

# 污染防治技術

## 製革業廢水處理技術

林黃修\*

### 一、前　　言

一般而言，製革廢水中含有溶解性有機物、懸浮固體、氯鹽、硫化物、油脂、色度及鉻（III）化合物。每一家製革工廠所使用的原料配方雖略有不同，但由於製程大同小異，故所排放的廢水污染特性也非常類似，往往只是污染強度有所差異而已，假如在進行污染防治工作規劃時，未對廠內廢水特性詳細調查的話，縱使投資一大筆經費，花費在硬體設備上，經常會遇到廢水處理場無法發揮正常之處理功能，使其處理水質難以符合現行放流水標準，更遑論82、87年較嚴格之標準。事實上，為解決工廠水污染問題，除在規劃設計時，必須先行掌握工廠的詳細水質、水量資料，更應著重於廠內製程之改善及管理，使排放污染量減至最低，並依不同污染特性分類收集預先處理後，再均勻匯集流入廢水處理場，方能徹底解決廢水問題。

### 二、製程概述

目前台灣地區製革工廠多以鞣製牛皮及豬皮為主，羊皮次之。生皮之主要來源為進口鹽漬皮、濕藍皮等。“製革”一詞則泛指將原皮轉化為日常所用皮革之一連串製造程序。

皮革製造依其用途之不同，於製程上所用之單元及配方可能不盡相同，依原料區別製革工廠可概分為牛皮鞣革、豬皮鞣革及濕藍皮再鞣三大類，如下所述：

#### 1. 牛皮鞣革

此類工廠以牛皮為主，進行全程製革過程，即從浸水削肉、浸灰、脫毛、鞣革、再鞣、直到整理等。

#### 2. 豬皮鞣革

此類工廠亦從事全程的製革過程，然原料以豬皮為主。

#### 3. 濕藍再鞣

此類工廠以鞣革後之濕藍皮(wet-blue)為原料，從事皮革之再鞣到整理，濕藍皮

\*中國技術服務社工業污染防治技術服務團工程師

則包含牛皮及豬皮兩類。

任何皮革加工之完整製造程序應包含水場處理(beamhouse)、鞣革處理(tanyard)、再鞣、上色與加脂處理(retan、color and fatliquor)及整理加工處理(finish)四部份，其詳細處理步驟及可能排出之污染源與污染種類如圖1所示。

### 三、污染源及廢水特性

國內製革工廠所採用原料以生牛皮及生豬皮佔最大宗，由於製程相近，故產生的污染源及污染物亦頗為相似，只是污染強度不同而已，在以濕藍皮為加工原料的工廠，因為所使用的加工步驟較簡單，以致污染源、污染物及污染強度相對減少許多。典型製革廠所產生的污染源與污染物如圖1所示。

製革業在前段加工過程中，水是最重要的媒介，故使用和排放的水量相當大，單就採用的原料來區分，以生豬皮、生牛皮、濕藍皮所排放的廢水量分別為 $134\text{m}^3$ 、 $44\text{m}^3$ 及 $22.8\text{m}^3$ ，其比值大約為 $6:2:1$ 。詳見表1。

表1 皮革業使用單位原料產生之廢水量

類別	廢水量( $\text{m}^3/\text{ton}$ )
生牛皮	44 (32~150)
生豬皮	134 (60~300)
濕藍皮	22.8(10~31)

由表2及圖2可知各類製革工廠綜合廢水的主要污染物及單位污染負荷，大體而言以生豬皮所產生的污染量最大，生牛皮次之，濕藍皮最小。由於製程中各單元步驟所產生的主要污染物及污染強度不同，可區分成四個部份概述如下：

