



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I477455 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 21 日

(21)申請案號：102141956 (22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 18 日

(51)Int. Cl. : C02F3/12 (2006.01) C02F3/34 (2006.01)

C02F101/16 (2006.01) C02F101/38 (2006.01)

(30)優先權：2013/09/17 中華民國 102133729

(71)申請人：黎明興技術顧問股份有限公司(中華民國)LEADERMAN & ASSOCIATES CO., LTD.  
(TW)

臺北市松山區敦化南路 1 段 3 號 4 樓

國立交通大學(中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)

新竹市大學路 1001 號

(72)發明人：黎德明 LEE, DER MING (TW)；江明桂 CHIANG, MING KUEI (TW)；陳金得  
CHEN, CHIN TE (TW)；宋耿全 SUNG, KENG CHUAN (TW)；藍茜茹 LAN, CHIEN  
JU (TW)；林志高 LIN, JIH GAW (TW)；梁瑛璋 LIANG, YING CHANG (TW)

(74)代理人：吳宏亮；劉緒倫

(56)參考文獻：

TW 201029938A1 TW 201031599A1

TW 201313625A1 TW 201345844A1

黃筱涵，「以生物處理法降解含 TMAH 廢水之研究」，國立台灣大學工學院環境工程學研究所碩士論文 2010/05/10

Lin et al., "Use of two-stage biological process in treating thin film transistor liquid crystal display wastewater of tetramethylammonium hydroxide", Sustain. Environ. Res., 21(3), pp155-160 (2011) 2011/12/31

Achlesh Daverey et al., "Partial nitrification and anammox process: A method for high strength optoelectronic industrial wastewater treatment", Water Research, pp2929-2923 2013/02/04

石垣秀高，「半導體工廠之有機廢液的削減事例-藉由生化回收系統改善」，沖 technical review, pp14-17 2004/07/31

審查人員：周志浩

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：4 共 17 頁

(54)名稱

含氫氧化四甲基銨及氨氮之廢液的處理方法及其處理裝置

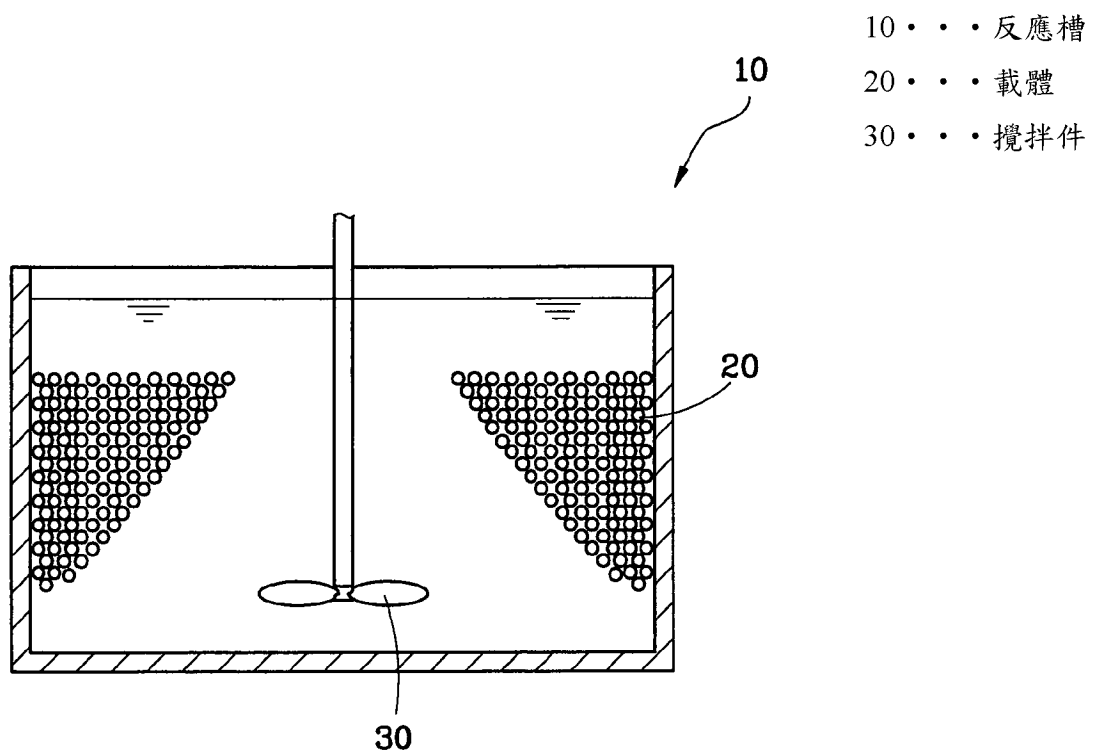
METHOD AND DEVICE FOR PROCESSING WASTE WATER CONTAINING TMAH AND AMMONIUM NITROGEN

(57)摘要

一種含氫氧化四甲基銨(TMAH)及氨氮之廢液的處理方法，包括：在單一反應槽內導入不含 TMAH 之含氨氮溶液，於反應槽內利用微生物對含氨氮溶液進行脫氮作用，前述微生物包含硝化菌及自營性脫硝菌，且反應槽內部之溶氧濃度為 0.1-0.5mg/L，pH 值介於 7-8；當脫氮效率穩定

後，於該含氮溶液中摻入 TMAH，TMAH 之添加濃度低於 60mg/L；當脫氮效率再次穩定後，漸進地調高 TMAH 添加濃度若干次。藉此，TMAH 對自營性脫硝菌的抑制性就會得到大幅改善，並可實現在單一反應槽內同時有效處理 TMAH 及氮氮之預期外功效。

A method for processing waste water containing TMAH and ammonium nitrogen includes: filling an ammonium-nitrogen-containing solution without TMAH into a single reactor, denitrifying the ammonium-nitrogen-containing solution by using bacteria including nitrifying bacteria and anammox bacteria under a dissolved oxygen concentration of 0.1-0.5 mg/L and pH of 7-8; when the efficiency of denitrification is stable, adding TMAH into the ammonium-nitrogen-containing solution in a concentration lower than 60 mg/L; when the efficiency of denitrification is stable again, gradually increasing the concentration of TMAH added into the ammonium-nitrogen-containing solution for several times. Thereby, the inhibition of TMAH to the anammox bacteria can be significantly mitigated, and both TMAH and ammonium nitrogen can be simultaneously processed in the single reactor.



