

行政院環境保護署環保創新科技研發計劃

光電產業ITO廢料銻回收技術之開發

許景翔 總經理

簡報內容

- 一. 研究目的
- 二. 光電產業之ITO廢料成份
- 三. 銦回收技術之發展與應用
- 四. 研究流程與結果探討
- 五. 電解回收與純化
- 六. 結論
- 七. 附註

一、研究目的

- 在光電產業蓬勃發展帶動下，全球TFT-LCD顯示器需求量提升，使ITO透明導電薄膜成為金屬銦的主要用途。依據美國國家地質調查局統計，2014-2015年全球銦總產量與總需求量分別為820噸與1,500噸，造成銦資源供不應求的窘境日益嚴重。
- 目前金屬冶金技術包括乾式冶金(Dry Smelting)及濕式冶金(Wet Smelting)

技術	優點	缺點	應用情況
乾式冶金	<ul style="list-style-type: none">• 反應速度快• 流程短	<ul style="list-style-type: none">• 純度較低• 設備成本高	<ul style="list-style-type: none">• 用於礦石提煉或廢棄物初處理
濕式冶金	<ul style="list-style-type: none">• 選擇性高• 純度較高	<ul style="list-style-type: none">• 試劑消耗量大• 規模較小	<ul style="list-style-type: none">• 用於貴金屬回收

二、光電產業之ITO廢料成份

- 光電產業主要排放的含銦廢棄物為ITO廢靶材、磁控濺射製程上廢料與廢LCD顯示器等ITO廢料，以及含銦清洗廢液與LCD顯示器蝕刻廢液等ITO廢料。
 - ITO廢靶材**：以直流濺射鍍膜的ITO靶材利用率約30~50%，且絕大部分之ITO材料於製程中浪費在濺鍍腔室內，所以ITO廢靶材及其廢料是銦二次資源的最大來源。
 - 廢LCD顯示器**：將製程上的不良品或使用後得廢LCD顯示器拆解後，可得含有ITO鍍層的玻璃基板，其銦含量不高。
 - 含銦清洗廢液**：含銦清洗廢液多指使用高純度金屬銦前，先以酸液(硝酸或鹽酸)清洗表面氧化層後所收集到的含銦清洗廢液，其成分為硝酸銦或氯化銦溶液，含銦量約10%以下。
 - LCD顯示器蝕刻廢液**：LCD顯示器製造廠常以5%草酸作為蝕刻液進行液晶面板蝕刻，製成廢液的含銦量約200ppm。

來源	處理方式
ITO廢靶材	使用乾式冶金法或濕式冶金法，純化後回收銦金屬
含銦清洗廢液	氧化還原法、置換還原法、改變溶解度或電解法等回收銦金屬
廢LCD顯示器	使用濕式冶金法，純化後回收銦金屬
LCD顯示器蝕刻廢液	以吸附法吸附廢液中的金屬後，再透過金屬精煉回收銦金屬

三、銻回收技術之發展與應用

- 濕式冶金之銻回收技術原理主要是於溶出階段以溶出劑將銻從含銻廢棄物溶出，並以銻離子形式存在溶液中，再經由濃縮與回收階段，將銻離子從溶液中還原成金屬銻。 SnO_2 穩定存在酸性環境下，不會反應溶解，因此常見的剝除劑為硫酸或鹽酸，硫酸成本低、易取得、設備要求低，使用上更為廣泛。常見之回收技術如沉澱法、鹼液蒸煮、吸附、離子交換法、溶劑萃取、化學置換法及電解還原等。

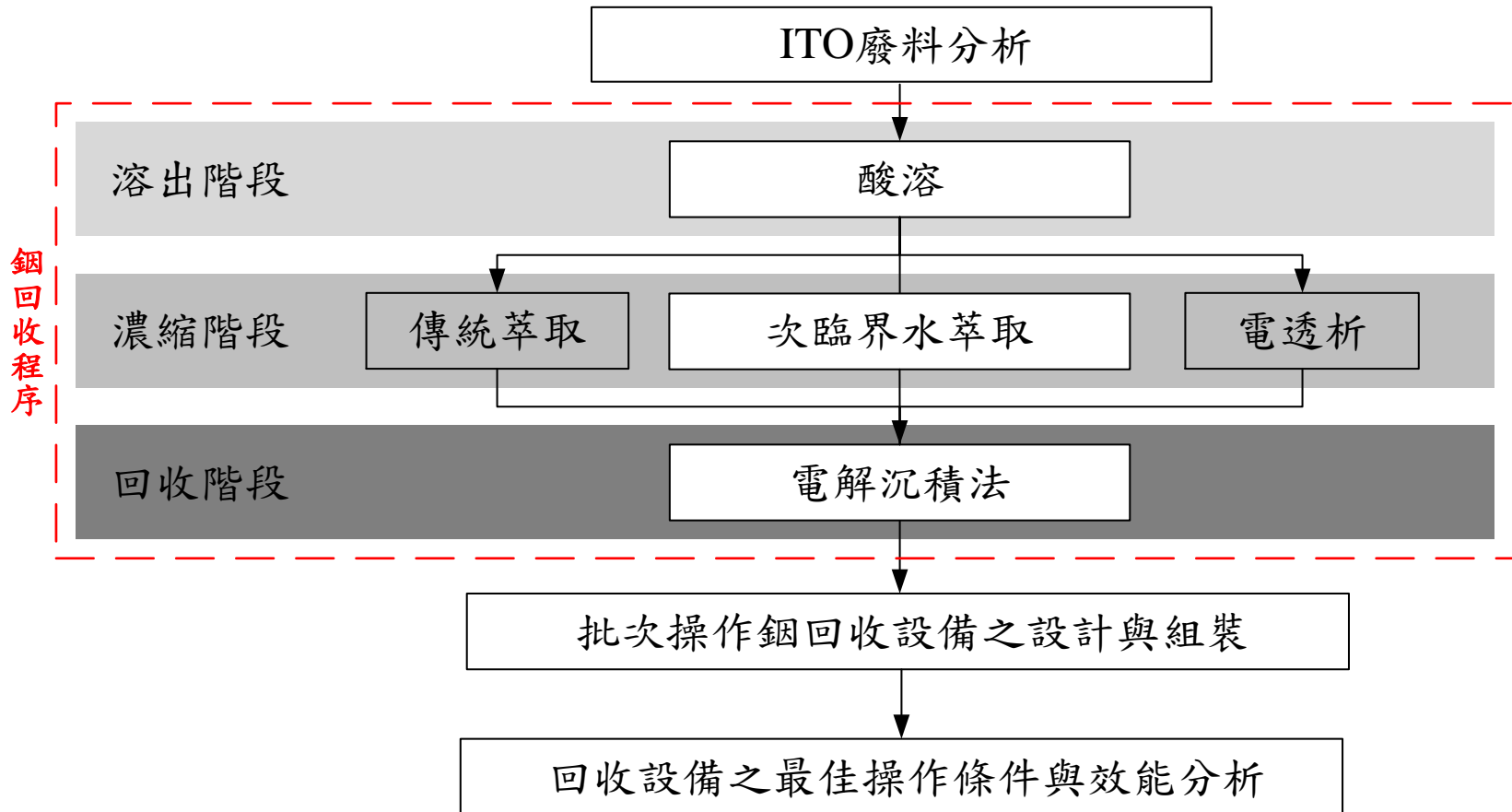
◆ 濕式冶金之銻回收技術之分離與回收技術比較表

技術	原理	優點	缺點	回收產物
離子交換 (Junshen等人， 2006)	溶液中的貴金屬離子與交換劑中的同性電荷離子發生離子交換作用	<ul style="list-style-type: none"> 選擇性高 	<ul style="list-style-type: none"> 廢液問題 吸脫附反應慢 	<ul style="list-style-type: none"> 高濃度含銻溶液
溶劑萃取 (周瑋珊等人， 2010)	利用兩種互不相溶之溶媒(指有機溶媒與水溶液)分配之差異所進行的金屬分離	<ul style="list-style-type: none"> 選擇性高 分離效果佳 安全性高 產品純度高 易連續操作 	<ul style="list-style-type: none"> 廢液問題 高消耗試劑 	<ul style="list-style-type: none"> 高濃度含銻溶液

◆ 濕式冶金之銻回收技術之分離與回收技術比較表(續)

