

廢(污)水處理類

LCD 玻璃奈米孔洞材料 於電鍍產業水資源循環之應用案例

劉倩*、李志怡**、魏文宜***、顏旭明****、
杜子邦*****、呂健瑋*****、洪煥毅*****

摘 要

我國是液晶顯示器 (LCD) 的主要生產國之一，每年可生產數億片 LCD 面板，卻也產出約 8,000 公噸的廢 LCD 玻璃，目前礙於無合適處理方法，僅能以掩埋方式去化，對於地狹人稠的台灣實為一沉重的環境負擔。此外，我國亦為全球水五金的生產重鎮，其中扮演關鍵角色的電鍍產業，每年會產生數百萬公噸的含重金屬廢水，以目前主流的化學沉降法處理，不僅需要加入大量化學藥劑，更會產生大量重金屬污泥形成二次污染，因此亟需符合經濟效益兼具環境永續的處理方式。為解決上述兩項課題，行政院環境保護署 (環保署) 與工業技術研究院 (工研院) 共同投入研發，以專利奈米孔洞化技術在 LCD 玻璃上製造出無數個奈米大小且具有吸附重金屬能力的孔洞，將其轉化為「玻璃奈米孔洞吸附材料」(吸附材料)，並應用於電鍍製程水的吸附處理。當含重金屬的電鍍製程水流經吸附材料時，吸附材料可將重金屬保留在奈米孔洞內，使流出的水回復到自來水品質並導回電鍍製程中循環利用，其中每公斤吸附材料可吸附 100 公克以上的重金屬，且當吸附材料吸附飽和後，可藉由脫附程序將重金屬與吸附材料分離，不僅重金屬可回收，吸附材料亦可重複使用。實廠驗證方面，以吸附材料為核心，搭配活性碳和砂濾床組成噸級模組式吸附系統，安裝於彰濱工業區表面處

74 LCD 玻璃奈米孔洞材料於電鍍產業水資源循環之應用案例

理專區的電鍍廠內，進行氰化銅、焦磷酸銅、硫酸鎳及鉻酸等電鍍製程水之吸附處理及水資源循環回用測試。驗證結果顯示，各類電鍍製程水經過噸級模組式吸附系統處理後，皆可將數十～數百 mg/L 的重金屬含量去除至小於 1 mg/L，並可直接回用於電鍍製程，不須排入污水處理廠，達到水資源循環利用的目的。整體而言，此技術不僅可將 LCD 玻璃轉化為高效能重金屬吸附材料進行高值再利用，更可協助電鍍產業建立更好的水資源循環方式，共同創造多方面的經濟循環新價值，達成資源永續使用的目的。

【關鍵字】LCD玻璃、電鍍製程水、重金屬吸附、水資源循環

* 行政院環境保護署資源回收管理基金管理會	助理環境技術師
** 行政院環境保護署資源回收管理基金管理會	組長
*** 行政院環境保護署資源回收管理基金管理會	副執秘
**** 行政院環境保護署水質保護處	處長
***** 財團法人工業技術研究院材料與化工研究所	技術經理
***** 財團法人工業技術研究院材料與化工研究所	副組長
***** 財團法人工業技術研究院材料與化工研究所	組長

一、液晶面板不良品及報廢品處理現況

液晶面板具輕薄與高亮度、低耗電量、高解析度、無輻射污染等優點，應用非常廣泛，依面板大小分為大尺寸面板如液晶電視、桌上型電腦、筆記型電腦、監視器、平板電腦；中小尺寸面板如行動裝置電話、車用顯示器等；根據電子時報 (DIGITIMES Research) 於 2021 年公布的統計資料 (DIGITIMES Research, 2021)，臺灣於 2016 年~2020 年間每年產出的大尺寸液晶面板達到 2 億 3 仟萬片以上，如所圖 1 所示。近年來顯示器產業蓬勃發展使得產品替換的速度日益變快，造成產品廢棄物數量快速增加；此外，在生產過程中，不良品廢棄物也因產量擴充而逐漸增加，若無法針對廢棄面板進行有效的處理，將造成嚴重的環保問題。

