

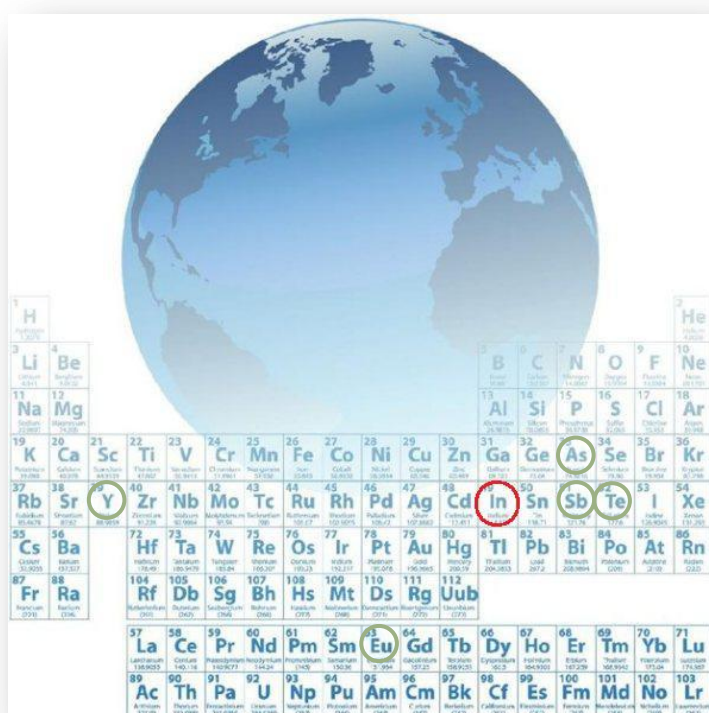
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

«Εκτίμηση εκπλυσιμότητας και ανάκτησης μετάλλων και πολύτιμων υλικών από απόβλητες οθόνες LCDs»



Βασιλική Σαββιλωτίδου

Εξεταστική Επιτροπή: Ευάγγελος Γιδαράκος (Επιβλέπων Καθηγητής)

Ιωάννης Γεντεκάκης (Καθηγητής)

Κωνσταντίνος Κορνίτσας (Καθηγητής)

Χανιά, Οκτώβριος 2014

Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Ε. Γιδαράκου στο Εργαστήριο Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος στα πλαίσια του προγράμματος Υγειονομική και Περιβαλλοντική Μηχανική. Η ολοκλήρωσή της επισφράγισε τις μεταπτυχιακές μου σπουδές. Θα ήταν μεγάλη παράλειψη να μην ευχαριστήσω όλους όσους συνεισέφεραν στην εκπόνησή της.

Ευχαριστώ θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Ε. Γιδαράκο για την καθοδήγησή του, τις ευκαιρίες και τις σημαντικές γνώσεις που μου προσφέρει τα τελευταία δύο χρόνια της στενότερης συνεργασίας μας. Εκτιμώ ιδιαίτερως την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση αυτού του θέματος, το οποίο σταδιακά και κλιμακωτά φάνηκε να ανταποκρίνεται όλο και περισσότερο στα ενδιαφέροντα μου.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα κ. Ι. Χαχλαδάκη για τις ιδέες που μου μετέφερε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης αυτής της εργασίας και για όλες τις ερευνητικές συζητήσεις που πραγματοποιήσαμε μέσα στα πλαίσιά της. Η βοήθειά του ήταν ουσιαστική και πολύτιμη.

Επίσης ευχαριστώ ιδιαίτερως τους καθηγητές κ. Ι. Γεντεκάκη και κ. Κ. Κομνίτσα για την συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή και στην αξιολόγηση της εργασίας μου.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω όλους όσους βρίσκονται κοντά μου και με γεμίζουν δύναμη και αγάπη, οικογένεια και φίλους.

Βασιλική Σαββιλωτίδου

Χανιά 2014

Περίληψη

Λόγω των ραγδαίων αλλαγών στον τομέα των τεχνολογιών, της μετατόπισης στα μέσα μαζικής ενημέρωσης και της πτώσης των τιμών, ο συνολικός όγκος των ηλεκτρονικών αποβλήτων αυξάνεται με ταχείς ρυθμούς σε παγκόσμιο επίπεδο. Παράλληλα, η «προγραμματισμένη απαξίωση» που μειώνει τη διάρκεια ζωής των ηλεκτρονικών συσκευών αποφέροντας τεράστια κέρδη στις βιομηχανίες παραγωγής Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΗΗΕ), οδηγεί αθροιστικά σε αναζήτηση βιώσιμων λύσεων αναφορικά με την μετέπειτα διαχείρισή τους. Ένα δύσκολο εγχείρημα, που γίνεται δυσκολότερο, κυρίως λόγω της έλλειψης συνολικής και έγκυρης πληροφόρησης, της πολυπλοκότητας της σχετικής νομοθεσίας, αλλά και της πολυδιάσπασης των αρμοδιοτήτων εφαρμογής της.

Οι διαδικασίες αποσυναρμολόγησης και διάθεσης των ηλεκτρονικών αποβλήτων έχουν οδηγήσει σε τεράστιες περιβαλλοντικές επιπτώσεις σε παγκόσμιο επίπεδο. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ), αποστολή υψηλής προτεραιότητας αποτελεί η συλλογή, η ανακύκλωση και η ανάκτηση όλων των τύπων Αποβλήτων Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) σε όλα τα κράτη μέλη. Ορμώμενοι λουπόν από την κρισιμότητα της αξιοποίησης των φυσικών πόρων, αλλά και τη μείωση της ρύπανσης και των υγειονομικών κινδύνων, που σχετίζονται με την υγειονομική ταφή, η παρούσα μελέτη εστιάζει στην ανάκτηση πολύτιμων υλικών από οθόνες υγρών κρυστάλλων (Liquid Crystal Displays, LCDs), για τις οποίες σε προηγούμενη μελέτη έγινε ποιοτική και ποσοτική καταμέτρηση των τοξικών μετάλλων, που περιλαμβάνουν. Ειδικότερα εξετάζεται η δυνατότητα ανάκτησης πρωτίστως του ινδίου, το οποίο πρόσφατα έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον των ερευνητών, αλλά και του αρσενικού και του αντιμονίου τα οποία για διαφορετικούς λόγους το καθένα, κρίθηκαν ιδιαίτερης σημασίας για τη μελέτη της δυνατότητας ανάκτησής τους. Παράλληλα, ανακτήθηκε ο πολωτής και το γυαλί μαζί με το οξειδιο ινδίου - κασσιτέρου, γνωστό ως ITO (Indium Tin Oxide), που περιλαμβάνονται σε μία τυπική LCD μονάδα.

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε, περιλαμβάνει αποσυναρμολόγηση, απομάκρυνση του πολωτή μέσω θερμικού σοκ, τεμαχισμό και εκχύλιση του υλικού με διάφορα οξέα. Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σε διαφορετικές θερμοκρασίες, με διαφορετική αναλογία στερεού/υγρού και διαφορετικά οξέα. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν, είναι ενθαρρυντικά όσον αφορά την ανάκτηση του ινδίου. Ωστόσο, η εκχύλιση του μετάλλου περιορίστηκε. Ο κύριος λόγος είναι ότι δεν επιτεύχθηκε διαχωρισμός του ΙΤΟ από το γυαλί, στο οποίο βρίσκεται κατανεμημένο το ίνδιο. Το γυαλί λειτούργησε ως παρεμποδιστικός παράγοντας, με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις που επιτεύχθηκαν, να παρέχουν μικρότερα ποσοστά ανάκτησης από αυτά που δυνητικά θα μπορούσαν να αποδοθούν. Ως εκ τούτου, οι διαδικασίες ανάκτησης είναι ωφέλιμες ακόμα και σε περιπτώσεις χαμηλών ποσοστών, ιδίως όταν τα μέταλλα που ανακτώνται, είναι κρίσιμα και τείνουν να εξαντληθούν σε επίπεδο πρώτης ύλης.

Abstract

Due to rapid technological development, moving to the Media and price drop, the total amount of electronic waste keeps rising at a high rate world widely.

At the same time the “planned devaluation” causing decrease of the lifetime of electronic devices, makes of course huge profit for the industries of Electric and Electronic Devices but at the same time, demands cumulatively viable solutions as far as their post-use management is concerned. A difficult task that becomes even more difficult mostly due to lack of total and updated information, complexity of legislation in force and the big number of the people in charge.

The procedures of disassembly and disposal of electronic waste have imposed a huge environmental impact at a worldwide level.

In the EU the collection, recycling and recovery of all the types of Waste of Electrical and Electronic Equipment (WEEE), consists high priority for all Member States. Having consequently the importance of use of natural resources, the reduction of pollution and the health risks relating to landfill as a starting point, this study focuses at the retrieval of useful material from Liquid Crystal Displays, LCDs, whose toxic metals were quantitatively and qualitatively estimated at a previous study. Specifically, there were tests on the recovery of indium, arsenic and antimony, elements that were considered for various reasons of high importance for the study of their recoverability. At the same time the polarizer, the glass and the ITO (Indium Tin Oxide) that are included in a typical LCD unit, were recovered.

The method used, includes disassembly, removal of polarizer via thermal shock, cutting and material extraction using various acids. Tests were made under various temperatures having a different liquid-solid ratio and different acids. The oncoming results were not rather encouraging, as far as the recovery of indium is concerned. The recovery procedure though is useful even in cases of low concentration, especially when the metals recovered are important and tend to eliminate as raw material.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	i
Περίληψη.....	i
Abstract	iii
Αρκτικόλεξα - Συντομογραφίες	vii
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	3
2.1 Ανακύκλωση ΑΗΗΕ & LCDs	4
2.2 Ανάκτηση υλικών & μετάλλων από LCDs	7
2.3 Δομή LCD πάνελ	12
2.4 ITO (Indium tin oxide).....	13
2.5 Ίνδιο.....	14
2.6 Έρευνα για ανάκτηση ινδίου.....	16
2.7 Αρσενικό & Αντιμόνιο	18
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	20
3.1 Στόχος της πειραματικής διαδικασίας.....	20
3.2 Συλλογή ηλεκτρικών συσκευών.....	22
3.3 Αποσυναρμολόγηση & διαχωρισμός των οθονών LCDs	24
3.4 Απομάκρυνση πολωτικού φιλμ	25
3.5 Τεμαχισμός.....	30
3.6 Κονιορτοποίηση	32
3.7 Χώνευση	33
3.8 Ανάλυση δειγμάτων	35
3.9 Εκχύλιση	38
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	40
4.1 Αποτελέσματα ολικής χώνευσης	40
4.2 Αποτελέσματα εκχύλισης.....	41
4.3 Απόδοση εκχύλισης (leaching capacity)	58
4.4 Σύγκριση με βιβλιογραφία.....	69
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	72
6. ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΗ ΕΡΕΥΝΑ	74
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	

Ευρετήριο Πινάκων, Διαγραμμάτων, Εικόνων

Πίνακας 1: Χαρακτηριστικά Συλλεχθέντων Συσκευών	23
Πίνακας 2: Συγκεντρώσεις μετάλλων μετά τη χώνευση	40
Πίνακας 3: Εκχύλιση ινδίου, (αναλογία στερεού:υγρού 1:2, T=20, 50, 80 °C).....	59
Πίνακας 4: Εκχύλιση ινδίου, (αναλογία στερεού:υγρού 1:5, T=20, 50, 80 °C).....	59
Πίνακας 5: Εκχύλιση αρσενικού, (αναλογία στερεού:υγρού = 1:2, T=20, 50, 80 °C).....	63
Πίνακας 6: Εκχύλιση αρσενικού, (αναλογία στερεού:υγρού = 1:5, T=20, 50, 80 °C).....	63
Πίνακας 7: Εκχύλιση αντιμονίου, (αναλογία στερεού:υγρού = 1:2, T=20, 50, 80 °C).....	66
Πίνακας 8: Εκχύλιση αντιμονίου, (αναλογία στερεού:υγρού = 1:5, T=20, 50, 80 °C).....	66
Πίνακας 9: Σύγκριση απόδοσης εκχύλισης ινδίου με τη μελέτη των Doddiba et al. (2012) ...	69
Πίνακας 10: Σύγκριση απόδοσης εκχύλισης ινδίου με τη μελέτη των Yang et al. (2013).....	70
Πίνακας 11: Σύγκριση απόδοσης εκχύλισης ινδίου με τη μελέτη Li et al. (2009).....	71

Διάγραμμα 1: Ίνδιο, T=20°C, αναλογία στερεού:υγρού = 1:2	42
Διάγραμμα 2: Ίνδιο, T=50°C, αναλογία στερεού:υγρού = 1:2	43
Διάγραμμα 3: Ίνδιο, T=80°C, αναλογία στερεού:υγρού = 1:2	44
Διάγραμμα 4: Αρσενικό, T= 20 °C, αναλογία στερεού:υγρού = 1:2.....	46
Διάγραμμα 5: Αρσενικό, T= 50 °C, αναλογία στερεού:υγρού = 1:2.....	46
Διάγραμμα 6: Αρσενικό, T= 80 °C, αναλογία στερεού:υγρού = 1:2.....	47
Διάγραμμα 7: Αντιμόνιο, T= 20 °C, αναλογία στερεού:υγρού = 1:2	48
Διάγραμμα 8: Αντιμόνιο, T= 50 °C, αναλογία στερεού:υγρού = 1:2	49
Διάγραμμα 9: Αντιμόνιο, T= 80 °C, αναλογία στερεού:υγρού = 1:2	49
Διάγραμμα 10: Ίνδιο, T=20°C, αναλογία στερεού:υγρού = 1:5.....	51
Διάγραμμα 11: Ίνδιο, T=50°C, αναλογία στερεού:υγρού = 1:5.....	52
Διάγραμμα 12: Ίνδιο, T= 80 °C, αναλογία στερεού:υγρού = 1:5.....	53
Διάγραμμα 13: Αρσενικό, T= 20 °C, αναλογία στερεού:υγρού = 1:5	54
Διάγραμμα 14: Αρσενικό, T= 50 °C, αναλογία στερεού:υγρού = 1:5	54
Διάγραμμα 15: Αρσενικό, T= 80 °C, αναλογία στερεού:υγρού = 1:5	55
Διάγραμμα 16: Αντιμόνιο, T= 20 °C, αναλογία στερεού:υγρού = 1:5.....	56
Διάγραμμα 17: Αντιμόνιο, T= 50 °C, αναλογία στερεού:υγρού = 1:5.....	56
Διάγραμμα 18: Αντιμόνιο, T= 80 °C, αναλογία στερεού:υγρού = 1:5.....	57
Διάγραμμα 19: Μέγιστες τιμές εκχύλισης ινδίου, αναλογία οξέων HCl:H ₂ O = 2:3	61
Διάγραμμα 20: Μέγιστες τιμές εκχύλισης ινδίου, αναλογία οξέων HCl:HNO ₃ :H ₂ O = 5:1:4.....	61
Διάγραμμα 21: Μέγιστες τιμές εκχύλισης ινδίου, αναλογία οξέων HCl:H ₂ SO ₄ :H ₂ O = 2:1:2 ...	62
Διάγραμμα 22: Μέγιστες τιμές εκχύλισης αρσενικού, αναλογία οξέων HCl:H ₂ O = 2:3.....	64
Διάγραμμα 23: Μέγιστες τιμές εκχύλισης αρσενικού, αναλογία οξέων HCl:HNO ₃ :H ₂ O = 5:1:4	65
Διάγραμμα 24: Μέγιστες τιμές εκχύλισης αρσενικού, αναλογία οξέων HCl:H ₂ SO ₄ :H ₂ O = 2:1:2	65
Διάγραμμα 25: Μέγιστες τιμές εκχύλισης αντιμονίου, αναλογία οξέων HCl:H ₂ O = 2:3	67

Διάγραμμα 26: Μέγιστες τιμές εκχύλισης αντιμονίου, αναλογία οξέων $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 5:1:4$	68
Διάγραμμα 27: Μέγιστες τιμές εκχύλισης αντιμονίου, αναλογία οξέων $\text{HCl}:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O} = 2:1:2$	68

Εικόνα 1: Ανοιχτή καύση καλωδίων και άλλων υλικών για ανάκτηση μετάλλων (Wang and Xu, 2014a)	4
Εικόνα 2: Μεσοπρόθεσμος (2015-2025) κρίσιμος πίνακας- οι πέντε πιο σημαντικές σπάνιες γαίες (Y, Nd, Eu, Tb, Dy), (Binnemans et al., 2013).....	10
Εικόνα 3: Δομή του LCD πάνελ, (αναδιαμορφωμένο από Parraga et al., 2014)	12
Εικόνα 4: Σύσταση του LCD πάνελ, (αναδιαμορφωμένο από Lu et al., 2012).....	13
Εικόνα 5: Χρήση των Copper, Indium, Gallium, Selenide σε φωτοβολταϊκά πάνελ.....	16
Εικόνα 6: Δείγμα ηλεκτρονικού εξοπλισμού	22
Εικόνα 7: Ξεχωριστή απεικόνιση της κάθε συσκευής που χρησιμοποιήθηκε	24
Εικόνα 8: Οθόνες ΑΗΗΕ μετά την αποσυναρμολόγηση	25
Εικόνα 9: Στρωματοποίηση LCD πάνελ (Ma et al., 2011).....	26
Εικόνα 10: Στρωματοποίηση της δομής μιας τυπικής ταινίας πόλωσης σε μία λειτουργική μονάδα LCD, (αναδιαμορφωμένο από Ma et al., 2011)	26
Εικόνα 11: Παραμόρφωση πολωτικού φιλμ μετά από έκθεση του LCD πάνελ σε θερμοκρασία 200°C	27
Εικόνα 12: Ανάκτηση μπροστινού και πίσω πολωτή.....	28
Εικόνα 13: Μορφή του πάνελ μετά την απομάκρυνση του πολωτή.....	29
Εικόνα 14: Τελική μορφή του πάνελ μετά την αφαίρεση της κόλλας	30
Εικόνα 15: Δείγματα μετά από τον τεμαχισμό	31
Εικόνα 16: Μαχαίρομυλος FRITCH puluerisette 19 - δείγμα σε σκόνη	33
Εικόνα 17: MARS 6 Microwave Reactor System CEM	34
Εικόνα 18: ICP-MS 7500cx, Agilent Technologies	36
Εικόνα 19: Autosampler ASX-500.....	36
Εικόνα 20: Μέρη οργάνου ICP-MS, (Ebdon and Evans, 1998).....	36
Εικόνα 21: Αρχή λειτουργίας ICP-MS.....	37

Αρκτικόλεξα - Συντομογραφίες

Ελληνικά

ΑΗΗΕ: Απόβλητα Ηλεκτρικού & Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού

ΗΗΕ: Ηλεκτρικός & Ηλεκτρονικός Εξοπλισμός

ΙΤΟ: Οξείδιο Ινδίου-κασσιτέρου

Ξενόγλωσσα

CRT: Λυχνίες Καθοδικού Σωλήνα (Cathode Ray Tube)

ICP-MS: Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος
(Inductively Coupled Plasma Spectrometry)

LCD: Οθόνη υγρών κρυστάλλων (Liquid Crystal Display)

OLEDs: Οργανικές Δίοδοι Εκπομπής Φωτός (Organic Light Emitting Diodes)

PE: Πολυαιθυλένιο (Polyethylene)

PET: Τερεφθαλικό Πολυαιθυλένιο (Polyethylene Terephthalate)

PF: Μεμβράνη Προστασίας της επιφάνειας (Protection Film)

PVA: Πολυβινυλική Αλκοόλη (Polyvinyl Alcohol)

PSA: στρώση Κόλλας Ευαίσθητη σε Πίεση (Pressure Sensitive Adhesive)

REEs: Σπάνιες Γαίες (Rare-Earth Elements)

TAC: Τρι-ακέτυλο Κυτταρίνη (Tri-Acetyl Cellulose)

TCFs : Διαφανείς Αγώγιμες Μεμβράνες (Transparent Conductive Films)

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Υπολογίζεται ότι η ποσότητα των ηλεκτρονικών αποβλήτων αυξάνεται με ποσοστό 16-28% κάθε 5 χρόνια. Αυτό συνεπάγεται ένα ρυθμό ανάπτυξης τρεις φορές πιο γρήγορα από το μέσο όρο του ρυθμού των αστικών αποβλήτων (**Crowe et al., 2003, Kang and Schoenung, 2006, Soo and Doolan, 2014**).

Σκοπός της Οδηγίας **2012/19/ΕΕ** του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 4ης Ιουλίου 2012 σχετικά με τα Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) είναι να συμβάλει στην αειφόρο παραγωγή και κατανάλωση, κατά πρώτη προτεραιότητα με την πρόληψη της παραγωγής ΑΗΗΕ και, επιπροσθέτως, **με την επαναχρησιμοποίηση, την ανακύκλωση** και άλλες μορφές ανάκτησης των εν λόγω αποβλήτων, ώστε να μειωθεί η ποσότητα των αποβλήτων προς τελική διάθεση και να υποβοηθηθεί η αποδοτική χρήση των πόρων και **η ανάκτηση πολύτιμων δευτερογενών πρώτων υλών**.

Αναμφισβήτητα οι σημαντικοί παράγοντες για την επιτυχή επεξεργασία των ηλεκτρονικών αποβλήτων είναι οι νόμοι/κανονισμοί, που ενθαρρύνουν την ανακύκλωση των ηλεκτρονικών αποβλήτων, η ακριβής εκτίμηση των ποσοτήτων των ηλεκτρονικών αποβλήτων, που θα παραχθούν τόσο βραχυπρόθεσμα όσο και μακροπρόθεσμα, η περιβαλλοντικά ορθή επεξεργασία σε ειδικές εγκαταστάσεις και η επιτυχία της μετέπειτα αγοράς όσον αφορά τα υλικά, που ανακτώνται σε δραστηριότητες ανακύκλωσης και ανάκτησης (**Kang and Schoenung, 2006**).

Αντ' αυτών, λόγω του υψηλού κόστους επεξεργασίας, οι εταιρείες ανακύκλωσης ηλεκτρονικών αποβλήτων στις βιομηχανικές χώρες, υιοθετούν ολοένα και πιο καταστροφικές μηχανικές προ-επεξεργασίες. Στην Ευρώπη, μόνο περίπου το 40% των 2,7 δισεκατομμυρίων τόνων αποβλήτων που απορρίπτονται κάθε χρόνο, επαναχρησιμοποιούνται ή ανακυκλώνονται. Στις αναπτυσσόμενες χώρες, οι περισσότερες μέθοδοι επεξεργασίας ηλεκτρονικών αποβλήτων περιλαμβάνουν την αποσυναρμολόγηση, που ακολουθείται από πρωτόγονες τεχνικές εκχύλισης. Παράλληλα, οι άτυποι τομείς ανακύκλωσης δεν διαθέτουν κατάλληλες εγκαταστάσεις ανάκτησης υλικών και συχνά παράγουν περισσότερα απόβλητα με μεγαλύτερη

τοξικότητα συμβάλλοντας στον συνολικό αρνητικό περιβαλλοντικό αντίκτυπο (**Soo and Doolan, 2014**).

Βασιζόμενοι στην παραδοχή ότι η προστασία του περιβάλλοντος, αλλά και η ασφάλεια της υγείας των πολιτών είναι πρωτίστως ζήτημα πολιτικών επιλογών, η προβληματική εφαρμογή των νόμων είναι σίγουρα ενδεικτική μιας γενικής πολιτικής απαξίωσης για το περιβαλλοντικό κεκτημένο. Στο μέλλον θα πρέπει να δοθεί μια ολοκληρωμένη εικόνα των προβλημάτων εφαρμογής του περιβαλλοντικού δικαίου και των ενδεδειγμένων λύσεων. Προς την κατεύθυνση αυτή κρίνεται σκόπιμος ο καθορισμός μεθόδων επεξεργασίας και ιδίως ανακύκλωσης, από την ίδια τη νομοθεσία, έτσι ώστε οι παραγωγοί των ηλεκτρονικών αποβλήτων να υποχρεούνται να συμμετέχουν στην αλυσίδα επαναχρησιμοποίησης/ανάκτησης των προϊόντων τους βάσει ενός οργανωμένου σχεδίου (**Kolias et al., 2014, Maragkos et al., 2013**), καθώς και η σαφήνεια των ορισμών ανακύκλωσης, ανάκτησης, επαναχρησιμοποίησης, δεδομένου ότι είναι ελάχιστα τα διαθέσιμα στοιχεία για τις τεχνικές ανακύκλωσης και μέχρι σήμερα η ηλεκτρονική βιομηχανία διαχείρισης αποβλήτων θεωρείται αβέβαιη ως προς τις καλύτερες πρακτικές περιβαλλοντικές επιλογές για τη διαχείρισή τους (**Williams and McDonnell, 2012**). Συν τοις άλλοις, η διεθνής συνεργασία θα μπορούσε να προσφέρει μια πιο βιώσιμη λύση, αλλά σε αυτή την περίπτωση πρέπει να ληφθούν μέτρα για να αποφευχθεί η εκλεκτική επιλογή, γνωστή ως "cherry picking", των πολύτιμων συστατικών και η διάθεση των υπόλοιπων τμημάτων να είναι φιλική προς το περιβάλλον (**Vanegas et al., 2014**).

Σε απάντηση των ανωτέρω, η παρούσα διατριβή εστιάζει στη δυνατότητα ανάκτησης πολύτιμων υλικών από οθόνες και κατά κύριο λόγο στην ανάκτηση ενός σπάνιου μετάλλου, του ινδίου, από LCDs. Είναι ευρέως γνωστό ότι οι επίπεδες οθόνες (Flat Panel Display, FPD) αποτελούν σήμερα την κυριότερη εφαρμογή ινδίου, για την οποία καταναλώνεται πάνω από το 50% της παγκόσμιας παραγωγής του παρθένου - εξορυγμένου και περίπου 80% της συνολικής διαθεσιμότητας συμπεριλαμβανόμενου και του ανακτηθέντος ινδίου (**Mikolajczak, 2009**). Ο βασικός άξονας της εργασίας αφορά το τμήμα ΙΤΟ, που εμπεριέχεται στο LCD πάνελ των συσκευών και το οποίο αντιπροσωπεύει το 70% της παγκόσμιας κατανάλωσης ινδίου (**Yang et al., 2013**). Τα αποτελέσματα της

διατριβής δείχνουν ικανοποιητική απόδοση εκχύλισης του ινδίου σύμφωνα με την υπάρχουσα σχετική βιβλιογραφία. Παρά τους (τεχνικούς) περιοριστικούς παράγοντες, που δυσχέραναν τη διαδικασία εκχύλισης, το ίνδιο εμφάνισε τις ξεχωριστές του ιδιότητες και οι ενδείξεις της αποτελεσματικής και υψηλής ανάκτησής του, που επισημαίνονται βιβλιογραφικά, επιβεβαιώθηκαν.

Το ενδιαφέρον της εργασίας επικεντρώθηκε και σε δύο ακόμα στοιχεία, το αντιμόνιο και το αρσενικό τα οποία ανήκουν στην κατηγορία των μεταλλοειδών. Τα δύο στοιχεία δεν παρουσίασαν υψηλή διαλυτοποίηση. Οι χαμηλές συγκεντρώσεις εκχύλισης εξηγούνται αναλυτικά λαμβάνοντας υπόψη ότι τα δύο αυτά στοιχεία χαρακτηρίζονται ως επί το πλείστον αδιάλυτα στους διάφορους διαλύτες.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Ανακύκλωση ΑΗΗΕ & LCDs

Η από κοινού διάθεση των ΑΗΗΕ με αστικά στερεά απόβλητα (ΑΣΑ) μέσω υγειονομικής ταφής ή καύσης απελευθερώνει επικίνδυνες ουσίες, όπως τοξικά μέταλλα και βρωμιούχα επιβραδυντικά φλόγας (**Chancerel and Rotter, 2009**). Αντίστοιχα, και η ακατάλληλη επεξεργασία των ΑΗΗΕ οδηγεί σε ρύπανση και περιβαλλοντική καταστροφή. Η ανακύκλωση αναδύεται, ίσως, ως η βέλτιστη βιώσιμη επιλογή, καθώς όχι μόνο δημιουργεί τεράστια οικονομικά οφέλη, αλλά επίσης βοηθά σε μεγάλο βαθμό την κατανομή των πόρων της κάθε χώρας (**Wang, 2009**).

Ωστόσο, επί του παρόντος η ανακύκλωση δεν είναι πάντα ωφέλιμη, ούτε και ιδιαίτερα αποδοτική διαδικασία. Διάφορες άτυπες τεχνικές ανακύκλωσης ηλεκτρονικών αποβλήτων, συμπεριλαμβανομένων των ακολούθων: «ανοιχτή» καύση τυπωμένων κυκλωμάτων για διαχωρισμό συστατικών ή για ανάκτηση, καύση καλωδίων για ανάκτηση χαλκού, θέρμανση και εκχύλιση τυπωμένων κυκλωμάτων (Εικ. 1) λαμβάνουν χώρα θέτοντας υπό αμφισβήτηση τον ευεργετικό ρόλο της ανακύκλωσης.



Εικόνα 1: Ανοιχτή καύση καλωδίων και άλλων υλικών για ανάκτηση μετάλλων (**Wang and Xu, 2014a**)

Δυστυχώς ακόμα και σε επίσημους τομείς ανακύκλωσης, οι εφαρμογές της ανακύκλωσης δεν είναι πάντοτε θεμιτές.

Προκειμένου να αντιμετωπιστεί η προβληματική εφαρμογή της ανακύκλωσης κρίνεται απαραίτητο να εντοπιστεί το σημείο στο οποίο πάσχει η επιτυχής ολοκλήρωσής της. Η ανάκτηση χρυσού από πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων εκτιμήθηκε στο παρελθόν σε ποσοστό απόδοσης κάτω από 60%. Το βασικό συμπέρασμα αυτής της εκτίμησης ήταν ότι η κύρια απώλεια χρυσού πραγματοποιείται κατά την αποσυναρμολόγηση και όχι κατά τη διάρκεια της διαδικασίας χημικής ανάκτησης του χρυσού (**Keller, 2006; Song and Li, 2014**). Θέμα μείζονος σημασίας στη διαχείριση των ΑΗΗΕ καταλαμβάνει η πλήρης αποσυναρμολόγηση, ίσως η πιο στοιχειώδης διαδικασία, καθώς αποτελεί «το κλειδί» για την ορθή και αποτελεσματική ανακύκλωση. Για το λόγο αυτό, απαιτείται μεγαλύτερη βαρύτητα στην αλυσίδα προεργασιών για την επίτευξη του τελικού στόχου.

Βέβαια η αξιολόγηση της ανακύκλωσης ως βιώσιμη λύση, θα πρέπει πάντα να περιλαμβάνει τις πιθανές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Μελετώντας τις συνθήκες, οι οποίες επικρατούν σε εγκαταστάσεις ανακύκλωσης της Σουηδίας, αξιολογήθηκε η έκθεση των εργαζομένων σε μέταλλα, με τη χρήση βιολογικών δεικτών έκθεσης σε συνδυασμό με την παρακολούθηση της ατομικής έκθεσης στον αέρα. Εκτιμήθηκε η έκθεση σε 20 εν δυνάμει τοξικά μέταλλα, σε 55 εργαζόμενους ανακύκλωσης και 10 υπάλληλους γραφείου σε τρεις επίσημες μονάδες ανακύκλωσης ηλεκτρονικών αποβλήτων. Οι βιοδείκτες έκθεσης έδειξαν σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις σε χρώμιο, κοβάλτιο, ίνδιο, μόλυβδο και υδράργυρο σε αίμα και ούρα των εργαζόμενων σε μονάδα ανακύκλωσης, σε σύγκριση με τους εργαζόμενους γραφείου. Οι συγκεντρώσεις του αντιμονίου, ινδίου, μόλυβδου, υδράργυρου και βαναδίου παρουσίασαν στενή έως γραμμική συσχέτιση μεταξύ εισπνεύσιμου κλάσματος των σωματιδίων και αίματος ή ούρων (**Julander et al., 2014**).

Επίσης, ρύπανση του αέρα από αρσενικό (As) και αντιμόνιο (Sb) έχει παρατηρηθεί σε εγκαταστάσεις ανακύκλωσης σε 13 χωριά στην Guiyu, επαρχία Γκουανγκντόνγκ στη νοτιοανατολική Κίνα, στα οποία λαμβάνει χώρα ανακύκλωση ηλεκτρονικών αποβλήτων. Τα αποτελέσματα αποκάλυψαν σημαντικά αυξημένες συγκεντρώσεις Sb (6,1 έως 232 mg/kg) σε σκόνη μέσα σε όλα τα χωριά, 3,9 έως 147 φορές υψηλότερες από τις αντίστοιχες που σημειώθηκαν σε περιοχές, που δεν λαμβάνει χώρα ανακύκλωση, υποδεικνύοντας την ανακύκλωση των ηλεκτρονικών αποβλήτων ως μια σημαντική πηγή ρύπανσης Sb (**Bi et al., 2011**). Τέτοιου είδους μελέτες είναι καθοριστικές για τον

προσδιορισμό της ρύπανσης, που οφείλεται σε δραστηριότητες ανακύκλωσης ηλεκτρονικών αποβλήτων.

Πέρα από τις επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ο πιθανός περιβαλλοντικός αντίκτυπος των ενδεχόμενων νέων αποβλήτων, που παράγονται κατά την ανακύκλωση καθώς και το οικονομικό κόστος, που αντισταθμίζουν την ευεργετική της ιδιότητα και πιθανώς μειώνουν τα έσοδα των εταιριών ανακύκλωσης αναστέλλοντας το οικονομικό όφελος **(Soo and Doolan, 2014)**. Σε κάποιες περιπτώσεις, προτείνεται η επαναχρησιμοποίηση ως μια από τις βασικές στρατηγικές μείωσης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των ΑΗΗΕ, η οποία μπορεί να ωθήσει την οικολογικά αποδοτική και βιώσιμη διαχείριση των ΑΗΗΕ. Προς το παρόν βέβαια, η επαναχρησιμοποίηση προϊόντων και εξαρτημάτων καθορίζεται μόνο από τη λειτουργική κατάσταση των προϊόντων ή τις ωφέλειες του οικονομικού κόστους, μην καλύπτοντας και τους τρεις πυλώνες της αειφορίας, συμπεριλαμβανομένου του περιβάλλοντος, της οικονομίας και της κοινωνίας **(Lu et al, 2014)**.

