

以羟胺为底物的自养脱氮微量热研究

杨超 陈红梅 龙腾锐 郭劲松

(重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045)

摘要 羟胺(NH_2OH)是单级自养脱氮系统物质转化的重要中间产物。从稳定运行(氨氮去除率维持90%以上,总氮去除率维持在80%以上)的单级自养脱氮工艺(SBBR)取活性污泥放入量热池,加入不同浓度 $\text{N-NH}_2\text{OH}$ (40~200 mg/L)进行量热实验研究。结果表明,用 Boltzmann 模型可以很好地表达量热值与 NH_2OH 浓度的关系,超过一定浓度的羟胺会抑制微生物活性,自营养脱氮过程的产热增量降低。

关键词 自养脱氮 羟胺 微量热 Boltzmann 模型

中图分类号 X703.1 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2012)04-1125-04

Mechanism of micro-calorimetric in completely autotrophic nitrogen removal on carrier of hydroxylamine

Yang Chao Chen Hongmei Long Tengrui Guo Jinsong

(Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract Hydroxylamine (NH_2OH) is an important intermediate material transformation in single-stage autotrophic nitrogen removal system. Take active sludge quantity to a heat pool from the stable operation (ammonia nitrogen removal maintaining 90%, total nitrogen removal maintain over 80%) of the single-stage autotrophic nitrogen removal process (SBBR), adding different concentrations of $\text{N-NH}_2\text{OH}$ (40~200 mg/L) for the amount of heat test. The results show that the Boltzmann model can be used to express the relationship between the amount of heat value and NH_2OH concentration, certain exceeded concentration of hydroxyl amine can inhibit microbial activity, since nutrition denitrification process of heat production incremental decrease.

Key words autotrophic denitrification; hydroxylamine; trace heat; Boltzmann model

传统的脱氮工艺普遍存在能耗大,工艺流程长,消耗大量碳源,剩余污泥处理难等多重问题,而现今发展起来的单级自养脱氮工艺实现了生物膜一体化的要求,同时,低能耗,无需额外碳源,剩余污泥量大大减小^[1,2]。无论从工程角度,还是经济角度,单级自养脱氮工艺的发展都将成为该领域关注的热点。

从物质角度,追踪自养脱氮物质间的转化是一个非常繁琐的过程,从热力学角度研究自养脱氮工艺,就可以避免系统中微生物浓度低,菌种不纯,放热量微小的问题。从而从宏观的角度对微观物质转化进行分析,可操作性较强。

从微量热的角度研究废水处理问题,在国内基本还是空白,但国外已有一定研究基础。Emilio Daverio 等^[3]用微量热法研究了活性污泥硝化反应的动力学特征,利用硝化菌的放热图谱估算出了氨与亚硝酸盐反应所产生的热值,并充分肯定了高灵敏度微量热法对研究污泥硝化过程的重要作用。

Graff 等^[4]研究并提出了厌氧氨氧化反应的代谢途径(图1)。

同时根据 Wood^[5]和 Thauer 等^[6]的报道存在另外一种热力学可行的转化途径(图2)。2种代谢途径均可存在于同一自养脱氮反应过程。

2种途径中,羟胺均是其重要中间产物。笔者用微量热法研究羟胺与其微量热的关系,可进一步认识 SBBR 中自养脱氮工艺的氮素转化,探讨羟胺在自养脱氮工艺过程中的作用与影响。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50608071);教育部科学技术研究重大项目(308020);重庆大学研究生创新项目(200801A1A0180277)

收稿日期:2010-12-15; 修订日期:2011-01-19

作者简介:杨超(1986~),男,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制理论与技术。E-mail: jsls_0111@163.com

