

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

提升高科技產業酸鹼廢氣處理系統的處理效率

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2622-E-009-005-CC3

執行期間：93年05月01日至94年04月30日

執行單位：國立交通大學環境工程研究所

計畫主持人：蔡春進

計畫參與人員：陳開亨，陳茂銓

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫為提升產業技術及人才培育研究計畫，不提供公開查詢

中 華 民 國 94 年 7 月 26 日

摘要

現行高科技產業所排放的酸鹼廢氣皆使用填充式洗滌塔來做處理，但在先前的研究當中顯示，目前傳統的填充塔對於低濃度、高風量之酸鹼氣狀污染物的處理效果不佳，無法符合半導體法規對於酸性廢氣處理效率必需大於 95 % 的規定，因此處理效率必需大幅提昇。

為了達到提高酸鹼氣體污染物的去除效率，本研究設計並建造及測試一個高效率的洗滌系統模場，在原有的填充塔前加設一個噴霧塔，利用噴霧塔中產生之細微水霧的大比表面積、及極佳的吸收效果，來提昇洗滌系統的去除效率。本研究中針對高科技業常排放之 HCl 氣體做為模擬的污染氣體進行各種試驗，並將在各操作條件下的實驗結果與理論做一比較。

本研究所設計的高效率洗滌塔的測試風量為 1.3~7.2 CMM，填充部分之滯留時間為 0.7~2.5 秒，其他之設計條件符合半導體製造業空氣污染管制及排放標準中所規定。噴霧塔之滯留時間為 0.8~2.4 秒；噴霧塔之氣液比為 13000~60000 m^3/m^3 ，水滴之梭特直徑(Sauter diameter)為 28.4 μm ，水滴之 pH 值為 5~7 之間(去除鹼性氣體時)或 7~10(去除酸性氣體時)。

本研究先針對填充塔部分進行研究測試。結果顯示填充塔對 HCl 的去除效率會和進口濃度有相當大的關係。當進口濃度低於 1 ppm 時去除效率會快速的下降，而當進口濃度逐漸上升後，去除效率會漸漸穩定而達到一平衡的效率。當改變洗滌水導電度時，發現導電度升高，去除效率會下降，且在愈低濃度的區間此現象會更加明顯。在洗滌水的 pH 方面，增加 pH 值由 7 到 10，對於去除 HCl 上也有幫助，但並不是非常顯著。反而在降低風速以延長滯留時間由 0.7 秒到 2.5 秒時，在進口濃度為 220 ppb 的條件下可以得約 11% 的效率提升。

Abstract

The packed scrubbers are used to control the acid and basic exhaust gas in high-tech industries. However the earlier researches indicate that the efficiency of packed tower is limited when the inlet concentration is low and flow rate of the acid and basic gas pollutant is high and thus fails to meet the emission standard of semiconductor manufacture. Thus there is urgent need to improve the removal efficiency. This study aims to design and build a new scrubbing system to increase efficiency of removing acid and basic gas pollutant. A spray tower was designed to produce the high surface ratio of the fine mist before the packed tower to absorb the pollutant with better efficiency. An experiment was conducted using HCl gas as pollutant in the new scrubbing system to study its performance under different conditions & the results were compared with the theory.

The test flow rate of the new scrubbing system was kept between 1.3 and 7.2 CMM; the retention time of the packed tower was set 0.7~2.5 sec, and other design parameters was met the semiconductor manufacturing emission standard. The retention time in the spray was adjusted between 0.8 to 2.4 sec; the gas to liquid ratio of the spray tower was varied from 13000 to 60000 m³/m³; the sauter diameter of the mist was 28.4 μ m; The pH of the mist was used between 5 and 7 when removing the basic gas & it was set 7 and 10 when removing acid gas.

Firstly the efficiency of packed tower of our new scrubbing system was tested & the results show the removal efficiency is highly related to the HCl inlet concentration. When the HCl inlet concentration is lower than 1 ppm, the removal efficiency was 35~90% & when inlet concentration become higher than 1 ppm, the removal efficiency increased to about 95% and reach a equilibrium removal efficiency. The removal efficiency show decreases with increase in the conductivity of the scrubbing water. The removal efficiency of HCl gas show when pH of scrubbing was increased from 7 to 10. However the increase of the retention time from 0.7 for 2.5 sec under 220 ppb inlet concentration show 11% improvement of HCl removal efficiency.

The most important parameter in spray tower experiment is Q_g/Q_l . When the ratio decreases from 19500 to 13000, spray tower can increase the HCl removal efficiency more than 10%. Besides this, it can work very well in low inlet concentration region. The trends under other operation parameters are the same with the packed tower, but the performances of the spray tower are better than the packed tower.

The new scrubbing system containing the spray tower and packed tower was tested with $Q_g/Q_l=13000$, mist pH=7, scrubbing water pH=7 and scrubbing water flow rate is 25 lpm & the results show that the removal efficiency reach to 95% only with the inlet concentration of 600 ppb by adding the spray tower instead of inlet concentration of 1350

ppb while using packed only. The removal efficiency of 90% was achieved with inlet concentration of 300 ppb can also reach to 90%. These results show that the new scrubbing system dose strengthen the ability of removing HCl gas pollutant in low inlet concentration.

目錄

摘要.....	I
Abstract.....	II
目錄.....	IV
圖目錄.....	VI
表目錄.....	VII
第一章 前言.....	1
1.1 研究動機.....	1
1.2 研究目的.....	2
第二章 文獻回顧.....	6
2.1 噴霧塔相關研究.....	6
2.2 填充塔之設計理論.....	6
2.3 液滴吸理論.....	9
2.3.1 污染物質傳公式之推導.....	9
2.3.2 攝入係數(uptake coefficient).....	10
2.3.3 有效亨利係數.....	12
2.4 噴霧塔吸收效率理論.....	13
第三章 研究方法.....	26
3.1 實驗設備.....	26
3.2 氣液比參數計算.....	26
3.3 操作步驟.....	27
3.4 採樣方法及步驟.....	28
3.4.1 採樣器介紹.....	28
3.4.2 採樣準備工作.....	28
3.4.4 樣品的分析.....	29
3.4.5 無機酸、鹼氣體分析程序的品保品管.....	29
第四章 結果與討論.....	40
4.1 傳統洗滌塔之效率研究.....	40
4.1.1 循環水質及進口濃度對去除效率之影響.....	40
4.1.2 循環水 pH 質對去除效率之影響.....	40
4.1.3 除霧器(demister)之影響.....	41
4.1.4 滯留時間對去除效率之影響.....	41
4.2 噴霧塔之效率研究.....	41
4.2.1 氣液比對去除效率之影響.....	42

4.2.2	噴霧 pH 值對去除效率之影響.....	42
4.2.3	滯留時間對去除效率之影響.....	42
4.3	新式洗滌系統之結合及效率分析.....	43
4.3.1	新式洗滌系統之去除效率表現.....	43
4.3.2	新式洗滌系統與噴霧塔之效率關係.....	43
4.3.3	填充塔的氣提現象.....	43
4.4	模場數據與理論之比較.....	44
第五章	結論與建議.....	62
5.1	模場實驗結論.....	62
5.2	建議.....	63
第六章	參考文獻.....	65

圖目錄

圖 1.1 實場中 HCl 氣體去除效率對進口濃度之關係圖(黃, 2003)	5
圖 2.1 雙膜理論圖.....	17
圖 2.2 填充塔設計示意圖.....	18
圖 2.3 填充塔內各點吸收濃度示意圖.....	19
圖 2.4 $\frac{1}{(1-y)(1-y_i)}$ 對 y 關係圖.....	20
圖 2.5 填充塔滯留時間對去除效率理論圖.....	21
圖 2.6 模擬不同粒徑之水霧對污染物之去除效率圖.....	22
圖 2.7 Hago M1 噴頭模擬在不同氣液比下之去除效率對時間關係圖.....	23
圖 2.8 pH=6 時之吸收效率對時間關係圖.....	24
圖 2.9 pH=5 時之吸收效率圖.....	25
圖 3.1 實驗系統示意圖.....	35
圖 3.2 噴霧系統示意圖.....	36
圖 3.3 本研究採用之固氣分離器組合剖面圖.....	37
圖 3.4 固氣分離器的多孔金屬片的採樣效率與採樣容量實驗系統(Tsai et. al., 2001a)	38
圖 3.5 三種不同無機酸鹼檢測方法效率比較(Tsai et. al., 2001a).....	39
圖 4.1 填充塔內不同循環水質對 HCl 去除效率圖.....	48
圖 4.2 填充塔內不同循環水 pH 值對 HCl 去除效率圖.....	49
圖 4.3 除霧器對去除效率影響比較圖.....	50
圖 4.4 填充塔內滯留時間對去除效率圖.....	51
圖 4.5 噴霧塔氣液比不同時 HCl 進口濃度對去除效率關係圖.....	52
圖 4.6 不同噴霧 pH 值對 HCl 去除效率關係圖.....	53
圖 4.7 不同噴霧 pH 下之滯留時間對去除效率關係圖.....	54
圖 4.8 新式洗滌系統之去除效率改善圖.....	55
圖 4.9 噴霧塔去除效率與新式洗滌系統去除效率之關係圖.....	56
圖 4.10 填充塔內滯留時間對氣提效率關係圖.....	57
圖 4.11 噴霧塔在 pH=7 時滯留時間對去除效率圖.....	58
圖 4.12 噴霧塔在 pH=8 時滯留時間對去除效率圖.....	59
圖 4.13 噴霧塔在 pH=10 時滯留時間對去除效率圖.....	60
圖 4.14 填充塔滯留時間對去除效率與理論公式之比較.....	61
圖 5.1 實場中安排裝噴霧系統示意圖.....	64

表目錄

表 1.1 半導體製造業空氣污染管制及排放標準.....	3
表 1.2 半導體製造業空氣污染管制及排放標準（續）.....	4
表 2.1 Accommodation coefficient α	15
表 2.2 液滴吸收理論代號表.....	16
表 3.1 在不同壓力下各型號噴嘴之流量(加倫/小時).....	31
表 3.2 IC 操作條件表.....	32
表 3.3 各離子之方法偵測極限.....	33
表 3.4 多孔金屬片對各離子之回收率.....	34
表 4.1 洗滌水中導電度與氯離子濃度關係.....	45
表 4.2 新式洗滌系統之效率分析 I.....	46
表 4.3 新式洗滌系統之效率分析 II.....	47

第一章 前言

1.1 研究動機

國內高科技產業中以半導體產業的產值最高，但其無機酸鹼廢氣排放量也相對的最高。在半導體的製程的氧化、光罩、顯影、蝕刻等步驟中會使用到硫酸、硝酸等許多的無機酸鹼，這些被大量使用的 HF、HCl、NH₃ 及 H₂SO₄ 液體最後都會產生大量的無機酸鹼廢氣，必須經由工廠的空氣污染防制設備處理後，才能排入大氣中。若這些處理設備沒有辦法有效的去除無機酸鹼廢氣，則勢必會對週遭的環境及居民健康產生重大的危害。

而我們身處的新竹科學工業園區為國內高科技產業之重鎮。園區內有 151 家基體電路廠、58 家電腦週邊、57 家通訊產業、59 家光電產業及 11 家精密機械工廠與 26 家生物科技工廠(新竹科學園區網站, 2004)。新竹工業園區內所有相關半導體與光電產業的高科技廠總共約有 70 家，而整個新竹地區約有超過 380 餘家的高科技工廠。隨著產能的增加，園區各產業所使用的化學原料、毒性化學物質以及大量的有機溶劑更是與日俱增。為了能夠在產業發展與永續經營上尋求平衡點，我們必須尋求一個解決污染的有效方法，才能使經濟發展不與環境生活品質之提昇相衝突。

行政院環保署在民國八十八年公告了「半導體製造業空氣污染管制及排放標準」(行政院環保署, 1999)如表 1.1，其中規範了各種無機酸如 HF、HCl 及 H₂SO₄ 之去除效率須達到 95 % 以上，或是各酸性物種在每廠排放量必須小於 0.6 kg/hr (HNO₃、H₃PO₄、HF、HCl)或 0.1 kg/hr (H₂SO₄)。若是無法達以上之標準時，則需符合洗滌塔的操作條件，其中潤濕因子應大於 0.1m²/hr、循環水 pH 值應大於 7、填充塔之滯留時間應大於 0.5 秒及填充物比表面積應大於 90 m²/m³ 等規定如表 1.2。在鹼性 NH₃ 廢氣方面，雖然在「半導體製造業空氣污染管制及排放標準」中並沒有明確的規定，但 NH₃ 是一種具有臭味之氣體，當濃度超過 43 ppb~53 ppm 時(ACGIH, 1989)，人類便可聞到臭味，此時便容易引起工廠附近居民的反感。我們推測環保署在未來亦有可能針對 NH₃ 訂出一個類似酸性氣體之嚴格排放標準，所以 NH₃ 廢氣之處理亦是未來重要的研究課題。

基於經濟考量，國內一般廠房主要是利用濕式洗滌設備來處理工廠所產生之有機或無機化合物，但依據學者針對洗滌塔去除效率之研究(Tsai *et al.*, 2004；蔡, 2002b；Tsai *et al.*, 2003)，發現洗滌塔對於 HF、HCl 及 NH₃ 的去效率不佳，往往無法達到法規規定的 95 % 去除率。例如圖 1.1 是洗滌塔對 HF 去除效率對進口濃度之關係圖。由圖可知，當進口濃度低於 650 g/m³ 時去除效率大都低於 70 %，且進口濃度愈低時去除效率愈低，對於 HCl 也有類似的研究結果。且因成本考量，洗滌塔之循環水無法時常更換以維持一定的乾淨程度，造成當廢氣的進口濃度低時，洗滌塔更是無法有效的去除廢氣。此為一般低濃度污染物排放的工廠往往無法達到行政院環保署所規定之 90% 削減率的原因。

為解決這個問題，以達到提高濕式洗滌設備的污染物整體去除效率的目的，本研究將設計並測試一個高效率的洗滌器系統，在原有的填充洗滌塔前加設的一個噴霧塔，利用噴霧塔裝設之噴頭來產生極細水霧(梭特直徑在 20 至 40 μm 間)

並藉由水霧的大比表面積及極佳的吸收效果，來處理傳統填充塔所無法去除的低濃度無機酸鹼氣體或是將酸排中的鹼性氣體加以去除，以提昇洗滌系統的去除效率。在去除的過程中，噴霧塔會使用的適當氣液比並應該所去除的氣體的酸鹼來更改噴霧水所使用的 pH 值，利用酸鹼中和的原理來增加此系統對無機酸鹼氣體的去除效率。

1.2 研究目的

本研究之目的在於利用由噴霧塔及填充塔組合而成的新式洗滌系統來有效的改善現行的填充塔設備對於半導體程中所排放的一些無機污染物（如 HF、HCl、HBr、NH₃ 等）的去除效率，特是針對低濃度污染氣體的去除問題。在本研究中將以 HCl 做為污染物來進行研究。

在研究的方向上將會依循下列目標逐步研究、開發：

- (1) 污染物質傳理論之推導。
- (2) 利用理論模式針對各參數條件進行模擬。
- (3) 由模擬結果進行新式洗滌系統實驗設計。
- (4) 研究現行填充塔去除效率特性。
- (5) 針對噴霧塔在不同操作條件下之去除效率進行研究。
- (6) 找出對於新式洗滌系統較佳的操作條件。

表 1.1 半導體製造業空氣污染管制及排放標準

空氣污染物	排放標準
揮發性有機物	排放削減率應大於 90%或工廠總排放量應<0.6 kg/hr (以甲烷為計算基準)
三氯乙烯	排放削減率應大於 90%或工廠總排放量應<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 95%或各污染物工廠總排放量應<0.6 kg/hr
硫酸	排放削減率應大於 95%或工廠總排放量應<0.1 kg/hr

表 1.2 半導體製造業空氣污染管制及排放標準（續）

控制條件	法規標準
潤濕因數 (m^2/hr): 洗滌循環水量 / (填充物比表面積 × 洗滌塔填充段水準 截面積)	> 0.1
設備洗滌循環水槽之 pH 值	> 7
填充物比表面積 (m^2/m^3) : 濕式洗滌設備之填充物單位體積內所能提供之氣液接 觸面積。	> 90
填充段空塔滯留時間 (sec)	> 0.5
註： 1. 若廠方無法證明符合上述規定時，需提出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。 2. 上述規範適用於硝酸、鹽酸、磷酸、氫氟酸及硫酸等廢氣若以濕式洗滌設備 處理，而廠方無法證明符合表 2(a)中的規範時。	

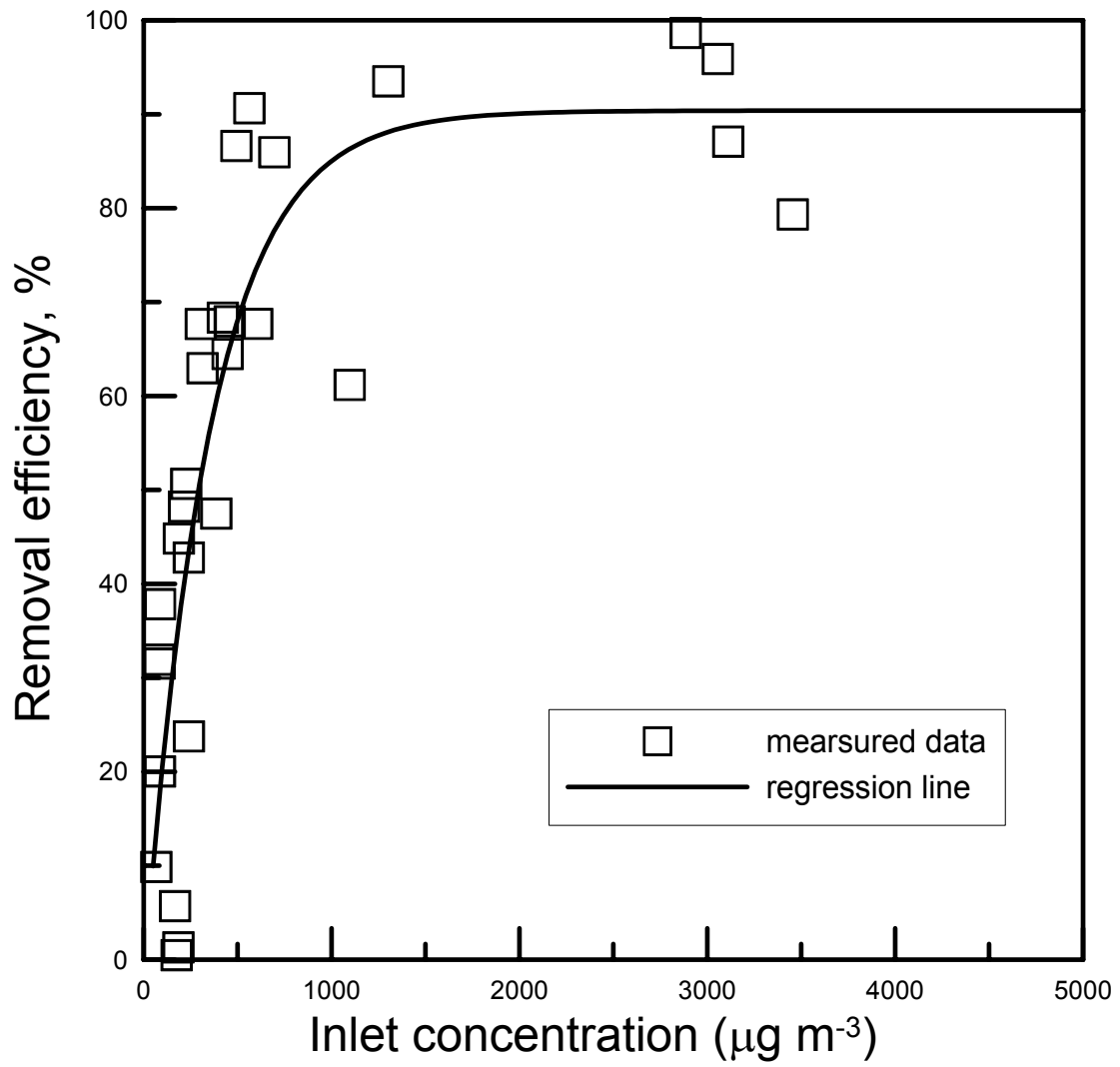


圖 1.1 實場中 HCl 氣體去除效率對進口濃度之關係圖(黃, 2003)

第二章 文獻回顧

2.1 噴霧塔相關研究

對於噴霧塔的部份，已有學者做過許多研究，其中欲處理的污染物以 NO_x 、 SO_x 、VOC 等為主，對於低濃度的酸鹼廢氣的處理則甚少著墨。Chien and Chu (2000)曾使用 NaClO_2 和 NaOH 來當作吸收劑，利用噴霧加上多孔板(spraying sieve tray wet scrubber)的方法同時去除 SO_x 和 NO_x ，結果發現最大的 DeNO_x 去除效率在 36.6 至 71.9 %之間，而最大的 DeSO_x 的去除效率在 89.4 至 100.0 %之間。以 DeNO_x 而言，此系統的測試參數為 NO_x 之進氣濃度—300 及 800 ppm, L/G 比為 5 或 10 (l/m^3)，平均的水滴直徑 595 至 1085 μm 之間。研究發現影響去除效率的重要操作參數有添加劑的濃度、氣液比及滯留時間。Vinci *et al.*, (1997)曾利用噴霧塔來控制出流液體的溶氧量(DO)，結果發現噴霧塔的塔高及氧氣的供給為改變 DO 的重要影響因素，且噴霧塔的出口液體的溶氧比填充塔低。Santacesaria *et al.*, (1999) 以數值模擬方法研究循環式噴霧塔吸收乙烯的氧化物(ethylene oxide)的過程，從理論值與實驗值比較的結果得知噴出之液滴內部並非靜止的，而是呈現紊流混合的情形。Chen(2001)也曾模擬過以終端沉降速度下落的雨滴吸收 SO_2 酸氣的過程，結果發現雨滴內部亦有環流產生，且當有液滴有內部環流時會增加質傳速率。

針對上述有關噴霧塔的相關研究文獻，我們得知噴霧系統對於氣體的吸收效果可以優於傳統式的填充塔設備。我們發現氣液比、滯留時間和添加物的濃度均為控制噴霧效率的重要操作因素，且過去的研究所使用的液滴較大，直徑數百微米為主，在高科技業的用水量受限的情況下，本研究要朝向小粒徑的水霧(20 至 40 μm 梭特直徑)，低氣液比的方向作設計，並以基本的質傳理論作基礎，以期得到最佳的去除效率的要求。

2.2 填充塔之設計理論

為了探討低濃度污染氣體在傳統填充洗滌塔的去除效率低的問題，我們首先回顧傳統洗滌塔的設計理論。

填充塔去除氣體污染物的原理係基於氣體吸收理論，藉著填充塔內之填充物潤濕表面，達到污染物由氣相傳輸到液相的吸收過程。此吸收作用通常以雙膜理論(two-film theory)(Cooper and Alley, 1998)來計算通過液-氣界面的污染物的傳輸速率。由圖 2.1 之雙膜理論我們可得知污染物在氣相之通量等於液相中之通量，亦即

$$k_G(y - y_i) = k_L(x_i - x) \quad (2.1.1)$$

式中 k_G 為氣相質傳係數，單位為 $\frac{\text{mole}}{\text{s} \cdot \text{m}^2}$ ； y 為氣體中污染物的莫耳分率，單位為 $\frac{\text{mole}}{\text{mole}}$ ； y_i 為氣液膜交界面上氣相污染物的莫耳分率，單位為 $\frac{\text{mole}}{\text{mole}}$ ； k_L 為液相質傳係數，單位為 $\frac{\text{mole}}{\text{s} \cdot \text{m}^2}$ ； x_i 為氣液膜交界面上液相污染物的莫耳分率，單位為 $\frac{\text{mole}}{\text{mole}}$ ； x 為污染物在洗滌水中之莫耳分率，單位為 $\frac{\text{mole}}{\text{mole}}$ 。

以下的填充塔設計理論參考 Cooper and Alley(1998)一書。在圖 2.2 填充塔的設計示意圖中，通常我們可以預知填充塔底部氣體的莫耳流率 V_{mb} ，以及底部和頂端的氣體污染物莫耳分率 y_b 和 y_t 和洗滌水裡污染物莫耳分率 x ， x 取決於洗滌水的循環流率。洗滌水的循環流率通常為最小循環流率的 1.5~3.0 倍，為了計算最小循環流率我們先畫出平衡曲線及填充塔底部和頂端的操作點，如圖 2.3。

