

排氣 VOC 控制案例

張豐堂

傑智環境科技股份有限公司總經理、交通大學兼任助理教授

粘愷峻、王秉才

傑智環境科技股份有限公司研發部經理、高級工程師

謝紹祖、林美玲

承傑有限公司 經理

摘要

本文將針對不同行業別介紹六個工業排氣 VOC 控制案例，分別為 PU 合成皮業冷凝吸收器搭配流體化浮動床溶劑回收、高科技半導體業有機硫去除技術、藥廠壓變式吸脫附塔搭配冷凝裝置溶劑回收、光電業有機酸及無機酸共排淨化效能提升、塑膠業低濃度 VOCs 處理、鋰電池業 NMP 冷凝吸收器淨化並回收，期能提供業界設計與應用參考。

關鍵字：揮發性有機化合物(VOCs)、流體化浮動床、溶劑回收、冷凝吸收器、有機溶劑 NMP、DMF、DMSO、DMS

一、前言

目前各行業製程對於有機溶劑的使用非常普遍，研究調查指出，由於有機溶劑容易揮發而產生揮發性有機化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs)散布於空氣中，當排放至大氣後，經由日照、風力及降雨等各種作用，可能對於環境產生極大的負面影響；在日光照射下，揮發性有機物會與氮氧化物進行光化學反應產生臭氧，進而降低空氣品質。此外，揮發性有機物散布於空氣中，民眾容易經由呼吸或接觸引起呼吸系統疾病與皮膚刺激等健康危害。因此各產業製程對於揮發性有機化合物排放前應該予以淨化處理後再排放，以減少揮發性有機物排放至大氣中；然而，近來原物料及能源價格之高漲，若能以低耗能且具有資源回收之淨化技術將會是未來空氣污染防治之主要技術主軸。

因此，本文將以非破壞法為主要控制案例技術，並針對不同行業別介紹六個工業排氣 VOCs 控制案例，其分別為 PU 合成皮業冷凝吸收器搭配流體化浮動



床溶劑回收、高科技半導體業有機硫去除技術、藥廠壓變式吸脫附塔搭配冷凝裝置溶劑回收、光電業有機酸及無機酸共排淨化效能提升、塑膠業低濃度 VOCs 處理、鋰電池業 NMP 冷凝吸收器淨化並回收，期能提供業界設計與應用參考。

二、PU 合成皮業⁽¹⁾

(一)案由

本廠為傳統乾式 PU 皮產業，每台塗佈機臺排氣風量約在 250 NCMM，在此風量下平均有機溶劑之用量約在 100-120 kg/hr，主要有機溶劑包括二甲基甲醯胺 (DMF, C₃H₇NO) 佔 10-15%、甲苯 (toluene) 40-45%、丁酮 (MEK) 40-45% 及其他少於 5%。

(二)業者問題

一般業者都使用固定床活性炭溶劑回收系統，且採批式(非連續式)操作的方式進行有機氣體之回收再利用，但在遇到有高反應性的 VOCs(如 MEK)要處理時，則常因觸媒作用而氧化反應導致大量放熱及變質，且因固定床活性炭散熱不佳，易導致碳床著火的問題，另外在含 DMF 之回收，因其幾乎全溶於水，因此採用蒸氣脫附，將無法直接進行油水分離，因此只能隨著廢水排放，並無法進行回收，進而造成廢水問題，如此也限制了固定床活性炭應用在多成分有機溶劑之回收或處理。以 PU 皮業單一製程(250 NCMM)使用量統計，每年混合性有機溶劑用量約可達 500 公噸/年以上(溶劑用量 800 公噸/年)，若業者無法回收而直接排放，不但造成空氣污染排放，也會衍生空污費負擔問題(每年需繳空污費約 600 萬元)。

(三)建議技術

因業者使用含 Toluene、MEK 及 DMF 混合溶劑之頻率及用量甚高，因此處理技術必須要能同時解決固定床處理含有酮類 (MEK) 高放熱、變質及 DMF 問題，因此就本案廢氣特性，建議採用圖 1 所示之改良型流體化浮動床搭配 DMF 預冷凝吸收器作為有機溶劑回收技術。本專利改良技術先將廢氣藉由預冷凝吸收技術將 DMF(全水溶性且高沸點)溶劑先進行冷凝吸收器之回收 (DMF 回收液濃度實測值達 60%wt 以上)，再串聯匯流入流體化浮動床設備，本設備採用球狀活性炭，適合在系統中作連續吸附、脫附來回收溶劑。此系統為高安全性的有機溶劑