表2 各類製革廢水水質及單位污染負荷

項目 種類		BOD	COD	T-Cr	TKN	油脂	SS
生牛皮	原廢水 (mg/l)	900 (175~3,430)	2,260 (625~4,804)	7.5 (1.0~18.5)	330 (81.7~852)	200 (29.5~794)	1,640 (260~2,060)
	單位污染負荷 (kg/ton-原料)	45 (10~165)	120 (28~230)	0.45 (0.1~1.1)	16 (3~39)	12 (1~38)	86 (15~230)
生豬皮	原廢水 (mg/l)	1,250 (675~2,049)	3,020 (1,156~4,976)	6.4 (0.75~14.9)	220 (146~422)	400 (59.7~1057)	730 (223~1360)
	單位污染負荷 (kg/ton-原料)	150 (95~265)	360 (190~640)	0.65 (0.2~1.3)	28 (8.8~54.2)	45 (12~135)	85 (23~149)
濕藍皮	原廢水 (mg/l)	540 (90.6~1,305)	2,800 (512~4,798)	16 (3.4~37.7)	120 (32.6~290)	264 (48~498)	560 (1,180~1,190)
	單位污染負荷 (kg/ton-原料)	12 (3~31)	73 (5~145)	0.42 (0.075~0.9)	3 (0.3~6.9)	5.4 (1.5~11.5)	14 (3~37)

