光電業廢水廠含硫氣體之觸媒氧化除臭設備

蔡昆霖*、廖元瑋**、簡弘民***、張豐堂****、吳沛如*

摘　要

在光電業之去光阻製程中，所使用的去光阻劑中含有二甲基亞碸(DMSO)，它雖然是一種水溶性佳而且揮發性低的液體，但在廢水廠處理過程中，極容易在厭氧環境下還原形成二甲基硫(dimethyl sulfide, DMS)和二甲基二硫(dimethyl disulfide, DMDS)的氣態污染物。以傳統冷凝法及吸收法並無法有效去除低沸點及低水溶性的二甲基硫與二甲基二硫，而且其在極低濃度下即會產生惡臭，極易影響廠房周圍的大氣環境品質，同時也會影響到其他高科技廠高階製程之產品良率。本公司發明觸媒濾床結合臭氧氧化設備之氣體淨化方法，乃針對含硫化合物，例如：二甲基硫(DMS)、二甲基二硫(DMDS)、硫化氫(H_2S)等惡臭物質之去除。本設備在於增加觸媒吸附效率且可以線上再生，整套觸媒吸附濾床的操作壽命可以長達一年以上。適用於淨化處理高風量低濃度之臭味物質，特別是光電面板製造業之廢水處理廠臭味消除或減低。利用總硫監測儀進行進出口濃度即時監測 ，長達 165 小時以上的監測數據分析，進口濃度介於 128~974ppb，去除效率仍可達 89%~94%，其出口濃度依然可保持在 14~56ppb 以下，經由煙囪排入大氣，稀釋擴散後至下風地面處，已經低於 DMS 的嗅覺閾值 1ppb，所以就沒有臭味了，幫助業者解決因臭味引發居民陳情抗議的長期問題。

【關鍵詞】觸媒、臭氧、臭味、二甲基硫、去除效率

---

*傑智環境科技股份有限公司 工程師
**奇美電子T1廠股份有限公司 課副理
***傑智環境科技股份有限公司 副總經理
****傑智環境科技股份有限公司 董事長兼總經理

一、前　言

近年來雖然科學園區IC及TFT-LCD廠家積極投入環境污染控制之改善、並符法規要求，但是緊鄰廢水廠偶有異臭味，排放廢氣問題亦有遭受周圍住戶抱怨之情形。分析科學園區廢水處理廠周邊之異臭味來源，主要可能來自於去光阻劑中所含之二甲基亞碸(Dimethylsulfoide, DMSO)，其物性為水溶性且揮發性極低之液體，但導入廢水處理過程中，它極容易轉換成二甲基硫(Dimethyl sulfide, DMS)，臭味閾值(~1ppb)極低之惡臭氣態污染物，排放濃度達到ppm等級；另外異臭味也可能來自於常用當作溶劑之醋酸，其雖然經過濕式洗滌塔處理後排放至大氣，但處理後之醋酸濃度仍屬於ppm等級，遠高於其臭味閾值(~10ppb)，所以排放到其周界下風處仍可聞到臭味。除了科學園區周遭,其他惡臭性空氣污染類陳情案件也隨著環保意識抬頭逐年增加，位居民眾陳情案件之首位。

解決臭味問題不僅符合民眾重視居住環境品質之需求，亦是邁向奈米製程之半導體與光電製程確保其作業場所潔淨室(clean room)作業環境品質之根本，為達此要求已不單是用使超高效率過濾器(ultra low penetration air, ULPA)或化學濾網(chemical filter)，即可達到超高標準之潔淨室空氣品質，必須妥善控制低閾值氣態分子污染物，確保晶圓及TCT-LCD面板品質不受外界空氣分子污染物之影響，並降低對緊鄰住宅區域環境與人體危害。另外由於現行晶圓加工廠之化學濾網無法攔截處理DMS，導致DMS 隨空調系統進入無塵室中，使硫化氫偵測器物誤警報，造成現場人員無法判斷是否要停機之困擾。

