

廢(污)水處理類

煉焦廢水生物處理系統新增脫氮功能之現地改造實務經驗

鄭竹逸*、林炅勳**、陳柏元***

摘 要

煉焦廢水為煉焦及煤化學工場淨化粗焦爐氣所產生的廢水，其 COD、氨氮占中鋼廢水的 80~90% 以上，主要 COD 污染物為總酚與硫氰。為符合化工業放流水氨氮 <20 mg/L 與硝酸鹽氮 <50 mg/L 之管制標準，中鋼將既有之煉焦廢水生物處理系統，由 COD 處理功能，現地同步運轉及改造，成為兼具 COD 與氨氮處理能力，水力停留時間僅 32 小時，難度相當得高。因此團隊於施工前以生物的角度建造模場研訂回流比、鹼度與溶氧等重要工程參數。處理流程改造為具「前缺氧程序 (pre-anoxic process)」之生物處理法，串連的脫硝槽、COD 去除槽、以及 2 個有載體的硝化槽，並在完工後 3 個月即達到氨氮去除率 >99% 之目標。後續又因煉焦製程操作參數變動，發現總酚濃度增加 20~50%，再增建 1 座 COD 去除槽與 1 根純氧供應管路，以精進廢水處理裕度。

【關鍵字】廢水生物處理、氨氮、煉焦廢水

* 中鋼公司綠能與系統整合研究發展處

** 中鋼公司軋延及公共設施工程處

*** 中鋼公司公用設施處

研究員

工程師

工程師

一、前言

中鋼是一個一貫作業鋼廠，焦炭與焦爐氣為重要的原料及燃料，需要以煉焦工場與煤化學工廠加以製備、淨化。煉焦廢水為淨化煉焦工場產出的粗焦爐氣，經煤化學工場資源化煤焦油輕油等物質後所產生的廢水，其 COD、氨氮占中鋼廢水的 80~90% 以上，主要 COD 污染物為總酚與硫氰，以生物處理系統加以去除，然當時系統僅能處理 COD，沒有氨氮處理能力。

由於煉焦及煤化學製程屬於化工業，因此中鋼需要符合金屬基本工業與化工業 2 種放流水標準。2014 年環保署公告「化工業放流水標準」，中鋼同年便提出「氨氮放流水污染物削減管理計畫」，經高雄市環保局審查通過，中鋼放流水須於 2017 年 11 月 1 日起符合化工業放流水氨氮 <20 mg/L 之規定。由於改造工程前，廢水中氨氮濃度高達 500 ~ 1,000 mg/L，因此中鋼氨氮削減計畫中包含上游煤化學工場製程以物化法將氨氮濃度減量至 300 mg/L，再由下游煉焦廢水生物處理系統以具前缺氧程序之生物法將氨氮由 <300 mg/L 脫除至 <20 mg/L。本文為分享煉焦廢水生物處理系統的實務經驗。

二、改造前後之流程變動

為符合化工業放流水氨氮 <20mg/L、硝酸鹽氮 <50 mg/L 之管制標準，中鋼將既有之煉焦廢水生物處理系統，由僅能夠處理 COD，改造成為兼具 COD 與氨氮處理能力。由於場地與時間有限，該生物處理系統既要運轉維持 COD 去除能力，又需現地改造每個生物槽，再加上水力停留時間僅 32 小時，遠低於流程且負荷相近的德國 ZKS (Zentralkokerei Saar GmbH) 煉焦工場 58 小時 (Harald Jost, 2011) 至數日 (周梅, 2009; 鄭竹逸, 2014)，難度相當得高。因此團隊當時規劃 (圖 1)，將既有只能處理 COD 的 4 個活性污泥槽，流程改為具前缺氧程序之生物法，由串聯的脫硝槽 COD 去除槽 硝化槽 1 硝化槽 2，其中硝化槽特別改成 MBBR(moving-bed biofilm bioreactor，活動床生物膜反應器) 以增加硝化菌附著的空間，並將原本閒置的沉澱槽

