Utjecaj ultrazvučnog medija na uklanjanje indija sa usitnjenog stakla LCD-a

Vuković, Marko

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:130:716186

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Geotechnical Engineering - Theses and Dissertations

Utjecaj ultrazvučnog medija na uklanjanje indija sa usitnjenog stakla LCD-a

Vuković, Marko

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:130:716186

Rights / Prava: In copyright

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

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Geotechnical Engineering

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

MARKO VUKOVIĆ

UTJECAJ ULTRAZVUČNOG MEDIJA NA UKLANJANJE INDIJA SA USITNJENOG STAKLA LCD – a

DIPLOMSKI RAD

VARAŽDIN, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

UTJECAJ ULTRAZVUČNOG MEDIJA NA UKLANJANJE INDIJA SA USITNJENOG STAKLA LCD – a

KANDIDAT:
Marko Vuković, bacc. ing. geoing

MENTOR:
doc. dr. sc. Aleksandra Anić Vučinić

VARAŽDIN, 2016.

Sveučilište u Zagrebu
Geotehnički fakultet

ZADATAK ZA DIPLOMSKI RAD

Pristupnik: MARKO VUKOVIĆ

Matični broj: 107- 2014./2015.

Smjer: INŽENJERSTVO OKOLIŠA

NASLOV DIPLOMSKOG RADA:

UTJECAJ ULTRAZVUČNOG MEDIJA NA UKLANJANJE INDIJA SA USITNJENOG STAKLA LCD-a

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. Izdvajanje indija iz LCD-a metodom ultrazvuka
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 ULTRAZVUČNOG MEDIJA NA UKLANJANJE INDIJA SA USITNJENOG STAKLA LCD – a

(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.

Marko Vuković
(Ime i prezime)

(Vlastoručni potpis)

SAŽETAK

Ime i prezime: Marko Vuković

Naslov rada: Utjecaj ultrazvučnog medija na uklanjanje indija sa usitnjenog stakla LCD – a

Jedan od trenutno većih globalnih problema u području otpada je elekrični i elektronički (EE) otpad. Zbog svoje kompleksne izvedbe i opasnih komponenata koje sadrži kategoriziran je kao posebna kategorija otpada. Otpadni LCD zasloni također su u uzlaznoj putanji što se tiče količina, a budući da sadrže vrijedne komponente koje se mogu reciklirati – razvija se sve više postupaka kojima se nastoji reciklirati što više komponenata. Indij kao jedan od značajnijih elemenata koji se mogu oporabiti iz otpadnih LCD zaslona, predmet je mnogih istraživanja budući da ga u prirodi ima u vrlo malim količinama te je od strane Europske komisije kategoriziran kao ključan strateški resurs. Indij se u LCD zaslonu nalazi u tzv. ITO sloju. Ovim diplomskim radom nastojalo se istražiti koliki su najveći kapaciteti izluženog indija u dvjema različitim otopinama, vodi za piće te otopini $HCl:H_2O$ = 4:1 na temperaturi od 20°C, 40°C i 60°C te u različitom vremenskom razdoblju 20, 40 i 60 minuta. Budući da su rezultati vode za piće bili ispod granice detekcije, tj. nije utvrđeno izluživanje indija, predmet daljnje rasprave bili su rezultati izluživanja indija iz otopine $HCl:H_2O$ = 4:1. Provedenom analizom dobivenih rezultata utvrđeno je da II. granulacija (10 x 10 mm) daje najbolje rezultate izluženog indija (162,70 mg-In/kg LCD-a) pri temperaturi od 40 °C i vremenskom intervalu 40 minuta sa učinkovitošću 72,65 %.

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

SADRŽAJ

1 Uvod ... 1

2 Općenito o LCD uređajima ... 3

2.1 Sastav i građa LCD-a ... 3

2.1.1 Tekući kristali ... 4

2.1.2 Staklo ... 5

2.1.3 Elektrode ... 6

2.1.4 Filtri boja ... 6

2.1.5 Polarizatori ... 6

2.1.6 Pozadinsko osvjetljenje ... 6

2.1.7 Plastika ... 7

2.2 Upotreba LCD-a ... 7

2.3 Gospodarenje otpadnim LCD uređajima ... 9

2.3.1 Zakonska regulativa ... 9

2.3.2 Električni i elektronički otpad (EE otpad) ... 14

3 Indij u LCD uređajima ... 15

3.1 Svojstva i spojevi indija ... 15

3.2 Dobivanje indija ... 16

3.3 Upotreba indija u LCD-u ... 17

4 Postupci recikliranja i izdvajanja indija iz LCD-a ... 20

4.1 Predobrada otpadnih LCD uređaja ... 20

4.1.1 Rastavljanje ... 21

4.1.2 Predobrada otpadnih LCD-a ... 21

4.1.3 Drobljenje (mljevenje) ... 22

4.2 Izluživanje indija iz ITO sloja ... 23

4.3 Izdvajanje indija ... 23

4.3.1 Vakuum klorirano razdvajanje 24
4.3.2 Vakuum karbonatna redukcija 24
4.3.3 Odvajanje indija smolom 24
4.3.4 Kombinacija vakuumske pirolize i vakuumskog kloriranja 24
4.3.5 Izdvajanje indija pomoću tretmana ispiranja s različitim otopinama koji pri tome ne uključuje razorni predtretman mljevenja 25
5 Izdvajanje indija iz LCD-A metodom ultrazvuka 26
5.1 Ultrazvuk 26
5.2 Eksperimentalni postupak 27
5.2.1 Priprema uzorka 28
5.2.2 Utvrđivanje ukupne koncentracije indija otapanjem u zlatotopci 28
5.2.3 Utvrđivanje koncentracije indija 29
5.2.4 Tijek pokusa 30
5.3 Eksperimentalna pretpostavka 33
6 Rezultati i rasprava 35
7 Zaključak 47
8 Literatura 48
9 Popis slika 52
10 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 – eng. United Environmetal 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 zastarjevaju i bivaju zamjenjeni novim. 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 EE opreme uključuje proizvođače, trgovce, potrošače, lokalne zajednice, obrađivače i druge. Svi ovi akteri mogu utjecati na to kakav će efekt EE oprema 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).

Cilj ovog rada je ispitati koncentracije izluženog indija u dva različita medija pri promjeni različitih parametara te prikazati usporedbu i analizu dobivenih rezultata uz prijedlog za daljnje istraživanje.

2 OPĆENITO O LCD UREĐAJIMA

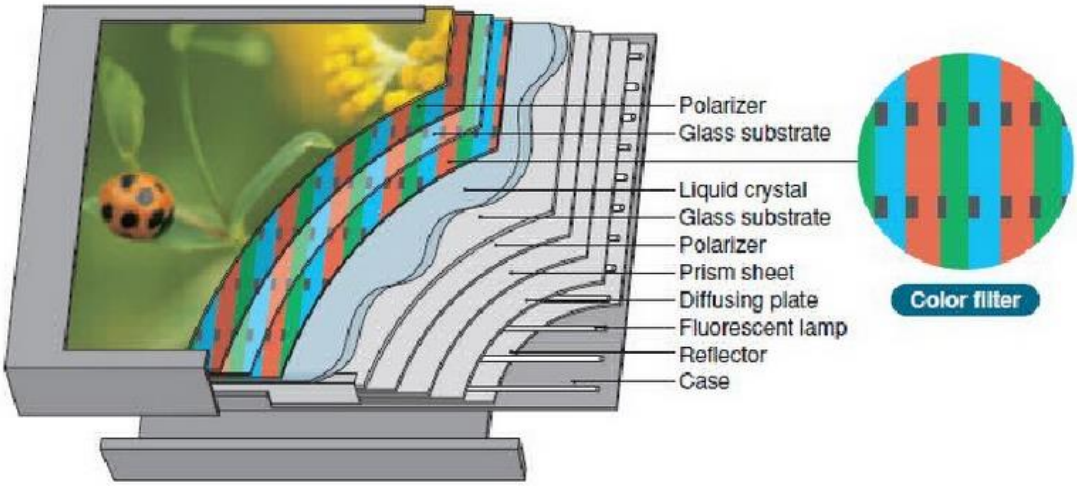
LCD (liquid crystal display) je zaslon koji se temelji na tehnologiji tekućih kristala. Krajem 19. stoljeća, točnije 1888. godine austrijski botaničar F. Reintzer proučavajući tvar *cholesteryl benzoate* otkrio je tekuće kristale taljenjem navedene tvari. Međutim, tek je 1968. godine pronađena tvar koja je na sobnoj temperaturi imala svojstva koja je otkrio F. Reintzer u svom istraživanju (3).

2.1 Sastav i građa LCD-a

LCD obično sadrži deset do dvadeset pet komponenata jer samo jedan sastojak ne ispunjava kompleksna svojstva koja LCD zaslon zahtjeva. Zasloni s tekućim kristalima sastoje se od tekućih kristala koji su aktivirani električnom strujom. Oni se najčešće koriste za prikaz jedne ili više linija alfa-numeričkih informacija u različitim uređajima. Osnova LCD tehnologije su tekući kristali, tvari izrađene od složenih molekula (4).

Glavne komponente LCD zaslona su (slika 1) (5):

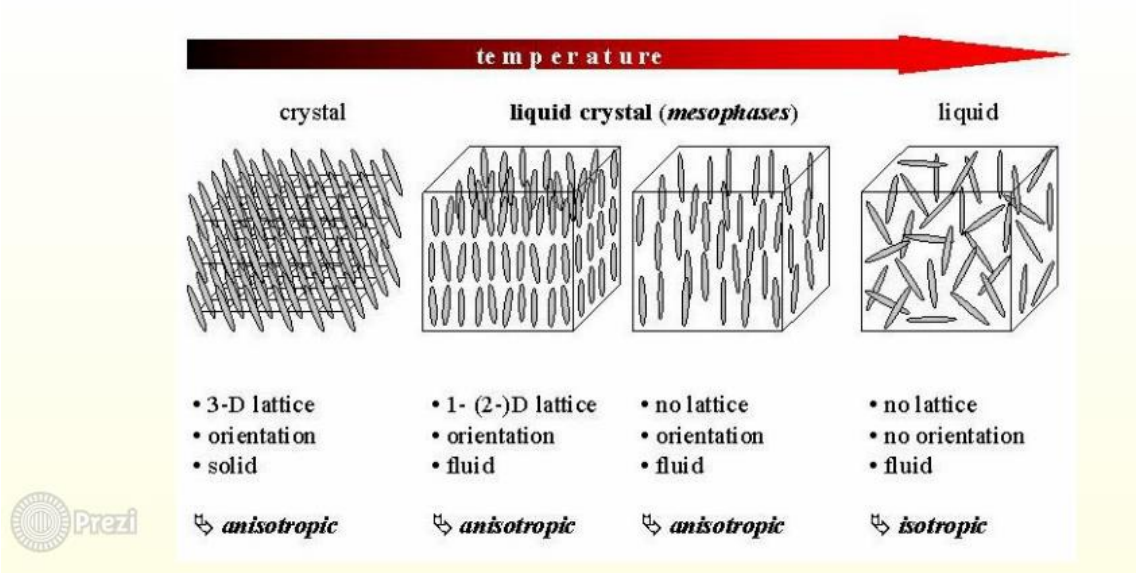
1) tekući kristali,
2) staklo,
3) tanki film tranzistora,
4) vodljive elektrode,
5) filtri boja,
6) polarizatori,
7) pozadinsko osvjetljenje,
8) refleksijska podloga,
9) plastika.



Slika 1 Shematski prikaz građe LCD zaslona (5)

2.1.1 Tekući kristali

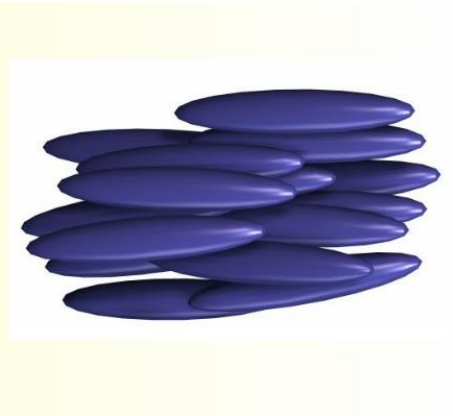
Tekući kristali mogu biti organske ili anorganske molekule. Stvaraju agregatno stanje materije posebnih svojstava koje se nalazi između krutog i tekućeg te svojstva karakteristična za oba stanja (slika 2); fluiditet tekućine i neka strukturna i optička svojstva kristala. Molekule tekućih kristala imaju sposobnost samoorganizacije u različite mezofaze koje pokazuju karakteristične teksture vidljive pod polarizacijskim mikroskopom (6).



