

國立交通大學

工學院產業安全與防災學程

碩士論文

某 TFT-LCD 廠濕蝕刻機台酸性製程排
氣的白煙去除之研究



Removal of white smoke from the exhaust of the
wet-etch process in a TFT-LCD factory

研究生：黃宗銘

指導教授：蔡春進教授

中華民國九十五年六月

某 TFT-LCD 廠濕蝕刻機台酸性製程排氣的
白煙去除之研究

Removal of white smoke from the exhaust of the
wet-etch process in a TFT-LCD factory

研究生：黃宗銘 Student : Tsung-ming Huang
指導教授：蔡春進 Advisor : Chuen-Jinn Tsai

國立交通大學

工學院產業安全與防災學程



A Thesis

Submitted to Degree Program of Industrial Safety and Risk
Management

College of Engineering

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

in

Industrial Safety and Risk Management

June 2006

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 九十五年 六月

摘要

光電業 TFT-LCD 廠中濕蝕刻機台使用之酸性化學品鋁蝕刻液在製程中會產生含有硝酸、醋酸、磷酸之廢氣，廢氣經由酸性排氣風管抽至廠務端之酸性濕式洗滌塔洗滌去除酸性物質後，再經由煙囪排至大氣中。洗滌塔入口的硝酸濃度約為 8~30 ppm，以 pH 約為 7 及導電度約為 3 ms/cm 之洗滌水在洗滌過程中會產生大量的白煙，經檢測後發現硝酸為造成白煙之主要成份。

本研究首先測試各種改善洗滌效率之方法，或加裝硬體設備試圖改善白煙問題，但結果發現效果有限。最後發現以不更換洗滌水的方式提高其水中溶入醋酸及硝酸廢氣之濃度，且洗滌水 pH 值控制在 7 左右，結果發現當水中硝酸根約在 2.3 wt% 以上及總陰離子濃度合計達約 26 wt% 以上或是硝酸根約在 3.5 wt% 以上及總陰離子濃度合計達約 17 wt% 以上，導電度達 72 ~ 90 ms/cm，洗滌塔出口相對濕度會降至 80% 以下，白煙現象可以完全消失，且酸性排氣的去除效率仍可達 90% 以上並未因此而降低。

若以溶解精鹽(NaCl)提高鹽類溶質百分比至洗滌水中氯離子約為 7 wt%，可降低洗滌塔出口相對濕度至 80%~90% 之間，但尚無法完全消除白煙，須再洗滌醋酸及硝酸廢氣使水中溶入硝酸及醋酸至總陰離子濃度 25 wt% 以上，洗滌塔出口相對濕度會降至 80% 以下，白煙現象方可以完全去除。

本研究推論白煙消失的原因是因為含有高濃度硝酸根離子、醋酸根離子及氯離子之洗滌水蒸氣壓變低，使得洗滌塔出口的相對濕度由 90~100% 降低至 80% 以下，因而使得硝酸無法反應及成長成可見之白煙微粒。研究發現白煙完全消失的導電度操作範圍為洗滌水達到最大值之後的期間，此時若持續進行洗滌時，白煙仍可完全消除，但導電度會降低；當水中溶質過濃時需要進行少量排換水，使導電度保持在 72 ~ 90 ms/cm 及洗滌塔出口相對濕度至 80% 以下，即可維持無白煙之情況。

關鍵字：濕式洗滌塔(Wet Scrubber)、白煙(White Smoke)、酸性氣體(Acidic Gases)、濕蝕刻(Wet-etch)、空氣污染控制(Air Pollution Control)



ABSTRACT

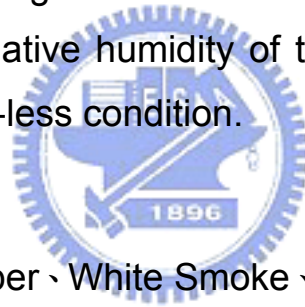
In TFT-LCD manufacturing factories, the chemicals that are used in the wet-etching equipments generate acidic waste gases consisting of nitric, acetic and phosphoric acids. The acidic gases are introduced into the acidic wet scrubber via the acidic exhaust duct for treatment before being discharged into the atmosphere from the stack. The inlet concentration of nitric acid at the scrubber is about 8 ~ 33 ppm. In the scrubbing process using scrubbing water of pH about 7 and conductivity of about 3 ms/cm, dense white smoke is generated. After sampling and analysis, nitric acid is found to be the major component in the white smoke.

In this study, many methods to improve the efficiency or additional hardwares to eliminate white smoke were found to be ineffective. Finally, we found that the white smoke would disappear completely by keeping the scrubber water running until the concentration of the nitric anion of 3.5 wt% and the total anion of 17wt%, or the nitric anion of 2.3 wt% and the total anion of 26 wt% were reached, and when the conductivity of 72 and 90 ms/cm, pH of about 7 was maintained in the scrubbing water. During this smokeless period, the relative humidity in the outlet of scrubber was found to be below 80%. The removal efficiency of the acidic gas was not changed and still maintained over 90 %.

If NaCl was used to raise the Cl⁻ concentration of the scrubbing water, it was found that the relative humidity at the scrubber outlet was reduced to 80%~ 90% but the white smoke was not eliminated completely. It was found that continuous scrubbing until the total anion concentration reached above 25 wt% and the relative humidity at the scrubber outlet was reduced below 80 %, the white smoke could

disappear completely.

This study has hypothesized that high concentration of nitrate, acetic and chlorine ions in the scrubbing water lowers the water vapor pressure which in turn reduces the relative humidity of the scrubber outlet from 90~100% to below 80%. As a result, nitric acid can't absorb water to grow into visible white smoke particles. This study found that the operation range of the conductivity in the smokeless condition is after the period when the maximum conductivity value is reached. Continuing the scrubbing operation will reduce the conductivity value of the scrubbing water until when the solute concentration is too high and draining and making-up a small amount of the scrubber water becomes necessary. During this period, keeping the conductivity of the scrubbing between 72 ~ 90 ms/cm and the relative humidity of the scrubber outlet below 80% can maintain the smoke-less condition.



Key Words : Wet Scrubber · White Smoke · Acidic Gases · Wet-etch · Air Pollution Control

誌謝

在離開學校進入職場多年後，有感於所學之有限及工作實務上之需求，因而再度重返校園進入產業安全與防災專班就讀。此期間利用晚上及假日上課，過著緊湊充實的生活，與來自各個領域的同學共同學習，分享各種不同之研究成果或工作心得，且各單位之主管及系所教授提供了許多寶貴經驗，亦讓我受益良多。

在就讀期間，遇到了許多棘手問題，所幸在老師與同事不斷地指導與建議下，結合課堂上所學知識，逐漸尋求解決問題的方法，並在現場獲得驗證，心中充滿感謝之意。首先要謝謝在修課及論文撰寫期間，蔡春進老師對課業教學及論文指導之協助，讓我受益良多。另外尚有工研院許多專家提供了許多寶貴意見，對我的論文助益很多。

本論文的完成，還要感謝任職單位主管、課內同事、實驗室同仁及環安部門同仁的指導及協助，他們不斷地提供了許多寶貴建議，完整記錄了現場的數據，安排檢測驗證之作業，讓本研究得以順利進行。

最後，要感謝我的家人的精神支持及協助，才能順利完成論文，謝謝你們。

目錄

| | |
|----------------------------|------|
| 摘要..... | ii |
| ABSTRACT..... | iv |
| 誌謝..... | vi |
| 目錄..... | vii |
| 圖目錄..... | xi |
| 中英文縮寫說明..... | xiii |
| 參數符號說明..... | xiv |
| 一、緒論..... | 1 |
| 1.1 前言..... | 1 |
| 1.2 研究目的及內容..... | 5 |
| 二、文獻回顧..... | 6 |
| 2.1 濕式洗滌塔簡介..... | 8 |
| 2.2 各種提高效率之方法及研究介紹..... | 16 |
| 三、研究方法..... | 21 |
| 3.1 判別造成白煙之來源..... | 21 |
| 3.2 其它相關檢測..... | 22 |
| 3.3 硬體設備改善及操作條件測試..... | 22 |
| 3.4 洗滌水水質的改變測試..... | 23 |

| | |
|---------------------------|----|
| 四、結果與討論..... | 25 |
| 4.1 產生白煙的機台及廢氣成份 | 25 |
| 4.2 硬體之改善測試 | 26 |
| 4.3 洗滌水水質之改變測試 | 27 |
| 4.4 抑制白煙產生的方法 | 37 |
| 4.5 最佳化之洗滌塔設置及操作 | 42 |
| 五、結論與建議..... | 46 |
| 5.1 結論 | 46 |
| 5.2 建議 | 46 |
| 參考文獻 | 48 |
| 附錄..... | 51 |



表目錄

| | |
|---|----|
| 表 1. 固定污染源空氣污染物排放標準(91.07.03) ⁽¹⁵⁾ | 2 |
| 表 2. 光電材料及元件製造業空氣污染管制及排放標準(95.01.05) ⁽¹⁵⁾ | 7 |
| 表 3. 半導體製造業空氣污染管制及排放標準(91.10.16) ⁽¹⁵⁾ | 7 |
| 表 4. 各種不同洗滌塔之特性 ⁽⁶⁾⁽⁷⁾ | 8 |
| 表 5. 各種洗滌塔特性參數..... | 16 |
| 表 6. 提高去除效率之特性參數改變方向 | 19 |
| 表 7. 洗滌塔效率提高之研究實例..... | 20 |
| 表 8. 有/無白煙煙囪檢測結果..... | 25 |
| 表 9. 第一次洗滌塔入出口濃度、去除效率 | 26 |
| 表 10. 不同導電度下洗滌塔出口相對濕度(TESTO 溫濕度計 615/625).... | 29 |
| 表 11. 不同導電度下單一洗滌塔入出口濃度、去除效率及煙囪狀況..... | 31 |
| 表 12. 洗滌水導電度、陰離子濃度及其煙囪狀況(無 NaCl)..... | 33 |
| 表 13. 洗滌水導電度、陰陽離子濃度及其煙囪狀況(含 NaCl) | 35 |
| 表 14. 洗滌水導電度、陰陽離子當量濃度及其煙囪狀況(含 NaCl)..... | 36 |
| 表 15. 二段洗滌塔串接出入口之氣膠態物質組成..... | 37 |
| 表 16. 洗滌水導電度、陰陽離子濃度、相對濕度及洗滌塔出口狀況(無 NaCl) | 38 |
| 表 17. 洗滌水導電度、陰陽離子當量濃度、相對濕度及洗滌塔出口狀況(無 | |

| | |
|--|----|
| NACL)..... | 39 |
| 表 18. 洗滌水導電度、陰陽離子濃度、相對濕度及洗滌塔出口狀況(含 NACL) | 40 |
| 表 19. 洗滌水導電度、陰陽離子當量濃度、相對濕度及洗滌塔出口狀況(含 NACL)..... | 40 |
| 表 20. 洗滌塔出口及其它地點之 PARTICLE 數量及粒徑分佈(0.1 FT ³ /MIN) | 41 |
| 表 21. 串接 2 道洗滌塔之檢測結果..... | 43 |
| 表 22. 雙洗滌塔串接運轉狀況..... | 44 |



圖目錄

| | |
|---|----|
| 圖 1. 矽甲烷(SILANE)燃燒產生二氧化矽微粒的粒徑分佈 ⁽¹⁸⁾ | 2 |
| 圖 2. 洗滌塔入口無白煙狀況(運轉中)..... | 3 |
| 圖 3. 洗滌塔除霧層後白煙產生狀況(運轉中)..... | 3 |
| 圖 4. 酸性排氣煙囪白煙(SCRUBBER 的負載為 25%) | 4 |
| 圖 5. 酸性排氣白煙對鍍鋅風管之腐蝕狀況(40 天)..... | 4 |
| 圖 6. 逆流式填充式洗滌塔 ⁽⁶⁾⁽⁷⁾ | 9 |
| 圖 7. 交叉流式填充式洗滌塔 ⁽⁶⁾⁽⁷⁾ | 9 |
| 圖 8. 噴霧式洗滌塔 ⁽⁶⁾⁽⁷⁾ | 10 |
| 圖 9. 文式洗滌塔及旋風分離器 ⁽⁶⁾⁽⁷⁾ | 10 |
| 圖 10. 平板式洗滌塔 ⁽⁶⁾⁽⁷⁾ | 11 |
| 圖 11. 旋風式洗滌塔 ⁽⁶⁾⁽⁷⁾ | 11 |
| 圖 12. 廠牌 VSP & PALL RING 之 PP 填充材 | 12 |
| 圖 13. 廠牌 BETE 之噴嘴(內部為堵塞物)..... | 13 |
| 圖 14. 雙膜理論示意圖 ⁽⁴⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾ | 13 |
| 圖 15. 逆流式填充塔之質量平衡圖 ⁽⁶⁾⁽⁷⁾ | 15 |
| 圖 16. 平衡線與操作線 ⁽⁶⁾⁽⁷⁾ | 15 |
| 圖 17. 煙囪出口濃白煙(導電度 3 MS/CM) | 27 |
| 圖 18. 煙囪出口淡白煙(導電度 55 MS/CM) | 27 |

| | |
|---|----|
| 圖 19. 煙囪出口極淡白煙(導電度 70 MS/CM)..... | 28 |
| 圖 20. 煙囪出口無白煙(導電度 88 MS/CM) | 28 |
| 圖 21. 導電度變化之趨勢(3→88→75→90 MS/CM)..... | 29 |
| 圖 22. 不同 PH 下無白煙時導電度值 | 30 |
| 圖 23. 洗滌水在不同導電度值下所含酸根重量百分比趨勢圖 1(2005 年 3 月)..... | 32 |
| 圖 24. 洗滌水在不同導電度值下所含酸根重量百分比趨勢圖 2(2005 年 4 月)..... | 32 |
| 圖 25. 洗滌水硝酸根濃度 VS 總陰離子濃度(無 NaCl)..... | 34 |
| 圖 26. 洗滌水硝酸根濃度 VS 總陰離子濃度(含 NaCl)..... | 37 |
| 圖 27. 洗滌塔出口相對濕度 VS 總陰離子濃度(無 NaCl) | 39 |
| 圖 28. 洗滌塔出口相對濕度 VS 總陰離子濃度 VS 醋酸根濃度(含 NaCl). 41 | |
| 圖 29. 洗滌塔出口及其它地點之 PARTICLE 數量及粒徑分佈(0.1 FT ³ /MIN) 42 | |
| 圖 30. 第一、二道洗滌塔填充材表面污泥累積狀況..... | 44 |
| 圖 31. 第二道洗滌塔填充材表面污泥累積狀況..... | 45 |
| 圖 32. 第一、二道洗滌塔內水之顏色 | 45 |

中英文縮寫說明

- 1.VOCs : Volatile Organic Compunds ; 揮發性有機物
- 2.ppm : Parts Per Million ; 百萬分之一重量比或容積比
- 3.DI water : Deionized water ; 去離子水
- 4.MEA : Ethanolamine ; 乙醇胺 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$
- 5.BDG : Diethylene Glycol Monobutyl ; 二乙醇單丁醚 $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3$
- 6.CVD : Chemical Vapor Deposition ; 化學氣相沉積
- 7.ms/cm : microSiemens per centimeter ; 導電度單位 SI unit
- 8.PP : Polypropylene ; 聚丙烯



參數符號說明

| 符號 | 說明 | 單位 |
|-----------|----------------|---|
| G_m | 氣相莫耳流率 | $\frac{mole}{sec}$ |
| G_{ma} | 進洗滌塔氣相莫耳流率 | $\frac{mole}{sec}$ |
| G_{mb} | 出洗滌塔氣相莫耳流率 | $\frac{mole}{sec}$ |
| G_{mol} | 單位面積氣體之莫耳流率 | $\frac{mole}{sec \cdot m^2}$ |
| K_G | 氣相質傳係數 | $\frac{mole}{sec \cdot m^2}$ |
| K_L | 液相質傳係數 | $\frac{mole}{sec \cdot m^2}$ |
| K_{OG} | 氣相整體質傳係數 | $\frac{g \cdot mole}{h \cdot m^2 \cdot pa}$ |
| K_{OL} | 液相整體質傳係數 | $\frac{g \cdot mole}{h \cdot m^2 \cdot pa}$ |
| L_m | 液相莫耳流率 | $\frac{mole}{sec}$ |
| L_{ma} | 出洗滌塔液相莫耳流率 | $\frac{mole}{sec}$ |
| L_{mb} | 進洗滌塔液相莫耳流率 | $\frac{mole}{sec}$ |
| N | 污染物的質傳速度 | $\frac{mole}{h \cdot m^2}$ |
| P^* | 污染物在操作條件下的平衡分壓 | pa |
| P_G | 污染物在空氣中的分壓 | pa |
| a_c | 填充物比表面積 | $\frac{m^2}{m^3}$ |

| | | |
|-------|-------------------|---------------------|
| h_T | 填充層高度 | M |
| k_a | 平衡常數, 污染物在水中之解離常數 | 無單位 |
| m | 平衡線斜率 | $\frac{mole}{mole}$ |
| t | 廢氣在洗滌塔填充層停滯時間 | sec |
| x | 污染物在液相中莫耳分率 | $\frac{mole}{mole}$ |
| x_a | 污染物在液相出口之莫耳分率 | $\frac{mole}{mole}$ |
| x_b | 污染物在液相入口之莫耳分率 | $\frac{mole}{mole}$ |
| y | 污染物在氣相中莫耳分率 | $\frac{mole}{mole}$ |
| y_1 | 污染物在氣相入口之濃度 | $ppmv$ |
| y_2 | 污染物在氣相出口之濃度 | $ppmv$ |
| y_a | 污染物在氣相入口之莫耳分率 | $\frac{mole}{mole}$ |
| y_b | 污染物在氣相出口之莫耳分率 | $\frac{mole}{mole}$ |

一、緒論

1.1 前言

依據現行「固定污染源空氣污染物排放標準」(表 1)，煙道排氣的不透光率必須小於 20% 才符合法規要求。但目前在半導體廠或光電廠常有酸性或鹼性氣體排放之煙柱不透光率過高的問題。根據過去相關研究⁽¹¹⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾⁽²⁰⁾⁽²¹⁾及實際 TFT-LCD 廠運轉經驗得知，煙囪排氣中形成之煙霧的可能有以下幾種原因：

第一種最常見到的氨(NH₃)、氯化氫(HCl)及硫酸液滴等混存的無機酸鹼性污染物在製程或排氣處理過程中會反應形成氯化銨、硫酸銨之微粒，在煙囪出口容易形成白煙。一般的空氣污染防制設備對於次微米微粒的去除效率偏低，經過洗滌後鹽類微粒在相對溼度 90% 以上之環境下會吸水形成較大之微粒，造成煙囪出口明顯之白煙。

第二種產生白煙之來源為製程中之矽甲烷(Silane)燃燒後產生的二氧化矽次微米微粒⁽¹⁸⁾，其中間直徑約為 0.2 μm，粒徑分佈如圖 1 所示。二氧化矽微粒若在製程排氣中未經 Local scrubber 洗滌或集塵器過濾即進入濕式洗滌塔，或是 Local scrubber 故障未洗滌處理、集塵器濾網破掉，都容易在煙囪出口形成含有細微粉塵之煙霧。另一種狀況為矽甲烷在 Local scrubber 燃燒排出之溫度過高，在濾網過濾後高溫廢氣進入濕式洗滌塔後造成水氣蒸發量大增，而在煙囪看到白色水蒸氣。

表 1. 固定污染源空氣污染物排放標準(91.07.03)⁽¹⁵⁾

| 空氣污染物 | 排放標準 | |
|-----------------|--|----|
| | 排放管道 | 周界 |
| 粒狀污染物 (不透光率) | 連續自動監測： 每日不透光率 6 分鐘監測值超過 20% 之累積時間不得超過 4 小時。 | — |
| | 目測判煙： 不得超過不透光率 20%，停止、開始運轉時可到不透光率 40%，但一小時內超過不透光率 20% 之累積時間不得超過 3 分鐘。 | — |

