Cirkularna ekonomija u recikliranju LCD-a

Šušak, Dora

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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:130:235857

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

Cirkularna ekonomija u recikliranju LCD-a

Šušak, Dora

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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:130:235857

Rights / Prava: In copyright

Download date / Datum preuzimanja: **2020-11-02**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Geotechnical Engineering

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

DORA ŠUŠAK

CIRKULARNA EKONOMIJA U RECIKLIRANJU LCD-A

ZAVRŠNI RAD

VARAŽDIN, 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

CIRKULARNA EKONOMIJA U RECIKLIRANJU LCD-A

KANDITAT:
Dora Šušak

MENTOR:
izv.prof.dr.sc. Aleksandra Anić Vučinić

VARAŽDIN, 2017.

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom

CIRKULARNA EKONOMIJA U RECIKLIRANJU LCD-a

(naslov završnog rada)

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom **izv. prof. 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, 7.09.2017

Dora Šušak

(Ime i prezime)

Dora Šušak

(Vlastoručni potpis)

SAŽETAK RADA

Ime i prezime: Dora Šušak

Naslov rada: Cirkularna ekonomija u recikliranju LCD-a

Jedan od najvećih problema današnjice je gospodarenje otpadom. U otpad svrstavamo i EE otpad koji zbog sve složenije strukture i građe predstavlja veliki izazov za današnje čovječanstvo. 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. Jedna od vrijednih komponenti koja se može pronaći u LCD zaslonima je indij. U ovom radu baziralo se na izlučivanje indija iz LCD zaslona pomoću otopine $HCl:H_2O$ = 4:1 na temperaturi od 20°C, 40°C i 60°C te u različitom vremenskom razdoblju 20, 40 i 60 minuta.. Najbolje rezultate su nam dali uzorci koji su bili tretirani na 20°C i 60 min sa učinkovitošću od 60,89%.

Ključne riječi: cirkularna ekonomija, LCD, recikliranje, indij.

SADRŽAJ

1 Uvod 1

2 Cirkularna ekonomija 2

2.1 Identifikacija glavnih procesa cirkularne ekonomije 3

2.1.1 Korištenje primarnih resursa 4

2.1.2 Očuvanje najveće vrijednosti materijala i proizvoda 5

2.1.3 Promjena uzorka korištenja 6

2.2 Otpad i cirkularna ekonomija 6

2.3 Utjecaji cirkularne ekonomije na EU i nacionalnoj razini 7

2.3.1 Utjecaj na ekonomiju 7

2.3.2 Utjecaj na okoliš 8

2.3.3 Utjecaj na društvo 8

3 O LCD uređajima 9

3.1 Sastav i građa LCD-a 9

3.2 Zakonodavni okvir gospodarenja otpadnim LCD uređajima 12

3.3 Indij u LCD uređajima 13

3.3.1 Dobivanje indija 13

3.3.2 Upotreba indija u LCD-u 14

3.3.3 Izvještaj o količini indija u svijetu 15

4 Recikliranje LCD-a 17

4.1 Predoporaba otpadnih LCD uređaja 17

4.2 Predobrada otpadnih LCD-a 18

4.3 Izdvajanje indija 21

4.4 Izluživanje indija iz ITO sloja 22

5 Eksperimentalni dio 25

6 Rezultati i rasprava 30

6.1 Rezultati učinkovitosti izdvajanja indija (In) 30

7 Zaključak 35

8 Literatura 36

Popis slika 39

Popis tablica 40

1 UVOD

Prema Europskoj komisiji, gotovo 90% indija se koristi u proizvodni električne i elektroničke opreme (EEO), sektoru brzog razvoja. Trenutno, indij se izdvaja iz ruda gdje je prisutan u količinama između 1-100 ppm. Najveći proizvođač indija je Kina, koju zatim slijede Korea, Japan i Kanada. Nadalje, Europska komisija karakterizirala je indij kao kritičnu sirovinu za Europu zbog visokog rizika glede nabave sirovine te visoke ekonomske važnosti. Prema procjenama, otprilike 84% svjetske potrošnje indija otada na proizvodnju LCD-a gdje se indij nalazi u koncentracijama od 100 do 400 ppm. Budući da je životni vijek EEO općenito oko 3-8 godina, otpadni LCD-i se smatraju vrijednim sekundarnim izvorom indija. Stoga se recikliranje otpadnih LCD-a seli u fokus istraživanja u polju urbanog miniranja [1].

Više od 70% svjetske proizvodnje indija koristi se za proizvodnju tankog sloja indij-kositar oksida koji predstavlja glavni funkcionalni dio LCD-a. Prema tome, recikliranje indija iz otpadnih LCD-a od ključne je važnosti za današnje društvo [2]. U tom pogledu, istraživanje u ovom radu usmjereno je na odabir učinkovitih parametara izluživanja indija iz LCD zaslona (vrijeme, temperatura) te s obzirom na stanje indija na tržištu dati preporuku o potrebi za recikliranjem LCD-a radi dobivanja indija kao sekundarne sirovine.

2 CIRKULARNA EKONOMIJA

Sam koncept cirkularne ekonomije ima svoje korijene u nekoliko filozofskih škola koje su potaknule rasprostranjenost ovog novog ekonomskog sustava, osmišljenog zbog prekonzumacije prirodnih resursa [3].

U zadnjih nekoliko godina, cirkularna ekonomija je dobila veliku pozornost u cijelom svijetu, uostalom, samo priznanje da su sigurnost prilikom nabave resursa i učinkovitost resursa od krucijalne važnosti je napredak za ekonomiju. Koncept je prihvaćen od strane nekoliko ministarstva i poduzeća u cijelom svijetu, koji smatraju cirkularnu ekonomiju rješenjem za ono što se na prvu ruku čini kao sukob interesa ekonomskog rasta i održavanja okolišnog standarda [3].

Cirkularna ekonomija uključuje smanjenje količine otpada koji se proizvodi, ponovnu uporabu, recikliranje i ostale postupke koji omogućuju odgovorniju i učinkovitiju uporabu resursa. Cirkularna ekonomija obuhvaća [3], [4]:

- korištenje neotrovnih materijala,
- proizvodnju uz minimalan nastanak otpada i emisija stakleničkih plinova,
- ponovno korištenje proizvoda (popravak, obnavljanje, korištenje starih dijelova, ...),
- recikliranje i ponovno korištenje materijala,
- korištenje obnovljivih izvora energije.

Cirkularna ekonomija se odnosi na industrijsko gospodarstvo koje je svjesno obnovljivo, koje nastoji iskorištavati obnovljive izvore energije (OIE), smanjuje i nastoji eliminirati upotrebu kemikalija i stvaranje otpada [4].

Važan segment u cirkularnoj ekonomiji je gospodarenje otpadom, pri čemu se vodi računa o dizajniranju proizvodnih procesa na način da otpad iz jednog procesa postane sirovina za isti tzv. 'closed loop' proces ili drugi proizvodni proces tzv. 'open loop' proces [4].

U cirkularnoj ekonomiji proizvodi i materijali imaju visoku vrijednost za razliku od tradicionalnih linearnih ekonomskih modela "napravi-iskoristi-odbaci". U praksi, cirkularna ekonomija podrazumijeva reduciranje otpada na minimum kao i ponovnu uporabu, obnavljanje, popravak i recikliranje postojećih proizvoda i materijala. Ono što se uobičajeno smatralo otpadom postaje vrijedan resurs. Pomak prema cirkularnoj ekonomiji stvara prednosti među kojima su smanjenje pritisaka na okoliš povećanje sigurnosti u opskrbi sirovinama, povećanje konkurentnosti, inovativnosti i rast poslovnih mogućnosti. Ipak, cirkularna ekonomija se suočava s izazovima među kojima su financijski izazovi, vještine, potrošačko ponašanje i poslovni modeli [4].

Za učinkovito funkcioniranje cirkularne ekonomije potrebno je omogućiti političke i tržišne uvjete u svim sektorima. Ključni upravljački programi u cirkularnoj ekonomiji su zakonodavstvo, „zeleno oporezivanje“, upravljanje cijenama (promjenjivost cijena, upravljanje cijenama primarnih resursa, smanjenje cijene sekundarnih sirovina) te poslovni upravljački programi (povećanje BDP-a, rast zapošljavanja, širenje tržišnih udjela, osiguranje sirovina za budućnost…) [4].

2.1 Identifikacija glavnih procesa cirkularne ekonomije

Prema istraživanju [3], identificirano je 8 procesa karakterističnih za cirkularnu ekonomiju, koji se mogu svrstati u tri kategorije. Naime, unatoč podjeli, u praksi se procesi često međusobno isprepliću. Navedene kategorije i procesi su sljedeće:

1. korištenje primarnih resursa
   (recikliranje, učinkovito korištenje resursa, upotreba obnovljivih izvora energije);
2. očuvanje najveće vrijednosti materijala i proizvoda
   (prenamjena, obnavljanje i ponovno korištenje proizvoda i njegovih komponenata);
3. promjena uzorka korištenja
   (proizvod kao usluga, modeli dijeljenja, preokret u načinu konzumacije uzoraka).

2.1.1 Korištenje primarnih resursa

2.1.1.1 Recikliranje

Sam pojam recikliranja je definiran od strane Ujedinjenih naroda (2003. godine) kao proces koji otpadne materijale ponovno vraća u proces proizvodnje kako bi se stvorili novi proizvodi. Naime, već neko vrijeme, recikliranje je zapravo tradicionalan način provođenja cirkularne ekonomije koji obuhvaća vrijednost postojećeg produkta i njegovu ponovnu upotrebu, umjesto proizvodnje proizvoda od primarnih materijala. Unatoč tome, recikliranje se ne bi trebalo shvatiti isključivo kao čistu oporabu materijala, već kao i usmjeravanje oporabljenog materijala prema sljedećem proizvodnom ciklusu. U tom pogledu, od iznimne je važnosti kvaliteta oporabljenog materijala [3].

