

Recycling of indium Tin Oxide sand blasting waste

郭碧芳、李清華、蔡尚林

E-mail: 322028@mail.dyu.edu.tw

ABSTRACT

The main purpose of this study is to recover the valuable resource of indium (In) from ITO (Indium Tin Oxide) sand blasting waste. Several methods of grinding, screening, leaching, pH adjustment, precipitation, ion exchange, replacement and electric wining are adopted in this study to recover In from ITO sand blasting waste. The result of this study reveals that when the ground waste of size less than 50 mesh subjected to an optimal leaching conditions of 1N H₂SO₄, 70 °C, 4 hours and 5g/50ml a In leaching recovery of 97.71% can be obtained. After pH adjustment of the obtained optimal leaching solution to 2 by NaOH, a nearly 100% purity of indium metal can be obtained by electric wining method under the conditions of 250 A/m², 250ml solution with 0.2ml of hydrogen peroxide, 8 hours and 27 °C. The In remained in the residue of optimal leaching can be 100% leached with the leaching conditions of 1N H₂SO₄, 70 °C, 4 hours and 1g/50ml. Then, 86.78% In contained in this collected leaching solution can be recovered by zinc replacement method.

Keywords : Indium、Tin、Electric wining、Recovery、Recycling

Table of Contents

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------|-----|-----|-----|------|----|------|---|----|----|----|-----|-----|---|-----|------|--------|---|-------|---|----------|---|----------|---|-------------------|---|----------------|---|----------------|---|-----------|---|-----------|---|--------------|---|----------|---|-----------|---|-----------|----|------------|----|------------|----|-------------|----|---------------------|----|-----------------------|----|------------|----|------------|----|----------------|----|------------------|----|--------------------|----|----------------|----|------------|----|-------------|----|---------------|----|--------------|----|--------------|----|-------------|----|------------------------------|----|---------------|----|------------------------|----|--------------------|----|--------------|----|--------------|----|------------------|----|--------------------|----|-----------------------|----|---------------------|----|---------------------|----|---------------------|----|--------------------|----|-------------------|----|-------------------|----|-------------------|----|-------------------|----|------------------|----|----------------|----|---------------------|----|---------------------------|----|-----------|-----|--------|-----|--------|-----|------|-----|-----------------|---|-----------------|----|-----------------------|----|-----------------------------|----|------------------------|----|----------------|----|-----------------|----|------------------|----|------------------|----|---------------|----|-------------------|----|--------------------|----|--------------------|----|-------------------|----|----------------------|----|------------------|----|--------------------|----|-----------------------|----|-------------------------|----|-------------------------|----|----------