

# 低濃度酸鹼廢氣高效率洗滌處理技術

簡弘民\*、吳信賢\*\*、SHANKAR G. AGGARWAL\*\*

## 摘要

半導體製程使用大量無機酸鹼等化學物質，部分的無機酸鹼物質隨著製程排氣系統被送到洗滌塔處理後排放到大氣中。因為半導體產業的廢氣有"低濃度而高風量"的特性，雖然污染物排放濃度普遍較低，但是排放總量仍然相當可觀。

針對高科技產業工廠的洗滌塔進行研究時，發現酸性廢氣洗滌塔排氣中經常含有 NH<sub>3</sub>，而對於去除 NH<sub>3</sub>、HF 與 HCl 氣體的效率普遍不佳，且有隨濃度降低而下降的趨勢。而且效率皆遠低於「半導體製造業空氣污染管制及排放標準」中所要求的 95%去除效率。對部份大廠而言，甚至也可能超出排放總量的管制標準，尤其是 HF 及 HCl 兩項廢氣成分。

本研究提出一項針對低濃度混合無機酸鹼廢氣之高效率洗滌技術，利用兩段式洗滌克服酸鹼共排問題，同時利用界面活性劑改善對於低濃度範圍之洗滌效率。為評估技術之可行性，因此本研究設計組裝一套處理風量可達 10 CMM 的模廠設備來驗證此高效率洗滌技術處理低濃度混合無機酸鹼廢氣的效率。

測試結果顯示本技術可有效的處理低濃度混合無機酸鹼廢氣，使 NH<sub>3</sub>、HF 與 HCl 等三種廢氣成分之去除率均達到 90 %。由於模廠操作參數與半導體廠洗滌塔實際上所採用之操作參數相近，本研究結果可以應用於提昇現有處理低濃度廢氣洗滌塔之效能。

【關鍵字】1.無機酸鹼廢氣 2.洗滌 3.噴霧塔 4.界面活性劑

\*工業技術研究院 環境與安全衛生技術發展中心環衛組副組長

\*\*工業技術研究院 環境與安全衛生技術發展中心環衛組研究員

## 一、前　　言

高科技產業是國內、甚至全世界最重要的產業之一，尤其是半導體及光電業，隨著產業產能遽增，製造過程中使用酸鹼溶液、有機溶劑及特殊氣體所產生廢水、廢氣及毒性物質也隨之增加。這些化學物質免不了逸散到作業環境空氣中而影響作業人員健康及產品生產，也有可能由排放管道排放而影響周界空氣品質。因此，行政院環保署在 89 年開始執行「半導體製造業空氣污染管制及排放標準」來管制半導體業者空氣污染物的排放。而如何有效處理空氣污染也一直是業者極為重視的問題。

以半導體製程為例，在進行熱氧化成長(Thermal Oxide Growth)、物理氣相沈積(Physical Vapor Deposition)、化學氣相沈積(Chemical Vapor Deposition)、磊晶沈積(Exitaxial deposition)、離子植入(Ion Implantation)、蝕刻(Etching)、微影(Photolithography)、清洗(Clean)與擴散(Diffuse)等製程中，經常使用到的大量無機酸、鹼等化學物質進行氧化或清洗，如氫氟酸(HF)、鹽酸(HCl)、硝酸(HNO<sub>3</sub>)、磷酸(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)、硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 與氨(NH<sub>3</sub>)等，部分的無機酸鹼物質會逸散到空氣中而隨著製程排氣系統排放至大氣。這些酸鹼性廢氣大多被以洗滌塔處理後再排放，且大致上是在合於法規規定之下排放。由於半導體產業的生產規模、集排氣風量都相當龐大，空氣污染物有"低濃度而高風量"的特性，雖然污染物排放濃度普遍較低，但是排放總量仍然相當可觀。

隨著半導體線徑微細化，無塵室內的空氣品質要求也越來越嚴格，所以外氣中存在的微量污染物即使是數個 ppb，也通常都必須先經過特殊的化學過濾處理才能進入無塵室。由於大多數光電或半導體廠集中於科學園區，其排放之空氣污染物對區域性空氣品質影響較大。從針對園區周界進行空氣採樣分析調查研究結果發現<sup>[1]</sup>，大部份的酸鹼氣體的濃度低於"固定污染源空氣污染物排放標準"的周界標準值。但是部分樣本卻顯示某些監測點總氟化物的周界濃度測值已超過法規的 10μg/m<sup>3</sup>。顯示無論是從大氣或室內的空氣品質來看，對於酸鹼廢氣的處理排放仍有減量的必要。

## 二、半導體業酸鹼廢氣處理現況

### 2.1 酸鹼廢氣法規管制情形

環保署的半導體製造業空氣污染管制及排放標準<sup>[2]</sup>要求無機酸原物料之年用量超過限值之工廠，應以密閉排氣系統將產生之空氣污染物導入污染防治設備，並處理至符合去除效率或排放總量二項要求之一。法規要求硝酸、鹽酸、磷酸及氫氟酸等污染物工廠的總排放量需小於 0.6 kg/hr，硫酸則需小於 0.1 kg/hr，或是洗滌塔的去除效率達到 95 %以上。而美國也在今年 5 月公告了一項關於半導體製造業的有害空氣污染物排放標準<sup>[3]</sup>，法規中要求半導體廢氣之空污防制設備在去除無機污染物(主要為 HF 與 HCl)的去除效率則需達到 95 %以上或排放濃度小於 0.42 ppmv。假若進入防制設備的污染物濃度小於 20 ppmv 時，則允許使用防制設備的理論去除效率來符合法規要求。