Επικεντρώνοντας το ενδιαφέρον στις LCD συσκευές, η υγειονομική ταφή και η αποτέφρωση των αποβλήτων οθονών LCD δεν είναι μόνο κατασπατάληση πόρων, αλλά επίσης οδηγούν σε δυσμενείς περιβαλλοντικές επιπτώσεις **(Li et al., 2009)**. Στον τομέα των LCDs προς την κατεύθυνση της ανακύκλωσης δεν υπάρχει εκτενής έρευνα. Σημαντικό κομμάτι που μελετάται, αφορά τη δημιουργία κατασκευαστικών υλικών με χρήση δευτερογενών ανακυκλωμένων. Συγκεκριμένα, η ανακύκλωση του γυαλιού των απορριπτόμενων LCDs μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε σκυρόδεμα (Liquid Crystal Display Concrete, LCDGC). Στην περίπτωση αυτή, ένα τμήμα της άμμου (πχ από ποταμό) αντικαθιστάται από άμμο, που παρασκευάζεται από γυαλί LCD **(Wang, 2009)**. Τα αποτελέσματα των δοκιμών δείχνουν ότι η προσθήκη 20% άμμου από γυαλί LCD πληρεί τις συγκεκριμένες απαιτήσεις κάθισης και βελτιώνει την αντοχή και την ανθεκτικότητα του σκυροδέματος. Αυτό υποδηλώνει ότι το γυαλί LCD μπορεί δυνητικά να χρησιμοποιηθεί ως ανακυκλώσιμο υλικό σε συγκεκριμένες εφαρμογές **(Wang, 2009, Wang and Huang, 2010)**. Η εφαρμογή αυτή του LCD γυαλίνου αποβλήτου έχει επιβεβαιωθεί και από άλλες μελέτες, που αναφέρουν ότι το LCD γυαλί μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί ως μερικό υποκατάστατο του τσιμέντου στην τσιμεντοκονία **(Fan and Li, 2013)**.

Επίσης, μελετάται η δυνατότητα ανακύκλωσης αποβλήτων υάλου LCD για την κατασκευή κεραμικού γυαλιού: η μέθοδος υποστηρίζει μία διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης σε θερμοκρασία 800-950°C με διάρκεια 6 ώρες. Τα δείγματα, που υποβάλλονται σε μια σειρά δοκιμών, φέρουν χαρακτηριστικά σκληρότητας, απορρόφησης νερού και πορώδους, τέτοια, ώστε να θεωρούνται ως ένα καλό κεραμικό υλικό υάλου (**Lin et al., 2009**).

Η τρέχουσα ανακύκλωση των ΑΗΗΕ προσανατολίζεται στα στοιχεία, που ανήκουν στις σπάνιες γαίες (REEs, Rare-Earth Elements) και γίνονται ολοένα και πιο σημαντικά στη μετάβαση προς μια πράσινη οικονομία. Τρεις είναι οι κύριες εφαρμογές των REEs: μαγνήτες, μπαταρίες νικελίου-υδριδίου και λάμπες φθορισμού. Στις LCDs, οι λάμπες φθορισμού στο τέλος του κύκλου ζωής τους, θεωρούνται ως μια πλούσια πηγή σπάνιων γαιών όπως το ευρώπιο, το τέρβιο και το ύτριο καταλαμβάνοντας μεγάλο ενδιαφέρον. Ωστόσο, η παρουσία υδραργύρου στις λάμπες φθορισμού είναι ένας πιθανός κίνδυνος, που ανακόπτει τη διαχείρισή τους, και η πλήρης απομάκρυνσή του από τις ανακυκλωμένες λάμπες είναι μια μεγάλη πρόκληση (**Binnemans et al., 2013**). Μελλοντικά, αναμένεται η στροφή προς την ανάκτηση των σπάνιων γαιών να λάβει ακόμα μεγαλύτερη υπόσταση.

2.2 Ανάκτηση υλικών & μετάλλων από LCDs

Ανάμεσα στις στρατηγικές της ΕΕ για τη διαχείριση των αποβλήτων, έχει από καιρό αναγνωριστεί ο καθοριστικός ρόλος της ανάκτησης προς την κατεύθυνση της βιώσιμης κατανάλωσης και παραγωγής. Αυτό οδήγησε σε μια σειρά από ρυθμιστικά μέτρα. Μεταξύ αυτών συμπεριλαμβάνεται και η Οδηγία σχετικά με τα ΑΗΗΕ, η οποία θέτει στόχους με βάση το βάρος για την ανάκτηση, την επαναχρησιμοποίηση και την ανακύκλωση (**Nelena et al., 2014**). Ως εκ τούτου, μία από τις επικρίσεις για την Οδηγία ΑΗΗΕ είναι ότι δεν υπάρχει έμφαση στην ανάκτηση των ανεπαρκούντων πόρων, παρόλο που εμπεριέχεται ένας σημαντικός αριθμός ειδικών και πολύτιμων μετάλλων, όπως το ίνδιο, το ασήμι και το παλλάδιο.

Πολλά επαναχρησιμοποιήσιμα υλικά, που περιέχονται σε μία τυπική οθόνη LCD, όπως γυαλί, πλαστικό, πολύτιμα μέταλλα κτλ., μπορούν να ανακτηθούν (**Li et al., 2009**). Στη

συνέχεια αναφέρονται κάποιες πιθανές δίοδοι ανάκτησης, τόσο για τα ίδια τα απόβλητα των LCDs, όσο και για τα παραγόμενα υγρά απόβλητα στις εγκαταστάσεις παραγωγής τους, που δυνητικά μπορούν να εφαρμοστούν σε ευρεία κλίμακα στοχεύοντας στην αξιοποίηση των δευτερογενών πρώτων υλών.

■ Ανάκτηση γυαλιού

Το γυαλί αποβλήτων LCDs είναι μια πιθανή πρώτη ύλη για την παραγωγή μονωτικού κεραμικού γυαλιού. Οι **Fan and Li. (2013)** διερεύνησαν τη δυνατότητα παραγωγής μονωτικού κεραμικού γυαλιού από LCD γυαλί αποβλήτων και ιλύ φθοριούχου ασβεστίου, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη σε διαδικασίες υαλοποίησης και κεραμοποίησης. Η υαλοποίηση μετατρέπει ανόργανες ουσίες σε γυαλί και είναι μια ευρέως αποδεκτή τεχνική για την ασφαλή επεξεργασία των ανόργανων αποβλήτων. Ωστόσο, αν και η υαλοποίηση εγκλωβίζει τους επικίνδυνους ρύπους και μειώνει τον όγκο των αποβλήτων, η εύθραυστη δομή της υάλου, που προκύπτει, περιορίζει την εφαρμογή της.

■ Ανάκτηση οργανικών μερών με πυρόλυση

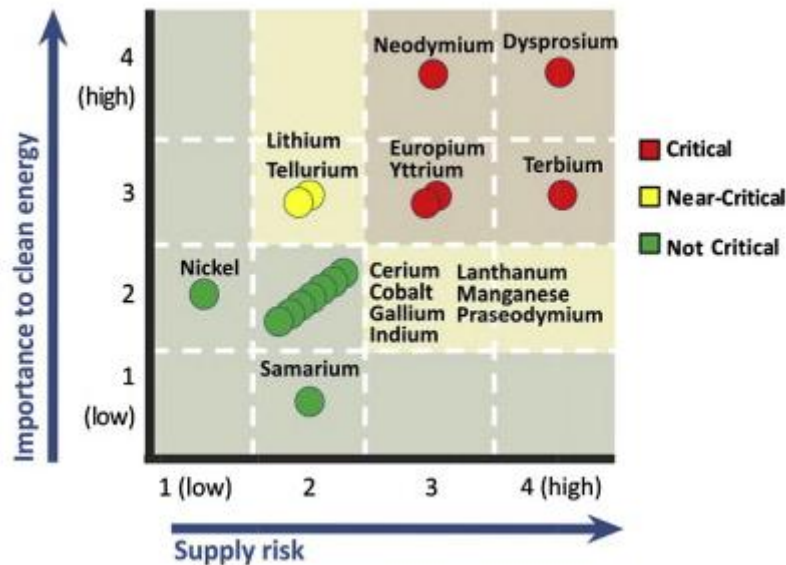
Η πυρόλυση έχει αποδειχθεί ότι είναι μια αποτελεσματική εναλλακτική λύση για την ανάκτηση των πόρων. Η μέθοδος της πυρόλυσης έχει χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση των οργανικών τμημάτων από τη γυάλινη οθόνη LCD. Η τεχνολογία πυρόλυσης παρουσιάζει υψηλή απόδοση αφαίρεσης ρύπων και ικανοποιητική απόδοση ανάκτησης. Επομένως μπορεί να λύσει το πρόβλημα της αποκατάστασης των πόρων των οργανικών συστατικών και να αποφευχθεί η δευτερεύουσα ρύπανση ταυτόχρονα. Οι **Lu et al. (2012)** επέλεξαν θερμοκρασία πυρόλυσης του γυαλιού LCD τους 850 K. Μέσω της διαδικασίας πυρόλυσης, ο ρυθμός απομάκρυνσης των οργανικών τμημάτων των υγρών κρυστάλλων ανήλθε σε 87,87% κ.β. και το κύριο μέρος του υπολείμματος που δημιουργήθηκε, ήταν μαύρος άνθρακας, που συνεπάγεται ελάχιστη ρύπανση για το περιβάλλον.

■ Ανάκτηση υτρίου και ευρώπιου

Οι βασικοί στόχοι της Οδηγίας για τα ΑΗΗΕ είναι η μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων, που προκαλούν μετά τη χρήση τους και η ανάκτηση θεμελιωδών μετάλλων,

όπως σπάνιες γαίες και πολύτιμα μέταλλα (Εικ. 2). Μεταξύ αυτών των σπάνιων γαιών υπάρχει το ύτριο (Yttrium, Y), που χρησιμοποιείται ειδικά στους λαμπτήρες φθορισμού (και σε CRT, Cathode ray tube). Οι φθορίζουσες λάμπες είναι πλούσιες σε τέρβιο (Terbium, Tb), ευρώπιο (Europium, Eu) και Y. Η μεγάλη σημασία του μετάλλου υτρίου, όπως και των άλλων σπάνιων γαιών, έχει οδηγήσει τα τελευταία χρόνια στην αύξηση της ανάπτυξης των τεχνολογιών για την ανάκτηση από πρωτογενείς πηγές, αλλά και από δευτερεύουσες πηγές. Εκτιμάται ότι τα ύτριο και ευρώπιο ανακτώνται μέσα από τρεις διεργασίες: πεπιεσμένο αέρα ταξινόμησης, εκχύλιση θειϊκού οξέος και οξαλική μέθοδο καταβύθισης. Η ανάκτηση υπολογίζεται περίπου 65% και η καθαρότητα των προϊόντων 98,2%. Τα καλύτερα αποτελέσματα της διάλυσης λαμβάνονται στις ακόλουθες συνθήκες: 1,5 kmol/m³ οξέος, 343 K, χρόνος εκχύλισης 1 ώρα και πυκνότητα πολφού 30 kg/m³. Σε αυτές τις συνθήκες η απόδοση εκχύλισης είναι 92% για το Y και 98% για το Eu, αντίστοιχα (**Innocenzi et al., 2014**). Σε παρόμοιες μελέτες, που αφορούν ανάκτηση Y από λαμπτήρες φθορισμού έχει σημειωθεί απόδοση ανάκτησης >99% για Y και Eu (**Shimizu et al., 2005**), ενώ η ανάκτηση του Y ανήλθε σε 75-80% από CRT γυαλί (**Innocenzi et al., 2013**).

Η χρήση τέτοιου είδους στοιχείων, ιδίως για τα προϊόντα υψηλής τεχνολογίας, αυξήθηκε τα τελευταία χρόνια και σε συνδυασμό με τη σπανιότητα των πόρων και των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των τεχνολογιών εξαγωγής από μεταλλεύματα, φέρουν την ανακύκλωση των αποβλήτων που περιέχουν Y σε προτεραιότητα. Η οικονομική σκοπιμότητα παίζει επίσης έναν σημαντικό ρόλο και στο μέλλον θα πρέπει να αναπτυχθούν περισσότερο βιώσιμες διαδικασίες, έτσι ώστε η διαχείριση, ειδικά των ΑΗΗΕ, να πραγματοποιηθεί σε βιομηχανική κλίμακα.



Εικόνα 2: Μεσοπρόθεσμος (2015-2025) κρίσιμος πίνακας- οι πέντε πιο σημαντικές σπάνιες γαίες (Y, Nd, Eu, Tb, Dy), (Binnemans et al., 2013)

Ανάμεσα στις σπάνιες γαίες κατατάσσεται το νεοδύμιο και το δυσπρόσιο. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα επόμενα 25 χρόνια αναμένεται η ζήτηση νεοδυμίου και δυσπρόσιου να αυξηθεί κατά 700% και 2600%, αντίστοιχα (Binnemans et al., 2013). Ως επί το πλείστον το νεοδύμιο παραβρίσκεται σε μαγνήτες νεοδυμίου, επινικελωμένους ή με χαλύβδινο περίβλημα και μαγνήτες νεοδυμίου-σιδήρου-βορίου με πολλές εφαρμογές στα ηλεκτρονικά είδη. Η ανάκτηση σπάνιων γαιών επιτυγχάνεται κατά βάση μέσω υδρομεταλλουργικών διαδικασιών. Στην περίπτωση των μαγνητών, αυτοί διαλύονται σε ισχυρά ανόργανα οξέα απαιτώντας μεγάλες ποσότητες χημικών ειδών. Ιδανικά, η διαδικασία ανακύκλωσής τους περιλαμβάνει επιλεκτική διάλυση. Ωστόσο, ακόμα και η επιλεκτική διάλυση εμπεριέχει ανεπιθύμητα προϊόντα, όπως νικέλιο και χάλυβα λόγω της προστατευτικής επικάλυψης των μαγνητών καθιστώντας την ανακύκλωση μαγνητών περίπλοκη διαδικασία.

Η χρήση των REEs επίσης παρατηρείται σε επαναφορτιζόμενες μπαταρίες νικελίου-υδριδίου (NiMH) που βασίζονται στις ιδιότητες αποθήκευσης του υδρογόνου τους. Η σύστασή τους ποικίλει όσον αφορά την περιεκτικότητα δημήτριου και νεοδυμίου. Συνηθέστερα οι μπαταρίες NiMH περιέχουν νικέλιο 36-42%, 3-4% κοβάλτιο και 8-10% μίγμα λανθανίου, δημήτριου και νεοδυμίου. Η εκχύλισή τους έχει διερευνηθεί μέσω υδρομεταλλουργικών διαδικασιών για την ανάκτηση των ανωτέρω στοιχείων και τα

αποτελέσματα αποδεικνύουν ότι τα στοιχεία αυτά καθιζάνουν με μορφή οξειδίων. Το 2011, η Umicore και η Rhodia ανακοίνωσαν ότι ανέπτυξαν από κοινού μια διαδικασία ανακύκλωσης των σπάνιων γαιών από επαναφορτιζόμενες μπαταρίες NiMH κατοχυρώνοντας δίπλωμα ευρεσιτεχνίας. Ωστόσο, οι λεπτομέρειες της διαδικασίας δεν έχουν αποκαλυφθεί.

Όσον αφορά την ανάκτηση μετάλλων από τα λύματα των LCDs, έχει πραγματοποιηθεί έρευνα για την ανάκτηση χρωμίου.

■ Ανάκτηση Χρωμίου

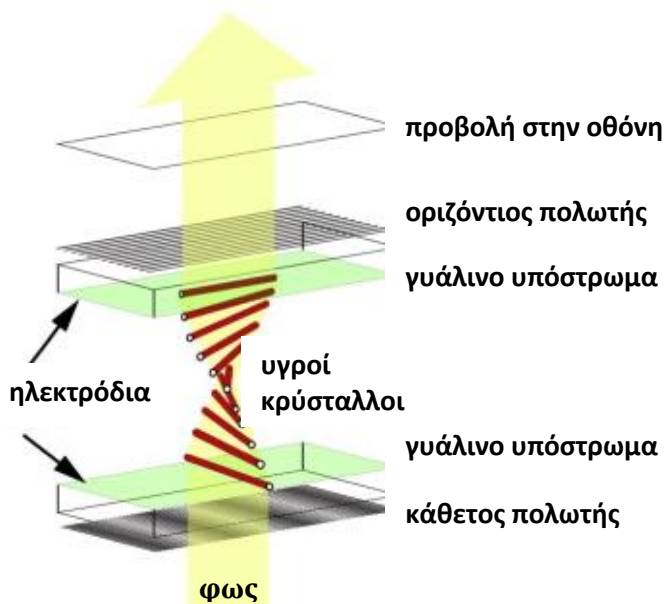
Δεδομένου ότι αρκετά εκατομμύρια τόνοι λυμάτων παράγονται ετησίως από τις εγκαταστάσεις παραγωγής οθονών υγρών κρυστάλλων, στα οποία εμπεριέχεται σημαντική ποσότητα του τοξικού μετάλλου χρωμίου (Chromium, Cr) (**Veriansyan et al., 2007**), πραγματοποιήθηκε μελέτη ταυτόχρονης ανάκτησης του Cr και καταστροφής οργανικών ουσιών από υγρά λύματα παρασκευής οθονών LCD μέσω διαδικασίας υπερκρίσιμης οξείδωσης ύδατος (Supercritical Water Oxidation, SCWO). Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε ισοθερμικό αντιδραστήρα σωληνοειδούς συνεχούς ροής και H_2O_2 χρησιμοποιήθηκε σαν οξειδωτικό. Οι θερμοκρασίες αντιδράσεως κυμαίνονταν μεταξύ 400-605 °C και οι χρόνοι παραμονής από 15 έως 31 s σε σταθερή πίεση 25 MPa. Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης έδειξαν ότι η διαδικασία SCWO ανέκτησε χρώμιο με ποσοστό 99,3%.

Ο τομέας ανάκτησης υλικών από LCDs αποδεικνύεται πως ενδυναμώνεται και εξελίσσεται επιτυχώς σε ερευνητικό επίπεδο. Ανάμεσα στα πολύτιμα υλικά, που μπορούν να εξαχθούν από απόβλητες LCDs, το μεγάλο ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας επικεντρώνεται στην ανάκτηση του ινδίου από τις οθόνες των LCDs. Η σπουδαιότητα του ινδίου δεν περιορίζεται μόνο στη σπανιότητά του, αλλά οφείλεται και στην αυξανόμενη ζήτησή του σε τεχνολογικές εφαρμογές. Ως επακόλουθο, η παρούσα μελέτη πραγματεύεται τη δυνατότητα ανάκτησης ινδίου από LCD πάνελ ηλεκτρονικών συσκευών.

2.3 Δομή LCD πάνελ

Την τελευταία δεκαετία, η χρήση των οθονών LCD έχει αυξηθεί σταθερά και επί του παρόντος συνιστά έναν από τους επικρατέστερους τύπους οθόνης στην αγορά (Yang et al., 2013).

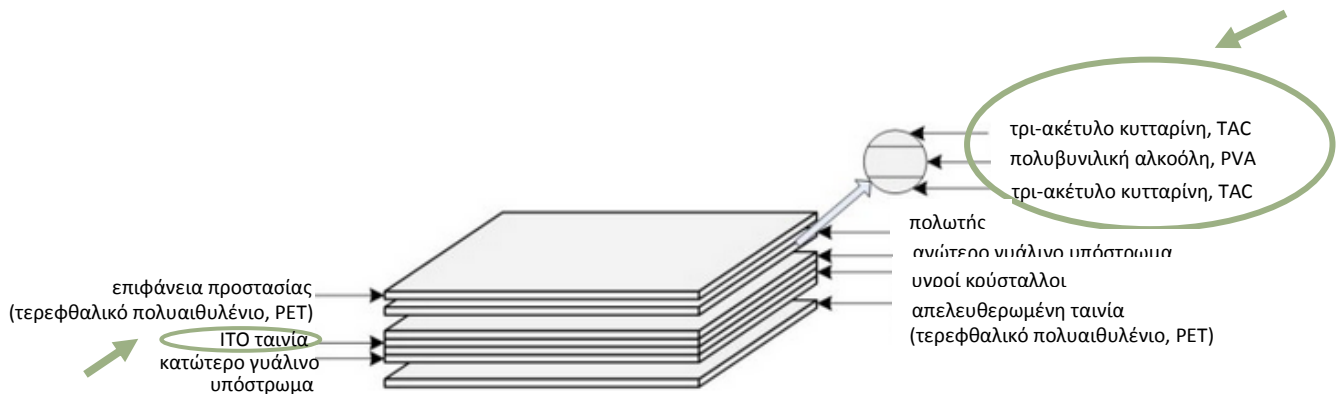
Το LCD πάνελ έχει την πιο πολύπλοκη δομή μίας συσκευής LCD, καθώς αποτελείται από πολωτικό υμένιο, υγρούς κρυστάλλους και υποστρώματα γυαλιού (Wang and Xu, 2014). Ανάμεσα στα δύο γυάλινα υποστρώματα τοποθετούνται οι υγροί κρύσταλλοι, ενώ εξωτερικά περιβάλλονται από πολωτική μεμβράνη (Εικ. 3) (Li et al., 2009; Zhuang et al., 2012; Wang et al., 2013; Savvilotidou et al., 2014). Οι υγροί κρύσταλλοι είναι μία ελεγχόμενη από ηλεκτρικό πεδίο διάταξη, η οποία μπορεί να αλλάζει ή να μην αλλάζει την πόλωση του φωτός που περνά διαμέσου αυτών. Επειδή η διάταξη αυτή δεν παράγει μόνη της φως, χρησιμοποιείται ανάκλαση φωτισμού που παράγεται από λαμπτήρες φθορισμού και κατευθύνεται προς τους υγρούς κρυστάλλους.



Εικόνα 3: Δομή του LCD πάνελ, (αναδιαμορφωμένο από Parraga et al., 2014)

Ειδικότερα μια LCD μονάδα περιέχει 86.52 wt% γυαλί, 12.81 wt% οργανικά υλικά και 0.02 wt% ίνδιο (Ma and Xu, 2013). Ανάμεσα στα δύο γυάλινα υποστρώματα υπάρχει ένα τμήμα ITO (Εικ. 4), το οποίο παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον ως προς την ανάκτηση

του ινδίου. Πρόσφατα το ενδιαφέρον εντοπίζεται και στο διαχωρισμό του πολωτή, που αποτελείται από tri-acetyl cellulose, TAC και polyvinyl alcohol, PVA.



Εικόνα 4: Σύσταση του LCD πάνελ, (αναδιαμορφωμένο από Lu et al., 2012)

2.4 ITO (Indium tin oxide)

Διαφανείς αγωγίμες μεμβράνες (TCFs, transparent conductive films), χρησιμοποιούνται σε μια ευρεία ποικιλία φωτοηλεκτρονικών συσκευών, όπως LCDs, οργανικές διόδους εκπομπής φωτός (OLEDs, organic light emitting diodes), φωτοβολταϊκά κύτταρα, αισθητήρες, λέιζερ κ.λπ., λόγω της ειδικής ορατής μετάδοσης του φωτός και της καλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας που προσφέρουν (Li et al., 2014a; Li et al., 2014b). Μεταξύ αυτών των οξειδίων, το ITO συνδυάζει τις καλύτερες ιδιότητες (Li et al., 2014b; Kameda et al. 2007). Η κύρια μέθοδος για τη σύνθεση ITO ταινιών είναι με μία μέθοδος βομβαρδισμού με μάγνητρον συνεχούς ρεύματος, η οποία εφαρμόζεται με στόχο το κεραμικό ITO (Li et al., 2011).

Το ITO είναι στερεό διάλυμα αποτελούμενο συνήθως από 90% w/w In_2O_3 και 10 % w/w SnO_2 (Dogbida et al., 2012; Yoshida et al. 2014; Li et al., 2014a). Τυπικά, το στρώμα ITO σε μία λειτουργική οθόνη LCD έχει πάχος (dITO) 150 nm και πυκνότητα (ρ_{ITO}) $7,14 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$. Παρά το έντονο ενδιαφέρον, η έρευνα αναφορικά με το ITO δεν παρέχει ολοκληρωμένες και σαφείς γνώσεις. Υπάρχουν διάφορες «θεωρίες» για την ποσότητα του ινδίου στο ITO. Σύμφωνα με έρευνα το ειδικό βάρος του πάνελ (Mglass) μετρήθηκε περίπου $3,2 \text{ kg/m}^2$ για μια οθόνη LCD 17 ιντσών. Υποθέτοντας λοιπόν ότι το πάχος ITO είναι ομοιόμορφο, υπολογίστηκε ότι η περιεκτικότητα σε ίνδιο ανέρχεται σε $0,25\text{g-In/kg-γυαλιού}$ (250 ppm) (Yang et al., 2013). Σε άλλη μελέτη αναφέρεται ότι η περιεκτικότητα

του ινδίου στο ITO ανέρχεται σε 102 mg/kg (Li et al., 2009; Wang et al. 2013), ενώ επίσης έχει εκτιμηθεί ποσότητα ινδίου 234 mg/m² σε ITO πάχους 125nm (Lee et al., 2013). Το βέβαιο είναι ότι η παραγωγή του ITO αντιπροσωπεύει σήμερα το 70% της παγκόσμιας κατανάλωσης ινδίου (Yang et al., 2013) δημιουργώντας αν όχι την ανάγκη ανάκτησης του ινδίου, έστω την αντικατάστασή του από κάποιο άλλο στοιχείο.

Γενικά, ενώ η τεχνολογία για την εξαγωγή ινδίου από όξινα διαλύματα έχει εφαρμοστεί ώριμα στη βιομηχανία, η επιτυχής διάλυσή του από ITO γυαλί για την ανάκτηση ινδίου εξακολουθεί να εξαρτάται από την καινοτομία των τεχνικών. Οι παράγοντες, που έχουν αντίκτυπο στην αποδοτικότητα της διάλυσης, περιλαμβάνουν το μέγεθος των σωματιδίων του θρυμματισμένου γυαλιού, τη θερμοκρασία της διάλυσης, την προετοιμασία των μιγμάτων οξέων και το χρόνο έκθεσης του υλικού σε αυτές τις συνθήκες. Το κλειδί, όμως, για την ανάκτηση του ινδίου από το ITO είναι ο διαχωρισμός του κασσίτερου από το ίνδιο (Li et al., 2009).

Δεδομένης της περιορισμένης διαθεσιμότητας του στοιχείου ινδίου στη γη και σε απάντηση του ανωτέρω περιορισμού στην ανάκτηση του ITO, υπήρξαν σημαντικές προσπάθειες στην αναζήτηση εναλλακτικών υλικών. Το γραφένιο έχει προσελκύσει σημαντικό ενδιαφέρον λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων του [αντοχή (125 GPa), θερμική αγωγιμότητα (περίπου 5000 Wm⁻¹K⁻¹), υψηλή διαφάνεια (93% διαπερατότητα σε μήκος κύματος 550 nm για μονοστιβάδα γραφενίου)]. Παρά τις προσπάθειες, που έχουν κατευθυνθεί προς τη σύνθεση φύλλων γραφενίου, οι μέθοδοι αυτές είναι είτε ακατάλληλες για μαζική παραγωγή ή απαιτούν ειδικά υλικά υποστρώματος, περιορίζοντας σημαντικά τις εφαρμογές τους για την παραγωγή μεγάλης κλίμακας (Zheng et al., 2014). Συνοψίζοντας, επί του παρόντος, η ανάκτηση ITO είναι η μοναδική επικρατούσα επιλογή για την αποφυγή της μελλοντικής εξάντλησης ινδίου.

2.5 Ίνδιο

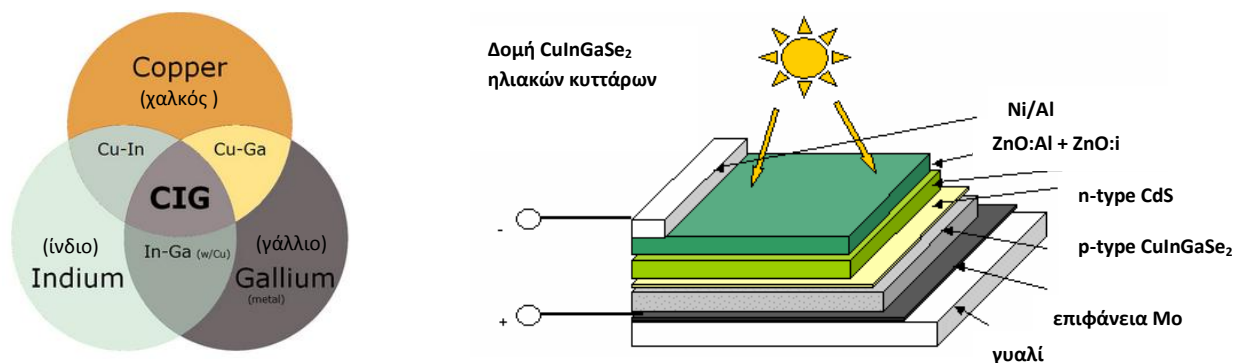
Οι κύριες πηγές της πρωτογενούς παραγωγής ινδίου, βρίσκονται στη Νότια Αμερική, τον Καναδά, την Κίνα, τη Νότια Κορέα και την Ιαπωνία, με την Κίνα να είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός. Το 2012, η Κίνα παρήγαγε 390 τόνους, ενώ η παγκόσμια παραγωγή ανήλθε σε 670 τόνους (Yang et al, 2013). Ωστόσο, μια μελέτη, που πραγματοποιήθηκε από το

Πρόγραμμα των Ηνωμένων Εθνών για το Περιβάλλον έδειξε ότι το ποσοστό της ανακύκλωσης ινδίου είναι πολύ κοντά στο μηδέν (<1%). Έτσι, εάν η παραγωγή των LCDs αυξάνει, όπως είναι αναμενόμενο, η εξάντληση των φυσικών πόρων του ινδίου είναι αναπόφευκτη (**Dogbida et al., 2012**).

Το ίνδιο παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον ως προς την ανακυκλωσιμότητά του, καθώς παρίσταται σε χαμηλές συγκεντρώσεις και περιέχεται σε πολύπλοκες δομές καθιστώντας το ως ένα δύσκολα προσβάσιμο μέταλλο. Είναι, ως εκ τούτου, απαράδεκτο το γεγονός ότι ένα μεγάλο μέρος τέτοιου είδους πολύτιμων μετάλλων των ΑΗΗΕ εξακολουθεί να χάνεται κατά τη διαδικασία της ανακύκλωσης. Ο στόχος βέβαια της ανακύκλωσης με βάση το βάρος, όπως αυτός ορίζεται στην Οδηγία για τα ΑΗΗΕ, δεν είναι κίνητρο για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα. Λόγω της ενδεχόμενης παρουσίας ρύπων ή πιθανών προσμίξεων, τα εξερχόμενα κλάσματα, που θεωρούνται ως επιτυχώς ανακυκλωμένα, δεν αποτελούν πάντα ένα τέλειο υποκατάστατο του αντίστοιχου πρωτογενούς υλικού (**Nelena et al., 2014**). Για το λόγο αυτό, η αποφυγή ενός τέτοιου αποτελέσματος, το οποίο είναι γνωστό ως «υποβαθμιστική ανακύκλωση», είναι απαραίτητη προκειμένου να επιτευχθεί το κλείσιμο του κύκλου ενός υλικού. Ωστόσο, το δίλημμα μεταξύ της μεγιστοποίησης της απόδοσης και της μεγιστοποίησης της καθαρότητας πάντα απαιτεί έναν συμβιβασμό, που πρέπει να επέλθει. Κατά παρέκκλιση από το εμπόδιο αυτό, το εν λόγω μέταλλο έχει μεγάλη σημασία σε εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας και είναι πολύτιμο τόσο από οικονομική, όσο και από περιβαλλοντική σκοπιά. Επί του παρόντος, η ανακύκλωση του ινδίου από απόβλητα LCD δεν θεωρείται ως οικονομική, καθώς η ποσότητα του ινδίου ανά συσκευή LCD είναι χαμηλή. Ωστόσο, εάν το γυαλί LCD μπορεί να συλλεχθεί σε ένα ενιαίο κλάσμα αποβλήτων, θα μπορούσε να υπάρχει ένα κίνητρο ανάκτησης του ινδίου έναντι της προοπτικής εξόρυξής του (**Yang et al., 2013**).

Εκτός από την εφαρμογή του ινδίου με τη μορφή του ITO σε LCD, τα τελευταία χρόνια η ένωση $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{Se}_2$, με το εμπορικό όνομα CIGS (από τα αρχικά Copper-Indium-Gallium-Selenide) χρησιμοποιείται στα φωτοβολταϊκά κύτταρα για την παρασκευή λεπτών υμενίων ηλιακών κυψελίδων (Εικ. 5). Αυτή η τεχνολογία έχει ξεπεράσει το υψηλό κόστος της συμβατικής τεχνολογίας άμορφου πυριτίου (**Powalla and Dimmler, 2000**), γεννώντας ερωτήματα στο θέμα ανάκτησης αυτών των μετάλλων. Δεδομένης της μεγάλης εξέλιξης των φωτοβολταϊκών συστημάτων, η αντιμετώπιση των

περιβαλλοντικών επιπτώσεων, δηλαδή η μείωση του όγκου και η αποτελεσματική χρήση των πόρων, αναμένεται να λάβει διαστάσεις πρωτεύουσας σημασίας στον τομέα των ΑΗΗΕ. Πρέπει να σημειωθεί ότι η ανάκτηση πολύτιμων υλικών, όπως είναι το ίνδιο (σε τεχνολογία CIGS), το κάδμιο και το τελούριο (σε τεχνολογία CdTe) ήδη μελετάται σε ερευνητικό επίπεδο, με στόχο την ελαχιστοποίηση των δυνητικά αρνητικών περιβαλλοντικών επιπτώσεων της υψηλής τοξικότητας του καδμίου και της πιθανής έλλειψης τελλουρίου και ινδίου, που πρόκειται να επέλθει μελλοντικά (Paiano, 2015; Zhang et al., 2014).



Εικόνα 5: Χρήση των Copper, Indium, Gallium, Selenide σε φωτοβολταϊκά πάνελ

Βάσει των μικρών αποθεμάτων ινδίου, η μελέτη αντικατάστασης αυτού του σπάνιου μετάλλου είναι αναγκαία. Οι ερευνητές στην Ολλανδία «ρίχνουν φως» σε ένα συνθετικό αντικατάστασης για το ίνδιο. Το νέο υλικό είναι κατασκευασμένο από νανοσωλήνες άνθρακα και πλαστικά νανοσωματίδια (Inhabitant, 2011).

2.6 Έρευνα για ανάκτηση ινδίου

Η έρευνα, η οποία αφορά τα χαρακτηριστικά δομής και τις ιδιότητες του υλικού ενός LCD πάνελ, διαιρείται συνήθως σε τέσσερα μέρη, συμπεριλαμβανομένων του διαχωρισμού των δύο υποστρωμάτων του γυαλιού, της εξαγωγής των υγρών κρυστάλλων, του διαχωρισμού των πολλαπλών στρωμάτων ταινιών - της ταινίας πόλωσης από το γυάλινο υπόστρωμα και τέλος της ανάκτησης μετάλλου ινδίου. Οι περισσότερες μελέτες έχουν επικεντρωθεί στις ακόλουθες μεθόδους:

- Οι **Dodbiba et al. (2012)** χρησιμοποίησαν δύο διαφορετικούς τύπους μεθόδων τεμαχισμού: (1) συμβατική άλεση και (2) ηλεκτρική διάσπαση για την επεξεργασία των LCD. Ένα από τα κύρια ευρήματα ήταν ότι η ηλεκτρική διάσπαση ήταν η πιο αποτελεσματική μέθοδος για την απελευθέρωση μετάλλου ινδίου, αφού απελευθέρωσε πλήρως το ίνδιο, που περιέχεται στο στρώμα ITO, εξασφαλίζοντας μια **απόδοση εκχύλισης 968.5 mg-In/ kg-LCD**. Το τεμαχισμένο υλικό αποτεφρώθηκε στους 500 °C για 3 ώρες, ώστε να απομακρυνθούν τα πλαστικά υλικά, ακολούθησε εκχύλιση με HCl, όπου ο χρόνος εκχύλισης (t) διατηρήθηκε σταθερός 2 ώρες, ενώ ο όγκος του οξέος κυμαινόταν 1,9 έως 33,3 L/kg-LCD.

