

Resource Recycling of Indium Tin Oxide Sputtering Liquid Waste

柯秀靜、李清華；蔡尚林

E-mail: 9806529@mail.dyu.edu.tw

ABSTRACT

The demand for ITO (Indium Tin Oxide) transparent conductive material is greatly increasing as the global market for liquid crystal display grows fast. The ITO is adhered on the glass surface of liquid crystal display by using a sputtering process. A valuable ITO waste liquid will be generated during this sputtering process. The main objective of this study is to recover the valuable metal of indium (In) from ITO waste liquid. In this study, several methods of pH adjustment, precipitation, electric wining, cementation, ion exchange, crystallization are adopted to investigate the recovery of valuable metal of indium from ITO waste liquid. On the base of aforementioned study results, the optimum technology for the recycling of In from ITO waste liquid is: Adjusts the pH of ITO waste liquid to 5 by adding NaOH to 100% precipitate In which containing in this liquid as $\text{In}(\text{OH})_3$. The obtained $\text{In}(\text{OH})_3$ is then to be dissolved by 7.2N H_2SO_4 with a solid/liquid of 5g/10ml at room temperature. After crystallization without any disturbance of this collected dissolved solution for one day, an indium sulfate product can be obtained from this solution. The total recovery of indium from ITO waste liquid by this procedure is about 100%.

Keywords : Indium ; Tin ; Crystallization ; 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 xi 表目錄 xiv 第一章 緒論 1 1.1 前言 1 1.2 研究目的 3 第二章 文獻回顧 6 2.1 銦錫氧化物(ITO) 之介紹[4] 6 2.2 國內外回收ITO靶材之方法 7 2.3 銦、錫金屬的特性 8 2.4 濕式冶煉法 9 2.4.1 調整pH值 10 2.4.2 沉澱法 10 2.4.3 電解法 11 2.4.4 置換法 12 2.4.5 離子交換法 12 第三章 研究方法及設備 20 3.1 ITO廢液之收集與成分分析 21 3.1.1 ICP有價金屬全含量分析 21 3.1.2 比重分析 21 3.1.3 水中總溶解固體分析 22 3.1.4 pH值分析 23 3.2 調整pH值之研究與設備 23 3.3 沉澱法之研究與設備 24 3.4 電解法之研究與設備 25 3.5 置換法之研究與設備 25 3.6 離子交換法之研究與設備 26 3.7 晶析法之研究 26 3.7.1 掃描式電子顯微鏡分析 27 3.7.2 X光單晶繞射儀分析 27 3.8 訂定最佳ITO廢液之資源回收及處理技術流程 28 第四章 結果與討論 39 4.1 ITO廢液之收集與成分分析結果與討論 39 4.1.1 ICP有價金屬全含量分析結果與討論 39 4.1.2 比重分析結果與討論 40 4.1.3 水中總溶解固體分析結果與討論 40 4.1.4 pH值分析結果與討論 41 4.2 ITO廢液調整pH值之結果與討論 41 4.2.1 ICP添加NaOH調整pH值之結果與討論 41 4.2.2 二次調整pH值之結果與討論 42 4.3 ITO廢液沉澱實驗之結果與討論 43 4.3.1 碳酸鈉沉澱之結果與討論 43 4.3.2 硫化鈉沉澱之結果與討論 44 4.3.3 三聚磷酸鈉沉澱之結果與討論 46 4.4 ITO廢液電解實驗之結果與討論 47 4.4.1 電流密度為0.3A/dm²時ITO廢液電解實驗之情形 47 4.4.2 電流密度為0.6A/dm²時ITO廢液電解實驗之情形 48 4.5 ITO廢液置換實驗之結果與討論 48 4.5.1 鋁粉置換ITO廢液中有價金屬之結果與討論 49 4.5.2 鋅粉置換ITO廢液中有價金屬之結果與討論 50 4.5.3 鐵粉置換ITO廢液中有價金屬之結果與討論 51 4.5.4 鎳粉置換ITO廢液中有價金屬之結果與討論 52 4.6 離子交換ITO廢液中銦、錫離子之結果與討論 53 4.6.1 H型252RF離子交換樹脂交換ITO廢液中銦、錫離子之結果與討論 53 4.6.2 H型1500離子交換樹脂交換ITO廢液中銦、錫離子之結果與討論 54 4.6.3 CL型4200離子交換樹脂交換ITO廢液中銦、錫離子之結果與討論 54 4.6.4 IRA-402離子交換樹脂交換ITO廢液中銦、錫離子之結果與討論 55 4.7 硫酸銦晶析實驗之結果與討論 56 4.7.1 以不同濃度之硫酸溶解氫氧化銦 56 4.7.2 最佳晶析條件之結果與討論 58 4.8 整體資源回收流程 59 第五章 結論與建議 89 5.1 結論 89 5.2 建議 90 參考文獻 92