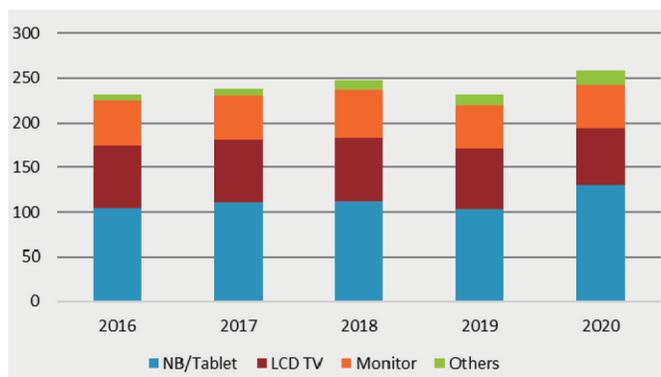


圖 1 2016-2020 年間台灣大尺寸 LCD 面板出貨量 (單位：百萬片)

(資料來源：DIGITIMES Research)

註：原彩圖請至產業綠色技術資訊網站下載 <https://proj.ftis.org.tw/eta/index.aspx>

廢棄的液晶顯示器經過拆解、分類後，塑膠機殼、背光模組、電路板及其他金屬導線等物料均有適合的回收、再利用管道 (Electrical Waste Recycling Group, 2021)。目前歐洲國家對廢棄液晶顯示器處理技術的開發重點在於去除背光源中汞的污染、提升每日處理量及降低運作成本，許多自動化廢液晶顯示器處理系統陸續被開發出來 (ALR Innovations, 2021)。這些處理系統的運作方式大都是在密閉環境下將整部液晶顯示器進行破碎，期間利用抽氣系統將汞蒸氣抽出收集，剩餘物料再進行分選

(BluBox, 2021)。如此雖然可以提升每日處理量，避免人工拆解時背光源不慎破損而造成的汞蒸氣外洩 (MRT System International AB, 2021)，但是液晶面板中最具回收價值且對環境具危害風險的液晶 (Su, 2019) 則無法進行回收。環保署與工研院共同投入研發，建立液晶回收技術及設備，將不良品面板或面板報廢品，經破碎、萃取、分離等程序後，將回收液晶再利用，避免液晶洩漏至環境中。不含液晶之面板玻璃，佔液晶面板重量的 9 成以上，仍需持續的開發再利用的技術，以進一步降低面板產業對環境的負擔。

普通玻璃的主要原料為矽砂，可回收且不具有毒性，在分類收集且經過再熔融製程後可再製成玻璃產品，為一種可完全再生及再利用的物料，國內對於此類玻璃的再利用技術頗為成熟。但 LCD 玻璃為不含鹼金屬的硼矽鋁玻璃，其鹼金屬含量低，造成在熔融製程的溫度需高達 1,500 °C，且未經材料分離處理的面板玻璃內尚含有機、無機等各式各樣的材料，儘管可經再熔融製程燒結成玻璃，但玻璃表面會產生各種金屬光澤，不僅原面板玻璃製造商不願意使用，一般玻璃再利用廠亦表示這樣的材料無法再用於玻璃製品，所以大部分面板玻璃皆以掩埋方式處理，僅有少部份作為磚、瓦或混凝土等低附加價值磚製品的替代料使用，但再利用價格並不高。開發 LCD 玻璃高值應用途徑，為一項刻不容緩的任務。

二、重金屬廢水處理技術

隨著經濟發展與高科技產業的蓬勃發展，各種工業製程產出大量工業廢水，例如：廣泛被應用於各種生產工具機、電子裝置與家電產品的印刷電路板，為了整合不同功能之半導體積體電路，其製造過程中會使用大量的蝕刻與清洗等濕式製程，因而產生大量重金屬廢水；電鍍廠為了在產品上電鍍各飾金屬，其製程中亦會產生大量含鉛、銅、鉻、鎳、鎳、鋅之重金屬廢水；廢鉛蓄電池處理廠在處理廢鉛蓄電池的過程中會產生高濃度含鉛廢水等。一旦這些工業活動所產生的重金屬廢水未經妥善處理即排放，將嚴重污染河川、溪流、灌溉渠、出海口等水資源，且經由取水灌溉、滲入將造成農地土壤與地下水之污染，而種植於受重金屬污染之農地的作物、水果、蔬菜、稻米等將會吸收土壤與地下水中的重金屬，使得農作物中含有過量重金屬，這些具生