考慮從填充塔底端至塔裡任何一點作質量平衡，我們可以得到下式：

$$L_m x + V_{mb} y_b = L_{mb} x_b + V_m y \quad (2.1.2)$$

L_m 為洗滌水的莫耳流率，單位為 $\frac{\text{mole}}{\text{s}}$ ； V_{mb} 為填充塔底部氣體莫耳流率，單位為 $\frac{\text{mole}}{\text{s}}$ ； y_b 為填充塔底部氣體污染物的莫耳分率，單位為 $\frac{\text{mole}}{\text{mole}}$ ； L_{mb} 為填充塔底部洗滌水的莫耳流率，單位為 $\frac{\text{mole}}{\text{s}}$ ； x_b 為填充塔底部洗滌水裡污染物的莫耳分率，單位為 $\frac{\text{mole}}{\text{mole}}$ ； V_m 為氣體的莫耳流率，單位為 $\frac{\text{mole}}{\text{s}}$ 。

現在我們假設 L'_m 和 V'_m 分別為在洗滌水及氣體中不含污染物時的莫耳流率，則我們可以得到以下式子：

$$V_m = \frac{V'_m}{1 - y} \quad \text{and} \quad L_m = \frac{L'_m}{1 - x} \quad (2.1.3)$$

$$V_{mb} = \frac{V'_m}{1 - y_b} \quad \text{and} \quad L_{mb} = \frac{L'_m}{1 - x_b} \quad (2.1.4)$$

把(2.1.3)式和(2.1.4)式代入(2.1.2)式，整理後得到

$$\frac{y}{1 - y} = \frac{L'_m}{V'_m} \left(\frac{x}{1 - x} \right) + \left[\frac{y_b}{1 - y_b} - \frac{L'_m}{V'_m} \left(\frac{x_b}{1 - x_b} \right) \right] \quad (2.1.5)$$

由(2.1.5)式可畫出填充塔的操作曲線(Operating line)，此曲線表示塔裡各點污染物在洗滌水及氣體中的莫耳分率比率，把填充塔頂端的操作點(x_t, y_t)連接至平衡曲線中填充塔底端的濃度點(x_b^*, y_b)，此直線的斜率代表操作的最小液

氣比 $(\frac{L'_m}{V'_m})$ ，只要我們知道氣體流率就可以輕易求得最小液體循環流率。

為了表現液體和氣體在單位面積下界面的傳送速率，可用下式來表示：

$$d(V_m y) = k_y (y - y_i) dA = d(L_m x) = k_x (x_i - x) dA \quad (2.1.6)$$

A 為垂直擴散方向之擴散面積，單位為 m^2 ，擴散面積可再利用下式轉換：

$$dA = a S dZ \quad (2.1.7)$$

a 為填充塔裡單位體積之有效質傳面積，單位為 $\frac{m^2}{m^3}$ ； S 為填充塔的截面積，單位為 m^2 ； dZ 為填充塔之一小段塔高，單位為 m 。

把(2.1.7)式代入(2.1.6)式並且把 $d(V_m y)$ 以 $\frac{V_m}{1-y} dy$ 表示，整理後得到氣膜及液膜的平衡方程式：

$$k_y a (y - y_i) dZ = \frac{V_m}{S} \frac{dy}{1-y} \quad (2.1.8)$$

$$k_x a (x_i - x) dZ = \frac{L_m}{S} \frac{dx}{1-x} \quad (2.1.9)$$

要得到填充塔塔高 Z_T ，必須把(2.1.8)式或(2.1.9)式作積分。我們先建立各點濃度 (x, y) 和界面濃度 (x_i, y_i) 的關係，由(2.1.6)式可得到

$$\frac{y - y_i}{x - x_i} = -\frac{k_x a}{k_y a} \quad (2.1.10)$$

從(2.1.10)式得知操作曲線上點 (x, y) 連接到平衡曲線上點 (x_i, y_i) 為一條直線且斜率為 $-\frac{k_x a}{k_y a}$ ，整理(2.1.8)式得到

$$\left(\frac{k_y a}{G_{my}}\right) \int_0^{Z_T} dZ = Z_T \left(\frac{k_y a}{G_{my}}\right) = \int_{y_i}^{y_b} \frac{dy}{(1-y)(y-y_i)} \quad (2.1.11)$$

上式 $G_{my} = \frac{V_m}{S}$ ，為塔中單位面積氣體莫耳流率，單位為 $\frac{mole}{s \cdot m^2}$ 。

要得到填充塔高 Z_T 則必須將(2.1.11)式作積分，但 y_i 為氣液膜交界面上氣相污染物的莫耳分率不易由實驗值得到，為了得到 Z_T 我們在圖 2.3 中從 y_t 到 y_b 之間畫數個斜率為 $-\frac{k_x a}{k_y a}$ 的平行線，再利用(10)式得到 (x, y) 和其對應的 (x_i, y_i) 值，計

算出 $\frac{1}{(1-y)(1-y_i)}$ 的值，畫 $\frac{1}{(1-y)(1-y_i)}$ 對 y 作圖如圖 2.4，可以計算出曲線下面積(Area)，則塔高 Z_T 如下。

$$Z_T = G_{my} \frac{Area}{k_y a} \quad (2.1.12)$$

由(2.1.12)式所得之塔高經由換算可得通過填充塔之滯留時間，便可畫出填充塔滯留時間對去除效率之關係，如圖 2.5。由圖中可知，當我們所需要的去除效率愈高時，所需要的滯留時間亦愈長。

2.3 液滴吸理論

液滴吸收空氣中的氣狀污染物有幾個步驟：1. 污染物分子由氣相擴散至氣液介面，2. 污染物分子通過氣液介面進入液滴內部，3. 污染物分子在液滴內部解離、擴散、進行化學反應。因此在計算質傳通量時，需考慮以下四點對於質傳量的影響：1. 污染物分子在氣相中的擴散速率，2. 真正通過氣液介面的分子比率，3. 分子在液相中的擴散速率，4. 分子和水作用解離或進行化學反應使液滴中污染物濃度變化。

傳統上在計算質傳通量時，均假設所有接觸到氣液介面的氣狀污染物分子皆能通過氣液介面進入液滴中，並假設污染物在液滴中的解離及化學反應能很快達到平衡狀態，如前述的雙膜理論即是基於這種假設。然而並非所有接觸到氣液介面的分子皆會通過介面而進入液滴內部，所以當我們在計算質傳通量時，必須考慮到真正會進入液滴內部的分子的比率。現在我們將以分子運動的觀點來推導質傳通量，並考慮到所有限制質傳速率的因素。

2.3.1 污染物質傳公式之推導

氣體分子在三維隨機運動中，單位時間、單位面積會碰撞到氣液介面的分子數目為 $\frac{1}{4} N_A \bar{c}_A$ ，其中 N_A 表示污染物 A 的莫耳濃度，單位為 $\frac{mole}{m^3}$ ； \bar{c}_A 是污染物的分子平均運動速度，單位為 $\frac{m}{s}$ ，可計算如下(Seinfeld and Pandis, 1998, pp 600-601)：

$$\bar{c}_A = \sqrt{\frac{8RT}{\pi m_A}} \quad (2.2.1)$$

其中 m_A 為污染物 A 的分子量，單位為 $\frac{kg}{mole}$ ； R 為理想氣體常數，單位為 $\frac{atm \cdot \ell}{mole \cdot K}$ ； T 為氣體溫度，單位為 K 。若是考慮真正會通過介面進入液滴的分子比率，分子的氣相、液相擴散速率，分子在液滴中與水作用、解離、反應等因素，則實際的質傳通量可表示為(Worsnop *et al.*, 1989)：

$$J_A = \frac{1}{4} N_A \bar{c}_A \gamma \quad (2.2.2)$$

上式中之 γ 是攝入係數(uptake coefficient)，其值 ≤ 1.0 ，它的計算過程將於稍後再加以說明。另外，理想氣體方程式為：

$$P_A = \frac{n_A}{V} RT = N_A RT \quad (2.2.3)$$

其中 P_A 為 A 在氣相中之分壓，單位為 *atm*； V 是環境氣體的體積，單位為 m^3 。將理想氣體方程式中的 P_A 與 N_A 的關係代入(2.2.2)式中，則可得到污染物種 A 從氣相進入液相的莫耳通量如下：

$$J_A^+ = \frac{1}{4} \bar{c}_A \gamma \frac{P_A}{RT} \times 1000 \quad (2.2.4)$$

污染物 A 在氣液介面上由液滴表面返回氣相的莫耳通量可由亨利定律得出如下：

$$C_{aq} = H_A^* P_A \quad (2.2.5)$$

上式中之 H_A^* 為污染物 A 的有效亨利係數，單位為 M/atm 。將(2.2.5)式代入(2.2.3)式再將所得之結果代入(2.2.2)式，則可得到從液滴表面返回氣相的莫耳通量為：

$$J_A^- = \frac{1}{4} \bar{c}_A \gamma \frac{C_{aq}}{H_A^* RT} \times 1000 \quad (2.2.6)$$

所以，污染物 A 真正進入液滴中的淨莫耳通量為(2.2.4)式與(2.2.6)式之差，亦即：

$$J_A = \frac{\bar{c}_A \gamma}{4RT} \left(P_A - \frac{C_{aq}}{H_A^*} \right) \times 1000 \quad (2.2.7)$$

2.3.2 攝入係數(uptake coefficient)

計算質傳通量時，在大多數的情形下我們比須同時考慮氣體的擴散速率、

通過氣液介面進入液相的分子比率、及液相的擴散和反應。公式(2.2.2)的攝入係數 $\gamma(\leq 1)$ 即是為了考慮這些因素對於質傳通量的影響，其推導過程如下 (Seinfeld and Pandis, 1998, pp 627-634)：

污染物 A 在氣液介面上的傳輸速率 $R_{aq,f} (M/s)$ ，可由下式表示：

$$R_{aq,f} = k_{mt} \left(P_A - \frac{C_s}{H_A} \right) \quad (2.2.8)$$

其中 C_s 為 A 在介面上的液相濃度，單位為 M ； H_A 為亨利係數，單位為 M/atm ；

$$k_{mt} = \left(\frac{D^2 RT}{12D_g} + \frac{D\sqrt{2\pi m_A RT}}{6\alpha} \right)^{-1}, \text{ 單位為 } M/atm \cdot s; D \text{ 為液滴直徑，單位為 } m; D_g$$

為 A 的氣相擴散係數，單位為 m^2/s 。 α 為調和係數 (mass accommodation coefficient)，其物理意義為分子碰撞到氣液介面後會真正進入液滴的數目比率，目前已有許多學者曾做過研究來求得各污染物種被水溶液吸收的 α 值。

當污染物通過氣液介面後，A 在液相中的擴散與反應速率 $R_{aq,l} (M/s)$ ，可由下式導出：

$$R_{aq,l} = QkC_s \quad (2.2.9)$$

其中 k 為反應速率常數，單位為 $1/s$ 。(2.2.9)式中的 $Q = 3 \left(\frac{\coth q}{q} - \frac{1}{q^2} \right)$ ，且

$$q = \frac{D}{2} \sqrt{\frac{k}{D_{aq}}}, D_{aq} \text{ 為污染物 A 的液相擴散係數，單位為 } m^2/s。Q \text{ 與 } q \text{ 皆為無因}$$

次參數。

在穩定狀態 (steady state) 下，A 在氣液介面的傳輸速率必須等於 A 在液相中的擴散及反應速率，即(2.2.8)式與(2.2.9)式相等，藉此可以求得 C_s 如下：

$$C_s = \frac{k_{mt} P_A}{\frac{k_{mt}}{H_A} + \frac{6\sqrt{kD_{aq}}}{D}} \quad (2.2.10)$$

在一般情形下， q 遠大於 1，則 $Q \cong \frac{3}{q}$ ，且 A 在氣液介面上的傳輸通量會等於(2.2.2)

式所計算出來之傳輸通量：

$$\left(\frac{3kC_s}{q} \right) \left(\frac{\pi D^3}{6} \right) = \frac{1}{4} \frac{P_A}{RT} \frac{1}{c_A \gamma} (\pi D^2) \quad (2.2.11)$$

將(2.2.10)式代入(2.2.11)式，則可求出攝入係數 γ 如下：

$$\gamma = \left(\frac{D\bar{c}_A}{8D_g} + \frac{1}{\alpha} + \frac{\bar{c}_A}{4RTH_A\sqrt{kD_{aq}}} \right)^{-1} \quad (2.2.12)$$

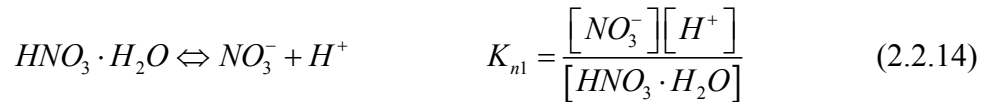
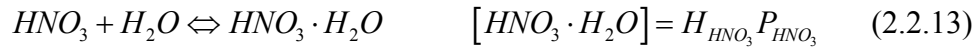
由(2.2.12)式計算出 γ 之後，即可求得污染物 A 在氣液介面的質傳通量。然而在計算 γ 的過程中，我們必須先知道各物種之 α 值才行。目前已有許多學者以實驗推測出 α 或 γ 值，如表 2.1 所示。

2.3.3 有效亨利係數

亨利係數是指污染物在液滴中以分子狀態存在，且與周圍氣體的污染物分壓達平衡時的吸收平衡係數。而在(2.2.5)式中的有效亨利係數，是考慮了污染物被液滴吸收以後會在液滴中解離，進而增加污染物的吸收量所得到的吸收平衡係數。當氣體污染物被液滴吸收，是先以分子態結合水分子存在於液滴中，有時候會再解離為離子態，因此我們必須修正亨利定律，以期能得到更精確的關係式。

現以 HNO_3 為例，說明如下：

HNO_3 被吸收至液滴中，再解離為硝酸根離子與氫離子的過程為：



上二式中， H_{HNO_3} 為亨利係數，單位為 M/atm ； K_{n1} 為平衡常數，單位為 M 。

所有被溶解在水中的硝酸為：

$$[HNO_3^T] = [HNO_3 \cdot H_2O] + [NO_3^-] \quad (2.2.15)$$

將(2.2.13)式與(2.2.14)式代入(2.2.15)式，我們得到

$$[HNO_3^T] = H_{HNO_3} \left(1 + \frac{K_{n1}}{[H^+]} \right) P_{HNO_3} = H_{HNO_3}^* P_{HNO_3}$$

所以我們可求得有效亨利係數 $H_{HNO_3}^*$ 為：

$$H_{HNO_3}^* = H_{HNO_3} \left(1 + \frac{K_{n1}}{[H^+]} \right) \quad (2.2.16)$$

同理可得其他物種的有效亨利係數為

$$H_{NH_3}^* = H_{NH_3} \left(1 + \frac{K_{n1} [H^+]}{K_w} \right) \quad (2.2.17)$$

$$H_{HCl}^* = H_{HCl} \left(1 + \frac{K_{n1}}{[H^+]} \right) \quad (2.2.18)$$

既然液滴能吸收的污染物的量與有效亨利係數有關，而氫離子的濃度又能決定有效亨利係數的大小，因此，液滴的 pH 值將會是影響噴霧系統的吸收效率的因素之一。

2.4 噴霧塔吸收效率理論

當我們將水霧加進洗滌塔內上端，水霧由塔頂噴出與污染氣體混合而落下，污染物氣體自空氣中傳輸至單顆液滴表面的質傳通量如式(2.2.7)所示。由於水霧的粒徑很小，在塔內幾乎是順著氣流在移動，故可視為一靜止(無相對速度)之水滴，而由某粒徑 D 之液滴表面傳入之污染物量會等於液滴內部的污染物的改變量，亦即

$$J_A \cdot \pi D^2 = \frac{1}{6} \pi D^3 \frac{dC_{aq}}{dt} \times 1000 \quad (2.3.1)$$

其中 D ：水滴直徑(m)

再將式(2.2.7)與式(2.3.1)合併就可得到塔中水滴內污染物濃度對時間之關係式如下：

$$\frac{dC_{aq}}{dt} = \frac{3\bar{C}_A}{2DRT} \left[P_g - \frac{C_{aq}}{H^*} \right] \cdot \gamma \quad (2.3.2)$$

水滴所吸收的污染物的量等於空氣中減少的污染物的量，藉此我們可以求得噴霧塔內污染物氣體之濃度對時間變化之關係式。在實際情況下，塔中的細水霧是由不同粒徑所組成，而氣相中污染物的濃度改變亦是由不同粒徑之水霧共同吸收所造成之結果。所以污染物氣體濃度對時間的關係可以寫成：

$$\frac{dP_g}{dt} = -\frac{1}{4} \sum_i n(D_i) \Delta D_i \pi D_i^2 \bar{C}_A \left[P_g - \frac{C_{aq}}{H^*} \right] \cdot \gamma \quad (2.3.3)$$

其中 $n(D_i) \Delta D_i$ 為粒徑 D_i 之水滴數目濃度($\#/m^3$)。

在以下的初步計算結果中，我們以 Hago 公司 M 型號(M1~M10)的不同噴頭(水霧梭特直徑在 20.7~39.4 μm 之間)，利用公式(2.3.2)、(2.3.3)模擬 NH_3 污染物的去除效率對時間的關係在氣液比為 30000、pH 值為 7 且 γ 依照式(2.2.12)計算為 9.4×10^3 的情況下的關係圖，如圖 2.6 所示。

由圖可發現，在同一氣比(30000)之下，梭特直徑為 39.4 μm 之水霧欲達到吸收效率約 90 %所需吸收時間為 0.4 sec，而梭特直徑為 20.7 μm 之水霧約只需 0.2 sec 的時間。可見當噴頭的梭特直徑(Sauter diameter)愈小時，水滴之數目愈多表面積也愈大，對於污染物之吸收速度會愈快。因此水霧直徑之大小會明顯的影響水霧吸收污染的速率。

為了繼續了解氣液比及水滴 pH 對效率的影響，我們選擇水霧粒徑較小的 M1 型號噴頭(噴霧壓力為 100 psi 時 $D=28.4 \mu\text{m}$)來做計算。當改變氣液比進行模擬時，可得吸收效率圖，如圖 4.6。我們可以發現到其氣液比在 100,000 時，可在 2 秒後達到吸收飽和且吸收效率只有約 70%，而在氣液比在 10,000 的時候則只需要將近一秒的時間就能達到飽和且效率可達到約 97%。由此可知，氣液比為影響吸收效率之重要因素之一。

pH 值之影響

由圖 2.7 中可知，當 pH=7 時水霧對於鹼性氣體的吸效果在氣液比為 100000 時並不十分理想，必需把氣液比往下降到 30000 左右才能有好的吸收效果。在氣液比為 100000 時，經過約 1 秒左右的吸收時間後，液滴內污染物濃度會較容易達到吸收平衡，此時污染物進入液滴的通量等於污染物由液滴返回外界氣體的通量，液滴即不再具有吸收作用。

但若我們在噴霧水中加入酸，將 pH 值降低到 6 或 5，則平衡時的效率可以獲得提升，如圖 2.8、2.9 所示。我們比較圖 2.7 到 2.9 可發現當加入酸降低 pH 值時，液滴所能吸收的污染物也相對的增加。如圖 2.7 中 pH 值等於 7、氣液比為 60000 時，約在 80 %便達到飽和，而在圖 2.9 中 pH 值為 5、氣液比亦為 60000 時，則吸收效率可達到約 100 %。且在 pH 值小於 7 的情況下當滯留時間大於 1 秒時，氣液比大小對於吸收效率的影響並不是很顯著。因此適當控制細水霧的 pH 值可以節省本洗滌系統的需水量，降低操作成本。

綜合上述的理論模擬可知，在短滯留時間下(< 1 sec)，氣液比為影響吸收效率的重要因素，而在較長滯留時間下，則液滴的 pH 值會嚴重的影響吸收的效率。我們若要提高塔內之污染物去除效率，可以朝向(1)較小的水霧粒徑 (2)較小的氣液比 (3)較長的滯留時間且利用酸、鹼吸收的原理來增加去除效率。所以在本研究的洗滌系統中我們所設計的參數如下：(1)噴頭選用 Hago M1 型號，噴霧壓力為 100 psi，梭特直徑 $D_{vs}=28.4\sim 39.6 \mu\text{m}$ (2)氣液比--10000~60000(m^3/m^3) 之間 (3)滯留時間--0.5~2.5 秒 (4)水霧 pH 值--5~7(針對鹼性 NH_3)或 7~10(針對酸性 HCl、HF)。

以上的模擬僅針對鹼性 NH_3 氣體，若是相同的理論應用在酸性氣體時，應該會得到類似的結論(在去除酸性氣體時，pH 值須大於 7)。在本研究中主要以 HCl 為模擬污染物，但是因為 HCl 的理論模擬效果太過理想，使得各條件下的去除效率差距非不明顯，故先使用 NH_3 氣體來模擬做為趨勢的探討。然而這些推論尚待後續的理論的改進及實驗的驗證。

表 2.1 Accommodation coefficient α

氣體種類	A	條件	Reference
HCl	0.15	at 283°K	Watson <i>et al.</i> (1990)
HNO ₃	$(5\pm 0.9)\times 10^{-2}$	at 298°K, 50 torr	Ponche <i>et al.</i> (1993)
	$(1.1\pm 0.1)\times 10^{-1}$	at 0 torr	
NH ₃	$(2.4\pm 1.0)\times 10^{-2}$	at 290°K, 70 torr	Ponche <i>et al.</i> (1993)
	$9.7\pm 0.9\times 10^{-2}$	at 0 torr	
	0.08	At 290°K, 6~20 torr	Shi <i>et al.</i> (1999)
SO ₂	$1.3\pm 0.1\times 10^{-1}$	At 0 torr	Ponche <i>et al.</i> (1993)
	0.11	273~290	Worsnop <i>et al.</i> (1989)

表 2.2 液滴吸收理論代號表

代號	物理意義	單位
J_A	莫耳通量	$\text{mole}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$
k_G	氣相質傳系數	m/s
k_G^*	$k_G^* = k_G/RT$	$\text{mole}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$
U	液滴速度	m/s
k_L	液相質傳系數	m/s
p_0	污染物在氣體的氣相分壓	Atm
p_s	污染物在液滴表面的氣相分壓	Atm
C_s	污染物在液滴表面的液相濃度	mole/l
C_{aq}	污染物在液滴內部的濃度	mole/l
H_A	有效亨利係數	$\text{mole}/\text{l} \cdot \text{atm}$
R_p	液滴半徑	M
D_p	液滴直徑	M
\bar{c}_A	分子平均運動速度	m/s
R	理想氣體常數	$\text{atm} \cdot \text{m}^3/\text{mole} \cdot \text{°k}$
T	絕對溫度	°k
k	corresponding rate constant	
D_g	污染物的氣相擴散係數	m^2/s
D_{aq}	污染物的液相擴散常數	m^2/s
n_A	污染物分子的數目濃度	mole/m^3
m_A	污染物的分子量	G