回收系統，可減少化學品的分解反應及變質，且運轉費用也不高，在良好的設計及操作下，溶劑回收效率可達 90%以上，同時其回收下來的溶劑含水率低(5%wt 以下；可控制低於 1%wt)、純度高、接近中性，可直接回收至塗佈機台再利用，是最適合進行有機溶劑之回收設備，其經濟效益相當大。

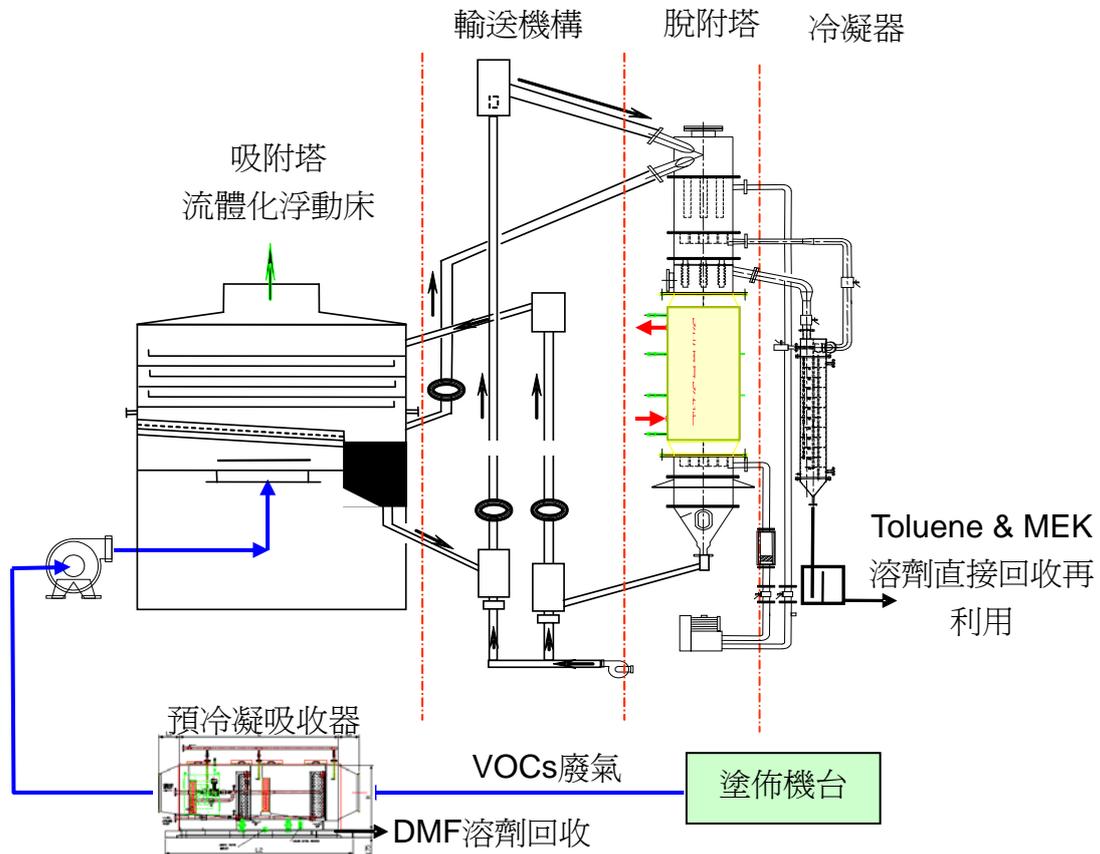


圖 1 流體化浮動床搭配冷凝吸收器溶劑回收設備⁽¹⁾⁽²⁾



圖 2 流體化浮動床溶劑回收設備及回收含 Toluene、MEK 有機溶劑相片⁽²⁾



(四)控制成效

本專利設計之改良型溶劑回收系統已完成建置第一階段設備建置(圖 2)，目前已在配合工廠量產，回收含 Toluene、MEK、DMF 之有機溶劑，操作成效十分良好，目前有機溶劑回收率>90%，含水率<1%，且所回收之混合性有機溶劑，經業者實際上線測試，無須再純化即可直接回收再使用，經濟效益更高。