Slika 2 Prikaz strukture molekula u ovisnosti o temperaturi (6)

Tekući kristali klasificiraju se u četiri skupine : liotropni, metalotropni, amfotropni i termotropni. Liotropni tekući kristali ovisno o koncentraciji stvaraju razne strukture i organizacijske uređenosti. Amfotropni tekući kristali ovise o utjecaju otapala i temperature, dok metalotropni ne ovise samo o temperaturi i koncentraciji nego i o udjelu organske / anorganske tvari (6).

Za proučavanje LCD – a najvažniji su termotropni tekući kristali koji svoja mezomorfna stanja stvaraju u ovisnosti o temperaturi. Ta stanja su: nematik, smektik (A i C) i kolesterik. Upravo je nematik mezofaza jedna od najčešćih kod tekućih kristala pa tako i kod LCD – a. Riječ „nematik“ dolazi od grčke riječi νῆμα (nema) što znači „nit“ (3). Ova faza sastoji se od štapičastih organskih molekula koje se slobodno kreću kao što je vidljivo na slici 3.



Slika 3 Tekući kristali u nematičkoj fazi (3)

Iako ne posjeduju uređenu kristalnu strukturu, štapići se udružuju i nastoje održati uređenost u jednom smjeru. Od otkrića tekućih kristala poznato je više od dvadeset tisuća sastojaka koji imaju nematičku fazu (5).

2.1.2 Staklo

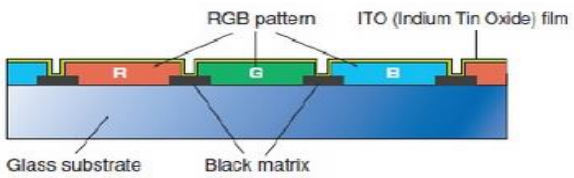
Staklo sadrži mnogo natrijevih iona i ostalih alkalijskih elemenata koji se mogu slobodno kretati po površini stakla. Da bi se to izbjeglo, koristi se borosilikatno staklo ili staklo presvučeno slojem silicijeva dioksida. Silicijev dioksid sprječava ione u reagiranju s vlagom (5).

2.1.3 Elektrode

Vodljive elektrode nalaze se s unutarnje strane staklenih podloga. Elektrodu čini transparentan provodni omotač od indij-kositar oksida (ITO). ITO je smjesa Indij (III) oksida (In_2O_3) i kositar (IV) oksida (SnO_2) u omjeru 90:10 (5).

2.1.4 Filtri boja

Sastoje se od crne matice, bojila, površinskog sloja i vodljive elektrode, kao što je prikazano na slici 4 (5).



Slika 4 Filtri boja (5)

2.1.5 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 tereftalata (PET), zatim slijedi sloj celuloza - triacetata, sloj polivinil - alkohola impregniran jodom ili nespicifičnim bojama, zatim drugi sloj celuloze - 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 (5).

2.1.6 Pozadinsko osvjetljenje

U svim LCD monitorima nalaze se fluorescentne lampe, koje osvjetljuju pozadinu ekrana 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

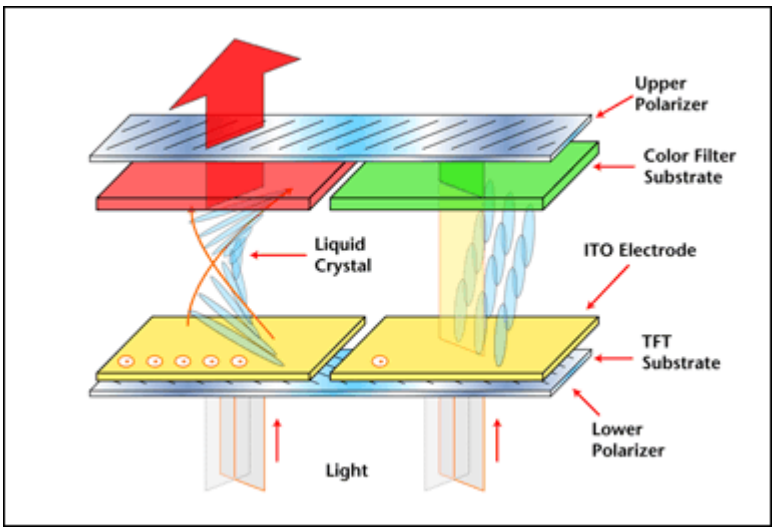
fluorescentnog izvora svjetlosti je premazana fosforom. Fosfor je sposoban apsorbirati energiju i emitirati ju u obliku vidljivog zračenja (5).

2.1.7 Plastika

Plastika zaslon čini lakšim te se stoga koristi za izradu vanjskog okvira i transparentnih plastičnih podloga. Izbjegava se korištenje jeftine plastike budući da ona raspršuje svjetlost jače od stakla te može kemijski reagirati s molekulama tekućih kristala (5).

2.2 Upotreba LCD-a

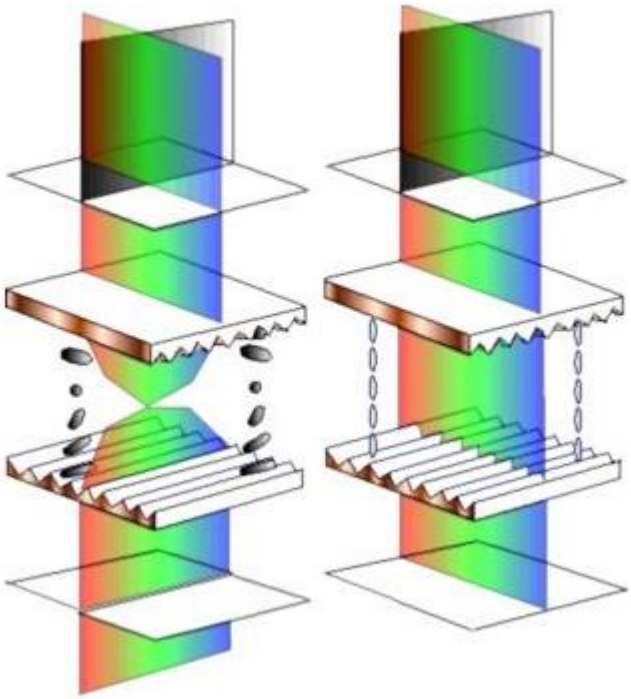
Tekući kristali se danas najviše primjenjuju u izradi zaslona s tekućim kristalima (LCD) zbog svojih optičkih svojstava prilikom prisutnosti ili odsutnosti električnog polja. Izrada LCD zaslona je vrlo kompleksna jer se isti sastoji od više komponenata kao što je prikazano na sljedećoj slici (Slika 5).



Slika 5 sastav LCD –a po komponentama (7)

Tekući kristali se nalaze između dviju paralelnih ploča na čijim se površinama nalaze izbočene paralelne linije. Ploče su međusobno zakrenute za 90° tako da su paralelne linije jedne ploče okomite na linije druge ploče. Molekule tekućeg kristala prilagođavaju se položaju linija na pločama, a svjetlost koja prolazi kroz takav medij također se zakreće za 90°. Ako se tekući kristal stavi pod utjecaj električnog polja,

njegove molekule mijenjaju orijentaciju. Svjetlost koja sada prolazi kroz taj medij ostaje nezakrenuta (slika 6) (8).



Slika 6 princip rada LCD – a (8)

Prije i poslije tekućih kristala nalaze se dva polarizirajuća filtera međusobno zakrenuta za 90°. Kada je električno polje isključeno, svjetlost koja prolazi kroz tekući kristal se zakreće za 90° i nesmetano prolazi kroz oba filtera. Kada električno polje djeluje na kristal, ne dolazi do zakretanja svjetlosti pa ona ostaje blokirana drugim polarizirajućim filterom (8).

LCD je cijenjen od strane inženjera zbog toga što koristi vrlo male količine električne energije i zato je prikladan za korištenje u baterijski pokretanim elektroničkim uređajima. Svaka točka (engl. pixel) LCD-a obično se sastoji od sloja molekula poredanih između dvije prozirne elektrode i dva polarizatora čije su osi polarizacije okomite jedna na drugu. Kada između polarizirajućih filtera ne bi bilo tekućeg kristala, svjetlost propuštenu kroz prvi filter, drugi (okomiti filter) bi apsorbirao (3).

Površina elektroda koje dodiruju tekući kristal obrađena je tako da orijentira molekule tekućeg kristala u određenom smjeru. To obično uključuje nanošenje tankog sloja polimera trljanjem u svim smjerovima npr. tkaninom. Smjer orijentacije tekućih kristala određen je smjerom trljanja. Elektrode su načinjene od transparentnog propusnog materijala zvanog ITO (3).

Prije pojave električnog polja, orijentacija molekula tekućeg kristala određena je orijentacijom površina elektroda. U zakrenutom nematičkom uređaju zbog okomite orijentacije dviju elektroda, molekule se orijentiraju u spiralnu strukturu. To smanjuje rotaciju polarizacije odbijene (reflektirane) svjetlosti i uređaj izgleda sivo. Ako se stvori dovoljno visok napon, molekule tekućeg kristala u središtu sloja gotovo se posve ispravljaju i polarizacija ne zakreće odbijenu svjetlost. Svjetlost će dakle većinom biti polarizirana okomito na drugi filter i stoga apsorbirana pa će točka izgledati crno. Upravljanjem naponom koji prolazi kroz sloj tekućeg kristala svake od točaka, utječe se na količinu propuštenog svjetla - dakle na svjetlinu točke (tonovi sive) (3).

Kod LCD zaslona u boji, svaka se točka (eng. pixel) sastoji od tri manje točke (podpixela), koji su dodatnim filtrima obojeni RGB (eng. red, green, blue - crveno, zeleno i plavo). Svakim od spomenutih podpixela upravlja se zasebno, a njihova rezultirajuća kombinacija je ton jedne boje (3).

2.3 Gospodarenje otpadnim LCD uređajima

Kada iz bilo kojeg razloga LCD uređaji postanu neupotrebljivi, pretvaraju se u električni i elektronički otpad (skraćeno: EE otpad) o kojem treba brinuti. LCD uređaji sadrže plastiku, metale i slične materijale koji se mogu nakon recikliranja (oporabe) ponovo koristiti kao sekundarna sirovina za neki novi proizvod (5).

2.3.1 Zakonska regulativa

Budući da je otpadni LCD zaslon dio otpadne EE oprema, gospodarenje otpadnom EE opremom u Republici Hrvatskoj i Europskoj uniji obuvaćeni se nekolicinom propisa. Na razini zakonodavstva Europske unije, propisi koji obuhvaćaju temu gospodarenja otpadnom EE opremom su sljedeći:

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 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 (9).

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 doprinjeti zaštiti zdravlja ljudi i pravilnim odlaganjem osigurati kvalitetni uvjeti života budućim naraštajima, a da se ne stvore prepreke za trgovinu i naruši tržišno natjecanje u Europskoj Uniji (10).

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

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

Strategijom se uređuje gospodarenje različitim vrstama otpada na teritoriju RH, od njegova nastanka do konačnog odlaganja, s osnovnim ciljem ostvarivanja i održavanja cjelovitog sustava gospodarenja otpadom koji će biti ustrojen prema suvremenim europskim standardima i zahtjevima, a sa svrhom da se maksimalno izbjegne, odnosno smanji nastajanje otpada, smanji na najmanju moguću mjeru nepovoljni utjecaj otpada na ljudsko zdravlje, okoliš i klimu te da se cjelokupno gospodarenje otpadom uskladi s načelima održivog razvoja (11).

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 bio organiziranje i provođenja glavnih ciljeva Strategije postavljene za razdoblje 2005. do 2025. na području gospodarenja otpadom u RH a to su :

a) uspostava cjelovitog sustava gospodarenja otpadom,
b) sanacija i zatvaranje postojećih odlagališta,
c) sanacija »crnih točaka«, lokacija u okolišu visoko opterećenih otpadom,
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 (12).