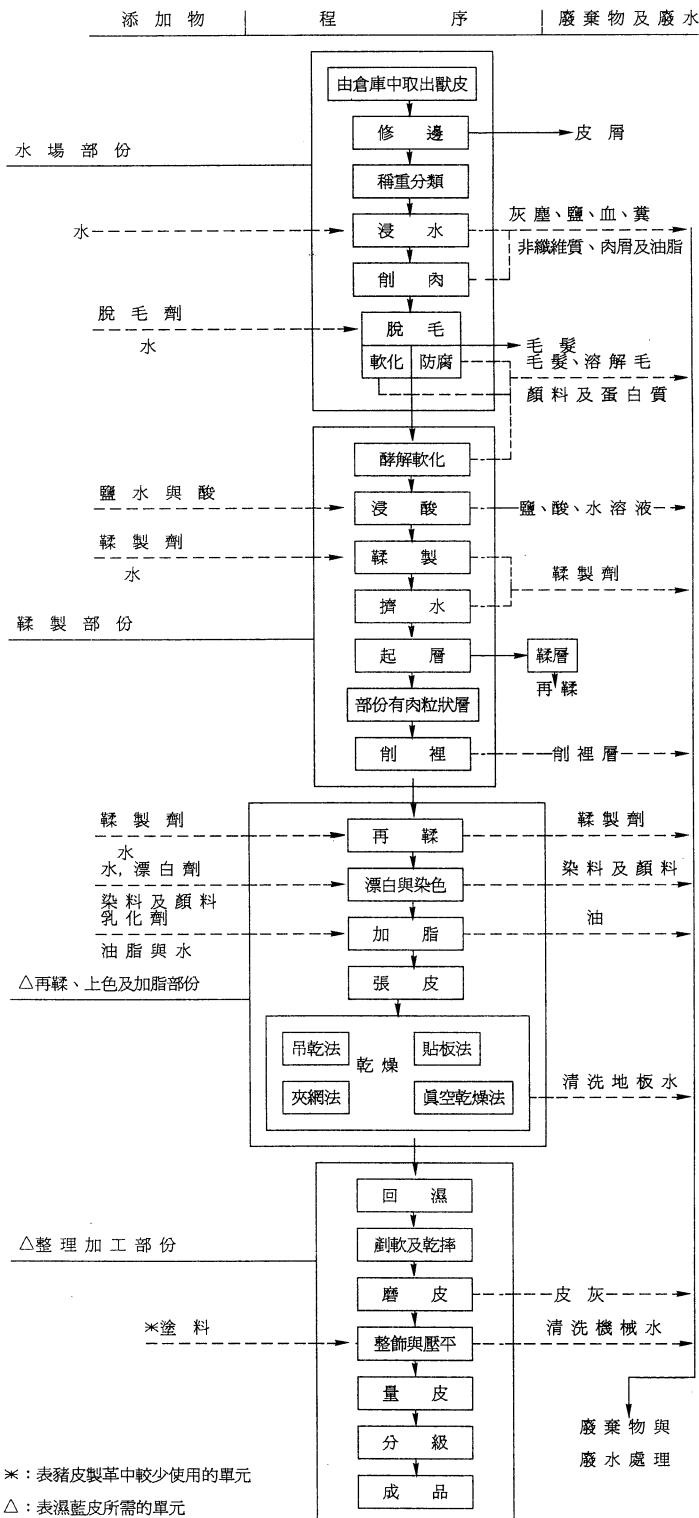


圖 1 製造流程及其污染源

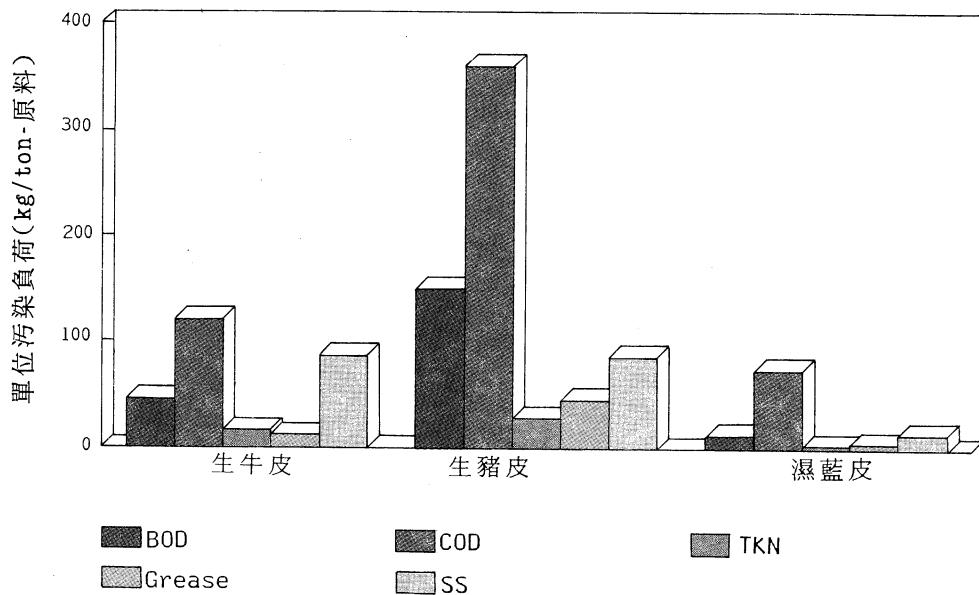


圖 2 各類製革業單位污染負荷

#### 1. 水場部份

此階段有浸水、浸灰與酵解等單元步驟，其主要污染物有 COD、BOD、硫化物、油脂及氯鹽等。其中硫化物為本階段最為特殊的污染物，乃因在浸灰步驟為去除皮革中的毛髮、角質層等，必須添加  $\text{Na}_2\text{S}$  及  $\text{NaHS}$ ，致使排放水中含有高濃度的硫化物 ( $36,000 \sim 45,000 \text{mg/l}$ )。氯鹽亦是本階段污染量相當高的一項污染物，這是因採用鹽漬皮中鹽份被清洗出的結果，如採用生鮮皮則可大大降低此項污染，而國內並無大量馴養牛隻，故皆採用進口鹽漬牛皮，至於豬皮則有一部份採用國內提供的生鮮皮，雖然採用生鮮皮會減少廢水中的氯鹽，但由於皮中含有較多的油脂，故排水中的油脂相對提高，此點可由豬皮廠的排水中氯鹽較牛皮廠低，而油脂卻較高得到證實。

#### 2. 鉻鞣部份

無論生豬皮或生牛皮工廠大多採用鉻單寧做為鞣革劑，故排放水中含有高濃度的重金屬鉻(III)，約佔全廠總污染量的95%以上，其次在浸酸過程為防止過度膨化，需添加氯鹽，故排放水中含有相當高濃度的氯鹽，其污染強度佔總排放量的55%以上。

#### 3. 再鞣、染色及加脂部份

此階段加工步驟乃添加一些再鞣劑、染料及油脂等化學試劑，未被皮革吸收的部份方才隨水排出，因此以有機性污染物為主，但其污染強度皆不如前兩部份高。由於濕藍皮工廠是從一階段開始加工，所以全廠污染量排放，幾乎由這部份所產生。也因爲濕藍皮的單位污染量低於生豬皮及生牛皮。

#### 4. 塗飾部份

此階段加工步驟之所以會有污染物的排放，乃因在塗飾與噴漆過程中，多餘的塗料及漆料由水流吸附帶出。由於豬皮廠只有少數皮件需經過此一加工步驟，因此排放污染量對整廠的總污染量影響甚小。而牛皮廠所生產的皮件多需經過此一加工步驟，