(五)所需經費

以 PU 皮業單一塗佈製程(250NCMM)風量、回收溶劑以 100_kg/hr 估計，比較設置一套改良型流體化浮動床+冷凝吸收器以及固定床活性炭吸脫附設備之成本比較如表 1。

表 1 PU 合成皮業 VOC 回收經濟評估

採用技術別	能源消耗	二次污染	經濟衝擊(萬元)		
			初設成本	年操作成本	溶劑回收效益
流體化浮動床活性炭吸脫附回收	當量電力：100 kw 氮氣：10 m ³ /hr	無	1,800	200	720 公噸/年
固定床活性炭吸脫附回收	電力：50 kW 蒸氣：1000 kg/hr	有機溶劑廢水 (蒸氣脫附含水率高)	600	450	250-270 公噸/年 (含 MEK 時不能回收)

三、高科技半導體業有機硫去除技術^{(3) (4) (5)}

(一)案由

對於高科技廠而言，於去光阻製程常會使用含有二甲基亞砷(DMSO, Dimethyl sulfoxide, C₂H₆OS)之去光阻液(TOK106、ACT690)，雖絕大多數業者目前都已採用冷凝吸收器進行去光阻製程排氣前之預處理淨化並回收，回收效率約在 90%以上，且都可以符合現行行業別揮發性有機物(VOCs)之管制標準，但對於其所衍生之低濃度(<5ppm)有機惡臭污染物，礙於既有處理等級限制，無法將所有問題一併解決，其中又以二甲基硫(DMS, Dimethyl sulfide)和二甲基二硫(DMDS, Dimethyl disulfide)等含硫化合物氣體最難處理，也長期造成業者許多困擾，這些含硫化合物氣體不但是造成高科技業或相關園區廢水廠空氣污染臭味陳情的主因，同時也是使被污染之外氣導引進入如半導體晶圓製造廠及 TFT-LCD

面板光電製造廠等高階製程潔淨室，影響產品良率之分子污染物主要來源之一。

(二)業者問題

本案為國內某科學園區廢水廠，因所處理之廢水含高科技業去光阻機台之 DMSO 廢水，因此於廢水處理過程 DMSO 還原而產生 DMS 等還原性硫臭味，以 DMS 而言，其嗅覺閾值甚低($<0.011-0.063$ ppmv)，大氣中只要含微量(低濃度)，就會產生明顯的惡臭氣味，若以現有空污防制設備，僅可符合相關行業別之排放標準，無法完全解決所衍生之臭味問題，業者無法完全解決廢水廠有機硫臭味之問題。

(三)建議技術

本案建議業者採用高效率常溫觸媒除臭設備，其係利用多孔性吸附劑搭配臭氧加強氧化機制，以去除及淨化臭味物質。本裝置尤其適用於難處理且臭味濃度在數 ppb 至數 ppm 之高科技或化工或塑膠產業機台或一般廢水廠排放臭味氣體處理，對於無機與有機臭味之淨化效率相當高(95-99%)，可以完全解決現有吸附技術無法解決之臭味問題。

