

修正
本
補充

I28
修正頁
公告本

發明專利說明書

LP561-7

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：941376>1

(2007年3月29日修正)

※申請日期：04.10.27

※IPC分類：C02F1/20, C01B17/06 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

處理含氮有機廢水之方法

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

國立交通大學

NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY

代表人：(中文/英文)

張俊彥/CHANG, CHUN-YEN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

新竹市大學路 1001 號

1001 TA-HSUEH RD., HSINCHU, TAIWAN R.O.C.

國籍：(中文/英文)

中華民國/R.O.C

三、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

林志高/LIN, JIH-GAW

鄭宏邦/CHENG, HONG-BANG

國籍：(中文/英文)

1.~2.中華民國/R.O.C

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：
本案未在國外申請專利

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係提供一種封閉式硫循環系統，其係結合自營性與異營性脫硝處理程序、回收硫酸根並予以再利用之封閉式硫循環廢水處理系統。

具體而言，本發明提供一種處理含氮有機廢水之方法，其係用於處理含有硝酸鹽或氨氮之氮污染源、與有機碳之碳污染源的含氮有機廢水，藉由(A)廢水導入步驟、(B)同步脫硝程序處理步驟、(C)廢氣再循環利用步驟及(D)處理水排除步驟，經由使含氮有機廢水接觸與硫顆粒、活性碳顆粒來提供自營性與異營性微生物成長所需之碳、氮來源，並藉由前述成長並附著於硫顆粒與活性碳顆粒上之自營性與異營性微生物進行同步脫硝程序，來處理廢水中所含的硝酸鹽或氨氮之氮污染源、與碳污染源。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 2 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

L1	進流管路
L2	出流管路
D2	攪拌裝置
D3	馴養槽
R2	連續式反應槽
H1	入水孔
H2	出流孔
D1	整流腔
L5	廢氣收集管路

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種結合自營性與異營性脫硝處理程序、回收硫酸根並予以再利用之封閉式硫循環廢水處理系統。具體而言，本發明提供一種能有效處理同時具有高硝酸鹽與低有機碳源之廢水、以及有效降低硫酸根副產物之廢水處理程序和系統。

【先前技術】

因為以硫自營性菌為優勢菌的脫硝系統具有即使是在進流廢水中僅具有極低的有機碳源仍能有效的進行脫硝反應之優點；所以向來處理同時具有高硝酸鹽與低有機碳源之廢水處理程序，多半是利用該以硫自營性菌為優勢菌的脫硝系統來進行的。然而，該系統中之作為電子提供者的元素硫經反應槽中的脫硝菌氧化後會轉換成高濃度的硫酸鹽，因此當該自營性脫硝程序利用於處理含大量硝酸鹽之廢水時，勢必易產生大量之硫酸鹽而破壞處理設備之使用年限，並具有需要使用耐腐蝕設備而提高建設成本等不利點。又且，若欲處理之廢水為地下水或飲用水時，處理水將含有高濃度之硫酸鹽副產物，並影響其適飲性。

為了解決上述之缺點，在美國專利第 6,761,828 號公報中已揭示一種利用化學方法將硝酸鹽轉化成為氮氣的廢水處理技術，其特徵在於：包括一使溫度維持在 65°C 且非沸騰之反應條件下，添加硫酸與氨氮，以化學方法來去除硝酸鹽，並將 SO₂ 氣體從含有硝酸鹽之廢水除去之處理程序。

由於該美國專利第 6,761,828 號公報所揭發明之操作溫度需維持在 65℃ 之高溫下，因而不僅需要消耗大量之能源，且具有高操作成本等不利於經濟之缺點。

其次，Kim 氏 (2002) 等人亦提案一種利用填充固態硫顆粒之管柱進行同步自營性與異營性脫硝反應來處理廢水之方法。雖然 Kim 氏 (2002) 等之方法可藉由外加有機碳能有效促進脫硝效果並降低出流水中硫酸鹽之濃度，但是該硫酸鹽降低效果主要是由於外加碳源之增加而促進異營性脫硝反應，並相對地減緩自營性脫硝進行所致，進而得以降低自營性脫硝反應之主要副產物 - 硫酸鹽的濃度。因此，Kim 氏 (2002) 等之方法不適用於地下水或飲用水之脫硝程序，且外加碳源需耗費龐大費用，並增加操作風險。

