工环保，2004，24(5)：1-4.

[31] 赖鼎东，李正魁，张晓姣，等. 固定化氨氧化菌短程硝化的启动研究[J]. 中国给水排水，2009，25(5)：316-319.

[32] 赖鼎东，李正魁，张晓姣，等. 固定化氨氧化菌短程硝化特性研究[J]. 环境污染与防治，2008，30(11)：13-16.

[33] 李正魁，赖鼎东，杨竹攸，等. 固定化氨氧化菌短程硝化稳定性研究[J]. 环境科学，2008，29(10)：2835-2840.

作者简介：苏高强(1985-)，男，河南开封人，在读博士生，主要从事废水生物处理的研究，(电话)010-67394632(电子信箱)sugaoqiang1985@emails.bjut.edu.cn。

(上接第 8 页)

[15] Bodik I，Kratochvil K，Gasparikova E，*et al*. Nitrogen removal in an anaerobic baffled filter with aerobic post -treatment [J]. Bioresource Technol，2003，86(1)：79-84.

[16] Bae J H，Song K B，Cho K M. Comparison of operational characteristics of UASB and ABR：organic removal efficiency and the variations of PH2 and PCO [J]. Anaerobic Digestion，2004，14 (11)：164-171.

[17] Orozco A. Pilot and full-scale anaerobic treatment of low-strength wastewater at sub-optimal temperature (15 ℃) with a hybrid plug flow reactor[J]. Anaerobic Digestion，1997，4(2)：183-191.

[18] Nachaiyasit S，Stuckey D C. Effect of low temperatures on the performance of an anaerobic baffled reactor(ABR)[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology，1997，69(2)：276-284.

作者简介：刘敏敏(1987-)，女，安徽滁州人，硕士，研究方向为水环境污染治理，(电子信箱)liuminmin5588@yahoo.com.cn。