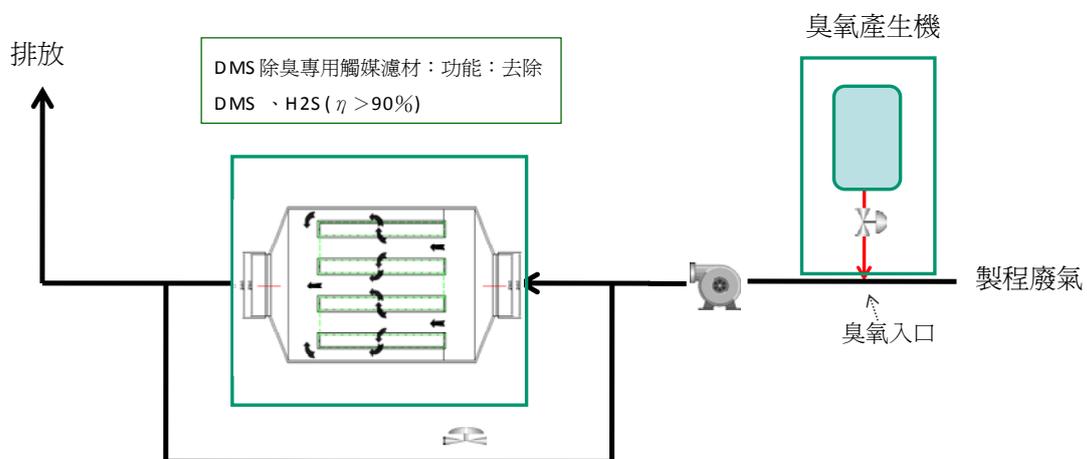


圖 3 常溫觸媒除臭設備流程圖

本技術目前申請發明專利並審查當中，因此尚無法揭諸實驗觸媒組成類別及詳盡手法，不過所建立之常溫觸媒濾材結合高級氧化分解流程仍可示意如圖 3 常溫觸媒除臭設備流程圖所示，由送風系統將 DMS 氣體導入反應單元後，DMS 與強氧化劑如臭氧等充分混合，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，快速地完全氧化 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，其主要產物則會為 DMSO(高沸點且與水互溶之液體)，其次為少量之 DMSO_2 (固體)會以結晶狀吸附於觸媒孔洞或表面，而極微量之 SO_2 產物則為最少者，如此則可大幅提升觸媒吸附材之飽和吸附量由 0.7 wt % (DMS)至 40 wt % (DMSO)以上，並可進一步將 DMSO 再生與回收再利用。



圖 4 除臭觸媒吸附塔示意圖

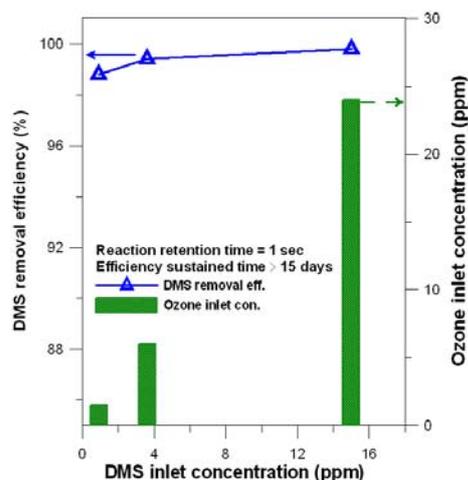


圖 5 DMS 去除效率之性能測試表

(四)控制成效

廢水廠產生之 DMS 濃度約在 200 ppb，經由本常溫觸媒除臭設備(圖 4)，DMS 之去除效率>95%(圖 5)，處理後排出氣體幾乎沒有任何異味，控制成效如預期，相當良好。

(五)所需經費

以本案處理風量 250 NCMM 之風量規模，設備之設置成本約 200 萬元，因濾材之壽命甚長(本案之濾材壽命預估為一年)，因此相同效率下操作成本僅一般改質活性炭 10%左右，經濟效益甚高。

四、藥廠壓變式吸脫附搭配冷凝裝置溶劑回收^{(6) (7)}

(一)案由

本案為國外知名大藥廠，由於製藥製程使用相當多之有機溶劑，但所產生高濃度有機溶劑之氣量很小，約 10 NCMM 純 VOCs 氣，主要產生之 VOCs 成分為

異丙醇 45%、甲苯 45%，及少量二氯甲烷與其他 VOCs 約 10%；VOCs 產生量約在 200-400 kg/hr，有機溶劑用量相當大(800-2,000 公噸/年)，為一使用有機溶劑相當高之製程。

(二)業者問題

目前業者將上述高濃度 VOCs 廢氣，經由外部空氣氣體稀釋約 30 倍後，導入蓄熱式焚化爐進行 VOCs 之廢氣焚化破壞處理，然後尾氣再導入溼式洗滌塔進行酸鹼中和處理後並排放，由於該藥廠製程生產係採用批次式，因此其所排放廢氣量及濃度係間斷批次式，同時為了避免二氯甲烷完全燃燒後之衍生物鹽酸腐蝕及二次污染問題，因而致使該蓄熱式焚化爐操作成本很高，能源耗損量大，因此業者希望能找到適合之技術進行高濃度 VOCs 之處理。