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. EE otpad je člankom 53. Zakona proglašen posebnom kategorijom otpada što znači da se mora odvajati na mjestu nastanka, odvojeno sakupljati i skladištiti u skladu s načinom propisanim propisom kojim se uređuje gospodarenje posebnom kategorijom otpada (13).

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

Pravilnikom se propisuju mjere 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. Propisuju se uvjeti gospodarenja EE otpadom u cilju sprječavanja njegova nastajanja, osiguravanja njegove ponovne uporabe, recikliranja i drugih načina oporabe (13) (14).

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 zaštiti ljudskog zdravlja i okoliša, uključujući oporabu i odlaganje otpadne električne i elektroničke opreme na okolišno prihvatljiv način (15).

6) **Pravilnik o katalogu otpada (NN 090/2015)**

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 (16).

EE otpad nalazi se u Katalogu otpada pod ključnim brojevima 16 i 20 kao što je prikazano u tablici 1.

Tablica 1Katalog otpada (16)

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)

Posljednjih dvadesetak godina dolazi do ubrzanog razvoja i napretka tehnologije. Iz dana u dan tehnologija napreduje i shodno tome prisiljava praćenje tog trenda kako bi se bilo u skladu s vremenom u kojem se živi. Sve to dovodi i do ubrzanog rasta EE otpada koji posljednjih godina ima godišnju stopu rasta od 3 – 5 % dok u isto vrijeme oko 20 – 50 milijuna tona EE otpada se generira svake godine širom svijeta (17).

S rastućom proizvodnjom LCD uređaja raste i količina njihova otpada, a zbrinjavanje istog danas predstavlja velik 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 (dioksini, furani, ...) opasne po okoliš i ljudsko zdravlje (5).

Prema Pravilniku o gospodarenju otpadnom električnom i elektroničkom opremom (NN 42/14, 48/14, 107/14, 139/14) EE oprema predstavlja sve proizvode i njihove sastavne dijelove koji su za svoje primarno i pravilno djelovanje ovisni o električnoj energiji ili elektromagnetskim poljima kao primarnom izvoru energije kao i proizvode za proizvodnju, prijenos i mjerenje struje ili jakosti elektromagnetskog polja te koji su namijenjeni za korištenje pri naponu koji ne prelazi 1.000 V za izmjeničnu i 1.500 V za istosmjernu struju (18).

Prema mjestu nastanka EE-otpad se dijeli u dvije grupe: (18)

1. EE otpad iz kućanstva te
2. EE otpad koji nastaje u gospodarstvu (industrija, obrt i slično).

Ciljevi su postavljeni za odvojeno sakupljanje EE otpada iz kućanstva i do 31. 12. 2015. godine iznose najmanje 4 kg po stanovniku godišnje ili jednaka masena količina EE otpada koja je u prosjeku bila sakupljena u Republici Hrvatskoj u prethodne tri godine, ovisno o tome koja je količina veća. U Republici Hrvatskoj u 2014. godini sakupljeno je 2,82 kg EE otpada/stanovnik (19).

3 INDIJ U LCD UREĐAJIMA

Indij su 1863. godine otkrili Ferdinand Reich i Hieronymus Theodor Richter. Ime je dobio po karakterističnoj indigoplavoj liniji u vidljivom dijelu atomskog spektra. To je srebrno bijeli metal, mekan poput voska koji je stabilan na zraku i u vodi (20).

3.1 Svojstva i spojevi indija

Indij je poput voska mekan metal sjajne srebrnobijele boje i plošno centrirane tetragonske kristalne rešetke. Na zraku je stabilan i ne oksidira se, ali zagrijavanjem iznad točke taljenja zapali se i gori plavičastim plamenom stvarajući 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 stvarajući indij (III) hidroksid, $In(OH)_3$. Indij se otapa u klorovodičnoj, sumpornoj i dušičnoj kiselini. Sa selenom, telurom, arsenom i fosforom stvara intermetalne spojeve, a s većinom teških obojenih metala (Pb, Zn, Cd, Cu i Sn) dobro se legira. Slično galiju u tekućoj fazi, moči staklene površine i stvara zrcalni sloj nakon očvršćivanja (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%) (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 indijev arsenid (InAs), indijev 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 (20).

Poznate su legure indij-olovo (In-Pb), indij-olovo-kositar (In-Pb-Sn) i indij-kositar-kadimij-bizmut (In-Sn-Cd-Bi) koje se koriste kao materijal za spajanje metala, stakla,

kvarca i keramike. Legura indij-srebro-kadmij (In-Ag-Cd) odlikuje 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).

Spojevi indija, naročito ako su u koloidnom stanju, su toksični ako se progutaju. Indij je rijedak metal koji se nigdje ne javlja u većim količinama (20).

Indij u spojevima ima oksidacijski broj +1, +2 i +3. Najstabilniji su spojevi u kojima je oksidacijski broj +3, a svojstva su im vrlo slična Al(III) spojevima. Indijev (I) spojevi u vodenim otopinama disproporcioniraju na elementarne sastojke (20).

Neki od važnijih spojeva indija su: (21)

1) Oksidi – indij (II) oksid (InO), indij (III) oksid (In_2O_3);
2) Kloridi – indij (I) klorid (InCl), indij (II) klorid ($InCl_2$), indij (III) klorid ($InCl_3$);
3) Bromidi – indij (I) bromid (InBr), indij (II) bromid ($InBr_2$), indij (III) bromid ($InBr_3$);
4) Sulfidi – indij (II) sulfid (InS), indij (III) sulfid (In_2S_3);
5) ITO – smjesa indij (III) oksida (In_2O_3) i kositar (IV) oksida (SnO_2);
6) Ostali.

3.2 Dobivanje indija

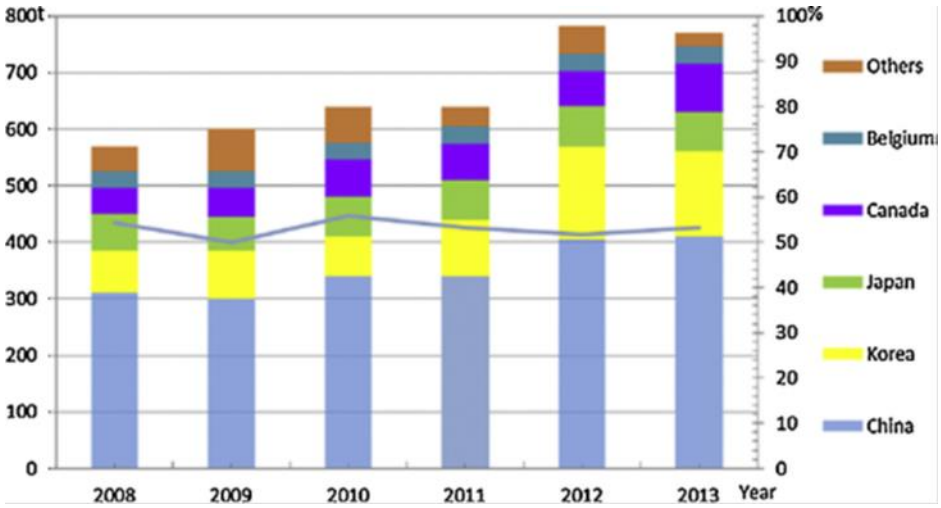
Indij se dobiva preradom međuproizvoda (muljeva) koji nastaju prilikom prerade cinkovih i olovnih ruda. Prvo se dobije sirovi indij čistoće 96-99 % kojeg je nužno pročistiti bilo kemijskim postupcima, elektrolitičkom rafinacijom, vakuumskom destilacijom ili zonskim taljenjem kako bi se dobio indij visoke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

Indij i njegovi spojevi upotrebljavaju se u elektronici, za izradu kontrolnih šipki u nuklearnom reaktoru, za proizvodnju infracrvenih detektora. Cijena indija u obliku kuglica čistoće 99,9% iznosi $550 za kilogram (22).

Indija kao njegove rude zapravo i nema te se prvenstveno proizvodi kao nusproizvod cinka i olova. Najčešće su izvori indija minerali sfalerit i halkopirit, a koncentracija indija je samo 10 do 20 mg/kg (23).

Zbog vrlo male zastupljenosti indija u prirodi danas se sve više pristupa postupcima recikliranja i izdvajanja indija kao sekundarne sirovine iz odbačenih predmeta budući da je kao strateški resurs od strane Europske komisije kategoriziran kao jedan od ključnih resursa (23) (24).

Kina je glavni proizvođač indija (slika 7), nakon čega slijedi Korea, Japan, Kanada itd. Uz značajno napredovanje tehnike proizvodnje indija iz dostupnih minerala, Kina opskrbljuje više od polovice svjetske potrošnje indija posljednjih godina. Međutim, zbog sve većeg nedostatka dostupnih minerala za proizvodnju indija, Japan pak proizvodi indij iz sekundarnih sirovina (23).

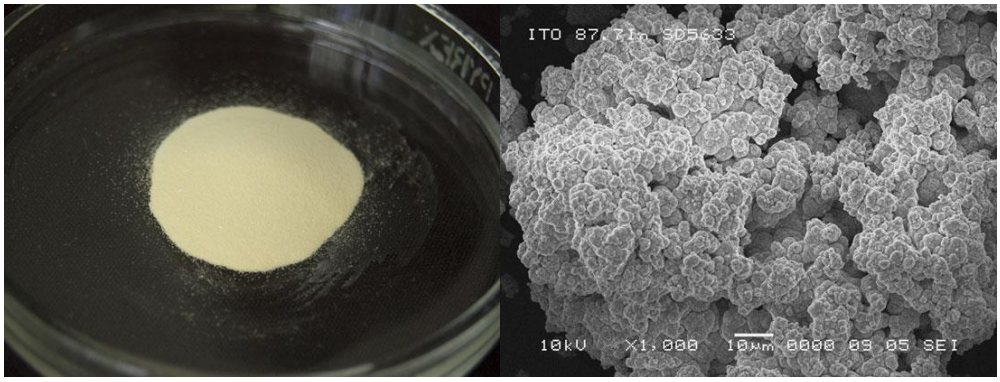


Slika 7 Proizvodnja indija po državama (23)

3.3 Upotreba indija u LCD-u

U LCD zaslonima indij se koristi u tzv. ITO sloju (Slika 8) koji je zapravo akronim za „Indium Tin Oxide“, smjesu indij (III) oksida (In_2O_3) i kositar (IV) oksida (SnO_2). Smjesa najčešće ima sastav od 90 % indij (III) oksida i 10 % kositar (IV) oksida. Najvažnija karakteristika ove smjese je električna vodljivost i optička prozirnost u tankim slojevima. 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. 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) (25).



Slika 8 ITO kao prah i mikroskopski (26)

Optička i električna svojstva ovise o omjeru dvije komponente i načinu nanošenja. U pravilu kod otpora od 10 Ω/m^2 optička propusnost iznosi nešto više od 80 %, dok kod optičke propusnosti od 90 % otpor raste na vrijednost koja prelazi 100 Ω/m^2. Manji otpor znači preveliku apsorpciju svjetla, veći otpor znači preslabu antistatičku zaštitu. ITO sloj se za valne duljine zračenja koje su dulje od vidljivog djela spektra (IR dio spektra) ponaša kao metal, odnosno za njih nije propustan nego ih reflektira. Stoga kod električne vodljivosti od 30 Ω/m^2 reflektivnost IR dijela spektra iznosi preko 80 %. Sloj u potpunosti propušta UV zračenje (27).