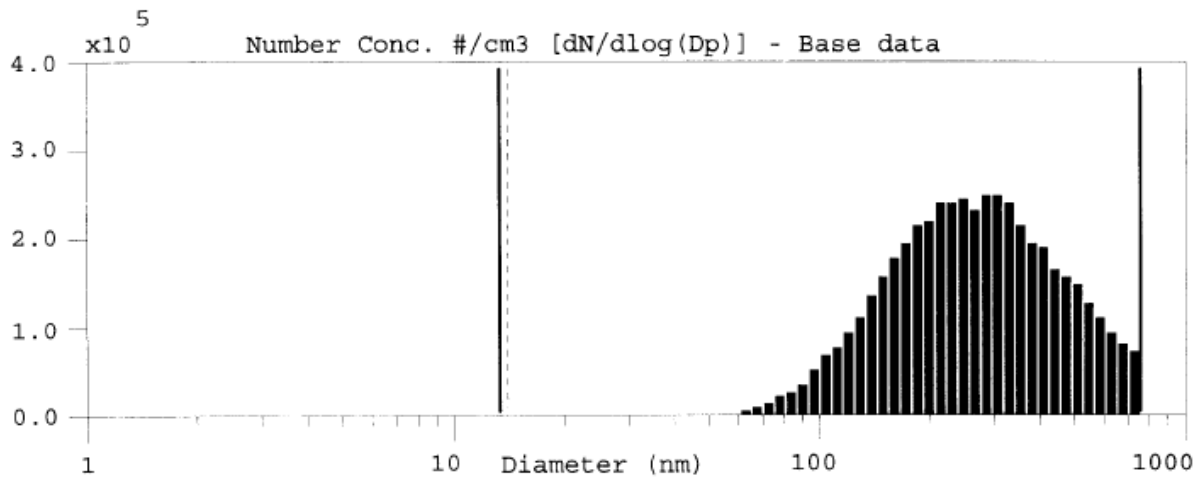


圖 1. 矽甲烷(Silane)燃燒產生二氧化矽微粒的粒徑分佈⁽¹⁸⁾

第三種是許多 TFT-LCD 廠所遇到之狀況，即產生白煙之來源為高沸點之去光阻液(Stripper)，其濃度約在 100~300 ppm 左右，主要成份為 MEA 及 BDG，濃度依前置冷凝器(Stripper condenser)的效率而定。廢氣在冷凝器回收去光阻後，在洗滌塔中吸收高濕度水氣，形成較大的氣膠微粒或液滴被帶至洗滌塔出口，經實際檢測結果發現成份以 MEA 為主約 7.63 % (v/v)，BDG 約 0.75% (v/v)，其餘為水份，若是除霧器之去除效果不良，在煙囪出口即會造成明顯之白煙煙柱。

本研究之 TFT-LCD 光電廠的白煙問題，並非以上三種常見的原因所形

成的。此廠的酸性排氣經濕式洗滌塔洗滌後產生白煙之狀況，始於設備機台開始供應酸性化學品蝕刻液進行蝕刻製程時產生，先前並無白煙問題，白煙產生的狀況為連續產生，且不透光度高，檢查洗滌塔出入口發現洗滌塔入口未有白煙出現(圖 2)，但在洗滌塔出口(圖 3)及煙囪出口(圖 4)卻有大量白煙，以目測法得知其不透光率約 80%~100%左右。

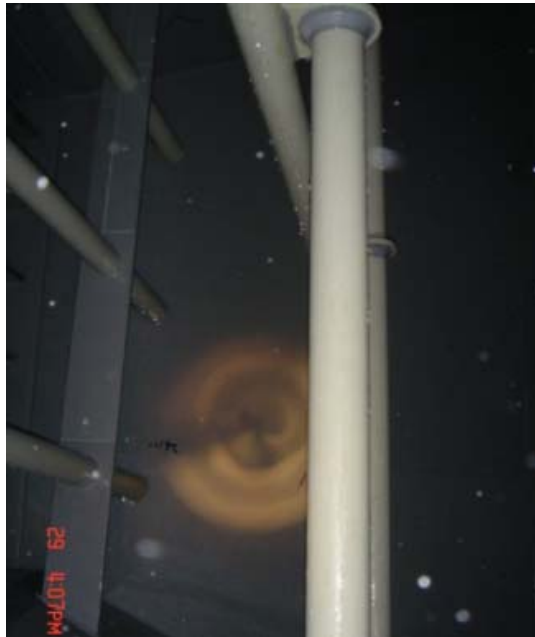


圖 2. 洗滌塔入口無白煙狀況(運轉中)



圖 3. 洗滌塔除霧層後白煙產生狀況(運轉中)



圖 4. 酸性排氣煙囪白煙(Scrubber 的負載為 25%)

發生白煙時濕式洗滌塔之各項操作條件後確認並無異常之狀況，洗滌水的 pH 值為 8 左右，導電度值約在 3 ms/cm 左右，酸性排氣在洗滌塔之停滯時間約 2 秒左右，潤濕因子為 0.22 m²/hr，液氣比約為 4.55，洗滌塔之處理風量僅為設計全載之 25%。

此連續白煙現象出現於低負載且各項操作參數良好之洗滌塔為前所未見過，且白煙對鍍鋅風管造成極為明顯且快速之腐蝕現象如圖 5 所示，因此亟需迅速解決。



圖 5. 酸性排氣白煙對鍍鋅風管之腐蝕狀況(40 天)

1.2 研究目的及內容

本研究目的係針對酸性排氣經濕式洗滌塔洗滌後產生之白煙找出消除之方法，有效解決白煙的問題，研究內容有：

1. 白煙及廢氣成份組成。
2. 各種提高洗滌塔效率之方法。
3. 白煙形成之原因。
4. 抑制白煙產生之方法。
5. 最佳化之洗滌塔操作條件及設置。



二、文獻回顧

在空氣污染控制技術的研究領域上，對於煙道白煙成因及去除方式之研究已有許多之文獻有探討，但是由硝酸及醋酸所引起之白煙成因及控制方法仍無較為明確且實例之探討。因硝酸對水之溶解度幾乎百分之百， ka 值⁽¹⁾為 1×10^2 ，低濃度時之去除效率佳⁽²¹⁾⁽²²⁾；醋酸對水之溶解度就低一點， ka 值⁽¹⁾為 1.8×10^{-5} ，過去的研究尚未探討過醋酸的洗滌效率。一般在高科技廠都會將各種酸氣混合後再處理，且濃度都很低，約在 1~3 ppm 以下。

因酸鹼中和所產生之銨鹽或是矽甲烷燃燒後產物二氧化矽在排放管道形成可見之白煙，為新竹科學園區內半導體及光電廠常見的問題⁽¹¹⁾⁽¹⁷⁾⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。自 1980 年，新竹科學園區設立以來，許多半導體及光電廠陸續設立及投入運轉，也衍生許多空氣污染的問題。新竹科學園區管理局、新竹縣市環保局、工研院、園區鄰近各校做了許多調查檢測，發現了無機酸鹼排氣之處理效率不佳、煙道排放之白煙與異味及揮發性有機物(VOC)的污染問題。

為解決空氣污染問題，環保署陸續公告了半導體製造業空氣污染管制及排放標準及光電材料及元件製造業空氣污染管制及排放標準，廠商因而陸續設置 VOCs 去除設備大幅降低 VOC 污染及環境之異味，並將無機酸性及鹼性排氣作分流處理以降低白煙。早期混合的酸鹼排氣，現在許多廠商已分流為一般酸性排氣、CVD 酸性排氣、一般鹼性排氣、有機鹼性排氣(stripper)。另外針對洗滌效率較低之污染物種，廠商已透過硬體改善、操作條件之改變及水質之改善來增加洗滌效率。

如表 2 所示，在光電產業並未對硝酸特別規定排放標準，只有在半導體產業有要求其去除效率需達 95% 以上或各污染物工廠總排放量應小於 0.6 kg/hr(如表 3 所示)。在既設 TFT-LCD 廠中，經檢測結果發現硝酸入口濃度大部份均低於 500 ppb 以下。

表 2. 光電材料及元件製造業空氣污染管制及排放標準
(95.01.05)⁽¹⁵⁾

| 空氣 污 染 物 | 適 用 對 象 | 排 放 標 準 |
|----------------|---|---|
| 揮 發 性 有 機 物 | 新 設 製 程 | 處 理 效 率 應 達 百 分 之 八 十 五 或 管 道 排 放 量 0.4 公 斤 / 小 時 以 下 (以 甲 烷 為 計 算 基 準)。 |
| | 既 存 製 程 | 處 理 效 率 應 達 百 分 之 七 十 五 或 管 道 排 放 量 0.4 公 斤 / 小 時 以 下 (以 甲 烷 為 計 算 基 準)。 |
| 氫 氟 酸 | 污 染 防 制 設 備 前 端 廢 氣 濃 度 三 ppm 以 上 者 | 處 理 效 率 應 達 百 分 之 八 十 五 或 管 道 排 放 量 0.1 公 斤 / 小 時 以 下 |
| | 污 染 防 制 設 備 前 端 廢 氣 濃 度 小 於 三 ppm 者 | 處 理 效 率 應 達 百 分 之 七 十 五 或 管 道 排 放 量 0.1 公 斤 / 小 時 以 下 |
| 鹽 酸 | 污 染 防 制 設 備 前 端 廢 氣 濃 度 三 ppm 以 上 者 | 處 理 效 率 應 達 百 分 之 八 十 五 或 管 道 排 放 量 0.2 公 斤 / 小 時 以 下 |
| | 污 染 防 制 設 備 前 端 廢 氣 濃 度 小 於 三 ppm 者 | 處 理 效 率 應 達 百 分 之 七 十 五 或 管 道 排 放 量 0.2 公 斤 / 小 時 以 下 |

表 3. 半 導 體 製 造 業 空 氣 污 染 管 制 及 排 放 標 準 (91.10.16)⁽¹⁵⁾

| 空 氣 污 染 物 | 排 放 標 準 |
|---|---|
| 揮 發 性 有 機 物 | 排 放 削 減 率 應 大 於 九 〇 % 或 工 廠 總 排 放 量 應 小 於 0.6 kg/hr (以 甲 烷 為 計 算 基 準)。 |
| 三 氯 乙 烯 | 排 放 削 減 率 應 大 於 九 〇 % 或 工 廠 總 排 放 量 應 小 於 0.02 kg/hr。 |
| 硝 酸、鹽 酸、磷 酸 及 氫 氟 酸 | 各 污 染 物 排 放 削 減 率 應 大 於 九 十 五 % 或 各 污 染 物 工 廠 總 排 放 量 應 小 於 0.6 kg/hr。 |
| 硫 酸 | 排 放 削 減 率 應 大 於 九 十 五 % 或 工 廠 總 排 放 量 應 小 於 0.1 kg/hr。 |
| <p>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，無 法 證 明 符 合 前 項 標 準 時，其 控 制 條 件 應 符 合 下 列 之 規 定：</p> <p>一、設 備 洗 滌 循 環 水 槽 之 pH 值 應 大 於 七、潤 濕 因 子 應 大 於 0.1 m²/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 90 m²/m³。</p> <p>二、其 他 可 證 明 同 等 處 理 效 果 或 較 優 之 控 制 條 件 向 中 央 主 管 機 關 申 請 認 可 者。</p> | |

2.1 濕式洗滌塔簡介

洗滌塔對氣狀污染物之吸收，主要是藉由液體與氣體接觸而使氣體中的污染物因溶解而移入液體中，氣體吸收過程為的質量傳送之擴散與異相界面傳送，經由不斷地循環及排換洗滌水過程去除污染物，再將淨化之空氣排出。

若以設備之形式來分，有填充式洗滌塔(packed bed scrubber)(圖 6、7)、噴霧洗滌塔(spary scrubber) (圖 8)、文式洗滌塔(venturi scrubber) (圖 9)、平板洗滌塔(plate scrubber) (圖 10)、旋風洗滌塔(cyclone scrubber) (圖 11)，一般而言，洗滌塔可同時用來處理氣狀污染物及粒狀污染物，但不同形式洗滌塔之效率各有不同。各種不同洗滌塔之特性如表 4 所示。

洗滌塔以氣液接觸形式可分為逆流式(counterflow)、同向流式(uniflow)、交叉流式(crossflow)三種不同形式。

表 4. 各種不同洗滌塔之特性⁽⁶⁾⁽⁷⁾

| 名稱 | 去除氣狀物 | 去除粒狀物 | 壓損 mmaq | 可去除 粒徑 μm | 效率 % | 氣液接觸形式 |
|-----|-------|-------|------------|-------------------------|---------|--------|
| 填充式 | 佳 | 佳 | 30~100 | 1 | 95 | 逆向、交叉 |
| 噴霧式 | 可 | 佳 | 10~60 | > 8 | 90 | 逆向 |
| 文式 | 不佳 | 佳 | 300~800 | >1.0 | 92 | 同向 |
| 平板式 | 不佳 | 可 | 25~200 | > 5 | 97 | 逆向 |
| 旋風式 | 不佳 | 可 | 100~200 | > 5 | 95 | 逆向 |

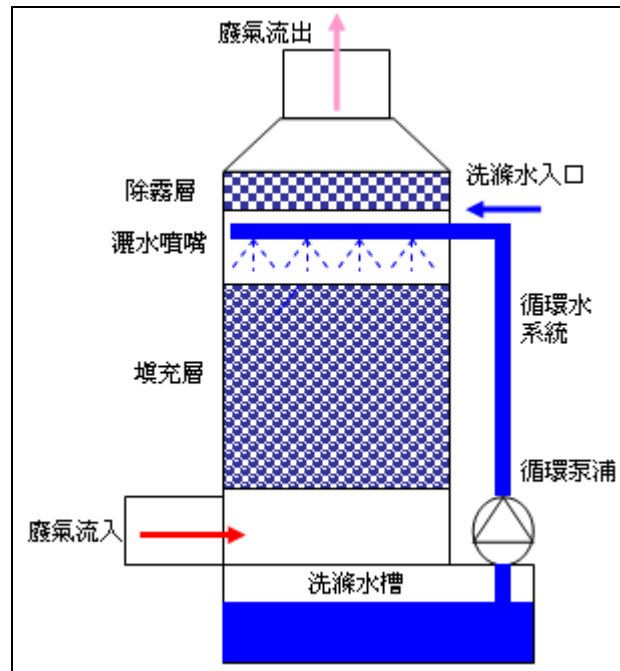


圖 6. 逆流式填充式洗滌塔⁽⁶⁾⁽⁷⁾

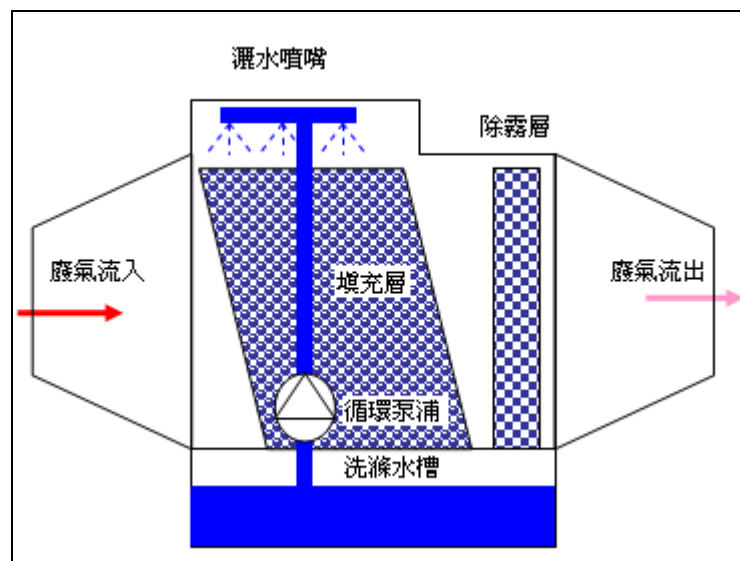


圖 7. 交叉流式填充式洗滌塔⁽⁶⁾⁽⁷⁾

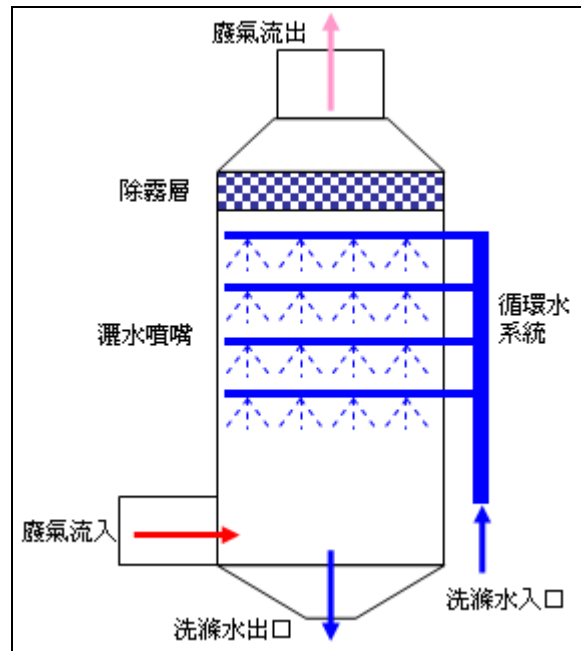


圖 8. 噴霧式洗滌塔⁽⁶⁾⁽⁷⁾

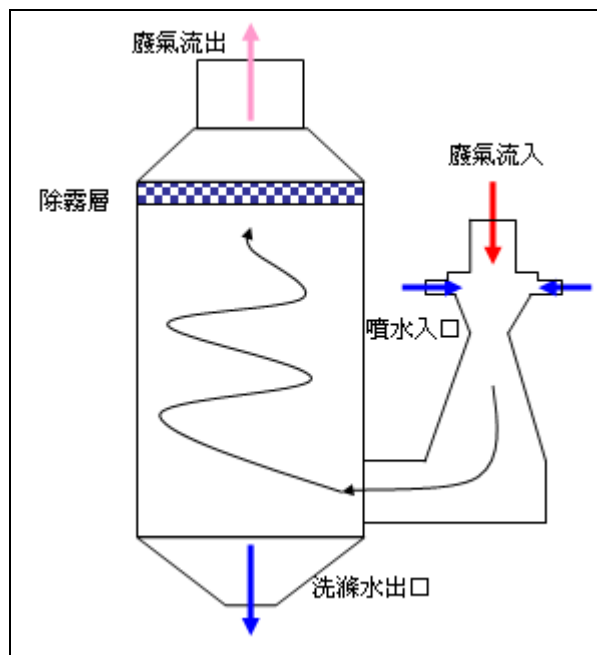


圖 9. 文式洗滌塔及旋風分離器⁽⁶⁾⁽⁷⁾

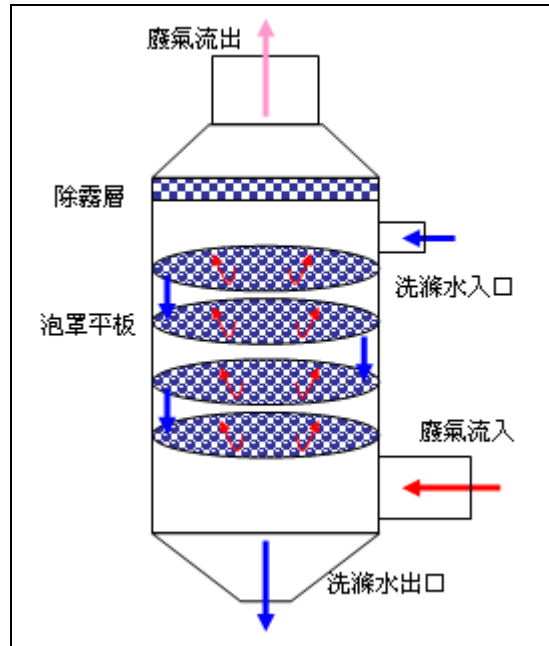


圖 10. 平板式洗滌塔⁽⁶⁾⁽⁷⁾

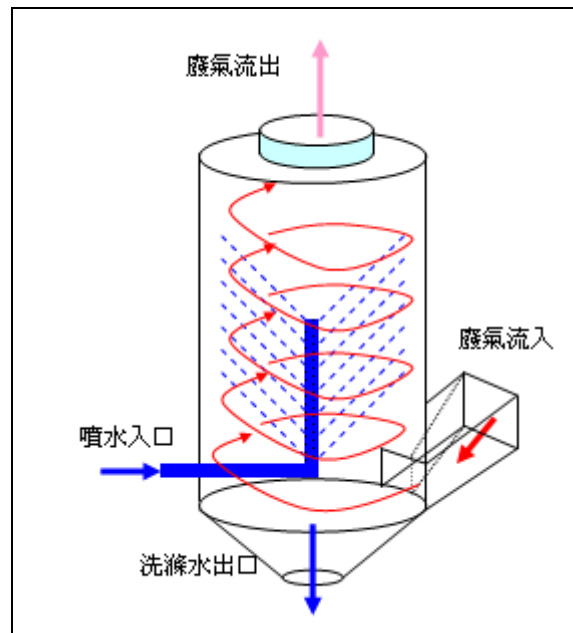


圖 11. 旋風式洗滌塔⁽⁶⁾⁽⁷⁾

2.1.1 填充式洗滌塔構造及功能

填充式洗滌塔為最常用的洗滌塔，它是由填充層、除霧層、洗滌水槽、循環泵浦、灑水噴嘴、塔本體所組成(如圖 6 或圖 7)，填充層內為比表面積大之填充料，一般為耐酸鹼之 PP 塑膠材質，其功能為增加液體與氣體兩相間之接觸面積。圖 12 為 PP 材質填充材，除霧層內為片狀、網狀或球狀之構造，其功能為將洗滌後隨排氣帶出之液滴攔截下以防止水氣排至出口。洗滌水槽、循環泵浦與灑水噴嘴(圖 13)之功能為將洗滌水噴灑分散成水滴，並重覆循環洗滌，以排換水控制洗滌水質，並加入適當之化學品以發生化學作用或提高溶解度。通常酸性洗滌塔會加入氫氧化鈉，鹼性洗滌塔會加入硫酸。

