

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

※

去除次微米微粒之文氏洗滌器之基礎研究

※

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 90-2211-E-009-027;

執行期間：88 年 08 月 01 日至 91 年 07 月 31 日

計畫主持人：蔡春進

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：交通大學環工所

中華民國 91 年 10 月 25 日

去除次微米微粒之文氏洗滌器之基礎研究

Use of biological and composting process to reduce the phthalate esters in the wastewater and sewage sludge and the feasibility study of sludge further land applications (1/3)

計畫編號：NSC 90-2211-E-009-027

執行期間：89 年 8 月 1 日至 91 年 7 月 31 日

計畫主持人：蔡春進博士 國立交通大學 環境工程研究所

一、中文摘要

半導體製程之尾氣處理設備排氣出口端有高不透光率白煙的問題。研究發現，水蒸氣凝結於排煙中的小微粒為造成白煙的主因。因此在廢氣排放前，如能降低次微米微粒的濃度，應可控制白煙的形成。而一般的文氏洗滌器，欲去除的微粒粒徑越小，所需的壓力降越高操作成本也越高。若先將飽和蒸氣與廢氣混合，造成蒸氣過飽和，使得微粒能藉此核凝過程產生較大的微粒，再由後端的除塵設備去除，可提高洗滌器之去除效率。本研究擬用一個前半段為微粒異相核凝增長器，後半段為文氏洗滌器的文氏洗滌器去除系統，針對不同廢氣與添加蒸氣之質量混合比、蒸氣之溫濕度、微粒之大小及數目濃度分佈等變因，實驗比較文氏洗滌器對微粒在增長前後之去除效率，並與理論值比較。

研究中發現，利用高溫飽和蒸氣混合常溫廢氣，使廢氣中之次微米微粒核凝成長之文氏洗滌器去除效率較未加入蒸氣之文氏洗滌器高，且去除效率隨著氣流量的增加及液氣比的增加而上升。若考量實驗中壁面損失及混合不均對蒸氣壓造成的影響，使得實驗所測得之去除效率為理論預估值之 0.465 倍時，理論收集效率始能與實驗值吻合。

關鍵詞：異相核凝增長、文氏洗滌器

Abstract

High flue gas opacity or white smoke problem exists in some semiconductor factories. Water vapor condensed on small particles in the flue gas was found to be the main reason. If we could control the concentration of small particles in the flue gas before emission, the white smoke could be controlled. It takes the higher pressure drop to remove the submicron particles by using the venturi scrubber, and it implies the high prime cost.

Using high temperature and saturated steam to mix with normal temperature gas, those submicron particles would grow in particle diameter by heterogeneous nucleation, and then it can be removed by the scrubber. The way can lift the removal efficiency. The venturi scrubber system was composed of the particle growth section and the venturi scrubber. According to the factors of mixing ratio, mixed temperature, humidity, particle diameter and number concentration, compare the traditional removal efficiency to the high efficient venturi scrubber removal efficiency. And compare the efficiency with the theoretical values.

This study here found that the removal efficiency of high temperature saturated steam which mix with normal temperature fuel gas is higher than the traditional venturi scrubber which without water vapor. The removal efficiency increased with the liquid-to-gas ratio and the flow rate. If the experimental saturation ratio is 0.465 times to the theoretical values, the theoretical efficiency will be much close to the experimental data.

Key words: heterogeneous nucleation, venturi scrubber.

二、前言

半導體廠的 CVD 製程排放大量的殘餘尾氣，如矽甲烷、氟氣、氯氣、及反應生成之細微粒，會經由燃燒管或局部洗滌器處理後，再經由中央洗滌塔處理後排放。在以燃燒處理矽甲烷廢氣時會產生大量的二氧化矽微粒，這些微粒與前述反應腔之微粒易阻塞管線，造成回火爆炸的危險，且細微粒也無法由中央洗滌器有效的去除，部分會排放至大氣中。存在於大氣中的這些細微粒，容易經由呼吸進入人體呼吸系統，由支氣管到達肺部甚至進入肺泡，威脅人體健康。Miao and Tsai [1] 分析一些半導體工廠的煙囪廢氣組成發現，次微米微粒在排放後與空氣接觸混合，在高濕、低溫的天候下，會因水汽異相核凝而使粒徑成長至 0.4~0.7 μm 間，即遮光效應最顯著的粒徑範圍，