物累積性且不易被分解的重金屬將會經由食物鏈直接危害人體健康，因此重金屬廢水處理技術，是現代工業持續發展不可或缺的重要技術。目前重金屬廢水處理技術中除了化學沉降法外，常見有離子交換法、吸附法與薄膜法，各種重金屬去除技術之均有其優缺點，如表 1 所示。

表 1 各重金屬處理技術之比較

處理技術	原理	材料 / 設備	優缺點
化學沉降法	溶解度積 $>K_{sp}$	OH^- 、 CO_3^{2-}	去除高濃度重金屬 由於 K_{sp} 限制會殘留一定量重金屬 產生大量污泥 設備建置昂貴且佔地面積大 處理成本低
離子交換法	利用離子價數 只對重金屬具有選擇性	陽 (陰) 離子交換樹脂、螯合型離子交換樹脂	僅適用於低濃度重金屬去除 易受廢水中基質干擾影響交換能力 樹脂成本高 技術簡單 可選擇性去除重金屬
吸附法 (活性碳、沸石)	利用凡德瓦爾力、錯合或靜電電荷吸引力 去除重金屬	活性碳、合成沸石、天然沸石、奈米碳管	能去除多種重金屬 去除能力受限於所選擇之吸附基材 需控制 pH~5，才具高吸附能力 成本較低於離子交換樹脂
薄膜法	利用分子篩、半透膜去除重金屬	RO、電透析	僅適用微量重金屬去除 處理製程耗能 設備昂貴、薄膜成本高 技術層面高 薄膜再生使用率低

化學沉降法利用重金屬離子於鹼性環境下 (pH 9~11)，形成碳酸鹽與氫氧化物沉澱，缺點在於需要大量化學試劑反應、沉降性差、沉澱時金屬易蓄積團聚，以及產生大量重金屬污泥造成環境負荷影響。

離子交換法利用具可螯合型特性之樹脂，以鈉離子有效將廢水中重金屬離子交換吸附於樹脂表面。優點為可再生使用，缺點為成本較高，且由於離子交換樹脂於高濃度下使用容易飽和，更換頻率高，故較少被使用於高濃度工業重金屬廢水，大部分應用於後端較低濃度重金屬廢水之處理，但仍容易受溶液中有機物質干擾影響其交換能力。

薄膜法利用微孔中空纖維膜做為支撐體，加入不溶於水的有機溶液組合成支撐性液態薄膜系統，再利用二級胺在酸性環境中進行六價鉻去除，可將廢水中 1,000 mg/L 六價鉻去除至小於 0.5 mg/L。

吸附法藉由吸附劑本身之高比表面積及多孔性特質，使重金屬離子與吸附劑進行物理吸附，可透過凡德瓦爾力鍵結吸附或透過吸附劑化學結構進行靜電吸引。重金屬離子於水相 - 固相吸附劑吸附擴散之行為，溶液中重金屬離子先由擴散通過固體吸附劑邊界層，再擴散至吸附劑表面上，最後會進入孔洞內，因此吸附劑表面積與孔洞數量越多，其吸附能力越強，常見用於金屬吸附研究之吸附劑整理如表 2，相關研究證實吸附法對廢水中重金屬離子具有高吸附效率、高吸附能力、能脫附再生使用，且無二次污泥產生問題。但吸附法目前尚未普遍應用，主因為 (1) 活性碳與沸石吸附劑不耐酸，不易脫附再生使用，使得成本較高；(2) 活性碳與沸石吸附劑本身吸附廢水重金屬能力差，必須經過表面結構改質，才可提升吸附效能。而製備此高吸附量之表面結構改質活性碳與沸石之製程複雜，操作成本高且不易量化。利用 LCD 玻璃作為原料，經由奈米孔洞化改質技術，使材料具有多孔性、高比表面積、離子交換與電荷吸附等功能，應用於廢水中重金屬離子吸附，將可有效解決廢棄面板玻璃掩埋與重金屬環境污染之問題。

表 2 不同吸附劑種類吸附重金屬能力之比較

吸附劑種類	Ni ²⁺ 吸附能力 (mg/g)	Cu ²⁺ 吸附能力 (mg/g)	參考文獻
沸石 (4A)	7.94	40.1	Hui, 2005
活性碳粉末	未註明	16.6	An, 2001
離子交換樹脂 (IRC-748)	未註明	69.9	Lin, 2005
玻璃奈米孔洞吸附材料	163.8	167.4	本研究