臭味氣體淨化技術包括物理方法和化學方法，物理方法常見有吸附法、洗滌吸收法等，化學方法則有觸媒氧化法、電漿破壞及高級氧化法等。上述常見除臭方式為維持高效率，以吸附法需經常更換吸附材，如此將干擾作業流程；若改用電漿與觸媒氧化，則高電壓與高溫程序將造成作業人員心理負擔；高級氧化法亦需大量強氧化劑之儲槽。為改善上述方法不便之處，且使得除臭之反應溫度控制於室溫條件、並延長反應介質之使用壽命，本研究將介紹一種常溫觸媒濾材結合高級氧化分解技術藉以去除二甲基硫臭味物質，解決IC及TFT-LCD廠排放異味廢氣之困擾，達到潔淨空氣品質之目的。

二、常溫觸媒濾材結合臭氧化分解臭味之機制

由送風系統將DMS氣體導入反應單元後，DMS與臭氧充分混合、經由觸媒孔洞特性快速吸附、再藉由臭氧所分解之自由基與觸媒上奈米級過渡金屬(及其金屬氧化物)催化反應，快速地氧化DMS進行形成SO_2、CO_2及H_2O 等產物。DMS 完全氧化程序過程中為首先形成DMSO、接著形成$DMSO_2$，最後則為SO_2，在反應過程當中若提供臭氧量較少，會讓氧化程度較不足、並使得產物比例改變，其主要產物會為DMSO，其次之$DMSO_2$會以結晶狀吸附於觸媒孔洞或表面，而SO_2則為最少者。反應方程式無下所示:

$$Ma^{+} + DMS \rightarrow Ma^{+} \text{--} S(CH_3)_2 \quad \text{.....(1)}$$

$$Ma^{+} \text{--} S(CH_3)_2 + O_3 \rightarrow Ma^{+} + S(CH_3)_2O \quad \text{.....(2)}$$

$$Ma^{+} \text{--} S(CH_3)_2 + O_3 \rightarrow Ma^{+} + S(CH_3)_2O_2 \quad \text{.....(3)}$$

$$Ma^{+} \text{--} S(CH_3)_2 + O_3 \rightarrow Ma^{+} + CO_2 + SO_2 + SO_3 + SO_4^{-2} + H_2O \quad \text{.....(4)}$$

三、研究方法

1.處理設備流程

實際安裝於苗栗某光電大廠之處理設備流程圖如下圖 1 所示，製程排放廢氣添加臭氧後經過風車進入觸媒氧化除臭設備，首先經過金屬濾網與除霧器以過濾不是氣體的雜質，再分別經過兩道觸媒後最後經由煙囪排出，出入口分別以總硫分析儀進行即時監測 SO_2 的相對數值。