第 1 圖

## 發明摘要

※ 申請案號：102141956

C02F3/12 (2006.01)

※ 申請日：102. 11. 18

C02F3/34 (2006.01)

※ IPC 分類：C02F101/16 (2006.01)

C02F101/38 (2006.01)

## 【發明名稱】(中文/英文)

含氫氧化四甲基銨及氨氮之廢液的處理方法及其處理裝置/METHOD AND DEVICE FOR PROCESSING WASTE WATER CONTAINING TMAH AND AMMONIUM NITROGEN

## 【中文】

一種含氫氧化四甲基銨 (TMAH) 及氨氮之廢液的處理方法，包括：在單一反應槽內導入不含 TMAH 之含氨氮溶液，於反應槽內利用微生物對含氨氮溶液進行脫氮作用，前述微生物包含硝化菌及自營性脫硝菌，且反應槽內部之溶氧濃度為 0.1-0.5 mg/L，pH 值介於 7-8；當脫氮效率穩定後，於該含氨氮溶液中摻入 TMAH，TMAH 之添加濃度低於 60 mg/L；當脫氮效率再次穩定後，漸進地調高 TMAH 添加濃度若干次。藉此，TMAH 對自營性脫硝菌的抑制性就會得到大幅改善，並可實現在單一反應槽內同時有效處理 TMAH 及氨氮之預期外功效。

## 【英文】

A method for processing waste water containing TMAH and ammonium nitrogen includes: filling an ammonium-nitrogen-containing solution without TMAH into a single reactor, denitrifying the ammonium-nitrogen-containing solution by using bacteria including nitrifying bacteria and anammox bacteria under a dissolved oxygen concentration of 0.1-0.5 mg/L and pH of 7-8; when the efficiency of denitrification is stable, adding TMAH into the ammonium-nitrogen-containing solution in a concentration lower than 60 mg/L; when the efficiency of denitrification is stable again, gradually increasing the concentration of TMAH added into the ammonium-nitrogen-containing solution for several times. Thereby, the inhibition of TMAH to the anammox bacteria can be significantly mitigated, and both TMAH and ammonium nitrogen can be simultaneously processed in the single reactor.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第（1）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

反應槽 10

攪拌件 30

載體 20

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

含氫氧化四甲基銨及氨氮之廢液的處理方法及其處理裝置/METHOD AND DEVICE FOR PROCESSING WASTE WATER CONTAINING TMAH AND AMMONIUM NITROGEN

## 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種含氮廢液之處理方法及裝置，特別係關於一種以生物法處理同時含氫氧化四甲基銨 (tetramethylammonium hydroxide，以下簡稱 TMAH) 及氨氮之廢液的方法及裝置。

## 【先前技術】

【0002】 半導體或光電產業等領域會產生大量的工業廢水，這些工業廢水含有許多氨氮及有機氮，而有機氮則包括被大量用為顯影劑 (developer) 的強鹼性 TMAH，為此，必須提供有效去除水中含氮化合物的方法。

【0003】 以往若採用傳統活性污泥池進行處理，會需要較長的水力停留時間 (HRT) 及較高的溶氧才能降解 TMAH，其處理效率較低且需耗費較多能源將氧氣溶於廢液中。

【0004】 除此之外，如果欲在前述活性污泥池進一步進行硝化-脫硝反應，氨氮與未分解殆盡的 TMAH 將會於同一個反應系統中同時存在，此時 TMAH 會抑制自營性脫硝菌的活性，降低自營性脫硝菌的脫硝 (脫氮) 效率。

【0005】 有鑑於此，以往欲以生物法處理同時含有 TMAH 及氨氮之廢液時，必須分成至少兩個各別獨立的處理階段，於第一階段先將 TMAH 降解成氨氮，而後再於第二階段進行脫氮作用，將氨氮降解為氮氣。因此，業者必須建置兩個以上的系統來分別進行不同階段的處理，如此不但會導致建置成本顯著增加，也將提升操作維護的複雜度。

## 【發明內容】

【0006】 本發明之主要目的係提供一種可利用單一反應槽處理含 TMAH 及氨氮之廢液的方法及裝置。

**【0007】** 爲了達成前述及其他目的，本發明提供一種含 TMAH 及氨氮之廢液的處理方法，包括：在單一反應槽內導入不含 TMAH 之含氨氮溶液，於反應槽內利用微生物對含氨氮溶液進行脫氮作用，前述微生物包含硝化菌及自營性脫硝菌，且反應槽內部之溶氧濃度爲 0.1-0.5 mg/L，pH 值介於 7-8；當脫氮效率穩定後，於該含氨氮溶液中摻入 TMAH，TMAH 之添加濃度低於 60 mg/L；當脫氮效率再次穩定後，漸進地調高 TMAH 添加濃度若干次。

