Utjecaj mehaničkog miješanja na uklanjanje indija sa usitnjenog stakla LCD-a u različitim medijima

Canjuga, Dario

Master's thesis / Diplomski rad

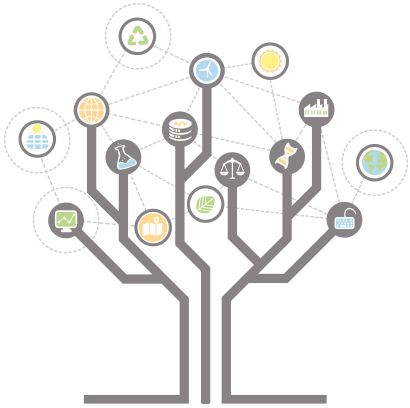
2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:130:700107

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Geotechnical Engineering - Theses and Dissertations

zir.nsk.hr

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Utjecaj mehaničkog miješanja na uklanjanje indija sa usitnjenog stakla LCD-a u različitim medijima

Canjuga, Dario

Master's thesis / Diplomski rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:130:700107

Rights / Prava: In copyright

Download date / Datum preuzimanja: **2020-11-20**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Geotechnical Engineering



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET VARAŽDIN

DARIO CANJUGA

UTJECAJ MEHANIČKOG MIJEŠANJA NA UKLANJANJE INDIJA SA USITNJENOG STAKLA LCD-A U RAZLIČITIM MEDIJIMA

DIPLOMSKI RAD

VARAŽDIN, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

UTJECAJ MEHANIČKOG MIJEŠANJA NA UKLANJANJE INDIJA SA USITNJENOG STAKLA LCD-A U RAZLIČITIM MEDIJIMA

KANDIDAT:
DARIO CANJUGA

MENTOR:
doc.dr.sc. ALEKSANDRA ANIĆ VUČINIĆ

VARAŽDIN, 2016.

Sveučilište u Zagrebu
Geotehnički fakultet

ZADATAK ZA DIPLOMSKI RAD

Pristupnik: DARIO CANJUGA

Matični broj: 114- 2014./2015.

Smjer: INŽENJERSTVO OKOLIŠA

NASLOV DIPLOMSKOG RADA:

UTJECAJ MEHANIČKOG MIJEŠANJA NA UKLANJANJE INDIJA SA USITNJENOG STAKLA LCD-a U RAZLIČITIM MEDIJIMA

Rad treba sadržati:
1. Uvod
2. Općenito o LCD uređajima
3. Indij u LCD uređajima
4. Postupci recikliranja i izdvajanja indija iz LCD-a
5. Postupak izdvajanja indija iz LCD-a metodom mehaničkog mješanja
6. Rezultati i rasprava
7. Zaključak
8. Literatura

Pristupnik je dužan predati mentoru jedan uvezen primjerak diplomskog rada sa sažetkom. Vrijeme izrade diplomskog rada je od 45 do 90 dana.

Zadatak zadan: 15.07.2016. Rok predaje: 02.09.2016.

Mentor: Predsjednica Odbora za nastavu:

Doc.dr.sc. Aleksandra Anić Vučinić Doc.dr.sc. Sanja Kovač

REPUBLIKA HRVATSKA 1 VARAŽDIN GEOTEHNIČKI FAKULTET SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je diplomski rad pod naslovom

UTJECAJ MEHANIČKOG MIJEŠANJA NA UKLANJANJE INDIJA SA USITNJENOG STAKLA LCD-A U RAZLIČITIM MEDIJIMA

(naslov diplomskog rada)

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom **doc. dr. sc. Aleksandre Anić Vučinić.**

Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada te da nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem također, da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

U Varaždinu, 02. 09. 2016.

Dario Canjuga
(Ime i prezime)

Canjuga
(Vlastoručni potpis)

SAŽETAK

Ime i prezime: Dario Canjuga

Naslov rada:UTJECAJ MEHANIČKOG MIJEŠANJA NA UKLANJANJE INDIJA SA USITNJENOG STAKLA LCD-A U RAZLIČITIM MEDIJIMA

Otpad električne i elektroničke opreme, poznat kao EE otpad, je brzo rastući globalni problem. Stoga segospodarenje otpadom bazira na cjelovitom sustavu upravljanja otpadom i nastojanju da se smanji količina nastalog otpada, nastali otpad iskoristi recikliranjem, obradi i na kraju odloži na način siguran po okoliš. Jedna od komponenti EE otpada su dakako LCD (Liquid Cristal Display) uređaji koji sadrže elemente kao što su živa, arsen, olovo, indij. U ovome diplomskom radu provodilo se eksperimentalno istraživanje u kojem se usitnjeno staklo LCD-a različitog granulacijskog sastava uranjalo u dva različita medija, u otopinu H_2O:HCl:HNO_3 = 6:2:1 i otopinu NaOH (1 M), na određenoj temperaturi od 20°C, 40°C i 60°C te u različitom vremenskom razdoblju 20, 40 i 60 minuta utvrđivalo izluživanje indija metodom mehaničkog miješanja. Budući da su rezultati otopine natrijeve lužine bili ispod granice detekcije, tj. nije utvrđeno izluživanje indija, predmet daljnje rasprave bili su rezultati izluživanja indija iz otopine H_2O:HCl:HNO_3 = 6:2:1. Analizom rezultata, utvrdilo se kako je najbolje izdvajanje indija postignuto pri sljedećim uvjetima: granulacija uzorka 10 x10 mm, temperatura od 20°C i 60 minuta provedenih u mehaničkoj miješalici pri čemu je postignut kapacitet izluživanja indija od 187,25 mg-In/kg-LCD s učinkovitosti od 83,61 %.

Ključne riječi: *EE otpad, LCD, ITO sloj, indij*, *mehaničko miješanje*.

SADRŽAJ

1 Uvod 1

2 Općenito o LCD uređajima 3

2.1 Sastav i građa LCD-a 3

2.2 Utjecaj na okoliš 6

2.3 Gospodarenje otpadnim LCD uređajima 7

2.3.1 Zakonska regulativa 8

2.3.2 Električni i elektronički otpad (EE otpad) 12

2.3.3 Recikliranje dijelova LCD zaslona 13

3 Indij u LCD uređajima 16

3.1 Svojstva i spojevi indija 16

3.1.1 Svojstva indija 16

3.1.2 Spojevi indija 17

3.2 Dobivanje indija 20

3.3 Upotreba indija u LCD-u 20

4 Postupci recikliranja i izdvajanja indija iz LCD-a 22

4.1 Predobrada otpadnih LCD uređaja 22

4.1.1 Rastavljanje 22

4.1.2 Predobrada otpadnih LCD-a 23

4.1.3 Drobljenje 24

4.2 Izluživanje indija s ITO sloja 25

4.3 Izdvajanje indija 25

4.3.1 Vakuum klorirano razdvajanje 25

4.3.2 Vakuum karbonatna redukcija 25

4.3.3 Odvajanje indija smolom 26

4.3.4 Kombinacija vakuumske pirolize i vakuumskog kloriranja 26

4.3.5 Izdvajanje indija pomoću tretmana ispiranja s različitim otopinama koji pri tome ne uključuje razorni predtretman mljevenja 26

5 Postupak izdvajanja indija iz LCD-a metodom mehaničkog miješanja 27

5.1 Eksperimentalni postupak 27

5.1.1 Priprema uzoraka 27

5.1.2 Utvrđivanje ukupne koncentracije indija u zlatotopci 28

5.1.3 Izdvajanje indija metodom mehaničkog miješanja 29

6 Rezultati i rasprava 32

6.1 Ispitivanje izluživanja indija metodom mehaničkog miješanja u otopini H_2O:HCl:HNO_3=6:2:1 32

6.2 Utjecaj granulacije na izluživanje indija 35

6.2.1 Granulacija 1 35

6.2.2 Granulacija 2 36

6.2.3 Granulacija 3 37

6.3 Utjecaj temperature na izluživanje indija 39

6.3.1 Temperatura 20 °C 39
6.3.2 Temperatura 40 °C 40
6.3.3 Temperatura 60 °C 40
6.4 Utjecaj vremena na izluživanje indija 41
6.4.1 Vremensko razdoblje 20 minuta 41
6.4.2 Vremensko razdoblje 40 minuta 42
6.4.3 Vremensko razdoblje 60 minuta 43
7 Zaključak 45
8 Literatura 46
9 Popis slika 51
10 Popis grafikona 52
11 Popis tablica 53

1 UVOD

Danas otpad predstavlja jedan od najvećih svjetskih problema u zaštiti okoliša zbog nastajanja sve većih količina otpada i njegove štetnosti na okolinu, posebno ako je odložen na neadekvatan način. Gospodarenje otpadom se bazira na cjelovitom sustavu upravljanja otpadom i nastojanju da se smanji količina nastalog otpada, nastali otpad iskoristi recikliranjem, obradi i na kraju odloži na način siguran po okoliš. Odvojeno sakupljanje i recikliranje predstavlja trošak koji se namiruje proizvodnjom sirovina iz otpada[1].

Otpad električne i elektroničke opreme, poznat kao EE otpad, je brzo rastući globalni problem. EE otpad sadrži vrijedne materijale koji imaju ekonomsku vrijednost prilikom recikliranja. Odvojeno sakupljanje i recikliranje predstavlja trošak koji se namiruje proizvodnjom sirovina iz otpada[1].

Osnovni razlozi zbog čega je EE otpad postao vrlo veliki problem jest činjenica što se ubrzanim razvojem tehnologije upotrebljava sve veća količina električnih/elektroničkih uređaja (mobiteli, računala,…), a svi ti uređaji sadrže preko 1000 različitih tvari od kojih su mnoge otrovne, kao npr. kadmij, živa, berilij, olovo, heksavalentni krom, PVC, barij... EE otpad nije dozvoljeno odlagati zajedno s ostalim otpadom iz domaćinstva, već ga je potrebno izdvojiti i predati ovlaštenim sakupljačima[2].

Prema podacima najnovije studije programa za okoliš Ujedinjenih naroda (UNEP – engl.United Environmental Economy Programme), količina EE otpada svake godine raste za otprilike 40 milijuna tona i pretpostavlja se kao jedan od najgorih oblika onečišćivanja planete Zemlje. Specifičnost EE otpada je njegova složenost i brzina kojom električni i elektronički proizvodi zastarijevaju i bivaju zamijenjeni novim. Cjelokupni EE otpad spada u red opasnog otpada zbog opasnih komponenti koje sadrži, kao što su živa, kadmij, krom, brom, olovo, arsen, indij, azbest, spojevi silicija, berilija, fosfor itd. Zbog opasnih komponenti koje EE otpad u sebi sadrži, ne smije nikako završiti niti u glomaznom niti u komunalnom otpadu, te se mora sakupljati odvojeno od ostalih vrsta otpada kako bi se opasni dijelovi izdvojili i zbrinuli na odgovarajući način, a neopasni dijelovi (metal, plastika i sl.) reciklirali[1].

Recikliranje je postupak sakupljanja odbačenih proizvoda, razvrstavanje i njihovo pretvaranje u nove materijale za izradu novih proizvoda slične ili iste namjene. U recikliranje spada sve što se može ponovno iskoristiti, a da se ne baci.Životni ciklus elektronike uključuje proizvođače, trgovce, potrošače, lokalne zajednice, obrađivače i druge. Svi ovi akteri mogu utjecati na to kakav će efekt elektronika imati na ljude i planetu[2].

U Hrvatskoj je nakon višegodišnjeg rasta ukupnih količina otpada uslijedilo smanjenje kao posljedica gospodarske krize. U odnosu na 2008. godinu ukupne su evidentirane količine otpada do kraja 2012.godine smanjene za ukupno 7%.Ovo smanjenje nažalost se ne može pripisati utjecaju mjera prevencije, već se prvenstveno objašnjava gospodarskom krizom[1].

Svrha ovog rada bila je utvrditi utjecaj mehaničkog miješanja na uklanjanje indija s usitnjenog stakla LCD-a u različitim medijima, natrijevoj lužini (1 M) i otopini H_2O:HCl:HNO_3 = 6:2:1. Za potrebe rada analiziranu su uzorci s tri različite granulacije u različitom vremenskom razdoblju od 20, 40 i 60 minuta pri različitim temperaturama od 20, 40 i 60 °C. Temeljem analiziranja varijabli, cilj diplomskog rada je predložiti optimalne uvjete pri kojima će se izlužiti najveća koncentracija indija.

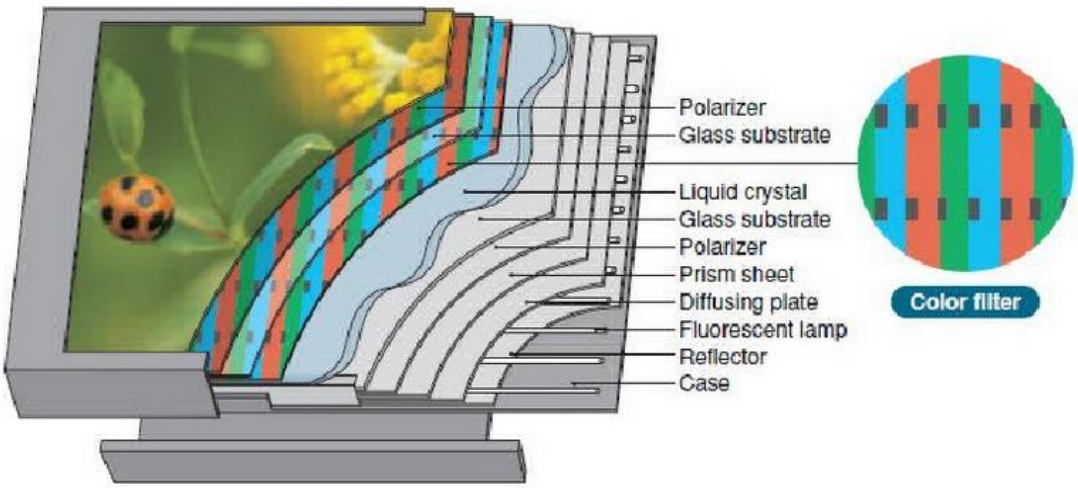
2 OPĆENITO O LCD UREĐAJIMA

2.1 Sastav i građa LCD-a

Uređaji koji sadrže LCD (engl. Liquid crystal display) koriste se svaki dan. Oni su svuda oko nas u prijenosnim računalima, digitalnim satovima, mikrovalnim pećnicama, CD playerima i mnogim drugim elektroničkim uređajima. LCD zasloni su česti, jer oni nude neke stvarne prednosti u odnosu na druge tehnologije. Oni su tanji i svjetliji i troše puno manje energije od, primjerice, katodnih cijevi (CRT – engl. Cathode Ray Tube)[3].

