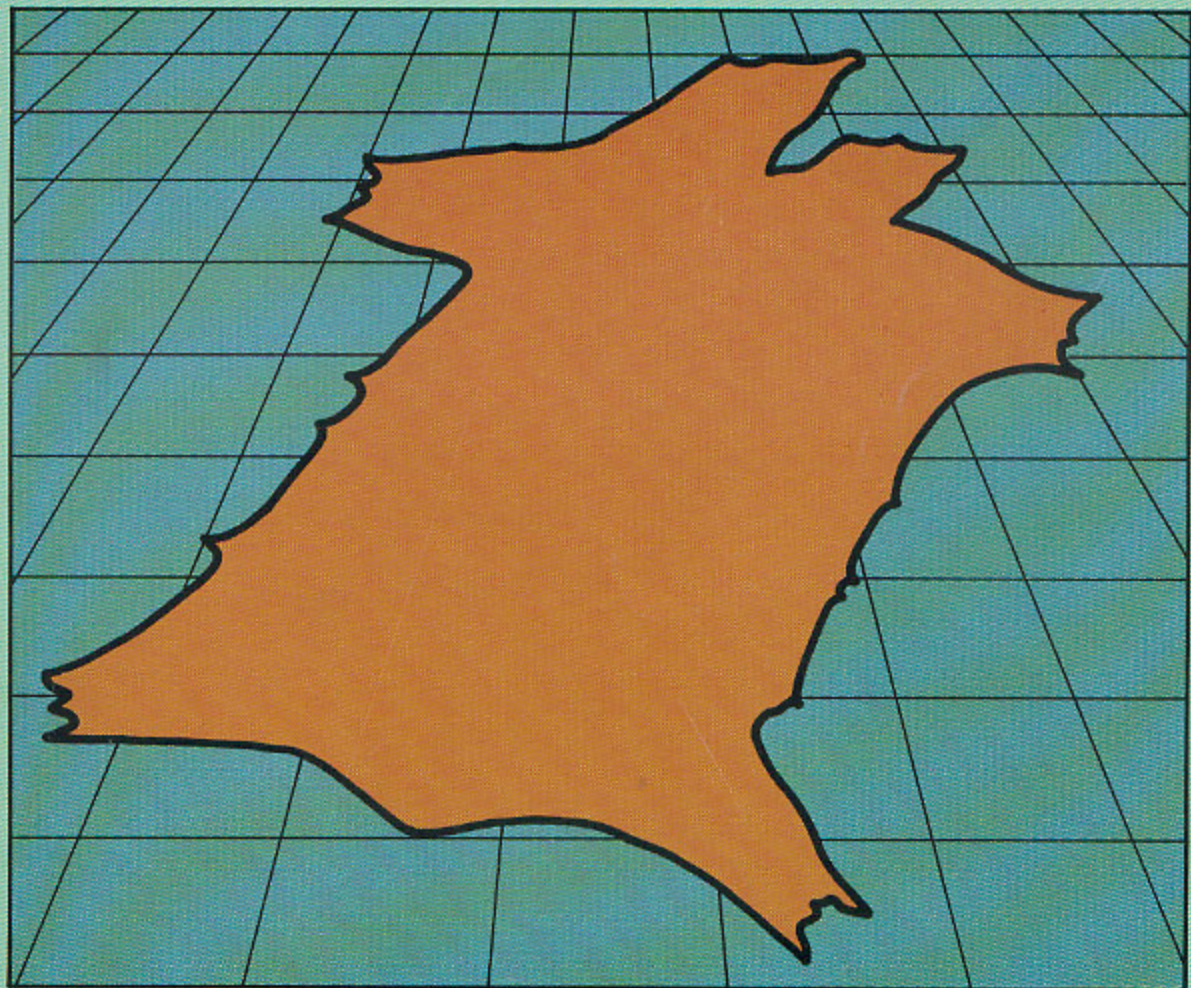


4

工業污染防治技術手冊

# 皮革工廠 廢水污染防治



# 序

防治工業污染，乃當前工業發展重點工作之一。本團自民國七十二年成立以來，即積極展開輔導國內污染性工廠有關防治污染之技術。在輔導工作進行期間，深覺工業污染防治範疇內之技術資料頗為缺乏，且多為英文，其實用性甚難為國內業者普遍接受。

本團有鑑於此，乃自七十三年起，陸續準備各類有關資料，於輔導工廠時提供其參考；由於此等技術性資料深具實用性，的確有助於污染防治之改善，頗為業者所喜愛。七十五年開始，本團更進一步，有系統地將各類處理技術，分門別類，陸續延聘國內知名專家學者撰寫成冊，予以編印，免費提供各界參考，期能加速業界對污染防治技術之普遍提昇，從而達成發展工業兼顧環境保護之目的。

本手冊為蔣本基教授所撰寫，蔣教授目前任教於國立台灣大學環境工程學研究所，作育英才，原極忙碌，為協助本團推動防治工業污染工作，特抽空就所專精撰寫專文，除敬表欽佩外，並致誠摯的謝忱。

工業污染防治技術服務團 謹識  
中華民國八十一年五月

# 目 錄

	頁 次
一、前 言.....	1
二本省皮革工業發展現況.....	2
三製革工業之製程概述.....	6
四製革工廠廢水特性.....	11
(一)廢水來源及其污染物特性.....	11
(二)廢水量.....	13
(三)廢水水質.....	15
五製革工廠之廠內改善.....	19
六製革廢水處理方法.....	22
(一)初步處理.....	22
(二)物理或化學處理.....	24
(三)生物處理.....	26
(四)污泥處理.....	29
七製革廢水處理廠處理功能設計實例探討.....	44
(一)基本設計資料之建立.....	44
(二)國內製革廢水一般之處理流程.....	48
(三)製革廢水處理廠各主要處理單元之處理功能及設計準則.....	49
(四)處理功能設計實例計算(3).....	49
八國外製革廢水處理廠處理程序及功能簡介.....	57
(一)化學混凝法.....	57
(二)生物學的處理.....	60
九結論與建議.....	65
十參考資料.....	68

## 圖 目 錄

	頁 次
圖 2-1 台灣地區製革工廠之分佈.....	4
圖 3-1 基本的製造流程.....	7
圖 3-2 國內五家典型製革工廠製造流程.....	10
圖 4-1 製革業廢水排出機構.....	12
圖 6-1 製革廢水二級處理之典型流程圖.....	23
圖 6-2-a 污泥處理及處置一般流程圖.....	30
圖 6-2-b 丹寧鞣革污泥建議之處理與處置流程.....	32
圖 6-2-c 鉻鞣革污泥建議之處理與處置流程.....	33
圖 6-3 二階厭氧消化槽.....	35
圖 6-4 好氧消化槽.....	36
圖 6-5 迴轉式污泥調理裝置.....	36
圖 6-6 旋轉真空過濾機.....	37
圖 6-7 加壓過濾.....	38
圖 6-8 污泥乾燥床.....	39
圖 6-9 乾燥系統.....	40
圖 6-10 濕式氧化系統.....	41
圖 6-11 噴灑灌溉.....	42
圖 6-12 衛生掩埋.....	43
圖 8-1 製革工廠廢水以活性污泥法處理流程.....	61
圖 8-2 製革工廠廢水以活性污泥法處理流程.....	62
圖 9-1 台灣地區製革工廠典型之廢水處理流程.....	65
圖 9-2 鉻鹽鞣革工廠用水再循環使用範例.....	67

## 表 目 錄

頁 次

表 2-1	台灣地區皮革業營運中工廠家數 —按員工人數、動力和馬力數、實際運用固定資產總額分.....	3
表 2-2	台灣地區皮革業營運中工廠家數 —按縣市、工廠所在區位、組織型態分.....	3
表 2-3	台灣地區各縣市製革工廠廠數統計表.....	5
表 2-4	台灣地區製革工廠(115家)經營生產規模.....	5
表 4-1	丹寧鞣革廠之單元污染特性(800張牛皮).....	11
表 4-2	牛皮製革工廠各單元廢水量及廢水污染強度之分析 (美國).....	14
表 4-3	製革工廠廢水量之統計.....	15
表 4-4	鉻鞣革工廠各單元廢水量及廢水水質分析.....	16
表 4-5	鉻鞣革廠之綜合廢水水質分析.....	17
表 4-6	國內五家典型製革工廠廢水性質.....	17
表 4-7	單寧鞣革工廠之廢水水質分析.....	18
表 6-1	活性污泥處理法設計準則.....	28
表 6-2	污泥處理及處置方法及其功能簡介.....	31
表 7-1	製革廢水處理廠各主要處理單元之處理功能及設計準則.....	50
表 8-1	利用硫酸鐵凝劑處理製革廢水結果.....	58
表 8-2	利用硫酸鐵及重碳酸鐵溶液處理製革廢水結果.....	58
表 8-3	以錳鹽作為觸媒的製革工廠廢水的空氣氧化處理.....	59
表 8-4	製革工廠廢水之活性污泥處理.....	63
表 8-5	製革工廠廢水之活性污泥處理—5月上旬之分析結果.....	64
表 8-6	製革工廠廢水之活性污泥處理—冬期之分析結果.....	64

## 一 前 言

近年來台灣地區由於工商業發展蓬勃，社會經濟繁榮，國民所得日益提高，日常生活中對於皮革之消費量也隨之增加。皮革工業一般可分為“製革工業”與“皮革製品工業”兩類，前者主要係取自家畜、野獸、爬虫與魚類等項動物體上的原皮經加工鞣製而成熟皮，後者則以熟皮製成各種加工品。在鞣製過程中經常產生高濃度之有機及無機廢水，如何適度之控制此類廢水，遂成為目前國內環境保護及公眾健康維護上之重點，亦即為本文撰寫之主要主題。

### 三本省皮革工業發展現況

根據經濟部統計處於74年10月所做之台灣地區工廠校正調查報告(1)資料顯示出，目前有皮革整製業142家，毛皮及其製品業7家，皮鞋製造業149家及其它皮革製品業171家。其中有322家係在都市計畫區，100家係在非都市計畫區，25家則在開發之工業區內，詳如(表2-1)所示。表(2-2)則顯示出目前營運中之皮革工廠之員工人數、動力馬力數、及固定資產總額之分佈概況。

此外，依據台糖畜產研究所調查(2)，台灣地區之製革工廠大小共計125家，分佈地區如圖2-1及表2-3。其中以台南縣市、台北縣、高雄縣市、嘉義縣、桃園縣為主要密集地區，共佔了全部製革工廠之72%。現有125家製革工廠中以家畜皮(牛、豬、羊等)鞣革者，約有115家，其經營規模分析如表2-4。日產量在167張牛皮以上者，佔23%；106~167張牛皮者佔14%；37~105張牛皮者，佔23%；日產37張牛皮以下者，則佔了40%，可見本省目前製革業仍以小型工廠居多。

表 2-1 台灣地區皮革業營運中  
工廠家數—按員工人數、  
動力和馬力數、實際運用  
固定資產總額分

分類名稱及標準	皮革業 工廠數
總計	469
按員工人數分	
未滿 5人	35
5- 9人	75
10- 19人	77
20- 29人	44
30- 39人	29
40- 49人	22
50- 99人	68
100- 199人	59
200- 299人	31
300- 399人	10
400- 499人	7
500- 999人	10
1,000人以上	2
按動力馬力數分	
未滿 5 匹	106
5 匹 —	27
10 匹 —	114
50 匹 —	91
100 匹 —	108
500 匹 —	10
1,000 匹 —	13
5,000 匹 —	0
10,000 匹以上	0
按固定資產總額分	
未滿 50萬元	47
50萬元 —	20
70萬元 —	21
100萬元 —	149
500萬元 —	65
1,000萬元 —	65
2,000萬元 —	28
3,000萬元 —	16
4,000萬元 —	6
5,000萬元 —	29
10,000萬元 —	22
50,000萬元 —	1
100,000萬元 —	0
500,000萬元 —	0
1,000,000萬元以上	0

表 2-2 台灣地區皮革業營運中工廠  
家數—按縣市、工廠所在區  
位、組織型態分

分類名稱	皮革業 工廠數
總計	469
按縣市別分	
臺 灣 省	440
臺 北 縣	96
宜 蘭 縣	2
桃 園 縣	45
新 竹 縣	2
苗 栗 縣	19
臺 中 縣	57
彰 化 縣	42
南 投 縣	10
雲 林 縣	19
嘉 義 縣	5
臺 南 縣	47
高 屏 縣	27
臺 東 縣	10
臺 花 縣	0
澎 湖 縣	0
基 隆 市	1
新 竹 市	3
臺 中 市	15
嘉 義 市	16
臺 南 市	22
臺 北 市	11
高 雄 市	18
按所在區位分	
都 市 計 區	322
工 商 區	172
住 宅 區	24
住 宅 區	111
農 業 區	14
保 護 區	1
非 都 市 計 區	100
開 發 工 業 區	25
其 他 區	22
按組織型態分	
公 營 公 司	1
民 營 公 司	403
民 營 非 公 司	65
營 獨 資 夥	49
合 夥 夥	16



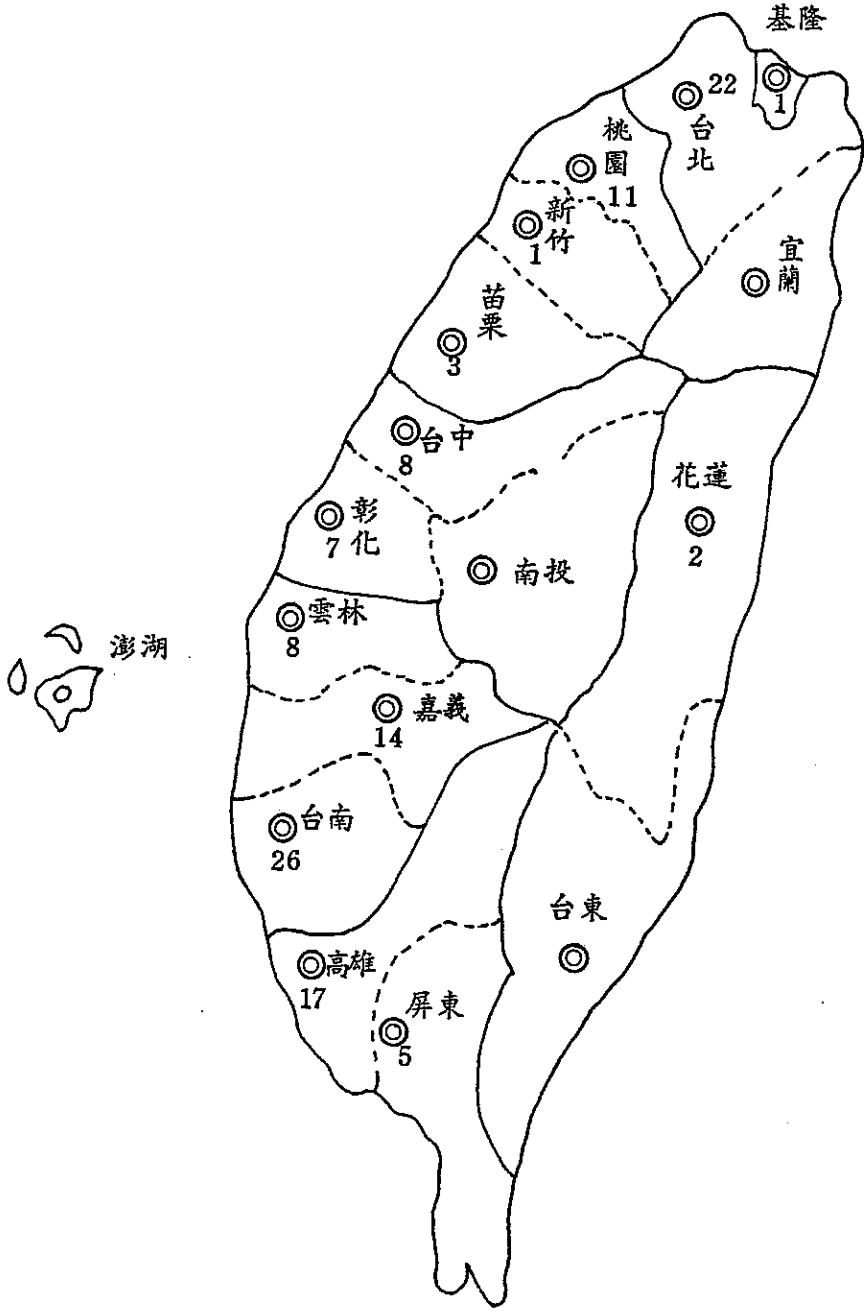


圖 2—1 台灣地區製革工廠之分佈(2)

表 2-3 台灣地區各縣市製革工廠廠數統計表(2)

縣市別	台南	台北	高雄	嘉義	桃園	台中	雲林	彰化	屏東	苗栗	花蓮	基隆	新竹	總計
工廠數	26	22	17	14	11	8	8	7	5	3	2	1	1	125
百分比 (%)	20.8	17.6	13.6	11.2	8.8	6.4	6.4	5.6	4.0	2.4	1.6	0.8	0.8	100

表 2-4 台灣地區製革工廠(115 家)經營生產規模(2)

每月需要生皮數量 (公噸)	相當牛皮日產量 (張)	製革工廠 (家)	百分比 (%)
135	167	27	23.48
86-135	106-167	16	13.91
30- 85	37-105	26	22.61
30	37	46	40.00

註：每張牛皮重量平均27Kg

### 三 製革工業之製程概述

鞣製皮革所需之原皮，在台灣地區則以牛皮為大宗、豬皮次之、羊皮又次之，主要仰賴進口。民國61.—69年製革原皮進口量約佔製革原皮總量之92%。(2)

一般稱較大動物如牛、馬、鹿之皮為獸皮(hides)，綿羊、山羊等較小動物之皮為獸膚(skins)。兩者在組織結構上大致相同，共可分為三層：  
(1)表皮層：由角質素(keratin)所構成。

(2)真皮層：由蛋白性膠質(protein collagen)及彈力素(elastin)所構成。

(3)皮下組織：

只有真皮層才是供皮革製品使用，製革的目的就是除去表皮層及皮下組織。通常在鞣革之前(毛革製品除外)，先行用化學或酵素催化處理，把表皮層連毛一起除去，並用機械法把皮下組織剝除(刮肉)。鞣革時則使用單寧(tannin)，鉻鹽或鋁鹽與真皮層之蛋白質作用，使柔軟耐久，具有彈性，並且不易腐壞而易於加工各種皮革製品。基本的製造流程(3)如(圖3—1)所示，茲將其中重要之單元操作方法、目的及其與環境污染之關係概述如下：

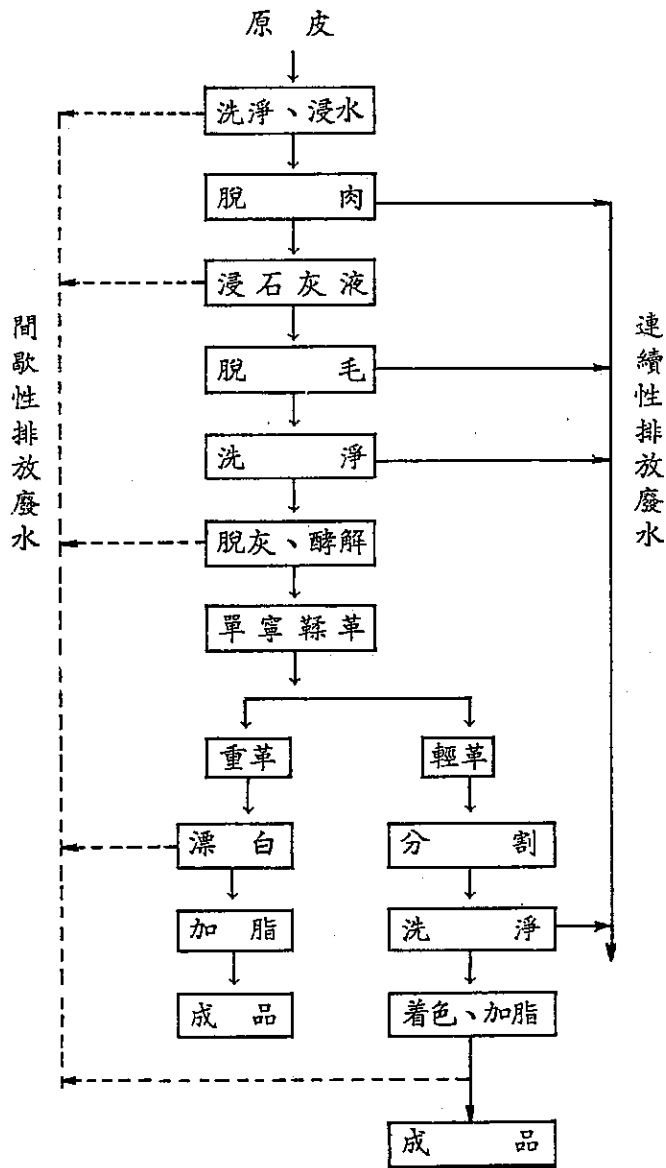
#### (一)沖洗(Washing)及浸泡(Soaking)