再者，Koenig and Lin (2002) 與 Flere and Zhang (1999) 揭露一種利用填充固態硫顆粒與石灰石之填充管柱來進行廢水之脫硝程序，其特徵在於：採用粒徑為約 2.38~4.76 mm 之固態硫顆粒與石灰石，且將固態硫顆粒：石灰石之填充比例控制在約 3:1 之範圍內，藉由利用鹼度的添加來提昇以硫為基質的自營性脫硝菌之活性。結果發現：平均每去除 1g 的硝酸氮將同時消耗 4g 的鹼度 (as CaCO_3)；且當硝酸鹽負荷為介於 175~225 g $\text{NO}_3\text{-N}/(\text{m}^3 \cdot \text{day})$ 時去除率可高達 95% 或以上。然而，Flere and Zhang (1999) 所提之技術需要高的操作成本而不利於經濟，且具有反應槽管路因 CaCO_3 結晶而阻塞之問題。又，由於固態硫顆粒與石灰石的最佳比例與水力停留時間及廢水種類有關，因而利用 Koenig and Lin (2002) 的

技術，會有固態硫之添加不易控制的情形，且隨著廢水的濃度與性質經時變化之差異而影響處理效果，以致不易達成最佳化之脫硝效能等的缺點。

另外，Sison et al.(1995)提出一種以附著異營性脫硝菌之活性碳作為管柱式反應槽之填充介質，以處理低碳氮比之廢水處理方法。由於活性碳同時具有吸附與脫附污染物之效果，因此粒狀活性碳能吸附廢水中之有機物質，避免未被利用之有機物質隨著處理水流出反應槽。若廢水中有機物濃度過低時，儲存在活性碳內的有機物質將再被釋出，並進一步做為脫硝反應的電子提供者，因此能充分廢水中之有機物質，降低有機物質的添加量(Sison et al.,1996)。雖然此項技術主要為了降低脫硝系統對於外加碳源之需求，但由於此項技術主要以異營性脫硝菌作為主要的脫硝優勢菌，因此若廢水中之有機碳源過低時，仍將妨礙程序之穩定性。

【發明內容】

〔發明所欲解決之課題〕

因而，本發明即有鑑於上述習用技術所具有之(1)同步自營性與異營性脫硝程序易產生大量之硫酸鹽而影響處理水之水質；及(2)同步自營性與異營性脫硝程序無去除硫酸鹽之機制等之問題點，乃以提供一種結合自營性與異營性脫硝處理程序、回收硫酸根、並予以再利用之能有效處理以及降低硫酸根副產物之封閉式硫循環的廢水處理系統做為課題。

〔用以解決該課題之手段〕

本發明人等乃刻意地就重複地進行研究「能有效處理同時具有高硝酸鹽與低有機碳源之廢水處理程序和系統」，結果發現：使用以下構成之廢水處理程序系統可以有效降低硫酸根副產物以及解決上述之課題，至此乃完成本發明。

也就是說，本發明提供一種能有效處理同時具有高硝酸鹽與低有機碳源之廢水、以及有效降低硫酸根副產物之廢水處理程序和系統。具體而言，本發明係關於一種結合自營性與異營性脫硝處理程序、回收硫酸根並予以再利用之封閉式硫循環廢水處理系統。

【實施方式】

以下，說明本發明之廢水處理裝置及方法。

簡言之，本發明係為藉由再利用之概念來降低以硫自營性菌為優勢菌的脫硝系統中之硫酸鹽，以及藉由活性碳之添加、並利用同步自營性與異營性脫硝程序而將硫酸鹽予以回收使用，並達到降低出流水硫酸鹽濃度與降低操作成本等功效。

