

申請日期	88.6.9
案 號	88109619
類 別	G01N 33/18, W2F 3/00

修正 補正	說明書修正頁(90年5月) 90.5.16
----------	--------------------------

A4 C4 公 告 本

(以上各欄由本局填註)

發 明 型 專 利 說 明 書		513572
一、發明 名稱	中 文	在生化製程中測量NO _x 及硝化作用／去硝化作用率之方法
	英 文	METHOD FOR MEASURING NO _x AND NITRIFICATION/DENITRIFICATION RATES IN BIOCHEMICAL PROCESSES
二、發明 創作人	姓 名	1.李肇芳 2.瑟傑 K. 曼納辛 3.馬可士 E. 可柏 4.信楊
	國 籍	皆美國
三、申請人	住、居所	1.美國賓州柏威恩市那森 海爾路829號 2.美國賓州上荷蘭市貝爾林大道106號 3.美國賓州鳳凰菲爾市RD路3號38號信箱 4.美國賓州荷蘭市莫哈德路140號
	姓 名 (名稱)	美商生化科技公司
三、申請人	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國賓州普魯士王市羅斯路100號
三、申請人	代 表 人 姓 名	李肇芳

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區）

申請專利，申請日期：

案號：

，☐有 ☐無主張優先權

美國

1998年12月7日 09/206,543 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝訂線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

發明範圍：

本發明係關於測量液體中NO_x總量(硝酸根NO₃和/或亞硝酸根NO₂)和硝化/去硝化率及其控制處理之裝置及方法。

發明背景：

工業和市區水處理工廠以污泥中的微生物破壞或降解污染物，用於這些工廠的水處理。有效過程的實施及控制需要快速和準確地估定微生物活性方面的情況，由於一般進入處理系統的物質及污染物廣泛多樣，使這項工作進行困難。而且，處理廢水量的變化(如每日、每週或季節性變化)戲劇性地改變了處理過程的許多重要因素，如pH、溫度、溶解氧、營養物及其類似，這種改變極不利於合理地進行廢水處理。不恰當地廢水處理給人類健康帶來了嚴重危害。

各種除去生物營養物(BNR)的方法通常用於生化系統/工廠/過程。此後所用的"BNR"很有一般意義，也就是可將微生物用於除去營養物的任何生化過程。在BNR過程中，液體(如廢水)中的污染物，尤其是碳源(作為生化需氧量或BOD測定)、氮、硝酸鹽、磷酸鹽及類似物系經活化污泥用已知技藝於無氧、缺氧、及需氧(有氧)階段進行消化。在無氧階段中，經初步處理過程或未經初步處理的廢水與返回活性污泥(RAS)混合(此後有時稱作"混合液")。

當然，對廢水中的各種污染物定量也很重要。重要定量的污染物之一為一定量的NO_x。因為對NO_x的定量提供了硝化及去硝化過程的有價值信息。而且，測定硝化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (2)

率或去硝化率也很重要，其有利於調整各系統參數(如保留時間)，增強處理過程或提高處理系統效率，對重要信息作出反應。

發明摘述：

本發明測定液體硝化率的方法一方面包括，在時間 t_0 分離第一個液體樣品；在預定時間 t_1 記錄第一個樣品的氨值 $[NH_3]_1$ ；在另一個預定時間 t_2 後分離第二個液體樣品，且將空氣通入第二個液體樣品；在時間 t_3 停止將空氣通入第二個液體樣品，且調節第二個液體樣品的pH值；在預定時間 t_4 記錄第二個樣品的另一個氨值 $[NH_3]_2$ ；根據下列公式確定液體的硝化率：

$$NR = \frac{\Delta [NH_3]}{\Delta t}$$

其中NR為硝化率， Δt 為 $t_2 - t_3$ ， $\Delta [NH_3]$ 為 $[NH_3]_1 - [NH_3]_2$ 。

本發明測定液體硝化率的方法另一方面包括，在時間 t_0 分離第一個液體樣品和第二個液體樣品，且將空氣通入第二個液體樣品；在時間 t_1 記錄第一個樣品的氨值 $[NH_3]_1$ ，且停止將空氣通入第二個樣品；在時間 t_2 記錄第二個樣品的氨值 $[NH_3]_2$ ；根據下列公式確定液體的硝化率：

$$NR = \frac{\Delta [NH_3]}{\Delta t}$$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

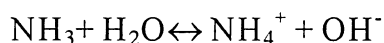
表
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (3)

其中NR為硝化， Δt 為 $t_1 - t_2$ ， $\Delta [NH_3]$ 為 $[NH_3]_1 - [NH_3]_2$ 。

"氮" ($[NH_3]$) 和 "銨" ($[NH_4^+]$) 此後用於交替作為水相中氮的濃度。因為在給定pH下，水相中的氮分子和銨離子之間存在著化學平衡。在pH=9.25，平衡常數等於1時的平衡用如下形式表示：



只要知道了溶液的pH值，實質上就可以測定氮 $[NH_3]$ 和銨 $[NH_4^+]$ 的當量。pH較低時(pH<6)，較佳測定銨濃度 $[NH_4^+]$ ，而高pH值時(pH>8)，測定氮的濃度 $[NH_3]$ 更為方便。本發明進行的討論常涉及用氮選擇檢測儀測定氮濃度 $[NH_3]$ ，得知pH較低時，可用銨離子選擇檢測儀測定 $[NH_4^+]$ 來代替。本發明亦包括測定液體(尤其是廢水)中的 NO_x 之方法。該方法與其它分析方法的區別在於不需要經過過濾或其它除去固體方法製備樣品。該方法包括，分離廢水樣品；經預定時間間隔 t_1 將樣品的pH和/或離子強度調節至預定程度；記錄以 NO_x 選擇檢測儀測定樣品的 $[NO_x]_1$ 值；在另一個預定時間間隔 t_2 後記錄樣品的 $[NO_x]_2$ 值；根據下列公式確定各預定時間間隔 t_1 和 t_2 下樣品中的 NO_x 濃度：

$$[NO_x] = 10^{a \cdot mV + b}$$

其中a和b為 NO_x 檢測儀的線性系數，mV讀數係自 NO_x 離子選擇檢測儀讀出；根據下列公式確定 NO_x 的變化：

$$\Delta [NO_x] = [NO_x]_2 - [NO_x]_1 ; \text{以及}$$

根據下列公式確定樣品的 NO_x 濃度：

五、發明說明 (4)

$$[\text{NO}_x] = [\text{NO}_x]_1 - \frac{\Delta[\text{NO}_x]}{\Delta t} \cdot t_1 \quad \circ$$

本發明之另一個方面係測定去硝化率(DR)。去硝化率可如下測定：在時間 t_0 分離一個液體樣品；在預定時間 t_1 記錄樣品的 $[\text{NO}_x]_1$ 值；在預定時間 t_2 記錄樣品的 $[\text{NO}_x]_2$ 值；根據下列公式確定液體的去硝化率：

$$\text{DR} = \frac{\Delta[\text{NO}_x]}{\Delta t}$$

其中 $\Delta[\text{NO}_x]$ 為 $[\text{NO}_x]_1 - [\text{NO}_x]_2$ 且 $\Delta t = t_2 - t_1$

繪圖說明：

圖1為利用本發明具體實施例進行典型廢水處理過程之示意圖，且展示了遍及整個系統安裝檢測儀的許多定位。

圖2展示了本發明監測生物反應罐具體實施例裝置的前部正視示意圖。

圖3展示了本發明監測生物反應罐另一個具體實施例裝置的前部正視示意圖。

圖4展示了根據本發明各方面廢水進樣裝置的部分分區分解示意圖。

圖5展示了根據本發明另一個具體實施例廢水進樣裝置的部分分區分解示意圖。

圖6展示了根據本發明各方面溶液分散器裝置的部分分區

五、發明說明 (5)

示意圖。

圖7為根據本發明各方面測定 NO_x 及校準 NO_x 分析儀方法的示意流程圖。

圖8為測定廢水去硝化率方法的示意流程圖。

圖9為測定廢水硝化率方法的示意流程圖。

圖10為測定廢水硝化率又一方法的示意流程圖。

發明詳述：

為有效地控制BNR的操作過程，必須依據微生物在無氧、缺氧和/或有氧處理階段的生物活性調整詳細而精確的操作過程參數。廢水處理工廠經常受重要瞬間條件的影響，如有機含載物的晝夜變化。

正確評價和控制BNR過程需要準確和迅速檢測在不同環境和若干條件等其它情況下混合液中的 NO_x 量及氮量，以及硝化率和去硝化率。

對氮和/或 NO_x 和/或硝化率和/或去硝化率進行定量的裝置可用于WWTP(廢水處理過程)的所有階段或其混合階段。將裝置加入典型WWTP在圖1以圖解展示。對 NO_x 和/或氮的測定可在圖1所示系統的任意點或位置進行。若需要，在某一選擇階段內可包括多個測定位置。現在對一般廢水處理工廠的無氧、缺氧和/或有氧階段中裝置的一般應用及使用進行討論。

廢水取樣裝置的一個具體實施例展示於圖2中。生物反應罐1(或者廢水通道)含有廢水2和/或污泥。檢測裝置安裝於反應罐1的頂部且伸入廢水2中。該裝置包括中央控制及分

五、發明說明(6)

析裝置20，該裝置以有線或無線連接22(視需要)連接計算機/監控器13。類似地，中央控制及分析裝置20借助於導線連接24與檢測儀10相連。電動機容器26借助於連接線28連接中央控制及分析裝置20。電動機容器26的電力亦用連接導線28提供。檢測儀10位於檢測室8中且用導線連接中央控制及分析裝置20，以根據構型檢測廢水樣品中氨或銨或 NO_x 濃度量的變化。在低pH值時，銨離子選擇檢測儀10較佳為HACH或NICO製造的銨檢測儀。在中至高pH值時，氨檢測儀10較佳也用NICO或HACH製造的氨氣檢測儀。 NO_3 和/或 NO_2 離子選擇檢測儀較佳用NICO製造。當然，只要能得到相同或類似的檢測能力，也可使用其它裝置。

計算機/監控器13可視需要選用任何適合的類型，如個人計算機或類似。裝置52由兩個容器(其中一個貯存氨或 NO_x 校準溶液，另一個貯存pH調節溶液和/或離子強度調節液)及運送裝置(如泵)組成。裝置52經導線54與中央控制及分析裝置20相連。裝置52經連接管53通過進液口55向檢測室8中的液體(如廢水)提供氨或 NO_x 校準溶液及pH調節溶液和/或離子強度調節溶液。pH調節溶液(一般為中至高pH的鹼和低pH的酸)可選自寬範圍變化的pH調節溶液。鹼包括氫氧化鈉、氫氧化鉀及其類似物。酸包括鹽酸、乙酸及其類似物。離子強度調節溶液(一般為硫酸鋁溶液或硫酸鋁、硫酸銀、硼酸及胺基磺酸的溶液)可選自調節廢水樣品離子強度用的寬範圍變化溶液。裝置52與圖6在以下描述。