爲了達成前述及其他目的，本發明提供一種用於處理含氫氧化四甲基銨及氨氮之廢液的處理裝置，該處理裝置包括一反應槽，反應槽內藉由硝化菌、自營性脫硝菌及異營性脫硝菌而同時去除氫氧化四甲基銨及氨氮，反應槽內之溶氧濃度爲 0.1-0.5 mg/L，pH 值介於 7-8；其中，硝化菌係將氨氮氧化爲亞硝酸鹽氮，自營性脫硝菌係將氨氮及亞硝酸鹽氮轉化爲氮氣及硝酸鹽氮，異營性脫硝菌係將硝酸鹽氮及氫氧化四甲基銨或氫氧化四甲基銨之含碳降解物轉化爲氮氣。

**【0008】** 雖然以往認爲 TMAH 會對自營性脫硝菌之脫氮作用造成抑制，但本案發明人意外地發現，如果依本發明提供之方法，一開始僅摻入較低的 TMAH 添加濃度，而後再逐漸調高 TMAH 添加濃度，則 TMAH 對自營性脫硝菌的抑制性就會得到大幅改善，並可產生在單一反應槽內同時有效處理 TMAH 及氨氮之預期外功效。

#### **【圖式簡單說明】**

##### **【0009】**

第 1 圖係本發明處理裝置較佳實施例之示意圖。

第 2 圖繪示了 TMAH 濃度與比厭氧氨氧化相對活性的關係。

第 3 圖繪示了階段 1-8 中，本實施例的氨氮去除率及總氮去除率表現。

第 4 圖繪示了階段 3-8 中，出流水中的 TMAH 濃度及 TMAH 去除率的表現。

#### **【實施方式】**

**【0010】** 本發明涉及一種含 TMAH 及氨氮之廢液的處理方法，其包括在單一反應槽內導入不含 TMAH 之含氨氮溶液，於反應槽內利用微生物

對含氨氮溶液進行脫氮作用，前述微生物包含硝化菌及自營性脫硝菌，且反應槽內部之溶氧濃度為 0.1-0.5 mg/L，pH 值介於 7-8；在此等溶氧濃度不高的環境下，硝化菌會行部分硝化（partial nitrification）作用而將含氨氮溶液中的部分氨氮厭氧氨氧化為亞硝酸鹽氮（nitrite nitrogen），而自營性脫硝菌則將所產生的亞硝酸鹽氮及剩餘的氨氮轉化為氮氣，此一過程即為所述脫氮作用。

【0011】 當脫氮效率穩定後，於該含氨氮溶液中摻入 TMAH；由於一次摻入過多的 TMAH 會顯著抑制脫氮作用的進行，因此 TMAH 的初始添加濃度應低於 60 mg/L。

【0012】 當脫氮效率再次穩定後，漸進地調高 TMAH 添加濃度若干次，亦即分階段地調高含氨氮溶液的 TMAH 添加濃度，直至 TMAH 添加濃度不低於一預定量；於調高 TMAH 添加濃度時，若前次 TMAH 添加濃度低於 300 mg/L 時，調高的幅度設定為不超過前次 TMAH 添加濃度之 3 倍，且為了減少漸進調高 TMAH 添加濃度的總次數，前述調高幅度可設定為前次 TMAH 添加濃度之 2 至 3 倍；另一方面，若前次 TMAH 添加濃度已高於 300 mg/L，則調高的幅度應略微收斂而不超過前次 TMAH 添加濃度的 2 倍。需注意的是，過高的調整幅度會造成微生物的負擔，並且容易有明顯抑制的現象發生，因此較佳者應依本發明所建議的範圍設定調整幅度。

【0013】 本發明還提供用於處理含 TMAH 及氨氮之廢液的處理裝置，該處理裝置可應用於前述處理方法。如第 1 圖所示，該處理裝置包括一反應槽 10，反應槽 10 包含載有前揭微生物的活性污泥，除此之外，反應槽 10 內還可以進一步設有多個載體 20 供微生物附著生長，這些載體 20 較佳者係環狀排列於反應槽 10 內部，於反應槽 10 底部則可設有攪拌件 30，該攪拌件 30 除了可以促進廢液在反應槽 10 內循環流動之外，還可進一步將反應槽 10 底部的活性污泥加以攪動而隨著循環水流散布於反應槽 10 各處，藉此促進反應的進行。

【0014】 在本發明中，該反應槽 10 可以設計成序列間歇式反應槽（sequencing batch reactor）而循環進行進流、反應、沈澱及放流等步驟，於進流時，在反應槽 10 內導入所述含氨氮溶液或含 TMAH 及氨氮之廢液；於

反應時，停止導入所述含氨氮溶液或含 TMAH 及氨氮之廢液；於沈澱時，使含有所述微生物的活性污泥沈澱，此時攪拌件 30 停止工作，反應槽 10 的上半部將逐漸澄清；於放流時，使反應槽中的至少部分上澄液排出。

【0015】 前述四個步驟的處理時間是可依需求調整的，例如以進流步驟而言，爲了減緩於短時間內補充高濃度廢液對微生物產生之衝擊（load shock），進流的時間可以適度延長，而若所補充之廢液其含氮物質之濃度與反應槽內殘留溶液之濃度差異不大，或者每次所需補充的廢液總流量較少，則進流的時間也可以適度縮短。另以反應步驟而言，主要是以微生物可以充分消化廢液中的含氮物質所需時間爲基準，惟由於在其他步驟中，微生物實際上仍是持續不斷地進行反應（只是反應速率不同），因此反應步驟的時間可以依其他步驟的時間長短而調整；舉例來說，若進流步驟所設定的時間較長，可以考慮將反應步驟的時間適度縮短，以降低水力停留時間（HRT）。