Uvođenje recikliranja može biti isplativo za industriju, ukoliko je nabava primarnog materijala skuplja od nabave sekundarnog materijala. Osim toga, korištenje recikliranog materijala može utjecati na promjenjivosti cijena primarnih sirovina i ovisnost o uvozu materijala. Primjer navedenog je recikliranje kritičnih sirovina koje su često uvoze iz trećih zemalja [3].

2.1.1.2 Učinkovito korištenje resursa

Ovaj proces je povezan s konceptom čistije proizvodnje te se fokusira na postizanje materijalne i energetske učinkovitosti te može uključivati pažljivo korištenje resursa i zamjenu resursa s opasnim svojstvima i kratkim vijekom trajanja. Čistija proizvodnja odnosi se na uvođenje poboljšanja u procesima industrijske proizvodnje i konačnih proizvoda. Može se odnositi na očuvanje sirovina, smanjenje ulaznih količina materijala, smanjenje potrošnje energije i vode, izbjegavanje toksičnih tvari u procesu proizvodnje te reduciranje toksičnih emisija i otpada, odnosno smanjenje negativnih utjecaja na okoliš i zdravlje tokom cijelog životnog vijeka [3].

Sprečavanje nastanka otpada tokom životnog vijeka proizvodnje i potrošnje može pripomoći smanjenju gubitka resursa i negativnih utjecaja na okoliš koji se inače povezuju s gospodarenjem otpadom [3].

2.1.1.3 Upotreba obnovljivih izvora energije

Povećanje upotrebe obnovljivih izvora energije predstavlja srž prelaska na model cirkularne ekonomije kako bi se zamijenila upotreba fosilnih goriva za potrebe proizvodnje električne energije. Trenutno, kao obnovljivi izvori energije dominiraju biomasa i otpad te voda, vjetar i sunce [3].

2.1.2 Očuvanje najveće vrijednosti materijala i proizvoda

2.1.2.1 Prenamjena, obnavljanje i ponovno korištenje proizvoda i njegovih komponenata

Prenamjena, obnavljanje ili ponovno korištenje proizvoda predstavljaju načine obrade kojima se odbačeni proizvodi vraćaju u upotrebu. Obnavljanje proizvoda i prenamjena postupci su kojima se odbačeni proizvodi oporabljuju sa svrhom očuvanja materijala ugrađenih u proizvod, kao na primjer prenamjena odbačenih osobnih računala ili automobila, budući da su dijelovi visoke vrijednosti. Ponovno korištenje je izravno vraćanje odbačenog proizvoda u cjelini u proces upotrebe. Navedeni postupci imaju utjecaj na tokove prihoda, budući da se na temelju vraćanja proizvoda na tržište može ostvariti dva ili više puta dobit [3].

2.1.2.2 Produživanje vijeka trajanja proizvoda

Sam proces produživanja vijeka trajanja proizvoda, povezan je sa samom prenamjenom i obnavljanjem proizvoda. Ugrubo rečeno, bazira se na standardizaciji dijelova u smislu definiranja veličine i vrste materijala. Standardizirani dijelovi mogu se ponovo koristit prilikom nekog drugog projekta te na taj način, sami dijelovi mogu ostati u funkciji kroz idućih nekoliko desetljeća [3].

2.1.3 Promjena uzorka korištenja

2.1.3.1 Proizvod kao usluga

Ovo se odnosi na koncept da se proizvod ponudi kao usluga. To se provodi putem leasing-a, iznajmljivanja, plaćanja po korištenju i sličnim modelima. U svim navedenim modelima, tvrtke zadržavaju pravo na vlasništvo proizvoda, a svojim klijentima nude pravo pristupa istom. Na taj način sama tvrtka ima odgovornost zbrinuti se o proizvodu, te gospodariti s njime nakon što sam proizvod postane otpad [3].

2.1.3.2 Modeli dijeljenja

Izrazito su povezani s konceptom cirkularne ekonomije jer teže smanjivanju neadekvatnog tretmana resursa i podržavaju efikasno korištenje resursa. Primjer tih modela, je takozvani "car-sharing" koji je populariziran u zemljama zapada. Koncept je baziran na tome da se smanji emisija štetnih plinova od automobila na način da se jednim automobilom vozi više osoba koje putuju u istom smjeru [3].

2.1.3.3 Preokret u načinu konzumacije

Tehnološki napredak i ubrzan protok informacija uzrokovali su preokret u načinu potrošnje. Knjige su zamijenjene tabletima koji sadrže literaturu u digitalnom obliku, pametni telefoni koji sadrže glazbu u digitalnom obliku umjesto na kazetama i slično. Ključan faktor ove metode je da se sve što čovjek traži, pruži mu se u virtualnom obliku [3].

2.2 Otpad i cirkularna ekonomija

Otpadom se gospodari radi postizanja kvalitete života, zbog važnosti ravnoteže svih elemenata okoliša i prirode, zbog utjecaja na financijsku stabilnost i vrijednost imovine itd. [4].

Definicija otpada može se promatrati kroz tri osnovna elementa [4]:

1. tehnički – proizvod koji nije više potreban, ali može biti koristan za nekog drugog,
2. pravni – svaki predmet ili stvar koju posjednik želi, namjerava ili mora odbaciti,
3. ekonomski – proizvod za koji se mora platiti obrada ili se otpad naplaćuje.

2.3 Utjecaji cirkularne ekonomije na EU i nacionalnoj razini

Utjecaji su podijeljeni na tri kategorije: utjecaj na ekonomiju (BDP rast, zapošljavanje, investicije, itd.), utjecaj na okoliš (korištenje resursa, smanjenje emisija i onečišćenja, itd.) te utjecaj na društvo (spol, društvene mogućnosti i nejednakosti, itd.) [3].

2.3.1 Utjecaj na ekonomiju

Nedavno provedenim istraživanjem, Europska komisija je utvrđivala utjecaj donošenja zakonodavstva u sektoru gospodarenja otpadom na stvaranje novih radnih mjesta. Utjecaj se sagledavao s pogleda mogućih pravno propisanih ciljeva do 2025. godine o stopi recikliranja, ograničenjima za odlaganje otpadnih ostataka te mogućim zabranama odlaganja plastike, papira i metala na odlagalište. Studijom je procijenjeno da će se otvoriti između 136,000 i 178,000 novih mjesta s punim radnim vremenom do 2025. godine s većinom poslova u industriji recikliranja otpada. Studijom je također utvrđeno da će najveći broj poslova u EU biti u onim državama koje imaju najveću potrebu za razvijanjem načina gospodarenja otpada [3].

Slična studija provedena je u Ujedinjenom Kraljevstvu; o potencijalu stvaranja novih radnih mjesta na temelju cirkularne ekonomije. Njihova interpretacija cirkularne ekonomije obuhvaćala je ponovnu upotrebu, 'closed' i 'open loop' procese recikliranja, biorazgradnju te prenamjenu, popravak ili servis odbačenih stvari. Procijenjeno je kako bi se temeljem cirkularne ekonomije mogao stvoriti velik dio radnih mjesta, u prosjeku oko 200,000 do 2030 godine. Osim navedenog, studija je ukazala kako će uvjete za poslove vezne za ponovnu uporabu i recikliranje moći zadovoljiti niskokvalificirani radnici, dok će za poslove vezane uz biorazgradnju i servis biti potrebni visokokvalificirani ljudi [3].

2.3.2 Utjecaj na okoliš

Postoji nekoliko studija dostupnih u literaturi koje su pristupile istraživanju utjecaja cirkularne ekonomije, odnosno učinkovitosti primarnih izvora sirovina na okoliš. Studija provedena na razini EU, procjenjuje da će poboljšanje produktivnosti resursa EU za 3% dovesti do smanjenja 25% emisija stakleničkih plinova do 2030. godine. Studija je procijenila učinke poboljšane učinkovitosti resursa na smanjenje emisija stakleničkih plinova, smanjenje količina otpadne hrane, izbjegavanje prekomjernog korištenja vode, izbjegavanje korištenja gnojiva i izbjegavanje prekomjernog korištenja zemlje. Nadalje, procjenjuje se da bi se do 2025. godine moglo izbjeći 56,5 do 96,5 Mt emisija stakleničkih plinova zbog smanjenja količina otpadne hrane i ponovne upotrebe u sektoru tekstila i namještaja [3].

2.3.3 Utjecaj na društvo

Dok se u literaturi mogu pronaći podaci o utjecaju primjene cirkularne ekonomije na rast zapošljavanja, utjecaj na okoliš itd., o utjecaju na društvo manje je provedenih istraživanja. Odnosno, informacije o utjecaju cirkularne ekonomije na društvo, spol, vještine, socijalne učinke siromaštva i nejednakosti su ograničene. Jedna studija provedena u Ujedinjenom Kraljevstvu napravila je pomak po tom pitanju. Na primjer, procijenili su kako će sustav cirkularne ekonomije u Ujedinjenom Kraljevstvu otvaranjem radnih mjesta ublažiti nastali gubitak radnih mjesta među srednjom klasom. Studija predviđa da cirkularna ekonomija ima najveći potencijal za smanjenje regionalne nezaposlenosti na područjima koja pokazuju najviše stope nezaposlenosti [3].