三、LCD 玻璃改質奈米孔洞吸附材料

由於 LCD 玻璃的硬度、熔點比普通玻璃高出許多，且微量的有機、無機物質會使玻璃產生各種金屬光澤，所以無法回收重複使用；我們的研究中發現，面板玻璃透過合成玻璃的方式製作，組成幾乎不會改變，且因具有 $B_2O_3-SiO_2$ 為主的成份，成為玻璃奈米孔洞材料的合適原料；環保署與工研院共同投入研發，以專利技術（中華民國專利號 I577443- 用於移除廢水中有害物質之無機材料及製造方法以及廢水處理方法）將面板玻璃轉化為可吸附重金屬離子的吸附材料，改質後 LCD 玻璃奈米孔洞吸附材料如圖 2。建立面板玻璃奈米孔洞吸附材料量產設備，其操作單元包括原料固相混合、持溫奈米孔洞化改質、淬冷、分篩等程序，其中奈米孔洞化改質為關鍵步驟，經放大生產設計，奈米孔洞化改質生產設備目前單日產量可達 200 kg。LCD 玻璃原料及改質後之奈米孔洞材料 SEM 照片如圖 3，孔洞化改質後，產生無數奈米級的孔洞，利用 BET 設備進行材料孔洞特性分析如表 3，面板玻璃原比表面積僅 $0.61 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔洞化改質後，可達 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上，孔洞體積達 $0.52 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上。



圖 2 LCD 玻璃改質成玻璃奈米孔洞吸附材料，(左) 萃取後廢 LCD 玻璃；(右) LCD 玻璃奈米孔洞吸附材料

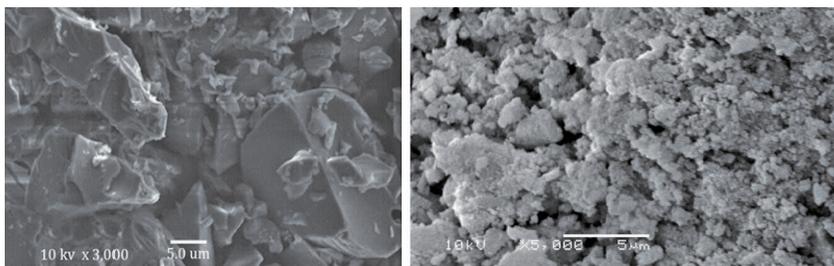


圖 3 SEM 照片 (左) LCD 玻璃原料；(右) LCD 玻璃改質奈米孔洞材料

表 3 LCD 玻璃原料及改質後之奈米孔洞材料 BET 分析

樣品	比表面積 (m ² /g)	孔洞體積 (cm ³ /g)	孔徑大小 (nm)
LCD 玻璃原料	0.61	-	-
LCD 玻璃改質奈米孔洞材料	174.6	0.52	9.9

四、電鍍產業水資源循環之應用案例

電鍍是金屬製程中關鍵且重要的一環，它不僅提供金屬製品防護力，更可美化其外觀提升產品的品質與價值。電鍍製程因應產品需求會產生多種重金屬廢水，例如含銅廢水、含鉻廢水、含鎳廢水、含鋅廢水等。而設置於彰濱工業區的電鍍業者可依規定將製程中的電鍍廢水排入工業區內污水處理廠。污水處理廠主要以廢水的前處理方法將廢水區分為氰系、鉻系及酸鹼系等 3 大類，而非依照金屬種類分類，且氰系及鉻系廢水完成前處理後，再匯入酸鹼系廢水中，故廢水中混合多種重金屬難以分離再利用，僅能以化學沉降法進行處理。以化學沉降法處理重金屬廢水，不僅需要添加大量化學藥劑導致處理成本偏高，更會產生難以處理的重金屬污泥。因此，若能在電鍍業的源頭排放端將僅含單一金屬的重金屬廢水先進行金屬吸附，不僅吸附後的金屬可脫附再利用，再者除去重金屬後的水可重新導入製程再次使用，如圖 4 所示。脫附流程除了可將玻璃奈米孔洞材料之吸附效能再生，脫附液中之金屬透過電解沉積回收，脫附液亦可重複再生使用。