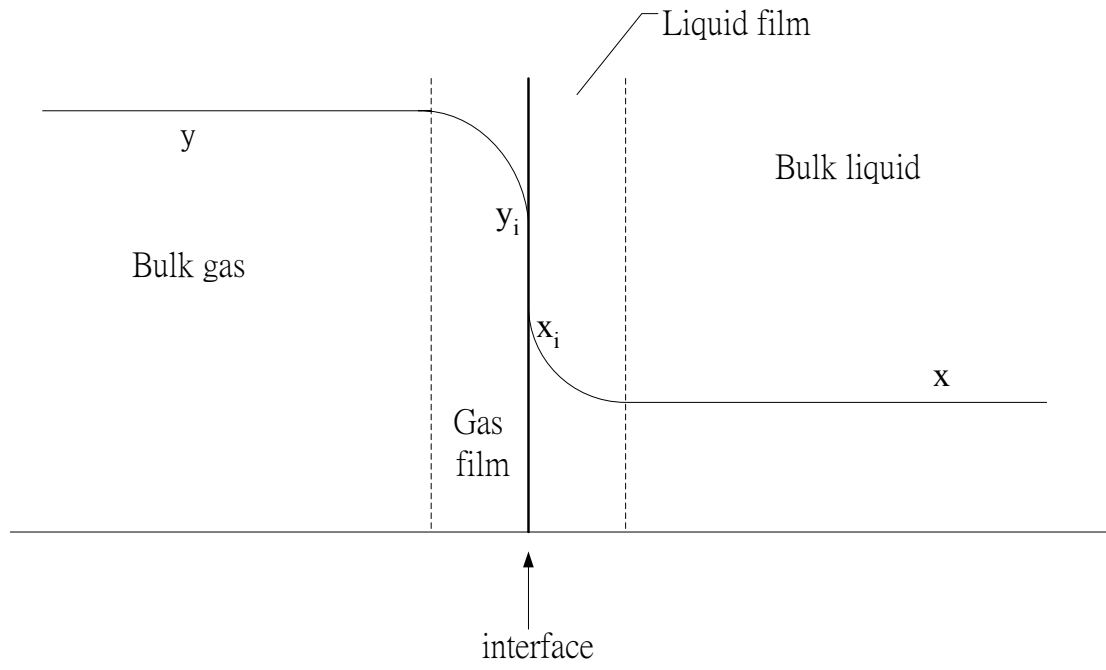


圖 2.1 雙膜理論圖

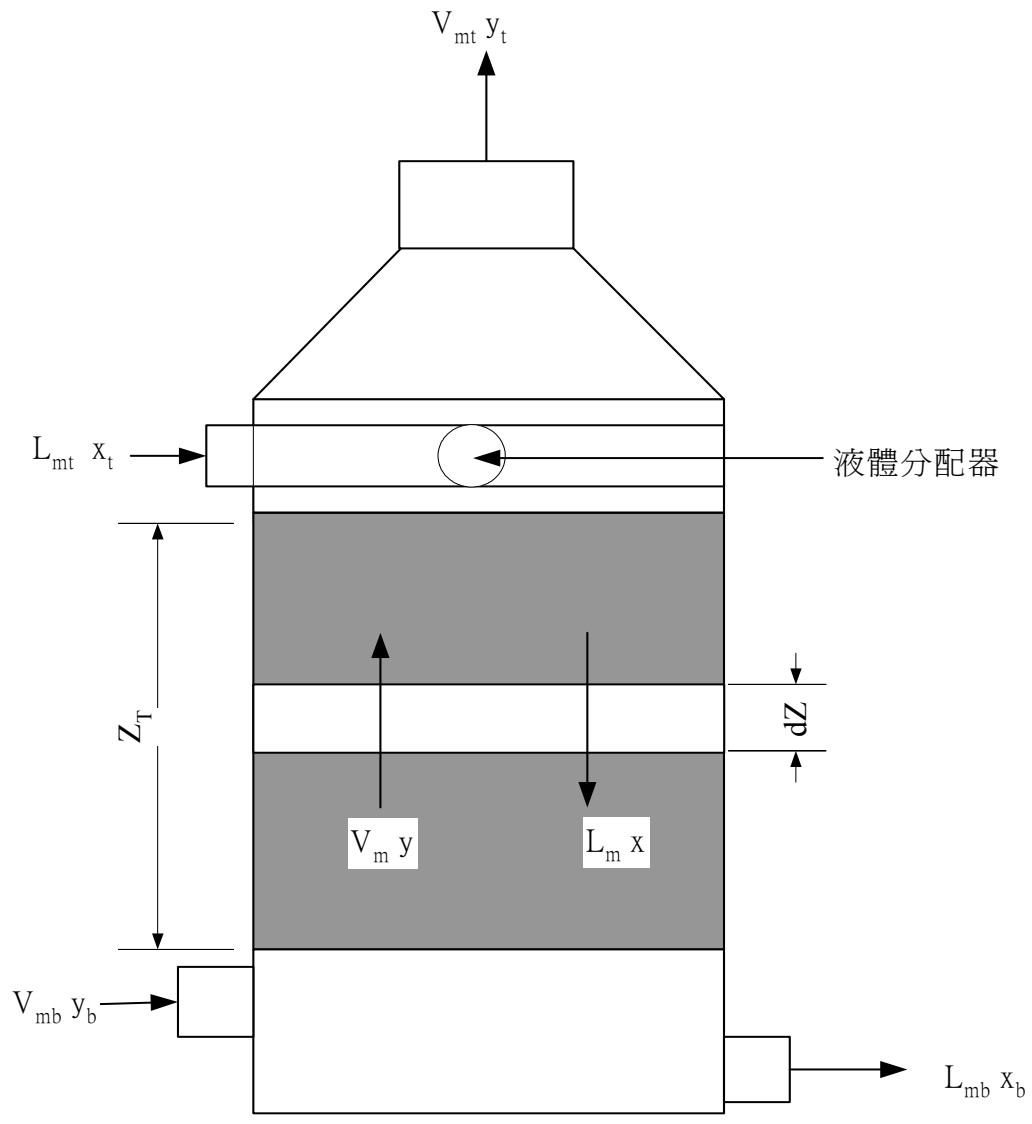


圖 2.2 填充塔設計示意圖

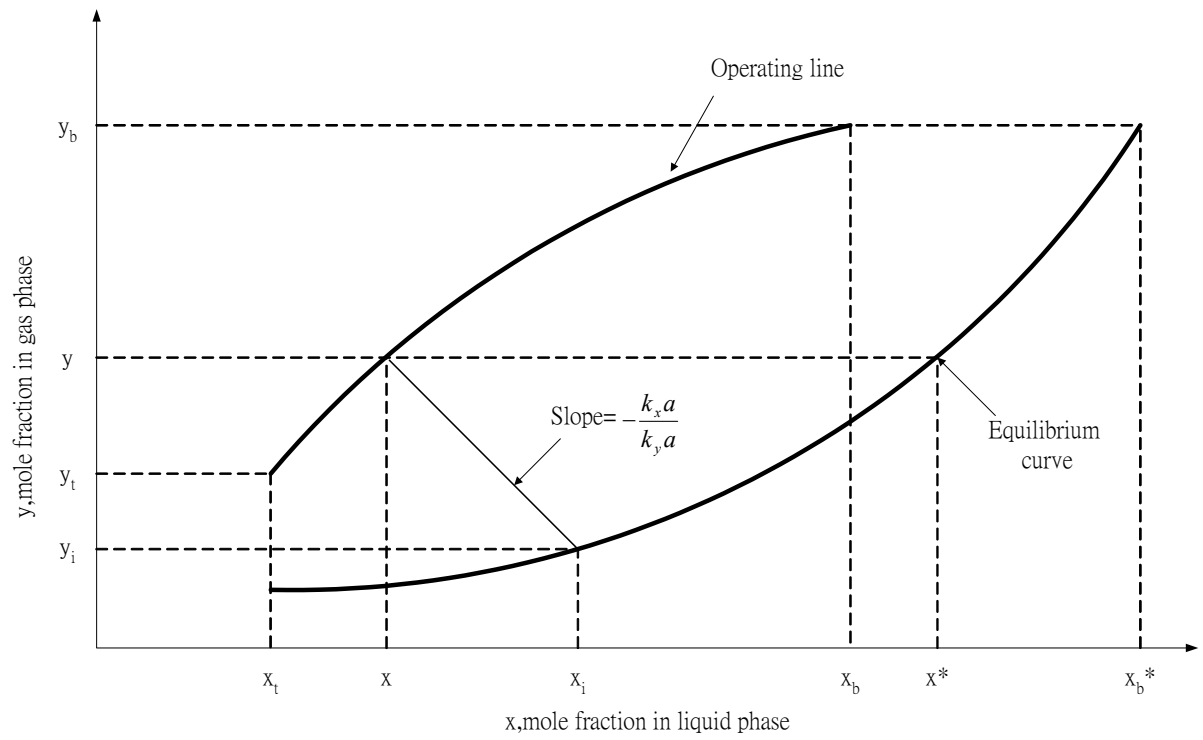


圖 2.3 填充塔內各點吸收濃度示意圖

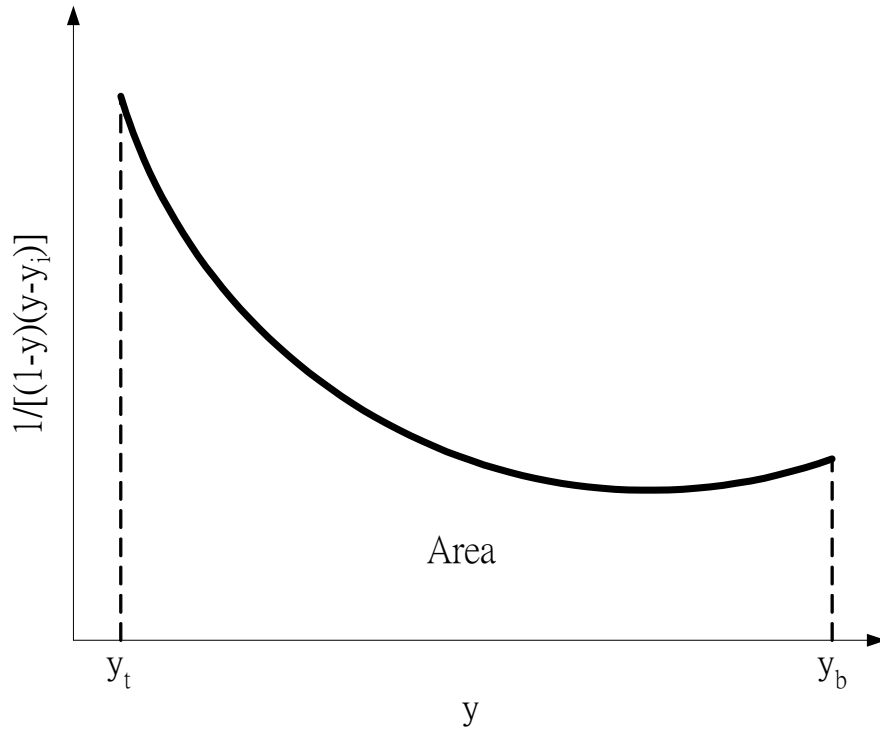


圖 2.4 $\frac{1}{(1-y)(1-y_i)}$ 對 y 關係圖

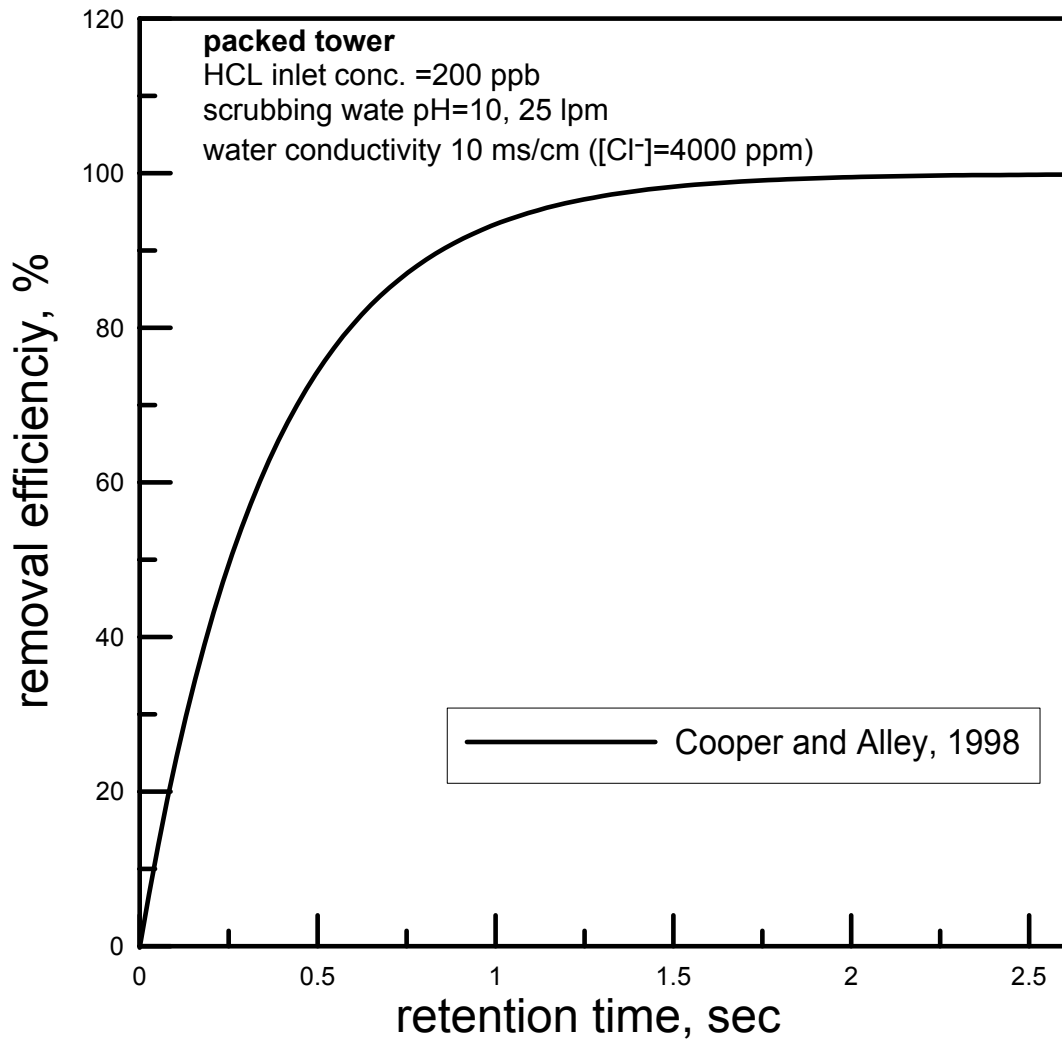


圖 2.5 填充塔滯留時間對去除效率理論圖

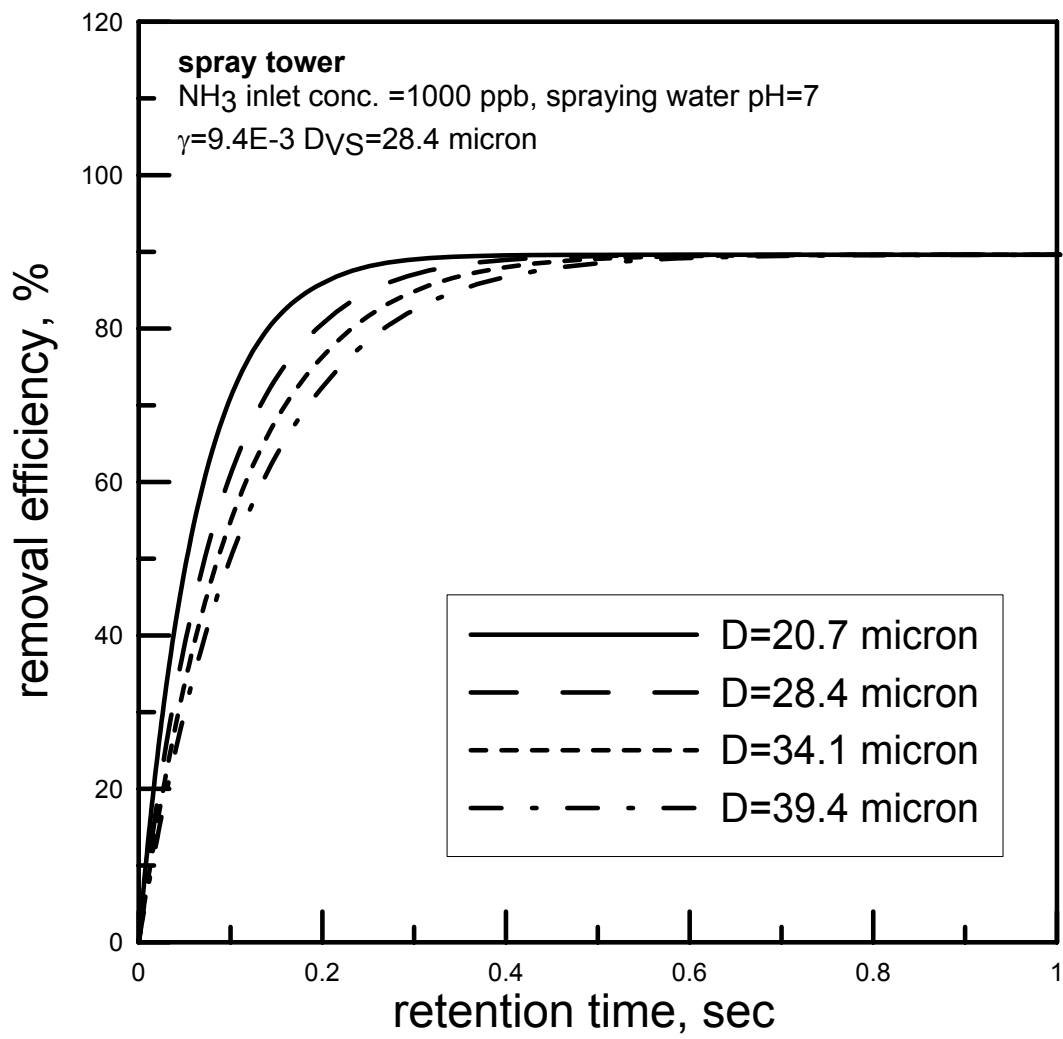


圖 2.6 模擬不同粒徑之水霧對污染物之去除效率圖

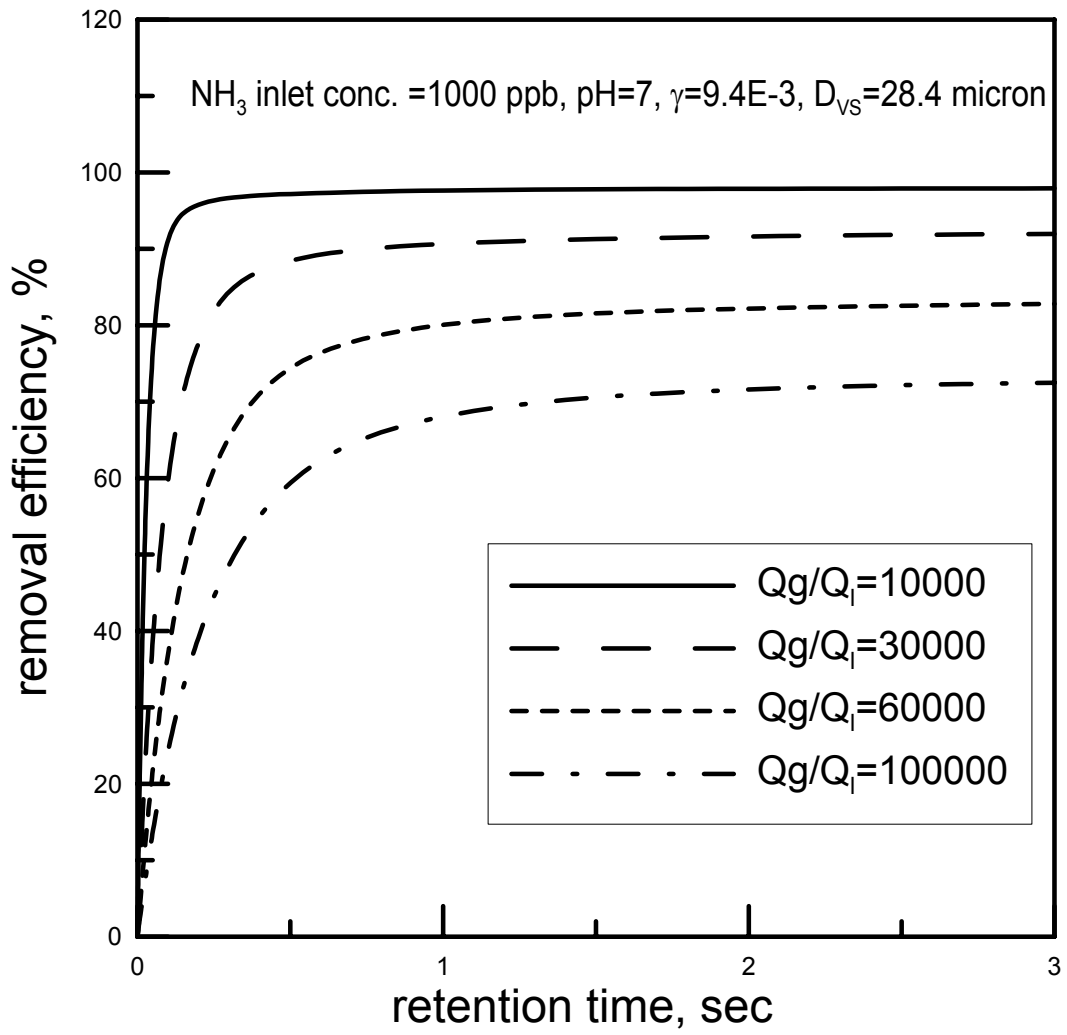


圖 2.7 Hago M1 噴頭模擬在不同氣液比下之去除效率對時間關係圖

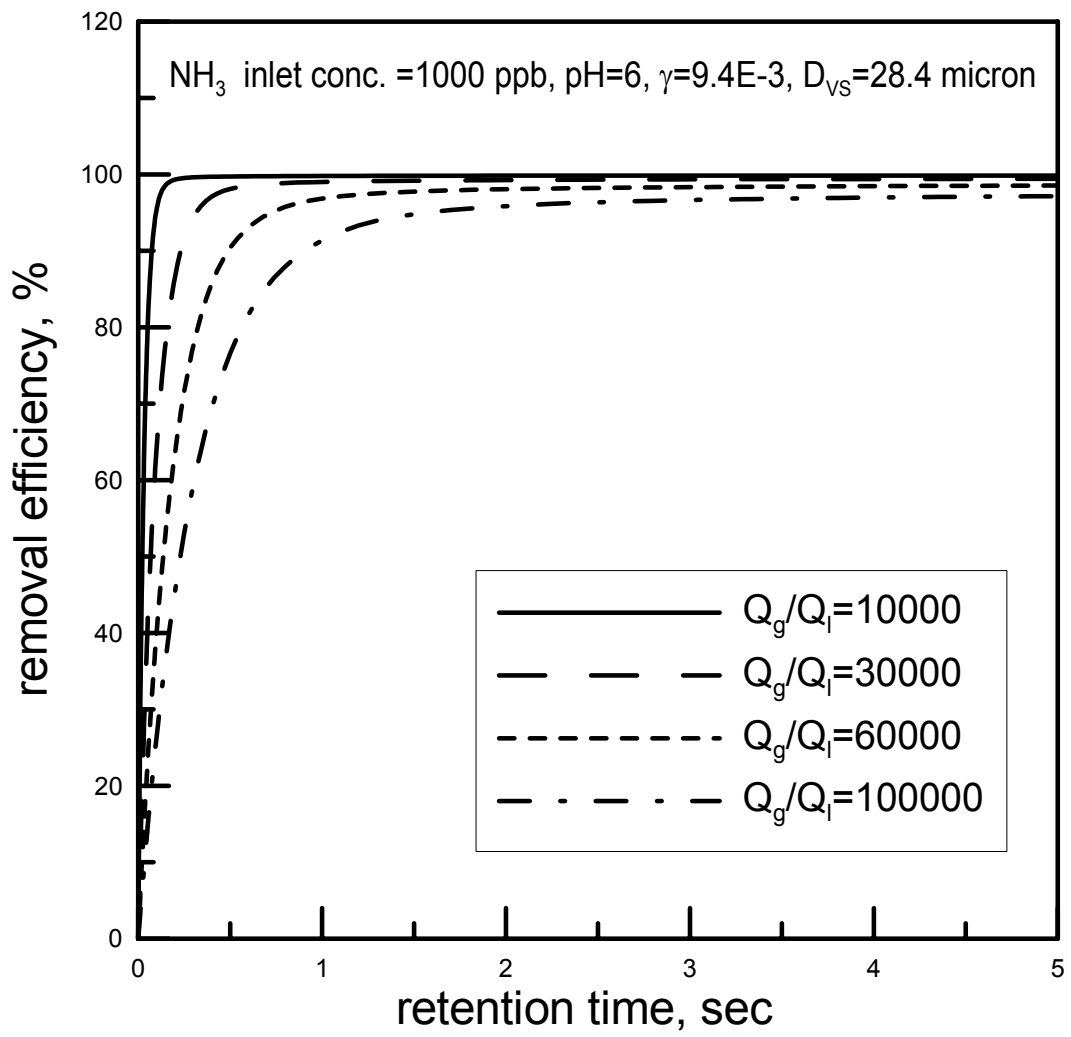


圖 2.8 pH=6 時之吸收效率對時間關係圖

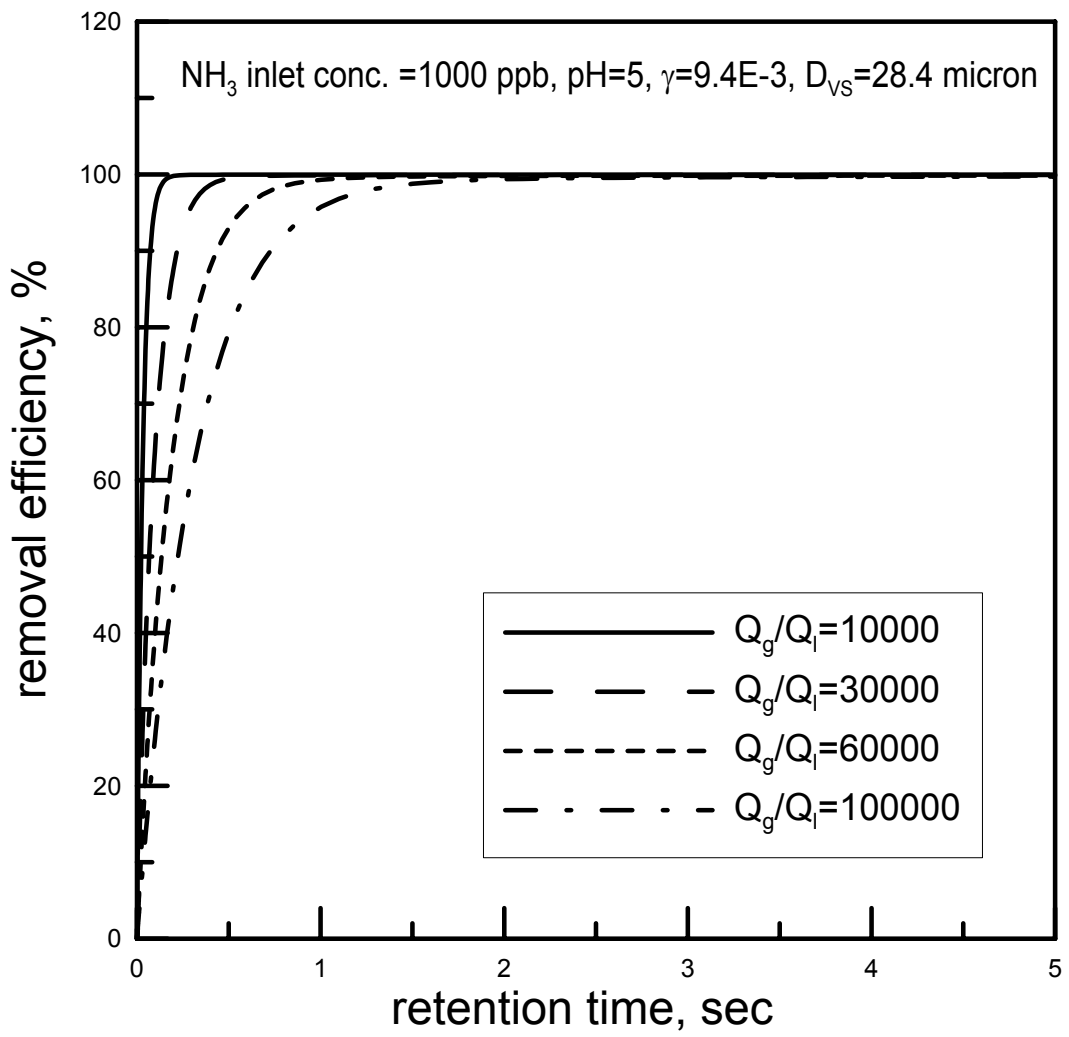


圖 2.9 pH=5 時之吸收效率圖

第三章 研究方法

3.1 實驗設備

本研究所使用之實驗系統如下圖 3.1 所示。在氣體的供應方面，我們使用一個可變頻控制之風車來產生 0.6~8 m³/min 的氣體量。此氣體量可由風車出口所接的層流流量計(Laminar flow element, Meriam Instrument, Model 50MC2-8)藉由量測進出口之壓差值而換算得到氣體的流量。乾淨空氣混合了由曝氣瓶所產生的污染物即形成模擬的煙道廢氣。

在我們的實驗模廠中，本洗滌系統的噴霧塔及填充塔之內徑為 35 cm，在上半部為長度一公尺的透明噴霧塔，噴霧塔上端裝設了一隻噴管，噴管可以依實驗需求來裝設 1~8 個 Hago (New Jersey, U.S.)廠牌之 M 型號噴頭，並可以依實驗需要更換噴頭來產生粒徑為 28.4~55.8 μm 之水霧；在下半部為長度 60 cm 的填充塔，內填充有比表面積為 155 m²/m³ 之填充物。

我們在整個系統中設有三個採樣點，分在噴霧塔前之風管、洗滌塔上端及出口處。若此三個位置採得的污染物濃度分別為 c_1 、 c_2 、 c_3 ，則噴霧段效率為：

$$\eta_{spray} = 1 - \frac{c_2}{c_1} \quad (3.1.1)$$

填充段效率為：

$$\eta_{packed} = 1 - \frac{c_3}{c_2} \quad (3.1.2)$$

而整體的去除效率為

$$\eta_{total} = 1 - \frac{c_3}{c_1} \quad (3.1.3)$$

而在噴霧的產生部分，為了達到水霧均勻分配在管子截面的目的，噴嘴位置經過仔細的安排，我們在管子截面上插入一根噴管，在不同角度上分別設計了八個噴頭的位置以使水霧能均勻的分佈整個截面，如圖 3.2 所示。

3.2 氣液比參數計算

A. 假設風速等於 1 m/sec

廢氣流量為 $0.35 \times 0.35 \times \pi \times 0.25 = 0.096 \text{ m}^3/\text{sec} = 5772.6 \text{ lpm}$

依 HAGO 之手冊所述如表 3.1

假設選用 M1 nozzle 在 100 psi 下流量為

1.00 gal/hr = 63 ml/min = 0.063 lpm

假設選用 M2 nozzle 在 100 psi 下流量為
2.00 gal/hr=0.126 ml/min=1.26×10⁻⁴ m³/min

- B. 若 $Q_g/Q_1 = 20000$ ，廢氣流速 $V = 1$ m/sec，噴霧區長 $L = 1$ m，因此廢氣在管中滯留時間為 1 秒。為效率考量使用噴霧粒徑較小的 M1 噴頭。假設 M1 噴嘴數共有 n 個：

$$\frac{5772.6}{n \times (0.063)} = 30000 \quad n = 5 \text{ 個噴頭 (至少)}$$

- C. 水霧蒸發量的計算

塔中氣體的流量為 5.77 CMM，而空氣在 23°C 相對溼度 45% 時之絕對溼度為 0.0078，而經由絕熱增溼至飽和時之絕對溼度為 0.0108。

故將塔中氣體增溼至飽和所需要的水量為：

$$5.77(m^3 / \text{min}) \times 1.2(\text{Kg} / m^3) \times (0.0108 - 0.0078)(\text{kgwater} / \text{kgair}) = 0.02078(\text{kgwater} / \text{min})$$

此值小於 a 步驟所計算之 M1 噴頭流量。所以要達到飽和蒸氣壓所需要的水量，多加 1 個 M1 噴頭應是足夠的。

由以上計算可知，在進口風量為 5.77 CMM、氣液比為 20000 下且噴霧粒徑為 M1 型號的 28.4 μ m 等操作條件下，我們需要 6 顆噴頭，而我們的噴霧塔是設計為可以安裝 1~8 個噴頭，是可以涵蓋這個範圍的。

3.3 操作步驟

- (1) 調整實驗設備至所需求的操作條件(噴頭數、水質導電度、pH 值、確定曝氣瓶內容量)
- (2) 安裝採樣器
- (3) 由控制盤上打開噴霧泵及循環水泵
- (4) 將風車打開由變頻器及 LEF 之壓差讀值換算所需的風量
- (5) 調整噴霧水量及循環水量
- (6) 打開曝氣泵使污染物進入風管
- (7) 開始採樣

3.4 採樣方法及步驟

3.4.1 採樣器介紹

本計畫使用如圖 3.3 所示的多孔金屬固氣分離器進行酸鹼氣體及微粒的採樣，採樣流量為 2.0 lpm，採樣時間為 30 分鐘。微粒先由前端的鐵氟龍濾紙採集後進行萃取，再以離子層析儀分析微粒化學成分，酸鹼氣體則由後端的多孔金屬片採集。

本固氣分離器的多孔金屬片的採樣效率與採樣容量，曾在實驗室中利用如圖 3.4 所示的系統進行實驗，並與環保署檢驗所的標準檢驗方法 NIEA A435.70C(矽膠法)與 NIEA A430.10C(吸收瓶法)相比較，測試結果如圖 3.5 所示，發現本多孔金屬片的固氣分離器的採樣效率及容量均優於環檢所的標準方法。當塗敷 3%與 5% Na_2CO_3 且測試濃度為 2 PEL 時，時，多孔金屬片對 HNO_3 的破出時間分別為 3.35 hr 與 3.58 hr，吸附容量分別為 4.18 mg 與 4.47 mg；多孔金屬片對 HCl 的破出時間分別為 3.5 hr 與 4 hr，吸附容量分別為 6.3 mg 與 7.2 mg；多孔金屬片對 HF 的破出時間均為 4 hr，吸附容量均為 0.096 mg。塗敷 2%與 4% citric acid 時，則多孔金屬片對 NH_3 的破出時間為 2.9 hr 與 4 hr，吸附容量分別為 24.36 mg 與 33.6 mg。

3.4.2 採樣準備工作

多孔金屬片的清洗

多孔金屬片為可以重複使用之採樣介質，因此實驗前必需要先將多孔金屬片徹底清洗乾淨。將多孔金屬片置入血清瓶中，加入去離子水，並用真空泵浦將內部抽真空至 0.2 atm，同時把血清瓶置入超音波震盪器中震盪 15 分鐘，然後再更換乾淨的去離子水，如此反覆更換去離子水清洗 8~10 次後，再萃取經由 IC 檢測無殘留後才算清洗完成。

採樣器的清洗

將採樣器置於含清潔液的清水中，以超音波震盪器震盪 30 分鐘後，用清水將採樣器沖洗乾淨直到沒有清潔液殘留為止。再將採樣器以去離子水震盪清洗 25 分鐘，反覆更換去離子水後共 4 次震盪，然後將採樣器置於 45 °C 的烘箱烘乾。

多孔金屬片塗敷藥劑的配製

酸氣吸收劑：將約 30 mL 的去離子水倒入 100mL 的定量瓶中，加入 5g 碳酸鈉(Na_2CO_3 , Sodium Carbonate)以及 3.9 mL 甘油($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, Glycerin 99 %)，再倒入去離子水至標示 100 mL 的刻度為止，配製成濃度為 5 %之碳酸鈉溶液，再利用超音波震盪器震盪至完全溶解。

氨氣吸收劑：將約 30 mL 甲醇(Methanol)倒入 100 mL 的定量瓶中，加入 4 g 檸檬酸(Citric Acid)，再倒入甲醇直至標示 100 mL 的刻度為止，配製成濃度為 4 %之檸檬酸溶液，再利用超音波震盪器震盪至完全溶解。

多孔金屬片的塗敷

針對酸性氣體的採樣，多孔金屬片以 5 %之碳酸鈉溶液做塗敷；針對氨氣的

採樣，則以 4% 之檸檬酸溶液做塗敷。將乾淨的多孔金屬片放入盛有塗敷溶液的血清瓶中，並將血清瓶內部用真空幫浦抽至壓力 0.2 atm，同時以超音波水浴振盪器震盪 25 分鐘。當振盪時間一到，立刻取出多孔金屬片，以金屬夾持圓環將其固定並置入特殊採樣器內。將該採樣器銜接在充滿氮氣的密閉箱內之歧管 (Manifold) 上，用氮氣吹乾 (約 10 分鐘)，然後馬上將金屬片置入採樣器中，並以封口膜密封保存。

採樣幫浦流量的校正

使用泡沫流量計時，先加入適量專用清潔劑後，再連接管線。因管線為抽氣狀態，故將管線連到流量計上方的接口，再啟動抽氣泵浦。然後再依照泡沫流量計之讀值，調整抽氣泵浦進行流量的校正。

3.4.3 樣品的萃取

當採樣結束返回實驗室後，立刻拆解採樣器，取出多孔金屬片進行萃取。本實驗以去離子水當作萃取液，將多孔金屬片置入血清瓶中，加入 15 mL 的去離子水，再將血清瓶內部抽真空至 0.2 atm，以超音波水浴振盪器震盪 25 分鐘，再將此萃取液放入樣品罐中，置於 4 °C 的冰箱中保存。萃取時間為 25 分鐘，萃取完畢後同樣置於 4 °C 的冰箱中保存。