形成白煙問題。

科學工業園區有廠商使用濕式靜電除塵器去除細微粒，但曾有可燃性廢氣在電暈點火爆炸的例子，損失慘重。若使用濾袋屋時，由於粉塵太細壓力損失會很高，且需經常洗袋，造成操作上的困難(Cheng and Tsai [2])。所以欲去除細粉塵微粒唯有使用洗滌器，而在洗滌器中可以產生最大去除效率的為文氏洗滌器，但它卻有壓降過高的問題。若能利用異相核凝的原理先使廢氣中的細微粒與蒸氣混合而核凝增長，便可在合理的壓降範圍內，有效的去除細微粒進而降低操作成本。本研究的目的是在測試高效率文氏洗滌器的去除效率，並找出不同微粒(氯化鈉、二氧化矽及油酸)之去除效率的差異。同時以理論模擬不同廢氣與添加蒸氣之質量混合比(高濕度之不同溫度蒸氣混合常溫廢氣，或高溫廢氣混合常溫液態細水滴)、核凝時間及其所成長的粒徑及去除效率等。最後比較實驗值與理論預估值。

三．實驗方法

1. 文氏洗滌器設備

本實驗所採用之文氏洗滌器設備的規格如下，喉部直徑 10mm，長度為 30mm，收縮段半角為 25°，進口管徑 32mm，收縮段長 24mm；擴張段半角為 7°，出口管徑 32mm，擴張段長 96mm，注入水口位於收縮段前端，口徑為 2mm。文氏管前後端接一壓差計，量測其壓差。文氏管噴水則以浮子流量計控制水量，用以調整液氣比。文氏管下端接於一圓形儲水桶上，桶內設計一檔板，使氣流轉向，藉以留下大水滴。桶之旁側開一孔，接以風扇抽風，作為系統動力來源。另外開有數孔設計做為測鴨、測溫、採樣及洩水用。採樣管出口先接一擴散型乾燥劑(diffusion dryer, TSI Model 3062，內裝 silica gel)以去除濕氣及小水滴，再接至 SMPS(Scanning Mobility Particle Sizer, TSI Model 3934)量測。

本實驗之進流蒸氣以不銹鋼盛水加熱沸騰產生，在文氏管前端以溫度計量測混合核凝之溫度。冷卻套管的設計則為確保進流空氣在進入混合區之前保持原來溫度。且為了使進流廢氣達飽和，設一加濕桶以噴嘴(nozzle, HAGO Type M2)噴入細水滴。下圖一為系統簡圖，設計的目的主要是將廢氣由文氏管上方之左側引入，蒸氣由文氏管上方之右端入流，廢氣與蒸氣在文氏管上端混合後再一起進入文氏洗滌器：

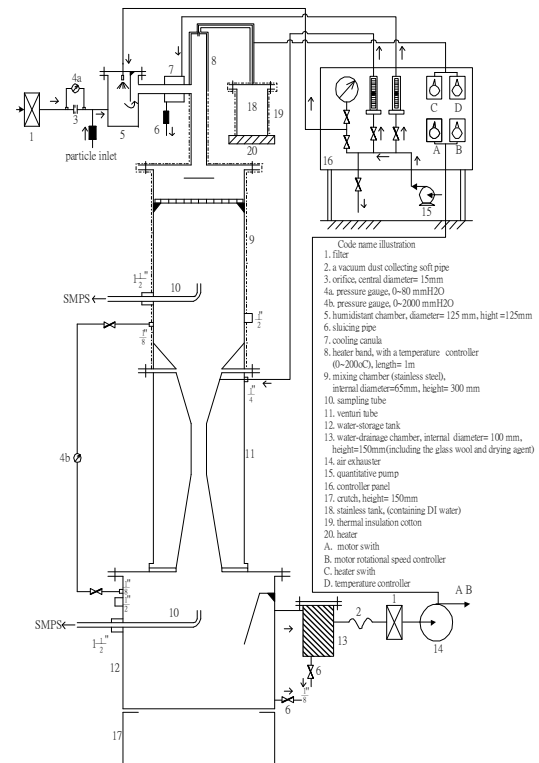


Fig1. The diagram of the system.