具體而言，本發明係提供：

1. 一種去除污水中硝酸鹽、有機性污染物與氨氮並能還原硫酸根以再利用之方法，包括：
 - (A) 一將待處理之高濃度硝酸鹽污水通入反應槽中，污水在底部整流腔中混合均勻之步驟；
 - (B) 一使於步驟(A)混合均勻後的廢水通過反應中所填充的經馴養後之固態硫顆粒與活性碳顆粒，藉由自營性與異營性微生物進行同步脫硝程序以處理污水

之步驟；

- (C) 一將步驟(B)之污水處理過程中所逸散之硫化氫，經由廢氣收集管線重新通入反應槽之步驟；
- (D) 一將處理完成之廢水經由出流孔排出之步驟。
2. 如第 1 項之方法，其中待處理之高濃度硝酸鹽污水之進流方式係為連續、間歇或批次進流。
 3. 如第 1 項之方法，其中自營性微生物係選自於脫氮硫桿菌 (*Thiobacillus denitrificans*)、兼性硫桿菌 (*Thiobacillus versutus*)、嗜鹽硫桿菌 (*Thiobacillus thyasiris*) 與全養硫球菌 (*thiosphaera pantotropha*)中之至少一種。
 4. 如第 1 項之方法，其中異營性微生物係為煙草桿菌 (*Bacillus niacini*) 或 葡萄球菌 (*Staphylococcus spp.*)。
 5. 如第 1 項之方法，其係於反應槽中添加粒狀活性碳以供硫還原菌附著及生長。
 6. 如第 1 項之方法，其中固態硫顆粒 (S)與活性碳 (C)之含量比例 (S : C)，以體積比計，係為 1 : 1~1 : 10。
 7. 如第 1 項之方法，其中反應槽之操作溫度係為 20~30℃。
 8. 一種去除污水中硝酸鹽、有機性污染物與氨氮並能還原硫酸根以再利用之裝置，包括：
 - 一內部填充有供微生物生長用之固態硫顆粒與活性碳顆粒之反應槽體；
 - 一供污水連續輸入用之進流孔；
 - 一使污水均勻混合之整流腔；
 - 一供處理完成的處理水輸出用之出流孔；以及

一將逸散之硫化氫氣體予以回收之廢氣回流管路。

9. 如第 8 項之裝置，其中整流腔係以金屬網與管柱之填充材質相隔離。
10. 如第 8 項之裝置，其中整流腔之與整體管柱之高度比為 1 : 4。
11. 如第 8 項之裝置，其反應操作溫度係為 20~30℃。

依照本發明，即可以得到一種能有效處理同時具有高硝酸鹽與低有機碳源之廢水、以及有效降低硫酸根副產物之廢水處理程序和系統。具體而言，本發明係提供一種結合自營性與異營性脫硝處理程序、回收硫酸根並予以再利用之封閉式硫循環廢水處理系統。以下，參照附圖進一步詳細說明本發明之處理裝置及處理方法。

第 1 圖為顯示依照本發明具體實施例之馴養裝置之概略示意圖。第 2 圖為顯示依照本發明具體實施例之廢水處理裝置之概略示意圖。在附圖之第 1 圖及第 2 圖中，L1 係代表進流管路，L2 係代表出流管路，D2 係代表攪拌裝置，D3 係代表馴養槽，R2 係代表連續式反應槽，H1 係代表入水孔，H2 係代表出流孔，D1 係代表整流腔，L5 係代表廢氣收集管路。

如第 1 圖所示，本發明之去除污水中硝酸鹽、有機性污染物與氨氮並能還原硫酸根以再利用之裝置，其係至少包括一直立式管柱、且管柱內部填充有固態硫與活性碳顆粒；一位於該直立管柱之底端的供污水連續輸入用之進流孔；一位於管柱底層使污水均勻混合之整流腔；一位於管柱上部之供