------------------|----|-------------------------|----|----------------------------|----|-------------------------|----|----------------------------|----|---------------------------|----|------------------------------|----|---------------------|----|--------------------|----|------------------------------|----|------------------------------|----|------------------------|----|-----------------------|----|-------------------------------|----|--------------------------|----|-------------------------|----|--------------------------------|----|-------------------------------|----|--------------------------------|----|--------------------------------|----|-------------------------|----|------------------------|----|-------------------------|----|------------------------|----|-------------------------|----|------------------------|----|----------|--|
| 封面內頁 | 簽名頁 | 授權書 | iii | 中文摘要 | iv | 英文摘要 | v | 誌謝 | vi | 目錄 | vii | 圖目錄 | x | 表目錄 | xiii | 第一章 緒論 | 1 | 1.1前言 | 2 | 1.2 研究目的 | 3 | 第二章 文獻回顧 | 5 | 2.1 銻錫氧化物(ITO)之介紹 | 5 | 2.2 ITO相關回收及處理 | 6 | 2.3 銻及錫金屬介紹與特性 | 7 | 2.3.1 銻金屬 | 7 | 2.3.2 錫金屬 | 8 | 2.4 濕式冶煉法之介紹 | 8 | 2.4.1前處理 | 9 | 2.4.2溶蝕浸漬 | 9 | 2.4.3固液分離 | 10 | 2.4.4調整pH值 | 10 | 2.4.5純化與回收 | 11 | 第三章 研究方法及設備 | 16 | 3.1 ITO噴砂廢屑之收集與成分分析 | 16 | 3.1.1 ICP、AA有價金屬全含量分析 | 17 | 3.1.2 比重分析 | 19 | 3.1.3 水分分析 | 20 | 3.1.4 灰分、可燃分分析 | 20 | 3.2 ITO噴砂廢屑研磨、篩分 | 21 | 3.3 ITO噴砂廢屑浸漬溶蝕之研究 | 21 | 3.4 浸漬液pH調整之研究 | 22 | 3.5純化回收之研究 | 23 | 3.5.1 沉澱之研究 | 23 | 3.5.2 離子交換之研究 | 23 | 3.5.3 置換法之研究 | 24 | 3.5.4 電解法之研究 | 24 | 3.6 產物之成分分析 | 25 | 3.7 訂定最佳ITO噴砂碎屑之整合性資源回收技術與流程 | 25 | 第四章 目前研究成果與討論 | 38 | 4.1 ITO噴砂廢屑之收集與成分分析之結果 | 38 | 4.1.1 銻、錫金屬全含量分析結果 | 38 | 4.1.2 比重分析結果 | 39 | 4.1.3 水分分析結果 | 39 | 4.1.4 灰分、可燃分分析結果 | 39 | 4.2 ITO噴砂廢屑研磨、篩分結果 | 40 | 4.3 ITO噴砂廢屑浸漬溶蝕之結果與討論 | 40 | 4.3.1不同浸漬劑於不同溫度下之選擇 | 41 | 4.3.2硫酸最佳浸漬條件之結果與討論 | 45 | 4.4最佳浸漬液pH值調整之結果與討論 | 46 | 4.5最佳浸漬液純化回收之結果與討論 | 47 | 4.5.1 沉澱回收銻之結果與討論 | 47 | 4.5.2 離子交換銻之結果與討論 | 50 | 4.5.3 置換回收銻之結果與討論 | 51 | 4.5.4 電解回收銻之結果與討論 | 55 | 4.6最佳浸漬殘渣之二次浸漬回收 | 59 | 4.6.1二次浸漬溶蝕之結果 | 59 | 4.6.2二次浸漬液經鋅置換回收之結果 | 61 | 4.7最佳ITO噴砂碎屑之整合性資源回收技術與流程 | 62 | 第五章 結論與建議 | 105 | 5.1 結論 | 105 | 5.2 建議 | 106 | 參考文獻 | 107 | 圖1-1 ITO濺鍍情形示意圖 | 4 | 圖3-1本研究規劃之研究流程圖 | 26 | 圖3-2本研究收集之ITO噴砂碎屑外觀情形 | 27 | 圖3-3本研究所使用之感應偶合電漿光譜分析儀(ICP) | 27 | 圖3-4本研究所使用之原子吸收光譜儀(AA) | 28 | 圖3-5本研究所使用之冷凝管 | 28 | 圖3-6本研究所使用之電子天平 | 29 | 圖3-7本研究所使用之威爾比重瓶 | 29 | 圖3-8本研究所使用之超音波震盪 | 30 | 圖3-9本研究所使用之烘箱 | 30 | 圖3-10本研究所使用之高溫灰化爐 | 31 | 圖3-11本研究所使用之超音波搖篩機 | 31 | 圖3-12本研究所使用之抽氣過濾幫浦 | 32 | 圖3-13本研究所使用之磁石攪拌器 | 32 | 圖3-14本研究所使用之pH Meter | 33 | 圖3-15本研究所使用之震盪裝置 | 33 | 圖3-16本研究所使用之離子交換設備 | 34 | 圖3-17本研究電解實驗所使用之電源供應器 | 34 | 圖4-1 ITO噴砂碎屑經破碎、過篩之外觀情形 | 64 | 圖4-2 室溫下不同硫酸濃度之銻、錫浸漬回收率 | 64 | 圖4-3 70 °C下不同硫酸濃度之銻、錫浸漬回收率 | 65 | 圖4-4 室溫下不同硝酸濃度之銻、錫浸漬回收率 | 65 | 圖4-5 70 °C下不同硝酸濃度之銻、錫浸漬回收率 | 66 | 圖4-6 室溫下不同鹽酸濃度之銻、錫浸漬回收率 | 66 | 圖4-7 70 °C下不同鹽酸濃度之銻、錫浸漬回收率 | 67 | 圖4-8 室溫下不同氫氧化鈉濃度之銻、錫浸漬回收率 | 67 | 圖4-9 70 °C下不同氫氧化鈉濃度之銻、錫浸漬回收率 | 68 | 圖4-10 不同固液比下之銻浸漬回收率 | 68 | 圖4-11 不同時間下之銻浸漬回收率 | 69 | 圖4-12 NaOH調整最佳浸漬液至不同pH值之沉澱情形 | 69 | 圖4-13 NaOH調整最佳浸漬液至不同pH值之銻沉澱率 | 70 | 圖4-14 不同硫化鈉添加量下之銻沉澱回收率 | 70 | 圖4-15 不同硫化鈉添加量下之銻沉澱情形 | 71 | 圖4-16 硫化鈉於10倍理論添加量之沉澱物EDS分析結果 | 72 | 圖4-17 不同三聚磷酸鈉添加量下之銻沉澱回收率 | 73 | 圖4-18 不同三聚磷酸鈉添加量下之銻沉澱情形 | 73 | 圖4-19 不同添加量下H型252RF離子樹脂之銻交換回收率 | 74 | 圖4-20 不同添加量下H型1500離子樹脂之銻交換回收率 | 74 | 圖4-21 不同添加量下CL型4200離子樹脂之銻交換回收率 | 75 | 圖4-22 不同添加量下IRA-402離子樹脂之銻交換回收率 | 75 | 圖4-23 不同鋁粉理論添加量下之銻置換回收率 | 76 | 圖4-24 不同鋁粉理論添加量下之銻置換情形 | 76 | 圖4-25 不同鐵粉理論添加量下之銻置換回收率 | 77 | 圖4-26 不同鐵粉理論添加量下之銻置換情形 | 77 | 圖4-27 不同鋅粉理論添加量下之銻置換回收率 | 78 | 圖4-28 不同鋅粉理論添加量下之銻置換情形 | 78 | 圖4-29 鋅粉 | |
