

低濃度酸鹼廢氣高效率洗滌技術實廠應用案例

黃俊超*、吳信賢**、楊憲昌**、陳姿名**

摘 要

半導體產業工廠所排放的廢氣具有低濃度、高風量的特性，調查資料顯示無機酸鹼的處理效率普遍不佳，相當可觀的排放總量影響了環境空氣品質，甚至進一步影響到與產品良率息息相關的潔淨室空氣品質。

低濃度無機酸鹼的洗滌效率可以透過在洗滌液中添加適當濃度界面活性劑而獲得改善，從實驗室對低濃度的 NH_3 、 HF 與 HCl 等成分的模擬廢氣測試證明處理效率可達到 90 %，若於填充塔增加細水霧噴霧甚至可以克服酸鹼共排的問題。

本技術目前已被應用在 5 座半導體廠超過 30 座填充式洗滌塔中，由當中的 11 座填充式洗滌塔的改善案例顯示，不管是酸排、鹼排或酸鹼共排，改善後的處理效率均顯著提昇 1 至 3 倍以上，排放量則減少五成以上。除了可以協助業者符合法規要求，由於大幅度降低排放量，也有助於改善高科技工廠群聚地區的空气品質。

【關鍵詞】洗滌塔、廢氣處理污染防制設施、介面活性劑

*工業技術研究院能源與環境研究所 副研究員

**工業技術研究院能源與環境研究所 研究員

一、前言

半導體製程中經常會使用大量的無機酸鹼溶液或氣體來進行蝕刻或清潔的動作，部分化學物質會因揮發或排放而被排氣系統收集。隨著產業產能遽增，製造過程中所產生的廢氣也隨之增加。這些化學物質可能逸散到作業環境空氣中，影響作業人員健康及產品生產良率，也有可能經由排放管道排放而影響周界空氣品質。因此行政院環保署在 88 年公告「半導體製造業空氣污染管制及排放標準」^[1]來管制半導體業者空氣污染物的排放。

半導體業排放標準中要求無機酸廢氣之空氣污染物應導入污染防治設備，處理至符合去除效率或排放總量二項要求之一。例如，硝酸、鹽酸、磷酸及氫氟酸等污染物，工廠的總排放量需小於 0.6 kg/hr，硫酸則需小於 0.1 kg/hr，或是洗滌塔的去除效率達到 95 % 以上。若上述無機酸以濕式洗滌設備處理，而且無法證明符合排放標準時，其控制條件應符合下列之規定：設備洗滌循環水槽之 pH 值應大於 7、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 90m²/m³。

二、廢氣排放對無塵室空氣品質之影響

各半導體廠除了上述環保署所規範的法規標準必須遵守之外，這些排放出來的無機酸鹼氣體與半導體製程的進步更是息息相關，這些無機酸鹼氣體容易造成潔淨室中氣態微污染 (Airborne Molecular Contamination, AMC) 的問題，因為潔淨室內 AMC 的問題會對不同製程產生不良的影響，嚴重時候可能對產品造成致命的缺陷而影響生產良率。這些潔淨室內的 AMC 來源大致包括外氣、製程化學品、機台設備、室內工作人員和建材等。外氣的污染包括煙囪排放、汽機車排放的廢氣，經由外氣補充口 (Makeup Air Unit) 再被吸回潔淨室內。由於大多數半導體廠集中於科學園區，針對新竹科學園區周界空氣品質的研究^[2]顯示，在風速低於 2m/s 時，由於大氣擴散不良，空氣中污染物濃度分布一致且有偏高的現象。此外文中也發現周界空氣中污染物濃度變化與園區整體產值的變化有顯著相關性，如圖 1 所示，換句話說，較嚴重的外氣污染問題可能會出現在產能高峰時期，而此時也是各半導體廠需要有更佳的潔淨室空氣品質的時候。