而我國法規中則附帶提及當硝酸、鹽酸、磷酸、氫氟酸及硫酸等之廢氣若以濕式洗滌設備處理，而且無法證明符合排放標準時，其控制條件應符合下列之規定：設備洗滌循環水槽之 pH 值應大於 7、潤濕因子應大於 0.1 m<sup>2</sup>/hr、填充段空塔滯留時間應大於 0.5 秒及填充物比表面積應大於 90m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>。而無法證明符合排放標準的問題，是由於半導體業所排放酸性廢氣之濃度極低，甚至有低於分析方法之偵測極限等情況，而且某些污染物尚未有公告之標準檢測方法。表為標準檢測方法偵測極限與半導體產業排放管道排放範圍，其中硝酸、磷酸尚未有公告之標準檢測方法，其他污染物成分則是排放酸性廢氣之濃度有低於分析方法偵測極限的情形。

表 1 標準檢測方法偵測極限與半導體產業排放管道排放範圍之比較

污染物	標準方法編號	標準方法偵測極限	排放濃度範圍
無機態氟化物	NIEA A409.70B	0.2 ppm	0.06-13 ppm
氯化氫	NIEA A412.70B	1.8 ppm	0.03-8.0 ppm
硝酸	無	—	0.01-0.4 ppm
磷酸	無	—	<0.1 ppm
硫酸液滴	NIEA A441.11B	0.10 mg/m <sup>3</sup>	0.03-2.5 mg/m <sup>3</sup>
氨	NIEA A408.70B	1 ppm	0.03-13 ppm

對於上述廢氣排放濃度範圍低於標準方法偵測極限的困擾，一種利用多孔金屬固氣分離採樣器(Porous-metal Denuder)進行採樣的方法已被提出並經過進行酸性廢氣成份的採樣分析的測試比較<sup>[3][4][5]</sup>。此方法所採用的採樣器分解圖如圖一所示，採樣氣體由採樣器入口進入，先經過第一階孔徑  $2\text{ }\mu\text{m}$ 、直徑  $37\text{ mm}$  的鐵氟龍濾紙收集所有的微粒態污染物，然後再經過第二階與第三階分別塗敷碳酸鈉與檸檬酸等化學藥劑，孔隙直徑為  $100\text{ }\mu\text{m}$ 、直徑  $25\text{ mm}$ 、厚度  $23\text{ mm}$  的多孔金屬片來吸收酸、鹼等氣態污染物。所得到的樣品再以離子層析儀(Ion Chromatography)及分光光度計(Spectrophotometer)進行分析其中陰離子(包括  $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{F}^-$ )與陽離子( $\text{NH}_4^+$ )，即可得知洗滌塔對酸、鹼氣體與微粒的去除效率及排放情形。本研究也利用此方法來採集與分析無機酸鹼氣體及微粒污染物，每一樣本的採樣流量為  $2.0\text{ lpm}$ ，採樣時間為  $0.5$  小時。

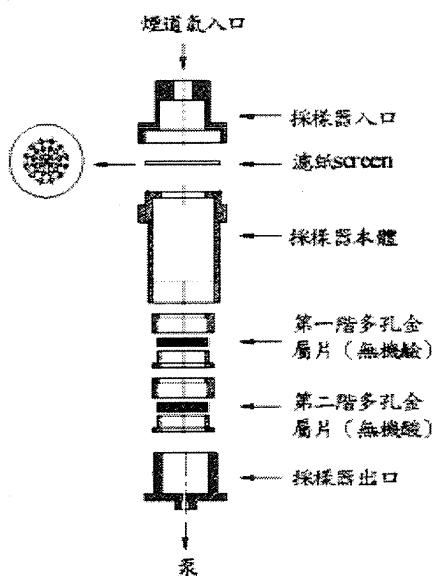


圖 1 多孔金屬固氣分離器組合分解圖

## 2.2 酸鹼廢氣處理現況

高科技產業無機酸鹼廢氣絕大多數以濕式洗滌(wet scrubber)方式處理，而且大部分洗滌塔的型態是臥式填充塔。排放的廢氣導入洗滌塔後，洗滌液與受污染氣體在洗滌塔中以交叉流方式進行氣液接觸，使污染物被洗滌液所吸收而乾淨氣體自洗滌塔出口排放。半導體製程排放之酸鹼性氣體主要是硫酸液滴、氟離子(氟化物或氟化氫氣體)、氯化氫、硝酸、鹽酸及氨氣等。洗滌塔對於這些酸鹼氣體可以有很好的去除效果，但最近的研究調查結果卻顯示這些使用中洗滌塔已達處理能力極限。

某家半導體工廠以填充塔處理酸氣之排放研究<sup>[6]</sup>發現排放管道酸性氣體污染物以 HF 為主，微粒污染物則以 NO<sub>3</sub>微粒為主。而且對 HF 的去除效率約在 40 %以下，HCl 約在 60 %以下，對於微粒污染物則無去除效率。Huang 等<sup>[7]</sup>發現高科技產業工廠的洗滌塔對於去除 HF 與 HCl 氣體的效率普遍不佳，且有隨濃度降低而下降的趨勢，如圖二與圖三。若原始排放濃度小於 500 ppbv 時，洗滌塔的去除效率約在 30 至 50 %；原始排放濃度大於 500 ppbv 時，洗滌塔的去除效率約在 60 至 80 %。