3.4.4 樣品的分析

研究中利用離子層析儀 (IC) 分析樣品濃度，分析對象包括 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 等陰離子與 NH_4^+ 陽離子。分析儀器使用 Dionex 公司 Model 120 之離子層析儀，其陰離子層析管柱為 IonPac AS12A，陽離子層析管柱為 IonPac CS12。 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 等陰離子停留時間為依序為 2.03、3.35、4.13、6.48、7.58、8.83 及 10.85 分鐘， NH_4^+ 陽離子的停留時間則為 4.78 分鐘，陰陽離子操作狀況如表 3.2 所示。樣品分析時，需配置各離子的檢量線，以校正層析儀及定量樣品之濃度，各離子的檢量線線性迴歸係數需大於 0.995。

3.4.5 無機酸、鹼氣體分析程序的品保品管

空白值 (Blank)

為了確認清洗後的多孔金屬片是完全乾淨，以提高本實驗採樣結果的準確度。因此必須進行空白分析，以了解多孔金屬片的污染對實驗結果之影響程度。本實驗以洗淨過的多孔金屬片放入 15 mL 的去離子水，再置於血清瓶中保持 0.2 atm 的低壓，以超音波振盪器水浴萃取 25 分鐘，再以 IC 分析該萃取液，即可測得其空白值。

檢量線範圍

在分析採樣樣品之前，必須先利用標準液 (Merck Taiwan Ltd.) 配製 8 種不同物種的已知濃度標準品，而且標準品的濃度要涵蓋所有樣品的濃度值。每個標準

品吸取 0.5 mL 至 1.0 mL 的體積注入 IC 中分析，檢量線的相關係數 R^2 必須在 0.995 以上才符合規定，否則應重新配製標準液再做一次。

方法偵測極限的測定

本實驗方法之偵測極限，為 IC 分析時所能檢測到之最小濃度。於檢量線線性範圍最低濃度附近，以稀釋 1~5 倍之待測水溶液做分析，將該樣品依標準檢測方法重複分析 7 次，求其標準偏差值(SD)，3 倍標準偏差值即為本實驗之方法偵測極限。若無法達到上述要求，則應提高最低濃度重新進行測試，表 3.3 為各離子偵測極限。

回收率(或脫附效率)評估

本方法之回收率採用勞委會之標準分析方法，以直接滴入法(spiked method)作分析。回收率分析的目的是為了確保整個萃取操作程序之準確性，回收率必須符合品管標準(85~115%)。方法為先配製採集氣體體積範圍內乘以 2 倍 PEL 所得到的重量，添加此重量的標準溶液於空白多孔金屬片，然後立刻取出多孔金屬片放入 100 ml 純水中超音波振盪萃取 30 分鐘，將此萃取液以 IC 分析，分析結果與原添加量比較，即可求得回收率，其計算公式如下：

$$\text{回收率} = 1 - \left[\frac{\text{原始的添加質量} - \text{萃取分析之質量}}{\text{原始添加質量}} \right] \times 100\%$$

此時檢量線濃度範圍必須包括待測物濃度，而且每個濃度至少需檢測 7 個樣品。若回收率無法達到 85 % 以上，則需探討誤差原因並考慮使用其它脫附溶劑或其它輔助回收劑使回收率提昇。當分析變異係數大於品質管制標準時，可能表示儀器本身或條件之精密度不夠、脫附溶劑不適合或需要更新採集介質。表 3.4 為多孔金屬的回收率，由表中可知各離子回收率皆在 90 % 以上。

重複分析

重複分析的主要目的是要確認儀器本身的穩定度與精密度，並查核儀器的再現性。本實驗在相同的條件下，將相同樣品以 IC 隨機分析兩次，其相對百分誤差(Relative Percent Difference, RPD)需在正負 25 % 以內。本研究之重覆分析各物種之相對百分誤差皆落在正負 15 % 之間。

表 3.1 在不同壓力下各型號噴嘴之流量(加倫/小時)

Nozzle Size	40 psi	60 psi	80 psi	100 psi	200 psi	300 psi	500 psi
M1	0.63	0.77	0.89	1.00	1.14	1.73	2.24
M2	1.26	1.55	1.79	2.00	2.83	3.46	4.47
M3	1.90	2.32	2.68	3.00	4.24	5.20	6.71

表 3.2 IC 操作條件表

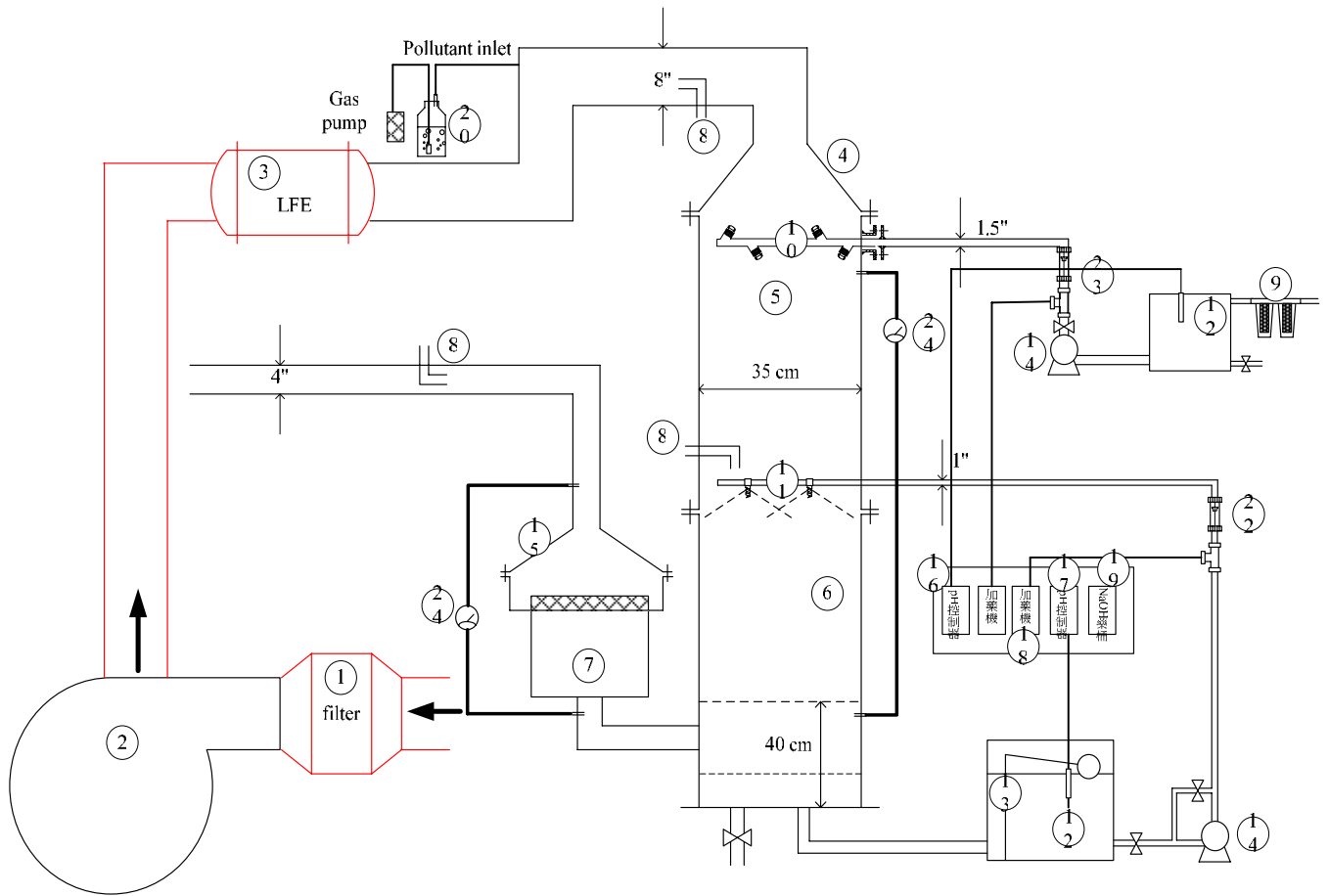
	陰離子	陽離子
使用管柱	IonPAC CS12	IonPAC AS12A
流洗液	Na ₂ CO ₃ (2.69 mM) NaHCO ₃ (0.30 mM)	CH ₃ SO ₂ OH (20.6 mM)
操作壓力(psi)	2200 ~ 2400	1250 ~ 1350
流速(mL/min)	1.5	1
電導度(μs)	16 ± 1	1 ± 0.5
分析時間(min)	12	6

表 3.3 各離子之方法偵測極限

各離子之方法偵測極限								
	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺
單位	ppm	ppm	Ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
1	0.02	0.023	0.011	0.02	0.016	0.026	0.046	0.017
2	0.017	0.027	0.015	0.013	0.011	0.041	0.042	0.02
3	0.014	0.029	0.009	0.016	0.021	0.032	0.023	0.016
4	0.022	0.03	0.025	0.012	0.013	0.03	0.045	0.015
5	0.027	0.032	0.017	0.012	0.018	0.035	0.032	0.016
6	0.019	0.035	0.013	0.019	0.009	0.039	0.038	0.019
7	0.013	0.032	0.011	0.022	0.013	0.033	0.031	0.013
average	0.019	0.030	0.014	0.016	0.014	0.034	0.037	0.017
SD	0.005	0.004	0.005	0.004	0.004	0.005	0.008	0.002
MDL	0.014	0.012	0.016	0.012	0.012	0.015	0.025	0.007

表 3.4 多孔金屬片對各離子之回收率

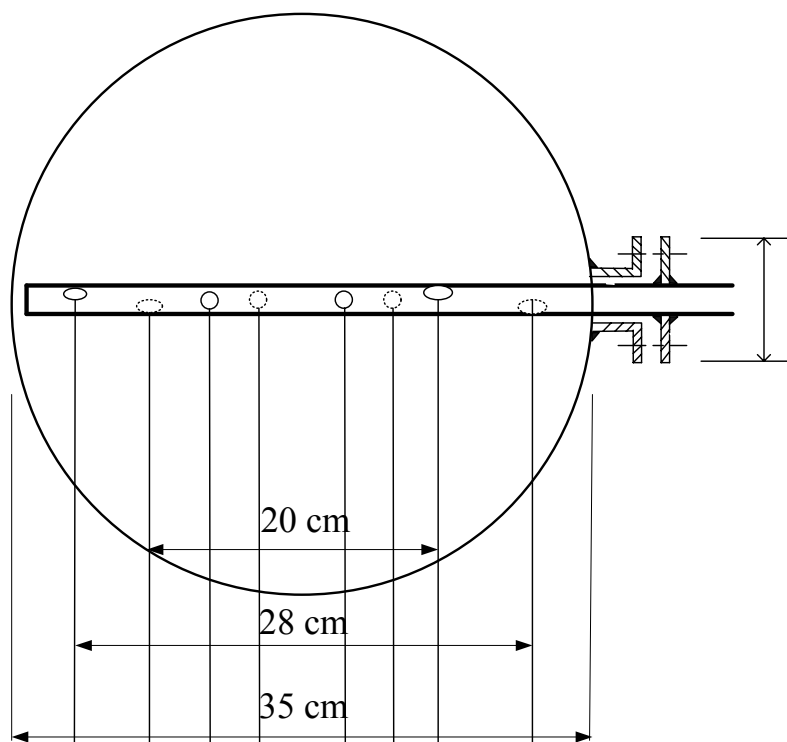
多孔金屬片對各離子之回收率																							添加量及回收量單位: μg								
樣本 編號	F^-			Cl^-			NO_2^-			Br^-			NO_3^-			PO_4^{3-}			SO_4^{2-}			NH_4^+									
	添加 量	回收 量	回收 率%	添加 量	回收 量	回收 率%	添加 量	回收 量	回收 率%	添加 量	回收 量	回收 率%	添加 量	回收 量	回收 率%	添加 量	回收 量	回收 率%	添加 量	回收 量	回收 率%	添加 量	回收 量	回收 率%							
1	10	9.7	96.5	10	10.5	104.6	10	10.3	102.7	10	9.4	93.8	10	8.8	87.7	10	10.1	101.3	10	9.6	96.3	10	9.6	96							
2	10	9.4	93.8	10	9.8	97.8	10	9.9	99.3	10	9.6	96.4	10	9.3	92.8	10	9.7	97.3	10	9.7	97.0	10	9.8	98							
3	10	10.2	101.7	10	9.9	98.9	10	9.5	94.7	10	9.9	98.8	10	9.5	94.9	10	9.2	92.0	10	8.9	88.8	10	9.5	95							
4	15	14.7	98.1	15	14.8	98.9	15	14.0	93.3	15	15.1	100.7	15	14.2	94.5	15	14.5	96.3	15	14.9	99.2	30	29.8	99.3							
5	15	15.1	100.8	15	14.9	99.3	15	14.4	95.7	15	14.9	99.1	15	14.8	98.6	15	14.5	96.4	15	14.5	96.9	30	30.2	100.7							
6	15	14.6	97.1	15	14.0	93.1	15	14.8	98.3	15	14.4	95.7	15	14.4	95.9	15	14.3	95.2	15	14.0	93.1	30	29.0	96.7							
7	30	28.9	96.4	30	30.9	102.9	30	29.8	99.2	30	28.7	95.5	30	27.9	92.9	30	29.8	99.2	30	30.8	102.5	50	49.6	99.2							
8	30	29.5	98.2	30	29.6	98.6	30	29.3	98.2	30	29.3	97.7	30	29.2	97.2	30	29.6	98.8	30	29.1	97.1	50	49.3	98.6							
9	30	30.0	99.9	30	28.9	96.3	30	28.8	96.0	30	29.0	96.5	30	29.7	98.8	30	28.9	96.6	30	29.9	99.6	50	49.9	99.8							
平均回收率 %			98.1				98.9				97.5				97.1				94.8				97.0				96.7				98.1