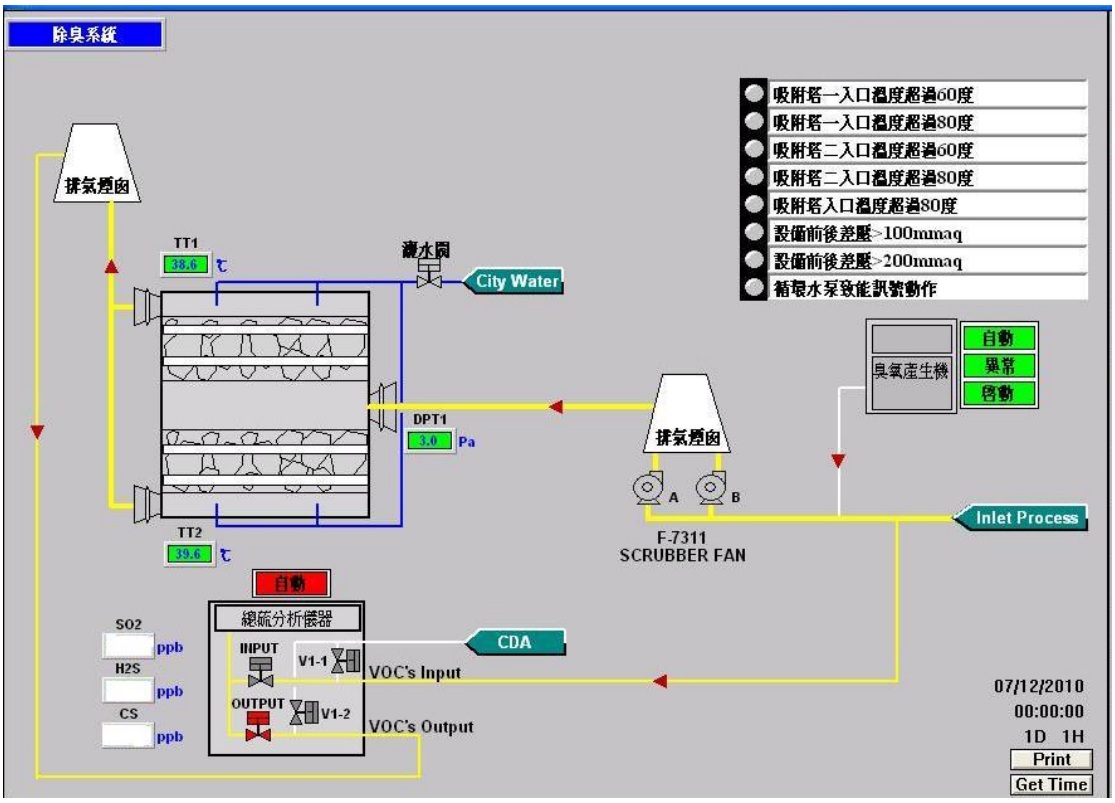


圖 1　苗栗光電大廠所裝設的觸媒氧化除臭設備實際流程圖

3.監測分析方法

即時監測設備為總硫分析儀，代理公司為台灣睿普工程，儀器代號是 Model 450i，待測氣體含有 H_2S 及 SO_2 進入一個轉換器(converter)而量測其總硫(CS)濃度，若是使用 SO_2 分離器，則可直接測得 SO_2 濃度，其監測原理為紫外光螢光法，是利用波長 190~230nm 之紫外光來激發二氧化硫分子，再量測其降回基態時所發出 350nm 的螢光強度，以測定待測氣體中二氧化硫的濃度，如圖 3 所示。H_2S 的濃度就等於總硫濃度減掉 SO_2 濃度。另外，針對 DMS 氣體監測，再委託工研院材化所進行總硫分析儀的校正曲線，如圖 4 所示。如此就能得知 DMS 相對於 H_2S 的濃度了。

