空污防制

光電業沸石轉輪焚化系統效率提升實 廠改善案例

張豐堂*、沈克鵬**、粘愷峻*** 陳見財***、林華宇***、陳良楝****

摘 要

光電產業揮發性有機廢氣(VOCs laden air)之排放濃度及風量普遍高於半導體業,其中又以次世代之 TFT-LCD 面板製造製程爲最大 VOCs 排放來源。國內TFT-LCD 面板製程之 VOCs 廢氣最常使用沸石濃縮轉輪搭配熱焚化爐處理,處理技術也隨業者經驗累積及設備精進而日益提昇,然對於許多新興製程的使用,陸續產生系統效率穩定性降低的不明原因。本文主要探討光電業中 TFT-LCD 面板製程之 VOCs 廢氣沸石濃縮轉輪處理系統面臨效率問題,藉由工業局污染防制輔導資源,結合業者及承包商經驗,共同找出效率降低原因,並提出具體改善方案,終至恢復沸石濃縮轉輪處理系統原有期望效率,解決業者問題,並同時協助業者調整操作參數,有效降低系統燃燒爐之瓦斯用量,節省燃燒費用,將此改善流程及方法提出,期提供給相關業者做爲參考案例。

【關鍵詞】VOCs 、沸石濃縮轉輪處理系統、效率提升、TFT-LCD

^{*}清華大學 工學博士

^{**}工研院環安中心 經理

^{***}台灣產業服務基金會綠色技術發展中心 工程師、資深經理

^{****}經濟部工業局永續發展組 秘書、技正

一、前 言

國內高科技產業所產生之污染日趨嚴重,行政院環保署在民國 88 年公布「半導體製造業空氣污染管制及排放標準」,並於 92 年度進行修正;同時也針對光電產業研訂「光電製造業空氣污染管制及排放標準」草案。現階段由於光電產業 VOCs之排放濃度及風量都普遍高於半導體業,其中又以 TFT-LCD 面板製造製程為 VOCs之最大排放量製程。以半導體及光電業之廢氣特性而言(低濃度、高風量),目前國內最常使用之處理方法為沸石濃縮轉輪焚化及流體化床活性碳處理系統為主,而沸石濃縮轉輪焚化系統所佔比例最高(約80%),此一技術已於國內發展近十年,於國內應用相當普及,處理技術也隨業者經驗累積及設備精進而日益提昇,然而對於許多新興製程的使用,部分業者也面臨效率不明原因降低的問題。經濟部工業局為協助業者因應環保法令管制趨勢,於 92 年度「環保輔導計畫」深入輔導專案,選定1家遭遇沸石濃縮轉輪處理系統效率降低之高科技光電業者(A廠),協助改善處理設備效率及降低操作成本,雖法令尚未正式公告,但業者希望以最高標準自我期許,以因應未來日趨嚴格的法令趨勢。

二、製程概況

本案例之光電業者爲國際知名大廠,主要產品屬於 TFT-LCD。LCD 是屬被動發光式,市場上應用到的 LCD 主要有 TN、STN 及 TFT 三種,A 廠之產品是屬於 TFT。TFT-LCD 製造過程中,玻璃基板需經多次「清洗→薄膜→光阻塗佈→曝光→ 顯影→蝕刻→光阻剝離→洗淨」步驟,始完成陣列基板製造,所得之陣列基板再與彩色濾光片結合,進行後段面板組裝、裝填液晶、測試等步驟後,方完成 TFT-LCD 成品; TFT-LCD 各製程中所產生之廢氣來源與 STN/TN-LCD 類似,但排放量較大。

三、VOCs 產生源及廢氣特性

TFT-LCD 製程^[1,2]所排放之污染物主要包括 VOCs、無機酸氣及毒性或爆炸性氣體,本次改善是以 VOCs 爲主要對象,廢氣特性屬低濃度、高風量,與半導體業相似。A 廠主要產生 VOCs 之污染源爲黃光區及機台清洗等製程,業者常使用之主要化學物質如表 1,而主要的 VOCs 種類爲異丙醇(IPA)、丙酮(acetone)、丙二醇單甲基醚(PGME)、丙二醇單甲基醚酯(PGMEA)四種有機溶劑,也是光電業最常用的主要溶劑之一,處理前之廢氣濃度約 350-450ppm。

溶劑品名	化學式	物理狀態	密度 (g/mL)	沸點 (℃)	自燃 溫度 (°C)	作業環 境容許 濃度 (ppm)	AALG ^[3] (g/m ³)	備註
甲醇	CH ₃ OH	液	0.792	64.5	385	200	3,010	F · T
異丙醇	(CH ₃) ₂ CHOH	液	0.786	82.4	399	400	19,600	F、T
丙酮	(CH ₃) ₂ CO	液	0.791	56.2	465	750		_
PGMEA	$C_6H_{12}O_3$	液	0.957	146	333	200	3,300*	F · T
PGME	$C_4H_{10}O_2$	液	0.915	120	286	100	1 , 500*	F · T
HMDS	$C_6H_{19}NSi_2$	液	0.772	399.2	_			_
乙酸丁酯	CH ₃ CO ₂ C ₄ H ₉	液	0.883	126		150	2,400*	F、T
DMSO	(CH ₃) ₂ SO	液	1.095	189	215	1		_
MEA	$CH_3(CH_2)_2N$ H_2	液	1.018	172	410	3	25*	F、T
BDG	$C_8H_{18}O_3$	液	0.904	231	95	_	_	F · T