故有較多量的污染物排放。

本團曾對國內製革業以生豬皮及生牛皮為原料的工廠分別進行污染源及污染量的調查，以探討各廠污染特性，調查結果如表3及表4所示。經統計結果其排放廢水量分別為 $85\text{m}^3/\text{ton}$ (原料)及 $45.5\text{m}^3/\text{ton}$ (原料)與表1所整理的資料相近，其廢水污染負荷如圖3所示，與圖2相比較其所表示出的趨勢相類似。

表3 某生豬皮工廠製造單元污染強度

類別 排放源	Q		BOD		COD		SS		油脂		Cl	
	$\text{m}^3/\text{d}$	%	$\text{mg/l}$	%								
水場部份	400	47.0	14,000	64.0	42,000	87.5	10,000	67.1	23,000	44.6	3,900	38.7
鞣製部份	70	8.2	4,000	14.4	18,000	6.6	22,000	25.8	300	0.1	32,000	55.6
染色、加脂部份	380	44.8	1,900	21.6	5,000	5.9	1,100	7.1	38,000	55.3	600	5.7

%：佔總排放量的百分比。

表4 某生牛皮工廠製造單元污染強度

類別 排放源	Q		BOD		COD		SS		油脂		Cl	
	$\text{m}^3/\text{d}$	%	$\text{mg/l}$	%	$\text{mg/l}$	%	$\text{mg/l}$	%	$\text{mg/l}$	%	$\text{mg/l}$	%
水場部份	200	17	23,100	45.8	67,500	47.3	41,000	28.9	250	5.5	28,300	33.3
鞣製部份	370	31	11,100	40.7	17,000	22.3	52,000	67.8	2,300	93.0	29,700	64.6
染色、加脂部份	450	38	2,900	12.9	18,400	29.0	200	3.2	30	1.5	800	2.1
塗飾部份	80	7	800	0.6	4,700	1.4	5	0.1	-	-	35	0

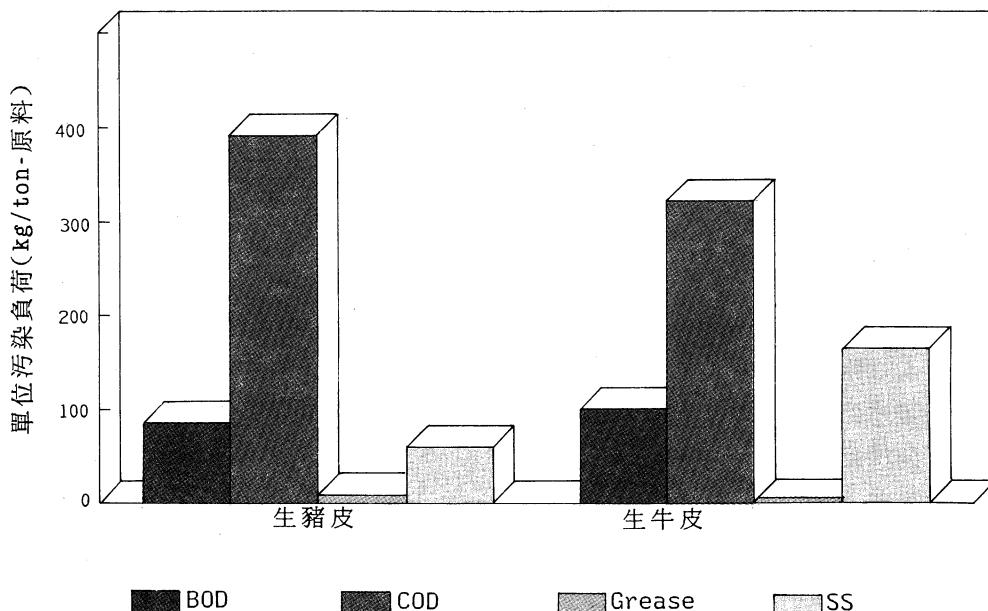
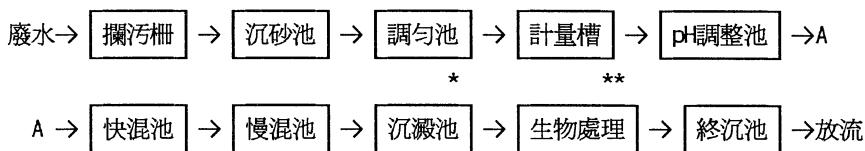