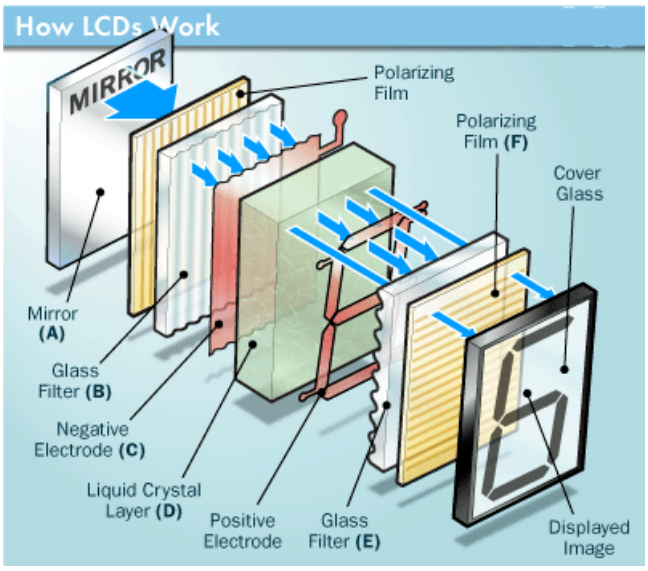
3 O LCD UREĐAJIMA

3.1 Sastav i građa LCD-a

Zbog svoje iznimno male težine i volumena, niske cijene te niske potrošnje energije i emisije topline, trenutno su zasloni s tekućim kristalima (LCD) najbolja zamjena za katodne cijevi (CRT) koje su se koristile u starim tehnologijama kao što su uređaji poput monitora, prijenosnog računala, tableta, mobilnih uređaja, televizora. Kao rezultat toga, široki spektar upotrebe LCD tehnologije zahtjeva povećanje potražnje teško dostupnih materijala. S obzirom da je životni vijek trajanja LCD-a procijenjen na 3-5 godina, dolazi do velikog gomilanja otpada LCD-a te je zbog toga potreban što efikasniji način recikliranja i gospodarenja tih uređaja [5].

LCD se sastoji od nekoliko komponenta (Slika 1.):

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 LCD-a [6]

Baza LCD tehnologije su tekući kristali. Poput vode, pri niskim temperaturama tekući kristali su u krutom stanju te se tope s povišenjem temperature. No pri otapanju leda nastaje bistra i fluidna tekućina, dok prilikom zagrijavanja tekućih kristala nastaje mutna tekućina, potpuno različita od tekućina poput vode, alkohola ili jestivog ulja. Pri znatno višim temperaturama, mutnoća se izbistri te u tom stanju više sliče ostalim tekućinama [5].

Kad su tekući kristali u čvrstom stanju, njihove molekule su poredane i imaju paralelnu orijentaciju. U tekućem stanju pri nižim temperaturama (mutnoća prisutna), molekule zadržavaju paralelni poredak. Kao i u svakoj tekućini, molekule imaju slobodu kretanja, ali teže tome da se posložе u jednom smjeru, reflektirajući pri tome svijetlost i stvarajući zamućeni izgled tekućine. S povišenjem temperature, potiče se kretanje molekula te se u tom slučaju tekućina izbistri [5].

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, 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. Tekući kristali klasificiraju se u četiri skupine : liotropni, metalotropni, amfotropni i termotropni [7].

Kod LCD tehnologija najbitniji su termotropni tekući kristali (Slika 2.) koji svoja mezomorfna stanja stvaraju u ovisnosti o temperaturi. Iako ne posjeduju uređenu kristalnu strukturu, štapići se udružuju i nastoje održati uređenost u jednom smjeru [7].

Slika 2. Tekući kristali u nematičkoj fazi [7]

Staklo sadrži mnogo natrijevih i iona 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 da reagiraju s vlagom [6].

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 [6].

Filtri boja se sastoje od crne matice, bojila, površinskog sloja i vodljive elektrode [6].

Polarizatori 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 nespecifičnim 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 polivinilski lanci koji se dobivaju dehidratacijom polivinil alkohola. Takvi se polarizatori nazivaju ″K-ćelije″. U LCD zaslonima nalazi se jedan vertikalni i jedan horizontalni polarizator [6].

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 7 fluorescentnog izvora svjetlosti je premazana fosforom. Fosfor je sposoban apsorbirati energiju i emitirati ju u obliku vidljivog zračenja [6].

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 [6].

3.2 Zakonodavni okvir gospodarenja otpadnim LCD uređajima

Kada iz bilo kojeg razloga LCD uređaji postanu neupotrebljivi, pretvaraju se u električni i elektronički otpad (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 [8].

Budući da otpadni LCD uređaji predstavljaju otpadnu EE opremu, gospodarenje otpadnom EE opremom u Republici Hrvatskoj i Europskoj uniji obuhvaćeni su nekolicinom propisa. Na razini zakonodavstva Europske unije, propisi koji obuhvaćaju temu gospodarenja otpadnom EE opremom su sljedeći:

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

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

- Strategija gospodarenja otpadom Republike Hrvatske (NN 130/2005),
- Plan gospodarenja otpadom u Republici Hrvatskoj za razdoblje 2017. - 2022. godine (NN 003/2017),
- Zakon o održivom gospodarenju otpadom (NN 94/13, 73/17)
- Pravilnik o gospodarenju otpadnim električnom i elektroničkom opremom (NN 42/14, 48/14, 107/14, 139/14),
- Pravilnik o ograničavanju uporabe određenih opasnih tvari u električnoj i elektroničkoj opremi (NN 131/2013) te
- Pravilnik o katalogu otpada (NN 090/2015).

3.3 Indij u LCD uređajima

Indij su 1863. godine otkrili Ferdinand Reich i Hieronymus Theodor Richter. Ime je dobio po karakterističnoj indigo-plavoj liniji u vidljivom dijelu atomskog spektra. To je srebrno bijeli metal, mekan poput voska koji je stabilan na zraku i u vodi [9].

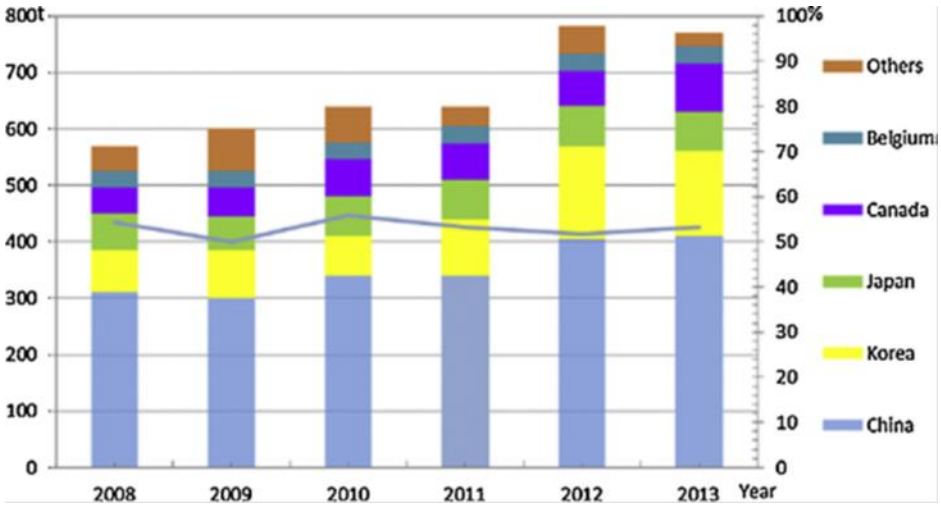
3.3.1 Dobivanje indija

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 [10].

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 [11].

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 [11], [12].

Kina je glavni proizvođač indija (Slika 3.), 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 [11].



Slika 3. Proizvodnja indija po državama, [11]

3.3.2 Upotreba indija u LCD-u

U LCD zaslonima indij se koristi u tzv. ITO sloju 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) [13].

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 [14].

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 [14].

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 [14].

3.3.3 Izvještaj o količini indija u svijetu

Godine 2016., prosječna cijena indija na slobodnom tržištu iznosila je 240$ po kilogramu. Prosječna mjesečna cijena, počevši od prvog mjeseca u godini iznosila je 255$ po kilogramu i doživjela je rast tijekom iduća 4 mjeseca, pritom dosegavši iznos od 262$ po kilogramu već sredinom travnja. Idućih nekoliko mjeseci cijena je padala sve do rujna tijekom kojeg se cijena spustila na 218$ po kilogramu. Mediji su naglo padanje cijena pripisali prekomjernom opskrbom indija te manjom potražnjom istog, nakon urušavanja

Fanya industrije metala u kolovozu 2016. godine. Navodno je ta industrija metala posjedovala do 3600 tona indija, ali nisu davali do znanja kada će taj inventar biti pušten u prodaju na tržište. Prema izvještajima s tržišta, proizvodnja indija u Kini nastavila je drastično opadati prvom polovicom 2016. godine i to za čak 30% sve zbog smanjene proizvodnje manjih proizvođača indija. Proizvodnja indija, pretežito olova i cinka ostala je na istoj razini. Iako je u Kini proizvodnja naglo padala, izvoz indija iz Kine se povećao za 30%, preciznije rečeno 49 tona od siječnja do srpnja 2016. godine u odnosu na 2015 godinu. Očekuje se da će Vlada Kine kroz idući 5 godina veći fokus staviti na razvoj manjih metalnih industrija, s ciljem povećanja potrošnje indija. U Francuskoj je stala proizvodnja indija sve zbog velikog požara koji je oštetio postrojenje za proizvodnju indija u Auby-u u studenome 2015 godine. Ponovna proizvodnja je zakazana za prvu četvrtinu 2017. godine [15].

Iz priloženog (Tablica 1) se može vidjeti da na svjetskoj razini najveću količinu indija posjeduje Kina, zatim ju slijede Koreja, Japan i Kanada. Što se tiče 2016 godine količina indija u Kini je drastično pala, također i sama proizvodnja indija u Francuskoj, sve zbog prethodno navedenih razloga. Zanimljiva činjenica je povećanje proizvodnje u Belgiji i velik pad u Peru i Kanadi. Za SAD je zanimljivo da su uvozili određenu količinu indija i to iz Kanade 25%; Kine 14%; Francuske 13%; Belgije 12% i ostalih 36% [15].