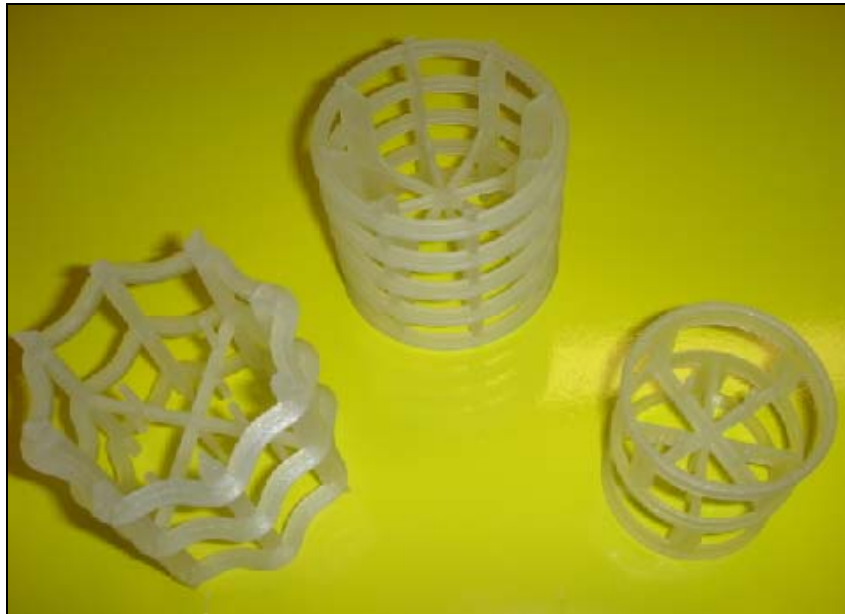


圖 12. 廠牌 VSP & Pall Ring 之 PP 填充材



圖 13. 廠牌 Bete 之噴嘴(內部為堵塞物)

2.1.2 填充式洗滌塔氣體吸收原理

根據雙膜理論⁽⁴⁾，氣狀污染物自氣相經由液氣界面進入液相，液氣界面存在氣相薄膜與液相薄膜之間，氣體分子藉由擴散穿過氣相薄膜進入液相薄膜，再擴散至液體中，如圖 14 所示。洗滌塔效率即決定於擴散速率之快慢。

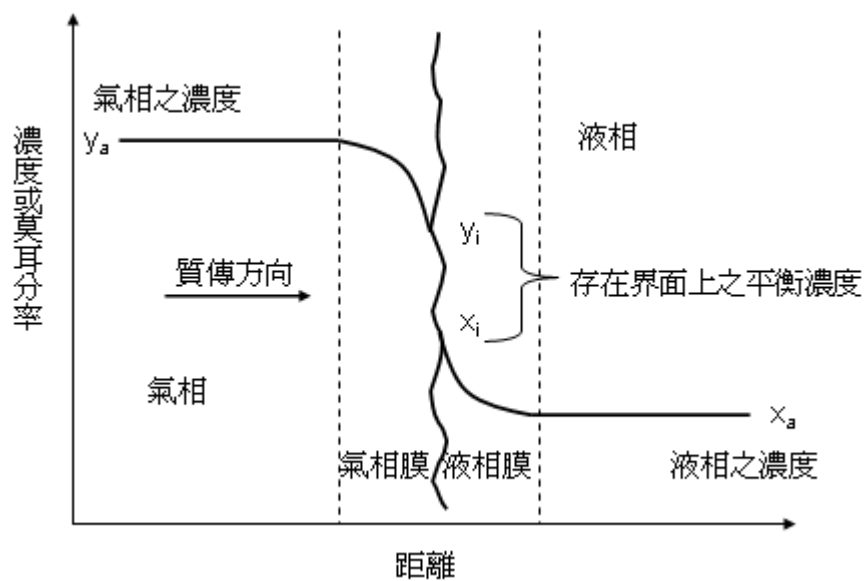


圖 14. 雙膜理論示意圖⁽⁴⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾

在逆流式填充塔之質量平衡圖中(圖 15)，氣體由塔下方進入，再由塔上方排出，而液體由塔上方進入，塔底流出，對氣體污染物而言，其質量平衡方程式為：

$$L_{mb} \cdot x_b + G_{ma} \cdot y_a = L_{ma} \cdot x_a + G_{mb} \cdot y_b \quad (2.1)$$

當通過洗滌塔前後之莫耳流率不變下

$$L_{ma} = L_{mb} = L_m, \quad G_{ma} = G_{mb} = G_m \quad (2.2)$$

$$L_m(x_a - x_b) = G_m(y_a - y_b) \quad (2.3)$$

$$\frac{L_m}{G_m} = \frac{(y_a - y_b)}{(x_a - x_b)} \quad (2.4)$$

塔中任何位置 x 與 y 之關係

$$y = \frac{L_m}{G_m}(x - x_b) + y_b \quad (2.5)$$

其中 L_m 為液相莫耳流率， G_m 為氣相莫耳流率， x 為污染物在液相中莫耳分率， y 為污染物在氣相中莫耳分率， x_a 及 x_b 為污染物在液相出口及入口之莫耳分率， y_a 及 y_b 表示污染物在氣相入口及出口之莫耳分率。當氣狀污染物進入洗滌塔經洗滌水吸收後，氣相莫耳分率由 y_a 降至出口之 y_b ，洗滌水則因吸收氣狀污染物而使液相莫耳分率由 x_b 降至出口之 x_a 。圖 16 顯示出平衡線與操作線中，一般在設計上實際操作線液氣比(斜率)要比最小操作線之值大 1.25 ~ 2 倍，以免吸收效果不好甚至產生液態物質進入氣態之反吸收作用或氣提現象。實際操作線與平衡線之間的污染物濃度差為促使吸收反應進行之驅動力。

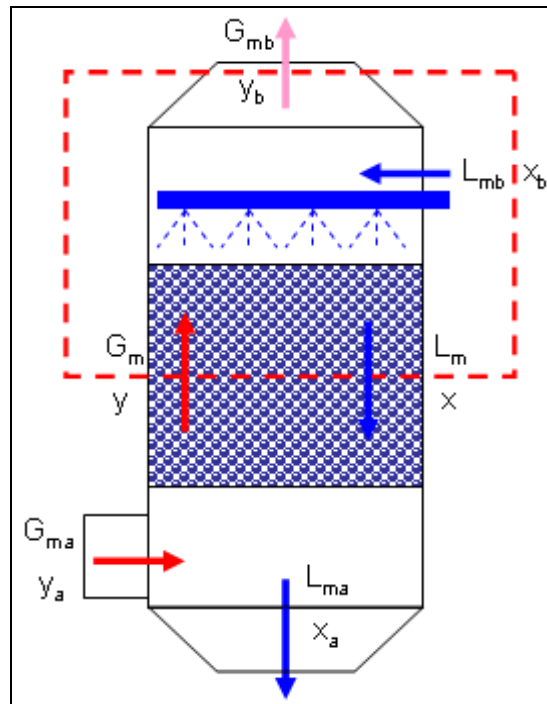


圖 15. 逆流式填充塔之質量平衡圖⁽⁶⁾⁽⁷⁾

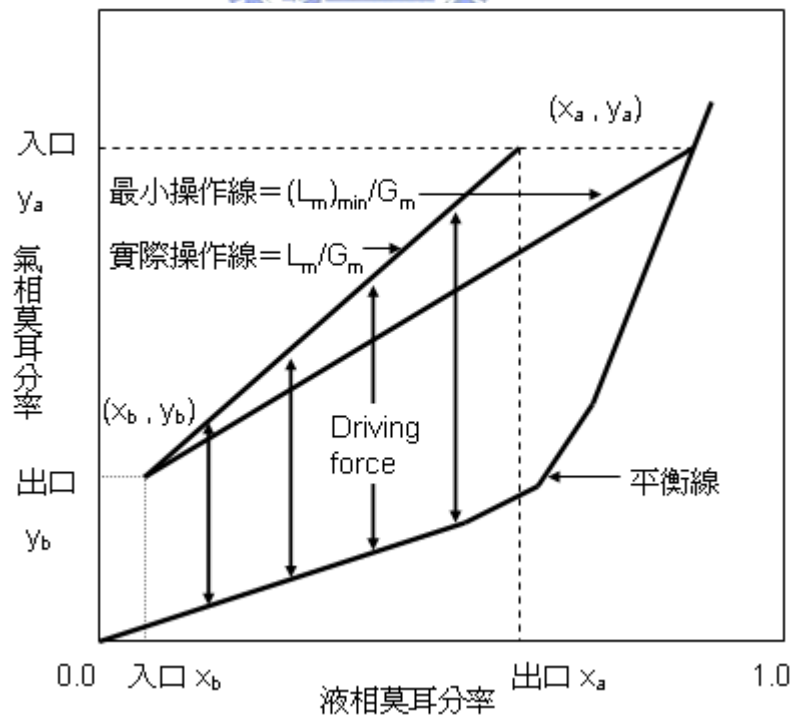


圖 16. 平衡線與操作線⁽⁶⁾⁽⁷⁾

2.2 各種提高效率之方法及研究介紹

2.2.1 洗滌塔操作參數之改變

一般濕式洗滌塔在設計時需先將欲處理之廢氣種類、流量、濃度、吸收液、填充材料、預期處理效率確定後再進行計算，得到所需液體流量、塔之直徑、填充材料高度或厚度，再加上噴嘴型式及配置、除霧層種類及厚度即可製作出所需之洗滌塔。設計的各项參數可分為硬體部份、操作參數部份及環境條件，茲詳列於表 5。

表 5. 各種洗滌塔特性參數

| | 相關條件 | 單位 | 說明 |
|------|-----------|--------------------------------|---------------------------|
| 硬體條件 | 填充段水平截面積 | m ² | 塔內裝填充材之水平橫截面積 |
| | 填充段高度(厚度) | m | 塔內裝填充材之高度或厚度 |
| | 填充物比表面積 | m ² /m ³ | 塔內填充材之表面積與體積之比 |
| | 空塔滯留時間 | Sec | 氣體流過洗滌塔填充段時間 |
| | 循環水量 | m ³ /h | 洗滌液重覆循環於塔內單位時間之水量 |
| 操作條件 | 洗滌水 pH 值 | 無 | 洗滌液之酸鹼強度值 |
| | 洗滌水導電度值 | ms/cm | 水中陰陽離子濃度及導電能力之強弱 |
| | 廢氣風量 | m ³ /h | 通過洗滌塔之廢氣風量 |
| | 潤濕因子 | m ² /h | 循環水量/(填充段水平截面積 x 填充物比表面積) |
| | 液氣比 | 無 | 循環水重量/廢氣重量 |
| 外在條件 | 溶解度 | M/atm | 氣體之亨利常數 |
| | 溫度 | °C | 洗滌液溫度 |
| | 壓力 | mmHg | 洗滌塔內環境壓力 |

利用雙膜理論，前人已發展出各種洗滌塔的去除效率公式⁽⁷⁾⁽¹²⁾⁽²²⁾。以塔填充層高度與進出口濃度之關係推導之公式如下：

$$\frac{y_2}{y_1} = e^{\left(\frac{h \cdot k_G \cdot a_c}{G_{mol}}\right)} \quad (2-6)$$

其中 y_1 及 y_2 表示污染物在氣相入口及出口之濃度，單位為 $ppmv$ ， h_T 為填充層高度，單位為 m ， k_G 為氣相質傳係數， a_c 為填充物比表面積，單位為 $\frac{m^2}{m^3}$ ， G_{mol} 為單位面積氣流之莫耳流率。

$$\frac{1}{k_{OG}} = \frac{1}{k_G} + \frac{m}{k_L} \quad (2-7)$$

$$\frac{1}{k_{OL}} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{m \cdot k_G} \quad (2-8)$$

k_{OG} 及 k_{OL} 為氣相及液相整體質傳係數，單位為 $\frac{g \cdot mole}{h \cdot m^2 \cdot pa}$ ， k_G 及 k_L 為氣相及液相質傳係數，單位為 $\frac{mole}{sec \cdot m^2}$ ， m 為平衡線斜率，無單位，即 m 非常小時， k_{OG} 相當於 k_G ，質傳阻力主要來自氣相， m 非常大時， k_{OL} 相當於 k_L ，質傳阻力主要來自液相。一般吸收主要應用於溶解度高的污染物，質傳阻力主要來自氣相。

考量停滯時間、填充物比表面積及氣相質傳係數，針對半導體及光電產業洗滌塔氣體污染物去除效率修正⁽¹²⁾如下：

$$\frac{y_2}{y_1} = e^{-0.0234 \cdot t \cdot a_c \cdot k_G} \quad (2-9)$$

其中 t 表示為停滯時間

$$N = k_{OG}(P_G - P^*) \quad (2-10)$$

$$N = k_{OL}(C^* - C_L)$$

k_{OG} 為氣相整體質傳係數，單位為 $\frac{g \cdot mole}{h \cdot m^2 \cdot pa}$ ， N 為污染物的質傳速度，單位為 $\frac{mole}{h \cdot m^2}$ ， P_G 為污染物在空氣中的分壓，單位為 pa ， P^* 為污染物在操作條件下的平衡分壓， C_L 為污染物在水中的濃度，單位為 pa ， C^* 為污染物在

操作條件下的平衡濃度，空氣中分壓與平衡分壓相差越大，質傳速度越快，水中的濃度與平衡濃度相差越大，質傳速度越快。

由上列之去除效率可知，去除效率要好， H 、 t 、 a_c 、 h_T 要大，即污染物亨利常數(M/atm)大以提高溶解度，污染物在塔內洗滌之停滯時間要久才有充份時間反應，選用之填充物比表面積要大以增加液氣接觸面積。

另外依圖 16 平衡線與操作線可知，液氣比 L/G 愈大，吸收驅動力愈大，洗滌水質愈乾淨，反應驅動力愈大，污染物的質傳速度愈快，去除效率也愈好。

吸收現象依其吸收劑與污染物間之作用不同，可分為物理吸收與化學吸收二種。物理吸收單純受溶解度影響，化學吸收則受到化學反應速率影響。對酸性氣體而言，鹼性溶劑如氫氧化鈉(NaOH)是很好的促進化學反應速率溶劑；相對地，對鹼性氣體而言，酸性溶劑如硫酸(H₂SO₄)是也很好的促進化學反應速率溶劑，即 pH 愈高對酸性氣體化學反應速率愈快，pH 愈低對鹼性氣體化學反應速率愈快，去除效率也愈好。

總合以上結果整理如表 6 提高去除效率之特性參數改變之方向

表 6. 提高去除效率之特性參數改變方向

| 特性參數 | 單位 | 提高去除效率之改變方向 |
|-----------|--------------------------------|------------------------|
| 填充段水平截面積 | m ² | 小↓ |
| 填充段高度(厚度) | m | 大↑ |
| 填充物比表面積 | m ² /m ³ | 大↑ |
| 空塔滯留時間 | Sec | 長↑ |
| 循環水量 | m ³ /h | 大↑ |
| 洗滌水 pH 值 | 無 | 對酸性氣體 pH 高↑，鹼性氣體 pH 低↓ |
| 洗滌水導電度值 | ms/cm | 小↓ |
| 廢氣風量 | m ³ /h | 小↓ |
| 潤濕因子 | m ² /h | 大↑ |
| 液氣比 | 無 | 大↑ |
| 溶解度 | M/atm | 大↑ |
| 溫度 | °C | 低↓ |
| 壓力 | mmHg | 高↑ |

2.2.2 現有改善效率之操作實例

以目前研究單位、半導體及光電業之廢氣洗滌塔效率提高之研究實例，大致上可分為下列幾種：

表 7. 洗滌塔效率提高之研究實例

| | 改善方法 | 說明 |
|---|-----------|--|
| 1 | 入口前風管水霧系統 | a. 細水霧之大比表面積有助於吸收污染物之速率。 b. 以細水霧結合污染物使廢氣粒徑增大以利於洗滌去除。 c. 酸性排氣洗滌塔不易去除其中所含之 NH_3 。 |
| 2 | 雙洗滌塔 | a. 增加洗滌之停滯時間，充分吸收反應。 b. 以不同洗滌水質先後處理廢氣中不同污染物。 |
| 3 | 水質調整改變 | a. 添加界面活性劑使液滴帶電對極性氣體吸收有提升效果。 b. 添加界面活性劑提高溶解度。 |

表 7 所列之洗滌塔效率改善方法都已在實際操作或實驗結果中獲得驗證，其中入口前風管水霧系統對於 NH_3 之污染物去除效果可提升 20~50%⁽¹³⁾⁽¹⁹⁾，對其他酸性污染物則較無顯著之改善。

雙洗滌塔可增加洗滌之停滯時間，充分吸收反應以提高去除效率，對於各種污染物均有改善效果，由新竹科學園區實廠改善案例中⁽²¹⁾可知，串接洗滌塔對於 HF 及 H_2SO_4 有 50% 以上明顯改善效果；另一種設計方式是對於 NH_3 與酸性污染物混合之廢氣以第一道中性噴霧洗滌塔⁽⁷⁾⁽¹³⁾ 去除大部份 NH_3 ，再以填充式洗滌塔去除酸性污染物如 HF 及 HCl，測試結果為第一道噴霧洗滌塔對 NH_3 之效率為由原來 20~30% 提高至約為 60%，而第二道填充式洗滌塔對 HF 及 HCl 之效率為由原來 40% 提高至約為 60%。

添加不同型式之界面活性劑於前述之二段式洗滌塔可將效率再提高約為 30% 達到約為 90% 之整體去除效率，若以單一填充式洗滌塔添加界面活性劑對 NH_3 去除效率可有極大之提升⁽⁷⁾。

三、研究方法

本研究以一新建完成之 TFT-LCD 光電廠為對象，以改善酸性洗滌塔排氣中的大量白煙為研究目標。由於在同樣性質之既有舊廠中，有些酸排會有輕微之白煙產生，但並無類似此新設 TFT-LCD 光電廠之連續大量、濃厚的白煙(不透光度可達 80~100%)之現象。此新廠的白煙對周遭的居民已造成相當大的疑慮及排斥作用。

新廠的機台配置與舊廠不同，機台設備之抽氣容量加大，且化學品成份有做調整，但並無其他新增之酸性化學品或製程之重大改變，且新廠已將 CVD 製程排氣及鹼性製程排氣完全分流，因此無酸鹼混合產生白煙問題。

此廠的酸排在洗滌塔後產生白煙之狀況始於設備機台開始供應酸性化學品並進行試車及試產作業產生。發生白煙時濕式洗滌塔之各項操作條件並無異常之狀況，洗滌水的 pH 值為 8 左右，導電度值約在 3 ms/cm 左右，酸氣在洗滌塔之停滯時間約為 2 秒左右，潤濕因子為 0.22 m²/hr，液氣比約為 4.55，且洗滌塔之處理風量僅為設計全載之 25%，操作條件在合理範圍之內。

3.1 判別造成白煙之來源

因廠內有酸性排氣之機台很多，很難輕易判別白煙來源，因此本研究將廠內已運轉之酸排機台進行隔離測試，將機台之酸排分別逐一抽至固定洗滌塔進行洗滌，以判斷是由何種機台之酸性排氣造成。

另外本研究選擇了同為酸排但有白煙及無白煙之煙囪各一支，檢測出口酸性氣體污染物之排放濃度(檢測方法:硝酸、磷酸--NIEA A435.70C⁽¹⁴⁾；醋酸--勞委會標準檢驗方法 5010)，據以推論是何種酸性污染物造成白煙之現象；並針對產生白煙之洗滌塔出入口酸性氣體污染物之濃度做檢測，以了解是否因洗滌塔去除效率太差而造成白煙之現象。

3.2 其它相關檢測

在確定造成白煙來源為濕蝕刻機台造成後，針對濕蝕刻機台之酸排風管中，因酸氣濃度高所以在風管之立管底部有大量的冷凝液沉積，因此將冷凝液取樣作成份分析以了解廢氣的各種成份百分比，另外也對白煙煙窗出口冷凝液收集取樣作成份分析，將此兩處之成份與洗滌塔入口濃度做比對。

為了進一步了解白煙中的氣膠微粒粒徑大小，以光學微粒測數器(Light House, handheld 3016, USA)對煙道內之白煙做量測，並以溫濕度計(Testo 615/625, Germany)及乾濕球溫度計(進大 SK-180, Taiwan)置於洗滌塔除霧層出口量測濕度及乾濕球溫度，以了解出口濕度是否與白煙的形成有關。