【0016】 前述「脫氮效率」係指去除總氮（total nitrogen）的效率，所述總氮包含氨氮、亞硝酸鹽氮及硝酸鹽氮。前述脫氮效率「穩定」是指，在一段觀察時間內，脫氮效率的變化幅度低於一偏差率，即稱其脫氮效率已達穩定的狀態；其中，觀察時間及偏差率是依需求設定的，一般而言，觀察時間通常介於 2 至 10 天，偏差率通常介於 $\pm 1\%$ 至 $\pm 10\%$ 。在一範例中，是以七天內脫氮效率的變化幅度在 $\pm 5\%$ 的範圍內，則認定脫氮效率爲穩定。

【0017】 當所述含氨氮溶液中 TMAH 的添加濃度不低於一預定量時，反應槽內可以開始導入同時含有 TMAH 及氨氮之實廠廢液，而所述預定量是可依需求調整的。作爲一預定量選擇的範例，可以待處理實廠廢液之 TMAH 含量做爲參考值，而由於待處理實廠廢液之 TMAH 含量並非恆爲定值，而是有一含量變化範圍，因此該預定量較佳者爲待處理實廠廢液之 TMAH 含量範圍下限值，次佳者爲待處理實廠廢液之 TMAH 含量平均值，更佳者爲待處理實廠廢液之 TMAH 含量範圍上限值；當然，根據實用上的需求，操作者也可以設定高於待處理實廠廢液 TMAH 含量上限值的預定量；另一方面，爲了縮短馴養微生物的時間，操作者也可以設定略低於待處理實廠廢液 TMAH 含量下限值的預定量。



【0018】 雖然以往認為於含氨氮溶液中摻入 TMAH 會導致自營性脫硝菌的脫氮效率遭到抑制，且 TMAH 的添加濃度（濃度）越高，抑制的情形越嚴重，但是，只要依據本發明所提供的方法，將 TMAH 的初始添加濃度控制在低於 60 mg/L 此等較低的濃度，並於脫氮效率穩定後，漸進地調高 TMAH 添加濃度，發現不但 TMAH 抑制脫氮效率的情形較一次摻入高濃度 TMAH 而言大幅降低，甚至 TMAH 也會逐漸地被降解，最終溶液中的 TMAH 及氨氮都可以有效地在單一反應槽內加以去除，而不必分成兩個反應槽各別處理 TMAH 及氨氮。

【0019】 為了驗證 TMAH 對脫氮效率的抑制現象，首先進行了脫氮效率抑制現象的試驗如下：

【0020】 所使用的化學品包括氯化氨 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) 溶液 (2300 mg N/L)、亞硝酸鈉 ( $\text{NaNO}_2$ ) 溶液 (2300 mg N/L) 及包含 0.14 g/L 磷酸二氫鉀 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )、0.75 g/L 磷酸氫二鉀 ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) 及 0.5 g/L 碳酸氫鉀 ( $\text{KHCO}_3$ ) 之磷酸鹽緩衝液 (phosphate buffer solution)，該等溶液各以氬氣沖洗 10 分鐘，以去除溶液中的氧氣。TMAH 溶液 (2500 mg/L) 也先製作備用。測試用的活性污泥中含有硝化菌及自營性脫硝菌，並以磷酸鹽緩衝液沖洗兩次以去除有機質及含氮化合物。於多個容量為 67 ml 的試瓶中分別加入 1.7 ml 氯化氨溶液、1.7 ml 亞硝酸鈉溶液及 53.6 ml 的活性污泥，如此試瓶中的氯化氨及亞硝酸鈉的濃度皆為 70 mg N/L。為了測試不同濃度 TMAH 對脫氮效率的抑制效果，TMAH 係以如表 1 所列的七種不同濃度分別添加於該等試瓶內。如此，試瓶內的液相體積為 57 ml，氣相體積則為 10 ml，之後試瓶頂部的空間再以氬氣沖洗以去除氧氣並將氣壓維持於一大氣壓。接著，密封試瓶並於 25°C 環境下以 125 rpm 頻率進行震盪，同時以壓力計量測試瓶頂部空間之氣壓，測試時間為 2 至 4 小時，且每小時量測氣壓值並記錄，所有測試皆進行二重複 (conducted in duplicate)。

氨氮濃度 (mg/L)	亞硝酸鹽氮濃度 (mg/L)	TMAH 濃度 (mg/L)
70	70	0, 195, 325, 455, 520, 650, 780

表 1

【0021】 首先，由於自營性脫硝菌進行厭氧氨氧化 (anammox) 反應

時會產生氮氣，因此脫氮效率可由氮氣的生成速率來測定，氮氣生成速率可由下式求得：

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{\alpha \times V_G}{R \times T} \text{ (mol N}_2 \text{ hr}^{-1}\text{)}$$
，其中  $\alpha$  為試瓶內的氣壓變化率 (atm)， $V_G$  為試瓶內氣相的體積 (0.01 L)， $R$  為理想氣體常數 0.0820575 (atm L mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)， $T$  則為溫度 (K)。

【0022】 接著可由下式求得比厭氧氨氧化活性 (Specific Anammox Activity，簡稱 SAA，代表自營性脫硝菌之厭氧氨氧化反應活性)：

$$SAA = \frac{\frac{dN_2}{dt} \times 28}{X \times V_L} \times 24 \text{ (g N}_2\text{-N (g VSS)}^{-1}\text{d}^{-1}\text{)}$$
，其中 28 為氮氣的分子量 (g N/mol)，24 是由時數轉為天數之轉換單位 (24 hr/day)， $X$  為試瓶內的生質濃度 (Biomass concentration, g VSS/L)，而  $V_L$  則是試瓶中液相的體積 (0.057 L)。