- Ίνδιο ανακτήθηκε αποτελεσματικά από γυαλί απόβλητου LCD πάνελ, με χρήση υπο-κρίσιμου νερού, το οποίο είναι το μόνο ακίνδυνο νερό, σε διάφορες θερμοκρασίες και χρόνους αντίδρασης. Με διάρκεια μόλις 5 λεπτών (χρόνο αντίδρασης), χρησιμοποιώντας υπο-κρίσιμο νερό, το έργο αυτό επιτεύχθηκε με μια εξαιρετική **απόδοση 83% ανάκτησης οξειδίου ινδίου** από (color filter) CF γυαλί και 7% από TFT γυαλί σε 360 °C (**Yoshida et al., 2014**).

- Επίσης, έχει προταθεί διαδικασία πυρόλυσης και χλωριωμένος διαχωρισμός σε κενό για την μετατροπή του (LCD) πάνελ σε χρήσιμους πόρους. Η κατάλληλη θερμοκρασία πυρόλυσης και η πίεση προσδιορίστηκε στους 300 °C και 50 Pa. Τα οργανικά τμήματα των πλαισίων μετατράπηκαν σε έλαιο (79,10% κ.β.) και αέρια (2,93% κ.β.). **Τα αποτελέσματα έδειξαν ανάκτηση ινδίου στο 99.97%**, όταν το μέγεθος σωματιδίων είναι μικρότερο από 0,16 mm, η εκατοστιαία αναλογία βάρους του NH₄Cl σε σκόνη γυαλιού 50% κ.β. και η θερμοκρασία 450 °C. Συνολικά διαπιστώθηκε ότι το οργανικό υλικό, το ίνδιο και το γυαλί της οθόνης LCD μπορούν να ανακτηθούν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ανάκαμψης αποδοτικά και φιλικά προς το περιβάλλον (**Ma and Xu, 2013**).

- Δεδομένου ότι το ITO αποτελείται από οξείδιο ινδίου κασσίτερου, ο διαχωρισμός των δύο μετάλλων είναι πολύτιμος για την πιο αποτελεσματική ανάκτηση του ινδίου. Το πώς θα διαχωριστεί αποτελεσματικά ο κασσίτερος από το ίνδιο, είναι ένα πρόβλημα, που δεν έχει μελετηθεί αρκετά. Προς το παρόν, έχει αναπτυχθεί μία υδρομεταλλουργική

διαδικασία επεξεργασίας, που στοχεύει στην ανάκτηση του ινδίου με βάση την εκχύλιση οξέως-κασσίτερου με καταβύθιση-ψευδαργύρου (Li et al., 2011).

Στηριγμένοι στην παραπάνω μελέτη, οι ερευνητές απομάκρυναν κασσίτερο μέσω αντικατάστασης ψευδαργύρου και ανέκτησαν ίνδιο από ένα διάλυμα έκπλυσης (tin free). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι, όταν προστίθεται ποσότητα κόνεως ψευδαργύρου και αυξάνεται ο χρόνος αντίδρασης, η απομάκρυνση κασσίτερου μπορεί να βελτιωθεί. Οι βέλτιστες συνθήκες, που αναφέρθηκαν ήταν: πρόσθετη σκόνη ψευδαργύρου από 20 g/L έως 25 g/L, θερμοκρασία αντίδρασης 60 °C και χρόνος αντίδρασης από 3 ώρες έως 4 ώρες. Υπό την προϋπόθεση αυτή, **ο ρυθμός απομάκρυνσης κασσίτερου υπερέβη το 98% και η περιεκτικότητα σε κασσίτερο στο διάλυμα απομάκρυνσης κασσιτέρου ήταν μικρότερη από 0,05 g/L. Το ίνδιο στην περίπτωση αυτή θα μπορούσε να ανακτηθεί από ΙΤΟ με υψηλή καθαρότητα από 99,5% μέσω ηλεκτρολυτικής εξαγωγής (Li et al., 2014a).**

2.7 Αρσενικό & Αντιμόνιο

Το αρσενικό (As) είναι ένα στοιχείο γνωστό για την τοξικότητά του. Ωστόσο, μέχρι σήμερα το στοιχείο αυτό δεν έχει καταχωρηθεί στη λίστα των τοξικών μετάλλων, που ρυθμίζονται από την Οδηγία EE-RoHS (Restriction of Hazardous Substances), που αφορά στον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών σε είδη ΗΗΕ και τον νόμο Ηλεκτρονικής Ανακύκλωσης Αποβλήτων της Καλιφόρνια (CEWRA) (Lim et al., 2010). Ανάμεσα στις διάφορες εφαρμογές του, το αρσενικό χρησιμοποιείται στην οθόνη με τη μορφή οξειδίου για τη βελτίωση της οπτικής διαύγειας του LCD πάνελ (Atkarskaya and Bykov, 2003). Πολυάριθμες μελέτες αναφέρουν ότι αυτό το μεταλλοειδές παρουσιάζει υψηλές συγκεντρώσεις σε οθόνες LCD (Salhofer and Tesar, 2011, Lim and Schoenung, 2010). Ειδικότερα, σε προγενέστερη μελέτη τοξικότητας του πάνελ οθονών, αποδείχτηκε ότι σε ορισμένα δείγματα LCD, η συγκέντρωση του αρσενικού ξεπέρασε το TTL (Total Threshold Limit Concentration) όριο (Savvilotidou et al., 2014). Δεδομένων, λοιπόν, των μεγάλων συγκεντρώσεων στις οποίες απαντάται σε LCDs, η ανάκτηση του As θεωρείται ενδιαφέρουσα προς μελέτη και ανάλυση. Λαμβάνοντας υπόψη ότι το αρσενικό έχει παρόμοια γεωχημική συμπεριφορά με εκείνη του αντιμονίου (Stibium, Sb) (Bi et al.,

2011), ο προσδιορισμός του Sb και η δυνατότητα ανάκτησής του περιλαμβάνεται στην παρούσα μελέτη προκειμένου να εξαχθούν περαιτέρω συμπεράσματα.

Το Sb χρησιμοποιείται στον ηλεκτρονικό εξοπλισμό κυρίως στα εξαρτήματα των ημιαγωγών. Ένα από τα υποκατάστατα του ITO, που αναπτύσσονται στη βιομηχανία είναι το οξείδιο αντιμονίου-κασσιτέρου για τις οθόνες LCD (**Wikipedia, Ίνδιο, Internet**).

Γενικά το Sb είναι μια αναδυόμενη τοξική πρόσμειξη με άγνωστη βιολογική λειτουργία. Μαζί με τις ενώσεις του έχουν ταξινομηθεί ως ρύποι προτεραιότητας από την Ευρωπαϊκή Ένωση και τον Οργανισμό Προστασίας του Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών και βρίσκονται στον κατάλογο των απαγορευμένων επικίνδυνων ενώσεων, που καθορίζονται στη Σύμβαση της Βασιλείας (2005). Λίγες είναι οι ευρωπαϊκές χώρες, που περιλαμβάνουν το Sb στην περιβαλλοντική νομοθεσία, αλλά η διεθνής προσοχή αυξάνει σταθερά, δεδομένου ότι θεωρείται ως ένα δυνητικά επιβλαβές στοιχείο (**Cornelis et al., 2006**).

Πρόκειται για ένα κοινό μη σιδηρούχο μέταλλο, ιδιαίτερα στην Κίνα. Κατέχοντας το 56% των βασικών παγκόσμιων αποθεμάτων του αντιμονίου, η Κίνα έχει τις πιο άφθονες πηγές Sb στον κόσμο (**Guo et al., 2014**). Όπως και άλλα σπάνια στοιχεία, η ποσότητα του διαθέσιμου αντιμονίου μειώνεται στον κόσμο. Σύμφωνα με τη Γεωλογική Υπηρεσία των ΗΠΑ, τα παγκόσμια αποθέματα είναι 1.800.000 τόνοι και το 2011 εκτιμάται ότι 169.000 τόνοι εξορύχτηκαν. **Αυτό σημαίνει ότι υπάρχουν μόλις 11 χρόνια, που απομένουν, για την εξόρυξή του.** Επειδή το αντιμόνιο έχει ταξινομηθεί ως τοξική ουσία και επειδή η πρώτη ύλη μειώνεται με ταχείς ρυθμούς, είναι ένα στοιχείο που αξίζει της διαδικασίας ανάκτησης από απόβλητα. Προγενέστερες μελέτες δείχνουν ότι το αντιμόνιο εκπλένεται σε χυμούς εσπεριδοειδών και πόσιμο νερό συσκευασμένο σε μπουκάλια τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου (polyethylene terephthalate, PET) (**Tostar et al., 2013**). Συνοψίζοντας, το αντιμόνιο ναί μεν έχει παρόμοιες βιολογικές ιδιότητες με το αρσενικό, η παρουσία του όμως στους τομείς του περιβάλλοντος και των καταναλωτικών ειδών δικαιολογεί περαιτέρω διερεύνησή του.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

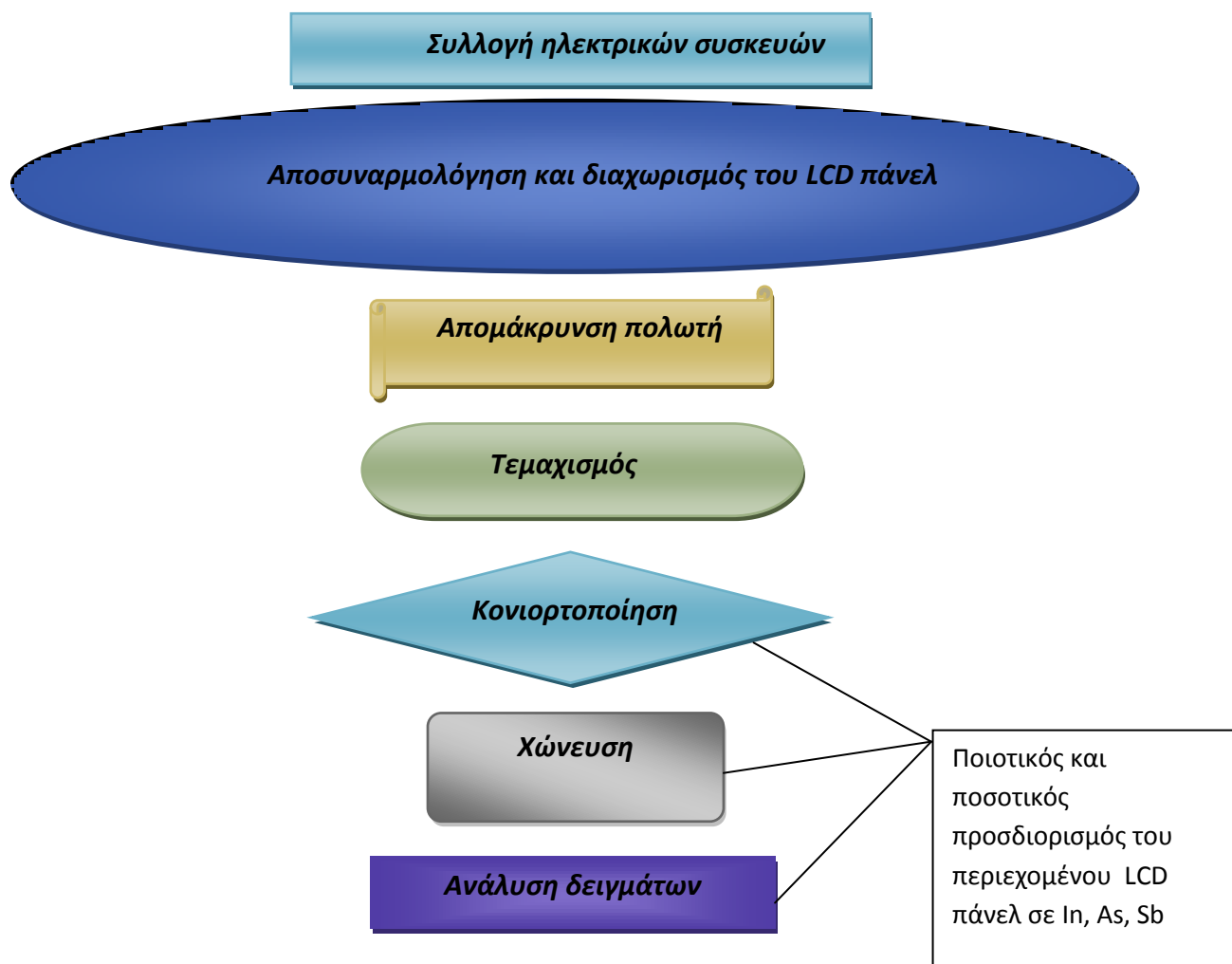
3.1 Στόχος της πειραματικής διαδικασίας

Στην παρούσα εργασία μελετάται ποιοτικά και ποσοτικά η σύσταση του LCD πάνελ ως προς το ίνδιο και το αρσενικό, στοιχεία τα οποία παρουσιάζονται σε μεγάλες ποσότητες στις επίπεδες οθόνες. Το μεν ίνδιο εντοπίζεται στο κράμα, που είναι γνωστό ως οξείδιο ινδίου – κασσιτέρου, ITO, το δε αρσενικό εμφανίζεται σε μεγάλες ποσότητες στο LCD πάνελ λόγω της οπτικής διαύγειας που προσδίδει στην οθόνη. Επίσης, προσδιορίζεται το αντιμόνιο, δεδομένου ότι τείνει να αντικαταστήσει το αρσενικό στα πλαίσια της τεχνολογικής εξέλιξης των συσκευών. Τα παραπάνω στοιχεία κρίθηκαν ως ιδιαίτερης σημασίας ως προς την ικανότητά τους να ανακτηθούν ακολουθώντας κατάλληλες διαδικασίες εκχύλισης οξέων.

Στόχος λοιπόν της παρούσας μελέτης είναι να εκτιμηθεί κατά πόσο τα στοιχεία αυτά είναι δυνατόν να ανακτηθούν υπό την επίδραση της θερμοκρασίας και την επίδραση μίγματος οξέων συναρτήσει του χρόνου. Δεδομένης της υπάρχουσας βιβλιογραφίας, που αφορά στην αποτελεσματικότητα ανάκτησης του ινδίου και λαμβάνοντας, επίσης, υπόψη ότι τόσο το ίνδιο, όσο και το αντιμόνιο είναι κρίσιμα στοιχεία ως προς τη διαθεσιμότητά τους στο περιβάλλον (φυσικοί ορυκτοί πόροι), η μελέτη της δυνατότητας ανάκτησής τους είναι ιδιαίτερα σημαντική προς την κατεύθυνση βιώσιμων λύσεων αναφορικά με τις συσκευές, που βρίσκονται στο τέλος του κύκλου ζωής.

- Δεδομένου ότι τα είδη και οι ποσότητες των μετάλλων πλην του ινδίου, που μπορεί να εκλυθεί από γυαλί LCD, είναι άγνωστα, αλλά και η περιεκτικότητα σε ίνδιο σε μια οθόνη LCD ποικίλλει ανάλογα με τους κατασκευαστές και τα μοντέλα, τα δείγματα πρώτα χωνεύτηκαν, έτσι ώστε να εντοπιστούν τα μεταλλικά είδη που είναι παρόντα και οι ακριβείς τους ποσότητες. Πιο συγκεκριμένα, το πρώτο βήμα της πειραματικής διαδικασίας περιλαμβάνει τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των υπό εξέταση μετάλλων μέσα από κατάλληλη προετοιμασία και επεξεργασία επιλεγμένων οθονών απόβλητου ηλεκτρονικού εξοπλισμού και μετέπειτα ανάλυση των δειγμάτων μέσω φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS).

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε, περιλαμβάνει τις παρακάτω ενέργειες:



Η κονιορτοποίηση, η χώνευση και η ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν έχοντας ως μοναδικό στόχο τον εντοπισμό της ολικής ποσότητας των τριών μετάλλων στο δείγμα, ώστε να υπάρχει μία αρχική εκτίμηση των συγκεντρώσεων αυτών των μετάλλων στο υλικό και ενδεχομένως να συγκριθεί μετέπειτα με την ανακτώμενη ποσότητά τους για περαιτέρω συμπεράσματα. Για τις διεργασίες αυτές απαιτήθηκε μικρή ποσότητα του συνολικού τεμαχισμένου δείγματος, ενώ το υπόλοιπο χρησιμοποιήθηκε για τη μέθοδο εκχύλισης, που ακολούθησε.

- Στο δεύτερο βήμα το συνολικό δείγμα των τεμαχισμένων οθονών χρησιμοποιήθηκε ως είχε σε τρία διαφορετικά μίγματα οξέων, με διάφορες αναλογίες υγρού:στερεού και ταυτόχρονα σε ποικίλες θερμοκρασίες για τη διερεύνηση της δυνατότητας ανάκτησης των In, As και Sb.

Η διαδικασία, που ακολουθήθηκε περιγράφεται ως εξής:



3.2 Συλλογή ηλεκτρικών συσκευών

Κατά το πρώτο στάδιο πραγματοποιήθηκε η συλλογή των συσκευών. Η αναζήτηση πεπαλαιωμένων συσκευών, που περιλαμβάνουν **οθόνες LCD**, έλαβε χώρα στη Διαδημοτική Επιχείρηση Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων, ΔΕΔΙΣΑ. Όλες οι συσκευές, που χρησιμοποιήθηκαν είχαν χαρακτηριστεί ως ΑΗΗΕ και δεν προορίζονταν για περαιτέρω χρήση. Επισημαίνεται ότι πραγματοποιήθηκε επιλογή μόνο οθονών, που είναι ακέραιες και άθικτες προς αποφυγή οποιασδήποτε επιμόλυνσης από άλλου είδους απόβλητα, έτσι ώστε τα αποτελέσματα να είναι αντιπροσωπευτικά του υπό εξέταση εξοπλισμού.

Συγκεκριμένα συγκεντρώθηκαν **6 υπολογιστές** (Εικ. 6):



Εικόνα 6: Δείγμα ηλεκτρονικού εξοπλισμού

Επιλέχθηκαν και προτιμήθηκαν μόνο συσκευές, που κατασκευάστηκαν μετά το 2006 προκειμένου να πληρούν τις προϋποθέσεις της Οδηγίας 2002/95/ΕΚ σχετικά με τον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών σε είδη ηλεκτρικού και

ηλεκτρονικού εξοπλισμού, που τέθηκε σε ισχύ από τον Ιούλιο του 2006, έτσι ώστε τα αποτελέσματα της μελέτης να αντιπροσωπεύουν τη νέα γενιά ηλεκτρονικών συσκευών και συνεπώς κατά το δυνατόν την παρούσα και μελλοντική ροή αποβλήτων. Στον Πίνακα 1 περιλαμβάνονται τα βασικά στοιχεία των συσκευών, που χρησιμοποιήθηκαν.

Πίνακας 1: Χαρακτηριστικά Συλλεχθέντων Συσκευών

Συσκευή	Εταιρία	Μοντέλο	Έτος κυκλοφορίας
υπολογιστής	View Sonic	VA712	2006
	ACER	AL1714	2009
	HP	L1706	2007
	HP	L1706	2007
	ASUS	VW195D	2008
	LG FLATRON	L1919S-SF	2007

Στη συνέχεια παρατίθεται η απεικόνιση της κάθε συσκευής (Εικ. 7).

View Sonic VA712



ACER AL1714



HP L1706



HP L1706



ASUS VW195D



LG FLATRON L1919S-SF



Εικόνα 7: Ξεχωριστή απεικόνιση της κάθε συσκευής που χρησιμοποιήθηκε

3.3 Αποσυναρμολόγηση & διαχωρισμός των οθονών LCDs

Η αποσυναρμολόγηση είναι ένα κρίσιμο βήμα για τη μείωση των ΑΗΗΕ. Κατά τις δύο τελευταίες δεκαετίες, παρά το γεγονός ότι η αποσυναρμολόγηση έχει εφαρμοστεί για να υποστηρίξει την ανακύκλωση και ανακατασκευή των προϊόντων ΑΗΗΕ σε όλο τον κόσμο, η πλήρης αποσυναρμολόγηση των ΑΗΗΕ αποτελεί σπανίως μια ιδανική λύση λόγω του υψηλού κόστους, που συνεπάγεται. Ο σχεδιασμός της αποσυναρμολόγησης και η αλληλουχία των διαδικασιών που περιλαμβάνει, επομένως, είναι ένα σημαντικό θέμα, αλλά παραμένει μία πρόκληση για περαιτέρω έρευνα τα τελευταία χρόνια (**Jin et al., 2013**). Στην παρούσα μελέτη, μέσα από τη διαδικασία της αποσυναρμολόγησης, διαπιστώθηκε ότι η αποσυναρμολόγηση δεν είναι καταστροφική διαδικασία, απεναντίας μπορεί να χαρακτηριστεί ως μία διαδικασία ανάκτησης των μεμονωμένων εξαρτημάτων μίας συσκευής. Τα εργαλεία χρησιμοποιήθηκαν, με τέτοιο τρόπο ώστε τα μεμονωμένα εξαρτήματα που παρήχθησαν να είναι ακέραια και άθικτα σε βαθμό, που θα μπορούσαν

να επαναχρησιμοποιηθούν. Ωστόσο, κατά την διεξαγωγή της έγινε αντιληπτό ότι πρόκειται για μία δύσκολη και χρονοβόρα διαδικασία.

Με τη χρήση κατάλληλων εργαλείων χειρός, αλλά και τον απαραίτητο εξοπλισμό προφυλάξεως, οι συσκευές αποσυναρμολογήθηκαν. Τα κύρια εργαλεία, που χρησιμοποιήθηκαν για την απομόνωση του LCD πάνελ, ήταν *κατσαβίδι ίσιο και κατσαβίδι σταυρός*, ενώ ο απαραίτητος εξοπλισμός ασφαλείας ήταν *γάντια εργασίας και ποδιά εργασίας*, προκειμένου να αποφευχθεί οποιαδήποτε επαφή με το δέρμα. Για την αποφυγή προσμίξεων από δείγμα σε δείγμα τα εργαλεία πλένονταν με σαπουνόνερο και αποιονισμένο νερό πριν από κάθε χρήση.

Κατά την αποσυναρμολόγηση αφαιρέθηκαν τα πλαστικά και μεταλλικά περιβλήματα, τα καλώδια, οι πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων και απομονώθηκε το γυαλί των οθονών χωρίς το πλαστικό ή μεταλλικό πλαίσιο που τις περιέβαλε. Με λίγα λόγια με την ολοκλήρωση της αποσυναρμολόγησης επιτεύχθηκε ο διαχωρισμός του LCD πάνελ. Στην εικόνα 8 παρουσιάζονται τα LCD πάνελ των οθονών, που διαχωρίστηκαν από τις LCD συσκευές.

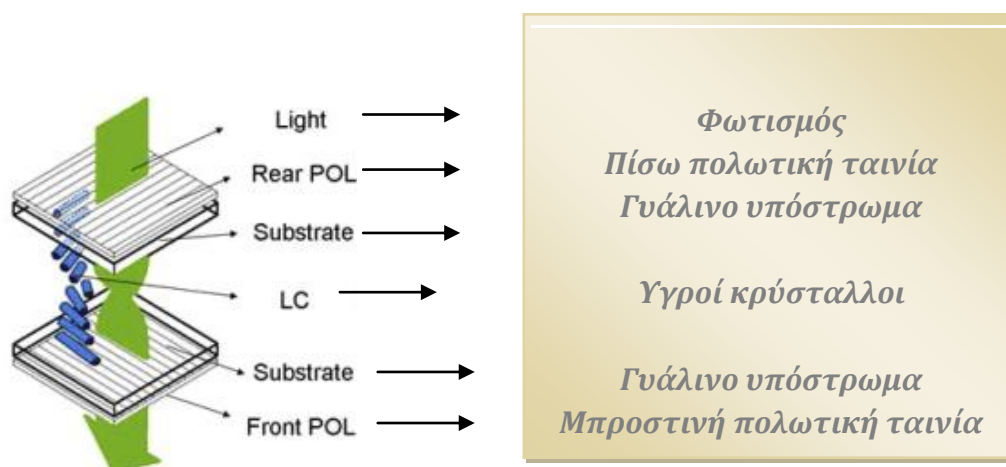


Εικόνα 8: Οθόνες ΑΗΗΕ μετά την αποσυναρμολόγηση

3.4 Απομάκρυνση πολωτικού φιλμ

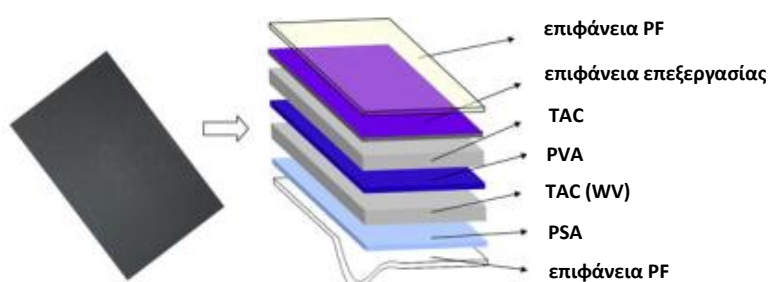
Στοχεύοντας στην καλύτερη ανάκτηση του ινδίου, μετά τον διαχωρισμό του LCD πάνελ κύριος στόχος ήταν η απομόνωση του ΙΤΟ. Πρωτίστως, βασική προϋπόθεση ήταν η απομάκρυνση των πολωτικών φιλμ που βρίσκονται στην εξωτερική πλευρά των δύο

γυάλινων φύλλων και έπειτα η απομάκρυνση των υγρών κρυστάλλων που βρίσκονται ανάμεσα στα δύο γυάλινα υποστρώματα (Εικ. 9).



Εικόνα 9: Στρωματοποίηση LCD πάνελ (Ma et al., 2011)

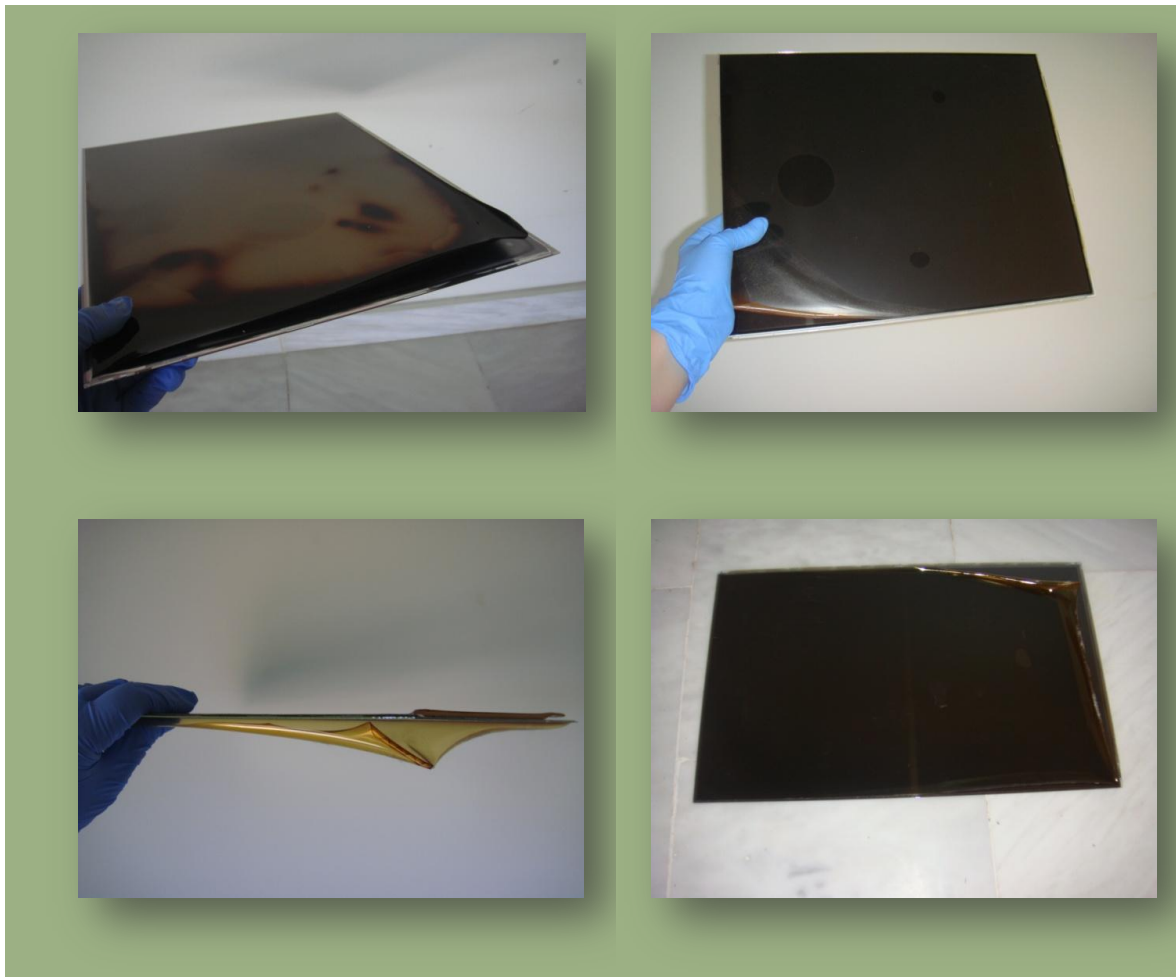
Η πολυεπίπεδη δομή ενός φιλμ πόλωσης τύπου TN (Twisted Nematic) παρουσιάζεται στην Εικόνα 10. Η δομή περιλαμβάνει μεμβράνη προστασίας της επιφάνειας (protection film, PF), μεμβράνη τρι-ακέτυλο κυτταρίνη (tri-acetyl cellulose, TAC), στρώμα πολυβινυλικής αλκοόλης (polyvinyl alcohol, PVA), στρώμα TAC φιλμ με μεγάλη προβολή (WV) αντιστάθμισης, στρώση κόλλας ευαίσθητη σε πίεση (pressure sensitive adhesive, PSA) και απελευθερωμένη ταινία. Αυτά τα λειτουργικά στρώματα, συνθέτουν μια πολύπλοκη πολυεπίπεδη ταινία πόλωσης. Το φιλμ προστασίας της επιφάνειας (PF) είναι μία ευέλικτη, θερμο-ανθεκτική μεμβράνη αποτελούμενη από πολυεστέρες, όπως το πολυαιθυλένιο (polyethylene, PE) ή το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (polyethylene terephthalate, PET) (Ma et al, 2011; Lu et al., 2012). Οι Wang and Xu (2014b) αναφέρουν ότι εκτός από τα στρώματα TAC και PVA η πολωτική μεμβράνη περιλαμβάνει και φωσφορικό τριφαινύλιο (triphenyl phosphate, TPP).



Εικόνα 10: Στρωματοποίηση της δομής μιας τυπικής ταινίας πόλωσης σε μία λειτουργική μονάδα LCD, (αναδιαμορφωμένο από Ma et al., 2011)

Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα η απομάκρυνση του πολωτικού φιλμ είναι εφικτή, όταν το LCD πάνελ τίθεται σε θερμικό σοκ, ενώ η απομάκρυνση των υγρών κρυστάλλων συνηθέστερα περιλαμβάνει μια διαδικασία καθαρισμού τους με τεχνολογία υπερήχων (Li et al., 2009).

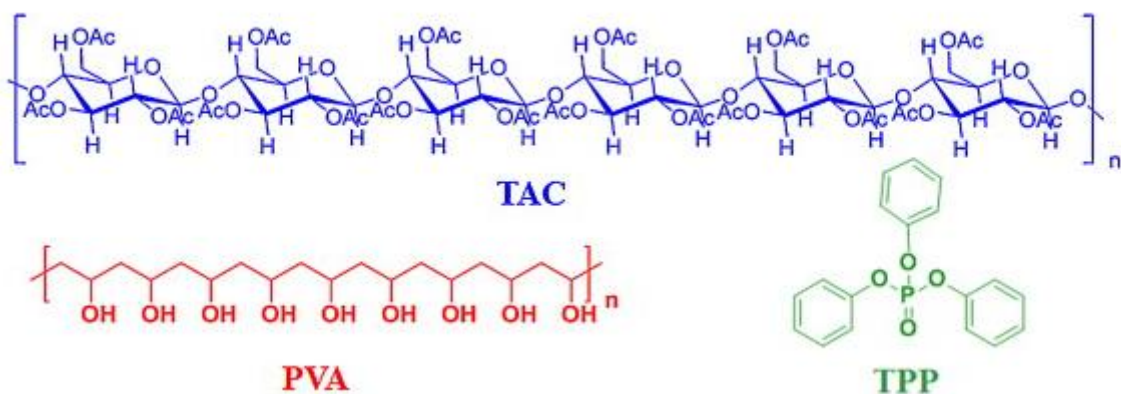
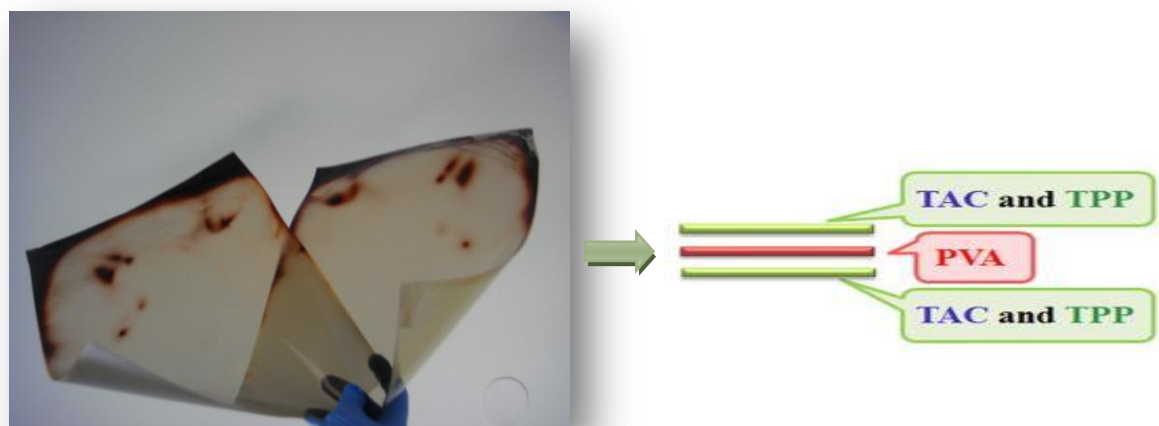
Στα πλαίσια της πειραματικής διαδικασίας, που εκτελέστηκε, για την απομάκρυνση του πολωτικού φιλμ χρησιμοποιήθηκε κλίβανος σε θερμοκρασία 200 °C. Ο χρόνος παραμονής σε αυτή την θερμοκρασία ήταν περίπου 5-10 λεπτά, όπου το πολωτικό φιλμ παραμορφώθηκε και συνεπώς διαχωριζόταν και αποκολλούνταν εύκολα από την οθόνη (Εικ. 11).



