

# 防止冷卻水塔排放水公害問題之探討

黃 瑞 權\*

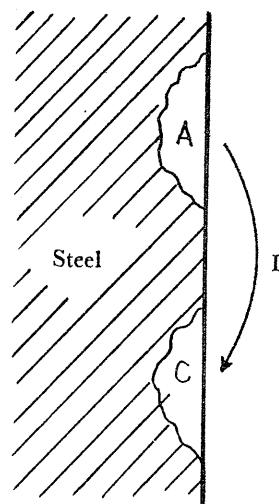
## 摘要

冷卻水的應用，在化工廠是不可缺少的。近年來一般冷卻水處理普遍採用鉻酸鹽為腐蝕抑制劑，致使冷卻水塔排放水中均含有鉻酸根離子，鉻酸根內的鉻為正六價鉻，大量攝食將引起嘔吐、腹痛、尿量減少、尿毒症甚或死亡，最近更被認為有致癌的可能（經1977）。所以如何解決正六價鉻公害的問題，實是化工廠水污染防治工作重要的一環。本文內容首先介紹並比較各種處理含鉻酸根廢水的方法及使用概況，然後介紹非鉻酸鹽冷卻水處理方法的應用及使用概況。

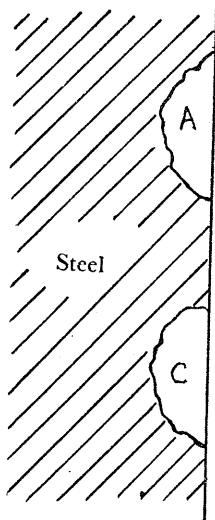
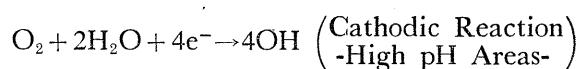
## 一、前 言

在有化學工業以來，水冷式冷卻大量被應用在各種化學工廠。水冷式冷卻是利用冷卻水流經冷卻器吸收製程流體的廢熱，降低其溫度或熱含量，以達成製程所要求的條件，然後匯集到冷卻水塔用空氣冷卻再循環使用，或直接排到水溝。前者有密閉式（不排放）及半開放式（部份排放），後者為一次使用式（全排放）。基於經濟及操作的優點，半開放式水冷卻系統比較廣泛受一般化工廠採用。回流冷卻水流到冷卻水塔上方洒下來，藉着格板條層與塔旁或塔底抽進來的空氣接觸發生蒸發冷卻作用，理論上每降低  $10^{\circ}\text{F}$  有 1 % 循環量之冷卻水蒸發被空氣帶到空中。塔底有水池將冷卻後的水收集，再以泵浦泵送到各冷卻器吸熱，週而復始的使用。蒸發作用會使冷卻中之溶解礦物質濃縮，在冷卻器的管壁上發生結垢或積垢現象，而空氣溶進冷卻水的氧氣又會使水冷卻系統產生腐蝕作用。近二十年來，鉻酸鹽法冷卻水處理很成功的被應用在半開放式水冷卻系統上，由過去高鉻酸鹽法 ( $\text{CrO}_4^-$  200~500 ppm)，發展到最近微鉻酸鹽法 ( $\text{CrO}_4^-$  5~10 ppm)，只要控制適當的鉻酸根含量，Langlier 飽和指數，及排放水量，即可有效扼止腐蝕及結垢問題。但這種冷卻水處理，有一嚴重缺失，那就是排放水中鉻酸根內的鉻為正六價，是一種毒性極高的重金屬離子（經1977，蘇1981），其危害人體健康匪淺。故一般使用鉻酸鹽法冷卻水處理的工廠應當設置一套完整的六價鉻除去設備，以防止鉻的公害問題。目前我國政府規定放流水排放標準六價鉻不得高於 0.5 ppm。（圖一）