加入生物槽後以濃縮沉澱污泥，降低 MBR (membrane bioreactor, 薄膜生物反應器) 的固體懸浮物濃縮效果，減緩薄膜堵塞的速度。

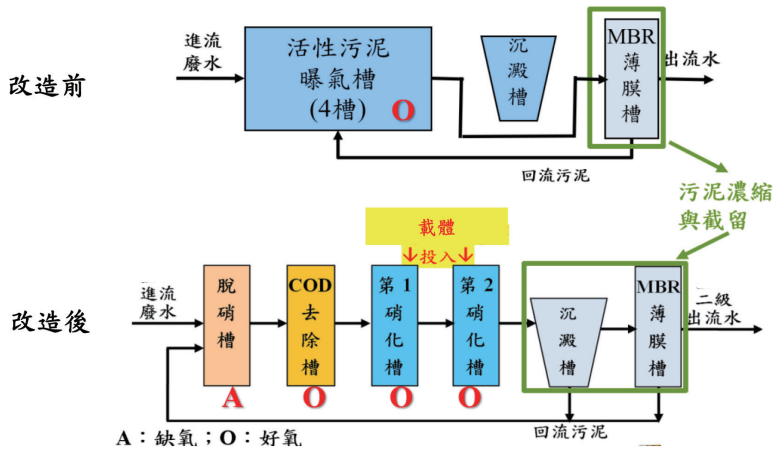


圖 1 改造前後的生物處理流程

三、工程前之模場研究

為從生物的角度探討生物脫氮系統硝化脫硝的影響因子，團隊依據改造後流程建造噸級模場 (如圖 2)，以進行長期的連續試驗。藉由研究結果得知，(1) 顯示生物污泥有依序去除煉焦廢水中的總酚 / 硝酸氮、硫氰、氨氮之特性，(2) 總酚、硫氰若殘留至硝化槽會抑制硝化反應，並 (3) 研訂鹼度、pH 與回流比等重要工程參數。



圖 2 噸級生物脫氮模場

3.1 污染物去除順序

當煉焦工場操作常態運轉時，煉焦廢水的水質是比較穩定的，尤其是總酚濃度 ~ 600 mg/L，稱之為正常水質。當煉焦廢水生物處理單元以串連方式排列時，就可以由各生物處理單元之水質看出污染物去除的順序，圖 3 為生物處理流程 (圖 1) 脫硝槽、COD 去除槽、硝化槽 1、硝化槽 2 中，3 大重要污染物的分解示意圖。由模場研究結果發現，煉焦工場正常操作的狀況下，煉焦廢水水質較正常而穩定，脫硝槽可以去除總酚和部分的硫氰，COD 去除槽必須將殘餘硫氰去除。總酚和硫氰都去除後，硝化反應才不會受到抑制，2 個硝化槽才能順利去除氨氮。

