

奈米級零價鐵處理光電業 STN-LCD 廢水之可能性初步探討

楊金鐘¹ 顏嘉亨² 賴志敏²

¹ 國立中山大學環境工程研究所教授 (高雄市)

² 國立中山大學環境工程研究所碩士班研究生 (高雄市)

摘要

本研究係利用自行合成的奈米級零價鐵(Nanoscale Zero-Valent Iron, NZVI), 探討其處理液晶平面顯示器(Liquid Crystal Display, LCD)製程廢水之可能性, 以提供目前處理高科技產業廢水之參考。本研究主要針對所採集的超扭轉式向列型液晶顯示器(STN-LCD)製程廢水進行處理, 初步結果顯示, 證實奈米級零價鐵確有處理 STN-LCD 廢水的成效, 能在室溫及開放空間下, 在處理時間 30 分鐘內, 將 COD(化學需氧量)的濃度降至 40-50 mg/L。本研究亦對廢水中的硝酸鹽進行探討, 在 pH=7.8(原廢水 pH 值)的環境下, 對硝酸根離子的去除率只有約 28-30%, 而經調整廢水到 pH=3 的環境下, 則可以有達到有 69% 的去除效果, 證實奈米級零價鐵在酸性環境下對硝酸鹽的去除效果有較佳的能力。目前處理 LCD 廢水多以生物處理技術為主, 雖然處理成效良好, 但卻有處理後廢水中硝酸鹽濃度增加的問題, 而本研究的測試結果顯示, 利用奈米級零價鐵處理 STN-LCD 廢水可得到良好的處理成效, 亦能降解水體中的硝酸鹽。

關鍵字：奈米級零價鐵、液晶平面顯示器廢水、硝酸鹽

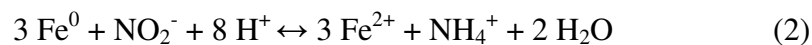
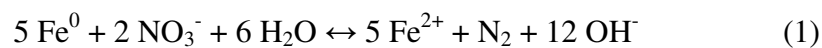
一、前言

奈米科技的發展在環境工程的研究上一直是受矚目的方向, 可以使用在污染整治、污染感測器及改善環境品質等技術上(Masciangioli and Zhang, 2003; Zhang, 2003)。在這類新穎的材料中, 奈米級零價鐵具有高比表面積, 多反應位址及強還原力等特性, 相較於一般微米或次微米級的鐵粉更能有效處理污染物。而利用鐵與貴金屬(例如: 鈦、鉑和銀)的結合生成雙金屬, 更具有觸媒催化效果, 增強了奈米級零價鐵對污染物的反應性, 可以有效去除更多的污染物, 例如: 含氯有機物、重金屬和無機鹽等(Morrison, 2000; Ebert et al., 2006; 楊金鐘等人, 2005)。

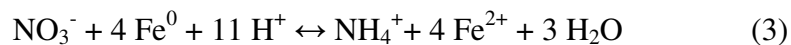
半導體業及光電業為台灣主要高科技事業, 其中, 光電業以液晶平面顯示器為政府極力輔導的重點經濟發展產業, 主要分為三種, 分別是扭轉式向列型液晶顯示器(Twisted Nematic-Liquid Crystal Display, TN-LCD)、超扭轉式向列型液晶

顯示器(Super Twisted Nematic-Liquid Crystal Display, STN-LCD)與薄膜電晶體型液晶顯示器(Thin Film Transistor-Liquid Crystal Display, TFT-LCD)。液晶面板的製程包括：顯影、蝕刻和漂洗等，這些過程中使用了大量的強酸、強鹼和有機溶劑，故廢水中含有相當多難分解的有機物及含硫或氮的化合物，例如：HMDS、NMP、IPA、MEA、PGMEA、TMAH和EL等。目前處理LCD廢水的技術有活性碳吸附、生物處理、臭氧和逆滲透(RO)系統等，其中，活性碳雖能去除大部分的有機物，但卻有成本和廢棄處理上的問題；而生物處理方面，效果雖好，卻衍生了廢水中硝酸鹽濃度增加的事實(Chen and Chen, 2004; Lin and Chang, 2006; Feleke and Sakakibara, 2002)。逆滲透系統是效果最好的技術，但在鹼性的條件下(pH \geq 8)或細菌存在的狀況下，材料的壽命會縮短。且以聚醯亞胺(polyimide)為材質的半透膜其缺點是對氯及氯氣之耐受性差，因此，在逆滲透膜之前要有活性碳及軟化器等前置處理，成本頗實不斐(Chen and Chen, 2004; Chen et al., 2003; Lin and Chang, 2006)。