(三)建議技術

本案主要 VOCs 排放廢氣屬於低氣量極高濃度特徵，氣量與設備之設置成本成正比，在考量溶劑具有回收價值前提下，建議業者能將此股氣體進行回收，不但可以降低設備之設置、操作成本，回收後之溶劑也具有相當高之經濟效益。以本案廢氣特性，建議業者可以採用圖 6 所示壓變式吸脫附溶劑回收設備(PSA unit)，此系統將有機溶劑利用壓力變換之原理(如下圖示；常壓吸附、低壓脫附再生)，採兩槽以上輪流進行進料加壓吸附及低壓真空脫附，來回收有機溶劑，脫附後之 VOCs 再藉由冷凝設備進行冷凝回收，為一高效率低耗能之溶劑回收設備。

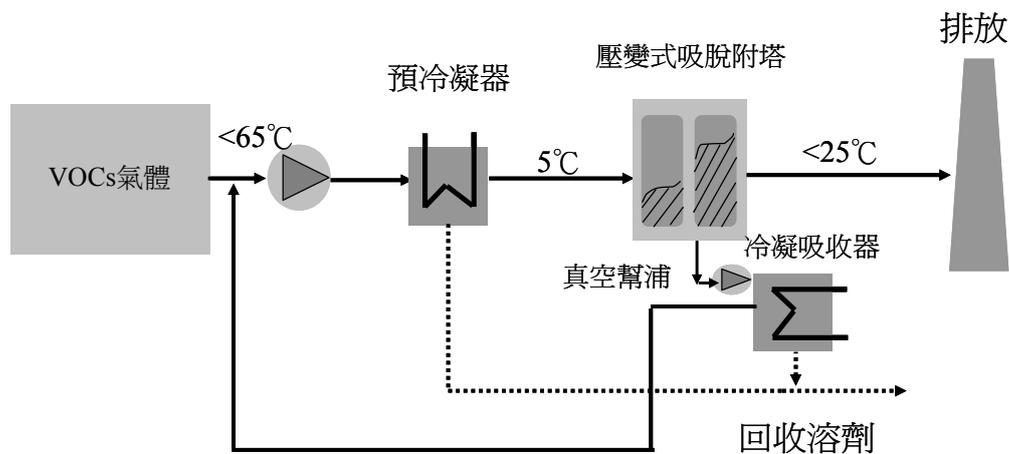


圖 6 壓變式吸脫附溶劑回收設備(PSA)系統流程圖



(四)控制成效

採用壓變式吸脫附溶劑回收設備系統進行低氣量極高濃度有機溶劑回收，有機溶劑回收效率經實驗室模擬測試可達>90%。

(五)所需經費

以業者使用有機溶劑用量相當高的情況下，且以 10 NCMM 純 VOCs 氣量經實驗室模擬測試放大預估之系統操作耗電量僅約 65 kW，非常省電，其設置及操作費用彙整比較如表 2。

表 2 藥廠壓變式吸脫附搭配冷凝溶劑回收經濟評估

採用技術別	設置成本	年操作成本	回收溶劑
壓變式吸脫附溶劑回收設備	1,000 萬元/套	105 萬元/年	1,200 公噸/年
蓄熱式焚化爐+溼式洗滌塔	2,500 萬元/套	450 萬元/年	無

五、光電業有機酸及無機酸共排淨化效能提升⁽¹⁾

(一)案由

光電業於蝕刻製程(濕式化學蝕刻)乃是利用液體化學物質與基質表面的特定材料反應溶出，其中蝕刻製程所產生酸氣成分包括有機酸之醋酸以及無機酸之硝酸與部份鹽酸、硫酸、磷酸、氫氟酸等有機及無機酸共排現象，因此於光電廠除了常有酸氣排放臭味及處理效率須分別同時符合法規有機物及無機酸排放標準之問題。

(二)業者問題

目前業者多數採用濕式洗滌搭配酸鹼中和設備，對於水溶性佳且解離性高的酸性氣體有不錯的淨化處理效果，但是因為濕式洗滌技術對於低濃度時(< 3ppmv)之酸性氣體處理效果並不佳⁽⁸⁾，尤其針對部分酸氣(如醋酸及氫氟酸)之臭味閾值甚低(10 ppb)，使用傳統空污處理設備，無法達到排氣標準之要求，也因此經常衍生臭味陳情之問題。本案業者目前採用濕式洗滌設備處理酸性氣體，排氣風量約 600 NCMM，酸性氣體主要成份為醋酸及硝酸且其處理效率約在 80-85%，處理後之主要之醋酸及硝酸氣體大約還有 2-5 ppmv，因此無法完全解決因酸氣所衍