處理完成的處理水輸出用之出流孔；以及一將逸散之硫化氫氣體予以回收之廢氣回流管路。

依照本發明觀點之一，首先係將待處理之高濃度硝酸鹽污水持續地通入直立連續式反應槽中，並使污水在底部整流腔中混合均勻，再以垂直向上的方式使混合均勻後的廢水通過填充有馴養後之固態硫與活性碳顆粒填充管柱，進行生物反應以去除污水中硝酸鹽、有機性污染物與氨氮並將硫酸根予以還原再利用，並將經處理完成之廢水經由出流孔排出，以及將處理過程中所逸散之硫化氫經由廢氣收集管線重新通入反應槽底層。

依照本發明之污水處理方法，除了在直立式管柱內填充活性碳以外，為了達成能同時去除有機碳、氨氮與硝酸鹽並將硫酸鹽回收使用之目的，則可以進一步填充馴養過後之固體硫顆粒，藉以利用附著在硫顆粒上之自營性與異營性脫硝菌能去除有機氮、氨氮與硝酸鹽並產生硫酸鹽離子。在絕對厭氧的活性碳空隙內所生長之硫還原菌能還原自營性脫硝菌所產生之硫酸鹽成爲硫化氫。部分脫硝菌能以硫化氫爲電子提供者，並將硫化氫重新氧化成爲硫酸鹽，因此硫系之化合物能一再被循環利用，進而達到降低出流水硫酸鹽與促進脫硝反應之功用。

又，依據本發明之另一觀點，係藉由使硫自營性菌成爲優勢菌以降低脫硝系統中之硫酸鹽，以及藉由活性碳之添加、並利用同步自營性與異營性脫硝程序而將硫酸鹽予以回收使用，並達到降低出流水硫酸鹽濃度與降低操作成本等功

效。具體而言，本發明係利用一種在反應槽中填充有適合用來做為在生物淨化廢水程序中微生物生長之介質，並藉此來處理廢水之裝置。

依照本發明之方法，於同步自營性與異營性脫硝程序中所添加來當做硫還原菌附著用之介質並沒有特別地限定，可以使用習用生物處理程序所使用的任何介質，舉例來說，例如其可以是粒狀活性碳或粉狀活性碳。從促進硫還原菌等微生物生長、使用期限及操作容易性等觀點來看，較宜是粒狀活性碳。

又，依照本發明之方法，自營性脫硝菌之元素硫來源，主要為硫粉熔製成而成的固態硫顆粒，尺寸大小不固定，半徑約 2-4mm。熔製硫顆粒之硫粉純度可為實驗室級或工業級，純度約 90% -100%。

又，依照本發明之方法，本系統必須植種才能發揮應有的效能。植種來源可為民生或工業廢水處理廠之活性污泥。主要判定原則為至少包括自營性與異營性脫硝菌。自營性脫硝菌種主要包括脫氮硫桿菌 (*Thiobacillus denitrificans*)，兼性硫桿菌 (*Thiobacillus versutus*)、嗜鹽硫桿菌 (*Thiobacillus thyasiris*) 與全養硫球菌 (*thiosphaera pantotropha*) 等。異營性脫硝菌則主要包括煙草桿菌 (*Bacillus niacini*) 或葡萄球菌 (*Staphylococcus spp*) 等。

又，依照本發明之方法，硫顆粒與活性碳之體積比例並不固定，主要決定於欲處理之廢水組成。硫顆粒與活性碳之體積比可由 1：1 至 10：1。

又，依照本發明之方法，反應操作溫度並沒有特別地限定，然而從操作容易性之觀點來看，通常是在 $20^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ 之範圍，較宜是 $22^{\circ}\text{C} \sim 28^{\circ}\text{C}$ 之範圍。又，可以在恆溫下操作，也可以是在變溫下操作。

再者，使用於本發明中之整流腔較佳為以金屬或塑膠製之網與管柱之填充材質相隔離。又，網之篩目大小並沒有特別地限定，只要不損害本發明之效果即可。另外，從混合度及操作容易性之觀點來看，適用於本發明之整流腔較宜是在整體管柱之 $1/4$ 以下，即整流腔與整體管柱之高度比為 $1:4$ 以下。