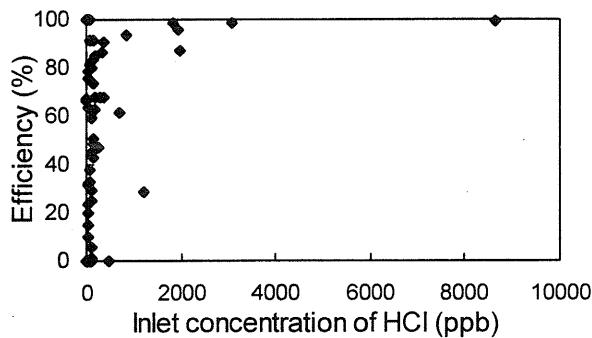


圖 2 HCl 氣體處理前濃度與洗滌塔去除效率關係圖

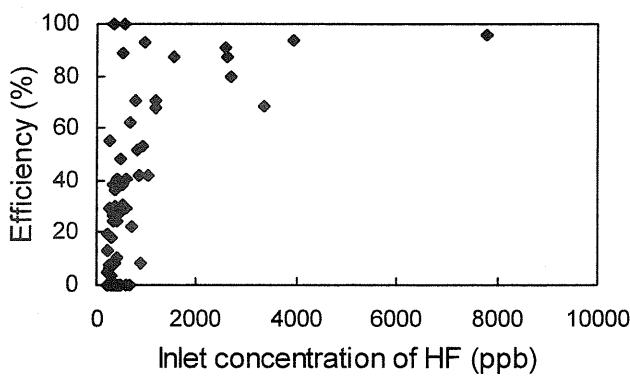


圖 3 HF 氣體處理前濃度與洗滌塔去除效率關係圖

科管局<sup>[8]</sup>針對新竹科學園區內的 20 間工廠排放的無機酸鹼總量進行推估，發現氣體污染物中，氨氣、HF 氣體、HCl 氣體的排放量分別為 104.58 噸/年、18.46 噸/年、6.51 噸/年。以氨氣的排放量最大，其次為 HF 氣體、HCl 氣體。微粒污染物有 F<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>與 Cl<sup>-</sup>微粒，排放量分別為 24.34、13.60、9.70、9.21 與 7.24 噸/年。新竹市環保局<sup>[9]</sup>針對新竹科學園區之無機酸鹼排放總量進行推估，結果發現氣體的部分主要以 HF 氣體排放 10.90 噸/年、HCl 氣體 10.28 噸/年、HNO<sub>3</sub> 氣體 0.26 噸/年與氨氣 20.73 噸/年為主。微粒污染物的部分，則為 Cl<sup>-</sup>微粒 9.7 噸/年、硫酸液滴 7.8 噸/年、F<sup>-</sup>微粒每年排放 4.62 噸/年與 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>微粒 1.00 噸/年。

由上述資料可發現，高科技產業酸鹼排的污染排放以氣體污染物為主，單一排放管道排放之污染物濃度都很低，但由於廢氣風量大，使得整座工廠或整個園區的污染物排放總量仍然很高。而無機酸污染物中以 HF、HCl 的排放量最大，此外在半導體法規中未列管的氮由於排放量高、經常出現於無機酸廢氣中，也是一項非常重要的污染物。

### 三、低濃度酸鹼混合廢氣高效率洗滌處理技術

#### 3.1 酸鹼混合廢氣洗滌問題

洗滌塔經常被設計用來處理可溶於水的、氣態的、無機污染物，是運用化工單元操作中吸收原理的一種常用的廢氣處理程序。利用污染物在氣相及液相中的濃度差，使氣態污染物傳送到液體中的原理，只要污染物在氣相及液相中的濃度差存在、尚未達到平衡，污染物由氣相往液相傳輸的現象就會繼續的發生。污染物傳輸到液相後必須溶解於洗滌液中，因此氣相及液相中的濃度差也受到污染物在水中的溶解度的影響。也就是適當的洗滌液相當重要，在洗滌液中有較好溶解度污染物的吸收效果較佳。

在廢氣處理的應用上，通常用亨利常數來表示污染物在洗滌液中的溶解度。亨利定律是指氣體溶於液體的量與氣體的分壓成正比；氣體分壓越大，溶在液體中的氣體越多，而亨利常數值越大則表示此氣體越容易溶解，例如  $\text{NH}_3$  對水的亨利常數值約 70 M/atm。而  $\text{Cl}_2$  對水的亨利常數值僅約 0.06 M/atm。

酸性或鹼性廢氣成分經常是以水當作洗滌液，而且大部分的時候為了提升吸收的效果，洗滌液中會加入一些可以與污染物反應的化學物質。例如加入氫氧化鈉可以與酸性廢氣成分很快的反應而使吸收效率提高，而加入硫酸將 pH 值控制於酸性範圍，可以使鹼性廢氣中氨分子在吸收至水中後不再以  $\text{NH}_3$  的形式存在而被解離為  $\text{NH}_4^+$ 離子。



前述的調查結果可發現，目前普遍以臥式填充式洗滌塔處理之高科技產業排放的無機酸廢氣有兩大特徵：其一為大風量低濃度；其二為酸性廢氣中普遍含有氨氣 ( $\text{NH}_3$ ，鹼性廢氣成分)。這些根據傳統質傳理論設計的洗滌塔，主要是藉由洗滌塔內氣液之間的污染物濃度差來維持吸收效率。然而由圖 2 及圖 3 可以看到對酸性成分  $\text{HCl}$  及  $\text{HF}$  的去除效率隨著濃度下降而降低，半導體廠排放廢氣中的污染物濃度