Naziv liquid crystal („tekući kristal“) je kontradiktoran. No, postoje neke tvari koje mogu postojati u stanju da je nešto poput tekućine i nešto kao čvrsta tvar. Kad su u ovom stanju, njihove molekule nastoje zadržati svoju orijentaciju, kao što je molekula u čvrstom, ali i kretati se u različitim položajima, poput molekula u tekućini. To znači da tekući kristali nisu ni čvrsta tvar ni tekućina, no ipak bliže su tekućem stanju, nego čvrstom. Potrebno je dosta topline za promjenu tvari iz čvrstog stanja u tekuće kristale, a samo malo više topline da se taj isti tekući kristal pretvori u tekućinu. To također objašnjava zašto zaslon prijenosnog računala može djelovati čudno u hladnom vremenu ili tijekom vrućeg dana na plaži[3].

LCD zasloni koriste dva lista polarizirajućeg materijala s tekućim kristalom između njih. Struja prolazi kroz tekućinu uzrokujući kristalni sklad, tako da svjetlost ne može proći kroz njih. Svaki kristal, dakle, je poput zatvarača, ili omogućuje svjetlu da prođe ili blokira svjetlo kao što je prikazano na slici 1.Na unutarnjoj strani staklene podlogenalazi se tanki film tranzistora (TFT) na jednostaklenoj podlozi te filter boja na drugoj. Osimtranzistora i filtera boja, na unutarnjim stranamanalaze se i vodljive elektrode te orijentacijskifilmovi.Ovisno o prisutnosti ili odsutnosti električnestruje tekući kristali se raspoređuju na takav načinda u kombinaciji s polarizatorima dopuštaju iline dopuštaju svjetlosti da prođe. Svjetlost koju emitira pozadinski izvor svjetlosti je regulirana kad prođe kroz uzorak filtera boja na unutarnju površinu prednjeg stakla[4].



Slika 1 Shematski prikaz građe LCD zaslona[3]

Glavne komponente LCD zaslona su:

1) tekući kristali,
2) staklo,
3) tanki film tranzistor,
4) vodljive elektrode,
5) filtri boja,
6) polarizatori,
7) pozadinsko osvjetljenje,
8) refleksija podloga,
9) plastika.

1) Tekući kristali

LCD zaslon obično sadrži 10-25 komponenata budući da samo jedan sastojak ne ispunjava kompleksna svojstva koja LCD zahtjeva. Od otkrića tekućeg kristala, poznato je više od 20 000 sastojaka koji imaju nematičku vezu. Nematička veza se sastoji od štapićastih organskih molekula koje se slobodno kreću i iako ne posjeduju uređenu kristalnu strukturu, štapići se udružuju i nastoje održati uređenost u jednom smjeru.

Neki od tih sastojaka su: anisiliden-p-aminofenilacetata(APAPA) i 4-n-pentil-4'-cijano-bifenil (PCB)[3].

Spojevi koji se koriste u LCD-evima većinom su poliaromatični polimeri s oko 14 do 30 C atoma na koje se selektivno dodaju O, N, F, Br ili Cl atomi[3].

2) Staklo

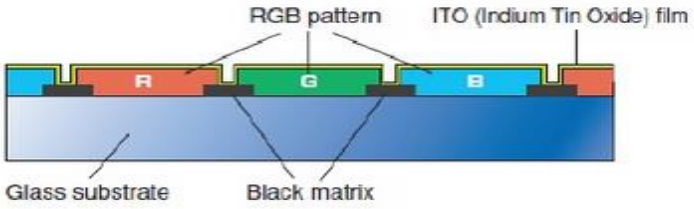
Staklo sadrži mnogo natrijevih iona i ostalih alkalijskih elemenata koji se mogu slobodno kretati po površini stakla. Kako bi se to izbjeglo, koristi se borosilikatno staklo ili staklo presvučeno slojem silicijeva dioksida. Silicijev dioksid sprječava ione da reagiraju s vlagom[3].

3) Elektrode

Vodljive elektrode nalaze se s unutarnje strane staklenih podloga. Elektrodu čini transparentan provodni omotač od indij-kositar oksida (ITO – engl. Indium Tin oxide). ITO sloj je smjesa indij (III) oksida (In_2O_3) i kositar (IV) oksida (SnO_2) u omjeru 90:10[3].

4) Filtri boja

Sastoje se od crne matice, bojila, površinskog sloja i vodljive elektrode kao što je vidljivo na slici 2.[3]



Slika 2Filtri boja [3]

5) Polarizatori

To su specijalni filtri koji propuštaju samo polariziranu svjetlost, odnosno fotone koji titraju samo u jednoj ravnini. Polarizatori se nalaze s vanjske strane staklenih podloga. Sastoje se od više slojeva koji započinju slojem polietilen teraftalata (PET), zatim slijedi sloj celuloznog triacetata, sloj polivinil-alkohola impregniran jodom ili nespecifičnim bojama, zatim drugi sloj celuloznog triacetata te završava slojem PET-a. Polarizatori s polivinil-alkoholom i impregniranim jodom nazivaju se ″H-ćelije″. U novije vrijeme koriste se polivinilenski lanci koji se dobivaju dehidratacijom polivinil alkohola. Takvi se polarizatori nazivaju ″K-ćelije″. U LCD zaslonima nalazi se jedan vertikalni i jedan horizontalni polarizator[3].

6) Pozadinsko osvjetljenje

U svim LCD zaslonima nalaze se fluorescentne lampe, koje osvjetljuju pozadinu zaslona i jedini su aktivni izvor svjetlosti. Fluorescentni izvor svjetlosti je uglavnom staklena cijev koja proizvodi bijelu svjetlost. Unutar staklene cijevi nalazi se živa pod niskim tlakom koja prilikom ionizacije emitira UV zračenje. Unutrašnjost fluorescentnog izvora svjetlosti je premazana fosforom. Fosfor je sposoban apsorbirati energiju i emitirati ju u obliku vidljivog zračenja[3].

7) Plastika

Jednostavnije rješenje je korištenje transparentnih plastičnih podloga. Plastika zaslon čini lakšim, ali jeftina plastika raspršuje svjetlost jače od stakla te može kemijski reagirati s molekulama tekućih kristala. Također se koristi i za izradu vanjskog okvira zaslona[3].

2.2 Utjecaj na okoliš

Glavni ekološki problem ne predstavljaju otpadni LCD zasloni, nego sam proces proizvodnje LCD-a kao i njihova upotreba budući da troši mnogo električne energije.

Također, proces proizvodnje LCD zaslona utječe i na globalno zatopljenje jer se koriste velike količine sumporovog heksafluorida(SF_6) i prirodnog plina koji služe kao dielektrični mediji za visokonaponske prekidače, sklopnu opremu i drugu električnu opremu, pri čemu zamjenjuje štetne poliklorirane bifenile poznatije kao PCB[4][5].

Prema zaključcima grupe mladih istraživača koji su radili na projektu recikliranja LCD zaslona; bitne zamjene u proizvodnji LCD zaslona radi bolje ekološke prihvatljivostisu:

- Glavni ekološki problem LCD zaslona predstavlja živa koja se nalazi u fluorescentnim lampama. Danas na tržištu postoje LCD zasloni koji ne sadrže živu, puno su efikasniji i učinkovitiji;
- Stakla često sadrže primjese teških i toksičnih metala koji, ukoliko se ne recikliraju, mogu dospjeti u ekosustav. Novija stakla nemaju arsen, antimon i barij te su u isto vrijeme lakši i imaju poboljšana toplinska svojstva[4].

Činjenica je kakozasloni novih tehnologija također imaju ozbiljne negativne učinke na ljudsko zdravlje. LCD zaslon radi na principu pozadinskog osvjetljenja koje se propušta kroz kontroliranu RGB (red-green-blue) matricu tekućeg kristala. Nažalost, kao pozadinsko osvjetljenje se koristi fluorescentna lampa s hladnom katodom (CCFL - Cold Cathode Fluorescent Lamp) koja ima sve negativne karakteristike kao i obične fluorescentne lampe: UV zračenje, pomak prema plavom dijelu spektra za koji je ustanovljen da ima negativan utjecaj na zdravlje te korištenje visokotoksične žive. Danas se razvijaju LCD zasloni s LED pozadinskim osvjetljenjem koji će sigurno zaobići neke opasnosti CCFL kompaktnih lampi, ali će i dalje zračiti neprirodnu svjetlost linijskog spektra[4].

2.3 Gospodarenje otpadnim LCD uređajima

Kada iz bilo kojeg razloga LCD zasloni postanu neupotrebljivi, postaju EE otpad koji se treba zbrinuti. LCD zasloni sadrže plastiku, metale i slične materijale koji se mogu nakon recikliranja (oporabe) ponovo koristiti kao sekundarna sirovina za neki novi proizvod.

2.3.1 Zakonska regulativa

Budući da su otpadni LCD zasloni zapravo otpadana EE oprema, gospodarenje otpadnom opremom u Republici Hrvatskoj i Europskoj uniji obuhvaćeni se nekolicinom propisa. Na razini zakonodavstva Europske unije, propisi koji obuhvaćaju temu gospodarenja otpadnom EE opremom su sljedeći navedeni.

1) **Direktiva 2002/96/EZ Europskog parlamenta i Vijeća od 27. siječnja 2003. o otpadnoj električnoj i elektroničkoj opremi (OEEO) tzv.WEEE direktiva**

   Svrha ove direktive je u prvome redu sprečavanje nastanka otpadne električne i elektroničke opreme te nadalje, ponovna uporaba, recikliranje i drugi načini oporabe takvog otpada radi smanjenja potrebe zbrinjavanja otpada. Njome se također traži poboljšanje ponašanja u zaštiti okoliša svih operatora uključenih u životni ciklus električne i elektroničke opreme, npr. proizvođača, distributera i potrošača, a posebno onih operatora koji su izravno uključeni u obradu otpada električne i elektroničke opreme[7].

2) **Direktiva 2011/65/EU Europskog parlamenta i Vijeća od 8. lipnja 2011. o ograničenju uporabe određenih opasnih tvari u električnoj i elektroničkoj opremi tzv. RoHS direktiva**

   Ovom direktivom nastoji se doprinijeti zaštiti zdravlja ljudi i pravilnim odlaganjem osigurati kvalitetniuvjeti života budućim naraštajima, a da se ne stvore prepreke za trgovinu i naruši tržišno natjecanje u Europskoj Uniji[8].

U Republici Hrvatskoj, gospodarenje otpadnom EE opremom regulirano je sljedećim navedenim propisima.

1) **Strategija gospodarenja otpadom Republike Hrvatske (NN 130/2005)**

   Strategija je sastavni dio Strategije zaštite okoliša Republike Hrvatske. Strategijom se dugoročno određuje i usmjerava gospodarenje otpadom, a sadrži ocjenu postojećeg stanja, osnovne ciljeve i mjere za gospodarenje otpadom, mjere gospodarenja otpadom, smjernice za oporabu i zbrinjavanje otpada u skladu s načelima zaštite okoliša i gospodarskim načelima, smjernice za odlaganje otpada čije se nastajanje može izbjeći i koji se ne može obraditi, smjernice za osiguranje najpovoljnijih i tehničkih, proizvodnih i gospodarskih mjera za postizanje ciljeva gospodarenja otpadom[9].

2) **Plan gospodarenja otpadom u Republici Hrvatskoj za razdoblje 2007. - 2015. godine (NN 085/2007)**

   Okvir za pripremu ovog plana su Strategija gospodarenja otpadom Republike Hrvatske, postojeći zakonski propisi i smjernice Europske Unije. Temeljni zadatak Plana u navedenom razdoblju je organiziranje i provođenja glavnih ciljeva Strategije postavljene za razdoblje 2005. do 2025. na području gospodarenja otpadom u RH a to su[10]:

   a) uspostava cjelovitog sustava gospodarenja otpadom,
   b) sanacija i zatvaranje postojećih odlagališta,
   c) sanacija »crnih točaka«, lokacija u okolišu visoko opterećenih otpadom[10],
   d) razvoj i uspostava regionalnih i županijskih centara za gospodarenje otpadom, s predobradom otpada prije konačnog zbrinjavanja ili odlaganja i
   e) uspostava potpune informatizacije sustava gospodarenja otpadom[10].

3) **Zakon o održivom gospodarenju otpadom (NN 94/13)**

Zakonom se utvrđuju mjere za sprječavanje ili smanjenje štetnog djelovanja otpada na ljudsko zdravlje i okoliš na način smanjenja količina otpada u nastanku i/ili proizvodnji te se uređuje gospodarenje otpadom bez uporabe rizičnih postupaka po ljudsko zdravlje i okoliš, uz korištenje vrijednih svojstava otpada[11].

4) **Pravilnik o gospodarenju otpadnom električnom i elektroničkom opremom (NN 42/14, 48/14, 107/14, 139/14)**

Pravilnikom se propisujumjere za zaštitu okoliša i zdravlja ljudi; obveze i odgovornosti svih osoba uključenih u životni ciklus EE opreme kao što su dizajneri, konstruktori, proizvođači, prodavatelji i korisnici, a posebice osoba uključenih u sakupljanje i oporabu EE otpada, zbrinjavanje ostataka od oporabe EE otpada i postupci i ciljevi u gospodarenju EE otpadom[12].

5) **Pravilnik o ograničavanju uporabe određenih opasnih tvari u električnoj i elektroničkoj opremi (NN 131/2013)**

Ovim se Pravilnikom utvrđuju pravila o ograničavanju uporabe opasnih tvari u električnoj i elektroničkoj opremi, u svrhu doprinošenja zaštite ljudskog zdravlja i okoliša, uključujući oporabu i odlaganje otpadne električne i elektroničke opremena okolišno prihvatljiv način[13].