取樣裝置11裝到可移動架30上，該移動架能夠基本上垂

五、發明說明 (7)

直地上下移動，將取樣裝置11從廢水2中移入和移出。對可移動架30的精細結構要求不高，只要能夠移動取樣裝置11即可。

檢測儀10的檢測終端位於檢測室8中。檢測室8具有一個開口66和一鄰近的可移動蓋32，該蓋沿引導通道34垂直地上下移動，將開口66關閉或封閉。

圖3展示了廢水取樣裝置的另一個具體實施例。該裝置除提供附加取樣能力外，圖3展示的具體實施例與圖2展示類似。其特別之處在於，具有檢測儀10的另一個檢測室8接近安裝於圖2所示的檢測室/檢測儀構型。當然，須連接到控制及分析裝置20及裝置52供的溶液。

圖4展示了具有檢測儀10A的檢測室8，檢測儀10A帶有檢測終端50A。檢測儀10A可以為氨、銨或NO_x檢測儀。檢測室8亦視情形具有帶檢測終端50B的檢測儀10B。檢測儀10B可以為pH檢測儀。檢測室8尚進一步具有進液口55A和55B。進液裝置52通過進液口55B將pH調節溶液和/或離子強度調節溶液送入檢測室8。進液裝置52通過進液口55A將氨或NO_x送入檢測室8。螺旋槳48設置於檢測室8內部，以在檢測儀10A和10B工作時將樣品混合或攪拌。蓋32位於開口位置，關閉時將開口66蓋上。

螺旋槳48經一系列同軸管102、104和106與電動機容器26相連。配合件108和推軸承套管112包含於及附加到中間管104中。外管102安裝到底座101。配合件108附到螺棒110上，根據線性調節電動機116的運行方向將蓋32打開或關閉。

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

如果中間管 104 上的自生牽引力只大於線性調節電動機 116 轉動螺棒 110 所需的扭矩力，中間管 104 將軸向移動。這種牽引力經螺旋槳 48 附加到中間管 104 和 / 或套管或其它與中間管 104 連接的附件產生。止推軸承套管 112 保持軸承 114，蓋 32 關閉時，軸承承擔中央管 106 的軸向張力。軸承 114 使中間管 104 獨立旋轉中央管 106，且傳遞了管 104 至中央 106 的軸向運動。外管 102 支撐底座 101 和室 8，同時保護內部零件。室 8 實質上封閉到外管 102，當蓋 32 拉向室 8 時，將室 8 的內部空間封閉。

當線性調節電動機 116 以一個方向轉動時，螺棒 110 向下移動，將蓋 32 推開。當螺套(母) 118 達到止推軸承 119 時，螺棒 110 不再軸向移動。而使中間管 104 基本上相當於電動機轉速。室 8 然後處於開放條件，螺旋槳 48 促進室 8 的內部和外部流體進行交換。

當線性調節電動機 116 朝相反方向轉動時，螺棒 110 向上移動，將蓋 32 閉合。當室 8 關閉時，中間管 104 上的張力防止螺棒 110 的軸向移動，使中間管 104 以電動機 116 的相同速度旋轉。然後室 8 處於關閉狀態，使流體保留於室 8 內，同時以螺旋槳 48 連續攪拌。

圖 5 展示了含可選擇附加檢測儀的室 8 構型之另一個具體實施例。所有其它組件與圖 4 所示相同。視需要選擇的檢測儀 10C 具有一檢測終端 50。可選擇使用的檢測儀 10C 為一個溶解氧檢測儀。其經連接線 24C 連接到中央控制及分析裝置 20。

五、發明說明 (9)

現在敘述圖6，裝置52將各種分散的精確溶液壓到整個系統的其它組件。裝置52包括一個箱房198及較佳包含兩個溶液容器200和202，但也可以構型為只含一個溶液容器或多於兩個溶液容器。容器200和202有對應的溶液泵204和206，以將其對應的溶液容器與泵送液管線208和210相連。泵送液管線較佳配有尖銳或針形裝置212和214，且伸出箱房198。

各溶液容器較佳以能用針或尖銳裝置刺穿的塑料材料製成，當溶液容器降低到針上時，針將容器刺穿，向溶液提供通路。最佳使容器做成某種形狀，將溶液容器中的液體推進流向針形裝置。

由於溶液不受污染及保持精確濃度對測量很重要，所以對其密封也很重要。然而在放空容器中，於溶液移出時提供一種方法，將空氣充入容器產生的空間會更佳。雖然較佳使用針形裝置216和218將溶液容器200和202刺穿，以向溶液容器的內部提供空氣通路，但尚有幾種方法可達到其目的。針形裝置216和218與空氣管線230和232相連。

連有各溶液容器的泵204和206分別經線222和224與控制及分析裝置20(未在圖6中顯示)相連。泵204和206亦經溶液送料管線226和228連接檢測室8(未在圖6中顯示)，在特定的時間向檢測室8提供計量的或精確定量的溶液。

當然，容器內的溶液可以改變。然而，溶液應較佳為氯化銨或硝酸鈉。pH和/或離子強度調節溶液亦可保留於容器中。其它溶液可根據特殊需要使用。當然，溶液可視需

五、發明說明 (10)

要選擇不同濃度。

NO_x通常為廢水的主要污染物。因此，用迅速且容易的方法快速測定廢水中NO_x是非常有益的。所以，本發明第一方面包括測定廢水中NO_x量。完成測定液體的NO_x這一方法包括，分離一個液體樣品；在時間t₀調節樣品的pH和/或離子強度；在預定時間t₁，記錄樣品中存在的NO_x值，該值係由NO_x選擇檢測儀得到；在另一個預定時間t₂後記錄樣品NO_x的另一個值；根據下列公式確定在各預定時間t₁和t₂時樣品的NO_x濃度。

$$[NO_x] = 10^{a \cdot mV + b}$$

其中a和b為NO_x檢測儀的線性系數，然後根據下列公式確定樣品的NO_x變化：

$$\Delta[NO_x] = [NO_x]_2 - [NO_x]_1; \text{ 以及}$$

根據下列公式確定樣品的NO_x濃度：

$$[NO_x]_0 = [NO_x]_1 - \frac{\Delta[NO_x]}{\Delta t} \cdot (t_1 - t_0)$$

該方法展示於圖7所示流程圖的較上部分。

可根據圖7所示的方框圖較下部分及以下方法校準NO_x分析儀：

a) 自廢水處理罐收集混合液體樣品以及如上述方法對NO_x進行分析，但在測定NO_x濃度後不將樣品放入處理罐。儲存參數及中間結果(如[NO_x]₁、[NO_x]₂、mV₁、mV₂、Δ[NO_x]/

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

Δt) 供校準步驟用。

b) NO_x 濃度測定後，將預定體積的硝酸鹽或亞硝酸鹽溶液注入樣品容器中，使容器中的 NO_x 濃度增加 $\Delta [\text{NO}_x]^{c1}$ ，(如，加入 0.5 毫升 100 ppm 的 NaNO_3 或 NaNO_2 溶液，使 $\Delta [\text{NO}_x]^{c1} = 1$ ppm，假定樣品室有 500 毫升容量)。

c) 等到時間 t_3 秒時，自檢測儀讀出第三個毫伏值 $[mV_3]$ 。

d) 注入第二個劑量的校準溶液，使 NO_x 濃度增加 $\Delta [\text{NO}_x]^{c2}$ ，(如，加入 2.0 毫升 1000 ppm 的 NaNO_3 或 NaNO_2 溶液，使 $\Delta [\text{NO}_x]^{c2} = 5$ ppm，第一個劑量的校準溶液計入在內)。

e) 等到時間 t_4 秒時，自檢測儀讀出第四個毫伏值 $[mV_4]$ 。

f) 使用下列公式計算 NO_x 的線性系數 a 和 b ：

$$\log [\text{NO}_x]_0 - \frac{\Delta [\text{NO}_x]}{\Delta t} \cdot (t_3 - t_0) + \Delta [\text{NO}_x]^{c1} = a \cdot mV_3 + b$$

$$\log [\text{NO}_x]_0 - \frac{\Delta [\text{NO}_x]}{\Delta t} \cdot (t_4 - t_0) + \Delta [\text{NO}_x]^{c2} = a \cdot mV_4 + b$$

g) 用新得到的 a 和 b 從 mV_0 計算 $[\text{NO}_x]_0$ 。如果新計算的 $[\text{NO}_x]_0$ 基本上與最初 $[\text{NO}_x]_0$ 一致，那麼可認為校準是成功的，否則，應使用新計算的 $[\text{NO}_x]_0$ 重複這一校準過程。當 $[\text{NO}_x]_0^j$ 與 $[\text{NO}_x]_0^{j+1}$ 之差在預定的可接受範圍內時，就認為校準完成了。

h) 將樣品放回處理罐，開始新的循環測定。

i) NO_x 分析儀的校準可與每個測定週期一樣經常完成，或

五、發明說明 (12)

每天進行。不在場的校準頻率較佳為一天一次。

測定硝化率還具有更進一步的益處。根據本發明進行這種測定有兩種選擇方法。第一個具體實施例的方法包括：

- a) 在時間 t_0 分離第一個液體樣品；
- b) 在預定時間 t_1 測定樣品的氨濃度 $[\text{NH}_3]_1$ 或銨濃度 $[\text{NH}_4^+]_1$ ，然後將第一個樣品放回處理罐；
- c) 在另一個預定時間 t_2 後，分離第二個液體樣品，且將空氣通入第二個液體樣品；
- d) 在時間 t_3 停止將空氣通入第二個液體樣品，調節第二個樣品的 pH 值；
- e) 在預定時間 t_4 記錄第二個樣品的另一個氨值 $[\text{NH}_3]_2$ 或銨值 $[\text{NH}_4^+]_2$ ；以及
- f) 根據下列公式確定液體的硝化率：

$$\text{NR} = \frac{\Delta [\text{NH}_3]}{\Delta t} \quad \text{或} \quad \text{NR} = \frac{\Delta [\text{NH}_4^+]}{\Delta t}$$

其中 NR 為硝化率， Δt 為 $t_3 - t_2$ ，且 $\Delta [\text{NH}_3]$ 為 $[\text{NH}_3]_1 - [\text{NH}_3]_2$ 或者 $\Delta [\text{NH}_4^+]$ 為 $[\text{NH}_4^+]_1 - [\text{NH}_4^+]_2$ 。