圖3 某生牛皮與生豬皮工廠所產生的單位污染負荷

## 四、製革廢水處理現況

### 4.1 廢水處理方式

根據本團輔導工廠得知，國內製革工廠廢水處理大多以化學及生物合併處理為主，約佔90%，其餘仍有10%工廠僅採用化學混凝處理。各種處理方式對各項污染物之去除率，則彙整如表5。常用的化學及生物合併處理之處理流程如下所示：



\*：或為浮除單元。

\*\*：大多為延長曝氣法，其次為接觸曝氣法。

表5 製革廢水使用之處理方式對各項污染物之去除率

方 式	項 目	BOD	COD	TKN	油脂	SS
	生牛皮	56	51	27	60	82
化 學 處 理	生牛皮	71	61	37	52	47
	生豬皮	35	60	26	63	60
生 物 處 理	生豬皮	92	71	57	78	77
	濕藍皮	47	69	55	64	72
化 學 處 理	濕藍皮	60	60	64	54	61
	生 物 處 理					

### 4.2 廢水處理缺失

由於早期環境工程公司對製革廢水特性普遍不甚了解，以致造成設計上諸多漏失，有些設施完工運轉後，處理水質勉強可符合現行標準，但操作運轉上仍有許多困難，有些設施則甚難達到處理標準，往往造成投資上的浪費，也使得業者對污染防治技術普遍採取不信任的態度。

常見缺失如下：

#### 1. 攔污柵

大多採用自動攔污設備，但其孔距太大或採用材質不佳，無法有效攔除毛髮、皮肉屑等。

## 2. 沉砂池

部份工廠未設沉砂池，或對沉砂池之抽泥設備設計不佳，以致池底積泥過多，失去原有功能，使廢水挾帶大量懸浮固體流入後段單元，造成設備堵塞及磨損。有些沉砂池兼具有除油功能，但未設刮除浮油設備，需靠人工清除，如一時疏忽會造成大量油脂流入後段處理設施。

## 3. 調勻池

工廠普遍用地不足，以致無法設置足夠容量之調勻池，或將調勻池設置於地面上，上層則放置其他設備，當有堵塞、設備故障時不易清除修理。

## 4. pH調整池

pH偵測棒未定期清洗、校正，以致影響pH調整功能，甚至有些工廠未設pH控制設備，無法準確調整廢水pH值。

## 5. 快混池

加藥量過多或過少，加藥位置不適當。

## 6. 膠凝池

多數廠家為節省設置成本，膠凝池大多採用空氣曝氣攪拌，以致膠羽形成不良。

## 7. 沉澱池

初沉池或終沉池大多未設置刮泥設備及液面浮渣撇除設備，污泥收集及排泥功能欠佳，造成污泥厭氧上浮流出，且溢流堰一般為混凝土平頂式，堰頂水平不均，以致部份出水堰負荷過高，出流水容易挾帶污泥排出。

## 8. 生物處理單元

散氣系統大多採用塑膠管打洞或粗氣泡散氣盤，常使池體溶氧不足，並浪費操作動力，若採用活性污泥法處理，卻往往不排棄污泥，造成污泥過於老化，降低對有機物之去除效率。

## 9. 污泥處理單元

- (1)曬乾床濾料級配不良，又未善加維護，影響污泥曬乾效率。
- (2)污泥脫水機設計時，選用容量不足，以致無法處理全部污泥。
- (3)污泥調理添加之助凝劑加藥量不足或過量，影響脫水效果。

## 10 機械設備

未考慮廢水中含有硫化物會溢散出硫化氫氣體，造成機械設備安裝後半年不到即嚴重銹蝕不堪使用。

# 五、製革廢水處理技術

## 5.1 廢水收集及預處理

由第三章可知製革工廠中每個生產步驟所產生之主要污染物之污染強度皆有所不同

，製程均為批式操作，各股廢水均為間歇性排出，造成廢水流量及廢水水質皆有相當大的變化，如欲使廢水質趨於穩定，必須有足夠大的調勻池（停留時間約1~2天），以目前寸土寸金，業者用地普遍不足的情況下，甚難設置如此大的調勻池，可行之解決辦法為將幾股較特殊或濃度較高的廢水分別收集，並進行預處理後再均勻定量地注入調勻池內。如此只需考慮調勻水量即可，可減少調勻池所需容積（停留時間約10~12小時），茲將須單獨收集之廢水分述如下：