6) **Pravilnik o katalogu otpada (NN 90/2015)**

Ovim Pravilnikom propisuje se Katalog otpada, kategorizacija za prekogranični promet otpadom i količina određenog otpada koja se smatra neznatnom. Katalog otpada sadrži Kategorizaciju otpada, Popis grupa i podgrupa otpada i popis otpada.EE otpad nalazi se u Katalogu otpada pod ključnim brojevima 16 i 20 kao što je prikazano u tablici 1[14]

Tablica 1 Klasifikacija EE otpada prema Pravilniku o katalogu otpada *[14][15]*

KLJUČNI BROJ	NAZIV OTPADA
16	OTPAD KOJI NIJE DRUGDJE SPECIFICIRAN U KATALOGU
16 02	otpad iz električne i elektroničke opreme
16 02 09*	transformatori i kondenzatori koji sadrže PCB-e
16 02 10*	odbačena oprema koja sadrži PCB-e ili je onečišćena istima, a nije navedena pod 16 02 09
16 02 11*	odbačena oprema koja sadrži klorofluorougljike, HCFC, HFC
16 02 12*	odbačena oprema koja sadrži slobodni azbest
16 02 13*	odbačena oprema koja sadrži opasne komponente {3}, a koja nije navedena pod 16 02 09* do 16 02 12*
16 02 14	odbačena oprema koja nije navedena pod 16 02 09* do 16 02 13*
16 02 15*	opasne komponente izvađene iz odbačene opreme
16 02 16	komponente izvađene iz odbačene opreme koje nisu navedene pod 16 02 15*
20	KOMUNALNI OTPAD (OTPAD IZ KUĆANSTAVA I SLIČNI OTPAD IZ USTANOVA I TRGOVINSKIH I PROIZVODNIH DJELATNOSTI) UKLJUČUJUĆI ODVOJENO SAKUPLJENE SASTOJKE KOMUNALNOG OTPADA
20 01	Odvojeno sakupljeni sastojci komunalnog otpada (osim 15 01)
20 01 21*	fluorescentne cijevi i ostali otpad koji sadrži živu
20 01 23*	odbačena oprema koja sadrži klorofluorougljike
20 01 35*	odbačena električna i elektronička oprema koja nije navedena pod 20 01 21* i 20 01 23*, koja sadrži opasne komponente {7}
20 01 36	odbačena električna i elektronička oprema koja nije navedena pod 20 01 21*, 20 01 23* i 20 01 35*

{3} – opasne komponente iz električne i elektroničke opreme mogu uključivati akumulatore i baterije navedene u 16 06 i označene kao opasne; živine prekidače; staklo iz katodnih cijevi i ostalo aktivno staklo

{7} – opasne komponente iz električne i elektroničke opreme mogu obuhvaćati akumulatore i baterije naveden pod 16 06 i označene kao opasne, živine sklopke, staklo od katodnih cijevi i ostale vrste aktiviranog stakla itd.

Vrste otpada označene zvjezdicom (*) su opasni otpad

2.3.2 Električni i elektronički otpad (EE otpad)

Električna i elektronička oprema obuhvaća predmete koji su za svoje pravilno djelovanje ovisni o elektromagnetskim poljima ili električnoj energiji, kao i oprema za proizvodnju, prijenos i mjerenje struje te je namijenjena korištenju pri naponu koji ne prelazi 1.000 V za izmjeničnu i 1.500 V za istosmjernu struju.Kada posjednik EE opreme odluči isti odbaciti, bilo zbog kvara ili zamjene za novi, bolji uređaj, tada taj uređaj postaje električni odnosno elektronički otpad[12][16].

EE otpad proizašao iz EE opreme dijelimo u 10 kategorija:

1. veliki kućanski uređaji kao npr.: električni štednjaci, strojevi za pranje rublja, hladnjaci;
2. mali kućanski uređaji kao npr.: usisavači, glačala, tosteri, uređaji za sušenje kose;
3. oprema informatičke tehnike (IT) i oprema za telekomunikacije kao npr.: računala, pisači, kopirna oprema, kalkulatori, telefoni, mobiteli;
4. oprema široke potrošnje za razonodu kao npr.: radio i TV aparati, videokamere, Wi-Fi uređaji, glazbeni instrumenti;
5. rasvjetna oprema;
6. električni i elektronički alati kao npr.: bušilice, pile, šivaći strojevi;
7. igračke, oprema za razonodu i športska oprema kao npr.: videoigre, računala za biciklizam, ronjenje, trčanje, veslanje i sl.;
8. medicinski uređaji kao npr.: uređaji za dijalizu, kardiološki uređaji, analizatori, radioterapijska oprema;
9. instrumenti za nadzor i upravljanje kao npr.: detektori dima, termostati, instrumenti za nadziranje i sl.;
10. samoposlužni aparati kao npr.: automatski uređaji za izdavanje toplih napitaka, za izdavanje novca i sl.[16].

Prema mjestu nastanka EE otpad dijelimo na:

- otpad iz kućanstva i
- otpad nastao u gospodarstvu

Sastavni dijelovi, uključujući baterije, živini prekidača, plastične obloge, katodne cijevi, elektrolitskih kondenzatora također se smatraju EE otpadom[16].

Opasnim se otpadom smatra ona EE oprema koja sadrži tvari kao što su PCB-i,klorofluorougljici, HCFC, HFC, azbest, živa, itd.[15].

Pravilnikom o gospodarenju otpadnom električnom i elektroničkom opremom (NN 42/14) su propisane novčane naknade koje fond za zaštitu okoliša i energetsku učinkovitost (FZOEU) plaća ovlaštenim obrađivačima zatroškove obrade i oporabe EE otpad. Jedinična naknada iznosi 1,40 kn/kg (EE otpad nastao od prvevrste EE opreme), odnosno 1,60 kn/kg (EE otpad nastao od ostalih vrsta EE opreme) za preuzetekoličine EE otpada od sakupljača. Pravilnikom su propisane novčane naknade koje FZOEU plaćaovlaštenim sakupljačima za troškove sakupljanja, privremenog skladištenja, razvrstavanja i prijevozaEE otpada od posjednika do svog skladišta ili skladišta obrađivača. Jedinična naknada iznosi 2,60kn/kg za predane količine EE otpada obrađivaču[15].

Za količine EE otpada koje su obrađene u 2012. godini FZOEU je isplatio 24 585 537,15 knovlaštenim obrađivačima, a u 2013. godini 22 837 105,40 kn[15].

2.3.3 Recikliranje dijelova LCD zaslona

S rastućom proizvodnjom LCD uređaja raste i količina njihovog otpada, a zbrinjavanje istog danas predstavlja veliki ekološki problem. Uobičajeno zbrinjavanje (zatrpavanje na odlagalištima) je s ekološkog aspekta vrlo nepovoljno. Tekući kristali koji se sastoje od aromatskih prstenova supstituiranih halogenima daju vrlo toksične produkte opasne po okoliš (dioksini, furani...). Izvori pozadinskog osvjetljenja posjeduju velike količine žive te u manjim količinama indij, a baterije malih LCD zaslona često sadrže živu i kadmij. Živa, indiji kadmij u okolišu i ljudskom organizmu imaju akumulativni efekt te su vrlo toksični. Stakla također mogu sadržavati kadmijeve i arsenove spojeve te je recikliranje i pravilno zbrinjavanje istih neophodno[4][17].

LCD uređaji se sastoje od fluorescentnih lampi, stakla, plastike, žica i tekućih kristala, a u nastavku slijede načini njihovog recikliranja.

Recikliranje fluorescentnih lampi

Fluorescentne lampe sastoje se od 94% stakla, 4% metala i 2% fosfornog praha. Unutar fosfornog praha nalazi se živa. Živa iz jedne lampe dovoljna je da onečisti 30 000 litara vode[4].

Recikliranje stakla

Količina otpadnog stakla koja se odlaže na odlagalištima u Tajvanu 2009.godine dosegla je 0,52 milijuna tona. Otpadno staklo se može reciklirati kako bi se proizvela staklena keramika. Otpadno staklo je smljeveno, homogenizirano i ukalupljeno pod visokim tlakom. Čestice praha su povezane u čvrstu masu termalnim procesima (proces sinteriranja). Zagrijavanjem se uništavaju organske komponente, a stabiliziraju anorganske komponente tako što se ugrađuju oksidi karakteristični za staklenu keramiku. Pri temperaturi od 800-900 °C, u vremenu od 6 h i povećavanju temperature 5 °C/min dobiva se jako kvalitetna staklena keramika[4].

Recikliranje plastike

Plastika uglavnom nije biorazgradiva, ali sve vrste plastike mogu se reciklirati. Kao primjer, plastiku možemo reciklirati pirolitičkim procesom u pirolitičkim reaktorima. Jedan od pirolitičkih reaktora prikazan je na slici 3[4].



Slika 3 Pirolitički reaktor *[4]*

Recikliranje žica strujnih krugova

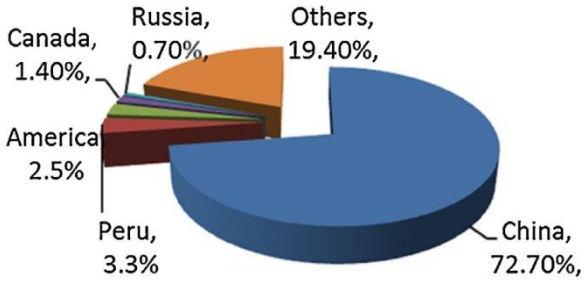
Kao i kod ostalih elektroničkih uređaja žice strujnih krugova se također mogu reciklirati. Materijali se smrve u prah, a zatim se kemijskim i fizikalnim procesima izdvajaju plemeniti metali u procesu sličnom izdvajanju plemenitih kovina iz ruda. Uz pomoć temperature i reducirajućih kemijskih agensa iz smjese se uklanjaju svi sastojci osim metala poput bakra, zlata i srebra. Prvenstveno se izdvaja bakar[4].

Recikliranje tekućih kristala

Tekući kristali nisu lako biorazgradivi. O reciklaži tekućih kristala se ne zna mnogo (većina ih je pod patentima), a tehnike recikliranja su u razvoju. Neke tvrtke preporučaju kao mjere zbrinjavanja industrijsko spaljivanje[4].

3 INDIJ U LCD UREĐAJIMA

Tijekom proteklog desetljeća korištenje LCD zaslonau stalnom je porastu, a trenutno su jedni od najdominantnijih uređaja na tržištu. LCD zasloni koriste indij u obliku indij-kositar oksida poznatijeg kao ITO. Element indija je široko rasprostranjen u Zemljinoj kori, s prosječnom koncentracijom od 50 do 200 ppm. Glavni izvori primarne proizvodnje indija, nalaze se u Južnoj Americi, Kanadi, Kini, Južnoj Koreji i Japanu. Kina je najvećipotrošačkao što je prikazano na slici (Slika 4). U 2012. godini, Kina je proizvela 390 tona indijaod ukupne svjetske proizvodnje 670 tona. Indij u obliku ITO-a trenutno čini 70% globalne potrošnje indija[18].



Slika 4Prikaz poretka svjetskih potrošača indija[18]

3.1 Svojstva i spojevi indija

Indij je spoj koji je danas široko priznat u svijetu, najviše radi indij kositar oksida poznatijeg kao ITOsloja. Element koji je neophodan za izradu ravnih ekrana,ekrana na dodir, televizora, monitora, tableta i pametnih telefona.Svi uređaji koriste ITO sloj koji im omogućuje kvalitetu piksela i reakciju ekrana na dodir. Korištenje aplikacije koje koriste ITO sloj danas dominiraju širom svijeta[19].

3.1.1 Svojstva indija

Indij je poput voska mekan metal sjajne srebrno-bijele boje i plošno centrirane tetragonske kristalne rešetke. Na zraku je stabilan i ne oksidira.Zagrijavanjem iznad točke taljenja zapali se i gori plavičastim plamenom stvarajućiindij (III) oksid(In_2O_3). Kompaktan metal praktički se ne otapa u vodi i lužinama, ali ako je u obliku praha ili

spužve, polako oksidira u vodi u prisutnosti kisika stvarajućiindij (III) hidroksid ($In(OH)_3$). Indij se otapa u klorovodičnoj, sumpornoj i dušičnoj kiselini. Sa selenijem, telurijem, arsenom i fosforom stvara intermetalne spojeve, a s većinom teških obojenih metala (Pb, Zn, Cd, Cu i Sn) dobro se legira.[20].

Postoji samo jedan prirodni, potpuno stabilni izotop indija ^{113}In (s masenim udjelom 4,3%) i jedan radioaktivni izotop, ^{115}In, s izuzetno dugim vremenom poluraspada (4.4x10^14 god.) koji ima i veću zastupljenost od stabilnog izotopa (95,7%).

3.1.2 Spojevi indija

Indij u spojevima može imatioksidacijske brojeve +1, +2 i +3. Najstabilniji spojevi su oni u kojima je oksidacijski broj +3, a svojstva su im vrlo slična spojevima aluminija s oksidacijskim broj +3[20].

U daljnjem, tekstu navedeni su neki od spojeva indija[21]:

1) Hidridi:
    - Indij (I) hidrid (InH);
2) Fluoridi:
    - Indij(III) fluorid trihidrat (InF_3 x $3H_2O$),
    - Indij (I) fluorid (InF),
    - Indij(III) fluorid (InF_3),
    - Indij(III) fluorid nonahidrat (InF_3 x $9H_2O$);
3) Kloridi:
    - Indij(I) klorid (InCl),
    - Indij (II)klorid ($InCl_2$),
    - Indij(III) klorid ($InCl_3$);
4) Bromidi:
    - Indij (I) bromid (InBr),
    - Indij(II) bromid ($InBr_2$),
    - Indij(III) bromid ($InBr_3$);

5) Jodidi:
    - Indij (I)jodid (InI),
    - Indij(III) jodid (InI_3),
    - Indij (IV) jodid (In_2I_4);
6) Oksidi:
    - Indij (I) oksid (InO),
    - Indij(III) oksid: (In_2O_3);
7) Sulfdi:
    - Indij(II) sulfid (InS),
    - Indij(III) sulfid (In_2S_3);
8) Selenidi:
    - Indij(II) selenid (InSe),
    - Indij(III) selenid(In_2Se_3);
9) Teluridi:
    - Indij (II) telurid(InTe),
    - Indij (III) telurid (In_2Te_3);
10) Nitridi:
    - Indij(III) nitrid (InN).

3.1.2.1 Važni spojevi indija

Indij (III)klorid ($InCl_3$)

Indij (III) klorid ($InCl_3$) je bijele boje, bez mirisa, ljuskastog ili pločastog oblika i ima visoku topljivost u vodi i mineralnoj kiselini. Koristi se kao polazni spoj za sintezu drugih anorganskih i organskih indijevih spojeva, na primjer TMI (tri-metil indij), što je najčešće korišteni metalo - organski prekursor indija.Koristi se u širokom rasponu aplikacija, uključujući LED rasvjete i proizvodnju poluvodičate je svestran spoj potreban velikom broju industrija[19].

Indij hidroksid

Indijev hidroksid ($In(OH)_3$) je bijeli prah koji je dostupan u dva morfološka oblika: kristalnioblik i oblik finog praha. Topljiv je u mineralnim kiselinama, ali netopljiv u vodi.Kristalni prah je kockastog oblika kristala raspona od 1 do 5 μm.Fini prašak ima manje primarne čestice (0.1 do 1.0 μm)[19].

Indijev oksid

Indijev (III) oksid (In_2O_3)prah je žute boje, stabilan keramički materijal koji je topljiv u vodi.Ostale primjene uključuju staklo (kao dodatak u boji), alkalne baterije, električne prekidače kod visokog napona[19].

Indijev sulfid

Indijev sulfid (In_2S_3) je narančasto- crvene do crveno boje, prah sa sumpornim mirisom koji je karakterističan za sve sulfida te je netopljiv u vodi. Indijev sulfid se prvenstveno koristi kao tampon sloj fotonaponskih solarnih ćelija[19].

Indij kositar oksid (ITO)je jedanodnajvažnijih spojeva indija te o njemu detaljniji opis u sljedećem podpoglavlju.