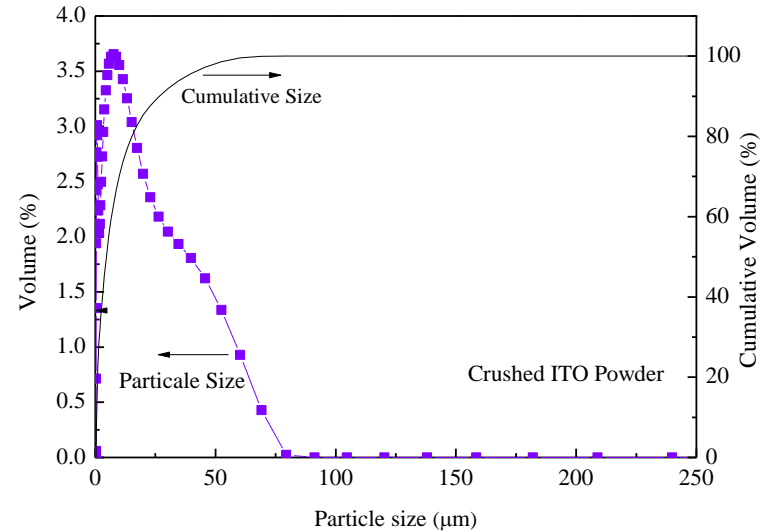
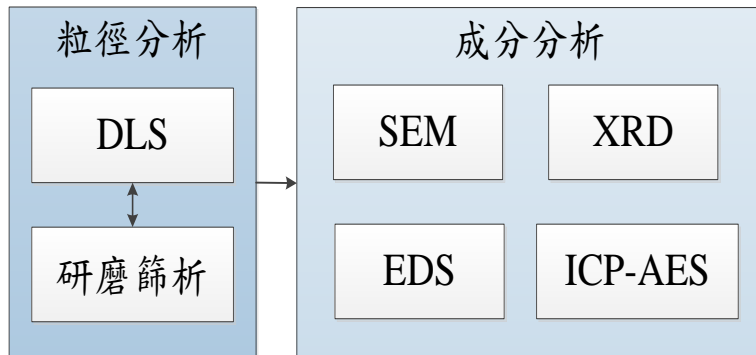
方法	原理	優點	缺點	回收產物
吸附 (蕭因秀, 2009)	將溶液中吸附質結合於吸附劑表面達成吸附作用	<ul style="list-style-type: none"> • 選擇性高 • 設備簡單 	<ul style="list-style-type: none"> • 廢液問題 	<ul style="list-style-type: none"> • 高濃度含銻溶液
沉澱法 (水解沉澱法) (吳俊毅等人, 2010)	將溶液中 In^{3+} 及 Sn^{4+} , 以氫氧化物溶解度之差異, 進行銻錫分離。	<ul style="list-style-type: none"> • 操作簡易 • 設備成本低 	<ul style="list-style-type: none"> • 錫化合物呈現膠態沈澱物, 固液分離困難 • 產物純度較低 	<ul style="list-style-type: none"> • 固體金屬銻
鹼液蒸餾	利用各金屬溶點不同來去除雜質	<ul style="list-style-type: none"> • 操作簡單 	<ul style="list-style-type: none"> • 高溫耗能 • 安全性低 	<ul style="list-style-type: none"> • 固體金屬銻
化學置換法 (Mpinga等人, 2014)	利用各金屬之還原電位不同, 使溶液中較不易氧化之金屬離子還原產生沉澱	<ul style="list-style-type: none"> • 高回收率 	<ul style="list-style-type: none"> • 廢液問題 	<ul style="list-style-type: none"> • 固體金屬銻
電解沉積法 (Saarela等人, 2004)	在含有貴金屬離子的水溶液, 通入直流電使溶液中的陽離子被還原在陰極上加以回收	<ul style="list-style-type: none"> • 產物純度高 • 分離效率高 	<ul style="list-style-type: none"> • 只適用導電材料 	<ul style="list-style-type: none"> • 固體金屬銻

四、研究流程與結果探討



ITO廢料分析

由DLS進行粒徑分析，再由XRD、SEM、EDS與ICP-AES分析廢料中的組成。由粒徑分析可以看出研磨過後的ITO廢料粒徑皆小於100 μm 。

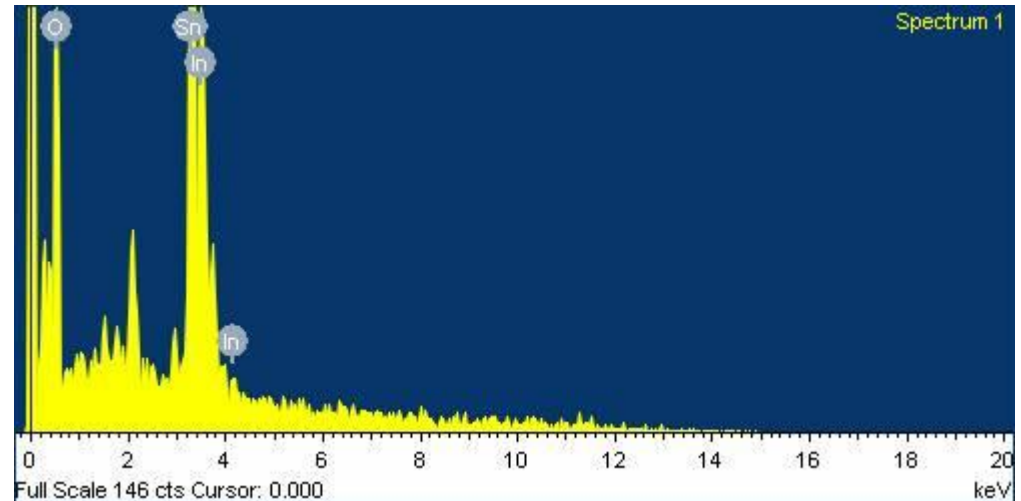
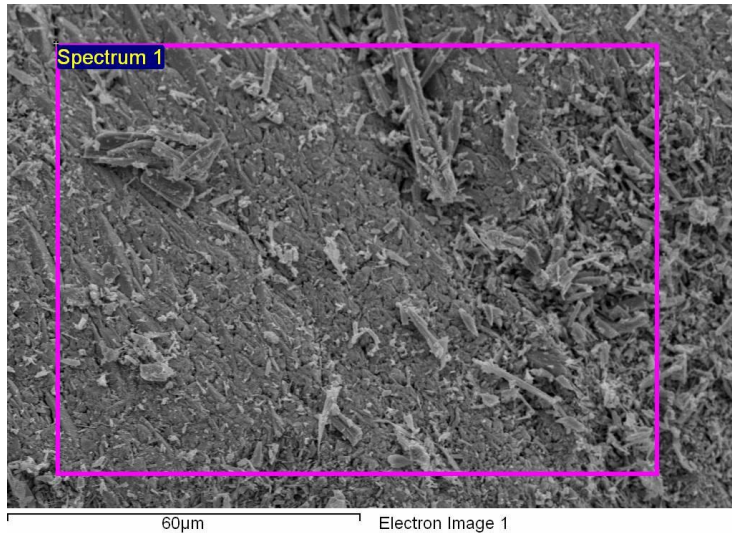
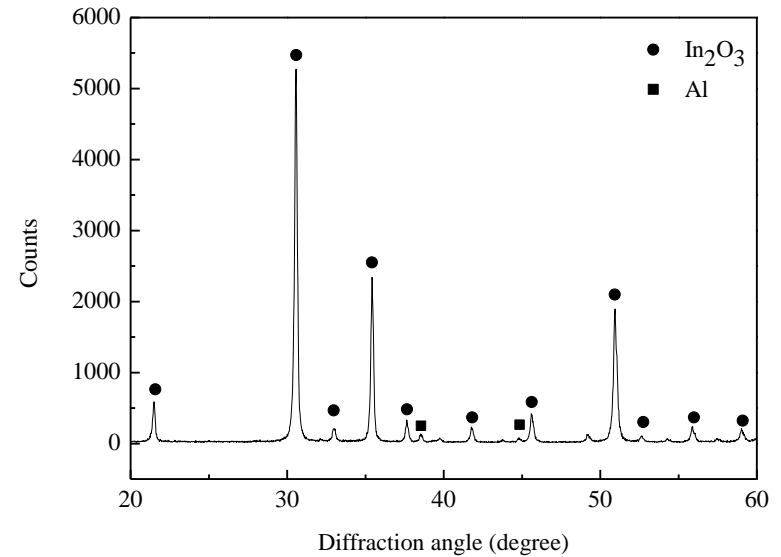


ITO廢料分析

XRD顯示，廢料中可能含有鋁，而銦則以氧化態存在。

SEM顯示，廢料表面相當粗糙。

EDS顯示，廢料中含有銦和錫。

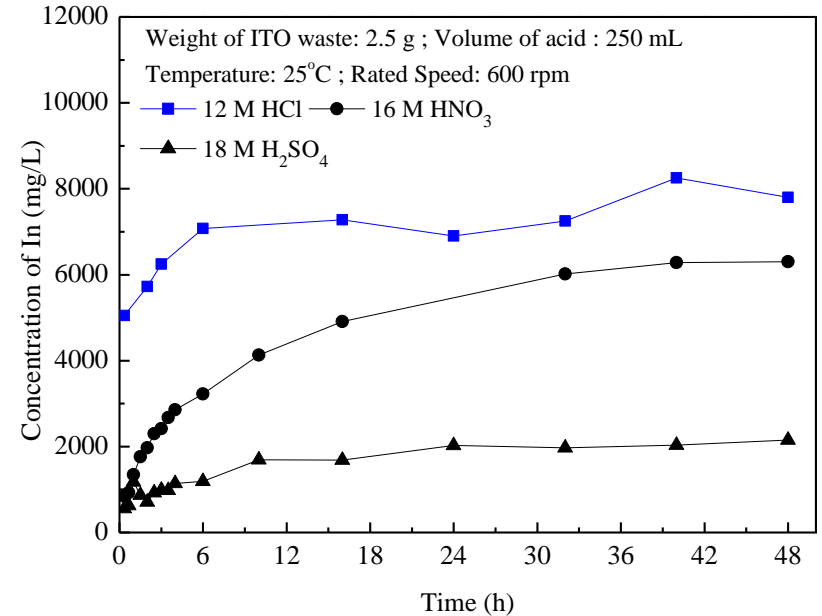
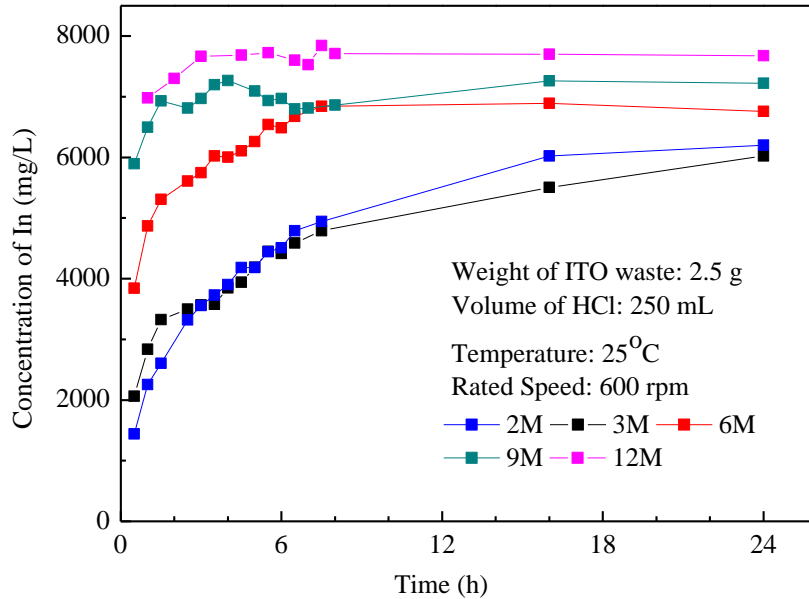