2. 微粒的產生

利用定量輸出霧化器，將配置好之氯化鈉、二氧化矽及油酸溶液分別霧化產生多徑微粒，此霧化器微粒濃度與粒徑分佈穩定，且與所配溶液濃度有一定關係，適合實驗上量測。而由霧化器噴出的氣膠仍是液滴狀，含有相當的水分，先將其注入一混合桶(mixing chamber)，使其均勻混合後，將其導入擴散型乾燥劑，進而產生乾燥之氣膠。緊接著進入 Kr-85 靜電中和器(neutralizer, TSI Model 3077)，Kr-85 會產生大量的雙極離子，微粒進入後會與這些離子作用直到靜電平衡，最後再進入系統。

3. 未經核凝成長的文氏洗滌器去除效率測試

在前端先使氯化鈉微粒進流且文氏洗滌器噴水的情況下，改變不同流量(文氏管喉部速度)及液氣比，測量文氏洗滌器前後的微粒分佈，兩者相較後得去除效率。測試完成後，更換氯化鈉微粒為二氧化矽及油酸微粒。

4. 經核凝成長的文氏洗滌器去除效率測試

本實驗根據蔡等人[3]之研究結果，100°C 飽和蒸氣以質量混合比.1478 可造成混合氣體飽和比最大。且 Chen et al. [4]之研究中指出溫度 20-80°C 空氣的與飽

和蒸氣混合時，質量混合比介於 0.1~0.3 之間，會產生最大過飽和度。故針對常溫飽和廢氣中加入 100°C 飽和蒸氣的情況作實驗。先以氯化鈉微粒進流，於加濕桶中利用噴嘴噴出入水霧使達飽和，模擬常溫飽和廢氣，再以加熱器加熱不鏽鋼桶中的水至沸騰，接至係桶中做為 100°C 飽和蒸氣來源，改變不同流量(文氏管喉部速度)及液氣比，量測文氏洗滌器前後端的微粒分佈，兩者相較後得去除效率。測試完成後，更換氯化鈉微粒為二氧化矽及油酸微粒。

5. 理論模擬

微粒核凝成長只要在飽和比略大於 1 即可發生，核凝成長過程中，飽和比會受微粒表面之性質所影響。對一個完全可濕球型微粒而言，飽和比需考量凱爾文效應(Kelvin Effect)。凱爾文方程式如下：

$$P_d = P_s \exp\left(\frac{4\chi M}{RT_d d^*}\right)$$

其中 P_d 、 P_s 分別為微粒表面之水蒸氣壓力及混合氣體之水蒸氣壓力， $\tilde{\alpha}$ 為表面張力， M 為溶劑分子量， R 為理想氣體常數， T_d 為液滴表面溫度 d^* 為液滴直徑。

以具可溶、可濕性的氯化鈉而言，若要探討微粒表面之水蒸氣壓力(P_d)，除了考量凱爾文效應還需考慮溶質效應對水蒸氣壓力的影響：

$$P_d = P_s \left(1 + \frac{6imM}{M_s \tilde{\alpha} d_p^3}\right)^{-1} \exp\left(\frac{4\chi M}{RT_d d_p}\right)$$