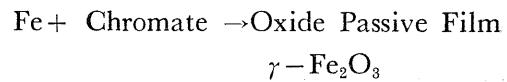
\* 臺肥公司苗栗廠程序化學工程師



CHROMATE PROGRAM  
UNINHIBITED CORROSION



INHIBITED TREATMENT

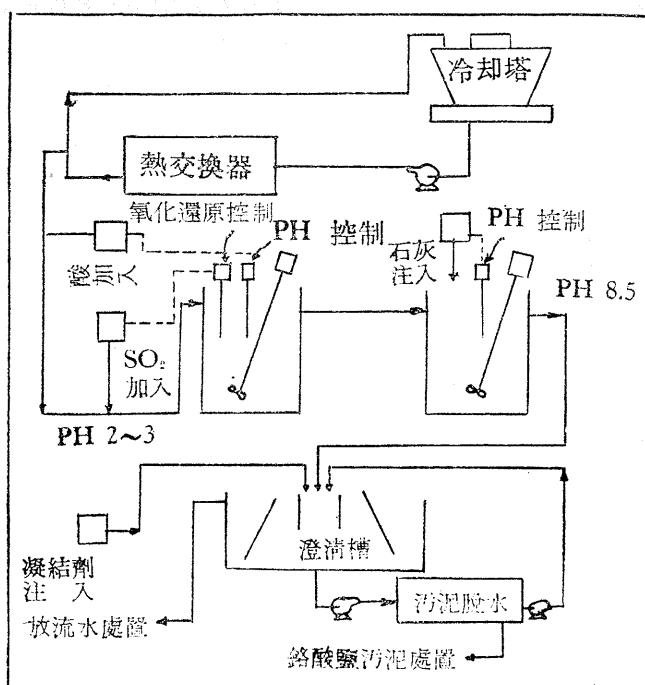


圖一 Schematic Illustration of the Inhibition Mechanisms

## 二、六價鉻除去法

冷却排放水中六價鉻除去的方法普通有下列四種，茲就其應用原理及使用概況分別介紹於後：  
：（何1979）

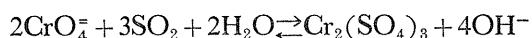
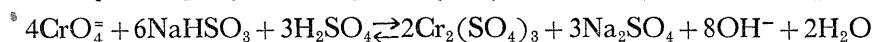
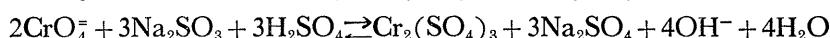
### 1. 化學還原法 (Chemical reduction process) (圖二)



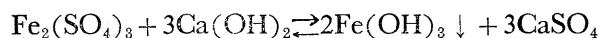
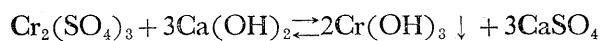
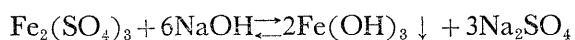
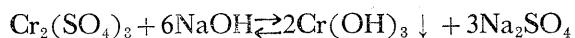
圖二 Chromate removal by chrome reduction and precipitation

通常重金屬離子溶液中加入鹼性物質提高 pH 後，則重金屬離子即形成氫氧化物沉澱，而鉻酸根離子在此情況下並不生成氫氧化物沈澱，但若將其先行還原成三價鉻離子，始可將其轉變成氫氧化物型態之沈澱而予以除去。

還原劑種類甚多，除二氧化硫 ( $\text{SO}_2$ ) 氣體外，硫酸亞鐵 ( $\text{Fe SO}_4$ )、亞硫酸鈉 ( $\text{Na}_2 \text{ SO}_3$ )、亞硫酸氫鈉 ( $\text{NaHSO}_3$ ) 等，均可將有毒性之六價鉻 ( $\text{Cr}^{+6}$ ) 還原成對人體較不具毒性之三價鉻 ( $\text{Cr}^{+3}$ )，然後再藉氫氧化鈉或硝石灰等鹼性物質將其變成氫氧化物沉澱，其有關反應式書列如下：