製革用皮通常用鹽漬生皮，因此須先行沖洗，以去除糞便、血污、及塵土等污物。浸泡的目的在於去除鹽份，補充生皮防腐過程所脫除之水份，並使其軟化。通常加入少量聚硫化物(poly sulfide)，或界面活性劑(surface active agent)以加速其進行。浸泡的時間乾皮需要數天，鹽漬皮則22小時左右。(3)

#### (二)削肉(Fleshing)

沖洗及浸泡後之原皮，塞入具旋轉刀輪之削肉機，以除去附在真皮層內之肌肉及脂肪。所剝除之肌肉、脂肪、肉屑由水流沖走，可用細攔污柵去除。此操作程序所產生之廢水量通常不多。

單寧鞣革流程示意圖



鉻鞣革流程示意圖

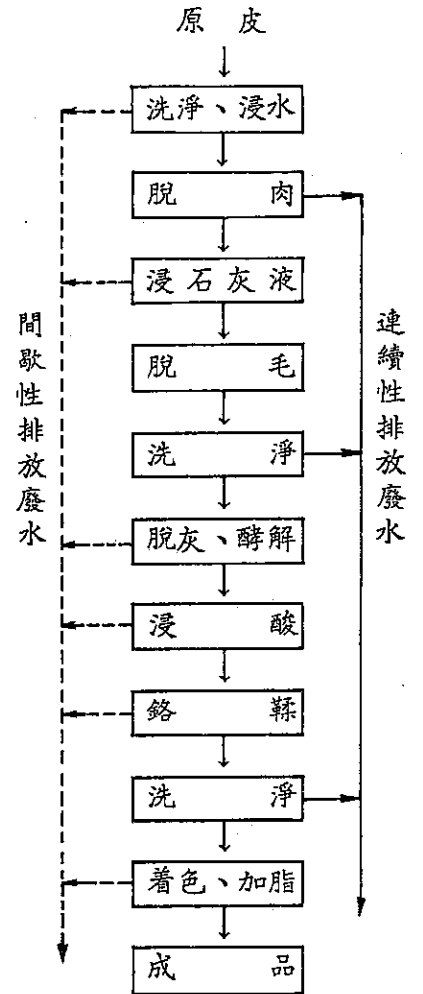


圖 3—1 基本的製造流程

### (三) 浸灰 (Liming)

浸灰的目的(3)有二：1)使毛髮表皮疏鬆以利脫毛，2)使原皮纖維組織膨脹以利鞣製劑更能深入。通常使用一系列裝有石灰懸浮液之大桶進行之，石灰用量約為原皮重量之10%，惟石灰處理效果不夠好，有時加入硫化鈉 ( $\text{Na}_2\text{S}$ )，二甲基胺 (dimethylamine) 作為加速劑。原皮在此階段約停留 5 ~ 10天。(4)

### (四) 脫毛 (Unhairing)

浸灰完成之皮，整塊塞入裝有旋轉刀輪之機器，刮下之毛及外皮藉水流沖下經攔污柵而去除。本操作單元所產生之廢水為連續流出，流量甚大，廢水中含有細毛，表皮層及石灰等。

### (五) 脫灰及酵解 (Deliming and bating)

脫灰係以硫酸銨調整PH值，溶解石灰，酵解則是使不適合於皮革之蛋白質(如彈力素)，藉酵素(胰液素 pancreatin, 胰酵素 trypsin) 水解作用分解不需要之蛋白質。脫灰與酵解通常於同桶中同時進行，需時約 2 ~ 4小時(5)，間歇性排水，廢水量不多，污染物亦少。

### (六) 浸酸 (Pickling)

此步驟為使皮革具足夠酸度，避免鉻鞣時發生鉻鹽沉澱，降低鞣革效果。浸酸用之硫酸量約為原皮重之1.22%，工業鹽約為10%。(5)本單元之廢水量少，但pH值可低至 3.4左右，鹽分量亦高。

### (七) 鞣革 (Tanning)

#### 1. 植物性鞣革 (Vegetable tanning)

鞣革操作係在一系列濃度不同之單寧酸 (tannin) 液木桶中進行，整個程序約須經數天至二星期。獸皮先由濃度低之鞣製液 (Tail liquor) 處理，再繼之以濃度漸次增加之鞣製液分批處理以迄完成。

本法廢水屬間歇性(含尾水的第一桶)廢水量不大，但含大量有機污染物及色度故為製革廢水中最為嚴重者。

#### 2. 鉻鞣革 (Chrome tanning)

浸酸後之皮革浸於鉻鹽 ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  或  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) 溶液中，並於

鞣革末期加入碳酸鈉或其他鹼類以促進三價鉻與皮革中蛋白質之作用而達鞣革目的。費時約17小時。(5)本法所產生廢水為間歇性，污染性不若植物性鞣革嚴重，但通常具含過量之鉻及塩類。

### 3. 鋁鞣革法 (Alum tanning) (2,5)

本法主用於製造白色皮革，一般採用甚少，因此廢水問題並不嚴重。

### 4. 油脂鞣革法 (Oil tanning) (2,5)

將獸皮鞣製後復塗以某種乾性油脂以保存之，保存之原理為浸入獸皮之油脂會起氧化與反應，變為固定不致脫落，以達保存之目的。本法所生廢水含有乳化油脂及鹼性物質。

### (八) 染色與加脂 (Dying and Fat Liquor)

鉻鞣後之皮革浸入鹼性溶液，使其中和，再加入蟻酸中約1小時，再染成所需之顏色，並塗油脂以增加皮革之光澤。單寧鞣革時，則視皮革而異。

### (九) 整理 (Finishing)

鞣製後之皮革仍甚堅硬，不適於使用需先經一系列之單元操作包括：擠水、乾燥、回濕、刮軟、磨光、塗飾、壓光、及量皮等步驟。

本省之製革工廠之主要製造流程大體分成下列三類：

1. 溶解毛髮→鉻鞣→再鞣→整理。
2. 脫除毛髮→鉻鞣→再鞣→整理。
3. 脫除毛髮→非鉻塩鞣革。

其中又以1.及2.類為最多。圖3—2為國內五家典型皮革工廠之製造流程。

# 1 鹽皮 → 浸水 → 浸灰 → 削油 → 脫灰 → 擠水 → 成品

# 2 原皮 → 浸水 → 脫肉 → 浸灰 → 脫灰 → 鞣革 → 洗浸 → 加工 → 成品

# 3 原漬皮 → 浸水 → 浸灰 → 割脂 → 脫灰 → 浸酸 → 鉻鞣 → 分級 → 割片 → 削皮 → 染色加脂 → 乾燥 → 夾皮 → 磨皮 → 精製 → 包裝 → 成品

# 4 原皮 → 浸灰 → 脫灰 → 酵解 → 中和 → 浸酸 → 鉻鞣 → 染色 → 加脂 → 乾燥 → 磨皮 → 塗飾 → 成品

# 5 原漬皮 → 水洗 → 浸灰脫毛 → 脫灰 → 鉻鞣 → 染色 → 乾燥 → 塗飾 → 成品

圖 3—2 國內五家典型製革工廠製造流程(6)

#### 四製革工廠廢水特性

##### (一)廢水來源及其污染物特性

如前所述製革工廠廢水的主要污染源是間歇性排放廢水，廢水流量變化極大，廢水水質則隨製造流程之不同而異。一般主要污染物有 pH 值、BOD、COD、色度、高濃度之固體物、鹽分、硫化物及鉻鹽等，圖 4-1 為製革過程中廢水產生機構。

表 4-1 為單寧鞣革廠之單元污染特性其中水場操作 (beam house) 廢水量約佔 70%，並且污染量也相當的大，由於這些操作單元均是回批式 (batch)，多數的污染物起初都含於少量的廢液中。beam house 的混合廢液 pH 約在 11.5 到 12.5 間。鞣革廢水則具有高度的色度及 COD，pH 平均約 4.5。

表 4-1 單寧鞣革廠之單元污染特性 (800 張牛皮) (8)

單 元	廢 水 量 (CMD)	COD (mg/l)	SS (mg/l)	pH
沖 洗	94.6	2100	1300	6.8
浸 泡	37.9	2200	1000	7.8
浸 灰	37.9	11900	30300	12.3
Rinse water	75.7	2500	4900	12.3
Hair water	56.8	2500	3100	12.3
削 肉	18.9	3600	4900	12.3
酵 解	208.2	1700	1000	9.0
鞣 革	227.1	10000	500	4.5



原 料                      程 序                      廢 水 成 分

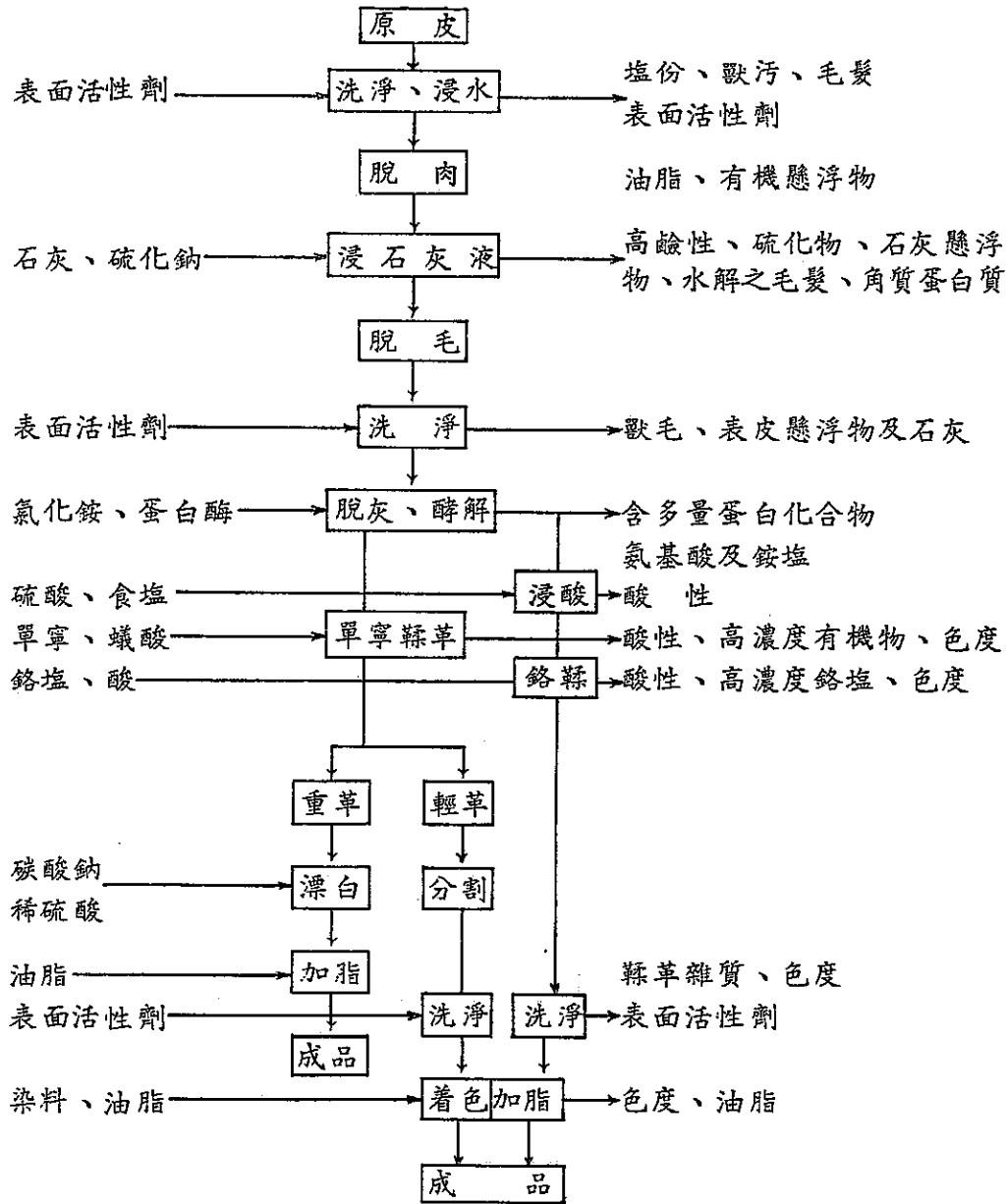


圖 4 - 1 製革業廢水排出機構(7)

表 4-2 為牛皮製革廠之單元污染性，其中 beam house 廢水量佔 89%。浸酸及鉻鞣之廢液通常一起排出，約佔總廢水量之 11%，雖然水量不多，但因其含毒性甚強之鉻鹽 ( $\text{Cr}^{+3}$ )，色度、塩分及有機物，且 pH 低至 3 左右，所以屬高度污染性之廢水。

一般而言，各個生產程序所排出的廢水中，以浸石灰及鞣革的兩個單元所含污染最為嚴重。而廢水特性則如下(7)：

1. 高有機物
2. 高鹼度
3. 高色度
4. 三價鉻

#### (二) 廢水量

依據 Cavett 和 Howalt(3) 調查美國 51 家製革廠之結果，每百公斤原皮加工製成皮革時排出廢水量為  $1.92 \sim 14.92\text{M}^3$ ，另連同 ALCA 調查之結果列如表 4-3。本省則往往因抽取地下水的緣故，用水量與廢水量缺乏正確數字，依據高氏的調查(3)每張牛皮 (25Kg) 約生  $1 \sim 1.3\text{M}^3$  廢水即每一百公斤產生  $4 \sim 5.2\text{M}^3$  廢水，每張豬皮 (4Kg) 廢水量約  $0.4\text{M}^3$ ，即每百公斤產生  $10\text{M}^3$  廢水，此調查結果尚與前述之國外資料相吻合。

表 4-2 牛皮製革工廠各單元廢水量及廢水污染強度之分析 (美國新英格蘭州廢水污染防治委員會) (5)

廢水來源	廢水量			B O D		氯化鈉 mg/l	總硬度 mg/l	蛋白質 mg/l	總固體量 mg/l	揮發固體量 mg/l
	m <sup>3</sup> /日	佔總量百分比	mg/l	kg/日	佔總量百分比					
浸水	277	42	2,200	594	20	20,000	670	1,900	30,000	3,600
脫毛	103	15.5	15,500	1,592	52	18,000	25,000	22,700	78,000	18,000
二次浸石灰	103	15.5	650	67	2	3,500	25,000	-	20,300	2,500
脫灰	67	10	6,000	399	13	10	4,100	4,300	15,000	8,800
浸酸	37	6	2,900	108	4	47,000	2,400	-	79,000	7,200
鉻鞣革	32	5	6,500	193	6	26,000	1,800	-	93,000	13,000
着色及加脂	第一次傾	3	2,000	39	1	-	-	-	16,000	8,000
	第二次傾	19	3	2,200	42	1	250	-	9,500	4,900
綜合廢水	657			3,034						

- a. 以鹽濕皮為準
- b. 以二次浸石灰之經脫肉，分割皮為準
- c. 按 50% 濃度之揮發性固體物估計
- d. 以鉻鞣皮革為準

表 4-3 製革工廠廢水量之統計 (3)

調 查 者	調 查 對 象	廢水量 m <sup>3</sup> /100kg 原皮
Cavett & Howalt	美國 51 家製革廠	1.92-14.92
Cavett & Howalt	重 革 廠	5 - 5.84
美國皮革化學學會(ALCA)	鉻鞣重革廠	16.67
美國皮革化學學會(ALCA)	單寧鞣革重革廠	6.34
美國皮革化學學會(ALCA)	單寧與鉻混合鞣革重革廠	7.33
美國皮革化學學會(ALCA)	鉻鞣輕革廠	11.49
美國皮革化學學會(ALCA)	單寧與鉻混合鞣革輕革廠	10.35
美國皮革化學學會(ALCA)	單寧與鉻混合鞣革輕、重革廠	7.5
Reuuing	—	3.34-16.69
Parker	—	6.7
高 教 授	本省南部 豬皮、牛皮	10 4 - 5.2

(三)廢水水質

表 4-4 為典型之鉻鞣革工廠中各操作單元所產生之廢水水質 (9)，顯然地在浸石灰液及脫毛過程中會產生含高濃度懸浮固體及氮之廢水；浸酸過程所排放之廢水中則含有高濃度之總固體量及總溶解固體量。鉻鞣革工廠之綜合廢水水質特性則如表 4-5 所示，BOD 在 510-630 mg/l 間，COD 在 760-1163 mg/l，SS 在 543-2700 mg/l，Cr<sup>+3</sup> 則在 7.1-23.3 mg/l 間。(7)

表 4-6 則為國內五家典型之製革工廠所排放之廢水水質其中第三、四及五號工廠係鉻鞣革工廠(8)。表 4-7 則為單寧鞣革液之廢水水質，顯然地單寧鞣革工廠廢水之污染濃度較鉻鞣革工廠為嚴重 (3,10)。

表 4 - 4 銘 籍 革 工 廠 各 單 元 廢 水 量 及 廢 水 水 質 分 析 (9)

項 目	洗 淨 及 浸 水		洗								淨			
	預 備	主 要 廢 水	浸 石 灰 及 脫 毛	第 一 及 第 二 次 洗 淨	第 二 次 洗 淨	脫 灰	洗 淨	醇 解	洗 淨	洗	浸	酸	鉻 丹 寧	
原皮重	330	-	-	-	270	-	-	-	-	-	-	-	-	
用水量	1,650	1,650	1,650	3,300	1,350	1,350	4,450	810	4,450	270	270	270	270	
廢水排放量	1,530	1,620	1,610	3,260	1,320	1,330	4,500	800	4,410	320	320	260	260	
PH	6.3	7.1	12.6	12.4	12.3	12.7	12.5	9.3	8.9	3.0	3.0	3.3	3.3	
總固體量	49,710	12,420	25,708	3,873	2,364	5,687	817	3,882	572	54,193	54,193	68,503	68,503	
溶解固體量	47,550	12,070	22,960	3,549	2,057	4,980	638	3,172	520	53,953	53,953	68,443	68,443	
懸浮固體量	2,515	350	2,748	324	307	707	179	710	52	240	240	60	60	
灰燼量	46,960	11,928	15,300	1,343	1,451	2,714	419	2,447	287	50,280	50,280	52,003	52,003	
燃燒損失	2,750	493	10,408	1,530	913	2,973	398	1,435	285	3,913	3,913	16,500	16,500	
總氣量	552	111	1,670	179	132	204	38	760	73	191	191	75	75	
溶解總氣量	403	83	1,554	164	116	182	19	712	69	183	183	67	67	
氣 量	26,709	4,628	2,422	843	592	628	135	771	188	20,824	20,824	9,903	9,903	
磷耗用量	43	14	3,184	232	54	405	34	16	-	2	2	-	-	
鈣	70	38	2,470	396	221	1,445	160	243	52	731	731	157	157	
三氧化二銻	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7,071	