其中 i 為氯化鈉解離時每分子可形成的離子數目， m 為氯化鈉溶質的質量， M_s 為溶質分子量。

因為半導體廠所排放廢氣中微粒粒徑大部分分佈在 0.4 μm 以下，故可由 Fuchs and Sutugin[5]所提過渡區($dp=1\sim 0.01 \mu\text{m}$)的微粒成長公式來描述微粒粒徑隨時間的變化關係，假設混合氣體溫度與微粒表面溫度相等，則微粒成長公式可表為：

$$\frac{dD_p}{dt} = \frac{4DM}{R \tilde{\alpha} D_p T} (P_s - P_d) \times \left(\frac{0.75r(1 + Kn)}{0.75r + 0.283r \cdot Kn + Kn + Kn^2} \right)$$

其中 D_p 為微粒粒徑， t 為時間， $\tilde{\alpha}$ 為調節係數(accommodation coefficient)， Kn 為鈕森數($=2\tilde{\alpha}/D_p$)。

根據蔡[3]所提 4th-order Runge-Kutta method，模擬微粒的成長情形，因為微粒呈多粒徑分佈，故將微粒分佈範圍分割呈多各粒徑區間，假設水蒸氣只凝結於微粒表面，不會凝結在煙道內壁，

根據 Calvert[2]所提文氏洗滌器的效率預估式，假設微粒只被霧化的液滴收集。且 Calvert[2]認為收集效率深受微粒可濕性(wettability)影響，且親水性(hydrophilic)微粒的收集效率較非親水性(hydrophobic)微粒高。對親水性微粒而言，經驗因子 $f=0.4\sim 0.5$ ；對非親水性微粒而言 $f=0.25$ 。其穿透效率 P 之預估式為：

$$P = \exp\left[\frac{2}{55} \frac{Q_l}{Q_g} \frac{\tilde{\alpha} D \cdot D}{\tilde{\alpha}} \cdot v_t \cdot F(K_{pt} \cdot f)\right]$$

$$K_{pt} = \frac{C_{d_{pa}} \cdot d_{pa}^2 \cdot v_t}{9 \cdot \tilde{\alpha} \cdot D} = \frac{2 \cdot Stk}{1 - u_t}$$

$$F(K_{pt} \cdot f) = \frac{1}{K_{pt}} \left[\begin{array}{l} -0.7 - K_{pt} \cdot f + \frac{0.49}{0.7 + K_{pt} \cdot f} \\ + 1.4 \ln\left(\frac{K_{pt} \cdot f + 0.7}{0.7}\right) \end{array} \right]$$

其中 Q_l/Q_g 為液體與氣體之體積流率比， $\tilde{\alpha}_D$ 為空氣之動力黏滯係數， K_{pt} 為無因次參數， Stk 為 Stoke number， f 為經驗因子。

假設微粒經核凝成長後，經文氏洗滌器之去除效率根據上式計算之結果為 E_s ，比較此理論預估值及實驗量測值 E_e 。

四、結果與討論

1. 未經核凝成長的文氏洗滌器去除效率

本研究採用二氧化矽、氯化鈉及油酸三種微粒進行測試。下列各圖中的實驗數據皆是取同樣操作條件下五組實驗結果的平均值。圖 2~圖 4 為廢氣流量為 200 lpm，液氣比分別為 1.5、2 及 2.5 l/m^3 時，所測得之去除效率與粒徑之關係圖。其測試的微粒分別為二氧化矽、氯化鈉及油酸。由圖 2 中可發現當液氣比為 1.5 l/m^3 時，去除效率低於 10%，若提高液氣比至 2.5 l/m^3 ，去除效率仍小於 40%。同樣操作條件下，當液氣比為 2.5 l/m^3 ，氯化鈉及油酸所測得之最高去除效率平均約為 40%，如圖 3 及圖 4。

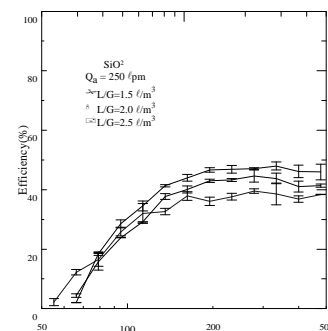


Fig.2 The SiO_2 removal efficiency which without water vapor as a function of the particle diameter.