經還原劑還原為三價鉻後再加入中和沉澱劑之反應式如下：

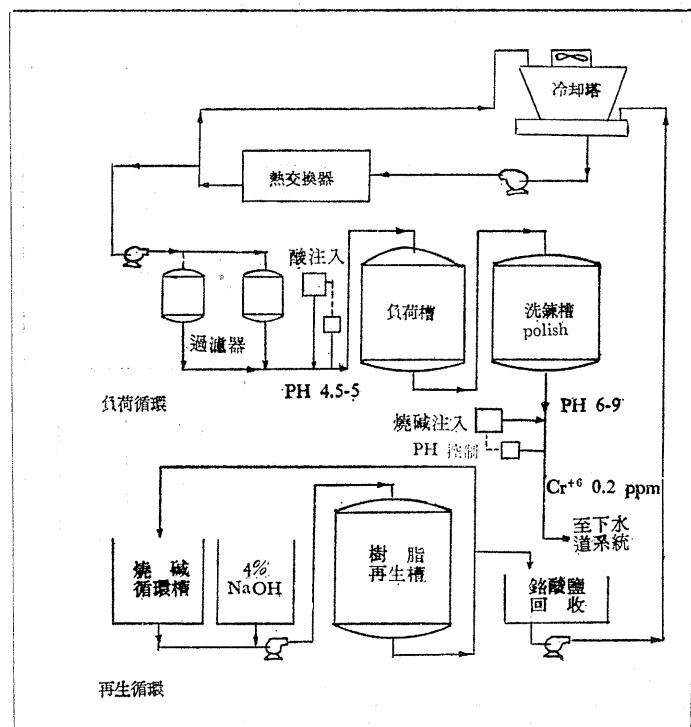


在上列還原劑中，硫酸亞鐵因其價廉常被用於較小規模的排放水處理，此法最大缺點乃是經中和處理所生成之鉻鐵氫氧化物沉澱多，增添許多善後處理的麻煩。二氧化硫法較硫酸亞鐵法在價格及使用法上均較便宜簡單，故使用率也相當普遍。蓋而言之，此等還原反應須在 pH 值 3 以

下之酸性情況下進行，才能獲得最大之反應速率。以硫酸亞鐵為還原劑時，其亦可在 PH 值 6 ~ 8 間進行反應，所需時間約 5 ~ 10 分鐘即可完成。六價鉻還原為三價後，加鹼使鉻離子成為氫氧化鉻沉澱最佳之 PH 值為 7.8 ~ 8.2，倘 PH 值過高即可能使三價鉻離子形成另一型態之錯離子，再度溶解於水中。

理論上每 100 公斤之鉻酸鹽（相當於 44.83 公斤六價鉻）可生成 89 公斤之氫氧化鉻。茲以硫酸亞鐵 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 為還原劑，用苛性鈉中和時，則生成 365 公斤之氫氧化鉻和鐵之沉澱物。假使以消石灰  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$  替代苛性鈉時，由於石膏之生成，致使沉澱固形物，從 365 公斤增至 1069 公斤。在實際情況下，每一單位之乾基沉澱固形物，約可含 20 單位之水份，換言之，如將其換算成泥漿量時，則其容積當為乾基時之約 20 倍。因此在還原階段使用亞鐵鹽，中和沉澱採消石灰法，在直覺上，往往被誤認為經濟，但在實質上由於所產之泥漿相當可觀，所以不得不注意泥漿之善後處理所需之費用和種種問題。

## 2. 離子交換樹脂法 (Ion exchange process) (圖三)



圖三 Chromate removal and recycle by ion exchange

以離子交換樹脂處理廢水最大之特徵係①適於處理毒性強量少之物質。②能將有害之物質完全除去③有用之物質回收和再使用。以上三點中最後一點係從廢棄物中收回有用之物質再度使用是本法最突出而為它法所不及者。一般在陰離子樹脂之選用上，須考慮到樹脂對鉻酸根離子之選擇交換能力和對氧化作用之耐久程度。由於強鹽基樹脂對鉻酸根離子的交換量較大，所以最先商業化使用者為強鹽基樹脂，後來發現強鹽基樹脂易為有機物所污染，且其抵抗氧化作用的能力不

如弱鹽基樹脂強，所以最近都改用弱鹽基樹脂。再者經鉻酸交換後的弱鹽基樹脂可單獨用苛性鈉將其中的鉻酸根溶出，因之回收的鉻酸鹽溶液中含鹽較少，亦為其優點之一。（許1978）