該方法的要點在圖 10 所示的流程圖中敘述。

第二個具體實施例中使用了兩個取樣裝置(如圖 3 所示)，該方法包括：

- a) 在時間 t_0 分離第一個樣品和第二個液體樣品，且將空氣通入第二個液體樣品；

五、發明說明 (13)

- b)測定第一個樣品的氨濃度 $[NH_3]_1$ 或銨濃度 $[NH_4^+]$ ；
- c)在時間 t_1 停止將空氣通入第二個樣品 ；
- d)測定第二個樣品的氨濃度 $[NH_3]_2$ ；以及
- e)根據下列公式測定液體的硝化率：

$$NR = \frac{\Delta [NH_3]}{\Delta t} \quad \text{或} \quad NR = \frac{\Delta [NH_4^+]}{\Delta t}$$

其中NR為硝化率， Δt 為 t_1-t_0 ，且 $\Delta [NH_3]$ 為 $[NH_3]_1-[NH_3]_2$ 或 $\Delta [NH_4^+]$ 為 $[NH_4^+]_1-[NH_4^+]_2$ 。

該方法要點在圖9所示的流程示意圖中敘述。

測定狀態下的氨分析儀較佳如下操作：

- a)自廢水處理罐收集混合液體樣品。
- b)向其中注入pH調節溶液，使水相的pH值調至約12.0左右。這一過程可用pH檢測儀通過預先定量或反饋控制完成。此時時間記作 t_0 。
- c)等到時間 t_1 秒，自氨檢測儀讀出第一個毫伏值 mV_1 。
- d)等到時間 t_2 秒，自氨檢測儀讀出第二個毫伏值 mV_2 。
- e)用下列公式以 mV_1 和 mV_2 計算氨濃度，其中a和b為氨檢測儀的線性系數。

$$[NO_3] = 10^{a \cdot mV + b}$$

- f)自樣品中釋出的氨量係如下計算：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (14)

$$\frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = \frac{[\text{NH}_3]_2 - [\text{NH}_3]_1}{t_2 - t_1}$$

g) 樣品的氨濃度計算如下：

$$[\text{NH}_3]_0 = [\text{NH}_3]_1 - \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} \cdot (t_1 - t_0)$$

h) 氨濃度測定後，將樣品放回處理罐，然後取新鮮樣品進行下一個分析。

氨分析儀較佳按照下述方法校準：

a) 自廢水處理罐收集一個混合液體樣品，用上述方法對氨進行分析，但在氨濃度測定後，樣品不放回處理罐。儲存參數及中間結果(如 $[\text{NH}_3]_1$ 、 $[\text{NH}_3]_2$ 、 mV_1 、 mV_2 、 $\Delta[\text{NH}_3]/\Delta t$)用於校準步驟。

b) 氨濃度測定後，將預定體積的氨溶液注入樣品容器，使容器中的氨濃度增加 $\Delta[\text{NH}_3]^{c1}$ ，(如，加入 0.5 毫升 1000 ppm 的 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{N}$ 溶液，使 $\Delta[\text{NH}_3]^{c1} = 1 \text{ ppm}$ ，假定樣品室具有 500 毫升體積。)

c) 等到時間 t_3 秒時，自檢測儀讀出第三個毫伏值 (mV_3)。

d) 向樣品注入第二個計量的校準溶液，使氨濃度增加 $\Delta[\text{NH}_3]^{c2}$ ，(如，加入 2.0 毫升 1000 ppm 的 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{N}$ 溶液，使 $\Delta[\text{NH}_3]^{c2} = 5 \text{ ppm}$ ，第一個劑量的校準溶液計入在內。)

c) 等到時間 t_4 秒時，自檢測儀讀出第四個毫伏值 (mV_4)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (15)

f)使用下列公式計算氨的線性系數a和b：

$$\log [\text{NH}_3]_0 + \frac{\Delta [\text{NH}_3]}{\Delta t} \cdot (t_3 - t_0) + \Delta [\text{NH}_3]^{c1} = a \cdot mV_3 + b$$

$$\log [\text{NH}_3]_0 + \frac{\Delta [\text{NH}_3]}{\Delta t} \cdot (t_4 - t_0) + \Delta [\text{NH}_3]^{c2} = a \cdot mV_4 + b$$

g)用新得到的a和b自mV₀計算[NH₃]₀。如果新計算的[NH₃]₀基本上與最初的[NH₃]₀一致，那麼可認為校準是成功的，否則應使用新計算的[NH₃]₀重複校準過程。當[NH₃]₀^j與[NH₃]₀^{j+1}之差在預定的可接受範圍時，就認為校準完成了。

h)將樣品放回處理罐，開始新的測定循環。
氨分析儀的校準可與每個測定循環一樣經常進行，或每天進行。不在場的校準頻率較佳為每天一次。

測定去硝化率(DR)亦大有裨益。DR的測定依賴於NO_x的濃度。其係根據圖8流程示意圖所示的方法計算。該方法包括：

- a)在時間t₀分離一個液體樣品；
- b)在預定時間t₁測定樣品NO_x濃度([NO_x]₁)；
- c)在預定時間t₂測定樣品的NO_x濃度([NO_x]₂)；以及
- d)根據下列公式確定液體的去硝化率：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (16)

$$DR = \frac{\Delta [NO_x]}{\Delta t}$$

其中 $\Delta [NO_x]$ 為 $[NO_x]_1 - [NH_x]_2$ ， $\Delta t = t_2 - t_1$ 。

在監測及控制廢水處理過程中，測定硝化率NR的一個實際應用就是評價和最佳地操作規程作生物反應器。在快速的基礎上測出NR時，將回答出下列問題：

- 1) 是否活性污泥具有硝化能力，如生物量中存在硝化細菌。低或接近0的NR值表示生物量中的硝化細菌群體低或不存在，反之，高NR值表示硝化過程適當。
- 2) 載到工廠的現存廢水下，硝化已達到何種程度？當NR測定時，合理除去氮所需的時間可根據含載的營養物計算。所需之硝化時間可與當時生物反應器中的水保留時比較，看是否已達到合理的硝化程度。
- 3) 何為達到所需硝化程度之最佳通氣率？自NR值計算得之空氣供給量相當於硝化過程的實際空氣需要量時，就可能達到最佳空氣供給率。過分通氣將導致生物量退化及源的浪費，而通氣不足可使廢水處理不當。以NR作一種控制參數合理地控制通氣可避免兩種情況的發生。
- 4) 何為生物反應器中達到所需硝化程度時生物量的最佳平均池滯留時間(MCRT)？從NR值可估計出硝化細菌群體。估計使操作者測算出生物量中硝化細菌所需生長之合理平均池滯留時間(MCRT)。MCRT用於控制活性污泥的消耗。
- 5) 在完成硝化的反應器中，生物量濃度需維持多大？NR

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (17)

值高，意味著硝化細菌群體較高，工廠可在完成硝化的反應器中提供較低的生物量濃度，反之，較低的NR要求在反應器中保持較高的生物量濃度。

6)測定NR使廢水處理工廠的經營者估計出，用現有設施工廠能夠處理多少廢水流入液，從而計劃工廠的發展或改造。

去硝化率DR用於在廢水處理過程中監測和控制生物的去硝化作用。當DR在快速的基礎上測定時，可回答下列問題：

1)生物反應器中的去硝化能力如何？根據測定的DR值，報告出缺氧區域中含載的硝酸鹽、缺氧區域中水力保留時間及所需之去硝化程度，從而估計工廠能處理多少廢水流入液。

2)何為到缺氧區域的最佳內部循環率？缺氧區域含載的硝酸鹽基本來自於生物反應器有氧區域末端硝化混合液之內部循環，去硝化內部循環位置可參考圖1。知道了DR，就能精確地控制內部循環，從而充分利用缺氧區域，避免由過分循環導致的泵力能源浪費。

3)完成最佳之去硝化作用有一些因素限制嗎？測定DR允許依據含載碳營養物及硝酸鹽評價去硝化活度。由於含碳營養物的限制，較低DR表示了自生性去消化。增加含載的營養物增強了去硝化過程。另一方面，較高的DR預示了活性去硝化過程。增加內部循環促進了氮從廢水流中全部除去。

五、發明說明 (18)

本發明可應用於任何種類的微生物處理過程，其包括(但
不限定於)廢水淨化(市區、工業及類似廢水)、製藥生產/
生物技術生產、釀造(釀酒)、發酵或者其它包括純淨或混
合微生物之處理過程。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

第 88109619 號專利申請案
中文補充說明書(90 年 5 月)

修正
年 月 日
補充 90. 5. 16

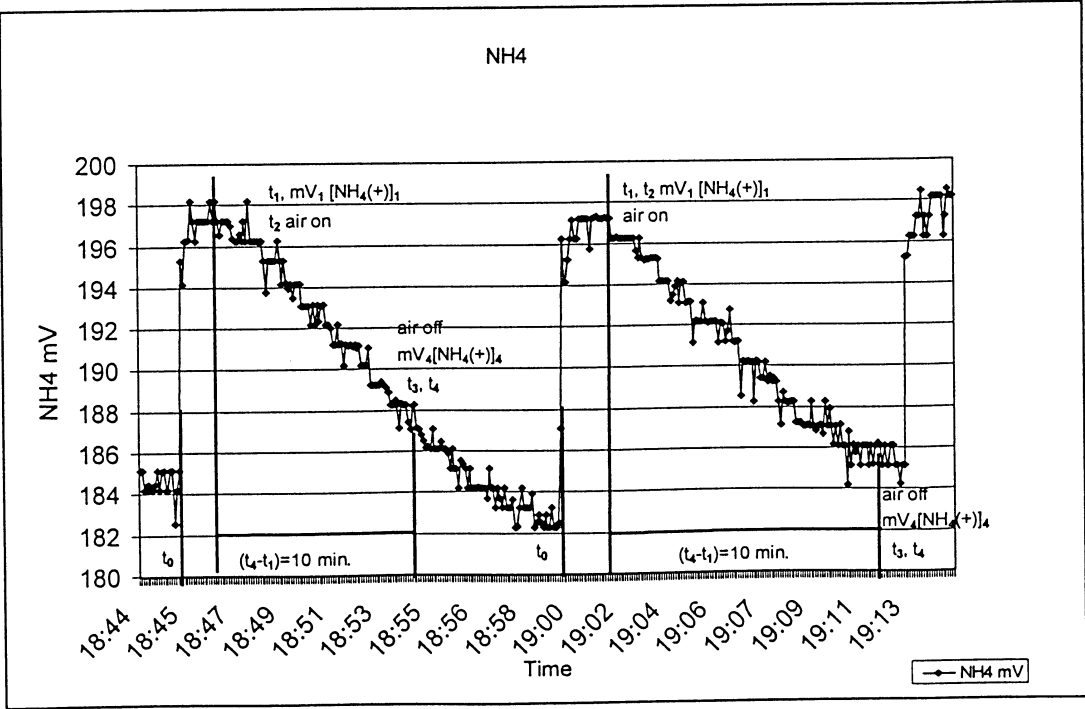
實例 1：硝化速率(NR)之測定

硝化速率(NR)之測定可利用氨氣感應探針或銨離子選擇性電極進行。當使用氨氣感應探針時，測量程序包括二段循環。第一循環包括分離混合之液體樣本，添加鹼(KOH 或 NaOH)以將銨轉化為氨氣，隨後再測量氨氣濃度。第二循環立即隨第一循環後進行，其包括分離混合之液體樣本，通氣至樣本內經活化之污泥一段預測之時間，添加鹼，隨後再測量氨氣濃度。