【0023】 本驗證是以無添加 TMAH 的樣品之比厭氧氨氧化活性為基準 (100%)，其他添加 TMAH 的樣品之比厭氧氨氧化活性與無添加 TMAH 的樣品之比厭氧氨氧化活性之比值則代表其相對活性，第 2 圖繪示了 TMAH 濃度與比厭氧氨氧化相對活性的關係，當 TMAH 濃度越高，比厭氧氨氧化的相對活性即下降。當 TMAH 濃度升高至 780 mg/L 時，比厭氧氨氧化的相對活性已低於 10%，而這代表著在利用自營性脫硝菌處理氨氮的系統中，一次性地添加高濃度 TMAH 會導致自營性脫硝菌的活性顯著降低。

【0024】 但是，在本發明中，高濃度 TMAH 對自營性脫硝菌的抑制現象卻可以得到極大幅度的改善。

【0025】 在本發明的較佳實施例中，係利用同時部分硝化反應、厭氧氨氧化反應及脫硝反應來處理摻有 TMAH 的含氨氮溶液，在本系統中，部分的氨氮係被硝化菌在低溶氧環境下部分硝化成亞硝酸鹽氮，而剩餘的氨氮與所生成的亞硝酸鹽氮則被自營性脫硝菌利用厭氧氨氧化反應轉化為氮氣硝酸鹽氮，這兩個反應在反應槽中是同時進行的，而後續添加的 TMAH 與硝酸鹽氮則被異營性脫硝菌經脫硝反應為氮氣。

【0026】 在本系統建立初期，反應槽內是導入僅含氨氮而不含 TMAH 的合成廢液，此合成廢液的組成如下表 2 所示：

合成廢液成分	mg/L	微量元素成分	mg/L
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	400-600	EDTA	1500
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	25	CoCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	240
CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	300	MnCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	990
MgSO <sub>2</sub> · 7H <sub>2</sub> O	200	CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	250
FeSO <sub>4</sub>	6.25	NaMoO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	220
微量元素	1 (ml/l)	ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	430
		NaSeO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	210
		H <sub>3</sub> BO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	14
		NiCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	190

表 2

【0027】 本實施例使用一個工作體積為 18L 的序列間歇式反應槽 (sequencing batch reactor) 而循環進行 12 小時的進流步驟、11 小時的反應步驟、半小時的沈澱步驟及半小時的放流步驟，亦即每一循環共需 24 小時，反應槽內環狀設置有多個球狀載體，反應槽內的溫度係維持在 25°C，pH 值則控制於 7-8 之間，溶氧濃度則控制於 0.1-0.5 mg/L。

【0028】 本實施例歷經 392 天的運作過程，其中可細分為如下表 3 所列的 8 個階段。

	階段							
	1	2	3	4	5	6	7	8
期間 (天)	1-161 (161)	162-246 (85)	247-260 (14)	261-316 (56)	317-341 (25)	342-358 (17)	359-372 (14)	373-392 (20)
進流水氨氮濃度 (mg/L)	400-600	660-850	900	900	900	900	900	900
水力停留時間 (天)	4	3	3	3	3	3	3	3
氮負荷 (g/m <sup>3</sup> -d)	100-150	220-283	300	300	300	300	300	300
進流水 TMAH 濃度 (mg/L)			33	100	200	400	700	1000
進流水 TMAH 濃度 (mg-N/L)			5	15	31	62	108	154

表 3

【0029】 在階段 1、2 中，反應槽內係導入不含 TMAH 的含氨氮溶液，即表 2 所列的合成廢液，其中階段 2 係導入氨氮濃度較高的溶液，且水力停留時間降低，藉此提高自營性脫硝菌的活性。

【0030】 在階段 3-8 中，開始於含氨氮溶液中摻入 TMAH；在階段 3 中，所添加的 TMAH 濃度為 33 mg/L，之後各階段則漸進調高 TMAH 濃度。

【0031】 第 3 圖繪示了階段 1-8 中，本實施例的氨氮去除率及總氮去除率表現。由於 TMAH 係由第 247 天起（即第 3 階段後）開始加入反應槽，因此在加入 TMAH 初期，發現氨氮去除率及總氮去除率都有下降的趨勢，惟由於 TMAH 的初始添加量係設定在較低的濃度，因此厭氧氨氧化反應受抑制的程度可被接受；而且，自第 330 天起，氨氮去除率即恢復到接近 100% 的狀態，另自第 350 天起，總氮去除率也幾乎維持在 97% 以上，而實際上此時導入反應槽的含氨氮溶液中，其 TMAH 濃度已達到 400-1000 mg/L，可見此時厭氧氨氧化反應已不再受到高濃度 TMAH 抑制。

【0032】 另外，第 4 圖繪示了階段 3-8 中，出流水中的 TMAH 濃度及 TMAH 去除率的表現。在 TMAH 添加初期，出流水中都殘留有低濃度的 TMAH，惟在第 292 天起，出流水中幾乎已無 TMAH 殘留，TMAH 去除率來到將近 100% 的程度。發明人發現，這是因為反應槽中會自然存在異營性脫硝菌，且因在階段 3-8 所導入的溶液中含有 TMAH，因此反應槽中的異營性脫硝菌會將 TMAH 作為碳源而進行脫硝反應，並在反應槽中逐漸增殖。