Tablica 1. Proizvodnja indija u svijetu izražena u tonama za 2015. i 2016. godinu, [15]

Država	**Proizvodnja indija (tona)**	
	2015	2016
Belgija	20	25
Kanada	70	65
Kina	350	290
Francuska	41	-
Japan	70	70
Koreja	195	195
Peru	9	5
Rusija	4	5
Ukupno	759	655

4 RECIKLIRANJE LCD-A

Prvotna istraživanja recikliranja otpadnih LCD-a razvijala su se u smjeru korištenja usitnjenog otpadnog LCD-a kao sekundarne sirovine u tzv. 'open loop' procesu recikliranja pri čemu otpad jedne industrije, postaje sirovina u drugoj industriji. Naime, usitnjeno otpadno staklo LCD-a može se upotrijebiti kao zamjena za fini agregat u betonskoj industriji. Primjerice, 20%-tna zamjena finog agregata s usitnjenim otpadnim LCD-om udovoljava zahtjevima svježeg betona (test slijeganja) dok s druge strane poboljšava čvrstoću i izdržljivost čvrstog betona. Drugi način recikliranja je u proizvodnji keramičkog stakla [2].

Recikliranje obrađenog otpadnog LCD-a fokusira se na tehnike recikliranja otpadnih LCD-a pri čemu se iz otpadnih LCD-a nastoje izdvojiti potencijalno ekonomski isplative komponente. Takve tehnike recikliranja ovisno o namjeni izdvojene komponente mogu se svrstati i u 'open loop' te i u 'closed loop' vrstu recikliranja budući da se izdvojene vrijedne sirovine iz otpadnih LCD-a mogu koristiti u istoj, ali i različitoj grani industrije. Ponajprije, obradom otpadnih LCD nastoje se reciklirati vrijedni ili opasni materijali poput indija, aluminija, kalcija, cezija, željeza, galija, molibdena, mangana, kositra, arsena, stroncija [16], antimona [2], srebra, kobalta, kroma, bakra, magnezija, nikla, cinka [17] kako bi se razvoj tehnologija odvijao u skladu s cirkularnom ekonomijom. Kako bi mogli oporabiti otpadni LCD-i oni 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 npr. rastavljanje, piroliza, mehaničko – kemijski postupci, drobljenje [11].

4.1 Predoporaba 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 oporabiti. Postoje različite predobrade ovisno o komponenti koja se želi oporabiti [11].

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 strane, ručno rastavljanje povlači za sobom veće troškove radne snage i osiguravanja propisanih radnih uvjeta za ljude u odnosu na mehanizaciju. Stoga kada se u obzir uzme cijena i kvaliteta, ručno rastavljanje je kvalitetnije rješenje prilikom rastavljanja LCD-a [11].

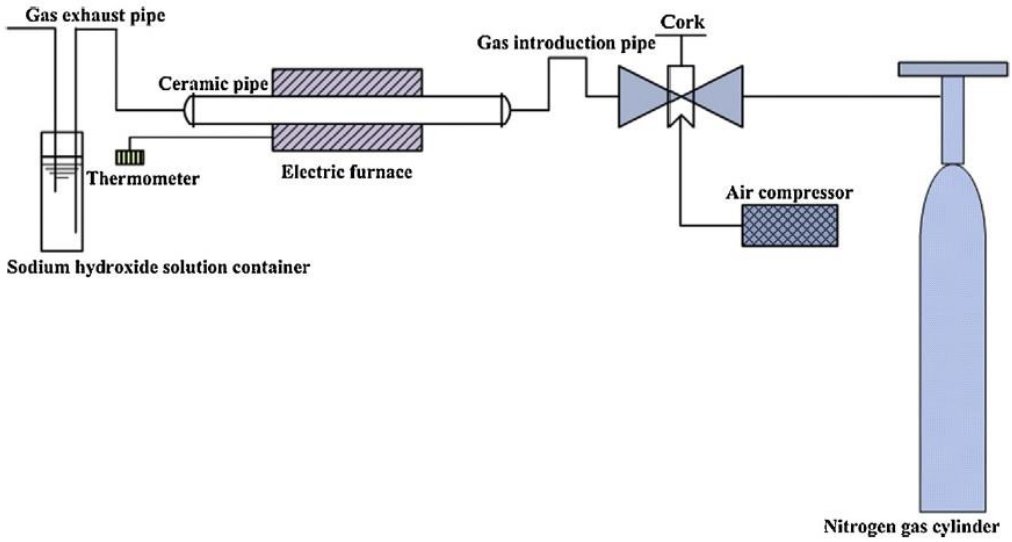
4.2 Predobrada otpadnih LCD-a

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 [11].

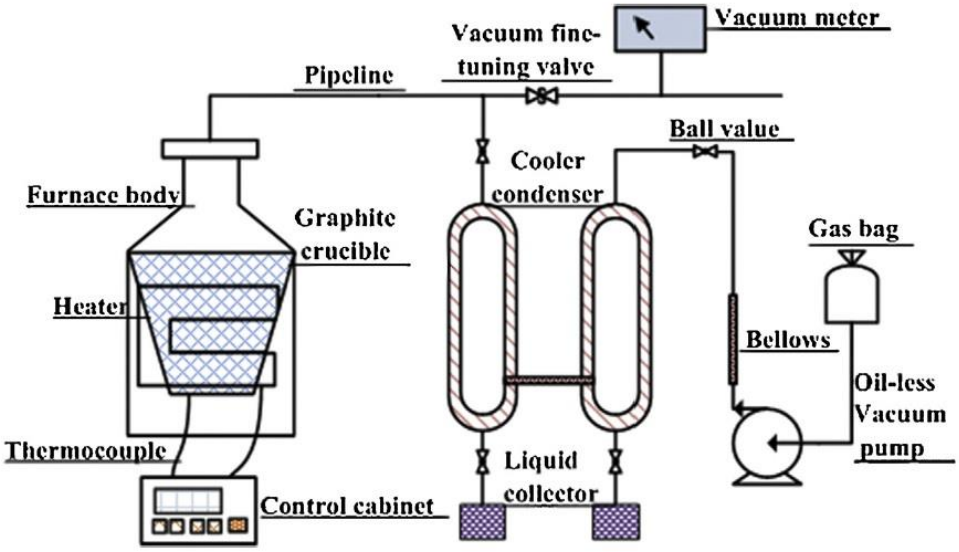
Piroliza

Kao jedna od vrlo učinkovitih metoda smatra se piroliza zbog eliminiranja organske komponente. Isto tako se pirolitičke metode mogu koristiti prilikom uklanjanja tekućih kristala iz LCD-a, kao i ITO sloja te polarizirajućeg filma koji obradom na kraju postaje ulje ili plin [11].

Kod obrade LCD-a postoje 2 metode kojima se koriste: dušična piroliza (Slika 4.) i vakumska piroliza (Slika 5.). 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 uzrokuje određenim udjelom dušika u produktima pirolize (ulje i plin) te se zbog toga rade dodatni tretmani uklanjanja dušika ukoliko se dobiveni produkti žele koristiti kao alternativno gorivo. Vakumska piroliza se odvija pri znatno nižim temperaturama i ne zahtjeva dovođenje dušika u proces što kao rezultat, kasnije omogućava lakšu primjenu produkata pirolize kao alternativnog goriva [11].



Slika 4. Dušična piroliza [11]



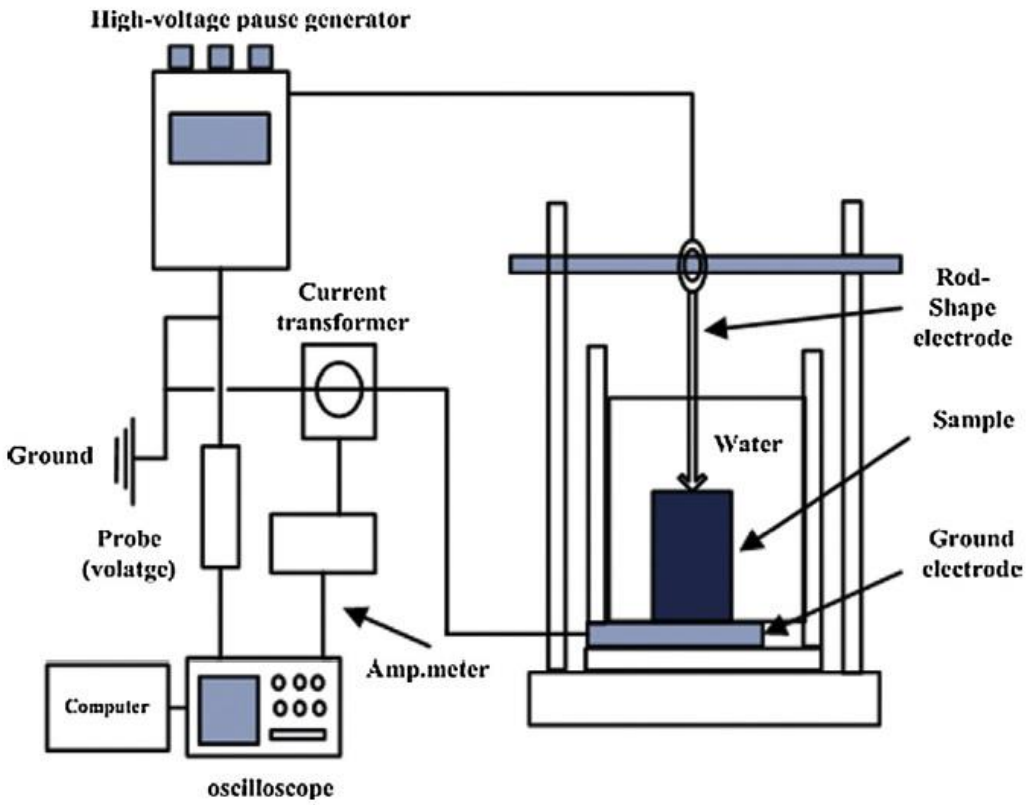
Slika 5. Vakumska piroliza [11]

Fizikalno kemijske metode

Zbog same slojevite strukture LCD-a kombinacija fizikalno kemijske metode pokazala se najboljom te okolišno prihvatljivijom za razliku od pirolize [11].