表 4 - 5 鉻鞣革廠之綜合廢水水質分析(7)

來 源	pH	BOD <sub>5</sub>	COD	TS	SS	Cr <sup>+3</sup>
周 教 授	11.4	511	1,163	3,150	543	23.3
高 教 授	8.2	630	760	7,780	2,700	7.1

註：除 pH 外，單位均以 mg/l 表示。

表 4 - 6 國內五家典型製革工廠廢水性質(6)

廠 號 污染項目	1	2 (鞣革)	3 (鉻鞣革)	4 (鉻鞣革)	5 (鉻鞣革)
流 量	1000 CMD	450	1200	450	350
SS	446 mg/l	3700	1490	1007	418
BOD	660 mg/l	1985	2159	1526	805
COD	1157 mg/l	3413	3928	2502	1379
pH	6.8	8.3	7.6	9.3	11.7
S <sup>=</sup>	3.0	1.6	3.4	1.5	2.8
Grease	-	-	27.8	18.2	25.8

表 4-7 單寧鞣革工廠之廢水水質分析

文獻來源	pH	TS (mg/l)	SS (mg/l)	COD (mg/l)	BOD (mg/l)	單寧 (mg/l)
Eldridge		180,000	43,000		18,000	
Riffenburg	5.4	33,496			13,600	
Sutherland	5.0	18,400	1,290		5,500	
Howalt & Cavett		34,255	817		5,725	
Masseli		93,000			24,000	
Tomlinson	5.0	76,000	1,840	51,600	2,500	
Parker	4.6-5.1	7,940-22,280 (13,639)		13,380-44,790 (26,500)	2,500-9,200 (4,648)	
Villa	4-5	19,000	1,500		6,000	
F.O'Flaherty		7,000	2,500-3,500		10,000-45,000	
Tomlinson	3.3	28,000	110	43,300	2,500	
Eye	3.4	21,825			4,390	
King	5.2	37,750	2,640	38,500	25,600	
Barkley	5.2	28,000	3,000	32,000		10,700
周教授	5.4	-	-	19,320	-	-

## 五 製革工廠之廠內改善

世界各國製革工廠對於減少廢水污染所採取之方法大致由三方面著手：  
①廠內改善減少用水量，回收藥品。②經過適當的前處理後，將製革廢水併入都市污水處理系統行二級處理。③自設完全之處理設備，將廢水處理至符合放流水標準。

现就廠內改善加以討論，其主要方法如下所述：

### (一) 雨水收集系統之設立

本省之製革工廠大多沒有獨立收集雨水的設備(6)，因此一逢下雨處理廠內便集滿雨水，使得廢水量增加，影響處理效果。

### (二) 減少廢水量

製革廢水主要來源是水場廢水(Beam house wastes)，造成廢水量大的原因之一是因採連續式沖洗(Continuous washing)，每一平方公尺之生皮需要用水380公升，若皮革廠每年生產1億平方呎之皮革，則廢水量相當一萬人之廢水量(11)，所以若能採用分批式的清洗(Batch washing)代替則可省不少水量，另外採用分批式旋轉鼓(Rotating drums)代替用漿板之分批式桶(Batch tanks)亦可使廢水量有顯著的降低。

而台省製革廠用水多採地下水，因此較無節制，也是廢水量多的原因。

### (三) 鉻鞣廢液之回收再利用

鉻鞣廢液是製革廢水主要污染源之一，廢液中的鉻塩來自國外進口，具有經濟價值，所以若能回收再利用之，不僅可以降低污染量，亦可得到相當的經濟利益。

鉻鞣回收液的回收再利用有三種方法(5)，分別簡述如下：

#### 1. 直接再利用法(Direct reuse)：

本法步驟如下：

廢液之收集→細篩過濾→貯存→除油脂→再利用

本法處理後之廢液，一般皆用於浸酸(Pickling)之程序中。本法可回收36%之鉻塩。



## 2. 沉澱酸化法 (Precipitation reacidification)

本法先將鉻鞣廢液收集後，經攔柵及除油脂設備，再將上澄液加入鹼性物質，使池內 pH 維持在 8 以上，使產生  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  沉澱 ( $\text{Cr}^{+3}$  在中性及弱鹼性時  $\text{pH}=8-9.0$  水溶性甚低， $\text{Cr}(\text{OH})_3$  之  $k_{sp}=2.1 \times 10^{-24}$  故易沉澱) (3)，此沉澱物再以硫酸溶解，此溶液即可再利用。此法，所回收之廢液可用於鉻鞣之步驟，所需之費用較高，本法可回收 37% 鉻鹽。

## 3. 聯合系統 (Combined system)

即上述二法合併使用，當鉻鞣廢液第一次倒出，由於其中鉻濃度比較高可以用 2. 法回收再利用，而第二次倒出之廢液 (即第一次清洗的廢水) 因其鉻鹽含量較低，所以用 1. 法回收較為經濟。本法所需費用較高，但其鉻鹽可回收 50%。

## 四 浸灰廢液之回收再利用

浸灰的廢水量在製革程序單元所佔的比例最大。若能回收再利用此一廢水後可大量減少廢水量。

據 Money & Adminis (12) 之研究，浸灰廢水在回收再利用前經過適當之調溫及調整化學組成即可重覆使用達 20 次之多。

Bitcover (13) 等曾以中性及陰性高分子電解質，將石灰浸液中的懸浮固體凝結沉澱，其去除效果有 95% 以上，沉澱石灰含量約在 65~72%。

## 五 減少化學藥品使用量

一般製革工廠常因石灰價廉而使用超過需要甚多的石灰，如此不僅浪費金錢且造成石灰污染，產生大量污泥且增加了調整 pH 值所需要的酸。

Sproul (13) 指出減少石灰及硫化物的用量至合理的情況下可降低 25% 之 BOD 及 45% 之 COD。另外英國聯邦水污染防治協會報告，利用脫除毛髮製程代替溶解毛髮製程，可以降低 BOD 污染量 30~50% 且回收的皮屑、毛髮碎肉可以用做毛氈，接著劑之原料。

## 六 藥品替代

1. 以二甲基胺代替硫化鈉，因為  $\text{Na}_2\text{S}$  耗氧量過高且隨 pH 值變異形成  $\text{H}_2\text{S}$ ，腐蝕管道，發生臭味，而採用二甲基胺則無此問題。

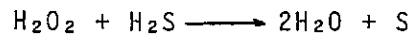
2. 利用合成鞣質 (syntan) 代替天然植物性的鞣質，可降低水中色度。
3. 利用有機酸代替硫酸對皮質無影響，且可提高pH值，而有機酸易為生物分解，可減少污染程度(12)。

#### (七) 回收油脂

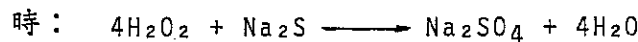
利用溶劑 (solvent) 萃取油脂，減少油脂污染根據 Foilachier & Volliernent 兩氏之研究，萃取之溶劑可再以離心方法再回收70%的溶劑 (14)。

#### (八) 硫化物 (S<sup>=</sup>) 之回收與去除(3)

石灰浸液中含有多量之硫化物，其濃度約在數百至3500mg/l 之間，硫化物在pH=5-8 時，將釋出 H<sub>2</sub>S 不僅有惡臭及毒性，且會腐蝕混凝土管線，金屬設備及結構物等。 O'neil 等人證明 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 為一有效而經濟之廢水控制 S<sup>=</sup> 法。其原理為 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在中性及酸性情況下，將氧化 H<sub>2</sub>S :



實際上廢水中尚含有其他可被氧化的物質會消耗 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，故對於每一份的 S<sup>=</sup> 加入 1.2 份的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 可有效地去除皮革酸性廢水中之硫化物。於 pH>8



技術上最簡單和常用的方法就是以空氣進行催化氧化，並以 MnSO<sub>4</sub> 作催化劑，用量約為 200g/m<sup>3</sup>。浸灰液中的 S<sup>=</sup> 最好在尚未與其他部用廢水混合之前去除，否則需要的空氣量大。

#### (九) 蛋白質的回收

石灰浸液中含多量溶於強鹼之蛋白質，當酸鹼度調整到 pH=4 時，可使大部分的蛋白質沉澱，並得淡黃澄清的上澄液，BOD 去除率可達 73%。沉澱之蛋白質經 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，NaOCl，CH<sub>3</sub>COOH 溶液洗滌除硫後可作為飼料。

#### (十) 其他物質的回收

Kleper 研究用 UF (超滲濾法) 處理製革廢水證明有下列諸功能：

1. 處理浸灰廢液可回收硫化物。
2. 從單寧廢液中回收植物性單寧。
3. 從去除獸皮油脂的廢液中，回收油脂及化學添加物。
4. 濃縮鉻鞣廢液，以供回收再利用。

## 六 製革廢水處理方法

製革廢水由於水質及水量隨時間變化很大，所以在化學或生物處理前必須先經過調勻及中和處理，且因其廢水濃度高，所以為符合放流水標準，必須經由二級以上處理。其典型流程圖見圖 6-1。

有些製革工廠在工業區中可以自行前處理至符合排入污水廠的水質標準，如加細篩、設沉砂池，及混凝處理。

而未在污水系統範圍以內的皮革廠則必須自行處理廢水以達放流水標準。皮革廢水主要處理單元有①初步處理，即篩除及調勻。②物理或化學處理法，如中和，化學混凝。③生物處理，如活性污泥法，RBC 等等。

製革工廠的污泥於處理上，通常使用下列三法：

- (1) 將污泥經過滾筒脫水形成污泥餅後搬出，棄置。
- (2) 於廠內設置乾燥床，至某一程度脫水，乾燥後將其搬出、棄置。此法較(1)法常用。
- (3) 經過一加壓或減壓爐使之脫水，離心分離脫水經檢討研究，也被使用過。在此三法中，以(3)法之機械脫水式在國外較為被採用。

### (一) 初步處理

篩除及調勻為製革廢水所必備之處理，因廢水中常挾帶大量獸毛、皮屑、肉渣石灰等易於堵塞溝道及抽水機之物。所以要先設一欄柵或細篩以除去之，根據 H.D. Tomlinson (15) 等人的現場經驗指出 80-mesh 之振動式篩網可以有效的去除獸毛、皮屑及肉渣，但須要自動清除的設備，以避免阻塞。以 200-mesh 篩網則較少阻塞，而回收的毛肉可用以製毛毯填料結合劑及膠等。

由於製革程序中各主要單元之排水屬間歇式故水量隨時間變化極大，如浸灰廢液之 pH 達 13 而鉻鞣廢液之 pH 則低至 3 左右，如此大的差異對於化學及生物處理皆有不良影響，所以要有調勻設備，且有調勻槽亦可減少中和劑的用量。因此，皮革廠用之調勻槽必須有足夠的容量以均勻一日流量。

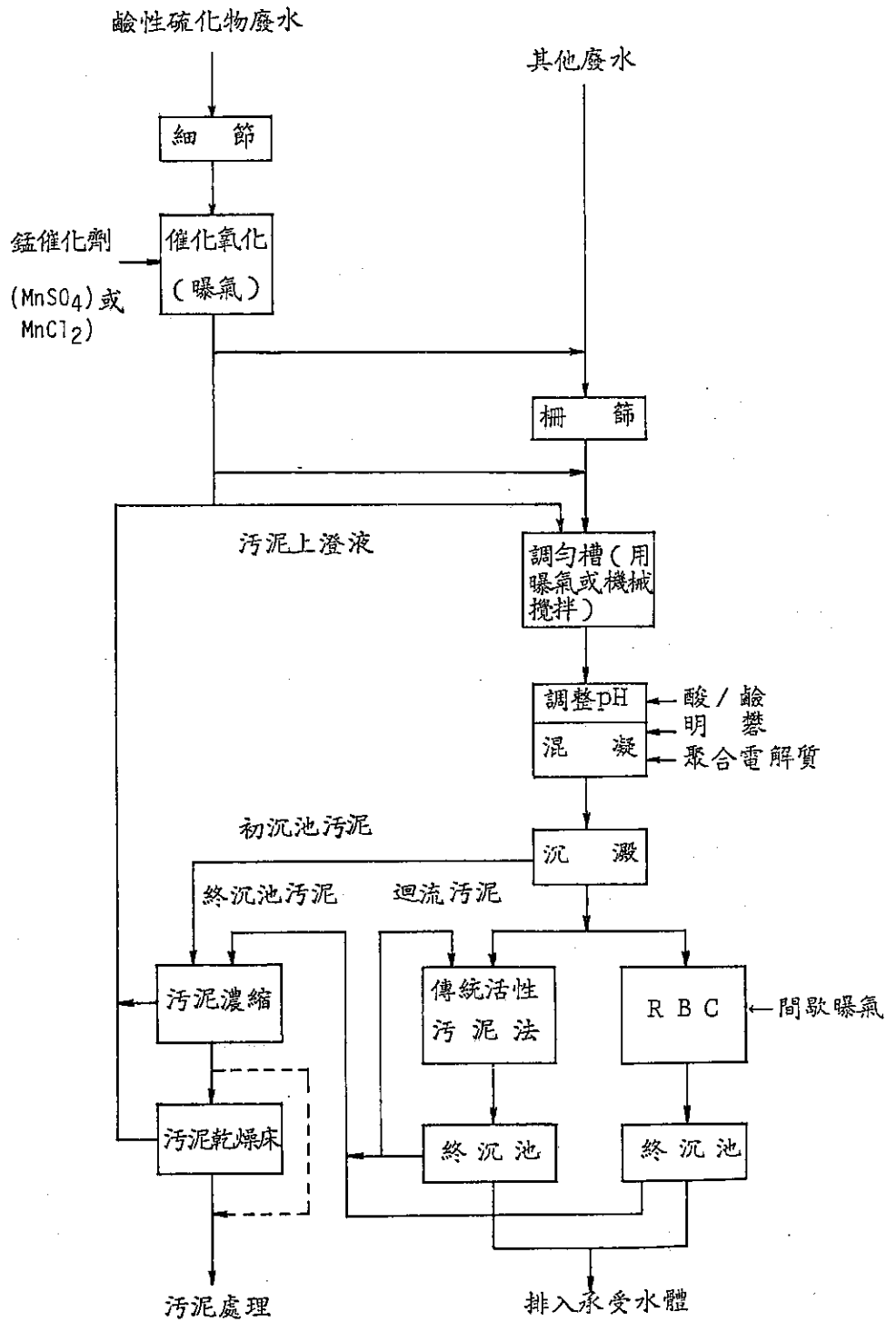


圖 6-1 製革廢水二級處理之典型流程圖

## (二)物理或化學處理

### 1.中和處理

pH的調整不僅對於下游的處理單元有很大的影響，且對污染物質的處理效果也有很大的影響。

Sprout (16)等人以硫酸將廢水調至 $\text{pH}=9$  則SS去除率為90%，BOD去除率為67%。 $\text{pH}=8$ 時可除鉻及硫化物在90%左右。

清大周基樹(13)用硫酸將 $\text{pH}$ 調至6.5~9時， $\text{BOD}_5$ 去除率57~42%，COD去除率56~43%，SS去除率高於96%由543mg/l減低至20mg/l以下，鉻含量則低於0.1mg/l。

### 2.臭氧處理

H.M. Rosen(17)提出臭氧在廢水處理上之應用及優點

- (1)去除或減輕色度
- (2)減少BOD及COD
- (3)放流水的消毒
- (4)增加水中之D.O
- (5)改變污泥之構成及性質使其易脫水，以減少污泥體積
- (6)去除臭味
- (7)可和活性炭過濾，超音波或其他化學處理法合用

成大李俊德(10)提出臭氧脫色之最佳操作條件為 $\text{pH}=11$ ，臭氧輸入速率=26.7mg  $\text{O}_3/\text{min}$ ，活性污泥曝氣槽放流水經 $\text{O}_3$ 處理後，色度、單寧、COD、BOD及TOC分別減少80.3, 90.8, 61.7, 40.4及13.2%。

就包括活性污泥及臭氧氧化之整個系統而言，其色度、單寧、COD、BOD及TOC之總去除率則分別為80.3, 97.2, 88.5, 84.9,及67.9%

臭氧之氧化力甚強，可分解色度且無污泥產生，但其毒性甚強，於實際操作時須注意此種藥品的處理。

### 3.化學混凝處理

加化學混凝劑的目的主要是希望降低水中的色度SS，鉻及部分BOD，如此可減少生物處理時之污染負荷，提高生物處理之效果。常用的混凝劑有硫酸鋁、氯化鐵、明礬等，而助凝劑以陰離子聚合物較佳。

Suddath (18)提出陽離子聚合物可以有效的去除植物性單寧廢液90~95%而藥劑的用量為400~500mg/l，如以NALCO 7103而言欲達此效果價錢為\$2.20/1000 gal，而如果色度僅去除80%時，價錢可降至\$1.30/1000 gal，而對於大部分有用的聚合物而言如Calgon Cat-T, Cat-TI NALCO 605，最佳的pH值趨近於4。因此時聚合物的黏滯度達最高，使得其官能基能充分發揮架橋作用。

Sproul (16)作鉻鞣牛皮之化學處理，得到一些結果，以 $FeCl_3$ 作混凝劑，加藥量600mg/l 時其SS及BOD之平均去除率分別為60及55%；以陰離子電解質為混凝劑 (polyacrylamide Type )，加藥量為1 mg/l 時可得SS及 BOD去除率84%及60%。

Tomlinson (19)等提出去除色度的步驟：

- (1)隔離用過的單寧廢液。
- (2)加硫酸將pH調至3以下。
- (3)加入陽離子有機電解質30mg/l NALCO -605，並使得pH保持在3以下。
- (4)緩慢攪拌使其有足夠的接觸時間以達最大去除率。
- (5)沉澱30分鐘。

如此可得超過90%之色度去除率及50~60%之COD去除率。

Barkley (20)提出色度可以Alum-polyelectrolyte 混凝劑去除90%，和Alum並用時，陰離子高分子電解質對揮發性固體的去除效果比陽離子高分子電解質要佳，而最佳的接觸時間為三分鐘。

成大李俊德 (21)發現以 $FeCl_3$  (20000ppm),  $Ca(OH)_2$  (20000ppm)及NALCO-675H ( $10^3$ ppm) 合併使用處理單寧鞣革廢液最為經濟，並曾以 $Ca(OH)_2$ 處理曝氣氧化塘之放流水，而得到良好的脫色效果，且所生污泥量最少。

但是Shuttleworth (22)研究指出利用鐵塩當混凝劑，有下列諸項缺點：

- (1)污泥成為黑色，且體積很大。
- (2)硫化物會以 $H_2S$ 型態逐漸釋出。
- (3)不能利用為肥料或動物之飼料。

### (三) 生物處理

化學混凝法雖能除去色度SS、鉻和部份BOD、COD，但是對於溶解性之有機物去除率還是有限，所以必須再以生物處理分解水中有機物，以達放流水標準。

皮革廢水常見的生物處理法有 1. 活性污泥法 2. 旋轉生物盤法 3. 滴濾池法 4. 氧化池法。茲分述如下：

#### 1. 活性污泥法 (Activated Sludge)

台大楊萬發<sup>(12)</sup>研究豬皮鉻鞣廢水有關活性污泥處理部分結論如下：欲去除COD60%，BOD85% 以上，出水BOD 在 50mg/l 以下，則設計時應合乎下列準則：

- (1) F/M負荷為 0.33kg BOD<sub>5</sub>/kg MLSS/day 或 0.8kg COD/kg MLSS/day
- (2) 污泥停留時間 (SRT) 5 天。
- (3) 容積負荷為 1980g COD/M<sup>3</sup>/day