依照本發明，該廢水處理裝置之型式並沒有特別地限定，可以是直立式，也可以是橫臥式。從空間利用之觀點來看，較宜是使用直立式之廢水處理裝置。又，依照本發明，污水可以連續方式進流，也可以間歇式方式進行；又，污水進流的位置可以是在管柱之下方、上方或底部，較佳為從直立管柱之下方或底部進流。

〔實施例〕

以下，例示本發明之實施例，但是本發明不僅限定於此等實施例而已。

〈實施例 1〉馴養

在 1 升之備有攪拌機之反應容器內，投入 800 毫升之液體、320 毫升之硫顆粒及適量的培養介質 A。第一階段以半連續式批次進流廢水每日 107 毫升，並分別投入 40、80、120、160 毫升之活性炭，於 30°C 之培養溫度、水力停留時

間(HRT)為 7.5 天、絕對厭氣之條件下進行培養，測定進出流水質，觀察在活性碳上同時馴養硫自營菌和硫異營菌所生成的硫化氫量之變化。

〔 乙烯系共聚物(A)及(A') 〕

E1：MFR 為 6 克/10 分鐘、丙烯酸甲酯含量為 20 質量%之 乙 烯 - 丙 烯 酸 甲 酯 共 聚 物 (日 本 聚 烯 烴 股 份 有 限 公 司 製 「 雷 庫 斯 帕 魯 RB 」 4200)

〔 發明功效 〕

如以上所述，依照本發明，在絕對厭氧的活性碳空隙內所生長之硫還原菌能還原自營性脫硝菌所產生之硫酸鹽成爲硫化氫。部分脫硝菌能以硫化氫爲電子提供者，並將硫化氫重新氧化成爲硫酸鹽，因此硫系之化合物能一再被循環利用，進而達到降低出流水硫酸鹽與促進脫硝反應之功用。所以，依照本發明之方法，藉由利用本發明之裝置，在直立式管柱內填充馴養過後之固體硫與活性碳顆粒，污水由管柱底層以連續方式進流，附著在硫顆粒上之自營性與異營性脫硝菌能去除有機氮、氨氮與硝酸鹽並產生硫酸鹽離子，即能同時去除有機碳、氨氮與硝酸鹽並將硫酸鹽回收使用之污水處理程序。

【 圖式簡單說明 】

第 1 圖爲顯示依照本發明具體實施例之馴養裝置之概略示意圖。

第 2 圖爲顯示依照本發明具體實施例之廢水處理裝置之概略示意圖。

【 元 件 符 號 說 明 】

L1	進流管路
L2	出流管路
D2	攪拌裝置
D3	馴養槽
R2	連續式反應槽
H1	入水孔
H2	出流孔
D1	整流腔
L5	廢氣收集管路

第 94137621 號「處理含氮有機廢水之方法」專利案

(2007 年 3 月 29 日修正)