太低，導致在很短的時間內即達到氣液平衡狀態，所以對於低濃度廢氣之去除效果偏低。

此外半導體廠最常用於處理酸性廢氣的洗滌塔型態是單段、氣液交叉流之臥式填充塔，且洗滌液 pH 值設計為偏鹼性。因此當廢氣中存在氨氣成分的而言，吸收至水中後並不會完全解離成  $\text{NH}_4^+$ ，隨著水中  $\text{NH}_3$  濃度累積，與廢氣中的氨很容易趨向平衡狀態而使得氨的洗滌效率很快地降低。

### 3.2 低濃度酸鹼混合廢氣洗滌處理原理

對於酸鹼混合廢氣而言，當需要在洗滌液中添加酸、鹼來進行化學吸收，洗滌塔應設計成兩段式洗滌塔，而且兩段的洗滌液必須獨立循環來維持各自的效率。如圖 4 所示，其中第一段為清水洗滌，以去除氨為主，同時也可以去除部份酸性成分；第二段洗滌液中添加液鹼，目的在去除剩下的酸性成分。

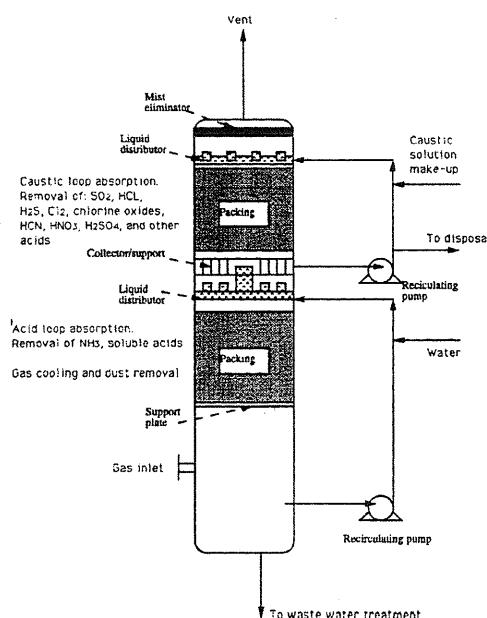


圖 4 兩段式洗滌塔示意圖<sup>[10]</sup>

對於已經安裝洗滌塔的半導體廠而言，空間上並不容易再加入一段去除氨氣的臥式填充塔。但是在現有臥式填充塔入口端到填充物之間的有限空間中可以考慮加入細水霧噴霧裝置產生液滴粒徑小於 50 microns 的細水霧，產生大的氣液接觸面積來吸收廢氣中的氨氣。

其次，對於低濃度廢氣特性而言由於氣液質傳較差，即使在偏鹼性之條件下操作，對酸性成分的去除效率仍然偏低。因此需要借助其他機制針對低濃度、無機酸鹼混合之廢氣特性進行設計。

近年來則有些研究提出添加界面活性劑可以提高廢氣洗滌效率之研究，例如 Mir and Zahka<sup>[11]</sup>在洗滌液中添加界面活性劑來去除廢氣中的 VOCs，Rose and Stockman<sup>[12]</sup>在洗滌液中添加界面活性劑來提升 SO<sub>2</sub> 的去除，Murray 等人<sup>[13]</sup>以含稀硫酸及界面活性劑的洗滌液來有效地去除臭味物質及氨等污染物，Huang and Lee<sup>[14]</sup>在洗滌液中添加界面活性劑來提升對 PAHs 的去除。而探討界面活性劑在各種洗滌塔處理 VOCs、PAHs 的應用或者是探討有機污染物溶解於大氣霧粒中的現象，大部分是從微胞對於有機污染物的溶解能力進行探討。當界面活性物質的存在，特別是在濃度高於臨界微胞濃度(critical micelle concentration, CMC)時，可以增加洗滌液或霧滴對有機物之增溶能力。但是同樣的條件對於無機污染物並無增溶作用。

Vaaraslahti 等人<sup>[15][16]</sup>認為，噴霧、洒水過程中，水霧或液滴會有帶電的情形，可能是影響吸收的另一種因子。Polat 等人<sup>[17]</sup>則添加界面活性劑於洗滌液中，並且認為添加界面活性劑可以使洗滌液帶電，進而提高氣體吸收效果。

因此在處理低濃度酸鹼廢氣時若加入離子型界面活性劑，使其吸附在洗滌液表面而改變其表面電位為負或為正，而保持有效之洗滌液與酸鹼污染物離子間靜電力將可以有助於吸附這類氣狀污染物在洗滌液中解離後之陰陽離子，使低濃度之質傳驅動力提昇而近一步提昇其吸收效果。而洗滌液進入水槽後藉再由控制 pH 之硫酸或氫氧化鈉與污染物之陰陽離子反應而達到完全吸收的效果。

本研究嘗試由此帶電現象解釋在洗滌塔中處理酸鹼廢氣時的去除機制。為了解添加界面活性劑後對於污染物的去除機制，在模廠測試過程中利用微電流計(6487 PICOMAMETER, KEITHLEY)分析比較不帶入模擬廢氣時，在噴霧段中添加不同界面活性劑種類或濃度於洗滌液中所形成的帶電情形。在噴霧段中，細水霧離開噴頭

