

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

鍍鉻過程中因氣泡在液面破裂所產生的含鉻液滴之特性 Characteristics of chromium droplets generated from bubble bursting at the surface of chromic acid solutions

計畫編號：NSC 88-2314-B-002-048

執行期限：87 年 8 月 1 日至 88 年 7 月 31 日

主持人：王秋森 台灣大學公共衛生學院公共衛生學系

E-mail: cswang@ccms.ntu.edu.tw

一、中文摘要

本研究利用實驗室建立之氣泡產生系統來探討溶液濃度、通氣流率及氣泡上升距離對於因氣泡在鉻酸溶液表面破裂所產生之含鉻液滴特性之影響。所使用之五種鉻酸溶液濃度範圍介於 31.25 至 375 g/l，氣泡之上升距離是以溶液深度來表示，分別為 15 及 30 公分，此外通氣流率則為 4、6 及 8 l/min。

在所測試的變數範圍內，結果顯示因氣泡破裂所產生之液滴粒徑分布由次微米至數十微米不等，且絕大部份屬於次微米範圍。在 0.1 至 30 微米之量測範圍內，粒數中位數粒徑主要分布於 0.15 至 0.31 微米之間。根據液滴粒數濃度換算而得之體積濃度之分佈，則呈現雙峰分布，其中一個尖峰位於 3 至 5 微米，主要來自於氣泡破裂產生的薄膜液滴，而另一個位在大於 10 微米處的尖峰則顯示其來源為氣泡破裂後形成之噴流在空氣中斷裂而產生的噴流液滴，這兩種液滴之區別粒徑約為 7 微米。

一般而言，液滴體積濃度隨著溶液濃度之增加而漸增至一最大值後漸減，其與通氣流率則呈線性增加之關係，而增加氣泡上升距離則會降低液滴之體積濃度。至於液滴中與原溶液中所含六價鉻濃度之比值則隨著溶液中鉻酸溶液之增加而呈現一指數衰減之趨勢，本研究結果顯示溶液之表面張力是影響液滴中與原溶液中六價鉻濃度比值之重要因子。

關鍵詞：含鉻液滴、氣泡破裂、鍍鉻過程、表面張力。

Abstract

Generation of droplets from bubble bursting at liquid surface is a common process in the natural environment as well as industrial applications such as chromium electroplating/anodizing processes. The droplet generating process has significant health implications when it involves the transfer of hazardous substances from liquids to the atmosphere. This study has the objective of evaluating the effects of electrolyte concentration, gas flow rate, and bubble rise distance on the characteristics of droplets generated from bubble bursting at liquid surface of chromic acid solutions in a laboratory bubbling system. The ranges of parameter value studied were: CrO_3 concentrations in the range of 31.25 to 375 g/L, liquid depths of 15 and 30 cm, and air flow rates of 4 to 8 L/min.

The experimental results show that droplets generated from bubbles bursting at liquid surface varied from submicrometer range to several tens of micrometers in diameter for the studied ranges of parameter value. The count median diameters (CMDs) of droplets were in the range of 0.15-0.31 μm in the measured size range of 0.1-30 μm . The droplet volume distributions calculated from the number distribution data were bimodal, indicating the presence of both film

and jet droplets which had a volume distribution mode of 3-5 μm and over 10 μm , respectively. Moreover, the film droplets and the jet droplets were found to have a separating diameter of about 7 μm .

In general, the droplet volume concentration appeared to have a maximum in the studied concentration range of bulk electrolyte solutions and increased linearly with increasing gas flow rate. However, an increase in bubble rise distance led to a reduction in droplet volume concentration. The Cr(VI) concentration ratio between the droplets and the bulk solution decreased exponentially with increasing CrO_3 concentration in the bulk solution. The liquid surface tension was an important factor governing the Cr(VI) fractionation by droplet generation.

Keywords: chromium droplets, bubble bursting, chromium electroplating/anodizing, surface tension.

二、緣由與目的

鍍鉻過程中所產生之含鉻液滴對健康會造成危害，例如常見於鍍鉻工人之鼻中膈潰瘍及穿孔[1-3]。含鉻液滴之成因，主要是因鍍鉻之電化學反應所產生之氣體於溶液中形成氣泡，之後氣泡浮到液面上破裂所造成。而在所有之電鍍反應中，鍍鉻之電流效率最差，大部份電流均用於電解水並生成氧氣及氫氣，造成許多氣泡之產生。此外，有些電鍍槽使用通氣裝置，以增加電鍍液之攪拌程度。由於氣泡破裂後所產生之含鉻液滴中之六價鉻毒性極大，因此鍍鉻過程所產生之含鉻液滴特性相當值得重視。目前雖然有一些研究實際在現場進行含鉻液滴量測，但是可能由於現場的各項電鍍操作條件不盡相同，例如不同濃度之鉻酸溶液、產氣速率、及鍍槽深度等，此外現場亦可能同時存在其他之鉻污染源，因此對於含鉻液滴之特性並無較一致之結論。本研究以實驗室建立之氣泡產生系統模擬電鍍時氣泡之產生，藉以探討不同濃度之鉻酸溶液、通氣速率與溶液深