3.2 Dobivanje indija

Indij se dobiva preradom međuproizvoda (muljeva) koji nastaju prilikom prerade cinkovih i olovnih ruda. Prvo se dobije sirovi indij čistoće 96-99% kojeg je nužno pročistiti bilo kemijskim postupcima, elektrolitičkom rafinacijom, vakuumskom destilacijom ili zonskim taljenjem kako bi se dobio indij visoke čistoće (~99,999%)[20].

Najveći proizvođač indija je Kanada koja proizvodi četvrtinu od ukupne svjetske proizvodnje indija (koja iznosi oko 40 tona na godinu), a cijena mu se kreće od 1 do 5 U.S. dolara po gramu.[20].

Indij se upotrebljava u obliku nanosa na olovu i srebru u specijalnim zrakoplovnim ležajevima prvenstveno za poboljšanje antikorozivnih svojstava. Nanesen na druge načine na staklo u tankom sloju daje visoko-refleksivan sloj poput srebra, ali sa znatno većom otpornošću na atmosferske utjecaje. Najveću primjenu ima kao dopirajuća primjesa poluvodiča germanija i silicija. Napravljeno je i više poluvodičkih smjesa, kao što su indij arsenid (InAs), indij fosfid (InP)te legura indija i olova (InPb), koje se koriste za izradu termistora (temperaturno promjenljivih otpornika), ispravljačkih i fotovodljivih elemenata. Indijeva folija koristi se u nuklearnoj tehnici za registriranje prolaza neutrona i za mjerenja njihove energije.Poznate su legure indij-olovo (In-Pb), indij-olovo-kositar (In-Pb-Sn)i indij-kositar-kadmij-bizmut(In-Sn-Cd-Bi) koje se koriste kao materijal za spajanje metala, stakla, kvarca i keramike. Leguraindij-srebro-kadmij(In-Ag-Cd) odlikuju se dobrom toplinskom provodljivošću, antikorozivnošću i čvrstoćom pa se upotrebljavaju u nuklearnoj tehnici za regulatore i apsorbere neutrona. Legure indij-bizmut-olovo-kositar-kadmij (In-Bi-Pb-Sn-Cd) imaju nisko talište i upotrebljavaju se u sustavima protupožarne signalizacije[20].

3.3 Upotreba indija u LCD-u

ITO je akronim za 'Indium tin oxide', smjesu indij(III) oksida (In_2O_3) i kositar(IV) oksida (SnO_2) - kositar se na engleskom naziva 'tin' pa otuda drugačije ime. Smjesa najčešće ima sastav od 90% indij (III) oksida i 10% kositar (IV) oksida. Najvažnija karakteristika ove smjese je da električni vodljiva i u tankim slojevima optički prozirna. Različitim metodama isparavanja u vakuumu ova se smjesa u tankom

sloju nanosi na površinu niskopropusnog filtra ili nekog drugog filtra koji se nalazi na vanjskoj površini sklopa senzora[22].

Sastav smjese određuje njezine karakteristike, pri tome je potreban određeni kompromis jer veća električna vodljivost smanjuje prozirnost, i suprotno, veća optička propusnost sloja znači manju električnu vodljivost (veći električni otpor). ITO film je premaz mehanički vrlo tvrd i otporan, štoviše nanosi se kao sloj koji povećava otpor stakla na habanje pa se nanosi na avionska stakla preko kojih velikom brzinom struji zrak s mnogo čestica prašine. Kemijski je otporan na organska otapala, razgrađuju ga, kao uostalom i većinu oksida, već i slabe mineralne kiseline. Ne otapa se u vodi[23].

ITO se koristi za proizvodnju vodljivih i prozirnih slojeva kod izrade LCD zaslona, ravnih CRT zaslona, plazma zaslona, zaslona osjetljivih na dodir (touch screen), ali i za mnoge druge uređaje i proizvode.Uz ostale to su solarne ćelije, antistatički premazi na staklima, infra crvenireflektivni premazi na staklima (smanjuju zagrijavanje unutrašnjosti automobila, aviona, kuća i sl.). ITO premaz onemogućava zamagljivanje stakla pa se i zbog toga nanosi na avionska stakla i stakla skupih automobila. Zbog velikog opsega upotrebe i činjenice da je indij rijedak i skup metal, ITO premazi su skupi pa im se traži odgovarajuća zamjena[23].

4 POSTUPCI RECIKLIRANJA I IZDVAJANJA INDIJA IZ LCD-A

Zbog nedostatka indija i rastuću popularnost LCD zaslona, oporaba indija iz sekundarnih izvora pridobiva sve više pozornosti. Primjeri sekundarnih izvora indija su LCD proizvodi koji više nisu za upotrebu. Trenutno recikliranje indija odotpadnih LCD zaslona ne smatra se ekonomičnim jer je količina indija u LCD uređajima niska. Međutim, ako se nastoje LCD uređaji sakupljati i oporabljivati u bilo kojim količinama, to bi moglo utjecati da se obnove zaliheprimarnog indija[18].

Predložene su različite metode za oporabu indija iz sekundarnih izvora kao što su piroliza, električno razdvajanje te neke od fizikalno kemijski metoda. Do sada jeglavni nedostatakovih metoda bilo zahtijevanje visoke temperature. S obzirom na cijenu i kvalitetu proizvoda, metode nisu bile isplative i nije dobivena određena čistoća indija[18].

U narednim podpoglavljima, navedene su neke od najučestalijih metoda obrade, odnosno recikliranja otpadnog LCD-a.

4.1 Predobrada otpadnih LCD uređaja

Predobradaotpadnog LCD-a jeneizostavan dio za dobivanje čistog ITO sloja kao sekundarne sirovina za oporabu indij iz otpadnih LCD-a. Prije svega, otpadni LCD-i moraju biti rastavljeni na komponente koje se mogu oporabiti. Postoje različitepredobradeovisno o komponenti koja se želi oporabiti[24].

4.1.1 Rastavljanje

Kao neophodan dio procesa recikliranja, proces rastavljanja omogućuje ne samo selektivno odvajanje opasnih komponenti, kao što su fluorescentne žarulje, nego i vrijednih materijala kao što su PCB-i, ali i drugih vrijednih komponenata. Iako se LCD zaslon može upotrijebitiurazličitim vrstama uređaja uključujući televizore, mobitele i računala, rastavljanje je proces koji uključuje uklanjanje opasnih komponenti koje bi mogle biti od ekonomske koristi. Razlikuju se različite vrste rastavljanja koje možemo

kategorizirati u ručno i mehaničko rastavljanje.Ručnim izdvajanjem postiže se veći učinak u odnosu na mehaničko izdvajanje budući da se mehaničkim putem velik dio komponenata koje je moguće oporabiti uništi tijekom procesa. Ručno rastavljanje povlači za sobom i veće troškove radne snage i osiguravanja propisanih radnih uvjeta za ljude u odnosu na mehanizaciju[24].

4.1.2 Predobrada otpadnih LCD-a

Izdvajanje i usitnjavanjeITO slojavrlo je važan korak u predtretmanu koji uključuje uklanjanje polarizirajućeg filma i tekućih kristala s ciljem da se dobije ITOsloj koji nam kasnije koristi kao sirovina za oporabu indija. Bez obzira na kasnije tretmane ovaj tretman je jedan od vrlo važnih elemenata oporabe indija[24].

4.1.2.1 Piroliza

Mnoga istraživanja posvećena su pirolizi kao uspješnoj metodi uklanjanja organskog materijala iz otpadnog LCD – a. Također, pirolitičke metode mogu poslužiti i za uklanjanje tekućih kristala iz otpadnog LCD – a kao i ITO sloja iz kojeg se kasnije može posebnim procesima izlužiti indij[24].

Postoje dvije metode pirolize kod obrade otpadnog LCD –a : dušična piroliza i vakumska piroliza. Svaka od njih ima svoje prednosti i mane pa tako kod dušične pirolize proces se odvija pri vrlo visokim temperaturama uz dodavanje dušika, kako bi se uklonili zaostali plinovi i sitne čestice. To rezultira određenim udjelom dušika u produktima pirolize (ulje i plin), što zahtjeva dodatne tretmane uklanjanja dušika ukoliko se dobiveni produkti žele koristiti kao alternativno gorivo. S druge pak strane, vakumska piroliza se odvija pri znatno nižim temperaturama i ne zahtjeva dovođenje dušika u proces što kasnije omogućava lakšu primjenu produkata pirolize kao alternativnog goriva[24].

4.1.2.2 Fizikalno-kemijske metode

Obzirom na slojevitu strukturu LCD – a kombinacija fizikalnih i kemijskih metoda pokazala se okolišno prihvatljivija od primjerice pirolize uz znatnu uštedu energije. Sam proces obrade otpadnog LCD – a ovim metodama podrazumijeva podvrgavanje istoga visokoj temperaturi kako bi se postiglo odvajanje tekućih kristala i polarizirajućeg filma iz slojeva LCD – a te njihovo izluživanje na površinu. Jednom kada se izluže na površinu, mogu se lako ukloniti ručno pomoću četke. Također, ova metoda toplinskog udara na slojeve LCD – a pokazala se vrlo učinkovitom za odvajanje ITO sloja u kojem se nalazi indij kao vrijedna sirovina.Jednom kada se slojevi uslijed toplinskog udara omekšaju i razdvoje, podvrgavaju se ispiranju raznim otopinama kako bi se pospješilo izluživanje vrijednih elemenata[24].

Električnorazdvajanje

Mehanička obrada kao što je drobljenje ne može biti savršena metoda za izluživanje indija, budući da troši mnogo energije, ekonomski je neisplativa te je neizbježan gubitak indija. Kao posljedica toga, osmišljene su inovativne i dostupne tehnologije zaizluživanje indija. Odvajanje ITO sloja odLCD zaslona predloženo je uz pomoć električnograslojavanjakoje zahtijeva vrlo velike količine energije, no s druge strane smanjuje se potrošnja zaliha indija i teži očuvanju okoliša[24].

4.1.3 Drobljenje

Drobljenje je neizostavan postupak prilikom recikliranja otpadnog LCD – a. Ovaj proces je prilagodljiv te se može izvoditi i po nekoliko puta tokom procesa recikliranja. Neki postupci nalažu proces drobljenja na samom početku, što uzrokuje velike gubitke vrijednih sirovina, dok se drugi pak procesi drobljenja uvode nakon što se LCD odvoji na slojeve.Primjerice, proces drobljenja (mljevenja) primjenjuje se na ITO sloju nakon što se on izdvoji iz otpadnog LCD –a. Time se postiže usitnjavanje ovog sloja radi učinkovitijereakcije ITO slojas kiselinama u svrhu izluživanja indija kao vrijedne sirovine.Istraživanja su pokazala da se postiže vrlo visok postotak izluživanja indija iz ITO sloja, ako je isti podvrgnut procesu drobljenja[24].

4.2 Izluživanjeindija s ITO sloja

Ovo je jedan od najbitnijih procesa uz drobljenje. Ispiranje različitim kiselinama neophodno je kako bi se postiglo izluživanje primjerice indija iz odvojenog ITO sloja iz otpadnog LCD – a. Rađena su razna istraživanja s različitim kiselinama, ali i omjerima istih, a sve u svrhu kako bi se postiglo maksimalno izluživanje vrijedne sirovine. Što se tiče ITO sloja, gotovo sva ispitivanja pokazala su da je najprikladnija klorovodična (HCl) kiselina kojom se postiže izluživanje indija čak i preko 90 %. Dakako, niti ostale kiseline poput dušične i sulfatne nisu pokazale loše rezultate. Nadalje, otopine klorovodične kiseline i jake oksidacijske kiseline, poput dušične ili sulfatne kiseline, su se također pokazale kao medij kojim se uspješno izlužuje indij[24].

4.3 Izdvajanjeindija

Poradi kvalitetnog izdvajanja indija, potrebno je uskladiti viševrsta tehnologija odvajanja s metodama predobrade. Primjerice, nakon predobrade pirolizom, preostali materijal može seobraditi vakuumskim kloriranjem ili vakuumskom karbonizacijom kako bi se dobila visoka čistoća indij (III) klorida[24].

4.3.1 Vakuum klorirano razdvajanje

Na temelju vakuumske pirolize kojom je eliminiran organski materijal, tretiranjeITO sloja iz otpadnog LCD zaslona klorovodičnim plinom odvojit će kositar i indij. Ovim tretmanom dokazano je da se 96% indija može oporabiti. Osim klorovodičnog plina može se koristiti i amonijev klorid NH_4Cl koji može oporabiti 98% indija[24].

4.3.2 Vakuum karbonatna redukcija

U Kini se razvio ekološki prihvatljiv način za recikliranje indij iz otpada LCD-a na način vakuum karbonatne redukcije. Rezultati su pokazali da se do čistog indij oksida može doći pomoću vakuum karbonatne redukcije uz pomoć termodinamike i dinamike[24].

4.3.3 Odvajanje indija smolom

Tradicionalni hidrometalurški proces za odvajanje indija koristi metodu otpala. Pritom se mora obratiti pažnja na odlaganje otapala kao otpada. Korištenje smole u svrhu izdvajanja indija je zasad najučinkovitija i energetski najisplativija metoda[24].

4.3.4 Kombinacija vakuumske pirolize i vakuumskog kloriranja

Provedena su brojna istraživanja na temelju vakuumske pirolize i vakuumskog kloriranja. Sva istraživanja i uzorci vakumske pirolize bilisu prilagođeni laboratorijskim uvjetima. Otpad LCD a koji je tretiran vakuumskom pirolizom, provedene pri temperaturi od 573 K (300 °C) i pod tlakom od 50 Pa. U prvom koraku procesa organska materija pretvorena je u ulje i plin. Ostatakvakuumske pirolize koji je sakupljenzapravo je ITO sloj koji nam služi za oporabu indija. Nakon toga, ITO sloj se drobi na čestice veličine 0,16 mm. Oporaba korisnih resursa uključujući plin, ulje i indij može se izvesti za relativno kratko vrijeme. Za vakuumsku pirolizu potrebno je 30 minuta dok je za vakuumsko kloriranje potrebno 10 min[24].

4.3.5 Izdvajanje indija pomoću tretmana ispiranja s različitim otopinama koji pri tome ne uključuje razorni predtretman mljevenja

Većina postupaka obično uključuje mljevenje u predtretmane s ciljem da se u potpunosti oslobodi indij za daljnje procese ispiranja. U ovom postupku predviđeno je da se ITO sloj odvoji bez mljevenja. LCD se uranja u aceton na 4 sata nakon čega dolazi do otpuštanja ljepila radi lakšeg odvajanja polarizirajućeg filma. Gornje staklo može se tad odvojiti ručno ili mehanički.Odvojeno staklo ponovno se ispire acetonom kako bi se dobio čisti ITO sloj. Nakon toga ITO sloj se koristi kao sirovina za oporabu indija. Ovom metodom može se dosegnuti oporabu indija do 89%[24].