利用 LCD 玻璃改質而成的 LCD 玻璃奈米孔洞吸附材料對銅、鉻、鋅、鎳等重金屬離子具備良好的吸附能力，每公斤吸附材料可吸附 100 公克以上的重金屬，吸附後則呈現不同顏色樣貌，如圖 5。吸附後的材料可脫附再生重複使用，非常適合應用於電鍍製程後單一重金屬廢水的吸附處理，故與彰濱工業區內的電鍍業者合作，於該工廠內設置噸級重金屬廢水吸附處理系統，將其直接連結至電鍍製程產線的製程水出口並搭配 LCD 玻璃奈米孔洞吸附材料進行單一重金屬廢水吸附處理的實廠驗證。

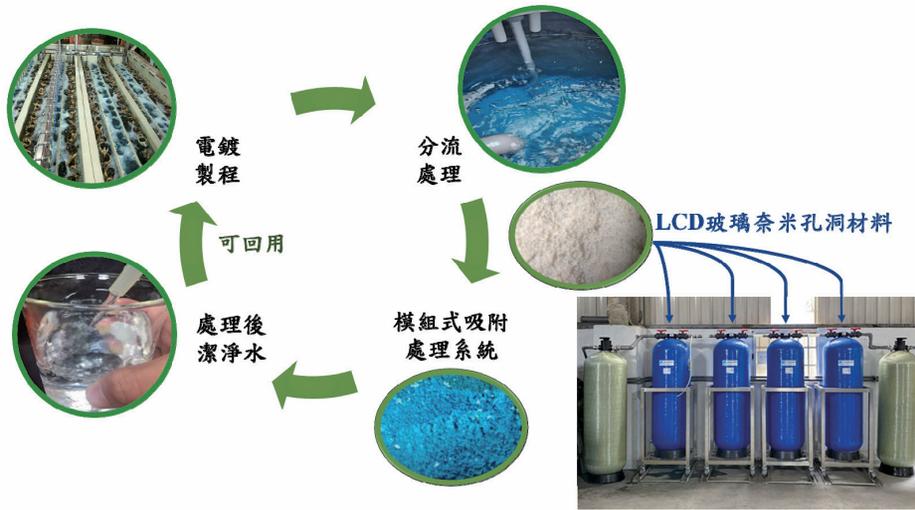


圖 4 LCD 玻璃奈米孔洞材料應用於電鍍製程水循環



圖 5 LCD 玻璃奈米孔洞材料
(左 1) 及吸附不同重金屬後的樣貌 (左 2 開始依序為吸附銅、鎳、鉻金屬)

為了快速的安裝與應用吸附材料，建立模組化吸附管柱，將吸附管柱 (4 組，每組填充 100 kg 吸附材料) 搭配活性炭管柱和砂濾床管柱組成噸級模組式吸附系統，以重金屬含量約 20 mg/L 的電鍍製程水估算，此系統每分鐘入水流量可達 30 L，且處理量可達 2,000 m³ 以上。吸附模組整體外觀如圖 6 所示。



圖 6 LCD 玻璃奈米孔洞材料吸附處理系統

實廠驗證部分，將吸附系統安裝於彰濱工業區表面處理專區的電鍍廠內，分別將焦磷酸銅、硫酸鎳、氰化銅及鉻酸等電鍍製程水，經過分流後導入各吸附系統進行應用測試。以硫酸鎳製程清洗水為例，安裝方式如圖 7，該電鍍業者廠內的含鎳廢水 pH 值約 7~8，廢水中鎳的濃度約 20~60 mg/L，隨著每日電鍍廠的製程與鍍件量而異，而吸附後的鎳離子濃度則可維持在 1 mg/L 以下，符合現場再生水回用的標準。根據長期測試的結果來看，大約運作 3 個月才需要更換 1 座吸附管柱，新的管柱安裝於最末端作為保護管柱，其餘保護管柱依序往前移，第一支保護管柱則成為吸附管柱，經過吸附處理後的水質導電度約在 0.6 mS/cm，如表 4，故合作廠商將水回用於鍍件的前處理及最終端產品清洗製程，運作累計再生回用水達 2,000 m³ 以上。彰濱工業區電鍍專區每日產出 2,500 至 3,000 m³ 重金屬廢水，目前以化學沉降法處理，每年產生約 1,000 公噸的重金屬污泥。以實廠驗證結果估算，本項技術若應用於彰濱工業區電鍍製程水回收，每年可減少 300 公噸的重金屬污泥，並將 300,000 m³ 製程用水循環使用。