後與廢氣相同的方向流動，一直到接觸除霧層為止，因此是測量洗滌液從進入噴嘴前到接觸除霧層之間的電流。所測得電流值再依公式(3)-(5)計算單位體積洗滌液所帶的電荷  $Q(\text{nC/L})$ 。

$$I = \frac{\Delta q}{\Delta t} \quad \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (3)$$

$$\dot{V}_{liq} = \frac{\Delta V_{liq}}{\Delta t} \quad \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (4)$$

$$Q = \frac{\Delta q}{\Delta V_{liq}} = \frac{I}{V_{liq}} \quad \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (5)$$

其中,  $I$  為電流，

$\Delta q$  是在 時間內在洗滌液表面產生的淨電荷

$V_{liq}$  為洗滌液流率，

$Q$  為單位體積洗滌液所帶電荷

### 3.3 處理流程

噴霧塔或文式洗滌塔處理氣狀污染物的原理是屬於利用微小液滴所提供的龐大的表面積來吸收氣狀污染物。文獻也指出細水霧噴霧塔可以有效地吸收廢氣中低濃度的氨氣<sup>[8]</sup>。如圖 5 所示，本系統將第一段設計為噴霧塔形式在 pH 中性或酸性的條件下操作，來控制對於氨氣的去除效率，第二段則為以去除酸性成分為主要目標之填充式洗滌塔，且兩段洗滌塔之洗滌液為獨立循環操作。而為能進一步提昇洗滌效率則可在洗滌液中添加界面活性劑。

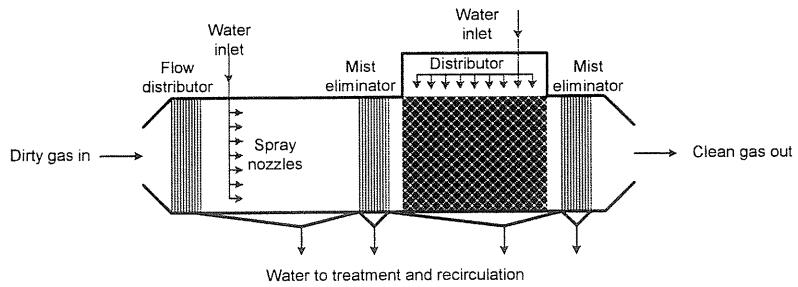


圖 5 低濃度混合酸鹼廢氣高效率處理流程示意圖

為驗證此一技術可否有效地洗滌低濃度混合酸鹼廢氣，本研究在實驗室組裝一座兩段式洗滌設計之臥式洗滌塔模型設備，圖 6 與圖 7 分別為模廠設備之流程圖及照片。模型設備的第一段洗滌塔以去除鹼性成分為主要目標，採用二流體噴霧器產生粒徑可小於 50 microns 之細水霧。第二段洗滌塔以去除酸性成分為主要目標，採用傳統填充式洗滌塔。為便於採樣分析，此兩段實際上為兩座獨立的洗滌塔串聯在一起，使得可以採用前述之多孔金屬固氣分離採樣器於圖中 9(A)、9(B)、9(C)三個採樣點同步進行採樣。而兩座洗滌塔有獨立的洗滌液循環、界面活性劑加藥、pH 控制系統，因此對酸及鹼的洗滌條件可以獨立控制。在實驗室進行測試時是以曝氣方式產生少量高濃度的 HF、HCl、NH<sub>3</sub> 氣體導入第一段洗滌塔入口與大量空氣混合成所需的低濃度範圍( $\leq 1$  ppm)的模擬廢氣，其風量最大可以操作於 10 CMM。當風量為 10 CMM 時，廢氣在兩段洗滌塔之空塔停留時間皆為 0.5 秒，噴霧段之噴霧流量為 0.15 lpm、填充段之洒水流量為 15 lpm。因此液氣比分別為  $0.015 \text{ L/m}^3$  與  $1.5 \text{ L/m}^3$ 。此外，填充段使用之填充物比表面積為  $155\text{m}^2/\text{m}^3$ ，噴霧段產生之細水霧液滴之 SMD(Sauter mean diameter)為 7.48 microns。