【0033】 除此之外，發明人還發現，由於在階段 3-8 中，反應槽內含有 TMAH，因此在反應的後期階段，反應槽內還發現有 TMAH 之好氧分解菌 *Paracoccus kocurii*，該好氧分解菌可將 TMAH 降解，降解的過程中會逐漸將 TMAH 中的氨氮部分與其他含碳部分分離，最終 TMAH 會被降解為甲醛及氨氮。如此一來，異營性脫硝菌除了可以 TMAH 作為碳源進行脫硝反應之外，還可利用 TMAH 的含碳降解物，包括甲醛及其他降解過程中的含碳中間產物，來作為脫硝反應的碳源，進而將硝酸鹽氮反應為氨氣。除了 *Paracoccus kocurii* 之外，可能存在反應槽內的 TMAH 好氧分解菌還包括 *Nocardia sp.*、*Mycobacterium sp.*、*Pseudomonas aminovorans*、*Methylobacterium strains* 等菌。

【0034】 換言之，在本發明的反應系統中，硝化菌係將氨氮氧化為亞硝酸鹽氮，自營性脫硝菌係將氨氮及亞硝酸鹽氮轉化為氮氣及硝酸鹽氮，TMAH 之好氧分解菌係將 TMAH 降解為氨氮及其他含碳部分，例如甲醛，

異營性脫硝菌係將硝酸鹽氮及 TMAH 或 TMAH 之含碳降解物轉化為氮氣及其他無機碳化合物，從而使 TMAH 去除率及總氮去除率皆不斷提升。

【0035】 最後，必須再次說明的是，本發明於前揭實施例中所揭露的構成元件僅為舉例說明，並非用來限制本案之範圍，其他等效元件的替代或變化，亦應為本案之申請專利範圍所涵蓋。

**【符號說明】**

反應槽 10

攪拌件 30

載體 20

## 申請專利範圍

1. 一種含氫氧化四甲基銨及氨氮之廢液的處理方法，包括：

在單一反應槽內導入不含氫氧化四甲基銨之含氨氮溶液，於反應槽內利用微生物對含氨氮溶液進行脫氮作用，前述微生物包含硝化菌及自營性脫硝菌，且反應槽內部之溶氧濃度為 0.1-0.5 mg/L，pH 值介於 7-8；

當脫氮效率穩定後，於該含氨氮溶液中摻入氫氧化四甲基銨，氫氧化四甲基銨之添加濃度低於 60 mg/L；

當脫氮效率再次穩定後，漸進地調高氫氧化四甲基銨添加濃度若干次。

2. 如請求項 1 所述之處理方法，其中於調高氫氧化四甲基銨添加濃度時，若前次氫氧化四甲基銨添加濃度低於 300 mg/L 時，則調高至不超過前次氫氧化四甲基銨添加濃度之 3 倍；於調高氫氧化四甲基銨添加濃度時，若前次氫氧化四甲基銨添加濃度高於 300 mg/L 時，則調高至不超過前次氫氧化四甲基銨添加濃度之 2 倍。

3. 如請求項 2 所述之處理方法，其中，於調高氫氧化四甲基銨添加濃度時，若前次氫氧化四甲基銨添加濃度低於 300 mg/L，則調高至前次氫氧化四甲基銨添加濃度之 2 至 3 倍。

4. 如請求項 1 所述之處理方法，其中該反應槽內設有多個載體供該些微生物附著。

5. 如請求項 1 所述之處理方法，其中當漸進調高氫氧化四甲基銨添加濃度若干次後，反應槽內的微生物還進一步包含異營性脫硝菌及氫氧化四甲基銨之好氧分解菌。

6. 如請求項 1 所述之處理方法，其中該反應槽係一序列間歇式反應槽而循環進行進流、反應、沈澱及放流；於進流時，在該反應槽內導入所述含氨氮溶液或含氫氧化四甲基銨及氨氮之廢液；於反應時，停止導入所述含氨氮溶液；於沈澱時，使含有所述微生物的活性污泥沈澱；於放流時，使反應槽中的部分上澄液排出。

7. 一種用於處理含氫氧化四甲基銨及氨氮之廢液的處理裝置，係包括一反應槽，反應槽內藉由硝化菌、自營性脫硝菌及異營性脫硝菌而同時去除氫氧化四甲基銨及氨氮，反應槽內之溶氧濃度為 0.1-0.5 mg/L，pH 值介於 7-8；

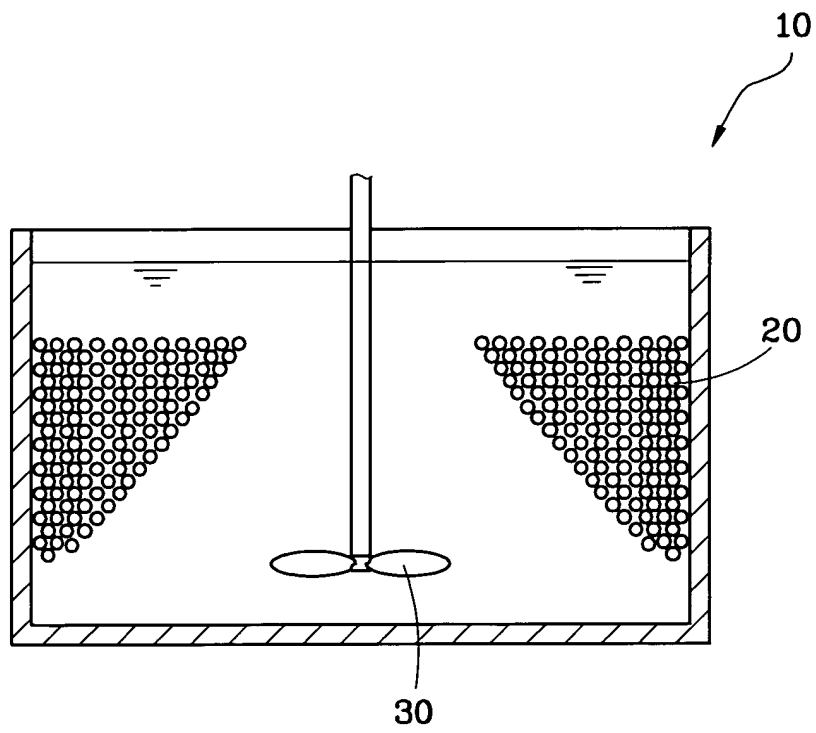
其中，硝化菌係將氨氮氧化為亞硝酸鹽氮，自營性脫硝菌係將氨氮及亞硝酸鹽氮轉化為氮氣及硝酸鹽氮，異營性脫硝菌係將硝酸鹽氮及氫氧化四甲基銨或氫氧化四甲基銨之含碳降解物轉化為氮氣。