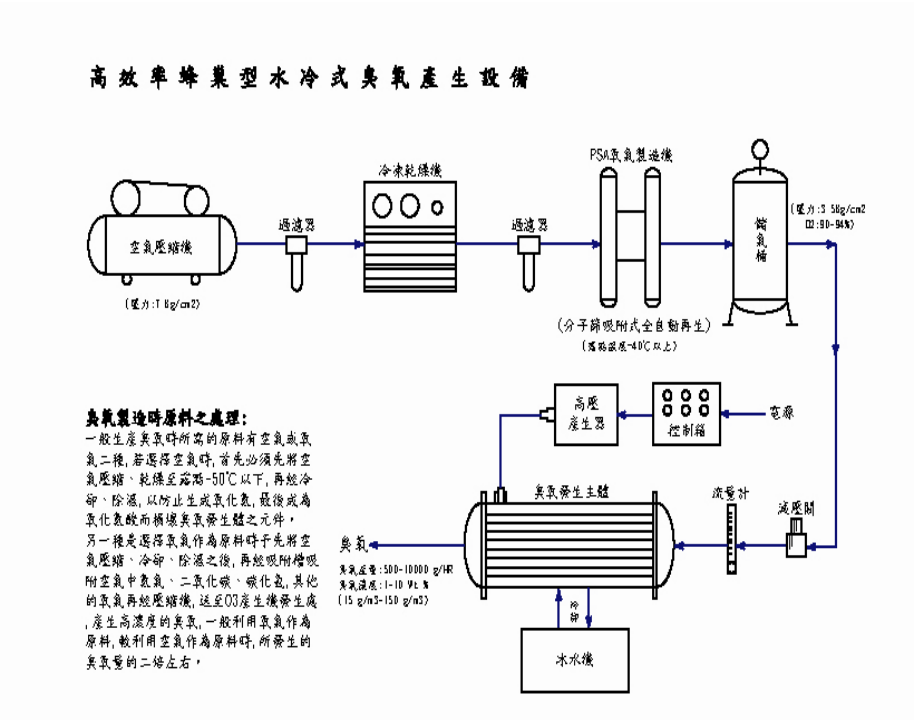


圖 2　臭氧產生設備圖

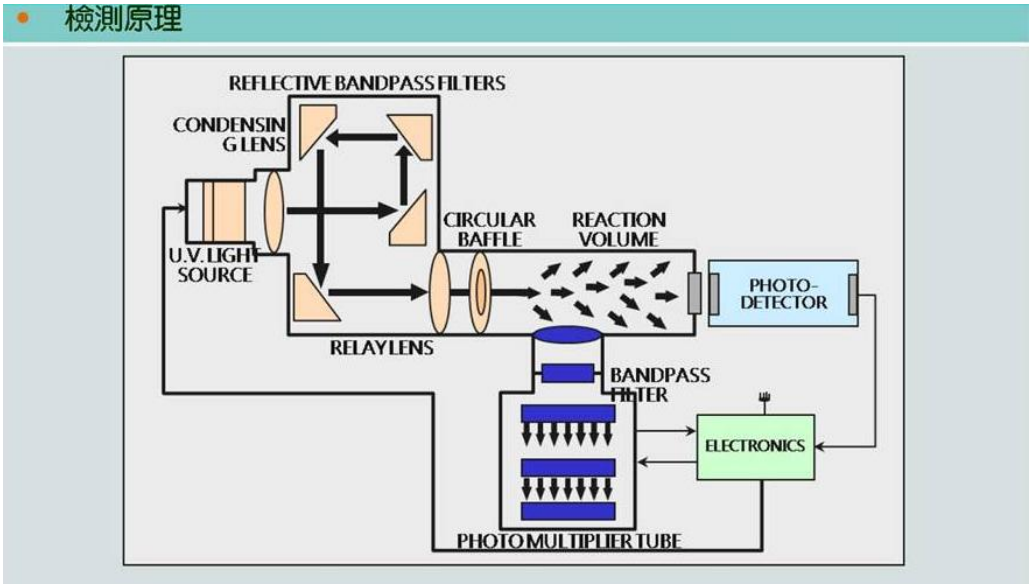
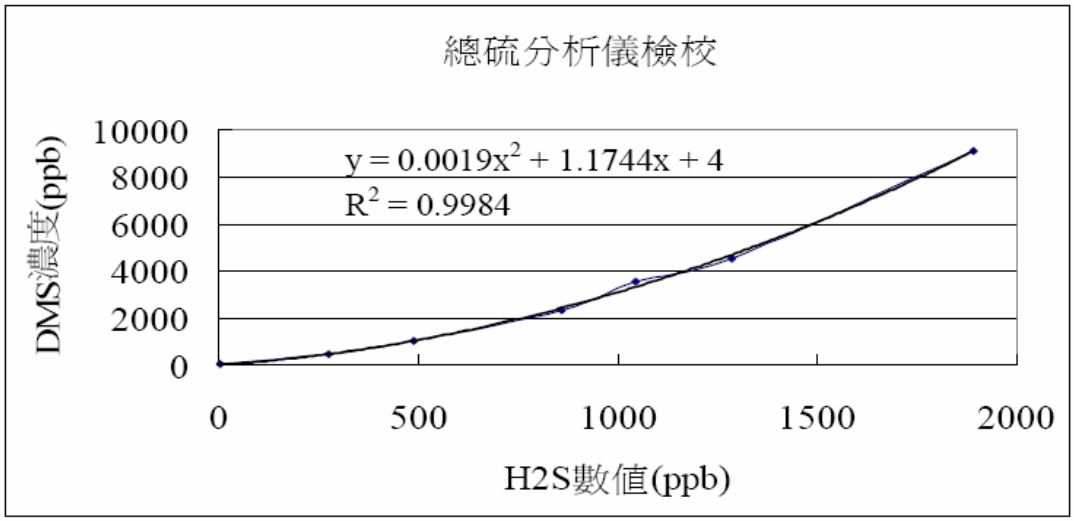