REFERENCES

- 1.王樹楷, 銦冶金, 冶金工業出版社, 2006年。
- 2.亞洲聯盟諮詢網, 2009年中國金屬銦行業市場調查與投資諮詢研究報告, 2008年。
- 3.范姜建鋒, SPUTTERING TARGET, 竹科原廣科技股份有限公司, 民國96年7月。
- 4.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。
- 5.日本專利, 平5-311422, “日立金屬公司ITO靶材製程”。
- 6.日本專利, 平8-144256, “三菱材料公司ITO靶材製程”。
- 7.韶關市華力實業有限公司網頁: <http://www.sghuali.com/sdp/46658/3/cp-14568.html>。
- 8.倫敦金屬交易中心網站: http://www.lme.com/dataprices_pricegraphs.asp。
- 9.陳鑑夫, 國內含銦資源物市場評析, 經濟部技術處產業技術知識服務計畫(ITIS), 2006年8月。
- 10.G.Ruppkecht.Z.Phys,139,504(1954)。
- 11.H.J.J.van Boort and R.Groth:PhilipsTech.Rev.,29,17(1968)。
- 12.Liu, Ji xiagn、Gan, yong、Zeng, Shengnan, “Indium tin oxide nanosized composite powder prepared using waste ITO target”, Rare Metals, v24, n3, September, 2005, p277-282。
- 13.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. 14.Xu,Xiulian、 Xu,Zhifeng、 Zhou,Faying, “ Recycle use of phorous mixer extractant to extract indium ” ,Rare Metals,v22,n2,June,2003,p91-94. 15.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, Volume28, Issue1, January2006,p123-145. 16.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。 17.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。 18.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。 19.Robyn V. Young、 Suzaane Sessine, “ World of chemistry ” , Gale Group. 20.Marla Thompson Ludwick, “ Discovery,occurrence,development,physical and chemical characteristics and a bibliography of indium ” , The Indium Corporation of American(1959). 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, P737~738, 1997. 22.延陵化學元素志網頁: <http://www.ngensis.com> 23.賴耿陽,貴金屬元素化學與應用,復漢出版社印,民國79年11月。 24.柯清水,新世紀化工化學大辭典,正文書局,2002.2。 25.再生有色金屬生產,魯君禾,1994年11月。 26.維基百科 <http://zh-yue.wikipedia.org/wiki/%E5%85%83%E7%B4%A0%E5%91%A8%E6%9C%9F%E8%A1%A8> 27.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。 28.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 29.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。 30.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。 31.黎鼎鑫,貴金屬提取與精鍊,中南工業大學出版社,2000年。 32.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。 33.蘇振輝,含錫導線架廢料資源化之研究,大葉大學碩士論文,民國96年6月。 34.成大上課講義教材,蔡敏行。 35.M.A.Barakat, “ Recovery of lead,tin and Indium from alloy wire scrap, Hydrometallurgy ” ,Vol49,1998,p63-73. 36.網頁: http://www.jesuitnola.org/upload/clark/Refs/red_pot.htm Harry Clark ’ s Chemisity Web Site. 37.John J、 Mcketta, “ Encyclopedia of Chemical Processing and Design ” ,P157-165 38.F.C.Nachod and J.Schubert, Ion Exchange Technology, Academic Press, New York,1956. 49.工業污染防治技術手冊之十,工業廢水離子交換處理,80年6月。 40.M.Marhol,Ion Exchange in Analytical Chemistry,Elsevier,New York,1982. 41.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 42.維基百科 <http://zh.wikipedia.org/wiki/%E5%AF%86%E5%BA%A6>. 43.環檢所網頁 <http://www.niea.gov.tw/niea/WATER/W21057A.htm>. 44.環檢所網頁 <http://www.niea.gov.tw/niea/WATER/W42452A.htm>. 45.網頁: <http://www.mse.nchu.edu.tw/p1.asp?uno=7> 國立中興大學材料與工程學系 46.網頁: <http://elearning.stut.edu.tw/caster/3/no3/3-2.htm> 南台科技大學鑄工科材料分析技術顯微結構觀察技術。 47.網頁: <http://elearning.stut.edu.tw/caster/3/no4/4-1.htm> 南台科技大學鑄工科材料分析技術光繞射分析儀。 48.網頁: <http://ghs.cla.gov.tw/tw/MSDS.asp?sn=2710> 行政院勞工委員會化學品全球調和制度GHS介紹網站。 49.網頁: http://www.acros.com/DesktopModules/Acros_Search_Results/Acros_Search_Results.aspx?XX=_KFPNKUMENBQNKQNQNMPOMFNM_?tabID=21&alias=Rainbow&lang=en&search_type=2&search=Sodium+sulfide&for=acro2&sup=AcrosEU&pri=USD&rid=t&stock=t&server=&bl=25&found=3&border=no&bgcolor=%23DDEEFF&bgcolor_td=%23DDEEFF&bgcolor_th=%2399CCFF&bgcolor_th1=%236699CC&bgcolor_th2=%23DDEEFF&bgcolor_th3=%23DDEEFF&align_th1=center&align_th2=center&face_font=verdana%2Cgeneva%2Carial%2Chelvetica%2Csans%2Dserif&nlink=%23000000&colo Acros Organics Web Site. 50.網頁: http://www.acros.com/DesktopModules/Acros_Search_Results/Acros_Search_Results.aspx?tabID=21&alias=Rainbow&lang=en&search_type=2&search=sodium%20tripoly%20phosphate Acros Organics Web Site.