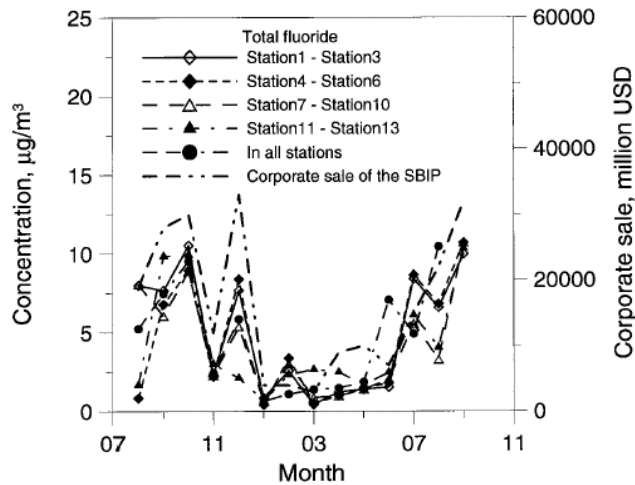


圖 1 污染物濃度分布與產值關係圖^[2]

因為周界空氣品質不佳所造成的外氣污染事件可歸咎於廠房太過密集，或是煙囪排放高度或位置設計不當，甚至是空污防制設備處理效能不佳，再加上建築物之間太過集中，廢氣排放常因建築物之間的效應使得氣體不易擴散，最後會在很短的距離落至地面，然後經由外氣補充口再回到建築物內，如圖 2 所示這樣的情況就稱為 Fume Re-entry 效應，如果是發生在尾氣排放後，如圖 3 所示經由空調進氣口引入潔淨室內的近距離且高污染問題，形成 AMC 污染而影響產品良率的機會也會隨之升高。

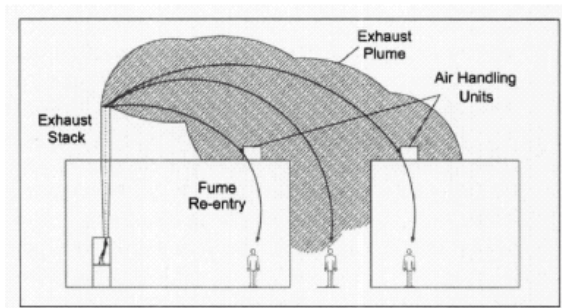


圖 2 Fume Re-entry 效應^[3]

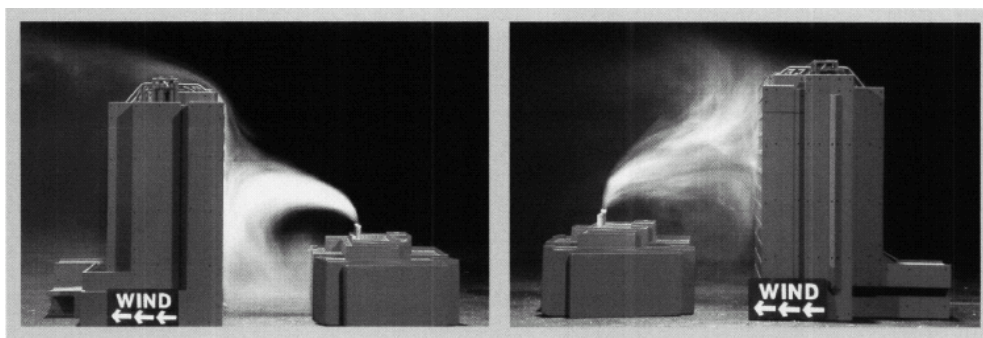


圖 3 排氣對鄰近廠房的影響^[3]

針對半導體廠因排放管道設計不當造成 Fume Re-entry 效應之研究，鄭等人即曾經在半導體廠排放管道釋放追蹤氣體六氟化硫，並同時在空調進氣口監測其濃度變化，証實上述交互污染問題確實存在，特別是在風速低的季節以及空調進氣口位在排放管道下風處的時候，此問題更為嚴重^[4]。高科技產業廢氣排放特徵為低濃度與大風量，廢氣排放組成中，無機酸鹼污染物包含了粒狀及氣狀，但以氣狀污染物為主。酸性廢氣排放管道中氣狀污染物以氟化氫、氯化氫與氨氣為主要污染物，鹼性廢氣排放管道中氣狀污染物以氨氣為主要污染物。蔡等人曾經進行新竹科學園區無機酸鹼廢氣的排放總量推估，其中氟化氫、氯化氫與硫酸排放量分別為 10.9、10.3 與 7.8 公噸/年^[5]，簡與陳推估科學園區內工廠之氟化氫、氯化氫、硫酸與氨氣排放總量則為 18.45、6.51、13.6 與 104.58 公噸/年^[6]，顯示各種酸鹼氣體在新竹科學園區的排放量不小，而這些氣體又大多是無塵室內最關心的幾種氣體之一。而半導體產業的無機酸廢氣控制設備大多以填充式濕式洗滌塔為主，黃曾對半導體產業的填充式濕式洗滌塔對各種酸鹼氣體處理效率作研究，針對半導體各廠的 57 座填充式濕式洗滌塔進行採樣分析，結果發現處理效率在低濃度狀態大都不佳^[7]。