ITO廢料分析

經由酸溶程序分析廢料中之組成，結果如下表，可看出廢料中的金屬含量相當不均。錫的含量在59.04~83.85%之間，平均約為70%。

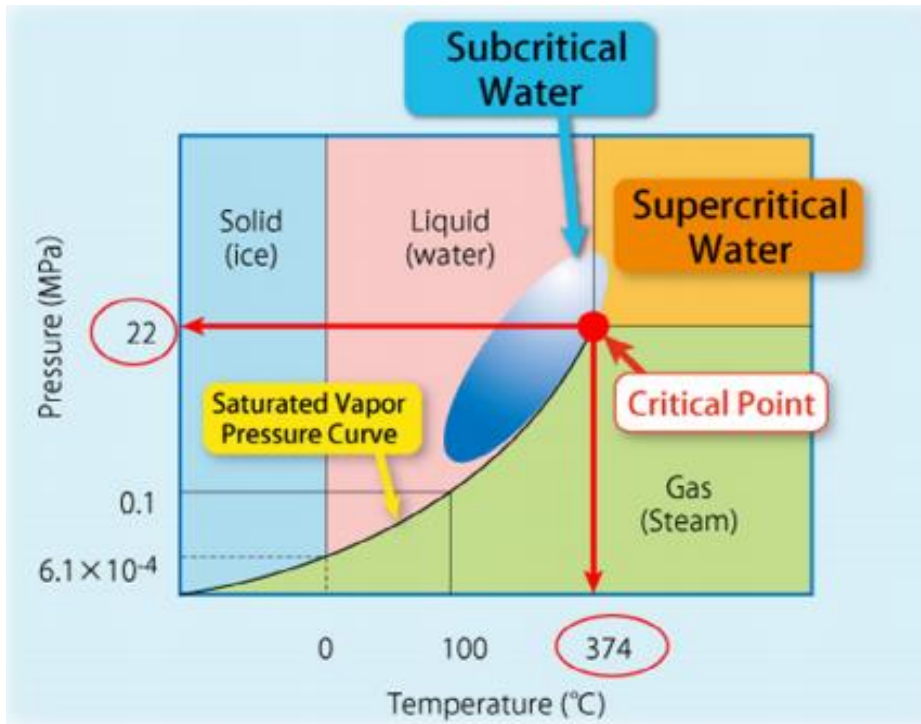
No.	ITO Weight mg	Metal contents of filtrate and cake measured by ICP-AES					
		In	Al	Sn	In	Al	Sn
		mg	mg	mg	wt%	wt%	wt%
1	2525.0	1626.9	255.4	67.8	64.43	10.11	2.68
2	2500.6	1781.0	274.3	70.8	71.22	10.97	2.83
3	2508.8	1710.1	259.2	51.3	68.16	10.33	2.04
4	2503.7	2074.2	308.7	113.9	82.85	12.33	4.55
5	2526.7	1491.7	228.7	67.4	59.04	9.05	2.67
Average	2513.0	1736.8	265.3	74.2	69.14	10.56	2.95

酸對銦溶出之效應



先由三種不同種類的酸做ITO的銦溶出實驗，其效果
 $\text{HCl} > \text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4$ 。再由常溫下進行鹽酸不同濃度效應，
 由12M的鹽酸效果最佳，在反應2hr後溶液中之銦濃度約
 為7500 mg/L。

次臨界水萃取 (SCWE)