### 1. 浸灰及脫灰廢水

此股廢水中含有高濃度的硫化物(2,000mg/l~4,000mg/l)，若不先經預處理，即使均量注入調勻池中，亦會造成綜合廢水中硫化物提升至50mg/l~100mg/l，如在物化處理單元中未能有效去除之，除了會抑制生物處理系統之微生物生長外，亦會消耗水中溶氧，造成生物處理系統之溶氧偏低，甚至不足。故此股廢水宜單獨收集，預先處理後再均勻定量注入調勻池內與其他廢水混合進行後續處理。由於此股廢水是批式排放且水量不大，故預處理可採批式操作。

### 2. 鉻鞣及再（鉻）鞣廢水

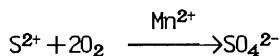
此兩股廢水中皆含有重金屬鉻，雖然可於管末廢水處理的物化單元中幾乎完全將其去除，但屬有害之鉻金屬污泥與其他污泥混合後，將使有害廢棄物量大增，造成處置費用增加數倍，故需將此股廢水單獨收集，經化學混凝沉澱處理（可加入適量的鎂鹽，以增加污泥沉降性）將重金屬鉻去除後，再將其澄清液定量且均勻地泵入調勻池。

### 3. 塗飾、噴漆廢水

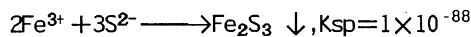
此類廢水之COD約4,000mg/l左右，在清理機台時，COD可高至數萬mg/l，由於水中的某些化學物質會對生物處理系統的微生物產生抑制作用，故不宜一次大量地排入廢水處理場，宜另行收集後再定量且均勻地注入調勻池。

## 5.2 硫化物的去除

在去除製革廢水中的硫化物(S<sup>2-</sup>)，BLMRA在1967年發展出一套相當簡單且低成本的系統，經二十年的改良，使此系統更適合現場使用。其方法乃將浸灰廢水及洗滌水一起收集於槽中，加入硫酸錳當作觸媒劑，一般添加濃度約80~100mg/l之錳離子，在pH10.2下，予以過量空氣曝氣攪拌進行氧化作用，使硫離子被氧化成硫酸根。如此即可有效去除硫化物，其反應式如下：



另外，亦可添加鐵鹽，使其形成硫化鐵沉澱，由於硫化鐵的溶解度積相當小，故幾乎不會再行溶解，但此種方式之主要缺點是會產生較多污泥量。其反應式如下：

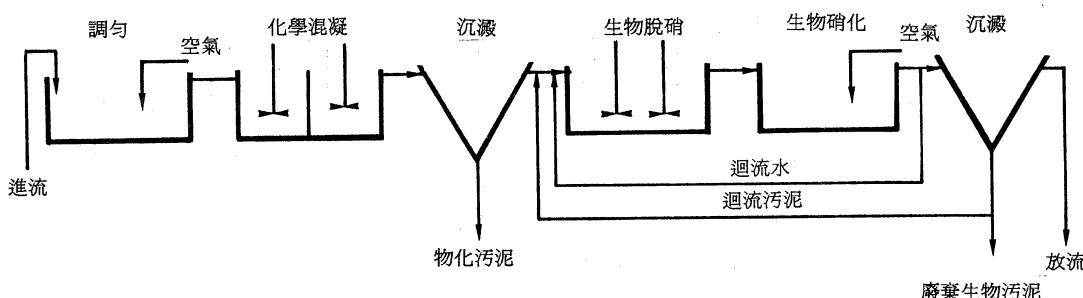


### 5.3 鉻金屬的去除

製革廢水中，只有在鞣革時排放的鉻廢液含有重金屬的污染，因此，在化學混凝沉澱過程中所形成之沉澱污泥，如任意丟棄即會造成二次污染問題，亦是資源的浪費。故國外目前皆將此股廢水予以收集回收再利用。可回收鉻鹽( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ )以及氧化鉻( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )，或將鉻污泥燒結製成美鉻耐火磚。

### 5.4 氨氮的去除

皮革製程中會排放出相當高濃度的氨氮，對周遭環境造成相當污染，而去除氨氮目前雖已有相當有效的去除技術，但需投入甚高處理費用，國內外研究人員仍持續在尋求更有效且經濟的處理技術。L.Szpyrkowicz等人研究利用傳統活性污泥法控制在不同的條件下藉以去除氨氮，其處理流程如下所示：



