

空污防制

沸石轉輪系統遭悶燃後之效能與 材料特性分析

林育旨*

摘 要

沸石轉輪系統可穩定處理高流量低濃度揮發性有機廢氣(volatile organic compounds, VOCs), 且能維持高 VOCs 去除效率以符合法規要求, 是目前國內半導體及光電產業最廣泛用以控制 VOCs 之污染防制設備。當沸石轉輪系統處理含有大量高沸點物質 VOCs 若以加高脫附溫度做為有效脫附高沸點物質之程序時, 若無良好操作維護措施則可能造成整體系統當機, 進一步在沸石轉輪匣內造成嚴重之悶燃現象。為此本研究以某座遭悶燃之沸石轉輪進行採樣探討是否仍具 VOCs 吸附效能, 並藉由材料分析瞭解遭悶燃後物性變化情況。

研究結果顯示沸石轉輪遭嚴重悶燃部份已不具任何吸附效能, 且在比表面積、平均孔洞體積及熱重分析等材料測試, 均顯示遭悶燃部分之結構已被完全破壞; 然而此座轉輪未受悶燃部分採樣樣本所得之 VOCs 飽和吸附量仍有全新轉輪 77%、具有一定之吸附效能, 據此廠家可視破壞部位所佔之比例及整體轉輪之吸脫附效率, 評估進行轉輪更新之必要。

【關鍵字】沸石轉輪、高溫焚化、觸媒催化、吸脫附、揮發性有機物、活性炭

*元培科技大學環境工程衛生系 助理教授

一、前言

隨著半導體及光電產業快速發展，為嚴格管制高科技產業所排放之空氣污染物，行政院環保署已正式公告施行「半導體製造業空氣污染管制及排放標準」^[1]及「光電材料及元件製造業空氣污染管制及排放標準」^[2]，其中尤以如何有效控制揮發性有機廢氣(volatile organic compounds, VOCs)最受矚目，目前常見之實場應用控制 VOCs 技術包括吸收法、吸附法、沸石轉輪焚化系統、冷凝法及生物處理法等^[3,4,5]，而根據調查統計出沸石轉輪焚化系統為新竹科學園區內應用最廣泛與最穩定之揮發性有機廢氣處理設備。沸石轉輪焚化系統係利用吸附-脫附濃縮-焚化之三項連續程序，適合處理高科技及其相關製造業之高排放量、低 VOCs 濃度及 VOCs 成份多樣化廢氣，其處理原理為廢氣進入疏水性沸石轉輪，有機物可同時於轉輪上進行吸附及脫附，通常轉輪被分為 3 部分：較大之吸附區及其他兩個較小區域且面積相等之脫附區、冷卻區。脫附是將預熱過之空氣通入轉輪內，將有機物脫附下來，其出流濃度大約為入流廢氣之 5~20 倍左右，而脫附下來之有機物則可進行焚化，如此可以節省後續之廢氣處理單元尺寸，並節省初設及運轉費用。經一般實場運轉及實驗室模組測試^[6-12]，發現其效能可達 90% 以上。

但當沸石轉輪系統於處理含有大量高沸點物質之 VOCs 廢氣時，往往會為了兼顧效能需提高脫附溫度，一般安裝沸石轉輪之廠家在提高脫附溫度若無配合良好維護操作措施，則很容易會因控制不當使得系統當機，嚴重者讓沸石轉輪產生悶燒之情況。沸石轉輪遭受悶燃後是否仍具備處理 VOCs 廢氣之效能，目前尚未有文獻發表討論，本研究特於某座受悶燃沸石轉輪進行採樣、並分析其效能與特性，藉以提供有此類似情況廠家做為是否更換轉輪之依據。

