

發明專利說明書

PD1061499

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：95145347

※ 申請日期：95.12.06

※IPC 分類：

G01N1/22 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於氣體吸收之平行平板分離器

PARALLEL PLATE DENUDER FOR GAS ABSORPTION

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

國立交通大學

NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY

代表人：(中文/英文)

黃威/HUANG, WEI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

新竹市大學路 1001 號

1001 TA-HSUEH RD., HSINCHU, TAIWAN R.O.C.

國籍：(中文/英文)

中華民國/R.O.C

三、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

1. 蔡春進/TAI, CHUEN-JINN

2. 林冠宇/LIN, GUAN-YU

國籍：(中文/英文)

1.~2. 中華民國/R.O.C

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：
本案未在國外申請專利

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明為一種高效率的平板式濕式分離器，它的氣體吸收表面主要由兩片親水性多孔玻璃平板所組成，其表面塗敷 TiO_2 微粒並照射 UV 光可進一步產生一個超親水性的表面，有利於平板表面之均勻水膜的形成及氣體吸收效率的提升。本發明可用於人工的酸鹼氣體採樣裝置，酸鹼氣體吸收控制設備，氣體-微粒分離採樣設備，並可結合離子層析儀作成半自動酸鹼氣體-微粒的分離採樣儀器。

六、英文發明摘要：

This invention is a high-efficiency parallel plate wet denuder (PPWD) for gas absorption. Its absorption surface is composed of two hydrophilic porous glass plates, on which TiO_2 particles are coated and subsequently the surfaces are irradiated with UV light to form super-hydrophilic surface to further enhance the formation of uniform water film and gas absorption efficiency. This invention can be used in the manual sampling devices for acidic/basic gases, the gas absorption equipments for acidic/basic gases, and gas-particle denuder sampling devices. It can also be coupled with an ion chromatograph to make semi-continuous acidic/basic gas-particle monitors.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 4B 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- (1) 壓克力板
- (2) 多孔玻璃平板
- (3) 多孔金屬片
- (4) 上方水槽
- (4b) 上方水槽出口
- (5) 下方水槽
- (5b) 下方水槽出口
- (6) 氣體入口
- (7) 氣體出口

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於環境工程領域，主要內容為開發出一種半連續性及或連續式之酸鹼氣體採樣器，有助於連續式採樣分析之方便性及提升準確性。

【先前技術】

在半導體或光電元件製造業因經常利用酸鹼溶液進行晶圓片的濕式蝕刻，而間接或直接地排放出無機酸鹼氣體，如氫氟酸、鹽酸、硝酸、硫酸、氨等，若人體長期暴露於這些有害氣體下會造成身體病變。有鑑於此，行政院環保署近年來發佈許多相關管制法令，要求排放控制設備之去除效率至少高於 95%，或是氫氟酸、硝酸、鹽酸及磷酸之排放量需低於 0.6kg/hr、硫酸必須低於 0.1 kg/hr 等。

針對該無機酸鹼性廢氣排放量或濃度之檢測方法，Tsai et al. 所發表之 "Design and testing of a personal porous metal denuder" (*Aerosol Sci. Technol.*, 35, 611-616, 2001) 及 "Comparison of collection efficiency and capacity of three acidic aerosol samplers" (*Environ. Sci. Technol.*, 35, 2572-2575, 2001) 曾設計一種多孔金屬片固氣分離器，並與矽膠管法及吸收瓶法進行吸收效率比對。該分離器係由鐵氟龍材質所製造，包括兩層慣性衝擊板，用來去除截取氣動直徑為 9.5 及 2.0 μm 的微粒，下游端再放置 37 mm 的濾紙以去除小於 2.0 μm 的微粒，其後再放置兩片多孔金屬片收集 HNO_3 、 HCl 、 HF 、 NH_3 之無機酸鹼氣

體。此外，根據黃與蔡所發表的“氫氟酸、硝酸及磷酸檢測方法之研究”(期末報告，行政院環境保護署環境檢驗所，2003。)，我國行政院環保署亦於民國93年公告實施「排放管道氫氟酸、鹽酸、硝酸、磷酸、硫酸檢測方法-等速吸引法」(NIEA A452.70B)，其方法是將多孔金屬片塗敷5%之 Na_2CO_3 溶液，製備完成之多孔金屬片固氣分離器利用等速吸引法進行煙道酸性氣體採樣，採樣完成後將分離器帶回實驗室並利用超純水做為試劑水進行多孔金屬片萃取，最後再利用IC離子層析儀進行樣品濃度分析。

上述之採樣方法過程較繁雜，且容易受到人為操作不當而產生誤差；再者，煙道採樣需30分鐘，周界採樣需12小時，較不適用於檢測氣體濃度變動較大的環境。

為了改善上述之缺點，國外已開發出許多連續式濕式分離器。例如，Willeke and Baron之“Aerosol Measurement”(Van Nostrand Reinhold: New York, Chapter 19, pp 435-440, 2001)書中提到一種濕式分離器(如第1圖所示)，主體由玻璃圓管構成，管中央再置入一多孔半透膜08圓管。此種分離器分為兩種形式，其一是將待測氣體通入中央之多孔半透膜08圓管(第1A圖)，而吸收液則由玻璃圓管之下方進入，再由上方流出，氣體就由連續流動的液體吸收。另一種則是將液體通入中央之多孔半透膜圓管，氣體則由玻璃圓管上端進入，下方流出(第1B圖)。