圖 3　總硫分析儀的檢測原理圖



由上表可將總硫分析儀上的H2S濃度轉換成實際DMS的濃度

圖 4　總硫分析儀的 DMS 校正曲線

4.吸附觸媒濾

由圖 5 可見觸媒可分為 JG-1&JG-2 兩種，其中 JG-1 為多孔性活性氧化物浸泡含活性金屬離子的溶液，JG-2 為活性碳浸泡含活性金屬離子的溶液，其浸泡流程如圖 6 所示。

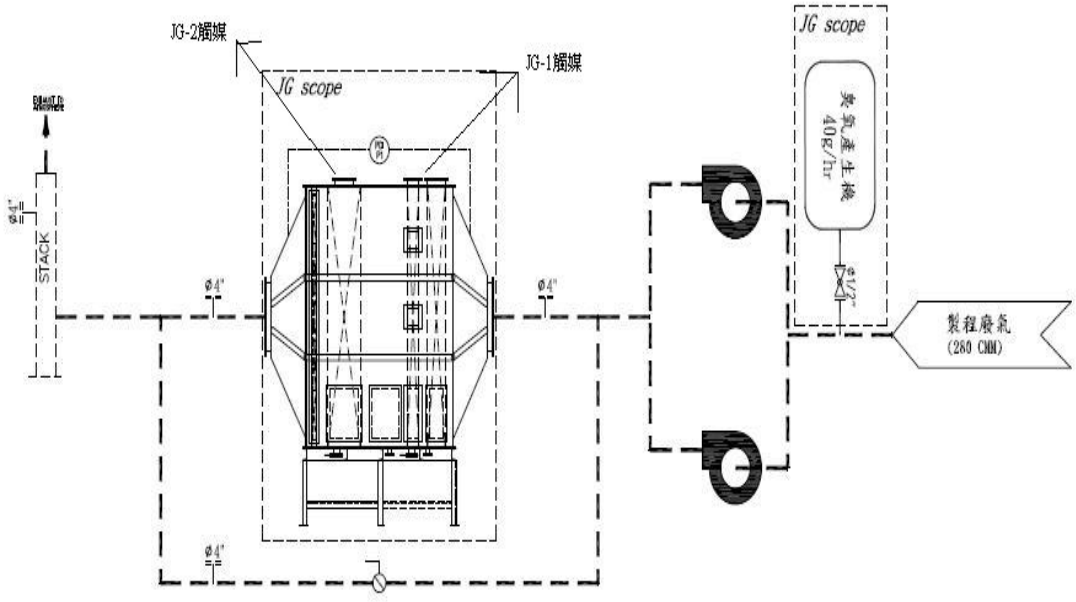


圖 5　觸媒臭氧除臭簡略流程

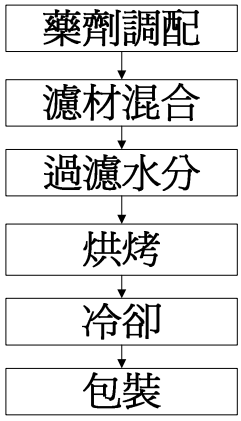


圖 6　觸媒生產簡略流程

四、結果與討論

以苗栗某光電業的廢水廠所設置的觸媒氧化除臭設備而言，設備的設計風量為 600CMM，DMS 最高濃度為 1.5ppm，設計的去除效率為 85%，所以相當於經過觸媒氧化除臭設備後其出口濃度需達到 225ppb 以下，目前已經實際運轉了一年時間，就所裝設的線上即時監測儀器所得到的數據分析結果，說明如下：