二、研究方法

2.1 取樣沸石轉輪概況

研究中所進行採樣分析之沸石轉輪約有三分之一部分遭悶燃破壞，外觀呈現潔白狀且質地薄脆；由於此座沸石轉輪系統所處理之 VOCs 廢氣含有大量高沸點物

質，因此其餘未受悶燃破壞之沸石轉輪上有一層焦油狀物質覆蓋，顏色為深棕色、質地韌性較高與遭悶燃部分極為不同。

2.2 取樣沸石轉輪效能與材料特性分析

為瞭解取樣沸石轉輪吸附效能，本研究以半導體及光電產業常使用之有機溶劑-異丙醇(isopropylalcohol, IPA)進行等溫吸附測試，且以氣相層析火焰離子偵測器(GC-FID, China Gas Chromatograph 9800)分析吸附前後 IPA 濃度值，並依此建立等溫吸附曲線；在吸附效能測試方面，亦利用熱重/差示熱分析儀(thermogravity/differential thermal analysis, TGA/DTA, NETZSCH TG 209 F1 Iris)所含之高精準度微量天平，測得通入 IPA 後沸石轉輪之吸附飽和量藉以與等溫吸附結果對照，交叉確認沸石轉輪吸附效能。

材料特性部分，利用高解析比表面積分析儀(Micromeritics, ASAP2020)以 BET 法統計氮氣吸脫附所得數據，計算取樣沸石轉輪之比表面積與平均孔洞體積；沸石轉輪上組成元素則以感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(inductively coupled plasma - atomic emission spectrometer, ICP-AES, Jarrell-Ash, ICAP 9000)進行分析；轉輪熱重分析方面，則利用熱重/差示熱分析儀(TGA/DTA, NETZSCH TG 209 F1 Iris)進行探討。

三、結果與討論

為避免分析樣本上殘留物質對於分析儀器之干擾，所有樣本先於烘箱內進行 8 小時、200°C 之處理，並放置 25°C、相對濕度為 30% 之恆溫恆濕控制箱 8 小時後，再進行測試。

3.1 IPA 等溫吸附分析

IPA 等溫吸附實驗條件為 IPA 進流濃度 2,000ppmv、進流線速度 1.89m/s、吸附床溫度控制於 45°C、VOCs 進流相對濕度 0%，分析樣本尺寸裁剪為直徑 1.5cm、高度為 0.3cm 之圓板，重量為 1 ± 0.03 g。IPA 吸附貫穿曲線分析結果如圖 1 所示，以悶燃後之沸石轉輪樣本(burned zeolite concentrator)進行測試時，於吸附程序 5 分鐘後取點分析吸附後濃度(C)與進流濃度(C₀)之比值即高達 0.83，接著每個 5 分鐘

42 沸石轉輪系統遭悶燃後之效能與材料特性分析

後所取點分析得到 C/C_0 之比值已接近 1，因此可推論悶燃後之沸石轉輪樣本幾乎沒有吸附 IPA 之能力；在其他未受悶燃部分所採取下之沸石轉輪樣本(operated zeolite concentrator)，一直到吸附時間 40 分鐘後才出現 IPA 吸附飽和現象，這代表著未發生悶燃部分沸石轉輪仍具有一定之吸附能力。依照等溫吸附曲線可積分計算受悶燃之沸石轉輪每克僅可吸 0.01wt% 之 IPA，而未受悶燃之沸石轉輪每克則可吸附 1.39wt% 之 IPA。