生之臭味問題。

(三)建議技術

本案主要為濕式洗滌設備處理製程酸性排氣所衍生之臭味問題，因此選擇處理技術必須要符合能處理低濃度有機及無機酸氣以及耐高濕度之環境之技術，因此若於後端加裝一般除臭常用之活性炭吸附設備，將無法達到此廢氣條件下之性能及壽命要求，因此建議業者採用常溫除臭觸媒濾材，藉由對於特定吸附材之改質，提升對於酸性氣體之吸附能力，也同時具備耐高濕度之操作環境，再搭配線上再生與改質技術，可大幅延長觸媒濾材壽命達 2 年以上，如此即可解決業者所面臨之問題。

(四)測試成效

此常溫除臭觸媒濾材(圖 7)於某 7.5 代光電廠進行實廠處理酸排氣之效率及壽命測試，測試結果如下表所示，對於臭味主要之醋酸氣體而言，處理效率 $>99\%$ 以上(處理後濃度低於嗅味閾值)，且經由現場氣味比對，經由此常溫除臭濾材處理後，幾乎沒有任何味道，為一可解決低濃度酸氣臭味問題之處理技術，本技術目前已可將使用過之濾材進行線上再生(圖 8)，經工研院反覆測試結果，已連續再生超過 10 次以上，性能仍然維持高於 95%(表 3)。

經 SGS 進行效率分析，本設備對於醋酸之處理即時效率 $>99\%$ ，出口濃度低於醋酸之臭味閾值(<10 ppb)，濾材壽命大於 1 個月(若搭配線上再生則大於 30 個月)。



圖 7 除酸濾材實廠測試示意圖



圖 8 專利設計除酸濾材線上再生系統示意圖



表 3 常溫除臭觸媒濾材測試結果表

項目	煙囪排氣濃度(ppbv) (觸媒濾材入口端)	觸媒濾材出口端 (ppbv)	處理效率(η)%
醋酸	4000	7.0	> 99
硝酸	5500	130.2	> 97
鹽酸	130	0.5	> 99

(五)所需經費

本案光電業有機酸及無機酸共排淨化效能提升所需經費如表 4。

表 4 光電業有機酸及無機酸共排淨化效能提升所需經費

項目	適用酸排處理總濃度 (ppmv)	預期效率	設置成本	備註
常溫除酸觸媒濾材	< 2	低濃度 醋酸及硝酸去除率 > 97%	約 300-400 萬/套	1. 若線外濾材再生更換費用 180 萬-360 萬/套年 2. 若搭配線上再生費用則為 18 萬-36 萬/套年

說明:

1. 設置風量為 600NCMM。
2. 經工研院測試，醋酸濃度 1ppmv，本觸媒濾材飽和吸附量>10-15 wt%以上，使用壽命相當長，比起傳統改質型活性碳使用壽命>5 倍以上。若搭配專利設計之線上再生改質系統更可延長使用壽命遠大於 50 倍以上。
3. 醋酸處理入口濃度愈低，濾材更換量愈低，操作成本愈低。

六、塑膠業低濃度 VOCs 處理⁽⁵⁾

(一)案由

國內許多塑膠製品製造之傳統產業業者會將塑膠料(ABS、PP、PE)經由高溫加熱(150-250 °C)，再經由射出成型機臺加工，作為塑膠之半成品或成品，塑膠經由加熱反應會溢散出刺鼻性塑膠味道，此部分氣味為 VOCs 所衍生之味道，所溢散出來之 VOCs 主要是一些苯環類有機物，所產生之氣味為可分為間歇性或連