近年來，含氮污染物包含氮、亞硝酸鹽及硝酸鹽等對於環境污染之問題已受到相當之重視，而水體中可能之污染來源則包括有農業逕流、畜牧廢水、污水系統及工業製程等(Öztürk and Bektas, 2004)。表面水體如果受到上述來源的污染，且與磷酸鹽同時存在，會有使水體產生優養化(Eutrophication)之虞；飲用水中含有硝酸鹽等污染物質，則會使得供水區處於致癌風險及“藍嬰症”等健康之威脅(Feleke and Sakakibara, 2002)。針對自然水體中硝酸鹽污染問題，文獻中指出去除水體中之硝酸鹽可採用化學還原法的方式，將水體中的硝酸鹽還原成氨或氮氣。若以奈米級零價鐵粉為還原劑加入至受硝酸鹽污染之水溶液中，則可以利用奈米級零價鐵的強還原力，將硝酸鹽轉化成NH₄⁺或N₂。此乃因為硝酸鹽會接受鐵粉表面釋放出之電子，進而發生還原作用(Choe et al., 2000)，其還原機制如方程式(1)與(2)所示：



文獻亦指出，在反應過程中當系統之pH值大於5時，硝酸鹽之降解速率將會因而減緩；而系統pH值於酸性條件下，則有助於增進硝酸鹽降解，表明了pH值為反應中重要之控制因子(Huang et al., 1998; Su and Puls, 2004; Yang and Lee, 2005; Chen et al., 2004)。硝酸鹽於酸性環境下，與零價鐵會發生自發性反應，其方程式如(3)所示：



本研究係利用自行合成的奈米級零價鐵，針對光電業所產生的STN-LCD廢水，於不同pH值環境下探討奈米級零價鐵處理STN-LCD廢水的可能性。

二、實驗材料、方法與設備

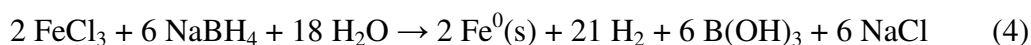
2.1 實驗材料

本研究自行製備的奈米級零價鐵，使用的化學藥劑為國產工業級藥品硼氫化鈉(NaBH_4 ，純度95.5%)及氯化鐵($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，純度60.5%)，鐵顆粒的尺寸介於30-50奈米。而實驗中所使用的光電廢水係採集自台灣南部某LCD製造工廠所產生之STN-LCD廢水。

2.2 實驗方法

(1) 奈米級零價鐵製備

合成步驟係採用化學還原法(Glavee et al., 1995)，在開放空間下混合體積比1:1之 NaBH_4 (0.5 M)與 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.09 M)水溶液，於室溫下強烈攪拌數分鐘。其反應方程式如(4)所示：



然後將製備好的奈米鐵懸浮漿液，經離心數次後，去除漿液中大部分之氯離子和水分，再以真空過濾的方式去除餘下之水分，即可獲得奈米鐵粉。

(2) STN-LCD廢水處理批次試驗

將製備好的奈米鐵粉以2 g/L的比例投入STN-LCD廢水中，於室溫下進行強烈攪拌。然後分別對pH=7.8的原廢水和pH=3的調整後廢水在不同處理時間下，分析廢水之COD、凱氏氮、硝酸鹽氮和氨氮的濃度變化，藉此觀察使用奈米級零價鐵處理STN-LCD廢水之可能性和成效。

2.3 儀器與設備

- (1)場發射型掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)：觀測奈米級零價鐵粒徑與外觀；日本製，型號JEOL-6330。
- (2) X-光繞射儀(XRD)：鑑定奈米鐵粉之晶相；德國Siemens，型號D5000。
- (3)中濃度氨氮比色濃度計：測量廢水中氨氮濃度的變化；台灣Honor，型號HI93715。
- (4)離子層析儀(IC)：測量廢水中硝酸鹽和亞硝酸鹽濃度的變化；瑞士Metrohm，型號861 Advanced Compact IC。
- (5)離心機：去除漿液中氯離子和水分；德國Hettich，型號Universal 30F。
- (6)凱氏氮蒸餾裝置：蒸餾水體中凱氏氮，德國C.Gerhardt，型號Vapodest 30