1.進出口濃度與時間的關係

由表 1 與圖 7 可知在長時間測試下，進口含硫氣體濃度由最低 155ppb 到最高 876ppb 時，在經過觸媒氧化除臭設備後，其出口濃度依然可保持在 14~56ppb 以下，經由煙囪排入大氣，稀釋擴散後至下風地面處，已經低於 DMS 的嗅覺閾值 1ppb，所以就沒有臭味了，幫助業者解決因臭味引發居民陳情抗議的長期問題。

表 1　出入口濃度與時間的關係表

時間(HR)	進口濃度(ppb)	出口濃度(ppb)
1	582	54
15	560	56
30	214	20
45	876	40
60	155	15

表 1　出入口濃度與時間的關係表(續)

時間(HR)	進口濃度(ppb)	出口濃度(ppb)
75	186	16
90	212	17
105	198	15
120	156	16
135	174	14
150	333	20
165	189	15

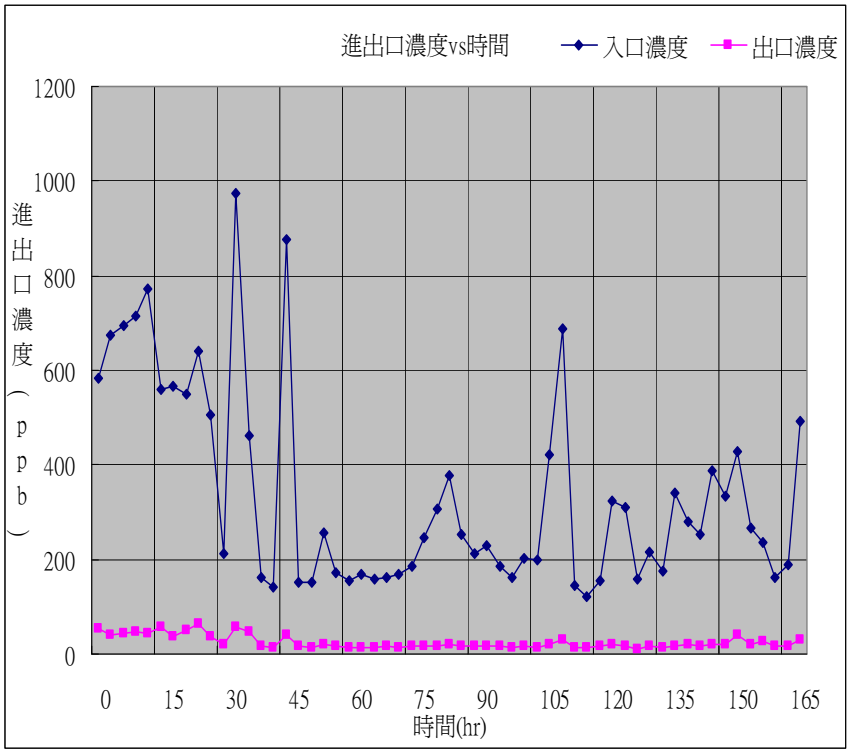


圖 7　進出口濃度與時間的關係圖

2.去除效率與時間的關係

由表 2 與圖 8 可知觸媒氧化除臭設備在 165 小時長時間監測，其含 DMS 氣體的去除效率依然可維持在 90%以上。觸媒吸附濾材可以長時間維持吸附功能，並藉由臭氧實行化學再生作用，所以整套觸媒吸附濾床的操作壽命可以長達一年以上。

表 2　去除效率與時間的關係表

時間(HR)	去除效率(%)
1	91%
15	90%
30	91%
45	95%
60	90%
75	92%
90	92%
105	93%
120	90%
135	92%
150	94%
165	92%