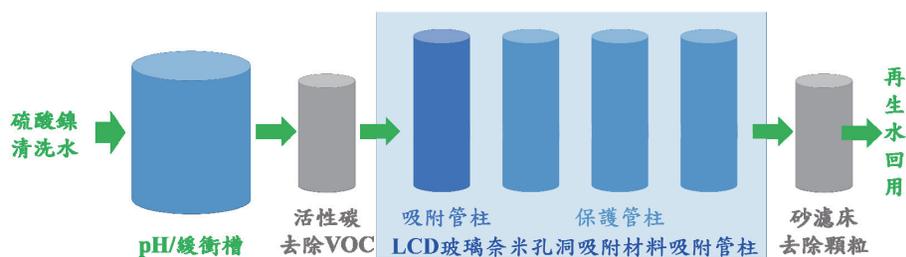


圖 7 電鍍廠以 LCD 玻璃奈米孔洞材料吸附系統處理硫酸鎳製程清洗水

表 4 電鍍廠硫酸鎳製程清洗水以 LCD 玻璃奈米孔洞材料吸附系統處理前後之水質分析

項目	硫酸鎳清洗水	再生回用水
Ni ²⁺	40-60 mg/L	<1 mg/L
SO ₄ ²⁻	40-60 mg/L	40-60 mg/L
Na ⁺	40 mg/L	110 mg/L
COD	10 mg/L	4 mg/L
pH	6-8	8-10
電導度	0.62 mS/cm	0.60 mS/cm

五、結論

臺灣每年產生近 8,000 公噸的廢棄液晶面板，這些廢棄物如果透過掩埋，將可能造成環境危害。環保署與工研院共同投入研發，剖析液晶面板結構，將廢棄的液晶面板中的液晶取出、純化後再製成液晶面板產品，這項液晶回收的技術也技轉給國內的面板廠及國外的廢棄物處理廠使用。而剩下的 LCD 玻璃，國內現有的技術，至多只能經由破碎後添加至水泥、磚瓦等建材，經濟效益並不高。透過特殊的改質技術，在 LCD 玻璃上創造無數個奈米大小，又能吸附重金屬的孔洞，將棘手的液晶面板玻璃，轉變為玻璃奈米孔洞吸附材料，用於處理電鍍製程中產生的重金屬廢水。這整套技術不僅將廢液晶面板中的高值材料循環使用，還能進一步處理重金屬廢水問題，減少重金屬污泥的二次污染並讓水資源能夠重複循環使用。特別是近年來極端氣候在全球不斷發生，2021 年臺灣遭遇 56 年來最嚴重的乾旱，水資源的循環使用在此時此刻顯得更加重要。期望這套技術能廣泛應用於面板、電鍍及廢棄物處理等產業，建立更好的資源循環利用模式，共同創造循環經濟的新價值。

六、參考文獻

- An H.K., Park B.Y., and Kim D.S. (2001), Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution, *Water Research*, 35(15): p 3551-3556.
- ALR Innovations(2021), 公司網站, <http://www.alr.ie>。
- BluBox(2021), 公司網站, <http://www.blubox.ch>。
- DIGITIMES Research(2021), 全球產業數據, <https://www.digitimes.com.tw/tech/rpt>。
- Electrical Waste Recycling Group(2021), 公司網站, <http://www.electricalwaste.com>。
- Hui K.S., Chao C.Y.H., and Kot S.C. (2005), Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 127(1-3): p 89-101.
- Lin L.C., and Juang R.S. (2005), Ion-exchange equilibria of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solutions with Chelex 100 and Amberlite IRC 748 resins, *Chemical Engineering Journal*, 112(1-3): p 211-218.
- MRT System International AB(2021), 公司網站, <http://www.mrtsystem.com>。
- Su H., Shi S., Zhu M., Crump D., Letcher R.J., Giesy J.P., and Su G. (2019), Persistent, bioaccumulative, and toxic properties of liquid crystal monomers and their detection in indoor residential dust, *Proc Natl Acad Sci U S A*. Dec 9,116(52): p 26450-26458.