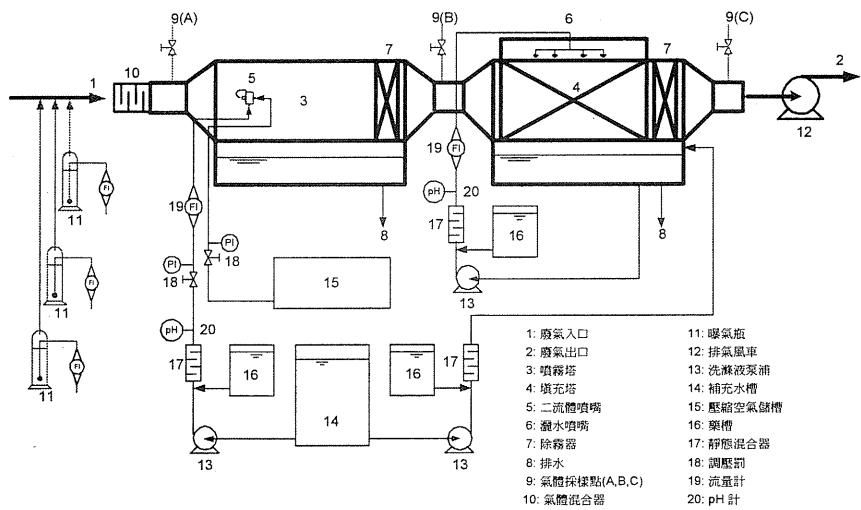


圖 6 模廠設備流程圖

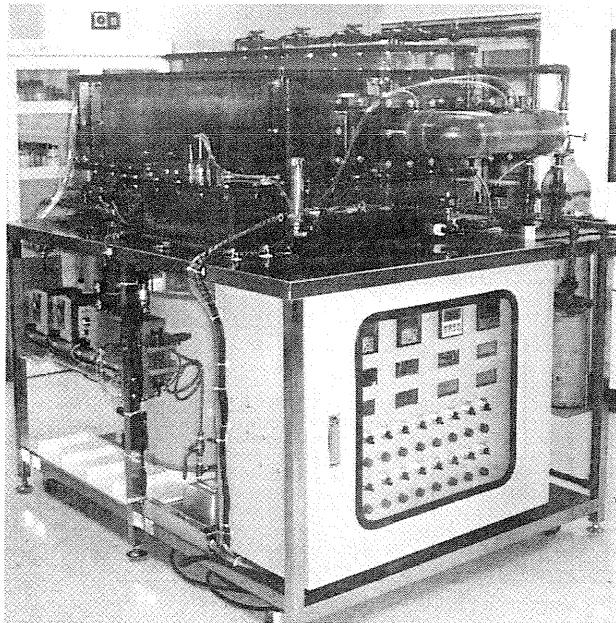


圖 7 模廠設備照片

## 四、模廠測試結果

### 4.1 增加噴霧段對低濃度酸鹼廢氣去除效率的影響

當測試風量為 10 CMM，混合 HF、HCl、NH<sub>3</sub> 等三種成分的低濃度模擬廢氣噴霧段入口濃度在 0.2-3 ppm 之間，噴霧段洗滌液之 pH 值控制於 7-8 之間(7.2-7.5)、而填充段控制於 8 以上(8.5-9.1)時，進行背景條件測試結果如圖 8 所示。圖中將測試結果分為噴霧段、填充段及洗滌塔整體去除效率分別顯示模擬廢氣測試結果。

首先從填充段在洗滌液偏鹼性條件下的測試看到與多數半導體廠接近的結果，對 HF、HCl 的去除效率約 40%左右，而 NH<sub>3</sub> 的去除效率僅介於 20-30%之間，可以說明當酸性廢氣以偏鹼性洗滌液處理時，其中存在的 NH<sub>3</sub> 無法被去除。但在噴霧段對於酸及鹼的去除效率與填充段則有明顯不同，在中性洗滌液處理下可明顯看到 NH<sub>3</sub> 的去除效率接近於 60%，而 HF、HCl 的去除效率則僅介於 20-30%之間。

上述結果可以看到噴霧段的設置有利於對氨氣的去除，而且對氨的去除為主，而填充段則是以酸性成分的去除為主。但是洗滌塔整體去除效率平均值約 50-70%，仍有提昇空間。

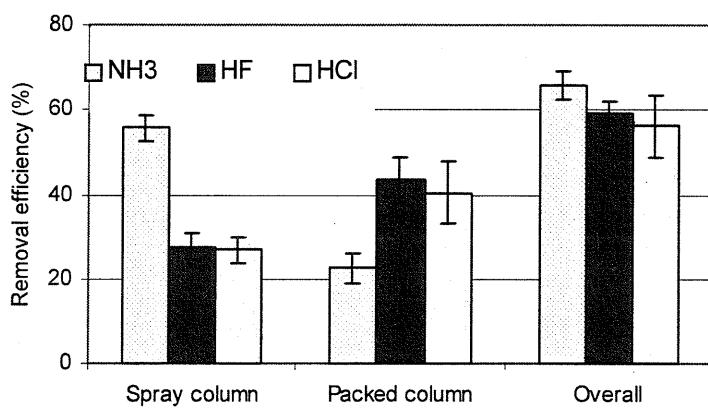


圖 8 兩段洗滌塔對不同污染物之去除效率

#### 4.2 添加不同界面活性劑對去除效率的影響

由於在噴霧段設定的目標是以去除  $\text{NH}_3$  為主，因此在噴霧段選擇頭部所帶電性與  $\text{NH}_4^+$  相反的陰離子型界面活性劑( $\text{C}_{12}$ )為主要測試種類。測試結果如圖 9 所示，添加不同的界面活性劑( $\text{C}_{12}$ )於洗滌液中對於酸性氣體  $\text{HCl}$ 、 $\text{HF}$  的去除效率無顯著影響，但是對於  $\text{NH}_3$  的去除效率則可以看到當界面活性劑( $\text{C}_{12}$ )濃度在  $0.0001 \text{ M}$  時可以得到最高的去除效率。

相反地，在填充段設定的目標是以去除酸性氣體成分  $\text{HCl}$ 、 $\text{HF}$  為主，因此在填充段選擇陽離子型界面活性劑( $\text{C}_{19}$ )為主要測試對象。如圖 10 所示，測試結果顯示添加不同的界面活性劑( $\text{C}_{19}$ )於洗滌液中對於  $\text{NH}_3$  的去除效率無顯著影響，但是對於酸性氣體  $\text{HCl}$ 、 $\text{HF}$  的去除效率則可以看到當界面活性劑( $\text{C}_{19}$ )濃度在  $0.000001 \text{ M}$  時可以得到最高的去除效率。而當濃度增加至  $0.00001 \text{ M}$  以上時對於酸性氣體  $\text{HCl}$ 、 $\text{HF}$  的去除效率也迅速下降。