- | | |
|---------------------------|-------------------------------|
| ① 空氣過濾器 | ⑬ 浮球開關一組 |
| ② 風車 | ⑭ 水泵×2 |
| ③ 層流流量計 | ⑮ 壓克力去霧氣上蓋 |
| ④ 壓克力塔上蓋，直徑為 30 cm | ⑯ 控制盤 |
| ⑤ 壓克力塔，直徑為 30 cm，長度為 1 m | ⑰ PH 值控制面板 |
| ⑥ 不鏽鋼塔，直徑為 30 cm，長度為 1 m | ⑱ 加藥機 |
| ⑦ 壓克力除霧器，直徑為 60 cm | ⑲ 10 l 藥桶 |
| ⑧ 採樣口 | ⑳ 曝氣瓶 |
| ⑨ 自來水濾心×2，孔徑 10 μm 及 1 μm | ㉑ 曝氣泵 |
| ⑩ 噴頭 | ㉒ H ₂ O 流量計，1 lpm |
| ⑪ 不鏽鋼灑水頭×4 | ㉓ H ₂ O 流量計，40 lpm |
| ⑫ 水桶 | ㉔ 壓差計 |

圖 3.1 實驗系統示意圖

<上視圖>



<側視圖>

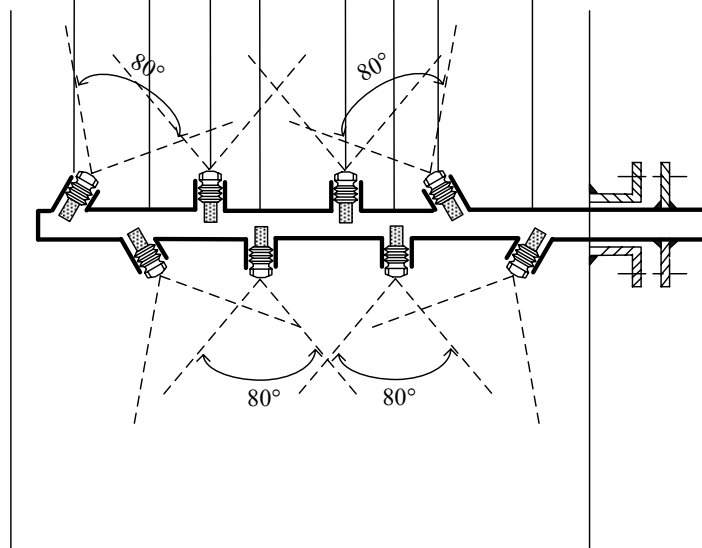


圖 3.2 噴霧系統示意圖

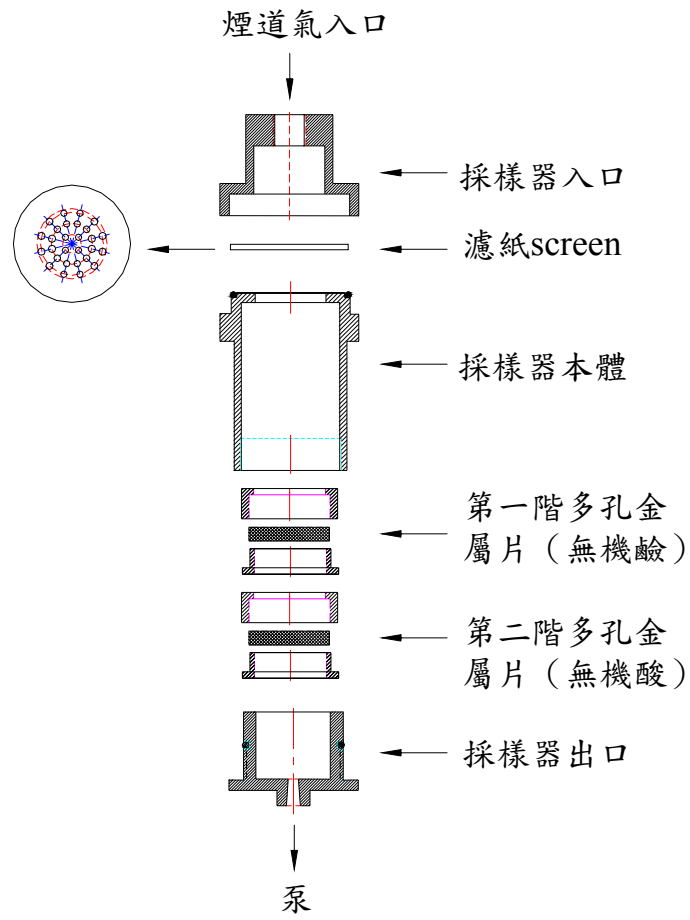


圖 3.3 本研究採用之固氣分離器組合剖面圖

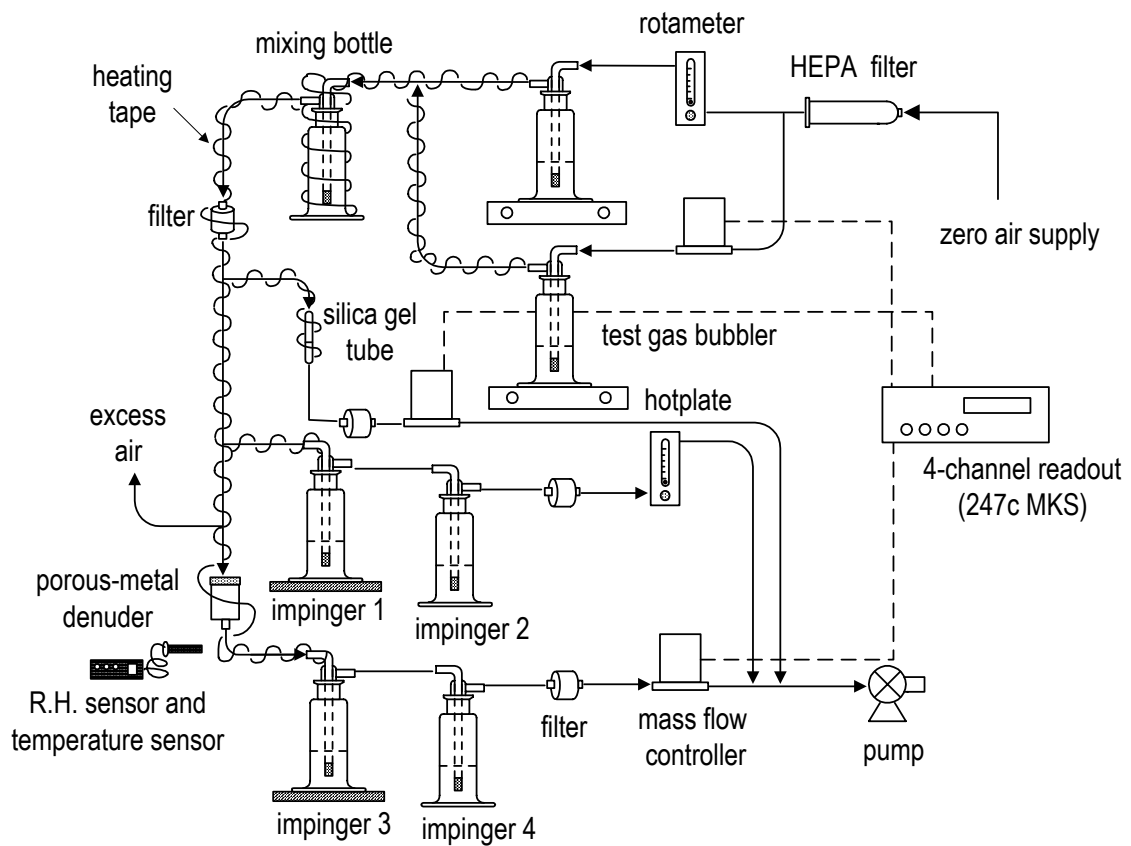


圖 3.4 固氣分離器的多孔金屬片的採樣效率與採樣容量實驗系統(Tsai *et. al.*, 2001a)

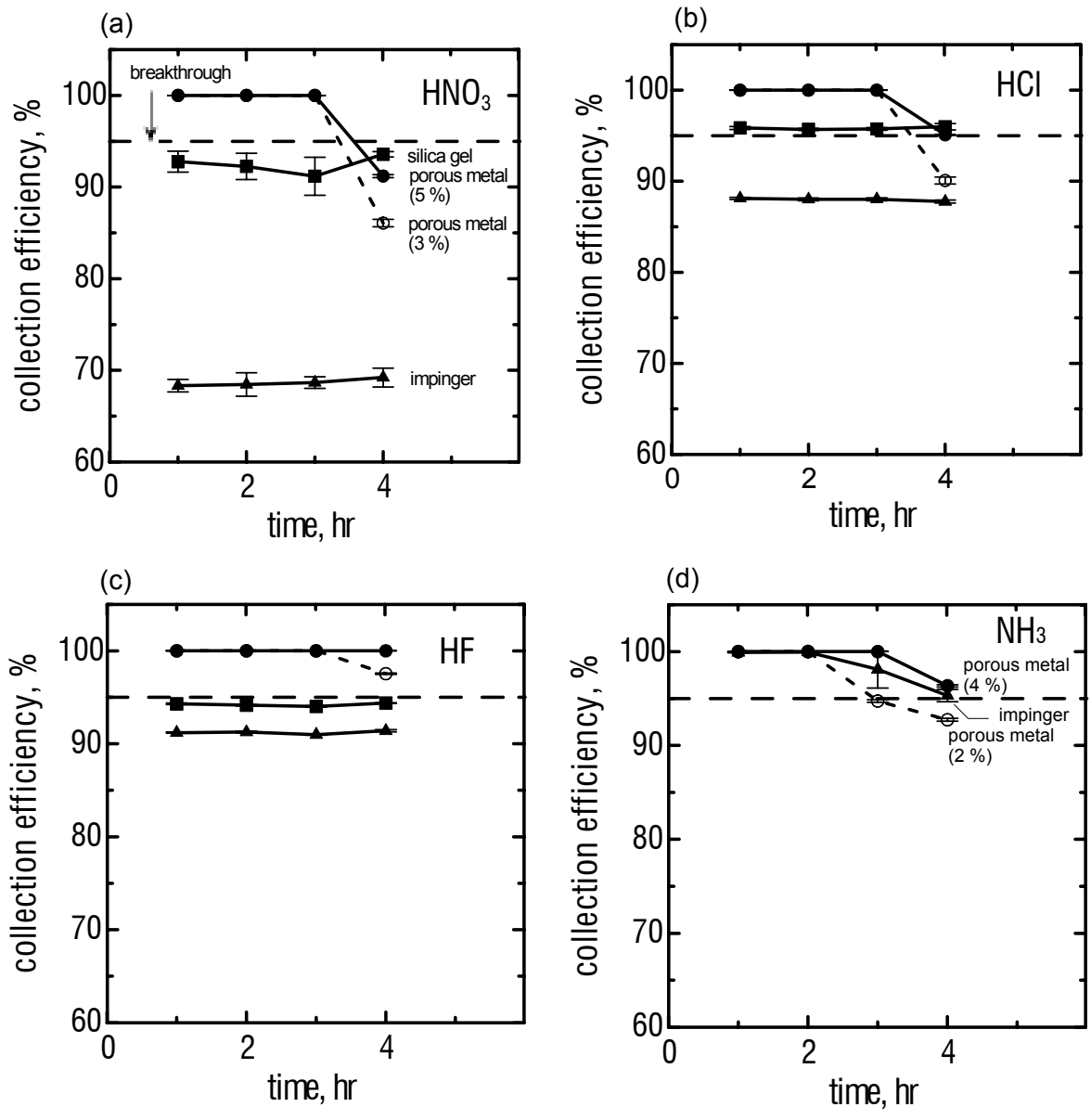


圖 3.5 三種不同無機酸鹼檢測方法效率比較(Tsai *et. al.*, 2001a)

第四章 結果與討論

本研究之目的在於研發一個新式的洗滌系統，以改善現行傳統填充塔對於無機酸鹼去除效率不佳的問題，在進行新式洗滌系統的研究之前，我們必須對於現有的傳統填充式洗滌塔的操作特性做一研究，了解傳統填充塔在不同的操作條件時的效率表現。本研究選定在現行半導體產業使用量較大且排放量亦很大的 HCl 來做為本研究的模擬污染物，並針對各濃度的 HCl 污染物氣體在傳統填充塔中的去除效率表現做一研究了解。進而能夠加入我們所設計的新式噴霧塔來針對傳統填充塔之效率不足處達到改善的目標。

4.1 傳統洗滌塔之效率研究

在過去的研究中發現，傳統填充塔在去除無機酸鹼時的整體效果不佳，尤其在進口濃度不到 1 ppm 時，所有的去除效率均會大幅下降而無法接近法定的 95% 的去除率標準。本研究在進行改善之前特別針對傳統填充塔的許多操作條件進行研究瞭解。

4.1.1 循環水質及進口濃度對去除效率之影響

傳統的填充塔是利用內含的填充物的比表面積上所覆蓋的洗滌水來對污染氣體進行吸收的作用，以達到去除的效果。而現行的許多半導體業工廠均會為了節省成本而無法時常的更換洗滌水，以保持一定的乾淨程度。所以我們對於洗滌水的水質對去除效率的影響亦有相當大的興趣。

我們利用在實驗室建立的新式洗滌系統模場中的填充塔部分(下半部)更換不同導電度的水質進行效率測試。我們總共測試了三種不同導電度 0.35、5、10 ms/cm 的洗滌水，其相對應之氯離子濃度如表 4.1 所示。實驗在循環水量 25 lpm、pH=7、滯留時間為 0.71 秒的條件下，得到三條進口濃度對去除效率的曲線，如圖 4.1。由圖中顯示，在高進口濃度(大於 1000 ppb)時，其間的差距並不大，約在 5% 以內，且在 1000 ppb 後都會達到一個吸收的平衡，即去除效率不再增加。但當濃度降到 1000 ppb 以內時，去除效率的差距則逐漸拉大，且隨著濃度愈低差距愈大，在 100 ppb 時導電度 0.35 ms/cm 與 10 ms/cm 所產生的去除效率會相差到約 20%。

由此實驗結果可得知，一般工廠在處理低濃度 HCl 氣體污染時，水質的需求相對於高濃度是要重要的許多，但在一般工廠的成本考量下是比較難達到的。

4.1.2 循環水 pH 質對去除效率之影響

在一般傳統填充塔中均會利用酸鹼中和的原理來去除污染物，且在「半導體製造業空氣污染管制及排放標準中」法規中也明確規定了洗滌循環水需要 pH 值大於 7。故我們亦需要針對循環水 pH 值對填充塔的去除效率影響多寡做一研究。

在本研究中利用模廠中的填充塔比較了中性 pH 為 7 的清水及填加 NaOH 後 pH 值為 10 的兩種條件下對 HCl 的去除效率，同時控制條件在循環水量為 25 lpm 及滯留時間為 0.71 sec 的情況下，得到結果如圖 4.2。在圖中我們可以看到在 HCl 進口濃度大於 1000 ppb 時，去除效率達到一個平衡不再隨濃度增加而增加，此時 pH 7 與 pH 10 的差異僅有約 2~3%，而在 250~1000 ppb 的範圍內的去除效率亦不超過 10%，而在更低濃度時，增加 pH 值似乎就沒有改善的效果了。

由此實驗可知道，在傳統填充塔的操作下且洗滌循環水質很髒時，增加 pH 值並無法得到很好的改善效果。

4.1.3 除霧器(demister)之影響

本研究模場中的出口部分安裝有一個除霧器，其中阻擋水霧的材質為一 3 公分厚的多孔性塑膠纖維。其交錯的纖維可以將排放氣體中的水霧阻擋下來，以免水霧逸散到大氣後又揮發，而將其吸收的污染物再一次釋放出來而達不到去除的效果。但其多孔性卻會使許多水存在其中，因此為免我們的實驗結果受到除霧器的影響，故特別針對除霧器的部分進行效率測試。

我們分別在填充塔進口、填充塔出口(除霧器前方)及除霧器後方進行採樣，觀察除霧器前後的去除效率差別，所得結果如圖 4.3。圖中顯示除霧器中的多孔性塑膠纖維確實有些許吸收污染的效果，但有無除霧器的效率差距亦非常有限，僅在低濃度(150 ppb 以下)時顯現約 5-15%的影響力，其餘在高濃度時差距都在 2%以內。由此得知以後在和其他數據比較時，由除霧所產生的誤差是可以忽略的。

4.1.4 滯留時間對去除效率之影響

在經過 4.1.1 及 4.1.2 節的實驗後，我們可以了解到傳統的填充塔對於低濃度的 HCl 去除效率不佳的現象，於是我們嘗試將填充塔的洗滌水 pH 值向上調升為 10，並固定 HCl 之進口濃度在效率較差的 220 ppb 下(如圖 4.3 效率約 65%)，將滯留時間由 0.75 秒逐步增加至 2.5 秒，觀察填充塔效率是否可提升以達到要求。

圖 4.4 為滯留時間對去除效率的實驗結果。圖中顯示當填充塔的滯留時間由 0.75 秒延長至 2.5 秒時，填充塔對 HCl 的去除效率是可以因此而有所增加的。但為了延長滯留時間而把風速降低為三分之一卻只換來由 70 到 81 %的效率提升，這樣的成效似乎並不夠顯著，也不足以讓系統來滿足法規的要求。於是尋求噴霧塔的協助去除便成為我們接下來的研究重點。

4.2 噴霧塔之效率研究

經過 4.1 節對於傳統填充塔操作的基本了解後，我們知道傳統填充塔對於 HCl 去除效率會與填充塔的洗滌水導電度、pH 值及滯留時間有關。但在一般工廠的操作條件下(滯留時間 0.5~1 秒、pH=9、導電度 5~10 ms/cm)對於低濃度的 HCl 所得到的去除效率並不理想，且利用加高 pH 及延長滯留時間的操作方法並不能很有明顯的效率提升。因此我們將測試我們新設計的噴霧塔的操作特性，並觀察噴霧塔是否有較好的去除效率。

4.2.1 氣液比對去除效率之影響

在第二章的理論推導中我們知道氣液比會決定噴霧塔中會有多少水滴的表面積來進行吸收的動作，為決定噴霧塔去除效率的一個重要參數。在理論模擬中也可以看出有氣液比愈小去除效率愈好的趨勢，而在模場中我們亦希望能得到相同的結果。

我們將模場的噴霧塔分別安裝上 4 顆及 6 顆 HAGO 公司 M1 型號的噴頭於噴管上，再配合 4.9 CMM 的風量，組合成氣液比 19500 及 13000 兩種條件來進行比較，結果如圖 4.5。圖中顯示在氣液比為 19500 時的去除效率是明顯低於氣液比 13000 的時候，且在最高去除的平衡效率比較上，氣液 13000 可達到 92%，而氣液比 19500 的只有約 82%，此間也有約 10% 的效率提升。在 50~500 ppb 的低濃度區，氣液比 13000 的去除效率也相對的上升快速許多，在 100 ppb 以上均有 75% 的去除效率，亦即較低的氣液比對於低濃度的去除效率有著明顯的改善效果。

4.2.2 噴霧 pH 值對去除效率之影響

經過 4.2.1 節氣液比對去效率的比較後，我們接著探討噴霧水滴的 pH 值對 HCl 去除效率的影響。在前一小節的結果中發現，以減少氣液比(增加噴霧量)來加強 HCl 的去除效果可以得到不錯的結果，但在成本的考量下，增加噴霧量可能也會增加不少的成本付出，所以我們試著以增加水霧的 pH 值來做為一個改善方法。在這組實驗中我們比較了 pH 為 7、8 及 10 的三種水質，所得結果如圖 4.6 所示。

實驗的結果發現，當我們增加噴霧水的 pH 值由 7 到 8，其平衡的去除效率也可以由 82% 提升至約 89%，若增加 pH 值到 10 的話，則去除效率可以提升至 92%。此一提升的效果已經和之前利用減少氣液比所得到的提升效果相當接近了。而在 50~500 的低濃度區間內，去除效率亦有 5~20% 的提升，故增加 pH 值亦是一個增加對於 HCl 去除效率的操作選擇。

4.2.3 滯留時間對去除效率之影響

在前兩小節的實驗結果我們得到了噴霧塔基本的進口濃度對效率關係，噴霧對 HCl 的去除效果在較低進口濃度的表現已經可以看出比傳統填充填充優異之處，但其在小於 400 ppb 的區間仍會有效率不佳的現象出現，於是我們嘗試以降低風速、增加滯留時間的方式來進行測試，並將 HCl 進口濃度固定在 220 ppb 附近，氣液比固定在 19000 處，來觀察此舉是否可以改善去除效率不佳的現象，所得結果如圖 4.7。

圖 4.7 中共使用了 pH=7、8 和 10 三種不同的噴霧水質來進行實驗。在 pH 為 7 的時候 HCl 的去除效率可由 0.8 秒下的 66% 提升至 2.5 秒下的 83%，提升幅度達到 17%，而在 pH 值為 8 及 10 的時候，去除效率也分別有 11 及 12% 的提升。由此實驗數據與填充塔相較之下，可以發現拉長滯留時間對於噴霧塔的效果是較為顯著的。

4.3 新式洗滌系統之結合及效率分析

在分別針對傳統填充塔及噴霧塔在各種操作條件下的去除效率研究後，我們將同時運作這兩個部份，實際地以噴霧塔輔助填充塔來去除 HCl 而形成一新式的洗滌系統。

4.3.1 新式洗滌系統之去除效率表現

我們將填充塔及噴霧塔同時運作以測試新式洗滌系統的整體去除效率。本組實驗將噴霧塔的氣液設定在較低的 13000，噴霧水的 pH 值為 7，而填充的部分洗滌水一樣為 pH=7，水量為 25 lpm，所得到結果如圖 4.8 所示。

由圖 4.8 中顯示，新式洗滌系統的效率明顯的要比單一傳統填充塔要好的許多。雖然在平衡的去除效率上沒有明顯的提升，但在低進口濃度去除效率不佳的區間則獲得不小的改善，且在高濃度範圍的去除效率本來就沒有太大的問題。在原本單一填充塔對 HCl 的去除效率要到 1200 ppb 以上才會達到 95%，在加入噴霧塔後可以提前至 600 ppb 便可以達到，這一點是新式洗系統最佳的優勢，若再更改噴霧塔的滯留時間及操作的 pH 值，整體的去除效率再往上提升是可以期待的。

4.3.2 新式洗滌系統與噴霧塔之效率關係

在圖 4.8 中我們新式洗滌系統得到了不錯的效率提升效果，這似乎證明了噴霧塔加填充塔的組合是一個不錯方式，但在這個同時我們去仔細觀察噴霧塔與新式洗滌系統整體之間的去除效率關係，可以得到一些不一樣的結果，如圖 4.9 所示。