在低 PH 值時弱鹽基樹脂和強鹽基樹脂的交換量均高；當低 PH 值時鉻酸鹽轉變為重鉻酸鹽其交換量即增加一倍。有關酸處理、交換和再生的反應如下：

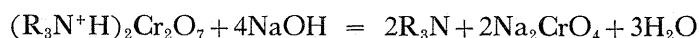
酸處理：



離子交換：

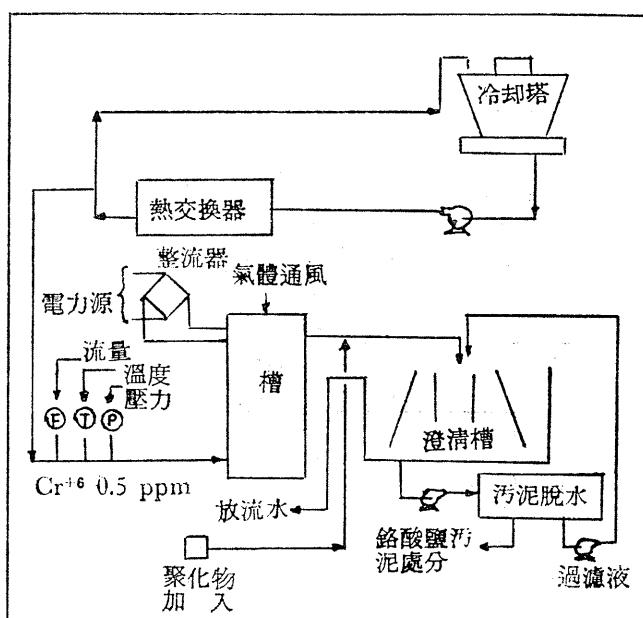


再生：



此法如應用在冷卻塔排放水之鉻去除處理方面，尚需調整排放水之 PH 值至強酸性，否則無法直接通水；調整 PH 值之手續繁雜厥為美中不足之處。

### 3. 電解還原沉澱法 (Electrochemical reduction) (圖四)

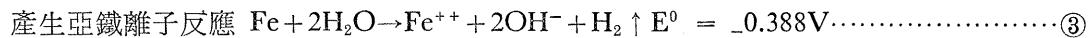
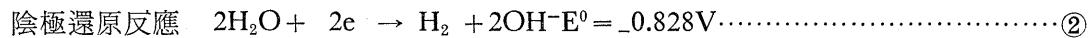


圖四 Electrochemical reduction of chromium

關於以電解法除去六價鉻之探索研究，世界各國競相熱烈積極地從事，最近業以商業化應市其處理設備者，根據雜誌上報導有 Andco Incorporated 和 Niagara Environmental Associates, Inc. 兩家。茲敘述本法所遵循之理論根據於后：(J. G. Duffey et al. 1975)

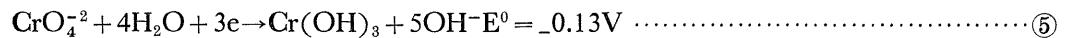
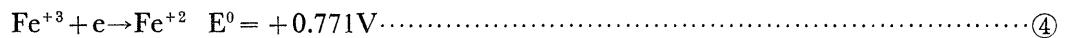
#### (a) 亞鐵離子之產生：

根據電化學原理，以鐵板當陽極和陰極，在水中通電電解時，則陽極部分之鐵板失去電子被氧化，逐漸溶解產生二價鐵離子。陰極則接受電子還原水中之氫原子為氫氣，從陰極表面逸出。其各自之電極反應和標準半電池電位 ( $E^\circ$ ) 列出如下：

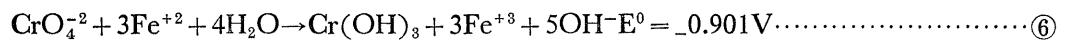


(b) 鉻酸根離子 ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) 與亞鐵離子 ( $\text{Fe}^{++}$ ) 間之氧化還原反應：

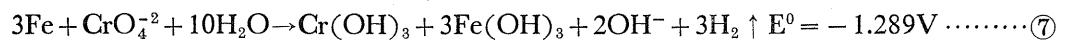
冷却排放水中之鉻酸根離子藉陽極氧化反應所產生之亞鐵離子還原六價鉻為三價鉻，同時與陰極還原反應，生成之氫氧離子結合，形成氫氧化鉻等之膠質沉澱，其各階段之反應電位如下所示：



亞鐵離子與鉻酸根離子間之反應，可如下式：

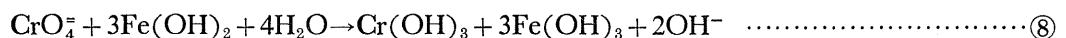


綜合以上之反應，可得如下之總反應，以代表此電解系統之作用：



由⑦式核算得其自由能變化為  $89.19 \text{ Kcal/moleCr}$ ，並得其平衡常數  $K = 1.995 \times 10^{65}$ 。