5 POSTUPAK IZDVAJANJA INDIJA IZ LCD-A METODOM MEHANIČKOG MIJEŠANJA

Diplomski radom nastojao se utvrditi utjecaj mehaničkog miješanja na izdvajanjeindija izusitnjenog stakla LCD-a u dva različitamedija, natrijevoj lužini (1 M NaOH) te otopini 37%-tne klorovodične kiseline (NormaPur) i 65%-tne dušične kiseline (NormaPur) u navedenom omjeru $HCl:HNO_3:H_2O$ = 6:2:1. Za potrebe istraživanja korištene su tri granulacije usitnjenog LCD zaslona te se uz granulaciju varirala temperatura i vremenski interval zadržavanja u svakom mediju. Ispitivanja su provedena natri temperature (20 °C, 40 °C i 60 °C) i tri vremenska intervala (20 min, 40 min i 60 min).

5.1 Eksperimentalni postupak

Eksperimentalni postupak obuhvaćao je sljedeće korake: prikupljanje otpadnog LCD-a, pripremanje uzoraka, postupak određivanja ukupne koncentracije indija te postupak izdvajanja indija metodom mehaničkog miješanja uz primjenu različitih medija.

Otpadni LCD zaslon za potrebe istraživanja, dobiven je rastavljanjem LCD zaslona u postupku mehaničke obrade u tvrtki Spectra Media d.o.o. koja je državni koncesionar za recikliranje i oporabu EE otpada. Dostavljene su dvije vrste uzoraka, čitav LCD zaslon te LCD zaslon prethodno mljeven na veličinedo 10 mm. Čitav LCD zaslon ručno je rezan na veličinu 10x10 mm i 15x15 mm.

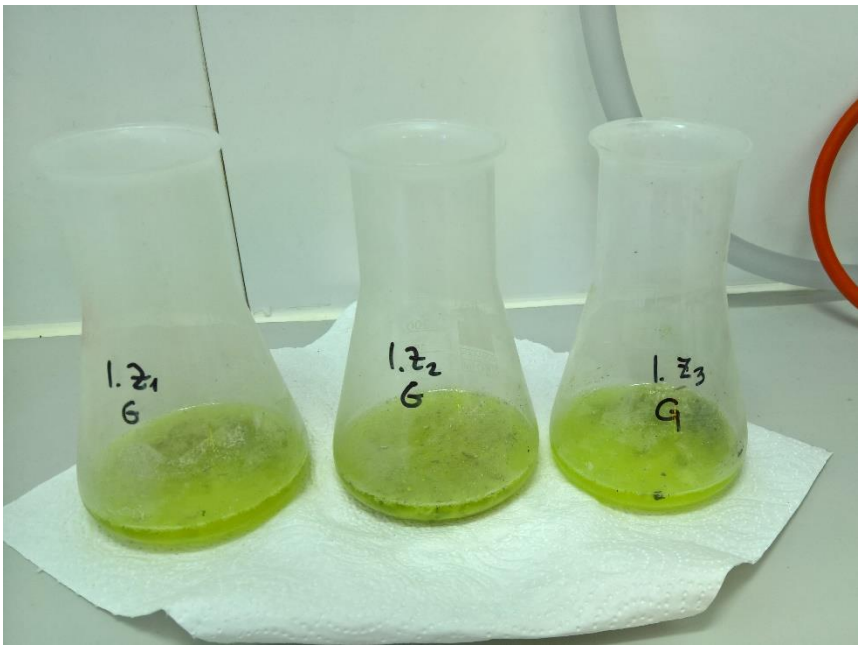
5.1.1 Priprema uzoraka

Za potrebe diplomskog rada, istraživala se varijacija tri granulacije odabrane na temelju pretraživanja dosad objavljenih istraživanja i radova. Prva granulacija predstavljala je uzorak nasumično zahvaćen od prethodno mljevenog LCD zaslona na veličine do 10 mm.

Druga granulacija predstavljala je uzorke ručno usitnjene s primjerenim alatom, na kvadrataste komadiće dimenzija 10x10 mm te treća granulacija kvadratastih uzoraka dimenzije 15x15 mm. Uzorci su pripremljeni od dostavljenih otpadnih LCD stakala.

5.1.2 Utvrđivanje ukupne koncentracije indija u zlatotopci

Ukupna koncentracija indija u uzorcima zadanih granulacija odredila se na način da je 10 g uzorka ostavljeno 68 sati u 40 ml otopini zlatotopke ($HCl:HNO_3$ = 3:1) (Slika 5) nakon čega se filtracijom (plava vrpca) odvojio talog. Prikupljeni filtrat analiziran je atomskim spektrofotometrom poradi utvrđivanja ukupne koncentracija izluženog indija Za prvu granulaciju zbog heterogenosti uzorka, napravljena su tri pokusa utvrđivanja ukupne koncentracije izluženog indija kako bi se za ukupnu koncentraciju promatrala aritmetička sredina. Za drugu i treću vrstu granulacije uzorka napravljen je po jedan pokus utvrđivanja ukupne koncentracije izluženog indija zbog ujednačenosti uzorka i štednje kiselina. Sve oznake i značenja prikazana su u tablici (Tablica *2*).



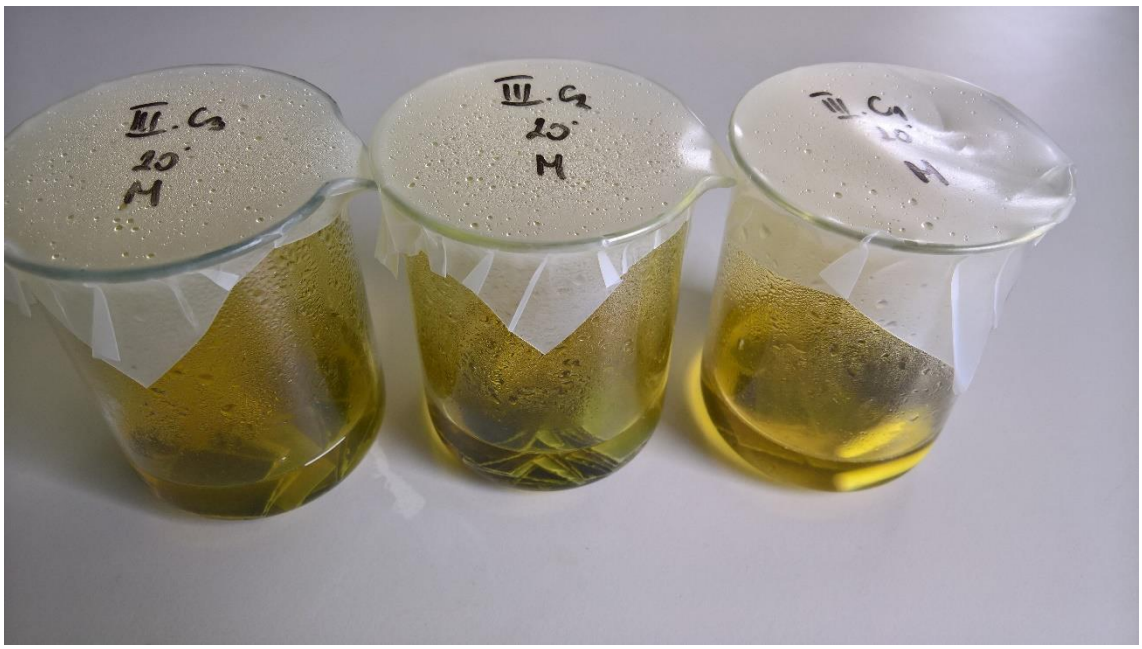
Slika 5Uzorci zlatotopke

Tablica 2 Prikaz oznaka i značenja oznaka za utvrđivanje ukupne koncentracije indija u uzorcima različite granulacije

Oznaka uzorka	**Objašnjenje**
$I.Z_1$	Prvi uzorak (1 u indeksu pored Z), prve granulacije (I.) u zlatotopci (Z).
$I.Z_2$	Drugi uzorak (2 u indeksu pored Z), prve granulacije (I.) u zlatotopci (Z).
$I.Z_3$	Treći uzorak (1 u indeksu pored Z), prve granulacije (I.) u zlatotopci (Z).
II.Z 10x10 mm	Uzorak druge granulacije (II.) u zlatotopci (Z) s naznakom dimenzija uzorka.
III. Z 15x15 mm	Uzorak treće granulacije (II.) u zlatotopci (Z) s naznakom dimenzija uzorka.

5.1.3 Izdvajanje indija metodom mehaničkog miješanja

Za potrebe rada pripremljeno je ukupno 54 uzoraka, 27 uzoraka (*3 različite granulacije x 3 različite temperature x 3 različita vremena*) pripremljeno je za medij natrijeve lužine te ostali 27 uzoraka za medij otopine $HCl:HNO_3:H_2O = 6:2:1$. Uzorak je pripremljen u čaši od 250 ml, odnosno u 10g uzorka određene granulacije dodalo se 50 ml tekućeg medija slika (Slika 6).



Slika 6Prikaz uzoraka

Svi uzorci su miješani na mehaničkoj miješalici tipa RSM-03KH proizvođača Phoenix Instruments pri brzini okretaja od 270 rpm.

Sam postupak pokusa prikazan je uz pomoć predstavljanja metodologije označavanja uzoraka. Kratice koje su korištene za označivanje uzoraka dodijeljene su na sljedeće opisan način.Tablica 3 sažeto prikazuje naveden postupak označivanja.

Prva oznaka, rimski broj (I. – III.) označava o kojoj granulaciji uzorka se radi.

I. Prva granulacija uzorka je nasumično zahvaćen uzorak mase 10 g iz unaprijed pripremljenog uzorka poznate granulacije;
II. Druga granulacija predstavlja uzorak usitnjen na dimenzije 10x10 mm, dok
III. treća granulacija predstavlja uzorak usitnjen na dimenzije 15x15 mm.

Druga oznaka, veliko slovo abecede, označava o kojem se tekućim mediju radi.

C. tekući medij koji predstavlja otopinu kiselina u omjeru H_2O:HCl:HNO_3 = 6:2:1 (pripremljenu na temelju 1 L otopine) te
E. tekući medij koji predstavlja otopinu natrijeve lužine koncentracije 1 M.

Treća oznaka, malo slovo t s indeksom (t_1 – t_3), označavao je u kojem vremenskom razdoblju su uzorci bili tretirani; 20 min (t_1), 40 min (t_2) ili 60 min (t_3).

Četvrtaoznaka predstavlja temperaturu kojoj su uzorci bili podvrgnuti, 20 °C, 40 °C ili 60 °C. Sve oznake prikazane su u tablici (Tablica 3).

Talog je uklonjen filtracijom na filter papiru 0,45 μm za uzorke tretiranenatrijevom lužinom tena plavoj vrpci za uzorke tretiraneotopinom HCl:HNO_3:H_2O = 6:2:1.

Prikupljeni filtrat analiziran je atomskim spektrofotometrom poradi utvrđivanja koncentracija izluženog indija.

Tablica 3 Prikaz oznaka prikupljenih uzoraka metodom mehaničkog miješanja

Postupak pokusa	**Miješalica**					
	E 1 M $NaOH_{(aq)}$			**C** H_2O:HCl:HNO_3 = 6:2:1		
Oznaka granulacije	I.	II.	III.	I.	II.	III.
Na 20 °C tokom 20 min na miješalici	$I.Et_1$ 20°C	$II.Et_1$ 20°C	$III.Et_1$ 20°C	$I.Ct_1$ 20°C	$II.Ct_1$ 20°C	$III.Ct_1$ 20°C
Na 20 °C tokom 40 min na miješalici	$I.Et_2$ 20°C	$II.Et_2$ 20°C	$III.Et_2$ 20°C	$I.Ct_2$ 20°C	$II.Ct_2$ 20°C	$III.Ct_2$ 20°C
Na 20 °C tokom 60 min na miješalici	$I.Et_3$ 20°C	$II.Et_3$ 20°C	$III.Et_3$ 20°C	I.Ct3 20°C	$II.Ct_3$ 20°C	$III.Ct_3$ 20°C
Na 40 °C tokom 20 min na miješalici	$I.Et_1$ 40°C	$II.Et_1$ 40°C	$III.Et_1$ 40°C	$I.Ct_1$ 40°C	$II.Ct_1$ 40°C	$III.Ct_1$ 40°C
Na 40 °C tokom 40 min na miješalici	$I.Et_2$ 40°C	$II.Et_2$ 40°C	$III.Et_2$ 40°C	$I.Ct_2$ 40°C	$II.Ct_2$ 40°C	$III.Ct_2$ 40°C
Na 40 °C tokom 60 min na miješalici	$I.Et_3$ 40°C	$II.Et_3$ 40°C	$III.Et_3$ 40°C	I.Ct3 40°C	$II.Ct_3$ 40°C	$III.Ct_3$ 40°C
Na 60 °C tokom 20 min na miješalici	$I.Et_1$ 60°C	$II.Et_1$ 70°C	$III.Et_1$ 60°C	$I.Ct_1$ 60°C	$II.Ct_1$ 60°C	$III.Ct_1$ 60°C
Na 60 °C tokom 40 min na miješalici	$I.Et_2$ 60°C	$II.Et_2$ 60°C	$III.Et_2$ 60°C	$I.Ct_2$ 60°C	$II.Ct_2$ 60°C	$III.Ct_2$ 60°C
Na 60 °C tokom 60 min na miješalici	$I.Et_3$ 60°C	$II.Et_3$ 60°C	$III.Et_3$ 60°C	I.Ct3 60°C	$II.Ct_3$ 60°C	$III.Ct_3$ 60°C

6 REZULTATI I RASPRAVA

6.1 Ispitivanje izluživanja indija metodom mehaničkog miješanja u otopini H_2O:HCl:HNO_3=6:2:1

Rezultati eksperimenta prikazani su u tablici 4. Prikazani su isključivo rezultati koncentracija izluženog indija u otopiniH_2O:HCl:HNO_3 = 6:2:1 budući da su rezultati koncentracije izluženog indija u lužini bili ispod granice detekcije, isti nisu prikazani niti obrađivani nadalje.