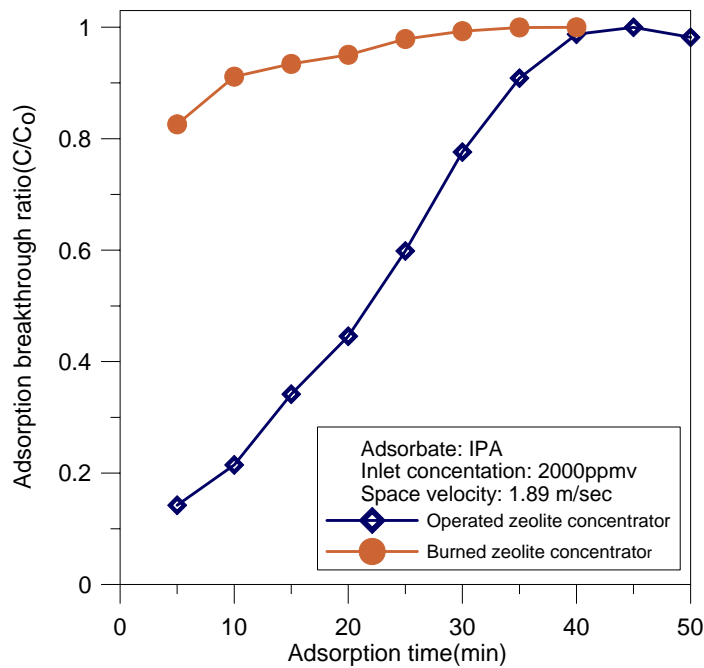


圖 1 IPA 吸附飽和貫穿分析

3.2 IPA 飽和吸附分析

飽和吸附實驗為將前處理後之沸石轉輪樣本置入 TGA 分析儀，通入流量 20ccm、相對濕度 0% 之飽和 IPA 氣流，並將吸附控制於溫度 45°C 進行分析。

圖 2 為悶燃後沸石轉輪之 IPA 飽和吸附量分析。在圖中，中間實線線條為通入飽和 IPA 氣流後，樣本吸附之重量變化情況。待系統重量變動穩定後可統計分析

通入飽和 IPA 氣體前後重量變化(mass change)僅為 0.19 wt%，再以微分進行數據處理所得圖上方虛線水平之重量變化曲線(derivative of mass change)，顯示樣本之重量幾乎沒有變化，所以可得知悶燃後之沸石轉輪已經損壞，並且不具有任何吸附效能。

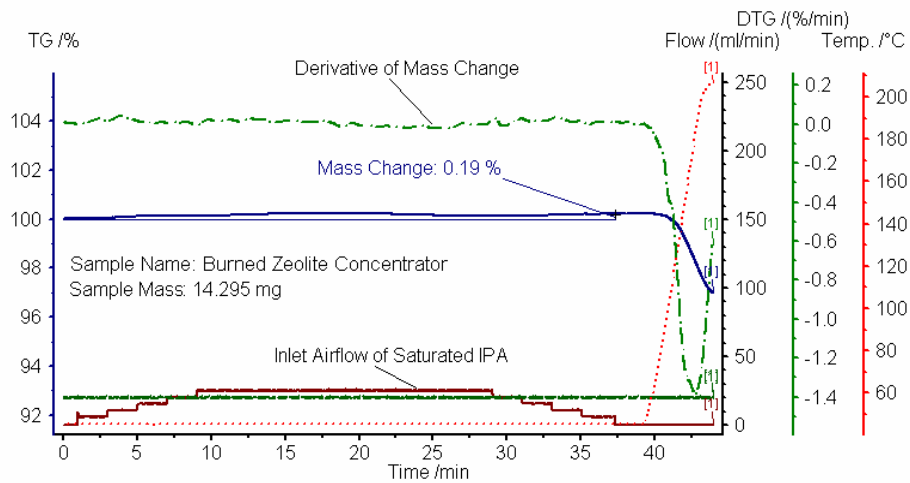


圖 2 悶燃後沸石轉輪之 IPA 飽和吸附量分析

未悶燃沸石轉輪之 IPA 飽和吸附量分析如圖 3 所示。系統重量變化穩定後量測到吸附前後重量變化為 1.29wt%，將其數據換算可得到此運轉中之沸石轉輪樣本每公克飽和吸附量為 12.9 毫克，所以與前述之 IPA 飽和貫穿曲線對照兩者結果相當接近。根據文獻研究結果^[13]可知全新沸石轉輪對於 IPA 之吸附量約為 1.67wt%，因此未受悶燃之沸石轉輪吸附 IPA 效率為全新轉輪之 77%，仍具有一定之吸附效能。