清大周基樹<sup>(13)</sup>曾以中和沉澱後之混合鉻鞣廢水及經過中和加明礬混凝處理之單寧鞣廢水進行活性污泥處理，分別得到下列兩組數據。

- (1) 鉻鞣廢水—水力停留時間 34.3 hr, F/M=0.117, 進流之COD、BOD 濃度為 485 mg/l及 205 mg/l；放流水之 COD, BOD 濃度分別為 163mg/l 及 14 mg/l。
- (2) 單寧鞣廢水—水力停留時間 24hr, F/M=0.27, 進流水之COD, BOD 濃度分別為 692 mg/l及 508 mg/l, 放流水之 COD, BOD 濃度為 138 mg/l 及 BOD=20 mg/l。

Kashiwaya <sup>(23)</sup>研究指出將 MLSS濃度提高至12000 mg/l, F/M=0.32, 水力停留時間僅 4.7 小時，其 COD 及 BOD 去除率分別為 86.7% 及 94.7%。

WATSON HAWKSLEY<sup>(23)</sup>顧問公司提出為了符合目前放流水標準 BOD=100mg/l, SS=200 mg/l 之設計與操作，當進流水BOD=600 mg/l 時，其停留時間要 24小時，曝氣槽之MLSS濃度為2500-3000 mg/l，F/M=0.3~0.36, 曝氣槽所需氧量為 1.7-2.0kg O<sub>2</sub>/kg BOD removed，

終沉池的溢流率為 $0.6 \sim 0.8 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{hr}$ 。為達到放流水之 $\text{BOD}=20\text{mg}/\text{l}$ ，當進流水之 $\text{BOD}=600 \text{ mg}/\text{l}$ 時，需曝氣24小時，當進流水 $\text{BOD}=900\text{mg}/\text{l}$ 時，需曝氣36hr。

至於鉻對活性污泥之影響，據Culver及Allan Moore (24)研究發現 $100 \text{ mg}/\text{l}$ 之三價鉻對活性污泥無顯著影響，而 $50\text{mg}/\text{l}$ 之六價鉻連續流入活性污泥池， $\text{BOD}$ 去除率會降低3%。

Kashiwaya (9)得到一組設計準則及操作條件如表6-1所示：

其中Case I和Case II之 $\text{BOD}_5$ 為 $800\text{mg}/\text{l}$ ，Case III為 $460\text{mg}/\text{l}$ ，且假設主要流出的製造廢水是 $120\text{mg}/\text{l}$ 。

## 2. 旋轉生物圓板法 (RBC)

Watson Hawksley (23)顧問公司曾利用RBC處理製革廢水，當進流水之 $\text{BOD}$ 濃度為 $525\text{mg}/\text{l}$ 時可使用二階段處理，第一階段的 $\text{BOD}$ 去除率為 $12 \text{ g BOD}/\text{m}^2/\text{day}$ 可將 $\text{BOD}$ 濃度降至 $150\text{mg}/\text{l}$ ，第二階段之負荷率為 $15.5$ 和 $8 \text{ g BOD}/\text{m}^2/\text{day}$ ，經沉澱可使 $\text{BOD}$ 降至 $30\text{mg}/\text{l}$ 和 $10\text{mg}/\text{l}$ 。

成大李俊德 (25)研究結論如下 (四段式)

- (1) 有機物去除以第一段最高，可去除 $\text{BOD} 40.8\%$ ， $\text{COD} 33.5\%$ 。
- (2)  $\text{BOD}$ 單位面積負荷應低於 $6.9 \text{ g BOD}/\text{m}^2/\text{day}$ ，才能符合放流標準 ( $\text{BOD} 100 \text{ mg}/\text{l}$ )； $\text{BOD}$ 容積負荷應低於 $2.1 \text{ kg}/\text{m}^3/\text{day}$ 才能達放流水標準。
- (3) 進流水 $\text{BOD}$ 在 $710 \text{ mg}/\text{l}$ 以上時水力停留時間需10小時才能達放流水標準。而進流水 $\text{BOD}$ 在 $510 \text{ mg}/\text{l}$ 以下，水力停留時間6小時即足夠。
- (4) RBC處理製革廢水，當單位面積負荷在 $7.0 \text{ g BOD}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下時，硝化作用將會發生。發生硝化作用時，反應槽進流水之 $\text{BOD}$ 大多在 $50 \text{ mg}/\text{l}$ 以下。

## 3. 滴濾池法 (Trickling Filter)

Rosenthal (5)利用塑膠濾材做高濾率之生物過濾，當 $\text{BOD}$ 之負荷為 $6.9 \text{ lbs}/\text{yd}^3\text{-day}$ ，可得 $\text{BOD}$ 之處理效率為 $65\%$ 。

Sarber (5)曾以水力負荷 $1.4 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{day}$ - $5.6 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{day}$ ，進流水 $\text{BOD}$ 濃度 $365 \sim 480 \text{ mg}/\text{l}$ ，流經一滴濾池， $\text{BOD}$ 之去除率為 $81.5\% \sim 93.2\%$ 。



表 6-1 活性污泥處理法設計準則

項 目	Case					
	I		II		III	
	10°C	25°C	10°C	25°C	10°C	25°C
設計準則						
曝氣槽停留時間 (小時)	25.6	13.0	28.3	16.7	12.8	3.8
F/M 比值 (BOD.kg/kg. MLVSS.d)	0.09	0.18	0.09	0.15	0.16	0.54
過剩污泥排放率 (kg sludge/kg BOD removed)	0.38	0.39	0.38	0.39	0.44	0.46
攝氧率 (kg O <sub>2</sub> /kg BOD removed)	1.38	1.65	1.20	1.31	0.51	0.94
最終沉澱池溢流率 (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .d)	8.7	8.7	8.3	8.3	14.4	14.4
最終沉澱池固體負荷 (kg/m <sup>2</sup> .d)	150	150	150	150	150	150
操作情況						
MLVSS, g/l	8.44	8.44	7.90	7.75	5.41	5.41
迴流污泥濃度, g/l	21.0	21.0	18.9	18.8	15.8	15.8
迴流河泥 (%)	72	72	95	95	65	65

#### 4. 氧化池法 (Oxidation ditch)

Eggink & Kai (11) 研究指出鉻鞣製革廢水，經初步沉澱後再流入氧化渠，停留時間為 2~3 天，可將 BOD 濃度從 1010 mg/l 降至 15mg/l

Van Vlimmeren 認為氧化渠比活性污泥法為佳，因為它的污泥產生量較少，當氧化渠之 BOD 負荷為  $22.2 \text{ g/m}^3/\text{hr}$ ，含  $\text{O}_2$  量為  $32.5 \text{ g/m}^3/\text{hr}$ ，則 BOD 之濃度可從 1000 mg/l 降至 20 mg/l。

周基樹(13)以曝氣氧化塘來處理經預處理之單寧綜合廢水，水力停留時間為 3 天，COD 分別由 802 mg/l 及 528 mg/l 減至 136 mg/l 與 25 mg/l 此法之 BOD 及 COD 去除率與活性污泥法相當，操作亦簡單，但所需面積較大，台灣地區不適用此法。

據調查台灣已有二級生物處理設施者計 15 家，其中活性污泥法處理者佔 12 家，迴轉生物盤法 2 家，氧化池法 1 家。

#### (四) 污泥處理

製革工廠所生污泥黏度很高，通常需加入鋁鹽、消石灰、氯化鐵與消石灰等化學藥品調和污泥特性。據日本以鉻鹽鞣皮之皮革製造工廠多年之經驗，若僅以真空過濾方式是不理想的，需加添 320 mg/l 氯化鐵與 20 mg/l 陰離子多價電解質的高分子凝集劑以改良污泥特性結果，可得較佳之效果。但在澳洲也有些製革工廠，並未使用上述的藥品，而將污泥於  $60 \sim 70^\circ\text{C}$  加熱、冷卻後連續以通過真空過濾使之自動脫水，此種加熱處理法是非常有效。此外瑞士某製革工廠將污泥通過一擠壓裝置並加熱乾燥使成粉末狀，再將其製造成肥料，此法相當受到注視的。

污泥之處理原則至少應包括：1. 固液分離及減量化 2. 污泥無害化 3. 消化或穩定等要素。而一般所採用污泥處理之單元之流程及其設計要點則如圖 6-2-a 及表 6-2 所示。建議之丹寧鞣革及鉻鞣革污泥之處理與處置流程分別如 6-2-b 及 6-2-c 所示。

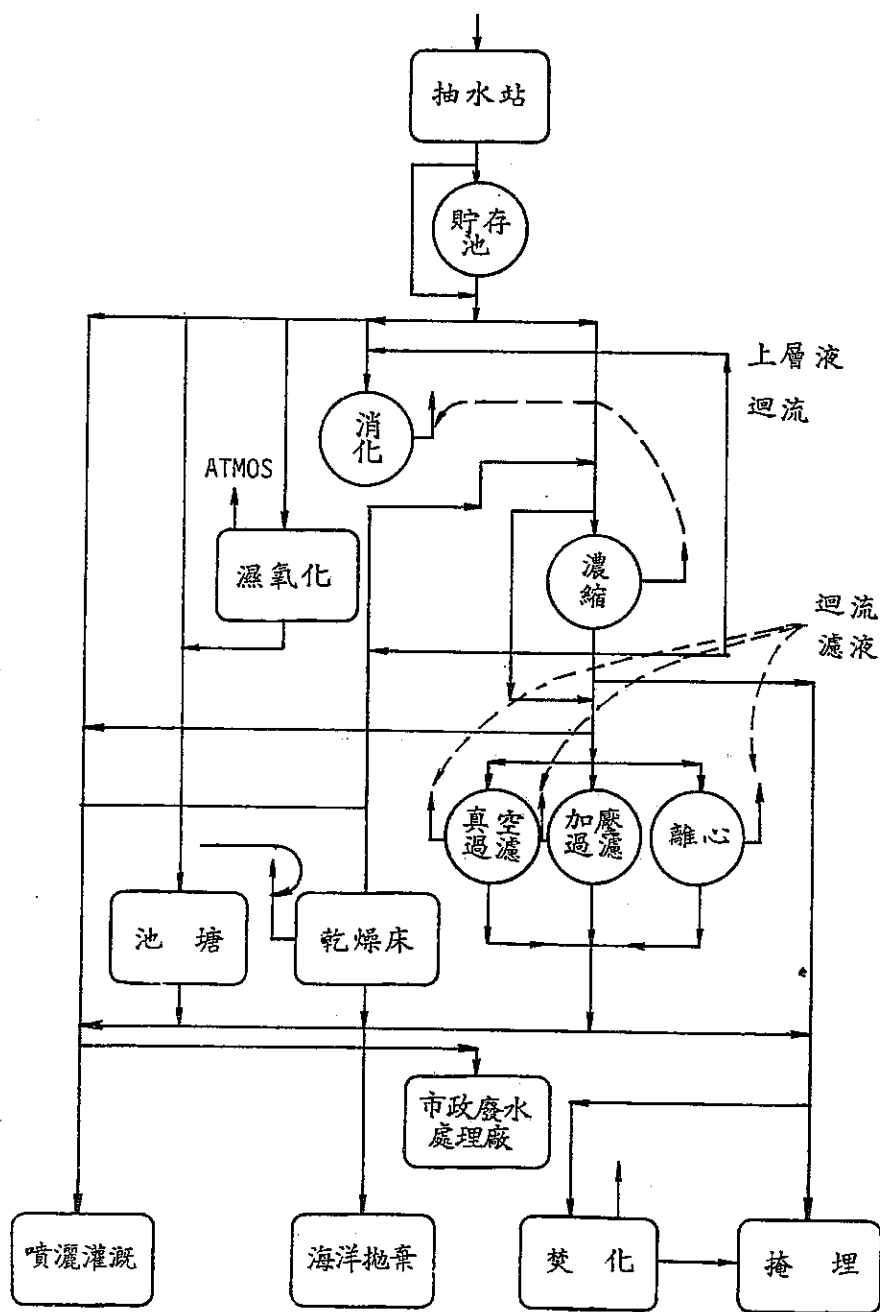


圖 6-2-a 污泥處理及處置一般流程圖

表 6-2 污泥處理及處置方法及其功能簡介

處 理 單 元	功 能
<p>1. 預前操作</p> <p>(1) 污泥磨碎</p> <p>(2) 污泥除砂</p> <p>(3) 污泥貯存</p>	<p>減低污泥顆粒之大小使便於濃縮，並減少污泥體積。</p>
<p>2. 濃 縮</p> <p>(1) 重 力</p> <p>(2) 浮 除</p> <p>(3) 離 心</p>	<p>藉固體與水之分離而增加污泥濃縮之效率減少污泥之體積。</p>
<p>3. 穩 定</p> <p>(1) 加氯氧化</p> <p>(2) 石灰穩定</p> <p>(3) 熱處理</p> <p>(4) 厭氧消化 (圖 6-3)</p> <p>(5) 好氧消化 (圖 6-4)</p>	<p>使生污泥轉換成較為穩定之污泥以減少臭味並使污泥中致病原菌之含量降低。</p>
<p>4. 調 理 (圖 6-5)</p> <p>(1) 化學調理</p> <p>(2) 洗滌</p> <p>(3) 熱處理</p>	<p>改變污泥之物理及化學性質，使污泥易於脫水。例如：化學調理擬在污泥中添加高分子及無機化學藥品而改變污泥處理之速度及濃縮效率。</p>



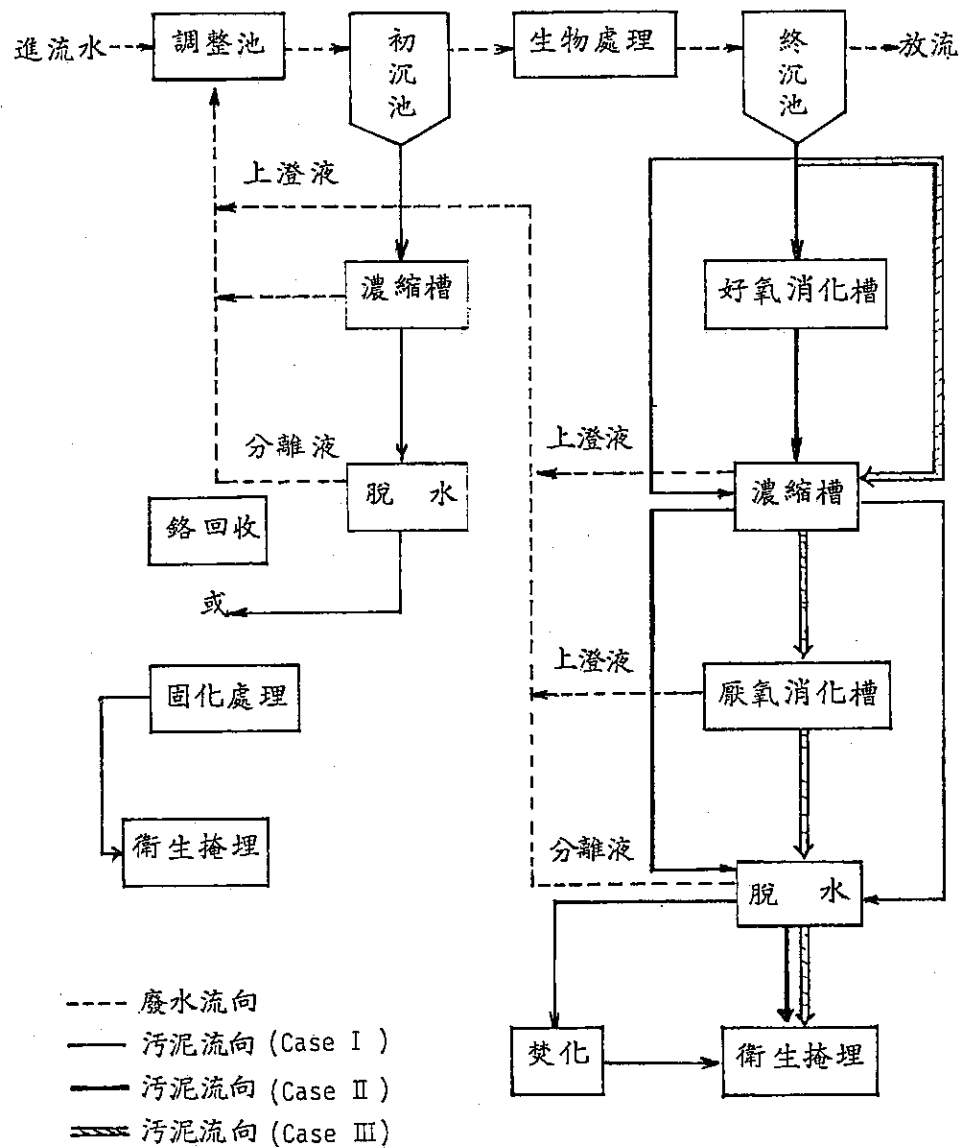


圖 6 - 2 - c 鉻鞣革污泥建議之處理與處置流程

表 6-2 污泥處理及處置方法及其功能簡介(續)

處 理 單 元	功 能
<p>5.脫 水</p> <p>(1)真空過濾(圖 6-6)</p> <p>(2)加壓過濾(圖 6-7)</p> <p>(3)離心</p> <p>(4)乾燥床(圖 6-8)</p> <p>(5)池塘</p>	<p>除去污泥中之含水量，以減少污泥之體積；脫水後之污泥餅一般將依其物理特性採用較為適當之最終處置，例如：衛生掩埋、土地利用、乾熱及焚化等。</p>
<p>6.乾 燥</p> <p>(1)噴霧乾燥(Spray Dryer) (圖 6-9)</p> <p>(2)迴轉乾燥(Rotary Dryer)</p> <p>(3)廂式乾燥(Tray Dryer)</p>	<p>藉加入之熱量減少污泥中之含水量使便於焚化或熱解等單元之操作。</p>
<p>7.污泥減量</p> <p>(1)焚化(Incineration)</p> <p>(2)濕氧化(Wet Air Oxidation) (圖 6-10)</p> <p>(3)熱解(Pyrolysis)</p>	<p>藉加入之熱量去除污泥中殘留之水分，同時將經氧化或熱解作用污泥中含有之有機物分解成為穩定之氣體。</p>
<p>8.最後處置</p> <p>(1)土地利用(圖 6-11)</p> <p>(2)掩埋(圖 6-12)</p> <p>(3)再利用</p> <p>(4)投海棄置</p>	<p>污泥經濃縮、穩定、脫水、乾燥及減量後。一般而言，均已達到污泥安定化及減量化之目的，然而仍剩下若干無機性之物質，需要處置，以確實完成污泥之處理問題。</p>