續性，本案所偵測到之 THC (as CH₄)約在 1-2 ppm 間，屬於低濃度間歇性 VOCs 排放。

(二)建議技術

一般對於低濃度 VOCs 所衍生之臭味，並不好處理，主要是因為濃度低、風量大，因此在採用傳統 VOCs 防制設備都無法達到很好的處理效率或經濟效益，有關於此類 VOCs，建議可以常溫臭氧觸媒除臭系統，進行低濃度 VOCs 之除臭改善規劃，本技術(圖 9)結合臭氧產生系統加上高反應性蜂巢狀吸附觸媒，能夠有效降低濃度 VOCs 及臭氧快速吸附於觸媒微孔洞表面上並進一步進行氧化反應，以確保臭味問題能完全解決，且所使用之觸媒不需如一般活性碳吸附濾材定期更換及低濃度再釋氣(out gassing)問題，蜂巢狀吸附觸媒使用壽命高達 5 年以上，操作成本非常低，處理流程如下圖 9 所示，其中蜂巢狀觸媒吸附床可採一般盤式設計或環式設計。

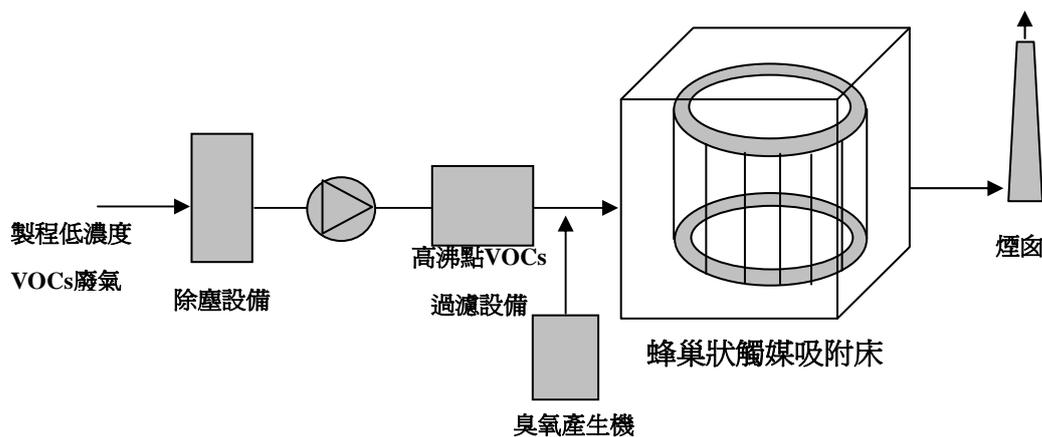


圖 9 低濃度 VOCs 處理流程示意圖

(三)測試成效

本技術於實廠測試塑膠射出機臺除臭效果，THC 減量>90% (表 5)，除了儀器量測處理效率外，處理前後味道有非常明顯之去除，幾乎達到沒有任何異味產生。

表 5 實廠機台去除 VOCs 結果

檢測項目	入口濃度(ppb)	出口濃度(ppb)	處理效率
THC	1,000-1,500	50-100	>90%

(四)所需經費



本技術所需經費甚低(表 6)，尤其觸媒濾材之壽命>5 年，是非常具經濟效益之低濃度有機臭味處理技術。

表 6 實廠機台去除 VOCs 結果

項目	適用 VOCs 濃度(ppmv)	預期效率	設置成本
VOCs	<5	低濃度 VOCs 去除率 >90%	約 300-400 萬/套

說明：

1. 設置風量為 200NCMM。
2. 濾材壽命>5 年，若處理高沸點物質時，則須定期再生濾材。

八、鋰電池業 NMP 冷凝吸收器淨化並回收⁽¹⁾

(一)案由

鋰電池是在 1949 年由法國工程師 Hajek 提出，此後許多專家學者相繼投入此領域，所謂鋰電池係泛指以鋰金屬、鋰合金或鋰嵌入碳為負極所組成的電池系統，因此鋰電池有工作電壓高、能量密度高、儲存壽命長、放電電壓平穩、使用溫度範圍廣、不含重金屬(鎘、鉛、汞)等特點，可望取代鉛酸電池、鎳鎘電池和鎳氫電池，成為二十一世紀之電池主流⁽⁹⁾。然而國內許多鋰電池製造業之電極製造程序中，其漿料在塗佈機台塗佈成極板時為達較佳的分散性，因而漿料中將採用大量的高沸點有機溶劑，尤其是使用含氮的有機溶媒 N-甲基吡咯烷酮(NMP, 2-Pyrrolidinone, 1-methyl-, C₅H₉NO)，若直接排放或予以焚化處理，均可能會導致嚴重的環境污染。