在下面所示之實例中，硝化數率係利用銨離子選擇性電極進行。此電極提供對銨離子濃度直接的測量，而不需添加任何的鹼。

硝化係發生在氧的存在下(廢水處理工廠的氧化區(oxic section))，其係將銨離子經由硝化菌轉化成硝基。因此，當硝化反應發生時，銨離子濃度便降低。

所使用測量銨離子濃度之裝置不具有圖像顯示器，其僅提供銨離子濃度(毫克/升)及硝化速率(每小時，毫克/升)的表列數據。為了顯現僅為銨離子之數據(微伏特)，將該等資料輸出至數據計算系統(請見圖一)。



開始時，將自動取樣裝置浸入氧化區，在 t_0 時分離固定及已知之混合液體部分。當使用銨離子選擇性電極時由於沒有添加鹼的步驟，最初銨離子濃度測量(t_1)及通氣開始(t_2)在同時完成。通氣 10 分鐘後，關掉空氣幫浦，同時再度測量減少的銨離子濃度(添加鹼但不調整 pH)(t_3, t_4)。根據下式利用電腦軟體計算硝化速率：

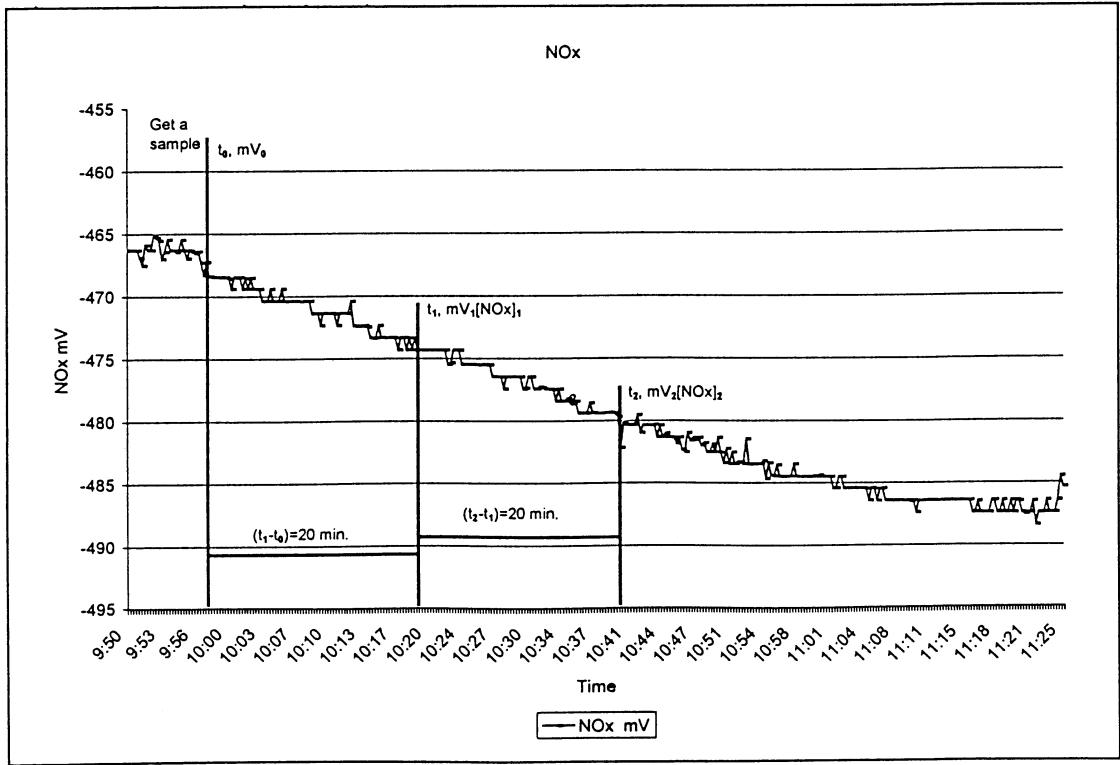
$$NR = \Delta[NH^{4(+)}] / \Delta t$$

其中 $\Delta[NH^{4(+)}] = [NH^{4(+)}]_1 - [NH^{4(+)}]_2$ 及 $\Delta t = (t_4 - t_1)$

在測量完畢後，打開取樣裝置，將混合液體自容器釋放出。下一個硝化速率測量的循環跟循第一次測量。

實例 2：NO_x 濃度之測定

在此實例中，使用自廢水處理工廠非氧化區之經活化污泥測量 NO_x 濃度。所使用之硝酸鹽裝置不具有圖像顯示器，其僅提供硝酸鹽濃度(毫克/升)及硝化速率(每小時，毫克/升)的表列數據。為了顯現僅為硝酸鹽之數據，將得自分析儀的數據(微伏特)輸出至數據計算系統(請見圖二)。



開始時，將自動取樣裝置浸入非氧化區，在 t_0 時分離固定及已知之混合液體並添加強度調整緩衝液(ISAB)。硝酸鹽探針的訊號標記為 mV_0 。硝化反應持續進行一段預定的時間，在 t_1 及 t_2 時記錄硝酸鹽探針的訊號為 mV_1 及 mV_2 ，根據先前的校正曲線得到其對應的硝酸鹽濃度 $[NO_x]_1$ 及 $[NO_x]_2$ 。

在得到 mV_1 與 mV_2 值及 $[NO_x]_1$ 與 $[NO_x]_2$ 後，根據下式得到參數 a 及 b ：

$$[NO_x] = 10 * \exp(a * mV + b)$$

在去硝化反應中可發現硝酸鹽消耗為 $\Delta[NO_x] = [NO_x]_1 - [NO_x]_2$ 。最後，根據下式經由電腦軟體計算得到最初硝酸鹽濃度：

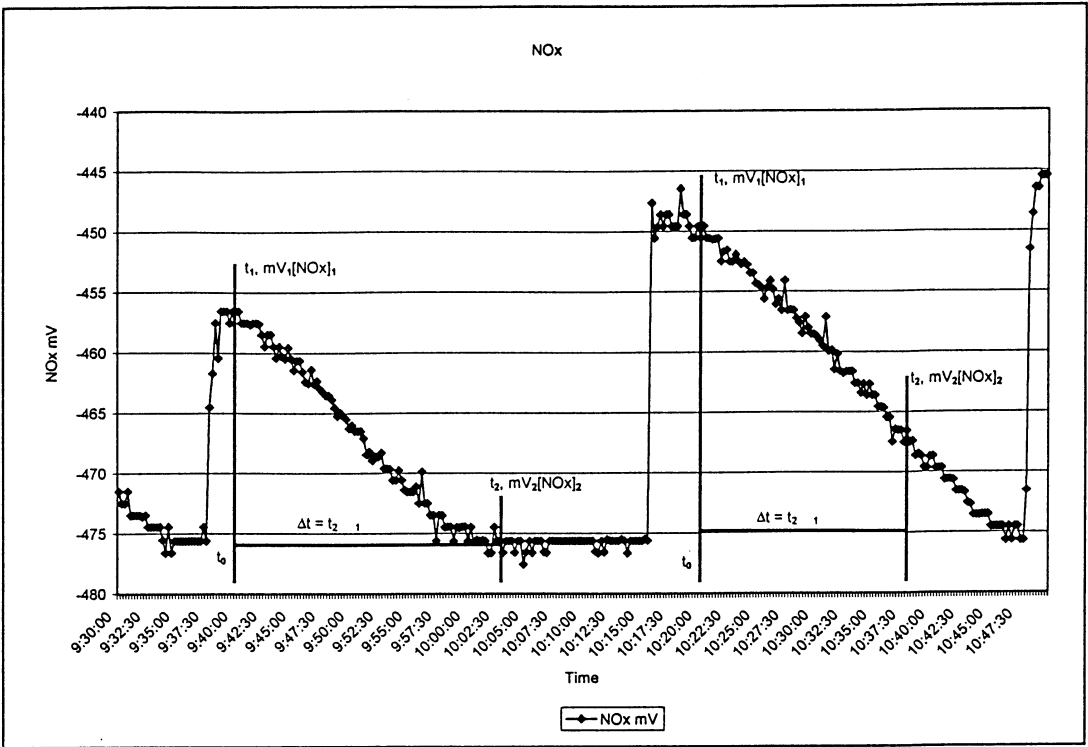
$$[NO_x]_0 = [NO_x]_1 + (\Delta[NO_x] / \Delta t) * (t_1 - t_0)，其中 \Delta t = (t_2 - t_1)。$$

實例 3：去硝化速率(DR)之測定

在下示之實例中，利用硝酸鹽離子選擇性電極測量去硝化速率。此電極提供硝酸鹽離子濃度的直接測量，但須要先前的校正程序。

去硝化反應發生於氧不存在時(廢水處理工廠的非氧化區)，由去硝化菌將硝酸鹽轉化為氮氣。

所使用的硝酸鹽測量裝置不具有圖像顯示器，其僅提供硝酸鹽濃度(毫克/升)及去硝化速率(每小時，毫克/升)的表列數據。為了顯現僅為硝酸鹽之數據，將所得之數據(微伏特)輸出至數據計算系統(請見圖三)。

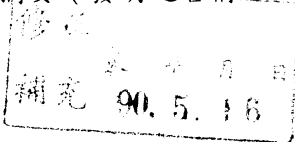


開始時，將自動取樣裝置浸入非氧化區，在 t_0 時分離固定及已知之混合液體部分。進行最初硝酸鹽濃度測量(t_1)，並使去硝化反應持續進行一段預定時間，如 20 分鐘。在(t_2)時測得第二次的硝酸鹽濃度。根據下式利用電腦軟體計算去硝化速率：

$$DR = \Delta[NO_x] / \Delta t, \text{ 其中 } \Delta[NO_x] = [NO_x]_1 - [NO_x]_2 \text{ 及 } \Delta t = (t_2 - t_1)$$

在測量完畢後，打開取樣裝置，將混合液體自容器釋放出。下一個硝化速率測量的循環跟循第一次測量。

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)
在生化製程中測量NO_x及硝化作用／去硝化
作用率之方法



本發明係關於在生化製程中測量NO_x之裝置及方法，亦關於快速測量具有或不具有懸浮固體的液體之硝化和／或去硝化率之裝置及方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要 (發明之名稱：)
METHOD FOR MEASURING NO_x AND
NITRIFICATION/DENITRIFICATION RATES IN
BIOCHEMICAL PROCESSES

The invention relates to apparatus and a method for measuring NO_x in biochemical processes, and to apparatus and methods for real time measuring the nitrification and/or denitrification rate of a liquid with or without suspended solids.