環境友善

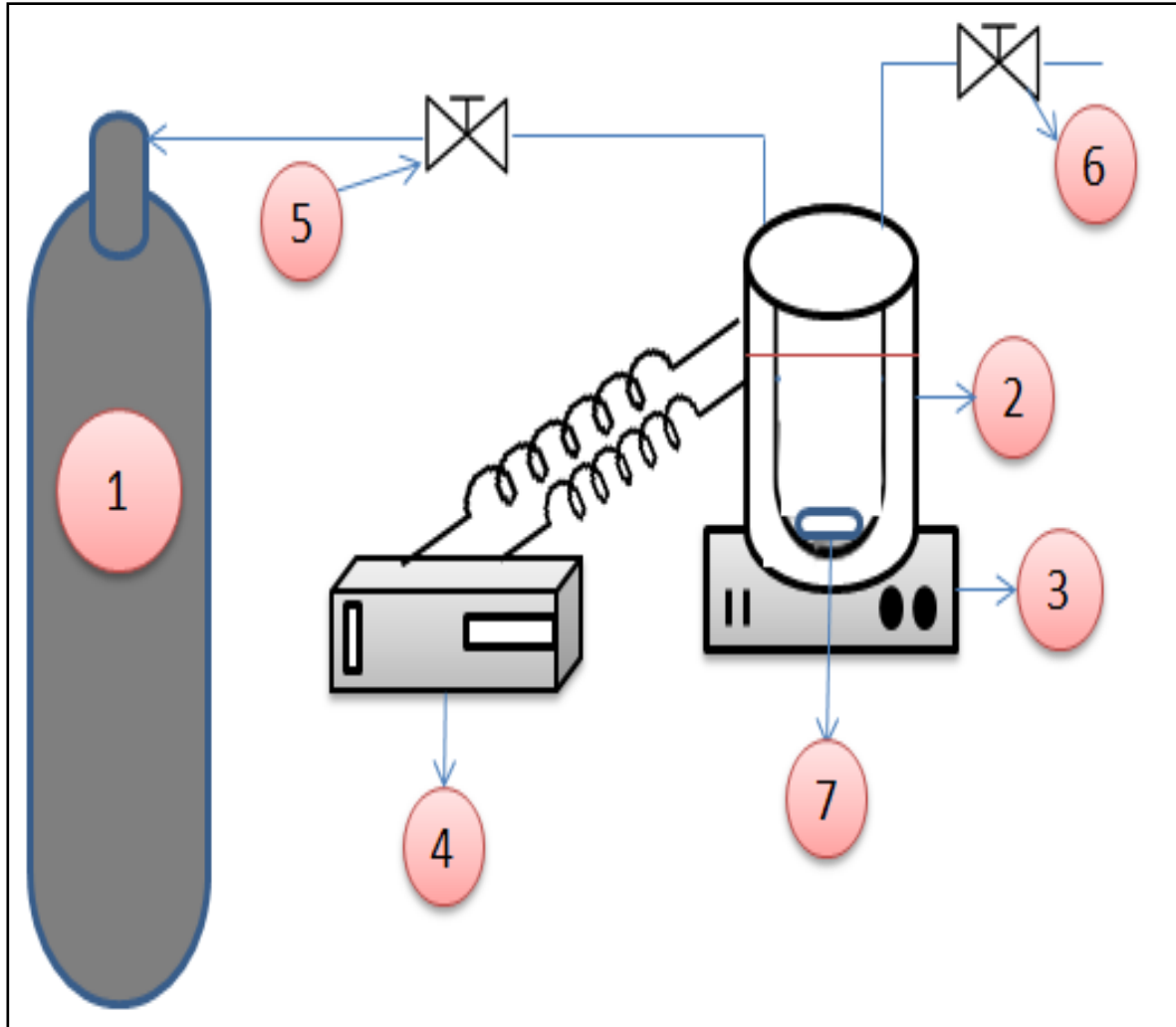
高效率

簡單

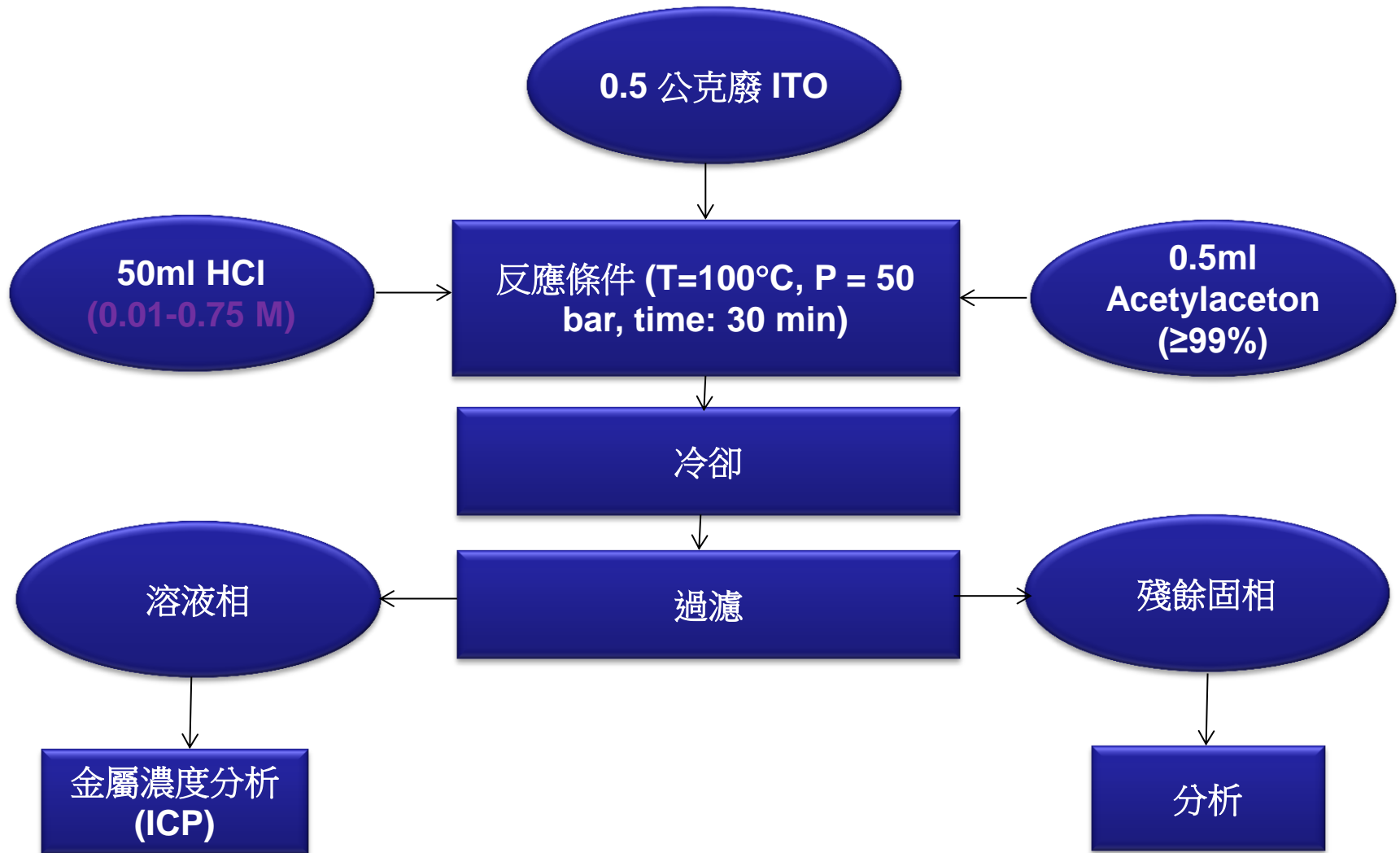
- 較佳質量傳遞
- 高溶解度
- 高擴散性

次臨界水萃取(SCWE)利用100-374°C與高壓的水

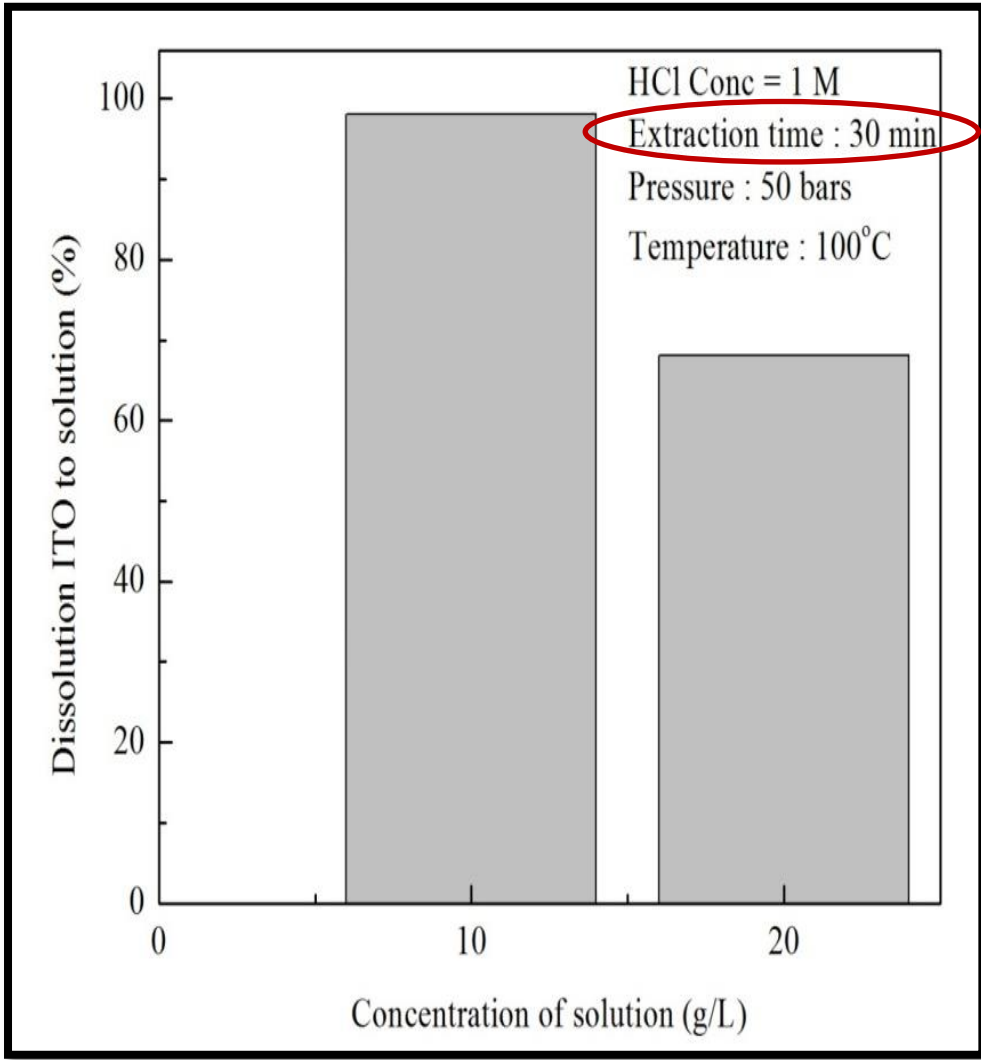
裝置設備



1. 氮氣
2. 反應器：直徑16 mm，高150 mm (SUS 316)
3. 攪拌器
4. 溫度控制
5. 閥
6. 釋壓閥
7. 磁石

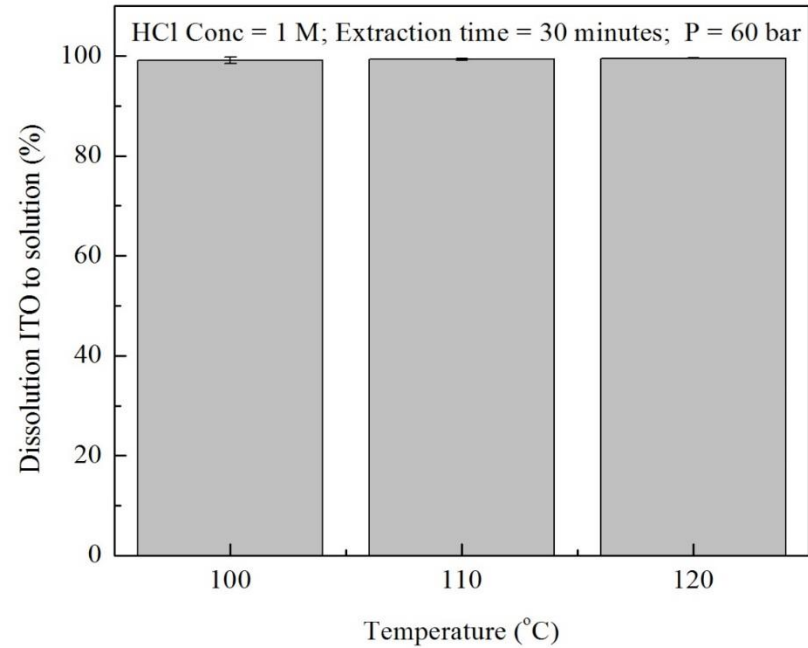


1. 廢ITO濃度影響



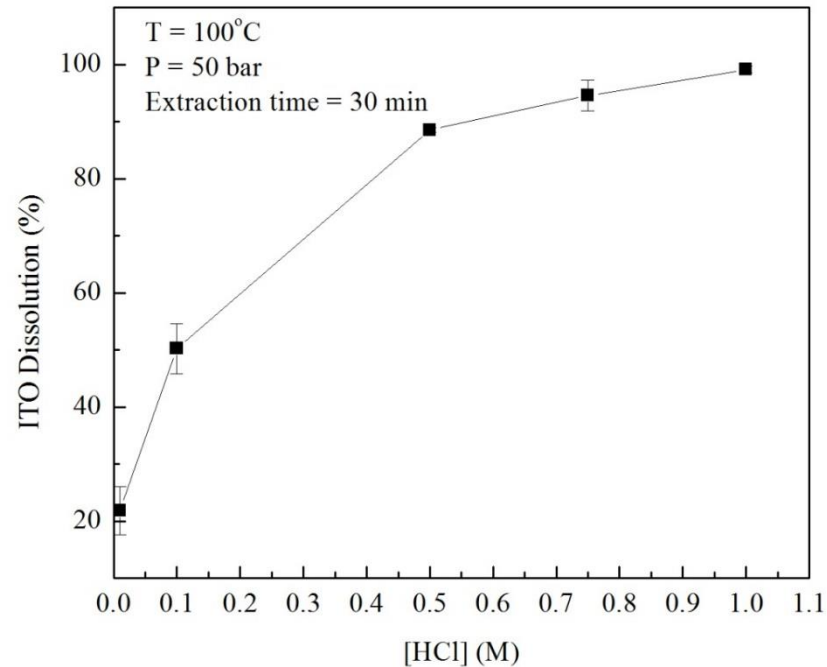
[ITO] (g/L)	[In] (mg/L)	[Al] (mg/L)	[Sn] (mg/L)
10	6426.91	101.67	1486.30
20	5207.43	121.24	580.48