表 1 光電製造業常使用有機溶劑之相關特性

1.作業環境容許濃度三百分之一; AALG: ambient air level goal; F:可燃性; T:毒性。

四、VOCs廢氣處理現況

TFT-LCD 製程之 VOCs 污染物可分為高沸點與低沸點兩類, A 廠為避免高沸點水溶性 VOCs(去光阻剝離液 stripper: MEA、DMSO、BDG)進入沸石濃縮轉輪處理系統處理, 易造成轉輪活性吸附位(adsorption sites)堵塞, 因高沸點不易脫附,直接影響系統處理效率及設備壽命,因此已採行分流後冷凝再回收方式處理。

A廠之 VOCs 主要污染防制設備為沸石濃縮轉輪處理系統搭配焚化爐 (圖 1),原始設計風量為 600SCMM,系統運轉已 5年,原設備規劃之效率為第 1年>95%,而至第 5年仍>90%;剛設置完成時其去除效率均達 95%以上,但經運轉三年後至改善前之系統效率約 70-80%間,效率明顯低於期望値(90%)。A廠另一套備用系統為固定床活性碳設備。

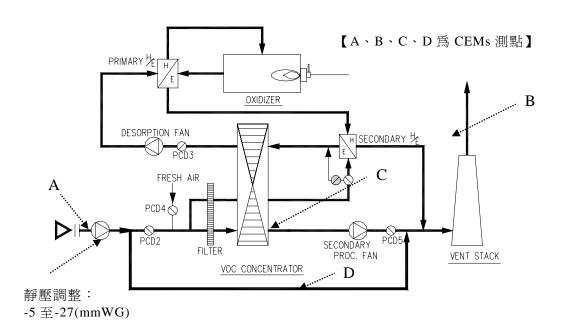


圖 1 A 廠 VOCs 廢氣沸石濃縮轉輪處理系統圖

資料來源: A 廠提供

五、系統改善過程

本改善案例,藉由經濟部工業局「環保技術輔導計畫」之深入輔導專案進行協助;輔導改善期間由輔導單位與工廠共同討論提出完整之改善流程(圖 2),並邀請相關研究單位以及系統製造商等共同協助,改善 VOCs 沸石濃縮轉輪處理系統效率不佳的問題,以下彙整改善過程及所得成果,進行詳細說明。

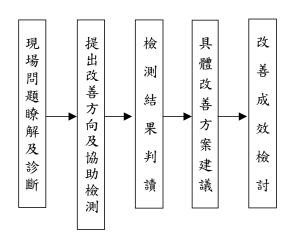


圖 2 沸石濃縮轉輪處理系統效率提昇改善流程

1.工廠問題瞭解及診斷

A 廠主要面臨之問題及改善目標包括:

- (1)沸石濃縮轉輪處理系統效率不佳(70%-80%),希望改善目標爲系統效率達 90% 以上。
- (2)系統燃燒爐(Incinerator; Oxidizer)之瓦斯耗用量過大,希望可以降低瓦斯耗用量,以節省操作成本。

與業者現場討論後,研判可能影響 VOCs 處理系統效率因素如下:

- (1)TFT-LCD 製造過程中產生大量有機粉塵(organic powders) ,呈黃色之粉末物,此黃色粉末係 TFT-LCD 業 VOCs 排放管道共同之現象,但均不知其來源與特性及是否會影響沸石之吸附特性,雖然這些粉末大部份在進入沸石濃縮輪箱前端由濾網(pre-filter)過濾下來,但仍有部份穿過前濾網而進入沸石濃縮轉輪管道(channels)內,因此需進一步瞭解粉末是否影響沸石之吸附效率。
- (2)以往設備商協助光電業進行 VOCs 防制設備設計時,由於光電業者各廠之有機溶劑使用種類會因不同之產品需求而有所差異,也因爲這些配方多數爲國外業者之機密,因此在 VOCs 成分資訊不完整的情況下,往往都只能針對四大主要 VOCs 成分(IPA、丙酮、PGME、PGMEA)進行考量,也造成相似製程即採相

同之處理方式,卻會產生不同之處理結果。因此對於製程所產生 VOCs 之種類及濃度需進一步瞭解。

- (3)由於工廠系統已運轉 5 年,接近廠商當初承諾保證期限,因此對沸石轉輪本 身之物理特性及對各種 VOCs 之處理效率是否有老化現象需進一步瞭解。
- (4)A 廠 VOCs 處理系統之設計包括經沸石轉輪之主要廢氣管道及未經沸石轉輪緊急事故之旁通管道,若有未經處理之廢氣洩漏通過,將直接影響廢氣之排放 濃度,因此需進一步確認製程廢氣於正常操作下,皆經主要廢氣管道由防制設 備處理後排放。

2.提出改善方向及檢測協助

在系統效率提昇改善部分藉由工業局「環保技術輔導計畫」深入輔導專案,委託工研院及承包商協助 A 廠進行對製程產生之黃色粉末(如圖 3)、沸石濃縮轉輪處理系統效能、沸石吸附劑表面特性與堵塞物成分進行檢測,並配合電子顯微鏡(SEM)進行沸石表面狀態判讀,以確實瞭解及釐清系統效率降低之問題所在。檢測內容規劃重點如下:

- (1)濾網粉末物分析:目的為瞭解製程所產生黃色粉末之組成,解析可能之產生源。分析項目包括以感應偶合電漿質譜儀(ICP-MS)分析無機物之組成,以瞭解結垢物是否含有金屬成分;以熱裂解氣相層析質譜儀(PGC-MS)分析有機物之組成,以瞭解結垢物是否為高分子有機物。
 - A.ICP-MS 取樣分析方法: 取約 0.1g 沸石吸附劑(濾網粉末物約取 0.01g),加入 5mL HNO₃ (55%)與 2mL HF(40%)萃取液(濾網粉末物為 0.2mL),以 80psi(濾網粉末物為 100psi)微波消化 10 分鐘,冷卻後以去離子水稀釋至 10mL,此稀釋液再取 1mL 以去離子稀釋至 100mL 後以 ICP-MS 分析。
 - B.PGC-MS 取樣分析方法:以合金片將濾網粉末物樣品包覆,以高周波方式瞬間加熱粉末物至設定溫度(本樣品裂解溫度為 590℃),再使用 N₂氣將揮發或裂解出之有機物導入 PGC-MS 進行定性分析。
- (2)廢氣處理系統效能分析:目的為瞭解沸石濃縮轉輪對各種 VOCs 污染物吸附與 脫附能力,判斷現有操作條件是否足以有效吸脫附各種 VOCs 污染物,廢氣則

以 GC-MS 分析包括沸石轉輪入口及出口之濃度。其取樣分析方法係於 A 廠之 沸石轉輪入口、沸石轉輪脫附出口與排放管道等採樣位置,以 Canister 不銹鋼 採樣筒連續採集 8 小時 VOCs 廢氣,並以 GC-MS 分析樣品。



圖 3 A 廠 VOCs 濃縮轉輪焚化系統之前過濾器

(3)沸石吸附劑表面特性與堵塞物成分分析:目的為瞭解沸石轉輪縱深各位置之吸附劑特性,分析是否有污染物質堵塞吸附劑孔隙影響其吸附能力,再佐以VOCs 廢氣分析結果,與處理系統操作資料,評估可能影響系統處理效率之原因。分析樣品是以縱深鑽取沸石濃縮轉輪上之沸石吸附劑,將新、舊沸石吸附劑(分前、中、後三段),分析各區段之表面特性、熱重脫附損失分析(TGA)、GC-MS分析、ICP-MS分析,沸石轉輪取樣表面及樣品如圖4所示。

A.沸石吸附劑之表面特性分析:由原廠提供新沸石吸附劑及A廠提供 暨有之舊沸石吸附劑(分前、中、後段三樣品),分析方法主要參考 ASTM D3663,使用 BET 分析儀(Micromeritics ASAP 2010)分析表面 特性。

- B.TGA 分析方法主要參考 JISK1474, 熱脫附氣體爲氮氣, 熱脫附溫度 由室溫上升至 800℃, 熱脫附氣體自底部通過沸石吸附劑樣品,並 量測其重量變化。
- C.GC-MS 取樣分析:分析方法主要參考 USEPA Method 8260;以 CS2 震盪萃取沸石吸附劑樣品,定性與半定量分析萃取液內所含有機物成分進入 GC-MS 分析。

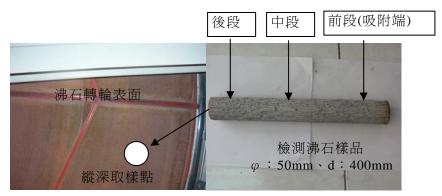


圖 4 A 廠 VOCs 沸石轉輪取樣表面(左)及樣品圖(右)

(4)電子顯微鏡(SEM, 5,000 倍),有助分析陶瓷纖維及沸石粉末之分布狀態。

另一方面,建議 A 廠分別對系統中 4 個點之真實濃度進行檢測,以確知系統廢氣流向問題,包括轉輪入口處、轉輪出口處、二次側風車(非偶合旁通風管)及煙囪排放口等(圖 1 之 A、B、C、D),業者擬以 THC 之自動連續監測方式進行廢氣流向確認工作。

在節省操作成本方面,由於業者爲提高 VOCs 之去除效率,其燃燒爐之瓦 斯耗用量過大,因此須從檢討相關設備之操作參數著手。

3.檢測結果判讀

(1)沸石吸附劑之 ICP-MS 分析結果如表 2 所示。

	衣 4	 一	ic icr-ms 分例	右来(単位・ppu)	
元素	新沸石吸 附劑	舊沸石吸附劑 前	舊沸石吸附劑 中	舊沸石吸附劑 後	粉末物
Li	1.96	2.96	2.06	2.36	
Be		0.006	0.024	0.009	
В	81.3	91.3	76.3	85.3	2.8
Na	255	815	565	475	12
Mg	1,793.9	2,993.9	1,593.9	2,093.9	14.9
Al	6,582	5,682	3,382	6,182	31
Si	5,090	7,190	5,690	5,590	
K	120	110	80	110	0
Ca	457	587	397	477	
Sc	0.41	0.48	0.39	0.34	
Ti	33.39	26.39	29.39	36.39	0.3
V	0.47	0.86	0.46	0.59	
Cr					
Mn	3.2	5.5	3.3	4.5	0.04
Fe	107	127	107	127	3
Co		0.048	0.001	0.003	
Ni	0.34	0.2	0.28	0.33	0.35
Cu	0.63	0.08	0.22	0.31	0.08
Zn	1.1	0.1	0.1	0.2	
Ga	0.737	0.777	0.657	0.817	
Ge	0.05	0.1	0.06	0.08	
As	0.17	0.19	0.17	0.16	
Se			0.02		0.12
Br	0	1	1	0	0
Rb	0.754	0.344	0.284	0.614	0.007
Sr	12.75	10.75	10.75	13.75	
Y	0.2073	0.2373	0.1373	0.1673	
Zr	8.15	8.65	7.35	9.55	
Nb	0.11	0.1	0.1	0.14	
			†		1