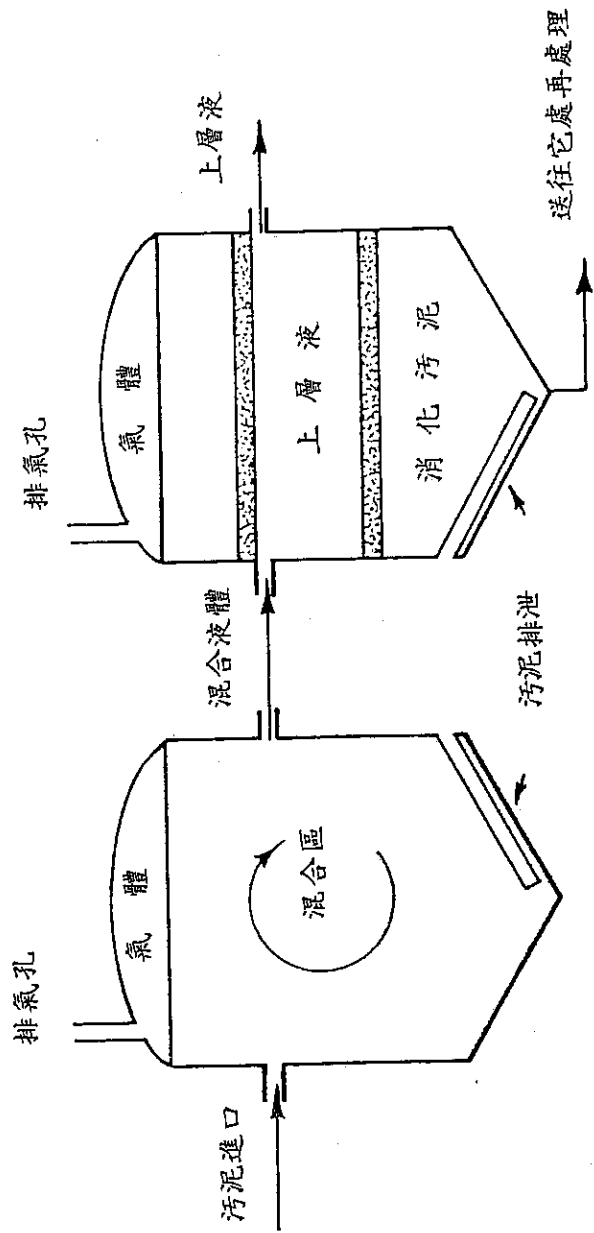


圖 6-3 二階厭氧消化槽



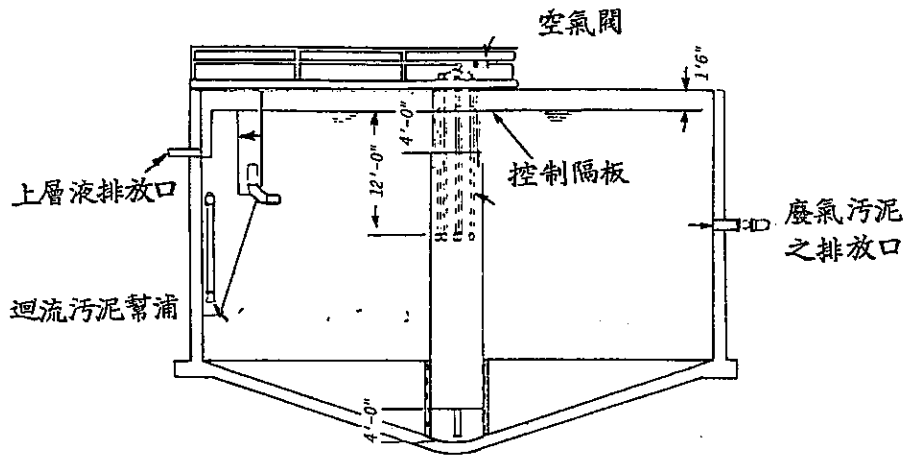


圖 6-4 好氧消化槽 (1)

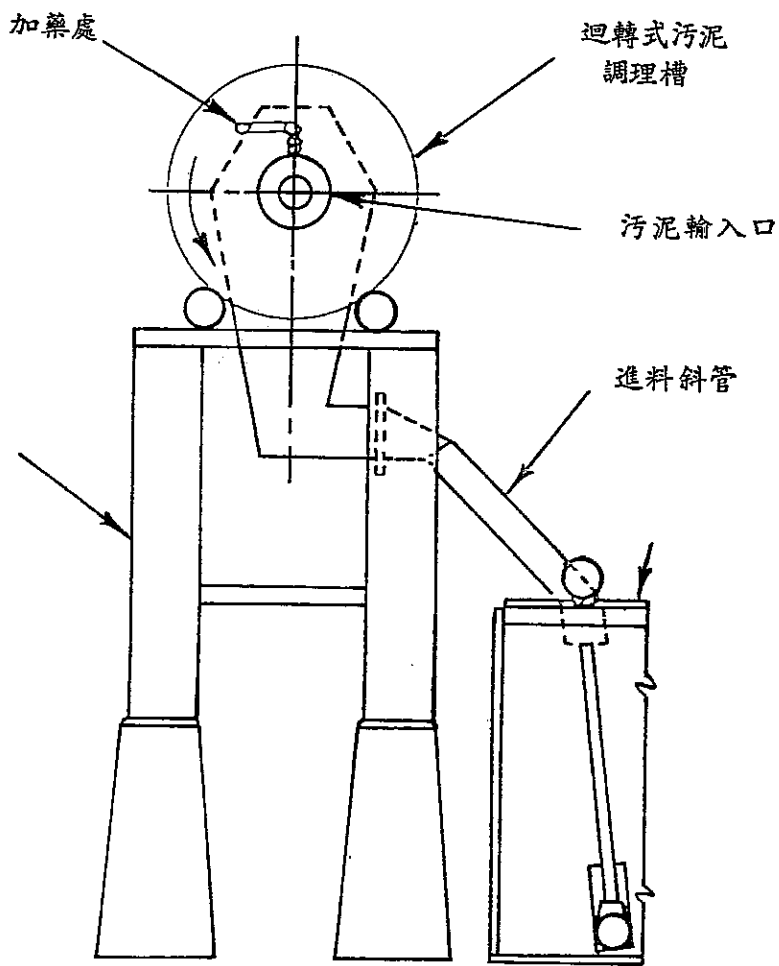


圖 6-5 迴轉式污泥調理裝置

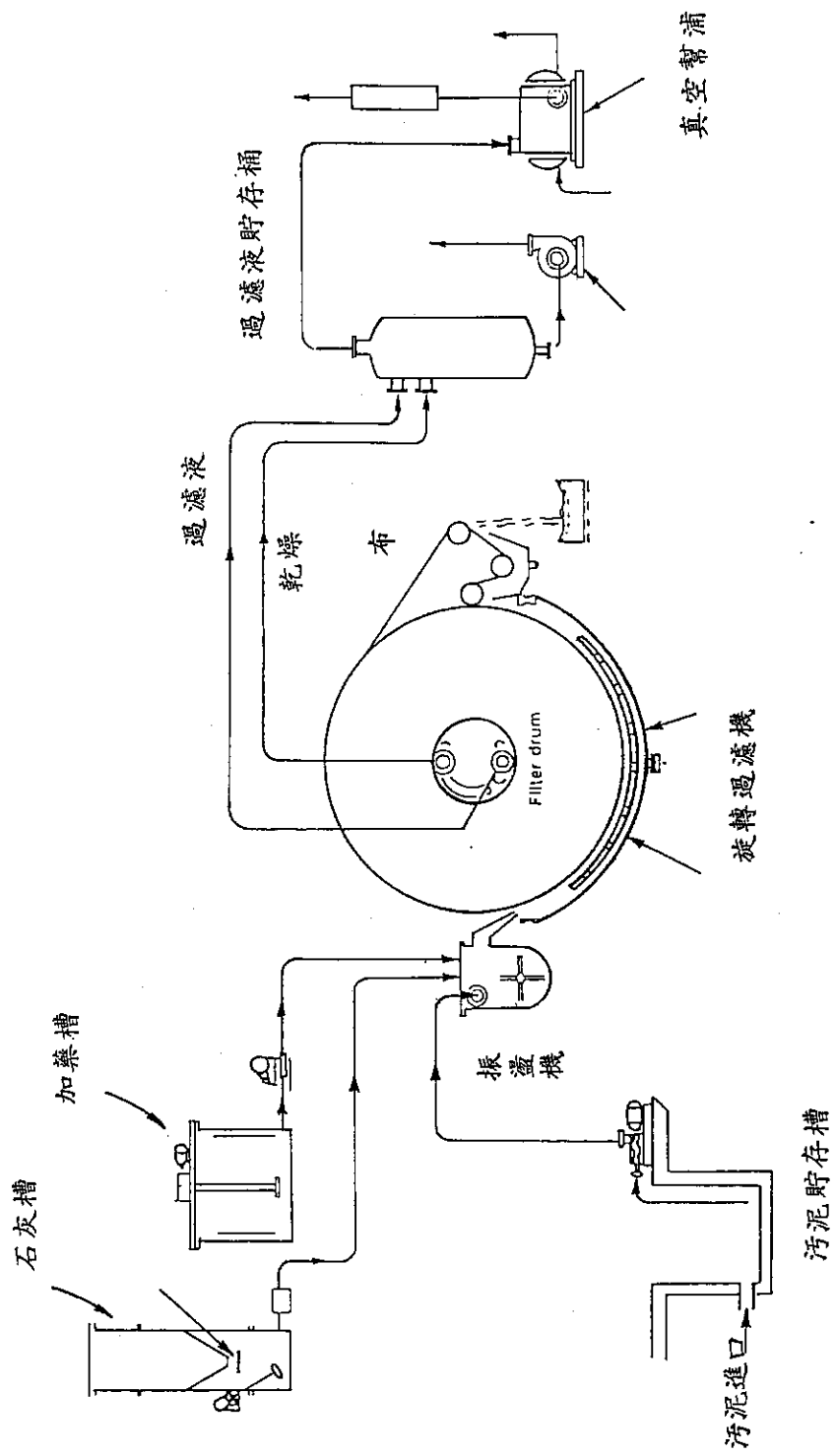


圖 6—6 旋轉真空過濾機(I)

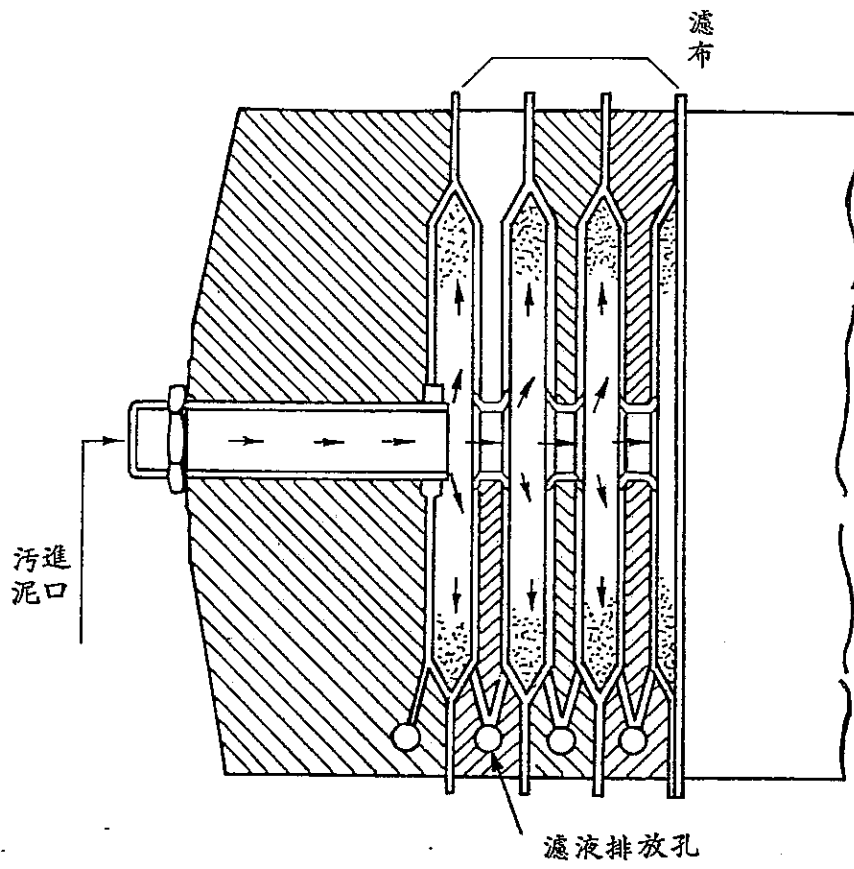


圖 6-7 加壓過濾(I)

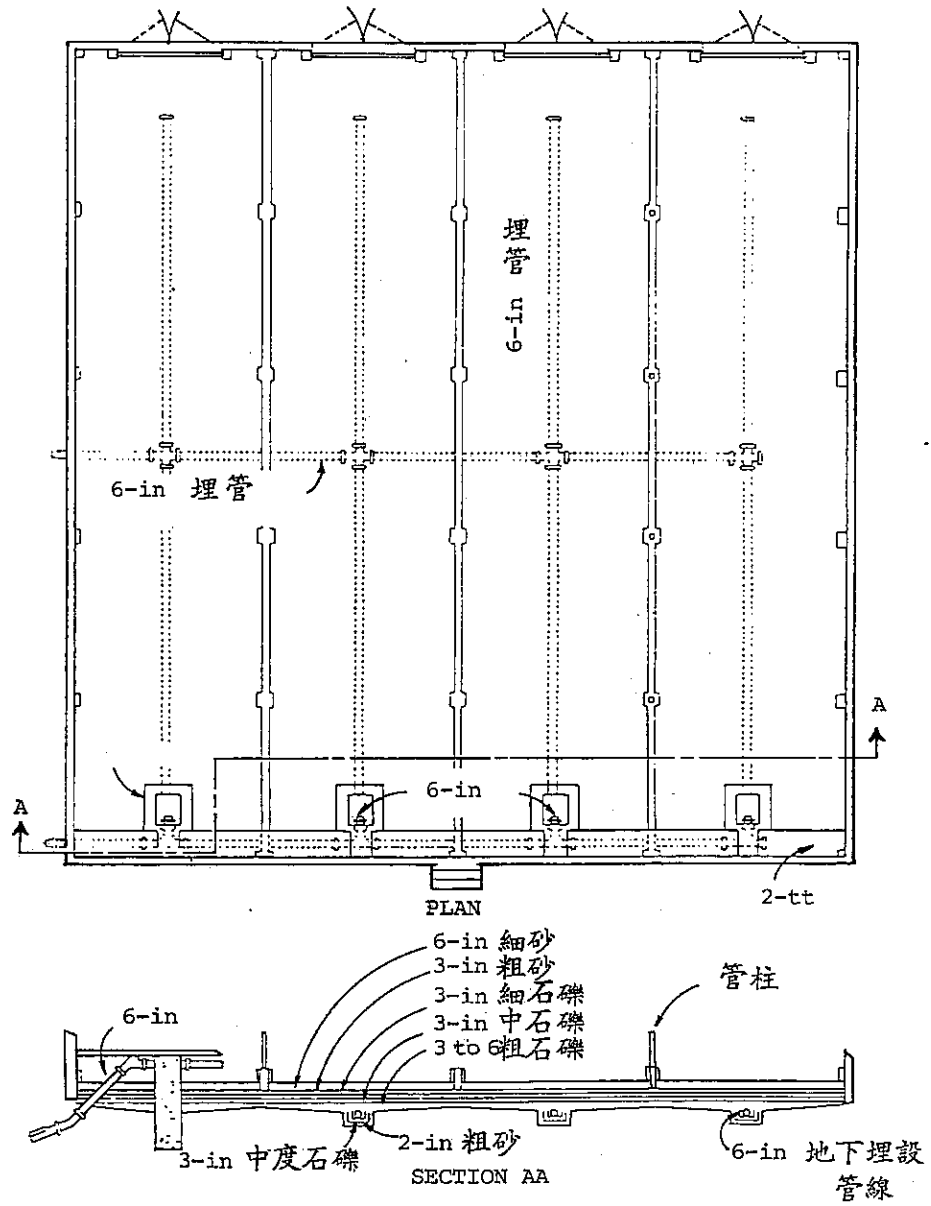


圖 6-8 污泥干燥床 (2)