8. 如請求項 7 所述之處理裝置，其中該反應槽內設有多個載體供微生物附著。

9. 如請求項 7 所述之處理裝置，其中該反應槽內更進一步包含氫氧化四甲基銨之好氧分解菌，用以降解氫氧化四甲基銨。

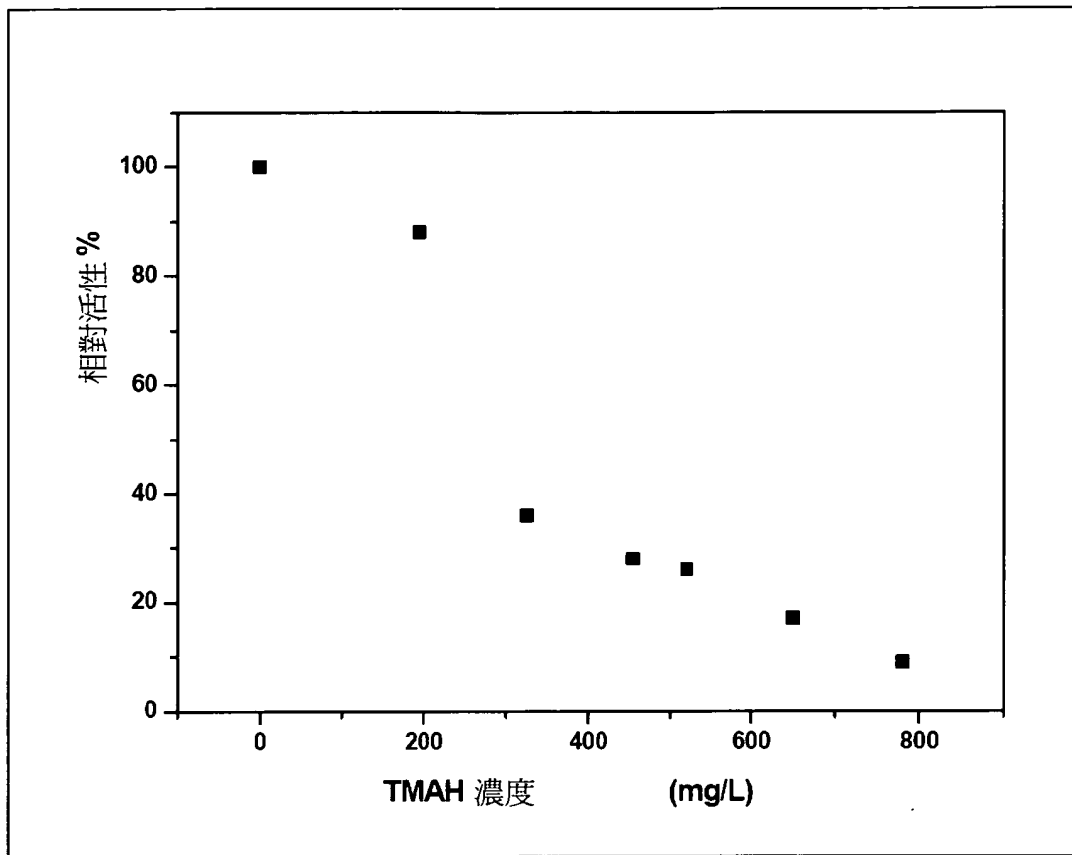
10. 如請求項 7 所述之處理裝置，其中該反應槽係一序列間歇式反應槽而循環進行進流、反應、沈澱及放流；於進流時，在該反應槽內導入含氫氧化四甲基銨及氨氮之廢液；於反應時，停止導入所述含氫氧化四甲基銨及氨氮之廢液；於沈澱時，使含有所述微生物的活性污泥沈澱；於放流時，使反應槽中的部分上澄液排出。