三、填充式濕式洗滌塔處理酸鹼廢氣常見之問題

1. 低濃度酸鹼廢氣之問題

洗滌技術是運用吸收(absorption)原理的廢氣處理程序，經常被設計用來處理可溶於水的、氣態的、無機污染物。只要污染物在氣相及液相中的濃度差存在、尚未達到平衡，污染物由氣相往液相傳輸的現象就會繼續的發生。污染物傳輸到液相後必須溶解於洗滌液中，因此氣相及液相中的濃度差也受到污染物在水中的溶解度的影響。

酸性或鹼性廢氣成分經常是以水當作洗滌液，而且大部分的時候為了提升吸收的效果，洗滌液中會加入一些可以與污染物反應的化學物質。例如加入硫酸將 pH 值控制於酸性範圍，可以使公式(1)的反應向右邊進行，使鹼性廢氣中氨分子在吸收至水中後不再以 NH₃ 的形式存在而被解離為 NH₄⁺ 離子。



依據文獻的結果發現，半導體產業所排放無機酸鹼廢氣的特徵為大風量濃度低。大部分的酸性氣體成份 HCl 及 HF 氣體濃度大多小於 1 ppmv，且洗滌塔對於 HCl 及 HF 的去除效率皆隨著濃度下降而降低。這

些根據傳統質傳理論設計的洗滌塔，主要是藉由洗滌塔內氣液之間的污染物濃度差來維持吸收效率。由於排放廢氣中的污染物濃度太低，即使在控制 pH 值的條件下操作，在很短的時間內即達到氣液平衡狀態，所以對於低濃度廢氣之去除效果偏低^[7]。

2. 酸鹼混合廢氣問題

由於半導體製程機台設計安排的問題，舊廠本來就會有酸鹼氣體共排的問題，而新廠則在某些特殊製程仍有少許的酸鹼混排的問題，當 NH₃ 氣體排入酸排時，除了填充式濕式洗滌塔對 NH₃ 處理效率很差以外，同時也容易造成白煙的問題，如想提升 NH₃ 氣體的處理效率，又必須調降洗滌液 pH 的值，但調降後對於酸氣的處理效能也隨之下降，研究中曾於風量 550 CMM 的實廠洗滌塔進行上述的測試，其結果如圖 4 所示^[8]，實際去除效率的趨勢如理論一般不謀而合。

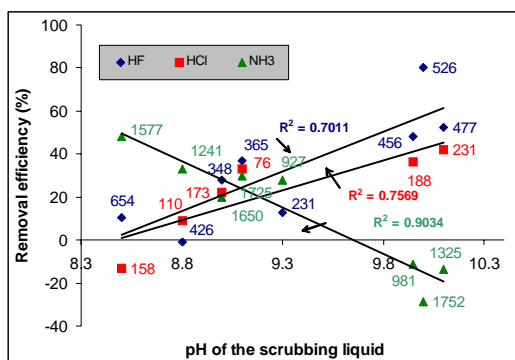


圖 4 調整洗滌水 pH 值對酸鹼氣體去除效率之影響^[8]

四、低濃度無機酸鹼廢氣高效率洗滌技術

這些研究^[9-12]提出添加界面活性劑可以提高廢氣洗滌效率。而探討界面活性劑在各種洗滌塔處理 VOCs、PAHs 的應用或者是探討有機污染物溶解於大氣霧粒中的現象，大部分是從微胞對於有機污染物的溶解能力進行探討。當界面活性物質的存在，特別是在濃度高於臨界微胞濃度(critical micelle concentration, CMC)時，可以增加洗滌液或霧滴對有機物之增溶能力。但是同樣的條件對於無機污染物並無增溶作用。