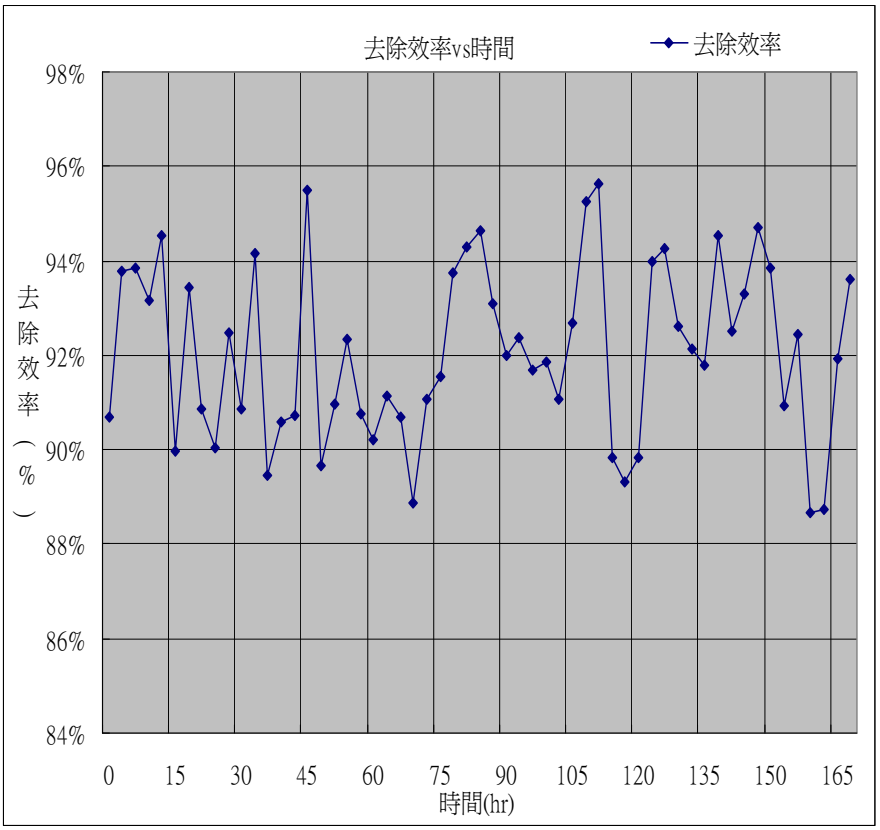


圖 8　去除效率與時間的關係圖

3.去除效率與進口濃度的關係

由表 3 與圖 9 可知當觸媒氧化除臭設備的進口濃度(128~974ppb)越低時，其含硫氣體的去除效率(89~94%)也會降低，當入口濃度提高後，其含硫氣体的去除效率也會隨之提高，甚至可提高到 95%以上的去除效率。這是由於濃度梯度降低所造成的吸附效率下降的結果，基本上觸媒氧化能力並未改變。

表 3　去除效率與進口濃度的關係表

進口濃度(ppb)	去除效率(%)
128	89%
173	89%
382	90%
530	89%
570	91%
618	91%
640	90%
686	93%
759	94%
974	94%