Simon et al.發表過四種自動濕式圓柱型分離器，其設計如第2A~2D圖所示(詳Simon, P. K., Dasgupta, p. k.,

Vecera, Z. "Wet effluent denuder coupled liquid/ion chromatography systems" *Anal. Chem.*, 63, 1237-1242, 2001) 分別為玻璃填充管 (第 2A 圖)、聚碳酸酯薄膜管 (第 2B 圖)、聚乙烯薄膜管 (第 2C 圖)、及圓管內壁塗敷 SiO_2 之分離器 (第 2D 圖)，其採樣效率及適用性又以吸收表面塗上 SiO_2 之分離器為最佳。此類分離器的優點為利用連續流動的水膜，取代塗敷的多孔金屬片，可減少人為污染，且可適用於多種可溶性氣體。此外 Simon and Dasgupta 於 "Wet effluent denuder coupled liquid/ion chromatography system: Annular and Parallel plate denuders" (*Anal. Chem.*, 65, 1134-1139, 1993.) 文獻中發表一種平行平板濕式分離器，如第 3 圖所示，其吸收表面塗覆一層二氧化矽層做為表面親水性材質，兩平行平板以玻璃材質製成，吸收表面之高與寬分別為 600 mm、36 mm 或 50 mm，兩平板間隙為 3 mm，測試氣體為 SO_2 ，採樣流量為 10 L/min，吸收液體為 0.5 mM 之 H_2O_2 ，吸收液流量為 265 $\mu\text{L}/\text{min}$ 。Rosman et al. 在 "Laboratory and field investigation of a new simple design for the parallel plate denuder" (*Atmos. Environ.*, 35, 5301-5310, 2001) 文獻中利用二氧化矽塗敷吸收表面之平板式濕式分離器進行周界採樣，結果發現其吸收表面會受到有機油性氣體的附著，而使得潤濕性效果不佳，且無法用溶劑清洗使其恢復表面潤濕性，這是此種分離器的重大缺點。

【發明內容】

本發明之目的在於開發一種高效率濕式平板式分離器 (PPWD)，以改善現今國內煙道酸性氣體標準採樣方法的缺點，並有助於採樣分析方便性及準確性之提升。

本發明的濕式分離器如第 4A 圖所示，其主體由兩個對稱且構造相同的壓克力平板所構成。第 4B 圖為本發明的濕式分離器的左半部構造及組成，右半部與左半部對稱且構造相同，兩者經組裝後，兩個玻璃平板之間隙則形成一氣體通道，如第 4A 圖所示，其中在玻璃平板上面往下流動的水膜用以吸收由下往上流動的氣體。濕式分離器的每半部均包括放置多孔玻璃平板 2 的壓克力主體 1，壓克力主體 1 上方小水槽 4 與下方小水槽 5 分別為液體之溢流槽及吸收液收集槽，液體之溢流槽出口 4b 處裝有一多孔金屬片 3，可以使溢流出的吸收液形成均勻的水膜並由其下方的親水性多孔玻璃平板 2 形成均勻向下的水膜，當氣體由壓克力主體 1 下方的氣體入口 6 進入後，由平板間的水膜吸收，乾淨氣體由壓克力主體 1 上方的氣體出口 7 流出。吸收完氣體的吸收液經由壓克力主體 1 下方小水槽的入口 5b 進入下方小水槽 5 中，在一定的採樣時間之後，吸收液由一液體泵抽離直接注入離子層析儀分析，或由裝入量瓶後進行人工的化學分析。

本發明之多孔玻璃 2 表面的孔隙大小及深度可藉由噴砂過程控制，以確保往下流動的水膜在吸收表面上呈均勻分佈。再者，本發明之多孔玻璃 2 吸收表面，以多孔玻璃表面塗敷 TiO_2 微粒並用紫外光由玻璃後方照射而成，藉由

TiO₂ 產生光觸媒作用，以增加親水性。在使用時間一定時間之後，可以藉由多孔玻璃後的紫外光再照射，使 TiO₂ 產生光觸媒的作用，以氧化可能殘留的有機物，並再生多孔玻璃表面的親水性。

【實施方式】

有關本發明之技術內容及實施手段概以下列之具體實施例描述之。

【裝置】

本發明之平板式濕式分離器包括：兩片平板由壓克力材質製成，厚度為 2.5 cm，平板間隙為 4 mm。兩平板利用不鏽鋼螺絲接合，並塗上矽膠以防止漏氣。吸收表面為多孔玻璃板製成，面積為 112.5 cm²。兩種玻璃平板塗上一層 TiO₂ 薄膜。

關於玻璃平板上之 TiO₂ 薄膜塗敷程序如下所式：

1. 取 0.5g TiO₂ 粉末 (P25, Degussa) 置於燒杯中，再加入 50ml 超純水，以磁石攪拌 10 分鐘。
2. 將 TiO₂ 倒入玻璃板表面，靜置 30 分鐘。將玻璃板放入高溫爐中，以 300°C 鍛燒 2 小時，再靜置於室溫冷卻。
3. 根據上述步驟可得一潤濕性佳之玻璃板，且 TiO₂ 粉末可良好的附著於玻璃表面，不易脫落。
4. 將處理完成的玻璃板以矽膠固定於壓克力板上，並在分離器上方液體入口處設計一小水槽，當液體連續注入水槽後會形成溢流，確保液體均勻擴散於整個玻璃表面，之後再藉由表面的超親水性處理達到吸收表面的水膜