Polat 等人則添加界面活性劑於洗滌液中，並且認為添加界面活性劑可以使洗滌液帶電，進而提高氣體吸收效果^[13]。Chein 等人提出，界面活性劑可以使洗滌液提高帶電量、應用於提升處理氯化氫、氟化氫與氨氣氣體的去效率，研究發現含界面活性劑與不含界面活性劑的洗滌水，在噴霧液滴與填充塔段的帶電量差異可達 1,200~1,500 nC/L。在這樣的帶電差

距下可有效提升靜電沉降的效果，同時也讓洗滌塔處理低濃度之無機酸鹼廢氣效率獲得大幅度的提升^[14]。實際應用於半導體產業的填充塔時，也發現經添加界面活性劑的洗滌塔(配合噴霧系統)，將處理氯化氫、氟化氫與氨氣氣體的效率由原來的 20~30 % 提升到 70~90 %，提升效果十分顯著^[8]。

因此在處理低濃度酸鹼廢氣時若加入離子型界面活性劑，使其吸附在洗滌液表面而改變其表面電位為負或為正，而保持有效之洗滌液與酸鹼污染物離子間靜電力將可以有助於吸附這類氣狀污染物在洗滌液中解離後之陰陽離子，使低濃度之質傳驅動力提昇而近一步提升其吸收效果。而洗滌液進入水槽後藉再由控制 pH 之硫酸或氫氧化鈉與污染物之陰陽離子反應而達到完全吸收的效果。

針對酸鹼混排時需要在洗滌液中添加酸、鹼，以化學吸收處理酸鹼混合廢氣，洗滌塔應設計成兩段式，而且兩段的洗滌液必須獨立循環來維持各自的效率，其中第一段為清水洗滌，以去除氨為主，同時也可以去除部份酸性成分；第二段洗滌液中則添加液鹼，目的在去除剩下的酸氣成分。但是對於大部分半導體產業而言，無機酸洗滌塔起初是以處理酸性氣體進行設計，從空間運用或安裝費用上來看，實際檢測時所發現之混入鹼性氣體的情形，並不容易藉由加入一段類似規模的填充塔去除氨氣。

而噴霧塔或文式洗滌塔處理氣狀污染物的原理是屬於利用微小液滴所提供龐大的表面積來吸收氣狀污染物。文獻也指出細水霧噴霧塔可以有效地吸收廢氣中低濃度的氨氣，Kim 等人^[15]利用一種名為 diffusion-coagulation separation system (DCS) 的模廠級立式噴霧式洗滌塔，在廢氣流量為 $0.01 \text{ m}^3/\text{s}$ 時進行去除 5 ppm 的 NH_3 氣體的測試，結果顯示當噴霧粒徑為 44 μm 且每顆噴霧器之噴霧量為 0.34 lpm (液氣比為 $1.7 \text{ L}/\text{m}^3$)，使用 3 段 nozzles 可以得到 90% 的總去除效率。

一般噴霧式洗滌塔 (Spray tower) 操作的液氣比約在 $0.07\sim 2.7 \text{ L}/\text{m}^3$ 之間，對污染物去除效率會受到液氣比及噴霧液滴大小的影響。也就是高液氣比及液滴越小時對污染物的效率會比較高。因此，應用噴霧塔時可以同時考慮以高液氣比的方式設計或者是以小噴霧液滴的方式設計。若考慮在既有臥式填充塔入口端到填充物之間的有限空間中吸收廢氣中的氨氣，可以選擇以小噴霧液滴的方式設計，利用產生大的氣液接觸面積來吸收廢氣中的氨氣。

五、實際案例應用

依據模廠所測試得到的操作參數^[16]，將此技術實際應用到半導體廠的

填充式濕式洗滌塔中，其結果分為酸排、鹼排與酸鹼混排三種類型做敘述，詳細各實廠測試參數如表 1 所示。

表 1 實廠測試案例相關基本資料表

	案例編號	處理風量(CMM)	洗滌水 pH 值控制	主要處理成份
酸排	A1	1,000	8~9	HF、HCl、HNO ₃ 、H ₂ SO ₄
	A2	700	8~9	HF、HCl、HNO ₃ 、H ₂ SO ₄
	A3	1500	8~9	HF、HCl、HNO ₃ 、H ₂ SO ₄
鹼排	B1	900	6~7	NH ₃
	B2	1000	6~7	NH ₃
	B3	800	6~7	NH ₃
	B4	1,100	6~7	NH ₃
	B5	1,000	6~7	NH ₃
	B6	900	6~7	NH ₃
酸鹼混排	C1	550	8~9	HF、HCl、NH ₃
	C2	550	8~9	HF、HCl、NH ₃

