

工業冷卻循環用水鉻酸鹽系處理方案

蔡騰龍譯

絕大多數有效的腐蝕控制方案必須着眼於經濟效益；亦即在冷卻循環水處理中，如何有效利用循環水，並降低排放量，同時選擇有效的抑制劑，以低濃度之藥劑量，來達到保護冷卻循環系統之目的。

結合相似功效的抑制劑以加強抑制效果，目前已被證實是有效的。鉍鹽與磷酸鹽皆為陰極極化物，兩者混合使用後能改善抑制效果。

開放式循環冷卻系統對於微生物之成長極為敏感，尤其如磷酸鹽類，本身能成為菌藻類營養劑者，當有助於菌類之繁殖成長。因之當使用磷酸鹽類作抑制劑時，必須加強微生物存在之測試，也因此甚多之冷卻循環系統中，常以其他不被作為營養劑之陰極極化物來取代磷酸鹽類抑制劑。

鉻酸鹽在低劑量時雖然無法提供有效的保護效果，然當被用作陰極極化物則會為減輕孔蝕及局部腐蝕之負擔。高濃度劑量之鉻酸鹽類，常被避免使用。

重鉻酸鹽 (dichromate) 及鉍鹽之混合使用能加強陰極極化性，並改善抑制效果。當鉻酸鹽含量極低時，鉍鹽可用來抑制孔蝕。

*第一節 抑制行為之增進

實驗進行重鉻酸鹽 (Dichromate) 與不同濃度的鉍鹽相互混合使用，以了解對碳鋼 (carbon steel) 侵蝕的抑制能力。取 1000ml 的燒杯，以磁攪拌器攪拌五天，水溫 35°C，試驗之水質如表 1。

表 1 杯底試驗所用水質分析

碳酸氫根 (HCO ₃)	11 ppm
氯離子 (Cl)	18 ppm
硫酸根 (SO ₄)	78 ppm
鈣離子 (Ca)	20 ppm
鎂離子 (Mg)	6 ppm
總硬度 (CaCO ₃)	76 ppm

圖 1. 為此次試驗所得之數據。當鉍鹽存在時，試片之重量損失急劇減少，當鉍鹽濃度逐漸增加時，此影響漸趨明顯。鉍鹽濃度在 2 ppm 及 5 ppm 添加量時，重鉻酸鹽之濃度如適量，則試片之重量損失甚低；當重鉻酸鹽濃度漸增加時，則重量損失輕微提高。由此試驗可觀之，非藥劑量增多，效果才會好。重鉻酸鹽與鉍鹽之添加比例較總抑制劑之濃度還重要。

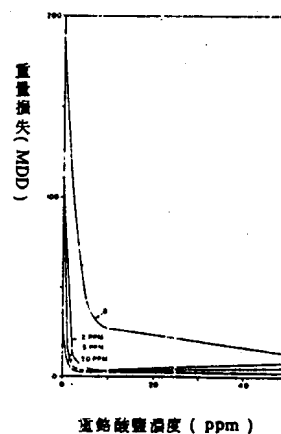


圖 1 PH 值 6 時，重鉻酸鹽與數種不同濃度的鉍鹽混合試驗，以得知碳鋼試片之腐蝕率

§ 1-1 重鉻酸鹽與鉍鹽之比例

由圖 1. 可見重鉻酸鹽之濃度在 5 ~ 10 ppm 時，鉍鹽濃度雖然不同，但其重量損失的曲線幾近重疊。

不同抑制劑的混合使用，其抑制效果顯然比單獨使用時來得佳。

當混合抑制劑的添加量在 10 ppm 時，其中一種抑制劑量若減少 5%，對腐蝕抑制影響甚微。當混合抑制劑之添加量為 5 ppm 時，其中一種成份減少 20%，概略說尚可達抑制效果。在兩種濃度劑量下，不同比例的混合，可得到最適當的抑制行為。在 5 ppm 時，重鉻酸鹽約 60%，其效果較佳。但當藥劑量為 10 ppm 時，鉍鹽如以 60 ~ 90% 比例混合，其抑制效果則較佳。總言之，欲得一良好抑制效果，制劑混合必須調整。

在此篇文章中，曾多次討論重鉻酸鹽與鋅鹽之重量比為 50 % 之比例。此亦即重鉻酸鹽與鋅鹽之摩耳比為 1 : 4 或 $\text{CrO}_3 : 2\text{ZnO}$ 。