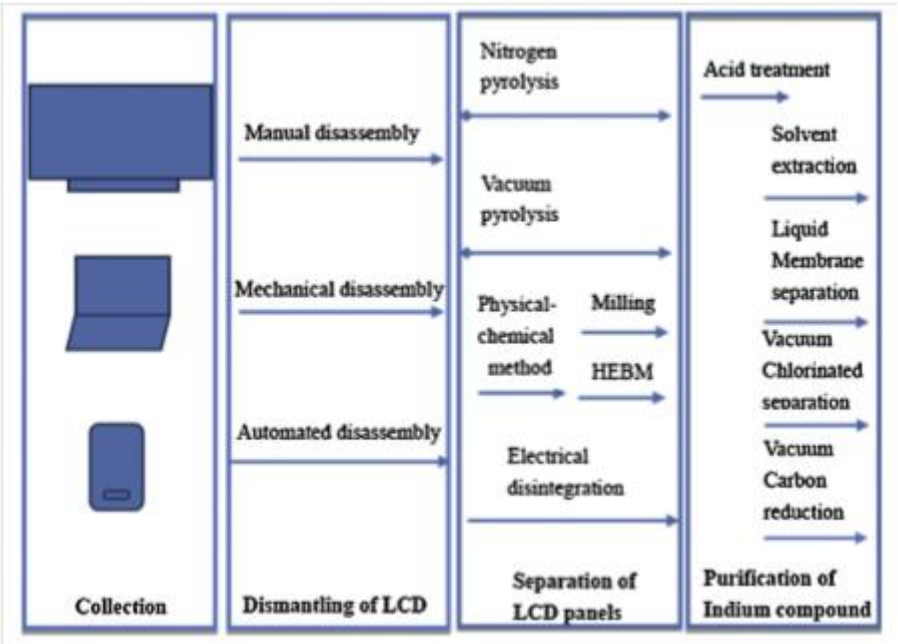
ITO sloj je mehanički vrlo tvrd i otporan. Štoviše nanosi se kao sloj koji povećava otpor stakla na habanje pa se nanosi na avionska stakla preko kojih velikom brzinom struji zrak s mnogo čestica prašine. Kemijski je otporan na organska otapala. Razgrađuju ga, kao uostalom i većinu oksida, već i slabe mineralne kiseline. Ne otapa se u vodi. Kao veliki problem se pokazala njegova reakcija s metanolom, koji s oksidima metala daje metoksi soli, koje su pak topljive u samom metanolu te tako metanol polako, ali sigurno skida premaz ITO slojem (27).

ITO sloj se koristi za proizvodnju vodljivih, a prozirnih slojeva kod izrade LCD zaslona, plazma ekrana, ekrana osjetljivih na dodir (touch screen), ali i za mnoge druge uređaje i proizvode. Uz ostale, to su solarne ćelije, antistatički premazi na staklima, IR reflektivni premazi na staklima (smanjuju zagrijavanje unutrašnjosti automobila, aviona, kuća i sl.). ITO sloj 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 (27).

4 POSTUPCI RECIKLIRANJA I IZDVAJANJA INDIJA IZ LCD-A

Kako bi se otpadni LCD-i mogli kvalitetno oporabiti, moraju biti podvrgnuti određenim predtretmanima kako bi se izdvojile komponente koje se kasnije mogu oporabiti. Ovisno o tome koja se komponenta želi izdvojiti, postoji više mogućih predtretmana kao npr. rastavljanje, piroliza, mehaničko – kemijski postupci, drobljenje,... (23).

Posljednjih godina pokušalo se osmisliti procese izdvajanja indija iz otpadnih LCD – a. Primjer tokova prikazan je na slici 9 (23).



Slika 9 Mogući tokovi izdvajanja indija iz otpadnog LCD – a (23)

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

4.1 Predobrada otpadnih LCD uređaja

Predobrada otpadnog LCD-a je neizostavan 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 oporabit. Postoje različite predobrade ovisno o komponenti koja se želi oporabiti (23).

4.1.1 Rastavljanje

Rastavljanje je prvi korak u recikliranju indija iz otpadnog LCD – a. Kako bi se odredio pravilan tijek procesa rastavljanja, najprije je potrebno ukloniti opasne materijale poput žive, PCB –a i sl. te komponente koje se mogu oporabiti. Postupak rastavljanja je moguć dvjema metodama: ručno i mehanički (23).

Ručnim rastavljanjem postiže se veći učinak u odnosu na mehaničko rastavljanje budući da se mehaničkim putem velik dio komponenata koje je moguće oporabiti uništi tijekom procesa. S druge pak strane, ručno rastavljanje povlači za sobom i veće troškove radne snage i osiguravanja propisanih radnih uvjeta za ljude u odnosu na mehanizaciju (23).

4.1.2 Predobrada otpadnih LCD-a

Izdvajanje i usitnjavanje ITO sloja vrlo je važan korak u predtretmanu koji uključuje uklanjanje polarizirajućeg filma i tekućih kristala s ciljem da se dobije ITO sloj koji se kasnije koristi kao sirovina za oporabu indija. Bez obzira na kasnije tretmane ovaj tretman je jedan od vrlo važnih elemenata oporabe indija (23).

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 (23).

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 (23).

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 (23).

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 (23).

Jednom kada se slojevi uslijed toplinskog udara omekšaju i razdvoje, podvrgavaju se ispiranju raznim otopinama kako bi se pospješilo izluživanje vrijednih elemenata (23).

4.1.2.3 Električno razdvajanje

Drobljenje LCD zaslona bez prethodne obrade pokazalo se kao loša metoda jer se značajan dio vrijednih sirovina gubi prilikom tog procesa. Stoga se odvajanje ITO sloja pomoću visokog napona pokazalo kao vrlo učinkovito i ekološki najprihvatljivije budući da nema nusprodukata koji bi predstavljali moguće onečišćenje okoliša (23).

Otpadni LCD se uranja u vodu te se polaže između dvije elektrode koje se spajaju na izvor vrlo visokog napona. Električnim udarom postiže se odvajanje ITO sloja bez lomljenja bilo kojeg od njegovih slojeva. Ova metoda je vrlo praktična jer olakšava kasnije ispiranje ITO sloja kiselinama u svrhu izdvajanja indija (23).

4.1.3 Drobljenje (mljevenje)

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 drugi pak - proces drobljenja uvode nakon što se LCD odvoji na slojeve (23).

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 lakšeg miješanja u kiseline u svrhu izluživanja indija kao vrijedne sirovine (23).

Istraživanja su pokazala da se postiže vrlo visok postotak izluživanja indija iz ITO sloja, ako je isti podvrgnut procesu drobljenja (23).

4.2 Izluživanje indija iz 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 (23).

Rađena su razna istraživanja sa 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 sumporne nisu pokazale loše rezultate (23).

4.3 Izdvajanje indija

Više tehnologija odvajanja potrebno je uskladiti s raznim metodama prethodne obrade. Primjerice, ostaci pirolize mogu se tretirati vakuumskim metodama kako bi se dobio indij klorid visoke čistoće, a slomljen ITO sloj može biti ispiran kiselinama kako bi se postiglo izluživanje indija (23).

Uz sve ranije spomenute, postoji niz drugih metoda koje se koriste za izdvajanje indija iz otpadnog LCD – a poput: vakuumskog kloriranja, vakuumsko karbonatne redukcije, odvajanje smolom, kombinacija pirolize i vakuumske metode i dr. (23).

4.3.1 Vakuum klorirano razdvajanje

Na temelju vakuumske pirolize kojom je eliminiran organski materijal, tretiranje ITO 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 koij može oporabiti 98 % indija (23).

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 (23).

4.3.3 Odvajanje indija smolom

Tradicionalni hidrometaluški 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 (23).

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 bili su prilagođeni laboratorijskim uvjetima. Otpad LCD-a koji je tretiran vakuumskom pirolizom, provedenje 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. Ostatak vakuumske pirolize koji je sakupljen zapravo je ITO sloj koji nam služi za oporabu indija. Nakon toga, ITO sloj se drobi na čestice veličine 0,16 mm. Oporaba korisnihh resursa uključuči 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 (23).

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 tada 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 % (23).

5 IZDVAJANJE INDIJA IZ LCD-A METODOM ULTRAZVUKA

U ovom diplomskom radu nastojao se utvrditi utjecaj ultrazvuka na uklanjanje indija sa usitnjenog stakla LCD-a u dva različita medija. Kao medij korištena je voda za piće iz gradskog sustava vodoopskrbe Grada Varaždina i otopina 37 % - tne klorovodične kiseline (NormaPur) u navedenom omjeru $HCl:H_2O$ = 4:1. Za potrebe istraživanja korištene su tri granulacije usitnjenog LCD zaslona te se uz granulaciju varirala temperatura i vremenski interval zadržavanja u svakom mediju. Određene su tri temperature (20 °C, 40 °C i 60 °C) i tri vremenska intervala (20 min, 40 min i 60 min).

5.1 Ultrazvuk

Zvuk je mehanički val frekvencije od 16 Hz do 20 kHz, to jest u rasponu u kojem ga čuje ljudsko uho. Zvuk frekvencije niže od 16 Hz naziva se infrazvukom, zvuk frekvencije više od 20 kHz ultrazvukom, a ako je frekvencija viša od 1 GHz, hiperzvukom. Zvuk nastaje više ili manje periodičnim titranjem izvora zvuka koji u neposrednoj okolici mijenja tlak sredstva (medija), poremećaj tlaka prenosi se na susjedne čestice medija i tako se širi u obliku uglavnom longitudinalnih valova u plinovima i kapljevinama te longitudinalnih i transverzalnih valova u krutinama. Brzina zvuka uglavnom ovisi o gustoći i elastičnim silama u krutinama i kapljevinama, a u plinovima o gustoći, temperaturi i tlaku. Osim u uobičajenim mjernim jedinicama brzine (m/s, km/h), mjeri se i nenormiranom jedinicom mah (1225 km/h) (14).

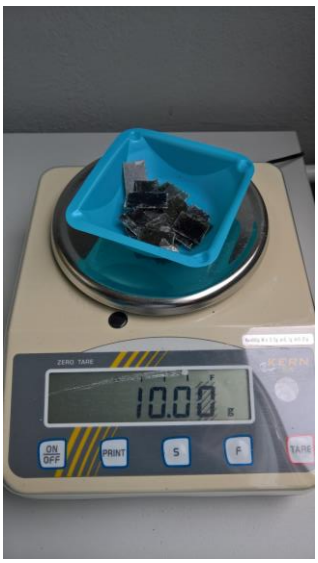
Zvuk se širi bez prijenosa mase, ali se zvukom prenose impuls sile i energija. U svezi s tim, definiraju se jakost, razina jakosti, glasnoća i razina glasnoće zvuka (akustika). Zvuk se širi zbog elastične veze među molekulama sredstva. U plinovima i tekućinama valovi zvuka su isključivo longitudinalni (to jest šire se u istom pravcu u kojem se gibaju čestice medija pri titranju), dok u čvrstim tijelima valovi mogu biti također transverzalni, to jest čestice medija mogu titrati i okomito na pravac širenja vala. Zvuk se ne može širiti kroz vakuum. Izvor zvuka je uvijek mehaničko titranje nekog tijela. Zvučni val se kroz različite medije kreće različitim brzinama. U zraku, taj se val, kreće brzinom od približno 343 m/s, u vodi se kreće približnom brzinom od 1 500 m/s, a u željeznoj žici oko 5 000 m/s. Što je materijal gušći, to se zvuk kroz njega prenosi duže i brže (14).

5.2 Eksperimentalni postupak

Eksperimentalni postupak u sklopu ovog diplomskog rada obuhvaćao je sljedeće korake:

1. prikupljanje otpadnog LCD zaslona,
2. pripremanje uzoraka (prosijavanje, pripremanje otopina),
3. postupak određivanja ukupne koncentracije indija otapanjem u zlatotopci,
4. postupak izdvajanja indija ultrazvučnom metodom.
5. analizu i diskusiju dobivenih rezultata

Otpadni LCD zaslon za potrebe istraživanja, dobiven je rastavljanjem LCD zaslona u postupku mehaničke obrade u tvrtci 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 veličinu 10 mm. Čitav LCD zaslon ručno je rezan na veličinu 10x10 mm i 15x15 mm (slika 10)



Slika 10 Vaganje uzoraka

Za potrebe ovoga rada korištena je ultrazvučna kupelj tvrtke Bandelin, tipa Sonorex Digiplus DL 156 BH s grijanjem volumena 9,0 L. Deklarirana frekvencija ultrazvuka je 35 kHz dok je pokus izveden na 50 % nazivne frekvencije.

5.2.1 Priprema uzorka

Za potrebe rada, promatrala se varijacija tri granulacije odabrane na temelju pretraživanja dosad objavljenih istraživanja i radova.

Prva granulacija (u daljnjem tekstu I.) je uzorak dobiven mljevenjem LCD zaslona u tvrtki Spectra Media.

Iz vreće sa dostavljenim uzorkom uzeto je 500 g uzorka koji je prosijan kroz 6 sita promjera redom 5mm, 3mm, 2mm, 1mm, 0,5 mm i 0,1 mm. Napravljene su odvage zaostalog dijela na situ kako bi se utvrdio udio pojedine granulacije u zahvaćenom uzorku. Zatim su sve odvage ponovno izmješane u zasebnoj posudi iz koje se nasumično uzimao uzorak od 10 g za potrebe ovoga rada.