度對鍍鉻過程中因氣泡在鍍液表面破裂所產生的含鉻液滴特性之影響。

三、結果與討論

本研究使用不同鉻酸溶液濃度、通氣速率以及溶液深度，以探討其對含鉻液滴特性之影響。所使用之五種不同濃度之鉻酸 (CrO_3)，濃度介於 31.25-375 g/l。在本研究使用之電鍍液中並未通電。氣泡之產生是藉助空氣通入 361 根沈入槽底內徑為 0.2 mm 之毛細管，因此通氣速率是以改變通入毛細管之空氣流率來達到，所測試的空氣流率分別是 4, 6 及 8 l/min；溶液表面與毛細管口之距離則分別為 15 及 30 cm。所測量之含鉻液滴特性包括液滴之粒數粒徑分佈、液滴之體積粒徑分佈、不同粒徑範圍之六價鉻濃度分佈以及液滴中所含六價鉻濃度與原鉻酸溶液所含六價鉻濃度之比值。

1. 含鉻液滴之粒數粒徑分佈

本研究使用雷射氣膠分析儀 (Laser Aerosol Spectrometer, LAS-X) 及氣動粒徑微粒分析儀 (Aerodynamic Particle Sizer, APS) 以量測粒徑範圍介於 0.1-30 μm 之液滴。其中雷射氣膠分析儀量測光學粒徑介於 0.1-0.75 μm 之液滴，而氣動粒徑微粒分析儀則是量測氣動粒徑介於 0.75-30 μm 之液滴。

在所測試之實驗變數條件下，實驗結果顯示因氣泡破裂所產生之含鉻液滴主要分佈於次微米的粒徑範圍內，其粒數中位數粒徑 (count median diameter, CMD) 介於 0.15-0.31 μm 之間。由於液滴之產生機制不同所以會產生涵蓋不同粒徑範圍之薄膜液滴與噴流液滴，由結果發現薄膜液滴與噴流液滴大致上可以 7 μm 作為其區分粒徑，小於 7 μm 的液滴主要是薄膜液滴而大於 7 μm 則為噴流液滴。

2. 含鉻液滴之體積粒徑分佈

液滴體積濃度的計算是根據雷射氣膠分析儀與氣動粒徑微粒分析儀所測得之粒數粒徑分佈資料，由於利用氣動粒徑微粒

分析儀所測得之液滴粒徑是氣動直徑，因此在計算液滴之體積濃度時將氣動粒徑先行轉換為物理粒徑。

結果顯示液滴體積粒徑分佈主要呈現雙峰分佈，一個尖峰介於 3-5 μm 之間，主要來源是薄膜液滴，而另一個尖峰位置則在大於 10 μm 處，主要是來自噴流液滴的貢獻。在測試的鉻酸溶液濃度範圍內，隨著鉻酸溶液之增加，所產生液滴之體積濃度先增加到一最大值，而後降低。本研究所使用之鉻酸溶液，其濃度越高則黏滯係數及表面張力也隨之增大。根據過去研究結果[4-5]，溶液黏滯係數增加會產生粒數較少而粒徑較大之噴流液滴，而在較低之表面張力下其所產生之液滴粒徑較小。

通氣速率對液滴體積濃度之影響則是隨著通氣速率增加，所產生液滴體積濃度也增加，尤其是噴流液滴部分。至於溶液深度之影響，在通氣流率為 4 l/min 時沒有觀察到顯著之差異，但是當通氣流率增為 8 l/min 時，則發現溶液深度增加會導致液滴體積濃度之降低，降低之比例達 30-50 %，主要是由於噴流液滴的產生減少所致。

3. 不同粒徑範圍之六價鉻濃度分佈

不同粒徑範圍之六價鉻濃度分佈之量測主要是使用 Marple 八階個人採樣器採集含鉻液滴於聚氯乙烯濾紙上，再利用 NIOSH method 7600 方法分析其中所含六價鉻濃度。

結果顯示，所有的六價鉻濃度粒徑分佈均與其所對應液滴體積粒徑分佈有相當類似之型態 (pattern)，均可觀察到雙峰分佈，其中一尖峰分佈在 3-5 μm 範圍內，主要來自於薄膜液滴之貢獻，而另一尖峰則是分佈於大於 10 μm 部分，主要來自噴流液滴之貢獻。

本研究測量所有大於 0.6 μm 之液滴中所含有之六價鉻濃度，由此一總六價鉻濃度可以得知在各種實驗條件下排放到空氣中之六價鉻濃度。在得知排放空氣之流率之情況下，便可以求算其六價鉻之排放量。