Εικόνα 11: Παραμόρφωση πολωτικού φιλμ μετά από έκθεση του LCD πάνελ σε θερμοκρασία 200°C

Δοκιμάζοντας διάφορες θερμοκρασίες, αλλά και την διάρκεια έκθεσης για κάθε οθόνη διαπιστώθηκε ότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες από την προαναφερθείσα (200°C), παρατηρήθηκε έκλυση αερίων και δυσοσμία στο χώρο παρά τη χρήση απαγωγού

μεγάλης ισχύς, γεγονός το οποίο επιβεβαιώνεται και βιβλιογραφικά. Οι **Zhuang et al. (2012)** αναφέρουν ότι ναι μεν η θερμική μέθοδος προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα για τη διαχείριση των LCD αποβλήτων, όπως εύκολη υλοποίηση και υψηλή απόδοση, ωστόσο, ορισμένοι ανεπιθύμητοι ατμοσφαιρικοί ρύποι είναι πιθανό να παρατηρηθούν στην περίπτωση απανθράκωσης του πολωτή. Αυξάνοντας τον χρόνο έκθεσης του δείγματος (10 λεπτά) σε θερμική επεξεργασία, παρατηρήθηκε επίσης απανθράκωση του πολωτικού φιλμ, με συνέπεια, αναλόγως το ποσοστό ανάκτησής του μειωνόταν.



Εικόνα 12: Ανάκτηση μπροστινού και πίσω πολωτή

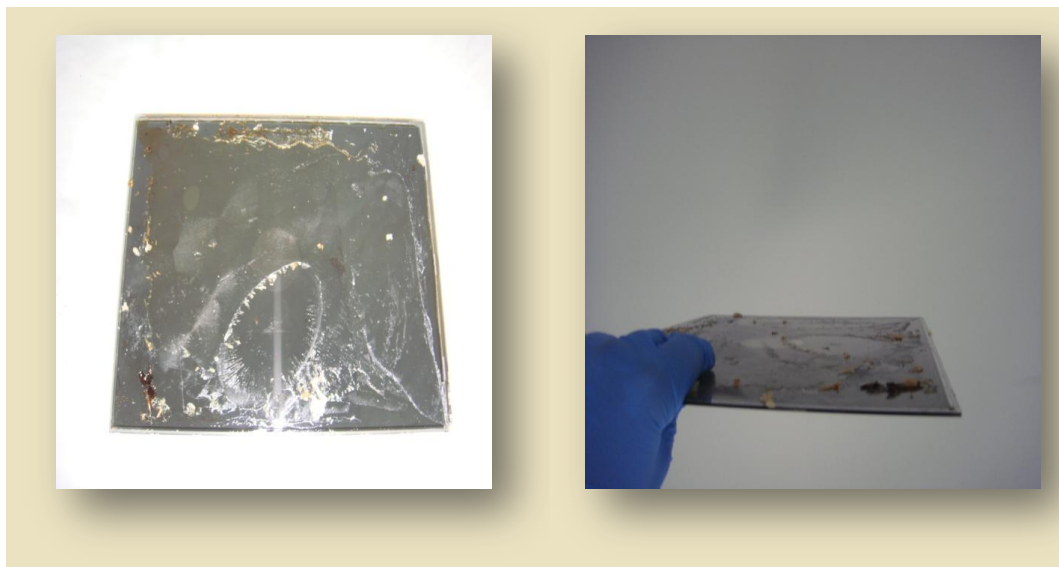
Η επιτυχία του θερμικού διαχωρισμού του πολωτή απαιτεί θερμική παραμόρφωση των δύο πολυμερών σε συνδυασμό με την αποφυγή δευτερογενούς ρύπανσης, που προκύπτει από την αποσύνθεση των πολυμερών υλικών (έκλυση αερίων), αλλά και την επίτευξη ανάκτησης των υλικών. Βάσει των διαφόρων δοκιμών, μπορεί να ειπωθεί ότι ο

πολωτής απομακρύνθηκε σε υψηλό ποσοστό, περίπου 90%, σε διάρκεια περίπου 7 λεπτών στους 200⁰C (Εικ. 12).

Περιγραφή της παραμόρφωσης του πολωτή

Γενικά, όπως αναφέρθηκε, εκτιμάται ότι η πολωτική μεμβράνη αποτελείται κυρίως από δύο είδη πολυμερών: την τριοξική κυτταρίνη και την πολυβινυλική αλκοόλη (**Li et al., 2009**). Στο πείραμα παρατηρήθηκε ότι η πολυβινυλική αλκοόλη μαλακώνει σε ένα βαθμό λόγω της θέρμανσης, αποχρωματίζεται σταδιακά καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται και αποσυντίθεται, όταν η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη από 200 ⁰C ή αντίστοιχα όταν η διάρκεια έκθεσης αυξάνεται. Ωστόσο, η τριοξική κυτταρίνη στην εξωτερική στοιβάδα του πολωτή δεν έχει καμία εμφανή τήξη και δεν γίνεται εύκολα μαλακή μέχρι τους 200 ⁰C. Για το λόγο αυτό πρέπει η θερμοκρασία να ρυθμιστεί σε συνδυασμό με τη διάρκεια στοχεύοντας στον βέλτιστο θερμικό διαχωρισμό.

Αφού αφαιρέθηκε ο πολωτής, οι οθόνες είχαν την ακόλουθη μορφή (Εικ. 13):



Εικόνα 13: Μορφή του πάνελ μετά την απομάκρυνση του πολωτή

Πάνω στο γυαλί παρέμεινε σημαντική ποσότητα κόλλας. Η κόλλα απομακρύνθηκε με χρήση ακετόνης και ιδιαίτερα προσεκτικό τρίψιμο, έτσι ώστε να μη χαραχθεί το ITO, που θα μπορούσε να συνεπάγεται τυχόν απώλεια ινδίου. Η διαδικασία αυτή ήταν αρκετά δύσκολη λόγω της επίμονης κόλλας, αλλά και γιατί τα εγκλωβισμένα αέρια προκαλούσαν μεγάλη δυσοσμία. Εν τέλει η κόλλα απομακρύνθηκε από τις οθόνες

πλήρως με ποσοστό 100% και η μορφή των οθονών μετά τον καθαρισμό ήταν η εξής (Εικ. 14):



Εικόνα 14: Τελική μορφή του πάνελ μετά την αφαίρεση της κόλλας

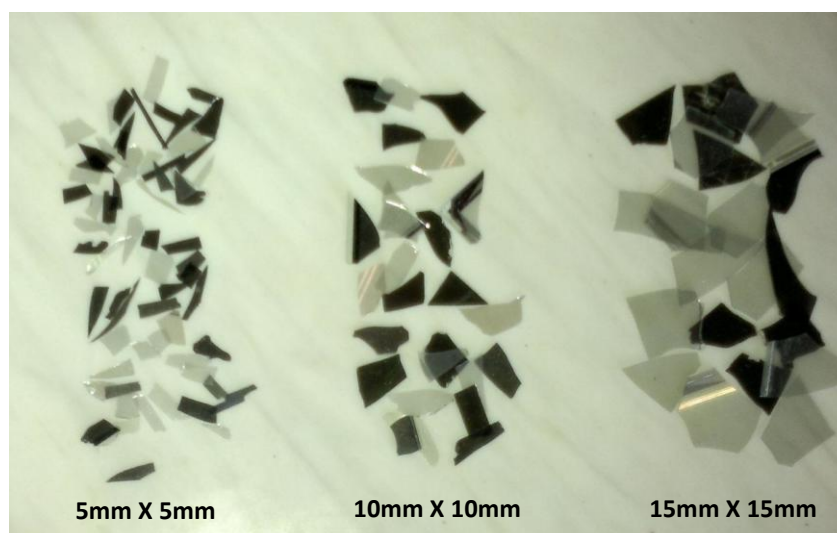
Στη συνέχεια η διαδικασία προέβλεπε απομάκρυνση των υγρών κρυστάλλων προκειμένου να απομονωθεί το ITO. Μια διαδικασία, η οποία συνήθως πραγματοποιείται υποβοηθούμενη από υπερήχους (Li et al., 2009, Zhuang et al., 2012). Η διαδικασία αυτή δεν ήταν εφικτή λόγω απουσίας του απαραίτητου εξοπλισμού. Επομένως πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι τα δείγματα και τα αποτελέσματα, που θα προκύψουν από την παρούσα εργασία περιλαμβάνουν εκτός από το ITO, το γυαλί και την περιεχόμενη ποσότητα υγρών κρυστάλλων, τα οποία πιθανώς να παρεμποδίσουν την διαδικασία ανάκτησης των μετάλλων.

3.5 Τεμαχισμός

Υπάρχουν αρκετές μελέτες που περιγράφουν, πώς γίνεται η ανάκτηση του ινδίου από το ITO μέσω πυρομεταλλουργικών ή υδρομεταλλουργικών μεθόδων, καθώς και με εκχύλιση με διαλύτη, έκπλυση ή καθίζηση. Το άμεσο συμπέρασμα που μπορεί κανείς να εξαγάγει μετά την επανεξέταση αυτών των μεθόδων είναι ότι αυτές οι διαδικασίες είναι αποτελεσματικές στην ανάκτηση ινδίου, υπό την προϋπόθεση ότι η στρώση ITO είναι «απελευθερωμένη» μέσω μιας τεχνικής μείωσης του μεγέθους. Το ζήτημα που προκύπτει ωστόσο, αφορά τη διερεύνηση του κατάλληλου μεγέθους, που θα συνεπάγεται και υψηλότερη ανάκτηση του μετάλλου.

Σε αυτή τη διατριβή, ακολουθήθηκε μια χειρονακτική μέθοδος κατά την οποία τεμαχίστηκαν και οι 6 οθόνες των υπολογιστών και το υλικό τους αναμίχτηκε πολύ καλά ως και τη δημιουργία ενός ομοιογενούς μίγματος. Για την κοπή της υάλου χρησιμοποιήθηκε ψαλίδι. Είναι γενικά επιθυμητό το μέγεθος των τεμαχίων να είναι όσο το δυνατόν ομοιόμορφο, ώστε το κάθε τεμάχιο να απαιτεί περίπου τον ίδιο χρόνο για να εκχυλιστεί. Ωστόσο, δεδομένου ότι το γυαλί δύσκολα θρυμματίζεται στο επιθυμητό μέγεθος, παρήχθησαν άνισα τεμάχια. Επομένως μετά την κοπή, τα θραύσματα που παρήχθησαν χωρίστηκαν σε τρία δείγματα της τάξεως των 5mm X 5mm, 10mm X 10mm και 15mm X 15mm (Εικ. 15).

Στο σημείο αυτό, λαμβάνοντας υπόψη ότι το μέγεθος του υλικού θα είχε άμεση επίδραση στην ταχύτητα διάλυσης των μετάλλων του υλικού, τέθηκε το ζήτημα του μεγέθους τεμαχίων, που θα ήταν καταλληλότερα. Θεωρητικά, όσο μικρότερο είναι το μέγεθος, τόσο μεγαλύτερη είναι η διεπιφάνεια ανάμεσα στο στερεό και το υγρό, και επομένως τόσο μεγαλύτερη είναι η ταχύτητα μεταφοράς της διαλυτής ουσίας(μέταλλο) στο υγρό. Από την άλλη πλευρά, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη και το πόσο λεπτή είναι η επιφάνεια του τεμαχίου. Έχει παρατηρηθεί ότι τα πολύ μικρά λεπτά τεμάχια θα πρέπει να αποφεύγονται, καθώς περιλαμβάνουν μεγάλη ποσότητα μικρών σωματιδίων τα οποία σφηνώνουν στα διάκενα των μεγαλύτερων σωματιδίων με αποτέλεσμα να εμποδίζουν τη ροή του διαλύτη.



Εικόνα 15: Δείγματα μετά από τον τεμαχισμό

Εξετάζοντας βιβλιογραφικά την επιρροή του μεγέθους των τεμαχίων, διαπιστώθηκε ότι επικρατούν διάφορες απόψεις. Οι **Li et al. (2011)** αναφέρουν ότι το μέγεθος των σωματιδίων δεν έχει προφανείς επιπτώσεις στην εκχύλιση ινδίου. Ωστόσο, εντός του εύρους πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στη μελέτη (**Zhuang et al., 2012**) διαπιστώθηκε ότι τα μεγάλα τεμάχια είναι αποδοτικότερα προς ανάκτηση υλικών. Αυτό έχει εξηγηθεί στο παρελθόν πειραματικά ως εξής: καθώς το μέγεθος του θρυμματισμένου γυαλιού μειώνεται, υποτίθεται πως η επιφάνεια επίδρασης του διαλύματος οξέος αυξάνει. Ωστόσο, στο πείραμα των **Lee et al. (2013)**, παρατηρήθηκε δραστική μείωση στην ποσότητα του διαλυμένου ινδίου λόγω πιθανής μείωσης της επιφάνειας των πολύτιμων περιεχομένων, που λαμβάνει χώρα κατά την συσσωμάτωση των μικρότερων σωματιδίων που παράγουν.

Βασιζόμενοι σε όλα τα παραπάνω, αλλά και στην παραδοχή ότι το ίνδιο βρίσκεται ομοιόμορφα κατανεμημένο σε κάποιες συγκεκριμένες «θέσεις» του υλικού στη ροή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν κατεξοχήν μόνο τα μεσαία τεμάχια της τάξεως 10mm X 10mm θεωρώντας ότι αυτό το μέγεθος θα βοηθήσει το διαλυτικό μέσο (οξύ) να εισχωρήσει ευκολότερα στις «θέσεις», που απαντάται το ίνδιο, η διάλυση θα γίνει ταχύτερα και η εκχύλιση ευκολότερα.

3.6 Κονιορτοποίηση

Το στάδιο της κονιορτοποίησης πραγματοποιήθηκε στην συσκευή ομογενοποίησης στερεών δειγμάτων του εργαστηρίου Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων, *pulverisette 19 FRITCH*, η οποία συνδέεται με κυκλώνα *Nabertherm* (Εικ. 16). Η κονιορτοποίηση στόχευε στη μετατροπή του υλικού από μορφή τεμαχίων σε μορφή σκόνης. Τοποθετήθηκε στη συσκευή το μαχαίρι κοπής και κόσκινο διαμέτρου 0,5mm, έτσι ώστε το υλικό που θα παραχθεί να είναι κοκκομετρίας 0,5mm και μικρότερης. Σε αυτό το στάδιο απαιτήθηκε μικρή ποσότητα του ομογενοποιημένου ολικού δείγματος τεμαχίων που παρήχθησαν κατά τον τεμαχισμό, έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί ολική χώνευση και να εκτιμηθεί η μέγιστη συγκέντρωση του κάθε μετάλλου.

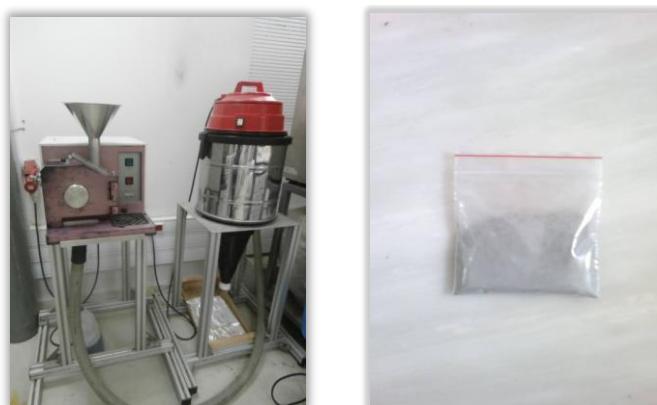
Η αρχή λειτουργίας της συσκευής ομογενοποίησης περιλαμβάνει τα παρακάτω βήματα:

1^ο Βήμα: Τέθηκε σε λειτουργία το μηχάνημα χωρίς δείγμα, προκειμένου να εξέλθει όση ποσότητα είχε παραμείνει σε αυτό από προηγούμενες χρήσεις.

2^ο Βήμα: Τοποθετήθηκε η ποσότητα του δείγματος που επρόκειτο να κονιορτοποιηθεί με στόχο την ομογενοποίηση της συσκευής, ώστε να μην υπάρχει κανένα υπόλειμμα από προηγούμενο δείγμα.

3^ο Βήμα: Ακολούθησε προσεκτικό καθάρισμα του μαχαιριού, της χοάνης, του κόσκινου και του γυάλινου δοχείου συλλογής με σαπουνόνερο και απιονισμένο νερό, καθώς και βούρτσισμα της συσκευής για τυχόν υπολείμματα. Χρήση της συσκευής πραγματοποιήθηκε, εφόσον τα εξαρτήματα στέγνωσαν τελείως, ώστε να μην κολλήσει το δείγμα στις επιφάνειες των εξαρτημάτων.

4^ο Βήμα: Εκκίνηση της συσκευής (για 10 περίπου δευτερόλεπτα) για κοπή του δείγματος και συλλογή της σκόνης σε πλαστικό σακουλάκι (Εικ. 16).



Εικόνα 16: Μαχαιρόμυλος FRITCH pulverisette 19 - δείγμα σε σκόνη

3.7 Χώνευση

Για τη μετατροπή των δειγμάτων από στερεή μορφή σε μορφή διαλύματος, ώστε να ακολουθήσει μετέπειτα στοιχειακή ανάλυση με φασματομετρία, επιλέχθηκε χώνευση σε φούρνο με μικροκύματα. Η χώνευση πραγματοποιήθηκε στον ειδικό φούρνο *MARS 6 Microwave Reactor System CEM*, που βρίσκεται στο χώρο του εργαστηρίου (Εικ. 17). Προκειμένου τα αποτελέσματα να είναι αντιπροσωπευτικά, από το κονιορτοποιημένο

ομοιογενές υλικό χωνεύτηκαν δύο δείγματα, ώστε να εξακριβωθούν οι συγκεντρώσεις των υπό εξέταση μετάλλων.



Εικόνα 17: MARS 6 Microwave Reactor System CEM

Το πρόγραμμα που επιλέχθηκε, ήταν το platinum metal. Πριν τοποθετηθούν τα δείγματα στο φούρνο τηρήθηκαν οι προβλεπόμενες οδηγίες της μεθόδου.

Σύμφωνα με τις οδηγίες:

- το κάθε δείγμα (**100 mg υλικού**) μετρήθηκε στη ζυγαριά *A & D INSTRUMENTS LTD*, (ακρίβεια οργάνου 4 δεκαδικά)
- η ποσότητα αυτή τοποθετήθηκε έπειτα σε δοχεία (vessels)
- παράλληλα παρασκευάστηκε **10 mL μίγματος νιτρικού και υδροχλωρικού οξέος (HNO_3 και HCl) με αναλογία 1:5**, ποσότητα που τοποθετήθηκε σε κάθε ένα από τα δύο vessels που περιείχε ήδη το στερεό δείγμα (σκόνη). Η διαδικασία αυτή έγινε στον απαγωγό, φορώντας γάντια και ειδική μάσκα λόγω της ενδεχόμενης έκλυσης οξέων,
- στη συνέχεια τα δύο vessels σφραγίστηκαν προσεκτικά, έτσι ώστε η οπή, που βρίσκεται στο καπάκι των vessels, να είναι ελεύθερη (αυτό έγινε για να την αποφυγή έκλυσης αερίων κατά το ξεβίδωμα),
- μετά το σφράγισμα των vessels, ακολούθησε προσεκτική τοποθέτηση στον φούρνο στις θέσεις που προβλέπει το μηχάνημα. Το πρώτο vessel ήταν το πρότυπο και τοποθετήθηκε στη θέση 1,
- με την τοποθέτηση του πρότυπου δείγματος εισήχθη και το θερμόμετρο, το οποίο συνδέεται με τον φούρνο και με το πρότυπο vessel. Στο σημείο αυτό, τοποθετήθηκε επίσης ο αισθητήρας πίεσης, που συνδέθηκε ομοίως, τόσο με το πρότυπο δείγμα όσο και με τον φούρνο, έπειτα τοποθετήθηκε το δεύτερο vessel στην προβλεπόμενη θέση. Όταν τα δείγματα ήταν έτοιμα και τοποθετημένα σωστά, όπως και οι συνδέσεις του

θερμομέτρου και της πίεσης, η συσκευή ήταν έτοιμη να λειτουργήσει. Ο φούρνος διαθέτει αισθητήρες καταμέτρησης, οι οποίοι αναγνωρίζουν αυτόματα τον τύπο και τον αριθμό των δειγμάτων, έπειτα καθορίζει αυτόματα όλες τις παραμέτρους, ρυθμίζει την ισχύ και εκτελεί χώνευση σε όλα τα δείγματα, που βρίσκονται τοποθετημένα στο εσωτερικό του.

Η μέθοδος, η οποία περιγράφηκε, περιλαμβάνει τρία στάδια: στο πρώτο στάδιο η θερμοκρασία αυξάνεται μέχρι να φτάσει στους **180 °C**, στο δεύτερο στάδιο γίνεται η διαδικασία της χώνευσης και στο τρίτο στάδιο η θερμοκρασία πέφτει, καθώς ο φούρνος έχει τη δυνατότητα να προκαλεί διακυμάνσεις στη θερμοκρασία.

Τα χαρακτηριστικά της μεθόδου παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2: Χαρακτηριστικά Χώνευσης

Μέθοδος	Αναλογία οξέος	Ποσότητα Δείγματος	Θερμοκρασία	Διάρκεια
Platinum metal	10 MI (HNO ₃ :HCl,1:5)	100 mg	180 °C	20 min

Μετά την ολοκλήρωση της χώνευσης ακολούθησε προσεκτικό άνοιγμα του κάθε vessel. Τα δύο διαλύματα διηθήθηκαν με φίλτρο σε orange vials και στη συνέχεια αραιώθηκαν με απιονισμένο νερό μέχρι τα 45 mL.

3.8 Ανάλυση δειγμάτων

Η ανάλυση των δειγμάτων για ανιχνεύσεις τοξικών μετάλλων έλαβε χώρα στο ICP-MS (Inductive Coupled Plasma Mass Spectrometer) 7500cx coupled with Autosampler Series 3000, Agilent Technologies της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος με τη χρήση του επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος με φασματομετρία μαζών (Εικ. 18, 19). Η φασματοφωτομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα είναι η σύζευξη δύο πολύ καλά καταρτισμένων τεχνικών. Όλα σχεδόν τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα μπορούν να προσδιοριστούν με την τεχνική ICP-MS με όρια ανίχνευσης 0,01-1 ng/mL (Ebdon and Evans, 1998). Τα στοιχεία που εξετάστηκαν στα δείγματα είναι τα εξής: In, As, Sb.



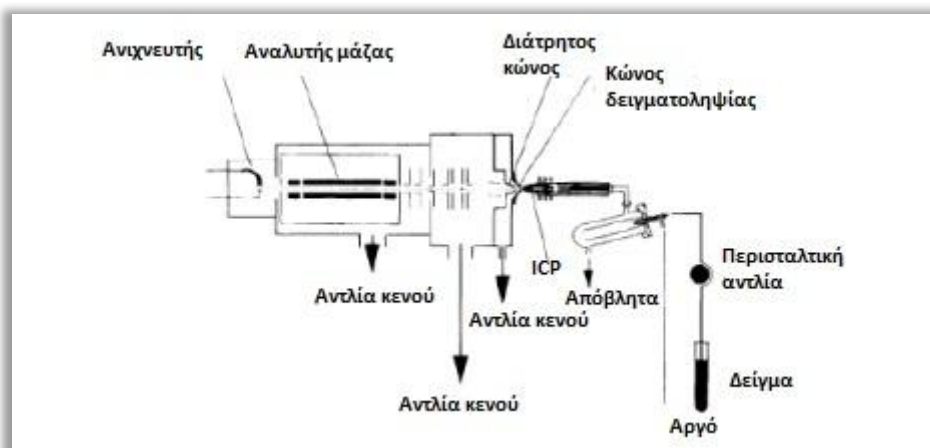
Εικόνα 18: ICP-MS 7500cx, Agilent Technologies



Εικόνα 19: Autosampler ASX-500

Τα κυριότερα μέρη ενός οργάνου ICP-MS φαίνονται στην εικόνα 20:

- το σύστημα εισαγωγής δείγματος
- η πηγή ιόντων ICP
- το σύστημα εισαγωγής των ιόντων
- το σύστημα κενού
- αναλυτής μάζας
- ανιχνευτής ιόντων

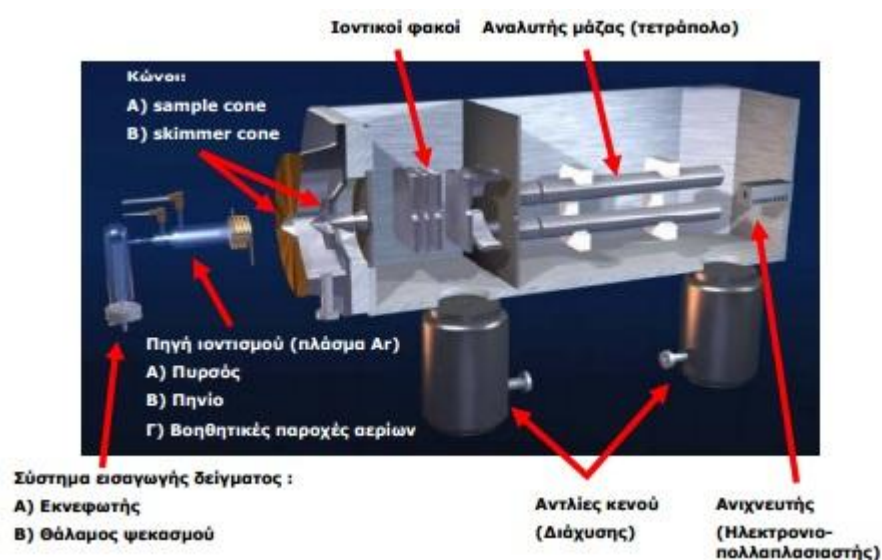


Εικόνα 20: Μέρη οργάνου ICP-MS, (Ebdon and Evans, 1998)

Τα βήματα που ακολουθούνται αφού το δείγμα εισέλθει στο μηχάνημα ανάλυσης είναι τα εξής:

- Το διάλυμα του δείγματος εισάγεται με αντλία στον εκνεφωτή, όπου νεφοποιείται, σχηματίζοντας ένα λεπτό αερόλυμα (aerosol).

- Το αερόλυμα θερμαίνεται επαγωγικά σε υψηλή θερμοκρασία (6000-10000 K) πλάσματος αργού(Ar), το οποίο διασπά και ιονίζει το δείγμα για να παράγει ένα νέφος θετικά φορτισμένων ιόντων.
- Τα ιόντα του δείγματος εκχυλίζονται από το πλάσμα σε ένα σύστημα κενού που περιέχει ένα τετραπολικό αναλυτή ή μάζα φίλτρου.
- Τα ιόντα διαχωρίζονται και ταξινομούνται από τον αναλυτή με βάση τον λόγο μάζα προς φορτίο (m/z) με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα φάσμα (πλήθος ιόντων).
- Η συγκέντρωση ιόντων ενός συγκεκριμένου λόγου μάζας προς το φορτίο μετράται με ένα ηλεκτρονικό ανιχνευτή πολλαπλασιαστή.
- Ο ρυθμός καταμέτρησης, που λαμβάνεται για ένα συγκεκριμένο ιόν, συγκρίνεται με την καμπύλη βαθμονόμησης για να δώσει τη συγκέντρωση του εν λόγω στοιχείου στο δείγμα (*Agilent 7500 series ICP-MS, Hardware Manual*).



Εικόνα 21: Αρχή λειτουργίας ICP-MS

Δίνεται το κατώτερο όριο ανίχνευσης, ή DL (Detection Limit), δηλαδή η χαμηλότερη ποσότητα, για κάθε στοιχείο, που ήταν δυνατό να ανιχνευτεί στο ICP-MS, αλλά και τα όρια ποσοτικοποίησης, που είναι ενδεικτικά της ποσότητας των υπό εξέταση στοιχείων, που βρίσκονται στα δείγματα (Πίνακας 3).

Πίνακας 3: Όρια Ανίχνευσης και Όρια Ποσοτικοποίησης των στοιχείων που αναλύθηκαν

Στοιχείο	Μάζα	Μονάδα συγκέντρωσης	Όριο ανίχνευσης DL	Όριο ποσοτικοποίησης QL
In	115	μg/kg	5,22E-04	1,74E-03
As	75	μg/kg	5,91E-02	1,97E-01
Sb	121	μg/kg	2,74E-03	9,12E-03

Το όριο ανίχνευσης υπολογίζεται από τη μέση τιμή του τυφλού, την τυπική απόκλιση του τυφλού και κάποιον παράγοντα εμπιστοσύνης. Ένας άλλος παράγοντας, που επηρεάζει το όριο ανίχνευσης, είναι η ακρίβεια του οργάνου που χρησιμοποιήθηκε για να προβλέψει τις συγκεντρώσεις των στοιχείων.

3.9 Εκχύλιση

Μία απλή μέθοδος εκχύλισης στερεού μπορεί να γίνει με θέρμανση σε έναν υδατικό διαλύτη και στη συνέχεια απόχυση ή διήθηση του δείγματος. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται ευρέως για ανάκτηση μετάλλων που εμπεριέχονται σε απόβλητα LCDs. Τα πειράματα εκχύλισης που πραγματοποιήθηκαν, είχαν ως στόχο να μελετηθεί η δυνατότητα ανάκτησης των υπό εξέταση μετάλλων (In, As, Sb). Προκειμένου να εξεταστούν οι διάφορες παράμετροι, η διαδικασία εφαρμόστηκε σε ποικίλες θερμοκρασίες, διαφορετικές αναλογίες οξέων και διαφορετικές αναλογίες στερεού υγρού.

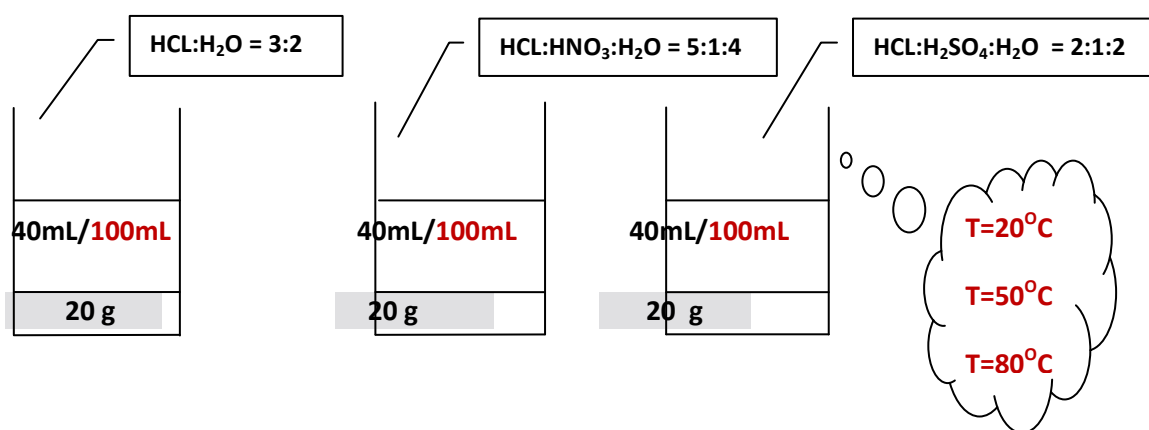
Παρασκευάστηκαν αρχικά τρία διαλύματα ανόργανων οξέων:

- $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 3:2$ με αναλογία όγκου 120:80 mL
- $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 5:1:4$ με αναλογία όγκου 100:20:80 mL
- $\text{HCl}:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O} = 2:1:2$ με αναλογία όγκου 80:40:80 mL

Πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές πειραμάτων, σε θερμοκρασία: α) 20 °C, β) 50 °C και γ) 80 °C με αναλογία στερεού:υγρού=1:2 (20g/40mL) (πυκνότητα πολφού) και τρεις σειρές πειραμάτων στις ίδιες θερμοκρασίες με αναλογία στερεού:υγρού=1:5 (20g/100mL).

Και στις δύο περιπτώσεις το κάθε πείραμα περιελάμβανε τρεις διαφορετικές εκχυλίσσεις ταυτόχρονα, όπου στην κάθε μία η ποσότητα στερεού υλικού ήταν σταθερή 20g και η

ποσότητα υγρού μίγματος οξέων είτε 40mL, είτε 100 mL των αρχικών διαλυμάτων που παρασκευάστηκαν. Επομένως, σε κάθε πείραμα τα τρία δείγματα διέφεραν ως προς την αναλογία οξέων του διαλύματος (Σχ. 1). Οι λήψεις του υπερκείμενου υγρού επαναλαμβάνονταν ανά χρονικά διαστήματα των 10 λεπτών για διάρκεια μίας ώρας σε κάθε δείγμα.



Σχήμα 1: Πείραμα εκχύλισης

Τρία ποτήρια ζέσεως τοποθετούνταν σε θερμοστατούμενο υδατόλουτρο στην επιθυμητή θερμοκρασία με σφάλμα οργάνου $\pm 1^\circ\text{C}$ και οι μετρήσεις του υπερκείμενου υγρού πραγματοποιούνταν με χρήση σύριγγας ανά διαστήματα των 10 λεπτών. Επομένως, αναλογούσαν 6 μετρήσεις σε μία ώρα για κάθε δείγμα που εκχυλίζονταν και αντίστοιχα 18 μετρήσεις συνολικά στα πλαίσια ενός πειράματος.

Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε στον απαγωγό, με ειδική μάσκα για να αποφευχθεί οποιαδήποτε εισπνοή προερχόμενη από την εξάτμιση των οξέων. Όπως είναι προφανές, η αναμενόμενη εξάτμιση των οξέων περιόριζε εξ αρχής τη διάρκεια εξαγωγής του κάθε πειράματος. Για το λόγο αυτό επιλέχτηκε να γίνονται 10λεπτες δειγματοληψίες σε διάρκεια μίας ώρας, έτσι ώστε να παρέχεται ο απαραίτητος ενδιάμεσος χρόνος για την προετοιμασία των φίλτρων, την αλλαγή σύριγγας κλπ., και ταυτόχρονα να μην εξατμιστεί σε μεγάλο βαθμό το διάλυμα. Συνολικά έγιναν 108 λήψεις της τάξεως του ενός mL. Μετά την κάθε λήψη το υπερκείμενο υγρό διηθούνταν με ειδικά φίλτρα σε orange vial και ακολουθούσε τοποθέτηση στο ψυγείο μέχρι την ανάλυση των δειγμάτων.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Αποτελέσματα ολικής χώνευσης

Οι αναλύσεις των δύο χωνευμένων δειγμάτων έδωσαν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

Πίνακας 2: Συγκεντρώσεις μετάλλων μετά τη χώνευση

	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μέσος όρος
Στοιχείο	Συγκέντρωση (mg/kg)		
In	648	411	530
As	331	360	346
Sb	24	24	24

Οι τιμές που προέκυψαν από τα δύο δείγματα, ήταν παραπλήσιες και για τα τρία στοιχεία, γεγονός που ήταν αναμενόμενο, εφόσον τα δύο δείγματα προήλθαν από το συνολικό ομογενοποιημένο υλικό. Οι αριθμητικές αποκλίσεις που παρουσιάστηκαν, θεωρήθηκαν αμελητέες, ωστόσο, υπολογίστηκε ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων κάθε μετάλλου, προκειμένου οι τιμές συγκέντρωσης να είναι αντιπροσωπευτικές του δείγματος. Όσον αφορά τις αποκλίσεις που προέκυψαν, κρίνονται λογικές, καθώς, στα πλαίσια της ομογενοποίησης του LCD υλικού από τους έξι υπολογιστές, είναι πιθανό να υπάρχουν μικρές διακυμάνσεις, δεδομένου ότι η ομογενοποίηση στερεού υλικού δεν μπορεί να επιτευχτεί στο 100% και ιδίως όταν το δείγμα στερεού, που θα χρησιμοποιηθεί ως αντιπροσωπευτικό, είναι 100 mg εκ του συνολικού, που φτάνει το 1 kg. Βέβαια αυτό δεν συνεπάγεται μεγάλες αποκλίσεις, καθώς τα συστατικά του LCD πάνελ είναι ομοιόμορφα κατανομημένα, βάσει της ειδικής στρωματοποίησης των τμημάτων από τα οποία αποτελείται.