表 2 沸石吸附劑各樣品之 ICP-MS 分析結果(單位:ppb)

資料來源: A 廠實際檢測值。

0.507

Mo 0.647

由表 2 分析結果判讀,在採集 A 廠既有轉輪(舊)樣品與原廠同一型態新 沸石做爲對照組,以 ICP-MS 之分析結果可得知:

0.347

0.317

- A.基本上 A 廠之既有轉輪(舊)並無大量其他元素污染之可能現象發生。
- B.以新沸石濃縮轉輪原有組成而言,係含 60-70% (wt)之陶瓷纖維

(ceramic fiber),爲一蜂巢狀成形基材(substrate),而另外 30-40%(wt)則是沸石粉末長晶附著於基材上,其主要成份爲 Si 及 Al,由分析結果得知,新、舊沸石在主要成分上並無明顯劇烈之變化,因此判斷沸石結構組成未受明顯之影響。

(2)沸石吸附劑之 GC-MS 分析結果如表 3 所示。

表 3 沸石吸附劑各樣品之表面特性分析結果

樣品編號	定性與半定量結果			
	Toluene, 33.34mg/Kg, Ethylbenzene, 457.60mg/Kg			
	p-xylene, 62.71mg/Kg Styrene, 11.48mg/Kg			
新沸石吸附劑	1, 3, 5-Trimethylbenzene, 2.36mg/Kg			
Hexamethyl cyclotrisiloxane, 約77mg/kg Octamethyl cyclotrisiloxane, 約54mg/kg				
			舊沸石吸附劑	Toluene, 1.64mg/Kg、PGME, 約 26mg/Kg、PGMEA, 約
前	148mg/Kg			
舊沸石吸附劑	Toluene, 1.98mg/Kg、PGME, 約 42mg/Kg、PGMEA, 約			
中	145mg/Kg			
舊沸石吸附劑	Toluene, 1.71mg/Kg、PGME, 約 56mg/Kg、PGMEA, 約			
後	150mg/Kg			

資料來源: A 廠實際檢測值。

從表 3 之分析結果判讀:

- A.在新、舊的沸石吸附劑分析結果得知,在新沸石上尚有原始殘於沸石表面上數種殘留化合物,除了苯乙烯(Styrene)爲有害於沸石本身之聚合物外,其他對其吸附效率均無影響,且在其他在使用後(舊)沸石吸附劑上均未發現有被污染的情形。
- B.新沸石轉輪上殘留之有機化合物成份係沸石轉輪製造後,以 400-500 ℃烘烤而未完全揮發之殘留成份以及與大氣接觸後,沸石飽和吸附 之大氣中 VOCs,但這些成份經使用後,將會於轉輪再生時脫附掉。
- C.舊沸石吸附位置表面所殘留之 VOCs 為甲苯、PGME 及 PGMEA,為原 TFT-LCD 製程所產生之主要 VOCs 廢氣,並無檢測出其他成份反應。其中,PGME 與 PGMEA 為光阻製程之光阻稀釋劑成份,雖

爲高於 100oC 沸點物質,但以沸石之特性,可以大量且高效率對此 二化合物進行吸、脫附。

(3)沸石吸附劑之表面特性分析結果如表 4 所示。

表 4 沸石吸附劑各樣品之表面特性分析結果

樣品編號 特性	新吸附劑	舊吸附劑 前段	舊吸附劑 中段	舊吸附劑 後段
比表面積(m²/g) BET surface Area	159.3766	131.8773	107.6904	143.1208
比表面積(m²/g) Langmuir surface Area	212.6624	176.6453	141.4459	191.0890
微孔體積(cm³/g) MP-Method	0.058823	0.0787	0.076245	0.030366
中孔體積(cm³/g) BJH Desorption	0.125929	0.107486	0.130378	0.130968
巨孔體積(cm³/g) BJH Desorption	0.032210	0.020543	0.021826	0.019643

資料來源:A廠實際檢測值。

從表 4 之分析結果判讀:

從比表面積之分析結果可得,相較於新的沸石吸附劑,既有的舊沸石吸 附劑其比表面積皆有下降的趨勢,若以前、中、後段分別與新品比較,於使 用後,比表面積分別降到約 83%(前)、67%(中)、90%(後),其中以中間段降低 幅度最大。因此,研判可能已有部分聚合物堵塞於沸石孔洞中,但此衰減率 爲沸石因聚合物堵塞而老化之正常現象,若會影響去除效率則須更換轉輪或 將轉輪作高溫(300°C)再生活化。

(4)電子顯微鏡分析判結果[4]