|------|-----|-----|-----|------|----|------|---|----|----|----|-----|-----|---|-----|------|--------|---|-------|---|----------|---|----------|---|-------------------|---|----------------|---|----------------|---|-----------|---|-----------|---|--------------|---|----------|---|-----------|---|-----------|----|------------|----|------------|----|-------------|----|---------------------|----|-----------------------|----|------------|----|------------|----|----------------|----|------------------|----|--------------------|----|----------------|----|------------|----|-------------|----|---------------|----|--------------|----|--------------|----|-------------|----|------------------------------|----|---------------|----|------------------------|----|--------------------|----|--------------|----|--------------|----|------------------|----|--------------------|----|-----------------------|----|---------------------|----|---------------------|----|---------------------|----|--------------------|----|-------------------|----|-------------------|----|-------------------|----|-------------------|----|------------------|----|----------------|----|---------------------|----|---------------------------|----|-----------|-----|--------|-----|--------|-----|------|-----|-----------------|---|-----------------|----|-----------------------|----|-----------------------------|----|------------------------|----|----------------|----|-----------------|----|------------------|----|------------------|----|---------------|----|-------------------|----|--------------------|----|--------------------|----|-------------------|----|----------------------|----|------------------|----|--------------------|----|-----------------------|----|-------------------------|----|-------------------------|----|----------------------------|----|-------------------------|----|----------------------------|----|-------------------------|----|----------------------------|----|---------------------------|----|------------------------------|----|---------------------|----|--------------------|----|------------------------------|----|------------------------------|----|------------------------|----|-----------------------|----|-------------------------------|----|--------------------------|----|-------------------------|----|--------------------------------|----|-------------------------------|----|--------------------------------|----|--------------------------------|----|-------------------------|----|------------------------|----|-------------------------|----|------------------------|----|-------------------------|----|------------------------|----|----------|--|