Tablica4Rezultati koncentracije izluženog indija metodom mehaničkog miješanja u otopini H_2O:HCl:HNO_3 = 6:2:1 (medij C)

I.	Konc. (mg/L)	Std. Dev.	RSD %	II.	Konc (mg/L)	Std. Dev.	RSD %	III.	Konc (mg/L)	Std. Dev.	RSD %
I.$Ct_1$2 0°C	22,17	0,285	1,28	II.Ct_1 20°C	30,82	2,072	6,72	III.Ct_1 20°C	29,25	1,208	4,13
I.$Ct_2$2 0°C	19,40	0,865	4,46	II.Ct_2 20°C	35,22	2,180	6,19	III.Ct_2 20°C	33,06	2,033	6,15
I.$Ct_3$2 0°C	19,20	0,174	0,90	II.Ct_3 20°C	37,45	1,536	4,10	III.Ct_3 20°C	35,17	1,545	4,39
I.$Ct_1$4 0°C	24,17	1,348	5,58	II.Ct_1 40°C	32,52	0,540	1,66	III.Ct_1 40°C	22,88	0,177	0,61
I.$Ct_2$4 0°C	20,11	0,495	2,46	II.Ct_2 40°C	33,88	1,560	4,60	III.Ct_2 40°C	30,45	1,904	6,25
I.$Ct_3$4 0°C	27,13	0,442	1,63	II.Ct_3 40°C	36,96	2,380	6,44	III.Ct_3 40°C	35,65	2,364	6,63
I.$Ct_1$6 0°C	25,51	0,403	1,58	II.Ct_1 60°C	31,38	4,457	14,20	III.Ct_1 60°C	32,80	2,883	8,79
I.Ct_2 60°C	17,00	0,632	3,72	II.Ct_2 60°C	36,54	1,210	3,31	III.Ct_2 60°C	25,16	1,103	4,39
I.Ct_3 60°C	10,59	0,383	3,62	II.Ct_3 60°C	33,78	0,775	2,29	III.Ct_3 60°C	33,98	1,864	5,49

Konc. – koncentracija
Stan. Dev. – standardna devijacija
RSD – relativna standardna devijacija

U svrhu usporedbe rezultata, bilo je potrebno napraviti analizu ukupne koncentracije indija u uzorku otopljenom u zlatotopci što je prikazano u tablici (Tablica 5).

Budući da su uzorci otopljeni u zlatotopci imali drugačiji volumen u odnosu na one otopljene u otopini $HCl:HNO_3:H_2O$ = 6:2:1, bilo je potrebno izračunati dobivene vrijednosti analize uzoraka kako bi se ispravno mogli uspoređivati.Rezultati su preračunati na temelju kapaciteta izluživanja prema formuli:

$$R = (C \times V)/M \text{ (mg In/kg LCD-a)},$$

gdje je R kapacitet izluživanja, M masa uzorka, V volumen otopine, a C koncentracija izluženog elementa.

Tablica 5 Prikaz ukupne koncentracije izluženog indija u uzorku zlatotopke i izračunatog kapaciteta izluživanja

Zlatotopka ($HCl:HNO_3$ = 3:1)					
Uzorak	**koncentracija (mg/L)**	**Std. Dev.**	**RSD (%)**	**R (mg-In/kg-LCD)**	
I.Z1	54,39	1,254	2,30	217,56	221,77
I.Z2	53,49	0,582	1,09	213,96	
I.Z3	58,45	1,443	2,47	233,80	
II.Z 10mm	55,99	2,973	5,31	223,96	
III.Z 15mm	63,58	1,237	1,95	254,32	

U sljedećoj tablici 6 prikazan je udio izloženog indija u otopini C ($HCl:HNO_3:H_2O$ = 6:2:1) u odnosu na maksimalnu koncentraciju izluženu u zlatotopci.

Tablica 6 Udio izloženog indija u otopini C u odnosu na ukupnu koncentraciju izluženu zlatotopkom

$HCl:HNO_3:H_2O = 6:2:1$																	
I. granulacija						**II. granulacija**						**III. granulacija**					
Uzorak	**R (mg-In/kg-LCD)**	**Učinkovitost (%)**	**Konc. (mg/L)**	**Std. Dev.**	**RSD (%)**	**Uzorak**	**R (mg-In/kg-LCD)**	**Učinkovitost (%)**	**Konc. (mg/L)**	**Std. Dev.**	**RSD (%)**	**Uzorak**	**R (mg-In/kg-LCD)**	**Učinkovitost (%)**	**Konc. (mg/L)**	**Std. Dev.**	**RSD (%)**
I.Ct_1 20°C	110,85	49,98	22,17	0,115	0,78	**II.Ct_1 20°C**	154,1	68,81	30,82	0,402	1,39	**III.Ct_1 20°C**	146,25	57,51	29,25	0,402	1,39
I.Ct_2 20°C	97,00	43,74	19,40	0,155	0,98	**II.Ct_2 20°C**	176,1	78,63	35,22	0,383	1,58	**III.Ct_2 20°C**	165,3	65,00	33,06	0,383	1,58
I.Ct_3 20°C	96,00	43,29	19,20	0,582	2,49	**II.Ct_3 20°C**	187,25	83,61	37,45	0,237	0,87	**III.Ct_3 20°C**	175,85	69,15	35,17	0,237	0,87
I.Ct_1 40°C	120,85	54,49	24,17	0,116	0,57	**II.Ct_1 40°C**	162,6	72,60	32,52	0,422	1,40	**III.Ct_1 40°C**	114,4	44,98	22,88	0,422	1,40
I.Ct_2 40°C	100,55	45,34	20,11	0,525	2,59	**II.Ct_2 40°C**	169,4	75,64	33,88	0,313	0,96	**III.Ct_2 40°C**	152,25	59,87	30,45	0,313	0,96
I.Ct_3 40°C	135,65	61,17	27,13	0,375	2,46	**II.Ct_3 40°C**	184,8	82,51	36,96	0,329	1,60	**III.Ct_3 40°C**	178,25	70,09	35,65	0,329	1,60
I.Ct_1 60°C	127,55	57,51	25,51	0,315	2,93	**II.Ct_1 60°C**	156,9	70,06	31,38	0,486	1,81	**III.Ct_1 60°C**	164	64,49	32,80	0,486	1,81
I.Ct_2 60°C	85,00	38,33	17,00	0,319	1,56	**II.Ct_2 60°C**	182,7	81,58	36,54	0,595	2,17	**III.Ct_2 60°C**	125,8	49,47	25,16	0,595	2,17
I.Ct_3 60°C	52,95	23,88	10,59	0,147	1,21	**II.Ct_3 60°C**	168,9	75,42	33,78	0,358	1,46	**III.Ct_3 60°C**	169,9	66,81	33,98	0,358	1,46

Iz prethodne tablice uočava sekako granulacija 2 u prosjeku ima najveću učinkovitost izluživanja indija, zatim slijede granulacija 3 i granulacija 1.

Granulacija 1 u prosjeku ima najmanjikapacitet izluženog indija. Kod temperature od 40 °C i vremenskog razdoblja od 60 minuta izloženog u mehaničkoj miješalici postignut je najvećikapacitet izluženog za granulaciju 1. Uvjerljivo najmanjikapacitet izluženog indija za granulaciju 1 dobivena je nakon što je uzorak izložen 60 minuta na mehaničkoj miješalici na temperaturi od 60 °C

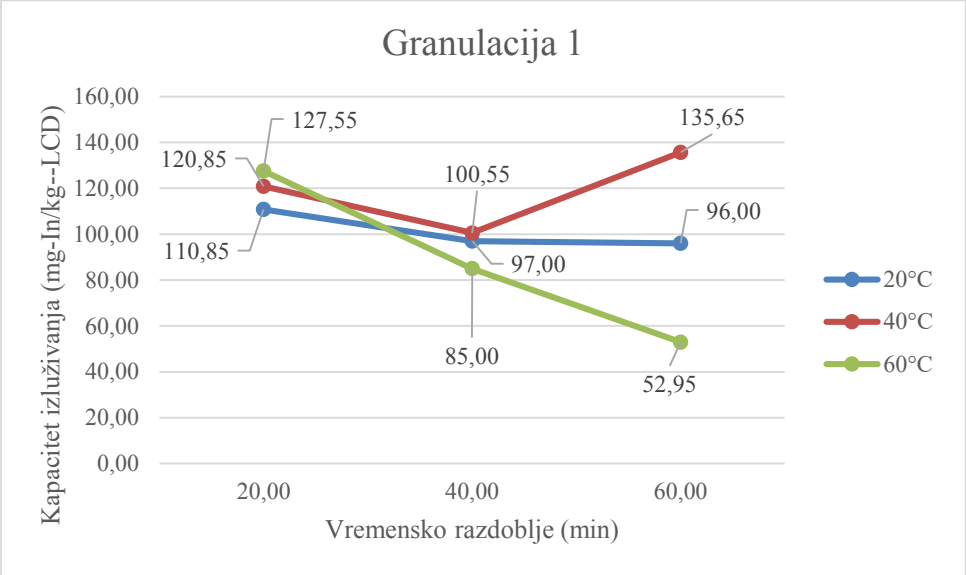
Idealne varijable za izluživanje indija kod granulacije 2 bile su: 60 minuta u mehaničkoj miješalici na temperaturi od 20 °C. Najmanjikapacitet izluženog indija za granulaciju 2 uočen je kada je uzorak 20 minuta bio izložen u mehaničkoj miješalici na temperaturi od 20 °C.

Varijable koje su bile idealne za izluživanje najvećegkapaciteta indija u granulaciji 3 bile su sljedeće: 60 minuta u mehaničkoj miješalici na temperaturi od 40 °C. Najmanjikapacitet izluživanja indija za granulaciju 3 uočen je kao i za granulaciju 2 nakon što je uzorak bilo izložen 20 minuta u mehaničkoj miješalici na temperaturi od 20 °C.

6.2 Utjecaj granulacije na izluživanje indija

6.2.1 Granulacija 1

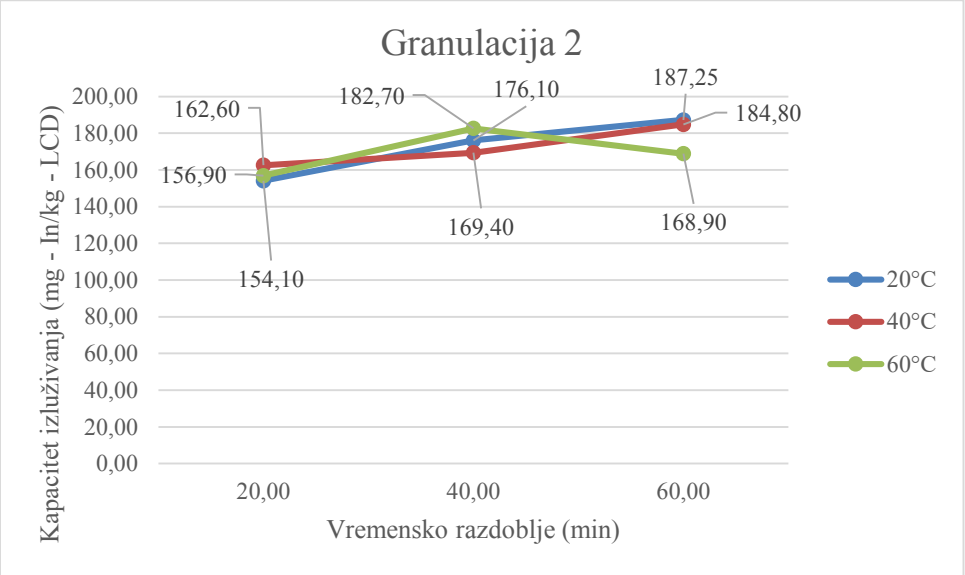
Temeljem prikazanih rezultata na Grafikonu 1 uočilo se kako uzorak granulacije 1, podvrgnut mehaničkom miješanju pri temperaturi od 20 °C,ima ostvarennajveći kapacitetizluživanja u prvih 20 minuta (110,85 mg-In/kg-LCD) s učinkovitosti izluživanja 49,98%. Nadalje, pri temperaturi od 40 °C uočeno je kako je najveći kapacitet izluživanja indija postignut istek nakon 60 minuta (135,65mg-In/kg-LCD) s učinkovitosti 61,17%. Pri temperaturi od 60 °C najveća učinkovitost izluživanja indija ostvarena je u prvih 20 minuta (120,85 mg-In/kg-LCD) s učinkovitosti 57,51%. Od tri navedena uzorka, najboljim rezultatom smatra se kapacitet izluživanja od 135,65 mg-In/kg-LCD zbog ujedno najveće učinkovitosti (61,17%.)među navedenim rezultatima.



Grafikon 1 Prikazkapaciteta izluživanja indija granulacije 1 u C otopini s obzirom na temperaturu i vremensko razdoblje provođenja pokusa u mehaničkoj miješalici

6.2.2 Granulacija 2

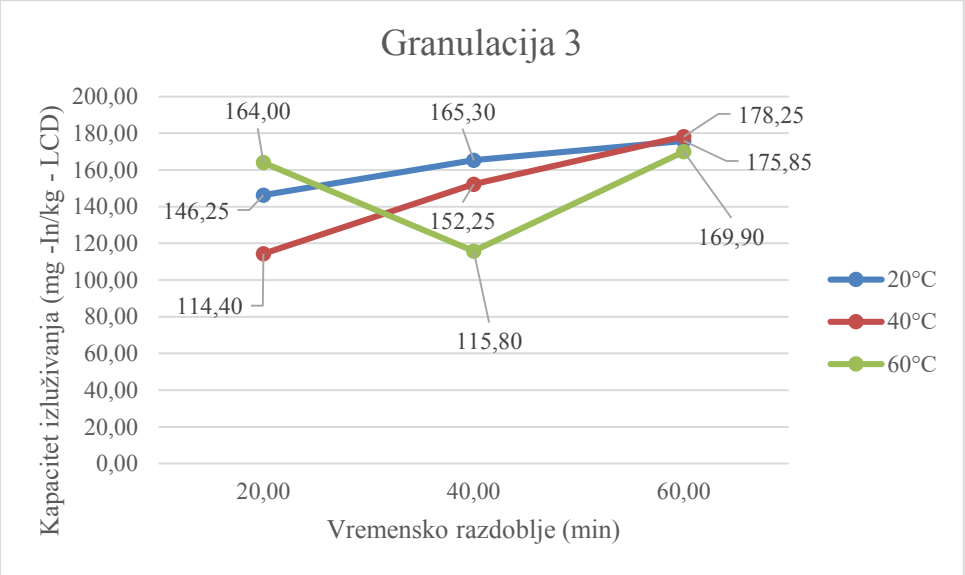
Kod granulacije 2jasno je vidljivo iz grafikona 2 da je kapacitet izluživanja približno identičan. Pri temperaturi od 20 °C i 40 °C kapacitet izluživanja indija najveći je nakon što su uzorci bili izloženi 60 minuta u mehaničkoj miješalici(187,25 mg-In/kg-LCD) s učinkovitosti od 83,61 % za temperaturu od 20 °C, odnosno (184,80mg-In/kg-LCD) s učinkovitosti od 82,51 % za temperaturu od 40°C. Kod temperature od 60 °Ckapacitet izluživanja indija najvećijenakon što su uzorci bili izloženi na 40 minuta (182,70 mg-In/kg-LCD)s učinkovitosti od 81,58%. Od tri navedena uzorka, najboljim rezultatom smatra se kapacitet izluživanja od 187,25 mg-In/kg-LCD s ujedno najvećom učinkovitosti od 83,61%.