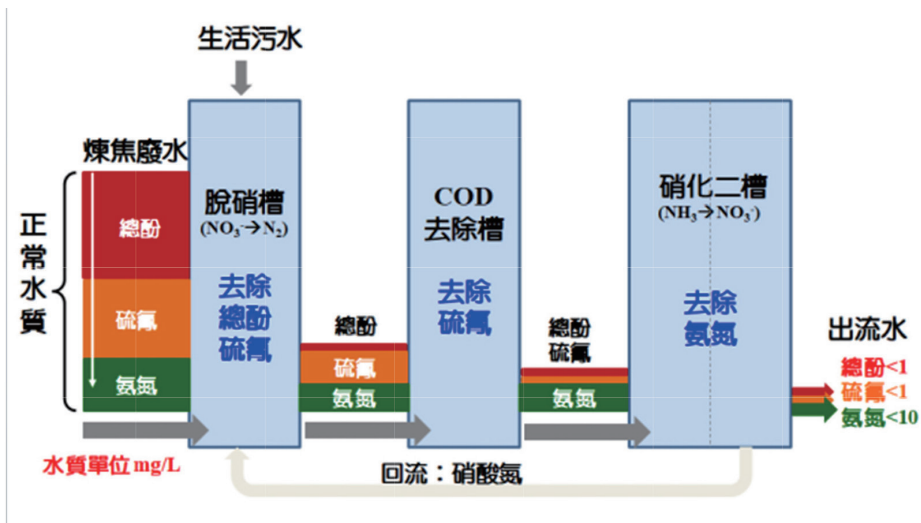


圖 3 各生物處理單元對污染物去除順序示意圖

3.2 鹼度

硝化菌所需要的碳源為水中溶解的二氧化碳、碳酸根或碳酸氫根，水樣分析時可以利用鹼度來表示。提升廢水中的鹼度有 2 種做法：(1) 添加液鹼增加生物污泥在呼吸作用釋出的二氧化碳溶解量，(2) 以碳酸鈉直接補充硝化菌所需碳源。結果顯示，添加碳酸鈉效果較佳，可增加氨氮轉化量，加速硝化反應之顯現 (表 1)。

表 1 添加液鹼或碳酸鈉調整鹼度馴養活性污泥，對於氨氮轉化量之影響

組別	空白組 加液鹼調整鹼度	試驗組 加碳酸鈉調整鹼度
馴養日數	氨氮轉化量 (mg/L)	氨氮轉化量 (mg/L)
12	29	145
16	39	194
28	154	215

3.3 pH 值

由於硝化反應產生硝酸鹽氮與亞硝酸鹽氮，會使 pH 下降至 6.5 減緩硝化反應的進行，因此模場硝化槽以 pH 線上回饋控制液鹼加藥量，以維持最適 pH 7.2~7.8。然而原本工程規劃於進水端添加液鹼控制 pH，硝化槽無液鹼加藥點，將使位在流程後段之硝化槽 pH<7，導致硝化反應異常下降 20% 以上，因此每個硝化槽均應有即時之線上 pH 控制。

3.3 回流比對脫氮穩定性的影響

由於氨氮轉化成硝酸鹽氮，是在流程最後的 2 個硝化槽發生，因此硝化液打回至脫硝槽之回流比（與進水量 Q 的流量比）是影響生物脫氮系統脫硝比例的重要因子，需進行模場測試適用範圍。生物脫氮模場在回流比 2Q 及 3Q 的條件下，脫硝槽內硝酸與亞硝酸根可以完全分解，COD 去除率及硝化反應皆可穩定達標。然而每當回流比嘗試調整為 4Q，或是進流水 COD>3,000 mg/L 過高，受缺氧環境之反應時間不足所限制，COD 去除率不穩定，總酚、硫氰經常會殘留至硝化槽，導致氨氮處理不及。因此模場經過數次試驗皆未能穩定操作在回流比 4Q 的條件超過 2 週的時間，一旦失敗在降低回流比至 3Q 之後，氨氮去除率異常需耗費 2~4 週恢復，因此僅能於回流比 2Q、3Q 達到目標的氨氮去除量 250 mg/L（蔡宗岳，2014）。

3.4 模場研究小結

團隊依據上述模場研究結果，將以下重要因子列入實場之運轉方案 (表 2)。

表 2 依據模場研究結果研訂之工程參數

影響因子	模場研究結果	運轉方案
總酚、硫氰 抑制硝化反應	抑制濃度 ~10 mg/L	增加脫硝槽和 COD 去除槽 污泥濃度由 5 提升至 8~10 g/L
硝化菌預馴養 需要鹼度為碳源	9g 鹼度 /g 氮氮超過理論值 4.5 g 鹼度 /g 氮氮	增設碳酸鈉粉料添加設備 出水鹼度須 >600 mg/L
pH 過高或過低 抑制硝化反應	硝化反應最適 pH 為 7.0~7.8	2 個硝化槽均有 pH 回饋控制之液鹼添加點

四、生物脫氮系統之工程改造與運轉

團隊運用模場建立的策略，在工程期間穩定維持 COD 去除率，預培養硝化菌種，在完工後再回饋控制每個硝化槽的 pH，並開啟硝化槽至脫硝槽之回流幫浦，降低溶氧濃度進行脫硝菌馴養。順利在完工後 3 個月即達到氨氮去除率 >99%、硝酸鹽氮去除率 >70% 之廠內目標。