4.4 沸石轉輪系統遭悶燃後之效能與材料特性分析

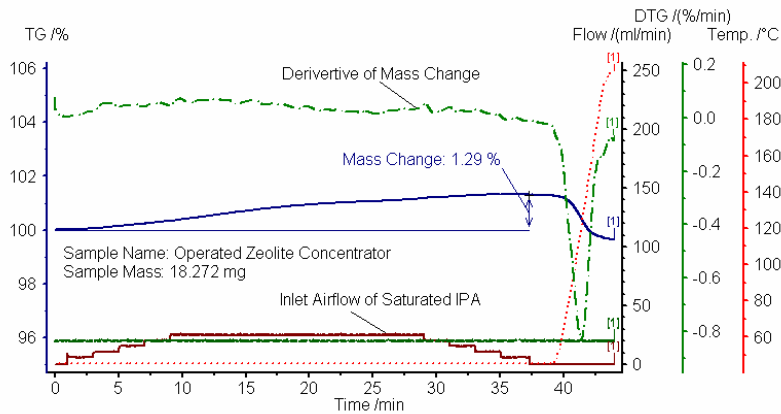


圖 3 未悶燃沸石轉輪之 IPA 飽和吸附量分析

3.3 熱重分析

材料熱重特性以通入流量 20ccm 之高壓乾燥氮氣進行分析，分析起始溫度 25°C、最高溫度 900°C，升溫速率 15K/min。悶燃與未悶燃之沸石轉輪熱重分析結果分別為圖 4 與圖 5 所示。圖中 L1 曲線為樣本隨著溫度升高之重量變化趨勢 (TGA)，L2 曲線代表為差熱分析(DTA)。熱重分析方面(L1)結果指出悶燃樣本剩餘重量約為原始重量之 88wt%，而未悶燃樣本剩餘重量為原始重量之 93wt%，悶燃樣本重量衰退較大之原因來自悶燃現象對於沸石轉輪之破壞，並且對組成結構造成嚴重之劣化，因此受熱分析後之重量前後差距與衰退速率較高，此現象對照於取樣時在觸覺及視覺相同，遭悶燃之沸石轉輪是極度脆化而且忍壓程度也極為不足。

在差熱分析方面(L2 曲線)，雖然樣本均經過 8 小時、200°C 之前處理，不過兩個樣本於 25 至 200°C 升溫過程均有放熱之現象，顯示仍有部分高沸點之 VOCs 殘存，悶燃沸石轉輪之 c-DTA 約為 0.25K，而未悶燃沸石轉輪之 c-DTA 約為 0.73K。此現象是由於悶燃過程中已使得沸石轉輪中多數 VOCs 脫附或裂解，因此其放熱程度比未悶燃部分來得低。