Grafikon 2 Prikazkapacitetaizluživanja indija granulacije 2 u C otopini s obzirom na temperaturu i vremensko razdoblje provođenja pokusa u mehaničkoj miješalici

6.2.3 Granulacija 3

Kod granulacije 3 kao što je prikazano na grafikonu 3 na temperaturi od 20 °C najvećikapacitet izluženog indija bio je nakon što je uzorak bio izložen u mehaničkoj miješalici 60 minuta(175,85 mg-In/kg-LCD) s učinkovitosti od 69,15 %. Kod temperature od 40 °C također je kapacitet izluživanja indija najveći nakon što je uzorak u miješalici bio izložen 60 minuta (178,25 mg-In/kg-LCD) s učinkovitosti od 70,09 %. Najveći kapacitet izluživanja indija pri temperaturi od 60 °C bio je u razdoblju kada je uzorak izložen60 minuta u mehaničkoj miješalici(169,90 mg-In/kg-LCD) s učinkovitosti od 66,81 %. Od tri navedena uzorka, najboljim rezultatom smatra se kapacitet izluživanja od 178,25 mg-In/kg-LCD s ujedno najvećom učinkovitosti od 70,09%.

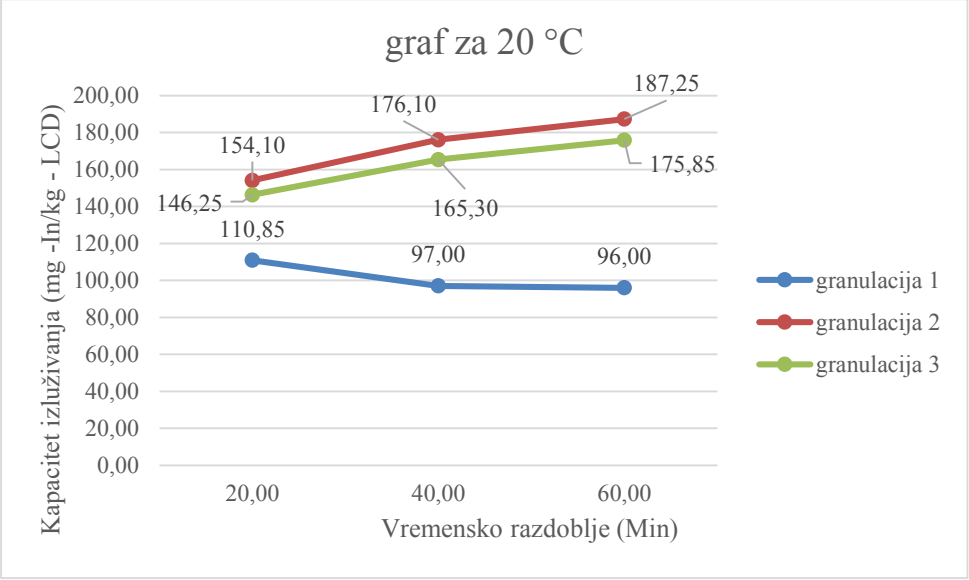


Grafikon 3 Prikazkapaciteta izluživanja indija granulacije 3 u C otopini s obzirom na temperaturu i vremensko razdoblje provođenja pokusa u mehaničkoj miješalici

6.3 Utjecaj temperature na izluživanje indija

6.3.1 Temperatura 20 °C

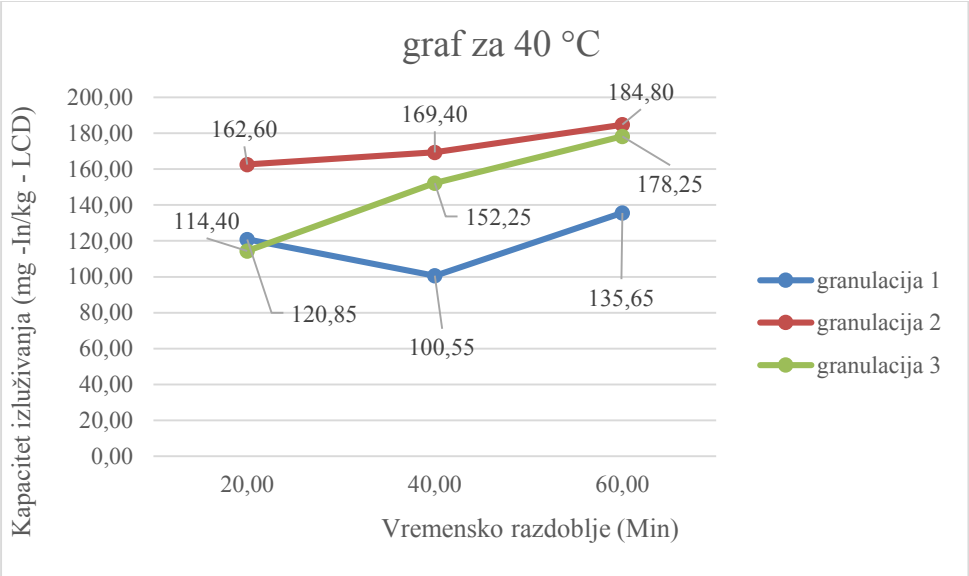
Kod uzoraka granulacije 1, podvrgnutih mehaničkom miješanju pri temperaturi od 20 °C uočava se najvećikapacitet izluživanja indija pri 20 minuta miješanja (110,85mg-In/kg-LCD) s učinkovitosti od 49,98%. Vrijednost učinkovitosti izloženog indija se s daljnjim vremenom od 40 min i 60 min smanjuje. Za razliku od uzoraka prve granulacije, uzorci granulacije 2 i granulacije 3 ukazuju na trend povećanja kapaciteta izluženog indija s vremenom. Tako za granulaciju 2 pri temperaturi od 20 °C i vremenskim razdobljem od 60 minuta kapacitet izluživanja indija 187,25 mg-In/kg-LCD s učinkovitosti od 83,61 % dok je za istu temperaturu i vremensko razdoblje kod granulacije 3 kapacitet izluživanja 175,85 mg-In/kg-LCD s učinkovitosti od 69,15%.Naime, najbolje rezultate izluživanja indija pri 20 °C pokazuju uzorci granulacije 2 (10 x 10 mm) s kapacitetom izluživanja 187,25 mg-In/kg-LCD i učinkovitosti od 83,61 % što je i vidljivo iz sljedećeg grafa (Grafikon 4).



Grafikon 4. Prikaz rezultata kapaciteta izluživanja indija u C otopini pri 20 °C za sve tri granulacije i vremenska razdoblja trajanja mehaničkog miješanja

6.3.2 Temperatura 40 °C

Kod granulacije 1 koja je bila izložena u mehaničkoj miješalici na 40 °C vidljivo je da na 60 minuta kapacitet izluživanja indija najveći 135,65 mg-In/kg-LCD s učinkovitosti od 61,17 %. Granulacija 2 koja je bila izložena u mehaničkoj miješalici na 40 °C ima najveći kapacitet izluživanjanakon 60 minuta (184,80 mg-In/kg-LCD) s učinkovitosti od 82,51 %. Granulacija 3 koja je bila u mehaničkoj miješalici na 40 °C također ima najvećikapacitet izluživanja na 60 minuta (178,25 mg-In/kg-LCD) s učinkovitosti od 70,09 % (Grafikon 5).Od tri navedena uzorka, najboljim rezultatom smatra se kapacitet izluživanja od 184,80 mg-In/kg-LCD s ujedno najvećom učinkovitosti od 82,51%.

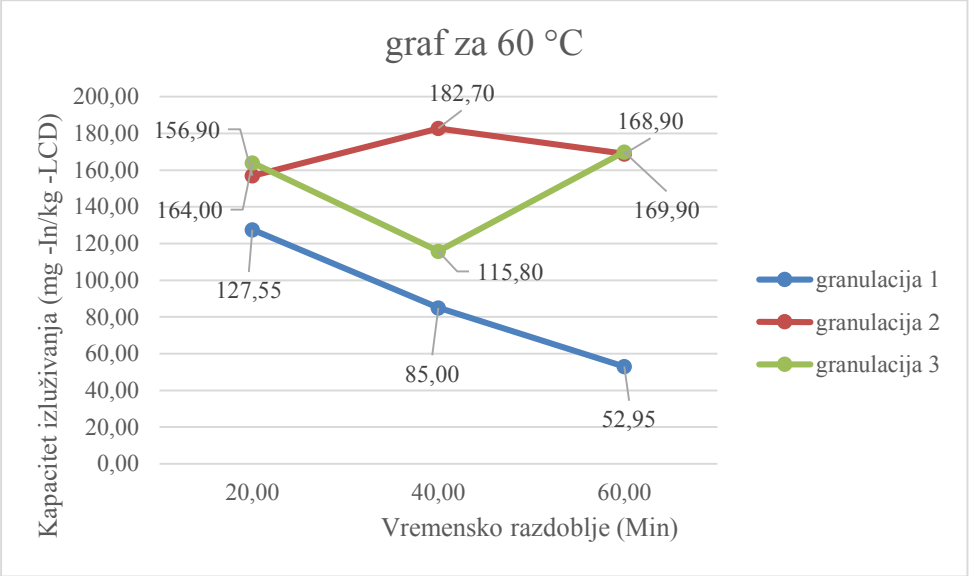


Grafikon 5 Prikaz rezultata kapaciteta izluživanja indija u C otopini pri 40 °C za sve tri granulacije i vremenska razdoblja trajanja mehaničkog miješanja

6.3.3 Temperatura 60 °C

Kod granulacije 1 koja je bila izložena u mehaničkoj miješalici na 60 °C vidljivo je da je u prvih 20 minuta kapacitet izluživanja indija najveći127,55 mg-In/kg-LCD s učinkovitosti od 57,51 %. Granulacija 2 koja je bila u mehaničkoj miješalici na 60°C ima najvećikapacitet izluživanja indija na 40 minuta (182,70 mg-In/kg-LCD) s učinkovitosti od 81,58 %. Granulacija 3 koja je bila u mehaničkoj miješalici na 60°C

ima najveći kapacitet izluživanja na 60 minuta (169,90 mg-In/kg-LCD) s učinkovitosti od 66,81 %(Grafikon 6). Od tri navedena uzorka, najboljim rezultatom smatra se kapacitet izluživanja od 182,70 mg-In/kg-LCD s ujedno najvećom učinkovitosti od 81,58%.



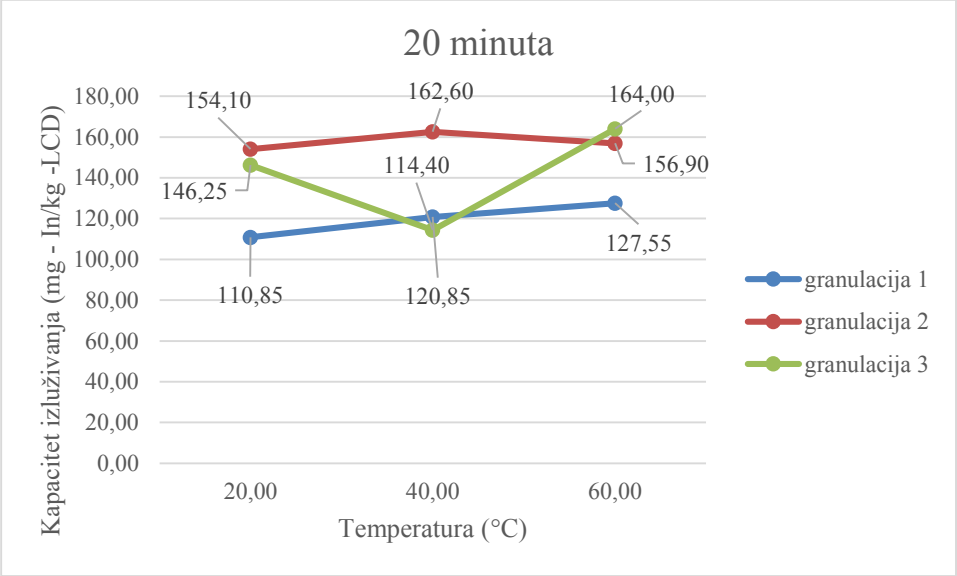
Grafikon 6Prikaz rezultata kapaciteta izluživanja indija u C otopini pri 60 °C za sve tri granulacije i vremenska razdoblja trajanja mehaničkog miješanja

6.4 Utjecaj vremena na izluživanje indija

6.4.1 Vremensko razdoblje 20 minuta

Kod granulacije 1 koja je bila izložena 20 minuta u mehaničkoj miješalici najvećikapaciteti izluženog indija uočenisu se pri temperaturi od 60 °C (127,55mg-In/kg-LCD) s učinkovitosti od 57,51 %. Kod granulacije 2 koja je provela 20 minuta u mehaničkoj miješalici na temperaturi od 40 °Ckapacitet izluživanja indija je najveći (162,60mg-In/kg-LCD) s učinkovitosti od 72,60 %. Granulacija 3 koja je provela 20 min u mehaničkoj miješalici na temperaturi od 60 °C kapacitet izluživanja indija je najveći (164,00mg-In/kg-LCD) s učinkovitosti od 64,49 % (Grafikon 7).

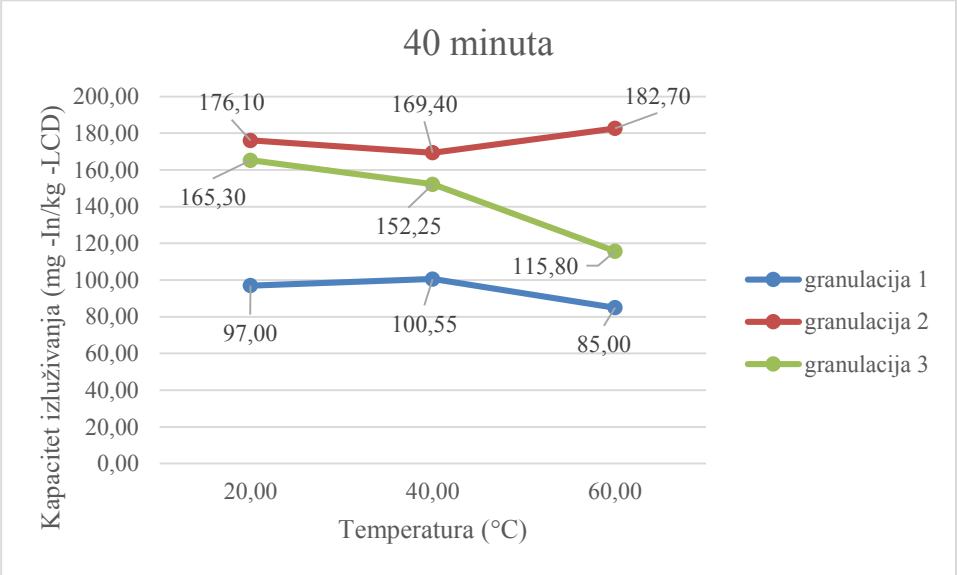
Od tri navedena uzorka, najboljim rezultatom smatra se kapacitet izluživanja od 162,60 mg-In/kg-LCD zbognajvećeučinkovitosti od 72,60 %.