Druga granulacija (u daljnjem tekstu II.) predstavljala je uzorke LCD zaslona usitnjene ručnim škarama na komadiće dimenzija 10x10 mm.

Treća granulacija (u daljnjem tekstu III.) su bili uzorci LCD zaslona dimenzije 15x15 mm.

Za potrebe ispitivanja, masa pojedinačnog uzorka je u svim slučajevima bila 10 g.

5.2.2 Utvrđivanje ukupne koncentracije indija otapanjem u zlatotopci

Ukupna koncentracija indija u uzorcima zadanih granulacija odredila se na način da je 10 g uzorka (od sve tri granulacije) ostavljeno 68 sati u 40 ml otopini zlatotopke ($HCl:HNO_3$ = 3:1) nakon čega se filtracijom odvojio talog. Za prvu granulaciju zbog neujednačenosti uzorka, za utvrđivanje ukupne koncentracije izluženog indija, tri su uzorka otopljena u zlatotopci kako bi se dobila aritmetička sredina. Za drugu i treću granulaciju pripremljen je po jedan pokus za svaku.

Pripremljeno je ukupno pet uzoraka. Oznake i objašnjenje nalaze se u tablici 2.

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

Oznaka uzorka	**Objašnjenje**
$I.Z_1$ G	Prvi uzorak (1 u indeksu pored Z), prve granulacije (I.) u zlatotopci (Z). G – mljeveni uzorak
$I.Z_2$ G	Drugi uzorak (2 u indeksu pored Z), prve granulacije (I.) u zlatotopci (Z). G – mljeveni uzorak.
$I.Z_3$ G	Treći uzorak (1 u indeksu pored Z), prve granulacije (I.) u zlatotopci (Z). G – mljeveni uzorak.
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.

5.2.3 Utvrđivanje koncentracije indija

Za potrebe rada pripremljeno je ukupno 54 uzoraka, od toga 27 uzoraka (3 različite granulacije x 3 različite temperature x 3 različita vremena) pripremljeno je u vodi za piće, dok je ostalih 27 uzoraka pripremljeno za medij otopine $HCl:H_2O = 4:1$. Uzorak je pripremljen u čaši od 250 ml, odnosno u 10 g uzorka određene granulacije dodalo se 50 ml tekućeg medija.

Kratice koje su korištene za označivanje uzoraka dodijeljene su na sljedeće opisan način.

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

Druga oznaka, veliko slovo abecede (A i B), označava o kojem se tekućem mediju radi:

A – voda za piće iz vodoopskrbnog sustava grada Varaždina,
B - otopina klorovodične kiseline u omjeru $HCl:H_2O = 4:1$.

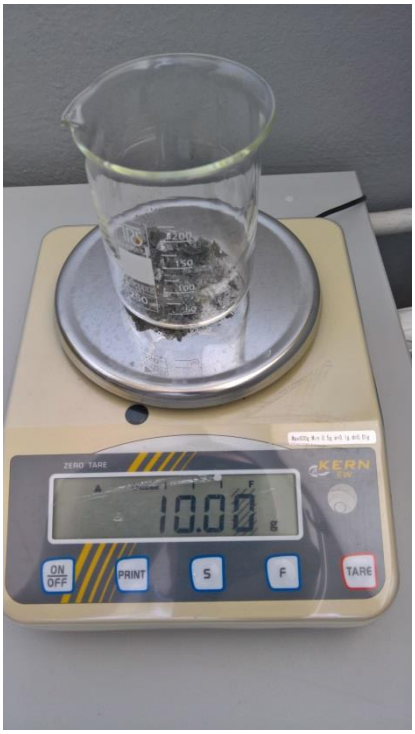
Treća oznaka, malo slovo t s indeksom (t_1 – t_3), označava u kojem vremenskom razdoblju su uzorci bili tretirani; 20 min (t_1), 40 min (t_2) ili 60 min (t_3).

Četvrta oznaka predstavlja temperaturu kojoj su uzorci bili podvrgnuti, 20 °C, 40 °C ili 60 °C.

Primjer jedne oznake: **I. Bt_1 20 °C**

5.2.4 Tijek pokusa

Kako je već ranije spomenuto, pokus će se provoditi s 3 različite granulacije, na 3 različite temperature i tokom 3 različita vremenska intervala. Na osnovu toga unaprijed je pripremljeno 27 uzoraka potrebnih za pokus za svaku od otopina. Svaki pojedini uzorak zasebno je izvagan u čaši zapremnine 250 ml kako bi se izbjegla odstupanja u masi svake pojedine čaše (slika 11).



Slika 11 Vaganje uzoraka u čaši

Neposredno prije početka izvođenja pokusa, u čaše koje su se podvrgavale tretmanu u ultrazvučnoj kupelji, dodano je 50 ml otopine. Čaše su zatvorene parafilmom kako bi se spriječilo isparavanje kiseline tokom izvođenja pokusa. Ultrazvučna kupelj (slika 12) je neposredno prije svakog novog tretmana detaljno oprana te je u nju dodana nova destilirana voda koja je zagrijana na temperaturu koja je potrebna za izvođenje pokusa.

Slika 12 Ultrazvučna kupelj

Kako bi se smanjila količina izvođenih tretmana u kupelji, istovremeno su podvrgnute tretmanu u kupelji sve tri granulacije na istoj temperaturi. To znači da je odjednom rađen pokus sa sve tri granulacije na jednoj temperaturi u svim vremenskim intervalima, što daje 9 uzoraka (3 granulacije x 3 vremenska intervala). Maksimalan kapacitet kupelji je 6 čaša od 250 ml (slika 13) te je stoga na početku stavljena serija koja ima najduži vremenski interval (60 min) i ona s najkraćim vremenskim intervalom (20 min). Nakon 20 minuta izvađene su tri čaše s najkraćim vremenskim intervalom te su na njihovo mjesto stavljene čaše za vremenski interval 40 minuta. Ovime je postignuto da je u vremenskom razdoblju od 1 sata odrađeno 9 uzoraka što predstavlja 1/3 ukupnih uzoraka za jednu otopinu. Identični postupak proveden je za preostale dvije temperature i za drugu otopinu.

Slika 13 Ultrazvučna kupelj u radu

Nakon završenog tretmana u ultrazvučnoj kupelji, čaše s tretiranim uzorcima ostavljene su na hlađenju na sobnoj temperaturi do potpunog hlađenja. Ovime se postiglo da se eventualni talog koji je nastao prilikom tretmana slegne na dno čaše i time ubrza proces filtracije uzorka. Uzorci su filtrirani na plavoj vrpci (za otopinu HCL:H_2O = 4:1) pod digestorom kako bi se spriječilo eventulano isparavanje uzoraka i širenje neugodnih mirisa, dok su uzorci tretirani u vodi za piće filtrirani na filter papiru 0,45 µm. Filtrat je prikupljan u staklene bočice od 50 ml te je svaka dobila oznaku uzorka (slika 14). Talog nakon filtriranja je uklonjen i propisno zbrinut, a sva aparatura korištena za filtriranje

kao i čaše gdje su bili uzorci su oprani prema postupku za pranje laboratorijskog posuđa.

Slika 14 Filtrirani uzorci

Koncentracija izluženog indija u filtriranim uzorcima nakon provedbe istraživanja je određena atomskim spektrofotometrom.

5.3 Eksperimentalna pretpostavka

Pregledom prethodnih istraživanja, utvrđeno je da klorovodična kiselina (HCl) daje najbolje rezultate izluživanja indija čak i pri nižim temperaturama (22).

Također, određena istraživanja pokazala su da vremenski period izlaganja ima važnu ulogu u koncentraciji izluženog indija te da ona raste s produljenjem vremenskog intervala (28).

Stoga je HCl uzeta kao jedna od otopina koja će poslužiti kao medij izluživanja indija iz otpadnog LCD – a. U cilju pronalaska najisplativije otopine kao medija za izluživanje indija, kao druga otopina u ovom eksperimentalnom radu biti će uzeta voda za piće.

Prije početka eksperimentalnog dijela, zadane su dvije pretpostavke:

1. Očekuje se da će se voda za piće pokazati kao relevantan medij za izluživanje indija u vidu najisplativije otopine,
2. Pretpostavlja se da će HCl pokazati najveću koncentraciju izluživanja indija pri temperaturi 40 °C i vremenskom intervalu 40 minuta.

6 REZULTATI I RASPRAVA

Nakon provedene analize svih filtriranih uzoraka, dobiveni rezultati su prikazani u tablici 3. Pregledom dobivenih rezultata utvrđeno je da su svi uzorci napravljeni u vodenom mediju bili ispod granice detekcije te stoga nisu nadalje uzeti u obzir u ovom diplomskom radu.

Tablica 3 Rezultati analize uzoraka rađenih u otopini HCl:H20 = 4:1

HCl: H_2O = 4:1											
I. granulacija				II. granulacija				III. granulacija			
uzorak	koncentracija (mg/L)	Std. Dev.	RSD (%)	uzorak	koncentracija (mg/L)	Std. Dev.	RSD (%)	uzorak	koncentracija (mg/L)	Std. Dev.	RSD (%)
I.Bt_1 20°C	14,80	0,115	0,78	II.Bt_1 20°C	28,85	0,402	1,39	III.Bt_1 20°C	26,08	0,402	1,39
I.Bt_2 20°C	15,87	0,155	0,98	II.Bt_2 20°C	24,20	0,383	1,58	III.Bt_2 20°C	32,31	0,383	1,58
I.Bt_3 20°C	23,36	0,582	2,49	II.Bt_3 20°C	27,30	0,237	0,87	III.Bt_3 20°C	28,37	0,237	0,87
I.Bt_1 40°C	20,19	0,116	0,57	II.Bt_1 40°C	30,05	0,422	1,40	III.Bt_1 40°C	26,09	0,422	1,40
I.Bt_2 40°C	20,26	0,525	2,59	II.Bt_2 40°C	32,54	0,313	0,96	III.Bt_2 40°C	30,06	0,313	0,96
I.Bt_3 40°C	15,28	0,375	2,46	II.Bt_3 40°C	20,59	0,329	1,60	III.Bt_3 40°C	27,34	0,329	1,60
I.Bt_1 60°C	10,75	0,315	2,93	II.Bt_1 60°C	26,82	0,486	1,81	III.Bt_1 60°C	27,68	0,486	1,81
I.Bt_2 60°C	20,44	0,319	1,56	II.Bt_2 60°C	27,4	0,595	2,17	III.Bt_2 60°C	23,21	0,595	2,17
I.Bt_3 60°C	12,16	0,147	1,21	II.Bt_3 60°C	24,54	0,358	1,46	III.Bt_3 60°C	22,22	0,358	1,46
Std. Dev. - standardna devijacija											
RSD - relativna standardna devijacija											

Tablica 3 prikazuje rezultate analize za uzorke koji su rađeni u B mediju, odnosno otopini HCl:H_2O = 4:1. Također, prikazana je standardna devijacija i relativna standardna devijacija za svaki pojedini uzorak.

Nadalje, u svrhu usporedbe rezultata, bilo je potrebno napraviti analizu ukupne koncentracije indija u uzorku otopljenom u zlatotopci što je prikazano u tablici 4.

Budući da su uzorci otopljeni u zlatotopci imali drugačiji volumen otopine u odnosu na one otopljene u otopini HCl:H2O = 4:1, bilo je potrebno preračunati dobivene vrijednosti analize uzoraka kako bi se ispravno mogli uspoređivati te da bi se mogli grafički prikazati.

Rezultati su preračunati na temelju kapaciteta izluživanja prema formuli:

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

gdje je R kapacitet izluživanja, M masa uzorka, V volumen otopine, a C koncentracija izluženog elementa (28). Time je omogućeno izražavanje rezultata u izdvojenom miligramu indija po kg LCD uzorka.