Sam proces obrade otpadnog LCD–a ovim metodama podrazumijeva izlaganje istoga visokoj temperaturi kako bi se postiglo odvajanje tekućih kristala i polarizirajućeg filma iz slojeva LCD–a te njihovo izlučivanje 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 izlučivanje vrijednih elemenata [11].

Električno razdvajanje



Slika 6. Električno razdvajanje [11]

Mehaničke metode poput drobljenja koriste značajno više energije i pritom ne mogu sačuvati indij prilikom tog procesa. Stoga se odvajanje ITO sloja pomoću visokog napona (Slika 4.) pokazalo kao vrlo učinkovito i ekološki najprihvatljivije budući da nema nusprodukata koji bi predstavljali moguće onečišćenje okoliša . 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 [11].

Drobljenje

Drobljenje je nezaobilazan 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. Primjerice, proces drobljenja 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 izlučivanja indija kao vrijedne sirovine [11].

4.3 Izdvajanje indija

Više tehnologija odvajanja potrebno je uskladiti s raznim metodama prethodne obrade. Uz sve ranije spomenute, postoji niz drugih metoda koje se koriste za izdvajanje indija iz otpadnog LCD–a poput: vakuumskog kloriranja, vakuumsko karbonatne redukcije, izdvajanje smolom, kombinacija pirolize i vakuumske metode i dr. [11].

Na temelju vakuumske pirolize kojom je eliminiran organski materijal, tretiranjem ITO sloja iz otpadnog LCD-a klorovodičnim plinom odvaja se kositar i indij. Ovim tretmanom dokazano je da se 96% indija može oporabiti. Osim klorovodičnog plina može se koristiti i amonijev klorid koji može oporabiti 98% indija [11].

U Kini se razvio ekološki prihvatljiv način za recikliranje indija iz otpadnih LCD-a uz pomoć vakuum karbonatne redukcije. Rezultati su pokazali kako se do čistog indij(III) oksida može doći pomoću vakuum karbonatne redukcije na temelju poznavanja osnovnih postavki termodinamike i dinamike [11].

Tradicionalni hidrometalurški proces za odvajanje indija koristi otapala. Pritom se mora obratiti pažnja na odlaganje otapala kao otpada. Korištenje smole u svrhu izdvajanja indija je zasad najučinkovitija i energetski najisplativija metoda [11].

Provedena su brojna istraživanja na temelju kombinacije vakuumske pirolize i vakuumskog kloriranja. Sva istraživanja i uzorci vakumske pirolize bili su prilagođeni laboratorijskim uvjetima. U prvom koraku procesa organska materija pretvara se u ulje i plin. Ostatni proizvod vakuumske pirolize koji je sakupljen, zapravo je ITO sloj koji služi za oporabu indija. Za vakuumsku pirolizu potrebno je 30 minuta, dok je za vakuumsko kloriranje potrebno 10 min [11].

Većina postupaka obično uključuje predtretman mljevenja s ciljem da se u potpunosti oslobodi indij za daljnje procese oporabe. U postupku izdvajanja indija pomoću tretmana ispiranja s različitim otopinama koji pri tome ne uključuje razorni predtretman mljevenja, predviđeno je da se ITO sloj odvoji bez mljevenja. Otpadni LCD se uranja u aceton na 4 sata nakon čega dolazi do otpuštanja ljepila i 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 oporaba indija do 89% [11].

Metode oporabe indija mogu se podijeliti u dva procesa, hidrometalurške te pirometalurške. Istraživale su se metode poput ekstrakcije indija različitim otopinama, adsorpcijom, ionskom izmjenom, klorinacijom, ekstrakcijom super kritičnim fluidom te spaljivanjem. Trenutno uobičajene metode izdvajanja indija temelje se na korištenju otopine mješavine klorovodične i dušične kiseline [10].

4.4 Izluživanje indija iz ITO sloja

Izluživanje indija iz ITO sloja predstavlja jedan od najbitnijih procesa uz usitnjavanje. Ispiranje različitim otopinama kiselina neophodno je kako bi se postiglo izluživanje vrijednih metalnih sirovina, primjerice indija iz odvojenog ITO sloja iz otpadnih LCD–a [11].

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, ispitivanja su pretežito pokazala kako je za izluživanje indija najprikladnija klorovodična kiselina kojom se postiže izluživanje indija čak i preko 90 %. Dakako, niti ostale kiseline poput dušične i sumporne nisu pokazale loše rezultate [11].

Primjerice, u jednom istraživanju [16], primijetili su kako se koncentracija izluženog indija povećava sa smanjenjem frakcije usitnjenog otpadnog LCD-a. Nadalje, premda je mogućnost izluživanja indija veća što je manja koncentracija sulfatne kiseline, autori istraživanja odlučili su se za istraživanje pri uvjetima od 2 M otopine sulfatne kiseline radi osiguravanja kiselih uvjeta, budući da su istraživanjem literature došli do zaključka kako se s povećanjem kiselosti otopine povećava i izluženost indija [16].

Slijedeći logiku kako se usitnjavanjem LCD-a omogućuje veće izdvajanje indija, u jednom istraživanju su odlučili usitniti otpadni LCD do mikro-metarskih veličina. Primijetili su kako se s dužim vremenom usitnjavanja stvaraju sitne čestice koje se okupljaju u aglomerate te time smanjuju aktivnu površinu čestica pa samim time je i izdvajanje indija, unatoč očekivanom povećanju, manje [18].

Sadržaj ukupne količine indija u otpadnim LCD-ima se razlikuje, stoga je potrebno prije istraživanja i tumačenja podataka provesti istraživanje o sadržaju ukupne koncentracije indija u uzorku. Utvrđivanje se najčešće provodi otapanjem uzorka LCD-a u otopini zlatotopke pri čemu najčešće variraju parametre temperature i vremena [18]. Temeljem tog podatka, moguće je izvođenje analiza i zaključaka o učinkovitosti i isplativosti određene metode.

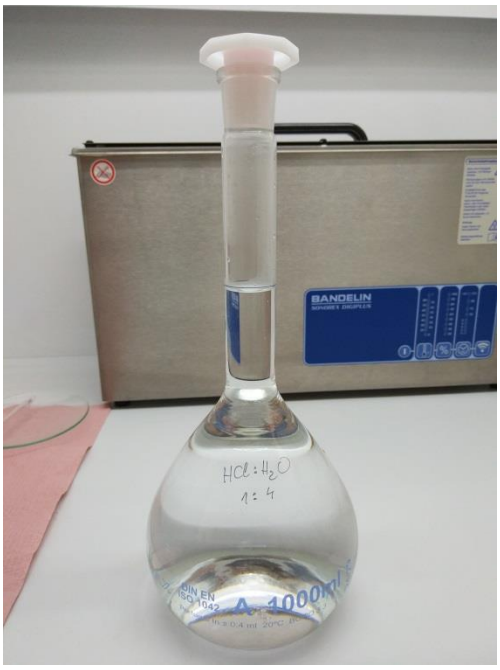
Među pregledanim istraživanjima [2], [16]–[23], najznačajniji rezultati ostvareni su tretiranjem otpadnih LCD-a klorovodičnom (968,5 mg-In/kg-LCD) i sulfatnom kiselinom (~100%). Uzeći u obzir kako proces izdvajanja indija 6 M klorovodičnom kiselinom uključuje sljedeće parametre: predtretman otpadnog LCD električnim odvajanjem (što podrazumijeva ulaganje energije radi postizanja temperature preko 200°C), vrijeme tretiranja otpadnog LCD-a otopinom kiseline od 2h na sobnoj temperaturi može se zaključiti kako su navedeni parametri energetski prihvatljiviji u

odnosu na proces izdvajanja indija 0,6 M sulfatnom kiselinom koji uključuje sljedeće parametre: predtretman otpadnog LCD-a pirolizom (pri 450°C) u kraćem vremenskom periodu tretmana od 42 minute, no pri većoj temperaturi same otopine tokom procesa izluživanja od 65,6 °C. Prema tome, moglo bi se poraditi na optimizaciji primjene 6M klorovodične kiseline u pogledu vremena i temperature procesa tretiranja otpadnih LCD-a otopinom poradi izluživanja indija.

5 EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom diplomskom radu nastojala se utvrditi učinkovitost izdvajanja indija (In) s usitnjenog zaslona LCD-a u kiselom mediju uz pomoć ultrazvuka te utvrditi optimalne uvjete izdvajanja s obzirom na učinkovitost.

Kao medij korištena je otopina 37 %- tne klorovodične kiseline (NormaPur) u navedenom omjeru $HCl:H_2O$ = 4:1 (Slika 7.).