均勻度。

【氣體吸收】

氣體吸收效率實驗係利用平板式濕式分離器，在不同氣體流量、氣體種類之條件下，進行酸性氣體採樣。實驗流程如第 5 圖所示。

1. 氣體：

本實驗利用高純度氮氣 12 作為稀釋空氣及攜帶氣體，氣體管線由鐵氟龍材質製成。首先氮氣流出後由三通閥 (V1) 將其分為兩道氣流，一道氣流作為攜帶氣體 (Q_c)，經由質量流量控制器 17 (Mass flow controller, MKS) 調整出所需的流量後進入高溫爐與滲透管 19 (Permeation tube and Oven) 並產生 HF 或 HCl 的標準氣體，另一道氣流作為稀釋氣體 (Q_d)，利用質量流量控制器控制其所需的流量，並將標準氣體稀釋成所需的濃度。最後已知濃度之標準氣體進入平板式分離器 16 做為氣體吸收效率實驗測試。

上述實驗流程可確認平板濕式分離器對 HF 及 HCl 之採樣效率。

2. 液體：

在實驗中利用超純水作為吸收液，PH=7.0。將吸收液存放於高壓之吸收液貯槽 21 (scrubber solution container) 中並利用氮氣 12 將液體壓出。吸收液進口流量為 1 cc/min，由針閥調整流量後 (V4) 流入平板式分離器 16。吸收液進入分離器後平順均勻地流至分離器下方，再利用蠕動泵 22 將液體吸出並由 IC 離子層析儀分析液體濃度。

【吸收效率計算】

本實驗之氣體吸收濃度計算方法如下所示：

- 1 將 VICI 公司滲透管之氣體滲透速率 m_i (ng/min) 帶入式 (1)，可換算為氣體在空氣中濃度 C_g ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)：

$$C_g = \frac{m_i \times 10^{-3}}{Q_i \times 10^{-3}} \quad (1)$$

式中：

C_g ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)：標準氣體在空氣中濃度。

m_i (ng/min)：滲透管之擴滲透速率。

Q_c (l/min)：攜帶氣體量。

Q_d (l/min)：稀釋氣體量。

Q_t (l/min) ($Q_c + Q_d$)：總氣體流量。

2. 平板式濕式分離器氣體吸收濃度理論值計算：

- (1) 將標準氣體在空氣中濃度帶入式 (2) 可得到利用平板式濕式分離器採樣所得到之樣品濃度：

$$C_{l,PPWD} = \frac{C_g \times Q_{g,PPWD}}{Q_{l,PPWD}} \quad (2)$$

式中：

$C_{l,PPWD}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)：利用平板式濕式分離器採樣所得之液體樣品濃度理論值。

C_g ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)：標準氣體在空氣中濃度。

$Q_{g,PPWD}$ (l/min)：氣體採樣流量。

$Q_{l,PPWD}$ (l/min)：實際吸收液流量。

3. 平板式濕式分離器氣體吸收效率計算

(1) $C_{g,PPWD}(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ 為利用平板式濕式分離器採樣所得之氣體空氣中濃度， $C_g(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ 為標準氣體空氣中濃度。兩者的比值即為平板式濕式分離器氣體吸收效率，如式

(3)

$$\frac{C_{g,PPWD}}{C_g} \times 100\% \quad (3)$$

$C_{g,PPWD}(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ 可由式(4)計算出：

$$C_{g,PPWD} = \frac{C_{l,PPWD} \times Q_{l,PPWD}}{Q_{g,PPWD}} \quad (4)$$

式中：

$C_{g,PPWD}(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ ：利用平板式濕式分離器採樣所得之氣體空氣中濃度。

$C_{l,PPWD}(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ ：利用平板式濕式分離器採樣所得之液體樣品濃度。

$Q_{g,PPWD}(\text{l}/\text{min})$ ：氣體採樣流量。

$Q_{l,PPWD}(\text{l}/\text{min})$ ：實際吸收液流量。

【結果與討論】

本實驗之氣體吸收效率實驗主要是測試平板式濕式分離器針對酸性氣體的採樣效率，並瞭解吸收表面之水膜均勻度對於吸收效率的影響，以及不同氣體流量下氣體的穿透率。吸收表面為玻璃材質，測試時分為兩種不同之玻璃平板，分別為平滑型玻璃表面塗上 TiO_2 及多孔性玻璃表面塗上 TiO_2 ，以下分為兩種方法進行討論。

1. 平滑型玻璃平板：

利用平滑型玻璃平板之分離器經測試結果發現，在經過一小時的採樣後，水膜均勻度不佳，且採樣效率亦不佳，當氣體流量為 5 L/min 時，效率僅約 25%，如第 6 圖所示。造成效率偏低的主因，可能是因為表面水膜不均勻，使吸收表面產生一整條乾燥區塊，造成槽道現象 (channeling effect) 而使氣體穿透率上升。

