

廢液晶顯示器資源回收之研究

彭御賢、李清華；蔡尚林

E-mail: 9417447@mail.dyu.edu.tw

摘要

中文摘要 本研究目的是針對廢液晶顯示器(Liquid crystal display, LCD)中之銻、錫等有價金屬進行回收再利用，本研究主要是將所收集之廢LCD經過人工拆解、液晶去除、偏光膜去除後，再利用浸漬溶蝕、pH值調整等方法來回收玻璃基板上之銻、錫。本研究首先將拆解後表面沾附液晶之玻璃基板浸泡於乙醇中，並使用超音波清洗法以完全去除玻璃基板表面之液晶。接著將此玻璃基板浸泡於液態氮中，以使玻璃基板與表面黏著之偏光膜完全分開，如此可得表面尚含銻錫氧化物鍍層與彩色濾光片之玻璃基板。根據本研究結果顯示，經液晶及偏光膜去除分離步驟後之玻璃基板，可以鹽酸及氫氧化鈉作為浸漬溶蝕液，將其表面之銻錫氧化物鍍層完全浸漬溶蝕回收。其中最佳之鹽酸浸漬溶蝕條件為：6N鹽酸、固液比10g/50ml、浸漬溫度70℃、浸漬時間2小時，可獲得銻、錫金屬之100%浸漬溶出效果。此含銻與錫之浸漬液經過濾後之濾液以氫氧化鈉進行pH值調整至13，以使銻產生沉澱，其最終的銻回收率可達90%。另錫則殘留於pH調整液中，再將含錫之pH值調整液以鹽酸進行pH值調整至7，使錫產生沉澱，其最終錫之回收率可達100%。另最佳之氫氧化鈉浸漬溶蝕條件為：3N氫氧化鈉、固液比10g/50ml、浸漬溫度70℃、浸漬時間2小時，可獲得銻、錫金屬之100%浸漬溶出效果。再收集此含銻、錫之最佳浸漬液予以過濾，過濾後有價之含銻沉澱物則完全殘留於濾紙上，其最終銻金屬之回收率可達100%，另剩下含錫濾液則可進行適當之最終處置或資源回收。本研究成果不僅可回收廢LCD中銻、錫等有價金屬，且經去除銻錫氧化物鍍層後之乾淨玻璃基板，亦可供玻璃廠再生利用，如此對廢LCD之減量與再生將有重大助益。