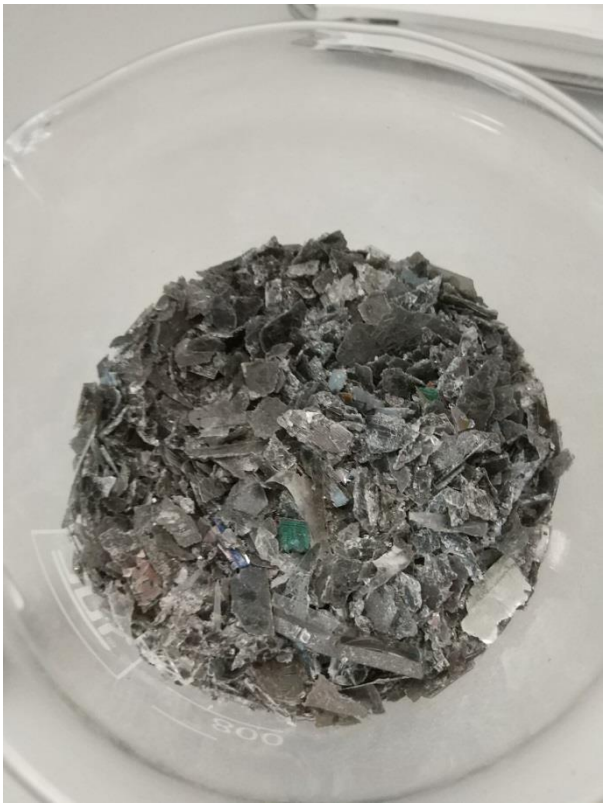
Slika 7. Pripremljena otopina klorovodične kiseline

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

1. prikupljanje otpadnog LCD zaslona,
2. postupak određivanja ukupne koncentracije metala otapanjem u zlatotopci,
3. pripremanje uzoraka (pripremanje otopina),
4. postupak izdvajanja ultrazvučnom metodom.

Otpadni LCD zaslon za potrebe istraživanja, dobiven je rastavljanjem LCD zaslona (Slika 8.) u postupku mehaničke obrade u tvrtki Spectra Media d.o.o. koja je državni

koncesionar za recikliranje i oporabu EE otpada. Dostavljen je LCD zaslon prethodno mljeven na veličinu 10 mm.



Slika 8. Uzorak usitnjenog LCD-a

U prethodnim istraživanjima ukupna koncentracija metala u uzorcima odredila se na način da je 10 g uzorka ostavljeno 68 sati u 40 ml otopini zlatotopke ($HCl:HNO_3 = 3:1$) nakon čega se filtracijom odvojio talog. Zbog neujednačenosti uzorka, za utvrđivanje ukupne koncentracije izluženih metala, tri su uzorka otopljena u zlatotopci kako bi se dobila aritmetička sredina. Za potrebe rada temeljem iste metodologije ponovljeno je istraživanje na uzorku od 960 g u omjeru kruto tekuće 1:25. Ukupna koncentracija određena je na temelju prosječne vrijednosti dva istraživanja.

Poradi ispravnog uspoređivanja podataka i omogućavanja međusobne usporedbe podataka rezultati su preračunati na kapacitet izluživanja prema formuli: $R = (C \times V)/M$ (mg metala/kg LCD-a); gdje je R kapacitet izluživanja, M masa uzorka, V volumen otopine, a C koncentracija izluženog elementa [2]. Time je omogućeno izražavanje rezultata u izdvojenom miligramu metala po kg LCD uzorka.

Utvrđeni ukupni kapacitet izluživanja indija iskazan je u sljedećoj tablici (Tablica 2).

Tablica 2. Prikaz podataka i prosjeka ukupnog kapaciteta izluženosti

Oznaka	**R (mg-In/kg-LCD)**
Z-1	217,56
Z-2	213,96
Z-3	233,80
Z	180,78
Ukupni prosjek	**211,52**
Standardna devijacija	19,26

Za potrebe ovoga rada korištena je ultrazvučna kupelj tvrtke Bandelin (Slika 9.) 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.

Slika 9. Ultrazvučna kupelj i uzorci

Pripremilo se 30 uzoraka u staklenim čašama od 250 ml. U svakoj čaši je odvagnuto 10g uzorka (Slika 10.). Neposredno prije početka izvođenja pokusa, u čaše koje su se podvrgavale tretmanu u ultrazvučnoj kupelji, dodano je 50 ml otopine (Slika 11.). Čaše su zatvorene parafilmom kako bi se spriječilo isparavanje kiseline tokom izvođenja pokusa. Ultrazvučna kupelj 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 10. Prikaz odvage od 10 g uzorka

Slika 11. Dodavanje 50 ml otopine

Prvih deset uzoraka tretirano je ultrazvukom u vremenskom intervalu od 20 minuta pri temperaturi od 60 °C te su označeni T1C3 – 1-10. Drugih deset uzoraka tretirano je ultrazvukom u vremenskom intervalu od 40 minuta pri temperaturi od 40 °C te su označeni T1C3 – 11-20. Trećih deset uzoraka tretirano je ultrazvukom u vremenskom intervalu od 60 minuta pri temperaturi od 20 °C te su označeni T1C3 – 21-30. Određeni parametri odabrani su kako bi se utvrdilo koji uvjeti su najoptimalniji za izluživanje, vrijeme ili temperatura.

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 filter papiru 0,45 pod digestorom kako bi se spriječilo širenje neugodnih mirisa. Filtrat je prikupljan u staklene bočice od 50 ml (Slika 12.). 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 12. Prikaz filtriranja

Koncentracija izluženih metala u filtriranim uzorcima nakon provedbe istraživanja je određena atomskim spektrofotometrom.

6 REZULTATI I RASPRAVA

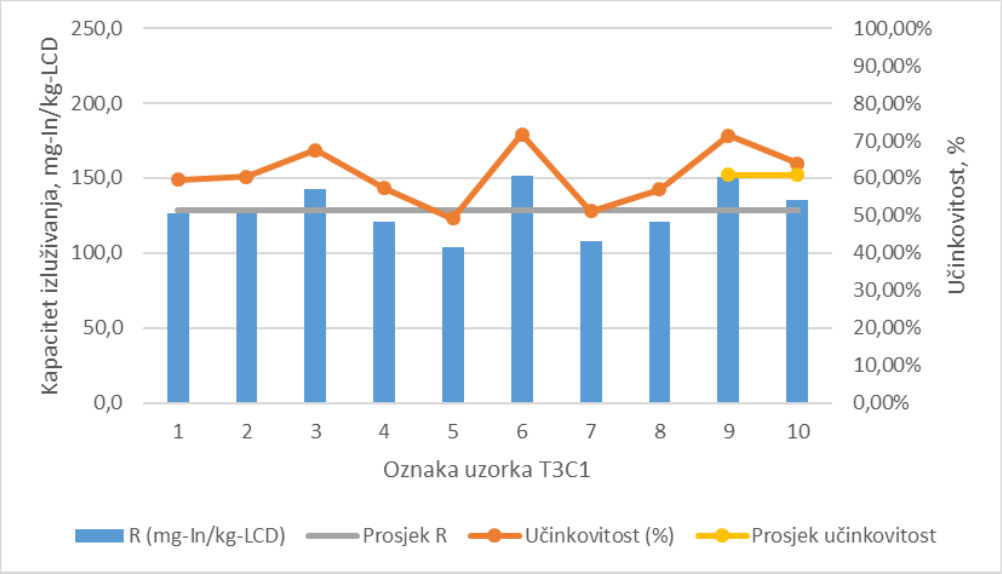
6.1 Rezultati učinkovitosti izdvajanja indija (In)

Iz priloženih rezultata (Tablica 3.) može se uočiti da pri temperaturi od 20 °C na 60 minuta, srednji prosjek kapaciteta izluživanja ovih deset uzoraka je 128,8 mg-In/kg-LCD. 3 od 10 uzoraka uvelike odskaču od srednje vrijednosti. Zbog različitosti veličine čestica u čašama. Što se tiče stupca učinkovitosti može se uočiti da je srednja učinkovitost 60,89%. S obzirom da je od 10 uzoraka samo jedan bio ispod 50 %, dok je preostalih 9 prelazilo 50 %, istraživanje vrijedi dalje nastaviti. U ovom slučaju i u uvjetima kojim su izloženi ovi uzorci može se zaključiti da je stopa učinkovitosti obećavajuća upravo iz razloga što se kapacitet izluživanja svih deset uzoraka kreće oko srednje vrijednosti, odnosno nema velikog raspršivanja podataka.

Tablica 3. Rezultati učinkovitosti izluživanja indija (In) pri 60 minuta i 20 °C

Oznaka uzorka	Koncentracija uzorka (mg/L)	Std. Dev.	R (mg-In/kg-LCD)	Učinkovitost (%)
T3C1 - 1	25,22	0,362	126,1	59,62%
T3C1 - 2	25,52	0,604	127,6	60,32%
T3C1 - 3	28,53	0,973	142,7	67,44%
T3C1 - 4	24,23	0,447	121,2	57,27%
T3C1 - 5	20,82	0,134	104,1	49,21%
T3C1 - 6	30,3	0,57	151,5	71,62%
T3C1 - 7	21,63	0,22	108,2	51,13%
T3C1 - 8	24,09	0,886	120,5	56,94%
T3C1 - 9	30,19	0,754	151,0	71,36%
T3C1 - 10	27,05	0,408	135,3	63,94%
Prosjek			**128,8**	**60,89%**

Grafički prikaz rezultat prikazanih u prethodnoj tablici (Tablica 3.) može se vidjeti na sljedećoj slici (Slika 13.).