三、結果與討論

3.1 奈米級零價鐵之特性分析

(1) 物種成分分析

由化學還原法所製備的微粒經X-光繞射儀(XRD)分析，結果如圖1所示，圖譜經資料庫(JCPDS)比對後，證實所製備的顆粒確為鐵物種。

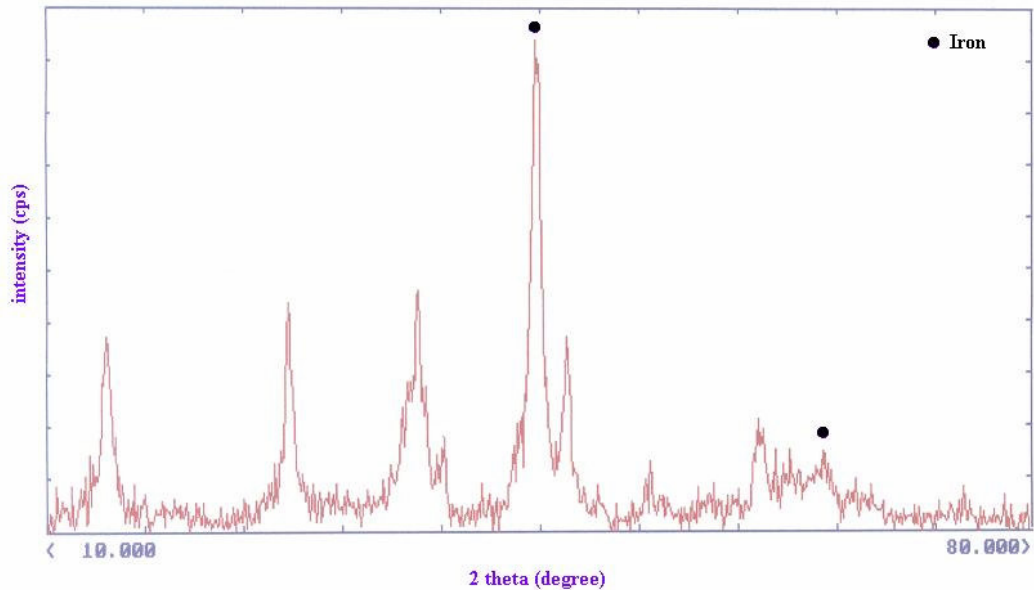


圖1. 奈米級零價鐵顆粒之XRD圖譜

(2) 粒徑尺寸

將合成的零價鐵進行場發射型掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)觀測，結果如圖2所示，顆粒外觀皆呈圓球狀，且易團聚。粒徑分佈介於30-50 nm間，屬於奈米級。

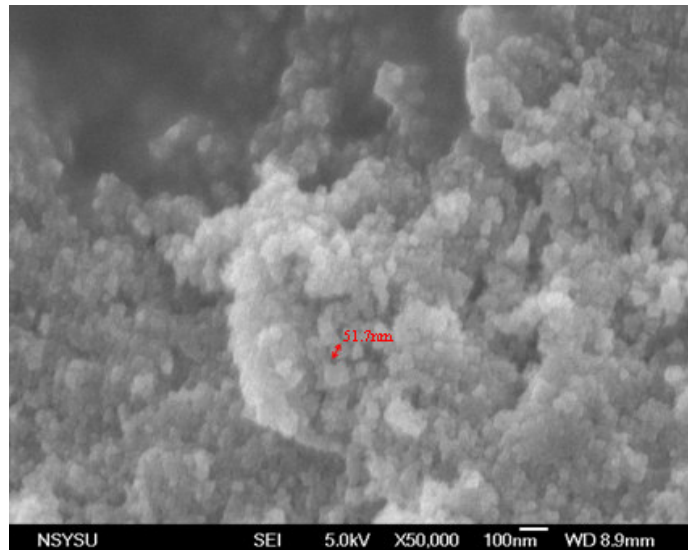


圖2. 奈米級零價鐵之FE-SEM影像

3.2 STN-LCD廢水基本特性分析

由於LCD之製程廢水分為顯影、蝕刻和漂洗等，故本研究所採集的廢水位於pH調整池之前的總廢水集合槽，其基本特性分析如表1所示。

表1. STN-LCD廢水之特性分析

水質項目	數值
pH	7.8
Turbidity (NTU)	44.5
SS (mg/L)	9.1
Conductivity ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	437
COD (mg/L)	230 ± 20
$\text{NH}_3\text{-N}$ (mg/L)	0.2
TKN (mg/L)	106.4
NO_3^- (mg/L)	7.49
NO_2^- (mg/L)	1.68