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

1. 一種測定液體硝化率之方法，其包括：

- a) 在時間 t_0 分離一個液體樣品；
- b) 在預定時間 t_1 測定該樣品的氨濃度 $[\text{NH}_3]_1$ 或銨濃度 $[\text{NH}_4^+]_1$ ；
- c) 在另一預定時間 t_2 後分離另一個液體樣品，且將空氣通入該另一個液體樣品；
- d) 在時間 t_3 停止將空氣通入該另一個液體樣品，且調節該另一個液體樣品的pH；
- e) 在預定時間 t_4 測定該另一個液體樣品之氨濃度 $[\text{NH}_3]_2$ 或銨濃度 $[\text{NH}_4^+]_2$ ；以及
- f) 根據下列公式確定液體的硝化率：

$$\text{NR} = \frac{\Delta [\text{NH}_3]}{\Delta t} \quad \text{或} \quad \text{NR} = \frac{\Delta [\text{NH}_4^+]}{\Delta t}$$

其中NR為硝化率， Δt 為 $t_3 - t_2$ ， $\Delta [\text{NH}_3]$ 為 $[\text{NH}_3]_1 - [\text{NH}_3]_2$ 或 $\Delta [\text{NH}_4^+]$ 為 $[\text{NH}_4^+]_1 - [\text{NH}_4^+]_2$ 。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其進一步包括在選擇間隔重複步驟a)至f)，以測定硝化率的變化。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該氨值 $[\text{NH}_3]$ 係用氨選擇檢測儀測定。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該銨值 $[\text{NH}_4^+]$ 係用銨離子選擇檢測儀測定。
5. 根據申請專利範圍第3項之方法，其進一步包括定期地

六、申請專利範圍

校準該氨選擇檢測儀。

6. 根據申請專利範圍第4項之方法，其進一步包括定期地校準該銨離子選擇檢測儀。
7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該液體含有機物質。
8. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中至少該有機物質的一部分能夠釋放氨。
9. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該液體為未過濾的液體。
10. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該液體為廢水。
11. 一種測定液體硝化率之方法，其包括：

a)在時間 t_0 分離第一個樣品和第二個液體樣品，且將空氣通入該第二個液體樣品；

b)測定第一個樣品的氨濃度 $[\text{NH}_3]_1$ 或銨濃度 $[\text{NH}_4^+]_1$ ；

c)在時間 t_1 停止將空氣通入該第二個樣品；

d)測定該第二個樣品的氨濃度 $[\text{NH}_3]_2$ 或銨濃度 $[\text{NH}_4^+]_2$ ；以及

e)根據下列公式確定液體的硝化率：

$$\text{NR} = \frac{\Delta [\text{NH}_3]}{\Delta t} \quad \text{或} \quad \text{NR} = \frac{\Delta [\text{NH}_4^+]}{\Delta t}$$

其中NR為硝化率， Δt 為 $t_1 - t_2$ ，且 $\Delta [\text{NH}_3]$ 為 $[\text{NH}_3]_1 - [\text{NH}_3]_2$ 或 $\Delta [\text{NH}_4^+]$ 為 $[\text{NH}_4^+]_1 - [\text{NH}_4^+]_2$ 。

六、申請專利範圍

12. 根據申請專利範圍第11項之方法，其進一步包括在選擇間隔重複步驟a)至d)，以測定硝化率的變化。
13. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中該氮值係用氮選擇檢測儀測定。
14. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中該銨值係用銨離子選擇檢測儀測定。
15. 根據申請專利範圍第13項之方法，其進一步包括定期地校準該氮選擇檢測儀。
16. 根據申請專利範圍第13項之方法，其進一步包括定期地校準該銨離子選擇檢測儀。
17. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中該液體含有機物質。
18. 根據申請專利範圍第17項之方法，其中至少該有機物質的一部分能夠釋放氮。
19. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中該液體為未過濾的液體。
20. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中該液體為廢水。
21. 一種測定液體中 NO_x 之方法，其包括：
 - a) 分離一個液體樣品；
 - b) 在時間 t_0 調節該樣品的pH和/或離子強度；
 - c) 在預定時間 t_1 記錄用 NO_x 選擇檢測儀測定該樣品的毫伏值 mV_1 ；
 - d) 在另一個預定時間 t_2 後記錄該樣品的另一個毫伏值 mV_2 ；

六、申請專利範圍

e) 根據下列公式確定該樣品在各預定時間 t_1 和 t_2 的 NO_x 濃度：

$$[\text{NO}_x] = 10^{a \cdot mV + b}$$

其中 a 和 b 為 NO_x 檢測儀的線性系數；

f) 根據下列公式確定該樣品的 NO_x 變化：

$$\Delta[\text{NO}_x] = [\text{NO}_x]_2 - [\text{NO}_x]_1; \text{ 以及}$$

g) 根據下列公式確定樣品的 NO_x 濃度：

$$[\text{NO}_x]_0 = [\text{NO}_x]_1 - \frac{\Delta[\text{NO}_x]}{\Delta t} \cdot (t_1 - t_0)$$

其中 Δt 為 $t_2 - t_1$ 。

22. 根據申請專利範圍第21項之方法，其進一步包括將該樣品放回，再重複步驟a)至g)。

23. 根據申請專利範圍第21項之方法，其進一步包括定期地校準該硝酸根和/或亞硝酸根選擇檢測儀。

24. 一種測定液體去硝化率之方法，其包括：

a) 在時間 t_0 分離一個液體樣品；

b) 在預定時間 t_1 測定該樣品的 $[\text{NH}_x]_1$ 濃度；

c) 在預定時間 t_2 測定該樣品的 $[\text{NH}_x]_2$ 濃度；以及

d) 根據下列公式確定液體的去硝化率：

$$\text{DR} = \frac{\Delta[\text{NO}_x]}{\Delta t}$$

六、申請專利範圍

其中 $\Delta[\text{NO}_x]$ 為 $[\text{NO}_x]_1 - [\text{NO}_x]_2$ 且 $\Delta t = t_2 - t_1$ 。

25. 根據申請專利範圍第24項之方法，其進一步包括在選擇間隔重複步驟a)至d)，以測定去硝化率的變化。
26. 根據申請專利範圍第24項之方法，其中該 $[\text{NO}_x]$ 值係用硝酸根和/或亞硝酸根選擇檢測儀測定。
27. 根據申請專利範圍第24項之方法，其中該液體為廢水。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