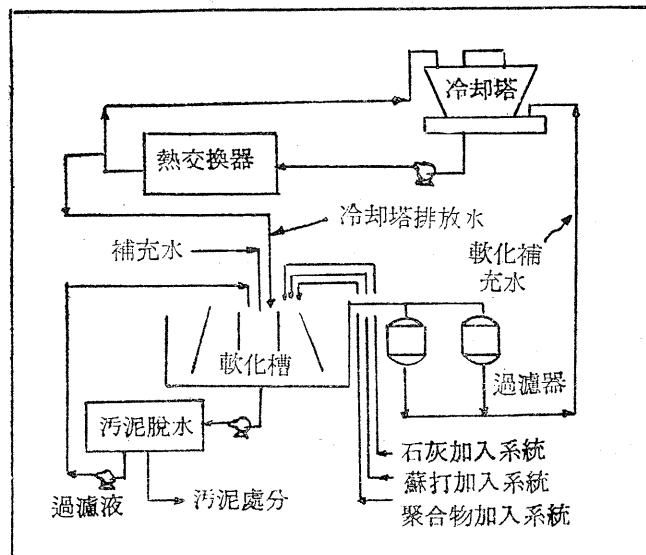
電解反應之進行，除非冷却水之 PH 值過低外，應從左邊向右進行。實際上六價鉻酸根被還原成三價鉻生成氫氧化物沉澱之反應過程，非如⑦式所示般之單純。因由①式所產生之亞鐵離子在槽內可能直接與六價鉻酸根發生如⑥式所列之反應，亞鐵離子被氧化為三價鐵，隨即與②式所生成之氫氧離子結合，各自形成氫氧化鉻和鐵之膠質沉澱。除此途徑外，尚有另一途徑係由①式所產生之亞鐵離子，和②式所生之氫氧離子之一部份，在水中瞬時結合成氫氧化亞鐵，然後再和六價鉻酸根起如下之氧化還原作用：



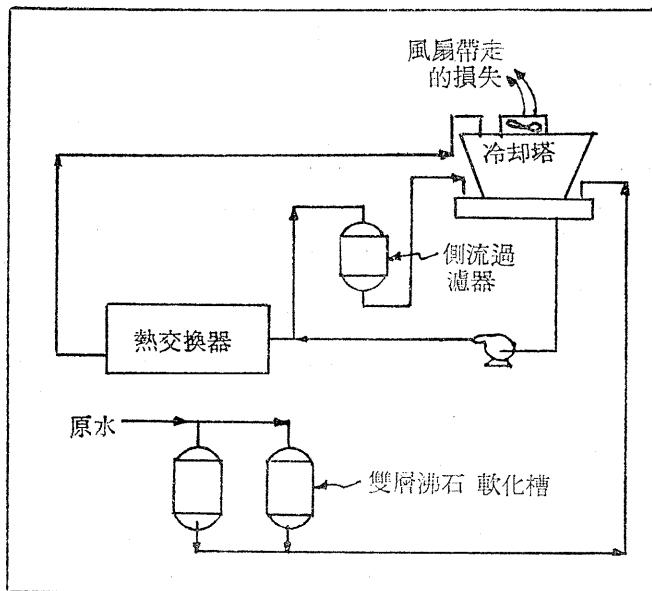
總而言之，此一電解系統反應之進行方式，極為錯綜複雜，很可能並非以單一方式進行，而以複合式並進，至於更確實詳盡之反應機構，迄今尚未被研究。從以上所列之反應式中，很清楚的知悉，理論上每一單位鉻酸根( $\text{CrO}_4^-$ )需1.44單位之亞鐵離子( $\text{Fe}^{++}$ )，將它還原成三價鉻。換言之，欲還原一單位之六價鉻( $\text{Cr}^{+6}$ )為三價鉻( $\text{Cr}^{+3}$ )，則所需之鐵量為3.22單位，同時生成1.98單位之氫氧化鉻，和6.17單位之氫氧化鐵。在陰極上釋放氫氣，產生氫氧離子，使電解後水之PH值約較原來者提高0.15~0.3。

分流一部分冷却循環水到一套石灰軟化設備，將其中多餘的鈣鎂硬度及懸浮固體除去，所得軟化水再回併到循環水中，則冷却水處理之鉻酸根不會流失，不但節省了鉻酸鹽法冷却水處理的化學藥品下料量，也防止了六價鉻公害的問題。由於該法必須使用較高濃度之結垢抑制劑，以應付高濃度之總溶解固體水質，處理費用反而昂貴，故僅限於特殊情況使用，如在嚴重缺水的地區等。

#### 4. 分流軟化，零排放法（見圖五、圖六）



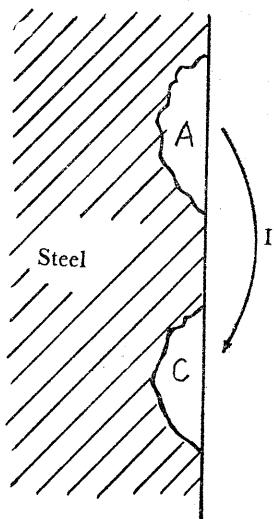
圖五 Zero discharge with cold lime softening of makeup and recycled blowdown.