2. 多孔性玻璃平板：

利用多孔性玻璃平板之分離器經實驗結果發現，表面粗糙度的增加有利於吸收表面之潤濕性，水膜均勻度佳，且無乾燥區塊的產生。針對氣體吸收效率之測試結果發現，當氣體流量為 5 L/min、7 L/min、10 L/min 時，氣體吸收效率分別為 $105.36\% \pm 9.06\%$ 、 $96.76\% \pm 1.57\%$ 、 $90.33\% \pm 4.63\%$ ，顯示氣體吸收效率在流量為 5 L/min 時已達到 100%，符合平板式濕式分離器之設計理論值。根據 Gormley and Kennedy (1949) 理論公式所計算出在不同氣體流量下之氣體吸收效率，由第 7 圖可看出實驗數據與理論數據非常相符，誤差皆在許可範圍之內。

3. 平板式濕式分離器對 HCl 氣體之吸收效率測試

根據前述實驗結果發現，利用多孔性玻璃作為吸收表面之可潤濕性佳，且當採樣流量為 5 L/min 時針對 HF 氣體之吸收效率為 100%。為了進一步確認平板式濕式分離器對其他酸性氣體的吸收效率，本實驗以 HCl 為測試氣體進行氣體吸收效率測試，實驗結果如第 8 圖所示。當氣體流量為 5 L/min、7 L/min、8 L/min、10 L/min 時，氣體吸收效

率分別為 $99.75\% \pm 0.67$ 、 $98.80\% \pm 1.32$ 、 $98.6\% \pm 0.78$ 、 93.8 ± 2.25 ，其實驗數據亦與理論結果相符。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟悉本技藝之人士，在不脫離本發明之精神與範圍內，當可做些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

- 第 1 圖 表示習知 Willeke and Baron 之濕式分離器示意圖；第 1A 圖及第 1B 圖分別為不同之氣液流向。
- 第 2 圖 表示習知 Simon et al.之濕式圓柱型分離器示意圖；第 2A 圖係玻璃填充管，第 2B 圖係聚碳酸脂薄膜管，第 2C 圖係聚乙烯薄膜管，第 2D 圖係圓管內壁塗敷 SiO_2 之圓管。
- 第 3 圖 表示習知 Simon and Dasgupta 之平板式濕式分離器示意圖，其中灰色區塊為二氧化矽塗敷之吸收表面。
- 第 4 圖 表示本發明之平板式分離器示意圖；第 4A 圖為立面之側視圖，第 4B 圖為立面之正視圖及剖面圖。
- 第 5 圖 表示依照本發明平板式分離器實施氣體吸收效率實驗之流程圖(以吸收 HF 氣體為例)。
- 第 6 圖 表示依照本發明平板式分離器實施 HF 氣體吸收效率實驗；氣體流量為 5 L/min ，吸收液流量為 1 cc/min ，吸收表面為光滑型玻璃平板塗敷 TiO_2 並照射 UV 光 2 小時。

第 7 圖 表示依照本發明平板式分離器實施 HF 氣體吸收效率實驗；氣體流量為 5 L/min、7 L/min、10 L/min，吸收表面為多孔型玻璃平板塗敷 TiO_2 並照射 UV 光 2 小時。

第 8 圖 表示依照本發明平板式分離器實施 HCl 氣體吸收效率實驗；氣體流量為 5 L/min、7 L/min、8 L/min、10 L/min，吸收表面為多孔型玻璃平板塗敷 TiO_2 並照射 UV 光 2 小時。

【主要元件符號說明】

- (1) 壓克力板
- (2) 多孔玻璃平板
- (3) 多孔金屬片
- (4) 上方水槽
- (4a) 吸收液入口
- (4b) 上方水槽出口
- (5) 下方水槽
- (5a) 吸收液出口
- (5b) 下方水槽出口
- (6) 氣體入口
- (7) 氣體出口
- (8) 半透膜
- (9) 聚合物外管
- (10) 聚碳酸酯薄膜
- (11) 多孔聚乙烯薄膜