輔以電子顯微鏡(SEM,5,000倍),分析沸石表面,其陶瓷纖維及沸石吸 附劑粉末之分布狀態如圖 5 所示。

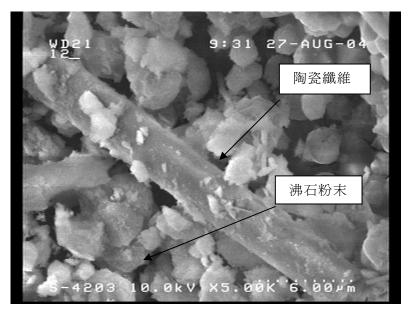


圖 5 電子顯微鏡分析沸石表面陶瓷纖維及沸石粉末之分布狀態圖

(5)沸石吸附劑之 TGA 分析

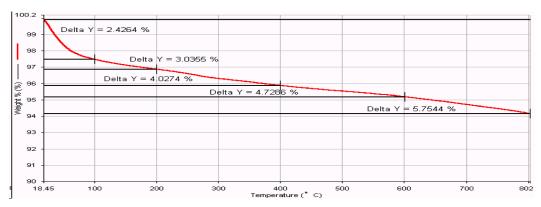


圖 6 新沸石吸附劑之 TGA 圖譜

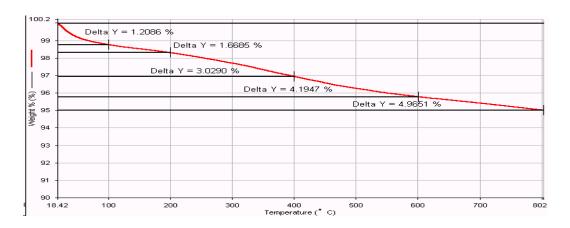


圖 7 舊沸石吸附劑前段之 TGA 圖譜

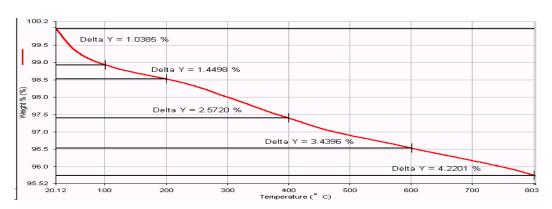


圖 8 舊沸石吸附劑中段之 TGA 圖譜

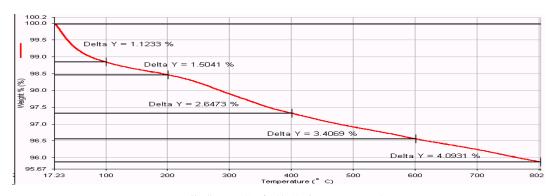


圖 9 舊沸石吸附劑後段之 TGA 圖譜

說明:圖6至圖9資料來源爲A廠實際檢測值。

從圖 6-9 之 TGA 分析結果判讀:

- A.由四個樣品進行熱重分析(TGA)後,在溫度高於 600℃以上時,顯示結果均相當,使用前(新)沸石於 200℃以下時之重量累積下降率 Delta Y(3.0355%), 遠 高 於 使 用 後 (舊)之 Delta Y(1.4498%-1.6685%),此結果是因爲使用後之轉輪已在 180 200℃ 溫度下進行線上之連續再生,以及新轉輪有部分原始殘留之 VOCs 脫附出來所導致。
- B.使用後(舊)中段沸石轉輪在 400-700℃溫度區間之熱重下降率 Delta Y (1.7%)遠高於新及使用後之前、後段舊轉輪 Delta Y(1%),由此結果可得,沸石內之微孔洞可能有聚合物殘留其中,因一般聚合物(如 MEA, Styrene..)於 350℃以上可斷鍵而去除之,其中又以吸附之中段沸石殘留量最高。

(6)濾網粉末物之 PGC-MS 分析

從圖 10 之 PGC-MS 分析結果顯示,黃色粉末物主要裂解產物爲 phenol、methylphenol、dimethylphenol 與含氮的裂解產物,且由廠方經驗表示,黃色粉末若經陽光曝曬則會呈現粉紅色粉末狀態,初步研判應爲光阻劑 polymer成分。

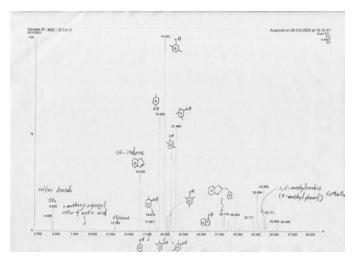


圖 10 濾網粉末物 PGC-MS 分析圖譜

資料來源: A 廠實際檢測值。

(7)VOCs 廢氣採樣分析結果

表 5 VOCs 廢氣採樣分析結果(輔導改善前)

化合物英文名稱	化合物中文名稱	入 口 端 (ppb)	脱附量测 (ppb)	出口端 (ppb)
Acetone	丙酮	27,503.3	78,432.2	1,362.5
2-Propanol, 1-methoxy-	丙二醇單甲基醚 (PGME)	19,741.0	48,535.3	6,396.3
Isopropyl Alcohol	異丙醇(IPA)	1,507.9	26,066.2	47.9
Acetic acid, butyl ester	乙酸正丁酯(BA)	363.7	12,473.8	13.2
1-Methoxy-2-propyl acetate	丙二醇單甲基醚酯 (PGMEA)	3,685.4	7,030.6	1,197.1
Ethanol	乙醇	202.9	3,312.5	35.6
2-Propanol, 1-butoxy-	2-丁氧基-2-丙醇	ND	2,959.5	ND
Dimethyl sulfide	二甲基硫	62.7	786.6	13.3
Silanol, trimethyl-	三 甲 基 矽 醇 (HMDS 衍生物)	19.0	657.0	13.1
1,4-Dioxane	二氧陸圜	ND	363.9	ND
Toluene	甲苯	23.5	230.4	2.9
Acetaldehyde	乙醛	14.4	184.2	13.3
2-Butanone	丁酮(MEK)	23.6	100.3	4.1
Butane	丁烷	9.4	64.1	26.3
Silane, fluorotrimethyl-	氟 三 甲 基 矽 烷 (FSiMe3)	ND	28.9	ND