Grafikon 7 Prikaz rezultata kapaciteta izluživanja indija u C otopini koja je provela 20 minuta na mehaničkoj miješalici; za sve tri granulacije i temperature

6.4.2 Vremensko razdoblje 40 minuta

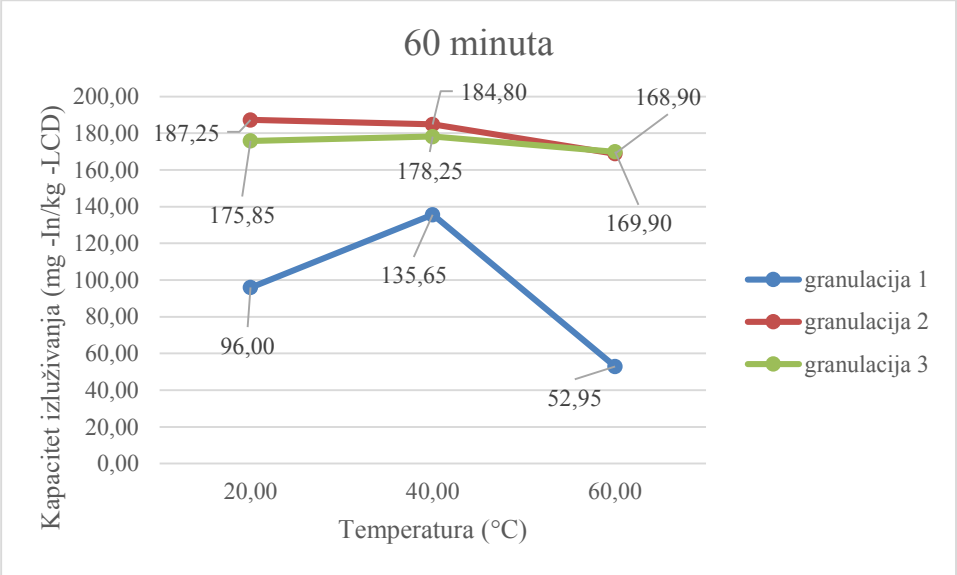
Kod granulacije 1 koja je bila izložena 40 minuta u mehaničkoj miješalici najvećikapacitet izluženog indija uočava se pri temperaturi od 40 °C (100,55mg-In/kg-LCD) s učinkovitosti od 45,34 %. Kod granulacije 2 koja je bila izložena 40 minuta u mehaničkoj miješalici na temperaturi od 60 °C kapacitet izluživanja indija je najveći (182,70mg-In/kg-LCD) s učinkovitosti od 75,42 %. Granulacija 3 koja je bila izložena 40 minuta u mehaničkoj miješalici na temperaturi od 20 °C kapacitet izluživanja je najveći (165,3mg-In/kg-LCD) s učinkovitosti od 65,00 % (Grafikon 8). Od tri navedena uzorka, najboljim rezultatom smatra se kapacitet izluživanja od 182,70 mg-In/kg-LCD s ujedno najvećom učinkovitosti od 75,42%.



Grafikon 8Prikaz rezultata kapaciteta izluživanja indija u C otopini koja je provela 40 minuta namehaničkojmiješalici; za sve tri granulacije i temperature

6.4.3 Vremensko razdoblje 60 minuta

Kod granulacije 1 koja je bila izložena 60 minuta u mehaničkoj miješalici najvećikapacitet izluženog indija uočenjepri temperaturi od 40 °C (135,65mg-In/kg-LCD) s učinkovitosti od 61,17 %. Kod granulacije 2 koja je bila izložena 60 minuta u mehaničkoj miješalici na temperaturi od 20 °C kapacitet izluživanja indija je najveći (187,25mg-In/kg-LCD) s učinkovitosti od 83,61 %. Granulacija 3 koja je provela 60 minuta u mehaničkoj miješalici na temperaturi od 40 °C kapacitet izluženog indija je najveći (178,25mg-In/kg-LCD) s učinkovitosti od 70,09 % (Grafikon 9). Od tri navedena uzorka, najboljim rezultatom smatra se kapacitet izluživanja od 187,25 mg-In/kg-LCD s ujedno najvećom učinkovitosti od 83,61%.



Grafikon 9Prikaz rezultata kapaciteta izluživanja indija u C otopini koja je provela 60 minuta namehaničkojmiješalici; za sve tri granulacije i temperature

7 ZAKLJUČAK

Cjelokupni EE otpad spada u red opasnog otpada zbog opasnih komponenti koje sadrži, kao što su živa, kadmij, krom, brom, olovo, arsen, indij, azbest, spojevi silicija, berilija, fosfor itd. Zbog opasnih komponenti koje EE otpad u sebi sadrži, ne smije nikako završiti niti u glomaznom niti u komunalnom otpadu te se mora sakupljati odvojeno od ostalih vrsta otpada kako bi se opasni dijelovi izdvojili i zbrinuli na odgovarajući način, a neopasni dijelovi (metal, plastika i sl.) reciklirali.

U ovome diplomskom radu provodilo se eksperimentalno istraživanje u kojem se usitnjeno staklo LCD zaslona različitih granulacija uranjalo u dva različita medija, u otopinu H_2O:HCl:HNO_3= 6:2:1 i otopinu NaOH (1 M)te na određenoj temperaturi od 20°C, 40°C i 60°Cte u različitom vremenskom razdoblju20, 40 i 60 minuta utvrđivalo izluživanje indija metodom mehaničkog miješanja. Budući da su rezultati otopine natrijeve lužine bili ispod granice detekcije, tj. nije utvrđeno izluživanje indija, predmet daljnje rasprave bili su rezultati izluživanja indija iz otopine H_2O:HCl:HNO_3 = 6:2:1.

Uočeno je kako granulacija 2 (10 x 10 mm) ima općenito najvećuučinkovitost izluživanja na bilo kojoj temperaturi s obzirom na granulaciju 1 i 3. Nadalje, najbolji rezultat istraživanja provedenog za potrebe ovog diplomskog rada jest rezultat uzorka granulacije 2 kojiima učinkovitost izluživanja indija od 83,61 % te kapacitet izluživanja indija od 187,25 mg-In/kg-LCD pri uvjetima od 20 °C i 60 min.

Osim indija, ovisno o starosti i prethodnoj namjeni LCD-a (zaslon, tablet, mobilni uređaj), u prikupljenim uzorcima mogla bi se istražiti koncentracija i sljedećih elementa: nikla (Ni), kroma (Cr), sinka (Zn), kositra (Sn), olova (Pb), žive (Hg), aluminija (Al), bakra (Cu), arsena (As), antimona (Sb) i potencijalno kadmija (Cd).

8 LITERATURA

[1] G. Krstić. *Što je elektronički otpad i zašto ga reciklirati*. Zagreb; 2004.

[2] Fond za zaštitu okolišu Federacije BiH. *Šta je to EE otpad?*.Dostupno na:*http://www.fzofbih.org.ba/userfiles/file/E%20otpad.pdf*. Datum pristupa:20.7.2016.

[3] T. Jeff.(2015) How LCDs work.*How stuff works*. Broj 21(4).

[4] A. M. Bartolinčić, I. Blažanović, R. Katava, D. Kišićek i J. Radić , *Koji materijali se mogu izdvojiti i reciklirati s LCD monitora*, Zagreb, 2012.

[5] V. Savvilotidou, J. N. Hahladakis i E. Gidarakos. (2015).Liching capacity of metals - metalloides and recovery of valube materials from waste LCDs.*Waste Managment.*Broj45. 314-24

[6] L. Rocchetti, A. Amato, V. Fonti , F. Veglio i F. Beolchini. (2015). Innovative Method to Extract Indium from LCD Panels.*Chemical Engieneering.* Broj 43.

[7] *Direktiva 2002/96/EZ Europskog parlamenta i Vijeća od 27. siječnja 2003. o otpadnoj električnoj i elektroničkoj opremi (OEEO) tzv. WEEE direktiva*.(2003). Službeni list EU. Broj 25. Datum pristupa (18.8.2016.)

[8] *Direktiva 2011/65/EU Europskog parlamenta i Vijeća od 8. lipnja 2011. o ograničenju uporabe određenih opasnih tvari u električnoj i elektroničkoj opremi tzv. RoHS direktiva*. Službeni list EU. Broj 147.Datum pristupa (7.9.2016).

[9] *Strategija gospodarenja otpadom Republike Hrvatske*. (2005). Narodne novine. Broj 130. [7.9.2016.]

[10] *Gospodarenja otpadom u Republici Hrvatskoj za razdoblje 2007. – 2015. godine*. (2003). Narodne novine. Broj 178. Datum pristupa:[12.7.2016.].

[11] *Zakon o održivom gospodarenju otpadom*. (2013).Narodne novine. Broj 94. [7.9.2016].

[12] *Pravilnik o gospodarenju otpadnom električnom i elektroničkom opremom*. (2014). Narodne novine. Broj 042. [7.9.2016].

[13] *Pravilnik o ograničavanju uporabe određenih opasnih tvari u električnoj i elektroničkoj opremi*. (2013). Broj 131. [7.9.2016].

[14] *Pravilnik o katalogu otpada*. (2013). Narodne novine. Broj 090. [7.9.2016].

[15] Agencija za zaštitu okoliša. [2015.].*Gospodarenje otpadom u Republici Hrvatsko.* 2015. Dostupno na: http://www.azo.hr/Default.aspx.Datum pristupa[29.07.2016].

[16] Spectra Media d.o.o.*EE otpad. (*2005). Dostupno na: http://www.spectra-media.hr/index.php. Datum pristupa [27. 7. 2016.].

[17] H. Yoshida, S. Izhal, E. Nishiro i Y. Utsumi (2013). Recovery of indium from TFT and CF glasses of LCD wastes using NaOH-enhanced sub-critical water. *The Journal of Supercritical Fluids.* Broj 7. 108.

[18] Y. Jiaxu, R. Teodora i C. Ekberg. (2012). Indium recovery from discarded LCD panel glass by solvent extraction.*Hydrometallurgy*. SE-412 96.

[19] Indium corporation.*Indium Compounds*. (2007). Dostupno na:http://www.indium.com/inorganic-compounds/indium-compounds/.Datum pristupa [10. 8. 2016.].

[20] Periodni sustav elemenata.*Spojevi, dobivanje i uporaba.*Dostupno na: http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/in/spojevi.html. Datum pristupa: [20.8.2016].

[21] Web Elements.*Indium: compounds information.* (2002).Dostupno na: https://www.webelements.com/indium/compounds.html.Datum pristupa: [31.08.2016].

[22] G. Dodbiba, K. Takahashi, T. Fujita, N. Sato, S. Matuso i K. Okaya. (2011). Prossesing of discarded Liqud Crystal Display for recovering indium.*Recycling of Electronic Waste.* Broj 22.

[23] W. Xinying, L. Xuebin i Z. Shuting. Study on the waste liquid crystal display treatment: Focus on the resource recovery. (2012).*Journal of Hazardous Materials,* Broj 072.244-245, 342-347.

[24] Z. Kaihua , W. Yufeng, W. Wei , L. Bin , Z. Yinan i Z. Tieyong.(2015). Recycling indium from waste LCDs.*Resources, Conservation and recycling.* Broj 15.322-342.

[25] Recikliraj.hr (19.5.2014).*Recikliranje elektroničnog i elektroničkog otpada.*Dostupno na: http://recikliraj.hr/recikliranje-eletkricnog-i-elektronickog-otpada/.Datum pristupa: [21.7. 2016].

[26] *Gospodarenje otpadom u Republici Hrvatskoj*(11.1.2015). Dostupno na:http://www.azo.hr/Default.aspx. Datum pristupa: [27.7.2016].

[27] M. L. Socolof , J. G. Overly i J. R. Geibig. (2005). Environmental Life-cycle impacts of CRT and LCD desktop computer display.*Journal of Cleaner Production.*Broj 13. 1281 – 1294.

9 POPIS SLIKA

Slika 1 Shematski prikaz građe LCD zaslona [3] 4

Slika 2 Filtri boja [3] 5

Slika 3 Pirolitički reaktor [4] 15

Slika 4 Prikaz poretka svjetskih potrošača indija [18] 16

Slika 5 Uzorci zlatotopke 28

Slika 6 Prikaz uzoraka 29

10 POPIS GRAFIKONA

Grafikon 1 Prikaz kapaciteta izluživanja indija granulacije 1 u C otopini s obzirom na temperaturu i vremensko razdoblje provođenja pokusa u mehaničkoj miješalici 36

Grafikon 2 Prikaz kapaciteta izluživanja indija granulacije 2 u C otopini s obzirom na temperaturu i vremensko razdoblje provođenja pokusa u mehaničkoj miješalici 37

Grafikon 3 Prikaz kapaciteta izluživanja indija granulacije 3 u C otopini s obzirom na temperaturu i vremensko razdoblje provođenja pokusa u mehaničkoj miješalici 38

Grafikon 4. Prikaz rezultata kapaciteta izluživanja indija u C otopini pri 20 °C za sve tri granulacije i vremenska razdoblja trajanja mehaničkog miješanja.....39

Grafikon 5 Prikaz rezultata kapaciteta izluživanja indija u C otopini pri 40 °C za sve tri granulacije i vremenska razdoblja trajanja mehaničkog miješanja.....40

Grafikon 6 Prikaz rezultata kapaciteta izluživanja indija u C otopini pri 60 °C za sve tri granulacije i vremenska razdoblja trajanja mehaničkog miješanja.....41

Grafikon 7 Prikaz rezultata kapaciteta izluživanja indija u C otopini koja je provela 20 minuta na mehaničkoj miješalici; za sve tri granulacije i temperature 42

Grafikon 8 Prikaz rezultata kapaciteta izluživanja indija u C otopini koja je provela 40 minuta na mehaničkoj miješalici; za sve tri granulacije i temperature 43

Grafikon 9 Prikaz rezultata kapaciteta izluživanja indija u C otopini koja je provela 60 minuta na mehaničkoj miješalici; za sve tri granulacije i temperature 44

11 POPIS TABLICA

Tablica 1 Klasifikacija EE otpada prema Pravilniku o katalogu otpada [14] [15] 11

Tablica 2 Prikaz oznaka i značenja oznaka za utvrđivanje ukupne koncentracije indija u uzorcima različite granulacije 29

Tablica 3 Prikaz oznaka prikupljenih uzoraka metodom mehaničkog miješanja 31

Tablica 4 Rezultati koncentracije izluženog indija metodom mehaničkog miješanja u otopini H_2O:HCl:HNO_3 = 6:2:1 (medij C).....32

Tablica 5 Prikaz ukupne koncentracije izluženog indija u uzorku zlatotopke i izračunatog kapaciteta izluživanja 33

Tablica 6 Udio izloženog indija u otopini C u odnosu na ukupnu koncentraciju izluženu zlatotopkom.....34