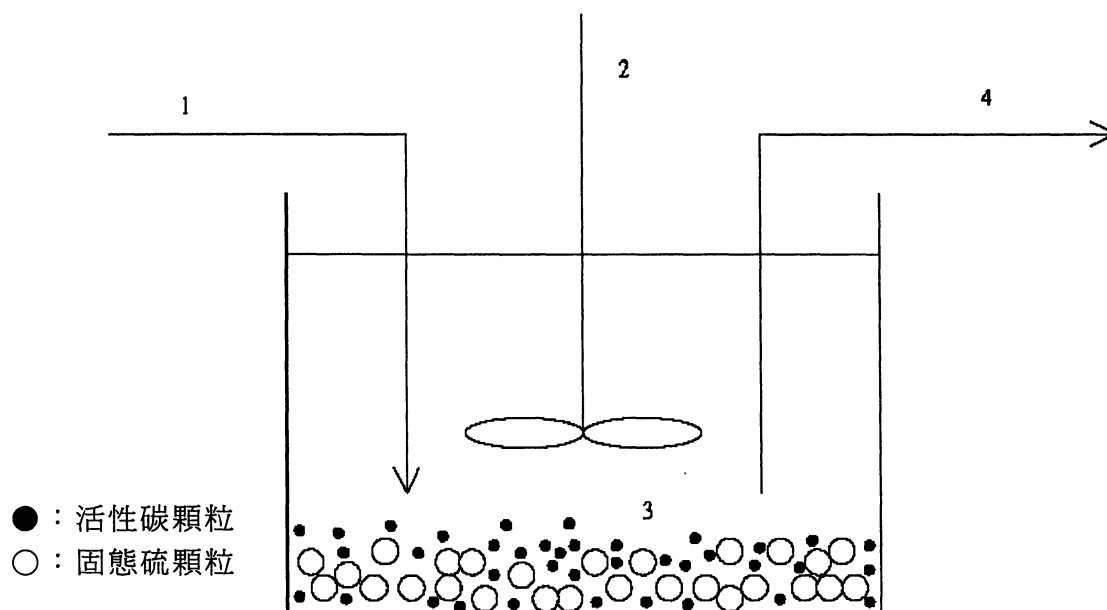
十、申請專利範圍：

1. 一種處理含氮有機廢水之方法，其係用於處理含有硝酸鹽或氨氮之氮污染源、與有機碳之碳污染源的含氮有機廢水，此方法包括：
 - (A) 廢水導入步驟：將待處理之含有硝酸鹽或氨氮之氮污染源、與有機碳之碳污染源的含氮有機廢水，導入處理槽並予以混合均勻，使廢水充分與存在於處理槽中之固態硫顆粒(S)與活性碳顆粒(C)接觸；
其中，固態硫顆粒(S)與活性碳(C)之含量比例(S體積：C體積)為 1：1~1：10；
 - (B) 同步脫硝程序處理步驟：藉由混合均勻的含氮有機廢水提供自營性與異營性微生物成長所需之碳、氮來源，使其成長並附著於硫顆粒與活性碳顆粒上；並利用自營性與異營性微生物進行同步脫硝程序來處理廢水中所含的含硝酸鹽或氨氮之氮污染源、與碳污染源；
 - (C) 廢氣再循環利用步驟：將步驟(B)之廢水處理過程中產生之硫化氫氣體，經由廢氣收集管線導入反應槽中，再利用做為自營性微生物之硫源；
 - (D) 處理水排除步驟：將處理完成之廢水經由出流孔排出；

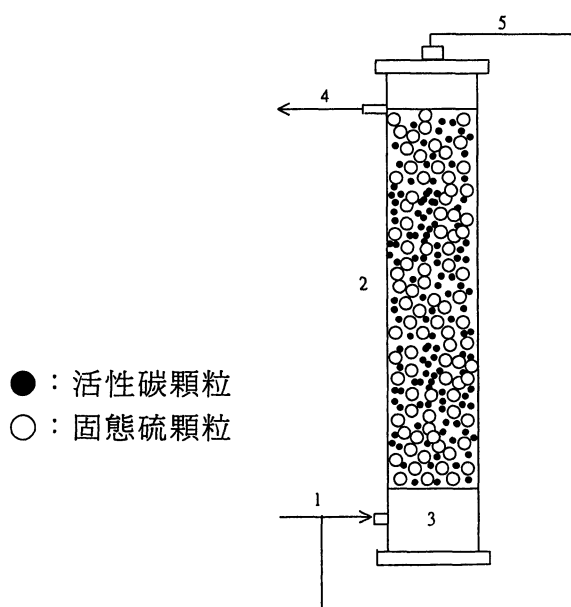
其中自營性微生物係選自於脫硝硫桿菌 (*Thiobacillus denitrificans*)、兼性硫桿菌 (*Thiobacillus versutus*)、嗜鹽硫桿菌 (*Thiobacillus thyasiris*) 與全養硫球菌 (*Thiosphaera pantotropha*) 中之至少一種，異營性微生物係為煙草桿菌 (*Bacillus niacini*) 或葡萄球菌 (*Staphylococcus spp.*)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中待處理之含氮有機廢水之進流方式係為連續、間歇或批次進流。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其係於反應槽中添加粒狀活性碳以供硫還原菌附著及生長。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中反應槽之操作溫度係為 20~30℃。

十一、圖式：



第 1 圖



第 2 圖