2. 操作溫度影響



[HCl], M	萃取溫度 (°C)	溶解 (%)	[In] (mg/L)	[Sn] (mg/L)	[Al] (mg/L)
1	100	99.10 ± 0.61	8524.92 ± 228.1	1126.14 ± 75.31	150.51 ± 0.81
1	110	99.34 ± 0.18	8633.17 ± 72.56	1210.37 ± 16.79	155.89 ± 2.25
1	120	99.55 ± 0.06	8661.38 ± 91.85	1220.31 ± 19.78	118.09 ± 1.36

3. 濃度影響

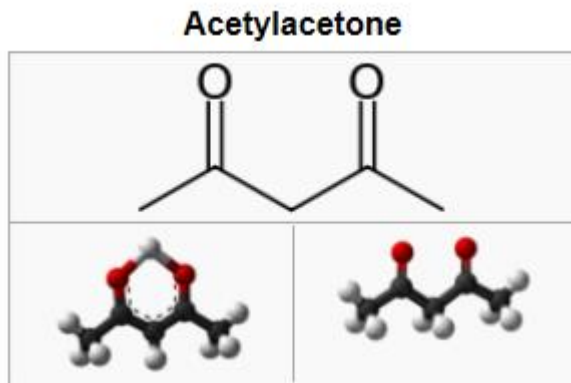


[HCl] (M)	[In] (mg/L)	[Sn] (mg/L)	[Al] (mg/L)
0.01	23.26 ± 0.19	10.74 ± 0.54	51.41 ± 0.98
0.1	1894.85 ± 1.24	97.14 ± 0.31	125.154 ± 1.29
0.5	7441.86 ± 196.77	375.88 ± 14.55	116.14 ± 6.42
0.75	7730.40 ± 176.95	377.17 ± 19.77	145.96 ± 6.76
1	8524.92 ± 228.07	1126.14 ± 75.31	150.51 ± 0.81

4. 操作壓力影響

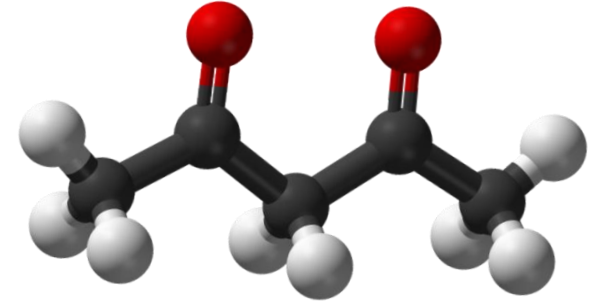
P (bar)	溶解(%)	[In] (mg/L)	[Sn] (mg/L)	[Al] (mg/L)
10	93.49 ± 0.95	7781.69 ± 14.72	432.42 ± 5.57	156.86 ± 0.56
30	94.25 ± 1.27	7775.64 ± 112.85	448.20 ± 11.10	153.58 ± 6.36
50	96.31 ± 0.97	7837.24 ± 41.69	435.78 ± 2.26	157.78 ± 0.96

5. 螯合物濃度影響



AcAc體積 (ml)	溶解(%)
0.1	94.73
0.2	95.26
0.3	95.53
0.4	95.32
0.5	96.31

什麼是乙基乙酮(AcAc)?

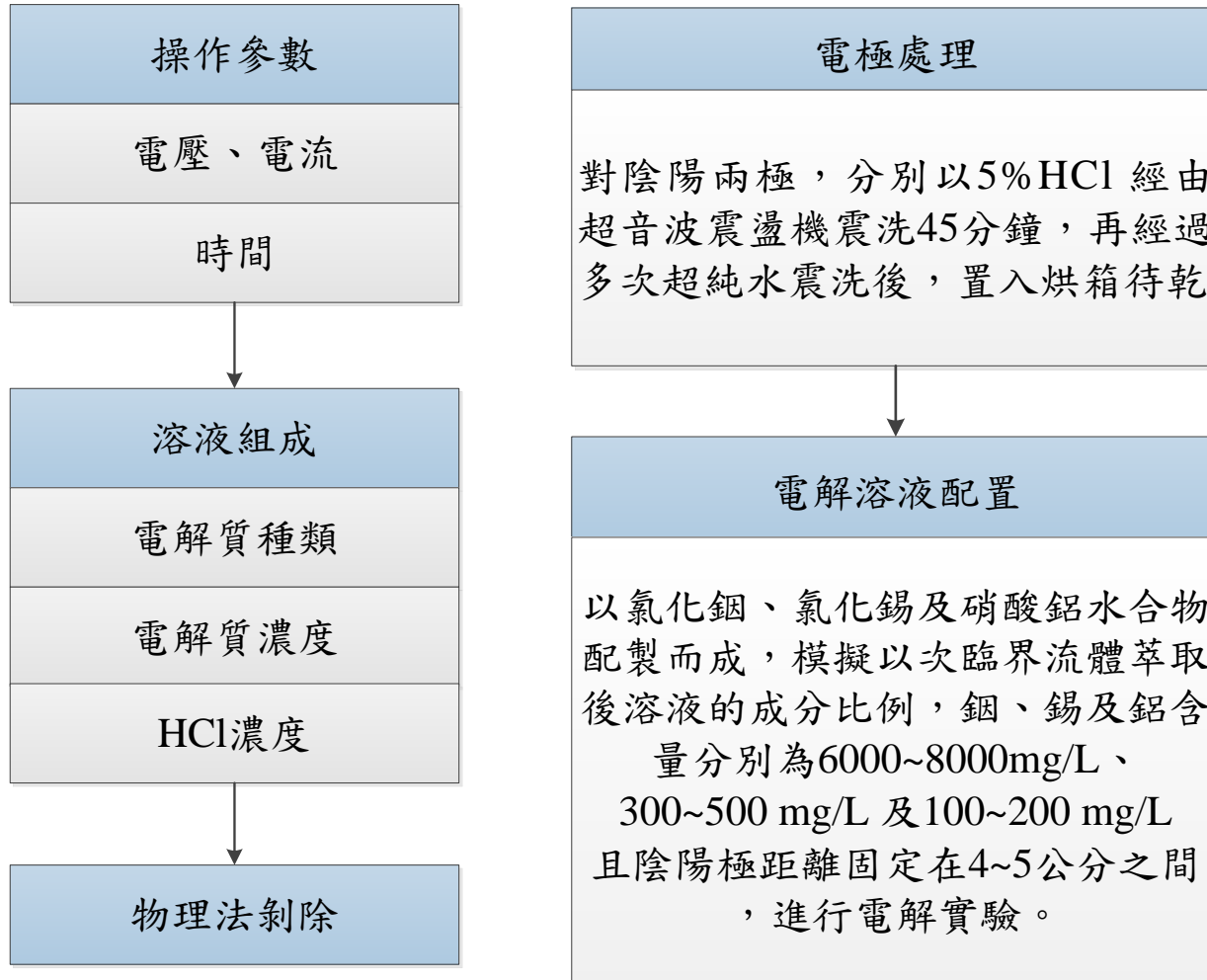


- 因為容易與金屬形成錯合物、高溶解性、與穩定性，經常使用在次臨界水萃取(SCWE) [1].
- 有效萃取污泥與砂土所含重金屬 [2] :
(Cr= 77.25%, Cu = 95.1%, Ni= 84.82%, Pb = 94.92%, Zn = 98.39%)