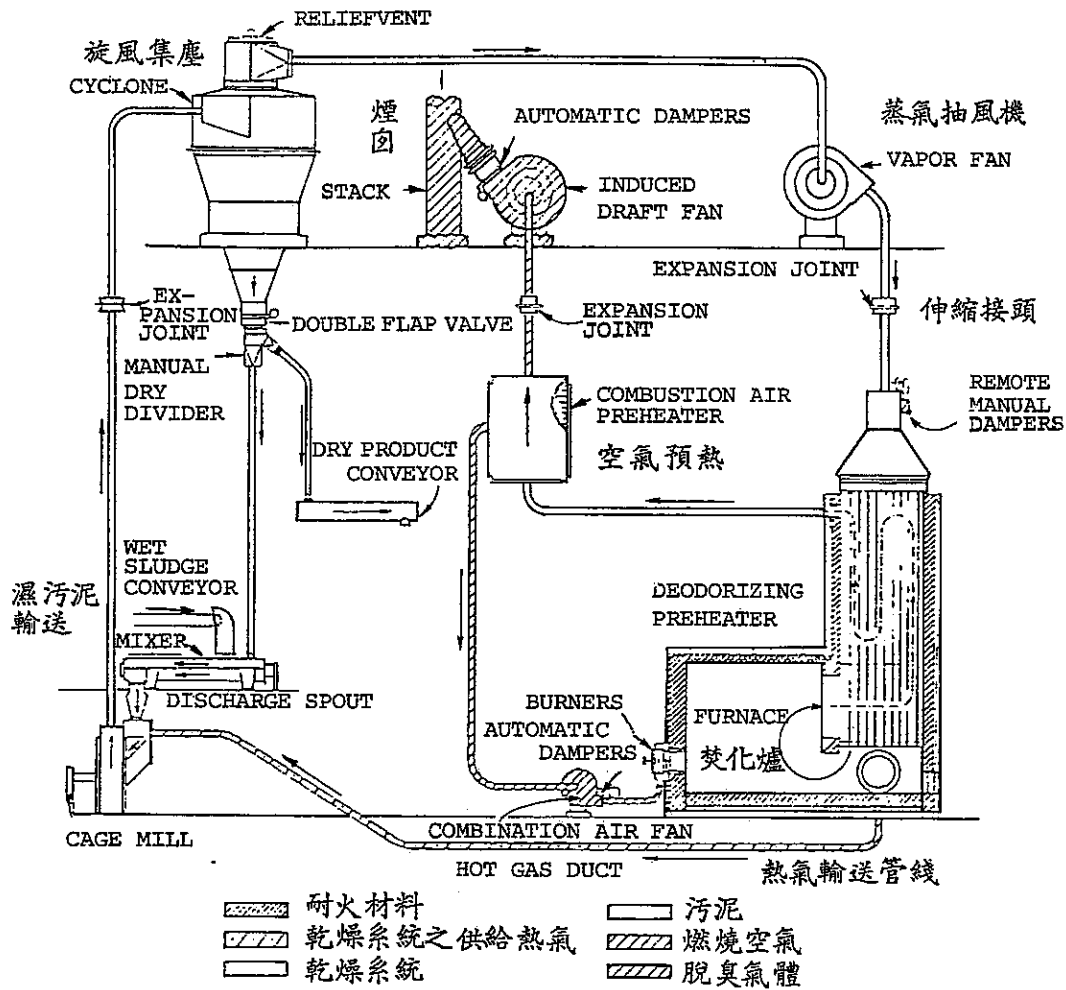


圖 6-9 乾 燥 系 統

污泥貯存槽

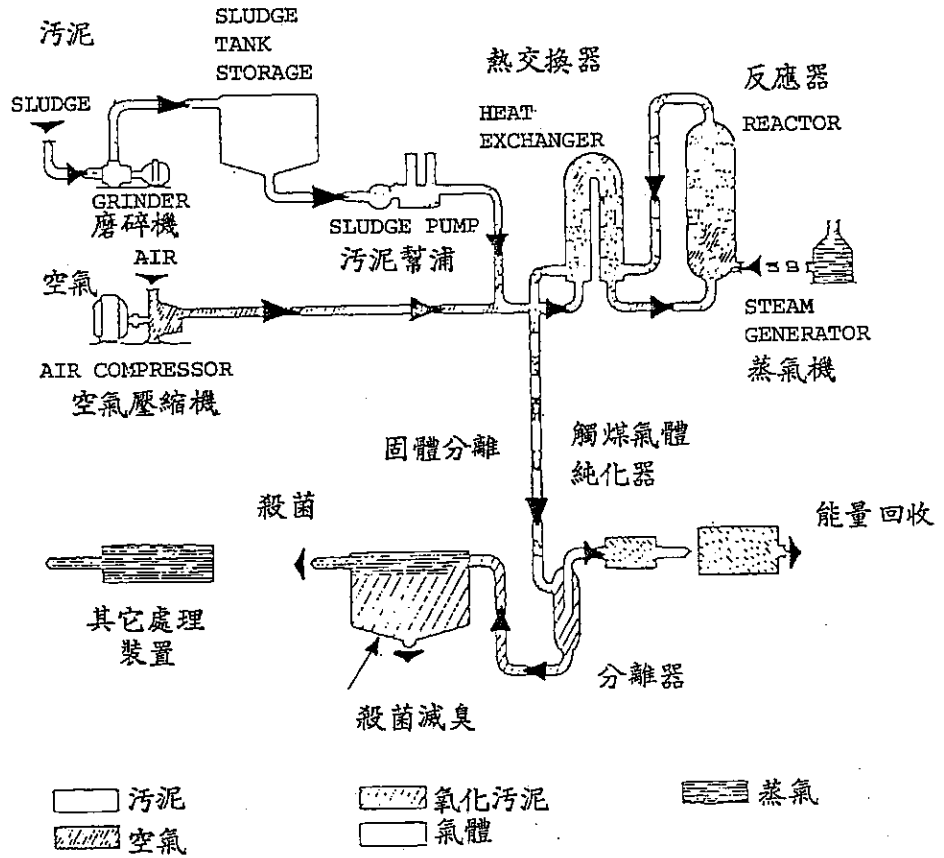


圖 6-10 濕式氧化系統

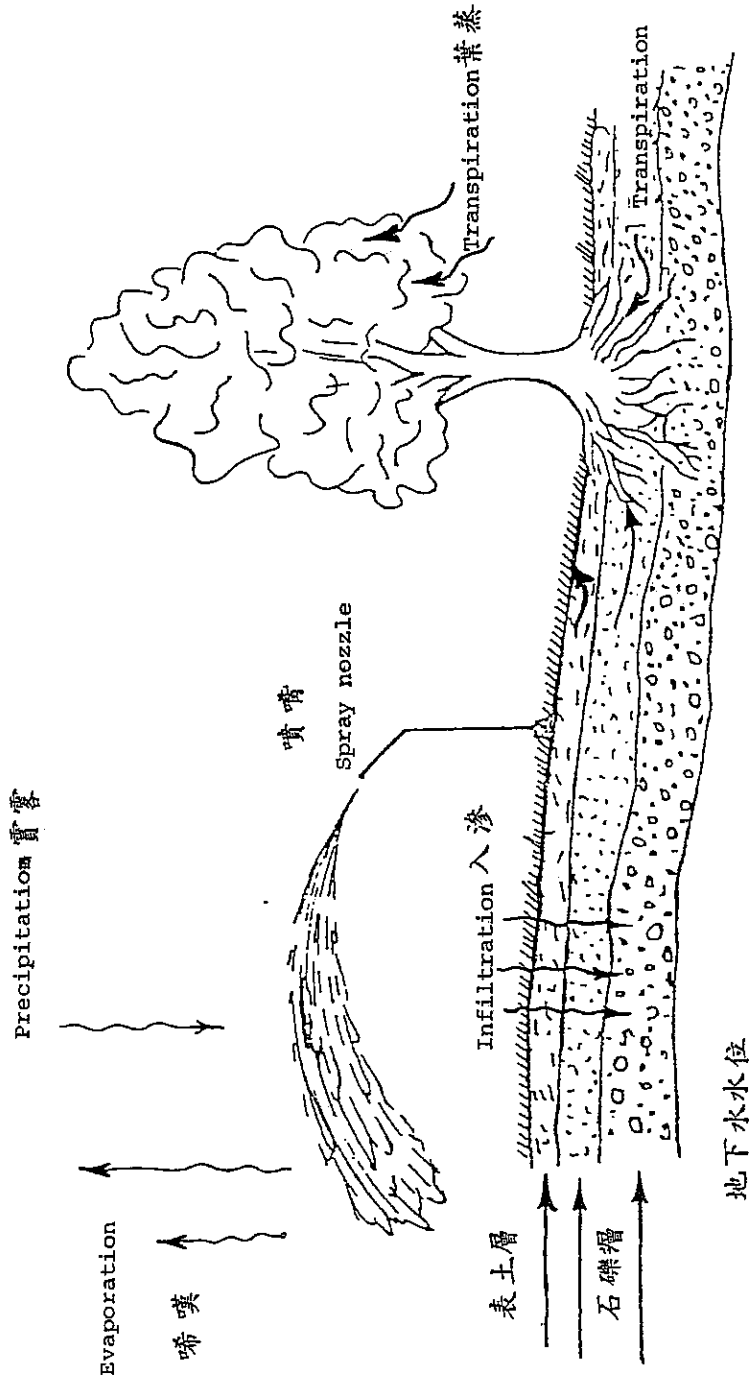


圖 6-11 噴灑灌溉

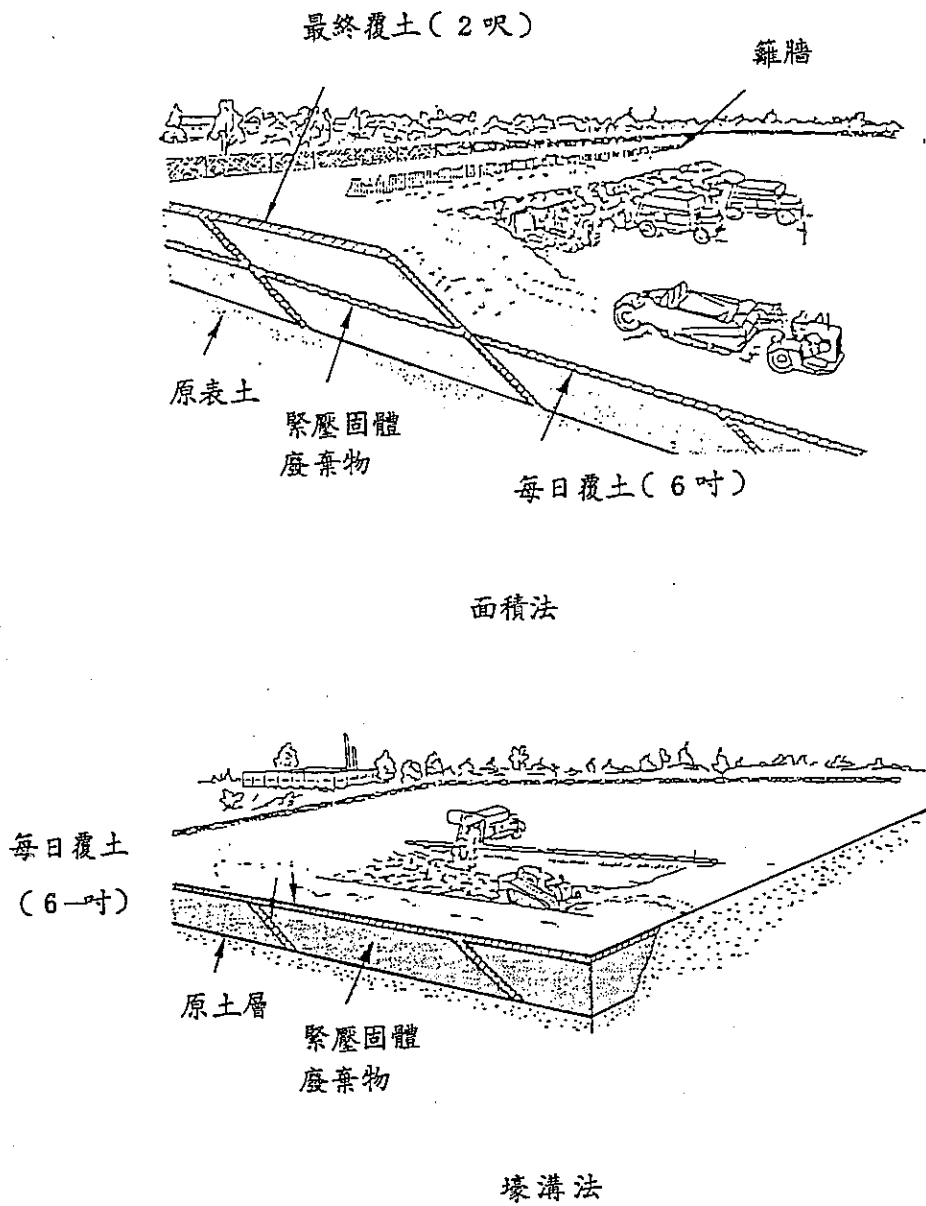


圖 6-12 衛生掩埋(3)

- 註 1. : Environmental Protection Agency. Process Design Manual for Sludge Treatment and Disposal
2. : Metcalf & Eddy. Wastewater engineering Collection. Treatment. Disposal
3. : Environmental Engineer's Handbook



## 七製革廢水處理廠處理功能設計實例探討

### (一)基本設計資料之建立

#### 1.廢水水量與水質部份

##### (1)流量 (Flow)

平均 (Average) 加侖 / 天 (gal/day)

最大 (Maximum) 加侖 / 天 (gal/day)

##### (2)廢水組成 (Waste Components)

工業 (Industrial)

其他 (Other)

衛生 (Sanitary)

##### (3)放流水質 (Effluent Quality)

生化需氧量 (BOD) 毫克 / 升 (mg/l)

化學需氧量 (COD) 毫克 / 升 (mg/l)

總懸浮固體物 (TSS) 毫克 / 升 (mg/l)

鉻 (Chromium) 毫克 / 升 (mg/l)

酚 (Phenol) 毫克 / 升 (mg/l)

硫化物 (Sulfide) 毫克 / 升 (mg/l)

色度 (Color) ADMI

酸度 (pH) 單位 (Unit)

溫度 (Temperature) °F

油脂 (Oil & Grease) 毫克 / 升 (mg/l)

氮 (Nitrogen) 毫克 / 升 (mg/l)

磷 (Phosphorus) 毫克 / 升 (mg/l)

鹼度 (Alkalinity) 毫克 / 升 (mg/l)

其他金屬 (Other metals) 毫克 / 升 (mg/l)

糞便性大腸菌 (Fecal Coliform) MPN

##### (4)可排放點 (Available Discharge Points)

承受水體 (Receiving Stream)

社區污水 (Municipal Sewer)

其他 (Other)

## 2. 設計參數資料檢核

### (1) 進流水設計情況 (Influent Design Conditions)

#### 廢水流量 (Wastewater Flow)

平均 (Average) 百萬加侖 / 天 (mgd)

最大 (Maximum) 百萬加侖 / 天 (mgd)

最小 (minimum) 百萬加侖 / 天 (mgd)

#### BOD 負荷 (BOD Loading)

平均 (Average) 磅 / 天 (lb/day)

百分之九十區間 (90 Percentile) 磅 / 天 (lb/day)

廢水溫度 (Wastewater Temp.) °F

### (2) 設計放流水狀況 (Effluent Design Conditions)

#### 廢水流量 (Wastewater Flow)

平均 (Average) 百萬加侖 / 天 (mgd)

最大 (Maximum) 百萬加侖 / 天 (mgd)

#### BOD Loading

總平均 (Average Total) 磅 / 天 (lb/day)

最大 (Maximum Total) 磅 / 天 (lb/day)

揮發性懸浮固體物濃度 毫克 / 升 (mg/l)

(VSS Concentration)

### (3) 篩除作用 (Screening)

流速 (Flow Rate) 加侖 / 分 (gpm)

柵棒間距 (Spacing) 間隔 吋 (in. & mesh)

傾斜度 (Slope) 度 (Degrees)

通過速度 (Velocity) 呎 / 秒 (fps)

### (4) 淨化 (Clarification)

溢流量 (Overflow Rate) 加侖 / 天 / 平方呎 (gpd/ft<sup>2</sup>)

停留時間 (Detention Time) 小時 (Hours)

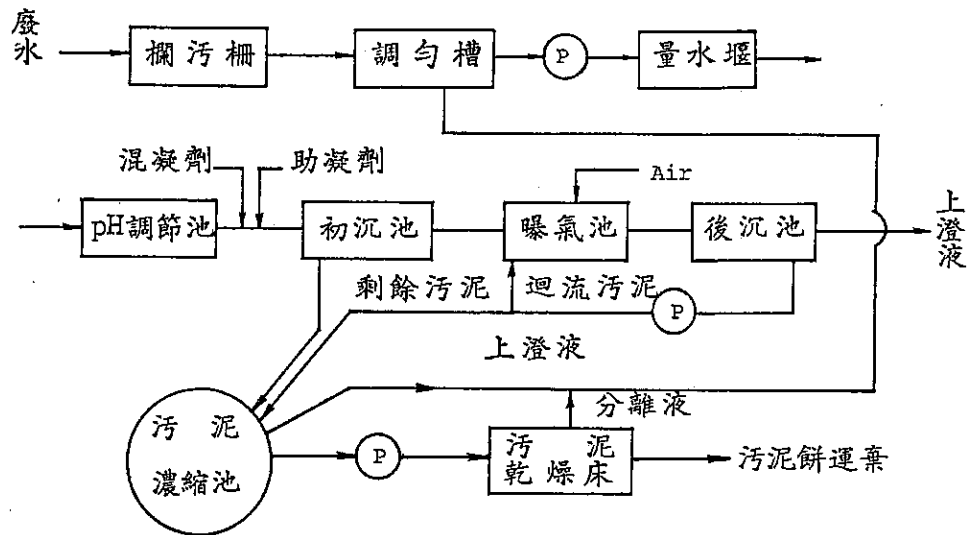
深度 (Depth)	呎 (ft.)
堰流量 (Weir Rate)	加侖 / 天 / 呎 (gal/day/ft.)
(5)調整槽 (Equalization)	
停留時間 (Detention Time)	小時 (Hours)
容積 (Volume)	加侖 (Gallons)
快混須能量 (Mixing Required)	馬力 / 1000 加侖 (HP/1000 gal)
深度 (Depth)	呎 (ft.)
(6)中和作用 (Neutralization)	
停留時間 (Detention Time)	分 (Minutes)
攪拌速度 (Agitator Speed)	秒 (fps)
使用化學藥品 (Chemicals Used)	
加入量範圍 (Feed Range)	
(7)活性污泥 (Activated Sludge Process)	
停留時間 (Detention Time)	天 (Days)
深度 (Depth)	呎 (ft.)
循環比率 (Recirculation)	%
有機負荷 (Organic Loading) (F/M)	磅 BOD / 天 (lb BOD/Day)
揮發性懸浮固體物濃度	磅 MLVSS (lb MLVSS)
(MLVSS Concentration)	毫克 / 升 (mg/l)
空氣需要量 (Air Requirements)	HP of ft <sup>3</sup> /lb BOD/Day
污泥容積指數 (Sludge Volume Index)	毫升 / 每克沉降懸浮固體物 (ml/g Settled MLSS)
(8)化學混凝 (Chemical Coagulation)	
快混 (Rapid Mixing)	
停留時間 (Detention Time)	分 (Minutes)
深度 (Depth)	呎 (ft.)
快混馬力 (Mixing Power)	馬力 / 1000 立方呎 (HP/1000 ft <sup>3</sup> )
快混速度 (Mixing Speed)	轉 / 分 (rpm)
所需化學藥品 (Chemical Requirements)	
混凝 (Coagulant)	毫克 / 升 (mg/l)

聚合物 (Polymer)	毫克 / 升 (mg/l)
膠凝 (Flocculation)	
停留時間 (Detention Time)	分 (Minutes)
深度 (Depth)	呎 (Feet)
慢混馬力 (Mixing Power)	馬力 / 1000 立方呎 (HP/1000 ft <sup>3</sup> )
慢混速度 (Mixing Speed)	轉 / 分 (rpm)
淨化 (Clarification)	
溢流率 (Overflow Rate)	加侖 / 天 / 平方呎 (gpd/ft <sup>2</sup> )
深度 (Depth)	呎 (ft.)
(9) 鉻之去除 (Chrome Removal)	
減低 pH (Reduction pH)	單位 (Units)
沉澱之 pH (Precipitation pH)	單位 (Units)
膠凝時間 (Flocculation Time)	分 (Minutes)
沉澱池溢流率 (Clarifier Overflow Rate)	加侖 / 天 / 平方呎 (gpd/ft <sup>2</sup> )
沉澱池深度 (Clarifier Depth)	呎 (ft.)
污泥濃度 (Sludge Concentration)	重量 (% Weight)
(10) 活性碳吸附 (Activated Carbon Adsorption)	
流通速率 (Flow Rate)	加侖 / 分 / 平方呎 (gpm/ft <sup>2</sup> )
碳粒尺寸 (Carbon Size)	網目大小 (Mesh)
反洗速率 (Backwash Rate)	加侖 / 分 / 平方呎 (gpm/ft <sup>2</sup> )
反應作用 (Reactivation)	
溫度 (Temperature)	°F
爐 (碳吸附器) 之負荷 (Furnace Loading)	磅 / 平方呎 / 天 (lb/ft <sup>2</sup> /Day)
流失碳量 (Carbon Loss)	%
(11) 喜氣消化槽 (Aerobic Digester)	
停留時間 (Detention Time)	天 (Days)
揮發性懸浮固體物負荷 (VSS Loading)	磅 / 立方呎 / 天 (lb/ft <sup>3</sup> /Day)
空氣需要量 (Air Requirements)	馬力 (hp or cfm Vol.)