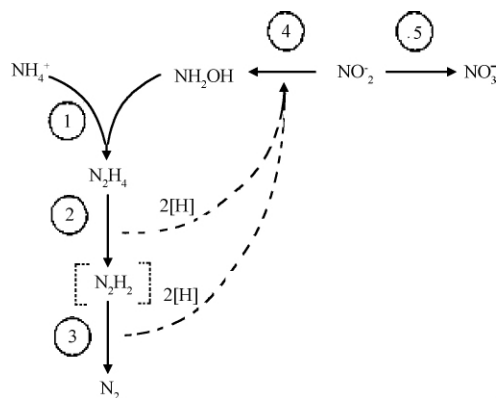


图1 厌氧氨氧化代谢途径

Fig. 1 Metabolic pathway of ANAMMOX

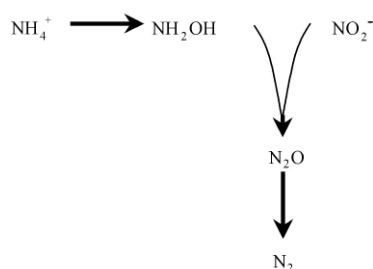


图2 热力学可行的厌氧氨氧化代谢途径

Fig. 2 Thermodynamic feasible metabolic pathway of ANAMMOX

1 材料与方法

1.1 实验装置

RD496-2000 微量热仪,为中国工程物理研究院与绵阳中物热分析仪器有限公司联合开发。

1.2 实验污泥及反应器

本研究所用实验所用污泥取自课题组稳定运行2年多的SBBR单级自养脱氮反应器^[7,8],进水出水水质较稳定(图3),污泥具有一定的厌氧氨氧化反应能力。

反应器为30 L方形有机玻璃容器,内置填料供微生物附着;高位水箱中的人工合成废水从反应器顶部注入;由曝气机将空气鼓入,通过反应器底部的曝气砂条进行曝气,DO控制为2 mg/L,同时按出水情况进行人工调节,在反应器内设置有低功率搅拌机;温度控制在 $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$;pH控制在 (8.0 ± 0.2) ;每天人工换水,每次换总水量的一半,控制HRT为2 d。SBBR单级自养脱氮反应器进水水质如下:COD 25 mg/L, NH_4^+-N 160 mg/L, TN 160 mg/L, TP 5 mg/L, 储备液 2 mg/L。同时模拟废水中还加入少

量的营养盐储备液(EDTA 5.0 g/L, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.6 g/L, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 2.2 g/L, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 5.1 g/L, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1.6 g/L, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1.1 g/L, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 5.5 g/L, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 5.0 g/L)。

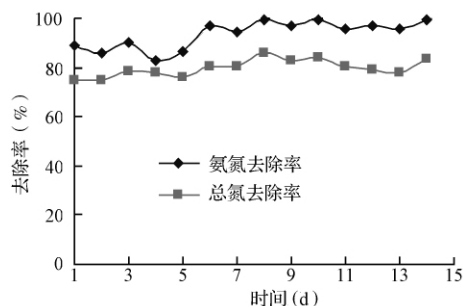


图3 总氮和氨氮的去除率

Fig. 3 Removal rates of total nitrogen and ammonia nitrogen

1.3 实验方法

从反应器中取一定量悬浮污泥,将其浓缩至8 000 mg/L,各取8 mL放入热微量热仪的样品池和参比池中,待量放热基线稳定。其中,环境温度控制在 28°C 左右,量热仪温度控制在 30°C 。待量热基线稳定后,向样品池注入0.5 mL不同浓度的 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 实验药品,向参比池注入0.5 mL蒸馏水(其中药品与蒸馏水均从 30°C 恒温箱取出)。待放热基线稳定,即可。

1.4 分析测定方法

羟胺:偶联反应光度法^[9]; NH_4^+ :纳氏试剂分光光度法^[10]; TN:过硫酸钾氧化-紫外分光光度法^[11]; pH: Sension2 型便携式pH/ISE测量仪(Hach公司,美国);溶解氧: LDOTM HQ10 便携式溶解氧测量仪(Hach公司,美国)。

2 结果与讨论

2.1 单一 $\text{N-NH}_2\text{OH}$ 浓度放热图谱

当污泥自身放热稳定平衡后,注射160 mg/L $\text{N-NH}_2\text{OH}$,放热图谱见图4。开始阶段,羟胺对污泥稳定系统有一定冲击扰动,导致电势瞬时增加;然后,由于该体积的羟胺在通过微量热仪导管过程中有一定热量损失,导致一定程度的吸热,从而电势突然下降;随着羟胺参与污泥系统氮素平衡反应,产热过程开始;最后随着放热的减缓,基线慢慢趋于平衡,电势值达到新的稳定平衡状态。整个放热过程持续时间为1 000 s左右,时间较短,这主要是由于, NH_2OH