3.3 硬體設備改善及操作條件測試

我們嘗試利用硬體設備的改善來提高洗滌塔之去除效率，以達到降低白煙濃度之效果，共進行了 5 種改善測試。首先將濕蝕刻製程之排氣獨立於其他酸排之外，分開由獨立之洗滌塔處理，以排除酸鹼中和或不同酸性污染物反應之變數。第一次硬體設備改善測試是針對洗滌塔出口之高濕度，以不織布濾網置於洗滌塔出口來加強攔阻水分排出，發現雖可攔阻大量水份但是白煙仍透過不織布濾網排出。

第二次硬體設備改善測試是於洗滌塔入口前 1.3 m 處設置 9 顆二相流噴霧器(Best A/V Final-fog)(附錄 1 及 2)，每顆的去離子水(DI water)流量為 0.15~0.5 liter/min，在水壓約為 2 kg/cm² 及氣壓約 3 kg/cm² 之操作條件下，將水霧化成為粒徑約為 8.4~20 μm 之間的液滴霧化狀況(附錄 3)，調整水霧成面狀擴散噴出(附錄 4)，此時霧化效果最佳且與空氣接觸面積較大，處理之廢氣流率為 170 CMM，期能以增大液氣接觸表面積及加濕酸性廢氣以提升洗滌之去除效率。

第三次改善測試是以四段水霧噴頭系統，設置於洗滌塔前 20~30 m 之風管中，每段有 7 顆噴嘴共 28 顆(附錄 5 及 6)，產生的水滴粒徑約為 0.5~1

mm(附錄 7)，耗水量約為每只噴嘴 2.77 liter/min 之自來水，水霧與酸性排氣反應時間為 3~5 秒，希望以足夠的加濕量及反應時間進行加濕及洗滌。接著第四次改善測試方式是以 2 台洗滌塔串接之雙重洗滌過程來降低出口濃度及降低白煙，洗滌水 pH 值為 7~8 左右，導電度值約在 2 ms/cm 左右，滯留時間總合約 4 秒左右，潤濕因子為 0.22 m²/hr，洗滌塔運轉負載約為全負載的 25%。最後第五次改善測試是以 2 台洗滌塔串接雙重洗滌加上前段風管水霧加濕設備同時進行測試。

在操作條件的測試方面，首先改變洗滌水之 pH 值在 7、8、9 或 10 (導電度約 3 ms/cm) 進行白煙改善測試，另外也以增加 1 倍循環水量，即提高潤濕因子至 0.44 m²/hr 的進行測試，白煙狀況亦無明顯改變。

3.4 洗滌水水質的改變測試

在經過以上的硬體設備改善及操作條件之改變測試後，發現白煙的改善效果極為有限，因此我們嘗試改變洗滌水的水質，以降低白煙產生機會。根據 Raoult's law，水中導電度提高即代表溶液之非揮發性溶質濃度愈高，溶劑之蒸氣壓會下降，因此洗滌塔出口的相對濕度會降低，可能可以改善白煙。在經過測試發現對白煙有明顯的改善效果。

同時為了解不同溶質鹽類造成的高導電度水質對白煙之影響，我們以精鹽(氯化鈉)溶入乾淨之洗滌水中至不同重量百分比，提高洗滌水導電度，再將酸排導入洗滌塔進行洗滌處理，不排放洗滌水至水質達到最高導電度值之後為止。

為了測試從低到高的導電度下洗滌水溶質成份、洗滌塔出口相對濕度、出口白煙狀況，將不同導電度下洗滌水取樣進行成份分析，同時量測洗滌塔出口濕球及乾球溫度以求得相對濕度。

同時為了解在洗滌塔出入口之氣膠態物質組成，我們以鐵氟龍濾膜 (PALL PTFE Membrane W/PMP Ring, 2.0 μm) 將入口廢氣及洗滌塔出口之氣體經濾膜收集 130 liter 過濾後再以去離子水萃取並以 IC 分析其陰離子

成份及去除效率，並記錄當時之煙囪狀況及洗滌水成份以作為比對參考。



四、結果與討論

4.1 產生白煙的機台及廢氣成份

經由隔離方式測試何種酸排之機台是造成白煙的來源，最後發現濕蝕刻機台之酸排為造成白煙之主要來源。

濕蝕刻製程為 TFT-LCD Array 製程其中之一，濕蝕刻製程反應室使用了磷酸(H_3PO_4)、醋酸(CH_3COOH)及硝酸(HNO_3)之混酸以噴灑之方式在玻璃上進行鋁蝕刻反應，而產生的酸氣經由簡單的除霧裝置後即接至酸排後再到中央濕式洗滌塔處理(附錄 8~13)。

由白煙產生初期酸排風量較小時之檢測結果顯示，濕蝕刻產生白煙的煙囪其醋酸(CH_3COOH)濃度高於無白煙之煙囪 6 倍以上，硝酸(HNO_3)濃度高於無白煙之煙囪 66 倍，如表 8 所示。由此推論含有白煙的廢氣中醋酸及硝酸為主要成份，其來源為濕蝕刻機台。硝酸出口濃度可高達 2.7ppm。

表 8.有/無白煙煙囪檢測結果

| 污染物名稱 | 濃度單位 | 有白煙煙囪 | 無白煙煙囪 | 備註 | 檢測日 |
|-------|--------------------|---------|--------|--------|------------|
| 粒狀物 | mg/Nm ³ | ND<1.0 | ND<1.0 | 無差異 | 2004/11/24 |
| 醋酸 | ppb | 820.3 | ND<132 | 6 倍以上 | 2004/11/24 |
| 硝酸 | ppb | 2726.8 | 41.0 | 約 66 倍 | 2004/11/24 |
| 磷酸 | ppb | ND<23.2 | ND<4.7 | | 2004/11/24 |

針對產生白煙之洗滌塔出入口醋酸及硝酸之濃度做檢測，結果如表 9 之第一次結果，從檢測結果發現入口濃度非常高，其中醋酸去除效率高達 97.2%，但硝酸去除效率僅為 71.7%。若以兩種污染物之溶於水中之強弱指標亨利常數⁽⁵⁾⁽¹⁰⁾做比較，醋酸之亨利常數為 3.1×10^2 M/atm，硝酸之亨利常數為 2.1×10^5 M/atm，硝酸應比醋酸有更好的去除效率才對，但是檢測結果並非如此。

表 9.第一次洗滌塔入出口濃度、去除效率

| | 污染物名稱 | pH | 導電度值 (ms/cm) | 入口 (ppb) | 出口 (ppb) | 效率 | 煙囪狀況 |
|------------|----------------------|-----|-----------------|-------------|-------------|-------|------|
| 第一次 | HNO ₃ | 8.0 | 3.0 | 28,038 | 7,935 | 71.7% | 有白煙 |
| 2004/12/11 | CH ₃ COOH | 8.0 | 3.0 | 79,433 | 2,261 | 97.2% | |

經分析風管冷凝液成份發現硝酸約 40.8 wt%，醋酸為 5.86 wt%，未驗出磷酸成份，由此推斷在製程反應後被抽出之酸性排氣主要應為硝酸及醋酸，與洗滌塔入口濃度檢測之主要成份相符合。

在大量白煙產生時分析煙囪出口冷凝液成份結果發現(附錄 14)，硝酸根約 41.5 wt%，醋酸根為 0.1 wt%，其它為水份，由此可知在洗滌後被抽出之廢氣主要應為硝酸與水份，與洗滌塔對硝酸之較低去除效率及較高之出口濃度相符合。

綜合以上各項檢測結果得到以下結論：

1. 酸性排氣主要為醋酸及硝酸且濃度高。
2. 洗滌塔出口主要為硝酸且硝酸去除效率低。

4.2 硬體之改善測試

以增設水霧設備之超音波二相流噴霧器與酸性排氣進行加濕之測試，結果發現對白煙並無明顯差異。再以洗滌塔前之風管中設置四段水霧噴頭方式(水霧與酸氣接觸時間 3~5 秒)分段進行加濕及洗滌，測試結果並無明顯降低白煙濃度，且在加濕廢氣尚未進入洗滌塔前即產生大量白煙。以上兩種水霧加濕再洗滌之方式在其他半導體廠測試⁽¹⁹⁾結果證實對酸氣去除效率有改善效果，但應用於本案例對去除洗滌後之白煙並無幫助。此測試之最大為發現酸排中的硝酸與水結合後即產生明顯白煙，再經洗滌塔洗滌後產生更濃之白煙。

以 2 台洗滌塔串接之雙重洗滌過程來降低廢氣出口濃度，測試對白煙

之改善情況，測試結果顯示白煙濃度並無明顯降低。再以 2 台洗滌塔串接前段風管水霧加濕設備同時進行測試，測試結果顯示在白天室外氣溫較高時(約 25~28°C)，可以看出白煙濃度有明顯降低，不透光率由 80% 降至 20% 左右，但仍未完全消失，但在室外氣溫降低時(約 15~20°C)，白煙濃度又上升。

4.3 洗滌水水質之改變測試

若將洗滌塔持續洗滌不做洗滌水的排放，導電度會由 3 ms/cm 逐步提高，pH 值保持約 6.9~7 之中性左右，經過約 10 天後，導電度會由 3 ms/cm 提高至 80 ms/cm 左右，結果發現煙囪出口之白煙明顯降低，再持續提高至 86 ms/cm 以上，白煙則完全消失，不透光率降為零，如圖 17 至圖 20 所示為不同導電度下之白煙狀況。



圖 17. 煙囪出口濃白煙(導電度 3 ms/cm)



圖 18. 煙囪出口淡白煙(導電度 55 ms/cm)



圖 19. 煙囪出口極淡白煙(導電度 70 ms/cm)



圖 20. 煙囪出口無白煙(導電度 88 ms/cm)

若洗滌水持續不排放，導電度會持續上升至約 88 ms/cm，之後因為水中污染物濃度太高以致影響解離，使導電度反轉降低，經過 5 天後會降至 75 ms/cm 左右，且水質由乾淨逐漸混濁，經排換水後，導電度會回升至 90 ms/cm 左右。由此推論，水中溶液於 88~90 ms/cm 左右時導電度會達到最大值，若持續洗滌時，會使導電度降低，但仍可維持沒有白煙之狀況，直到水質過於混濁為止，此時導電度約為 75 ms/cm 左右。導電度變化之趨勢如圖 21 所示。

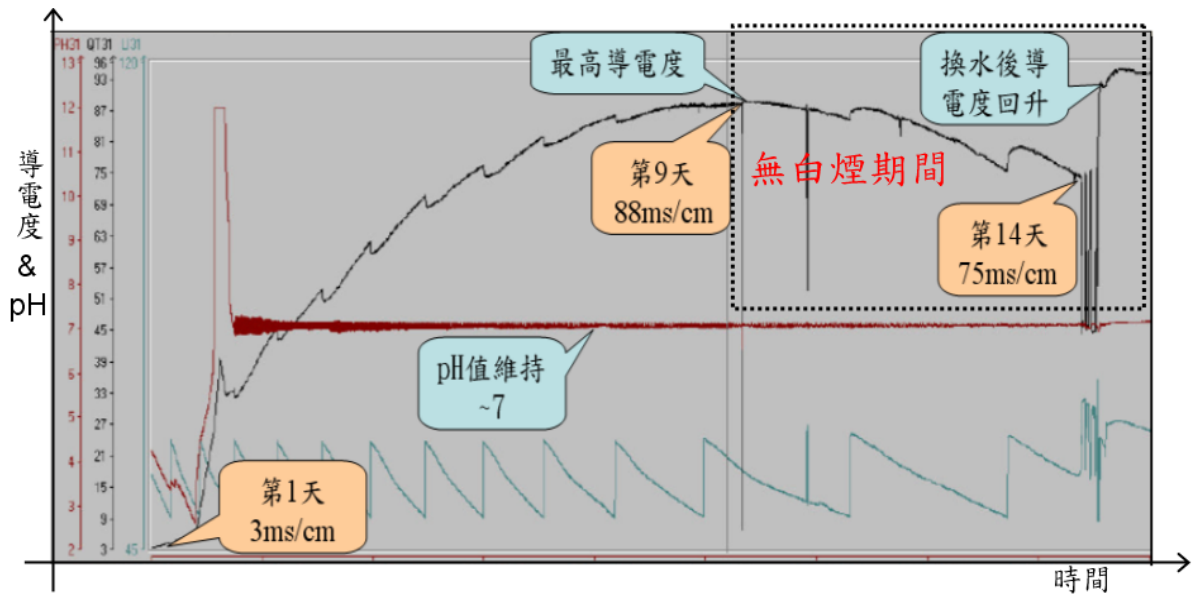


圖 21. 導電度變化之趨勢(3→88→75→90 ms/cm)

以溫濕度計於高低導電度下測量洗滌塔出口濕度，發現有白煙洗滌水導電度為 2~3 ms/cm 時，洗滌塔出口相對濕度在 90 ~ 95%以上，當導電度提高至 75~90 ms/cm 時，洗滌塔出口相對濕度降至 70 ~ 80%左右如表 10 所示，出口空氣濕度明顯降低，白煙消失。

表 10. 不同導電度下洗滌塔出口相對濕度(Testo 溫濕度計 615/625)

| Conductivity (ms/cm) | Humidity (%) | Temperature (°C) | Humidity ratio (g/KG) |
|----------------------|--------------|------------------|-----------------------|
| 3.0 | 97.0% | 20.0 | 14.2 |
| | 96.3% | 20.5 | 14.6 |
| | 90.3% | 21.0 | 14.1 |
| 75.4 | 76.0% | 21.8 | 12.4 |
| | 76.0% | 21.7 | 12.4 |
| | 77.3% | 21.6 | 12.5 |
| 82.9 | 77.0% | 21.5 | 12.4 |
| | 78.0% | 21.3 | 12.4 |
| 85.4 | 79.0% | 20.5 | 11.9 |
| | 78.0% | 20.6 | 11.8 |
| 90.0 | 70.5% | 24.7 | 13.8 |
| | 71.3% | 24.5 | 13.8 |
| | 72.0% | 24.5 | 13.9 |

若將洗滌水質之酸鹼 pH 值由約 7 提高到 12 以上，最大導電度值亦隨之提高至 116 ms/cm，顯示愈高 pH 值時，導電度值也愈高，保持在同一 pH 值下，最大導電度值約在同一數值，如圖 22 所示。

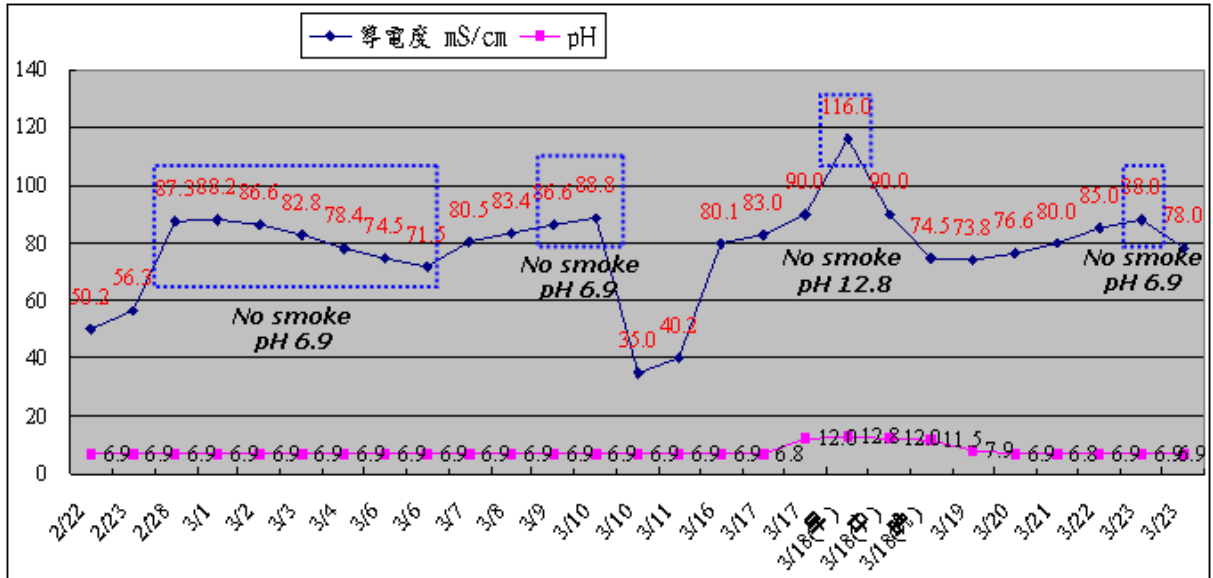


圖 22. 不同 pH 下無白煙時導電度值

以上提高洗滌水導電度之方式可將白煙完全去除。依研究發現⁽⁶⁾，液體之導電度愈高，氣態及氣膠態之污染物溶解之速率將下降，但是以此高導電度狀況下做洗滌塔之出入口濃度檢測，硝酸第二、三、四、五次之去除效率皆比第一次去除效率高，平均為 94.4%，且完全無白煙產生，結果如表 11 所示，其中硝酸入口濃度約在 8 ~ 30 ppm 之間，而醋酸之濃度高低差異較大，硝酸入口濃度約在 10 ~ 95 ppm 之間。

表 11. 不同導電度下單一洗滌塔入出口濃度、去除效率及煙囪狀況

| | 污染物名稱 | pH 值 | 導電度值 ms/cm | 入口 (ppb) | 出口 (ppb) | 效率 | 煙囪狀況 |
|-------------------|----------------------|------|---------------|-------------|-------------|-------|------|
| 第一次 2004/12/11 | HNO ₃ | 8.0 | 3.0 | 29,594 | 8,375 | 71.7% | 有白煙 |
| | CH ₃ COOH | 8.0 | 3.0 | 83,841 | 2,386 | 97.2% | |
| 第二次 2005/2/14 | HNO ₃ | 6.5 | 87.0 | 7,656 | ND | 100% | 無白煙 |
| 第三次 2005/3/10 | HNO ₃ | 6.9 | 88.8 | 7,790 | 955 | 87.7% | 無白煙 |
| 第四次 2005/3/23 | HNO ₃ | 7.1 | 88.0 | 18,300 | 1,639 | 91.0% | 無白煙 |
| | CH ₃ COOH | 7.1 | 88.0 | 9,607 | ND | 100% | |
| 第五次 2005/7/1 | HNO ₃ | 7.0 | 85.0 | 4,518 | 45 | 99.0% | 無白煙 |
| | CH ₃ COOH | 7.0 | 85.0 | 95,098 | 4,720 | 92.2% | |

當洗滌水尚未進行酸性排氣洗滌時，洗滌水中無任何硝酸根離子(NO₃⁻)及醋酸根離子(CH₃COO⁻)，隨著持續洗滌酸性排氣，導電度持續上升，水中硝酸根離子及醋酸根離子濃度也不斷上升，而洗滌水導電度會達到最高導電度 87~88 ms/cm 後再下降至 74 ms/cm，圖 23 及 24 為二種不同導電度狀況下其洗滌水中酸根離子濃度變化，此結果顯示在導電度達最高值後硝酸及醋酸仍可持續被洗滌溶入水中。

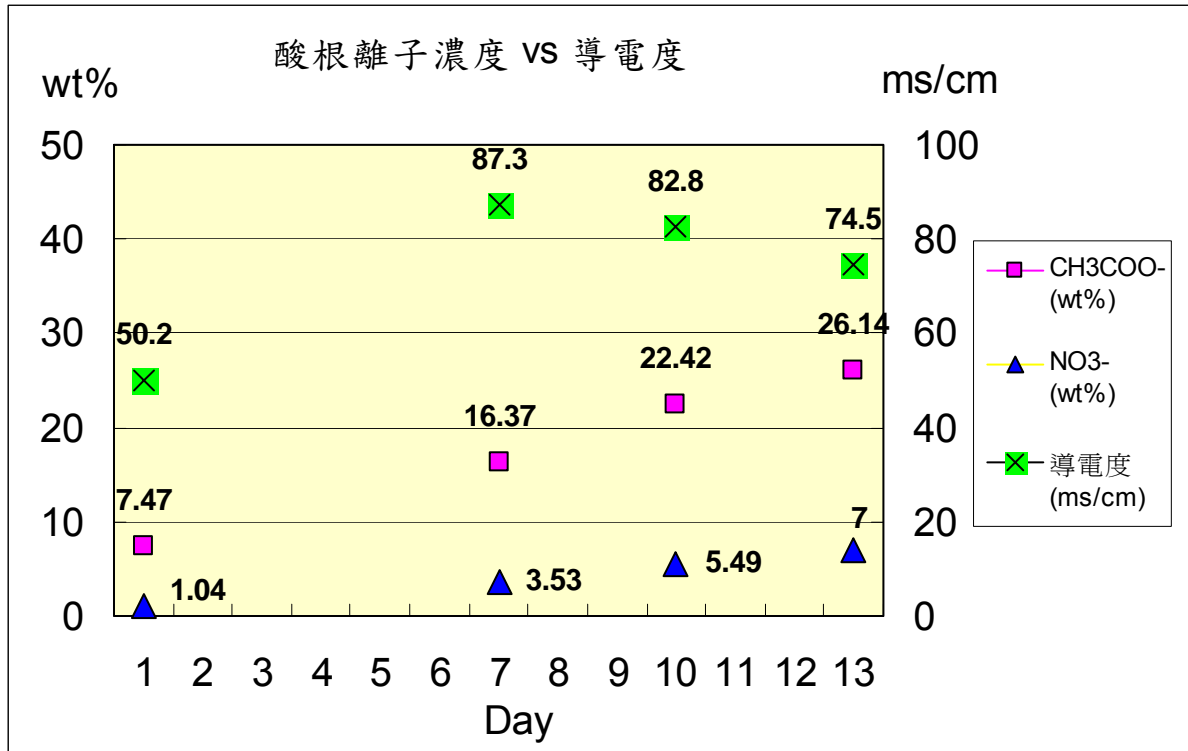


圖 23. 洗滌水在不同導電度值下所含酸根重量百分比趨勢圖 1(2005 年 3 月)