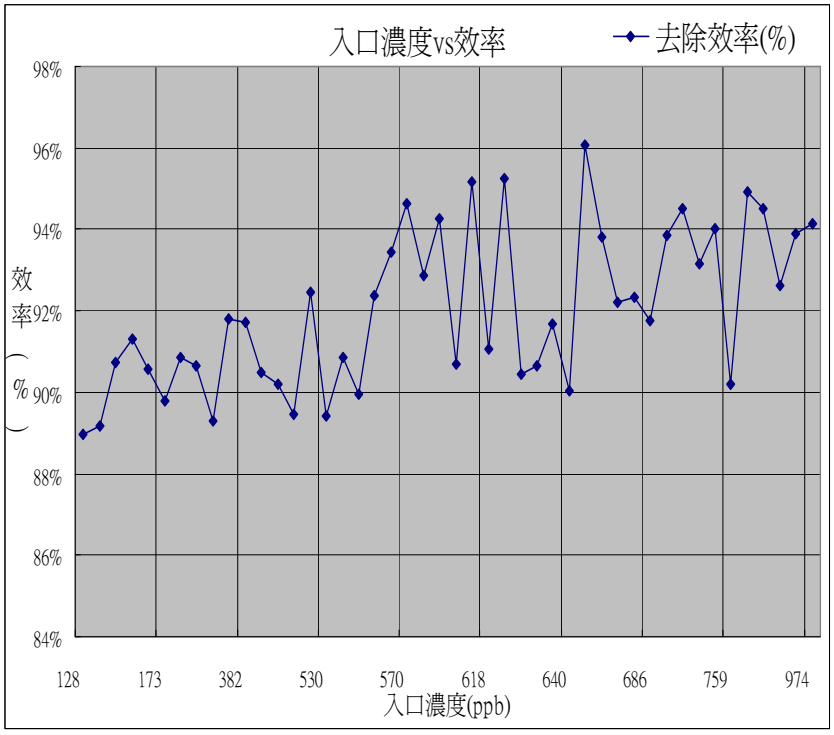


圖 9　去除效率與進口濃度的關係圖

五、結　論

本公司發明觸媒濾床結合臭氧氧化設備之氣體淨化方法，乃針對含硫化合物：例如二甲基硫(DMS)、二甲基二硫(DMDS)、硫化氫(H_2S)等惡臭物質之去除。本設備在於增加觸媒吸附效率且可以線上再生，延長觸媒使用壽命，適用於淨化處理高風量低濃度之臭味物質，特別是光電面板製造業之廢水處理廠臭味消除或減低。本研究報告一座 600NCMM 的實廠設備，針對 ppm 等級 DMS 氣體去除效率以及長期操作效能驗證。利用總硫監測儀進行進出口濃度即時監測 ，長達 165 小時以上的監測數據分析，進口濃度介於 128~974ppb，去除效率仍可達 89~94%，其出口濃度依然可保持在 14~56ppb 以下，經由煙囪排入大氣，稀釋擴散後至下風地面處，已經低於 DMS 的嗅覺閾值 1ppb，所以就沒有臭味了，幫助業者解決因臭味引發居民陳情抗議的長期問題。本設備安裝於光電業廢水處理廠處理 DMS 排放問題，觸媒吸附濾材可以長時間維持吸附功能，並藉由臭氧實行化學再生作用，所以整套觸媒吸附濾床的操作壽命可以長達一年以上。

六、參考文獻

1.張智能、林育旨、黃建良、粘愷峻、張豐堂，常溫觸媒濾材結合高級氧化分解惡臭物二甲基硫之研究，化工技術第 16 卷第四期 170~176 頁，2008。

2.D. Glindemann, J. Novak, and J. Witherspoon, Environ. Sci. Technol., 40(1), 202-207, 2006.

3.S.H. Lin and C.S. Chang, J. Chin. Inst. Chem. Engrs., 37(5), 527-533, 2006.

4.L. M. Le Leuch, A. Subrenat, and P. Le Cloirec, Langmuir, 19, 10869-10877, 2003.

5.A. Couverta, I. Charronb, A. Laplanchea, C. Rennerb, L. Patriab, and B. Requiemec, Chemical Engineering Science, 61, 7240 – 7248, 2006.

6.M. Okubo, H. Kametaka, K. Yoshida, and T. Yamamoto, Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers, 46(8A), 5288-5293, 2007

7.L.M. Le Leuch, A. Subrenat, and P. Le Cloirec, Environmental Technology, 26 (11), 1243-1254, 2005.

8.強氧興業有限公司，臭氧產生機操作手冊，2009。

9.台灣睿普科技有限公司，總硫分析儀操作手冊，2009。

10.N. Lesauze, A. Laplanche, G. Martin, H. Paillard, Ozone-Science & Engineering, 13 (3), 331-347, 1991.