資料來源: A 廠實際檢測值。

- 註 1:單位換算(1 ppm= 1,000 ppb)
- 註 2:分析濃度小於 0.5 ppb 則值僅供參考
- 註 3:樣品若無標準品則以半定量方式計算濃度
- 註 4:本表所列勞工容許濃度標準、嗅味相關資料僅供參考,詳細內容請參閱勞 委會、環保署、美國工業衛生師協會、美國國家醫學圖書館與其他相關資 料庫。

從表 5 之 VOCs 系統效能分析結果判讀:

A.由此分析出來的化合物,經與業者相關製程廢氣特性比對吻合,可

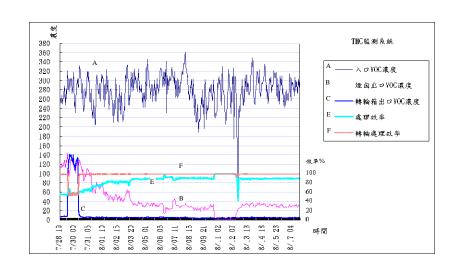
得知 VOCs 之來源以黃光區及清洗機台爲主(去光阻機台之去光阻剝璃槽廢氣已分流至冷凝回收,因此分析報告中無去光阻劑之成份)。 其中 IPA 及 Acetone 主要爲清洗製程產生、PGMEA / PGME 爲光阻劑之稀釋劑,而三甲基矽醇(HMDS 衍生物)爲光阻劑之加強粘著劑(adhensive) HMDS 衍生物。

B.以光電業主要四種化合物而言,各成分之去除效率實測結果以 IPA > Acetone>PGME>PGMEA,此現象有違理論上高矽鋁比沸石轉輪對於特定 VOCs 去除效率高低順序為 PGME>PGMEA>IPA>Acetone^[5],因此推斷必有其他系統上之因素(如洩露)而影響總合去除效率。

(8)A 廠對系統 4 個點之實測結果

檢測結果如圖 11×12 所示,並請參考圖 1 之 $A \times B \times C \times D$ 檢測點位置, A 表示入口 VOCs 濃度、B 表示煙囪出口 VOCs 濃度、C 表示轉輪箱出口 VOCs 濃度、D 表示非偶合平衡風管 VOCs 洩漏濃度、E 表示整體處理系統效率 $(E_A \cdot E_B/E_A) \times F$ 表示濃縮轉輪之處理效率 $(E_A \cdot E_C/E_A)$ 。

由結果顯示,系統整體處理效率於改善前僅約 60%-80%,但濃縮轉輪之處理效率卻相當高(>95%),再配合非偶合平衡風管之 VOCs 洩漏濃度檢測發現濃度相當高,因此研判此系統於平衡風管恐有未經處理之高濃度 VOCs 旁通洩漏,而影響整體處理系統效率。



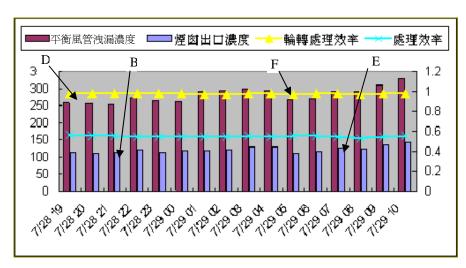


圖 11 THC 之自動連續監測效率統計圖(1)(資料來源: A 廠實際檢測值)

圖 12 THC 之自動連續監測效率統計圖(2)(資料來源: A 廠實際檢測值)

(9)綜合討論

綜合上述分別對製程產生之黃色粉末、沸石濃縮轉輪處理系統效能、沸石吸附劑表面特性、電子顯微鏡,以及業者對系統中 4 個點之真實濃度進行檢測,歸納出下列結論:

- A.案例廠所產生之 VOCs 製程廢氣除了去光阻機台之去光阻剝璃槽廢氣已另外分流至冷凝回收,其他則以黃光區及清洗機台為主。其中 IPA 及 Acetone 主要為清洗製程而來,PGMEA / PGME 為光阻劑之稀釋劑,而三甲基矽醇(HMDS 衍生物)為光阻劑之加強粘著劑 HMDS 衍生物,高沸點物質已分流處理, VOCs 廢氣並無其他特殊成分。
- B.黃色粉末判定應爲光阻劑 polymer 成份所產生,雖會穿透前過濾器, 附著於沸石轉輪表面,但由新、舊沸石主要成份分析結果得知,舊 有沸石在主要成份上並無明顯劇烈之變化,且並無遭受有害元素污 染之現象發生,雖可能有部分聚合物堵塞於沸石孔洞中,但此衰減 率爲沸石微孔因聚合物聚合堵塞而老化之正常現象,因此判斷沸石

結構組成未受明顯影響,且由效率檢測佐證,雖然轉輪操作已5年 多,但是並未影響轉輪本身應有之效率。

- C.各成份之去除效率實測結果以 IPA > Acetone>PGME>PGMEA, 此現象有違理論上高矽鋁比沸石轉輪對於特定 VOCs 去除效率高低優先順序為 PGME>PGMEA>IPA>Acetone, 應有系統上其他非沸石轉輪本身之因素而導致此現象發生。
- D.整體處理系統於改善前僅約 60%-80%之處理效率,但濃縮轉輪之處理效率卻相當高(>95%),再配合非偶合平衡風管之 VOCs 洩漏濃度檢測發現濃度相當高,因此研判此系統於非偶合平衡風管有未經處理之高濃度 VOCs 旁通洩漏,而影響整體處理系統效率。