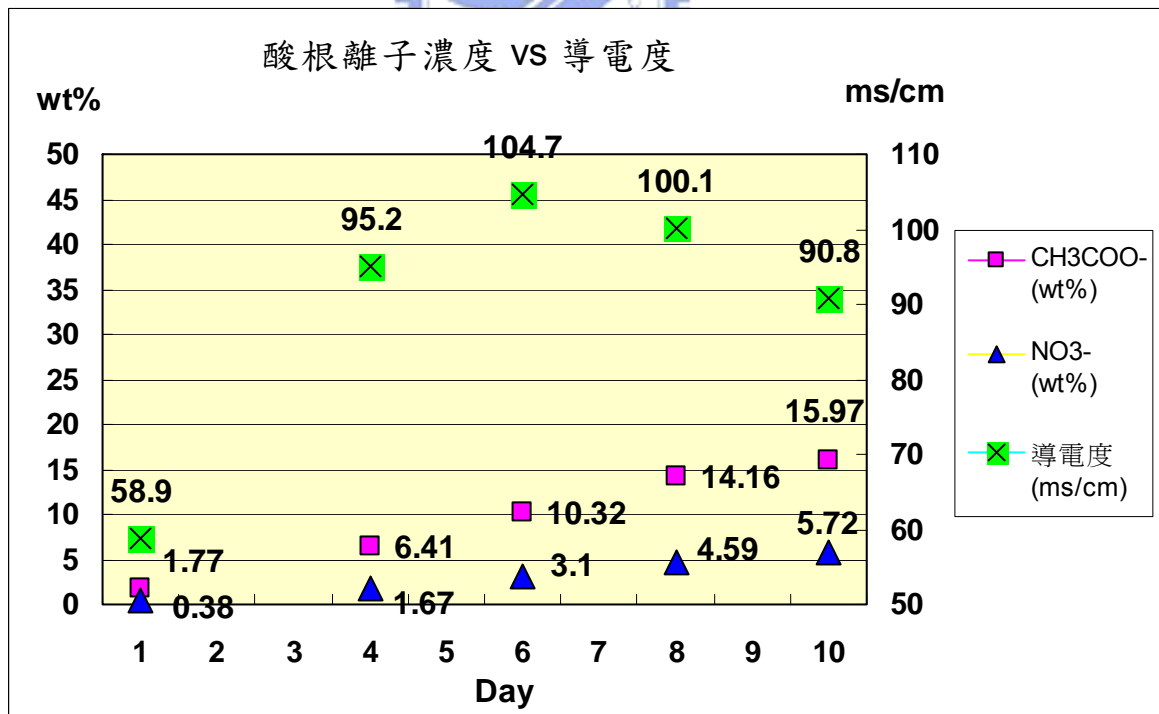


圖 24. 洗滌水在不同導電度值下所含酸根重量百分比趨勢圖 2(2005 年 4 月)

表 12 所列為多次測試及檢測不同洗滌水質下導電度、陰離子 wt% 及其煙囪狀況，導電度範圍由 19.3 ms/cm 至 90 ms/cm 之間，煙囪狀況由濃煙至完全無白煙，水中總陰離子濃度由 1.76 wt% 至 33 wt%。

表 12. 洗滌水導電度、陰離子濃度及其煙囪狀況(無 NaCl)

| 導電度 (ms/cm) | pH | CH ₃ COO ⁻ (wt%) | NO ₃ ⁻ (wt%) | 總陰離子 (wt%) | 煙囪狀況 |
|----------------|------|---|---------------------------------------|---------------|------|
| *74.5 | 6.90 | 26.14% | 7.00% | 33.14% | 無白煙 |
| *82.8 | 6.90 | 22.42% | 5.49% | 27.91% | 無白煙 |
| *88.0 | 6.90 | 14.44% | 3.77% | 18.21% | 無白煙 |
| *88.8 | 6.90 | 13.43% | 3.57% | 17.00% | 無白煙 |
| *87.3 | 6.90 | 16.37% | 3.53% | 19.90% | 無白煙 |
| *72.0 | 6.95 | 26.08% | 2.33% | 28.41% | 無白煙 |
| *74.7 | 6.72 | 24.10% | 2.37% | 26.47% | 無白煙 |
| *75.8 | 6.93 | 24.03% | 2.25% | 26.28% | 極淡煙 |
| *73.0 | 6.83 | 22.87% | 2.15% | 25.02% | 極淡煙 |
| *83.3 | 6.74 | 20.08% | 1.90% | 21.98% | 淡煙 |
| 85.0 | 6.96 | 17.51% | 1.60% | 19.11% | 淡煙 |
| 76.9 | 7.00 | 17.17% | 1.57% | 18.74% | 淡煙 |
| 84.0 | 6.80 | 17.02% | 1.54% | 18.56% | 淡煙 |
| 82.8 | 6.57 | 13.72% | 1.37% | 15.09% | 淡煙 |
| 78.0 | 6.90 | 9.77% | 2.49% | 12.26% | 微濃煙 |
| 76.3 | 6.48 | 10.69% | 1.12% | 11.81% | 微濃煙 |
| 71.5 | 6.90 | 7.99% | 2.08% | 10.07% | 濃煙 |
| 50.2 | 6.90 | 7.47% | 1.04% | 8.51% | 濃煙 |
| 66.7 | 6.90 | 7.15% | 0.74% | 7.89% | 濃煙 |
| 59.3 | 6.41 | 6.36% | 0.77% | 7.13% | 濃煙 |
| 57.0 | 6.96 | 5.57% | 0.61% | 6.18% | 濃煙 |
| 35.0 | 6.90 | 3.68% | 0.91% | 4.59% | 濃煙 |
| 19.3 | 6.59 | 1.54% | 0.22% | 1.76% | 濃煙 |

註：*表示經過最大導電度值之後下降之數值

將洗滌水硝酸根濃度與總陰離子濃度繪其相對圖，在總陰離子濃度 17 wt% 及硝酸根 3.5 wt% 以上或是總陰離子濃度 26 wt% 及硝酸根 2.3 wt% 以上皆無白煙產生，其無白煙區域如圖 25 紅色區域所示。

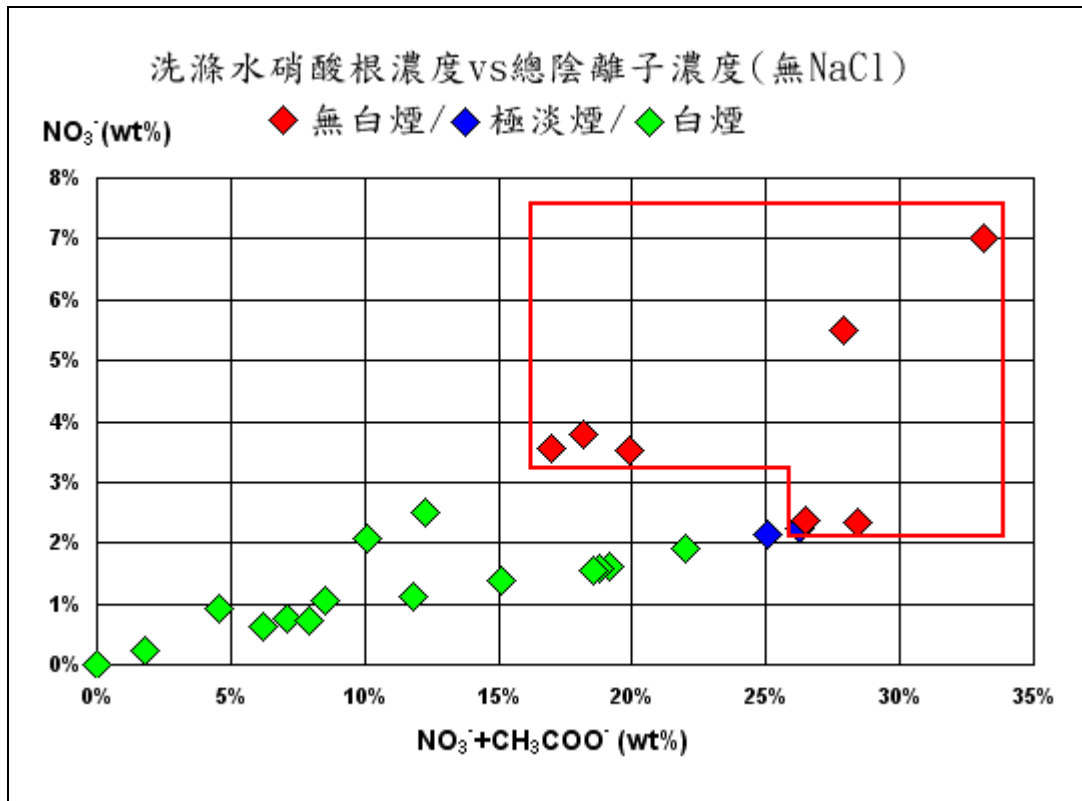


圖 25. 洗滌水硝酸根濃度 vs 總陰離子濃度(無 NaCl)

以精鹽(氯化鈉)提高導電度的測試方面，我們先將精鹽 175 kg 加入乾淨之 6 m³ 洗滌水中提高導電度至約 60 ms/cm 後，再將酸排導入洗滌塔進行洗滌，仍有淡白煙產生，當洗滌至最大值約 105 ms/cm 之後，白煙完全消失；再一次將精鹽 600 kg 加入乾淨之 6 m³ 洗滌水中提高導電度至約 140 ms/cm，再將酸性排氣導入，仍有淡白煙產生，洗滌一段時間後，導電度由 140 ms/cm 降至 100 ms/cm，白煙完全消失，由此可知，水中之精鹽氯化鈉有提高導電度降低白煙濃度效果，但是此一濃度仍無法完全消除白煙，必須再溶入排氣中之醋酸及硝酸到一定比例以上。

表 13 及表 14 所列为多次測試及檢測含有氯化鈉之不同洗滌水質下導電度、陰陽離子 wt%、陰陽離子當量濃度及其煙囪狀況，導電度範圍由 30 ms/cm 至 140 ms/cm 之間，煙囪狀況由濃煙至完全無白煙，水中總陰離子濃度由 2.3 wt% 至 25 wt%，其中氯離子濃度由 0.02 wt% 至 7.38 wt%。

表 13. 洗滌水導電度、陰陽離子濃度及其煙囪狀況(含 NaCl)

| 導電度 (ms/cm) | pH | CH ₃ COO ⁻ (wt%) | NO ₃ ⁻ (wt%) | Cl ⁻ (wt%) | 總陰離子 (wt%) | Na ⁺ (wt%) | 煙囪狀況 |
|----------------|------|---|---------------------------------------|--------------------------|---------------|--------------------------|------|
| *101.0 | 7.19 | 17.06% | 0.61% | 7.33% | 25.00% | 11.63% | 無白煙 |
| *90.8 | 7.17 | 15.97% | 5.72% | 2.31% | 24.00% | 14.70% | 無白煙 |
| *84.1 | 7.01 | 19.13% | 1.73% | 1.03% | 21.89% | 12.30% | 無白煙 |
| *100.1 | 7.10 | 14.16% | 4.59% | 2.31% | 21.06% | 7.12% | 無白煙 |
| *104.7 | 7.10 | 10.32% | 3.10% | 2.71% | 16.13% | 5.20% | 無白煙 |
| *118.0 | 7.03 | 12.05% | 0.69% | 7.38% | 20.12% | 9.16% | 極淡煙 |
| *122.2 | 7.21 | 11.20% | 0.69% | 7.38% | 19.27% | 8.19% | 極淡煙 |
| 135.7 | 7.22 | 1.56% | 0.09% | 7.29% | 8.94% | 4.13% | 淡煙 |
| 95.2 | 7.06 | 6.41% | 1.67% | 2.38% | 10.46% | 3.45% | 微濃煙 |
| 58.9 | 7.20 | 1.77% | 0.38% | 2.81% | 4.96% | 4.71% | 微濃煙 |
| 73.8 | 7.22 | 1.66% | 0.09% | 2.97% | 4.72% | 2.02% | 微濃煙 |
| 94.0 | 7.10 | 6.95% | 1.19% | 1.35% | 9.49% | 4.55% | 濃煙 |
| 63.0 | 7.01 | 7.03% | 0.75% | 0.02% | 7.80% | 2.42% | 濃煙 |
| 31.4 | 6.94 | 3.32% | 0.54% | 0.06% | 3.92% | 0.07% | 濃煙 |
| 30.3 | 7.46 | 1.60% | 0.07% | 0.63% | 2.30% | 0.78% | 濃煙 |

註：*表示經過最大導電度值之後下降之數值

表 14. 洗滌水導電度、陰陽離子當量濃度及其煙囪狀況(含 NaCl)

| 導電度 (ms/cm) | pH | CH ₃ COO ⁻ (當量濃度) | NO ₃ ⁻ (當量濃度) | Cl ⁻ (當量濃度) | 總陰離子 (當量濃度) | Na ⁺ (當量濃度) | 煙囪狀況 |
|----------------|------|--|--|---------------------------|----------------|---------------------------|------|
| *101.0 | 7.19 | 2.89 | 0.10 | 2.06 | 5.05 | 5.06 | 無白煙 |
| *90.8 | 7.17 | 2.71 | 0.92 | 0.65 | 4.28 | 6.39 | 無白煙 |
| *84.1 | 7.01 | 3.24 | 0.28 | 0.29 | 3.81 | 5.35 | 無白煙 |
| *100.1 | 7.10 | 2.40 | 0.74 | 0.65 | 3.79 | 3.10 | 無白煙 |
| *104.7 | 7.10 | 1.75 | 0.50 | 0.76 | 3.01 | 2.26 | 無白煙 |
| *118.0 | 7.03 | 2.04 | 0.11 | 2.08 | 4.23 | 3.98 | 極淡煙 |
| *122.2 | 7.21 | 1.90 | 0.11 | 2.08 | 4.09 | 3.56 | 極淡煙 |
| 135.7 | 7.22 | 0.26 | 0.01 | 2.05 | 2.33 | 1.80 | 淡煙 |
| 95.2 | 7.06 | 1.09 | 0.27 | 0.67 | 2.03 | 1.50 | 微濃煙 |
| 58.9 | 7.20 | 0.30 | 0.06 | 0.79 | 1.15 | 2.05 | 微濃煙 |
| 73.8 | 7.22 | 0.28 | 0.01 | 0.84 | 1.13 | 0.88 | 微濃煙 |
| 94.0 | 7.10 | 1.18 | 0.19 | 0.38 | 1.75 | 1.98 | 濃煙 |
| 63.0 | 7.01 | 1.19 | 0.12 | 0.01 | 1.32 | 1.05 | 濃煙 |
| 31.4 | 6.94 | 0.56 | 0.09 | 0.02 | 0.67 | 0.03 | 濃煙 |
| 30.3 | 7.46 | 0.27 | 0.01 | 0.18 | 0.46 | 0.34 | 濃煙 |

註 1: *表示經過最大導電度值之後下降之數值
 註 2: 當量濃度之水溶液比重以 1 計算

將洗滌水硝酸根濃度與總陰離子濃度繪其相對圖，在總陰離子濃度 16 wt% 及硝酸根 3 wt% 以上或是總陰離子濃度 25 wt% 以上皆無白煙產生，其無白煙區域如圖 26 紅色區域所示。

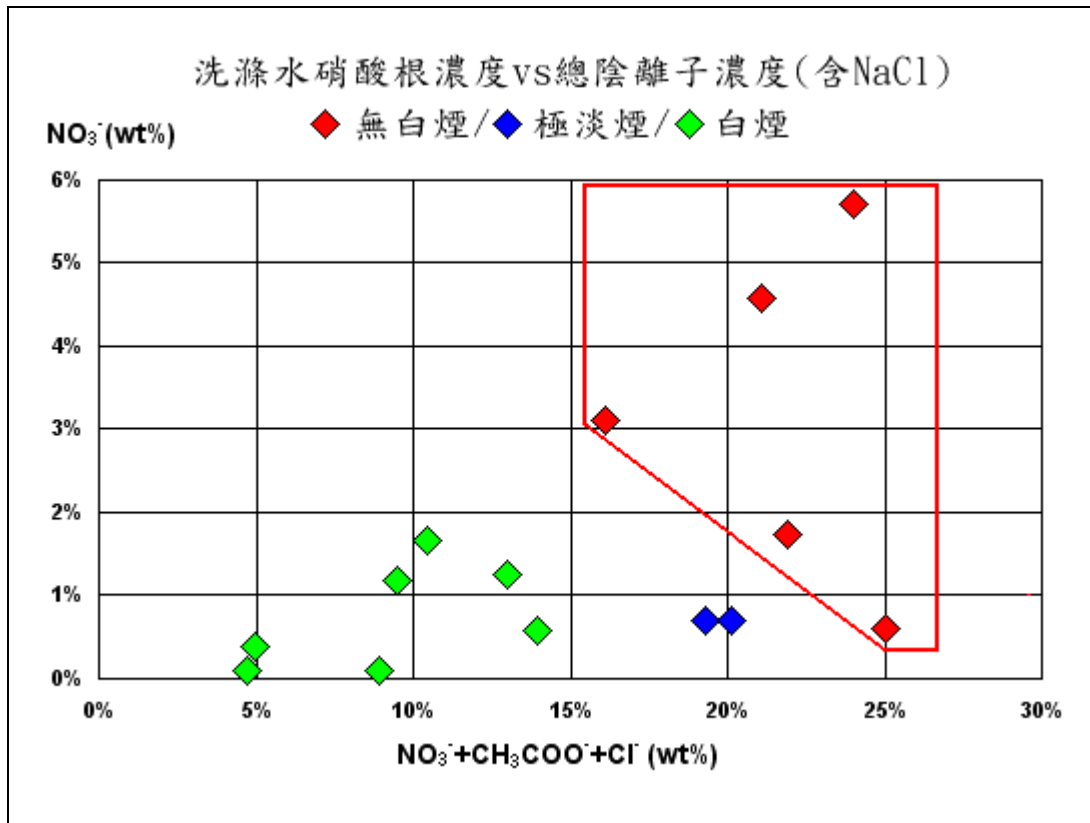


圖 26. 洗滌水硝酸根濃度 vs 總陰離子濃度(含 NaCl)

4.4 抑制白煙產生的方法

以鐵氟龍濾膜檢測洗滌塔出入口之氣膠態物質組成之結果如表 15，由其中測得之數值可知，不論在有白煙及無白煙狀況下，在洗滌塔入口及出口，氣膠態物質以 NO₃⁻ 為主，CH₃COO⁻ 及 Na⁺ 很少，由此推斷硝酸非常容易與水結合而被氣流帶至洗滌塔出口。

表 15. 二段洗滌塔串接出入口之氣膠態物質組成

| | 第 1 次(無白煙) 2005/3/10 | | 第 2 次(白煙) 2005/3/10 | | 第 3 次(無白煙) 2005/3/23 | |
|---|-------------------------|-----------|------------------------|-----------|-------------------------|-----------|
| | 第一台 入口 | 第二台 出口 | 第一台 入口 | 第二台 出口 | 第一台 入口 | 第二台 出口 |
| 洗滌塔導電度 (ms/cm) | 88.8 | 3.0 | 35 | 3.0 | 88.8 | 3.0 |
| 位置 | 第一台 入口 | 第二台 出口 | 第一台 入口 | 第二台 出口 | 第一台 入口 | 第二台 出口 |
| CH ₃ COO ⁻ 重量(μg) | 2.79 | 1.38 | 9.98 | 2.28 | 52.65 | 38.05 |
| NO ₃ ⁻ 重量(μg) | 409.52 | 217.53 | 238.97 | 173.83 | 428.63 | 312.42 |
| Na ⁺ 重量(μg) | 20 | 50 | ND | ND | ND | 3.1 |