Η χώνευση έδωσε σημαντικές πληροφορίες για την περιεκτικότητα ινδίου στο LCD δείγμα που χρησιμοποιήθηκε. Το δείγμα θεωρήθηκε πλούσιο σε ίνδιο (**530 mg-In/kg-LCD**). Εντοπίστηκε διπλάσια και άνω τιμή συγκέντρωσης συγκριτικά με τις τυπικές τιμές, που παρέχει η βιβλιογραφία (**250mg-In/kg-γυαλιού**) (Yang et al., 2013) γεγονός που προσδίδει περισσότερη αξία στο σκοπό της παρούσας μελέτης.

Δεδομένου ότι οι παραπάνω συγκεντρώσεις αναφέρονται στο γυαλί μαζί με το ITO, μια εξίσου σημαντική πληροφορία παρέχει η σύγκριση με το περιεχόμενο ινδίου σε ITO. Οι **Wang et al. 2013** υποστηρίζουν ότι η συγκέντρωση στο ITO ανέρχεται σε 102 mg-In/kg-ITO. Επομένως, αυτή η πληροφορία υπαινίσσεται την παρουσία ινδίου και στο γυαλί και μάλιστα μεγάλης ποσοστιαίας τιμής.

4.2 Αποτελέσματα εκχύλισης

Τα αποτελέσματα του ICP-MS που προέκυψαν από τη διεξαγωγή των πειραμάτων εκχύλισης, παρουσιάζονται με μορφή διαγραμμάτων. Το κάθε στοιχείο μελετάται μεμονωμένα ως προς τη δυνατότητα εκχύλισής του βάσει της εκάστοτε θερμοκρασίας και των οξέων στα οποία διαλύεται το δείγμα. Αρχικά παρατίθενται οι συγκεντρώσεις των μετάλλων συναρτήσει του χρόνου για αναλογία στερεού:υγρού = 1:2 και έπειτα για αναλογία στερεού:υγρού = 1:5. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι συγκεντρώσεις διάλυσης παρέχουν ενδείξεις όσον αφορά την αλληλεπίδραση στερεού-υγρού στις διάφορες συνθήκες (θερμοκρασία, μίγμα οξέων και αναλογία στερεού υγρού) καθώς και ενδείξεις για την εκχύλιση των μετάλλων, ωστόσο τα άμεσα συμπεράσματα για την δυνατότητα εκχύλισης/ανάκτησης των μετάλλων και το βαθμό καθαρότητάς τους θα εξαχθούν από τον υπολογισμό της απόδοσης εκχύλισης.

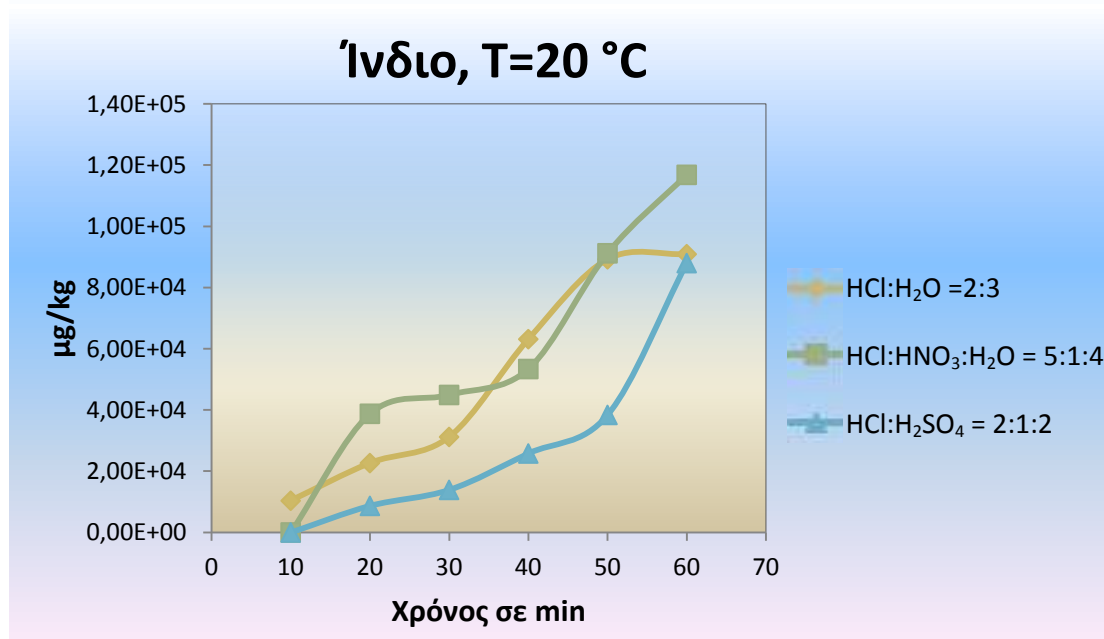
■ Αναλογία στερεού:υγρού =1:2 (πυκνότητα πολφού)

Ίνδιο

Όπως αναφέρθηκε και στην πειραματική διαδικασία, λόγω απουσίας του απαραίτητου εξοπλισμού, δεν πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός του LCD glass από το ITO και η απομάκρυνση των υγρών κρυστάλλων, επίσης δεν ήταν εφικτή με τεχνολογία υπερήχων, που είθισται για αυτόν το σκοπό (**Li et al., 2009**). Ως επακόλουθο, δεν έλαβε χώρα διαχωρισμός του ινδίου από τον κασσίτερο με καταβύθιση από θειούχα ένωση (**Li et al., 2011, Li et al., 2014b**), όπως ορίζεται στη βιβλιογραφία. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα

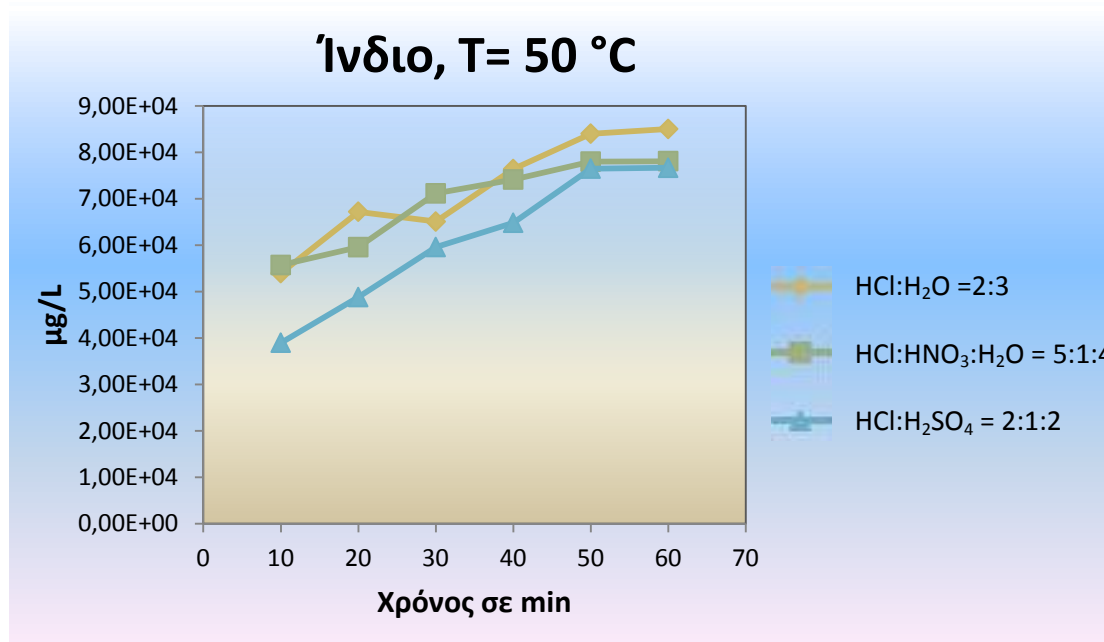
προαναφερθέντα βήματα προ-επεξεργασίας θα ήταν καθοριστικά για την άνοδο της απόδοσης ανάκτησης, αλλά και για την υψηλή καθαρότητα των ανακτηθέντων μετάλλων. Επίσης, πηγές αβεβαιότητας των τιμών μπορεί να οφείλονται σε τυχόν έμφυτη ανομοιογένεια του δείγματος, καθώς και στην ανάμιξη/ομογενοποίηση του LCD υλικού οθονών διαφόρων μοντέλων, που έλαβε χώρα προκειμένου να συλλεχθεί η απαιτούμενη ποσότητα δείγματος για τις εκχυλίσεις. Τέλος, απώλεια υλικού πιθανώς έχει συμβεί κατά τη διάρκεια του τεμαχισμού καταλήγοντας σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις ινδίου. Λαμβάνοντας υπόψη τα ανωτέρω, εκτιμάται ότι υπάρχει κάποια σχετική τυπική απόκλιση των τιμών ινδίου, που παρατίθενται, από τις πραγματικές.

Τα διαγράμματα 1, 2 και 3 απεικονίζουν τις καμπύλες της συγκέντρωσης διάλυσης του ινδίου συναρτήσει του χρόνου σε θερμοκρασία 20, 50 και 80°C, αντίστοιχα. Από τις γραφικές παραστάσεις που εικονίζονται διαφαίνεται η μεγάλη επίδραση του HCl, η οποία είναι καταλυτική στην ανάκτηση του ινδίου. Η αποτελεσματικότητα του HCl στην ανάκτηση ινδίου έχει επαληθευθεί στο παρελθόν από τις μελέτες των **Dodbiba et al. (2012)**, **Li et al. (2009)** και **Li et al. (2014a)**. Ένας άλλος σημαντικός λόγος, που συντελεί στην ανάκτησή του είναι οι χαρακτηριστικές ιδιότητές του. Όντας μαλακό και εύτηκτο, το ίνδιο σημειώνει υψηλά ποσοστά ανάκτησης.



Διάγραμμα 1: Ίνδιο, T=20°C, αναλογία στερεού:υγρού = 1:2

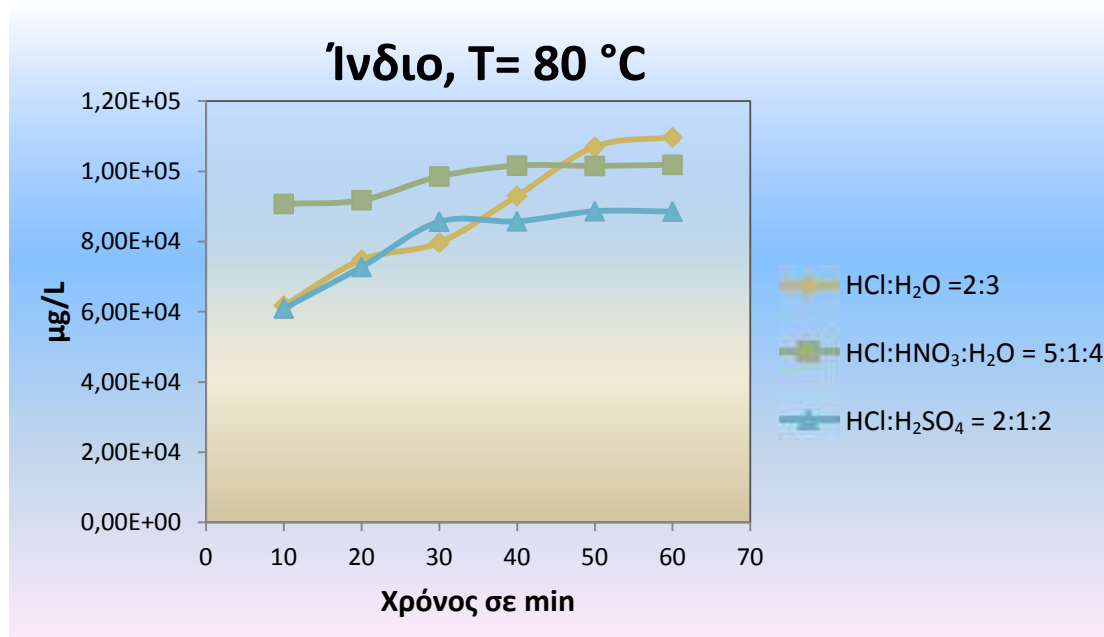
Η γραφική παράσταση (Διαγ. 1) υποδεικνύει ότι σε θερμοκρασία δωματίου, οι συγκεντρώσεις του ινδίου αυξάνονται σταδιακά. Παρατηρείται μία γραμμική συσχέτιση μεταξύ της αύξησης των συγκεντρώσεων και της αύξησης του χρόνου. Είναι ολοφάνερο ότι δεν υπάρχει κάποια διακριτή «ζώνη εξισορρόπησης», δηλαδή κάποιο χρονικό σημείο από το οποίο και έπειτα οι συγκεντρώσεις του ινδίου κυμαίνονται σε σταθερά επίπεδα. Αυτό δε συνεπάγεται αυτομάτως ότι η επέκταση του χρόνου έκθεσης του υλικού θα επέφερε περαιτέρω αύξηση των τιμών, καθώς βιβλιογραφικά εκτιμάται ότι μετά από μία ώρα εκχύλισης σε τέτοιου είδους οξέα ολοκληρώνεται ουσιαστικά η αντίδραση, ενώ περαιτέρω επέκταση του χρόνου δεν μπορεί να βελτιώσει το ρυθμό εκχύλισης (Li et al., 2009). Αναφορικά με την επίδραση της οξύτητας στο ρυθμό εκχύλισης, ως επί το πλείστον η αναλογία οξέων $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 5:1:4$ παρουσιάζεται ως η πιο αποδοτική με μέγιστη συγκέντρωση διάλυσης $1,18\text{E}+05 \text{ } \mu\text{g/L}$. Παρατηρείται, λοιπόν, ότι το νιτρικό οξύ ευνόησε ακόμα περισσότερο τη διαδικασία της ανάκτησης.



Διάγραμμα 2: Ίνδιο, $T=50^\circ\text{C}$, αναλογία στερεού:υγρού = 1:2

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα στη θερμοκρασία 50°C (Διαγ. 2), διαπιστώθηκε από την πρώτη κιόλας μέτρηση (10') διάλυση του μετάλλου, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι η θερμοκρασία επιδρά θετικά στην ταχύτητα της ανάκτησης του ινδίου. Με το πέρας του χρόνου ωστόσο, υπάρχει ομαλή αύξηση των συγκεντρώσεων. Αυτό μπορεί να θεωρηθεί λογικό δεδομένου ότι στην αρχή της εκχύλισης ο διαλύτης είναι σχετικά καθαρός με

αποτέλεσμα να αυξάνεται πολύ η συγκέντρωση διάλυσης, ενώ σταδιακά η ταχύτητα εκχύλισης μειώνεται καθώς στο διάλυμα υπάρχουν σωματίδια. Εξισορρόπηση των τιμών σημειώνεται μετά τα 50 λεπτά παραμονής του στερεού υλικού στο μίγμα οξέων. Παρακολουθώντας πιο προσεκτικά τις τιμές του ινδίου, προκύπτει ότι παρά το γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις των πρώτων μετρήσεων είναι υψηλότερες, η μέγιστη συγκέντρωση στους 50°C συγκριτικά με την αντίστοιχη μέγιστη σε θερμοκρασία δωματίου, ήταν απρόσμενα μικρότερη. Ναι μεν αυξήθηκε η ταχύτητα της αντίδρασης, αλλά η απόδοση μειώθηκε. Καταλήγοντας, υπάρχει μια αβεβαιότητα ως προς την επίδραση της θερμοκρασίας, παρόλο που παρουσιάζει υψηλές συγκεντρώσεις στην αρχή της έκθεσης του υλικού στο διάλυμα. Αναφορικά με την επίδραση της αναλογίας οξέων, καλύτερη διαλυτοποίηση του στοιχείου εμφανίζεται στο διάλυμα $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 3:2$ με τιμή $8,50\text{E}+05$ $\mu\text{g/L}$.



Διάγραμμα 3: Ινδιο, $T=80^{\circ}\text{C}$, αναλογία στερεού:υγρού = 1:2

Σε σταθερή θερμοκρασία 80°C (Διαγ. 3) διαπιστώθηκε ότι η διαλυτότητα του ινδίου είναι ιδιαίτερα υψηλή από την αρχή. Με το πέρας του χρόνου βέβαια οι συγκεντρώσεις διάλυσης αυξάνονται με αρκετά χαμηλό ρυθμό, γεγονός που δεν είναι παράλογο όπως εξηγήθηκε και παραπάνω. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η καμπύλη του δείγματος που υποβλήθηκε σε νιτρικό οξύ, η οποία εμφανίζει τιμές εξισορρόπησης εξαρχής. Στα υπόλοιπα δείγματα, η εξισορρόπηση των τιμών επέρχεται περίπου στα τριάντα λεπτά

παραμονής του στερεού στο διάλυμα, με βέλτιστη συγκέντρωση να σημειώνεται με τη χρήση της αναλογίας $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=3:2$. Διαπιστώνεται ότι το HCl είναι ο καλύτερος εκχυλιστής, εκλεκτικός για το ίνδιο. Επιβεβαιώνεται επίσης ότι η υψηλή θερμοκρασία βοηθά στην ταχεία και άμεση εκχύλιση του μετάλλου, δεν επιφέρει όμως υψηλότερη απόδοση ανάκτησης, αλλά εφάμιλλη με αυτή στη θερμοκρασία δωματίου. Αυτό ενδεχομένως συνεπάγεται ότι επιτεύχθηκε η μέγιστη διάλυση του στοιχείου. Είναι ακόμα πιθανό να σχετίζεται με τον παρεμποδιστικό παράγοντα, το γυαλί, μέσα στο οποίο είναι κατανεμημένο το ίνδιο. Η στρώση του γυαλιού προσθέτει αντίσταση στη διάλυση του ινδίου και δεν επιτρέπει περαιτέρω διάλυση του μετάλλου ακόμα και σε υψηλή θερμοκρασία.

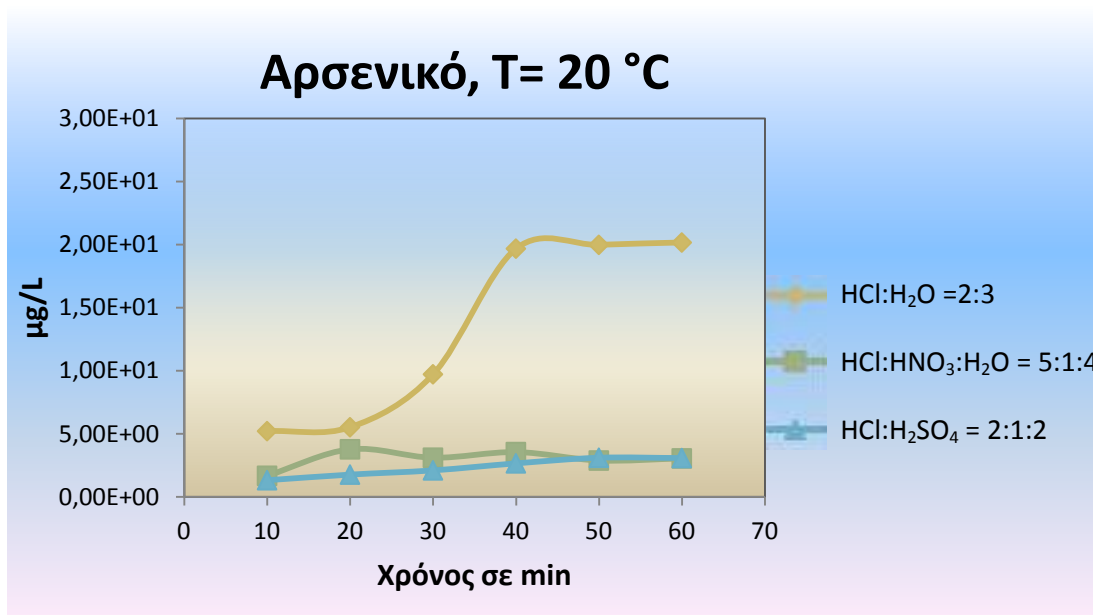
Εν περιλήψει, διαπιστώθηκε ότι καλύτερη διάλυση του ινδίου παρουσιάζουν τα δείγματα, που διαλυτοποιήθηκαν σε αναλογία οξέων $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=3:2$ και $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=5:1:4$. Αντίθετα, το θειϊκό οξύ εμφανίζεται λιγότερο δραστικό επιβραδύνοντας τη διαδικασία ανάκτησης. Η επιβραδυνόμενη δράση του θειϊκού οξέος έχει προσδιοριστεί βιβλιογραφικά σε μελέτη ανάκτησης ινδίου, η οποία αναφέρει ότι η ποσότητα ινδίου, που διαλύθηκε σε HCl έφτασε σε τιμές ισορροπίας μέσα σε διάρκεια 2 ωρών, ενώ τουλάχιστον 4 ώρες απαιτήθηκαν σε H_2SO_4 για να επικρατήσει η ίδια κατάσταση (Yang et al., 2013).

Όσον αφορά τη θερμοκρασία, η αύξησή της δεν απέφερε υψηλές συγκεντρώσεις διάλυσης, παρόλο που η ταχύτητα εκχύλισης αυξήθηκε. Δεδομένων των τελικών συγκεντρώσεων, αποδείχθηκε ότι η θερμοκρασία δωματίου έχει εξίσου καλά αποτελέσματα με τη θερμοκρασία 80°C , ενώ ταυτόχρονα από την άποψη της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης, δεν ενέχει τον κίνδυνο εξάτμισης των πτητικών οξέων, που δύσκολα μπορεί να αποφευχθεί με περαιτέρω ενίσχυση της θερμοκρασίας στους 80°C .

Αρσενικό

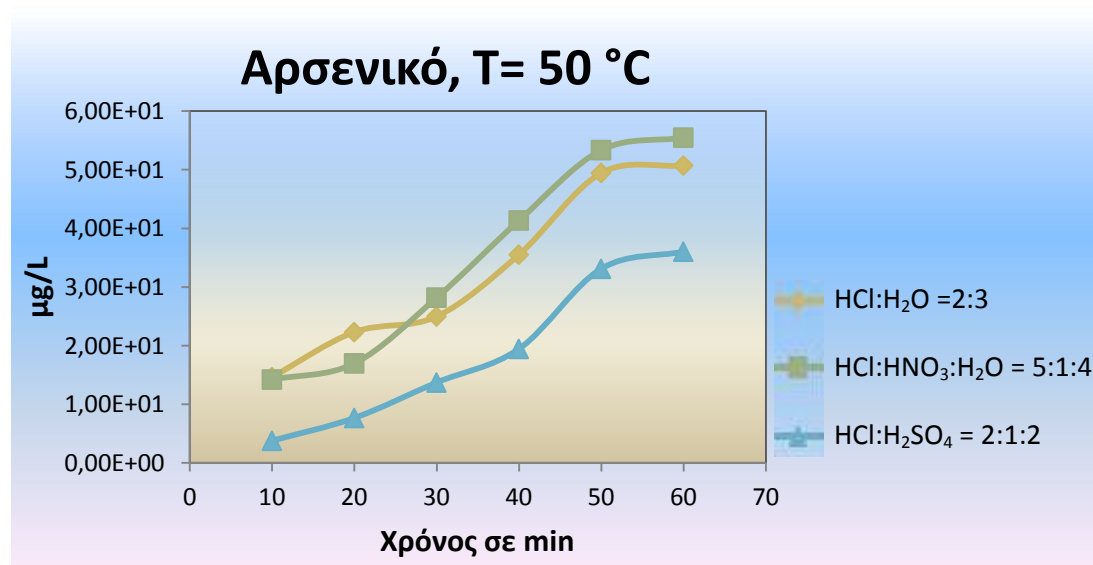
Στην συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα, που αφορούν τη δυνατότητα ανάκτησης του αρσενικού. Οι συγκεντρώσεις του κρίνονται αρκετά χαμηλές. Εν μέρει αυτό εξηγείται, δεδομένου ότι η ολική ποσότητα του στοιχείου που μετρήθηκε στα πλαίσια της ολικής χώνευσης, ήταν μικρή. Πέραν τούτου, το αρσενικό είναι στοιχείο λιγότερο

εύπλαστο από το ίνδιο, εμφανίζει χαμηλή θερμική αγωγιμότητα και είναι αδιάλυτο στους διάφορους διαλύτες.



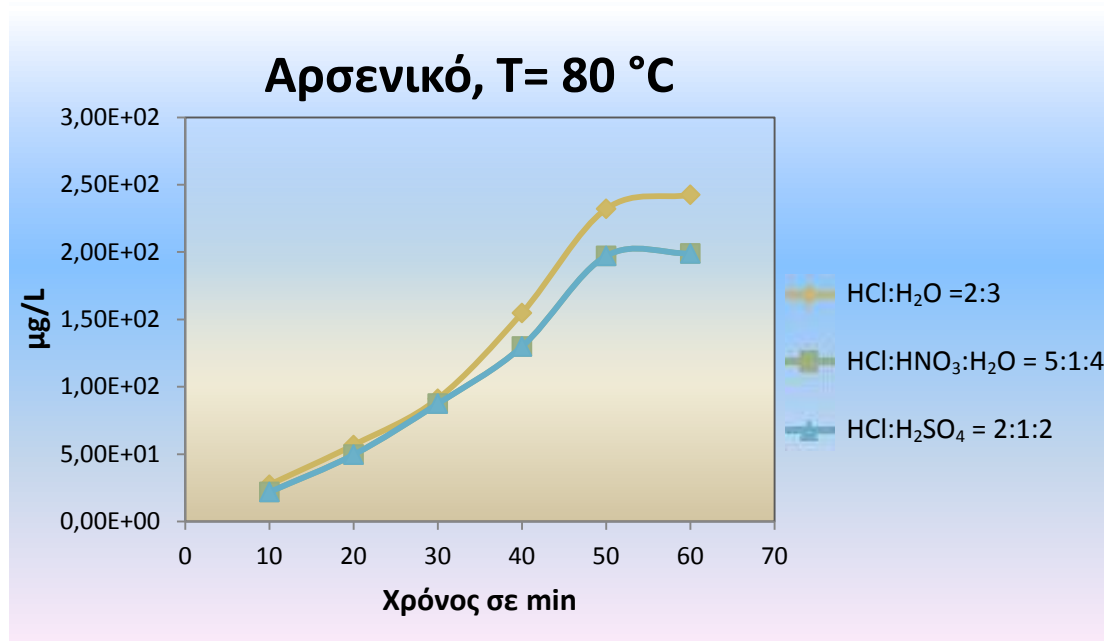
Διάγραμμα 4: Αρσενικό, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, αναλογία στερεού:υγρού = 1:2

Στο διάγραμμα 4 είναι εμφανής η μικρή ποσοστιαία ανάκτηση του αρσενικού. Η θερμοκρασία δωματίου δεν επιταχύνει την ανάκτηση καθ' όλη τη διάρκεια των μετρήσεων. Οι παρατηρούμενες συγκεντρώσεις θεωρούνται ήσσονος σημασίας και στις τρεις περιπτώσεις οξέων. Ωστόσο, είναι εμφανές ότι το HCl διαλυτοποιεί καλύτερα το αρσενικό.



Διάγραμμα 5: Αρσενικό, $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, αναλογία στερεού:υγρού = 1:2

Με την αύξηση της θερμοκρασίας (Διαγ. 5) παρατηρείται αύξηση των συγκεντρώσεων του μετάλλου στο υγρό εκχύλισης. Η αύξηση των τιμών δεν είναι άμεση, αλλά επέρχεται σταδιακά. Μπορεί να θεωρηθεί ότι οι καμπύλες ακολουθούν γραμμική μεταβολή, με εξισορρόπηση της συγκέντρωσης μετά τα 50 λεπτά διεξαγωγής του πειράματος. Φαίνεται πως η θερμοκρασία αποτελεί ρυθμιστικό παράγοντα της διάλυσης του αρσενικού και η αύξησή της συνεπάγεται αύξηση της διαλυτότητας του μετάλλου. Αυτό θεωρείται λογικό δεδομένου ότι αυξάνεται η διάχυση της διαλυτής ουσίας (αρσενικό) από την πορώδη δομή του στερεού στο διάλυμα. Παράλληλα, όσον αφορά το διαλυτικό μέσο, το νιτρικό οξύ φαίνεται να αποδίδει ελαφρώς περισσότερο συγκριτικά με τα άλλα δύο οξέα.



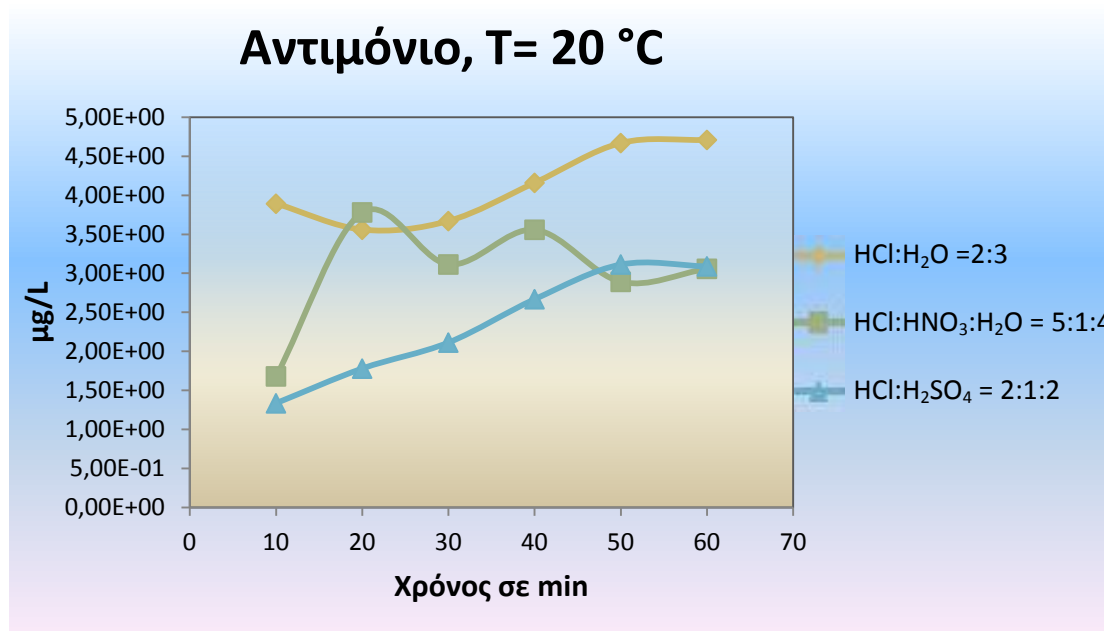
Διάγραμμα 6: Αρσενικό, T= 80 °C, αναλογία στερεού:υγρού = 1:2

Ομοίως, στη θερμοκρασία 80°C (Διαγ. 6) παρατηρείται σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης του αρσενικού. Προκύπτει επίσης το συμπέρασμα ότι κυρίως το υδροχλωρικό οξύ επιταχύνει την ανάκτησή του συγκριτικά με τις καμπύλες νιτρικού και θειϊκού οξέος, που είναι εφάμιλλες. Συνολικά, η θερμοκρασία επηρεάζει θετικά τη διαλυτοποίηση του αρσενικού. Συγκρίνοντας τις διαφορές και τις ομοιότητες ινδίου και αρσενικού, μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα: α) το ίνδιο διαλυτοποιείται καλύτερα

από το αρσενικό, β) τόσο για το ίνδιο όσο και για το αρσενικό το βέλτιστο οξύ διαλυτοποίησης είναι το HCl και το HNO₃.

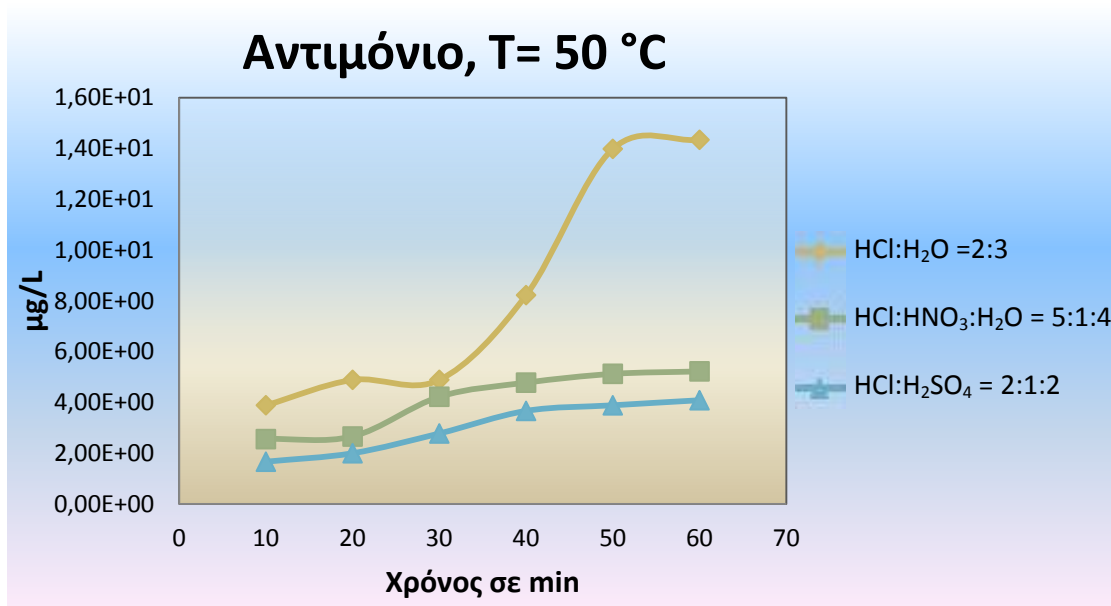
Αντιμόνιο

Τα αποτελέσματα του αντιμονίου παρουσιάζονται στη συνέχεια (Διαγ. 7, 8, 9). Το αντιμόνιο εμφάνισε τις μικρότερες συγκεντρώσεις μεταξύ των τριών μετάλλων, που εξετάστηκαν. Κύριος λόγος παρεμπόδισης της ανάκτησης αντιμονίου, ήταν η ελάχιστη ποσότητα με την οποία απαντάται σε LCD πάνελ.