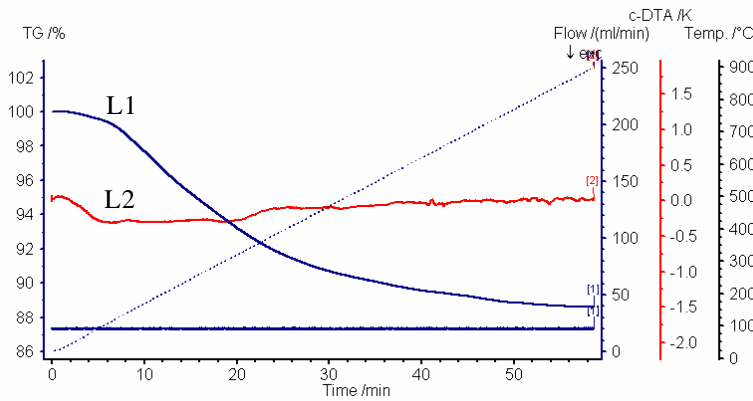


圖 4 悶燃之沸石轉輪熱重分析

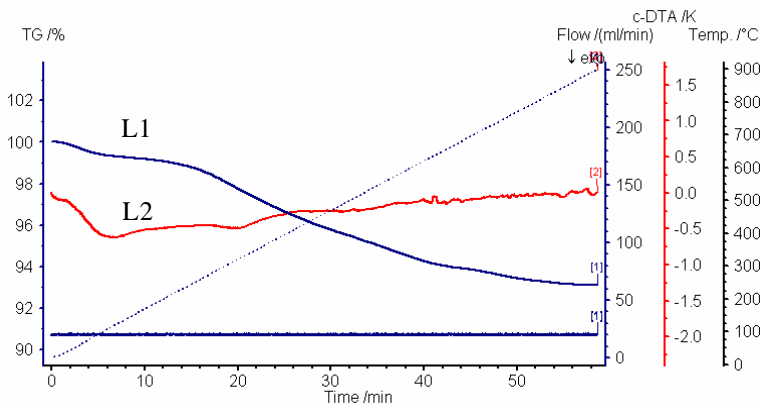


圖 5 未悶燃之沸石轉輪熱重分析

3.4 元素分析

轉輪受悶燃前後組成元素之改變情況利用 ICP-AES 所得分析結果如表 1 所示。由表可比較出受悶燃轉輪之 Si 與 Al 之重量比例較未悶燃轉輪之比例來得低，由於沸石轉輪主要吸附機制來至 Si 與 Al 2 個元素對於 VOCs 之吸附，因此可判定悶燃後轉輪之結構已遭受到破壞，使得其上 Si 與 Al 比例下降，此為導致毫無吸附效果主因之一；另外從悶燃轉輪上分析有 Mg 與 S 2 種元素，據物種分析瞭解，此兩元素為可能造成燃燒之元素，Mg 與 S 兩元素僅存在於悶燃轉輪上，推測悶燃原因之

46 沸石轉輪系統遭悶燃後之效能與材料特性分析

一可能 VOCs 廢氣源頭未做好分流，導致多道廢氣混入末端，導致具有燃燒因子之元素存於轉輪，當轉輪溫度達到一定值之後即發生悶燃現象，進一步破壞轉輪吸附機制。

表 1 沸石轉輪元素分析

主要元素 所佔重量百分比(wt%)	悶燃之轉輪	未悶燃之轉輪
Si	27.5	29.2
Al	0.924	0.928
Fe	0.110	0.113
Mg	0.346	0.290
S	0.037	ND

3.5 比表面積與平均孔徑分析

將欲分析之悶燃與未受悶燃轉輪樣本經前處理後，置入高解析比表面積分析儀 (Micromeritics, ASAP2020) 之分析管內，進行抽真空、氮氣吸附與脫附之程序，利用當中所得之氮氣吸脫附數據換算樣本之 BET 比表面積與平均孔洞體積等多孔性材料吸附能力之指標項目，分析結果如表 2 所示。

由表之結果可得知，悶燃後轉輪之 BET 比表面積為 $22\text{m}^2/\text{g}$ 、平均孔洞體積為 $0.09\text{cm}^3/\text{g}$ ，此兩項象徵吸附特性之物理數值均遠低於未受悶燃轉輪之測試值。由此分析可推論悶燃後之轉輪，不論是蜂巢狀結構體或是塗覆於其上之沸石粉末，在結構上均已受到嚴重破壞以致對於 IPA 已不具任何吸附效果。