發現將生物槽內之微生物維持在 $3,000\sim4,000\text{mg/l}$ ，食微比(F/M)控制在 $0.25\sim0.34$ ， $\text{TKN/COD}$ 於 $0.13\sim0.16$ ，可去除廢水中氨氮達97.5%，亦可獲得COD95%及BOD98%之去除率。

### 5.5 有機物的去除

國內製革業廢水處理的生物處理系統大多採用傳統式活性污泥法，但由於普遍原設計缺失頗多，廠內操作人員專業知識又不足，以致活性污泥池常會發生膨化現象，造成操作上困擾。基於此，本團曾以一種不會發生膨化現象之接觸曝氣法進行可行性實驗，此種方法雖已有少數業者採用，但由於設計上不當，以致無法發揮應有的效果，造成業界對此種方法有不良的印象。根據台大楊萬發教授於民國79年曾研究以接觸曝氣法處理製革廢水，發現其處理效率與活性污泥法無明顯差別， $\text{BOD}_5$ 去除率可達98%，COD亦可達92%，而水力停留時間縮短至6小時，對處理效率亦未有明顯影響，且接觸曝氣法較活性污泥法更易達到穩定之最佳處理效率狀態，且對有機負荷改變有較大承受能力，容易恢復處理機能，對硝化作用較活性污泥法明顯。本團曾在某一豬皮製革廠進行現場模廠試驗，採用表面積為 $120\text{m}^2/\text{m}^3$ 之接觸濾材，廢水先經化學混凝沉澱處理，其處理後COD值約在 $1000\text{mg/l}$ 左右，再納入模廠進行生物處理，經試驗結果如下：

- HRT = 12hr

$$\text{有機負荷} = 2.22\text{kg COD/m}^3 = 0.02\text{kg COD/m}^2$$

COD去除率 = 62.5%

- HRT = 24 hr

$$\text{有機負荷} = 1.4 \text{kg COD/m}^3 = 0.01 \text{kg COD/m}^2$$

COD去除率 = 79%

- HRT = 36hr

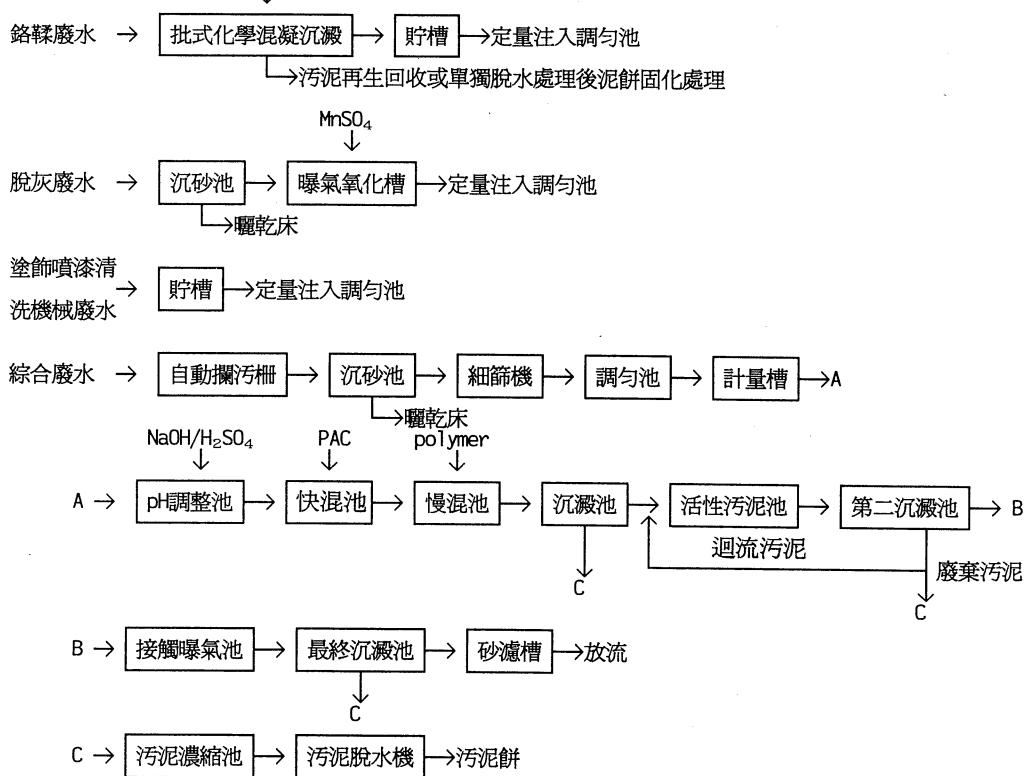
$$\text{有機負荷} = 1.08 \text{kg COD/m}^3 = 0.01 \text{kg COD/m}^2$$