圖中的虛線為新式洗滌系統的整體效率，實線為噴霧塔的單一去除效率。我們可以發現在 HCl 進口濃度為 230 ppb 以上的區域裡，整體的去除效率都會高於噴霧塔的單一去除效率，表示污染氣體在經過第一段噴霧塔的去除後進入填充塔，仍然有部分污染物在這裡被去除掉。此時這兩段的效果是相加的。但在進口濃度低於 230 ppb 的時，則呈現噴霧塔效率大於整體去除效率的現象，這個時候第二段的填充塔並沒有辦法發揮去除污染物的功效，而且似乎還有釋放出少許污染物的氣提(stripping)現象發生。於是我們重新整理觀察數據如表 4.2、4.3，發現當進入第二段填充塔的 HCl 濃度愈低，氣提的現象就愈明顯。

4.3.3 填充塔的氣提現象

在 4.2.2 節中，我們發現當進入填充塔的 HCl 濃度小於約 40 ppb 之後就會使填充塔的去除效率會呈現負值。對於這個現象我們認為是洗滌水的水質(導電度 10 ms/cm)太髒了而產生的，為了想要進一步的驗證這一點，於是我們將進口的 HCl 關掉，純粹用室內空氣來通過填充塔，然後在出口處採樣，觀察是否會有污染被釋出的現象，結果如圖 4.10。

本組實驗當時的室內 HCl 背景濃度值為 12.69 ppb，而當室內空氣通過填充塔時，隨著在塔內的滯留時間拉長，我們在出口採到的濃度也愈高。且當滯留時間逐漸拉長後，氣提的效率也逐漸趨緩，這樣的趨勢和水霧吸收污染物時是相同的。由此結果可知填充塔內水質的乾淨程度是會影響填充塔在低進口濃度的去除能力。

4.4 模場數據與理論之比較

在第二章中我們曾用利用理論公式來模擬噴霧塔在不同滯留時間下的去除效率，在模場中我們也做了相同條件的實驗數據來和理論比較，比較結果如圖 4.11 到 4.13

這三張圖分別顯示在 pH=7、8 和 10 時，模場實驗數據與理論公式值的比較，我們可以發現理論值在這三種噴霧水 pH 值下的去除效率都非常的好，也使得三種條件的去除效率差距非常的小，理論值均能在 0.2 秒內達到 100 % 的去除效率，相較於模場實驗值就有一段不小的差距。其中以 pH=7 的情況下差距最大，隨著 pH 的升高，平衡效率的差距及效率上升的速度與理論值有逐漸拉近的趨勢。

由此實驗結果發現，理論公式有高估去除效率的現象，經討論後推測其高估的原因有可能為 1.在霧滴下的過程中，pH 值會因吸收 HCl 而下降，不再是原本所控制的 pH 值。2.霧滴在吸收 HCl 後，HCl 在液相中要解離 $[H^+]$ 及 $[Cl^-]$ 亦需要一平衡的時間。以上兩點都會改變 $[H^+]$ 之濃度，使有效亨利係數下降而影響了去除效率的推估。由於 pH 值在偏高或偏低的時候變化會漸緩，而本研究所得到的實驗結果亦是 pH=10 的時候的去除效率與理論較為接近，此一現象應可由上述兩點理由獲得解釋。

而在圖 4.11 中我們也同時比較了兩種不同的 γ 值所得到的理論效率，其一為由 Seinfeld and Pandis 提出的式 2.2.12 所計算出來的 $\gamma=5.7\times 10^{-3}$ ；其二為由謝 (2004) 使用的 fortran 程式所計算出來的 $\gamma=1.89\times 10^{-3}$ 。圖中可以發現由謝所計算出來的 γ 值是較為接近實驗值的，但仍有很大的差距，表示此模式仍有改進的必要。

在填充塔的部分，本研究由在第二章中提到的 Cooper and Alley 所推導的理論公式，可以得到去除效率對填充床高的關係，再將填充床高除以風速也可以得到滯留時間對去除效率的關係。我們將此理論現與模場數據做一比較，如圖 4.14 所示。圖中顯示理論值和實驗值還是有約 20% 的差距，經討論後推測有可能的原因為在模場實驗中洗滌水的導電度對於低濃度的去除效率有相當程度的影響(如圖 4.1)，但在公式 2.1.5 中的 $\left(\frac{x}{1-x}\right)$ 項中 x 為洗滌水中污染物分率，其值很小，經運算後無法顯示其去除效的差距。故此公式還是有考慮不週的地方，有待後續研究改進。

表 4.1 洗滌水中導電度與氯離子濃度關係

導電度, ms/cm	0.35	2	5	10
[Cl ⁻]濃度, ppb	10000 13000	49000 53000	140000 160000	3600000 4200000

表 4.2 新式洗滌系統之效率分析 I

進口濃度 I , ppb	噴霧塔去除效率, %	整體去除效率, %	填充塔功效
626.04	91.79	95.21	+
386.60	89.08	90.36	+
262.29	84.03	87.49	+
251.45	83.13	87.01	+
189.10	81.41	76.55	-
104.85	76.40	63.01	-
88.44	59.60	52.02	-

進口濃度 I：進入噴霧塔之 HCl 濃度

填充塔功效：+ 為整體效率大於噴霧塔效率，- 為整體效率小於噴霧塔效率

表 4.3 新式洗滌系統之效率分析 II

進口濃度 II, ppb	填充塔去除效率, %
51.38	41.61
42.43	23.00
42.22	11.71
41.88	21.68
35.73	-18.75
35.16	-26.11
24.75	-56.70