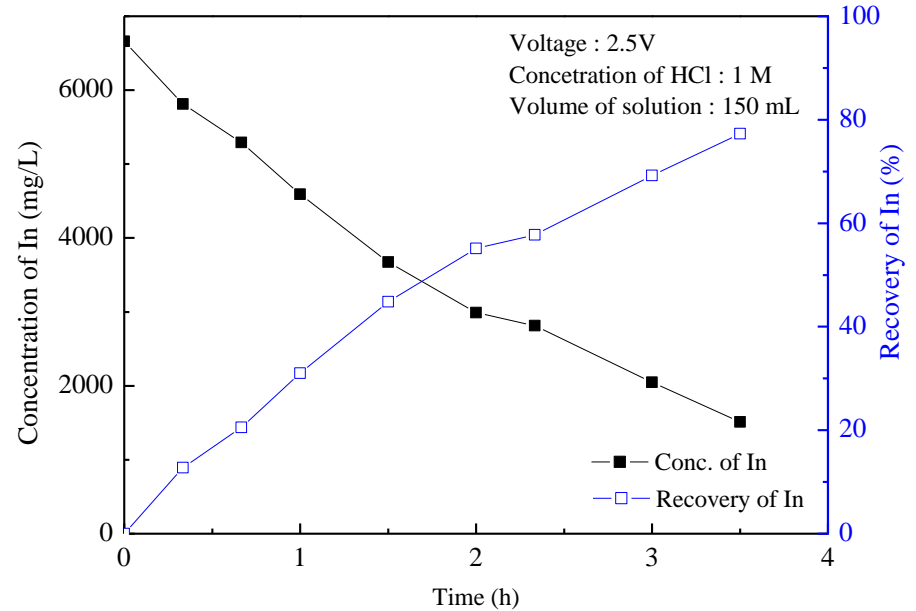
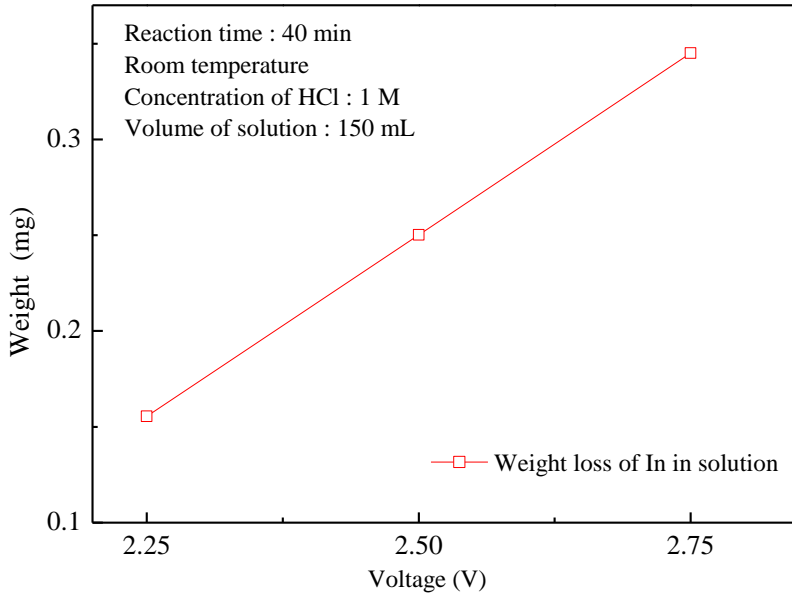
[1] Y. Lin, N.G. Smart, and C.M. Wai, "Supercritical fluid extraction and chromatography of metal chelates and organometallic compounds", *Trends Anal. Chem*, **14**, 123–133, 1995

[2] Yabalak, E. and A.M. Gizir, "Subcritical and supercritical fluid extraction of heavy metals from sand and sewage sludge", *Journal of Serbian Chemical Society*, **78**, 1013-1022, 2013.

五、電解回收與純化



電壓效應 (純鈟系統)



從電壓效應結果可看出，當電壓提升，可增加反應電流，並增加回收率，而後續實驗先以2.5V進行長時間反應。由長時間實驗結果可看出，反應時間越長，回收率越高，且在操作電壓為2.5V，反應時間3.5hr，回收率約為80%。

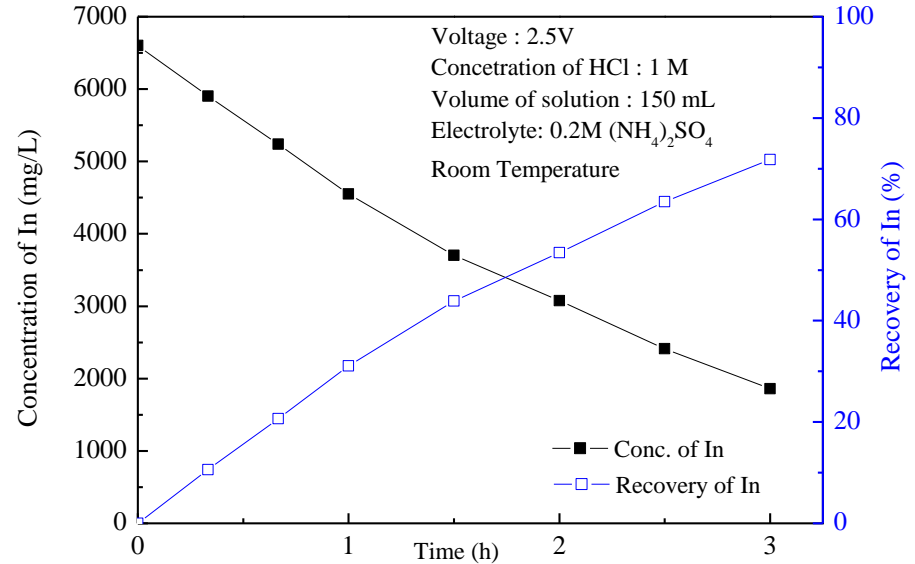
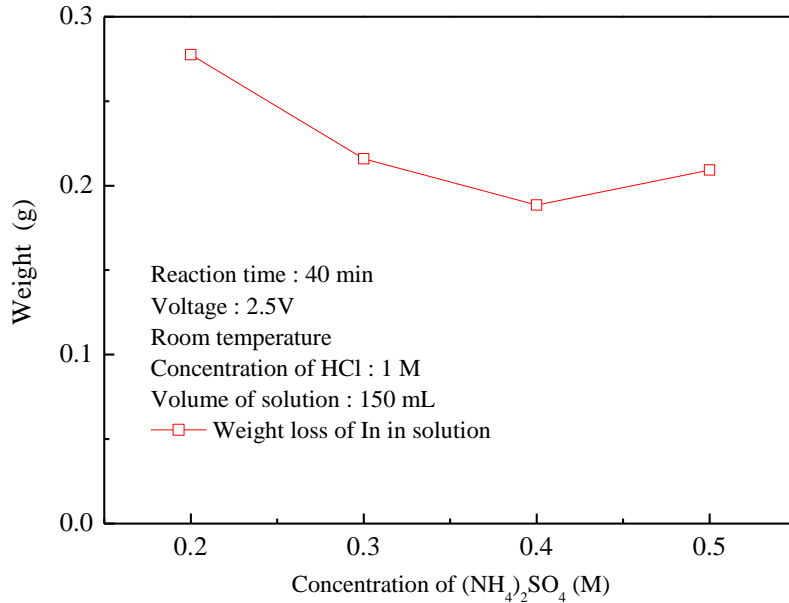
添加劑種類效應（純鈦系統）

- 草酸：增加反應電流，但溶液中鈦減少的量比無添加劑來的少。
- 硼酸：能使增加溶液中的鈦去除量，但由於此批實驗鈦的初始濃度較高，反應的驅動力較高，加入硼酸卻對回收率卻沒有明顯的增加。
- 氯化鈉：當添加0.2M氯化鈉可使電流上升但回收率並未有增加，而加入0.5 M氯化鈉，電流有大幅提升，但回收率亦沒有明顯增加。
- 硫酸銨：可使電流提升，亦可增加溶液中鈦的去除量，並增加電解回收率。

HCl	Electrolyte		Time	Voltage	Current ^a	Conc. of In		Weight loss of In in solution	Recovery of In
	Conc.	Species				mg/L	mg/L		
M	Conc.	Species	min	V	mA	before	after	g	%
1		none	40	2.5	185	6565	4897	0.2502	25.41
	0.5M	NaCl			446	6992	5450	0.2312	22.05
	0.2M	NaCl			220	6630	5570	0.1590	15.99
	0.2M	(NH ₄) ₂ SO ₄			420	7328	5478	0.2776	25.25
	0.2M	H ₂ C ₂ O ₄			320	9061	7649	0.2118	15.58
	0.2M	H ₃ BO ₃			333	8785	6956	0.2744	20.83

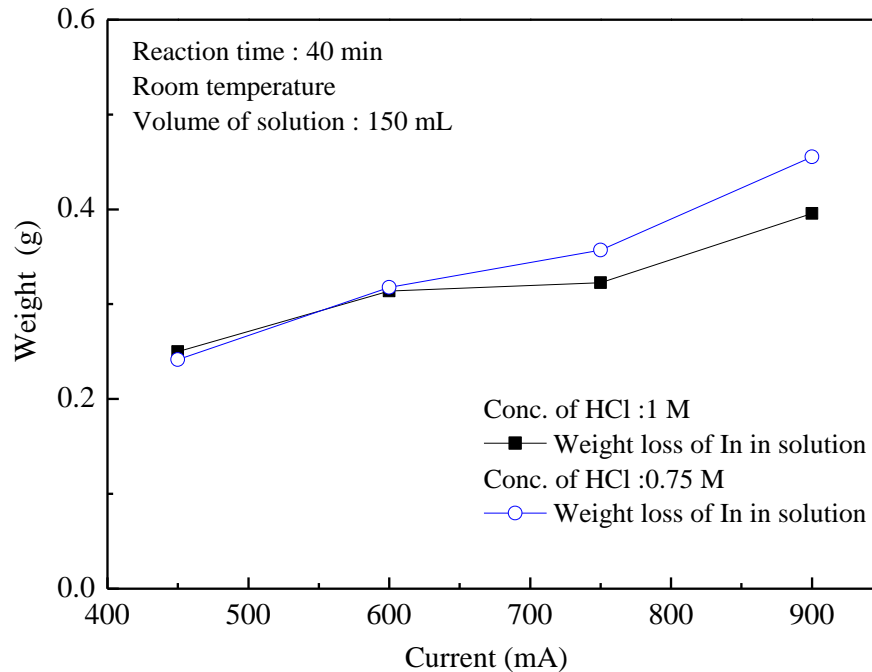
^a average value

硫酸銨濃度效應 (純銻系統)



本階段探討不同濃度的硫酸銨對電解回收的影響，由實驗結果看出，當增加硫酸銨濃度，銻的回收量並沒有對提升，判斷可能有其他附反應發生，故選擇以 0.2 M 硫酸銨作為添加劑。在定電壓為 2.5 V 長時間反應下，時間為 3 hr，回收率約為 80%。