(二)建議技術

一般鋰電池之塗佈機台的排氣量為 50 NCMM，排氣溫度為 80°C 左右，而所排放的 NMP 一般為 30-50 kg/hr，其相當於濃度為 2255-3760 ppm，若採用 RTO 焚化處理勢必將面臨高濃度焚化蓄熱床過溫問題、衍生物 NO_x 脫硝再處理，高沸點(NMP 沸點為 202°C)殘留在蓄熱床下方結焦(Tar)及停機再悶燃疑慮下，由於鋰電池用 NMP 為極高單價的溶劑(一般市價 130 元/公斤(約為甲苯價格 6 倍)，因此建議採用如圖 10 所示之冷凝吸收器搭配熱回收裝置技術，其乃藉由專利方法之雙段式冷凝水產生凝結核成長與包覆吸收作用⁽¹⁰⁾，並配合高效率除霧器與熱回收裝置，NMP 淨化回收效率>90%，所冷凝吸收下來的 NMP 回收液濃度高達 75%wt 以上，然而所需冷凍能力僅僅 10-15 USRT(美制冷凍噸)，冰水供應溫度

7°C，相當於耗電量 10-15 kW。

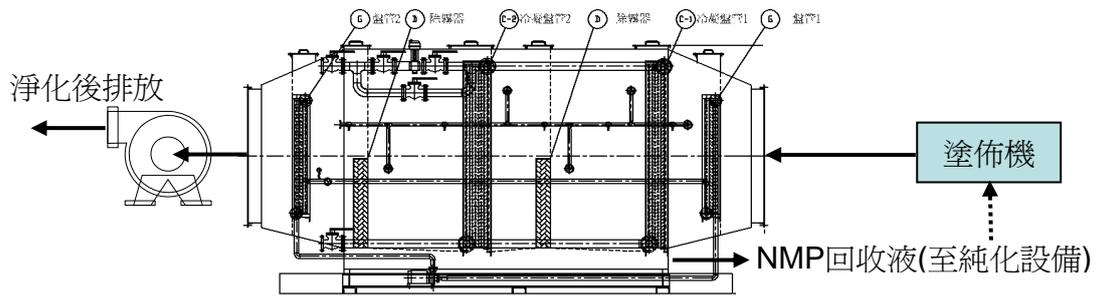


圖 10 NMP 冷凝吸收器搭配熱回收裝置示意圖

(三)所需經費

本技術所需經費甚低，若以一套塗佈機 50 NCMM 計算，其設備價格僅約 300 萬元整；若為四套塗佈機則風量約為 200 NCMM，其設備價格約 900 萬元。以上冷凝吸收器搭配熱回收裝置價格遠低於焚化爐+脫硝設備之價格，一般 200 NCMM 之焚化爐+脫硝設備之價格為 2,000 萬元以上。

參考文獻

1. 傑智環境科技股份有限公司及承傑有限公司專利申請資料
2. 承傑有限公司謝紹祖先生提供資料
3. 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 4 期，民國 97 年 1 月，170-176 頁。
4. 傑智環境科技股份有限公司、華智系統科技股份有限公司專利公開資料，「含硫化物之氣體淨化濾材裝置與方法及其所使用之觸媒吸附材」，民國 96 年 9 月。
5. 傑智環境科技股份有限公司、華智系統科技股份有限公司專利公開資料，「低濃度有機化合物之氣體淨化方法」，民國 98 年 2 月。
6. 傑智環境科技股份有限公司、華智系統科技股份有限公司專利，「高濃度有機蒸氣處理裝置及壓力變換式吸脫附處理裝置」，民國 96 年 8 月。
7. 林育旨、張豐堂、王慧貞，「壓變式蜂巢狀沸石系統處理丙酮之吸脫附平衡



- 初探」，2007 空氣污染控制技術研討會，高雄：高雄，民國 96 年 11 月 23 日－民國 96 年 11 月 24 日。
8. 簡弘民、黃俊超、吳信賢，「半導體及光電業酸鹼氣排放現況」，研討會講義，民國 94 年。
 9. 呂明怡，「新型高分子電解質之合成與性質探討」，碩士論文，民國 92 年。
 10. 張豐堂、粘愷峻、陳見財、陳文輝、張智能、王慧貞，「高科技業 VOCs 廢氣冷凝回收技術效率提升實務探討」，半導體科技 No.64，民國 94 年。