COD去除率 = 91%

雖然實驗結果可得相當好的有機物去除率，但過程中發現，由於廢水中所含之鈣鹽及鉻鹽，造成第一槽中接觸濾材上生物膜相當堅硬及顆粒化，不易進行反沖洗，第二槽情況較佳，第三槽則無此狀況發生。為避免此一困擾，本團於是更改處理流程，將第一槽改為活性污泥處理，第二、三槽仍為接觸濾材，即可避免第一槽採用接觸濾材所造成之困擾，且發現其處理效果並無影響。

## 5.6 可行處理流程

本團曾對豬皮製革廢水處理進行一系列探討，發現豬皮製革廢水以物化及生物處理合併使用，除了可符合現行放流水標準外，甚至可達到82、87年放流標準，可行之處理流程如下： $MgO/NaOH/PAC/polymer$



## 六、結論

根據本團歷年來輔導經驗發現，目前國內豬皮製革廠之處理水水質大多數均能符合現行標準，為數不少工廠甚至能達到82年放流水標準，推究原因主要是由於近年來皮革業景氣不佳，產量及廢水大幅度減少，其處理設備在超低負荷下運轉所得之結果，但欲符合87年放流水標準，則處理設備仍需略作修改。牛皮製革廠則因廢水中含有相當可觀的氯鹽，綜合廢水中氯鹽平均含量 $4,000\sim 8,000\text{mg/l}$ ，嚴重干擾COD之分析，此類廢水經處理後之處理水質，其COD值約在 $300\sim 600\text{mg/l}$ ，甚難低於 $200\text{mg/l}$ ，推究原因部份係由氯鹽干擾所造成，因此，亟需尋求一適宜之含氯鹽水樣之COD檢驗方法，以解決此一困擾。至於濕藍皮製革廠所排放之廢水較前兩類製革廢水之污染強度低很多，其廢水處理較單純也較容易，欲達到未來日趨嚴格的放流標準，在技術上及操作上應沒有問題，由於國內皮革工廠多數屬中小型企業，其資本及污染防治能力較差，基於污染防治之觀點，對中小型工廠頗適宜濕藍皮革製造加工，以單純化其廢水處理問題，濕藍皮則可由國內數家資金較雄厚之大型工廠生產或由國外進口，如此，製革業之大部份污染源可有效控制，並可集中資金及人力作好污染防治工作。

## 參考文獻

- (1)中國技術服務社工業污染防治技術服務團，皮革業污染防治輔導專案綜合報告，中華民國78年 7月31日。
- (2)中國技術服務社工業污染防治技術服務團，皮革業輔導成效追蹤專案綜合報告，中華民國79年 6月30日。
- (3)Development Document for effluent Limitations Guidelines and Standards for the Leather Tanning and Finishing point Source Catagory ,by U.S.EPA.
- (4)H.D. Tomlinson, E.L.Thackston, P.A. Krerkel , and V.W. Mccoy, Laboratory Studies of tannery waste treatment, Jour, WPCF. Vol.41,1969,pp660-678。
- (5)WATSON HAWKSLEY Consulting Engineers, The Control of Pollution Form Tanning. Textile-finishing & Electroplating Industries In Taiwan, July. 1982。
- (6)楊萬發、李怡臻，以接觸曝氣法處理皮革廢水之研究，國立台灣大學環境工程研究所碩士論文，中華民國79年 6月。
- (7)L.Szpyrkowicz, S.Rigoni-Stern and F.Zilio Grandi, PILOT PLANT STUDIES ON TANNERY WASTE WATER TREATMENT WITH THE OBJECTIVE TO REDUCE SLUDGE PRODUCTION, Wat. Sci. Tech. Vol.23, Kyoto. pp1863-1871. 1991。