Tablica 4 Ukupna koncentracija indija u uzorku otopljenom u zlatotopci te kapacitet izluživanja

uzorak	**koncentracija (mg/L)**	Std. Dev.	RSD	**R (mg-In/kg-LCD)**	
I.Z1	54,39	1,254	2,3	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	
Std. Dev. - standardna devijacija					
RSD - relativna standardna devijacija					
R - kapacitet izluživanja					

Kao što je vidljivo iz tablice 4, za prvu granulaciju rađena su tri pokusna mjerenja izluživanja indija zbog neujednačenosti uzorka. Vrijednost ukupnog kapaciteta izluživanja za prvu granulaciju izračunata je na temelju srednje vrijednosti navedena tri mjerenja te iznosi 221,77 mg-In/kg-LCD.

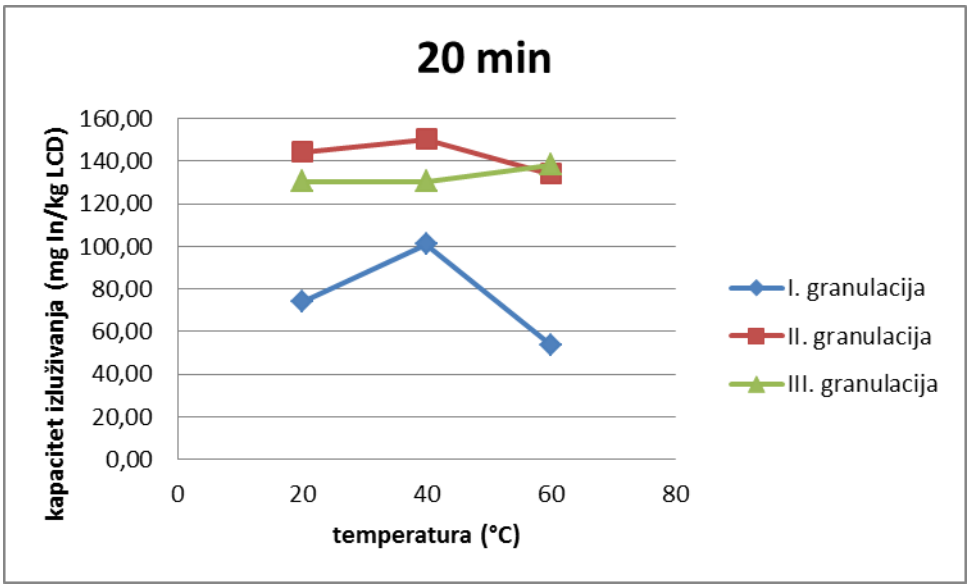
Nadalje, kako bi se veličine mogle uspoređivati, u tablici 5 prikazane su vrijednosti kapaciteta izluživanja indija u pojedinom uzorku. Temeljem poznatih rezultata kapaciteta izluživanja uzoraka i ukupnog kapaciteta izluživanja indija u zlatotopci, dvije veličine su uspoređene kako bi se mogla ustvrditi učinkovitost izluživanja indija u određenom uzorku.

Tablica 5 Kapacitet izluženog indija u pojedinom uzorku te učinkovitost

HCl: H_2O = 4:1														
I. granulacija					II. granulacija					III. granulacija				
uzorak	R (mg-In/kg-LCD)	učinkovitost (%)	Std. Dev.	RSD (%)	uzorak	R (mg-In/kg-LCD)	učinkovitost (%)	Std. Dev.	RSD (%)	uzorak	R (mg-In/kg-LCD)	učinkovitost (%)	Std. Dev.	RSD (%)
I.Bt$_1$ 20°C	74,00	33,37	0,115	0,78	II.Bt$_1$ 20°C	144,25	64,41	0,402	1,39	III.Bt$_1$ 20°C	130,40	51,27	0,402	1,39
I.Bt$_2$ 20°C	79,35	35,78	0,155	0,98	II.Bt$_2$ 20°C	121,00	54,03	0,383	1,58	III.Bt$_2$ 20°C	161,55	63,52	0,383	1,58
I.Bt$_3$ 20°C	116,80	52,67	0,582	2,49	II.Bt$_3$ 20°C	136,50	60,95	0,237	0,87	III.Bt$_3$ 20°C	141,85	55,78	0,237	0,87
I.Bt$_1$ 40°C	100,95	45,52	0,116	0,57	II.Bt$_1$ 40°C	150,25	67,09	0,422	1,40	III.Bt$_1$ 40°C	130,45	51,29	0,422	1,40
I.Bt$_2$ 40°C	101,30	45,68	0,525	2,59	II.Bt$_2$ 40°C	162,70	72,65	0,313	0,96	III.Bt$_2$ 40°C	150,30	59,10	0,313	0,96
I.Bt$_3$ 40°C	76,40	34,45	0,375	2,46	II.Bt$_3$ 40°C	102,95	45,97	0,329	1,60	III.Bt$_3$ 40°C	136,70	53,75	0,329	1,60
I.Bt$_1$ 60°C	53,75	24,24	0,315	2,93	II.Bt$_1$ 60°C	134,10	59,88	0,486	1,81	III.Bt$_1$ 60°C	138,40	54,42	0,486	1,81
I.Bt$_2$ 60°C	102,20	46,08	0,319	1,56	II.Bt$_2$ 60°C	137,00	61,17	0,595	2,17	III.Bt$_2$ 60°C	116,05	45,63	0,595	2,17
I.Bt$_3$ 60°C	60,80	27,42	0,147	1,21	II.Bt$_3$ 60°C	122,70	54,79	0,358	1,46	III.Bt$_3$ 60°C	111,10	43,69	0,358	1,46

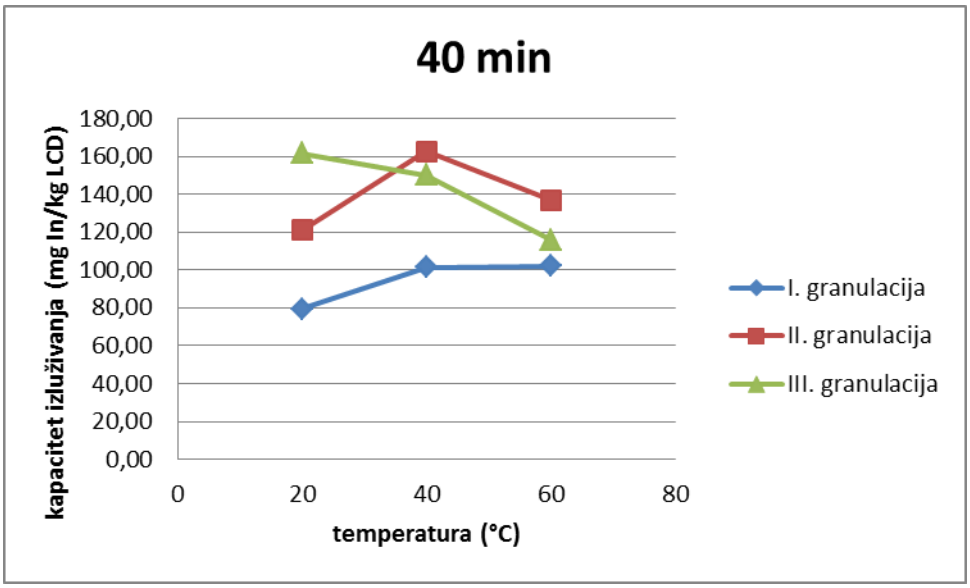
R - kapacitet izluživanja
Std. Dev. - standardna devijacija
RSD - relativna standardna devijacija

Budući da su uzorci podijeljeni na 3 različite granulacije, ovisno o pojedinoj granulaciji napravljeni su sljedeći grafovi koji prikazuju promjenu kapaciteta izluženog indija pojedine granulacije u ovisnosti o vremenu i temperaturi.



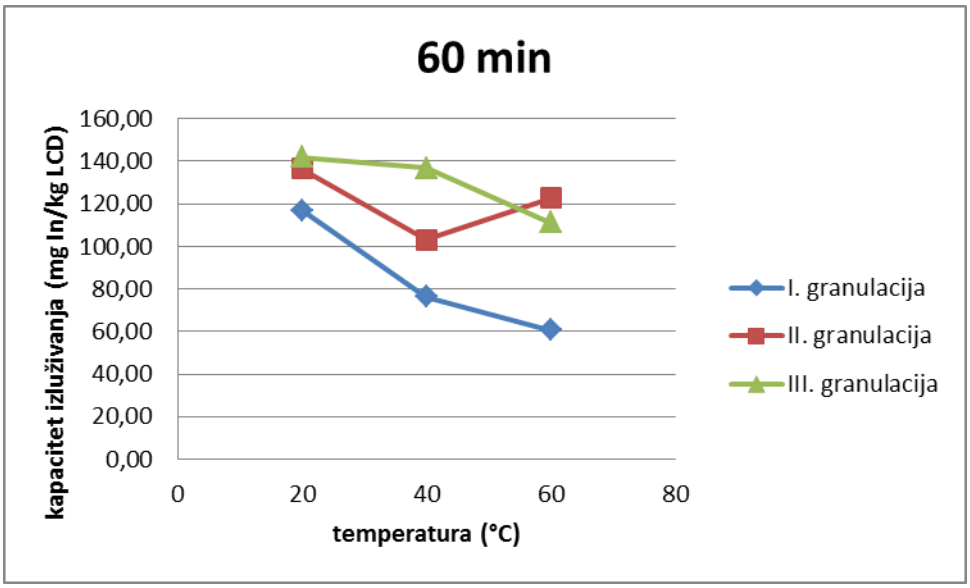
Slika 15 Kapacitet izluženog indija u vremenskom intervalu od 20 minuta

Slika 15 prikazuje kapacitete izluženog indija za sve tri granulacije u vremenskom intervalu od 20 minuta pri sve tri temperature. Uočljivo je da I. granulacija pokazuje značajno manji kapacitet izluženog indija već od samog početka sa maksimalnom učinkovitošću 45,52 % pri temperaturi 40 °C. U II. i III. granulaciji se već pri temperaturi od 20 °C izlužuje velik kapacitet indija, a dolazi i do blagog porasta tog kapaciteta zagrijavanjem na 40 °C. II. granulacija ipak pokazuje znatno veći kapacitet izluženog indija tokom cijelog pokusa na svim temperaturama u odnosu na ostale te pri temperaturi od 40 °C postiže učinkovitost 67,09 %.



Slika 16 Kapacitet izluženog indija u vremenskom intervalu od 40 minuta

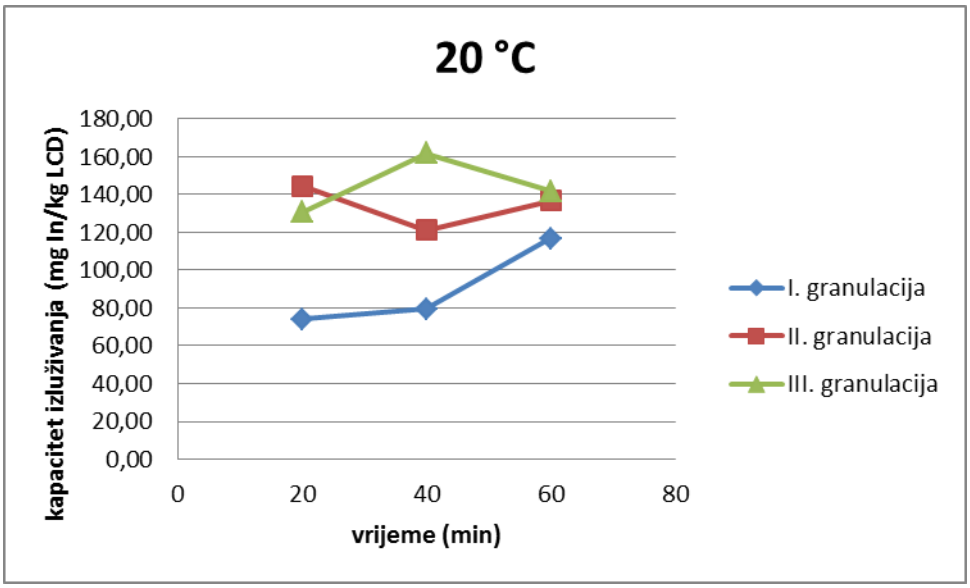
Slika 16 prikazuje kapacitet izluženog indija za sve tri granulacije pri sve tri temperature za vremenski interval od 40 minuta. Kao i kod vremenskog intervala od 20 minuta, I. granulacija bilježi najmanji kapacitet izluženog indija sa maksimalnom učinkovitošću 46,08 % pri temperaturi od 60 °C. III. granulacija postiže najveći kapacitet izluženog indija na temperaturi od 20 °C sa učinkovitošću od 63,52 % sa opadajućim trendom do kraja pokusa. II. pak granulacija daje najveći kapacitet izluživanja pri temperaturi od 40 °C i učinkovitosti 72, 65%.