關鍵詞：廢棄物；液晶顯示器；銻；錫；資源；回收；再生

目錄

| | | | |
|--|-----|-----------------------------|------|
| 目錄封面內頁簽名頁授權書 | iii | 中文摘要 | iv |
| 英文摘要 | vi | 誌謝 | viii |
| 目錄 | ix | 圖目錄 | xiv |
| 錄 | xix | 第一章 緒論 | 01 |
| 言 | 01 | 1.1 前 | 01 |
| 01 1.2 研究目的 | 02 | 第二章 文獻回顧 | 03 |
| 03 2.1 液晶顯示器之介紹 | 03 | 2.2 廢液晶顯示器之有害性 | 05 |
| 05 2.3 國內外廢LCD處理技術 | 06 | 2.4 銻金屬的介紹與特性 | 08 |
| 08 2.5 錫金屬的介紹與特性 | 10 | 2.6 濕式冶煉法的介紹 | 10 |
| 10 2.6.1 預處理 | 11 | 2.6.2 浸漬溶蝕 | 11 |
| 11 2.6.3 溶媒萃取法 | 12 | 2.6.4 離子交換法 | 13 |
| 13 2.6.5 置換法 | 13 | 2.6.6 電解法 | 13 |
| 13 第三章 研究方法及設備 | 20 | 3.1 廢LCD之成份分析 | 21 |
| 21 3.1.1 感應耦合電漿光譜儀ICP有價金屬全含量分析 | 21 | 3.1.2 比重分析 | 26 |
| 26 3.1.3 乾基灼燒減量分析 | 27 | 3.1.4 掃描式電子顯微鏡(SEM)分析 | 27 |
| 27 3.2 偏光膜去除之研究 | 28 | 3.3 液晶去除之研究 | 28 |
| 28 3.4 玻璃基板研磨過篩之研究 | 28 | 3.5 銻錫氧化物鍍層浸漬溶蝕之研究 | 29 |
| 29 3.6 浸漬溶蝕液pH值調整之研究 | 30 | 3.7 有價物回收之研究與設備 | 30 |
| 30 3.7.1 離子交換樹脂法之研究 | 30 | 3.7.2 置換法之研究 | 31 |
| 31 3.7.3 電解法之研究 | 32 | 第四章 研究結果與討論 | 42 |
| 42 4.1 液晶去除研究之結果與討論 | 42 | 4.2 偏光膜去除研究之結果與討論 | 43 |
| 43 4.3 玻璃基板研磨過篩之結果與討論 | 44 | 4.4 LCD玻璃基板中成分分析之結果與討論 | 44 |
| 44 4.4.1 LCD玻璃基板中有價銻、錫金屬全含量分析之結果與討論 | 45 | 4.4.2 比重分析之結果與討論 | 47 |
| 47 4.4.3 乾基灼燒減量分析之結果與討論 | 48 | 4.5 銻錫氧化物鍍層浸漬溶蝕研究之結果與討論 | 48 |
| 48 4.5.1 不同浸漬溶蝕劑之銻、錫浸漬溶蝕回收效果 | 49 | 4.5.1.1 硫酸之浸漬溶蝕回收效果 | 49 |
| 49 4.5.1.2 硝酸之浸漬溶蝕回收效果 | 50 | 4.5.1.3 鹽酸之浸漬溶蝕回收效果 | 51 |
| 51 4.5.1.4 氫氧化鈉之浸漬溶蝕回收效果 | 51 | 4.5.2 鹽酸之銻、錫浸漬溶蝕回收成效 | 53 |
| 53 4.5.2.1 磁石攪拌之浸漬溶蝕成效 | 53 | 4.5.2.1.1 不同固液比之成效 | 53 |
| 53 4.5.2.1.2 不同浸漬溶蝕溫度之成效 | 54 | 4.5.2.2 超音波震盪之浸漬溶蝕成效 | 55 |
| 55 4.5.2.2.1 不同固液比之成效 | 55 | 4.5.2.2.2 不同浸漬溶蝕溫度之成效 | 56 |
| 56 4.5.2.3 不同浸漬溶蝕時間之成效 | 57 | 4.5.2.3 磁石攪拌與超音波震盪之浸漬溶蝕成效比較 | 60 |
| 60 4.5.2.4 最佳浸漬溶蝕條件下對5種不同LCD不同樣品進行浸漬溶蝕結果 | 61 | 4.5.3 氫氧化鈉之銻、錫浸漬溶蝕回收成效 | 62 |
| 62 4.6 浸漬溶蝕液pH值調整之研究結果與討論 | 63 | 4.6.1 鹽酸浸漬溶蝕液pH值調整結果 | 63 |
| 63 4.6.2 氫氧化鈉浸漬過濾液pH值調整結果 | 67 | 4.7 離子交換法回收銻、錫之結果與討論 | 67 |

| | | | |
|-------------------------|-----|------------------------|-----|
| 4.7.1 鹽酸浸漬溶蝕液之離子交換結果 | 68 | 4.7.2 氫氧化鈉浸漬溶蝕液之離子交換結果 | 68 |
| 4.8 化學置換法回收錫、錫之結果與討論 | 69 | 4.8.1 鹽酸浸漬溶蝕液之化學置換結果 | 69 |
| 4.8.2 氫氧化鈉浸漬溶蝕液之化學置換結果 | 70 | 4.9 電解法回收錫、錫之結果與討論 | 71 |
| 4.10 最佳之廢LCD資源再生回收流程之研擬 | 72 | 第五章 結論與建議 | 117 |
| 5.1 結論 | 117 | 5.2 建議 | 120 |
| 參考文獻 | 120 | | 122 |