溫度 (Temperature)	°F
槽之深度 (Tank Depth)	呎 (ft.)
揮發固體減少比例 (Volatile Solids Reduction)	%
(12) 重力濃縮槽 (Gravity Thickener)	
進流固體物 (Influent Solids)	
濃度 (Concentration)	%
固體物通量速率 (Solids Flux Rate)	磅 - 固體物 / 平方呎 / 天 (lb.ss/ft <sup>2</sup> -Day)
下流之懸浮固體物濃度 (Underflow SS Concentration)	%
溢流速率 (Overflow Rate)	加侖 / 天 / 平方呎 (gal/day/ft <sup>2</sup> )
(13) 污泥乾燥床 (Sludge Drying Beds)	
固體物負荷 (Solids Loading)	磅 / 平方呎 / 年 (lb/sq.ft./yr.)
媒介物 (中間物) 尺寸 (Media Size)	公釐 (mm)
床深度 (Bed Depth)	吋 (inches)
(14) 加氯氧化作用 (Chlorination)	
加氯藥劑 (Chlorine Dosage)	毫克 / 升 (mg/l)
接觸時間 (Contact Time)	分 (Min.)
氯之型態 (Form of Chlorine)	
(15) 臭氧作用 (Ozonation)	
臭氧藥劑 (Ozone Dosage)	毫克 / 升 (mg/l)
接觸時間 (Contact Time)	分 (Min.)
臭氧之型式 (Form of Ozone)	

## (二) 國內製革廢水一般之處理流程

目前國內製革廠已有廢水處理設備者有15家其中12家採活性法，其處理程序大致如下：



(三)製革廢水處理廠各主要處理單元之處理功能及設計準則。(詳表 7-1)

(四)處理功能設計實例計算(3)

鑒於國內皮革廠規模均不大，日產三百張以上牛皮者不多，故本設計題例以日產 300 張牛皮，進流水  $BOD=1,200 \text{ mg/l}$ ， $SS=1,500 \text{ mg/l}$ ，而放流水標準為  $BOD < 100 \text{ mg/l}$ ， $SS < 200 \text{ mg/l}$ 。由於每處理一張牛皮其廢水量平均約為  $1-1.3 \text{ m}^3$ ，若以  $1.3 \text{ m}^3$  設計則 300 張之廢水量為 390 CMD 以 400 CMD 計，每天廢水時間以 8 小時計。

(註：本章節主要設計資料係參考 高肇藩教授所著之“台灣各類工業廢水污染特性及處理技術評估”報告。)

#### 1. 調勻槽

(1) 處理功能(表 7-1)

(2) 設計原則

- ① 提供足夠之體積以降低或控制有機物及  $pH$  值之變化，進而可降低化學藥品之需要量。

表 7-1 製革廢水處理廠各主要處理單元之處理功能及設計準則

處理單元	處理功能	設計準則
調勻槽	提供足夠之體積以降低或控制有機物及PH值之變化便於處理系統之操作。	1. 停留時間：24 小時 2. 維持完全混合所需動力：0.005 - 0.01 HP/m <sup>3</sup> 3. 維持好氧狀態所需空氣量：0.01 - 0.015 CMW/m <sup>3</sup> 4. 有效水深：2 - 6 M 5. 保護水深：1.2 M 6. 出水高度：0.3 M 7. 形狀：矩形或方形
pH 調節池	調整 pH 值以達到混凝之最佳效果同時改變水樣之 PH 值以適宜生物處理。	1. 停留時間在 1-10 分鐘內則所需之混合能量為 0-1.0 HP/1,000gal 2. 停留時間在 10-100 分鐘內則所需之混合能量為 0.1 HP/1,000gal 3. 出水高度 0.3 M
初沉池	去除水中易沉降之大型砂粒木屑及其它雜物。	1. 表面負荷：20-30 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /day 2. 停留時間：2-4 小時 3. 堰面負荷：< 250 m <sup>3</sup> /m/day 4. 有效水深：3-5 M 5. 出水高度：0.3 M
曝氣池	利用生物處理之原理將水中易被生物分解之有機物在適宜之營養物(氮、磷)及供氧量下轉換成生質體。	1. F/M 比值：0.2-0.4 kg-BOD/kg-MLSS-day 2. 容積負荷：0.3-0.8 kg-BOD/m <sup>3</sup> -Volume/day 3. 供氣量：20-40 m <sup>3</sup> /kg-BOD-Removed 3-7 m <sup>3</sup> -air/每廢水
後沉池	去除在曝氣池中經由生化作用而將有機物轉換成之生質體(即污泥)	1. 設計流量：日平均廢水量十迴流污泥量(1%計) 2. 表面積負荷：20-30 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> -day 3. 固體負荷：3.0-6.0kg/m <sup>2</sup> 4. 池深：3-5 M
污泥濃縮池(重力式)	藉固體與水之分離而增加污泥濃縮之效率而減少污泥之體積。	1. 固體負荷：60-90 kg/m <sup>2</sup> -day 2. 表面負荷：7-9 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> -day 3. 停留時間：12 小時 4. 有效水深：3 公尺
污泥乾燥床	除去污泥中之含水量以減少污泥之體積。	1. 乾燥時間：10-20 天 2. 污泥厚度：10-20 公分

②調整槽之設計原則

至少應在現場取得連續兩星期以上具代表性之混合水樣 (Composite Sample) 依次計算進流水中水質 (如 BOD ) 之平均值 ( $\bar{X}$ ) 標準偏差 ( $\sigma$ ) 及 Variance ( $S_i'$ ) 。其定義如下：

$$S_i' = \sigma^2 = \frac{\sum (X_j - \bar{X})^2}{n - 1} \text{ (Variance)} \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{x_{84.1\%} - x_{15.9\%}}{2} \text{ (Standard Deviation)} \quad (2)$$

$$\sigma_e = \frac{X_{\max} - X}{Y} \text{ (Effluent Standard Deviation)} \quad (3)$$

$$P(X) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^y \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) dy \quad (4)$$

調整槽容量之估算：

$$\text{停留時間} = \frac{(\Delta t) (S_i')}{2 (S_e')} \quad (5)$$

$\Delta t$  — 收集混合水樣之時間間隔

$S_i'$  — 進流水質之變異參數

$S_e'$  — 出流水質之變異參數

③提供適宜之攪拌以減少沉降物存積在池底之可行性。而常用之攪拌

機有：Surface Aerator 需提供 15—20 HP/MG 之能量，Diffused

Air Aeration 需空氣量為 1.25-2.0 Cfm/1000 gal (0.01-0.015 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>-min)

(3)一般準則 (詳表 7-1)

(4)功能設計

①體積：V=400 M<sup>3</sup>

②池數：1 池

③尺寸：= 12.5M x 8M x 5.5M (註：池深 = 4 + 1.2 + 0.3 = 5.5M)

④維持好氧所需空氣量



$$0.015 \text{ m}^3/\text{min}/\text{M}^3 \times 400 = 6 \text{ m}^3/\text{min}$$

⑤曝氣所需馬力：採用10HP 2台

$$KW = \frac{QH}{6120\eta} (1 + \alpha)$$

式中 H = 鼓風機管出口壓力

為 7psi = 4920 mm

$\eta$  = 效率 = 0.7

$\alpha$  = 安全係數 = 0.2

$$\therefore KW = \frac{6 \times 4920}{6120 \times 0.7} (1 + 0.2) = 8.26 \text{ KW} = 11.08 \text{ HP}$$

## 2. PH 調整槽

(1)處理功能 (詳表 7-1)

(2)一般準則 (詳表 7-1)

(3)功能設計

$$\textcircled{1} V = \frac{400}{1400} \times 20 = 5.55 \text{ M}^3$$

②有效水深為 1.2M，出水高度為 0.3M 則實際池深為 1.5M

③尺寸 = 2.2M x 2.2M x 1.5M

## 3. 初沉池

(1)處理功能 (詳表 7-1)

(2)一般準則 (詳表 7-1)

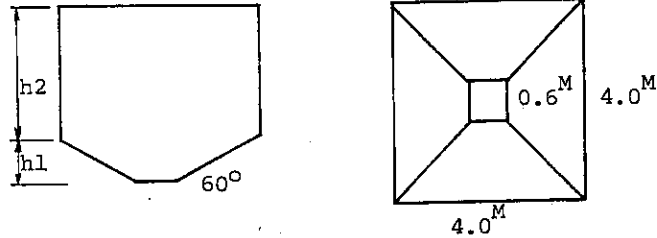
(3)功能設計

$$\textcircled{1} \text{表面積} (A) = \frac{\text{流量}}{\text{表面負荷}} = \frac{400 \text{ M}^3/\text{day}}{25 \text{ M}^3/\text{M}^2/\text{day}} = 16 \text{ M}^2$$

採 4.0M x 4.0M

$$\textcircled{2} \text{體積} (V) = \text{流量} \times \text{停留時間} = 400 \text{ M}^3/\text{day} \times (3/24) \text{ day} \\ = 50 \text{ M}^3$$

③ 假設斷面如下圖：



$$\textcircled{4} \text{ 錐形部份高度 } (h_1) = \frac{4.0 - 0.6}{2} \times 1.732 = 2.95 \text{ M}$$

$$\textcircled{5} \text{ 錐形體積} = \frac{1}{3} (4 \times 4 \times 2.95) = 15.89 \text{ M}^3$$

$$\textcircled{6} \text{ 垂直部份高度 } (h_2) = \frac{50 - 15.89}{4 \times 4} = 2.15 \text{ M}$$

$$\textcircled{7} \text{ 高度 } (H) = 2.95 + 2.15 + 0.3 \text{ M} = 5.4 \text{ M}$$

$$\textcircled{8} \text{ 尺寸} = 4^{\text{M}} \times 4^{\text{M}} \times 5.4^{\text{M}}$$

(註：BOD 去除率約 30%  
SS 去除率約 60%)

#### 4. 曝氣槽

(1) 處理功能 (詳表 7-1)

(2) 設計準則 (詳表 7-1)

(3) 功能設計

$$\textcircled{1} \text{ 曝氣槽進流水 BOD} = 1,200 \times 0.7 = 840 \text{ mg/l}$$

$$\textcircled{2} \text{ 曝氣槽進流水 SS} = 600 \text{ mg/l}$$

$$\textcircled{3} \text{ 假設 } F/M = 0.35 \text{ kg - BOD/kg - MLSS/day}$$

$$\text{MLSS} = 3000 \text{ mg/l}$$

$$\text{MLVSS} = 0.8 \text{ MLSS}$$

$$\textcircled{4} F/M = \frac{400 \times 840}{3000 \times 0.8 \times V} = 0.35$$

$$\therefore \text{池體積 } V = \frac{400 \times 840}{3000 \times 0.8 \times 0.35} = 400 \text{ M}^3 (12.5^{\text{M}} \times 8^{\text{M}} \times 4^{\text{M}})$$

⑤池數 = 1 池

⑥總池深 =  $4 + 0.3 = 4.3^M$

⑦尺寸 =  $12.5^M \times 8^M \times 4.3^M$

⑧曝氣所需動力

假設所需空氣量  $60M^3$  空氣 / kg-BOD 去除量

若曝氣槽出流水 BOD = 100 mg/l

則 BOD 去除量為  $840 - 100 = 740$  mg/l

⑨空氣量 =  $60 \times (740 \times 400 \times 10^{-3}) = 17,760$  m<sup>3</sup>/day = 12.33 m<sup>3</sup>/min

⑩設鼓風機管出口壓力為 7 psi = 4,920 mm 水柱

$$\begin{aligned} \text{則 } P &= \frac{QH}{6120 \times \eta} (1 + \alpha) \\ &= \frac{12.33 \times 4,920}{6120 \times 0.7} \times 1.2 \\ &= 16.99 \text{ kW} = 22.80 \text{ HP} \end{aligned}$$

⑪採用 20 HP , 2 部

## 5. 最後沉澱池

(1)處理功能 (詳表 7-1)

(2)一般準則 (詳表 7-1)

(3)功能設計

①設計流量 = 日平均廢水量 + 迴流污泥量 ( 100% 計)

$$= 400 + 400 = 800 \text{ CMD}$$

②池數 : 2 池

③尺寸 :  $4^M \times 4^M \times 5.4^M$

## 6. 污泥量之估算

(1)處理功能 (詳表 7-1)

(2)設計原則 (詳表 7-1)

(3)功能設計

①初沉池污泥

$$SS = 400 \times 1500 \times 0.6 \times 10^{-3} = 360 \text{ kg/day}$$

假設污泥中固體含量 4%，污泥比重 1.01

$$\text{則污泥量} = \frac{360}{1.01 \times 0.04 \times 1,000} = 8.91 \text{ CMD}$$

②最後沉澱池污泥

$$SS = (400 - 8.91) \times 600 \times 0.8 \times 10^{-3} = 187.7 \text{ kg/day}$$
$$= 188 \text{ kg/day}$$

設最後沉澱池含水率 99%，比重 1.005

$$\text{則污泥量} = \frac{187.7}{1.005 \times 1,000 \times (1-0.99)} = 18.68 \text{ CMD}$$

③剩餘污泥 =  $8.91 + 18.68 = 27.59 \text{ CMD}$

7.濃縮池設計(重力)

(1)處理功能(詳表 7-1)

(2)一般準則(詳表 7-1)

(3)功能設計:

①SS量 =  $360 + 188 = 548 \text{ kg/day}$

②表面積 =  $548/60 = 9.14 \text{ m}^2$

採用圓形，直徑 3.5m

③表面負荷： $27.59 / \left(\frac{\pi}{4}\right) (3.5)^2 = 2.87 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{day}$

④有效水深：3 公尺

⑤停留時間  $\left[ 3 \times \left(\frac{\pi}{4}\right) (3.5)^2 / 27.59 \right] \times 24 = 25.1 \text{ 小時}$

⑥尺寸：3.5 m  $\phi$  x 3 m

池底坡度：1/8

8.污泥乾燥床

(1)處理功能

(2)一般準則

(3)功能設計

①濃縮後之污泥量

假設濃縮前污泥含水率為：98%

濃縮後污泥含水率為：92%

則濃縮後污泥量為：

$$27.59 \times 0.02 / 0.08 = 6.90 \text{ CMD}$$

②尺寸

假設乾燥時間為10天，污泥厚度20公分

則砂床面積A為， $A = \frac{6.90 \times 10}{0.2} = 344 \text{ M}^2$

床數：8床，則每床面積為  $344/8 = 43 \text{ M}^2$

∴尺寸： $10^{\text{M}} \times 4.3^{\text{M}} \times 0.7^{\text{M}}$

## 八 國外製革廢水處理廠處理程序及功能簡介

### (一) 化學混凝法

製革工廠之廢水若僅經自然沉澱處理，就排放至下水道，是不能完全淨化河川水質。尤其廢水中所含之硫化物與鉻鹽等有害物是必須將其去除，故經常以化學混凝沉澱來處理。凝集劑以硫酸礬土、硫酸鐵與氯化亞鐵等無機凝集劑為主，有害硫化物，則以錳鹽為觸媒使空氣達酸化來處理。

[ 實例 1 ] 東京都內某單寧酸與鉻鹽之加工皮革製造工廠(26)，其原皮之生產量換算成牛皮為 150 ~ 200 張/日，工廠用水量 300 m<sup>3</sup>/日，處理前廢水水質 BOD 1000 ppm，懸浮物 1000 ppm，pH 為 7 ~ 10。處理時先經曝氣槽(10 m<sup>3</sup>)進行曝氣後再添加入硫酸礬土(Alum)，再經凝集沉澱槽(30 m<sup>3</sup>)使之沉澱，處理後之廢水放流至下水道。處理後產生脫水污泥 60 ~ 100 kg/日，放流水之 BOD，懸浮物均降至 300 ppm 以下，此處理操作經費每個月約 12 萬丹(20000 元)(藥品 1 日約 3000 丹(500 元))。

製革工廠廢水的處理在考慮硫化物之去除時常使用鐵鹽來處理，廢水先通過篩網去除固體物，再進入調整槽使水質達均勻化，然後加入硫酸鐵，導入曝氣槽曝氣，再進入沉澱槽進行沉澱，由於鐵鹽與硫化物作用生成不溶性的硫化鐵沉澱，其生成膠羽重、沉降速度快可凝集 pH 範圍廣等為其優點。

[ 實例 2 ] 西德某鉻鹽加工之皮革製造工廠(27)，廢水排出量 900 m<sup>3</sup>/日，放流至下水道。廢水先經 screen 去除固體物(80 l/日)，進入調整槽(500 m<sup>3</sup>)混合使均質化。再以 100 m<sup>3</sup>/hr 的流量，其中一部分再回流至調整槽使水質達均質化，其餘以 50 m<sup>3</sup>/hr 的流量，通過一 6m 的流水溝，再送入曝氣槽，途中須裝置電磁瓶使自動控制維持 pH=8，並且加入 20~25% 的硫酸鐵溶液，這加入硫酸鐵的廢水於曝氣槽進行約 30 min 之曝氣，再導入沉澱槽。其上澄液就放流至下水道，表 8-1 列出其淨化水質的效果。

表 8-1 利用硫酸鐵混凝劑處理製革廢水結果

項 目	原 廢 水	處 理 廢 水
pH	11.5	7.5-7.8
S <sup>=</sup> (ppm)	100-150	0
Cr <sup>+3</sup> (ppm)	60-80	0
BOD (ppm)	500	150-200

[ 實例 3 ] 歐洲某製革工廠(28)，約排出 4200 m<sup>3</sup>/日之廢水，其以加入硫酸鐵與重碳酸鐵來處理。此廢水先經沉砂池，再送入調整槽經過 12 小時水質達均質化後送入凝集槽，在此要先算出原廢水的硫化物濃度以求硫酸鐵與重碳酸溶液之注入量，導入沉澱槽，約停留 6hrs 使產生凝集沉澱。此處理水大部分放流河川，一部分再回收，以硫酸鐵溶解，通入裝有鐵屑的塔再通入煙道瓦斯調製成重碳酸鐵溶液，此處理水無色無臭。表 8-2 為此法所達到之效果報告。

表 8-2 利用硫酸鐵及重碳酸鐵溶液處理製革廢水結果

項 目	原 廢 水	處 理 廢 水
pH	10.2	8.0
H <sub>2</sub> S (ppm)	33	-
COD (ppm)	2450	200
總固體量 (ppm)	5500	2500

藥品混凝沉澱處理的淨化效果雖然很好，但藥品費與運轉經費高，且產生多量之污泥，故有些工廠將含有鹼性石灰的準備工程廢水通過含有碳酸與亞硫酸瓦斯之煙道瓦斯，廢水中的石灰變成結晶性不溶於水之 CaCO<sub>3</sub>，此結晶體表面可吸著有機物而沉降，此處理可達成廢水的中和，硫化物的酸化與產生不溶性的石灰，生成污泥的固體成份約增高 6~7%，所以其乾燥時間可縮短。此法優點為可不另用藥品與操作經費少，此法在許多國家都已仔細檢討過，惟此法比鐵塩加入之處理法對 BOD 之去除率為低。

[ 實例 4 ] 西德某製革工廠(29) 廢水排出 3250 m<sup>3</sup>/日，處理後放流至下水道，廢水總量之 20% (= 650 m<sup>3</sup>/日) 為準備工程廢水並加以分離，先於貯留槽中，再導入由一種合成樹脂製成的處理槽，此廢水呈滴狀飛散，再與煙道瓦斯接觸，此處理廢水跟著送入混合槽再與剩下之工程廢水混合，均質化後送入沉澱槽，其上澄液即放流至下水道，此處理水約含 10ppm 之硫化物離子其去除率達 92%，煙道瓦斯之通路若在露點以下易產生腐蝕故經常以一種特殊合成樹脂來製造，其餘的部分就以環氧樹脂加以覆蓋保護，此操作經費等於電力費用，換算約需 3 丹 / m<sup>3</sup>。

在英國其廢水硫化物含量有嚴格之限制，河川放流為 1ppm，放流至下水道為 5-20 ppm 以下。倫敦 BLMRA 製革業研究組合研究所對製革工廠廢水中之硫化物研究出一套有效之控制方法，就是以錳塩為觸媒使空氣酸化之處理，目前已有好幾個工廠已實際的利用此法來處理。在英國有一試驗性的實驗，對有 2500-3000 ppm 之 S<sup>=</sup> 與含纖維化毛皮之石灰漬廢液，通入一直徑 4ft，深 20ft 合成塑膠製的圓筒狀塔內容量為 1400 gal (約 5.3 m<sup>3</sup>)，添加硫酸錳量相當於 100 - 200 ppm Mn<sup>++</sup> 其底部設置 12 個直徑 7in. 的散氣板，以 blower 通氣進入表 8-3 為數小時後，已可知道硫化物絕大部分已完全酸化。

表 8-3 以錳塩作為觸媒的製革工廠廢水的空氣氧化處理

液 量 (gal)	液 深 (ft)	觸媒濃度 (mg/l-Mn <sup>++</sup> )	通 氣 速 度		壓 力 (p.s.i)	硫 化 物 濃 度 (mg/l S <sup>=</sup> )		所 要 時 間 (h)
			(l/min)	(Cu.ft/min.) (/sq.ft.)		始	終	
1,400	18	100	350	0.98	8	3,010	0	7
1,400	18	100	350	0.98	8	2,610	16	4 2/3
1,400	18	200	350	0.98	8	2,730	12	4 1/2
700	9	200	475	1.33	5	2,864	13	2 3/4
550	7	100	475	1.33	5	2,590	16	3
900	11.6	50	475	1.33	5	2,592	0	3 1/2
1,400	18	50	350	0.98	8	2,670	0	6 1/3



[ 實例 5 ] 瑞士某製革工廠(30) 其廢水放流至下水道前所含之S=有嚴格規定必須在 2ppm以下。這工廠之準備工程廢水分離，經沉砂槽(16m<sup>3</sup>)再送入排氣槽(75m<sup>3</sup>)，添加入 MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 於漏斗狀之底部以壓縮機( compressor )通氣約 4-6 hrs。當已產生反應陰性的藍色硝酸類物質後，即慢慢放流至下水道，其操作經費換算成藥品費 15.3 月/m<sup>3</sup>，電力費 5.4 月/m<sup>3</sup> 合計為 20.7 月/m<sup>3</sup>。