4.具體改善方案

(1)系統效率改善方法

工廠從系統非偶合平衡風管之靜壓控制調整,加大二次側風車之控制靜壓值設定,直至非偶合平衡風管微量逆(回)流爲止,避免未處理的 VOCs 旁通洩漏至排放煙囪,影響整體系統之效率。

(2)節省瓦斯用量,降低操作成本

工廠依統操作情形調整脫附溫度、調整脫附風車頻率(加裝變頻器)、轉輪 濃縮倍比及轉輪轉速。當調小脫附風量時並適度提高脫附溫度及調低轉輪轉 數,並將其相關操作參數紀錄,建立在達到法規標準前提下最佳化及最經濟 之操作條件,作爲未來不同狀況之操作依據。

5.改善成效檢討

(1)系統效率改善成效

A. 工廠調整二次側風車之控制靜壓值由-5mmWG逐漸降到-27.0mmWG後(調整點參考圖 1),可達到微量逆流效果,避免未處理廢氣藉由平衡風管彙流至主要迴路,影響實際處理效率之判讀,此時全系統之 VOCs 去除效率上升至 92%以上,符合 90%以上預期目標,相關靜壓值與效率資料請參考圖 13。

二次側風車靜壓	處理效率	轉輪效率	風車功率
(mmWG)	(%)	(%)	(KW)
-5	55.2	97.5	8
-10	61.8	97.7	10
-15	73.1	98.2	11
-20	79.9	98.1	13
-25	86.7	98.4	15
-27	92.0	98.5	16

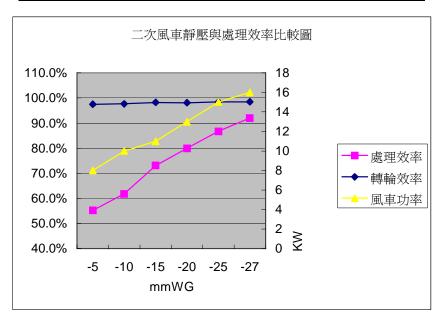


圖 13 二次側風車靜壓與處理效率關係(資料來源:A 廠實際檢測值)

B.案例廠於系統改善前、後進行整體效率之檢測(表 6),由結果發現 VOCs 處理系統效率由改善前之 70%提昇至改善後之 95%以上,成 功達到預期的目標。

表 6	系統	THC	檢測結果
100	クロンカソム	1110	

改善前(92/7/29)	沸石轉輪處理前 實測値(ppm; kg/hr)	煙囪排放口 實測値(ppm)	削减率(%)
THC 第一小時	194;4.58	89.7 ; 1.48	67.7
THC 第二小時	253 ; 5.97	87.4 ; 1.44	75.9
THC 第三小時	226 ; 5.34	92.9 ; 1.53	71.3
THC 第四小時	218 ; 5.15	87.6 ; 1.44	72.0
THC 第五小時	208; 4.91	93.0 ; 1.53	68.8
THC 第六小時	215 ; 5.08	87.6 ; 1.44	71.6
THC 第七小時	210; 4.96	90.5 ; 1.49	70.0
THC 第八小時	231; 5.45	95.0 ; 1.56	71.4
改善後(92/9/18)	沸石轉輪處理前 實測値 (ppm;kg/hr)	煙囪排放口 實測値(ppm)	削減率(%)
THC 第一小時	439 ; 8.73	19.1 ; 0.34	96.1
THC 第二小時	338 ; 6.72	19.9 ; 0.35	94.8
THC 第三小時	387 ; 7.69	18.8 ; 0.33	95.7
THC 第四小時	294 ; 5.84	17.7 ; 0.31	94.7
THC 第五小時	338 ; 6.72	17.9 ; 0.32	95.2
THC 第六小時	419 ; 8.33	17.4 ; 0.31	96.3
THC 第七小時	400 : 0.12	10.1 : 0.24	05.9
加色为口小时	409 ; 8.13	19.1; 0.34	95.8

資料來源: A 廠實際檢測值

1.改善前廢氣性質:(1)處理前:排氣溼度:2.05%、排氣溫度:22.1℃、

乾基排氣量:550.87(CMM)。

(2)處理後:排氣溼度:2.04%、排氣溫度:104℃、

乾基排氣量:384.44(CMM)。

2.改善後廢氣性質:(1)處理前:排氣溼度:2.37%、排氣溫度:22.8℃、

乾基排氣量:463.94(CMM)。

(2)處理後:排氣溼度:2.44%、排氣溫度:50.4℃、

乾基排氣量: 412.31(CMM)。

(2)降低操作成本(瓦斯用量)改善成效

A.廠方依照建議分別調整脫附溫度、脫附風車頻率(加裝變頻器)及沸石轉輪轉速等參數,並配合自動連續監測系統,獲得個別操作參數及瓦斯用量關係如下:

(A)由脫附溫度與瓦斯用量比較結果(圖 14)顯示,當脫附溫度在

190℃與 195℃時,瓦斯用量最省,但系統處理效率有稍降的趨勢;而脫附溫度在 200℃時,處理效率最高(>90%),但瓦斯用量也明顯提昇,而脫附溫度在 185℃時,瓦斯用量最高且處理效率最低,因此 190℃及 195℃應為較佳的脫附溫度。