以先前風管中水霧系統測試顯示，只要酸性排氣與水洗滌即產生白煙，而以白煙產生時所帶出至煙道之氣膠態污染物幾乎為 NO_3^- 水溶液成份，證明出口可見之白煙成份以 NO_3^- 水溶液為主，由此推斷，當硝酸氣體污染物與水霧結合或在洗滌塔中洗滌時，硝酸氣體會吸收水份後，在出口形成可見之白煙⁽⁸⁾(附錄 15)。

因此要抑制白煙的方法，為提高導電度或提高水中溶質之濃度以降低水蒸氣壓⁽²⁾(附錄 16)，使得洗滌塔中相對濕度降低，硝酸即無法與水分子結合成可見之氣膠粒子，白煙就不會產生。

以乾濕球溫度計(進大 SK-180, Taiwan)檢測在不同酸根離子 wt% 及當量濃度下之洗滌塔出口除霧層後 30 公分處之相對濕度如表 16 及表 17 所示，將相對濕度與總陰離子濃度繪出相對圖如圖 27，由圖中趨勢線可知總陰離子濃度愈高，相對濕度愈低，當總陰離子濃度達 26 wt% 以上時相對濕度降至 76% 左右，白煙完全消失。

表 16. 洗滌水導電度、陰陽離子濃度、相對濕度及洗滌塔出口狀況(無 NaCl)

| 導電度 ms/cm | pH | CH_3COO^- (wt%) | NO_3^- (wt%) | 總陰離子 (wt%) | Na^+ (wt%) | 相對濕度 (%) | 洗滌塔 出口狀況 |
|--------------|------|------------------------------------|--------------------------|---------------|------------------------|-------------|-------------|
| *72.0 | 6.95 | 26.08% | 2.33% | 28.41% | 8.490% | 75.5% | 無白煙 |
| *74.7 | 6.72 | 24.10% | 2.37% | 26.47% | 7.900% | 76.6% | 無白煙 |
| *75.8 | 6.93 | 24.03% | 2.25% | 26.28% | 7.519% | 82.8% | 極淡煙 |
| *73.0 | 6.83 | 22.87% | 2.15% | 25.02% | 8.695% | 82.6% | 極淡煙 |
| *83.3 | 6.74 | 20.08% | 1.90% | 21.98% | 5.633% | 83.3% | 淡煙 |
| 84.0 | 6.80 | 17.02% | 1.54% | 18.56% | 5.240% | 82.5% | 淡煙 |
| 82.8 | 6.57 | 13.72% | 1.37% | 15.09% | 3.638% | 83.3% | 淡煙 |
| 76.3 | 6.48 | 10.69% | 1.12% | 11.81% | 3.119% | 86.9% | 微濃煙 |
| 66.7 | 6.90 | 7.15% | 0.74% | 7.89% | 2.077% | 96.4% | 濃煙 |
| 59.3 | 6.41 | 6.36% | 0.77% | 7.13% | 1.934% | 90.7% | 濃煙 |
| 19.3 | 6.59 | 1.54% | 0.22% | 1.76% | 0.469% | 93.3% | 濃煙 |
| 7.0 | 6.70 | 0.00% | 0.00% | 0.00% | 0.003% | 97.3% | 濃煙 |

註：*表示經過最大導電度值之後下降之數值

表 17. 洗滌水導電度、陰陽離子當量濃度、相對濕度及洗滌塔出口狀況
(無 NaCl)

| 導電度 ms/cm | pH | CH ₃ COO ⁻ (當量濃度) | NO ₃ ⁻ (當量濃度) | 總陰離子 (當量濃度) | Na ⁺ (當量濃度) | 相對濕度 (%) | 洗滌塔 出口狀況 |
|--------------|------|--|--|----------------|---------------------------|-------------|-------------|
| *72.0 | 6.95 | 4.42 | 0.38 | 4.80 | 3.69 | 75.5% | 無白煙 |
| *74.7 | 6.72 | 4.08 | 0.38 | 4.47 | 3.43 | 76.6% | 無白煙 |
| *75.8 | 6.93 | 4.07 | 0.36 | 4.44 | 3.27 | 82.8% | 極淡煙 |
| *73.0 | 6.83 | 3.88 | 0.35 | 4.22 | 3.78 | 82.6% | 極淡煙 |
| *83.3 | 6.74 | 3.40 | 0.31 | 3.71 | 2.45 | 83.3% | 淡煙 |
| 84.0 | 6.80 | 2.88 | 0.25 | 3.13 | 2.28 | 82.5% | 淡煙 |
| 82.8 | 6.57 | 2.33 | 0.22 | 2.55 | 1.58 | 83.3% | 淡煙 |
| 76.3 | 6.48 | 1.81 | 0.18 | 1.99 | 1.36 | 86.9% | 微濃煙 |
| 66.7 | 6.90 | 1.21 | 0.12 | 1.33 | 0.90 | 96.4% | 濃煙 |
| 59.3 | 6.41 | 1.08 | 0.12 | 1.20 | 0.84 | 90.7% | 濃煙 |
| 19.3 | 6.59 | 0.26 | 0.04 | 0.30 | 0.20 | 93.3% | 濃煙 |
| 7.0 | 6.70 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 97.3% | 濃煙 |

註 1: *表示經過最大導電度值之後下降之數值
註 2: 當量濃度之水溶液比重以 1 計算

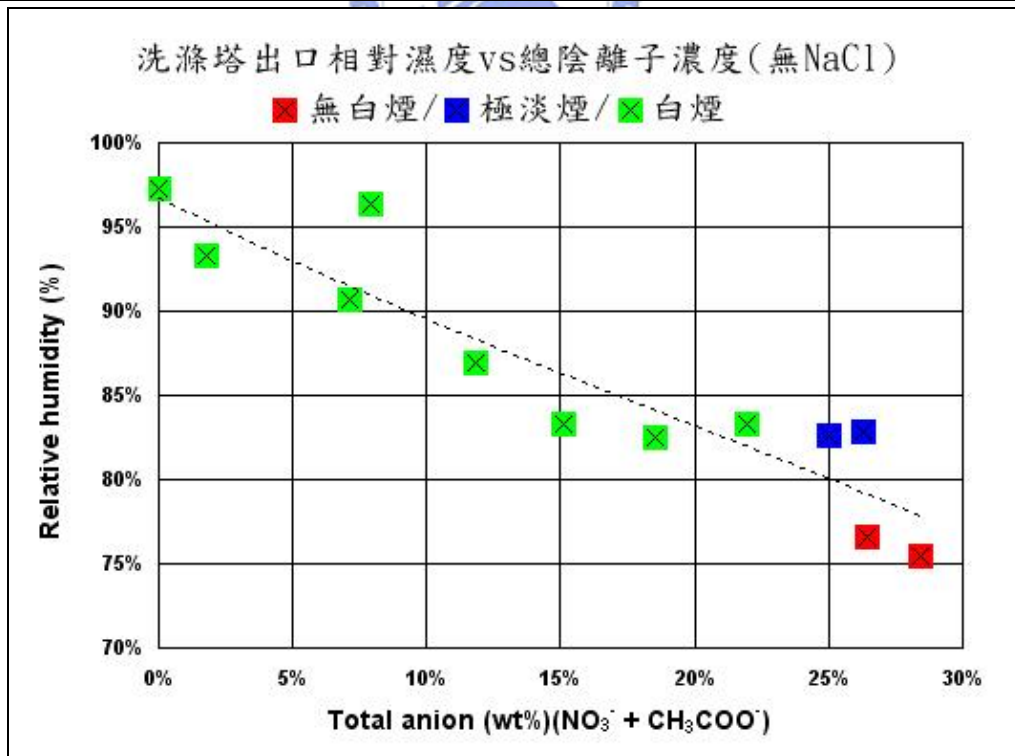


圖 27. 洗滌塔出口相對濕度 vs 總陰離子濃度 (無 NaCl)

再以乾濕球溫度計(進大 SK-180, Taiwan)檢測含有氯化鈉成份時，不同酸根離子 wt% 及當量濃度下之洗滌塔出口除霧層後 30 公分處之相對濕度如表 18 及表 19 所示，將相對濕度與醋酸離子及總陰離子濃度繪出相對圖如圖 28，由圖中趨勢線可知總陰離子濃度在 0 ~ 15 wt% 時，相對濕度無明顯變化趨勢，當總陰離子濃度由 15 wt% 至 25 wt% 以上時相對濕度逐漸由 83% 降低至 75% 左右，白煙完全消失，其中醋酸根濃度同時由 5 wt% 上升至 17wt%。

表 18. 洗滌水導電度、陰陽離子濃度、相對濕度及洗滌塔出口狀況(含 NaCl)

| 導電度 ms/cm | pH | CH ₃ COO ⁻ (wt%) | NO ₃ ⁻ (wt%) | Cl ⁻ (wt%) | 總陰離子 (wt%) | Na ⁺ (wt%) | 相對濕度 (%) | 洗滌塔 出口狀況 |
|--------------|------|---|---------------------------------------|--------------------------|---------------|--------------------------|-------------|-------------|
| *101.0 | 7.19 | 17.06% | 0.61% | 7.33% | 25.00% | 11.626% | 74.4% | 無白煙 |
| *122.2 | 7.21 | 11.20% | 0.69% | 7.38% | 19.27% | 8.190% | 77.2% | 極淡煙 |
| *118.0 | 7.03 | 12.05% | 0.69% | 7.38% | 20.12% | 9.160% | 77.7% | 極淡煙 |
| 136.6 | 7.19 | 5.75% | 0.58% | 7.59% | 13.92% | 5.970% | 82.6% | 淡煙 |
| 135.7 | 7.22 | 1.56% | 0.09% | 7.29% | 8.94% | 4.130% | 86.8% | 淡煙 |
| 73.8 | 7.22 | 1.66% | 0.09% | 2.97% | 4.72% | 2.020% | 83.0% | 微濃煙 |
| 30.3 | 7.46 | 1.60% | 0.07% | 0.63% | 2.30% | 0.780% | 83.5% | 濃煙 |

註：*表示經過最大導電度值之後下降之數值

表 19. 洗滌水導電度、陰陽離子當量濃度、相對濕度及洗滌塔出口狀況
(含 NaCl)

| 導電度 ms/cm | pH | CH ₃ COO ⁻ (當量濃度) | NO ₃ ⁻ (當量濃度) | Cl ⁻ (當量濃度) | 總陰離子 (當量濃度) | Na ⁺ (當量濃度) | 相對濕度 (%) | 洗滌塔 出口狀況 |
|--------------|------|--|--|---------------------------|----------------|---------------------------|-------------|-------------|
| *101.0 | 7.19 | 2.89 | 0.10 | 2.06 | 5.05 | 5.05 | 74.4% | 無白煙 |
| *122.2 | 7.21 | 1.90 | 0.11 | 2.08 | 4.09 | 3.56 | 77.2% | 極淡煙 |
| *118.0 | 7.03 | 2.04 | 0.11 | 2.08 | 4.23 | 3.98 | 77.7% | 極淡煙 |
| 136.6 | 7.19 | 0.97 | 0.09 | 2.14 | 3.21 | 2.60 | 82.6% | 淡煙 |
| 135.7 | 7.22 | 0.26 | 0.01 | 2.05 | 2.33 | 1.80 | 86.8% | 淡煙 |
| 73.8 | 7.22 | 0.28 | 0.01 | 0.84 | 1.13 | 0.88 | 83.0% | 微濃煙 |
| 30.3 | 7.46 | 0.27 | 0.01 | 0.18 | 0.46 | 0.34 | 83.5% | 濃煙 |

註 1：*表示經過最大導電度值之後下降之數值
註 2：當量濃度之水溶液比重以 1 計算

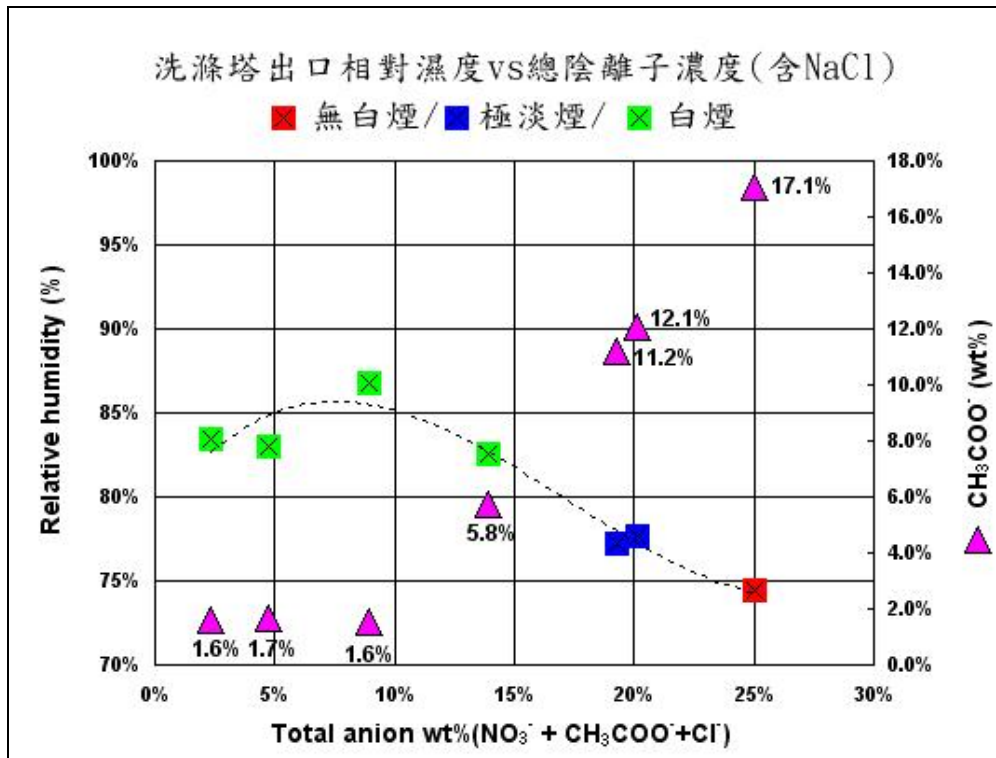


圖 28. 洗滌塔出口相對濕度 vs 總陰離子濃度 vs 醋酸根濃度(含 NaCl)

經實際以最小量測粒徑為 $0.3 \mu\text{m}$ 之光學微粒測數器(Light House, handheld 3016, USA)量測在洗滌塔出口白煙的粒徑分佈，結果發現絕大部份粒徑小於 $1 \mu\text{m}$ ，而以 $0.5\sim 1.0 \mu\text{m}$ 最多，如表 20 及圖 29 所示。

表 20. 洗滌塔出口及其它地點之 particle 數量及粒徑分佈($0.1 \text{ ft}^3/\text{min}$)

| 粒徑 (μm) | 洗滌塔出口 (白煙) | 數目 比例 | 洗滌塔出口 (無白煙) | 數目 比例 | 空調機房 | 數目 比例 | 辦公室 | 數目 比例 |
|----------------------|------------|-------|-------------|-------|---------|-------|--------|-------|
| 0.3~0.5 | 1,738,468 | 3.4 | 1,558,711 | 2.1 | 705,218 | 49.1 | 25,674 | 53.0 |
| 0.5~1 | 1,996,382 | 3.9 | 1,901,344 | 2.5 | 136,699 | 9.5 | 2,438 | 5.0 |
| 1~5 | 513,034 | 1.0 | 748,545 | 1.0 | 14,349 | 1.0 | 485 | 1.0 |
| 5~10 | 2 | | 6 | | 30 | | 28 | |
| 10~25 | 0 | | 0 | | 5 | | 24 | |

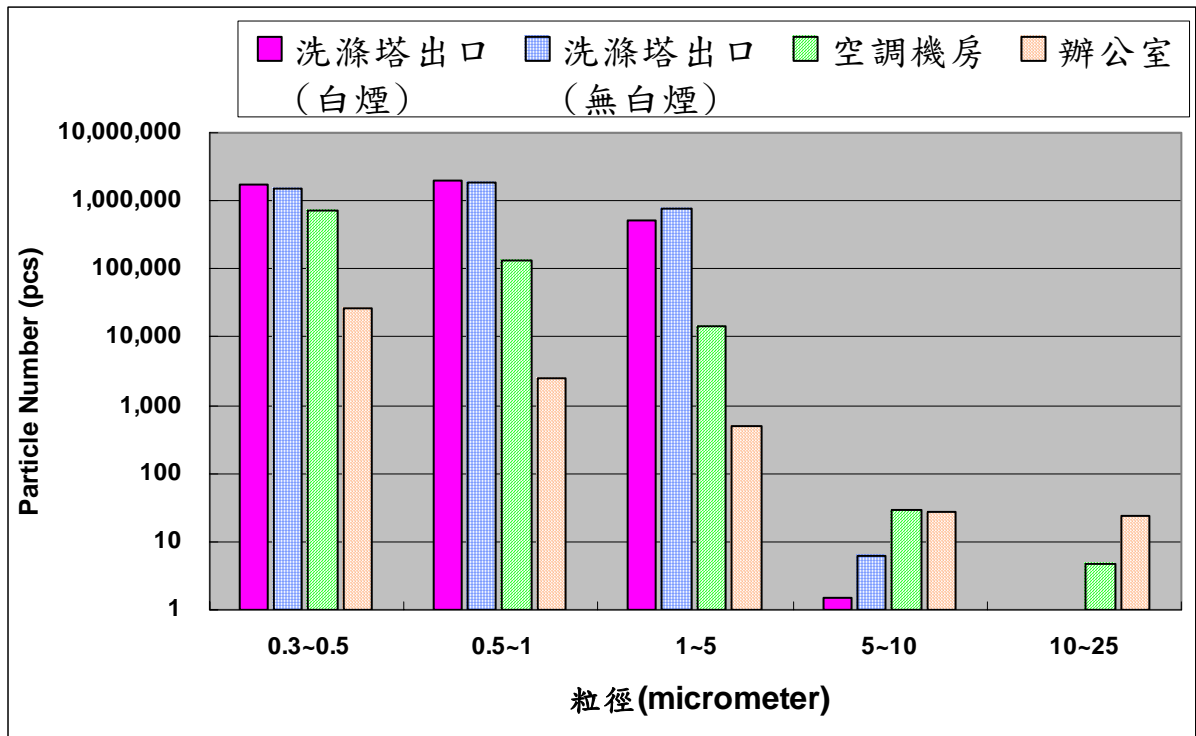


圖 29. 洗滌塔出口及其它地點之 particle 數量及粒徑分佈(0.1 ft³/min)

4.5 最佳化之洗滌塔設置及操作

除了白煙問題外，醋酸也是本 TFT-LCD 廠重要污染物，因其嗅覺閾值低，在煙囪周圍之環境中可輕易地經由嗅覺感覺到醋酸味道，原因為醋酸之最低嗅覺閾值約在 16 ppb⁽⁹⁾，表 21 檢測結果顯示，單一高導電度之洗滌塔出口醋酸濃度絕對無法降低至嗅覺閾值以下，若要將此一酸味問題降低或去除，必需再將出口廢氣經過第二道洗滌塔以乾淨水洗滌降低醋酸濃度，依本檢測結果顯示，第一道洗滌塔出口醋酸濃度約在 2~7 ppm，第二道洗滌塔出口即降低至偵測下限，其中第一道洗滌塔在高導電度 70~90 ms/cm 下，第二道洗滌塔在正常導電度 3~5 ms/cm 下，硝酸之去除率在二道洗滌之後均達~100%，而醋酸亦同，顯示以此方式可達到將濃度降低到較低或偵測下限以下。

表 21. 串接 2 道洗滌塔之檢測結果

| 檢測次數 | 污染物名稱 | pH 值 | 導電度值 ms/cm | 第 1 道洗滌塔入口 | 第 1 道洗滌塔出口 | 第 2 道洗滌塔出口 | 第 1 道洗滌塔效率 | 第 2 道洗滌塔效率 | 煙囪狀況 |
|------|----------------------|------|---------------|------------|------------|------------|------------|------------|------|
| | | | | (ppb) | (ppb) | (ppb) | (%) | (%) | |
| 1 | HNO ₃ | 6.5 | 87.0 | 7,656 | ND | 65 | 100.0% | 99.2% | 無白煙 |
| 2 | HNO ₃ | 6.9 | 88.8 | 7,790 | 955 | 2 | 87.7% | 100.0% | 無白煙 |
| 3 | HNO ₃ | 6.9 | 88.0 | 18,300 | 1,639 | 276 | 91.0% | 98.5% | 無白煙 |
| | CH ₃ COOH | 6.9 | 88.0 | 9,607 | ND | ND | 100.0% | 100.0% | 無白煙 |
| 4 | HNO ₃ | 7.0 | 85 | 4,518 | 45 | 17 | 99.0% | 99.6% | 無白煙 |
| | CH ₃ COOH | 7.0 | 85 | 95,098 | 4,720 | ND | 92.2% | 100.0% | 無白煙 |
| 5 | HNO ₃ | 7.0 | 76.5 | 33,010 | — | 722 | 98.2% | | 無白煙 |