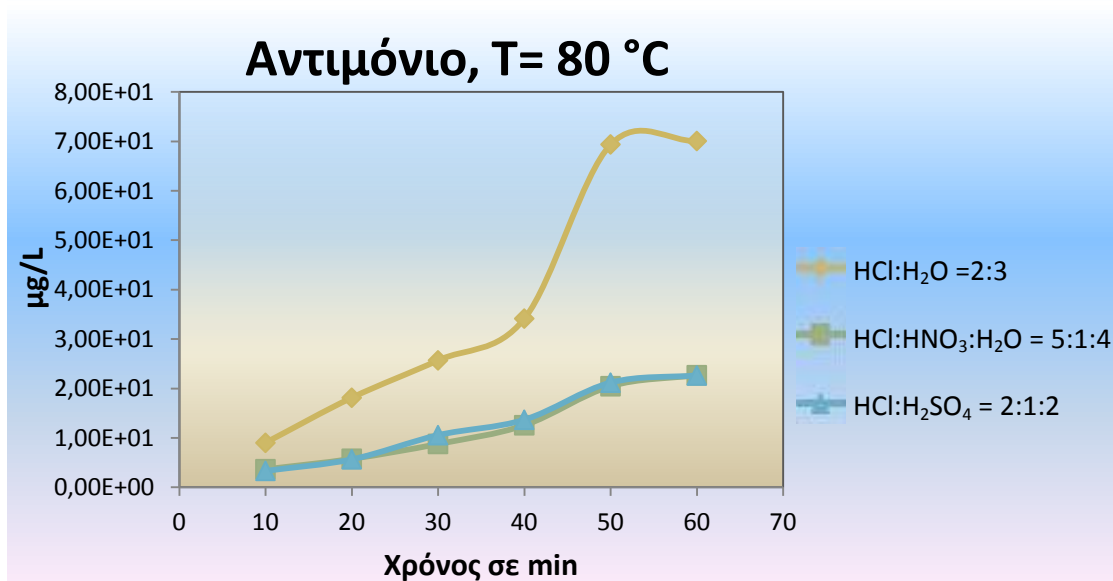
Διάγραμμα 7: Αντιμόνιο, T= 20 °C, αναλογία στερεού:υγρού = 1:2

Οι τιμές του αντιμονίου είναι χαμηλές (Διαγ. 7). Η απόδοση και των τριών αναλογιών οξέων είναι αμελητέα, ως και μηδενική, γεγονός που οφείλεται αφενός στη μικρή ποσότητα αντιμονίου αφετέρου στο γεγονός ότι παρουσιάζει συγγενικές ιδιότητες με το αρσενικό, το οποίο όπως αναφέρθηκε είναι αδιάλυτο. Παρά τις μικρές διαφορές των συγκεντρώσεων στους διαλύτες, προκύπτει πως το HCl υπερισχύει έναντι των άλλων οξέων. Πάντως, η θερμοκρασία δωματίου δεν ωθεί τη διάλυση του αντιμονίου.



Διάγραμμα 8: Αντιμόνιο, T= 50 °C, αναλογία στερεού:υγρού = 1:2

Η αύξηση της θερμοκρασίας στους 50°C (Διαγ. 8) δεν οδήγησε σε ανάλογη αύξηση των συγκεντρώσεων αντιμονίου. Ως εκ τούτου, διαπιστώνεται ότι το νιτρικό και το θειικό οξύ παραμένουν εντελώς ανεπηρέαστα από την επίδραση της θερμοκρασίας. Παρατηρείται μόνο μια αύξηση του αντιμονίου στο δείγμα με διάλυμα αναλογίας HCl:H₂O = 3:2. Τόσο η αναλογία οξέων, όσο και η θερμοκρασία δε διαπιστώνεται να κατέχουν καίριο ρόλο στην ανάκτηση του εν λόγω στοιχείου.

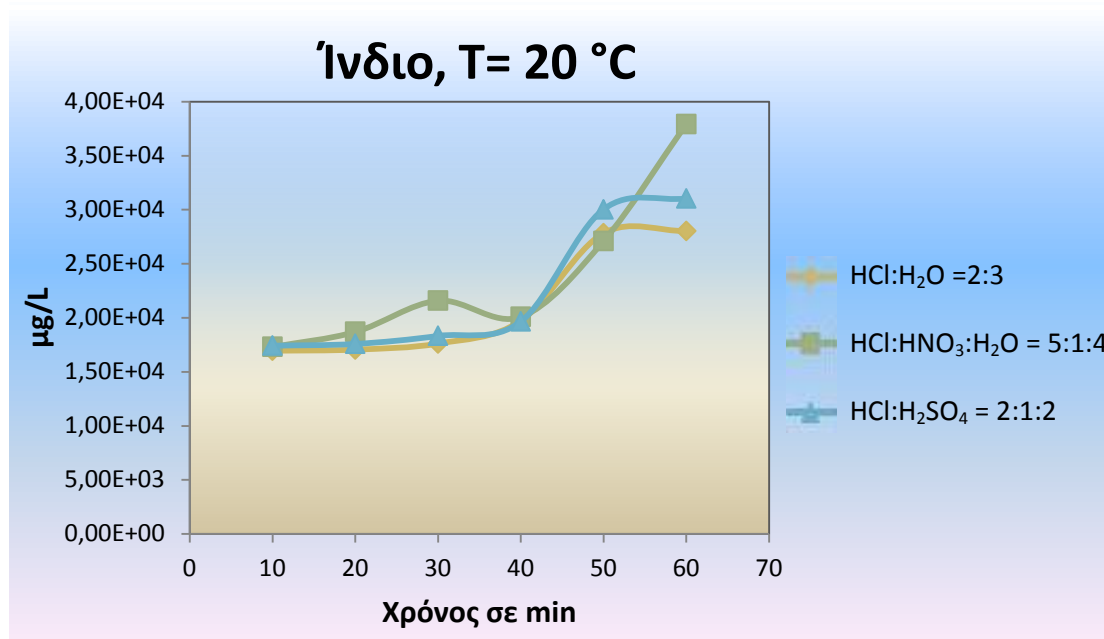


Διάγραμμα 9: Αντιμόνιο, T= 80 °C, αναλογία στερεού:υγρού = 1:2

Στη θερμοκρασία 80°C (Διαγ. 9) είναι εμφανής η αύξηση των συγκεντρώσεων στο δείγμα με αναλογία $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 3:2$. Ωστόσο, παρά την αύξηση, οι παρατηρούμενες τιμές δεν είναι ικανοποιητικές σε τέτοιο βαθμό, που να χαρακτηρίσουν την ανάκτηση ως αποδοτική.

■ Αναλογία στερεού:υγρού = 1:5 (πυκνότητα πολφού)

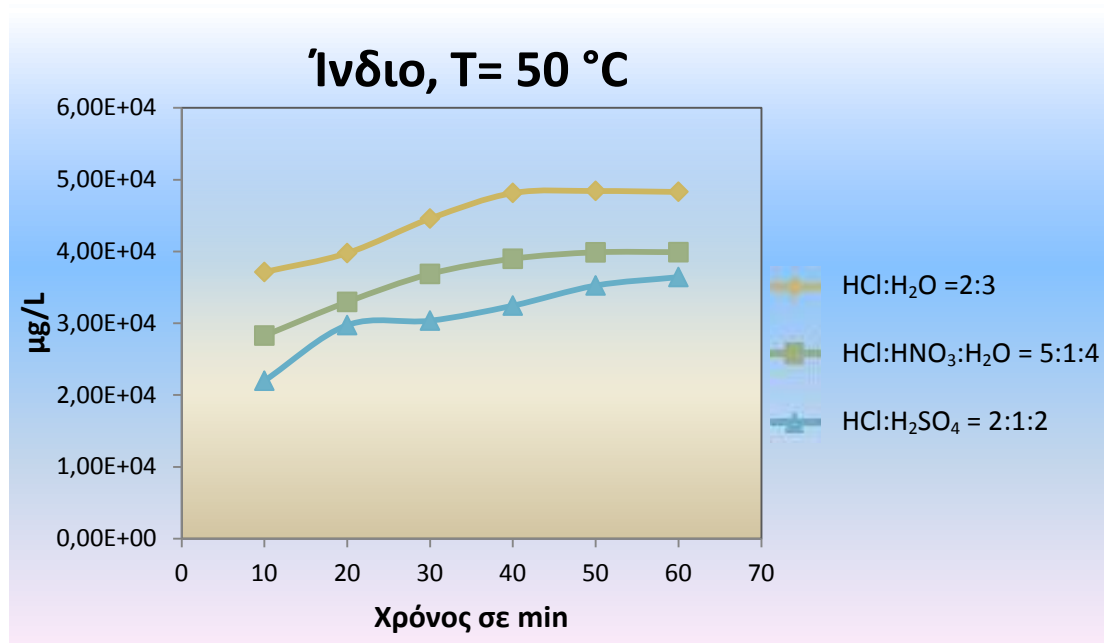
Η προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας οξέος εφαρμόστηκε για την εκτίμηση της απόδοσης εκχύλισης και της ανάκτησης των μετάλλων στην περίπτωση που το δείγμα εκτίθεται σε μεγαλύτερο όγκο διαλυτικού μέσου. Εστιάζοντας στα αποτελέσματα των πειραμάτων στα οποία εφαρμόστηκε πυκνότητα πολφού=1:5, παρατηρήθηκαν διαφορές στις συγκεντρώσεις διάλυσης και στην ταχύτητα της εκχύλισης των μετάλλων έναντι της πυκνότητας πολφού=1:2. Διαπιστώθηκε λοιπόν ότι η αλλαγή της ποσότητας του διαλύματος είναι παράγοντας που επηρέασε τη διαδικασία διαλυτοποίησης. Η ομοιότητα που παρατηρήθηκε στις δύο αναλογίες στερεού υγρού, οφείλεται στο γεγονός ότι η διάλυση του ινδίου είναι ταχύτερη μέσα σε υδροχλωρικό και νιτρικό οξύ, ενώ η διαφορά εστιάζεται στο ότι οι συγκεντρώσεις διάλυσης των τριών μετάλλων, μειώθηκαν συγκριτικά με τις αντίστοιχες στην αναλογία στερεού:υγρού=1:2. Γενικά, η αύξηση της περιεκτικότητας οξέος προφανώς αναμένεται να αυξήσει το ποσοστό εκχύλισης, ενδεχομένως όμως η περαιτέρω προσθήκη οξέος από την «προκαθορισμένη/απαιτούμενη» να επιδρά αρνητικά στη διαλυτοποίηση των μετάλλων. Από την άλλη το γεγονός ότι οι τιμές μειώθηκαν κρίνεται λογικό, εφόσον το προς εκχύλιση στερεό τοποθετήθηκε σε μεγαλύτερο όγκο διαλύματος, που συνεπάγεται μείωση της συγκέντρωσης. Ωστόσο, μία τέτοιου είδους σύγκριση δεν υφίσταται και δεν μπορεί να οδηγήσει σε συμπεράσματα για το αν και κατά πόσο η εκχύλιση των στοιχείων ευνοήθηκε ή όχι από την μεγαλύτερη ποσότητα διαλύτη.



Διάγραμμα 10: Ίνδιο, T=20°C, αναλογία στερεού:υγρού = 1:5

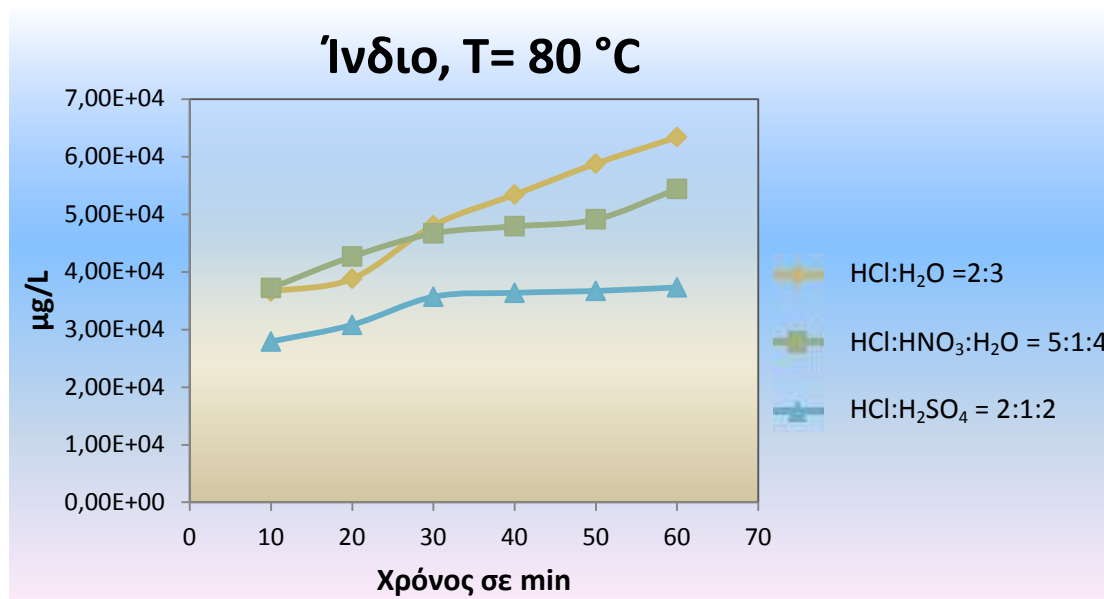
Όπως ήδη έγινε αναφορά, δεν μπορεί να συγκριθεί άμεσα η διαφορά των συγκεντρώσεων διάλυσης στις δύο αναλογίες στερεού–υγρού. Σύμφωνα με το διάγραμμα 10, οι πρώτες μετρήσεις της συγκέντρωσης διάλυσης υποδεικνύουν μία απότομη αύξηση (1^η μέτρηση), που οφείλεται στην απότομη έκθεση του στερεού σε μεγάλη ποσότητα διαλύτη. Η διάλυση του ινδίου λαμβάνει χώρα από την αρχή. Στη συνέχεια μεσολαβεί ένα χρονικό διάστημα κατά το οποίο οι συγκεντρώσεις είναι σταθερές και έπειτα αυξάνονται με μεγάλη ταχύτητα εκχύλισης. Οι μέγιστες τιμές ινδίου, που παρουσιάζονται στα τρία μίγματα οξέων, είναι παραπλήσιες, επομένως τα τρία οξέα εμφανίζουν την ίδια αποτελεσματικότητα. Επίσης στη θερμοκρασία δωματίου δεν παρατηρείται διακριτή εξισορρόπηση των τιμών, ούτε όμως παρατηρείται και γραμμική μεταβολή των συγκεντρώσεων συναρτήσει του χρόνου. Το γεγονός ότι δεν υπάρχει εξισορρόπηση των τιμών, ενδεχομένως σημαίνει ότι η διαδικασία της εκχύλισης δεν έφτασε σε ισορροπία. Επομένως, η επέκταση του χρόνου σε αυτή την περίπτωση ίσως συνεπαγόταν μεγαλύτερες τιμές διάλυσης. Πρέπει να σημειωθεί ότι τυχόν αριθμητικές αποκλίσεις των συγκεντρώσεων από την αυξητική τους πορεία κατά τη διεξαγωγή του πειράματος, εξηγούνται από πιθανό λάθος της συσκευής ICP-MS κατά την ανάλυση των δειγμάτων ή ακόμα από τη λήψη του υπερκείμενου υγρού καθώς τα δείγματα δεν

αναδεύτηκαν. Ωστόσο, η ανάδευση θα ήταν ένας αξιόλογος παράγοντας καθώς αυξάνει τη δινώδη διάχυση και μπορεί να λειτουργήσει αυξητικά στην επίσπευση της διάλυσης.



Διάγραμμα 11: Ίνδιο, T=50°C, αναλογία στερεού:υγρού = 1:5

Ομοίως, στο διάγραμμα 11 οι συγκεντρώσεις διάλυσης του στοιχείου είναι μεγάλες από την στιγμή της επαφής του στερεού με το υγρό. Πιο συγκεκριμένα διαπιστώνεται ότι αρχικά ο ρυθμός ανταλλαγής στερεού-υγρού είναι μεγάλος, δηλαδή η ταχύτητα εκχύλισης είναι μεγάλη. Γενικά, οι συγκεντρώσεις τείνουν να εξισορροπηθούν μετά τα 40 λεπτά, όπου ο ρυθμός ανταλλαγής στερεού υγρού σταματάει και οι συγκεντρώσεις διάλυσης είναι στο μέγιστο. Η αύξηση της θερμοκρασίας επιδρά ελάχιστα στην αύξηση των συγκεντρώσεών του. Η αναλογία οξέων $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 2:3$ παρουσιάζεται ως η πιο αποδοτική αναφορικά με την εκχύλιση του ινδίου, με μέγιστη τιμή $4,83\text{E}+04 \text{ μg/L}$.

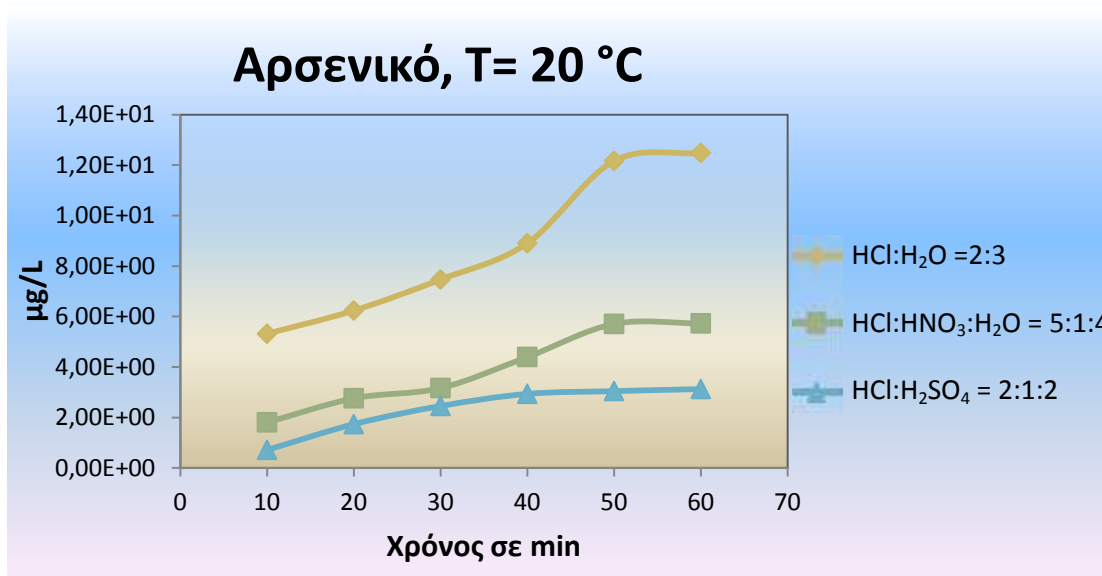


Διάγραμμα 12: Ίνδιο, T= 80 °C, αναλογία στερεού:υγρού = 1:5

Όταν το προς εκχύλιση στερεό εκτίθεται κατά συνεχή τρόπο σε 80°C (Διαγ. 12), οι τιμές του ινδίου εξακολουθούν να αυξάνονται με αργό ρυθμό. Από την υπάρχουσα παρατηρούμενη αύξηση των τιμών δεν μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η θερμοκρασία προκαλεί την αναμενόμενη αύξηση των συγκεντρώσεων. Ωστόσο, αυτό ενδεχομένως να σχετίζεται με την αναλογία στερεού-υγρού. Η αναλογία οξέων HCl:H₂O = 2:3 επιφέρει τη μέγιστη διάλυση ινδίου 6,34E+04 μg/L. Το θειικό οξύ φαίνεται να αναστέλλει τη διαδικασία ανάκτησης του ινδίου, έναντι του υδροχλωρικού ή νιτρικού οξέος.

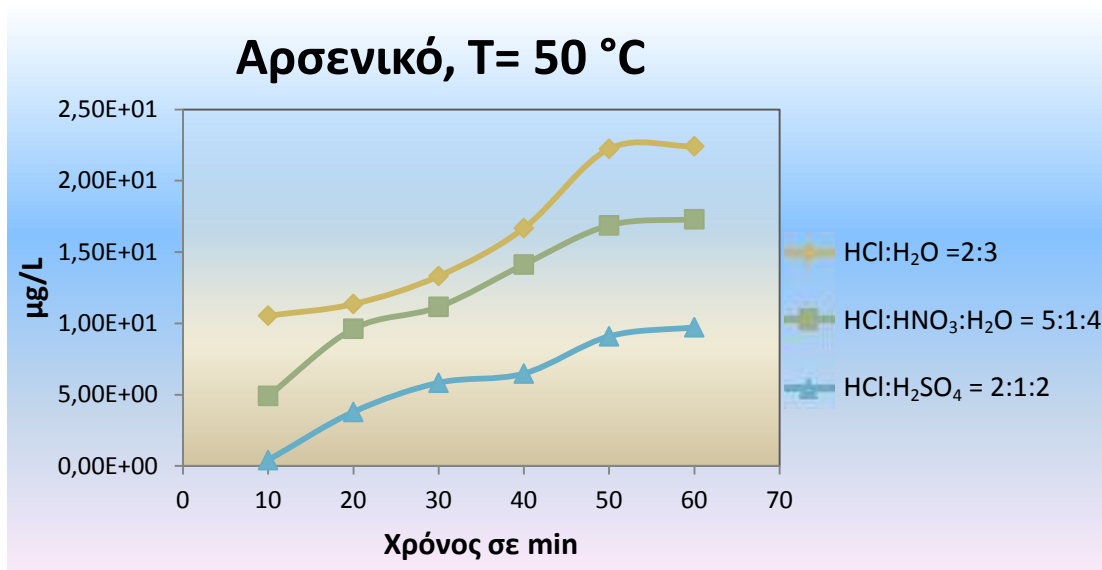
Αρσενικό

Παρατηρώντας τα διαγράμματα του αρσενικού σε αναλογία στερεού:υγρού=1:5 (Διαγ. 13, 14, 15) είναι ομοίως ευκρινές ότι επήλθε μείωση των συγκεντρώσεων διάλυσης.



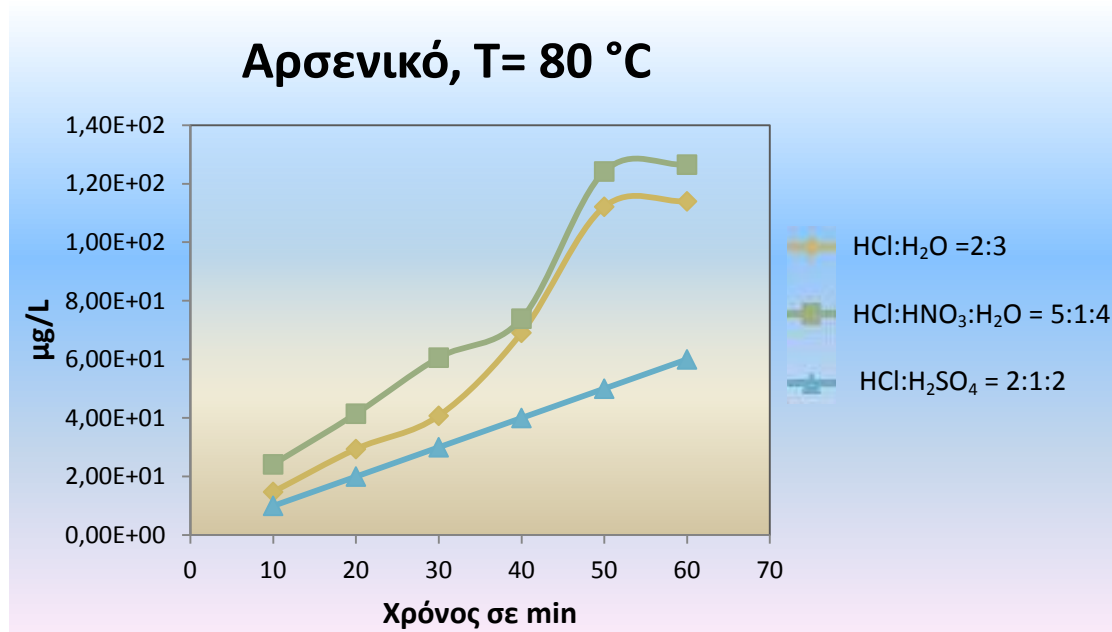
Διάγραμμα 13: Αρσενικό, T= 20 °C, αναλογία στερεού:υγρού = 1:5

Οι συγκεντρώσεις διάλυσης του αρσενικού είναι αρκετά χαμηλές σε αυτή την περίπτωση. Συνοψίζοντας τα ευρήματα του διαγράμματος 13 προκύπτει: α) ότι υφίσταται γραμμική σχέση των συγκεντρώσεων διάλυσης με το χρόνο, β) το HCl εξακολουθεί να είναι βέλτιστος διαλύτης του αρσενικού.



Διάγραμμα 14: Αρσενικό, T= 50 °C, αναλογία στερεού:υγρού = 1:5

Από το διάγραμμα 12 επιβεβαιώνεται η επιβράδυνση της διάλυσης του αρσενικού με την αύξηση της ποσότητας διαλυτικού μέσου στα δείγματα. Οι καμπύλες των μιγμάτων οξέων εμφανίζουν ανοδική αλλά ομαλή τάση. Τα αποτελέσματα είναι όμοια σχεδόν με αυτά που παρατηρήθηκαν στη θερμοκρασία 20°C, άρα η θερμοκρασία δεν επέδρασε σημαντικά στη διαλυτοποίηση. Οι καμπύλες ακολουθούν γραμμική μεταβολή και εξισορροπούνται μετά τα 50 λεπτά διεξαγωγής του πειράματος.

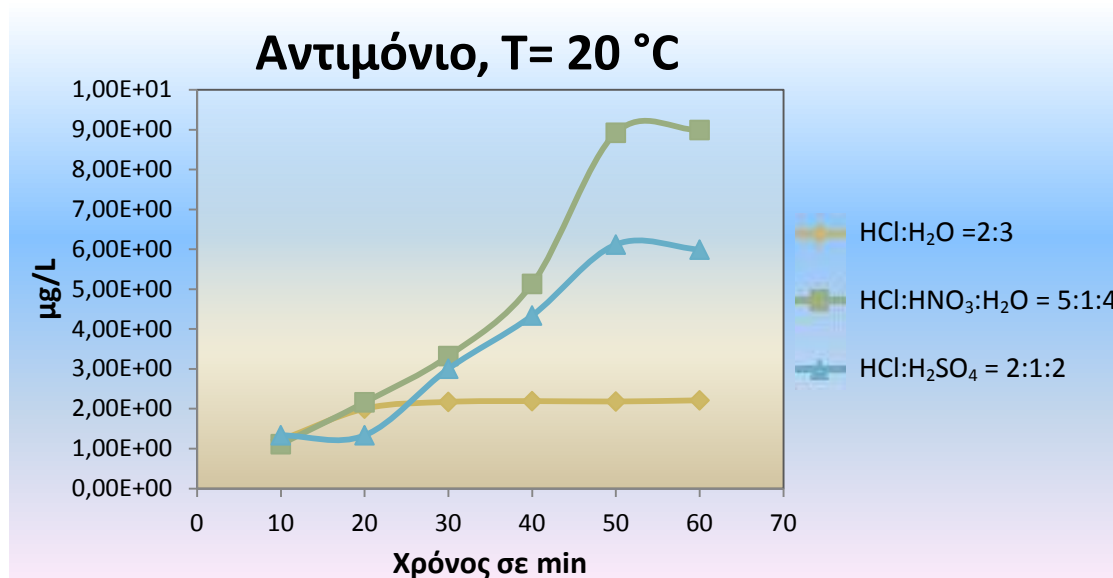


Διάγραμμα 15: Αρσενικό, T= 80 °C, αναλογία στερεού:υγρού = 1:5

Από διάγραμμα 15 διαπιστώνεται πως το νιτρικό οξύ έδωσε καλύτερα αποτελέσματα. Οι συγκεντρώσεις διάλυσης του αρσενικού αυξήθηκαν με την άνοδο της θερμοκρασίας. Το θειικό οξύ εμφανίζεται μη δραστικό.

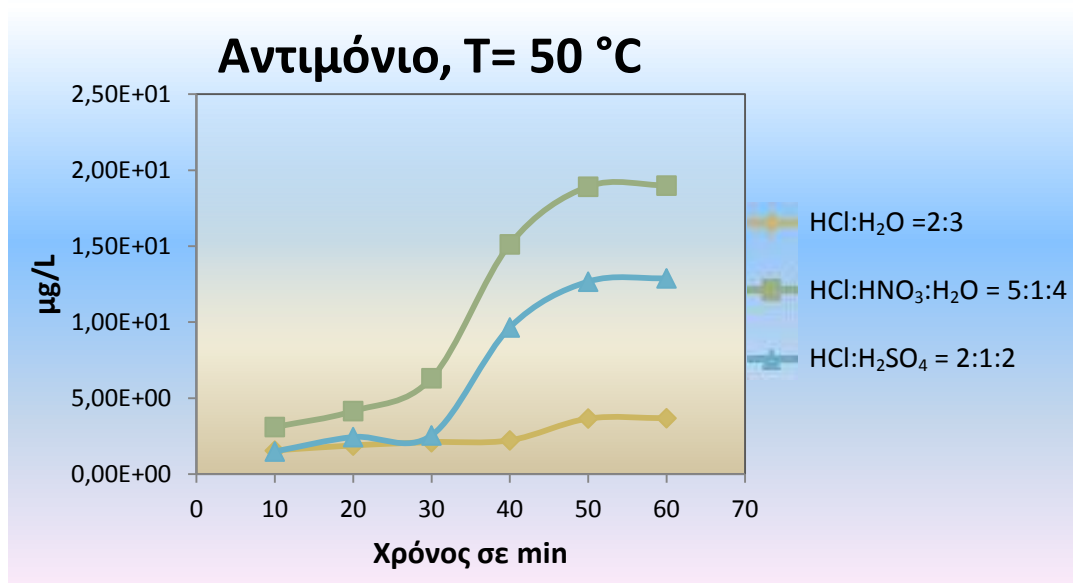
Αντιμόνιο

Η αύξηση της ποσότητας υγρού στα δείγματα επέδρασε και στη διάλυση του αντιμονίου (Διαγ. 16, 17, 18).



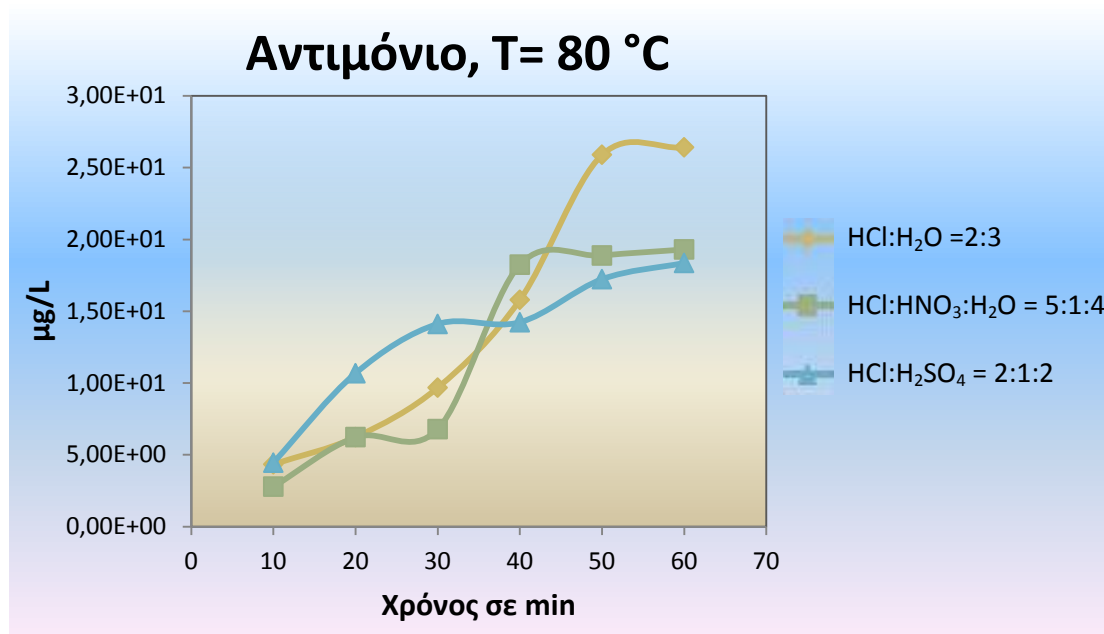
Διάγραμμα 16: Αντιμόνιο, T= 20 °C, αναλογία στερεού:υγρού = 1:5

Η αναλογία στερεού:υγρού = 1:5 παρουσιάζει μηδαμινές τιμές συγκέντρωσης διάλυσης αντιμονίου. Παρατηρήθηκαν τιμές χαμηλές για όλα τα δείγματα. Το HCl:H₂O δε, δεν ευνόησε ουδόλως την ανοδική πορεία των τιμών καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, ενώ εντοπίστηκαν ελαφρώς καλύτερα αποτελέσματα με τη χρήση νιτρικού οξέος.



Διάγραμμα 17: Αντιμόνιο, T= 50 °C, αναλογία στερεού:υγρού = 1:5

Η αύξηση της θερμοκρασίας (Διαγ. 17) δεν είχε ουσιαστικό αντίκτυπο στη συγκέντρωση. Στο διάγραμμα παρουσιάζεται μια εξισορρόπηση των τιμών, που λαμβάνει χώρα μετά το πέρας των 50 λεπτών. Το νιτρικό οξύ προκαλεί τη βέλτιστη διαλυτοποίηση, γεγονός που συνέβη και στη θερμοκρασία δωματίου.



Διάγραμμα 18: Αντιμόνιο, T= 80 °C, αναλογία στερεού:υγρού = 1:5

Βάσει των διαγραμμάτων που αφορούν το αντιμόνιο, συνάγεται το συμπέρασμα ότι δεν διαλύεται αποτελεσματικά ακόμα και στους 80°C. Οι μέγιστες τιμές διάλυσης είναι σχεδόν υποτριπλασιασμένες συγκριτικά με την αναλογία στερεού:υγρού= 1:2. Βέβαια αυτό δεν αποτελεί ένδειξη για το ποια από τις δύο αναλογίες στερεού:υγρού είναι πιο αποδοτική.