酸排的實廠案例有 3，案例 A1 為處理酸排的洗滌塔，風量約為 1,000 CMM，本改善方法為直接在洗滌水中添加介面活性劑，如圖 5 所顯示改善前 HF、HCl、HNO₃ 與 H₂SO₄ 處理效率分別為 99、36、30 與 0%，經過改善後其效率分別提升為 100、75、94 與 75%，各污染物的排放量分別減少了 88、60、92 與 89%。

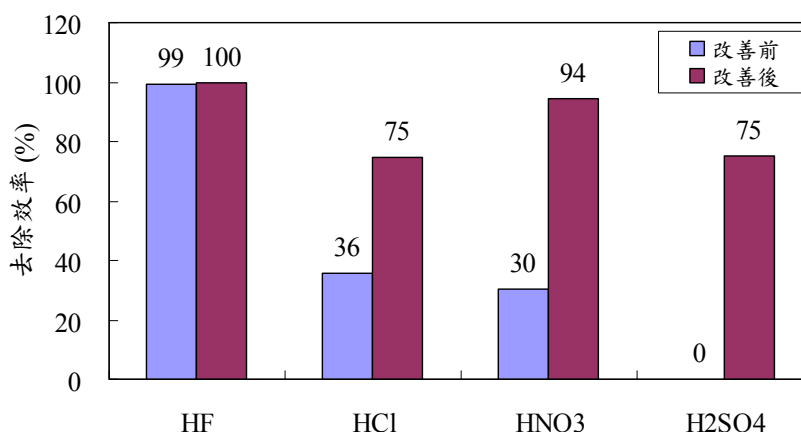


圖 5 酸排改善前後處理效率實廠案例 A1

案例 A2 為處理酸排的洗滌塔，風量約為 700 CMM，本改善方法為直接在洗滌水中添加介面活性劑，如圖 6 顯示改善前 HF、HCl、HNO₃ 與 H₂SO₄ 處理效率分別為 59、73、0 與 0%，經過改善後其效率分別提升為 73、91、88 與 84%，各污染物的排放量分別減少了 33、68、89 與 86%。

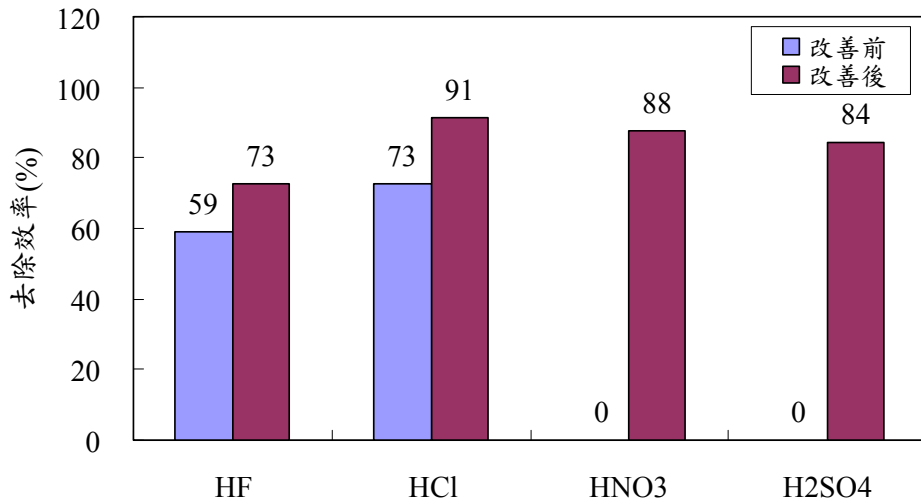


圖 6 酸排改善前後處理效率實廠案例 A2

案例 A3 為處理酸排的洗滌塔，風量約為 1,500 CMM，洗滌塔前端各污染物濃度大都小於 1.5 ppm，本改善方法為直接在洗滌水中添加介面活性劑，如圖 7 所顯示改善前 HF、HCl、HNO₃ 與 H₂SO₄ 處理效率分別為 65、44、19 與 25 %，經過改善後其效率分別提升為 71、75、54 與 65 %，各污染物的排放量分別減少了 17、56、43 與 53 %。