- (B)由脫附風車頻率與瓦斯用量比較結果(圖 15)顯示,調整脫附風車頻率將會影響轉輪之濃縮倍比,頻率愈高,轉速愈快,濃縮倍比愈低;而由實際調整結果得知,在風車頻率調整爲 53 時,瓦斯用量最低,濃縮倍比爲 8.4 倍,應爲較佳之操作點。
- (C)由轉輪轉速與瓦斯用量比較結果(圖 16)顯示,轉輪轉速在 3.44RPH時,無論轉輪處理效率及系統總處理效率都最佳,因此 應爲較佳之操作點。

A 廠在系統調整至最佳操作條件後,瓦斯用量明顯降低(如圖 17),表 7 爲業者改善前(1-7 月份)日平均瓦斯用量及改善後(8 月份)之日平均用量統計 資料,可以明顯發現 A 廠於系統最佳化調整後,瓦斯用量明顯降低,與用量 最高月份比較(736 m³/day),大約可以節省 20%之瓦斯用量與燃料費用。

轉輪脫 附溫度 (?)	平均 0.1m³ 時間	每天使用瓦斯量 (m³)	處理效率 (%)
200°C	1分07秒37	517.2	90.7
195℃	1分10秒59	493.6	89.4
190°C	1分10秒06	497.3	88.9
195°C	1 八 05 私 10	535.3	80.1

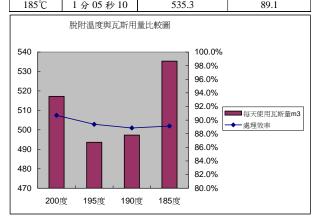
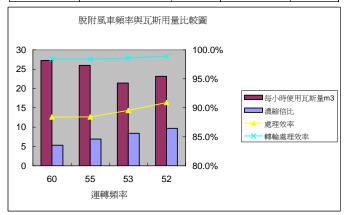


圖 14 轉輪脫附溫度與瓦斯用量比較圖(資料來源: A 廠實際檢測值)

脫附風車頻率	每小時使用瓦斯量	處理效率	轉輪處理效率	濃縮倍比
(Hz)	(m^3)	(%)	(%)	(長和日)ロレし
60	27.3	88.4	98.4	5.3
55	26.0	88.4	98.4	6.9
53	21.4	89.5	98.6	8.4
52	23.2	90.9	98.9	9.7



轉輪轉速(RPH)	轉輪處理效率(%)	處理效率(%)
3.44	98.4	89.5
3.6	97.3	87.9
3.7	98.2	88.5

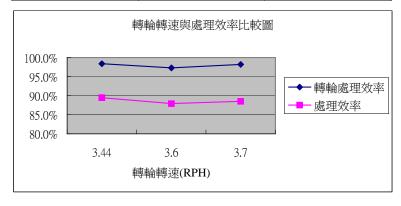


圖 16 轉輪轉速與處理效率比較圖(資料來源:A 廠實際檢測值)

月份	瓦斯日平均 耗用量(m³/day)	備註
2	660	
3	679	
4	734	系統調整前
5	736	分别 测登别
6	705	
7	732	
8	574	系統調整後

表 7 系統操作參數調整前、後瓦斯用量統計表

資料來源:A廠實際檢測值。

六、結 論

- 1.製程所產生黃色粉末應爲光阻劑 polymer 之成分,雖有部分透過前過濾器附著於 沸石表面,但經檢測分析結果顯示,並不會影響轉輪本身之功能,且發現沸石 轉輪雖已操作 5 年以上,雖有輕微老化及孔洞遭聚合物阻塞現象,但沸石本身 的處理效率仍相當高(>95%),並未有明顯遭受影響的現象,也解答業者的疑惑。
- 2.在經相關檢測與系統廢氣流向監測後,確認系統整體效率下降之原因,是因未經處理之高濃度 VOCs 經非偶合平衡風管不正常旁通洩漏所造成,因此在業者調整二次側風車控制靜壓後,已有效提昇系統整體效率,目前處理效率皆可穩定>90%,徹底解決業者困擾已久之問題。
- 3.在協助業者將操作參數最佳化後,已成功降低處理系統燃燒爐之瓦斯用量 (20%)。
- 4.對於 TFT-LCD 製程之光電業者,普遍存在與 A 廠類似的問題,也多半無法確定問題之癥結所在而根本改善,因此藉由本專案使業者更深入瞭解沸石濃縮轉輪+ 焚化爐系統之調校及診斷方式,並逐一將系統及設備本身之問題逐一釐清,協 助業者在最經濟且正確的方向解決問題;建立此一問題處理模式,對於往後其 他具相關製程及設備之業者有相當重要之參考價值。

七、參考文獻

- 1.行政院環保署,固定污染源 VOCs 管制策略規劃與減量措施推動計畫,2003 年。
- 2.經濟部工業局,國內半導體製造業及光電業之產業現況、製程廢氣污染來源與 排放特性研析資料,2003年。
- 3. Calabrese, E. J.; and Kenyon, E. M. Air toxics and risk assessment; Lewis Publishers, Inc.: MA, USA; 1991
- 4.張豐堂,蜂巢狀沸石轉輪之熱質傳特性研究,清大博士論文草稿,2004年。
- 5.Feng-Tang Chang, Yu-Chih Lin and Hsunling Bai, Bau-Shei Pei, Adsorption and Desorption Characteristics of Semiconductor Volatile Organic Compounds on the Thermal Swing Honeycomb Zeolite Concentrator, J. Air & Waste Manage. Assoc. 2003.