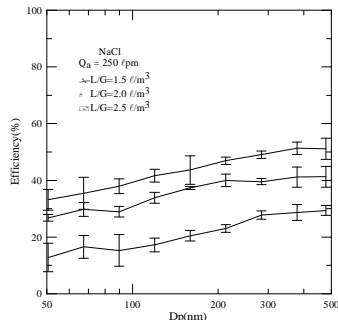


Fig.3 The NaCl removal efficiency which without water vapor as a function of the particle diameter.

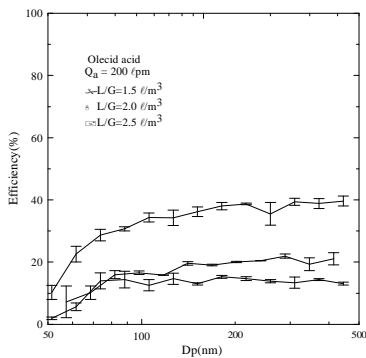


Fig.4. The oleic acid removal efficiency which without water vapor as a function of the particle diameter.

若將氣流量提高至 250 或 300 lpm，去除效率亦會提高，但不論是二氧化矽、氯化鈉或油酸最高去除效率皆小於 65%，且高液氣比及高氣流量意味著高壓降，即去除效率提高將伴隨著壓力降的提高，同時也會提高操作成本。

2. 高效率文氏洗滌器的量測

圖 5~圖 7 為利用高效率文氏洗滌器系統所測得的去除效率對粒徑的關係。由下圖可發現當粒徑大於 100 nm 時，所有的去除效率皆大幅提昇許多，不論是二氧化矽、氯化鈉或油酸，當廢氣氣流量為 200 lpm，液氣比為 2.5 l/m³ 時，最高去除效率皆提高至 80% 以上，此時質量混合比最高為 0.114。

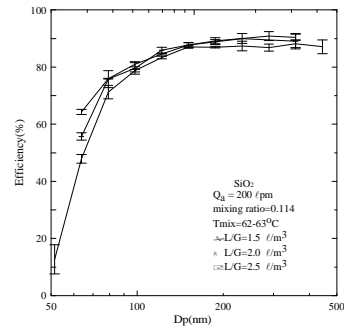


Fig.5 The SiO₂ removal efficiency which with water vapor as a function of the particle diameter.

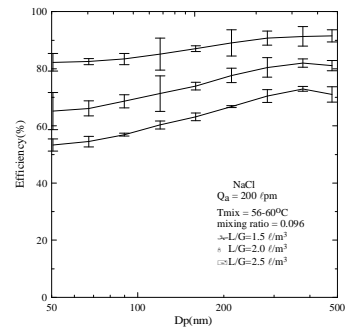


Fig.6 The NaCl removal efficiency which with water vapor as a function of the particle diameter.

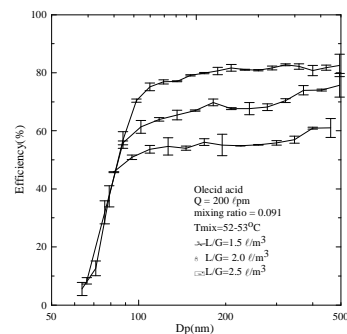


Fig.7 The oleic acid removal efficiency which with water vapor as a function of the particle diameter.

3. 理論模擬

利用 Calvert(1972)所推求的高效率文氏洗滌器去除效率高達 100%，與實驗值差異頗大，主要原因可能為過飽和蒸氣因為壁面損失或混合不均造成飽和比實驗值較理論值低的現象。假設飽和比損失係數(wall loss coefficient)為 S^* (介於 0~1 之間)，且實驗值為理論值乘上 S^* ，改變不同損失係數，比較乘上損失係數後所推求之理論值與實驗值。由模擬結果可發現，當損失係數為 0.465 時，粒徑 150 nm 以上的微粒，其實驗值與理論值相符，如圖 8。下圖 9~11 分別為氯化鈉、二氧化矽及油酸實驗值與理論值比較之結果。

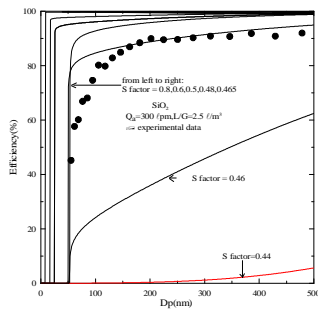


Fig.8 Comparison of the removal efficiency for theoretical and experimental valve at different wall loss coefficient.