3.3 利用奈米級零價鐵處理STN-LCD廢水結果

(1)實驗過程pH值的變化

由圖3可知，在整個反應實驗中pH會不斷的提升至9左右，表明在奈米級零價鐵處理STN-LCD廢水的反應過程中，會不斷的釋出氫氧根離子導致水體pH值的上升。但在兩種不同初始pH值的環境下，最後水體的總氫氧根離子濃度很接近，表示此反應之氫氧根離子濃度會在pH=8.9左右下達到飽和。

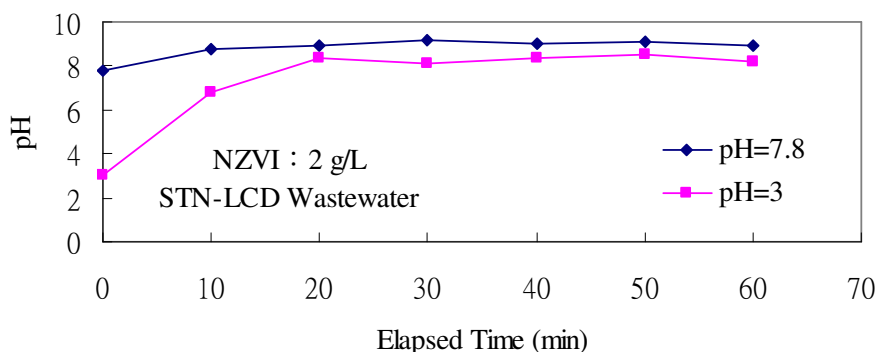


圖 3. 不同初始 pH 值環境下 STN-LCD 廢水其 pH 值隨奈米級零價鐵處理時間之變化曲線。

(2) COD 和有機氮去除實驗

本研究針對 COD 去除的實驗結果如圖 4 所示，實驗結果發現在兩種初始 pH 值的環境下，均可與奈米級零價鐵在反應時間 20 分鐘後達到放流水標準(100 mg/L)。實驗結果顯示在酸性環境下對於去除 COD 的效果上並沒有很顯著的助益，說明在酸性環境下對零價鐵去除 COD 上影響並不大。實驗說明了利用奈米級零價鐵處理 STN-LCD 廢水有顯著的效果，在兩種不同初始 pH 值的環境下，都能擁有 86-88% 的去除效率，若提高投入量應能得到更好的去除效率。

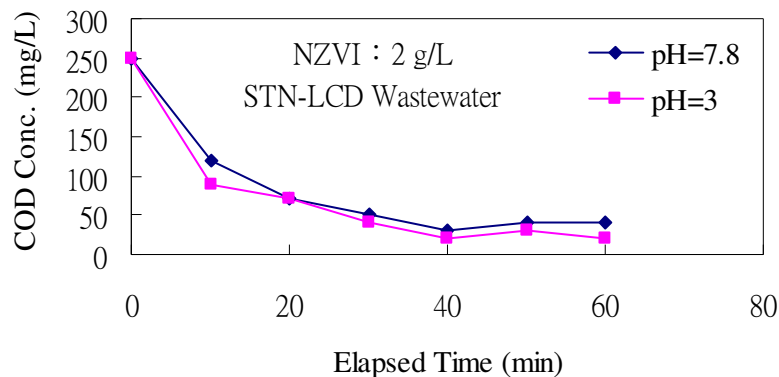


圖 4. 不同初始 pH 值環境下 STN-LCD 廢水其 COD 濃度隨奈米級零價鐵處理時間之變化曲線。

氨氮和有機氮的總和稱為凱氏氮(TKN)，而氨氮濃度於本實驗的變化相當微量，故可以藉由測定凱氏氮濃度變化，來判斷奈米級零價鐵對 STN-LCD 廢水中有機氮的去除能力。根據實驗結果(圖 5)發現，不管在初始 pH=3 或 pH=7.8 的環境下，凱氏氮的濃度在反應一開始就急速地下降，在 20 分鐘內就分別到達 82 % 和 88 % 的處理效率。與去除 COD 的實驗結果相互映證下，零價鐵在對於去除有機物的效率上，pH 值的變化對其影響並不大，故說明了零價鐵在處理 STN-LCD 廢水上，對 pH 值變化的適應性相當好，處理過程中可以應付廢水 pH 值的突發性變化。