參考文獻

- 參考文獻 1. <http://mail.cycu.edu.tw/~s8921603/>。 2. 廢物品責任業者範圍及費率檢討評估計畫，行政院環保署，93年1月。 3. <http://cdnet.stpi.org.tw/techroom/market/eedisplay/eedisplay130.htm>。 4. 董瑞安、吳先琪，“廢筆記型電腦回收處理技術之評估研究 - LCD回收處理技術可行性評估”，環保署，88年6月。 5. 劉瑞祥譯，“液晶之基礎與應用”，國立編譯館，民國85年6月。 6. Y. Kunitake, “Resin for laminate”, *Circuit Technology*, 8, 60 (1993). 7. http://www.ccb.com.tw/html/what_s_new_industrial0904.html。 8. 李清華、吳宗勳、陳明俊、彭御賢，“廢液晶顯示器資源再生處理技術評析”，*工業污染防治* 第九十一期，2004年7月。 9. 李清華、楊昆龍 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”，民國92年8月。 10. Robyn V. Young, Suzaane Sessine, “World of chemistry”, Gale Group. 11. Marla Thompson Ludwick, “Discovery, occurrence, development, physical and chemical characteristics and a bibliography of indium”, *The Indium Corporation of American* (1959). 12. 宏錦行王仁義先生所提供。 13. 柯清水，*新世紀化工化學大辭典*，正文書局，P1137、P1914，2002年2月。 14. 蔡敏行，*提煉冶金概論講義*，成功大學資源工程學系，民國91年1月。 15. Gale L. Hubred ; Dean A. Van Leisburg U.S. Patent 4514368. 16. <http://www.rod.beavon.clara.net/incat7.htm>。 17. 北京礦冶研究總院分析室 “礦石及有色金屬分析手冊”，冶金工會出版社，P168~170 (2001)。 18. 蔡尚林，“燃油飛灰性質及資源化研究”，成功大學資源工程研究博士論文，民國87年6月。 19. F.J. Alguacil, “Solvent extraction of indium () by LIX 973N”, accepted 10 October (1998). 20. M.S. Lee, J.G. Ahn, E.C. Lee “Solvent Extraction separation of indium and gallium from sulphate solutions using D2EHPA”, 9 January (2002). 21. 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，P736~739, P754, P775~777 (1997). 22. <http://www.flinnsci.com/homepage/chem/tinsponge.html>。 23. <http://www.scescape.net/~woods/elements/indium.html>。 24. <http://www.scescape.net/~woods/elements/tin.html>。 25. “Chelated Indium Activable Tracers for Geothermal”, June (1986) 26. <http://pearl1.lanl.gov/periodic/elements/49.html> 27. Henkel KGaA, LIX 973N Material Safety Data Sheet, Dusseldorf (1997). 28. M. Avila Rodriguez, G. Cote, D. Bauer, *Solvent Extr. Ion Exch.* 10 5 (1992). 29. S. Facon, M. Avila Rodriguez, G. Cote, D. Bauer, in: D.H. Logsdail, M.J. Slater Eds., *Solvent Extraction in the Process Industries*, Vol. 1, SCI-Elsevier Applied Science, London (1993), p. 557. 30. M.A. Karve, S.M. Khopar, in: D.H. Logsdail, M.J. Slater Eds., *Solvent Extraction in the Process Industries*, Vol. 3, SCI-Elsevier Applied Science, London, p. 1347 (1993). 31. E. Rodriguez de San Miguel, J.C. Aguilar, J.P. Bernal, M.L. Ballinas, M.T.J. Rodriguez, J. de Gyves, K. Schimmel, *Hydrometallurgy* 47 (1997). 32. S. Amer, *Rev. Met.* 17 2 (1981). 33. <http://mars.lssh.tp.edu.tw/~u1300161/lcd.htm>。 34. http://www.moneydj.com/z/zd/zdc/zdcz/zdcz_1143CFE3-40E2-4EEB-9C93-5BD08DA9610D.asp.htm。 35. 廖顯杰，“2002年我國LCD產業第三季觀察與展望”，經濟部技術處ITIS計畫，民國93年2月。 36. D.H. Liem, *Acta Chem. Scand.* 25 (1971). 37. G.M. Ritcey, A.W. Ashbrook, *Solvent Extraction*, Part II, Elsevier, Amsterdam, p. 556 (1979). 38. 環檢所網站: http://www.niea.gov.tw/index_Frame.htm。 39. 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。 40. 曹簡禹、黃定加，*物理化學實驗學*，正中書局，民國76年6月。 41. <http://www.niea.gov.tw/niea/REFUSE/R20400T.htm>。 42. <http://www.nchu.edu.tw/~rict/sem/>。