4.1 維持 COD 處理能力

由於場地與時間有限，廢水生物處理系統不能停止運轉，因此先利用末端的薄膜生物反應器 (membrane bioreactor, 簡稱 MBR) 截留污泥，將生物槽的活性污泥濃度由 5 提升至 8~10 g/L，並提升 COD 去除槽純氧供應量由 290 至 340 m³/h 維持溶氧 >3 mg/L。再逐一改造生物槽，使剩下的 3 個生物槽之 COD 去除率維持 >80% (鄭竹逸，2018)。

4.2 預培養硝化菌種

4.2.1 增加硝化槽之溶氧效率

將純氧曝氣設備由噴射管(產生大氣泡)改為孔洞僅 0.04 微米之薄膜式曝氣管(產生小氣泡)，增加氣泡的表面積以提升純氧的溶解效果，提高溶氧至 5~8 mg/L 以利硝化菌生長。

4.2.2 生物載體的投入

附著型生物膜和懸浮型活性污泥發揮各自污染物降解優勢，克服傳統活性污泥法生物量不足的弱點。因此每一個硝化槽改造完就投入含專利化合物之聚乙烯薄片狀載體，使其提早生長生物膜，提升生物量及硝化效率(鄭竹逸，2018)。

1. 提高生物量可增加硝化槽對 COD 突增負荷的衝擊能力。
2. 好氧硝化菌可附著生長在硝化槽的載體生物膜中，得以停留在好氧環境，不像懸浮污泥中的硝化菌會在好氧/缺氧的環境循環而影響活性。使載體生物膜之比硝化活性為 2.8 較懸浮污泥的 0.78 mg N/g VSS 高。
3. 以電子顯微鏡觀察載體生物膜，發現載體孔洞內部生物膜菌相豐富，並形成有利質傳之通道(圖 4、圖 5)，生物膜並分泌大量的細絲狀胞外聚合物，有助於細菌黏附在較光滑的表面區域(圖 6)。部分孔洞甚至可觀察到健康完整的鐘型蟲附著於生物膜表面(圖 7)，顯示環境之溶氧與水質甚佳。