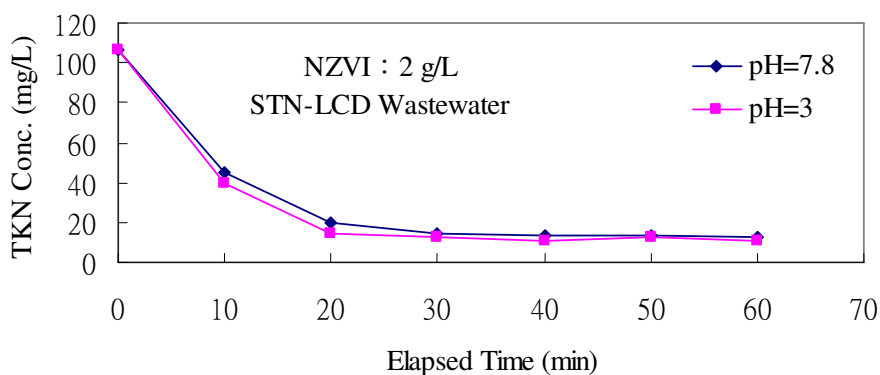


圖 5. 不同初始 pH 值環境下 STN-LCD 廢水其凱氏氮濃度隨奈米級零價鐵處理時間之變化曲線。

(3) 硝酸鹽氮降解實驗

由圖 6 實驗結果所示，奈米級零價鐵在初始 pH=7.8 的環境下，硝酸根離子的降解效果較差，其去除率只有約 28-30 %；而在酸性環境下，硝酸鹽的降解效果較佳，反應 30 分鐘的去除率即可達約 69 %，且在反應一開始的時候便快速地降解。在兩種不同初始 pH 值情況下，導致降解效率差異之原因是當水體中 pH 值小於 5 時，硝酸鹽會與零價鐵產生自發性反應，其反應式如方程式(3)所示，故 pH=3 能比在 pH=7.8 的環境下擁有較高的去除率。但是實驗發現，隨時間的增長其硝酸鹽降解速度會隨之下降，由方程式(1)可知，在反應的過程中，總反應會不斷地釋出氫氧根離子，導致水體中 pH 值會慢慢上升，而氫氧根離子飽和濃度大約至 pH=8.9 左右，硝酸鹽與零價鐵自發性反應效率下降，而間接影響處理成效。關於亞硝酸鹽的降解實驗結果如圖 7 所示，兩種初始 pH 的環境下降解效果差異度不大，雖然在酸性環境下一開始的降解速度較快，但是降解率只比在 pH=7.8 的環境下多 4-6 %，效果差異並不明顯。