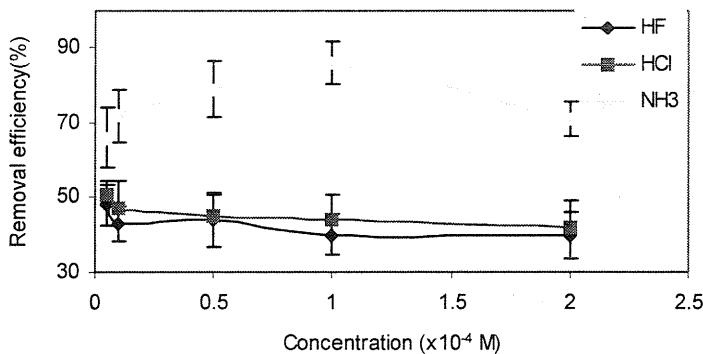


圖 9 噴霧段中不同界面活性劑( $\text{C}_{12}$ )濃度對去除效率的影響

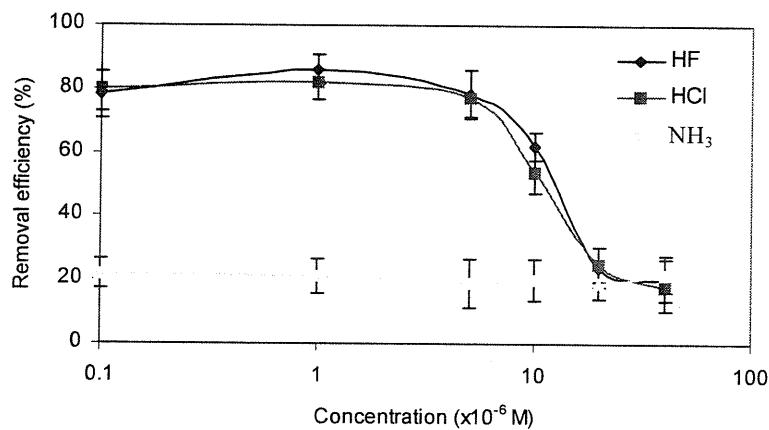


圖 10 填充段中不同界面活性劑( $C_{19}$ )濃度對去除效率的影響

如圖 11 所示，測試結果發現當加入界面活性劑為陰離子型或陽離子型時，帶電現象隨濃度而變化，陰離子型在濃度  $0.0001\text{M}$  時有一峰值約  $1,470 \text{ nC/L}$ ；陽離子型則在濃度  $0.00005\text{M}$  時有一峰值約  $1,200 \text{ nC/L}$ 。相較之下當界面活性劑為非離子型時，不同濃度得到的結果並無顯著差異，所測得的數值應是來自管路以及噴頭中摩擦的靜電效應。

而比較圖 11 與圖 9 之測試結果可以發現，添加陰離子型界面活性劑濃度所形成的帶電變化與  $\text{NH}_3$  在不同界面活性劑濃度下之去除效率變化趨勢非常接近，而且都是在  $0.0001\text{M}$  時的到最佳結果。顯示帶電現象可能是影響在洗滌塔中處理酸鹼廢氣去除效率的主要因素。

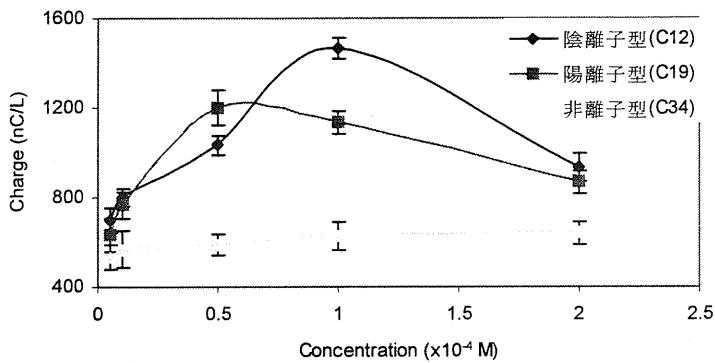


圖 11 在不同界面活性劑濃度下對洗滌液帶電情形的測試結果

#### 4.3 兩段式洗滌塔及添加界面活性劑之整體效益

如前所述，增加一段噴霧段可以提昇對酸鹼廢氣之去除效率，特別是顯著提昇  $\text{NH}_3$  的去除效率。而如圖 12 所示，在相同的條件之下，如果添加最佳濃度之陰離子型( $\text{C}_{12}$ )界面活性劑於噴霧段，在噴霧段中對  $\text{NH}_3$  的平均去除效率可以由添加界面活性劑前的 56% 顯著提昇至 86%。如果添加最佳濃度之陽離子型( $\text{C}_{19}$ )界面活性劑於填充段，在填充段中對  $\text{HCl}$  及  $\text{HF}$  之平均去除效率則可以由添加界面活性劑前的 40%、44% 顯著提昇至 82%、86%。

而且圖中的結果也可以看出依照特殊的條件操作後，在噴霧段與填充段中  $\text{NH}_3$  與酸氣氣體成分去除效率之差異也顯著加大。也就是測試結果與初期規劃結果一致，先以噴霧段將大部分  $\text{NH}_3$  去除後，再利用原有填充段去除酸性廢氣成分。

整體而言，添加界面活性劑可以將兩段式洗滌塔去除效率從 60%左右提昇至約 90%。而更進一步可以說兩段式洗滌塔設計加上添加界面活性劑可以提昇現有填充式洗滌塔對低濃度酸鹼廢氣中  $\text{NH}_3$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HF}$  的平均去除效率由 23%、40%、44% 顯著提昇至 89%、90%、92%。