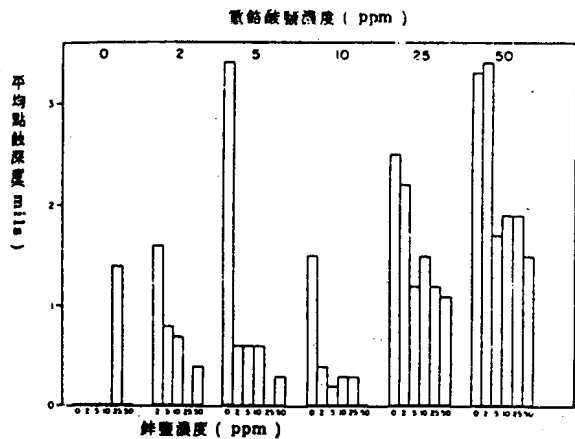


圖 2 在不同重鉻酸鹽濃度下，與鋅鹽混合，對碳鋼點蝕之影響 (PH = 6)。此試驗進行 5 天，以上數值為平均值。

§ 1—2 局部腐蝕

如圖 2 為鋅鹽在各種不同濃度的重鉻酸鹽濃度下，在 5 天當中，對點蝕抑制之影響。圖中所列數據乃取五點最深點蝕之平均值。

鋅鹽能減少點蝕的深度，尤其是在低重鉻酸鹽之添加量下。當重鉻酸鹽之含量為 25 ppm 或更高時，鋅鹽抑點蝕之能力降低。

鋅鹽單獨添加 25 ppm 時，點蝕跳升，此現象極少正常。事實上在鋅鹽單獨使用時，點蝕現象很少碰到。

在鋅鹽與重鉻酸鹽混合劑之杯瓶試驗中發現，點蝕發生於開始試驗之頭幾天，但隨後情況即予控制，並不會再繼續成長。

對碳鋼試片置於含 5 ppm 1 : 4 重鉻酸鹽與鋅鹽抑制劑之試水中 (PH 值 6.5) 一週，取出後測其最嚴重的滲透點為 4.5 mils (1 mil = 千分之一吋)，但另一試片於四週後取出時，其點蝕最深者僅 4.8 mils。當抑制劑添加量為 10 ppm 時，試片放置一週後，其點蝕最深者為 2.6 mils，但四週後之點蝕僅 2.3 mils。在開始一週後，點蝕並不會繼續惡化加深。當抑制劑之添加量增加 20 及 30 ppm 時，並無點蝕現象發生。

由以上數據顯示，當低添加量之重鉻酸鹽與鋅鹽混合液，點蝕在發展階段 (developmental

stages) 可被抑制，但若添加量增高時，點蝕在開始階段 (initiation stages) 即被抑制住。

* 第二節 影響抑制行為之因素

抑制劑之抑制行為受許多因素影響，如能有效控制，當能使抑制劑以最低微之添加量達到最佳之效果。

§ 2—1 PH 值

由圖 3 可見，重鉻酸鹽與鋅鹽之混合抑制劑在 PH 值 5 至 8 間之抑制效果相類似。PH 值在 5 時之圖形稍微與其他兩者有所不同，但差異不大，尤其是當抑制劑之劑量在 8 ppm 以上時，三線幾乎重疊。

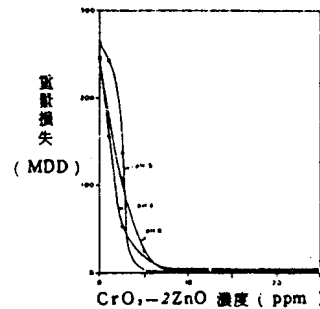


圖 3 抑制劑與 PH 值之關係

在高 PH 值時，可能會導致鋅鹽之沈澱。此由 PH 值 8 時，試驗水會產生輕微乳蛋白混濁狀判斷之。為避免如是沈澱現象發生，PH 值通常最高不可超過 7.5，通常是 7.0。

§ 2—2 含氯鹽水

低添加量之重鉻酸鹽與鋅鹽混合抑制劑亦輕微受氯離子濃度影響。此由試驗水中含氯化鈉之濃度 10 g/l 至 250 g/l 之試驗可見之。僅在高抑制劑量下，對碳鋼之保護效果方能達較理想之狀況。

§ 2—3 銅及其合金

銅及其合金，尤其是海軍黃銅，在冷卻水系統中經常被使用者。雖然此些金屬並不如鐵或碳鋼般，一定要接受抑制劑保護，但至少鐵金屬抑制劑對它們並不會造成有害的影響。而且會加強此些非金屬之保護作用。