Slika 17 Kapacitet izluženog indija u vremenskom intervalu od 60 minuta

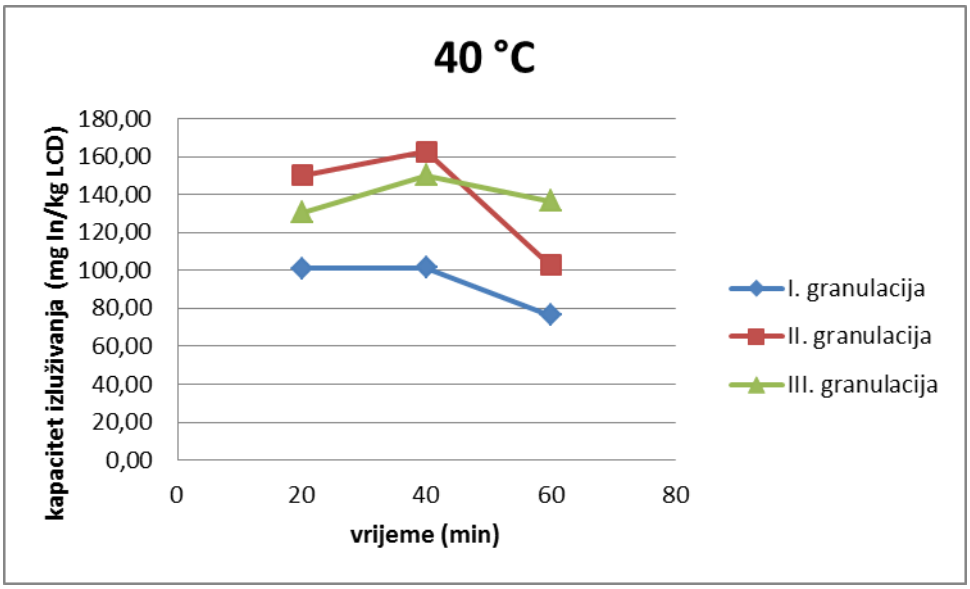
Slika 17 prikazuje kapacitet izluženog indija za vremenski interval 60 minuta za sve tri granulacije pri sve tri temperature. I. Granulacija daje najveći kapacitet pri temperaturi od 20 °C sa učinkovitošću 52,67 % te dalje opada. II. i III. granulacija također daju najveći kapacitet izluživanja pri 20 °C te učinkovitosti 55,78 % odnosno 60,95 %.

Naredna tri grafa prikazat će ovisnost kapaciteta izluženog indija u ovisnosti o vremenskom intervalu pri konstantnoj temperaturi.



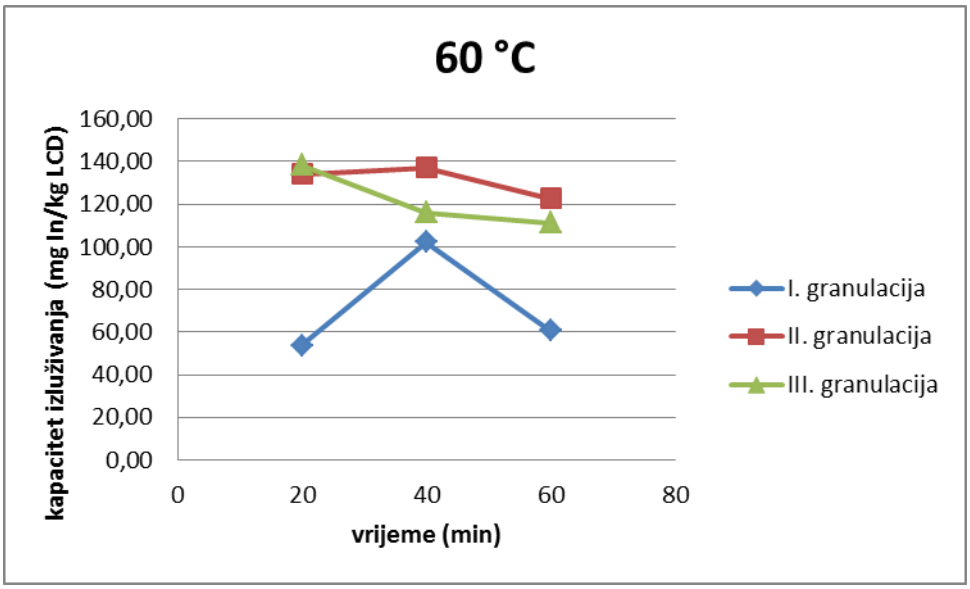
Slika 18 Kapacitet izluženog indija pri 20 °C

Slika 18 prikazuje promjene kapaciteta izluženog indija za sve tri granulacije pri konstantnoj temperaturi od 20 °C za sva tri vremenska intervala. Ponovno I. granulacija daje najmanji kapacitet u odnosu na preostale sa najvećim kapacitetom izluživanja u vremenskom intervalu od 60 minuta sa učinkovitošću 52,67 %. III. granulacija daje najveći kapacitet izluživanja u vremenskom intervalu od 40 minuta sa učinkovitošću od 63,52 % što je neznatno više od učinkovitosti II. granulacije od 60,95 %.



Slika 19 Kapacitet izluženog indija pri 40 °C

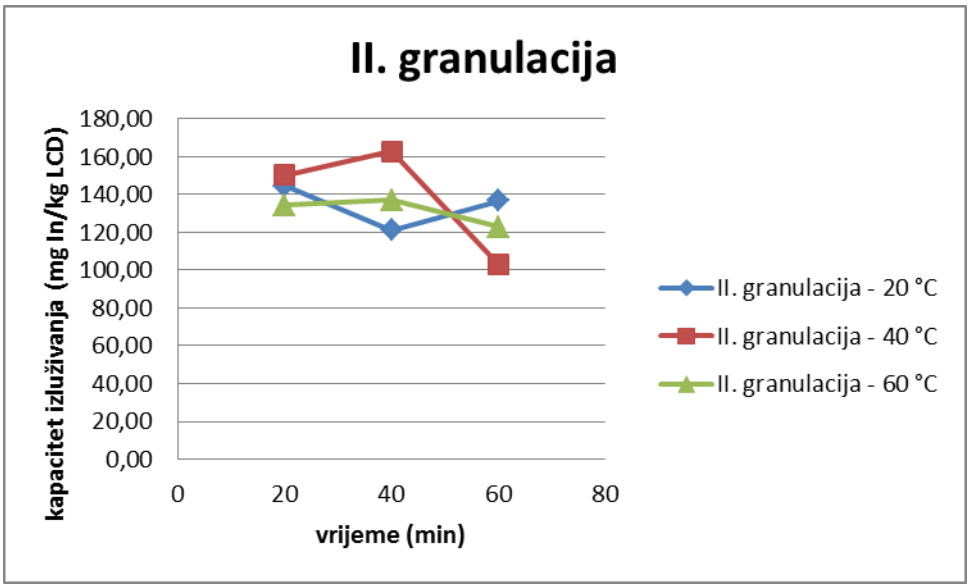
Slika 19 prikazuje izlužene kapacitete indija za sve tri granulacije u sva tri vremenska intervala pri konstantnoj temperaturi od 40 °C. Sve tri granulacije pokazuju povećanje kapaciteta izluženog indija s produljenjem vremenskog intervala do 40 minuta kada redom bilježe maksimalne učinkovitosti od 45,68 %, 72,65 % i 59,10 %. Nakon 40. minute kod sve tri granulacije zabilježen je pad kapaciteta izluživanja, a time i učinkovitosti.



Slika 20 Kapacitet izluženog indija pri 60 °C

Slika 20 prikazuje promjenu kapaciteta izluženog indija pri konstantnoj temperaturi od 60 °C za sve tri granulacije i sva tri vremenska intervala. I. granulacija ponovno daje najmanji kapacitet u odnosu na preostale sa maksimalnom učinkovitošću 46,08 % u vremenskom intervalu od 40 minuta. II. granulacija daje maksimalnu učinkovitost 61,17 % u vremenskom intervalu od 40 minuta, dok III. daje svoju maksimalnu učinkovitost 54,42 % u najkraćem vremenskom intervalu od 20 minuta.

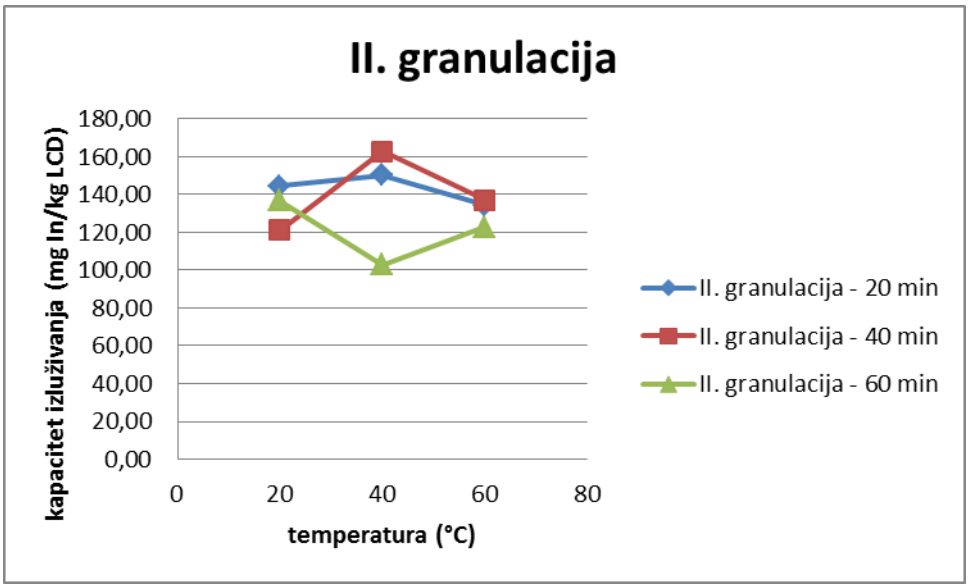
Pregledom i analizom prikazanih šest grafikona, uočeno je da II. granulacija gotovo uvijek daje najveći kapacitet izluženog indija u odnosu na preostale dvije. Stoga je napravljen pregled II. granulacije u vremenu i temperaturi prikazan na sljedećim slikama (Slika 21 i Slika 22).



Slika 21 Kapacitet izluženog indija u II. granulaciji u vremenu

Na slici 21 prikazana je ovisnost izluženog kapaciteta indija i vremenskog intervala za II. granulaciju pri sve tri temperature. Vidljivo je da nakon prvog vremenskog intervala od 20 minuta pri sve tri temperature postoji kapacitet izluženog indija > 120,00 mg In/kg LCD. II. granulacija za vremenski interval od 40 minuta i pri temperaturi od 40 °C daje maksimalan kapacitet izluženog indija te time i maksimalnu učinkovitost od 72,65 %.

Na sljedećoj slici (slika 22) prikazana je ovisnost izluženog kapaciteta indija i temperature za II. granulaciju pri sva tri vremenska intervala. Također, kao i na prethodnoj slici, uočljivo je da za vremenski interval od 40 minuta i temperaturu od 40 °C izluženi kapacitet indija je najviši te iznosi 162,70 mg-In/kg LCD-a.



Slika 22 Kapacitet izluženog indija u II. granulaciji po temperaturi

U tablici 6 prikazani su dobiveni kapaciteti izluživanja indija za svaki pojedini uzorak. S obzirom da su varirana tri parametra (granulacija, vrijeme i temperatura) označeni su najveći kapaciteti obzirom na svaki parametar.

Najprije su utvrđeni najveći kapaciteti u slučaju kada promatramo isti vremenski interval i temperaturu, a granulacija je promjenjiva. Ovi rezultati (njih 9) obilježeni su u tablici 6 sivom bojom.

Zatim su utvrđeni najveći kapaciteti u slučaju kada se promatra ista granulacija i temperatura, a mijenja se vremenski interval. Ti rezultati (njih 9) su u tablici 6 obilježeni zelenom bojom.