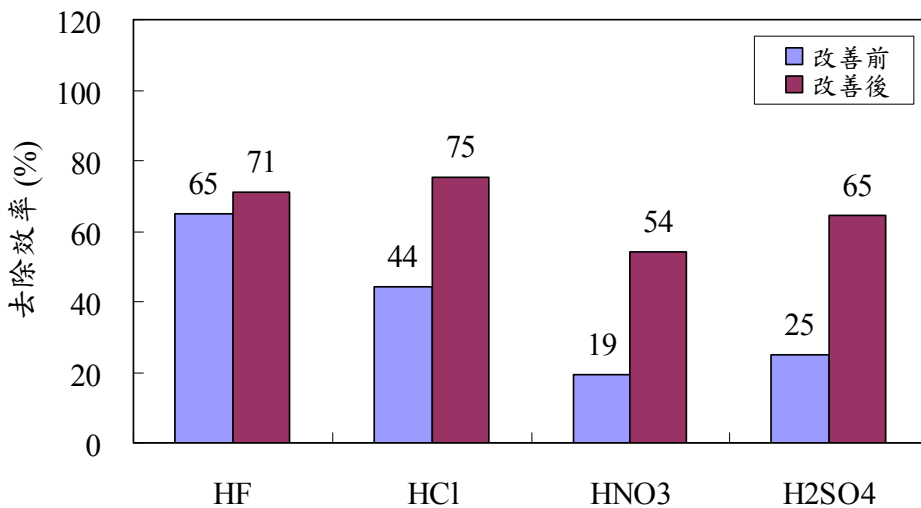


圖 7 酸排改善前後處理效率實廠案例 A3

鹼排的實廠案例有 6，由於鹼排廢氣組成較為單純，大多僅有 NH₃ 氣體的存在，此六案 NH₃ 氣體的入口濃度在較高濃度範圍(40~80 ppm)，由於洗滌塔操作條件上的限制，傳統洗滌塔無法發揮功效，因此改善方法皆

為直接在洗滌水中添加介面活性劑，如圖 8 所顯示，改善前的洗滌塔對 NH_3 的處理效率大都在 20 % 以下，改善後明顯提升到 70 % 以上，且 NH_3 的排放量如表 2 所示，皆大幅減少 7 成以上，甚至有高達 95% 的削減量。

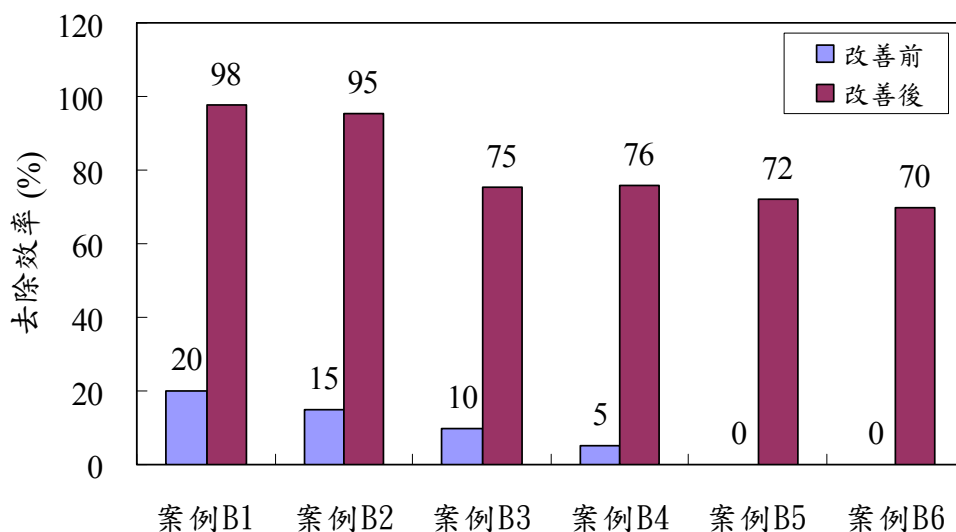


圖 8 鹼排改善前後 NH_3 處理效率實廠案例 B1~B6

表 2 鹼排改善前後處理效率與排放削減量

	案例 B1	案例 B2	案例 B3	案例 B4	案例 B5	案例 B6
改善前處理效率(%)	20	15	10	5	0	0
改善後處理效率(%)	98	95	75	76	72	70
污染物減量(%)	97	94	72	75	72	70