進口濃度 II：進入填充塔之 HCl 濃度

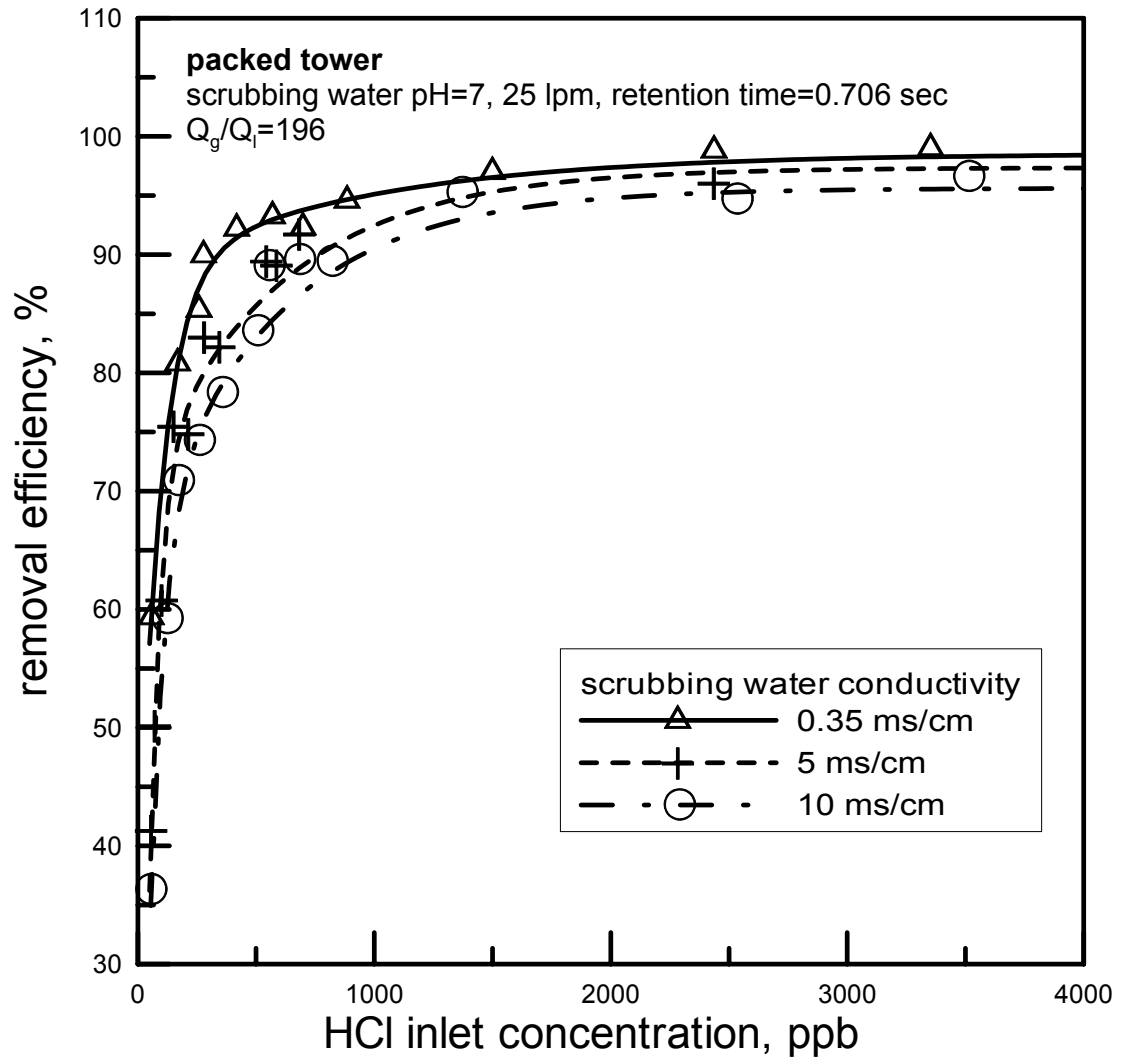


圖 4.1 填充塔內不同循環水質對 HCl 去除效率圖

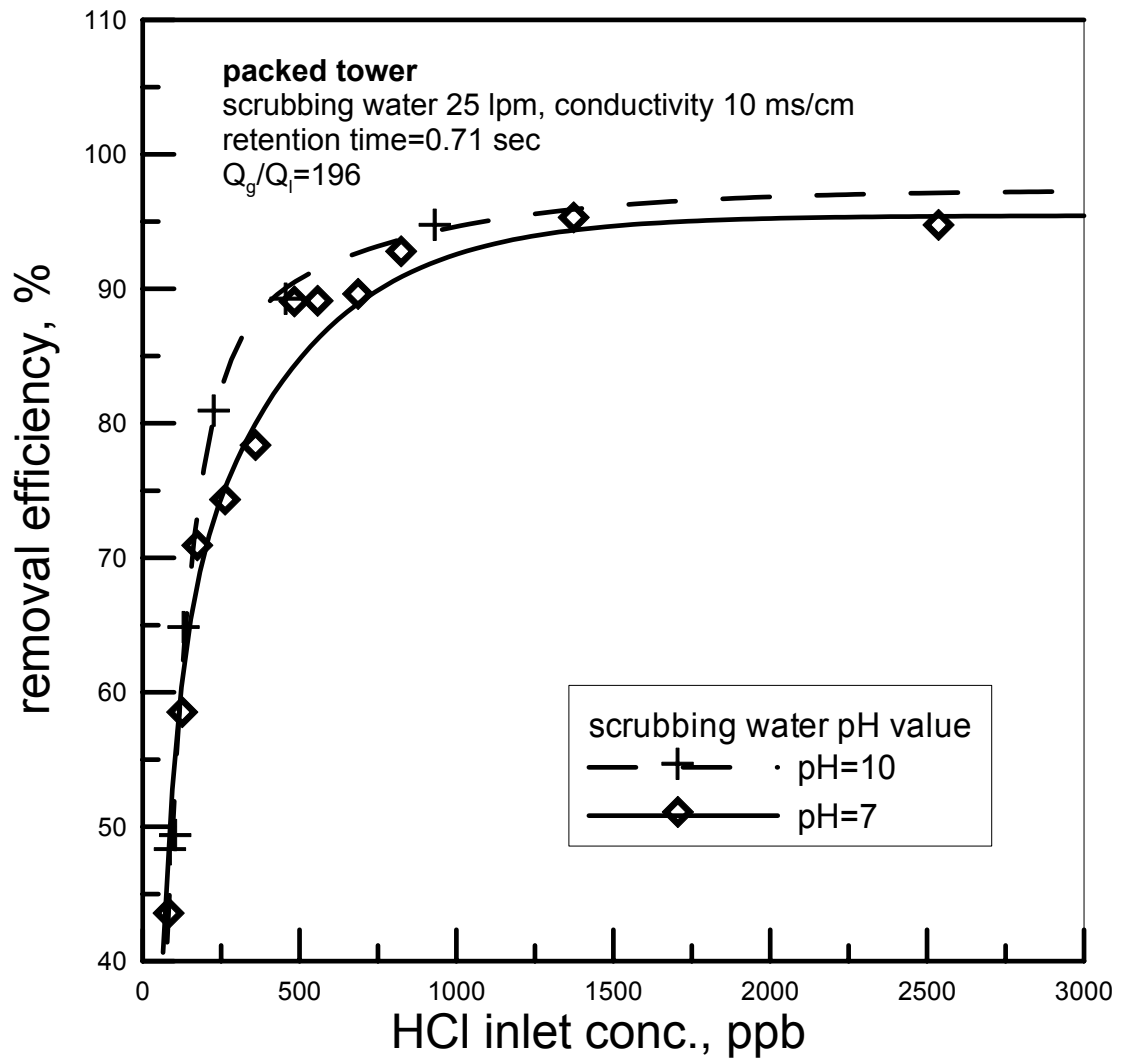


圖 4.2 填充塔內不同循環水 pH 值對 HCl 去除效率圖

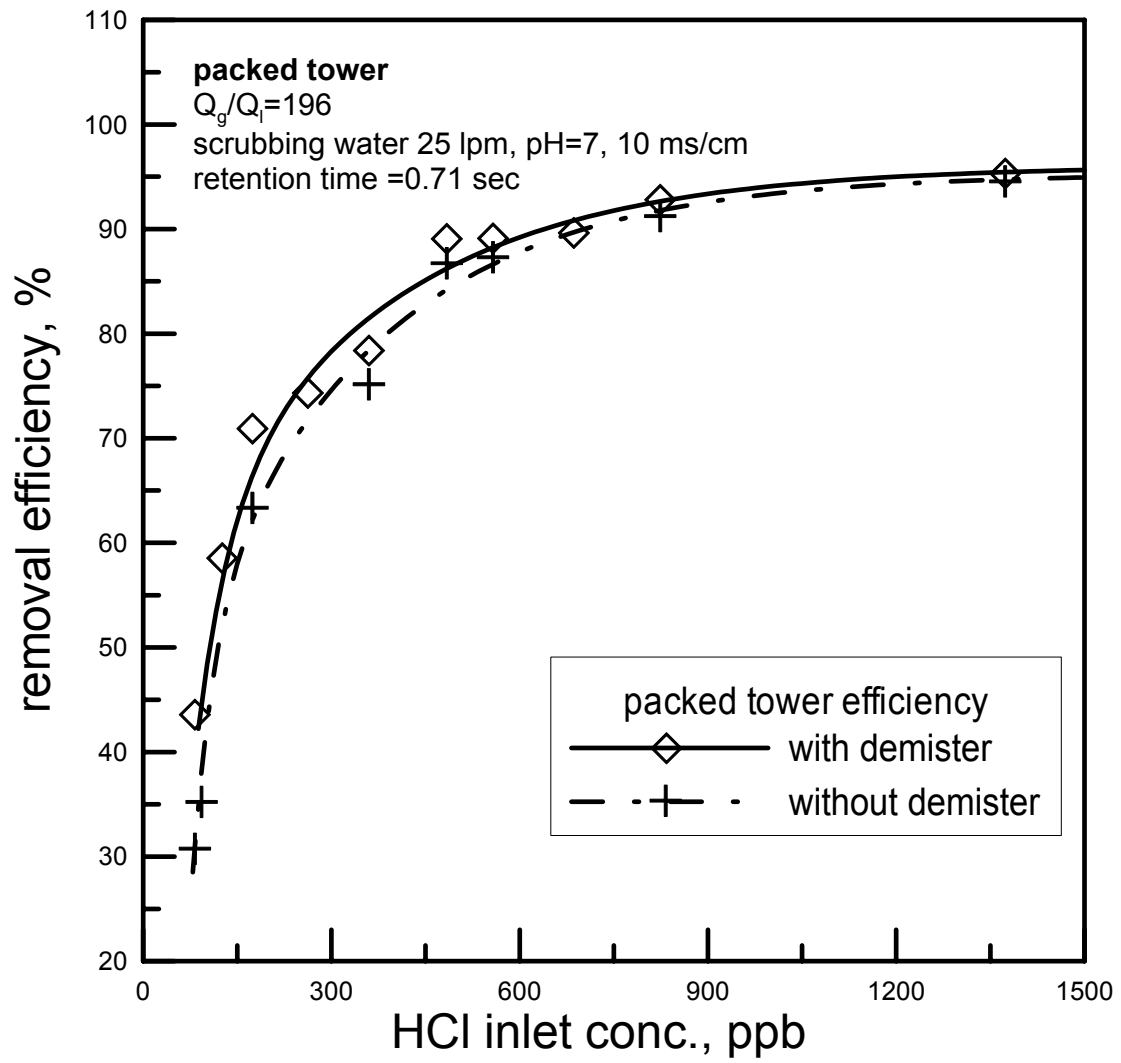


圖 4.3 除霧器對去除效率影響比較圖

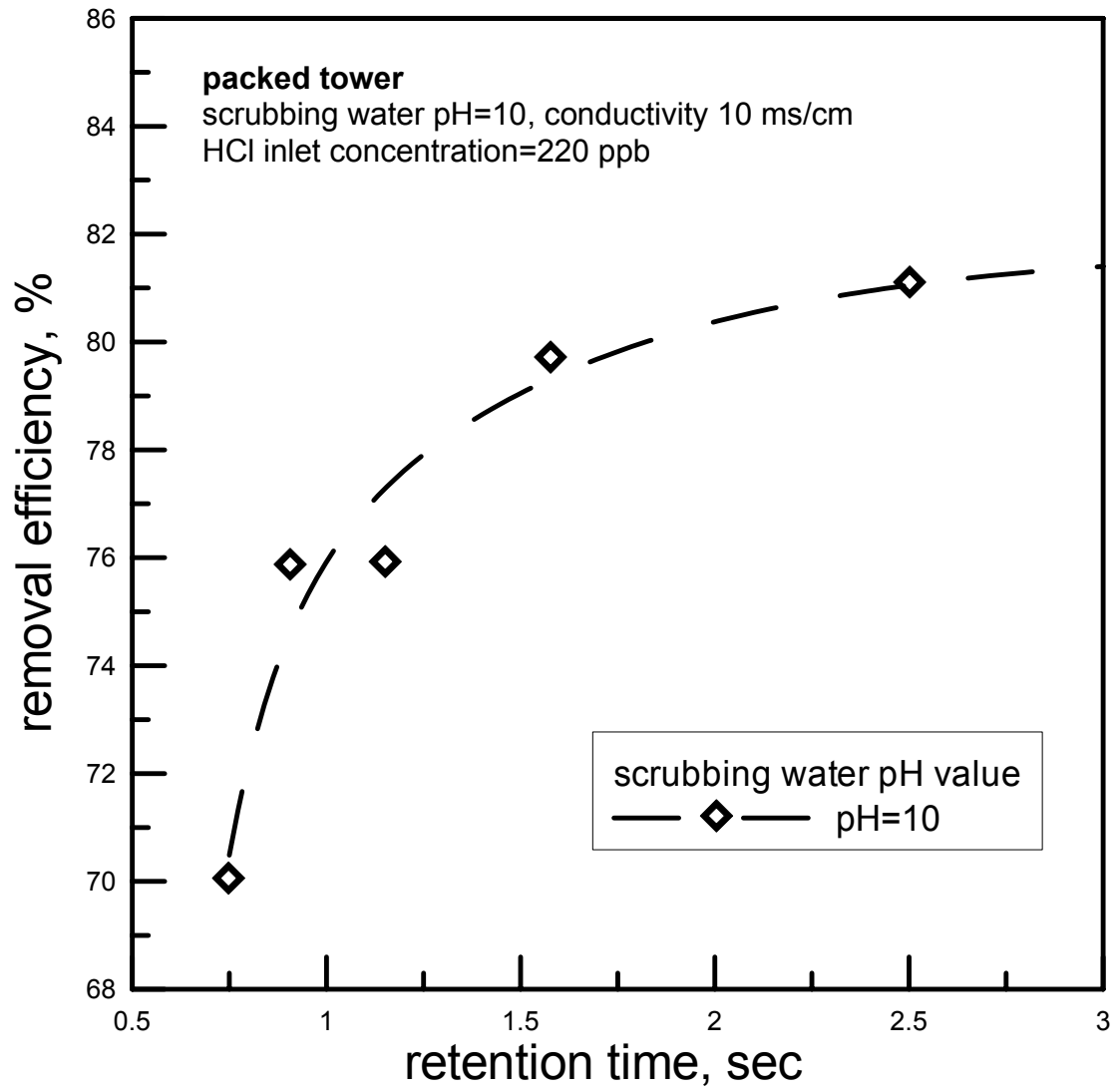


圖 4.4 填充塔內滯留時間對去除效率圖

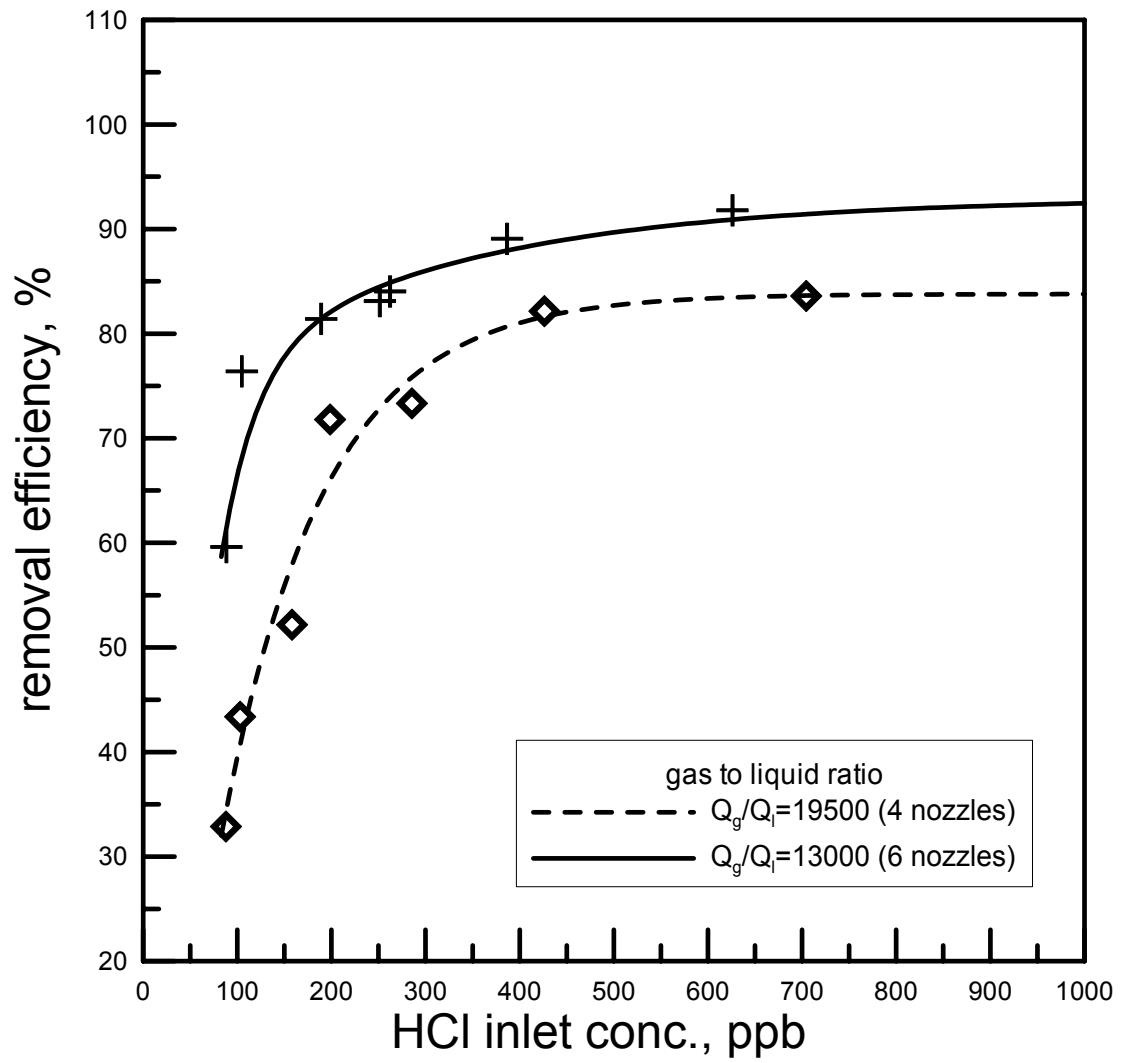


圖 4.5 噴霧塔氣液比不同時 HCl 進口濃度對去除效率關係圖

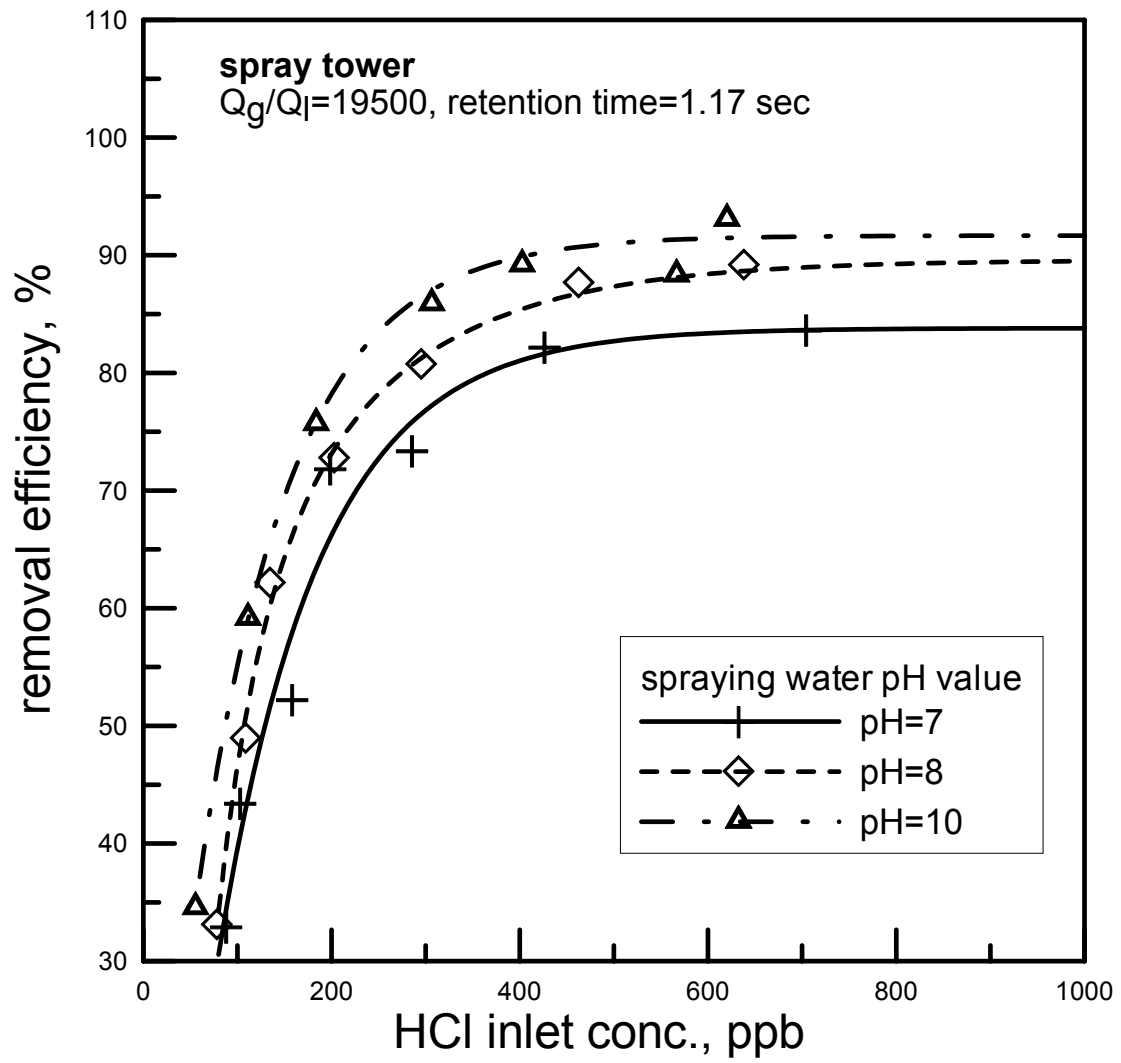


圖 4.6 不同噴霧 pH 值對 HCl 去除效率關係圖

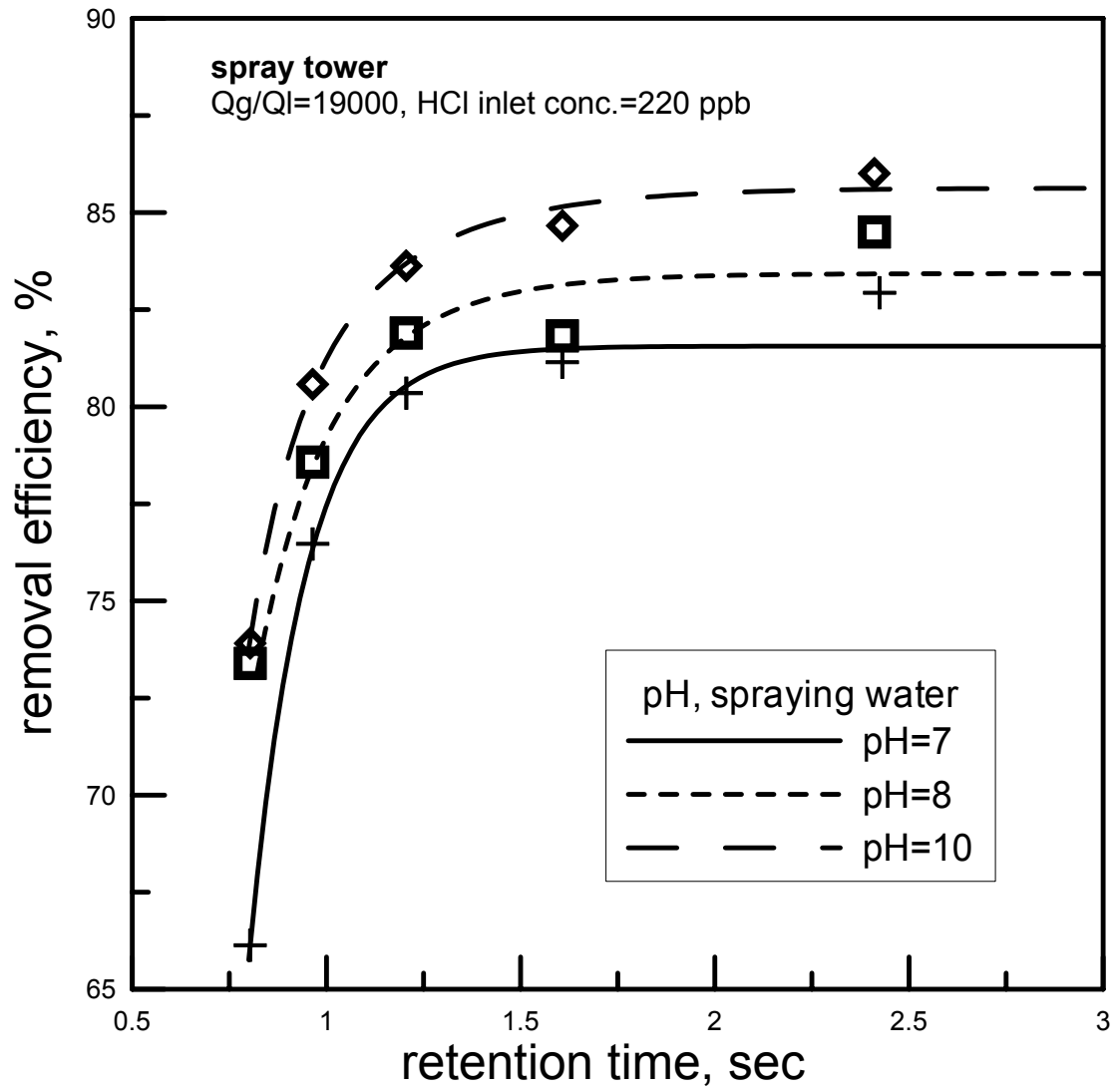


圖 4.7 不同噴霧 pH 下之滯留時間對去除效率關係圖

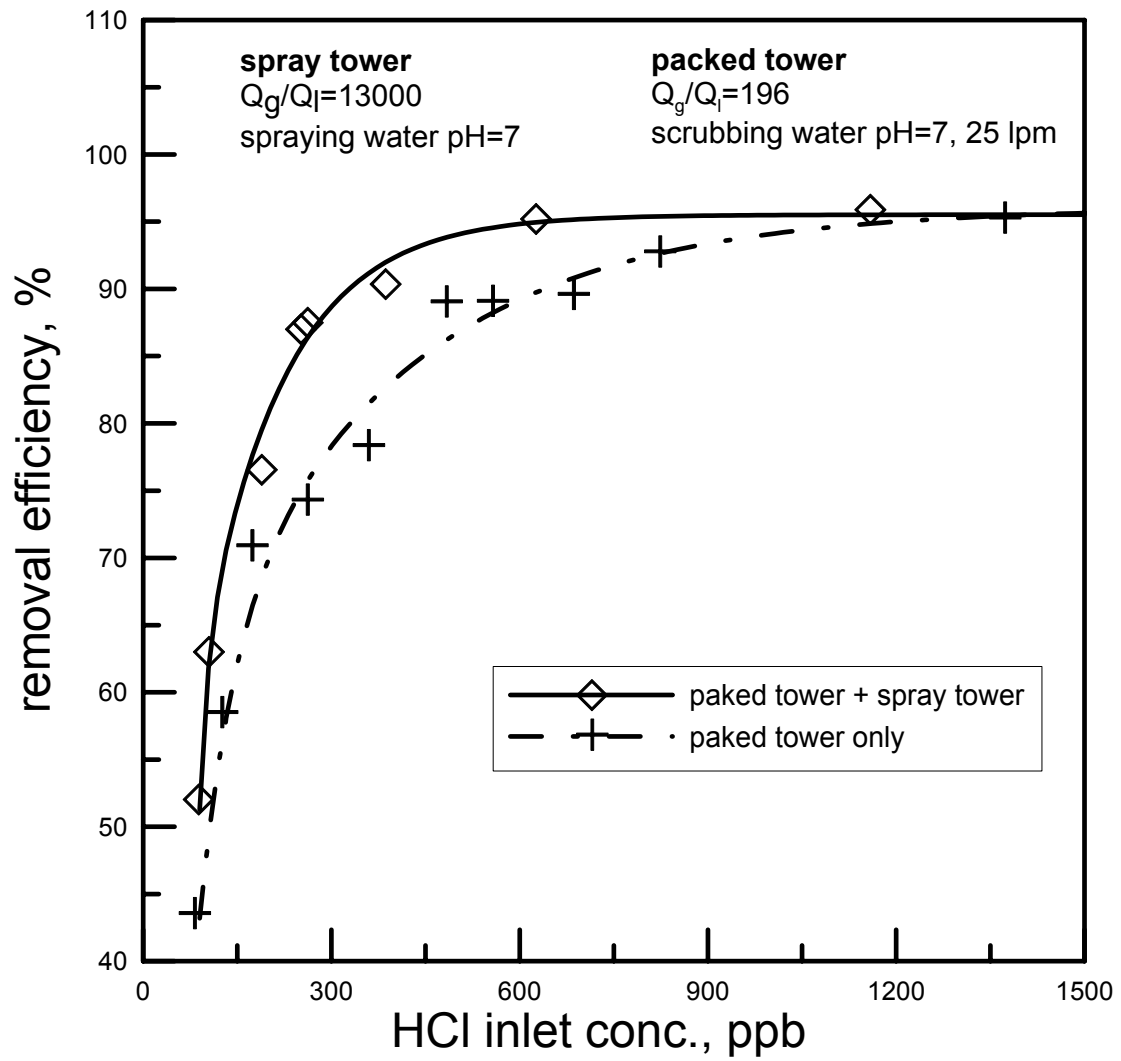


圖 4.8 新式洗滌系統之去除效率改善圖

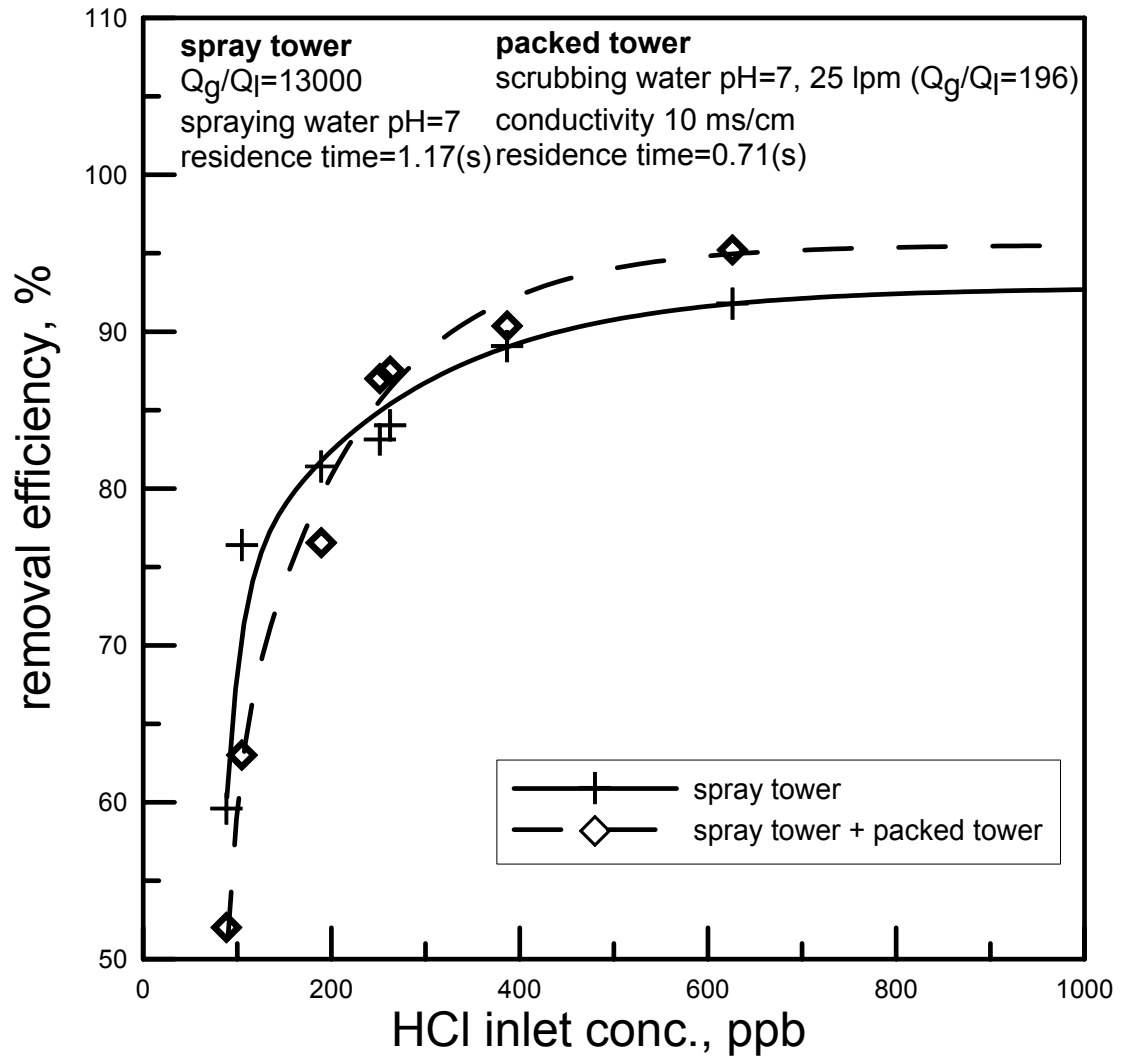


圖 4.9 噴霧塔去除效率與新式洗滌系統去除效率之關係圖

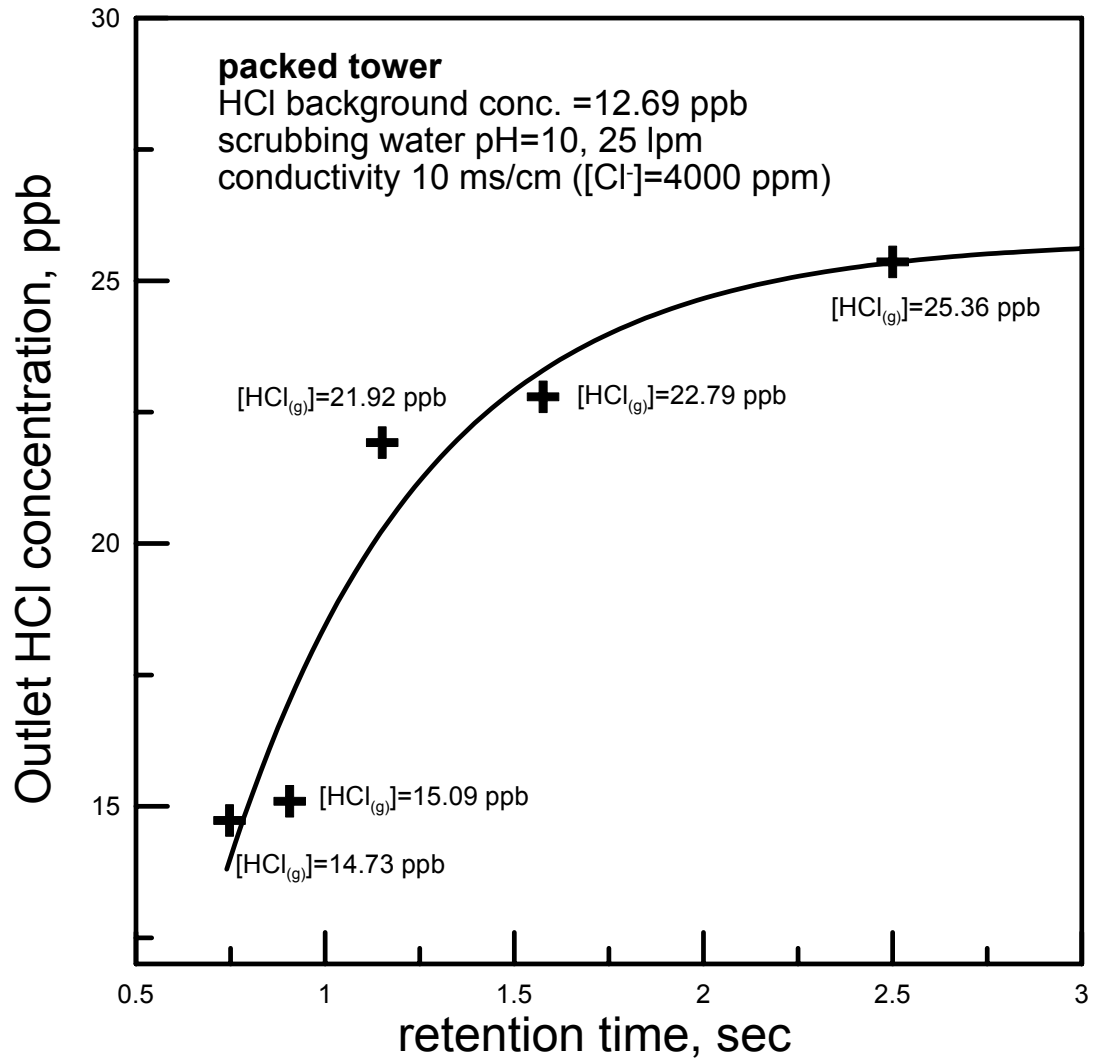


圖 4.10 填充塔內滯留時間對氣提效率關係圖

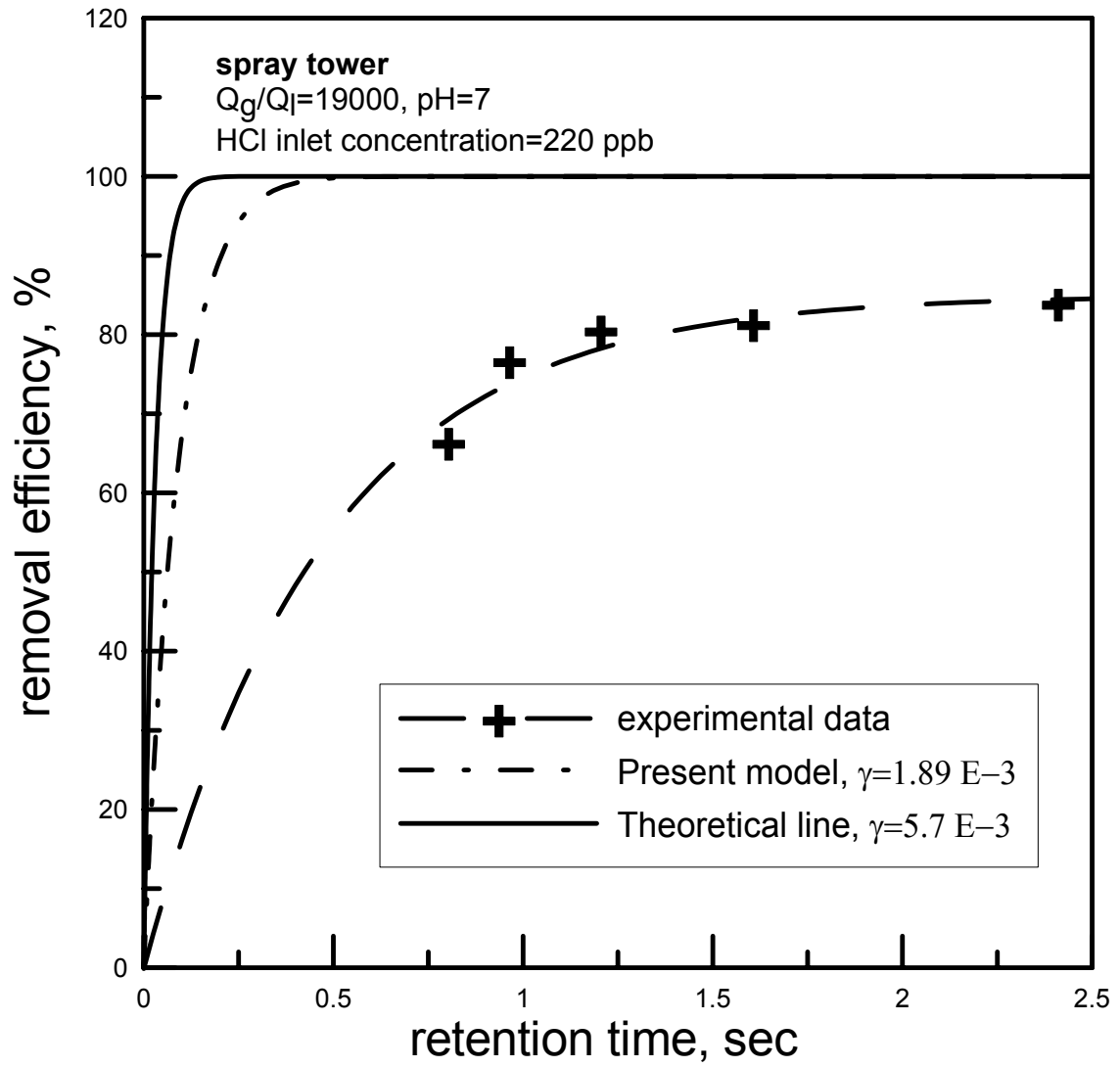


圖 4.11 噴霧塔在 pH=7 時滯留時間對去除效率圖

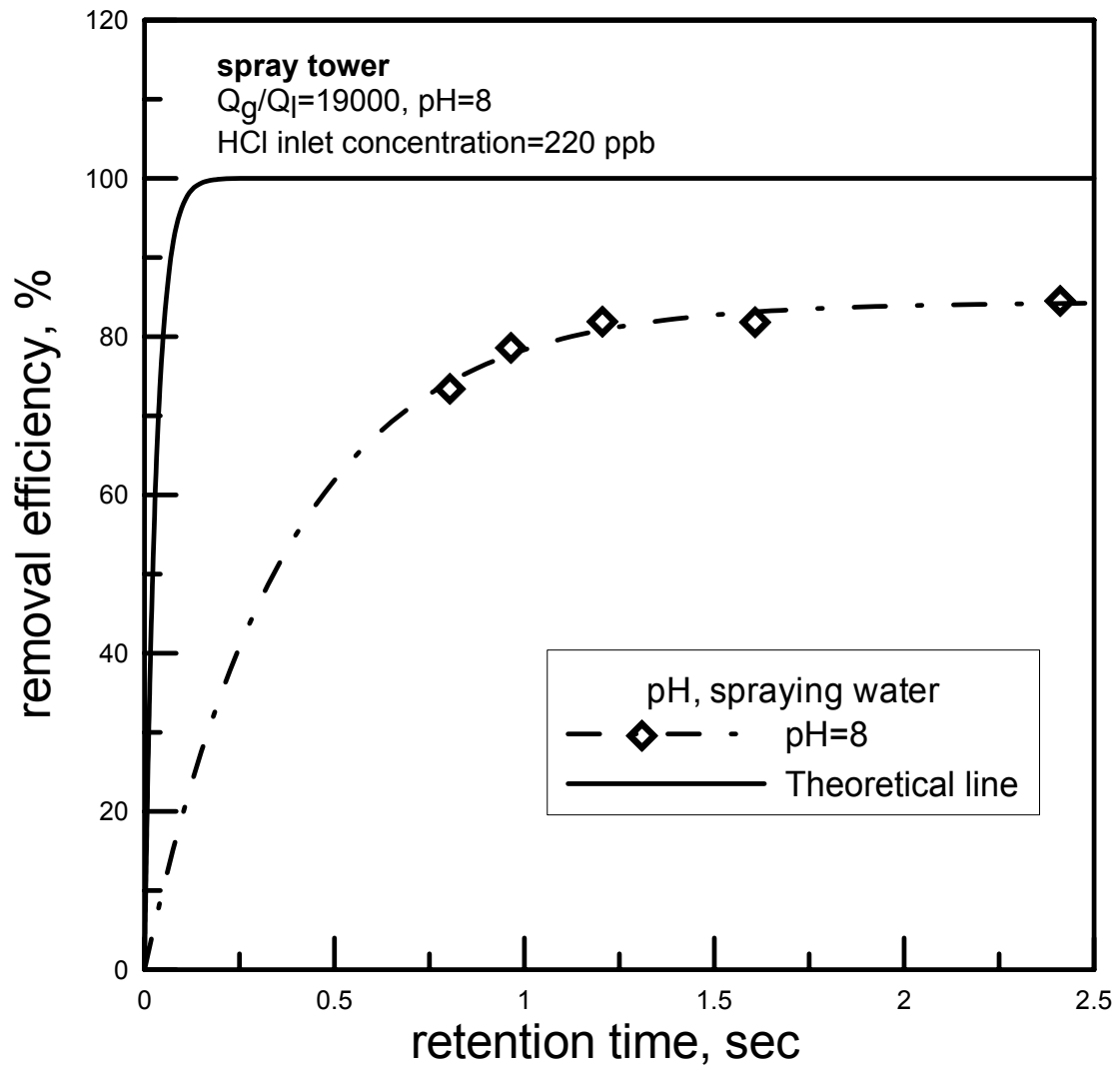


圖 4.12 噴霧塔在 pH=8 時滯留時間對去除效率圖

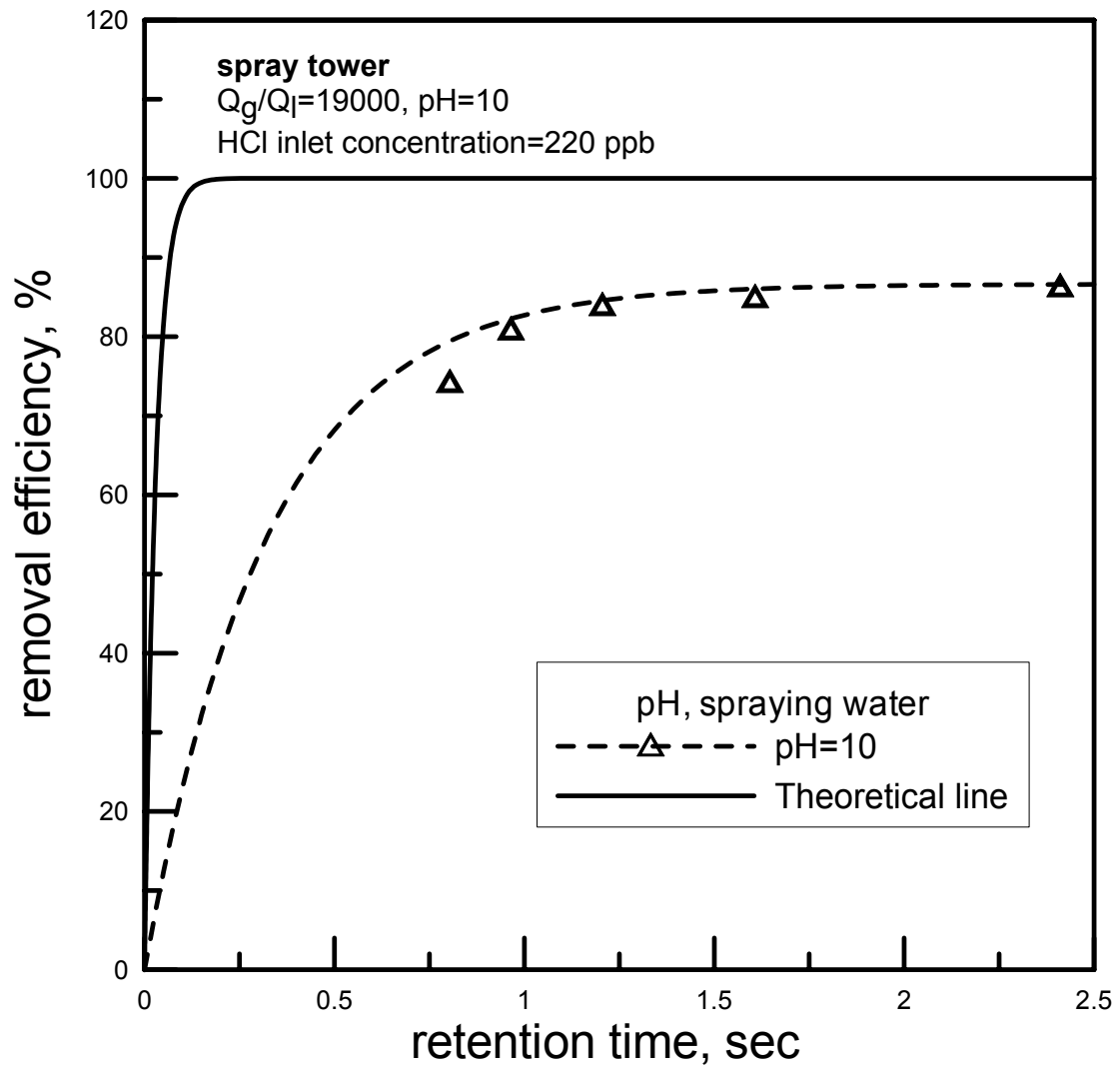


圖 4.13 噴霧塔在 pH=10 時滯留時間對去除效率圖

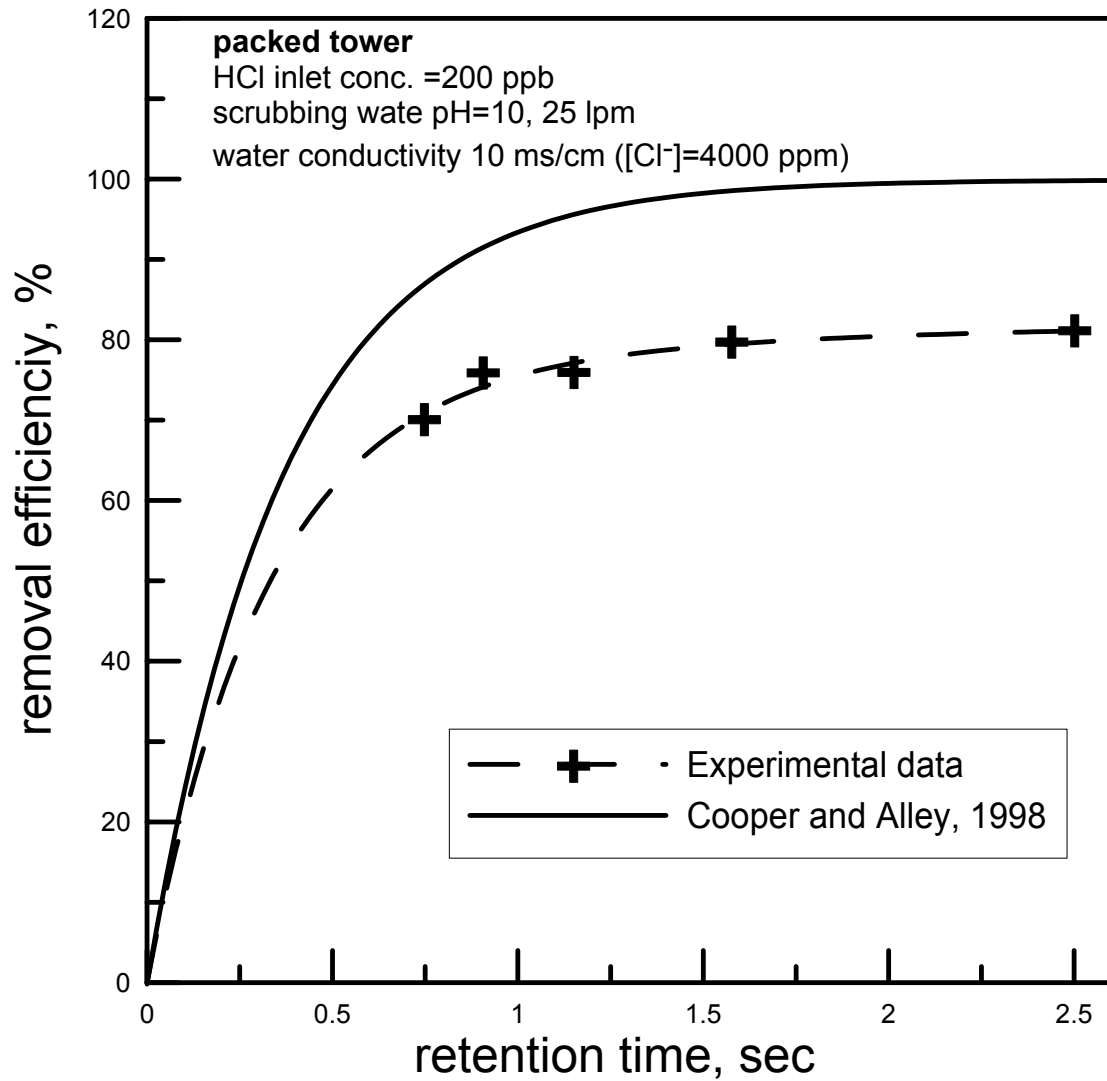


圖 4.14 填充塔滯留時間對去除效率與理論公式之比較

第五章 結論與建議

本研究提供了以細微水霧改善傳統填充塔對於無機酸鹼的去除效率之基礎理論和初步實驗。在本研究中理論模式與模場數據、實場數據之間都還有一些差距及設備上許多尚待改進的地方，但在整個實驗過程中還是有得到許多的不錯的結果及趨勢可以提供在實際應用上的參考。

5.1 模場實驗結論

本研究在實驗室裡架設的模場是由上半部的噴霧塔及下半部的填充塔所組成。在經過一連串的實驗可以得到下列結論：

1. 無論是傳統的填充塔或是噴霧塔，其對於 HCl 的去除效率都會和進口濃度有關。當進口濃度在 1 ppm 以下時，去除效率會迅速的下降；當進口濃度大於 1 ppm 以上，其去除效率會上升，最終會趨於約 95% 的平衡效率後便不再增加。
2. 在達到去除效率平衡所需要時間上，傳統的填充塔需要 2.5 秒以上的時間才有辦法達到吸收平衡，而噴霧塔則只需要 1.3 秒左右的時間便可以達到平衡。由此可知，噴霧塔細微水霧的大比表面積的特性是有助於吸收速度的。在達到平衡的進口濃度上，填充塔無論操作的 pH 為多少都需要 1000 ppb 以上，若洗滌水導電度太高，甚至會拉高到 2000 ppb 才會達到穩定的效率；而在噴霧塔的表現上只需要約 500 ppb 就可達到穩定的平衡效率。
3. 在使用不同導電度的洗滌水質時，填充塔對於 HCl 的去除效率表現亦會不同。在進口濃度 1 ppm 以上的範圍裡，0.35、5 和 10 cm/ms 三種水質的表現是導電度愈低的去除效率愈佳，但其間的差距約不超過 5%。在進口濃度小於 1 ppm 的時候則會展現出較大的差距，且進口濃度愈低差距愈大，在 100 ppb 時，去除效率的差距則可達到 20%。所以在針對低進口濃度的時候，水質的乾淨就會是一個不得不注意的重點。
4. 當我們固定 HCl 的進口濃度去改變不同的滯留時間，則無論是填充塔或是噴霧塔，其去除效率都會隨著滯留時間增長而增加，但最終還是會趨於一個平衡的去除效率。在去除效率提升的效果上，以 pH=10、滯留時間 0.7~2.5 秒為操作條件時，噴霧塔與填充塔均能有 11% 的提升幅度。在噴霧塔的部分，有比較 pH=7、8 和 10 三種，提升幅度則是 pH=7 的時候為最大，可到達到 17%，pH=8 和 10 次之。
5. 在洗滌水導電度為 10 ms/cm 時，若填充塔的進口濃度小於 40 ppb 時，則可能有氣提(stripping)產生，此時不但無法將污染物去除，反而會釋放出少量的污染物。此時，若是想要以延長滯留時間來提升去除效率的話，反而是會讓洗滌水中的污染物有更多的時間釋出更多的量。當滯留時間由 0.7 秒增加至 2.5 秒時，氣提量也從 2.04 ppb 增加至 12.67 ppb。不過氣提現象也是會隨著滯留時間的增長而趨於平衡，而且 HCl 經由氣提所能釋放出來的量也是很有有限的。
6. 在噴霧塔的氣液比部分，我們比較了 $Q_g/Q_l=19500$ 及 13000 兩組，可以很明顯的發現，當氣液比減少時去除效率有明顯的上升，在平衡的去除效率上約有 10% 的差距，而在低濃度的區間裡 $Q_g/Q_l=13000$ 的效率上升速度也遠比 $Q_g/Q_l=19500$ 要快的許多，以 HCl 進口濃度 100 ppb 為例， $Q_g/Q_l=13000$ 的去

除效率已達到 76%，而 $Q_g/Q_l=19500$ 的去除效率只有 43%。由此可知，在針對低濃度 HCl 氣體的去除時，增加水霧量來降低氣液比是一個很有效率的方法。

7. 在 pH 的影響上，無論是噴霧水還是洗滌水，在針對去除 HCl 污染氣體時，增加 pH 值都是可以提高去除效率的方法，尤其是在噴霧塔的部分效果特別顯著，pH=7 和 10 之間的效率可以相差到 10%左右(平衡效率)，但在填充塔就只有約 2~3%(平衡效率)的改善效率。
8. 當噴霧塔和填充塔同時運作時，我們可以發現達到 95%去除效率的進口濃度可以由原本只有填充塔時的 1350 pp 降低至 600 ppb。換句話說，新式洗滌系統的確有改善原本填充塔在低濃度效率不佳的效果。雖然在 600 ppb 以下還是有去除效率下降的問題存在，但依照之前實驗的結果，以降低氣液比或提高水霧的 pH 值應該還是可獲得一定程度的效率提升。

5.2 建議

此一研究在對於在噴霧方法的研究上還只是初步的結果而已，仍有許多條件尚待後續實驗繼續研究完成。但對於目前所面臨的低濃度污染物的去除問題，仍可提供一些改善的方向。

1. 若工廠需要處理低濃度的無機酸鹼污染物時，需要多注意其洗滌水的乾淨程度，導電度不能過高。若是太偏高的話，即使改變 pH 值或滯留時間，所能得到的改善效果也很有限，且尚有氣提現象發生之虞。
2. 採用噴霧的方式是可以獲得實質上的效率提升。因為噴霧的產生方式很簡單，只需要有高壓泵浦和噴頭即可。且安裝在現有的風管中不需增加額外的設備，如圖 5.1。在風管中可依照地形現況及去除效率需要來更改噴頭的安裝位置以得到不同的滯留的時間。
3. 若 HCl 進口濃度為較高的範圍，如 500 ppb 以上，則建議以加高 pH 值為處理對策，若是在 500 ppb 以下時，則以降低氣液比較佳選擇。

此外，在模場的實驗設備方面仍有些許的缺點如下，使得在實驗的過程中仍不盡理想。

1. 填充塔的洗滌水迴留管過小，導致過多的洗滌水滯留在填充塔底部來不及迴流至循環水槽；出口風管過小導致風速過快，而把滯留在填充塔底部的水沿著風管帶到除霧器，使除霧器負荷過重，也使氣液接觸時間不易估算。
2. 風管管徑太小，且有相接處的管徑改變，導致壓損過大而使能操作的風速範圍受到不小的限制，無法做到較大的風速。
3. 噴頭的配置不佳，使得有部分的水霧很快的碰到管壁，造成過大的管壁損失 (wall lose)，形成實驗的誤差。