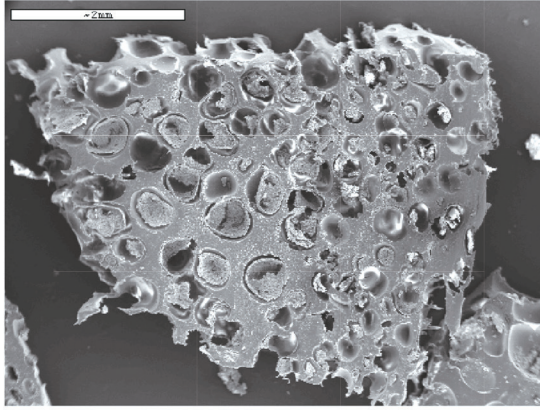


圖 4 載體孔洞長滿生物膜

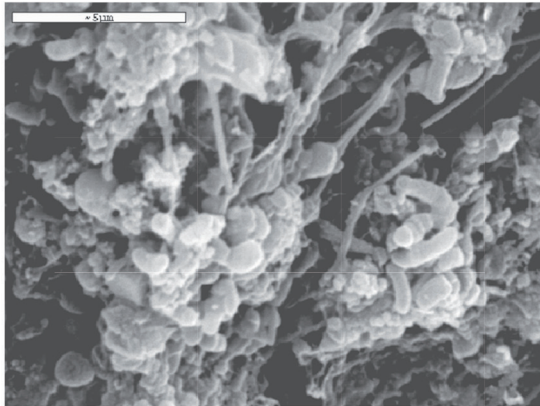


圖 5 生物膜菌相豐富，並形成有利質傳之通道

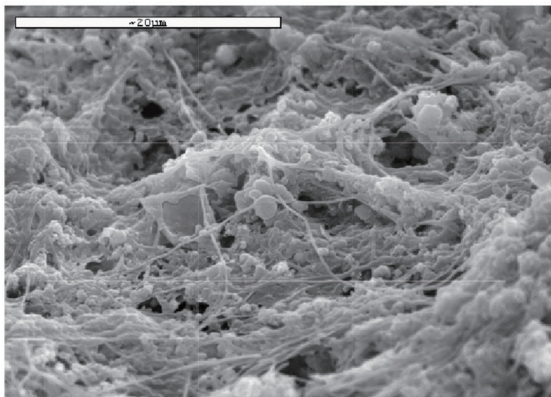


圖 6 載體表面之生物膜佈滿微生物分泌之絲狀胞外聚合物

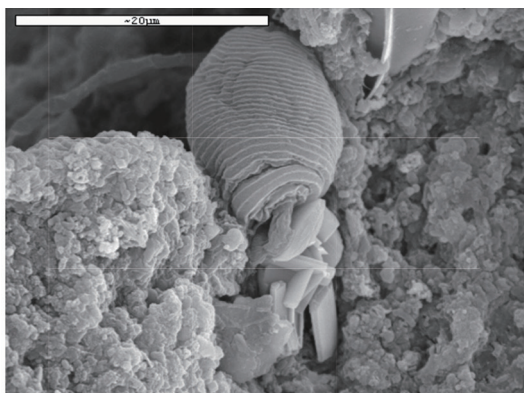


圖 7 生物膜上的鐘形蟲

4.3 生物脫氮系統之運轉

4.3.1 提升硝化能力

1. 提高脫硝槽 pH 至 8，藉此增加 COD 去除時釋出的二氧化碳溶解度，使鹼度上升至 >600 mg/L 作為硝化菌生長所需的碳源。此方案在脫硝效果提升後更為顯著，鹼度甚至可提升至 1,000 mg/L。
2. 由於硝化反應釋出之硝酸氮會使 pH 下降，因此每個硝化槽都獨立有線上 pH 控制添加液鹼，使 pH 由 <6.5 提升至模場研究之最適範圍 7.2~7.8。
3. 加大純氧曝氣量，使硝化槽 DO 控制在 5~7 mg/L。

4.3.2 提升脫硝能力

由於改造前之生物處理系統都是高溶氧 (3~7 mg/L) 操作，且進流水完全不含硝酸 / 亞硝酸鹽氮，因此氮氮轉化成硝酸 / 亞硝酸鹽氮的比例增加後，便逐步降低脫硝槽的溶氧量，以使 ORP 降至脫硝反應最適之 -100~-200 mV，並且調整回流比，由 4Q 提供大量硝酸 / 亞硝酸鹽氮馴養脫硝菌，逐步降低至 2Q 評估穩定性。

在回流比 2Q、3Q 條件下，氨氮轉化量皆可達 250 mg/L 自我期望值，因此當煤化學場將煉焦廢水氨氮降至 <300 mg/L 目標值，與生活污水調勻後，使生物處理系統之進水氨氮 <150 mg/L 時，出流水已可達 <10 mg/L 設計值，硝酸鹽氮濃度可達 <50 mg/L 自我期望值 (鄭竹逸，2019；鄭竹逸，2020)。

五、生物脫氮系統之精進

由於過去尚未管制放流水氨氮的時候，中鋼煉焦製程曾進行重大之操作參數調整，使煉焦廢水呈現異常水質，總酚濃度突增 20~50%，COD 亦大幅上升，有可能超出既有生物脫氮系統的負荷。因此在 2017 年氨氮削減計畫完工，使放流水氨氮 <20 mg/L、硝酸鹽氮 <50 mg/L 達標後，為超前佈署，接續進行生物脫氮系統精進規劃。

1. 在時間較無限制的情況下，拆除附近閒置的 2 個廢水儲槽，加蓋 1 座深層曝氣槽 (高塔型生物槽) 增加生物脫氮系統水力停留時間至 38 小時，以降低硝化槽進水的 COD，如圖 8。
2. 由氧氣工場加裝第二支純氧送氣管，必要時可增加 50% 供氧量。
3. 生物脫氮系統水力停留時間延長至 38 小時之後，進流水的總氮濃度並無顯著改變，在正常水質之下，脫氮效率最高可達 85%，在總酚濃度突增之異常水質下，脫氮效率仍可維持 ~75%，使系統穩定效增加，生物脫氮系統之出流水最佳水質可達氨氮、硝酸鹽氮各 <1、<30 mg/L。