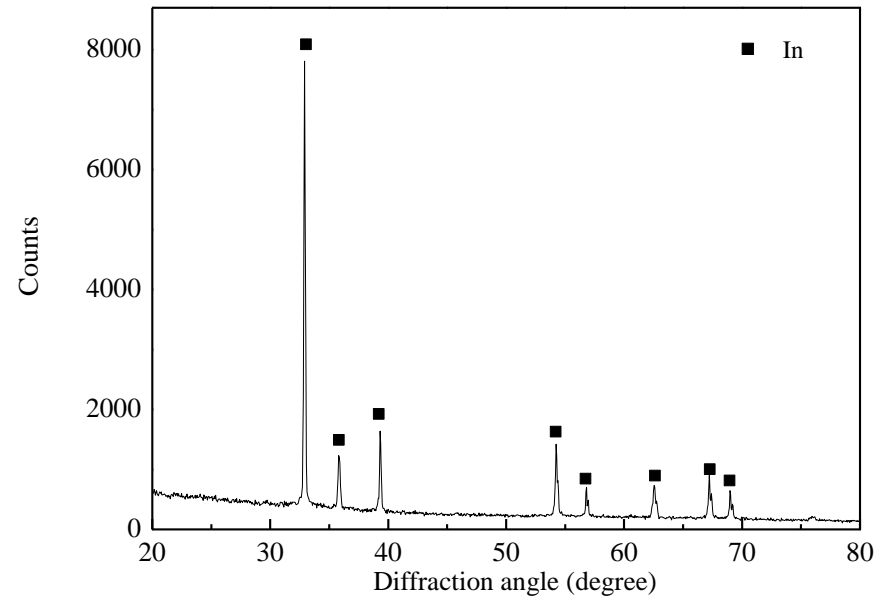
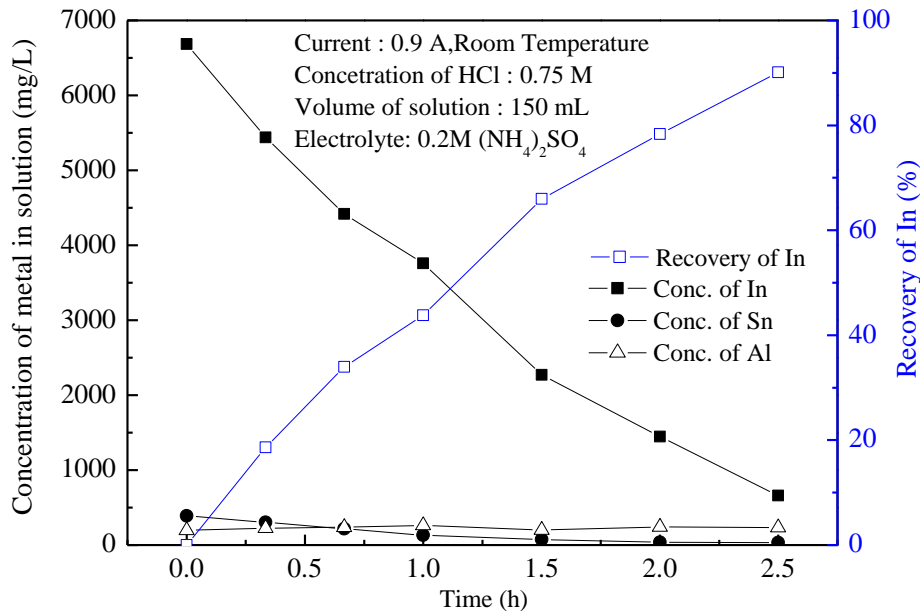
電流效應 (純鈹系統)



- 當反應提供的電流越高，鈹回收的量越多。
- 在不同鹽酸濃度下對電解回收鈹的效果，從實驗結果看出在電流為450 mA和600 mA 鹽酸濃度對電解回收的影響並不大；而當電流值持續提升，鹽酸濃度為0.75 M的回收效果比鹽酸濃度為1 M的效果佳。

電解回收銦之最佳操作條件

- 電流0.9A (以面積為29.94cm² 石墨片進行反應)
- 電解添加劑: 0.2 M (NH₄)₂SO₄



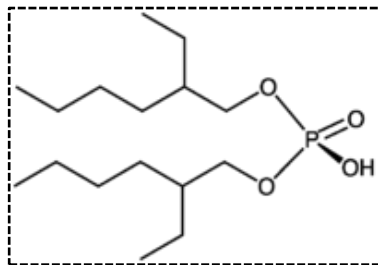
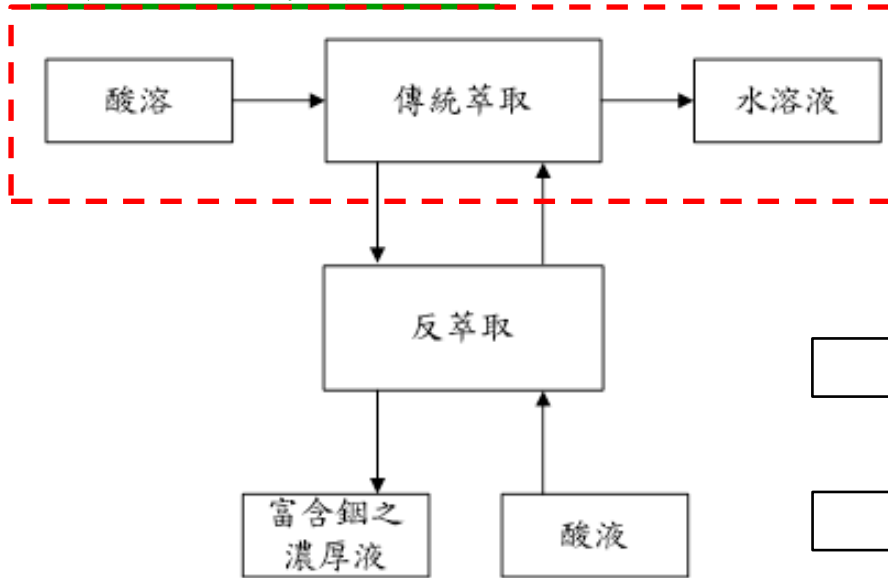
由最佳化操作條件反應後，溶液中之鋁幾乎沒有被還原，而在2.5hr
 回收率達90%，經由XRD分析結果中看出反應後，從陰極剝除之粉
 體大多為金屬銦，再由ICP-AES測得純度為93.98%，最後再由電解
 精煉法使純度達99%

六、結論

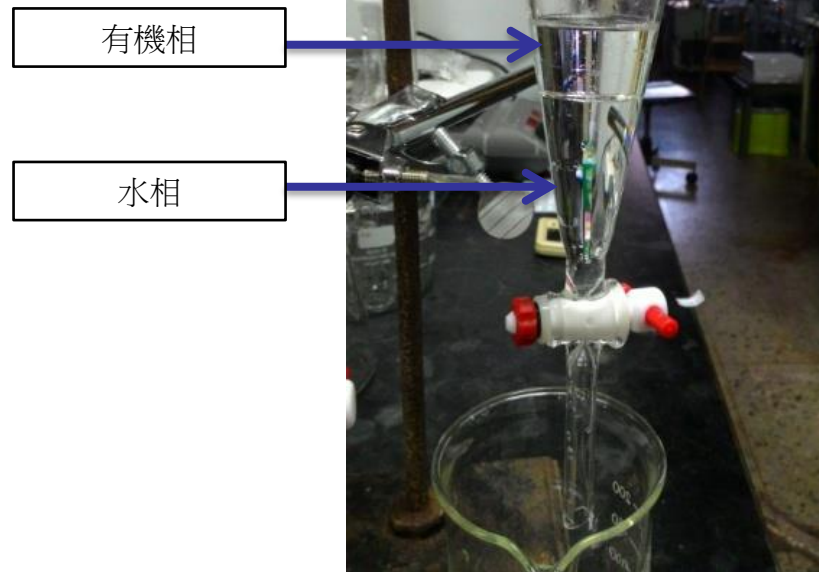
1. 次臨界水萃取系統中ITO廢料含量、酸液濃度及萃取溫度實驗我們可以得到以下結論：採用次臨界水萃取可以在短時間(30分鐘)溶解ITO粉末，同時具有較佳的溶解效果(98%)，獲得高濃度之銦溶液。
2. 經由實驗結果，酸溶與濃縮，可直接由次臨界水萃取法得到高濃度的含銦廢液。
3. 在電解回收銦的部分，加入硫酸銨作為電解添加劑，操作條件則以固定電流900 mA，極距固定在4~6 cm間，可得90% 銦回收率，再由XRD分析顯示為高純度銦產物，最後由電解精煉法將純度提升至99%。
4. 本程序回收銦，短時間反應的高效率結果且不含氰化物、氟、溴及碘等有害物質，相較一般程序無毒，且對環境不會造成二次傷害，因此可視為環保回收貴金屬銦之程序。