88109619

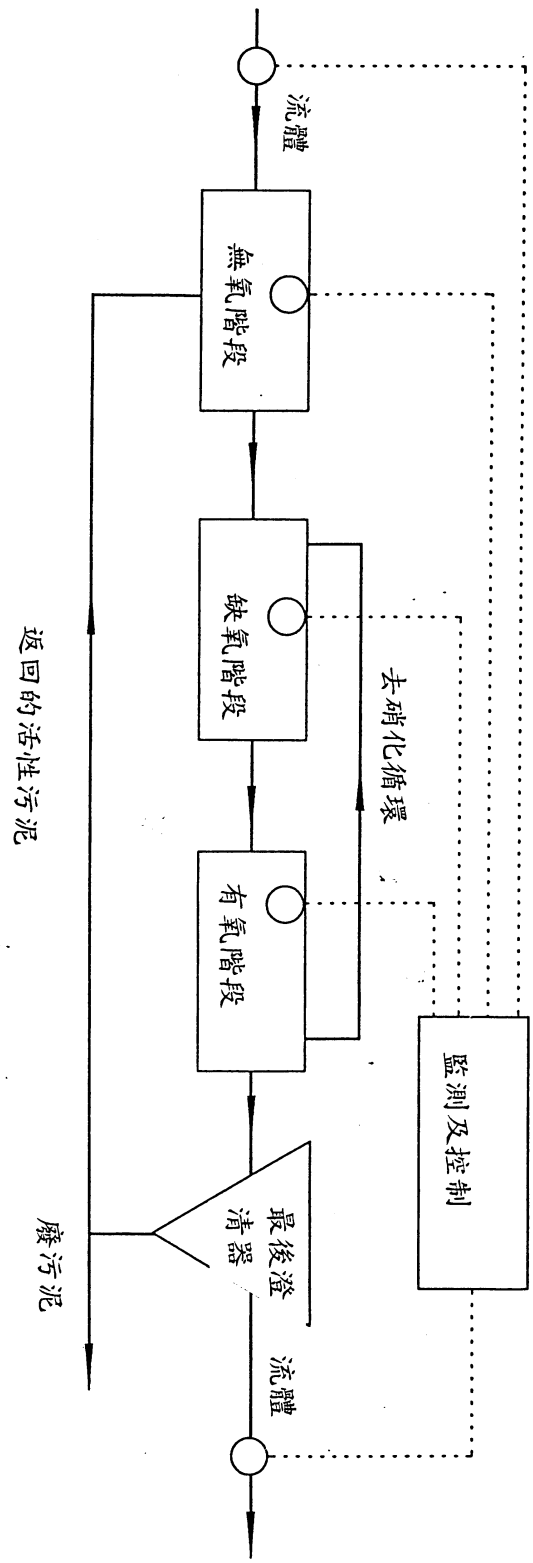


圖 1

說明
○ 分析儀

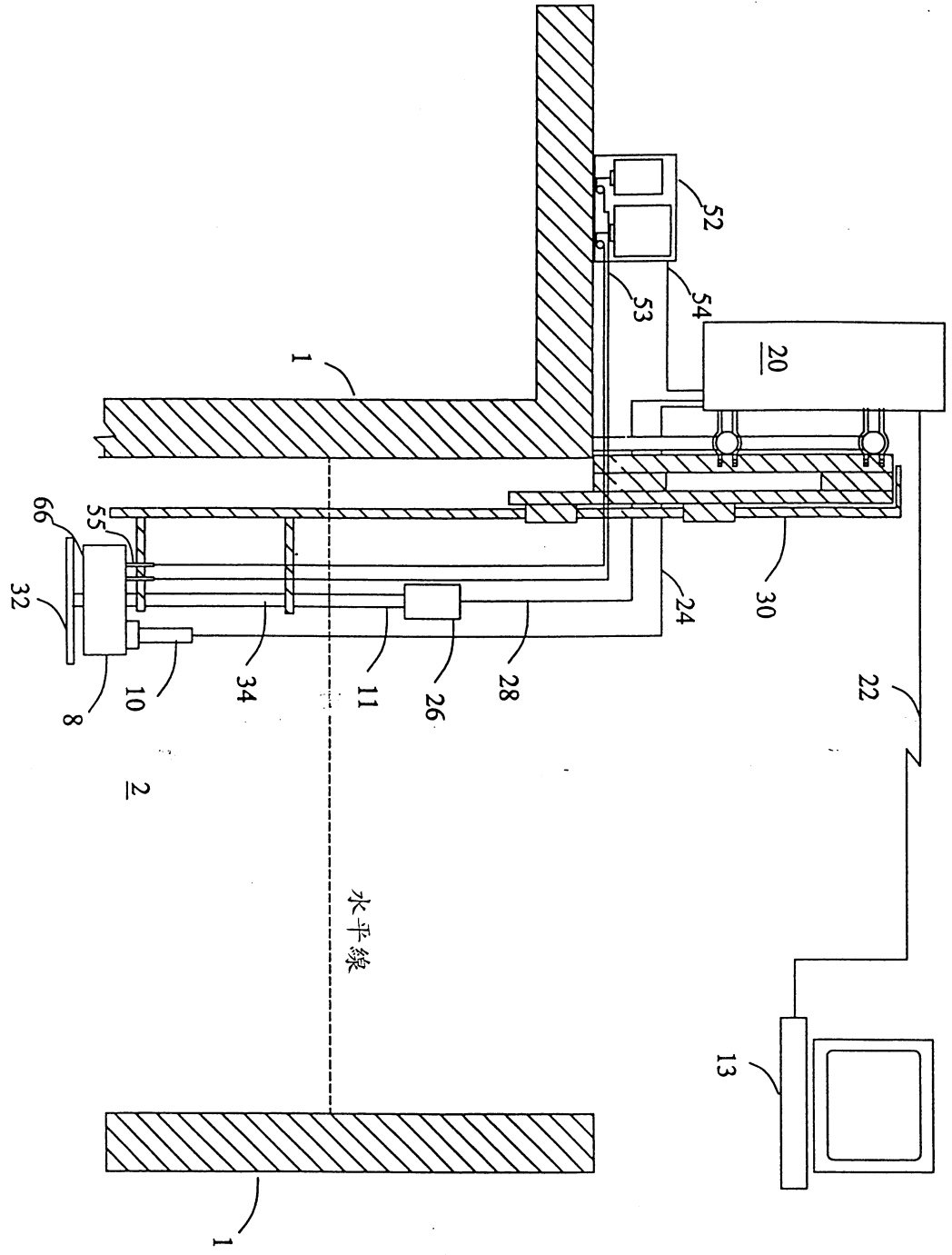


圖 2