Συνοψίζοντας τα παραπάνω δεδομένα, οι βέλτιστες συνθήκες, που παρατηρήθηκαν όσον αφορά τις συγκεντρώσεις διάλυσης, είναι οι εξής: αναλογία μίγματος οξέων HCl:H₂O=2:3 και HCl:HNO₃:H₂O=5:1:4, θερμοκρασία δωματίου, αναλογία στερεού:υγρού = 1:2. Ξεκάθαρα όσον αφορά τις αναλογίες οξέων, η HCl:H₂O=2:3 και η HCl:HNO₃:H₂O=5:1:4 θεωρούνται βέλτιστοι διαλύτες και είναι κατά κύριο λόγο προτιμώμενες της αναλογίας HCl:H₂SO₄:H₂O=2:1:2, η οποία παρουσίασε υψηλές, αλλά και ενδιάμεσες τιμές διάλυσης με αποτέλεσμα ο ρόλος της να θεωρείται αβέβαιος για την ανάκτηση των υπό εξέταση μετάλλων. Αναφορικά με τη θερμοκρασία, η θερμοκρασία δωματίου θεωρήθηκε ως βέλτιστη για το ίνδιο σε αναλογία στερεού:υγρού

= 1:2, επειδή σημείωσε υψηλές συγκεντρώσεις εφάμιλλες με τις συγκεντρώσεις σε 80°C και επειδή είναι επιθυμητή από περιβαλλοντική άποψη, λόγω της μικρότερης εξάτμισης των οξέων κατά τη διάρκεια της εκχύλισης έναντι των αυξημένων θερμοκρασιών που εντείνουν την εξάτμιση. Στην περίπτωση βέβαια του αρσενικού και του αντιμονίου ως βέλτιστη θερμοκρασία επιλέγεται η μέγιστη, που εφαρμόστηκε, 80 °C, καθώς αποδείχτηκε ότι σε αυτά η θερμοκρασία κατείχε πιο σημαντικό ρόλο. Τέλος, η αναλογία στερεού:υγρού = 1:2 είναι πιο φιλική για το περιβάλλον και με μικρότερο οικονομικό κόστος λόγω της μικρής κατανάλωσης οξέων. Περαιτέρω συμπεράσματα για την αποδοτικότητα της αναλογίας στερεού-υγρού δεν μπορούν να εξαχθούν προς το παρόν. Απομένει ο προσδιορισμός της απόδοσης εκχύλισης, που θα καθορίσει τις καλύτερες συνθήκες. Αναμένεται να εξαχθούν σημαντικά συμπεράσματα, δεδομένου ότι λαμβάνει υπόψη τον όγκο του διαλύτη και την ποσότητα του στερεού

4.3 Απόδοση εκχύλισης (leaching capacity)

Η απόδοση εκχύλισης (R , mg-In/kg-LCD) υπολογίστηκε, γνωρίζοντας την αρχική μάζα του δείγματος, τον όγκο του οξέος που χρησιμοποιήθηκε και τη συγκέντρωση του ινδίου στο εκχύλισμα, ως εξής:

$$R = \frac{C \cdot V}{M} (\text{mg In} / \text{kg LCD})$$

όπου: M είναι η ποσότητα του δείγματος που εισέρχεται στη διαδικασία εκχύλισης (kg-LCD), V είναι ο όγκος του οξέος που χρησιμοποιείται (L-διαλύτη) και C είναι η συγκέντρωση του ινδίου στο εκχύλισμα (mg In/ L διαλύτη) (**Dodbiba et al., 2012**). Οι πίνακες 2 & 3 αφορούν την απόδοση εκχύλισης του ινδίου στα δείγματα με αναλογία στερεού:υγρού 1:2 και 1:5 αντίστοιχα.

Πίνακας 3: Εκχύλιση ινδίου, (αναλογία στερεού:υγρού 1:2, T=20, 50, 80 °C)

Απόδοση εκχύλισης, mg-In/kg LCD									
T=20°C			T=50°C			T=80°C			
Χρόνος	HCl:H ₂ O (3:2)	HCl:HNO ₃ :H ₂ O (5:1:4)	HCl:H ₂ SO ₄ :H ₂ O (2:1:2)	HCl:H ₂ O (3:2)	HCl:HNO ₃ :H ₂ O (5:1:4)	HCl:H ₂ SO ₄ :H ₂ O (2:1:2)	HCl:H ₂ O (3:2)	HCl:HNO ₃ :H ₂ O (5:1:4)	HCl:H ₂ SO ₄ :H ₂ O (2:1:2)
10'	26	97	22	135	139	98	154	227	152
20'	57	112	35	168	149	122	187	230	182
30'	78	134	65	163	178	149	199	246	214
40'	158	228	96	191	185	162	233	254	215
50'	223	292	220	210	195	191	268	254	222
60'	227	294	227	213	195	192	274	255	221

Πίνακας 4: Εκχύλιση ινδίου, (αναλογία στερεού:υγρού 1:5, T=20, 50, 80 °C)

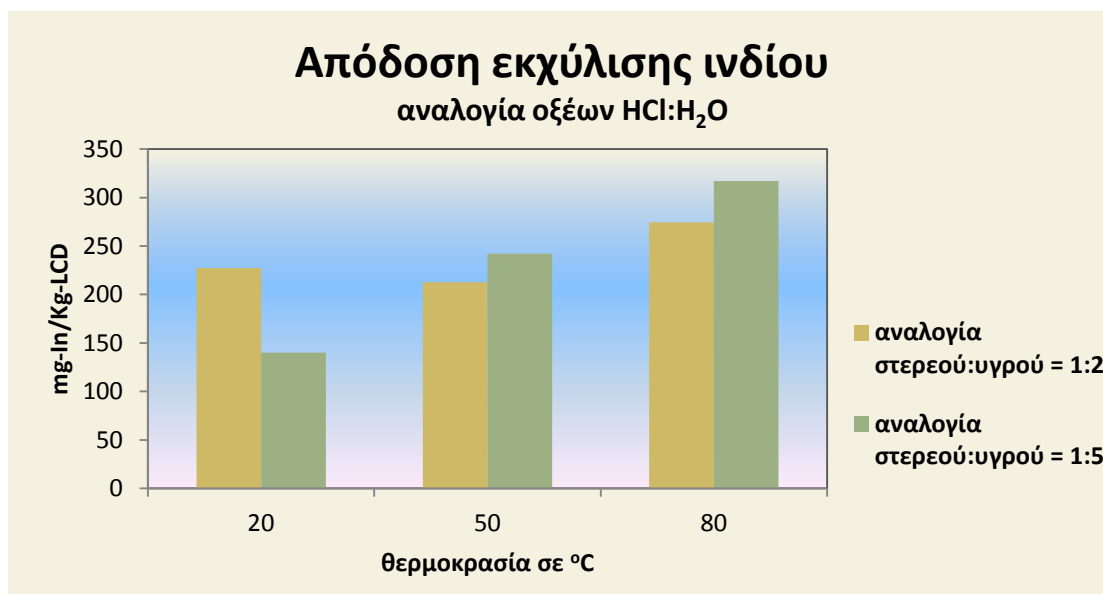
Απόδοση εκχύλισης, mg-In/kg LCD									
T=20°C			T=50°C			T=80°C			
Χρόνος	HCl:H ₂ O (3:2)	HCl:HNO ₃ :H ₂ O (5:1:4)	HCl:H ₂ SO ₄ :H ₂ O (2:1:2)	HCl:H ₂ O (3:2)	HCl:HNO ₃ :H ₂ O (5:1:4)	HCl:H ₂ SO ₄ :H ₂ O (2:1:2)	HCl:H ₂ O (3:2)	HCl:HNO ₃ :H ₂ O (5:1:4)	HCl:H ₂ SO ₄ :H ₂ O (2:1:2)
10'	85	87	87	186	141	110	183	186	140
20'	85	94	88	199	165	149	194	213	154
30'	88	108	92	223	184	152	240	233	178
40'	99	100	98	241	195	162	267	239	182
50'	139	136	150	242	199	176	294	245	184
60'	140	190	155	242	200	182	317	271	187

Παρακολουθώντας προσεκτικά τους Πίνακες 3 και 4, σε αναλογία στερεού:υγρού = 1:2 η μέγιστη ποσότητα ινδίου, που εκχυλίστηκε, είναι **294 mg-In/kg-LCD σε θερμοκρασία 20°C και σε μίγμα οξέων HCl:HNO₃:H₂O=5:1:4** και αντίστοιχα σε αναλογία στερεού:υγρού = 1:5 είναι ίση με **317 mg-In/kg-LCD σε θερμοκρασία 80°C και σε μίγμα οξέων HCl:H₂O = 3:2**. Αυτές οι μέγιστες ποσότητες του ινδίου προέρχονται από τις αντίστοιχες μέγιστες συγκέντρωσεις διάλυσης, που σημειώθηκαν στις δύο περιπτώσεις (Διαγ. 1 και Διαγ. 10). Συνάγεται λοιπόν το συμπέρασμα ότι η μείωση των συγκεντρώσεων διάλυσης, που σημειώθηκε με την προσθήκη της ποσότητας οξέος, δεν υπαινίσσονταν ότι η απόδοση εκχύλισης θα είναι μικρότερη.

Αποδείχθηκαν ως βέλτιστες συνθήκες: η αναλογία στερεού:υγρού = 1:5, η αναλογία μίγματος οξέων HCl:HNO₃:H₂O=3:2 και η θερμοκρασία 20°C. Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι όσο μεγαλύτερη είναι η απόδοση εκχύλισης τόσο καθαρότερο είναι το προς ανάκτηση στοιχείο. Ωστόσο, η τιμή της εκχύλισης στις συνθήκες που αναφέρθηκαν διαφέρει ελάχιστα από την αντίστοιχη μέγιστη σε αναλογία στερεού:υγρού = 1:2. Μια τέτοιας τάξης απόκλιση των τιμών δημιουργεί προβληματισμό. Για το λόγο αυτό μία πιθανή εφαρμογή της μεθόδου που εκτελέστηκε στην παρούσα μελέτη σε μεγαλύτερη κλίμακα θα πρέπει να συμπεριλάβει τους παράγοντες, περιβαλλοντική επιβάρυνση και οικονομικό κόστος.

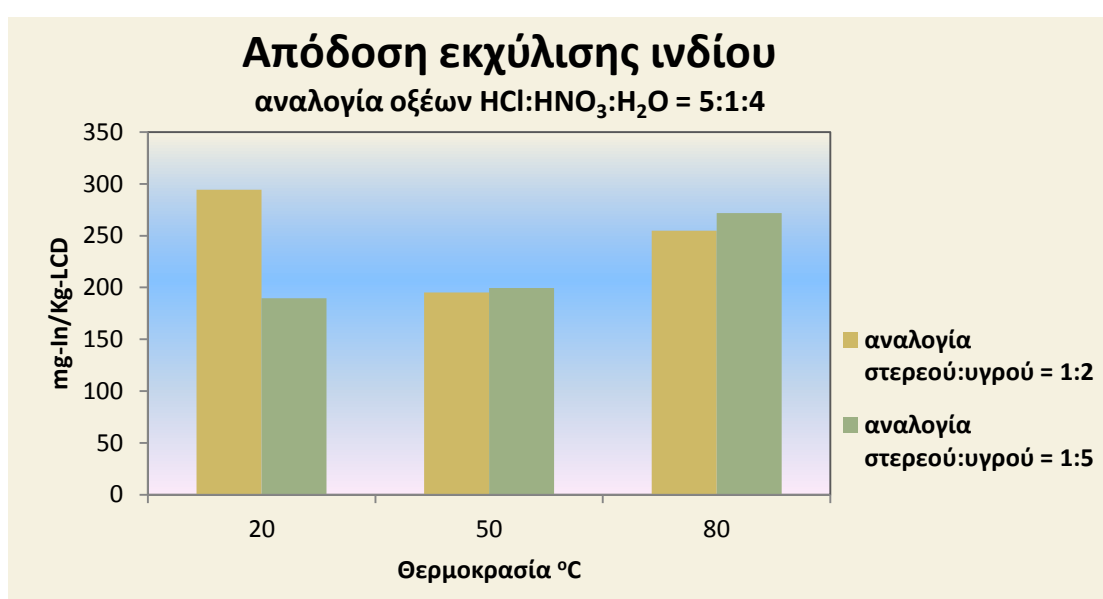
Προκειμένου να διαπιστωθεί αναλυτικά η τάση της εκχύλισης οι τιμές που υπολογίστηκαν παρουσιάζονται διαγραμματικά.

Στο διάγραμμα 19 απεικονίζονται οι **μέγιστες ποσότητες ινδίου** που εκχυλίστηκαν χρησιμοποιώντας την αναλογία οξέων HCl:H₂O = 2:3 συναρτήσει της εκάστοτε θερμοκρασίας για τις δύο αναλογίες στερεού – υγρού.



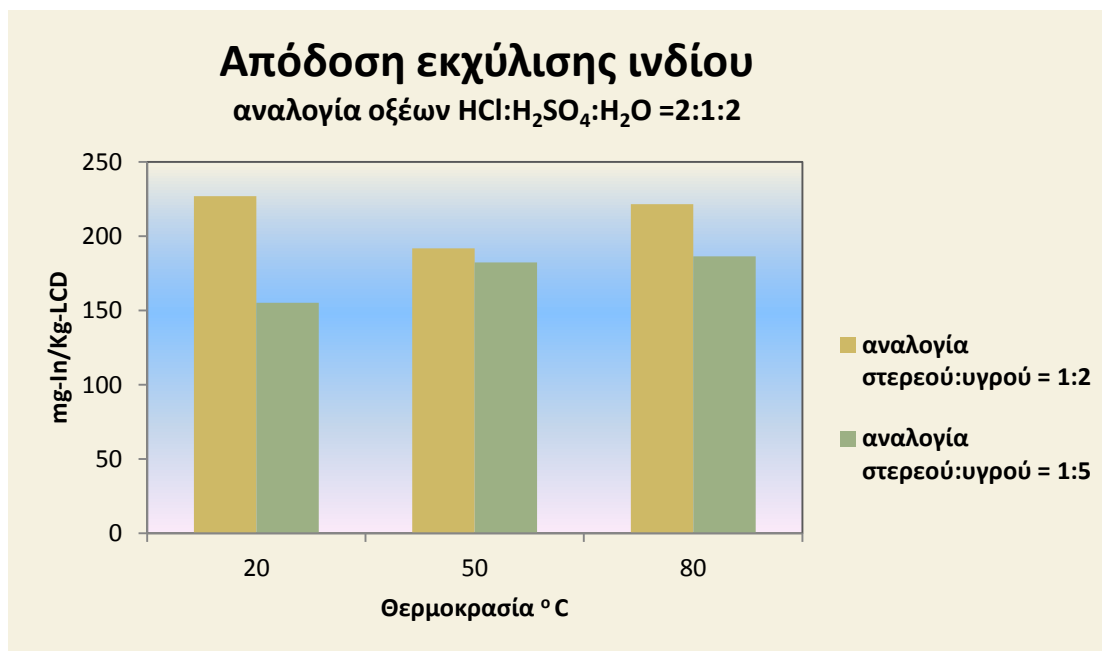
Διάγραμμα 19: Μέγιστες τιμές εκχύλισης ινδίου, αναλογία οξέων HCl:H₂O = 2:3

Με το παραπάνω διάγραμμα γίνεται αντιληπτό ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας επέρχεται αύξηση της απόδοσης εκχύλισης. Επίσης, αναφορικά με την αναλογία στερεού:υγρού = 1:5, παρατηρούνται υψηλότερες τιμές εκχύλισης έναντι της αναλογίας στερεού:υγρού = 1:2. Να σημειωθεί ότι αυτό δεν έρχεται σε αντίθεση με το γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις διάλυσης του ινδίου σε αυτή την αναλογία ήταν χαμηλότερες, γιατί αυτή η σύγκριση ουσιαστικά δεν υφίσταται καθώς πρόκειται για δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις, οι μεν συγκεντρώσεις αναφέρονται σε συγκέντρωση στο υγρό εκχύλισης, οι δε αναφέρονται στο στερεό.



Διάγραμμα 20: Μέγιστες τιμές εκχύλισης ινδίου, αναλογία οξέων HCl:HNO₃:H₂O = 5:1:4

Στο διάγραμμα 20 παρουσιάζεται η μέγιστη απόδοση εκχύλισης του ινδίου για την αναλογία οξέων $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 5:1:4$ συναρτήσει της εκάστοτε θερμοκρασίας για τις δύο αναλογίες στερεού – υγρού. Η καλύτερη απόδοση εκχύλισης επιτεύχθηκε στη θερμοκρασία 20°C . Ενώ παρατηρείται μία αβέβαιη τάση στους 20°C , οι υπόλοιπες τιμές εκχύλισης προκύπτει ότι αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας.



Διάγραμμα 21: Μέγιστες τιμές εκχύλισης ινδίου, αναλογία οξέων $\text{HCl}:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O} = 2:1:2$

Όσον αφορά το θειϊκό οξύ, αυτό οδήγησε σε χαμηλότερη απόδοση εκχύλισης ινδίου μεταξύ των διαλυτών. Διαπιστώνεται επίσης ότι σε αναλογία στερεού:υγρού=1:2 επιτεύχθηκε η καλύτερη απόδοση εκχύλισης, ενώ η θερμοκρασία δεν κατέχει σημαντικό ρόλο.

Οι πίνακες 5 και 6 αφορούν τη βέλτιστη απόδοση εκχύλισης του αρσενικού στα δείγματα με αναλογία στερεού:υγρού = 1:2 και 1:5, αντίστοιχα.

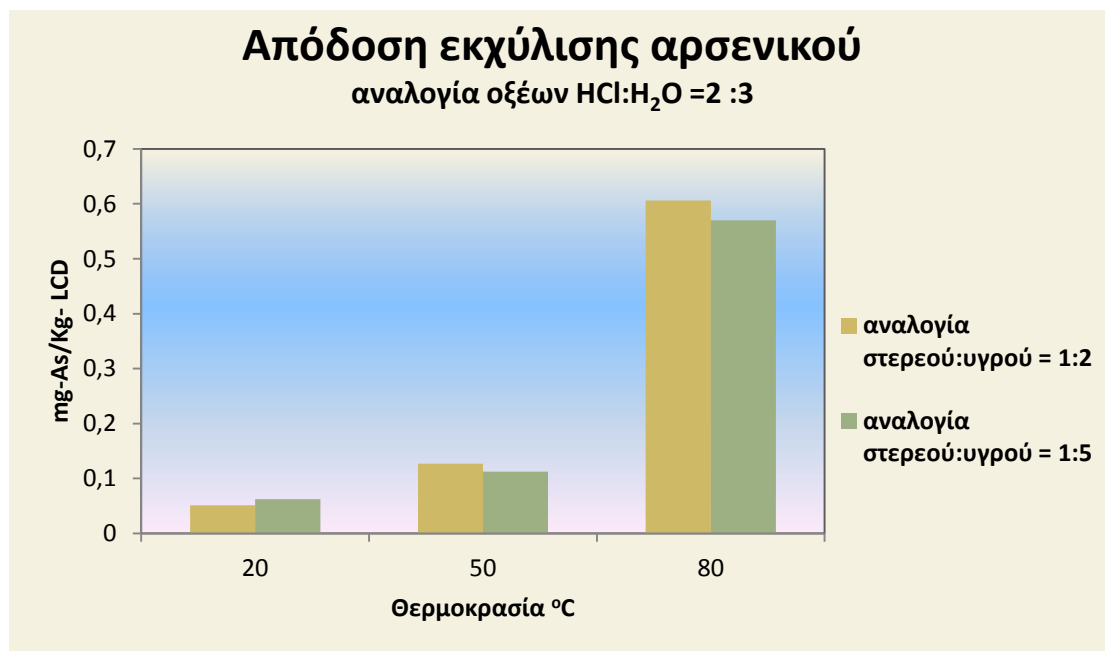
Πίνακας 5: Εκχύλιση αρσενικού, (αναλογία στερεού:υγρού = 1:2, T=20, 50, 80 °C)

Απόδοση εκχύλισης, mg-As/kg LCD									
Χρόνος	T=20°C			T=50°C			T=80°C		
	HCl:H ₂ O (3:2)	HCl:HNO ₃ :H ₂ O (5:1:4)	HCl:H ₂ SO ₄ :H ₂ O (2:1:2)	HCl:H ₂ O (3:2)	HCl:HNO ₃ :H ₂ O (5:1:4)	HCl:H ₂ SO ₄ :H ₂ O (2:1:2)	HCl:H ₂ O (3:2)	HCl:HNO ₃ :H ₂ O (5:1:4)	HCl:H ₂ SO ₄ :H ₂ O (2:1:2)
10'	0,013	0,004	0,003	0,036	0,035	0,009	0,068	0,072	0,055
20'	0,014	0,009	0,004	0,056	0,042	0,019	0,141	0,152	0,124
30'	0,024	0,008	0,005	0,062	0,071	0,034	0,228	0,256	0,325
40'	0,049	0,009	0,007	0,089	0,103	0,048	0,386	0,407	0,325
50'	0,050	0,007	0,008	0,124	0,133	0,083	0,580	0,593	0,493
60'	0,051	0,008	0,008	0,127	0,139	0,090	0,606	0,596	0,497

Πίνακας 6: Εκχύλιση αρσενικού, (αναλογία στερεού:υγρού = 1:5, T=20, 50, 80 °C)

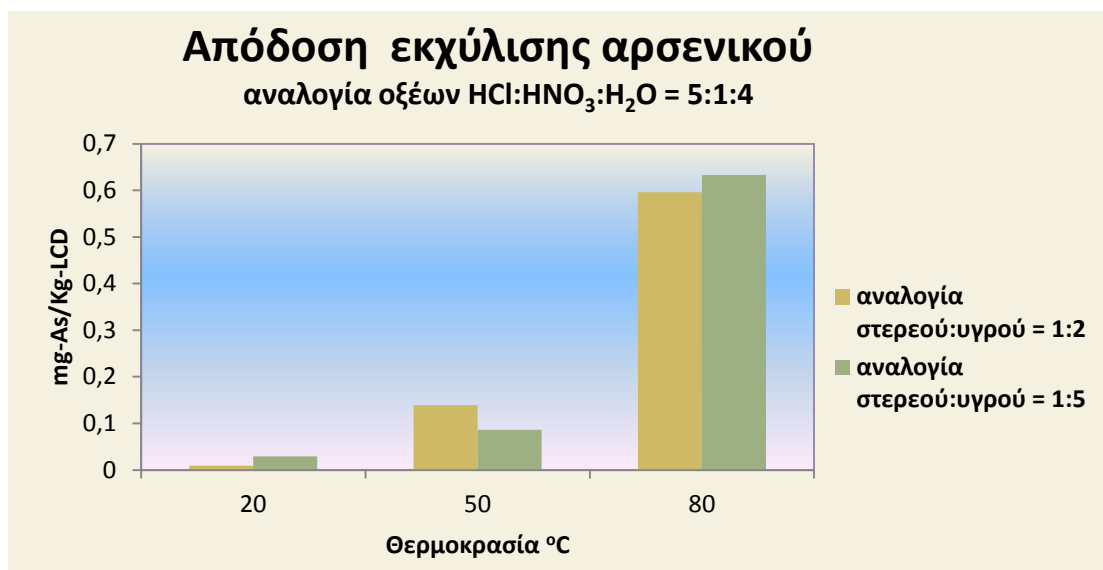
Απόδοση εκχύλισης, mg-As/kg-LCD									
Χρόνος	T=20°C			T=50°C			T=80°C		
	HCl:H ₂ O (3:2)	HCl:HNO ₃ :H ₂ O (5:1:4)	HCl:H ₂ SO ₄ :H ₂ O (2:1:2)	HCl:H ₂ O (3:2)	HCl:HNO ₃ :H ₂ O (5:1:4)	HCl:H ₂ SO ₄ :H ₂ O (2:1:2)	HCl:H ₂ O (3:2)	HCl:HNO ₃ :H ₂ O (5:1:4)	HCl:H ₂ SO ₄ :H ₂ O (2:1:2)
10'	0,026	0,009	0,004	0,053	0,024	0,002	0,074	0,121	0,044
20'	0,031	0,014	0,009	0,057	0,048	0,019	0,147	0,207	0,109
30'	0,037	0,016	0,012	0,067	0,056	0,029	0,204	0,303	0,150
40'	0,044	0,022	0,015	0,083	0,071	0,032	0,345	0,369	0,179
50'	0,061	0,029	0,015	0,111	0,084	0,045	0,561	0,621	0,319
60'	0,062	0,029	0,016	0,112	0,086	0,049	0,570	0,633	0,321

Αξιολογώντας τον Πίνακα 5 προκύπτει ότι η μέγιστη απόδοση εκχύλισης αρσενικού, που σημειώθηκε σε αναλογία στερεού:υγρού = 1:2, ανέρχεται σε **0,606 mg-As/kg-LCD** σε θερμοκρασία 80°C. Αντίστοιχα από τον Πίνακα 6 η μέγιστη απόδοση εκχύλισης αρσενικού, που σημειώθηκε σε αναλογία στερεού:υγρού = 1:5, είναι **0,633 mg-As/kg-LCD** σε θερμοκρασία 80°C.



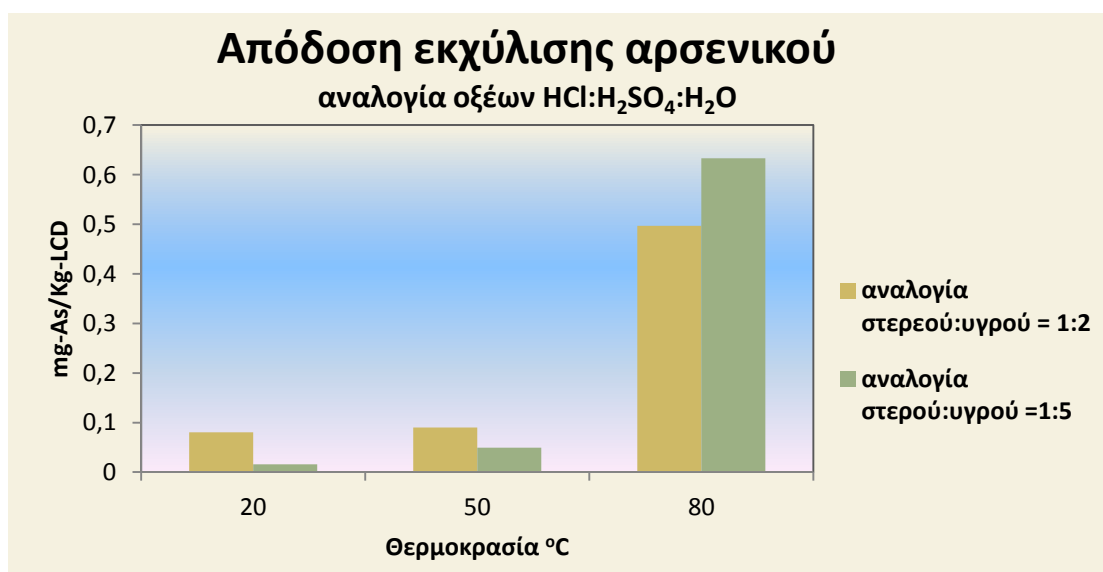
Διάγραμμα 22: Μέγιστες τιμές εκχύλισης αρσενικού, αναλογία οξέων HCl:H₂O = 2:3

Από το διάγραμμα 22 προκύπτει πως η απόδοση εκχύλισης του αρσενικού αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, κάτι που παρατηρήθηκε και κατά τη μελέτη των συγκεντρώσεων διάλυσης του ινδίου. Οι διαφορές στις αναλογίες στερεού – υγρού χαρακτηρίζονται σχετικά μικρές.



Διάγραμμα 23: Μέγιστες τιμές εκχύλισης αρσενικού, αναλογία οξέων $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 5:1:4$

Από το διάγραμμα 23 προκύπτει ξεκάθαρα ότι και για αναλογία οξέων $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=5:1:4$, η θερμοκρασία επέδρασε θετικά όσον αφορά στην απόδοση εκχύλισης του αρσενικού. Παρατηρείται επίσης ότι οι διαφορές μεταξύ των αναλογιών στερεού – υγρού είναι σχεδόν αμελητέες σε σταθερή θερμοκρασία.



Διάγραμμα 24: Μέγιστες τιμές εκχύλισης αρσενικού, αναλογία οξέων $\text{HCl}:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O} = 2:1:2$

Παρατηρώντας το διάγραμμα 24 είναι σαφές ότι η θερμοκρασία εξακολουθεί να κατέχει τον σημαντικό ρόλο στην εκχύλιση του αρσενικού.

Οι πίνακες 7 και 8 παρουσιάζουν την απόδοση εκχύλισης του αντιμονίου με αναλογία στερεού:υγρού = 1:2 και 1:5, αντίστοιχα.

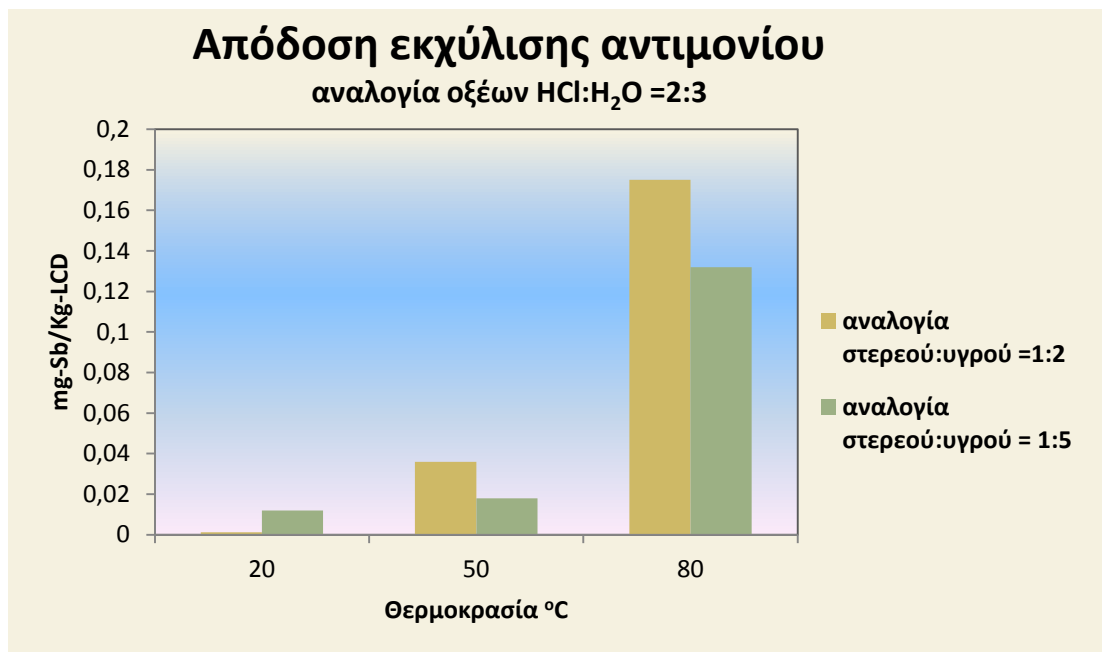
Πίνακας 7: Εκχύλιση αντιμονίου, (αναλογία στερεού:υγρού = 1:2, T=20, 50, 80 °C)

Απόδοση εκχύλισης αντιμονίου, mg-Sb/kg LCD									
Χρόνος	T=20 ⁰ C			T=50 ⁰ C			T=80 ⁰ C		
	HCl:H ₂ O (3:2)	HCl:HNO ₃ :H ₂ O (5:1:4)	HCl:H ₂ SO ₄ :H ₂ O (2:1:2)	HCl:H ₂ O (3:2)	HCl:HNO ₃ :H ₂ O (5:1:4)	HCl:H ₂ SO ₄ :H ₂ O (2:1:2)	HCl:H ₂ O (3:2)	HCl:HNO ₃ :H ₂ O (5:1:4)	HCl:H ₂ SO ₄ :H ₂ O (2:1:2)
10'	0,010	0,004	0,003	0,010	0,006	0,004	0,022	0,009	0,008
20'	0,009	0,009	0,004	0,012	0,007	0,005	0,045	0,014	0,014
30'	0,009	0,008	0,005	0,012	0,011	0,007	0,064	0,022	0,026
40'	0,001	0,009	0,007	0,021	0,012	0,009	0,085	0,031	0,034
50'	0,012	0,007	0,008	0,035	0,013	0,010	0,173	0,051	0,053
60'	0,012	0,008	0,008	0,036	0,013	0,010	0,175	0,057	0,056

Πίνακας 8: Εκχύλιση αντιμονίου, (αναλογία στερεού:υγρού = 1:5, T=20, 50, 80 °C)

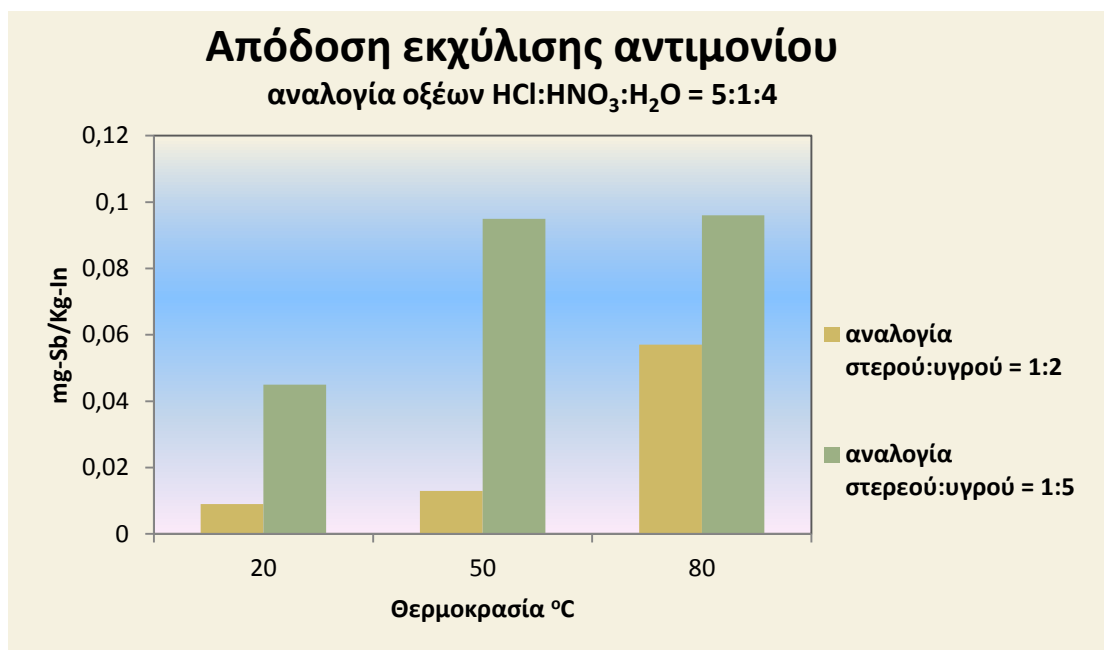
Απόδοση εκχύλισης, mg-Sb/kg LCD									
Χρόνος	T=20 ⁰ C			T=50 ⁰ C			T=80 ⁰ C		
	HCl:H ₂ O (3:2)	HCl:HNO ₃ :H ₂ O (5:1:4)	HCl:H ₂ SO ₄ :H ₂ O (2:1:2)	HCl:H ₂ O (3:2)	HCl:HNO ₃ :H ₂ O (5:1:4)	HCl:H ₂ SO ₄ :H ₂ O (2:1:2)	HCl:H ₂ O (3:2)	HCl:HNO ₃ :H ₂ O (5:1:4)	HCl:H ₂ SO ₄ :H ₂ O (2:1:2)
10'	0,006	0,006	0,007	0,008	0,015	0,007	0,022	0,014	0,022
20'	0,010	0,011	0,007	0,009	0,021	0,012	0,031	0,031	0,053
30'	0,011	0,017	0,015	0,010	0,032	0,013	0,048	0,034	0,070
40'	0,011	0,026	0,022	0,011	0,076	0,048	0,079	0,091	0,071
50'	0,012	0,045	0,031	0,018	0,095	0,063	0,129	0,094	0,086
60'	0,012	0,045	0,030	0,018	0,095	0,064	0,132	0,096	0,092

Ο πίνακας 7 υποδεικνύει ότι η μέγιστη απόδοση εκχύλισης αντιμονίου, που σημειώθηκε σε αναλογία στερεού:υγρού=1:2, είναι **0,175 mg-Sb/kg-LCD** σε θερμοκρασία 80°C, τιμή που υπερβαίνει τις αντίστοιχες, που αναφέρει ο πίνακας 8.