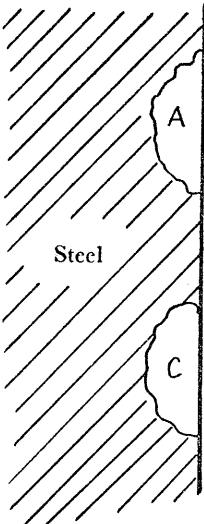
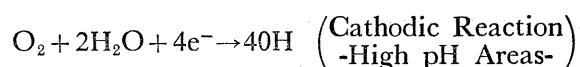
圖六 Zero discharge by Zeolite softening makeup.

### 三、非鉻酸鹽法冷卻水處理

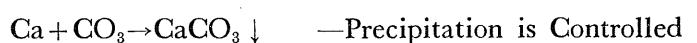
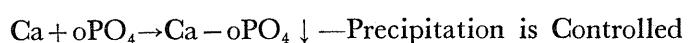
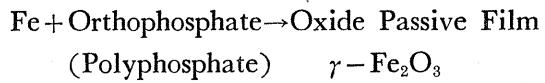
許多歐美工業先進國家對工廠排放水中六價鉻之限制相當嚴格，已經要求到 0.05 ppm (CEP 1978) 的程度，非鉻酸鹽法冷卻水處理（無鉻等重金屬離子的污染），因此應運而生，磷酸鹽法是主流之一。（圖七）



### PHOSPHATE PROGRAM UNINHIBITED CORROSION



### INHIBITED TREATMENT



圖七 Schematic Illustration of the Inhibition Mechanism.

磷酸根與鉻酸根作為腐蝕抑制劑有異曲同工之效，磷酸根濃度控制於 10~17 ppm 之間，會使含鐵金屬表面生成一層 “ $\gamma$ ” type 結構的氧化鐵膜，可以扼止腐蝕反應發生。如此高濃度的磷酸根，理論上很容易與水中的鈣離子形成沉澱，必須加入磷酸鈣沉澱抑制劑，並控制磷酸鈣的飽和指數在 0~+0.5 之間。另外 PH 值也是相當重要的，一般控制在 7.0 附近。目前有些國外水處理公司已經研究出來針對磷酸鹽法冷卻水處理所須的磷酸鈣結晶成長抑制劑與懸浮固體分散劑，並且在實用上得到良好的效果。於專利期間，此類化學藥劑價格偏高，預期不久的將來可以降到經濟水平。

## 四、討 論

鉻酸鹽法在冷卻水處理界已經被公認為最經濟有效的一種方法，美中不足的是它帶來六價鉻的嚴重公害問題，雖然有多種解決方法，如上所述，但在實際應用上並不像理論那麼理想，操作情況偶而也會有不順的時候，還有密度蓬鬆的沉澱污泥最不易處置，其第二次污染也是無法完全除去，另外善後處理設備的投資金額及操作費用也是值得考慮的項目之一。

## 五、結 論

日後本省工業蓬勃發展，水污染方面的管制勢必愈益嚴格，或許鉻酸鹽法冷卻水處理將被禁止使用。在此過渡時期，尋求非鉻酸鹽法處理冷卻水實乃當務之急。

### 參 考 文 獻

1. 何昭明、吳家田、彭雙喜（1979）「冷卻水之處理方法及其效果」台肥公司第八次氮肥研討會苗栗廠專題報告資料，第五節，53~61頁，台肥苗栗廠程序化學組編訂。
2. 許東榮、張怡怡（1978）“Studies on the Recovery of Chromic Acid in Electroplating Water with Ion Exchange Resins” 環境保護學雜誌，中華民國六十七年第二期。
3. 經濟部工業局（1977）工業廢水污染的防治，第三章，19頁，經濟部工業局，臺北市。
4. 蘇國雄、莊淑滿、陳錦松（1981）「重金屬、鉻之毒性與污染」公害與環境，第一卷，第一期，76~84頁。
5. J. G. Duffey, S. B. Gale and S. Bruckerstein (1975) "Electrochemical Removal of Chromates and Other Metals" Cooling Tower Institute, February 1975, p. 44~50.
6. K. E. Gasper (1978) "Non-Chromate Methods of Cooling Water Treatment" CEP, March 1978, p. 52~56.