針對以上因系統設計的缺陷而造成在實驗中所形成的一些問題，也提出以下的改善建議：

1. 將填充塔的洗滌水迴流管加大，加速循環水的迴流以避免過多的水囤積在填充塔底而被帶出。
2. 將出口風管加大，降底出口風速，以免將洗滌水帶出也避免產生過大的壓降。
3. 將出口風管改為 L 型向上或是有一向上傾斜的角度且增加除霧器的高度，以免洗滌水被帶到除霧器。
4. 再添購一台加藥機以應付未來酸鹼混排時的 pH 控制。

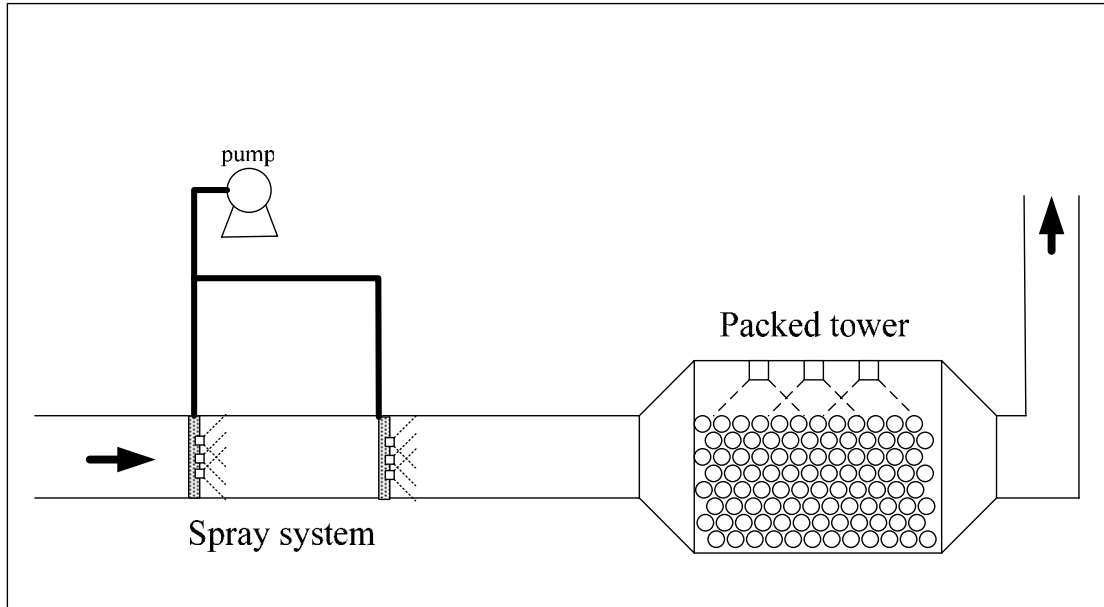


圖 5.1 實場中安排裝噴霧系統示意圖

第六章 參考文獻

- 行政院環境保護署，半導體製造業空氣污染物管制及排放標準，1999。
- 行政院環保署環境檢驗所，標準檢驗方法 NIEA A435.70C.，空氣中無機酸類之檢測方法-離子層析電導度法，民國 86 年。
- 行政院環保署檢驗所，標準檢驗方法 NIEA A430.10C，大氣中微粒及水溶性氣態氟化物之標準測試方法—以濾紙和吸收瓶收集及分離，民國 86 年。
- 行政院環保署檢驗所，標準檢驗方法 NIEA A452.70B，排放管道氫氟酸、鹽酸、硝酸、磷酸及硫酸檢測方法，民國 93 年。
- 蔡春進，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，國立交通大學環境工程研究所，2002a。
- 蔡春進，國立交通大學環境工程研究所，新竹科學工業園區事業空氣污染物排放減量及控制技術調查研究計畫，期末報告，2002b。
- ACGIH, 1989, Ordor Thresholds for Chemicals with Established Occupation Health Standards, p. 13.
- Chen, W. H., 2001, Dynamics of sulfur dioxide absorption in a raindrop falling at terminal velocity, *Atmos. Environ.*, 35, 4777-4790.
- Chien, T. W. and Chu, H., 2000, Removal of SO₂ and NO from flue gas by wet scrubbing using an aqueous NaClO₂ solution, *J. of Hazardous Materials*, B80, 43-57.
- Cooper, C.D.; Alley, F.C. *Air Pollution Control: A Design Approach*, 2nd Ed., Chapter 13, Waveland Press, America, 1998, 378-404
- Cussler, E.L. *Diffusion: Mass Transfer in Fluid System*, 2nd Ed., UK: Cambridge University Press, Cambridge, 1997.

- Perry, R.H. et al. Perry's Chemical Engineers' Handbook, 6th Ed., Chapter 14 & 18, McGraw-Hill, New York, 1984.
- Ponche, J. L., Jeorge, C., and Mirabel, P., 1993, Mass transfer at the air/water interface: mass accommodation coefficient of SO₂, HNO₃, NO₂ and NH₃, J. of Atmos. Chem., 16, 1-21.
- Santacesaria, M., Di Serio, M. and Iengo, P., 1999, Mass transfer and kinetics in ethoxylation spray tower loop reactors, Chem. Eng. Sci., 54, 1499-1504.
- Seinfeld, J. H. and S.N. Pandis, 1998, Atmospheric Physics and Chemistry.
- Tsai, C. J., Chang, C. T., Liu, T. W., Huang, C. C., Chien, C. L., Chein, H. M., 2004, Emission Characteristics and Control Efficiency of Acidic and Basic Gases and Aerosols from Packed Towers, Atmos. Environ., 38, 643-646.
- Tsai, C. J., Huang, C. H., Chein, H. M., Chen, T. M., "Control, 2003, Efficiency of Packed Towers to remove Inorganic Acid and Base Waste Gas in High-tech Industry, 氣膠科技研討會論文集，高雄第一科技大學，高雄縣。
- Tsai, C. J., Huang, C. H. and Shih, T. S., 2001a, Design and Testing of a Personal Porous-Metal Denuder, Aerosol Sci. Technol., 35, 611-616.
- Tsai, C. J., Huang, C. H., and S. H. Wang, 2001b, "Comparison of Collection Efficiency and Capacity of Three Acidic Aerosol Samplers", Environ. Sci. Technol. 35, pp. 2572-2575
- Van Doren, J. M., Waston. L. R., Davidovits, P., Worsnop, D. R., Zahniser, M.S., and Kold, C. E., 1990, Temperature dependence of the uptake coefficient of HNO₃, HCl, and N₂O₅ by water droplets, J. Phys. Chem., 94, 3265-3272.
- Vinci, B. J., Watten, B. J. and Timmons, M. B., 1997, Modeling gas transfer in a spray tower oxygen absorber, Aquacultural Engineering, 16, 91-105.
- Waston. L. R., Van Doren, J. M., Davidovits, P., Worsnop, D. R., Zahniser, M.S., and Kold, C. E., 1990, Uptake of HCl molecules by aqueous sulfuric acid droplets as a function of acid concentration, J. Geophys. Res., 95, 5631-5638.

Worsnop, D.R., Cahniser, M. S., Kolb, C. E., Gardner, J. A., Watson, L. R., Van Doren, J. M., Jayne, J. T., and Davidovits, P., 1989, Temperature dependence of mass accommodation of SO₂ and H₂O₂ on aqueous surface, J. Phys. Chem. 93, 1159-1172.