七、附註

萃取實驗



萃取劑 **D2EHPA**

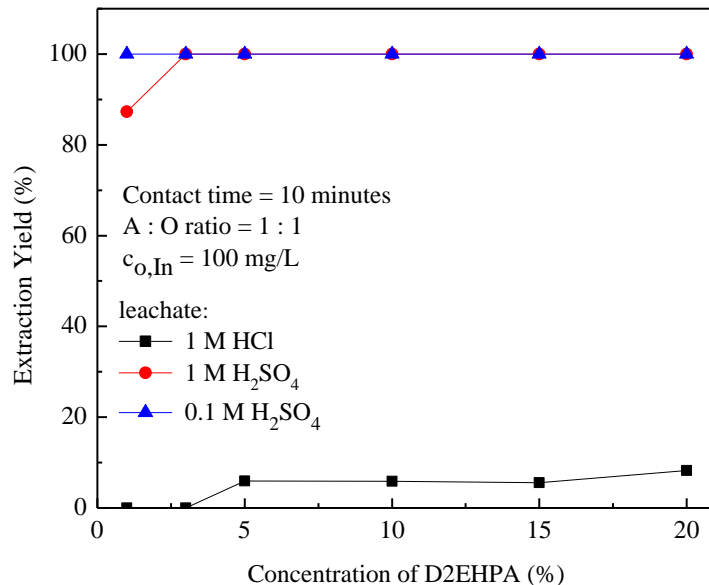


純銦系統中溶出劑對銦萃取率的影響

酸溶階段之溶出劑

- **1 M 鹽酸**：提高D2EHPA的比例，萃取效果沒有明顯的提升，萃取率的範圍在5~9%之間，萃取效果不佳。
- **1 M 硫酸**：使用3%的D2EHPA當萃取劑，萃取率達100%。
- **0.1 M 硫酸**：使用1%的D2EHPA當萃取劑，萃取率達100%。

若使用硫酸當溶出劑，D2EHPA當萃取劑，在反應時間為10分鐘，即有很好的萃取效果。



$$\text{Extraction Yield (\%)} = \frac{C_{0,aq} - C_{aq}}{C_{0,aq}} \times 100\%$$

$C_{0,aq}$ = 液相中金屬離子的初始濃度 (mg/L)

C_{aq} = 液相中金屬離子的平衡濃度 (mg/L)

<ITO-900鹼性剝除劑使用建議>

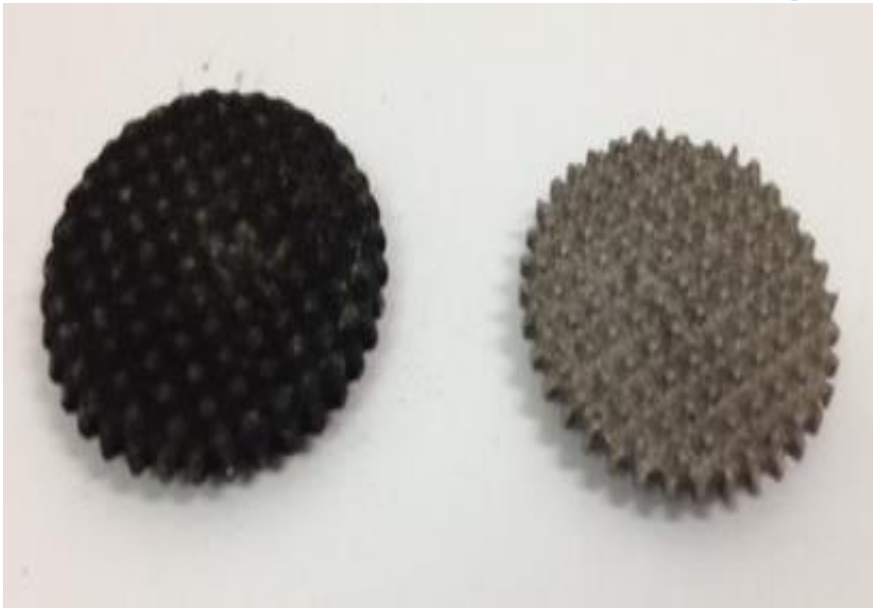
參數	操作範圍	建議參數
ITO-900銻錫氧化物剝除劑	---	Ready to use
處理時間	60~240 min	視情況而定
溫度	20-70°C	室溫
攪拌	建議攪拌反應	
抽氣	建議使用	
容器要求	不鏽鋼304、316、316L	

優點與特徵：

- 適用於ITO銻錫氧化物廢渣或鍍層的剝除。
- 製程環保，不含氰化物或鹵素等有毒或高腐蝕性的有害物質。
- 每公升的藥水可處理約300-400g的ITO廢渣，可產出200-300g的純銻。

Before ITO
stripping

After ITO
stripping



Before ITO
stripping

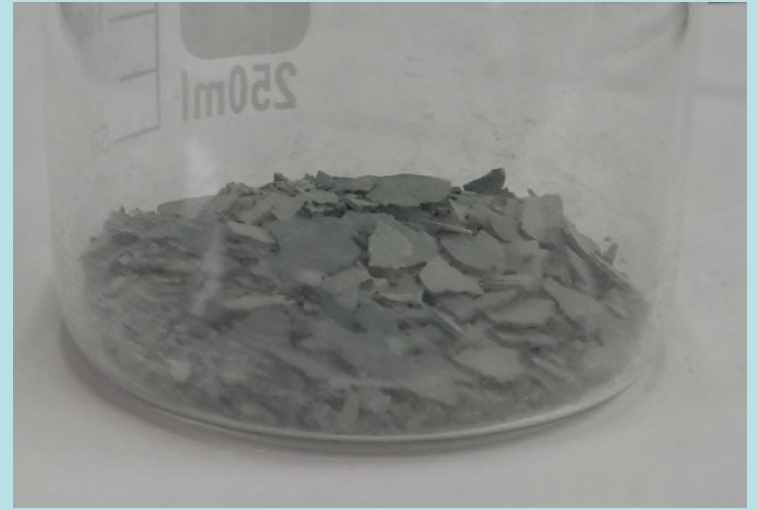
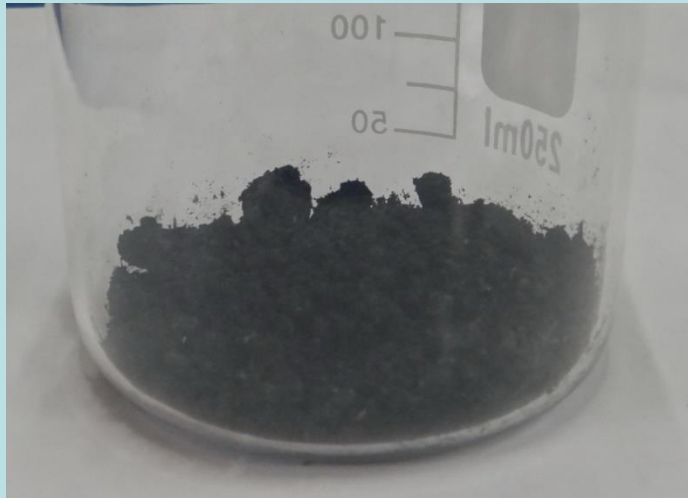
After ITO
stripping



室溫下浸泡ITO-900 stripper , 40 min

黑色ITO廢殘渣

墨綠色ITO廢殘渣



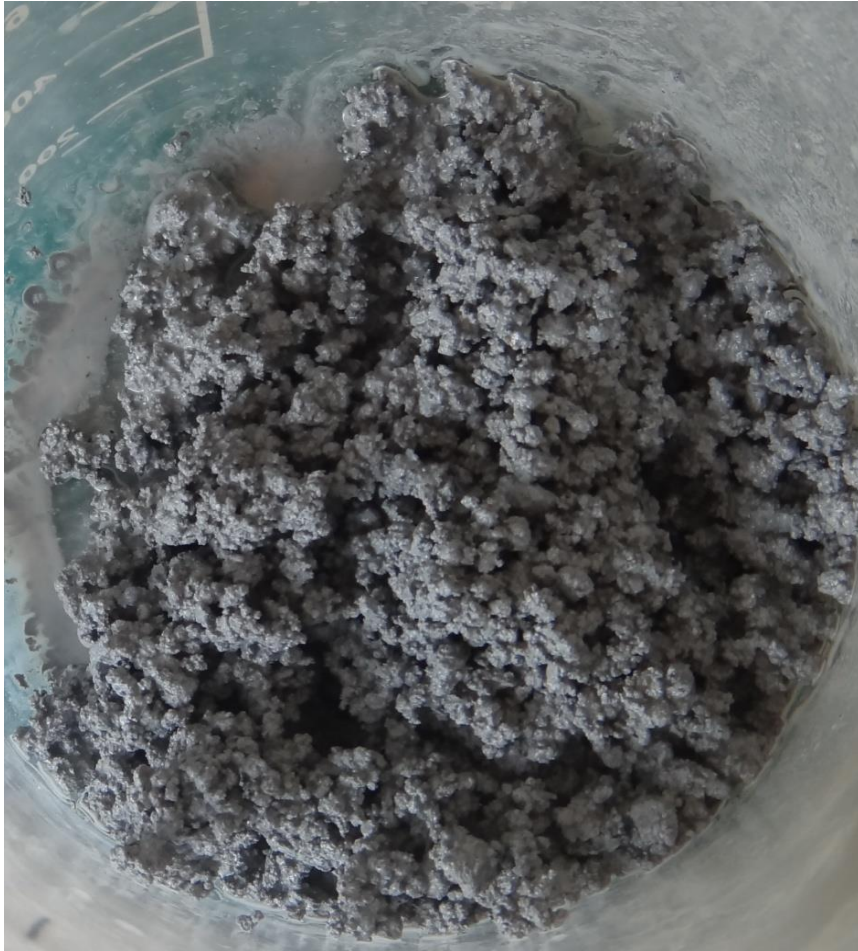
浸泡ITO-900 stripper



錫錒分離



海綿鈦



鈦錠





Thank You.

想了解更多環保相關訊息，歡迎您加入優勝奈米的FaceBook