酸鹼混排的實廠案例有 2，由於得在一座洗滌塔內去同時處理酸鹼廢氣，因此除了在洗滌水中加入介面活性劑外，同時也應用了兩段式洗滌設計，在前段先以噴霧處理鹼性廢氣，填充段處理酸性廢氣，案例 C1 三種氣體在洗滌塔入口濃度約在 1 ppm 左右，案例 C2 的 HF 與 HCl 濃度約為 1 ppm，但 NH_3 氣體濃度約有 10 ppm，如圖 9 所示，改善前對於 HF、HCl 與 NH_3 氣體的處理效率大多在 30 % 以下，經上述技術進行改善後，效率皆提升到 70 % 以上，如表 3 所示，排放量也大幅減少七成以上。

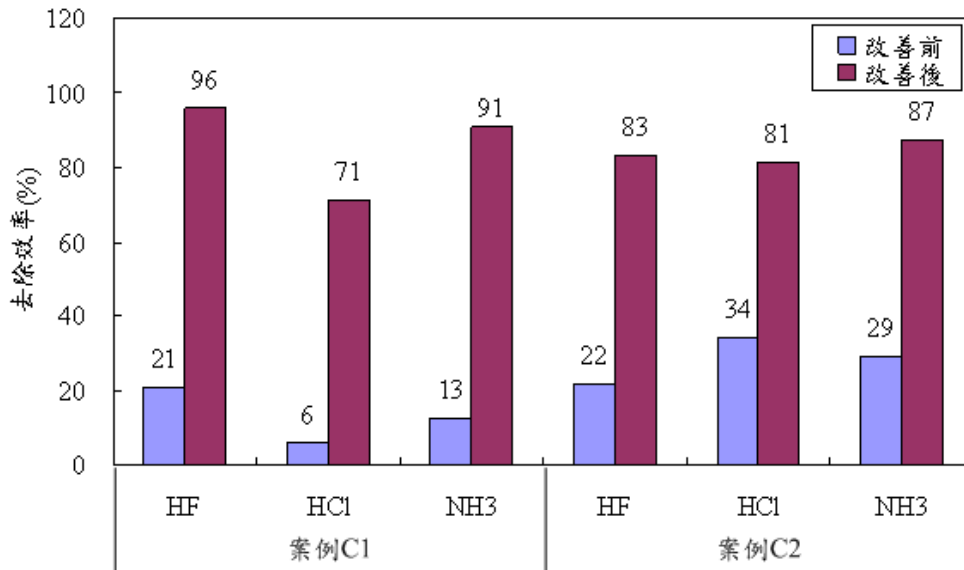


圖 9 酸鹼混排改善前後處理效率實廠案例 C1~C2

表 3 酸鹼混排改善前後處理效率與排放削減量

污染物種類	案例 C1			案例 C2		
	HF	HCl	NH ₃	HF	HCl	NH ₃
改善前處理效率(%)	21	6	13	22	34	29
改善後處理效率(%)	96	71	91	83	81	87
污染物減量(%)	95	69	90	78	71	82

上述的實廠案例都是利用現有的洗滌塔進行改善，因此相關洗滌塔設計與操作參數不一定能夠以最佳狀態下做運轉，同時廢氣組成與濃度也不相同，因此不同的案例所能提升的處理效率也不盡相同，無法完全由模廠測試結果來推估，但既有的洗滌塔經過這項技術的改善後，對酸鹼氣體的處理效率一定會有所增加。如果能在洗滌塔新建時就仿照模廠參數進行設計，在實際處理廢氣時則能更容易符合法規的要求。