表 2 BET 比表面積與平均孔洞體積分析

樣本名稱	悶燃之轉輪	未悶燃之轉輪
BET 比表面積(m^2/g)	22	102
平均孔洞體積 (cm^3/g)	0.09	0.146

四、結論與建議

沸石轉輪遭受悶燃之部位經分析測試後已證實不具任何吸附效果，且物性分析結果指出結構受高溫後已產生嚴重之永久性破壞，無法再藉由任何保養維護形式如高溫再生、水洗等恢復吸附功能，因此廠家需視破壞部位所佔之比例及整體轉輪之吸脫附效率，評估進行轉輪更新之必要。轉輪悶燃原因目前可推論於沸石轉輪系統若操作不慎以致當機，且無立即以保護氣體或冷卻水灑入，讓沸石轉輪匣內形成密閉無通風狀態，此時匣內溫度會持續上升一旦超過蓄積於轉輪上之高沸點物質燃點，加上有易燃元素如 S 及 Mg 存在，接著只要在短時間之內沸石轉輪即發生悶燃。因此將各製程所排出之高低沸點 VOCs 進行分流處理，冷凝器預先處理高沸點 VOCs^[10]及定期以潔淨水進行轉輪表面與深層清洗^[13]，除可延長轉輪之壽命，亦是確保轉輪不受悶燃破壞之預防關鍵。

五、致謝

交通大學環境工程研究所白曠綾教授之空氣品質管理實驗室提供熱重/差示熱分析儀設備，及傑智環境科技股份有限公司總經理張豐堂博士提供沸石轉輪相關協助，俾利本研究之順遂特此致謝。

六、參考文獻

1. 行政院環境保護署，半導體製造業空氣污染管制及排放標準，環境法規網站 <http://w3.epa.gov.tw/epalaw/search/LordiDispFull.aspx?ltype=04&lname=0159>，2006。
2. 行政院環境保護署，光電材料及元件製造業空氣污染管制及排放標準，環境法規 <http://w3.epa.gov.tw/epalaw/search/LordiDispFull.aspx?ltype=04&lname=0630>，2006。
3. 白曠綾、李谷蘭、楊泰辰、黃文賢、林育旨，園區半導體製造業廢氣處理及排放調查研究，新竹科學園區管理局，2000。

48 沸石轉輪系統遭悶燃後之效能與材料特性分析

- 4.白曠綾、賴慶智、林育旨、康育豪、李谷蘭、曾映棠、劉政彰、陳建志、張國財、劉惠綺、楊德志，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，新竹科學園區管理局，2001。
- 5.白曠綾、盧重興、曾映棠、許世杰、張國財、林育旨、林家欣、陳建志、洪錦德，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 II，新竹科學園區管理局，2002。
- 6.Gupta, A.; Crompton D., Choosing the Right Adsorption Medium for VOC Control, Metal Finishing, Vol.91(11), pp.68-72, 1993.
- 7.Mitsuma, Y.; Yamauchi, H.; Hirose, T., Performance of Thermal Swing Honeycomb VOC Concentrator, J. Chem. Eng. Japan, Vol.31, pp.482-484, 1998.
- 8.Chang, F.T.; Lin, Y.C.; Bai, H.; Pei, B.S., Adsorption and Desorption Characteristics of VOCs' on the Thermal Swing Honeycomb Zeolite Concentrator, Journal of the Air & Waste Management Association, Vol.53, pp.1384-1390, 2003.
- 9.林育旨、白曠綾、張豐堂，半導體及光電產業現行揮發性有機廢氣控制設備之選用評估，工業污染防治季刊，89 期，pp.23-31，2004。
- 10.Lin, Y.C.; Chang, F.T.; Bai, H.; Pei, B.S., Control of VOCs Emissions by Condenser Pre-treatment in a Semiconductor Fab, Journal of Hazardous Materials, Vol. A120, pp.9-14, 2005.
- 11.張豐堂、林育旨、白寶實、白曠綾、鄭石治，次世代 TFT-LCD 產業揮發性有機廢氣處理設備之最佳化設置研究，工業污染防治季刊，94 期，pp.33-50，2005。
- 12.張豐堂、沈克鵬、黏愷峻、陳見財、林華宇、陳良棟，光電業沸石轉輪焚化系統效率提升實廠改善案例，工業污染防治，93 期，pp.53-76，2005。
- 13.張豐堂、林育旨、白曠綾、白寶實，蜂巢狀濃縮吸附沸石轉輪受高沸點去光阻劑之影響與預防措施，第十八屆空氣污染技術研究研討會，吸附相關研究議程，光碟版，2001。