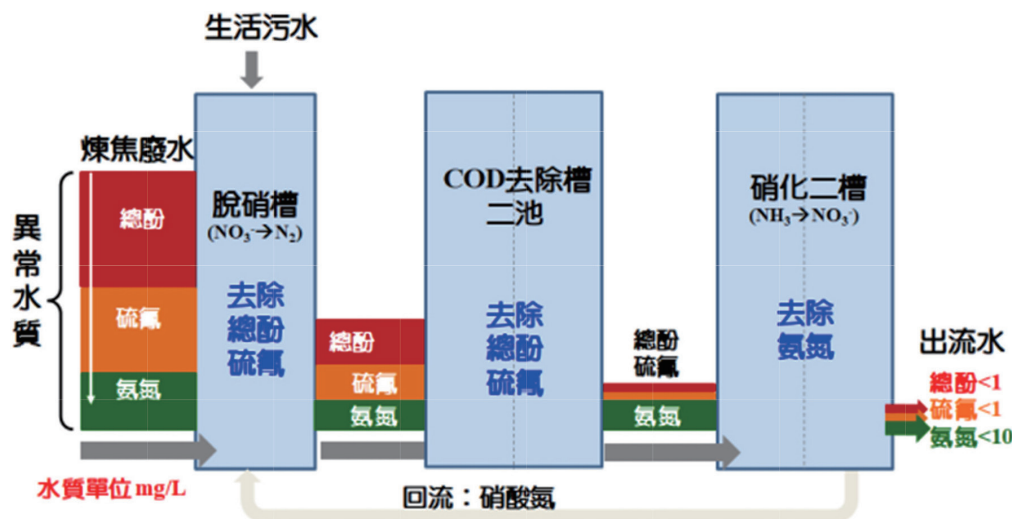


圖 8 生物脫氮系統增建第二 COD 去除槽流程示意圖

六、結論

中鋼煉焦廢水生物脫氮系統的改造與運轉，係由實場流程訂定、模場工程參數與可行性探討、生物脫氮工程落實，使放流水於完工後 3 個月即達法規氨氮 <20 mg/L、硝酸鹽氮 <50 mg/L 之標準。除循序漸進地以既有生物處理系統現地改造外，更進一步未雨綢繆，建造新生物槽與供氧管路，精進生物脫氮系統以因應煉焦廢水未來突增負荷的情況。未來將以提升活性污泥功能性菌種的角度，研發總酚、氨氮去除率異常因應藥劑與生物菌劑，使系統面臨煉焦廢水水質波動時能更加穩定。

參考文獻

- 周梅 (2009)，攀鋼煤化工廠廢水處理系統優化改造，工業安全與環保，35(7)，p13-14
- 蔡宗岳 (2014)，煉焦廢水生物脫氮程序適化與改善策略建立，中鋼委外研究報告，中國鋼鐵公司。
- 鄭竹逸 (2015)，MBBR 法煉焦廢水生物脫氮技術可行性評估，中鋼新材料研發處報告，中國鋼鐵公司。
- 鄭竹逸 (2018)，生物脫氮最適操作條件及風險因應技術建立，中鋼新材料研發處報告，中國鋼鐵公司。
- 鄭竹逸 (2018)，載體生物膜成型與效能研究，中鋼新材料研發處報告，中國鋼鐵公司。
- 鄭竹逸 (2019)，廢水生物脫氮技術之工程化與落實應用，中鋼新材料研發處報告，中國鋼鐵公司。
- 鄭竹逸 (2020)，生物脫氮效率穩定技術之落實應用，中鋼新材料研發處報告，中國鋼鐵公司。
- Harald Jost (2011), Biological Waste Water Treatment In German Coke Oven Plants, ECC Meeting