六、結 論

半導體產業所排放的廢氣濃度雖然屬於低濃度範圍，但是因為風量極大且業者群聚特性，因此排放廢氣的處理結果對區域性空氣品質影響相當可觀。這些污染物飄散至大氣中，有可能會轉化成為潔淨室最常擔心的污染物質，隨著各種先進製程的發展，從提升產品良率的角度才是業者進行

廢氣的減量主要驅動力；另外，維護我們周遭環境品質也是一大重要因素。因此本技術提供一項僅需將現有洗滌塔作局部修改，便能夠讓洗滌塔對於各種酸鹼氣體的處理效率提升約 40~80%，且排放量減量五至九成。目前已有 5 座半導體廠與超過 30 座填充式濕式洗滌塔在使用這項技術，使廠商降低污染物的排放量，提升空氣品質，對於廢氣減量有重大的效益。

七、參考文獻

1. 行政院環保署，「半導體製造業空氣污染管制及排放標準」，1999。
2. Chuen-Jinn Tsai, Chang-Tso Chang, Shankar G. Aggarwal, I-Fu, Hung, Study of Inorganic Aerosol in Ambient Air Around Hsinchu Science Based Industrial Park, Sixth International Aerosol Conference, pp.409-410, 2002.
3. Ronald L. Petersen, Bard C. Cochran, John J. Carter, Specifying Exhaust and Intake Systems, ASHRAE Journal, pp.30-37, 2002.
4. Jui-Hsiang Cheng, Li-Wen Ting, Ching-Lung Cheng, Shou-Nan Li, Shao-I Yen and Shin-Fu Chiou, Cross Contamination of Airborne Molecules from the Stack Emissions between a New Twelve-inch Fab and a Neighboring Eight-inch Fab, ISESH 12th Annual Conference, 2005.
5. Chuen-Jinn Tsai, Chang-Tso Chang, Tsing-Wei Liu, Chun-Chao Huang, Chih-Liang Chien, HungMin Chein, Emission Characteristics and Control Efficiency of Acidic and Basic Gases and Aerosols from Packed Towers, Atmospheric Environment, vol.38, pp.643-646, 2004.
6. HungMin Chein, Tzu Ming Chen, Aggarwal S.G, Chuen-Jinn Tsai, Chun-Chao Huang, Inorganic Acids Emission Factors of Semiconductor Manufacturing Processes, Journal of the Air & Waste Management Association, vol.54, pp.218-228, 2004.
7. 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碩士論文，2003。
8. HungMin Chein, Shankar G. Aggarwal, Hsin Hsein Wu, Tzu Ming Chen, Chun Chao Huang, Field Enhancements of Packed Tower Performance for Low-Concentration Acidic and Basic Waste-Gases from Semiconductor Manufacturing Process, Journal of the Air & Waste Management Association, vol.55, pp.647-657, 2005.
9. Leon Mir, Joseph Zahka, Apparatus for and Process of Removal of Solvent Vapors, US Patent 4353715, 1982.

10. Jean T. Rose, J. Michael Stockman, Gas Scrubbing Method, US Patent 4741890, 1988.
11. Charles M. Murray, Joel L. Thompson, Lawrence H. Hentz, Methods of And Apparatus for Removing Odors from Process Airstreams, US Patent 5160707, 1992.
12. Hsiao-Lin Huang, Whei-May Grace Lee, Removal of vaporous naphthalene using polyoxyethylenated nonionic surfactants, Journal of the Air & Waste Management Association, vol.53, pp.983-991, 2003.
13. M Polat, H Polat, S Chander, Electrostatic Charge on Spray Droplets of Aqueous Surfactant Solutions; Journal of Aerosol Science, vol.31, pp.551-562, 2000.
14. HungMin Chein, Shankar G. Aggarwal and Hsin-Hsien Wu, Efficient Control System for Low-Concentration Inorganic Gases from a Process Vent Stream: Application of Surfactants in Spray and Packed Columns, Environmental Science & Technology, vol. 38, pp.5766-5772, 2004.
15. Kim O.; Zhang Y.; Tan Z.; Ali N., Ammonia Absorption in a Vertical Contact Spray Tower at Low Ammonia Partial Pressures, 97th AWMA Conference, 2004.
16. 簡弘民, 吳信賢, Shankar G. Aggarwal, 低濃度酸鹼廢氣高效率洗滌處理技術, 工業污染防制, vol.89, pp.192-211, 2004.