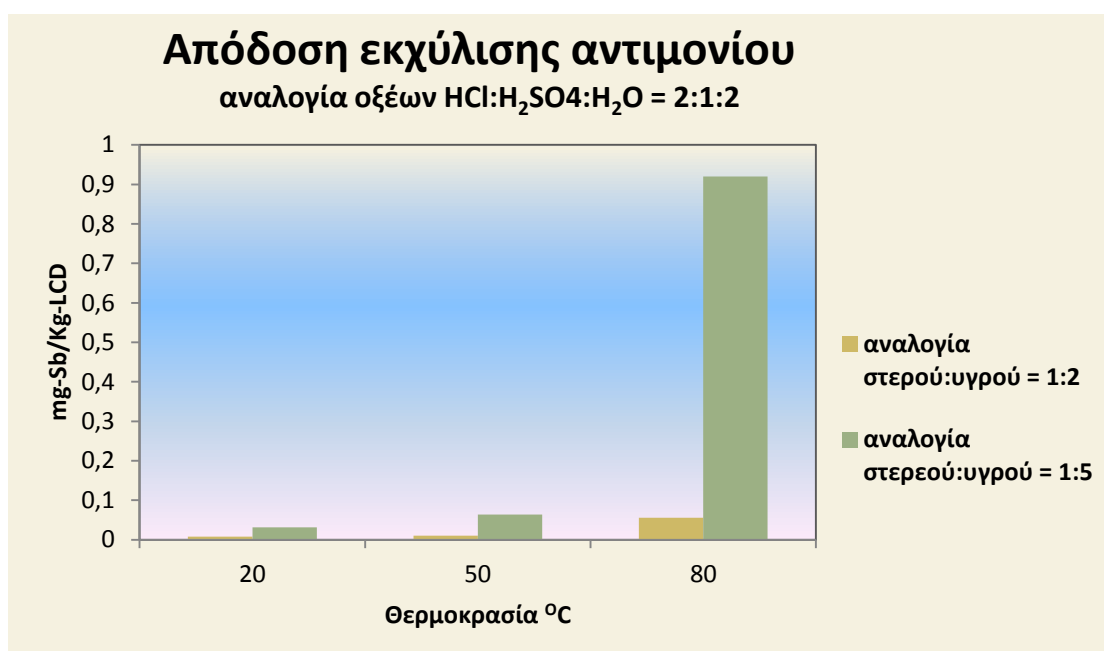
Διάγραμμα 25: Μέγιστες τιμές εκχύλισης αντιμονίου, αναλογία οξέων HCl:H₂O = 2:3

Επικεντρώνοντας στο αντιμόνιο (Διαγ. 25) διαπιστώνεται, όπως και στο αρσενικό, μια αυξητική τάση της εκχύλισης με τη θερμοκρασία. Τόσο το αντιμόνιο, όσο και το αρσενικό, επηρεάζονται αναφορικά με την εκχύλισή τους κατά βάση από τη θερμοκρασία. Επομένως, η θερμοκρασία είναι ο ρυθμιστικός παράγοντας, ο οποίος επηρεάζει τη διάχυση της διαλυτής ουσίας στο διάλυμα.



Διάγραμμα 26: Μέγιστες τιμές εκχύλισης αντιμονίου, αναλογία οξέων $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 5:1:4$

Από το διάγραμμα 26 προκύπτει πως τα δείγματα, που υποβλήθηκαν σε αναλογία οξέων $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4 = 5:1:4$ με αναλογία στερεού:υγρού = 1:5, έχουν υψηλότερες τιμές εκχύλισης. Επίσης, η άνοδος της θερμοκρασίας συνεπάγεται αύξηση της απόδοσης εκχύλισης.



Διάγραμμα 27: Μέγιστες τιμές εκχύλισης αντιμονίου, αναλογία οξέων $\text{HCl}:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O} = 2:1:2$

Στο διάγραμμα 27 η απόδοση εκχύλισης κυμαίνεται γενικά σε πολύ χαμηλά επίπεδα, ως και μηδενική. Το αντιμόνιο παρουσιάζει χαμηλή απόδοση εκχύλισης, ενώ σημειώνεται μία υποτυπώδης τάση αύξησης με αύξηση της θερμοκρασίας.

Γενικά, οι τιμές που παρουσιάζονται για το αντιμόνιο και το αρσενικό είναι πολύ μικρές, ωστόσο αξίζουν προς συζήτηση και ανάλυση καθώς παρέχουν ενδείξεις για τη συμπεριφορά και τη δυνατότητα εκχύλισής τους, καθώς και συμπεράσματα για την τάση που έχει η εκχύλιση ενόψει των συνθηκών στις οποίες υποβάλλεται το στερεό δείγμα.

Μελετώντας την απόδοση εκχύλισης δεν μπορεί να διαπιστωθεί με βεβαιότητα η τάση της εκχύλισης, καθώς η ταυτόχρονη μελέτη των παραμέτρων είναι δύσκολη κυρίως λόγω της συνεργιστικής τους δράσης. Εξάλλου, δεδομένου ότι τα μέταλλα είναι δεσμευμένα σε μορφές οξειδίων, οι οποίες δεν είναι γνωστές, η διαδικασία μεταφοράς της διαλυτής ουσίας στο διαλυτικό μέσο δεν μπορεί να περιγραφεί σε πλήρες επίπεδο και απαιτεί ειδική διερεύνηση.

4.4 Σύγκριση με βιβλιογραφία

Σε ερευνητικό επίπεδο έχουν πραγματοποιηθεί πολυάριθμες μελέτες αναφορικά με την ανάκτηση ινδίου. Παρόμοιες μέθοδοι εκχύλισης χρησιμοποιούνται ευρέως δεδομένου ότι το ενδιαφέρον για την ανάκτηση του ινδίου είναι υψηλό, αλλά κυρίως με στόχο την εύρεση μίας αποδοτικής και οικονομικής επιλογής. Στη συνέχεια θα συγκριθούν τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης με βιβλιογραφικά δεδομένα, ώστε να εξαχθούν περεταίρω συμπεράσματα.

Οι **Dodbiba et al. (2012)** πέτυχαν μια απόδοση εκχύλισης 968,5 mg-In/kg-LCD.

Πίνακας 9: Σύγκριση απόδοσης εκχύλισης ινδίου με τη μελέτη των **Dodbiba et al., (2012)**

Αναφορά μελέτης	Απόδοση εκχύλισης	Αναλογία στερεού/υγρού	Οξύ	Τεμαχισμός
Dodbiba et al., 2012	968,5mg-In/kg-LCD	1,9-33,3L/kg	HCl 6M	Ηλεκτρική διάσπαση

Αποκαλύπτεται ότι η μέθοδος εκχύλισης, που εφάρμοσαν ήταν αποδοτική. Συγκρίνοντας την απόδοση εκχύλισης με τις μέγιστες τιμές που διαπιστώθηκαν στην παρούσα μελέτη, προκύπτει ότι το αποτέλεσμα της τρέχουσας μελέτης είναι υποτριπλασιασμένο. Ωστόσο, πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι οι δύο μελέτες διαφέρουν ως προς την προ-επεξεργασία των δειγμάτων, επομένως δεν πρόκειται για σύγκριση ίδιων μεθόδων. Η τιμή των 968,5 mg-In/kg-LCD σημειώθηκε με το πέρας 2 ωρών, άρα το δείγμα ήταν εκτεθειμένο για περισσότερο χρονικό διάστημα. Συν τοις άλλοις το δείγμα τέθηκε σε ισχυρό οξύ, ενώ η παρούσα μελέτη χρησιμοποιεί αραιωμένα διαλύματα οξέων. Τέλος, έπαιξε σημαντικό ρόλο η αναλογία στερεού υγρού. Να σημειωθεί επίσης ότι για τη μείωση μεγέθους του υλικού στη μελέτη των **Dodbiba et al. (2012)** εφαρμόστηκε ηλεκτρική διάσπαση, σε αντιδιαστολή με την παρούσα μελέτη που πραγματοποιήθηκε χειρονακτικός τεμαχισμός. Είναι προφανές ότι τα διαφορετικά μεγέθη τεμαχίων επηρέασαν την εκχύλιση.

Πίνακας 10: Σύγκριση απόδοσης εκχύλισης ινδίου με τη μελέτη των Yang et al. (2013)

Αναφορά μελέτης	Συγκέντρωση Ινδίου	Αναλογία στερεού/υγρού	Οξύ	Θερμοκρασία
Yang et al., 2013	95,2mg/L	0,5g/mL	H ₂ SO ₄	20°C
	90,5mg/L		HCl	

Τα πειράματα εκχύλισης της μελέτης **Yang et al. (2013)**, έδειξαν απόδοση εκχύλισης 190,4 mg-In/Kg-LCD σε H₂SO₄ και 181 mg-In/Kg-LCD, έναντι 317 mg-In/Kg-LCD της παρούσας μελέτης. Πρέπει να ληφθεί υπόψη βέβαια ότι το τεμαχισμένο υλικό των **Yang et al. (2013)** δεν διαχωρίστηκε από τον πολωτή και δεδομένου ότι το δείγμα προερχόταν από εταιρία ανακύκλωσης ενδέχεται να περιλαμβάνει και άλλα εξαρτήματα σύμφωνα με τους συγγραφείς. Το δείγμα τέθηκε σε θερμοκρασία 20°C και υπό ανάδευση 350 rpm για μία μέρα. Είναι ολοφάνερο ότι η μέθοδος που εφαρμόστηκε στην τρέχουσα μελέτη είναι αποδοτικότερη. Η μεγάλη διαφορά στην ταχύτητα της διάλυσης του ινδίου οφείλεται λογικά στην προετοιμασία του δείγματος, η οποία παρεμπόδιζε τη διαδικασία εκχύλισης. Διαπιστώνεται για άλλη μια φορά ότι ο ορθός διαχωρισμός των εξαρτημάτων είναι καθοριστικός για την αποδοτικότητα της ανάκτησης.

Πίνακας 11: Σύγκριση απόδοσης εκχύλισης ινδίου με τη μελέτη Li et al. (2009)

Αναφορά μελέτης	Συγκέντρωση ινδίου	Αναλογία στερεού/υγρού	Οξύ	Θερμοκρασία
Li et al., 2009	200mg/L	1000g/500mL	HCl:HNO ₃ :H ₂ O=45:5:50	20°C
	160mg/L		HCl:H ₂ O=50:50, HCl:H ₂ SO ₄ :H ₂ O=35:15:50	20°C

Οι **Li et al. (2009)** επέλεξαν χρόνο εκχύλισης περίπου 50 λεπτά σε αυτή τη μέθοδο. Τα οξέα, όπως φαίνεται, ταυτίζονται με τα αντίστοιχα της παρούσας μελέτης καθώς επίσης και η αναλογία στερεού:υγρού και η θερμοκρασία. Η απόδοση εκχύλισης που σημειώθηκε είναι 100 mg-In/kg-ITO και 80 mg-In/kg-ITO, αντίστοιχα. Οι **Li et al. (2009)** κατέληξαν σε ένα ποσοστό 92% του ινδίου που θα μπορούσε να εκχυλιστεί σε οξέα, δεδομένου ότι η τυπική περιεκτικότητα ινδίου σε ITO είναι 102 mg-In/kg-ITO.

Στην παρούσα εργασία δεν επιτεύχθηκε απομόνωση του ITO, ωστόσο ο υπολογισμός του ποσοστού θα μπορούσε ενδεχομένως να δώσει μια πιο κατατοπιστική εικόνα της εκχύλισης. **Από τη διαδικασία της χώνευσης η ολική συγκέντρωση του ινδίου μετρήθηκε ίση με 530 mg/kg. Επομένως, στην παρούσα μελέτη το ποσοστό ανήλθε σε 60%. Συγκριτικά με τους Li et al. (2009), υπάρχει μία εμφανώς σημαντική διαφορά στην απόδοση ανάκτησης. Ωστόσο, αυτή η σύγκριση δεν μπορεί να γίνει καθώς το στερεό δείγμα έχει εντελώς διαφορετική σύσταση και διαφορετική συμπεριφορά στην εκχύλιση. Πάντως δεδομένου ότι το γυαλί είναι παρεμποδιστικός παράγοντας το ποσοστό που επιτεύχθηκε θεωρείται λογικό.**

Μελέτες που αφορούν την ανάκτηση ινδίου, έχουν ασχοληθεί και με τη χρήση DEHPA, TBP, CYANEX 272, CYANEX 923 σε HCl και H₂SO₄ για την επίτευξη υψηλών ποσοστών ανάκτησης. Ωστόσο, τέτοιου είδους μέθοδοι αποκλίνουν πολύ από τη μέθοδο που εφαρμόστηκε στην παρούσα μελέτη και η σύγκρισή τους δεν είναι εφικτή.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Βάσει των αποτελεσμάτων της εργασίας μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- ✓ Σαφώς η ανάκτηση πολύτιμων υλικών θεωρείται θεμελιώδης στόχος προς την κατεύθυνση της βιώσιμης διαχείρισης των ΑΗΗΕ και ιδίως των LCDs, που παράγονται με ραγδαίους ρυθμούς παγκοσμίως. Ωστόσο, δεδομένου ότι το κόστος είναι ο πρωτεύων παράγοντας, που δυσχεραίνει την εξέλιξη και ανάπτυξη νέων μεθόδων σε αυτόν τον τομέα, τονίζεται ότι η ανάκτηση είναι ένα θέμα, που επιβάλλεται να αντιμετωπιστεί ορθά, μέσω φιλικών προς το περιβάλλον διεργασιών. Οι άτυποι τομείς ανακύκλωσης, ως επί το πλείστον, υποβαθμίζουν τις διαδικασίες ανάκτησης και ανακύκλωσης, συνεπάγονται περιβαλλοντική ρύπανση και αδυνατούν να παρέχουν τις ωφέλειες που προσφέρει η ορθή ανακύκλωση. Περαιτέρω νομοθετικές διατάξεις μπορούν να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στην αντιμετώπιση του προβλήματος της διαχείρισης των ΑΗΗΕ.
- ✓ Η ανάκτηση σπάνιων γαιών αποκτά ολοένα και μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Τα κρίσιμα στοιχεία, όπως το ύτριο και το ευρώπιο, λαμβάνουν ολοένα και μεγαλύτερη υπόσταση λόγω των εξαιρετικών τους ιδιοτήτων, των πολλαπλών εφαρμογών τους, αλλά και της μικρής τους διαθεσιμότητας. Στον τομέα των LCDs, η ανακύκλωση λαμπτήρων φθορισμού ήδη παρέχει ικανοποιητικά αποτελέσματα αναφορικά με την ανάκτηση των δύο μετάλλων, ενώ στον ευρύτερο τομέα των ΑΗΗΕ, οι μελετητές έχουν επικεντρωθεί στην ανάκτηση τελλουρίου και ινδίου από φωτοβολταϊκά συστήματα.
- ✓ Από τα αποτελέσματα των αναλύσεων, είναι ολοφάνερο ότι η απόδοση εκχύλισης του ινδίου, είναι υψηλή. Ωστόσο, τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης δεν αντιπροσωπεύουν την μέγιστη δυνατή ανάκτηση ινδίου, που θα μπορούσε να επιτευχθεί με τον απαραίτητο εξοπλισμό. Οι λόγοι, που παρεμπόδισαν τη διάλυση του ινδίου και συνεπώς την αύξηση των συγκεντρώσεων του, αφορούν την προ-επεξεργασία του υλικού.

- ✓ Τα τρία στοιχεία εμφάνισαν διαφορά ως προς την εκχύλισή τους. Οι εγγενείς χαρακτηριστικές τους ιδιότητες εκτιμήθηκε ότι είναι ο επικρατέστερος λόγος. Το ινδίο εμφάνισε καλύτερη διαλυτοποίηση, δεδομένου ότι είναι μαλακό και εύπλαστο μέταλλο, αντίθετα το αρσενικό και το αντιμόνιο παρουσιάζουν χαμηλή θερμική αγωγιμότητα και είναι αδιάλυτα, καθιστώντας τα δύσκολα ανακτήσιμα. Συν αυτού, οι μικρές ποσότητες στις οποίες απαντώνται στο γυαλί-ITO το αρσενικό και αντιμόνιο έναντι του ινδίου οδήγησαν ακολούθως στη μη διαλυτοποίηση μεγάλης ποσότητας κατά τη διαδικασία της εκχύλισης.
- ✓ Μελετώντας τη διαλυτότητα του ινδίου, «καταρρίφθηκε» η βεβαιότητα ότι όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο πιο υψηλή είναι η διάλυση του ινδίου. Στην παρούσα μελέτη, η βέλτιστη θερμοκρασία της εκχύλισης του μετάλλου προσδιορίστηκε στους 20°C, η οποία έδειξε σταδιακά ανοδική εκχύλιση και την καλύτερη μεγιστοποίηση των συγκεντρώσεων διάλυσης. Συνδυάζει ακόμα χρόνο εκχύλισης ισότιμο με τις υψηλότερες θερμοκρασίες (επομένως δεν υστερεί ούτε στη διάρκεια), ελάχιστη εξάτμιση του μίγματος οξέων και μικρότερη κατανάλωση ενέργειας.
- ✓ Αναφορικά με την επίδραση της αναλογίας οξέων στο ρυθμό εκχύλισης, το HCl και το HNO₃ ενίσχυσαν τη διάλυση του ινδίου εμφανίζοντας τις καλύτερες επιδόσεις σε όλα σχεδόν τα πειράματα εκχύλισης. Η χρήση θειϊκού οξέος έδειξε ότι ο ρόλος του δεν είναι σημαντικός στη διάλυση του μετάλλου κατά τη διαδικασία εκχύλισης και θεωρήθηκε λιγότερο δραστικό οξύ.
- ✓ Με την αύξηση του υγρού στα δείγματα, σαφώς η ταχύτητα εκχύλισης έδειξε να αυξάνεται απότομα σε όλα σχεδόν τα δείγματα. Η μέγιστη σπόδοση εκχύλισης του ινδίου και στις δύο αναλογίες είναι παραπλήσια. Με αναλογία στερεού:υγρού = 1:2 η μέγιστη απόδοση εκχύλισης υπολογίζεται **294 mg-In/kg-LCD σε θερμοκρασία 20°C και σε μίγμα οξέων HCl:HNO₃:H₂O=5:1:4** και αντίστοιχα η μέγιστη απόδοση εκχύλισης ινδίου σε αναλογία στερεού:υγρού = 1:5 είναι **317 mg-In/kg-LCD σε θερμοκρασία 80°C και σε μίγμα οξέων HCl:H₂O =3:2**. Τα αποτελέσματα κρίθηκαν ικανοποιητικά.

- ✓ Εν κατακλείδι, το ίνδιο εμφανίζεται ως ένα στοιχείο, το οποίο αξίζει να ανακτηθεί σε ευρεία κλίμακα δεδομένων των υψηλών ποσοστών ανάκτησης, που προσφέρει, λόγω της σπανιότητάς και των μικρών αποθεμάτων του, της ακριβής του εξόρυξης αλλά και των πολλαπλών εφαρμογών του.

6. ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΗ ΕΡΕΥΝΑ

- Νέες μέθοδοι πρέπει να χρησιμοποιηθούν και να εφαρμοστούν για την περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης ινδίου στο υγρό εκχύλισης. Η εκχύλιση πολλαπλών παρτίδων γυαλιού LCD στο ίδιο διάλυμα οξέος, θα μπορούσε πιθανώς να αποτελέσει ένα πεδίο μελέτης, δεδομένου ότι οι συγκεντρώσεις αναμένεται να αυξηθούν. Παράλληλα, η μικρότερη κατανάλωση οξέων θα είναι επικερδής όσον αφορά το ρυπαντικό φορτίο, που δημιουργείται από την ίδια τη διαδικασία. Επιπλέον, η πραγματοποίηση διαδοχικών εκχυλίσεων με παράλληλη διαίρεση του διαλυτικού μέσου σε μικρότερα ποσά θα μπορούσε επίσης να διερευνηθεί, ώστε να παρατηρηθεί η διαλυτότητα του μετάλλου υπό αυτές τις συνθήκες. Τέλος, η επέκταση του χρόνου εκχύλισης, θα μπορούσε επίσης να μελετηθεί, προκειμένου να αποφανθεί με βεβαιότητα η τάση της εκχύλισης.
- Οι περισσότεροι ερευνητές μέχρι σήμερα εστιάζουν στην ανάκτηση του ινδίου και του γυαλιού από LCD πάνελ, αλλά λίγοι εστιάζουν στην ανακύκλωση του πολωτή. Για παράδειγμα οι (Li et al. 2009), προτείνουν απόρριψη του πολωτή για διάθεση μετά την καύση του. Ωστόσο, το παραγόμενο αέριο, αλλά και η τέφρα που μπορεί να παραχθεί από την περαιτέρω καύση/πυρόλυση του πολωτή μετά την αποκόλλησή του από το πάνελ, μπορούν να αποτελέσουν ένα νέο πεδίο μελέτης ως προς την ποιότητα του περιεχομένου τους και ως προς την ενδεχόμενη ανάκτηση ενέργειας (εναλλακτικά καύσιμα).
- Στον τομέα της ανακύκλωσης, κρίνεται ενδιαφέρουσα η μελέτη κατασκευαστικών υλικών, που θα περιλαμβάνει αντικατάσταση των συμβατικών συστατικών τους με ανακυκλώσιμα υλικά. Η προσθήκη LCD σκόνης προς αντικατάσταση της άμμου, που χρησιμοποιείται στο σκυρόδεμα, έχει ήδη αποδειχθεί ότι είναι μία αποδοτική μέθοδος

ανακύκλωσης στον τομέα των LCDs, καθώς ανάμεσα στα οφέλη, δηλαδή εκτός της ενίσχυσης της ανακύκλωσης, συνδυάζει και ιδιότητες αντοχής του συγκεκριμένου υλικού γεγονός εξίσου σημαντικό για την ενίσχυση του κύριου σκοπού του. Δεδομένου ότι το σκυρόδεμα είναι υλικό, το οποίο αξιοποιείται κατά το πλείστον στον κατασκευαστικό τομέα, ενδεχομένως αυτή η τεχνική ανακύκλωσης να αποτελεί «καινοτομικό στοιχείο» σε μελλοντικές κατασκευές.

- Τέλος, προτείνεται μελλοντική αναδυόμενη ανακύκλωση πολύτιμων μετάλλων όπως το βηρύλλιο, τελούριο και ίνδιο, που τείνουν να αντικαταστήσουν το πυρίτιο, το οποίο κατέστη κατεξοχήν κατασκευαστικό υλικό των φωτοβολταϊκών. Τα φωτοβολταϊκά συνιστούν μία νέα κατηγορία ηλεκτρονικών αποβλήτων, που μελλοντικά θα δημιουργήσει σοβαρά προβλήματα λόγω του μεγάλου όγκου, αλλά και λόγω της μη εκτενούς μελέτης διαχείρισής τους, εφόσον λίγα από τα υπάρχοντα βρίσκονται ήδη στο τέλος του κύκλου ζωής τους. Αξίζει να σημειωθεί, ότι για πρώτη φορά, οι εγκαταστάσεις των φωτοβολταϊκών συστημάτων, που βρίσκονται στο τέλος της ωφέλιμης ζωής περιλαμβάνονται στον κατάλογο των ΑΗΗΕ της Οδηγίας 2012/19/ΕΕ ως αποτέλεσμα της ανάπτυξής τους και επομένως τίθεται το ζήτημα σχετικά με τη ρύπανση που μπορεί να επέλθει και τη διάθεσή τους.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Assessment of Gold Recovery Process in Bangalore, India and Evaluation of an alternative recycling path for Printed Wiring Boards, 2006, http://www.empa.ch/plugin/template/empa/*/59244

Atkarskaya A.B., Bykov V.N., (2003), 'Clarification of glass using arsenic and antimony oxides', Glass Ceramics, 60, 389-391

Bi X., Li Z., Zhuang X., Han Z., Yang W., (2011), 'High levels of antimony in dust from e-waste recycling southeastern China', Science of The Total Environment, 409, 23, 5126-5128

Binnemans K., Jones P.T., Blanpain B., Gerven T.V., Yang Y., Walton A., Buchert M., (2013), 'Recycling of rare earths: a critical review', Journal of Cleaner Production, 51, 1-22

Chancerel P., Rotter S., (2009), 'Recycling-oriented characterization of small waste electrical and electronic equipment', 29, 8, 2336-2352

Cornelis G., Gerven T.V., Vandecasteele C., (2006), 'Antimony leaching from uncarbonated and carbonated MSWI bottom ash', Journal of Hazardous Materials, 137, 3, 1284-1292

Crowe M., Elser A., Gopfert B., Mertins L., Meyer T., Schmid J., Spillner A., Strobel Renate, (2003), 'Waste from electrical and electronic equipment (WEEE)-quantities, dangerous substances and treatment methods', European Environment Agency

Dogbiba G., Nagai H., Wang L.P., Okaya K., Fujita T., (2012), 'Leaching of indium from obsolete liquid crystal displays: Comparing grinding with electrical disintegration in context of LCA', Waste Management, 32, 10, 1937-1944

Fan C.S., Li K.C., (2013), 'Production of insulating glass ceramics from thin film transistor-liquid crystal display (TFT-LCD) waste glass and calcium fluoride sludge', Journal of Cleaner Production, 57, 335-341

Innocenzi V., Michelis I.D., Ferella F., Beolchini F., Kopacek B., Veglio F., (2013), 'Recovery of yttrium from fluorescent powder of cathode ray tube, CRT: Zn removal by sulphide precipitation', *Waste Management*, 33, 2364-2371

Innocenzi V., Michelis I.D., Kopacek B., Veglio F., (2014), 'Yttrium recovery from primary and secondary sources: A review of main hydrometallurgical processes', *Waste Management*, 34, 7, 1237-1250

Guo X., Wang K., He M., Liu Z., Yang H., Li S., (2014), 'Antimony smelting process generating solid wastes and dust: Characterization and leaching behaviors', *Journal of Environmental Sciences*, 26, 7, 1549-1556

Jin G.Q., Li W.D., Xia K., (2013), 'Disassembly matrix for liquid crystal displays televisions', *Procedia CIRP*, 11, 357-362

Julander A., Lundgren L., Skare L., Grandér M., Palm B., Vahter M., Lidén C., (2014), 'Formal recycling of e-waste leads to increased exposure to toxic metals: An occupational exposure study from Sweden', *Environmental International*, 73, 243-251

Kameda T., Park K., Sato W., Grause G., Yoshioka T., 'RECOVERY OF INDIUM FROM In_2O_3 AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY POWDER USING DEHYDROCHLORINATION OF POLY (VINYL CHLORIDE)', PART1 PYROLISIS, Japan

Kang H.Y., Schoenung J.M., (2006), 'Estimation of future outflows and infrastructure needed to recycle personal computer systems in California', *Journal of Hazardous Material*, 137, 2, 1165-1174

Keller M., Assessment of Gold Recovery Process in Bangalore, India and Evaluation of an alternative recycling path for Printed Wiring Boards, 2006
http://www.empa.ch/plugin/template/empa/*/59244

Kolias K., Hahladakis J.N., Gidarakos E., (2014), 'Assessment of toxic metals in waste personal computers', *Waste Management*, 34, 8, 1480-1487

- Lee C.H., Jeong M.K., Kilicaslan M.F., Lee J.H., Hong H.S., (2013), 'Recovery of indium from used LCD panel by a time efficient and environmentally sound method assisted HEBM', *Waste Management*, 33, 730-734
- Li J., Gao S., Duan H., Liu L., (2009), 'Recovery of valuable materials from waste liquid crystal display panel', *Waste Management*, 29, 2033-2039
- Li R., Yuan T., Fan W., Qiu Z., Su W., Zhong N., (2014a), 'Recovery of indium by acid leaching waste ITO target based on neural network', *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 24, 257-262
- Li R., Yuan T., Fan W., Zhou L., Wu H., Li J., (2014b), 'Removal of tin and extraction of indium from acid-dissolved solution of waste indium-tin targets', *J. Cent. South Univ.*, 21, 1741-1746.
- Li Y., Liu Z., Li Q., Liu Z., Zeng L., (2011), 'Recovery of indium from used indium –tin oxide (ITO) targets', *Hydrometallurgy*, 105, 3-4, 207-212
- Lin K.L., Chang W.K., Chang T.C., Lee C.H., Lin C.H., (2009), 'Recycling thin film transistor liquid crystal display (TFT) waste glass produced as glass-ceramics', 17, 16, 1499-1503
- Lim S.R., Schoenung J.M., (2010), 'Human health and ecological toxicity potentials due to heavy metal content in waste electronic devices with flat panel displays', *Journal of Hazardous Materials*, 177, 251-259
- Lu B., Li B., Yang J., Liu J., Wang X.V., (2014), 'Reusability based on Life Cycle Sustainability Assessment: Case Study on WEEE', *Procedia CIRP*, 15, 473-478
- Lu R., Ma E., Xu Z., (2012), 'Application of pyrolysis process to remove and recover liquid crystal and films from waste liquid crystal display glass', *Journal of Hazardous Materials*, 243, 311-318
- Ma E., Xu Z., (2013), 'Technological process and optimum design of organic materials vacuum pyrolysis and indium chlorinated separation from waste liquid crystal display panels', *Journal of Hazardous Materials*, 263, 2, 610-617

Ma J., Ye X., Jin B., (2011), 'Structure and application of polariser film for thin-film-transistor liquid crystal displays', *Displays*, 32, 2, 49-57

Management of e-waste in Tanzania; An examination of the law and practice in Tanzania, 2010 http://papers.ssrn.com/sol3/papers.cfm?abstract_id=2027697

Maragkos K.G., Hahladakis J.N., Gidaracos E., (2013), 'Qualitative and quantitative determination of toxic metals in waste cellular phones', *Waste Management*, 33, 9, 1882-1889

Mikolajczak C., AVAILABILITY OF INDIUM AND GALLIUM, SEPTEMBER 2009 http://www.commodityintelligence.com/images/2010/jan/11%20jan/availability_of_indium_and_galliumwhite_paper_mikolajczak_sept09.pdf

Nelena D., Manshoveva S., Peeters J.R., Vanegas P., D'Haeseleer N., Vrancken K., (2014), 'A multidimensional indicator set to assess the benefits of WEEE material recycling', *Journal of Cleaner Production*

Nnorom I.C., Ohakwe J., Osibanjo O., (2009), 'Survey of willingness of residents to participate in electronic waste recycling in Nigeria – A case study of mobile phone recycling', *Journal of Cleaner Production*, 17, 18, 1629-1637

Paiano A., (2015), 'Photovoltaic waste assessment in Italy', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41, 99-112

Parraga C.A., Roca-Vila J., Karatzas D., Wuergler S.M., (2014), 'Limitations of visual gamma corrections in LCD displays', *Displays*, 35, 5, 227-239

Powalla M., Dimmler B., (2000), 'Scaling up issues of CIGS solar cells', *Thin Solid Films*, 361-362, 540-546

Salhofer S., Tesar M., (2011), 'Assessment of removal of components containing hazardous substances from small WEEE in Austria', *Journal of Hazardous Materials*, 186, 1481-1488

Savvilotidou V., Hahladakis J.N., Gidarakos E., (2014), 'Determination of toxic metals in discarded Liquid Crystal Displays (LCDs)', *Resources, Conservation and Recycling*, 92, 108-115

Shimizu R., Sawada K., Enokida Y., Yamamoto I., (2005), 'Supercritical fluid extraction of rare earth elements from luminescent material in waste fluorescent lamps', *J. Supercrit. Fluids*, 33, 235-241

Song Q., Li J., (2014), 'A systematic review of the human body burden of e-waste exposure in China', *Environmental International*, 68, 82-93

Soo V.K., Doolan M., (2014), 'Recycling Mobile phone Impact on Life Cycle Assessment', *Procedia CIRP*, 15, 263-271

Tostar S., Stenvall E., Boldizar A., Foreman M.R.S.J., (2013), 'Antimony leaching in plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE) with various acids and gamma irradiation', *Waste Management*, 33, 6, 1478-1482)

Wang H.E., (2009), 'A study of the effects of LCD glass sand on the properties of concrete', *Waste Management*, 29, 1, 335-341

Wang H.E., Huang W.L., (2010), 'Durability of self consolidating concrete using waste LCD glass', *Construction and Building Materials*, 24, 6, 1008-1013

Wang L., Wang X.V., Gao L., Vancza J., (2014), 'A cloud-based approach for WEEE remanufacturing', *CIRP Annals – Manufacturing Technology*, 63, 1, 409-412

Wang R., Xu Z., (2014a), 'Recycling of non-metallic fractions waste electrical and electronic equipment (WEEE): A review', *Waste Management*, 34, 8, 1455-1469

Wang R., Xu Z., (2014b), 'Pyrolysis mechanism for recycle renewable resource from polarizing film of waste liquid crystal display panels', *Journal of Hazardous Materials*, 278, 311-319

Wang X., Lu X., Zhang S., (2013), 'Study on the waste liquid crystal display treatment: Focus on the resource recovery', *Journal of Hazardous Materials*, 244-245, 342-347

Williams K.S., McDonnell T., (2012), 'Recycling liquid crystal displays', Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) Handbook, 312-338

Vanegas P., Peeters J.R., Plessers F., Cattrysse D., Duflou J.R., (2014), 'Synergizing Industrialized and Developing Countries to Improve Resource Recovery for e-waste: Case Study Belgium–Kenya', Procedia CIRP, 15, 283-288

Veriansyah B., Kim J.D., Lee Y.W., (2007), 'Simultaneous recovery of chromium and destruction of organics from LCD manufacturing process wastewater by supercritical water oxidation', 15, 10, 972-978

Yang J., Retegan T., Ekberg C., (2013), 'Indium recovery from discarded LCD panel glass by solvent extraction', Hydrometallurgy, 137, 68-77

Yoshida H., Izhar S., Nishio E., Utsumi Y., Kakimori N., Feridoun S.A., (2014), 'Recovery of indium from TFT and CF glasses in LCD panel wastes using sub-critical water', Solar Energy Materials and Solar Cells, 125, 14-19

Zhang T., Dong Z., Qu F., Ding F., Peng X., Wang H., Gu H., (2014), 'Removal of CdTe in acidic media by magnetic ion-exchange resin: A potential recycling methodology for cadmium telluride photovoltaic waste', Journal of Hazardous Materials, 279, 597-604

Zheng Q., Li Z., Yang J., Kim J.K., (2014), 'Graphene oxide-based transparent conductive films', Progress in Materials Science, 64, 200-247

Zhuang X., He W., Li G., Huang J., Ye Y., (2012), 'Materials Separation from Waste Liquid Crystal Displays Using Combined Physical Methods', Pol. J. Environ. Stud. Vol., 21, 6, 1921-1927

Διαδίκτυο

Inhabitant, New nano material could replace Rare Earth Minerals in Solar Cells and OLEDs, Internet, 2011, Διαθέσιμο: <http://inhabitat.com/new-nano-material-could-replace-rare-earth-minerals-in-solar-cells-and-oleds/>

Wikipedia, Ίνδιο, Διαθέσιμο:

<http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%8A%CE%BD%CE%B4%CE%B9%CE%BF>