[ 實例 6 ] 南非之某製革工廠，以前述空氣壓縮機通氣處理方法，但因廢水中上浮之毛類物質與產生的污泥，會影響觸媒吸著雜質，其效果會漸漸減低，故一代替方法來處理製革工廠毛皮廢水，以用一種稱為隔板的裝置(將廢水一部分送入木製水車使其轉動來攪拌混合處理水，以求達到處理的裝置)，此法是非常適合廢水處理的，其處理原理為以 4個隔板，容量為 10000 m<sup>3</sup> (約 40m<sup>3</sup>)以混凝土為材料作成的處理槽，添加入含Mn<sup>++</sup> 70 ppm的廢水，在隔板裝置內進行混合達約 25 hrs.，硫化物即達完全酸化作用，此種裝置在半年的使用期間很少故障，是一種具有很好操作效果的設備。

## (二) 生物學的處理

如前所述製革工廠的廢水以藥品凝集沉澱處理後，直接放流至河川，再排放到公共水域，此淨化水質的效果仍不能十分完全，需再進一步以生物學的高級處理來處理廢水。圖 8-1 為典型製革工廠(31) 的廢水處理方法，以工廠其廢水排放量 250 m<sup>3</sup>/日，含 BOD 2000ppm，須每日中午前 4 個小時將其集中排出以連續式及回分式處理。

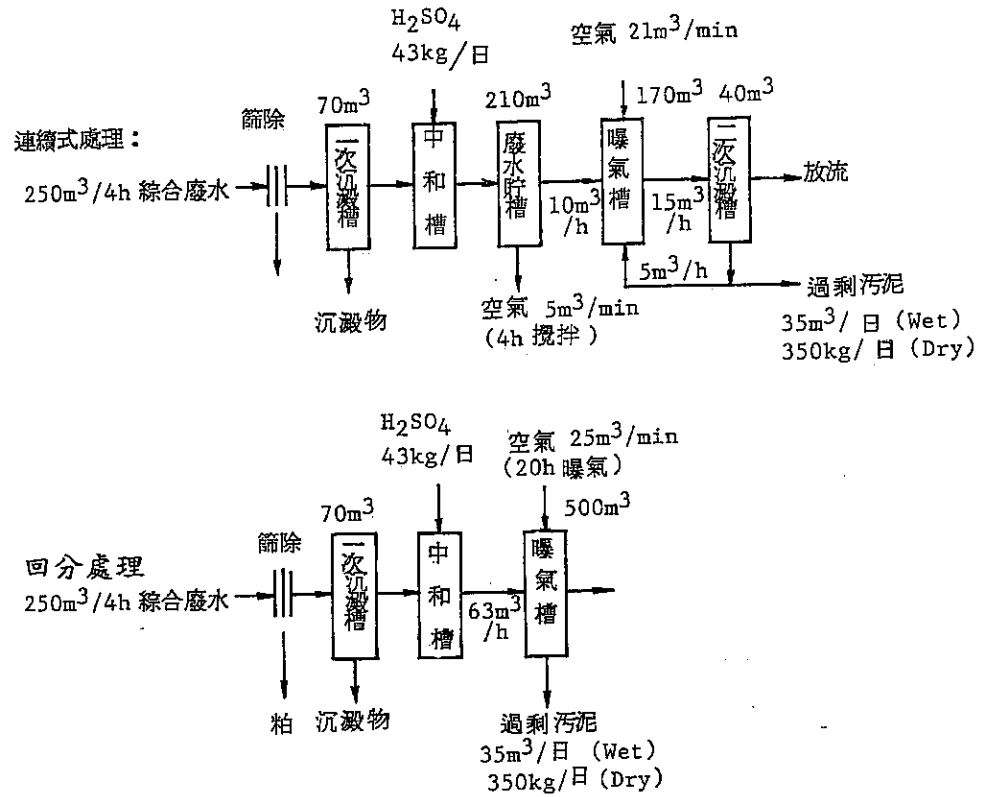


圖 8 - 1 製革工廠廢水以活性污泥法處理流程

[ 實例 7 ] 日本結城化工株式會社，茨城縣結城市有以單寧酸、鉻塩、及兩種混合之各種皮革製造工業<sup>(32)</sup>，其大工廠廢水量超過  $1000\text{m}^3/\text{日}$ 。這是日本最早以活性污泥法來處理廢水的工廠，如圖(8-2)所示，廢水先經 screen，再通入沉砂池，而後送入 lagoon, ( $3000\text{m}^3$ ) 約停留 3 天，在此 3 天其間由於一種酸產生發酵使 pH 降至約 8 左右，BOD 減少約  $\frac{1}{2}$ ，其上澄液以 pump 間續的送至氧化渠大約經 2 小時表面曝氣，此即為採用回分處理的方式，每日需數次進行曝氣處理。

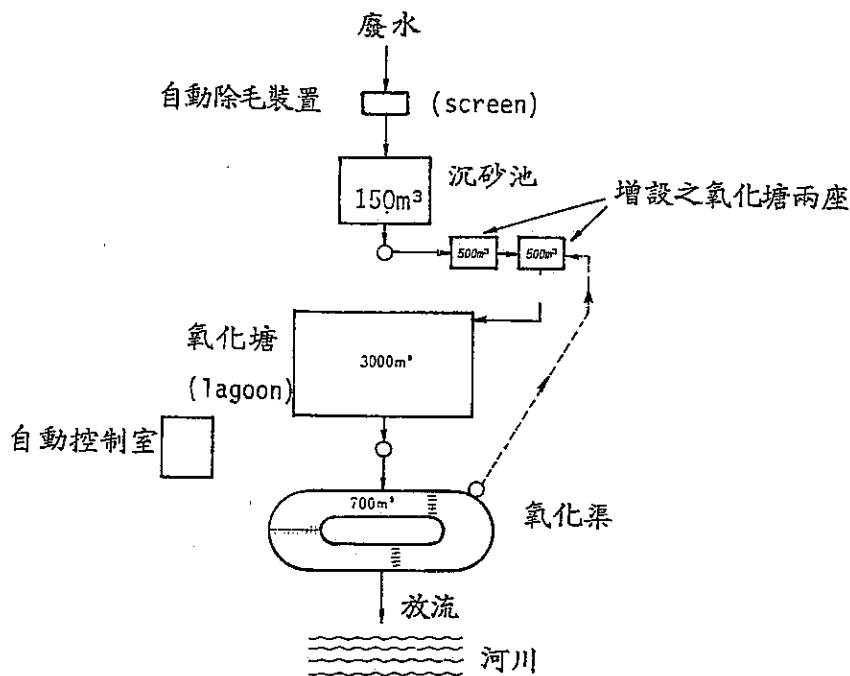


圖 8 - 2 製革工廠廢水以活性污泥法處理流程

表 8 - 4 顯示此法淨化效果很好，這種處理設施經過長時間的操作運轉必須值得一提的是：

- ① 沉砂池 (  $150 \text{ m}^3$  ) 太小，致使產生之膠羽進入 lagoon 而發生沉降，致使 lagoon 底部產生極大量的污泥沉積，為克服此項缺失特於沈砂池後加設了兩個 lagoon (  $500 \text{ m}^3$  )。
- ② 營養分中的磷酸似乎不夠，每週須添加一次磷酸約 8 kg。
- ③ 因為會產生大量泡沫，為達消泡作用，需裝置直徑 6mm 之噴嘴，噴出氣、液體至液面而將之處理。

表 8 - 4 製革工廠廢水之活性污泥處理

項 目	原 廢 水	沉砂池出口	氧化塘出口	最終處理水	除去率(%)
pH	11.0	11.1	9.2	7.7	
蒸發殘留物 (ppm)	6,880	4,960	3,760	3,380	52.0
懸浮固體 (ppm)	2,280	904	190	42	98.0
B O D (ppm)	1,550	800	500	32	97.6
C O D (ppm)	1,200	770	390	117	90.3
總 氮 量 (ppm)	303	245	140	70	77.0

〔實例 8〕日本高田工業株式會社川崎市內的一家以單寧酸為加工主體，鉻鹽約 10% 之製革工廠(33)，每日排出廢水少於 300 m<sup>3</sup>，也是以活性污泥法來處理。與前實例 7 最大不同是在於氧化渠的水深，前例為 1m 深，而此實例約 4m，其廢水先經 screen (有分大、中、小) 再送入沉砂池 (40 m<sup>3</sup>)，而後於廢水槽中 (180 m<sup>3</sup>) 將其收集，再以一定量送入曝氣槽 (100 m<sup>3</sup>)，活性污泥濃度保持 3000 - 7000 ppm 實行表面曝氣，再導入沉澱槽 (36m<sup>3</sup>)，停留約 2 小時半，上澄液即可放流至多摩川的下流，其沉澱的活性污泥一部分需回送至曝氣槽，剩餘的污泥再以乾燥床 (660 m<sup>3</sup>) 脫水後搬運出去。此處理的淨化效果如表 8 - 5 所示，冬天溫度低其處理效果也差，表 8 - 6 即為因溫度低而致使處理水之淨化效果變差。

另外還有廣藤工業株式會社的以單寧酸和鉻鹽加工的茨城皮革工廠，其廢水以鐵鹽添加進行凝集沉澱處理，再以活性污泥法將之處理，生成污泥經由真空脫水裝置可去除約 80% 的水份，此種裝置操作完全都是自動化控制進行的。

表 8-5 製革工廠廢水之活性污泥處理  
5 月上旬之分析結果

項 目	進 流 水	放 流 水	除 去 率
外 觀	赤灰色乳濁	淡黃色透明	
pH	9.3	7.4	
B O D	3,934 ppm	130 ppm	97%
C O D	1,890 ppm	181 ppm	91%
懸 浮 固 體	1,730 ppm	252 ppm	86%

表 8-6 製革工廠廢水之活性污泥處理  
冬期之分析結果

項 目	進 流 水	放 流 水	除 去 率
外 觀	赤灰色乳濁	淡黃色微濁	
pH	9.3	7.5	
B O D	4,606 ppm	362 ppm	92%
C O D	2,605 ppm	503 ppm	81%
懸 浮 固 體	3,586 ppm	594 ppm	84%

## 九、結論與建議

- (一) 水質水量之調查與分析為規劃與設計一廢水處理廠之基本必要資料，宜確實掌握。詳細之水質與水量之調查與分析項目請參考第四章及第七章第一節所述。
- (二) 製革廢水二級處理典型之流程如圖 6-1 所示，而台灣地區現行採用之處理流程則以下圖 9-1 為主，而各處理單元之功能設計則參考第八章所述。

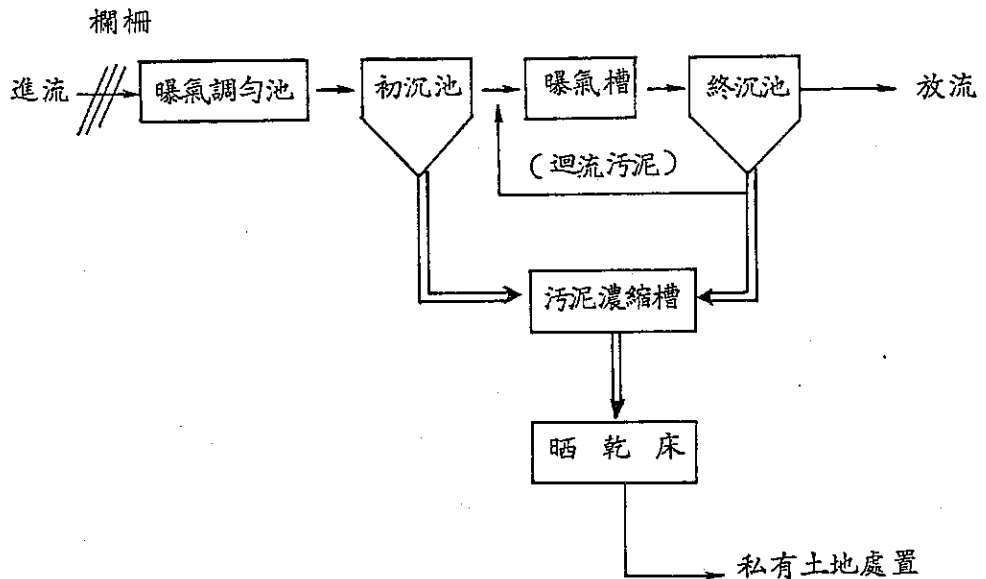


圖 9-1 台灣地區製革工廠典型之廢水處理流程 (焚燒)

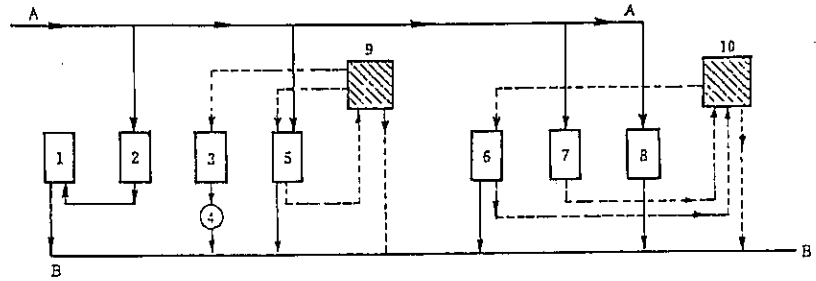
- (三) 國外相關製革廢水處理廠之處理流程、功能設計及操作效率之評估請參閱第八章所述。
- (四) 對鉻鞣革及丹寧鞣革污泥，建議之處理與處置流程分別如下：
- 鉻鞣革污泥：初沉污泥→濃縮→脫水→鉻回收或固化處理→衛生掩埋  
終沉污泥→濃縮→脫水→焚化  
或  
終沉污泥→濃縮→消化→脫水→衛生掩埋

丹寧鞣革污泥：混合污泥→濃縮→脫水→焚化

或

混合污泥→濃縮→消化→脫水→衛生掩埋

- (五)一個標準的製革廢水處理廠，應按規劃、設計、施工、操作維護等程序徹底執行作業，而其中操作、維護工作往往因缺乏專業性知識的操作人員，致使部份處理設備棄而不用或損壞後不再修復，影響整個廢水處理廠之操作效率。建議今後主管機關應多注重廢水處理廠操作人員之培育與訓練期能發揮整個廢水處理廠之處理功能。
- (六)鉻鞣革污泥中往往含有高濃度之鉻鹽具危害性，故需先以美國 EPA 毒性檢驗方法進行測定分析以評估危害性，必要時宜再進行固化試驗及溶出試驗以探討其穩定性。
- (七)考慮廢棄物資源的回收與再利用以減少污染源之觀念，近年來已倍受環境與化學工程師之注視，在日本製革工業方面已將鞣革後所削之皮革屑作為人造皮的粗製材料，將鞣革之藥劑溶脫除掉後所剩餘之皮質體為製造膠之原料；將脫毛後之毛回收作為利用製造羊毛料衣服的原料。
- (八)藉三 R ( Reuse, Reduce, Replace ) 觀念以減少廢水量在製革工業中尤其重視，例如：以鞣革之藥劑及其它各處理液的循環再使用使廢棄之液量減低至最少；由流水洗淨式改為 Batch 式之靜水洗淨式可成功的由原有  $10 \text{ M}^3/100 \text{ kg}$  減為  $3.5-4.0 \text{ M}^3/100 \text{ kg}$ ，若以鉻鹽鞣革工廠為例 (圖 9 - 2)，其工廠內之洗淨水可循環使用其廢水量可降至  $2.4 - 2.5 \text{ M}^3/100 \text{ kg}$  但並不會降低其成品品質。



A 用水 B 排水路 1 第一次浸水 2 第二次浸水  
 3 浸石灰 4 浸石灰廢液處理 5 浸石灰後的洗淨  
 6 鞣革後的洗淨 7 中和後的洗淨 8 染色後的洗淨  
 9 準備作業場的循環用貯水槽 10 鞣革染色作業場的  
 循環用貯水槽

圖 9-2 鉻塩鞣革工廠用水再循環使用範例



## 六 參考資料

1. 經濟部工廠校正調查聯繫小組，"中華民國，台灣地區，工廠校正調查報告"，中華民國七十四年十月。
2. 台糖畜產研究所"台灣皮革市場之研究"，74年6月。
3. 高肇藩、胡南澤、邱林鑫"台灣各類工業廢水污染特性及處理技術評估"(第一年計畫—皮革業及屠宰業)，71年4月。
4. T. R. Bhaskaran "Guide lines for the control of ind. wastes---7 Tannery wastes", WHO。
5. 李公哲、林左祥"製革廢水處理之經濟影響研究"國立台灣大學環境工程學研究所碩士論文，74年6月。
6. 中國技術服務社"工業水污染防治設備操作功能評估"民國73年7月。
7. 曾迪華、廖俊喆"廢水處理產生污泥之最佳處理及處分評估"中央土研所，民國74年11月。
8. T. D. Eye "Treatment of wastewater from a sole leather tannery" AWPCF, 2292, Nov. 1971.
9. Mamrou Kashiwaya, Kameo Yoshimoto "Tannery wastewater treatment by the oxygen activated sludge process" JWPCF, vol 52, No.5, 1980.Ncay.
10. 李俊德"單寧鞣革廢水之處理研究"土木水利學術彙刊第九卷，民國67年2月，國立成功大學。
11. 楊萬發、徐學文"豬皮製革廢水之處理研究"台大土木工程研究所碩士論文，66年7月。
12. 楊萬發"豬皮製革廢水之模型廠處理研究"國立台灣大學工學院土木研究所衛工組研究報告，66年6月。
13. 周樹基"皮革廢水處理研究"第二屆廢水處理技術研討會專題報告，成大環工系編印，66年9月。
14. J. D. Eye "Tannery Waste Management" Vol.148, No.6, June 1976.

15. H. D. Tomlinson, E. L. Thackston, P.A. Krenkel, and V.W McCoy. "Laboratory studies of tannery waste treatment" Jour. WPCF. vol.41, 1969 p.p 660-678 .
16. Otis J. sproul, Peter F. Atkins, Jr. and Franklin E. woodard "Investigations on physical and chemical treatment methods for Cattleskin tannery waste" Jour WPCF vol.38, No.4 1966.
17. H. M. Rosen "Ozone generation and its economical application in wastewater treatment" AWWA, 377 ( June 1972 ).
18. Janice L. Suddath, Edward L. Thachston "Tannery wastes" Proceedings of the 36th Industrial Waste Conference, Purdue Univ. 1981 .
19. H.D. Tomlinson, E.L. Thackston, J.H. Koon, and P.A. Krenkel "Removal of color from vegetalbe tanning solution" JWPCF vol.47, 1975 p.p 562-576.
20. William A. Barkley, Paul H. King, Raymond H. Myers, Clifford W. Randall "Chemical treatment of Spent Vegetable Tan Liquor" proceedings of the 25th Ind. waste conference, Purdue Univ. 1970 .
- 21.李俊德 "製革廢水脫色處理之研究" 水利, 18期 38頁 (1973 )。
22. S.G Shuttleworth "The evolution of tannery effluent treatment--Guidelines for further investigation" JALCA, vol.72,1977.
23. WATSON HAWKSLEY Consulting Engineers, "The Control of Pollution From Tanning, Textile-finishing & Electroplating Industries In Taiwan" July, 1982 .

24. W. Allan Moore, G. N. McDermott, Mildred A. post, J. W. Mandia, and M. B. Ettinger, "Effect of Chromium on the Activated Sludge Process" Journal WPCF, vol.33, No.1, Jan. 1961.
25. 李俊徳、陳雄文 "旋轉生物盤法處理製革廢水之研究" 成大環工所碩士論文, 71年5月。
26. 川原浩: 通産省テキスト "皮革工場の排水處理につじて"(昭和44年3月)。
27. J. Wolff: Das Leder, 21, 90 (1970).
28. L. Feikes, E. Roth: Das Leder, 8, 114 (1957).
29. J. Degermann: Das Leder, 21, 93 (1970).
30. F. Zehender: Das Leder, 21, 95 (1970).
31. 太宰宙朗: 皮革技術 11, No. 1, 3 (1969).
32. 山本茂一: 皮革技術 11, No. 1, 37 (1969).
33. 笠原源久: 皮革技術 11, No. 1, 31 (1969).