本是自养脱氮的中间产物^[8,11],可以直接参与氮素链的物质反应,无需通过其他物质的中间转化而参与反应。

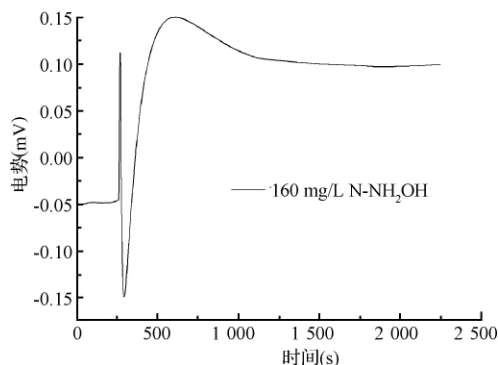


图 4 单一 N-NH₂OH 浓度放热图谱

Fig. 4 Calorific value map of single concentration of N-NH₂OH

2.2 不同 N-NH₂OH 浓度的放热图谱

从图 5 可知,当 N-NH₂OH 浓度为 160 mg/L 时,基线在初始阶段受到的冲击扰动比较大,为 0.1 ~ 0.15 mV,当 N-NH₂OH 浓度为 80 mg/L 与 120 mg/L 时,其冲击扰动较小,为 0.02 ~ 0.05 mV。各自的放热峰持续的时间基本维持在 1 000 s,然后基线达到新的稳定平衡。电势基线随着物质浓度的增加而呈现上升的趋势,放热峰值与放热后的稳定基线都与浓度呈现正比关系。

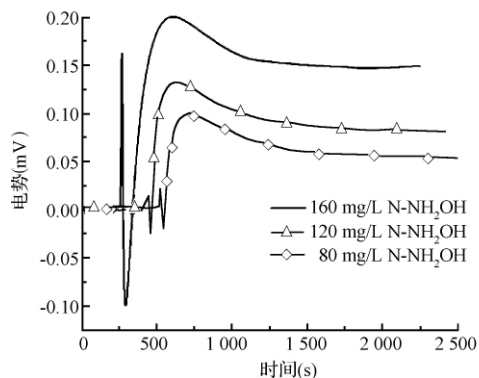


图 5 不同 N-NH₂OH 浓度放热图谱

Fig. 5 Calorific value map of different concentrations of N-NH₂OH

2.3 不同 N-NH₂OH 浓度的 Boltzmann 模型的函数拟合

2.3.1 Boltzmann 模型

Boltzmann equation 又称为玻尔兹曼输运方程,它就是分布函数法中所采用的一种方程,即是非平

衡分布函数所满足的一个方程,求解此方程可得到不同条件下的参数。

由于微生物在 N 素转化过程中,热量变化微小,同时受各种环境的因素干扰。基质羟胺浓度,与其放热值可以看成是非平衡的函数分布,即可利用 Boltzmann 模型^[12]进行描述。

2.3.2 Boltzmann 模型的函数拟合

通过对不同羟胺浓度热谱进行解析,得到不同 N-NH₂OH 的放热值。当 N-NH₂OH 的浓度值为 40、80、120、160 和 200 mg/L 时,放热量分别为 348.5、360.3、384.1、429.3 和 449.4 mJ。

我们用 Boltzmann 模型得到图 6。

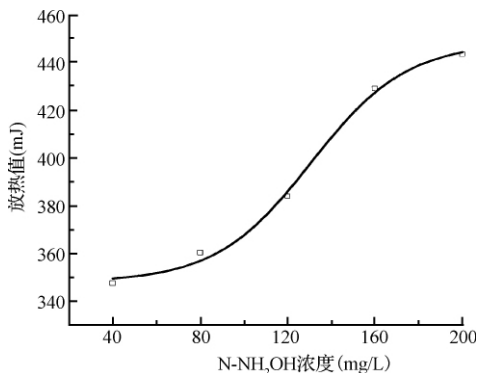


图 6 不同浓度 N-NH₂OH 的 Boltzmann 热值拟合曲线

Fig. 6 Boltzmann fitting curve of calorific value by different concentrations of N-NH₂OH

拟合方程:

$$y = A_2 + \frac{(A_1 - A_2)}{1 + \exp((x - x_0)/dx)}$$

$$R^2 = 0.99677$$

参数如下: A_1 : 348.09222 ± 5.50219 ; A_2 : 448.43292 ± 7.79521 ; x_0 : 130.75932 ± 5.94896 ; dx : 21.76813 ± 5.88988 。

由图 6 可知,当羟胺氮在较低浓度范围内(< 80 mg/L)热值变化较为平缓,在 350 mJ 附近变化;当浓度在 80 ~ 160 mg/L 时,热值变化较快,近乎线性关系;当浓度超过 160 mg/L 时,热值变化又趋于平缓。

当羟胺氮的浓度低于 80 mg/L 时,由羟胺自身转化所产的热相对较少,但由于羟胺作为整个自养脱氮系统的中间产物,加速了氮素的转化过程,从而使得热值比较稳定。

当羟胺氮在一定的浓度范围内(80 ~ 160 mg/L),其放热值与其浓度呈现出一定程度的零级反应关系,具有一定的线性描述。在该浓度范围内,厌氧氨氧化细菌处于最佳生长状态,羟胺浓度成为放热