見圖 4 為 15 ppm 之 $\text{CrO}_3 - 2\text{ZnO}$ 抑制劑對砷銅合金 (arsenical admiralty) 之腐蝕

抑制及受PH 值影響之關係圖。在低添加量之重鉻酸鹽與鋅鹽混合抑制劑下，海軍黃銅可免遭腐蝕之困擾。當PH 值增高時，未加抑制劑之腐蝕率隨之下降。加了抑制劑後之腐蝕率，當PH 值升至 5.5 時，重量損失亦隨之下降，但 PH 值自 5.5 至 8.0 止，腐蝕率則不受影響。

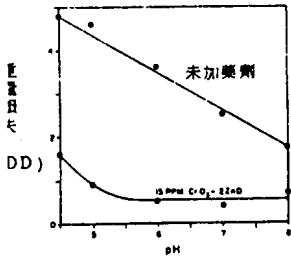


圖 4 銅合金於 15 ppm CrO₃-2ZnO 抑制劑下，與 PH 值之關係圖

§ 2-4 銅

當 PH 值 5.5 時，銅之腐蝕率隨著 1 : 4 重鉻酸鹽—鋅鹽 抑制量之增加而降低。此表示此抑制劑亦能有效降低銅之腐蝕率。

另外，在多金屬系統亦進行另一項試驗。水能游離銅而沈積於鐵或碳鋼上，因而加速了後者之流電腐蝕。

將銅片與鐵片同置於一燒杯中，並添加 15 ppm 之重鉻酸鹽及鋅鹽之混合劑，PH 值為 4.5 至 7.0，鐵片之腐蝕率為 1.1 至 2.2 mdd，銅片之腐蝕率為 0.5 至 0.2 mdd。由試驗顯示，當溶液中添有重鉻酸鹽及鋅鹽抑制劑時，其對銅及鐵之腐蝕抑制效果仍佳。

* 第三節 曝氣試驗

為進一步了解重鉻酸鹽及鋅鹽混合抑制劑之抑制行為，我們亦進行了曝氣差試驗 (differential aeration test)。

曝氣差試驗即為氧的濃淡電池試驗，因在兩不同位置，其溶存氧量不同而產生電位差，造成電子之流動，腐蝕現象因而產生。

數種低濃度之抑制劑，於 PH 值 6.5 時，以碳鋼片作電極，進行曝氣差電池之試驗。由圖 5 可見，抑制劑對電流流動之影響。所有抑制劑添加後，能將電流之流動降至一明顯的範圍。當抑制劑逐漸增加時，電流流動漸降低。

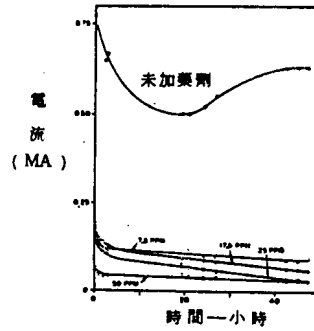


圖 5 抑制劑 (1 : 4 重鉻酸鹽—鋅鹽) 在曝氣差試驗中，對電流之影響 (PH = 6.5)

在此抑制劑添加系統中，電流迅速降低，重鉻酸鹽與鋅鹽混合抑制劑能迅速形成保護作用。

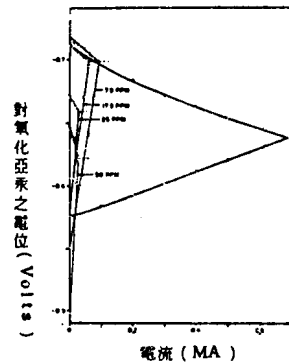


圖 6 碳鋼曝氣差電池之極化作用及 PH 值在 6.5 時，受抑制劑之影響，上臂之曲線表示陽極之電位，下臂之曲線表示陰極之電位。

在此曝氣差電池之極化測定係於操作 48 小時後行之。由圖 6 可見，曲線之上臂代表陽極之電位，陽極即發生氧化或腐蝕之電極。曲線之下臂代表陰極之電位，陰極為發生還原作用的電極，通常不造成腐蝕。

當抑制劑添加量為 25 ppm 時，陽極之電路電位移轉至惰性的方向，當添加量增至 50 ppm 時，則此移轉現象更明顯。

由極化作用之數據可證實因重鉻酸鹽及鋅鹽之混合添加，可使陰極之極化作用相互增加。

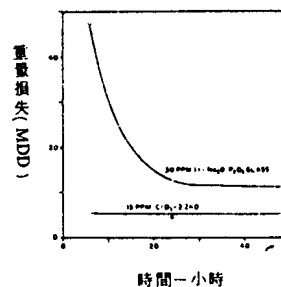


圖 7 PH 值 6.5 時，碳鋼對兩種抑制劑之腐蝕率比較與時間之影響關係圖

圖 7. 則進行抑制劑之腐蝕抑制行為受時間影響之試驗。在水中添加 15 ppm 之重鉻酸鹽一鉍鹽混合液，另外亦進行添加 30 ppm 磷酸鈉之試驗，空白試驗則未列入圖中，其腐蝕率約 223 至 270 MDD。