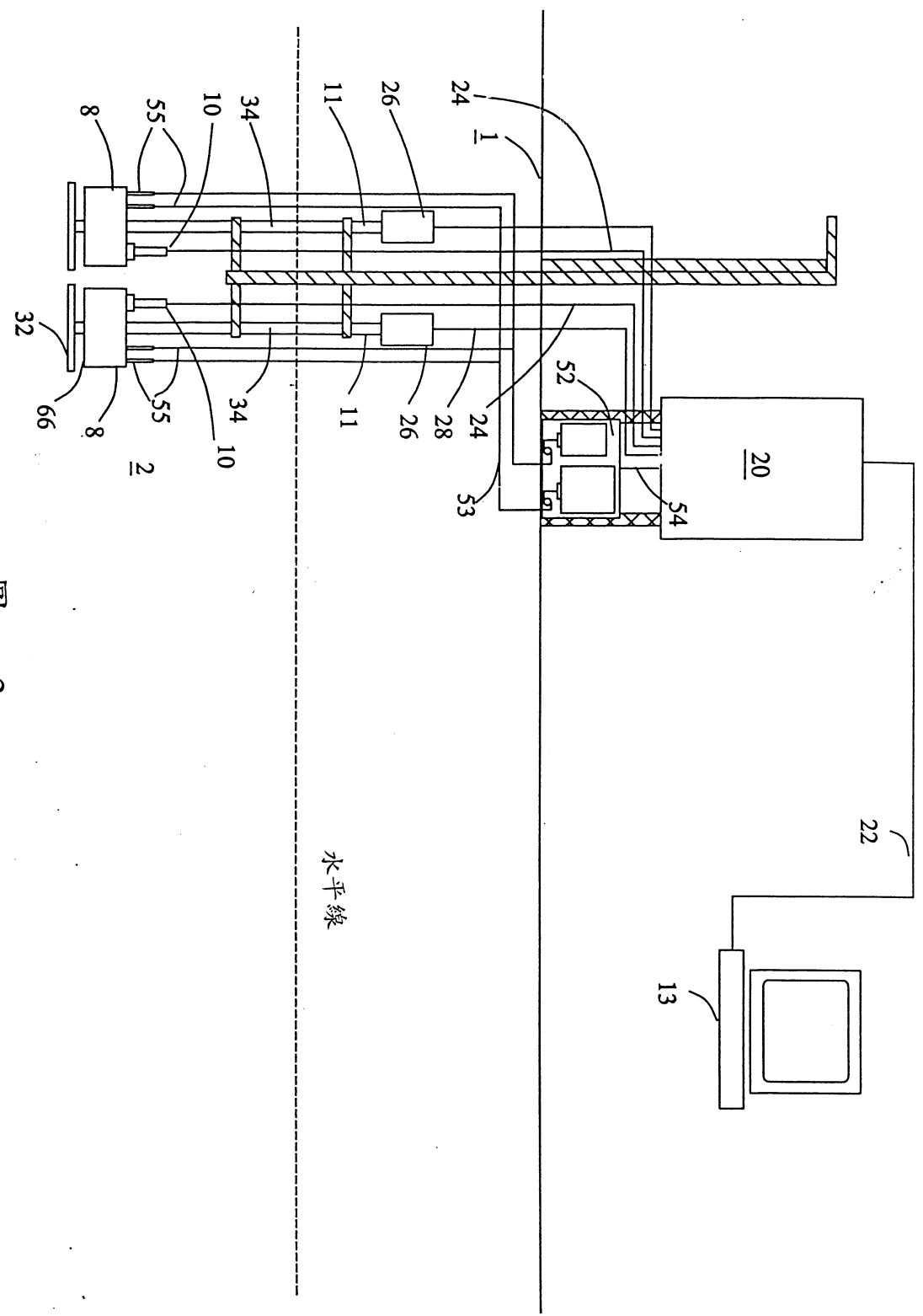


圖 3

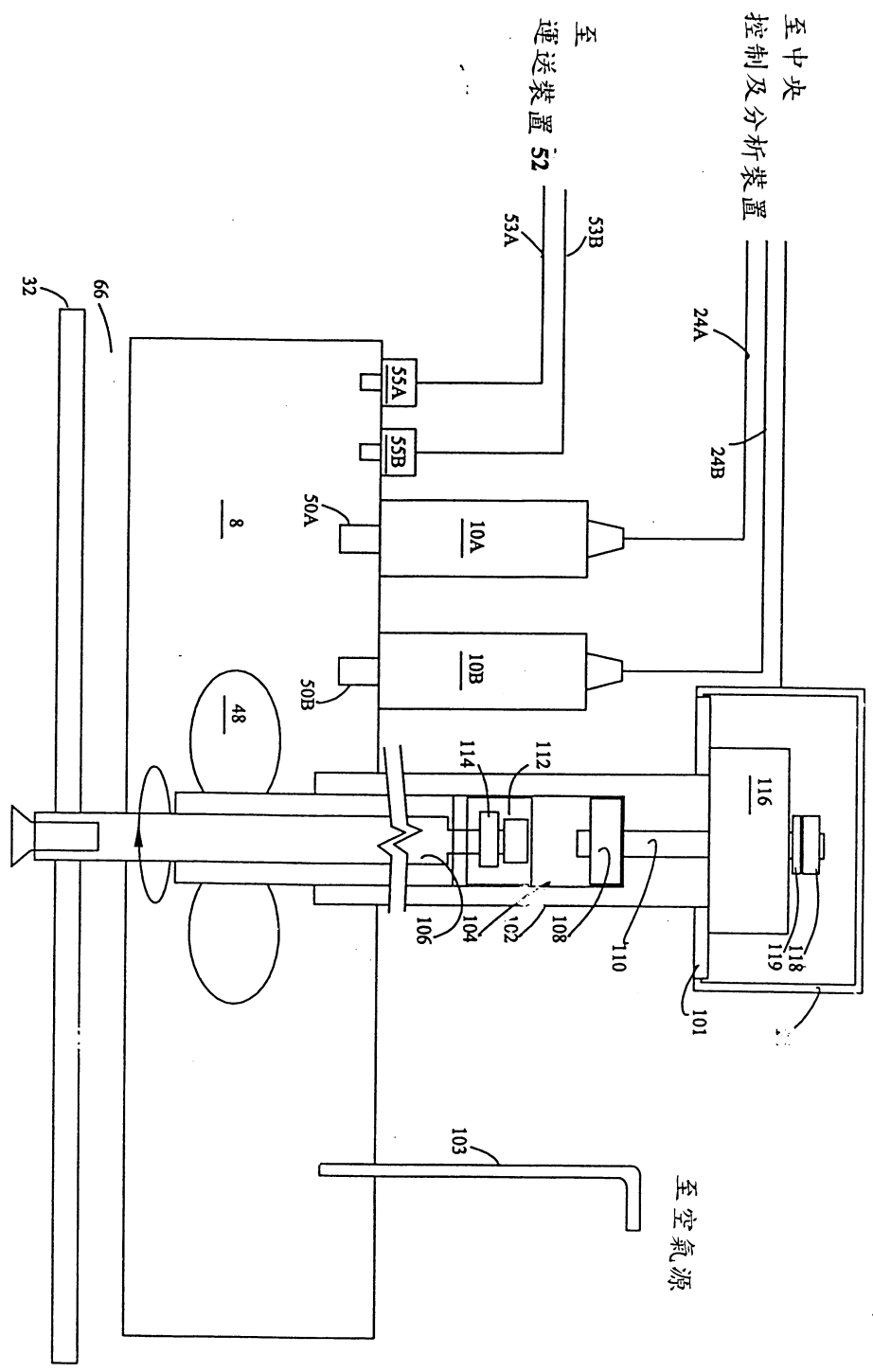
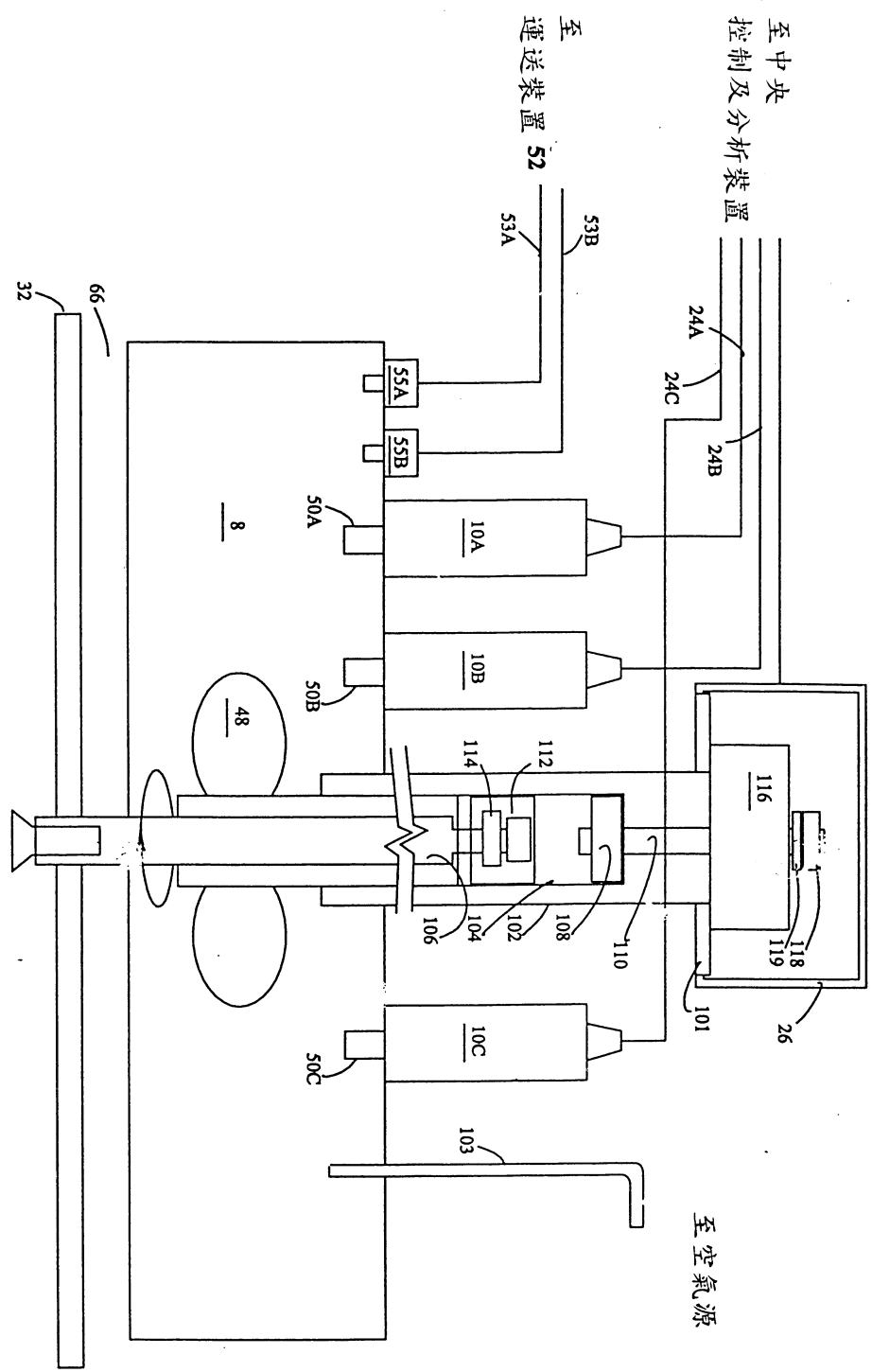