在相同之通氣流率與溶液深度的條件

下，在所測試之鉻酸濃度範圍內，結果顯示大約在鉻酸濃度為 250 g/l 時會產生最高之六價鉻濃度。至於通氣流率對空氣中所含六價鉻濃度之影響，則成正比關係。而溶液深度的改變則對空氣中所含六價鉻濃度沒有顯著之影響。

4. 液滴中所含六價鉻濃度與原鉻酸溶液所含六價鉻濃度之比值

由於以 Marple 八階個人採樣器採樣及分析可以測得六價鉻濃度，同時由直讀式儀器所測得液滴粒數濃度資料可以換算出其液滴之體積濃度。因此本研究以 1-10 μm 粒徑範圍內所測得之六價鉻濃度除以其體積濃度，得到粒徑介於 1-10 μm 間的液滴內所含六價鉻之濃度。限於測量之準確度，本研究未對小於 1 μm 及大於 10 μm 的液滴進行計算。

若將液滴內所含六價鉻濃度與原溶液內所含六價鉻濃度之比值加以比較，則可以觀察到經由氣泡破裂產生液滴機制對溶液中之六價鉻的濃縮或稀釋之效應。

研究結果顯示，當溶液深度為 15 cm 時，無論通氣流率為 4, 6 或 8 l/min，均可以發現隨著鉻酸濃度之增加，液滴與原溶液內六價鉻濃度之比值由 5 降至小於 1，呈現一指數衰減之趨勢。此種趨勢主要是因為溶液之表面張力所造成的。

在相同之溶液濃度及深度時，液滴與原溶液內六價鉻濃度之比值會隨著通氣流率之增加而降低，這可能是因為通氣流率增加時，氣泡數目也隨之增加，因此使得收集在氣泡表面周圍之六價鉻變少之故。

此外，溶液深度之增加，亦即氣泡上升距離增加，則可以見到其氣泡破裂後所產生之液滴中所含六價鉻濃度也呈現比例的增加，因此可以推測氣泡在溶液之上升過程中，對於溶液中所含可溶性之溶質(六價鉻)也如同對水中微粒一般具有收集作用。

四、計畫成果自評

過去對於鍍鉻過程所產生之含鉻液滴特性大多是在現場實地量測，其缺點是現

場空氣會受到其他作業污染源之影響，同時亦無法針對鉻酸濃度、產氣速率及溶液深度等因子深入探討其對液滴特性之影響。本研究所獲得在不同鉻酸濃度、通氣流率及溶液深度下含鉻液滴特性之結果可提供控制含鉻液滴污染之參考，亦可提供健康效應評估之應用。例如空氣中六價鉻之排放率取決於產氣速率、液滴體積濃度與其液滴中六價鉻濃度，因此可以利用本研究之結果來評估現場各種鍍鉻作業之危害高低順序(risk priority)。此外，有關液滴產生機制與粒徑分佈關係之結果，更可以提供評估健康危害之效應及制訂污染控制策略之參考。因此，本研究之成果深具應用之價值。本研究之成果已發表於國外學術期刊及博士論文中[6-8]。

五、參考文獻

- [1] Sanz, P., Moline, J.L., Sole, D., and Corbella, J. (1989) Nasal septum perforation in chromate-producing industry in Spain. *J. Occup. Med.* 31(12): 1013.
- [2] Lin, S.C., Tai, C.C., Chan, C.C. and Wang, J.D. (1994) Nasal septum lesions caused by chromium exposure among chromium electroplating workers. *Am. J. Ind. Med.* 26:221-228.
- [3] 劉秋松、賴俊雄、郭憲文、林財印、賴志和等，(1994)，中部地區鉻電鍍工人鼻中膈病變之研究，勞工安全衛生研究季刊，第二卷第三期，第 25-35 頁。
- [4] Garner, F. H., Ellis, S. R. M., and Lacey, J. A. (1954) The size distribution and entrainment of droplets, *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, 32: 222-235.
- [5] Hinds, W. C. and Kuo, T. L. (1990) Role of liquid properties on droplet formation by bursting bubbles, in *Proceedings of the 3rd International Aerosol Conference*, September 24-27, Kyoto, Japan, Masuda, S. and Takahashi, K., eds. Pergamon Press, 251-254.
- [6] Kuo, Y.M. and Wang, C.S. (1999) Characteristics of droplets generated by bubble bursting from chromic acid solutions. *J. Aerosol. Sci.* 30(9): 1171-1179.
- [7] Kuo, Y.M. and Wang, C.S. (1999) Concentration effect of chromic acid solutions on the enrichment of Cr(VI) in droplets from bursting bubbles, *Aerosol Sci. Technol.* 31(4):275-285.
- [8] 郭玉梅 因氣泡在液面破裂產生液滴之特性-以鍍鉻過程中含鉻液滴為例。國立台灣大學公共衛生學院環境衛生研究所博士論文，中華民國八十八年六月。