於15倍理論添加量之置換產物EDS分析結果 79 圖4-30 不同電解時間下之銻、鋁、鐵電解回收率 80 圖4-31 電解8小時後之陰極板表面附著物外觀 80 圖4-32 電解8小時後陰極板產物之EDS分析結果 81 圖4-33 不同雙氧水添加量下之銻、鐵電解回收率 82 圖4-34 不同pH值下之銻電解回收率 82 圖4-35 不同電解時間下之銻電解回收率 83 圖4-36 最佳電解後之陰極不銹鋼片及從陰極板刮下後之銻金屬外觀 84 圖4-37 最佳電解操作條件下所得電解銻產物之EDS分析結果 85 圖4-38 不同硫酸濃度下一次浸漬殘渣之銻浸漬回收率 86 圖4-39 不同固液比下一次浸漬殘渣之銻浸漬回收率 86 圖4-40 不同鋅粉理論添加量下二次最佳浸漬液之銻置換回收率 87 圖4-41 不同時間下鋅片於二次最佳浸漬之銻置換回收率 87 圖4-42 最佳ITO噴砂廢屑資源再生回收流程與質量平衡圖 88 表2-1 銻金屬的各種化合物種類與特性 14 表2-2 錫金屬的各種化合物種類與特性 15 表3-1 本研究規劃之硫酸浸漬可能操作因子及條件35 表3-2 本研究規劃之硝酸浸漬可能操作因子及條件35 表3-3 本研究規劃之鹽酸浸漬可能操作因子及條件35 表3-4 本研究規劃之氫氧化鈉浸漬可能操作因子及條件 36 表3-5 本研究規劃之沉澱純化回收可能操作因子及條件 36 表3-6 本研究規劃之離子交換純化回收可能操作因子及條件 36 表3-7 本研究規劃之置換純化回收可能操作因子及條件 37 表3-8 本研究規劃之電解純化回收可能操作因子及條件 37 表4-1 ITO噴砂廢屑金屬含量分析結果 89 表4-2 ITO噴砂廢屑比重分析之結果 89 表4-3 ITO噴砂廢屑水分分析之結果 90 表4-4 室溫下不同硫酸濃度之銻、錫浸漬回收率 90 表4-5 70 °C下不同硫酸濃度之銻、錫浸漬回收率 91 表4-6 室溫下不同硝酸濃度之銻、錫浸漬回收率 91 表4-7 70 °C下不同硝酸濃度之銻、錫浸漬回收率 92 表4-8 室溫下不同鹽酸濃度之銻、錫浸漬回收率 92 表4-9 70 °C下不同鹽酸濃度之銻、錫浸漬回收率 93 表4-10 室溫下不同氫氧化鈉濃度之銻、錫浸漬回收率 93 表4-11 70 °C下不同氫氧化鈉濃度之銻、錫浸漬回收率 94 表4-12 不同固液比下之銻浸漬回收率 94 表4-13 不同時間下之銻浸漬回收率 95 表4-14 NaOH調整最佳浸漬液至不同pH值之銻沉澱率 95 表4-15 不同硫化鈉添加量下之銻沉澱回收率 96 表4-16 不同三聚磷酸鈉添加量下之銻沉澱回收率 96 表4-17 不同添加量下H型252RF離子樹脂之銻交換回收率 97 表4-18 不同添加量下H型1500離子樹脂之銻交換回收率 97 表4-19 不同添加量下H型1500離子樹脂之銻交換回收率 98 表4-20 不同添加量下IRA-402離子樹脂之銻交換回收率 98 表4-21 不同鋁粉理論添加量下之銻置換回收率 99 表4-22 不同鐵粉理論添加量下之銻置換回收率 99 表4-23 不同鋅粉理論添加量之銻置換回收率 100 表4-24 不同電解時間下之銻、鋁、鐵電解回收率 100 表4-25 不同電流密度下之銻電解回收率101 表4-26 不同雙氧水添加量下之銻、鐵電解回收率 101 表4-27 不同pH值下之銻電解回收率 102 表4-28 不同電解時間下之銻電解回收率102 表4-29 不同硫酸濃度下一次浸漬殘渣之銻浸漬回收率 103 表4-30 不同固液比下一次浸漬殘渣之銻浸漬回收率 103 表4-31 不同鋅粉理論添加量下二次最佳浸漬液之銻置換回收率 104 表4-32 不同時間下二次最佳浸漬液鋅片置換之銻回收率 104