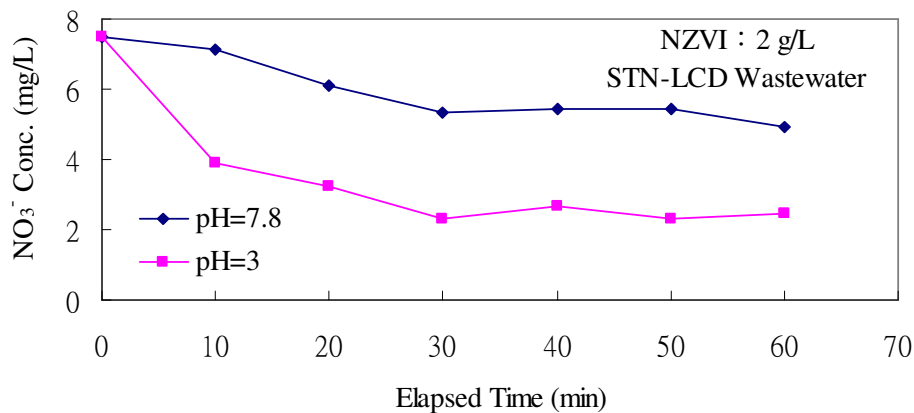


圖 6. 不同初始 pH 值環境下 STN-LCD 廢水其硝酸鹽濃度隨奈米級零價鐵處理時間之變化曲線。

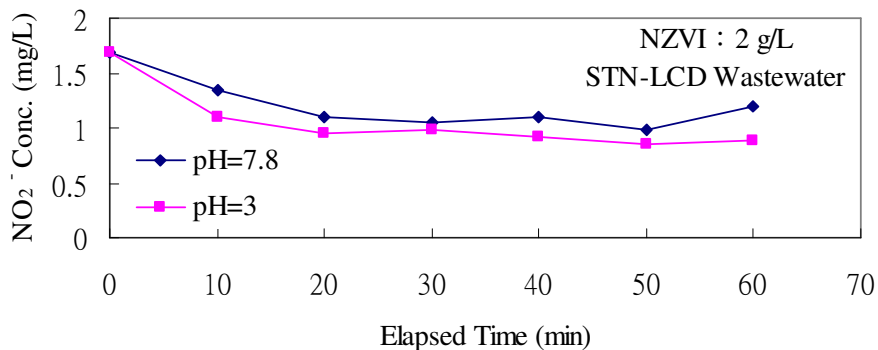


圖 7. 不同初始 pH 值環境下 STN-LCD 廢水其亞硝酸鹽濃度隨奈米級零價鐵處理時間之變化曲線。

(4) 氨氮濃度變化的探討

圖 8 為實驗中氨氮濃度的變化，由實驗結果可知，氨氮濃度會隨著處理時間增長而增加，由零價鐵去除硝酸鹽氮的化學方程式(1)與(2)推測，原因是由於奈米級零價鐵和硝酸鹽反應後會產生 NH_4^+ 離子，而導致氨氮濃度的上升。而 $\text{pH}=3$ 的環境下氨氮濃度較高的原因是，在酸性的環境下硝酸鹽會主要以產生 NH_4^+ 離子的反應路徑為主(Huang et al., 1998; Su and Puls, 2004; Yang and Lee, 2005; Chen et al., 2004)，故在 $\text{pH}=3$ 的環境下氨氮的濃度會較高。但由於實驗過程中 pH 會不斷地升高(見圖 3)，硝酸鹽降解的反應會逐漸轉變，會以產生氮氣的反應路徑為主，導致反應時間 20 分鐘之後氨氮濃度變化不大的原因。

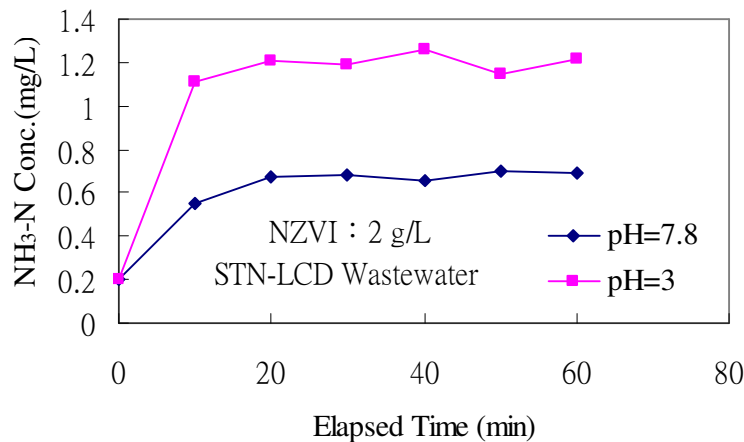


圖 8. 不同初始 pH 值環境下 STN-LCD 廢水其氨氮濃度隨奈米級零價鐵處理時間之變化曲線。

由於零價鐵對硝酸鹽氮的降解多以產生氮氣和 NH_4^+ 離子為主，而本研究的實驗結果發現，雖然 $\text{NH}_3\text{-N}$ 有升高的趨勢，但其濃度並不高，故推測奈米級零價鐵降解 STN-LCD 廢水中硝酸鹽氮的過程，主要仍是以將硝酸根離子轉化為氮氣為主要的反應。零價鐵移除水體之硝酸鹽實驗中，本研究根據文獻中電位(E_k)和 pH 值的變化(Chen et al., 2004)，利用轉換公式(4)計算水體之電子活性度。電子活性度的觀念用於描述氧化還原平衡，一般水體 $\text{pE}=9$ ，通常 pE 越高表示系統中氧氣越多，系統偏氧化態，其最大的用途就是能用圖解的方式來解決複雜的氧化還原問題。圖 9 為本研究水體中關於硝酸鹽氮物種變化的電子活性度與 pH 值變化(pE-pH)圖，而反應過程中，硝酸鹽氮優勢物種的變化為圖中之黑色實框之範圍，顯示氮氣的確是水體在 $\text{pH}=3-9$ 之間較優勢的物種。

$$\text{pE} = 16.9 E_k (25^\circ\text{C}) \quad (4)$$

pE ：電子活性度

E_k ：氧化還原電位(Volt)