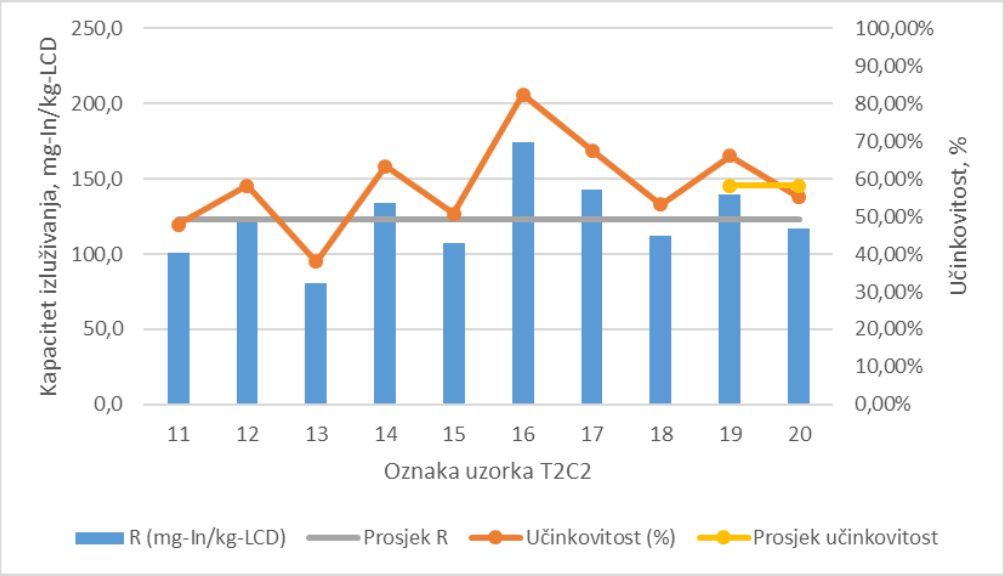
Slika 13. Rezultati kapaciteta izluživanja (mg-In/kg-LCD) i učinkovitosti izluživanja indija (In) pri 60 minuta i 20 °C

Srednja vrijednost kapaciteta izluživanja uzoraka (Tablica 4.) koji su se tretirali na 40 °C i 40 minuta iznosi 123,2 mg-In/kg-LCD. Zbog različitosti veličina čestica, u ovom skupu uzoraka, samo njih 4 odstupa od prosječne vrijednosti, dok su ostali ispod te razine. Promatranjem srednje vrijednosti učinkovitosti od 58,25%, u ovom slučaju, 3 uzorka odstupaju od srednje vrijednosti, dok ostalih 7 je ispod razine. Ukoliko se promatra koliko uzoraka ima učinkovitost preko 50%, dođe se do zaključka kako je 8 uzoraka iznad 50%, dok je 2 uzoraka ispod 50%. Među uzorcima koji su bili podvrgnuti temperaturi od 20°C i 60 min samo je jedan uzorak bio ispod 50%, stoga se da zaključiti da su bolji uvjeti bili pri nižoj temperaturi i većem vremenskom periodu.

Tablica 4. Rezultati učinkovitosti izluživanja indija (In) pri 40 minuta i 40 °C

Oznaka uzorka	Koncentracija uzorka (mg/L)	Std. Dev.	R (mg-In/kg-LCD)	Učinkovitost (%)
T3C1 - 11	20,24	0,258	101,2	47,84%
T3C1 - 12	24,6	0,213	123,0	58,15%
T3C1 - 13	16,07	0,043	80,4	37,99%
T3C1 - 14	26,84	0,384	134,2	63,44%
T3C1 - 15	21,48	0,291	107,4	50,77%
T3C1 - 16	34,85	0,309	174,3	82,38%
T3C1 - 17	28,61	0,431	143,1	67,63%
T3C1 - 18	22,47	0,583	112,4	53,11%
T3C1 - 19	27,94	0,582	139,7	66,04%
T3C1 - 20	23,32	0,365	116,6	55,12%
Prosjek			**123,2**	**58,25%**

Grafički prikaz rezultat prikazanih u prethodnoj tablici (Tablica 4.) može se vidjeti na sljedećoj slici (Slika 14.).



Slika 14. Rezultati kapaciteta izluživanja (mg-In/kg-LCD) i učinkovitosti izluživanja indija (In) pri 40 minuta i 40 °C

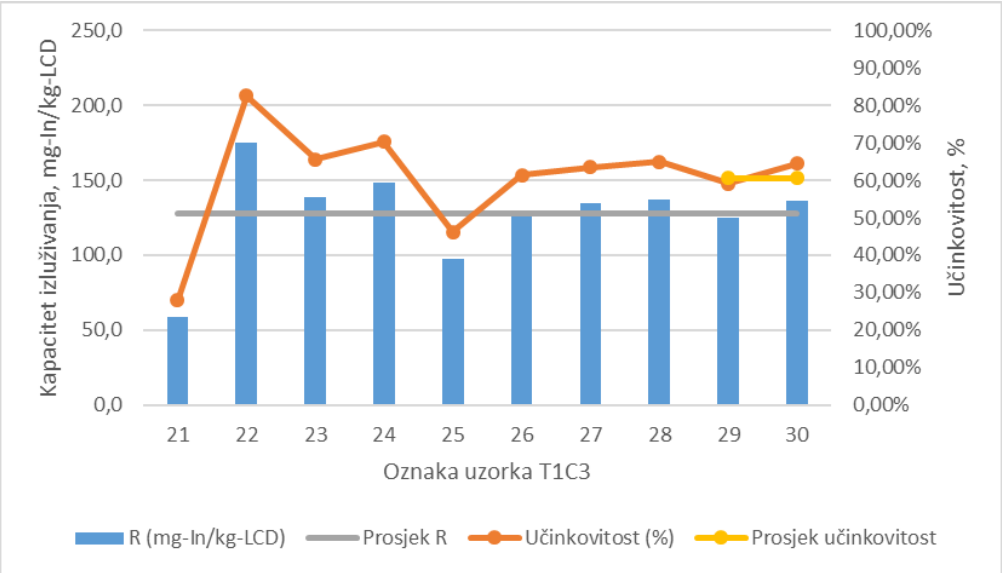
Idući uvjeti pri kojima su se tretirali uzorci su 60 °C i 20 minuta (Tablica 5.). Prosječna vrijednost izluživanja je 128,2 mg-In/kg-LCD. 3 uzorka od 10 su ispod razine prosječne vrijednosti. Srednja vrijednost učinkovitosti je 60,60%. 3 od 10 uzoraka su ispod te razine, dok ostali odskaču, učinkovitost uzorka T3C1-22 iznosi 82,59%. Ukoliko se promatra koliko uzoraka ima učinkovitost preko 50%, dođe se do zaključka kako je 8 uzoraka iznad 50 %, dok je 2 uzoraka ispod 50%. Gledaju li se prethodni uvjeti, može se uočiti da su u ovom slučaju također 2 uzorka ispod 50% kao i na 40°C i 40 min što nije slučaj s uzorcima koji su bili podvrgnuti temperaturi od 20°C i 60 min.

Tablica 5. Rezultati učinkovitosti izluživanja indija (In) pri 20 minuta i 60 °C

Oznaka uzorka	Koncentracija uzorka (mg/L)	Std. Dev.	R (mg-In/kg-LCD)	Učinkovitost (%)
T3C1 - 21	11,79	0,082	59,0	27,87%
T3C1 - 22	34,94	0,811	174,7	82,59%
T3C1 - 23	27,76	0,356	138,8	65,62%
T3C1 - 24	29,73	0,701	148,7	70,28%
T3C1 - 25	19,56	0,438	97,8	46,24%
T3C1 - 26	25,95	0,415	129,8	61,34%
T3C1 - 27	26,86	0,869	134,3	63,49%

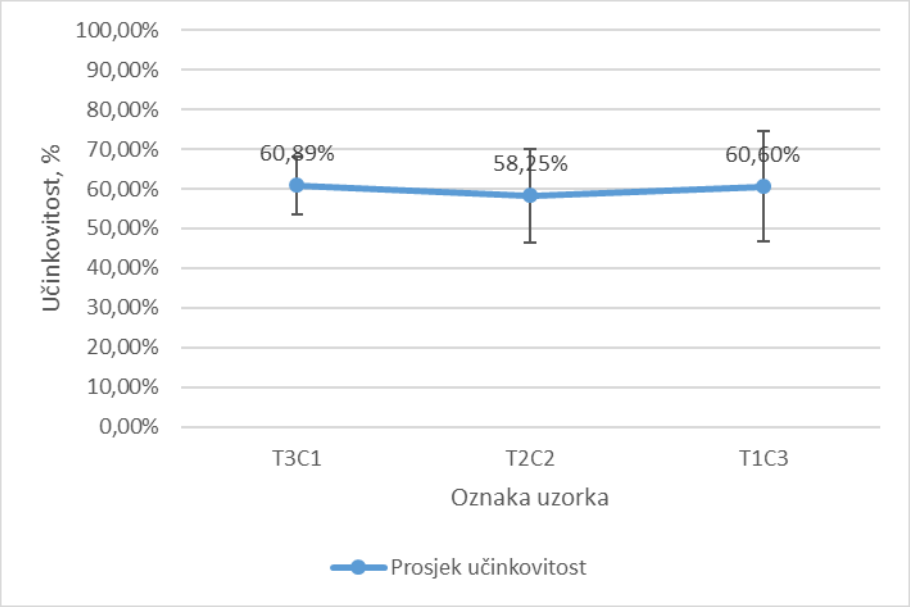
Oznaka uzorka	Koncentracija uzorka (mg/L)	Std. Dev.	R (mg-In/kg-LCD)	Učinkovitost (%)
T3C1 - 28	27,49	0,616	137,5	64,98%
T3C1 - 29	25	0,191	125,0	59,10%
T3C1 - 30	30,32	0,086	136,4	64,50%
Prosjek			**128,2**	**60,60%**

Grafički prikaz rezultat prikazanih u prethodnoj tablici (Tablica 5) može se vidjeti na sljedećoj slici (Slika 15.)