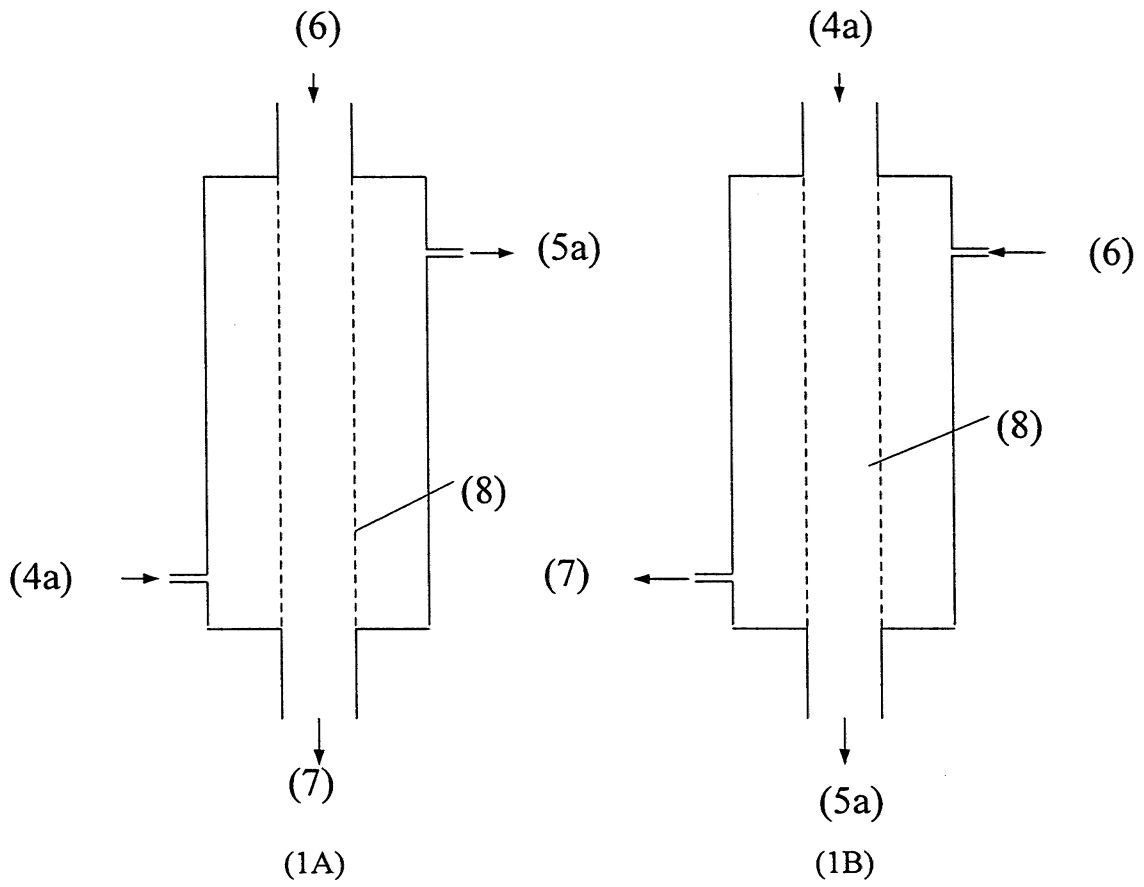
- (12) 液體均流濾紙
- (13) 玻璃板
- (14) 塗覆 SiO_2 之吸收表面
- (15) 氮氣源
- (16) 空氣幫浦
- (17) 流量計
- (18) 平行板濕式分離器
- (19) 質量流量控制器 (控制閥)
- (20) 質量流量控制器 (電源供應器)
- (21) 高溫爐與滲透管
- (22) 吸收液貯槽
- (23) 蠕動幫浦

十、申請專利範圍：

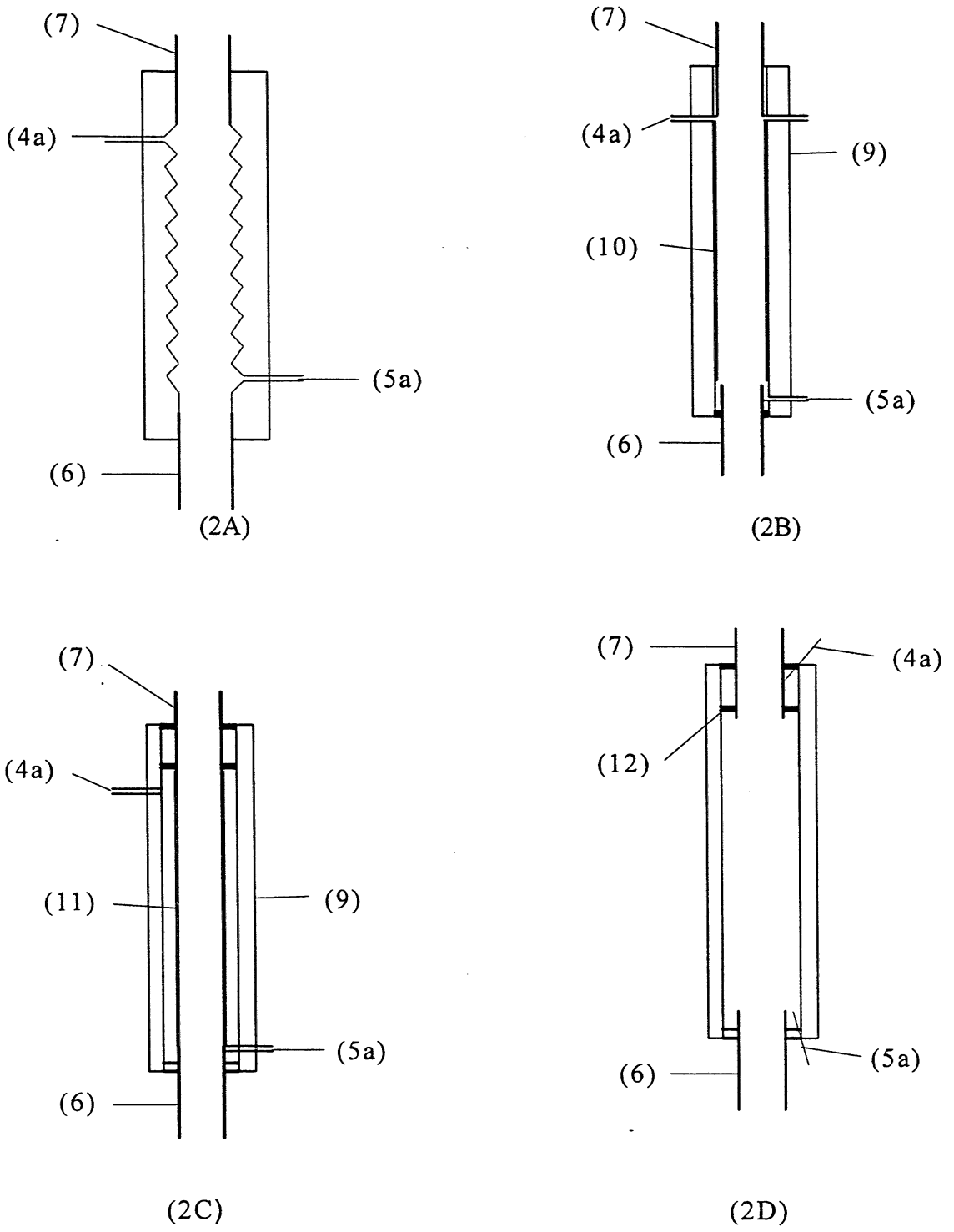
1. 一種平板式濕式分離器，由兩片平行配置之平板所組成，平板上方和下方分別具有一小水槽作為吸收液之溢流槽和吸收後液體之集水槽，兩片平板之間則形成一氣體通道，該兩片平板為具有多孔性分佈之玻璃平板。
2. 如申請專利範圍第 1 項之平板式濕式分離器，其中兩片平板係經過 TiO_2 塗覆及 UV 照射處理，使該 TiO_2 塗覆層產生光觸媒作用而增加親水性。
3. 如申請專利範圍第 1 項之平板式濕式分離器，其中玻璃之多孔性，可藉由噴砂過程控制孔隙大小及深度，使得往下流動之落膜表面上層均勻分佈。
4. 如申請專利範圍第 2 項之平板式濕式分離器，其中 UV 照射處理可進一步將殘留於表面的有機油性氣體被氧化分解，以保持親水性。
5. 如申請專利範圍第 1 項之平板式濕式分離器，其中該兩片平板上方溢流槽出口包括一多孔金屬片。
6. 一種連續式採樣及分析系統，包括如申請專利範圍第 1 項之平板式分離器，採樣氣體的輸送裝置及吸收液供應裝置，以及分析液體濃度之分析裝置；其中吸收液經供應裝置運送至該平板式分離器中，對採樣氣體進行吸收並使吸收氣體後的吸收液被連續地送至該分析裝置。
7. 如申請專利範圍第 6 項之連續式採樣及分析系統，其中該平板式分離器之兩片平板係經過 TiO_2 塗覆及 UV 照射處理，使該 TiO_2 塗覆層產生光觸媒作用而增加親水性。