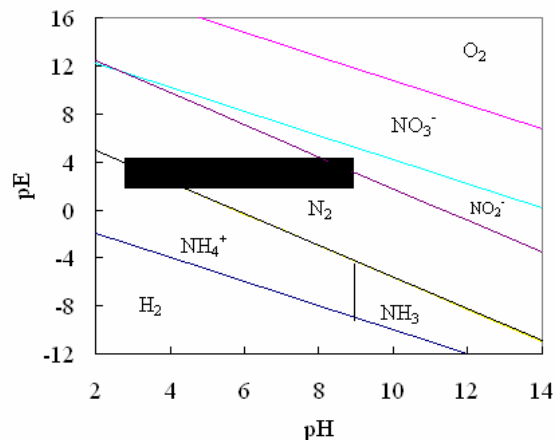


圖 9. 水體中氮系之 pE-pH 圖

(5) LCD 廢水處理技術成效之比較

由於國內 LCD 產業的蓬勃發展，故已有幾種處理技術被研究過，例如：活性污泥、UV、O₃、生物膜反應器技術(Membrane Bioreactor, MBR)、逆滲透系統(Reverse Osmosis, RO)和活性碳(Activated Carbon)吸附等。其中 MBR 處理成效如表 2 所示(Chen et al., 2003)，而表 3 則為本實研究之成果。

表 2. MBR 系統處理 TFT-LCD 廢水之成效

水質項目	原 TFT-LCD 廢水 (部分製程混合廢水)	MBR 處理後	去除率(%)
pH	10.8	7.6	--
SS (mg/L)	5	b.d.(<0)	--
COD (mg/L)	1000	27	97.3
TKN (mg/L)	165	32.7	80.1
NH ₃ -N (mg/L)	2.3	5	--
NO ₃ ⁻ -N (mg/L)	0.1	24.5	--

註：(1) b.d.: below detection limit;
 (2) Membrane surface area: 46 m²;
 (3) Flux: 0.18-0.35 m³m⁻²d⁻¹;
 (4) SRT: 30-60 days.

表 3. 奈米級零價鐵之處理 STN-LCD 廢水之成效

水質項目	原 STN-LCD 廢水 (最終合流槽廢水)	NZVI 處理後	去除率(%)
pH	7.8	8.9	--
SS (mg/L)	9.1	--	--
COD (mg/L)	250	30	88
TKN (mg/L)	106.4	12.5	88.3
NH ₃ -N (mg/L)	0.2	1.26	--
NO ₃ ⁻ -N (mg/L)	7.49	2.32	69.0

註：(1)初始 pH=3；
 (2)反應時間 30 分鐘。

表 2 中廢水為蝕刻、顯影和漂洗三種製程之混合廢水，故其廢水中 COD 的初始濃度較高，而本研究採集之廢水為全廠所有製程之混合廢水，故其 COD 值較低。其中，生物膜反應器技術處理後，有硝酸鹽濃度增加的事實；相反地，使用零價鐵的處理技術則無此問題，反而可以降解去除之。雖零價鐵在 COD 的去除率上不如 MBR，但是在未來研究中可利用增加零價鐵投入量的方式來改善之。

四、 結論

本研究利用自行製備的奈米級零價鐵針對光電產業中 STN-LCD 的製程廢水進行處理，初步研究結果顯示，奈米級零價鐵對 STN-LCD 廢水在有機物的去除和硝酸鹽類的降解確實有正面的效果。其 COD 濃度在處理時間 20 分鐘的時候就已經降至 70 mg/L，在 30 分鐘之後更降到 40 mg/L 以下；而凱氏氮之去除率亦能在處理時間 20 分鐘內達 82-86 %。硝酸鹽部分，在原廢水 pH=7.8 的時候處理效果並不佳，但是在酸性環境(pH=3)下，隨著處理時間增加，在處理時間 30 分鐘的時候，去除率就已可以到達 69 % 左右。而根據氮氮濃度變化和 pE-pH 圖的推斷，硝酸鹽主要是以被轉換成 N₂ 形態下被去除。