圖 4



五

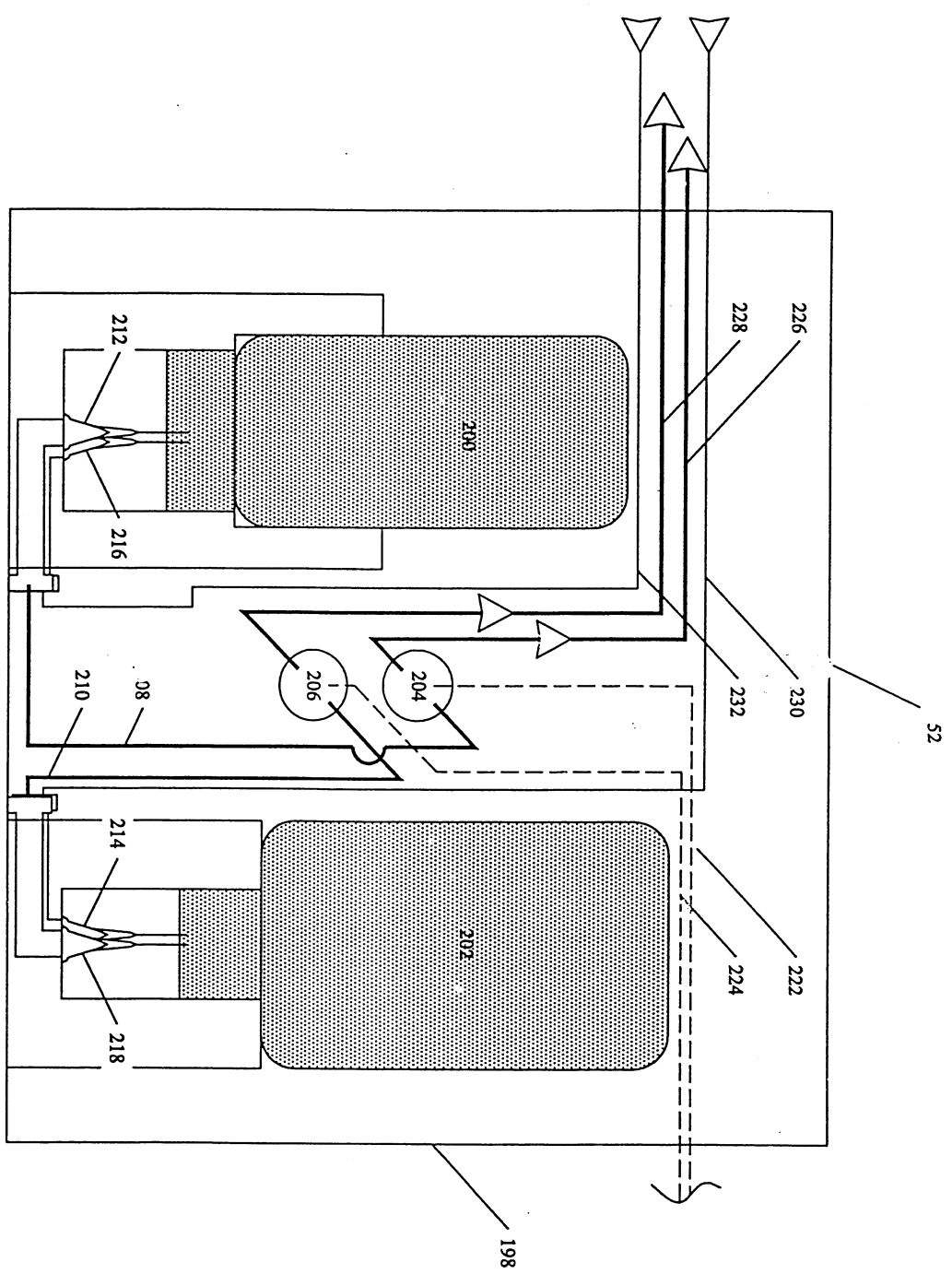


圖 6

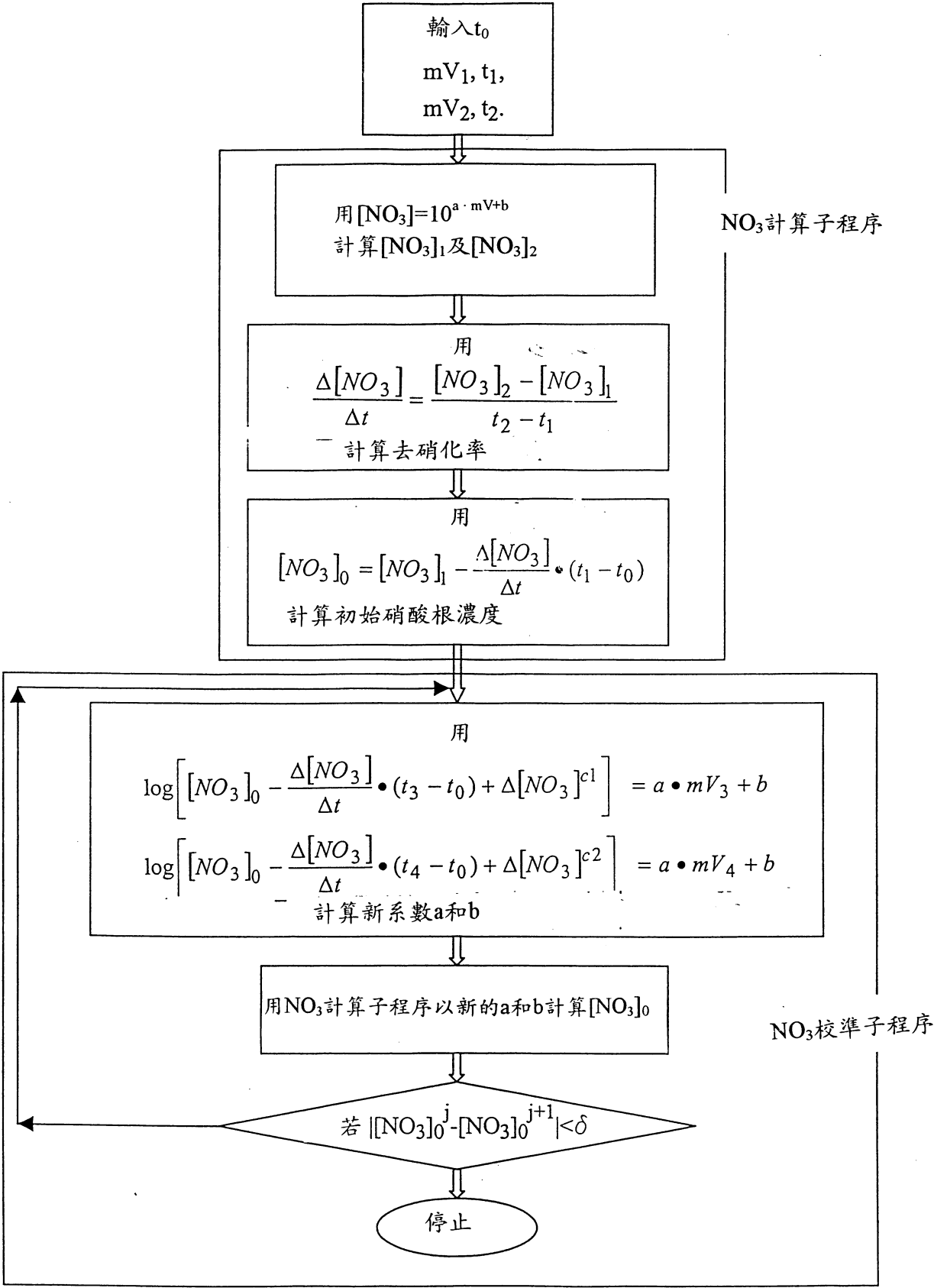


圖 7

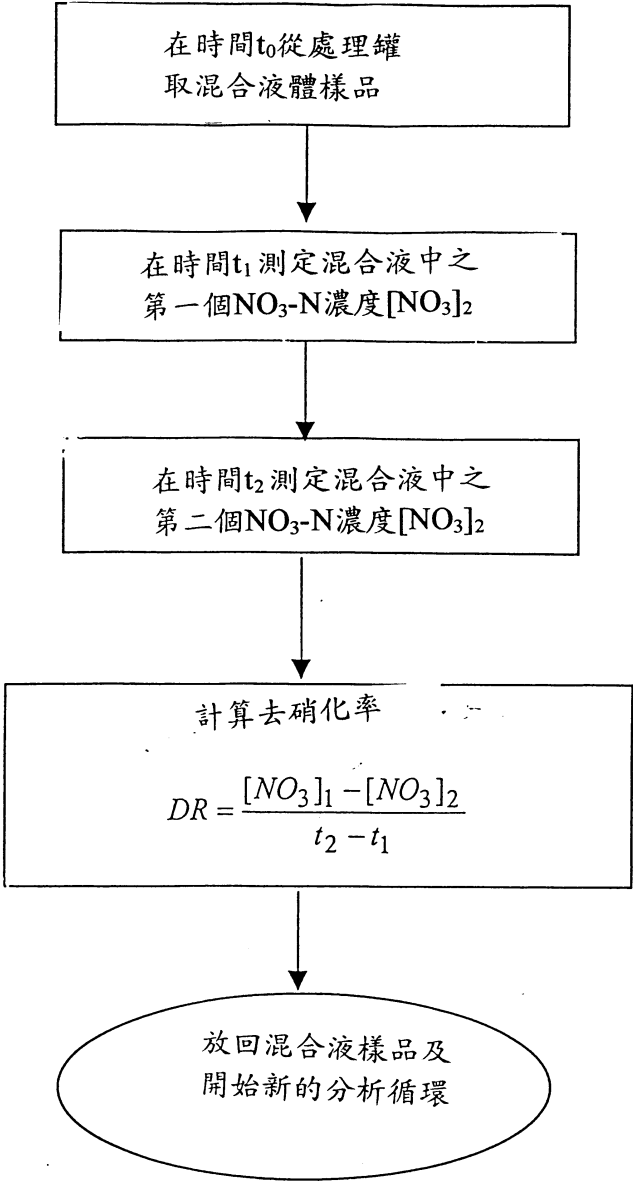


圖 8

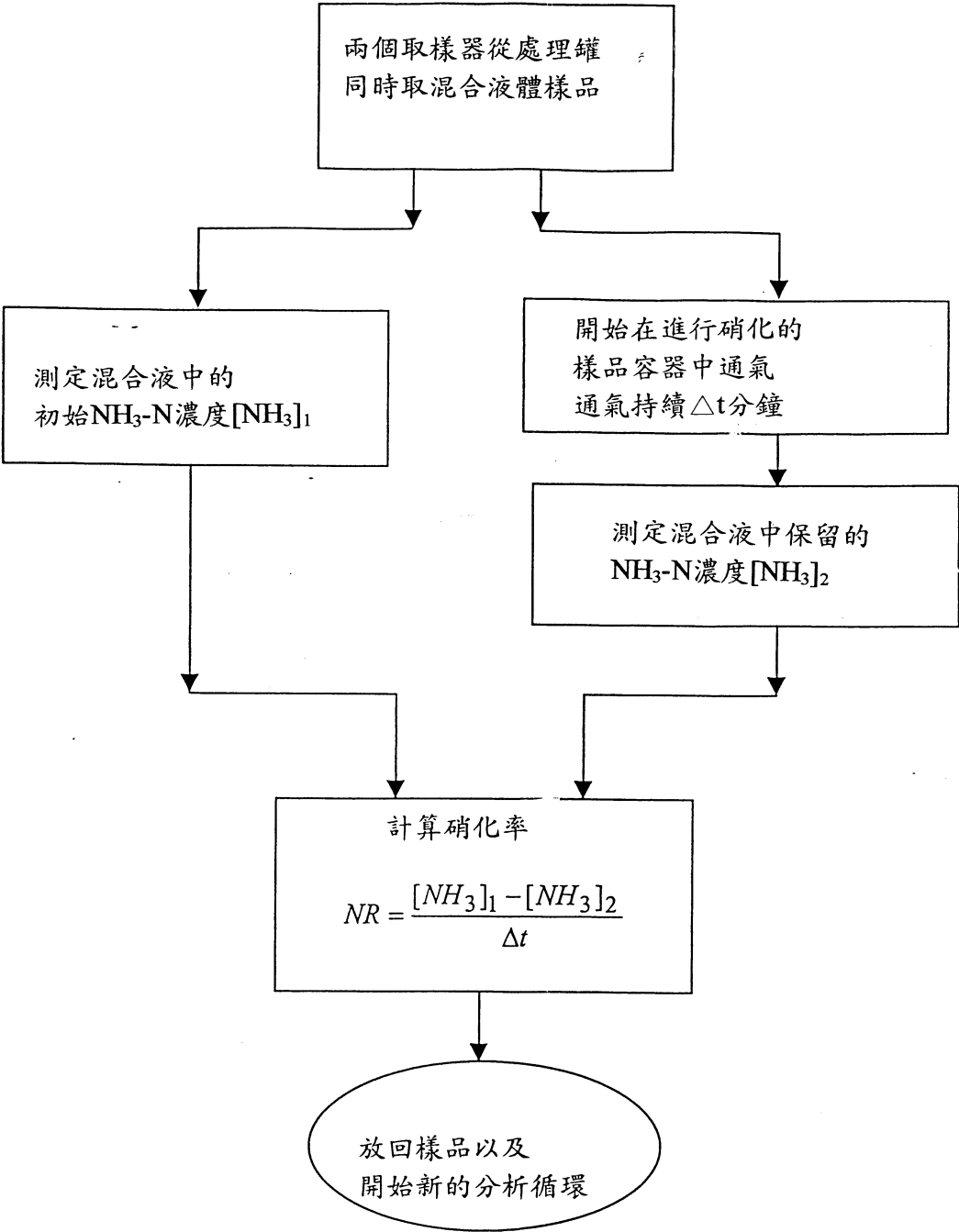


圖 9

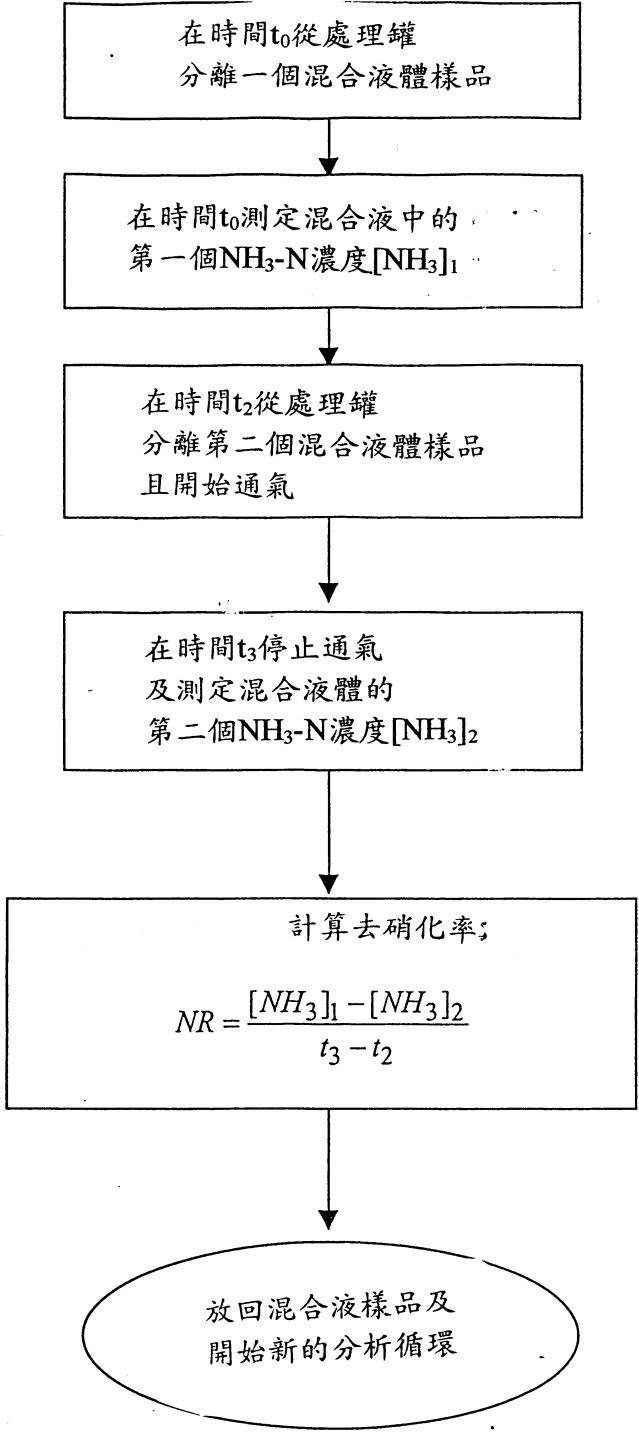


圖 10