當添加重鉻酸鹽一鉍鹽混合劑六小時後，其腐蝕率已降至非常低，保護層能迅速建立。但在磷酸鈉之試驗中，添加六小時時所顯現的腐蝕率非常高，隨著時間之增加，磷酸鈉之保護膜漸漸形成，腐蝕率則隨著時間之增長而降低。由此試驗可知重鉻酸鹽與鉍鹽混合抑制劑能迅速建立鈍化膜於試片上，但磷酸鈉造膜之能力則顯然較慢。

第四節 腐蝕抑制案例

如果管路上留存有沈積物或腐蝕產物，則將會干擾抑制劑在金屬表面造膜之能力。因之，在於加腐蝕抑制劑之前，必先設法清潔系統，以和造膜工作之進行。

§ 4-1 氣體工廠

在未添加藥劑前，由於系統管路中已有碳酸氫鈣水垢形成，必得先設法予以去除。此系統原先已添加 3~6 ppm 之聚磷酸鹽類，PH 值約 8 左右，濃縮倍數 3.5。由於 PH 值較高，腐蝕抑制效果尚不錯；但對磷酸鹽而言，如此高之 PH 值，磷酸鈣之形成將無法避免。

由表 2. 可看到此氣體工廠之二冷卻系統之腐蝕率狀況。

表 2 某氣體工廠之冷卻循環水系統，其水處理方案對腐蝕之影響

連續試驗 100 天為 一週期	處理方案	PH 值	試片之重量損失 (mdd)			
			系統 A		系統 B	
			平均值	最大值	平均值	最大值
1	聚磷酸鹽: 3~6 ppm	8	60.0	84.0	71.0	114.0
2	重鉻酸鹽一鉍鹽 : 10~12 ppm	7	20.4	20.0	14.9	29.2
3	重鉻酸鹽一鉍鹽 : 10~12 ppm	7	2.1	3.5	1.7	2.7

當處理方案更改為重鉻酸鹽與鉍鹽之混合液後，PH 值則以硫酸來調整至 7 左右，濃縮倍數提高至 5 倍。其循環水之水質分析如表 3。

由表 2. 所見，頭 100 天之重量損失顯著下降，系統 A 之平均腐蝕率降了 1/3，系統 B 之平均腐蝕率降了 1/5。在第二個 100 天（如表 2 之三項）之腐蝕率又顯著下降，僅為原先之 3% 至 4% 左右而已。

系統中有一熱交換器，溫度極高，熱傳導極為快速。金屬表面不能留存有沈積物，以免冷卻器燒壞。此循環系統之補充水採用高 PH 值 (9.1) 之軟水。有段時間，除了通氣氣外不添加任何抑制劑，腐蝕情況甚為嚴重。

在試驗期間，PH 值降至 7.3~7.6，在此 PH 值範圍，仍然會造成嚴重之局部腐蝕及點蝕。

當添加 10~12 ppm 之重鉻酸鹽及鉍鹽之混合抑制劑後，PH 值控制在 6.2~6.5，繼續試驗 138 天。

表 3 在重鉻酸鹽與鉍鹽混合抑制劑處理中，冷卻循環水之水質分析

水質成份	濃度 (ppm)	
	氣體工廠	較重要之冷卻器
PH 值	1.0	6.5
碳酸氫根 (HCO ₃)	30	4
氯離子 (Cl)	150	170
硫酸根 (SO ₄)	800	—
矽酸根 (SiO ₂)	100	10
鈣硬度 (C _a)	—	36
鎂硬度 (M _g)	—	10
總硬度 (C _a CO ₃)	620	132

由試驗之結果可知，未加抑制劑時，20 天後之腐蝕率為 256 MDD 及 409 MDD，72 天後之腐蝕率下降至 0.86 MDD，0.90 MDD，0.56 MDD 及 1.1 MDD。點蝕現象亦完全抑制住。

經由以上之試驗可知，重鉻酸鹽及鉍鹽混合抑制劑能有效抑制局部腐蝕及點蝕之各種困擾。然其本身因具污染性，故在選擇處理方案之際，宜先客觀考慮各種環境因素，以免解決了一種問題，但却又帶來了另一種困擾，後患無窮。

*本文譯自 G.B. HATCH, CALGON CORPORATION

"Dichromate-Zinc Inhibition in recirculating cooling water systems"