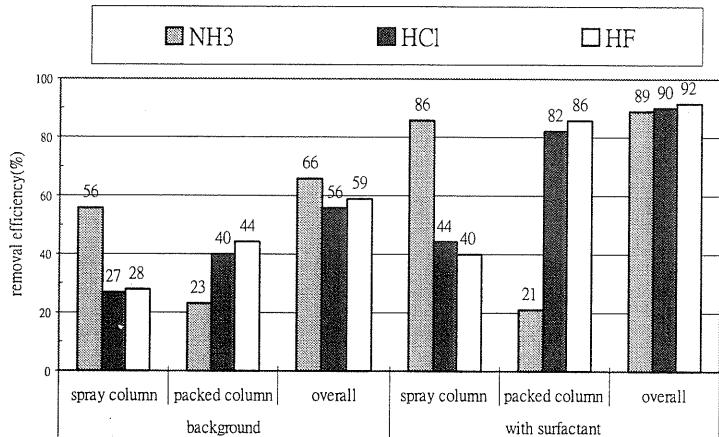


圖 12 添加界面活性劑對整體去除效率平均值的影響

## 五、結論

台灣在全世界高科技產業的領域扮演相當重要角色，特別是半導體製造業。目前國內高科技產業所面臨的廢氣處理問題不僅是我們本土需要克服的問題，也是全世界在建立類似高科技產業園區時會遇到的問題。高科技產業所排放的無機酸鹼廢氣雖然屬於低濃度範圍，但是因為風量極大加上業者群聚特性，因此排放廢氣的處理結果對區域性空氣品質影響相當可觀。然而目前高科技產業普遍應用之臥式填充塔對於低濃度廢氣之去除效果偏低，且其操作條件極不利於對 NH<sub>3</sub> 的去除。

而隨著半導體線徑微細化，無塵室內的空氣品質要求也越來越嚴格，空氣污染防治工作已經不再是一件僅著眼於法規面的工作。隨著各種先進製程的發展，反倒是從產品品質的角度才是業者進行空氣污染防治工作的主要驅動力。無論是哪一方面來看，高效率的低濃度廢氣處理技術之需求已經日益明顯。

本研究希望提供一項僅需將現有洗滌塔作局部修改，便能夠提昇運轉中洗滌塔

功能之最佳解決方案。因此提出於現有臥式填充塔裡面的有限空間中加入具有高效率吸收效果之細水霧噴霧裝置來去除廢氣中的氨氣，以及於洗滌液中添加界面活性劑來提昇吸收效果等兩項做法。經測試發現，上述的創新做法可以將填充塔原本僅有約 40%的去除效率提升到 90%，可令排放污染物減量 50%以上，有助於地區性空氣品質改善。

## 六、致謝

經濟部技術處及允浩科技股份有限公司贊助本研究計劃經費，特此致謝。

## 參考文獻

1. Tsai, C. J.; Aggarwal, S. G.; Chang, C. T. and Hung, I F., Concentration Profiles of Acidic and Basic Air Pollutants Around an Industrial Park of Taiwan, Water, Air, and Soil Pollution, 151, pp. 287–304, 2003.
2. 行政院環保署，半導體製造業空氣污染物管制及排放標準，1999。
3. U.S. EPA, National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants for Semiconductor Manufacturing, Federal Register, Vol. 68, No. 99, pp. 27913-27931, 2003
3. Tsai, C.J.; Huang, C.H. and Wang, S.H., Collection Efficiency and Capacity of Three Samplers for Acidic and Basic Gases, Environment Science & Technology, 35, pp. 2572-2575, 2001.
4. Tsai, C.J.; Huang, C.H.; Wang, S.H. and Shin, T.S., Design and Testing of a PersonalPorous-metal Denuder, Aerosol Science & Technology, 35, pp. 611-616, 2001.
5. 元培技術學院環境工程衛生系，氫氟酸、硝酸及磷酸檢測方法之研究(EPA-91-1601-02-08)，環境檢驗所，2003。
6. 國立交通大學環境工程研究所，某半導體廠煙道廢氣異味與白煙可能原因之研究計畫期末報告，2002。

7. Huang, C.C.; Tsai, C.J.; Chein, H.M.; Chen, T.M. and Aggarwal, S. G., Study of Removal Efficiency of Wet Scrubber for Acidic and Basic Aerosols, Sixth International Aerosol Conference, pp.993-994, 2002.
8. 工研院環安中心，新竹科學工業園區暨竹南基地空氣污染物排放總量監測及管理規劃期末報告，新竹科學園區管理局，2002。
9. 國立交通大學環境工程研究所，竹科空氣品質監測網規劃計畫期末報告，新竹市環境保護局，2002。
10. Waste Gas Scrubbing, Jaeger Products, Inc., Houston, Texas
11. Mir, L.; Zahka, J. US Patent 4353715, 1982.
12. Rose, J.T.; Stockman, J.M. US Patent 4741890, 1988.
13. Murray, C.M.; Thompson, J.L.; Hentz, L.H.Jr. US Patent 5160707, 1992.
14. Huang, H. L. and Lee, W. M. Grace, J. Air & Waste Manage. Assoc. 53, pp. 983-991, 2003
15. Laitinen, A.; Hautanen, J.; Keskinen, J. J. Aerosol Sci., 28, pp. S287-S288, 1997.
16. Pilat, M.J.; Jaasund, S.A.; Sparks, L.E. Environ. Sci. Technol., 8, pp. 360-362, 1974.
17. Polat, M.; Polat, H.; Chander, S. J. Aerosol Sci., 31, pp. 551-562, 2000.