REFERENCES

1. 亞洲聯盟諮詢網, 2009年中國金屬鋁行業市場調查與投資諮詢研究報告, 2008年。
2. 王樹楷, 銻冶金, 冶金工業出版社, 2006年。
3. 中國經濟網, http://big5.ce.cn/gate/big5/finance.ce.cn/stock/gsgdbd/200906/04/t20090604_14641450.shtml
4. 范姜建鋒, SPUTTERING TARGET, 竹科原廣科技股份有限公司, 民國96年7月。
5. 賴明雄, ITO濺鍍靶開發與應用, 粉末冶金會刊第30卷第2期, 2005年5月。
6. 日本專利, 平5-311422, “日立金屬公司ITO靶材製程”。
7. 日本專利, 平8-144256, “三菱材料公司ITO靶材製程”。
8. 韶關市華力實業有限公司網頁: <http://www.sghuali.com/sdp/46658/3/cp-14568.html>
9. 商品價格網: <http://price.mofcom.gov.cn/commprice/site/index.jsp>
10. 金屬價格網: <http://www.metalprices.com/FreeSite/index.asp>
11. G. Ruppkecht: Z. Phys, 139, 504 (1954).
12. H. J. J. van Boort and R. Groth: Philips Tech. Rev., 29, 17 (1968).
13. 中國報告大廳, 2009-2012年鋁行業競爭格局與投資戰略研究諮詢報告, 2009年6月。
14. Liu, Jiachiagn, Gan, yong, Zeng, Shengnan, “Indium tin oxide nanosized composite powder prepared using waste ITO target”, Rare Metals, v24, n3, September, 2005, p277-282.
15. Yu, Jae-Keun, Kang, Seong-Gu, Jung, Ki-Chang, Han, Joung-Su, Kim, Dong-Hee, “Fabrication of nano-sized ITO target by spray pyrolysis process”, Materials Transactions, v48, n2, February, 2007, p249-257.
16. Xu, Xiulian, Xu, Zhifeng, Zhou, Faying, “Recycle use of phorous mixer extractant to extract indium”, Rare Metals, v22, n2, June, 2003, p91-94.
17. W. D. Sinclair, G. J. A. Kooiman, D. A. Martin, I. M. Kjarsgaard, “Geology, geochemistry and mineralogy of indium resources at Mount Pleasant, New Brunswick, Canada, Ore Geology Reviews”, Volume 28, Issue 1, January 2006, p123-145.
18. 廖鴻彥, 以濺鍍靶材電解置備氧化銻錫粉末之探討, 長庚大學碩士論文, 民國94年6月。
19. 李清華、楊崑龍, 中華民國發明專利第177064號 “廢液晶顯示器之資源處理裝置與方法”, 中華民國92年2月。
20. 李清華、彭御賢、蔡尚林、江康裕、申永輝、楊育豪, 中華民國發明專利第286953號 “從廢玻璃基板中回收銻錫氧化物鍍層之方法”, 中華民國96年9月。
21. 偕X英, 白?E, 以氧化?? v材?蠟丹^收提取金?p?坐u?楨滯臄s, 湖南有色金?p, 第25卷第5期, 2009年10月。
22. 銀冠國際股份有限公司: <http://www.s-925.com/page28.htm#In>
23. 柯清水, 2000, 新世紀化工化學大辭典, 正文書局
24. 維基百科: <http://zh.wikipedia.org/wiki/%E9%8A%A6>
25. 黃榮茂、王禹文、林聖富、楊德仁, 化工化學百科辭典, 曉園出版社, 1987年10月。
26. 中國有色金屬商務網: <http://www.metalsinfo.com/big5/knowledge/>
27. 葉敏行, 提煉冶金概論講義, 成功大學資源工程學系, 民國91年1月。
28. 湯麗雯, 廢IC中貴金屬資源回收之研究, 大葉大學碩士論文, 民國90年6月。
29. METHOD 3550B Acid Digestion of Sediments Sludges And Soils.
30. ROD'S pages: <http://www.rod.beavon.clara.net/incat7.htm>
31. 北京曠冶研究總會分析室, 礦石及有色金屬分析手冊, 冶金工會出版社, P168~170, 2001。
32. 陳明傑, 廢鋰電池資源再生之研究, 大葉大學碩士論文, 民國91年6月。
33. 洪崇欽, 砷化鎳廢棄物資源回收之研究, 大葉大學碩士論文, 民國92年6月。
34. 黎鼎鑫, 貴金屬提取與精鍊, 中南工業大學出版社, 2000。
35. 稀有金屬手冊編輯委員會, 稀有金屬手冊(下), 冶金工會出版社, P737~738, 1997。
36. 秦丘翰, 廢映像管螢光粉資源回收之研究, 大葉大學碩

士論文，民國96年6月。 37.彭御賢，廢液晶顯示器資源回收之研究，大葉大學碩士論文，民國94年6月。 38.環境檢驗所：
<http://www.niea.gov.tw/> 39.曹簡禹、黃定加，物理化學實驗學，正中書局，民國76年6月。 40.李洪桂，濕法冶金學，中南大學出版社，2002年4月。