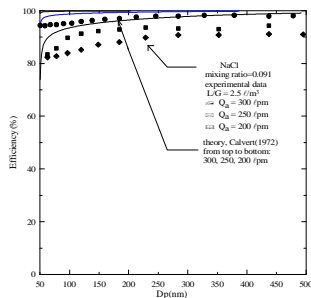


Fig.9 Comparison of the NaCl removal efficiency for theoretical and experimental valve at different operation condition.

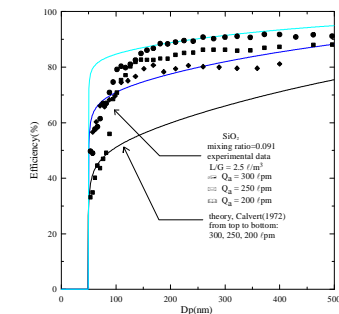


Fig.10 Comparison of the SiO₂ removal efficiency for theoretical and experimental valve at different operation condition.

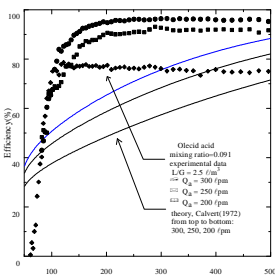


Fig.11 Comparison of the oleic acid removal efficiency for theoretical and experimental valve at different operation condition.

五、結論

本研究發現傳統文氏洗滌器在氣流量低、壓力降低的情況下，去除效率差，在高流量下雖可提高去除效

率，但壓降也提高，造成能量損耗增加。實驗中利用高溫飽和蒸氣混合常溫廢氣，使廢氣中之次為米微粒增長，再以文氏洗滌器去除增長之微粒。由實驗結果發現，高效率文氏洗滌器得去除效率已有改善，且不同的廢氣與蒸氣混合方式去除效率會不同。實驗系統二的設計較系統一的設計佳，以氣流量 200 ℓpm、液氣比為 2.5 ℓ/m³ 為例，此時壓降僅為 7.8 inH₂O，氯化鈉、二氧化矽及油酸微粒在系統二所測得之去除效率解已提高，分別為 80~85%、65~85% 及 80%，比傳統文氏洗滌器的去除效率小於 40% 大幅提高。

由上可知，新的高效率文氏洗滌器較傳統文氏洗滌器佳，未來若能有效增進廢氣與蒸氣混合方式，並改善壁面損失，將能使高效率文氏洗滌器更加經濟實用。

六、參考文獻

[1]Miao, C. C., and Tsai, C.J., A study of white smoke emission in a semiconductor fab., International Conference on Aerosol Science and Technology, pp.409-416, 1995.

[2]Cheng, Y. H. and Tsai, C. J., Factors influencing pressure drop through a dust cake during filtration, Aerosol Sci. Tech., Vol.12, pp.456-459, 1998.

[3]蔡春進,簡聰智,去除次微米微粒之文氏洗滌器理論分析,NSC-2211-E-009-006,2000.

[4]Chen, C. C., Shu, H. K., Yang, Y. K., Nucleation-Assisted process for the removal of fine aerosol particles, Ind.& Eng. Chem. Res., 32:(7) 1509-1519,1993.

[5]Fuchs, N. A., and Sutugin, A. G., High dispersed aerosols, Topics in current aerosol research(Part 2), G. M. Hidy and J. R. Brock. Pergamon, New York, pp.1-200, 1971.

[6]Calvert, S., Goldschmid, J., Leith, D., and Mehta, D., Scrubber handbook NTIS, 1972.