8. 如申請專利範圍第 6 項之連續式採樣及分析系統，其中吸收液之分析裝置為 IC 離子層析儀。
9. 如申請專利範圍第 6 項之連續式採樣及分析系統，其中吸收液之分析裝置另可改為人工分析作業。
10. 一種氣體吸收及氧化設備，利用如申請專利範圍第 1 項之平板式濕式分離器，將 TiO_2 微粒塗敷於多孔玻璃之吸收表面並以紫外光於玻璃背後照射，使 TiO_2 微粒產生光觸媒效果以氧化有機物。

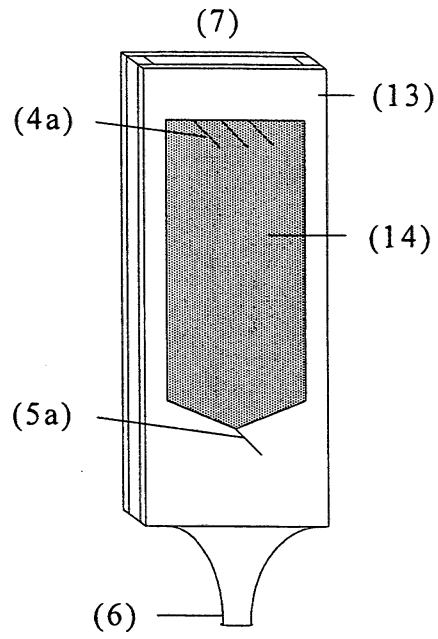
十一、圖式：