由此可得到最佳化洗滌塔設置之方式為前後兩道洗滌塔串接，第一道洗滌塔控制在高導電度狀態，即鹽類達一定比例以上，水蒸氣壓降低至一定值以下，第二道洗滌塔以乾淨洗滌水洗滌，導電度約 3~5 ms/cm，再一次將高濃度醋酸廢氣洗滌降低濃度，減少酸味如醋酸味之發生，表 22 為兩道洗滌塔串接之運轉現況各項數值。第一道洗滌塔用高導電度之洗滌水，可大量減少洗滌水之補充及更換，節約用水，但是應注意鹽類過高時，洗滌水之黏滯力增加，造成循環水管路壓力過高或噴嘴之結晶。要避免此一現象發生，必需將洗滌水水質控制在一操作範圍內，以小量多次之排換水方式控制水質，避免洗滌水濃度因排換水過多而使導電度降至太低又再使白煙產生出來。另外若以加精鹽方式提高導電度降低水蒸氣壓，需特別注意當洗滌一段時間後，水中醋酸及硝酸根離子濃度會大幅增加，再加上氫氧化鈉(NaOH)在洗滌塔的添加，會使水中可溶解之溶質達最大值之後，慢慢析出固態鹽類，造成噴嘴結晶堵塞。另外若需將停止循環水運轉，需注意時間不可過久，以免造成水溶液乾掉而硬化成固體。若欲長時間停止洗滌塔運轉，最好是將洗滌水全部排掉，且以乾淨水再循環清洗管路以免造成管路堵塞。

表 22. 雙洗滌塔串接運轉狀況

| | 第 1 道洗滌塔 | 第 2 道洗滌塔 |
|--------------------------|----------|----------|
| pH 值 | 7 ~ 7.1 | 8 ~ 9 |
| 導電度(ms/cm) | 70 ~ 90 | 3 ~ 5 |
| 循環水量(m ³ /h) | 80 | 80 |
| 處理風量(m ³ /h) | 25,000 | 25,000 |
| 潤濕因子(m ³ /hr) | 0.22 | 0.22 |
| 停滯時間(sec) | 1 ~ 1.5 | 1 ~ 1.5 |

只用低導電度乾淨洗滌水來處理高濃度酸性廢氣之填充材表面非常容易產生污泥累積現象，圖 30 為約運轉 2 個月後之填充材表面污泥累積狀況，圖 31 為清洗下來之污泥。以串接兩台洗滌塔操作方式運轉之後，第一道洗滌塔即無此現象產生，填充材表面無污泥累積狀況，但是在第二道洗滌塔一樣容易累積污泥在填充材表面，不過需較長時間才會達到同樣程度。在洗滌水方面，第一道高導電度洗滌塔中，雖然醋酸根及硝酸根含量很高，但水顏色仍呈白色，第二道低導電度洗滌塔中，雖然污染物濃度很極低，但水顏色仍呈紅棕色，圖 32 為第一及第二道洗滌塔內水之顏色。



圖 30. 第一、二道洗滌塔填充材表面污泥累積狀況



圖 31. 第二道洗滌塔填充材表面污泥累積狀況

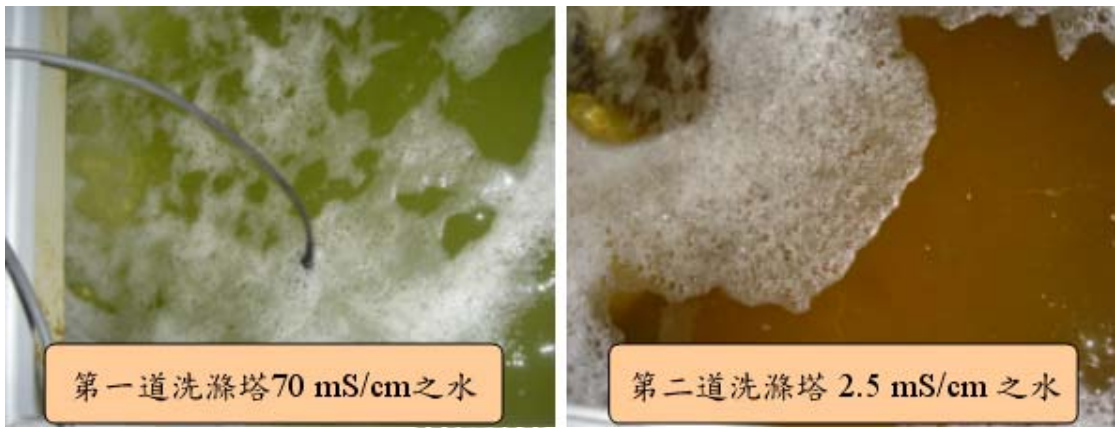


圖 32. 第一、二道洗滌塔內水之顏色

五、結論與建議

5.1 結論

本研究發現高濃度(8~30 ppm)之硝酸在洗滌過程中與水結合即會產生大量白煙之現象，洗滌塔出口之濕度愈高，更容易結合而產生白煙之現象。若欲避免高濃度硝酸氣體產生白煙，必須維持洗滌水在較低蒸氣壓環境下操作，洗滌塔出口相對濕度應降低至 80% 以下，此時洗滌水中總陰離子濃度 17 wt% 及硝酸根 3 wt% 以上或是總陰離子濃度 26 wt% 及硝酸根 2.3 wt% 以上，洗滌水在最高導電度值 80~90 ms/cm 之後，白煙現象可以完全去除，且酸性氣體的去除效率仍可達 90% 以上。

若以溶解精鹽(NaCl)提高鹽類溶質百分比至氯離子 7 wt% 左右，可降低洗滌塔出口相對濕度至 80%~90% 之間，尚無法完全消除白煙，須再溶入酸根離子至總陰離子濃度 25 wt% 以上白煙現象可以完全去除。

5.2 建議

若是酸性排氣中之 HNO_3 已混合在所有酸性排氣之中而在洗滌之後造成輕微白煙現象，雖然提高洗滌水導電度可以消除白煙，但高導電度之水質可能會影響其它酸性氣體污染物之去除效率，因此建議以分流之方式處理濕蝕刻酸排為宜，配合最佳化洗滌塔設置以達到抑制白煙產生之效果。

當 TFT-LCD 廠之世代演進到愈來愈大尺寸玻璃基板之同時，各種化學品之使用量也更為驚人，相對地排氣量及濃度也將愈來愈高，而有可能超出洗滌塔之設計容量，造成許多不同之排氣狀況發生，這是在半導體廠較為少有之情況。以最佳洗滌塔之配置而言，當各種廢氣濃度及風量增大時，將廢氣分流使不同機台之排氣經由不同處理方式或操作條件進行洗滌，可使問題單純化並可對各別洗滌塔之操作條件最佳化，這可能是未來的趨勢。半導體業最初將酸鹼廢氣合併處理，後來因處理效果不佳及白煙問題而作酸鹼分流分別處理，現在本研究再因白煙問題將濕蝕刻(Wet-etch)酸排

從一般酸排氣中分流出來單獨處理即是。



參考文獻

- (1) Moeller, T. ; O'Connor, R., Ions in Aqueous System, McGraw-Hill Book Company, New York, N.Y., 1972.
- (2) Perry, Robert H. ; Green, Don W., Perry's Chemical Engineers' Handbook, 6th ed., Chapter 3, McGraw-Hill, New York, 1984.
- (3) Slowinski Emil J. ; Masterton William L., Qualitative Analysis and the Properties of Ions in Aqueous Solution, 2nd ed., Saunders College Publishing, Philadelphia, 1990.
- (4) Cooper, C.D. ; Alley, F.C., Air Pollution Control: A Design Approach, 2nd ed., Chapter 7 & 13, Waveland Press, Inc., Taiwan, 1994.
- (5) Seinfeld John H. ; Pandis Spyros N., Atmospheric Chemistry and Physics: From air pollution to climate change, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1997.
- (6) 「甲級空氣污染防制專責人員訓練教材」，氣狀污染物控制設備，2001年6月修訂版。
- (7) 簡弘民、吳信賢、黃俊超，無機酸鹼廢氣高效率洗滌技術，第2版，工研院環安中心環境奈米技術研究室，新竹縣，2005年7月。
- (8) 杉山秀雄、世井寬，セイコー化工機株式会社，「空氣白煙的去除方法」，第137~141頁，日本特許廳公開特許公報，昭62-155921，日本尼崎市，1987。
- (9) Marlowe I.T. et al., "The categorisation of volatile organic compounds", DoE Report, DoE/HMIP/RR/95/009, 1996。

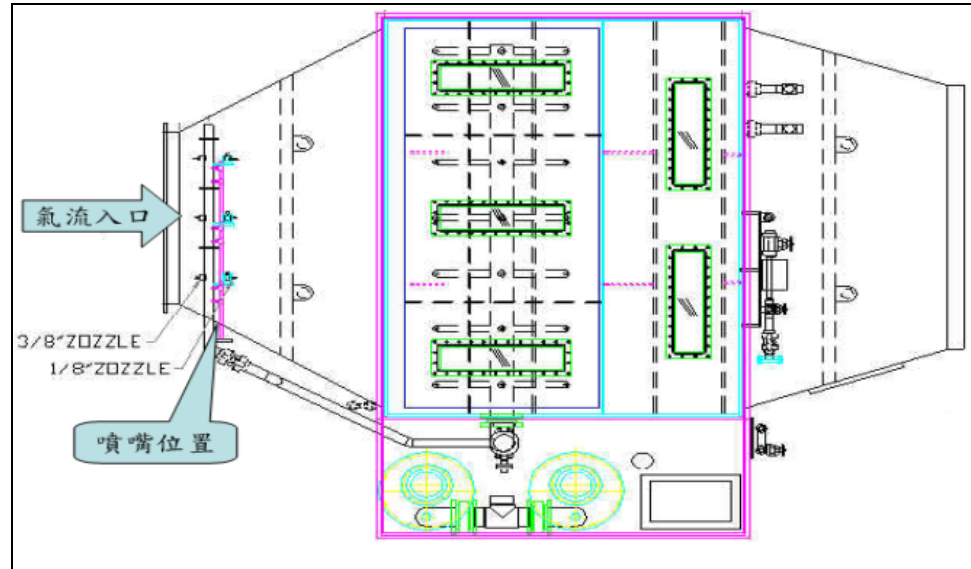
- (10) Rolf, S., "Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry Version 3", Max-Planck Institute of Chemistry, pp.8 & pp.48, 1999。
- (11) 張書豪、張木彬，「科學園區空氣污染物排放特性之探討」，2000年新竹科學園區空氣污染物排放現況調查。
- (12) 白曠綾，「新竹科學園區半導體及光電製造業空氣污染防治設施績效提升輔導」期末報告，新竹科學園區管理局，2001年。
- (13) 簡弘民、吳信賢，「低濃度酸鹼廢氣高效率洗滌處理技術」，工業污染防治季刊第89期，第192-211頁，2004年。
- (14) 行政院環境保護署環境檢驗所網站，2006年，
<http://www.niea.gov.tw>。
- (15) 行政院環境保護署環保法規網站，2006年，
<http://w3.epa.gov.tw/epalaw/index.aspx>。
- (16) 翰寧股份有限公司空調水霧加濕系統，2006年，
<http://www.bestav.com.tw/index.htm>。
- (17) 鄭明威、周崇光、李崇德、謝佩憶，「氣膠對半導體廠白煙問題影響之研究」，第十五屆空氣污染控制技術研討會論文集，第791-797頁，高雄，1998年。
- (18) 周崇光，「積體電路製程尾氣控制技術之發展與應用」，2000年產業環保工程實務研討會論文集，2000年，台北，工業局產業環保輔導計劃網站，<http://proj.moeaidb.gov.tw/eta/>。
- (19) 陳俊棋，「水霧在管流中對無機污染物去除效率研究」，2002年半導體廠務技術研討會論文集，2002年11月，新竹(旺宏電子)。

- (20)林政鑒、蔡俊宏、陳立德，「半導體業廢氣洗滌塔操作實務與探討」，2003年產業環保工程實務研討會論文集，2003年，台北，工業局產業環保輔導計劃網站，<http://proj.moeaidb.gov.tw/eta/>。
- (21)李清田、麥威仁、鄭景隆，「白煙異味改善方法研究及 Scrubber 串聯設備之應用」，2004年產業環保工程實務研討會論文集，第72-88頁，2004年，台北，工業局產業環保輔導計劃網站，<http://proj.moeaidb.gov.tw/eta/>。
- (22)黃俊超，「高科技產業無機酸鹼廢氣組成與填充式濕式洗滌塔控制效率之研究」，國立交通大學，環境工程研究所論文，2002年。



附錄

1. 二相流噴霧器安裝位置



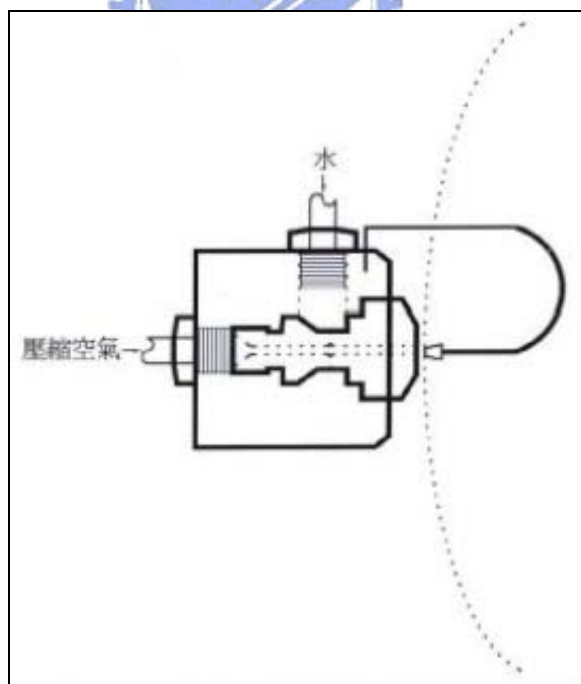
2. 二相流噴霧器配置圖



3. 二相流噴霧器霧化後狀況⁽¹⁶⁾



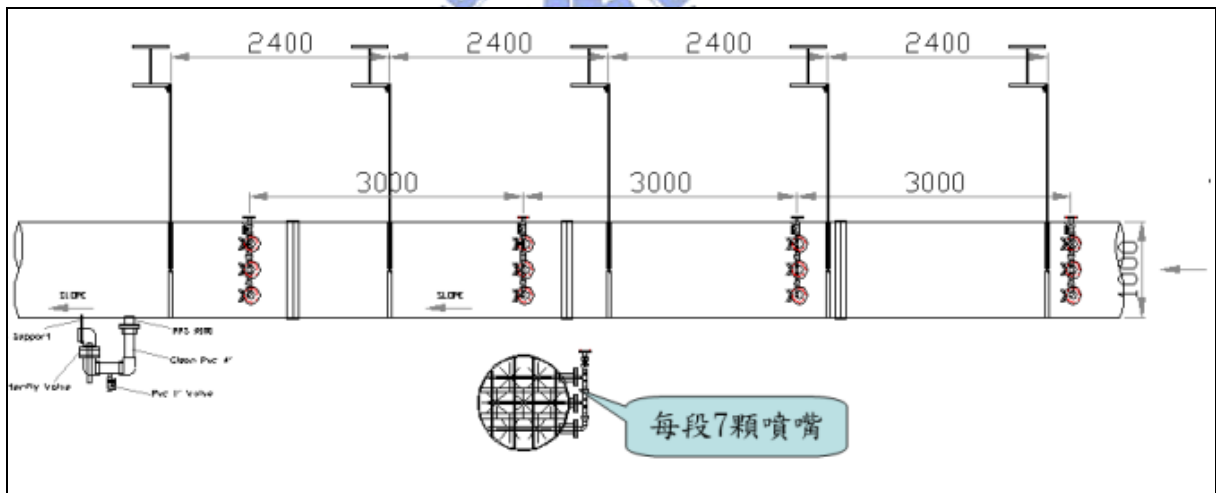
4. 二相流噴霧器構造圖⁽¹⁶⁾



5. 風管水霧管路圖



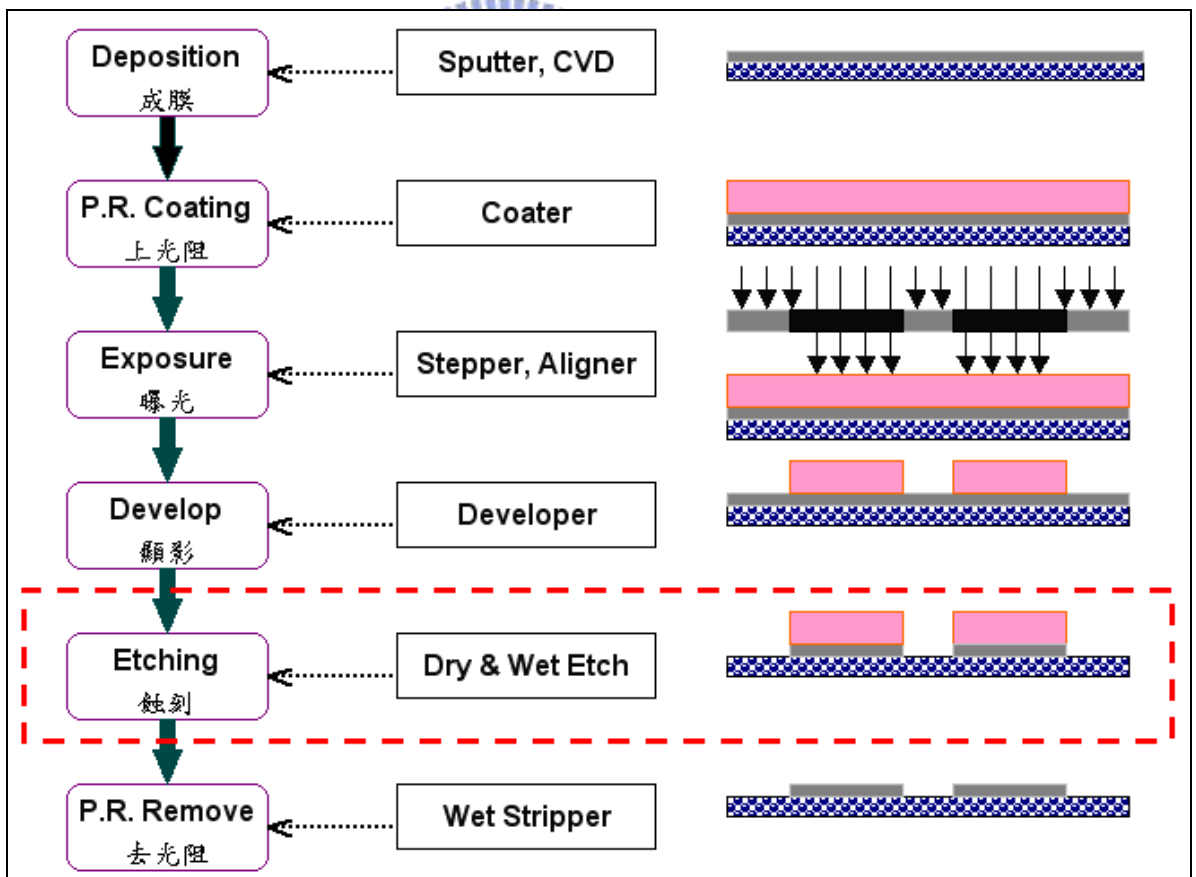
6. 風管水霧噴嘴安裝圖



7. 風管水霧霧化後狀況



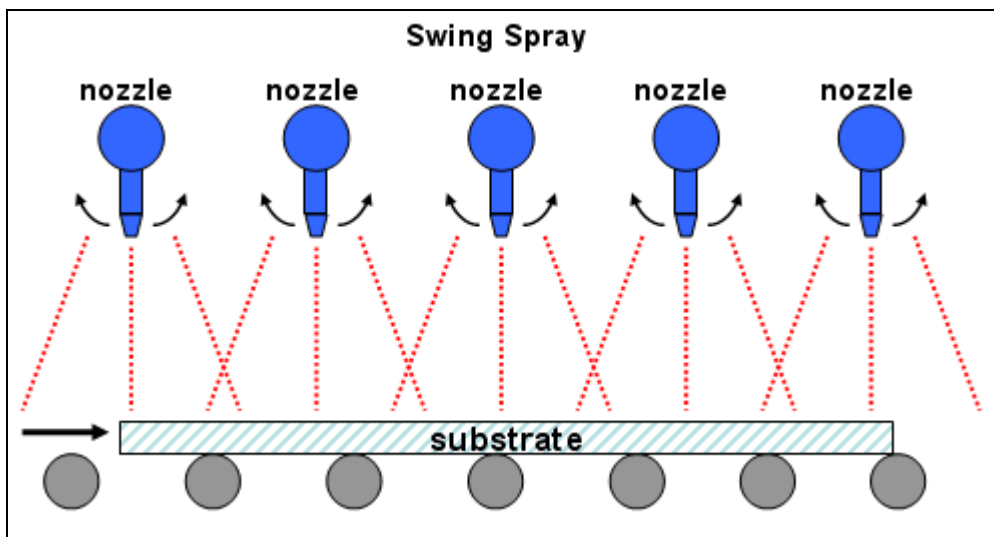
8. TFT-LCD Array 製程流程



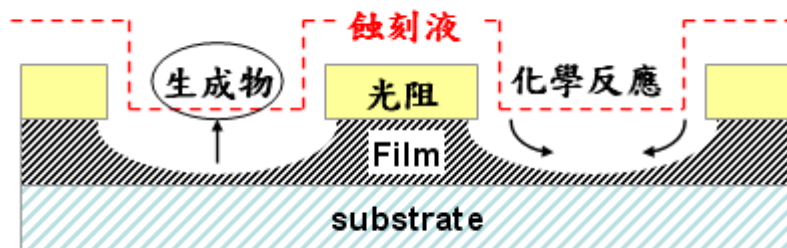
9. 濕蝕刻製程反應室噴嘴分佈圖



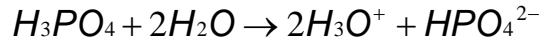
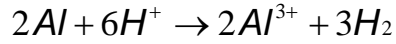
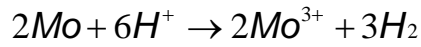
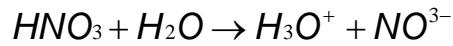
10. 蝕刻製程鋁蝕刻液噴灑示意圖