Slika 15. Rezultati kapaciteta izluživanja (mg-In/kg-LCD) i učinkovitosti izluživanja indija (In) pri 20 minuta i 60 °C

Uspoređujući uzorke tretirane pri različitim uvjetima, temeljem prethodne rasprave i sažetog grafičkog prikaza rezultata (Slika 16.) može se uočiti da je najbolji rezultat i s najmanjom raspršenošću podataka onaj od uzorka T3C1, odnosno da su najbolji parametri za izluživanje indija parametri od 20 °C i 60 minuta. Kretanje rezultata koncentracija uzorka u rasponu su od 20 do 30 mg/L, što je skladu s nedavnim istraživanjem u kojem su postigli izluživanje indija od 21 mg/L pri istoj koncentraciji otopine klorovodične kiseline, temperaturom od 25 °C i vremenu miješanja od 120 minuta [13]



Slika 16. Prikaz rezultata prosjeka učinkovitosti (%) za uzorke T3C1 (60 min, 20 °C), T2C2 (40 min, 40 °C) i T3C1 (60 min, 20 °C) za indij (In)

7 ZAKLJUČAK

Porast EE otpada u svijetu postao je jedan od većih problema današnjice. Svakim danom pronalaze se novi načini za zbrinjavanje tog otpada. Pod EE otpad također se svrstavaju i stari LCD zasloni. S obzirom da se u LCD zaslonima nalazi vrlo rijedak element (indij), kojeg u prirodi ima u iznimno malim količinama, potrebno je početi intenzivno raditi na tehnikama recikliranja kojima bi se indij mogao oporabiti iz otpadnih LCD zaslona. U ovom radu obradila se jednu od tehnika izluživanja indija iz LCD zaslona.

Obradilo se 3 uzoraka u 3 različita skupa uvjeta, odnosno uzorci su u otopini klorovodične kiseline (HCl:H2O=4:1) izloženi ultrazvuku pri različitim temperaturama i u različitom vremenskom periodu (T3C1 – 60 minuta, 20 °C; T2C2 – 40 minuta, 40 °C; T1C1 – 20 minuta, 60 °C). Analizom rezultata zaključilo se da su se najbolji rezultati dobili s uzorcima koji su bili podvrgnuti temperaturi od 20°C i vremenu od 60 min. Iz toga se može uočiti, da unatoč tomu što je dulji vremenski period tretiranja uzoraka ultrazvukom, zbog niže temperature manji je doprinos isparavanju kiseline, a samim time je manje agresivan utjecaj na ljude i okolnu opremu koji bi se u budućnosti mogli koristiti navedenom metodom. Također, manje je energije utrošeno da bi se održavala temperatura od 20°C te je i na taj način ekonomičnija metoda. Gledajući podatke o kretanju cijena indija u svijetu, cijene su se kretale oko 240-260 po kilogramu. Budući da je uočen trend pada tržišne cijene postavlja se pitanje opravdanosti postupka recikliranja indija, jer u cirkularnoj ekonomiji postupak recikliranja još uvelike ovisi o stanju tržišta, a ne o savjesnom gospodarenju otpadom.

8 LITERATURA

[1] L. Rocchetti, "Innovative method to extract indium from LCD panels," *Chem. Eng. Trans.*, vol. 43, no. January, pp. 1987–1992, 2015.

[2] V. Savvilotidou, J. N. Hahladakis, and E. Gidarakos, "Leaching capacity of metals-metalloids and recovery of valuable materials from waste LCDs," *Waste Manag.*, vol. 45, no. June 2015, pp. 314–324, 2015.

[3] V. Rizos, K. Tuokko, and A. Behrens, "The Circular Economy," 2017.

[4] S. Pejčić Bilić, "Otpad i cirkularna ekonomija," *Suvremena Trg. - online*, vol. 41, no. 3, pp. 23–25, 2016.

[5] "How liquid crystal display (lcd) is made - material, manufacture, making, used, components, procedure, steps, machine." [Online]. Available: http://www.madehow.com/Volume-1/Liquid-Crystal-Display-LCD.html. [Accessed: 19-May-2017].

[6] "Koji materijali se mogu izdvojiti i reciklirati iz LCD monitora." [Online]. Available: http://documents.tips/documents/reciklaza-lcd-monitora.html. [Accessed: 19-May-2017].

[7] V. Tomašić, "Tekući kristali," *Tekući kristali*. [Online]. Available: https://prezi.com/s5f7zfwqivot/tekuci-kristali/. [Accessed: 19-May-2017].

[8] A.-M. Bartolinčić, I. Blažanović, R. Katava, D. Kišiček, and J. Radić, "Reciklaža LCD monitora - Documents," *Koji materijali se mogu izdvojiti i reciklirati iz LCD monitora*, 2015. [Online]. Available: http://documents.tips/documents/reciklaza-lcd-monitora.html. [Accessed: 20-Jun-2017].

[9] "INDIJ, In - Spojevi, dobivanje i uporaba - Periodni Sustav Elemenata." [Online]. Available: http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/in/spojevi.html. [Accessed: 29-Aug-2017].

[10] W.-S. Chou, S.-J. Yang, T.-C. Hsiao, and L.-F. Huang, "Recovery of Indium from the Etching Solution of Indium Tin Oxide by Solvent Extraction," *Environ. Prog. Sustain. Energy*, 2016.

[11] K. Zhang, Y. Wu, W. Wang, B. Li, Y. Zhang, and T. Zuo, "Recycling indium from waste LCDs:

A review," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 104, no. 100, pp. 276–290, 2015.

[12] D. Fontana, F. Forte, R. De Carolis, and M. Grosso, "Materials recovery from waste liquid crystal displays: A focus on indium," *Waste Manag.*, vol. 45, pp. 325–333, 2015.

[13] B. Swain, C. Mishra, H. S. Hong, and S. S. Cho, "Beneficiation and recovery of indium from liquid-crystal-display glass by hydrometallurgy," *Waste Manag.*, vol. 57, pp. 207–214, Nov. 2016.

[14] "ITO premaz." [Online]. Available: http://www.fot-o-grafiti.hr/novosti/tehnologija/ito-premaz. [Accessed: 29-Aug-2017].

[15] USGS. National Minerals Information Center, "INDIUM," 2017. [Online]. Available: https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/mcs-2017-indiu.pdf. [Accessed: 06-Sep-2017].

[16] L. Rocchetti *et al.*, "Cross-current leaching of indium from end-of-life LCD panels," *Waste Manag.*, vol. 42, no. May, pp. 180–187, 2015.

[17] J. Yang, T. Retegan, and C. Ekberg, "Indium recovery from discarded LCD panel glass by solvent extraction," *Hydrometallurgy*, vol. 137, no. May 2016, pp. 68–77, 2013.

[18] C. H. Lee, M. K. Jeong, M. Fatih Kilicaslan, J. H. Lee, H. S. Hong, and S. J. Hong, "Recovery of indium from used LCD panel by a time efficient and environmentally sound method assisted HEBM," *Waste Manag.*, vol. 33, no. 3, pp. 730–734, 2013.

[19] J. Li, S. Gao, H. Duan, and L. Liu, "Recovery of valuable materials from waste liquid crystal display panel," *Waste Manag.*, vol. 29, no. 7, pp. 2033–2039, 2009.

[20] Y. Li, Z. Liu, Q. Li, Z. Liu, and L. Zeng, "Recovery of indium from used indium-tin oxide (ITO) targets," *Hydrometallurgy*, vol. 105, no. 3–4, pp. 207–212, 2011.

[21] G. Dodbiba, H. Nagai, L. P. Wang, K. Okaya, and T. Fujita, "Leaching of indium from obsolete liquid crystal displays: Comparing grinding with electrical disintegration in context of LCA," *Waste Manag.*, vol. 32, no. 10, pp. 1937–1944, 2012.

[22] X. Wang, X. Lu, and S. Zhang, "Study on the waste liquid crystal display treatment: Focus on the

resource recovery," *J. Hazard. Mater.*, vol. 244–245, pp. 342–347, 2013.

[23] B. Swain, C. Mishra, H. S. Hong, and S. S. Cho, "Selective recovery of pure copper nanopowder from indium-tin-oxide etching wastewater by various wet chemical reduction process: Understanding their chemistry and comparisons of sustainable valorization processes," *Environ. Res.*, vol. 147, pp. 249–258, 2016.

POPIS SLIKA

Slika 1. Shematski prikaz LCD-a [6] 10

Slika 2. Tekući kristali u nematičkoj fazi [7] 11

Slika 3. Proizvodnja indija po državama, [11] 14

Slika 4. Dušična piroliza [11] 19

Slika 5. Vakumska piroliza [11] 19

Slika 6. Električno razdvajanje [11] 20

Slika 7. Pripremita otopina klorovodične kiseline 25

Slika 8. Uzorak usitnjenog LCD-a 26

Slika 9. Ultrazvučna kupelj i uzorci 27

Slika 10. Prikaz odvage od 10 g uzorka 28

Slika 11. Dodavanje 50 ml otopine 28

Slika 12. Prikaz filtriranja 29

Slika 13. Rezultati kapaciteta izluživanja (mg-In/kg-LCD) i učinkovitosti izluživanja indija (In) pri 60 minuta i 20 °C 31

Slika 14. Rezultati kapaciteta izluživanja (mg-In/kg-LCD) i učinkovitosti izluživanja indija (In) pri 40 minuta i 40 °C 32

Slika 15. Rezultati kapaciteta izluživanja (mg-In/kg-LCD) i učinkovitosti izluživanja indija (In) pri 20 minuta i 60 °C 33

Slika 16. Prikaz rezultata prosjeka učinkovitosti (%) za uzorke T3C1 (60 min, 20 °C), T2C2 (40 min, 40 °C) i T3C1 (60 min, 20 °C) za indij (In) 34

POPIS TABLICA

Tablica 1. Proizvodnja indija u svijetu izražena u tonama za 2015. i 2016. godinu, [15] 16

Tablica 2. Prikaz podataka i prosjeka ukupnog kapaciteta izluženosti..... 27

Tablica 3. Rezultati učinkovitosti izluživanja indija (In) pri 60 minuta i 20 °C..... 30

Tablica 4. Rezultati učinkovitosti izluživanja indija (In) pri 40 minuta i 40 °C..... 31

Tablica 5. Rezultati učinkovitosti izluživanja indija (In) pri 20 minuta i 60 °C..... 32