I na kraju promatrani su najveći kapaciteti unutar iste granulacije i vremenskog intervala, a promjenjive temperature. Ovi rezultati (njih 9) oblježeni su u tablici 6 crvenom bojom.

Tablica 6 Prikaz najvećih kapaciteta ovisno o odabranim parametrima

H_2O:HCl = 4:1											
I.				**II.**				**III.**			
I.Bt_1				II.Bt_1				III.Bt_1			
20°C	74,00	74,00	74,00	20°C	144,25	144,25	144,25	20°C	130,40	130,40	130,40
I.Bt_2				II.Bt_2				III.Bt_2	2		
20°C	79,35	79,35	79,35	20°C	121,00	121,00	121,00	20°C	161,55	161,55	161,55
I.Bt_3	1			II.Bt_3				III.Bt_3	1		
20°C	116,80	116,80	116,80	20°C	136,50	136,50	136,50	20°C	141,85	141,85	141,85
I.Bt_1				II.Bt_1	1			III.Bt_1			
40°C	100,95	100,95	100,95	40°C	150,25	150,25	150,25	40°C	130,45	130,45	130,45
I.Bt_2				II.Bt_2	3			III.Bt_2			
40°C	101,30	101,30	101,30	40°C	162,70	162,70	162,70	40°C	150,30	150,30	150,30
I.Bt_3				II.Bt_3				III.Bt_3			
40°C	76,40	15,28	15,28	40°C	102,95	102,95	102,95	40°C	136,70	136,70	136,70
I.Bt_1				II.Bt_1				III.Bt_1	1		
60°C	53,75	53,75	53,75	60°C	134,10	134,10	134,10	60°C	138,40	138,40	138,40
I.Bt_2				II.Bt_2				III.Bt_2			
60°C	102,20	102,20	102,20	60°C	137,00	137,00	137,00	60°C	116,05	116,05	116,05
I.Bt_3				II.Bt_3				III.Bt_3			
60°C	60,80	60,80	60,80	60°C	122,70	122,70	122,70	60°C	111,10	111,10	111,10

U tablici 6 uzorci označeni žutom bojom predstavljaju uzorak koji ima najveći kapacitet izluženog indija ako se promatra samo jedan parametar (granulacija ili vrijeme ili temperatura), dok broj u žutom polju označava koliko puta je taj uzorak imao najveći kapacitet izluženog indija obzirom na samo jedan parametar.

Ovime je utvrđeno da samo jedan uzorak (II.Bt_2 40 °C) daje najveći kapacitet izluženog indija (162,70 mg-In/kg LCD-a) obzirom na sva tri parametra (granulaciju, vrijeme i temperaturu) što potvrđuje zadanu eksperimentalnu pretpostavku.

Stoga se može utvrditi da je navedeni uzorak idealan u pogledu sva tri promatrana parametra te ga se može smatrati kvalitetnim pokazateljem u daljnjim istraživanjima.

7 ZAKLJUČAK

Svake godine količina EE otpada na razini cijelog svijeta zabrinjavajuće raste. To je prvenstveno posljedica globalnog trenda zamjene i kupovine novih uređaja iako trenutnima još nije istekao životni ciklus. Stari, otpadni LCD zasloni budući da su sastavljeni od mnogo komponenata (uključujući i opasne) moraju biti zbrinuti na način kako je to propisano prema trenutno važećem Zakonu.

S obzirom da se u LCD zaslonima nalazi vrlo rijedak element (indij), kojeg u prirodi ima u iznimno malim količinama te je od strane Europske komisije kategoriziran kao ključan resurs, potrebno je početi intenzivno raditi na tehnikama recikliranja kojima bi se indij mogao oporabiti iz otpadnih LCD zaslona. Godinama se radi na mogućim tehnikama recikliranja, a neke zemlje već i uvelike primjenjuju iste u cilju oporabe indija.

Stoga je jedno istraživanje o mogućem načinu oporabe indija iz otpadnog LCD zaslona prikazano u ovom diplomskom radu.

Navedeno eksperimentalno istraživanje provodilo se na otpadnom staklu LCD zaslona usitnjenom u tri različite granulacije. Uzorci su tretirani u otopini $HCl:H_2O$ = 4:1 te u vodi za piće u ultrazvučnoj kupelji uz promjenu tri parametra (granulaciju, vrijeme i temperaturu). Voda za piće nije se pokazala kao dobar medij za izluživanje indija, zabilježeni rezultati bili su ispod granice detekcije. Provedenom analizom dobivenih rezultata otopine $HCl:H_2O$ = 4:1 utvrđeno je da II. granulacija (10 x 10 mm) daje najbolje rezultate izluživanja indija (162,70 mg-In/kg LCD-a) pri temperaturi od 40 °C i vremenskom intervalu 40 minuta, sa maksimalnom učinkovitošću od 72,65 % .

Kao mogućnost daljnjih istraživanja, u prikupljenim uzorcima mogla bi se istražiti koncentracija sljedećih elemenata: nikla (Ni), kroma (Cr), cinka (Zn), kositra (Sn), olova (Pb), žive (Hg), aluminija (Al), bakra (Cu), arsena (As), antimona (Sb) i kadmija (Cd).

8 LITERATURA

1. Krstić Goran. Ergonomija televizora. Dostupno na: http://web.zpr.fer.hr/ergonomija/2004/krstic/Pdf/Pdf_verzija.pdf Datum pristupa: 09.09.2016

2. Fond za zaštitu okoliša Federacije BiH. Dostupno na: http://www.fzofbih.org.ba/v2/index.php. Datum pristupa: 09.09.2016.

3. Kawamoto Hirohisa. The History of Liquid-Crystal Displays. 2002. no.4, Svez. 90. Str. 460-500

4. T. Jeff. How Products are Made. How LCDs work. Dostupno na: http://www.madehow.com/Volume-1/Liquid-Crystal-Display-LCD.html. Datum pristupa: 11.08.2016.

5. Bartoličnić Ana Marija i dr. Reciklaža LCD monitora. Dostupno na: http://documents.tips/documents/reciklaza-lcd-monitora.html#. Datum pristupa: 11. 08 2016.

6. Tomašić Vlasta. Tekući kristali. Dostupno na: https://prezi.com/s5f7zfwqivot/tekuci-kristali/. Datum pristupa: 12. 08 2016.

7. LINK-SUN. LCD modul. Dostupno na: http://www.link-sun.com/Tftlcdmodule.html Datum pristupa: 09. 09 2016.

8. Hegeduš Hrvoje. Kućni zaslonski uređaji. Dostupno na: http://web.zpr.fer.hr/ergonomija/2003/hegedus/lcd.htm. Datum pristupa: 13. 08 2016.

9. Europski parlament i Vijeće Europske unije. Direktiva 2002/96/EZ Europskog parlamenta i Vijeća od 27. siječnja 2003. o otpadnoj električnoj i elektroničkoj opremi (OEEO) tzv. WEEE direktiva. Dostupno na: http://eur-lex.europa.eu/legal-

content/HR/TXT/HTML/?uri=CELEX:32002L0096&from=HR. Datum pristupa: 07. 09.2016.

10. 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. Dostupno na: http://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/HTML/?uri=CELEX:32011L0065&from=EN. Datum pristupa: 07.09.2016.

11. Strategija gospodarenja otpadom Republike Hrvatske. Narodne novine. 2005. Broj 130.

12. plan gospodarenja otpadom u RH za razdoblje 2007. – 2015. Narodne novine. 2007. Broj 85.

13. Zakon o održivom gospodarenju otpadom. Narodne novine. 2013. Broj 94.

14. Pravilnik o gospodarenju otpadnom električnom i elektroničkom opremom. Narodne novine. 2014. Broj 42.

15. Pravilnik o ograničavanju uporabe određenih opasnih tvari u električnoj i elektroničkoj opremi. Narodne novine. 2013. Broj 131.

16. Pravilnik o katalogu otpada. Narodne novine. 2015. Broj 90.

17. Maragkos, Konstantinos G., Hahladakis, John N. i Gidarakos, Evangelos. Qualitative and quantitative determination of heavy metals in waste cellular phones. Waste Management. 2013. Svez. 33, str. 1882-1889.

18. Spectra Media. Dostupno na: http://www.spectra-media.hr/ee-otpad.php. Datum pristupa: 14. 08 2016.

19. Agencija za zaštitu okoliša. Dostupno na: www.azo.hr. Datum pristupa: 14.08.2016.

20. Dopuđa Borislav. Periodni sustav elemenata, Indij. Dostupno na: http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/in/spojevi.html. Datum pristupa: 23. 08 2016.

21. Winter Mark. Web elements, Indium: compounds information. Dostupno na: https://www.webelements.com/indium/compounds.html. Datum pristupa: 09.09.2016.

22. Wei-Shan Chou i dr. Recovery of Indium from the Etching Solution of Indium Tin Oxide by Solvent Extraction. Wiley Online Library. 2016, Svez. DOI 10.1002/ep.12304.

23. Zhang Kaihua i dr. Recycling indium from waste LCDs: A review. Resources, Conservation and Recycling. 2015.

24. Fontana, Danilo, i dr**.** Materials recovery from waste liquid crystal displays: A focus on indium. Waste Management. 2015.

25. Basudev, Swain, i dr. Beneficiation and recovery of indium from liquid-crystal-display glass by hydrometallurgy. Waste Management. 2016.

26. Ploessl Robert. Indium Corporation. Indium Tin Oxide. Dostupno na: http://www.indium.com/inorganic-compounds/indium-compounds/indium-tin-oxide/. Datum pristupa: 09.09.2016.

27. Tiljak Damir. fot-o-grafiti. Dostupno na: http://www.fot-o-grafiti.hr/novosti/tehnologija/ito-premaz. Datum pristupa: 09.09.2016.

28**.** Savvilotidou, Vasiliki, Hahladakis, John N. i Gidarakos, Evangelos. Leaching capacity of metals-metalloids and recovery od valuable materials from waste LCDs. Waste Management. 2015.

29. Generelić Eni. Periodni sustav elemenata, Indij. Dostupno na: http://www.periodni.com/hr/in.html. Datum pristupa: 23.08.2016.

30. Kaihua Zhang i dr. Recycling indium from waste LCDs. 2015. Resources, Conservation and recycling.

9 POPIS SLIKA

Slika 1 Shematski prikaz građe LCD zaslona (5) 4
Slika 2 Prikaz strukture molekula u ovisnosti o temperaturi (6) 4
Slika 3 Tekući kristali u nematičkoj fazi (3) 5
Slika 4 Filtri boja (5) 6
Slika 5 sastav LCD –a po komponentama (7) 7
Slika 6 princip rada LCD – a (8) 8
Slika 7 Proizvodnja indija po državama (23) 17
Slika 8 ITO kao prah i mikroskopski (26) 18
Slika 9 Mogući tokovi izdvajanja indija iz otpadnog LCD – a (23) 20
Slika 10 Vaganje uzoraka 27
Slika 11 Vaganje uzoraka u čaši 31
Slika 12 Ultrazvučna kupelj 31
Slika 13 Ultrazvučna kupelj u radu 32
Slika 14 Filtrirani uzorci 33
Slika 15 Kapacitet izluženog indija u vremenskom intervalu od 20 minuta 38
Slika 16 Kapacitet izluženog indija u vremenskom intervalu od 40 minuta 39
Slika 17 Kapacitet izluženog indija u vremenskom intervalu od 60 minuta 40
Slika 18 Kapacitet izluženog indija pri 20 °C 41
Slika 19 Kapacitet izluženog indija pri 40 °C 41
Slika 20 Kapacitet izluženog indija pri 60 °C 42
Slika 21 Kapacitet izluženog indija u II. granulaciji u vremenu 43
Slika 22 Kapacitet izluženog indija u II. granulaciji po temperaturi 44

10 POPIS TABLICA

Tablica 1Katalog otpada (16) 13
Tablica 2 Prikaz oznaka i značenja oznaka za utvrđivanje ukupne koncentracije indija u uzorcima različite granulacije 29
Tablica 3 Rezultati analize uzoraka rađenih u otopini HCl:H20 = 4:1 35
Tablica 4 Ukupna koncentracija indija u uzorku otopljenom u zlatotopci te kapacitet izluživanja 36
Tablica 5 Kapacitet izluženog indija u pojedinom uzorku te učinkovitost 37
Tablica 6 Prikaz najvećih kapaciteta ovisno o odabranim parametrima 45