圖式

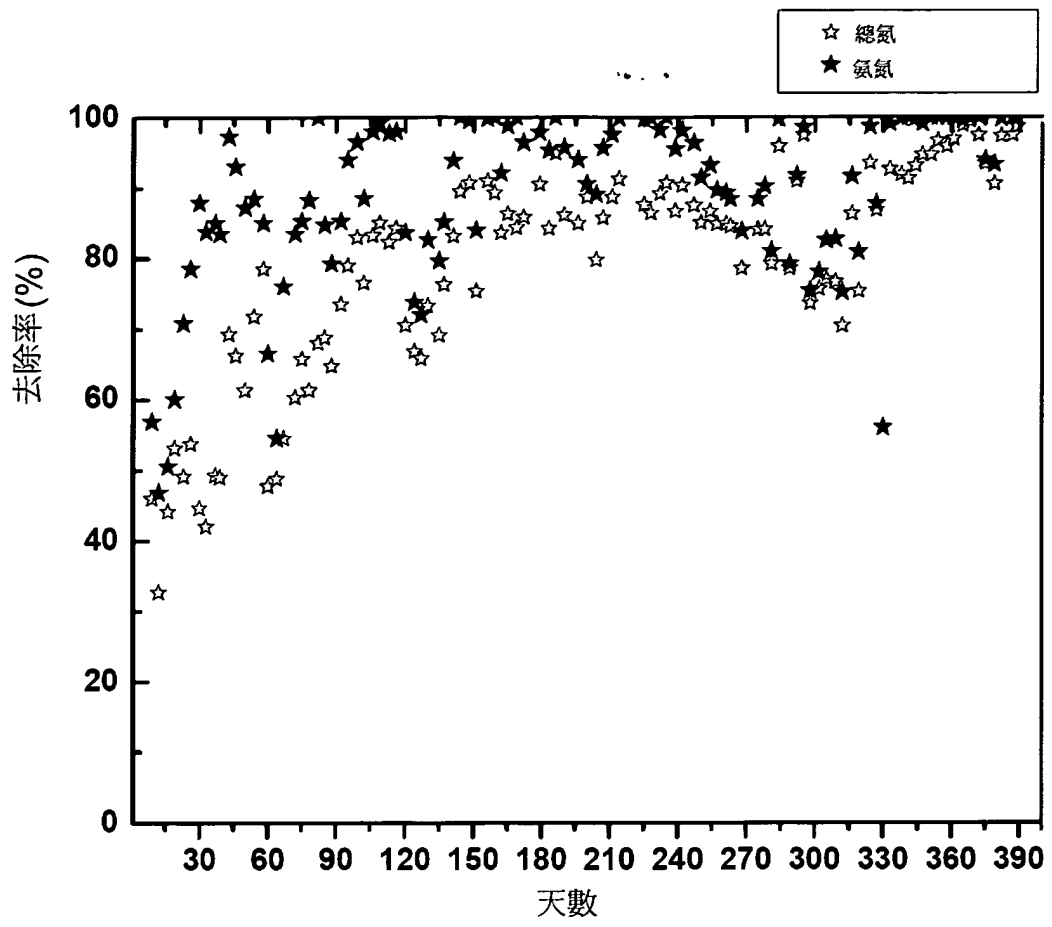


第 1 圖

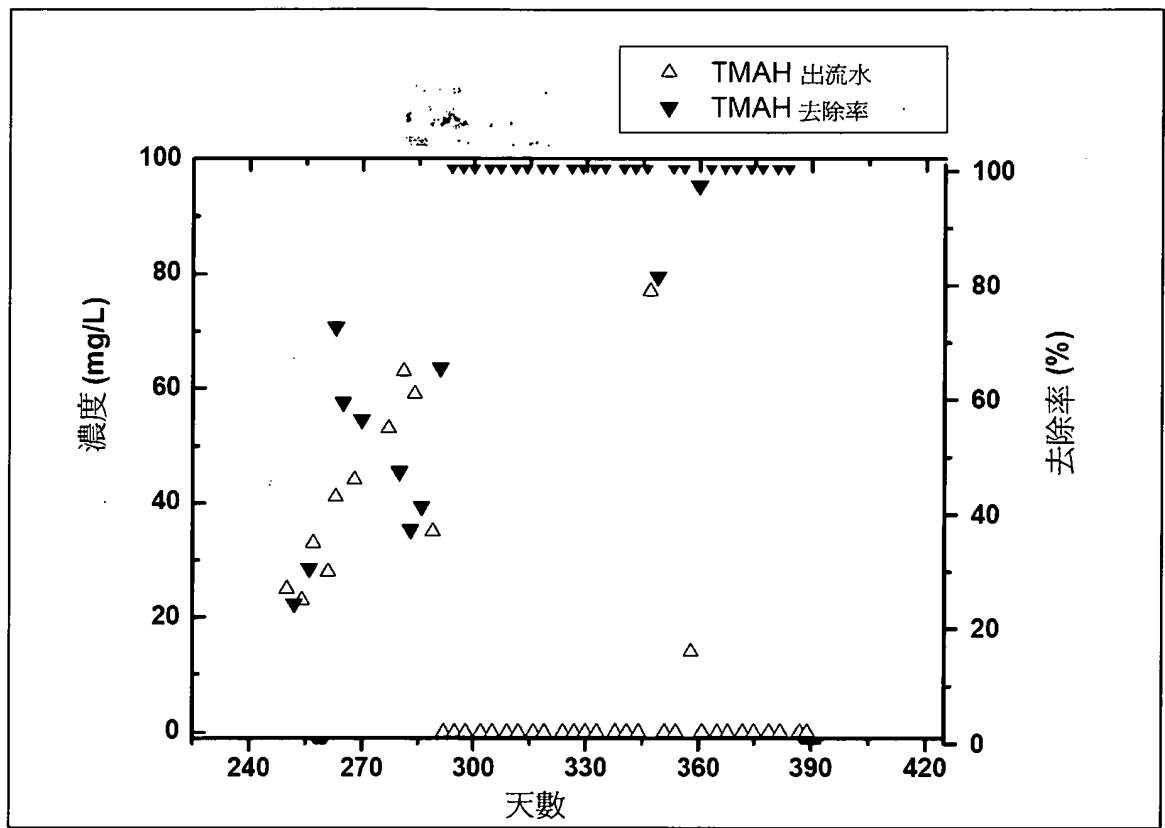




第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