由於含氮污染物在近年來受到重視，故硝酸鹽氮的部份是本研究與其他研究比較之重點。在生物處理技術方面，雖能有效地去除廢水中的有機物，但處理後的水體硝酸鹽濃度會增加，有影響環境之虞；若利用奈米級零價鐵處理技術，不僅可以使水體中的 COD 濃度下降，且硝酸鹽也能有效的被降解去除。但是，使用零價鐵處理後的廢水有 pH 偏高(pH=8.9)的問題，有待克服。

謝誌

本研承蒙國立中山大學奈米科技研發中心補助部份研究經費，特此致上謝忱。

參考文獻

1. Masciangioli, T. and W.X. Zhang, "Environmental Technologies at the Nanoscale," Environmental Science and Technology, Vol. 37, 102A-108A (2003).
2. Zhang, W.X., "Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation: An Overview," Journal of Nanoparticle Research, Vol. 5, 323-332 (2003).
3. Morrison, R. D., "Application of Forensic Techniques for Age Dating and Source Identification in Environmental Litigation," Journal of Environmental Forensics, Vol. 1, 131-153 (2000).
4. Ebert, M., R. Kober, A. Parbs, V. Plagentz, D. Schafer, and A. Dahmke, "Assessing Degradation Rates of Chlorinated Ethylenes in Column Experiments with Commercial Iron Materials Used in Permeable Reactive Barriers,"

Environmental Science and Technology, Vol. 40, 2004-2010 (2006).

5. 楊金鐘、張德光、洪志雄，“奈米級零價鐵及鈹/鐵雙金屬降解水體中三氯乙炔之操作變因探討”，第二屆環境保護與奈米科技學術研討會論文集，第 137-143 頁，新竹市(2005)。
6. Chen, T.K. and J.N. Chen, “Combined Membrane Bioreactor (MBR) and Reverse Osmosis (RO) System for Thin-film Transistor-Liquid Crystal Display TFT-LCD, Industrial Wastewater Recycling,” Water Science and Technology Vol. 50, No. 2, pp. 99-106 (2004).
7. Chen, T.K., C.H. Ni, and J.N. Chen, “Nitrification-Denitrification of Opto-Electronic Industrial Wastewater by Anoxic/Aerobic Process,” Journal of Environmental Science and Health, Vol. 38, No. 10, pp. 2157–2167 (2003).
8. Lin, S.H. and C.S. Chang, “Treatment of Optoelectronic Industrial Wastewater Containing Various Refractory Organic Compounds by Ozonation and Biological Method,” Chinese Institute of Chemical Engineers, Vol. 37, No. 5, 527-533 (2006).
9. Öztürk, N. and T.E. Bektas, “Nitrate Removal from Aqueous Solution by Adsorption onto Various Materials,” Journal of Hazardous Materials, Vol. 112, pp. 155-162 (2004).
10. Feleke, Z. and Y. Sakakibara, “A Bio-Electrochemical Reactor Coupled with Adsorber for the Removal of Nitrate and Inhibitory Pesticide,” Water Research, Vol. 36, pp. 3092-3102 (2002).
11. Choe, S., Y.Y. Chang, K.Y. Hwang, and J. Khim, “Kinetics of Reduction Denitrification by Nanoscale Zero-Valent Iron,” Chemosphere, Vol. 41, pp. 1307-1311 (2000).
12. Huang, C.P., H.W. Wang, and P.C. Chiu, “Nitrate Reduction by Metallic Iron,” Water Research, Vol. 32, pp. 2257-2264 (1998).
13. Su, C. and R.W. Puls, “Nitrate Reduction by Zerovalent Iron: Effects of Formate, Oxalate, Citrate, Chloride, Sulfate, Borate, and Phosphate,” Environmental Science and Technology, Vol. 38, pp. 2715-2720 (2004).
14. Yang, G.C.C. and H.L. Lee, “Chemical Reduction of Nitrate by Nanosized Iron: Kinetics and Pathways,” Water Research, Vol. 39, pp. 884-894 (2005).

15. Chen, S.S., H.D. Hsu, and C.W. Li, "A New Method to Produce Nanoscale Iron for Nitrate Removal," *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 6, 639-647 (2004).
16. Glavee, G.N., K.J. Klabunde, C.M. Sorensen, and G.C. Hadlipanayis, "Chemistry of Borohydride Reduction of Iron (II) and Iron (III) Ions in Aqueous and Nonaqueous Media. Formation of Nanoscale Fe^0 , FeB, and Fe_2B Powders," *Inorganic Chemistry*, Vol. 34, 28-35 (1995).