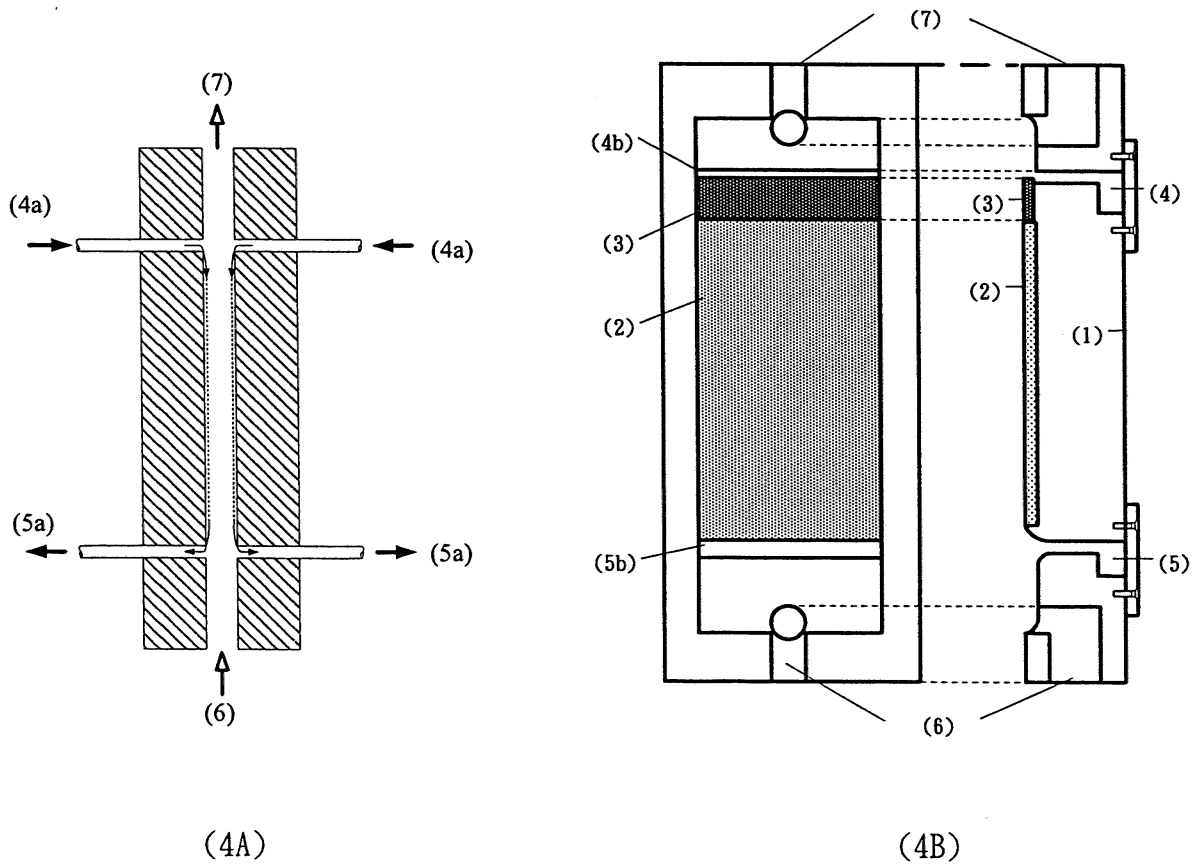
第 1 圖



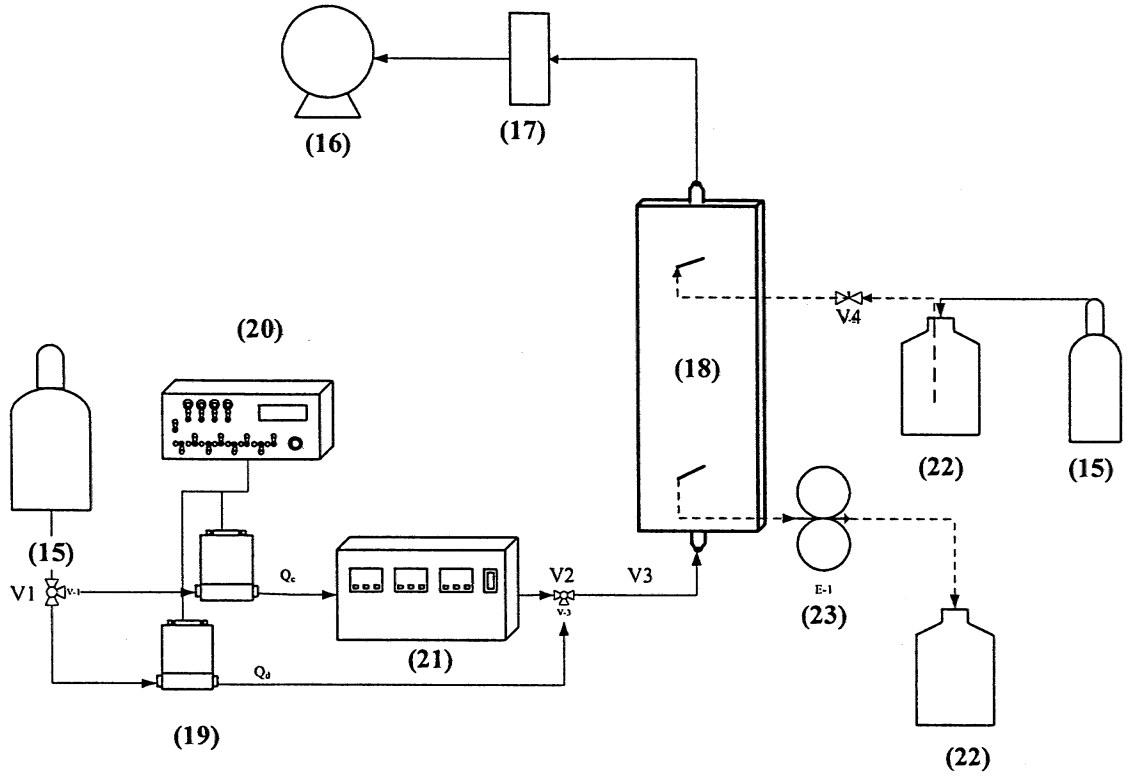
第 2 圖



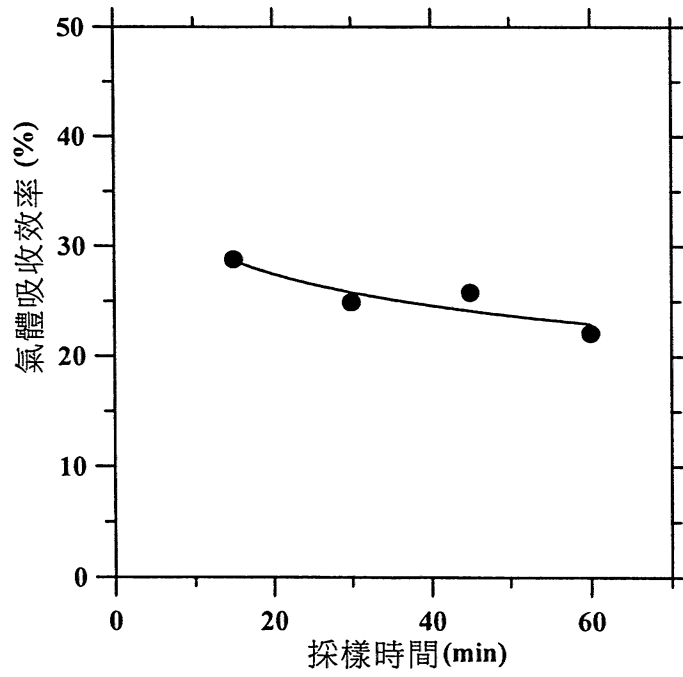
第 3 圖



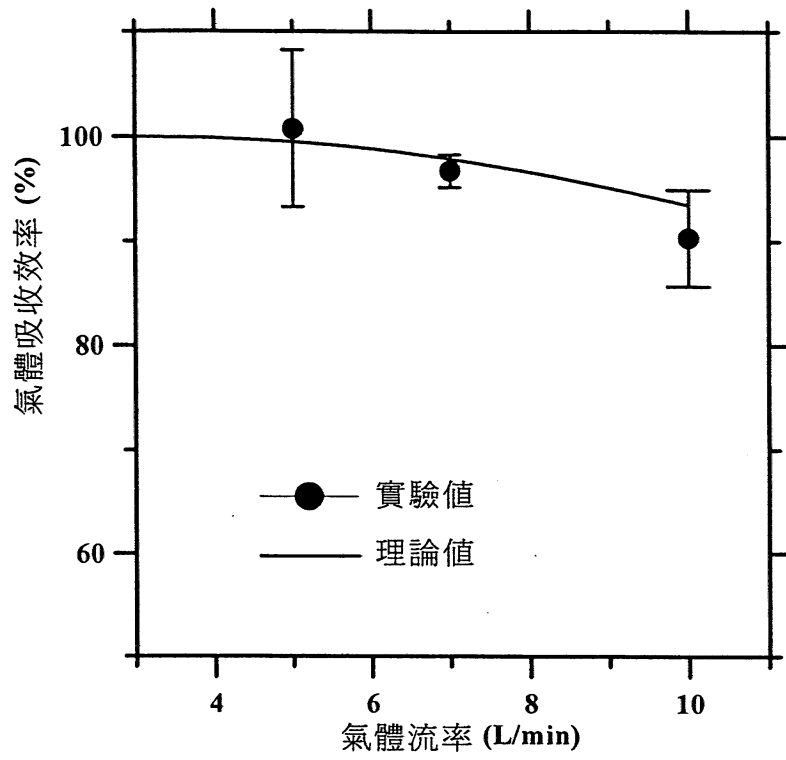
第 4 圖



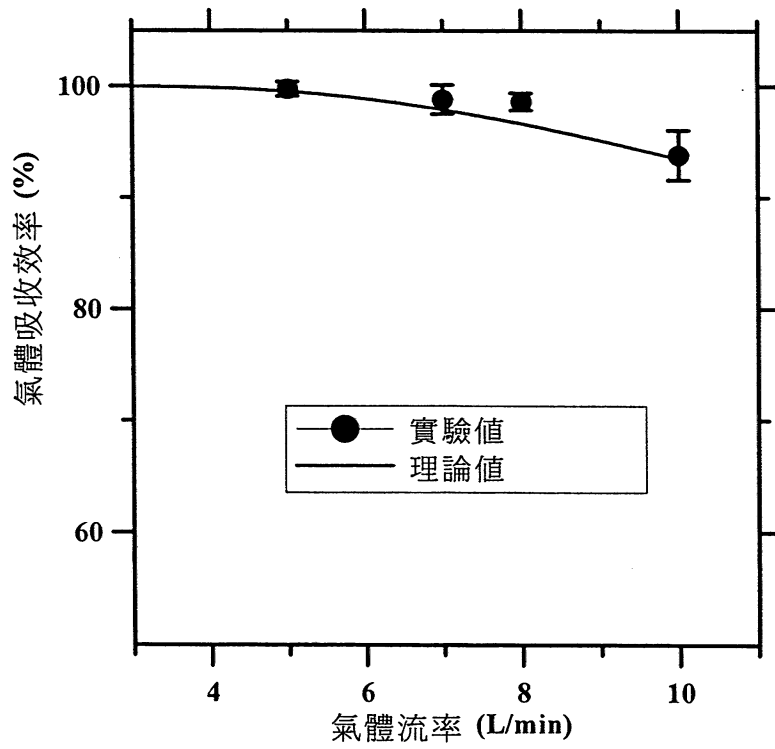
第 5 圖



第 6 圖



第 7 圖



第 8 圖