11. 濕蝕刻製程反應示意圖



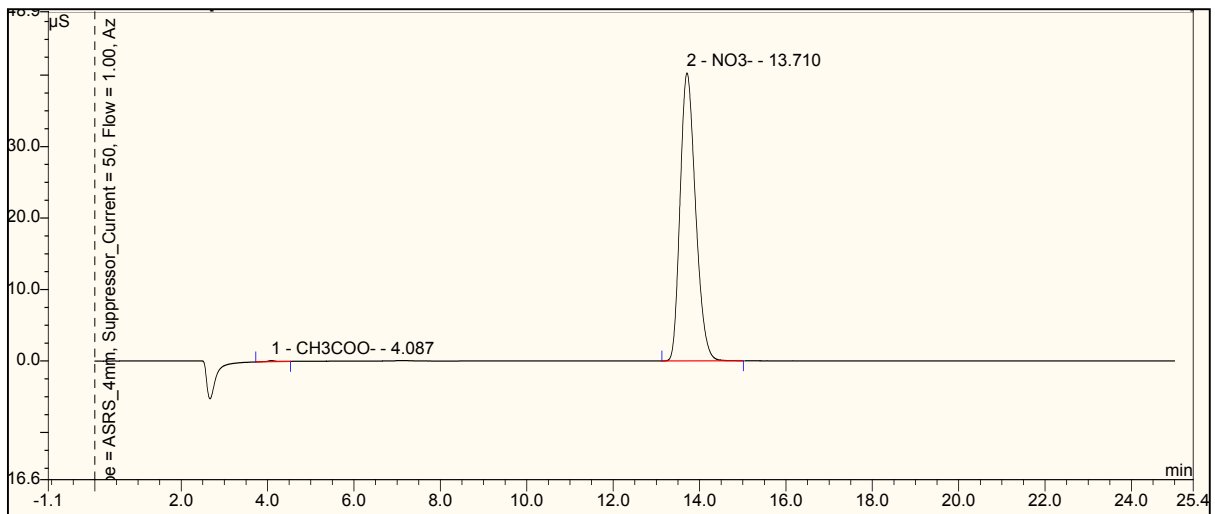
12. 濕蝕刻製程反應方程式



13. 濕蝕刻製程反應室排氣除霧器



14. 煙囪冷凝液分析結果



| | 硝酸根 | 醋酸根 | 磷酸根 | 硫酸根 | 氟 | 氯 | 溴 |
|-------|------|-----|-----|-----|----|----|----|
| 濃度(%) | 41.5 | 0.1 | NA | NA | NA | NA | NA |

15. 日本特許廳公開特許公報「空氣白煙的去除方法」專利

| | | | |
|---|---|----------------------------------|-----------------------|
| ⑬ 日本国特許庁 (JP) | | ⑪ 特許出願公開 | |
| ⑫ 公開特許公報 (A) | | 昭62-155921 | |
| ⑤ Int. Cl. 4 B 01 D 53/34 | 識別記号 1 2 0 | 庁内整理番号 G-8014-4D A-8014-4D | ⑬ 公開 昭和62年(1987)7月10日 |
| 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁) | | | |
| ⑭ 発明の名称 エアロゾル状白煙の除去方法 | | | |
| ⑯ 特 願 昭60-298685 | | | |
| ⑰ 出 願 昭60(1985)12月27日 | | | |
| ⑱ 発 明 者 | 杉 山 秀 雄 | 尼崎市水堂町4丁目1番31号 | セイコー化工機株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 笹 井 寛 | 尼崎市水堂町4丁目1番31号 | セイコー化工機株式会社内 |
| ⑲ 出 願 人 | セイコー化工機株式会 社 | 尼崎市水堂町4丁目1番31号 | |
| ⑳ 代 理 人 | 弁理士 角田 嘉宏 | | |
| 明 細 書 | | | |
| <p>1. 発明の名称 エアロゾル状白煙の除去方法</p> <p>2. 特許請求の範囲 吸湿性物質もしくは潮解性物質の単体またはこれらの混合物を含む水溶液にエアロゾル状白煙を同伴する排ガスを気液接触させることにより前記白煙を除去することを特徴とするエアロゾル状白煙の除去方法。</p> <p>3. 発明の詳細な説明 (産業上の利用分野) 本発明は半導体製造工程などにおいて塩酸、硝酸あるいは硫酸等の酸性溶液から発生する蒸気からエアロゾル状白煙成分を除去する方法に関する。</p> <p>(従来技術) 従来より、たとえば、半導体製造工程などにおいて塩酸、硝酸あるいは硫酸等の酸性溶液から発生する蒸気(以下、この蒸気のことを明細書の中で単に蒸気という場合もある)からエア</p> | <p>ロゾル状白煙成分はつきのような過程で発生する。すなわち、塩酸、硝酸、硫酸等の酸性溶液はその温度および濃度における平衡分圧に相当する蒸気、特に、加熱あるいは金属との反応熱により気液界面から高温度かつ高濃度の蒸気が発生する。これらの蒸気は有害物質であり、フードを介し、周囲の空気とともに吸引ダクトに導入され、通常、湿式スクラバーによってその蒸気の大半は洗浄・除去されるが、その蒸気の一部は発生源で空気と接触し、冷却されて物質蒸気分子が高温度のため、周囲の水分と付着結合して微細な粒子状ミストを形成し、いわゆるエアロゾル状白煙となる。さらに、湿式スクラバー内で気液接触により断熱冷却され、温度も増加するため、際立った白煙となって大気中に放出されることになる。この際、蒸気は湿式スクラバー出口で規制基準値以下である場合には大気中にそのまま、放出しており、一方、湿式スクラバー出口後に大量の二次空気を導入して白煙を見えなくしたり、集塵装置を用いて白煙</p> | | |
| 1 | -137- | | 2 |

を除去させたり、排出ガスを加熱して白煙を消去後、大気に拡散しているのが現状である。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、上述の従来法によれば、たとえば、蒸気濃度が規制基準値以下であっても白煙が大気中に放出されることで周囲の環境を著しく悪化させ、又、大量の2次空気を導入して白煙を見えなくする方法でも大風量のブローが必要で動力費が10倍～100倍とかなりのコスト高となる。更に、集塵装置の使用又は排出ガスを加熱する方法などは設備費、動力費が著しく増大し、かつ装置の保守管理の負担が増大するという問題がある。

(問題点を解決するための手段)

本発明は上述のような問題点にかんがみ、発明されたものであって、簡単な装置かつ低い動力費でもって半導体製造工程などにおいて塩酸、硝酸あるいは硫酸等の酸性溶液から発生する蒸気からエアロゾル状白煙成分を除去できる方法を提供しようというものである。

3

第1図は低濃度の蒸気を処理する場合において本発明方法を適用するための装置の概略説明図、第2図は比較的高濃度の蒸気を処理する場合において本発明方法の適用するための装置の概略説明図である。

まず、第1図の場合について説明すると、これは比較的低濃度の蒸気に対して本発明方法を適用するものである。

図面において、符号1は浴槽であって、2はエアロゾル状白煙を同伴する蒸気である。3は送風機であって、前記蒸気2を圧力を加えて送り出す役割を果たす。前記蒸気2は塔内へ供給されると、吸湿性物質もしくは潮解性物質の単体あるいは混合物を含む水溶液(単に、潮解性物質等の水溶液ということもある)8が循環ポンプ6でもって揚水され、塔内の上部から下方へ散布され、充填物層4で前記蒸気と前記水溶液とが気液接触される。気液接触してのち、同伴する液滴飛沫はミストキャッチャー5で除去され、大気中へ放出される。なお、前記水溶液

5

以下、本発明の構成について説明する。

すなわち、本発明の構成要旨とするところは、吸湿性物質もしくは潮解性物質の単体またはこれらの混合物を含む水溶液にエアロゾル状白煙を同伴する排ガスを気液接触させることにより前記白煙を除去することを特徴とするエアロゾル状白煙の除去方法にある。

ここで、吸湿性物質とは硝酸ソーダなどの吸湿性を示す物質を意味し、潮解性物質とは苛性ソーダあるいは工業用塩化ナトリウムなどである。なお、工業用塩化ナトリウムは塩化ナトリウムがそれ自体吸湿性も潮解性ももたない物質ではあるが、精製不十分でMgイオンやCaイオンを含む結果、潮解性を呈するに至ったものと考えられる。また、気液接触させる方法としては充填塔、多孔板塔、スプレー塔などの一般の公知の湿式スクラバーを用いる。

(実施例)

つぎに、本発明の一実施例を添付図面に基いて説明する。

4

は充填物層4を通過してのち、リサイクルされる。

また、第2図は比較的高濃度の蒸気を処理する場合に本発明方法を適用するものである。

基本的には第1図のものと同様であるが、第1図における場合の気液接触をおこなうにあたって、蒸気2をあらかじめ、アルカリ液(PH13のNaOH液など)7に気液接触させて蒸気を高性能除去するとともに酸度を低下させ、ついで、第1図のものと同様の処理を施すものである。なお、充填物層4はマットなどの表面積の大きい材料から構成されている。

つぎに、本発明方法によってエアロゾル状白煙を同伴する蒸気と白煙が除去されるメカニズムはつぎのように考えられる。すなわち、吸湿性物質あるいは潮解性物質の水溶液を白煙を伴う排ガスと気液接触させると、蒸気分子と付着結合した水分子を吸湿あるいは潮解作用で吸収捕集するために白煙化した蒸気が元のガス分子に還元されるとともに液側に吸収される結果、

6

白煙は消失する。なお、気液接触させる方法としては、充填塔、多孔板塔、スプレー塔等の一般の湿式スクラバーを用いる。

(実験例)

つぎに、本発明の実験例について説明する。本発明を実施するための条件としてつぎの2つの条件を採用した。

条件1. 装置：多孔板塔 2段

吸引量：4 m³/min

L/G (液/気体)：0.8 l/m³

発生源：市販特級酸液をビーカーに分取し、電気ヒーターにて加熱、煮沸し蒸気を発生させる。

条件2. 装置：2塔式スプレー塔

吸引量：1 m³/min

L/G (液/気体)：8.5 l/m³

発生源：市販特級酸液をビーカーに分取し、電気ヒーターにて加熱、煮沸し蒸気を発生させる。

上記の条件下でつぎの(i)～(ix)の実験を

おこなった。

実験(i)

条件1を使用した。

発生源周囲温度：22.5℃

発生蒸気：HNO₃

使用した潮解性物質：MgCl₂ (20wt%)

蒸気濃度：入口130ppm、出口25ppm (除去率81%)

白煙の状況：塔出口で白煙は全く出なかった。

実験(ii)

条件1を使用した。

発生源周囲温度：22.5℃

発生蒸気：HCl

使用した潮解性物質：MgCl₂ (20wt%)

蒸気濃度：入口100ppm、出口10ppm (除去率90%)

白煙の状況：塔出口で白煙は全く出なかった。

実験(iii)

7

条件1を使用した。

発生源周囲温度：22.5℃

発生蒸気：HNO₃

使用した潮解性物質：NaCl (25wt%)

蒸気濃度：入口140ppm、出口20ppm 除去率86%

白煙の状況：塔出口で白煙は全く出なかった。

実験(iv)

条件1を使用した。

実験(iii)において潮解性物質CaCl₂ 25%

%でも全く同じ結果であった。

実験(v)

条件1を使用した。

発生源周囲温度：11℃

発生蒸気：HNO₃

使用した潮解性物質：NaCl 5～30wt%に準に変化。

蒸気濃度：実験(iii)と近いと考えられるので測定せず。

9

8

白煙の状況：白煙の減少効果が見受けられ液濃度が増すにつれて白煙は減少していく。しかし、発生源周囲温度が低いために白煙は完全には消えない。

実験(vi)

実験(v)において発生源周囲温度20℃の場合では濃度25wt%以上では白煙は全く見えなかった。

実験(vii)

条件1を使用した。

発生源周囲温度：21℃

発生蒸気：HNO₃

使用した潮解性物質：NaCl 10wt%と

NaNO₃ 10wt% (20wt%) の混合液
蒸気濃度：入口110ppm、出口10ppm (除去率91%)

白煙の状況：出口での白煙は著しく減少した。

10

実験 (viii)

条件1を使用した。

発生源周囲温度：20.5℃

発生蒸気：HNO₃

使用した吸湿性物質：NaNO₃ 20wt%

蒸気濃度：入口 50ppm、出口 2ppm (除去率 96%)

白煙の状況：出口での白煙はほとんど見えない。

実験 (ix)

条件2を使用した。

発生源周囲温度：25℃

発生蒸気：HNO₃

使用した潮解性物質：

第1塔・NaOH 5wt%

第2塔・NaCl 25wt%

蒸気濃度：入口 310ppm、出口 7ppm (除去率 25wt%)

白煙の状況：第2塔出口では白煙は全く消失していた。

1 1

(発明の効果)

以上のように構成される本発明はつぎのような効果を奏する。

- (1) 本発明方法によれば、公知の湿式汎用スクラバーをそのまま使用できるため、塔の構造が簡単で設備費、動力費とも安価である。また、保守管理も塔圧力損失のみの管理でよく、実施例にみられるように容易に白煙の除去ができる。
- (2) また、本発明方法によれば、高濃度の蒸気に対しては、第2図に示したとおり、まず、第1塔目のスクラバーで蒸気を高性能除去し、排出される白煙に対して第2塔における所定の濃度の吸湿性または潮解性物質の水溶液を接触させることにより、白煙は除去され、従来技術のもつ欠点が解消される。したがって、半導体製造工場のように発生源が常時23~24℃に空調されているようなところでは特に好ましい効果が期待される。

1 3

比較例

条件1を使用した。

発生源周囲温度：22℃

発生蒸気：HNO₃

使用した非潮解性物質：Na₂SO₄ 25wt%

蒸気濃度：入口 130ppm、出口 24ppm (除去率 82wt%)

白煙の状況：出口では白煙はほとんど除去されない。

(作用)

以上のように構成される本発明の作用はつぎのとおりである。

すなわち、吸湿性物質あるいは潮解性物質の水溶液に白煙を同伴する排ガスを気液接触させると蒸気分子と付着結合した水分子が前記吸湿性物質もしくは潮解性物質の水溶液の吸湿または潮解作用で吸収捕集されるために白煙化した蒸気が元のガス分子に還元されるとともに水溶液側に吸収される結果、白煙は除去されることになる。

1 2

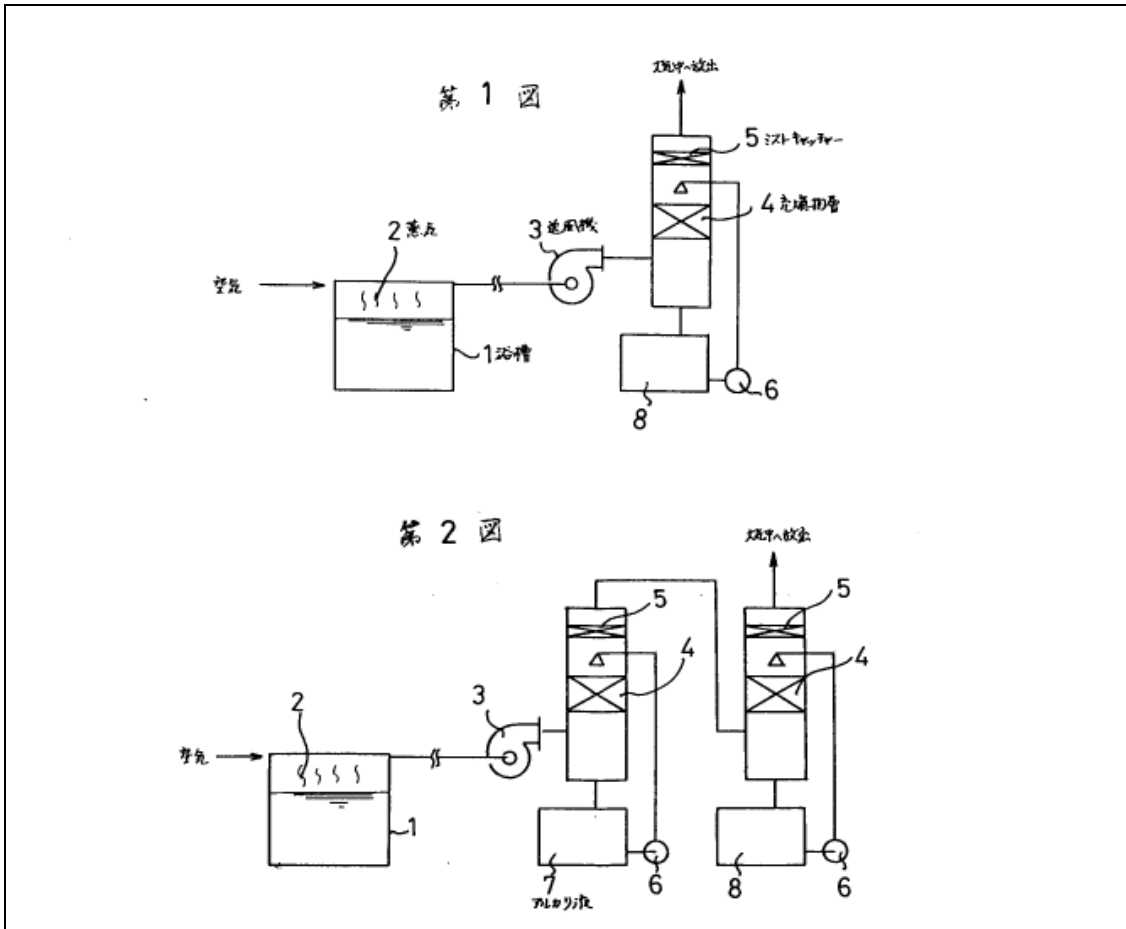
- (3) さらに、本発明方法によれば、吸湿性物質もしくは潮解性物質を固体ではなく、水溶液の状態で使用することによって所定の効果を達成できるものであり、たとえば、固体の乾燥剤を使用する場合に比べて設備的にコンパクト化でき、しかも前述のように既存設備をそのまま適用できる効果もある。

4. 図面の簡単な説明

第1図は低濃度の蒸気を処理する場合において本発明方法を適用するための装置の概略説明図、第2図は比較的高濃度の蒸気を処理する場合において本発明方法を適用するための装置の概略説明図である。

1…浴槽、2…エアロゾル状白煙を同伴する蒸気、3…ブロー、4…充填物層、5…ミストキャッチャー、6…循環ポンプ、7…アルカリ液、8…潮解性物質等の水溶液。

1 4



16. 不同 wt% CH_3COOH 、 HNO_3 、 NaOH 之水溶液蒸氣壓

| CH_3COOH 水溶液蒸氣壓(20°C) | | | | |
|---------------------------------------|--------|--------|--------|------|
| 0 wt% | 25 wt% | 50 wt% | 75 wt% | unit |
| 17.5 | 16.3 | 15.7 | 15.3 | mmHg |
| HNO_3 水溶液蒸氣壓(20°C) | | | | |
| 0 wt% | 20 wt% | 25 wt% | 30 wt% | unit |
| 17.5 | 15.2 | 14.2 | 13.2 | mmHg |
| NaOH 水溶液蒸氣壓(20°C) | | | | |
| 0 wt% | 10 wt% | 20 wt% | 30 wt% | unit |
| 17.5 | 16.0 | 13.9 | 11.3 | mmHg |