的控制性因素,微生物以最高速度完成羟胺转化利用,同时释放出热量。

当羟胺浓度大于 160 mg/L 时因底物浓度过高而进入零级反应区,放热反应的速率不再增加,反应趋于平缓。

2.4 其他因素对放热值的影响

2.4.1 环境温度

该实验最重要的就是控制好环境的温度,维持室温在 28℃,加上微量热仪自身的加热装置,可维持整个量热温度在 (30 ± 0.05) ℃。环境温度的波动会直接影响到放热基线的稳定,从而影响热值检测。

2.4.2 污泥浓度

在该实验条件下,我们将浓缩污泥浓度控制在 8 000 ~ 10 000 mg/L,目的是尽可能减小,外加物质对污泥系统的冲击影响。让羟胺浓度,在一个可控范围内,进行放热监控。如果污泥浓度过低(4 000 ~ 5 000 mg/L),外加物质会直接对污泥造成一定活性影响,在同等情况下,放热值减少 37% ~ 52%;污泥浓度过高,污泥较粘稠,不利于形成一个良好的水溶液反应平台,放热反应受影响。

2.4.3 生物活性

在实验条件下,污泥活性相对稳定,取泥都是在换水之前,使微生物处于“饥饿”状态下,有利于充分利用生物活性,加快物质流动,放热峰明显。换水 3 h 后,污泥进入较活跃自养代谢状态,产生的大量自养代谢热,对于加入羟胺产生的热值有影响,不利于观察外加物质对其反应的热值影响。

3 结 论

(1) 采用量热测量方法可以清晰地获得羟胺参与自营养脱氮过程的信息,当羟胺氮浓度在 40 ~ 200 mg/L 时,用 Boltzmann 模型可以很好地表达量热值与 NH_2OH 浓度的关系。(2) 羟胺是自养脱氮系统的中间物质,较低的羟胺浓度对自营养脱氮具有一定的刺激作用,但当其浓度过高时,自营养脱氮过程的产热增量降低,不利于生物脱氮。

参 考 文 献

- [1] Strous M. Effects of aerobic and microaerobic conditions on anaerobic ammonium oxidizing. *Environ. Microbiol.*, 1997, 63(4): 2446-2448
- [2] Siegrist H. Nitrogen removal loss in a nitrifying rotating contactor treating ammonium rich wastewater without organic carbon. *Water Sci. Technol.*, 1998, 38(8/9): 241-248
- [3] Emilio Daverio. Application of calorimetric measurements for biokinetic characterisation of nitrifying population in activated sludge. *Water Research*, 2003, 37(7): 2723-2731
- [4] Graaff A. A., Van De. De Bruijn P., Robertson L. A., et al. Metabolic pathway of anaerobic ammonium oxidation on the basis of ^{15}N studies in a fluidized bed reactor. *Microbiology*, 1997, 143(7): 2415-2421
- [5] Wood P. M. Nitrification as a Bacterial Energy Source. In *Nitrification*, IRL Press, Oxford, UK, 1986
- [6] Thaner R. K., Jungermann K., Decker K. Energy conversion in chemotrophic anaerobic bacteria. *Bacterial. Rev.* 1977, 41(3): 100-180
- [7] 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实验研究. *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 one-step SBBR completely autotrophic nitrogen removal process. *Environmental Science*, 2007, 28(9): 1975-1980 (in Chinese)
- [8] 郭劲松,方芳,罗本福,等. 生物膜 SBR 反应器中低氨氮浓度废水亚硝化启动实验研究. *环境科学*, 2006, 27(4): 686-690
Guo Jinsong, Fang Fang, Luo Benfu, et al. Start up experiment on nitrification of mid-low ammonia concentration wastewater in SBR Biofilm reactor. *Environmental Science*, 2006, 27(4): 686-690 (in Chinese)
- [9] 王术皓,杜凌云,张爱梅,等. 利用偶联反应光度法测定羟胺体系的研究及其应用. *分析科学学报*, 2000, 16(4): 307-309
Wang Shuhao, Du Linyun, Zhang Aimei, et al. Use of coupled reaction for the determination of hydroxylamine. *Journal of Analytical Science*, 2000, 16(4): 307-309 (in Chinese)
- [10] 国家环保局. 水和废水监测分析方法(第4版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002
- [11] Van De., Graaf A. A., Mulder A., et al. Anaerobic oxidation of ammonia is a biologically mediated process. *Applied and Environmental Microbiology*, 1995, 61(4): 1246-1251
- [12] 饶谋生,左上军,刘加高. Boltzmann 函数曲线拟合的 Lisp 程序. *化学工程与装备*, 2010, 23(4): 23-26
Rao Mousheng, Zuo Shangjun, Liu Jiagao. Fitting Lisp procedures to the Boltzmann function curve. *Chemical Engineering & Equipment*, 2010, 23(4): 23-26 (in Chinese)